原シス事業 成果報告会
2022.02.01 @Zoom

金属被覆ジルコニウム合金型事故耐性燃料の開発
Accident Tolerant Fuel (Metal-coated Zircaloy) Project

東京大学　阿部弘亨、叶野 翔、楊 会龍、高鍋和広、中山 哲
東北大学　陳　迎
JAEA　山口正剛
NDC　篠原靖周、小方 宏一

福島第一原子力発電所事故の教訓を元に、事故時の事象進展を抑制する事故耐性燃料が世界的に注目されており、複数の燃料概念が提案されている。
本事業では、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。

謝辞：本研究は文部科学省原子力システム研究開発事業JPMXD02 2034500の助成を受けたものです。

事故耐性燃料（ATF）

OECD/NEA、原子力学会炉心燃料分科会等における検討

	integrity	tech level	terms
・modified zircaloy	mid	high	short
・Cr-coated Zr-alloy	mid	low～high	short
・Zr-coated Mo-alloy	?	low	mid～long ?
・FeAlCr、ODS	high	low～mid	mid
・SiC composite	very high	low	very long

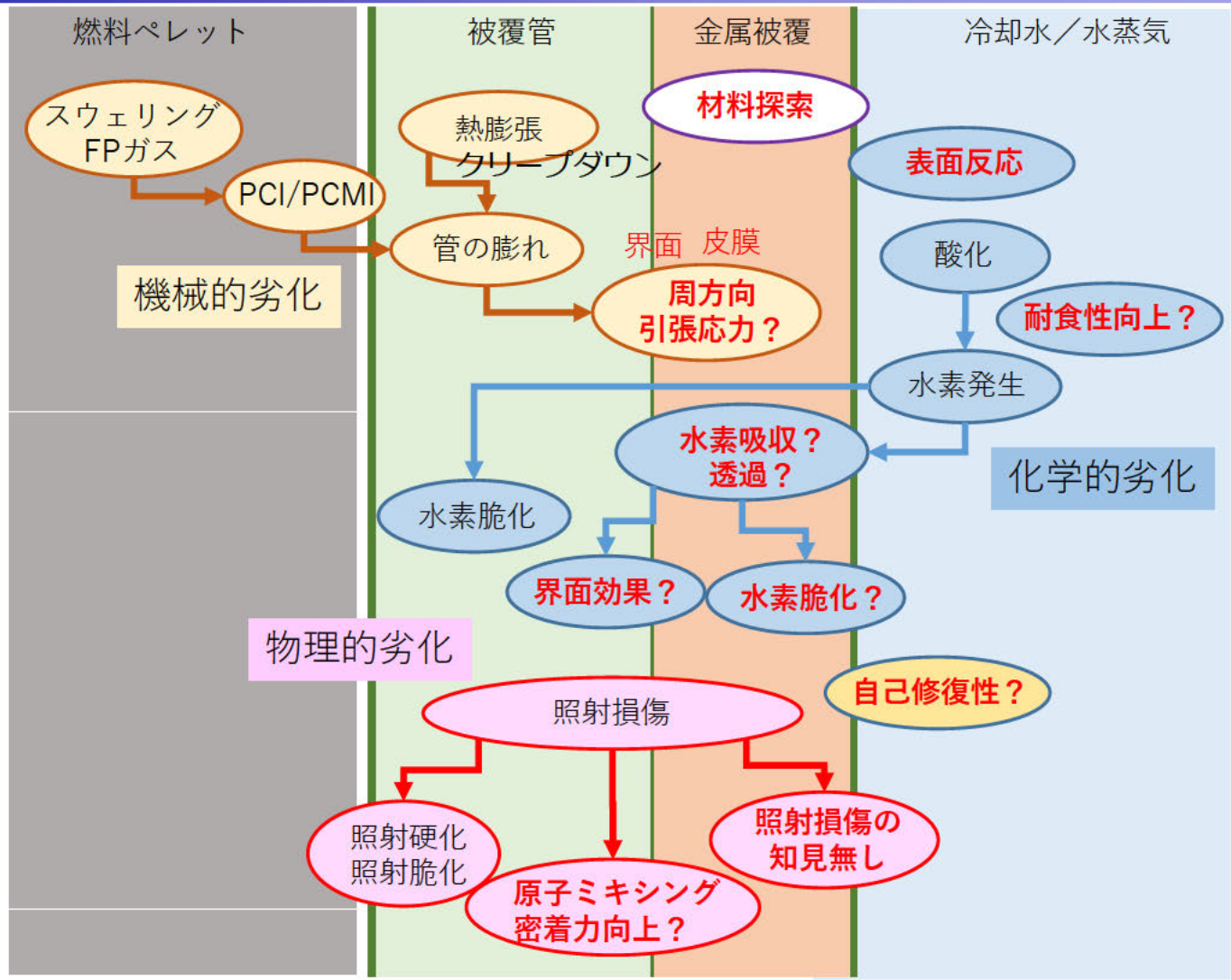
Cr被覆Zr合金は、高温での他部材との反応を抑制する思想を取り入れたものであり、Zr合金が実用材であることから、早期の実機導入可能性は最も高い、とされている。

金属被覆ジルカロイの開発と事故耐性確認に必要な科学的知見

被覆管基材および燃料については、実用材を前提とし、既存の十分な知識知見を活用する。

これを踏まえて、被覆および界面、表面における現象に特化した研究を展開する。

（将来的にはJ合金等の新材料への展開も視野に入れる。）



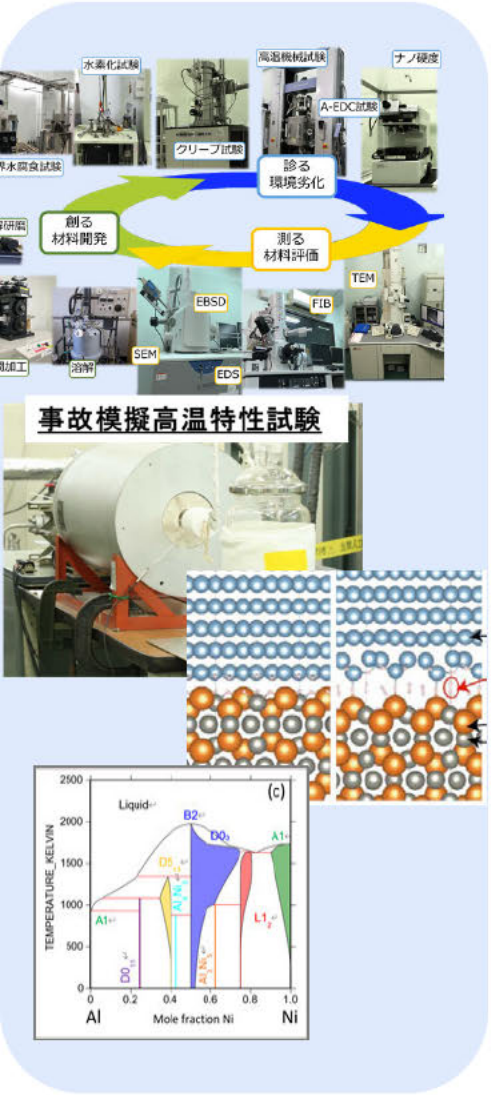
原子炉環境における被覆材の特性は良く分かっていない。

Cr酸化膜
- 安定性
- 水素障壁機能
- 自己修復性

被覆
- 安定性

界面
- 安定性
- 水素との作用

研究の構成とロードマップ



原子力工学

計算科学

触媒化学

材料工学

物理的
安定性
（照射）

シミュレーション

イオン照射

技術開発
・新規手法
・燃料開発ロジック

金属被覆型
ジルカロイ
燃料被覆管の
材料開発指針

メーカーの
製品開発研究

JAEA開発研究

電力の
実機導入
モチベーション

規制の
ロジック構築

民間規格

2年間の中間目標
・材料選択に目途
・製造方法に目途
・耐食性、水素化の確認
・照射耐性の確認

ステージゲーの目標
ほぼすべて達成

耐照射性は十分？

欠陥制御の知見
のフィードバック

材料探索
熱力学安定性

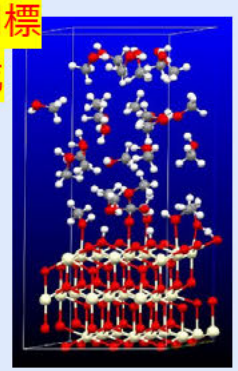
状態図

製造

接合

表面ポテンシャル
制御、界面制御の
知見フィードバック

人材育成
・学生、院生
・若手研究者
・新しい視点



機械強度は十分？

耐食性、水素抑制は十分？

脆化

腐食

水素

触媒

化学的
安定性

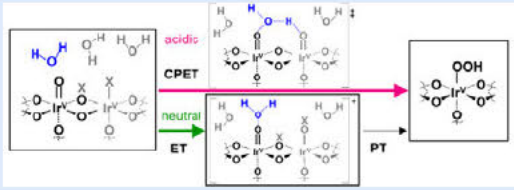
材料設計
接合材設計
のフィードバック

接合材

単体

二重管

機械的
安定性



研究進捗状況（まとめ1）

(1)材料設計

(1-1)冶金学的材料探索（計画通り）

CrおよびCr合金を被覆材とし採用。合金製造およびジルカロイ合金との拡散接合に成功。レーザーアブレーション（LA）法による接合を開始した。

(1-2)第一原理計算による合金設計（計画通り）

Cr合金開発の一環として種々の状態図を計算し、Cr-X二元系の熱力学データベースを構築した。

(2)機械的安定性確認

(2-1)曲げ試験（計画通り）

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。

(2-2)引張試験（計画通り）

金属被覆ジルカロイ合金の引張試験、水素吸収ジルカロイ合金の機械強度測定を実施。

(2-3) 改良型中子拡管試験（計画通り）

ジルカロイ管材料のA－EDC試験を実施。高温試験に拡張。二重管加工としてLA法の適用検討中。

(2-4)機械設計指針（計画通り）

有限要素計算コードによる解析進行中。機械設計に関する検討は今後実施。

(3)化学的作用の確認

(3-1)水素発生の触媒化学（計画を上回る成果）

水素発生の触媒化学のメカニズム解明にかかる水素ガス測定法を確立した。反応ガスの分析と材料分析から水素発生メカニズムとその抑制にかかる速度論モデルを構築中である。雰囲気ガス効果について新知見。

(3-2)水素発生の第一原理計算（計画通り）

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。表面酸化反応機構を評価。

(3-3)水素吸収の計測（計画通り）

ジルカロイ合金および被膜材の水素吸収試験、光学顕微鏡観察、電子顕微鏡観察、微細化学分析を実施。

研究進捗状況（まとめ2）

(3-4)水素吸収の第一原理計算（計画通り）

計算コード作成と計算支援ツールを開発。今後金属中の水素のトラップエネルギーの計算を行う。

(3-5)水素化の組織シミュレーション（計画通り）

キネティックモンテカルロ計算コードによる計算実施中。

(3-6)腐食試験と水素脆化の計測（計画通り）

腐食試験と水素吸収試験を実施中。水素脆化の計測は水素量測定と機械試験により確認。

(4)物理的安定性の確認

(4-1)照射損傷の分子動力学計算（計画通り）

分子動力学計算コードを用いジルコニウムの照射欠陥をシミュレーション。Cr基合金に適用中。

(4-2)照射損傷観察と照射硬化／脆化評価（計画通り）

被覆金属の照射硬化を評価。水素イオン注入試験を実施。加速器の高エネルギー化改造中。

(4-3)界面における事象の理論計算（計画通り）

計算コード作成と計算支援ツールを開発した。金属界面の計算を実施中。

(4-4)界面における事象の計測（計画通り）

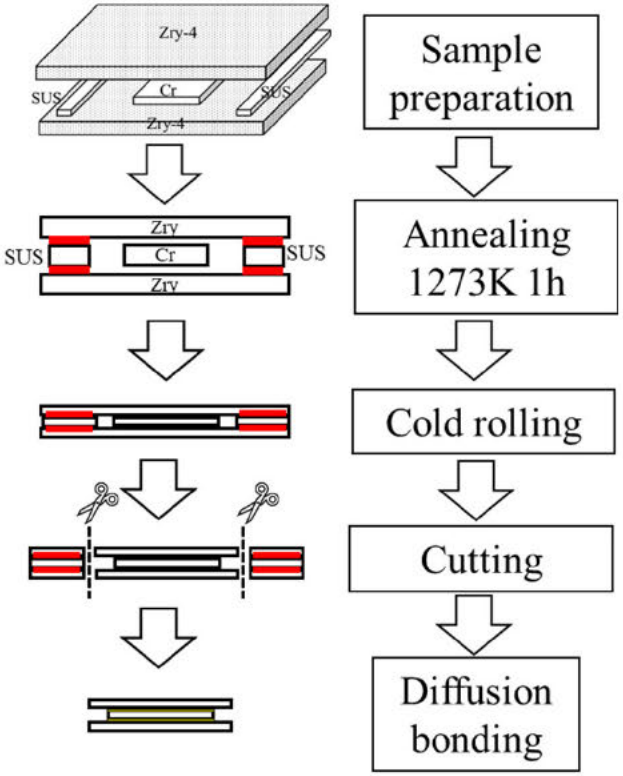
イオン照射材の微細組織分析を実施。Ｘ線回折装置への表層分析機構導入を実施中。

(5)評価委員会（計画を上回る成果）

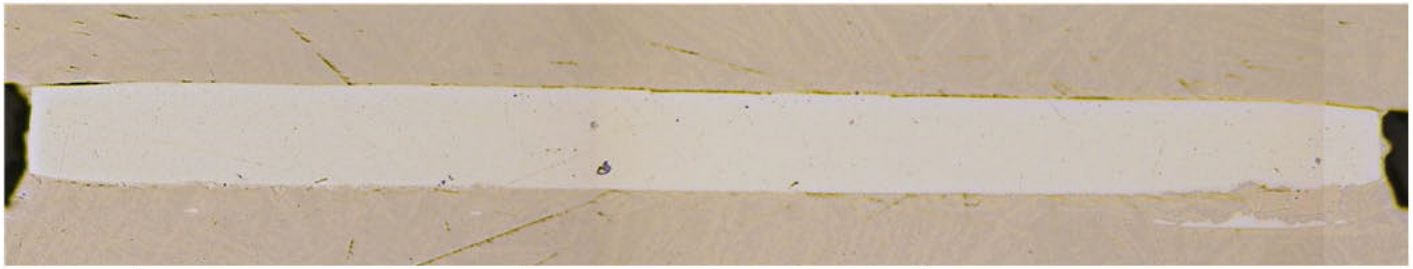
研究代表者の下で連携を密にして研究を進める。9月に研究会を開催。代表者との個別面談によるフォローアップ。2月にJAEAと共同主催で研究会開催。国際WSを早期に開催。日本原子力学会との連携。

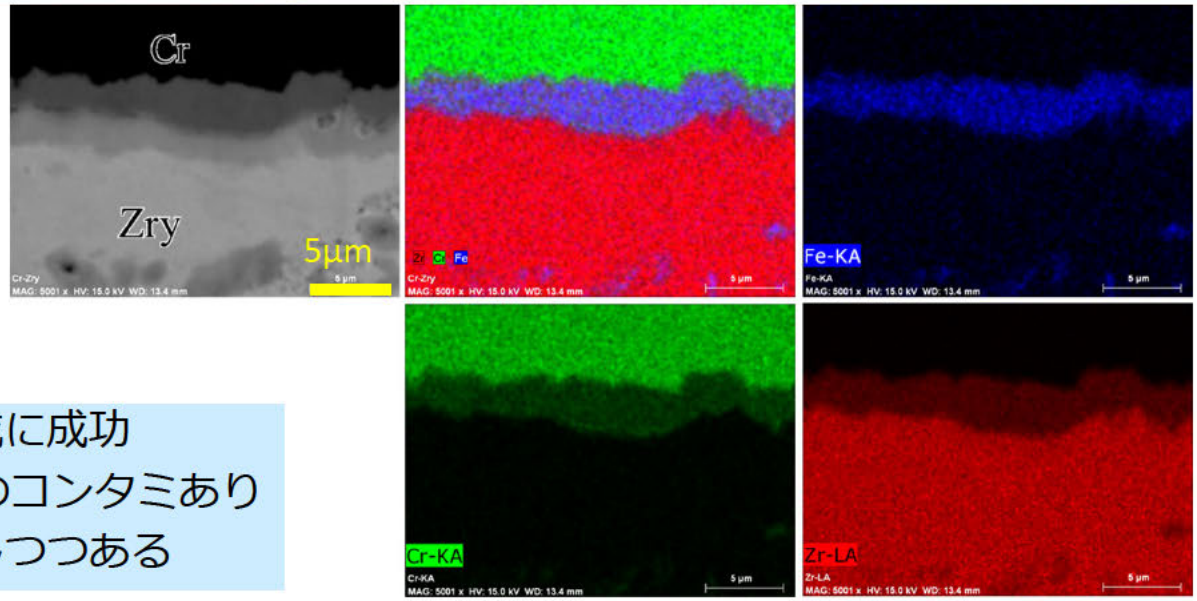
成果の一例：Cr被覆ジルカロイの合成

Cr/SUS/ZryおよびCr/Zryの拡散接合



Compression ratio~10%;
Holding condition: 1273K 4.5 h-furnace cooling





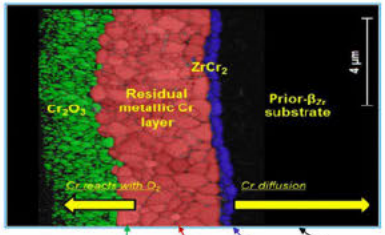
拡散接合による界面形成に成功
SUS由来と思われるFeのコンタミあり
コンタミ低減には成功しつつある

第一原理計算による合金設計

Cr被覆Zr合金設計に関わる重要な基礎相と状態図の第一原理熱力学計算 (DFT+CALPHAD)

シナリオ：Cr-O – Cr-X - Zr

基礎二元系の状態図の精密化



基礎規則相、固溶体相の熱力学モデル

Cr_2O_3

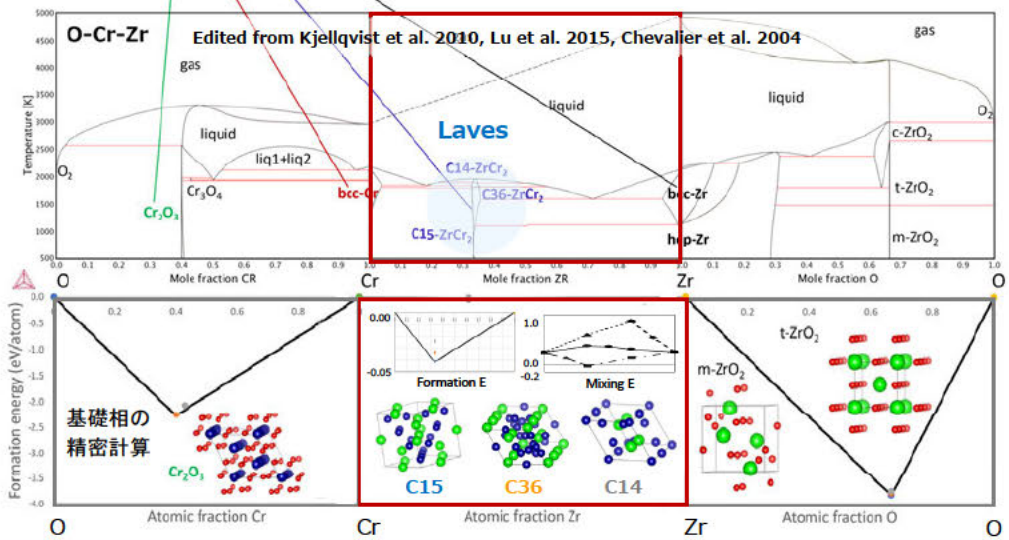
bcc Cr with dissolved Zr and O

$ZrCr_2$ or $Zr(Cr,Fe)_2$, $Zr(Cr,Ni)_2$

C15:$(Cr,Zr)_2(Cr,Zr)$, C36,C14:$(Cr,Zr)_4(Cr,Zr)_6(Cr)_2$

bcc Zr with dissolved Cr,O, (Cr,Zr)(Va)3

hcp Zr with dissolved Cr,O, (Cr,Zr)(Va)0.5



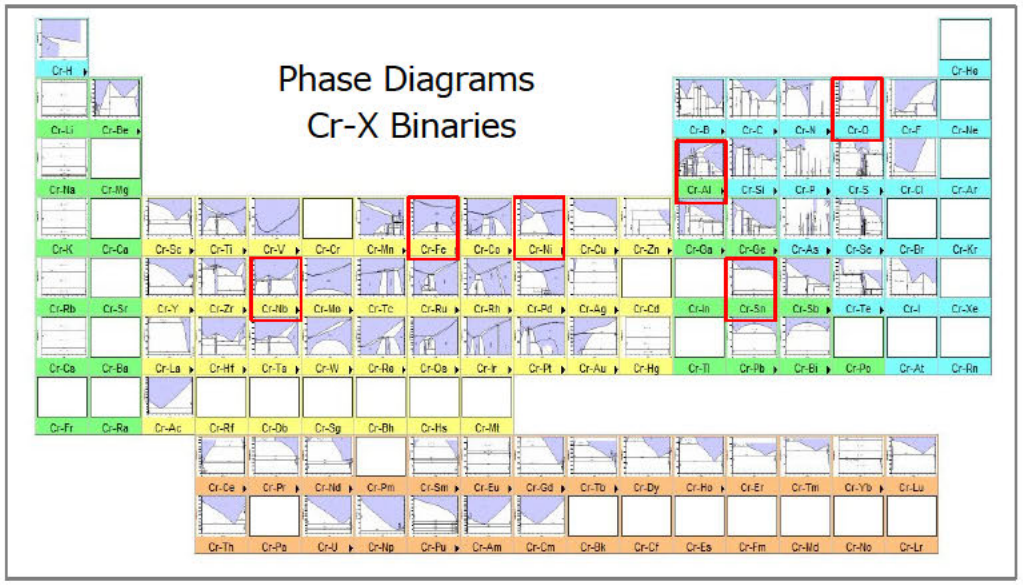
Cr-X(dilute)安定系の探索

Cr基の希薄合金固溶体：微量添加元素X@Cr (X=Ni, Fe, Nb, Sn, O)

Cr-rich側安定性解析、固溶度、状態図計算

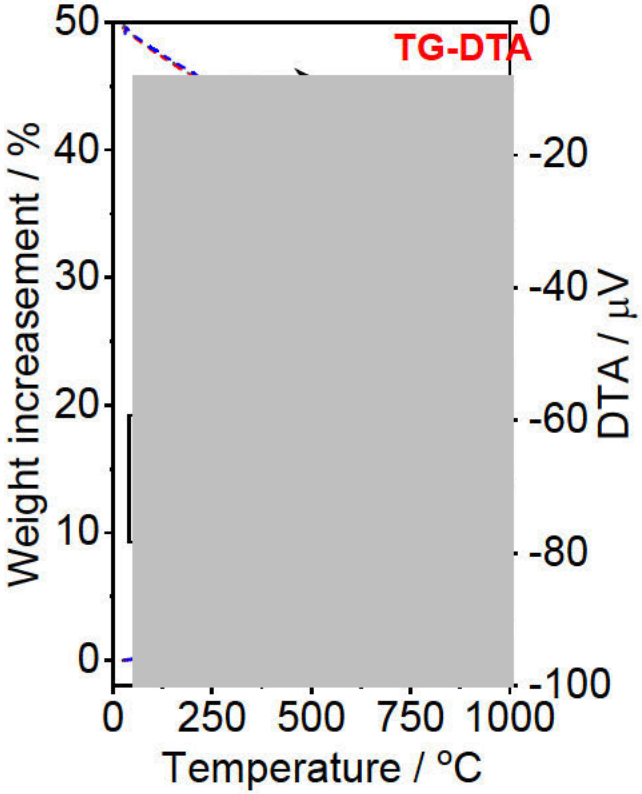
固溶体モデル：SQS（Special Quasi-random Structures）

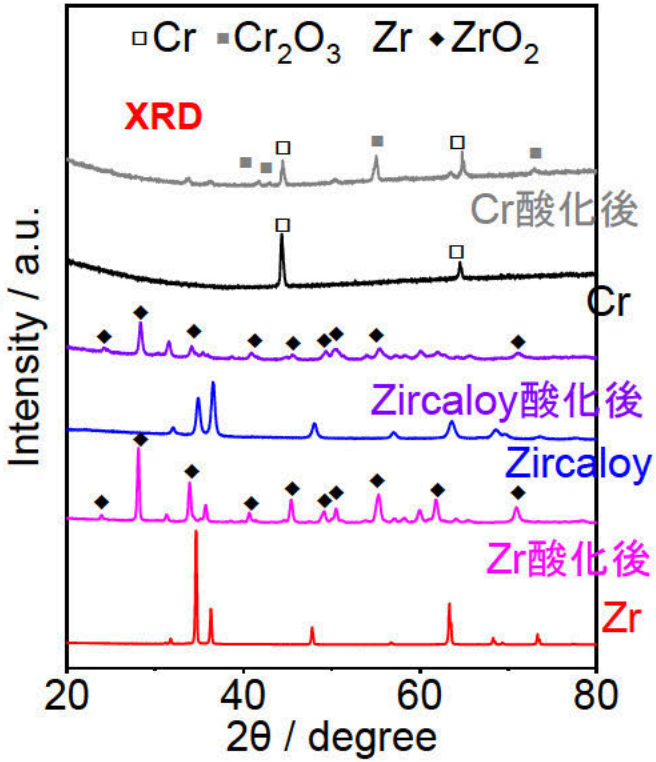
$$F(V,T)=E_{el}(V)+E_{vib}(V,T)-TS_{vib}(V,T)-TS_{conf}(V,T)+TS_{ele}(V,T)$$



触媒化学の応用

空気／水蒸気中の酸化反応と結晶構造評価





- ジルカロイの大きな重量増加および発熱
- 酸化ジルカロイではZrO_2の回折ピークが観測

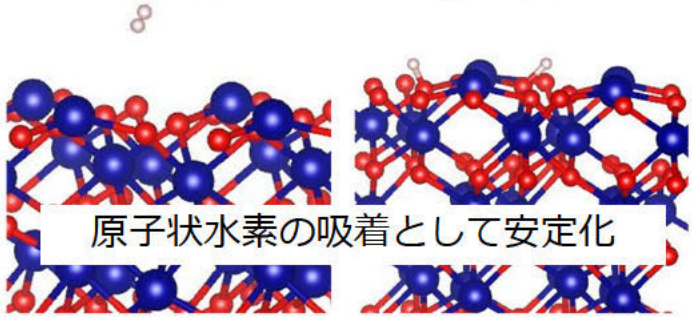
Weight: 15-20 mg; Ramping rate: 5 °C min^{-1} ; Condition: air/water vapor (20°C)

第一原理計算

$$E_A = E_{total} - E_{mol} - E_{surf}$$

水素分子
分子吸着

解離吸着

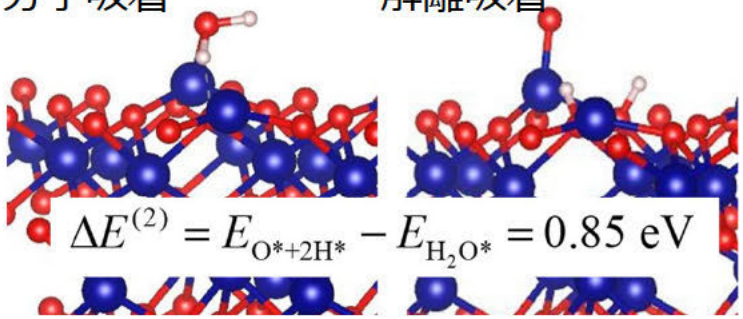


$E_A = -0.11$ eV

$E_A = -1.03$ eV

水分子の
分子吸着

解離吸着



酸化Cr表面では水分子の解離は生じにくい

Cr／Zry界面：水素の第一原理計算

水素トラップ第一原理計算用ツールの構築(GitHub)

README.md

Get a package: py4vasp-0.0.2.tar.gz

- Download from https://github.com/mstkymgch/0_py4vasp/dist/py4vasp-0.0.2.tar.gz
- Please contact yamaguchi.masatake@jaea.go.jp.
- Add the following lines in ~/.bashrc for preparation (by using ITO Portal system or editor software)

```
$ tail ~/.bashrc
...
module load python/3.6.2
module load vasp/5.4.4-cpu
export RUBYLIB=$HOME/py4vasp-0.0.2/r4vasp
export PATH=$HOME/py4vasp-0.0.2/r4vasp:$PATH
```

Prepare the environment for py4vasp

- scipy-1.4.1 module should be installed by pip3 command for py4vasp. Newer versions may cause troubles.

```
$ source ~/.bashrc
$ pip3 install scipy==1.4.1 --user  # install python module "scipy 1.4.1" for py4vasp
...
```

- yaml or pyyaml module is necessary.
  - It is necessary for creating and removing crystallographically equivalent sites.

```
$ pip3 install pyyaml==5.3.1 --user  # yaml module is necessary for spglib
...
```

- spglib (space group library for crystal symmetry by A. Togo)
  - https://spglib.github.io/spglib/

```
$ pip3 install spglib==1.15.1 --user
...
```

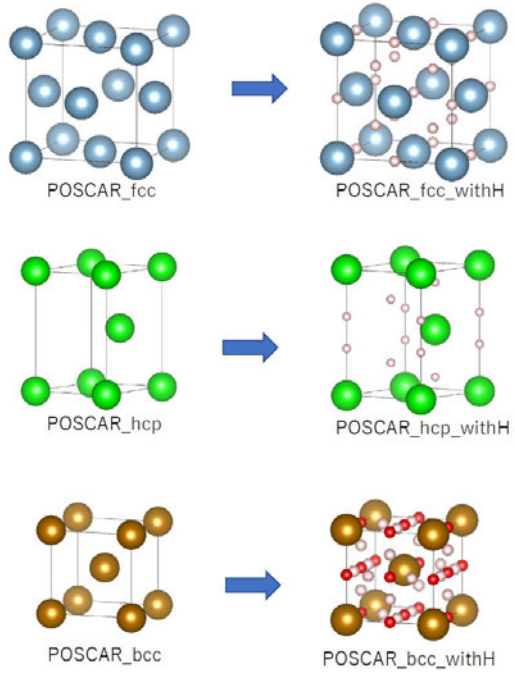
- VASP potential files (PAW-PBE) should be stored in "$HOME/VASP5/potpaw_PBE/". This directory and potential files in it are used by potcar.rb in r4vasp.

```
$ ls $HOME/VASP5/potpaw_PBE/
Ac       B_s     Cd         Cu_new  Fe_pv      ...
```

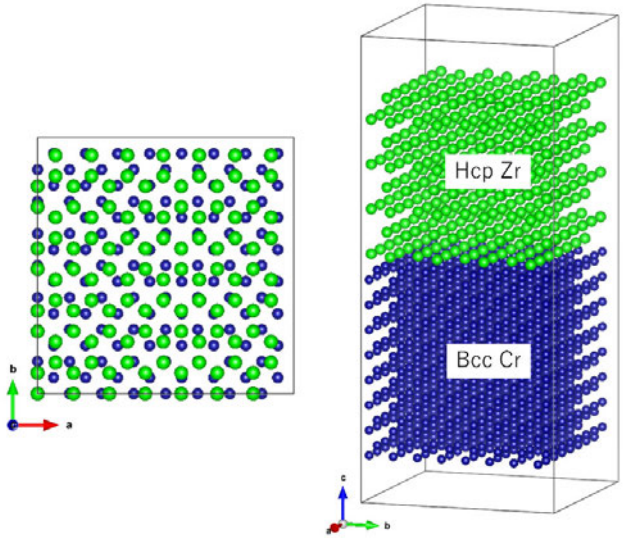
- Unzip and install py4vasp-0.0.2

```
$ tar -xzvf py4vasp-0.0.2.tar.gz
```

水素トラップサイト生成ツール



Cr-Zr等界面作成ツール

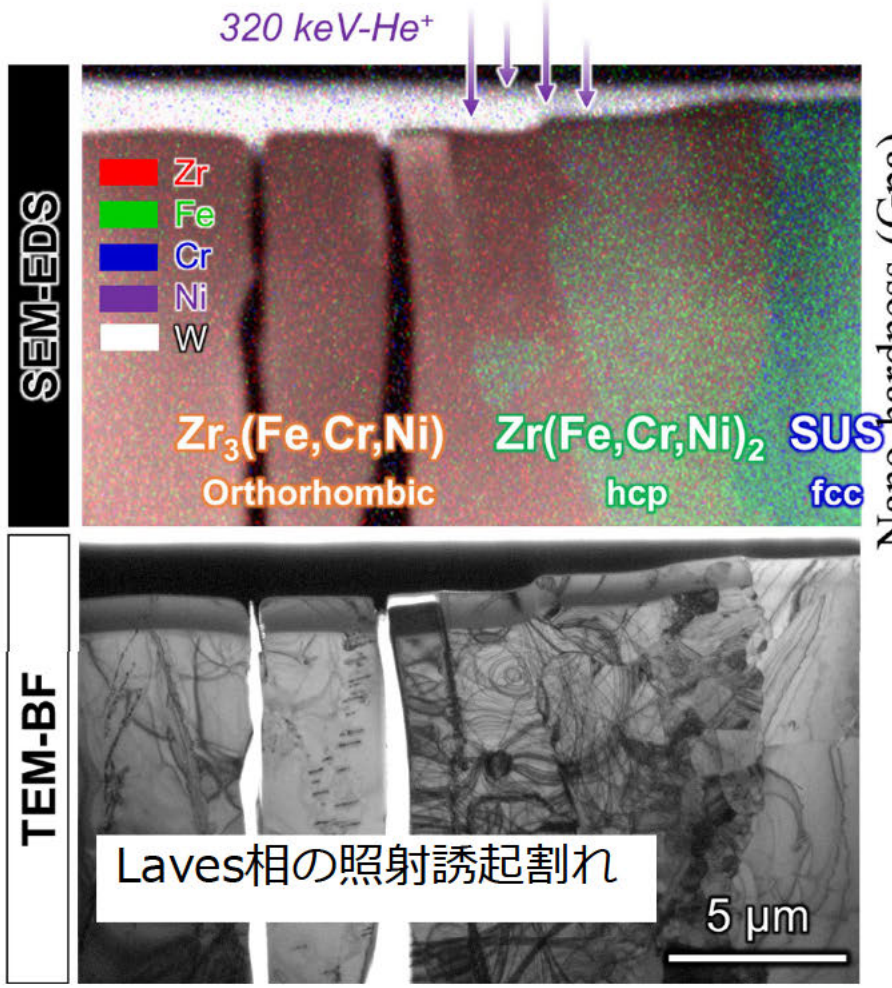


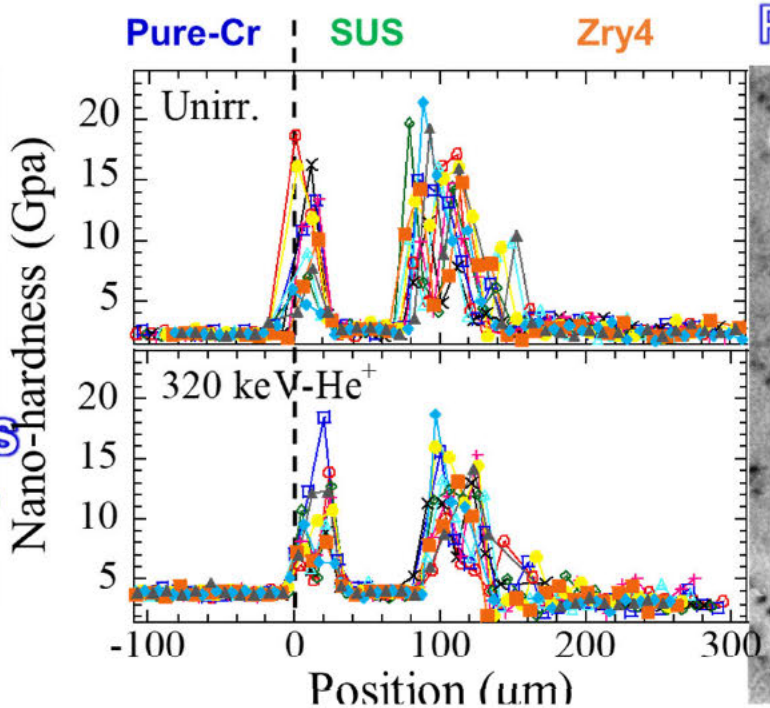
- Cr被覆ジルカロイにおける水素トラップを第一原理から計算するためのツール(python)構築
- 水素用格子間サイト生成
- 整合、非整合界面作成

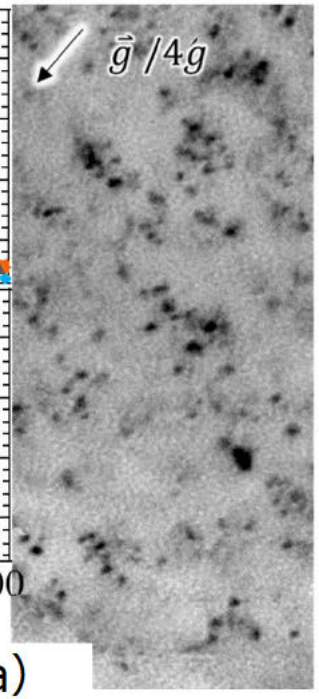
Cr被覆ジルカロイ被覆管の照射特性

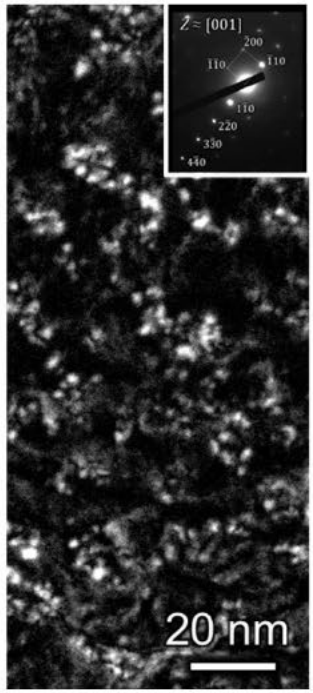
協力：長岡科技大
村上先生（現、東大）

室温にて320 keV-He⁺を照射し、微細組織と超微小硬さを評価した.









Cr被膜部の照射硬化（~1.4 GPa）

転位ループ形成に伴う硬化と推測
（Heバブルは確認されない）

Cr／Zry界面での金属間化合物形成を
抑制する接合技術が要

ジルカロイ表面の被膜性状変化その場測定システムの構築

目的：外力による被膜の破壊進展機構及び破壊要因の解明

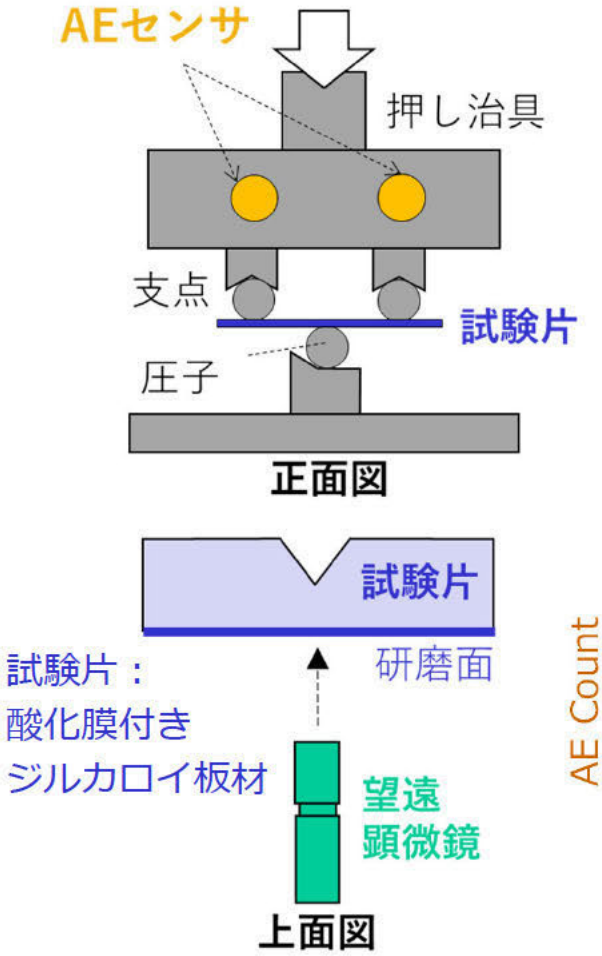


図1 三点曲げ機械試験体系

写真1 曲げ試験後の試験片

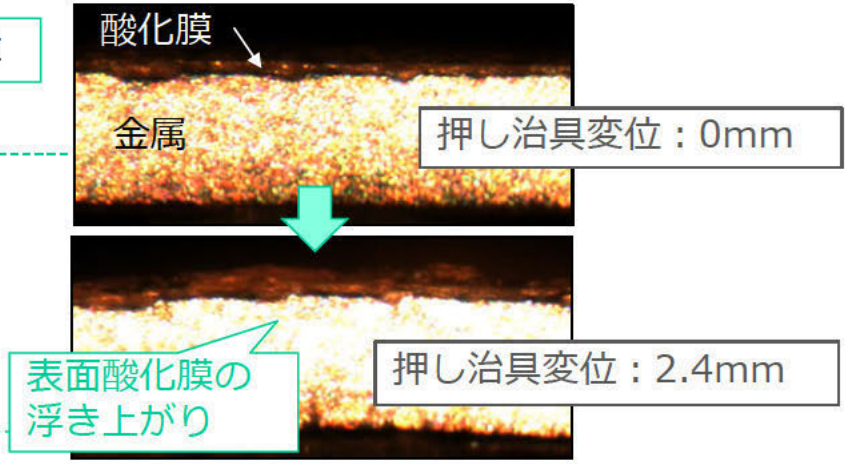


写真2　試験片側面の変化

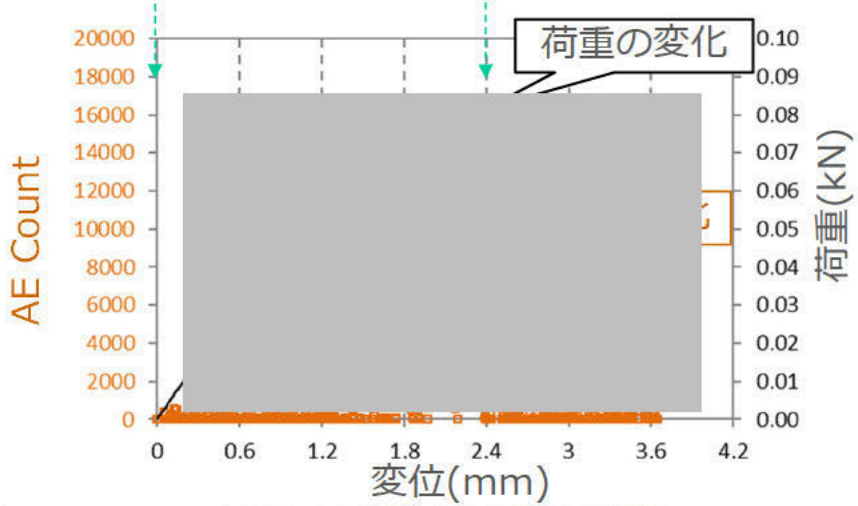


図2 AE信号と荷重-変位

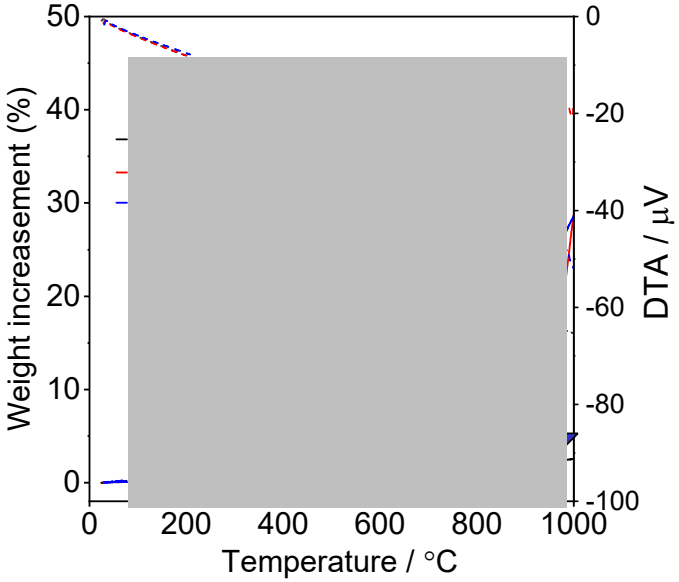
- 被膜の性状変化映像、荷重の変化及びAE信号の変化を同期して取得することができた。
- 今後、より測定精度を上げると共に、高温条件用の体系を構築予定。

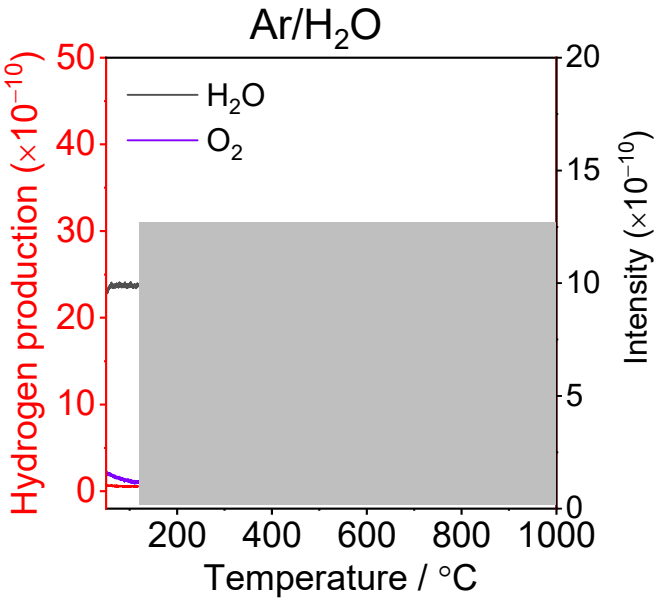
特段の成果（水素発生に及ぼす雰囲気効果）

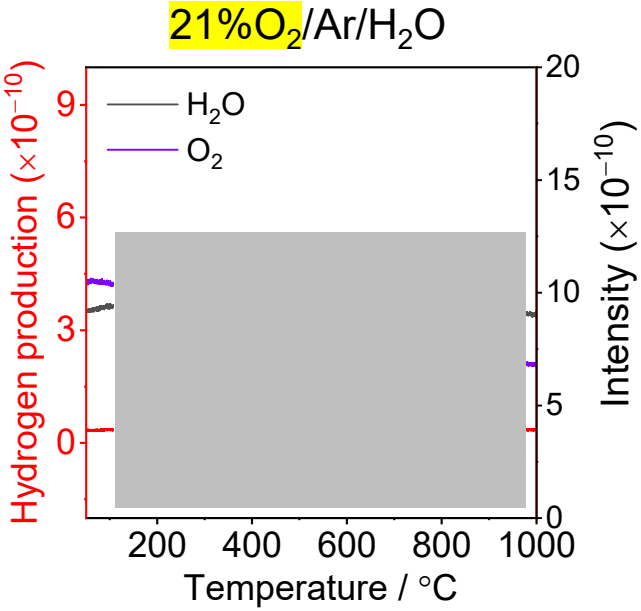
TG-TGA

Weight: 15-20 mg; Ramp: 5 °C min^{-1} ; Condition: air/H_2O

Weight: ca. 1.5 g; Ramp: 5 °C min^{-1}







Crによる対酸化特性

酸素共存による水素発生の抑制

Zryで観察された900℃超での水素発生も抑制

Crコートによる事故耐性の向上の明確化に成功

事故時対策としての新しい方策の提示

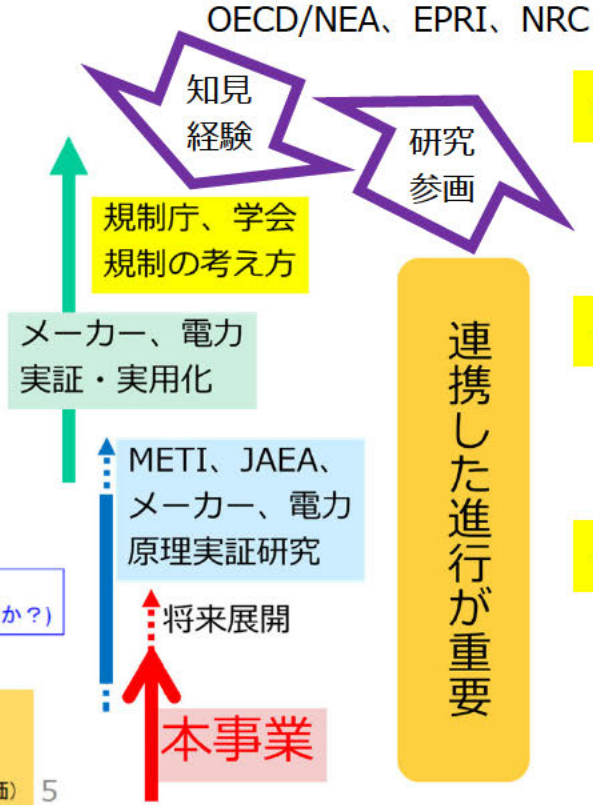
波及効果：国内研究の先導と他機関連携

技術成熟度（TRL）

TRL		開発段階
性能実証	9	商用炉利用
	8	新たな許認可・規格基準に基づく新型燃料の全炉心装荷、燃料品質の確認
	7	新型燃料の製品化、実ベンダーによる最終設計の確立 商用燃料として製造技術確立、新型燃料集合体の先行照射 (LUA)
原理実証	6	新型燃料集合体の性能実証、安全評価基準の確立 新たな許認可・規格基準に基づく、プロトタイプ燃料集合体(LTA)の設計と照射試験 新型燃料製造プラントの設計
	5	プロトタイプ燃料棒の性能実証 LTR照射試験 (燃料装荷、商用炉照射) ← 米国の2022年目標 新型燃料製造プロセス性能の証明
	4	新型燃料（プロトタイプ）の概念設計、燃料設計パラメータの確立 プロトタイプ燃料の照射試験 (燃料装荷なし、照射炉) 燃料製造要素技術の証明
概念実証	3	燃料概念の実証、サンプル照射試験 ← フランスが重視する開発段階 (実用化に対しpotential killerが存在するか否か？) 工学技術の開発目標の設定
	2	新たな燃料概念の具体化、達成可能範囲の評価 技術オプションの評価
	1	新たな燃料概念の提案 開発課題の抽出

米国レポートに準じ、報告者がとりまとめたもの
TRL評価においては、これを技術分野ごとにブレークダウンし、要素技術ごとにエビデンスを示して、技術の現状評価を行う。(例：分離変換技術のTRL評価)

JAEA倉田　日本原子力学会 核燃料部会 軽水炉燃料等の安全高度化ロードマップ検討WG資料



・国際WS
アジアジルコニウム会議（AZW）の日本開催

・原子力学会
標準委員会におけるATF検討との連携

・JAEA/メーカー/METI事業
TRL=2~4を担う事業との連携、およびメーカー、電力、規制との連携
国内WSを2月に開催

本事業を含め、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適切に行われる体制の構築に成功している。

まとめ

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、更なる酸化を引き起こすサーマルフィードバックが生じ炉心溶融に至った。これを抑制する事故耐性燃料が近年注目され、複数の燃料概念が提案されている。

本事業では、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。

この材料については、基材は実用材であり十分な知識知見がある一方で、金属被覆に関する知見は皆無に近い。

そこで、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し、実用化に向けた知見を整える。この新材料の物質選択、製造法、機械強度、腐食特性、照射特性といった知見を習得し、金属被覆付きジルカロイ合金として完成させる計画としている。