

令和 6 年 6 月 15 日現在

機関番号：51101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2023

課題番号：18K04997

研究課題名（和文）福島原発の早期廃炉実現に向けた事故過程推定用微細組織 - 熱履歴データベースの開発

研究課題名（英文）Development of a microstructure-thermal history database for accident process estimation to realise early decommissioning of the Fukushima nuclear power plant.

研究代表者

古谷 一幸 (Furuya, Kazuyuki)

八戸工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：70354660

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：次世代原子炉では、特に鉄系材料において、より高温での使用がエネルギー効率を高める。照射下では、fcc結晶構造を持つ鉄系材料はクリープ特性が低下し、寿命が大幅に低下することが知られている。また、CoやNi等が高い誘導放射能を有することが知られている。このため、bcc結晶構造を持つ新しい高エントロピー合金（Fe-20Mn-15Cr-10V-10Al-2.5C）の製造と特性評価を初めて試みた。本研究では、このような元素系が、これまで知られていなかった特性、すなわち、純タングステンを超える硬度や、これまでに研究されてきた核融合炉材料や様々な高エントロピー合金よりも高い耐照射性を有することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

特に高温での高い耐放射線性と耐食性は、基礎科学や応用に供される高エネルギー加速器を用いた施設で扱われる装置にも求められ、さらなる高出力条件が必要とされ、このような高エネルギー負荷に耐える装置や材料が不可欠である。次世代原子力システム（核融合炉、高速炉、新型核分裂炉）、高エネルギー加速器ターゲットシステム、航空機や自動車の磁気モーターなど、より高性能（強度、耐熱性など）で低放射化特性を持つ革新的な材料やデバイスが求められている中で、本研究は、優れた高温強度や耐食性を有するだけでなく、放射化し難く、照射損傷にも強い新しい合金の創製を目指しており、本合金がもたらす革新的な波及効果は計り知れない。

研究成果の概要（英文）：In the next generation of nuclear reactors, higher temperatures will increase energy efficiency, especially in ferrous materials. Under irradiation, ferrous materials with an fcc crystal structure are known to have reduced creep properties and a significantly reduced lifetime. In addition, Co, Ni and other materials are known to have high induced radioactivity. Therefore, a new high-entropy alloy (Fe-20Mn-15Cr-10V-10Al-2.5C) with a bcc crystal structure was produced and characterised for the first time. The present study shows that such an elemental system has previously unknown properties, i.e. hardness exceeding that of pure tungsten and irradiation resistance higher than previously studied fusion reactor materials and various high-entropy alloys.

研究分野：鉄鋼材料

キーワード：高エントロピー合金 耐照射性 照射脆化 弾き出し損傷 ナノ硬さ 低放射化 核融合炉 小型モジュール炉

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所(福島第一)の事故過程解析は、事故時のマージン評価(例えば、格納容器破損への裕度)を通じ、再稼働後の軽水炉安全性確保のために重要であり、また炉内に残存する機器の強度推定等の点で、福島第一での廃炉作業の安全な遂行にも重要性を持つ。一方、炉内状況の把握は、強い放射線のためもあり、進捗に大きな困難が伴う。この問題を緩和する方法の一つとして、 μm オーダーの微小な試料から微細組織や微小領域での強度評価を行うことで、炉内各部の機器の温度履歴を推定し、事故過程に関する情報が抽出できる技術の開発を提案する。

このような技術の開発は、より大きな試料が取出せるようになった後でも極めて有用である。すなわち、炉内から採取される試料は、核燃料を含み、或は核燃料により強く汚染されているため、現実に放射性物質を扱える施設(ホット施設)を見ると、それらを実際に扱える施設に限られることが分かる。このため、今後、専用施設が建設されても、現存のホット施設/解析機器が十分に活用できない点がボトルネックとなり、分析/解析能力が限られ、或は、遅滞するとの懸念が示されている。このため、微小な試料から温度履歴を始めとした様々な情報を抽出できる技術を開発することは極めて重要と考えられる。

申請者は、これまで「微小試験片材料試験技術」[1]などを用いて、中性子照射材料の強度評価等の研究を行って来た。また、イオン照射手法を用いて、微細組織や微小硬さ測定により、材料の照射挙動の研究を行って来た。この間、照射した材料(照射材)中に、或は、温度を変えると(焼鈍等)、低い温度の方から、格子間原子クラスターの分布、ナノ押し込み硬さ、さらに、格子間原子ループ及びキャビティーと析出物の大きさ分布などの様々な変化が生じることを観察し、一部を報告して来た。米国のTMI(スリーマイル島)原発の事故解析でも、硬さや微細組織変化から温度履歴情報を評価しているが、申請者の研究の中で見いだした知見を用い、評価法を拡充することにより、広範囲な温度領域で、最高温度の履歴や冷却速度の推定が可能であると考えた。このためのデータベースの整備を、模擬材料とイオン照射を用いて行うことが本研究の内容である。

[1]「微小試験片材料評価技術の進歩」、日本原子力学会、1992年

2. 研究の目的

図1に、イオン照射後の焼鈍で生じた大きな転位ループを示すが、このような特徴的な微細組織の変化が、合金やセラミックス(燃料を含む)等で生じる。この知見を整理し、さらに近年利用され始めているナノ硬さ測定を加えることで微小な試料の解析方法を開発する。これにより、原発炉内機器の事故時温度履歴及び残存強度の推定や、中性子照射損傷の回復状態などの評価が可能となる。これらの知見を総合し、事故解析や廃炉作業の安全確保、原子炉設計・開発の更なる安全性の向上に資することこそが、本研究の目的である。

現状でも、事故履歴評価に微細組織観察は提案されており[2]、また、限定的であるがTMIの事故解析にも用いられた。しかし、これらでの評価対象は燃料中で大きく成長したキャビティーが中心であり、適用できる温度範囲や材料が極めて狭い。

本提案では、図にてこれまで示して来た、合金中の転位ループの生成(軽水炉条件のヘリウム生成を含む)、燃料中に生成するフィッシュトラックへの熱履歴の影響、さらに炭化ホウ素中のキャビティー挙動等を加えることにより、大幅に、適用可能な温度範囲や加熱時間(或は、冷却速度)の範囲を拡大する。さらに、炉内の残存機器(地震応答等が懸念されている)の残留強度の評価も範囲とする。

この手法は、近年、軽水炉の健全性評価法にも適用が検討されているものであるが(規制庁の下の研究会)、この手法の廃炉への適用は、初めての提案であり、社会的意義や研究成果のインパクトは絶大と考える。

[2] 軽水炉燃料のふるまい、(財)原子力安全研究協会、平成10年(当該の記載は、p.401等)



図1 焼鈍中に生じた転位ループ^[3]

3. 研究の方法

本研究では、燃料被覆管材料であるジルカロイ等、しばしばウランの酸化物燃料の模擬材に使用されるセリウム酸化物(セリア)、中性子吸収材として制御棒等に含まれる炭化ホウ素等を用い、これらにイオン照射で弾き出し損傷とヘリウムイオン注入(希ガスが照射中に導入される)を行い、それらに焼鈍を含む熱履歴を与え、最高温度と微細組織、冷却速度と微細組織、さらにナノ硬さの関係をまとめる。また、照射後焼鈍組織の評価へのセリウム酸化物の適用可能範囲の検討も含める。温度範囲については、図2に示すような、オーステナイト鋼を含む合金での微細組織変化の評価を行い(300-1000°C程度で比較的低い温度範囲)、次いで、セリウム酸化物における

フィッシュントラックの変化の温度依存性を評価し、さらに、現象は合金、酸化物等で共通であるが、キャビティの生成と分布について評価を行う。併せて、ナノ硬さによる機器の残存強度評価法についても検討する(ナノ硬さと破壊靱性の関係を実験的に解析)。

研究工程の概要は次の通り。

- (1) 金属系、燃料模擬酸化物の試料に対し、イオン照射により弾き出し損傷とヘリム原子を導入。
- (2) この照射試料に熱履歴を与え、生成する転位ループ、或は、イオントラック、キャビティ等の変化を、電子顕微鏡等で把握。
- (3) 熱履歴を与えた試料のナノ硬さを測定。

これらをまとめ、微細組織-温度履歴データベースを構築、及び残存機器の残留強度推定に資するモデルと手法を開発。具体的な進め方は以下の通り。

ステップ1：イオン照射

- 1.1 金属系材料(オーステナイト鋼、ジルカロイ等)を対象に、転位ループの挙動、キャビティの挙動が評価できる照射条件を明らかにし、照射試料を作製する。
- 1.2 酸化セリウムを対象に、フィッシュントラックの導入に関する照射条件を明らかにし、照射試料を作製する。また、酸化セリウムの適用可能範囲も明らかにする。
- 1.3 炭化ホウ素を対象に、キャビティの挙動評価に適当な照射条件を明らかにし、照射試料を作製する。

ステップ2：熱履歴を与え微細組織データを取得

イオン照射と熱履歴の導入を繰り返しながら実施する。イオン照射試料を微小試料に分割加工し、熱履歴を与える。高温にする場合には、表面の影響に注意する。材料別に、金属系材料、模擬燃料(酸化セリウム等)、炭化ホウ素の順に進める。

ステップ3：ナノ硬さ試験

- 3.1 加工材等の均質な試験片を用い、マクロ的な挙動とナノ硬さの較正を行う。さらに、不均質性を持つイオン照射材での値を解析するモデルを構築する。
- 3.2 イオン照射材+熱履歴材へのナノ硬さ試験を行い、結果に3.1等の方法を用いて、不均質性の影響等を補正する。
- 3.3 ナノ硬さと残留強度の関係を評価しモデル化を行う。

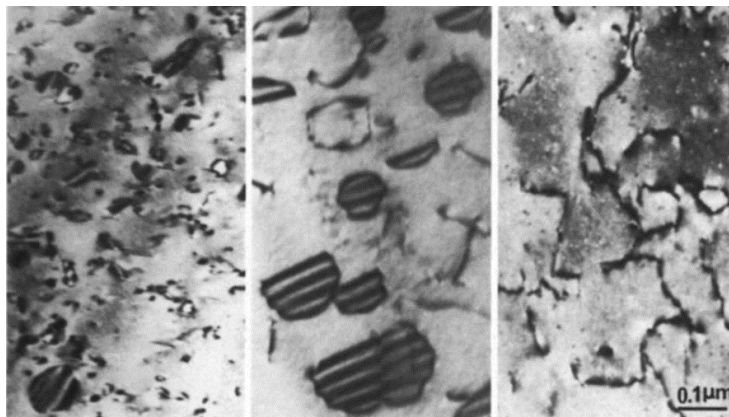


図2 様々な温度におけるオーステナイト鋼中の焼鈍組織の変化

(高温では、キャビティが生じる場合もある)[3]

[3] K. Shiraishi, Y. Fukaya, J Nucl. Mater., 119(1983)268

4. 研究成果

イオン照射手法を用いて、微細組織や微小硬さ測定により、材料の照射挙動の研究を行って来た。また、模擬燃料デブリの破壊靱性を硬さ試験により評価する手法の開発にも取り組んだ。更に、次世代原子炉の原子炉圧力容器等への適用を目指し、誘導放射能が低く照射損傷に強い低放射化高エントロピー合金の開発にも試行的に着手し、その一部に対してイオン照射を行い、微細組織観察やナノ硬さ測定などより照射応答性などの評価を行った。ここでは、低放射化鉄基高エントロピー合金の開発についての主要な成果を纏める。

この研究は、CoやNiを添加しない新しい材料である鉄基高エントロピー合金について、高エネルギー粒子によって誘起される放射活性化を低減できる様々な特性を調査したものである。この研究アプローチは、このような材料(Fe-20Mn-15Cr-10V-10Al-2.5C(in at%))の製造と特性評価を行う初めての試みである。本研究では、このような元素系が、これまで知られていなかった特性、すなわち、純タングステンを超える硬度や、これまでに研究されてきた核融合炉材料や様々な高エントロピー合金よりも高い耐照射性を有することを示した。

将来の原子炉(核融合炉、高速炉など)では、特に鉄系材料において、より高温の使用がエネルギー効率を高める。照射下では、fcc結晶構造を持つ鉄系材料はクリープ特性に大きな影響を与え、寿命が大幅に低下することが知られている。このため、bcc結晶構造を持つ新しい高エン

トロピー合金を作製した。ここでは、耐食性を向上させるために、クロム濃度を従来の材料 (2.5 ~12%) よりも高い 15%に高めた。このような材料系は、新たな原子炉開発に対する挑戦だけでなく、将来的には軟磁性特性を利用したモーターへの応用も期待される。

Table 1 Chemical composition of ion-base high entropy alloy (at. %)

Fe	Mn	Cr	V	Al	C	Cu	Mg	Na	Si
Balance	20.7	15.4	10.2	10.0	2.5	0.001	0.001	0.001	0.004

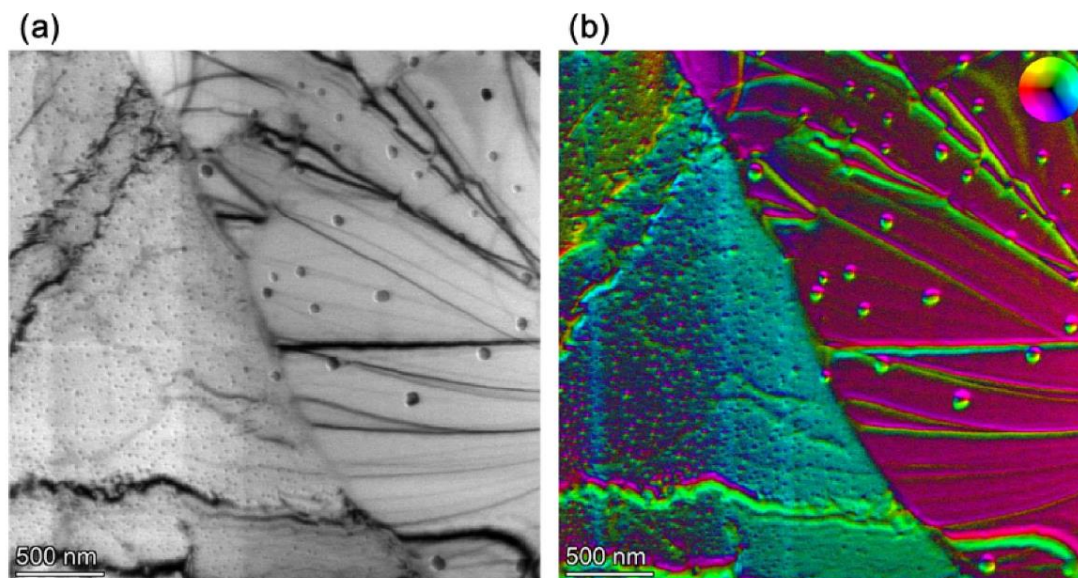


Fig. 1. Microstructures of Fe-Mn-Cr-V-Al-C HEA after the normalizing at 1150 °C. (a) a bright-field image and (b) a differential phase contrast image are shown and small carbides are formed in the matrix.

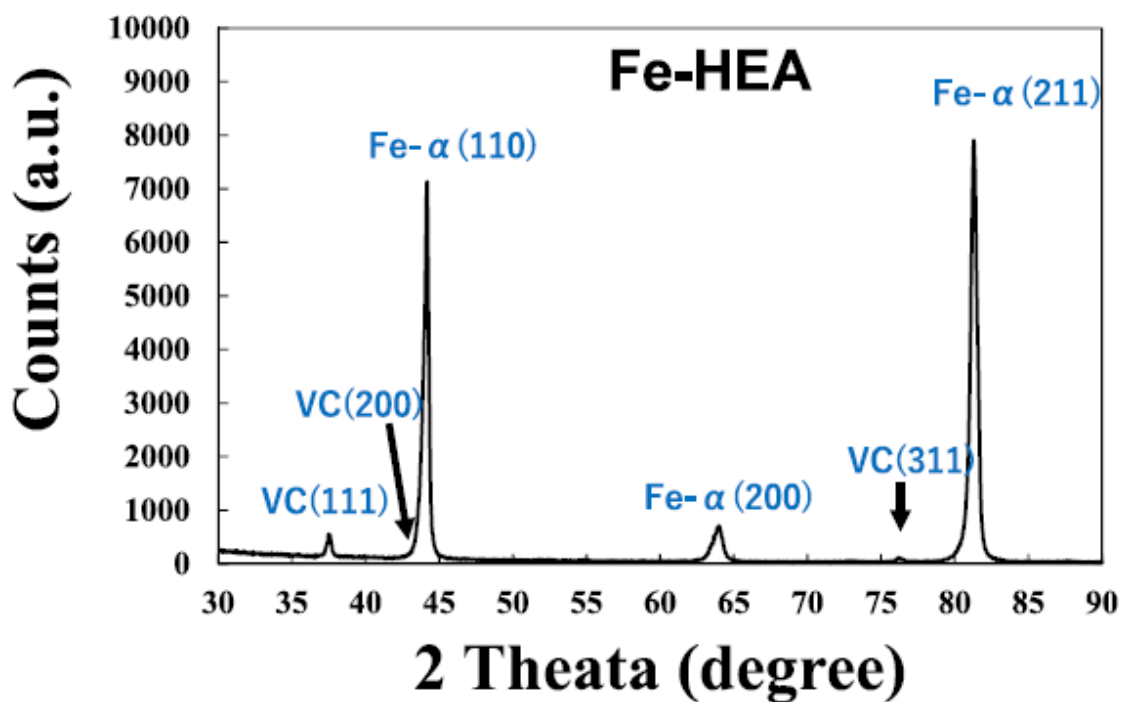


Fig. 2. XRD spectrum measured in Fe-Mn-Cr-V-Al-C HEA.

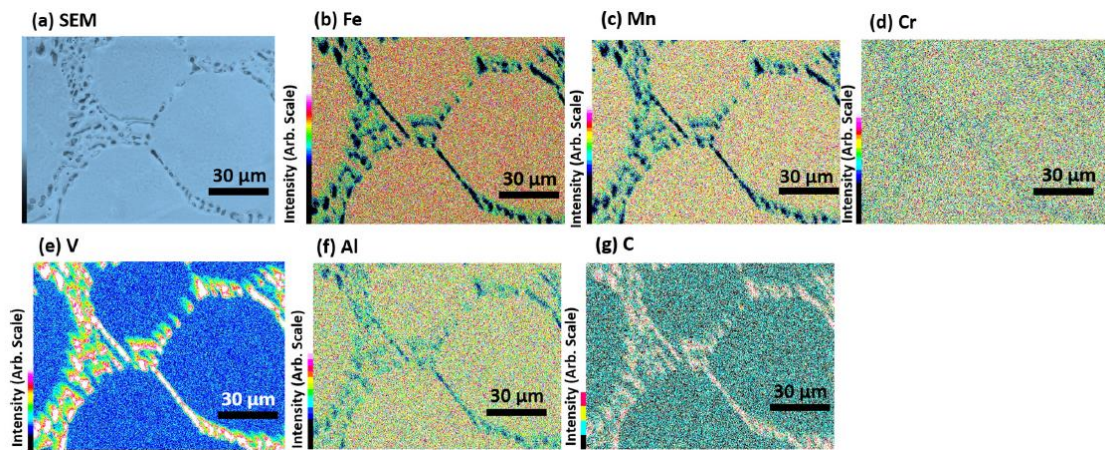


Fig. 3. (a) SEM image and (b)-(g) elemental mappings (Fe, Mn, Cr, V, Al, C) in a Fe-Mn-Cr-V-Al-C high-entropy alloy.

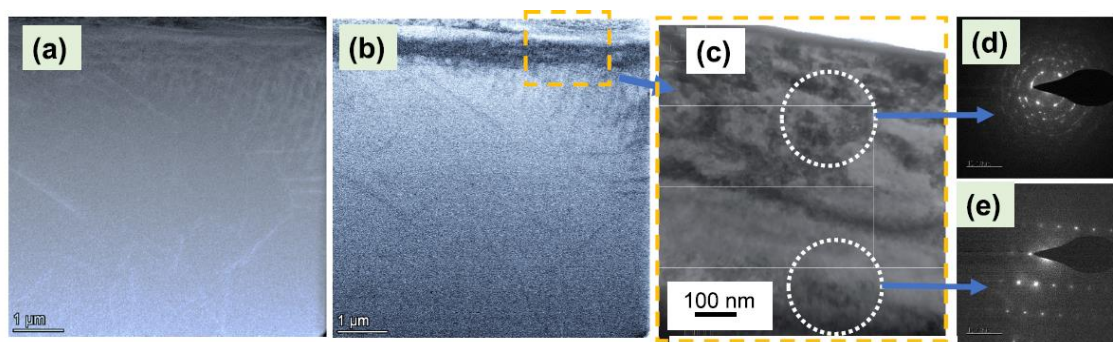


Fig. 4. (a) HAADF image, (b) and (c) TEM image, diffraction patterns (d) near surface region with sub-micro size crystallites and (e) matrix of a Fe-Mn-Cr-V-Al-C high-entropy alloy.

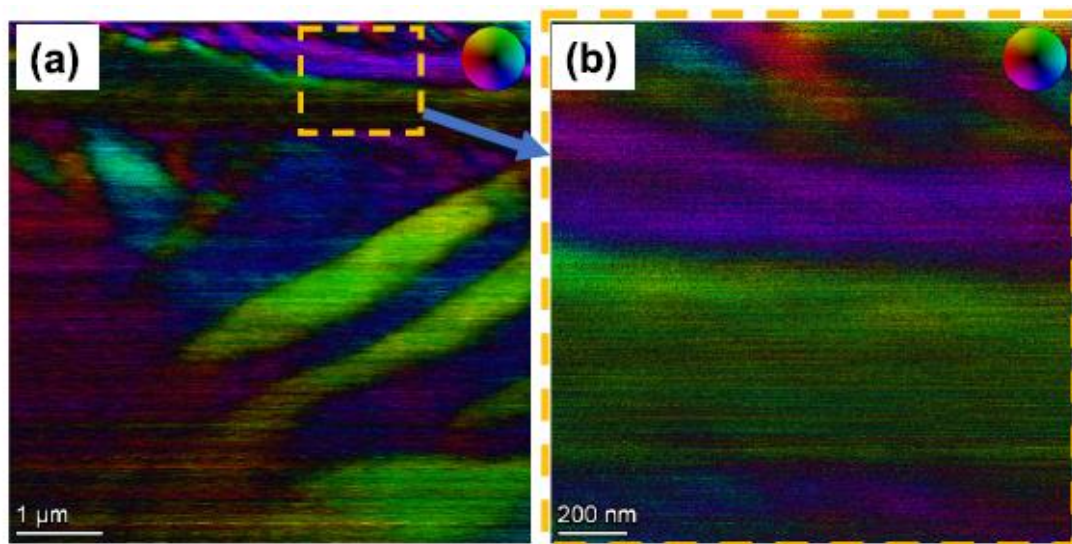


Fig. 5. (a) HAADF image, (b) and (c) differential phase contrast image of a Fe-Mn-Cr-V-Al-C high-entropy alloy. The area of (a) corresponds to the area in Fig. 4 (b).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Wakai Eiichi, Noto Hiroyuki, Shibayama Tamaki, Furuya Kazuyuki, Ando Masami, Kamada Takaharu, Ishida Taku, Makimura Shunsuke	4. 巻 211
2. 論文標題 Microstructures and hardness of BCC phase iron-based high entropy alloy Fe-Mn-Cr-V-Al-C	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Materials Characterization	6. 最初と最後の頁 113881 ~ 113881
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchar.2024.113881	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wakai Eiichi, Noto Hiroyuki, Shibayama Tamaki, Furuya Kazuyuki, Wakui Takashi, Ando Masami, Makimura Shunsuke, Ishida Taku	4. 巻 8
2. 論文標題 Recent improvement and evaluation of radiation resistance and magnetic properties of high entropy alloys and their applications	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Science Talks	6. 最初と最後の頁 100278 ~ 100278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.sctalk.2023.100278	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 E. Wakai, H. Noto, T. Shibayama, Y. Iwamoto, K. Sato, T. Wakui, K. Furuya, et al.
2. 発表標題 Fabrication and Characterization of iron-based and tungsten based high-entropy alloys
3. 学会等名 The Nuclear Materials Conference 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Eiichi Wakai, Hiroyuki Noto, Kazuyuki Furuya, Masami Ando, Takashi Wakui, Shunsuke Makimura, Taku Ishida, Tamaki Shibayama, Takaharu Kamada
2. 発表標題 Iron-Based High Entropy Alloys
3. 学会等名 15th International Workshop on Spallation Materials Technology (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 若井栄一、柴山環樹、能登裕之、古谷一幸、岩元洋介、涌井隆、牧村俊助、石田卓、安堂正己、佐藤紘一、高橋俊晴
2. 発表標題 BCC ベース結晶構造を持つハイエントロピー合金の特性評価
3. 学会等名 日本原子力学会2023年秋の大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Eiichi Wakai, Hiroyuki Noto, Kazuyuki Furuya, Tamaki Shibayama, Masami Ando, Takaharu Kamada, Takashi Wakui, Shunsuke Makimura, Taku Ishida, Sho Kano
2. 発表標題 Iron-Based High Entropy Alloy
3. 学会等名 21th International conference on Fusion Reactor Materials (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Eiichi Wakai, Hiroyuki Noto, Shunsuke Makimura, Taku Ishida, Kazuyuki Furuya, Tamaki Shibayama
2. 発表標題 Titanium-Based High Entropy Alloys
3. 学会等名 21th International conference on Fusion Reactor Materials (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Eiichi Wakai, Sho Kano, Taku Ishida, Shunsuke Makimura, Tamaki Shibayama, Koichi Sato, H. Noto, Kazuyuki Furuya
2. 発表標題 High-entropy alloys and the properties
3. 学会等名 Michigan University's Materials Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 若井栄一、柴山環樹、能登裕之、古谷一幸、石田卓、佐藤紘一、岩元洋介、安堂正己、涌井隆、鎌田貴晴、牧村俊助
2. 発表標題 高放射線場で使用を目指すハイエントロピー合金の材料評価法と開発
3. 学会等名 東海・重イオン科学シンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 若井栄一、能登裕之、柴山環樹、岩元洋介、石田卓、佐藤紘一、藪内敦、義家敏正、高橋俊晴、小林康浩、涌井隆、古谷一幸、鎌田貴晴、安堂正己、猿田晃一、牧村俊助
2. 発表標題 体心立方結晶構造を主に持つ鉄系、チタン系、タングステン系ハイエントロピー合金の特性評価（照射効果含む）
3. 学会等名 日本金属学会2024年春期講演大会シンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Eiichi Wakai, Taku Ishida, Sho Kano, Tamaki Shibayama, Koichi Sato, Hiroyuki Noto, Shunsuke Makimura, Kazuyuki Furuya, Atsushi Yabuuchi, Toshimasa Yoshiie, Toshiharu Takahashi, Yasuhiro Kobayashi, Yosuke Iwamoto, Masayuki Tokitani
2. 発表標題 Evaluation of α -phase based titanium alloys
3. 学会等名 High power targetry workshop 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	若井 栄一 (Wakai Eiichi)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 (82110)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	實川 資朗 (Jitsukawa Shiro)		
研究協力者	安堂 正巳 (Ando Masami)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 (82502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関