

平成 29 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業
英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

新しい事故耐性燃料
「自己修復性保護皮膜つきジルコニウム合金」
の開発

成果報告書

平成 30 年 3 月
国立大学法人 東京大学

本報告書は、文部科学省の英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進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平成27-29年度「新しい事故耐性燃料「自己修復性保護皮膜つきジルコニウム合金」の開発」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	vii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	
2.1 業務の目的	2-1
2.2 全体の計画	2-1
2.3 平成 29 年度の成果の目標及び業務の実施方法	2-6
3. 平成 29 年度の実施内容及び成果（東京大学）	
3.1 東京大学実施業務の概要	3.1-1
3.2 皮膜に関する基礎的調査　－皮膜技術の評価	3.2-1
3.3 皮膜の合成と単体での安定性確認試験　－候補材の安定性確認試験	3.3-1
3.4 候補材の安定性確認試験　－ガンマ線照射	3.4-1
3.5 被覆管への皮膜施工と環境曝露試験　－皮膜施工と強度評価試験	3.5-1
4. 平成 29 年度の実施内容及び成果（日本核燃料開発）	
4.1 皮膜に関する基礎的調査　－実機クラッドの調査	4.1-1
4.2 皮膜の合成と単体での安定性試験　－候補材の高温安定性試験	4.2-1
4.3 被覆管への皮膜施工と強度評価試験　－皮膜材の環境暴露試験	4.3-1
5. 研究推進	5-1
6. まとめ	6-1
7. 三年間のまとめ	7-1

表一覧

表 2. 1	研究の具体的内容	2-4
表 3. 3. 1	高温水および高温空気環境における試料の化学反応または相変化	3. 3-3
表 3. 4. 1	G 値評価結果	3. 4-4
表 4. 1-1	EDS 定量分析の結果	4. 1-3
表 4. 2-1	MoO ₃ の SEM/EDS 分析結果	4. 2-6
表 4. 2-2	Fe ₂ O ₃ の SEM/EDS 分析結果	4. 2-6
表 4. 2-3	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ の SEM/EDS 分析結果	4. 2-6
表 4. 2-4	α-Al ₂ O ₃ の SEM/EDS 分析結果	4. 2-7
表 4. 2-5	γ-Al ₂ O ₃ の SEM/EDS 分析結果	4. 2-7
表 4. 2-6	ラマン分光分析を行った試験片一覧	4. 2-7
表 4. 2-7	候補材の高温安定性試験結果のまとめ	4. 2-8

図一覧

図 1. 1. 研究の着眼点とスキーム	1-5
図 2. 1 研究の構成とロードマップ	2-3
図 3. 2. 1 研究のアイデア	3. 2-3
図 3. 2. 2 実験の流れ	3. 2-3
図 3. 3. 1 X線回折データの例	3. 3-3
図 3. 3. 2 Fe 酸化物-Mo 酸化物混合物の反応温度依存性	3. 3-4
図 3. 3. 3 Fe 酸化物-Mo 酸化物混合物の反応温度依存性	3. 3-4
図 3. 4. 1 固相表面で想定される水の放射線分解と酸化促進反応	3. 3-5
図 3. 4. 2 ガンマ線照射体系	3. 4-4
図 3. 4. 3 ガンマ線照射による水素生成量測定結果	3. 4-4
図 3. 4. 4 酸化物のガンマ線照射前後の XPS 測定結果	3. 4-5
図 3. 4. 5 パルスラジオリシス実験結果	3. 4-6
図 3. 4. 6. 静置実験で得た試料の金属種/Al 存在比	3. 4-7
図 3. 4. 7. ガンマ線照射下静置実験で得た試料の金属種/Al 存在比	3. 4-7
図 3. 5. 1 粉末試料の SEM 組織 (a)ZrO ₂ 、(b)Al ₂ O ₃	3. 5-3
図 3. 5. 2 溶射皮膜試料の表面組織 (電子反射像) (a)ZrO ₂ 、(b)Al ₂ O ₃	3. 5-3
図 3. 5. 3 溶射皮膜試料の断面組織 (電子反射像) (a)ZrO ₂ 、(b)Al ₂ O ₃	3. 5-3
図 3. 5. 4 ZrO ₂ 溶射皮膜試料および粉末試料の顕微ラマンスペクトル	3. 5-4
図 3. 5. 5 Al ₂ O ₃ 溶射皮膜試料および粉末試料の顕微ラマンスペクトル	3. 5-5
図 3. 5. 6 ZrO ₂ 溶射皮膜試料および粉末試料の X線回折データ	3. 5-6
図 3. 5. 7 Al ₂ O ₃ 溶射皮膜試料および粉末試料の X線回折データ	3. 5-6
図 3. 5. 8 溶射皮膜およびジルカロイ基板のナノ硬度分布。(a)、Al ₂ O ₃ (b) ZrO ₂	3. 5-7
図 4. 1-1 被覆管の外観	4. 1-4
図 4. 1-2 SEM 観察結果の例	4. 1-5
図 4. 1-3 SEM/EDX 元素マッピングの例	4. 1-6
図 4. 1-4 SEM/EDX 元素マッピングの例	4. 1-7
図 4. 1-5 被覆管外表面の FIB/SIM 像の例	4. 1-8
図 4. 1-6 薄膜試料の採取状況	4. 1-8
図 4. 1-7 採取した薄膜試料の FIB/SIM 像	4. 1-9
図 4. 1-8 FE-STEM 観察の例	4. 1-9
図 4. 1-9 FE-STEM/EDS による被覆管外表面の元素マッピング像	4. 1-10
図 4. 1-10 FE-STEM/EDS による拡大元素マッピング像	4. 1-11
図 4. 1-11 FE-STEM/EDS による拡大元素マッピング像 (Fe-rich 領域)	4. 1-12
図 4. 1-12 FE-STEM/EDS による拡大元素マッピング像 (Mn-rich 領域)	4. 1-13
図 4. 2-1 雰囲気調整電気炉の概略	4. 2-9
図 4. 2-2(1) 粉末状皮膜材単体の外観 (その 1)	4. 2-10
図 4. 2-2(2) 粉末状皮膜材単体の外観 (その 2)	4. 2-11
図 4. 2-3 皮膜材単体の X線回折結果 (MoO ₃)	4. 2-12

図 4. 2-4	皮膜材単体の X 線回折結果 (Fe_2O_3)	4. 2-13
図 4. 2-5	皮膜材単体の X 線回折結果 ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$)	4. 2-14
図 4. 2-6	皮膜材単体の X 線回折結果 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	4. 2-15
図 4. 2-7	皮膜材単体の X 線回折結果 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	4. 2-16
図 4. 2-8	MoO_3 粉末試料の元素マッピング	4. 2-17
図 4. 2-9	MoO_3 粉末試料の SEM/EDS 分析例	4. 2-18
図 4. 2-10	MoO_3 粉末試料の O/Mo 濃度比	4. 2-19
図 4. 2-11	Fe_2O_3 粉末試料の元素マッピング	4. 2-20
図 4. 2-12	Fe_2O_3 粉末試料の SEM/EDS 分析例	4. 2-21
図 4. 2-13	Fe_2O_3 粉末試料の O/Fe 濃度比	4. 2-22
図 4. 2-14	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉末試料の元素マップ	4. 2-23
図 4. 2-15	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉末試料の SEM/EDS 分析例	4. 2-24
図 4. 2-16	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉末試料の O/(Mo+Fe) 濃度比	4. 2-25
図 4. 2-17	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末試料の元素マッピング	4. 2-26
図 4. 2-18	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末試料の SEM/EDS 分析の例	4. 2-27
図 4. 2-19	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末試料の O/Al 濃度比	4. 2-28
図 4. 2-20	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末試料の元素マッピング	4. 2-29
図 4. 2-21	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末試料の SEM/EDS 分析例	4. 2-30
図 4. 2-22	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末試料の O/Al 濃度比	4. 2-31
図 4. 2-23	MoO_3 の高温安定性試験前後のラマンスペクトルの比較	4. 2-32
図 4. 2-24	Fe_2O_3 の高温安定性試験前後のラマンスペクトルの比較	4. 2-32
図 4. 2-25	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ の高温安定性試験前後のラマンスペクトルの比較	4. 2-33
図 4. 2-26	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の高温安定性試験前後のラマンスペクトルの比較	4. 2-33
図 4. 2-27	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の高温安定性試験前後のラマンスペクトルの比較	4. 2-34
図 4. 3-1	循環式オートクレーブの概略	4. 3-5
図 4. 3-2(1)	530 °C 高温水蒸気腐食試験前後の試料外観 (その 1)	4. 3-6
図 4. 3-2(2)	530 °C 高温水蒸気腐食試験前後の試料外観 (その 2)	4. 3-7
図 4. 3-2(3)	530 °C 高温水蒸気腐食試験前後の試料外観 (その 3)	4. 3-8
図 4. 3-3(1)	530 °C 高温水蒸気腐食試験後の表面近傍断面 (その 1)	4. 3-9
図 4. 3-3(2)	530 °C 高温水蒸気腐食試験後の表面近傍断面 (その 2)	4. 3-10
図 4. 3-4	水素吸収量	4. 3-11
図 4. 3-5(1)	高温酸化試験前後の外観写真 (汎用 Al_2O_3)	4. 3-12
図 4. 3-5(2)	高温酸化試験前後の外観写真 (緻密 Al_2O_3)	4. 3-13
図 4. 3-5(3)	高温酸化試験前後の外観写真 (ZrO_2)	4. 3-14
図 4. 3-5(4)	高温酸化試験前後の外観写真 (Cr_2O_3)	4. 3-15
図 4. 3-5(5)	高温酸化試験前後の外観写真 (S-ZAC)	4. 3-16
図 4. 3-5(6)	高温酸化試験前後の外観写真 (比較材)	4. 3-17
図 4. 3-6(1)	高温酸化試験後の断面金相写真 (汎用 Al_2O_3 、1000 °C × 1 h)	4. 3-18
図 4. 3-6(2)	高温酸化試験後の断面金相写真 (汎用 Al_2O_3 、1200 °C × 1 h)	4. 3-19

図 4.3-6(3)	高温酸化試験後の断面金相写真 (緻密 Al ₂ O ₃ 、1000 °C×1 h)	4.3-20
図 4.3-6(4)	高温酸化試験後の断面金相写真 (緻密 Al ₂ O ₃ 、1200 °C×1 h)	4.3-21
図 4.3-6(5)	高温酸化試験後の断面金相写真 (ZrO ₂ 、1000 °C×1 h)	4.3-22
図 4.3-6(6)	高温酸化試験後の断面金相写真 (ZrO ₂ 、1200 °C×1 h)	4.3-23
図 4.3-6(7)	高温酸化試験後の断面金相写真 (Cr ₂ O ₃ 、1000 °C×1 h)	4.3-24
図 4.3-6(8)	高温酸化試験後の断面金相写真 (Cr ₂ O ₃ 、1200 °C×1 h)	4.3-25
図 4.3-6(9)	高温酸化試験後の断面金相写真 (S-ZAC、1000 °C×1 h)	4.3-26
図 4.3-6(10)	高温酸化試験後の断面金相写真 (S-ZAC、1200 °C×1 h)	4.3-27
図 4.3-6(11)	高温酸化試験後の断面金相写真 (比較材、1000 °C×1 h)	4.3-28
図 4.3-6(12)	高温酸化試験後の断面金相写真 (比較材、1200 °C×1 h)	4.3-29
図 4.3-7	酸化膜および金属 Zr の厚さ	4.3-30
図 4.3-8	試験片断面の SEM/EDS マッピング結果 (汎用 Al ₂ O ₃ 、高温酸化、1000 °C×1 h)	4.3-31
図 4.3-9	試験片断面の SEM/EDS マッピング結果 (汎用 Al ₂ O ₃ 、高温酸化、1200 °C×1 h)	4.3-32
図 4.3-10	試験片断面の SEM/EDS マッピング結果 (緻密 Al ₂ O ₃ 、高温酸化、1000 °C×1 h)	4.3-33
図 4.3-11	試験片断面の SEM/EDS マッピング結果 (緻密 Al ₂ O ₃ 、高温酸化、1200 °C×1 h)	4.3-34
図 4.3-12	試験片断面の SEM/EDS マッピング結果 (ZrO ₂ 、高温酸化、1000 °C×1 h)	4.3-35
図 4.3-13	試験片断面の SEM/EDS マッピング結果 (ZrO ₂ 、高温酸化、1200 °C×1 h)	4.3-36
図 4.3-14	試験片断面の SEM/EDS マッピング結果 (Cr ₂ O ₃ 、高温酸化、1000 °C×1 h)	4.3-37
図 4.3-15	試験片断面の SEM/EDS マッピング結果 (Cr ₂ O ₃ 、高温酸化、1200 °C×1 h)	4.3-38
図 4.3-16	試験片断面の SEM/EDS マッピング結果 (S-ZAC、高温酸化、1000 °C×1 h)	4.3-39
図 4.3-17(1)	試験片断面の SEM/EDS マッピング結果 (S-ZAC、高温酸化、1200 °C×1 h)	4.3-40
図 4.3-17(2)	試験片断面の SEM/EDS マッピング結果 (S-ZAC、高温酸化、1200 °C×1 h)	4.3-41
図 4.3-18	試験片断面の SEM/EDS マッピング結果 (比較材、高温酸化、1000 °C×1 h)	4.3-42
図 4.3-19	試験片断面の SEM/EDS マッピング結果 (比較材、高温酸化、1200 °C×1 h)	4.3-43

略語一覧

AOA	: Axial Offset Anomaly (軸方向出力オフセット異常)
BWR	: Boiling Water Reactor (沸騰水型軽水炉)
CASL	: the Consortium for Advanced Simulation of Light water reactors
CILC	: Crud Induced Localized Corrosion (クラッド誘起局部腐食)
CIPS	: Crud-induced Power Shift
DOE	: Department Of Energy (エネルギー省)
EDS	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (エネルギー分散型X線分光分析)
HBWR	: Halden Boiling Water Reactor (ハルデン沸騰水型炉)
HWC	: Hydrogen Water Chemistry (水素注入水質)
LOCA	: Loss-Of-Coolant Accident (冷却材喪失事故)
NMCA	: Noble Metal Chemical Addition (貴金属注入)
PCMI	: Pellet-Cladding Mechanical Interaction (ペレット-被覆管機械的相互作用)
PWR	: Pressurized Water Reactor (加圧水型軽水炉)
RIA	: Reactivity Initiated Accident (反応度事故)
SEM	: Scanning Electron Microscope (走査型電子顕微鏡)
SIMS	: Secondary Ion Mass Spectrometry (二次イオン質量分析)
SNB	: Sub-cooled Nucleate Boiling
TEM	: Transmission Electron Microscope (透過型電子顕微鏡)
XRD	: X-Ray Diffraction (X線回折)
YSZ	: Yttria Stabilized Zirconia (イットリア安定化ジルコニア)

概略

福島第一原子力発電所の事故を受け、安全裕度の高い燃料被覆管の開発が求められている。本提案は、現行の Zr 合金が当面の間使用されることを考慮し、早期に実現可能な安全向上策として、被覆管表面に皮膜を施工した「自己修復性保護皮膜つき燃料被覆管」を提案するものである。まず材料開発として、炉内に存在する物質（Zr、Fe、O、H等）を用い、通常時には効率、安全共に影響が無く、皮膜の拡散障壁機能により被覆管の腐食と水素化を抑制し、炉内の他の機器への影響が無い皮膜を開発する。そして、これを被覆管表面に施工する技術を開発する。さらに、異常時などにおいて皮膜に割れが生じた場合には、炉内に存在する物質と水化学の調整により皮膜が自己修復される技術を開発する。これらを総じて安全裕度を向上させた燃料システムとして確立させ、実用化への目処をつける。

1. はじめに

福島第一原子力発電所事故では、燃料の破損、溶融が進み甚大な被害に至った。事故の過程で Zr の急激な酸化が進み、その酸化熱により被覆管温度上昇が加速されたと考えられている。これを受けて世界的に被覆管の事故耐性の向上が大きな課題となり、改良 SUS、SiC 複合材料、Mo 合金等、国際的な場において検討が進んでいる[1. 1]。しかし実用化には数十年オーダーの期間が必要とされており、当面は Zr 系被覆管材料を継続利用し、その中で材料や水化学の高度化と合わせ、事故に対する安全裕度向上技術を確立することが求められる。

一方、我々は、平成 15-18 年度原子力システム研究開発事業（代表 東京海洋大学 賞雅）において、材料表面を、主に炉内に存在する物質で構成された酸化皮膜を施工することによって、Zr 燃料被覆管の限界熱流束の向上や、炉内構造物の応力腐食割れの抑制などの様々な利点が出現することを確認した[1. 2]。これを、放射線誘起表面活性効果（RISA 効果）と呼んでいる。

世界的に導入が進んでいる白金や酸化チタン注入とは異なり、RISA 効果を有する皮膜による被覆管改善は、実機導入可能性が期待されるものの、現状では実用には至っていない。しかし被覆管表面の改善により安全性向上が達成できるのであれば、許認可に要する時間が節約され、実機導入し易く非常に有益である。また他の機器等への影響を考えると、表面積の総計が非常に大きな燃料被覆管の表面皮膜は、中性子吸収断面積と長寿命核種形成断面積が小さく、かつ炉内に存在する物質で構成されることが望ましい。燃料製造時の施工だけでなく、炉内滞在中にも水化学の調整などにより皮膜が形成されるのであれば、皮膜で発生した微小な割れの自己修復が期待され、被覆管の破損に至るような割れに成長しないという機能が期待される。

燃料の事故耐性向上には高温水蒸気に対する耐酸化性の向上が不可欠である。そのため SiC 複合材に代表されるような高温での化学的安定性に優れる材料の研究が盛んである。しかし、現行材料とは全く異なる物質で構成される故に、通常運転時、異常過渡時の機械的挙動や他の炉内構造物等との共存性などの確認に時間を要する上に、燃料棒設計にも大幅な変更が必要で、長期的な取り組みとならざるを得ない。

これに対し本提案は、現行燃料被覆管の表面に図 1. 1 に示すような皮膜を設けることにより事故耐性の向上を図るものであり、燃料設計や炉設計に与える影響は小さい。このような、現行材の表面改質に相当する研究開発は前述の RISA 効果以外には、これまでのところ行われていない。また RISA の研究では SUS の割れ発生の抑制が確認されていること[1. 3]から、Zr 合金においても同様に割れの発生抑制機能を期待することができる。

本事業の独自性と革新性は皮膜の選定の考え方とその運用法にある。皮膜候補物質としては、前述のように中性子経済に影響が小さく、使用済燃料の取扱いが容易となるような元素で構成され、炉内環境において比較的潤沢に物質が供給され自己修復性が期待されるような物質が望ましい。この点を考慮に入れると Zr や Fe の酸化物等が候補となる。耐熱性や化学的安定性などの面で優れるアルミナやシリカも炉内物質ではないが候補となりえる。また、皮膜が含水鉱物であれば、軟質であることから通常時には割れの形成を抑制し、事故時にはジルカロイの急激な酸化が始まる 1200°C 超程度までにおいて鉱物中水分の放出による温度上昇の抑制と酸化膜形成による保護皮膜機能を期待できる。鉄酸化物（マグネタイト）は沸騰水型原子炉では運転中に被覆管表面に付着するハードクラッドとして知られており、炉水やソフトクラッドからの物質供給により徐々に膜厚成長する。主に鉄酸化物と考えられる炉内浮遊物が徐々に堆積して硬質化する過程は

良く分かっていない。しかし物質供給が比較的潤沢であるということを考えて皮膜表面に形成された微細な割れ等の自己修復を期待できる。尚、一般にクラッドは放射性物質を含むことから炉水管理上は減少させる方向に注力されている。そこで上記以外にも同様の性能を期待できる保護皮膜について本事業にて調査を進めることとしている。水化学の調整（pHや水素濃度、化学物質添加等）によって自己修復機能を促進する条件を見つけ出すことができる可能性もあり、合わせて検討する。

【研究の目的】

そこで本研究では、現行 Zr 系被覆管に対し、炉内に存在する物質を主成分とした皮膜を施工し、図 1.1（左側）に示すような皮膜性能を確認し、同図右側に示した実用化に必要な機能を有する皮膜の施工技術、管理技術として確立することを目標とすることとした。これにより、通常時には影響を及ぼさず、かつ事故時には被覆管の安全裕度を稼ぐための手法を、皮膜の表面改質と皮膜形成反応の化学的条件探索により達成することができる。通常、新燃料の導入には数年から 10 年程度の長期間を必要であるが、本手法では既存材料にも適用可能な技術であり、炉内に存在する物質を用いれば既実績があると見なすことも可能であることから比較的早期に実機導入可能な技術である。このような独創的かつチャレンジングな技術を本プロジェクトにおいて確立させる。

【研究の効果と発展性に関する検討】

Zr 系燃料被覆管の表面処理による安全性向上の提案は初めてのものであり、事故耐性燃料の実用化までの数十年にわたって利用可能である。これまで、保護皮膜付きジルカロイに関する報告例や研究代表者が属した研究グループによる RISA 皮膜の報告例があるが、これらは主にアルミナやシリカのような耐酸化性材料による保護性能や、熱流動特性や耐食性改善を調査したものであり、本提案では、これらに加えて安全裕度の向上、炉水環境を利用した皮膜の強化や自己修復機能に着目しており、これまでにない新しい着想をもった研究である。本研究で開発する皮膜により、炉心損傷初期過程において時間的裕度を与える新しい事故耐性燃料「自己修復性保護皮膜付きジルコニウム合金」の設計と製作が可能となる。自己修復性保護皮膜付きジルコニウム合金は、現行燃料の表面改質であり、他の事故耐性被覆管材料と比較して大幅な設計変更を要しないことから短期間での実機適用が期待される。ここで、保護皮膜の剥離や皮膜物質の核的、化学的影響は本事業で解決すべき技術的課題である。本提案は、炉内既存物質を成分とした皮膜であり、かつ自己修復性に着目している点で、前述の技術課題解決につながるものであり、当該研究目標の達成により最短期間で事故耐性を改善した燃料の実機適用が期待できる。さらに、緻密な皮膜は燃料被覆管の水素吸収を低減させる可能性があり、RISA 効果のように限界熱流束が向上すれば安全裕度が増すことにもなる。それゆえに事故時だけでなく通常運転時や異常過渡時の燃料健全性の向上も期待される。

このように、世界的に見ても斬新なアイデアを盛り込み、日本独自技術としての確立を目指しており、また海外の BWR においても適用可能な技術であることから、特許や実用化等のインパクトが期待される。

【研究計画立案に関する検討】

本事業では、次のような研究を計画することとした。

まず、皮膜施工技術に関する基礎的調査として、皮膜施工法、燃料被覆管表面に形成されるクラッドの性状と化学分析、原子炉内に存在する元素で構成される化合物について調査する。候補材料を合成ないし入手し、高温水蒸気雰囲気等に曝すことで材料の組織変化や組成変質などを分析し、材料選定を行う。皮膜の組成を決定し、皮膜を施工した Zr 合金基板を試作する。これに通常時および事故時を模擬した腐食試験として 300°C～550°C 程度の中／水蒸気中腐食試験ならびに 1000～1500°C 程度における水蒸気中高温酸化試験を行う。試料は皮膜の化学分析とともに、断面観察から酸化の進行の状況や Zr 基板中の水素化物の形成などを評価する。総じて、皮膜の、腐食抑制機能、水素化抑制機能、自己修復機能、事故耐性機能を確認し、原子燃料被覆管に適用可能な皮膜施工技術として確立させる。

具体的な研究の内容は以下のようなものである。

(1) 皮膜技術に関する基礎的調査として、まず皮膜施工法を調査する。現時点では、簡便で比較的緻密性に優れた溶射法を候補としている。次に、特に沸騰水型原子炉では炉内において燃料被覆管表面にクラッド（水垢）が形成されることから、公開情報を元にその成分を調査するとともに、NFD にて保管する使用済燃料からクラッドを採取して化学分析する。そして、炉内に存在する元素（Zr、Fe、C、O、H と予想）のリストをまとめ、この範囲で合成可能な化合物とその合成法を調査する。これらから皮膜材料の候補を選定する。燃料被覆管の皮膜であることから熱中性子吸収断面積は重要な検討項目の一つであるが、先に挙げた元素の範囲では問題ないことは確認済である。

尚、実機では、燃料被覆管の外周に硬質のクラッド（ハードクラッド）が形成され、またさらにその外側には軟質のクラッド（ソフトクラッド）が形成される。これは初めに付着した軟質のクラッドが温度と照射の影響を受けて脱水反応と低温焼結反応が生じ硬質化すると想像される。この予測が正しければ自己修復性の状況証拠にもなることから、この点も本提案の中で明らかにする予定である。

(2) 皮膜材料の合成法の検討として、初年度には(1)で選定した候補材料を合成ないし入手する。この材料を単体で高温水蒸気雰囲気に暴露し、化学分析し、化学的に安定であることを確認する。二年度目以降は、初年度の試験を継続すると共に、次項(3)の結果を受けて適宜見直しを図る。単純な酸化物などの材料系では皮膜が硬すぎて皮膜に割れが生じた場合に被覆管金属部にそのまま割れが進展する可能性がある。これは反応度投入事故（RIA）の研究で表面酸化膜の影響が指摘されていることに関連する[JNES 報告書等]。そこで、本提案では、皮膜材質の探索範囲を広げ、多成分化を図り、物質の混合や化合を行うなどする。特に酸化鉄は炉内で次々と付着が続くことになるので、この変化を考慮に入れた物質系を対象とすることとしている。

尚、合成可能な物質の中で現時点において注目しているのは含水鉱物である。一般に含水鉱物は、地球物理学などの分野で知られているように、含有水分量の増加に伴い融点が下がる[1. 4]。これは、炉内環境において合成温度が低いことを意味しているし、やや軟質の皮膜を作製することも可能である。また物質の混合によって照射誘起非晶質化などの照射下特有の現象も生じやすい[1. 5]。そのため原子炉環境程度の条件での合成が期待されるし、PCMI 等の事象による被覆管

の変形による割れの形成を生じず、割れが生じても自己修復性も期待できる。さらに事故時など高温においては、鉍物中に含まれる水分の放出により温度上昇を抑制し、最終的に酸化物化して保護膜機能を期待でき、燃料破損に至るまでの裕度を稼ぐことができる。本研究では、上記を鑑みて含水鉍物に関する文献調査を実施し、さらに合成条件の探索を行う。この検討では無機化学の専門家および原子炉水化学の専門家の助言を得ることとしている。

(3) 環境暴露試験として、被覆管試料に対し皮膜を施工する。この試料に対し、通常運転および事故を模擬した条件における腐食試験を行う。通常運転をカバーする腐食試験として 300℃～550℃における水中／水蒸気中腐食試験、また事故条件として 1000～1500℃における水蒸気中高温酸化試験を行う。これにより原子炉内での皮膜の安定性を評価する。

さらに前述のように炉内で皮膜の化学組成が変化することを考慮に入れ、炉水を模擬した環境への暴露試験を行う。具体的には鉄コロイドないし酸化鉄コロイドを含有した高温水中にて暴露試験を行う。

暴露試験後の試料は、皮膜については上記の化学分析を行う。さらに、皮膜による被覆管の腐食の抑制効果や、被覆管内の水素吸収の抑制効果等については顕微鏡学的に確認する。

(4) 上記の項目の結果をまとめ、皮膜として優れた機能を有する物質を選定し、これを燃料被覆管表面に施工し、腐食および水素化の抑制機能に優れていることを確認する。さらにこの皮膜が、原子炉内における自己修復機能、異常時における事象進展の抑止機能（事故耐性機能）を有することを確認する。これらをもって実機適用性を議論する。議論にあたっては外部有識者の意見を参考とするため、研究検討委員会を開催する。また、得られた成果は、学会、国際会議、論文、特許等により公表する。

参考文献

- [1.1] <http://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/Technical-Areas/NFC/nuclear-fuel-engineering.html>
- [1.2] 賞雅、阿部他、原子力学会誌(2007)
- [1.3] 平成 15-18 年度原子力システム研究開発事業（代表 東京海洋大学 賞雅）報告書(2006)
- [1.4] 住田、地質ニュース(2000)
- [1.5] Wang L.M., Mater Sci Eng (1998)

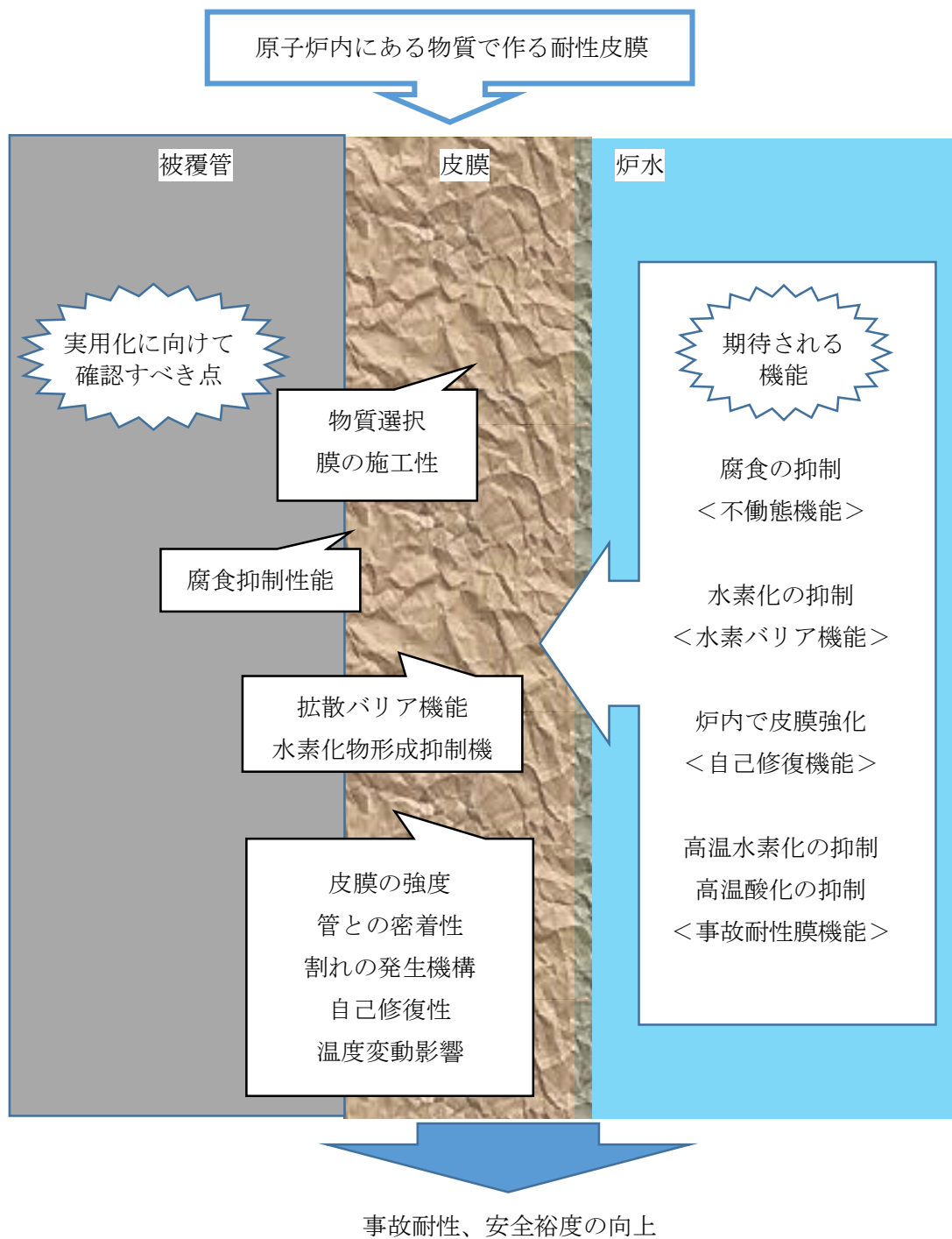


図 1.1. 研究の着眼点とスキーム

2. 業務計画

2.1 業務の目的

前述の目標に対して、本業務では以下を目的とした。

福島第一原子力発電所の事故を受け、安全裕度の高い燃料被覆管が求められている。この背景に鑑み、本研究では、被覆管表面に皮膜を施工した「自己修復性保護皮膜つき燃料被覆管」を開発する。まず、被覆管に皮膜を施工し、腐食と水素化を抑制する材料を開発する。さらに皮膜が自己修復される技術を開発する。これらを総じて安全裕度を向上させた燃料システムとして確立させる。

そのために、燃料被覆管研究や材料開発研究を長年実施している研究代表者を中心とした東京大学の研究グループと、照射後試験など実燃料の分析に実績のある日本核燃料開発（以降、NFD）による共同研究チームを設立し、以下の業務計画に基づき研究を行った。

2.2. 全体の計画

本事業では、図 2.1 および表 2.1 に示す研究を計画した。

まず、皮膜施工技術に関する基礎的調査として、皮膜施工法、燃料被覆管表面に形成されるクラッドの性状と化学分析、原子炉内に存在する元素で構成される化合物について調査する。候補材料を合成ないし入手し、高温水蒸気雰囲気等に曝すことで材料の組織変化や組成変質などを分析し、材料選定を行う。皮膜の組成を決定し、皮膜を施工した Zr 合金基板を試作する。これに通常時および事故時を模擬した腐食試験として 300°C~550°C 程度の水中／水蒸気中腐食試験ならびに 1000~1500°C 程度における水蒸気中高温酸化試験を行う。試料は皮膜の化学分析とともに、断面観察から酸化の進行の状況や Zr 基板中の水素化物の形成などを評価する。総じて、皮膜の、腐食抑制機能、水素化抑制機能、自己修復機能、事故耐性機能を確認し、原子燃料被覆管に適用可能な皮膜施工技術として確立させる。

具体的な研究の内容は以下のようなものである。

- (1) 皮膜技術に関する基礎的調査として、まず皮膜施工法を調査する。現時点では、簡便で比較的緻密性に優れた溶射法を候補としている。次に、特に沸騰水型原子炉では炉内において燃料被覆管表面にクラッド（水垢）が形成されることから、公開情報を元にその成分を調査するとともに、NFD にて保管する使用済燃料からクラッドを採取して化学分析する。そして、炉内に存在する元素（Zr、Fe、C、O、H と予想）のリストをまとめ、この範囲で合成可能な化合物とその合成法を調査する。これらから皮膜材料の候補を選定する。燃料被覆管の皮膜であることから熱中性子吸収断面積は重要な検討項目の一つであるが、先に挙げた元素の範囲では問題ないことは確認済である。

尚、実機では、燃料被覆管の外周に硬質のクラッド（ハードクラッド）が形成され、またさらにその外側には軟質のクラッド（ソフトクラッド）が形成される。これは初めに付着した軟質のクラッドが温度と照射の影響を受けて脱水反応と低温焼結反応が生じ硬質化すると想

像される。この予測が正しければ自己修復性の状況証拠にもなることから、この点も本提案の中で明らかにする予定である。

- (2) 皮膜材料の合成法の検討として、初年度には(1)で選定した候補材料を合成ないし入手する。この材料を単体で高温水蒸気雰囲気暴露し、化学分析し、化学的に安定であることを確認する。

二年度目以降は、初年度の試験を継続すると共に、次項(3)の結果を受けて適宜見直しを図る。単純な酸化物などの材料系では皮膜が硬すぎて皮膜に割れが生じた場合に被覆管金属部にそのまま割れが進展する可能性がある。これは反応度投入事故 (RIA) の研究で表面酸化膜の影響が指摘されていることに関連する[JNES 報告書等]。そこで、本提案では、皮膜材質の探索範囲を広げ、多成分化を図り、物質の混合や化合を行うなどする。特に酸化鉄は炉内で次々と付着が続くことになるので、この変化を考慮に入れた物質系を対象とすることとしている。

尚、合成可能な物質の中で現時点において注目しているのは含水鉱物である。一般に含水鉱物は、地球物理学などの分野で知られているように、含有水分量の増加に伴い融点が下がる[住田、地質ニュース(2000)]。これは、炉内環境において合成温度が低いことを意味しているし、やや軟質の皮膜を作製することも可能である。また物質の混合によって照射誘起非晶質化などの照射下特有の現象も生じやすい[Wang L. M., Mater Sci Eng (1998)]。そのため原子炉環境程度の条件での合成が期待されるし、PCMI 等の事象による被覆管の変形による割れの形成を生じず、割れが生じて自己修復性も期待できる。さらに事故時など高温においては、鉱物中に含まれる水分の放出により温度上昇を抑制し、最終的に酸化物化して保護膜機能を期待でき、燃料破損に至るまでの裕度を稼ぐことができる。本研究では、上記を鑑みて含水鉱物に関する文献調査を実施し、さらに合成条件の探索を行う。この検討では無機化学の専門家および原子炉水化学の専門家の助言を得ることとしている。

- (3) 環境暴露試験として、被覆管試料に対し皮膜を施工する。この試料に対し、通常運転および事故を模擬した条件における腐食試験を行う。通常運転をカバーする腐食試験として 300℃～550℃における水中／水蒸気中腐食試験、また事故条件として 1000～1500℃における水蒸気中高温酸化試験を行う。これにより原子炉内での皮膜の安定性を評価する。

さらに前述のように炉内で皮膜の化学組成が変化することを考慮に入れ、炉水を模擬した環境への暴露試験を行う。具体的には鉄コロイドないし酸化鉄コロイドを含有した高温水中にて暴露試験を行う。

暴露試験後の試料は、皮膜については上記の化学分析を行う。さらに、皮膜による被覆管の腐食の抑制効果や、被覆管内の水素吸収の抑制効果等については顕微鏡学的に確認する。

- (4) 上記の項目の結果をまとめ、皮膜として優れた機能を有する物質を選定し、これを燃料被覆管表面に施工し、腐食および水素化の抑制機能に優れていることを確認する。さらにこの皮膜が、原子炉内における自己修復機能、異常時における事象進展の抑止機能 (事故耐性機能) を有することを確認する。これらをもって実機適用性を議論する。議論にあたっては外部有識者の意見を参考とするため、研究検討委員会を開催する。また、得られた成果は、学会、国際会議、論文、特許等により公表する。

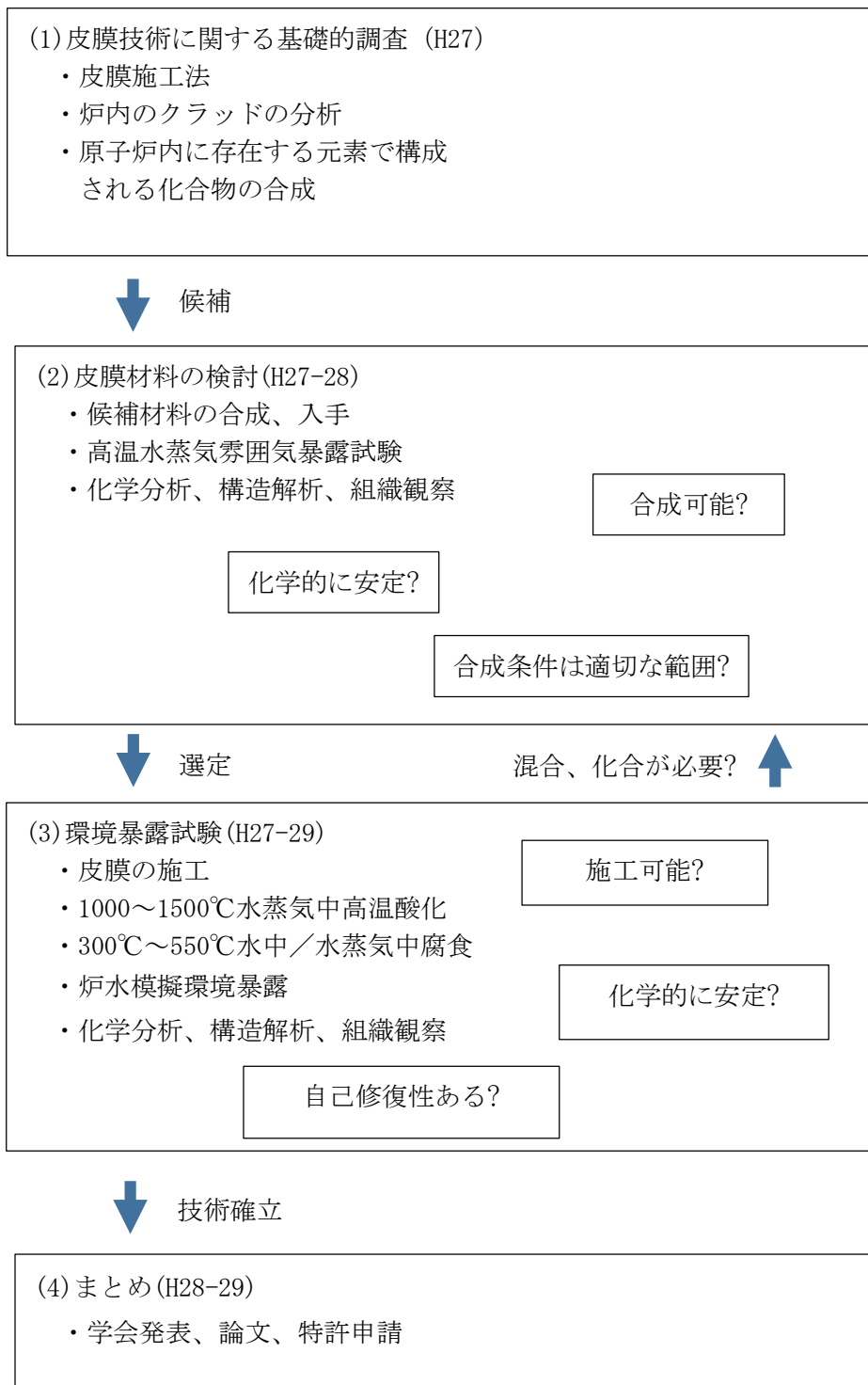


図 2.1 研究の構成とロードマップ

表 2.1 研究の具体的内容

研究項目	研究 方 法 (担 当 機 関)
(1) 皮膜に関する 基礎的調査	<ol style="list-style-type: none"> 1. 皮膜技術に関する基礎的調査として、まず皮膜施工法を調査する。 (東大) 2. 沸騰水型原子炉では炉内において燃料被覆管表面にクラッドが形成されることから、その成分を公開されている情報を調査する。(NFD) 3. 使用済燃料被覆管から採取したクラッドの化学分析を実施する。 (NFD) 尚、使用済燃料被覆管の選定については(株)グローバル・ニュークリア・フュエル・ジャパンの協力を得ることとしている。 4. 炉内に存在する元素のリストをまとめ、この範囲で合成可能な化合物とその合成法を調査する。(東大) このとき、比較的単純な酸化物系では皮膜が硬すぎる可能性があるため、皮膜材質の探索範囲を広げ、含水鉱物など多成分化を図り、物質の混合や化合を行うなどする。特に酸化鉄は炉内で次々と付着が続くことになるので、この変化を考慮に入れた物質系を対象とする。 この検討では無機化学の専門家および原子炉水化学の専門家の助言を得る。 5. これらから皮膜材料の候補を選定する。(東大)
(2) 皮膜の合成と 単体での安定性 確認試験	<ol style="list-style-type: none"> 6. 候補となる材料を合成ないし購入する。(東大) 7. 上記候補材を単体で、真空、空気および高温水蒸気雰囲気暴露し (東大/NFD)、 8. これを化学分析(※)および機械試験により、化学的、機械的安定性を確認する。(NFD/東大) 9. 上記の項目を繰り返す。次項(3)の結果を受けて適宜見直しを図る。 (東大/NFD) <p>(※)化学分析については、化学組成分析、X線回折(XRD)、光学顕微鏡観察(OM)、走査電子顕微鏡観察(SEM)、透過電子顕微鏡観察(TEM)、硬さ測定等を実施する。化学組成分析では特性X線分光(EDS)や電子プローブマイクロアナリシス(EPMA)といった定性、半定量分析を実施する。</p>
(3) 被覆管への皮 膜施工と環境暴 露試験	<ol style="list-style-type: none"> 10. 被覆管試料に対し皮膜を施工し、以下の試験用の試料に成形する。 (東大) 尚、材料提供にはGNF、施工にはトーカロの協力を得ることとしている。 11. 改良型中子拡管(A-EDC)試験により皮膜の高温強度と被覆管との密着性を評価する。(東大) 12. 通常運転および事故を模擬した条件における腐食試験を行う。通常運転をカバーする腐食試験として 300℃～550℃における水中/水蒸

	<p>気中腐食試験、また事故条件として 1000～1500℃における水蒸気中高温酸化試験を行う。(NFD)</p> <p>13. 炉内環境において皮膜の化学組成が変化することを考慮に入れ、炉水を模擬した環境への暴露試験を行う。具体的には鉄コロイドないし酸化鉄コロイドを含有した高温水中にて暴露試験を行う。(東大/NFD)</p> <p>14. 炉内環境を模擬してガンマ線照射影響を調査する。上記項目の中から自己修復性が期待される材料を選定し、これを高温水蒸気環境においてガンマ線照射し、皮膜の成長や割れの修復を顕微鏡学的に確認する。(東大/NFD)</p> <p>15. 暴露試験後の試料は、皮膜の化学分析を行う(上記※)。さらに、皮膜による被覆管の腐食の抑制効果や、被覆管内の水素吸収の抑制効果等について顕微鏡学的に確認する。(東大/NFD)</p>
(4) 総合検討	<p>16. 上記の項目の結果をまとめ、皮膜として優れた機能を有する物質を選定し、これを燃料被覆管表面に施工し、腐食および水素化の抑制機能に優れていることを確認する。(東大/NFD)</p> <p>17. さらにこの皮膜が、原子炉内における自己修復機能、異常時における事象進展の抑止機能(事故耐性機能)を有することを確認する。(東大/NFD)</p> <p>18. これらをもって実機適用性を議論する。(東大/NFD)</p> <p>19. 得られた成果は、学会、国際会議、論文、特許等により公表する。(東大/NFD)</p> <p>20. 国内の有識者に対して成果を説明し、意見や指導を得る機会として、研究検討委員会を開催する。(東大)</p>

2.3 平成 29 年度の成果の目標及び業務の実施方法

前述の全体計画に対して今年度の計画は以下とした。

(1) 皮膜に関する基礎的調査

① 皮膜技術の調査

放射線照射による自己修復性が期待される粉末材料、コロイドや含水鉱物等を引き続き調査し、候補材を選定し、透過電子顕微鏡、分析機器を用いて分析する。

② 実機クラッドの調査（再委託先：NFD）

2016 年度に分析した実機燃料体のクラッドと採取した軸方向位置が異なるクラッドの成分及び性状を調査する。

(2) 皮膜の合成と単体での安定性確認試験

① 候補材の安定性確認試験

4. (1) の調査を踏まえて調達した候補材に対し、腐食試験装置等を用いて真空、空気および高温水素雰囲気中に曝露させる。曝露後の材料について電子顕微鏡、光学分光機器等を用いて、化学組成と微細組織を確認する。また、 γ 線照射試験を実施し照射影響を評価する。

② 候補材の高温安定性試験（再委託先：NFD）

雰囲気調整電気炉を用い、4. (1) の調査を踏まえて調達した候補材について加熱試験を実施する。試験後、試料の化学分析により試料の結晶構造や組成を分析し、また微細組織観察により加熱試験前後の試料の外観を観察し、候補材の安定性を確認する。

(3) 被覆管への皮膜施工と環境曝露試験

① 皮膜施工と強度評価試験

4. (1) (2) の調査を踏まえて皮膜を施工した材料を作製し、その機械試験から皮膜材の強度を評価する。また電子顕微鏡、光学分光機器による分析により皮膜表面変化を評価する。

② 皮膜材の環境曝露試験（再委託先：NFD）

高温高圧腐食試験装置、雰囲気調整電気炉等を用い、(3) ① で作製した皮膜施工材の高温保持試験を実施する。試験後、これら試料の金相観察により酸化膜の厚さを評価し、微細組織観察により皮膜の劣化有無を確認し、水素分析により皮膜の水素吸収に対する保護性を評価する。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、有識者を交えた委員会において、本事業の研究の詳細や方向性について意見交換を行い、方針を検討する。

3. 平成 29 年度の実施内容及び成果（東京大学）

3.1 東京大学実施業務の概要

本事業において NFD との詳細な研究打ち合わせを行い、事業全体の計画や考え方、および各機関の研究分担について第 2 章に整理した。東京大学では以下の研究を担当することとした。

まず、皮膜施工技術に関する基礎的調査として、皮膜施工法、燃料被覆管表面に形成されるクラッドの性状と化学分析、原子炉内に存在する元素で構成される化合物について調査する。候補材料を合成ないし入手し、高温雰囲気曝露することで材料の組織変化や組成変質などを分析し、材料選定を行う。皮膜の組成を決定し、皮膜を施工した Zr 合金基板を試作する。これに通常時および事故時を模擬した腐食試験を行い、試験後の皮膜の化学分析、断面観察、機械試験から化学的安定性や機械的安定性を評価する。また、 γ 線照射試験により皮膜の形成を確認する。総じて、皮膜の、腐食抑制機能、水素化抑制機能、自己修復機能、事故耐性機能を確認し、原子燃料被覆管に適用可能な皮膜施工技術として確立させる。またこれらの計画に対して必要となる種々の試験装置などを整備する。

そして、これらより、平成 29 年度実施分として以下の業務を実施した。

(1) 皮膜に関する基礎的調査

① 皮膜技術の調査

放射線照射による自己修復性が期待される粉末材料、コロイドや含水鉱物等を引き続き調査し、候補材を選定し、透過電子顕微鏡、分析機器を用いて分析する。

(2) 皮膜の合成と単体での安定性確認試験

① 候補材の安定性確認試験

4. (1) の調査を踏まえて調達した候補材に対し、腐食試験装置等を用いて真空、空気および高温水素雰囲気に曝露させる。曝露後の材料について電子顕微鏡、光学分光機器等を用いて、化学組成と微細組織を確認する。また、 γ 線照射試験を実施し照射影響を評価する。

(3) 被覆管への皮膜施工と環境曝露試験

① 皮膜施工と強度評価試験

(1) (2) の調査を踏まえて皮膜を施工した材料を作製し、その機械試験から皮膜材の強度を評価する。また電子顕微鏡、光学分光機器による分析により皮膜表面変化を評価する。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、有識者を交えた委員会において、本事業の研究の詳細や方向性について意見交換を行い、方針を検討する。

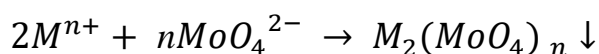
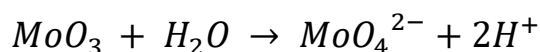
3.2 皮膜に関する基礎的調査 —皮膜技術の評価

3.2.1. 目的

本節では自己修復性を期待できる物質探索を行うことを目的とする。できるだけ炉内にある物質を用いて通常時には安全に影響せず、可能であれば被覆管材料の水素化を抑制する皮膜物質を探索する。一方で皮膜に傷や割れが生じた場合には、同様に炉内に存在する物質によって修復が行われるような系を探索する。

3.2.2. 検討の結果

上記の材料機能について検討を進めていく中で、新たに二層皮膜のアイデアに到達した。これは、外層によって通常時の燃料被覆管を保護し、内層に修復機能を付与した系である。外層に用いる物質としては、炉内物質である鉄酸化物、Cr 酸化物を想定するが、非原子力分野で一般的な Al 酸化物や Ti 酸化物も対象とすることとした。そして内層に用いる物質として Mo 酸化物を候補とした。これは、Mo 酸化物が原子炉環境程度の温度域において金属（鉄など）と反応して、沈殿物を形成する反応を有することに着眼している。この反応は以下の化学式で表される。



これは、Mo 酸化物が水と反応してイオン化し、さらに金属イオンと反応して複合酸化物として沈殿する、という反応であり、体積増加を見込むことができることから修復機能として有効であると思われる。図 3.2.1 にそのアイデアの概要を示す。以降、本アイデアに沿って検討した結果を示す。

3.2.3. 次節以降の研究に関する検討と試料準備作業

粉末試料として Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MoO_3 を入手した。このうち、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 は外層の候補材料であり、また、 MoO_3 は内層の候補材料である。外層候補材のうち、炉内に存在する物質は Fe および Cr の酸化物ではあるが、これまでの経緯から皮膜施工の比較的容易な Al および Ti 酸化物も候補材料とした。

外層候補材に期待される性質としては、皮膜が健全な条件では炉水に対して安定であることが求められる。実機原子炉におけるクラッドの形成と堆積に関する知見をもとに考えると、これらの物質が単体で炉水に対して安定であることを確認する必要がある。つまり、それぞれの純物質からなる粉末試料を高温高压水中で保持し、相変化が生じないことを確認すればよい。粉末試料は純水と混合させ、オートクレーブで $360^\circ\text{C} \times 28$ 時間保持し、大気乾燥させ、X 線回折実験により相を同定することとした。

一方で、外層皮膜が壊れて内層が露出した場合には、内層物質である Mo 酸化物が、外層物質または

炉水中のクラッドと上記の反応を生じることを期待することになる。すなわち、Mo 酸化物と外層物質またはクラッド構成物質（すなわち Fe および Cr 酸化物）が高温環境においてどのような反応を生じるかを確認すればよい。また温度については、通常時環境だけでなく、事故時も想定した環境に暴露させることとした。そこで、 MoO_3 を、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 とそれぞれ重量比 1:1 で混合させ、粉末およびペレット試料を作成した。粉末試料は純水と混合させ、オートクレーブで $360^\circ\text{C} \times 28$ 時間保持し、大気乾燥させた。またペレット試料は大気中で $150 \sim 1000^\circ\text{C} \times 24$ 時間保持した。これら試料を X 線回折によって分析し、相の安定性を確認し、新たな反応が生じた場合にはその相を同定した。以上をまとめた実験の流れを図 3.2.2 に示す。これらの結果は 3.3 節にて詳細に報告する。

さらに照射下においてこれらの物質が安定であるかについての検討も必要である。特に、水との反応が予想されることから水の放射線分解が生じる条件に曝すことによる相安定性を議論する必要があると考えられる。本プロジェクトではこのうち特にこれら粉末が存在する条件において、水の放射線分解が促進されるかどうかを計測することとし、放射線分解によって発生する水素量の測定を行った。これらについては 3.4 節で詳細に報告する。

3.2.4. まとめ

放射線照射による自己修復性が期待される粉末材料、コロイドや含水鉱物等を引き続き調査し、候補材を選定し、透過電子顕微鏡、分析機器を用いて分析した。この中では、これまでの成果を踏まえて自己修復機能を有する皮膜の材料設計についての基本的な考え方を整理し、新しい皮膜のアイデアとして、保護皮膜を外層とし、自己修復皮膜を内層とする新し二層皮膜を設計した。

Figures:

自己修復機能の提案

□ 皮膜の構成

- 二重保護膜
- 外層: 通常には内層と基材を保護する。候補材料: Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2
 - 内層: 割れや傷が生じた場合に冷却材との生成物を用い、割れや傷を修復する。予定材料: MoO_3

□ 自己修復プロセス:

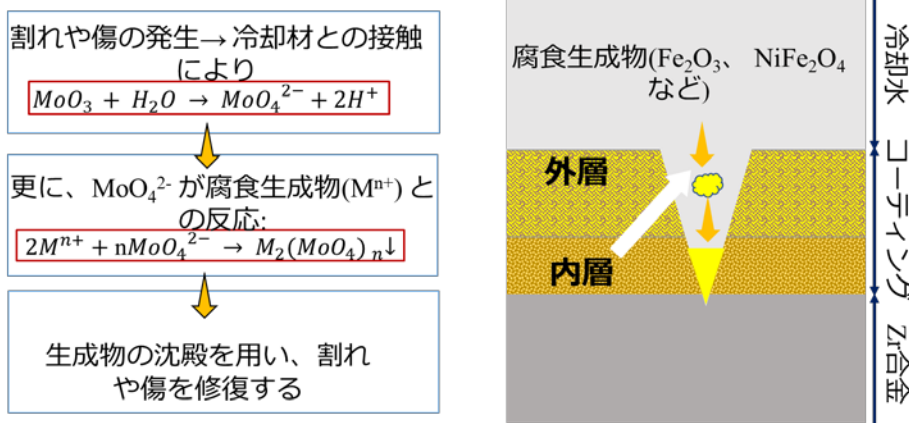


図 3.2.1 研究のアイデア

候補材料の化学的物理的安定性に対する評価

□ 実験手順

実験材料: Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 の純粉末及び MoO_3 を重量比1:1で混合。

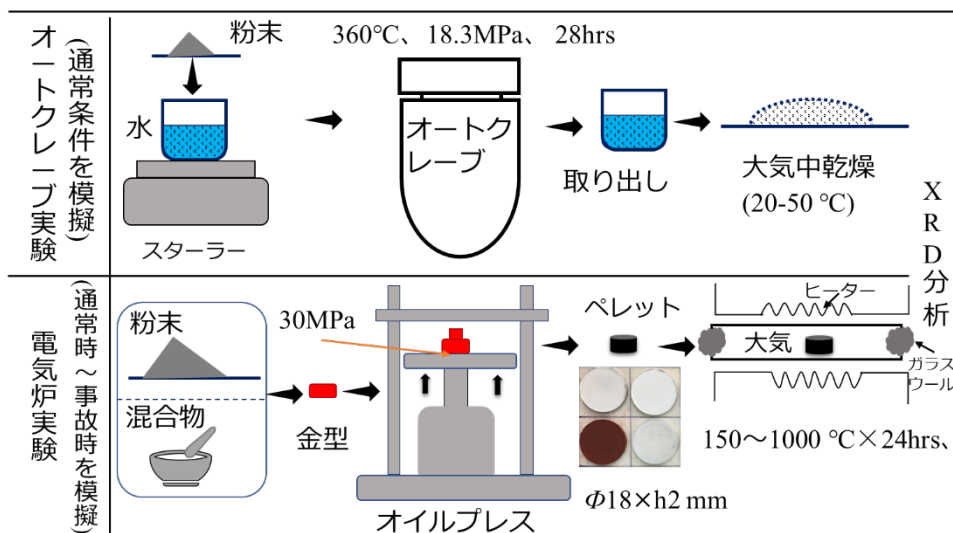


図 3.2.2 実験の流れ

3.3 皮膜の合成と単体での安定性確認試験 ー候補材の安定性確認試験

3.3.1. 目的

本節では、3.2節で選定した物質に対して安定性を確認する試験を行うことを目的とする。

3.3.2. 実験方法

粉末試料として Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、およびこれらと MoO_3 を重量比 1:1 で混合した試料を作成した。さらにこれらの純物質粉末、混合物質粉末をペレット形状に加工した。

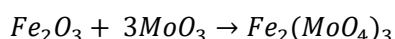
粉末試料を純水と混合し、これをオートクレーブ中で高温水雰囲気（360°C、18.3MPa）の条件で 28 時間保持し、その後取り出した粉末を室温～50°Cにて大気乾燥させた。これは通常時条件を模擬する。ペレット形状試料は、電気炉を用いて「真空および空気雰囲気にて 150～1000°Cに暴露した。これは化学的安定性を通常条件から自己条件の範囲で確認する試験に該当する。

3.3.3. 結果及び考察

図 3.3.1 にオートクレーブ実験および電気炉実験で得られた生成物について X 線回折を行った例を示す。なお電気炉実験において真空と空気中の結果は同じ結果が得られた。これは真空条件とは言っても超高真空ではなく物質の蒸気圧の影響が顕在化しない真空域での実験であったためと考えられる。表 3.3.1 にはこれらから結晶構造を同定した結果をまとめた。アルミナは水と共存する 360°C 環境において不安定であり、ベーマイト (Boehmite) というアルミナ 1 水和物を形成する。これは炉水環境においてアルミナ単体は不安定であることを示しており、これまでの本事業における研究成果と整合する。また、Fe 酸化物と Mo 酸化物の混合試料からは 360°Cにて $Fe_2(MoO_4)_3$ を得ることができた。これは、モリブデン鉱の一種であり、一般には n 水和物として鉄水鉛鉱 (ferrimolybdite、 $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot nH_2O$) と呼ばれる。この反応によってさらなる沈着効果、しかも体積増加を伴う沈殿物の形成ができる。また、大気中での昇温実験では 650°C以上の温度域において、Fe、Al、Cr 酸化物が Mo 酸化物との反応性を示した。大気中では前述の水和物を構成することができないため反応温度が高くなったと考えられる。

これらの結果から、通常時模擬条件では、Al 酸化物は不安定であり、Fe 酸化物と Mo 酸化物の反応生成物が生じ、これ以外の物質は安定であった。また、 $Fe_2(MoO_4)_3$ の生成反応は、本事業で目標とする自己修復性につながることから、以降、生成速度と温度依存性について詳細に調査した。

一般的に $Fe_2(MoO_4)_3$ の生成反応は以下の反応式で示される。



この反応式に従い、Fe 酸化物と Mo 酸化物を混合し、純水に分散させ、これをオートクレーブで室温から 360°Cまでの温度範囲で最大 12 時間保持した。取り出した粉末は大気中で乾燥させその後 XRD 分析を行った。分析にあたっては RIR 法を用いて回折強度を定量化した。RIR 法は被検成分と α アルミナを等重量混合した際の最強線の積分強度比 RIR_1 、 RIR_2 であり以下のように示される。簡単のため二成分系 (1, 2) で考えると、それぞれの成分の重量比 w_1 と w_2 ($w_1 + w_2 = 1$) とそれぞれの積分強度比 RIR_1 、

RIR_2 は以下の関係にあり。これより成分比（重量比）を求めることができる。

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{RIR_1}{RIR_2} * \frac{w_1}{w_2}$$

尚、本実験では Fe 酸化物と Mo 酸化物をモル比 2:3 で混合することで 100%の反応が生じれば生成物にはそれぞれ 1 モルの Fe 酸化物と Mo 酸化物が残るように設定した。図 3.3.2 および 3.3.3 に反応温度依存性と生成速度を示す。温度依存性から、この反応が 200°C 以上で生じること、3 時間の反応により 360°C ではほぼ収率が 100%となることが示された。さらに生成量の経時変化からは 360°C においておよそ 2 時間で反応が完了し、速やかな反応であることが示された。反応速度は $2.6 \pm 0.7 \text{ h}^{-1}$ であった。

3.3.4. まとめ

Mo 酸化物は高温において活性で他の酸化物と反応し新たな (Mo-M) 酸化物を形成し易いという性質を利用して自己修復性を有する皮膜の構成を提案した。通常時の模擬および通常時から事故時の模擬となる条件を設定し、これら条件における安定性確認、反応生成物分析を行い以下の結論を得た。Cr 酸化物と Ti 酸化物を外層とし、Mo 酸化物を内層とする二層構造が適当と判断され、その自己修復反応は 200°C 以上で生じ、360°C の反応速度は 2.6 h^{-1} であった。

放射線照射効果も含めた安定性確認試験全体については、本節も含め、次節にまとめる。

表 3.3.1 高温水および高温空気環境における試料の化学反応または相変化

化学物質	オートクレーブ実験(360°C) (通常条件を模擬)	電気炉実験(150~1000°C) (通常時~事故時を模擬)
Fe ₂ O ₃	無し	無し
Al ₂ O ₃	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-AlOOH}$	$\gamma \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \alpha + \theta \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \alpha$
Cr ₂ O ₃	無し	無し
TiO ₂	無し	アナターゼ $\xrightarrow{780^\circ\text{C}}$ ルチル
Fe ₂ O ₃ +MoO ₃	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3 \xrightarrow{360^\circ\text{C}} \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3 \xrightarrow{650^\circ\text{C}} \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
Al ₂ O ₃ +MoO ₃	無し	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3 \xrightarrow{650^\circ\text{C}} \text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
Cr ₂ O ₃ +MoO ₃	無し	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3 \xrightarrow{650^\circ\text{C}} \text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$
TiO ₂ +MoO ₃	無し	無し

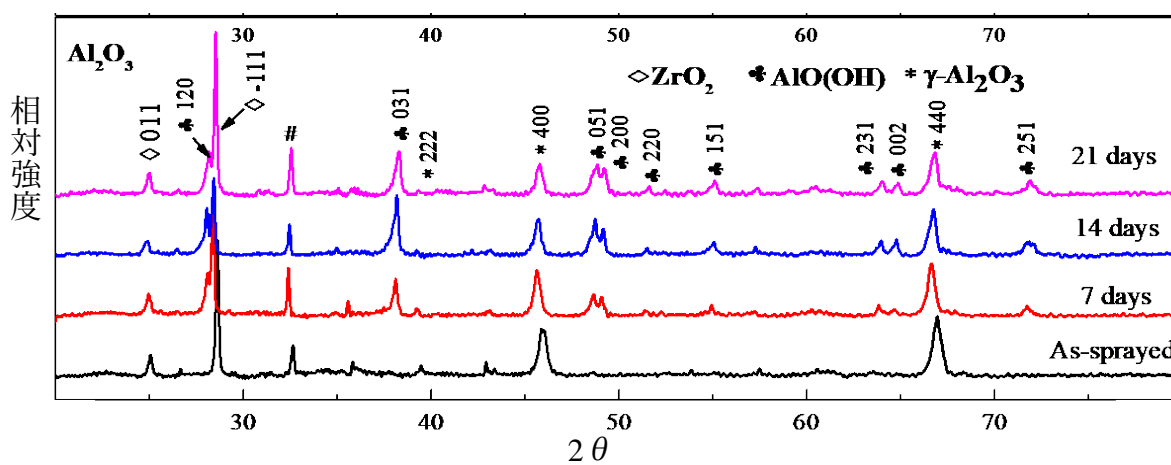


図 3.3.1 X線回折データの例

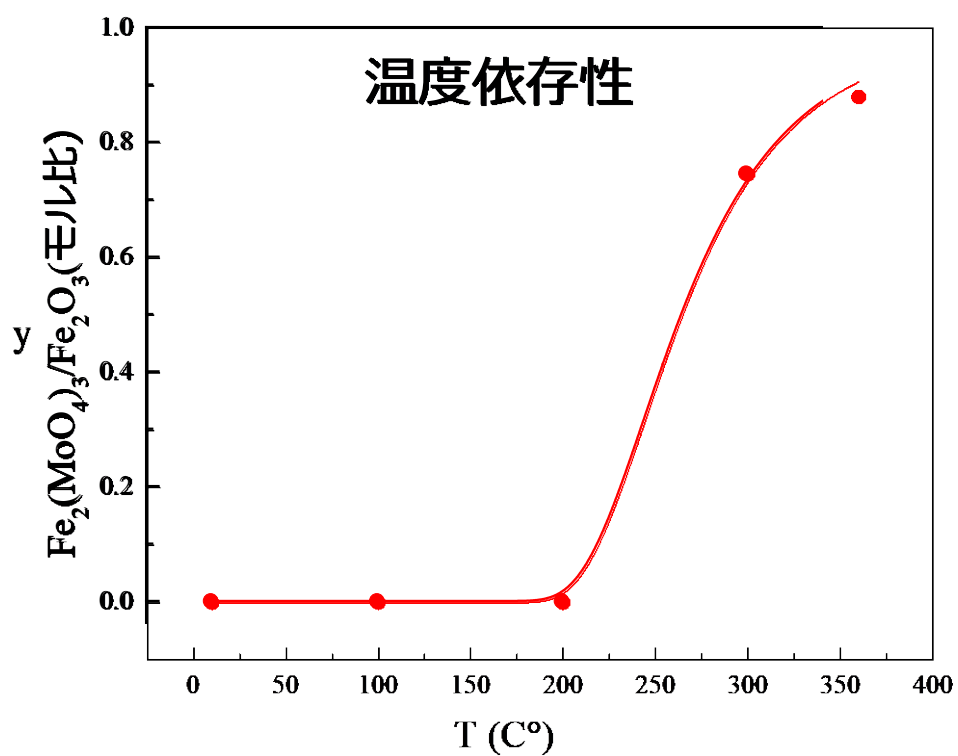


図 3. 3. 2 Fe 酸化物-Mo 酸化物混合物の反応温度依存性

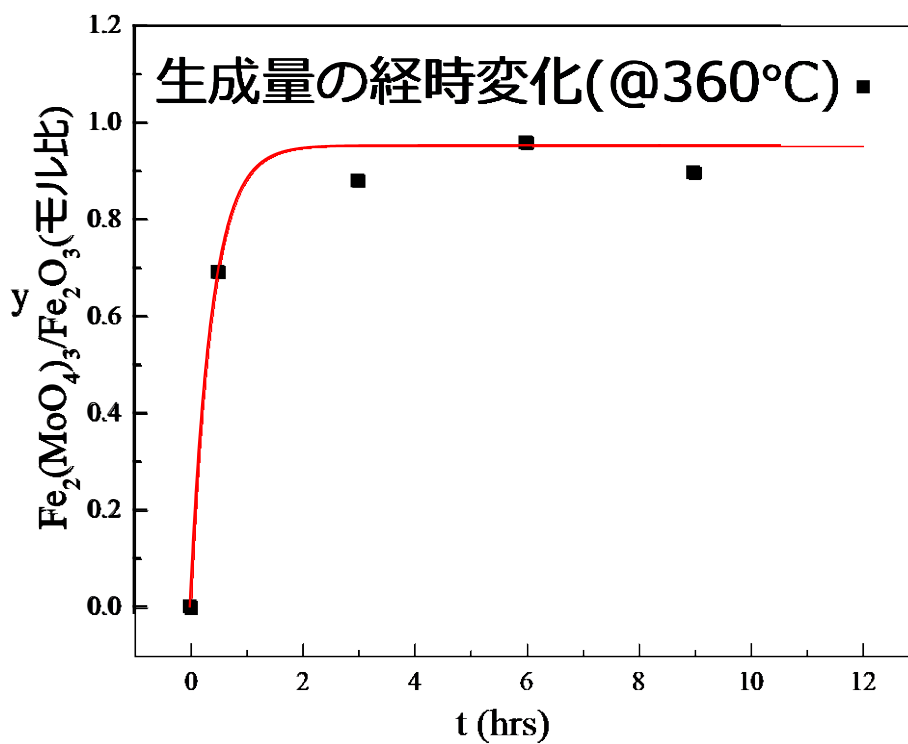


図 3. 3. 3 Fe 酸化物-Mo 酸化物混合物の反応温度依存性

3.4 候補材の安定性確認試験 – ガンマ線照射

3.4.1. 目的と概要

本節では CRUD の生成過程に着目し、これに及ぼすガンマ線照射効果を明らかにすることを目的とし、2 種類の実験的研究を行った。一つは固相の共存による水の放射線分解の加速現象という新しい現象を見出したことである。この発見では、放射線照射下で固相共存により水素発生量が増加することが明となり、さらに固相表面の酸化促進が示唆された。もう一つは固相表面における物質堆積効果に対する照射影響の確認である。これらにより皮膜を構成する物質の照射下での安定性を確認することができた。

物質表面における水の放射線分解影響は図 3.4.1 のように考えられる。水の放射線分解により生成された OH 基などが物質表面に捕獲されることにより、表面金属原子と分子を形成する。これらはやがて金属酸化物（あるいは水和物）として表面に堆積し、腐食やクラッドの原因となる。一方で水素原子やイオン等の一部は水素分子を形成して溶液中に移行する、と考えられる。このことから表面における反応を放射線分解の観点から調査した。また、表面における物質堆積がどの程度であるかを見積もる調査も行った。

3.4.2. 実験方法

粉末試料として Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 を入手した。それぞれの粉末試料 1g と 10ml の水を容器にいれ、Ar ガスで置換した後、封をした（図 3.4.2）。これを照射試料として、QST 高崎研究所においてガンマ線照射実験を室温（約 15°C）で行った。 ^{60}Co γ 線量率は 1 kGy/hr であり、線量は 0~8 kGy とした。照射試料は GC-TCD 装置で水素量の測定、XPS により表面分析を行った。また東大ライナック加速器を用いたパルスラジオリシス測定も行った。

また、固相表面における物質堆積を計測するために、金属イオン水溶液と固相を混合し、これを静置ないしガンマ線照射し、EDS や XRD を用いた分析を行った。ここで金属イオンとして 0.1M の Ni、Zn、Fe 塩化物水溶液、および 0.1M $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 水溶液を選択した。尚、測定感度を向上させるために今回の実験では固相としてゼオライトを採用した。ゼオライトは空洞を多く含む材料であり比表面積が格段に大きいことから計測に適すると判断したことによる。溶液 10 ml にゼオライト 1 g を混合させ、試験体とした。この混合溶液に対し、室温にて γ 線を照射速度 1kGy/h にて線量 70kGy 照射した。

3.4.3. 結果と考察

図 3.4.3 に照射後の容器中水素濃度測定結果を示す。水のみ（赤丸）と比較して NiFe_2O_4 と Fe_2O_3 では水素生成量が増加していること、 Cr_2O_3 は水と同程度であること、 Fe_3O_4 と ZrO_2 では逆に水よりも水素生成量が減少傾向にあることがわかった。このデータから水素生成の G 値を求めた結果を表 3.4.1 に示す。各データの平均値をとっているため図 3.4.3 とは若干の不整合があり、現在も検討中であるが、

NiFe₂O₄とFe₂O₃による水素生成促進効果は明瞭に計測されたといえる。

図 3.4.4 に照射前後の試料の XPS 測定結果を示す。これらは酸素の 1s 軌道周辺の詳細分析結果であり、ピーク分離により各ピーク位置の同定と強度比変化を整理している。まず Fe₂O₃では、照射材では表面水分子の減少と Fe-O 結合の増加が顕著である。また、NiFe₂O₄では表面水分子は検出されず、M-OH が形成されており、照射によりこの割合が減少し、Fe-O 結合が増加していた。さらに Cr₂O₃では Cr-OH 結合の増加が顕著で、また表面水分子も若干増加した。Cr-O 結合は照射により減少していた。このことから鋼の自然酸化膜である Cr₂O₃は水の放射線分解によって Cr-OH 結合を形成すると考えることができる。以上の結果から、Fe₂O₃と NiFe₂O₄では主として Fe-O 結合が増加することによって放射線分解された水分子の酸素が消費され、水素発生量の増加につながったと考えることができる。一方で Cr₂O₃では放射線分解で発生した水素を取り込む傾向が観察された。これらの結果は図 3.4.3 と整合する。

図 3.4.5 にパルスラジオリシス実験の結果を示す。この実験は、パルス幅 10nm の電子ビームを溶液に照射し、水の放射線分解生成物である短寿命の水和電子を光学吸収域 720nm で観察したものである。そして、水のみときの水和電子の寿命と、酸化物を水に分散させたときの水和電子の寿命を比較したものである。この結果から、Cr₂O₃は水和電子の寿命に影響しておらず、一方で Fe₂O₃では水和電子が長寿命化し、ZrO₂では逆に短寿命化することが分かった。水溶液中では水和電子、水素イオン、水素ラジカル間に



の化学平衡が成立するので、水和電子が長寿命化することは水素イオンが水和電子との反応以外のメカニズムで消費されることを示唆する。図 3.4.4 に示したように、Fe 酸化物表面での反応によって水素分子の形成が促進されれば相対的に水和電子を生かすことにつながると考えられる。

次に、ゼオライトを混合した金属イオン水溶液に対するガンマ線照射の結果を示す。X 線回折のデータからはゼオライトの回折ピークが多数観察され、今回の実験範囲では静置、照射のいずれの実験においても有意な差を検出することはできなかった。続いて EDS から取得したゼオライト中の Al 元素と金属イオンのピーク強度比を示す。図 3.4.6 には静置実験の結果、図 3.4.7 はガンマ線照射の結果である。静置実験では静置時間とともに堆積量の増加傾向を観察したが、Fe は 24 時間以降は減少に転じていた。また照射材と非照射材を比較すると、Ni と Zn はガンマ線照射により堆積が促進されることが分かった。一方で Fe については Fe イオン、Fe(OH)₃イオンのいずれもガンマ線照射による堆積促進効果は明瞭には観察されなかった。ただし本実験はゼオライトの表面における反応を見たものであることに注意が必要であり、図 3.4.3～3.4.5 の結果とは必ずしも整合したものではない。

3.4.4. まとめ

これら結果を以下にまとめる。金属酸化物との共存により、水の放射線分解に伴う水素生成が促進された。特に Fe₂O₃と NiFe₂O₄ではその傾向が顕著であった。XPS による表面酸素の分析から、これらの材料表面では Fe-O 結合の形成が照射により促進されていた。このため放射線分解で発生した活性種から

固相表面において M-O 結合が形成され、これに伴う水素発生が生じているものと考えられる。これは水和電子の長寿命化にもつながっていた。これにより、自己修復機能が放射線照射化で促進されることの証左を得た。

また、3.3 節および 3.4 節について以下のようにまとめられる。(1)の調査を踏まえて調達した候補材に対し、腐食試験装置等を用いて真空、空気および高温水雰囲気に曝露させた。曝露後の材料について電子顕微鏡、光学分光機器等を用いて、化学組成と微細組織を確認した。また、 γ 線照射試験を実施し照射影響を評価した。そして、原子炉条件において Mo 酸化物が高温水および CRUD (鉄酸化物) と反応して沈殿する現象を確認した。この結果などを踏まえて、安定な Cr 酸化物や Ti 酸化物を保護皮膜とし、Mo 酸化物を自己修復皮膜として活用することが適当と判定し、この自己修復性が発現する条件を明らかにした。また水の放射線分解反応による酸化反応の促進が確認され、原子炉環境における自己修復機能の発現が可能であることを確認した。

Figures:

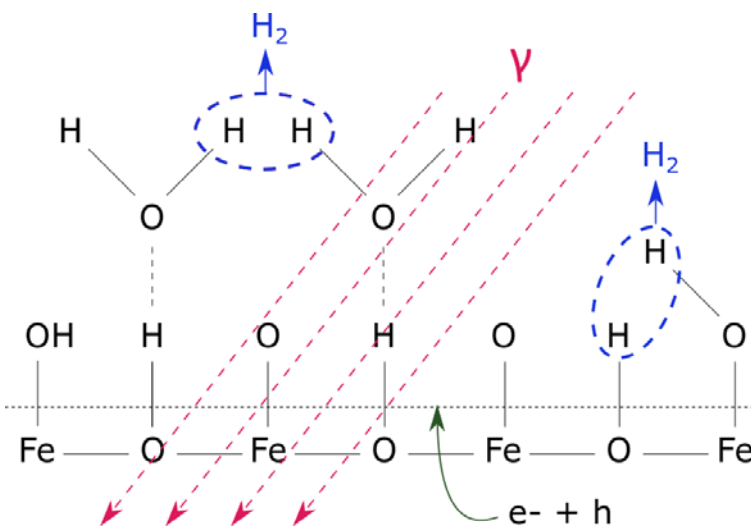


図 3.4.1 固相表面で想定される水の放射線分解と酸化促進反応

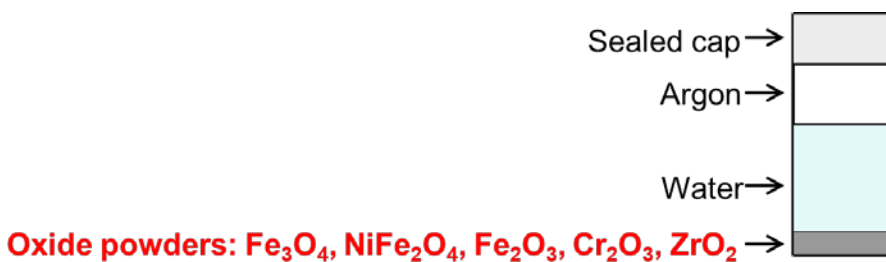


図 3.4.2 ガンマ線照射体系

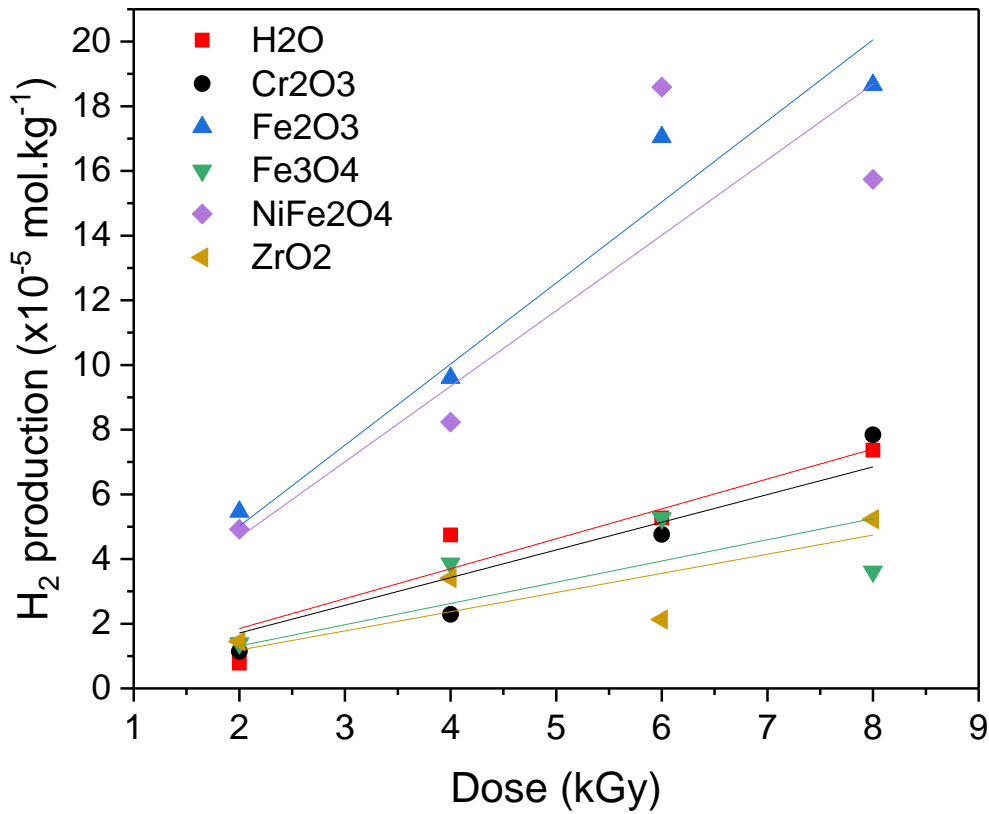


図 3.4.3 ガンマ線照射による水素生成量測定結果

表 3.4.1 G 値評価結果

Powder	H ₂ O	NiFe ₂ O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂
Average G(H ₂)	2.93	8.31	2.60	8.93	2.03	2.24

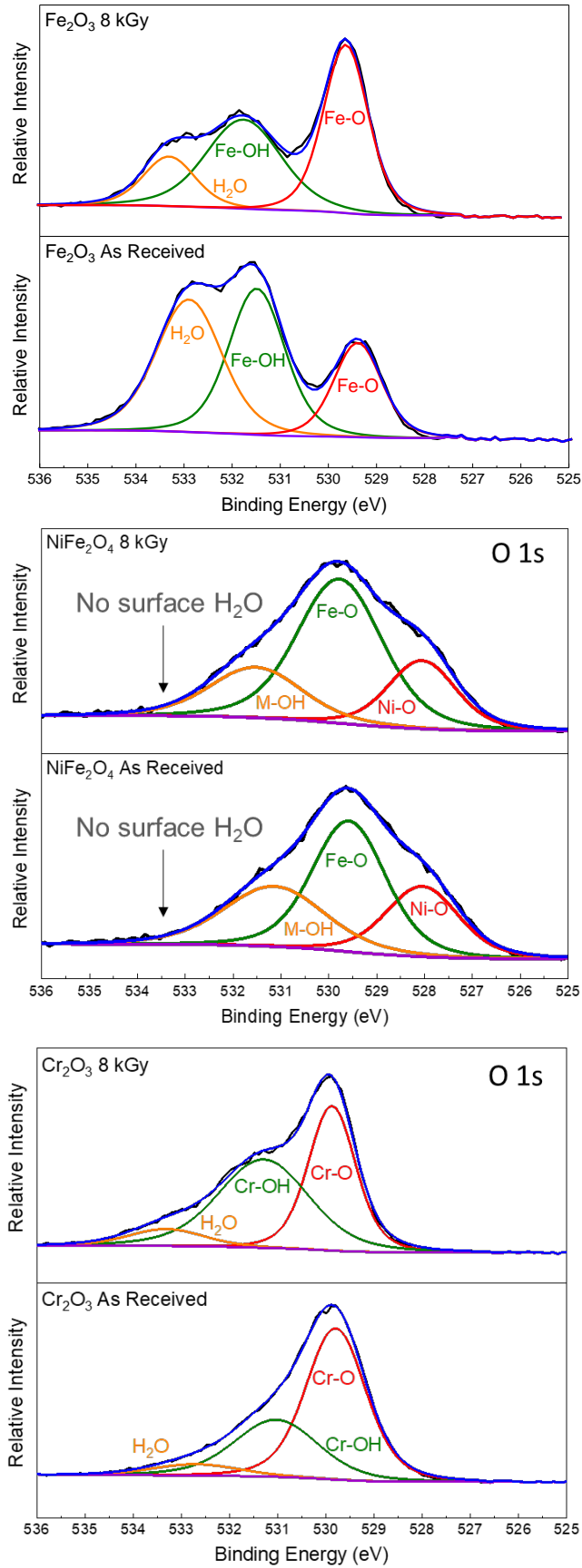


図 3.4.4 酸化物のガンマ線照射前後の XPS 測定結果

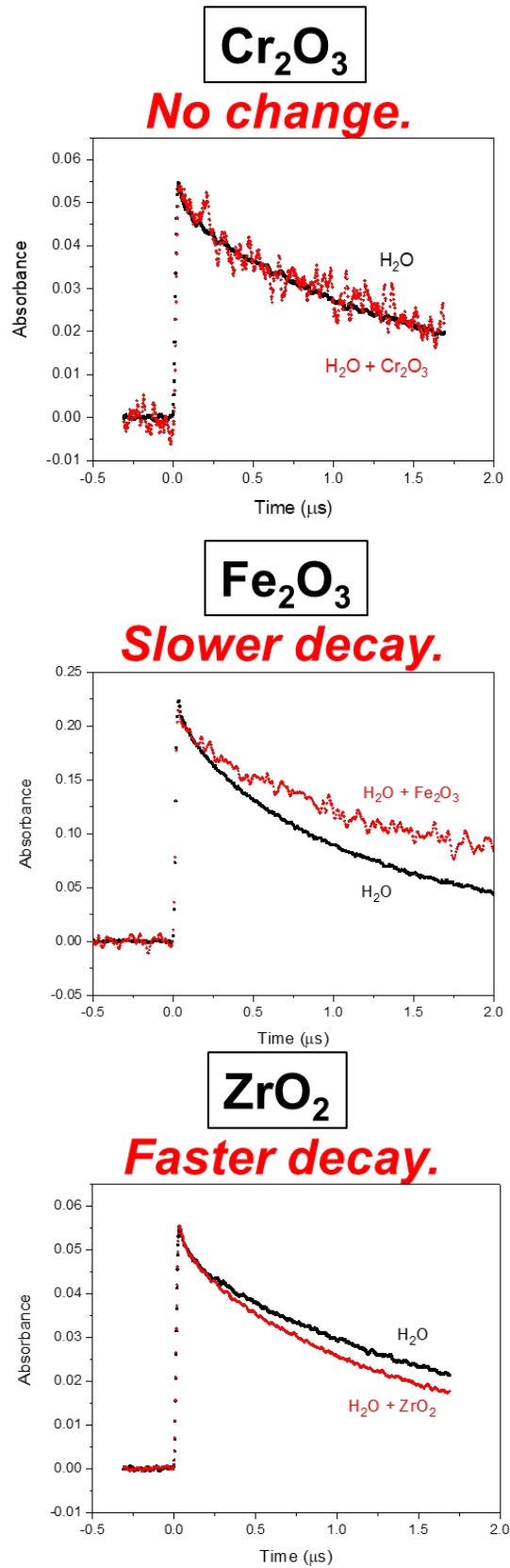


図 3.4.5 パルスラジオリシス実験結果

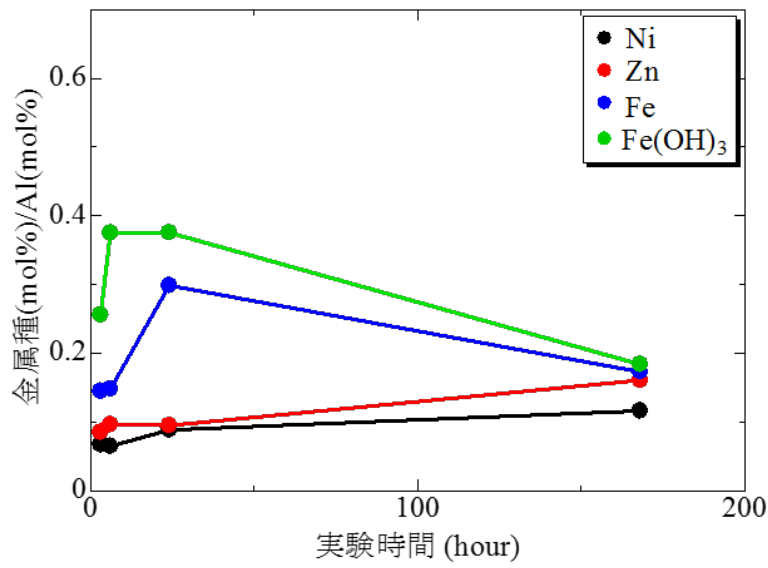


図 3.4.6. 静置実験で得た試料の金属種/Al 存在比

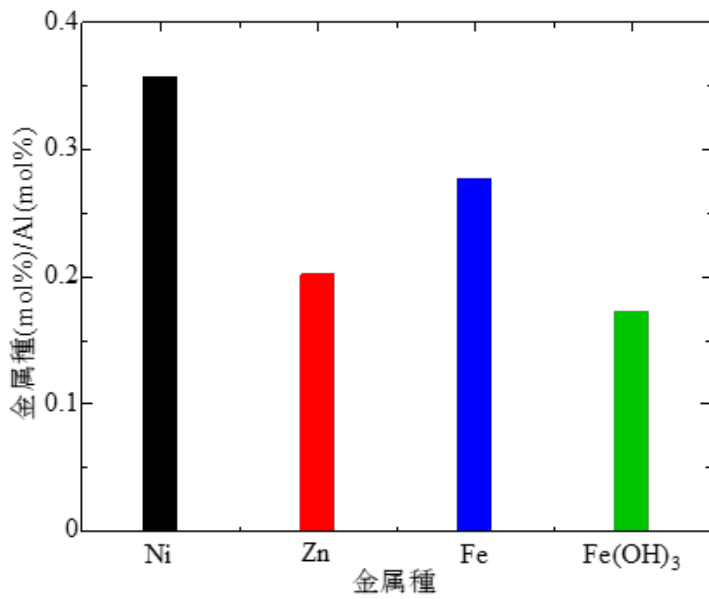


図 3.4.7. ガンマ線照射下静置実験で得た試料の金属種/Al 存在比

3.5 被覆管への皮膜施工と環境曝露試験 — 皮膜施工と強度評価試験

3.5.1. 目的

本節では溶射法により皮膜施工を行った試料の特性を評価した。当事業ではこれまで溶射法による被覆管表面への皮膜施工の可能性を検討してきた。溶射法は他の皮膜施工法と比較して施工が容易であり、また比較的緻密な膜が形成されることから当該事業の目的にかなう手法として期待される。本節では ZrO_2 および Al_2O_3 皮膜を施工した材料について、SEM 観察、ラマン分光測定、X 線回折、およびナノ硬度の測定を行った。

3.5.2. 実験方法

粉末試料として Al_2O_3 、 ZrO_2 を入手し、ならびに皮膜施工材としてこれら粉末を Zry2 被覆管または平板基板に溶射した試料を作製した。溶射施工材はそれぞれの実験に適切なサイズに切断加工した。

SEM 観察は Hitachi S3400N を用い、加速電圧 15kV で観察した。顕微ラマン分光は RamanRxn system を用いて光学顕微鏡観察倍率 100 倍で測定を行った。X 線回折は Rigaku Ultima IV を用い、 $CuK\alpha$ 線を用いて 40kV、40mA のビーム強度で、測定速度 $3^\circ /min$ で計測した。またナノ硬度計測には島津製作所ダイナミック超微小硬度計 DUH-211S を用い、圧子 Triangular 115 (圧子弾性率 1.14×10^3 GPa、圧子ポアソン比 0.07)、負荷-除荷試験モードで、試験力 50mN、最小試験力 1.96mN、負荷速度 1mN/s、負荷保持時間 5 sec、除荷保持時間 5 sec にて実施した。

3.5.3. 結果および考察

図 3.5.1 に粉末試料の SEM 組織を示す。これまでと同様、 ZrO_2 粉末はやや角ばった粒子形状、一方で Al_2O_3 は球形に近い形状を有していた。これを溶射して得られた組織を図 3.5.2 に示す。溶射皮膜は粒子の原形をとどめず溶融した状態から急冷されたような組織となっていることが分かった。この組織の特徴は材質に依存していない。また双方に低密度のポアが残存していた。

図 3.5.3 に溶射皮膜の断面組織を示す。ともに皮膜と基板の界面は荒くなっているが、これは皮膜施工時に密着性を上げるために表面をサンドブラストで研磨するためである。 ZrO_2 皮膜ではこの界面にポアが残存しているのが特徴であった。また皮膜の内面側と表面側ではコントラストが変化しており、反射電子像であることを考えると物質密度に変化が表れていることが分かった。一方で Al_2O_3 皮膜ではサンドブラストで発生した基板の材質の微粒子が膜厚全体にわたって混入していることが分かった。ポアは皮膜全体に均一に形成されている一方で、界面での優先的なポア形成は確認されなかった。

図 3.5.4 に ZrO_2 溶射皮膜表面の顕微ラマン分光スペクトルを示す。斜方晶 ($m-ZrO_2$) に起因した 12 本のピークが明瞭に表れており、 m 相が形成されていることを示している。一方で、図 3.5.5 に示す Al_2O_3 皮膜では有意なラマンピークは検出できなかった。

図 3.5.6 と図 3.5.7 に X 線回折データを示す。 ZrO_2 の方では、粉末は m 相であったが、溶射膜では正方晶 (t 相) に対応したピークが検出された。これは SEM 組織からもわかるように高温溶融状態に至っ

た後に急冷されたことによって常温では不安定である相が残存したと考えられる。ラマンピークのデータと合わせて考えると t 相はマイナーであることと、表面層には形成されていない可能性がある。逆に Al_2O_3 の方では、粉末は様々な相が混在したものであることが分かったが、皮膜化することによって γ 相と α 相の二相分離の状態に至ったことが分かった。

図 3.5.8 に、皮膜／基板界面の硬さ分布を示す。基板の硬度 (Hv 換算値) は、 ZrO_2 被覆材では 2.124 ± 0.197 GPa、 Al_2O_3 被覆材では 2.317 ± 0.288 GPa であり、ほぼ同等であった。一方で皮膜側では硬度は大きく異なり、 ZrO_2 被覆材では 5.383 ± 1.193 GPa、 Al_2O_3 被覆材では 12.416 ± 3.135 GPa であった。また、両者ともに強度のばらつきは大きく、皮膜内部における硬度分布は明瞭ではなかった。

3.5.3. まとめ

溶射法によって ZrO_2 または Al_2O_3 を被覆施工した材料の強度、組織、化学組成、結晶構造に関する情報を取得した。前処理時に発生したコンタミが皮膜に混入している様相、ポアの分布、溶射施工に伴う結晶構造変化などについて取りまとめた。

4. (1) (2) の調査を踏まえて皮膜を施工した材料を作製し、その機械試験から皮膜材の強度を評価した。また電子顕微鏡、光学分光機器による分析により皮膜表面変化を評価した。本事業では皮膜施工技術のうち工業的に確立している溶射法を有力候補として考えていた。Zr 酸化物や Al 酸化物などを対象とした実験によって本手法の単純な適用が有効とは言えない可能性があることが確認された。ただし、自己修復機能を有する物質については未適用であり、今後の技術開発が期待される。

Figures:

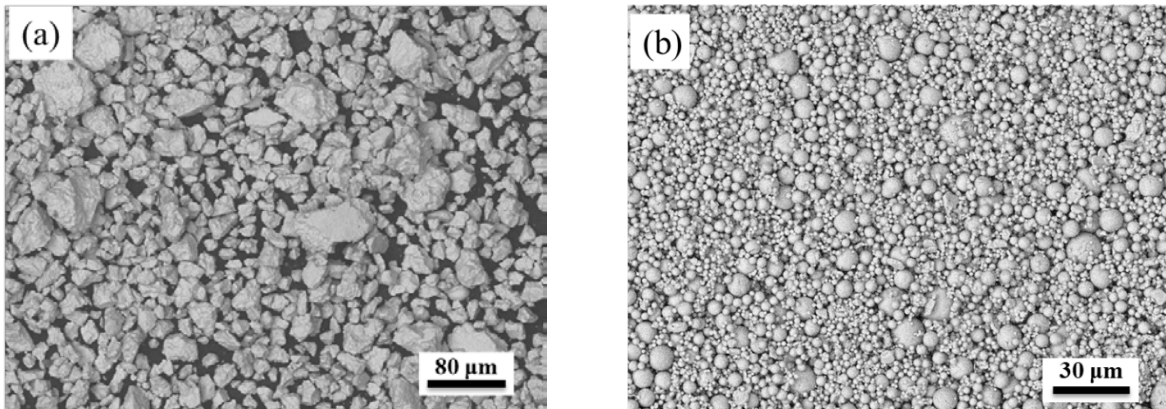


図 3.5.1 粉末試料の SEM 組織 (a) ZrO_2 、(b) Al_2O_3 .

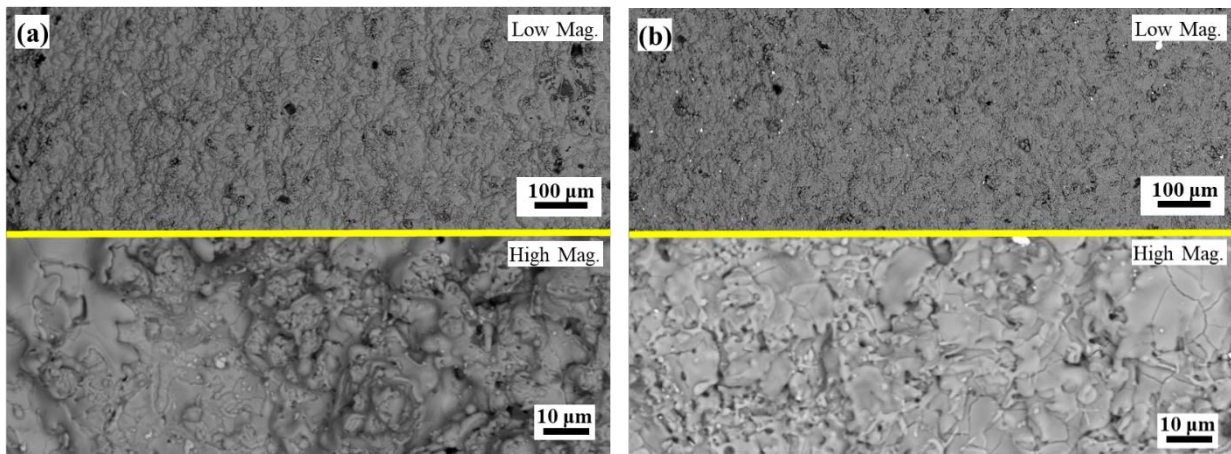


図 3.5.2 溶射皮膜試料の表面組織 (電子反射像) (a) ZrO_2 、(b) Al_2O_3 .

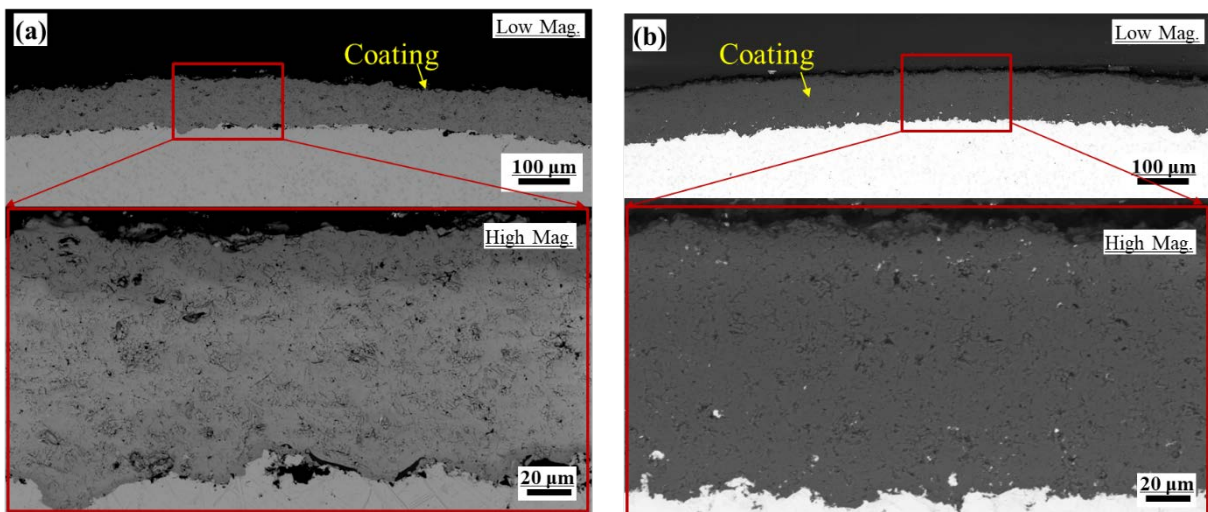


図 3.5.3 溶射皮膜試料の断面組織 (電子反射像) (a) ZrO_2 、(b) Al_2O_3 .

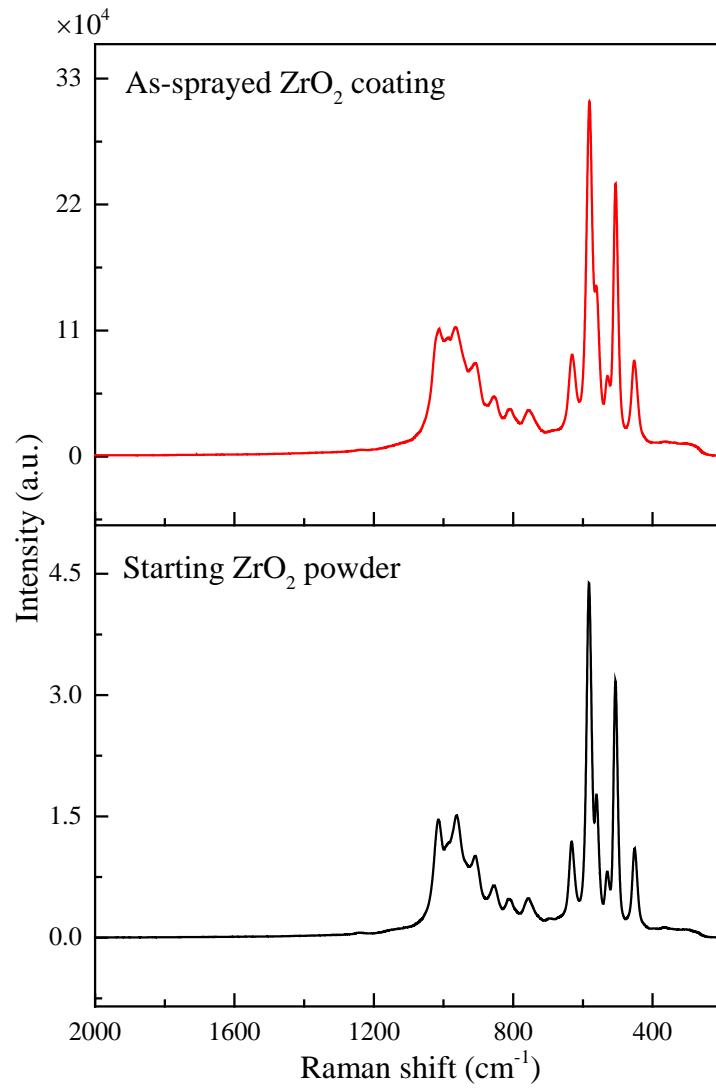


図 3.5.4 ZrO_2 溶射皮膜試料および粉末試料の顕微ラマンスペクトル.

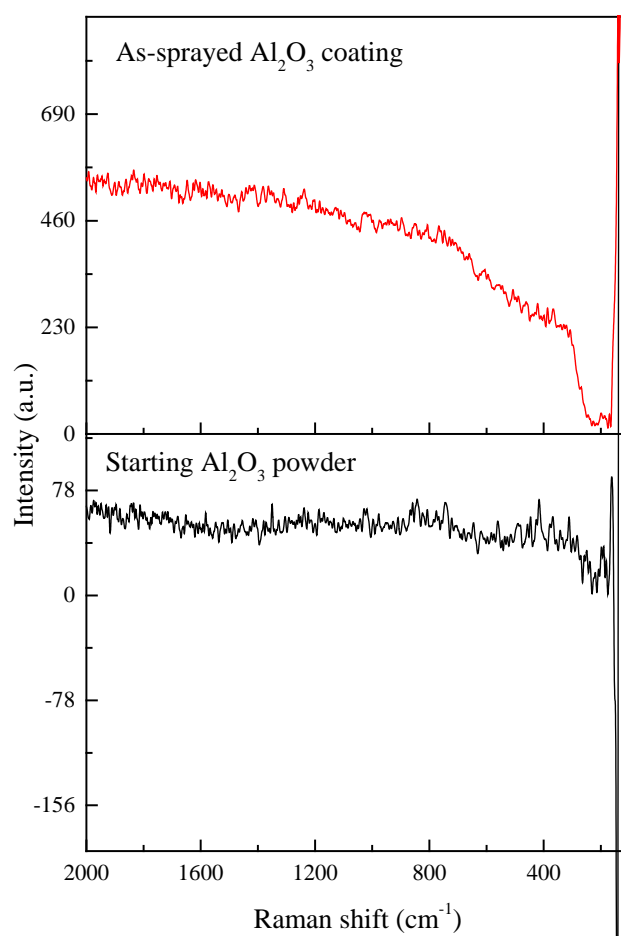


図 3.5.5 Al₂O₃ 溶射皮膜試料および粉末試料の顕微ラマンスペクトル.

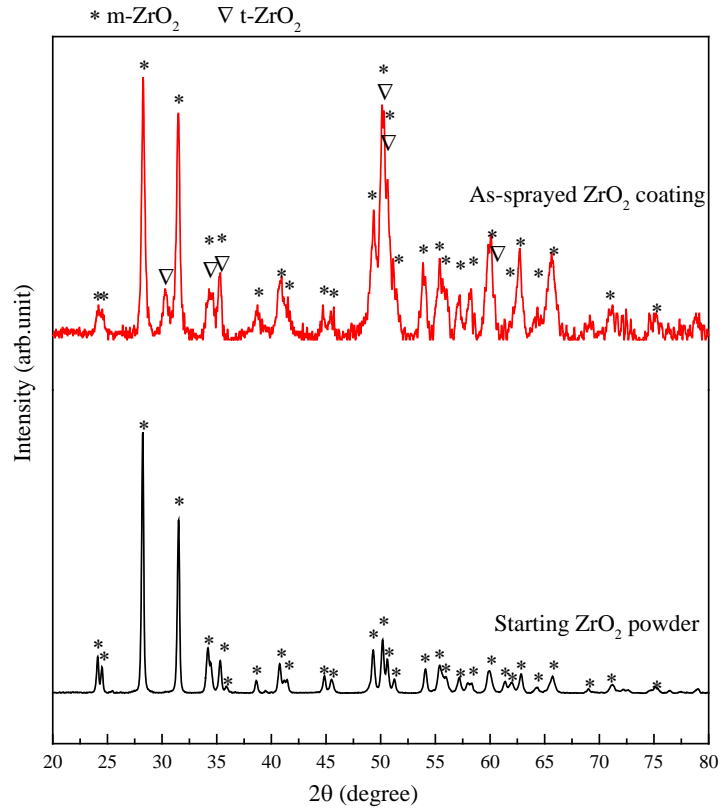


図 3.5.6 ZrO₂ 溶射皮膜試料および粉末試料の X 線回折データ。

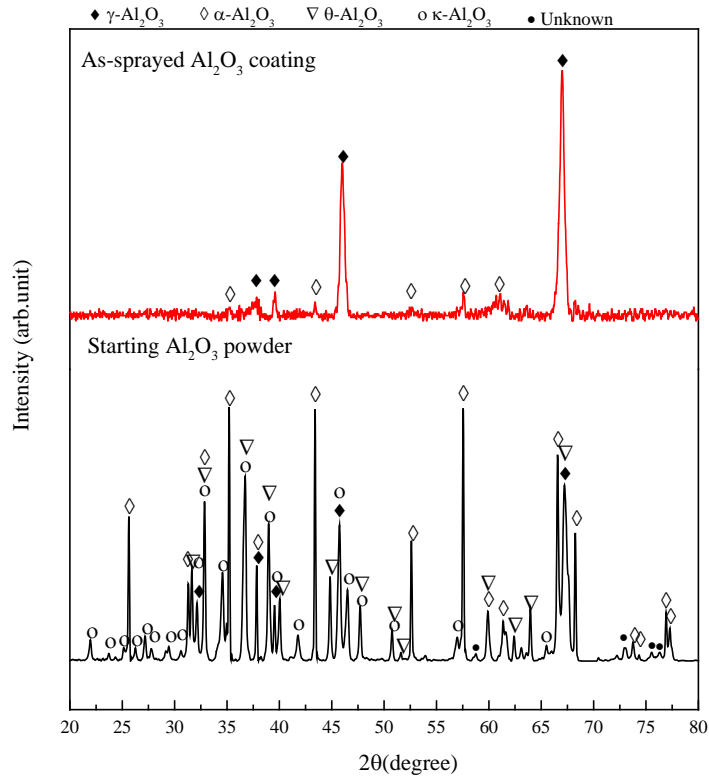


図 3.5.7 Al₂O₃ 溶射皮膜試料および粉末試料の X 線回折データ。

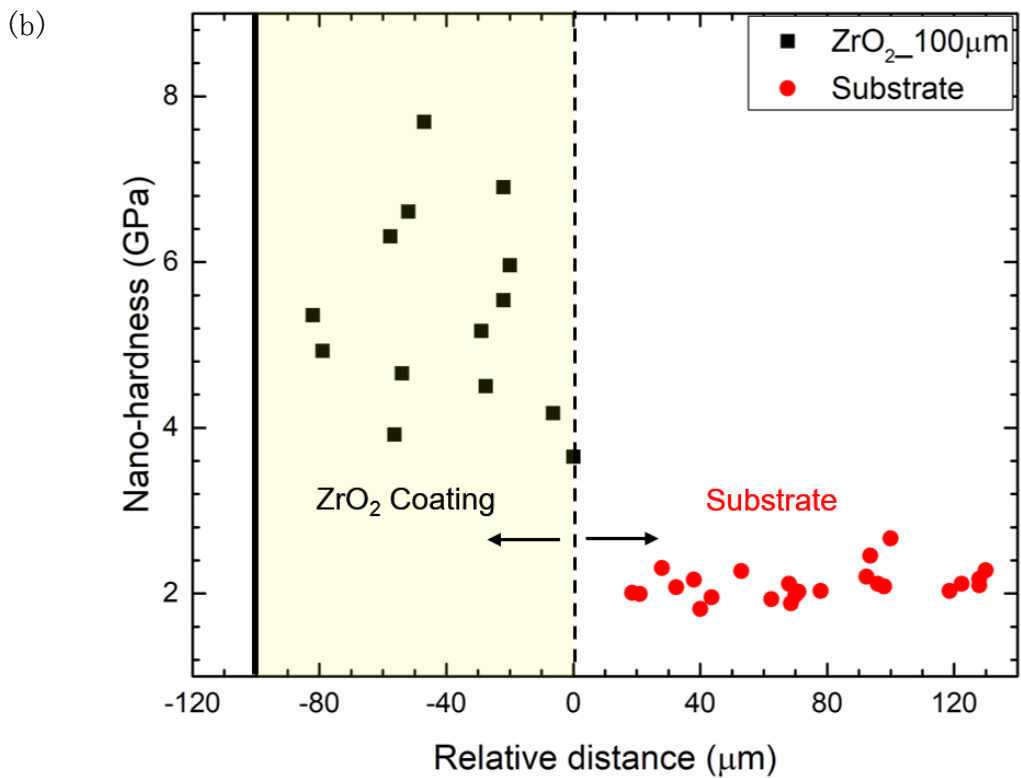
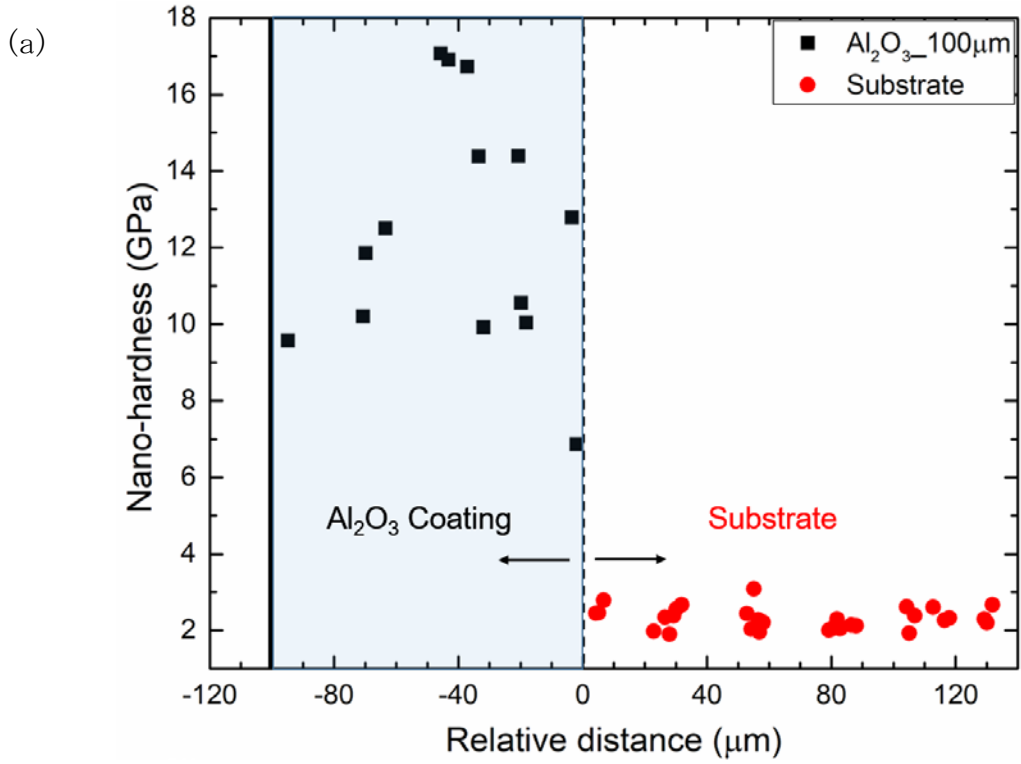


図 3.5.8 溶射皮膜およびジルカロイ基板のナノ硬度分布。(a)、 Al_2O_3 (b) ZrO_2 .

4 日本核燃料開発実施内容

4.1. 実機クラッドの調査

2016年度に分析した実機燃料体のクラッドと採取した軸方向位置が異なるクラッドの成分及び性状を調査した。図4.1-1に被覆管の外観を示す。予め軸方向に半割にした被覆管よりFE-SEM観察およびFE-STEM観察用の試料を採取した。

(1) FE-SEM観察

図4.1-2に被覆管断面のSEM観察例を示す。断面はクラッドの堆積が少ない箇所およびクラッドの堆積が多い箇所がみられた。これらの箇所についてSEM/EDSマッピングを実施した。

図4.1-3にクラッドの堆積が少ない箇所のSEM/EDSマッピングの例を示す。酸化膜上にO、Fe、Niを主成分とするクラッドがわずかに確認された。

図4.1-4にクラッドの堆積が多い箇所のSEM/EDSマッピングの例を示す。酸化膜上に厚さが2～5 μm ほどで、O、Fe、Niを主成分とするクラッドの層が確認された。このクラッド中にはCrも存在することが確認された。また、クラッドの内部にはFeおよびNiの分布に濃淡がみられ、Fe濃度が高く、Ni濃度が低い部分も認められた。

(2) FE-STEM観察

図4.1-1に示すTEM観察用試料の外表面からFIBにより薄膜試料を加工し、FE-STEM観察に供した。薄膜試料を採取した外表面のFIB/SIM像を図4.1-5に示す。図4.1-5に示すように、被覆管外表面はほぼ全面がクラッドで覆われていた。図4.1-6にFE-STEM用の薄膜試料を採取中の様子を示す。試料は被覆管断面方向から観察し、厚さ方向の分布が調べられるように採取した。図4.1-7に採取した薄膜試料を示す。酸化膜の上にクラッドが載った状態を観察できる試料を採取した。この試料をFE-STEMで観察できる厚さまで薄くし、観察・分析に供した。

図4.1-8にFE-STEMでクラッド部分を観察した像を示す。大きさが最大3 μm 程度のクラッドの粒が被覆管外表面の酸化膜上に付着しているのが観察された。EDSによる元素マッピングの結果を図4.1-9に示す。クラッドの主成分はO、Fe、Niであり、他にCrやMnも検出された。ほとんどの位置でFeとNiの分布は重なっており、クラッドの大部分はFeとNiの混合酸化物であると推測される。部分的にFeが濃く、Niが薄い領域（粒子）が観察されたので、その部分を拡大してマッピングした像を図4.1-10及び図4.1-11に示す。図4.1-11に▼で示すようにFeの濃度が濃く、Niが抜けている領域があることも確認された。酸素は存在しており、CrやMnも抜けていることからFe単独の酸化物と推定される。また、図4.1-12に示すようにSTEM像では境界が明瞭ではないが、Fe濃度が低く、Mn、Cr、Niが周囲よりも濃い領域も観察された。

図4.1-11及び図4.1-12に赤四角で示した領域の定量分析結果を表4.1-1に示す。分析領域1はNi、Mn、Crがほとんど検出されずFeが主成分の酸化物と推定される。分析領域2～4はFe/Ni比が約2であり、 NiFe_2O_4 の可能性が高いが、微量のMnとCrも検出された。分析領域5はMn濃度が高く、その分Fe濃度が減少しているように見える。

(3) まとめ

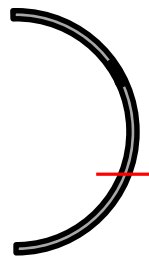
2015年度に実施したラマン分光分析の結果では、クラッドの主成分が NiFe_2O_4 と推定されており、今回観察したクラッドもほとんどはO、Fe、Niが主成分であることから、大部分のクラッドは NiFe_2O_4 と考えられる。その中に微量のFeを主成分とする酸化物も観察された。

このうち本事業成果として示すようにFe酸化物が自己修復性にとって必要な物質であることから、実機において十分な量のFe酸化物が供給される可能性があることが示された。

表 4. 1-1 EDS 定量分析の結果 (at%)

分析領域	0	Zr	Cr	Mn	Fe	Ni
1	50.4	2.4	0.2	0.2	45.9	1.0
2	47.0	2.3	2.9	1.4	30.3	16.0
3	49.4	4.6	0.7	0.9	31.6	12.8
4	47.2	3.5	1.1	1.0	32.3	15.0
5	45.5	5.2	2.0	6.2	24.8	16.3

FE-SEM観察用試料
(Z91C1MC03)



TEM観察用試料
(Z91C1SE01)

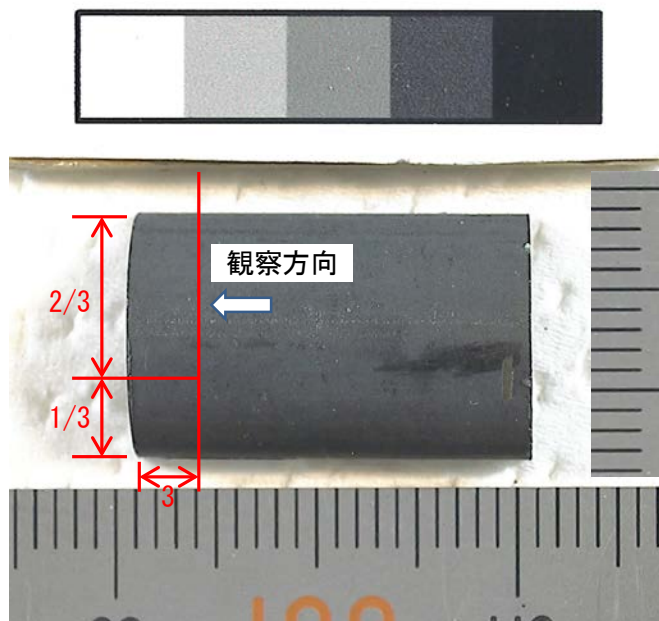
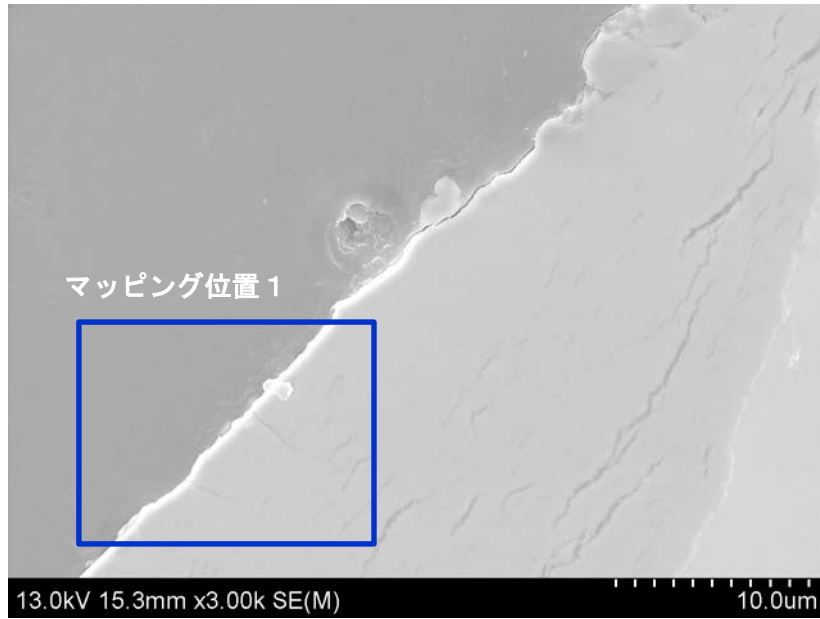
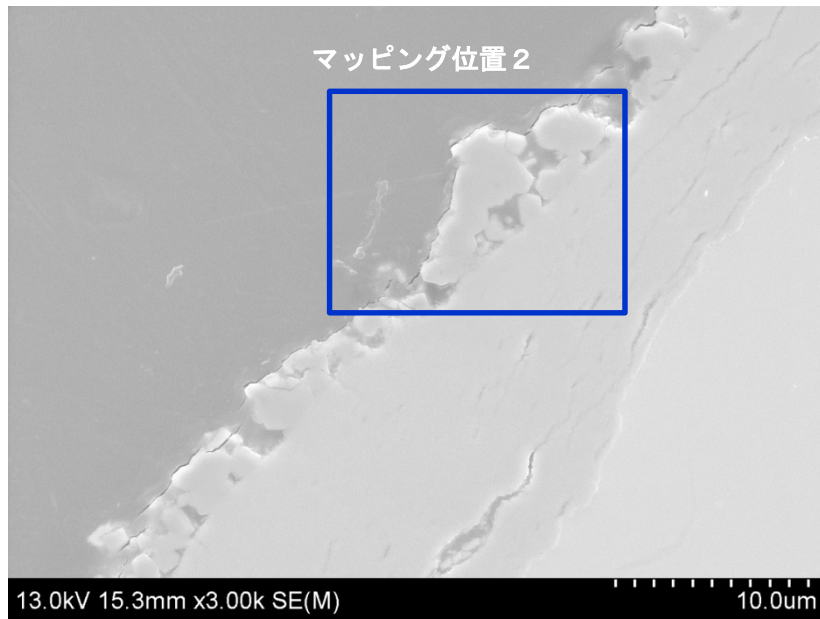


図 4. 1-1 被覆管の外観



① 観察位置 1
(クラッド堆積：小、MC03-1)



② 観察位置 2
(クラッド堆積：多、MC03-2)

図 4.1-2 SEM 観察結果の例

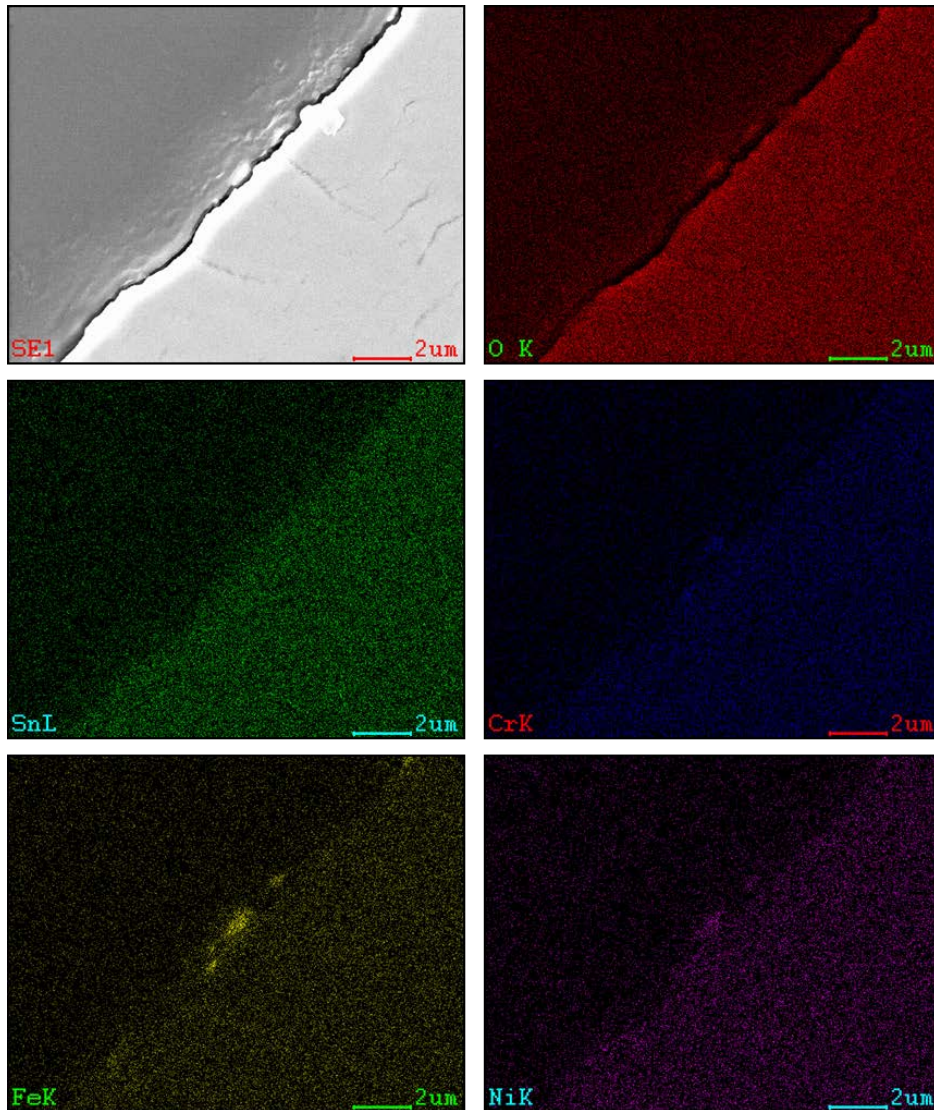


図 4.1-3 SEM/EDX 元素マッピングの例
(その 1、クラッド堆積：少、MC03-1)

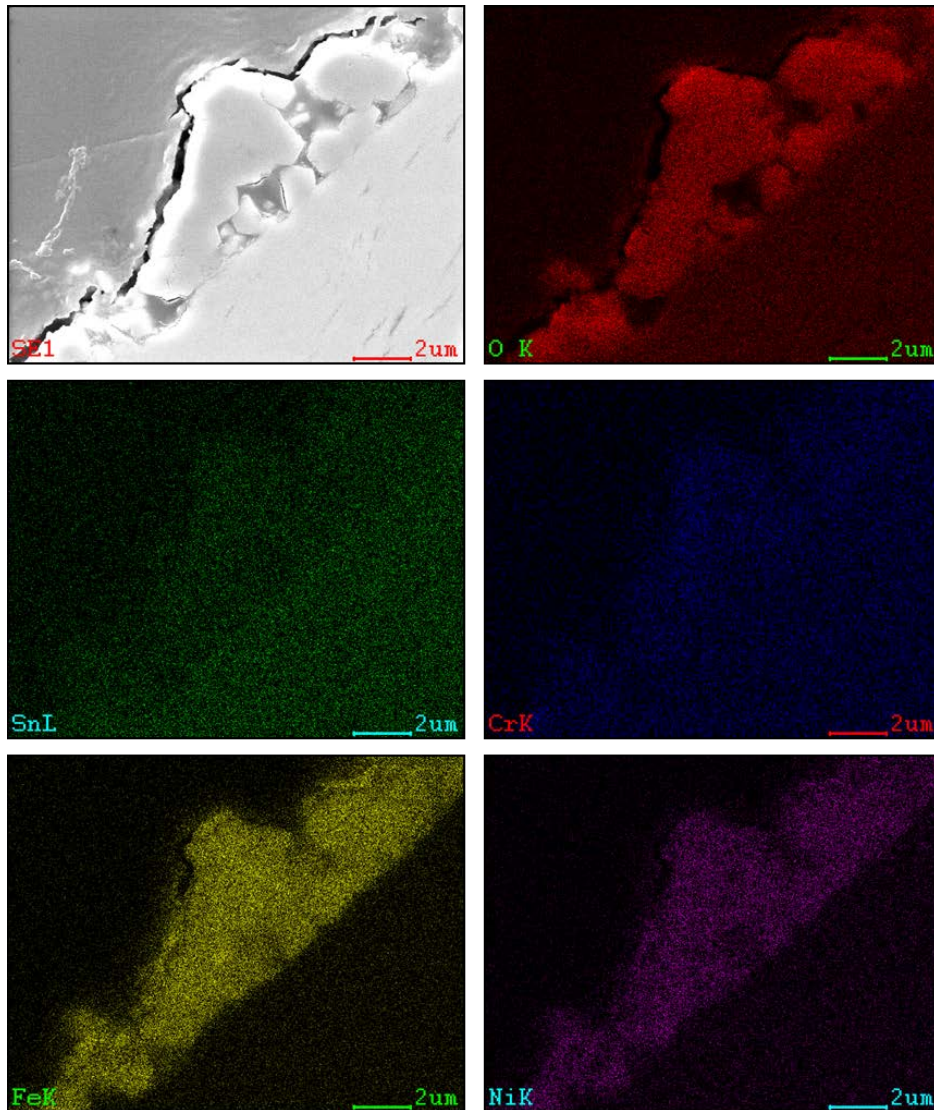


図 4.1-4 SEM/EDX 元素マッピングの例
(その 2、クラッド堆積：多、MC03-2)

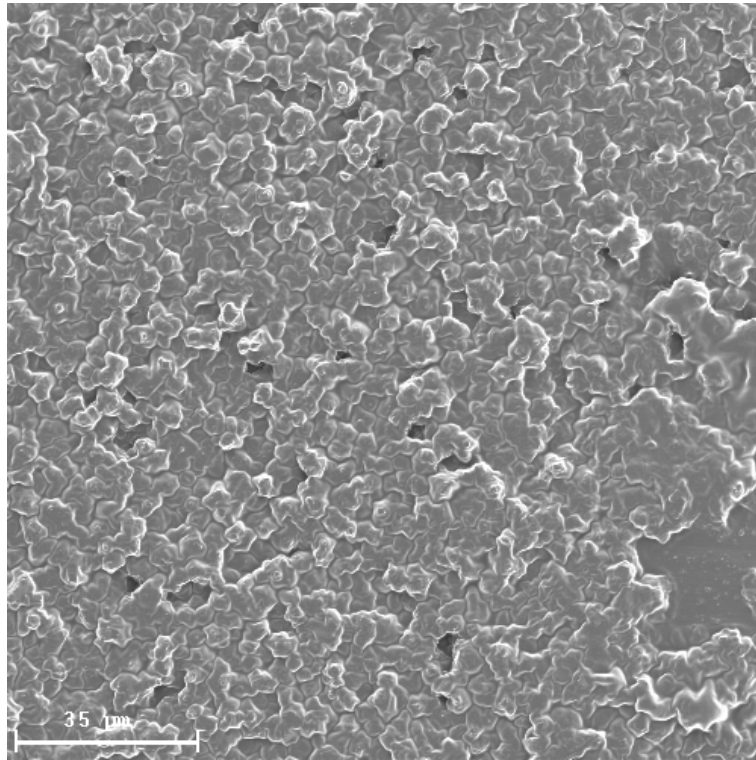


図 4.1-5 被覆管外表面の FIB/SIM 像の例

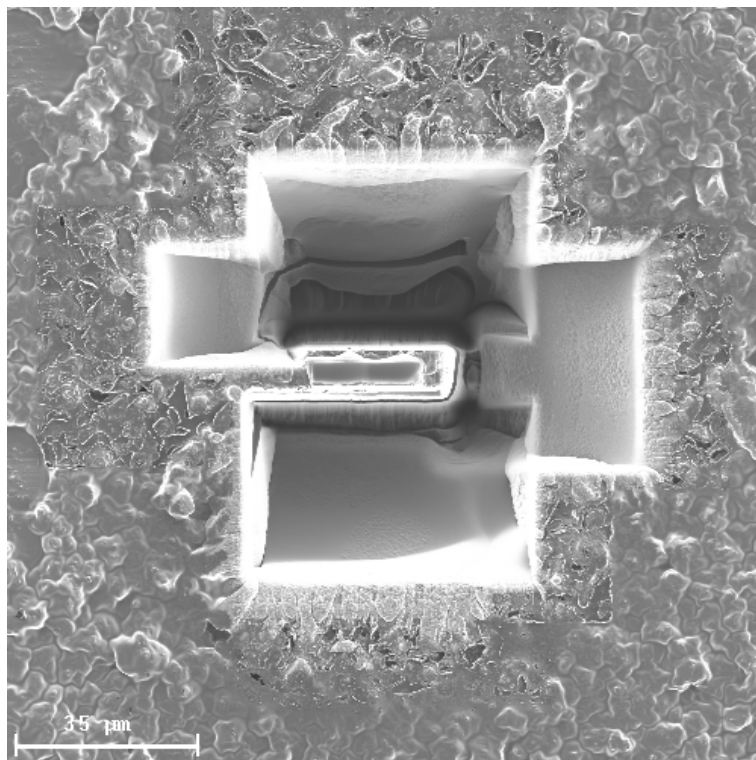


図 4.1-6 薄膜試料の採取状況

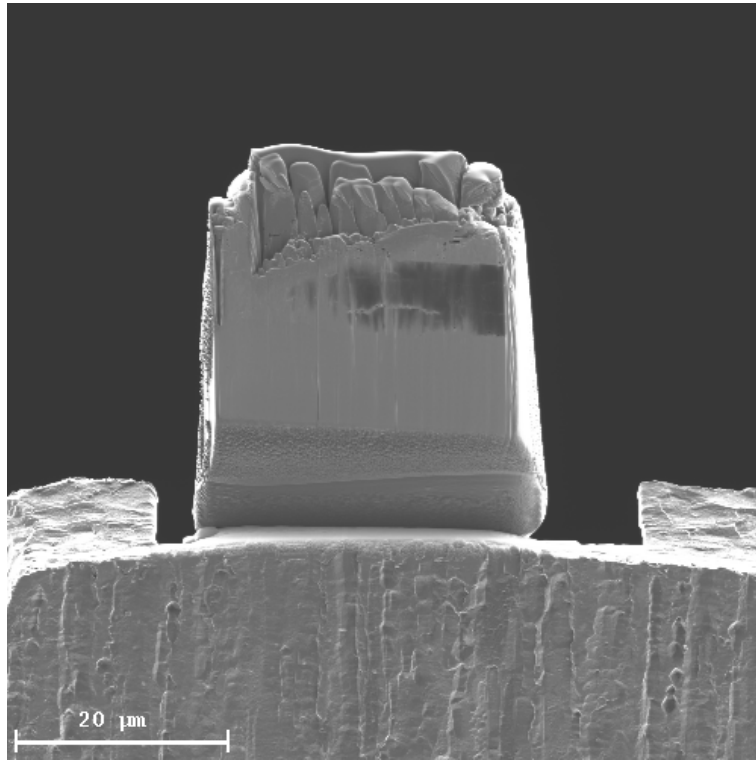


図 4. 1-7 採取した薄膜試料の FIB/SIM 像

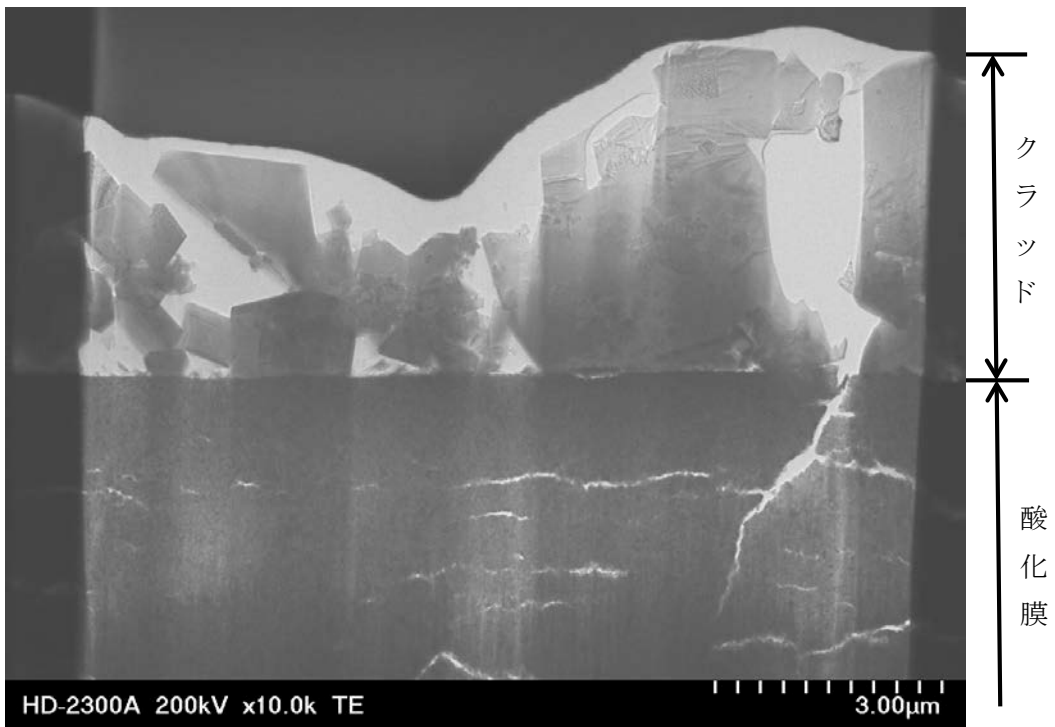


図 4. 1-8 FE-STEM 観察の例

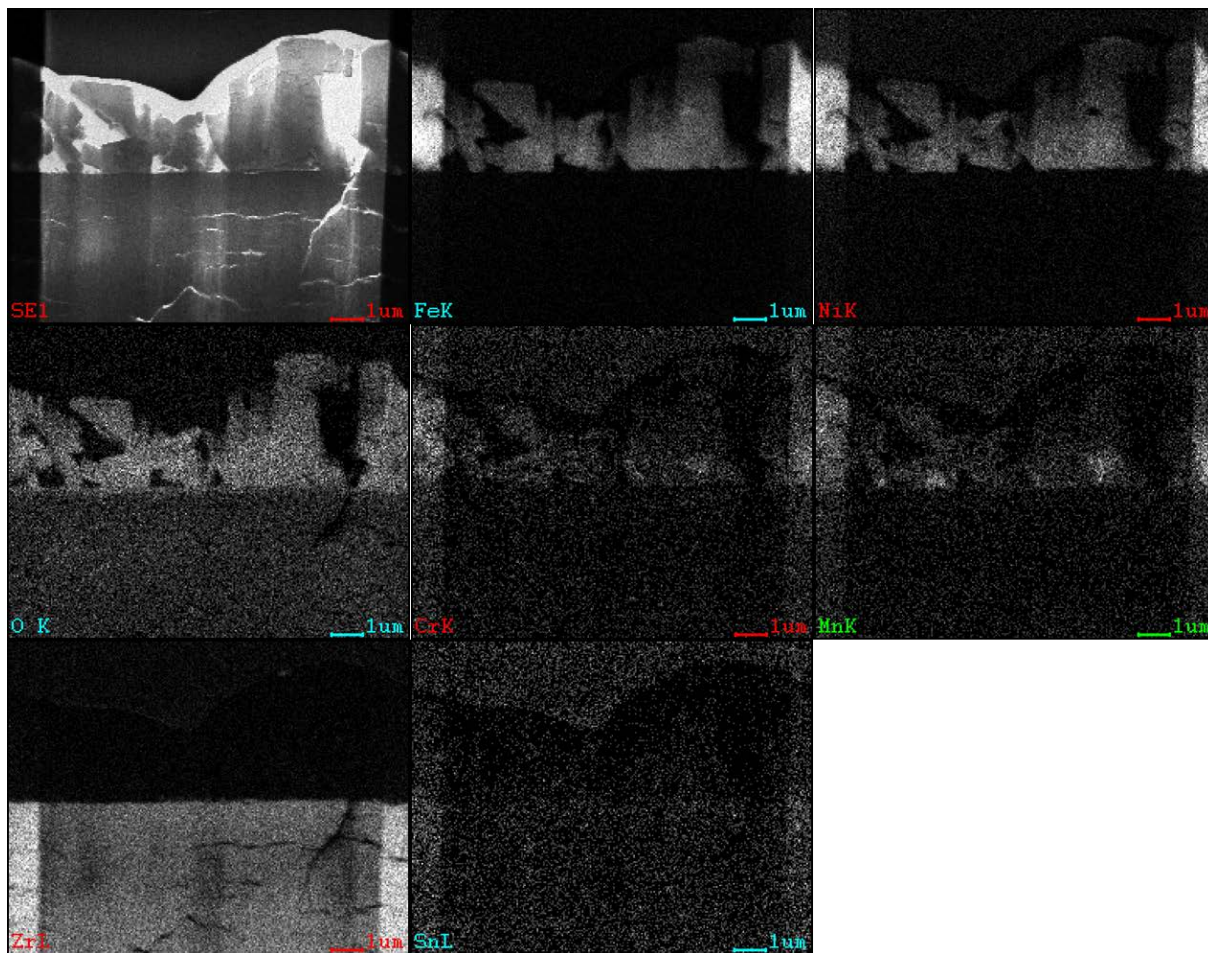
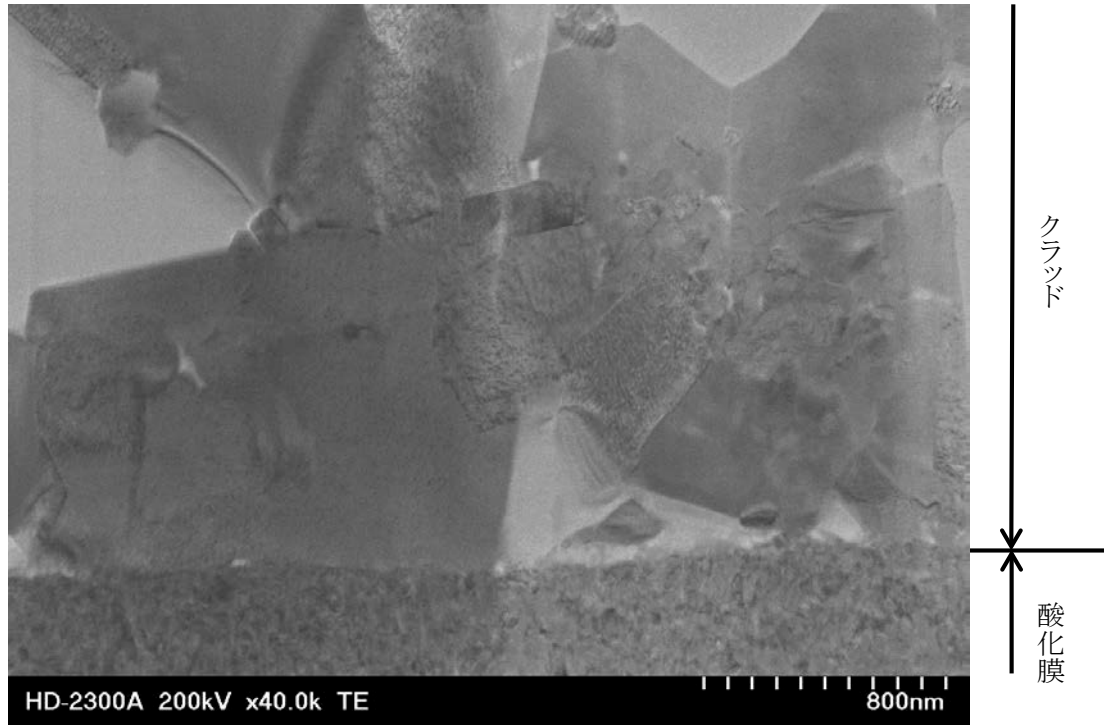
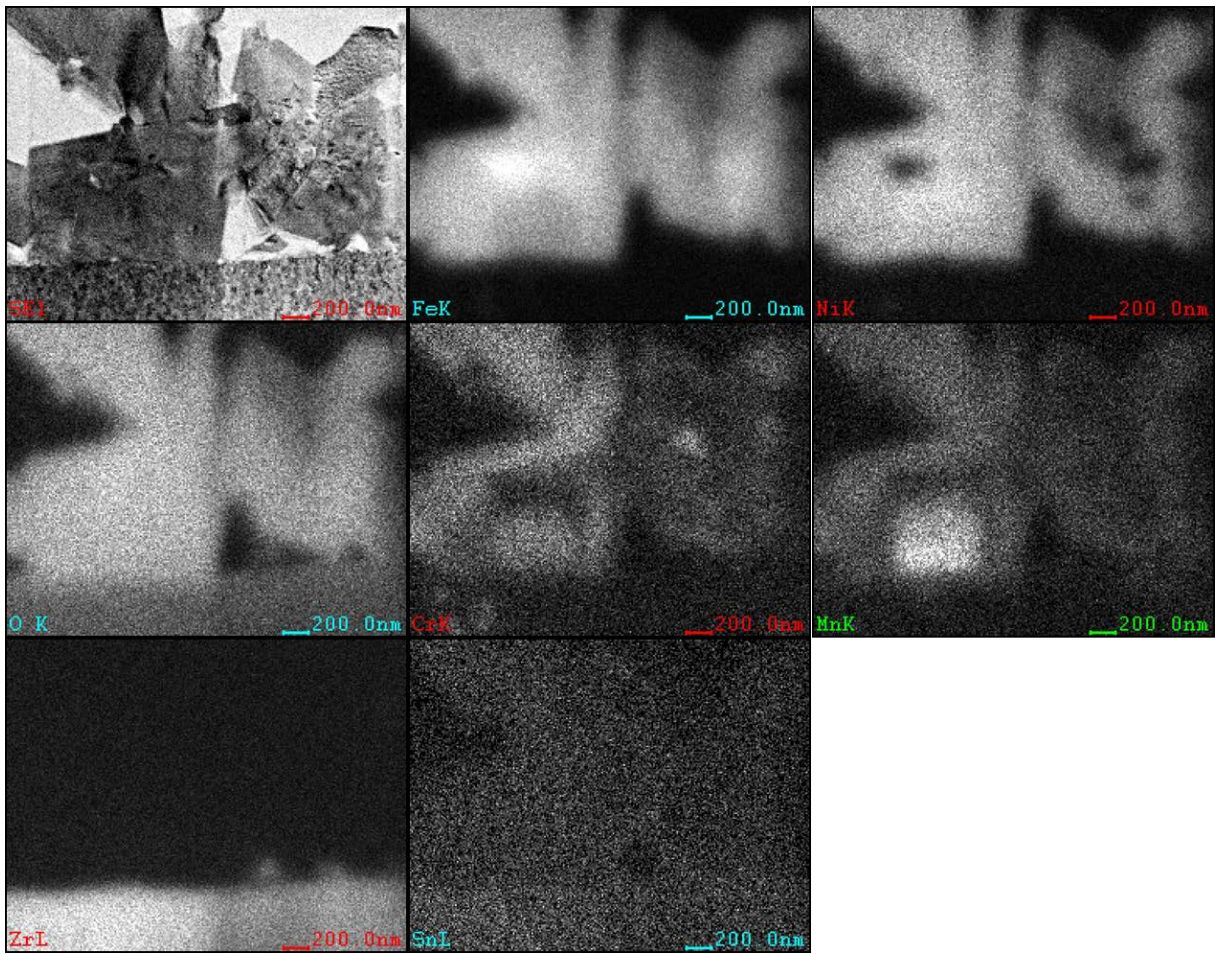


図 4.1-9 FE-STEM/EDS による被覆管外表面の元素マッピング像

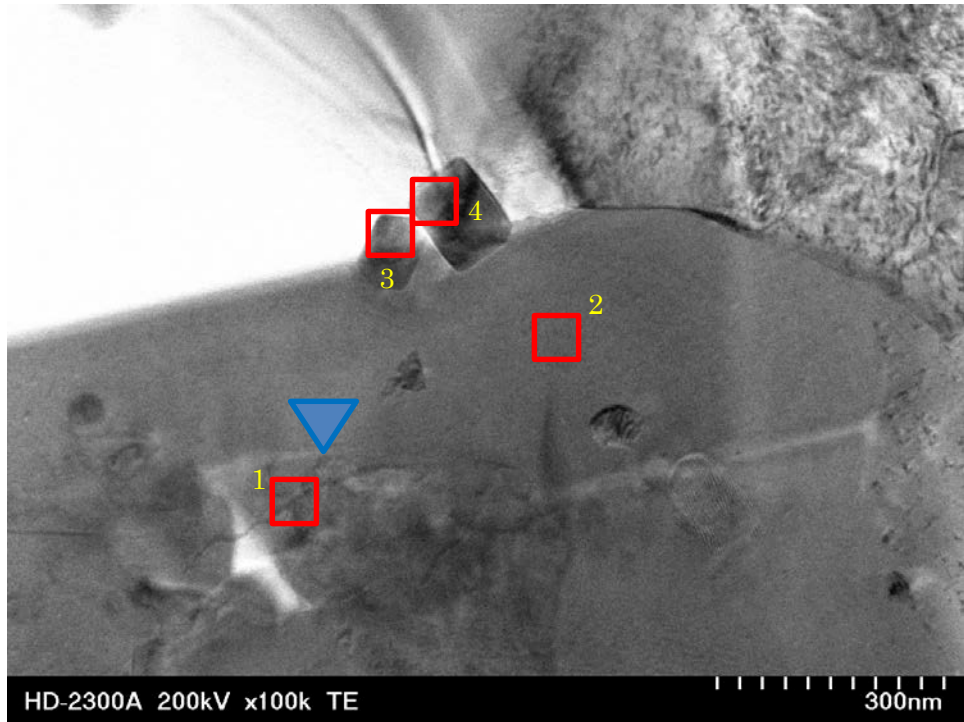


(1) STEM 像

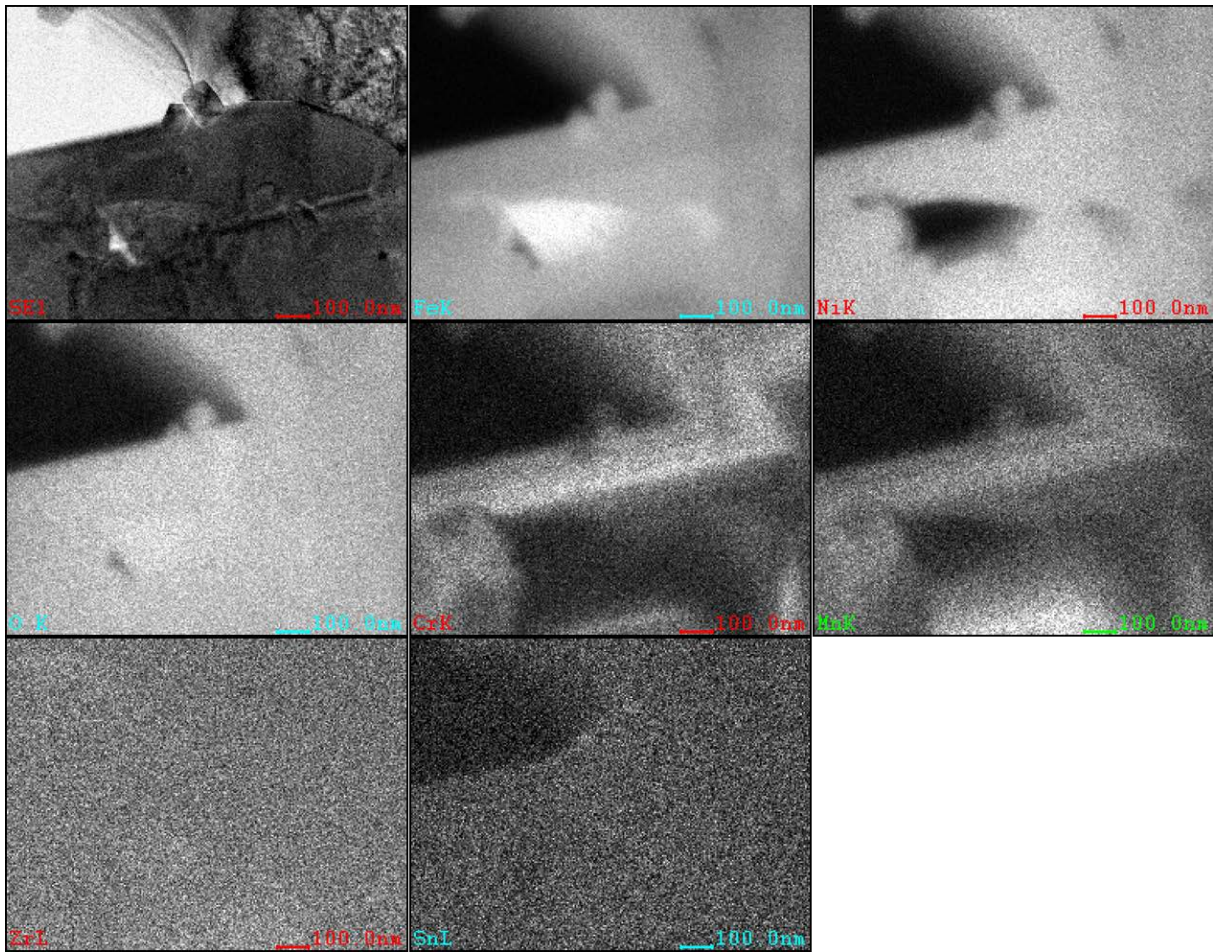


(2) EDS マッピング像

図 4.1-10 FE-STEM/EDS による拡大元素マッピング像

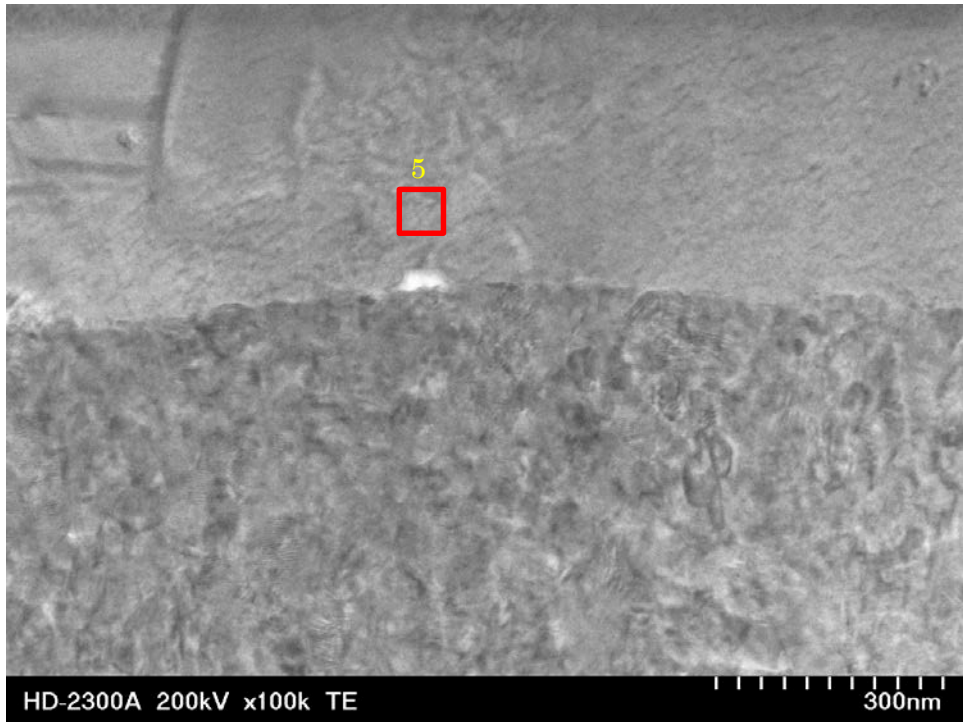


(1) STEM 像

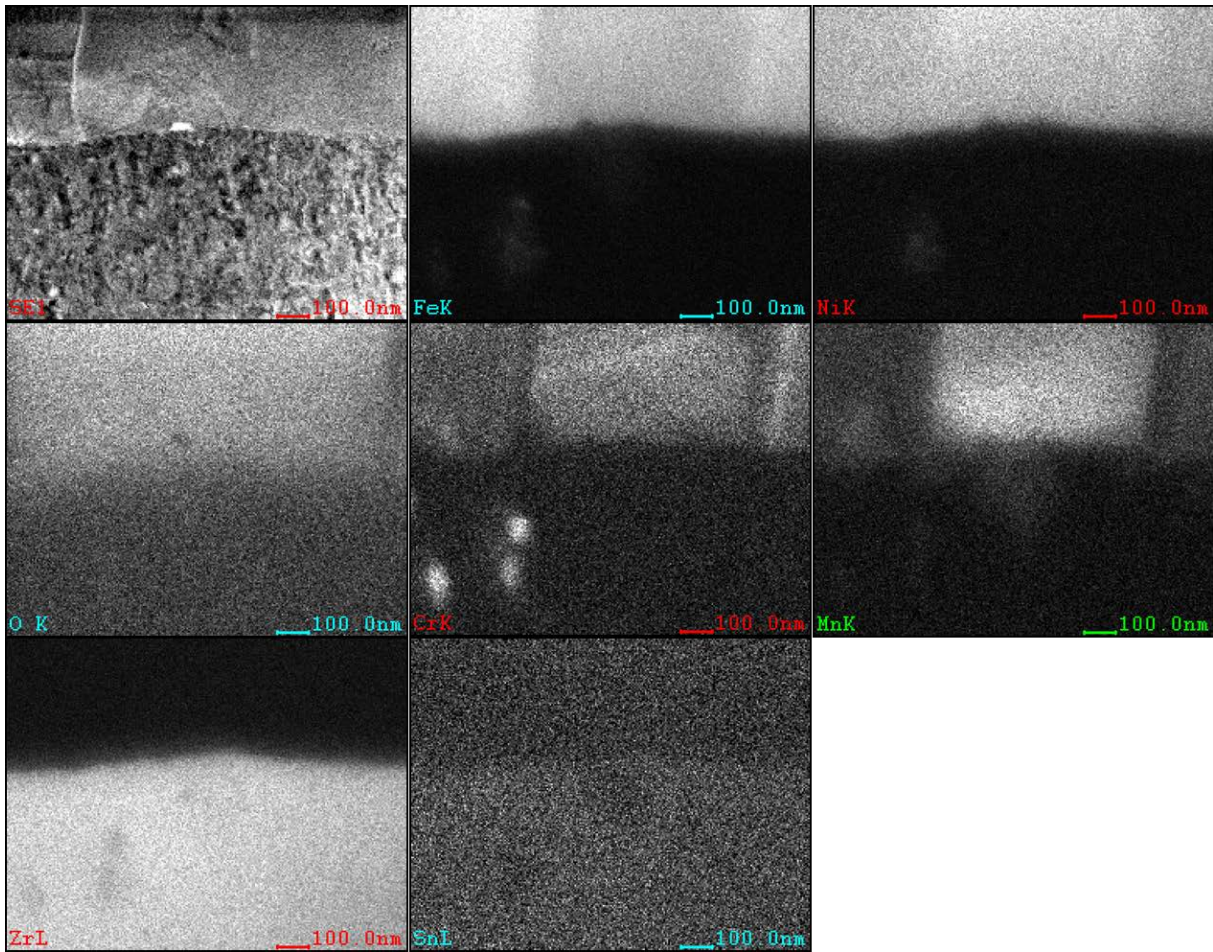


(2) EDS マッピング像

図 4.1-11 FE-STEM/EDS による拡大元素マッピング像 (Fe-rich 領域)



(1) STEM 像



(2) EDS マッピング像

図 4.1-12 FE-STEM/EDS による拡大元素マッピング像 (Mn-rich 領域)

4.2 候補材の高温安定性試験

(1) 皮膜材単体の高温酸化試験

皮膜材単体として、粉末状の MoO_3 、 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用意し、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ において 1 h の高温酸化試験を実施した。雰囲気は Ar と水蒸気を混合した条件（以下、水蒸気条件と称する）とした。

図 4.2-1 に当該試験に用いた雰囲気調整電気炉の概略を示す。試験ではアルミナ製のサンプルポートに盛り付けた粉末試料をサンプルポートごと炉心管中央部に装荷した。昇温後、所定の時間保持した後、降温し、室温にて取り出した。試料温度は試料近傍の熱電対により測定した。水蒸気条件においては、アルゴンガス (G_2 : $>99.9995\text{ vol.}\%$) を $70\text{ }^\circ\text{C}$ に維持した水槽を経由して流すことにより、水蒸気を炉心管内部に導入した。このときのアルゴンガス流量は約 0.8 L/min であり、 $70\text{ }^\circ\text{C}$ における飽和水蒸気量から算出される水蒸気流量は約 0.16 g/min である。なお、水蒸気の導入は $1500\text{ }^\circ\text{C}$ に保持された期間 (1 h) のみで行い、昇温時および降温時はアルゴンガスのみを導入した。

(2) 外観観察

図 4.2-2 に皮膜材単体の高温酸化試験前後の外観を示す。 MoO_3 は、試験前は灰白色の粉末であった。試験後はサンプルポート上に試料がほとんど残っておらず、僅かな付着物がみられた。炉心管の下流に僅かに残留物があつた。 Fe_2O_3 は、試験前は赤褐色の粉末であったが、試験後は濃灰色に変化した。また、試験前は粉末状であったが、試験後は粒状に変化した。 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ は、試験前は赤褐色の粉末であったが、試験後は濃灰色を呈した。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、試験前後で顕著な差異はみられず、白色の外観を呈していた。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、試験前後にて白色の外観を呈していたが、試験後の試料は試験前に比べて容積が顕著に減少した。

(3) X線回折測定

図 4.2-3～7 に皮膜材単体の X線回折測定結果を示す。

(i) MoO_3

MoO_3 では、試験前の試料から検出された回折ピークは MoO_3 (JCPDS Card File No. 76-2711) の回折ピークと回折角が一致した。これに対して、サンプルポート上の付着物から検出されたピークは MoO_3 (76-2711) の回折ピークとは一致せず、 Al_2O_3 (JCPDS Card File No. 88-0826、 α アルミナ) の回折ピークと一致するピークが観測された。付着物からの回折ピークは、サンプルポートからの回折ピークによるものが主と推測される。一方、炉心管の下流から回収した残留物からの回折ピークは一部が MoO_3 (JCPDS Card File No. 76-2711) の回折ピークと一致し、加熱前の MoO_3 と同じスペクトルであった。

(ii) Fe_2O_3

Fe_2O_3 では、試験前および試験後の試料から検出された回折ピークはヘマタイト (Fe_2O_3 、菱面体晶、JCPDS Card File No. 87-1166) の回折ピークと一致した。また、試験後の試料からは、ヘマタイトの解説ピークに加えて回折角 30° および 43° 付近にマグネタイト (Fe_3O_4 、立方晶、JCPDS Card File No. 89-3854) のものと一致する回折ピークも検出された。

(iii) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ では、試験前の試料から検出された回折ピークは $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (01-6402) および $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (10-0606) の回折ピークと一部が一致したものの、明確ではなかった。試験後の試料から検出された回折ピークはマグネタイト (Fe_3O_4 、立方晶、JCPDS Card File No. 89-3854) の回折ピークと一致した。

(iv) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の試験前および試験後の試料から検出された回折ピークは α -アルミナ (Al_2O_3 、JCPDS Card File No. 88-0826) の回折ピークと一致した。試験前後で顕著な差異はみられなかった。

(v) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の試験前の試料から検出された回折ピークはブロードで、明確なピークが得られなかったが、一部のピークが Al_2O_3 (JCPDS Card File No. 88-0826、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) の回折ピークと一致した。試験後の試料から検出された回折ピークは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折ピークと一致し、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折ピークとは一致しなかった。

(4) SEM/EDS 分析

(i) MoO_3

図 4. 2-8 に試験前の MoO_3 および試験後に炉心管下流から回収した堆積物についての SEM/EDS による元素マッピング結果を示す。SEM 像からは、試験前はサイズが数 μm で縦長の板状粒子から成る集合体が、試験後はサイズが数 μm で縦長の板状粒子およびミクロン以下の粒子から成る集合体が観察された。元素マップからは、試験前および試験後に回収した堆積物のいずれの場合も、Mo および O が一様に分布していることが確認された。図 4. 2-9 に SEM/EDS による点分析結果の例を示す。試験前および試験後に回収した堆積物のいずれの場合も、試料の主成分である Mo および O が検出されることが確認された。なお、検出された C は蒸着材料によるものである。表 4. 2-1 に SEM/EDS による半定量分析結果を、図 4. 2-10 に O/Mo 濃度比を示す。O の

濃度は、試験前と比較して試験後に回収した堆積物の方が若干大きくなる傾向がみられたものの、O/Mo の濃度比は、ほぼ 3 であった。

(ii) Fe_2O_3

図 4.2-11 に Fe_2O_3 試料の SEM/EDS による元素マッピング結果を示す。SEM 像からは、試験前は 100~300 nm のサイズの粒子が、試験後は 100 μm 程度のサイズの粒子が観察された。元素マップからは、試験前および試験後のいずれの場合も Fe および O が一様に分布していることが確認された。

図 4.2-12 に SEM/EDS による点分析結果の例を示す。試験前、大気条件および水蒸気条件のいずれの場合も、試料の主成分である Fe および O が検出されることが確認された。なお、検出された Au は、蒸着材料によるものである。表 4.2-2 に SEM/EDS による半定量分析結果を、図 4.2-13 に O/Fe 濃度比を示す。Fe および O 濃度は試験前と試験後で顕著な差異はみられなかった。また、O/Fe の濃度比は、ほぼ 1 であった。

(iii) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

図 4.2-14 に $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ の SEM/EDS による元素マッピング結果を示す。SEM 像からは、試験前はサイズが数十 μm の粒子およびそれに付着したミクロン以下の粒子が、試験後は百 μm 程度のサイズの粒子が観察された。低温部で回収した付着物はミクロンサイズの針状の結晶であった。元素マップからは、試験前では Fe、Mo および O が検出され、Fe と Mo は分離して確認された。一方、試験後では Fe および O のみが確認された。

図 4.2-15 に SEM/EDS による点分析結果の例を示す。試験前では試料の主成分である Fe、Mo および O が検出された。一方、試験後では Fe および O のみが確認された。なお、検出された C は、蒸着材料によるものである。表 4.2-3 に SEM/EDS による半定量分析結果を、図 4.2-16 に O/(Mo+Fe) 濃度比を示す。試験前の O/(Mo+Fe) 濃度比は 0.5~2.5 とばらつきが大きかったが、試験後は約 1.4 となりほぼ一定であった。

(iv) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

図 4.2-17 に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の SEM/EDS による元素マッピング結果を示す。SEM 像からは、試験前は数十 μm のサイズの粒子が、試験後は百 μm のサイズの粒子が観察された。元素マップからは試験前および試験後のいずれの場合も、Al および O が一様に分布していることが確認された。図 4.2-18 に SEM/EDS による点分析結果の例を示す。試験前および試験後共に試料の主成分である Al および O が検出されることが確認された。なお、検出された Au は、蒸着材料によるものである。表 4.2-4 に SEM/EDS による半定量分析結果を、図 4.2-19 に O/Al 濃度比を示す。O/Al 濃度比は、試験前および試験後共に約 1 であった。

(v) γ - Al_2O_3

図 4.2-20 に γ - Al_2O_3 の SEM/EDS による元素マッピング結果を示す。SEM 像からは、試験前はミクロン未満の微細な粒子の集合体が、試験後はサイズが数 μm の粒子から成る集合体が観察された。元素マップからは試験前および試験後のいずれの場合も、Al および O が一様に分布していることが確認された。

図 4.2-21 に SEM/EDS による点分析結果の例を示す。試験前および試験後共に試料の主成分である Al および O が検出されることが確認された。なお、検出された Au は、蒸着材料によるものである。表 4.2-5 に SEM/EDS による半定量分析結果を、図 4.2-22 に O/Al 濃度比を示す。O/Al 濃度比は、試験前および試験後共に約 1.5 であった。

(5) ラマン分光分析

候補材の高温安定性試験前後の試験片のラマン分光分析を実施した。試験片の一覧を表 4.2-6 に示す。Mo を含む試験片では、試験後に炉心管内壁に白色の付着物が確認されたため、サンプルポートに残存した試験後試験片に加えて、炉心管内壁から採取した付着物の分析も行った。

ラマン分光分析には、HORIBA Jobin Yvon 社製の LabRAM HR-800 を用いた。測定条件は、励起レーザー波長 532 nm、グレーティング 600 本/cm、対物レンズ倍率 100 倍、測定波数範囲 100 - 2000 cm^{-1} 、測定時間 10 s、積算回数 2 回とした。ただし、 α -、 γ - Al_2O_3 の試験前後の分析においては、他の試験片と比較してラマン強度が顕著に小さかったため、測定時間を 60 s とし、試験前の γ - Al_2O_3 試験片については測定波数範囲を最大 10000 cm^{-1} まで拡大した。

図 4.2-23~27 にラマン分光分析の測定結果を示している。図 4.2-23 に示すように、 MoO_3 の高温安定性試験では、試験前と試験後の炉心管内の付着物は一致しており、文献値⁽¹⁾との比較からも MoO_3 であることが確認された。一方、試験後にサンプルポートに残存していた物質は MoO_3 とは全く異なるラマンスペクトルであり、アルミナ製のサンプルポートとの反応物ではないかと推測される。図 4.2-24 には Fe_2O_3 の試験前後のラマンスペクトルを比較している。試験後のピーク位置がわずかに高波数側に移動して、かつ半値幅が小さくなっているが、ラマンスペクトルの形状は類似しており、結晶構造は同一であるが、格子定数のわずかな変化が起こったものと推測される。図 4.2-25 には MoO_3 と Fe_2O_3 から合成した $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ の試験前後のラマンスペクトルを比較している。試験前のラマンスペクトルは、 MoO_3 、 Fe_2O_3 のどちらとも異なっており、化合物となっていたことが確認された。一方、試験後の炉心管内の付着物は MoO_3 、サンプルポートに残存していた物質は Fe_3O_4 と同定された。これら結果から、試験中に Mo 酸化物が試験片から気化、脱離して炉心管内に付着したものと推測される。図 4.2-26 には α

α - Al_2O_3 の試験前後のラマンスペクトルを比較しているが、試験前と試験後のラマンスペクトルは一致しており、文献値⁽³⁾との比較からも α - Al_2O_3 であることが確認された。一方、図 4.2-27 に示す γ - Al_2O_3 の試験前のラマンスペクトルは α - Al_2O_3 と全く異なるラマンスペクトルであった。計算により求められた γ - Al_2O_3 のピーク位置は 100 - 1000 cm^{-1} の広い範囲において多くのピークが密集する結果となっているが⁽⁴⁾、本試験では 100 - 1800 cm^{-1} にブロードなピークが計測され、かつ、約 4000 - 6000 cm^{-1} に大きなピークが計測された。別途実施された XRD 測定から、 γ - Al_2O_3 であったものと同定されていることから、今回実施したラマン分光分析では、相対的にラマン散乱強度が弱く、レーザー光照射で発生した蛍光により明確なピークが検出できなかったものと推測される。試験後は α - Al_2O_3 のラマンスペクトルと一致しており、試験中に相変態したものである。

(6) まとめ

以上の結果を表 4.2-7 にまとめた。試験前後で安定な化合物は α - Al_2O_3 のみであった。雰囲気調整電気炉を用い、4.(1)の調査を踏まえて調達した候補材について加熱試験を実施した。試験後、試料の化学分析により試料の結晶構造や組成を分析し、また微細組織観察により加熱試験前後の試料の外観を観察し、候補材の安定性を確認した。この結果から事故模擬条件において安定な物質は Al 酸化物のみであり、実験に供した多くの酸化物は不安定であることが分かった。このことから自己修復皮膜の機能は運転条件から異常過渡条件程度の数百度の温度範囲にとどまり、1500°Cにまでの条件ではある程度の皮膜機能が期待できるものの、1500°C×1時間の事故模擬条件では機能喪失することが分かった。これらの結果は事故時の裕度が数十分程度であることを意味する。

【参考文献】

- (1) D. E. Diaz-Droguett et al., "In situ-Raman studies on thermally induced structural changes of porous MoO_3 prepared in vapor phase under He and H_2 ," Mater. Chem. Phys. 134 (2012) 631-638.
- (2) Ph. Colomban et al., "Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets," J. Raman Spectrosc., 39 (2008) 881-886.
- (3) 来海博央 他、「顕微ラマン分光法を用いたサブミクロン空間分解能でのアルミナ単結晶中の全応力成分測定」、Journal of the Society of Materials Science, Japan, 58, 7, 603-609 (2009 July).
- (4) Y. Liu et al., "Study of Raman spectra for \square - Al_2O_3 models by using first-principles method," Solid State Communications, 178 (2014) 16-22.

表 4.2-1 MoO₃の SEM/EDS 分析結果 (at%)

	測定点	Mo	O	O/Mo
試験前	1	24.91	75.09	3.01
	2	24.02	75.98	3.16
	3	23.82	76.18	3.20
試験後 (水蒸気条件)	1	22.04	77.96	3.54
	2	17.95	82.05	4.57
	3	22.29	77.71	3.49

表 4.2-2 Fe₂O₃の SEM/EDS 分析結果 (at%)

	測定点	Fe	O	O/Fe
試験前	1	51.43	48.57	0.94
	2	50.44	49.56	0.98
	3	45.83	54.17	1.18
試験後 (水蒸気条件)	1	43.96	56.04	1.27
	2	45.04	54.96	1.22
	3	46.94	53.06	1.13

表 4.2-3 Fe₂(MoO₄)₃の SEM/EDS 分析結果 (at%)

	測定点	Mo	Fe	O	O/(Mo+Fe)
試験前	1	16.99	11.55	71.46	2.50
	2	34.99	29.6	35.41	0.55
	3	4.19	43.82	51.99	1.08
試験後 (水蒸気条件)	1	-	41.84	58.16	1.39
	2	-	41.96	58.04	1.38
	3	-	41.05	58.95	1.44

表 4.2-4 α -Al₂O₃の SEM/EDS 分析結果 (at%)

	測定点	Al	O	O/Al
試験前	1	50.79	49.21	0.97
	2	48.37	51.63	1.07
	3	47.91	52.09	1.09
試験後 (水蒸気条件)	1	49.88	50.12	1.00
	2	46.83	53.17	1.14
	3	47.87	52.13	1.09

表 4.2-5 γ -Al₂O₃の SEM/EDS 分析結果 (at%)

	測定点	Al	O	O/Al
試験前	1	39.36	60.64	1.54
	2	38.17	61.83	1.62
	3	41.58	58.42	1.41
試験後 (水蒸気条件)	1	41.84	58.16	1.39
	2	43.40	56.60	1.30
	3	42.48	57.72	1.36

表 4.2-6 ラマン分光分析を行った試験片一覧

試験片名	材料	試験片数		備考
		試験前	試験後	
Z91UA0T01	MoO ₃ 粉末	1	2	試験後はサンプルポート、 炉心管内壁から採取
Z91UB0T01	Fe ₂ O ₃ 粉末	1	1	
Z91UC0T01	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ 粉末	1	2	試験後はサンプルポート、 炉心管内壁から採取
Z91UD0T01	α -Al ₂ O ₃ 粉末	1	1	
Z91UE0T01	γ -Al ₂ O ₃ 粉末	1	1	

表 4.2-7 候補材の高温安定性試験結果のまとめ

候補材	項目	試験前	試験後
MoO ₃	化合物	三酸化モリブデン	三酸化モリブデン (気化後低温部に付着)
	形状	数 μm の縦長板状粒子	数 μm の縦長板状粒子
	O/Mo	~3	~3
Fe ₂ O ₃	化合物	ヘマタイト	ヘマタイト、マグネタイト
	形状	0.1-0.3 μm の粒	~100 μm の粒
	O/Fe	~1	~1
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	化合物	モリブデン酸鉄	マグネタイト 三酸化モリブデン (気化後低温部に付着)
	形状	数十 μm の粒 サブミクロンの粒	~100 μm の粒 (マグネタイト) μm サイズの針状 (三酸化モリブデン)
	O/(Mo+Fe)	0.5~2.5	~1.4 (マグネタイト)
α-Al ₂ O ₃	化合物	α アルミナ	α アルミナ
	形状	数十 μm サイズの粒	~100 μm の粒
	O/Al	~1	~1
γ-Al ₂ O ₃	化合物	γ アルミナ	α アルミナ
	形状	サブミクロンの粒の集合体	~μm の粒の集合体
	O/Al	~1.5	~1.5

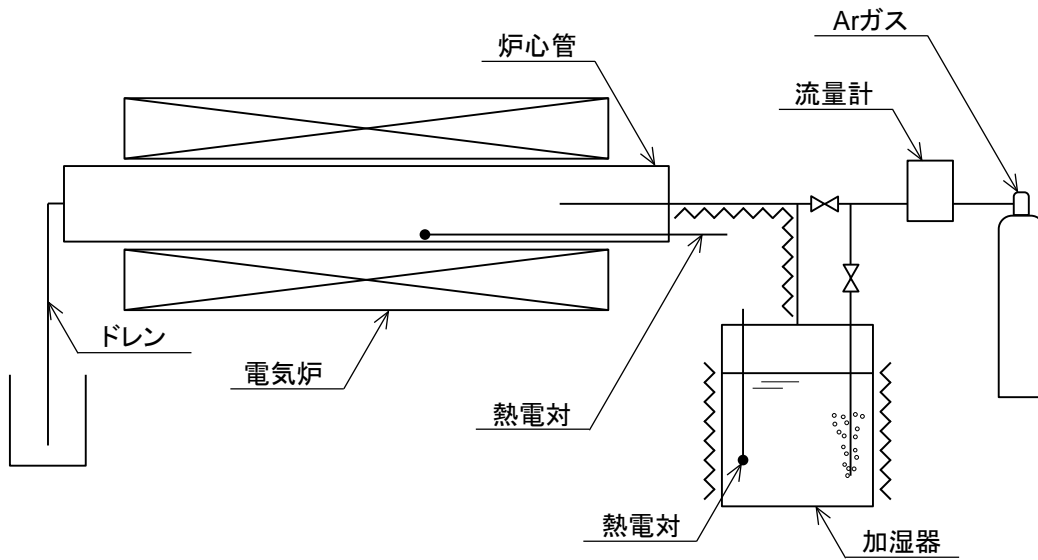
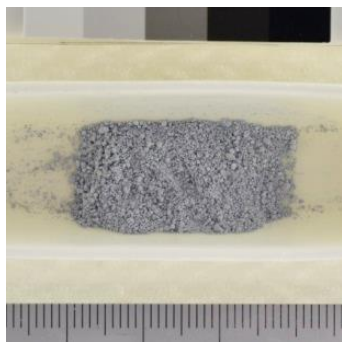
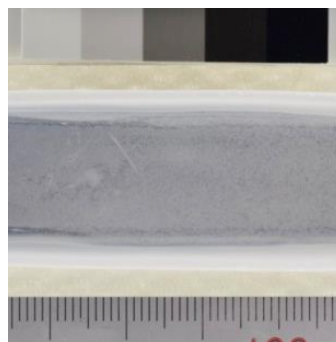


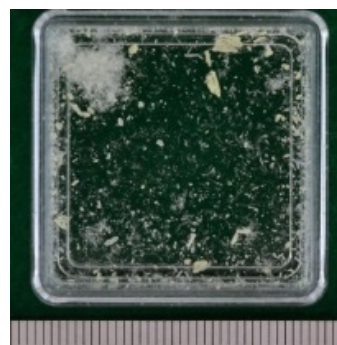
図4.2-1 雰囲気調整電気炉の概略



試験前

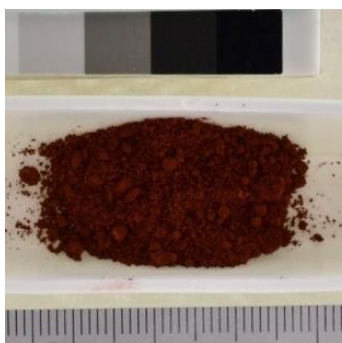


試験後
(サンプルポート)

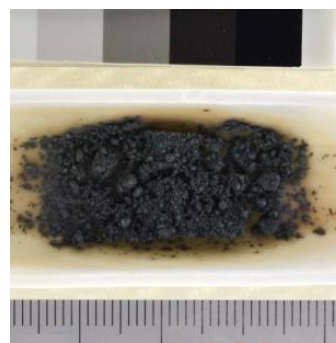


試験後
(回収した残留物)

① MoO_3 、 $1500\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$



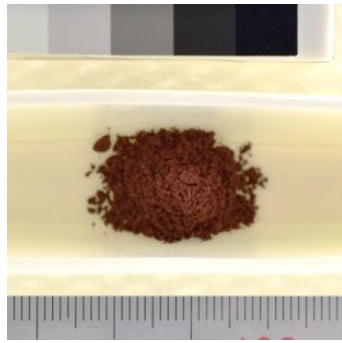
試験前



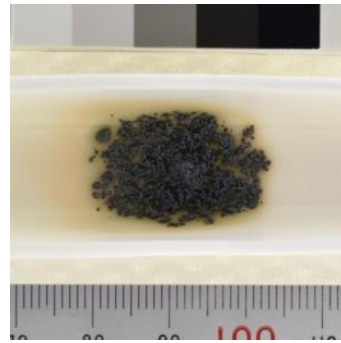
試験後

② Fe_2O_3 、 $1500\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$

図 4.2-2(1) 粉末状皮膜材単体の外観 (その 1)

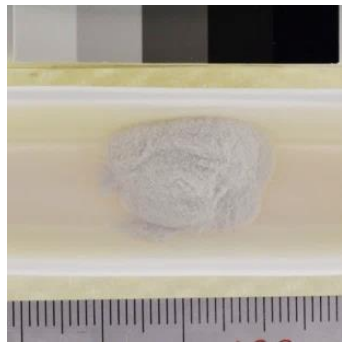


試験前

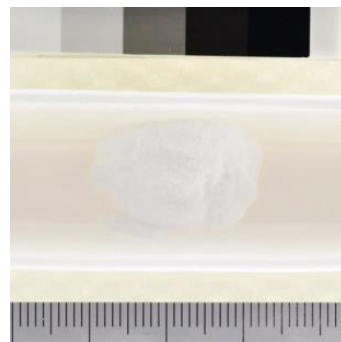


試験後

③ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $1500\text{ }^\circ\text{C}\times 1\text{ h}$

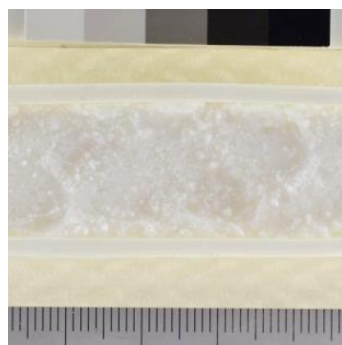


試験前

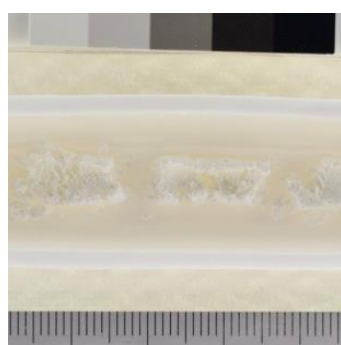


試験後

④ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $1500\text{ }^\circ\text{C}\times 1\text{ h}$



試験前



試験後

⑤ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $1500\text{ }^\circ\text{C}\times 1\text{ h}$

図 4.2-2(2) 粉末状皮膜材単体の外観 (その 2)

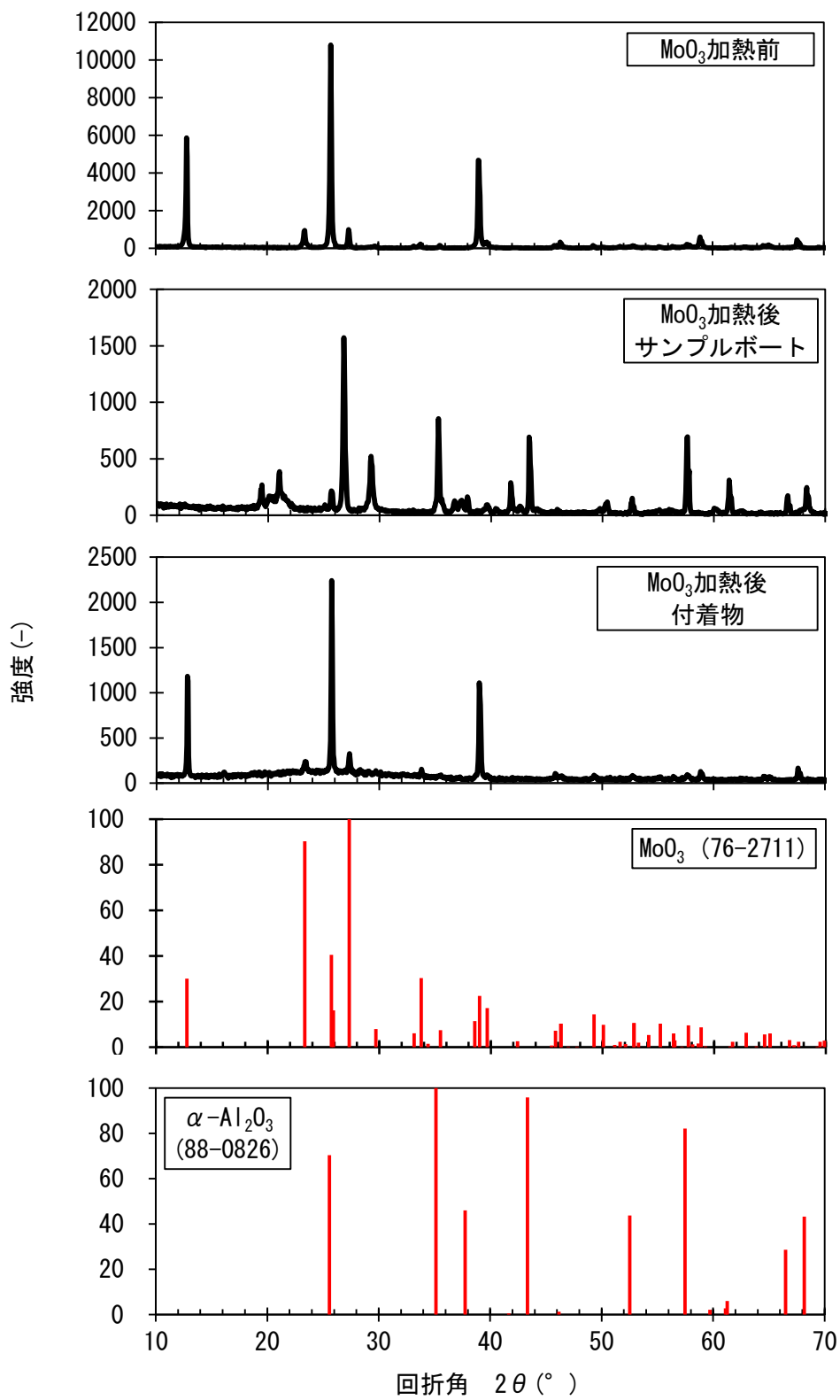


図 4.2-3 皮膜材単体の X 線回折結果 (MoO₃)

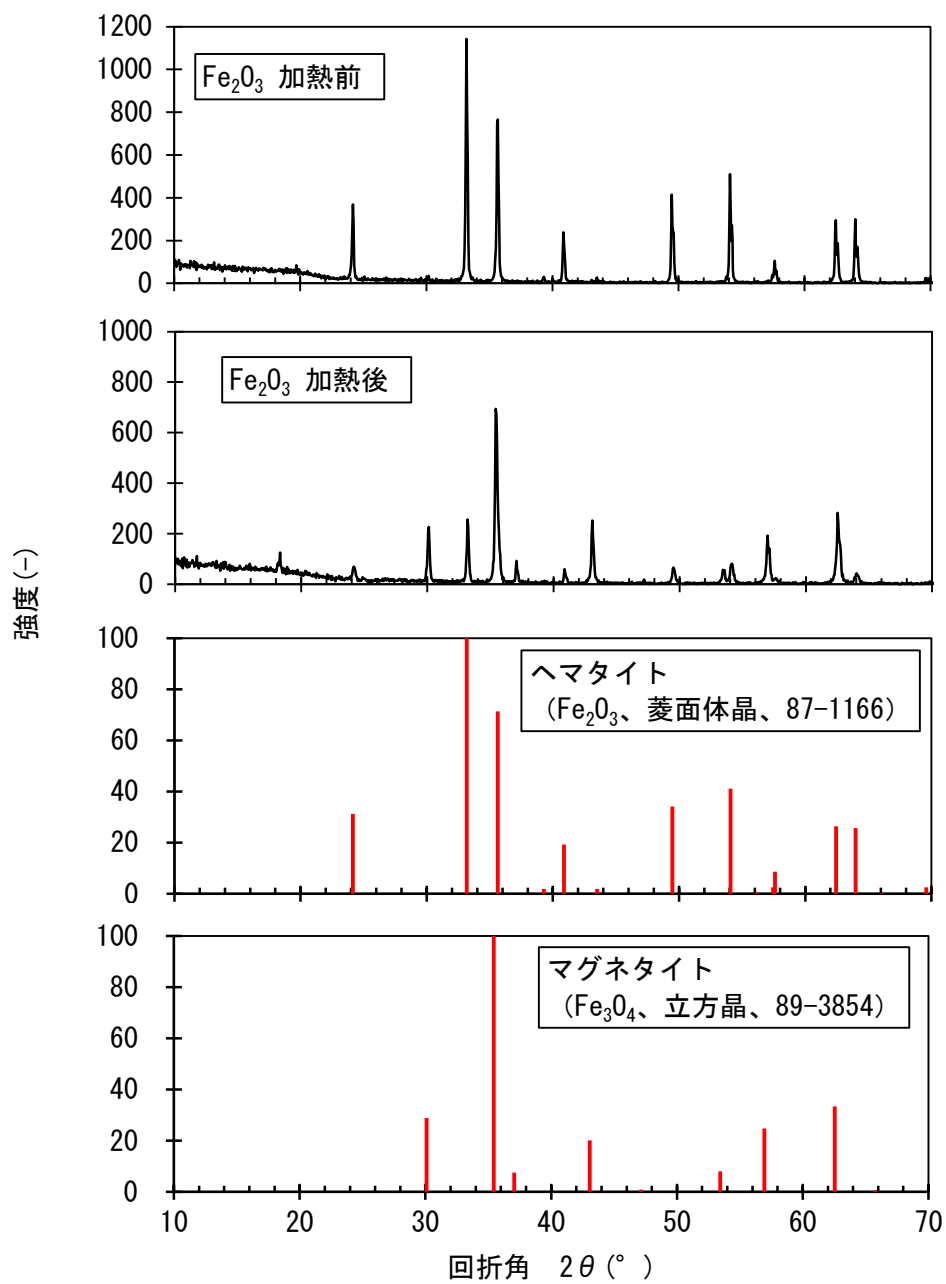


図 4.2-4 皮膜材単体の X 線回折結果 (Fe_2O_3)

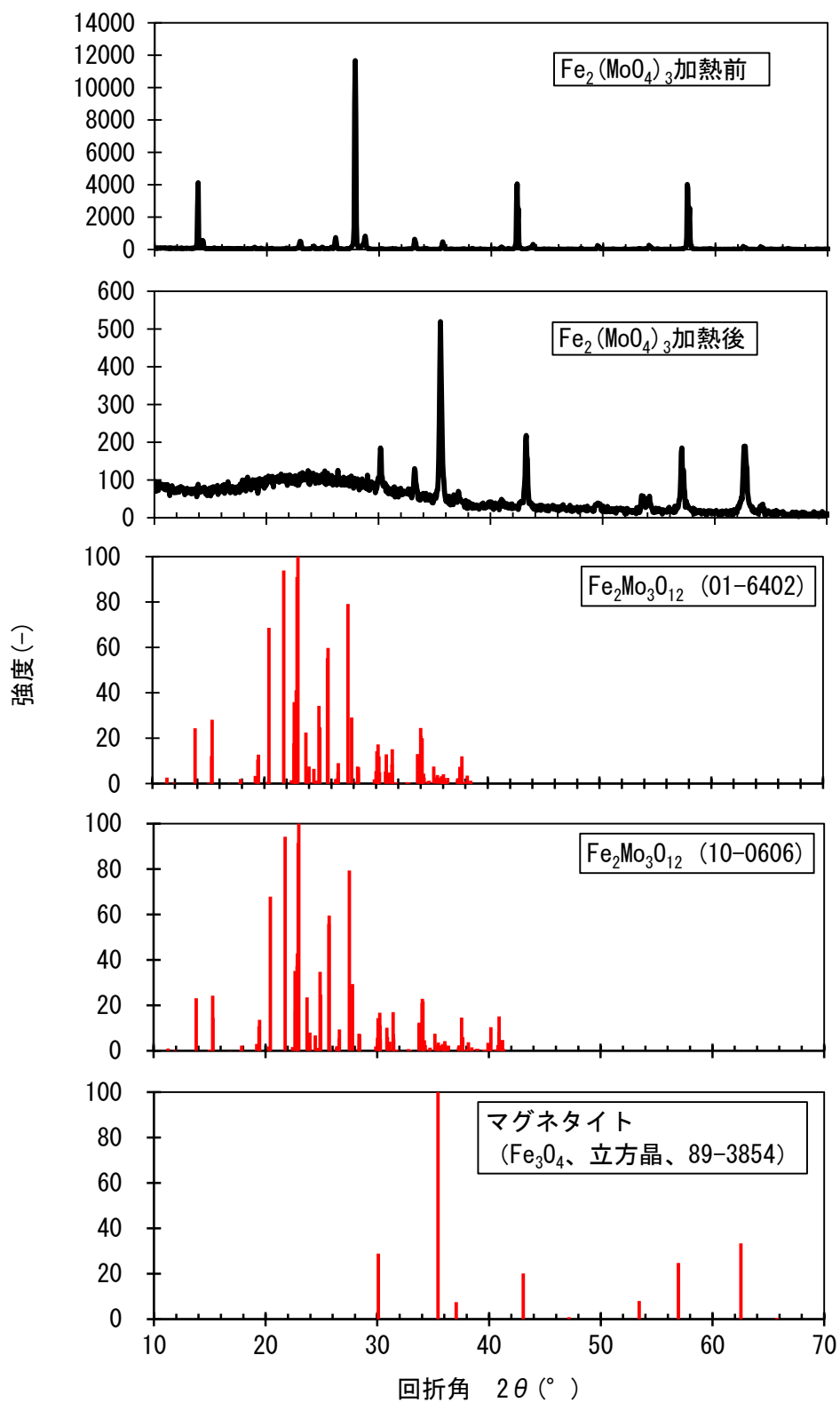


図 4.2-5 皮膜材単体の X 線回折結果 ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$)

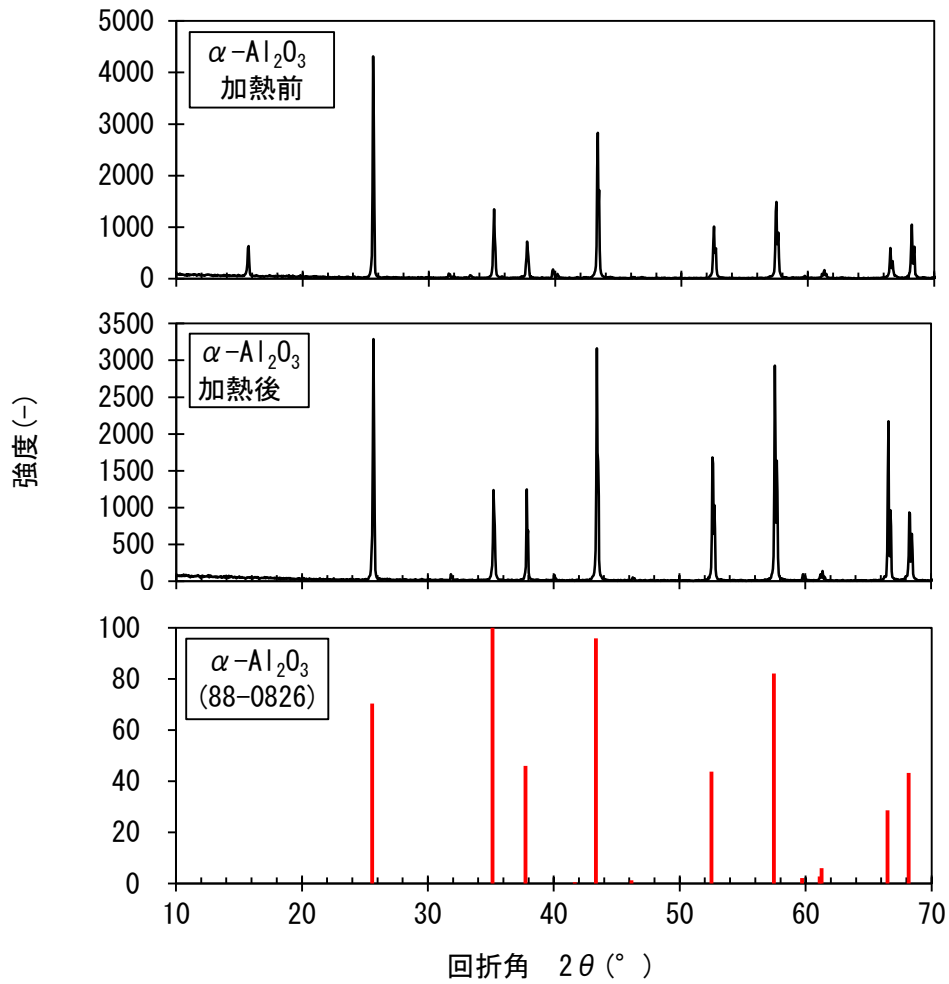


図 4.2-6 皮膜材単体の X 線回折結果 (α - Al_2O_3)

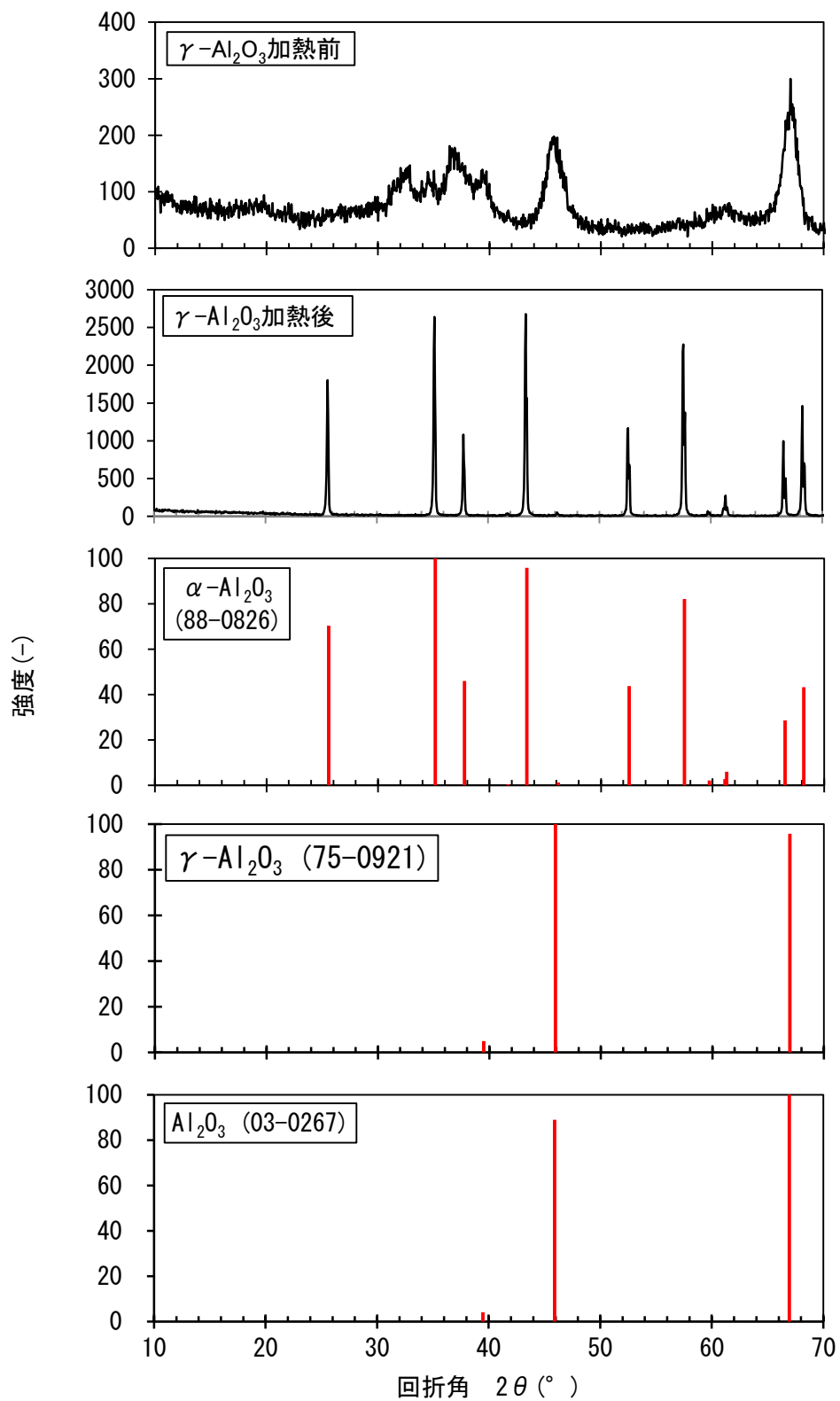
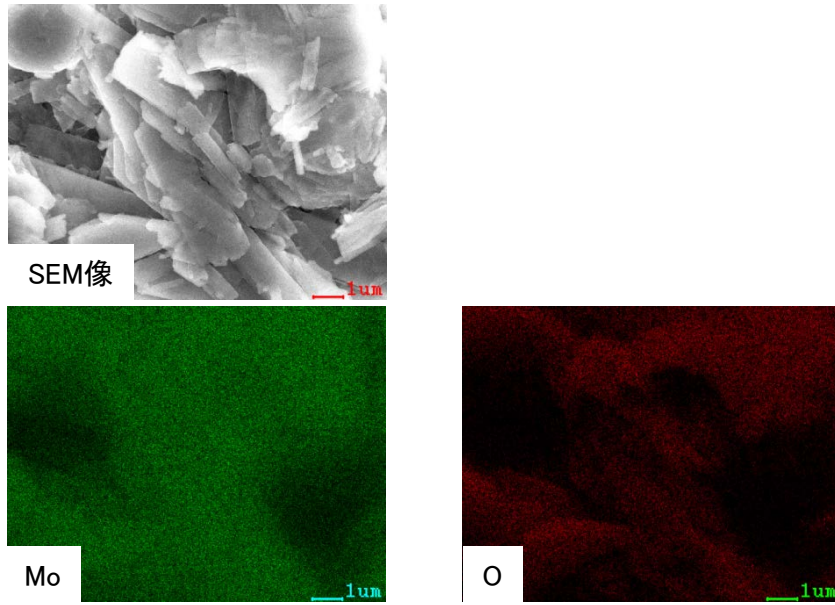
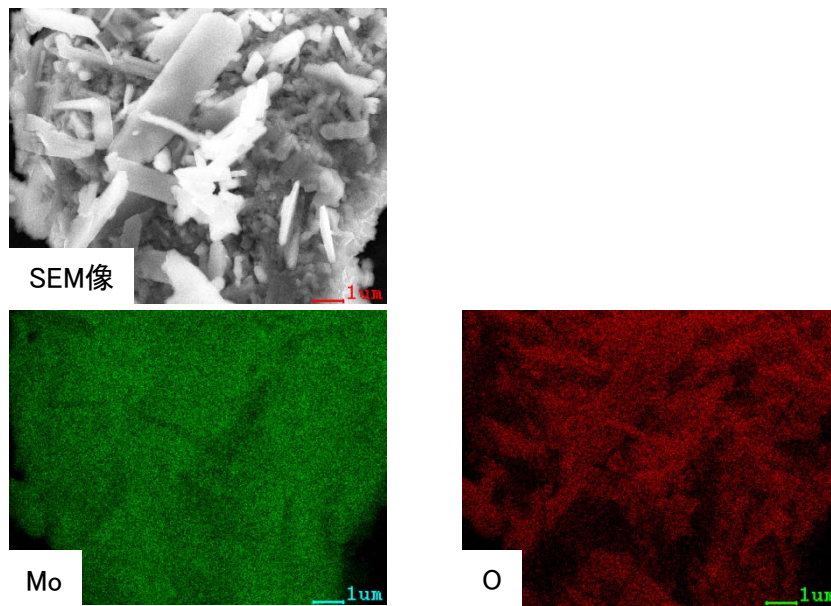


図 4.2-7 皮膜材単体の X 線回折結果 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)



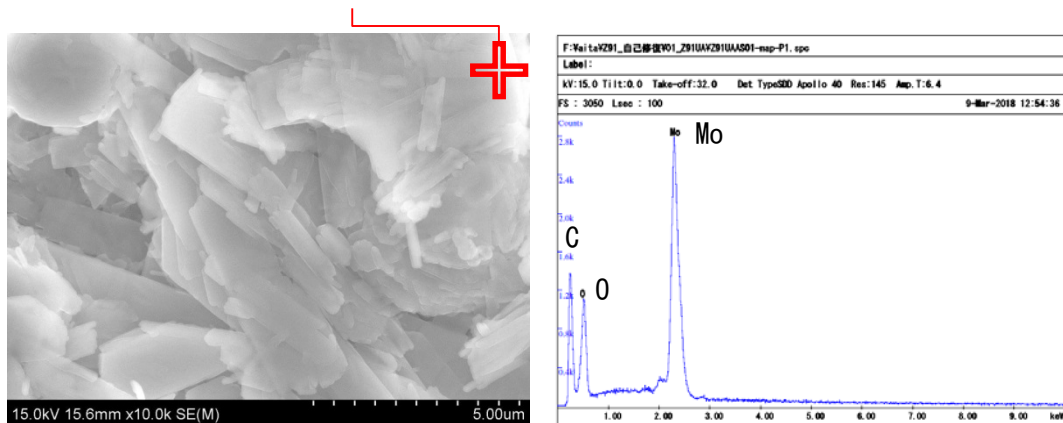
① 試験前



② 試験後

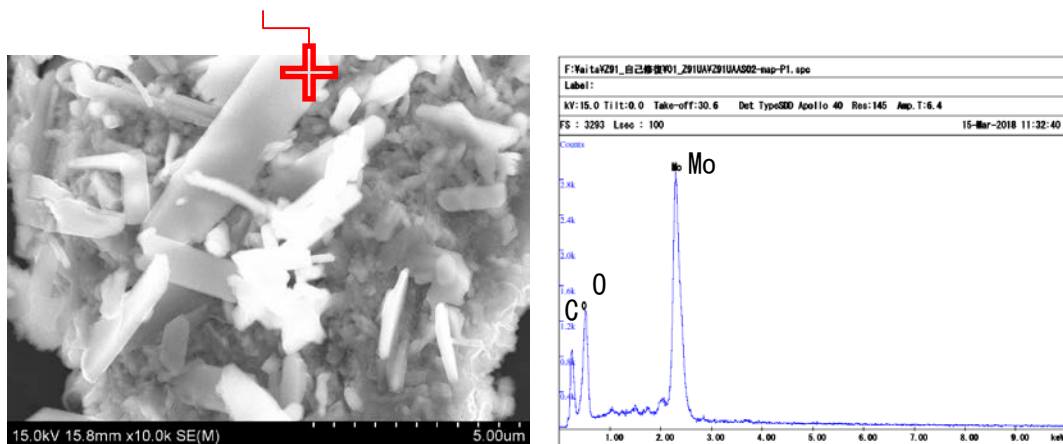
図 4.2-8 MoO₃粉末試料の元素マッピング

Z91UAAS01-map-P1



① 試験前

Z91UAAS02-map-P1



② 試験後

図 4. 2-9 MoO₃粉末試料の SEM/EDS 分析例

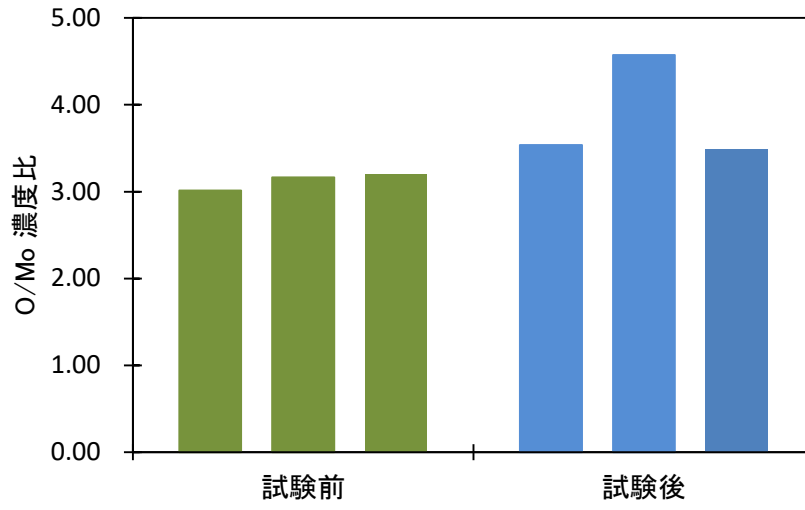
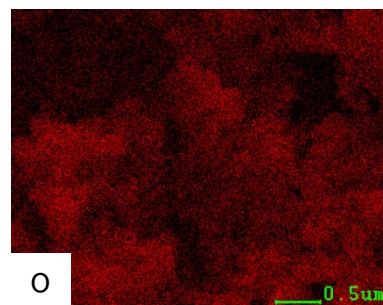
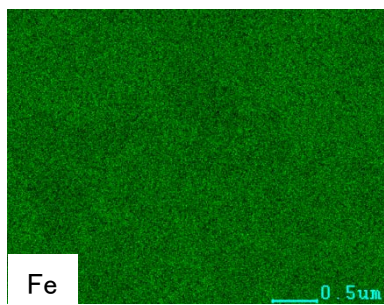
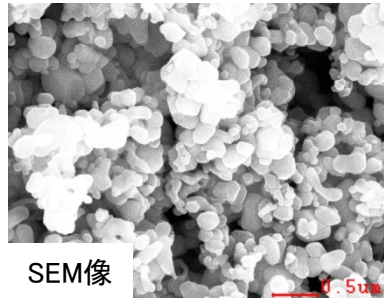
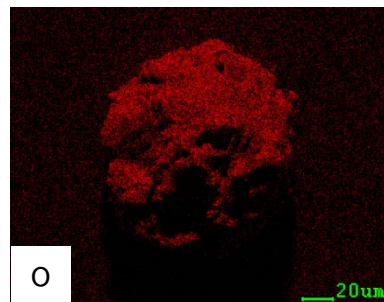
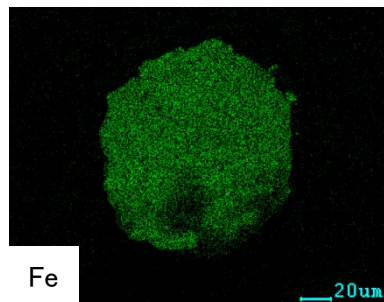
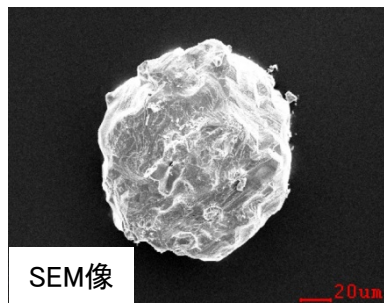


図 4.2-10 MoO₃粉末試料の O/Mo 濃度比



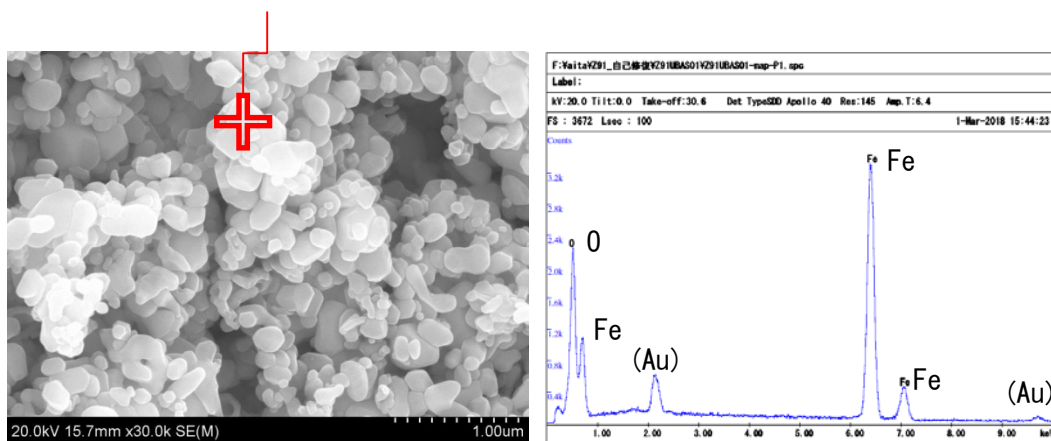
① 試験前



② 試験後

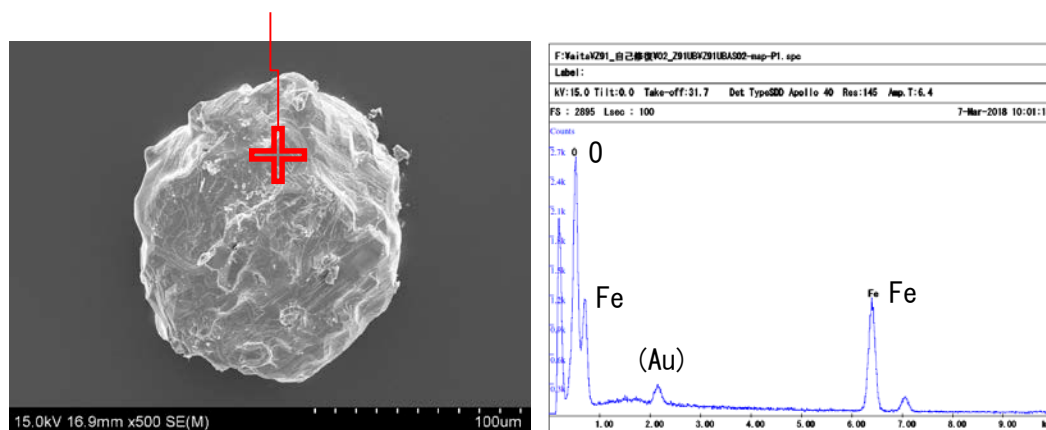
図 4.2-11 Fe_2O_3 粉末試料の元素マッピング

Z91UBAS01-map-P1



① 試験前

Z91UBAS02-map-P1



② 試験後

図 4.2-12 Fe₂O₃粉末試料の SEM/EDS 分析例

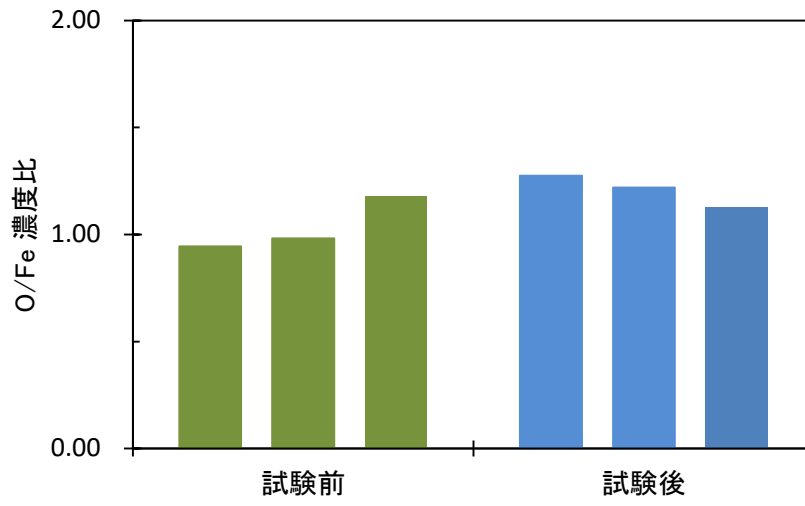
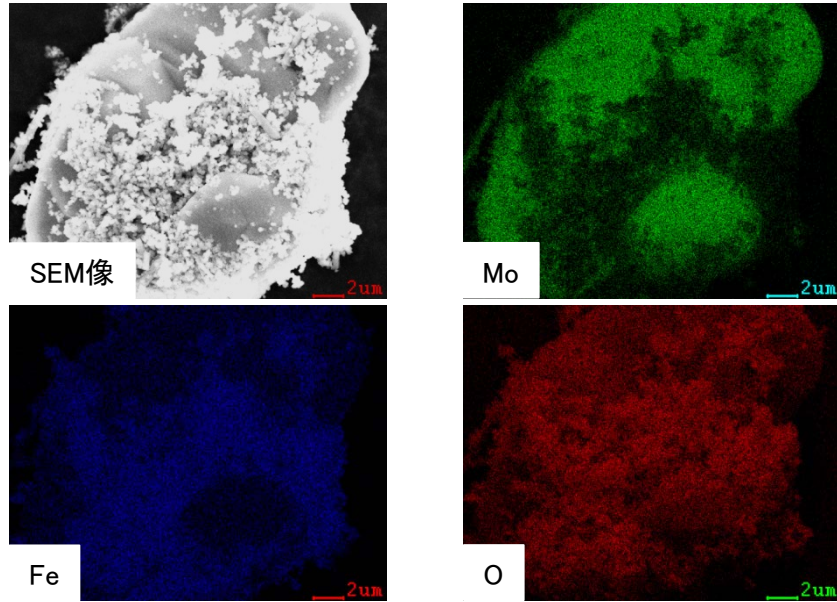
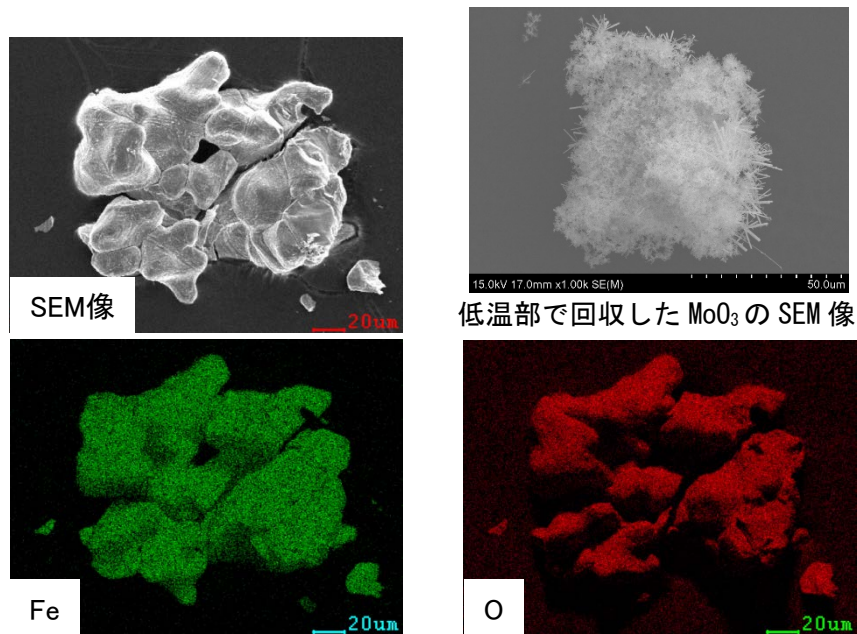


図 4. 2-13 Fe₂O₃粉末試料の O/Fe 濃度比



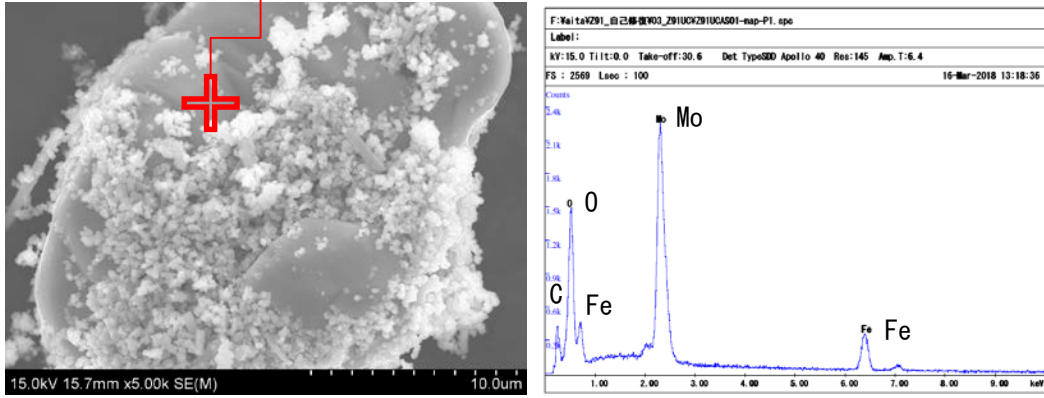
① 試験前



② 試験後

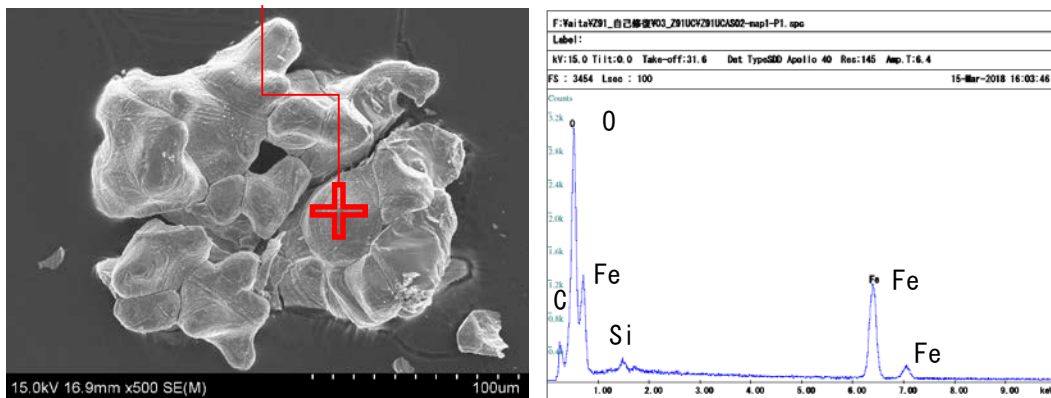
図 4. 2-14 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉末試料の元素マップ

Z91UCAS01-map-P1



① 試験前

Z91UCAS02-map1-P1



② 試験後

図 4.2-15 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉末試料の SEM/EDS 分析例

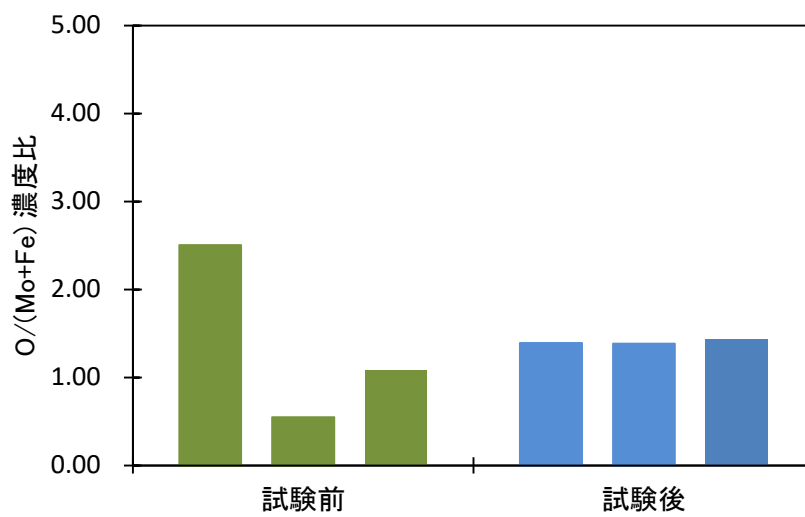
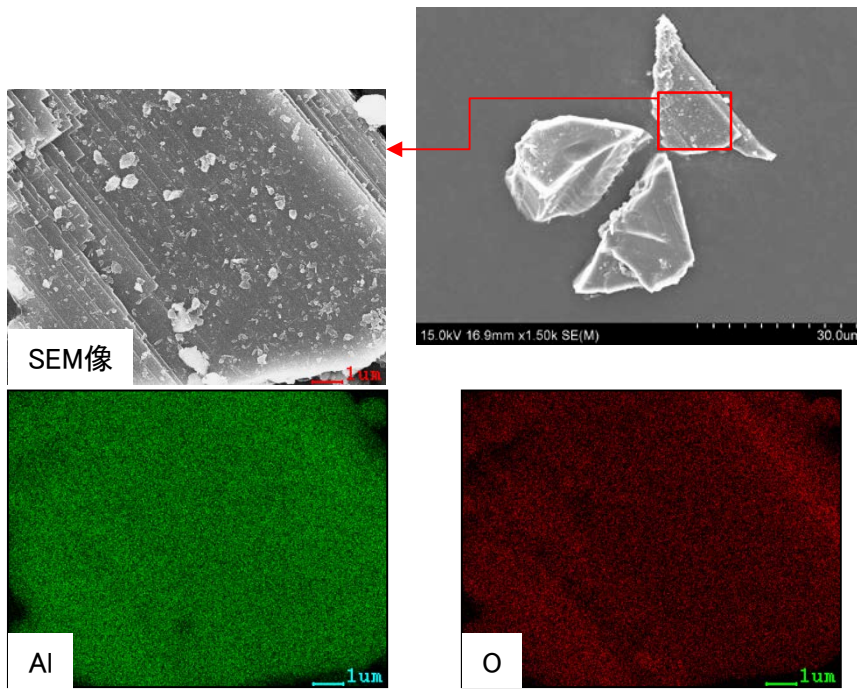
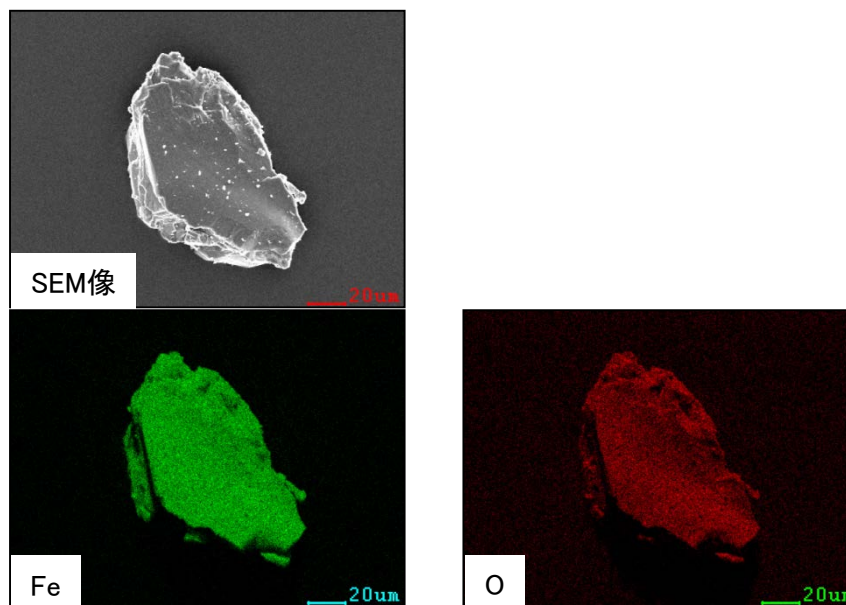


図 4.2-16 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉末試料の $\text{O}/(\text{Mo}+\text{Fe})$ 濃度比



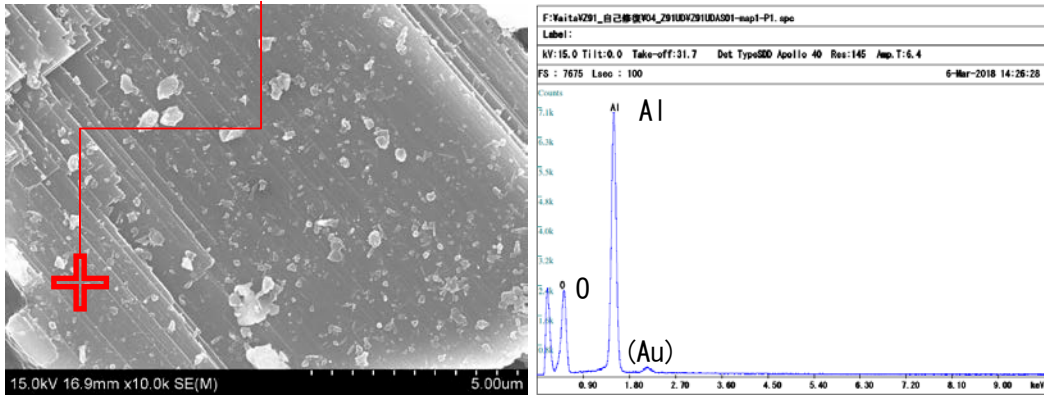
① 試験前



② 試験後

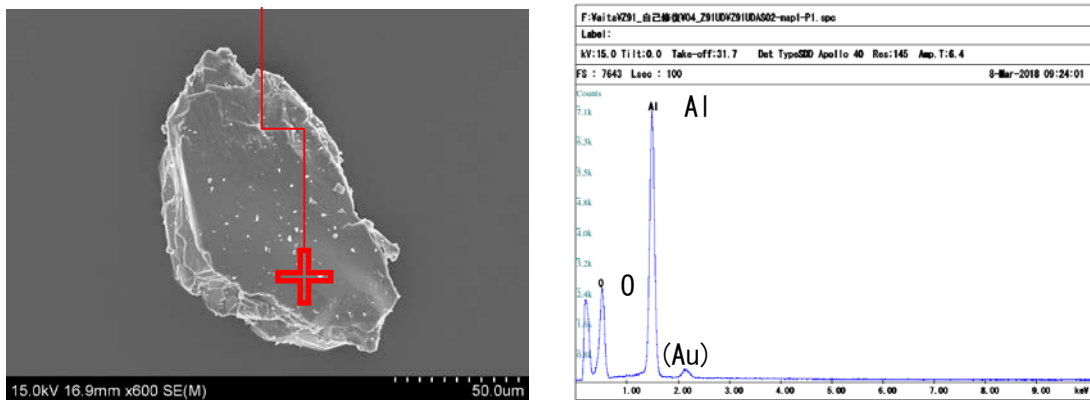
図 4.2-17 α - Al_2O_3 粉末試料の元素マッピング

Z91UDAS01-map1-P1



① 試験前

Z91UDAS02-map1-P1



② 試験後

図 4. 2-18 α - Al_2O_3 粉末試料の SEM/EDS 分析の例

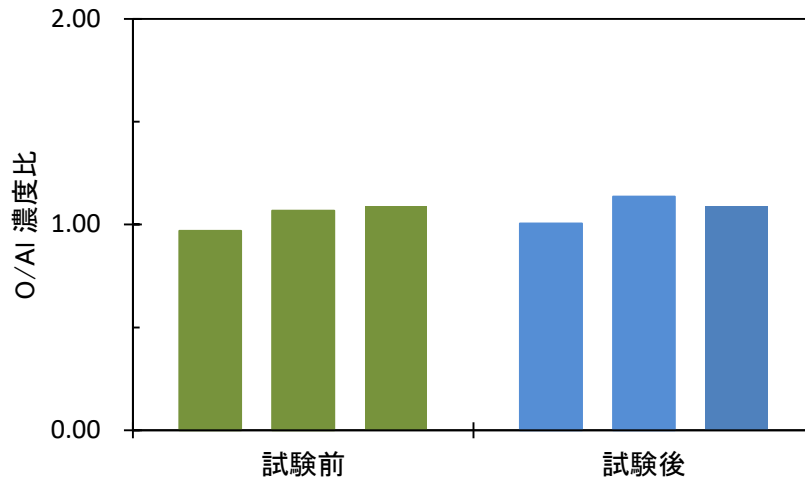
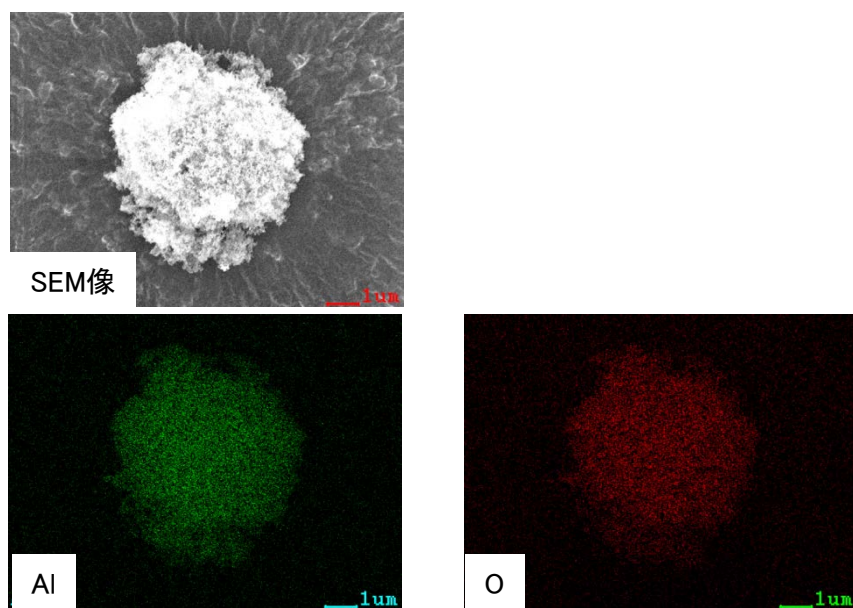
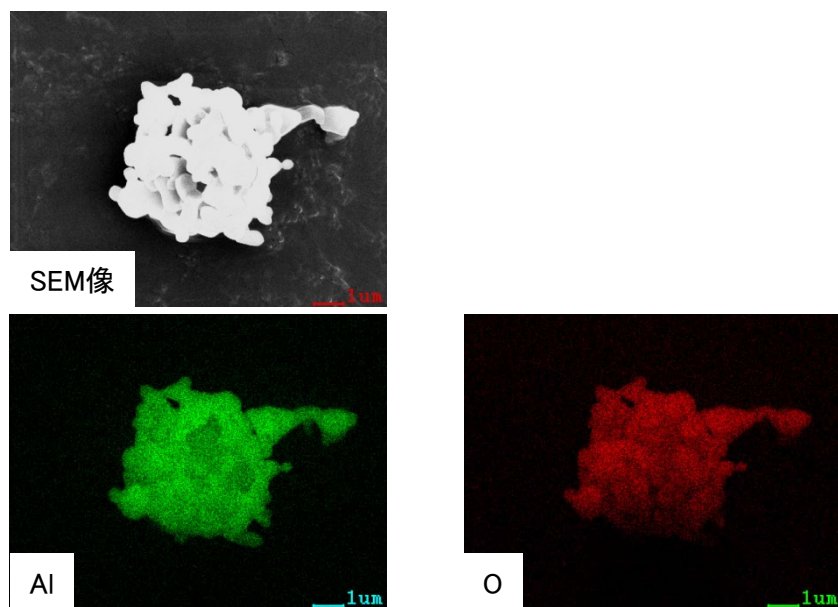


図 4.2-19 α -Al₂O₃粉末試料の O/Al 濃度比



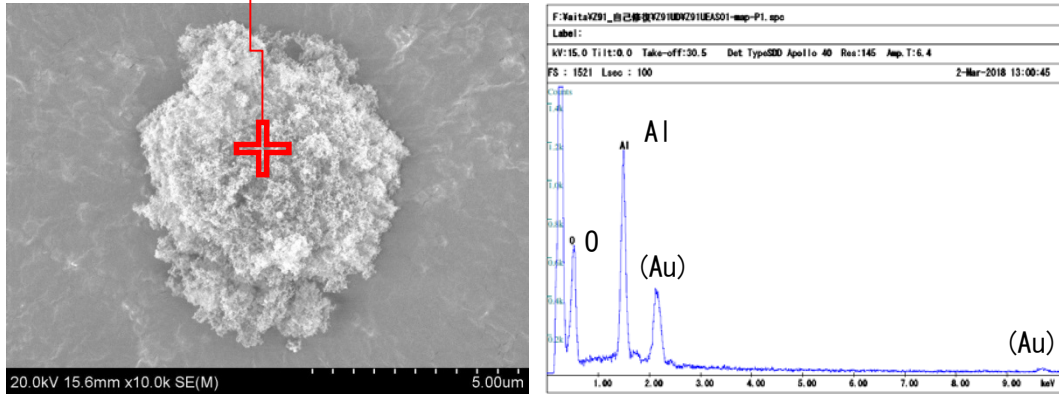
① 試験前



② 試験後

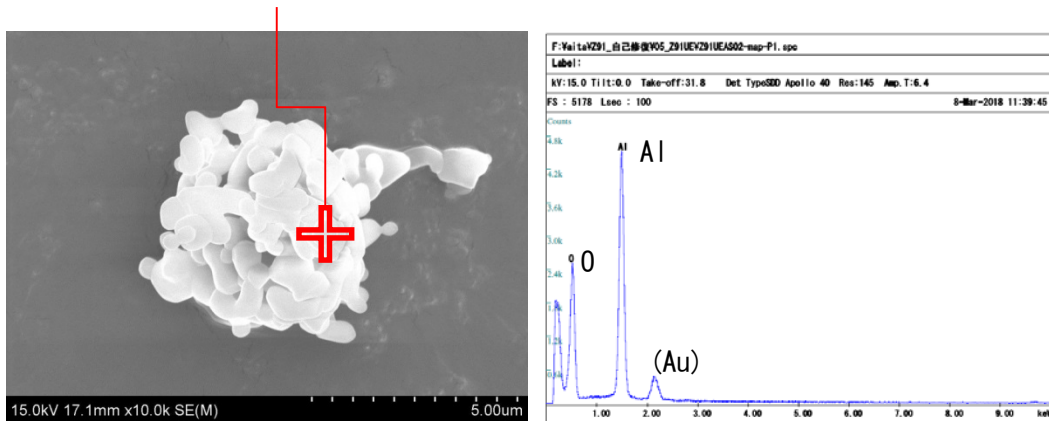
図 4.2-20 γ - Al_2O_3 粉末試料の元素マッピング

分析位置 (Z91UEAS01-map-P1)



① 試験前

分析位置 (Z91UEAS02-map-P1)



② 試験後

図 4.2-21 γ - Al_2O_3 粉末試料の SEM/EDS 分析例

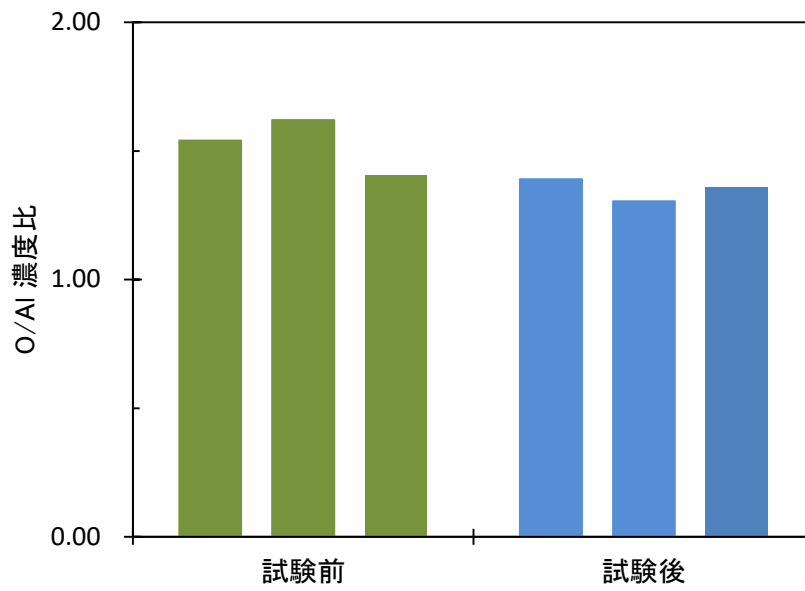


図 4.2-22 γ - Al_2O_3 粉末試料の O/Al 濃度比

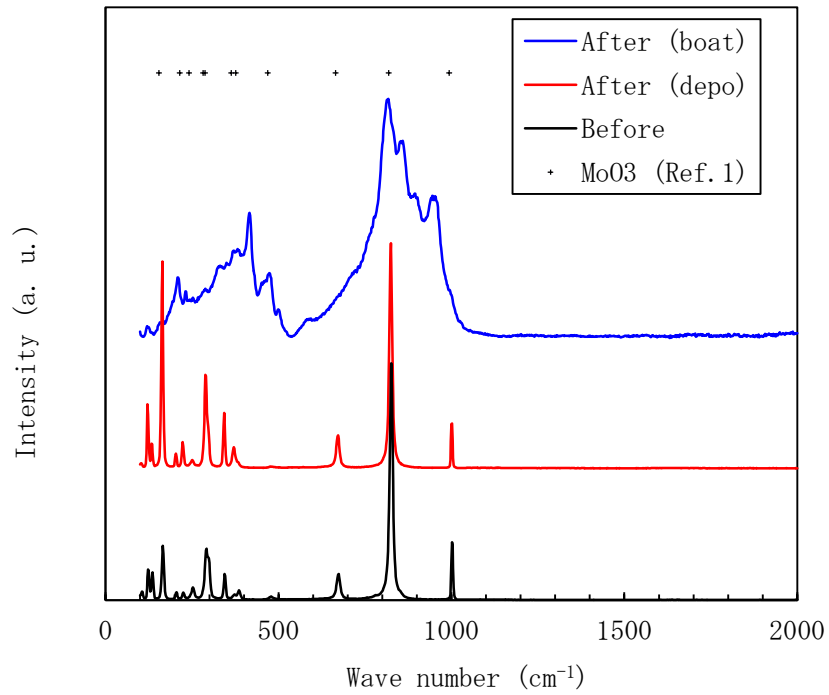


図 4. 2-23 MoO₃の高温安定性試験前後のラマンスペクトルの比較

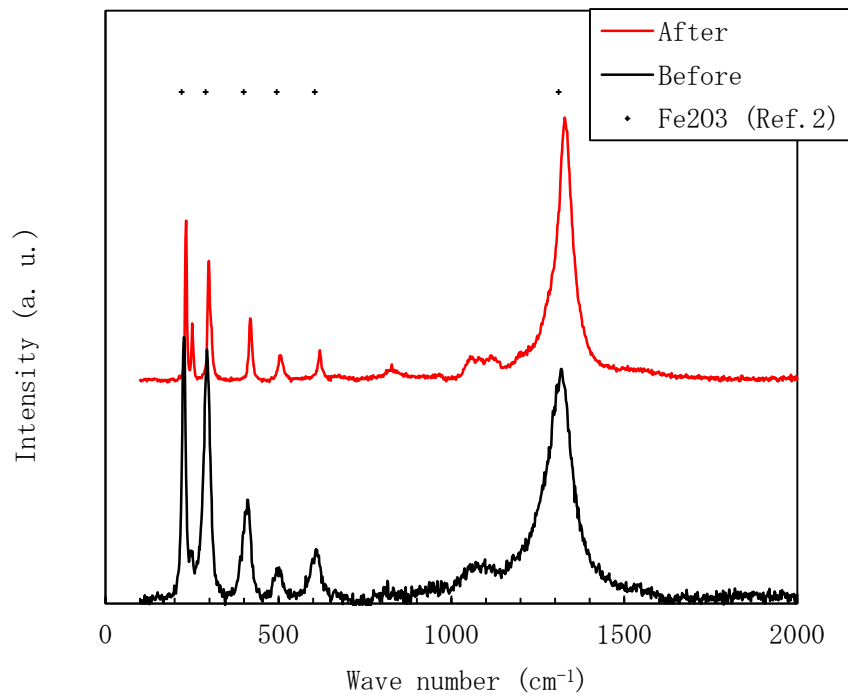


図 4. 2-24 Fe₂O₃の高温安定性試験前後のラマンスペクトルの比較

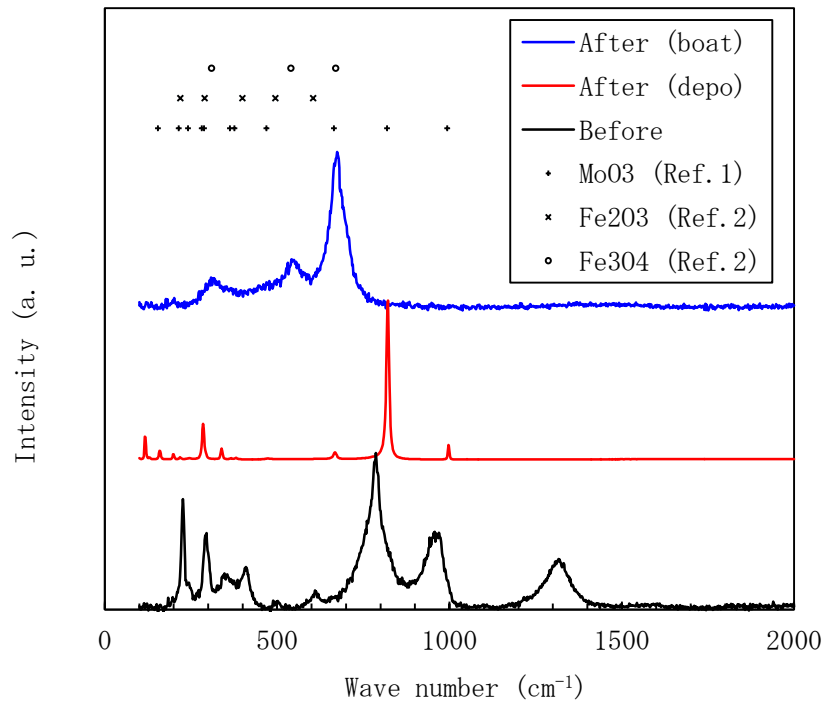


図 4. 2-25 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ の高温安定性試験前後のラマンスペクトルの比較

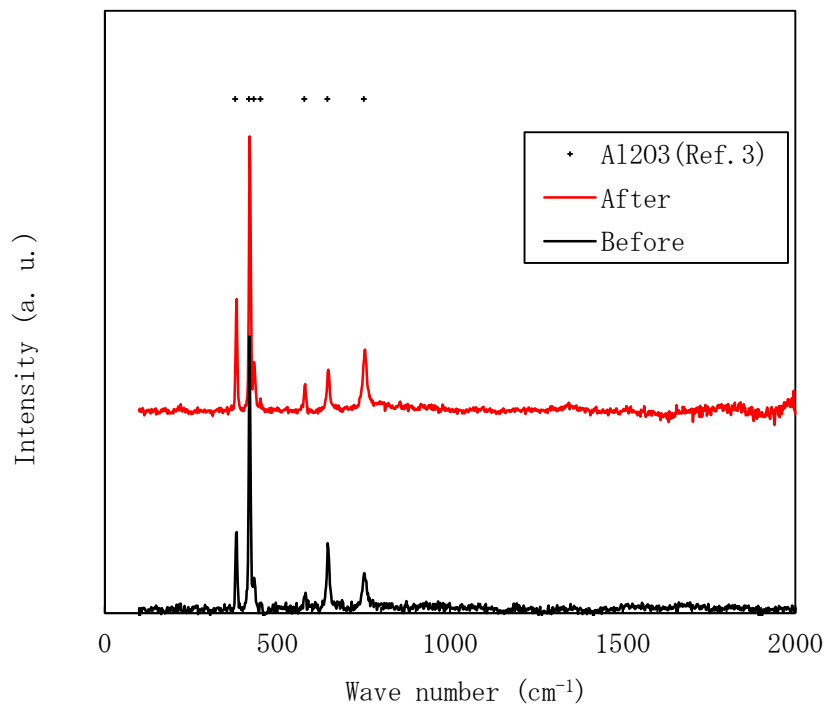
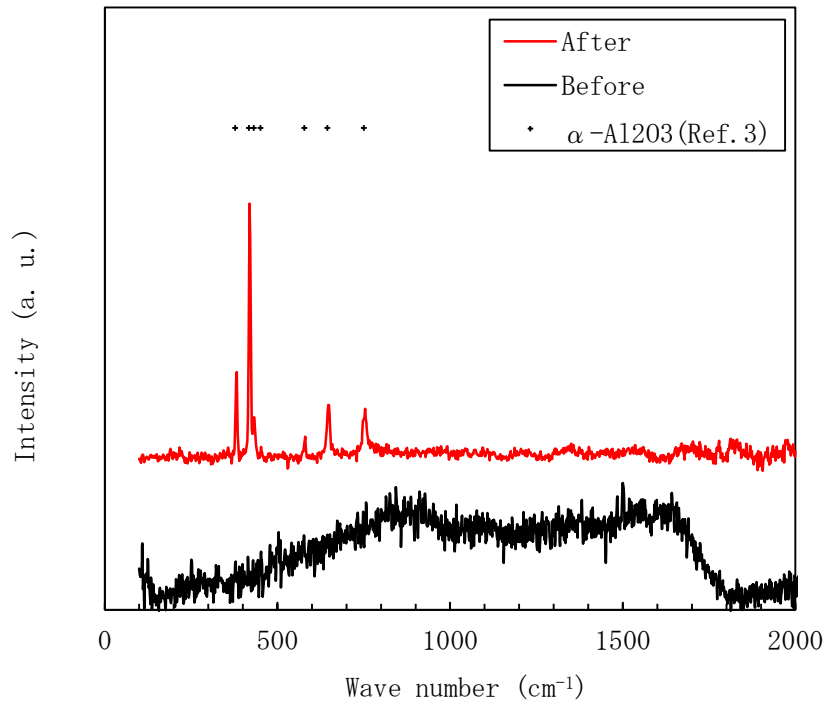
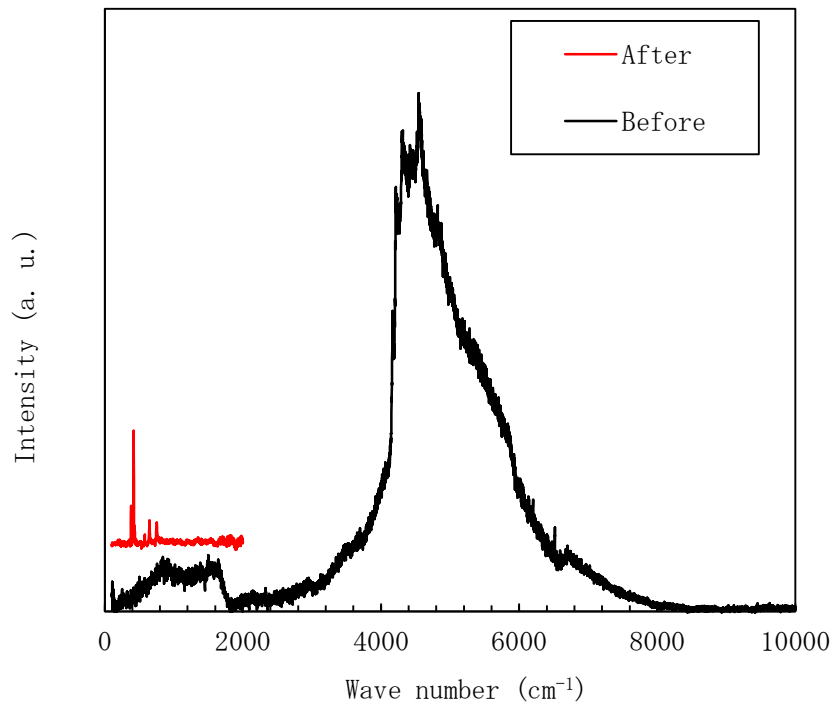


図 4. 2-26 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の高温安定性試験前後のラマンスペクトルの比較



(a) 波数範囲 : 100 - 2000 cm^{-1}



(b) 波数範囲 : 100 - 10000 cm^{-1}

図 4. 2-27 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の高温安定性試験前後のラマンスペクトルの比較

4.3 被覆管への皮膜施工と強度評価試験 ー皮膜材の環境暴露試験

4.3.1 高温水蒸気中腐食試験

汎用 Al_2O_3 、緻密 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 および S-ZAC をコーティングした被覆管および未施工の比較材を用いて、温度 530 °C、圧力 10 MPa における 6 h および 12 h の水蒸気中腐食試験を実施した。図 4.3-1 に当該試験に用いた循環式オートクレーブの概略を示す。試験中は、アルゴンガス (G2: >99.9995 vol.%) を用いて試験水の脱気を行った。試験後の試料について外観観察、断面観察および水素吸収量測定を行った。

(1) 外観観察

図 4.3-2 に腐食試験後の外観を示す。汎用 Al_2O_3 、緻密 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Cr_2O_3 をコーティングした試料ではコーティングの剥離が認められた。一方、S-ZAC をコーティングした被覆管では、コーティングの剥離は認められなかった。

(2) 断面観察

図 4.3-3 に各試料の腐食試験後の断面を示す。S-ZAC をコーティングした試料では、皮膜と基材との間に空隙等は観察されず、外観観察と同様に、断面観察によっても剥離が起きていないことが確認された。一方、外観観察にてコーティングの剥離が認められた汎用 Al_2O_3 、緻密 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Cr_2O_3 をコーティングした試料では、皮膜の痕跡はみられず、完全に剥離していることが分かった。

(3) 水素吸収量

図 4.3-4 に腐食試験による水素吸収量を示す。今回の結果には試料内側の、皮膜施工されていない部分からの水素吸収の影響も含まれている。6 h 後および 12 h 後の水素吸収量は、汎用 Al_2O_3 、緻密 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 をコーティングした試料および比較材で同等であった。S-ZAC をコーティングした試料の水素吸収量は他の試料に比べて小さかった。24 h 後の水素吸収量は、汎用 Al_2O_3 および Cr_2O_3 をコーティングした試料が他の試料と比べて大きくなる傾向がみられた。 ZrO_2 、緻密 Al_2O_3 および S-ZAC をコーティングした試料の水素吸収量は、比較材とほぼ同等であった。

4.3.2 高温酸化試験

汎用 Al_2O_3 、緻密 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 および S-ZAC を皮膜施工した板状試料を用いて、1000 °C および 1200 °C の水蒸気雰囲気中における 1 h の高温酸化試験を実施した。当該試験に使用した装置は図 4.2-1 に示した雰囲気調整電気炉であり、水蒸気流量も 4.2 項と同様である。試験片はアルミナ製のボートに載せて電気炉に装荷した。

(1) 外観観察

図 4.3-5 に高温酸化試験後の試験片外観を示す。汎用 Al_2O_3 、緻密 Al_2O_3 および S-ZAC をコーティングした試料では、コーティングが剥離した。 Cr_2O_3 をコーティングした試料については、1000 °C ではコーティングは付着していたが、1200 °C では基材が脆化しており、基材と共に脱落した。機材の脆化のため取り扱いが難しく、裏面の撮影は実施しなかった。 ZrO_2 をコーティングした試料では、1000 °C および 1200 °C 共にコーティングが基材に付着していた。いずれの試料も中央部を下側にして、わずかに凹状に反るように変形した。

(2) 断面観察

図 4.3-6 に試験片断面の金相観察結果を示す。汎用 Al_2O_3 、緻密 Al_2O_3 および S-ZAC をコーティングした試料では、コーティングと基材が完全に分離していた。一方、 ZrO_2 および Cr_2O_3 をコーティングした試料では、コーティングと基材との境界付近がポーラス状になっていたものの、剥離はしていなかった。いずれの試料も基材では Zr の酸化膜と推測されるグレーのコントラストの層および金属 Zr と推測される白色のコントラストの層が観察された。

図 4.3-7 に酸化膜および Zr 金属部の厚さの測定結果を示す。1000 °C × 1 h の試験では、 Cr_2O_3 をコーティングした試料での酸化膜厚さが他の試料のものに比べて顕著に小さかった。1200 °C × 1 h の試験では、顕著ではなかったものの、 Cr_2O_3 をコーティングした試料での酸化膜厚さが小さい傾向がみられた。

(3) SEM 観察および SEM/EDS 分析

図 4.3-8～19 に試料断面の SEM/EDS 元素マッピング結果を示す。

(i) 汎用 Al_2O_3 1000 °C × 1 h

コーティング側ではその成分である Al および O が明瞭に確認された。また、コーティングの下部には Zr および O を含有した領域が確認された。基材側では合金成分である Zr、Sn、Fe、Cr および Ni が確認された。それらは一様に分布し、偏析等は認められなかった。また、基材の上側および下側では O の濃化した領域が確認された。

(ii) 汎用 Al_2O_3 1200 °C × 1 h

1000 °C × 1 h の場合と同様に、コーティング側では Al および O が、基材側では合金成分である Zr、Sn、Fe、Cr および Ni が確認された。また、基材の上側および下側では O の濃化した領域が確認され、その領域は 1000 °C の場合と比較して拡大していた。一方、1000 °C の場合と異なり、基材の上側には点状に Al の濃化が確認された。

(iii) 緻密 Al_2O_3 1000 °C × 1 h

コーティング側ではその成分である Al および O が明瞭に確認された。基材側では合金成分である Zr、Sn、Fe、Cr および Ni が確認された。それらは一様に分布し、偏析等は認められなかった。また、基材の上側および下側では O の濃化した領域が確認された。

(iv) 緻密 Al₂O₃ 1200 °C×1 h

汎用 Al₂O₃ および緻密 Al₂O₃ の他の条件と同様に、コーティングではその成分である Al および O が明瞭に確認された。コーティングの下側では Zr、O、Sn および Cr が薄い層状に確認された。また、基材側では合金成分である Zr、Sn、Fe、Cr および Ni が確認された。さらに、基材の表側および裏側近傍では O の濃化した領域が確認された。

(v) ZrO₂ 1000 °C×1 h

断面からは Zr、Sn、Fe、Cr、Ni および O が確認された。O はコーティングや基材の上側および下側で濃化しており、基材の中央部では不明瞭であった。また、Al がコーティングと基材の境界近傍で点状に確認された。

(vi) ZrO₂ 1200 °C×1 h

断面からは Zr、Sn、Fe、Cr、Ni および O が確認された。O はコーティングや基材の表側および裏側近傍で濃化しており、基材の中央部では濃度が低かった。O の低濃度の領域は、1000 °C×1 h で試験した ZrO₂ の場合と比べて小さかった。また、Al がコーティングと基材の境界近傍で点状に確認された。さらに、不明瞭であるが、基材の中央部付近では Sn、Fe、および Cr が筋状に濃化しているようにみられた。

(vii) Cr₂O₃ 1000 °C×1 h

コーティング側では Cr、O および Sn が、基材側では Zr、Sn、Fe および Ni が確認された。コーティングと基材の間には Al が点状に確認された。

(viii) Cr₂O₃ 1200 °C×1 h

1000°C×1 h で試験した ZrO₂ の場合と同様に、コーティング側では Cr、O および Sn が、基材側では Zr、Sn、Fe および Ni が確認された。コーティングの基材側で Cr 濃度が大きくなる傾向がみられた。また、基材上側と比べて下側での O の濃化が顕著であった。

(ix) S-ZAC 1000 °C×1 h

コーティング側では Al、O および Cr が確認され、Al は点状に分布していた。基材側では Zr、O、Sn、Fe、Cr および Ni が確認され、O は基材上側および下側で濃化していた。また、基材の中央部付近では Sn および Fe が筋状に濃化しているようにみられた。

(x) S-ZAC 1200 °C×1 h

コーティング側では Al、O および Cr が確認され、Al は点状に分布していた。基材側では合金成分である Zr、O、Sn、Fe、Cr および Ni が確認され、O の濃化した領域が 1000°C×1 h で試験した S-ZAC の場合に比べて拡大していた。

(xi) 比較材 1000 °C×1 h

合金成分である Zr、O、Sn、Fe、Cr および Ni が確認され、試料の上側および下側では O が濃化していた。

(xii) 比較材 1200 °C×1 h

合金成分である Zr、O、Sn、Fe、Cr および Ni が確認され、試料の上側および下側での O の濃化した領域が 1000 °C の場合に比べて拡大していた。Sn、Cr および Fe が筋状に濃化しているようにみられた。

4.3.3 まとめ

高温高圧腐食試験装置、雰囲気調整電気炉等を用い、(3)①で作製した皮膜施工材の高温保持試験を実施した。試験後、これら試料の金相観察により酸化膜の厚さを評価し、微細組織観察により皮膜の劣化有無を確認し、水素分析により皮膜の水素吸収に対する保護性を評価した。

530 °C の高温水蒸気中腐食試験の結果、皮膜が剥離しなかったのは S-ZAC のみであった。また、試験時間 12 時間までは S-ZAC 皮膜材で水素吸収量の低減効果が認められた。

高温酸化試験の結果、皮膜が付着していたのは ZrO_2 と Cr_2O_3 であった。1000 °C および 1200 °C の試験で金属部の残量が多かったのは Cr_2O_3 であったが、1200 °C 試験後の Cr_2O_3 試料の機材部は触れると崩れるほど脆化していた。昨年度実施した 1500 °C の試験ではすべての試料で金属部がなくなっていた。

この結果から、溶射法により施工した皮膜の高温水条件での安定性が確認され、一部の皮膜は安定であり、水素吸収バリアとして機能したものの、供試材の大半は皮膜の剥離と金属基板の酸化が確認された。このことから、適切な溶射法の開発が今後必要であることが分かった。

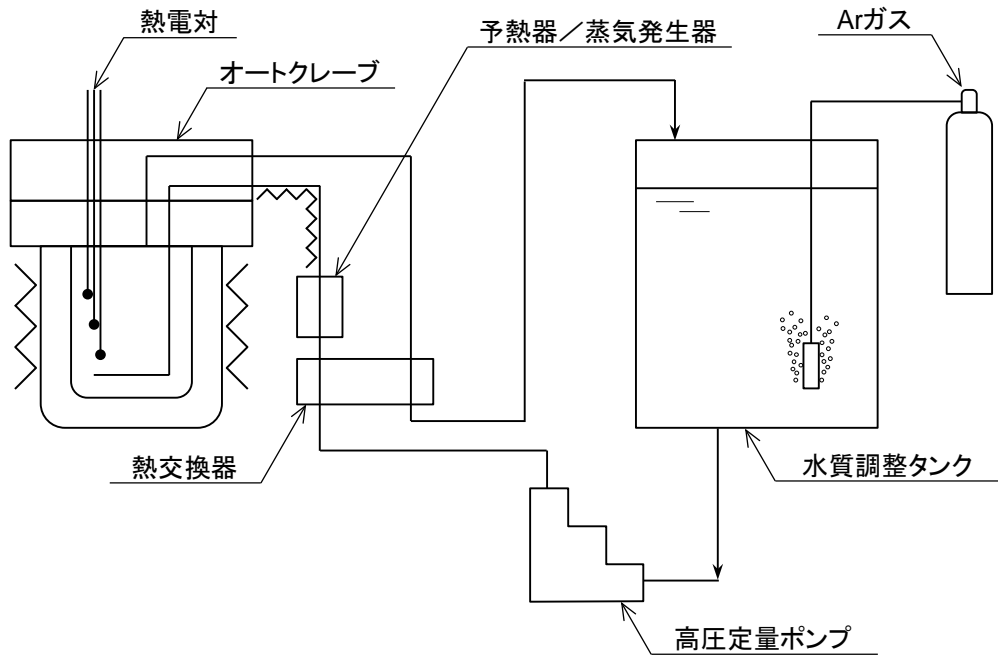
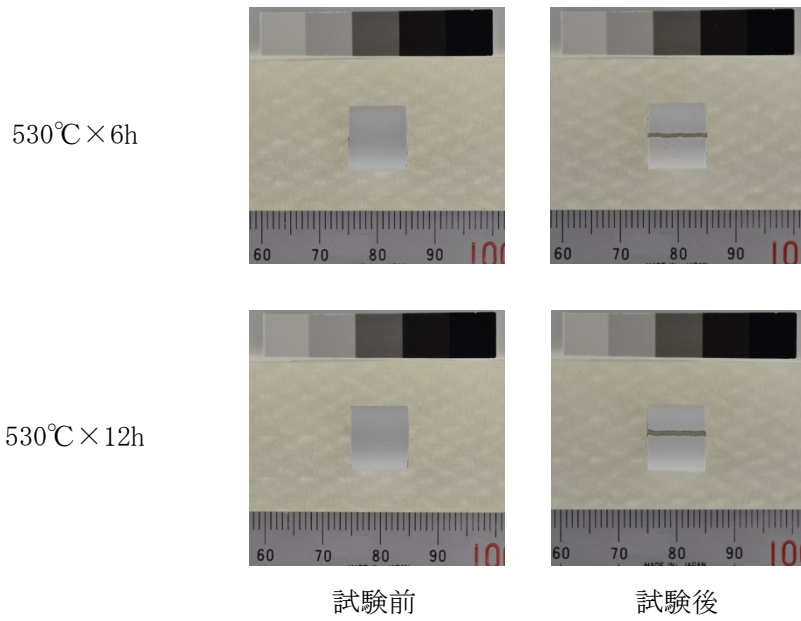
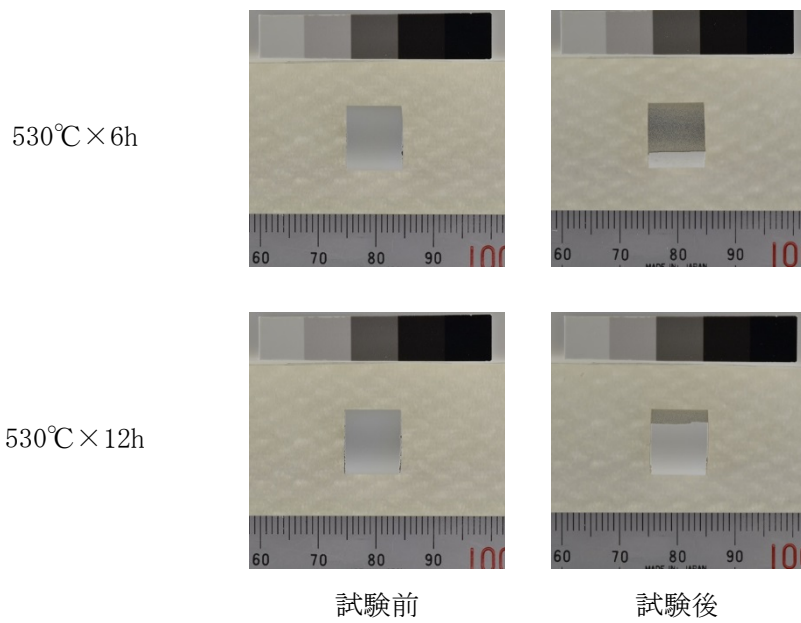


図 4.3-1 循環式オートクレーブの概略



① 汎用 Al_2O_3



② 緻密 Al_2O_3

図 4.3-2(1) 530 °C高温水蒸気腐食試験前後の試料外観 (その 1)

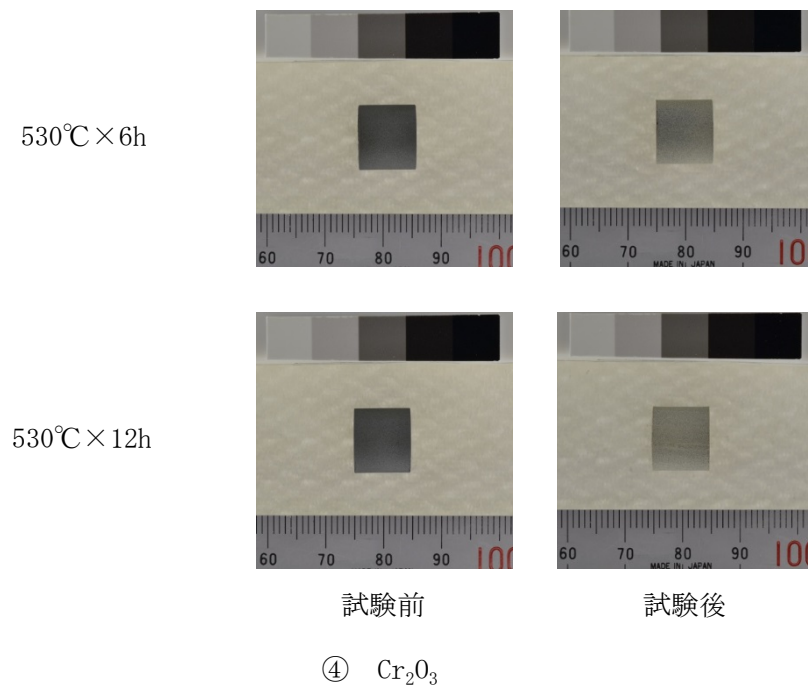
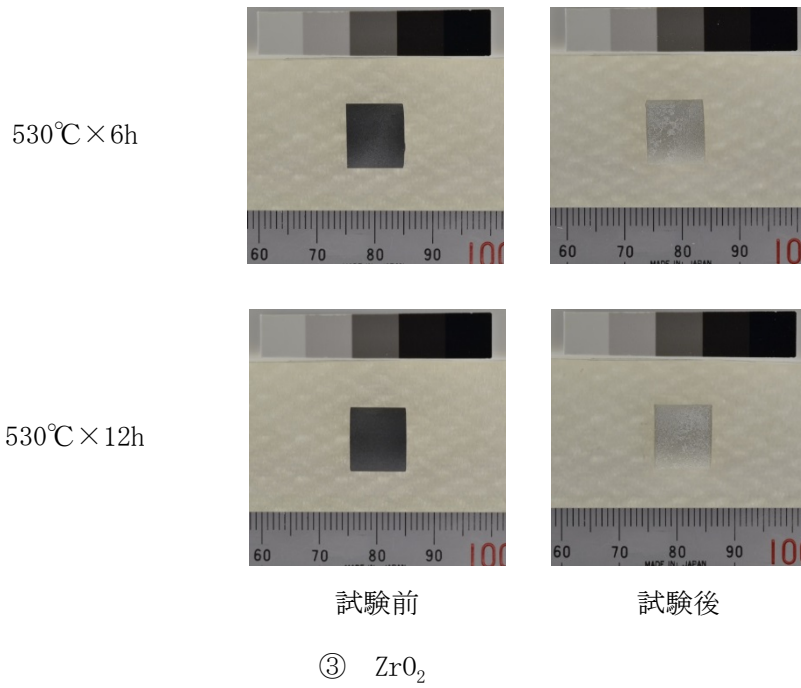


図 4.3-2(2) 530 °C高温水蒸気腐食試験前後の試料外観 (その2)

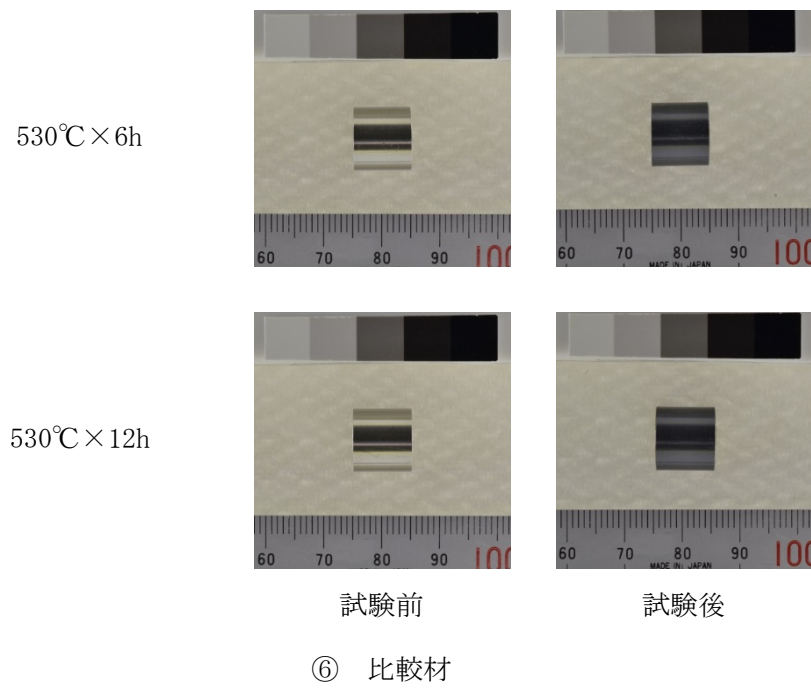
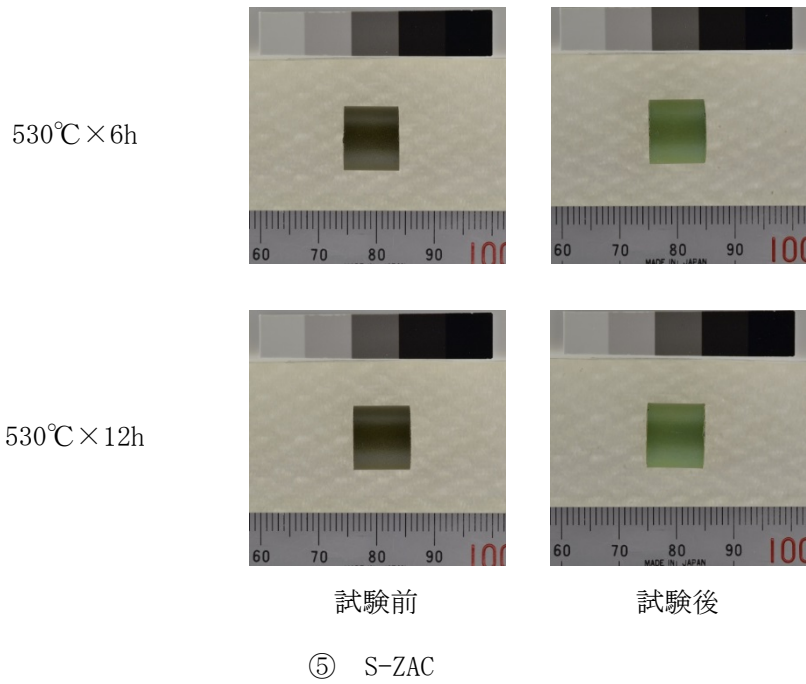
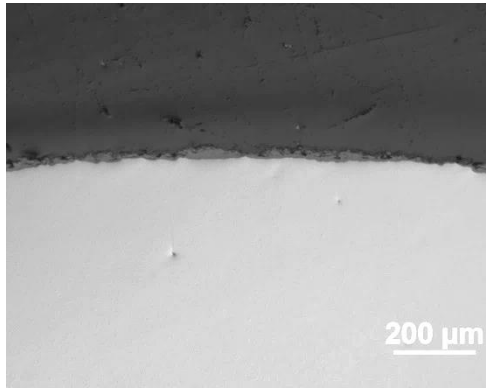
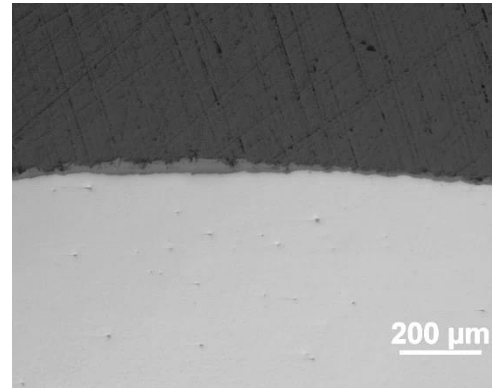


図 4.3-2(3) 530 °C高温水蒸気腐食試験前後の試料外観 (その 3)

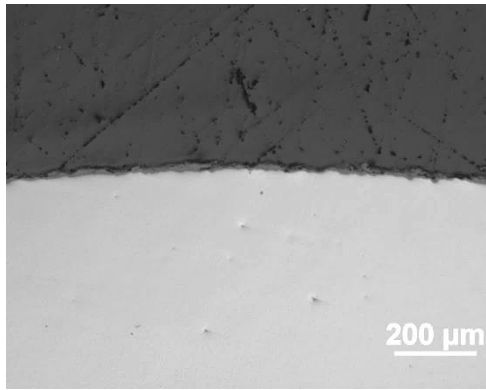


530°C×6h (Z91U1CZ13)

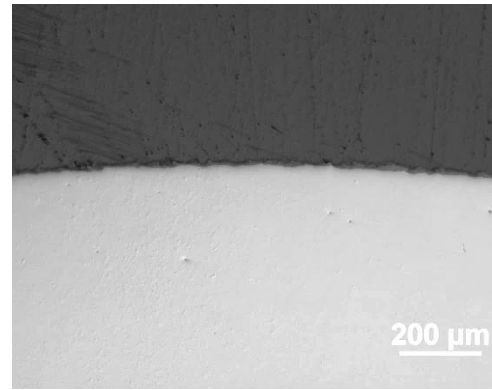


530°C×12h (Z91U1CZ14)

① 汎用Al₂O₃

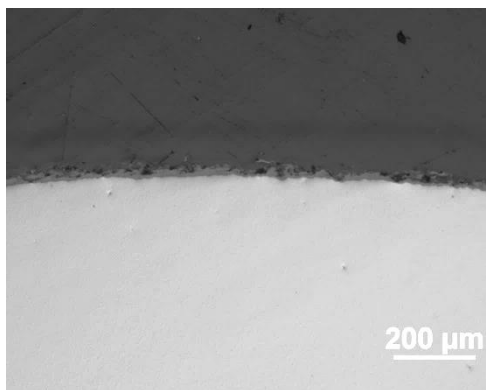


530°C×6h (Z91U2CZ13)

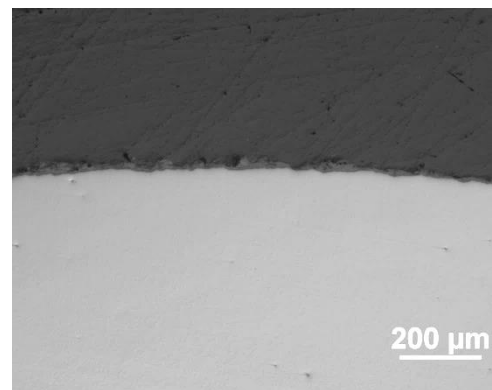


530°C×12h (Z91U2CZ14)

② 緻密 Al₂O₃



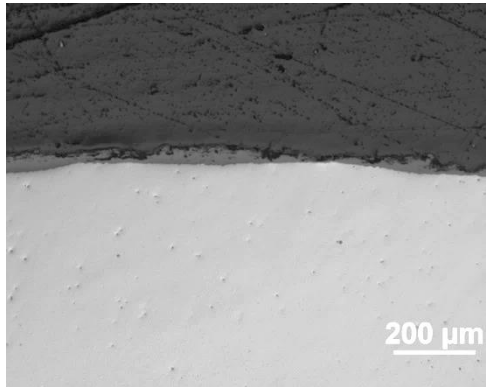
530°C×6h (Z91U3CZ13)



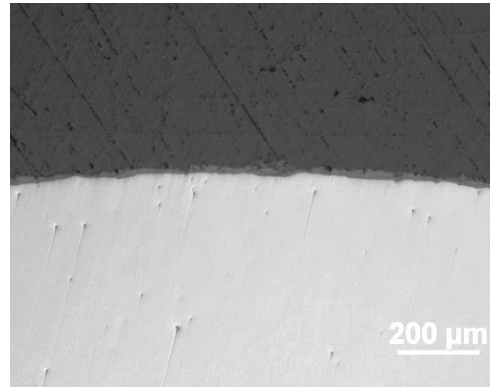
530°C×12h (Z91U3CZ14)

③ ZrO₂

図4.3-3(1) 530 °C高温水蒸気腐食試験後の表面近傍断面 (その1)

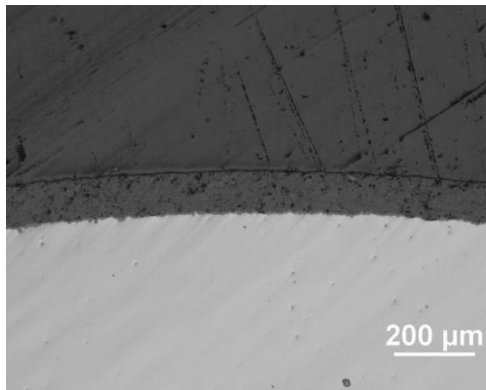


530°C×6h (Z91U4CZ13)

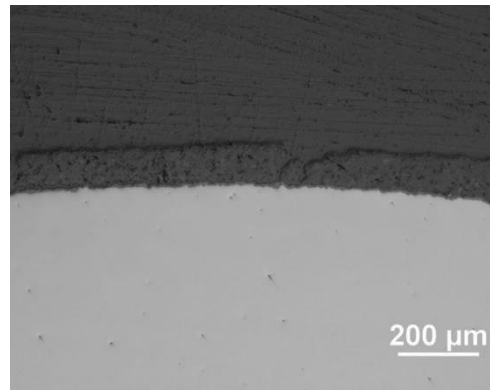


530°C×12h (Z91U4CZ14)

④ Cr₂O₃

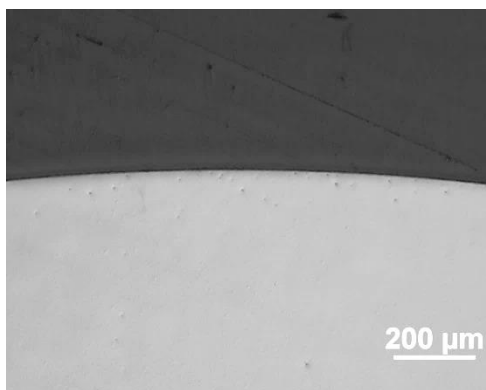


530°C×6h (Z91U5CZ13)

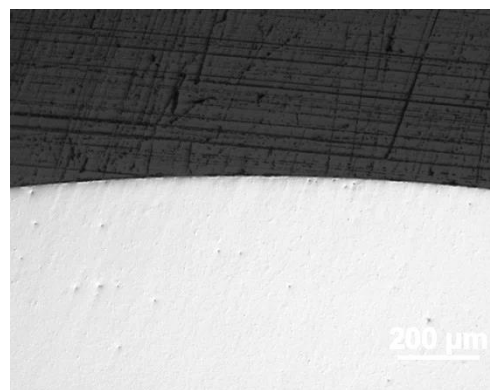


530°C×12h (Z91U5CZ14)

⑤ S-ZAC



530°C×6h (Z91U6CZ13)



530°C×12h (Z91U6CZ14)

⑥ 比較材

図4.3-3(2) 530 °C高温水蒸気腐食試験後の表面近傍断面 (その2)

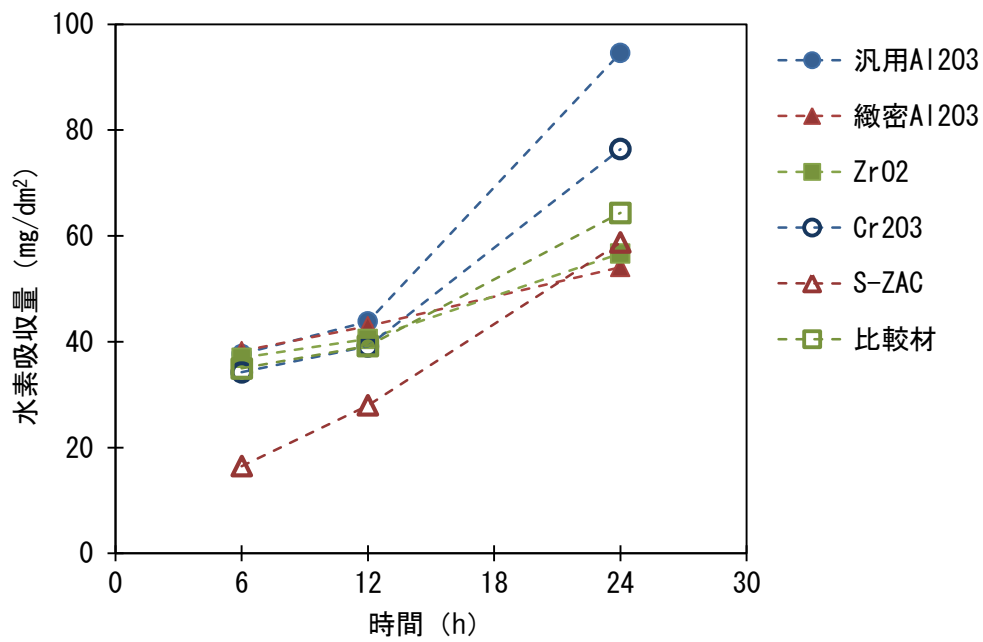


図 4.3-4 水素吸収量

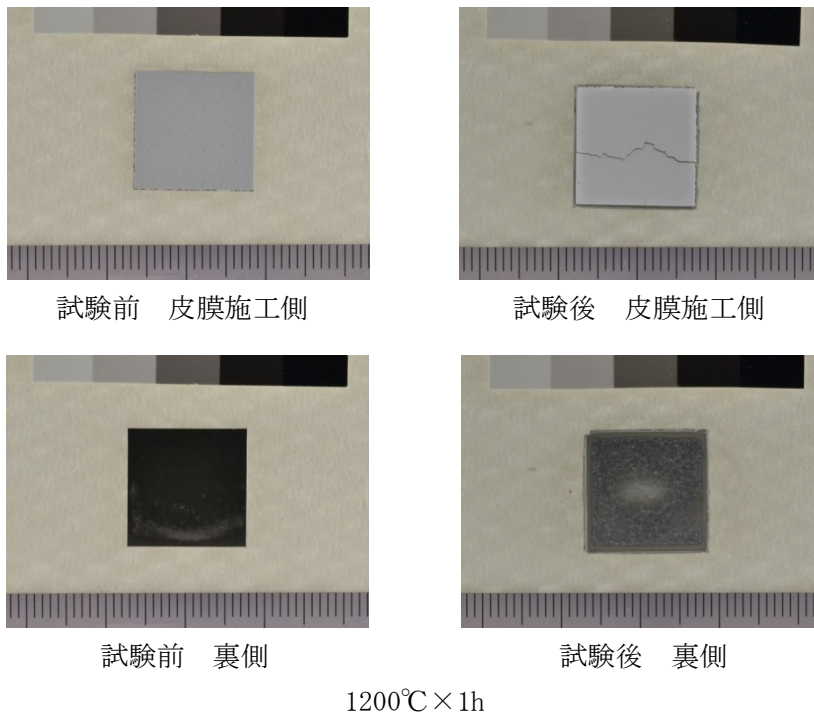
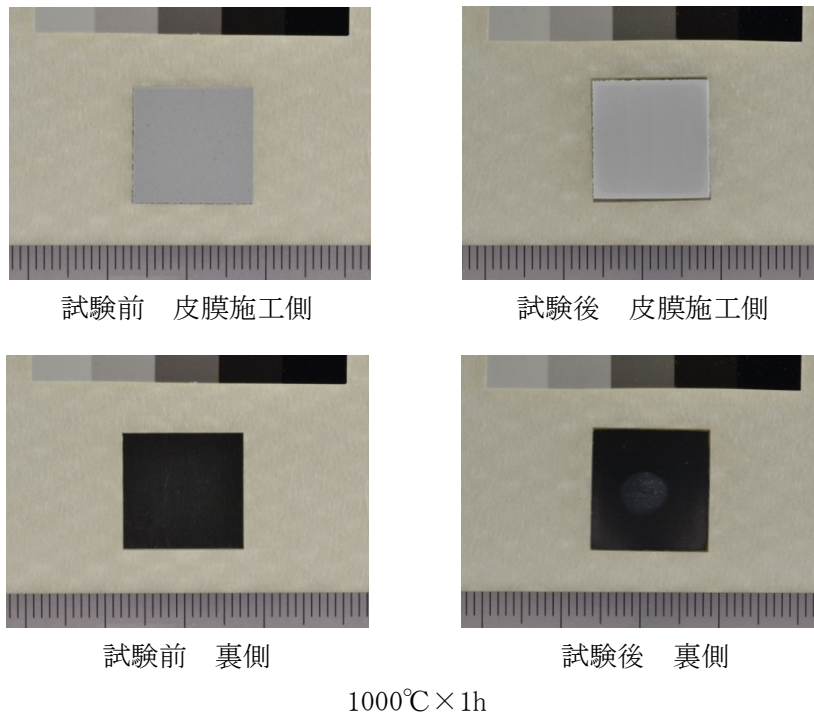
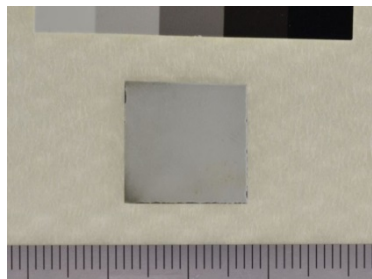
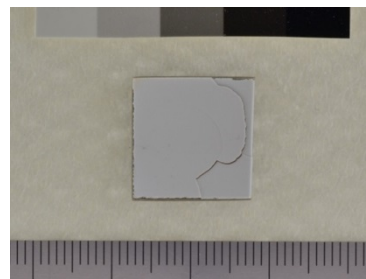


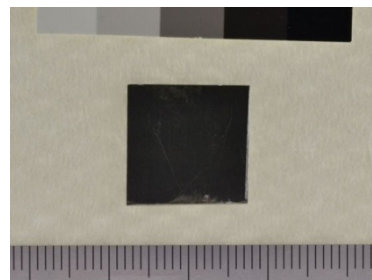
図4.3-5(1) 高温酸化試験前後の外観写真 (汎用Al₂O₃)



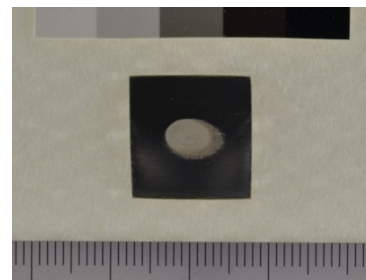
試験前 皮膜施工側



試験後 皮膜施工側

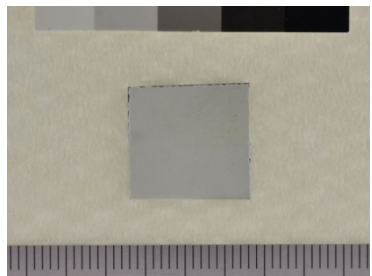


試験前 裏側

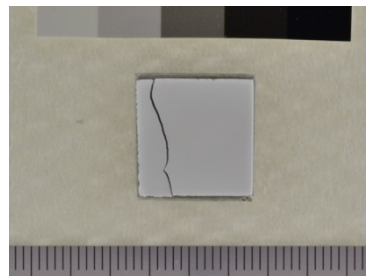


試験後 裏側

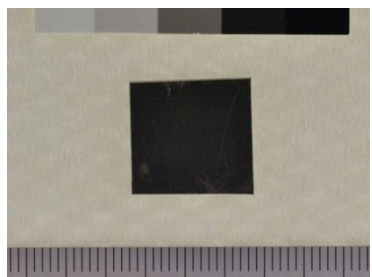
1000°C × 1h



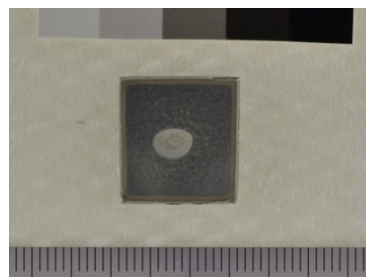
試験前 皮膜施工側



試験後 皮膜施工側



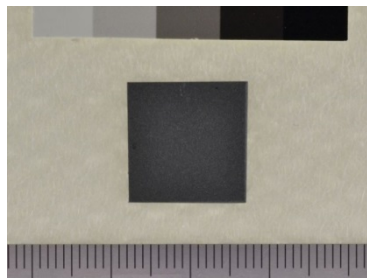
試験前 裏側



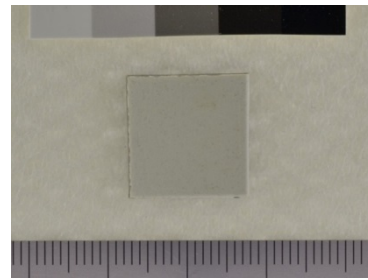
試験後 裏側

1200°C × 1h

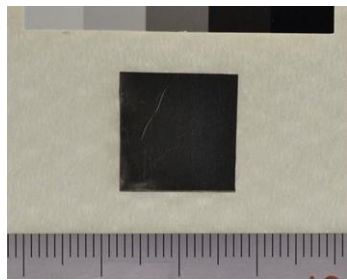
図4.3-5(2) 高温酸化試験前後の外観写真 (緻密Al₂O₃)



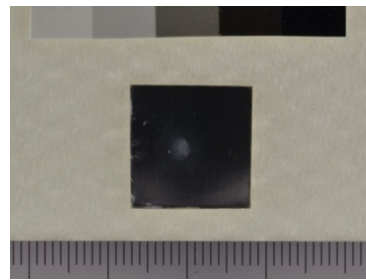
試験前 皮膜施工側



試験後 皮膜施工側

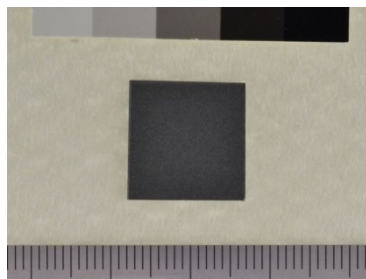


試験前 裏側

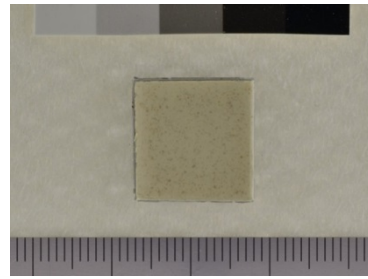


試験後 裏側

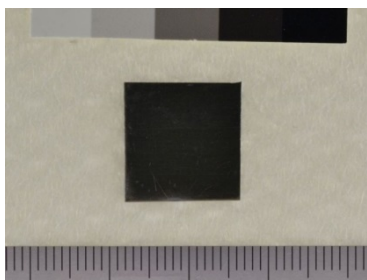
1000°C × 1h



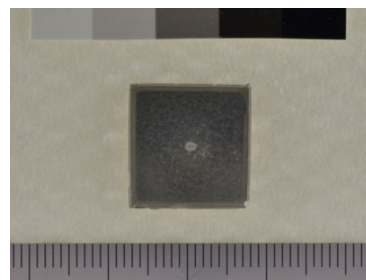
試験前 皮膜施工側



試験後 皮膜施工側



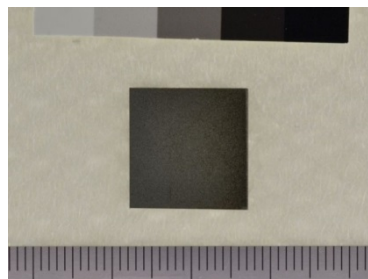
試験前 裏側



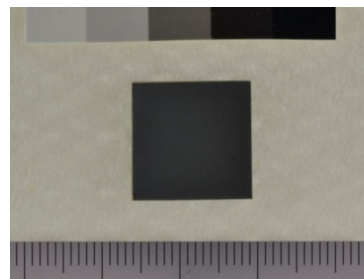
試験後 裏側

1200°C × 1h

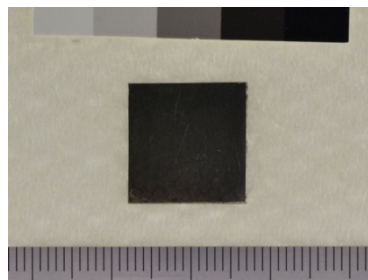
図4.3-5(3) 高温酸化試験前後の外観写真 (ZrO₂)



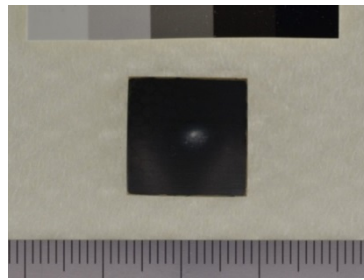
試験前 皮膜施工側



試験後 皮膜施工側

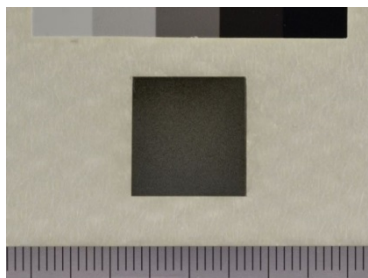


試験前 裏側

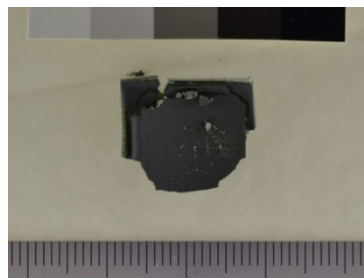


試験後 裏側

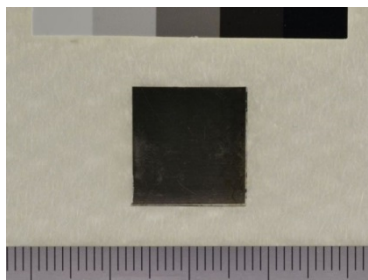
1000°C × 1h



試験前 皮膜施工側



試験後 皮膜施工側

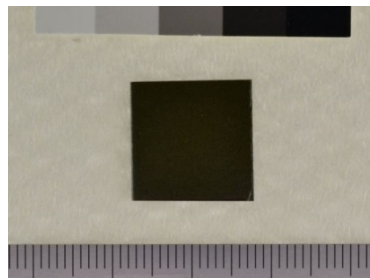


試験前 裏側

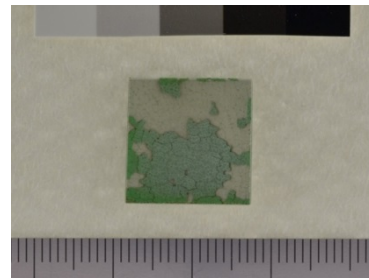
-
(なし)

1200°C × 1h

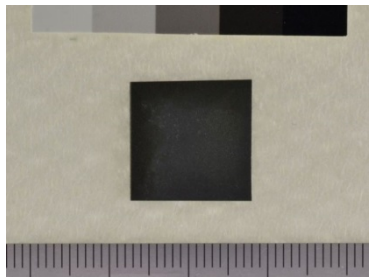
図4.3-5(4) 高温酸化試験前後の外観写真 (Cr₂O₃)



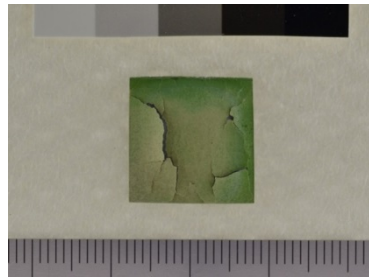
試験前 皮膜施工側



試験後 皮膜施工側

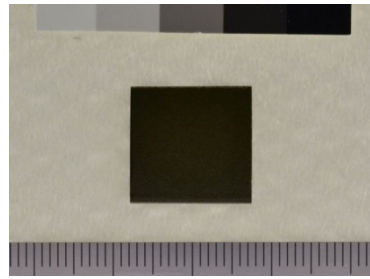


試験前 裏側

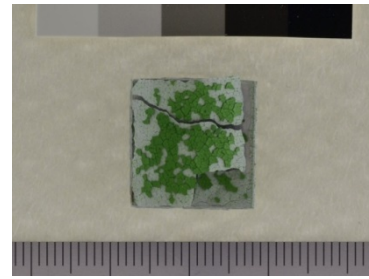


試験後 裏側

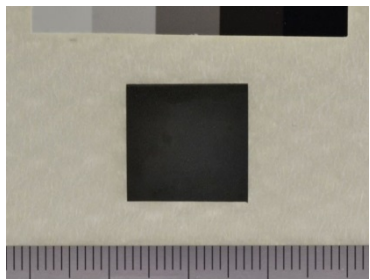
1000°C×1h



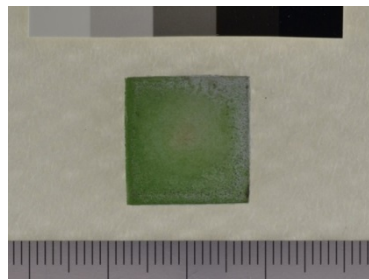
試験前 皮膜施工側



試験後 皮膜施工側



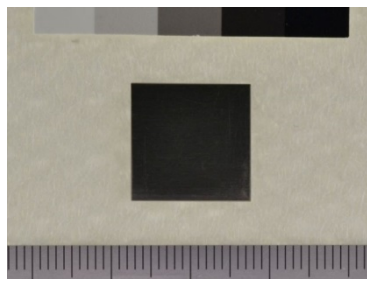
試験前 裏側



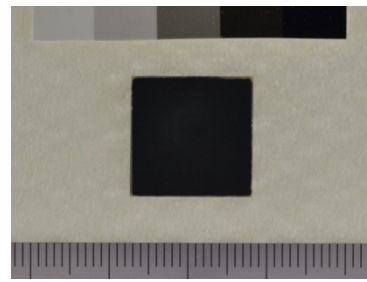
試験後 裏側

1200°C×1h

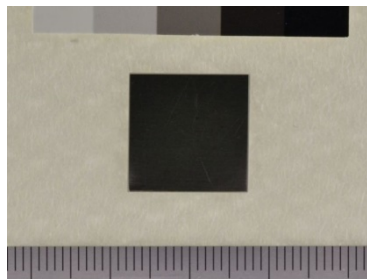
図4.3-5(5) 高温酸化試験前後の外観写真 (S-ZAC)



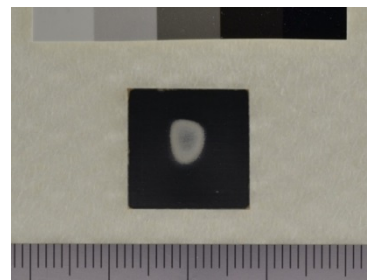
試験前 皮膜施工側



試験後 皮膜施工側

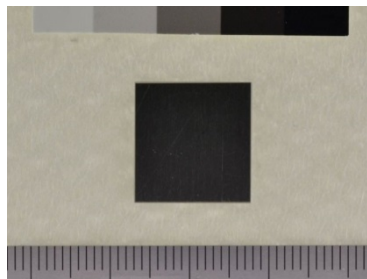


試験前 裏側

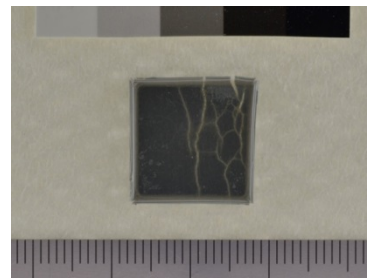


試験後 裏側

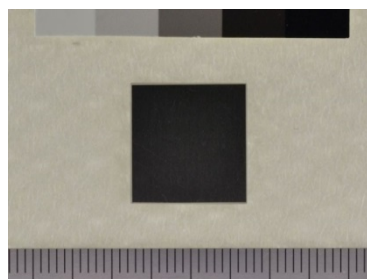
1000°C × 1h



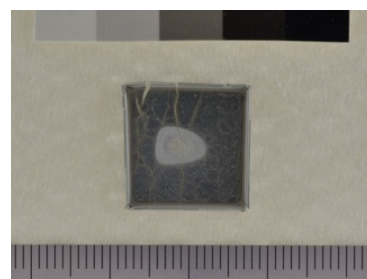
試験前 皮膜施工側



試験後 皮膜施工側



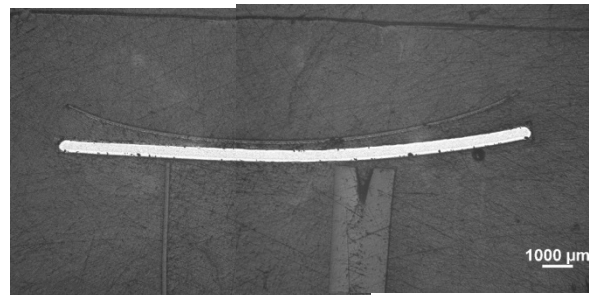
試験前 裏側



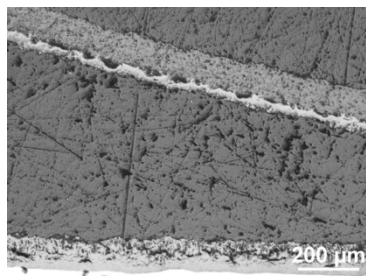
試験後 裏側

1200°C × 1h

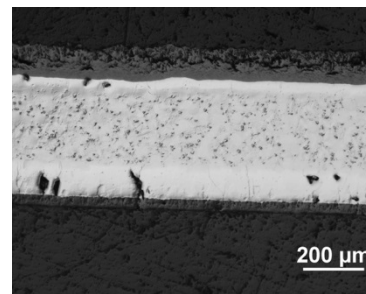
図4. 3-5(6) 高温酸化試験前後の外観写真 (比較材)



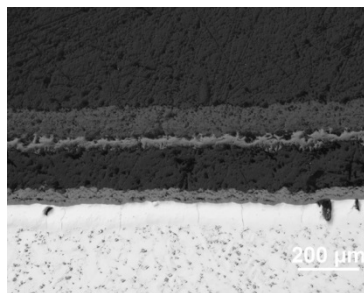
マクロ



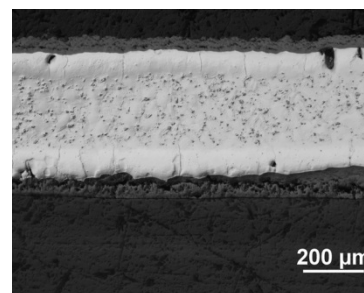
左上



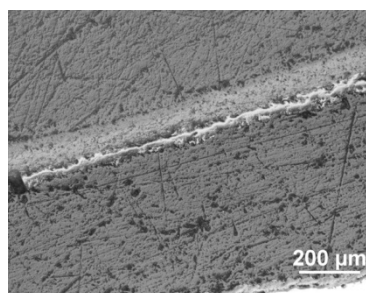
左下



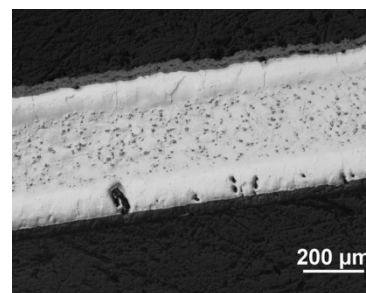
中央上



中央下

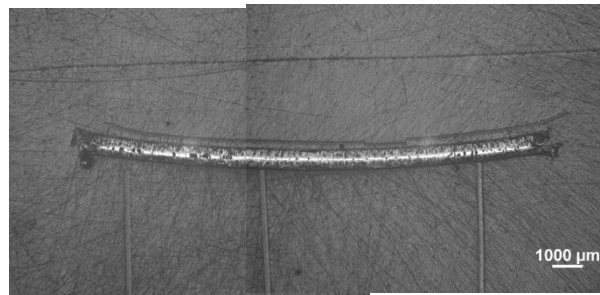


右上



右下

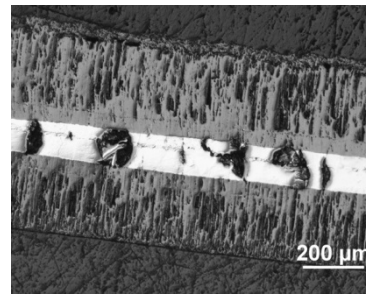
図 4.3-6(1) 高温酸化試験後の断面金相写真 (汎用 Al₂O₃、1000 °C×1 h)



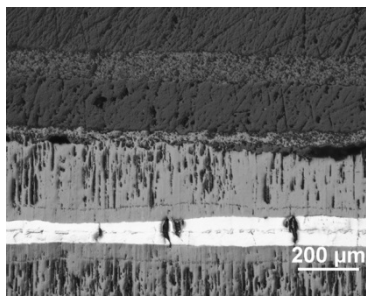
マクロ



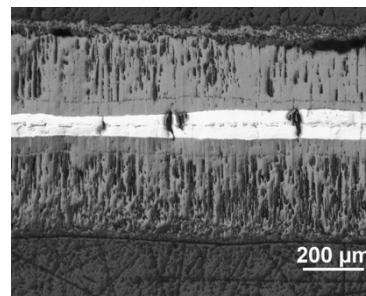
左上



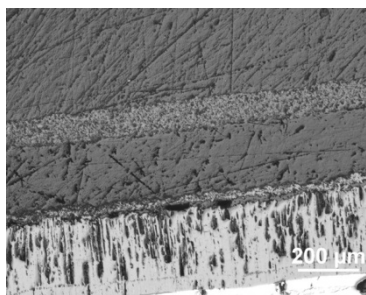
左下



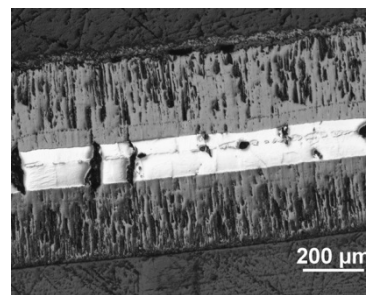
中央上



中央下

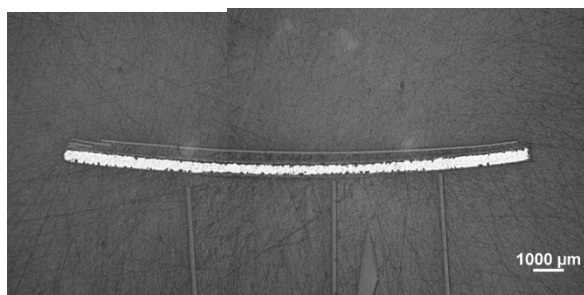


右上

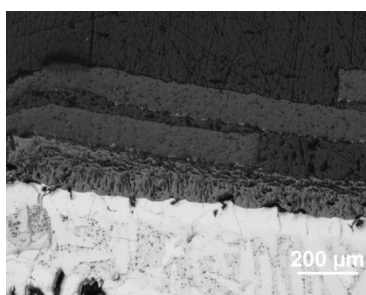


右下

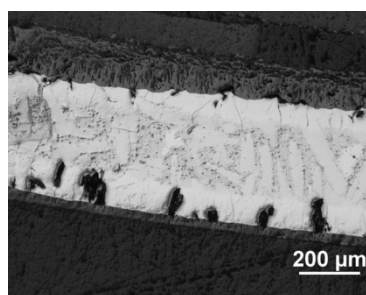
図 4.3-6(2) 高温酸化試験後の断面金相写真 (汎用 Al₂O₃、1200 °C×1 h)



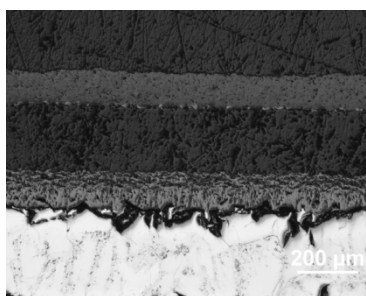
マクロ



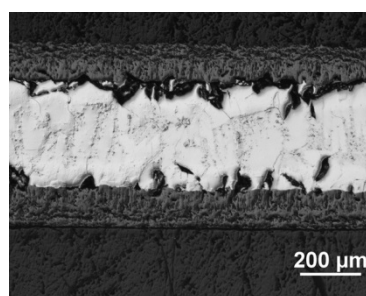
左上



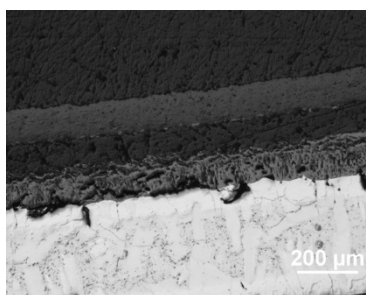
左下



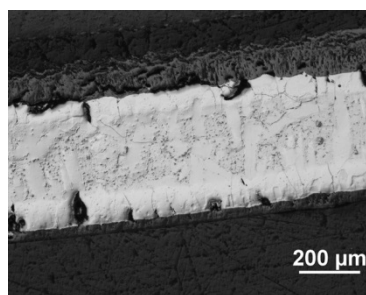
中央上



中央下

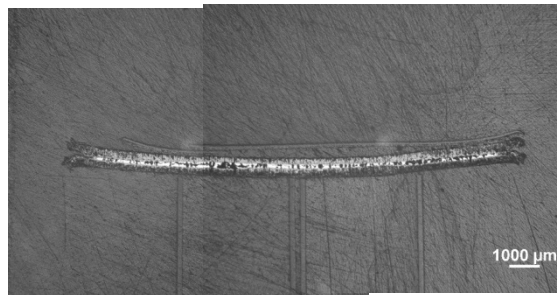


右上

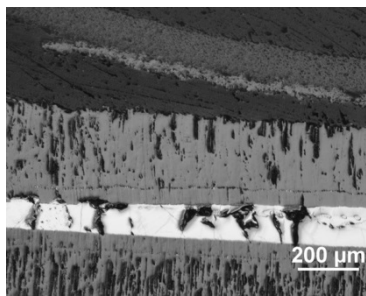


右下

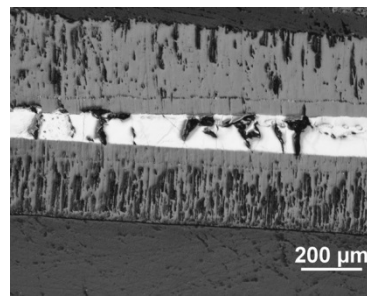
図 4. 3-6(3) 高温酸化試験後の断面金相写真 (緻密 Al_2O_3 、 $1000\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$)



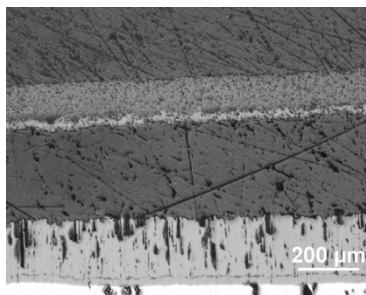
マクロ



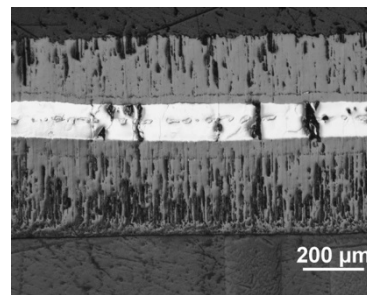
左上



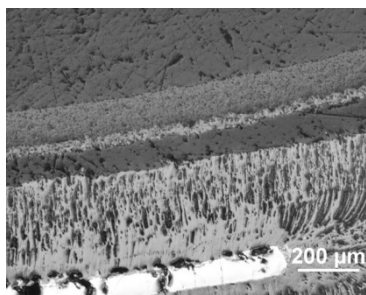
左下



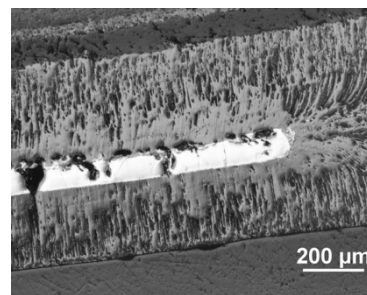
中央上



中央下



右上

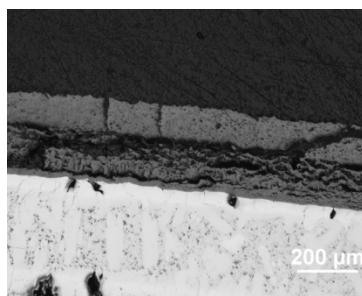


右下

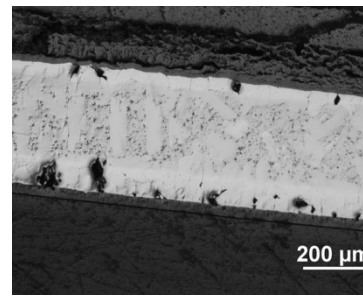
図 4.3-6(4) 高温酸化試験後の断面金相写真 (緻密 Al_2O_3 、 $1200\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$)



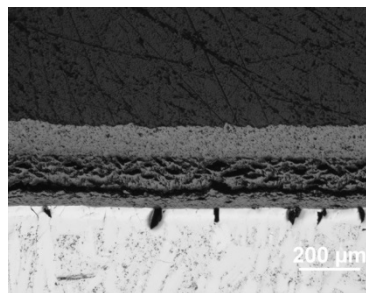
マクロ



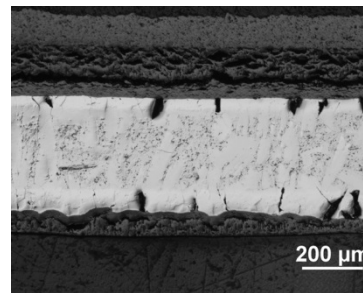
左上



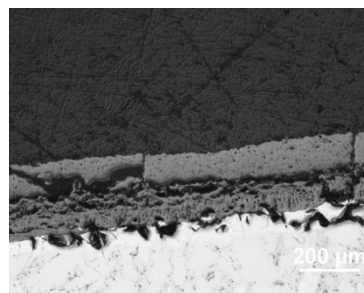
左下



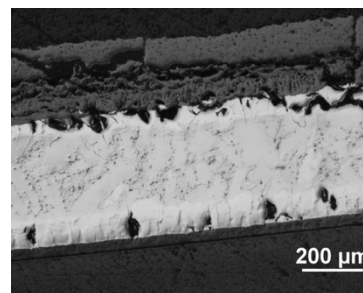
中央上



中央下

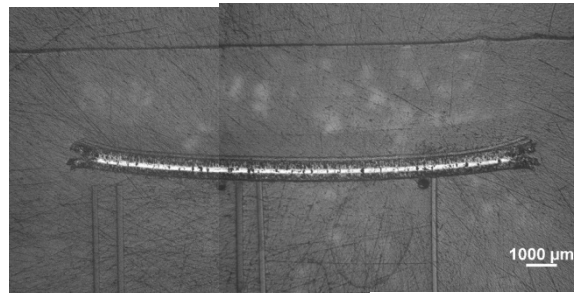


右上

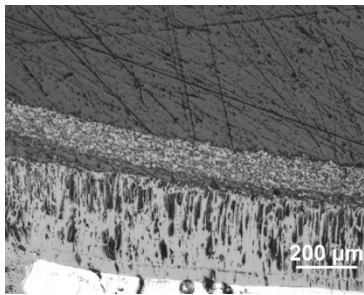


右下

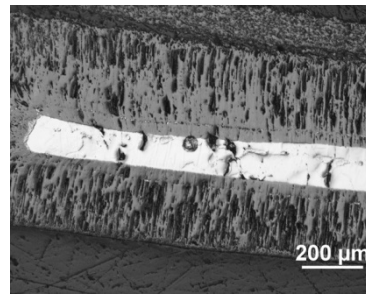
図 4.3-6(5) 高温酸化試験後の断面金相写真 (ZrO_2 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}\times 1\text{ h}$)



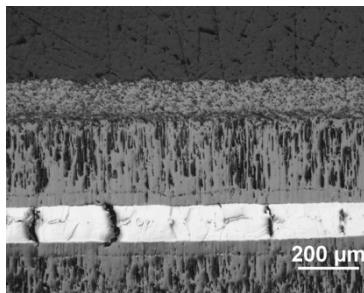
マクロ



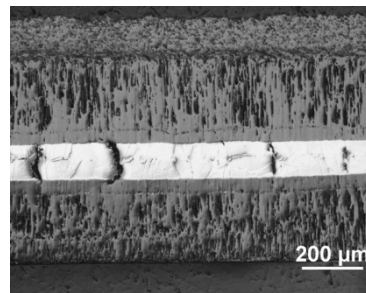
左上



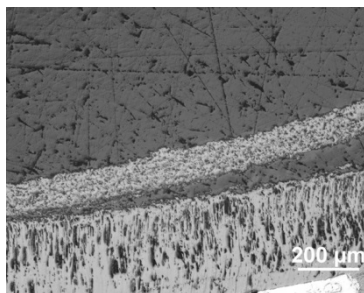
左下



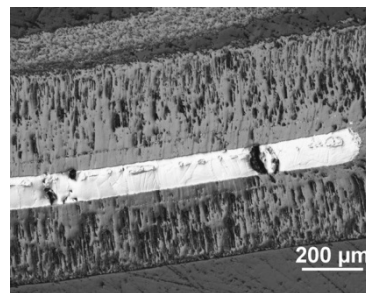
中央上



中央下

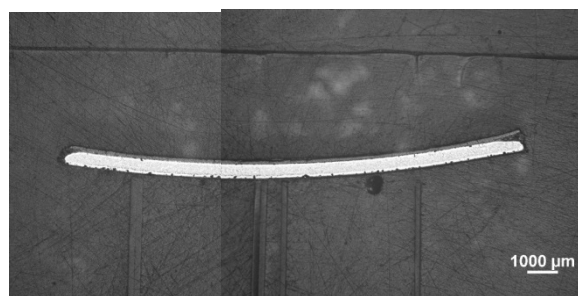


右上

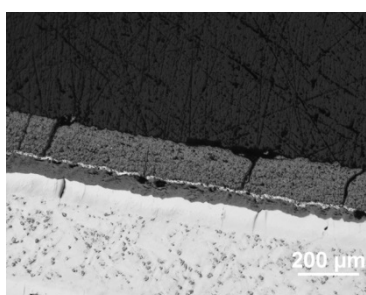


右下

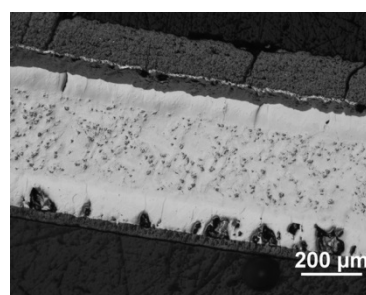
図 4.3-6(6) 高温酸化試験後の断面金相写真 (ZrO_2 、 $1200\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$)



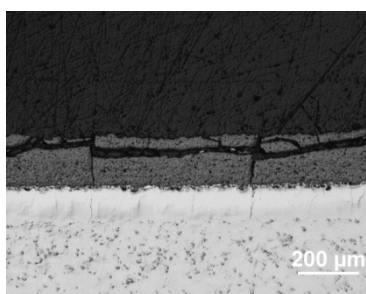
マクロ



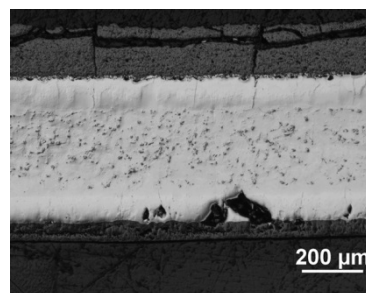
左上



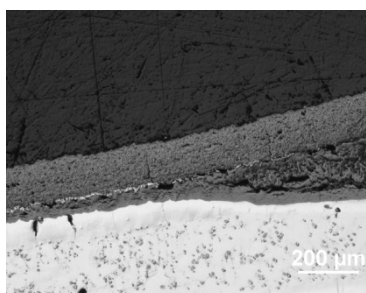
左下



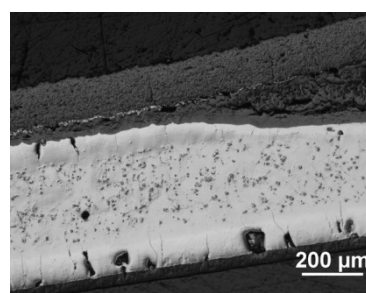
中央上



中央下

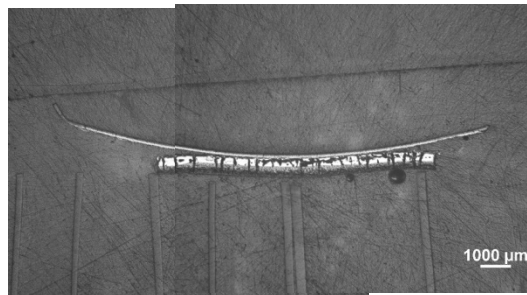


右上

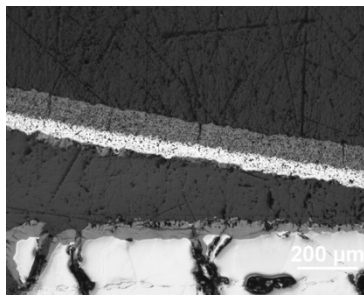


右下

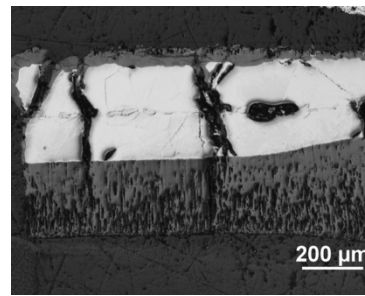
図 4.3-6(7) 高温酸化試験後の断面金相写真 (Cr_2O_3 、 $1000\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$)



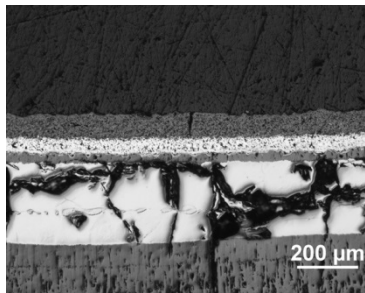
マクロ



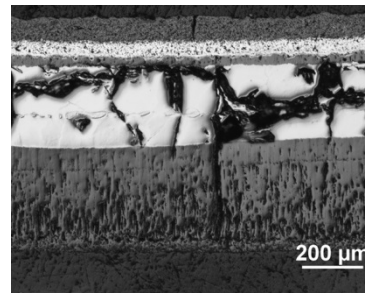
左上



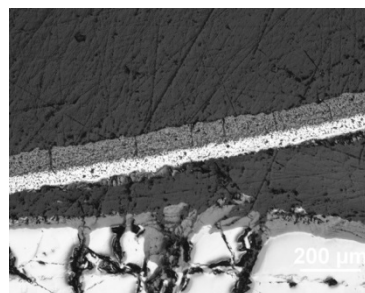
左下



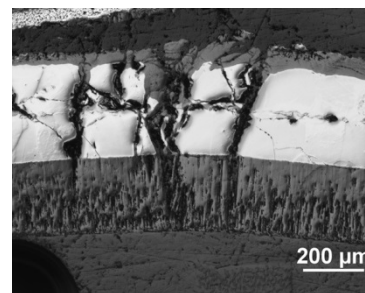
中央上



中央下

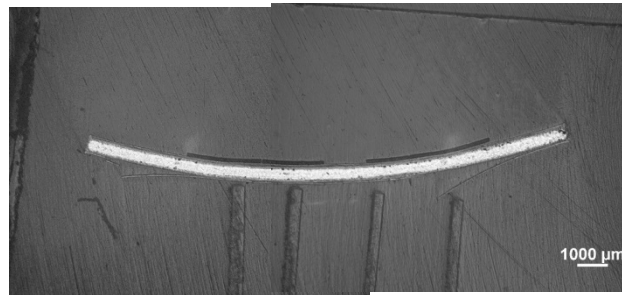


右上

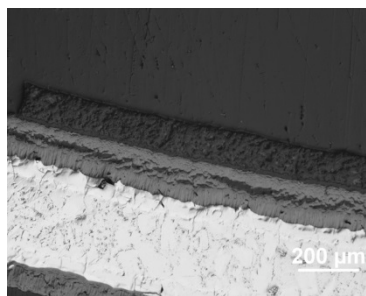


右下

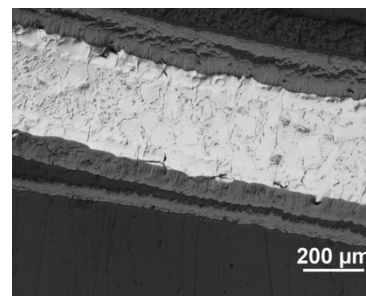
図 4.3-6(8) 高温酸化試験後の断面金相写真 (Cr_2O_3 、 $1200\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$)



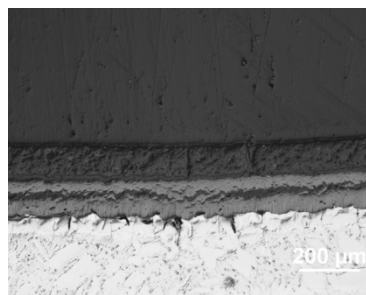
マクロ



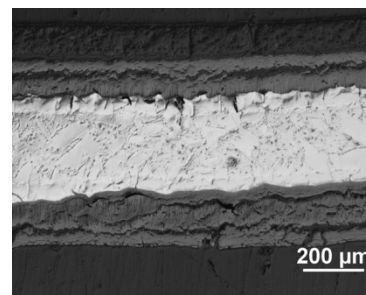
左上



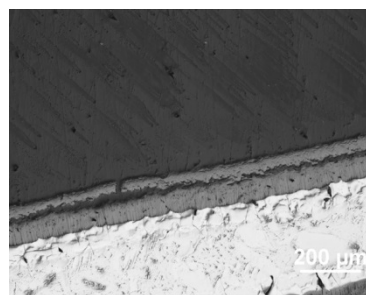
左下



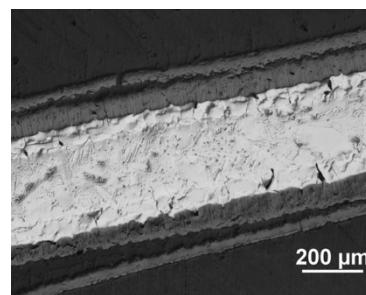
中央上



中央下

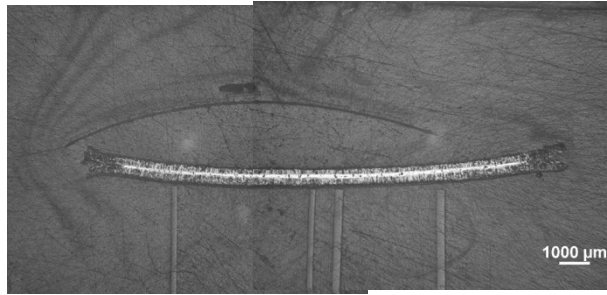


右上

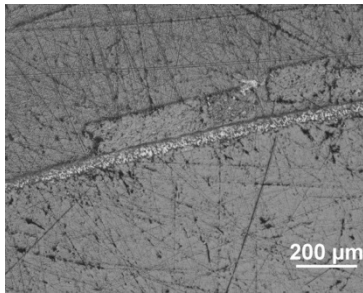


右下

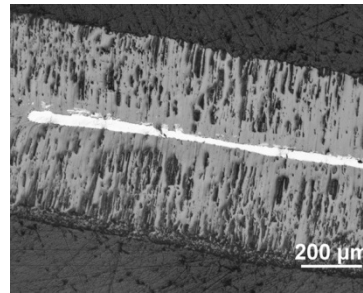
図 4.3-6(9) 高温酸化試験後の断面金相写真 (S-ZAC、1000 °C×1 h)



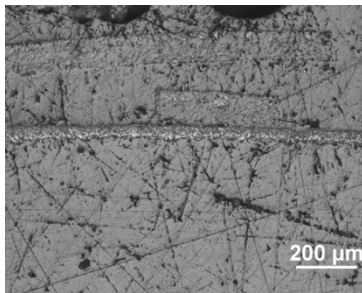
マクロ



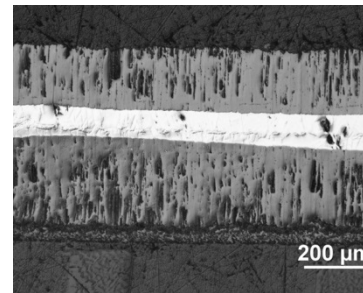
左上



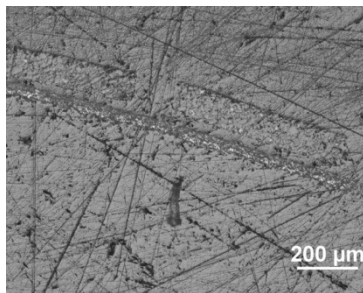
左下



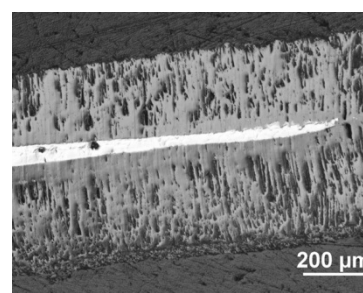
中央上



中央下

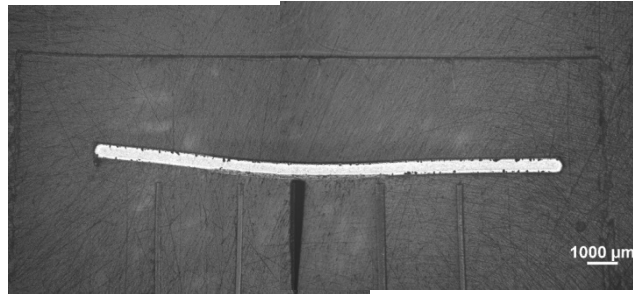


右上

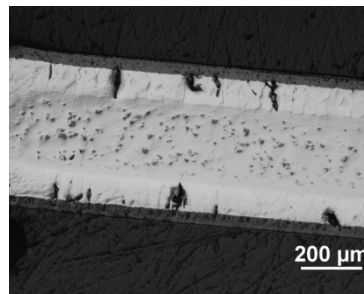


右下

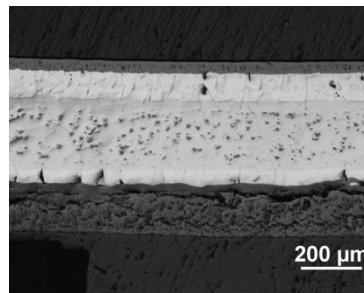
図 4.3-6(10) 高温酸化試験後の断面金相写真 (S-ZAC、1200 °C×1 h)



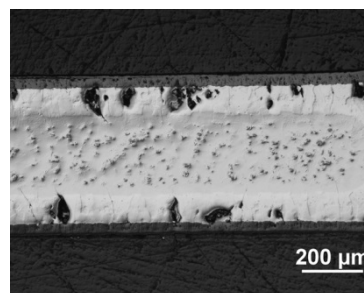
マクロ



左

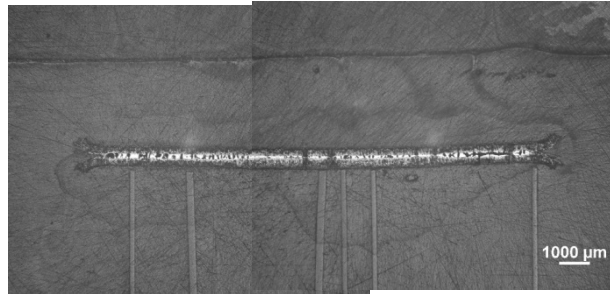


中央

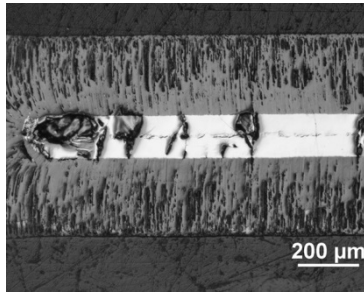


右

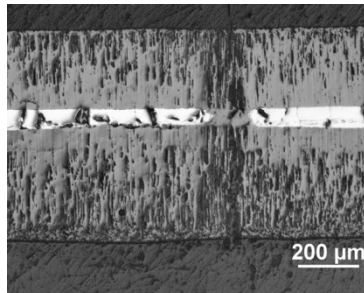
図 4.3-6(11) 高温酸化試験後の断面金相写真（比較材、1000 °C×1 h）



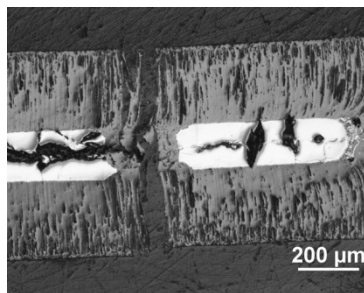
マクロ



左

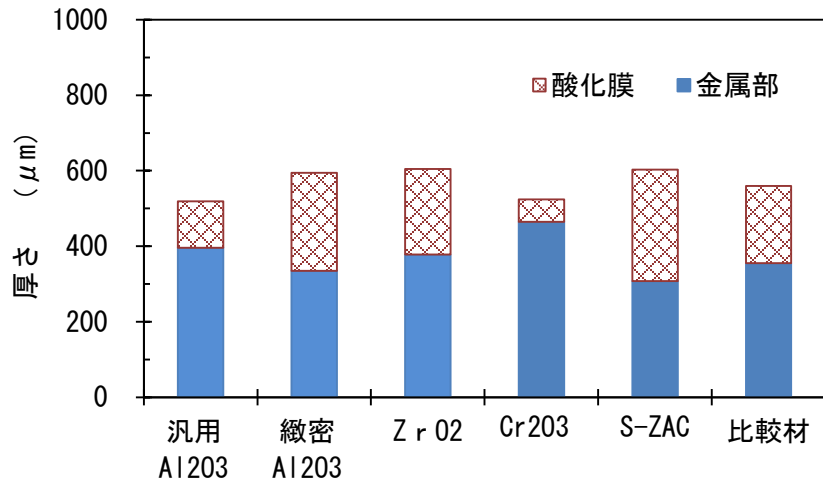


中央

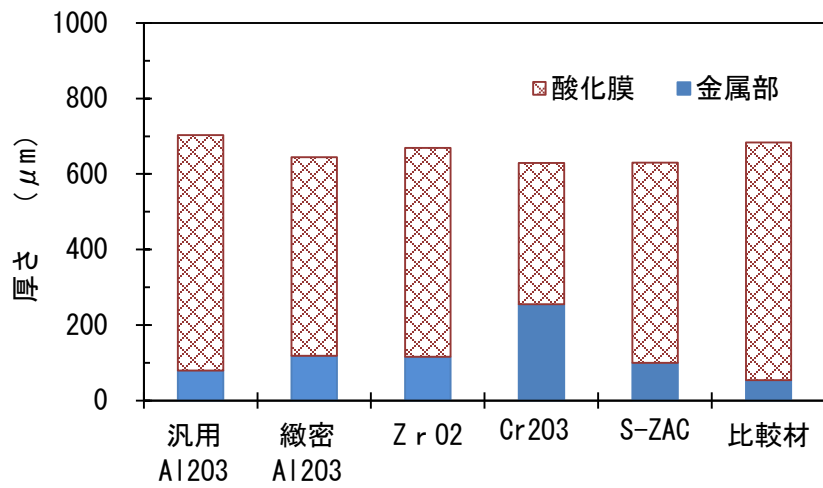


右

図 4.3-6(12) 高温酸化試験後の断面金相写真 (比較材、1200 °C×1 h)



① 1000 °C × 1 h



② 1200 °C × 1 h

図 4.3-7 酸化膜および金属 Zr の厚さ

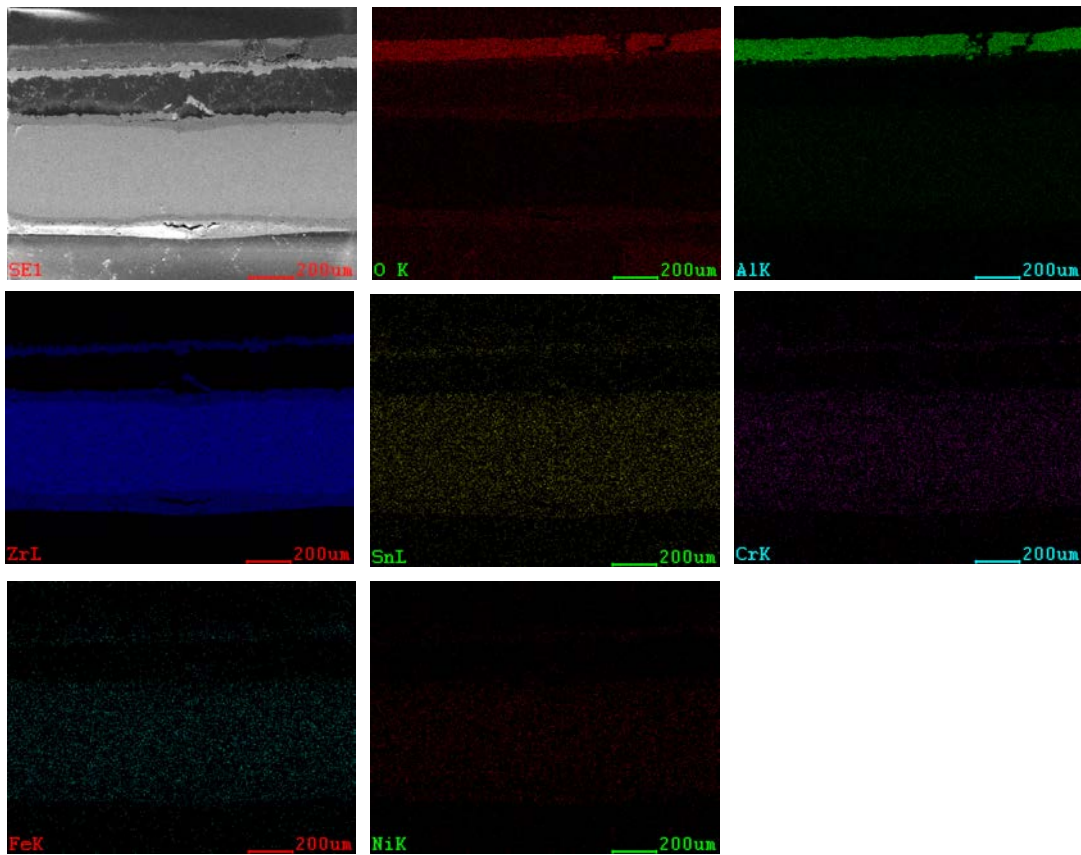
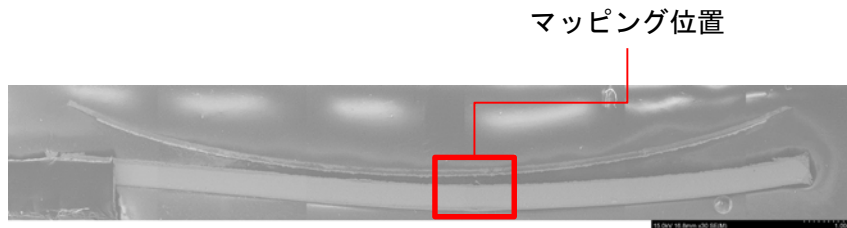
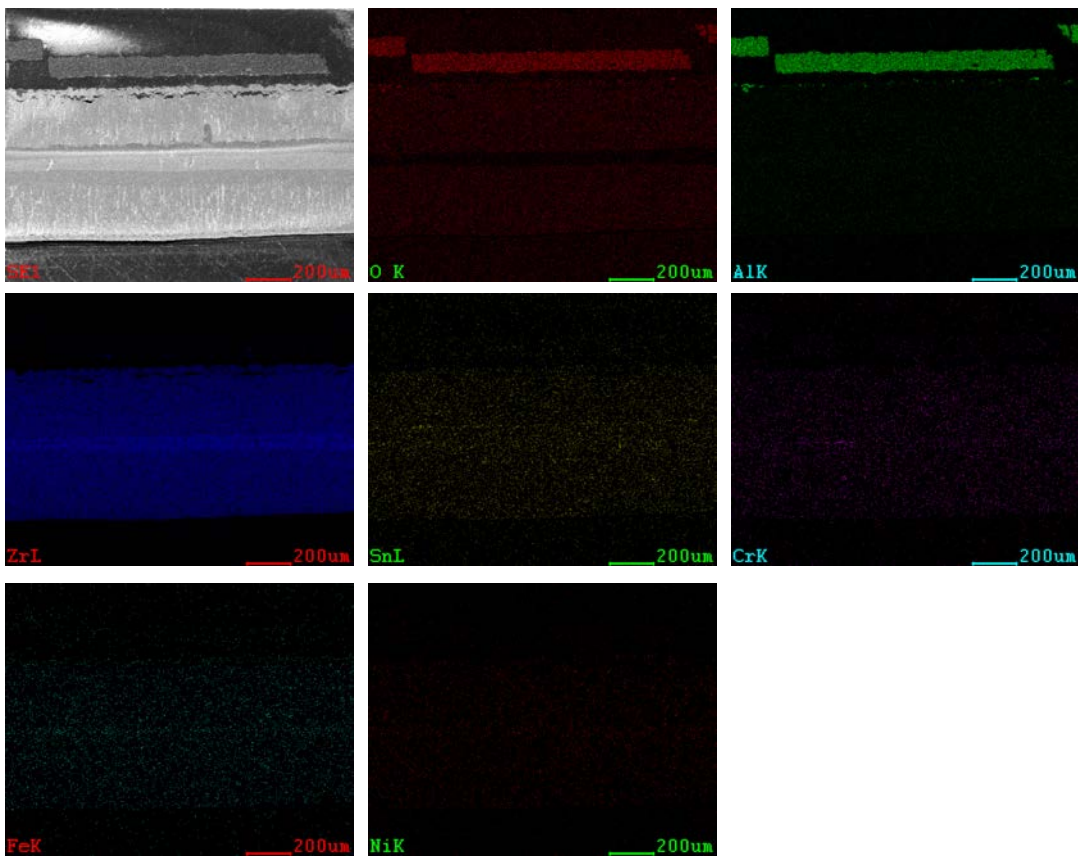


図 4.3-8 試験片断面の SEM/EDS マッピング結果
(汎用 Al_2O_3 、高温酸化試験、 $1000\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$)



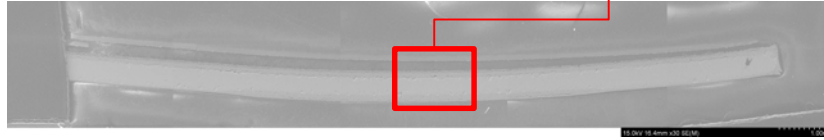
① マクロ断面



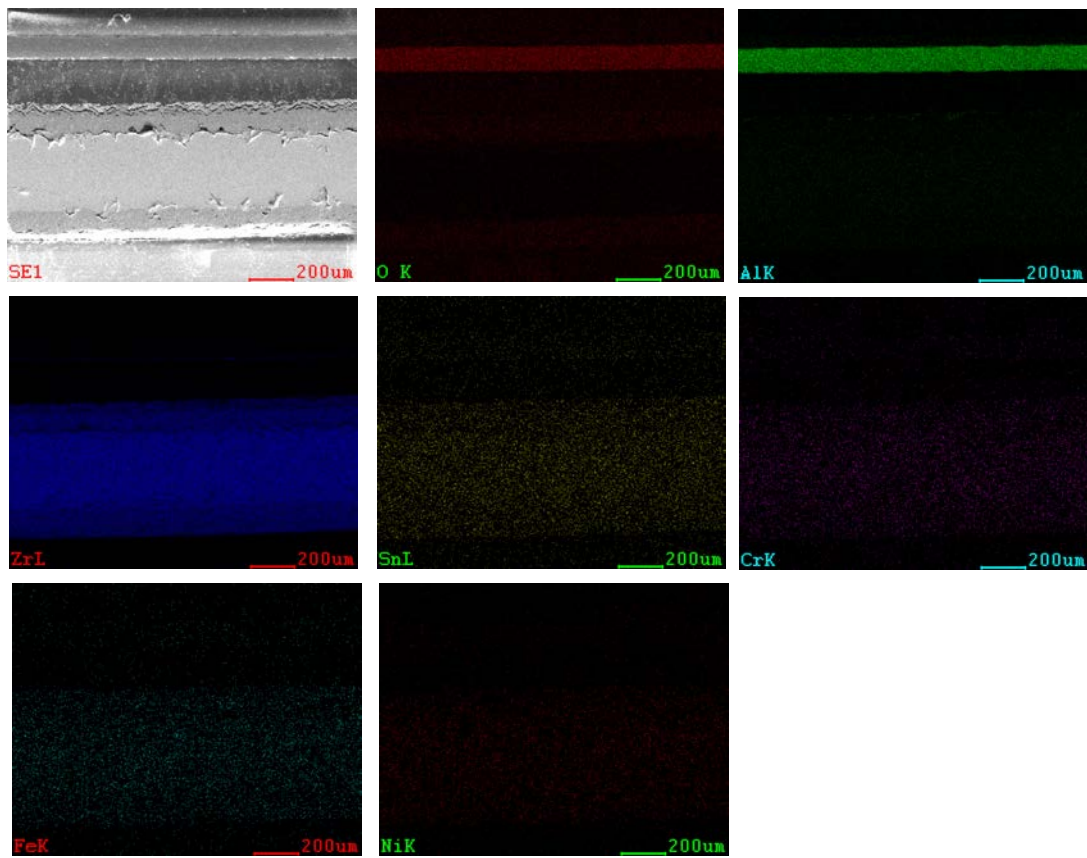
② 元素マッピング

図 4.3-9 試験片断面の SEM/EDS マッピング結果
(汎用 Al_2O_3 、高温酸化試験、 $1200\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$)

マッピング位置



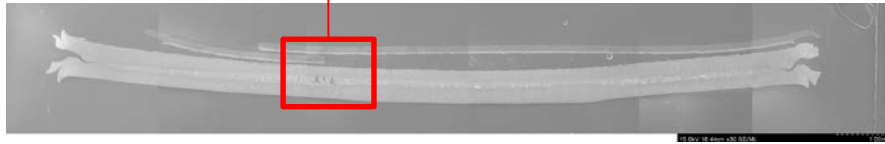
① マクロ断面



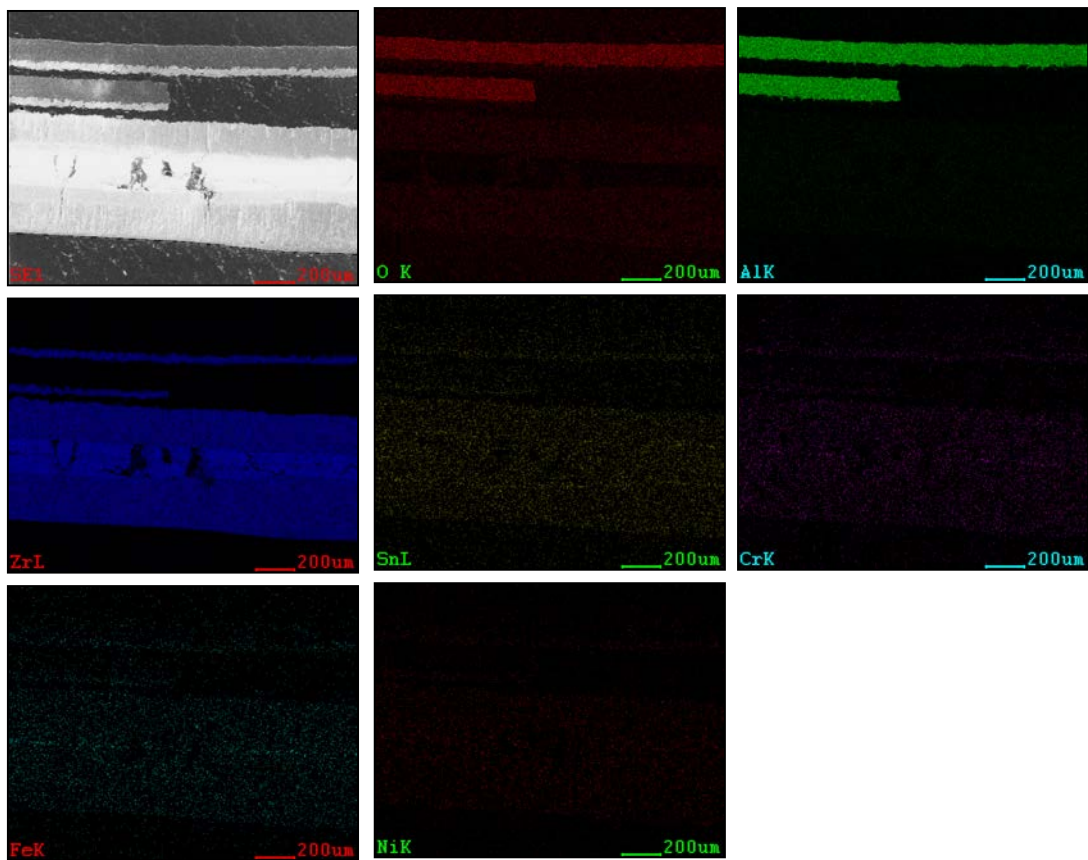
② 元素マッピング

図 4.3-10 試験片断面の SEM/EDS マッピング結果
(緻密 Al₂O₃、高温酸化試験、1000 °C×1 h)

マッピング位置



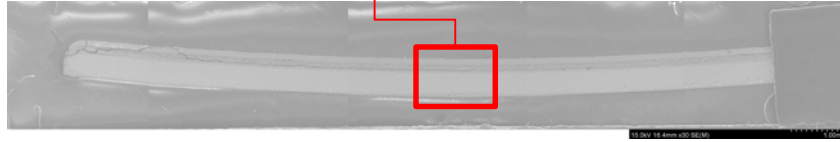
① マクロ断面



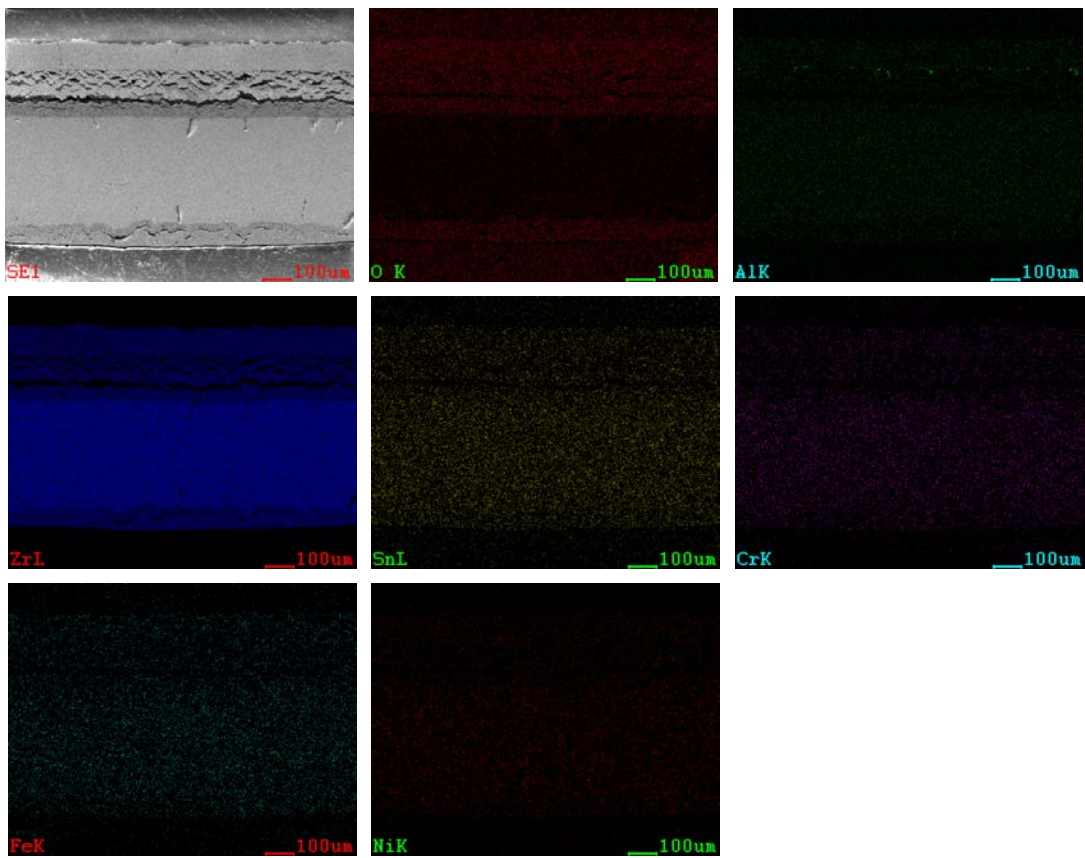
② 元素マッピング

図 4.3-11 試験片断面の SEM/EDS マッピング結果
(緻密 Al₂O₃、高温酸化試験、1200 °C×1 h)

マッピング位置



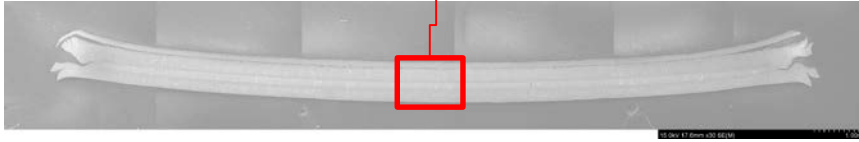
① マクロ断面



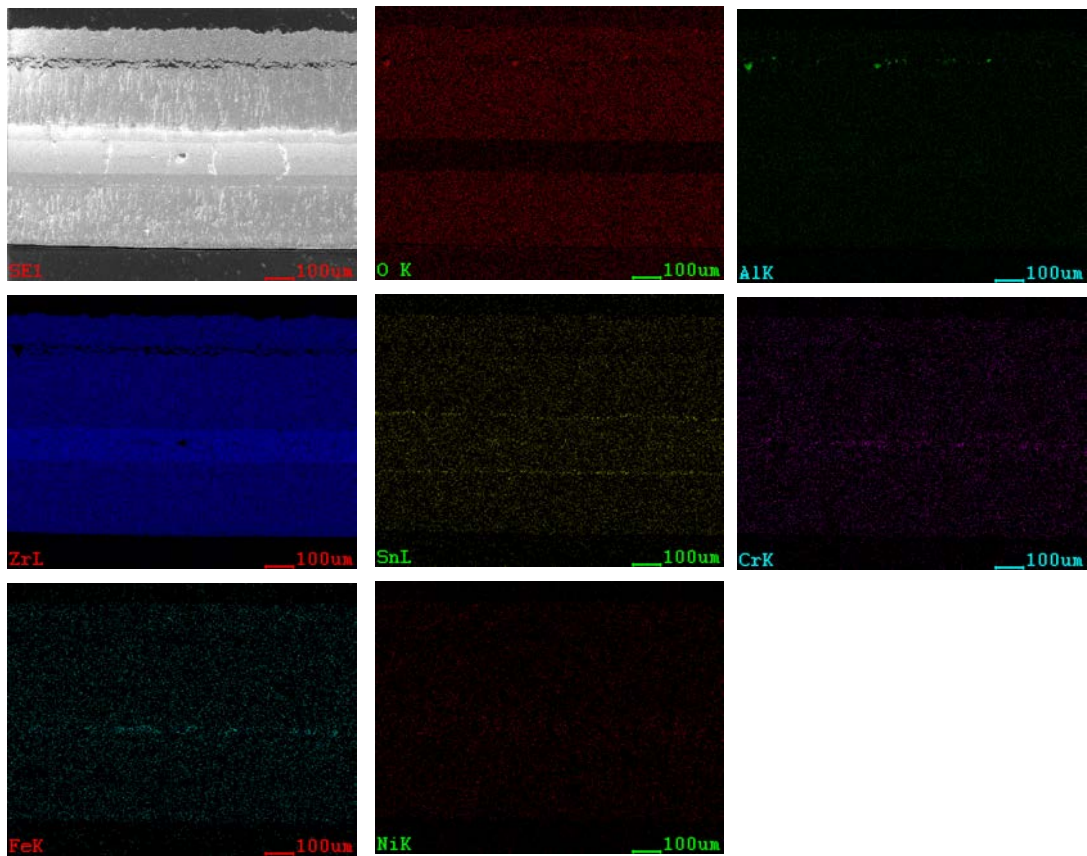
② 元素マッピング

図 4.3-12 試験片断面の SEM/EDS マッピング結果
(ZrO_2 、高温酸化試験、 $1000\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$)

マッピング位置



① マクロ断面



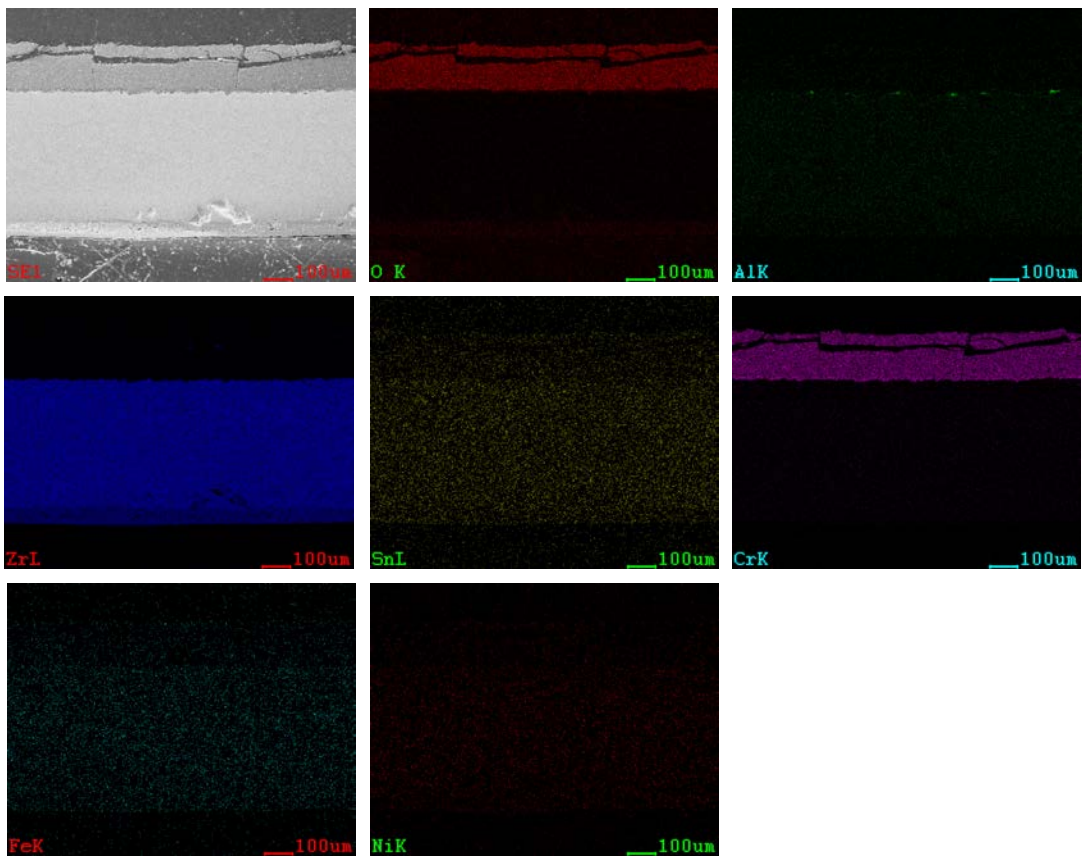
② 元素マッピング

図 4.3-13 試験片断面の SEM/EDS マッピング結果
(ZrO_2 、高温酸化試験、 $1200\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$)

マッピング位置

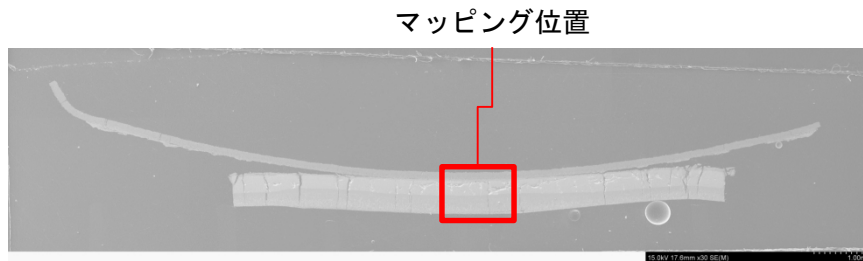


① マクロ断面

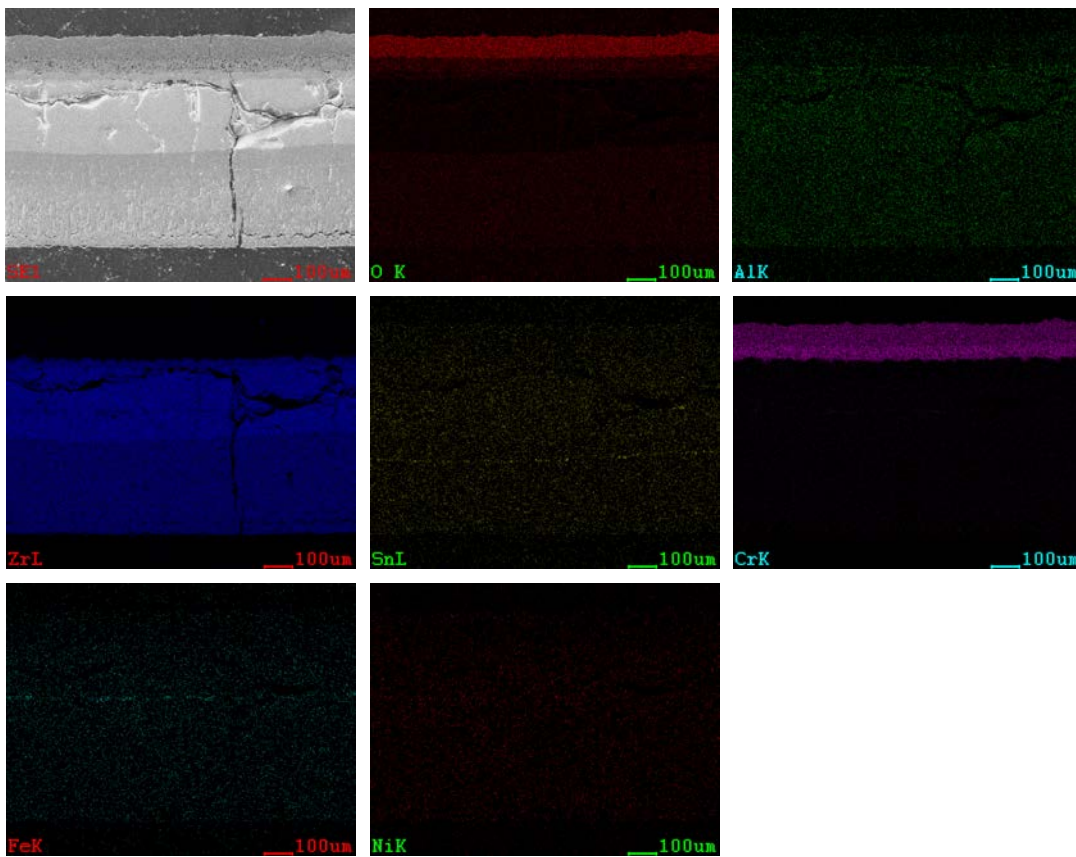


② 元素マッピング

図 4.3-14 試験片断面の SEM/EDS マッピング結果
(Cr_2O_3 、高温酸化試験、 $1000\text{ }^\circ\text{C}\times 1\text{ h}$)



① マクロ断面



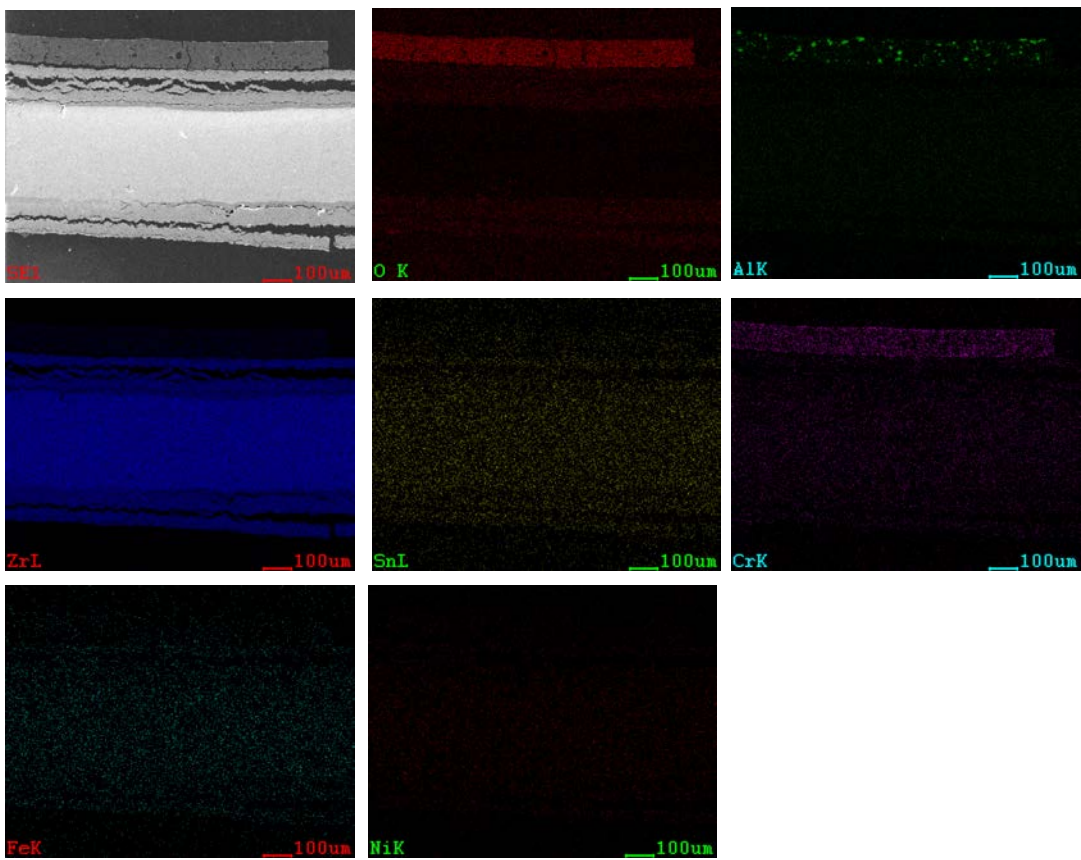
② 元素マッピング

図 4.3-15 試験片断面の SEM/EDS マッピング結果
(Cr_2O_3 、高温酸化試験、 $1200\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$)

マッピング位置

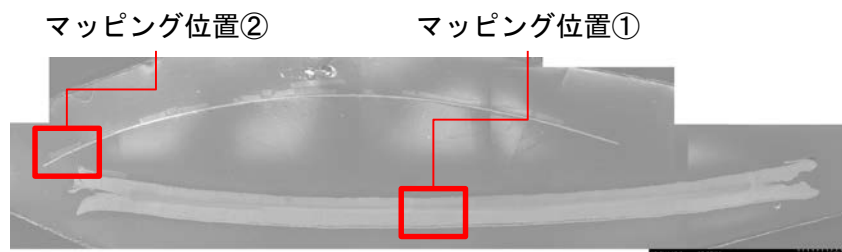


① マクロ断面

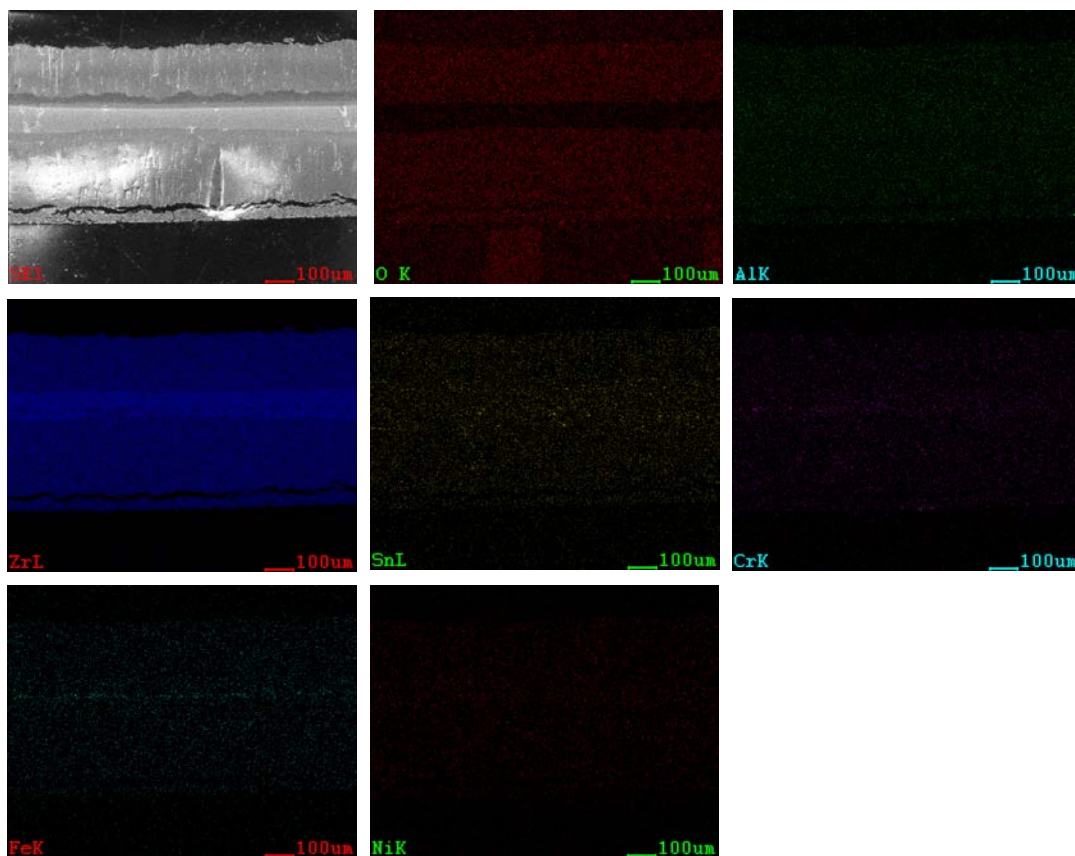


② 元素マッピング

図 4.3-16 試験片断面の SEM/EDS マッピング結果
(S-ZAC、高温酸化試験、1000 °C×1 h)

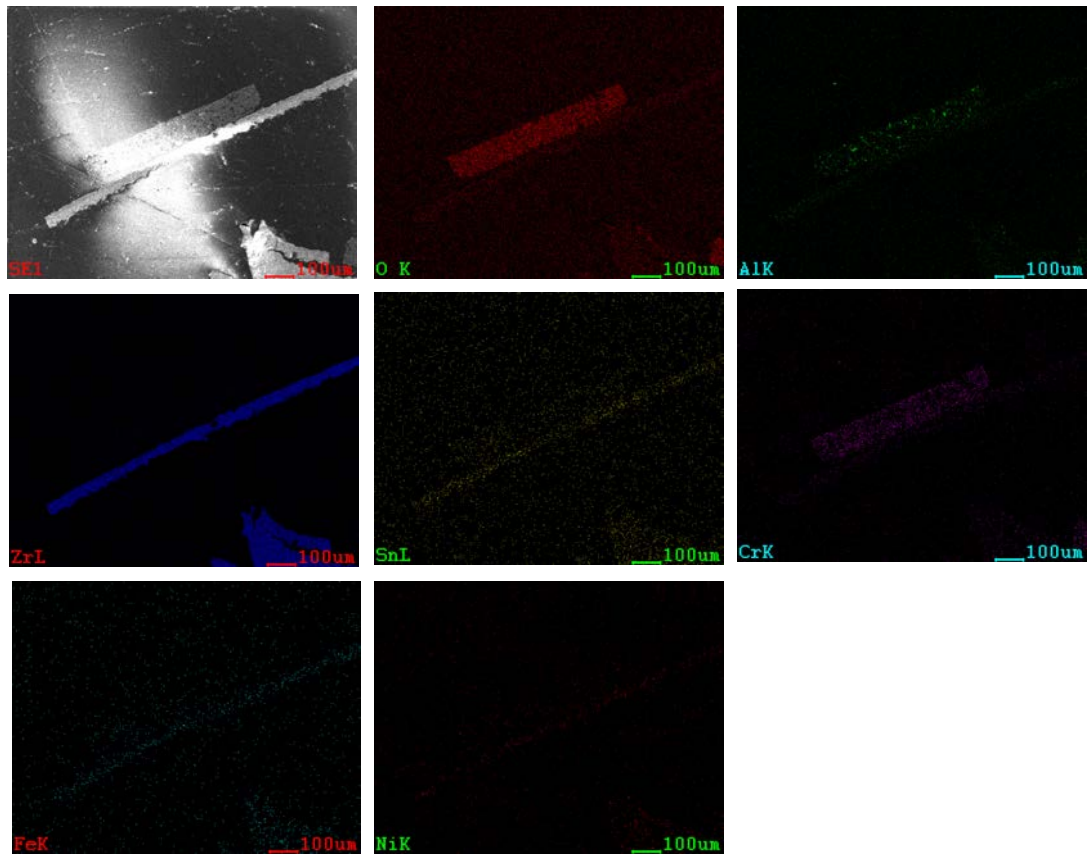


① マクロ断面



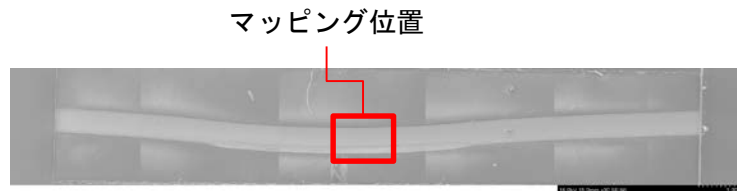
② 元素マッピング (基材側)

図 4.3-17(1) 試験片断面の SEM/EDS マッピング結果
(S-ZAC、高温酸化試験、1200 °C×1 h)

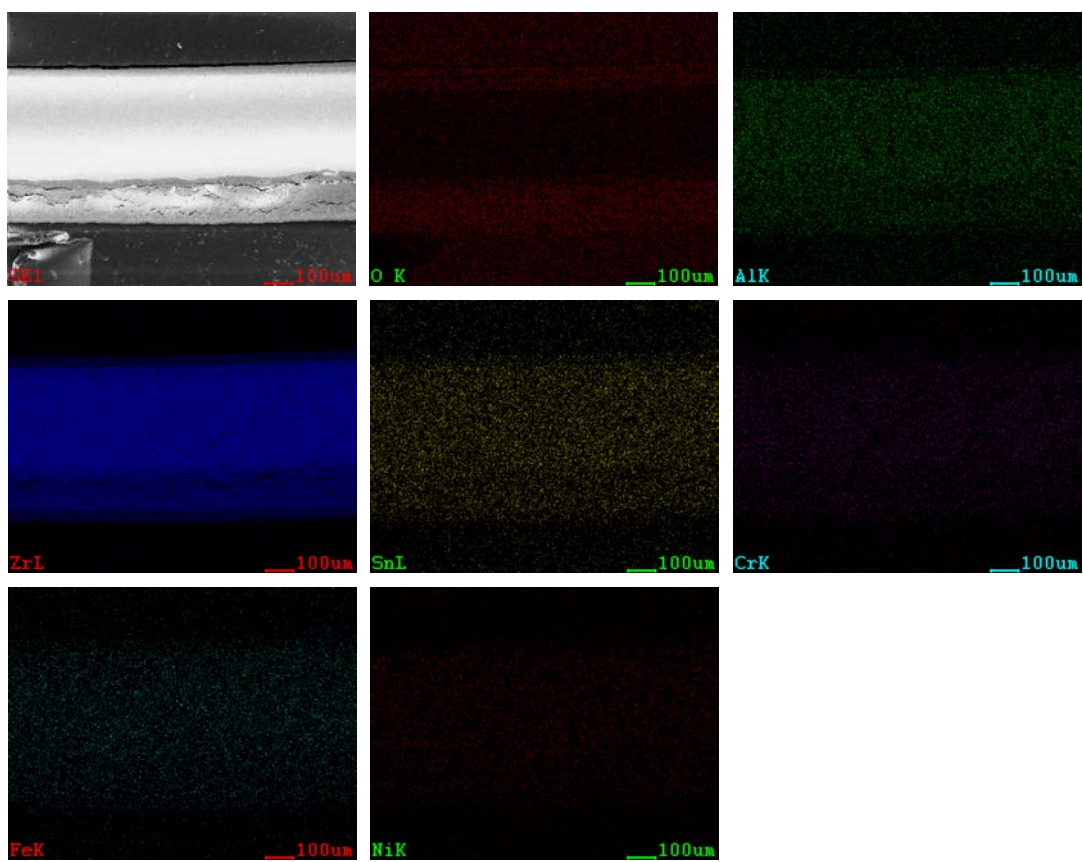


③ 元素マッピング（コーティング側）

図 4.3-17(2) 試験片断面の SEM/EDS マッピング結果
 (S-ZAC、高温酸化試験、1200 °C×1 h、その 2)



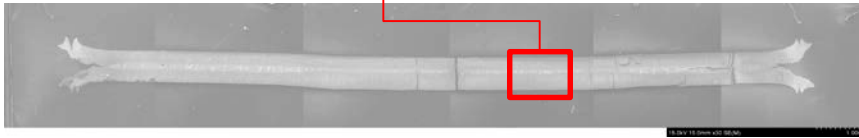
① マクロ断面



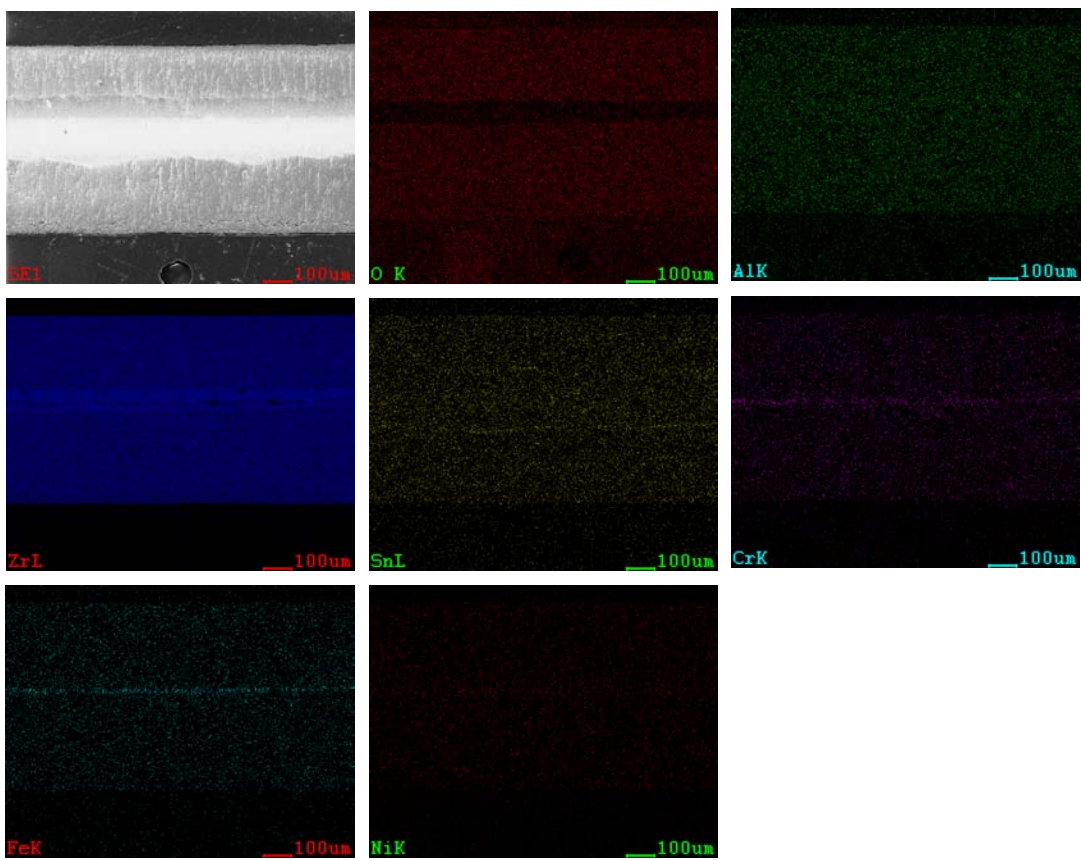
② 元素マッピング

図 4.3-18 試験片断面の SEM/EDS マッピング結果
(比較材、高温酸化試験、1000 °C×1 h)

マッピング位置



① マクロ断面



② 元素マッピング

図 4.3-19 試験片断面の SEM/EDS マッピング結果
(比較材、高温酸化試験、1200 °C×1 h)

5. 研究推進

研究代表者の下、東京大学と NFD の関係メンバーで事業の内容やその目指す姿について、検討を行い、各研究項目間における連携を密にして研究を進めることを確認した。本事業の研究の詳細や方向性について意見交換を行い、方針を検討した。開催実績は以下の通り。

第一回会合を 2017 年 6 月 30 日に東大原子力専攻で開催した。東大の本プロジェクト参加者による研究進捗の報告がなされ、研究者および学生による質疑応答がなされた。主な議論の事項は以下の通り。まず、Duan 氏により自己修復性能についてまとめられ、この考えに基づいた材料開発の考え方が説明された。そのうえで具体的な取り組みとその結果について報告がなされた。特に、これまでは皮膜を 1 層として考えていたのに対して、過去 2 年間のプロジェクトの中で 1 層の皮膜では機械強度が保てない可能性があること、自己修復性を期待するには皮膜の傷や割れがない段階では反応が抑制される必要があること、の考えに基づいて新しい二層構造の皮膜施工のアイデアが提案された。予備実験も進行しており見込みがあるとの結論に至り、進捗することとした。次に、McGrady 氏により固相界面における放射線分解の促進に関する報告がなされた。これに対して、今後の実験について検討が加えられ、QST 高崎でのガンマ線照射実験と東大ライナック加速器を用いたパルスラジオリシス実験を並行することとした。

第二回会合を原子力学会春の年会期間中の 2018 年 3 月 23 日に実施した。東大のプロジェクト参加者により研究の進捗報告がなされ、NFD 研究者による最近の状況の報告がなされた。前者は上記の新しい研究提案についての進捗が十分であることの報告があり、加えてゼオライトを用いた溶液中からの固体析出と堆積に関する研究報告があった。また NFD からはこの 3 年間の状況報告があり、プロジェクト終了後のことについて質疑が交わされた。そして今後三年間の総括を行うことを確認した。

6. まとめ

福島第一原子力発電所の事故を受け、安全裕度の高い燃料被覆管が求められている。この背景に鑑み、本研究では、被覆管表面に皮膜を施工した「自己修復性保護皮膜つき燃料被覆管」を開発する。まず、被覆管に皮膜を施工し、腐食と水素化を抑制する材料を開発する。さらに皮膜が自己修復される技術を開発する。これらを総じて安全裕度を向上させた燃料システムとして確立させる。以下に3カ年計画の3年目である本年の業務の実績を述べる。

(1) 皮膜に関する基礎的調査

① 皮膜技術の調査

放射線照射による自己修復性が期待される粉末材料、コロイドや含水鉱物等を引き続き調査し、候補材を選定し、透過電子顕微鏡、分析機器を用いて分析した。この中では、これまでの成果を踏まえて自己修復機能を有する皮膜の材料設計についての基本的な考え方を整理し、新しい皮膜のアイデアとして、保護皮膜を外層とし、自己修復皮膜を内層とする新し二層皮膜を設計した。

② 実機クラッドの調査（再委託先：NFD）

2016年度に分析した実機燃料体のクラッドと採取した軸方向位置が異なるクラッドの成分及び性状を調査した。クラッドの分析からその主成分はNiとFeの酸化物と同定された。このうち次項に示すようにFe酸化物は自己修復性にとって必要な物質であることから、実機において十分な量のFe酸化物が供給される可能性があることが示された。

(2) 皮膜の合成と単体での安定性確認試験

① 候補材の安定性確認試験

(1)の調査を踏まえて調達した候補材に対し、腐食試験装置等を用いて真空、空気および高温水雰囲気に曝露させた。曝露後の材料について電子顕微鏡、光学分光機器等を用いて、化学組成と微細組織を確認した。また、 γ 線照射試験を実施し照射影響を評価した。そして、原子炉条件においてMo酸化物が高温水およびCRUD（鉄酸化物）と反応して沈殿する現象を確認した。この結果などを踏まえて、安定なCr酸化物やTi酸化物を保護皮膜とし、Mo酸化物を自己修復皮膜として活用することが適当と判定し、この自己修復性が発現する条件を明らかにした。また水の放射線分解反応による酸化反応の促進が確認され、原子炉環境における自己修復機能の発現が可能であることを確認した。

② 候補材の高温安定性試験（再委託先：NFD）

雰囲気調整電気炉を用い、4.(1)の調査を踏まえて調達した候補材について加熱試験を実施した。試験後、試料の化学分析により試料の結晶構造や組成を分析し、また微細組織観察により加熱試験前後の試料の外観を観察し、候補材の安定性を確認した。この結果から事故模擬条件において安定な物質はAl酸化物のみであり、実験に供した多くの酸化物は不安定であることが分かった。このことから自己修復皮膜の機能は運転条件から異常過渡条件程度の数百度の温度範囲にとどまり、1500℃にまでの条件ではある程度の皮膜機能が期待できるものの、1500℃×1時間の事故模擬条件では機能喪失することが分かった。これらの結果は事故時の裕度が数十分程度であることを意味する。

(3) 被覆管への皮膜施工と環境曝露試験

①皮膜施工と強度評価試験

4. (1) (2) の調査を踏まえて皮膜を施工した材料を作製し、その機械試験から皮膜材の強度を評価した。また電子顕微鏡、光学分光機器による分析により皮膜表面変化を評価した。本事業では皮膜施工技術のうち工業的に確立している溶射法を有力候補として考えていた。Zr 酸化物や Al 酸化物などを対象とした実験によって本手法の単純な適用が有効とは言えない可能性があることが確認された。ただし、自己修復機能を有する物質については未適用であり、今後の技術開発が期待される。

②皮膜材の環境曝露試験（再委託先：NFD）

高温高圧腐食試験装置、雰囲気調整電気炉等を用い、(3)①で作製した皮膜施工材の高温保持試験を実施した。試験後、これら試料の金相観察により酸化膜の厚さを評価し、微細組織観察により皮膜の劣化有無を確認し、水素分析により皮膜の水素吸収に対する保護性を評価した。この結果から、溶射法により施工した皮膜の高温水条件での安定性が確認され、一部の皮膜は安定であり、水素吸収バリアとして機能したものの、供試材の大半は皮膜の剥離と金属基板の酸化が確認された。このことから、適切な溶射法の開発が今後必要であることが分かった。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めた。東大と NFD の有識者を交えた委員会において、本事業の研究の詳細や方向性について意見交換を行い、全体総括を行った。

7. 三年間のまとめ

当事業においては、設計を超える条件および事故条件において自己修復性を有する皮膜として機能し、燃料被覆管を保護する材料システムの開発を志向した。このような発想は非原子力分野も含めてこれまでにないものであって、非常にチャレンジングで新規性、独自性の高い研究であるといえる。

図 6.1 に技術成熟度 (Technology Readiness Level; TRL) を示す。TRL は当初航空宇宙分野において作られた概念であり、技術要素がどのような成熟段階にあるのかをある程度定量的に示す方法である。そしてレベルが進むにつれて実証、実用に近い段階を示しており、現在の技術要素がどの段階にあるかを確認し、次の段階への道筋を探すための手段として用いられる。図 6.1 はこの概念を原子力、特に事故耐性燃料に当てはめて示したものとなっている。

前述のように、本研究は全くのアイデア段階から始まった研究である。そして、この三年間の間に、TRL レベル 1 に相当する物質探索を行い原理的な可能性を示し、レベル 2 に相当する二層皮膜という材料システムと技術概念を提案するに至った。さらに候補となる物質系の自己修復機能を明らかにし、その速度を定量的に測定し、また高温（通常条件と自己条件）での安定性を確認したことから、レベル 3 の後半段階まで到達することができたと評価される。一方で、本事業で採用した溶射法については、セラミックス膜を金属表面に施工可能な希少な技術であり、非原子力分野では既に実用技術であることから事業開始時のレベルは高いといえる。しかし、原子炉のような高温高圧環境において十分に安定で強度を有する皮膜の施工が可能であるか、という点ではこの技術は経験が浅く、技術レベルは不十分である。本事業の対象に特化して TRL を記述すればレベル 2 ないしレベル 3 にあるといえる。この手法がメーカーの有する技術で、予算の関係もあり我々が自由に条件探索することには制約があり、TRL の進展は芳しくないと言える。そのため必要十分な証明にはまだ時間を要するものの、およそレベル 3 段階を完了する程度には至ったと評価している。

総じていえば、まったくのアイデア段階からスタートして、3 年間の間にレベル 3 の後半まで到達したと評価でき、非常に良い成果を得ることができたと考える。

今後の研究としては、この材料システムを使った皮膜の施工技術を開発し、実機により近い条件で実証する研究の段階を進むことになる。溶射法をより高度化して緻密で原子炉環境でも十分な強度と安定性を維持する皮膜の施工を可能とすることが大きな課題であるといえる。

最後に、本事業に従事した東大と NFD スタッフ、大学院生諸子、また心強く支えてくださったプログラムディレクタ、原子力安全研究協会、文部科学省の担当各位に感謝申し上げます。

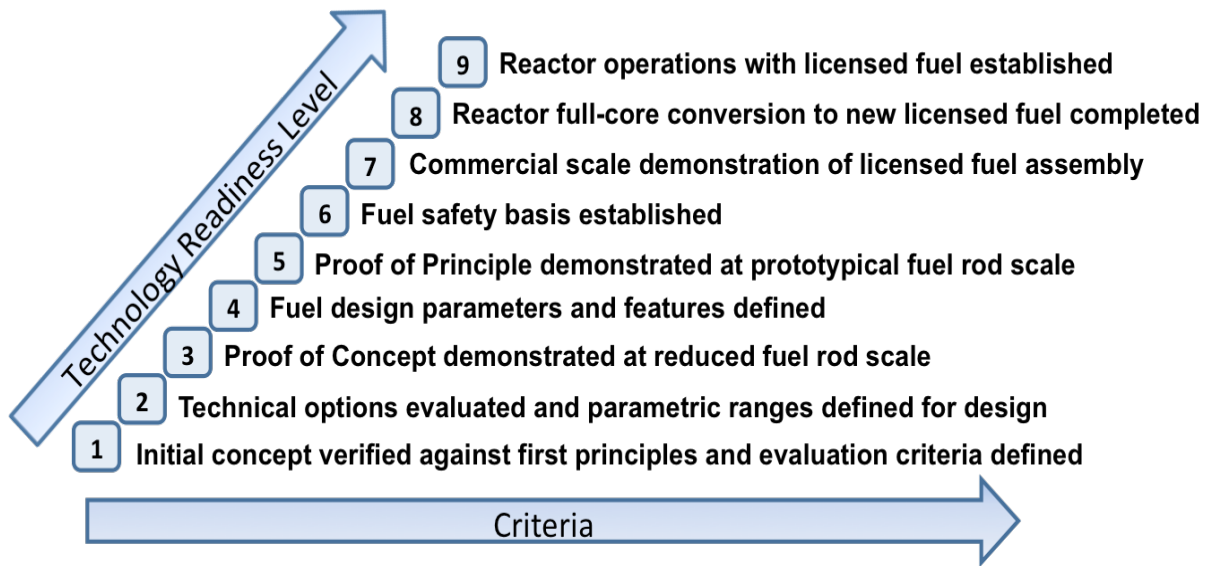


図 6.1 技術成熟度。レベル1は原理的な可能性が示されている段階。レベル2は技術的な概念モデルが提案されている段階。レベル3は技術的な概念モデルが定量的に検討されている段階。レベル4は技術要素としての実証モデルが実験室レベルで試験されている段階。(W. J. Carmack et al., Nucl. Eng. Des. 313 (2017) 177-184. による)

学会等発表実績

委託業務題目「新しい事故耐性燃料「自己修復性保護皮膜つきジルコニウム合金」の開発」

機関名 東京大学

1. 学会等における口頭・ポスター発表

発表した成果（発表題目）	口頭・ポスター発表の別	発表者氏名	発表した学会等名、場所	発表月日等	国内・外の別
自己修復性保護皮膜つきジルコニウム合金の開発	口頭	段 振剛、楊 会龍、叶野 翔、申 晶潔、趙 子寿、McGrady John、阿部 弘亨	日本原子力学会 2018 春の年会	2018.03.28	国内
A Comparative Study of Deformation Behavior of Zr-1.8Nb Cladding Tube Under Axial and Hoop Stress	口頭	趙 子寿、Duan Zhengang、Shen Jingjie、McGrady John、Yang Huilong、Kano Sho、Abe Hiroaki	日本原子力学会 2018 春の年会	2018.03.26	国内
Radiolysis of Water in the Presence of Metal Oxide Particles	口頭	John McGrady, Shinichi Yamashita, Zishou Zhao, Zhengang Duan, Jingjie Shen, Huilong Yang, Sho Kano, Hiroaki Abe	日本原子力学会 2018 春の年会	2018.03.27	国内
金属イオンを含む溶液中における表面酸化物層形成に関する研究	口頭	木本 雅也、阿部 弘亨、叶野 翔	日本原子力学会 2018 春の年会	2018.03.27	国内

2. 学会誌・雑誌等における論文掲載

掲載した論文（タイトル、）	発表者氏名	発表媒体（学会誌・雑誌等名 巻号ページ、発表日時 等）	発表した月	DOI（持っており分かれれば）	国内・外の別	査読の有無
Oxidation and electrochemical behaviors of Al ₂ O ₃ and ZrO ₂ coatings on Zircaloy-2 cladding by thermal spraying	Duan, ZG ; Yang, HL ; Kano, S ; Murakami, K ; Satoh, Y ; Takeda, Y ; Abe, H	SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY 334 (2017) 319-327	2018.01.25	10.1016/j.surfcoat.2017.11.050	国外	有
Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors	Duan, ZG; Yang, HL; Satoh, Y; Murakami, K; Kano, S; Zhao, ZS; Shen, JJ; Abe, H	NUCLEAR ENGINEERING AND DESIGN 316 (2017) 131-150	2017.05.xx	10.1016/j.nucengdes.2017.02.031	国外	有
Mechanical Properties of Zircaloy-4 Cladding Tube by Advanced Expansion due to Compression (A-EDC) Test	Zhao, Z; Kunii, D; Abe, T; Yang, HL; Kano, S; Matsukawa, Y; Satoh, Y; Abe, H	MATERIALS TRANSACTIONS 58 (2017)46-51	2017.xx.xx	10.2320/matertrans.ML201601	国外	有