

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。

事故耐性燃料 (ATF)

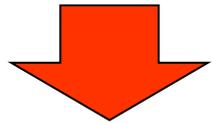
OECD/NEA、原子力学会炉心燃料分科会等における検討

	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。

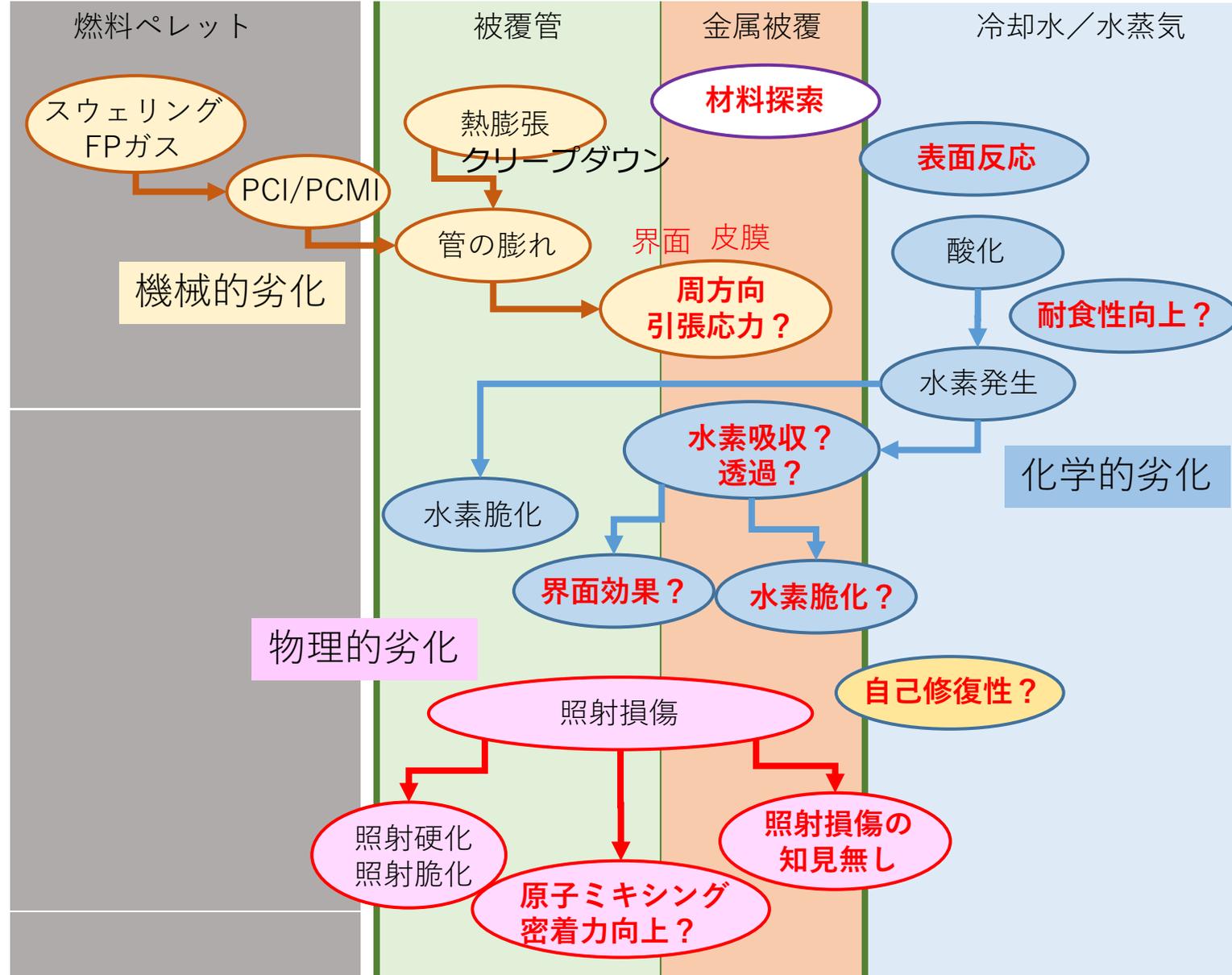
金属被覆ジルカロイの開発と事故耐性確認に必要な科学的知見

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。)



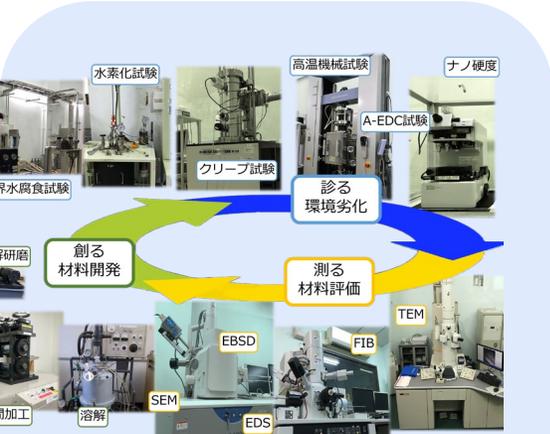
原子炉環境における被覆材の特性は良く分かっていない。

- Cr酸化膜**
- ・安定性
 - ・水素障壁機能
 - ・自己修復性

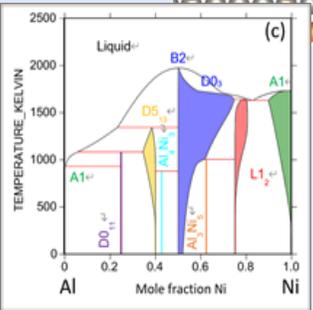
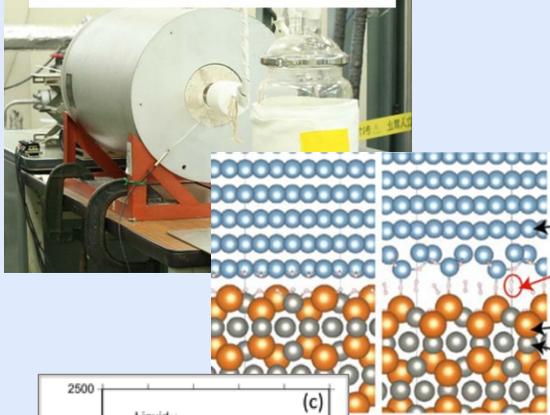
- 被覆**
- ・安定性

- 界面**
- ・安定性
 - ・水素との作用

研究の構成とロードマップ



事故模擬高温特性試験



物理的安定性 (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

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

材料探索 熱力学安定性



表面ポテンシャル制御、界面制御の知見フィードバック

欠陥制御の知見のフィードバック

機械強度は十分?

人材育成
・学生、院生
・若手研究者
・新しい視点

耐食性、水素抑制は十分?



化学的安定性

材料設計
接合材設計
のフィードバック



機械的安定性

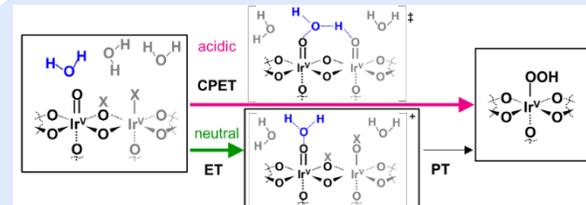
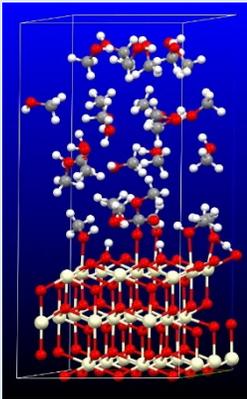
JAEA開発研究

メーカーの
製品開発研究

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



当事業の研究実施者と研究評価委員会（敬称略）

参画者

東大 阿部（代表者）

東大 高鍋

東大 中山

東北大 陳

東北大 Theresa

JAEA 山口

NDC 篠原

NDC 小方

阿部研究室

叶野、楊、Cui、K.J. Wei

大学院生

評価委員

東大 関村

東大 村上

JAEA 加治

東電 山内 → 鶴田

関電 尾家 → 小原 → 荻田

MHI 福田 → 村上

MNF 佐藤

NFI 大脇

発表の内容

1. 背景と目的

2. プロジェクトの構成

3. 材料設計、材料開発

4. Cr/ジルカロイの接合

5. 腐食特性、表面反応、水素

6. 照射影響

7. 機械試験

- A-EDC試験法の開発

- 引張／曲げ試験その場分析

8. まとめ

9. 成果の波及効果

● Crの耐食性は良好。水素挙動は不明

● 炉内挙動はよくわかっていない

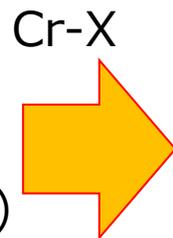
● 延性脆性遷移温度も高い

⇒ 合金化による材料改善の可能性がある

● コーティング材にした時の性能は不明

ATFのコーティング材としてのCr-X合金の基本的考え方

- Cr-X固溶体は安定であること (ΔE_f : small)
- Zr-X固溶体は安定であること (ΔE_f : small)
- ZrCr₂中のXにより相不安定となること (ΔE_f : large)
- 体積変化が小さい（ひずみ蓄積やクラック形成を抑制）
- 中性子吸収断面積が小さい



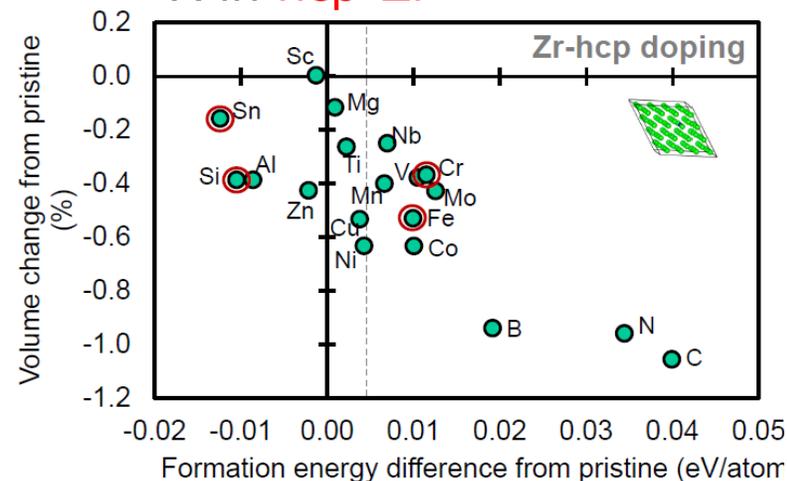
Sn, Zn, Mg

$\Delta E_f(\text{ZrCr}_2) < \Delta E_f(\text{Cr})$
 \Rightarrow ZrCr₂に濃化
 \Rightarrow ZrCr₂の形成抑制

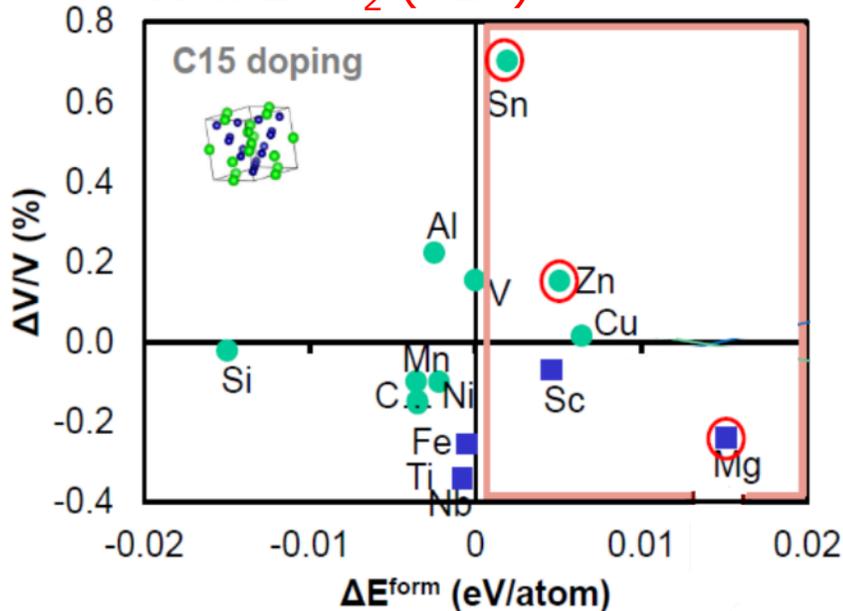
Al

ZrCr₂とCrの双方に安定
 $\Delta E_f(\text{Cr})$ がわずかに小さく、Cr中に濃化

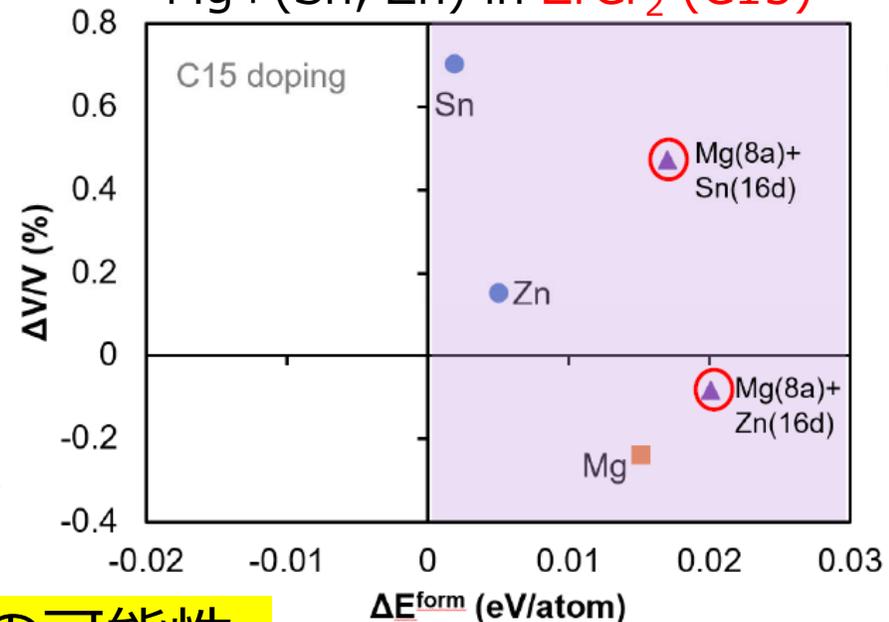
X in hcp-Zr



X in ZrCr₂ (C15)



Mg+(Sn, Zn) in ZrCr₂ (C15)



Supercell 3x3x3 bcc cells (54 atoms)
doping concentration 1.85%

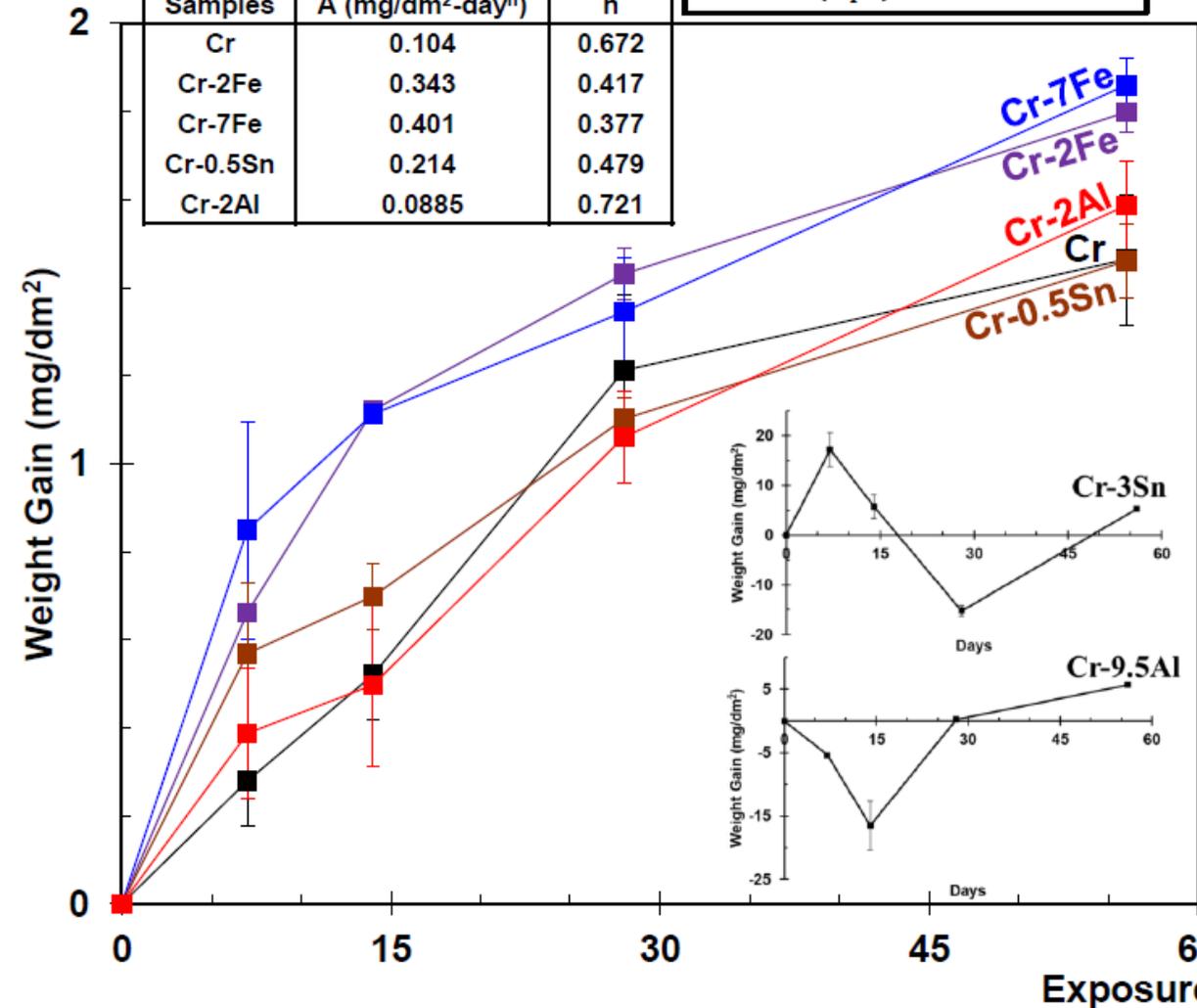
Cr-X合金 (X: Sn, Zn, Mn, Al) の可能性

材料設計（耐食性の確認）

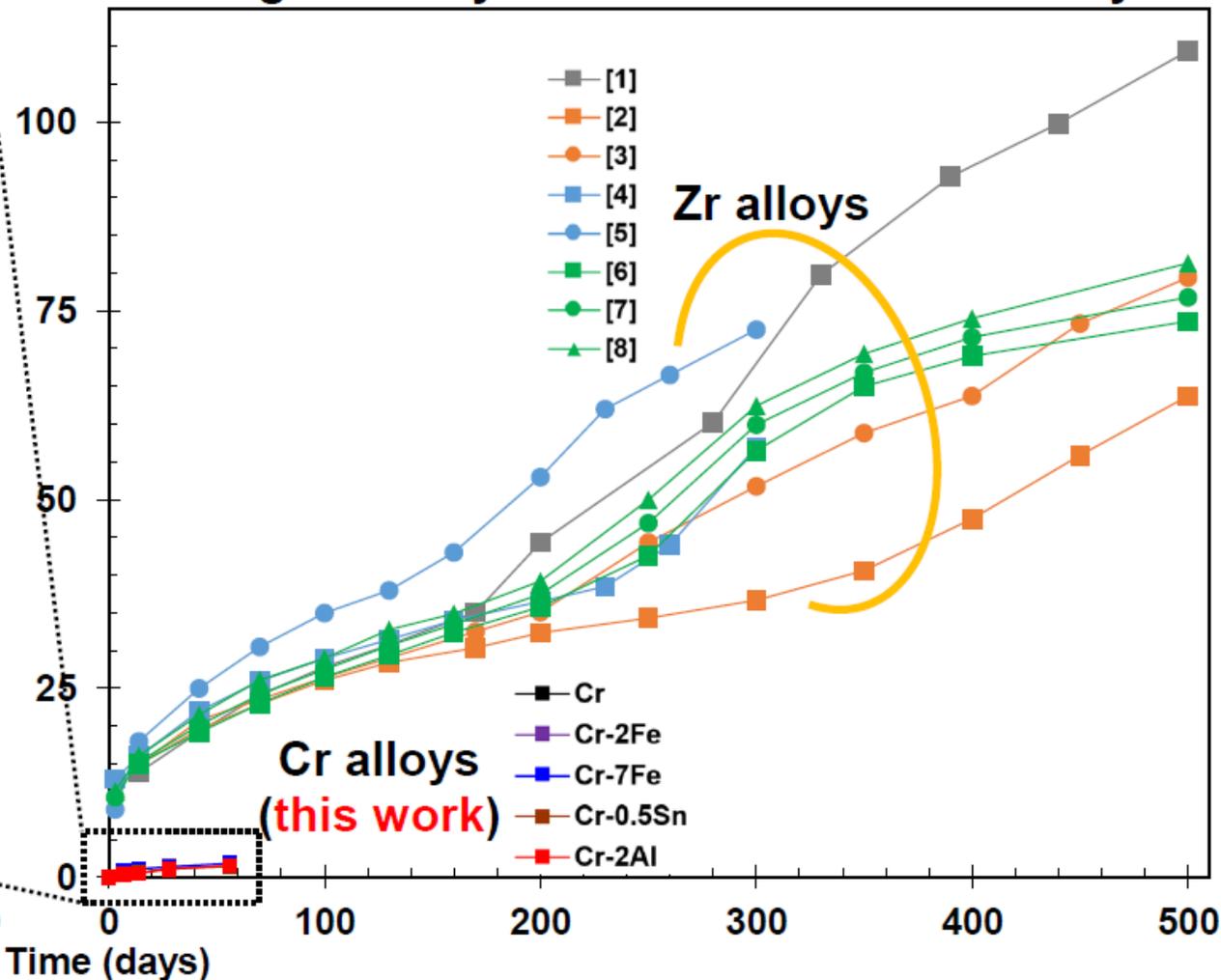
Oxidation law [ref 1]
constants A and n.

Samples	A (mg/dm ² -day ⁿ)	n
Cr	0.104	0.672
Cr-2Fe	0.343	0.417
Cr-7Fe	0.401	0.377
Cr-0.5Sn	0.214	0.479
Cr-2Al	0.0885	0.721

$$\Delta w = (k_p t)^n = A(t)^n \quad (6)$$



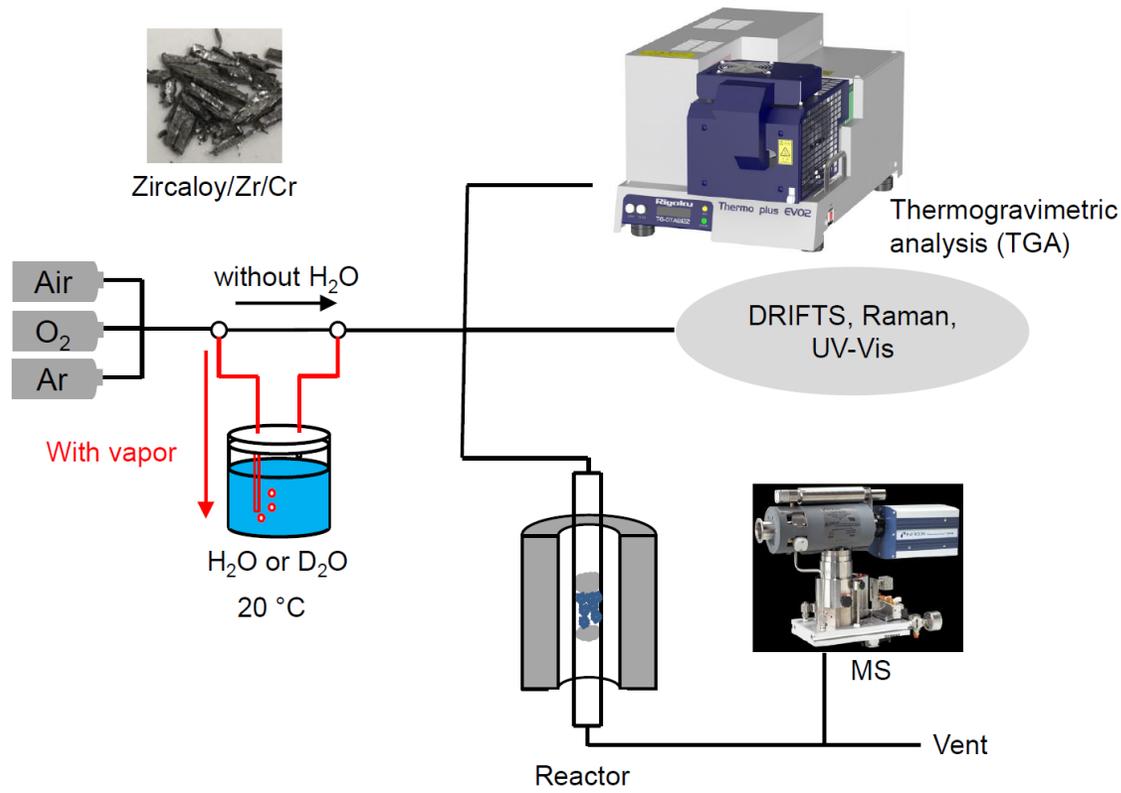
Corrosion weight gains of Cr alloys (**this work**)
are significantly lower than those of Zr alloys!



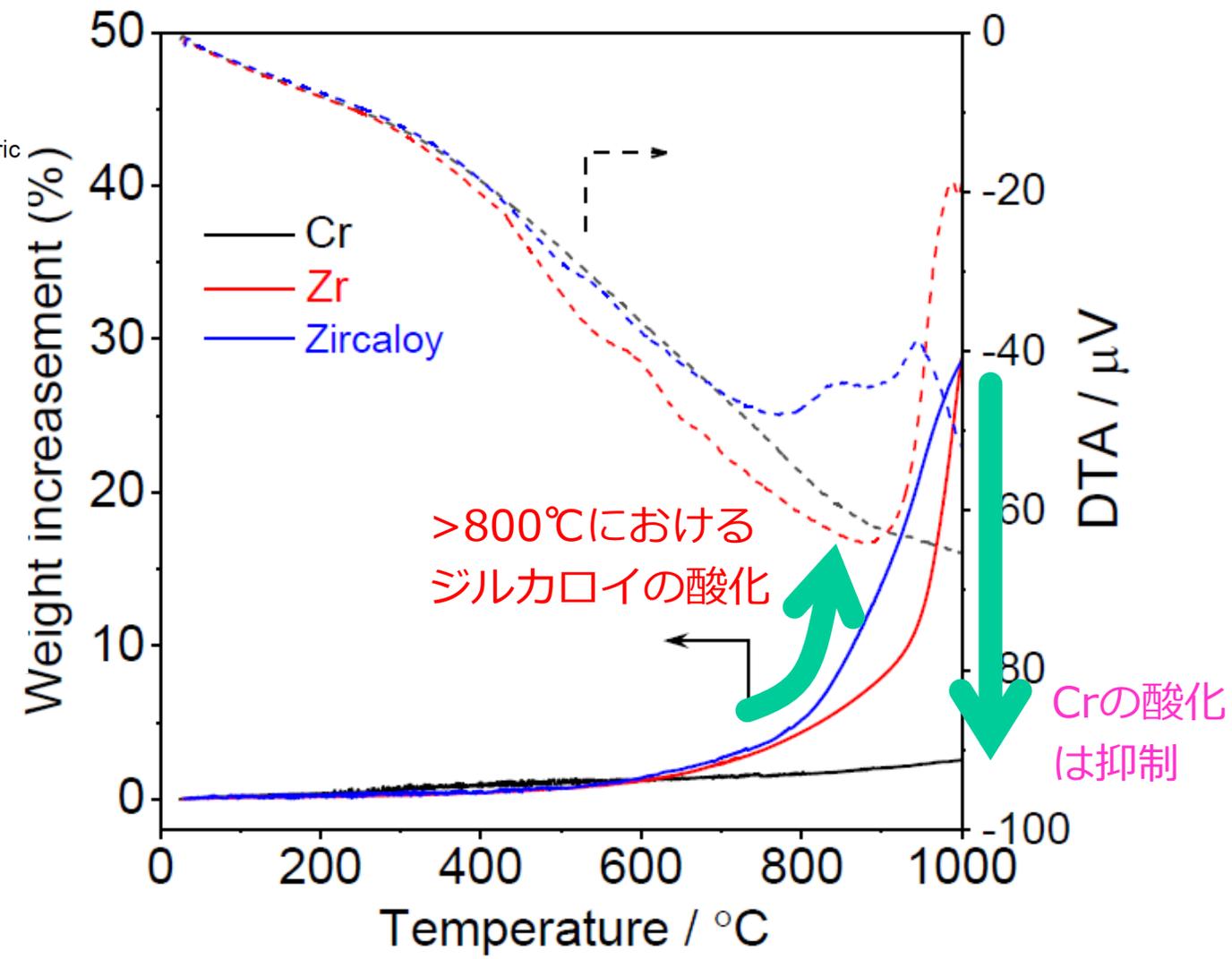
Cr-X合金の耐食性は良好

※Znも同等の性能を確認済

Cr表面における高温水反応

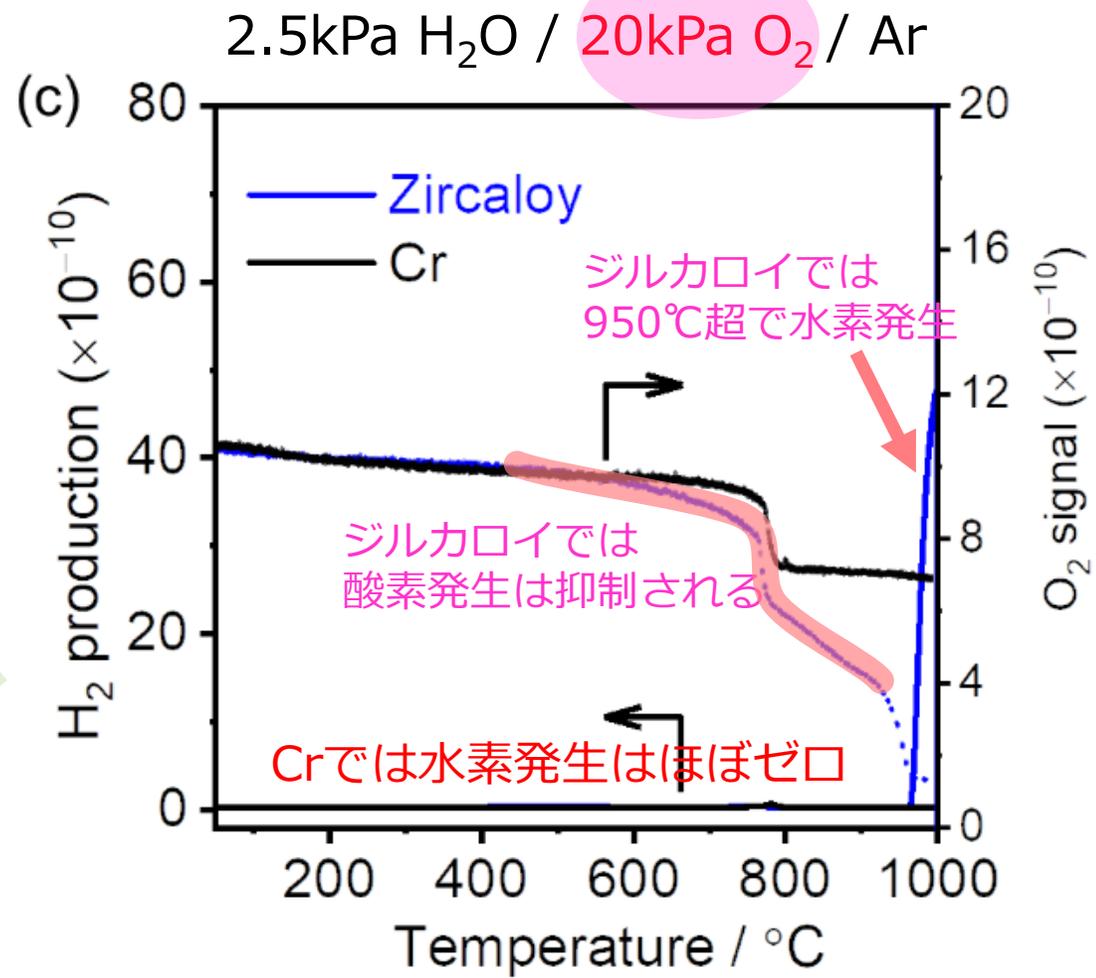
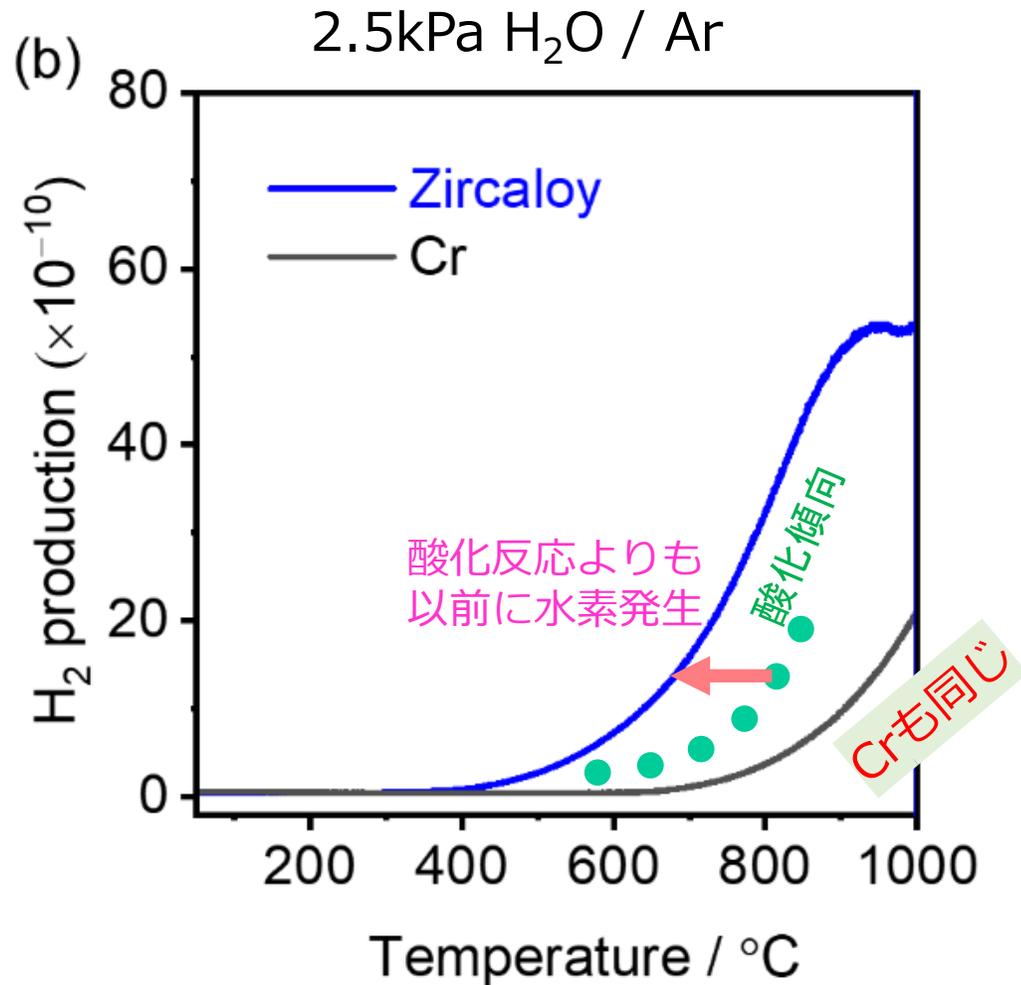


Weight: 15-20 mg; Ramp: 5 K min⁻¹;
Condition: 20 kPa O₂/2.5 kPa H₂O/Ar



Crの耐酸化性の確認

高温水反応条件での水素発生

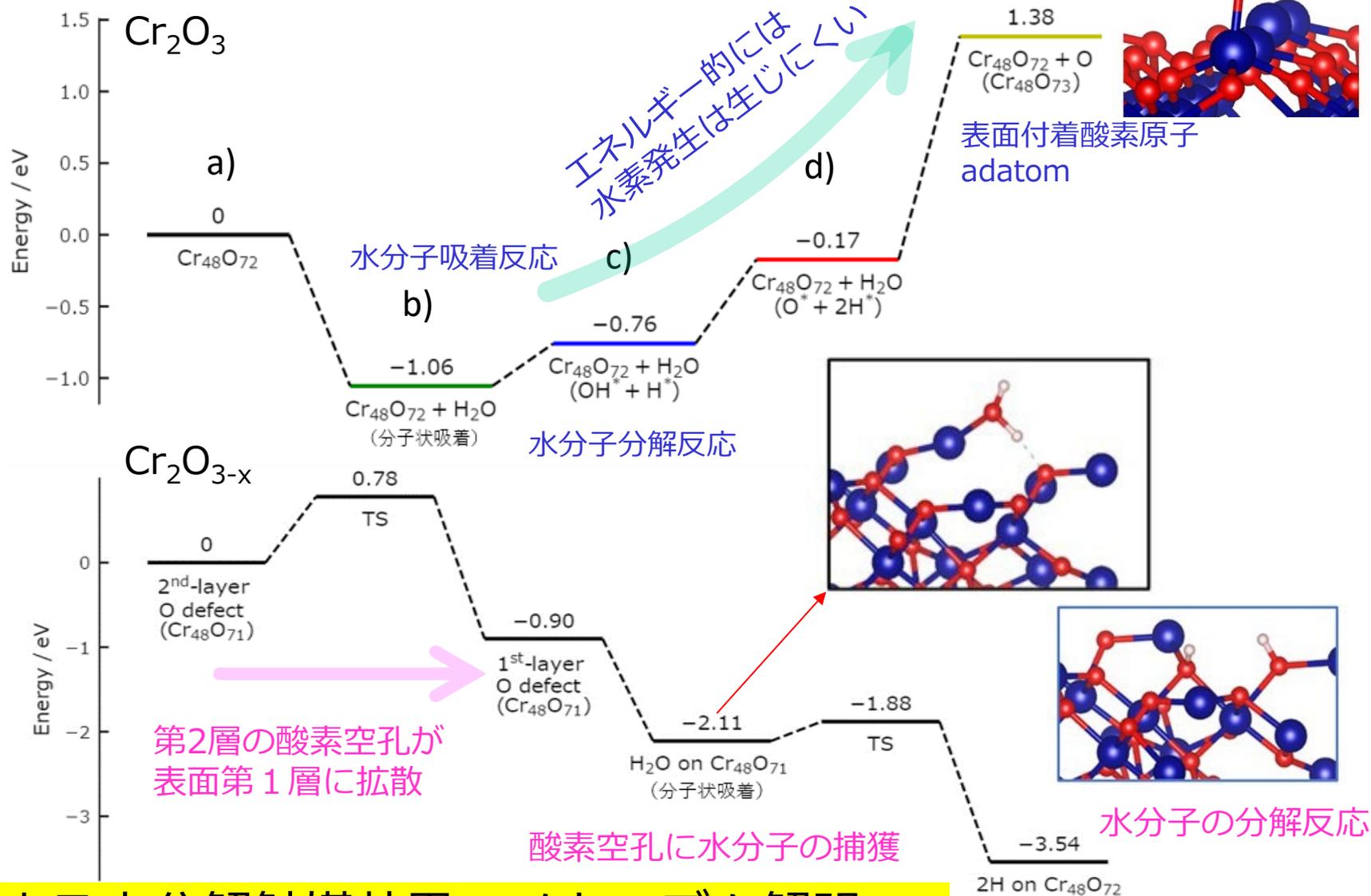
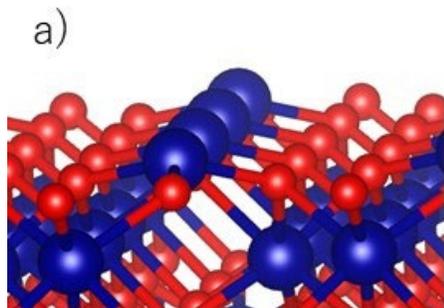


金属酸化物表面の触媒効果による水素の発生

蒸気雰囲気中の酸素による水素発生抑制 $\leq \frac{1}{10}$

水素発生抑制および残留酸素効果 ($P_{O_2} \geq 15\text{kPa}$ で十分) の確認

Cr₂O₃表面における水素発生 (第一原理計算)



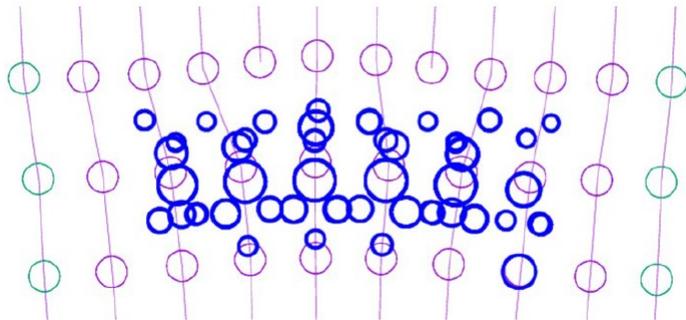
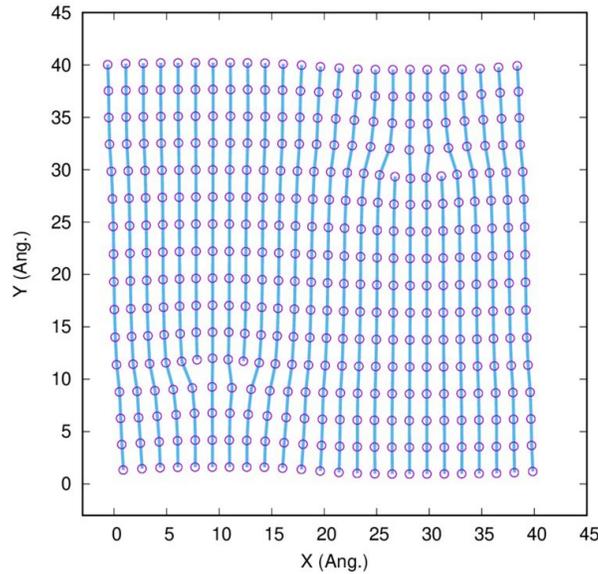
表面酸素空孔による水分子の分解反応

第2層の酸素空孔が表面第1層に拡散

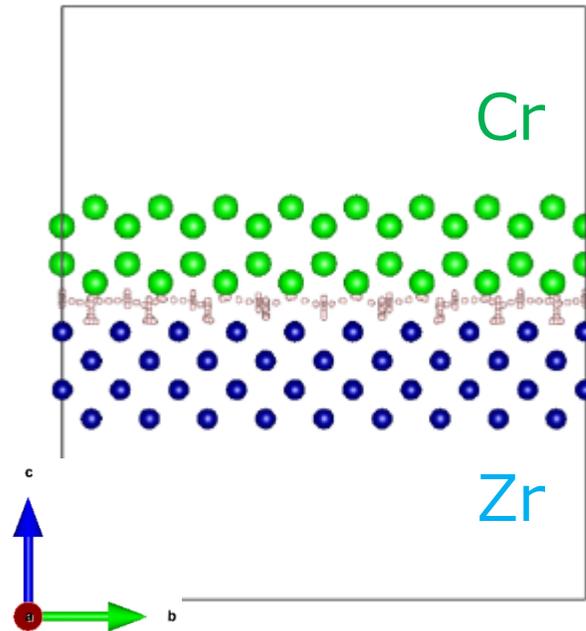
酸素空孔に水分子の捕獲

Cr酸化物による水分解触媒効果のメカニズム解明

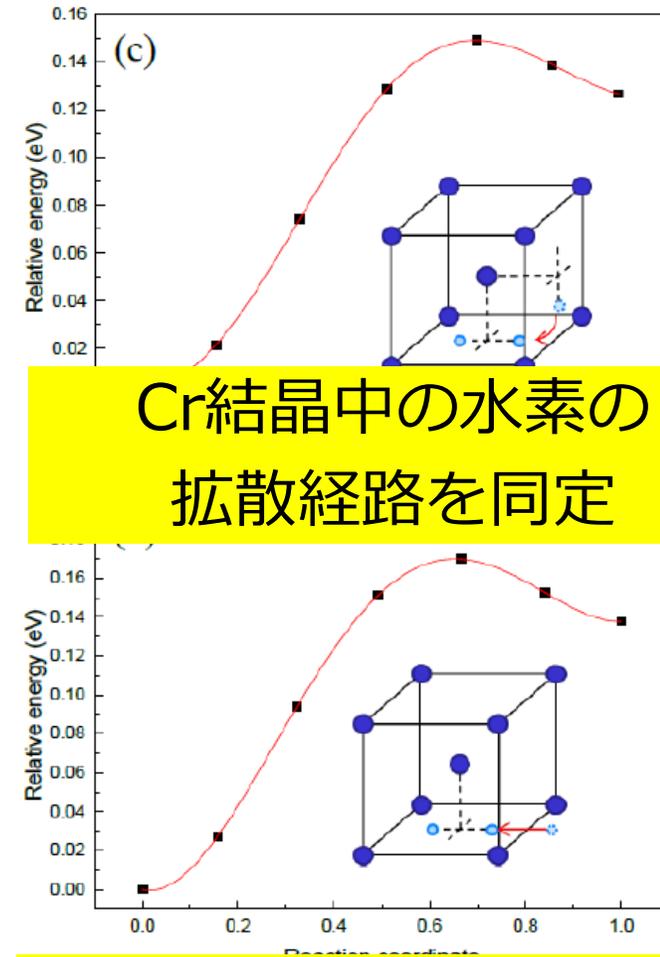
CrとZrにおける水素の挙動 (第一原理計算、kMC、MD)



Zr中の転位 (Tサイト)
による水素トラップ



Cr/Zr界面では
水素は安定せず



Cr結晶中の水素の
拡散経路を同定

Cr結晶中の空孔位置に
おける水素分子形成
→新しい現象?

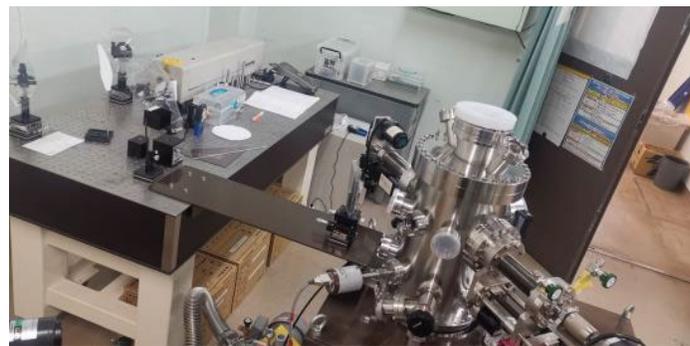
必要性

- ・ ジルカロイの α -相領域での接合
→ 低温接合技術の開発

実験の考え方

- ・ 拡散接合
 - Cr/Zry 界面
 - 界面反応の明確化
 - ・ PLD (パルスレーザー蒸着) 法の適用
 - 物理現象の応用
 - 急冷により導入された過剰空孔による拡散の促進
 - 非平衡相の導入による再結晶化現象の低温化
- β-相 → 事故条件の模擬
α-相 → 製造条件と通常運転条件

Cr/ジルカロイ接合 (実験方法)



試料加工

optical grade finish

PLD

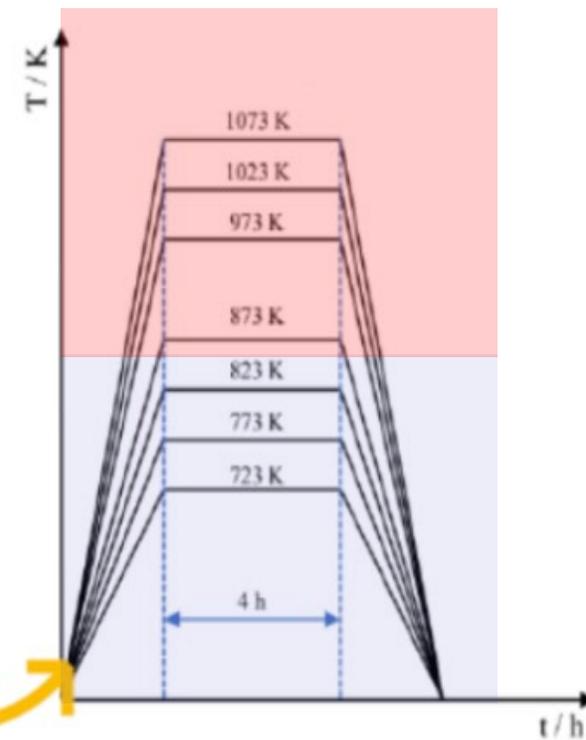
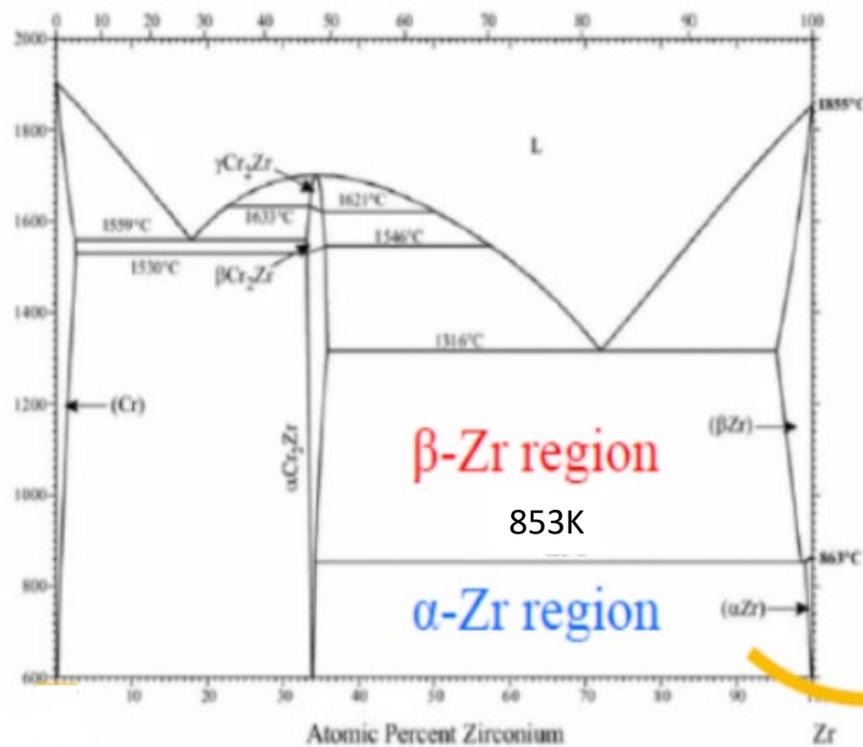
deposition <100nm

拡散接合

duration 4h
at various T

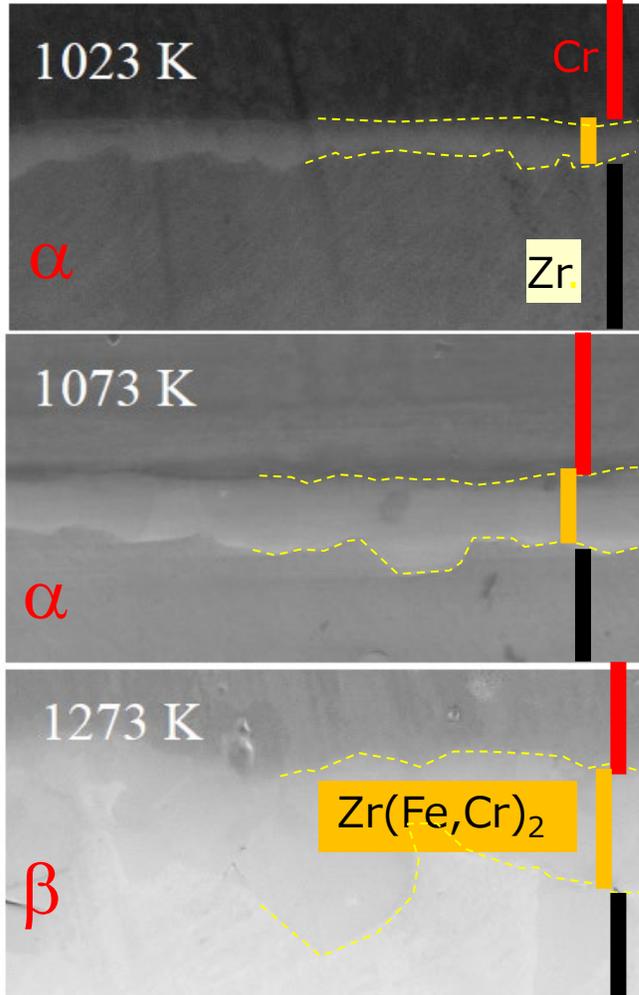
分析

SEM/EDS
FIB/TEM

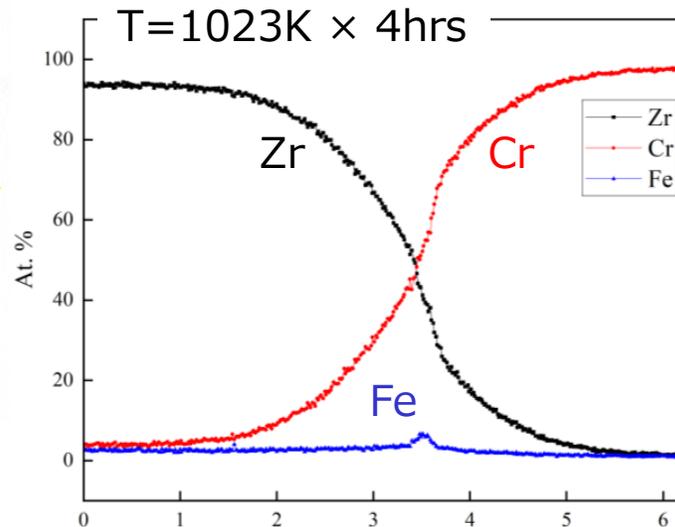
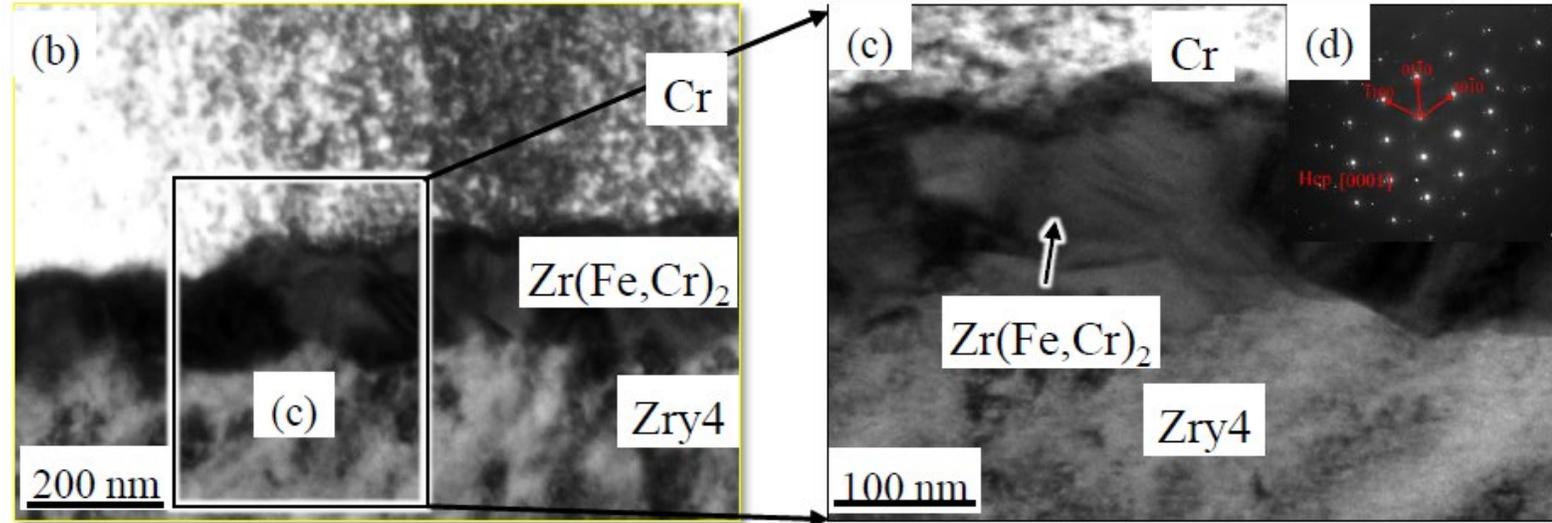


Cr/ジルカロイ接合 (PLDなし)

ラーベス(Laves)相, $Zr(Fe,Cr)_2$



T=1023K × 4hrs

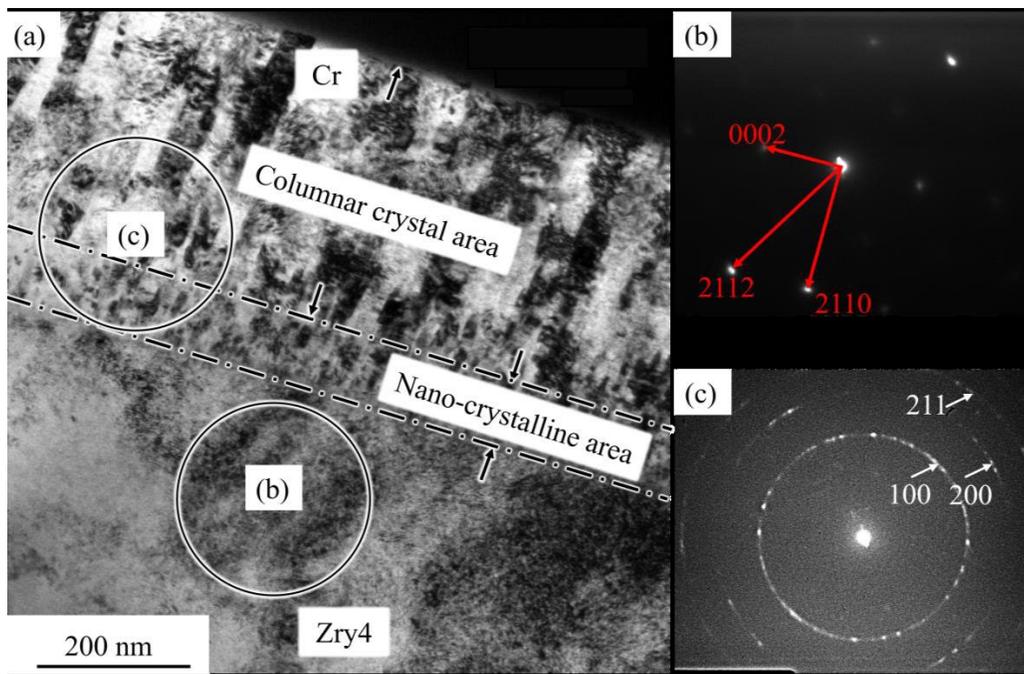


- Cr→Zryの拡散が優位
- 界面にLaves相形成
- Feの濃化
- β 相温度域ではLaves相の成長顕著

CrとZryの接合性の確認

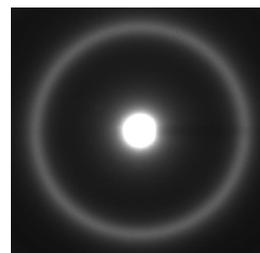
PLD (パルスレーザー蒸着) 法のアイデア

ジルカロイとPLD-Crの界面のTEM像



界面近傍にナノ結晶相形成
再結晶温度は $>400^{\circ}\text{C}$ と評価

短時間蒸着の場合にはアモルファス相が形成される。ただし層厚は薄い。



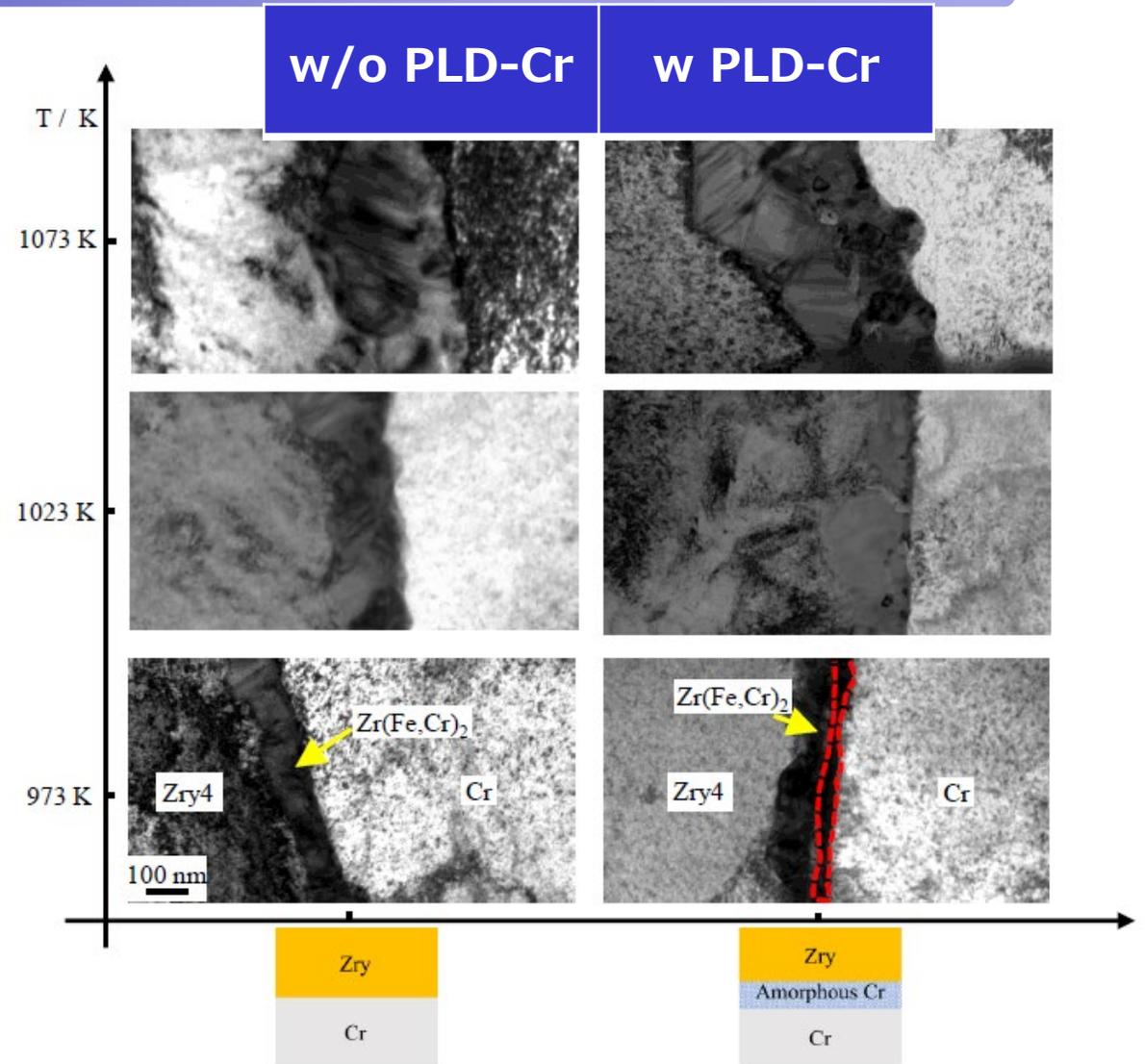
アモルファスCrの再結晶温度は $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ と評価

アモルファスCr相をバッファー層とすることで低温再結晶化を達成し、かつ平坦な界面を得る。

Cr/ジルカロイ接合の低温化

Temp (K)	w/o PLD-Cr	w PLD-Cr
1073	○	○
1023	○	○
973	○	○
873	○	○
823	×	
773	×	○
723		×

接合時間：4hrs

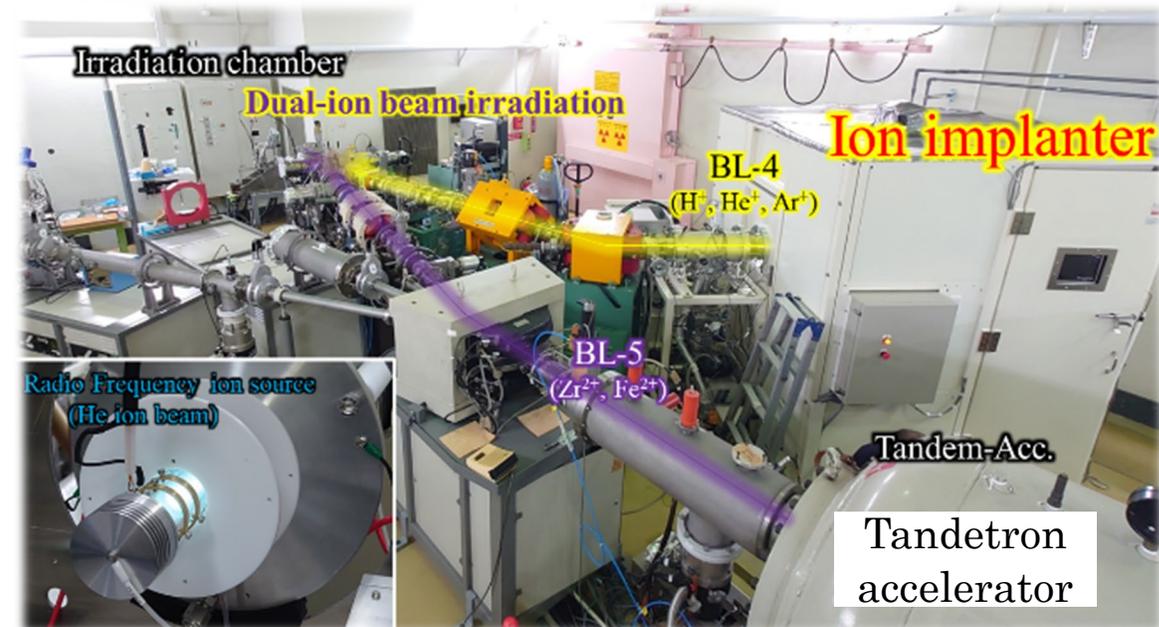


低温接合および平坦性の高い界面の合成に成功

→参考2

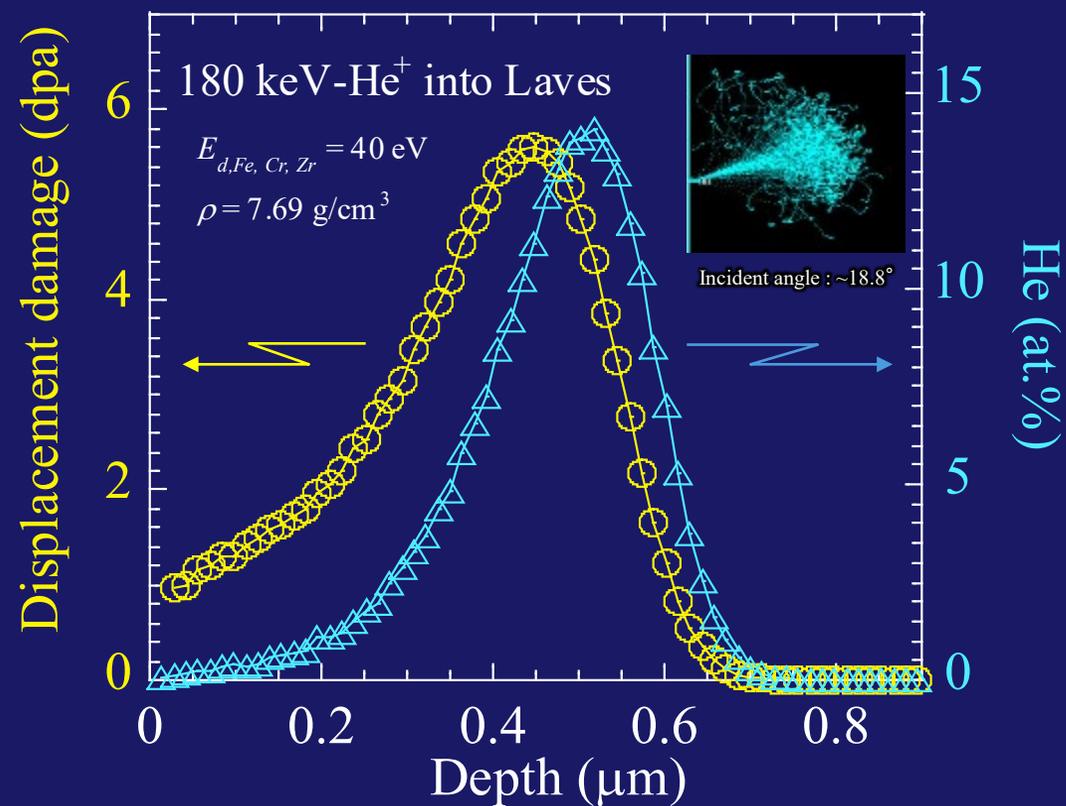
イオン照射試験装置の導入

東京大学HIT施設



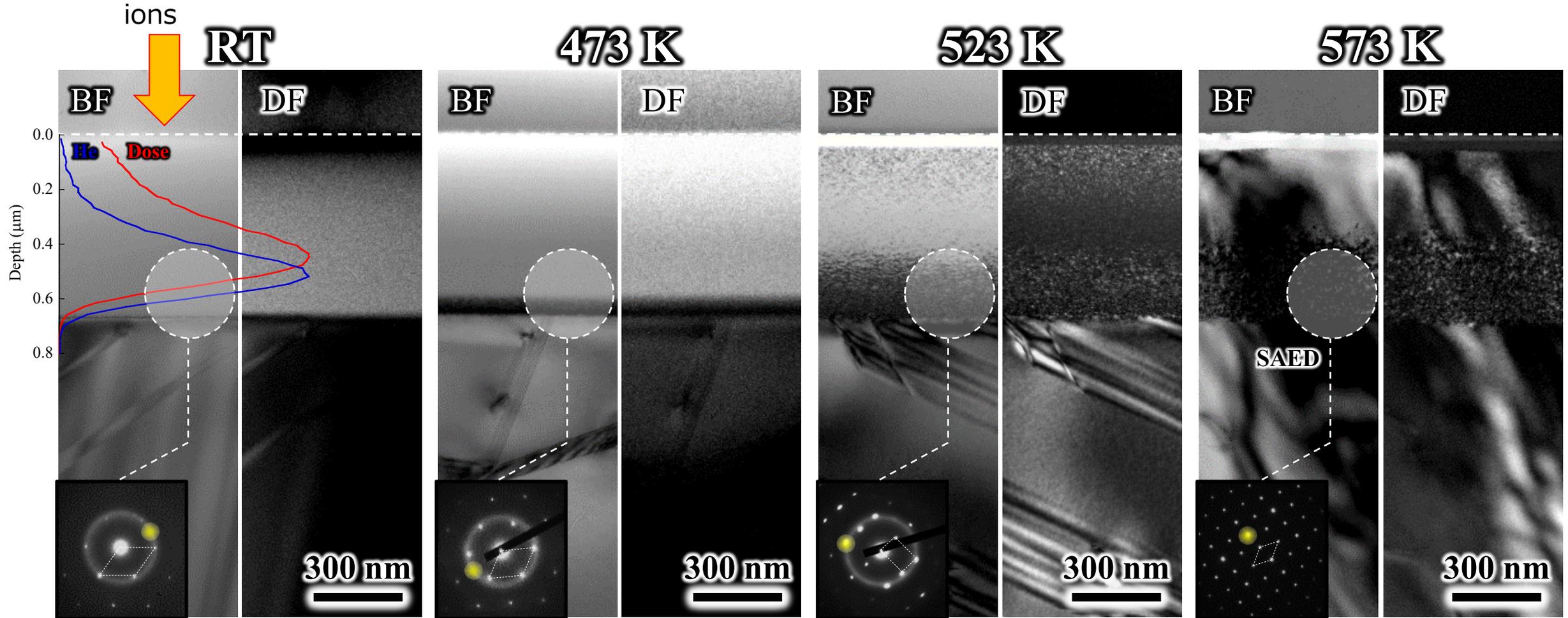
イオン注入装置（RFイオン源）を導入し、水素イオン、Heイオンビームを発生させ、また、同時にタンデトロン加速器（既設）より重イオン（FeやZr等）ビームを発生させ、これらを同時照射可能とする設備を整備した。

Ion irradiation (180 keV-He⁺, 5.5 dpa @ peak)
Temp.: RT, 473, 523, 573 K



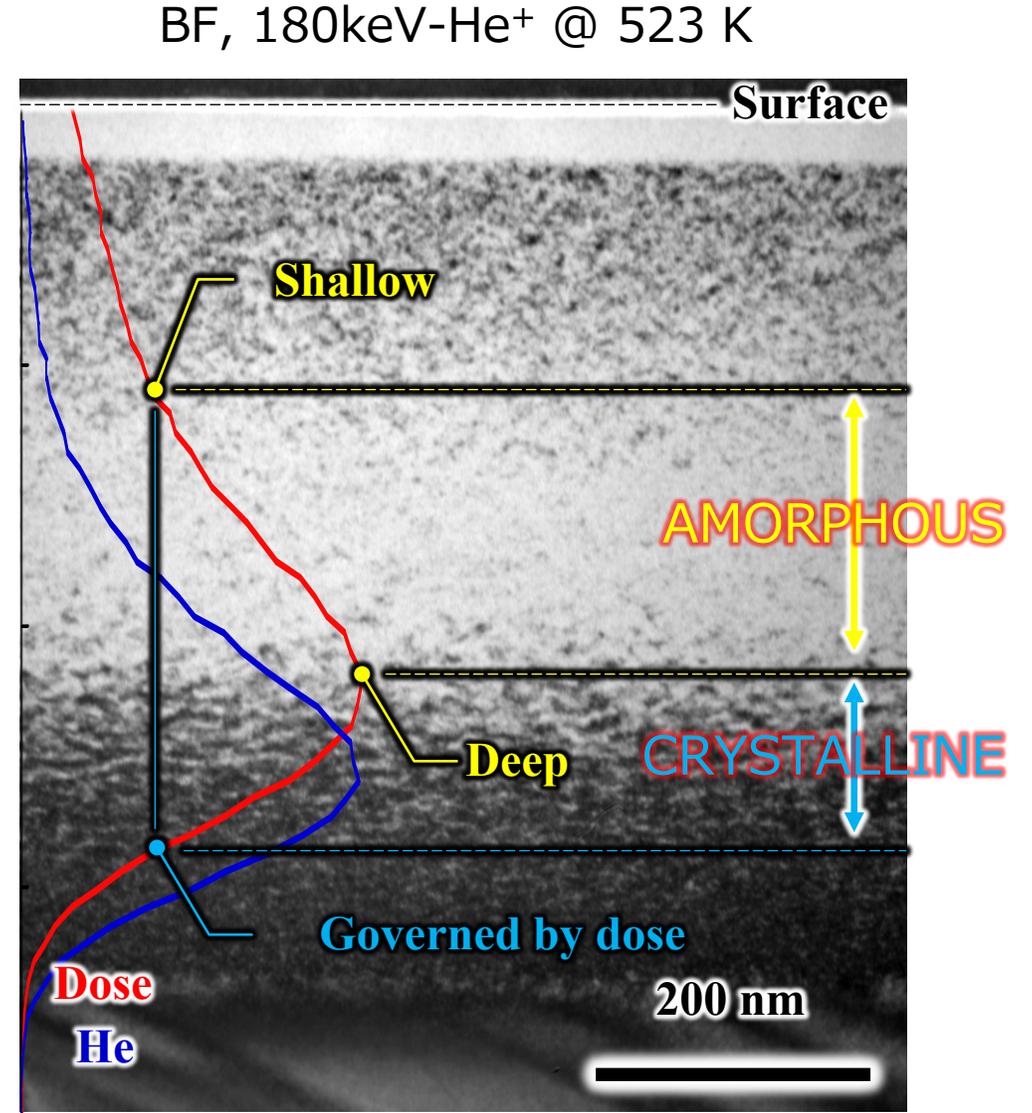
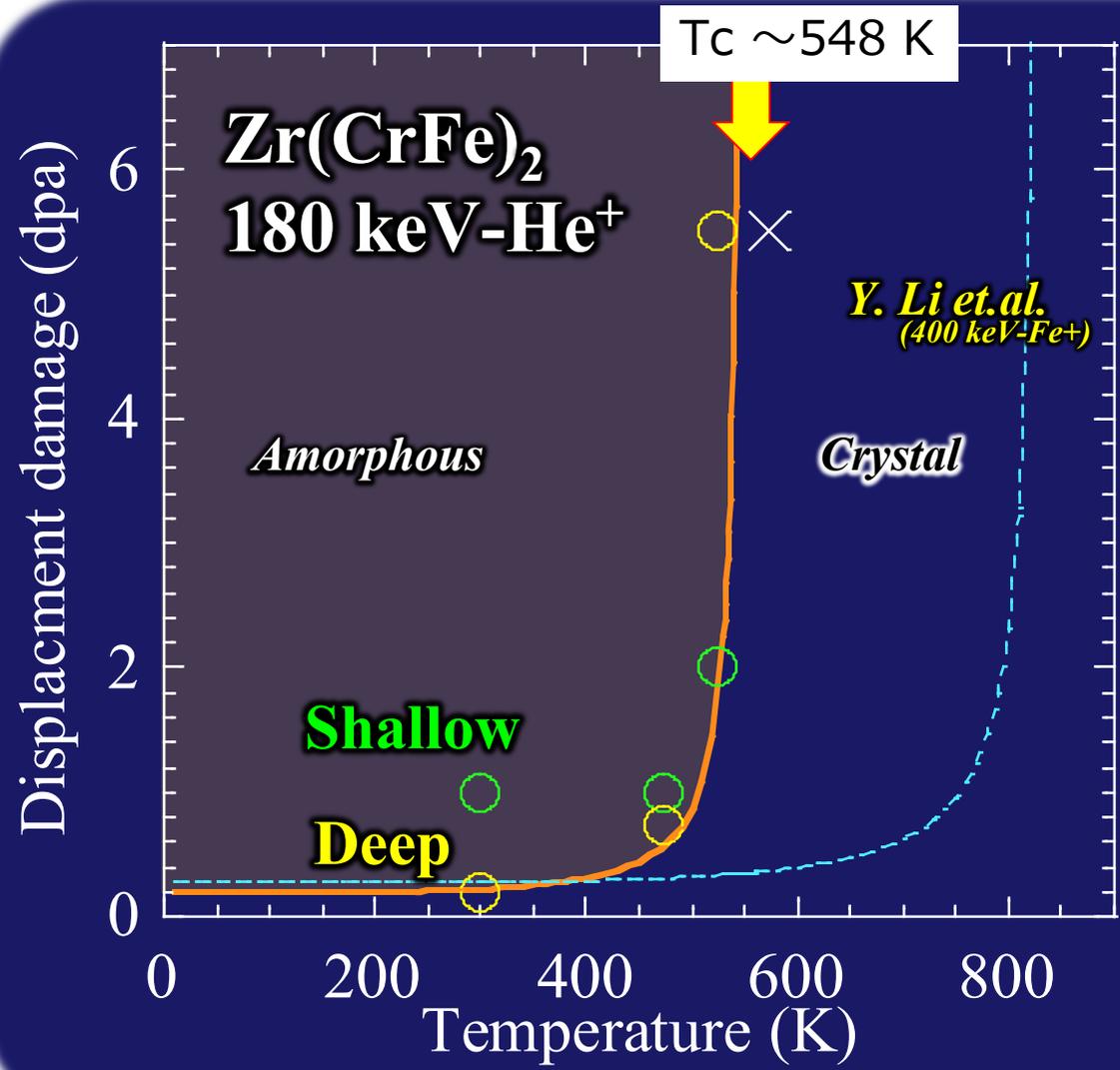
ジルカロイ合金中の析出物 (Laves相) の照射誘起非晶質化の発見

180keV He → Zr(Cr,Fe)₂ 5.5 dpa (peak)



Laves相の照射誘起非晶質化 → 準結晶相の形成も確認している

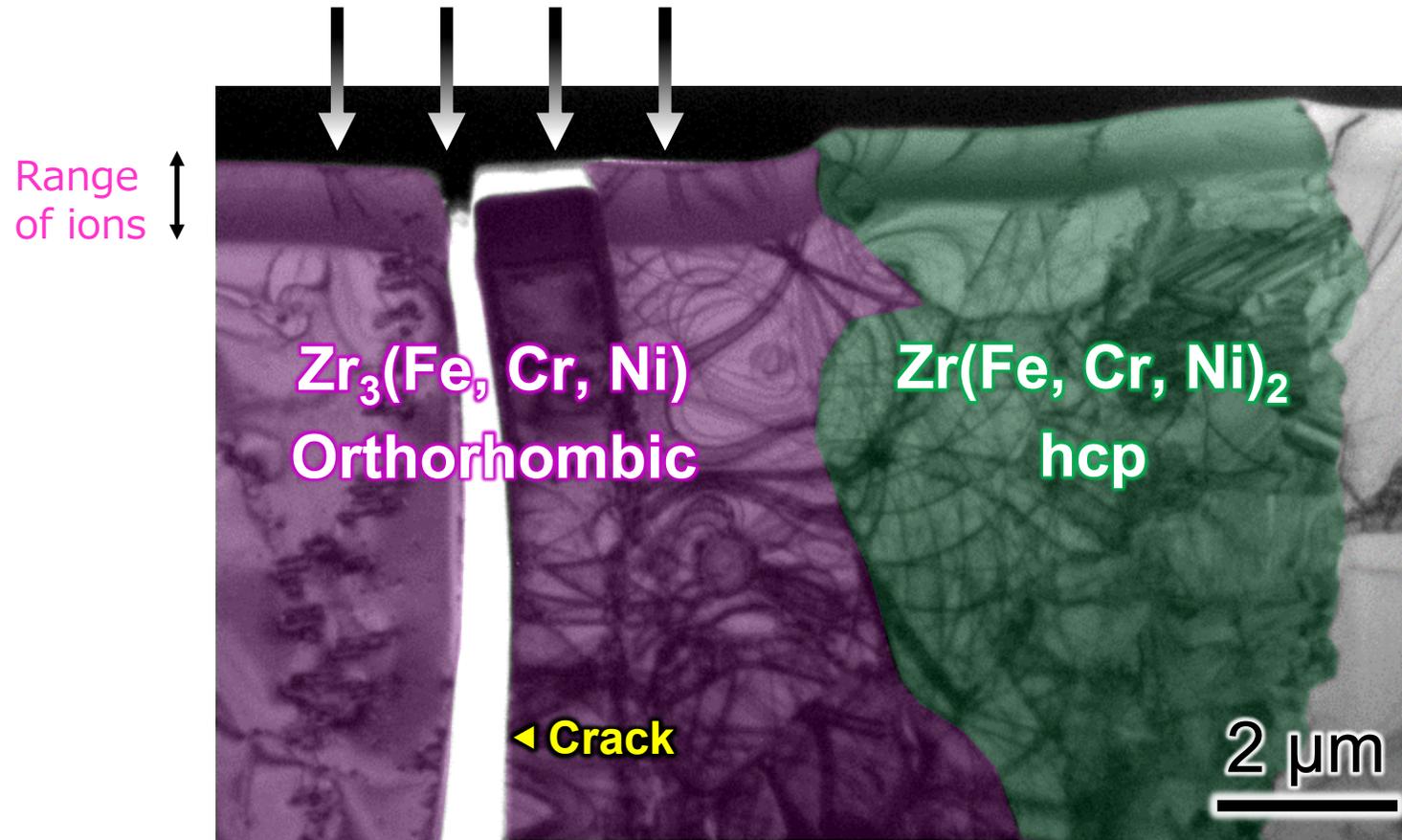
Laves相 (Zr(Cr,Fe)₂) の非晶質化臨界温度の計測



Heイオン照射でも非晶質化し、その臨界温度は原子炉運転温度程度

非晶質化に伴うLaves相中のクラック発生を確認

320 keV-He⁺ @ room temperature



母相との熱膨張率の差異によりビームヒーティングにより割れたと推察

Crの照射損傷について初めて明らかにした

Irradiation → FIB and TEM

2.8 MeV Fe²⁺

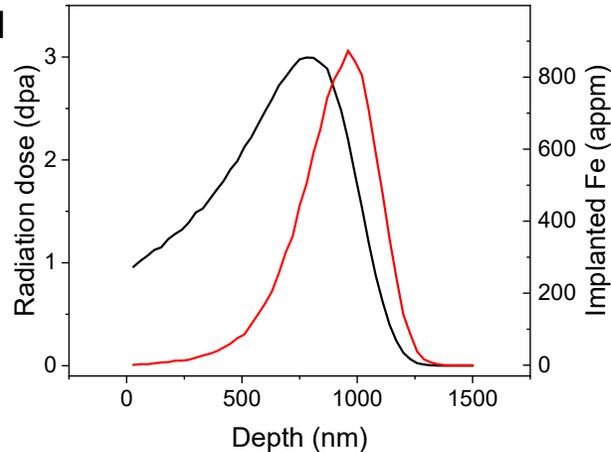
Dose rate 2.1×10⁻³ dpa/s

Irradiation flux 2×10¹²/cm²

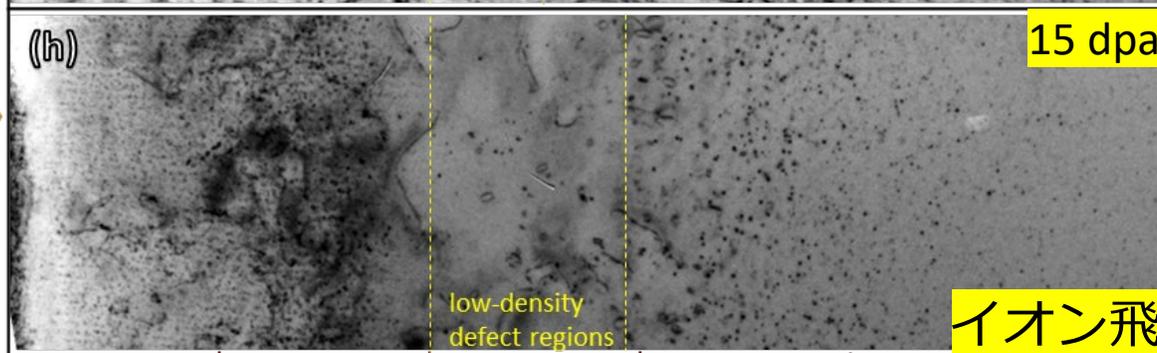
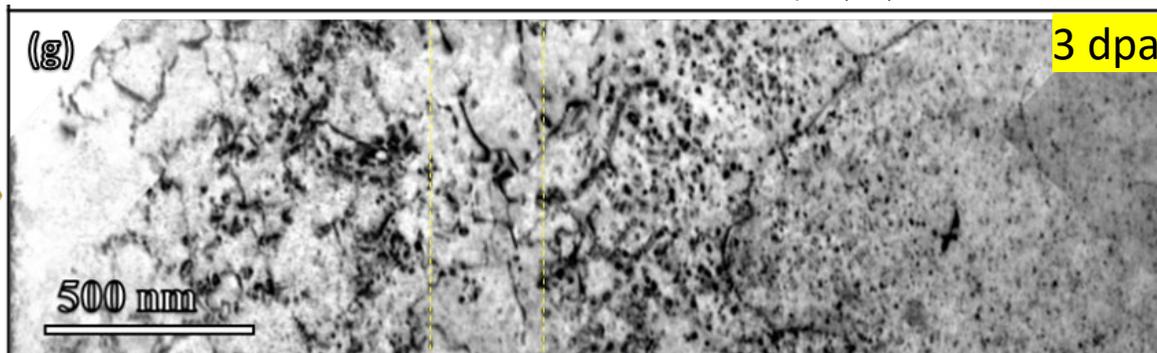
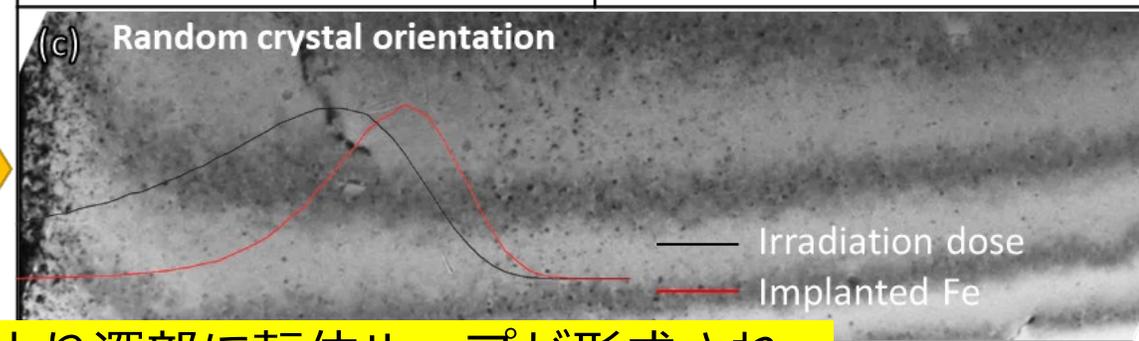
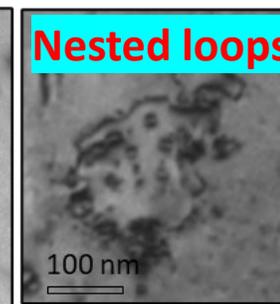
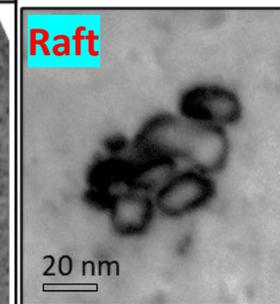
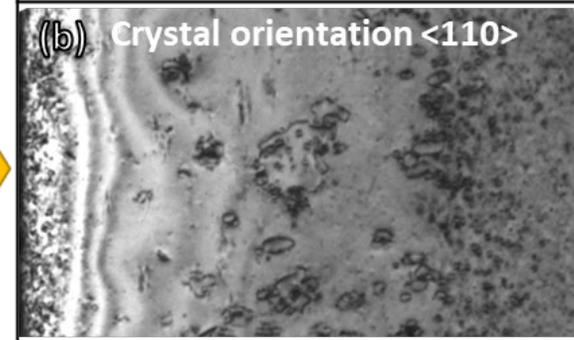
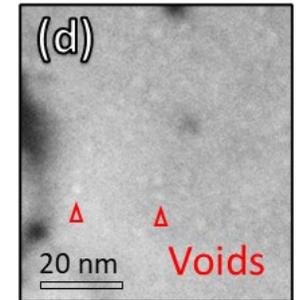
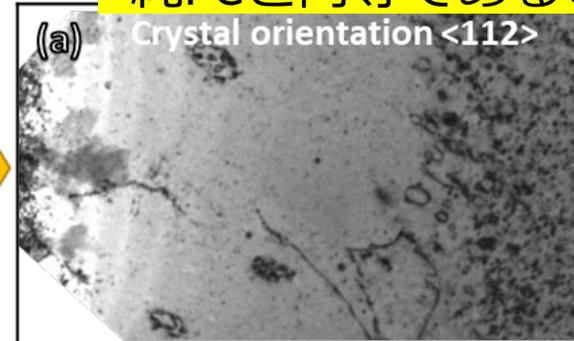
Dose: 0.1 dpa, 3 dpa, 15 dpa

target: pure Cr

Temperature 550±2 °C



転位ループの性状を同定し、
純Feと同等であることを確認した



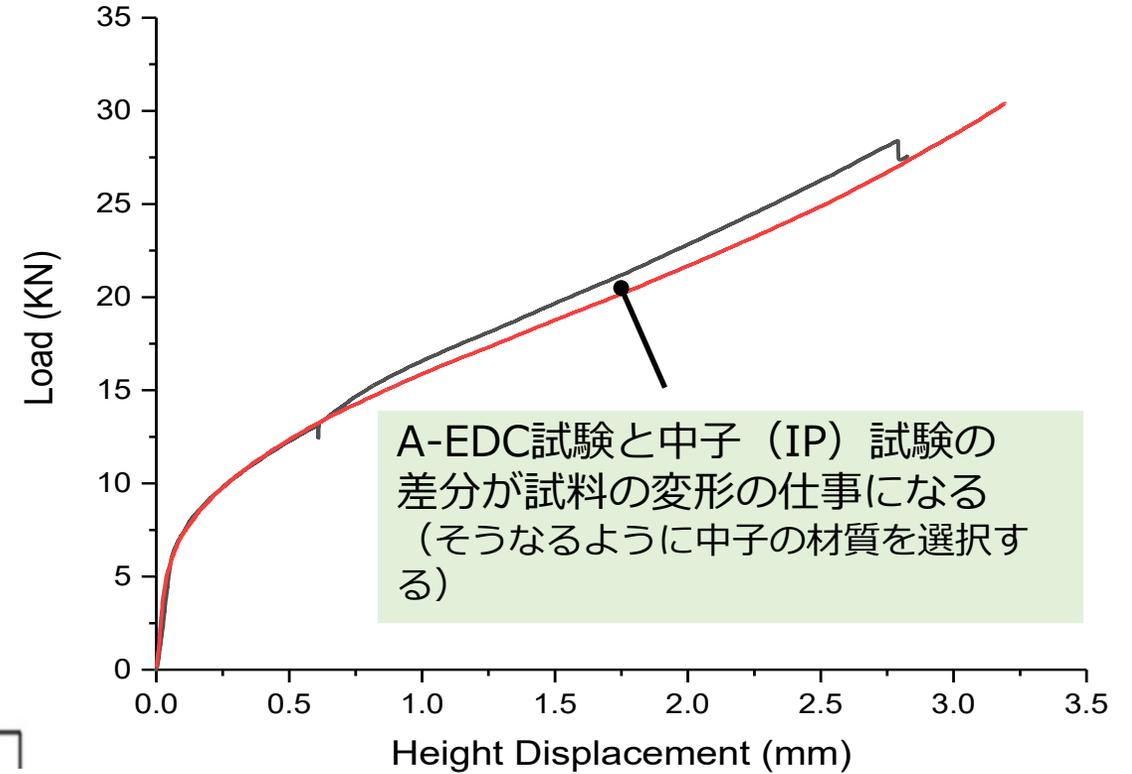
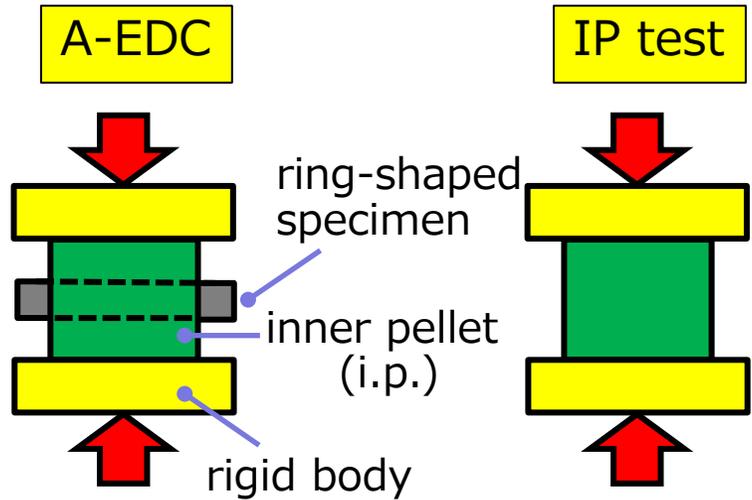
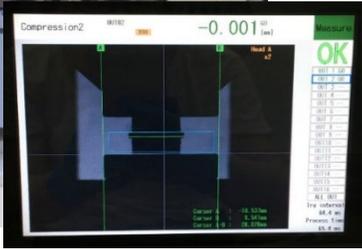
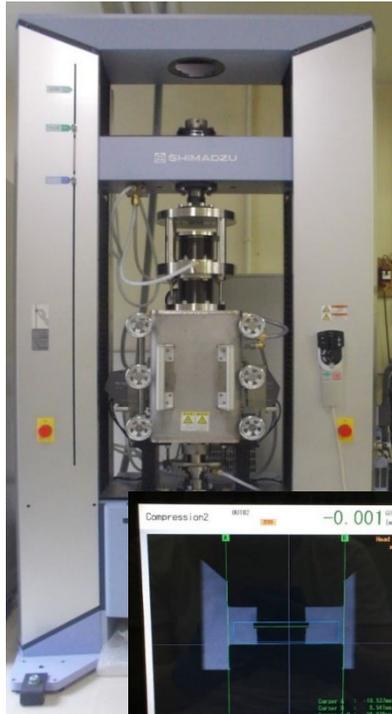
In depth (μm)

1

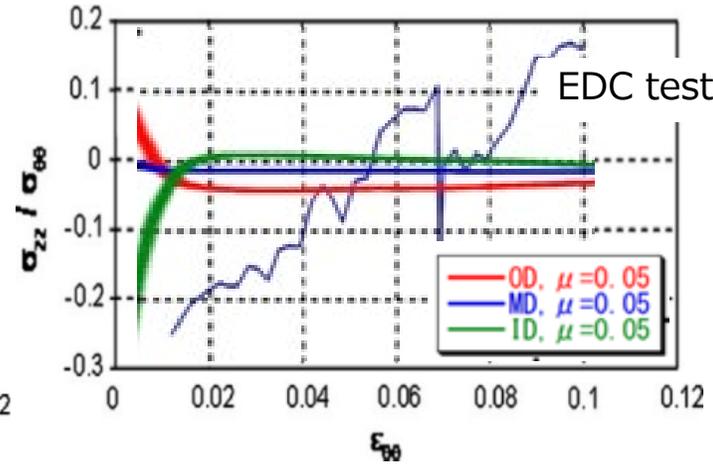
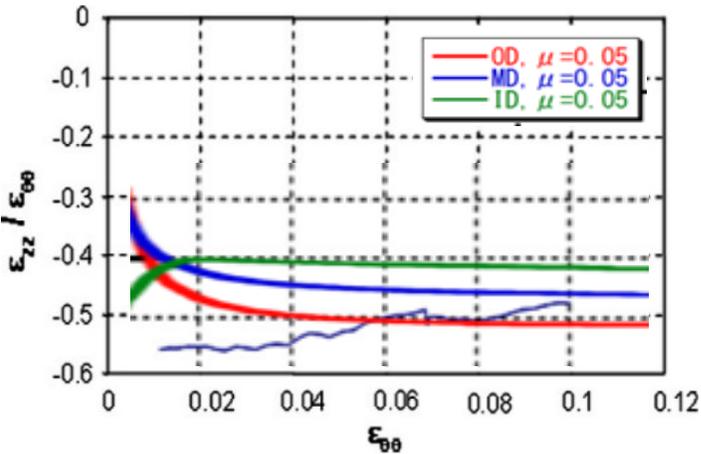
2

イオン飛程より深部に転位ループが形成され、
純Feと同じ挙動を示すことを確認した

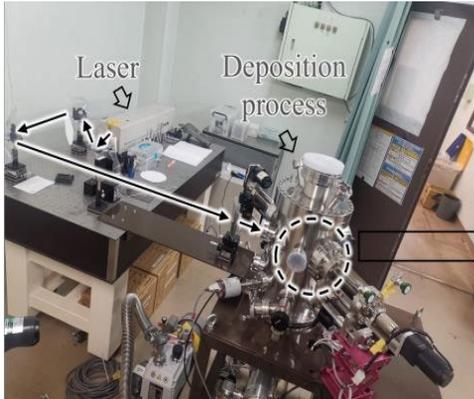
機械試験 (改良型中子拡管(A-EDC)試験)



A-EDC試験では大変形域までの周方向単純引張条件が達成される。
500°Cまでの高温域に拡張することに成功した。

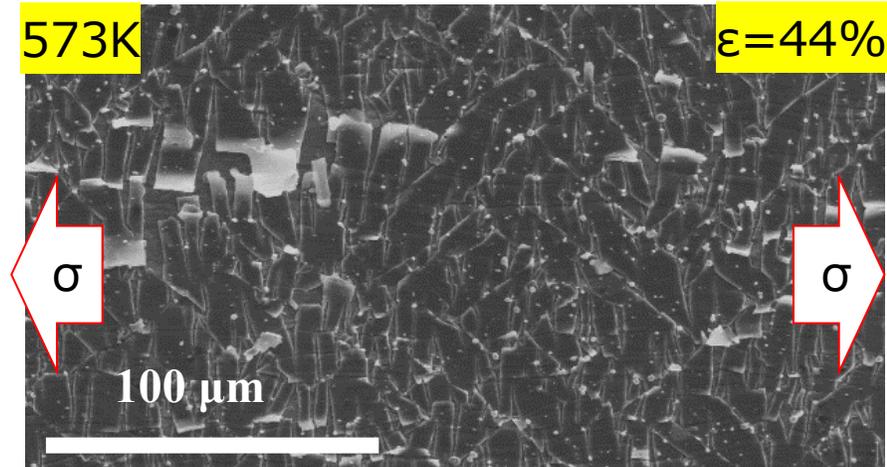
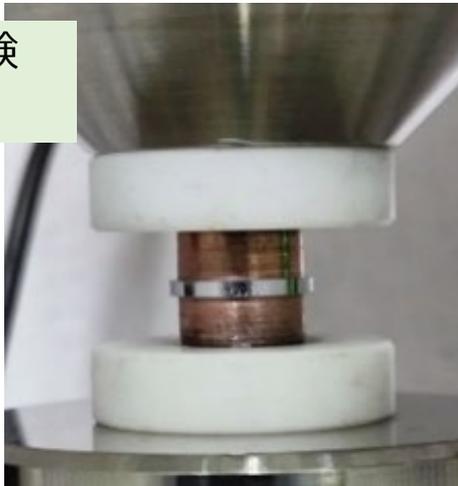


Crコートジルカロイ管の高温A-EDC試験

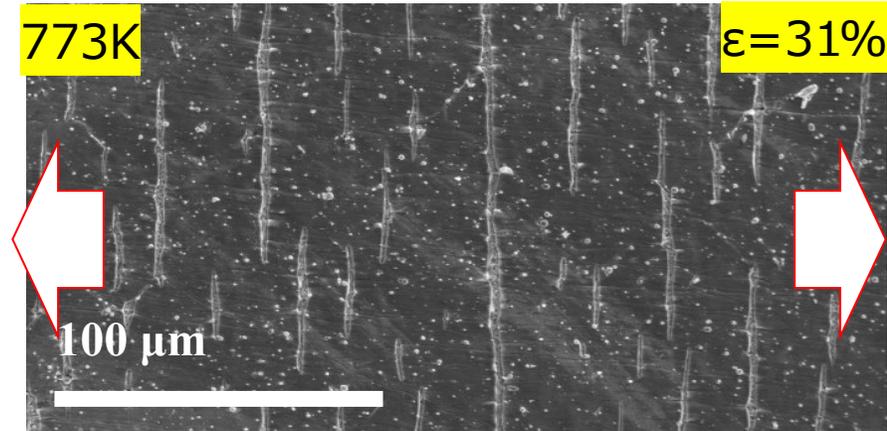


管形状試料の外周に均一にPLD蒸着できるように試料ホルダを作製

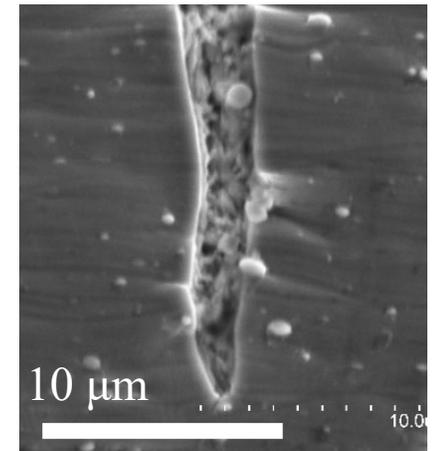
高温A-EDC試験
300℃～500℃



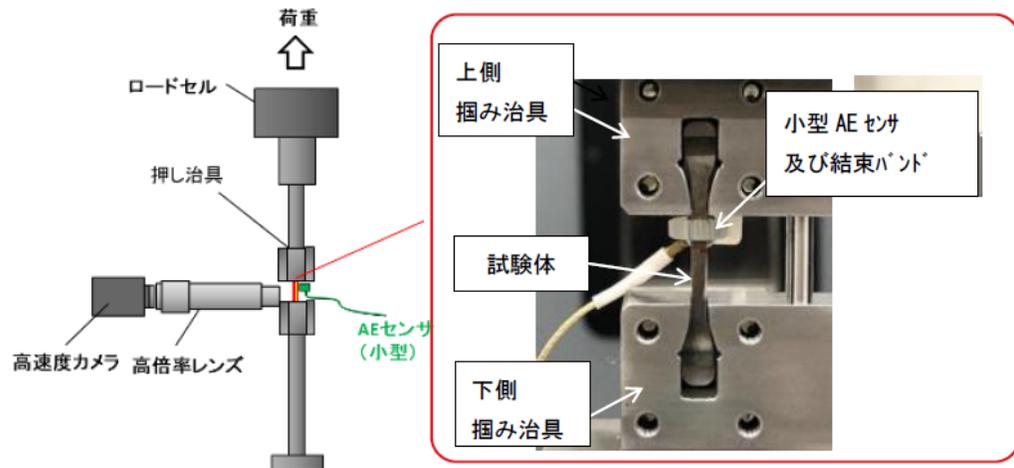
573Kの斜め方向はせん断塑性割れ
Crの脆性を確認



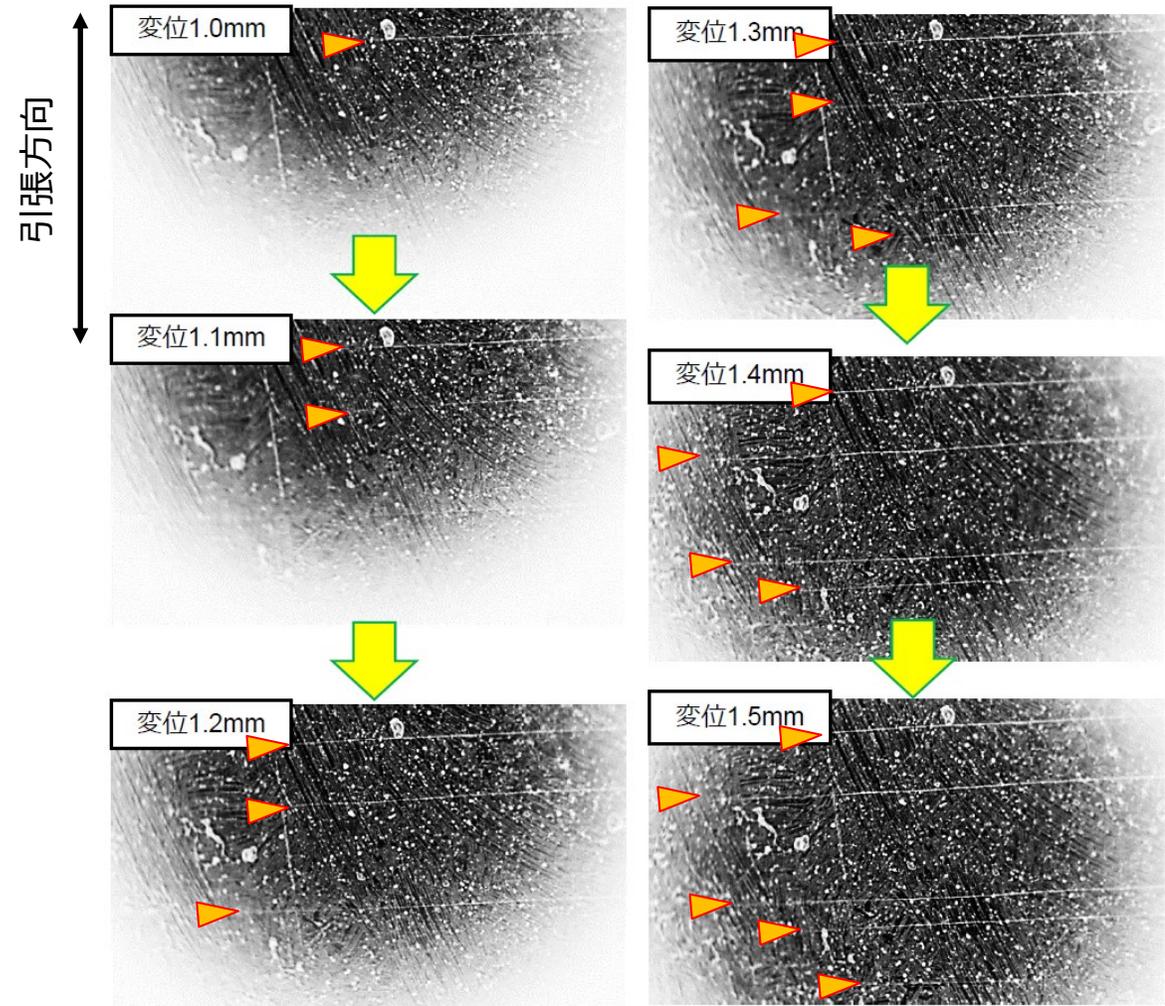
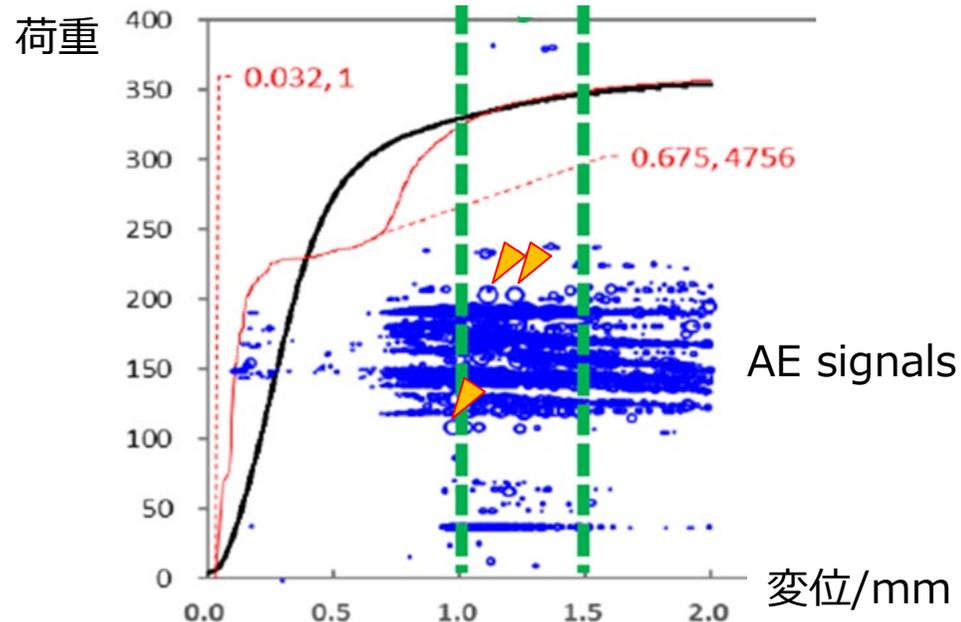
773Kでは斜め方向のせん断塑性割れは低減。垂直方向のせん断割れが在留するが、Crの延性も確認された。



Crコーティングジルカロイの機械試験その場測定法の開発



高速カメラとAEセンサーにより、Cr表面のクラック発生その場検出を実施



Cr表面のクラック形成とAE信号の対応付けに成功

成果のまとめ

事故耐性燃料（ATFs）の開発にかかる基礎的研究として

- ・ 合金設計とその性能確認
- ・ ZrとCrの界面における水素効果の解明
- ・ Cr/ジルカロイ接合技術、管状試料へのCrコート技術を開発
- ・ 良好な耐食性、水素発生抑制効果、表面反応を解明
- ・ Cr及び界面相（Laves相）の照射効果を解明
- ・ 高温A-EDC試験法の確立とCrコート材への適用
- ・ 機械試験その場分析法の開発

などの成果を挙げた。

当初計画との対応

原子力工学
材料工学

計算科学

触媒化学

**物理的安定性
(照射)**



技術開発
・新規手法
・燃料開発ロジック

JAEA開発研究

メーカーの
製品開発研究

金属被覆型
ジルカロイ
燃料被覆管の
材料開発指針

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

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**



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？



化学的安定性

材料設計
接合材設計
のフィードバック



機械的安定性

掲げた全ての
研究項目について
当初計画通りまたは
予想以上の成果を取得した

Crコートジルカロイの
材料開発指針を確立し、
実機模擬条件における
健全性を確認した

他機関との連携と波及効果

海外大学での講義

中国NPIC、上海交通大学、
四川大学、北京科技大

JAEA METI事業との知見共有

JAEAと共同主催によるATFワークショップ（4回）

国際会議の主催 (AZW2024)

原子力学会標準委員会
炉心燃料分科会との連携

- ・ LUA標準
- ・ ATF技術レポート

原子力委員会への提言
ATFプラットフォーム

国際共同研究

- ・ 上海交通大学
- ・ ソウル大学
- ・ 中国NPIC

国際夏の学校を開催予定（8月）

計算科学

触媒化学

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

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

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

欠陥制御の知見
のフィードバック

耐照射性は十分？

物理的
安定性
(照射)

シミュ
レー
ション

イオン
照射

材料探索

熱力学安定性

状態

材料育成

研究成果および人材育成効果

研究成果

- ・ ISI論文 16本
- ・ 国際会議プロシーディングス 3本 (1本は2024年度刊)
- ・ 国際会議発表 30件 (内、2件招待、1件基調講演)
- ・ 国内会議発表 64件 (内、2件招待)
- ・ 海外機関からの招へい 4件 (内、3件は2024年度)
- ・ 受賞：5件 (日本原子力学会材料部会若手優秀賞、核燃料部会若手優秀賞等)

人材育成

- ・ 毎年16～25名の直接参画 (延べ88名、大学院生を含む)
- ・ 修士課程修了者：11名
- ・ 博士課程修了者：3名 + 学位取得見込み4名
- ・ 就職先：博士課程進学、東京大学、QST、京都フュージオニアリング、ソフィア大学、上海交通大学、四川大学、プラントメーカー、電力等

将来展開

1. ATF (Accident Tolerant Fuel→Advanced Technology Fuel) 研究

- ・ Cr-X系合金の実証に向けた開発

DBTTの測定 → SPT試験法の開発 (実施中)

DBTTの照射影響 → 中性子照射実験とホット施設でのSPT試験 (検討中)

被膜施工技術開発 → PLD法の改良 (実施中)

- ・ アモルファスCrの展開

2. ATF開発と実用化への貢献

- ・ 原子力委員会の燃料プラットホームの再稼働

委員長への打診済み、JAEAと検討中

- ・ 当事業成果の共有化

3. Spinout 研究

- ・ Crコーティングの核融合ブランケット構造材料への展開

- ・ 緊急炉心冷却系 (ECCS) の水化学等への知見展開

ご清聴ありがとうございました

また、4年間、義家先生をはじめ評価委員の皆様および原安協様には大変お世話になりました。改めてお礼申し上げます。