Cr被覆型事故耐性燃料の開発

原子力システム研究開発事業における事故耐性燃料の開発

阿部弘亨（東京大学）

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

本事業では、短期的に最も実現性が高いとされる金属被覆ジルカロイ合金に着目し、その開発指針の構築と最適な材料の開発を目的とする。

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

事故耐性燃料

OECD/NEA、原子力学会炉心燃料分科会等における検討

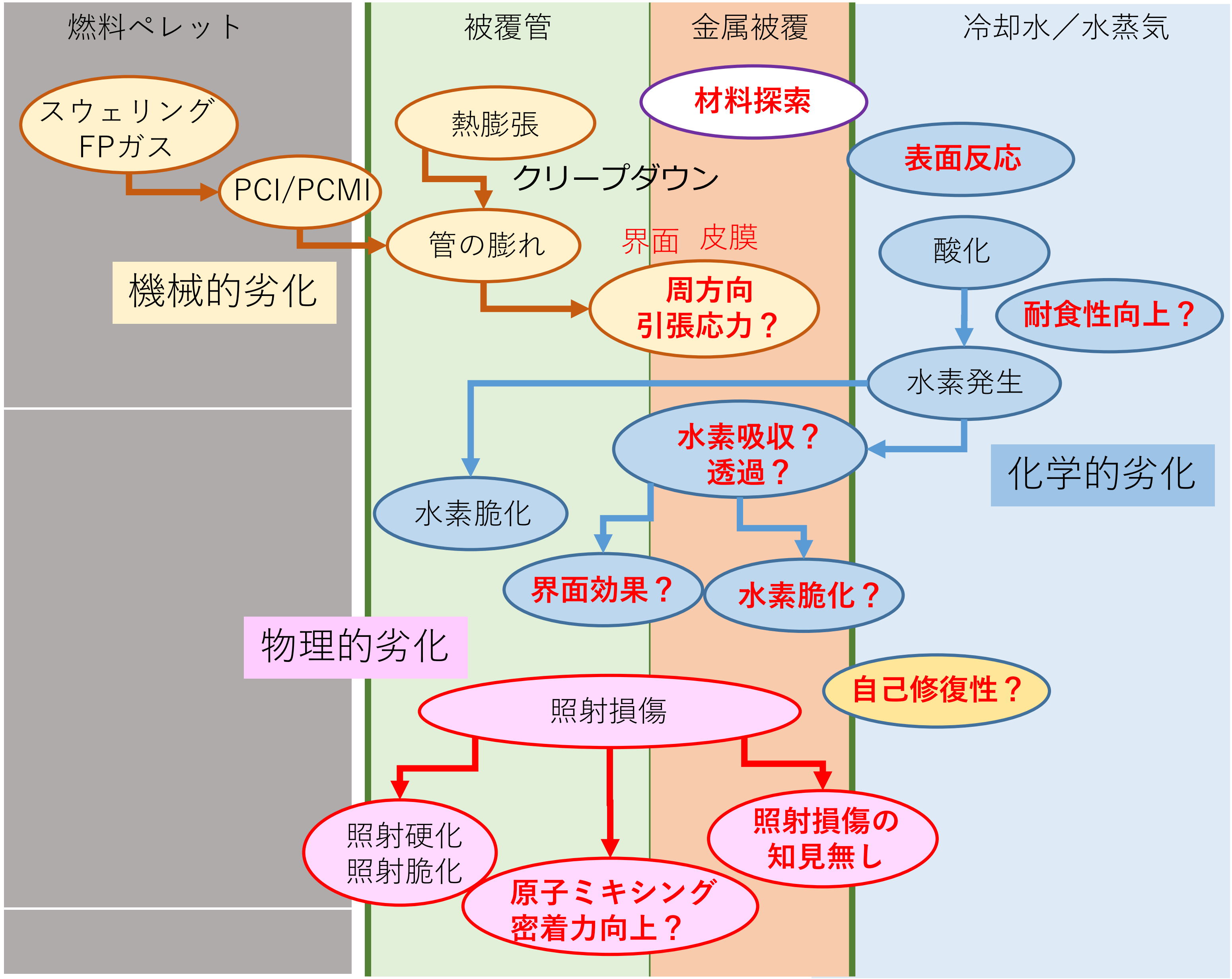
	事故耐性	技術レベル	実現時期
・改良ジルカロイ	中	高	短期
・Cr-coated Zr合金	中	初～高	短期
・Zr-coated Mo合金	？	初	中長期？
・FeAlCr合金、ODS鋼	高	初～中	中期
・SiC複合材料	非常に高	初	長期

技術レベル（TRL）
- 性能実証（TRL7-9）（→高）
- 原理実証（TRL4-6）（→中）
- 概念実証（TRL1-3）（→初）

OECD/NEA

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

金属被覆ジルカロイの開発と事故耐性確認に必要な科学的知見



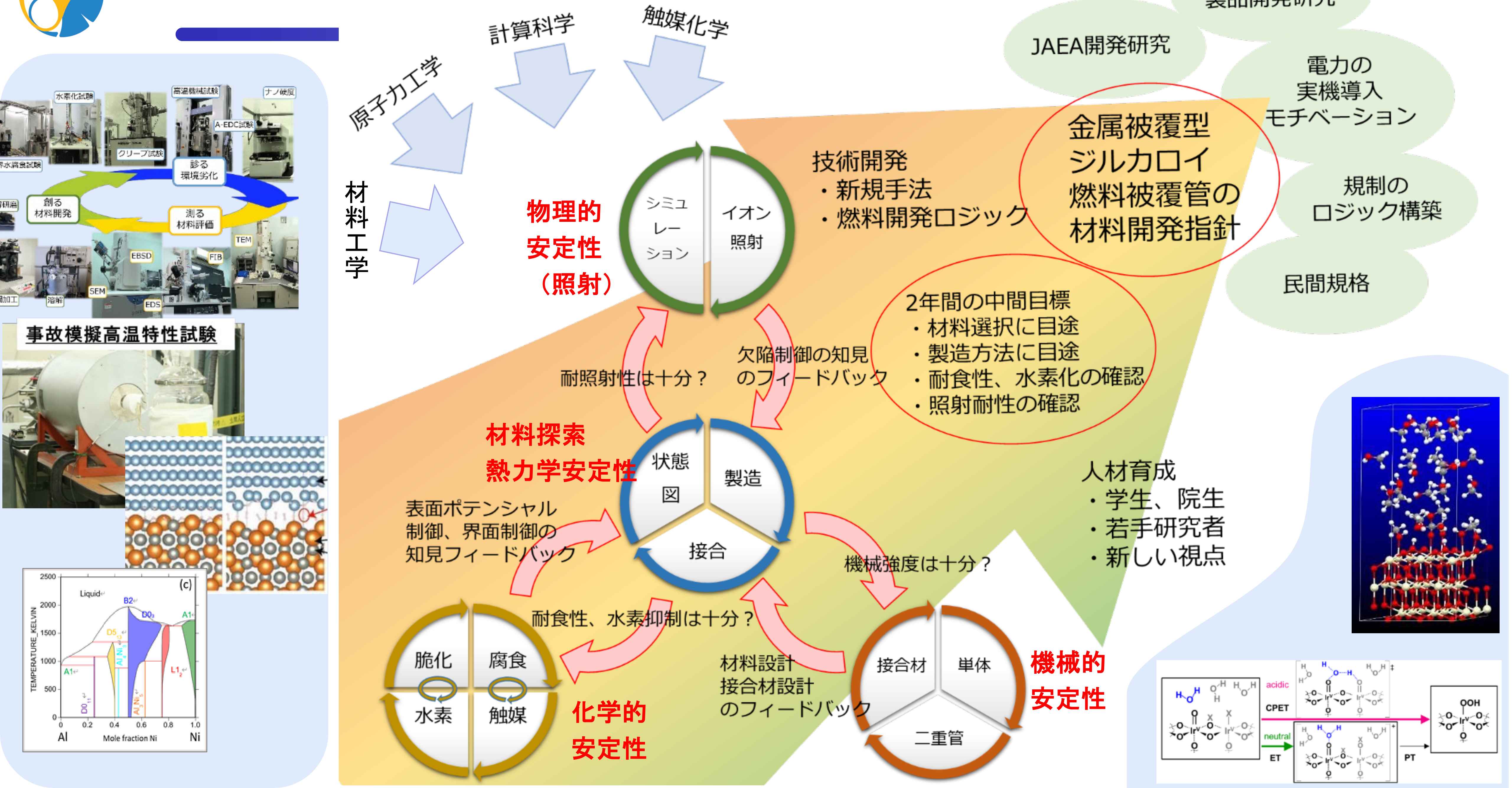
原子炉環境における被覆材の特性は良く分かっていない。

Cr酸化膜
- 安定性
- 水素障壁機能
- 自己修復性

被覆
- 安定性

界面
- 安定性
- 水素との作用

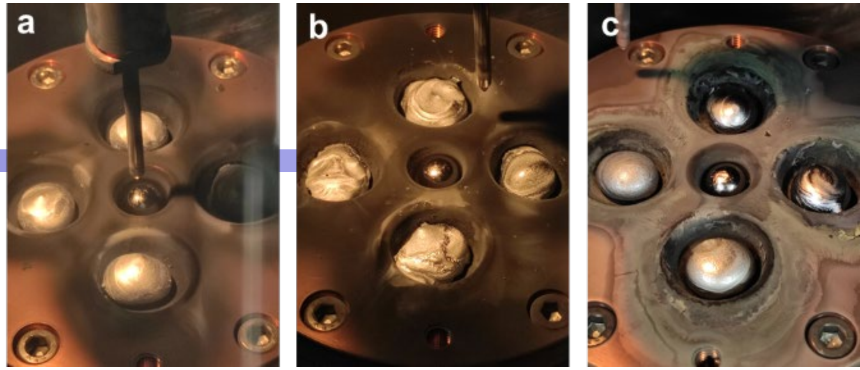
研究の体系



水素化試験
高温機械試験
ナノ硬度
A-EDC試験
クリープ試験
診る
環境劣化
創る
材料開発
測る
材料評価
TEM
EBSD
FIB
SEM
EDS
溶解
事故模擬高温特性試験
(c)
Liquid
B2
D0₃
A1
D5
L1₂
TEMPERATURE_KELVIN
Mole fraction Ni
Al
Ni
原子力工学
計算科学
触媒化学
材料工学
物理的
安定性
（照射）
シミュレーション
イオン照射
耐照射性は十分？
欠陥制御の知見
のフィードバック
材料探索
熱力学安定性
状態図
製造
接合
表面ポテンシャル
制御、界面制御の
知見フィードバック
機械強度は十分？
耐食性、水素抑制は十分？
脆化
腐食
水素
触媒
化学的
安定性
材料設計
接合材設計
のフィードバック
接合材
単体
二重管
機械的
安定性
技術開発
・新規手法
・燃料開発ロジック
金属被覆型
ジルカロイ
燃料被覆管の
材料開発指針
2年間の中間目標
・材料選択に目途
・製造方法に目途
・耐食性、水素化の確認
・照射耐性の確認
人材育成
・学生、院生
・若手研究者
・新しい視点
メーカーの
製品開発研究
JAEA開発研究
電力の
実機導入
モチベーション
規制の
ロジック構築
民間規格
acidic
CPET
neutral
ET
PT
OOH

材料開発

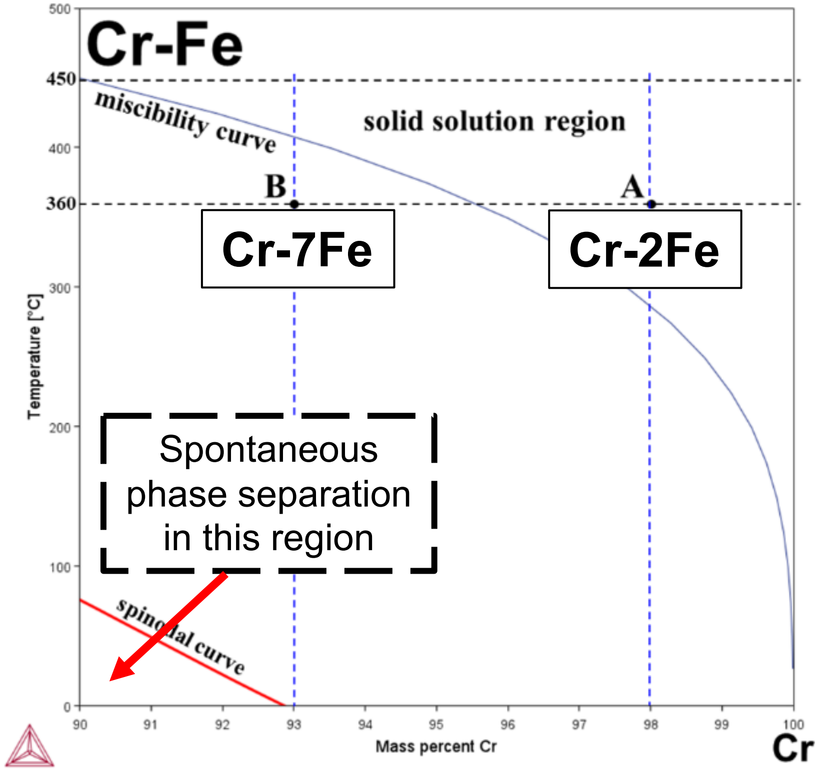
Selection of Alloying Elements

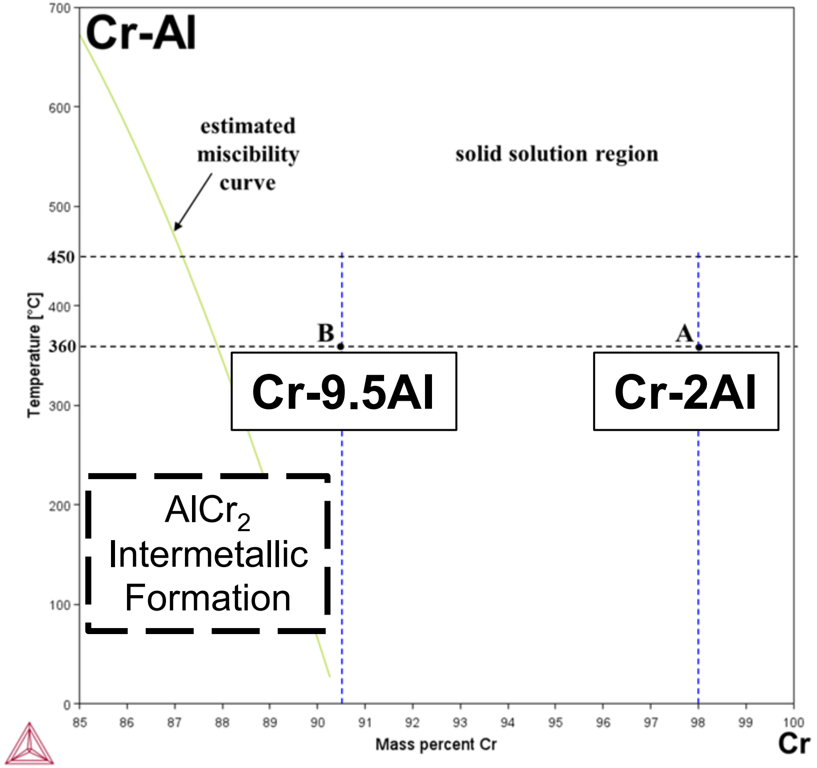


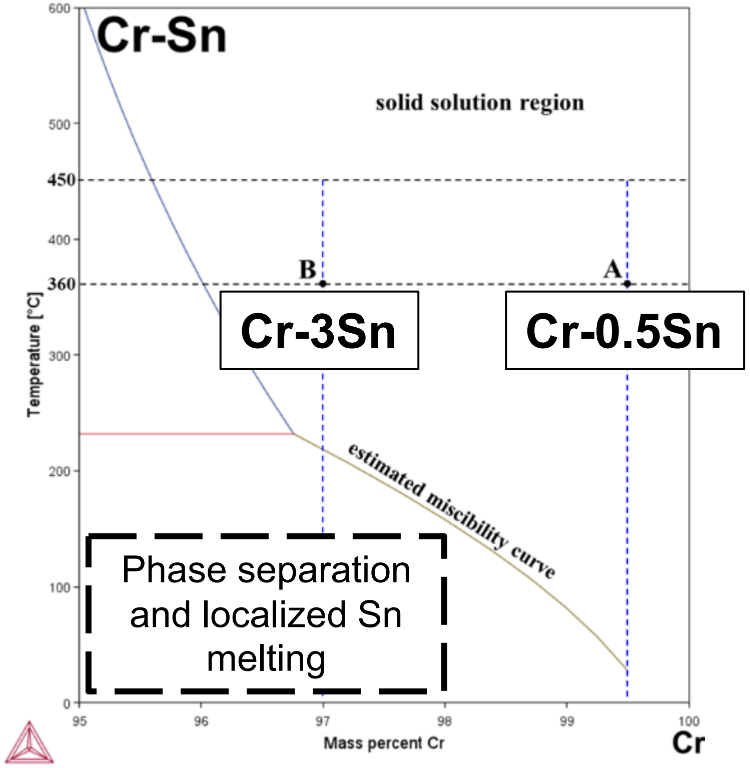
- Low σ satisfies neutronic requirements
- Higher k indicates good heat transfer

Element	$\sigma_{thermal\ neutron}$ (b) [1]	k (W/m-K) [2]
Sn	~6.5 (^{120}Sn)	<60
Zr	~6 (^{90}Zr)	21
Fe	~4.7 (^{56}Fe)	55
Cr	~4.3 (^{52}Cr)	81
Al	~1.87 (^{27}Al)	232

- Prevent the spinodal decomposition in Cr-Fe
- Inhibit intermetallic formation in Cr-Al
- Avoid phase separation in Cr-Sn







[1] N. Soppera, E. Dupont, M. Fleming "JANIS Book of neutron-induced cross-sections" OECD NEA Data Bank (2020).
[2] R. H. Perry, D. W. Green "Perry's chemical engineers' handbook" New York: McGraw-Hill (2008).

Diffusion bonding of Cr and Zry4

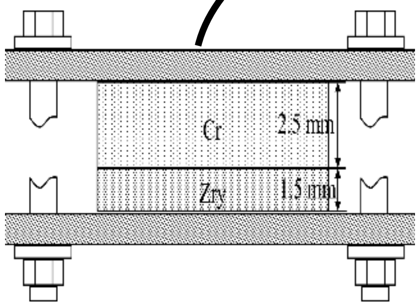
➢ Materials

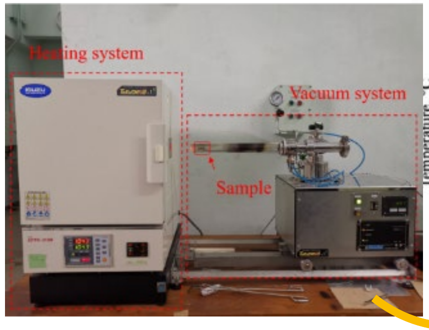
Chemical Composition of different materials (wt.%)

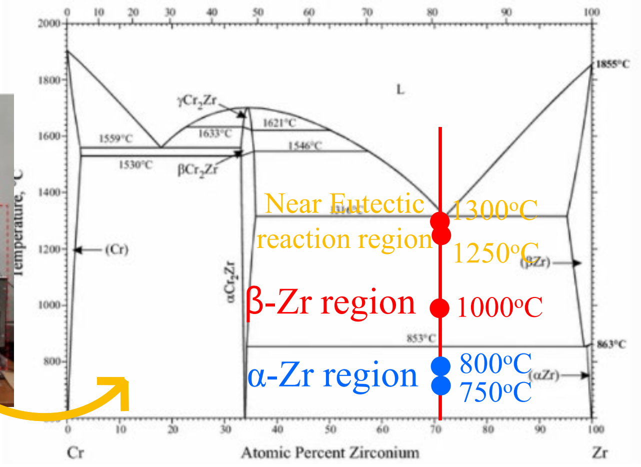
Materials	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Fe	Sn	Zr
Cr	99.9	-	-	-	-	-	-	-
Zry-4	0.07~0.13	-	-	-	-	0.18~0.24	1.2~1.7	Balance

➢ Methods

Sample preparation → Heat treatment → TEM/SEM +EDS → Microstructure



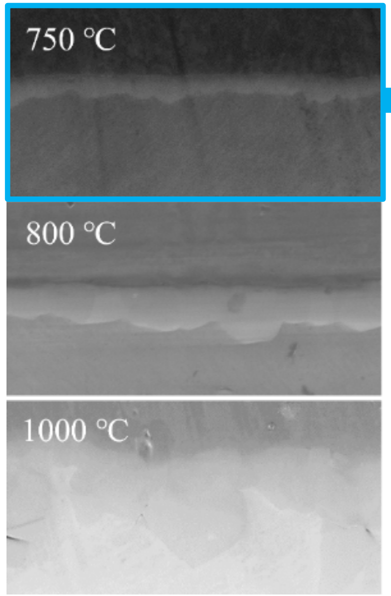


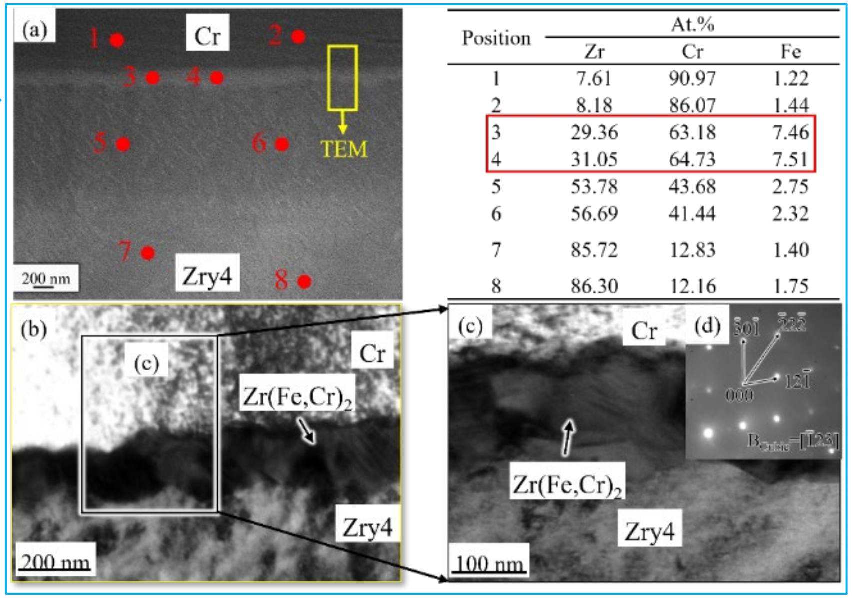


1300 °C-1h
1250 °C-1h
1000 °C-4,8,16h
800 °C- 4,8,16h
750 °C- 4,8,16h

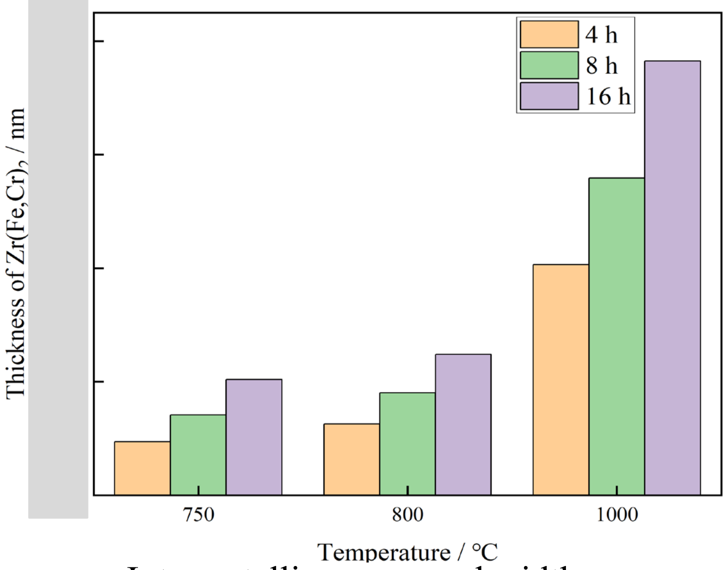
Diffusion bonding of Cr and Zry4

- ✓ The presence of a new layer in the Cr-Zry4 interface region was found under different diffusion conditions.
- ✓ The intermetallic compound Zr(Fe,Cr)$_2$ produced by diffusion was determined by compositional analysis (EDS) and crystal structure (SEAD).

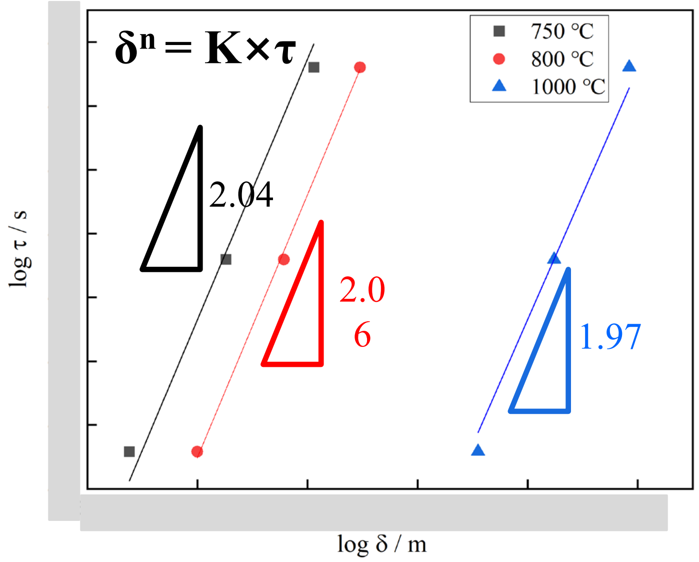




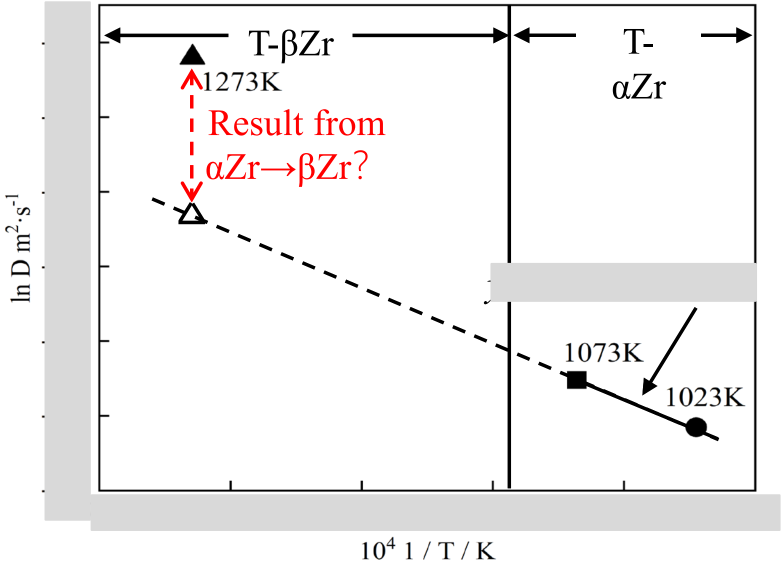
Position	At.% Zr	At.% Cr	At.% Fe
1	7.61	90.97	1.22
2	8.18	86.07	1.44
3	29.36	63.18	7.46
4	31.05	64.73	7.51
5	53.78	43.68	2.75
6	56.69	41.44	2.32
7	85.72	12.83	1.40
8	86.30	12.16	1.75



Intermetallic compound width

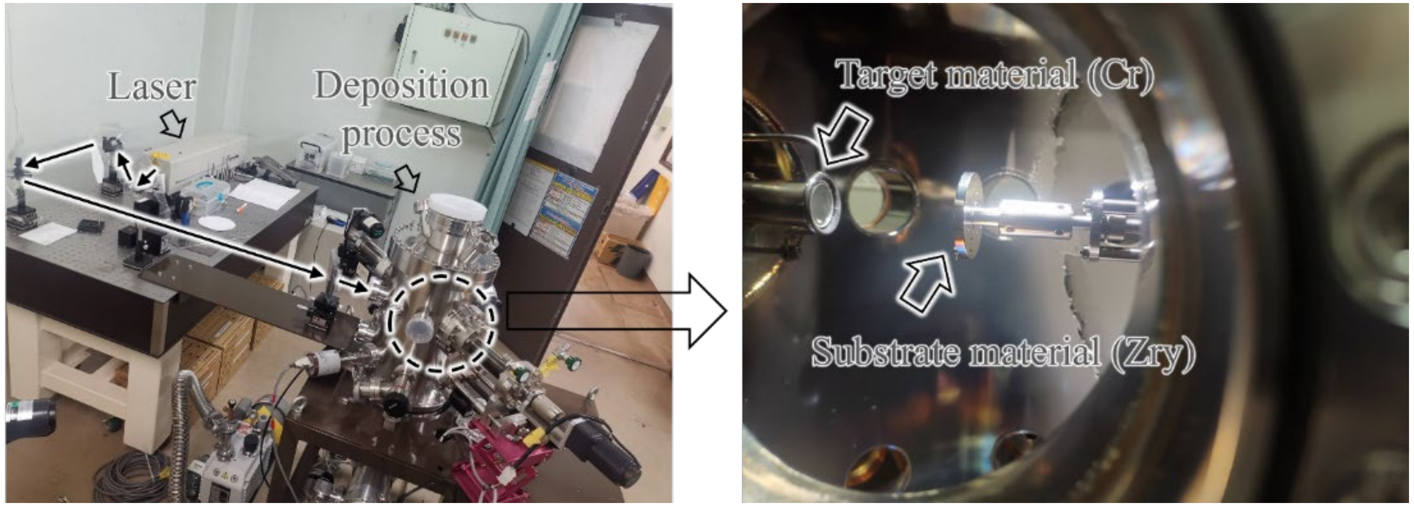


Growth dynamics of Zr(Fe,Cr)$_2$ layer

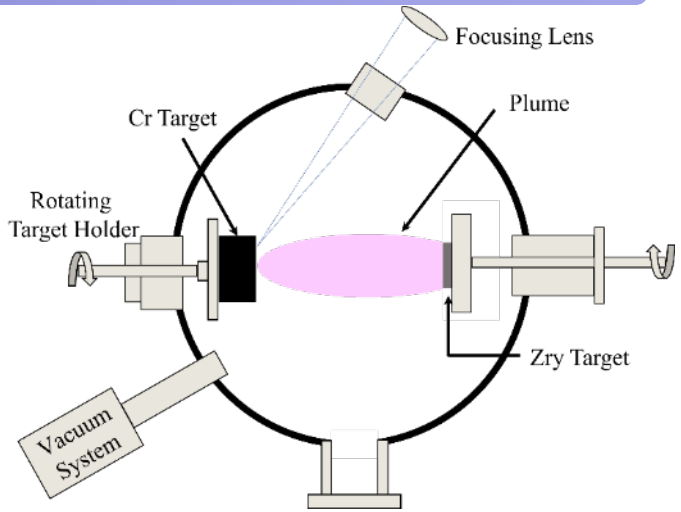


The diffusion coefficient (D) of Cr in Zr(Fe,Cr)$_2$

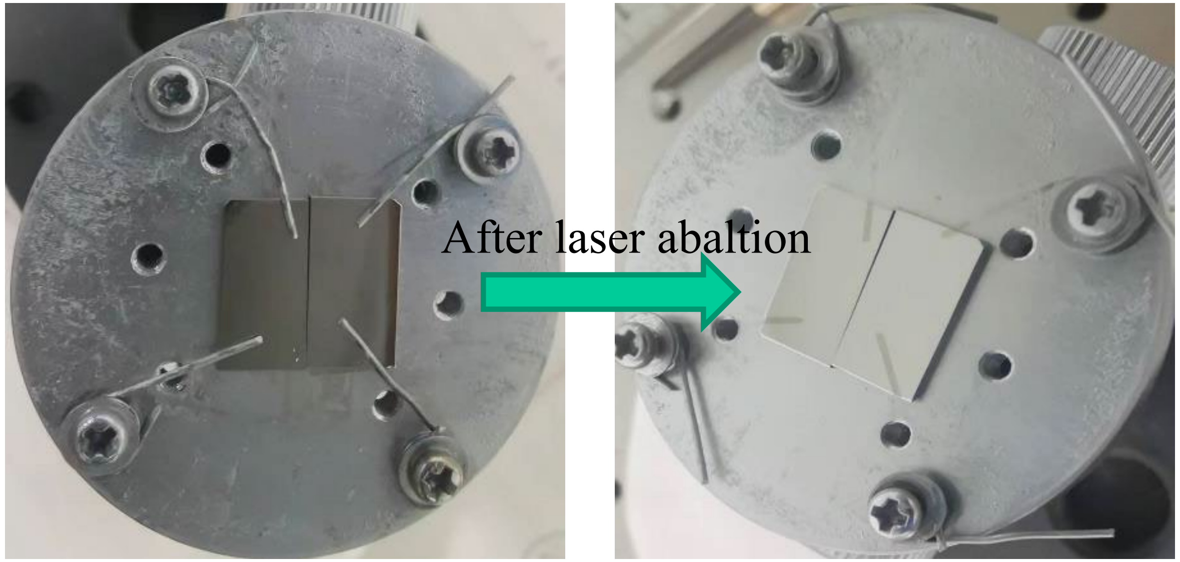
Cr-coated Zry4 by laser ablation



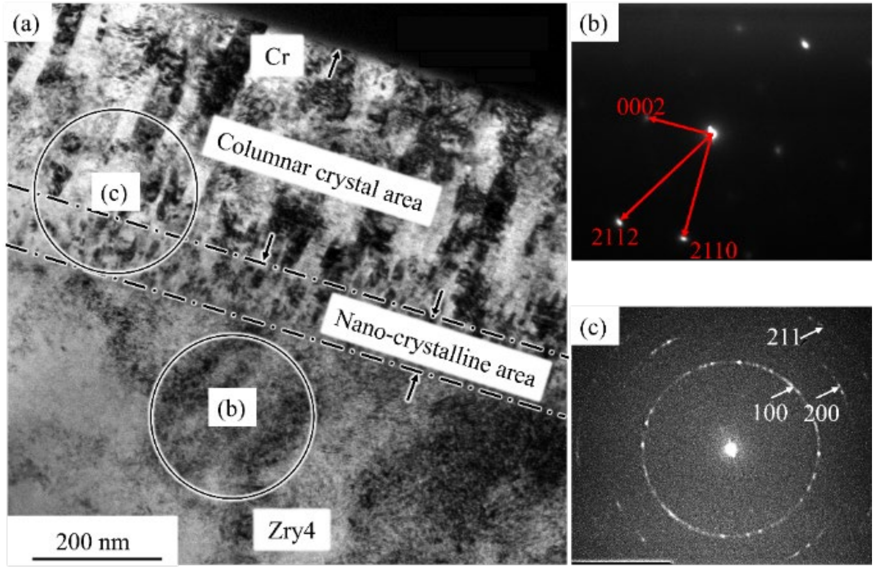
Laser ablation equipment



Schematic diagram of the laser ablation



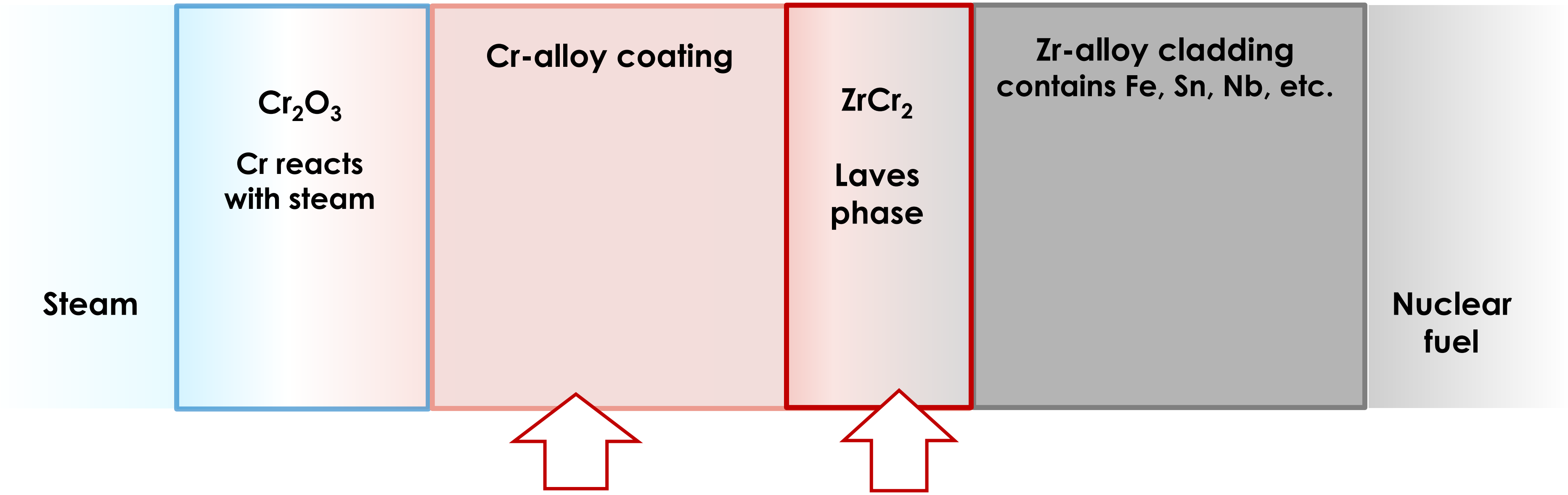
Cr-coated Zry4 by laser ablation



Microstructure of Cr coating layer and substrate

第一原理計算による材料開発

Scenario



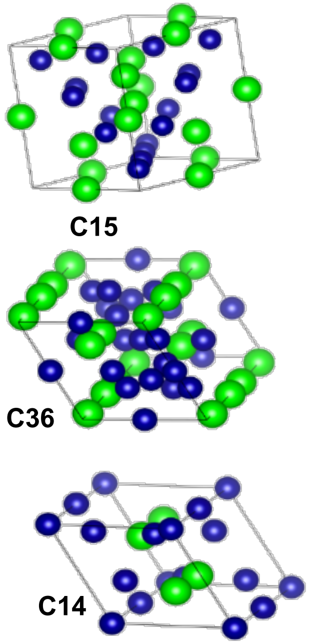
doping elements
X@Cr-bulk bcc
Stable solid solution
Enhance properties

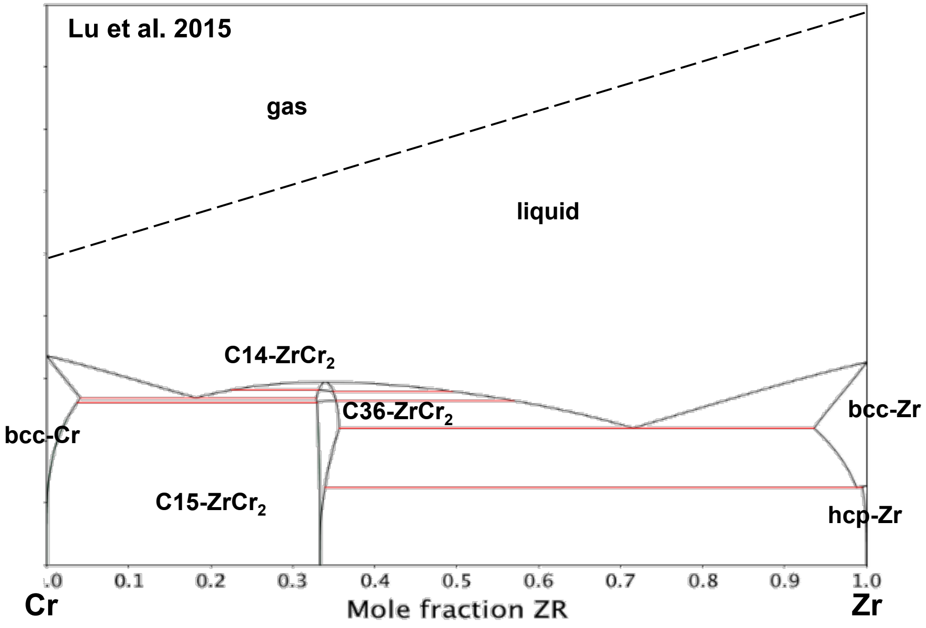
doping effect
X@Cr2Zr
Suppress
Laves phase

Thermodynamic stability, Solubility, Phase diagram

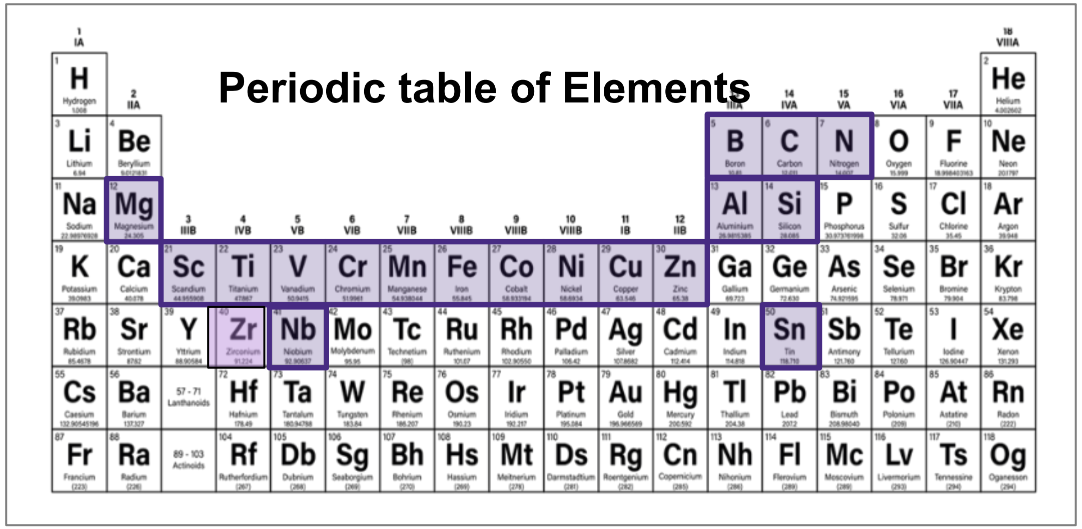
Result-1 X@Zr-Cr Destabilizing Laves Phase $ZrCr_2$

Exploring proper doping element X@$ZrCr_2$ at Cr-Zr interface to destabilize Laves phase





Lu et al. 2015



Exploring proper allying elements to stabilizing/suppressing a structure via thermodynamic stability and geometric stability.

Formation energy

Formation volume

Results

- Explored stability of doping element X@Cr-Zr
  Alloying Zn, Sn, or Mg may suppress formation of the intermetallic Laves phases while controlling volume to prevent cracking.
- Investigated element doping X@Cr-bcc to explore stable dilute X-Cr solid solution
- Importance of investigate competition/combination effect of doping elements for alloy design.
  doping element diffusion trend in 2 interfaces

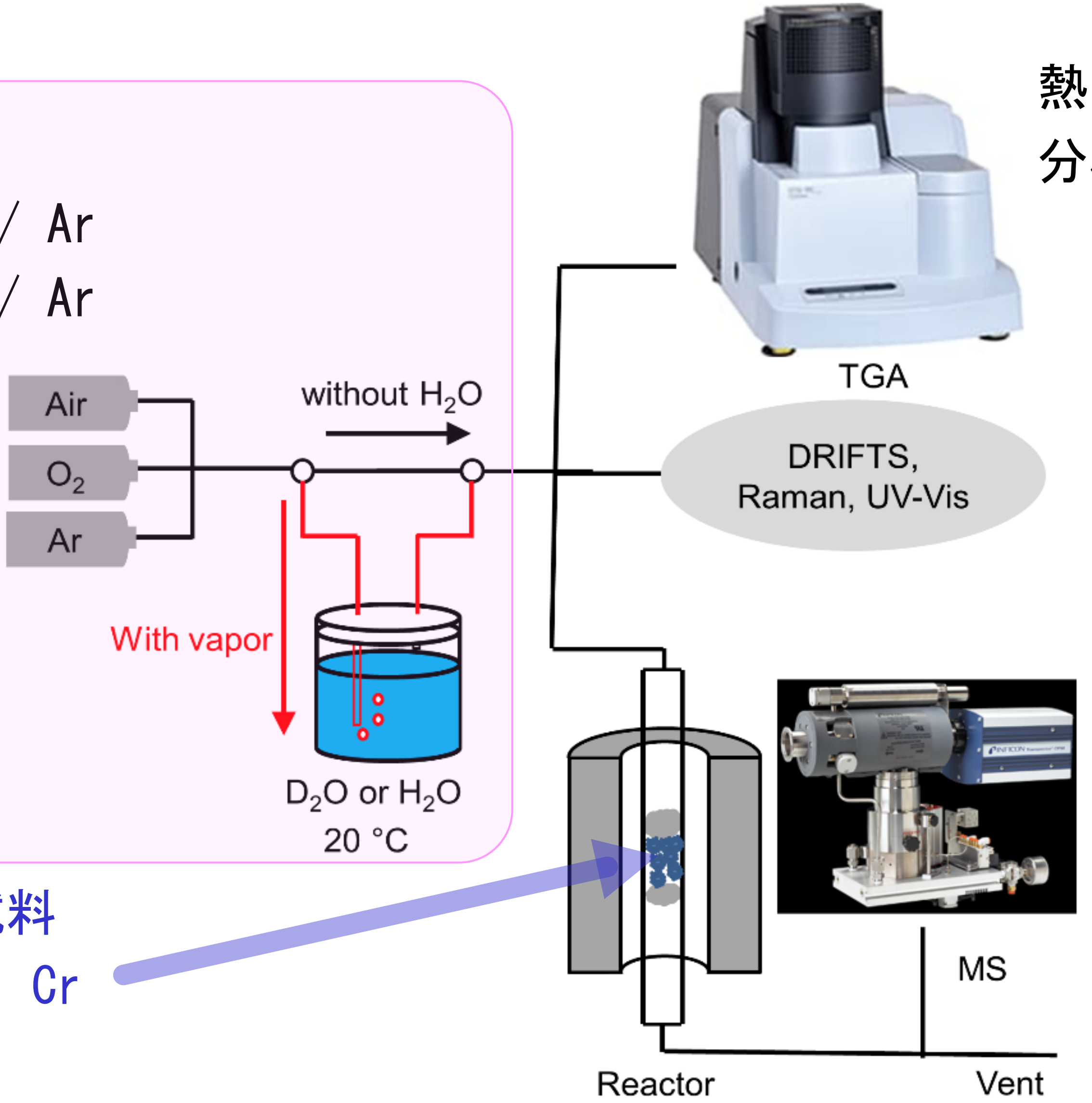
化学的作用

実験の体系

雰囲気：

(1) 2.5kPa H_2O / 20kPa O_2 / Ar

(2) 2.5kPa H_2O / Ar



熱重量分析

分析速度：5 K/min

質量分析

・細断した試料

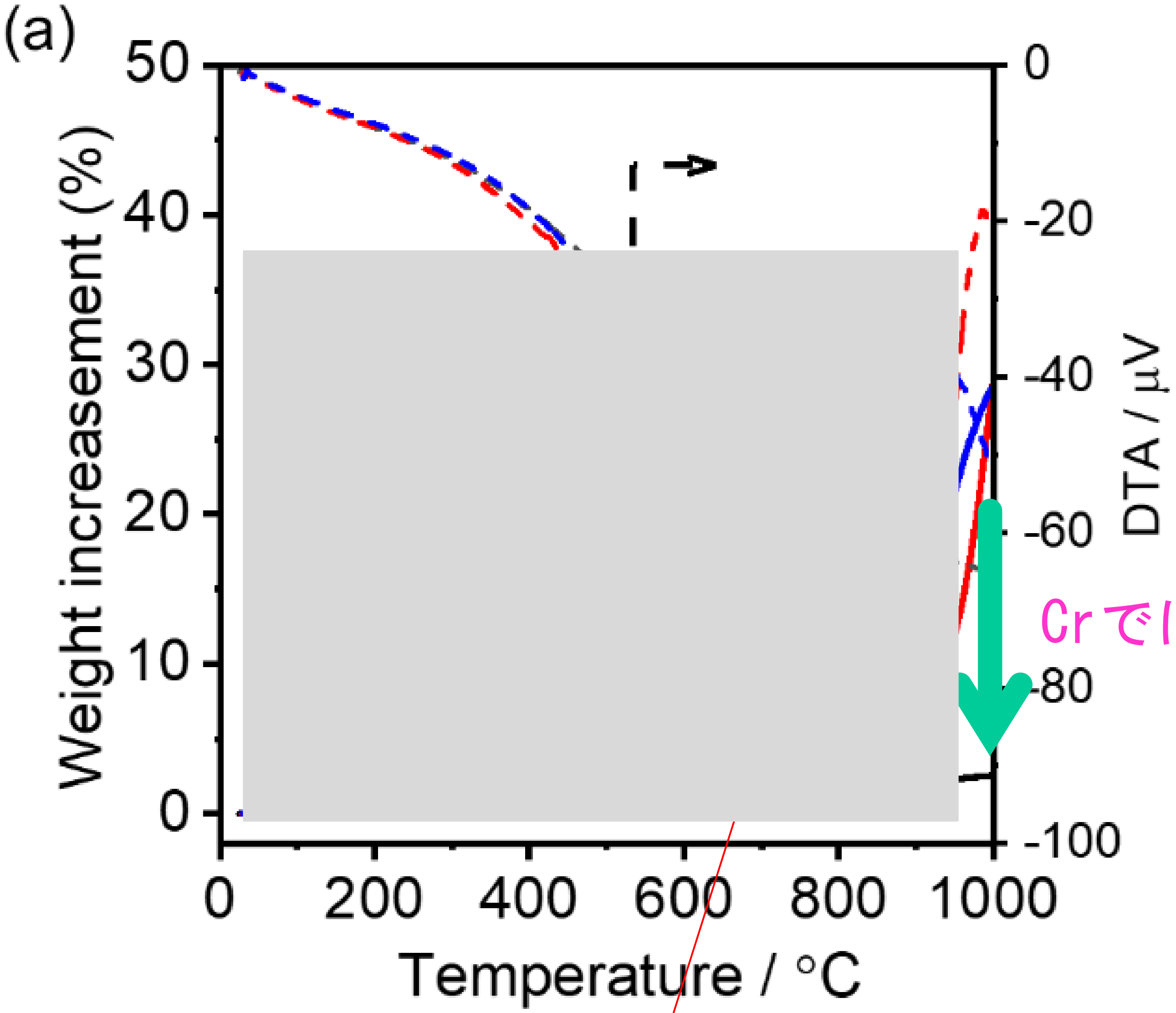
Zr、Zry、Cr

・粉末試料

Cr （比表面積一定とし速度論解析）

熱重量分析

雰囲気：
2.5kPa H_2O / 20kPa O_2 / Ar



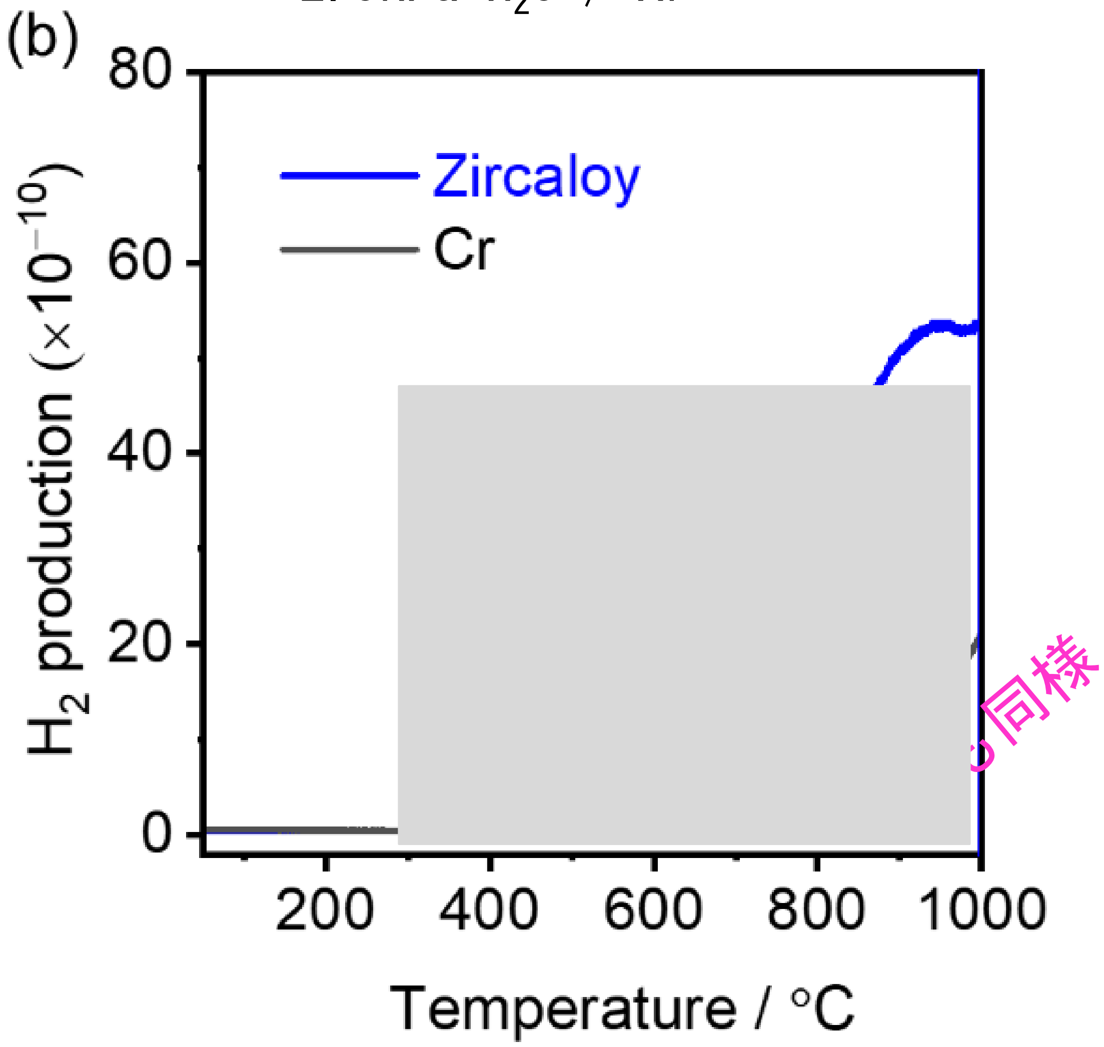
XRDで確認

Crでは酸化の抑制

ジルカロイでは800℃超で重量増加（酸化）顕著

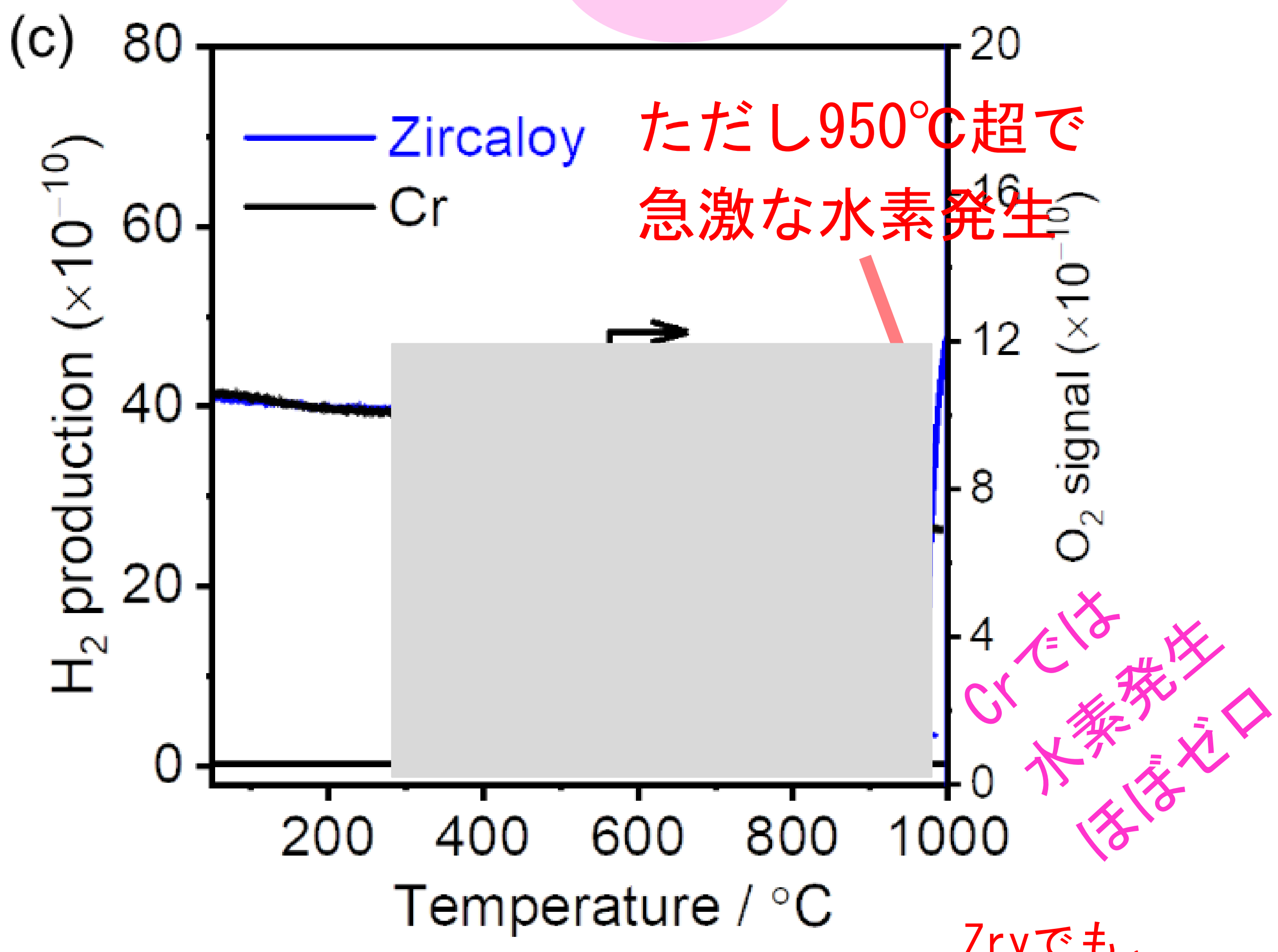
水素の発生とその抑制因子

2.5kPa H_2O / Ar



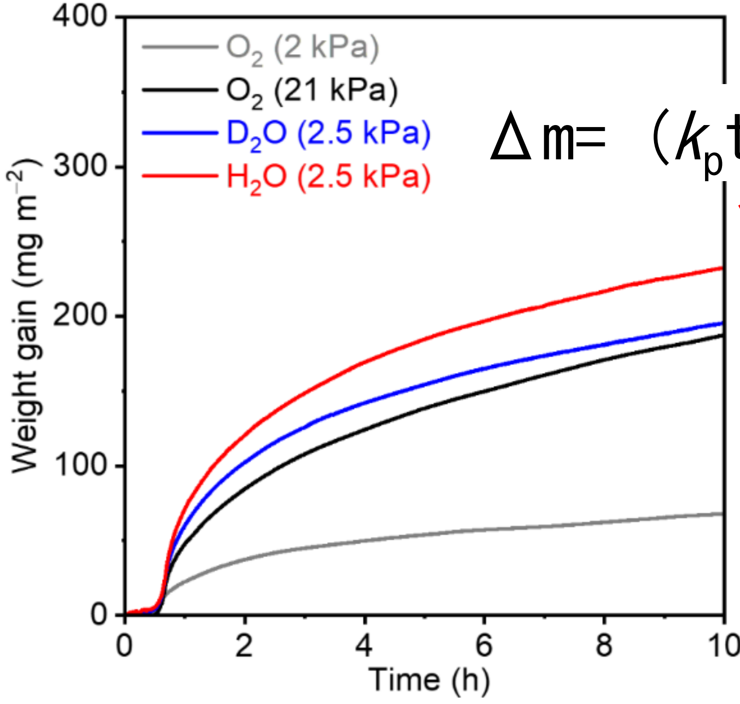
表面の急激な酸化を伴わない水素発生（触媒効果）

2.5kPa H_2O / 20kPa O_2 / Ar

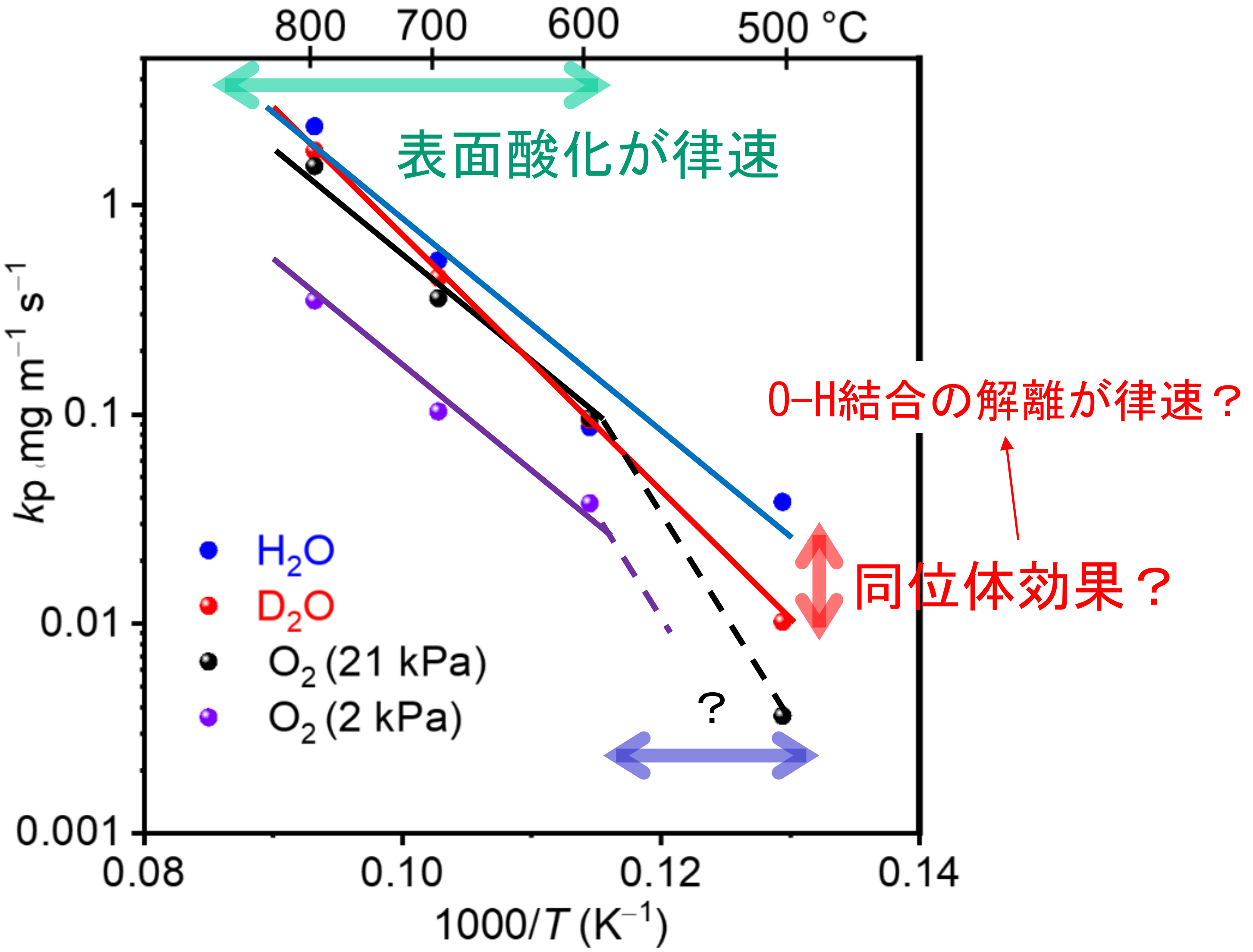


酸素による水素発生の抑制（Zryでも $\leq \frac{1}{10}$）

Cr表面酸化の速度論解析

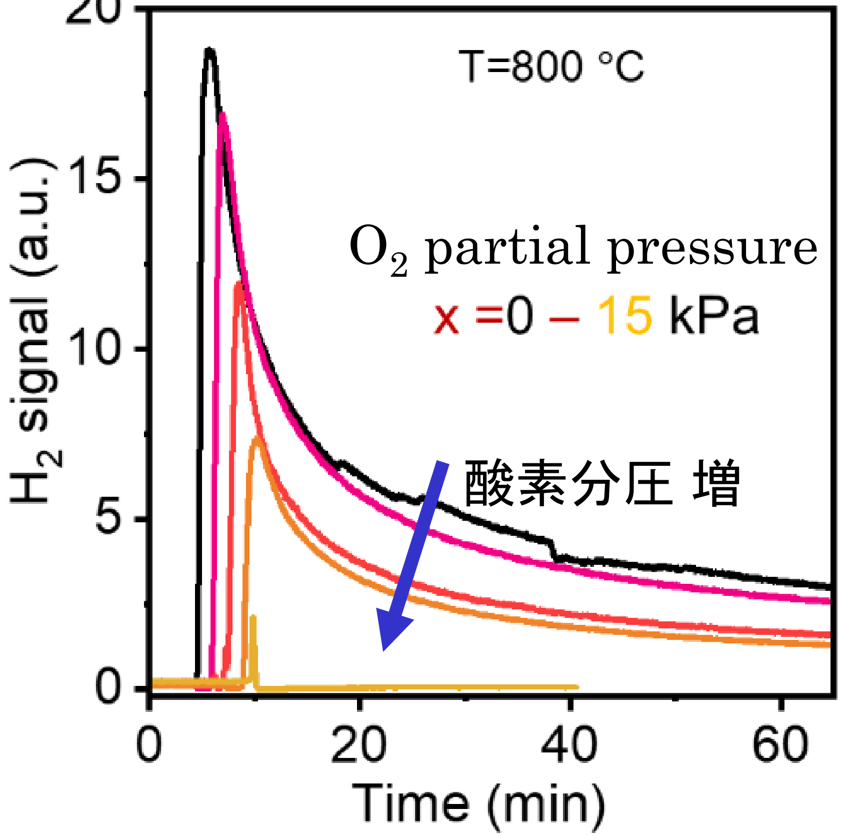


$$\Delta m = (k_p t)^{1/2}$$

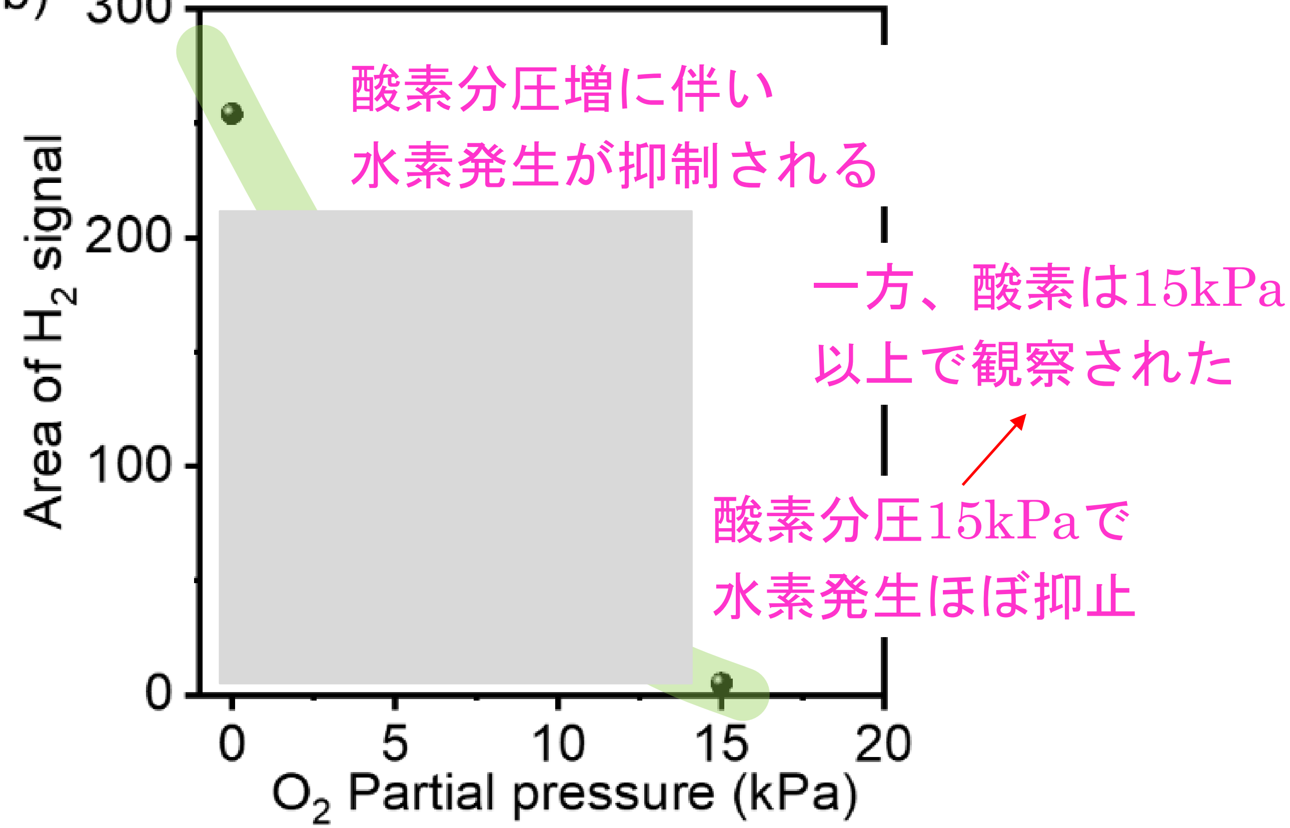


Cr表面での水素発生と抑制因子

(a)



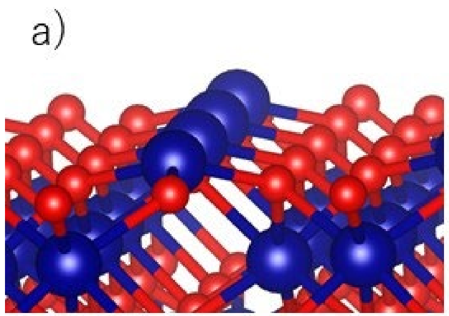
(b)



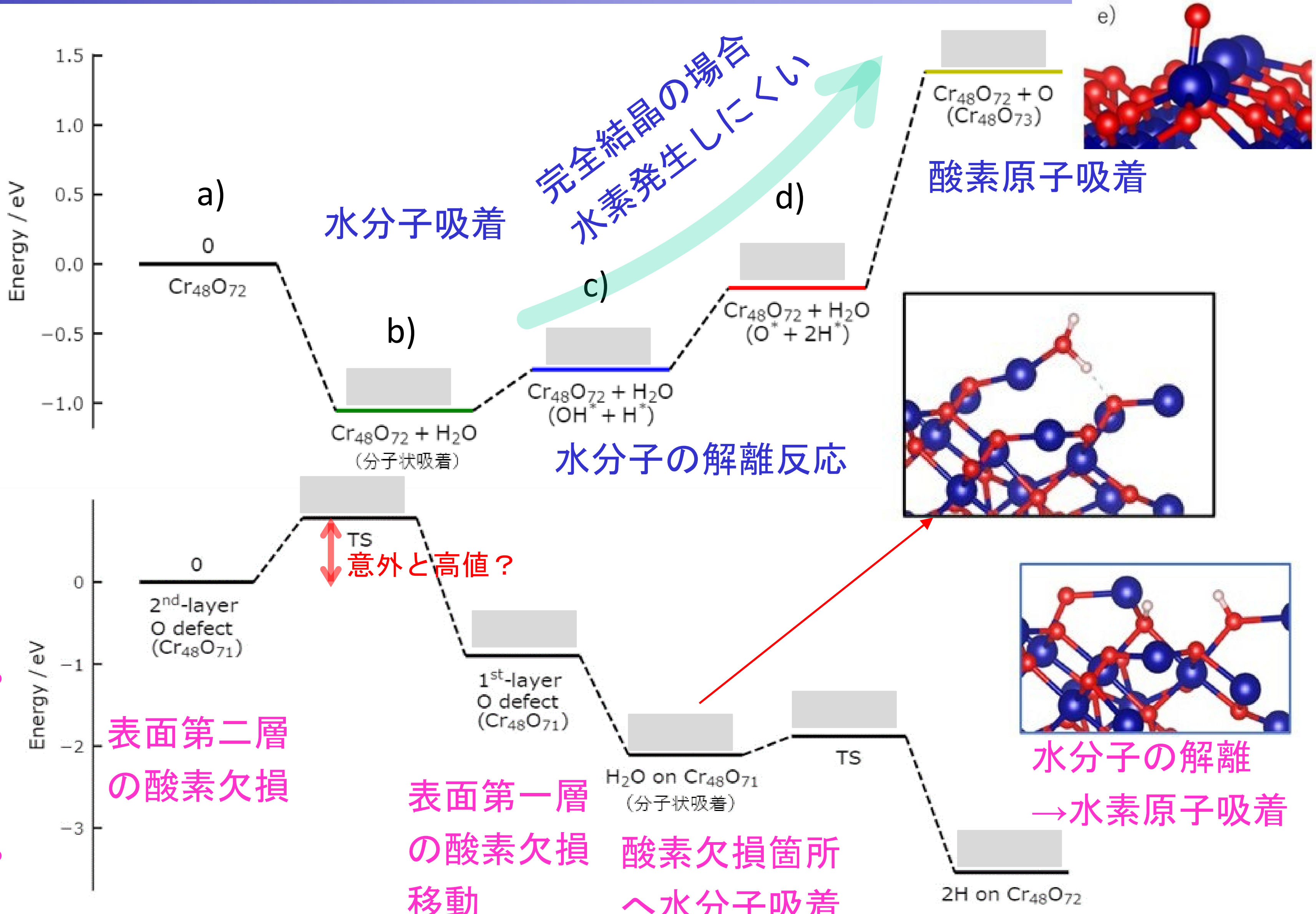
水素発生が暴露初期に限定される
→ 酸化膜による反応抑制機能

ガス中の酸素が水素発生の抑止剤
として機能している

第一原理計算による酸化Cr表面での水素発生



再構成表面 最安定構造

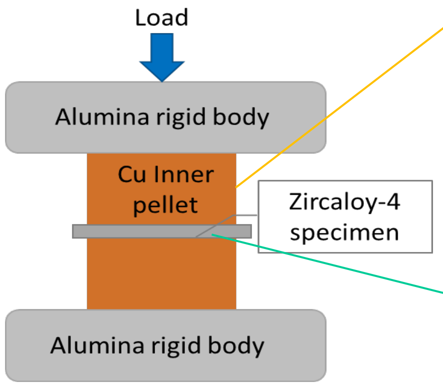


酸素欠損（酸素空孔）は
表面第一層に移動し、
水分子の解離反応を促進する。

完全結晶とは異なる反応過程
であり、今後詳細検討が必要。

機械的作用

Advanced Expansion Due to Compression Test



Metallic Inner pellets

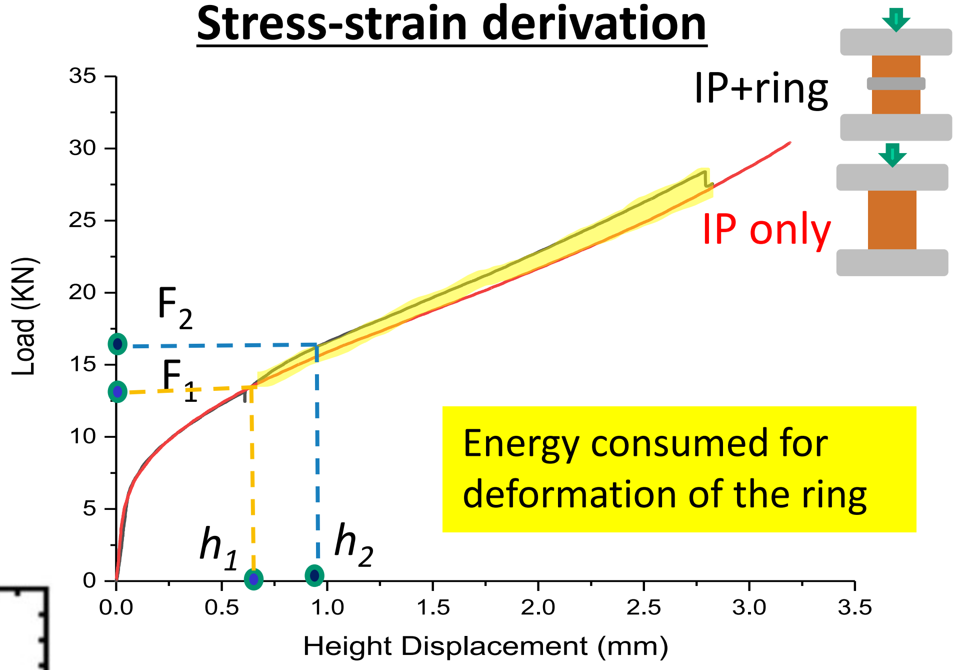
Geometry of the inner pellets

- 8 mm in diameter d_{IP};
- 8 mm in height;

Tested Specimens - ring-shaped Zircaloy-4;

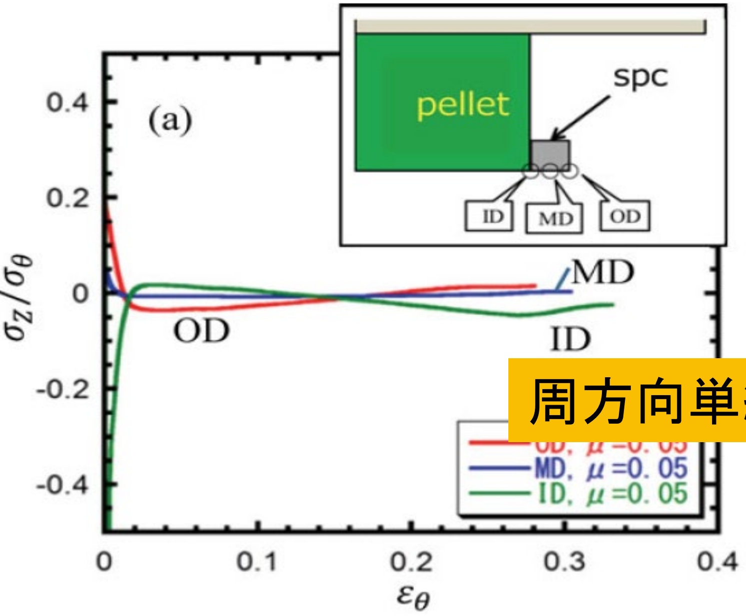
- **height of 1 mm**;
- 8.3 mm inner diameter d_R;
- 9.5 mm outer diameter;

Stress-strain derivation

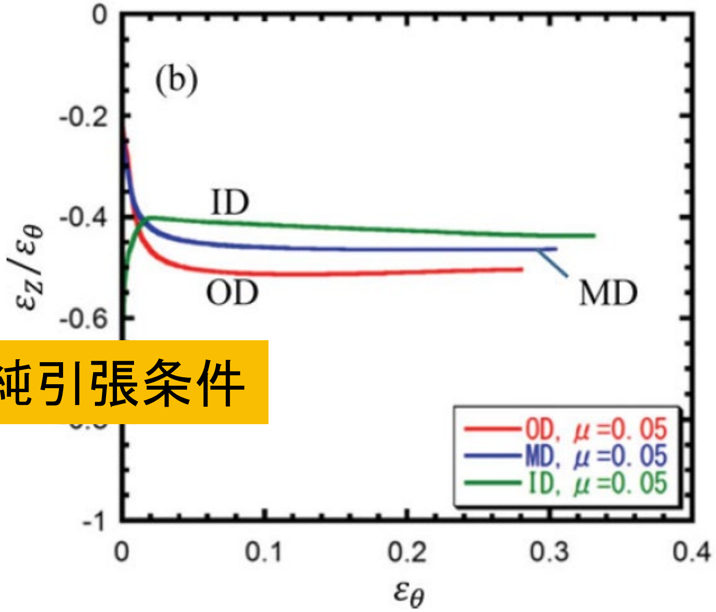


$$\frac{F_1 + F_2}{2}(h_2 - h_1) = E$$

$$\sigma = \frac{(F_1 + F_2)\cdot(h_2 - h_1)}{2V\cdot(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$$

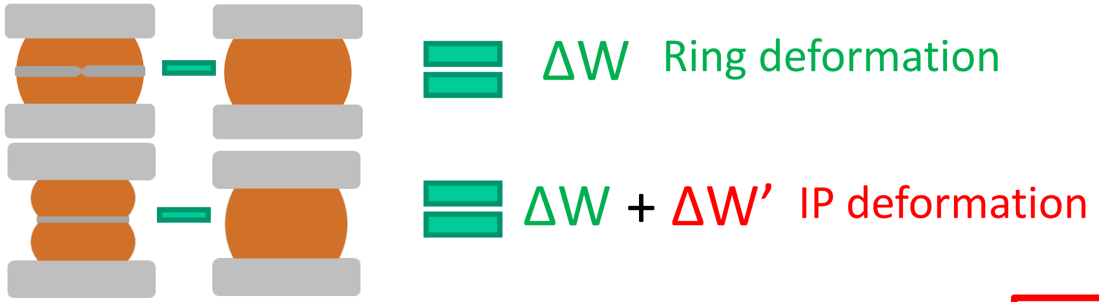


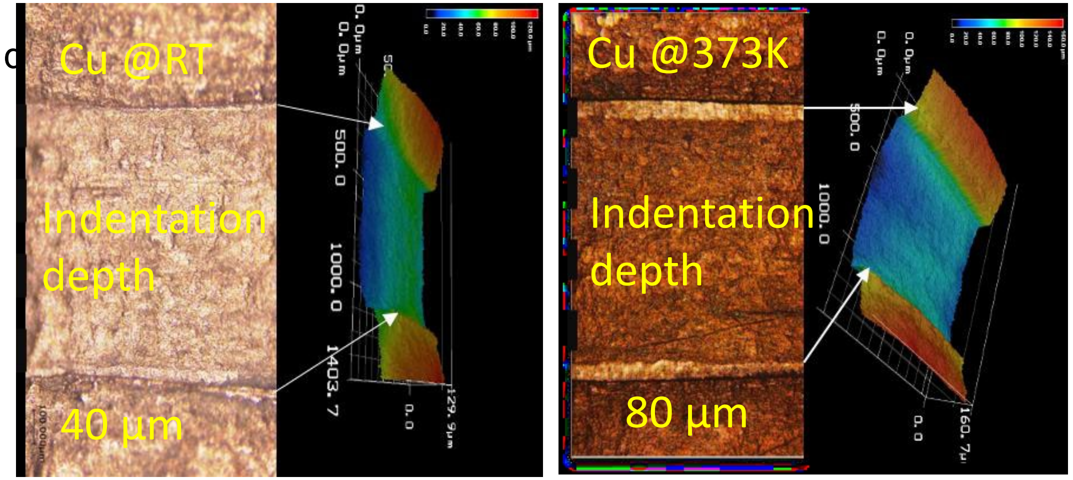
周方向単純引張条件



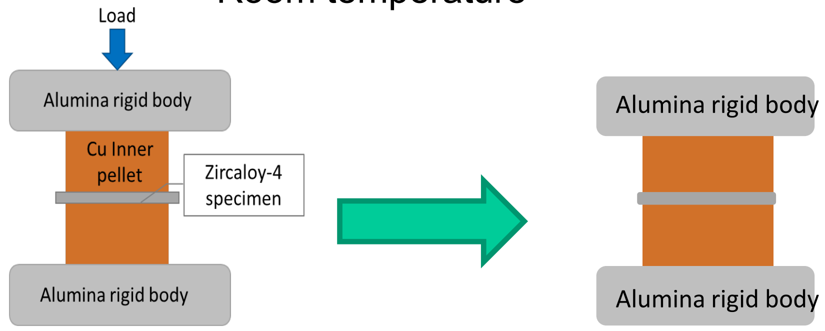
Issues:
- Softening of the Cu inner pallet at high temperatures, leads to hourglass-like d
- Max load is limited by the compressive strength of the Alumina plates;

Solutions:
- SUS 316L was used for inner pellet material instead of Cu;
- To soften the material annealing was performed;





Room temperature

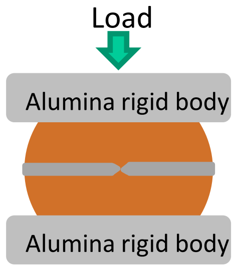


Increasing load until $d_{IP}=d_R$

Heating

Without loading

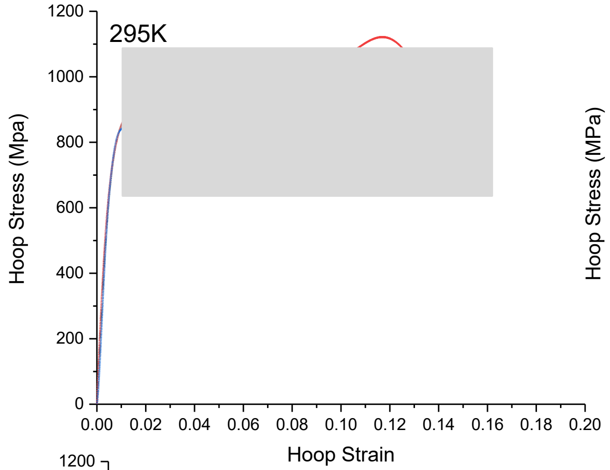
High temperature

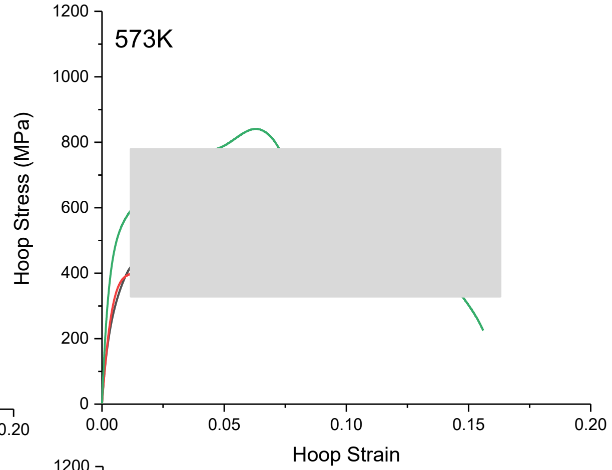


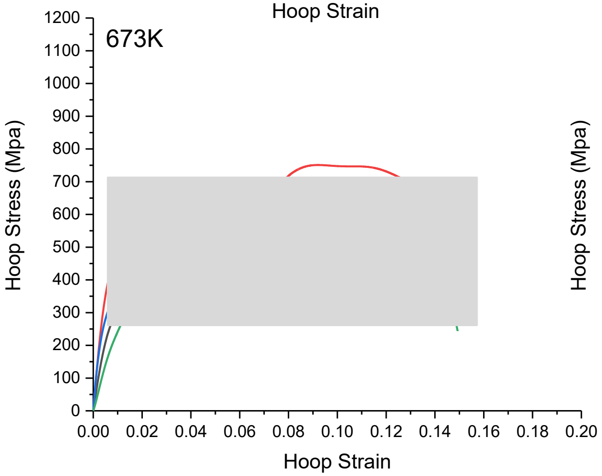
Increasing load until ring fractures

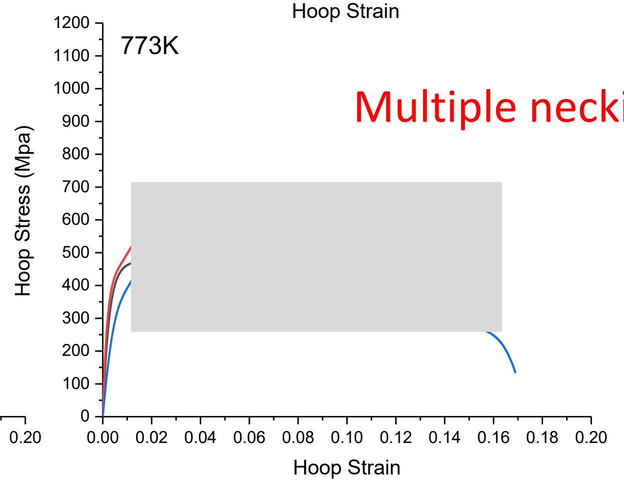
- **Inner pellet: SUS 316L annealed at 1173K**
  - 8 mm height;
  - 8 mm diameter;
- **Zircaloy-4 rings:**
  - 1 mm height;
  - 8.3 mm inner diameter;
  - 9.5 mm outer diameter;
- **Tested temperatures:**
  - 573K;
  - 673K;
  - 773K;
- **Test performed in Ar atmosphere;**

Evaluation of hoop tensile properties in Zircaloy- 4 cladding at elevated temperatures



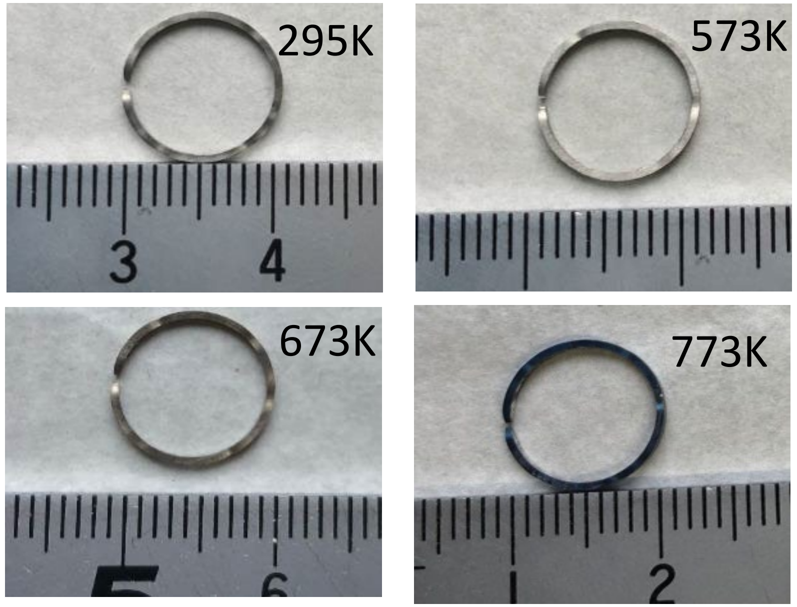


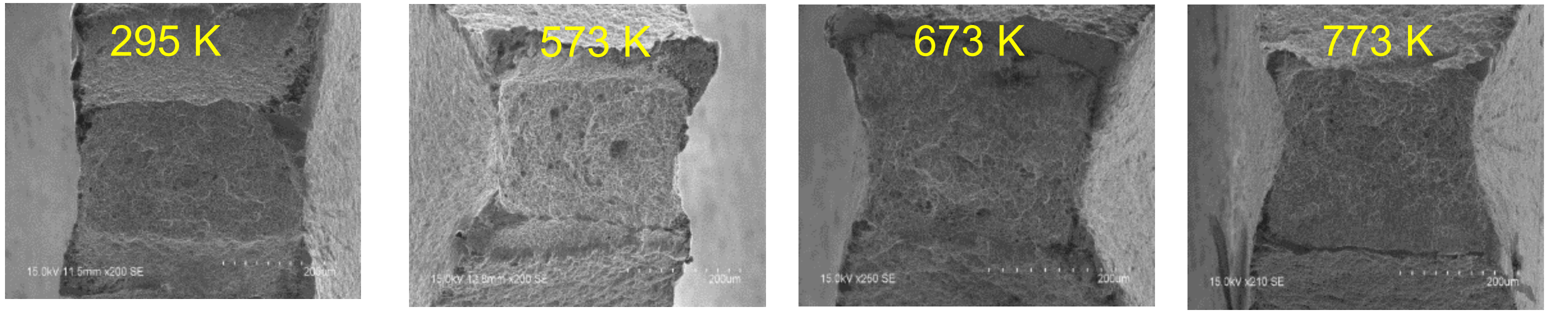




Multiple necking

Zircaloy-4 ring samples





- Multiple necking observed in all tested samples;
- Necking becomes deeper with increasing temperature;
- Samples started oxidizing at temperature above 673K;
- Ductile fracture observed for each tested temperature;
- Dimple size and depth increase with temperature;

拡散接合材の強度計測

1. experiment

Cr/Zry4 interface effect

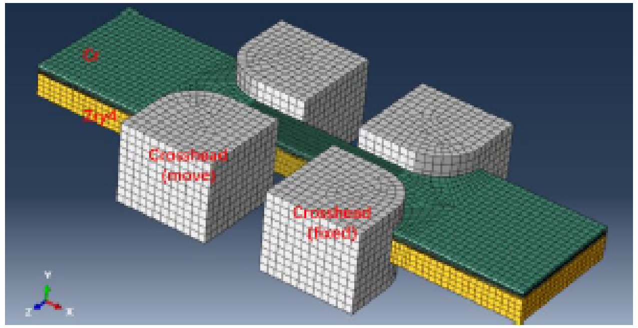
Diffusion bonding → Tensile test

Tensile test

2. Numerical modelling

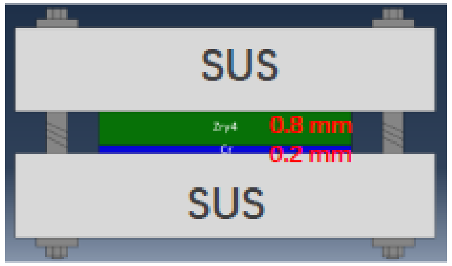
FEM

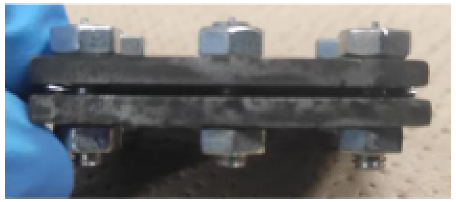
Model built in Abaqus



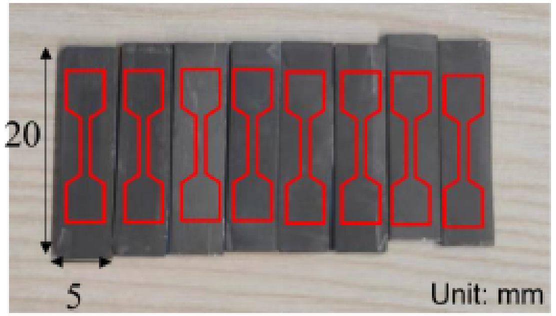
Stress evolution of Cr/Zry4 bilayer, help explain the experimental results of diffusion-bonded specimen.

Diffusion bonding set-up:



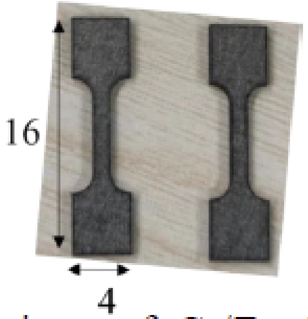


800℃(or 1000℃), 4h vacuum



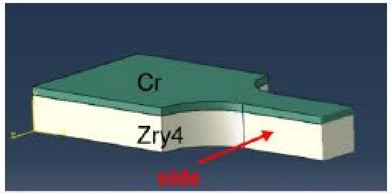
As-bonded Cr/Zry4 bilayers

Cutting (EDM)

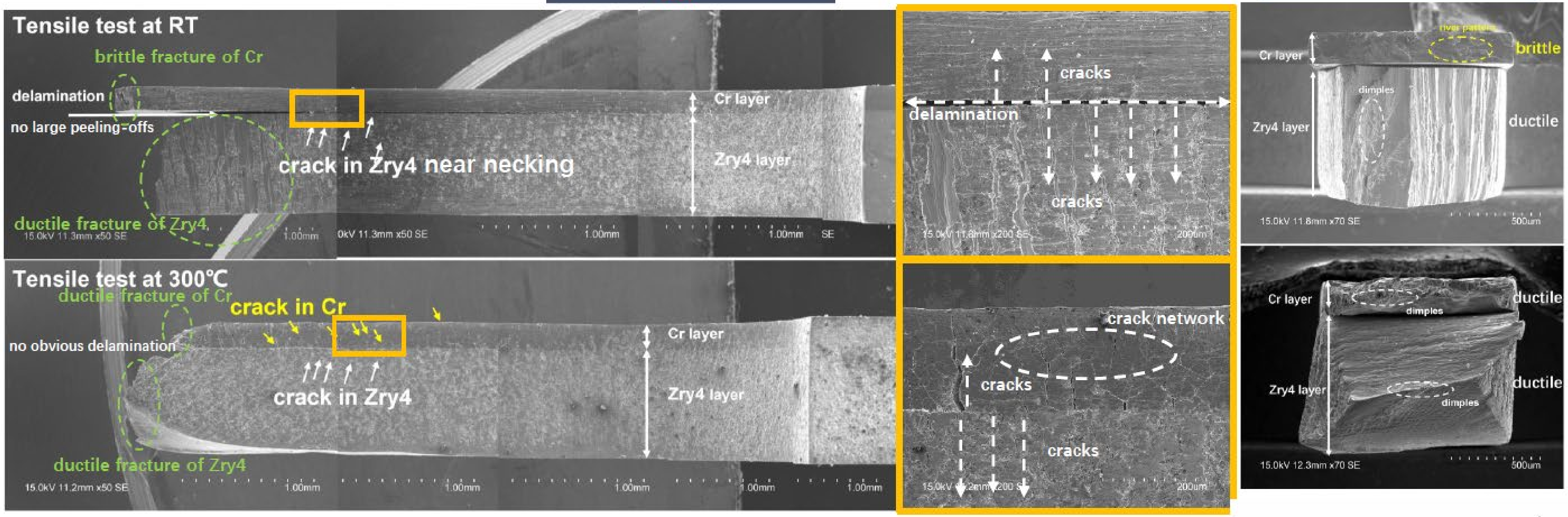


Tensile specimen of Cr/Zry4 bilayers

Fractography of Cr-Zry4 bilayer

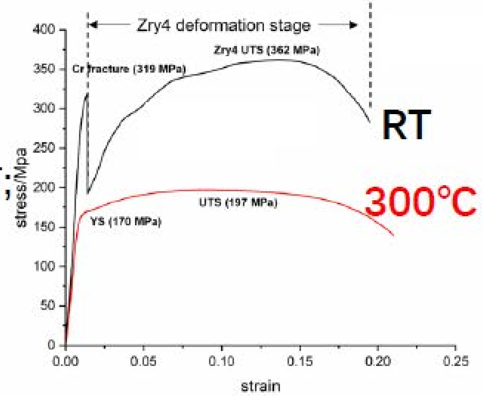


800℃-bonded



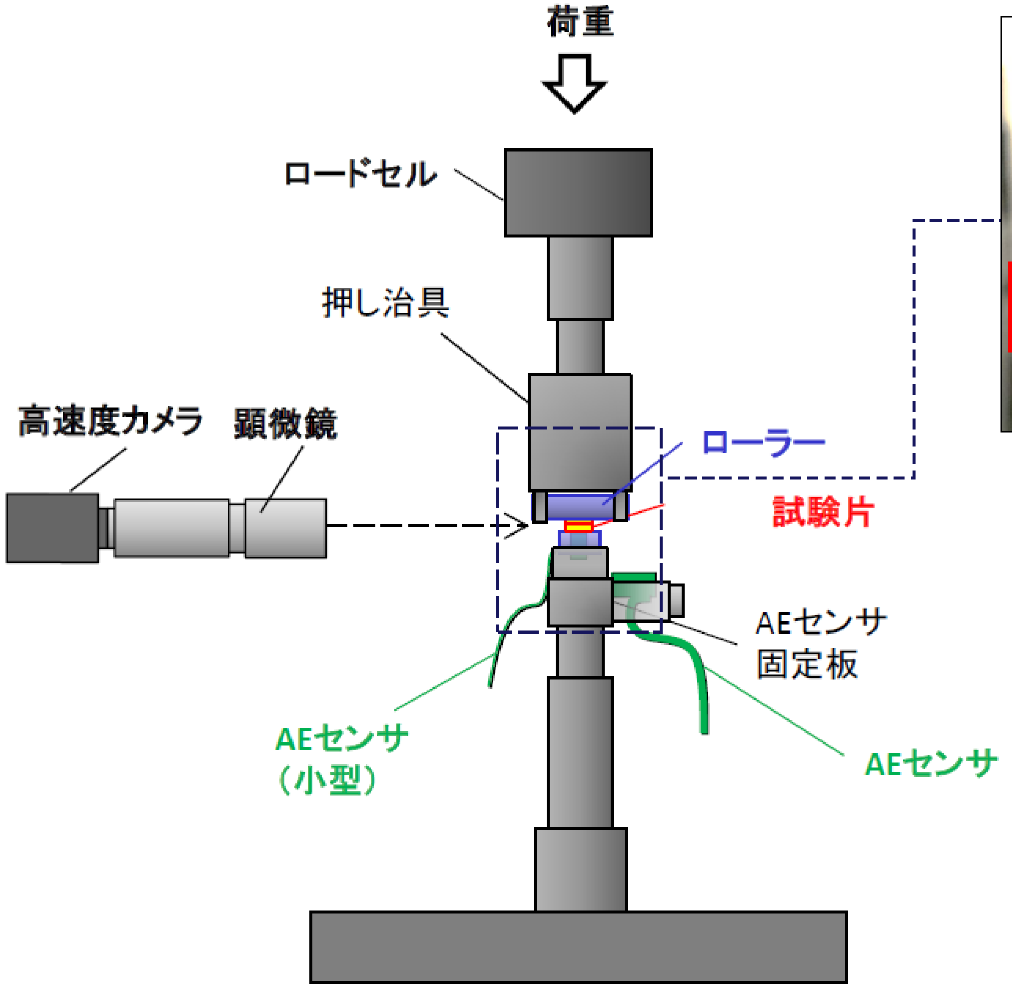
- Two-stage fracture at RT, while no mechanical response at HT;
- Clean delamination without no large peeling-offs at RT, while no obvious delamination at HT;

- A strong adhesion is obtained for 800℃-bonded Cr/Zry4 bilayer.

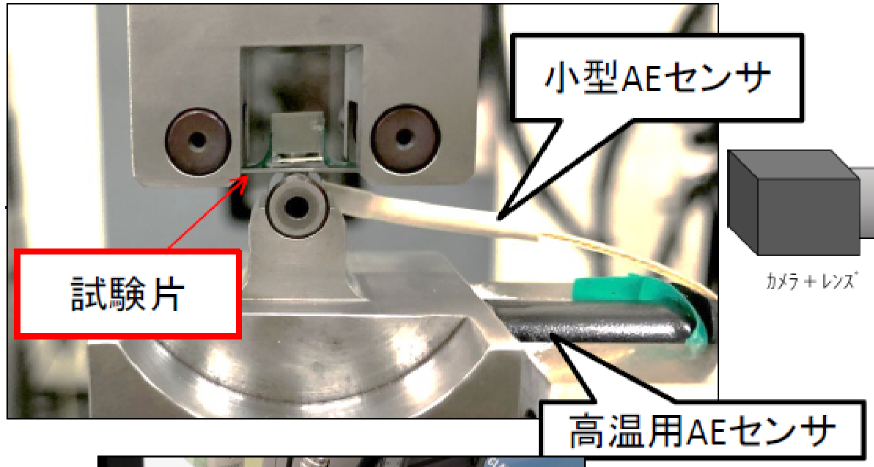


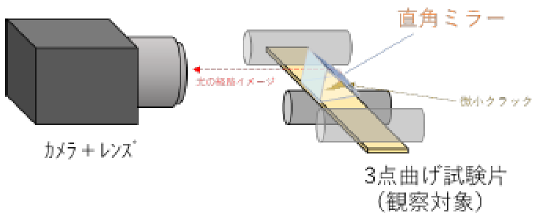
機械試験その場観察/計測手法の開発

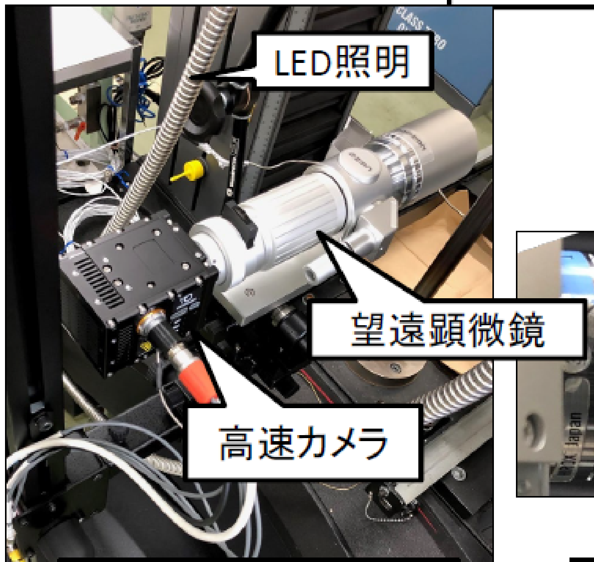
試験装置



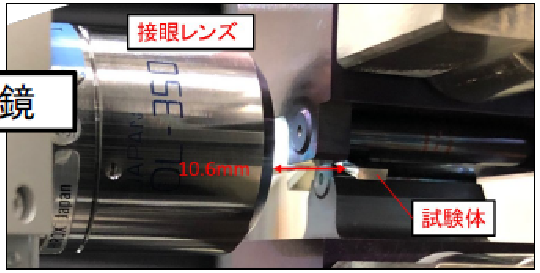
側面







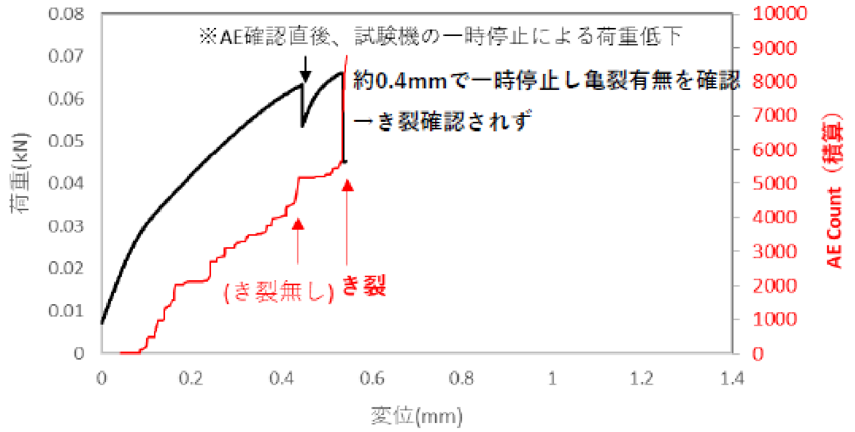
望遠顕微鏡使用時



近接顕微鏡使用時

試験結果

拡散接合材　Cr 0.2mm＋Zry 0.5mm



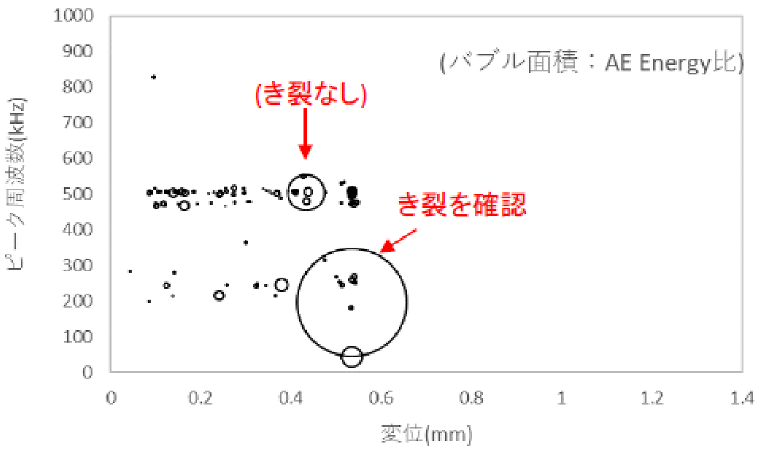
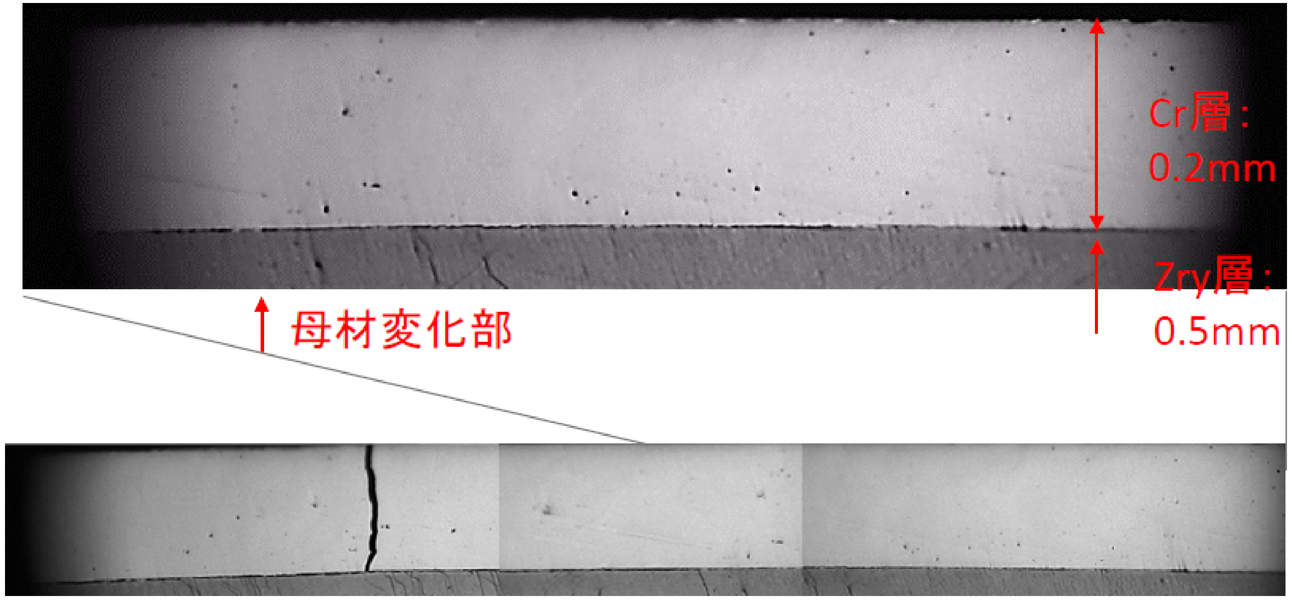


図　上：荷重-変位＋AE活動　下：AE信号-変位

撮影速度：1/10000sec （近接顕微鏡）



母材変化部

- き裂の発生と対応しないAE信号を取得
  →剥離に対応する信号と推定
- 1/10000sec以下の短時間で母材状態の変化が発生
  →荷重変化から、き裂と同時と推定
  →同時刻にAE Energyの強いAE信号を確認

物理的作用

背景と目的②

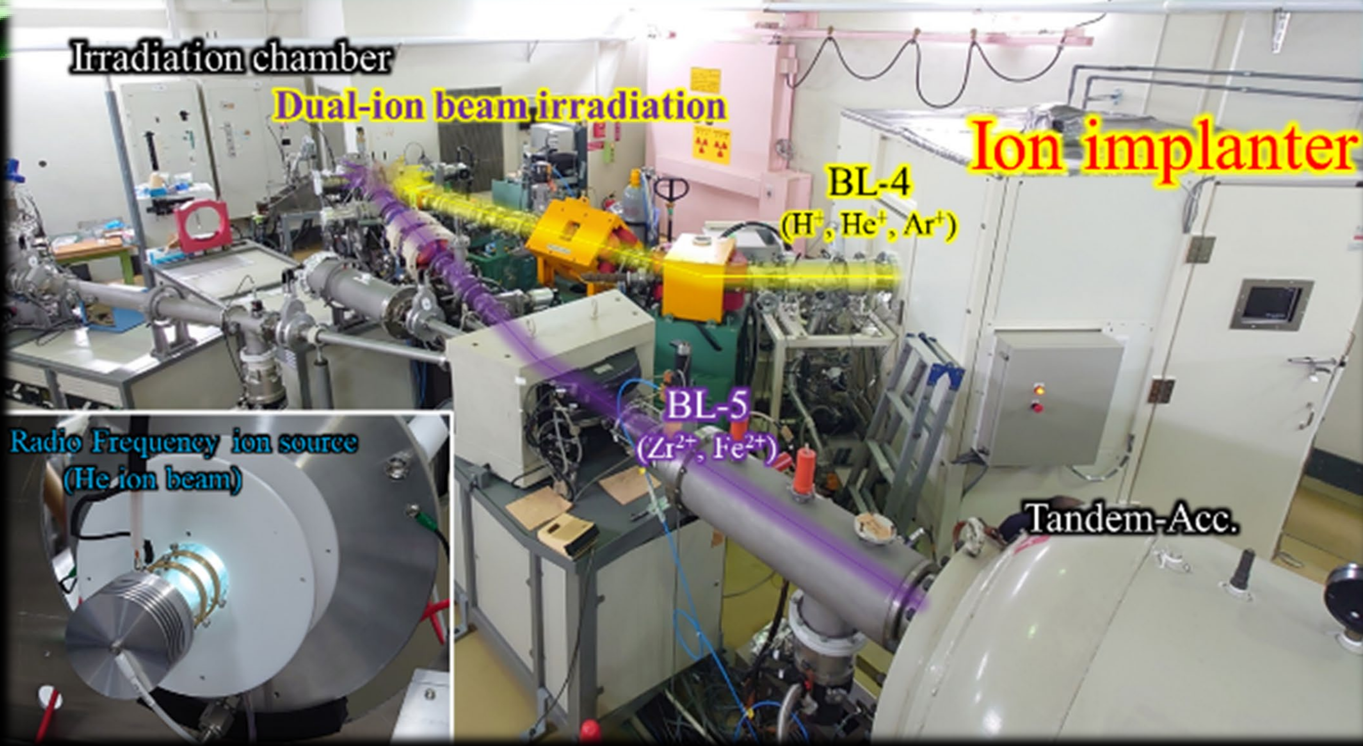
モチベーション

重畳影響(核変換H, He + 照射)下での
照射誘起非晶質化反応は？

マルチイオンビーム照射 は、有効な評価手段

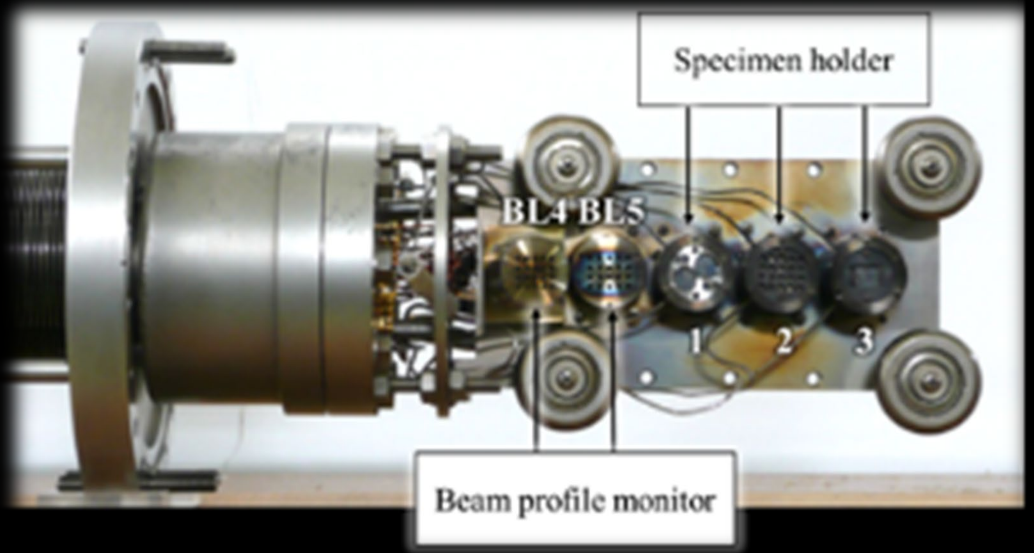
震災でバンデグラフが被災、廃棄の決定.

HITのタンデトロンビームラインに
イオン注入装置からのビームラインを連結、
二重照射設備を更新(再稼働)を実施した.



<目的>

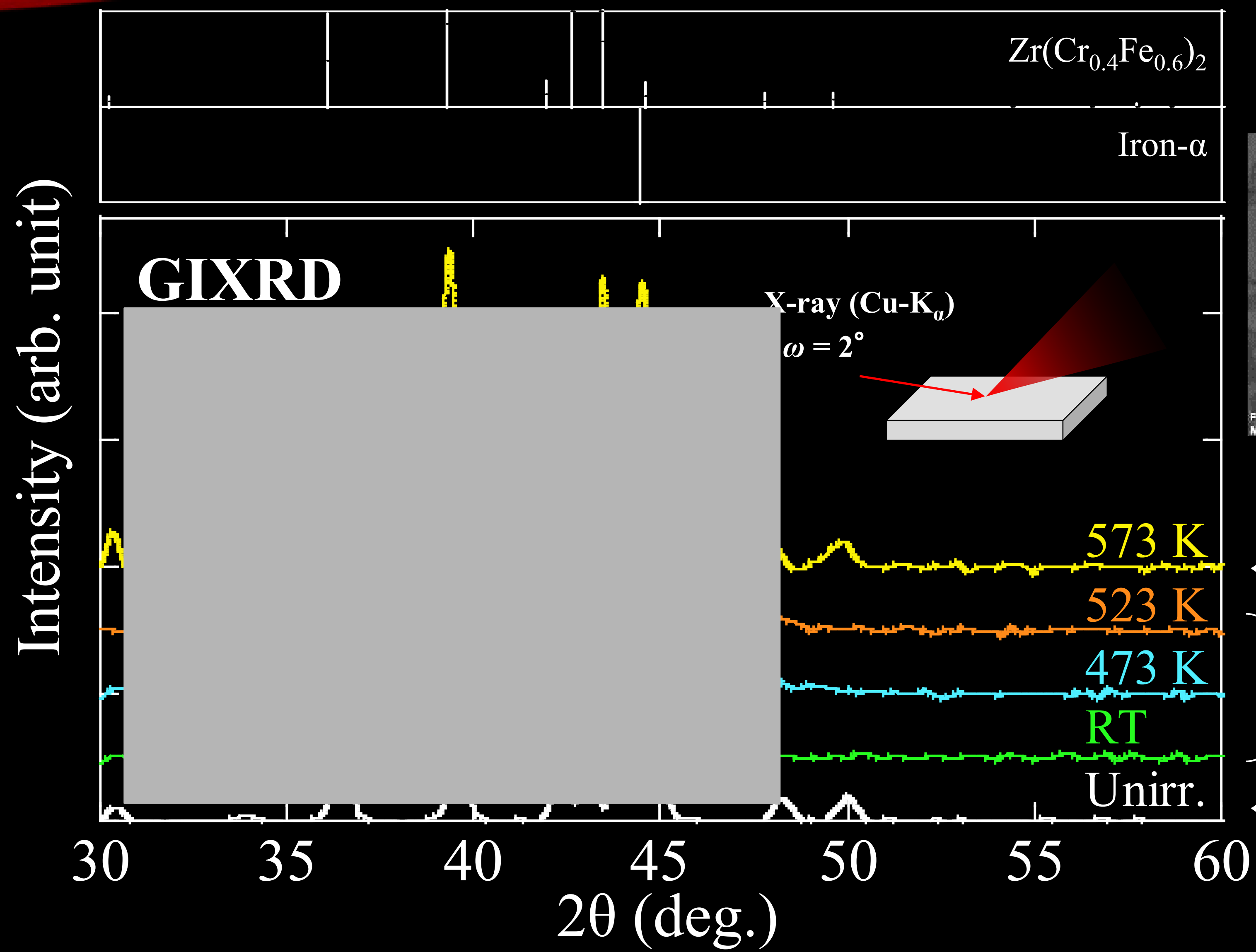
- イオン注入装置の照射性能確認
- 金属間化合物相の
  照射誘起相変態挙動を明らかにする



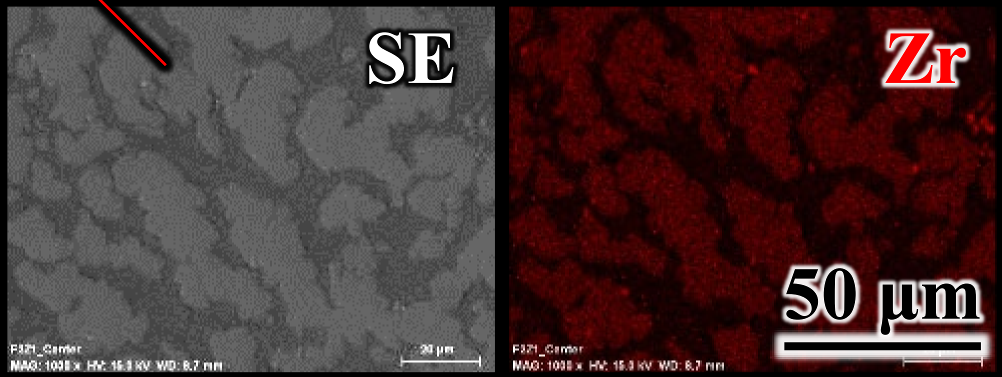
結果：$Zr(Cr,Fe)_2$ラーベス相の照射誘発非晶質化 (RIA)

GIXRD *Grazing Incident X-ray Diffraction*

Cu-Kα, ω = 2 deg. , Step = 0.001 deg.



$Zr(CrFe)_2 + 180\ keV\ He^+ \rightarrow \begin{cases} Amorphous_{\ (T<523\ K)} \\ Crystal_{\ (T>573\ K)} \end{cases}$

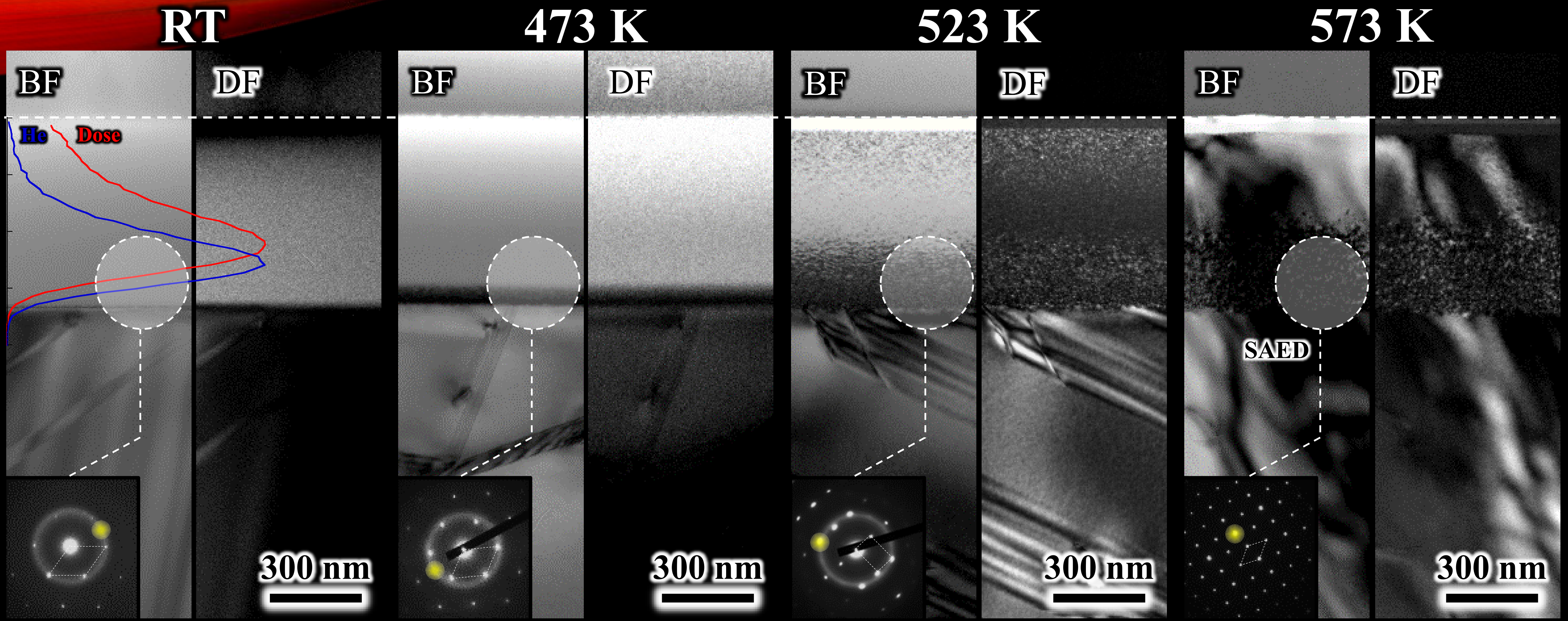


← 未照射材と同様

ピークが消失、非晶質ピークが出現
(母相 Iron-αは、変化なし)

← $Zr(Cr,Fe)_2$からの回折ピーク

結果：縦断面TEM観察



$Zr(Cr,Fe)_2$の照射誘起非晶質化（RIA）を確認

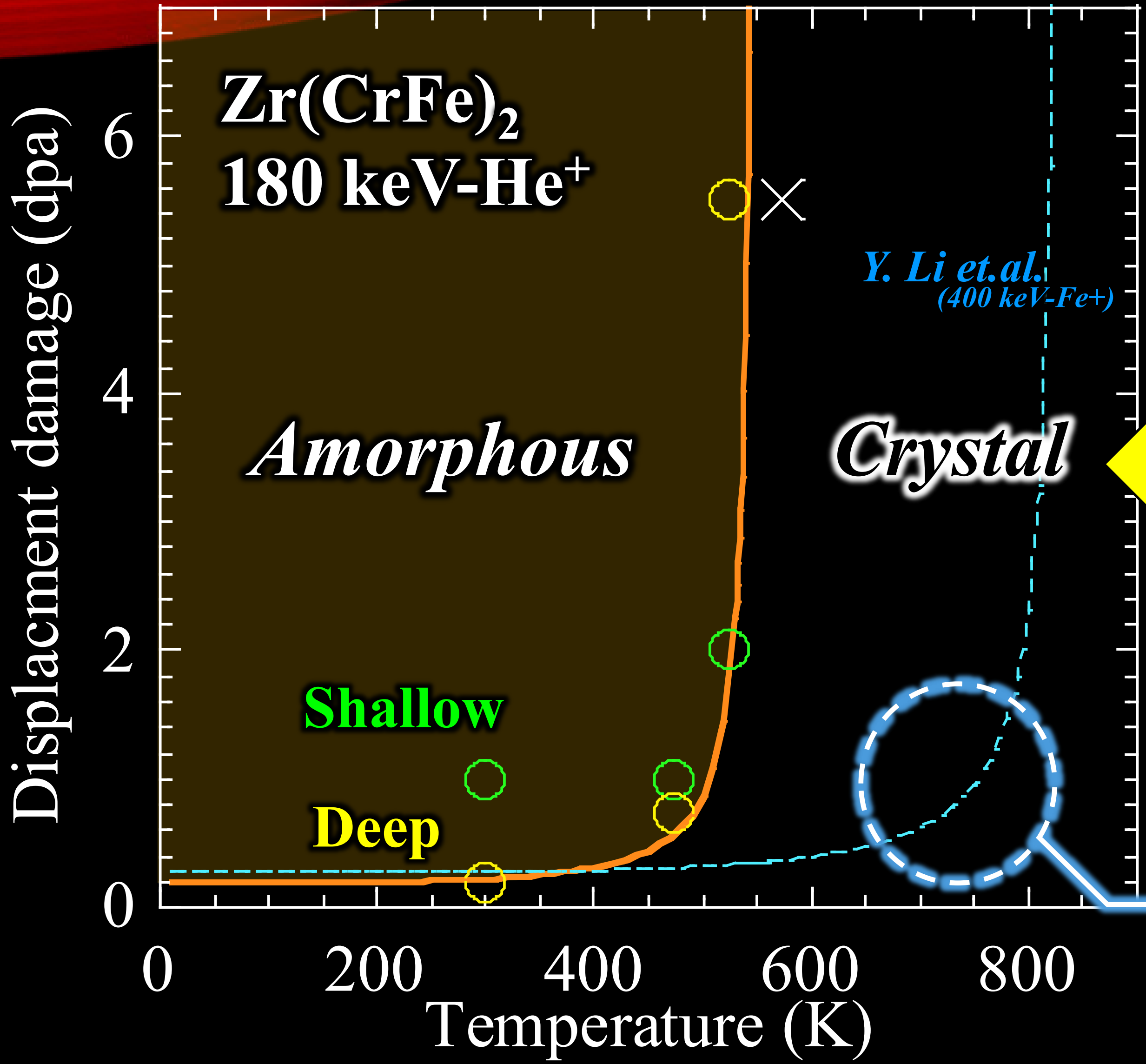
RT＆473 K　：ダメージ領域の概ね全域

523 K　：中央領域のみ（上端/下端部は結晶性を維持）

573 K　：RIAは確認されない

ダメージピークの前方(Shallow)、後方(Deep)でのRIA閾照射量を評価.

結果：照射温度、照射量依存性



Direct-impact model : $D_C = \dfrac{D_0}{1-exp\left[\left(\frac{E_a}{k}\right)\left(\frac{1}{T_C}-\frac{1}{T}\right)\right]}$

D_C : Critical dose for amorphization
D_0 : 〃 extrapolated at $T = 0$ K
E_a : Activation energy for the dynamic annealing of a cascade
T_C : Critical temperature for amorphization
T : Irradiation temperature
k : Boltzmann constant.

T_C : ～548 K
E_a : ～0.13 eV (D_0を 0.2 dpaと仮定)

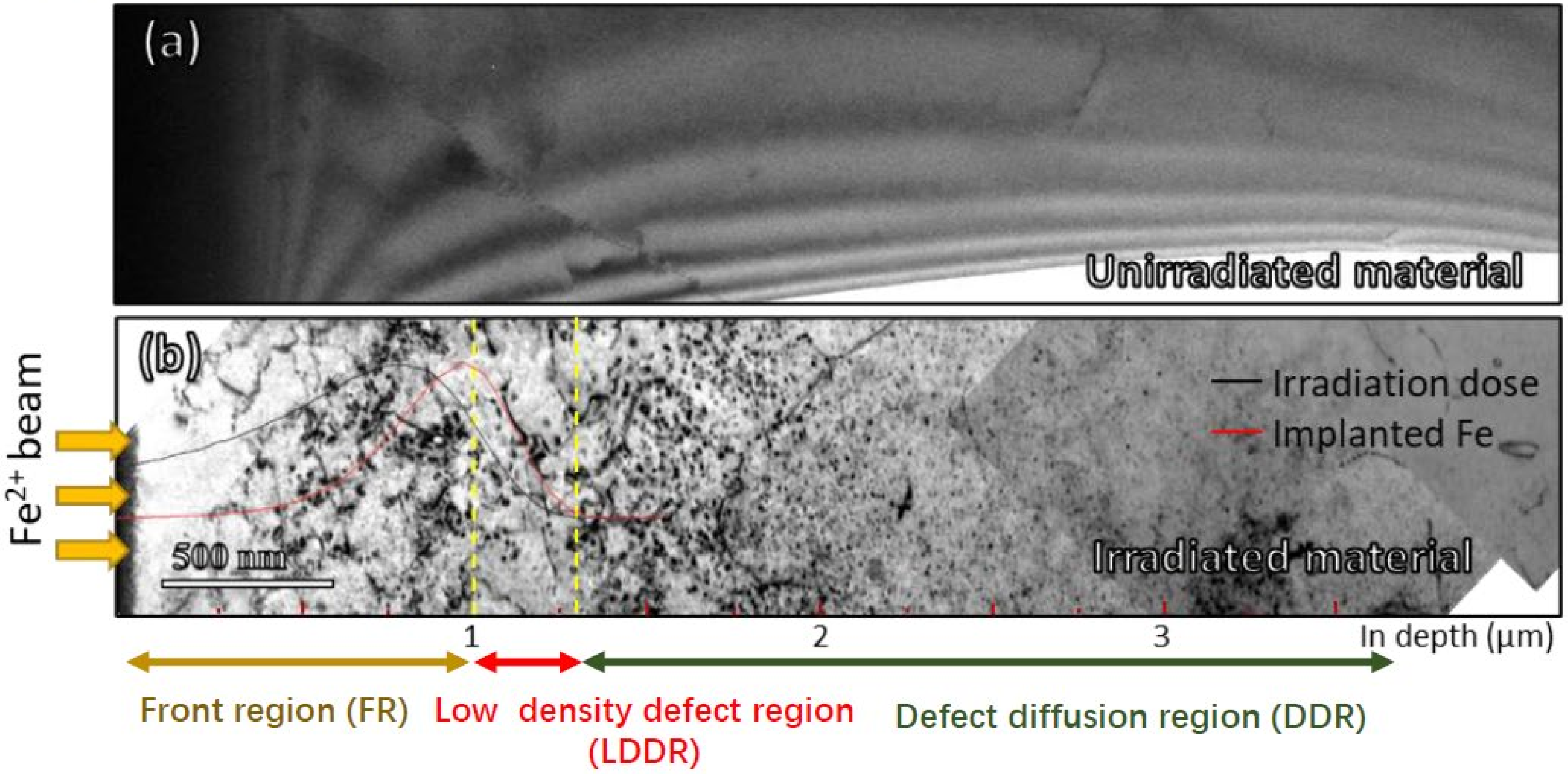
Liらの結果も E_a< 1 eVと見積もっている.
"弾き出し+回復" プロセスでは説明できない.
E_aに物理的意味はない.

Q：緩やかな立ち上がりが意味する物理描像は？

Ref. [1] Li et.al., NIMB (2022)
[2] Weber et.al., NIMB (2000)
[3] Wang et.al., Phys. Rev. (2000)

照射損傷の観察、イオン注入影響確認

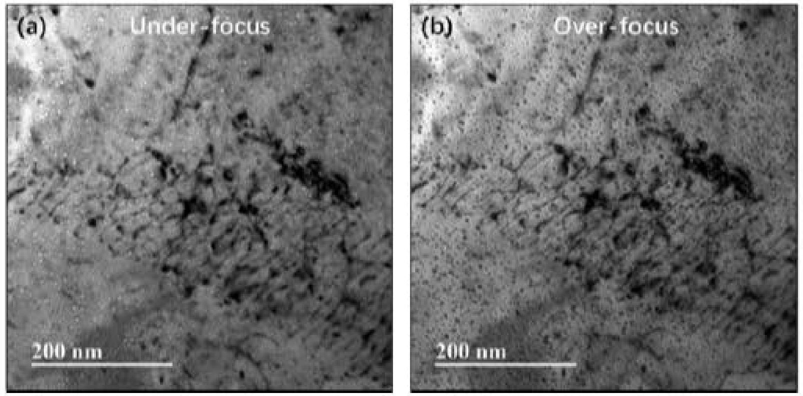
- The defect distribution depth >> the Fe penetration depth > the irradiation damage depth.
- According to the defect distribution:
  I. Front region
  II. Low density defect region
  III. Defect distribution region
- Voids only formed in the irradiated region.

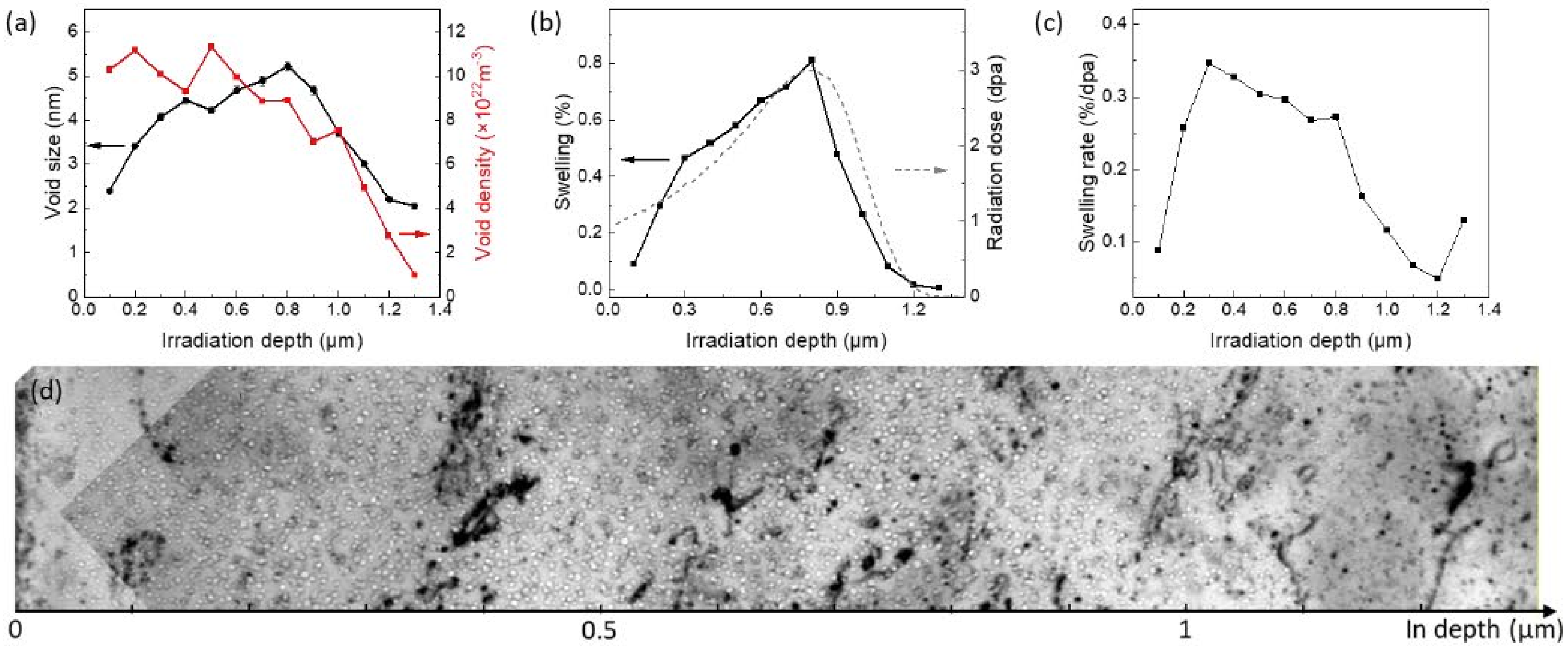


ボイドスウェリングの確認

Irradiation: 2.8 MeV Fe^{2+} @ 550±2 ℃ to 3 dpa
Sample preparation: FIB + Flash polishing
TEM observation

- The swelling was quantified based on the void size and density.
- In general, the swelling matches the SRIM simulated irradiation doses distribution.
- The swelling rate close to the peak region is around 0.3%/dpa.
- Grain boundaries can act as an effective sink for point defects.

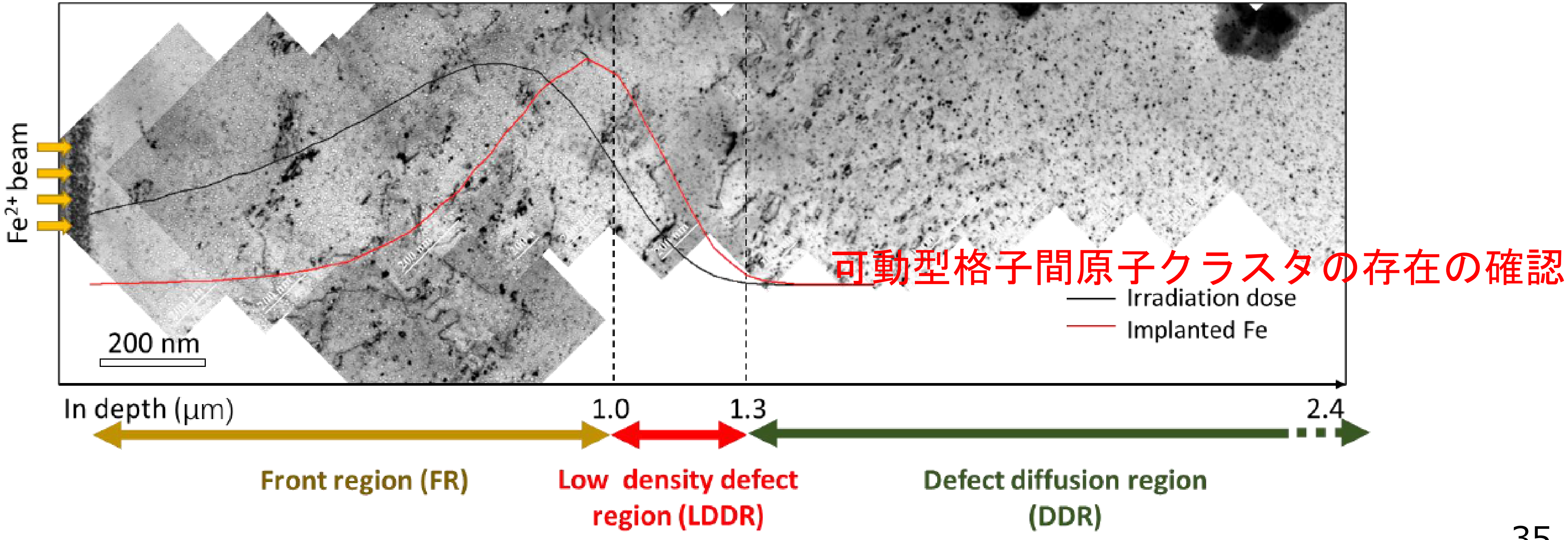




照射欠陥（転位ループ）の観察

- All the loops b=1/2 <111> and mostly are pure edge loops.
- The interstitial loop ratio increases with irradiation depth. (analyzed ~100 loops)

Region	FR	LDDR	DDR	
In depth (nm)	0-1000	1000-1300	1300-1600	2200-2400
I-loop ratio				



まとめ

- Cr被覆ジルカロイの開発のため、体系的に課題を設定し、材料開発、機械的作用、物理的作用、化学的作用を総合的に研究する体制を構築した。
- 実験的理論的研究の進捗により被覆材候補合金の材料開発が進行中である。
- 化学的作用について、Cr被覆による腐食抑制と水素発生抑制の確認とその機構解明を行った。
- Crでは酸化と水素発生の両方が大幅に抑制されることを確認した。
- 一方で、金属表面における触媒反応に起因した（酸化を伴わない）水素発生については、Cr、Zry双方で確認された。
- 機械試験法として、管形状材料の機械的性質評価法開発、その場機械試験法開発を進めており、今後Cr/Zry接合材へ本格的用が進む。
- 物理的作用に関し、Cr中の照射損傷の形成の詳細解析が進んでいる。