

PNC TN4058 87-005

# ハル処理技術に関する研究(V)

## 概 要 版

1987年 8 月



複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団  
技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

1987年 8月

## ハル技術に関する研究 (V)

澤田 昌久\*<sup>1</sup> 北川 一男\*<sup>1</sup>  
 小松 史明\*<sup>1</sup> 田辺 博三\*<sup>2</sup>  
 安部 勝洋\*<sup>3</sup> 昌木 隆義\*<sup>1</sup>  
 高木 郁二\*<sup>1</sup> 榑 頼久\*<sup>4</sup>  
 佐々木弘之\*<sup>4</sup>

## 要 旨

ジルカロイの実用化可能な減容安定化処理技術の開発研究として HIP技術による処理法の検討を、前年度に続いて実施した。今年度は自主研究ならびに委託研究を混じえて HIP処理法によるハルおよびハードウェアの処理技術に対する確立をおこなった。得られた結果は次の通りである。

1. 予備成形技術については $\frac{1}{4}$ 分割扇形カプセルにインキャン・プレス法でハルを圧縮し4個のカプセルを HIPコンテナに充填するマルチ・カプセル法を開発した。
2. HIP 圧力の低減化については、マルチ・カプセル法と加熱時間を長くすることで、50気圧の圧力でも HIP処理できることを見出した。
3. 脱気密封法について、電子ビーム溶接法を採用した結果、脱気管のない密封法を開発することができた。
4. 実規模固化体の試作研究では $\Phi 300 \times 450$  mmのサイズの固化体を作製し、得られた固化体について調査した。この結果、TRU模擬核種はジルカロイ・ハルに安定に閉じ込められていることがわかった。

本報告書は、株式会社神戸製鋼所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 : 6100-208

事業団担当者 : 間野 正 (大洗工学センター管理部廃棄物処理課)

- \* : \*1 技術開発本部 機械研究所機械技術センター高エネルギー原子力研究室  
 \*2 技術開発本部 技術情報企画部第2技術室  
 \*3 技術開発本部 材料開発センター非鉄金属開発室  
 \*4 技術開発本部 試作実験センター

August 1987

Study on the Management of Hull Wastes (IV) \*

Yoshihisa Sawada* <sup>1</sup>	Kazuo Kitagawa* <sup>1</sup>
Fumiaki Komatsu* <sup>1</sup>	Hiromi Tanabe* <sup>2</sup>
Katsuhiko Abe* <sup>3</sup>	Takayoshi Masaki* <sup>1</sup>
Yuugi Takagi* <sup>1</sup>	Yoriihisa Sakaki* <sup>4</sup>
Hiroyuki Sasaki* <sup>4</sup>	

ABSTRACT

We have carried out for the second consecutive year studies on a treatment method using HIP technology within the framework of R&D of volume reduction and stabilization treatment technology of zircalloy hulls. Our aim this year was to establish a treatment technology for hulls and hardware based on the HIP treatment method by combining both our voluntary and entrusted studies, with the following results.

1. Regarding preliminary molding technology, hulls were compressed into 1/4-split fan-shaped capsules by means of the in-can press method. As a method for producing large solid materials, the multicapsule method, consisting of placing four capsules so obtained into an HIP container, was developed.

---

\* Work performed by KOBE STEEL, Ltd. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development-Corporation.

PNC Liaison : Tadashi Mano, Waste Management Section.

Darai Engineeasrong Center.

- \*1 Mechanical Engineering Research Laboratory.
- \*2 Technical Information and Planning Department.
- \*3 Material Development Center.
- \*4 Technical Testing & Development Center.

2. Regarding the reduction of HIP pressure, we confirmed the possibility of HIP treatment even at 5MPas by relying on the multicapsule method and by prolonging the heating time.
3. Regarding the de-gas sealing method, we employed electron beam welding, successfully developing a sealing devoid of de-gas pipes.
4. Regarding the study of prototype semi-actualscale solid materials, we prepared a  $\Phi 300 \times 450$ mm solid material to further our study, discovering that modified TRU nuclides were contained in the zircalloy hull, and that the  $CeO_2$  employed existed as metallic Ce.

## 1. まえがき

### 1.1 本研究の目的

原子力発電所の発生する使用済燃料は再処理工場で剪断ならびに溶解処理が施され、溶解後に未溶解の溶解残渣である被覆管剪断物、いわゆるハルが発生する。

ハルは長さが30mm程度の短尺状中空管であり、一定容器へそのままの形状で充填した場合、15%程度の低い真密度を有し、貯蔵性が劣る。さらに、放射能の観点からはハルの成分であるジルカロイそのものが高放射化されていること、再処理工程での未溶解燃料、特に超ウラン元素が付着していることから取扱も難しく、かつ、長時間の隔離が必要である。このような性状を有するハルに対して、真密度に近い減容化と長期半減期を有する超ウラン元素の安定閉じ込めが期待できる方法として、昭和60年度の受託研究<sup>1)</sup>では高圧力と熱的要因を加えながら、高圧力のもとでハル相互間の拡散接合を行なうHIP技術を利用する処理方法とグラファイトるつぼに高周波を印加しバッチ式溶融処理する溶解処理方法について、基礎的処理条件の検討を行なうと同時に、それぞれの固化体の物性評価を行なった。

本年度はこの中でHIP処理法をとりあげ、実用化に対する処理条件ならびに技術の確立を目的に、下記の実施項目について調査検討する。

### 1.2 本研究の実施項目

本年度は以下の項目について試験検討する。

- (1) 予備成形方法および成形条件の調査
- (2) HIP処理圧力の低減化可能性調査
- (3) 実規模固化体の試作評価研究

## 2. 予備成形方法および成形条件に関する調査検討（自主研究）<sup>※</sup>

### 2.1 概 要

当社が受託研究の中で開発を進めている HIP処理法は大型の処理固化体を作製することによって、HIP処理回転と生成 HIP固化体数を極力減らすことにより、HIP処理と貯蔵効率の向上を目ざすものである。

本法は大型の固化体を作製することにより、上述した優れた利点を得る方法であるが、一方では予備成形を行なうための工程と付帯設備が必要になる。ここでは昭和60年度の委託研究をもとに、実用化可能な予備成形方式ならびに処理条件の調査を目的に、ハルを薄肉カプセルに供給後、そのまま圧縮し、その圧縮体を HIP容器へ入れるカプセル・プレス方式あるいは HIP容器の中で直接圧縮するインキャン・プレス方式について、以下の項目について調査検討を実施した。

- (1) 予備成形方式の調査
- (2) 予備成形プレス装置の小型化
- (3) マルチ・カプセル方式の検討

この結果、予備成形方式としてはインキャン・プレス方式が、また、プレス装置の小型化には小型のカプセルにインキャン・プレス処理した複数個のカプセルを大型の HIPコンテナに充填するマルチ・カプセル法で対応可能なことがわかった。さらにマルチ・カプセル方式としては扇形カプセルを用いる¼分割カプセル方式を実用化可能技術として見出した。

### 2.2 得られた結果

#### 2.2.1 予備成形方式の調査

ここではカプセル・プレス方式とインキャン・プレス方式について調査した。

##### 1) カプセル・プレス方式の検討

カプセル・プレス方式は定形定容量のカプセルにハルを充填し、プレス処

---

※ 本件調査は昭和60年度の受託研究に先立ち、実用化に適する予備成形方法および成形条件の確立を目的として自社研究を通して実施した。

理するため、プレス条件が一定し、プレス処理が容易であると共に、プレス装置の小型化も可能になる。このため、昭和60年度の委託研究の中で、カプセル・プレス方式を検討した結果、使用するカプセルの肉厚により、プレス処理後の予備成形体は成形体の上部でしかも中心部に、カプセルの座屈に伴なう嵩密度が低い領域が生成する。本研究では薄肉のカプセル材の使用ならびに多軸プレス装置による検討を行った。

検討の結果次の事柄が判明した。

- (1) カプセル材肉厚としてステンレス製の0.05mm厚さのフォイルを用いた。  
この結果、成形体の嵩密度の向上については改善されたが、カプセルが高压縮力によっては破損することがわかった。
- (2) これに対し、肉厚が大きいカプセルの使用が可能なように、多軸プレス法による可能性を調査したが、得られた結果として、多軸プレス方式では、成形体の嵩密度の向上は期待できないこと、さらにはスプリングバックも大きいことがわかった。

以上の結果から、カプセル・プレス方式は実用化に対し、不向きであると判断した。

## 2) インキャン・プレス方式の検討

各種のプレス方式と比べて、本方式は表1で示したようないくつかの優れた利点を有している。これらの利点は次のようにまとめることができる。

- a. 金型の損傷を低く押さえることができる。
- b. カプセル内で圧縮するため直接プレス方式と同時の高密度圧縮体  
が得られる。
- c. 圧縮成形時の剝離物の飛散落下が少ない。
- d. 圧縮体の搬送ならびにハンドリングが容易になる。



Table 1. A comparison of several pressing methods

No.	比較項目	直接プレス方式	カプセル・プレス方式	イン・キャン・プレス方式
1	圧縮成形性	○	△	○
2	成形体の均質性	○	△	○
3	ハンドリング性	×	○	○
4	プレス装置の小形化	×	○	△
5	金型の寿命	×	×	○

ここでは、下記の項目について円筒形カプセルを用いて調査した。

a. カプセル損傷の有無

b. つぎ足し量と真密度比の関係

(1) カプセル損傷の有無

使用したカプセルのサイズは内寸φ64.2×362.8<sup>#</sup>で、カプセルの肉厚としては2.5mmを用いた。

試験にはおよそ4,800gの模擬ハルを1回に800gずつカプセルに回分的に供給し、プレス圧力2.7~2.8TON/cm<sup>2</sup>、プレス速度180mm/分の条件で、圧縮形成をおこない、カプセルの座屈と損傷について調べた。この結果、カプセルの座屈現象は生じておらず、内面の傷についても0.1mm程度の切傷は見られるが、特に、カプセルの破損につながるような深い切傷の発生は見られず、本方式は実用化に耐えられる技術であることが判明した。

(2) つぎ足し量と真密度比の関係

イン・キャン・プレス方式のプレス操作の特徴として、図1に示すように、圧縮すべき対象物をカプセル内に一定量ずつ回分的に供給しその都度押棒によって圧縮する。

供給量については1回の高さとして100、200そして300mm<sup>#</sup>（供給量としてはそれぞれ290、580、570gである）とした。プレス荷重は1.1から3.4TON/cm<sup>2</sup>まで変化させ、得られた圧縮体の真密度比を求めた。得られた結果を写真1および図2に示す。

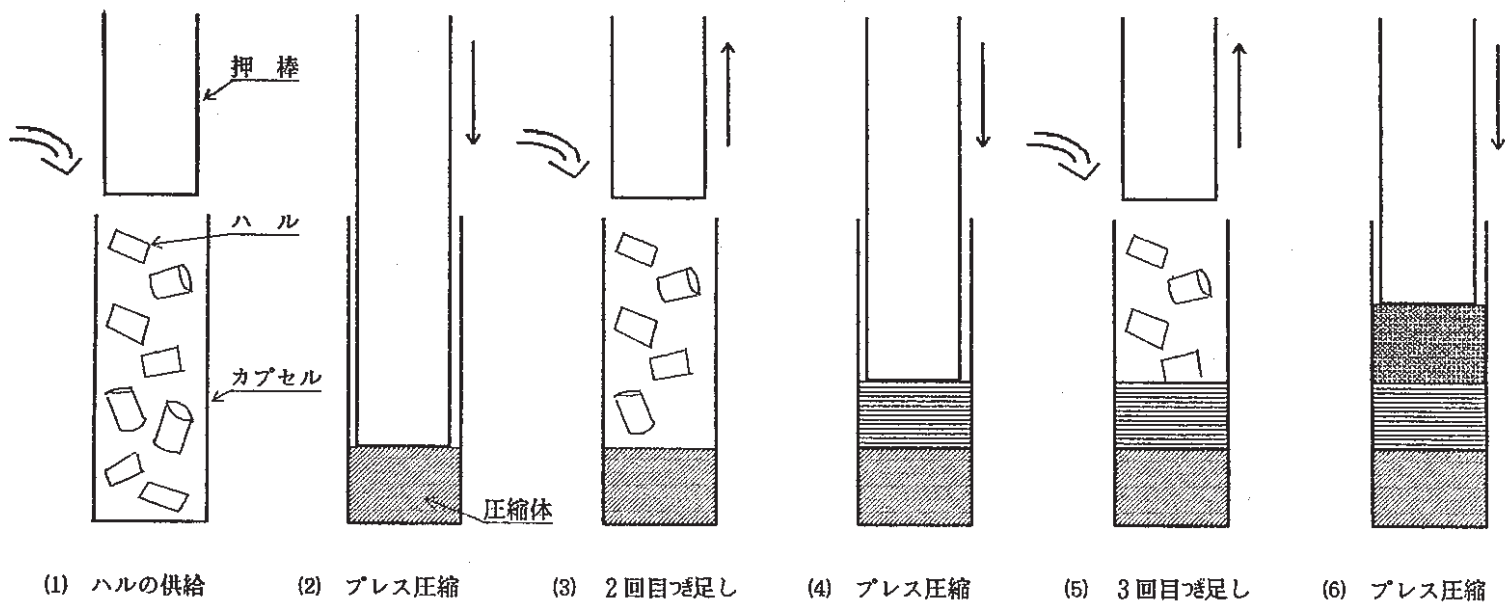


Fig 1. A grafting operation for in-can pressing method

この結果、真密度比はハルの1回当りの供給高さが $300\text{mm}^3$ と多くなれば、真密度比が低下する傾向を示し、これらのデータから1回当りのカプセル内での供給高さは $200\text{mm}^3$ 以下にする必要があること、また、写真1-②に見られるように、ハルの供給高さを $200\text{mm}^3$ に保って、プレス荷重を $1.2$ 、 $1.6$ および $2.3\text{TON}/\text{cm}^2$ で圧縮した時の圧縮体のカプセル内での形状を示したものである。真密度比として73%の値が得られると圧縮状況もかなり緻密な性状を示す。従って、HIP処理後のHIPコンテナの変形を考慮すると、少なくとも70%以上の真密度比が得られるようなプレス荷重が必要と考えられる。

真密度比 (%)

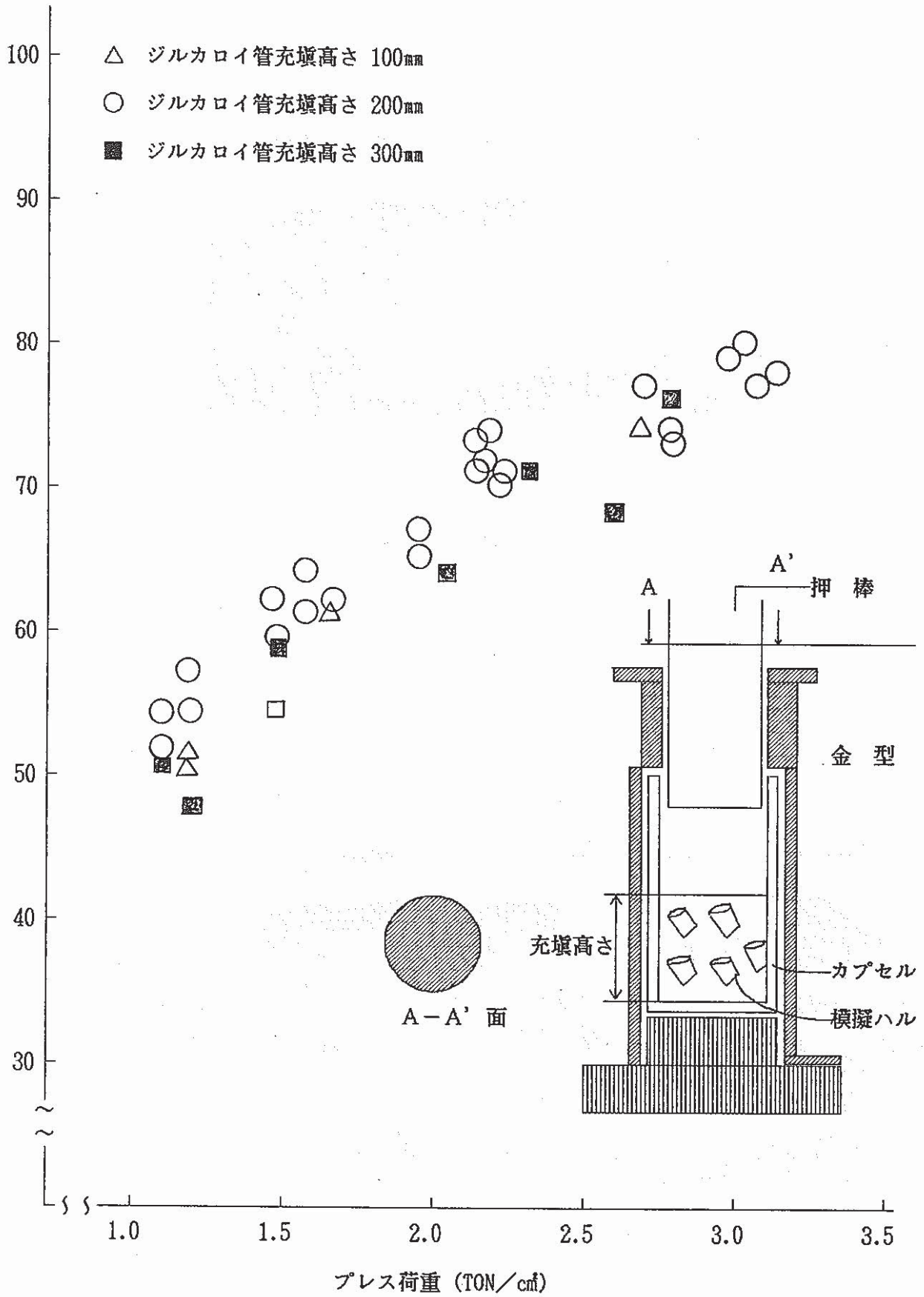


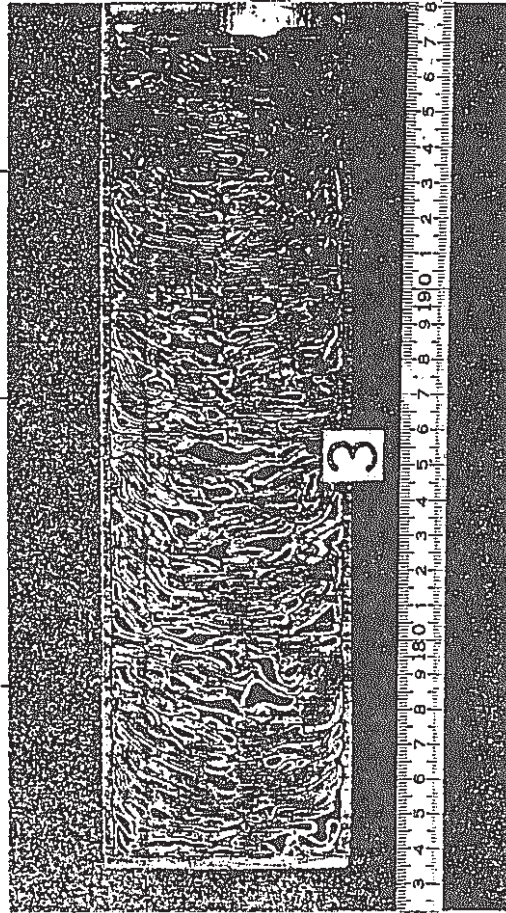
Fig 2. A relationship of bulk density and height of suppling hulls for in-can pressed method

供給高さ

100mm<sup>H</sup>

200mm<sup>H</sup>

300mm<sup>H</sup>



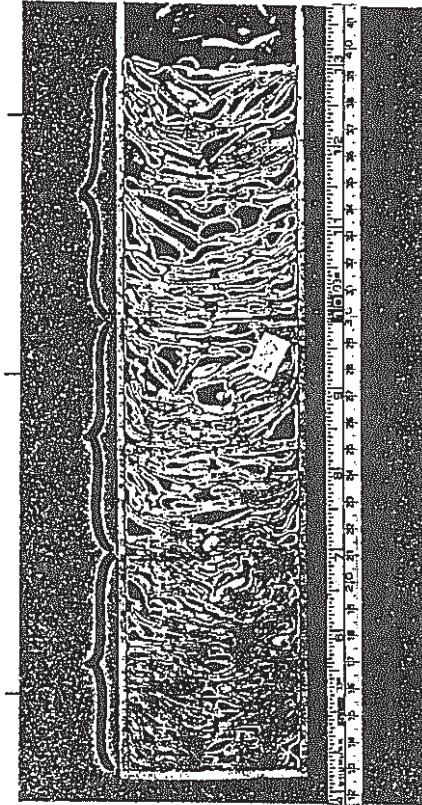
(1) ハル供給高さと圧縮体の関係

真密度比

58%

64%

73%



(2) プレス荷重と圧縮体の関係

Photo 1. Cross view of in-can pressed capsule.

### 2.2.2 予備成形プレス装置の小型化

多量のハルを効率よく HIP処理するには、HIP処理の回数と固化体の作製個数を減らすことが重要である。このためにはハルを多量に含んだ大型の固化体を作る技術が必要となる。このような目的に対して考えられる図式は図3のように大型プレス装置が必要となる。

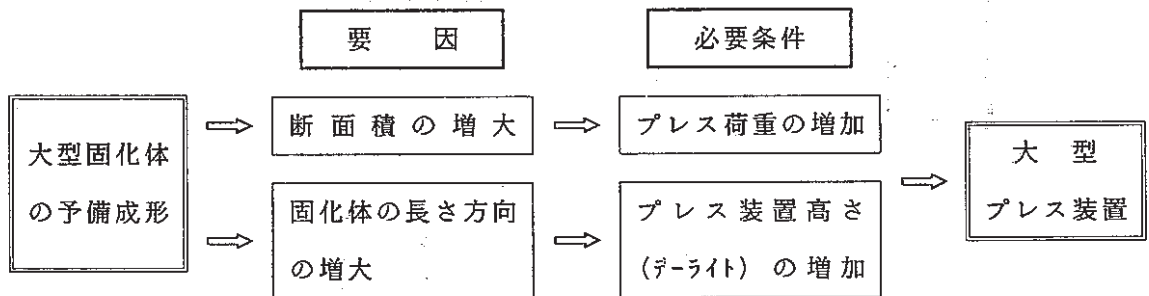
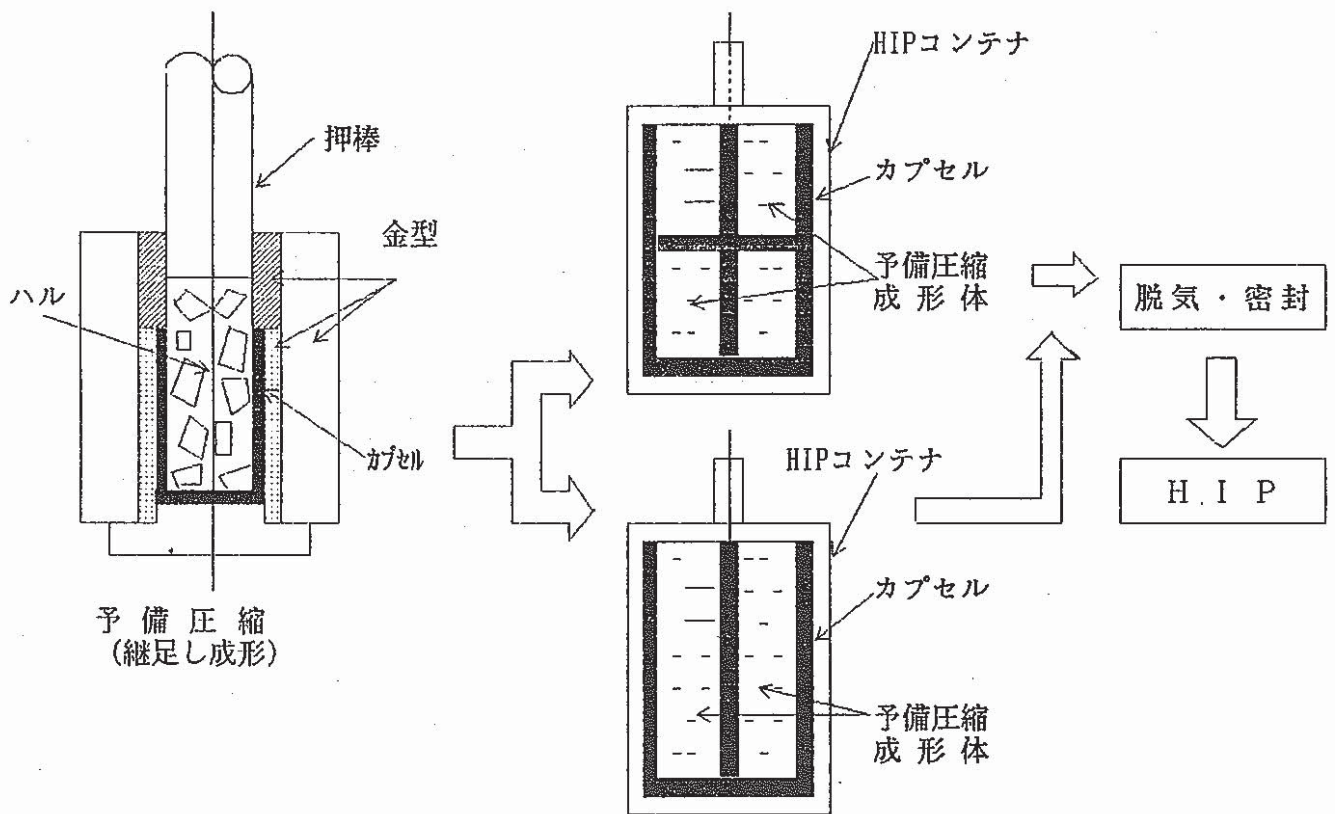


Fig 3. A relationship of manufacturing method of large volume HIP container and pressing equipment

これに対してプレス装置を小型化するためには次の条件が必要になると考えた。

a. プレス荷重の低減, b. デ-ライトの減少である。

すなわち、図4に示すように、複数個の小型の予備成形体をインキャン・プレス法によって作製し、得られた成形体を大型のHIPコンテナへまとめて充填するマルチ・カプセル処理法を見出した。



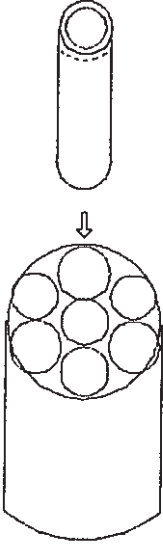
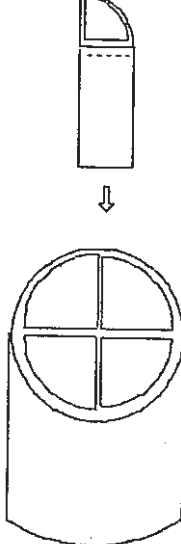
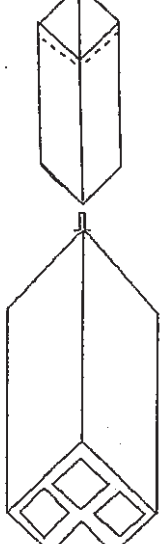
HIPコンテナへ装入

Fig 4. Multi capsules method for large volume HIP container.

### 2.2.3 マルチ・カプセル方式の検討

マルチ・カプセル方式による HIP処理の原理は図4に示されるように、本方式で大型固化体を作るには小型のカプセルを複数個大型 HIP容器に充填することから、HIP容器に対していかにカプセルを円滑にしかも効率よく充填できるかが重要な点になる。また、充填効率と同時にカプセルおよびコンテナの製造価格も経済的であることも必要である。これらの観点から考えられるカプセルと HIP容器の組合せは表2に示すように、円筒形、扇形そして角形カプセルをそれぞれ用いる方法がある。ここではこれらの様式について実用化の面から試験を通じて検討した。

Tabel 2. A variation of multicapsules method

HIPコンテナ形状	円筒容器		角型容器
カプセル形状	円筒形	扇形	角形
カプセル充填形状			

この結果、円筒形カプセルではHIPコンテナ内でのハル充填カプセルの充填割合が低いこと、また、角形カプセルではHIP装置内での空間容量の増大およびHIPコンテナへの上蓋溶接における困難性などの問題性から、実用化に適するマルチカプセル法として、扇形カプセルを用いるいわゆる $\frac{1}{4}$ 分割カプセル法が最も望ましいとの判断をした。本試験を通して得られた扇形カプセルによる特徴は次の通りである。

- HIP処理後の固化体の形状は処理前のHIPコンテナの形状に比べて、上下のフランジ部が元の円形を維持した他は、胴部分ではほぼ四角形状に変形していた。
- コンテナのHIP処理前と処理後の変形の度合は、高さ方向が最初285mmに対して処理後280mmでおよそ1.8%縮まり、コンテナ中心部の径方向での断面積ではおよそ16.3%縮小していた。
- コンテナの変形が大きかったにもかかわらず、上下フランジ部はほぼ水平の形で残り、コンテナの形状としても破損することなくきれいな形でHIP処理された。
- 扇形カプセルでは空隙部の充填材に用いたステンレス粉末は、コンテナ上部に充填された部分にとどまっております、垂直方向への落下進入は目視観察する限

り見られなかった。

- e. 空隙部充填材として用いたステンレス粉の量はコンテナ容量1ℓ当りおよそ0.6 kgで円筒形カプセル方式に比べ、約60%少ない量でできる。
- f. 固化体中のハルは相互に密着しており、良好な固化体を呈した。



### 3. 加圧圧力の低減化に関する調査検討

#### 3.1 概 要

ハルならびにハードウェア混合材の処理条件としては昭和60年度の委託研究を通して、加熱温度 1,000℃、加圧圧力 1,000気圧そして処理時間1時間が良好な条件として確認できた。この処理条件では放射能を取扱うセル内に HIP装置を設定するとなると、操作条件の面から加圧媒体に高圧ガスを用いる際の加圧条件は極力低くした方がよい。この効果として、高圧容器の軽減化が可能で、このため HIP装置の小型化あるいは保守・点検の向上が期待できると同時に、使用ガス量の減少による運転コストの低減といった利点をもたらすことになる。

ここでは、これらの利点に多大の影響をもたらすと考えられる加圧圧力の低減化に関し、その可能性を下記の項目について調査検討を行った。

##### (1) HIP 処理試験

##### (2) 固化体評価試験

この結果、HIP加圧圧力として、HIP処理温度1000℃で3時間保持することにより、50気圧の圧力下でも接合性のよい良好な固化体の製作が可能であることを見出した。

#### 3.2 得られた成果

##### 3.2.1 HIP 処理試験

###### 1) 加圧圧力の低減化条件

接合に際しては各種の要因が影響するため、一般金属の接合において、これら要因はそれぞれ、適する条件が検討され、接合を妨げる阻害因子は事前に極力取除かれる。この結果、低い加圧圧力や加熱温度の適応が可能となる。

これに対して、ジルカロイハルの場合は取扱う量の多さ、接合面における TRU 核種等の異物あるいは酸化皮膜の存在など、一般金属の接合では問題となる数多くの阻害要因を数多く含んでいる。この結果、加圧圧力の低減化試験にあたって、これまでに求められた条件の中で、接合に大きく影響する要因のひとつである加熱温度は共晶反応が生じない最高温度領域である 1,000℃を使用することにした。

一方、HIP処理に際してのジルカロイハルの処理効率向上と嵩密度が低い

ことによって生じる HIPコンテナの高変形に伴う HIPコンテナの破損防止手段として予備成形を実施するが、この成形条件については第2章での検討結果、真密度比として70~74%と言った高い成形条件が上述した HIP処理時の問題解決に有効であることを見出している。本試験では HIP圧力を減少した場合、低い真密度比がどのような影響を与えるかを知るために、ここでは予備成形条件としての真密度比として75%と65%の2つの条件を選定し、 $\phi 100 \times 150^{\text{H}}$ mmサイズの HIPコンテナ中へ模擬ハルをイン・キャンプレスした。

加圧圧力については 1,000気圧を最高に、800気圧、500気圧そして最も低い圧力として、高圧ガス取締法による規制外の 9.9気圧まで行った。また、処理時間については、特に低い加圧圧力(500気圧以下 9.9気圧まで)を考慮して3時間を、そして 500気圧以上の加圧圧力については1時間の処理時間を設定した。

HIP 処理条件を表3に示す。

Table 3. Pressing and HIP treatment condition

作製条件	小型固化体 ( $\phi 100 \times 150^{\#} \text{mm}$ )						
	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-5	S-5
予備成形法	インキャンプレス成形法						
模擬バル	酸化被膜形成ジルカロイ-2管 (30 <sup>t</sup> mm切断)						
真密度比	65%および75%					75%のみ	
処理時間	1時間			3時間			
HIP 圧力	1,000atm	800atm	500atm	500atm	300atm	50atm	9.9atm

### 3.2.2 固化体評価試験

HIP 処理した固化体について最初に固化体の外観形状ならびに断面形状調査を実施し、次いで組織観察、抗折試験および密度測定を行った。

#### 1) 固化体の外観形状調査

HIP 処理後の固化体の外観状況を観察した。この結果、50気圧以上の加圧圧力で処理された固化体はガス圧によって固化体側面が凹凸状を示し、HIP 処理効果が生じているように観察されるのに対し、9.9気圧の場合は凸凹状態も見えず、処理効果が現われていないように見えた。次に、外形寸法の測定をおこなった。結果を表4に示す。この結果からも9.9気圧処理ではほとんど圧縮されていないことがわかる。一方、50気圧の方は300気圧以上の結果に近い値を示している。

表4 Measurement of outside view of HIP treated hulls container

項目 符号		HIP条件		重量 (g)	HIPコンテナ寸法 (mm)			
		真密度比 (%)	処理圧力 (気圧)		A	B	C	D
HIP前のコンテナ		—	—	—	φ 101	φ 101	150	φ 101
S-1	(1)	65	1,000	5,932	φ 98.7	φ 100.9	143.0	φ 86.4
	(2)	75	1,000	6,578	φ 99.7	φ 101.0	144.2	φ 92.4
S-2	(1)	65	800	5,934	φ 99.5	φ 100.0	141.8	φ 88.7
	(2)	75	800	6,612	φ 100.9	φ 100.8	143.6	φ 95.3
S-3	(1)	65	500	5,957	φ 97.6	φ 99.2	141.4	φ 92.4
	(2)	75	500	6,559	φ 99.8	φ 99.8	143.9	φ 95.6
S-4	(1)	65	500	5,932	φ 98.7	φ 98.4	140.5	φ 94.7
	(2)	75	500	6,610	φ 99.4	φ 100.5	143.8	φ 94.5
S-5	(1)	65	300	5,972	φ 97.7	φ 99.3	140.5	φ 93.9
	(2)	75	300	6,586	φ 100.2	φ 99.6	144.0	φ 95.8
S-6	(1)	75	50	5,420	φ 100.0	φ 99.5	130.0	φ 97.5
		75	9.9	6,020	φ 101.0	φ 101.0	149.0	φ 100.5

## 2) 固化体の断面形状検査

HIP 処理された固化体を固化体評価のための試験片を作製する過程で、固化体を縦方向に1/2分割を行い、この時の断面形状の観察と固化体面の接合状況を調べる目的でカラーチェック試験を行った。

得られた固化体の一部を写真2に示す。この結果、50気圧処理固化体は300気圧以上の圧力でHIP処理した固化体と同じく緻密な断面部を示しており、これに対して9.9気圧処理固化体はかなり接合していない部分が残っており、処理

の効果はほとんど得られないと判断される。50気圧処理固化体は空孔部の部分が若干見出されているが、この状況は 300気圧以上の 1 時間処理の固化体と同等と考えられる。一方、9.9気圧処理固化体は模擬ハルが予備成形で重なっている部分は、HIP処理されているように観察されるが、実際には顕微鏡で見ると接合されていない。

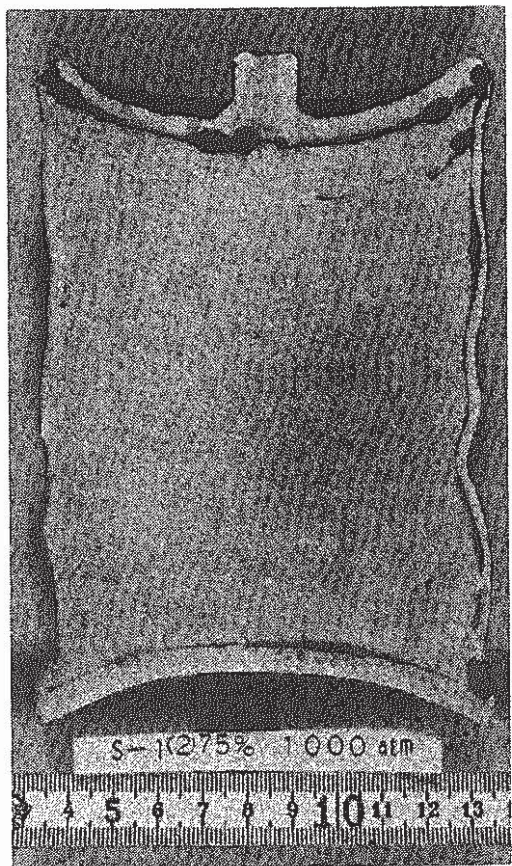
### 3) 固化体評価試験片の作製結果

顕微鏡あるいは機械的性質を調査するための試験片を 3 個ずつ作製した結果、加熱時間が 1 時間と短い場合は真密度比が 65% と低い予備成形体に割れなどの欠陥がその中に見られ、代わって加熱時間が 3 時間と長い場合は 9.9 気圧処理を除いた他は全て健全な試験片を切出すことができた。

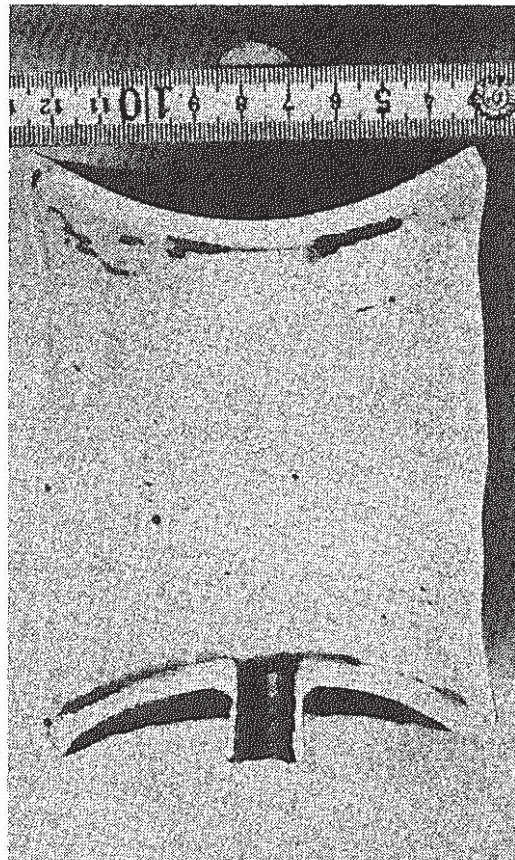
### 4) ミクロ観察結果

50気圧および1000気圧で HIP処理した固化体の光学顕微鏡組織をそれぞれ写真 3 に示す。

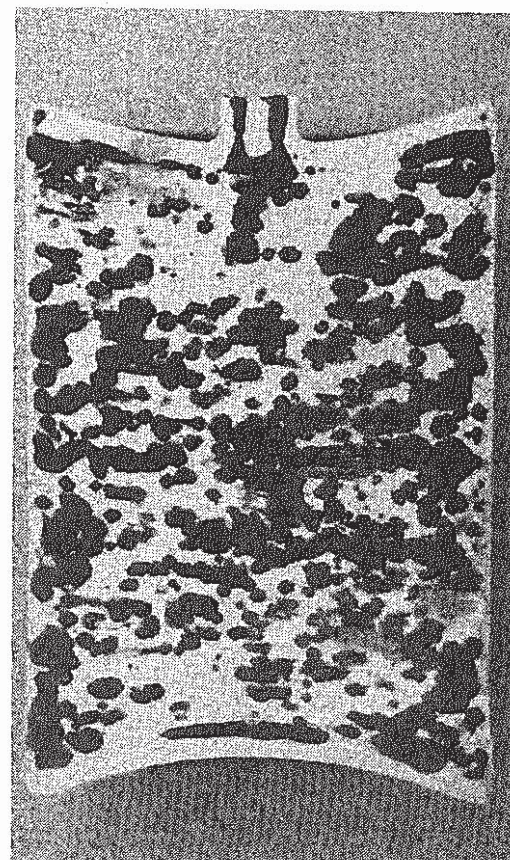
50気圧で HIP処理した固化体の界面は1000気圧で処理したものと同一組織を示し、良好な接合が行われていることがわかる。しかし 9.9気圧 HIP処理材では明らかな未接合部が観察される。次に、SEM観察結果を1000気圧と50気圧処理固化体について写真 4 に示す。SEM観察では接合界面に微小な空孔が見られ、この空孔の大きさは HIP圧力が下がると大きい様相を示す。また、界面のEPMA分析結果を図 5 に示す。面分析結果および線分析結果 (図 5) いずれも、50気圧処理固化体はその接合性について 300気圧以上の HIP処理材と同じ結果であり、拡散による接合が行われていることが示されている。



(1) 1000気圧処理固化体



(2) 50気圧処理固化体



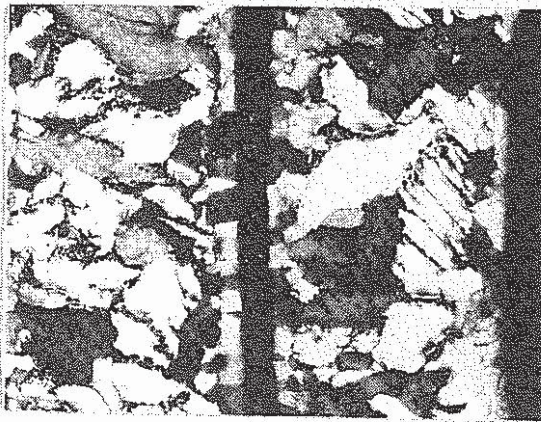
(3) 9.9 気圧処理固化体

Photo 2. HIP treated hulls solid



(1) 1000気圧、1時間処理

(2) 50気圧、3時間処理

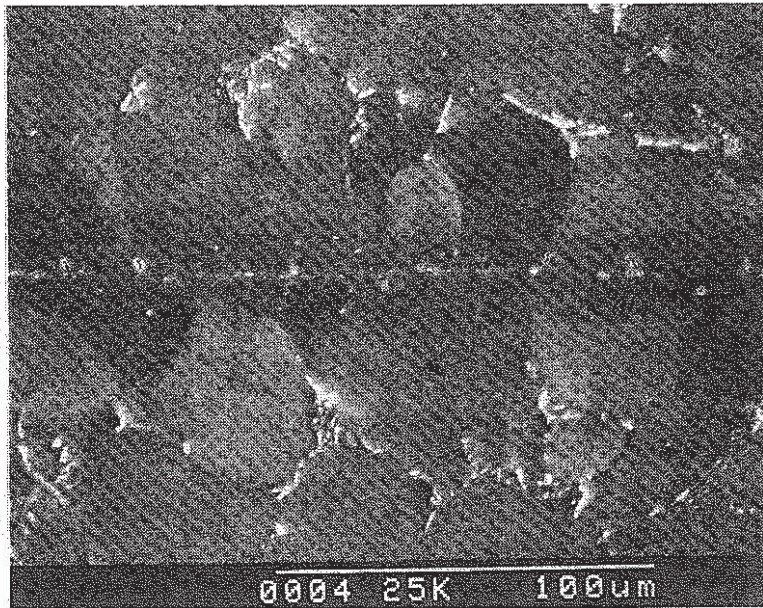


(3) 9.9気圧、3時間処理

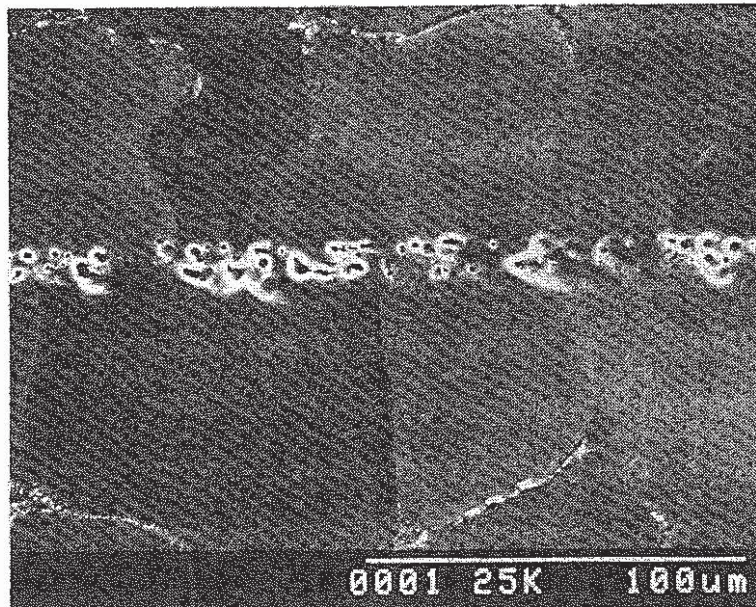
400  $\mu$ m



Photo 3. Optical microphotographs of HIP treated zircaloy hulls solid  
(polarized light method)



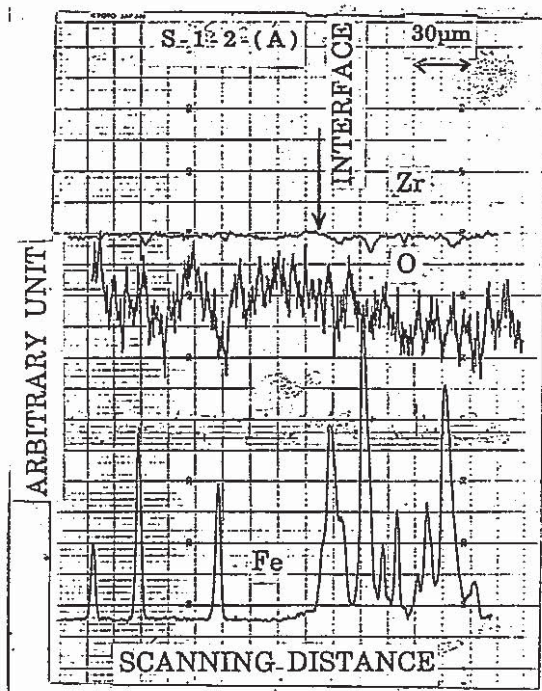
(1) 1000気圧、1時間処理



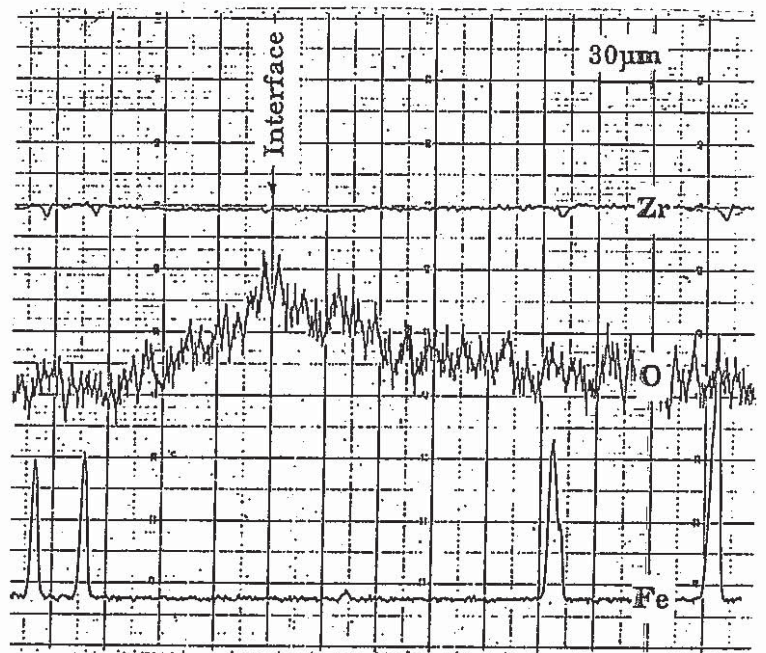
(2) 50気圧、3時間処理

Photo 4. Scanning electron microphotographs of HIP treated zircaloy hulls solid.





(1) 1000気圧 HIP処理材のハル界面の  
EPMA分析結果



(2) 50気圧 HIP処理材のハル界面のEPMA分析  
結果

Fig 5. EPMA(Line Analysis) for HIP treated zircaloy hull solid

光学顕微鏡組織から界面 $\alpha$ 相厚さを求めた。この結果を図6に示す。ジルカロイ金属間の接合面は表面酸化層の影響を受けて、結晶粒が粗大化しており $\alpha$ 相（高酸素領域）を形成している。このことは接合面に於いてハル同志が拡散の形で接合していることを裏付けにもなる。また、この $\alpha$ 相の幅は同じ試料に於いても異なっている。この理由として模擬ハル表面に形成させた酸化皮膜層が予備成形時の変形過程で一部はずれたりする結果、酸化皮膜層が存在する所とない所により、 $\alpha$ 相の形成幅に影響を与えているものと考えられる。この $\alpha$ 相の厚みの違いが固化体試験片切出しの際の割れ、すなわち、固化体に対して試験片切出し時の切削力が加わることで、接合面の弱い部分が割れとなって現われるものと推定した。

#### 5) 抗折試験および密度測定

抗折試験の結果を図7に示す。相対的に見ると加熱時間が1時間処理より3時間の場合が高い値を示している。本試験では3本の試験片を用意して実施したが、実測値にバラツキが存在した。本試験で用いた JIS法による試験片サイズ（ $3 \times 4 \times 50^t$  mm）は今回のような多数の接合金属片からなる集合体（固化体）には細すぎた結果と考えられる。50気圧 HIP処理材の抗折力は300 ~ 500気圧 HIP処理材と同等であり、ハル同志はこの結果からも十分に接合されていると評価できた。

9.9気圧および50気圧 HIP処理材の密度をこれまでの値と一緒にして図8に示す。9.9気圧 HIP処理材の密度は大気中での重さ及び高さより求めた見かけ密度である。密度測定の結果では9.9気圧処理を除いた全ての固化体は小数点2ケタまで同じ値の6.43を示し、目立った有意差を見出すことができなかった。尚、9.9気圧処理の固化体は5.02と低い値を示した。

以上述べた加圧圧力の低減化試験の結果、加熱時間を長くすることで50気圧の圧力でも良好な固化体の作製が可能であることがわかった。

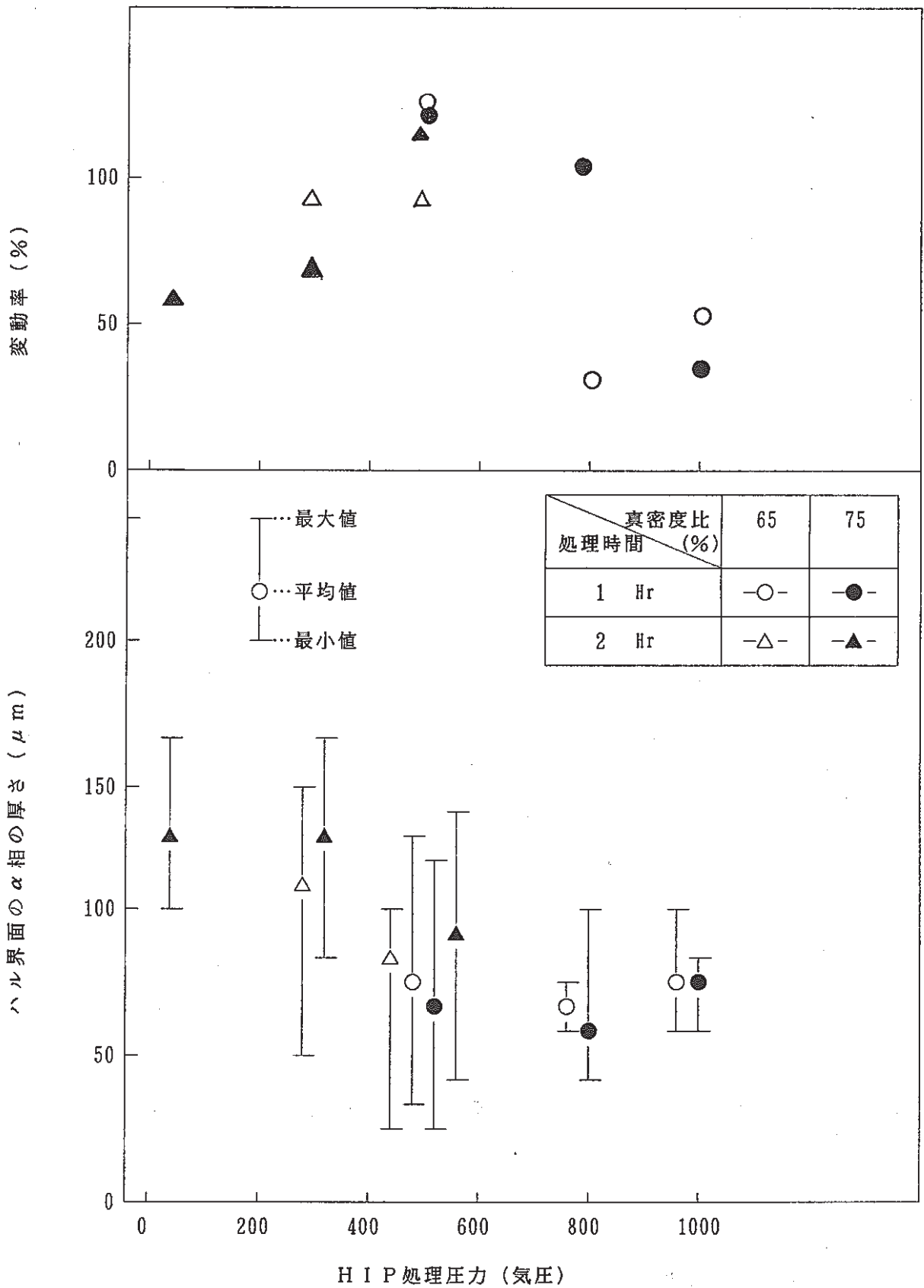


Fig 6. Thickness of  $\alpha$ -phase at interface of zircaloy hulls

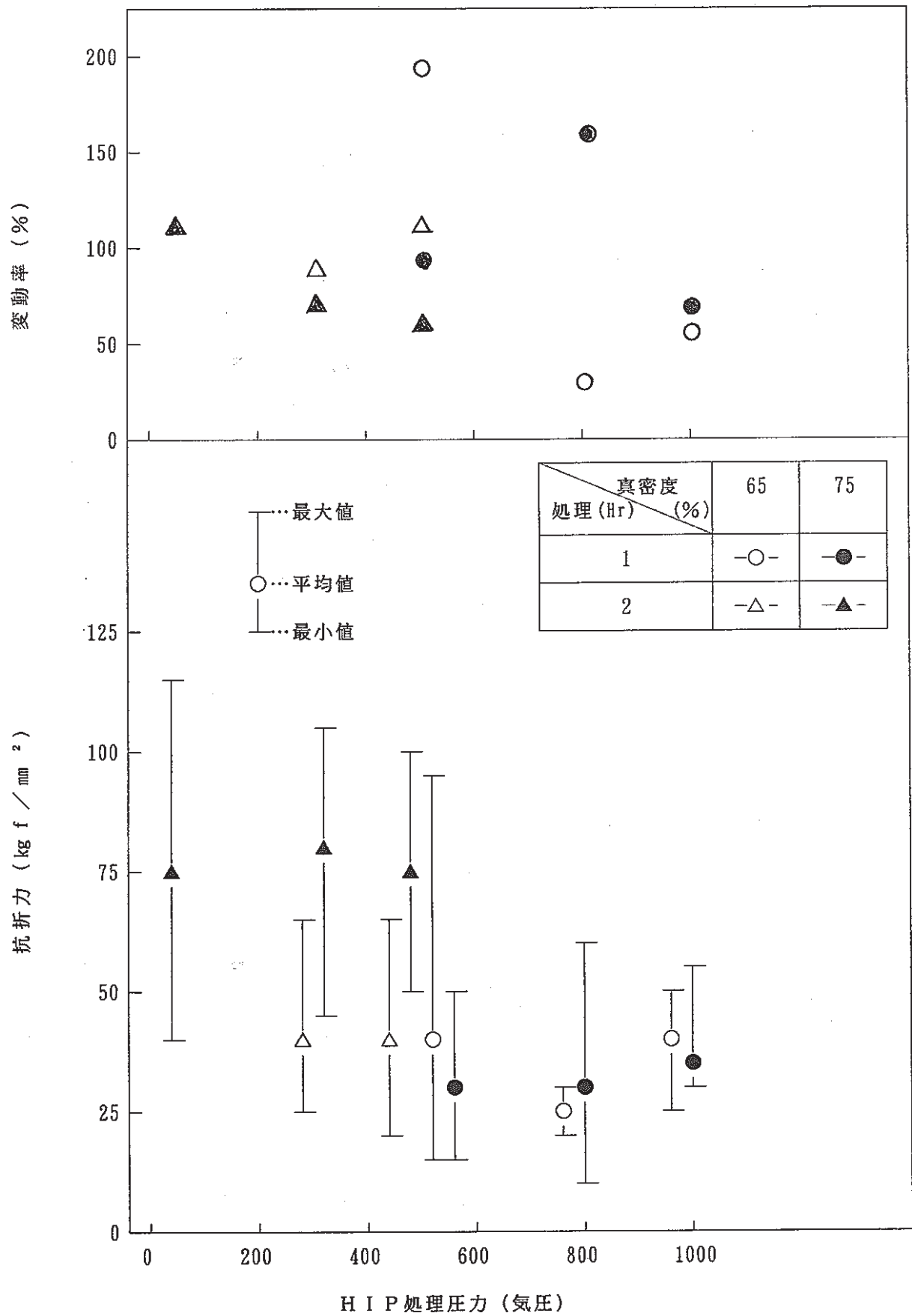


Fig 7. Effect of pressure during HIP treatment on defective strength of zircaloy hulls HIP solid.

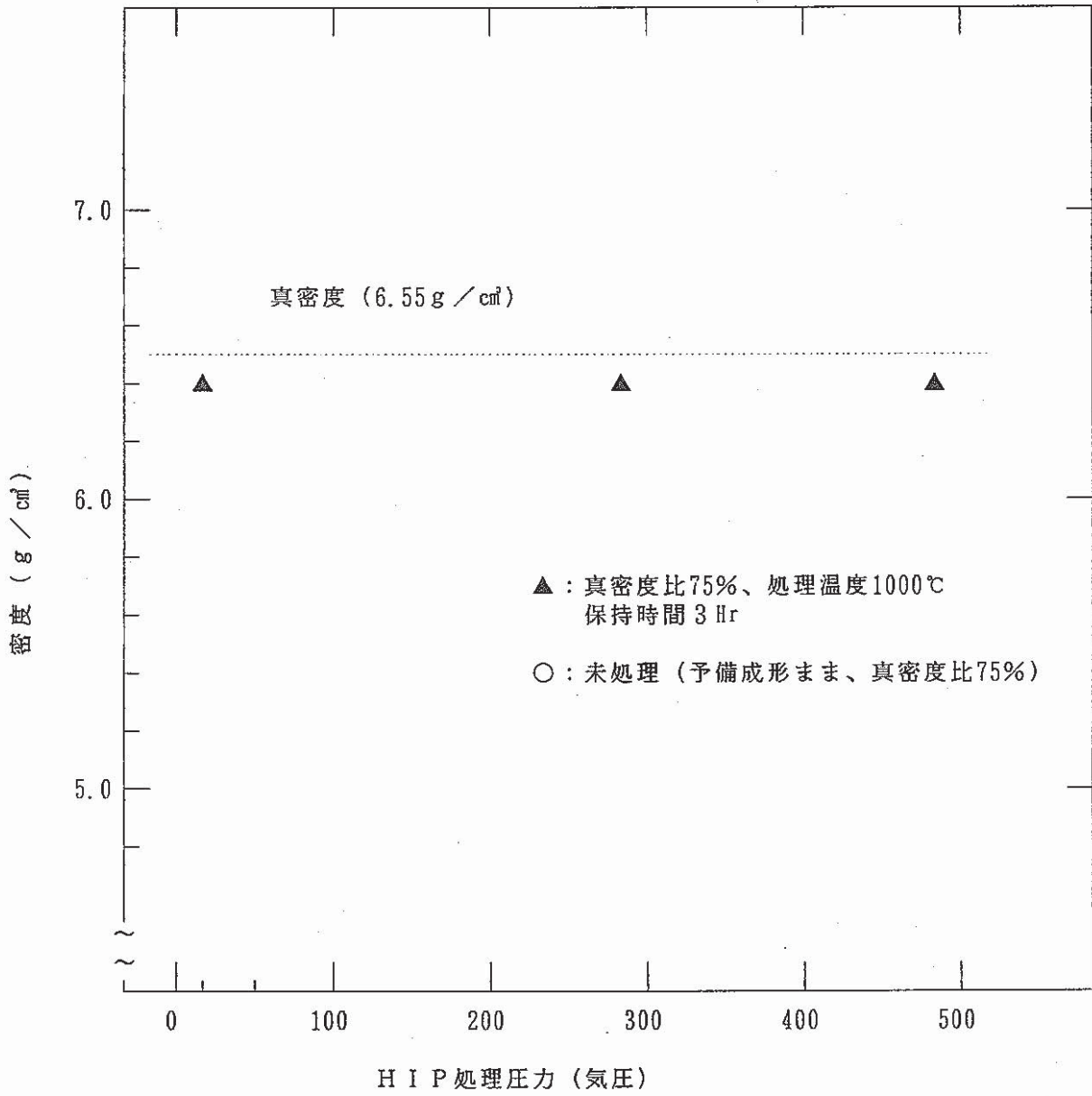


Fig 8. Effect of pressure during HIP treatment on density of zircaloy hull HIP solid.

## 4. 実規模固化体の試作評価研究

### 4.1 概 要

第3章では、HIP処理する際のHIP装置の使用ガス量の減小による運転コストの低減とHIP装置の小型可、さらには高圧ガス供給系の簡素化が期待できる処理条件として、より低い加圧圧力でHIP処理可能な条件を調査した。この結果、加熱時間を長くすることで、50気圧の加圧圧力を用いた場合でも、ハル相互間の拡散接合が生じ、しかも真密度に近い固化体が作製できることを見出した。ここではプレス装置の小型化が可能な方法として第1章の検討の中で見出した $\frac{1}{4}$ 分割カプセルを用いるマルチカプセル法と、今回のHIP処理低減化条件を適用させて実規模サイズの大型固化体を試作することにより、これら技術の実証を下記の項目について調査検討した。

- (1) 実規模固化体のHIP処理試験
- (2) 固化体性状調査

本調査の中で、実規模固化体の試作のため形状および寸法についての概略が明らかにされ、また、脱気管不要の新しい脱気密封技術についての開発も実施された。さらに実規模サイズの大型固化体をHIP処理法によって作製するための処理条件が確立されると共に、固化体の性能も明らかにできた。

### 4.2 得られた成果

#### 4.2.1 実規模固化体のHIP処理試験

実機処理を模擬した大型のHIP処理固化体を試作するにあたって、次の項目を検討した。(1) 実規模固化体の形状検討、(2) 模擬ハルおよびハードウェアの作製、(3) 前処理工程における予備成形試験、(4) 脱気密封試験、(5) HIP処理試験である。得られた結果を以下に述べる。

##### 1) 実規模固化体の形状検討

今回の実規模固化体の試作にあたって、固化体の形状は次の考えをもとに決定した。すなわち、実際にHIP処理された固化体は空のハル缶の中に貯蔵される予定である。この目的から固化体の形状とサイズはハル缶中に効率よく、しかも安定性を保持しながら充填されることが重要となる。この他の要

因としては固化体を充填したハル缶を貯蔵庫内で収納するには、収納する貯蔵庫の床面耐荷重との関係をも考慮する必要があるが、ここではハル缶中に充填することができるサイズで、しかも極力大型の固化体を作るようにした。

(1) 実規模固化体の形状

固化体の形状は第2章で検討した¼扇形カプセルによるマルチカプセル法を採用する関係から形状は円筒形状とした。

(2) 実規模固化体のサイズ

固化体のサイズとして最初に円筒形状の断面径を、1982年度の委託研究(PNC ZJ816-82-01 P148)の中で引用したハル受入容器(ハル缶)の形状をもとに検討した。この結果、ハル缶の外径はおよそΦ 755mm、板厚が3mm tであり、内径はΦ 749mmと推定される。この中にマルチカプセル方式を採用した大型固化体を複数個充填するとなると、表5に示す結果となる。すなわち、この中から極力空隙スペースが少ない、言いかえると、ハル缶内に効率よく充填可能な固化体は、断面直径としてΦ 310mmのサイズを有するものであれば、平面的に4個の固化体を並べることが可能である。

Table 5. A relationship of inner space of hulls can and HIP treated solid materials.

固 化 体 充 填 数	2	3	4	5
ハル缶内径 (mm)	749	749	749	749
固化体断面径 (mm)	374	286	310	249
空間スペース (%)	50.1	56.3	31.8	44.7

実際には HIP処理後の固化体は外形寸法が変化するので、この変形要因を考慮して、安全サイドより固化体の外径寸法をΦ 300mmに決定した。

次に、固化体の高さであるが、ハル缶の内面高さは810 H mmである。従って、810H mm高さの固化体を作製すればよいが、本試験ではおよそ½サイズよりやや大きい寸法として 450H mmの高さを有する固化体を実規模に近い固化体として決定した。

## 2) 模擬ハルおよびハードウェアの作製

実規処理を想定した HIP処理固化体を作製することにあたって、被処理物であるハルおよびハードウェアはできる限り実組成に近いものを供試体として使用することが望ましいとの観点から、供試体の作製は1984年度および1986年度の結果を参考にして作製した。

超ウラン元素である二酸化プルトニウム ( $\text{PuO}_2$ ) の模擬核種については物理的性質を模擬した物質として二酸化ハフニウム ( $\text{HfO}_2$ ) を、そして化学的性質を模擬した物質として二酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) を同量ずつ混合後、エチルアルコールで水ねりした後、筆先きでハル内面に塗布した。表6に今回使用した模擬ハル、ハードウェアの組成を示す。また、図9に模擬ハルおよびハードウェアの作製工程と条件を示す。

Table 6. Composition of simulated hulls solid

(単位：Wt%)

材 料	ハ ル	ハ ー ド ウ ェ ア				合 計	T R U 模 擬 核 種	
	ジルカロイ-2	ジルカロイ-4	SUS 304	インコネル-718	インコネル×750		$\text{HfO}_2$	$\text{CeO}_2$
割 合	94.4	0	2.9	2.4	0.3	100	※ 15mg/個	※ 15mg/個

※ ハル1個当り平均量



### 模 擬 ハ ル の 作 製

工 程                      条 件

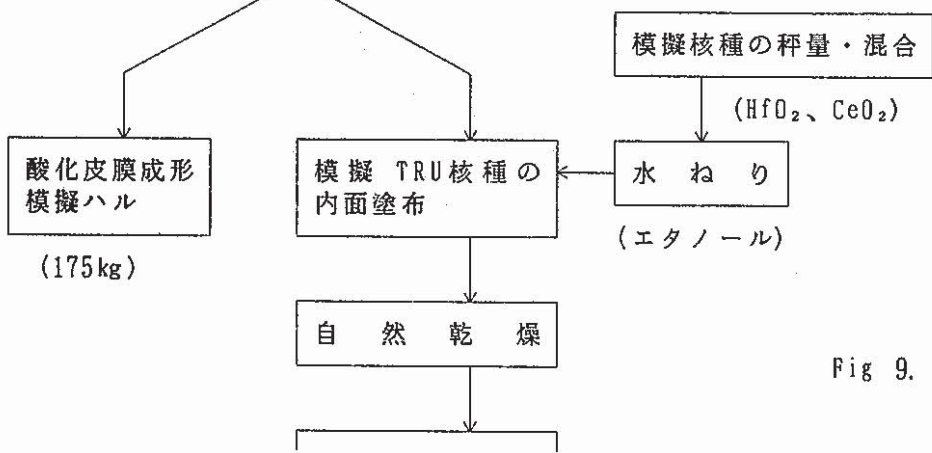
ジルカロイ-2管の購入                       $\Phi 12 \times 4000$  L mm : 200kg

短 尺 に 切 断                       $\Phi 12 \times 1000$  L mm

加 熱 酸 化 処 理                      670 °C 空 気 雰 囲 気 下 で  
70分間加熱処理

ハ ル 寸 法 に 切 断                       $\Phi 12 \times 30$  L mm

脱 脂 洗 浄                      アセトン中に浸漬処理



### 模 擬 ハ ー ド ウ ェ ア の 作 製

工 程

ハードウェア材の購入                      SUS304 (板材 : 0.98 t mm)  
インコネル718 (板材 : 0.55 t mm)  
インコネル750 (板材 :  $\Phi 16$  mm)

切 断                      SUS304、インコネル718 : 20 mm  
インコネル750 : 1.5 t mm

脱 脂 洗 浄                      アセトン中に浸漬処理

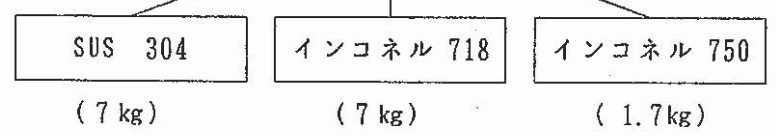


Fig 9. Preparation of simulated zircaloy hulls and hardwares

### 3) 前処理工程における予備成形

Φ 300× 450H mmの実規模固化体を作製するには¼扇形カプセルを用いるマルチ・カプセル方式による工法が必要になる。本方式による可能性はすでに第1章の中でΦ 142.5× 285H mmの固化体を試作しており、本試験ではこの中で得られたいくつかの操作条件を採用して行った。本試験では今回の試験のために新たに¼分割扇形カプセルのインキャン・プレス処理ができるように金型および押棒を製作した。インキャン・プレス処理については表7の条件で行った。

Table 7. Pressing condition of in-can pressing method

No.	項 目	主 な 仕 様 と 処 理 条 件
1	カプセル	材 質 : SUS304 サイズ : Φ296(¼分割) × 410H mm 容 量 : 約 7 l 重 量 : 4.4 kg/個
2	模擬ハル+ハードウェア 充填量	200 H mm/バッチ (3,500 g/バッチ) を基準に供給
3	プレス方法 荷重および押棒降下速度	ダブルプレス法 初 回 : 1.0TON/cm <sup>2</sup> 2 回目 : 2.0TON/cm <sup>2</sup> 速 度 : 3 mm/秒
4	カプセル内充填真密度比	$\bar{X}$ 75%

また、TRU模擬核種を付着させた模擬ハルは25kgとわずかな量のため、図10に示すように4個のカプセルに対し、その内2個のカプセルの中央付近に高さ方向へ300H mmにわたり、このTRU模擬核種を付着させた模擬ハルをカプセルへ供給した。また、TRU模擬核種が存在する上下にはTRU模擬核種を付着させていない模擬ハルを配した。予備成形後の4個のカプセルの状況を写真5に示す。

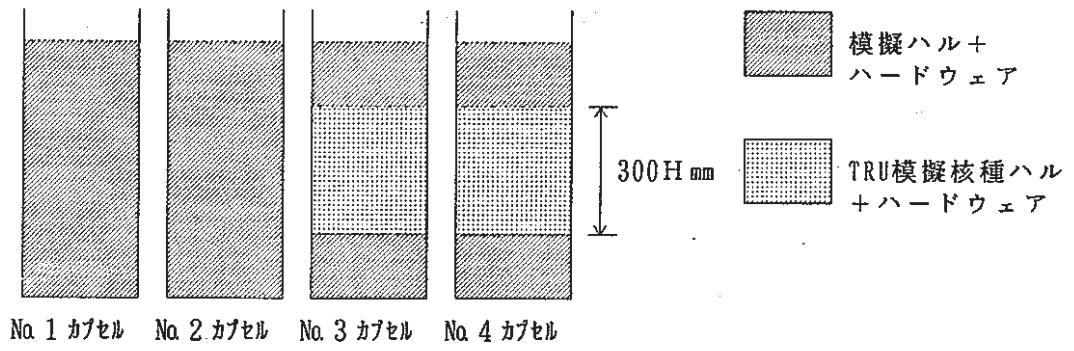


Fig 10. Prugging condition of in-can pressed capsules

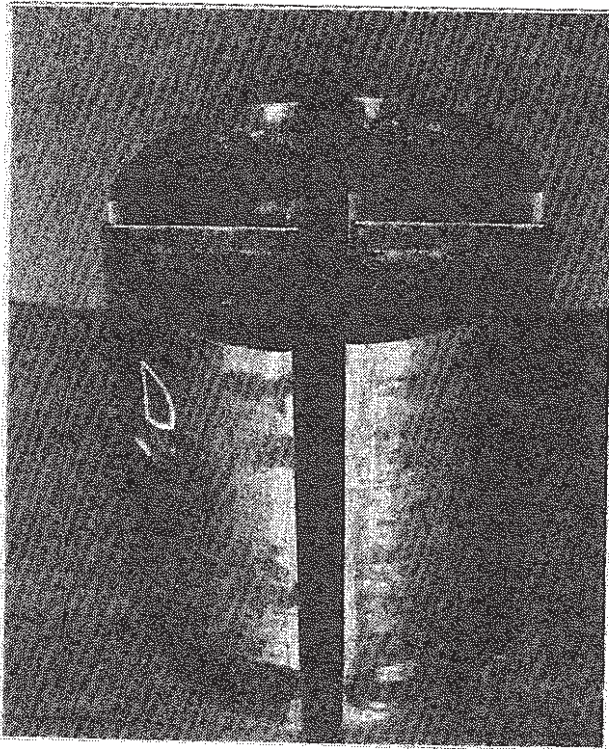


Photo 5. Practical sized capsule of post pre-pressed treatment.

表 8 は、4 本のカプセルへ予備成形した際の結果である。真密度比の目標値 75% に対し、結果としてプラス 2% の範囲までに押えることができ、カプセル 1 個当りのハル+ハードウェア量は 30kg 充填することができた。

Table 8. A results of in-can pressed operation

No	項 目	No. 1 カプセル	No. 2 カプセル	No. 3 カプセル	No. 4 カプセル
1	カプセル空重量 (kg)	4.73	4.62	4.54	4.16
2	充填量 (kg)				
	(1) 模擬ハル+ハードウェア	30	30	18.2	18.5
	(2) TRU 模擬ハル+ハードウェア	—	—	11.8	11.5
3	充填後カプセル重量 (kg)	34.73	34.62	34.54	34.16
4	充填密度	4.91	5.03	4.97	5.01
5	真密度比 (%)	75.0	76.8	75.9	76.5

## 4) 脱気密封試験 (自主研究)

HIP コンテナを HIP処理する場合、コンテナの内部の空気は吸引除去する必要がある。この場合の真密度は $10^{-2}$ Torr程度が必要である。従来の方法では図11に示すように、コンテナの上蓋部に脱気のための脱気管を溶接手段で取り付け、蓋を用意し、コンテナへ蓋を TIG溶接法で全周溶接する。その後、脱気管に真空吸引用のゴムホースを接続して、一定時間ロータリーポンプによって所定の真空度 ( $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr) までコンテナ内部を吸引排気する。この工程が終ると脱気管をバーナで加熱し、この後この部分を鍛接し、次いで余分な脱気管を切断するため HIP処理後の固化体の蓋部には脱気管の一部が残る。

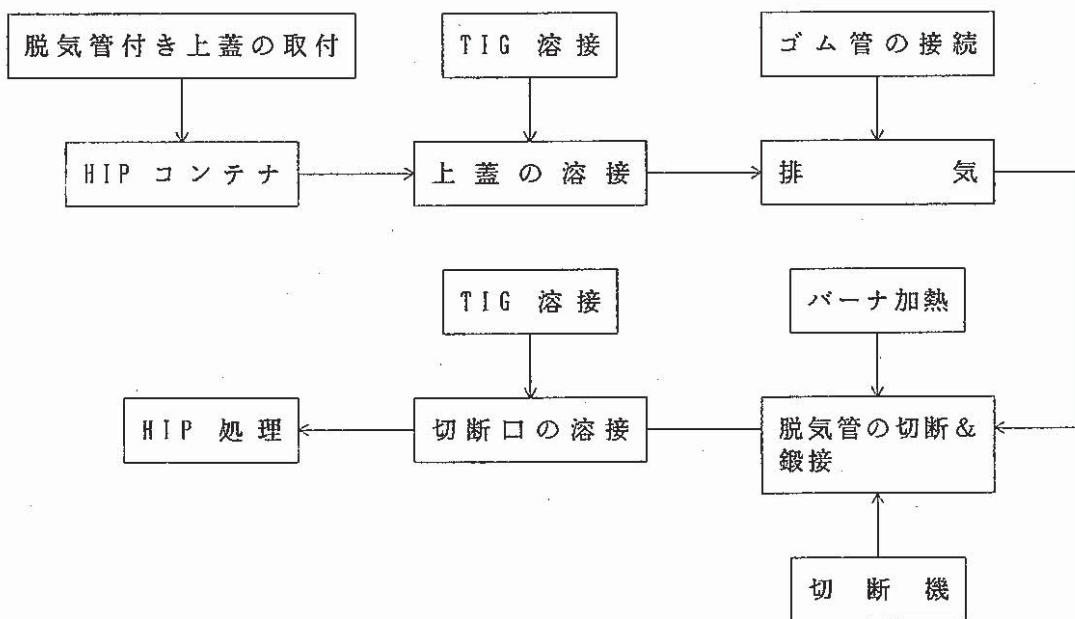
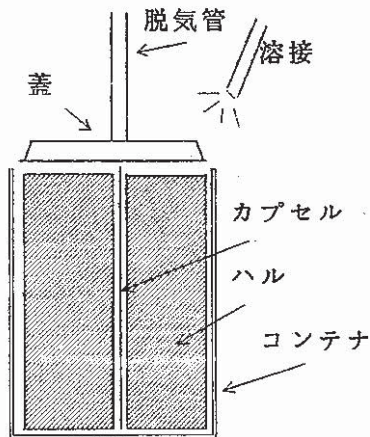


Fig. 11. Process of conventional vacuum rejection for HIP container

すなわち、従来の方法は工程の複雑さと脱気管が残るため HIP 固化体の縦積みができない。このため脱気管が不要な脱気密封方法が必要とされる。ここでは本技術についての試作検討を自主研究の形で実施した。

この方法は図12に示すように電子ビーム溶接法を利用するもので、HIP コンテナの上蓋にΦ2～3mmの排気のための小孔を蓋の外周部に多数配置し、この蓋をHIPコンテナへ装着した状態で、電子ビームを発射する真空チャンバー内の回転台に載せ、次いで、真空チャンバー内を $10^{-3}$ Torr程度まで排気する。この排気によって真空チャンバー内およびコンテナ内も同等真空度まで到達する。この時点でHIPコンテナ上蓋部が存在する側面に電子ビームを照射し、コンテナ部分から蓋へ電子ビームを貫入させることで、コンテナと

蓋部分の共付け溶接と、排気のための小孔部の封入を同時に行う方法である。

このようにしてコンテナ内の排気と、蓋部の溶接さらに排気孔の密封処理

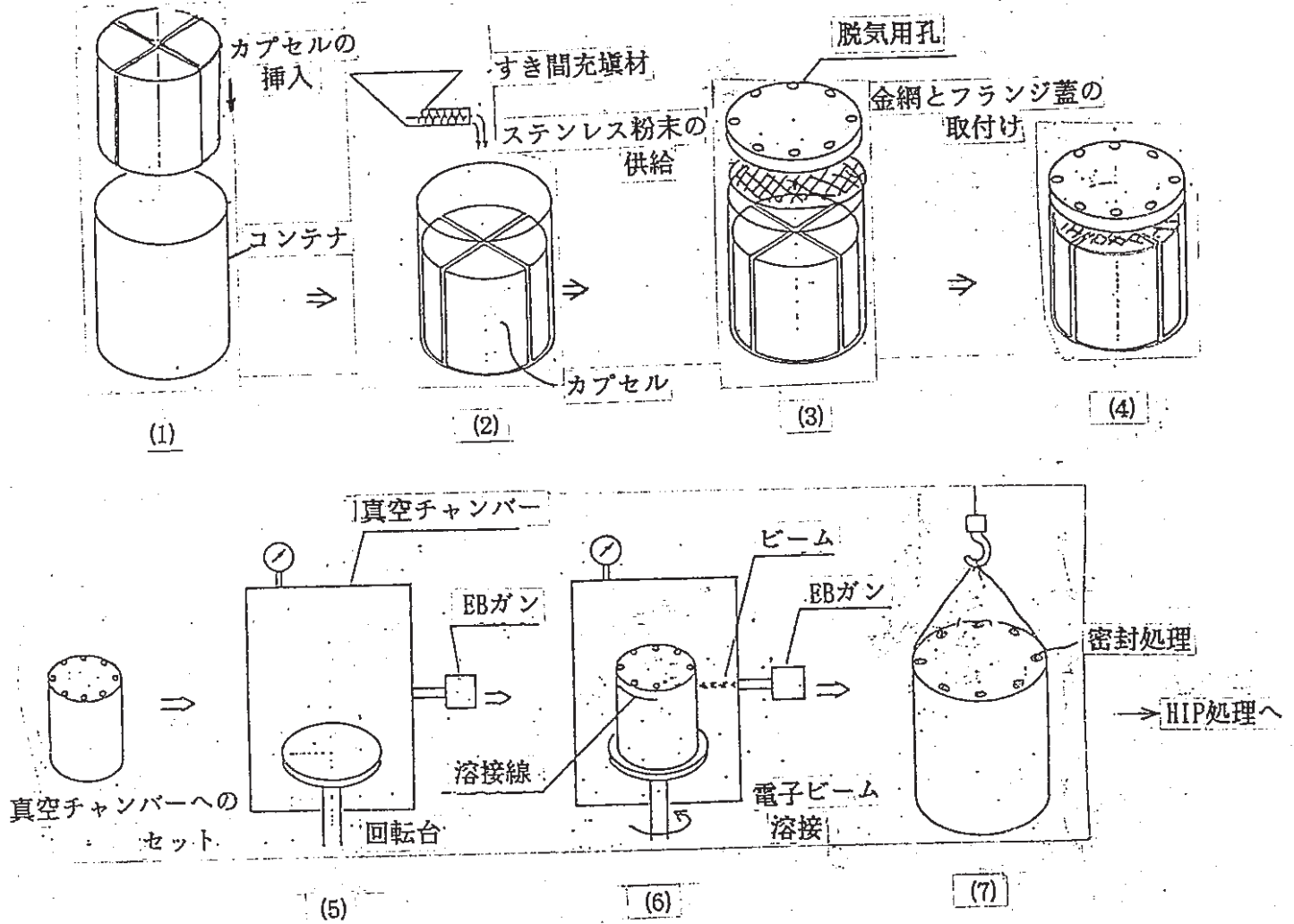


Fig 12. Electron beam welding method of HIP container and flange cover

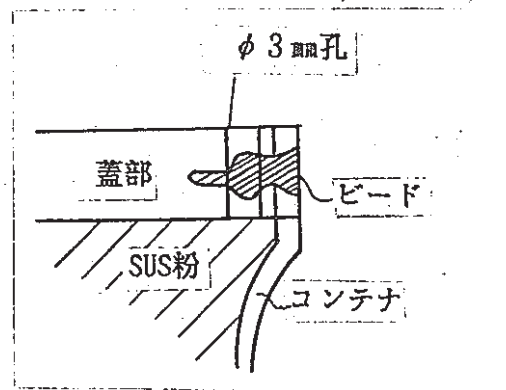
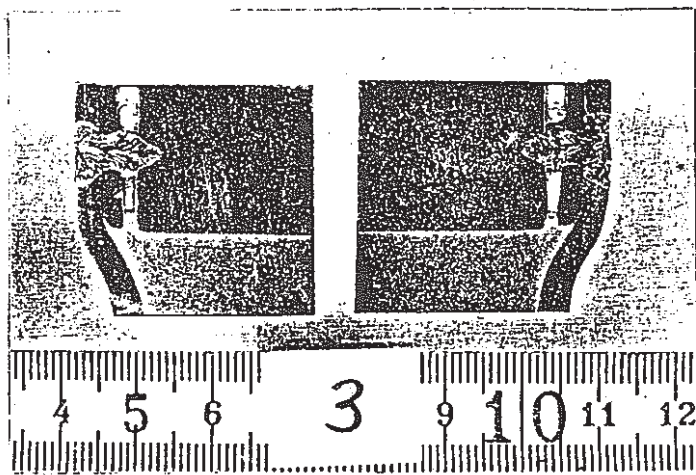


Photo 6. Welding bead of post HIP treatment.

写真6は、この方法で溶接したHIP処理後のHIPコンテナを切断し、溶接部の形状を観察した結果を示す。

写真で見られるように、 $\Phi 3$ mmの径は溶接ビードによって完全に塞がれ、密封されていると同時に、蓋部とコンテナ部分も1000気圧の圧力に十分耐えており、実用上問題がないと判断された。この結果をもとに、実規模固化体の脱気密封処理に、ここで開発された技術を適用することにした。図13に、実規模固化体に対する本法の手順とHIPコンテナへのカプセルの配置を示す。

HIPコンテナへのカプセルの装入は固化体評価試験の際、TRU模擬核種を含んだ部分から、固化体評価のための試験サンプルを切出す必要がある。ここではTRU模擬核種が入ったNo.3とNo.4カプセルは固化体断面の際、この部分が表に現われるように対角の位置にコンテナの中で存在するように配置した。

電子ビーム溶接条件は加速電圧120kV、ビーム電流60mA、溶接速度0.7cm/S、真空度 $10^{-3}$ Torrで実施した。

溶接速度はビードの溶け込みが完全に行われるように、 $\Phi 100$ mm HIPコンテナの場合と比べて遅くした。表9に実規模HIP固化体の脱気封入後のHIPコンテナの重量の内訳を示す。HIPコンテナの総重量は186kgである。

Table 9. Weight of practical size HIP container

No.	項 目	重 量 (kg)
1	カプセル No.1	34.73
	No.2	34.62
	No.3	34.54
	No.4	34.16
2	HIPコンテナ重量	25.50
3	上 蓋	11.16
4	充填 SUS粉末	11.50
	合 計	186.21

写真7に、実規模固化体のHIPコンテナの作製状況を示す。

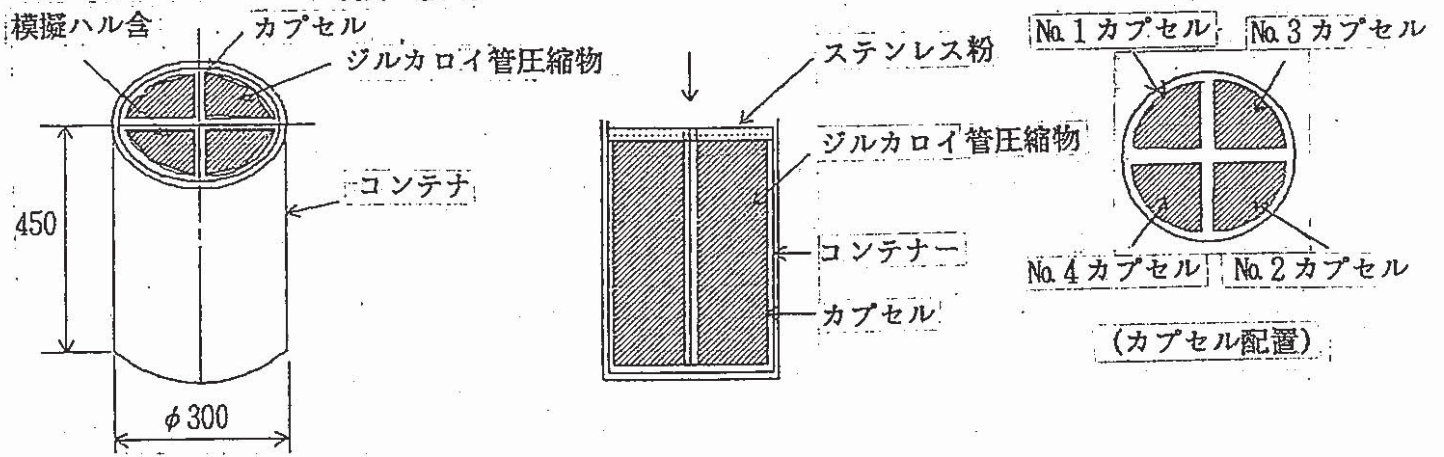
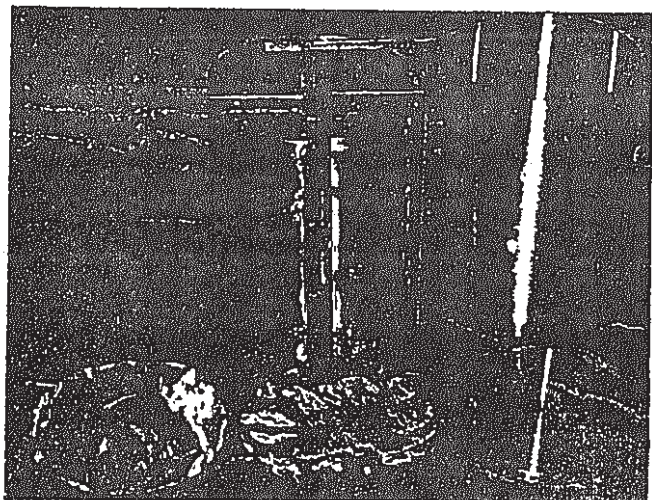
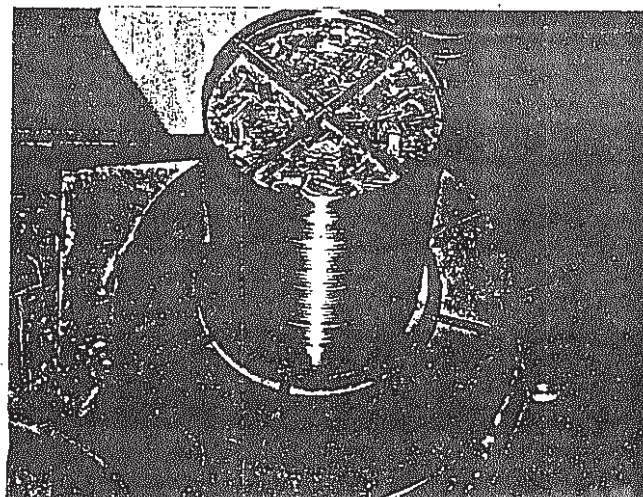


Fig 13. Construction condition of practical size HIP container

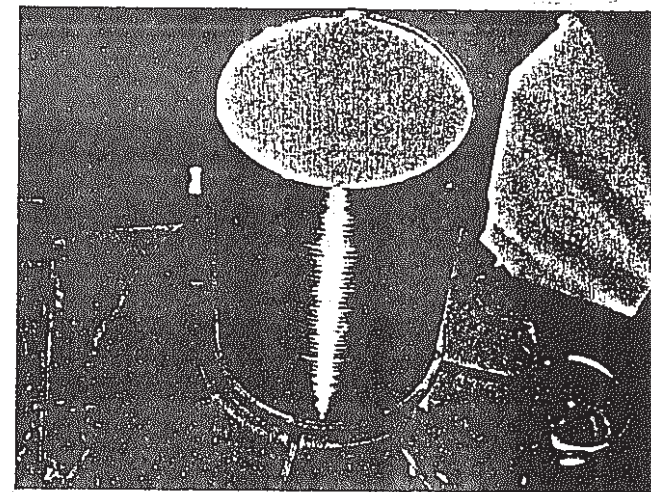




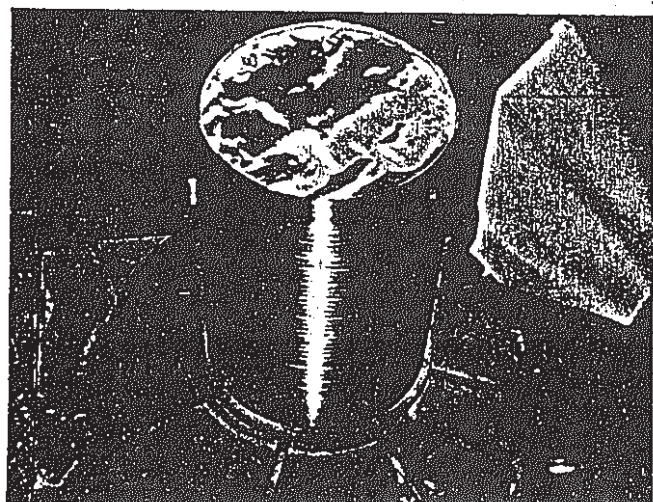
(1) 実規模固化体の脱気密封前のカプセル



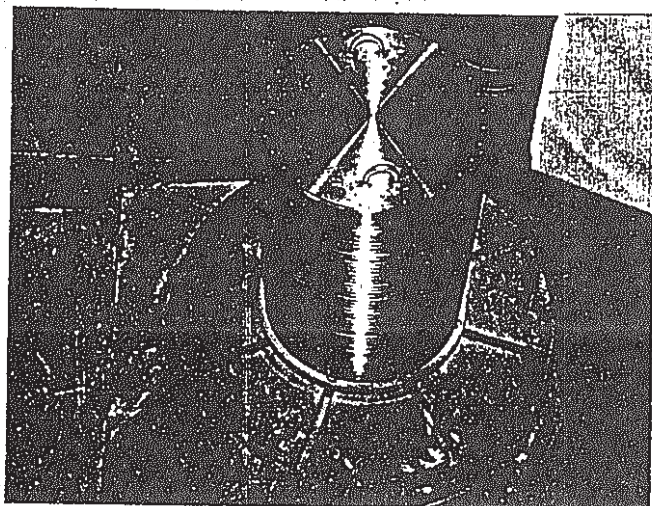
(2) 電子ビーム回転台上でのカプセルの



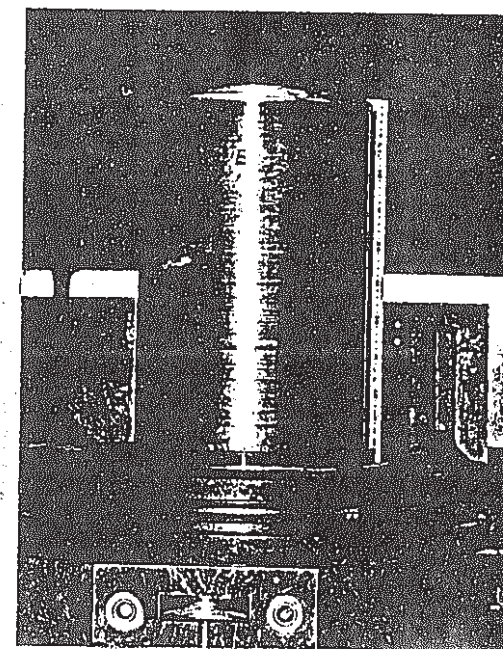
(3) SUS304粉末の供給



(4) 金網の供給



(5) 蓋部のセット



(6) 電子ビームの溶接後のコンテナ

Photo 7. Vacuum rejection and electron beam welding of practical size HIP container

5) HIP 処理試験

電子ビームによる脱気密封法を実施した固化体を HIP処理した。HIP処理条件は第3章で検討した加圧圧力の低減化試験で得られた1000℃、50気圧、3時間処理の結果をもとに、HIP圧力を50気圧増圧させた条件、すなわち、1000℃、100気圧、3時間の条件で実施した。HIP処理には当社高砂製作所に設置してある大型HIP装置を使用した。

表10および図14に、HIP処理時の条件および処理パターンを示す。

Table 10. Condition of HIP treatment

No.	項目	仕様および条件
1	被処理物	SUS304製固化体〔1個〕 (Φ 300× 450H mm)
2	初圧および初温度	20kg/cm <sup>2</sup> 、RT
3	保持圧力および使用ガス	100atm、Arガス
4	保持温度	1000℃
5	加熱速度	800℃/H
6	保持時間	3 H
7	冷却速度	自然放冷
8	処理パターン	昇圧先行型

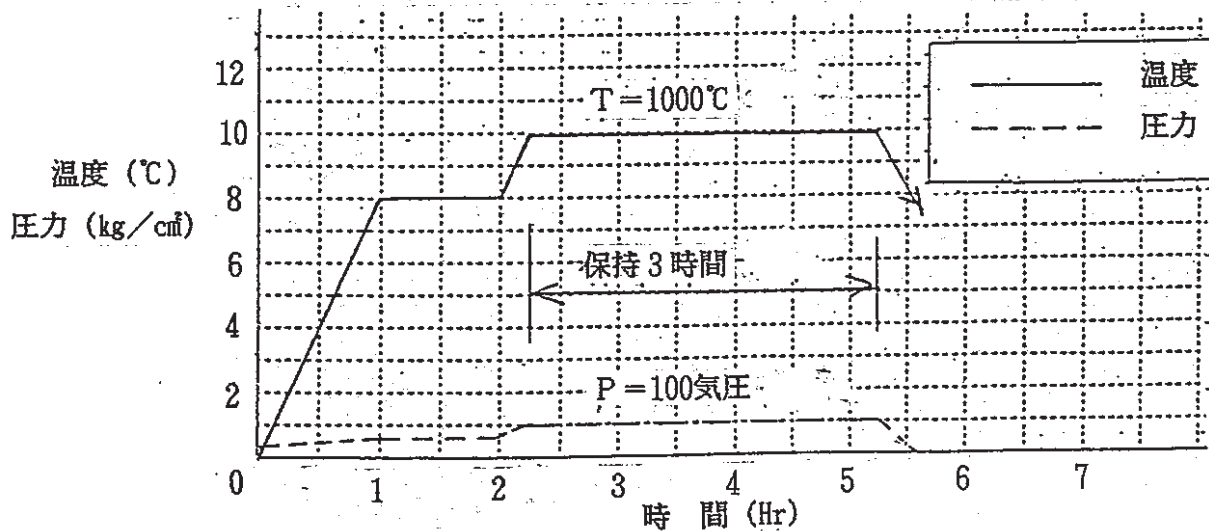


Fig 14. HIP treatment pattern

加熱の際にはハードウェアとの共晶反応が生じることを極力防止する目的と固化体内部の加熱温度の均熱性を保つために、炉内温度は 800℃まで昇温させ、ここで1時間保持した後1000℃まで急速に加熱しておこなった。

このようにして処理された HIP処理後の実規模固化体の外観状況を写真8に示す。

#### 4.2.2 固化体性状調査

HIP 処理して得られた実規模固化体について、固化体の性状調査を下記の項目について実施した。(1) 固化体外観形状調査、(2) 固化体断面部の調査と評価試験片の作製、(3) 金属組織と TRU核種模擬物質の存在状態の調査、(4) 密度測定、(5) 耐蝕試験

##### 1) 固化体外観形状調査

最初に HIP処理後の固化体の外観形状について調査した。写真8に示したように HIP処理して得られた固化体は胴体部がほぼ四角状に変形していた。上部蓋部はほぼ水平を保っているが一部波形に歪んでいるのが見られたが、脱気密封部の電子ビームにある溶接部分は損傷することなく、コンテナ内の真空度を保ち健全な固化体を作製した。胴体がこのように四角状になることは、第1章での試験の結果とも一致しており、 $\frac{1}{4}$ 扇形カプセルによるマルチ・カプセル方式のひとつの特徴であると言える。

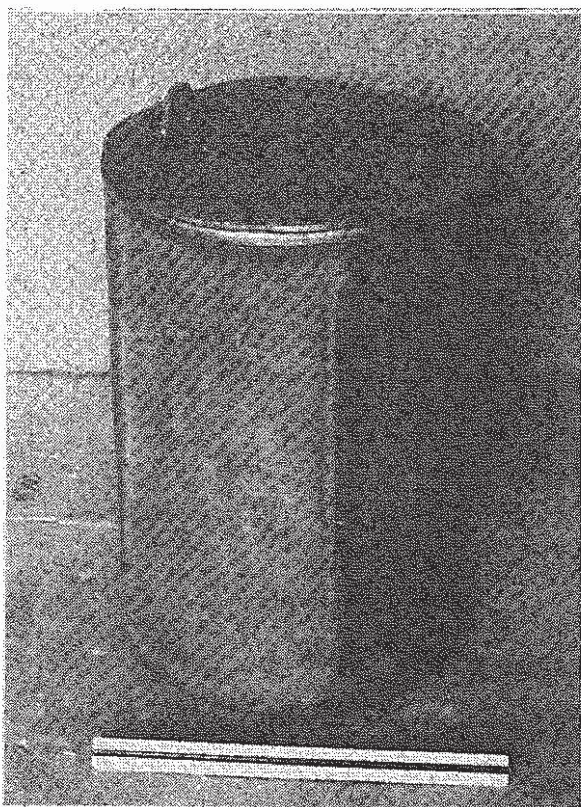


Photo 8. HIP treated practical size HIP container

## 2) 固化体断面部の調査と評価試験片の作製

固化体の断面部の観察を目的として固化体を帯ノコ盤で切断した。この場合の切断箇所は縦方向に $\frac{1}{2}$ 分割で、また、切断面に TRU模擬核種を付着させたカプセル面が現われるように、No.3とNo.4カプセルが相対する中心線を切断した。

切断後の固化体は施盤で機械研削の後、サンドペーパーで仕上げ、切断部表面を整えた。写真9に、実規模固化体の断面部を示す。

この結果、100気圧のHIP圧力にもかかわらず、1000℃で3時間保持することにより、ハルおよびハードウェアは密に相互に接合されているのがわかる。上蓋と底板からおおよそ100mmの巾で囲まれる中心部はTRU模擬核種である $\text{HfO}_2$ と $\text{CeO}_2$ を含んだ所であるが、断面部を見るかぎり、ハル相互がこのために分離しているような箇所もなく、密着した非常にきれいな固化体が得られた。固化体評価のための試験体はTRU模擬核種が含まれている部分からそれぞれ切出した。得られた試験体を写真10に示す。

## 3) 金属組織と TRU核種模擬物質の存在状態の調査

### (1) 金属組織

HIP 固化体の接合状況（光学顕微鏡組織）を写真11に示す。写真11(1)はジルカロイ外面どおしの界面、(2)は内面どおしの界面である。外面どおしの界面には片側約 $100\mu\text{m}$ 程度の高酸素 $\alpha$ 相領域が認められるが、内面どおし界面ではこの $\alpha$ 相はほとんどない。この差はHIP処理前の酸化処理時の酸化量の差と考えられる。ジルカロイ・ハルどおし間の界面には、解離や未接合を示す証拠はなく、良好な接合が行なわれている。写真11-(3)および(4)には、ジルカロイとハードウェア界面の光学顕微鏡組織を示す。写真11(3)はジルカロイとSUS304の界面、写真11(4)はジルカロイとインコネルの界面である。前者では界面に約 $200\sim 300\mu\text{m}$ の境界層がある。後者では境界層は極めて大きく、 $1\sim 1.5\text{mm}$ に達している。この境界層厚さの差はSUS304とインコネルとのNi含有量の差による共晶点の差によると推定される。後者はNi含有量が高く、より低い温度で共晶が起り反応領域の差になっていると考えられる。写真12から14にかけて、ジルカロイ/ジルカロイ間、ジルカロイ/SUS304間そしてジルカロイ/インコネル間のSEM写真

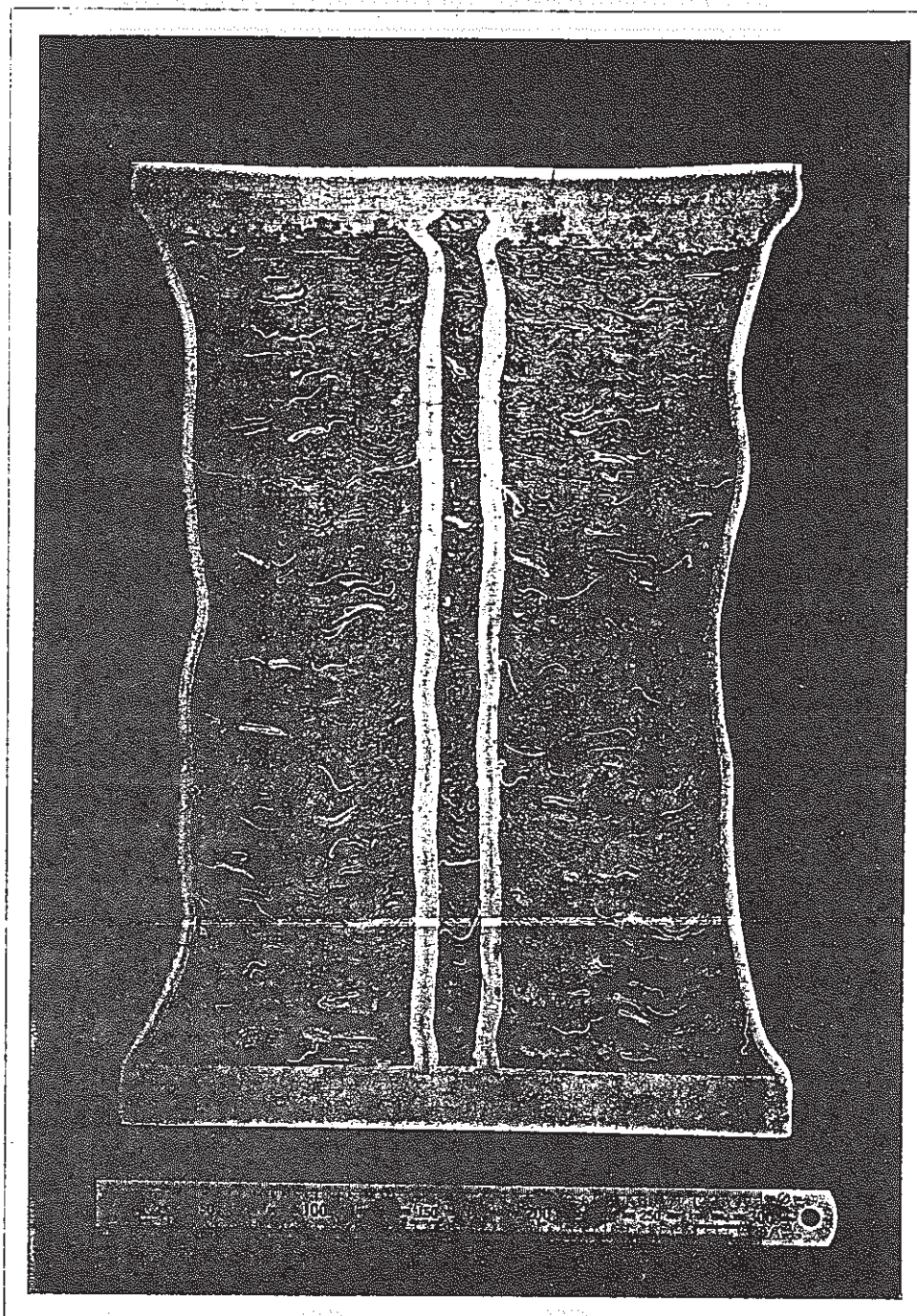
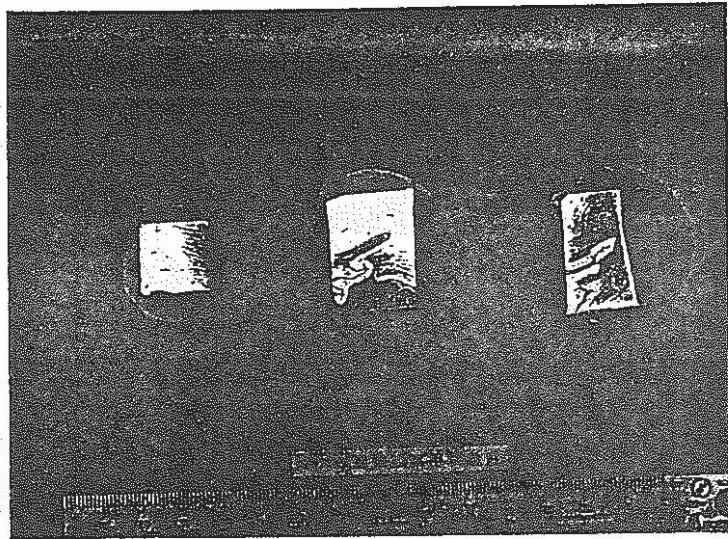
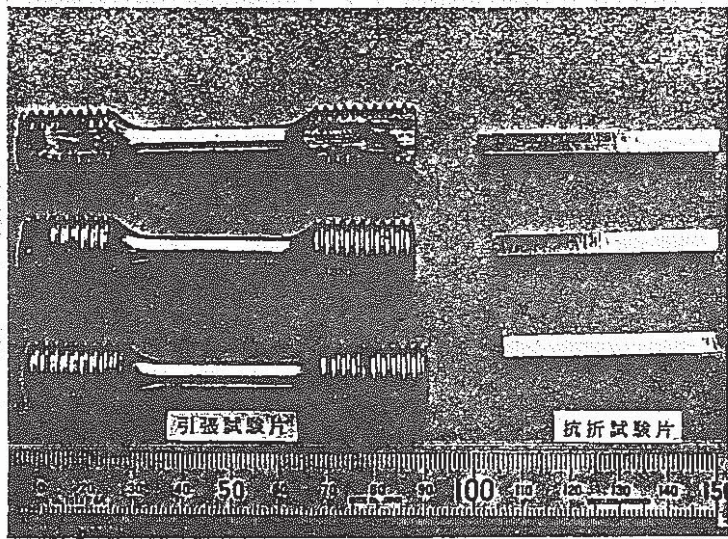


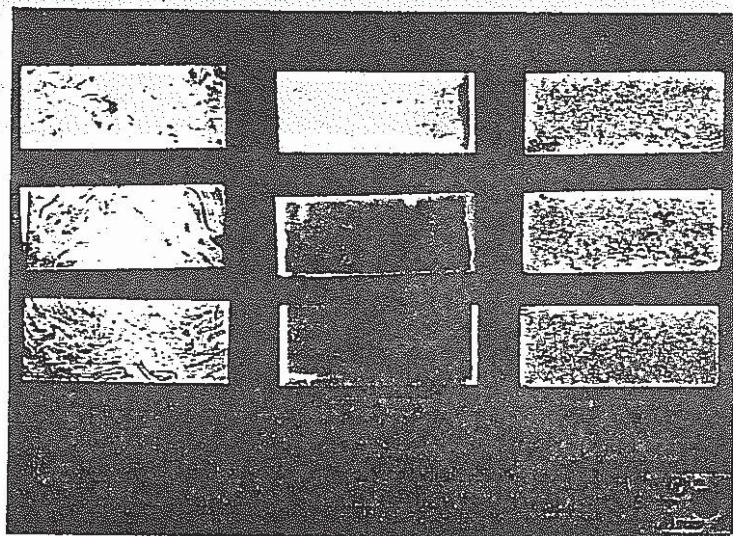
Photo 9. Longitudinal cross-section of HIP treated practical size solid which contained hulls and hardware



(1) 金属組織およびEPMA観察試料

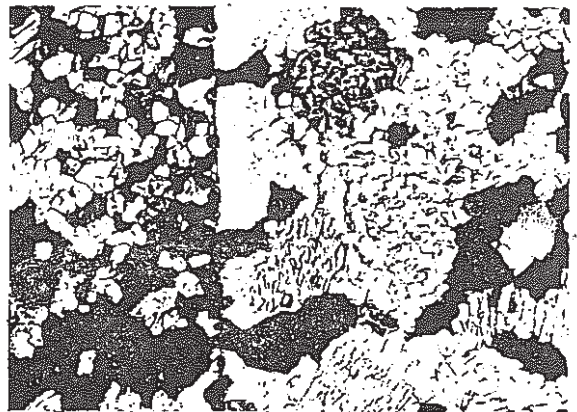
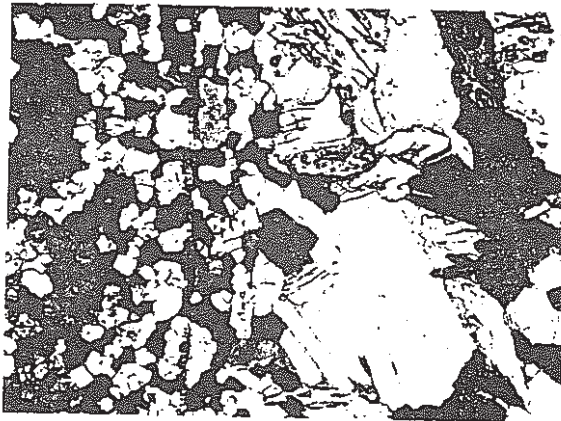


(2) 引張および抗折試験試料

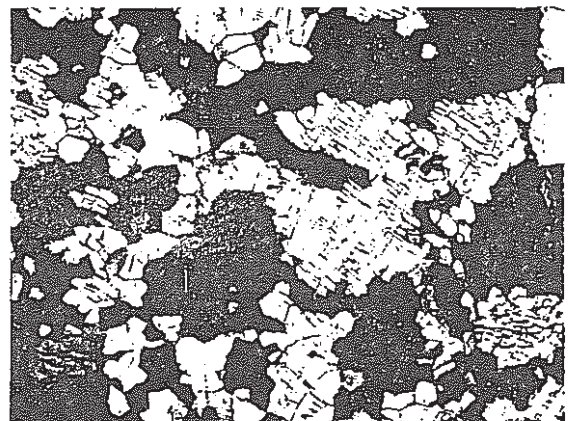
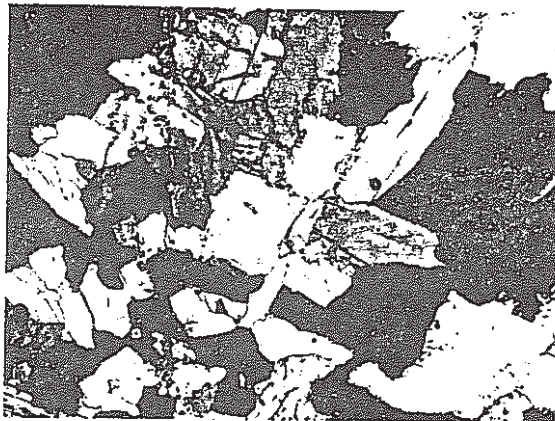


(3) 耐蝕性試験試料

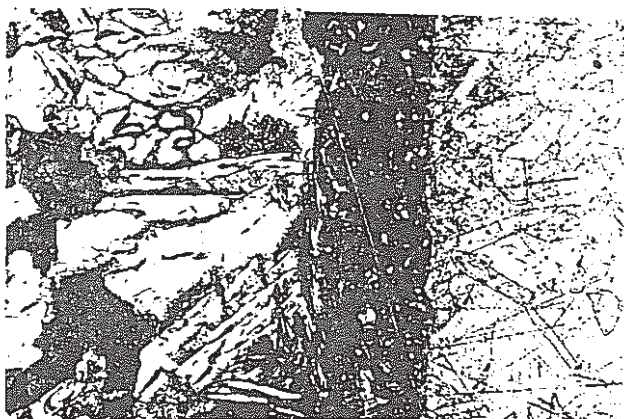
Photo 10. Test pieces of HIP treated hulls solid



(1) 模擬ハル外面間の接合部

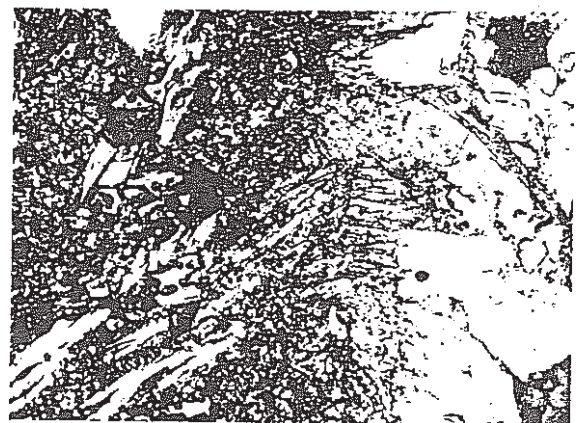


(2) 模擬ハル内面間の接合部 (TRU 模擬核種存在個所)



ZIRCALOY → | | ← SUS 304

(3) ジルカロイ←→SUS304界面



INTERFACE LAYER → | | ← ZIRCALOY

(3) ジルカロイ←→インコネル界面

Photo 11. Optical microphotographs of zircaloy/zircaloy, Zircaloy/SUS304 and

Zircaloy/Inconel interface in HIP treated hulls solid ( 40 μ m )

を示す。写真12はジルカロイ／ジルカロイ界面の SEM写真であるが、接合界面にはポアやピットが観察されるが未接合領域はない。界面ピット又はポアの個数は内面どおし界面の方が少ない傾向がある。この違いの原因は定かではないが、HIP処理前の酸化処理時の酸化量の差と推定される。これらのジルカロイ・ハルどおし間の界面のマイクロ組織は前章の加圧圧力低減化に関する検討で得られた固化体評価試験結果と一致している。

ハードウェアとの境界層はジルカロイやハードウェアとは全く異なった組織を示しており、拡散あるいは共晶による反応生成物が存在していることがわかる。

## (2) 合金成分、TRU核種模擬物質の分布状態

ジルカロイどおしの界面近傍の合金成分、酸素及び TRU核種模擬成分 (Hf、Ce) の分布状況を写真15に示す。

この写真は内面どおしの界面のEPMA面分析結果である。Crの結晶粒界への偏析が認められる。また直径10 $\mu$ m程度の比較的大きなFeリッチな析出物も観察される。Sn、NiおよびOの濃度分布は認められない。TRU核種模擬成分のうちHfについては濃度分布は認められないがCeについては界面にわずかに高濃度の個所が存在する。TRU核種模擬物質であるHfO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>はジルカロイ・ハル内面に塗布されていたが、処理工程の途中で一部が剝離した状態でHIP処理されたものと考えられる。

Hfは拡散し均一に分布している。またCeは界面に封じ込められていることがわかる。

HfとCeについては、より詳しく分布状況を調べるため、写真15の光学顕微鏡像中の矢印で示した位置においてEPMA線分析を行なった。結果を図15、16に示す。内面どおし、外面どおしを問わずHfは均一に分布しておりHIP処理時に充分拡散していることがわかる。またCeはCeO<sub>2</sub>から還元されて界面に存在していることが、Ceのピークに対応するOピークがないことから判断される。



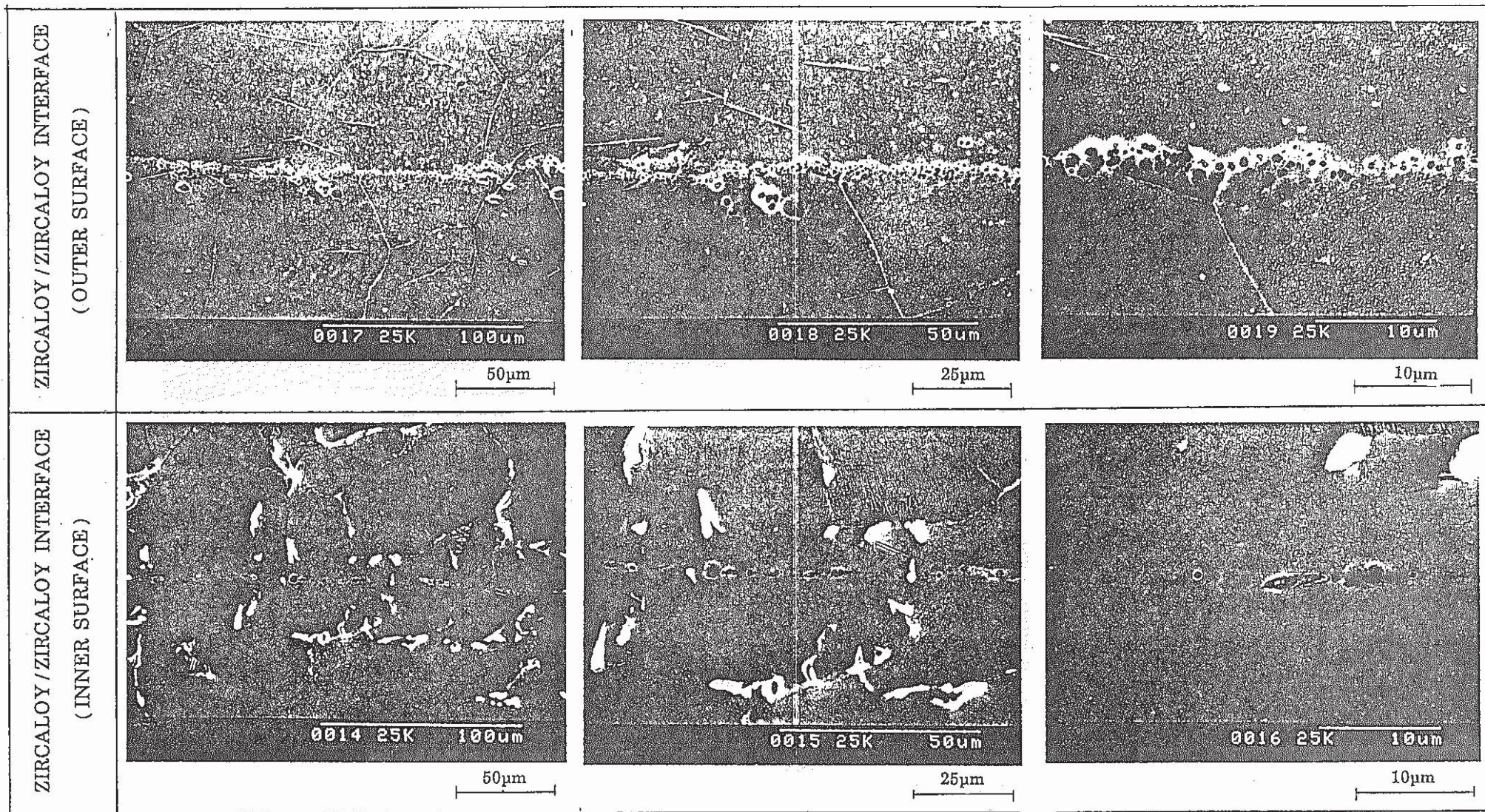


Photo 12. Scanning electron microphotographs of Zircaloy / Zircaloy interface in  
HIP treated hull solid

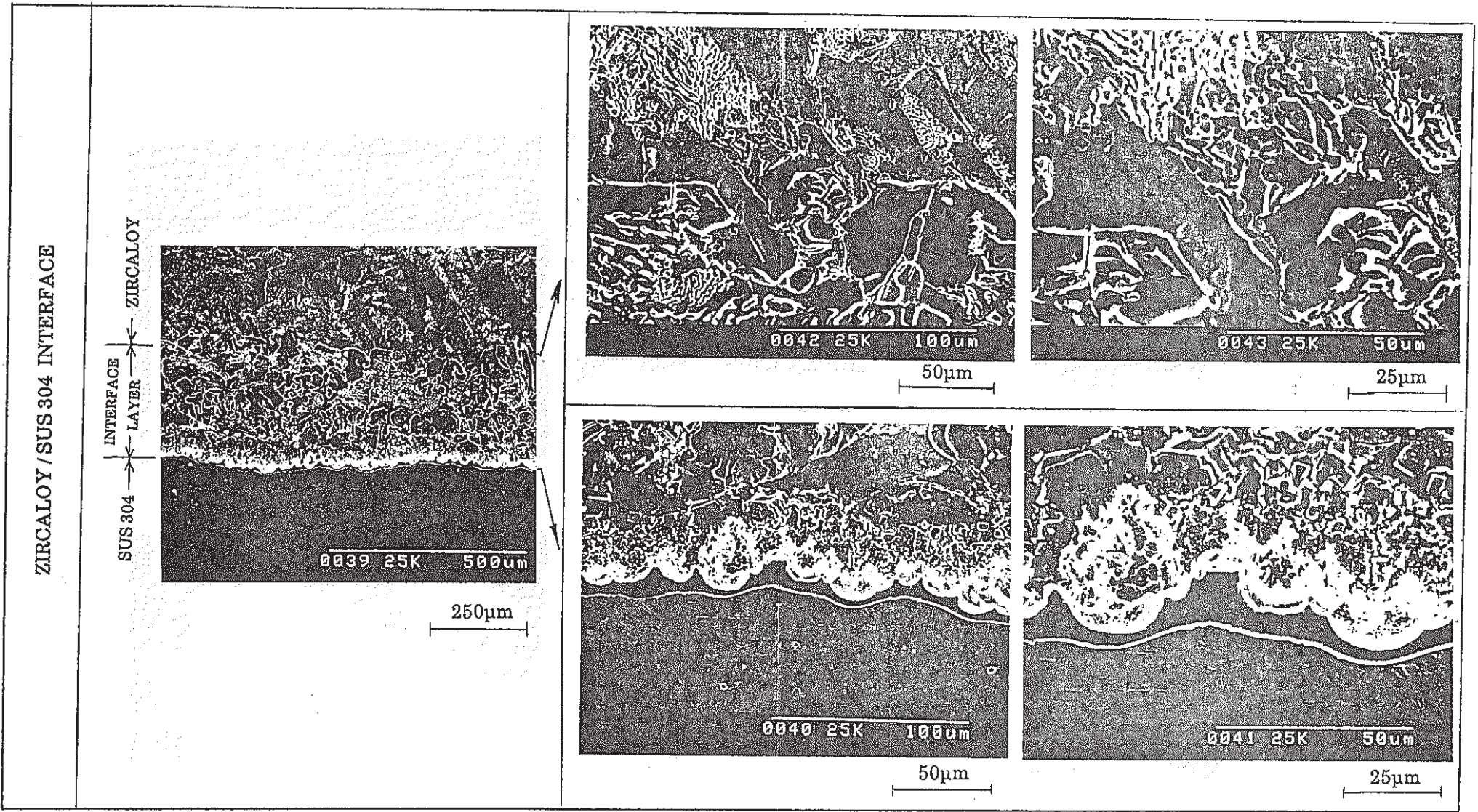


Photo 13. Scanning electron microphotographs of Zircaloy / SUS304 interface in  
HIP treated hull solid

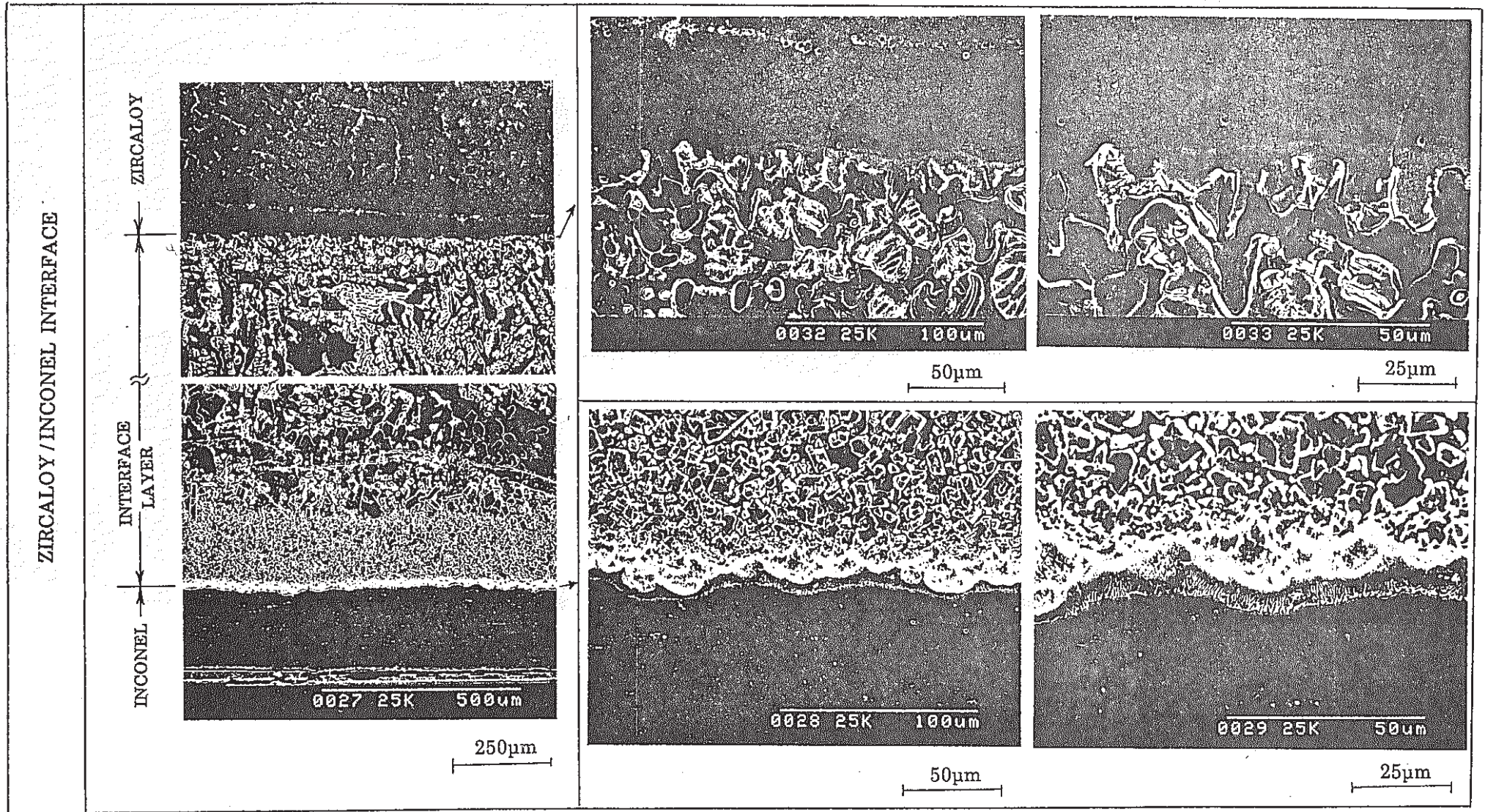


Photo 14. Scanning electron microphotographs of Zircaloy / Inconel interface in HIP treated hull solid

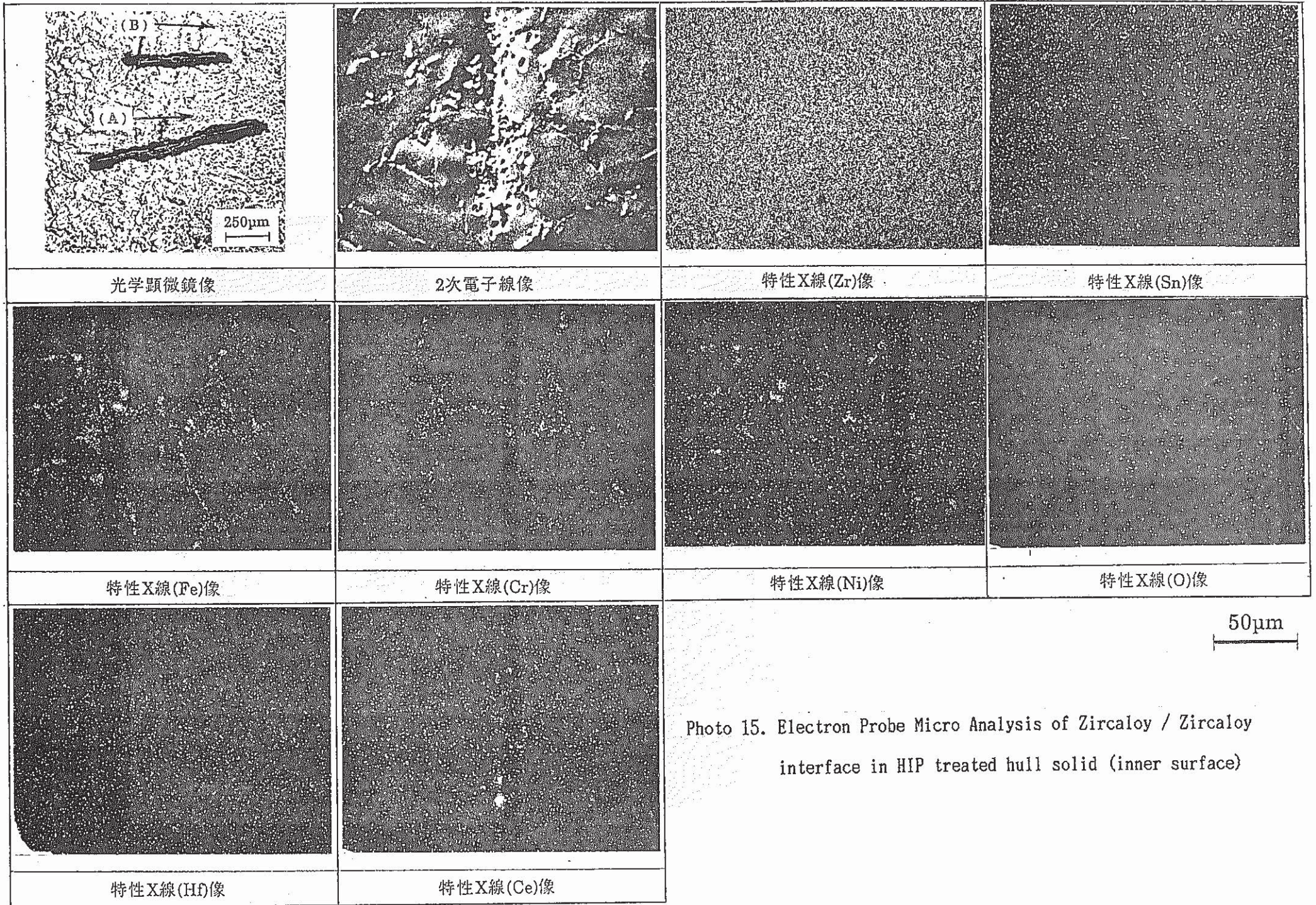


Photo 15. Electron Probe Micro Analysis of Zircaloy / Zircaloy interface in HIP treated hull solid (inner surface)

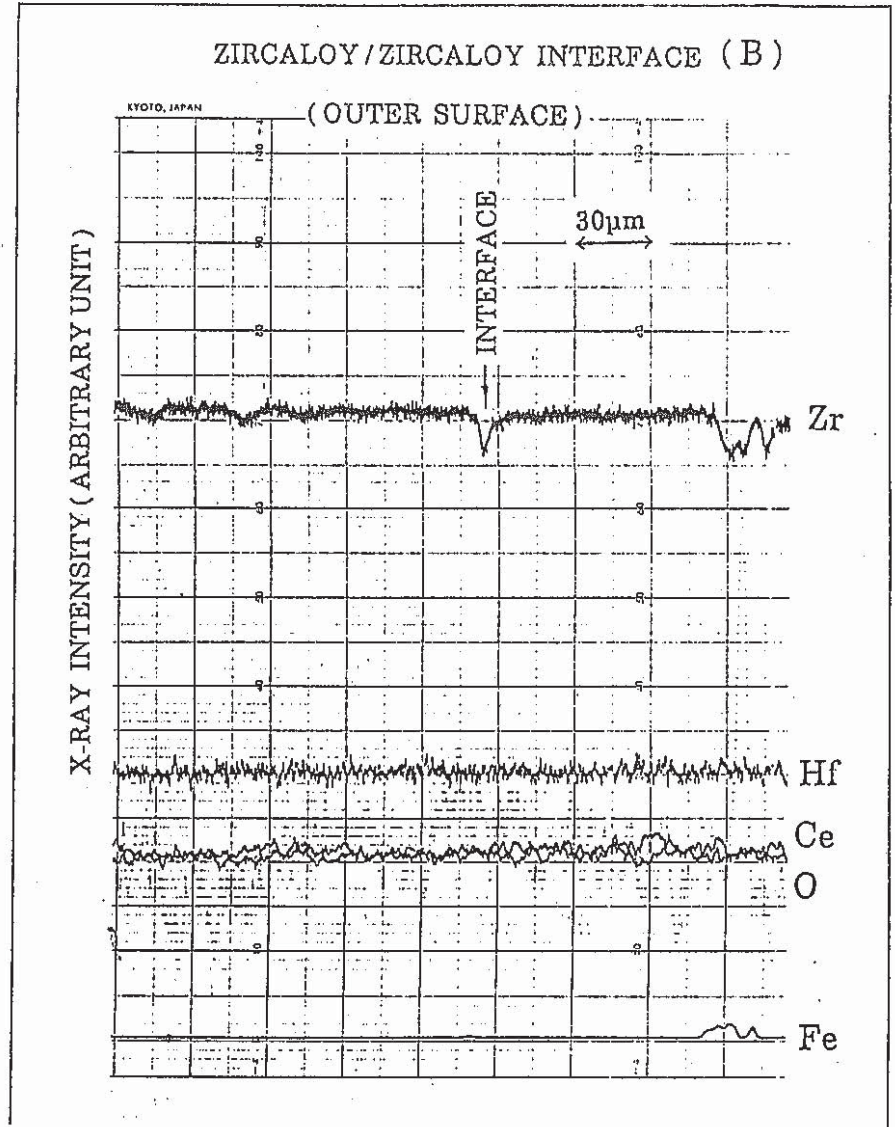
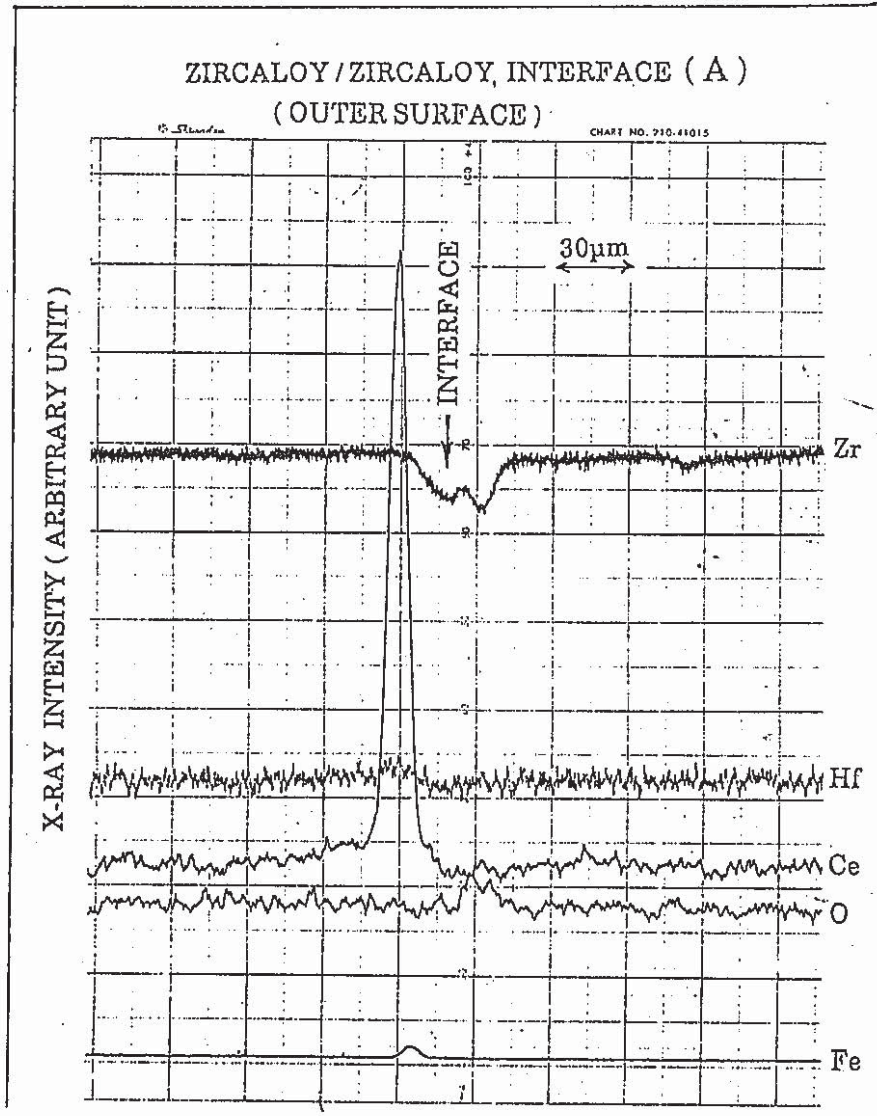


Fig 15. Electron Probe Micro Analysis (Line Analysis) of Zircaloy / Zircaloy interface in HIP treated hull solid (outer surface)

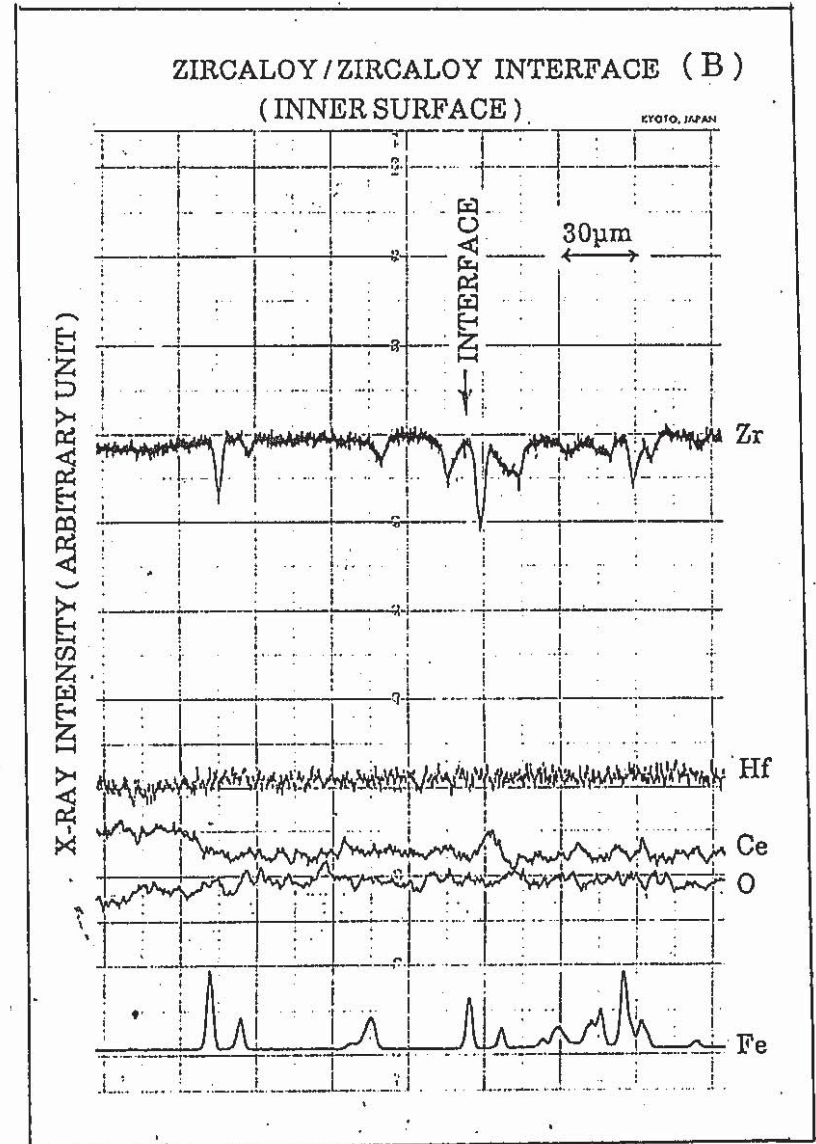
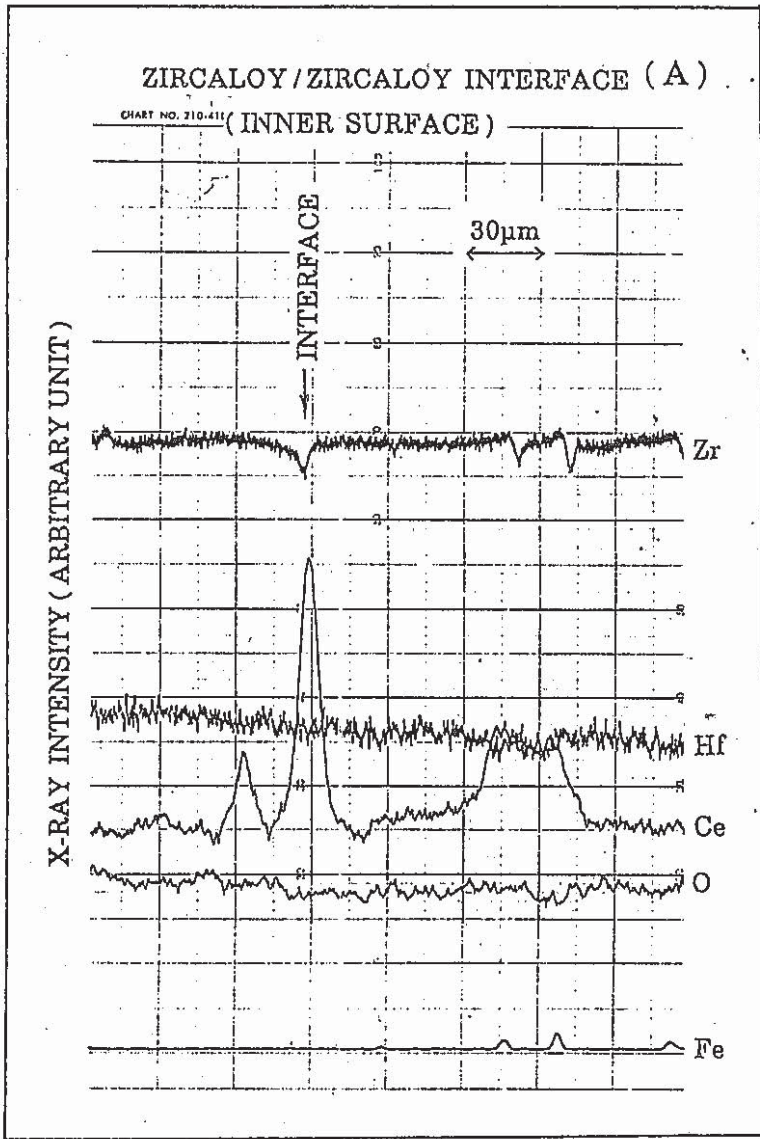


Fig 16. Electron Probe Micro Analysis (Line Analysis) of Zircaloy / Zircaloy interface in HIP treated hull solid (inner surface)

### (3) 引張試験

引張試験結果を表11に示す。試験片はどれも弾性域で破断しており、伸びおよび絞りは零であった。破断は、いずれもハードウェアとジルカロイの界面が起点となっていた。破断応力は6～9 kg/mm<sup>2</sup> で、前報\* で報告した HIP固化体や溶融固化体の試験値、20～30kg/mm<sup>2</sup> と比べてかなり小さな値となっている。この差は、試験片平行部に含まれるハードウェアの量、種類、方向等に因るものと推定される。

Table 11. Tensile properties of HIP treated hull Solid

試片 No.	0.2%耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	絞り (%)	備考
TT-1	(破断応力)	—	—	—	チャック部破損
-2		8.5	0	0	
-3		5.7	0	0	
平均		7.1	0	0	

### (4) 抗折試験

2種類のサイズの折試験結果をまとめて表12に示す。抗折力は従来サイズで40～100kg/mm<sup>2</sup>、大型サイズで45～70kg/mm<sup>2</sup>であった。これらの値は前報\* で報告されている HIP固化体や溶融固化体に関する値、0.2～5 kg/mm<sup>2</sup> と比べて1オーダー大きな値となっている。今回の試験片有効部には、ハードウェアらしきものは含まれておらず、この差の原因は、引張試験の項で述べたように、荷重を受け持つ試験片の支点間内に含まれるハードウェアの量、種類およびその方向性にあると推定される。試験片サイズの影響は、表12から明らかなように試験値のバラツキに現われており、試片サイズが大きい程試験値の変動幅は小さくなることが判明した。

\* ハル処理技術に関する研究 (IV) (PNC SJ4058 86-002)

Table 12. Deflective Strength of HIP treated hull Solid

試験片サイズ： 3 H × 4 W × 70 L (mm)		試験片サイズ： 5 H × 5 W × 70 L (mm)	
試片No.	抗折力 (kg/mm <sup>2</sup> )	試片No.	抗折力 (kg/mm <sup>2</sup> )
r 1	57.5	R 1	59.5
r 2	39.3	R 2	72.5
r 3	104.4	R 3	44.9
平均	67.1	平均	59.0
変動幅	65.1	変動幅	27.6

## (5) 密度測定

10W × 10H × 10L (mm) の標準サイズの試験片および20W × 20H × 20L (mm) の大型サイズ試験片の2種類を採取し、室温でアルキメデス法により求めた密度測定結果を表13に示す。標準サイズ(10W × 10H × 10L)試験片での密度測定値は 6.532~6.734 ( $\bar{x} = 6.622$ ) g/cm<sup>3</sup>で、前報で報告されているHIP固化体の試験値、6.598~6.732 ( $\bar{x} = 6.645$ ) g/cm<sup>3</sup>と良い一致がある。大型試験片では 6.547~6.709 ( $\bar{x} = 6.599$ ) g/cm<sup>3</sup>で、今回得られた、ハードウェアを含む大型HIP固化体の密度は前章で述べたジルカロイ・ハルだけのHIP固化体の密度よりも、全体的に大きく、また試料間のバラツキも大きい。これは、試験片中に含まれるハードウェアの量に因ることがわかった。



Table 13. Density of HIP treated hull Solid

試験片サイズ (mm)	サンプリング装置	試片No.	密度 (g / cm <sup>3</sup> )		ハードウェア含有量が多い順番
10W × 10H × 10L	上部	d <sub>1</sub>	6.532	$\bar{x} = 6.611$	5
		d <sub>2</sub>	6.710		2
		d <sub>3</sub>	6.591		3
	中心部	d <sub>4</sub>	6.606	$\bar{x} = 6.632$	4
		d <sub>5</sub>	6.554		6
		d <sub>6</sub>	6.734		1
20W × 20H × 20L	上部	D <sub>1</sub>	6.596	$\bar{x} = 6.578$	2
		D <sub>2</sub>	6.575		6
		D <sub>3</sub>	6.562		5
	中心部	D <sub>4</sub>	6.547	$\bar{x} = 6.619$	4
		D <sub>5</sub>	6.709		1
		D <sub>6</sub>	6.601		3

### 3) 耐食試験

大型 HIP 固化体より耐食試験片を採取し、360 °C の高温純水中で、72 時間の腐食試験を行なった。試験装置は静置式オートクレーブを使用した。また、比較材として SUS304 および 溶融 ハル 固化体についても同一条件で試験を行なった。供試材から、純水中への物質の溶出の有無を確認するため腐食試験後の水の分析も実施した。得られた結果を表 14 に示す。

HIP 固化体の耐食性は主にハードウェア、特にインコネル材との共晶または反応領域によって支配されること、そしてその反応層の耐食性は同一濃度レベルでは Fe、Cr よりも Ni の方が劣化をもたらすことが判明した。すなわち溶融固化体の耐蝕試験の中からもこれらの事が裏付けられている。共晶材を同じ添加量で加えた場合、SUS304 材とインコネル材とでは、インコネル材の方が結果として粉末化しており、このことから、Ni 成分が耐蝕性の劣化に強く影響すると考えられる。HIP 固化体では TRU 模擬核種である Ce および Hf の酸化物を多量に界面に塗布すると、酸素濃度が高い層を界面に形成させる

ことに結びつくことが示された。しかし、このような現象が生じても HIP 固化体では、高温水中に対する TRU 模擬核種の Hf および Ce はほとんど溶出しておらず HIP 固化体の TRU 模擬物質の保持性は比較的高いと言える。

④  
Table 13. Results of Corrosion Tests in Water at 360°C for 72hours

Run No.	供試材	腐食増量 (mg/dm <sup>2</sup> )	試験後の水の分析結果 (ppm)						備 考
			Fe	Cr	Ni	Zr	Hf	Ce	
1-3	HIP 固化体 (ハードウ ェア含む)	270 110* -1900*	0.284	<0.001	0.019	0.018	0.002	0.003	STD : 12mg/dm <sup>2</sup> * 部分的欠落あり
2-2	HIP 固化体 (ハードウ ェア一部含 む)	175 115 -366* ( $\bar{x}$ = 145)	0.003	0.015	0.037	0.002	注) <0.001	注) <0.001	STD : 11mg/dm <sup>2</sup> * 1部欠落
1-2	熔融固化体 (No.1)	18.1 111 107 ( $\bar{x}$ = 78.7)	0.057	0.028	0.111	0.012	** (0.039)	<0.001	STD : 13mg/dm <sup>2</sup> ** 参考値
2-4	熔融固化体 (No.3)	45 43 25 ( $\bar{x}$ = 38)	0.005	0.011	0.099	0.001	<0.001	<0.001	STD : 15mg/dm <sup>2</sup>
2-3	熔融固化体 (No.4)	81 73 75 ( $\bar{x}$ = 76)	<0.001	0.008	0.122	<0.001	<0.001	<0.001	STD : 16mg/dm <sup>2</sup>
2-1	熔融固化体 (No.8)	粉末化 " "	0.001	0.037	0.364	0.053	<0.001	<0.001	STD : 12mg/dm <sup>2</sup>
1-1	SUS304	7.1 4.0 8.0 ( $\bar{x}$ = 6.7)	0.001	0.035	0.035	0.008	—	—	STD : 16mg/dm <sup>2</sup>

1) STD : Zircaloy Strip (2.0<sup>t</sup>mm)

注) <0.001 分析限界以下を示す。

## 5. まとめ

今年度は HIP処理法を適用することによる実規模サイズ固化体の試作を目的に、HIP条件としての加圧圧力の低減化ならびに固化体の試作と固化体評価のための調査を自主研究を混じえて実施した。得られた結果は次のようにまとめることができる。

### 5.1 予備成形方法および予備成形条件の調査

HIP 処理前の予備成形については使用するプレス装置の小型化が可能であると同時に、大型の HIP固化体が作製できる方法と条件を調査検討した。

- 1) 予備成形の方法としてカプセルプレス法とインキャン・プレス法について調査した。この結果、カプセルプレス法は成形時のカプセルの破損と成形体の真密度比が劣ることで実用化不適と判断された。これに対して、インキャン・プレス法は金属およびカプセルの損傷もなく、また、高い密度比が得られることがわかり、実用化に対する有効な方法として見出された。
- 2) 大型固化体を作るにあたって、小型のプレス装置を用いる方法としてマルチ・カプセル技術を開発した。この方法は小さい断面径を有するカプセルにインキャン・プレス法によって予備成形し、次いで、これら複数個のカプセルを大型の HIPコンテナに装荷し、空隙部分にステンレス等耐蝕性が優れた粉体を充填し、脱気密封 HIP処理する方法である。
- 3) マルチカプセル法に用いるカプセル形状は円筒形、四角状形それに1/4分割扇形の3種類の形状について、その技術的可能性に関して試験を行った。いずれの形状も実用化ができる見通しがついたが、HIPコンテナへの充填効率の面からは1/4分割扇形カプセルが最も望ましいことがわかった。
- 4) 1/4分割扇形カプセルへの模擬ハルの圧縮は真密度比65%に対するプレス荷重は1.8TON/cm<sup>2</sup>、75%に対しては2.3TON/cm<sup>2</sup>要することが判明した。また、模擬ハルのカプセルへの1回当りの供給量はカプセル内の高さにして200<sup>μ</sup>mm以下であれば均一な圧縮ができることもわかった。

## 5.2 加圧圧力の低減化について

小型の HIPコンテナ (Φ100×150<sup>H</sup>mm) を使用して HIP圧力の低減化試験を行った。加圧圧力は1000気圧から高圧ガス取締法による規制外の 9.9気圧まで変化させた。本試験に対する予備成形条件ならびに HIP処理条件を表14に示す。評価試験として断面部の観察、顕微鏡、EPMAによる金属組織観察および抗折試験と密度測定を行った。

Table 14 Pressing and HIP treatment condition

作製条件	小型固化体 (φ100×150 <sup>H</sup> mm)						
	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7
予備成形法	インキャン・プレス成形法						
模擬バル	酸化皮膜形成ジルカロイ-2管 (30 <sup>L</sup> mm切断)						
真密度比	65%および75%					75%のみ	
処理温度	1000 ℃						
処理時間	1時間			3時間			
HIP 圧力	1000atm	800atm	500atm	500atm	300atm	50atm	9.9atm

- 1) HIP 圧力を1000気圧から50気圧まで変化させた。加熱時間は1000気圧から 500気圧までは1時間、500気圧以下は、3時間処理を実施した。この結果、断面部の接合状態は目視ならびにカラーチェックの観察から同等であると判断された。これに対し、9.9気圧は予備成形時の空隙部をほとんどそのまま残しており、接合の効果は見られなかった。
- 2) ミクロ観察試験として偏光顕微鏡による接合界面の接合状況およびα相の製製領域の観察を実施した。この結果、50気圧の処理圧力まで良好に接合しているのが観察された。SEMの観察では接合界面に微小な空孔が見られ、この空孔の大きさはHIP圧力が下がると多少大きい様相を示す。α相の形成についてはα相の製製相にバラツキが大きく明確な差を見出すことはできなかった。この理由としてハル表面の酸化皮膜の存在 (予備成形時に剝離する部分もある) にも影響されると考えられる。
- 3) 抗折試験の結果は相対的に見ると加熱時間が1時間処理より3時間の場合が高い値を示している。本試験では3本の試験片を用意して実施したが、測定値にバ

ラツキが存在した。本試験で用いた JIS法による試験片サイズ ( $3 \times 4 \times 50^L$ mm) は今回のような多数の接合金属片からなる集合体 (固化体) には細すぎた結果と考えられる。

4) 密度測定の結果では 9.9気圧処理を除いた全ての固化体は小数点2ケタまで同じ値の6.43を示し、目立った有意差を見出すことができなかった。尚、9.9気圧処理の固化体は5.02と低い値を示した。

以上述べた加圧圧力の低減化試験の結果、加熱時間を長くすることで50気圧の圧力でも良好な固化体の作製が可能であることがわかった。

### 5.3 実規模固化体の試作評価研究

ここでは、前述の試験で得られた予備成形方法ならびに条件、さらには HIP処理条件の結果をもとに実規模固化体の試作と固化体評価試験を行った。

本試験では固化体の寸法として実規模に近い形状ならびに寸法を模擬すると共に、被処理材として TRU模擬核種を付着させたジルカロイ-2素材の模擬ハルおよび化学組成を一致させたハードウェアを実処理と同じ配合で用いた。得られた結果は次のようにまとめることができる。

#### 5.3.1 実規模固化体の試作について

1) 実規模固化体の形状と寸法については、処理後の固化体をハル缶に貯蔵することを目的として外径 $\Phi 300$  ×高さ $450^H$ mmとした。

2) 模擬ハルには TRU模擬核種としてあらかじめ酸化皮膜を形成させたジルカロイ-2管の内面に、平均して $12\mu\text{m}$ の厚みに $\text{CeO}_2$ および $\text{HfO}_2$ 混合材を塗布した模擬ハルを25kg作製した。

ハードウェア材にはインコネル x 750、インコネル 718、SUS304材を小切断片にして使用した。

3) 1/4扇形カプセルへのインキャン・プレス処理にはこれら模擬ハル+ハードウェア材を1回の供給当たり 3.5kgづつカプセル内に供給し、初回 $1.58\text{TON}/\text{cm}^2$ 、2回目 $2.0\text{TON}/\text{cm}^2$ のプレス荷重でプレス処理し、真密度比75%の予備成形体を作製した。

この場合、TRU模擬核種を付着させた模擬ハルは2個のカプセルに対して、中心部に位置するように成形した。また、カプセル1個当りの模擬ハル+ハ

ードウェア充填量は4個のカプセルに対し、それぞれ30kgずつ充填された。

4) 脱気密封技術には脱気管がない新しい脱気密封技術を開発し適用した。本法は電子ビームを利用するもので、HIPコンテナの上蓋部にΦ3mmの小孔を上蓋の円周上に設け、電子ビームで上蓋部とコンテナ部の接合を行うと同時に、脱気用の小孔も塞いでしまうものである。

5) 脱気密封後のHIPコンテナの総重量は186.21kgであった。

6) HIPコンテナのHIP処理条件は1000℃、100気圧、3時間処理で行った。この結果、処理後のコンテナは胴部が四角柱状に変形し、HIP処理の効果が見られた。上蓋、下蓋については上蓋部が若干波形状に変形していただけで電子ビームによる溶接部の欠陥もなく良好にHIP処理されていた。

### 5.3.2 実規模固化体の評価について

1) HIP処理して得られた固化体を縦方向に1/2切断を行った。この結果、固化体はハルおよびハードウェアが良好に接合しており、ハードウェアの近傍にほんのわずか共晶反応らしき部分が見られるが、欠陥らしき部分の存在はなかった。

2) 固化体の金属組織観察の結果、ハル相互間、ハル・ハードウェア間は良好に接合していることが確認出来た。ハルとハードウェア間界面には共晶反応に因ると推定される境界層が存在した。ハルとキャプセル間にも境界層が存在したがその厚さは300μm以下でキャプセルは健全であった。

3) TRU核種模擬成分(HfO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>)はいずれも還元されていた。Hfは拡散が速く、ハル中に一様に分布していたが、Ceはハル界面に封じ込められていることが確認された。

4) 固化体の強度は破断応力が約7kg/mm<sup>2</sup>、抗折力が約60kg/mm<sup>2</sup>であった。これらの値は既報の小型固化体の値と比べると破断応力は小さく、抗折力は大きかった。この差は試験片内に含まれるハードウェアの量、種類、方向等に起因すると推定される。

5) 固化体の密度は約6.6g/cm<sup>3</sup>であった。この値は既報の小型固化体の値と良く一致しており、期待通りの緻密な固化体を得ることが出来た。

6) 固化体の耐蝕試験を70気圧、360℃加熱下で純水中に72時間浸漬して行った。

この結果、HIP固化体ではハードウェアとの接合界面の中、Ni量が多いインコネル材との共晶反応部分で、固化体が一部欠落する現象が見られたが、SUS 304材との界面は健全性を示した。

- 7) ジルカロイ相互の結果界面ではジルカロイ管内面に相当する部分が白色状を呈することがわかった。この理由は酸素濃度が高いことによる一部 $ZrO_2$ への改質によることがBYMA分材の結果によって、推察された。
- 8) TRU 模擬物質の試験水への溶出は固化体の一部が欠落した試験水ではCeの溶出量が0.003ppm、Hfの溶出量が0.002ppmで、ハードウェアを含まないジルカロイ相互の部分からはHfが0.001ppm以下、またCeも0.001ppm以下と検出限界以下の値を示した。これらの値は熔融固化体と比べてTRU模擬物質の溶出性はほとんど同じと言える。
- 9) 固化体そのものの成分の溶出についてはHIP固化体、熔融固化体ともFe、Ni、Crの溶出量がTRU模擬核種と比べて多い。HIP固化体では一部欠落した試験片ではFe成分が、熔融固化体ではNi、Crの溶出量が多く、その量はHIP固化体と比べても多い値を示した。