令和5年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業 原子カシステム研究開発事業

金属被覆ジルコニウム合金型事故耐性燃料の開発

成果報告書

令和 6 年 3 月 国立大学法人 東京大学

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、 国立大学法人東京大学が実施した令和 2 年度 - 令和 5 年度「金属被覆ジルコニウム 合金型事故耐性燃料の開発」の成果を取りまとめたものです。

目次

1.		はじめに	1–1
2.		業務計画	1–1
	2.	. 1 全体計画	1–1
	2.	. 2 令和 5 年度の成果の目標及び業務の実施方法	2–1
3.		実施内容及び成果3.1.	1–1
	3.	. 1 材料設計	1–1
		3.1.1 冶金学的材料探索【R2-R5】3.1.	1–1
		3.1.2 第一原理計算による合金設計(再委託先:東北大学) 【R2-R5】3.1.2	2–1
	3.	. 2 機械的安定性確認	1–1
		3.2.1 曲げ試験(再委託先: NDC) 【R2-R5】3.2.	1–1
		3.2.2 引張試験(再委託先:NDC) 【R2-R5】3.2.2	2–1
		3. 2. 3 引張試験【R2-R5】3. 2. 3	3–1
		3.2.4 改良型中子拡管 (A-EDC) 試験 【R2-R5】	4–1
		3.2.5 機械設計指針(東京大学、再委託先:NDC) 【R2-R5】3.2.	5–1
	3.	. 3 化学的作用の確認	1–1
		3.3.1 水素発生の触媒化学【R2-R5】3.3.	1–1
		3.3.2 水素発生の第一原理計算【R2-R5】3.3.5	2–1
		3.3.3 水素吸収の計測(東京大学、再委託先:NDC) 【R2-R5】 3.3.3	3–1
		3.3.4 水素吸収の第一原理計算(再委託先: JAEA, 東北大学)【R2-R5】 3.3.4	
		3.3.5 水素化の組織シミュレーション【R2-R5】	5–1
		3.3.6 腐食試験と水素脆化の計測(東京大学、再委託先:NDC)【R2-R5】.3.3.6	6–1
	3.	. 4 物理的安定性の確認	1–1
		3.4.1 照射損傷の分子動力学計算【R2-R5】3.4.1	1–1
		3.4.2 照射損傷の観察と照射硬化/脆化評価【R2-R5】3.4.2	2–1
		3.4.3 界面における事象の理論計算	
		(再委託先:JAEA, 東北大学) 【R2-R5】	3–1
		3.4.4 界面における事象の計測【R2-R5】	
		.5 研究推進【R2-R5】	
4.		結言	4–1
	4.	. 1.令和 5 年度の成果のまとめ	4–1
	4	2 研究期間全体の主要な成果	4_3

表一覧

表 2.1-1 全	F度別全体計画
表 3. 1. 2-1	Cr-bcc に微量添加元素の安定性計算結果と元素周期律表での可視化
	3. 1. 2–5
表 3.1.2-2	Cr₂Zr-C15 に微量添加元素の安定性計算結果と元素周期律表での可視化
表 3.1.2-3	Zr-hcp(rt)に微量添加元素の安定性計算結果と元素周期律表での可視化
表 3.1.2-4	Zr-bcc(ht)に微量添加元素の安定性計算結果と元素周期律表での可視化
表 3. 2. 1-1	万能試験機 諸元
表 3. 2. 1-2	AE 解析システム 諸元3.2.1-11
表 3. 2. 1-3	直接観察システム 諸元 3. 2. 1-12
表 3. 2. 1-4	試験体系の改良3.2.1-13
表 3. 2. 1-5	3 点曲げ試験体一覧
表 3. 2. 1-6	曲げ試験結果:クラック発生変位及びひずみの評価結果3.2.1-15
表 3. 2. 2-1	引張試験条件
表 3. 2. 2-2	引張試験:試験体3.2.2-8
表 3. 2. 2-3	引張試験結果:基材強度の確認3.2.2-9
表 3. 2. 2-4	引張試験結果: Cr コーティング部の破損ひずみ3.2.2-10
表 3. 2. 2-5	先行研究結果と本試験結果との比較3.2.2-11
表 3. 2. 3-1	試験体の仕様3.2.3-7
表 3. 2. 3-2	水素吸収処理結果の一覧(令和 4 年度)
表 3. 2. 3-3	水素吸収及び水素偏析処理結果の一覧(令和5年度)3.2.3-9
表 3. 2. 4-1	パルスレーザーアブレーション法の物理蒸着パラメータ3.2.4-8

図一覧

図 1-1 金属	【被覆型原子燃料の開発と事故耐性確認に必要な科学的知見1-6
図 3.1.1-1	本項における実験体系3.1.1.8
図 3.1.1-2	TEM 内その場昇温実験における試料の温度履歴
図 3.1.1-3	未研磨材、研磨材のレーザー顕微鏡写真
図 3.1.1-4	PLD による Cr 被覆を成膜した未研磨、研磨材の SEM 観察結果 3. 1. 1-11
図 3.1.1-5	未研磨材の縦断面 TEM 観察結果 3.1.1-12
図 3.1.1-6	未研磨材のその場加熱観察結果 3.1.1-13
図 3.1.1-7	未研磨材の 773 K 等温保持温度下における微細組織変化 3.1.1-14
図 3.1.1-8	A-EDC 試験にける未研磨、研磨材のフープ方向の応力-ひずみ曲線 3.1.1-15
図 3.1.1-9	A-EDC 試験後の未研磨、研磨材の外観写真 3. 1. 1-16
図 3.1.1-10	A-EDC 試験後の研磨材における SEM 観察結果 3. 1. 1-17
図 3.1.1-11	A-EDC 試験後の研磨材の TEM 観察結果 3. 1. 1-18
図 3.1.2-1	Cr 金属被覆の合金設計における計算のシナリオ 3. 1. 2-9
図 3.1.2-2	Cr、Cr ₂ Zr、Zr への 25 種類の微量添加元素候補3.1.2-9
図 3.1.2-3	Cr-bcc の微量元素添加系の形成エネルギー差と体積変化率 3. 1. 2-10
図 3.1.2-4	Cr₂Zr-C15 の微量元素添加系の形成エネルギー差と体積変化率 3. 1. 2-10
図 3.1.2-5	Zr の微量元素添加系の形成エネルギー差と体積変化率 3. 1. 2-11
図 3.1.2-6	各層への元素添加の競合、相対的な安定性3.1.2-12
図 3.1.2-7	Cr-bcc の微量元素添加系の XRD 計算結果 3. 1. 2-13
図 3.1.2-8	Cr ₂ Zr-C15 の微量元素添加系の XRD 計算結果 3. 1. 2-14
図 3.1.2-9	Al-Cr 系状態図計算に関するデータと解析結果 3. 1. 2-15
図 3.1.2-10	Cr-Fe 系状態図計算に関するデータと解析結果 3. 1. 2-16
図 3.1.2-11	Cr-Zr 系状態図計算に関するデータと解析結果 3. 2. 1-17
図 3.1.2-12	Cr-Zr-Al 系状態図計算に関するデータと解析結果 3. 2. 1-18
図 3. 2. 1-1	機械試験の概要と位置づけ 3.2.1-16
図 3. 2. 1-2	万能試験機
	AE 解析システム
図 3. 2. 1-4	直接観察システム
図 3. 2. 1-5	DIC 解析画面
図 3. 2. 1-6	試験体寸法及び写真3.2.1-21
図 3. 2. 1-7	LA 材の断面及び表面写真例
図 3. 2. 1-8	令和 4 年度機械試験(室温)の試験体系
図 3.2.1-9	令和 4 年度機械試験(室温)のその場観察用セッティング 3. 2. 1-24

図 3.2.1-10	令和4年度 室温3点曲げ試験の試験体系3.2.1-25
図 3. 2. 1-11	令和4年度 高温3点曲げ試験の試験体系3.2.1-26
図 3. 2. 1-12	令和 2~令和 4 年度 室温/高温 3 点曲げ試験のその場観察用セッティング
図 3. 2. 1-13	令和5年度 機械試験(室温・高温兼用)のその場観察用セッティング
	3. 2. 1–28
図 3. 2. 1-14	AE 信号波形の例3.2.1-29
図 3. 2. 1-15	AE 信号のパワースペクトル図の例3.2.1-30
図 3. 2. 1-16	曲げ試験:荷重−変位とひずみの関係
図 3. 2. 1-17	曲げ試験:曲げ部中央ひずみとクロスヘッド圧縮変位の関係 3.2.1-32
図 3. 2. 1-18	曲げ試験結果(室温):荷重及び AE 信号の各ピーク周波数における
	累積エネルギー変化とクロスヘッド圧縮変位 3. 2. 1-33
図 3. 2. 1-19	曲げ試験結果(300℃):荷重及び AE 信号の各ピーク周波数における
	累積エネルギー変化とクロスヘッド圧縮変位 3. 2. 1-34
図 3. 2. 1-20	曲げ試験結果(385℃):荷重及び AE 信号の各ピーク周波数における
	累積エネルギー変化とクロスヘッド圧縮変位 3. 2. 1-35
図 3. 2. 1-21	曲げ試験:クロスヘッド圧縮変位に対応する
	発生 AE ピーク周波数及び周波数帯分類(全試験)
図 3. 2. 1-22	外観写真 試験体名:B23-LAB-1_RT3.2.1-37
図 3. 2. 1-23	外観写真 試験体名:B23-LAB-4_RT3.2.1-38
図 3. 2. 1-24	外観写真 試験体名:B23-LAB-3_300C3.2.1-39
図 3. 2. 1-25	外観写真 試験体名:B23-LAB-2_385C
図 3. 2. 1-26	外観写真 試験体名:B23-LAB-5_385C
図 3. 2. 1-27	試験体中央部拡大像 試験体名:B23-LAB-1_RT3.2.1-42
図 3. 2. 1-28	試験体中央部拡大像 試験体名:B23-LAB-4_RT3.2.1-42
図 3. 2. 1-29	試験体中央部拡大像 試験体名:B23-LAB-3_300C 3. 2. 1-43
図 3. 2. 1-30	試験体中央部拡大像 試験体名:B23-LAB-2_385C3.2.1-44
図 3. 2. 1-31	試験体中央部拡大像 試験体名:B23-LAB-5_385C 3. 2. 1-44
図 3. 2. 1-32	曲げ試験:その場観察像(クラック発生前後)
	試験体名:B23-LAB-1_RT3.2.1-45
図 3. 2. 1-33	曲げ試験:その場観察像(クラック発生前後)
	試験体名:B23-LAB-4_RT3.2.1-46
図 3. 2. 1-34	曲げ試験:その場観察像(クラック発生前後)
	試験体名:B23-LAB-3_300C3.2.1-47
図 3. 2. 1-35	曲げ試験:その場観察像(クラック発生前後)
	試験体名:B23-LAB-2_385C3.2.1-48
図 3. 2. 1-36	曲げ試験:その場観察像(クラック発生前後)
	試験体名:B23-LAB-5_385C3.2.1-49

図 3. 2. 1-37	曲げ試験:光学顕微鏡による表面観察写真(試験前後比較 低倍率) 3.2.1-50
図 3. 2. 1-38	曲げ試験:光学顕微鏡による表面観察写真(試験前後比較 高倍率) 3.2.1-5
図 3. 2. 1-39	曲げ試験結果(室温): B23-LAB-1_RT のクラック発生タイミング 3.2.1-52
図 3. 2. 1-40	曲げ試験結果(室温): B23-LAB-4_RT のクラック発生タイミング 3.2.1-53
図 3. 2. 1-41	曲げ試験結果(300℃): B23-LAB-3_3000 のクラック発生タイミング 3. 2. 1-54
図 3. 2. 1-42	曲げ試験結果(385℃): B23-LAB-2_385C のクラック発生タイミング 3. 2. 1-55
図 3. 2. 1-43	曲げ試験結果(385℃): B23-LAB-5_385C のクラック発生タイミング 3. 2. 1-56
図 3. 2. 1-44	曲げ試験: Cr 被覆の被覆ひずみ評価3. 2. 1-57
図 3. 2. 2-1	引張試験片形状
図 3. 2. 2-2	引張試験体系3.2.2-13
図 3. 2. 2-3	FEM 解析モデル形状3. 2. 2-14
図 3. 2. 2-4	FEM 解析モデル:軸ひずみ分布の解析イメージ及び軸ひずみ値の
	取得位置3.2.2-15
図 3.2.2-5	荷重-ひずみ線図:試験結果及び解析結果の比較3.2.2-16
図 3.2.2-6	室温、300℃及び 385℃条件における試験体切欠き部の軸ひずみ
	と変位の関係3.2.2-17
図 3.2.2-7	引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: TLA-T6-1 3. 2. 2-18
図 3. 2. 2-8	引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: TLA-T6-4 3. 2. 2-18
図 3. 2. 2-9	引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: TLA-T6-3 3.2.2-19
図 3. 2. 2-10	引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名:TLA-T6-6 3. 2. 2-19
図 3. 2. 2-11	引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名:TLA-T6-2 3. 2. 2-20
図 3. 2. 2-12	引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名:TLA-T6-5 3. 2. 2-20
図 3. 2. 2-13	引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名:HTLA-T6-3 3. 2. 2-21
図 3. 2. 2-14	引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名:HTLA-T6-6 3. 2. 2-21
図 3. 2. 2-15	引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名:HTLA-T6-5 3. 2. 2-22
	引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名:HTLA-T6-2 3. 2. 2-23
図 3. 2. 2-17	引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名:HTLA2-T4-4 3. 2. 2-23
図 3. 2. 2-18	AE 信号のピーク周波数 試験体名:TLA-T6-1 3. 2. 2-24
図 3. 2. 2-19	AE 信号のピーク周波数 試験体名:TLA-T6-4 3. 2. 2-24
図 3. 2. 2-20	AE 信号のピーク周波数 試験体名:TLA-T6-33.2.2-25
図 3. 2. 2-21	AE 信号のピーク周波数 試験体名:TLA-T6-6 3. 2. 2-25
図 3. 2. 2-22	AE 信号のピーク周波数 試験体名:TLA-T6-2 3. 2. 2-26
図 3. 2. 2-23	AE 信号のピーク周波数 試験体名:TLA-T6-5 3. 2. 2-26
図 3. 2. 2-24	AE 信号のピーク周波数 試験体名:HTLA-T6-6 3. 2. 2-27
図 3. 2. 2-25	AE 信号のピーク周波数 試験体名:HTLA-T6-3 3. 2. 2-27
図 3. 2. 2-26	AE 信号のピーク周波数 試験体名:HTLA-T6-63.2.2-28

図 3. 2. 2-27	AE 信号のピーク周波数 試験体名:HTLA-T6-2	. 3. 2. 2–29
図 3. 2. 2-28	AE 信号のピーク周波数 試験体名:HTLA2-T4-4	. 3. 2. 2–29
図 3. 2. 2-29	AE 信号のピーク周波数帯の比較(LA_受取材(AR))	. 3. 2. 2–30
図 3. 2. 2-30	AE 信号のピーク周波数帯の比較(LA_水素偏析材(HS))	. 3. 2. 2–30
図 3. 2. 2-31	AE 信号のピーク周波数帯の比較(コーティングなし Zry 材(Ref)	3. 2. 2–31
図 3. 2. 2-32	引張試験片の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-1	. 3. 2. 2–32
図 3. 2. 2-33	引張試験片の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-4	. 3. 2. 2–32
図 3. 2. 2-34	引張試験片の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-3	. 3. 2. 2–33
図 3. 2. 2-35	引張試験片の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-6	. 3. 2. 2–33
図 3. 2. 2-36	引張試験片の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-2	. 3. 2. 2–34
図 3. 2. 2-37	引張試験片の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-5	. 3. 2. 2–34
図 3. 2. 2-38	引張試験片の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-6.	. 3. 2. 2–35
図 3. 2. 2-39	引張試験片の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-3.	. 3. 2. 2–35
図 3. 2. 2-40	引張試験片の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-5.	. 3. 2. 2–36
図 3. 2. 2-41	引張試験片の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-2.	. 3. 2. 2–37
図 3. 2. 2-42	引張試験片の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:HTLA2-T4-4	. 3. 2. 2–37
図 3. 2. 2-43	切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-1	. 3. 2. 2–38
図 3. 2. 2-44	切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-4	. 3. 2. 2–39
図 3. 2. 2-45	切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-3	. 3. 2. 2–40
図 3. 2. 2-46	切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-6	. 3. 2. 2–41
図 3. 2. 2-47	切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-2	. 3. 2. 2–42
図 3. 2. 2-48	切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-5	. 3. 2. 2–43
図 3. 2. 2-49	切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-6	. 3. 2. 2–44
図 3. 2. 2-50	切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-3	. 3. 2. 2–45
図 3. 2. 2-51	切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-5	. 3. 2. 2–46
図 3. 2. 2-52	切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-2	. 3. 2. 2–47
図 3. 2. 2-53	切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:HTLA2-T4-4	. 3. 2. 2–48
図 3. 2. 2-54	その場観察像 試験体名:TLA-T6-1	. 3. 2. 2–49
図 3.2.2-55	その場観察像 試験体名:TLA-T6-4	. 3. 2. 2–50
図 3.2.2-56	その場観察像 試験体名:TLA-T6-3	. 3. 2. 2–51
図 3. 2. 2-57	その場観察像 試験体名:TLA-T6-6	. 3. 2. 2–52
図 3. 2. 2-58	その場観察像 試験体名:TLA-T6-2	. 3. 2. 2–53
図 3. 2. 2-59	その場観察像 試験体名:TLA-T6-5	. 3. 2. 2–54
図 3. 2. 2-60	その場観察像 試験体名:HTLA-T6-6	. 3. 2. 2–55
図 3. 2. 2-61	その場観察像 試験体名:HTLA-T6-3	. 3. 2. 2–56
図 3. 2. 2-62	その場観察像 試験体名:HTLA-T6-5	. 3. 2. 2–57
図 3. 2. 2-63	その場観察像 試験体名:HTLA-T6-2	. 3. 2. 2–58
図 3. 2. 2-64	その場観察像 試験体名:HTLA2-T4-4	. 3. 2. 2–59

図 3. 2. 2-65	引張試験前後断面状態:(受取材(Cr コーティング無し)) 3.2.2	2–60
図 3.2.2-66	引張試験前後断面状態:受取材、室温条件3.2.2	2–61
図 3.2.2-67	引張試験前後断面状態:受取材、300℃条件	2–62
図 3.2.2-68	引張試験前後断面状態:受取材、385℃条件	2–63
図 3. 2. 2-69	引張試験前後断面状態:水素偏析材(Cr コーティング無し) 3.2.2	2–64
図 3. 2. 2-70	引張試験前後断面状態:水素偏析材、室温条件3.2.2	2–65
図 3.2.2-71	引張試験前後断面状態:水素偏析材、300℃条件	2–66
図 3. 2. 2-72	引張試験前後断面状態:水素偏析材、385℃条件3.2.2	2–67
図 3. 2. 2-73	周波数分離した AE 信号の履歴:受取材・室温試験 3. 2. 2	2–68
図 3. 2. 2-74	周波数分離した AE 信号の履歴:受取材・300℃	2–69
図 3.2.2-75	周波数分離した AE 信号の履歴:受取材・385℃3. 2. 2	2–70
図 3. 2. 2-76	周波数分離した AE 信号の履歴:水素偏析材・室温試験 3. 2. 2	2-71
図 3.2.2-77	周波数分離した AE 信号の履歴:水素偏析材・300℃3.2.2	2-72
図 3.2.2-78	周波数分離した AE 信号の履歴:水素偏析材・385℃3.2.2	2–73
図 3.2.2-79	引張試験結果:Cr コーティングの破損ひずみ評価値と	
	初期 Cr 膜厚との関係3.2.2	2-74
図 3.2.2-80	Cr コーティングの初期クラックの温度依存性に関する報告例 3.2.2	2–75
図 3. 2. 2-81	ひずみ速度と DBTT3. 2. 2	2–76
図 3.2.3-1	Cr 被覆部における腐食試験前後の超微小硬さ試験結果 3.2.	3–5
図 3.2.3-2	160 keV Hイオン照射した Cr における損傷と水素注入分布 3.2.	3–6
図 3. 2. 3-2 図 3. 2. 3-3	160 keV Hイオン照射した Cr における損傷と水素注入分布 3.2. Cr の超微小硬さ試験結果 3.2.	
	Cr の超微小硬さ試験結果	3-7 3-8
図 3. 2. 3-3	Cr の超微小硬さ試験結果3. 2.Cr における超微小硬さの水素注入量依存性3. 2.Zry-4 の超微小硬さ試験結果3. 2.	3-7 3-8 3-9
図 3. 2. 3-3 図 3. 2. 3-4 図 3. 2. 3-5 図 3. 2. 3-6	Cr の超微小硬さ試験結果3. 2.Cr における超微小硬さの水素注入量依存性3. 2.Zry-4 の超微小硬さ試験結果3. 2.Zry-における超微小硬さの水素注入量依存性3. 2.	3-7 3-8 3-9 3-10
図 3. 2. 3-3 図 3. 2. 3-4 図 3. 2. 3-5 図 3. 2. 3-6 図 3. 2. 3-7	Cr の超微小硬さ試験結果3.2.Cr における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.Zry-4 の超微小硬さ試験結果3.2.Zry-における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.Laves 相の超微小硬さ試験結果3.2.	3-7 3-8 3-9 3-10 3-11
図 3. 2. 3-3 図 3. 2. 3-4 図 3. 2. 3-5 図 3. 2. 3-6 図 3. 2. 3-7	Cr の超微小硬さ試験結果3. 2.Cr における超微小硬さの水素注入量依存性3. 2.Zry-4 の超微小硬さ試験結果3. 2.Zry-における超微小硬さの水素注入量依存性3. 2.	3-7 3-8 3-9 3-10 3-11
図 3. 2. 3-3 図 3. 2. 3-4 図 3. 2. 3-5 図 3. 2. 3-6 図 3. 2. 3-7 図 3. 2. 3-8	Cr の超微小硬さ試験結果3.2.Cr における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.Zry-4 の超微小硬さ試験結果3.2.Zry-における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.Laves 相の超微小硬さ試験結果3.2.	3-7 3-8 3-9 3-10 3-11
図 3. 2. 3-3 図 3. 2. 3-4 図 3. 2. 3-5 図 3. 2. 3-6 図 3. 2. 3-7 図 3. 2. 3-8 図 3. 2. 3-9	Cr の超微小硬さ試験結果3.2.Cr における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.Zry-4 の超微小硬さ試験結果3.2.Zry-における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.3Laves 相の超微小硬さ試験結果3.2.3Laves 相における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.3	3-7 3-8 3-9 3-10 3-11 3-12
図 3. 2. 3-3 図 3. 2. 3-4 図 3. 2. 3-5 図 3. 2. 3-6 図 3. 2. 3-7 図 3. 2. 3-8 図 3. 2. 3-9 図 3. 2. 3-10	Cr の超微小硬さ試験結果3.2.Cr における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.Zry-4 の超微小硬さ試験結果3.2.Zry-における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.Laves 相の超微小硬さ試験結果3.2.Laves 相における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.純 Cr 及び Cr-7Fe の超微小硬度の照射量依存性3.2.	3-7 3-8 3-9 3-10 3-11 3-12 3-14
図 3. 2. 3-3 図 3. 2. 3-4 図 3. 2. 3-5 図 3. 2. 3-6 図 3. 2. 3-7 図 3. 2. 3-8 図 3. 2. 3-9 図 3. 2. 3-10	Cr の超微小硬さ試験結果3.2.Cr における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.Zry-4 の超微小硬さ試験結果3.2.Zry-における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.Laves 相の超微小硬さ試験結果3.2.Laves 相における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.純 Cr 及び Cr-7Fe の超微小硬度の照射量依存性3.2.Cr/Zry-4 拡散接合材の高温水中腐食試験による強度変化3.2.	3-7 3-8 3-9 3-10 3-11 3-12 3-14
図 3. 2. 3-3 図 3. 2. 3-4 図 3. 2. 3-5 図 3. 2. 3-6 図 3. 2. 3-7 図 3. 2. 3-8 図 3. 2. 3-9 図 3. 2. 3-10 図 3. 2. 3-11	Cr の超微小硬さ試験結果3.2.Cr における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.Zry-4 の超微小硬さ試験結果3.2.Zry-における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.Laves 相の超微小硬さ試験結果3.2.Laves 相における超微小硬さの水素注入量依存性3.2.純 Cr 及び Cr-7Fe の超微小硬度の照射量依存性3.2.Cr/Zry-4 拡散接合材の高温水中腐食試験による強度変化3.2.	3-7 3-8 3-9 3-10 3-11 3-12 3-14
図 3. 2. 3-3 図 3. 2. 3-4 図 3. 2. 3-5 図 3. 2. 3-6 図 3. 2. 3-7 図 3. 2. 3-8 図 3. 2. 3-9 図 3. 2. 3-10 図 3. 2. 3-11	Cr の超微小硬さ試験結果 3.2. Cr における超微小硬さの水素注入量依存性 3.2. Zry-4の超微小硬さ試験結果 3.2. Laves 相の超微小硬さの水素注入量依存性 3.2. Laves 相における超微小硬さの水素注入量依存性 3.2. 純 Cr 及び Cr-7Fe の超微小硬度の照射量依存性 3.2. Cr/Zry-4 拡散接合材の高温水中腐食試験による強度変化 3.2. Cr-7Fe 合金の高温大気中腐食による強度変化 3.2. (a) A-EDC 試験片(フープ方向)、(b) 単軸引張試験片(軸方向)の 試験片作製方法 3.2. 3.2.	3-7 3-8 3-9 3-10 3-11 3-12 3-13 3-14 4-9
図 3. 2. 3-3 図 3. 2. 3-4 図 3. 2. 3-5 図 3. 2. 3-6 図 3. 2. 3-7 図 3. 2. 3-8 図 3. 2. 3-9 図 3. 2. 3-10 図 3. 2. 3-11	Cr の超微小硬さ試験結果 3.2. Cr における超微小硬さの水素注入量依存性 3.2. Zry-4の超微小硬さ試験結果 3.2. Laves 相の超微小硬さ試験結果 3.2. Laves 相における超微小硬さの水素注入量依存性 3.2. 純 Cr 及び Cr-7Fe の超微小硬度の照射量依存性 3.2. Cr/Zry-4 拡散接合材の高温水中腐食試験による強度変化 3.2. Cr-7Fe 合金の高温大気中腐食による強度変化 3.2. (a) A-EDC 試験片(フープ方向)、(b) 単軸引張試験片(軸方向)の 試験片作製方法 管状試料用のレーザーアブレーションの試料ホルダ 3.2. 管状試料用のレーザーアブレーションの試料ホルダ 3.2.	3-7 3-8 3-9 3-10 3-11 3-12 3-13 3-14 4-9 4-10
図 3. 2. 3-3 図 3. 2. 3-4 図 3. 2. 3-5 図 3. 2. 3-6 図 3. 2. 3-7 図 3. 2. 3-8 図 3. 2. 3-9 図 3. 2. 3-10 図 3. 2. 4-1 図 3. 2. 4-1	Cr の超微小硬さ試験結果 3.2 Cr における超微小硬さの水素注入量依存性 3.2 Zry-4の超微小硬さ試験結果 3.2 Laves 相の超微小硬さの水素注入量依存性 3.2 Laves 相における超微小硬さの水素注入量依存性 3.2 純 Cr 及び Cr-7Fe の超微小硬度の照射量依存性 3.2 Cr/Zry-4 拡散接合材の高温水中腐食試験による強度変化 3.2 Cr-7Fe 合金の高温大気中腐食による強度変化 3.2 (a) A-EDC 試験片 (フープ方向)、(b) 単軸引張試験片 (軸方向)の 試験片作製方法 管状試料用のレーザーアブレーションの試料ホルダ 3.2 パルスレーザーアブレーションのチャンバー内の外観写真 3.2 パルスレーザーアブレーションのチャンバー内の外観写真 3.2	3-7 3-8 3-9 3-10 3-11 3-12 3-13 3-14 4-9 4-10 4-11
図 3. 2. 3-3 図 3. 2. 3-4 図 3. 2. 3-5 図 3. 2. 3-6 図 3. 2. 3-7 図 3. 2. 3-8 図 3. 2. 3-9 図 3. 2. 3-10 図 3. 2. 4-1 図 3. 2. 4-1	Cr の超微小硬さ試験結果 3.2. Cr における超微小硬さの水素注入量依存性 3.2. Zry-4の超微小硬さ試験結果 3.2. Laves 相の超微小硬さ試験結果 3.2. Laves 相における超微小硬さの水素注入量依存性 3.2. 純 Cr 及び Cr-7Fe の超微小硬度の照射量依存性 3.2. Cr/Zry-4 拡散接合材の高温水中腐食試験による強度変化 3.2. Cr-7Fe 合金の高温大気中腐食による強度変化 3.2. (a) A-EDC 試験片(フープ方向)、(b) 単軸引張試験片(軸方向)の 試験片作製方法 管状試料用のレーザーアブレーションの試料ホルダ 3.2. 管状試料用のレーザーアブレーションの試料ホルダ 3.2.	3-7 3-8 3-9 3-10 3-11 3-12 3-13 3-14 4-9 4-10 4-11

図 3. 2. 4-6	コーティング前の Zry−4 リング状形状試料のレーザー顕微鏡観察結果
	3. 2. 4–1
図 3. 2. 4-7	Cr コーティング試料の断面観察結果3.2.4-1
図 3. 2. 4-8	Cr/ジルカロイニ層組織の等時焼鈍その場観察結果3.2.4-10
図 3. 2. 4-9	等温焼鈍その場観察結果 3. 2. 4-1
図 3. 2. 4-10	Cr コーティングしたリング形状試料の表面組織 3. 2. 4-18
図 3. 2. 4-11	Cr コーティングしたジルカロイリング形状試料の
	室温 A-EDC 試験後の SEM 観察結果 3. 2. 4-19
図 3. 2. 4-12	均一変形領域に形成された亀裂の断面 TEM 観察結果3.2.4-20
図 3. 2. 4-13	Zry-4 リング試料の高温 A-EDC 試験結果3. 2. 4-2
図 3. 2. 4-14	A-EDC 試験結果及びリング試験等の文献値との比較 3. 2. 4-22
図 3. 2. 4-15	773 Kにて A-EDC 試験した試料の SEM/EDS 分析結果 3. 2. 4-23
図 3. 2. 4-16	試料断面の SEM 観察結果3.2.4-24
図 3. 2. 4-17	破面の面積縮小率の温度依存性 3. 2. 4-2
図 3.2.5-1	Cr 被覆 Zry-4 の単軸引張試験試料作製方法3.2.5-4
図 3.2.5-2	引張試験法と有限要素解析法 3. 2. 5-4
図 3.2.5-3	拡散接合材の引張試験後の側面分析結果3.2.5-
図 3.2.5-4	拡散接合材の引張試験後側面観察3.2.5-
図 3.2.5-5	高温引張試験後の側面及び表面組織(試験温度 573 K) 3.2.5-
図 3.3.1-1	装置全体図3.3.1-
図 3.3.1-2	(a) TGA curves of Cr(45 μm, fujifilm)and(b) the
	Corresponding oxidation rates in various oxidation
	Conditions at 500°C
図 3.3.1-3	(a) TGA curves of Cr(45 μm , fujifilm)and(b) the
	Corresponding oxidation rates in various oxidation
	Conditions at 450°C, and 550°C
図 3.3.1-4	H_2 TPR profile of commercial Cr_2O_3
図 3.3.1-5	(a) TGA curves of Zr(100 mesh, Sigma-Aldrich) and(b) the
	Corresponding oxidation rates in various oxidation
	Conditions at 250°C and 300°C
図 3.3.1-6	Arrhenius plots for the rate constants of Zr oxidation
	Under different oxidizing conditions
図 3.3.1-7	(a) TGA curves of Zr(100 mesh, Sigma-Aldrich) and(b) the
	Corresponding oxidation rates in various oxidation
	Conditions at 250∼ 350°C 3 3 1-9

図 3.3.1-8	SEM imaging of Zr and oxidized Zr in various oxidation
	Conditions at 250~500°C
図 3.3.1-9	XRD pattern of pristine and as-obtained oxidized Zr
	In various oxidation conditions at $250\sim500^{\circ}C$
図 3. 3. 2-1	水と水素分圧を変化させた時の最安定表面構造3.3.2-7
図 3.3.2-2	-Cr-0₃-Cr 表面への水分子の吸着と解離反応の構造と
	エネルギープロファイル3.3.2-8
図 3.3.2-3	バルク中酸素欠陥移動の 4 経路(c 軸方向) 3. 3. 2-9
図 3.3.2-4	a),b)表面近傍での酸素欠欠陥の移動(第2層→第1層)と
	c) 水分子の吸着・解離反応のエネルギープロファイル 3. 3. 2-10
図 3.3.2-5	金属クロム表面での水1分子の解離過程における
	エネルギープロファイル(上図) と各段階における構造(下図) 3.3.2-11
図 3.3.2-6	金属クロム表面における水分子解離・水素分子発生過程の
	エネルギープロファイル3.3.2-12
図 3.3.2-7	金属ジルコニウム表面での水1分子の解離過程における
	エネルギープロファイル(上図) と各段階における構造(下図) 3.3.2-13
図 3.3.2-8	金属ジルコニウム表面における水分子解離・水素分子発生過程の
	エネルギープロファイル3.3.2-14
図 3.3.2-9	金属クロムと金属ジルコニウム表面及び内部における水素原子の
	安定性 3. 3. 2-15
ভো ব ব ব _1	4 サイクル照射後 低すず Zry-4 横断面金相における
四 0. 0. 0 1	水素化物析出状態例
図333-2	水素吸収装置(ガスフロー式)の外観及び構造図3.3.3-11
	試験体形状3.3.3-12
	試験体の水素吸収量分析位置とガスフロー方向の関係3.3.3-13
	水素偏析引張試験体の作製手順(水素吸収処理後)
	水素偏析処理装置
	試験体寸法及び外観写真(令和4年度)
	水素偏析材の断面(Zr 合金材 75 min)
	水素偏析材の断面(Zr 合金材 90 min)
	水素偏析材の断面(Zr 合金材 105min)
	水素偏析材の最表面部の偏析層の厚さと処理時間 3. 3. 3-20
	水素偏析後 LA 材引張試験片(試験前)の切欠き部断面状態 3. 3. 3-21
図 3. 3. 4-1	Zr 中刃状転位芯構造の第一原理計算結果
	Zr 水素トラップエネルギー計算用のセル作成 3. 3. 4-4

図 3.3.4-3	Zr 刃状転位芯における水素トラップエネルギー分布 3. 3. 4-4
図 3.3.4-4	最も強い水素トラップサイト 3.3.4-5
図 3. 3. 4-5	多重水素トラップ(セル当たり 10 個の水素原子)の様子3.3.4-5
図 3. 3. 5-1	(a) Cr-H 結合と(b) Zr-H 結合の原子間距離による
	相対エネルギー変化3.3.5-5
図 3.3.5-2	(a)T−T 及び(b)T−0−T の経路で Cr 中の水素原子が
	ジャンプする際のエネルギー障壁3.3.5-6
図 3.3.5-3	Cr 中の水素原子の拡散係数の温度依存性 3. 3. 5-7
図 3.3.5-4	水素原子のジャンプ経路のエネルギー障壁3.3.5-8
図 3.3.5-5	Cr 中の水素-空孔対形成のエネルギー障壁3.3.5-9
図 3. 3. 6-1	大気酸化条件下における Cr-7Fe 材の熱重量測定結果 3. 3. 6-6
図 3.3.6-2	Cr−7Fe における大気酸化条件下における k _o , k _v の温度依存性 3. 3. 6-7
図 3.3.6-3	K,の文献値との比較①酸化環境影響3.3.6-8
図 3.3.6-4	K,の文献値との比較②合金化影響3.3.6-9
図 3.3.6-5	1473 K 大気酸化材における GIXRD スペクトラム 3. 3. 6-10
図 3.3.6-6	1473 K 大気酸化材の縦断面観察結果3.3.6-11
図 3.3.6-7	1473 K 大気酸化材の SEM-EDS 分析結果 3. 3. 6-12
図 3.3.6-8	360℃腐食材の SEM-EDS 分析結果
図 3.3.6-9	360℃腐食材の Cr 側 FIB/TEM 分析結果 3. 3. 6-14
図 3.3.6-10	360℃腐食材の Cr/Zry-4 界面近傍 FIB/TEM 分析結果3.3.6-15
図 3. 4. 1-1	分子動力学計算の流れ 3. 4. 1-4
図 3.4.1-2	結晶粒界の一例(Σ3粒界)3.4.1-5
図 3.4.1-3	粒界近傍におけるカスケード損傷の様子
図 3.4.1-4	はじき出しカスケード内の点欠陥密度の粒界からの距離依存性 3.4.1-13
図 3.4.2-1	照射下その場観察実験における SRIM 計算結果
図 3.4.2-2	水素チャージ後の光学顕微鏡、透過電子顕微鏡3.4.2-8
図 3.4.2-3	無垢材、水素化材における ZrH _{1+x} のサイズ分布 3. 4. 2-9
図 3.4.2-4	その場加熱実験における各保持温度条件下の微細組織変化3.4.2-10
図 3.4.2-5	無垢材における照射下その場観察結果3.4.2-11
図 3.4.2-6	水素化材における照射下その場観察結果3.4.2-12
図 3.4.2-7	無垢材と水素化材における照射欠陥のサイズ、面密度の
	照射量依存性3.4.2-13
図 3.4.2-8	水素化材における照射前後の微細組織観察結果3.4.2-14
図 3.4.2-9	水素化物形成領域近傍における照射欠陥のサイズ分布3.4.2-15

図 3.4.3-1	Zr−Cr 非接合界面モデル3.	4. 3–2
図 3.4.3-2	Zr-Cr 非接合界面モデルの水素トラップ候補サイト 3.	4. 3–3
図 3. 4. 4-1	種々の LAVES 相の構造モデル 3.	4. 4–9
図 3.4.4-2	未照射材の XRD スペクトラム3.4	4. 4–10
図 3.4.4-3	照射、未照射領域の SAED3.4	4. 4–11
図 3.4.4-4	523 K 照射材における SAED の解析結果3.4	4. 4–12
図 3. 4. 4-5	523、573 K 照射材の HREM 像3.4	4. 4–13
図 3. 4. 4-6	573 K 照射材の STEM-EDS 分析	4. 4 – 14
図 3. 4. 4-7	523、573 K 照射材における STEM-EELS 分析結果 3.4	4. 4–15
図 3. 4. 4-8	523、573 K 照射材におけるプラズモンスペクトラムの解析結果 3.4	4. 4–16
図 3. 4. 4-9	照射材におけるプラズモンスペクトラムの試料位置依存性3.4	4. 4 –17
図 3.5-1 A	TF ワークショップポスター	2 5_5
	IF ワークショップのプレスリリース記事	
	F 6 回アジア・ジルコニウム会議のホームページ	
	60回アジア・ジルコニウム会議のホームペーシ 60 アジア・ジルコニウム会議スケジュール	
	F 0 回アシア・シルコーワム会議スクシュール	
⊠ 3. 5-5 A	IF ソークショップで抽血された新しい技術展開に関する考え力、). Ə−1U
図 4.2.1 金	属被覆ジルカロイ開発に必要な科学的課題	4–9
図 4.2.2 溶	容質原子による体積変化と形成エネルギーの第一原理計算	. 4–10
図 4. 2. 3 C	r/ジルカロイ4の拡散接合	. 4–11
図 4.2.4 1	イオン照射した Cr の微細組織観察	. 4–12
図 4.2.5 改	攵良型中子拡管試験(A−EDC 試験)の概要	. 4–13
図 4. 2. 6 引	張試験その場音響測定及び表面観察	. 4–14
図 4. 2. 7 C	r-M 希薄合金の腐食試験	. 4–15
図 4.2.8 高	温水蒸気雰囲気における Cr 及びジルカロイの酸化及び水素発生の温度	依存
性		. 4–16
図 4.2.9 西	象化 Cr 表面における水分子の吸着反応と解離反応の第一原理計算	. 4–17

略語一覧

ΑF : Acoustic Emission (アコースティック・エミッション) **AKMC** : Atomic Kinetic Monte Carlo (アトミックキネティックモンテカルロ) APT : Three-dimensional Atom Probe Tomograph (3 次元アトムプローブ) : Accident Tolerance Fuel **ATF** (事故耐性燃料) A-EDC : Advanced Expansion-Due-to-Compression (改良型中子圧縮拡管試験法) BCC : Body Center Cubic (体心立方構造) BF : Bright Field (明視野) BSE : Back-Scattered Electron image (反射電子像) CALPHAD : CALculation of PHAse Diagrams (状態図計算) DBA : Design-Basis Accident (設計基準事故) DBTT : Ductile Brittle Transition Temperature (延性脆性遷移温度) DF : Dark Field (暗視野) (密度汎関数理論) DFT : Density Functional Theory DHC : Delayed Hydride Cracking (水素遅れ割れ) DIC : Digital Image Correlation (画像相関法) DOS : Density of States (電子状態密度) DRIFTS : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (拡散反射赤外フーリエ変換分光法) **ECCS** : Emergency Core Cooling System (緊急炉心冷却装置) **EDS** : Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (エネルギー分散型 X 線分光法) **ELF** : Electron Local/localization Function (電子局在化関数) FC : Faraday Cup (ファラデーカップ) FIB : Focused Ion Beam (集東イオンビーム装置) FIM : Finite Element Method (有限要素法) FP : Fission Product (核分裂生成物質) GGA : Generalized Gradient Approximation (一般化勾配近似) GIXRD : Glancing Incident X-Ray Diffraction (低角入射 X 線回折法) **HCP** : Hexagonal Close Packing (六方晶構造) **HELP** : Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity (水素助長局所塑性変形) HIT : High Fluence Irradiation Facility, The University of Tokyo (東京大学大学院工学系研究科原子力専攻 重照射研究棟) **IBIEC** : Ion Beam-Induced Epitaxial Crystallization (イオンビーム誘起エピタキシャル結晶化) ΙP : Ion Pump (イオンポンプ) : Kinetic Isotope Effect KIE (動学的同位体効果)

(キネティックモンテカルロ)

: Kinetic Monte Carlo

KMC

LAMMPS : Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

LKMC : Lattice Kinetic Monte Carlo (ラティスキネティックモンテカルロ)

LOCA : Loss-Of-Coolant Accident (冷却材喪失事故)

MEAM : Modified Embedded-Atom Method

MD : Molecular Dynamics (分子動力学)

NND : Nearest Neighbor Distribution (最近傍分布)

NRT : Norgett-Robinson-Torrens

OM : Optical Microscopy (光学顕微鏡)

PAKSS : Programming Adaptable KMC Software suite

PAW : Projector Augmented Plane Wave

PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof

PCMI : Pellet-Cladding Mechanical Interaction (ペレット-被覆管の機械的相互作用)

PDF : Powder Diffraction Files (粉末回折データ)

PKA : Primary Knock-on Atom (一次はじき出し原子)

RMS : Root Mean Square (実効電圧値)

RIA : Reactivity-Initiated Accident (反応度事故)

SAED : Selected Area Electron Diffraction (制限視野電子回折図形)

SCF : Self-Consistent Field

SEM : Scanning Electron Microscopy (走査型電子顕微鏡)

SIA : Self Interstitial Atoms (自己格子間原子)

SQS : Special Quasi-random Structure (原子を結晶格子にランダムに配置した構造)

SRO : Short-Range Order (短範囲規則)

SRIM : Stopping and Range of Ions in Matter (2体衝突のシミュレーション)

TCD : Thermal Conductivity Detector (熱伝導度検出器)

TEM : Transmission Electron Microscopy (透過型電子顕微鏡)

TMP : Turbo-Molecular Pump (ターボ分子ポンプ)

TRL : Technology Readiness Levels (技術成熟度レベル)

TSS : Terminal Solid Solubility (固溶限)

TSSD : Terminal Solid Solubility for Dissolution (溶解用固溶限)

TSSP : Terminal Solid Solubility for Precipitation (析出用固溶限)

UV-Vis : Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy (紫外可視分光法)

VASP : Vienna Ab initio Simulation Package

XRD : X-Ray Diffraction (X 線回折法)

1. はじめに

●背景

福島第一原子力発電所事故では、冷却水の喪失により被覆管温度が上昇し、ジルコニウムの酸 化熱がさらなる温度上昇を引き起こすというサーマルフィードバックが一因となり、最終的に燃 料の溶融につながった[1]。言い換えれば、事故条件でも溶融しない材料、酸化しにくい材料、 酸化反応熱が小さい材料を選択することで事故事象を回避、低減、遅延させる可能性が示唆され る。この学びを踏まえ、最近、事故耐性燃料という新しい概念が生まれ、現在までに様々な材料 システムが提案されている。

事故耐性燃料被覆管としては、ステンレス系材料や炭化ケイ素複合材料、Cr被覆ジルカロイがある。最近の燃料ロードマップ[2]では、ステンレス系と炭化ケイ素複合材料についてはその技術成熟度(TRL)の視点から長期的な開発が求められている。一方で、Cr被覆ジルカロイについては、基材に関する十分な経験と知見を踏まえ、比較的短期間に実現可能性がある材料とされている。また、最近のニュースによると、米国での燃料体先行照射試験(実機に少数の新燃料を導入したテスト)等において Cr被覆ジルカロイが良好な成果を収めた[3]。しかし、この開発は実績ベースを目指したもので、科学的説明性は高いとは言えない。

日本においては、日本原子力研究開発機構(以下「JAEA」と略す)が主体となり経産省事業「安全性向上に資する新型燃料の既存軽水炉への導入に向けた技術基盤整備」としてメーカー、電力会社、経産省が参画した研究開発事業が実施中である。また原子力学会標準委員会 システム安全専門部会 炉心燃料分科会では、電力会社、プラントメーカー、燃料メーカー、研究機関、規制庁、経産省、大学の全てのステークホルダーが中立の立場で参画し、燃料健全性に影響する因子を網羅的に調査し燃料健全性の達成に向けた報告書[4]を発刊した。現在、この報告書を発展させて事故耐性燃料の健全性確保に必要な因子の総ざらい作業を実施中である。

これらの背景を踏まえて、我々は科学的合理性及び説明性を兼ね備えた Cr 被覆ジルカロイ開発指針が必要であり、これには基礎的、基盤的知見の網羅的取得が必須であるとの着想を得た。本提案では大学と研究機関を中心としたチームとしたことから製品化までの流れを作り出すことはできないが、製品開発にとって必要となる基礎知見を網羅的に取得可能な体制を構築した。本研究がカバーする基礎的研究から、前述の JAEA の開発研究に橋渡し、さらにメーカーによる製品開発にスムーズにつながることで、基礎-開発-製品化-実用化の連携を図り、実機適用に向け時宜を得た良い流れが生まれることになる。重要なことは、本研究により、基礎(本研究)、開発(JAEA 研究)、製品化(メーカー)の研究がほぼ同時期に実施され、TRL の大半の階層が同時進行し、知見のフィードバックが適切に行われるという点である。

●事故耐性燃料としての金属被覆ジルコニウム合金に対する要求

本研究では金属被覆ジルコニウム合金を対象とする。基材はジルコニウム合金であり原子力発電の歴史の中で長年にわたり利用され、種々のトラブルを乗り越え、多くの知見を有する材料である。一方で金属被覆については Cr が有望視されるが、ステンレスの構成元素としての経験はあるものの、単体ないし Cr 基合金としては炉内で使用されたことはなく、実績や知見がほぼ皆無の物質である。

また、前述の原子力学会標準委員会技術レポート[5]等によれば、炉心における燃料被覆管の種々の材料劣化メカニズムに対する性能要求は、機械的健全性、化学的熱的耐性、物理的耐性(照射耐性)としてまとめることができる。これらを元に金属被覆ジルコニウム合金に求められる要求仕様は以下のようにまとめられる。(図 1-1)

(1) 材料開発

- ・ 中性子吸収断面積が小さいこと、低放射化であること
- ・ 単体として製造可能であること
- ・ 基材 (ジルコニウム合金) と接合可能であること
- ・ 二重管の製造が可能であること

(2) 機械的健全性

- ・ 熱膨張率 (周方向、軸方向) が基材と同程度であること
- ・ 被覆が基材の機械的安定性に影響しないこと
- ・ PCMI 等に起因して発生する被覆管周方向応力の印加により被覆が破断しないこと
- ・ 被覆/基材界面で割れが生じないこと。被覆の剥離がプラントに影響しないこと
- ・ 炉内環境暴露(下記(3)及び(4))により基材、被覆及びこれらの界面の材料強度が許容 以上に低下しないこと
- 異常条件において基材を保護し、事故への進展を抑制する機能を有すること
- (3) 化学的、熱的耐性
 - ・ 冷却材との相互作用により大きく腐食しないこと
 - ・ 酸化反応による水素の発生量が低減できること
 - 被覆または基材への水素吸収率が低減できること
 - ・ 異常条件においても腐食、水素発生、水素吸収の観点で基材を保護し、事故への進展を 抑制する機能を有すること
- (4) 物理的耐性(照射耐性)
 - ・ Cr ないしCr 基合金の照射効果の知見が十分に蓄積されること
 - ・ 照射による材料劣化が被覆の機能を損なうことがないこと

●本研究の目標

上記の性能要求の整理に基づき、被覆金属として最も有望視されるクロム(Cr)をベースとした希薄合金を主たる対象とし、金属被覆ジルコニウム型事故耐性燃料の開発と実現に資する科学的説明性及び合理性の高い材料開発指針を構築する。物質選択、製造法、機械強度、腐食特性、照射特性といった燃料被覆管開発に必要十分な知見を習得し、金属被覆付きジルカロイ合金を完成させる。そのための十分な研究体制を構築し、実用化に向けた支援体制を整える。具体的には以下の目標を掲げる。

(1) 材料開発

- ・ 軽水炉環境において中性子吸収断面積が小さく、低放射化が期待される元素を用い、現 在有望視されている金属 Cr 以上の性能を有する Cr 基希薄合金を開発する。
- ・ 対象となる合金系の状態図を最新の第一原理計算により確認する。希薄合金を対象とす ることから溶質元素の固溶限近傍における結晶構造等の確認を主体とする。

- ・ 対象合金系を実際に製造し、前述の状態図が妥当であることを実験的に確認する。
- ・ 基材 (ジルコニウム合金) との接合性を確認する。本研究では金属接合法として一般的 な圧延法を念頭に進め、必要に応じ熱間等方圧加圧 (HIP) 法も検討する。
- ・ 材料メーカーと協力して二重管加工を行い、製造性を確認する。

(2) 機械的健全性

- ・ (1) で作製した合金の圧延方向及び圧延垂直方向の熱膨張率を計測し、ジルコニウム合金と比較し、熱応力を実験及び有限要素法計算により確認する。
- ・ 合金単体の強度 (弾性率、降伏応力、破断ひずみなど) を測定し、基材の機械的安定性 に影響しないことを確認する。
- ・ PCMI 等に起因して発生する被覆管周方向応力により被覆が破断しないことを、改良型中 子拡管 (A-EDC) 法及び有限要素法計算により確認する。
- ・ 接合材板材の単純引張試験及び管材の A-EDC 試験により被覆及び被覆/基材界面において割れが発生しないことを確認する。被覆表面の酸化膜の割れの状況などを確認する。
- ・ 腐食、水素化及び照射により劣化した材料を作り、基材、被覆及びこれらの界面の材料 強度が許容以上に低下しないことを確認する。
- ・ 事故を模擬した高温水蒸気条件に暴露し、被覆が基材を機械的に保護し、事故への進展 を抑制する機能を有することを確認する。

(3) 化学的、熱的耐性

- ・ 金属単体の腐食試験を行い、金属被覆の酸化膜が不働態膜として適切に機能し、過剰な 腐食が生じないことを確認する。
- ・ 金属被覆材料が原子炉環境での適用経験がない材料であることから、酸化反応とこれに 伴う水素発生について詳細調査する。そのために表面での水との相互作用に関し触媒化 学の専門家による調査を行うこととした。量子シミュレーションならびに触媒化学実験 により、水分子の分解、水素発生、水素吸収の機構を解明する。
- ・ 金属被覆により基材の水素吸収が低減し、水素化物形成が抑制され、水素に対する障壁 としての機能を確認する。
- ・ 高温水蒸気条件において、腐食、水素発生、水素吸収といった化学的観点で基材を保護 し、事故への進展を抑制する機能を有することを確認する。

(4) 物理的耐性(照射耐性)

- ・ イオン照射実験及びその後の透過電子顕微鏡観察などにより Cr 及び Cr 基合金の照射効果の知見を取得する。
- ・ イオン照射及び照射/水素重畳による材料劣化を表面観察及び超微小硬度等により確認 し、被覆機能の劣化(機能が損なわれないこと)を確認する。

なお、上記(1)~(4)については、それぞれの項目の中、及び相互にスムーズに知見をフィード バックし、効率的な材料開発と基礎知見の蓄積を図ることとしている。

さらに、当該事業に関連する電力会社、プラントメーカー、燃料メーカー、研究機関、規制庁、 大学等のステークホルダーより評価委員を招聘し、研究成果を報告するとともに、開発、製品化、 実用化に向け研究の方向性や意義付けを明確にさせるために意見を聴取する。

●計画、内容、体制の妥当性

本研究では、金属被覆ジルコニウム型事故耐性燃料の実現に向けて、特に異種金属接合材であること、冷却水と接する被覆材はこれまでに原子炉での適用例がないことを念頭に置き、体系的に基礎知見を取得する。被覆材ならびに被覆/基材界面という新規な点について重点的に研究を展開する。

(1) 材料開発

被覆材は新規な材料であり、基材の機械的性能を妨げず被覆として十分な強度を保ちつつ、かつ PCMI 等による周方向引張応力に対する健全性及び腐食環境における健全性を確保するという観点から、Cr 基希薄合金とし元素が均一に固溶した組織であることを担保する必要があると想定している。(あるいは析出強化を図ったとしたとしてもその度合いが過剰ではない範囲に設定する必要がある。)このことから、状態図を正確に把握することが肝要である。国立大学法人東北大学(以下「東北大学」と略す)陳教授は第一原理計算の中でも状態図計算について造詣が深く、この研究には最適の人材である。

また、理論計算とタイアップして材料製造を行うこととしており、Zr-Nb 系新合金開発等の国立大学法人東京大学(以下「東京大学」と略す)阿部 G の十分な経験を活用する。組織観察等についても同じである。

(2) 機械的健全性

機械的健全性確認は東京大学阿部 G と MHI 原子力研究開発株式会社(以下「NDC」と略す)とで分担する。両者はこれまでに原子力システム研究開発事業(平成 24~27 年度、代表者阿部)、原子力イニシアチブ研究開発事業(平成 21~23 年度、代表者阿部)等において Zr-Nb 系燃料被覆管開発に共に従事し、機械試験、組織分析等のインフラ、技術、知見を有し、掲げた目標の達成には適切な研究 G である。

(3) 化学的、熱的耐性

被覆材/冷却水界面における現象について、触媒化学の知見を適用して素過程を明確にする体制とした。これには実験及び理論の両面から検証が必要であり、また原子力分野の研究者にはない特殊な技術を要することから、当該分野の権威である東京大学・工学系研究科・化学システム工学専攻の高鍋教授(実験系)、中山教授(理論系)が当たる。一方で、腐食層の形成や腐食速度の評価、微細組織分析といった点については従来型の研究であり、インフラや技術等、経験十分な東大阿部Gが担当する。

(4) 物理的耐性(照射耐性)

ウラン燃料の核分裂により発生する中性子は MeV クラスの高エネルギーを有し、被覆管構成材料には原子衝突に伴い格子欠陥が導入、蓄積され、機械的性質の劣化(硬化及び脆化)に至る。基材はジルカロイ系であることから多くの知見があるが、被覆金属及びこれらの界面については照射劣化の知見は皆無であり、本研究によって初めて取得される知見となる。水素化と照射劣化の重畳効果についても同様である。このことから、イオン照射法を中性子照射模擬手法として利用し、さらにイオン照射と水素注入を同時に行い、照射効果及び重畳効果を明らかにする。東大阿部 G は長年にわたり共同利用施設東京大学 HIT を運営し、イオン照射、同時照射の実績を有し最適な研究 G である。

●異分野融合の促進

現在 JAEA はじめ各社で研究が進められている Cr コートジルカロイ、及び本研究で提案する金属被覆材料については、原子炉環境での適用経験がない材料であることから、本研究では酸化反応とこれに伴う水素発生について詳細調査することとしている。これに当たっては最表面での水との相互作用に関する専門家として、触媒化学分野の実験系ならびに理論系の権威である東京大学高鍋教授及び中山教授による調査を行うこととした。この2教授ならびにその研究Gは、これまで原子力分野における研究の経験はない。また触媒化学分野では、水素の発生を促進させる物質因子の開発が主であり、水素の発生を抑制させるという視点での研究はなされたことがないとのことである。したがって、彼らにとってもこの分野は異種であり、新しい経験をもたらすものとなっている。

また、Cr 基希薄合金の開発に関し、第一原理計算により状態図の再評価を行うこととしている。 これには東北大学の陳迎教授に調査を依頼した。陳教授は原子力分野の研究室の出身であるが、 研究歴は材料基礎研究に特化しており、直接原子力工学研究に従事した経験はない。

これらの研究Gとの融合により、相互に新しい分野の開拓に発展すると期待される。

●効率的な研究の実施

ジルカロイ合金や改良型 Zr 合金の開発の歴史などを振り返ると、燃料分野の研究においては、工学的経験を適用しつつも trial and error が基本であった。今回、米国や日本で Cr 被覆という新しい概念の背景も酸化 Cr 不働態膜の形成による腐食抑制という経験に基づく。しかし Cr 被覆の機械的、物理的安定性に関する知見や経験は皆無であるし、基材/被覆界面の性質についても同様である。これらを理解した上での開発が求められるが、従来型の研究では研究費用が膨大となり現実的な解を得ることは困難と考えられる。本研究では、trial and error の材料選択を第一原理計算による予測を取り入れることで、経済的、開発期間的な効率化を図っている。また、当該材料システムについては最終的に中性子照射下における安定性を確認される必要があるが、イオン照射法(水素同時注入を含む)を取り入れ、経済的及び被ばくの観点から効果化を図った。

●研究効果、発展性、ならびに産官学の連携

本研究に参画する NDC は、原子燃料被覆管の開発や実機材評価(照射後試験)を主な対象とした専門家集団であり、今回の開発にも意欲的である。また、三菱重工株式会社系で着手されている Cr コート被覆管開発にも関わっており、本研究成果の速やかな実機適用への道筋となる。

さらに研究評価委員会として、電力、プラントメーカー、研究機関、規制機関等の関連する全てのステークホルダーに参加を求め、第三者意見を適切に反映し、本研究成果の社会実装に向けて研究の方向性を明確に決め、効率的に知見を反映する仕組みを作る。これにより、JAEAによる開発研究、メーカーによる製品開発への橋渡し、電力会社による実装への意識向上、規制上の問題抽出の流れをスムーズにし、基礎-開発-製品化-実用化の連携を図る。これにより実機適用に向け時宜を得た良い流れが生まれ、さらに重要なことは、これらがほぼ同時期に実施され、技術成熟度(TRL)の大半の階層が同時進行し、実装に向けた知見のフィードバックが相互に適切に行われるという点である。

参考文献

- [1] http://www.aesj.or.jp/jikocho/
- [2] http://www.aesj.or.jp/~fuel/Pdf/WG_Safety%20Roadmap/Final%20Reprt%2020181226.pdf
- [3] https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TE-1921web.pdf
- [4] 日本原子力学会標準委員会技術レポート「発電用軽水型原子炉の炉心及び燃料の安全設計に関する報告書 2015」 (AES,J-SC-TR009: 2015)

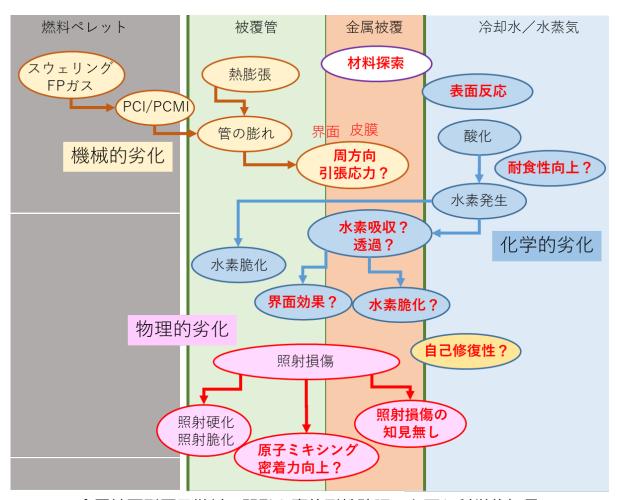


図 1-1. 金属被覆型原子燃料の開発と事故耐性確認に必要な科学的知見

2. 業務計画

2.1 全体計画

福島第一原子力発電所事故では、ジルコニウム合金で構成される燃料被覆管の酸化反応熱により温度が上昇し、さらなる酸化を引き起こすというサーマルフィードバックがかかり炉心溶融に至った。これを抑制する事故耐性燃料が近年注目されており、複数の燃料概念が提案されている。本研究では、短期的に最も実現性が高いとされる金属被覆ジルカロイ合金に着目し、その開発指針の構築と最適な材料の開発を目的とする。

当該材料システムについては、基材は実用材であることから十分な知見を有するが、金属被 覆に関する知見は皆無に近い。そこで、特に金属被覆と被覆/基材界面における現象を対象とし て、科学的合理性及び説明性の高い材料開発指針を構築するに十分な研究体制を構築し、実用化 に向けた知見を整える。そして、当該材料に関し物質選択、製造法、機械強度、腐食特性、照射 特性といった燃料被覆管開発に必要十分な知見を習得し、金属被覆付きジルカロイ合金を完成さ せる。

研究予定期間全体における本研究の研究目標は以下のとおりである。 (表 2.1-1)

(1)材料設計

被覆材料開発を行う。Cr 基合金を調整し、機械強度、腐食、照射損傷、製造性の観点から材料を探索する。

(1-1) 冶金学的材料探索 (東京大学)

被覆管材料開発に係る知見に基づき元素を絞り込み、合金を製造する。またジルカロイとの接合性を確認する。本研究では熱間圧延と熱処理の組み合わせ法を採用する。製造した材料を(2)(3)(4)で用いる。

(1-2)第一原理計算による合金設計(東北大学)

Cr 基希薄合金を対象として溶質濃度の低い領域において状態図計算を行い、固溶限を評価し、(1-1)の組織予測にフィードバックする。

(2)機械的安定性確認

金属被覆付きジルカロイの機械強度の評価を行う。平板材料を対象とし、工学的実現性を確認する。

(2-1)曲げ試験 (NDC)

燃料-被覆管相互作用模擬として曲げ試験を実施する。組織観察(光学顕微鏡、電子顕微鏡)を含む。

(2-2)引張試験(東京大学、NDC)

金属被覆付きジルカロイの機械強度の測定を行う。組織観察を含む。

(2-3) 改良型中子拡管試験(東京大学)

改良型中子拡管(A-EDC)試験を用いて、金属被覆付きジルカロイ被覆管の強度、被覆の健全性を評価する。試験は最終年度に実施することとし、被覆管への被覆施工(又はライナー管施工)の可能な材料メーカーを探索する。

(2-4)機械設計指針(東京大学、NDC)

(2-1) \sim (2-2) を有限要素法 (FEM) によりシミュレーションし、金属被覆付きジルカロイの強度特性を確認する。

(3)化学的作用の確認

金属被覆付きジルカロイの表面における水との反応を解明する。金属被覆表面の酸化、水素 発生、被覆及びジルカロイの水素化/水素脆化、表面酸化膜影響等を解明する。

(3-1)水素発生の触媒化学(東京大学 高鍋)

Cr、Cr 酸化物及び Cr-Fe 混合酸化物と水との反応を触媒化学的に探索する。通常運転だけでなく、事故条件を模擬した高温における反応を対象とする。そして、酸化速度の計測、水素発生量の計測を行う。

(3-2)水素発生の第一原理計算(東京大学中山)

電子状態理論、反応動力学理論、統計力学理論に基づいた量子シミュレーション手法に基づいて、Cr、Cr 酸化物及び Cr-Fe 混合酸化物と水との反応を原子分子レベルで解明する。

(3-3)水素吸収の計測(東京大学)

水素吸収試験を実施し水素吸収量の計測を行い、組織観察(光学顕微鏡観察、電子顕微鏡観察)を行う。ジルカロイ、金属被覆、表面酸化膜、及び界面の状況を整理し、材料強度劣化の 予測につなげる。

(3-4)水素吸収の第一原理計算 (JAEA)

第一原理計算により金属中の水素の挙動を明らかにする。ジルカロイ/金属被覆/酸化膜という多層構造の中で水素が集積し、水素化物を形成しやすい場所を明らかにする。

(3-5)水素化の組織シミュレーション (東京大学)

キネティックモンテカルロ法を用いてジルカロイ/金属被覆/酸化膜多層構造の水素化組織 発達過程のシミュレーションを行う。

(3-6)腐食試験と水素脆化の計測(東京大学/NDC)

金属被覆付きジルカロイ合金の腐食評価を行う。腐食材の組織観察や機械試験から表面酸化膜の効果を確認する。

(4)物理的安定性の確認

金属被覆付きジルカロイ合金の照射劣化現象を、ジルカロイ合金、金属被覆及びその界面に着目して評価する。

(4-1) 照射損傷の分子動力学計算(東京大学)

分子動力学計算により、金属被覆の照射損傷蓄積過程をシミュレーションする。はじき出し しきいエネルギーの計測、及び照射欠陥形成過程等を評価する。

(4-2) 照射損傷の観察と照射硬化/脆化評価(東京大学)

イオン照射試験及び照射後の組織観察、硬度計測により照射劣化挙動を測定する。新たにイオン注入装置を導入し、イオン照射と水素注入の同時照射実験を行い、水素吸収に対する照射効果を評価する。

(4-3)界面における事象の理論計算 (JAEA)

金属被覆とジルカロイ合金の界面における照射欠陥の効果を第一原理計算により予測する。

(4-4) 界面における事象の計測(東京大学)

金属被覆とジルカロイ合金の界面における照射欠陥の効果を分子動力学計算により確認する。 電子顕微鏡による組織分析、顕微化学分析による確認を行う。

(5)評価委員会(東京大学)

成果の科学技術的な検討と速やかな反映を目的として、電力、プラントメーカー、燃料メーカー、研究機関、規制機関等の有識者からなる評価委員会を開催する。

表 2.1-1 年度別全体計画



2.2 令和5年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和5年度の計画の概要は以下のとおりである。

(1)材料設計

(1-1)冶金学的材料探索

令和4年度に絞り込んだ材料を用いて金属被覆ジルカロイ材としての合金を製造し、製造性を確認する。また、令和4年度に開発した、レーザーアブレーション法を用いたジルカロイ被覆管へのクロムコーティング技術を確立する。

(1-2)第一原理計算による合金設計(再委託先:東北大学)

微量添加元素 X により Cr-X 希薄固溶体安定性、Cr-Zr 界面相の安定性及び Zr-X 安定性 に及ぼす影響を総合的に考察して X 元素を提案し、Cr-X, Cr-Zr-X の状態図を計算して合金設計を行う。

(2)機械的安定性確認

(2-1)曲げ試験 (再委託先:NDC)

令和4年度に引き続き、曲げ試験法、アコースティック・エミッション法及び直接観察 法を組み合わせたその場測定システムにより、通常運転条件及びより高温における金属被 覆ジルカロイ合金の変形挙動を確認する。

(2-2) 引張試験(東京大学、再委託先: NDC)

NDC は通常運転条件及びより高温における水素吸収金属被覆ジルカロイ合金の引張試験を実施する。東京大学は金属被覆ジルカロイ合金腐食試験材の機械強度測定を実施する。

(2-3)改良型中子拡管 (A-EDC) 試験

ジルカロイ管材料の A-EDC 試験を実施する。通常運転条件及びより高温における A-EDC 試験技術を確立する。

(2-4)機械設計指針(東京大学、再委託先:NDC)

令和4年度に引き続き、東京大学は有限要素計算により周方向応力を計算し、金属被覆の破損等の確認に関するシミュレーション計算を行う。NDC は金属被覆ジルカロイ合金の機械設計に関する有限要素計算を行う。

(3)化学的作用の確認

(3-1)水素発生の触媒化学

水素発生の触媒化学のメカニズム解明のため、クロムを中心とした金属被覆候補材料を 用いて様々なガス雰囲気下で反応速度解析と構造解析を行い、令和2年度から令和4年度 の成果とあわせて水素発生の抑制法を確立する。

(3-2)水素発生の第一原理計算

第一原理計算により、金属クロム及びクロム酸化物表面における水素発生反応に加え、 金属ジルコニウム及びジルコニア表面における水からの水素発生反応を検討し、安定性や 反応性を比較し、水素発生の制御概念をまとめる。

(3-3)水素吸収の計測(東京大学、再委託先:NDC)

東京大学と NDC は通常条件及び異常条件におけるジルカロイ合金及び被膜施工材の水素 吸収試験と組織観察を行い、水素化合物の形成や集積の様相などを明らかにし、材料強度 劣化の予測につなげる。

(3-4)水素吸収の第一原理計算(再委託先: JAEA、東北大学)

令和4年度に引き続き、これまで作成した計算コードと計算支援ツールにより、金属中の水素トラップエネルギーの計算を行い、水素トラップ挙動を明らかにする。また、多相構造の中で水素が集積し、水素化物を形成しやすい場所を明らかにする。

(3-5)水素化の組織シミュレーション

令和 4 年度に引き続き、キネティックモンテカルロ計算コードにより金属中の格子欠陥 の移動と組織形成に関するシミュレーションとまとめを行う。

(3-6) 腐食試験と水素脆化の計測(東京大学、再委託先: NDC)

令和4年度に引き続き、東京大学は通常条件及び異常条件を模擬した腐食試験を行い、 微細組織分析及び強度評価試験を実施する。NDCは水素脆化の計測及び評価を行う。

(4) 物理的安定性の確認

(4-1) 照射損傷の分子動力学計算

分子動力学計算法により Cr 中の照射欠陥形成に関するシミュレーション実験を行う。 令和 2 年度から令和 4 年度の成果とあわせて照射欠陥による転位の移動阻害挙動を評価する。

(4-2) 照射損傷の観察と照射硬化/脆化評価

被覆金属単体及び Cr/Zry 界面へのイオン照射試験を実施する。令和 4 年度の成果及び (4-1)の成果と比較して照射劣化挙動を明らかにする。また、水素吸収ならびに水素化物 形成に対する照射効果を明らかにする。

(4-3) 界面における事象の理論計算(再委託先: JAEA、東北大学)

令和4年度に引き続き、これまで作成した計算コードと計算支援ツールにより、金属界面の計算を行い、界面の性質についての考察を行う。

(4-4) 界面における事象の計測

令和 4 年度に引き続き、イオン照射材の微細組織分析及び顕微化学分析を行い、界面に おける元素分布の変化を定量化する。

(5)研究推進

研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にして、研究を進める。また、成果の科学技術的な検討と速やかな反映を目的として、電力、プラントメーカー、燃料メーカー、研究機関、規制機関等の有識者からなる評価委員会及びワークショップを開催する。

3 実施内容及び成果

3.1 材料設計

3.1.1 冶金学的材料探索【R2-R5】

3.1.1.1 はじめに

Cr 被膜の Zr 基燃料被覆管は、通常時、ならびに、事故時において優れた耐食性を示すことから、近い将来の事故性燃料(Accident-Tolerant Fuel: ATF)として世界各国で研究開発が進められている [3.1.1-1]。 ただし、これまでの金属系のジルカロイ(Zry)燃料被覆管とは異なり、製造時、通常運転時における材料健全性は Cr 被膜と Zry 母相界面構造に強く影響すると考えられており、とりわけ、Cr 被膜と Zry 母相の界面(Cr/Zry)における Crと Zr の相互拡散、これに起因した金属間化合物の形成に留意する必要がある。金属間化合物の形成については、J. Ribis 等の調査結果より [3.1.1-2]、物理蒸着法(Physical Vapor Deposition: PVD)で作製した Cr 被覆燃料被覆管であっても、厚み約 20 nm の ZrCr2 などの金属間化合物が Cr/Zr 界面に形成することを明らかにしており、特に、反応度事故(Reactivity-Initiated accident: RIA)や冷却材喪失事故(Loss-Of-Coolant Accident: LOCA)時の高温での高速拡散条件下での金属間化合物の形成挙動を理解する必要があると言える。

このような背景より、これまでに本研究では、文献調査による被覆材として用いる元素とその濃度の決定、ならびに、材料合成及び接合法の探索、これらの材料のアーク溶解法による製造、Cr コーティング加工技術開発(拡散接合法、レーザーアブレーション法)を通し、被膜候補材の絞り込みを行ってきた。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度では、文献調査を行い、被覆材として用いる元素の選択、材料合成及び接合 法の探索を行った。

令和3年度では、文献調査により被覆材として用いる元素とその濃度の決定、材料合成 及び接合法の探索を行うとともに、アーク溶解炉(令和2年度導入)を用いて合金の製造 を行った。また、ジルカロイ合金との接合を行った。

令和4年度では、文献調査により被覆材として用いる元素とその濃度の決定、材料合成及び接合法の探索を行うとともに、アーク溶解炉を用いて合金の製造を行い、ジルカロイ合金との接合を行い、候補材料を絞り込んだ。室温及び高温におけるX線回折により相安定性を評価した。レーザーアブレーション法を用いジルカロイへのクロムコーティング加工技術を開発した。

【令和5年度実施内容】

令和4年度までの成果を受け、令和5年度では、令和4年度に絞り込んだ材料を用いて 金属被覆ジルカロイ材としての合金を製造し、製造性を確認した。また、令和4年度に開 発した、レーザーアブレーション法を用いたジルカロイ被覆管へのクロムコーティング技 術を確立した。被膜候補材とジルカロイとを接合し、金属被覆ジルカロイ材を製造するこ とにより、その製造性の確認を行った。とりわけ、ここでは、パルスレーザーアブレーション (Pulsed Laser Deposition: 以下「PLD」と略す。) 法を駆使し、ジルカロイ被覆管へ の Cr 被膜を実施し、その成膜技術を確立することを研究目的とした。

3.1.1.2 実験方法

供試材として市販の純 Cr(3N) と Zry 被覆管を使用した。これまでに本研究グループでは、PLD 法によって、平板状形状の Zry やその他材料への Cr 被膜を実施してきた。これを発展させ、皮膜成形中に管状形状の試験片を回転させることで、管の表面に均一な Cr 被膜を実施することとした。ここで使用した試料ホルダーの外観写真を図 3.1.1-1 上に示す。緑色のハッチング箇所に高さ~1 mm 程度のリング状試験片を複数個、装荷し、これらを回転速度~13.5 rpm で回転させながら、50 hr 0 Cr 蒸着を実施した。

成膜後の Cr 被膜の微細組織特徴評として走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: 以下「SEM」と略す。)、透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: 以下「TEM」と略す。)観察を実施した。ここで、詳細は後述するものの、受取ままの未研磨の Zry(以後、「未研磨材」と称する。)では、試料表面に大小のスクラッチ跡が存在しており、適切な Cr 被膜が成膜できなかったことから、本研究では、試料表面を機械研磨した Zry(以後、「研磨材」と称する。)に対して、Cr 成膜を実施し、被膜と基材との密着性の高い金属被覆ジルカロイ作製を試みた。これらより、SEM 観察によって試料表面粗さや Cr 層の剥離挙動、機械試験後のクラック形成の有無等を評価し、また、TEM 観察によって Cr 被膜内部の微視的特徴を評価した。ここで、TEM 観察試料は集束イオンビーム装置(Focused Ion beam:以下「FIB」と略す。)による標準的な作製方法により作製し、この時、試料表面を Wによって保護することで、加工中に試料中に導入されるダメージを低減した。また、PLD によって成膜した Cr 被膜の熱的安定性を調査するため、TEM 内その場加熱実験を実施した。ここで、図 3.1.1-2 に示した熱履歴により、773 K以下における Cr 被膜の微視的組織変化を評価した。

Cr 被膜の密着性、ないしは、変形挙動に及ぼす Cr 被膜影響の評価として、改良型中子拡管(Advanced Expansion Due to Compressed:以下「A-EDC」と略す。)試験を実施した。A-EDC 試験の詳細については、3.2.3 項で述べるが、ここでは、Cu 製のペレットを用い、室温にて試験した。試験後の破断した試料は、SEM/TEM 観察を実施した。

3.1.1.3 結果と考察

未研磨、研磨材のレーザー顕微鏡写真を図 3.1.1-3 に示す。ここでは、PLD 成膜前の微細組織観察結果を図示している。当該観察結果より、未研磨材では、管状試料のフープ方向と平行方向に大小のスクラッチ跡が存在しており、この表面粗さ(R_a)は、~160 nm と見積もられた。PLD は物理蒸着の一種であって、成膜後の試験片表面特徴は蒸着前の試験片表面状態を強く反映する。故に、表面粗さの大きな試料では、適切な Cr 被膜が困難であることから、本研究では、試料表面を機械研磨(バフ研磨)することで、表面粗さの小さい試料を作製した。その結果、研磨材の試料表面には、未だスクラッチ跡が確認されるが、未研磨材と比較してその形成量は大幅に減じることができており、この時の試料表面粗さが~75 nm まで低減することが分かった。

これらより、PLD 後の未研磨、研磨材における試料の外観写真を図 3. 1. 1-4 に示す。 未研 磨材では、大小の表面段差組織が確認されるのみ対し、研磨材では、滑らかな表面状態を 呈していることが分かる。ここで、特筆すべき点としては、未研磨では、黄色の破線で示 した様に、試験片エッジ部において Cr 被膜の剥離が確認されており、密着性の乏しい被膜 状態であることが分かる。以上をまとめると、研磨材では、明らかな被膜剥離が確認され なかったことから、未研磨材に比べ、Cr/Zry 界面の密着性が高いと推測される。このため、 被膜後の未研磨材の縦断面 TEM 観察を実施し、その界面状態を評価した。この結果を図 3.1.1-5に示す。ここでは、低倍率と高倍率の明視野像をまとめて示している。ここで、写 真上部が FIB 中の試料へのダメージ導入を抑制するために設けた W デポジット層であり、 その下部に Cr 被膜、Zry 母相が位置している。明らかに、Cr 被膜と Zry 母相間にクラッ ク、ないしは、ギャップが確認されており、密着性が乏しいことが分かる。また、興味深 い実験結果として、当該成膜方法では、Cr被膜において特徴的な微細組織を呈しているこ とが分かる。すなわち、被膜初期では非晶質の Cr 被膜が形成し、その後、微結晶の Cr 被 膜が形成しており、非晶質と微結晶の Cr 被膜の厚みは、それぞれ、~130 nm、~220 nm で あった。令和4年度までに実施した平板試料へのPLDでは、被膜全域が微結晶のCr 被膜特 徴を有しており、蒸着膜の密着性に対する Cr の結晶状態の効果はないか、あるいは無視で きる程度と考えられる。これに対し、管状試料における PLD では、レーザー、ないしは、 プルームからの入熱量は同じであるものの、成膜中に試験片が回転しているために、単位 面積当たりの入熱量は平板試料に比べ低いと考えられる。実際、平板試料への PLD であっ ても、単位時間当たりの入熱量を低減し、尚且つ、短時間の成膜条件下であっては、非晶 質被膜が形成することを確認している。このように、本研究で実施した管状試料への Cr 被 膜では、単位面積当たりの入熱量が少なく、成膜直後では、非晶質と微結晶との混相組織 を有していることが分かった。また本材でも同様に蒸着膜の密着性に対する Cr の結晶状態 の効果は無視できる程度と評価された。

Cr 被膜の熱的安定性を評価するため、未研磨材に対して TEM 内その場加熱実験を実施した。この結果を図 3.1.1-6 に示す。ここでは、373 - 723 K の昇温過程における Cr 被膜の微細組織変化をまとめて示している。なお、組織は写真の左側より、W デポジット、微結晶 Cr、非晶質 Cr、Zry 母相である。これらより、523 K 以下の温度域では、Cr 被膜内での顕著な微細組織変化は確認されなかったが、573 K 以上では、微結晶/非晶質界面付近において低コントラスト物体が形成した。なお、詳細結果は割愛するが、これらの低コントラスト物体は微細な金属 Cr 粒子であることが制限視野電子線回折図形(Selected Area Electron Diffraction: 以下「SAED」と略す。)等の解析から明らかになっている。また、これらの微細な Cr 粒子のサイズや数密度は、温度上昇に伴い増加した。ここで、興味深い発見として、673 K で存在している一部の微結晶が 723 K において消滅した。これは、組織が微細粒によって覆われている場合、系の表面エネルギーが高くなるため、微細結晶が合体し、粗大な結晶粒を呈し、系の全エネルギーを減じる方向に反応が進行する(オストワルド成長)。ただし、ここで対象とする系は、非晶質中に形成した微細粒であって、元来、非晶質は熱的には不安定相と理解される。このことから、ここで確認された反応がオスト

ワルド成長である場合、微細粒 Cr のエネルギー状態が非晶質相より不安定であることが必要条件と言える。

773 Kの等温保持中の微細組織変化を図 3.1.1-7 にまとめて示す。まず、写真中央の非晶質層内で確認される低コントラスト物体(微細粒 Cr)のサイズが等温保持時間の増加に伴い増加した。また、1.5 hr 以降では、ジャスト/アンダーフォーカス条件における TEM写真よりボイド組織のコントラストを強調して示しているが、当該観察によって、ボイドのサイズと数密度が等温保持時間の増加に伴い増大することが分かる。PLD で形成される被膜は、急冷凝固組織の堆積層と理解され、液相程度の過剰空孔を内在した微細組織特徴を有していると考えられる。さらに、非晶質は結晶よりも原子密度が低く、これらの再結晶化過程において過剰空孔が材料中に散逸する。故に、PLD で形成した Cr 被膜中には多くの欠陥組織を含んだ微細組織があって、ここに熱エネルギーを付与する(熱平衡処理を施す)ことで、空孔の合体/凝集が生じ、その結果、材料中には多数のボイド組織が形成したと考察される。なお、当該写真では確認が困難であるが、白色の矢印で示したように、微結晶Cr 中にも微小なボイド組織が確認されており、これらは、2.5 hr 以降の長時間の等温処理により、そのサイズや数密度が増加する傾向にあった。

上述のように、PLD によって成膜された Cr 被膜特徴は、Zry 母相の試料表面状態に強く依存することが分かった。そこで、リング試験片形状の Cr 被膜 Zry の A-EDC 試験を実施し、変形挙動に対する Cr 被膜の影響を評価した。まず、A-EDC 試験で評価されたフープ試験方向の応力-ひずみ曲線を図 3.1.1-8 に示す。試験温度は室温である。両試料において異なる応力-ひずみ曲線を描いているように見えるが、おおよその特徴としては共通しており、降伏点(0.2%耐力)以降は、応力-ひずみ曲線が波打つ挙動を示しており、当該結果は、A-EDC 試験中に試験片の複数個所でネッキング(マルチネッキング)が生じていることが分かる。このマルチネッキングに関しては Cr 被膜の有無に依存せず、Zry の無垢材においても同様に確認されており、A-EDC 試験、ないしは、リング試験片で得られる特徴的な変形挙動と理解される[2.1.1-3]。

未研磨材、研磨材の A-EDC 試験後の試料の破面観察結果を図 3.1.1-9 に示す。ここでは、Cr 被膜が塗布された試料表面からの SEM 観察結果を図示している。いずれの試料においても複数個所にネッキングが生じており、このネッキングの発生数は応力-ひずみ曲線の波打つ形状と概ね相関があり、当該結果についても先行研究結果と概ね整合する知見であった。また、ここでは、未研磨材における均一変形領域の高倍率観察結果も併せて図示している。これより、未研磨材では、多くの領域で Cr 被膜の剥離が生じていること、ならびに、被膜中に無数のクラックネットワークが形成していることが分かる。他方、研磨材では、図3.1.1-10 に示したように、均一変形領域(黄色)では、引張方向とは垂直方向のクラックは確認されるものの、この発生頻度は未研磨材に比べ著しく低い。また、ネッキング近傍では、引張方向と 45°方向に伸長したせん断変形に起因したクラックが確認されており、これは、母材の Zry の変形に付随した Cr 被膜の変形が生じていることを示唆している。なお、破面近傍では、複雑なクラック組織を呈していることが確認されるが、特筆すべき点として、黄色の破線で示したように、Cr 被膜の剥離が生じた領域は極めて限定的であって、

この結果は、変形中にも Cr/Zry 界面で密な接合状態が達成されていたことを暗示している。

このように、室温で A-EDC 試験した試料では、多くの領域で引張方向に対して垂直方向に進展したクラックが確認された。ここで、被膜内におけるクラック形成、及び、被膜/基材間の剥離は、被膜内の残留応力、被膜や被膜/基材界面における相対強度に依存することが分かっている [3.1.1-4-5]。ここで、本研究で実施している Cr 被膜のような、薄い脆性被膜の場合にあっては、引張条件下において被膜内の欠陥を起点とし、膜厚方向へのクラックが発生し易い。また、膜内の貫通クラックを形成すると、被膜/基材界面での滑りや剥離が誘発し、一旦、剥離が生じた領域では、低い応力拡大係数によってクラックが容易に進展し、その後、連続的に界面が開放されることになる。ただし、隣接するクラックとの応力集中によって特定の領域での被膜剥離が抑制される場合も考え得る。以上をまとめると、エネルギー論的な観点では、被膜/基板間の分離は、界面に垂直な引張応力、もしくは、界面におけるせん断応力が臨界値を超えるときに発生すると理解され、このクラック発生によるエネルギー解放率 (G_c) は以下式で表現される [3.1.1-6]。

$$G_Z = \frac{\sigma_\theta^2 \pi \delta(1 - v^2)}{2E} g(\alpha, \beta) \tag{1}$$

ここで、 σ_{θ} 、 δ 、v、E、 $g(\alpha,\beta)$ は、それぞれ、フープ応力、コーティングの厚さ、ポアソン 比、ヤング率、及び、Dundur's パラメータでおり、 $g(\alpha,\beta)$ は被膜と基材間における弾性定数の不一致に起因した複合材料パラメータであって以下式で与えられる[3.1.1-7]。

$$\alpha = \frac{\mu_1(1-\nu_2)-\mu_2(1-\nu_1)}{\mu_1(1-\nu_2)+\mu_2(1-\nu_1)} \tag{2}$$

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{\mu_1(1 - 2\nu_2) - \mu_2(1 - 2\nu_1)}{\mu_1(1 - \nu_2) + \mu_2(1 - \nu_1)} \tag{3}$$

ここでは、 μ_I 、 μ_2 は被膜と基板のせん断弾性率とし、そのポアソン比を ν_I 、 ν_2 としている。これらより、未研磨/研磨材では、母材、ならびに、Cr 被膜の素性が同じであるため、 σ_{θ} 、 δ 、 ν 、E、に差異は生じない。ただし、未研磨材では、明らかに多数のクラックが確認されており、この差異は未研磨における $g(\alpha,\beta)$ が研磨材に比べ低い値を有していると考察される。ただし、現時点において未研磨/研磨材における $g(\alpha,\beta)$ の定量評価は叶わないが、未研磨材では、接着性の乏しい界面状態を呈していることから、主に被膜におけるマクロなせん断弾性率 (μ) に起因した変化と理解される。

図 3.1.1-11 に A-EDC 試験後のクラック近傍の TEM 観察結果を示す。ここでは Cr 被膜において貫通クラックが観察された箇所の明視野像を示している。結果より、被膜内で形成したクラックが Zry 母相内まで伸長しているが、Cr/Zry 界面から 20-30 nm 進んだ箇所 (Zry 母相内部) において停止している。これは、Zry 基板における塑性応答によってクラック進展が鈍化したこと示唆している。また、当該組織観察では、界面剥離の様子も確認されなかった。これらの結果は、研磨材における Cr/Zry 界面構造は、被膜剥離に対して堅牢な耐性を示していること明らかにしている。なお、ここでの実験結果は、Jiang 等の調査結果とは明らかに対照的と言える [3.1.1-8]。彼らは、マルチアークイオンプレーティングによ

って塗布された厚さ \sim 10 μ mの Cr 被膜では、低ひずみ量 (\sim 5%) でも被膜ないしは、被膜/基板間におけるクラック形成や局所剥離が生じると報告している。このように、成膜方法の違いに起因して被膜、ないしは材料の機械応答が大きく変化することから、今後は有限要素法 (FEM) 解析を使用して、変形や亀裂進展挙動に関する被膜-基材間における材料ミスマッチを系統的に評価し、得られた知見をフィードバックすることで、材料設計、ならびに、材料組織評価に応用させる予定としている。

3.1.1.4 まとめ

本項では、被膜候補材と Zry とを接合し、金属被覆 Zry 材の製造、ならびに、その製造性の確認として、PLD 法を駆使した Zry 被覆管への Cr 被膜を実施した。得られた主要結果は以下のとおりである。

- 令和4年度までに実施した平板試料へのPLDを発展させ、成膜中に管状試料を回転させることで、管表面に均一なCr被膜を成膜することに成功した。
- Cr 被膜の製造性確認として、管形状のジルカロイ(Zry)の未研磨材、研磨材に対して PLD による Cr 被膜を実施し、試料表面粗さに起因した成膜性の違いを評価した。 結果として、管表面を機械研磨し、平滑な試料表面を提供することで、PLD によって 密着性の高い Cr/Zry 界面構造が形成することが分かった。
- Cr 被膜した未研磨材のその場加熱微細組織観察より、573 K以上の温度域において 非晶質 Cr 層内に微細な Cr 粒子が形成することが分かった。これらは、熱処理温度 の上昇に伴いサイズ、数密度が増加した。また、773 Kにおける等温保持下では、非 晶質 Cr 内にボイド組織が形成し、これらは、保持時間の増加に伴ってサイズや数密 度が増加した。
- 室温における未研磨、研磨材の改良型中子拡管試験より、材料変形に対する Cr 被膜の影響を評価した。結果としては、未研磨材では、Cr 被膜内に無数のクラックが発生、ならびに、被膜の剥離が確認された。他方、研磨材では、せん断方向に進展したクラックの形成が確認されており、Cr 被膜において Zry 基材の変形に追随した変形挙動を示したと考察される。

3.1.1.5 今後の展望

上述の通り、燃料被覆管の試料表面粗さを制御することによって、PLDによって成膜した Cr 被膜と基材との接合性を向上できる見通しを得た。ここでの密着性の向上については、 Cr/Zry 間でのマクロなせん断弾性率の変化と理解されるが、これ以外にも、被膜の膜厚や 内部欠陥の有無については、被膜/基材間における接合強度や変形挙動に影響するパラメータと認識されている。このため、有限要素解析によって接合強度や変形挙動に影響する種々 因子のパラメータ感度分析を実施し、Cr 被膜の破損、ならびに、変形機構の解明を進める。

成膜手法に関しては、本研究で実施した PLD 法では、Cr/Zry 界面において非晶質 Cr 層が形成した。これらの熱的安定性に関しては、本研究で実施した通りであるが、773 K の等温保持温度下においては、無数のボイド組織が膜中に内在する微細組織特徴を呈した。こ

れらは、薄い脆性被膜においては、引張条件下でのクラックの発生起点として作用する可能性があるために試料作製方法の改良が必要と思われる。

このように、Cr 被膜ジルカロイの冶金学的材料探索としては、今後も実験と理論計算との両輪での更なる研究展開が必要と言える。

参考文献

- [3.1.1-1] C. Tang, M. Stueber, H.J. Seifert, M. Steinbrueck, Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-Tolerant fuel (ATF) claddings, Corros. Rev., 35, 141–165 (2017).
- [3.1.1-2] J. Ribis, A. Wu, R. Guillou, J.C. Brachet, C. Baumier, A. Gentils, M. Loyer-Prost, Radiation-Induced Sharpening in Cr-Coated Zirconium Alloy, Materials (Basel). 15, 2322 (2022).
- [3.1.1-3] N. Nikolova, Study of the effect of hydrogen and temperature on the hoop mechanical properties of Zircaloy-4 nuclear fuel cladding using advanced expansion due to compression test, Ph. D. Doctoral thesis, the University of Tokyo (2023).
- [3.1.1-4] M.D Drory, M.D Thouless, A.G Evans, On the decohesion of residually stressed thin films, Acta Metallurgica, 36, 2019-2028 (1988).
- [3.1.1-5] V. Teixeira, Residual stress and cracking in thin PVD coatings, Vacuum, 64, 393-399 (2002).
- [3.1.1-6] Z. Xu, Y. Liu, B. Wang, Effect of initial coating crack on the mechanical performance of surface-coated zircaloy cladding, Nuclear Engineering and Technology, 53, 1250-1258 (2021).
- [3.1.1-7] J. Dundurs, Effect of elastic constants on stress in a composite under plane deformation, Journal of Composite Materials, 1, 310-322 (1967).
- [3.1.1-8] J. Jiang, D. Zhan, J. Lv, X. Ma, X. He, D. Wang, Y. Hu, H. Zhai, J. Tu, W. Zhang, B. Wang, Comparative study on the tensile cracking behavior of CrN and Cr coatings for accident-tolerant fuel claddings, Surface and Coatings Technology, 409, 126812 (2021).

Fabrication : Pulsed laser deposition (PLD)

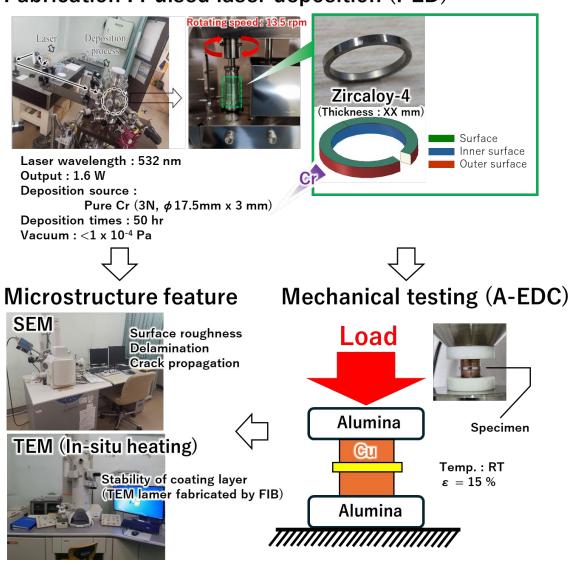


図 3.1.1-1 本項における実験体系

Thermal history of in-situ TEM observation

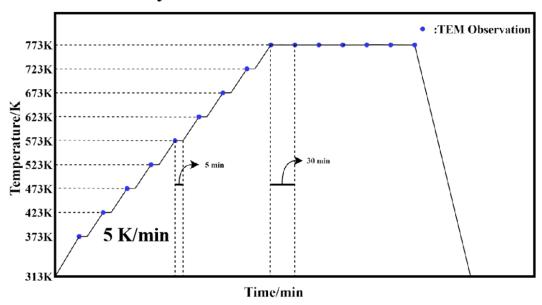


図 3.1.1-2 TEM 内その場昇温実験における試料の温度履歴

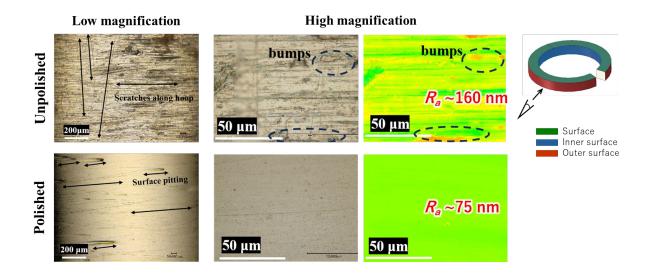


図 3.1.1-3 未研磨材、研磨材のレーザー顕微鏡写真 ここでは、PLD による Cr 成膜前の微細組織観察結果を図示している

Cr-coated surface after PLD Unpolished

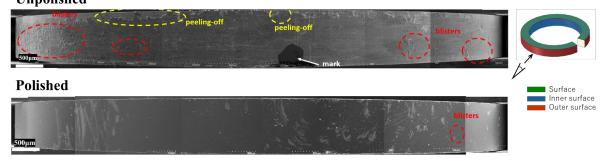


図 3.1.1-4 PLD による Cr 被膜を成膜した未研磨、研磨材の SEM 観察結果

Unpolished specimen just after PLD

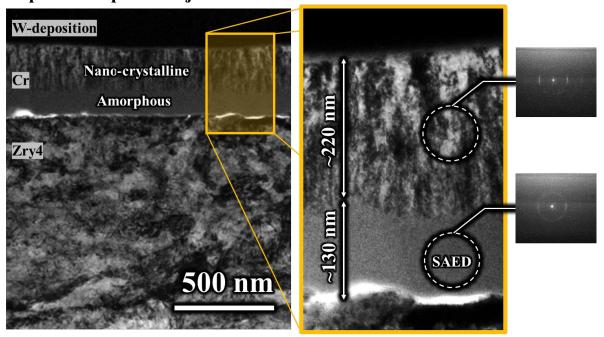
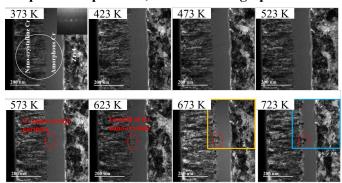


図 3.1.1-5 未研磨材の縦断面 TEM 観察結果 ここでは、低倍と高倍率の明写像と対応する領域の制限視野電子線回折像を まとめて示している

Unpolished specimen, In-situ heating up to 723 K



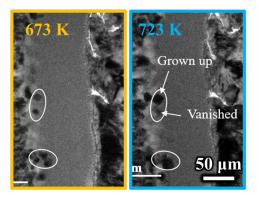


図 3.1.1-6 未研磨材のその場加熱観察結果

ここでは、373 -723 K 温度域における各保持温度条件における明視野像をまとめて示して おり、673、723 K では非晶質 Cr 層内の高倍率観察結果も図示している

Unpolished specimen Isothermal annealing at 773 K

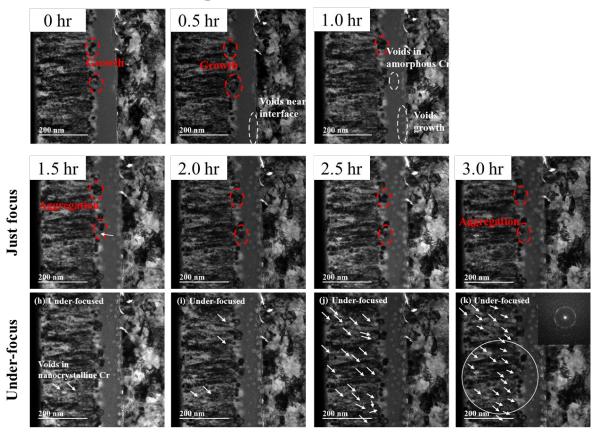


図 3.1.1-7 未研磨材の 773 K 等温保持温度下における微細組織変化 保持時間 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 hr においては、ジャスト/アンダーフォーカス条件に明視 野像を示しており、非晶質 Cr 層内に形成しているボイド組織のコントラストを強調して 表示している

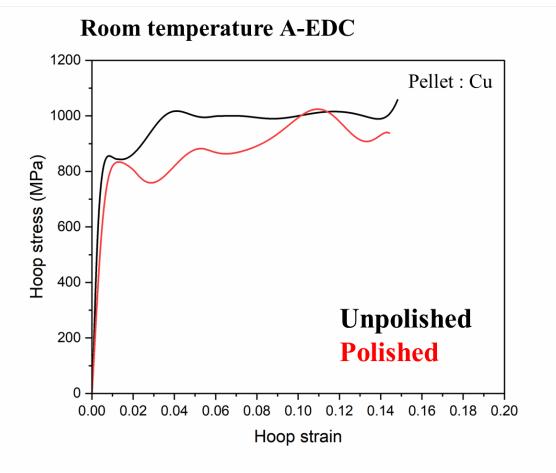


図 3.1.1-8 A-EDC 試験における未研磨、研磨材のフープ方向の応力-ひずみ曲線 試験温度は室温であり、Cr 製の中子を使用した

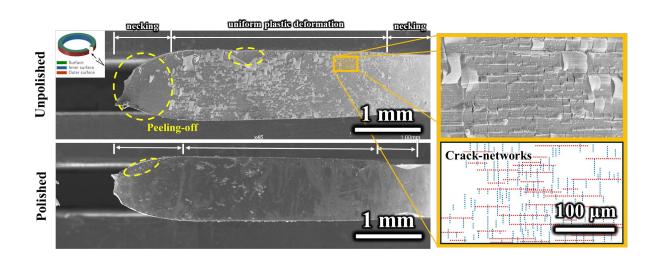


図 3.1.1-9 A-EDC 試験後の未研磨、研磨材の外観写真

Polished specimen after A-EDC testing

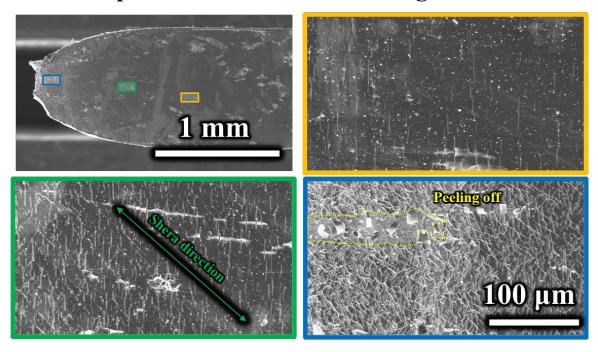


図 3.1.1-10 A-EDC 試験後の研磨材における SEM 観察結果 ここでは、破断部 (青)、ネッキング部 (緑)、均一変形部 (橙) における高倍率観察結果 を図示している

Polished specimen

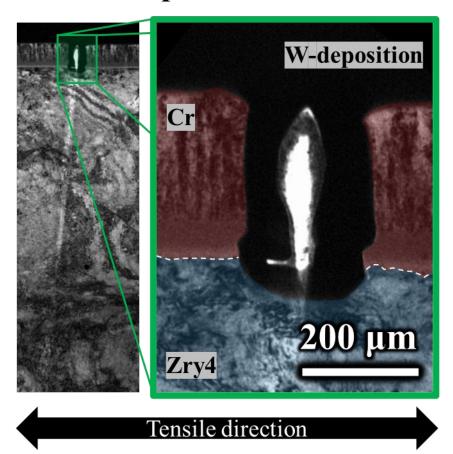


図 3.1.1-11 A-EDC 試験後の研磨材の TEM 観察結果

3.1.2 第一原理計算による合金設計(再委託先:東北大学) 【R2-R5】

3.1.2.1 はじめに

事故耐性燃料を実現するために金属被覆 Zr 合金の開発指針の構築と最適な材料の開発を目指し、第一原理計算による金属被覆材料の合金設計に関する研究を行った。研究のシナリオは図3.1.2-1 に示されている。Cr 基に適当な溶質元素の選択と成分の設定を行うために、金属 Cr 被膜、Zr 被覆と Cr-Zr 合金の界面に関わる基礎相の安定性、状態図の知見が大変重要である。これまで行った微量添加元素 X により Cr-X 希薄固溶体安定性、Cr-Zr-X 界面相の安定性、Zr-X 安定性計算及び二層間に添加元素の相対的な安定性の考察を踏まえて、提案された Cr 基の固溶元素 X に関して、Cr-X、Cr-Zr-X の状態図の計算を進めた。第一原理計算手法については令和 2 年度報告書に詳細な記述があり、Cr 原子 54 個から構成される 27 個の単位格子(3×3×3)を計算セルとし、これに微量元素を置換型溶質原子として添加した系で計算を行った。以下、状態図計算以外は絶対零度での計算である。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度では、被覆材料の現状に関する文献調査を行った。また、状態図計算のソフトウエアとワークステーションを導入して、固溶体のランダム構造のモデルを構築し、クロム基二元系 希薄合金の予備計算を行った。

令和3年度では、Cr合金を対象にして、添加元素 X (X=Nb、Fe、0、Sn、Ni)の効果を自由エネルギー計算に基づき解析し、Cr合金の溶質濃度の低い領域の安定性を調べた。状態図計算、合金設計の基礎となる Cr-X 二元系の熱力学データベースを構築した。

令和4年度では、Cr 合金を対象にして、微量添加元素 X の効果を自由エネルギー計算に基づき解析し、Cr-X 二元系の安定性解析に基づいて、微量添加元素を 2、3 種類に絞り状態図を構築した。

【令和5年度実施内容】

令和 4 年度までの成果を受け、令和 5 年度では、微量添加元素 X により Cr-X 希薄固溶体安定性、Cr-Zr 界面相の安定性及び Zr-X 安定性に及ぼす影響を総合的に考察して X 元素を提案し、Cr-X、Cr-Zr-X の状態図を計算して合金設計を行った。

3.1.2.2 Cr、Cr₂Zr、 Zr に微量添加元素安定性計算の追加、リファイン、全データまとめ

被覆材の新規な材料として、優れた機械特性、腐食、高温環境下の化学的、熱的耐性、また照射耐性という複合的な特性が実現するには、金属 Cr に微量元素添加により Cr 基希薄合金としての均一固溶組織である合金系で、単一元素の金属 Cr 以上の性能を有する Cr 基希薄合金系が目標とされている。令和 4 年度まで、Cr-bcc、Cr₂Zr-Cl5(Laves)、 Zr-hcp(rt, room temperature)のそれぞれの層に 20 種類の微量添加元素の計算を実施した。令和 5 年度は、5 種類の元素を加えて、合計 25 種類の元素に対して、Cr-bcc、Cr₂Zr-Cl5、Zr-hcp(rt)の微量元素添加系の安定性計算をより高精度で実施した(図 3.1.2-2)。さらに、2r に対して、高温相である 2r-bcc (ht, high temperature)の計算も行った。 安定性計算の全データを以下にまとめた。

25 添加元素: Mg、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、

Hf、Ta、W、Re、B、C、 N、O (図 3.1.2-2、赤色: 令和 5 年度の取り込み)

Supercell: bccとhcp(4x4x3)、C15(2x2x1)、96個原子に1個X原子置換(X濃度:1.04%)

添加元素系: Cr-bcc、Cr₂Zr-C15、Zr-hcp(rt)、 Zr-bcc(ht)

安定性指針:・形成エネルギー(全エネルギーと各組成元素の安定な基底構造のエネルギーを基

準にしたエネルギー): $E_{MX}^f = E_{MX} - x_M E_M - x_X E_X$

添加元素系と未添加系の形成エネルギーの差: $\Delta E^f = E_{MX}^f - E_{pristine}^f$

 ΔE を熱力学的安定性の指針とする。X元素に対して、 ΔE <0(ΔE <0)の場合はXが添加元素系を安定(不安定)にする効果がある。

- ・体積変化率ΔWV:元素添加によるクラックの原因になるので、安定な固溶元素 として体積変化の小さい添加元素が望ましい。
- ・小さい元素の中性子吸収断面積[3.1.2-1]。

表 3.1.2-1~表 3.1.2-4 は 4 種類の層にそれぞれ X 元素添加の電子構造計算による形成エネルギー ΔE 、体積変化率 $\Delta V/V$ の結果をまとめてある。表の中に、 ΔE と $\Delta V/V$ は未添加系より高い(低い)場合赤色(緑色)でマークしている。表の下に元素周期律表で計算値を可視化している。図 3.1.2-3~3.1.2-5 は上記の ΔE と $\Delta V/V$ の数字データをグラフした結果であり、令和 5 年度に新規計算された 5 種類の元素を赤色の枠を付けている。下記の観察、考察を行った。

- 1) 新たに計算された元素 (Hf、Ta、W、Re、O) 添加の安定性。令和 4 年度まで 3d 元素と軽元素添加の計算を行い、その結果を学会で報告した際に、4d 元素の Hf、Ta、W、Re をも是非試してみてとの助言を数回いただいたので、令和 5 年度の計算に取り込んだ。図3.1.2-3、図3.1.2-4と図3.1.2-5(a)は令和 4 年度に報告された Cr-bcc、Cr₂Zr-C15、Zr-hcp(rt)への元素添結果に新たに計算された 5 種類の元素 (赤色の枠付け) を加えた図である。比較するために、これまでの解析により提案された Cr-bcc に固溶する元素 A1、Laves 相を抑制する元素 Sn、Zn、Mg を塗りつぶされた赤円を標記されている。
 - ・Cr-bcc: Re は低い温度で固溶する可能性があるが、Ta、Wと Re はほぼ固溶しない;
 - ・Cr₂Zr-C15: Hf、Ta、W、Re は Laves 相を抑制する効果がほぼない;
 - ・Zr-hcp: Hf と Ta は低温で Zr 層に存在する可能性がある、W と Re は安定に存在しない。 以上の観察により、新たに計算を組み込んだ元素は Cr-bcc に固溶元素としても、Laves 相を抑制する元素としてもすでに提案された元素以上の効果が見られてなかった。
- 2) Zr-bcc(ht)の元素添加安定性。表 3.1.2-4 と図 3.1.2-5(b) は各元素の Zr の高温相(1100 ℃ 以上)に添加する計算結果であり、図 3.1.2-5(c) は Zr-hcp(rt) と Zr-bcc(ht) との比較である。 Zr の高温相は各元素の添加で形成エネルギー差は全部小さい正の値であるが、hcp 相より元素を固溶する傾向が強いことが分かった。
- 3) 各層への元素添加の競合、相対的な安定性。図 3.1.2-6(a)、(b)、(c)は合金設計に関わる各層の元素添加の競合、複合効果を考察するために、(a)Cr-bcc vs. C15、(b)Zr-hcp(rt) vs. C15と(c)Zr-hcp(ht) vs. C15のそれぞれ形成エネルギー差をまとめたグラフである。これらの結果により、新たに計算された元素はこれまでの結論(Cr-bcc に固溶する元素 A1、Laves 相を抑制する元素 Sn、Zn、Mg)に影響しないことが分かった。

3.1.2.3 X線回折(XRD)パターンの計算

元素添加系の緩和構造データから X 線回折(XRD) パターンの評価が可能であり、図 3.1.2-7、図 3.1.2-8 は Cr-bcc、 Cr_2Zr -C15 におけるそれぞれ微量添加元素系の計算 XRD パターンである。 元素添加による体積の変化に応じてピークが多少シフトするはずなので、阿部グループが行って いる Sn、Zn、Mg 元素の Laves 相抑制効果に関する実験研究における、添加元素がどの層に存在 するかを識別するための参考となる情報である。

3.1.2.4 Cr-X、Cr-Zr-X 系の状態図構築に関する解析

第一原理解析により、A1 は Cr 合金設計に提案される溶質元素であることが分かった。そこで、Cr-A1 の合金設計として、関連する相: Cr-A1、Cr-Fe、Cr-Zr 及び A1-Cr-Zr 系の状態図解析を実施し、相安定性、相平衡を調査した。以下にその評価結果を示す。

3.1.2.4.1 Cr-Al 系

Cr-Al 系の状態図に関するデータと解析結果を図 3.1.2-9 にまとめている。いろんな実験状態図[3.1.2-2,3]に Cr-rich 側の Al 固溶度に大きなばらつきがあり、また X 相の情報は不明である。Cr 合金の溶質元素 Al の固溶度は Cr 合金設計に関する重要なパラメーターであって、Cr-rich 側の固溶体、X 相を含めて、それぞれの規則相とランダム構造 bcc-SQS に対して、熱力学解析を行い、Al の固溶度を調べた。図 3.1.2-9(c)各相の形成エネルギーと(d)体積の計算結果により、X 相はほぼ bcc-random 構造になじんでいることが分かった。計算状態図は図 3.1.2-9(b)であり、30 %Al まで固溶可能との結果であった。

3. 1. 2. 4. 2 Cr-Fe 系

3.1.2.4.3 Cr-Zr 系

Cr 被覆と Zr 合金の界面に形成される金属間化合物(Laves 相)の有限温度下の安定性は Cr 合金元素選択に重要な影響を与え得る。Cr-Zr 系に関するデータと解析結果を図 3.1.2-11 にまとめている。図 3.1.2-11(c)、(d)は 3 つの Laves 相(C15、C14、C36)の形成エネルギーの計算結果であり、理想混合のエントロピーと合わせて計算された Cr-Zr 系の状態図は図 3.1.2-11(b)である。実験状態図(図 3.1.2-11(a))と比べると、簡単な近似で得られた状態図は Cr-Zr 系の主な特徴がよく再現されている。さらに、微量元素添加の効果のシミュレーションとして、Cr と Zr のそれぞれに 1 %Fe、1 %Al を添加して作った擬 2 元系 Cr(1 %Fe)-Zr(1 %Fe)と Cr(1 %Al)-Zr(1 %Al)の状態図の解析も行い、その結果は図 3.1.2-11 (e)と図 3.1.2-11(f)である。2 つの擬 2 元系は

共に、1%の微量元素添加がLaves相に影響があるのが分かった。

3.1.2.4.4 Cr-Zr-Al 系

3元系 Cr-Zr-Al の熱力学解析を行った。実験状態図[3.1.2-6](図3.1.2-12(a)、(c)、(d))にあるように高温でいろんな相が現れているが、微量 Al 添加の Cr 合金設計に関して、Cr-rich の corner は本研究の中心であるので、上記の Cr-Al、Cr-Zr のデータのみで DFT-base の状態図を計算した(図3.1.2-12(b))。ゼロ K と低温下の Laves 相の形成がよく見られ、Al はゼロ K から高温まで Cr に固溶するのに対して、Zr は低温で Cr に固溶しないことが明らかになった。

3.1.2.5 まとめ

第一原理計算による金属被覆材料の合金設計に関して、Cr-bcc、Zr-hcp(rt)、Zr-bcc(ht)及びCr-Zr合金の界面層への25種類の微量元素添加系の安定性、固溶状態特徴を解析して、A1がCr-bccに固溶する元素として、Sn、Zn、MgはLaves相を抑制する元素として提案した。それに関わる状態図の作成、熱力学データベースの構築を行った。

本研究終了後も、有限温度の第一原理計算、原子拡散のシミュレーションを展開する予定としている。

参考文献

- [3.1.2-1] 元素の中性子吸収断面積データ:
 https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/list.html
- [3.1.2-2] T.B. Massalski, Ed., Binary Alloy Phase Diagrams (2nd ed., ASM International, 1990).
- [3.1.2-3] NIMS 材料データベース AtomWork: https://crystdb.nims.go.jp/
- [3.1.2-4] Bo Li, Huilong Yang, Reuben Holmes, Lijuan Cui, Sho Kano, Hiroaki Abe, Journal of Nuclear Materials 584 (2023) 154595
- [3.1.2-5] Sluiter, M.H., Esfarjani, K. & Kawazoe, Y. MRS Online Proceedings Library 408, 369-374 (1995).
- [3.1.2-6] Materials Data Platform for data science(mpds): https://mpds.io/

表 3.1.2-1 Cr-bcc に微量添加元素の安定性計算結果と元素周期律表での可視化 (赤色、緑色は Cr-bcc 系のより高い、低い値を示している)

Element	Formation energy	ΔE_{f}	Volume	$\Delta V/V$	Magnetic moment
(X)	(eV/atom)	(eV/atom)	(A^3)	(%)	(μ _B /atom)
В	0.0089	0.0089	11.6845	-0.3381	0.0284
С	0.0333	0.0333	11.6745	-0.4231	0.0274
N	0.0369	0.0369	11.6915	-0.2786	0.0263
0	0.0140	0.0140	11.7190	-0.0439	0.0268
Mg	0.0190	0.0190	11.8074	0.7098	-0.3381
Al	-0.0020	-0.0020	11.7761	0.4429	-0.4231
Si	-0.0091	-0.0091	11.7447	0.1757	-0.2786
Sc	0.0169	0.0169	11.8279	0.8852	0.0227
Ti	0.0024	0.0024	11.7683	0.3769	0.0102
V	-0.0014	-0.0014	11.7514	0.2325	0.0016
Cr (pristine)	0.0000	0.0000	11.7241	0.0000	0.0000
Mn	0.0004	0.0004	11.7461	0.1874	-0.0001
Fe	0.0048	0.0048	11.7405	0.1394	0.0136
Со	0.0064	0.0064	11.7395	0.1308	0.0227
Ni	0.0086	0.0086	11.7519	0.2371	0.0380
Cu	0.0149	0.0149	11.7551	0.2645	0.0316
Zn	0.0098	0.0098	11.7748	0.4320	0.0282
Zr	0.0180	0.0180	11.8413	0.9993	0.0097
Nb	0.0081	0.0081	11.8132	0.7598	0.0025
Mo	0.0045	0.0045	11.7989	0.6379	0.0008
Sn	0.0155	0.0155	11.8612	1.1694	0.0258
Hf	0.0147	0.0147	11.8338	0.9357	0.0121
Ta	0.0072	0.0072	11.8131	0.7585	0.0038
W	0.0051	0.0051	11.8017	0.6612	0.0010
Re	0.0002	0.0002	11.7925	0.5832	0.0008

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Н																	He
Li	Be											В	С	N	0	F	Ne
												0.0089	0.0333	0.0369	0.0140		
Na	Mg											Al	Si	Р	S	CI	Ar
	0.0190											-0.0020	-0.0091				
K	Ca	Sc	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
		0.0169	0.0024	-0.0014	0.0000	0.0004	0.0048	0.0064	0.0086	0.0149	0.0098						
Rb	Sr	Υ	Zr	Nb	Мо	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	1	Xe
			0.0180	0.0081	0.0045								0.0155				
Cs	Ва		Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
			0.0147	0.0072	0.0051	0.0002											

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Н																	He
Li	Be											В	С	N	0	F	Ne
												-0.3381	-0.4231	-0.2786	-0.0439		
Na	Mg											Al	Si	Р	S	CI	Ar
	0.7098											0.4429	0.1757				1
K	Ca	Sc	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
		0.8852	0.3769	0.2325	0.0000	0.1874	0.1394	0.1308	0.2371	0.2645	0.4320						
Rb	Sr	Υ	Zr	Nb	Мо	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
			0.9993	0.7598	0.6379								1.1694				1
Cs	Ва		Hf	Та	w	Re	Os	lr	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
			0.9357	0.7585	0.6612	0.5832											1

表 3. 1. 2-2 $Cr_2Zr-C15$ に微量添加元素の安定性計算結果と元素周期律表での可視化 (赤色、緑色は $Cr_2Zr-C15$ 系のより高い、低い値を示している)

Element (X)	Preferred	Formation	ΔE_{f}	Volume	ΔV/V (%)	Magnetic
	doping site	energy	(eV/atom)	(A^3)		moment
		(eV/atom)				(μ _B /atom)
В	16d	-0.0367	0.0049	15.0361	-0.5080	0.0000
С	16d	-0.0197	0.0219	15.0097	-0.6822	0.0000
N	16d	-0.0193	0.0223	15.0195	-0.6174	0.0000
0	16d	-0.0389	0.0027	15.0583	-0.3610	0.0000
Mg	8a	-0.0263	0.0153	15.0766	-0.2394	0.0000
Al	16d	-0.0441	-0.0025	15.1465	0.2231	0.0000
Si	16d	-0.0566	-0.0150	15.1096	-0.0216	0.0000
Sc	8a	-0.0370	0.0046	15.1024	-0.0693	0.0000
Ti	8a	-0.0424	-0.0008	15.0612	-0.3414	0.0000
V	16d	-0.0416	0.0000	15.1362	0.1549	0.0000
Cr	16d	-0.0416	0.0000	15.1128	0.0000	0.0000
Mn	16d	-0.0451	-0.0035	15.0979	-0.0985	0.0000
Fe	16d	-0.0451	-0.0035	15.0906	-0.1469	0.0000
Co	16d	-0.0451	-0.0035	15.0896	-0.1534	0.0000
Ni	16d	-0.0438	-0.0022	15.0978	-0.0993	0.0000
Cu	16d	-0.0352	0.0064	15.1152	0.0157	0.0000
Zn	16d	-0.0365	0.0051	15.1359	0.1529	0.0000
Zr	8a	-0.0416	0.0000	15.1128	0.0000	0.0000
Nb	8a	-0.0421	-0.0005	15.0742	-0.2555	0.0000
Mo	16d	-0.0421	-0.0005	15.1642	0.3402	0.0000
Sn	16d	-0.0401	0.0015	15.2191	0.7031	0.0000
Hf	16d	-0.0541	-0.0125	15.1030	-0.0648	0.0000
Ta	16d	-0.0546	-0.0130	15.0706	-0.2791	0.0000
W	16d	-0.0491	-0.0075	15.0436	-0.4579	0.0000
Re	16d	-0.0493	-0.0077	15.0264	-0.5721	0.0000

1	2	2 3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	1
1			•														He
.i	Ве	1											С	N	0	F	Ne
1-	14	-										0.0049		0.0223 P			A
la	Mg 0.0153											AI -0.0025	Si -0.0150	1.	S	CI	Ar
(Ca	Sc	Ti	٧		Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
			-0.0008		_	-0.0035		-0.0035									
₹b	Sr	Y	Zr 0.0000	Nb -0.0005	Mo -0.0005	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn 0.0015	Sb	Te		Xe
Cs	Ва		Hf	Та	w	Re	Os	lr	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Ро	At	Rn
		1	-0.0125	-0.0130	-0.0075	-0.0077					-						
olume	<u> </u>	able) % c	hange fro		ne												
olume/	(most st	able) % c												•		•	
1	(most st		hange fro		ne	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
1	2		hange fro	om pristi	ne			9	10	11							He
1 I	<u> </u>		hange fro	om pristi	ne			9	10	11		В	С	N	0	F	
1 I	Be		hange fro	om pristi	ne			9	10	11		B -0.5080	C -0.6822	N -0.6174	O -0.3610	F	He Ne
1 1 .i	Be Mg	3	hange fro	om pristi	ne			9	10	11		B -0.5080 Al	C -0.6822 Si	N	0	F	He
1 I i	Be Mg -0.2394	3	hange fro	om pristi 5	ne 6	7	8					B -0.5080 AI 0.2231	C -0.6822 Si -0.0216	N -0.6174 P	O -0.3610 S	F Cl	He Ne Ar
1 I i	Be Mg	3 Sc	hange fro	om pristi 5	ne 6	7 Mn	8 Fe	Со	Ni	Cu	Zn	B -0.5080 Al 0.2231	C -0.6822 Si -0.0216	N -0.6174 P	O -0.3610	F Cl	He Ne
/olume 1 i	Be Mg -0.2394	Sc -0.0693	hange fro 4	om pristi 5 V 0.1549 Nb	ne 6	7 Mn -0.0985	8 Fe	Co -0.1534		Cu 0.0157	Zn 0.1529	B -0.5080 Al 0.2231 Ga	C -0.6822 Si -0.0216 Ge	N -0.6174 P	O -0.3610 S	F Cl Br	He Ne Ar
1 i ia	Be Mg -0.2394	3 Sc -0.0693 Y	hange fro 4	om pristi 5 V 0.1549	ne 6	7 Mn -0.0985	Fe -0.1469	Co -0.1534 Rh	Ni -0.0993	Cu 0.0157 Ag	Zn 0.1529 Cd	B -0.5080 Al 0.2231 Ga	C -0.6822 Si -0.0216 Ge Sn 0.7031	N -0.6174 P As	O -0.3610 S	F CI Br	Ne Ar Kr

表 3.1.2-3 Zr-hcp (rt) に微量添加元素の安定性計算結果と元素周期律表での可視化 (赤色、緑色は Zr-hcp(rt) 系のより高い、低い値を示している)

Element	Formation energy	$\Delta E_{\mathbf{f}}$	Volume	$\Delta V/V$	Magnetic moment
(X)	(eV/atom)	(eV/atom)	(A ³)	(%)	$(\mu_B/atom)$
В	0.0189	0.0189	23.1758	-0.9394	0.0000
С	0.0396	0.0396	23.1487	-1.0556	0.0000
N	0.0339	0.0339	23.1712	-0.9591	0.0000
0	0.0001	0.0001	23.2163	-0.7663	0.0000
Mg	0.0006	0.0006	23.3685	-0.1158	-0.0001
Al	-0.0089	-0.0089	23.3053	-0.3861	0.0000
Si	-0.0108	-0.0108	23.2504	-0.6206	0.0000
Sc	-0.0016	-0.0016	23.3966	0.0041	0.0000
Ti	0.0019	0.0019	23.3341	-0.2627	0.0241
V	0.0102	0.0102	23.3073	-0.3776	0.0413
Cr	0.0112	0.0112	23.3097	-0.3674	0.0477
Mn	0.0064	0.0064	23.3020	-0.4001	-0.0396
Fe	0.0096	0.0096	23.2717	-0.5294	0.0175
Со	0.0098	0.0098	23.2476	-0.6327	0.0000
Ni	0.0040	0.0040	23.2477	-0.6323	0.0000
Cu	0.0035	0.0035	23.2710	-0.5327	0.0000
Zn	-0.0025	-0.0025	23.2960	-0.4256	0.0000
Zr (pristine)	0.0000	0.0000	23.3956	0.0000	0.0000
Nb	0.0067	0.0067	23.3372	-0.2495	0.0000
Mo	0.0123	0.0123	23.2956	-0.4273	0.0000
Sn	-0.0131	-0.0131	23.3589	-0.1569	0.0000
Hf	0.0000	0.0000	23.3964	0.0034	0.0000
Ta	0.0067	0.0067	23.3316	-0.2735	0.0000
W	0.0146	0.0146	23.2932	-0.4378	0.0000
Re	0.9913	0.9913	23.2041	-0.8184	0.0000

	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1																	He
Li	Ве											В	С	N	0	F	Ne
												0.0189	0.0396	0.0339	0.0001		
Na	Mg											Al	Si	Р	S	CI	Ar
	0.0006											-0.0089	-0.0108				i
K	Ca	Sc	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
		-0.0016	0.0019	0.0102	0.0112	0.0064	0.0096	0.0098	0.0040	0.0035	-0.0025						i
Rb	Sr	Υ	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
			0.0000	0.0067	0.0123								-0.0131				i
Cs	Ва		Hf	Та	W	Re	Os	lr	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
			0.0000	0.0067	0.0146						_						i

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Н																	He
Li	Be											В	С	N	0	F	Ne
												-0.9394	-1.0556	-0.9591	-0.7663		
Na	Mg											Al	Si	Р	S	CI	Ar
	-0.1158											-0.3861	-0.6206				
K	Ca	Sc	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
		0.0041	-0.2627	-0.3776	-0.3674	-0.4001	-0.5294	-0.6327	-0.6323	-0.5327	-0.4256						
Rb	Sr	Υ	Zr	Nb	Мо	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
			0.0000	-0.2495	-0.4273								-0.1569				
Cs	Ва		Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
			0.0034	-0.2735	-0.4378	-0.8184											l

表 3.1.2-4 Zr-bcc(ht) に微量添加元素の安定性計算結果と元素周期律表での可視化 (赤色、緑色は Zr-bcc(ht) 系のより高い、低い値を示している)

Element	Formation energy	ΔE_{f}	Volume	ΔV/V	Magnetic moment
(X)	(eV/atom)	(eV/atom)	(A^3)	(%)	(μ _B /atom)
В	0.0841	-0.0005	22.8272	0.0423	0.0000
С	0.0742	-0.0104	22.9810	0.7166	0.0000
N	0.0724	-0.0122	22.8796	0.2719	0.0000
О	0.0425	-0.0421	22.8878	0.3079	0.0000
Mg	0.0857	0.0011	22.8295	0.0524	0.0000
Al	0.0756	-0.0090	22.7730	-0.1949	0.0000
Si	0.0716	-0.0130	22.7579	-0.2614	0.0000
Sc	0.0859	0.0013	22.8339	0.0719	0.0000
Ti	0.0867	0.0021	22.7753	-0.1852	0.0000
V	0.0906	0.0060	22.7756	-0.1836	0.0000
Cr	0.0832	-0.0014	22.8643	0.2050	0.0000
Mn	0.0669	-0.0177	22.9719	0.6765	0.0000
Fe	0.0580	-0.0266	22.9939	0.7728	0.0000
Co	0.0720	-0.0126	22.8592	0.1826	0.0000
Ni	0.0826	-0.0020	22.7304	-0.3818	0.0000
Cu	0.0805	-0.0041	22.7665	-0.2234	0.0000
Zn	0.0813	-0.0033	22.7698	-0.2091	0.0000
Zr (pristine)	0.0846	0.0000	22.8175	0.0000	0.0000
Nb	0.0867	0.0021	22.7817	-0.1569	0.0000
Mo	0.0722	-0.0124	22.9023	0.3716	0.0000
Sn	0.0699	-0.0147	22.8510	0.1467	0.0000
Hf	0.0856	0.0010	22.8127	-0.0212	0.0000
Ta	0.0878	0.0032	22.7791	-0.1684	0.0000
W	0.0799	-0.0047	22.8910	0.3221	0.0000
Re	0.0678	-0.0168	22.7809	-0.1603	0.0000

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Н																	He
Li	Ве											B -0.0005	_	N -0.0122	O -0.0421	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	Р		CI	Ar
14	0.0011		T:	lv.			le.	lo-	la ii		1	-0.0090			0 -	D .	14
K	Ca	Sc 0.0013	Ti 0.0021			Mn -0.0177	Fe -0.0266		Ni -0.0020		Zn -0.0033		Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Υ	Zr 0.0000		Mo -0.0124	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn -0.0147	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ва		Hf 0.0010		W -0.0047			Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Ро	At	Rn

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Н																	He
Li	Be											В	С	N	0	F	Ne
												0.0423	0.7166	0.2719	0.3079		
Na	Mg											Al	Si	Р	S	CI	Ar
	0.0524											-0.1949	-0.2614				
K	Ca	Sc	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
		0.0719	-0.1852	-0.1836	0.2050	0.6765	0.7728	0.1826	-0.3818	-0.2234	-0.2091						
Rb	Sr	Υ	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
			0.0000	-0.1569	0.3716								0.1467				
Cs	Ва		Hf	Та	w	Re	Os	lr	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
			-0.0212	-0.1684	0.3221	-0.1603					_						

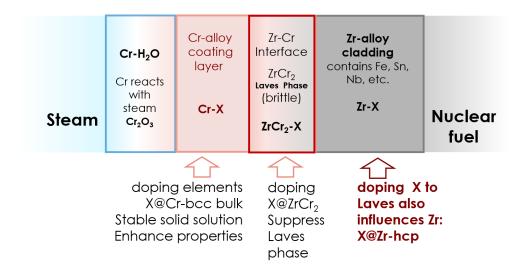


図 3.1.2-1 Cr 金属被覆の合金設計における計算のシナリオ

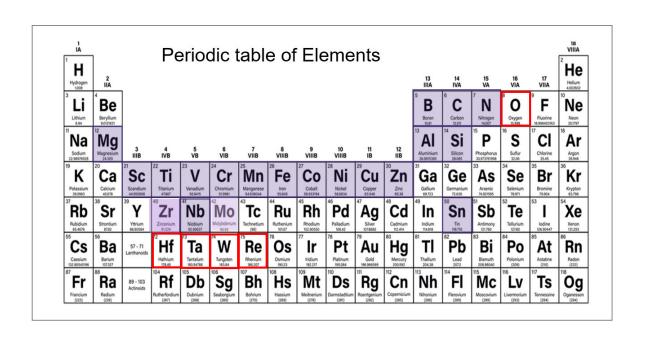


図 3.1.2-2 Cr、Cr₂Zr, Zr への 25 種類の微量添加元素候補 (赤の枠の元素は令和 5 年度の新しい計算)

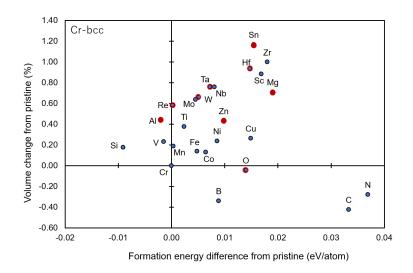


図 3.1.2-3 Cr-bcc の微量元素添加系の形成エネルギー差と体積変化率

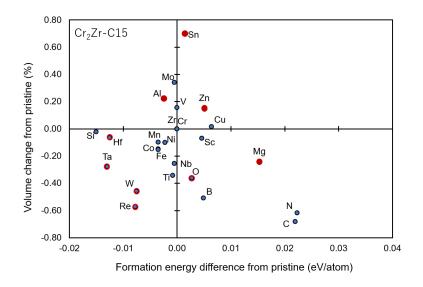
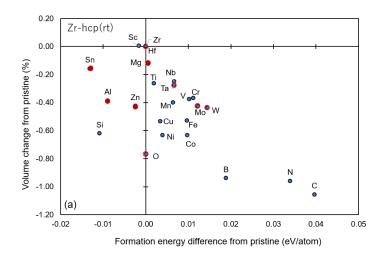
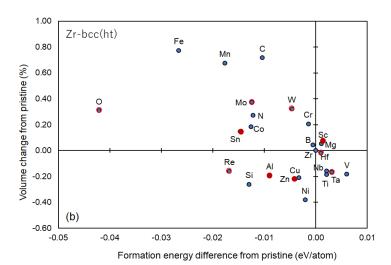


図 3.1.2-4 Cr₂Zr-C15 の微量元素添加系の形成エネルギー差と体積変化率





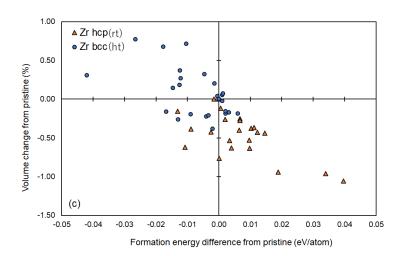
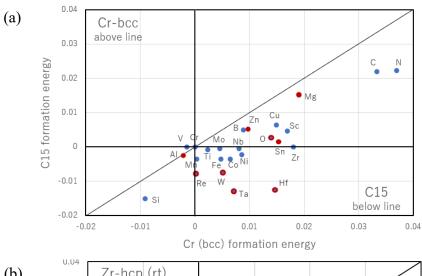
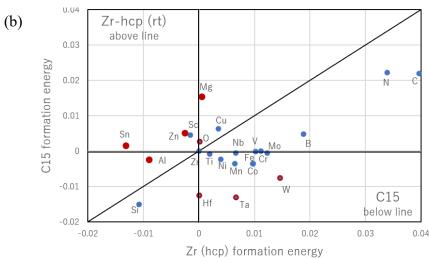


図 3.1.2-5 Zr の微量元素添加系の形成エネルギー差と体積変化率 (a) Zr-hcp(rt), (b) Zr-bcc(ht), (c) 両系の比較





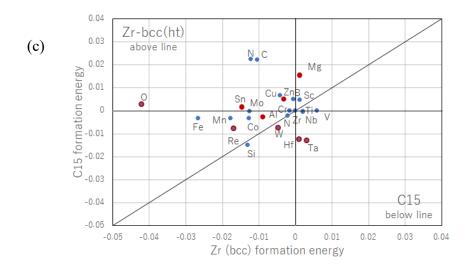


図 3.1.2-6 各層への元素添加の競合、相対的な安定性

- (a) Cr-bcc vs. $Cr_2Zr-C15$
- (b) Zr-bcc(rt) vs. $Cr_2Zr-C15$
- (c) Zr-bcc(ht) vs. $Cr_2Zr-C15$

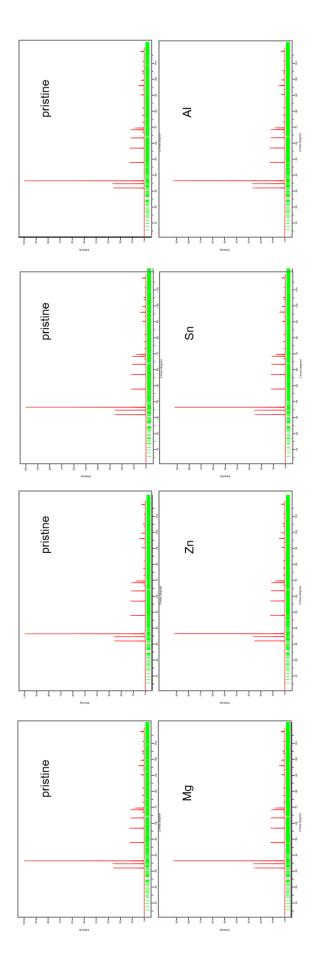


図 3.1.2-7 Cr-pccの微量元素添加系の XRD 計算結果

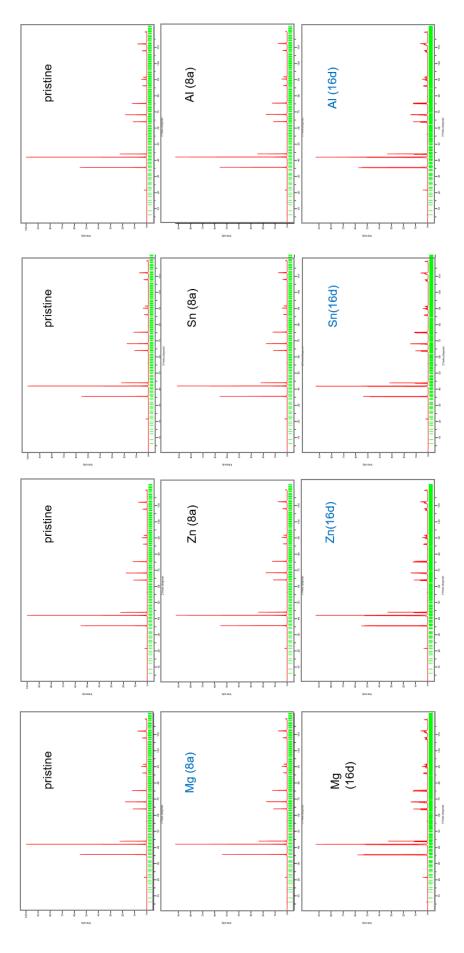


図3.1.2-8 Cr₂Zr-C15の微量元素添加系の XRD 計算結果

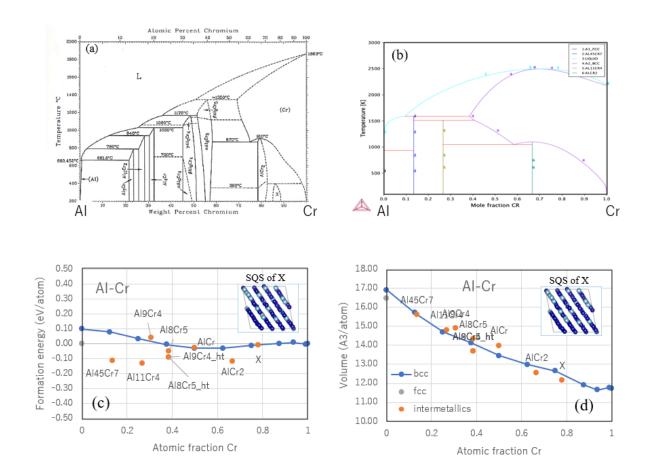


図 3.1.2-9 AI-Cr 系状態図計算に関するデータと解析結果

- (a) AI-Cr 系の実験状態図 [3.1.2-2]
- (b) AI-Cr 系の計算状態図
- (c) Al-Cr における各相(X 相を含む)の形成エネルギーの計算結果
- (d) AI-Cr における各相(X相を含む)1原子当たりの体積の計算結果

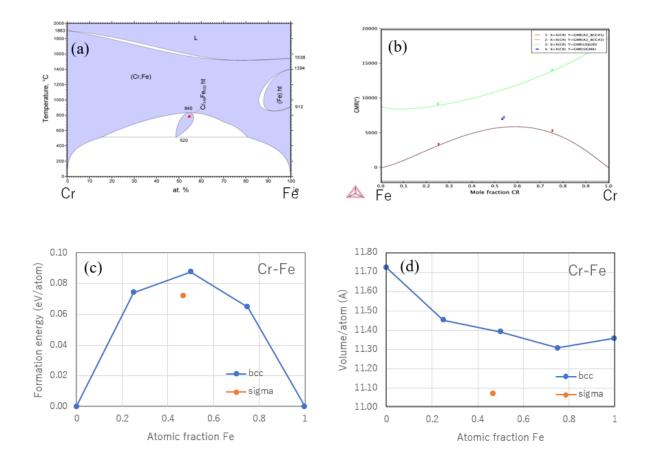


図 3.1.2-10 Cr-Fe 系状態図計算に関するデータと解析結果

- (a) Cr-Fe 系の実験状態図 [3.1.2-2]
- (b) Cr-Fe 系の計算状態図
- (c) Cr-Fe における各相(σ相を含む)の形成エネルギーの計算結果
- (d) Cr-Fe における各相 (σ相を含む) 1原子当たりの体積の計算結果

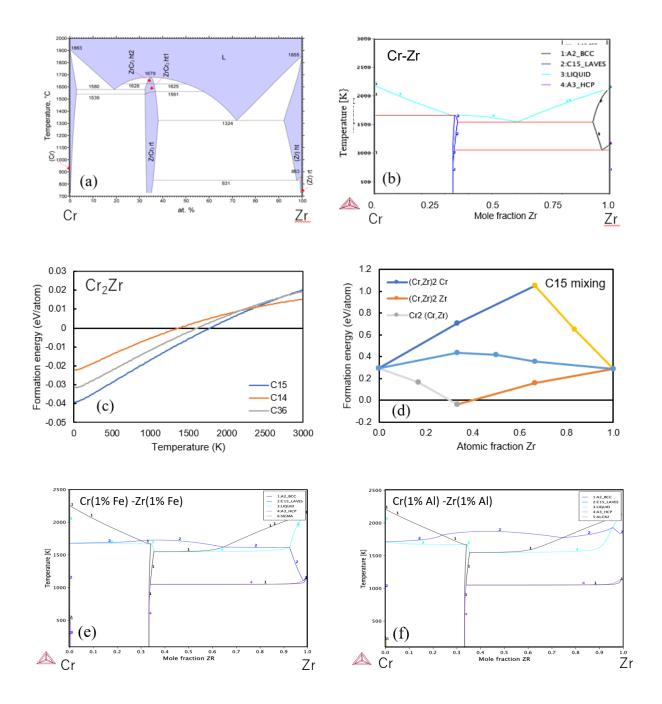


図 3.1.2-11 Cr-Zr 系状態図計算に関するデータと解析結果

- (a) Cr-Zr 系の実験状態図 [3.1.2-2]
- (b) Cr-Zr 系の計算状態図
- (c) Cr₂Zr における 3 つの Laves 相の形成エネルギーの計算結果
- (d) Cr-Zr に C15 格子の混合エネルギー計算結果
- (e) 擬2元系 Cr (1%Fe)-Zr (1%Fe)の計算状態図
- (f) 擬2元系 Cr (1%AI)-Zr (1%AI)の計算状態図

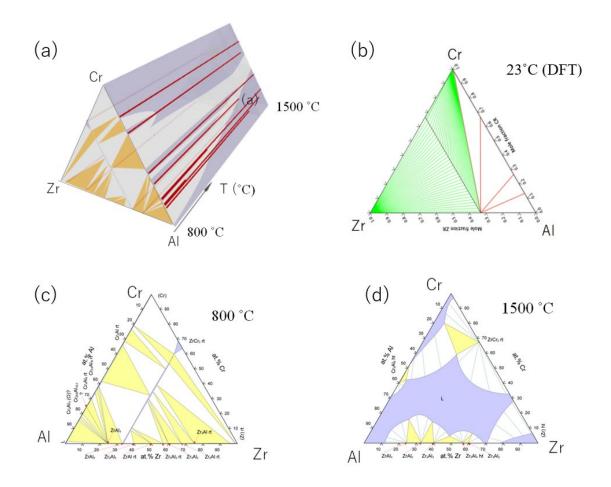


図 3.1.2-12 Cr-Zr-Al 系状態図計算に関するデータと解析結果

- (a) Cr-Zr-AI 系実験状態図 (800°C-1500°C) [3.1.2-6]
- (c) Cr-Zr-Al 系の DFT-base 計算状態図 (23°C)
- (d) Cr-Zr-Al 系実験状態図 800°C 等温断面 [3.1.2-6]
- (e) Cr-Zr-AI 系実験状態図 1500°C 等温断面 [3.1.2-6]

3.2 機械的安定性の確認

3.2.1 曲げ試験(再委託先:NDC)【R2-R5】

はじめに

(1) 概要

Cr コート Zr 合金被覆管は高い高温事故耐性が期待されるが、被膜の破壊が生じた場合、上記耐性への影響が懸念されることから、Zr 合金上に成膜された Cr 被膜の機械特性の評価が重要である。以上を踏まえ、本研究では、アコースティック・エミッション(Acoustic Emission:以下「AE」と略す。)法及び直接観察法を機械試験に組み合わせることにより、材料挙動の音響的及び光学的な経時的測定を可能とし、Cr コート Zr 合金の変形挙動を確認するためのその場測定システムを構築した。また、本システムを用いて Zr 合金上に成膜された金属 Cr コーティングに対して曲げ試験を実施し、特に破損ひずみに着目し機械的挙動について確認を行った。

(2) 目的

基本的な機械特性を取得するための室温条件、ならびに原子炉の運転状態における機械特性を取得するための通常運転近傍 (300℃) 及び異常過渡 (385℃) の条件において、Zr 合金試験片表面に成膜した Cr コート部の破損ひずみを評価することを主目的とし、システムの構築及びこれを用いた機械試験を実施した。また、原子炉の運転状態において被覆管は出力変化に伴う PCMI や照射成長などにより周方向及び軸方向にひずみを受けることから、本試験における機械試験もこれらの状況に対応し「曲げ試験」「引張試験」を実施することとした (図 3. 2. 1-1 参照)。

(3) 評価システムの設計方針

- 3.2.1(2)に示す目的の達成のため、以下①~③の通りシステムの設計上の要求を整理した。
 - ①機械試験中の Cr コート部の破損のタイミングが測定可能であること
 - ②上記①に関連し、リアルタイムで Cr 被膜部の機械的挙動を観測可能であること
 - ③最大 385℃までの高温環境でも上記①②が達成可能であること

一般的な材料試験においては材料の破壊が生じた際に荷重の低下が発生するため、荷重-変位を取得し、応力-ひずみに換算することで破損ひずみ及び破損応力を評価することができる。

上記要求を満たすため、既有の機械試験装置に対し、試験中のその場観察(光学的な測定)を可能 とする装置を新たに導入する方針とした。

さらに、視野の範囲外の事象や観察の解像度よりも微小な変化など光学的観察の限界を補うため、 材料の損傷の進行に伴い発生する固体内部の音(AE)を取得し、音響的なその場測定を可能とする装 置を併用する方針とした。

なお、AE 信号だけでは個々の信号がどのような現象に由来するものかを確定できないため、その場 観察と AE 信号は相互補完的に参照し、発生現象を推定する。

同様なシステムを用いた先行研究例としては Roache ら [3.2.1-1] 及び Nguyen ら [3.2.1-2]がいずれも室温条件において試験体表面 Cr コーティング部の光学的なその場観察と AE 測定を同時に実施し、クラック発生ひずみを報告している。また、Jiang ら [3.2.1-3] は 500 C までの高温で SEM によるその場観察を実施しているが、AE による測定は行っていない。

システム設計上の要求事項を満たすには「室温から 385℃までの高温で」「その場観察と AE 測定を

同時に実施可能な体系」とする必要があり、前例のないシステムの構築が必要となる。

(4) 課題

その場測定システムの構築にあたり、予備的な測定を実施する中で以下①~③に示す課題が生じた。

① 対象が薄膜であること

Cr コート Zr 合金による事故耐性燃料には、炉心冷却性や中性子経済などの観点から被膜を付与してもその外径が従来 Zr 合金管から変化しないことが求められ、そのため被膜はその性能を損なわない範囲で十分に薄い膜であることが要求される。一方で、薄い被膜について機械的破壊の検知を行う場合、破損時に放出されるエネルギーが小さく、見た目の変化が少ないことから、音響的に十分な感度を有する測定機器、あるいは光学的に十分な解像度を有する測定機器を使用し、かつノイズの少ない信号を得ること(十分な S/N 比を得ること)が重要な課題となる。

② 高温環境中での使用を想定した材料が対象であること

実機燃料は通常運転時 300℃を超える高温環境中で運用されることから、実機に近い条件で Cr 被膜の機械的挙動を確認するためには高温に耐え得る測定機器を用意するか、あるいは測定機器への入熱を防ぐ試験体系をセッティングすることが必要である。このうち、入熱を防ぐのに最も効果的な方法は測定機器を試験体周辺からなるべく遠ざけることであるが、測定対象から測定機器までの距離の延長は S/N 比とトレードオフである。また、電気炉を用いた昇温自体により音響的、光学的あるいは電気的なノイズが増える傾向となることから、高温環境中におけるその場測定は室温中と比較して制約が多く、難易度が高い。

③ 「高解像度の観察」と「試験中その場観察」を両立する必要があること

光学的観察において視野と解像度は一般的にトレードオフであり、特に高倍率で広範囲の観察を行うためには視野を移動して時間をかけて観察を行う必要がある。一方、経時的に変化する対象の観察においては視野の固定が必要であることから、高倍率かつ広範囲の観察を両立することは困難である。特に数量の確保が困難な試験材料を用いてその場観察を行う場合、一度の試験で可能な限り情報を得るための工夫が課題となる。

上記の課題解決を目指し、試験装置構成、試験体形状及び試験体系の最適化を図り 3.2.1.1、3.2.1.2 及び 3.2.1.3 に示す構成のシステムを組上げた。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度では、曲げ試験に係る試験体系を準備した。二層複合材のマクロ機械挙動(変形/破壊過程) を把握するため、曲げ試験にAE法及び直接観察法を組み合わせたその場測定システムを準備した。

令和3年度では、令和2年度に導入した、AE法及び直接観察法を組み合わせたその場測定システムを 用いた曲げ試験法を確立し、ジルカロイ合金で確認した。

令和4年度では、曲げ試験法、AE法及び直接観察法を組み合わせたその場測定システムにより金属被覆ジルカロイ合金の変形挙動を確認した。

【令和5年度実施内容】

令和4年度までの成果を受け、令和5年度では、曲げ試験法、AE法及び直接観察法を組み合わせたその場測定システムにより、通常運転条件及びより高温における金属被覆ジルカロイ合金の変形挙動を確認した。

3.2.1.1 試験装置

令和2年度~令和5年度までに用いてきた試験装置及び測定機器につき諸元を表3.2.1-1~表3.2.1-3 に、外観を図3.2.1-2~図3.2.1-4に示す。

(1) 機械試験装置及び昇温装置

荷重-変位を付与し3点曲げ試験を実施するための装置として、令和2年度~令和4年度までの試験においてはNDC所有の万能試験機5982(インストロン社製、最大荷重100kN)を、令和5年度の試験においてはNDC所有の小型万能試験機5965(インストロン社製、最大荷重:5kN)を用いた(諸元を表3.2.1-1に、外観を図3.2.1-2に示す)。

令和4年度までの試験においては高温の試験の際は同装置に備え付けられた恒温槽(図3.2.1-12参照)を使用し、試験治具の一部を含む空間全体を一定温度まで昇温する手法を用いていたが、試験体の観察は恒温槽の窓越しとなるため、その場観察において制約が大きい状態であった。

令和5年度の試験においては、昇温装置として新たに「平行赤外線式加熱炉」を導入した(使用中の写真を図3.2.1-13に示す)。本装置は局所のみを短時間で効率よく加熱することが可能であることから、導入により常温仕様のその場観察装置をそのまま高温条件の試験に使用することが可能となった。

(2) 音響的その場測定装置

金属被膜部の剥離または亀裂を検知する方法として、AEの測定と直接観察を組み合わせた。AEは前述の通り機械試験中に摩擦、破損など様々な要因により試験体が発する音であり、材料内部の音響伝達により圧電素子を備えたセンサにより取得するものである。

本試験では AE 測定機器として、マテックス建材社製の AE 解析システム及び高温用の AE センサ(耐熱温度:540°C)を導入した。また、より感度の高く試験体の形状に合わせたセンサとして、さらに室温用の小型 AE センサ(以下、「小型 AE センサ」と呼ぶ。)を試験に導入した。当該センサの耐熱温度は 177°C以下であり高温での使用には適さないが、高温用 AE センサよりも感度が高く(ピーク感度で約 4 倍)、かつ小型であるため、試験体への音響伝達性及び取付け性が向上した(表 3.2.1-2 参照)。

AE センサは当初機械的に挟み込みにより接触させる方式で取付けを行ったが、試験体または治具に直接接触させた場合に電気ノイズを拾うことから、絶縁のためのセラミックの板を間に挟んだ。また、接触が不十分な場合音響信号がセンサに十分伝わらない(真実接触面積が大きいほど減衰が少ない)ことから、一般に AE の音響伝達補助に使用されるシリコーングリスをセンサ接触部及び試験体表面に塗布していたが、シリコーングリスは高温試験では使用できない問題を有していた。また、室温試験においても、潤滑性が高いためにセンサ位置の固定に困難が生じていた。

令和5年度には高温試験時に小型 AE センサを試験体から距離を離して設置するため、試験体と同じ材料である Zry-4 を板材加工により幅約2 mm の「AE 導波板」とし、これを試験体にスポット溶接により取り付け、小型 AE センサを AE 導波板にホットワックスにより取り付ける方式とした。ホットワックスは 70℃程度で溶融し、室温で固化するため、同じ AE センサを複数の試験体に繰り返し取付け及び取外しをするのに最適であった。また、ホットワックス自体が絶縁機能を果たすことから、電気ノイズも減少し、室温・高温いずれの条件でも S/N 比の高い信号を取得可能となった。

(3) 光学的その場測定装置

金属被膜部の挙動を直接観察する方法として、レンズには令和2年度に恒温槽を用いた高温用試験での使用の為にユニオン光学社製の望遠レンズ(長作動顕微鏡)を導入した。また、令和3年度には室温試験にてより高倍率での観察を実施するため、ハイロックス社製のズームレンズ CX-10及び高倍率レンズ OL-350 II を導入した。当該レンズの使用は室温試験に限られるものの、望遠レンズと比べてより高倍率・高解像度の撮影が可能である(表3.2.1-3)。令和5年度には局所加熱装置を用いた高温試験の際の入熱を防ぐ目的でOL-350 II と比較して最大倍率は低下するものの、やや長い作動距離を有する高倍率レンズOL-140を導入し、室温・高温両条件で試験中のその場観察を可能とするシステムを確立した。

なお、カメラには令和2年度は長作動顕微鏡に付属のCCDカメラを使用していたが、微小なクラック発生の観察のためにさらに解像度を上げることが必要と判断しNACイメージテクノロジー社製ハイスピードカメラQ2mを導入した。

上記に加え、試験体の局所ひずみを確認するため、一部の試験において LaVision 社製の画像解析ソフトウェア「DaVis8」を使用して画像相関法(Digital Image Correlation:以下「DIC」と略す。)によるひずみ解析を行った。DIC は一般的には試験体表面にコントラストの高い(白黒の)ランダムパターンの模様付けを行った試料の観察像から実施するが、本試験に用いた Cr コート材は高倍率で観察した際に表面に黒色の斑点が付着しており(図 3. 2. 1-7 参照)、成膜ままの模様を用いて DIC による表面のひずみを取得可能であることを確認した。図 3. 2. 1-5 に DIC 解析のイメージとして、ランダムパターンの模様付けを行った解析例(ひずみ量分布コンター表示)を示す。尚、図 3. 2. 1-7 の断面観察像において表面に形成されている白いコントラストの層状領域が Cr 被覆部に該当する。

以上の構成により、室温、通常運転(300°C)及び異常過渡(385°C)の条件において、その場測定を可能とするシステムを構築した。また、表 3. 2. 1-4 に使用装置導入及び変更の履歴をまとめた。

3.2.1.2 試験体

成膜装置側の制限及び試験装置側の制約等から、試験体の基材には Zry-4 のシート材を用いた。また、図 3.2.1-1 に示す通り、曲げ試験は PCMI 時に被覆管が膨張したペレットにより周方向のひずみを受ける事象との対応を想定し、試験体の長手方向が「圧延と垂直な方向(TD: Transversal Direction)」となるよう作製することとした。 <math>Zry-4 板材のシート材は三菱原子燃料社製の厚さ約 0.47 mm のロール状の材料を購入し、幅 5mm、全長 50mm(TD 方向)の板材を切出した。切出し後の Zry-4 板材に対し、東京大学にてレーザーアブレーション法により厚さ数 μ m の Cr 被膜を成膜した材料(以下「LA 材」と呼ぶ)とし、成膜後の LA 材を NDC で切断加工し、全長 30 mm の試験体とした。

試験体の仕様一覧を表 3.2.1-5 に示す。試験体形状を図 3.2.1-6 に示す。また、試験体の試験前の断面、表面写真を図 3.2.1-7 に示す。なお、試験体中央にはその場観察時の位置合わせの目安として、マーカーにより十字型の目印を付けた。

3.2.1.3 試験体系

(1) 令和2年度~令和4年度までの体系

試験体系の概要を図 3.2.1-8 に、室温条件における試験体系の写真を図 3.2.1-9 及び図 3.2.1-10

に、高温条件における試験体系の写真を図 3. 2. 1-11 及び図 3. 2. 1-12 に示す。試験治具は観察位置を固定するため、最大曲げひずみ位置が中央となる「3 点曲げ試験」の体系とした。さらにその場観察実施のため、一般的な 3 点曲げ試験と上下を逆にし、支点 1 点を下側、ローラ 2 点を上側とした。本試験ではクロスヘッドを押し下げることで 2 つのローラが試験体に曲げを付与し、試験体は常に下部の支点により上面中央位置において最大曲げひずみを付与される。また、最大曲げ位置にて試験体表面のその場観察を実施するため、当該部に角度 45 度のプリズムミラーを設置した(図 3. 2. 1-10)。治具の寸法は試験体の形状に合わせて設定した。

(2) 令和5年度の試験体系

令和 5 年度は試験体系の概要を図 3.2.1-13 a に、室温・高温条件における試験体系の写真を図 3.2.1-13 b に示す。前述の「平行赤外線加熱炉」により試験体のみを局所的に加熱する構造とし、試験体全面に金属の遮蔽板を設けることで、観察用のレンズの過度な昇温を防止した。

3.2.1.4 試験条件及びデータ

(1) 3点曲げ試験条件

試験は以下の条件で実施した。

- · 支点間距離:18 mm
- 支点及び圧子形状: φ6 mm (ローラ)
- ・ 温度:室温及び高温(300℃、385℃)
- · 雰囲気:大気中
- ・ クロスヘッド速度: 0.1 mm/min
- ・ AE 信号取得条件:ハイパスフィルタ1 kHz、しきい値 40 dB

(2) 取得データ

- 荷重-変位
- · 試験体温度(高温試験時)
- · 直接観察像(静止画:1枚/min+動画)
- ・ AE 信号 (パラメータ: AE Count, AE Energy 及びPeak Frequency)

3.2.1.5 試験方法

試験は以下の手順にて実施した。

- ① 試験体を所定の形状に加工した。
- ② 高温条件の場合、加熱用の電気炉を所定位置に移動した。
- ③ Zry-4 製の AE 導波板を曲げ試験体の支点外側(試験体端部)にスポット溶接した。また、AE 導波板上でホットワックスを加熱し、小型 AE センサをホットワックスに押付けた後、自然冷却により固着させた。
- ④ 曲げ試験用の圧子1点の中央に試験体を載せ、荷重の負荷がない程度に押し治具を下げ、上部の 支点2点で水平に試験体を挟んだ。また、最後に予荷重を付与し、試験体を固定した。
- ⑤ 高温条件の場合、試験体の中央 2 点(中央から ± 3 mm 位置)に ϕ 0.2 mm の R 熱電対素線(碍子付き)を設置した。なお、設置方法は JIS 規格の測温方法[3.2.1-4]を参考とし、各素線の対は+側

と-側の先端を、測温位置を中心に約0.5~1.0 mmの間隔で平行に配置し、スポット溶接した。

- ⑥ 試験体の観察面に LED 照明を照射し、試験体側面を観察しながら、視野の範囲でピントが合うよう、カメラの位置、角度及び倍率を調整した。
- ⑦ 高温条件の場合、試験体設置後に遮蔽板を設置し、所定の温度まで試験体を昇温し、試験体温度 が所定の温度で熱伸びが安定するまで待機した。
- ⑧ AE 解析用 PC でテストデータを取得し、バックグラウンドノイズの状態を確認した (ノイズの大きい場合は配線を見直し、ノイズが最小になる状態とした)。
- ⑨ 準備完了後、万能試験機による機械試験、及び AE 解析システム及びその場観察システムによるデータ取得を同時に開始した。
- ⑩ 所定の時間ごとに試験中の観察像を保存するとともに、動画を保存した。
- ① (ア)所定の値より大きな AE Energy の検出、(イ)観察映像上におけるクラックの検出、または (ウ)荷重-変位線上で荷重が最大値に到達 以上(ア)~(ウ)のいずれかを確認した以降、万 能試験機を停止し、データ取得を終了した。

3.2.1.6 評価方法

(1) AE 信号の整理方法

AE センサにより取得される AE 信号の例を図 3.2.1–14 に示す。図中赤線が AE 信号(AE Hit)の波形、点線が AE Threshold(しきい値)を示す。AE 信号の個々の特徴を識別するため「AE Energy」及び「Peak Frequency」の 2つのデータを取得・整理した。「AE Energy(AE エネルギー)」は AE Hit 範囲を包絡する波形の面積であり、単位は電圧×時間 $(10\,\mu\, \text{Volts-sec/count})$ となる(以後、AE エネルギーについては単位の記載は省略する)。記号の大きさは AE 信号のエネルギーの大きさを表す指標の 1つであり、クラック発生時の放出エネルギーに関係しているものと考えられる。具体的には変形により試験体に 1つのクラックが発生したとき、その初回の開裂及び複数回の亀裂進展により、それぞれに対応したエネルギーの放出が発生し、「AE エネルギー」として観測されると考えられる。個々のエネルギーの積算値はクラックの進展状態(長さ)や発生数、その他被膜の剥離、基材内部の損傷などを含めた材料全体の累積的な破損状態を表しているとみなすことができる。以上を踏まえ、本試験では発生した AE エネルギーを積算した値(Cumulative AE Energy:AE エネルギー積算値)を評価指標の 1 つとした。

また、「Peak Frequency (ピーク周波数 単位:kHz)」は検出波形の周波数成分の内で最も強度の高い周波数 (図 3.2.1-15) であり、個々の AE 信号の特徴を示す値と考えられる。

(2) ひずみデータの整理方法

3.2.1.1 (3)に記載の通り、表面塗装を施した試料についてのDICによるひずみ測定を行い、クロスヘッド圧縮変位からひずみへの換算方法を確認したLA材においては表面で発生するクラック事象を隠してしまう可能性があり、クラックと塗膜が追随しない例も認められたことから、Crコーティングには直接塗装は行わないこととした。代わりにLA材においても成膜処理後の表面は比較的コントラストの高いランダム模様が付着した状態が認められており、曲げ試験においては成膜ままの表面模様によりDIC歪の取得を行った。

- ① 表面にコントラストの明確なランダムパターンを有する試験体を用意する。
- ② 機械試験中、試験と同期してその場観察像を取得する。

- ③ DIC により観察像ごとに初期画像との差分から 0.1 mm²程度の面積範囲における軸方向のひずみ変化を求める。
- ④ 撮影画像の取得時間と試験履歴とを突き合せ、得られたひずみとクロスヘッド圧縮変位及び荷重を対応させる。
- ⑤ 変位-ひずみ線図を作成し、得られたデータを最小二乗法でフィッティングすることにより近似式 を作成する(曲げ試験では切片 0 の線形 1 次式で近似)。
- ⑥ 近似式を用いて変位量を軸方向ひずみ量に換算する。

なお、DIC 法により取得したひずみデータの妥当性確認のため、ひずみゲージにより取得したひずみデータと比較した。図 3. 2. 1-16 に比較結果を示す。また、薄い板材が 3 点曲げによりたわみ弾性変形する時のひずみ量の理論式とも挙動を比較した。同図中に式と合わせて示す。

3.2.1.7 曲げ試験結果

全 5 体の LA 材の試験体を準備した。表 3. 2. 1-5 に各試験体の ID、試験条件、Cr 膜厚及び初期水素吸収量の測定結果をまとめた。これらを用いて、室温、300 $^{\circ}$ C、385 $^{\circ}$ Cの 3 温度条件にて曲げ試験を実施した(図 3. 2. 1-17)。

(1) 荷重変位及び AE 信号の取得結果

図 3. 2. 1-18~図 3. 2. 1-20 に荷重変位及び試験中に得られた AE 信号のピーク周波数ごとの AE エネルギー累積値を示す。また、表 3. 2. 1-6 にこれらの各試験体の荷重変位線図より得られた機械特性データの一覧を示す。図 3. 2. 1-21 には、全試験体について試験中に発生した個別の AE 信号のピーク周波数の情報を全試験体についてまとめてプロットした図を示す。図 3. 2. 1-18~図 3. 2. 1-20 における AE 信号のピーク周波数帯の分類は図 3. 2. 1-21 に示すデータに基づいて整理した。

(2) 外観写真及び観察像の取得結果

図 3.2.1-22~図 3.2.1-26 に試験前後の外観写真を、図 3.2.1-27~図 3.2.1-31 に試験体の中央部 (マーキング部) 拡大像を、図 3.2.1-32~図 3.2.1-36 に試験中におけるその場観察像を掲載した。また、図 3.2.1-37 及び図 3.2.1-38 に試験前後に光学顕微鏡にて装置から取り外した状態の試験体について表面観察した写真を示す。図 3.2.1-32~図 3.2.1-36 より、その場観察においていずれの場合も観察位置において被膜部の明確なクラックが認められ、図 3.2.1-38 試験後の観察においてもクラックの発生が認められた。尚、本結果は表面に発生したクラックを正面から観察したものである。クラックが Zry-4 基板に到達しているか否かの判定については 3.2.4 節に詳細に記述した。

(3) 破損ひずみの評価

図3.2.1-18~図3.2.1-20に示す荷重変位及び試験中に得られたAE信号のピーク周波数ごとのAEエネルギー累積値、及び図3.2.1-32~図3.2.1-36に示すその場観察像との比較により、AE信号とその場観察像との対応につき確認した。3.2.1.7(1)に記載の前提に基づき、AE信号及びその場観察像の各データの傾向及び引張試験結果との比較から、総合的に以下のような事象推移であると解釈した。

①AE エネルギーはその場観察で確認されるクラック進展長さ(クラック発生に伴う放出エネルギー)に相関している。

- ②特定の 1 つのクラックの発生及び進展と対応する各 AE 信号は同一のピーク周波数帯に属する (概ね±50 kHz 以上周波数が離れている信号は別の部位で発生したクラック、またはクラック 発生及び進展以外の事象に対応して発生しているものと判断)。
- ③特定の1つのクラックの発生及び進展と対応する各 AE 信号の当該ピーク周波数帯における AE エネルギーの累積値の時間的変化は同一の傾きまたは連続的な傾きとなる (傾きの変化が不連続な AE 信号群は別の部位で発生したクラック、またはクラック発生及び進展以外の事象に対応して発生しているものと判断)。

本解釈に基づきデータ整理・評価を行い、クラックと対応すると判断したピーク周波数の AE 信号のみを抜粋してプロットした図、及び判定に用いた各 AE 信号のピーク周波数履歴を図 3.2.1-39~図 3.2.1-43 に示す。

次に、以上より評価した Cr 被膜部の破損変位に対し、図 3.2.1–17 に示すグラフ中の近似式より変位に対応する破損ひずみを算出し、表 3.2.1–6 及び図 3.2.1–44 にまとめた。破損ひずみは図 3.2.1–44 に示す通り、全て 1 %以上の評価値となった。また、室温条件よりも、高温条件(300°C、385°C)の方が高い評価値であり、いずれも 1.5 %以上となった。一般に高温条件の方が金属延性は高くなる傾向があることから、温度による結果の違いは定性的には妥当な傾向であるものと考えられる。

本結果と引張試験結果及び先行研究との比較と総合的な考察については3.2.2.8に述べる。

3.2.1.8 まとめ

Cr 被膜 Zr 合金被覆管は高い腐食耐性及び高温事故耐性が期待されるが、被膜の破壊が生じた場合、上記耐性への影響が懸念されるため、Zr 合金上に成膜された Cr 被膜の機械特性の評価が重要である。

本研究では、令和2年度に導入したAE法及び直接観察法を機械試験に組み合わせることにより、材料挙動の音響的及び光学的な経時的測定を可能とし、金属被覆Zr合金の変形挙動を確認するためのその場測定システムを構築した。また、本システムを用いてZr合金上に成膜された金属Crコーティングに対して曲げ試験を実施し、特に破損ひずみに着目して機械的挙動について確認を行った。

【参考文献】

- [3.2.1-1] D.C. Roache et al. "Unveiling damage mechanisms of chromium-coated zirconium-based fuel claddings by coupling digital image correlation and acoustic emission", 2020
- [3.2.1-2] D. V. Nguyen, et al. "Mechanical behavior of a chromium coating on a zirconium alloy substrate at room temperature", 2022
- [3.2.1-3] J. Jiang, et al. "Temperature-dependent deformation and cracking behavior in Cr coating", 2021
- [3.2.1-4] JIS R1611:2010 "ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱 伝導率の測定方法"

表 3.2.1-1 万能試験機 諸元

	万能試験機 5982
荷重容量	100 kN∼5 kN
試験速度	0.0001~1016 mm/min
クロスヘッド移動量	1330 mm

小型万能試験機 5965	
荷重容量	5 kN
試験速度	0.0001~3000 mm/min
クロスヘッド移動量	1140 mm

表 3.2.1-2 AE 解析システム 諸元

2ch AF	Eディジタルボード (Disp PCI-2) (PC に組み込み) AE 入力:2 CH
周波数帯域	1 kHz∼3 MHz
アナログ入力	8(16bit, 10 kHz), ±10 V
解析用ソフトウ	AEwin™
ェア	

AE センサ	高温用 AE センサ(S9215)	小型用 AE センサ (PICO)		
サイズ	φ 20 mm	φ5 mm		
ピーク感度	-80 dB (ref $1V/\mu$ Bar)	-68 dB (ref 1V/μBar)		
周波数帯域	50-650 kHz	200-750 kHz		
共鳴周波数	100 kHz (ref 1V/ μ Bar)	550 kHz (ref 1V/μBar)		
材質	インコネル 600	ステンレス鋼		
最高使用温度	540°C	177°C		
適用先	高温試験	室温試験		

表 3.2.1-3 直接観察システム 諸元

長作動 レンズ	長作動顕微鏡(UWZ-200)	長作動顕微鏡(UWZ-200) +遠距離用レンズ(UWZ-300F)		
作動 距離	205 mm	300 mm		
総合 倍率	42~588 倍	27~376 倍		
物体側 視野	ϕ 11.4 mm \sim ϕ 0.8 mm	ϕ 17.8 mm \sim ϕ 1.28 mm		
光源	高輝度 LED 光源(UFLS-751) 白色 出力光束:3500 lm			
適用先	室温試験(令和3年度)	室温/高温試験(令和 2-4 年度)		

高倍率 レンズ	同軸落射ズームレンズ (CX-10) +対物レンズ (OL-350Ⅱ)	同軸落射ズームレンズ (CX-10) + 対物レンズ (OL-140)		
作動 距離	10.6 mm	30.5 mm		
総合 倍率	350~3500 倍	140~1400 倍		
視野 mm(H)	0.88~0.09	2. 46~0. 26		
光源	特注口金付き LED 光源 (R-575 ライトガイド) 白色			
適用先	室温試験(令和 3-5 年度)	室温/高温試験(令和5年度)		

カメラ	顕微鏡用デジタルカメラ 1/2 型 (カラー)	ハイスピードカメラ (MEMRECAM Q2m モノクロ)		
撮影 速度	~60 fps	50 fps~100,000 fps (※使用範囲:~8,000 fps)		
解像度	1280 pixel×1024 pixel	1,920 pixel×1,080 pixel		
測定用 ソフト ウェア	Spin-View	M-Link		
適用先	室温試験(令和2年度)	室温/高温試験(令和 3-5 年度)		

表 3.2.1-4 試験体系の改良

左库	4P 3 (7 =)	その場観察システム			
年度	AE システム	レンズ・撮像手法	カメラ	撮影台	
R2	高温用 AE センサを導入。室温で Zry 上の酸化膜、及び Cr-Zr 拡散接合材の Cr 層破壊などに伴う AE 信号が得られることを確認。	長作動顕微鏡を導入。 室温にて、ガラス窓越 しでその場観察可能を 確認。	小型 CCD カメラを導入(長作動顕微鏡に付属)。室温でその場観察可能を確認。	XY ステージ付きのスタ ンドを使用。試験中の Z 軸の微調整に課題。	
R3	高温用 AE センサにより、室温・高温いずれの環境中においても Cr-Zr 拡散接合材の AE 信号が得られることを確認。	作動距離の短い高倍率のレンズを導入し、室温での観察精度を向上。また、長作動顕微鏡により高温のその場観察及びDICによるひずみ測定を達成。	を導入し、取得像の時	新たに Z 軸調整機能付 きのスタンドを導入。 試験中の安定性に課 題。	
R4	高温用 AE センサより感度の高い小型室温用 AE センサを使用することにより、LA 材(Cr 膜厚:4 μm以下)の AE 信号取得精度を大幅に向上。	曲げ試験にプリズムミラーを導入し、表面観察を可能とし、Cr薄膜の表面クラック観察を可能とした。	(新規導入なし)	ジャッキによる補助で 先端部の不安定性を多 少改善。	
R5	赤外線式加熱炉の導入、及びAE 導波板の導入により、高感度の室温 AE センサを使用しながら高温試験の実施を可能とした。	赤外線式加熱炉の導 入、及び作動距離が少 し長く、かつ高倍率の レンズを導入すること で高温試験において高 倍率のその場観察を可 能とした。	(新規導入なし)	更に安定性の高い撮影 台を導入し、撮影環境 を改善。	

表 3.2.1-5 3点曲げ試験体一覧

	試験温度	受取時 水素吸収量 (ppm)	受取時 Cr 膜厚			
ID	(°C)		1	2	3	平均 (μm)
B23-LAB-1	RT	25	1. 614	1. 489	1. 420	1. 51
B23-LAB-2	300	24	1. 355	1. 290	1. 161	1. 27
B23-LAB-3	385	22	1. 420	1. 549	1. 355	1. 44
B23-LAB-4	RT	24	1. 419	1. 419	1. 420	1. 42
B23-LAB-5	385	21	1. 548	1. 613	1. 419	1. 53

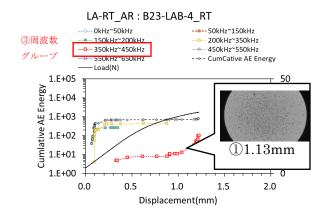
表 3.2.1-6 曲げ試験結果:クラック発生変位及びひずみの評価結果

			その場観察像		AE 信号		
ID	材料	試験温度 (℃)	クラック発生 部位	クラック確認 時変位 (mm)	クラックに時 点対応する AE 信号のピーク 周波数 (kHz)	クラック発生変位 評価値 (mm)	Cr 被膜の 破損ひずみ 評価値*
B23-LAB-1	AR	RT	中央	1. 22	496	1. 18	1.30 %
B23-LAB-4	AR	RT	中央	1. 13	447	1.04	1.14 %
B23-LAB-3	AR	300	中央	1. 23	478	0. 99	1.60 %
B23-LAB-2	AR	385	中央	1. 47	240	1. 46	1.70 %
B23-LAB-5	AR	385	中央	1.52	423	1. 48	1.72 %

※破損ひずみの値は以下によりまず変位を評価し、図 3. 2. 1-16 に示す変位とひずみの関係よりひずみに換算した。

- ①その場観察において最初にクラック発生を確認した変位を「クラック確認時変位」とし、基準とした。
- ②クラックの起点は①より少し前の時点に存在*すると仮定し、AEデータから③④の通り値を補正。
- ③AE 信号をピーク周波数ごとに分け、①の変位の前後にて大きなトレンドの変化を生じている周波数グループを確認。
- ④当該周波数グループの AE エネルギーのトレンドを遡り、変化の起点に対応する変位を「クラック発生変位評価値」とした。

以下の図に①~④の実施例を示す。



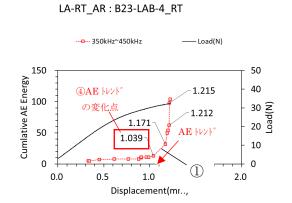
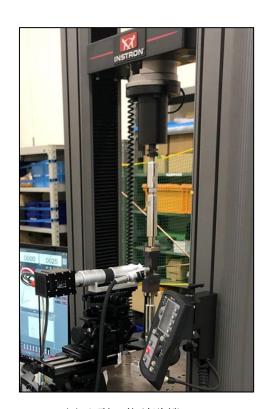




図 3.2.1-1 機械試験の概要と位置づけ

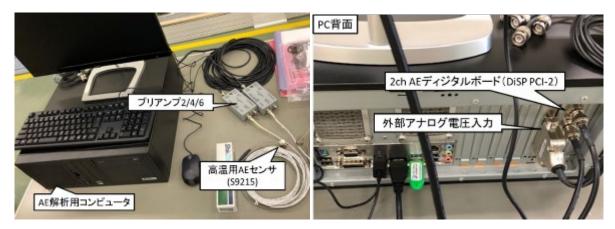


(a) 万能試験機 5982

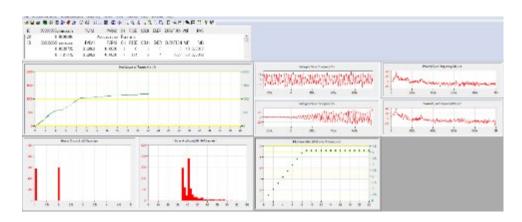


(b) 小型万能試験機 5965

図 3.2.1-2 万能試験機



(a) 外観



(b) 測定画面例

図 3.2.1-3 AE 解析システム

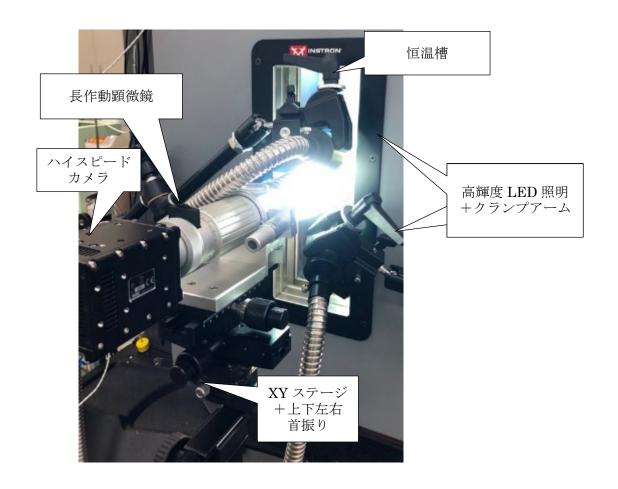
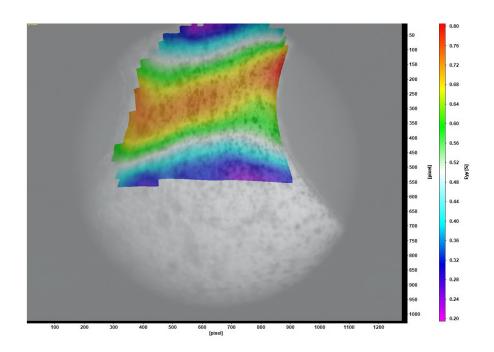


図 3.2.1-4 直接観察システム(恒温槽を用いた高温試験時のセッティング例)



※コンターはひずみ量の分布を示す

図 3.2.1-5 DIC 解析画面(引張試験片中央部・軸方向ひずみ分布)の例

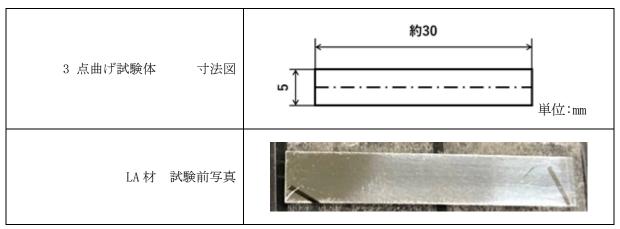
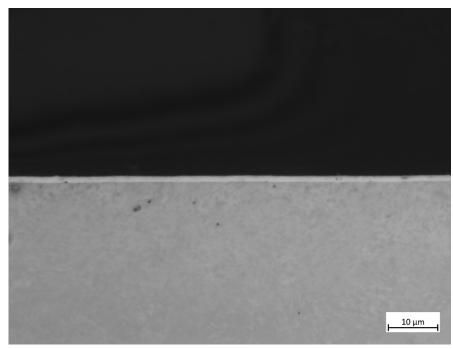
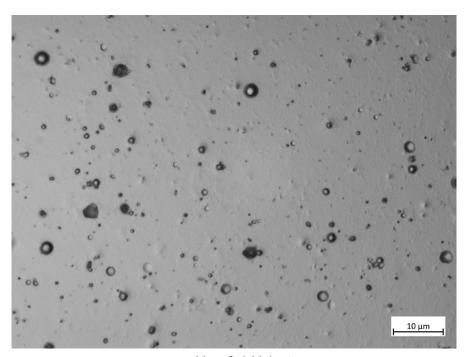


図 3.2.1-6 試験体寸法及び写真

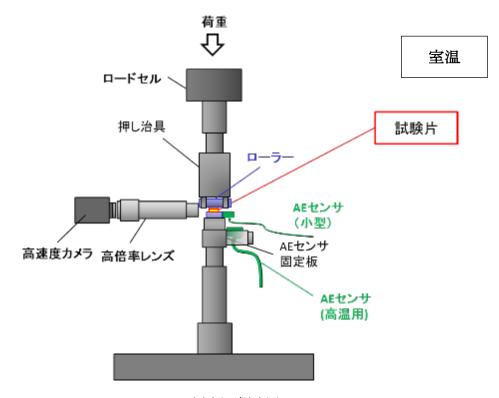


LA 材 受取材断面 (コロイダルシリカ仕上げ)



LA 材 受取材表面

図 3.2.1-7 LA 材の断面及び表面写真例



(a)側面概略図

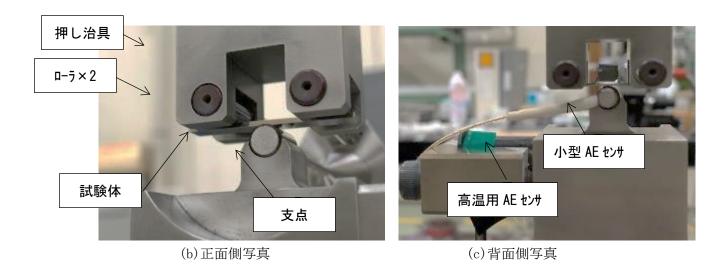
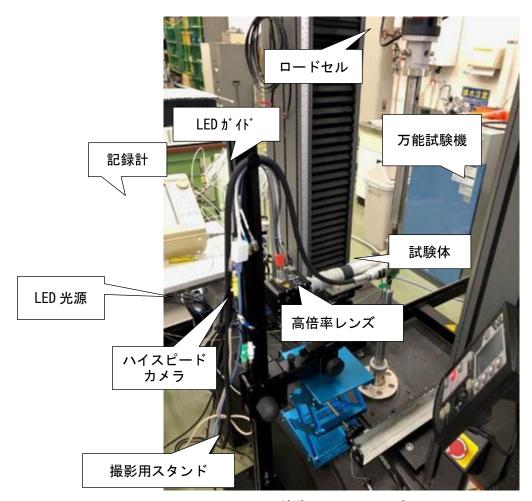
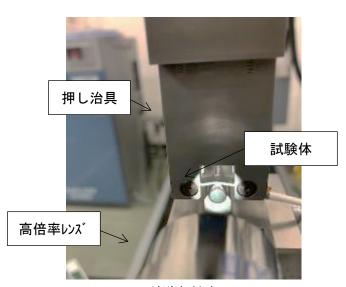


図 3.2.1-8 令和4年度 機械試験(室温)の試験体系(3点曲げ治具、試験体及びAEセンサ)

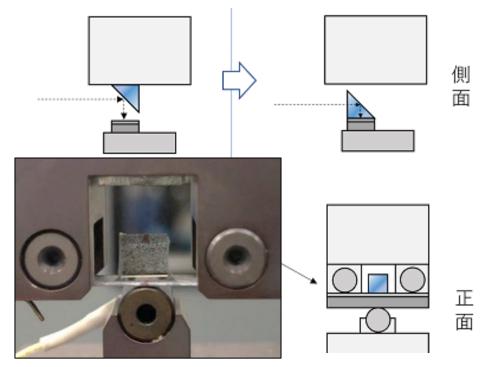


試験のセッティング

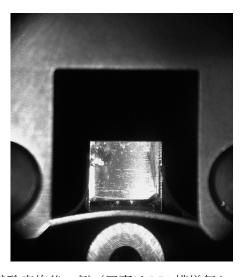


試験部拡大

図 3.2.1-9 令和4年度機械試験(室温)のその場観察用セッティング

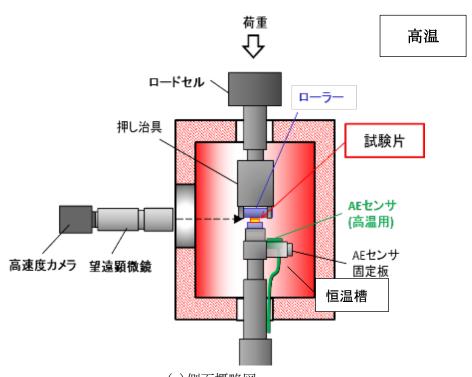


(a) 曲げ試験実施前セッティング(写真は DIC 測定用サンプル)

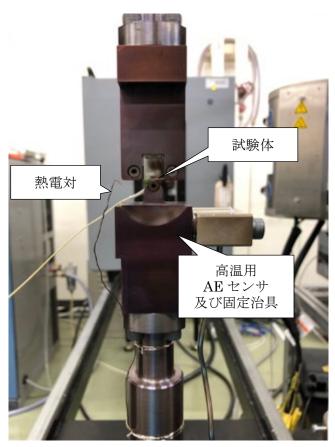


(b) 曲げ試験実施後の例(写真は DIC 模様無しのサンプル)

図 3.2.1-10 令和4年度 室温3点曲げ試験の試験体系(小型ミラーによる表面観察)

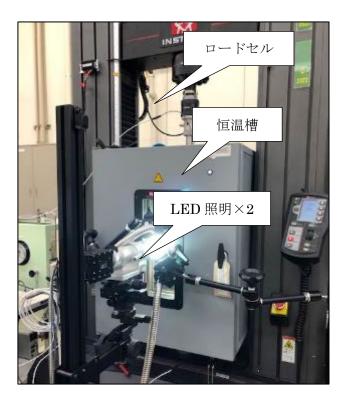


(a)側面概略図



(b) 試験部拡大写真

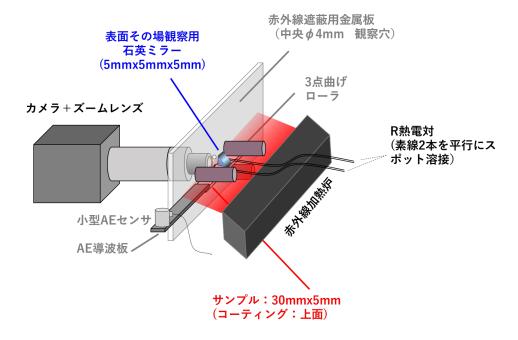
図 3.2.1-11 令和4年度 高温3点曲げ試験の試験体系(3点曲げ治具、試験体及びAEセンサ)



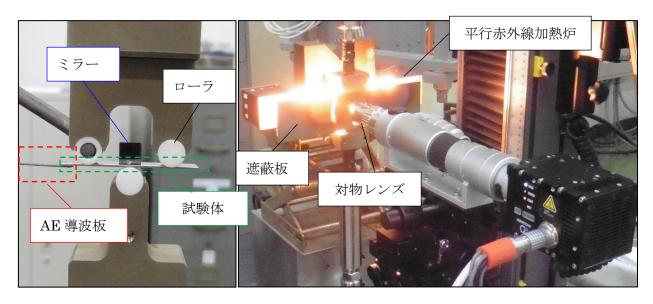
(a) 恒温槽外側のセッティング



図 3.2.1-12 令和 2~令和 4年度 室温/高温 3点曲げ試験のその場観察用セッティング



a. 室温/高温3点曲げ試験のセッティングイメージ図



b. 左:試験体設置部写真 右:高温3点曲げ試験実施中の写真

図 3.2.1-13 令和5年度 機械試験(室温・高温兼用)のその場観察用セッティング

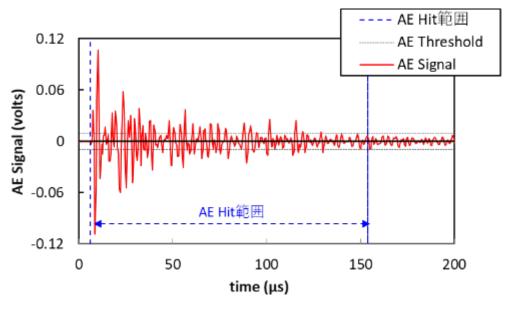


図 3.2.1-14 AE 信号波形の例

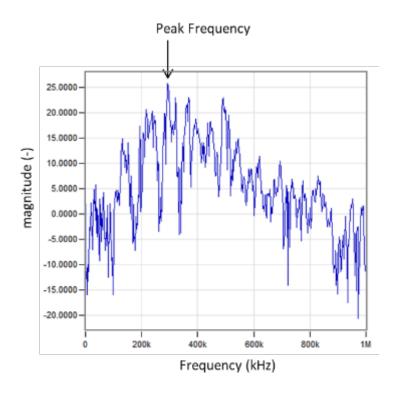
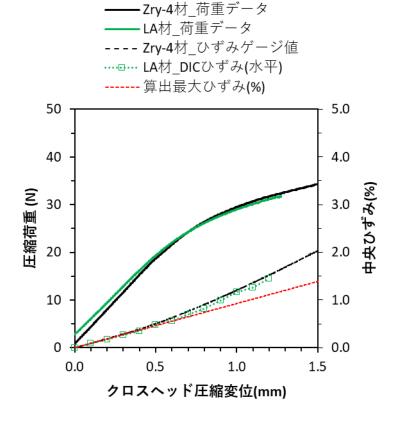


図 3.2.1-15 AE 信号のパワースペクトル図の例



※ひずみ取得方法は以下の通り。

①ひずみゲージ: 共和電業製の汎用箔ひずみゲージを試験体中央、長手方向のひずみ計測の向きに 設置し、3 点曲げ試験を実施 (ゲージ長 0.2mm 型式: KFGS-02-120-C1)

②DIC ひずみ: 3 点曲げ試験において試験体中央表面のその場観察像を取得し、試験体表面のランダム模様の変化から画像解析(DIC 法)によりひずみを取得。

・DIC 解析範囲:約0.5mm×0.8mmの矩形範囲

・ひずみ算出位置及び範囲:上記範囲内から 0.1mm²以下の矩形範囲を任意に選択

③算出ひずみ:次の数式を用いて算出 $\varepsilon = 6 \text{hw/L2}$

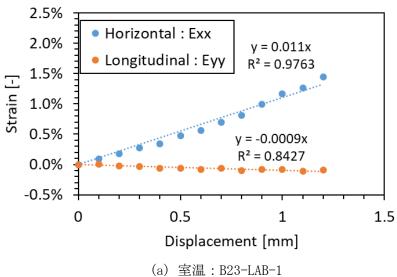
ε: ひずみ

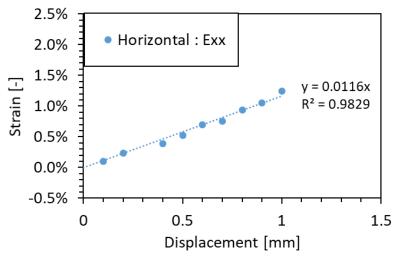
h:試験体の厚さ

w:たわみ量(≒クロスヘッド圧縮変位量と仮定)

L:3点曲げの支点間距離:

図 3.2.1-16 曲げ試験:荷重-変位とひずみの関係(ひずみ取得方法による比較)





(b) 300°C: B23-LAB-3

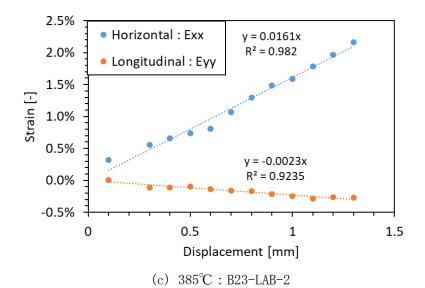
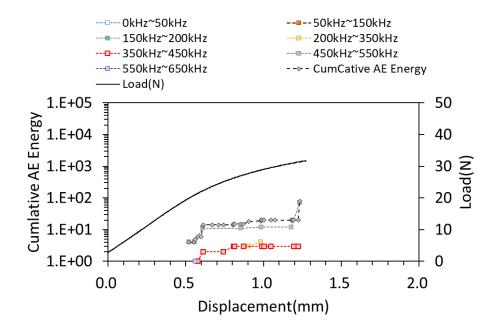
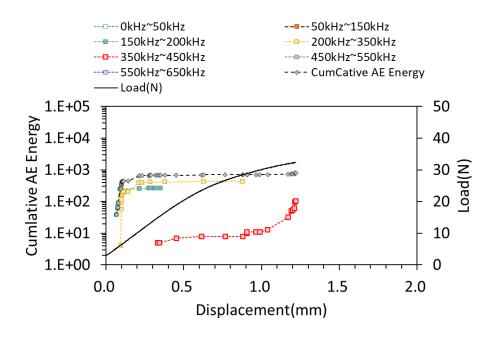


図 3.2.1-17曲げ試験:曲げ部中央ひずみとクロスヘッド圧縮変位の関係(画像相関法:DICによる)



(a) B23-LAB-1



(b) B23-LAB-4

図 3.2.1-18 曲げ試験結果(室温): 荷重及び AE 信号の各ピーク周波数における累積エネルギー変化とクロスペッド圧縮変位

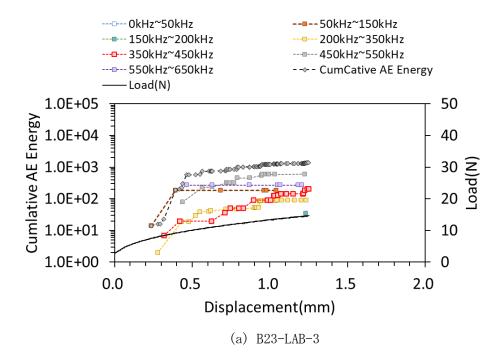
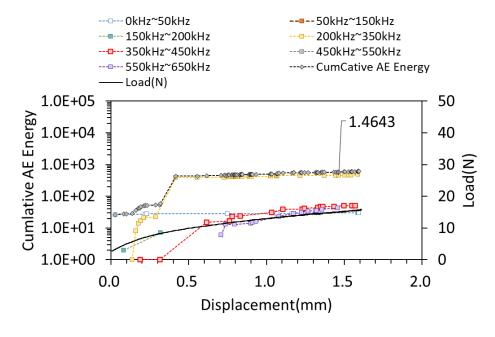
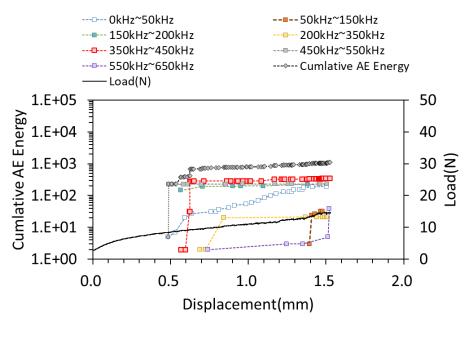


図 3.2.1-19 曲げ試験結果 (300°C): 荷重及び AE 信号の各ピーク周波数における累積エネルギー変化とクロスヘッド圧縮変位



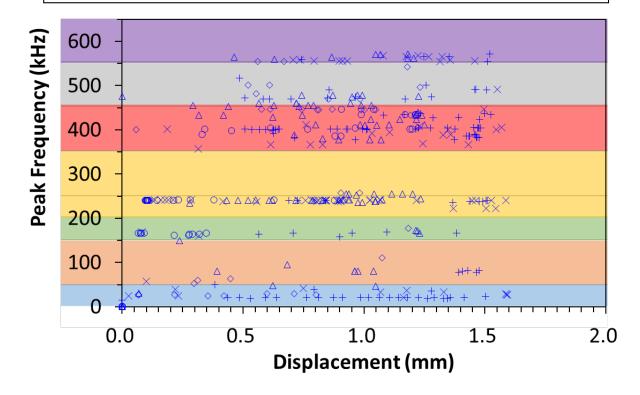
(a) B23-LAB-2



(b) B23-LAB-5

図 3.2.1-20 曲げ試験結果 (385°C): 荷重及び AE 信号の各ピーク周波数における累積エネルギー変化とクロスヘッド圧縮変位

- ⋄ B23-LAB-1_RT
 ⋄ B23-LAB-4_RT
 △ B23-LAB-3_300C
- × B23-LAB-2 385C
- + B23-LAB-5 385C



- ※試験結果に基づき、曲げ試験における AE ピーク周波数の周波数帯は以下 7 種類にグループ分けして 整理した。
- 550kHz~650kHz (紫色で図示した領域)
- ・450kHz~550kHz (灰色で図示した領域)
- ・350kHz~450kHz (赤色で図示した領域)
- ・200kHz~350kHz (黄色で図示した領域)
- ・150kHz~250kHz (緑色で図示した領域)
- 50kHz~150kHz (橙色で図示した領域)
- (青色で図示した領域) • 0∼50kHz

図 3.2.1-21 曲げ試験:クロスヘッド圧縮変位に対応する発生 AE ピーク周波数及び周波数帯分類(全試 験)

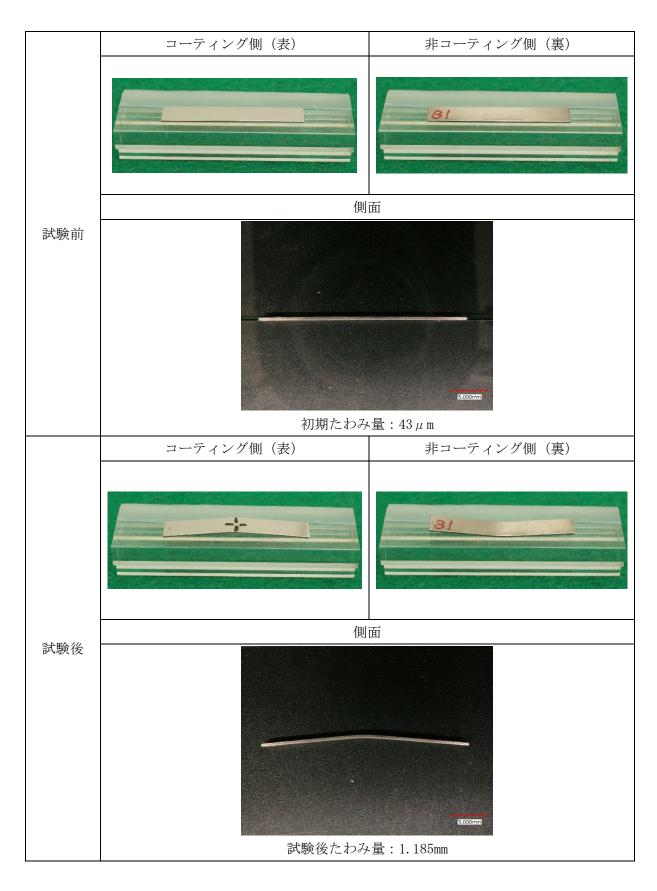


図 3.2.1-22 外観写真 試験体名:B23-LAB-1_RT



図 3.2.1-23 外観写真 試験体名:B23-LAB-4_RT

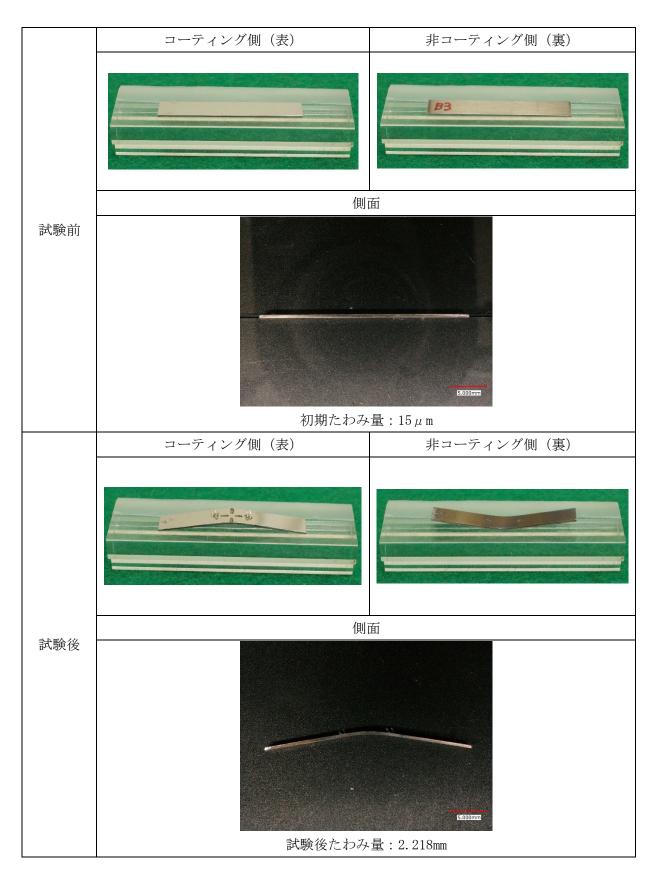


図 3.2.1-24 外観写真 試験体名:B23-LAB-3_3000

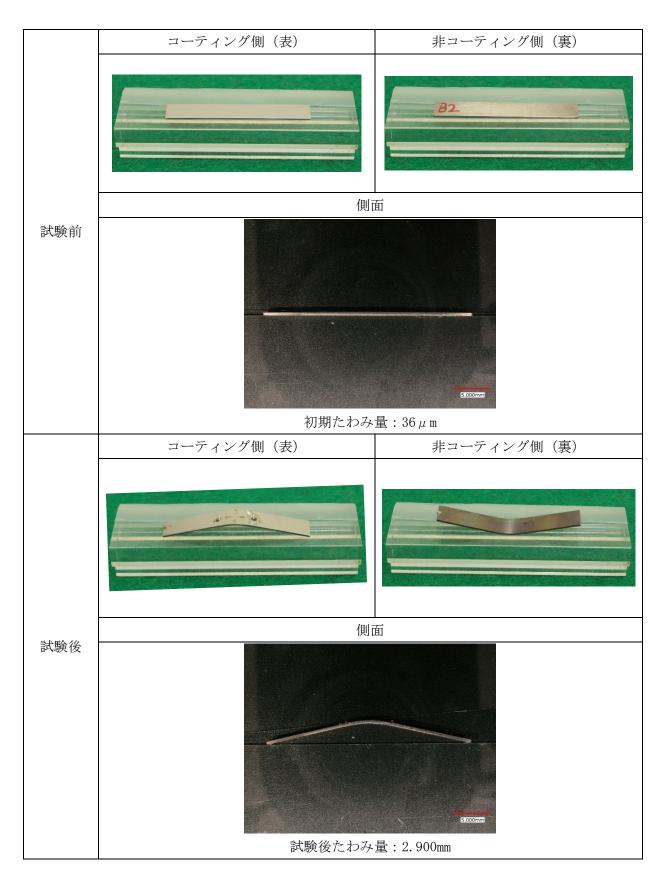


図 3.2.1-25 外観写真 試験体名:B23-LAB-2_385C

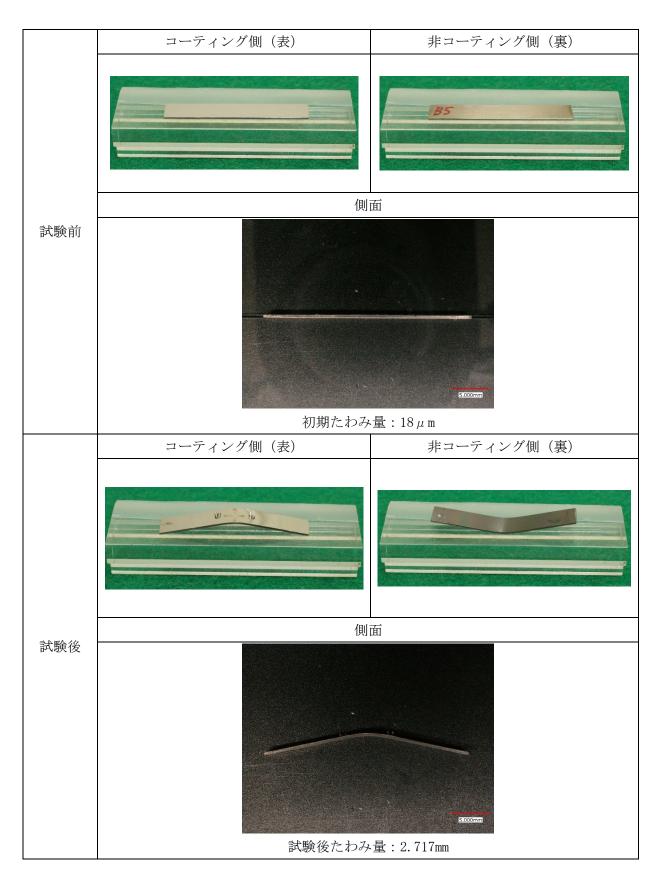


図 3.2.1-26 外観写真 試験体名:B23-LAB-5_385C

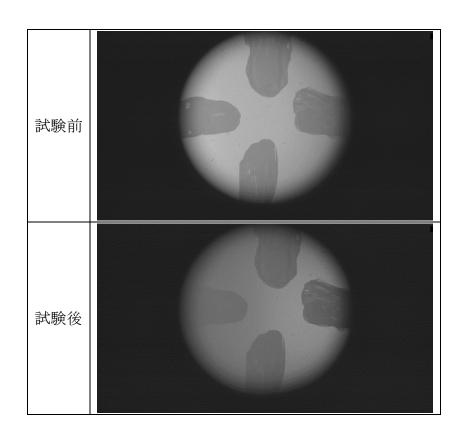


図 3.2.1-27 試験体中央部拡大像 試験体名: B23-LAB-1_RT (スケールは不明)

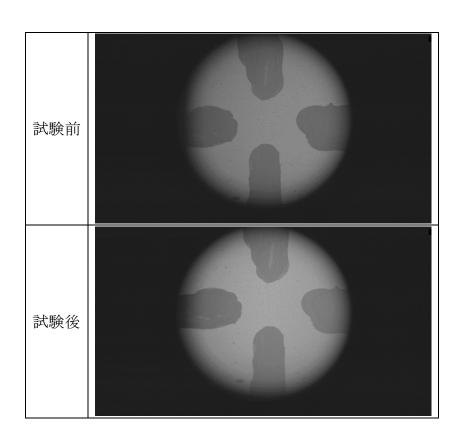


図 3.2.1-28 試験体中央部拡大像 試験体名: B23-LAB-4_RT

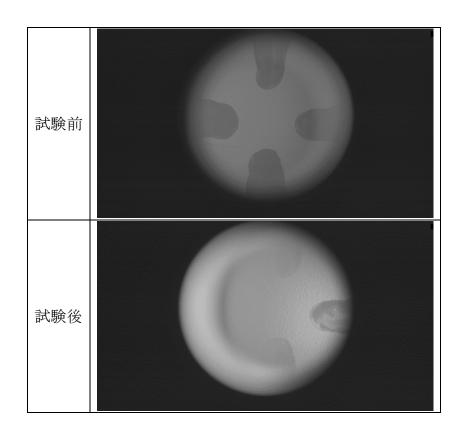


図 3.2.1-29 試験体中央部拡大像 試験体名:B23-LAB-3_300C

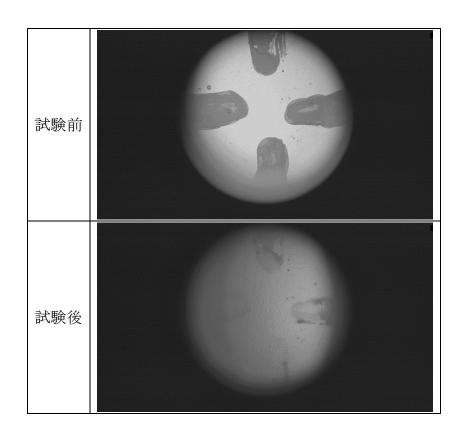


図 3.2.1-30 試験体中央部拡大像 試験体名:B23-LAB-2_385C

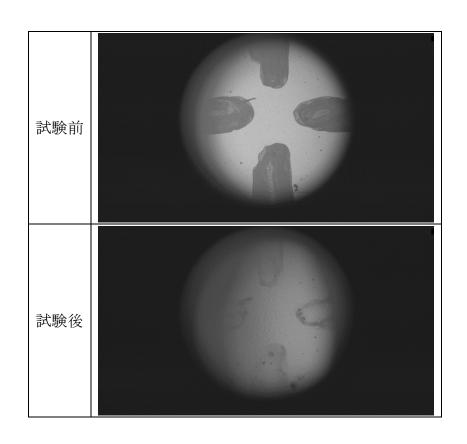
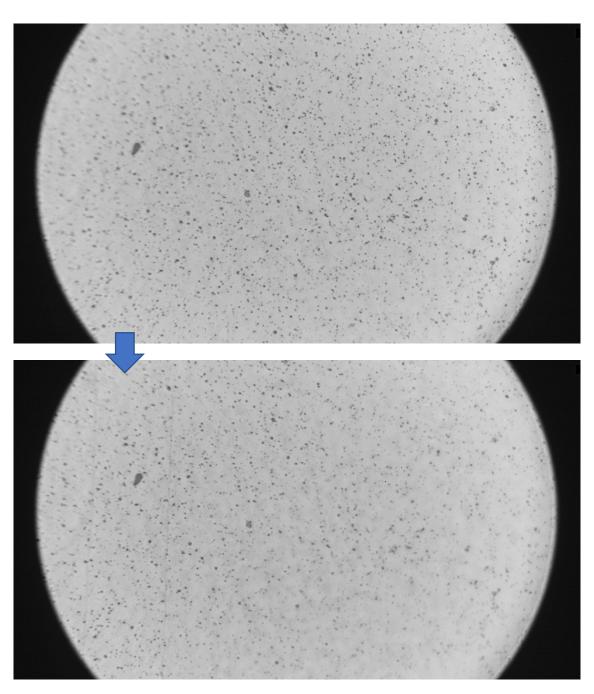


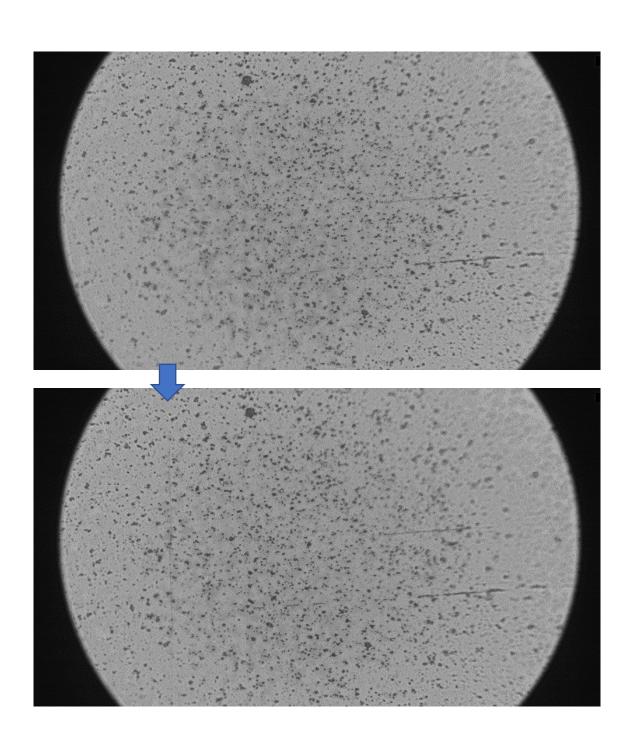
図 3.2.1-31 試験体中央部拡大像 試験体名:B23-LAB-5_385C



LAB-1_RT

室温 上:1.2mm 下:1.273mm

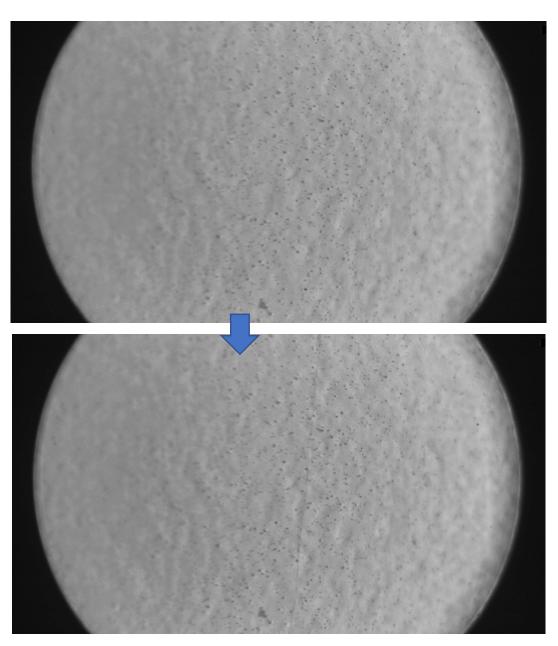
図 3.2.1-32 曲げ試験:その場観察像(クラック発生前後)試験体名:B23-LAB-1_RT



LAB-4_RT

室温 上:1.10mm 下:1.20mm

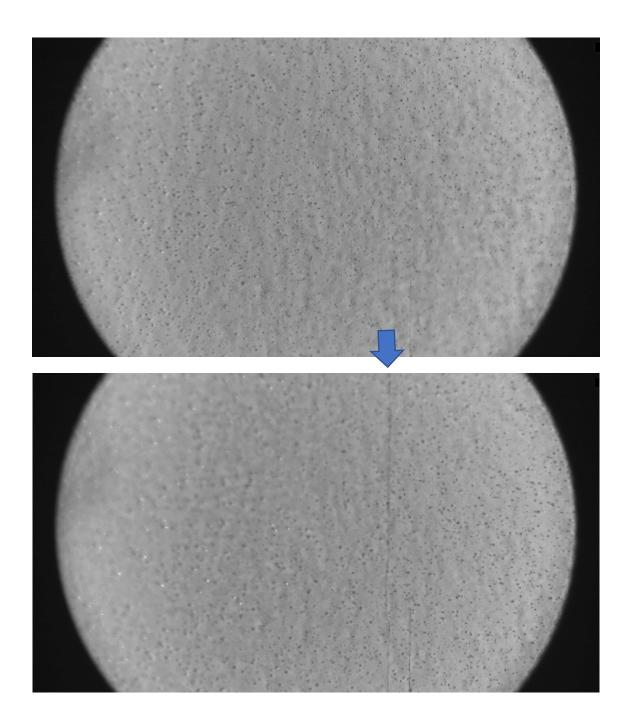
図 3.2.1-33 曲げ試験:その場観察像(クラック発生前後)試験体名:B23-LAB-4_RT



LAB-3_300C

300℃ 上:1.20mm 下:1.25mm

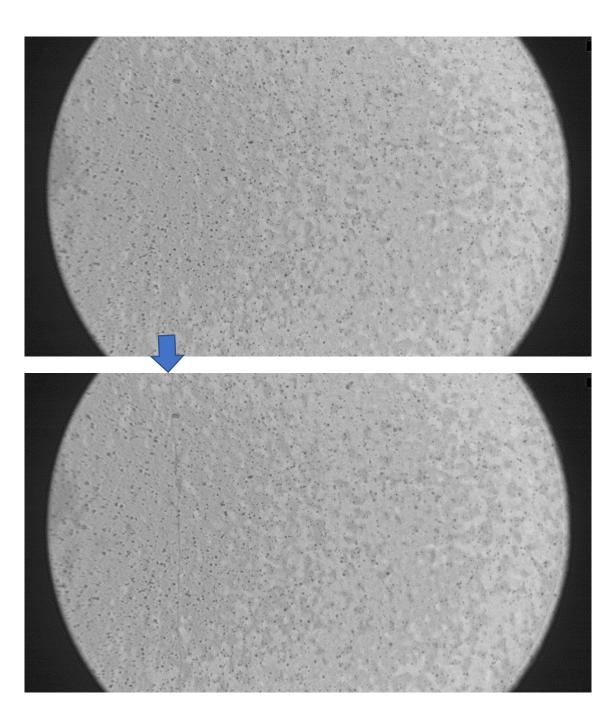
図 3.2.1-34 曲げ試験:その場観察像(クラック発生前後)試験体名:B23-LAB-3_3000



LAB-2_385C

385°C 上:1.5mm 下:1.6mm

図 3.2.1-35 曲げ試験:その場観察像(クラック発生前後)試験体名:B23-LAB-2_385C



LAB-5_385C

385°C 上:1.50mm 下:1.53mm

図 3.2.1-36 曲げ試験:その場観察像(クラック発生前後)試験体名:B23-LAB-5_385C

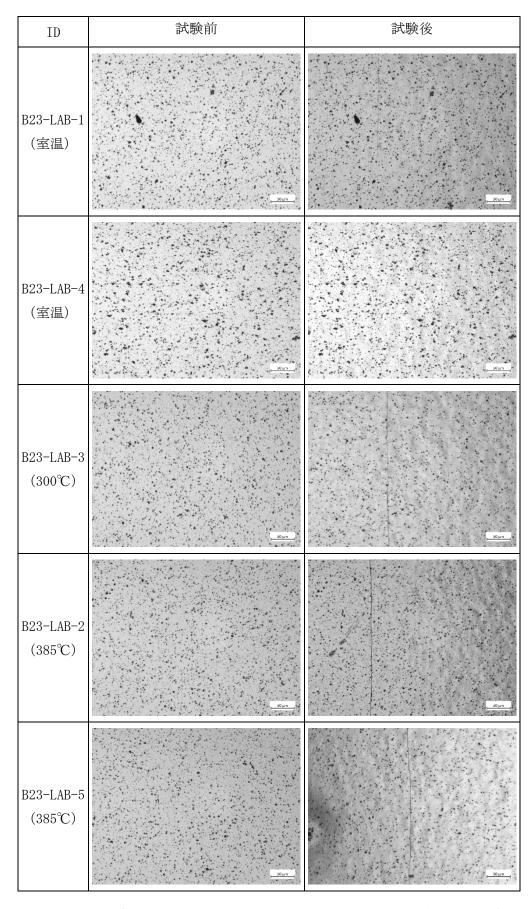


図 3.2.1-37 曲げ試験:光学顕微鏡による表面観察写真(試験前後比較 低倍率)

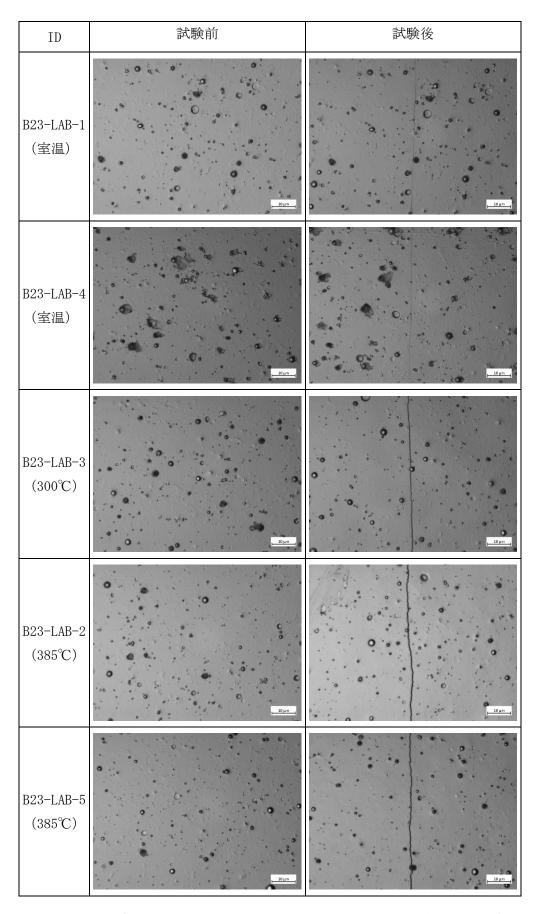
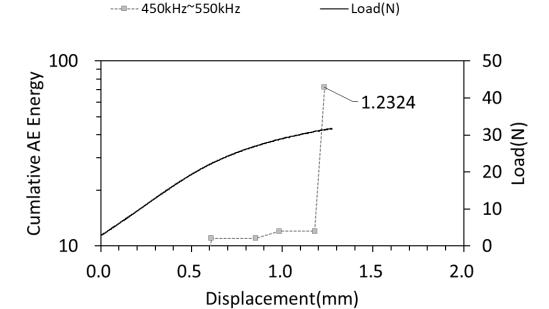
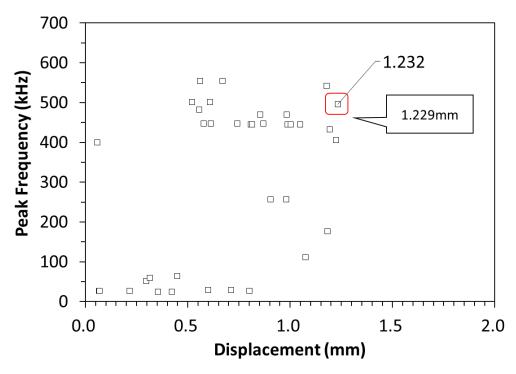


図 3.2.1-38 曲げ試験:光学顕微鏡による表面観察写真(試験前後比較 高倍率)



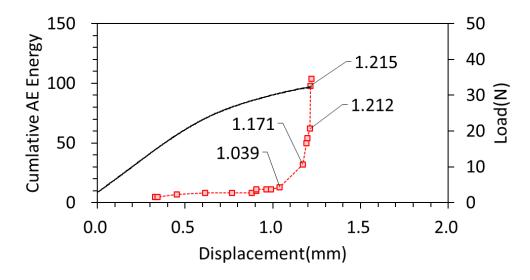
(a) 荷重及び AE 信号の特定ピーク周波数における累積エネルギーの変化と-クロスヘッド圧縮変位



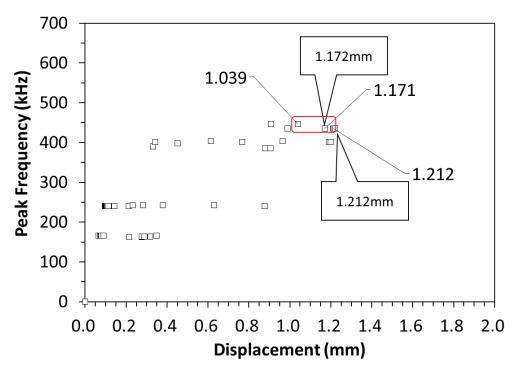
(b) AE 信号ピーク周波数と-クロスヘッド圧縮変位

図 3.2.1-39 曲げ試験結果(室温): B23-LAB-1_RT のクラック発生タイミング





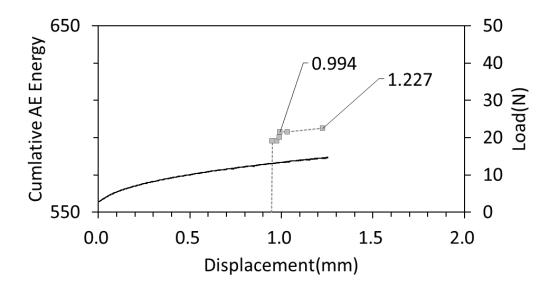
(a) 荷重及び AE 信号の特定ピーク周波数における累積エネルギーの変化と-クロスヘッド圧縮変位



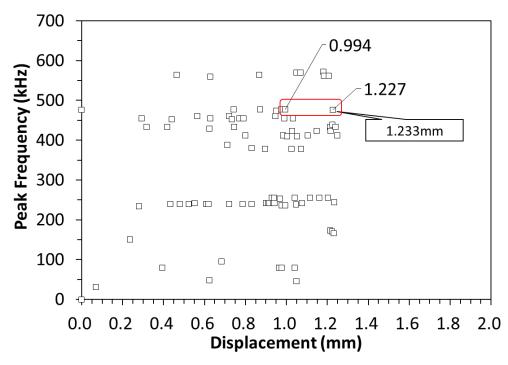
(b) AE 信号ピーク周波数と-クロスヘッド圧縮変位

図 3.2.1-40 曲げ試験結果(室温): B23-LAB-4_RT のクラック発生タイミング





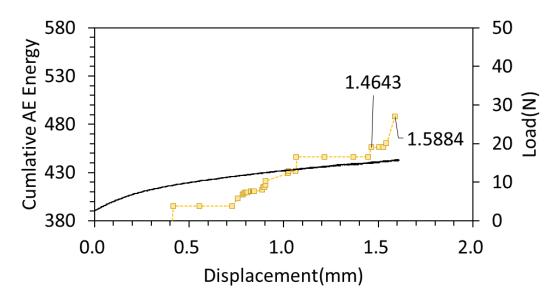
(a) 荷重及び AE 信号の特定ピーク周波数における累積エネルギーの変化と-クロスヘッド圧縮変位



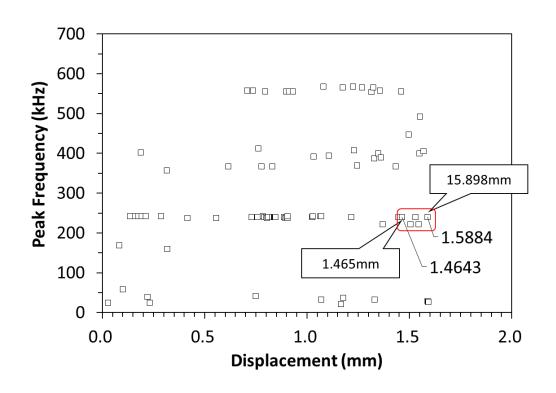
(b) AE 信号ピーク周波数と-クロスヘッド圧縮変位

図 3.2.1-41 曲げ試験結果 (300°C): B23-LAB-3_3000 のクラック発生タイミング





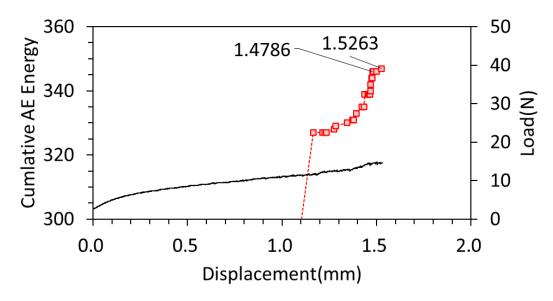
(a) 荷重及び AE 信号の特定ピーク周波数における累積エネルギーの変化と-クロスヘッド圧縮変位



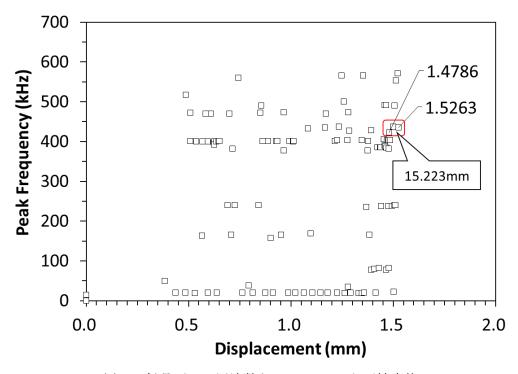
(b) AE 信号ピーク周波数と-クロスヘッド圧縮変位

図 3.2.1-42 曲げ試験結果 (385°C): B23-LAB-2_3850 のクラック発生タイミング



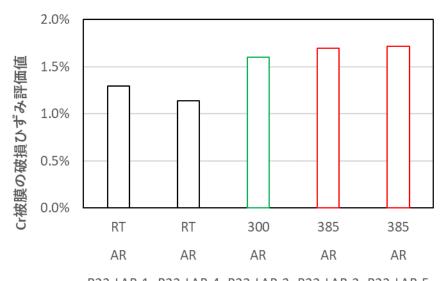


(a) 荷重及び AE 信号の特定ピーク周波数における累積エネルギーの変化と-クロスヘッド圧縮変位



(b) AE 信号ピーク周波数と-クロスヘッド圧縮変位

図 3.2.1-43 曲げ試験結果 (385°C): B23-LAB-5_3850 のクラック発生タイミング



B23-LAB-1 B23-LAB-4 B23-LAB-3 B23-LAB-2 B23-LAB-5

試験温度、基材状態及び試料ID

図 3.2.1-44 曲げ試験: Cr 被膜の破損ひずみ評価

3.2.2 引張試験(再委託先:NDC)【R2-R5】

3.2.2.1 はじめに

(1) 概要

本研究では、曲げ試験と同じ AE 法及び直接観察法を機械試験に組み合わせたその場測定システムを用いて Zr 合金上に成膜された金属 Cr コーティングに対して引張試験を実施し、曲げ試験と同様に Cr コーティングの破損ひずみ及び Cr コーティングを付与した Zr 合金の機械特性を取得した。また、従来の実機燃料において想定されうる水素脆化の影響について確認するため、基材に水素脆化を与えた Cr コート Zry-4 板材の作製手法を検討した。さらに当該手法を用いて作製した試験体に対し、同様に上記システムを用いた引張試験を実施し、水素脆化による影響を確認した。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度では、引張試験に係る試験体系を準備した。

令和3年度では、金属被覆ジルカロイ合金の引張試験を実施した。

令和4年度では、水素吸収金属被覆ジルカロイ合金の引張試験を実施した。

【令和5年度実施内容】

令和4年度までの成果を受け、令和5年度では通常運転条件及びより高温における水素吸収金属被覆 ジルカロイ合金の引張試験を実施した。

(2) 目的

引張試験は曲げ試験と同様に通常運転(300°C)~異常過渡(385°C)の範囲において、Cr コート Zr 合金の被膜部の破損ひずみ評価を実施するとともに、水素吸収による材料全体の強度影響、Cr コーティング部破損ひずみへの影響確認を目的として実施した(図 3. 2. 1-1 参照)。

(3) 課題

通常の燃料被覆管では腐食により水素吸収が発生し、外面近傍に水素化物が集中する現象(Hydride segregation)が発生する。Cr コーティングは腐食を抑制するため水素吸収も抑制されると予想されるが、定量的な結果についての知見は現状不十分であることから、本試験では保守的にCr コーティング付きのZr合金管に通常Zr合金管のように水素吸収及び偏析が発生した場合を想定し、Cr コーティング部の破壊挙動への影響を確認するための試験を実施した。

3.2.2.2 試験装置

試験装置には3.2.1項に示す曲げ試験と同様の装置を使用した。

3.2.2.3 試験体

試験体の基材には3.2.1 項に示す曲げ試験と同様に Zry-4 のシート材を用いた。また、図3.2.1-1 に示す通り、引張試験は被覆管が軸方向のひずみを受ける事象との対応を想定し、試験体の長手方向が「圧延方向 (RD: Rolling Direction)」となるよう作製することとした。 Zry-4 シート材は三菱原子燃料株式会社製の厚さ約0.47 mmのロール状の材料を購入し、幅5 mm、全長50 mm (RD方向)の板材を切出した。切出し後の Zry-4 板材に対し、一部の材料は3.3.3 項に示す処理によって水素吸収処理を実施し、その後、図3.2.2-1 に示す全長30 mmの引張試験片形状に加工した。上記処理完了後、東京大学にて Cr を成膜し、引張試験の試験体とした。また、水素吸収を行った材料はさらに3.3.3 項に示す処理によって水素偏析処理を実施した(以降、上記の水素吸収及び偏析処理を行った材料を「水

素偏析材(HS)」、行っていない材料を「受取材(AR)」と呼称する)。

なお、令和 4 年度は通常の形状の引張試験体を用いて試験を実施したが、当該形状ではクラックの 発生位置がランダムであり、その場観察で十分な情報が得られない問題を有していた。そこで試験体 は通常の引張試験体形状に対し、中央に円形の切欠きを 2 か所設けたものとすることで、その場観察 視野内において試験中の軸方向ひずみ量が最大となり、最初のクラックが発生するような試験体系と した。

また、AE 導波板を切欠き部から十分離れた位置として、切欠き部中央から下方 5 mm の位置にスポット溶接した。高温の引張試験においては切欠き部の上下に熱電対をスポット溶接した。切欠きのない試験体で温度分布を予測し、切欠き部の上方 5 mm 離れた位置に設置した熱電対の温度を、中央部の温度が目標温度となるように設定した値に制御した。

3.2.2.4 試験体系

試験手法の概要を図3.2.2-2 (a) に、試験の写真を図3.2.2-2 (b) に示す。本試験では万能試験機のクロスヘッドを引き上げることで試験体に引張を付与するため、クロスヘッド変位は引張変位量を意味する。治具の寸法は試験体の形状に合わせて設定し、つかみ治具は引張試験体の肩部を治具の型に合わせて嵌めることで試験体に引張りを与える構造とした。

3.2.2.5 試験条件及びデータ

表 3. 2. 2-1 に試験条件を表 3. 2. 2-2 に試験体の情報を示す。3. 3. 3 項に示す通り、実機高燃焼度 Zr被覆管内の水素表面偏析状態を模した水素偏析材を用意し、水素偏析部が Cr コーティングに及ぼす影響有無につき確認した。また、Cr コーティングした Zr 合金試験体の他にコーティングなしの試験体を用意し、リファレンスとした。

3.2.2.6 試験方法

試験は以下の手順にて実施した。

- 試験体を所定の形状に加工した。
- ② DIC 解析実施用の試験体(リファレンス用のコーティング無し Zry 材)については、白色の耐熱マーカーで観察面を全面塗装後、黒色の耐熱スプレーを散布し、飛沫により微小なランダムパターンを模様付けした。
- ③ 高温条件の場合、平行赤外線加熱炉を所定位置に設置した。
- ④ Zry-4 製の AE 導波板を試験体の切欠き部中央から約-5 mm の位置にスポット溶接した。また、AE 導波板上でホットワックスを加熱し、小型 AE センサをホットワックスに押付けた後、自然冷却により固着させた。
- ⑤ 荷重の負荷がない程度に引張治具を下げ、緩めた状態で試験体を治具の掴みに前後の傾きが無いようにセットしたのち、予荷重を付与し、試験体を固定した。
- ⑥ 高温条件の場合、試験体の中央 2 点(切欠き部中央から+5 mm、及び-2 mm 位置)に φ 0.2 mm の R 熱電対素線(碍子付き)を設置した。なお、設置方法は JIS 規格の測温方法[3.2.1-4]を参考とし、各素線の対は+側と-側の先端を、測温位置を中心に約 0.5~1.0 mm の間隔で平行に配置し、スポット溶接した。
- ⑦ 試験体の観察面に LED 照明を照射し、試験体側面を観察しながら、視野の範囲でピントが合うよ 3.2.2-2

う、カメラの位置、角度及び倍率を調整した。

- ⑧ 高温条件の場合、試験体設置後に遮蔽板を設置し、所定の温度まで試験体を昇温し、試験体温度 が所定の温度で熱伸びが安定するまで待機した。
- ⑨ AE 解析用 PC でテストデータを取得し、バックグラウンドノイズの状態を確認した (ノイズの大きい場合は配線を見直し、ノイズが最小になる状態とした)。
- ⑩ 準備完了後、万能試験機による機械試験、及び AE 解析システム及びその場観察システムによるデータ取得を同時に開始した。
- ① 試験体の観察面に LED 照明を照射し、試験体側面を観察しながら、視野の範囲でピントが合うよう、カメラの位置、角度及び倍率を調整した。
- ② 準備完了後、万能試験機による機械試験、及び AE 解析システム及びその場観察システムによるデータ取得を同時に開始した。
- ③ 所定の時間ごとに試験中の観察像を保存するとともに、動画を保存した。
- ④ (ア)所定の値より大きな AE Energy の検出、(イ)観察映像上におけるクラックの検出、または (ウ)荷重-変位線上で荷重が最大値に到達 以上(ア)~(ウ)のいずれかを確認した以降、万 能試験機を停止し、データ取得を終了した。

3.2.2.7 評価方法

Cr コーティング部の破損ひずみの評価手法について、以下(1)(2)の通り記載する。

(1) ひずみデータの整理方法

ひずみ計測は曲げ試験と同様、DIC 法にてデータを取得した。ただし、エッジ部についてはひずみが局在化しており、さらにその場観察においては視野の端であることからデータの信頼性が低いと判断し、FEM 解析による推定を実施した。ひずみ算出プロセスの概要を以下①~⑤に示す。

- ① 表面にコントラストの明確なランダムパターンを有する試験体 (Cr コーティング無しの試験体 に耐熱塗料を塗布したもの)を用意する。
- ② 機械試験中、その場観察像を取得する。
- ③ 撮影した映像と試験データを突合せ、得られたひずみと対応するクロスヘッド圧縮変位及び荷重を確認する。
- ④ FEM 解析にて、その場観察+DIC により局所ひずみを取得した位置(切欠き中心部)の解析データにて荷重-ひずみ線図が元データと一致することを確認する。
- ⑤ 次に FEM 解析にて、切欠き部の外側端部 (「エッジ」と呼称する) における荷重-ひずみ線図を 算出する。

FEM 解析に用いた解析モデルを図 3.2.2-3 に、解析イメージを図 3.2.2-4 に示す。また、解析結果 について図 3.2.2-5 に示す。図 3.2.2-3 に示す通り、解析は Cr コーティングが無い状態の Zry-4 試験 体を想定し、その形状を模擬した 3 次元 1/4 対称モデルとし、境界条件として R 部の厚み全体に軸方 向ひずみの作用面を設定した。図 3.2.2-6 の通り、荷重-ひずみを DIC 解析結果及び試験結果からプロットしたものと解析結果を合わせ込む形でパラメータを設定した。

(2) AE 信号の整理方法

曲げ試験と同様の手法(3.2.2.7(2)参照)を用いて整理を実施した。

3.2.2.8 引張試験の結果と考察

引張試験の試験結果につき、以下のとおり図表に AR、HS、Ref を示す。(以下、リファレンス用のコーティングなし Zry 材の受取材及び水素偏析材を「Ref」と呼ぶ)

・荷重変位及び AE 信号履歴

AR:図 3.2.2-7~図 3.2.2-12 HS:図 3.2.2-13~図 3.2.2-17

・AE信号のピーク周波数履歴

AR:図 3.2.2-18~図 3.2.2-23 HS:図 3.2.2-24~図 3.2.2-28

・AEピーク周波数発生帯の比較

AR: 図 3.2.2-29 HS: 図 3.2.2-30

Ref:図 3.2.2-31

・引張試験体の外観写真(試験前後の比較写真)

AR: 図 3.2.2-32~図 3.2.2-37 HS: ~図 3.2.2-38~図 3.2.2-42

・切欠き部の状態(試験前後の比較写真)

AR: \boxtimes 3. 2. 2-43 \sim \boxtimes 3. 2. 2-48 HS: \boxtimes 3. 2. 2-49 \sim \boxtimes 3. 2. 2-53

・その場観察像(試験中の表面変化写真)

AR: $\boxtimes 3.2.2-54 \sim \boxtimes 3.2.2-59$ HS: $\boxtimes 3.2.2-60 \sim \boxtimes 3.2.2-64$

試験後の破断部断面金相写真

AR: \boxtimes 3. 2. 2-65 \sim \boxtimes 3. 2. 2-68 HS: \boxtimes 3. 2. 2-69 \sim \boxtimes 3. 2. 2-72

・周波数分離した AE 信号の履歴(AE 信号及びその場観察からの総合判定)

AR: 図 3.2.2-73~図 3.2.2-75 HS: 図 3.2.2-76~図 3.2.2-78

表 3.2.2-3 に基材の強度に関する結果を示す。

試験後の破断部の断面写真(図 3.2.2-65~図 3.2.2-68 及び図 3.2.2-69~図 3.2.2-72)より、基材を含む材料全体の特性として、HS 材では室温ではくびれがなく脆性的な破壊をしていると考えられ、300 C、385 C においては破断部にくびれが生じていることから延性的な破壊となっていると考えられる。一方でAR 材では温度に寄らず延性的な破断状態と考えられ、室温でのみ水素偏析層が基材強度に大きく影響したものと推察される。

また、金属材料は一般に温度が高いほど延性が上がること、及び水素化物の固溶限界が 300℃で約 100 ppm、400℃で約 200 ppm であることから、HS 材では水素化物が試験中材料に全固溶していた可能性があり、定性的には妥当な傾向を示す結果であると考えられる。

表 3. 2. 2-4 及び図 3. 2. 2-79 に Cr コーティングの破損ひずみの評価結果を示す。図表より、Cr コーティング部の破損ひずみについて AR 材では室温、300℃は同程度の値を示し、385℃では有意に高い破損ひずみとなった。一方で、HS 材では 300℃、385℃と温度の上昇に伴い、徐々に Cr コーティング部の破損ひずみが大きくなる傾向であった。

以下に示す通り、J. Jiang らの 2020 年の報告例[3. 2. 2-1] 及び 2021 年の報告例[3. 2. 1-3]において Cr

コーティングの初期クラックの発生ひずみが DBTT を境に大きく変化することが報告されており、Multi Arc Ion Plating 方式 (10 μ m) では 400 \mathbb{C} 程度、Magnetron Sputtering 方式 (13 μ m) では 450 \mathbb{C} 程度 (図 3. 2. 2-80 参照) であることが示されている。

ここで表 3.2.2-5 に先行研究の結果と本試験の結果との比較を示す。今回の曲げ及び引張試験結果、ならびに先行知見の結果を考慮すると、本報告での曲げ試験結果における 385℃までの結果は全て DBTT 以前程度の破損ひずみ量を示していると考えられ、本報告での引張試験結果では 300℃と 385℃の間に Cr コーティングの DBTT が存在していたものと推察される。

引張試験の結果と曲げ試験の結果とでは 385℃の結果に大きく違いが生じているが、両試験における ひずみ速度の差が影響している可能性が考えられる。表 3.2.2-5 より曲げ試験におけるひずみ速度は、 引張試験よりも 1 桁高い。図 3.2.2-81 (引用: Alam ら[3.2.2-3]) に示す通り、ひずみ速度が高いほど DBTT は上昇することがアルミ基材に Pt 成膜した試験で示されており、ひずみ速度 10⁻³ から 10⁻² への上昇で 100℃程度上昇する可能性が示されていることから、曲げ試験においては DBTT が引張試験よりも高い状態にあったと推察される。また、その場観察像より取得したひずみ量は切欠き正面中央部における ひずみ量であり、切欠きエッジ部における軸ひずみ量は FEM 解析に基づくものである。切欠きエッジ部は応力集中が起きている箇所であり、ひずみ量の変化が大きい領域であるため、変位量からひずみ量への換算の際に過大評価となっている可能性もある。

次に HS 材における水素偏析層の影響につき考察する、室温においては水素化物の偏析により、基材側が脆性的な挙動を示したことで水素化物が Cr コーティングよりも先に破損し、その上にあった Cr コーティングにもクラックが入った可能性が考えられる。また、300℃、385℃においては試験温度上昇に伴う基材側の延性回復及び水素の固溶の2つの作用により、水素偏析層の影響が低減された可能性がある。また、当該試料では水素偏析部よりもエッジ側(受取材と同じ部位)の方が、優先的にクラックが入る様が確認されているが、同様の理由によると推察される。

なお、385℃の偏析材 HTLA-T6-2 については受取材と比較して大きなひずみ量であり、基材の水素量は 100 ppm 前後であったため、水素化物が固溶し、水素化物影響が低減されたものと推定される。一方で 385℃の偏析材 HTLA2-T4-4 のひずみ量評価値は受取材や HTLA-T6-2 と比較して低い結果となっており、水素偏析層の厚さの他、基材中の水素の吸収量が高く局所的に水素が固溶しきらない部分が生じ、基材が比較的脆化した状態を示したためと推察される。

以上より、水素化物は高温においては水素化物固溶により水素化物偏析の効果は顕著ではなくなる結果が得られたものの、同時に偏析層が厚い場合(HTLA2-T4-4)の結果例から、水素吸収量によっては破断ひずみに影響を及ぼす可能性が示された。

3.2.2.9 まとめ

令和2年度に導入したAE法及び直接観察法を機械試験に組み合わせたその場測定システムを用いてZr合金上に成膜された金属Crコーティングに対して引張試験を実施し、Crコーティング被膜の破損ひずみ及びCrコーティング被膜を付与した材料全体の機械特性を取得した。

また、従来の実機燃料において想定されうる水素脆化の影響について確認するため、基材に水素脆化を与えた Cr コーティング Zry-4 板材を作製し、同様に上記システムを用いた引張試験を実施し、運転状態に置いて基材中の水素吸収は少量であれば Cr コーティング部の破損ひずみに大きな影響は生じないと考えられるが、吸収量によっては Cr コーティング部の破損をより早期に生じさせる可能性があることを試験的に確認した。

3.2.2.10 参考文献

- [3.2.2-1] J. Jiang, et al. "Comparative study on the tensile cracking behavior of CrN and Cr coatings for accident-tolerant fuel claddings", 2021
- [3.2.2-2] H.-G. Kim et al. "Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating", 2015"
- [3.2.2-3] M.Z. Alam et al. "Tensile behavior of a free-standing Pt-aluminide (PtA1) bond coat", 2013

表 3.2.2-1 引張試験条件

	試験温度(℃)							
	RT:室温	300	385					
AR: 受取材	0	0	0					
HS:水素偏析材	0	0	0					

表 3.2.2-2 引張試験:試験体

ID	材料区分	基材 状態	試験 温度 (℃)	初期 Cr 膜厚 (μm)	幅 (mm)	肉厚 (mm)	全長 (mm)	水素吸収量 (ppm)	表層 水素偏析層厚さ (μm)
TLA-T6-1	LA	AR	RT	2. 54	1.02	0.466	30.08	26	-
TLA-T6-4	LA	AR	RT	1. 27	1.00	0.464	30.07	21	_
TLA-T6-3	LA	AR	300	1. 16	1. 01	0.466	30.08	27	_
TLA-T6-6	LA	AR	300	1.83	1. 03	0.466	30.06	25	_
TLA-T6-2	LA	AR	385	2.00	1.01	0.468	30.06	28	_
TLA-T6-5	LA	AR	385	1. 30	1.03	0. 457	30.06	28	_
HTLA-T6-3	LA	HS	RT	3. 94	0. 99	0. 476	30.06	94	20
HTLA-T6-6	LA	HS	RT	1.53	1.00	0. 471	30.06	110	24
HTLA-T6-5	LA	HS	300	1. 42	1.01	0. 471	30. 11	82	17
HTLA-T6-2	LA	HS	385	1. 43	0. 98	0.479	30.05	81	-
HTLA-T4-4	LA	HS	385	1.31	1. 03	0. 459	30.06	196	39

表 3.2.2-3 引張試験結果:基材強度の確認

ID	試験温度	材料	降伏荷重(kN)	最大荷重(kN)	降伏応力 (MPa) ^{※1}	最大応力 (MPa) ^{※1}	塑性伸び (%) ^{※2}
T23-TLA-T6-1	RT	AR	0. 189	0. 281	397	591	1.6%
T23-TLA-T6-4	RT	AR	0. 150	0. 279	324	601	1.5%
T23-TLA-T6-3	300C	AR	0.063	0. 133	134	282	2.4%
T23-TLA-T6-6	300C	AR	0.079	0. 134	164	280	2.6%
T23-TLA-T6-2	385C	AR	0.058	0. 117	122	248	2. 5%
T23-TLA-T6-5	385C	AR	0.049	0.115	104	244	2. 5%
T23-HTLA-T6-3	RT	HS	0. 160	0. 285	339	604	0.8%
T23-HTLA-T6-6	RT	HS	0. 203	0. 282	436	606	0.7%
T23-HTLA-T6-5	300C	HS	0.067	0.140	143	296	1.8%
T23-HTLA-T6-2	385C	HS	0.058	0.118	124	252	2. 2%
T23-HTLA-T4-4	386C	HS	0.069	0.120	147	255	2.5%

^{※1} 試験荷重に対し、試験前に測定した切欠き部の肉厚と幅により算出した断面積で除し、公称応力値を算出した。

^{※2} 試験体形状から変形の大部分は切欠き部が担うと考えられるため、試験後の試験体突合せにより試験前全長との差を「塑性変形量」とした。

表 3.2.2-4 引張試験結果: Cr コーティング部の破損ひずみ

ID 材		試験温度(℃)	その場	楊観察像		AE f	言号	クラック発生変位	Cr コーティ
	材料		クラック発生部位	クラック確認時 変位(mm)	ひずみ 換 算値	AE 発生時変位(mm)	AE 周波数 (kHz)	評価値(mm)	ングの破損ひ ずみ 評価値*
TLA-T6-1	AR	RT	エッジ・中央	0. 27	1. 21%	0. 26	384	0. 26	1.03%
TLA-T6-4	AR	RT	エッジ・中央	0. 28	1. 77%	0. 28	505	0. 28	1.53%
TLA-T6-3	AR	300	エッジ・中央	0.19	2. 59%	0.19	388	0. 16	1.48%
TLA-T6-6	AR	300	エッジ・中央	0. 15	1. 41%	0.14	453	0. 14	1. 13%
TLA-T6-2	AR	385	エッジ・中央	0.18	4. 15%	0.18	373	0. 18	3.90%
TLA-T6-5	AR	385	エッジやや下側	0. 23	5. 91%	0. 21	208	0. 21	4.81%
HTLA-T6-3	HS	RT	正面(偏析部)・やや上側	0.19	0. 29%	0.19	380	0. 19	0. 29%
HTLA-T6-6	HS	RT	正面(偏析部)	0. 25	0. 52%	0. 25	369	0. 24	0.41%
HTLA-T6-5	HS	300	正面(偏析部)	0. 21	2. 11%	0. 2	210	0. 19	1. 27%
HTLA-T6-2	HS	385	エッジ・中央	0. 2	4. 66%	0. 2	494	0. 19	4. 08%
HTLA-T4-4	HS	385	正面(偏析部)	0. 23	2. 64%	0.2	205	0. 21	2. 64%

[※]曲げ試験同様、破損ひずみの値は以下により変位を評価し、図 3.2.2.6 の関係によりひずみ量に換算した。

①その場観察において最初にクラック発生を確認した変位を「クラック確認時変位」とし、基準とした。

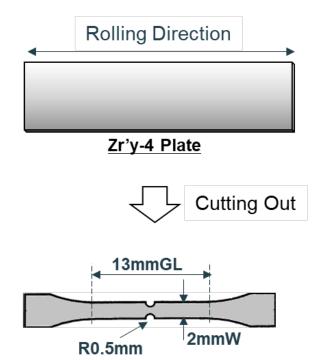
②クラックの起点は①より少し前の時点に存在*すると仮定し、AEデータから③④の通り値を補正。

③AE 信号をピーク周波数ごとに分け、①の変位の前後にて大きなトレンドの変化を生じている周波数グループを確認。

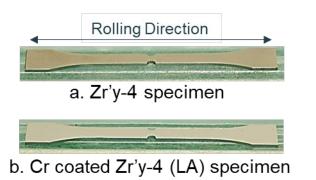
④当該周波数グループの AE エネルギーのトレンドを遡り、変化の起点に対応する変位を「クラック発生変位評価値」とした。

表 3.2.2-5 先行研究結果と本試験結果との比較

No.	著者	発表年	Cr被膜の成 膜手法	Cr被膜の成 膜厚さ (μm)	基材	基材形状	基材 厚さ (mm)	試験 方式	ひずみ評価 方向	試験速度	Cr被膜の破損ひ ずみ評価値	破損ひずみ確 認手段
1	D.C. Roache	2020	Cald Carr	30-45	7. 4	管	(0 0)*	EDC	Hoop strain	1.7×10^-2 mm/s	~0.4%	DIC + AE
2	et al.	2020	Cold Spray	35-50	Zry-4	Ē	(~0.6)*	4point bending	Hoop strain	8.3×10^-2 mm/s	0.35~0.45%	DIC + AE
3	J. Jiang, et al.	2020	Multi arc ion plating	13	Zry-4	板	0.6	tensile test	Axial strain	0.5×10^{-2} mm/s $(2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$	RT: 0.5% 400C:1.45%	in-situ SEM
3	J. Jiang, et al.	2021	Magnetron Sputtering	10	Zry-4	板	0.70-0.75	tensile test	Axial strain	0.5×10^-2 mm/s	RT: 0.44% 400C:1.45% 470C:7.17%	in-situ SEM
4	Kim, et al.	2020	Cr-coated Zry-4 by 3D laser coating	80	Zry-4	管	(~0.6)*	Ring Tensile Test	Hoop strain	1.7×10^-2 mm/s	4%以上 (6%未満)	試験後 OM
5	D. V. Nguyen et	2022	Magnetron Sputtering	15	M5	管	0.57	biaxial tensile test	Axial strain& Hoop strain	2 x 10^-4 s^-1	0.3%~0.4%	DIC+AE
6	al.		Sputtering			板	1.2	tensile test	Axial strain	$2 \mu \text{ m/s}$ (10^-4 s^-1)	~0.4%	DIC+AE
7	本報告	2024	Laser Abration	1~3	Zry-4	板	0.46	3point bend	Axial strain (LD)	1.7×10^-2 mm/s (~ 10^-3 s^-1)	RT: 1.0~1.5% 300C: ~1.6% 385C: ~1.7%	DIC + AE
8	个拟口	2024	(PLD)	10	21y +	板	0.46	tensile test	Axial strain (RD)	1.7 × 10^-2 mm/s (0.2 × 10^-4 s^-1 ~3 × 10^-4 s^-1)	RT: 1.0~1.5% 300C: 1.1~1.5% 385C: 4.0~5.9%	DIC+AE

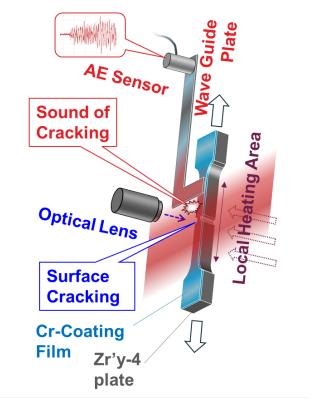


(a)引張試験片概念図

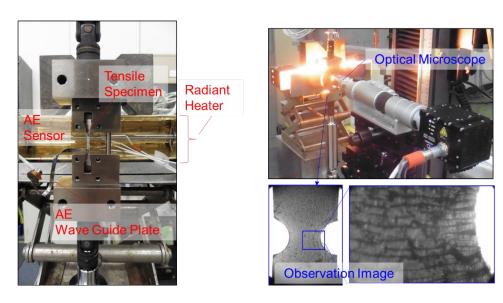


(b) 引張試験片写真

図 3.2.2-1 引張試験片形状

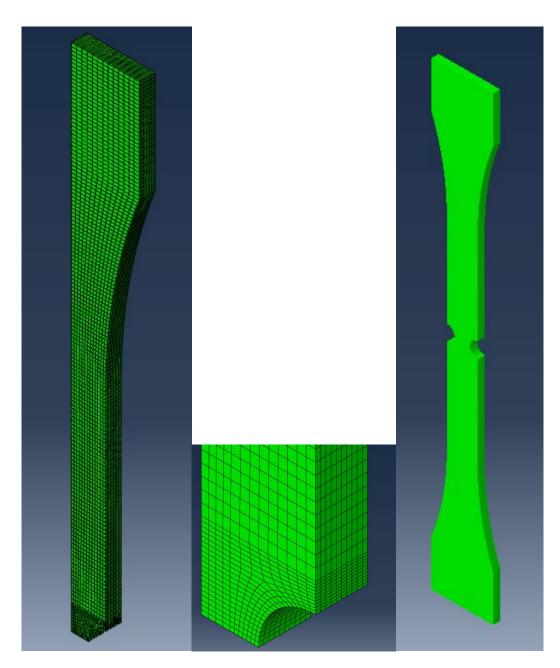


(a) 測定手法の概念図



(b) 試験セッティング写真

図 3.2.2-2 引張試験体系



左:全体メッシュ 中央:切欠き部周辺メッシュ 右:対象面鏡映イメージ

図 3.2.2-3 FEM 解析モデル形状

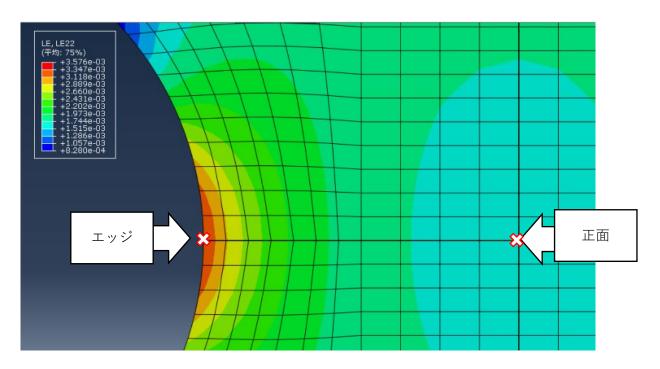


図 3.2.2-4 FEM 解析モデル:軸ひずみ分布の解析イメージ、及び軸ひずみ値の取得位置

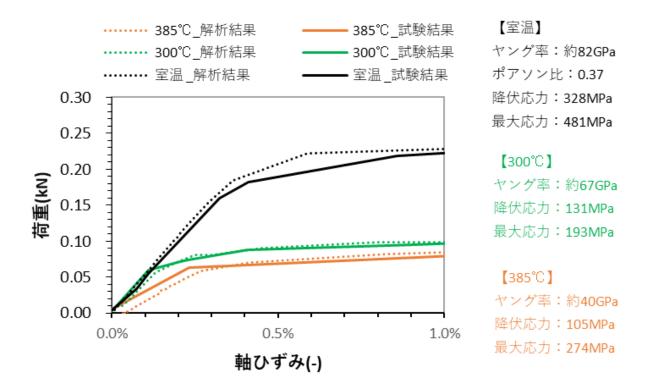
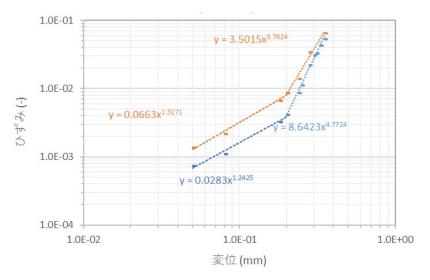
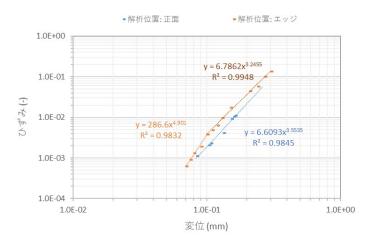


図 3.2.2-5 荷重-ひずみ線図:試験結果及び解析結果の比較



(a) 室温条件



(b) 高温条件 (300℃)

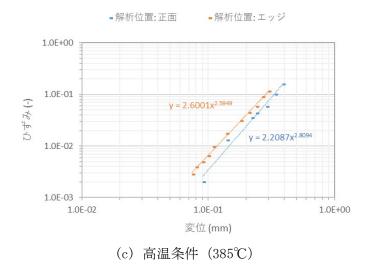


図 3.2.2-6 室温、300℃及び385℃条件における試験体切欠き部の軸ひずみと変位の関係

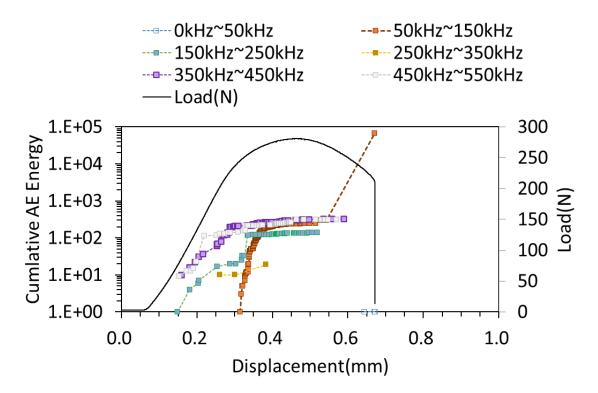


図 3.2.2-7 引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: TLA-T6-1 (AR (受取材) 試験温度:室温)

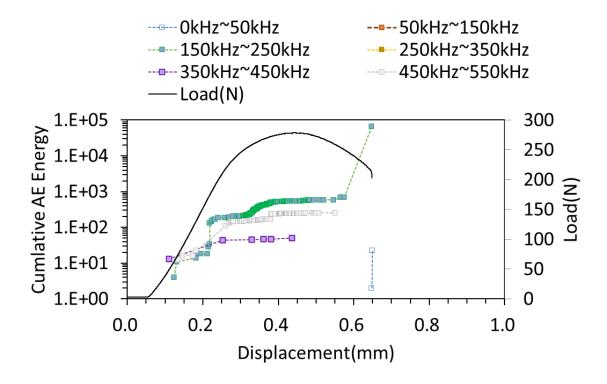


図 3.2.2-8 引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: TLA-T6-4 (AR (受取材) 試験温度:室温)

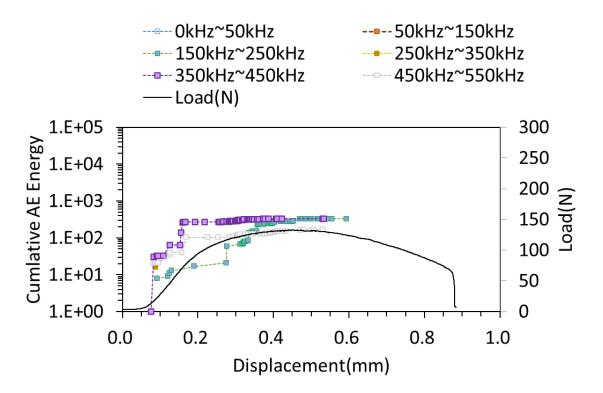


図 3.2.2-9 引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: TLA-T6-3 (AR (受取材) 試験温度:300℃)

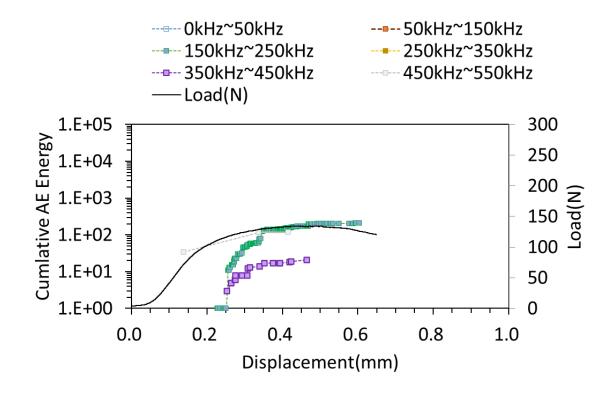


図 3.2.2-10 引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: TLA-T6-6 (AR (受取材) 試験温度:300°C)

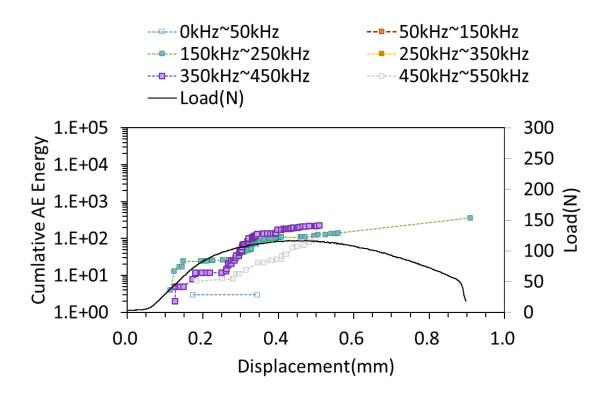


図 3.2.2-11 引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: TLA-T6-2 (AR (受取材) 試験温度:385℃)

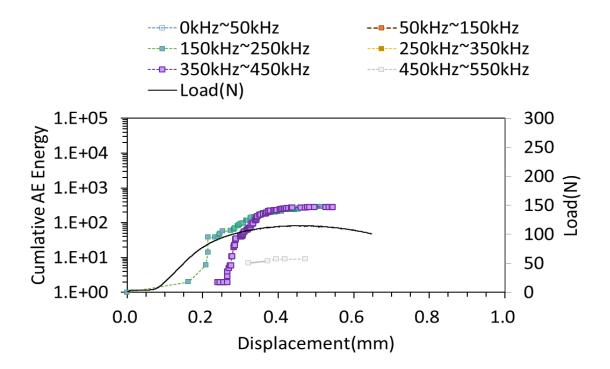


図 3.2.2-12 引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: TLA-T6-5 (AR (受取材) 試験温度:385℃)

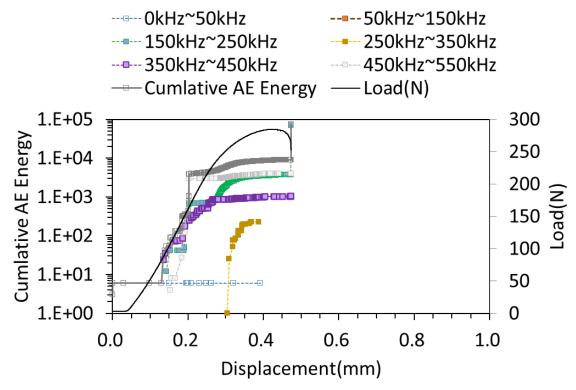


図 3.2.2-13 引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: HTLA-T6-3 (HS(水素偏析材) 試験温度:室温)

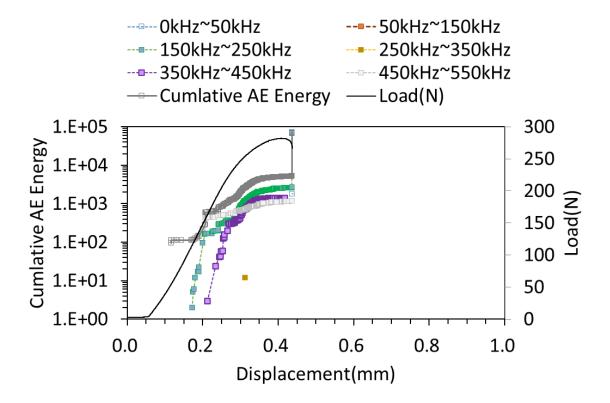


図 3.2.2-14 引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: HTLA-T6-6 (HS(水素偏析材) 試験温度:室温)

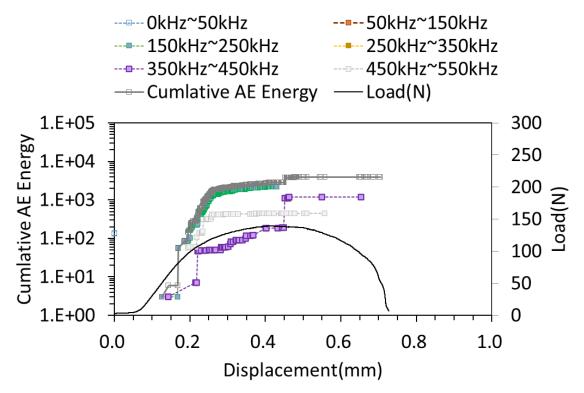


図 3.2.2-15 引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: HTLA-T6-5 (HS (水素偏析材) 試験温度:300°C)

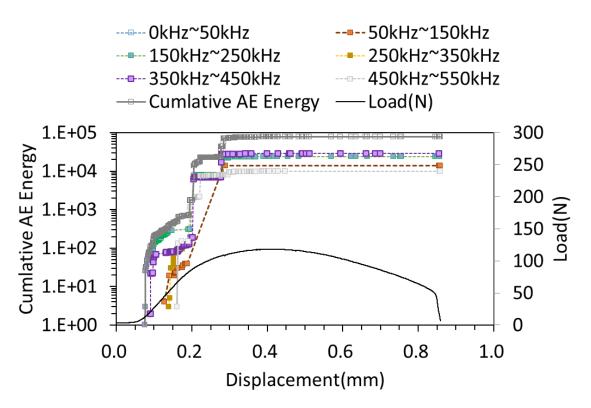


図 3.2.2-16 引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: HTLA-T6-2 (HS (水素偏析材) 試験温度: 385℃)

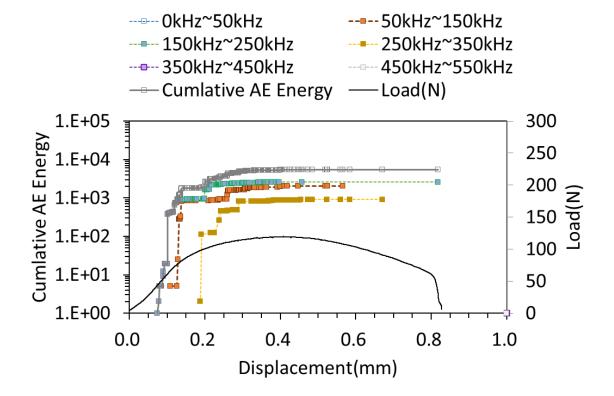


図 3.2.2-17 引張試験結果 荷重変位及び AE 信号 試験体名: HTLA2-T4-4 (HS (水素偏析材) 試験温度: 385°C)

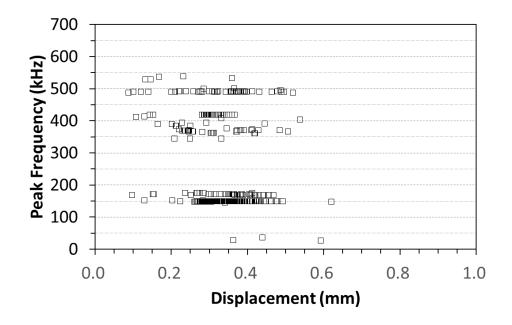


図 3.2.2-18 AE 信号のピーク周波数 試験体名: TLA-T6-1 (AR (受取材) 試験温度:室温)

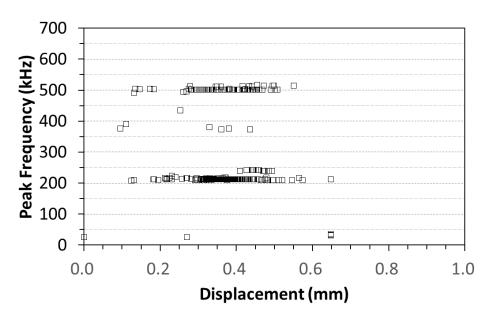


図 3.2.2-19 AE 信号のピーク周波数 試験体名:TLA-T6-4 (AR (受取材) 試験温度:室温)

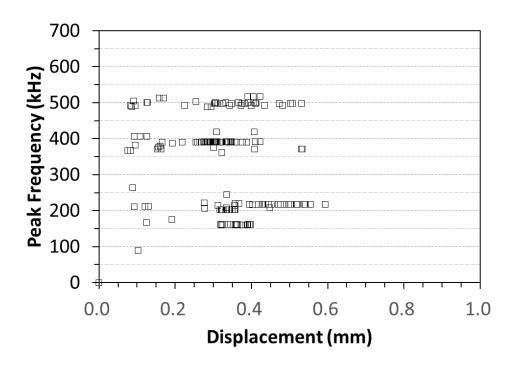


図 3.2.2-20 AE 信号のピーク周波数 試験体名: TLA-T6-3 (AR (受取材) 試験温度:300℃)

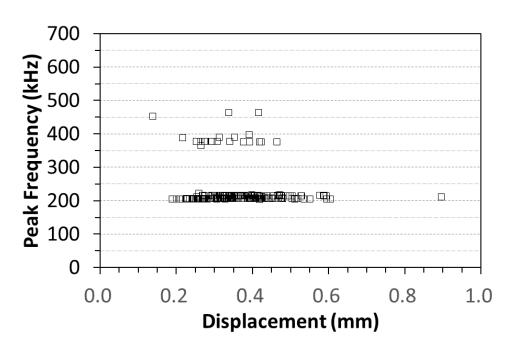


図 3.2.2-21 AE 信号のピーク周波数 試験体名: TLA-T6-6 (AR (受取材) 試験温度:300°C)

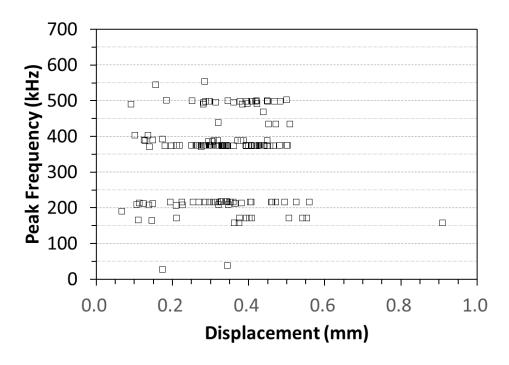


図 3.2.2-22 AE 信号のピーク周波数 試験体名:TLA-T6-2 (AR(受取材) 試験温度:385℃)

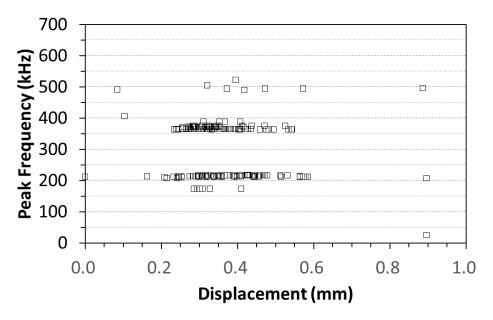


図 3.2.2-23 AE 信号のピーク周波数 試験体名:TLA-T6-5 (AR(受取材) 試験温度:385℃)

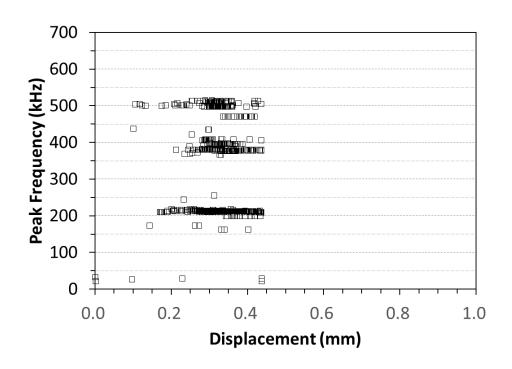


図 3.2.2-24 AE 信号のピーク周波数 試験体名:HTLA-T6-6 (HS(水素偏析材)試験温度:室温)

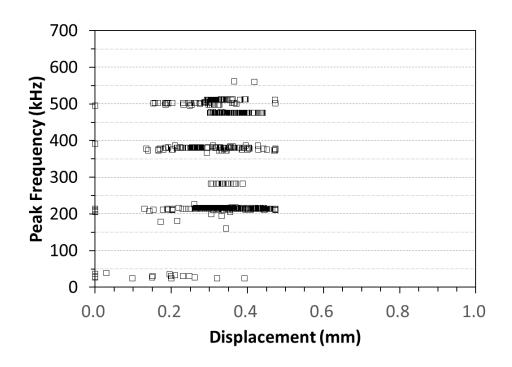


図 3.2.2-25 AE 信号のピーク周波数 試験体名: HTLA-T6-3 (HS(水素偏析材)試験温度:室温)

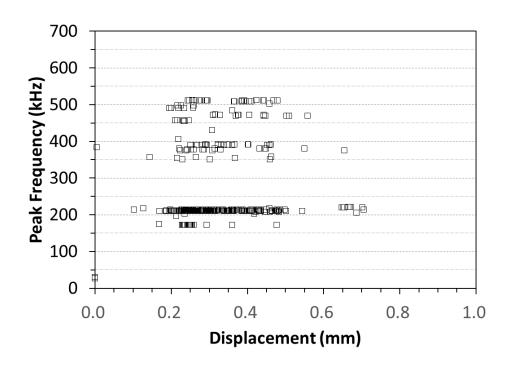


図 3.2.2-26 AE 信号のピーク周波数 試験体名: HTLA-T6-5 (HS(水素偏析材)試験温度:300℃)

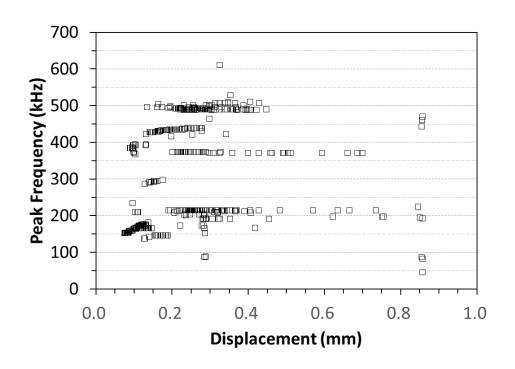


図 3.2.2-27 AE 信号のピーク周波数 試験体名: HTLA-T6-2 (HS(水素偏析材)試験温度:385℃)

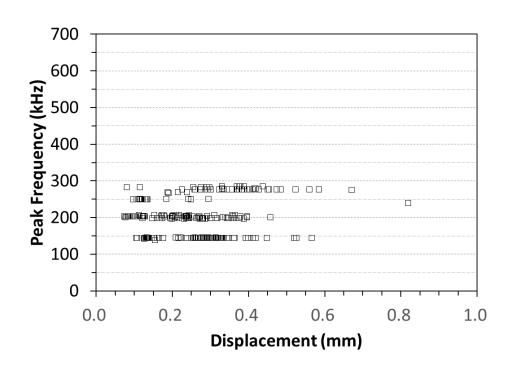


図 3.2.2-28 AE 信号のピーク周波数 試験体名:試験体名:HTLA2-T4-4 (HS(水素偏析材)試験温度:385°C)

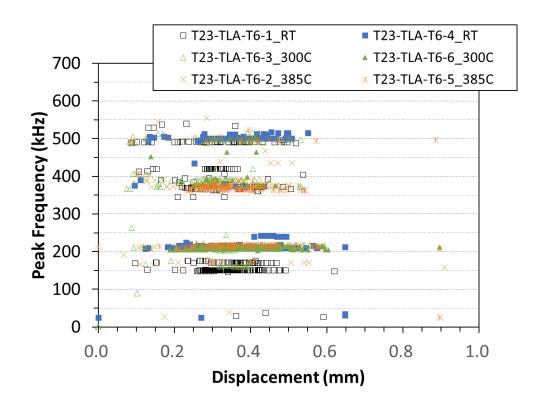


図 3.2.2-29 AE ピーク周波数帯の比較(LA_受取材(AR))

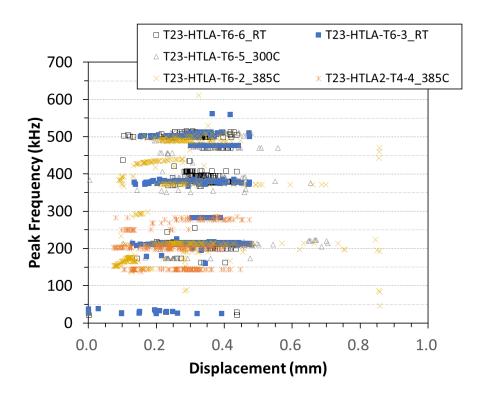


図 3.2.2-30 AE ピーク周波数帯の比較(LA_水素偏析材(HS))

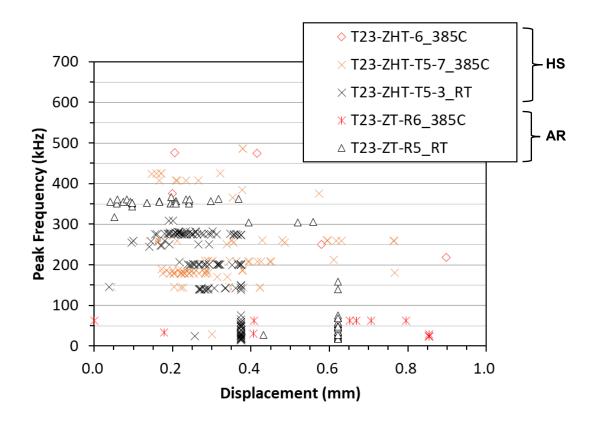


図 3.2.2-31 AE ピーク周波数帯の比較 (コーティングなし Zry 材 (Ref))

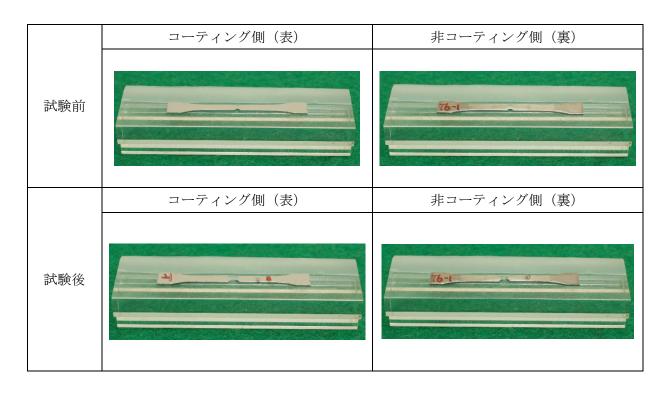


図 3.2.2-32 引張試験体の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-1 (AR(受取材) 試験温度:室温)

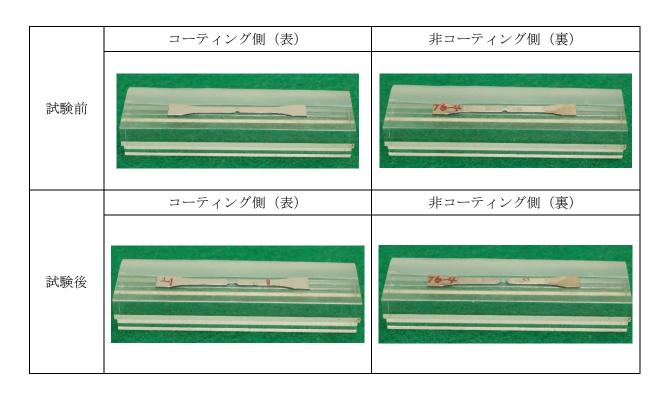


図 3.2.2-33 引張試験体の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-4 (AR(受取材) 試験温度:室温)

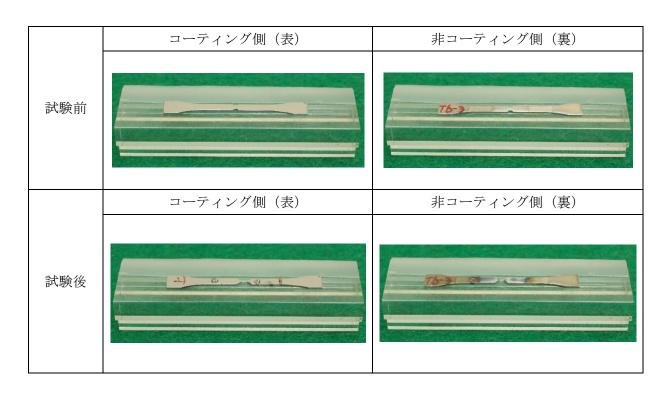


図 3.2.2-34 引張試験体の外観写真(試験前後の比較) 試験体名: TLA-T6-3 (AR (受取材) 試験温度:300°C)

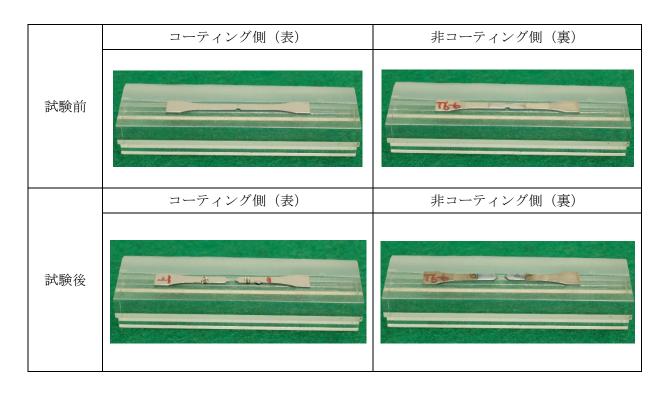


図 3.2.2-35 引張試験体の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-6 (AR(受取材) 試験温度:300°C)

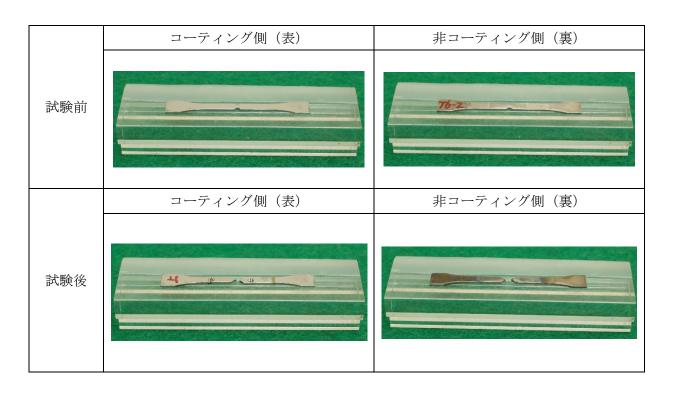


図 3.2.2-36 引張試験体の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-2 (AR (受取材) 試験温度:385℃)

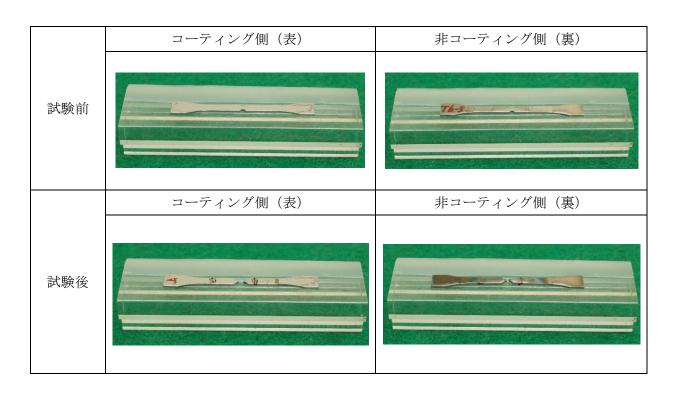


図 3.2.2-37 引張試験体の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-5 (AR(受取材) 試験温度:385℃)

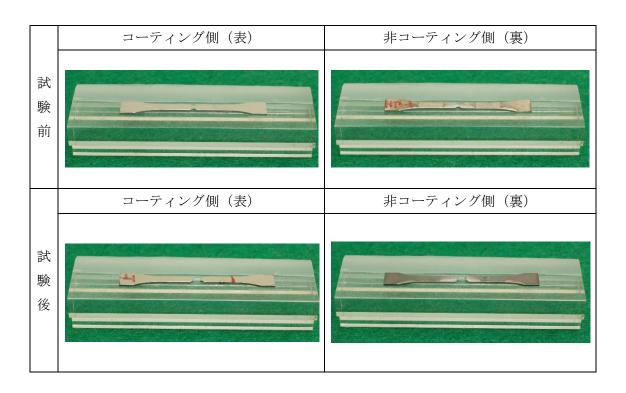


図 3.2.2-38 引張試験体の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-6 (HS(水素偏析材) 試験温度:室温)

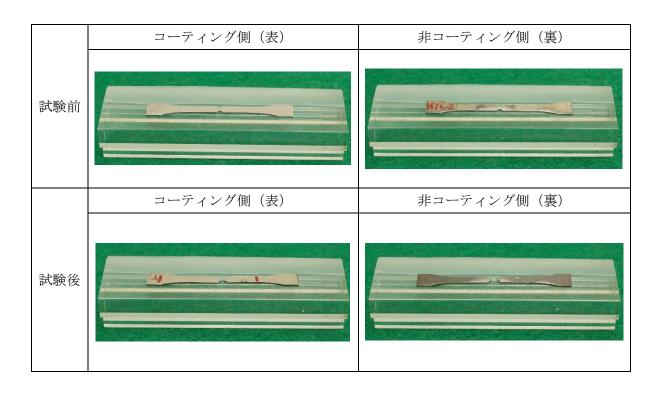


図 3.2.2-39 引張試験体の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-3 (HS(水素偏析材)試験温度:室温)

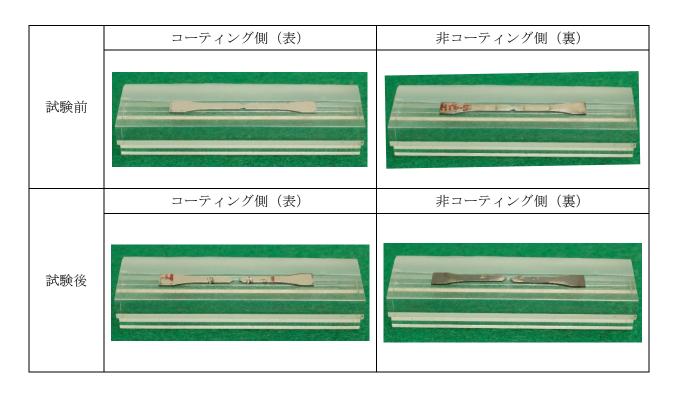


図 3.2.2-40 引張試験体の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-5 (HS(水素偏析材)試験温度:300°C)

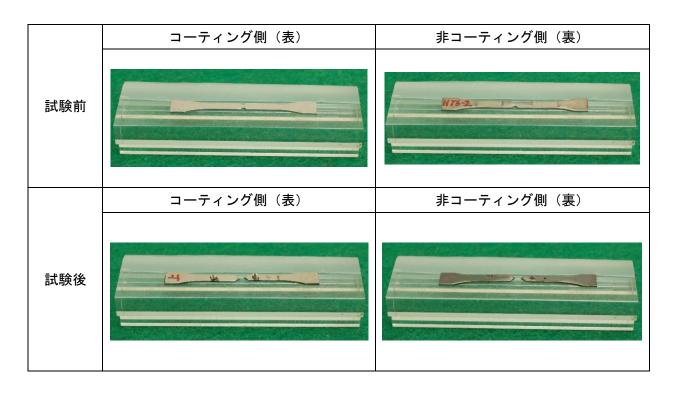


図 3.2.2-41 引張試験体の外観写真(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-2 (HS(水素偏析材)L試験温度:385°C)

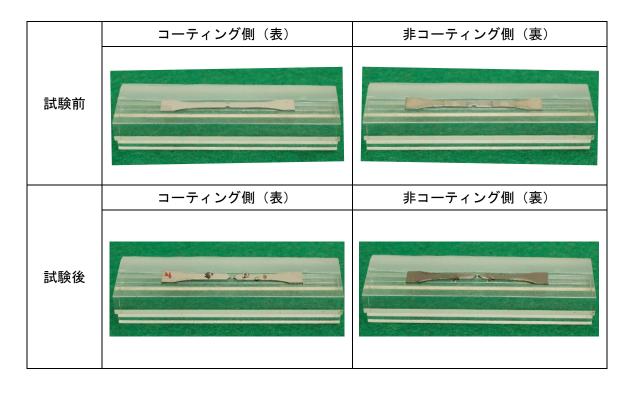


図 3.2.2-42 引張試験体の外観写真(試験前後の比較) 試験体名: HTLA2-T4-4 (HS(水素偏析材)試験温度:385°C)

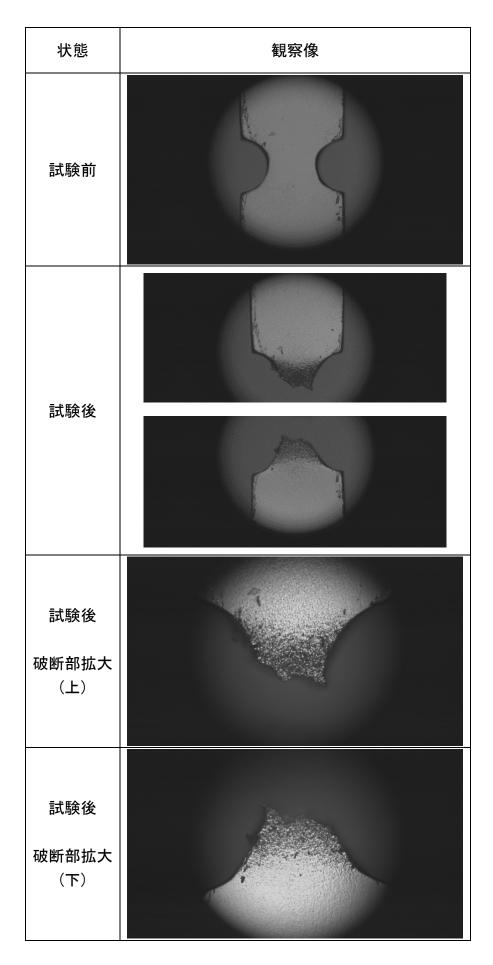


図 3.2.2-43 切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-1 (AR (受取材 試験温度:室温)

3. 2. 2-38

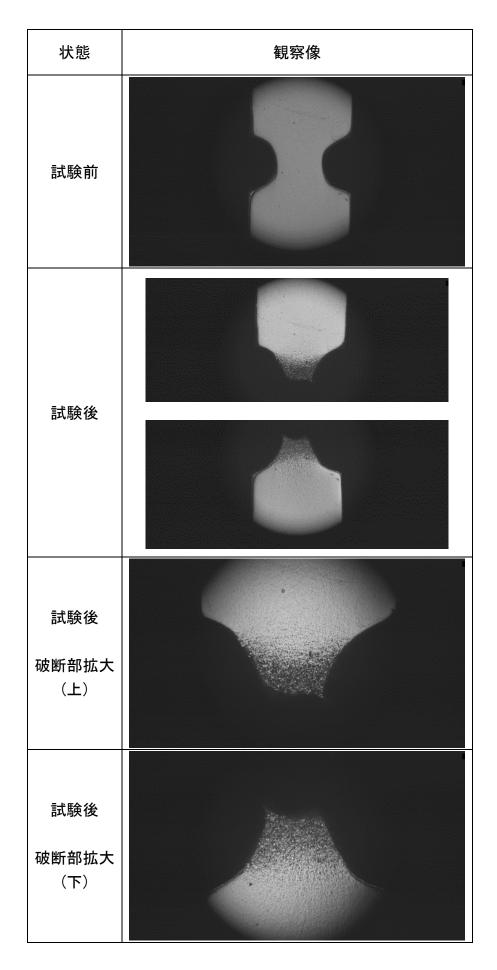


図 3.2.2-44 切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-4 (AR(受取材 試験温度:室温)

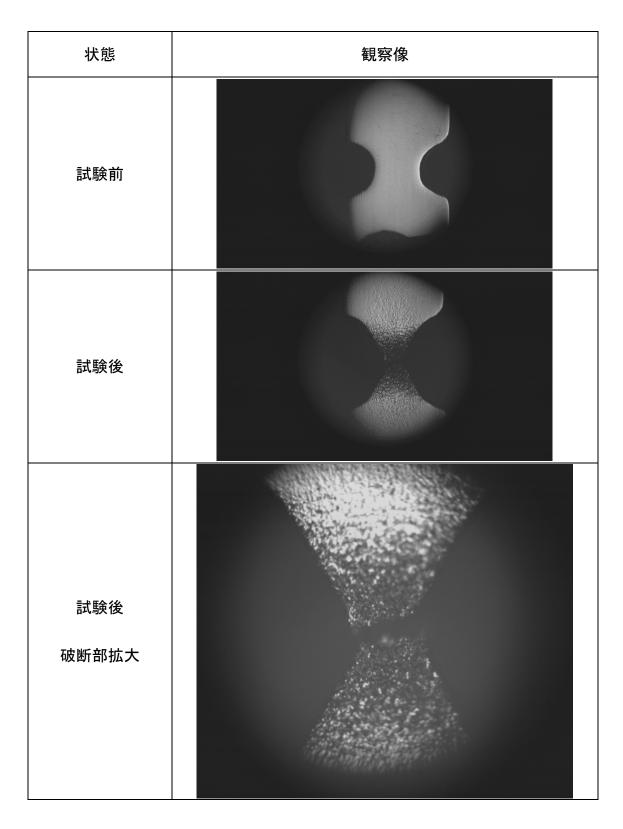


図 3.2.2-45 切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名: TLA-T6-3 (AR (受取材) 試験温度:300℃)

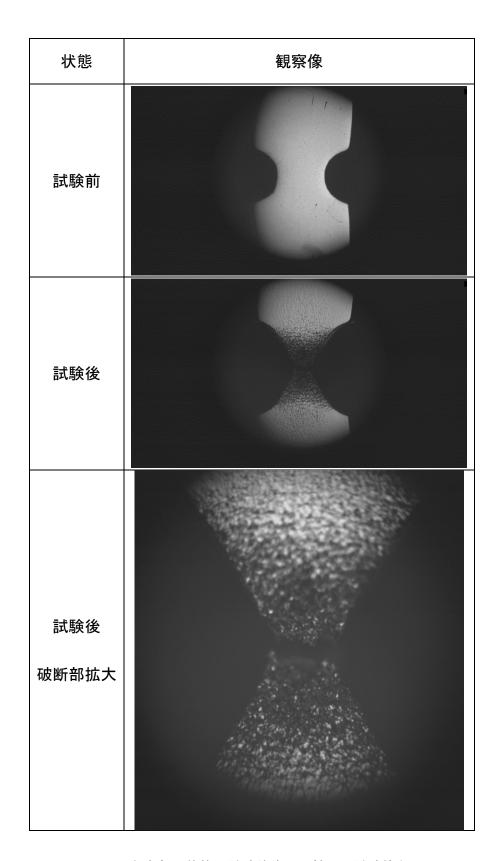


図 3.2.2-46 切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-6 (AR(受取材) 試験温度:300℃)

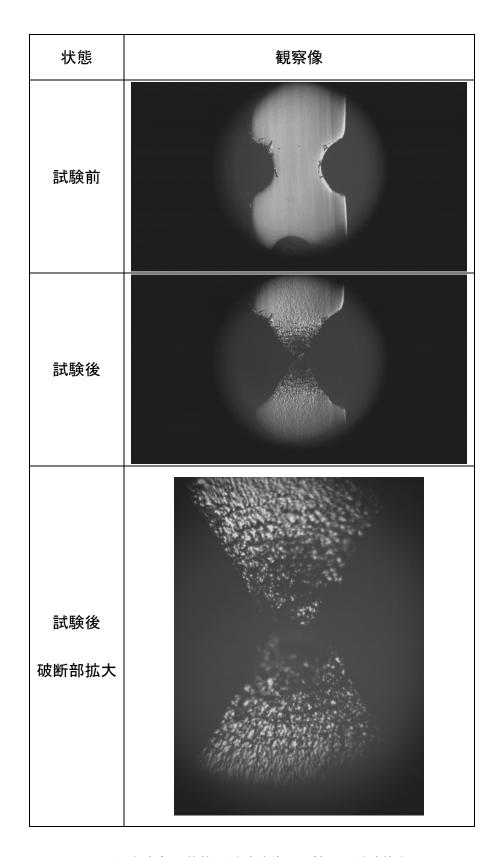


図 3.2.2-47 切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-2 (AR (受取材) 試験温度:385℃)

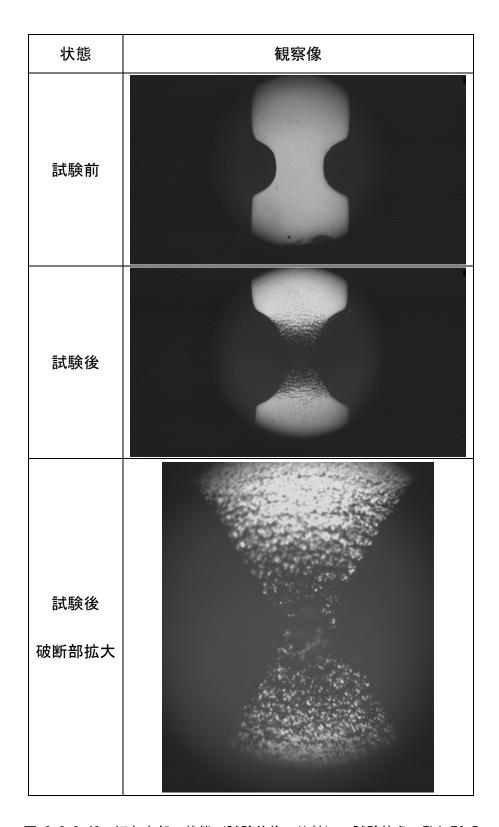


図 3.2.2-48 切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:TLA-T6-5 (AR (受取材) 試験温度:385℃)

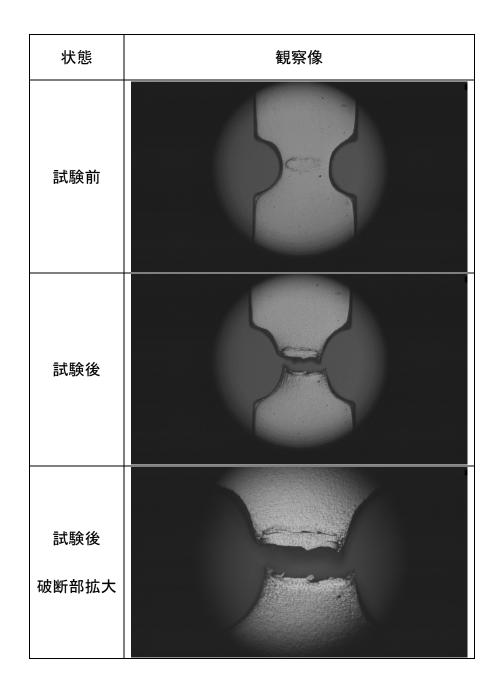


図 3.2.2-49 切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-6 (HS(水素偏析材) 試験温度:室温)

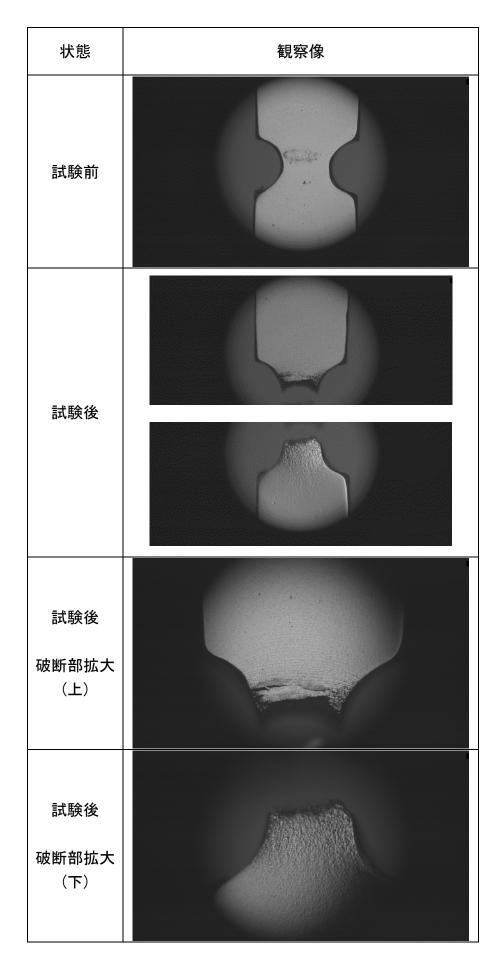


図 3.2.2-50 切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-3 (HS(水素偏析材)試験温度:室温) 3.2.2-45

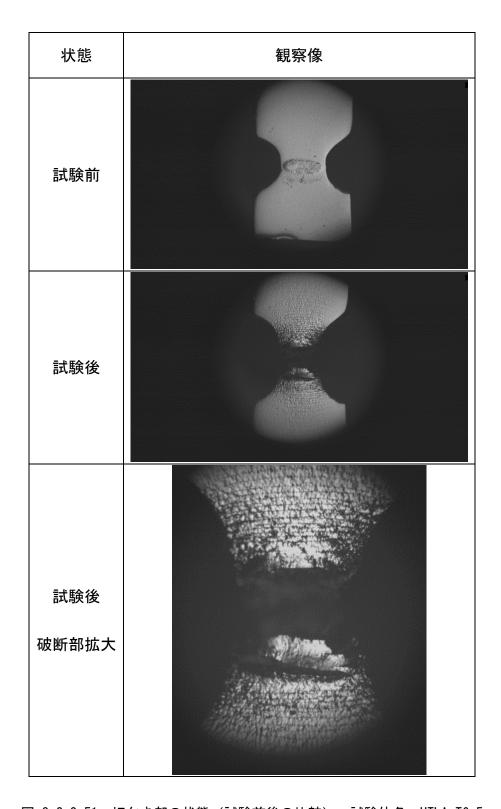


図 3.2.2-51 切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-5 (HS(水素偏析材)試験温度:300℃)

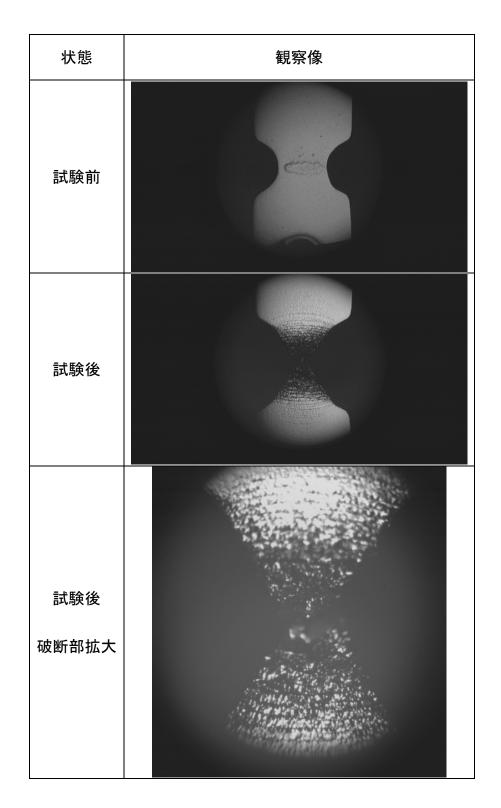


図 3.2.2-52 切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:HTLA-T6-2 (HS(水素偏析材)試験温度:385°C)

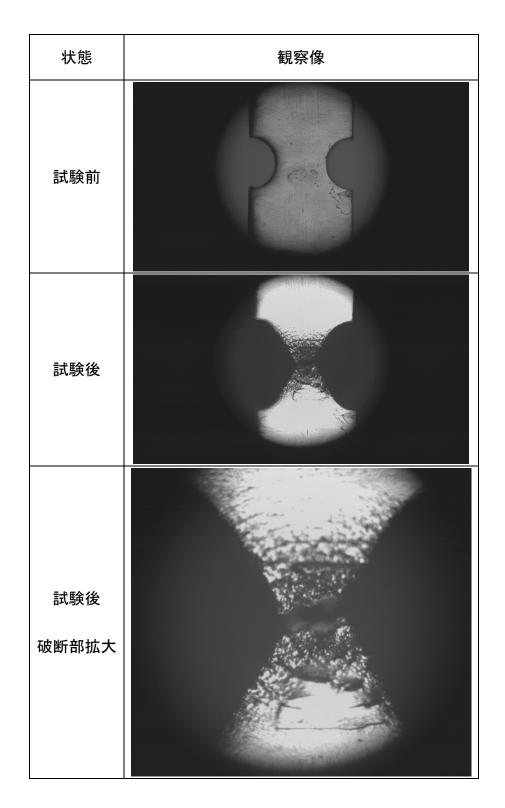


図 3.2.2-53 切欠き部の状態(試験前後の比較) 試験体名:HTLA2-T4-4 (HS(水素偏析材)試験温度:385°C)

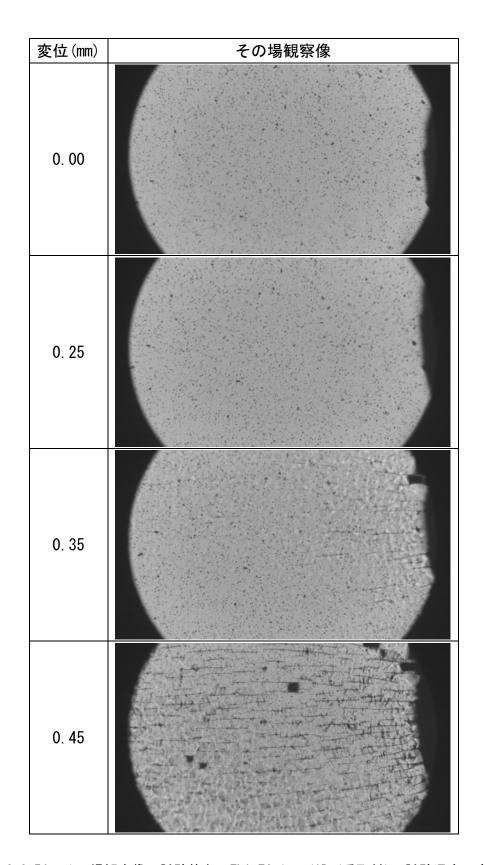


図 3.2.2-54 その場観察像 試験体名: TLA-T6-1 (AR(受取材) 試験温度:室温)

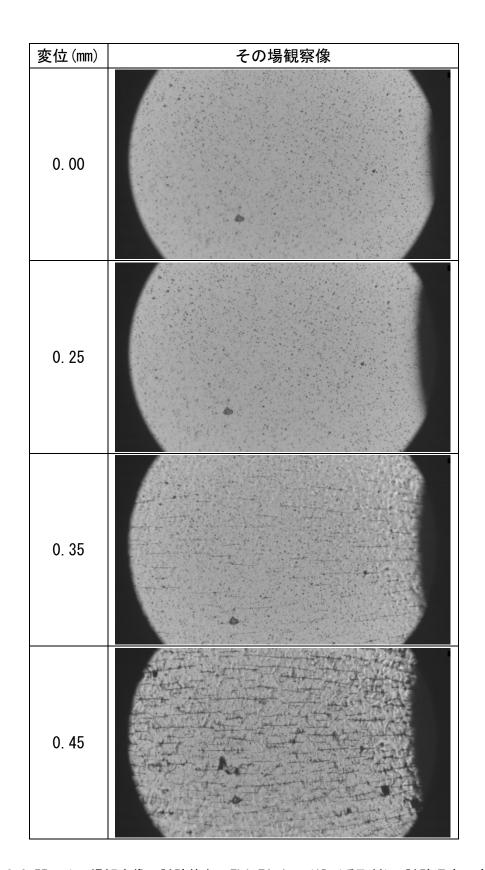


図 3.2.2-55 その場観察像 試験体名: TLA-T6-4 (AR(受取材) 試験温度:室温)

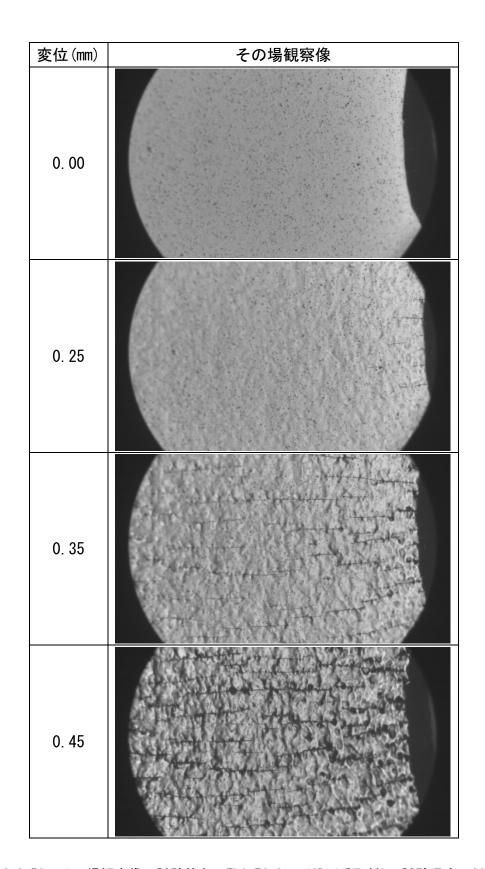


図 3.2.2-56 その場観察像 試験体名:TLA-T6-3 (AR(受取材) 試験温度:300℃)

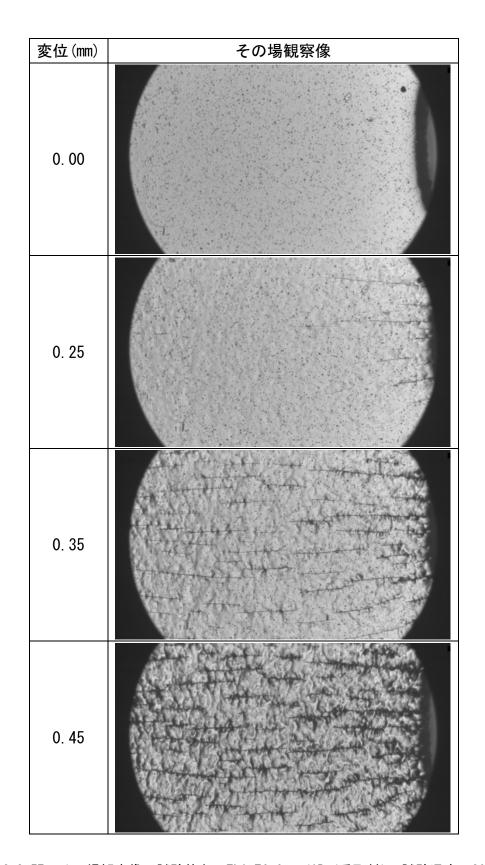


図 3.2.2-57 その場観察像 試験体名:TLA-T6-6 (AR(受取材) 試験温度:300℃)

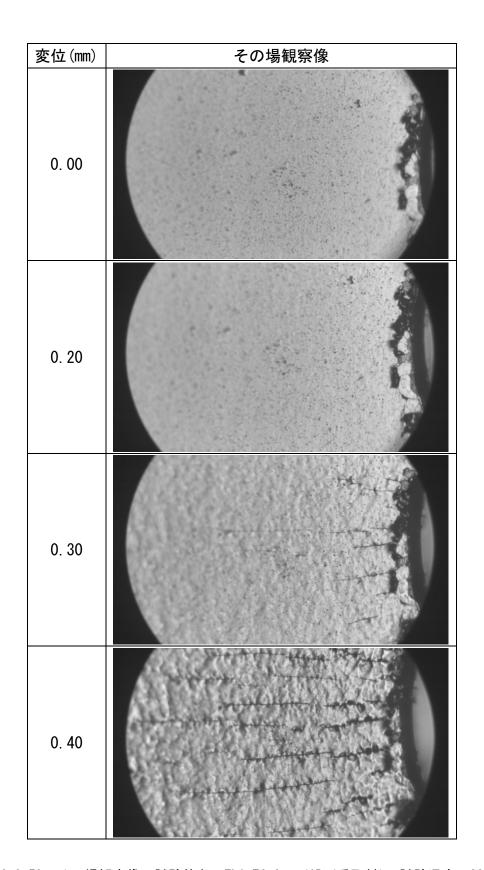


図 3.2.2-58 その場観察像 試験体名:TLA-T6-2 (AR (受取材) 試験温度:385℃)

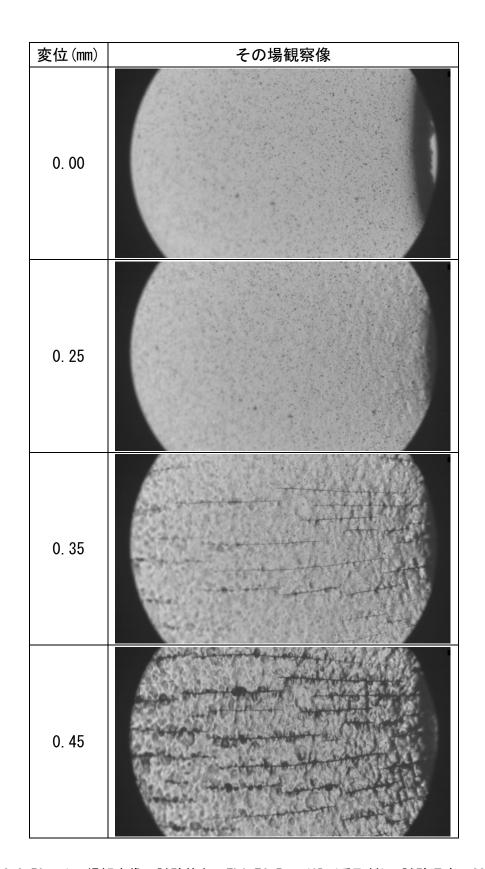


図 3.2.2-59 その場観察像 試験体名:TLA-T6-5 (AR(受取材) 試験温度:385℃)

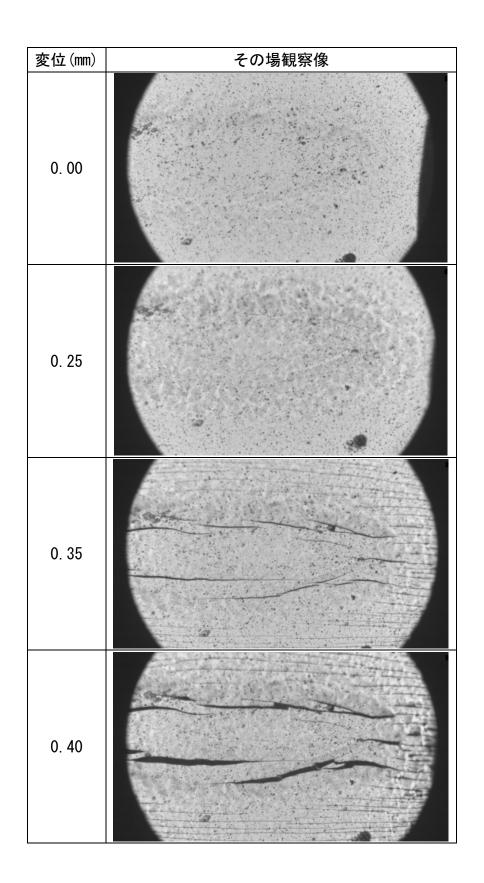


図 3.2.2-60 その場観察像 試験体名: HTLA-T6-6 (HS(水素偏析材) 試験温度: 室温)

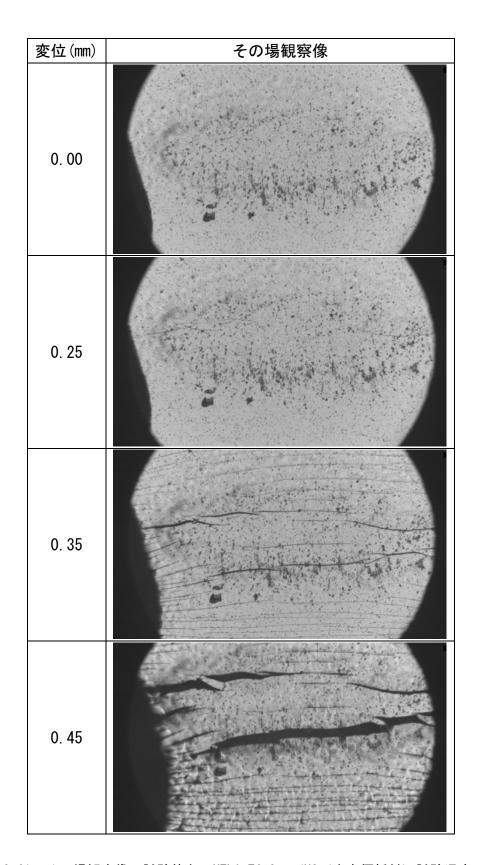


図 3.2.2-61 その場観察像 試験体名: HTLA-T6-3 (HS(水素偏析材)試験温度:室温)

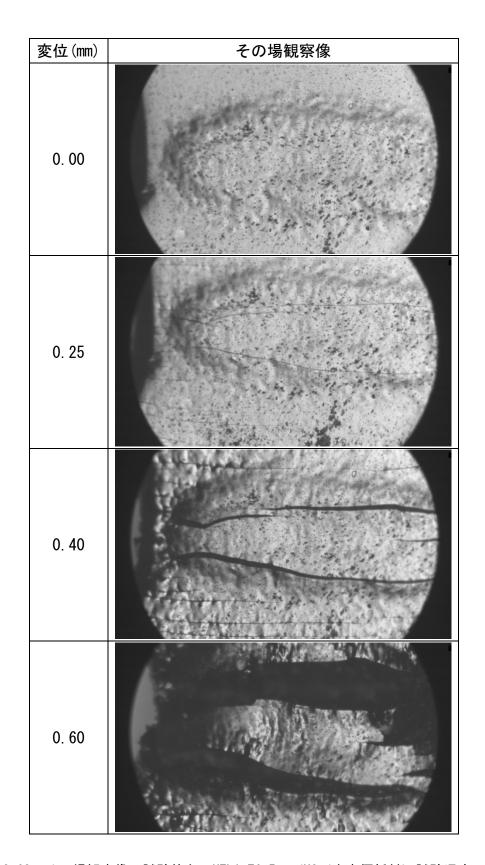


図 3.2.2-62 その場観察像 試験体名: HTLA-T6-5 (HS(水素偏析材) 試験温度:300℃)

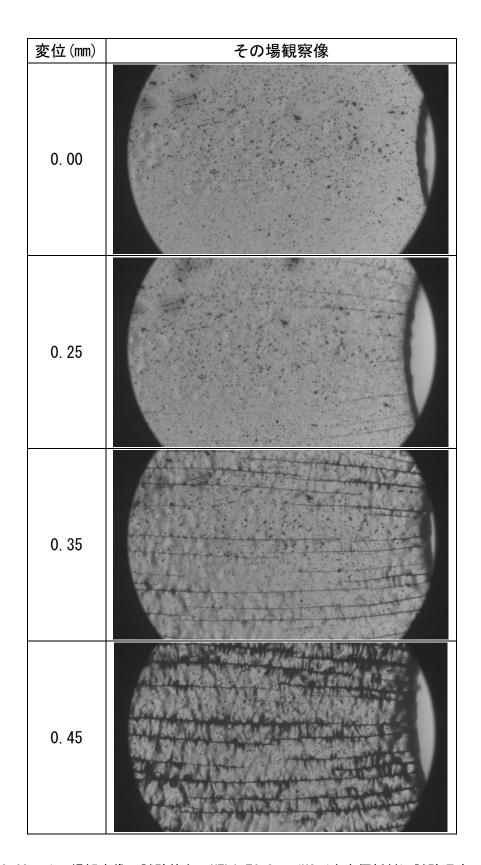


図 3.2.2-63 その場観察像 試験体名:HTLA-T6-2 (HS(水素偏析材)試験温度:385℃)

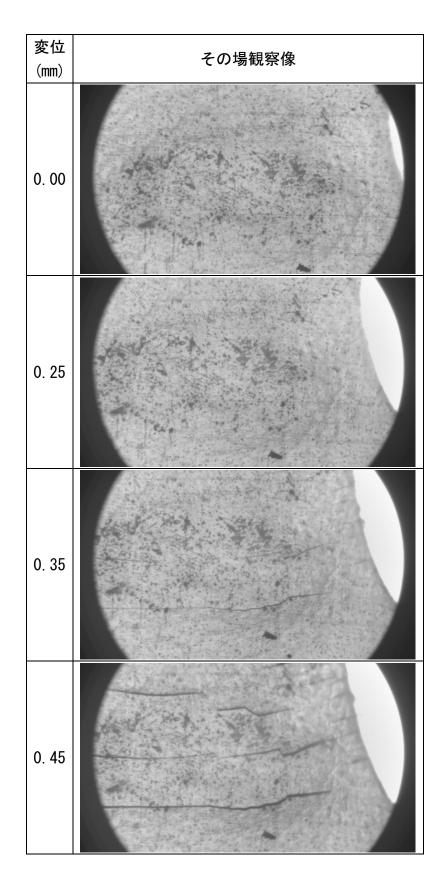


図 3.2.2-64 その場観察像 試験体名:HTLA2-T4-4 (HS(水素偏析材)試験温度:385℃)

ID	機械試験 温度(°C)	水素 吸収量 (ppm)	偏析処理 時間 (min)	表層偏析 層厚さ (μm)	破断部周辺拡大 (エッチング後)
ZT-T-5	室温	16	_	_	, 100 µm ₁
ZT-T-6	385	17	_	_	_ 100 μm

図 3.2.2-65 引張試験後断面状態:受取材 (Cr コーティング無し)、室温及び 385℃条件

	±₩± # ≡±₽₽	水素	偏析処理	表層偏析	断面状態		
ID	機械試験 温度(℃)	吸収量 (ppm)	時間 (min)	層厚さ (μm)	水素化物析出状態 (エッチング後)	破断部周辺拡大 (エッチング前)	
TLA-T6-1	室温	26	_	_	100 μm	_ 10 µm_	
TLA-T6-4	室温	21	_	_	100 μm	10 µm	

図 3.2.2-66 引張試験後断面状態:受取材、室温条件

	機械試験	水素	偏析処理	<u>」</u> 理 表層偏析	断面状態		
ID	機械試験 温度(℃)	吸収量 (ppm)	時間 (min)	層厚さ (μm)	水素化物析出状態 (エッチング後)	破断部周辺拡大 (エッチング前)	
TLA-T6-3	300	27	_	_	<u>100 μm</u>	_ 10 µп _	
TLA-T6-6	300	25	_	_	100 μm	10 μм	

図 3.2.2-67 引張試験後断面状態:受取材、300℃条件

	機械試験	水素	偏析処理	表層偏析	断面状態		
ID	一 俄俄武鞅 温度(℃)	吸収量 (ppm)	時間 (min)	層厚さ (μm)	水素化物析出状態 (エッチング後)	破断部周辺拡大 (エッチング前)	
TLA-T6-5	385	28	_	_	100 µm	, 10 µm	
TLA-T6-2	385	28	-	-	100 μm	, 10 µm	

図 3.2.2-68 引張試験後断面状態:受取材、385℃条件

	機械試験	水素	偏析処理	表層偏析	断面状	態
ID	機械試験 温度(℃)	吸収量 (ppm)	時間 (min)	層厚さ (μm)	水素化物析出状態 (エッチング後)	破断部周辺拡大 (エッチング後)
ZHT-T5-3	室温	144	90	28		<u>, 20μη, </u>
ZHT-T5-7	385°C	166	90	15	100 µm	20 µm

図 3.2.2-69 引張試験後断面状態:水素偏析材 (Cr コーティングなし)、室温及び 385℃条件

	+¼ + d ≡+ E◆	水素	偏析処理	表層偏析	断面状態		
ID	機械試験 温度(℃)	吸収量 (ppm)	時間 (min)	層厚さ (μm)	水素化物析出状態 (エッチング後)	破断部周辺拡大 (エッチング後)	
HTLA-T6-3	室温	94	75	20	100 μm		
HTLA-T6-6	室温	92	75	22		20 µт	

図 3.2.2-70 引張試験後断面状態:水素偏析材、室温条件

	機械試験	水素	偏析処理	表層偏析	断面状態		
ID	温度(°C)	吸収量	時間 (min)	層厚さ	水素化物析出状態	破断部周辺拡大	
		(ppm)	(min)	(μ m)	(エッチング後)	(エッチング後)	
HTLA-T6-5	300	110	75	23	100 µm	20 µm	

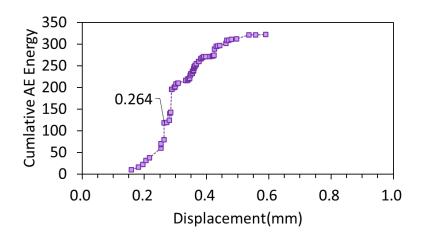
図 3.2.2-71 引張試験後断面状態:水素偏析材、300℃条件

	機械試	水素	偏析処理	表層偏析	断面状	態
ID	験温度 (℃)	吸収量 (ppm)	時間 (min)	層厚さ (μm)	水素化物析出状態 (エッチング後)	破断部周辺拡大 (エッチング後)
HTLA-T6-2	385	81	75	_	<u>100 μm</u>	20 µm
HTLA2-T4-4	385	196	90	20		20 µm

図 3.2.2-72 引張試験後断面状態:水素偏析材、385℃条件

T23-TLA-T6-1_RT

-----350kHz~450kHz



T23-TLA-T6-4_RT

---- 450kHz~550kHz

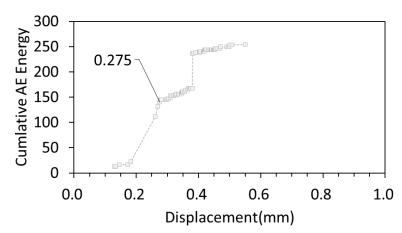
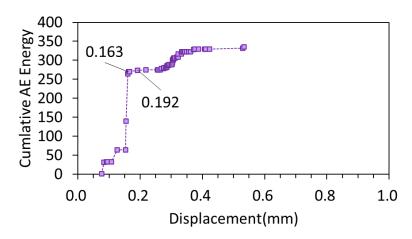


図 3.2.2-73 周波数分離した AE 信号の履歴: 受取材・室温試験

T23-TLA-T6-3_300C

-----350kHz~450kHz



T23-TLA-T6-6_300C

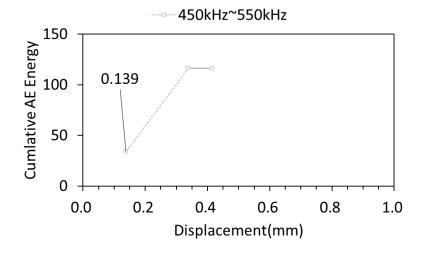
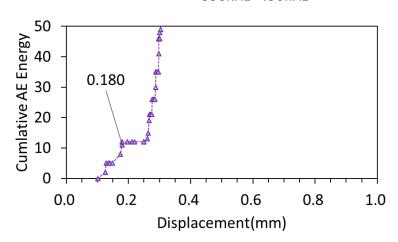


図 3.2.2-74 周波数分離した AE 信号の履歴: 受取材・300℃

T23-TLA-T6-2_385C

---**-** 350kHz~450kHz



T23-TLA-T6-5_385C

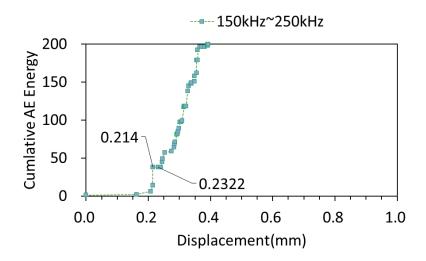
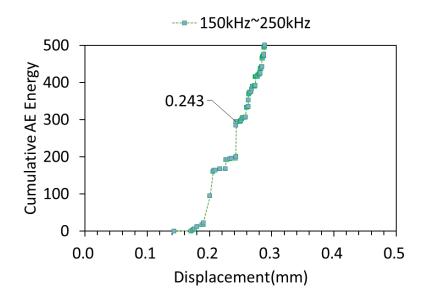


図 3.2.2-75 周波数分離した AE 信号の履歴: 受取材・385℃

T23-HTLA-T6-6_RT



T23-HTLA-T6-3_RT

---350kHz~450kHz

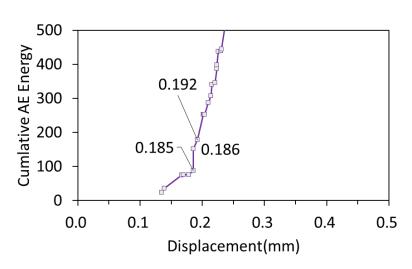


図 3.2.2-76 周波数分離した AE 信号の履歴:水素偏析材・室温試験

T23-HTLA-T6-5_300C

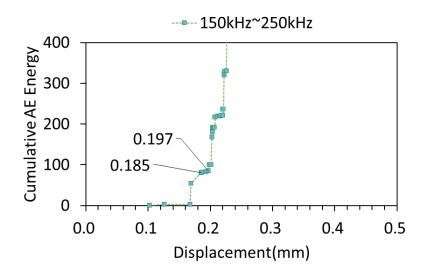
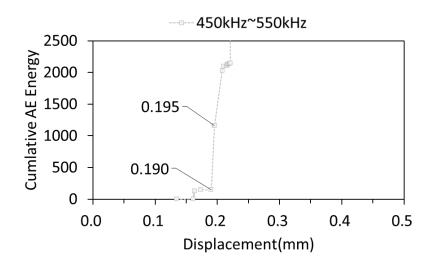
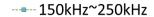


図 3.2.2-77 周波数分離した AE 信号の履歴:水素偏析材・300°C

T23-HTLA-T6-2_385C



T23-HTLA2-T4-4 385C



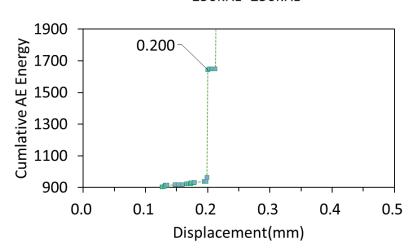


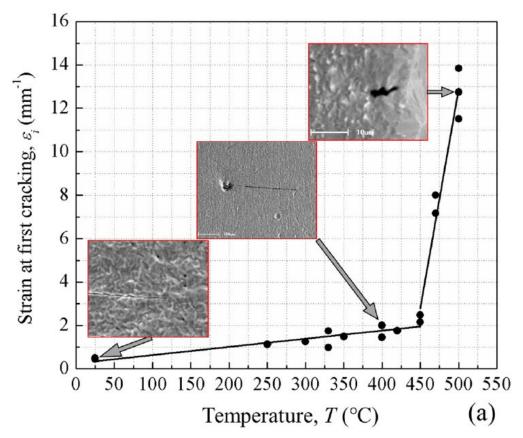
図 3.2.2-78 周波数分離した AE 信号の履歴:水素偏析材・385°C

Cr被膜の破損ひずみ評価値: □AR, 300°C □AR, 385°C -->- 水素吸収量 \square AR, RT ■HS, 300°C ■HS, 385°C ■HS, RT 6.0% 300 破損ひずみ評価値 5.0% 250 水素吸収量(ppm) 200 4.0% 150 3.0% 2.0% 100 50 1.0% 0.0% HTLA-T6-2_385C TLA-T6-2_385C TLA-T6-5_385C HTLA-T6-5_300C HTLA-T4-4_385C TLA-T6-3_300C TLA-T6-1_RT TLA-T6-6_300C HTLA-T6-3_RT HTLA-T6-6_RT TLA-T6-4_RT

図 3.2.2-79 引張試験結果: Cr コーティングの破損ひずみ評価値と初期 Cr 膜厚との関係

水素偏析材 (HS)

受取材(AR)



成膜方式: Multi arc ion plating (AIP) 膜厚:約13μm [3.2.1-3]

図 3.2.2-80 Cr コーティングの初期クラックの温度依存性に関する報告例

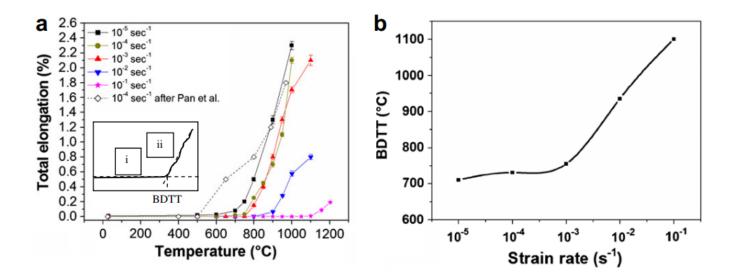


図 3.2.2-81 ひずみ速度と DBTT

3.2.3 引張試験

3.2.3.1 はじめに

東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電における事故後、事故耐性燃料に関連する研究が世界各国で精力的に進められている。その中で現行材であるジルカロイ燃料被覆管(Zry)に代わり、その表面を Cr 等で被膜した Cr 被膜ジルカロイ(Cr/Zry)は、これまでに培われてきた製造方法、機械特性、照射耐性等に関する知見を利用でき、さらに、Cr 被膜による通常運転時、ならびに、事故時の材料の耐食性の向上も相まって、効果的、且つ、短期的開発の見通し高い ATF 材料として認識されている。

これまでの当研究の成果から炉内模擬環境において Cr は非常に高い耐食性を示した。したがって、表面腐食した Cr 層の機械的性質に及ぼす影響は小さいものと想定される。また、腐食皮膜の厚さが小さいこと、Cr 被覆厚さも薄いことから単純な引張試験ではこれらの効果を適切に検出することは困難である。図 3.2.3-1 に令和 4 年度のデータを示す。腐食前後の機械特性は誤差の範囲内であり、有意な影響を検出することはできなかった。しかし、一方で水化学の影響で腐食が加速されることは古くからよく知られている現象であり、実機環境では現在の知見で期待されるよりも高い濃度の水素が強制的に注入される可能性は否定できない。これらのことから水素を吸収させた Cr の機械的性質を測定することは実機適用前に明らかにしておくべき課題と位置付けられる。

そこで、本項では、Crの腐食材とまま材の硬度が同等であることを再確認し、さらに水素を強制注入した試料を作製し、これを仮想的な炉内環境腐食材とみなしてその強度試験を実施した。また Cr 皮膜の厚さを考慮して超微小硬さ試験を実施し、降伏応力に及ぼす水素の効果を評価する。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度は金属被覆付きジルカロイの機械強度の測定を行い、組織を観察した。

令和3年度は水素吸収ジルカロイ合金の機械強度測定を実施した。

令和4年度は金属被覆ジルカロイ合金腐食試験材の機械強度測定を実施した。

【令和5年度実施内容】

令和4年度までの成果を受け、令和5年度は金属被覆ジルカロイ合金腐食試験材の機械 強度測定を実施した。

3.2.3.2 実験方法

供試材として平板形状の市販の純 Cr(4N)、ならびに、Zry-4 を使用した。これらの試験 片を機械研磨によって鏡面研磨し、拡散接合法により Cr/Zry 接合材(金属被覆付きジルカロイ合金と同義)を作製した。拡散接合条件は 1573 $K\times 1$ hr(炉冷)とした。また、Cr/Zry 界面における水素の影響を見るために、これまでの知見で界面に形成される Laves 相($ZrCr_2$)も試料とした。材料評価には、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光(SEM/EDS)による組成分析及び X 線回折、硬さ試験を用いた。

また、当研究で作製した Cr 腐食試験材も試料とした。腐食試験では、拡散接合法で作製した Cr/Zry をバッチ式のオートクレーブ内に装荷し 633 K×7 日間の腐食試験を実施し、超微小硬さ試験による強度特性評価を実施した。超微小硬度は非腐食試験材では 4.0

±0.76Paであり、腐食試験材では3.4±1.16Paであった。令和4年度と同様に腐食材では若干の軟化傾向がみられ腐食層の影響が示唆されたが、誤差範囲内で同等の強度と評価された。このことから3.3.6項で実施した腐食試験について機械試験を実施した。さらに、以降の実験では腐食試験材を対象から外し、水素注入材を対象とした。

水素注入試験については、水素ガスフロー雰囲気での水素注入をトライしたがうまくいかず、イオン注入法により水素を注入することとした。イオン注入法の試験条件は以下のとおりである。イオンエネルギーは 160 keV H イオンをフルエンス 0.2、0.4、 1.7×10^{17} ions/cm² まで 573K にて照射した。これは、Cr で換算すると、ピーク位置で損傷量 0.1、0.2、0.9 dpa に相当し、また水素注入量はイオン飛程までの深さ域全体の平均として 50、100、400 ppm に相当する。イオン照射の損傷分布を代表例として Cr について図 3.2.3-2 に示す。損傷ピークは深さ $600 \sim 700$ nm 程度であった。また試料の一部を金属箔で覆うことで照射領域と非照射領域を区別し、同じ温度履歴の二つの領域を比較することで照射影響を抽出した。

硬さ試験では前述の損傷分布を考慮に入れて押し込み深さを設定する必要がある。超微小硬さ試験では、一般的に押し込み深さの3倍程度の深さまでの硬さを示すと理解されている。一方で押し込み深さが浅いほど表面の凹凸がノイズとして影響する。これらの知見から、今回は押し込み深さを200 nmと設定した。測定は室温で実施し、100点の押し込み試験を実施した。測定後、個々の押し込み深さ荷重曲線を検定し、表面や粒界などの影響が現れているデータを削除したうえで統計的に解析を行った。また、測定にあたっては照射領域と非照射領域の界面から少なくとも1 mm以上離れた個所で測定を行った。

3.3.6 項で作製した高温腐食材の硬さ試験では、ナノ硬度計による強度評価試験を実施した。腐食試験前後の試料に対して、押し込み深さ一定条件で硬度を測定した。押し込み深さは150nmとし、この時の最大荷重は約20 mNであった。硬さの計算には一般的なOliverと Pharr の方法を用いた。

3.2.3.3 結果と考察

図 3.2.3-3 に Cr の超微小硬さの結果を示す。青い点は非照射領域の超微小硬さ、黄色の点は照射領域の超微小硬さに対応する。各水素イオン濃度に対応するデータの平均値を横線で示し、平均値と標準偏差の値を図中に記入した。実験条件の範囲内で 50 ppm、100 ppm 及び 400 ppm の水素イオン注入により Cr の硬化が観察された。図 3.2.3-4 に水素注入による硬さ変化量を水素注入量(水素照射量)の依存性として示す。水素注入量の増加に伴い Cr の硬度変化量は上昇し、やがて飽和傾向を示すことが分かった。

図 3.2.3-5 に Zry-4 の超微小硬さの結果を示す。Cr とは対照的に、Zry-4 では、超微小硬さの標準偏差は非常に大きく、データは大きくばらついた。平均値で見ると、Zry-4 の超微小硬さは 50 ppm と 400 ppm で増加し、100 ppm で減少した。400 ppm の未照射領域のデータの平均値は、50 ppm 及び 100 ppm のデータの平均値よりも低くなった。図 3.2.3-6 に Zry-4 の平均ナノインデンテーション硬さの変化と水素イオン濃度の関係を示す。Zry のデータのばらつきは非照射側でも同様であり、これは Zry-4 が歪取焼鈍材であることから 573K 保持中に試料の欠陥回復が生じ、照射影響も初期組織に影響されて見えにくくな

ったのではないかと考えられる。

図 3.2.3-7 及び図 3.2.3-8 に拡散結合した試料の Laves 相に対する水素注入影響を示す。 Laves 相は非常に硬度が高いことが特徴であった。また 100 ppm、400 ppm 水素注入に伴い 照射後の硬度は増加した。さらに Laves 相における水素注入による硬化現象は、Cr と比較 して大変高いことが明らかになった。

Cr に対する実験結果から水素イオン注入の増加と相関して硬度が顕著に増加していることが明らかになった。ただし、材料の硬度に対する水素影響以外の要因を考慮する必要があり、特に照射硬化現象が重要な役割を果たすと考えられる。照射によって導入された格子欠陥の相互作用により、転位ループなどの欠陥クラスターの形成につながる。このような構造は転位運動を妨げる役割を果たし、それによって材料の硬度の増大に寄与する。この効果に水素影響が重畳もしくは相乗した結果であることに留意が必要である。

Cui らの研究[3.2.3-1]によると、図 3.2.3-9 に示すように、温度 550℃にて鉄イオン照射した純 Cr の超微小硬さ測定から Cr の照射硬化が明確に観察されている。照射量0.1 dpa では硬度が約 35 %増加し、さらに 3 dpa では約 87 %増加した。これに対して本項の結果では、水素濃度 50 ppm(約 0.1 dpa に相当)で硬度増加は約 10 %、400 ppm(約 0.9 dpa)では約 22 %であった。Fe イオン照射と H イオン照射を単純比較するには慎重になるべきであるが、照射による硬度上昇率が大きく異なる点については注目すべきである。

これが損傷組織の違いによるものか、あるいは転位等の格子欠陥に対する水素影響によるものかさらに検討した。Fe イオン照射により Cr の照射硬化が観察されたが、水素注入により水素が軟化に寄与していると考えられる。BCC 金属では水素注入による軟化効果について既往研究がある[3.2.3-2, 3.2.3-3, 3.2.3-4]。純鉄における理解を適用すれば水素と転位の相互作用に起因すると考えられている。すなわち、らせん転位の核に水素がトラップされ、転位芯の構造が変化し、らせん転位がキンクを起こし易くなり、転位の移動が容易になるというメカニズムである。水素は刃状転位にもトラップされ同様に転位の移動が容易になる。ただし、過剰に水素が存在すると逆に転位の移動が妨げられ硬化する。

一方でラーベス相では、照射量 0.08、0.16、0.64 dpa により硬度は 9%、10%、19%増加した。また、拡散接合材中の Laves 相の場合、水素濃度 100、400 ppm において硬度は約 12%、15%増加した。一方で他の材料と比較すると 2r-Nb 合金 [3.2.3-5] では照射硬化量は $33\sim37\%/0.1$ dpa の程度であり相対的に大きな値となっている。また水素が共存したほうがラーベス相の照射硬化が大きいと考えられ、2r で観察されたような水素による軟化の効果は無いと考えられる。

図3.2.3-10に高温水中で腐食した Cr/Zry-4 拡散接合材の腐食試験結果を示す。Cr/Zry-4 拡散接合材では、腐食により Cr 側のナノ硬度が 3.7 GPa から 2.8 GPa に低下した。これは、薄い Cr_2O_3 の形成によるものと考えられる。一方、腐食前の Zry ナノ硬度は 3.4 GPa で文献値と一致した。腐食によりナノ硬度は 9.7 GPa に上昇し、比較的厚い酸化ジルコニウム層の形成によるものと考えられ、酸化ジルコニウム単体のナノ硬度(8~10 GPa)とほぼ一致していた。

図 3.2.3-11 に高温腐食試験した Cr-7Fe 合金の超微小硬さの結果を示す。1173K 及び1273K で高温腐食した Cr-7Fe 合金ではナノ硬度が低下した。これは多孔質の酸化物層の形

成によるものと考えられる。一方でより高温の 1373K 及び 1473K 試験材では、硬度が若干上昇し、より密度の高い酸化物層の形成が示唆された。しかし 1573K 試験材では転じてナノ硬度が低下した。この温度では酸化クロムの昇華が生じたのではないかと考えられる。

3.2.3.4 まとめ

本項では腐食材の強度測定により非腐食材との差が見られなかったことから、単純な腐食実験では炉内環境を模擬できない可能性を考慮して、実験条件の変更を行なった。すなわち、腐食反応により発生した水素が炉内環境に特徴的な水化学の影響によって強制的にCrに注入される可能性を考慮することとした。そしてイオン加速器を用いて水素イオン注入を行い、ナノインデンテーション技術を利用して、水素注入効果を調査した。またCr/Zr合金界面における反応によりLaves相が析出することを考慮して、拡散接合材も用いた実験を行った。そして、Crにおいては照射による硬化と水素による軟化が重畳することを明らかにした。一方でLaves相については照射硬化が明確に観察されたが、水素影響については硬化を助長する因子である可能性が高いことを確認した。

また、633K高温水中にて腐食試験したCr/Zry-4拡散接合材の機械強度測定、及び1573Kまでの高温大気中腐食による材料の機械強度の測定を実施し、腐食層形成に対応した機械強度の変化を確認した。

参考文献

- [3.2.3-1]L. J. Cui et al., Improved irradiation resistance of Cr-Fe alloy for Cr-coated Zircaloy application in accident tolerant fuel, Scripta Materialia 229 (2023).
- [3.2.3-2]E. Lunarska, in Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, ed. R. A. Oriani and M. Smialowsky., Noyes Publ., New Jersey (1985).
- [3.2.3-3]H. MATSUI and H. KIMURA, The Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of High Purity Iron I. Softening and Hardening of High Purity Iron by Hydrogen Charging during Tensile Deformation, Materials Science and Engineering, 40 (1979) 207 216.
- [3.2.3-4] Shuai Wang et al., Strain field of interstitial hydrogen atom in body-centered cubic iron and its effect on hydrogen-dislocation interaction, Scripta Mater., 68, 249-252 (2013).
- [3.2.3-5]H.L. Yang et al., Microstructural evolution and hardening effect in low-dose self-ion irradiated Zr-Nb alloys, J. Nucl. Mater, 542 (2020).

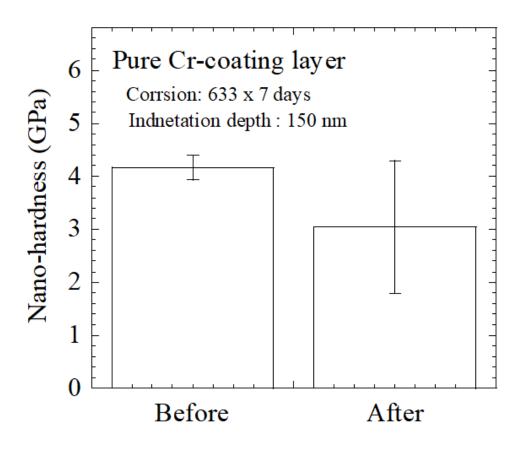


図 3.2.3-1 Cr 被膜部における腐食試験前後の超微小硬さ試験結果

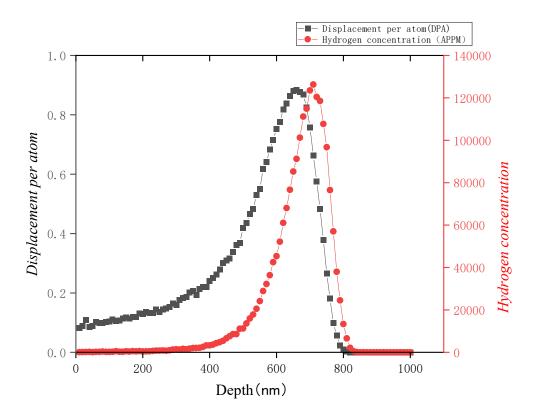


図 3. 2. 3-2 160keV Hイオン照射した Cr における損傷と水素注入分布 照射量は $1.7 \times 10^{17}\ ions/cm^2$ (照射領域全体での水素注入平均 400 ppm)とした

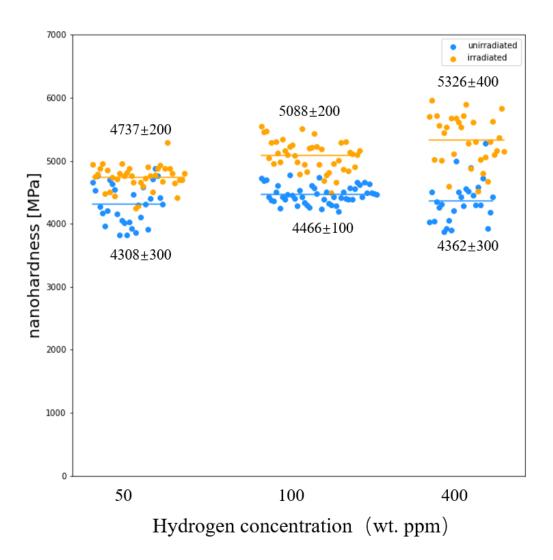


図 3. 2. 3-3 Cr の超微小硬さ試験結果

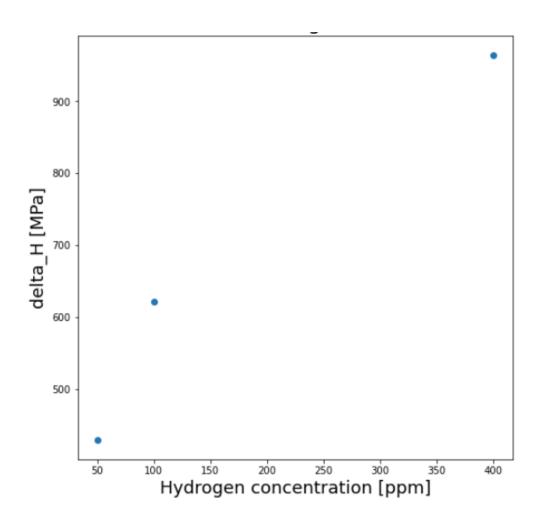
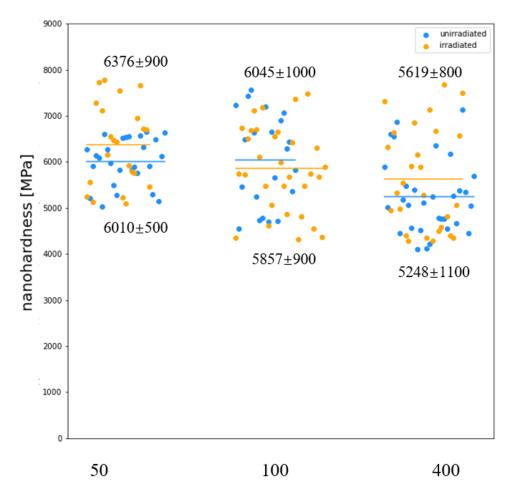


図 3.2.3-4 Cr における超微小硬さの水素注入量依存性



Hydrogen concentration (wt. ppm)

図 3.2.3-5 Zry-4 の超微小硬さ試験結果

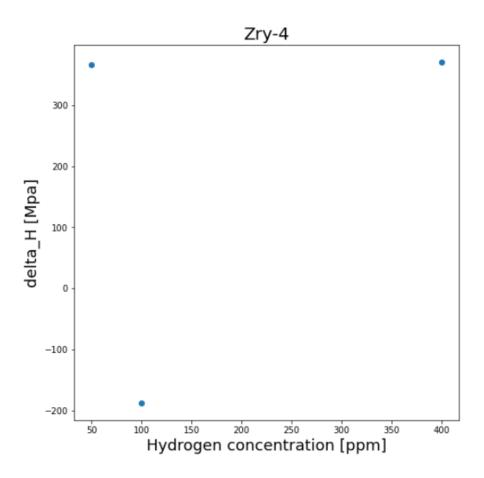
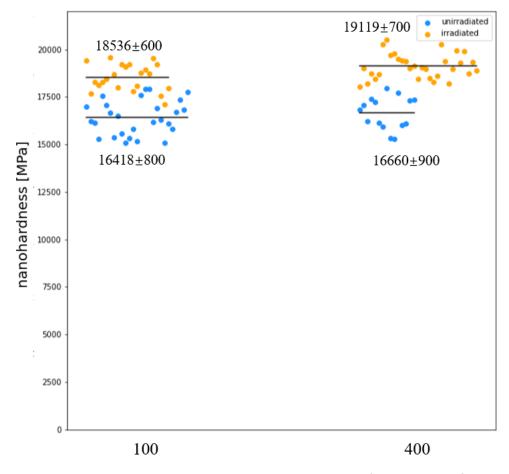


図 3.2.3-6 Zry-4 における超微小硬さの水素注入量依存性



Hydrogen concentration (wt. ppm)

図 3. 2. 3-7 Laves 相の超微小硬さ試験結果

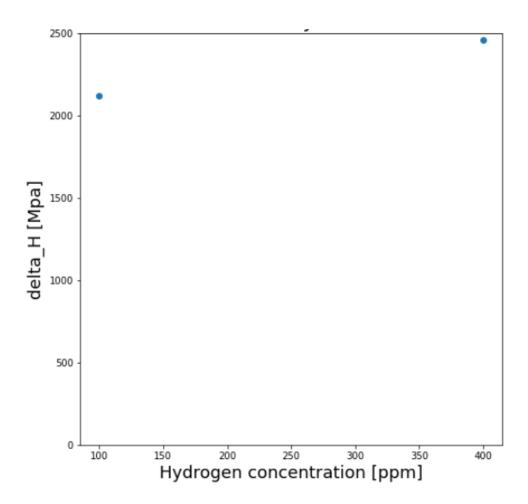


図 3.2.3-8 Laves 相における超微小硬さの水素注入量依存性

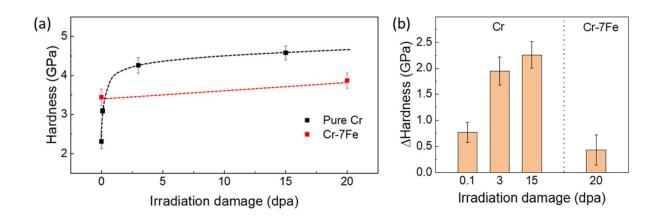


図 3. 2. 3-9 純 Cr 及び Cr-7Fe の超微小硬度の照射量依存性 [3. 2. 3-1]

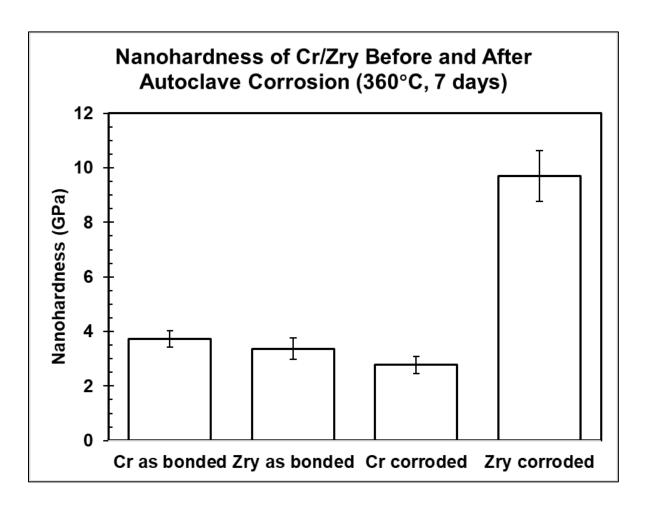


図 3.2.3-10 Cr/Zry-4 拡散接合材の高温水中腐食試験による強度変化

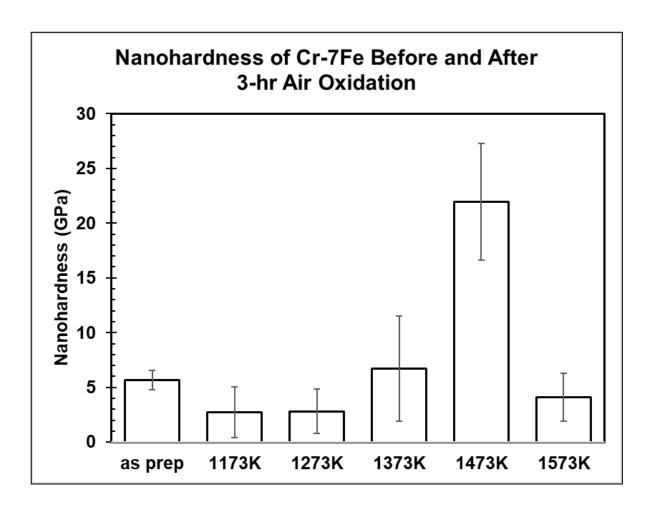


図 3.2.3-11 Cr-7Fe 合金の高温大気中腐食による強度変化

3.2.4 改良型中子拡管 (A-EDC) 試験【R2-R5】

3.2.4.1 はじめに

本研究で検討を進めている Cr コーティング燃料被覆管は、肉厚が \sim 0.6 mm の Zr 合金燃料被覆管の表面に数十 \sim 数百 μ m の Cr コーティングされた燃料被覆管であって、この成膜技術については各国での独自アイディア下、種々の事故耐性燃料として提案されている。このような被膜付き燃料被覆管の強度特性評価については、一般的にリング引張やリング圧縮試験 [3.2.4-1-3.2.4-2]、内圧バースト試験[3.2.4-3]等が用いられているものの、実炉環境下において燃料被覆管に作用する応力状態、ならびに、ひずみ比については、通常運転条件、反応度事故 (RIA) やペレット-被覆管の機械的相互作用等、複雑な挙動を示すことから[3.2.4-4]、上記の試験法で評価された強度特性が炉内環境下で、どのような材料振る舞いが生じるのか不明確であった。このような背景の下、これまでに本研究グループでは、文部科学省原子力システム開発推進事業「原子炉燃料被覆管の安全設計基準に資する環境劣化評価手法に関する研究開発 (2012-2015年)」において[3.2.4-5]、改良型中子圧縮拡管試験法 (A-EDC) の原理実証を行い[3.2.4-6]、A-EDC試験 はリング状試験片が破断に至るまでに安定した周方向単軸引張条件を満足し、管状試験片の短軸応力負荷条件下での機械的特性を正確に評価できることを明らかにした。

一方で、原子炉運転中に燃料被覆管表面での高温水腐食によって発生する水素の一部が材料中に取り込まれ、水素化物を形成することが分かっている。この時、燃料被覆管は製造時の冷間加工ならびに焼鈍処理により、六方晶構造(Hexagonal Close Packing: HCP)特有の管の表面側に{0001}が配向した集合組織を呈しており、水素化物は{0001}に配向する。このため、脆性相である水素化物と母相界面を起点としたクラック形成が危惧される。

これらより、本項では、改良型中子拡管試験として、水素、ないしは、水素化物が燃料被覆管のフープの機械的特性に及ぼす影響を理解することを研究目的とし、ジルカロイ管材料、ならびに、レーザーアブレーション法で純 Cr を成膜した Cr コーティング Zry-4の A-EDC 試験を実施した。ここで、水素濃度が 100、400、800 ppmH(wt.%)のジルカロイを室温での A-EDC 実験により管上試料のフープ方向の機械特性評価、ならびに、同試料の単軸引張試験による軸方向の機械特性を比較し、燃料被覆管材料の水素化物形成に起因した機械特性変化を評価した。さらに、レーザーアブレーション法で作製した Cr コーティング Zry-4 の室温、高温での A-EDC 試験によって、Cr コーティングによる機械特性影響を調査した。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度では、A-EDC 試験に供する被覆管に係る二重管加工の可能な材料メーカーを探索した。

令和3年度では、ジルカロイ管材料のA-EDC 試験を実施した。二重管加工の可能な材料メーカーを探索したが、予算的に不可能であることが分かったため、代替手段としてレーザーアブレーション法を用いた皮膜作成法を検討し、令和4年度皮膜施工及び機械試験への見通しをつけた。

令和4年度では、ジルカロイ管材料のA-EDC 試験を実施した。(1-1)で開発したCrコーティング施工を管材料に対して実施した。

【令和5年度実施内容】

令和4年度までの成果を受け、令和5年度では、ジルカロイ管材料のA-EDC試験を実施した。通常運転条件及びより高温におけるA-EDC試験技術を確立した。

3.2.4.2 実験方法

室温用の A-EDC 試験として純銅製の金属ペレットを使用した。これらは、旋盤加工によって、寸法精度±0.05 mmで高さ 8.0 mm、直径 8.0 mmに作製した。A-EDC 試験の供試材としては、応力除去(Stress Relived: SR)処理した Zry-4を使用した。これらは、図 3.2.4-1に示した様に、外径 9.5 mm、内径 8.3 mm、高さ 1.0 mmのリング試験片形状に加工し、リング試験片の上端と下端は P2000 の機械研磨によって平滑、且つ、均一な表面粗さを導入した。一方、単軸引張試験片は図 3.2.4-1 に示した様に、ワイヤー放電加工機によって管の軸方向と引張方向が並行となる様に引張試験片を採取した。ワイヤー放電加工後の試験片は、試料表面、裏面を機械研磨し、平滑な板状形状の引張試験片に加工した。

図 3.2.4-2 に本研究で作製したレーザーアブレーション法による管状試料用の試料ホルダを示す。数個のリング状試料をホルダに装着し、回転導入機構を用いて回転させ、周方向に均一に蒸着することを可能とした設計としている。図 3.2.4-3 は試料装着後のレーザーアブレーションのチャンバー内の外観写真である。高さ 1 mm のリング試験片を試料ホルダに固定し、純 Cr ターゲットに 1.3 W のパルスレーザー($\lambda=532$ nm)を照射し、真空中で 10 hr の物理蒸着を実施した。なお、レーザーアブレーションの実験条件の詳細を表 3.2.4-1 に示す。

A-EDC 試験は以下のように実施した。室温 (295 K) 及び高温 (573 K) での A-EDC 試験として純銅及びステンレス鋼の中子を使用した。これらのサイズは直径 8 mm、高さ 8 mm、精度±0.05 mm とした。圧縮試験は島津 AG-100KNX 試験機を用い、ペレット及びリング試験片の高さと直径の変化をレーザー変位計で計測した。なお、ここでは、Cr コーティングを実施しなかった Zry-4 のリング試験片 (無垢材) と、Cr コーティング Zry-4 のリング試験片 (被覆材) とを比較することで、Cr コーティングに伴う機械特性変化を調査した。図3.2.4-4 に高温 A-EDC 試験の概略図を示す。始めに、ペレットとリング試験片の0.3 mmのギャップを埋めるため、室温にてペレットを僅かに圧縮変形させ、これらのギャップを閉塞し、試験力を除去した。その後、773 K に加熱し、圧縮試験を再開しジルカロイの工業的使用範囲(塑性変形1%未満)を超える2~3%の塑性ひずみを与え、Cr コーティングの有無に起因した機械特性の違いを評価した。なお、試験前後での SEM、及び、SEM-EDS 分析を実施し、無垢材、被覆材における変形組織発達の違いを評価した。

Zry-4 被覆管受け取りまま材と外面研磨材からリング形状試料を切り出し、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法により Cr コーティングした。Cr コーティング前後の表面状態を光顕観察した。さらに Cr コーティングの微細構造の変化を調査するために、TEM により温度 313 K ~773 K の範囲で観察した。等時焼鈍実験の熱履歴を図 3.2.4-5 に示す。TEM 試料作製に

は、FIB 法を用いた。さらに、周囲温度条件下で銅とステンレス鋼 316L ペレットを用い、A-EDC 試験を Cr コーティング材に対して実行した。

3.2.4.3 結果と考察

3.2.4.3.1 微細構造評価

コーティング前の表面状態を図 3.2.4-6 に示す。また図 3.2.4-7 (a) 及び(b) に示すよ うに TEM 明視野像から明確な蒸着層は二層構造を有することが分かった。内層は非晶質 であり厚さは約 130 nm であった。一方、外層はナノ結晶であり柱状粒子の成長が優先 し、層厚は 220 nm であった。また図 3.2.4-7 (c)は(a)に示される領域の制限視野回折 像であり、柱状ナノ結晶 Cr 構造に起因する回折パターンを示した。これは板状基板上に 同一手法で作製した Cr 蒸着膜の性状[3.2.4-7, 3.2.4-8]と比較すると、今回の試料では 非晶質 Cr 領域が著しく大きいことが明らかになった。この相違点は、蒸着ステージを回 転させていることに起因して蒸着中の温度上昇が抑えられ、蒸着粒子の急冷が比較的長 時間継続したことによると考えられる。同様に、この微細組織は PVD 法で作製した Cr コ ーティングで観察される典型的な柱状粒子[3.2.4-9]から著しく逸脱しており、非晶質金 属に特有なヤング率の 20 %~40 %の低下など機械的特性に影響を与える可能性がある。 その場加熱観察試験の結果を図 3.2.4-8 (a)~(h)に示す。523 Kまでは相は安定であ った。573 K超では、非晶質/ナノ結晶界面のコントラスト低下と、Crナノ結晶の成長 が観察された。また、673 K 及び 723 K では Cr ナノ結晶の成長はより活性化され一部の 結晶がオストワルド成長する様子が観察された。これは、析出や凝固の過程において、 より大きな粒子の方が、表面エネルギーが低いため結晶成長がエネルギー的に有利にな ることとして理解されている[3.2.4-10]。

773 K にて 0.5~3 hr 保持した組織の結果を図 3.2.4-9 に示す。(k)の回折リングの数と強度が顕著に増加しており再結晶化を示した。また、非晶質 Cr/Zry-4 界面及びその近傍にボイドの形成が観察された。Li ら[3.2.4-7]によると、この現象は主に 2 つの要因に起因すると考えられる。すなわち、PLD 時の高エネルギーCr プルームの急速な冷却により、規則的な格子構造の形成が妨げられ、高密度の空孔が形成され非晶質及びナノ結晶粒中に存在する。高温において空孔の離合集散により一部はボイドを形成する。さらに、高密度の空孔を媒体とした空孔型拡散により Zr 中への Cr の拡散が促進され、逆に空孔は Zr から Cr との界面に流入し、界面ボイドの形成に寄与する。

さらに、表面検査により、事前に研磨を行わなかった試験片は接着力が低く、目に見える剥離や膨れが見られることが判明した(図 3. 2. 4-10)。逆に、機械的に研磨された試験片は接着力が大幅に向上しており、コーティングの施工に重要な因子として平滑表面の重要性が示された。

3.2.4.3.2 A-EDC 試験と破面観察

室温において A-EDC 試験を実施した。表面処理状態の差異ならびに Cr コーティングの 有無にかかわらず Zry-4 試験片の応力-ひずみ曲線は一致し、以前の結果[3.2.4-11]とも 同一であった。これは、管厚に対して Cr コーティング厚が 350 nm と非常に小さく、機

械的応答に与える影響が無視できるレベルであることを示している。コーティング表面の破面解析(図 3.2.4-11 (a))により、表面研磨無しで Cr コーティングした試験片では、接着力が低いことに起因して機械試験時に剥離や亀裂等の事象が発生した。対照的に、表面研磨の後に Cr コーティングした試験片(図 3.2.4-11 (c))では剥離や座屈が最小限に抑えられコーティング層の良い弾性を確認した。

ただし、母材の Zry-4 の大きな塑性変形が生じる領域では、Cr コーティングには大きなフープ方向の引張応力と歪が負荷され、横方向の亀裂が発生した。また、ネッキング変形した個所では最大せん断応力方向(斜め 45°) に亀裂が発生した。これは、文献 $[3.2.4-12,\ 3.2.4-13,\ 3.2.4-14]$ で報告されている広範な軸方向亀裂とは異なるものであった。

幅方向にわたる亀裂の伝播抵抗には、コーティングの厚さ(δ)、ヤング率(E)、及び Dundur のパラメータ $g(\alpha,\beta)$)の関数で表されるエネルギー解放率(G)が臨界閾値を超える必要がある。これはコーティング材と基材の間の弾性のずれを定量化したものに該当する[3.2.4-15]。

$$G_z = \frac{\sigma_\theta^2 \pi \delta (1 - \nu^2)}{2E} g(\alpha, \beta)$$
(3. 2. 4-1)

本研究では、観察されたコーティングは文献で報告されているコーティング ($10\sim25$ μ m) [3.2.4-12, 3.2.4-13, 3.2.4-14] よりも大幅に薄く、 G_z が減少し、したがって亀裂 伝播の可能性が減少したと考えることができる。

前処理された表面と未処理の表面の間で観察される亀裂パターンの違いは、接着強度の変化に起因する。横方向の亀裂の形成後、コーティングは、ポアソン効果により収縮する基材とは対照的に大幅に負荷が軽減され、それによってコーティング内に圧縮応力が誘発される。Teixeira ら[3.2.4-16]が示唆しているように、臨界座屈応力(σ_b)は次の式で与えられる。

$$\sigma_{\rm b} = \left[\frac{kE_{\rm c}}{12(1-v_{\rm c}^2)}\right] \left(\frac{t}{c}\right)^2 \tag{3.2.4-2}$$

ここで、k は定数で約 14.7、 E_c と ν_c はそれぞれコーティングのヤング率とポアソン比、t はコーティングの厚さ、c はコーティングと基板間の分離半径である。接着力が低い試験片、特にブリスターがすでに存在する試験片では、初期剥離が大きくなり、座屈の閾値が大幅に低下する。逆に、十分に接着された試験片は、ネッキング中に基材から伝わる十分なせん断応力を受け、せん断破壊が発生する可能性がある。

図 3. 2. 4-12 は、界面を通って伝播し続けるのではなく、材料の塑性応答によって鈍化する Zry-4 内に広がる横亀裂の断面図を示しており、層間剥離に対する堅牢な耐性を示している。我々の観察結果は Jiang らの報告 [3. 2. 4-14] とは明らかに対照的であり、マルチアークイオンプレーティングによって塗布された厚さ $10~\mu m$ のコーティングでは、比較的低いひずみレベル (5~%) で始まり、約 $14~\mu m$ に及ぶ界面亀裂と局所剥離が見られた。この現象は亀裂先端での応力集中によるものと考えられる。Jiang による弾塑性力学

の原理[3.2.4-14]によれば、界面のせん断応力レベルはコーティングのヤング率と厚さに大きく影響され、界面の亀裂の受けやすさを決定する重要な役割を果たす。

3.2.4.3 高温 A-EDC 試験

Zry-4 リング形状試料に対して高温 A-EDC 試験を実施した。試験温度は 295 K (室温)、573 K、673 K 及び 773 K とし、原子炉の通常運転条件から事故条件に至る温度範囲とした。そして A-EDC 試験と中子のみ試験(IP 試験)の荷重変位曲線の差分を求め、リング試料のフープ応力-ひずみ曲線を導出した。図 3.2.4-13 に結果を示す。高温になるにつれて降伏応力と最大引張応力が低下し、破断ひずみが増加することが分かった。大変形域においては試料に複数のネッキングが観察され、温度上昇に伴いより強くネッキングが進行した。これらのネッキング領域は、対応する応力-ひずみ曲線に見られる低下と一致した。一般に高温では、降伏応力と最大引張応力が低下する一方で、金属材料の延性が増して破断ひずみは増加する。その結果破断までに強く塑性変形し、ネッキングが生じる。またこれらの結果をリング試験等の文献値と比較した結果、同等の傾向が現れることを確認することができた(図 3.2.4-14)[3.2.4-17、3.2.4-18、3.2.4-19、3.2.4-20、3.2.4-21]。

また、より高温では A-EDC テスト中に試料の酸化が生じた。673 K では表面の微かな 黄色の変色が観察され、773 K では濃い紫色が観察された。さらに、降伏強度と最大引張 強度は、高温につれ低下したが 773 K では上昇傾向を示した。図 3.2.4-15 に EDS 分析結果を示す。EDS による元素濃度分布から 773 K では試料表面近傍では酸素濃度が高いことが示され、酸化の影響が顕在化したことが確認された。ただし、A-EDC 試験では高温に保持される時間は比較的短時間であり、元素分析結果は酸化物の形成を示唆するものではなく。 α -Zr(0)相すなわち Zr-0 の固溶体形成が示唆され、観察結果は固溶強化によるものであると考えられる。さらに試料中の酸素量が限定されることもあり、破断ひずみにはこのメカニズムはほとんど影響しなかった。酸素固溶体の形成により、Zr 母相が強化され、延性に大きな影響を与えることなく材料の機械的強度が向上することが分かった。

図 3.2.4-16 に破面観察結果を示す。特徴のある延性破面が形成されることが分かった。高変形が示唆される破面では表面に拡張した深いディンプルが形成された。これは高温ほど顕著な組織であり、試験条件内で773 Kが最大であった。深いディンプルは材料が破断する前に強く塑性変形したことを示す。また図3.2.4-17 に示すように高温では破断表面積が減少し、温度が高くなるほど延性が増加する傾向を裏付けるものとなった。

3.2.4.4 まとめ

本項では、特に Cr コーティングの品質の効果も考慮して、Cr コーティングした Zry-4 リングの微細構造、熱安定性、亀裂挙動を評価した。通常条件及び高温条件における A-EDC 試験技術を確立した。そして Cr コーティングの付着強度を定量化も可能であることを示した。さらに、コーティングの高温機械的特性の調査を実施した。

参考文献

- [3.2.4-1] Fumihisa Nagase, Tomoyuki Sugiyama, Toyoshi Fuketa "Optimized Ring Tensile Test Method and Hydrogen Effect on Mechanical Properties of Zircaloy Cladding in Hoop Direction" 46 (2009) 545-552.
- [3.2.4-2] Vincent Busser, Marie-Christine Baietto-Dubourg, Jean Desquines, Christian Duriez, Jean-Paul Mardon "Mechanical response of oxidized Zircaloy-4 cladding material submitted to a ring compression test" Journal of Nuclear Materials, 384 (2009) 87-95.
- [3.2.4-3] J.-C. Brachet, M. Le Saux, V. Lezaud-Chaillioux, M. Dumerval, Q. Houmaire, F. Lomello, F. Schuster, E. Monsifrot, J. Bischoff, E. Pouillier "Behavior under LOCA conditions of enhanced accident tolerant chromium coated zircaloy-4 claddings" Proc. TOP FUEL 2016: LWR fuels fuels with enhanced safety and performance, (2016).
- [3.2.4-4] J. Desquines, D. A. Koss, A. T. Motta, B. Cazalis, M. Petit "The issue of stress state during mechanical tests to assess cladding performance during a reactivity-initiated accident" Journal of Nuclear Materials 412 (2011) 250-267. [3.2.4-5] 阿部弘亨 "原子炉燃料被覆管の安全設計基準に資する環境劣化評価手法に関する研究開発" 文部科学書 平成 27 年度 原子力システム研究開発事業成果報告書, (2016).
- [3. 2. 4-6] Hiroaki Abe, Tomonori Abe, Shiori Kishita, Sho Kano, Yanfen Li, Huilong Yang, Kyosuke Tawara, Yoshitaka Matsukawa, Yuhki Satoh, Development of advanced expansion due to compression (A-EDC) test method for safety evaluation of degraded nuclear fuel cladding materials, Journal of Nuclear Science and Technology 52 (2015)1232-1239.
- [3.2.4-7] Li, B., Yang, H.-L., Holmes, R., Cui, L.-J., Kano, S., and Abe, H., 2023, "Thermal stability of the Cr-coated zirconium alloy microstructure prepared by pulsed laser deposition," Tungsten 6 (2023) 333-341. doi:10.1007/s42864-023-00235-z
- [3.2.4-8] Holmes, R., Cui, L., Li, B., O, T., Kano, S., Yang, H., and Abe, H., "Low-temperature bonding between F82H and Cr assisted by metastable Cr interlayers applied by pulsed laser deposition," Fusion Engineering and Design 195 (2023) 113974.
- [3.2.4-9] Chen, H. J. R. o. P. i. P., "Glassy metals," 43 (1980) 353.
- [3.2.4-10] Ratke, L., and Voorhees, P. W., Growth and coarsening: Ostwald ripening in material processing, Springer Science & Business Media (2013).
- [3.2.4-11] Nikolova, N., "Study of the effect of hydrogen and temperature on the hoop mechanical properties of Zircaloy-4 nuclear fuel cladding using advanced expansion due to compression test," PhD thesis, the University of Tokyo (2023).

- [3.2.4-12] Alakiozidis, I., Hunt, C., Thomas, R., Lunt, D., Smith, A. D., Maric, M., Shah, Z., Ambard, A., and Frankel, P., "Quantifying cracking and strain localisation in a cold spray chromium coating on a zirconium alloy substrate under tensile loading at room temperature," J. Nucl. Mater. 591 (2024) 154899.
- [3.2.4-13] Jiang, J., Zhai, H., Du, M., Wang, D., Pei, X., Ma, X., and Wang, B., 2021, "Temperature-dependent deformation and cracking behavior in Cr coating for accident tolerant fuel cladding: An in-situ SEM study," Surface and Coatings Technology 427 (2021) 127815.
- [3.2.4-14] Jiang, J., Zhan, D., Lv, J., Ma, X., He, X., Wang, D., Hu, Y., Zhai, H., Tu, J., Zhang, W., and Wang, B., "Comparative study on the tensile cracking behavior of CrN and Cr coatings for accident-tolerant fuel claddings," Surface and Coatings Technology 409 (2021) 126812.
- [3.2.4-15] Xu, Z., Liu, Y., and Wang, B., "Effect of initial coating crack on the mechanical performance of surface-coated zircaloy cladding," Nuclear Engineering and Technology, 53 (2021) 1250-1258.
- [3.2.4-16] Teixeira, V., "Residual stress and cracking in thin PVD coatings," Vacuum 64 (2002) 393-399.
- [3.2.4-17]M. Le Saux, J. Besson, S. Carassou, C. Poussard, and X. Averty, "Behavior and failure of uniformly hydrided Zircaloy-4 fuel claddings between 25 °C and 480 °C under various stress states, including RIA loading conditions," Eng. Fail. Anal., 17 (2010) 683-700, doi: 10.1016/j.engfailanal.2009.07.001.
- [3.2.4-18]S. Arsene, J. B. Bai, and P. Bompard, "Hydride Embrittlement and Irradiation Effects on the Hoop Mechanical Properties of Pressurized Water Reactor (PWR) and Boiling-Water Reactor (BWR) ZIRCALOY Cladding Tubes: Part I. Hydride Embrittlement in Stress-Relieved, Annealed, and Recrystallized ZIRCALOYs at 20 C and 300 C", Metallurgical and Materials Transaction A34 (2003) 553.
- [3.2.4-19]F. NAGASE, T. SUGIYAMA, and T. FUKETA, "Optimized Ring Tensile Test Method and Hydrogen Effect on Mechanical Properties of Zircaloy Cladding in Hoop Direction," J. Nucl. Sci. Technol. 46 (2009) 545-552.
- [3.2.4-20]S. K. Kim, J. G. Bang, D. H. Kim, I. S. Lim, Y. S. Yang, "Hoop strength and ductility evaluation of irradiated fuel cladding," Nuclear Engineering and Design 239 (2009) 254-260, doi: 10.1016/j.nucengdes.2008.10.024.
- [3.2.4-21]R. S. Daum, S. Majumdar, D. W. Bates, A.T. Motta, D. A. Koss, M. C. Billone, "On the Embrittlement of Zircaloy-4 Under RIA-Relevant Conditions," Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium, Annecy, France, June 10-14, 2001, ASTM Special Technical Publication 1423.

表 3. 2. 4-1 パルスレーザーアブレーション法の物理蒸着パラメータ

Wavelength	532 nm
Power	1.3 W
Vacuum degree	<10 ⁻⁴ Pa
Time	10 h
Temperature	Room temperature

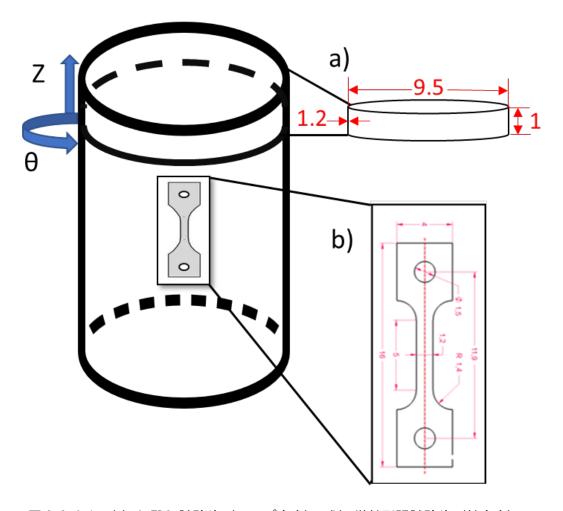


図 3. 2. 4-1 (a) A-EDC 試験片 (フープ方向), (b) 単軸引張試験片 (軸方向)の 試験片作製方法



図 3. 2. 4-2 管状試料用のレーザーアブレーションの試料ホルダ

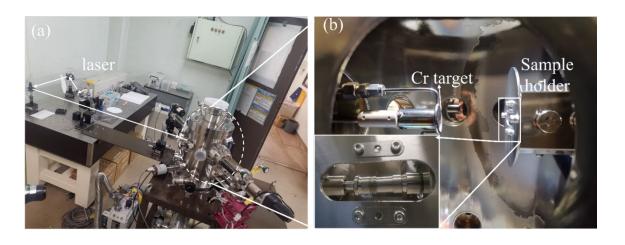


図 3.2.4-3 パルスレーザーアブレーションのチャンバー内の外観写真

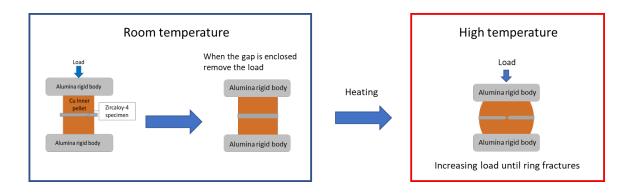


図 3.2.4-4 高温 A-EDC 試験方法の概略図

In-situ heating history

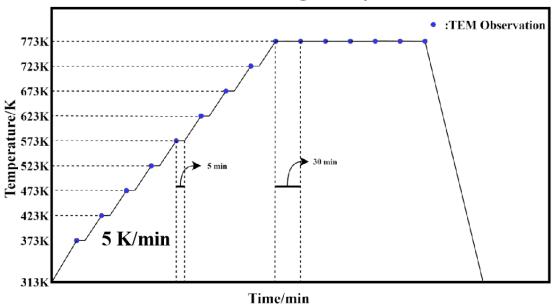
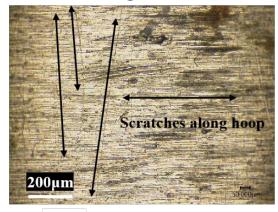


図3.2.4-5 等時焼鈍実験の熱履歴

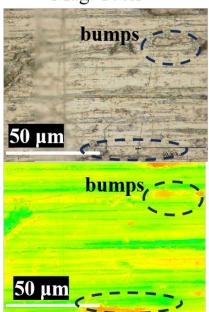
Zircaloy's surface (original):

Mag. 10x



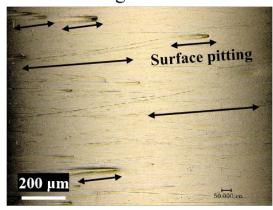
• Ra= $\sim 160 \text{ nm}$

Mag. 100x



Zircaloy's surface (improved)

Mag. 10x



• Ra= \sim 75 nm

Mag. 100x

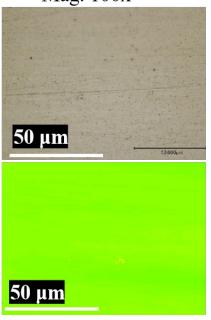


図 3.2.4-6 コーティング前のジルカロイ 4 リング形状試料のレーザー顕微鏡観察結果

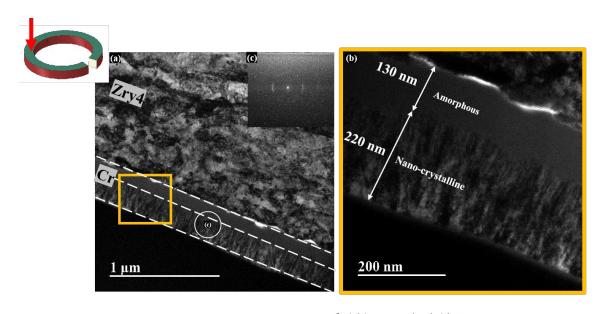


図 3.2.4-7 Cr コーティング試料の断面観察結果 (a) 全体組織、(b) 拡大組織、(c) 制限視野電子回折像

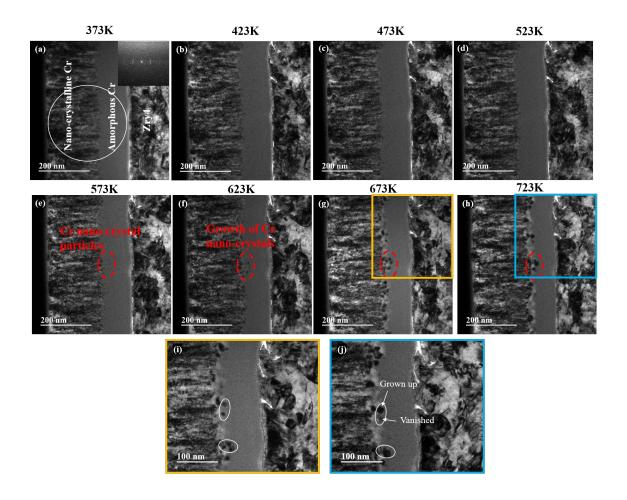


図 3. 2. 4-8 Cr/ジルカロイ二層組織の等時焼鈍その場観察結果(a)~(h) 及び部分拡大組織(i)673K、(j)723K

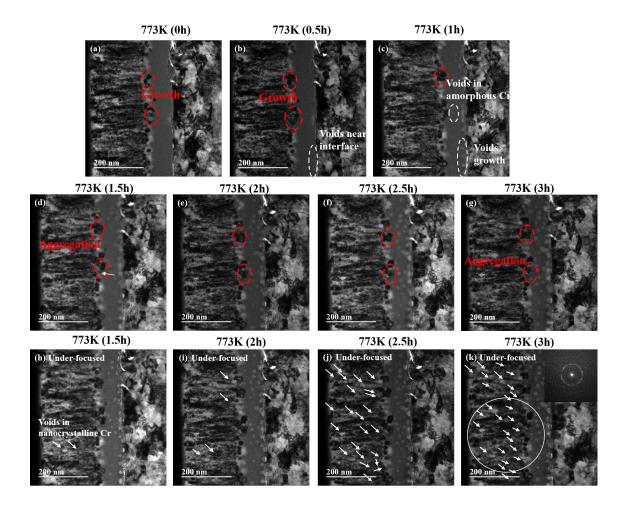


図 3.2.4-9 等温焼鈍その場観察結果 (773K にて 3 hr 保持)

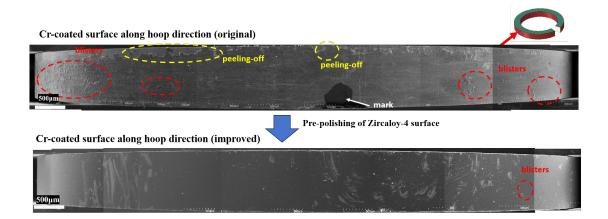


図 3. 2. 4-10 Cr コーティングしたリング形状試料の表面組織 上段は受け入れまま材にコーティングした組織、下段は表面研磨後にコーティング した組織

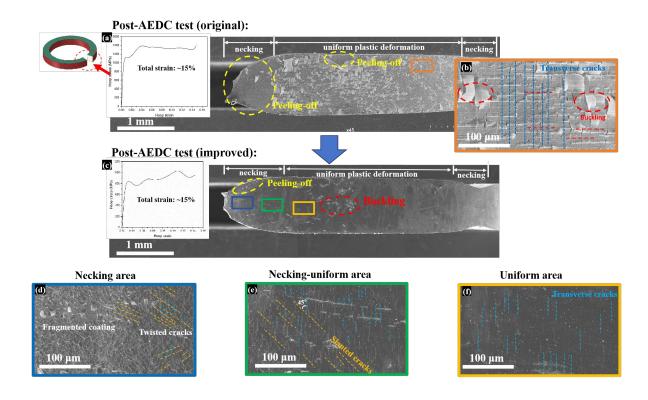


図 3. 2. 4-11 Cr コーティングした Zry-4 リング形状試料の室温 A-EDC 試験後の SEM 観察 結果

(a) 受け入れまま材に Cr コートした試料、(c) 表面研磨後に Cr コートした試料。(b) 表面に形成された亀裂、(d) ネッキング近傍領域、(e) ネッキング-均一変形の中間領域、(f) 均一変形領域

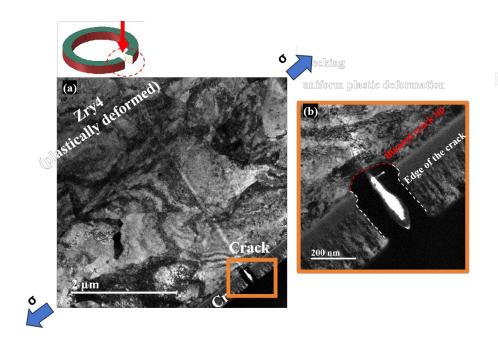
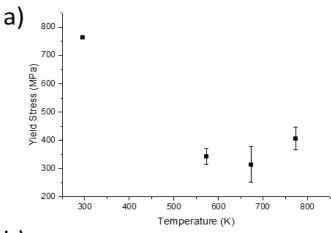
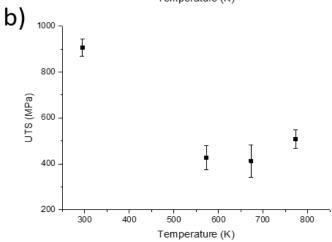


図 3. 2. 4-12 均一変形領域に形成された亀裂の断面 TEM 観察結果 (a) 低倍像、(b) 高倍像





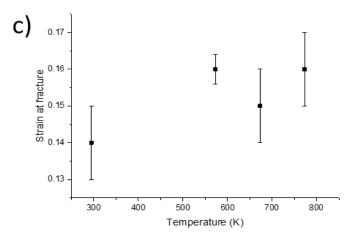


図 3. 2. 4-13 Zry-4 リング試料の高温 A-EDC 試験結果 (a) 降伏応力、(b) 最大引張応力、(c) 破断ひずみ

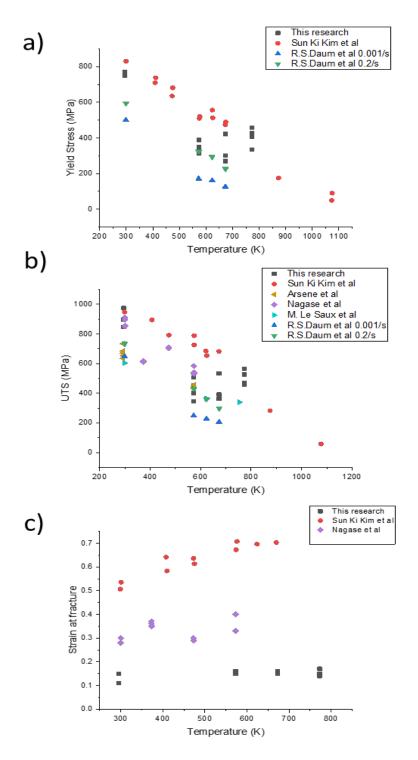
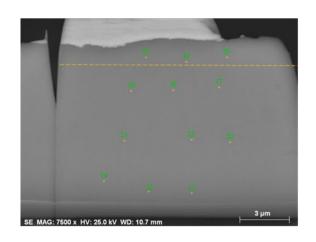


図 3.2.4-14 A-EDC 試験結果及びリング試験等の文献値との比較



Atomic percent (%)

Spectrum	О	Cr	Fe	Zr	Sn
12	16.46	0.27	0.00	82.44	0.83
13	13.56	0.11	0.13	85.75	0.45
14	14.20	0.27	0.54	84.44	0.55
15	14.89	0.03	0.04	84.53	0.51
16	13.42	0.09	0.16	85.75	0.57
17	10.07	0.00	0.13	88.83	0.97
18	22.50	0.00	0.01	76.78	0.71
19	18.37	0.07	0.00	81.03	0.53
20	14.09	0.15	0.39	84.23	1.14
21	15.73	0.24	0.23	83.27	0.53
22	12.24	0.05	0.08	87.21	0.42
23	15.61	0.12	0.09	83.51	0.66
Mean value:	15.10	0.12	0.15	83.98	0.66
Sigma:	3.14	0.10	0.17	3.08	0.22
Sigma mean:	0.91	0.03	0.05	0.89	0.06

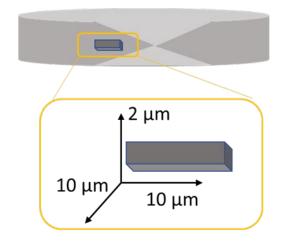


図 3. 2. 4-15 773K にて A-EDC 試験した試料の SEM/EDS 分析結果 試料は破面近傍から FIB にてサンプリングした

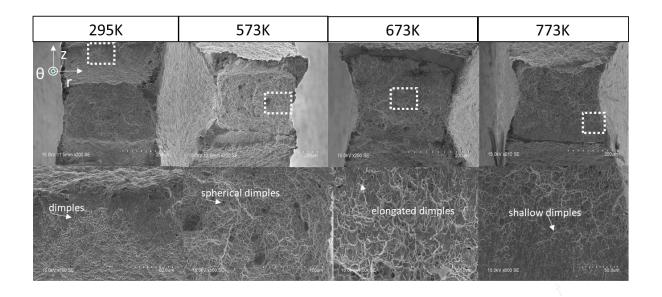


図 3.2.4-16 試料破面の SEM 観察結果

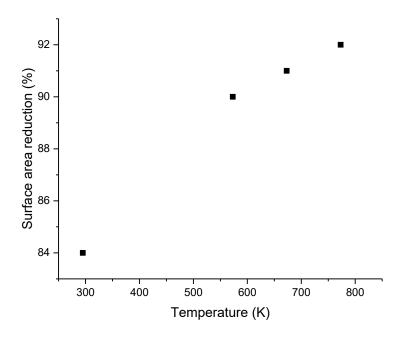


図3.2.4-17 破面の面積縮小率の温度依存性

3.2.5 機械設計指針(東京大学、再委託先:NDC) 【R2-R5】

3.2.5.1 はじめに

軽水炉燃料被覆管であるジルカロイ(Zry-4)では、高温水と反応して水素と正の酸化熱を発生させるため、Zry-4表面に Cr 基被膜をコーティングした Cr 被膜 Zry-4が事故耐性燃料 (Accident Tolerant Fuels: ATF) として開発された。当該試料では、通常時、ならびに、事故時の高温水腐食反応を抑制し、安全性を向上させることが可能であり、また、基材は実用材料の Zry-4 であることから、インパイル、アウトパイルにおける豊富な材料試験結果が存在しており、これらを活用した材料の設計が可能である。このことから、Crコート Zr 合金は、他の ATF コンセプトよりも早期の実用化が期待されている燃料システムと言える [3.2.5-1]。本項では、Crコート Zr 合金の周方向応力負荷に対する挙動を明らかにするために、Crコート Zr 合金試験片の引張試験を行い表面及び断面の微細組織観察を行い、さらに有限要素法(FEM)計算により Crコート Zr 合金の周方向応力を計算し、金属被覆の破損等の挙動を確認した。

【令和4年度までの実施概要】

令和 2 年度では、曲げ試験及び引張試験の結果を有限要素計算によりシミュレーション する準備として、関連するソフトウエアを導入した。

令和3年度では、東京大学は機械強度測定結果を有限要素計算によりシミュレーション した。NDCは金属被覆ジルカロイ合金の機械設計に関する予備検討を行った。

令和4年度では、東京大学は有限要素計算により周方向応力を計算し、金属被覆の破損等の確認に関するシミュレーション計算を行った。NDC は金属被覆ジルカロイ合金の機械設計に関する有限要素計算を行った。

【令和5年度実施内容】

令和4年度までの成果を受け、令和5年度では、東京大学は有限要素計算により周方向 応力を計算し、金属被覆の破損等の確認に関するシミュレーション計算を行った。NDCは 金属被覆ジルカロイ合金の機械設計に関する有限要素計算を行った。尚、NDCの成果は 3.2.1項及び3.2.2項に記述した。

3.2.5.2 実験方法

(1) 引張試験

図3.2.5-1 に試料作製の体系を示す。Cr (厚さ0.2 mm) と Zry-4 (厚さ0.8 mm) を機械的に張り合わせ、真空中にて1073 Kまたは1273 Kで4 hr 保持し、拡散接合材を作製した。この試料から放電加工により微小引張試験片 SSJ 形状の試料を作製した。作製した試料に対して室温または573 Kにて引張試験を実施した。引張試験後の試料の表面、側面及び破面を SEM 観察及び EDS 分析した。

(2) 有限要素解析

別途実施した引張試験により Zry-4 と Cr の応力ひずみ曲線を取得し、これを有限要素解析の物性パラメタとして使用し、上記の実験結果を再現した。図 3.2.5-2 に実験と FEM解析の体系を示す。

3.2.5.3 結果と考察

(1) 引張試験及び破面観察

図 3. 2. 5-3 に 1273 K接合材の引張試験後の側面観察結果を示す。室温引張試験では Cr層の脆性破壊と Zry-4 の延性破壊 Cr/Zry-4 界面の剥離が観察された。一方で 573 K 引張試験では Cr 及び Zry-4 の延性破壊及び Cr/Zry-4 界面の剥離が観察された。Cr側及び Zry-4 側の両方に微細な表面クラックの発生も観察された。SEM/EDS 分析により接合材においては界面に Fe が濃化しており、低温では濃化の程度は低かった。これは Zry-4 に固溶していた Fe が界面に濃化したものと考えられる。また引張試験によりこの界面近傍(Zry-4側)に微細なクラックもしくはボイドが形成されることも分かった。これは Fe が Laves 相などの金属間化合物を形成し、脆性であることから、ここで割れに至ったものと考えられる。しかしこの結果に関しては放電加工による表面傷の生成も懸念され、さらに Cr の割れと界面剥離のいずれが先行したのかが不明であった。

これらの理由から、さらに側面を研磨した材料を作製し同等の試験を実施した。その結果を図 3.2.5-4 に示す。研磨を行っていない材料では Cr には表面で発した割れと界面で発した割れの両者が観察され、皮膜の剥離も著しかった。一方で研磨した材料では、Cr 側の表面で発した割れと界面で発した割れの両者が同様に観察されたが、界面では数~数十 μ m 程度の剥離にとどまり、これらが連結して大きな剥離に至る現象は発生しなかった。

FEM による解析も合わせて実施し、研磨を行っていない材料については、Cr の割れは歪 0.002 (2 %) で生じており、降伏応力程度の応力負荷によって割れに至っていることを確認した。また研磨を行った材料では表面及び界面から Cr の割れが発生し、これらが連結して Cr 層が割れに至り、界面の割れ近傍において割れの左右で逆向きのせん断応力が発生し、せん断応力の集中により界面の剥離につながるという結果を得た。

また、573 K にて機械試験を実施した結果を図 3.2.5-5 に示す。歪の正確な値は取得できなかったが図より Zry-4 のネッキング変形が生じる程度(歪 0.3 以上)と推測される。図より Cr 側でクラックが応力負荷方向に $\pm 45^\circ$ の方向にネットワークのように発達していた。破面は延性破壊と脆性破壊が混在した。573 K は Cr の延性-脆性遷移温度以上と想定され Cr の延性を期待したが、結果は異なっていた。歪の正確な測定及び温度の測定精度の問題である可能性もあり、本研究終了後ではあるが今後明確にする計画としている。

これらの結果から接合材の側面の仕上げが正確な理解にとって重要であることが示された。

より重要な点としては、機械設計指針としては、以下の点を明らかにした。室温では、Cr は脆性材料であることから、Cr/Zry-4 接合材の全歪(弾性歪と塑性歪の和)2 %以内、Cr に付加される応力レベルを Cr の降伏応力以下に制限する必要がある。

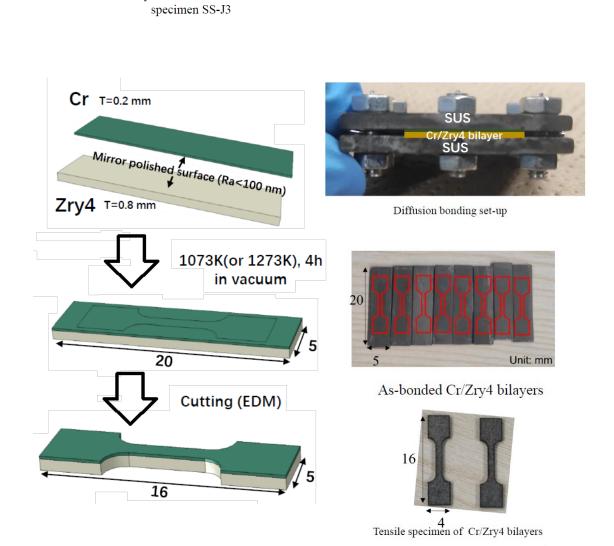
3.2.5.4 まとめ

本項では、機械設計指針として、Cr コート Zr 合金の機械特性を明らかにすることを研究目的とし、Cr/Zry-4 接合材の引張試験及び FEM 解析により、Cr 被膜の使用制限について評価を行った。そして、炉停止時などプラントが室温近傍となる領域では、Cr は脆性材

料であることを考慮に入れて、全歪 2 %以内及び応力レベルを Cr の降伏応力以下に制限する必要がある、ということを明らかにした。

参考文献

[3.2.5-1] K. Pasamehmetoglu, S. Massara, D. Costa, et al., Stateof-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels (NEA, 2018).



SS-J3

16.00 5.00

Geometry and dimensions of tensile

図 3.2.5-1 Cr 被覆 Zry-4 の単軸引張試験試料作製方法

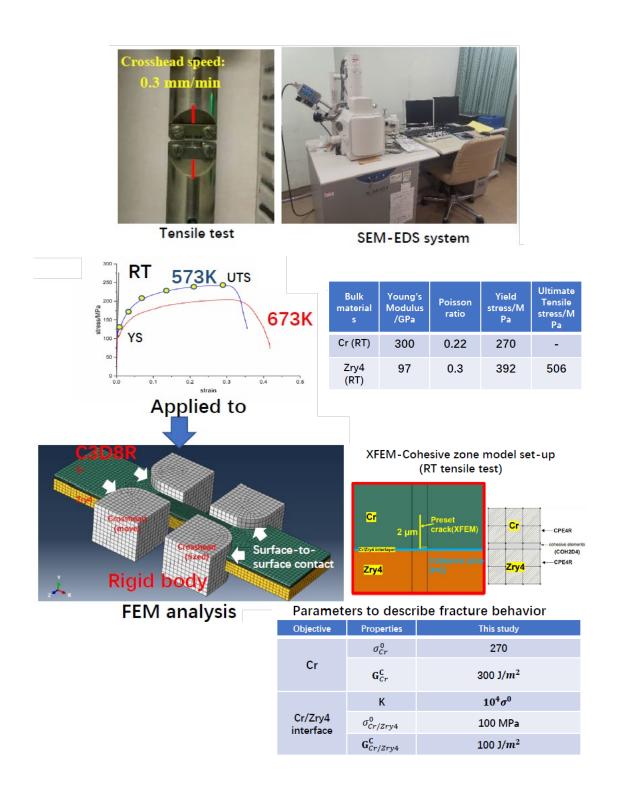
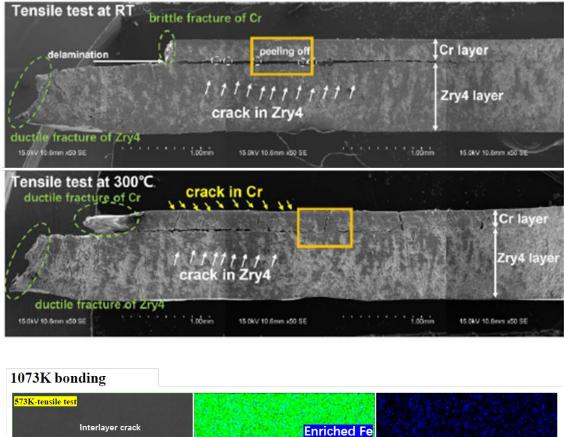


図 3.2.5-2 引張試験法と有限要素解析法

1273K bonding



573K-tensile test

Interlayer crack

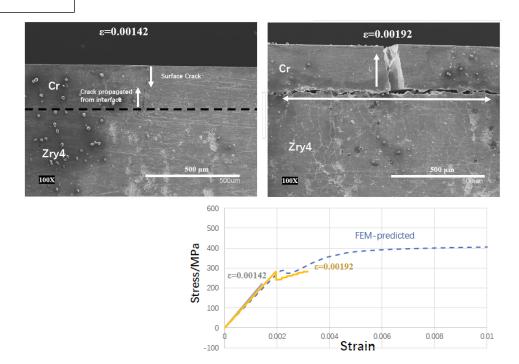
Lenriched Fe

Som Zr Cr Fe

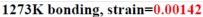
Fe

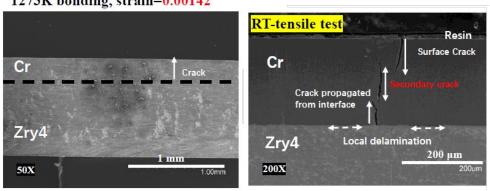
図 3.2.5-3 拡散接合材の引張試験後の側面分析結果

表面研磨無し



表面研磨後に機械試験した試料





Shear stress evolution at delamination (Sxy)

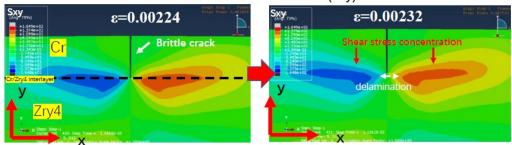


図3.2.5-4 拡散接合材の引張試験後側面観察(側面研磨効果)

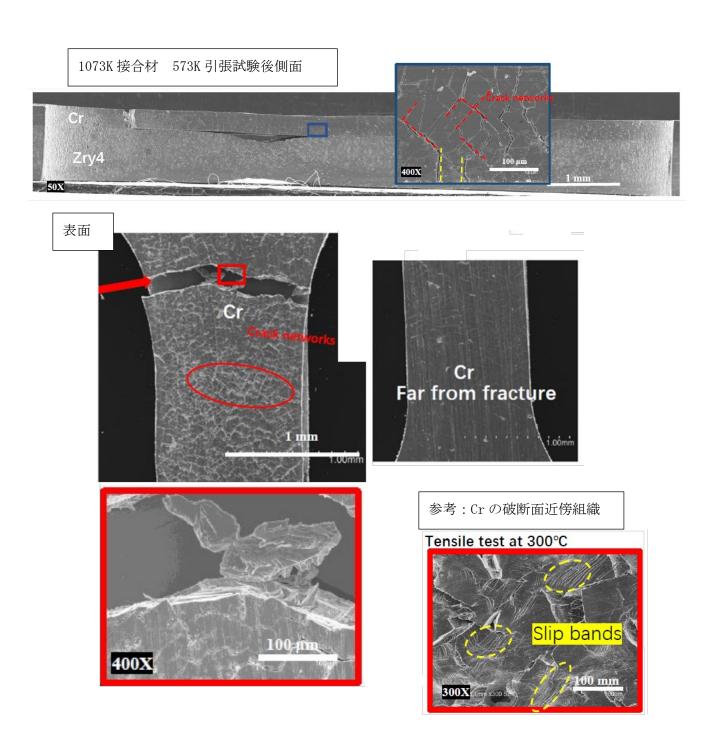


図 3.2.5-5 高温引張試験後の側面及び表面組織(試験温度 573K)

3.3.1 水素発生の触媒化学【R2-R5】

3.3.1.1 はじめに

原子力発電所では常に冷却水を必要とするため、コーティング材料(クロム、ジルカロイなど)の高温酸化挙動に大きな影響を与える。そこで、水分の存在下で生成する H_2 が、酸化速度、酸化膜の成長機構、スケールの付着に影響を与えることが提案された。しかし、そのメカニズムは不明であり、高温耐熱材料の合理的な設計の妨げになっている。本研究では、異なる酸化雰囲気下におけるコーティング材料の高温酸化速度論と H_2 生成の反応機構を分子レベルで理解することを目的とする。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度は、研究に必要な機器の導入及び水素生成ガス反応装置の立ち上げを行い、本研究で対象とする反応物である H_2O 及び、それと被覆材との反応によって生じる H_2 を分析する体制を確立した。

令和3年度は、(1) 実験装置の組み立て、(2)水蒸気存在下での酸化物生成の速度論の議論と 0_2 条件での酸化と比較、(3)水蒸気及び 0_2 /水蒸気混合雰囲気での生成 H_2 量の定量化、の3点を実施した。

令和4年度は、さらに(4)水蒸気存在下での酸化物生成の速度論の議論と0₂条件での酸化と比較、(5)水蒸気及び0₂/水蒸気混合雰囲気での生成H₂量の定量化を実施した。

【令和5年度実施内容】

令和5年度は、水素発生の触媒化学のメカニズム解明のため、クロムを中心とした金属被覆候補材料を用いて様々なガス雰囲気下で反応速度解析と構造解析を行い、令和2年度から令和4年度の成果とあわせて水素発生の抑制法を確立するため、上記の結果を吟味し、(1) Crの低温(〈600℃)下における様々な酸化条件下での酸化速度論とその解釈により、広範囲の温度領域での速度論の理解を深める、(2) Zrの様々な酸化条件下での酸化速度論と解釈を加えCrとの差やジルカロイの酸化挙動など総合的評価を行った。

3.3.1.2 実験方法

速度論的分析には、市販の Cr 粉末(45 μ m、富士フイルム製)と Zr 粉末(100 メッシュ、シグマ・アルドリッチ製)を使用した。熱重量分析装置(TGA, Rigaku TG-DTA8122)を用いて、様々な酸化条件下での重量増加を収集した。水の存在下での様々な混合物は、一定の温度(20°C)に制御されたサチュレーター(加湿器)を通して、大気圧で高純度 Ar、 0_2 /Ar、または H_2 /Ar 混合物をバブリングすることによって生成された。装置の全体図を図 3.3.1-1 に示す。市販の Cr_2O_3 上の H_2 temperature-programmed reduction (以下「TPR」と略す)を Ar 気流中で 10° C \min^{-1} の速度で 600° Cまで前処理し、 600° Cで 10 \min 保持した。 25° Cまで冷却した後、4 % H_2 -96 % Ar(30 \min \min^{-1})の混合気流中で、 10° C \min^{-1} の加熱速度で 25 から 850° Cまで加熱した。酸化された試料は、SEM と XRD によって評価した。XRD 測定には 20° Cu 20° Cu 20

3.3.1.3 実験結果

図 3. 3. 1-2 は、 O_2 (20-101 kPa)、 H_2O (2. 3 kPa)/Ar、 D_2O (2. 3 kPa)/Ar、 O_2 (20 kPa)/ H_2O (2. 3 kPa)/Ar 中における 500° の酸化時間の関数としての Cr の重量変化データと酸化速度を示している。図 2a に見られるように、 500° における Cr の酸化動力学は直線関係 (Δ m=kpt)のように見える。ここで、 Δ m は酸化物の質量増加÷表面積、t は暴露時間、kp は速度定数である。対応する酸化速度を図 2b に示す。酸化速度の順序は、 O_2 (20 kPa)/ H_2O (2. 3 kPa) > O_2 (101 kPa) > O_2 (20 kPa)

内の酸素種が多いほど、Cr の酸化速度が高くなったが、同分圧で比較した場合 0_2 よりも H_20 の方が酸化が促進した。また、 H_20 中での Cr の酸化速度は D_20 中での酸化速度よりも 大きく、明らかな速度論的同位体効果が観察された。これらの関係は、 H_20 または 0_2 の解離が 500 \mathbb{C} での律速段階に関与していることを示していると考えられる。

比較的低温での酸化メカニズムをより深く理解するため、より多くの反応条件を検討し、関連する結果を図 3.3.1-3 にまとめた。500 $^{\circ}$ での酸化と比較すると、 0_2 (20 kPa)/H₂0(2.3 kPa)/Ar 及び 0_2 (20 kPa) での 550 $^{\circ}$ での重量増加曲線は放物線に近く、 Δ m= $(k_pt)^{1/2}$ であり、初期段階で金属 Cr 上に連続的な酸化層が形成され、結晶中の拡散が律速になったと解釈できる。3 kPa の H_2 を導入した場合、重量増加率は最初に増加し、その後時間が長くなるにつれて減少した。同様に、400 $^{\circ}$ と 450 $^{\circ}$ ででは、 H_2 の存在下で重量増加速度が減少した(酸化速度が負)。これは、Cr 表面(及びバルク)に価数の大きい酸化物が初期に存在していたためと考えられ、 H_2 は低温で酸化種を容易に除去することが理解できた。図 3.3.1-4 に示すように、市販の Cr_2O_3 を用いて H_2 TPR プロファイルを見ると、既報の論文から、250 $^{\circ}$ $^{\circ$

Zr の酸化に関しては、図 3.3.1-5 に様々な酸化条件下で酸化した試料の重量増加を示す。明らかに、 250° C及び 300° Cの水蒸気条件(2.3 kPa H_2 0)での重量増加は、乾燥酸素(20 kPa 0_2)よりも大きく、加湿酸素(2.3 kPa H_2 0/20 kPa 0_2)よりも小さかった。 250° C で酸素濃度をさらに上げると(2.3 kPa H_2 0/100 kPa 0_2)、酸化速度は増加し続けた。興味深いことに、3 kPa 0 H2 を導入すると、酸素分圧が低下したためと思われるが、所定の酸化条件では反応速度が低下した。一方、加湿条件下では、酸化条件は酸化反応速度に大きな影響を与えなかった。また、図 3.3.1-6 に示すように、対応する見かけの活性化エネルギーは 65 ± 15 kJ mol⁻¹ と計算され、一般の酸化膜中の 0 拡散の値と一致した。酸化温度が 400° Cの場合、最初の 1 hr は高い反応速度を示し、さらに酸化時間を長くすると、完全酸化に近づいた結果、反応速度が著しく低下した。さらに、酸化過程における同位体効果を調べるために、120 の代わりに 120 を使用した(図 120 3.3.1-7)。120 と 120 の間に明らかな差は見られなかったことから、120 の代わりに 120 を使用した(図 120 3.3.1-7)。120 と 120 の間に明らかな差は見られなかったことから、120 の活性化が速いことが示唆された。

SEM と XRD を用いて、乾燥及び加湿条件下での酸化層の特性を評価した。図 3.3.1-8 は、さまざまな条件下での Zr と酸化 Zr の表面形状を示しており、すべての酸化 Zr で、酸化層に起因する粗さの増加がはっきりと観察された。図 3.3.1-9 の XRD 特性評価から、金属 Zr (PDF#05-0665) は 250 で Zr_3O_{1-x} (PDF#21-1498) に変換され、バッデライト (baddeleyite)型 ZrO_2 (PDF#37-1484) は 300 で現れ、その強度は温度の上昇とともに増加し、400 で以上でほぼ完全な酸化が観察された。

3.3.1.4 まとめ

本研究では、Cr と Zr の酸化反応速度論を調査し、速度論解析から以下の結論を得た。 (1) 低温(<600°C) における Cr の反応速度論的解析から、低温での酸化反応は界面活性化プロセスとイオン拡散の両方によって制御されている可能性が高いことが示された。前回までのイオン拡散のみに支配されている高温反応(<800°C程度)の結果と合わせることにより、異なる温度領域で律速段階が異なることが示され、今後の反応の基礎となる結果である。

(2) 2r の酸化は 2r より圧倒的低温で起こる。その中で、低温(300°) では 2r の酸化を促進する可能性がある。得られた活性化エネルギー(65 ± 15 kJ mol⁻¹)と速度論的同位体効果がないことは、酸化層中の 0 拡散が速度を決定するステップであることを示唆した。さらに、2r 添加は 300° 以上では酸化反応速度に大きな影響を与えなかったが、 250° では反応速度を低下させた。

(3) これらの成果及び令和 4 年度までの成果から、事故条件における水素発生の抑制策として、被覆管最表面を Zr から Cr に置き換えることの有効性を確認し、また環境中の酸素 濃度の調整によりさらに水素発生の抑制につながることを確認した。これより水素発生の抑制法を確立したと評価される。

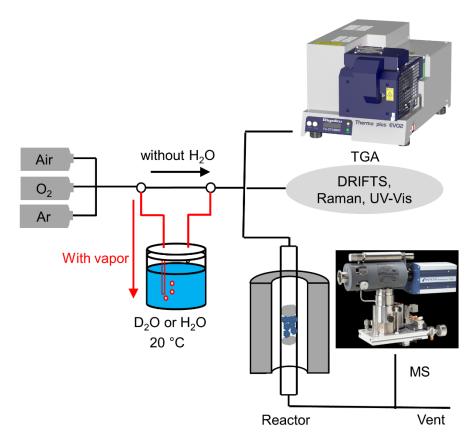


図 3.3.1-1 装置全体図

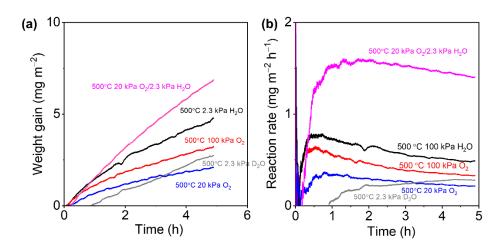


図 3.3.1-2 (a) TGA curves of Cr (45 μ m, Fujifilm) and (b) the corresponding oxidation rates in various oxidation conditions at 500° C

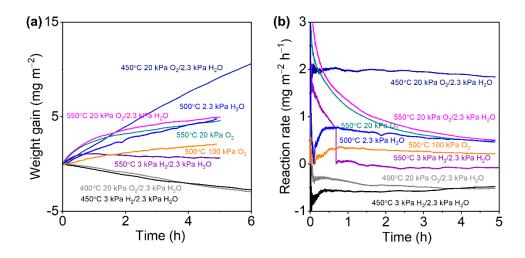
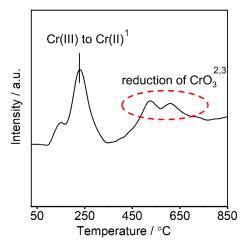
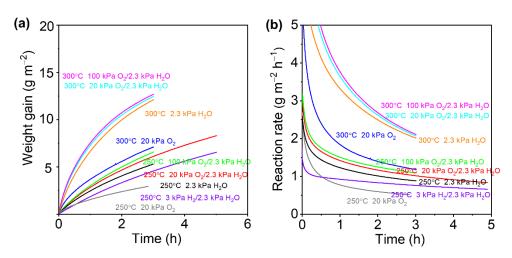


図 3.3.1-3 (a) TGA curves of Cr (45 μ m, Fujifilm) and (b) the corresponding oxidation rates in various oxidation conditions at 450 and 550°C





 $\boxtimes 3.3.1-5$ (a) TGA curves of Zr (100 mesh, Sigma-Aldrich) and (b) the corresponding oxidation rates in various oxidation conditions at 250 and 300°C

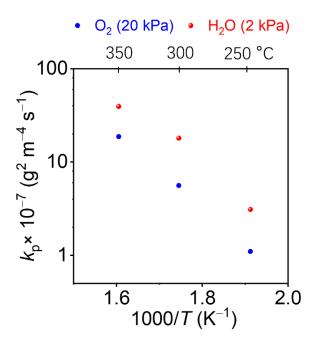


図 3.3.1-6 Arrhenius plots for the rate constants of Zr oxidation under different oxidizing conditions

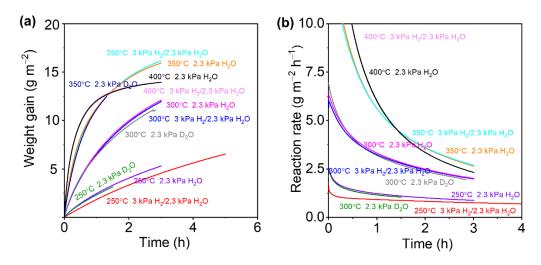
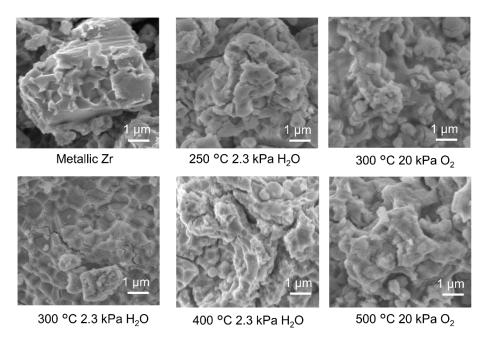
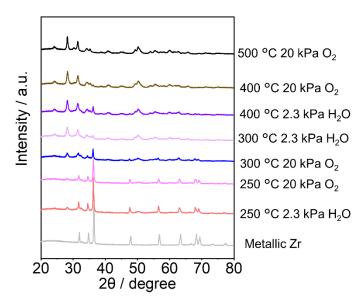


図 3.3.1-7 (a) TGA curves of Zr (100 mesh, Sigma-Aldrich) and (b) the corresponding oxidation rates in various oxidation conditions at $250\sim350$ °C





থ 3.3.1-9 XRD pattern of pristine and as-obtained oxidized Zr in various oxidation conditions at 250 \sim 500 $^{\circ}$ C

3.3.2 水素発生の第一原理計算【R2-R5】

3.3.2.1 はじめに

密度汎関数理論(Density Functional Theory: 以下「DFT」と略す。)計算を用いて、酸化クロム及び金属クロム表面における水素や水との相互作用を調べ、水素発生反応について検討した。まず、酸化クロム表面の様々な表面構造の安定性や水・水素分圧依存性について議論し、表面エネルギーの最も低い安定な構造上での水の吸着と分解反応について検討した。さらに、表面に酸素欠陥が生成した際の酸素欠陥の安定性や水分解反応への影響を検討した。

水素発生に至るメカニズムを検討するためには、さらに高欠陥濃度となる条件を検討する必要があり、実際に被膜として形成される酸化クロムの表面構造はアモルファス状態であること、さらに高温条件下では金属クロム部分が一部露出する可能性もあるため、低欠陥濃度の表面だけでなく、様々な表面組成・構造を考慮する必要がある。そこで、金属クロム表面における水からの水素発生機構を詳細に検討した。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度では、文献調査を行い、第一原理計算のためのワークステーションを導入して、予備的な第一原理計算を行った。また、クロムとクロム酸化物の表面構造の決定を行い、水の吸着状態を決定して、表面酸化反応機構を評価した。

令和3年度では、令和2年度に導入したワークステーションにより第一原理計算を行った。また、クロム合金とクロム酸化物の表面構造を決定し、水の吸着状態から表面酸化反応機構を評価した。

令和4年度では、第一原理計算により、クロム合金とクロム酸化物の表面構造を決定し、 水の吸着状態から表面酸化反応機構を評価し、溶媒分子を含む系の計算から水素の発生を 抑えるための条件抽出を行った。

【令和5年度実施内容】

令和4年度までの成果を受け、令和5年度では、第一原理計算により、金属クロム及びクロム酸化物表面における水素発生反応に加え、金属ジルコニウム及び酸化ジルコニウム表面における水からの水素発生反応を検討し、安定性や反応性を比較し、水素発生の制御概念をまとめた。金属クロム表面での水1分子/水素1分子の吸着は解離状態が安定であるため、多様な被覆状態での吸着子間相互作用を含めた計算を実行した。また、被覆材料としてのクロムの優位性を議論するため、酸化ジルコニウムにおける酸素欠陥安定性や金属ジルコニウム表面上での計算も比較のために行った。

3.3.2.2 計算方法と計算モデルの構築

第一原理計算には DFT 法を用い、プログラムパッケージとして VASP を利用した [3.3.2-1]。 PBE 交換相関汎関数を使用し、平面波のカットオフエネルギーは 500 eV に設定し、 SCF 計算におけるエネルギー収束の閾値は 1.0×10^{-6} eV とした。酸化クロムの計算においては、Cr 原子の強相関電子を取り扱うために DFT+U 法を採用し、先行研究に従って U=4.0 eV、J=1.0 eV とした。また、Grimme らによる長距離補正項(D3)を考慮した [3.3.2-2]。酸化クロム表面に関しては、安定相であるコランダム構造を対象とし、バル

ク構造の最適化計算を行い、得られた格子定数を基に表面スラブモデルを作成した。 α - (0001)表面を切り出し、表面サイズは $p(2\times2)$ として、スラブの厚みはユニットセルと同じ厚みとした。スーパーセルのサイズは a=b=10.08 Å、c=27.53 Åとし、スラブ間には約 15 Å の真空層を確保した。構造最適化計算においてはスラブの下半分の座標を固定し、k点サンプリングに関しては Γ 点のみを考慮した。その後、第一原理熱力学法と呼ばれる、最表面構造と水素、水分子の配置を統計的に処理して様々な表面構造を構成し、これを第一原理計算するという手法により安定な表面構造を評価した。水素及び水の化学ポテンシャルは理想気体近似を用い、標準状態における値は NIST-JANAF Thermochemical Tables から得た。

酸化クロム内の欠陥生成エネルギーと欠陥移動エネルギー障壁の計算では、ユニットセルを $2\times2\times1$ の大きさで切り出した $Cr_{48}O_{72}$ モデルを使用した。di-vacancy と tri-vacancy に関しては、より広範囲の構造緩和の影響を考慮するため、ユニットセルを $3\times3\times1$ の大きさで切り出した $Cr_{108}O_{162}$ モデルを使用した。

金属クロムの計算では体心立方構造を用い、 $12\times12\times12$ の k点サンプリング下でバルク構造の最適化計算を行った。得られた格子定数は a=2.84 Å であった。金属クロムの最安定面は Cr(100) 面であるため、<100>方向に $p(3\times3)$ 、6 原子層の厚みをもつスラブモデルを作成した。真空層は約 18 Å、k点サンプリングは $3\times3\times1$ とした。スラブモデルの構造最適化計算においては、下の 2 層を固定して計算を行った。

金属 Zr は常温では六方最密充填構造(hcp)が安定であるため[3.3.2-3] [3.3.2-4]、この構造を採用した。 $13\times13\times13$ の k 点サンプリング下で構造最適化計算を行い、得られた格子定数は a=3.19 Å、c=5.10 Å であった。(0001)方向に $p(3\times3)$ 、6 原子層の厚さで切り出したスラブモデルを用いた。真空層は約 21 Å であり、k 点サンプリングは $3\times3\times1$ とした。構造最適化計算では下の 2 層を固定した。

金属表面上における水または水素の吸着エネルギーΔEは以下の式に基づいて計算した。

$$\Delta E = E(M_{54} H_y O_x) - E(M_{54}) - xE(H_2O) - \left(\frac{1}{2}y - x\right)E(H_2)$$

ここで、M は Cr または Zr であり、 $E(M_{54}H_{7}O_{x})$ は全系のエネルギー、 $E(M_{54})$ は表面スラブモデルのエネルギーである。水素と水のエネルギー $E(H_{2})$ 、 $E(H_{2}O)$ は真空中の孤立分子の値を用いた。遷移状態構造の決定には、 $Nudged\ elastic\ band 法および DIMER 法を利用した。$

3.3.2.3 結果と考察

3.3.2.3.1 酸化クロムの表面構造の決定

 $Cr_2O_3(0001)$ の安定な表面構造については、実験・計算ともに数多くの研究が行われており、その多くで-Cr- O_3 -Cr 終端を基本とした構造が用いられている。しかし、これは超高真空下、極低温での計算や実験によるものであり、実環境の構造とはかけ離れている可能性がある。DFT 法などによる計算研究では、過去に Rohrbach ら [3.3.2-5] 及びSouviら [3.3.2-6] が表面安定構造の酸素分圧依存性を検証しているが、表面構造の安定性については実験研究と計算研究での報告に違いもみられており、本研究では、第一原理熱力学法により、より広範な組成と熱力学的条件における表面安定構造を検討した。

表面モデルとして 10 種類、またそれらの構造に水分子が吸着した表面モデルを構造 最適化し、その表面エネルギーを比較した。水と水素の分圧に対する自由エネルギー変 化を検討した結果、 $T=298.15~\mathrm{K}$ 、 $600~\mathrm{K}$ 、 $1100~\mathrm{K}$ で最安定と予測された表面構造は図 $3.3.2-1~\mathrm{O}$ ようになり、幅広い条件下で- $\mathrm{Cr}-\mathrm{O}_3$ - Cr 終端($\mathrm{No}.01$)及びその表面に水分子 が吸着した表面構造が安定になることが分かった。また、高温かつ水素分圧が高い条件 では- $\mathrm{Cr}-\mathrm{Cr}$ 終端($\mathrm{No}.07$)が安定になることが分かった。

3.3.2.3.2 酸化クロム表面及び表面欠陥近傍における水の解離反応

上記の検討により、 $-Cr-O_3-Cr$ 終端構造が幅広い熱力学的条件下で安定であることが分かったため、その表面での水分子の吸着と解離反応を検討した。水分子は分子状吸着と解離吸着を考慮し、水素原子が H_2 として脱離した構造も検討した。結果を図 3.3.2-2 に示す。水分子は $-Cr-O_3-Cr$ 終端表面では分子状吸着が安定であり、解離吸着は準安定となる。このことから、 $-Cr-O_3-Cr$ 終端表面では、水の解離反応は熱力学的に不利であることが分かった。そこで、次に酸素欠陥が水分解反応を引き起こす可能性に着目し、酸素欠陥を有する $-Cr-O_3-Cr$ 終端表面と水との相互作用について検討を行った。

表面スラブの $-Cr-0_3-Cr$ 終端において、最表層に酸素欠陥を導入した $Cr_{48}O_{71}$ のモデルに対し、酸素欠陥近傍の Cr 原子に水が分子状吸着し、その後、欠陥が埋まり $2H^*$ に解離する反応を検討した。この場合、活性化エネルギーは 0.23 eV となり、反応はスムーズに進行することが分かった。反応後のエネルギーは $\Delta E = -1.43$ eV であることから、欠陥付近に水が吸着した場合、容易に解離反応が進行する。

3.3.2.3.3 バルク内と表面近傍における酸素欠陥移動エネルギーの比較

酸素欠陥が反応を促進することから、欠陥の安定性と欠陥移動に伴うエネルギー障壁を検討した。まず、バルク内において、酸素欠陥の移動経路は、図 3.3.2-3 に示すように 4 つであり、エネルギー障壁が最も小さかったのは path B であり、2.15 eV であった。また酸化ジルコニウム中でのエネルギー障壁も同様に求めた。10 通りの経路すべてで求めたところ、最も低い障壁は 1.35 eV であり、酸化ジルコニウム中での欠陥移動の方が起こりやすいことが分かった。

次に表面近傍における酸素欠陥移動について検討した。図 3.3.2-4 に示すように、 $h\to X$ 、 $g\to X$ 、 $i\to X$ の c 軸方向の 3 経路に対してエネルギー障壁の計算を行ったところ、経路 $g\to X$ のエネルギー障壁が最も低く、0.78 eV であった。この値は、バルク内でのエネルギー障壁(2.15-3.69 eV)と比較すると非常に小さい。また欠陥生成エネルギーの比較でも、最表層の酸素欠陥の方が第 2 層より 0.9 eV ほど有利であることから、第 2 層から第 1 層に沿って酸素欠陥が移動しやすいと考えられる。

以上の表面近傍での酸素欠陥移動(第 2 層→第 1 層)と、上記の酸素欠陥を介した水分子の吸着と解離反応をまとめて考慮すると、反応のエネルギープロファイルは図 3.3.2-4 のようになる。第 2 層の酸素欠陥が 0.78 eV のエネルギー障壁を越えて表層に移動した後、小さなエネルギー障壁で水の解離につながることが分かった。

3.3.2.3.4 金属クロム表面における水分子解離・水素分子生成過程

Cr (100) 面の安定な表面構造において、水 1 分子の吸着・解離及び水素分子発生のエネルギープロファイルを作成した(過程 A とする)。この結果を図 3.3.2-5 に示す。金属クロム表面上での水 1 分子の吸着・解離の過程において、解離後の安定な状態は A-3.2 であった。A-1 から A-3.2 までのエネルギー差は-2.07 eV であるため、金属クロム表面では、酸素欠陥のある酸化クロム表面よりも容易に水の解離が進行することが分かった。A-3.2 の構造から水素原子の表面拡散に伴って A-3.4、3.5 など、より安定な構造を取りうるが、解離した水素原子からの水素分子の形成には A-3.3 を経由する必要があり、A-3.3 の構造からは、水素分子の気相への脱離には 0.94 eV のエネルギーを必要とすることが分かった。以降の水 2 分子以上の解離過程の検討では、A-3.3 の構造を基準とした。

クロム表面における水素発生反応が起こるためには、水素原子がより多く吸着した状態から水素分子が形成すると考えられるために、水 2 分子をさらに系に追加した。その際の解離過程に対してのエネルギープロファイルを図 3.3.2-6 に示す。2 分子目及び 3 分子目の吸着過程をそれぞれ B、C とした。すべての過程 A、B、C において、水分子の 2 つの 0H 結合解離まではエネルギー的に有利に進行するが、過程 C においては、分子吸着状態からのエネルギー差は過程 A と B に比べてかなり小さく、わずか 0.02 eV であった。また、C-3 から C-4 における遷移状態構造を求めたところ、その反応障壁は 0.27 eV と、過程 A や B における水素分子発生のエネルギー差(A-3 \rightarrow A-4、B3 \rightarrow B-4)よりも小さく、この過程で水素分子が発生しやすいことが分かった。

過程 A、B、C の水素分子発生のエネルギー差、及び、C-3 から水素分子発生に伴う活性化エネルギー (C-3→TS) を比較したところ、金属クロム表面において、C-3 のように水素の吸着量が増加すると、水素分子発生が起こりやすいことを示している。また、水素を最表面下 (subsurface) に配置し、構造最適化計算を行ったところ、水素原子は表面へと移動したため、subsurface は安定でないことも確認された。

3.3.2.3.5 金属ジルコニウム表面における水分子解離・水素分子生成過程

金属ジルコニウム表面における解離過程を比較検討した。水分子を順に導入し、それぞれ過程 A、B、C とする。Zr(0001)面において、水 1 分子の吸着・解離のエネルギープロファイルと対応する構造を図 3.3.2-7 に示す。ジルコニウム表面上においても、水 1 分子の吸着・解離過程において最も安定な状態は水分子が完全に解離した A-3.1 の状態であることが分かった。また、水の分子状吸着状態(A-1)から水分子が完全に解離した状態(A-3.1)のエネルギー差は-4.32 eVであり、これはクロム表面での対応するエネルギー差と比べると、安定化エネルギーは大きい。解離後は、酸素原子は Hollow サイトに位置し、安定な構造となる。

次に、水1分子が解離した状態(A-3)から、水分子が逐次導入された過程(B, C, D)のエネルギープロファイルを図3.3.2-8に示す。どの過程においても、水分子が完全に解離した状態が安定であり、水素分子が発生する過程はエネルギー的に不利である。また、4つの水分子を導入した過程Dにおいては、スラブ内部に水素原子が入りこんでい

く構造が安定となった。

過程 A では先に述べたように、水素の分子状吸着状態は不安定である。ジルコニウム表面では、クロム表面に比べて、解離状態が安定であり、水素分子生成へのエネルギー差は大きい。また、水分子の分子状吸着状態から解離までのエネルギー差もジルコニウム表面の方が大きく、ジルコニウム表面は高い反応性を示していると言える。

また、水素を最表面下 (subsurface) に配置し、構造最適化計算を行ったところ、クロム表面とは異なり、安定な構造が存在し、安定化エネルギーは-0.43 eV となった。表面上に吸着している方がより安定ではあるが、ジルコニウムの場合には金属内部への拡散の可能性が示唆される (図 3.3.2-9)。

3.3.2.3.6 金属クロム及び金属ジルコニウム中での水素原子の安定性

ジルコニウム表面においては、水素原子の subsurface への安定化エネルギーは負であったが、クロム表面においては正となり、subsurface は不安定であった。金属内部への水素拡散の可能性を検討するために、バルク金属中での安定化エネルギーも評価した。結果、金属クロム中での安定化エネルギーは 0.18 eV(0.46 eV)であり、ジルコニア中では、-0.48 eV(-0.25 eV)であった。括弧内の値は、零点振動エネルギー補正を行った値である。これにより、水素原子は金属クロム内では不安定であるが、金属ジルコニウム中では安定に存在できることが分かった。

3.3.2.3.7 金属クロム表面及び金属ジルコニウム表面での反応性の違い

金属クロムと金属ジルコニウムはどちらも低被覆状態では水分子は完全に解離した状態が安定であり、水素分子発生反応はエネルギー的に不利である。また、ジルコニウム表面における水 1 分子の解離反応の安定化エネルギーは-5.24 eV であり、金属クロムの対応するエネルギー (-2.69 eV) よりもかなり大きい。解離過程における活性化エネルギーは、各段階においてジルコニウムの方がクロムと比較して同程度または低いため、高被覆状態でも水の解離は進行しやすいため、ジルコニウムの方が水との反応性は高いと言える。ジルコニウム表面ではクロム表面と同程度の被覆状態でも水の解離が安定であり、水素原子が金属内部へ入り込む状態が安定となった。金属ジルコニウム内では水素は安定に存在し、内部へ拡散していくと考えられる。金属クロムでは、水素が内部に入り込む状態は不安定であった。

3.3.2.4 まとめ

本研究では、第一原理計算により、金属クロム及び酸化クロム表面における水素発生反応、また金属ジルコニウム及び酸化ジルコニウムとの比較検討を行い、安定性や反応性を比較し、水素発生の制御概念に関する情報を提供した。

酸化クロム表面は広い熱力学的条件下で-Cr-O₃-Cr 末端の構造が安定であり、この表面上では水の解離反応は起こりにくい。一方、表面付近に酸素欠陥が存在すると水は容易に解離する。また酸素欠陥は表層に移動しやすく、水分子の解離を促進する。低欠陥濃度の酸化クロム表面上での水分子の解離で生じた水素原子は表面酸素原子との安定な OH 結合

を形成し、その後の水素分子発生へのエネルギー障壁は高くなると予想される。

酸化クロムのバルク中では複数の欠陥が隣接して安定化する可能性があることを示し、 局所的に欠陥密度が高い構造が存在していることが予測された。また、酸化ジルコニウム との比較を行い、欠陥移動障壁エネルギーは、酸化ジルコニウムの方が酸化クロムよりも 低く、欠陥移動が起こりやすいことが分かった。

また、金属クロム及び金属ジルコニウム表面での水分子の解離から水素分子が発生するまでの反応機構を議論した。ジルコニウムはクロムよりも高い反応性を持つことが示唆され、高被覆状態では水素原子が金属内部へ入り込むなど、クロムとは異なる反応性及び表面状態を形成することが分かった。

参考文献

[3.3.2-1] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6, 15-50 (1996).

[3.3.2-2] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys. 132, 154104 (2010).

[3.3.2-3] A. J. Samin, C. D. Taylor, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 539, 92-100 (2018).

[3. 3. 2-4] J. Samin, C. D. Taylor. Appl. Surf. Sci. 423, 1035-1044 (2017).

[3.3.2-5] A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, Phys. Rev. B. 70 (2004) 125426.

[3.3.2-6] S.M.O. Souvi, M. Badawi, F. Virot, S. Cristol, L. Cantrel, and J.-F. Paul, Surf. Sci. 666 (2017) 44.

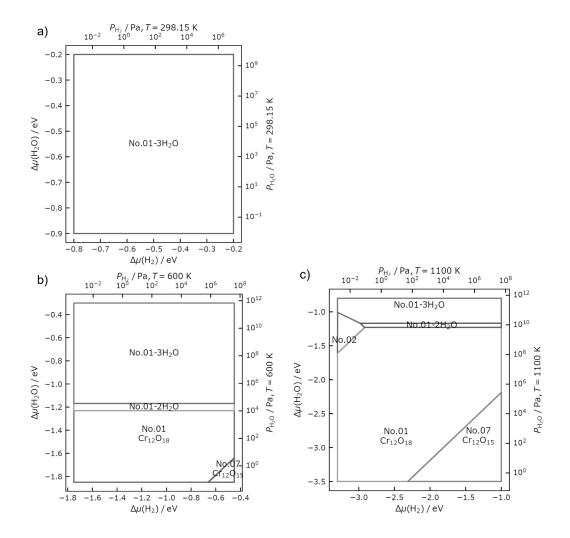


図 3.3.2-1 水と水素分圧を変化させた時の最安定表面構造 (a) 298.15 K, (b) 600 K, (c) 1100 K. 化学ポテンシャルの計算には理想気体近似を用いた

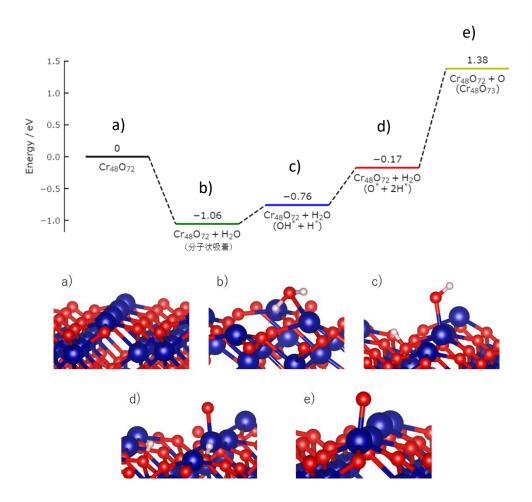


図 3.3.2-2 -Cr-03-Cr 表面への水分子の吸着と解離反応の構造とエネルギープロファイル

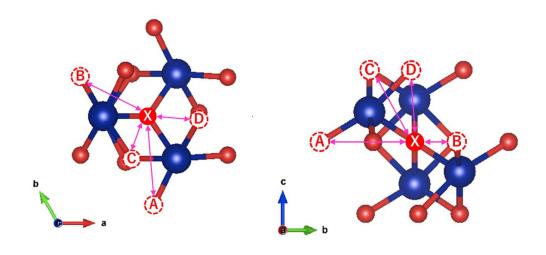


図 3.3.2-3 バルク中の酸素欠陥移動の 4 経路 (c 軸方向)

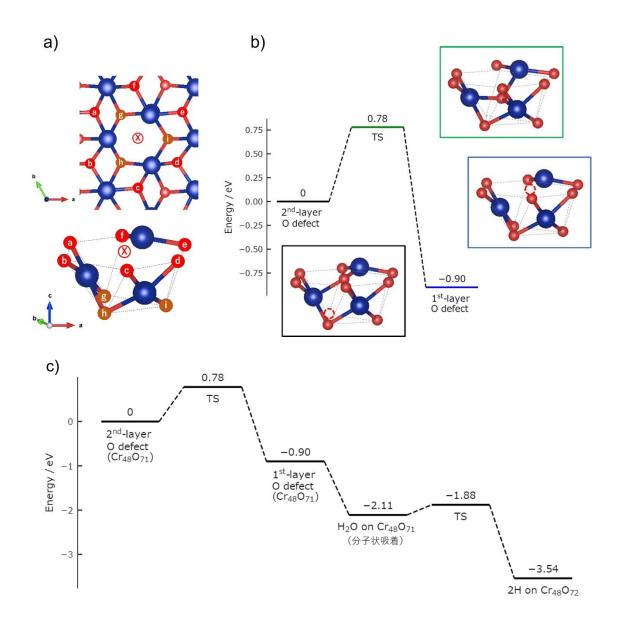


図 3.3.2-4 a), b) 表面近傍での酸素欠陥の移動(第2層→第1層)と c) 水分子の吸着・解離反応のエネルギープロファイル

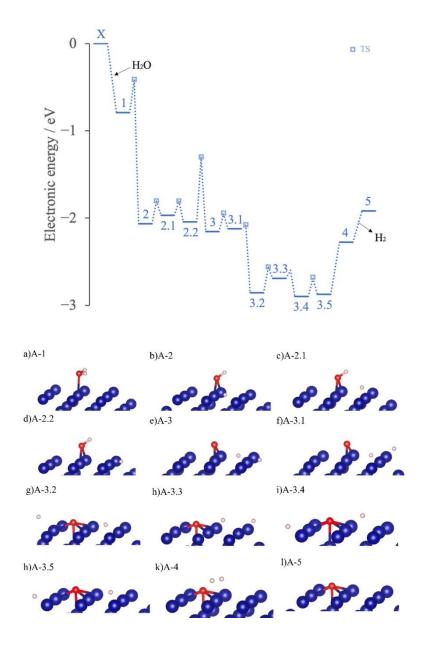


図3.3.2-5 金属クロム表面での水1分子の解離過程におけるエネルギープロファイル (上図) と各段階における構造(下図)

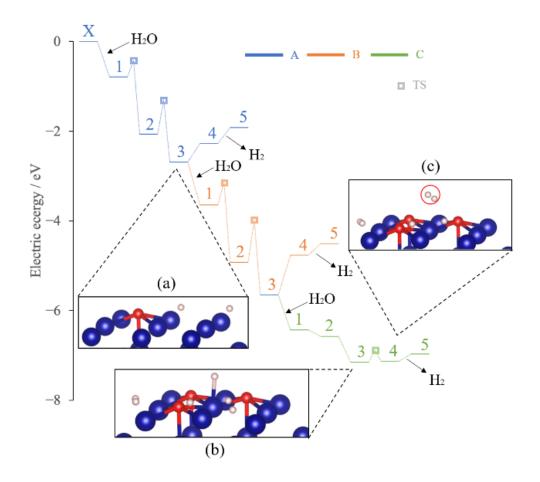


図 3.3.2-6 金属クロム表面における水分子解離・水素分子発生過程のエネルギープロファイル

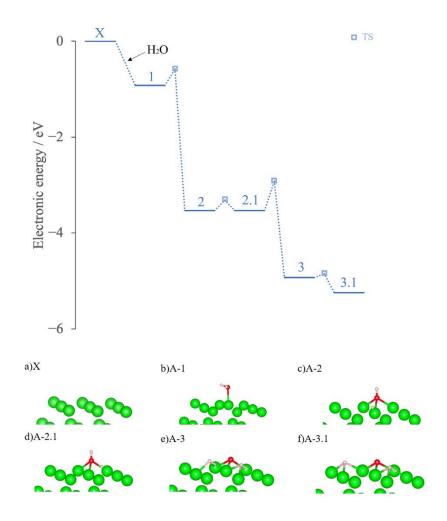


図3.3.2-7 金属ジルコニウム表面での水1分子の解離過程におけるエネルギープロファイル (上図) と各段階における構造(下図)

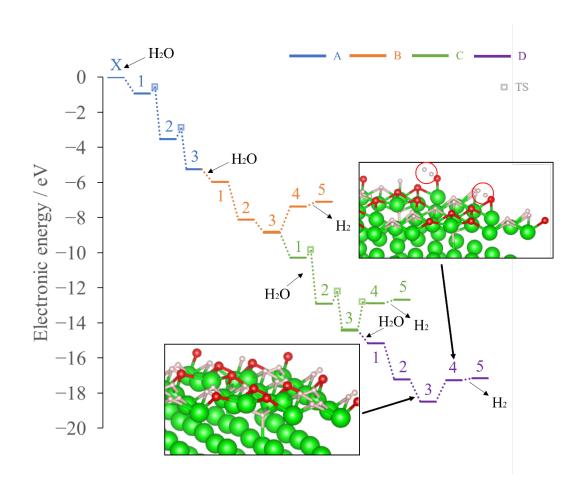


図 3.3.2-8 金属ジルコニウム表面における水分子解離・水素分子発生過程のエネルギープロファイル

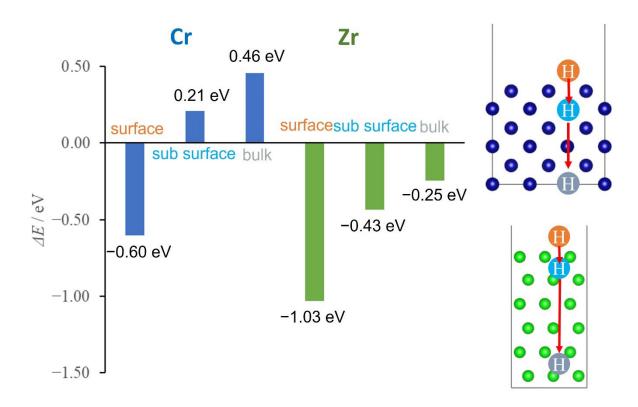


図 3.3.2-9 金属クロムと金属ジルコニウム表面及び内部における水素原子の安定性

3.3.3 水素吸収の計測(東京大学、再委託先:NDC) 【R2-R5】

本項では水素脆化処理について記載する。なお、水素脆化処理後の試験体の機械強度試験結果については 3.2.2 項に記載した。

3.3.3.1 はじめに

(1) 概要

Cr コーティングにより Zr 合金被覆管の腐食が低減されることについては J. Brachet ら [3.3.3-1] や T. Wei らによる報告例 [3.3.3-2] や J. Yang らにより、まとめられた複数の先行研究例 [3.3.3-3] が存在する。Zr 合金被覆管の腐食量の低減は、これに伴い発生する Zr 合金被覆管基材の水素脆化の防止にも効果があると考えられるものの、基材の水素吸収量については E. Kashkarov らによる気体吸収法による水素吸収量の比較例 [3.3.3-4] はあるが、定量的な知見は不十分な状況である。以上を踏まえ、Cr コート Zr 合金被覆管についても従来管と同様に基材中に水素が吸収される可能性を想定し、その時の機械的な性質を把握しておくことが重要である。

従来 Zr 合金被覆管において、高燃焼度の燃料においては被覆管内に吸収された水素が内外面の温度 勾配により管の外表面側に移動し、取出し後の管の断面では水素化物が外表面側に偏析している様子 が確認されている(図 3. 3. 3-1[3. 3. 3-6]参照)。Cr 被膜付き Zr 合金被覆管においてある程度の水素吸 収が生じる場合、上記温度勾配の影響により Cr 被膜と Zr 合金との界面付近で水素化物偏析層が形成 されることで Cr 被膜部と基材との界面の状態が変化し、Cr 被膜の密着性や Cr 被膜付き Zr 合金管自 体の強度に影響を及ぼす可能性が考えられる。

以上を踏まえ、Cr コート Zr 合金被覆管の Cr 被膜破損ひずみ及び基材強度に対する水素偏析層の影響可能性について評価するための機械試験用試験体の作製を目的とした「水素脆化 Cr 被膜付き Zr 合金材料」の作製手法について検討し、検討結果を基に試験体を製作した。製作した試験体について断面組織状態及び水素吸収量の確認を行った。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度では、試作材を作製し、水素吸収試験と組織観察を行った。

令和3年度では、東京大学とNDCはジルカロイ合金及び被膜施工材の水素吸収試験と組織観察を行った。

令和4年度では、東京大学とNDCは通常条件及び異常条件におけるZr合金及び被膜施工材の水素吸収試験と組織観察を行った。

【令和5年度実施内容】

令和4年度までの成果を受け、令和5年度では、東京大学とNDCは通常条件及び異常条件における ジルカロイ合金および被膜施工材の水素吸収試験と組織観察を行い、水素化合物の形成や集積の様相 などを明らかにし、材料強度劣化の予測につなげた。

(2) 方針設定

Cr コート Zr 合金基材の水素吸収量及び水素偏析層の規模については設定根拠とするデータに乏しいため「水素脆化 Cr コート Zr 合金材料を用いた引張試験」を可能とすることを目的とし、水素偏析を模擬した Cr コート Zr 合金材料は以下の方針により作製した。

- ①Cr 被膜と基材との界面に、光学顕微鏡で確認可能な程度の厚さの水素偏析層を形成すること
- ②水素偏析層は Cr 被膜の成膜後に形成すること
- ③水素偏析処理後、引張試験にて強度評価が可能であること

(3) 手法検討

水素吸収の手法として、オートクレーブを用いた腐食試験方式と比較して短時間で処理ができ、かつ、試験体表面への酸化膜の形成を抑えることが可能な気体吸収法を選定した(Cr被膜は片面にのみ成膜しており、被膜のない面に形成された酸化膜が機械試験に与える影響を最小限とした)。

また、水素偏析を形成する手法につき、以下のとおり検討した。

- ・水素偏析を実施する手法の1つとして、Zr 合金材に対しては表面に Ni 被膜を塗布した状態で水素 吸収を行う方法が挙げられるが、機械試験に対して Ni 被膜層の塗布履歴が影響を与える懸念や、Cr 被膜成膜後に偏析層を形成する順番の場合に本手法が適用できないことを考慮し、材料の両面に温 度勾配を付与する手法で「水素化物の外面偏析」の模擬材(以下「水素偏析材」という)の作製処理を実施した。
- ・水素吸収処理において、令和4年度の試験において片面に Cr 被膜の成膜を行った Zry-4 板材に対し 100 ppm-200 ppm 程度までの水素吸収処理を実施可能とする条件を確認したが、令和5年度においては「水素偏析層の形成による界面への影響確認」が目的であることを踏まえ、Zr 合金板材に水素吸収をさせた後に Cr 被膜の成膜を実施し、その後、水素吸収した Cr 被膜付き Zr 合金板材の両面に 温度勾配を設ける順番とした。
- ・Zry-4 板材の両面に温度勾配を与えるため、最初は長方形の板材(5 mm×50 mm)の下面にホットプレート、上面に冷却用のブロックを置き、挟み込むことで対象の全面に対して偏析層を形成することを試みたが、上下面のわずかな熱バランスや面の接触状態が大きく影響し、全面に均一な偏析層を形成することは技術的に困難であった。これを踏まえ、まず水素吸収材を引張試験片(中央切欠きあり)の形状に加工し、その後切欠き部中央(幅 1 mm)の 1 点を狙って冷却管を接触させることで一定の再現性のある水素偏析処理を行うことを可能とした。最終的な試験体系を 3.3.3.4 に示す。

本試験で作製した試験体につき、3.2.2項の引張試験にて水素偏析による影響を確認した。

3.3.3.2 試験装置

水素吸収装置の外観について図 3.3.3-2(a) に、模式図を図 3.3.3-2(b) に示す。装置は石英炉心管内に試験体を設置し、回転真空ポンプによる真空引き後、炉心管内部に水素 $(H_2)+アルゴン(Ar)$ の混合気体を一定流量で流し、電気炉内で一定時間温度保持することで、気体吸収法により試験体への水素吸収処理を行った。

3.3.3.3 試験体

令和4年度の水素吸収試験においては5 mm×30 mmの形状で水素吸収処理を実施した。この際、吸収後の試験体は端部近傍ではブリスターが生じやすい傾向が確認されたことから、令和5年度におい

ては水素吸収時の長手方向の長さを調整し、水素吸収時には 5 mm×50 mm 形状の試験体を用いることとした。水素吸収処理後、図 3.2.2-1 に示す引張試験片形状に加工し、3.3.3.4 に示す手法で偏析処理を実施した。これらの試験体の仕様を表 3.3.3-1 に示し、その試験体形状を図 3.3.3-3 に示す。

3.3.3.4 試験体系

図 3.3.3-5 に示す手順に従い、水素偏析引張試験片を作製した。水素吸収処理は図 3.3.3-2 に示す装置により実施した。処理の際には、ガス中に微量に含まれる酸素が Zr 表面に酸化膜を生成した場合に水素吸収が妨げられる傾向にあったため、試験体に対して十分広い面積の Zr 合金板材を酸素ゲッターとして試験体の側に平行に設置し、表面酸化量の低減及び吸収効率の改善を図った。吸収処理後の水素偏析処理について図 3.3.3-6 に示す装置を組上げることにより実施した。

3.3.3.5 試験条件及び取得データ

(1) 水素吸収試験条件

Zry-4 板材を用いて予備試験で条件を確認後、本試験を以下の条件で実施した。

①令和4年度条件

· 試験体形状及び寸法:板材/幅5 mm×長さ30 mm、厚さ0.47 mm

水素ガス流量:16.5 mL/min

・ アルゴンガス流量:0.5 L/min

・ 温度:420℃

· 保持時間:80 min

・ 目標吸収量:100~200 ppm 程度

②令和5年度条件

· 試験体形状及び寸法:板材/幅5 mm×長さ50 mm、厚さ0.47 mm

水素ガス流量:5.0 mL/min

· アルゴンガス流量:0.5 L/min

・ 温度:400℃

· 保持時間:80 min

· 目標吸収量:100 ~200 ppm 程度

(2) 取得データ

· 外観写真

· 金相断面写真

· 水素吸収量分析結果

令和4年度:図3.3.3-4の位置1~3に示す3か所を約5 mm ずつ切り出して分析 令和5年度:引張試験後の試験体端部つかみ部の片側1か所を約5 mm 切出して分析

3.3.3.6 試験方法

試験は以下の手順にて実施した。なお、令和 4 年度は水素吸収処理(① \sim ⑤)につき実施し、令和 5 年度はさらに水素偏析処理を追加した手順まで(① \sim ⑨)につき実施した。

- ① 装置試験体挿入口から電気炉内に試験体を装荷後、ガス流路を200℃に加熱保持しながら、所定 流量のアルゴンガス及び水素ガスを電気炉内に導入し、ガスが充填した後に回転真空ポンプによ り電気炉内の真空引きを実施した。
- ② 導入バルブを開き電気炉内に混合ガスを導入し、出口バルブを開いてガスをフローさせた。
- ③ 所定条件にて昇温、温度保持及び降温処理となるように電気炉を運転し、試験体の水素吸収処理を行った。
- ④ 所定の時間経過後、導入バルブ及び入口バルブを閉じて、電気炉内へのガスの導入を停止し、降温させた
- ⑤ 水素吸収後の試験片につき、引張試験片形状に加工した。
- ⑥ 加工後の試験体、及びダミー板材(幅 1 mm、厚さ 0.47 mm、長さ約 10 mm の Zry-4 板材。冷却管の傾き防止用)の 2 枚をホットプレート上中央から線対称の位置に設置し、ホットプレート上面を 400℃に昇温した。
- ⑦ プレート上面温度安定後、チラー冷却水により 20℃に保った SUS 管を試験体と直交するよう に、切欠き部中央位置及びダミー板材上へ静かに乗せて接触させ、所定時間の偏析処理を行った。
- ⑧ 所定時間経過後、ホットプレートの電源を切り、自然冷却した。
- ⑨ ホットプレート上面温度が室温付近まで低下後、冷却管及び試験体をプレート上から取り除いた。

3.3.3.7 結果及び考察

令和4年度の水素吸収試験における水素吸収量測定結果を表 3.3.3-2 に、水素吸収試験前後の試験体外観を図 3.3.3-7 に示す。表 3.3.3-2 より、試験 No.2 (80 min) は試験 No.1 (60 min) よりも長時間の処理を行ったが、水素吸収量に明確な差は生じなかった。また、試験 No.3 は試験 No.2 と同条件での水素吸収処理を実施しているが、特に Cr 被膜無し材の端部における水素吸収量が大きくなる傾向が確認された。これは、図 3.3.3-7 で確認されるように、Zry-4 材にはわずかに酸化による変色が生じていることから、装置内に微量の酸素が混入し、この酸化膜が水素吸収を妨げ、その過多が試験結果にばらつきを生じさせている可能性が考えられる。また、Cr 被膜無し材と Cr 被膜付き材の比較では、全ての試験条件で、Cr 被膜付き材において材料中への水素吸収量が減少する傾向が確認された。なお、本処理は片面のみに Cr 被膜を成膜した材料の気体吸収法による測定結果であることに留意する必要がある。

上記の試験結果は端部に生成されやすいブリスター(水素化物の集積部)が影響している可能性があることから、令和5年度はよりブリスターの影響が少なくなるような試験条件を検討し、3.3.3.5(1)に示す試験条件を設定した(令和4年度よりも温度及び流量を緩和し、加工端部のブリスターを避けるため全て板材に対して吸収処理を行い、吸収後に加工する手順とした)。Cr 被膜無し材を用いた予備的な水素吸収処理の結果、当該条件にて100 ppm前後の吸収量が得られることを確認したことから、同条件を適用して試料を作製することとした。

水素偏析処理について、予備試験にてパラメータ検討を行った。水素吸収後の材料から引張試験片

の切欠き部の幅と合わせた幅 1 mm、長さ 10 mm の試験片を作製し、これに対して偏析処理を行った結果について、断面写真を図 3.3.3-8~図 3.3.3-10 に、結果のまとめを図 3.3.3-11 に示す。長時間の条件 (105 min) ではばらつきが大きい傾向にあったため、引張試験用の材料には 75 min または 90 min の条件を適用することとした。また、作製した水素偏析材の引張試験片(引張試験前)の断面写真を図 3.3.3-12 に示す。写真より、約 17 μ m の偏析層が表面近傍に形成されていることを確認した。また、図 3.2.2-69~図 3.2.2-72 に示すとおり引張試験後に偏析部の断面から偏析層の厚さを確認した。 令和 5 年度の水素吸収及び水素偏析処理の結果を表 3.3.3-3 にまとめて示す。いずれも Cr 被膜部の Zr 合金基材表層部に 10~20 μ m 程度の偏析層が形成されていることを確認した。

3.3.3.8 まとめ

Cr 被膜と Zr 合金との界面付近で水素化物偏析層が形成された場合に Cr 被膜部と基材との界面の状態が変化し、Cr 被膜の密着性や Cr 被膜付き Zr 合金管自体の強度に影響を及ぼす可能性が考えられることから Cr 被膜付き Zr 合金管の Cr 被膜破損ひずみ及び基材強度に対する水素偏析層の影響可能性について評価するための機械試験用試験体を作製することを目的とし、機械試験に用いるための「水素脆化 Cr 被膜付き Zr 合金材料」の作製手法について検討し、検討結果を基に試験体を製作した。製作した試験体について断面組織状態及び水素吸収量の確認を行った。

結果、Zry-4 板材に対し気体吸収法により 100 ppm 程度の水素吸収をさせた状態で Cr 被膜を成膜し、引張試験形状に加工した材料に対して温度勾配を付与することで、Cr 被膜部の Zr 合金基材表層部に $10\sim20\,\mu$ m 程度の偏析層が形成されたことを確認した。これらの成果により水素脆化に影響する水素偏析条件を明らかにすることができ、Cr 被膜付き Zr 合金被覆管の材料強度劣化の予測につなげることができた。今後のデータベースの拡充が期待される。

3.3.3.9 参考文献

- [3.3.3-1] J. Brachet et al. "On-going studies at CEA on chromium coated zirconium based nuclear fuel claddings for enhanced accident tolerant LWRS fuel", 2015
- [3.3.3-2] T. Wei, et al. "Microstructure, corrosion resistance and oxidation behavior of Cr-coatings on Zircaloy-4 prepared by vacuum arc plasma deposition", 2019
- [3.3.3-3] J. Yang, et al. "Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding", 2022
- [3.3.3-4] E. Kashkarov et al. "Hydrogenation Behavior of Cr-Coated Resistance Upset Welds of El10 Zirconium Alloy", 2023
- [3.3.3-5] P. Magnusson et al. "Effects of Zr-hydride distribution of irradiated Zircaloy-2 cladding in RIA-simulating pellet-clad mechanical interaction testing", 2018
- [3.3.3-6] 財団法人 原子力発電技術機構「平成13年度燃焼度等燃料安全試験に関する報告書(PW R高燃焼度燃料 総合評価編)」

表 3.3.3-1 試験体の仕様

呼称	材質	Cr 被膜厚さ	Zr 合金基材厚さ
产产作	(被膜_基材)	(mm)	(mm)
Zr 合金材	Zr 合金-4	無し	0. 47
LA 材	Cr_Zr 合金-4	< 0.004	0.47

表 3.3.3-2 水素吸収処理結果の一覧(令和4年度)

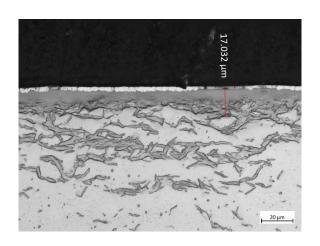
- 1 - 1	水素吸収時間	水素吸収量 平均値(ppm)				
試験 No.		測定	Zr 合金材		LA 材	
110.	(min)	位置**	計測値	平均值	計測値	平均值
受取材	-	ı	18	18	42	42
		1	345		97	
1	60	2	125	220	51	83
		3	190		100	
		1	273		141	
2	80	2	110	172	59	105
		3	135		115	
		1	432		189	
3	80	2	274	580	118	180
		3	1033		233	

※1:出口側、2:中央部、3:入口側

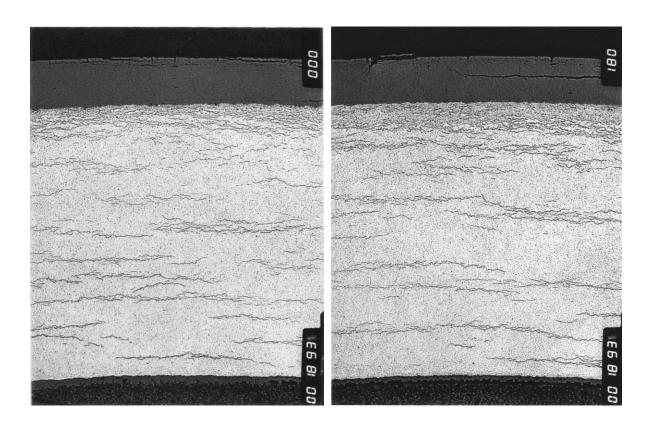
表 3.3.3-3 水素吸収及び水素偏析処理結果の一覧(令和5年度)

ID	吸収処理時間	水素吸収量	偏析処理時間	偏析層厚さ※1
	(min)	(ppm)	(min)	(μm)
T23-HTLA-T6-1	60	143	75	17
T23-HTLA-T6-2	60	81	75	_*2
T23-HTLA-T6-3	60	94	75	20
T23-HTLA-T6-4	60	82	75	17
T23-HTLA-T6-5	60	110	75	24
T23-HTLA-T6-6	60	92	75	22
T23-HTLA-T4-4	60	196	90	20

※1 基材中のコントラストの暗い部分が連続している部分の内、最大の厚さを計測(下図参照)

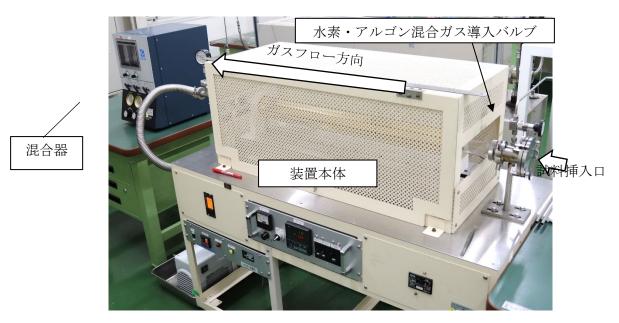


※2 試験後観察で偏析層を確認できなかった (図 3.2.2-72)。 ただし、図 3.2.2-52 に示す試験前表面観察からは偏析部形成を確認済。



出典) 財団法人 原子力発電技術機構「平成 13 年度燃焼度等燃料安全試験に関する報告書(PWR 高燃焼度燃料 総合評価編)」

図 3.3.3-1 4 サイクル照射後 低すず Zry-4 横断面金相における水素化物析出状態例



(a)装置外観

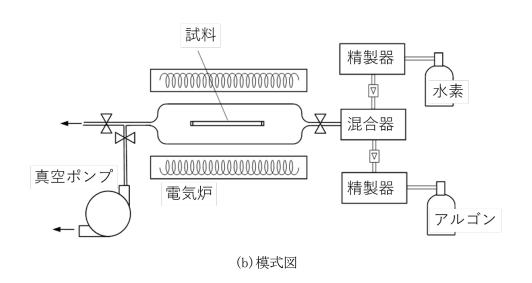
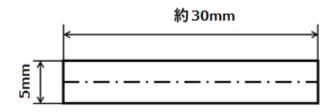
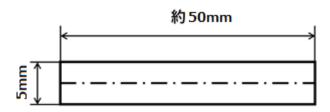


図 3.3.3-2 水素吸収装置 (ガスフロー式) の外観及び模式図



厚さ:0.47 mm

(a) 令和 4 年度



厚さ:0.4 7mm

(b) 令和5年度

図 3.3.3-3 試験体形状

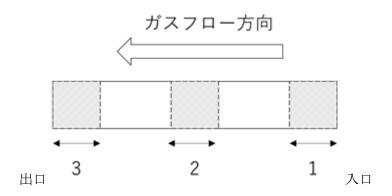


図 3.3.3-4 試験体の水素吸収量分析位置とガスフロー方向の関係

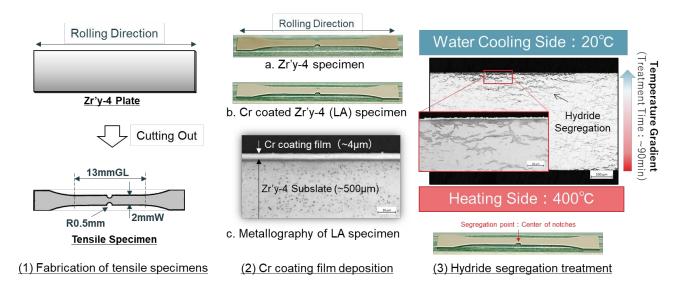
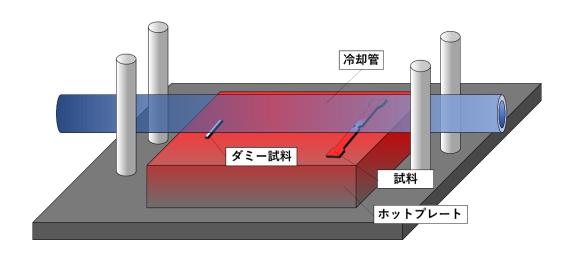
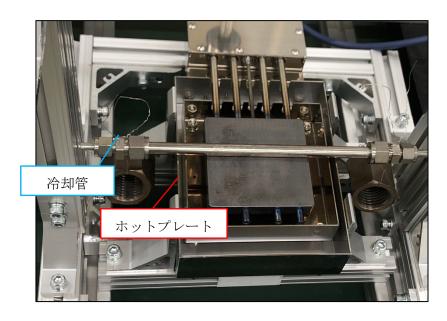


図 3.3.3-5 水素偏析引張試験体の作製手順(水素吸収処理後)



引張試験体の水素偏析処理 セッティングイメージ図



ホットプレート及び冷却管 写真

図 3.3.3-6 水素偏析処理装置

Λπ <i>Δ</i> .=		Zr 合金材	LA 材		
試験 No.	水素 吸収量 平均値 (ppm)	外観	水素 吸収量 平均値 (ppm)	外観	
受取材	18		42		
1	220		83	The state of the s	
2	172		105		
3	580		180		

図 3.3.3-7 試験体寸法及び外観写真(令和4年度)

	偏析	表層 偏析	断面 (エッチ	状態 ング後)
ID	処理 時間 (min)	層厚 さ(μ m)	水素化物析出状態	外面拡大
75- 1-2	75	10		_ 20 µm_
75- 2-2	75	10	_ 50 µm _	
75- 3-1	75	12	50 μm	20 µm.

図 3.3.3-8 水素偏析材の断面 (Zr 合金材_75 min)

編析 編析 処理 場所			断面状態 (エッチング後)				
ID	時間 (min)	層厚 さ (μm)	水素化物析出状態	外面拡大			
90- 1-1	90	16	50 µm	20 µm			
90-2-1	90	21		<u>20 µт</u>			
90- 3-1	90	12					

図 3.3.3-9 水素偏析材の断面 (Zr 合金材_90 min)

ID	偏析 処理 時間 (min)	表層 偏析	断面状態 (エッチング後)	
		層厚 さ (μm)	水素化物析出状態	外面拡大
105- 1-1	105	16	50 µm	20 µт
105- 2-2	105	6	50 µm	20 µт
105- 3-1	105	29		20 µm

図 3.3.3-10 水素偏析材の断面 (Zr 合金材_105 min)

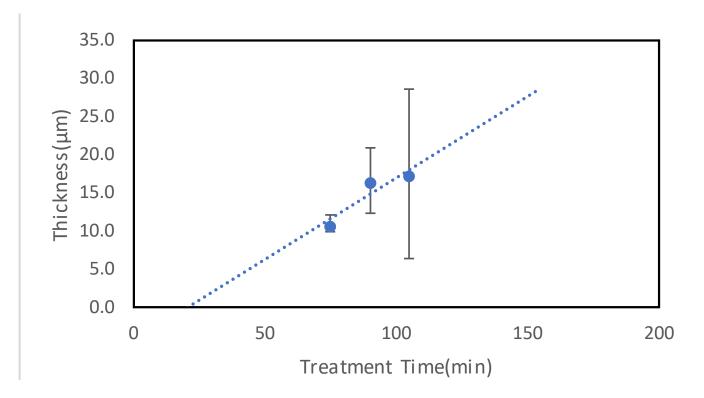
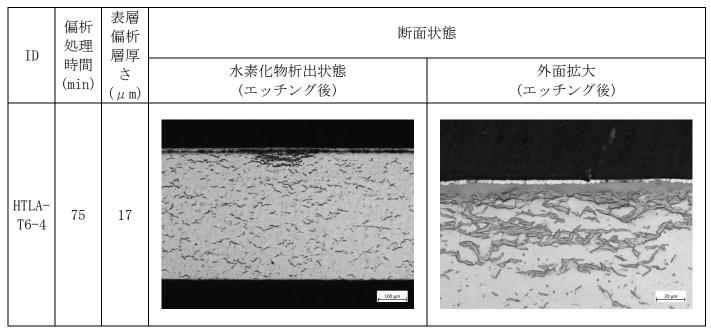


図 3.3.3-11 水素偏析材の最表面部の偏析層の厚さと処理時間



水素吸収量:82 ppm

図 3.3.3-12 水素偏析後 LA 材引張試験片(試験前)の切欠き部断面状態

3.3.4 水素吸収の第一原理計算(再委託先: JAEA、東北大学)【R2-R5】

3.3.4.1 はじめに

本研究では、金属被覆 Zr 合金中の様々な組織が水素を吸収する性質を第一原理計算で調べることを目的としている。本項では、基本的な金属 Zr、金属 Cr、ジルコニウム合金中に含まれる化合物や化合物-母相界面、様々な格子欠陥構造などが水素をトラップするエネルギーを第一原理計算によって評価する。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度は、ジルコニウム合金中の水素吸収の第一原理計算を行うため、ジルコニウム金属結晶中の水素原子の占有位置となる格子間原子サイト(四面体サイト、八面体サイト)を生成できるようなツール開発に着手した。

令和3年度は、令和2年度の開発を完成させ、テスト計算を行い結果の正しさを検証した。

令和 4 年度は、Zr-Cr 化合物中の水素トラップエネルギー計算を行い、Zr-Cr 化合物の結晶中には Zr 結晶中に比べて水素を強くトラップするサイトは存在しそうにないことが示された。

【令和5年度実施内容】

令和5年度は令和4年度に引き続き、これまで作成した計算コードと計算支援ツールにより、金属中の水素トラップエネルギーの計算を行い、水素トラップ挙動を明らかにした。 また、多相構造の中で水素が集積し、水素化物を形成しやすい場所を明らかにした。

なお、計算に使用したコードは Vienna Ab inito Similation Package (VASP) である。また、Projector-Augumented Wave (PAW) 法に基づく PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) ポテンシャルを用いた。

3.3.4.2 Zr 中の刃状転位芯構造の第一原理計算

金属中における種々の格子欠陥の中でも転位は多く存在するため、その水素トラップ挙動も知りたい欠陥の一つであるが、転位芯構造の第一原理計算が比較的困難であるためにトラップエネルギーもよく知られていない。そこで、セルサイズが小さめであることに懸念は残るものの、転位芯構造を第一原理計算から求めた。

図 3.3.4-1 に、異符号の転位芯構造を四重極配置し、第一原理計算で構造緩和した結果を示す。基本的な方位は a=[11-20]/3、b=[0001]、 c=[1-100]であり、すべり面が底面のいわゆる a 転位である。構造緩和すると少しセルがゆがむ。400 個の Zr 原子を含み、セルサイズは 4.029 nm \times 4.132 nm \times 0.558 nm である。図 3.3.4-1(a)は原子配列を示すが、転位芯構造が分かりにくいので原子列を縦に線で結んだ図 3.3.4-1(b)に示す。線が途切れているところが刃状転位芯に相当する。六方晶金属の転位は大きく 2 つに分裂する場合が多いが、分裂幅は 0.5 nm 程度に見える。転位芯構造が左右非対称に見えるが、これはおそらくセルが小さいためであると思われる。実験的にも Zr は比較的積層欠陥エネルギーが大きいことが知られており、転位芯の分裂幅は小さいとされている。

3.3.4.3 Zr 中の刃状転位芯の水素トラップエネルギーの第一原理計算

計算セルの紙面方向の厚み(c 軸方向)が約 0.56 nm と比較的薄いため、厚みを増す代わりに転位芯から遠い原子を取り除き、真空に接する原子は位置を固定したセルを作成し、水素トラップエネルギーを計算した。用いたセルを図 3.3.4-2 に示す。転位芯周囲の 108原子の位置については構造緩和を行っているが、セル形状や体積については固定している。

計算結果を図 3.3.4-3 に示す。紙面に投影した図で示しているが、青い円の中心が水素トラップ位置、円の大きさが水素トラップエネルギーサイズに比例している。最大のトラップエネルギーはゼロ点振動補正なしで 0.27 eV/atom、補正ありで 0.29 eV/atom であった。また、最も強いトラップサイトは格子が広がった領域内で、T サイトに近い環境のサイトであった。図 3.3.4-4 にその様子を示している。

さらに、転位芯に水素が多重トラップする場合のトラップエネルギーを計算した。用いたセル内で最大 10 個までの水素原子を配置して計算を行ったところ、10 個目の水素原子のトラップエネルギーはゼロ点振動補正なしでも 0. 253 eV/atom あった。この結果は 10 個目の水素原子もトラップされにくくなっておらず、もっと多数の水素原子が転位芯近傍にトラップされうることを意味している。10 個の水素原子がトラップされた様子を図3.3.4-5 に示す。このような振る舞いは、おそらく Zr-H 化合物が生成されやすいことから生じている振る舞いと考えられる。転位芯を起点として水素化物が形成されることも予想される。

3.3.4.4 まとめ

水素吸収の第一原理計算では、Zr 中の底面刃状転位芯における水素トラップエネルギーの第一原理計算を行った。トラップエネルギーは最大で 0.29 eV/atom であった。多重水素トラップを計算したところ多数の水素原子がトラップ可能であることが分かり、転位芯を起点として水素化物が形成されうることが示唆された。

(a)

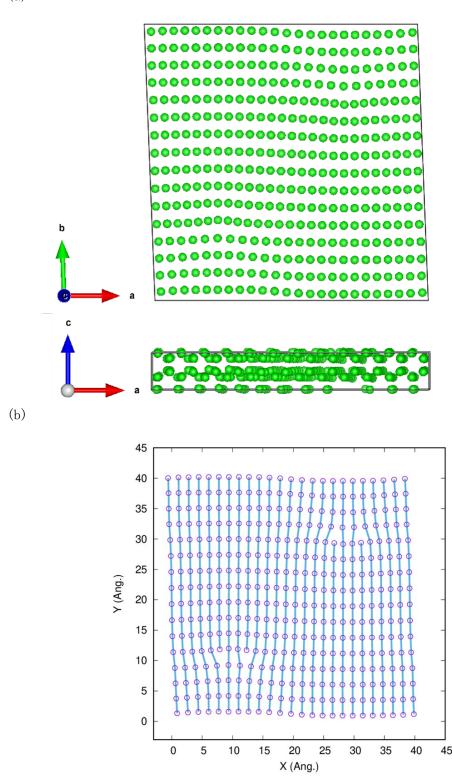


図 3.3.4-1 Zr 中の刃状転位芯構造の第一原理計算結果 (a) セルの様子(b) 原子列を線で結んだ図

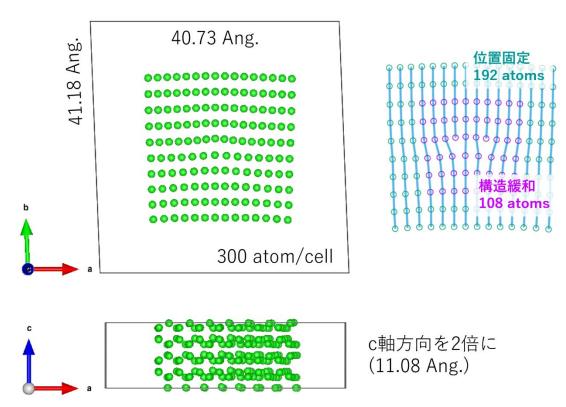


図 3.3.4-2 Zr 水素トラップエネルギー計算用のセル作成

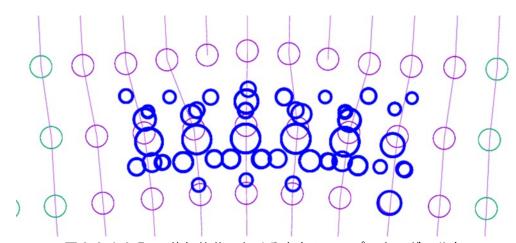


図 3.3.4-3 Zr 刃状転位芯における水素トラップエネルギー分布

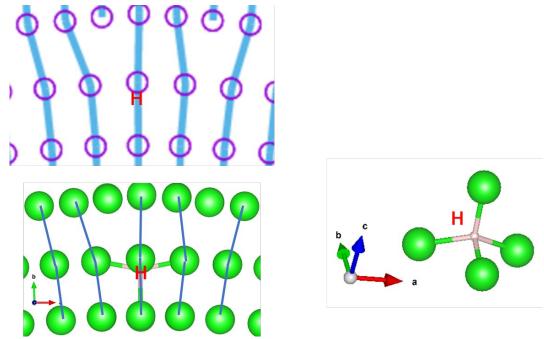


図3.3.4-4 最も強い水素トラップサイト

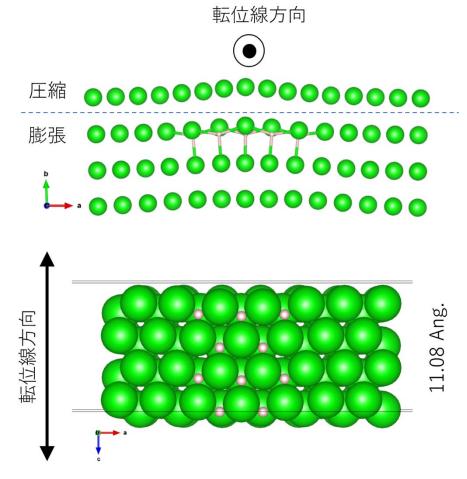


図 3.3.4-5 多重水素トラップ(セル当たり10個の水素原子)の様子

3.3.5 水素化の組織シミュレーション【R2-R5】

水素化物の形成と挙動に関する知見からキネティックモンテカルロ法を用いてジルカロイ/ 金属被覆/酸化膜多層構造の水素化組織発達過程のシミュレーションを行う。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度では、水素化組織発達過程のシミュレーションの準備として、キネティックモンテカルロ計算法をJAEAから技術移転した。

令和3年度では、JAEAから技術移転したキネティックモンテカルロ計算コードにより金属中の水素の移動シミュレーションを行った。

令和 4 年度では、キネティックモンテカルロ計算コードにより金属中の水素の移動と組織形成に関するシミュレーションを行った。

【令和5年度実施内容】

令和4年度までの成果を受け、令和5年度では、キネティックモンテカルロ計算コードにより金属中の格子欠陥の移動と組織形成に関するシミュレーションとまとめを行った。

3.3.5.1 キネティックモンテカルロ計算

令和5年度はCr中の水素の挙動についてシミュレーション計算を行った。

キネティックモンテカルロ(以下「kMC」と略す。)法は、拡散や組織形成の物理現象の時間発展を模擬するために使用されるモンテカルロ法のコンピューターシミュレーションである。それらは、物理現象を記述する方程式を入力し、状態間の遷移率と座標のセットによって制御される。種々の状態遷移経路からランダムに選択し、その遷移率を確率的に決定することで解を得る。遷移経路や遷移率はクラスタ動力学法などの他の計算方法または実験で取得する。kMC 法はターゲットの移動方法または反応の発生方法によって分類されるが、本研究で用いたコードはラティス kMC (LKMC) または Atomic kMC (AKMC) と呼ばれるもので、結晶格子上で状態を時間発展させる。典型的な応用例は合金中の空孔の拡散シミュレーションである。

尚、JAEA より入手した計算には PAKSS (Programming Adaptable kMC Software suit)プログラムを用いた。これは、動的モンテカルロ法に基づいた材料シミュレーションプログラムである。一般に kMC プログラムに汎用性を期待することは困難である。kMC で新しいシミュレーションを実行したい場合は、新しいコードを書くか、他の人または自分のコードを改良する必要がある。PAKSS はこのプログラミングの負担を可能な限り軽減することを目的とし、オブジェクト指向プログラミングを採用している。PAKSS の主要部分は C++でプログラムされており、新しい機能を実装するには新しい C++クラスを追加する必要がある。コンパイルには Ruby インタープリターと C++コンパイラを備えた Linux 環境も必要である。

3.3.5.2 計算方法

計算条件を以下に記述する。kMC 法は、特定のレートで複雑なシステムの時間発展をモデル化するために使用されるシミュレーション手法である。基本的な考え方は、システム全体を、それぞれに頻度を持ついくつかのイベントに分割し、乱数によりある時間ステッ

プの状態が次の時間ステップでどの状態に遷移するかを決定し、システムの各状態変化を シミュレーションするというものである。本項における kMC の入力には、水素格子間位置 の初期位置、イベントのリスト、及びそれらの頻度が含まれる。

まず、 $20a \times 20a \times 20a (a$ は格子定数)のシミュレーションセルを作成し、この中に 16000個の Cr 原子を配置した。シミュレーションセルの境界には全て周期境界条件を適用した。最近の密度関数理論 (DFT) の研究 [3.3.5-1, 3.3.5-2] によれば、水素は純 Fe あるいは Fe Cr 合金の四面体位置 (T) に留まりやすい。水素の移動には隣接する四面体位置間のジャンプ((T-T) と表記)または四面体位置から隣接する八面体位置にジャンプしその後別の隣接四面体位置にジャンプする (T-0-T) と表記)を考慮した。ジャンプ頻度は次式で定義した。

$$\Gamma = ve^{\frac{-E_a}{k_B T}} \tag{3.3.5-1}$$

ここで、vはデバイ振動数、 E_a はジャンプの活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数、Tは温度を表す。また、拡散係数についても同様の式が成り立つ。

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{k_B T}}$$
 (3. 3. 5-2)

ここで、 D_0 は温度に依存しない係数であり、Q は拡散の活性化エネルギーである。体心立方晶では、四面体位置には 4 つの最近接四面体位置と 2 つの第二近接四面体位置がある。したがって、N 個の水素原子については、6N 個の可能な拡散事象が存在することになる。どのイベントが発生するかを決定するために、一様乱数 r_1 、 $r_1 \in [0,1)$ を生成する。拡散イベントごとに、物理的な時間は次のように増加する。

$$\Delta t = \frac{\ln r_2}{\sum_{i=1}^{6N} \Gamma_i}$$
 (3. 3. 5-3)

ここで、 $r_2, r_2 \in [0, 1)$ は別の一様乱数である。kMC シミュレーションではBKL 法[3.3.5-3] を採用した。

シミュレーションプロセスの概要は次のとおりである。

- (1)Cr シミュレーションセルの四面体位置に一定数の水素原子を導入し、水素位置のリストを作成する。
- (2) すべてのジャンプイベントとその頻度または確率のリストを作成する。
- (3) 乱数を生成し、イベントリストから拡散イベントを決定する。
- (4) 水素位置のリストとジャンプイベントのリストを更新する。
- (5) 事象確率リストの逆和に基づいて計算された量だけ時間を進める。
- (6) 所定の時間まで、手順(3)~(5) を繰り返す。

拡散障壁 (E_a) は、DFT シミュレーションを使用したナッジド弾性バンド (NEB) 法によって計算した。Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 一般化勾配近似 (GGA) スキームを交換相関関数に使用した。この計算には、結晶セル $3a \times 3a \times 3a$ (Cr 原子 54 個) を用い、カットオフエネルギーを 600 eV とした。

純粋な Cr 内の水素のジャンプはすべて完全にランダムと仮定した。つまり n 回のジャ

ンプの後、(n+1)番目のジャンプで発生する可能性のある全てのイベントは同じとした。 拡散係数 D はアインシュタインの式[3.3.5-4]によって評価した。

$$D = \frac{R^2}{6t} \tag{3.3.5-4}$$

ここで、R(t)は時間 t の後の総変位を指す。

3.3.5.2 計算結果及び考察

真空中での Cr-H の結合エネルギーと Zr-H の結合エネルギーを DFT 研究により推定した。 構造最小化計算から Cr-H と Zr-H の結合距離を計算し、それぞれ 0.1831 nm ≥ 0.2080 nm であった。尚、実験値 [3.3.5-5] は 0.1655 nm ≥ 0.1750 nm とされており、差異はあるが妥当な結果と考えられる。また図 3.3.5-1 は結合位置からの距離の関数として系のエネルギー変化を示したものである。結合位置から十分に離れた位置のエネルギー差は結合エネルギーに相当し、それぞれ 2.36 eV ≥ 2.86 eV と評価された。

第一原理 DFT シミュレーションの計算結果によると、水素は Cr の四面体サイトに入る。図 3.3.5-2 は最小エネルギー経路 (MEP) を通った時の最近接位置への H の移動を計算した結果である。この結果からジャンプのエネルギー障壁はそれぞれ 0.1211 eV E 0.1791 eV E 2 評価された。

純粋な Cr 中の水素の移動の様子を kMC 法でシミュレーションした。この計算は空孔等の欠陥が存在しない完全結晶を対象とした。この場合、格子欠陥による水素のトラップはなく、拡散過程は完全なランダムウォークとなり、拡散係数をアインシュタインの式で求めることが可能である。図 3.3.5–3 にその結果を示す。ここで、比較のために同じプロセスを分子動力学計算によってシミュレーションした。両者の結果から活性化エネルギーを求めた。kMC 計算は 0.060 eV、分子動力学計算では 0.073 eV と評価された。また、 D_0 は 1.02×10^{-8} m^2/s と評価された。

図 3.3.5-4 は水素分子の形成について DFT 計算した結果である。2 つの水素原子が近づくと系の全エネルギーが上昇し、純粋な Cr では水素分子が形成されにくいと評価された。Fe 中の水素の挙動については、水素が空孔によってトラップされ、水素分子や水素原子クラスタを形成することが判明している[3.3.5-6]。Cr について同様の計算を行った。図 3.3.5-5 にその結果を示す。空孔近傍に水素を導入することで水素分子の形成が可能になることが示された。参考文献[3.3.5-6]では、水素-空孔対の形成が水素の拡散挙動に影響することが指摘されており、Cr においても同様の現象が生じるものと考えられる。

参考文献

- [3.3.5-1] V.P. Ramunni, C. Hurtado-Noreña, P. Bruzzoni, Ab-initio approach to study hydrogen diffusion in 9Cr steels, Physica B: Condensed Matter 407 (2012) 3301-3304.
- [3.3.5-2] P. Bruzzoni, R.C. Pasianot, A DFT study of H solubility and diffusion in the Fe-Cr system, Computational Materials Science 154 (2018) 243-250.
- [3.3.5-3] A.B. Bortz, M.H. Kalos, J.L. Lebowitz, A New Algorithm A new Algorithm for Monte Carlo Simulation Ising Spin Systems, Journal of Computational Physics 17 (1975) 10-18.
- [3.3.5-4] S. Paul, Diffusion in Solids, Springer International Publishers, 2016.
- [3.3.5-5] U.S. Secretary of Commerce, NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database Number 69 (2023).
- [3.3.5-6] E. Hayward, C.-C. Fu, Interplay between hydrogen and vacancies in α Fe, Phys. Rev. B 87 (2013) 606.

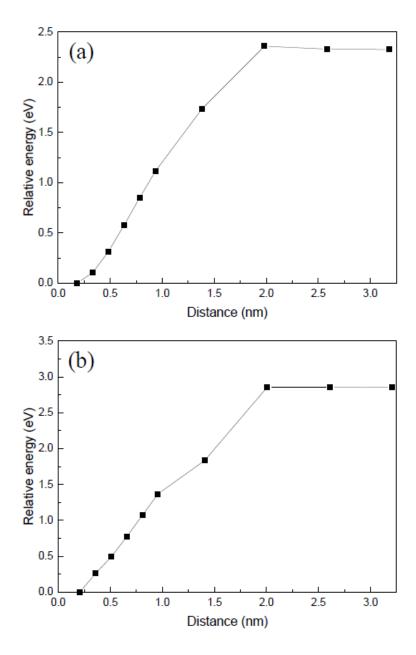


図 3.3.5-1 (a) Cr-H 結合と (b) Zr-H 結合の原子間距離による相対エネルギー変化

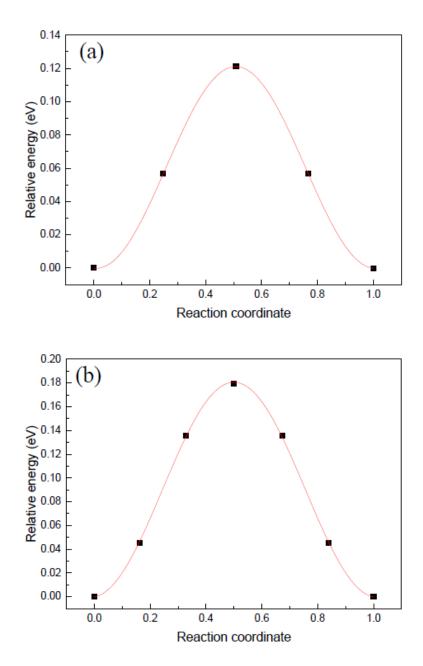


図 3. 3. 5-2 (a) T-T 及び(b) T-0-T の経路で Cr 中の水素原子がジャンプする際のエネルギー障壁

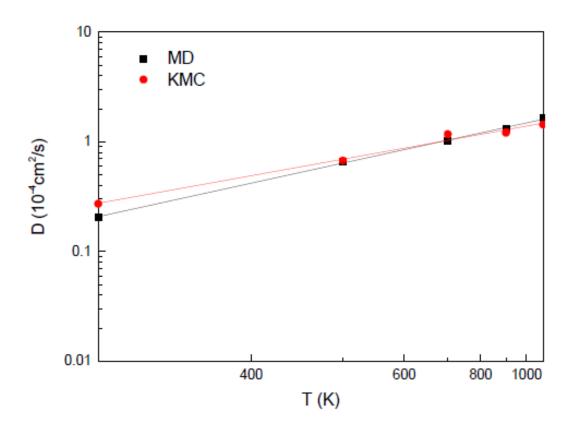


図3.3.5-3 Cr中の水素原子の拡散係数の温度依存性

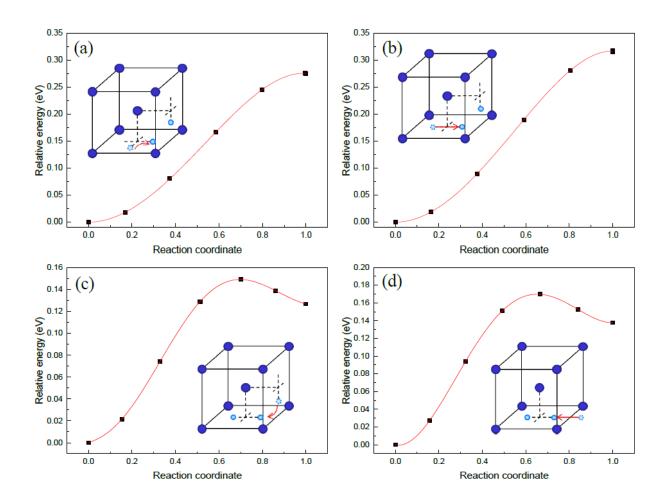


図 3.3.5-4 水素原子のジャンプ経路のエネルギー障壁 (a)(b)最近接四面体位置、(c)(d)第二近接位置

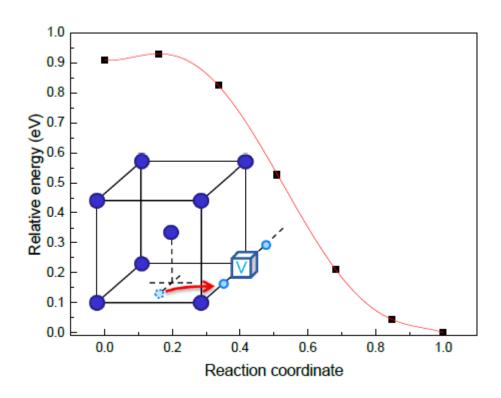


図3.3.5-5 Cr中の水素-空孔対形成のエネルギー障壁

3.3.6 腐食試験と水素脆化の計測(東京大学、再委託先:NDC)【R2-R5】

3.3.6.1 はじめに

2011 年の 1F 事故後以降、事故耐性燃料(ATF)の研究開発が世界各国で精力的に進められている。金属被膜ジルカロイは、現行材であるジルカロイ(Zry)表面に Cr 基の被覆材をコーティングすることで、通常運転時や事故時の腐食を抑制することができ、技術成熟度の最上位の ATF と認識されている。しかし、脆性材料である Cr は、延性-脆性遷移温度 (DBTT)が 563-573 K、また、室温/高温(1473 K)における圧縮降伏強度が 200/50 MPa と見積もられていることから [3.3.6.1]、燃料被覆管として管状形状に加工することが難しく、さらに、その使用早期に被膜表面で容易に亀裂が生じ易い。このため、純 Cr に替わる被覆材料として、CrNやTiAlN、AlCrN、Ni、FeCrAl、Ti₂AlC、Cr₃C₂-NiCr、SiC 等の被膜性能に関わる研究取組も実施されているが [3.3.6.2]、純 Cr の酸化で形成される Cr₂O₃は、事故時等の高温酸化環境下での耐酸化性能が最も優れていることが分かっている。このため、一部の研究者は Cr 被膜の材料特性の改善には、Ni、Mo 等の微量添加が最も効果的と指摘している [3.3.6.2]。

このように、被膜候補材としては金属 Cr を主成分とし、そこに第二元素を微量添加することで、耐食性、ないしは、熱的安定性を改善するのが適当と思われる。ここで、材料スクリーニングの観点では、中性子経済、熱伝達特性等について留意する必要があり、これまでに本研究グループでは、種々元素の中性子断面積 [3.3.6.3]、機械的特性、熱伝導率、耐食性等に基づいて [3.3.6.4]、その候補材料として Cr-Fe、Cr-Sn、Cr-Al 系が利用可能性の高い合金系であることを示した。また、これらの試料をアーク溶解法によって作製し、純 Cr や Cr 希薄合金の通常条件下における腐食試験(633 K、17.8 MPa)、及び、その微細組織分析を実施した。いずれの試料においても高い耐食性能を有していたが、Cr-Al や Cr-Sn では、不均一腐食や材料脆化の観点から化学組成や製造方法を厳密に管理する必要があることが分かった。一方、異常条件下における腐食挙動として、純 Cr の 1273 Kにおける水蒸気腐食試験を実施した。ここでは、酸化/還元雰囲気で形成される酸化被膜はいずれも Cr_2O_3 であったが、ラマン分光分析による Cr_2O_3 の結合状態評価では、骨格振動モードである A_{1g} ピーク位置が酸化/還元雰囲気に依存することが分かった。具体的には、雰囲気に依らず、いずれの酸化被膜にも圧縮応力が負荷されているものの、酸化雰囲気よりも還元雰囲気で形成した Cr_2O_3 には、高い圧縮応力が作用していることが分かった。

これらより、本項では、Cr 被膜の酸化/腐食挙動に関するデータベースの整備を研究目的とし、通常条件及び異常条件を模擬した腐食試験、その微細組織分析及び強度評価試験を実施した。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度では、腐食試験の準備と水素吸収材の微細組織分析準備を行った。

令和3年度では、東京大学は腐食試験と水素吸収試験の条件を探索し、微細組織分析を 実施した。NDCは水素脆化の計測技術の確立を図った。

令和 4 年度では、東京大学は通常条件及び異常条件における腐食試験を行い、微細組織 分析を実施した。NDC は水素脆化の計測を行った。

【令和5年度実施内容】

令和4年度までの成果を受け、令和5年度では、東京大学は通常条件及び異常条件を模擬した腐食試験を行い、微細組織分析及び強度評価試験を実施した。機械強度試験は3.2.3項に記述した。NDCは水素脆化の計測及び評価を行った。異常条件を模擬した高温(大気)酸化環境下におけるCr被膜の安定性について微細組織学的な観点より評価した。尚、NDCの結果については3.2.2項に記述した。

3.3.6.2 実験方法

供試材としてアーク溶解法によって作製した Cr-7Fe (wt.%)を使用した。これらの試料は $4\times4\times1$ mm³ に断片化し、試料表面をエメリー研磨によって機械研磨し、表面粗さを制御した。その後、株式会社リガク製の熱重量測定装置 (TG8120)を使用し、大気雰囲気において 1173、1273、1373、1473、1573 Kの高温酸化条件下における重量変化を評価した。ここで、試料ホルダーとしてアルミナ製坩堝を使用し、参照材料としてアルミナ粉末を用いた。試料の昇温速度は 20 K/min とし、所定温度において~3 hr の等温保持中の試料の重量変化を評価した。

酸化試験後の試料に対し斜入射 X 線回折 (GIXRD)、光学顕微鏡、SEM 観察及び EDS 分析を実施し、大気酸化中による組織形成と特徴を評価した。

さらに通常条件模擬として Cr/Zry-4 接合材(高真空中 1000℃×16 時間) を試料として 純水 (360℃、18MPa) の条件で 7 日間保持し、表面の SEM 観察及び FIB/TEM 法による断面 観察試験を実施した。

3.3.6.3 結果と考察

熱重量測定によって評価した、各温度条件下における Cr-7Fe 試料の重量変化挙動を図3.3.6-1 に示す。1573 K温度条件下では、やや歪なトレンドを示しているものの、いずれの温度条件下においても放物線則に従って重量増加した。なお、1173 Kでは有意な重量増加は確認されなかった。これまでに、水や大気、水蒸気環境下における重量変化挙動は、以下式で表現できることが分かっている[3.3.6-5]。

$$\frac{\Delta m}{A} = \left(k_p t\right)^{\frac{1}{2}} - k_v t \tag{1}$$

ここで、 Δm , A, k_p , k_v , t は、それぞれ、重量増加、試料表面積、放物線速度定数、揮発速度定数、時間である。これらより、データフィッティングにより、各試験温度条件下における k_p , k_v を算出した。その結果を図 3.3.6-2 に示す。まず、試験温度上昇に伴い k_p が増加していることが分かる。これは一般的な酸化被膜形成、ないしは、腐食(酸化)挙動であり、この詳細については後述する。一方、 k_v は温度上昇に伴い低下する傾向を示した。 A. Dorcheh らは [3.3.6-6]、試験温度の上昇に伴い k_v が増加すること指摘しており、これは、試験温度の上昇に伴い k_v で増加すること指摘しており、これは、試験温度の上昇に伴い k_v であれば、高温試験温度域において k_v は増加するように思われる。ただし、試験中の k_v であれば、高温試験温度域において k_v は増加するように思われる。ただし、試験中の k_v でする別期過程においては酸化と揮発との競合反応によって重量増加や酸化プロセスが整理できると考えられるが、長期間曝露試験では、この腐食機構以外の因子が重量増加特性に影響する可能性が大きく、上記の簡略化されたフィッティング式では、実際の腐食機構を完全に説明できないように思われる k_v の温度依存性については、試験中の被膜の剥離や実験誤差を考慮すれば再現性の乏しい実験結果と考察される。

 k_p の温度依存性に関する文献調査結果を図 3. 3. 6-3 に示す [3.3.6.5-9]。ここでは、参考文献として純 Cr に対して大気、ないしは、 N_2 、 O_2 、 Ar_2 との混合空気条件下における重

量増加挙動の結果を図示しており、酸化雰囲気への k_p の影響を比較、考察している。なお、赤色で示したプロットが本研究結果であり、その他の実線、ないしは、プロットは文献結果である。これらより、 k_p の値は酸化雰囲気に依存しているものの、いずれの試験条件においても類似した傾きを有している。これは、同様の活性化エネルギー (E_a)、活性化過程であることを意味している ($E_a \approx 211 \text{ kJ/mol}$)。また、図 3.3.6-4 に純 Cr、ならびに、Cr 合金の大気酸化条件下における k_p の温度依存性を示す。W添加した場合、高い k_p を有していることが分かるが、それ以外の合金系においては純 Cr よりも低い k_p を示しており、合金化によって耐食性が向上することが分かる。ただし、緑色のバンドで図示したのは $A1_2O_3$ における k_p 領域であるが、当該結果より、大気酸化に対しては、 $A1_2O_3$ の酸化被膜が低い速度定数を有し、優れた被膜材料であることが分かる。

このように、異常条件を模擬した高温大気雰囲気下における Cr 被膜の酸化挙動を熱重量測定によって評価し、合金化によって純 Cr と同程度、もしくは、優れた安定性を有することが分かった。そこで、当該酸化条件下で形成した微細組織特徴を X 線回折や組織観察から評価した。図 3.3.6-5 に 1473 K において 3 hr の大気酸化後試料の GIXRD スペクトルを示す。ここでは、X 線の照射角度 (ω) を 1.2.3.4.5.10.15° とし、試料内部への X 線の侵入深さを制御することで、膜構造の同定を試みた。また、参照データとして、Cr、Fe $_2$ O $_3$ 、Cr $_2$ O $_3$ 、Fe $_3$ O $_4$ 、Cr $_2$ N の粉末 X 線回折におけるピーク位置を図示した。これらより、30-75° 範囲において、主要ピークが $34.36.42.43.44.50.55.63.65.73.76° 付近に確認され、これらの大部分は <math>Cr_2$ O $_3$ からの回折ピークに帰属することが分かった。また、X 線の照射角度が増加することで、44° 付近に存在する Cr からの回折強度が増加する傾向にあり、また、43° 付近で確認されるピークは、 Cr_2 N、もしくは、 Fe_3 O $_4$ に帰属し、これらの強度が試料内部で増加することが分かった。これらより、1473 K の酸化試験で形成する被膜の主成分は Cr_2 O $_3$ であって、その内部、ないしは、酸化被膜/金属の界面付近において、第二相として、Cr や Cr_2 N、 Fe_3 O $_4$ が内在した微細組織特徴を有していると考察される。

酸化試験後の光学顕微鏡による組織観察結果を図 3.3.6-6 に示す。ここでは、1473 K に おける大気酸化材をエポキシ系樹脂に試料を埋め込み、その後、切削加工、ならびに、機 械研磨し、酸化被膜の縦断面組織観察を行った。また、試料の代表的な微細組織特徴とし て、ここでは、3 カ所の組織観察結果を図示している。図の中央に見える灰色のコントラ スト物体が酸化被膜であり、被膜内に低コントラスト物体のボイド組織が内在した組織特 徴を有しており、これらは、分散の大きなサイズ分布であることが分かる。また、被膜と 基材は必ずしも密な接合状態でなく、一部の領域では、被膜が剥離した微細組織特徴も確 認された。ただし、当該箇所における基材の局所的な酸化反応が確認されなかったことか ら、これらの被膜剥離が試験後の冷却過程に形成しているようにも思われる。なお、被膜 内に微小な低コントラスト物体が確認されるが、光学顕微鏡観察からは、明らかな第二相 としては同定されなかった。そこで、当該試料の SEM-EDS 分析結果を実施した。その結果 を図 3.3.6-7 に示す。ここでは、代表的な EDS スペクトルとスペクトル解析から得られた 酸化被膜内の金属成分比をまとめて図示している。これらより、エポキシ系樹脂を用いて いるために、 $C(K_a = 0.28 \text{ eV})$ から高いシグナルが確認されているが、金属組成比とし ては、Cr を主成分とした酸化被膜特徴であることが分かる。これらより、GIXRD より、酸 化被膜の主成分は Cr_2O_3 であることが示唆されていることから、SEM-EDS の結果は、X 線回 折の結果を矛盾なく説明できる。

また、 360° C腐食試験をした試料については以下のような結果が得られた。光学顕微鏡による観察から、特徴として高温水に暴露された Zry-4 表面は均一腐食により黒色であったのに対して Cr 表面は金属光沢を保持しており Cr の高耐食性は明確であった。Cr/Zry-4 界面を SEM 観察したところ界面には一様にクラックが形成されていた(図 3.3.6-8)。これは接合条件が 1000° Cであり Zry-4 が β 相となる温度域であったこと、及び界面には金属間化合物(Laves 相)が成長していること等に起因して界面が脆化していることが原因と考えられる。さらに FIB/TEM 分析した試料の組織は以下のようであった。図 3.3.6-9 は Cr/Zry-4 界面の Cr 側から採取した断面組織であり、酸化膜が殆ど観察されなかった。図 3.3.6-10 は界面近傍の組織である。Zry 側には 800nm 程度の酸化膜が形成されていたが、金属間化合物層及び Cr 層には酸化膜の形成は確認されなかった。

3.3.6.4 まとめ

本項では、腐食試験と水素脆化の計測として、通常条件及び異常条件を模擬した腐食試験、ならびに、その微細組織分析及び強度評価試験を通し、Cr 被膜の酸化/腐食挙動に関するデータベースの整備を行った。得られた主要結果は以下のとおりである。

- 異常条件における腐食試験として、Cr-7Fe 試料に対し 1173-1573 K における大気酸化雰囲気下における重量変化挙動を評価した。1173 K では有意な重量増加は確認されなかったが、試験温度の増加に伴い重量増加率が増大することが分かった。なお、いずれの試験条件においても放物線則に従った重量増加挙動を示しており、文献値と類似した放物線速度定数 (k_p) ないしは、活性化エネルギー (E_a) を有していることを確認した。
- 1473 Kの大気酸化材の X線回折、ならびに、その微細組織観察を通し、被膜は Cr₂O₃ を主成分とした微細組織特徴を有し、微量の Fe₃O₄ や Cr₂N を含有していることが示唆された。ただし、光学顕微鏡や SEM による微細組織観察からは、これらの第二相の形成は確認されなかった。なお、一部の領域で被膜剥離が確認されたが、当該箇所における基板の局所的な酸化反応(酸化組織)は確認されなかった。このことから、ここで確認された被膜剥離は、酸化試験後の冷却過程における被膜と基板との熱膨張率の違いに起因しているとも考察される。
- Cr/Zry-4 接合材料に対する腐食試験を実施した。Zry 側には腐食が発生した一方で Cr 及びLaves 相には腐食層の形成は確認されず高耐食性を確認することができた。 ただし Laves 相の形成が界面におけるクラックの発生につながることが示唆され、 これまでの当事業における界面形成法に関する考え方が正しいことを明らかとする ことができた。

3.3.6.5 今後の展望

これまでに通常条件や事故条件下における腐食試験を実施し、純 Cr や Cr 合金の高い耐食性を確認した。今後はこれまでの実験結果、さらに、種々の文献結果を整理することによって、Cr 被膜の酸化/腐食挙動に関するデータベースの整備を実施する計画である。

参考文献

- [3.3.6-1] D. Locq, P. Caron, C. Ramusat, R. Mevrel, "Quaternary chromium-based alloys strengthened by Heusler phase precipitation," Materials Science & Engineering A, 647, 322 33 2 (2015).
- [3.3.6-2] D. V. Sidelev, E. B. Kashkarov, M. S. Syrtanov, V. P. Krivobokov "Nickel-chromium (Ni-Cr) coatings deposited by magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings" Surface & Coatings Technology, 369, 69-78 (2019).
- [3.3.6-3] N. Soppera, E. Dupont, M. Fleming "JANIS Book of neutron-induced cross-sections" OECD NEA Data Bank (2020).
- [3.3.6-4] R. H. Perry, D. W. Green "Perry's chemical engineers' handbook" (2008).
- [3.3.6-5] A.S. Dorcheh, M.C. Galetz, Challenges in developing oxidation-resistant chromium-based alloys for applications above 900° C, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 68, 2793-2802 (2016).
- [3.3.6-6] A.S. Dorcheh, M. Schutze, M.C. Galetz, Factors affecting isothermal oxidation of pure chromium in air, Corrosion Science, 130, 261-269 (2018).
- [3.3.6-7] E. Essuman, G.H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, T. Norby, L. Singheiser, W. J. Quadakkers, Protective and non-protective scale formation of NiCr alloys in water vapour containing high- and low-p02 gases, Corrosion Science, 50, 1753-1760 (2008).
- [3.3.6-8] Kaori Taneichi, Takayuki Narushima, Yasutaka Iguchi, Chiaki Ouchi, Oxidation or Nitridation Behavior of Pure Chromium and Chromium Alloys Containing 10 mass%Ni or Fe in Atmospheric Heating, MATERIALS TRANSACTIONS, 47, 2540-2546 (2006).
- [3.3.6-9] E.A. Gulbransen and K.F. Andrew, Kinetics of the Oxidation of Chromium, Journal of The Electrochemical Society, 104, 334-338 (1957).

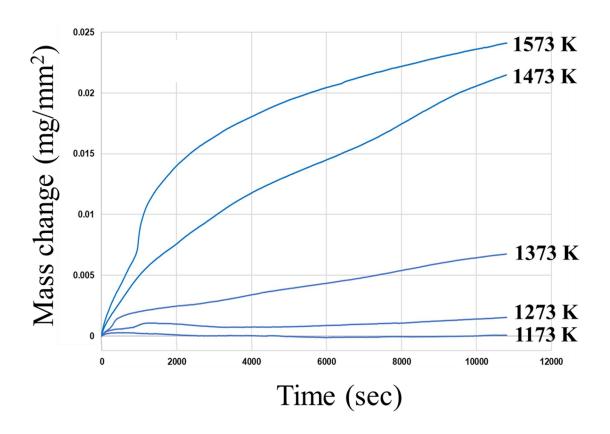


図 3.3.6-1 大気酸化条件下における Cr-7Fe 材の熱重量測定結果

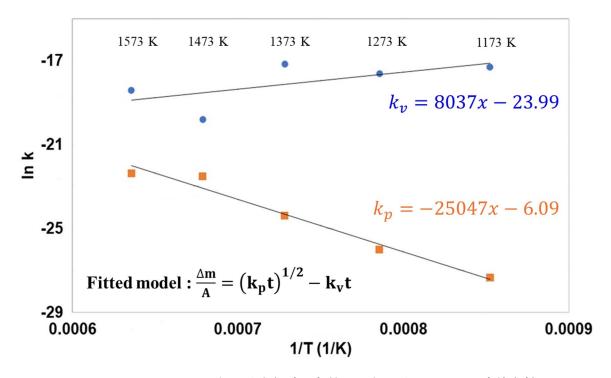


図 3.3.6-2 Cr-7Fe における大気酸化条件下における k_ρ 、 k_ν の温度依存性

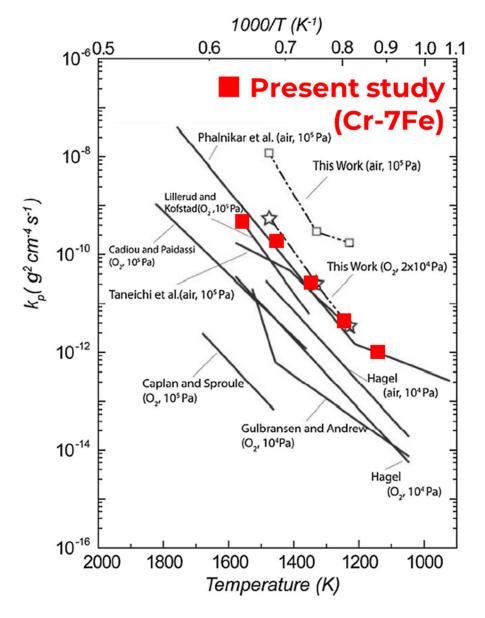


図 3. 3. 6-3 *K_p*の文献値との比較① 酸化環境影響

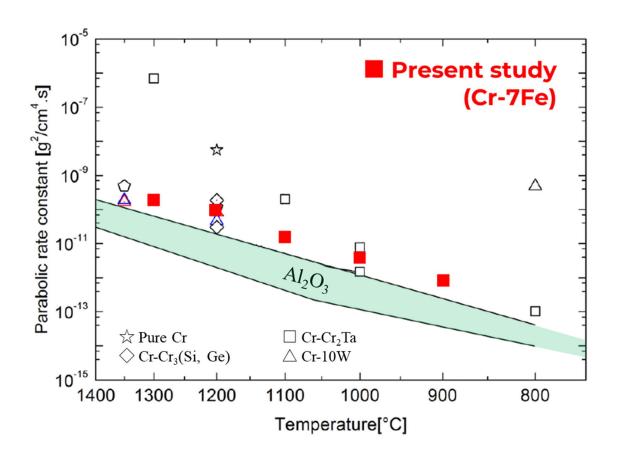


図 3.3.6-4 *K*₀の文献値との比較② 合金化影響

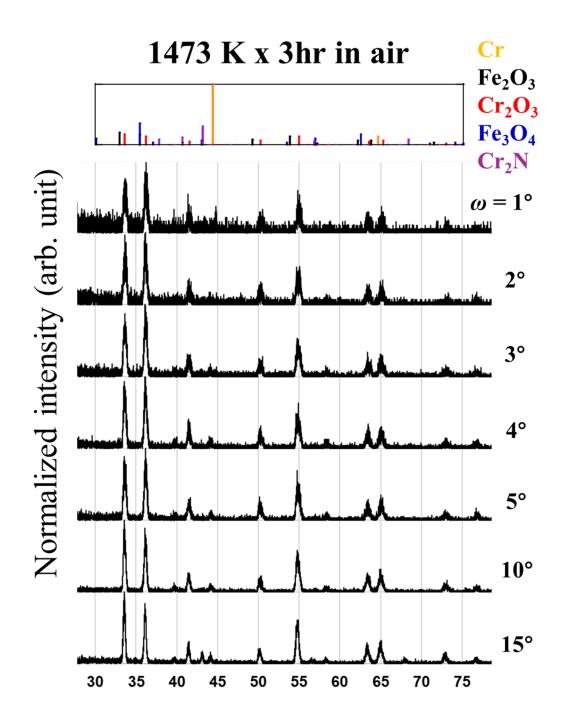


図 3. 3. 6-5 1473 K 大気酸化材における GIXRD スペクトラム X 線の照射角度を 1、2、3、4、5、15°とし、参照データとして、Cr、Fe₂O₃、Cr₂O₃、Fe₃O₄、 Cr₂N の粉末回折ピーク位置を図示した

1473 K x 3hr in air

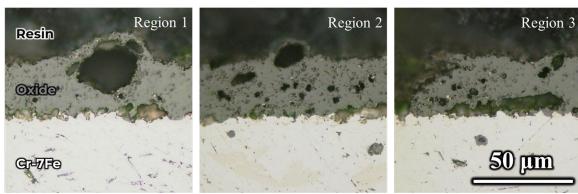


図3.3.6-6 1473 K 大気酸化材の縦断面観察結果

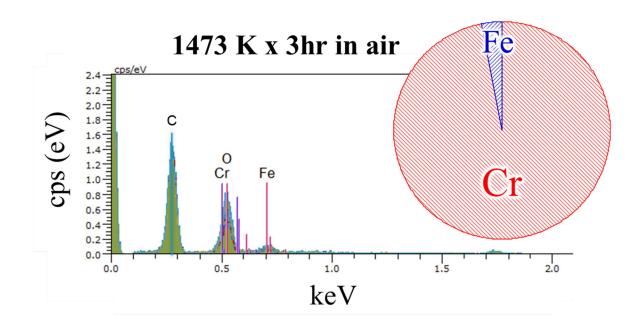


図 3. 3. 6-7 1473 K 大気酸化材の SEM-EDS 分析結果 酸化被膜からの EDS スペクトラムと被膜内の金属組成比を図示した

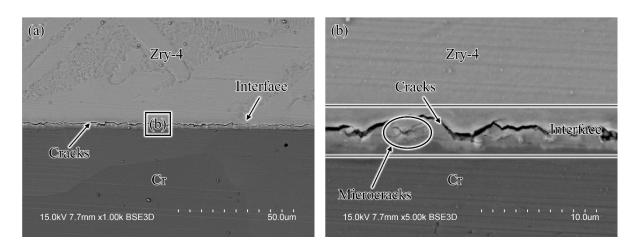


図3.3.6-8 360°C腐食材の SEM-EDS 分析結果

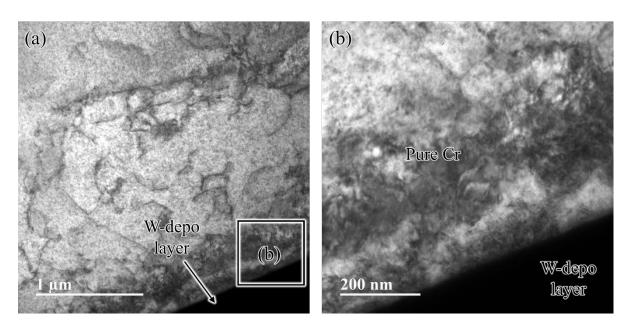


図 3. 3. 6-9 360°C腐食材の Cr 側 FIB/TEM 分析結果

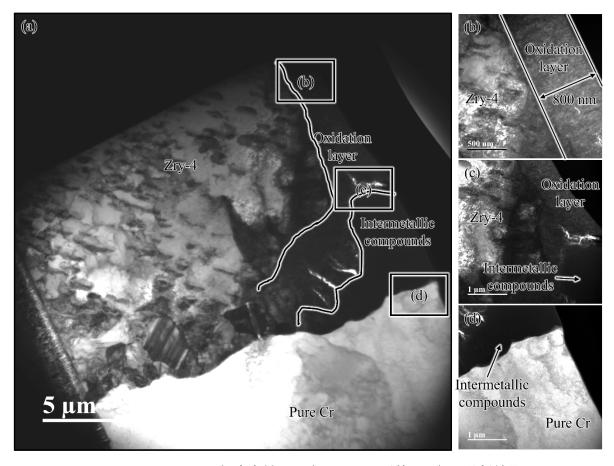


図 3. 3. 6-10 360℃腐食材の Cr/Zry-4 界面近傍 FIB/TEM 分析結果

3.4 物理的安定性の確認

3.4.1 照射損傷の分子動力学計算【R2-R5】

3.4.1.1 はじめに

Cr 及び Cr 合金の照射損傷についてはこれまで原子力材料として用いられたことが無いため研究が進んでいない。本研究では原子間ポテンシャルが比較的よく理解されている Cr 合金の照射損傷の基礎データとして点欠陥に関する知見の蓄積及び、はじき出しカスケードの初期計算を行ってきた。本項では中性子照射に特有な現象に関する知見の拡張のため結晶粒界付近のはじき出しカスケードのシミュレーションを行った。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度では、分子動力学計算の準備として関連するソフトウエアを導入した。

令和3年度では、分子動力学計算コードを用いてZrの照射欠陥のシミュレーションを 行った。

令和 4 年度では、分子動力学計算法により照射欠陥と溶質原子の相互作用に関するシミュレーションを行った。

【令和5年度実施内容】

令和 4 年度までの成果を受け、令和 5 年度では、分子動力学計算法により Cr 中の照射 欠陥形成に関するシミュレーション実験を行った。令和 2 年度から令和 4 年度の成果とあ わせて照射欠陥による転位の移動阻害挙動を評価した。

3.4.1.2 実験方法

評価のフローチャートを図 3.4.1-1 に示す。令和 2 年度、令和 3 年度報告書の方法と同様である。はじき出し計算には分子動力学計算コード LAMMPS [3.4.1-1]を用い、圧力 0 Pa、温度 10^{-5} K、周期的境界条件の初期結晶を作成した。このとき系の制御は定温定圧集団 (NRT アンサンブル) とした。安定な結晶構造を作成し、衝突過程では温度制御を行わず、小正準集団 (NVE アンサンブル) とした。原子間ポテンシャルは Liao ら [5~3.4.1-2]により開発された Cr 合金において実績のあるものを用いた。

結晶粒界の作成には原子シミュレーション用の前処理ソフトウエア $Atomsk[2\ 3.4.1-3]$ を用いた。そして BCC 金属に典型的にみられる粒界として、 $\Sigma 3$ 粒界($\{111\}[1\overline{10}]$)、 $\Sigma 5$ 粒界($\{120\}[001]$)、 $\Sigma 9$ 粒界($\{221\}[1\overline{10}]$)、 $\Sigma 11$ 粒界($\{113\}[1\overline{10}]$)を作成した。粒界の例として $\Sigma 3$ 粒界を図 3.4.1-2 に示す。計算には三次元の周期境界条件を適用した。

はじき出しカスケードのシミュレーションは温度 360℃で実施した。そして結晶粒界近 傍 1 nm 程度の位置にある 1 つの原子に 5 keV の初期エネルギーを与えた。そして NVE アンサンブルにて時間刻み幅 0.01 fs で 20 ps 以上計算した。欠陥の視覚化には 0pen Visualization Tool(0vito)[3 3.4.1–4]を使用し、欠陥数のカウントには Wigner-Seitz セル法を使用した。

3.4.1.3 結果と考察

はじき出しカスケードを粒界近傍に導入し、粒界との相互作用を観察した。図 3.4.1-3 に結果の一例を示す。図中点線は粒界 Σ 3 $\{111\}$ である。青色の領域は初期温度に該当し、

赤くなるにつれてその領域が高温であることを示している。図ははじき出し数が最大となる時刻における温度分布(原子のエネルギー分布)を示しており、はじき出しカスケードの領域、特に中心に近い領域は瞬間的に高温になっていることが分かる。これをサーマルスパイクと言う。

はじき出しカスケード領域が粒界にかかる場合には温度は 5×10³ K 程度であったのに対して、粒界から外れた場合には 10×10³ K 程度に上昇していることが分かる。この現象は以下のように解釈できる。すなわち、カスケード領域に伝達されたエネルギーは局所的な温度上昇に寄与する。粒界近傍では原子レベルの隙間が存在するため、空孔と格子間原子の再結合が生じやすく、点欠陥が粒界に流れ込みやすい。また点欠陥の粒界を経路とした拡散も生じやすい。さらに原子の結合が相対的に弱いことから温度の伝播もしやすい。これらの理由から粒界を経路としたエネルギーの散逸が生じやすい。その結果、粒界上にはじき出しカスケードが形成されると到達温度が比較的低温化すると考えることができる。

図 3.4.1-4 は、点欠陥数のピーク (約 0.55~0.7 ps) 及びカスケード過程の終了 (20 ps) におけるカスケード領域内における点欠陥密度分布を示す。(a)は粒界影響を受けていない場合、(b)は粒界影響のある場合の計算結果である。両者の欠陥分布を比較すると粒界影響がない場合にはカスケード領域内での点欠陥再結合頻度が高く、粒界影響がある場合には粒界への格子間原子の拡散と消滅が高頻度化し、結果、空孔の生存率が高くなった。これを拡散バイアスと言う。粒界近傍では原子の拡散係数がより高く、最高温度は低下するが、置換された原子が増加し、拡散範囲が広くなることが分かった。

また、粒界影響がある場合(b)には、時刻 0.7 ps で格子間原子と空孔の密度分布のピークは粒界から約 2 nm のところにあるが、時刻 20 ps において格子間原子の分布のピークは、ほぼ粒界上にある。一方空孔の場合は比較的拡散しにくいことから粒界方向への移動は数 $^{\rm A}$ 程度であった。

3.4.1.4 まとめ

このように、カスケード過程においては、より多くの格子間原子が粒界に吸収され、格子間原子と空孔の再結合が抑制され、多くの空孔が生き残ることが分かった。しかし、一般的に金属材料では結晶粒の微細化によって点欠陥の生き残り頻度が低下し照射耐性が向上することが知られている。今回の実験では20 ps までの挙動を調べたが、生き残った空孔に対してはさらに長時間の挙動を確認し、粒界での空孔消滅を調査する必要があると考えられる。

参考文献

- [3.4.1-1] S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J. Comp. Phys., 117, 1-9 (1995).
- [3.4.1-2] X. Liao, H. Gong, Y. Chen, G. Liu, T. Liu, R. Shu, Z. Liu, W. Hu, F. Gao, C. Jiang, H. Deng, Interatomic potentials and defect properties of Fe-Cr-Al alloys, Journal of Nuclear Materials 541 (2020) 152421.

- [3.4.1-3] P. Hirel, Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files, Computer Physics Communications 197 (2015) 212-219.
- [3.4.1-4] A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 18 (2010) 15012.

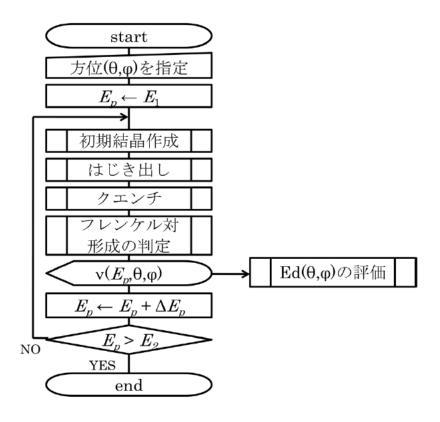


図 3.4.1-1 分子動力学計算の流れ

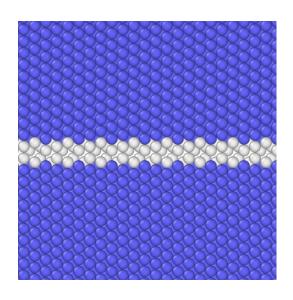


図3.4.1-2 結晶粒界の一例(∑3粒界)

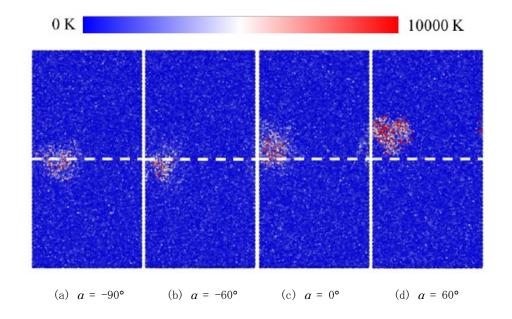
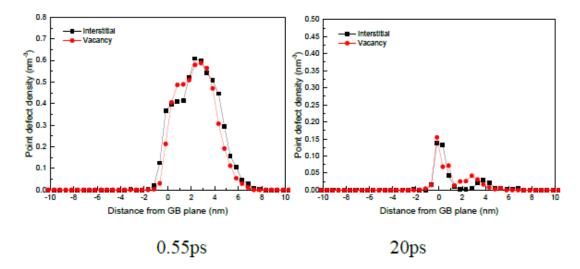


図 3.4.1-3 粒界近傍におけるカスケード損傷の様子 (αは入射角)







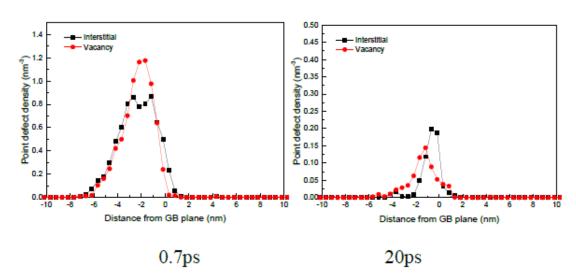


図3.4.1-4 はじき出しカスケード内の点欠陥密度の粒界からの距離依存性 (a) 粒界影響がない場合、(b) 粒界影響がある場合

3.4.2 照射損傷の観察と照射硬化/脆化評価【R2-R5】

3.4.2.1 はじめに

Zr 基の燃料被覆管表面に Cr 系の金属被膜を塗布することで、腐食特性の改善、ならびに、シビアアクシデント時の燃料のサバイバビリティが向上することが明らかとなっている。一方、これらの材料は燃料近傍で使用されることから、材料の使用に伴い中性子照射による機械特性の劣化が生じる。とりわけ、ジルカロイ(Zry-4)については、これまでに実炉下における燃料被覆管としての使用実績があり、豊富なデータベースが存在しているのに対し、皮膜材料への照射影響については、未だ限定的評価に留まっておいる。さらに、実炉下では、皮膜の有無に依らず、燃料被覆管表面が高温水に接することで高温水腐食が生じ、当該反応で形成した水素が材料中に吸収される可能性がある [3.4.2-1]。ここで、先行研究にて実施された水素と照射との重畳環境下における機械特性の評価では [3.4.2-2]、100 ppmH(wt.%)程度の水素を吸収した Zry-4 では、水素無添加材に比べ照射硬化が抑制されることが明らかとなっているものの、その機構解明に向けてさらなる評価が必要である。このように、比較的に照射データベースが整備された Zry-4 であっても、水素と照射との重畳効果等に関する知見の拡充が必要である。

上記の背景を受け、これまでに本研究では、真空誘導加熱炉を使用して純 $Cr \ 2 \ Zry-4$ 界面(Cr/Zry-4)に形成され得る金属間化合物($Zr(Fe,Cr)_{2}$)への 180 keV-He-注入実験を実施し、 $Zr(Fe,Cr)_{2}$ の非晶質化挙動を調査した [3.4.2-3]。その結果、 $Zr(Fe,Cr)_{2}$ の照射誘起非晶質化は<523 K の温度域で確認され、その臨界照射量は 0.2 dpa と推定された。一般的に、照射誘起非晶質化は照射温度に依存し、損傷速度の低下に伴いその臨界温度が低温側に推移する傾向にある。実炉下における損傷速度はイオン照射(イオン注入)に比べ $10^{-2}-10^{-3}$ 程度遅いことから、定常運転時における $Zr(Fe,Cr)_{2}$ の照射誘起非晶質化は無視できるが、炉の立ち上げ、立ち下げ時の低温照射条件下における金属間化合物の照射誘起非晶質化については、考慮する必要がある。

これらより、本項では、照射損傷の観察と照射硬化/脆化評価として、イオン照射材の 微細組織分析ならびに機械試験を通し、金属被膜 Zry-4 の照射劣化挙動を明らかにするこ とを研究目的とし、以下の研究項目を実施した。

- (1) 被覆金属単体及び Cr/Zry-4 界面へのイオン照射試験を実施し、当該材料の照射劣化挙動を検討した。
- (2) 水素吸収ならびに水素化物形成に対する照射効果を評価した。

ここで、(2)に関しては、令和3年度に実施したCr被膜Zry-4の水素化試験結果より、Cr被膜の有無に依らず、Zry-4母相中に水素化物の形成が確認されたことから、ここでは、水素化したZry-4に対しイオン照射を実施し、照射前後の硬さ試験より、照射劣化挙動に及ぼす水素影響を評価した。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度では、被覆金属単体へのイオン照射実験を行った。また、水素イオン加速器 を導入した。

令和3年度では、被覆金属単体へのイオン照射試験を行った。水素イオン注入試験を実施し、また加速器の高エネルギー化改造を行った。

令和 4 年度では、被覆金属単体へのイオン照射試験および水素イオン注入試験を実施した。

【令和5年度実施内容】

令和4年度までの成果を受け、令和5年度では、被覆金属単体及びCr/Zry-4界面へのイオン照射試験を実施した。令和4年度の成果及び照射損傷の分子動力学計算(3.4.1項)の結果と比較して照射劣化挙動を明らかにした。また、水素吸収ならびに水素化物形成に対する照射効果を明らかにした。

3.4.2.2 実験方法

3.1.1 項等で作製した Cr 被膜 Zry-4 を試料とし、表面は機械研磨によって鏡面仕上げし、その後、コロイダルシリカによる振動研磨処理より加工ひずみ層を除去した。

照射実験は、東京大学の重照射施設(HIT)で実施した [3.4.2-3]。1.7 MV タンデトロン加速器を用いて Fe イオンビームを照射した。なお、試料への損傷量はダメージピーク位置と定義した。照射後の試料に対し超微小硬さ試験を実施した。ここで、当該試料には Cr 被膜部、Zry-4 母相部、ならびに、これらの界面組織を含んでいることから、種々の微細組織特徴の照射前後における硬化量を測定することで、Cr 被膜 Zry-4 の照射劣化挙動を評価した。

市販の Zry-4 板材を供試材として使用した。これらの試料は、高真空イメージ炉内を用い、ガス吸着法(Ar+3.5 % H_2 ガス雰囲気下において 673 K x 1.2 ks の等温保持焼鈍)によって、Zry-4 母相に水素を吸蔵した。なお、ガス吸着法では、チャンバー内の 0_2 や 0H、 H_20 等の残留ガスに起因して試料表面に酸化層が形成し、これらの酸化層が材料中への水素吸蔵が抑制することが分かっている。このため、室温下において十分な時間の真空排気と $Ar+H_2$ ガスよりパージングを繰り返し、チャンバー内の残留ガス成分を低減した。さらに、試料の昇温中はターボ分子ポンプによる真空排気によって $\sim10^{-4}$ Pa の高真空条件を維持し、所定温度への保持後、チャンバーと真空排気設備とのバルブを閉栓した。その後、チャンバー内に 0.05 MPa まで $Ar+H_2$ ガスを導入し、1.2 ks の等温保持を行った。これらの操作より、ガス吸着後の試料表面の目視観察結果からは、有意な酸化膜の形成は確認されなかった。また、ガス吸着後の試料は LECO 分析を実施し、材料中の固溶水素濃度を評価した。

無垢材、ならびに、水素吸蔵後の試料(水素化材)は、 ϕ 3 mmに打ち抜き加工後、試料表面を機械研磨し、平滑な円板形状とし、最終的にツインジェット研磨法によってTEMディスクを作製した。これらの試料は、1.7~MV タンデトロン加速器より、1.0~MeVFe²⁺イオンビームを生成し、照射下その場観察を実施した。本照射条件における二体衝突シミュレーション(Stopping and Range of Ions in Matter: SRIM)の計算結果を図3.4.2-1 に示す。ここで、はじき出ししきいエネルギーは40~eV とした。また、その場観察実験における試料配置より、イオンビームが試料面の垂直方向から 30° 傾斜した方向から入射されることから、これらの計算条件をインプットデータとして使用した。これらより、本試験で使用する TEM 膜厚が~100~m であることから、当該位置における照射量を試料の代表値として定義し、1.5~m の照射によって最大1.5~m の照射を

行った。なお、照射量は633 Kとし、照射中の温度変動は±10 Kである。

3.4.2.3 結果及び考察

水素チャージ後の試料の光学顕微鏡(OM)、透過電子顕微鏡(TEM)組織写真を図 3.4.2-2 にまとめて示す。OM 写真中に見える線状の低コントラスト物体が Zr 水素化物 (ZrH_{1+x}) である。LECO 分析の分析結果からは、当該試料中における溶解水素濃度は~ 50 ppm と見積もられており、既往研究結果と概ね類似した ZrH_{1+X}の分散、析出特徴を有 していることが分かった[3.4.2-4]。また、図中には、TEM観察よる組織の代表領域の明 視野 (Bright Field: BF) 、暗視野 (Dark Field: DF) 像も示している。ここでは、ロ ッド状、球状の ZrH_{1+X} が確認されており、これらのサイズ分布を図 3.4.2-3 に示す。こ こで、ロッド状析出物の長軸を析出物サイズとして定義し、評価を行った。また、ここ には、無垢材の結果も図示しているが、これは、電解研磨で作製した試料では、電解水 素チャージによって材料中に水素が吸収され、これに起因した ZrHı+x の形成が生じる。 このため、ガス吸着と電解水素チャージ法によって形成される ZrH_{l+X} を厳密に分離、評 価することは困難であるが、この程度を知るために、ここでは無垢材の結果を図示して いる。これらより、電解水素チャージでは、50-200 nm 程度の微小な ZrH_{1+X} が析出する のに対し、ガス吸着法で形成した ZrH_{1+X} は、それよりも粗大な粒径を有していることが 分かった。古典的な核形成/成長理論では、電解水素チャージ法では、室温以下の温度 域で形成した ZrH_{1+x} であることから、核形成が支配的となり、析出物の成長速度は遅い。 これに対し、ガス吸着法では、材料中の水素溶解度が温度条件に強く依存するものの、 電解水素チャージ法よりも高温条件下において ZrHi+X が形成することから、この成長速 度は、電解水素チャージ法に比べ早く、それ故、粗大な粒径の ZrH_{I+X} が形成したと考察 される。なお、これらのサイズや分布に関しても概ね既往研究結果と一致していた。

未照射条件下におけるその場加熱実験結果を図 3.4.2-4 に示す。ここでも、ロッド状、球状の ZrH_{1+x} が確認され、昇温、冷却過程における ZrH_{1+x} の溶解と再析出の様子が可視 化される。具体的には、本照射温度条件である 673 K においては大部分の ZrH_{1+x} が溶解 していることが分かる。先行研究結果より、Zr 中の H 固溶限 (C_H) は以下式で与えられる [3.4.2-5]。

$$C_H = 263024e^{-4728/T} \tag{1}$$

これより、本照射温度条件である 633 K における C_H は 150 ppm と見積もられ、それ故、本照射試験では、固溶水素と照射との相互作用を評価していると言える。また、冷却過程では、353 K 以下の温度域でロッド状 ZrH_{1+x} の析出が確認され、 ZrH_{1+x} の溶解と再析出には大きな温度ギャップが生じていることが分かる。

無垢材、水素化材の Fe イオン照射下におけるその場観察結果を図 3.4.2-5、3.4.2-6に示す。ここでは、各照射条件下における BF と DF 像をまとめて示しており、いずれも $g=1\bar{1}01$ の励起条件として DF 像を取得した。まず、無垢材では、0.06 dpa の照射によって直径 2 nm 程度のブラックドット状の微細な照射欠陥が形成しており、これらサイズは、照射量の増加に伴って増加し、0.74 dpa では、10 nm 以上の粗大なループ形状の照射欠陥構造を呈していることが分かる。一方、水素化材では、0.06 dpa で微細なブラ

ックドット組織が形成しており、照射量の増加に伴いサイズが増加した。この場合においても、0.74 dpaでは、ループ状の照射欠陥構造を呈していた。なお、Zr 系材料では、結晶構造の異方性が高く、形成する照射後の Z=[0001] 微細組織観察では、照射欠陥に起因したコントラストは確認されず、さらに、<c>タイプの空孔型の照射欠陥の形成の臨界照射量は<10 dpa と試算されており[3.4.2-6]、本研究での実施された照射量に比べ高い。このことから、本研究で確認された照射欠陥組織は格子間型の<a>タイプと考察される。

上述の照射下その場観察結果で確認された照射欠陥のサイズと面密度の照射量依存性を図 3.4.2-7 に示す。ここで、エラバーの長さは標準偏差を意味しており、無垢材と水素化材の結果を、それぞれ、黒、赤色のプロットで示した。これらより、いずれの試料においても照射欠陥のサイズは照射量の増加に伴い単調に増加する傾向にあり、また、水素化材における平均サイズは、標準偏差の範囲内の変化ではあるものの、無垢材に比べ小さい傾向にあった。面密度に関しては、両試料で照射直後に 1×10^{15} m⁻²程度であり、その後、照射量の増加に伴い、僅かに増加したが、概ね 1- 2×10^{15} m⁻²の範囲内で推移しており、欠陥密度変化に対する顕著な水素添加効果は確認されなかった。

図 3.4.2-8 に水素化試料における照射前後の微細組織観察結果を示す。写真中央にみられるロッド状のコントラストが ZrH_{1+x} であり、照射後、当該箇所において照射欠陥が密に形成している様子が確認される。これの詳細解析結果を図 3.4.2-9 に示す。ここでは、水素化物の形成箇所からの距離の関数として平均サイズをプロットしており、エラバーの長さは、サイズの標準偏差を意味している。これより、水素化物の形成箇所でやや粗大な転位ループが形成し、距離が増加することでサイズが低下した。なお、面密度の解析結果では、水素化物からの距離に依存した変化は確認されなかった。このような水素化物周辺において粗大な照射欠陥が形成された要因については以下の通り考察される。まず、水素は空孔、ならびに、格子間欠陥に容易に結合し、水素-照射欠陥複合体を形成する[3.4.2-7]。また、水素助長局所塑性変形理論から推測されるように、水素添加条件下では、転位運動が活発となり、これは、転位芯近傍に水素が存在することで、転位と他の転位や固溶原子との弾性相互作用を弱め、結果としてPeierls ポテンシャルを低下させる [3.4.2-8]。このため、水素-照射欠陥複合体は水素を含まない照射欠陥よりも拡散速度が速く、周辺に存在する欠陥組織と容易に合体し、欠陥組織の粗大化を引き起こすと考えられる。

水素化物形成と照射との相互作用については、以下の通り考察される [3.4.2-7]。格子間型の照射欠陥 (I) に比べ水素は空孔型の照射欠陥 (V) と強く結び付き、より多くの水素が欠陥中にトラップされる。ここで、臨界濃度以上の水素が局所的に集積することで、VH \rightarrow Zr H_{1+X} の相変態が生じることから、VH 複合体は Zr H_{1+X} の優先核形成サイトとして機能する。一方で、Zr H_{1+X} の溶解過程では、Zr H_{1+X} \rightarrow Zr の相変態が生じるが、この時、Zr H_{1+X} と Zr 間における材料密度の不一致に起因し、母相中に転位や格子間/空孔型の転位ループが形成される。これらの転位ループは VH 複合体を呈しており、結果として、材料が高温となって、水素化物が母相中に溶解したとしても、その周辺には VH 複合体が存在していることから、材料冷却時に当該箇所で水素化物が優先的に核形成す

る。ここで、実炉環境下における燃料被覆管は、炉の運転サイクルに合わせ、高温、低温状態を繰り返しており、これに追随して、水素化物の形成、溶解、再析出のプロセスが繰り返される。また、照射によって導入される照射欠陥への水素トラップが生じることで、実炉材では、未照射材よりも多くの水素化物形成が生じると考察される。

3.4.2.4 まとめ

照射損傷の観察と照射硬化/脆化評価として、(1)被覆金属単体及び Cr/Zry-4 界面へのイオン照射試験、ならびに、(2)水素吸収ならびに水素化物形成に対する照射効果に関する検討を行った。得られた主要な結果は以下の通りである。

照射下その場観察より、Zry-4 への水素添加に伴って照射欠陥の平均サイズが低下した。また、水素化物周辺には、より粗大な照射欠陥が形成される傾向にあり、これらは、VH複合体の形成に伴う拡散率の増加によって、照射欠陥の合体、消滅が促進するためと考察される。

参考文献

- [3.4.2-1] Kunihiko TOMIYASU, Tomoyuki SUGIYAMA, Toyoshi FUKETA "Influence of Cladding-Peripheral Hydride on Mechanical Fuel Failure under Reactivity-Initiated Accident Conditions" Journal of Nuclear Science and Technology, 44, 733-742 (2012).
- [3.4.2-2] Sho Kano, Huilong Yang, John McGrady, Toru Higuchi, Yoshinori Etoh, Hiroaki Abe "Concurrent effects of irradiation and hydrogenation on microstructural and mechanical properties of Zr based fuel cladding alloys," Proc. 19th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactor, 211-218 (2019).
- [3.4.2-3] Sho Kano, Huilong Yang, Kenta Murakami, Hiroaki Abe, Modification of the high fluence irradiation facility at the University of Tokyo: Assessment of radiation-induced amorphization of Zr(Cr, Fe)₂ Laves phase under 180 keV-He⁺ irradiation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 531, 1-8 (2022).
- [3.4.2-4] Sung-Dae Kim, Youngmok Rhyim, Ju-Seong Kim, Jonghun Yoon "Characterization of zirconium hydrides in Zircaloy-4 cladding with respect to cooling rate" Journal of Nuclear Materials, 465, 731-736 (2015).
- [3.4.2-5] Yun Yang, Xiping Song, Cheng Zhang "Study of cracking in deuterium absorption Zircaloy-4 alloy" Journal of Nuclear Materials, 465, 97-103 (2015).
- [3.4.2-6] L. Tournadre, F. Onimus, J.-L. Béchade, D. Gilbon, J.-M. Cloué, J.-P. Mardon, X. Feaugas "Toward a better understanding of the hydrogen impact on the radiation induced growth of zirconium alloys" Journal of Nuclear Materials, 441, 222-231 (2013).
- [3.4.2-7] Si-Mian Liu, Shi-Hao Zhang, Shigenobu Ogata, Hui-Long Yang, Sho Kano, Hiroaki Abe, Wei-Zhong Han "Direct Observation of Vacancy-Cluster-Mediated Hydride Nucleation and the Anomalous Precipitation Memory Effect in Zirconium" Small, 2300319 (2023).
- [3.4.2-8] T. Tabata, H.K. Birnbaum "Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron" Scripta Metallurgica, 18, 231-236 (1984).][H.K. Birnbaum, P. Sofronis "Hydrogen-enhanced localized plasticity a mechanism for hydrogen-related fracture" Materials Science and Engineering: A, 176, 191-202 (1994).

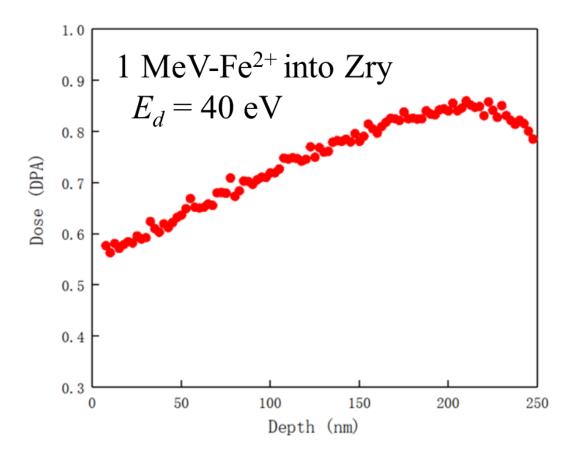
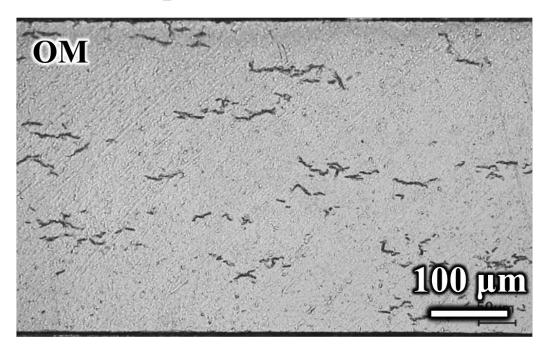


図 3. 4. 2-1 照射下その場観察実験における SRIM 計算結果 ここで、試料のはじき出ししきいエネルギーは 40 eV とした

Ar-3.5%H₂, 673 K x 20 min (0.05 MPa)



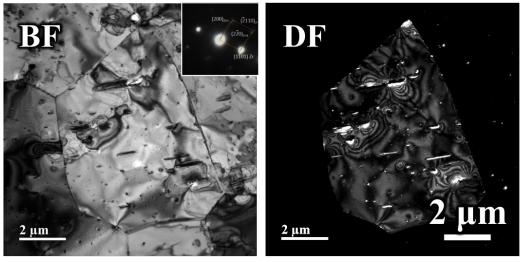


図 3.4.2-2 水素チャージ後の試料の光学顕微鏡、透過電子顕微鏡写真

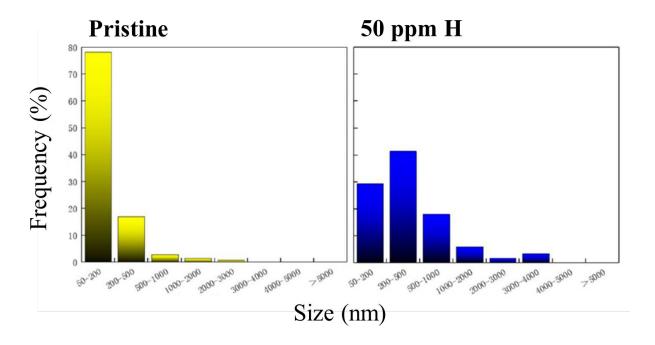


図 3.4.2-3 無垢材、水素化材における ZrH_{1+X}のサイズ分布

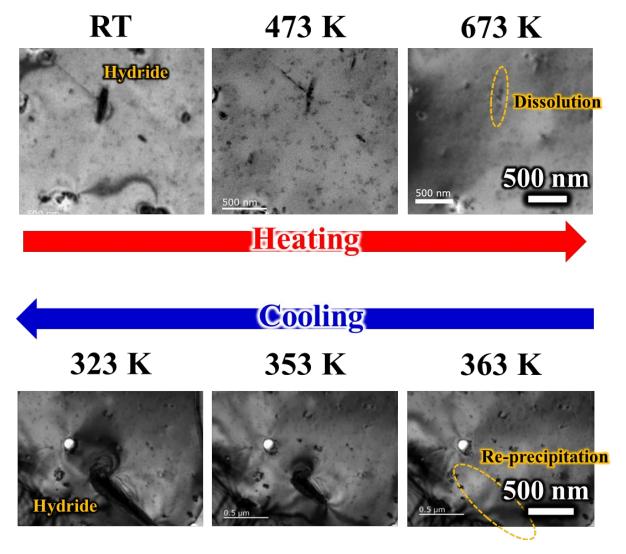


図 3.4.2-4 その場加熱実験における各保持温度条件下の微細組織変化

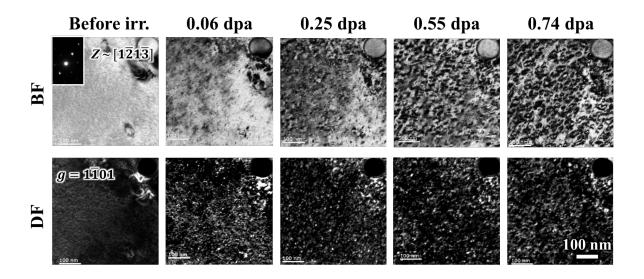


図 3.4.2-5 無垢材における照射下その場観察結果

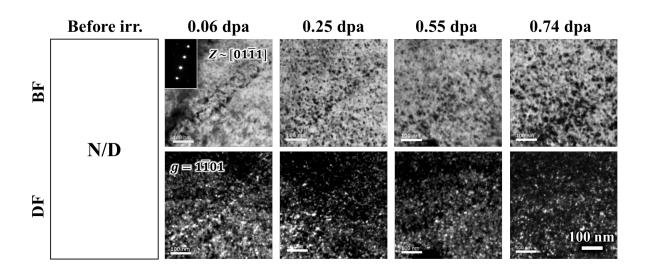


図3.4.2-6 水素化材における照射下その場観察結果

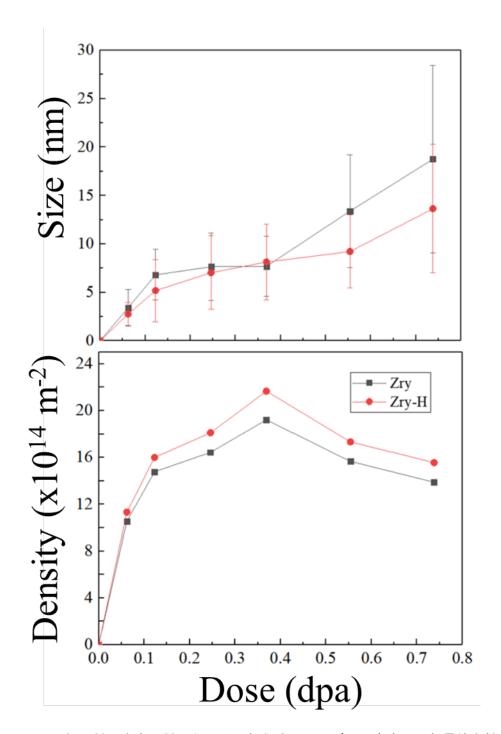
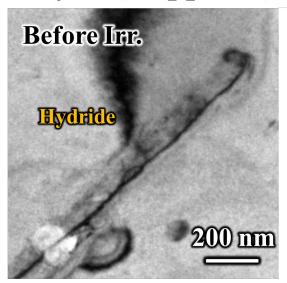


図 3.4.2-7 無垢材と水素化材における照射欠陥のサイズ、面密度の照射量依存性

Zry-H (50 ppm H)



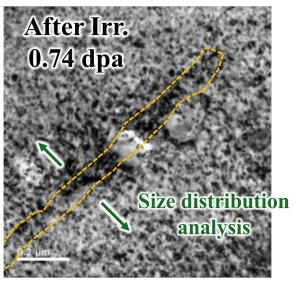


図3.4.2-8 水素化材における照射前後の微細組織観察結果 水素化物の形成箇所において高密度の欠陥組織が形成していることが分かる

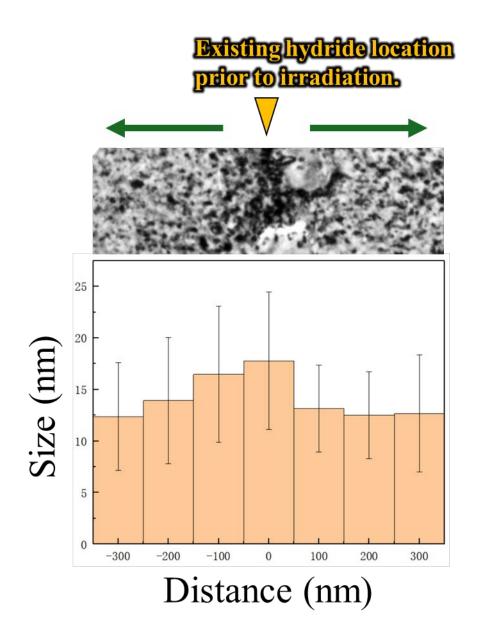


図 3.4.2-9 水素化物形成領域近傍における照射欠陥のサイズ分布

3.4.3 界面における事象の理論計算(再委託先: JAEA、東北大学) 【R2-R5】

3.4.3.1 はじめに

金属被覆 Zr 合金開発において、被覆した金属(Cr) と Zr 合金界面の性質を調べることが重要である。

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度は、ZrとCrの異相界面の原子モデルを作成するツールの開発に着手した。 令和3年度はそのツールを完成させ、異相界面モデル作成のテストと検証を行った。

令和4年度は、ZrとCrのシャープな非整合界面を作成し、水素トラップエネルギー計算を行った。計算量が膨大なため限られた十数個の水素トラップ位置について計算を行った。その結果、Zr中に存在する水素に比べて強いトラップサイトになりうるサイトは見いだせなかった。

【令和5年度実施内容】

令和5年度は、令和4年度に引き続き、これまで作成した計算コードと計算支援ツールにより、金属界面の計算を行い、界面の性質についての考察を行った。具体的には、水素トラップ計算についてさらに計算サイト数を50ほど増やして計算を進めた。なお、本研究で使用したコードはVASP(Vienna Ab initio Simulation Package)であり、Projector-Augmented Wave (PAW)法に基づくPBEポテンシャルを用いた。

3.4.3.2 非整合界面における水素トラップ位置の生成

令和4年度において非整合界面を作成したが、少数の水素トラップ位置のみでトラップエネルギー計算を行った。令和5年度は作成した界面全体で均等に水素を配置して水素トラップエネルギー計算を行った。用いたセルを図3.4.3-1に示す。尚、本項の図においては、Zr原子を緑色で示し、Cr原子を青色で示した。

隣接する原子位置を全て 2 等分するボロノイ多面体分割を行い、ボロノイ多面体頂点を水素トラップ位置候補とした。水素トラップ候補位置を図 3.4.3-2 に示す。数百以上のトラップサイトができてしまうため、ランダムに 50 点ほどを選んだ。

3.4.3.3 非整合界面水素トラップの第一原理計算

50点ほど選んだサイトに対して、第一原理計算を行った。原子数が非常に多いため、ここでは、以下の制約を加え、計算を行った。まず、Crを非磁性元素として計算した。最初は磁性ありとして計算を行ったが、界面構造が不安定であることが影響してか、磁性状態も安定せず、計算が収束しなかったためである。また、構造の不安定さと界面の原子間結合があまり強くないことが原因で、原子配列が大きく乱れてしまうことが多かった。このため、原子の構造緩和は c 軸方向(界面に垂直方向)のみ行うこととし、界面構造を保つように計算を行った。

結果として令和4年度同様、0.1 eV/atomより高いトラップエネルギーは見いだせなかった。十分な計算ができないため断定的なことは言えないが、仮にシャープなZrとCrの界面が生成されても水素が強くトラップされる可能性は高くないことが示唆された。

3.4.3.4 まとめ

hcp Zrとbcc Crにおいて仮想的にシャープな非整合界面の原子モデルを作り、水素トラップエネルギーの第一原理計算を実施した。令和 4 年度に引き続いて 50 点ほどトラップ候補サイトを増やして実行した。その結果、ここで計算された非整合界面において Zr-Hよりも強い結合力を持って Zr/Cr 界面に水素がトラップする傾向は確認されなかった。

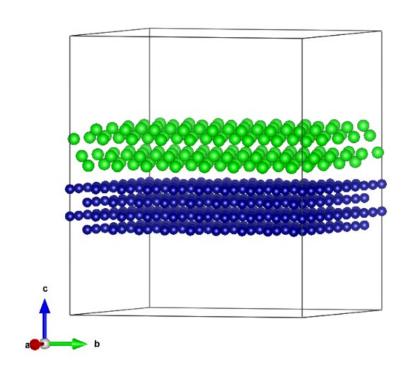


図 3.4.3-1 Zr-Cr 非整合界面モデル

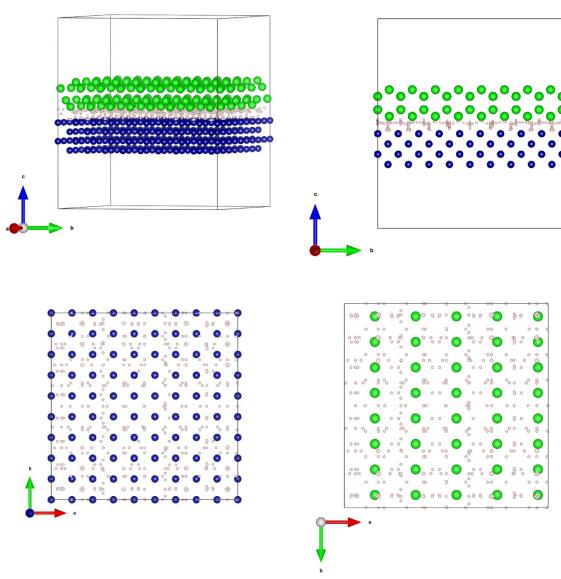


図 3.4.3-2 Zr-Cr 非整合界面モデルの水素トラップ候補サイト

3.4.4 界面における事象の計測【R2-R5】

3.4.4.1 はじめに

Cr/Zry 界面に形成されるラーベス相(以下「LAVES 相」という))の照射下相安定性については、さらなる検討が必要と言える。Cr-Zr 系の二元系状態図から推定されるように、これらの異種元素接合により、金属間化合物である LAVES 相が形成する。これらの形成量や形態については、材料作製の温度履歴や保持温度に応じて変化するものの、いずれの温度条件においてもラーベス相の形成が確認されている。この照射下相安定性に関しては、これまでの調査結果より、室温照射によって斜方晶、ならびに、六方晶の LAVES 相が非晶質化(照射誘起非晶質化)し、この非晶質化に伴う体積膨張に起因した LAVES 相内での割れが生じる。また、高温照射試験より、LAVES 相の照射誘起非晶質化の臨界温度、ならびに、臨界照射量は、それぞれ、548 K、~0.13 dpa と見積もられており、材料使用温度、損傷速度効果を勘案すると、実炉環境下における照射誘起非晶質化は生じないと判断される。ただし、照射下では、過剰空孔が導入されることで照射誘起拡散、ないしは、LAVES相の照射促進析出も想定されることから、脆性相である LAVES 相の照射下相安定性、ないしは、非晶質化挙動評価は工学的にも有用と言える。

これらより、本項では、界面における事象計測として、令和 4 年度に引き続き、イオン 照射材の微細組織分析及び顕微化学分析を行い、界面における元素分布の変化を定量化す ることを研究目的とした。

【令和4年度までの実施概要】

令和 2 年度では、照射損傷の観察と照射硬化/脆化評価で得られたイオン照射材の微細 組織分析を実施した。

令和3年度では、イオン照射材の微細組織分析を実施した。令和2年度に導入したX線回折装置に表層分析機構を導入した。

令和4年度では、イオン照射材の微細組織分析および硬度測定を実施した。

【令和5年度実施内容】

令和4年度までの成果を受け、令和5年度では、イオン照射材の微細組織分析及び顕微

化学分析を行い、界面における元素分布の変化を定量化した。

3.4.4.2 実験方法

供試材は、令和 3 年度に作製したステンレス(SS316)と純 Zr との溶解材(F2Z1)である。これらは、重量比を 2:1 に秤量後、Ar 雰囲気下において溶解し、作製した。当該試料の組織観察特徴については、令和 4 年度成果報告書で報告したとおりであり、その詳細は割愛する。

上記で作製した試料は、機械研磨によって試験片を板状試験片に加工し、試料表面を機械研磨し、コロイダルシリカによる12 hrの振動研磨によって試料表面の加工層を除去し、イオン注入実験に供した。

照射実験は、東京大学の重照射施設(HIT)で実施した [3.4.4-4]。令和 2 年度に導入したイオン注入装置より 180 keV-He⁺を生成し、照射した。なお、当該照射条件におけるダメージピークは $0.6~\mu$ m に位置しており、試料への損傷量はダメージピーク位置に定義し、当該箇所に $5.0~\mathrm{dpa}$ 照射した。

照射後試料は FIB 装置を用い、薄片化試料を作製した。ここでは、FIB 装置内で照射試料表面を W でコーティング (W デポ) することで、FIB 加工中に試料に導入されるダメージ組織の形成を低減した。なお、この FIB 加工によって導入されたダメージ組織は、低加速 Ar ミリングによって除去し、試験片膜厚を≤100 nm まで薄片化した。

薄片化後の試料は国立大学法人北海道大学所有の透過電子顕微鏡(TITAN(G2))を用い、照射材の微細組織観察を実施した。加速電圧は 300 kV であり、原子分解能の微細組織観察を実施した。また、照射前後における元素分析、結合状態評価として EDS、電子エネルギー損失分光(Electron Energy Loss Spectroscopy:以下「EELS」と略す。)分析も併せて実施した。

3.4.4.3 結果と考察

これまでに、LAVES 相は形成温度、化学組成に応じて幾つかの結晶構造を取り得ることが分かっている。これらのうち、本研究で用いた試料の原材料から想定され得る代表的な4種類のLAVES相(Fe₂Zr(#194)、Fe₂Zr(#227)、(Fe, Cr)₂Zr(#194)、(Fe, Cr)₂Zr(#227))の構造モデルを図 3.4.4-1にまとめて示す。なお、青と赤色の原子は、それぞれ、Fe(Cr)とZrを意味している。ここで、想定され得るLAVES相は、hcp型(#194)とcubic型(#227)に区別され、詳細は図 3.4.4-3において後述するが、これまでに、図 3.4.4-1下図に示したような 6 回対象の制限視野電子線回折図形(Selected Area Electron Diffraction:以下「SAED」と略す。)が確認されていることから、ここでは、hcp、cubic型の結晶構造においてこれを満足する入射方位である Z=0001、= 111 の構造モデルを図示した。これらより、下図に示した SAED から分かるように、いずれの結晶構造においても図 3.4.4-3 の SAED を定性的に説明できることが分かった。

これらより、本研究で用いた LAVES 相の結晶構造、ないしは、化学組成を推定するため、 未照射材の XRD を実施した。この結果を図 3.4.4-2 に示す。ここでは、図 3.4.4-1 に記載 した $Fe_2Zr(\#194)$ 、 $Fe_2Zr(\#227)$ 、 $(Fe,Cr)_2Zr(\#194)$ 、 $(Fe,Cr)_2Zr(\#227)$ における回折ピー ク位置を参照データとして図示している。その結果、未照射材では、 25° < 2θ < 70° 範囲において 14 本ピークが確認されているが、このうち、 49° 、 65° に存在するピークは Fe 母相からのシグナルであり、残りの大部分のピークは、 Fe₂Zr、(Fe, Cr)₂Zr に帰属することが分かった。ここで、 39° 付近にシャープなピークが確認されているが、これに対応するピークとしては、 100° トロークとしては、 100° トロークとしては、 100° トロークとしては、 100° トロークとしては、 100° トロークとない。 大部分は 100° 中間であると推定される。ただし、 100° では、 100°

図 3.4.4-3 に照射、未照射材の SAED を示す。ここでは、照射領域の上部と下部におけ る SAED を区別して表示しており、また、未照射と照射材における SAED の Superimposed 像 も図示している。詳細は後述するが、ここでは、試料の基本格子をFe₂Zr (#194)、ならび に、Z=0001 として解析を実施した。まず、上段に示した未照射材の SAED は、 Fe_2Zr の 規則反射と良い対応を示していることが分かる。ただし、シミュレーション(Single Crystal) で評価された SAED は各結晶面で異なる強度を有しているが、実験で評価された SAEDでは、概ね、一様な強度を呈していることが分かる。これは、材料中のひずみや膜厚、 原子配置に起因していると推察される。よって、理論と実験における SAED の違いは生じ ているものの、未照射試料における主要な回折斑点はFe₂Zr (#194)に帰属していることが 分かる。573 K 照射材では、照射前後における SAED において顕著な変化は確認されなかっ たが、各結晶面における強度が未照射と照射材で変化している様に見られる。これは、照 射によるケミカルディスオーダリングに起因した変化と考察される。523 K 照射材では、 照射により明らかに結晶学的な変化が生じており、この詳細解析結果については図3.4.4-4 で述べる。なお、明瞭なハローリングは当該試料では確認されていないように見えるが、 これは、結晶からの高い回折コントラストにより、微弱なハローリングからのコントラス トが得られないためである。

SAED の解析結果より、523 K 照射材では、 Fe_2Zr (#194) Z=0001 からの規則反射とは明らかに異なっており、デバイ/ハローリング状の SAED を呈していた。これは、照射、ないしは、非晶質化による結晶の回位(Disclination)や多結晶化に起因した SAED であると理解されるが、照射誘起非晶質化挙動を理解するため、この詳細解析を実施した。この結果を図 3.4.4-4 に示す。上段、下段に示したのは照射領域の上部(T)、下部(B)における SAED である。まず、照射上部では、未照射材における結晶格子を赤色の破線で示しており、照射部では、部分的ではあるが、 Fe_2Zr からの規則反射が確認されていることが分かる。ただし、緑色の矢印で示した様に、その出現箇所が回転しており、尚且つ、この回転量、回転方向が面内回転では表現できなかった。これは、照射によって結晶の 3 次元的な結晶学的な回位が生じていることを意味している。さらに、緑色の×印は、回折斑点が確認されなかった箇所を図示しているが、当該結果から、照射によってディスオーダーな結晶構造を呈していることが分かる。一方、照射下部では、デバイリング状の SAED を呈していたことから、ここでは、Z=0001 の多結晶体を仮定し、これによって形成される

デバイリングを赤色の破線で図示した。その結果、緑色で示した照射材におけるデバイリングは、Z=0001で確認されるデバイリングとは異なる面間隔を有していることが分かった。この結果は、照射下部では、元の結晶とは異なる結晶方位関係を有した多結晶体であることを示唆しており、この様な変化は、おそらく、照射誘起エピタキシャル成長によって形成した微結晶に起因している様に思われる。

上記の分析結果より、523、573 K 照射材の高分解能電子顕微鏡 (High-Resolution Electron Microscopy: 以下「HREM」と略す。) 観察を実施した。この結果を図3.4.4-5に 示す。ここでは、試料表面より、0、100、200、300、400、500、600、800、1000 nm 位置 における高角度散乱暗視野(High-angle annular dark-field:以下「HAADF」と略す。)、 ならびに、環状明視野(Annular Bright Field:以下「ABF」と略す。)による微細観察 結果を図示しており、図中には LAVES の構造モデル(青、赤色の原子は 、それぞれ、 Fe(Cr)、Zr の原子位置を意味する)も図示している。なお、ABF 像はコントラストを反転 させた Inverted ABF(I-ABF)像として結果を整理している。これらより、2 体衝突過程シ ミュレーションより、本照射条件におけるイオンの飛程は~600 nm であったことから、当 該試料では、<600 nm が照射域、>600 nm が未照射域と区別されるが、未照射領域(800、 1000 nm) では、HREM 像が Fe₂Zr (#194)の構造モデルと良く一致することが分かる。ただ し、HAADF と I-ABF 像を詳細に見ると、HAADF 像では、青色の Fe の原子カラム(原子位置) におけるコントラストが微弱であるのに対し、I-ABF 像からは、その存在を明瞭に確認す ることができた。ここで、ABF では、フォーカス量に起因した像の反転は生じないが、得 られた像には、位相コントラストが付与されている。これに対し、HAADF 像のコントラス トは主として原子番号に依存する。ここで、図 3.4.4-1 で確認されるように、青色の原子 カラムは主として Fe 原子のスタッキングによって構成され、尚且つ、ユニットセル当た りの原子スタッキングが赤色で示した原子カラムに比べ少ない。このような要因より、 HAADF 像では Fe 原子のスタッキング(原子カラム)において微弱なコントラストを呈した のに対し、I-ABF 像では、その存在状態が明瞭に観察されたと考察される。

523 K 照射材の HAADF 像では、100、200 nm 領域において格子縞のコントラストが確認されたが、いずれも、Z = 0001 の原子カラム、ないしは、構造モデルとは対応していないように見られる。当該試料では、照射領域の上部、下部領域における SAED は、それぞれ、結晶の回位を含むディスオーダーな回折パターン、ハローリングもしくはデバイリングであったことから、HREM 観察で確認された微細組織は、これらの回折パターンを満足に説明できているように思われる。すなわち、格子縞のコントラストは照射による結晶の回位や多結晶化に対応し、ディスオーダーな回折パターン、ならびに、ハローリングは HREM 像における非晶質組織の形成に対応していると考えられる。これらより、573 K 照射材では、照射と未照射域で共に Z = 0001 の構造モデルと良い対応を示しており、SAED 結果を満足に説明できる。ただし、I-ABF 像では、明らかに、照射による結晶性が低下した領域が確認されており、これは、SAED から分かるようにマイクロスコピックには結晶性の LAEVS 相として同定されるものの、ミクロスコピックには、照射による欠陥組織が蓄積した微細組織特徴を呈していると言える。

このように、HREM観察によって結晶学的変化が可視化されたが、照射による化学的な変

化を評価するため、573 K 照射材の STEM-EDS 分析を実施した。この結果を図 3.4.4-6 に示す。ここでは、試料の代表的な化学種である Zr、Cr、 Fe のマッピングと、これに対応する ABF 像を図示した。また、W は FIB によるダメージ形成を低減するために設けた W デポ領域と試料を区別するために図示したものであって、破線は照射領域を意味している。これらより、Zr、Cr、 Fe マッピングより、未照射領域では、概ね均一のコントラストを呈しているのに対し、照射領域の試料表面近傍では、いずれの元素においてもコントラストが低下する傾向が確認された。この詳細を確認するため、試料の深さ方向の濃度プロファイルを評価した。その結果、未照射域における化学組成は、70Fe-20Zr-10Cr (at.%)と推定され、また、化学式としては、 Zr_{1-x} (Fe, Cr) $_{2+x}$ (X: \sim 0.4)で表現されることが分かった。一方、照射域については、試料表面に向かって Zr 濃度が減少する傾向にあって、これに対応し、Cr や Fe 濃度が増加した。ただし、先行研究結果では、FIB 加工によるダメージを低減する目的で設けた W デポ層が、Ga イオンビームによる F トミックミキシング、ないしは、イオンスパッタリング中の試料温度上昇にともなう拡散影響によって試料内部に W が拡散する場合が確認されており、その定量評価には、さらなる検討が必要と思われる。

照射、ないしは、非晶質化に伴う原子の結合状態変化を捉えるため、523、573 K 照射材の EELS マッピングを実施した。この結果を図 3.4.4-7 に示す。ここでは、HAADF 像と対応する EELS 結果(生データ、一回散乱によるスペクトル強度分布(Single Scattering Distribution:以下「SSD」と略す)、相対厚さ(t/λ : Relative thickness))をまとめて図示しており、SSD における照射領域上部(青)と下部(赤)、未照射(緑)の EELS スペクトラムも図示している。ここで、t、 λ は、それぞれ、試料厚さ、電子線の平均自由行程を意味する。また、573 K 照射材における HAADF 像、または、SSD 像において円状の高いコントラスト物体が確認されているが、当該領域は HREM 観察中に形成したコンタミ組織である。これらより、相対厚さマップから観察されるように、いずれの試料においても、試料表面側で膜厚が薄く、楔形形状を有していることが分かる。これは、FIB で作製した薄片化試料の一般的な形状である。一方、SSD のスペクトラムでは、未照射部におけるプラズモン強度は照射部よりも低い傾向にあった。ここで、相対厚み (t/λ) は以下の式で与えられる。

 $t/\lambda = \ln(I_t/I_0)$

 I_t はゼロロス (I_0) とプラズモン (I_P) 強度との和である。これらより、試料上部で t/λ が低く、尚且つ、大きなプラズモン強度を有していることが分かる。これは、照射領域において飛程の長い平均自由行程を有していることを意味している。なお、 λ は材料密度 (ρ) と良い比例関係にあって、以下の式で表現されることが知られている。

 $\lambda = 1/\rho^{0.3}$

非晶質相は結晶相に比べ空孔濃度が高く、故に、結晶から非晶質への相変態(c-a transition: crystal to amorphous transition)によって、材料密度(原子密度)が低下する。これらにより、照射域の EELS 分析で確認された λ の増加は非晶質相の形成に起因していると考察される。さらに、図 3.4.4-3 に示したように、573~K 照射材における SAED では、照射域においても結晶性を有していることが示唆されたが、EELS 分析による ミクロスコピックな解析結果では、当該領域は、結晶と非晶質相との混在組織であって、

この時、非晶質相の割合は試料上部(低照射域)で増加しているように思われる。これは、 照射領域の I-ABF 観察結果より、当該領域で結晶性が低下していることが確認されたこと から、EELS 分析結果を齟齬なく説明できる結果と考えられる。

このように、EELSによるプラズモンピーク解析より、定性的ではあるが、照射による結晶性の低下、ないしは、非晶質相の形成を程度良く説明できることが分かった。ただし、プラズモンエネルギー (E_P) に関しては、さらなる検討が必要と思われる。図 3.4.4-8 に各試料、各分析領域におけるプラズモンスペクトラムを示す。いずれの試料においても 1次、2次、3次のプラズモンピークが確認されるが、2次、3次のプラズモンピークについては、照射の影響は概ね確認されなかった。これに対し、1次のプラズモンピーク位置は、特に、523 K 照射材で高エネルギー側に推移する傾向が確認されており、そのエネルギー差(ΔE_P)は、おおよそ、2 eV と見積もられた。本研究における EELS 分解能が 1 eV 以下であることから、これらは、有意差と認められる。そこで、試料の各深さ位置における EELS スペクトラムを評価した。この結果を図 3.4.4-9 に示す。黒色の破線は未照射材における 1次プラズモンのピーク位置であり、各試料における E_P を赤丸で示した。これらより、573 K 照射材では、400-600 nm 域においても、未照射と同様のスペクトル形状、ないしは、 E_P を呈していたが、〈300 nm 域では、 E_P が高エネルギー側に推移することが分かる。同様に、523 K 照射材では、500-800 nm 域で E_P が高エネルギー側に推移し、〈400 nm では、概ね、同程度の E_P で飽和する傾向にあった。

ここで、Epは以下の式で表現されることが知られている。

 $E_P = 28.82 (z\rho/A)^{0.5}$

z、Aは、それぞれ、単位原子当たりの自由電子数、原子量である。照射による組成変化を 無視すれば、照射前後において z と A を一定値として取り扱うことができ、また、図 3.4.4-7 に示したとおり、照射、ないしは、非晶質化に伴い ρ が低下(λ が増加)するこ とを考慮すると、照射誘起非晶質化の観点では、ρの低下に起因した Epの低下と理解され る。故に、当該理論からは、照射による Epの増加は説明されない。そこで、材料中での He、 ないしは、He バブル形成に起因したスペクトル変化について検討した。ここで、He の 1s 軌道の ionization edge は 21-23 eV に存在し、照射材では、体積プラズモンと He の sedge とのオーバーラップにより、見かけの Epが高エネルギー側に推移していると考察さ れる。この観点より、図 3.4.4-9 の結果を再考すれば、523 K 照射材では、照射/未照射領 域で E_P が明瞭に変化しており、これが、He s-edge に起因したピークシフトとして理解さ れる。しかし、573 K 照射材では、100-400 nm 域でのみピークシフトが確認されており、 同照射領域である 400-600 nm 域でピークシフトが確認されない要因を検討する必要があ る。この原因の 1 つにイオンビーム誘起エピタキシャル結晶成長(Ion Beam Induced Epitaxial Crystallization:以下「IBIEC」と略す。)が挙げられる。IBEIC に関しては、 令和 4 年度までの研究成果において、当該試料の高温イオン照射(イオン注入)試験で確 認されてきており、IBIEC は照射ビームの核的阻止能の高い領域で生じ易いことが分かっ ている。ここで、照射によって形成した再結晶粒は、系のエネルギー状態を低減する方向 に反応が進行することから、結晶粒内に存在していた He が粒界等に吐き出され、He 濃度 の低い結晶粒が形成される可能性が考えられる。このことから、400-600 nm 域では結晶性

を有した He 濃度の低い領域が形成され、Epの変化が確認されなかったと考察される。

3.4.4.4 まとめ

界面における事象計測として、界面における元素分布の変化を定量化することを研究目的とし、令和 4 年度に引き続き、イオン照射材の微細組織分析及び顕微化学分析を行った。 得られた主要結果は以下のとおりである。

- VIF 法で作製したモデル材中には、主として Zr_{1-x} (Fe, Cr) $_{2+x}$ (X: \sim 0. 4) の化学組成を有した hcp 型の LAVES 相が形成していることが分かった。
- SAED、HREM、ならびに、EELS 解析結果より、180 keV-He⁺による照射誘起非晶質を確認した。ここで、573 K 照射材における SAED では、照射領域でも未照射領域と類似の結晶構造を有していたが、照射による結晶の回位も確認された。他方、523 K 照射材の SAED では、非晶質化、微結晶化、ディスオーダリング化が確認されており、これらの結晶構造学的変化は HREM 観察結果を齟齬なく説明できることが分かった。
- EELS 分析による相対厚さ(t/λ)やプラズモン強度(I_D)から、非晶質相の存在状態を半定量的に評価した。ここで、573 K 照射材における SAED では、照射域においても結晶性を有していることが示唆されたが、EELS 分析によるミクロスコピックな解析結果では、当該領域は、結晶と非晶質相との混在組織であって、非晶質相の割合は試料上部(低照射域)で顕著であった。これは、照射領域の I-ABF 観察結果を齟齬なく説明できる結果である。なお、照射域で確認されたプラズモンピークエネルギー(EP)の変化については、おそらく、イオン注入に伴う He の s-edge ピークとのオーバーラップに起因したものであると推定されるが、その詳細については、さらなる検討が必要である。
- 573 K 照射材の STEM-EDS 分析により、試料表面に向かった Zr 濃度の減少 (Cr や Fe 濃度が増加)が確認された。ただし、先行研究結果では、FIB 加工によるダメージを低減する目的で設けた W デポ層が、Ga イオンビームによるアトミックミキシング、ないしは、イオンスパッタリング中の試料温度上昇にともなう拡散影響により、試料内部に W が拡散する場合があり、界面における元素分布の定量化には、さらなる検討が必要と考えている。

3.4.4.5 今後の展望

これまでは、界面における事象計測として、LAVES 相の照射誘起非晶質化に着目し、VIF 法によって作製したモデル材に対して詳細な微細組織観察を通し、その詳細を明らかにし た。今後は、パルスレーザー蒸着、ないしは、拡散接合によって成膜した Cr 被膜ジルカ ロイへの照射試験を実施し、より実機を模擬した環境下における界面における事象計測を 通し、材料製造や材料寿命予測につなげる計画としている。

参考文献

- [3.4.4-1] Z. Guo, R. Dailey, T. Feng, Y. Zhou, Z. Sun, M.L. Corradini, J. Wang, Uncertainty analysis of ATF Cr-coated-Zircaloy on BWR in-vessel accident progression during a station blackout, Reliability Engineering & System Safety, 213, 107770 (2021).
- [3.4.4-2] L. J. Cui, H. L. Yang, Y. F. Du, Q. Q. Shi, S. Kano, H. Abe, TEM characterization of irradiation-induced dislocation loops and voids in ion-irradiated pure chromium, Journal of Nuclear Materials, 569, 153920 (2022).
- [3.4.4-3] E. Ryabikovskaya, A. French, A. Gabriel, H. Kim, T. Wang, K. Shirvan, F. A. Garner, L. Shao, Irradiation-induced swelling of pure chromium with 5 MeV Fe ions in the temperature range $450-650\,^\circ$ C, Journal of Nuclear Materials, 543, 152585 (2021).
- [3.4.4-4] A.S. Kuprin, R.L. Vasilenko, G.D. Tolstolutskaya, V.N. Voyevodin, V.A. Belous, V.D. Ovcharenko, I.E. Kopanets, Irradiation resistance of chromium coatings for ATFC in the temperature range 300-550°C, Journal of Nuclear Materials, 549, 152908 (2021).
- [3.4.4-5] A. Gabriel, L. Hawkins, A. French, Y. Li, Z. Hu, L. He, P. Xiu, M. Nastasi, F.A. Garner, L. Shao, Effect of dpa rate on the temperature regime of void swelling in ion-irradiated pure chromium, Journal of Nuclear Materials, 561, 153519 (2022).
- [3.4.4-6] V. V Bryk, V.N. Voyevodin, I.M. Neklyudov, A.N. Rakitskij, Microstructure investigation of Cr and Cr alloys irradiated with heavy ions, Journal of Nuclear Materials, 225, 146-153 (1995).
- [3.4.4-7] R.B. Adamson, C.E. Coleman, M. Griffiths, Irradiation creep and growth of zirconium alloys: A critical review, Journal of Nuclear Materials, 521 167-244 (2019).
- [3.4.4-8] L. Fournier, B.H. Sencer, G.S. Was, E.P. Simonen, S.M. Bruemmer, The influence of oversized solute additions on radiation-induced changes and post-irradiation intergranular stress corrosion cracking behavior in high-purity 316 stainless steels, Journal of Nuclear Materials, 321 192-209 (2003).
- [3.4.4-9] Y. Gu, H. Harada, Y. Ro, Chromium and Chromium-Based Alloys: Problems and Possibilities for High-Temperature Service, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 56, 28-33 (2004).

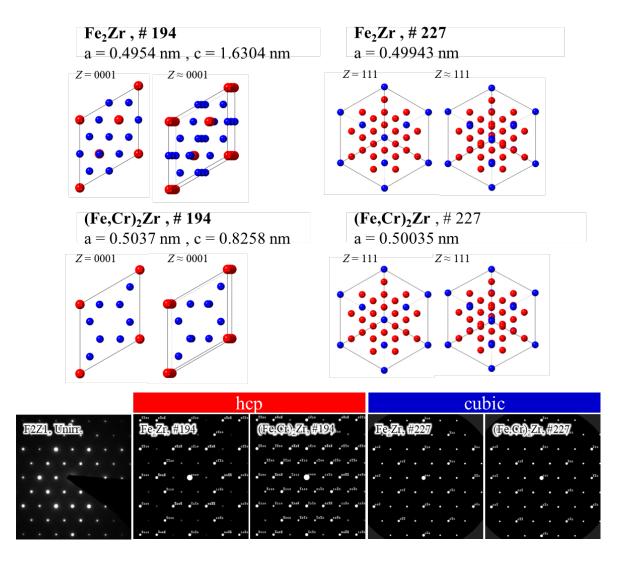


図 3.4.4-1 種々の LAVES 相の構造モデル

ここでは、hcp と cubic 型の LAVES 相の構造モデルと対応する SAED を図示した。 また、cubic と hcp における電子線の入射方位は、それぞれ、111 と 0001 である

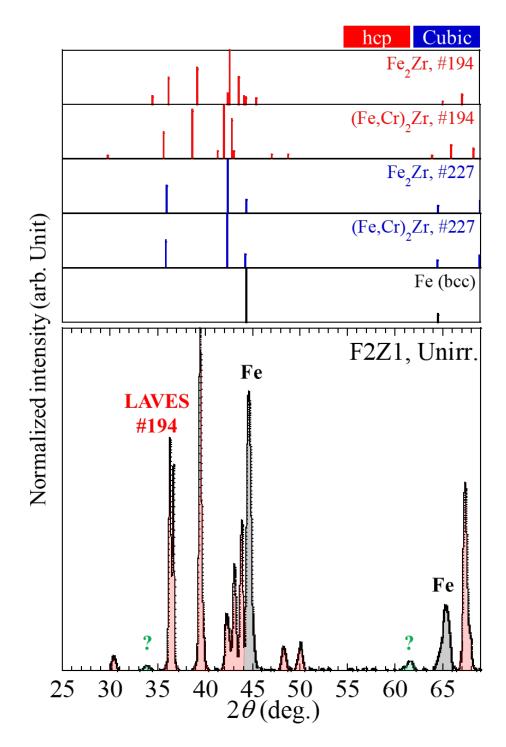


図 3. 4. 4-2 未照射材の XRD スペクトラム ここでは、hcp、cubic 型の Fe_2Zr ないしは、 $(Fe, Cr)_2Zr$ の XRD スペクトラムを 参照データとして図示している

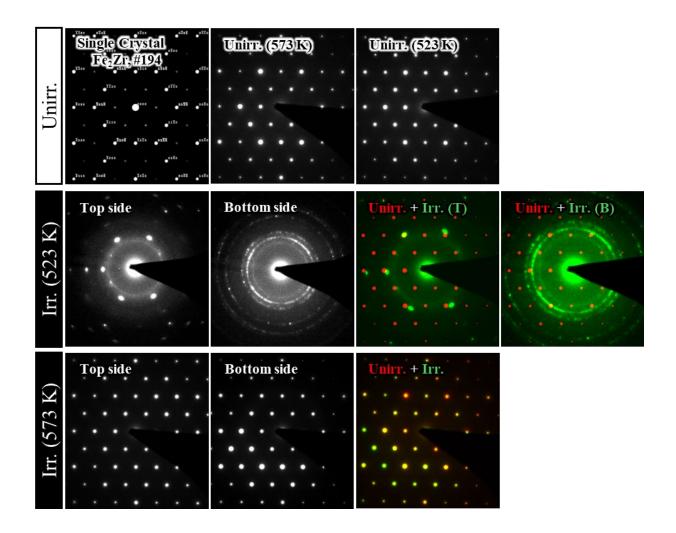


図 3.4.4-3 照射、未照射領域の SAED ここでは、照射領域の上部と下部における SAED を区別して表示しており、また、未照射と照射材における SAED の Super imposed 像も図示している

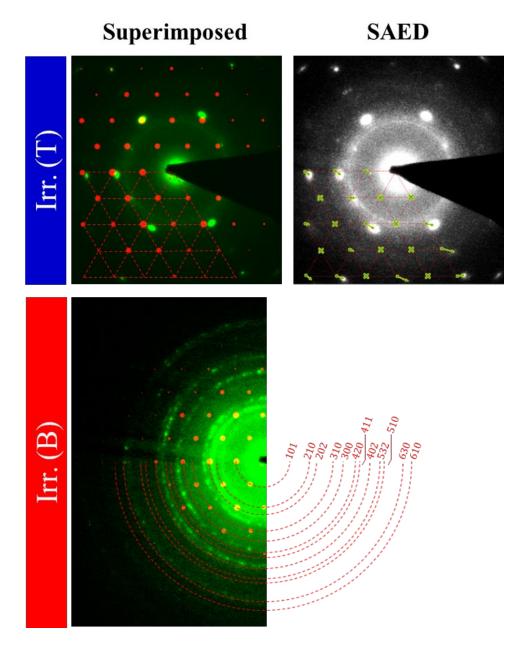


図 3.4.4-4 523 K 照射材における SAED の解析結果

C15-Laves, #194, P63/mmc, Z = 0001

Irradiated									Unirradiated	
		Surface	100 nm	200 nm	300 nm	400 nm	500 nm	600 nm	800 nm	1000 nm
5 dpa, 523 K	HAADF	<u>1 nm</u>								1010 1010 1010 1010
	I-ABF									
5 dpa, 573 K	HAADF									000000 000000 000000
	I-ABF		÷							

図 3.4.4-5 523、573 K 照射材の HREM 像

ここでは、試料表面より、0、100、200、300、400、500、600、800、1000 nm 位置における HAADF 像、ならびに、I-ABF をまとめて示し得ており、図中には LAVES の構造モデル(青、赤色の原子は Fe(Cr)、Zr の原子位置を意味する)も図示している

160 keV-He⁺, 5dpa, 573 K

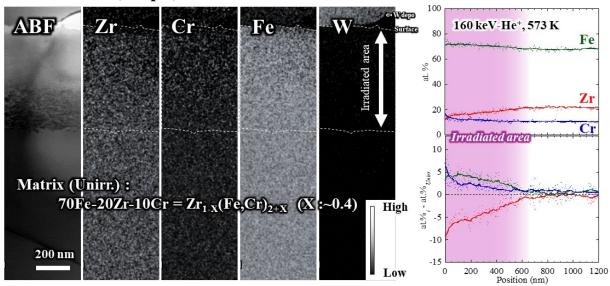


図 3. 4. 4-6 573 K 照射材の STEM-EDS 分析 ここでは、試料の代表的な化学組成である Zr, Cr, Fe のマッピングと、 これに対応する ABF 像をまとめて示している

また、照射、非晶質化に伴う化学組成変化を評価するためのライン分析結果も図示している

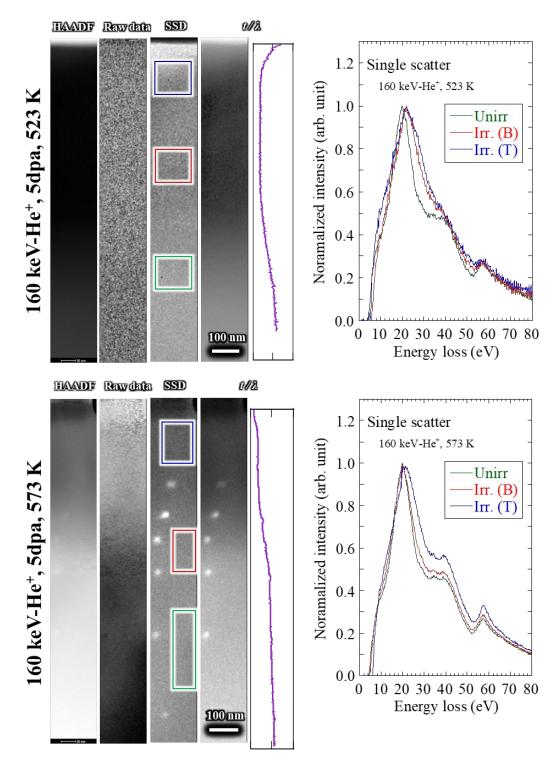


図 3. 4. 4-7 523、573 K 照射材における STEM-EELS 分析結果 ここでは、HAADF と対応する EELS の実験結果を図示しており、SSD における照射領域上部 (青)と下部(赤)、未照射(緑)の EELS スペクトラムも図示した

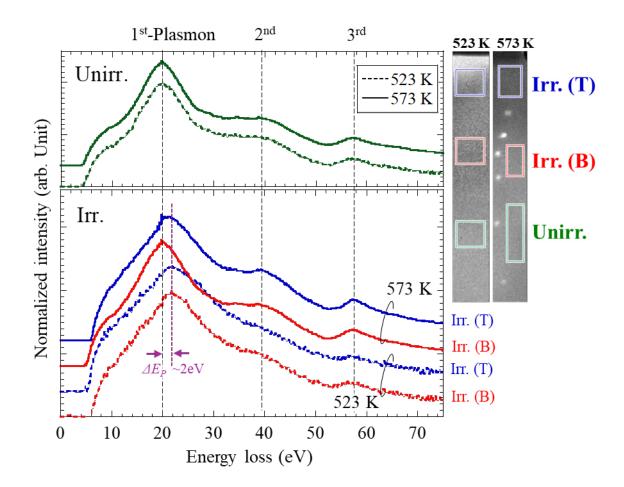


図 3. 4. 4-8 523、573 K 照射材におけるプラズモンスペクトラムの解析結果 SSD における照射領域上部 (青) と下部 (赤)、未照射 (緑)の EELS スペクトラムを図示した

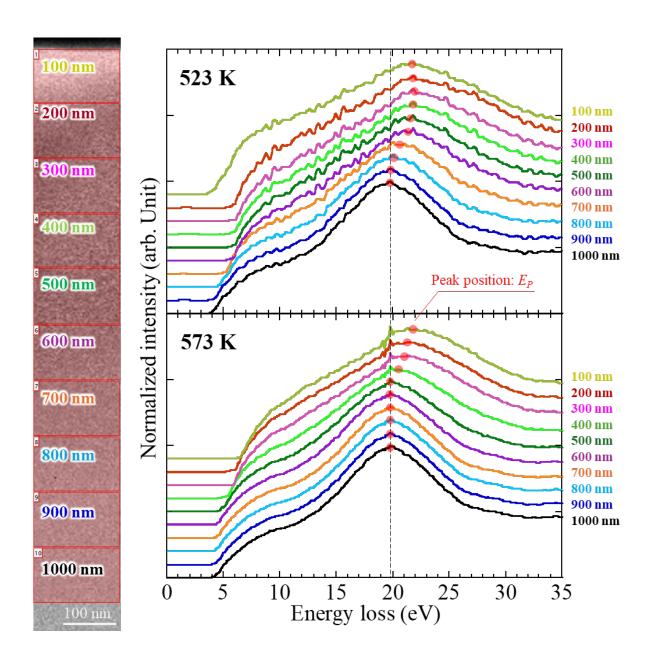


図 3.4.4-9 照射材におけるプラズモンスペクトラムの試料位置依存性 ここでは、試料表面より、0、100、200、300、400、500、600、800、1000 nm 位置における EELS スペクトラムを併記して図示しており、赤丸はプラズモンピーク位置を意味する

3.5 研究推進

【令和4年度までの実施概要】

令和2年度では、研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にして、研究を進めた。また、成果の科学技術的な検討と速やかな反映を目的として、電力、プラントメーカー、燃料メーカー、研究機関、規制機関等の有識者からなる評価委員会を設置した。

令和3年度では、研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にして、研究を進めた。また、成果の科学技術的な検討と速やかな反映を目的として、電力、プラントメーカー、燃料メーカー、研究機関、規制機関等の有識者からなる評価委員会を開催した。また JAEA と共同で事故耐性燃料に関したワークショップを開催した。

令和4年度では、研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にして、研究を進めた。また、成果の科学技術的な検討と速やかな反映を目的として、電力、プラントメーカー、燃料メーカー、研究機関、規制機関等の有識者からなる評価委員会と合わせ JAEA と共同で事故耐性燃料ワークショップを開催し、有識者からの意見を収集した。

【令和5年度実施内容】

令和4年度までの成果を受け、令和5年度では、研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にして、研究を進めた。また、成果の科学技術的な検討と速やかな反映を目的として、電力、プラントメーカー、燃料メーカー、研究機関、規制機関等の有識者からなる評価委員会及びワークショップを開催し、有識者からの意見を収集した。

令和5年度の研究推進に向けた取り組みは以下の通りである。

(1) 学会におけるシリーズ発表

当研究開始から4年目であることから研究の進捗について当研究の研究推進委員会委員を含む原子燃料や材料の専門家に対して成果報告を行い、かつ第三者の意見を積極的に収集し当研究の推進に活用することを目的として、日本原子力学会及び日本金属学会において集団で発表を行った。

- (A) 2023 年日本原子力学会秋の大会
 - (a) Cr 被覆型事故耐性燃料の開発 (1) Cr/ジルカロイ接合材の合成と微細組織評価 阿部弘亨、李博、Jovellana John、Cui Lijuan、Wei Kejian、叶野翔
 - (b) Cr 被覆型事故耐性燃料の開発 (2) Cr/ジルカロイ接合材の強度評価 魏子棋、Nikolova Neli、李博、Cui Lijuan、Wei Kejian、叶野翔、阿部弘亨
 - (c) Cr 被覆型事故耐性燃料の開発(3) Cr/ジルカロイ接合材の変形その場計測実験 小方宏一、篠原靖周、李博、叶野翔、阿部弘亨
 - (d) Cr 被覆型事故耐性燃料の開発 (4) Cr 及び (Cr, Zr)Laves 相の照射損傷の微細組織評価
 - 叶野翔、Cui Lijuan、Wei Kejian、阿部弘亨
 - (e) Cr 被覆型事故耐性燃料の開発(5)第一原理計算による材料設計及び表面反応 陳迎、Theressa Davey、山口正剛、中山哲、高鍋和広、阿部弘亨
 - (f) 高温での Zr による Cr₂O₃の還元の直接的な実験的証拠 Wei Kejian、Cui Lijuan、Li Bo、Yang Zongda、Kano Sho、Abe Hiroaki

(B) 2024年日本金属学会春期大会

- (a) Cr-Based Binary Alloys as ATF and their High-Temperature Corrosion and Air Oxidation Behaviors
 - ホベリャナ ジャンアンドゥルケイン、叶野翔、阿部弘亨
- (b) Investigation of Hoop Tensile Behavior in Chromium-Coated Zircaloy for Accident Tolerant Fuel Cladding Materials
 - 魏子棋、李博、CUI Lijuan、楊 宗達、WEI Kejian、叶野翔、阿部弘亨

(2) 事故耐性燃料ワークショップの開催(兼、研究推進委員会)

日本国内での事故耐性燃料開発を幅広い体制の下で進めていくため、ステークホルダ間で課題等を共有し、効果的な連携を図っている。現在の主たる開発者は、文部科学省「原子力システム研究開発事業」の下でATFの開発を進めている当研究 G と、経済産業省資源エネルギー庁「原子力の安全性向上に資する技術開発事業」の下で研究を進めている JAEA であり、これらがメーカーと連携して ATF 開発を進めている。この両者により、また日本原子力学会の核燃料部会、材料部会、水化学部会、標準委員会システム安全専門部会の協賛を得て、2023 年 12 月 14 日に「事故耐性燃料開発に関するワークショップ」を開催した。図 3.5-1 にそのポスターを示す。なお、本ワークショップは研究推進委員会と兼ね、委員にも出席いただいた。

本ワークショップは、対面式とオンラインを併用するハイブリッド式で開催した。そして、 日本国内の大学、研究機関、電力会社、プラントメーカー、燃料メーカー等から約 200 名が参加し、ATF の開発状況や技術的なトピックスを共有し、今後の開発について議論した。

このワークショップの成果は図 3.5-2 に示すように新聞記事として広く取り上げられた。 この中で、当研究グループからは以下の発表を行った。

- (a) 阿部弘亨 "ATF 開発に向けた基礎研究とその展開"
- (b) 阿部弘亨、山下真一郎 "全体討論"
- (c) 叶野 翔 "金属被覆ジルコニウム合金型事故耐性燃料の開発"
- (d) Kejian Wei "Direct experimental evidence of the reduction of Cr203 by Zr at high temperature"
- (e) Ziqi Wei "Evaluation of Mechanical Behaviors of Chromium-Coated Zircaloy for Accident Tolerant Fuel Cladding Materials"
- (f) Jovellana John "Cr-Based Binary Alloys and their Corrosion Behavior Analysis for ATF"
- (g) Bo Li "Microstructure and evolution of Cr/Zry4 interfaces for accident tolerant fuels"
- (h) 小方宏一 "Cr コーティング被覆管の通常運転時性能及び特性"

(3) 第6回アジア・ジルコニウム会議 (6th AZW) の開催

アジア・ジルコニウム会議 (AZW) は、2011 年に初めて韓国で開催され、その後 2 年ごとに中国、日本、韓国の三カ国で持ち回り開催されている国際会議である。初めての開催の際に作成された三カ国の代表者が署名した覚書には、原子燃料及び被覆管材料に関して世界的な権威

である韓国 KAERI の Yong Hwan Joeng 博士、中国 NPIC の Xiaomin Wang 博士、日本の大阪大学 の山中伸介教授が署名している。コロナ禍により開催延期を余儀なくされていたが今回日本に て開催することとなり、また事故耐性燃料の研究がこれら三カ国でも盛んということから、日本原子力学会核燃料部会主催、日本原子力学会共催の下、当研究 G が中心となって WG を立ち上げ、6th AZW を開催した。

会議は東京大学にて 2024 年 2 月 20~22 日に開催した。参加者は 95 名であった。出席者内訳は、日本 34 名、中国 39 名、韓国 22 名であった。Zr 燃料被覆管という限定されたキーワードであるにもかかわらずこれだけの出席者を得られたことは、東アジアにおける研究の活発さを表していると言える。図 3.5-3 に会議 HP を示す。また図 3.5-4 に会議プログラムを付す。

この会議の中で、当研究グループからは以下の発表を行った。

- (a) Hiroaki Abe, "Cr-Coated Zirconium Alloy for Accident-Tolerant Fuels"
- (b) Sho Kano, "Phase stability of LAVES phase under irradiation"
- (c) Huilong Yang, "Irradiation-induced anisotropic hardening in alpha-zirconium"
- (d) Ying Chen, "First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel"
- (e) Ziqi Wei, "Investigation on the Deformation and Failure Behaviors of Chromium-Coated Zircaloy Cladding for Accident Tolerant Fuel Cladding Materials"
- (f) Koichi Ogata, "In-situ study on the fracture behavior of Cr-coated Zry-4"
- (g) John Andrew Kane Jovellana, "Cr-Based Binary Alloys as ATF and their High-Temperature Corrosion Behavior"
- (h) Bo Li, "Influence of phase transformation of Zry4 alloy on the growth of intermetallic compounds at the Cr/Zr interface"
- (i) Kejian Wei, "Direct experimental evidence of the reduction of Cr_2O_3 by Zr at high temperature"
- (j) Yi Han, "Synthesis of $Y_2Ti_2O_7$ and its radiation behavior under 2.8MeV Fe^{2+} ion irradiation"
- (k) Zongda Yang, "Irradiation Induced Phase Instability and Mechanical Property Change in C14 Laves Phase"
- (1) Zideng Wang, "Effect of defect distribution gradient on nano-oxide behavior in 12Cr-ODS steels irradiated with 2.8 MeV Fe²⁺ ions"

(4) 北京科学技術大学(中国) からの招聘

北京科学技術大学(北京科技大)の宋西平教授より招聘を受け、事故耐性燃料と当研究の成果について同大学において対面にて講義を行った。宋教授の講義の一コマを担当する形で 10 数名程度の大学院生に対し、事故耐性燃料の導入から当研究の特徴や成果、及び関連する基礎科学や機構論について講義を行った。

(5) (1) から(4) の発表における主要な議論のまとめ

金属コーティングした Zr 合金型 ATF は、ATF 被覆管候補材の中でも最も実用化まで近いとされている。現在 Cr がコーティング材として有望視されているが、300℃以下で脆性を示すため、当該温度域となる炉の起動停止時に割れや剥がれ等の問題が発生する可能性がある。東京大学は、原子力システム研究開発事業にて事故耐性燃料開発を実施している。そして、開発指針の構築、材料開発に資する基礎研究、ジルカロイとの拡散接合試験及び LA 法を用いた被覆試験、コーティング材の機械的安定性を確認するため、Zry-4表面でのコーティング性状変化の、insitu 測定システムの構築、水素発生の触媒化学のメカニズム解明にかかわる水素ガス測定法の開発、水素発生メカニズムとその抑制について、雰囲気ガスの効果の解明などの実験的成果に加えて、第一原理計算による合金設計、Cr-Xニ元系の熱力学データベースの構築を行った。また、特筆すべき成果として、合金化等の可能性や LAVES 層生成の抑制方法、環境中の酸素濃度に依存した事故時高温での酸化に基づいた水素発生量の変化、リング状のコーティング被覆管を用いたコーティング層の割れ挙動評価、クロム層の脆性割れのき裂がジルカロイ母層に伝播し母層も割れるような現象が見いだせないこと、LAVES 層の照射誘起非晶質化、等の新しい現象を報告し、さらに Cr コートによる事故耐性の向上の明確化や事故時対策としての新しい方策の提言などが挙げられる、とした。

ATF ワークショップの全体討論では、本研究から抽出された新しい概念について議論がなされた。図 3.5-5 に該当するプレゼンテーションの一部を示す。技術成熟度(TRL)に基づいた一方向(下層から上層)の展開だけでは技術的に先すぼまりになることから逆方向(上層から下層)の知見や課題のフィードバックが重要であること、ATF 開発では多くの TRL が多数のステークホルダによって検討がほぼ同時に進行していることから双方向のやり取りをしやすい体系にあること、双方向の検討が進むような枠組みをしっかりと作っていくことが重要であるということが強調された。さらにスピンアウトとしての技術展開(上下だけでなく横方向への展開)についても重要とされた。当研究の場合は、基礎研究に相当しステークホルダが限定されていることから双方の検討が進みやすいという特徴がある。これを複数のステークホルダ間での効果的な双方向展開がなされることが重要であるとの議論、人材育成を意識して運用なされるべきであるとの期待、さらにこれらをしっかりと運用することによって国際貢献へ発展が期待できるとの意見等があった。同様の議論は AZW においてもなされ、また北京科技大の宋教授との意見交換も行った。

事故耐性燃料開発に関する





ワークショッ

Workshop on Development of ATF for LWR - Current status and future challenges in enhancing the nuclear safety

- ○東京大学大学院工学系研究科および日本原子力研究開発機構では、原子力の継続的な 安全性向上の観点から、事故耐性燃料(ATF)の開発を進めています。
- OATF開発について、下記の通りワークショップを開催いたします。 一般の方も参加できますので、ふるってご参加ください。

2023年12月14日(木) 10:00~17:00 (9:30開場)

武田先端知ビル 武田ホール

※ Web同時配信も予定しています。

お申込み先

日本原子力研究開発機構原子力基礎工学研究センター https://nsec.jaea.go.jp/



※右側のQRコードからも、お申込み頂けます。 プログラム 開会挨拶 日本原子力研究開発機構 大井川 宏之 氏 >>イントロダクション $10:10 \sim 10:20$ 『事故耐性燃料導入への期待』 瀧桐 基皓 氏 経済産業省資源エネルギー庁 >>基調講演 10:20 ~ 10:50 更田 豊志 氏 『新技術の導入について』 東京大学大学院 10:50 ~ 12:00 >>講演 『国内のATF研究開発概要』 山下 真一郎 氏 日本原子力研究開発機構 『ATF開発に向けた基礎研究とその展開』 東京大学大学院 阿部 弘亨氏 >>ポスターセッション $13:00 \sim 14:15$ 発表者所属:東京大学、京都大学、大阪大学、早稲田大学、北海道大学、東北大学、量研機構、原子力機構、電中研、原子力規制庁、MHI、東芝ESS、日立GE、GNF-J、NFD、材料部会、水化学部会、他 $14:30 \sim 16:30$ >>技術講演

『SiC被覆管/チャンネルボックスの開発』

東芝エネルギーシステムズ 大脇 理夫氏

『FeCrAl-ODS被覆管及びSiC被覆管の開発』

日立GEニュークリア・エナジー 土屋 暁之 氏

『Crコーティング被覆管の実機導入に向けた取り組み』

三菱重工業 佐藤 大樹 氏

『新設計燃料の導入に向けた炉心燃料分科会の活動』

日本原子力学会標準委員会システム安全専門部会炉心燃料分科会 村上 望氏

>>総合討論、まとめ、講評

16:30 ~ 16:55

東京大学大学院 阿部 弘亨氏 閉会挨拶

日本原子力研究開発機構原子力基礎工学研究センター 日本原子力学会核燃料部会、材料部会、水化学部会 日本原子力学会標準委員会システム安全専門部会

お問合せ先 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究センター

E-mail: nsec-atfws@jaea.go.jp

図 3.5-1 ATF ワークショップポスター(1/2)

2023.12.14

事故耐性燃料開発に関する



ワークショッフ Workshop on Development of ATF for LWR

スターセッションブ

- Current status and future challenges in enhancing the nuclear safety

1 金属被覆ジルコニウム合金型事故耐性燃料の開発

Direct experimental evidence of the reduction of Cr2O3 by 2 Zr at high temperature

Evaluation of Mechanical Behaviors of Chromium-Coated Zircalov for Accident Tolerant Fuel Cladding Materials

Cr-Based Binary Alloys and their Corrosion Behavior Analysis for ATF

Microstructure and evolution of Cr/Zry4 interfaces for accident tolerant fuels

分類機械学習モデルによるウラン化合物の熱伝導率予測

Preliminary Fuel Performance Modeling of Cr Coated Fuel During LOCA with FEMAXI-8

8 FEMAXI-ATFによるPCMIを伴う出力過渡時SiC被覆燃料挙動解析

9 FeCrAl-ODS被覆管のLOCA時挙動評価

10 原子力材料としての低放射化高濃度固溶体の開発研究

11 SiC/SiC複合材料へのCVD被覆プロセスインフォマティクス

12 セラミックス多層コーティングの強度評価法の開発と照射効果

13 SiC/SiC複合材料の界面マイクロメカニクス評価技術開発

14 JAEAにおけるATF基礎基盤研究

The transition of protective coating to no-longer protective coating of Cr-coated Zry cladding in high-temperature steam oxidation

16 イオン照射下軽水炉環境での腐食挙動評価技術の開発

17 BWR用8×8単一集合体体系における沸騰シミュレーション

18 マルチフィジクスプラットフォームJAMPAN の開発

Study on FP chemistry for improvement of LWR source 19

20 Crコーティング事故耐性燃料被覆管の高温酸化モデル検討 原子力規制庁における核燃料安全研究計画について

事故耐性燃料等の事故時挙動研究-

22 材料部会ロードマップの概要

23 水化学ロードマップ2020におけるATFの技術課題

24 燃料プラットフォームの活動とATF

25 Development of SiC core material for LWR

26 Crコーティング被覆管の事故時性能及び特性

27 Crコーティング被覆管の通常運転時性能及び特性

28 FeCrAl-ODS被覆管の研究開発

29 BWR適用に向けたSiC被覆管の要素技術開発

東京大学 叶野 翔

東京大学 Keiian Wei

東京大学 魏 子棋

東京大学 J. J. A. Kane

東京大学 BO LI

京都大学 孫 一帆

早稲田大学 出原 蒼己

早稲田大学 久保 恵裕 東京大学 成川 隆文

北海道大学 岡 弘

東北大学 近藤創介 東北大学 宮岸太一

量研機構 野澤 貴史

原子力機構 逢坂 正彦

原子力機構 モハマドアフィカ

原子力機構 相馬 康孝

原子力機構 神谷 朋宏

原子力機構 多田健一

原子力機構 リザール ムレマド

原子力機構 谷口 良徳

原子力規制庁 江口 裕

原子力機構 大久保 成彰

電中研 河村 浩孝

電中研 中森 文博

東芝ESS 窪谷 悟

三菱重工業 岡田 裕史

NDC 小方 宏一

NFD 坂本 寛

日立GE 石橋 良

図 3.5-1 ATF ワークショップポスター(2/2)

【本件リリース先】 12月7日(木) 15:00 (資料配付) 大学記者会(東京大学)、文部科 学記者会、科学記者会、原子力 規制庁記者会(仮称)、茨城県政 記者クラブ、経済産業記者会





令和 5 年 12 月 7 日 国立大学法人東京大学大学院工学系研究科 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

原子力事故への耐性が高い国産の新型燃料開発で安全性向上を目指す -事故耐性燃料開発に関するワークショップ開催(ご案内)-

東京大学(総長:藤井輝夫)大学院工学系研究科及び国立研究開発法人日本原子力研究開発機構(理事長:小口正範)原子力基礎工学研究センターは、2023(令和5)年12月14日(木)、下記のとおり、「事故耐性燃料開発に関するワークショップ」を開催致します。

1. 日 時: 令和5年12月14日(木曜日)10時00分~17時00分

 場所: 武田先端知ビル 武田ホール (東京都文京区弥生 2-11-16)

3. 主 催:東京大学大学院 工学系研究科

日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究センター

- 4. 目 的:事故耐性燃料は、事故時の安全性向上のみならず、運転時の性能向上により、経済性向上につながることも期待され、世界的に開発が精力的に進められている。国内においても、海外に後れを取らないように研究開発を進めていくため、ステークホルダが開発課題等を共有し、効果的に連携していくことが重要である。このための議論の場として、本ワークショップを開催する。第3回目となる今年度は、国内研究開発の更なる活性化を企図して、関連する幅広い研究開発を対象とした若手・中堅研究者/技術者を中心としたポスターセッションを設ける。活発な技術的議論を通じて最新の開発状況を共有し、国内での導入に係る課題について解決方策の方向性を議論する。
- 5. 概 要:別添のチラシ参照

【本件に関する問合せ先】

図 3.5-2 ATF ワークショップのプレスリリース記事



6th Asian Zirconium Workshop

Tokyo, Japan

Home Greetings from organizer Abstract

Important dates

Important date

Poster session

Registration

Abstract Submissior

Venu

Accommodation

Access

Banquet

Program committees

. .

This workshop is organized by the Nuclear Fuel Division, Atomic Energy Society of Japan. And is co-sponsored by Atomic Energy Society of Japan.

Contact

6th AZW office

E-mail:6thAZW[®] see.eng.osaka-u.ac.jp (Please replace [®] with [®])

6th Asian Zirconium Workshop

February 20 (Tue.) - 22 (Thu.), 2024

The University of Tokyo, Japan

Asian Zirconium Workshop (AZW) provides an international communities for researchers of zirconium alloy in academic and industrial field. 6th AZW meeting will be held on 20 - 22 February 2024, Tokyo, Japan. This workshop aims to enhance the cooperation and communication of zirconium alloy research and development.



News and updates

Feb. 27, 2024	Conferene photos are available.
Feb. 19, 2024	The time table is revised.
Feb. 18, 2024	Abstracts download page is now available.
Feb. 18, 2024	Greeting from organizer is uploaded.
Feb. 16, 2024	The time table is revised.
Feb. 14, 2024	The time table and poster session program are revised.
Feb. 8, 2024	The time table and poster session program are revised.
Feb. 5, 2024	The time table and poster session program are revised.
Feb. 2, 2024	The time table and poster session program are uploaded.
Jan. 30, 2024	Information on banquet is updated.
Jan. 17, 2024	Information on banquet is updated.
Jan. 17, 2024	Participation fee information is now available (free-of-charge)
Jun. 30, 2023	Welcome to the 6th Asian Zirconium Workshop web site.

図 3.5-3 第 6 回アジア・ジルコニウム会議のホームページ

			lxr	lea .
0	from 9:20		Name Hiroaki Abe	title
Opening Chairperson: Hi		9.40	пігоакі Аре	
Keynote	9:40	10:20	Hiroaki Abe	Cr-Coated Zirconium Alloy for Accident-Tolerant Fuels
Keynote	10:20	11:00	Youho Lee	Modern Zircaloy and LEU+: a critical combination to unleash the potential of future Light Water Reactors
-	11:00			(LWRs)
Keynote Oral	11:40		Yongjin Feng Sho Kano	Research and Development of Advanced Zirconium Alloys in NPIC Phase stability of LAVES phase under irradiation
Stat	11.40	12.00	Dilo Kano	Thase stability of DAVES phase under madiation
Chairperson: Sh	ho KANO			
Oral	13:30		Yoshinao Kobayashi	Thermodynamics of Zirconium in liquid Fe-Ni alloy
Oral	13:53		Kunok Chang Baifeng Luan	Kinetic simulation of C14 phase formation and growth in ATF Cr coated Zircaloy-4
Oral Oral	14:16 14:39			High-temperature microstructural evolution of Cr-coated Zr-4 cladding in Ar and steam environments Fundamental research program on zircalloy with accident tolerance
Jrai j	14.33	10.02	Similicinto Tamasinta	Fundamental research program on zircanoy with accident tolerance
Chairperson: Sh	hinichiro YAN	IASHITA		
Oral	15:20	15:43	Dongju Kim	Comprehensive study of loss of coating protection mechanisms of Cr-coated Zircaloy under high temperature steam oxidation
Oral	15:43	16:06	Wu Lu	Characterization and Analysis Evaluation Techniques for Service Performance Testing of Zirconium Alloy Materials in Reactor Environments
Oral	16:06	16:29	Kazuo Kakiuchi	Irradiation Growth behavior in Zirconium-Based Alloy Claddings for PWR
				Microstructural characterization of circumferential and radial hydrides in reactor-grade Zirconium cladding
Oral	16:29	16-52	Dahyeon Woo	using EBSD, TEM, and DSC
Poster session	17:00	18:30		
2024/2/21	Wednesday			
Poster session	8:30			
or :	77 4 777 7 7	7777		
Chairperson: Ka				Texture dependence of mechanical properties and hydrogen absorption
Oral	10:00	10:23	Changxing Cui	behavior for Zr-4 alloy tubes
Oral	10:23	10:46	Masayoshi Uno	Verification of solidification path by preparation of simulated fuel debris from UO2, Zry and SUS
Oral	10:46	11:09	Seungmin Kwak	Exploring steam oxidation hysteresis of Zr-Nb cladding materials
Oral	11:09		Fuzhou Han	Stacking faults within Secondary phase particles in Zirconium alloy
Oral	11:32	11:55	Toshiki Nishimura	Development of SiC core material for LWR
Chairperson: Ma	losovoski UNI)		
				Evaluation of threshold stress inducing hydride reorientation using multiphase field modeling with
Oral	13:15	13:38	Wooseob Shin	heterogeneous nucleation and growth
Oral	13:38	14:01	Xiaodong Lin	Effect of He2+ irradiation on microstructure and corrosion anisotropy of Zr-4 alloy
Oral	14:01	14:24	Kan Sakamoto	Effects of Thermal Annealing on Mechanical Property and Microstructure of BWR Spent Fuel Cladding during
Oral	14:24		Jiho Kim	Dry Storage High-temperature zirconium oxidation using phase-field model
Oral	14:47		Huilong Yang	Irradiation-induced anisotropic hardening in alpha-zirconium
Chairperson: Ka				
Oral		15.59	Daiki Sato	Development of Cr-Coated Zr-based alloy Cladding Tubes for utilization in Commercial PWR
	15:30			Effect of the Plasma Gas Type on the Surface Characteristics of 3Y-TZP Ceramic
	15:53	16:16	Hee-Kyung Kim	
Oral	15:53 16:16	16:16 16:39	Changqing Teng	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy
Oral Oral	15:53 16:16 16:39	16:16 16:39 17:02	Changqing Teng Weijia Gong	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU
Oral Oral	15:53 16:16	16:16 16:39 17:02	Changqing Teng	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy
Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02	16:16 16:39 17:02 17:25	Changqing Teng Weijia Gong	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with
Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday	16:16 16:39 17:02 17:25	Changqing Teng Weijia Gong	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with
Oral Oral Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: Ma	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday	16:16 16:39 17:02 17:25	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques
Oral Oral Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday (asahiro FURU 8:30	16:16 16:39 17:02 17:25	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress
Oral Oral Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday	16:16 16:39 17:02 17:25 7/YA 8:53 9:16	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques
Oral Oral Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday 8:30 8:53 9:16	16:16 16:39 17:02 17:25 //// 8:53 9:16 9:39	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes
Oral Oral Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday (asahiro FURU 8:30 8:53	16:16 16:39 17:02 17:25 //// 8:53 9:16 9:39	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment
Oral Dral 2024/2/22 Chairperson: M. Dral Dral Dral Dral Dral Dral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday 3sahiro FURI 8:30 8:53 9:16 9:39	16:16 16:39 17:02 17:25 //// 8:53 9:16 9:39	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes
Oral Dral 2024/2/22 Chairperson: M. Dral Dral Dral Dral Chairperson: Discounts Chairperson: Discounts Chairperson: Discounts	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday 3sahiro FURI 8:30 8:53 9:16 9:39	16:16 16:39 17:02 17:25 17:25 17:4 8:53 9:16 9:39 10:02	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes
Oral Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday (asahiro FURU 8:30 8:53 9:16 9:39	16:16 16:39 17:02 17:25 17:25 17:25 9:16 9:39 10:02	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel
Oral Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday (asahiro FURU 8:30 8:53 9:16 9:39 aiki SATO 10:19	16:16 16:39 17:02 17:25 17:25 17:25 17:42 8:53 9:16 9:39 10:02 10:42 11:05	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i-LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes
Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral Or	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday 8:30 8:53 9:16 9:39 9:42 10:19	16:16 16:39 17:02 17:25 /// 8:53 9:16 9:39 10:02 10:42 11:05	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng Hiroaki Muta	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i-LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes Fracture behavior of 8-zirconium hydride
Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday (asahiro FURU 8:30 8:53 9:16 9:39 aiki SATO 10:19	16:16 16:39 17:02 17:25 /// 8:53 9:16 9:39 10:02 10:42 11:05	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i-LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes
Oral Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday Interest State	16:16 16:39 17:02 17:25 /// 8:53 9:16 9:39 10:02 10:42 11:05	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng Hiroaki Muta	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i-LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes Fracture behavior of 8-zirconium hydride
Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday s:30 8:53 9:16 9:39 10:19 10:42 11:05 11:28	16:16 16:39 17:02 17:25 /// 8:53 9:16 9:39 10:02 10:42 11:05 11:28 11:51	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng Hiroaki Muta Changhyun Jo	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i-LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes Fracture behavior of 8-zirconium hydride Development of radial hydride precipitation model for Zircaloy and experimental validation
Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday Interest State	16:16 16:39 17:02 17:25 /YA 8:53 9:16 9:39 10:02 10:42 11:05 11:28 11:51	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng Hiroaki Muta	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i-LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes Fracture behavior of 8-zirconium hydride
Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday 8:30 8:53 9:16 9:39 aiki SATO 10:19 10:42 11:05 11:28 iroaki MUTA 13:18	16:16 16:39 17:02 17:25 /YA 8:53 9:16 9:39 10:02 10:42 11:05 11:28 11:51	Changqing Teng Weijin Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng Hiroaki Muta Changhyun Jo Qingdong Liu Kenta Inagaki	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i-LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes Fracture behavior of 6-zirconium hydride Development of radial hydride precipitation model for Zircaloy and experimental validation On corrosion of Zirconium alloy in dissoved oxygen: The role of Cu addition Development of a model to predict the burst of cladding zircaloy under the SFP-LOCA conditions Investigation of Post LOCA ductility and post eutectic embrittlement of various Cr-coated Zircaloys and particles.
Chairperson: M. Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday (asahiro FURI) 8:30 8:53 9:16 9:39 10:19 11:05 11:28 iroaki MUTA 13:18 13:41	16:16 16:39 17:02 17:25 17:25 17:25 17:25 10:42 11:05 11:28 11:51 13:41 14:04 14:27	Changqing Teng Weijin Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng Hiroaki Muta Changhyun Jo Qingdong Liu Kenta Inagaki Sunghoon Joung	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i-LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes Fracture behavior of 6-zirconium hydride Development of radial hydride precipitation model for Zircaloy and experimental validation On corrosion of Zirconium alloy in dissoved oxygen: The role of Cu addition Development of a model to predict the burst of cladding zircaloy under the SFP-LOCA conditions Investigation of Post LOCA ductility and post eutectic embrittlement of various Cr-coated Zircaloys and part eutectic melting
Oral Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday Invaday Invad	16:16 16:39 17:02 17:25 17:25 8:53 9:16 9:39 10:02 10:42 11:05 11:28 11:51 13:41 14:404 14:27 14:50	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng Hiroaki Muta Changhyun Jo Qingdong Liu Kenta Inagaki Sunghoon Joung Shitong Xu	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes Fracture behavior of 8-zirconium hydride Development of radial hydride precipitation model for Zircaloy and experimental validation On corrosion of Zirconium alloy in dissoved oxygen: The role of Cu addition Development of a model to predict the burst of cladding zircaloy under the SFP-LOCA conditions Investigation of Post LOCA ductility and post eutectic embrittlement of various Cr-coated Zircaloys and part eutectic melting Corrosion behavior of Zr-1Sn-xFe-0.2Cr-0.02Ni alloy in oxygenated steam at 500 °C
Oral Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday (asahiro FURI) 8:30 8:53 9:16 9:39 10:19 11:05 11:28 iroaki MUTA 13:18 13:41	16:16 16:39 17:02 17:25 17:25 8:53 9:16 9:39 10:02 10:42 11:05 11:28 11:51 13:41 14:404 14:27 14:50	Changqing Teng Weijin Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng Hiroaki Muta Changhyun Jo Qingdong Liu Kenta Inagaki Sunghoon Joung	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes Fracture behavior of 8-zirconium hydride Development of radial hydride precipitation model for Zircaloy and experimental validation On corrosion of Zirconium alloy in dissoved oxygen: The role of Cu addition Development of a model to predict the burst of cladding zircaloy under the SFP-LOCA conditions Investigation of Post LOCA ductility and post eutectic embrittlement of various Cr-coated Zircaloys and part eutectic melting Corrosion behavior of Zr-1Sn-xFe-0.2Cr-0.02Ni alloy in oxygenated steam at 500 °C
Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday Install	16:16 16:39 17:02 17:25 17:25 17:25 17:25 10:42 10:42 11:05 11:28 11:51 13:41 14:04 14:27 14:50 15:13	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng Hiroaki Muta Changhyun Jo Qingdong Liu Kenta Inagaki Sunghoon Joung Shitong Xu	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes Fracture behavior of 6-zirconium hydride Development of radial hydride precipitation model for Zircaloy and experimental validation On corrosion of Zirconium alloy in dissoved oxygen: The role of Cu addition Development of a model to predict the burst of cladding zircaloy under the SFP-LOCA conditions Investigation of Post LOCA ductility and post eutectic embrittlement of various Cr-coated Zircaloys and part eutectic melting Corrosion behavior of Zr-1Sn-xFe-0.2Cr-0.02Ni alloy in oxygenated steam at 500 °C
Oral Oral Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday Install	16:16 16:39 17:02 17:25 17:25 8:53 9:16 9:39 10:02 10:42 11:05 11:28 11:51 13:41 14:40 14:27 14:50 15:13	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng Hiroaki Muta Changhyun Jo Qingdong Liu Kenta Inagaki Sunghoon Joung Shitong Xu	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i-LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes Fracture behavior of 8-zirconium hydride Development of radial hydride precipitation model for Zircaloy and experimental validation On corrosion of Zirconium alloy in dissoved oxygen: The role of Cu addition Development of a model to predict the burst of cladding zircaloy under the SFP-LOCA conditions Investigation of Post LOCA ductility and post eutectic embrittlement of various Cr-coated Zircaloys and partieutectic melting Corrosion behavior of Zr-ISn-xFe-0.2Cr-0.02Ni alloy in oxygenated steam at 500 °C Surface Modification Technology of Zirconium Alloy, Fresh Green to Reduce Corrosion and Hydrogen-Pickup
Oral Oral Oral Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday Invaday Invad	16:16 16:39 17:02 17:25 /YA 8:53 9:16 9:39 10:02 10:42 11:05 11:28 11:51 14:04 14:50 15:56	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng Hiroaki Muta Changhyun Jo Qingdong Liu Kenta Inagaki Sunghoon Joung Shitong Xu Masahiro Furuya	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i-LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes Fracture behavior of 8-zirconium hydride Development of radial hydride precipitation model for Zircaloy and experimental validation On corrosion of Zirconium alloy in dissoved oxygen: The role of Cu addition Development of a model to predict the burst of cladding zircaloy under the SFP-LOCA conditions Investigation of Post LOCA ductility and post eutectic embrittlement of various Cr-coated Zircaloys and particuted melting Corrosion behavior of Zr-ISn-xFe-0.2Cr-0.02Ni alloy in oxygenated steam at 500 °C Surface Modification Technology of Zirconium Alloy, Fresh Green to Reduce Corrosion and Hydrogen Pickup Development of Machine Learning Interatomic Potential to Describe Hydrogen Behavior in Alpha Zirconium Research on the manufacturing process and material property of 3D Printing Bottom Nozzle
Oral Oral Oral Oral 2024/2/22 Chairperson: M. Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral Oral	15:53 16:16 16:39 17:02 Thursday 17:02 Thursday 8:30 8:53 9:16 9:39 10:19 10:42 11:05 11:28 13:41 14:04 14:27 14:50 enta INAGAK 15:33	16:16 16:39 17:02 17:25 /YA 8:53 9:16 9:39 10:02 10:42 11:05 11:28 11:51 14:04 14:27 14:50 15:13 7	Changqing Teng Weijia Gong Yifeng Li Luwei Xue Yunju Lee Chunrong Xu Ying Chen Hyunwoo Yook Siying Deng Hiroaki Muta Changhyun Jo Qingdong Liu Kenta Inagaki Sunghoon Joung Shitong Xu Masahiro Furuya	Effect of neutron irradiation on microstructure of matrix and oxide film of Zr-Sn-Nb zirconium alloy Recent Progress of Zr-Based Materials Research Activities for Nuclear Fuel Cycle at NPU Investigating corrosion mechanism of Fe element in secondary phase precipitates of zirconium alloy with advanced TEM techniques Evaluation of Irradiation Induced Hardness and Microstructure of Zry-2 Under Applied Stress Morphology and Thermal Properties Change of Crud Formed on Fuel Cladding by Deposition Time in Pressurized Water Reactor Environment Study of Hydrides Precipitation Behavior in N36 ZirconiumAlloy Cladding Tubes First-principles Alloy Design for Cr-alloy Coated Zr-alloy Cladding of Nuclear Fuel Fuel ballooning, burst, and simulated pellet dispersal experiments to study FFRD behavior using i-LOCA7 Correlation between deformation modes selection and texture evolution during cold pilgering of Zircaloy-4 tubes Fracture behavior of 8-zirconium hydride Development of radial hydride precipitation model for Zircaloy and experimental validation On corrosion of Zirconium alloy in dissoved oxygen: The role of Cu addition Development of a model to predict the burst of cladding zircaloy under the SFP-LOCA conditions Investigation of Post LOCA ductility and post eutectic embrittlement of various Cr-coated Zircaloys and particutectic melting Corrosion behavior of Zr-1Sn-xFe-0.2Cr-0.02Ni alloy in oxygenated steam at 500 °C Surface Modification Technology of Zirconium Alloy, Fresh Green to Reduce Corrosion and Hydrogen-Pickup Development of Machine Learning Interatomic Potential to Describe Hydrogen Behavior in Alpha Zirconium

図 3.5-4 第 6 回アジア・ジルコニウム会議スケジュール

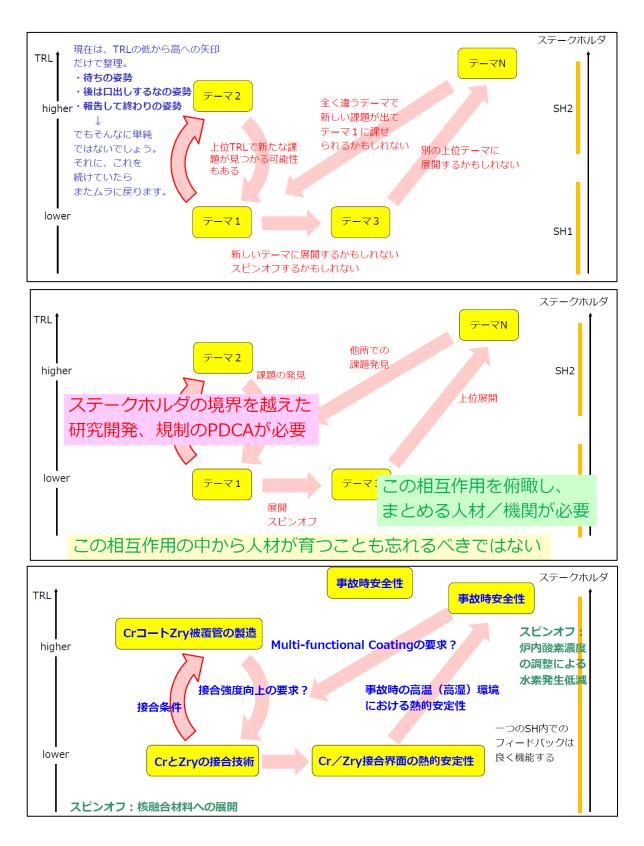


図 3.5-5 ATF ワークショップで抽出された新しい技術展開に関する考え方

4. 結言

4.1. 令和5年度の成果のまとめ

令和5年度の実施内容及び成果は以下のようにまとめられる。

(1)材料設計

(1-1)冶金学的材料探索

文献調査により被覆材として用いる元素とその濃度の決定、材料合成及び接合法の探索を行うとともに、アーク溶解炉を用いて合金の製造を行い、ジルカロイ合金との接合を行い、候補材料を絞り込み、室温及び高温における相安定性を評価した。レーザーアブレーション法を用いジルカロイ被覆管へのクロムコーティング加工技術を確立した。

(1-2)第一原理計算による合金設計(再委託先:東北大学)

微量添加元素 X により Cr-X 希薄固溶体安定性、Cr-Zr 界面相の安定性、及び Zr-X 安定性に及ぼす影響を総合的に考察して X 元素を提案し、Cr-X, Cr-Zr-X の状態図を計算して合金設計を行った。

(2)機械的安定性確認

(2-1)曲げ試験 (再委託先:NDC)

曲げ試験法、アコースティック・エミッション法及び直接観察法を組み合わせたその場 測定システムにより、通常運転条件及びより高温における金属被覆ジルカロイ合金の変形 挙動を確認した。

(2-2)引張試験(東京大学、再委託先:NDC)

NDC は通常運転条件及びより高温における水素吸収金属被覆ジルカロイ合金の引張試験を実施した。東京大学は金属被覆ジルカロイ合金腐食試験材の機械強度測定を実施した。

(2-3)改良型中子拡管 (A-EDC) 試験

ジルカロイ管材料の A-EDC 試験を実施した。通常運転条件及びより高温における A-EDC 試験技術を確立した。

(2-4)機械設計指針(東京大学、再委託先:NDC)

東京大学は有限要素計算により周方向応力を計算し、金属被覆の破損等の確認に関するシミュレーション計算を行った。NDC は金属被覆ジルカロイ合金の機械設計に関する有限要素計算を行った。

(3)化学的作用の確認

(3-1)水素発生の触媒化学

水素発生の触媒化学のメカニズム解明のため、クロムを中心とした金属被覆候補材料を 用いて様々なガス雰囲気下で反応速度解析と構造解析を行い、令和2年度から令和4年度 の成果とあわせて水素発生の抑制法を確立した。

(3-2)水素発生の第一原理計算

第一原理計算により、金属クロム及びクロム酸化物表面における水素発生反応に加え、 金属ジルコニウム及びジルコニア表面における水からの水素発生反応を検討し、安定性や 反応性を比較し、水素発生の制御概念をまとめた。

(3-3)水素吸収の計測(東京大学、再委託先:NDC)

東京大学と NDC は通常条件及び異常条件におけるジルカロイ合金及び被膜施工材の水素 吸収試験と組織観察を行い、水素化合物の形成や集積の様相などを明らかにし、材料強度 劣化の予測につなげた。

(3-4)水素吸収の第一原理計算(再委託先: JAEA、東北大学)

令和4年度に引き続き、これまで作成した計算コードと計算支援ツールにより、金属中の水素トラップエネルギーの計算を行い、水素トラップ挙動を明らかにした。また、多相構造の中で水素が集積し、水素化物を形成しやすい場所を明らかにした。

(3-5)水素化の組織シミュレーション

令和 4 年度に引き続き、キネティックモンテカルロ計算コードにより金属中の格子欠陥 の移動と組織形成に関するシミュレーションとまとめを行った。

(3-6)腐食試験と水素脆化の計測(東京大学、再委託先:NDC)

令和4年度に引き続き、東京大学は通常条件及び異常条件を模擬した腐食試験を行い、 微細組織分析及び強度評価試験を実施した。NDCは水素脆化の計測及び評価を行った。

(4) 物理的安定性の確認

(4-1) 照射損傷の分子動力学計算

分子動力学計算法により Cr 中の照射欠陥形成に関するシミュレーション実験を行った。 令和 2 年度から令和 4 年度の成果とあわせて照射欠陥による転位の移動阻害挙動を評価した。

(4-2) 照射損傷の観察と照射硬化/脆化評価

被覆金属単体及び Cr/Zry 界面へのイオン照射試験を実施した。令和 4 年度の成果及び (4-1) の結果と比較して照射劣化挙動を明らかにした。また、水素吸収ならびに水素化物 形成に対する照射効果を明らかにした。

(4-3)界面における事象の理論計算(再委託先: JAEA、東北大学)

令和 4 年度に引き続き、これまで作成した計算コードと計算支援ツールにより、金属界面の計算を行い、界面の性質についての考察を行った。

(4-4) 界面における事象の計測

令和 4 年度に引き続き、イオン照射材の微細組織分析及び顕微化学分析を行い、界面に おける元素分布の変化を定量化した。

(5)研究推進

研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にして、研究を進めた。また、成果の科学技術的な検討と速やかな反映を目的として、電力、プラントメーカー、燃料メーカー、研究機関、規制機関等の有識者からなる評価委員会及びワークショップ、国差会議を開催し、有識者からの意見を収集した。

4.2. 研究期間全体の主要な成果

本事業を通して令和 2 年度~5 年度に実施された研究成果のうち主要なものについて以下のようにまとめられる。

4.2.1 背景目的

福島第一原子力発電所事故以降、事故耐性燃料(以下、ATF)の開発研究が世界的に活発である [1]。ATFとして、Cr コーティングしたジルコニウム合金被覆管(Cr コート被覆管)、酸化物分散 強化鋼等の鉄基合金被覆管、SiC/SiC 複合材料被覆管等、複数の提案がなされている。この中で も、Cr コート被覆管は、実用材料であるジルコニウム合金被覆管の外表面に Cr をコーティング した新材料である。燃料被覆管としての主たる機能はジルコニウム合金によって担保し、マイナ ーな改善を図った材料システムとみなすことができる。Cr に対して期待される機能は、最表面に 形成される Cr 酸化物の不働態機能を生かし、通常利用時の腐食を抑制すること、事故時には他の 部材との機械的熱的相互作用を低減することで耐性を保ち事故事象の進展を抑制すること、とい うことになる。それゆえに他の材料と比較して、技術レベルが実用レベルに近く、実機適用まで のリードタイムが短期間と期待されている。Cr は鉄鋼材料や Ni 基合金など原子炉材料の構成元 素であるが、これまでに Cr が単体として用いられたことは無い。中性子照射損傷などの現象も良 く分かっていない。さらに室温近傍では脆性材料である。そのため開発にあたっては、この材料 システムに生じ得る事象や劣化を整理したマップを作成し、各項目について技術成熟度(TRL)に 基づいて研究開発を進めるという体系的な展開が求められる。また、できるだけ早期に実機適用 を図るためには、関係する全てのステークホルダーにより同時進行的かつ相互にフィードバック をかけながら総合的な検討を進める体制とする必要がある。我々は低次 TRL の基礎研究をカバー するステークホルダーの一員として ATF 開発に資する研究を提案し、文部科学省原子力システム 研究開発事業にて 4 年プロジェクトを実施してきた。また、高次 TRL に関与するステークホルダ ーとの連携を図ってきた。本稿ではこのプロジェクトの考え方及びその成果について概要を説明 する。

4.2.2. 研究体系の構築

(1) Cr コート被覆管に想定される劣化のメカニズムに沿った研究課題の設定

図 4.2.1 に Cr コート被覆管に想定される劣化事象を元に科学的技術的課題をまとめた。機械的にはペレット-被覆管機械的相互作用 (PCMI) やクリープダウン等の事象が生じる。その結果被覆管には周方向応力が発生する。Cr/Zr 合金二層材料である点を考慮すると Cr 層及び Cr/Zr 合金界面の応力負荷を考慮する必要がある。

化学的には冷却材との相互作用による腐食及び主に水分子の分解反応で生じる水素による劣化を考慮する必要がある。Cr 層表面のCr 酸化物(Cr₂O₃)が不働態として機能する点を考慮するとZr 合金と比較して耐食性は向上すると見込まれる。一方で水素の影響については、水素を透過するのかあるいは水素の拡散障壁として機能するのか、水素が強制注入された場合の機械強度の劣化等、不明な点が多い。

物理的劣化は中性子照射影響である。Cr は単体での炉内利用は無く、照射影響については不明

である。さらに Cr/Zr 合金界面における現象については、ジルカロイ中の析出物形成挙動と類似の現象として、Laves 相(代表組成として $ZrCr_2$)と呼ばれる析出相の形成が界面近傍に予想されることから確認が必要である。

さらに、新材料開発にかかる材料設計も必要である。上記に示した課題に対し優れたパフォーマンスを示す合金系が存在するかもしれない。また Laves 相が Cr/Zr 合金界面に形成されるのを抑制するような新しい合金系を提示することができるかもしれない。

(2) 研究体制つくり

Cr コート被覆管の開発にあたり、主に基礎科学の観点から前述のように包括的に課題を抽出した。これを元に原子力材料分野を中心に各分野の専門家が集いプロジェクトチームを構成した。特に新材料と水との反応には、触媒反応が含まれると想定されたことから、触媒化学の専門家にも加わってもらった。また、被覆金属の材料設計のために第一原理を用いた状態図の専門家にも加わってもらった。そして、材料製造、化学的劣化、機械的劣化、物理的劣化の4つのクラスタを構成し、クラスタ内でのフィードバックおよびクラスタ間の知見共有を通して総合的な研究開発を実施した。

4.2.3 研究の概要

(1) 材料開発

【第一原理計算と冶金学的アプローチ】

金属コーティングとして、まず純 Cr をターゲットとした。さらに新材料開発として Cr-M 希薄合金を対象とした。Cr-M 希薄合金の溶質元素の選択に関しては、炉内材料の構成元素を中心に中性子吸収断面積が小さく低放射化であること、Cr と固溶体を形成し固溶体強化が期待できることを冶金学的なアプローチの考え方とした。そして Cr-M 二元系状態図から 300℃前後において析出や相分離等の組織変化が生じない濃度の固溶体を作製した。ただし熱時効並びに照射硬化によりCr/Zr 界面において層状の Laves 相の形成が報告されており、この物質が脆性であることから、その形成の抑制が期待される元素についても研究対象として取り扱った。

第一原理計算により形成エネルギーと体積変化を考慮して、Laves 相形成の抑制を期待できる元素を探索した。図 4. 2. 2 に結果の一例を示す[2]。Cr 中の溶質元素が界面において Zr 側に拡散する場合、多くの溶質原子は体積収縮を伴う。一方で Laves 相内において体積増加する又は体積収縮が小さい元素は結果的に Laves 相を不安定化させる一因となる。また溶質原子が固溶したLaves 相の形成エネルギーが正であれば Laves 相の形成を抑制することができると期待される。この観点で評価した結果、Zn、Sn、Mg については Cr-M 合金の溶質元素の候補となることを見出した。

これらの元素について冶金学的に製造性と微細組織を確認した。そして均質固溶体の形成を確認し、化学的安定性(耐食性)の確認を行った(後述)。

【PLD 法による Cr コート Zr 合金の作製】

熱平衡状態図から Cr と Zr の界面では高温で Laves 相が形成されると予測される。本研究でも整合した結果が得られている[3]。Cr コーティングの際に温度が上昇することにより Laves 相の形成が危惧されることから、できるだけ低温での施工が望まれ、製造時の上限温度を示す必要がある。また事故条件で Laves 相がどの程度形成されるか予測することも必要である。

パルスレーザー蒸着法 (PLD 法) は物理蒸着法の一種であり、パルスレーザーをターゲット材料に照射し、瞬間的に蒸発させ、対向基板に蒸着させる手法である。蒸着速度はレーザーの出力とターゲット上の集光度に依存し、典型的には数十~百 nm/h の程度である。この手法は、対向基板が低温であれば非晶質薄膜やナノ結晶の合成に適した手法であり、バルク材と比較して十分な低温で再結晶化すると期待される。また表面の平坦性も向上し接合に適するという特徴がある。これらの理由から本研究では Zr 合金/非晶質 Cr/Cr の三層接合材料を PLD 法と拡散接合法を組み合わせて作製した。その結果を図 4.2.3 に示す[4]。そして 10nm 程度の非晶質 Cr 層が、Zr 合金と Cr の界面に存在することにより 100K 程度低温での接合が可能となることを明らかにした。また Laves 相は温度上昇に伴い層厚が増加し、特に Cr 合金が Cr 相に転移する温度より高温では Laves 相は大きく成長することが分かった。

【PLD 法を用いた Cr コートジルカロイ被覆管の作製】

本プロジェクトでは当初 Cr コートジルカロイ被覆管の作製はスコープに入っていなかった。研究の進捗につれ、Cr コートジルカロイ被覆管の機械的特性の解明が課題として重要視されたこと、及び試作品も含めて入手が困難であったことから事業内で作製することとした。PLD 用のチャンバーの内部に管状試料を回転させつつ蒸着が可能となるような機構を取り付け改造した。試料を回転させることから蒸着速度は低く 10nm/h のオーダーであり、蒸着中の温度は制御していない。

(2) 物理的劣化 (照射損傷)

Cr コート Zr 合金を実機に適用する場合、被覆材及び被覆材/母相界面の照射影響に関しては知見が乏しい。そこで、イオン加速器及び加速器結合型電子顕微鏡を用いて Cr 及び Laves 相のイオン照射効果を明らかにした。Cr のイオン照射損傷組織を図 4.2.4 に示す[5]。イオン照射により直径数~数十 nm 程度の欠陥クラスタ(転位ループ)が形成された。高照射ではこのクラスタが拡張し、サイズ数十~百 nm 程度の比較的大きな円弧状の転位網に発展する様相も観察された。さらに照射継続により、この内部に新たな欠陥クラスタが形成されるという現象を見出すことができた。また 550℃照射の場合にはボイドの形成も確認された。また、結晶粒径がイオンの飛程と比較して非常に大きく、また不純物や欠陥の少ない結晶を採用したことから、イオン飛程よりも深部に欠陥クラスタが形成されることがわかった。これは、Fe や Cu 等で報告例[6]があり、分子動力学計算によって移動の活性化エネルギーが極めて小さい(0.02eV 程度)格子間原子クラスタ(crowdion bundle)の形成と移動によるものである[7]と理解される。

一方で、Laves 相についてはイオン照射誘起非晶質化が生じることが明らかになった[8]。イオン照射誘起非晶質化には温度依存性があり、高温ほど非晶質化線量は高くなった。He イオン照射の場合の非晶質化臨界温度は約 275℃であることを明らかにした。

(3) 機械的劣化

【管形状を有する材料の機械強度計測法の開発】

我々は以前より管形状を有する材料の強度評価手法として改良型中子拡管試験法 (A-EDC 法) を 開発してきた[9]。図 4.2.5 に実験の概要を示す。この手法では材料のくびれ発生までの変形の範 囲で材料に周方向の一軸引張条件を達成でき、被覆管材料の PCMI 等によるひずみを正確に評価す ることができる。本手法の適用温度範囲を 500℃程度まで拡張することに成功した[10]。また、水 素化した管状試料及び Cr コート被覆管試料に対して、A-EDC 試験を適用し、強度評価を実施した。 【機械試験その場観察によるクラック形成】

Cr は室温程度では脆性であり、製造及び運転条件において材料健全性を評価する必要がある。そのため Cr-ジルカロイ接合材料又は Cr コート材を対象として、機械試験(引張試験又は曲げ試験)中の試料表面又は断面を望遠顕微鏡でその場観察し、同時にクラック発生進展の音響測定装置を開発した。図 4.2.6(a) に装置の外観を示す。また図 4.2.6(b) に Cr を PLD 蒸着したジルカロイ板状試料の引張試験の結果の例を示す。青丸は AE シグナルであり、そのサイズはシグナル強度に対応する。試料のひずみに伴い AE シグナルが発生し、変位 1mm より高変位側で強度の高いシグナルの発生が見られた。同時に表面観察の結果からは引張方向にほぼ垂直なクラックの発生が観察された。これは Cr の脆性割れに伴うものである。

(4) 化学的劣化 (腐食と触媒反応)

【腐食試験】

第一原理計算及び二元系状態図を元に Cr-M 希薄合金を作製した。溶質元素 M については、中性子吸収断面積が小さく炉内材料として現状適用されている元素であることも考慮して選択した。また溶質元素濃度は析出物形成等の相変態が生じない程度の範囲(固溶限以内)とした。これらに対して腐食試験を実施した結果を図 4.2.7 に示す[11]。腐食時間とともに重量増加し、Zr 合金と比較して、Cr 及び Cr-M 合金の耐食性が非常に良好であることが示された。元素の選択に関しては Cr-Fe、Cr-Al、Cr-Sn のいずれも大差はなく、若干ではあるが Cr-Sn の結果が良好であった。しかし、固溶限を超えた濃度の Cr-M 合金では腐食増量から減量に転じる等、腐食皮膜が不安定となることも明らかになった。

【表面反応】

事故模擬条件における表面反応を明らかにすることを目的として、Cr、Zr 及びジルカロイを高 温水蒸気環境に暴露した。熱重量測定及び質量分析を行い、酸化挙動及び発生水素量を計測した。 その結果を図 4.2.8に示す[12]。図 4.2.8(a)は環境を水蒸気+Ar のフロー雰囲気としたときの酸 化分析である。Zr 及びジルカロイでは 600℃程度から酸化により重量が増加し、800℃超で顕著と なった。一方で Cr では、1000℃でも酸化による重量増加は少なく、ジルカロイと比較すると無視 できるレベルであった。これらの酸化挙動は前節の腐食試験の結果と整合する。また、水素発生 については興味深い結果が得られた。図 4.2.8(b)は水蒸気+Ar のフロー雰囲気における結果であ る。ジルカロイでは400℃程度から水素が発生し、温度上昇に伴い水素量は急激に増加した。さら に 800℃程度から水素の発生が観察された。これらは酸化が顕在化するより低温で水素発生が生 じることを示しており、ジルカロイと Cr の表面における触媒反応によるものであることが分かっ た。また、同様の発生水素量を水蒸気+酸素+Ar フロー環境で測定した結果を図 4.2.8(c)に示す。 環境中に酸素と反応することにより、発生した水素が消費され、水素量が著しく減じた。これは ジルカロイと Cr で共通の現象であった。Cr は測定範囲内で非常に安定であり、水素発生はほぼ ゼロに抑えることができた。ただし、ジルカロイでは950℃超において水素発生量が酸素の量を上 回ることも観察された。これらの事象は、事故時の水素発生に対して Cr が悪影響を及ぼさないこ とを示したものである。また、炉内環境や ECCS 冷却水等に酸素を添加することによって、水素発 生を抑制することが可能となることを示唆した結果となっている。

【水素発生のメカニズム】

金属 Cr の表面には Cr 酸化物(Cr_2O_3)が形成され、これが安定な不働態膜として機能することは良く知られている。前節で観察された水素発生に対し触媒反応が寄与していることが示唆された。その機構の詳細を明らかにするため、Cr 酸化物と水分子の反応を第一原理計算により評価した。高温では最表面に酸素欠陥が生じる可能性があることから、化学量論組成の Cr_2O_3 と表面酸素が欠損した Cr_2O_{3-x} を比較した。図 4.2.9 にその結果を示す[12]。 Cr_2O_3 では水分子の吸着が容易だが、その後の水分子の分解反応には約 1.4eV を要し、水素分子の形成は抑制された。一方で酸素欠損箇所では、水分子の吸着は生じにくいものの水分子の分解は容易であった。このことから高温での酸化を伴わない水素発生については、最表面の酸素欠損に起因した事象であると考察された。

4.2.4 他機関との連携

我々のプロジェクトは基礎研究に相当し、ATF の実現に向けて高次 TRL との連携や国際連携が 重要である。

(1) JAEA 及びメーカーとの連携

我々は JAEA 及びメーカーと連携して、事故耐性燃料のワークショップ開催をシリーズ化している [13]。これまでに東京大学及び JAEA の主催で三回の開催実績がある。この中では広く TRL をカバーするように、大学、研究機関、企業、電力、政府機関、学協会といった幅広いステークホルダーによる講演及びポスターセッションを実施し、30 件程度の発表がなされた。そして、国内に広く参加を呼びかけている。注目度は高く、毎回 100 人超の出席者があり大変盛況であった。

(2) 学協会との連携

Cr コート被覆管は実機適用の早期実現が見込まれる新材料である。そのため、実機適用に向け 規制に資する民間規格の整備が必要である。筆者は標準委員会システム安全専門部会炉心燃料分 科会において、燃料安全の考え方[14]を整備し、事故耐性燃料を含む新燃料への適用の考え方[15] に発展させ、さらに新燃料適用の手順として先行少数体照射試験の実施標準[15]を策定している。

(3) 国際連携

事故耐性燃料に関する国際的な枠組み作りも行った。核燃料部会主催、原子力学会共催として 2024年2月に日中韓の関係者による国際ワークショップ(アジアジルコニウム会議)を東京大学 にて開催し、100人程度の参加者を得て、盛況な国際会議を実施することができた[16]。この期間 中に韓国ソウル大学、中国 NPIC、上海交通大学等との国際連携の枠組みを作ることで合意し、現在詳細を協議中である。

4.2.5 まとめ

2020 年度から 4 年間のプロジェクトとして事故耐性燃料に関する研究を実施し、Cr コート被覆管に関する材料開発、製造法開発、環境劣化評価等に関する多くの成果を得ることができた。これらの成果も含めて実用化に貢献すべく幅広い連携の枠組みを作ることに成功した。今後の発展への継続した取り組みを志している。

参考文献

- [1]https://www.oecd.org/publications/state-of-the-art-report-on-light-water-reactor-accident-tolerant-fuels-9789264308343-en.htm
- [2] 陳迎 他、日本原子力学会 2022 年秋の大会 3E-02
- [3] B. Li et al, Nucl. Mater. & Energy 32 (2022) 101233.
- [4] B. Li et al, Tungsten 6 (2024) 333.
- [5] L. Cui et al, Acta Materialia 267 (2024) 119700.
- [6] H. Abe et al, Mater. Trans. 46 (2005) 433.
- [7] Yu. N. Osetsky et al, J. Nucl. Mater. 276 (2000) 65.
- [8] S. Kano et al, Nucl. Instrum. Methods B531 (2022) 1.
- [9] H. Abe et al, J. Nucl. Sci. Tech. 52 (2015) 1232.
- [10] N. Nikolova, 東京大学学位論文(2023).
- [11] J. Jovellana, ICONE (2023) 2023. 30. 1353.
- [12] H. Abe et al, PRICM11 (2023) keynote.
- [13] https://nsec.jaea.go.jp/ATFWS/ATFWS_2023.html
- [14] AES.J-SC-TR009-1:2021
- [15] 日本原子力学会 2022 年秋の大会核燃料部会セッション
- [16] http://www.see.eng.osaka-u.ac.jp/seems/seems/6th_AZW/

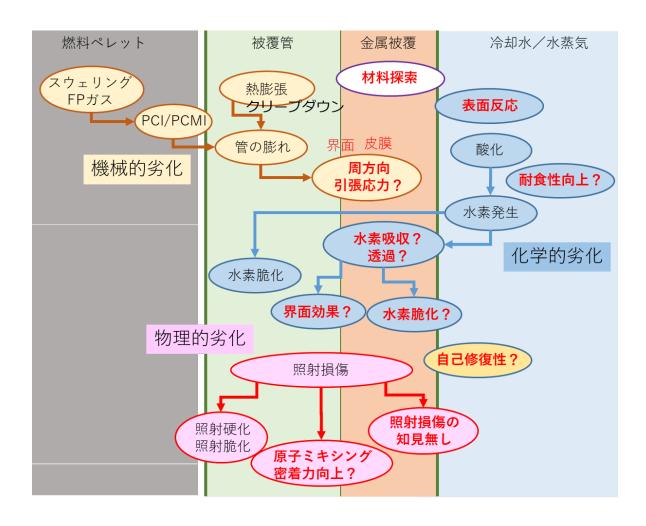
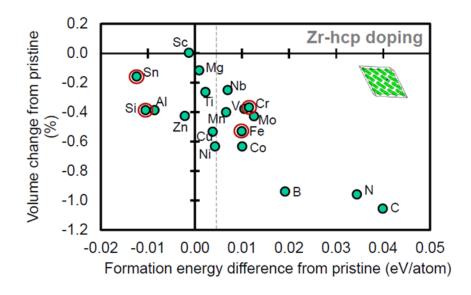


図 4.2.1 金属被覆ジルカロイ開発に必要な科学的課題



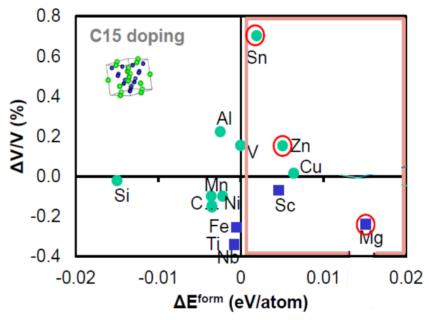


図 4.2.2 溶質原子による体積変化と形成エネルギーの第一原理計算(a)Zr 中の溶質原子、(b) $ZrCr_2$ 中の溶質原子

Temp (K)	w/o PLD-Cr	w PLD-Cr
1073	0	0
1023	0	0
973	0	0
873	0	0
823	×	
773	×	0
723		×

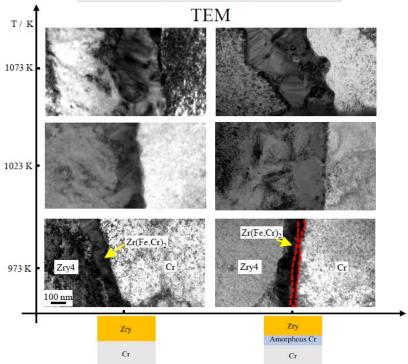


図 4.2.3 Cr/Zry-4 の拡散接合。接合時間は 4 時間。Oは接合成功。×は接合できなかったことを指す

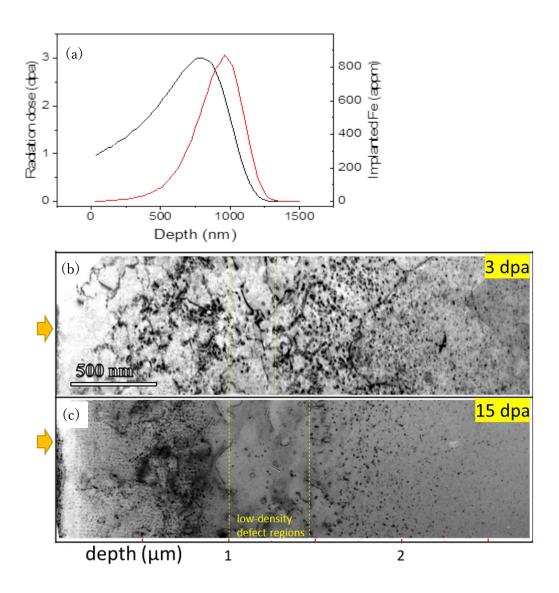


図 4.2.4 イオン照射した Cr の微細組織観察。(a) SRIM 計算結果、(b) 損傷ピーク位置の照射量 3dpa、(c) 15dpa。

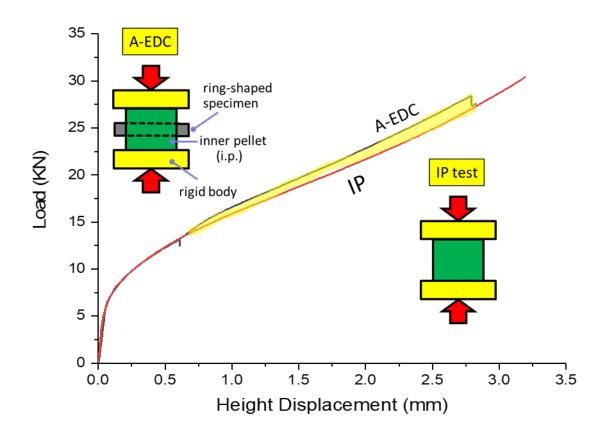


図 4.2.5 改良型中子拡管試験(A-EDC 試験)の概要

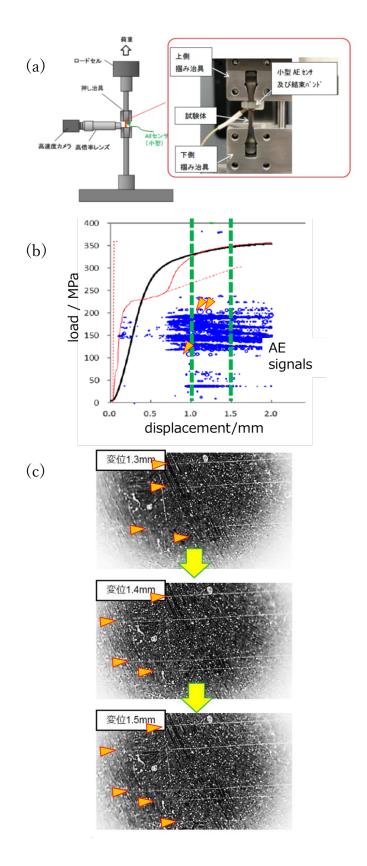


図 4.2.6 引張試験その場音響測定及び表面観察。(a)装置外観、(b)引張試験及び音響測定結果、(c)その場表面観察

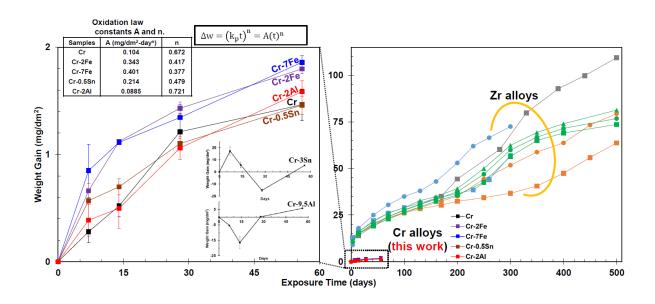


図 4.2.7 Cr-M 希薄合金の腐食試験(Zr 合金の腐食試験データ(既往研究)との比較)

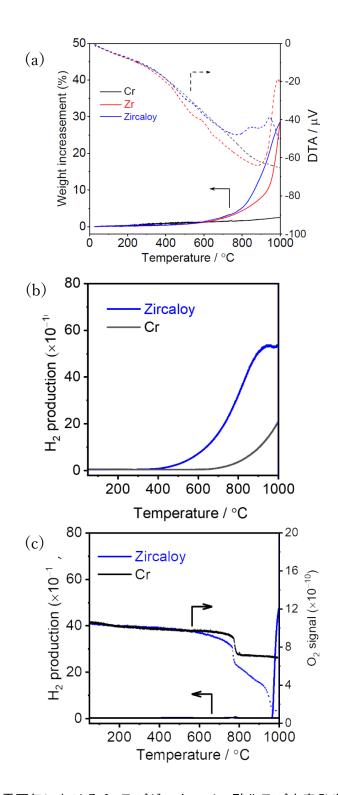


図 4.2.8 高温水蒸気雰囲気における Cr 及びジルカロイの酸化及び水素発生の温度依存性

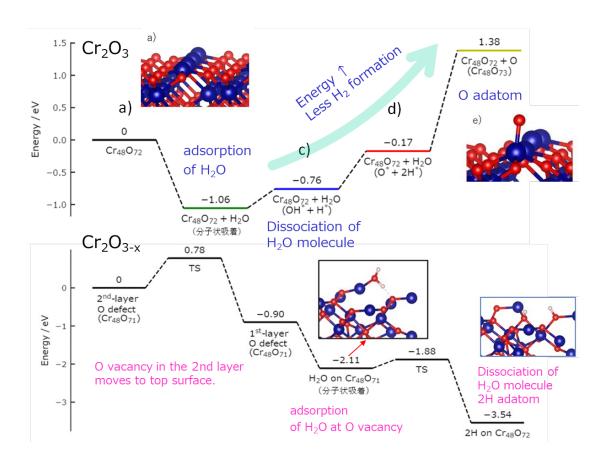


図 4.2.9 酸化 Cr表面における水分子の吸着反応と解離反応の第一原理計算結果