

材料トピックス1-1 事故進展の理解に向けた 材料分析技術

笠田 竜太¹

¹*Institute for Materials Research, Tohoku University*

²*Graduate School of Engineering, Tohoku University*



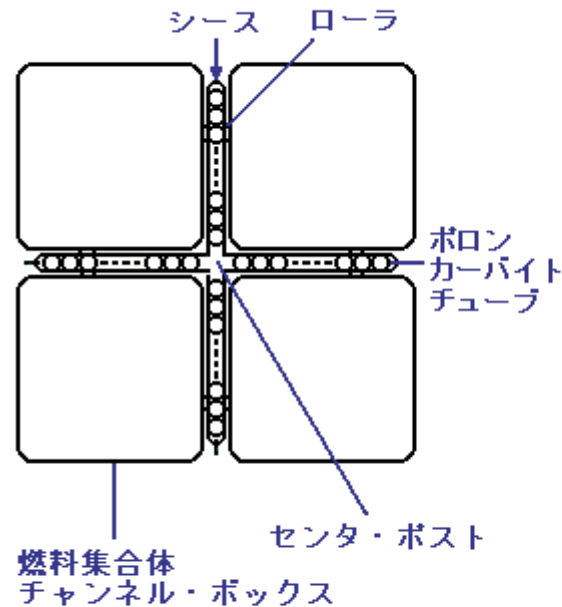
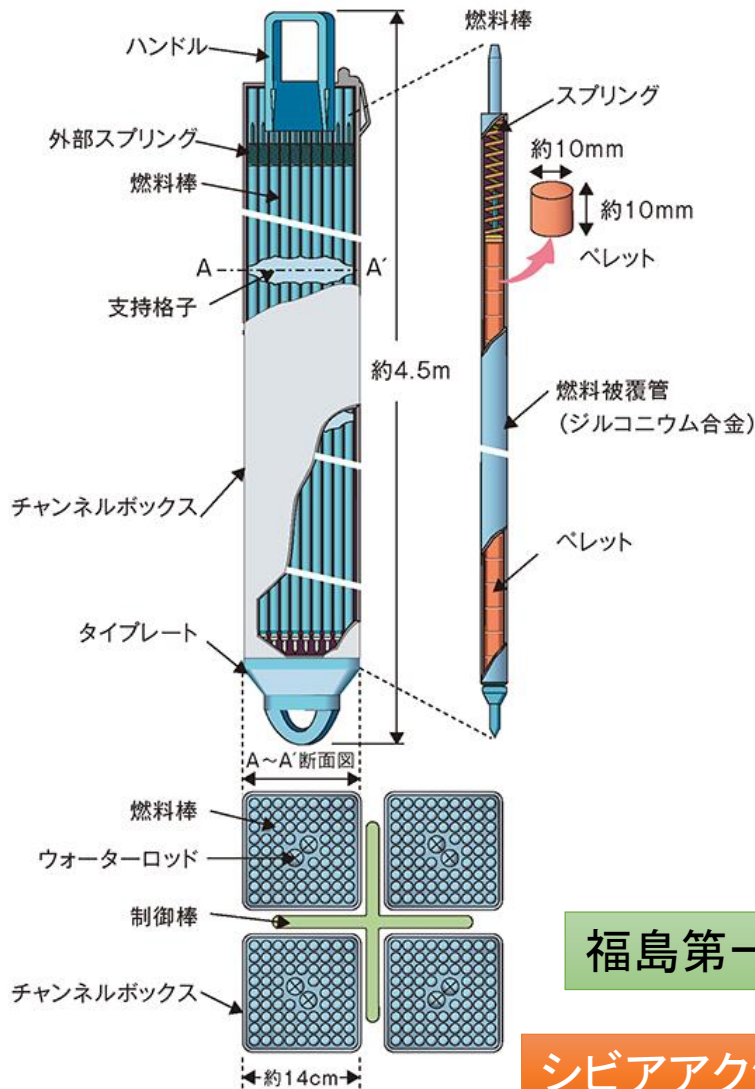
- 軟X線発光分光装置によるデブリ模擬材等における軽元素の化学状態分析
- ナノインデンテーション法による局所力学特性評価

1.

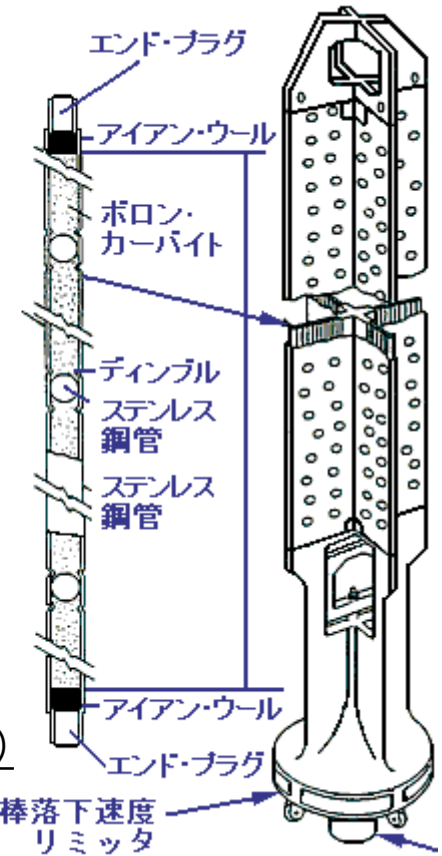
軟X線発光分光装置によるデブリ模擬材等における軽元素の化学状態分析

R. Kasada, Y. Ha, T. Higuchi and K. Sakamoto: Scientific Reports, 6(2016), 25700.

BWR用B₄C制御棒



BWR制御棒 (ATOMICAより)



福島第一原子力発電所1~4号機についてもB₄C制御棒を使用

シビアアクシデント時のB₄C制御棒の挙動を把握する必要がある

BWR燃料集合体

原子力・エネルギー図面集2015より

シビアアクシデント時に想定されるB₄Cの反応過程



シビアアクシデント時にBは様々な化学形態をとり得る

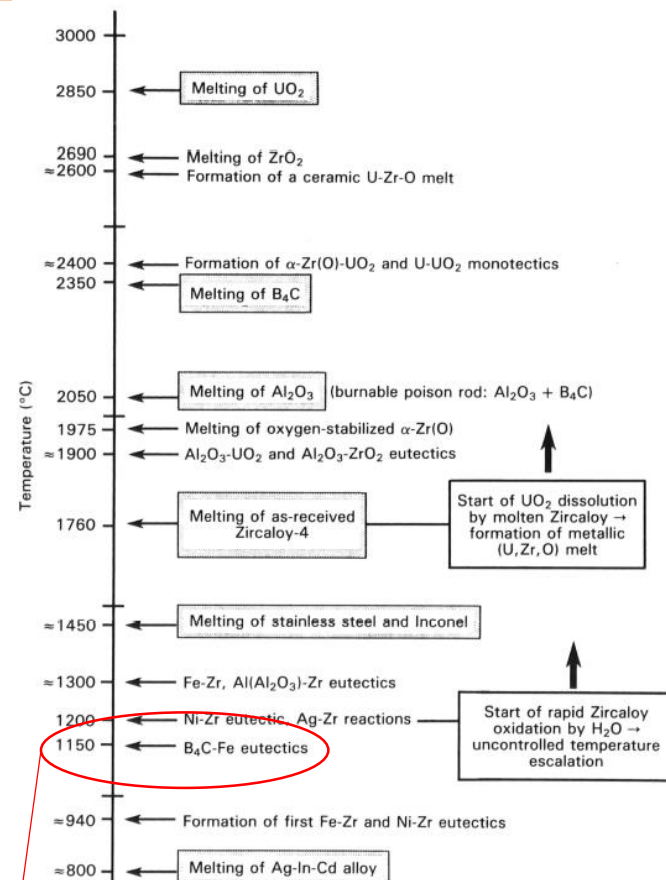
● 水蒸気によるB₄Cの酸化反応過程

- $B_4C + 7H_2O(g) = 2B_2O_3 + CO(g) + 7H_2(g)$
- $B_4C + 8H_2O(g) = 2B_2O_3 + CO_2(g) + 8H_2(g)$
- $B_4C + 6H_2O(g) = 2B_2O_3 + CH_4(g) + 4H_2(g)$
- $B_4C + 6H_2O(g) = 2B_2O_3 + C + 6H_2(g)$
- $B_2O_3 + H_2O(g) = 2HBO_2(g)$
- ...

● B₄Cとステンレス鋼の(共晶)反応

- (Fe,Cr)炭化物、硼炭化物
- (Fe,Cr)硼化物、Ni硼化物
- B固溶体(Bの溶解度はかなり低い)
- 酸化物の関与

Bとの反応により、ステンレス鋼は通常時の融点よりも低い温度で液状化する



Hofmann et al. Nucl. Tech. 87 (1989) 146.

デブリ模擬材の化学状態分析



- 従来の波長分散X線分光装置(WDS)を備えた電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)によっても、材料中のホウ素や炭素の空間分布を調べることは可能であるが、エネルギー分解能の限界によって、これらの元素の化学状態(電子状態)に関する情報を得ることは困難である。
- 電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)に付設した高いエネルギー分解能と優れた検出限界性能を有する軟X線分光測定装置(SXES)によって、従来困難であったマイクロスケールでのホウ素や炭素の化学状態分布に関する情報を得ることが期待される。
- シビアアクシデント模擬要素体におけるホウ素や炭素の化学状態分布を明らかにした例を紹介する。

FE-EPMAによるX線分光測定条件



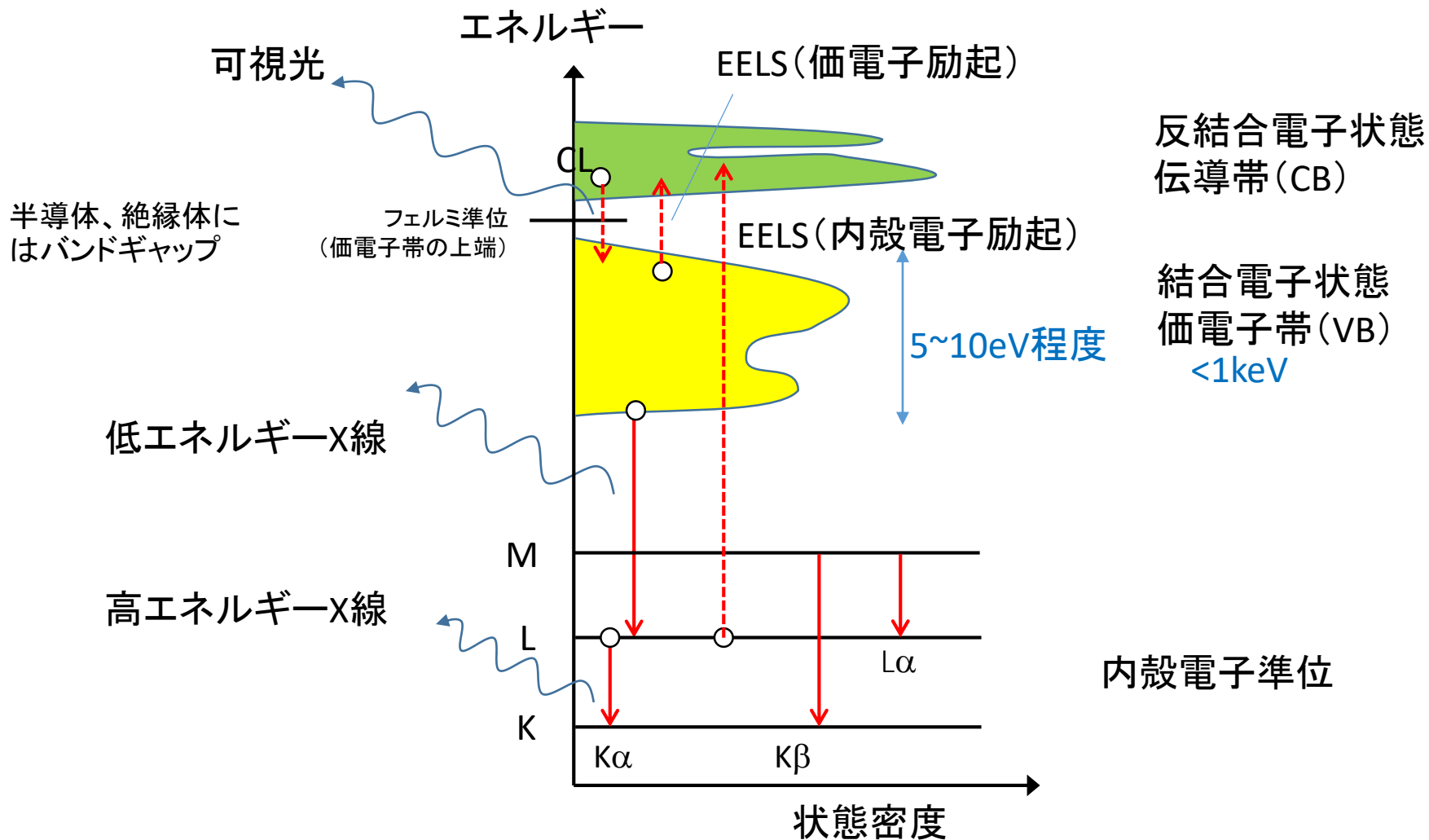
- FE-EPMA: JEOL JXA-8500F
 - 加速電圧: (5keV), 15 keV
 - 電流: $\sim 5.5 \times 10^{-7}$ A
 - マッピング時スポットサイズ: 2 μ m
- 従来型WDS (波長分散X線分光) 結晶
 - LDE2H (およびLDE1H)
- SXES分光格子
 - JS200N
 - 測定エネルギー範囲: 0.054 ~ 0.220 keV
 - 公称エネルギー分解能: 0.22eV



JXA-8500F@京大エネ研

日本電子高橋氏、東北大多元研寺内教授、JAEA関西小池氏らによって開発

X線の発生原理



波長分散型分光器(WDS)

(1) Braggの法則:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (n=1,2,\dots)$$

(2) Rowland 円:

$$2R \sin \theta = L$$

(1), (2)より、

$$L = \frac{2R}{2d} n \lambda$$

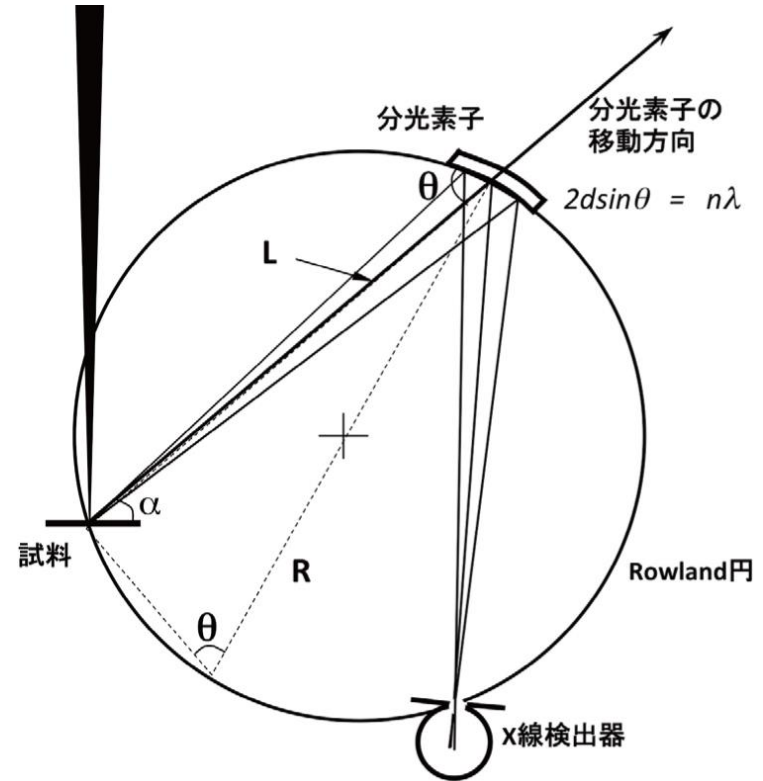
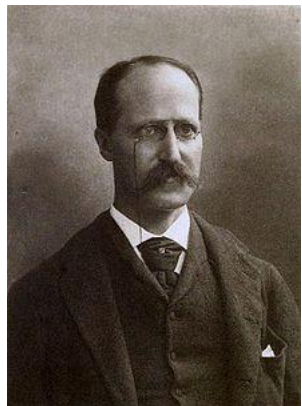


図2 波長分散型分光器(WDS)の概略図

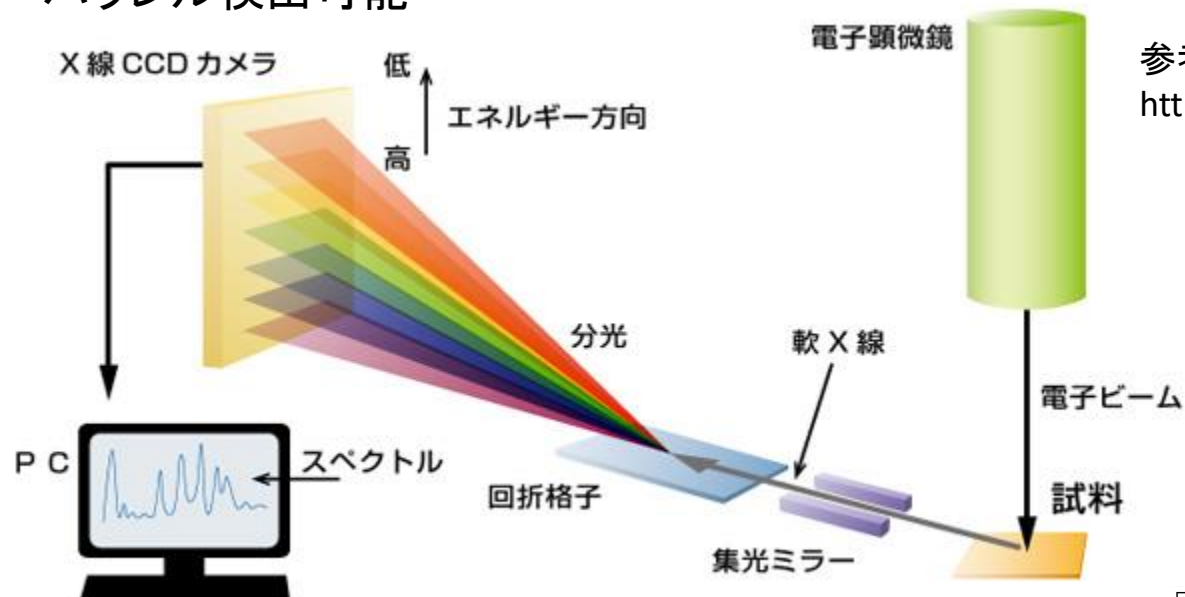


Henry Augustus Rowland
(1848-1901) USA

EPMA-SXESの原理と特徴



パラレル検出可能



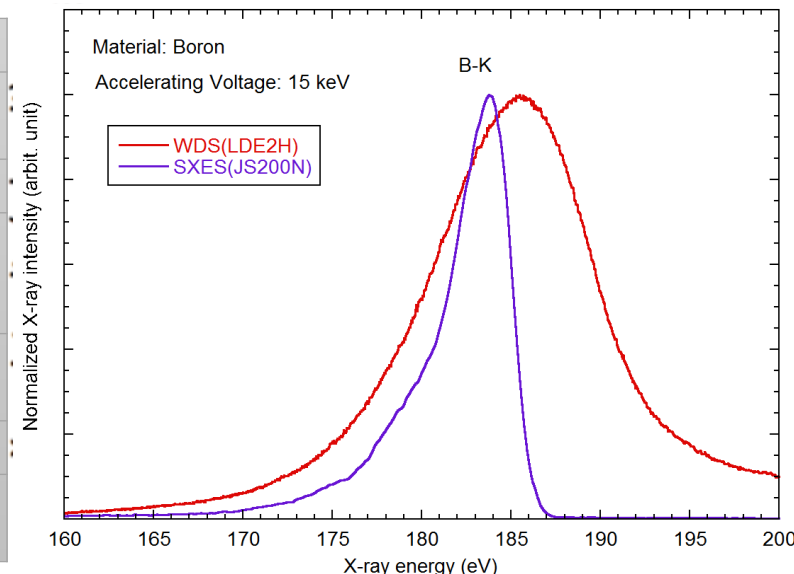
参考: 日本電子HP

<http://www.jeol.co.jp/products/detail/SXES.html>

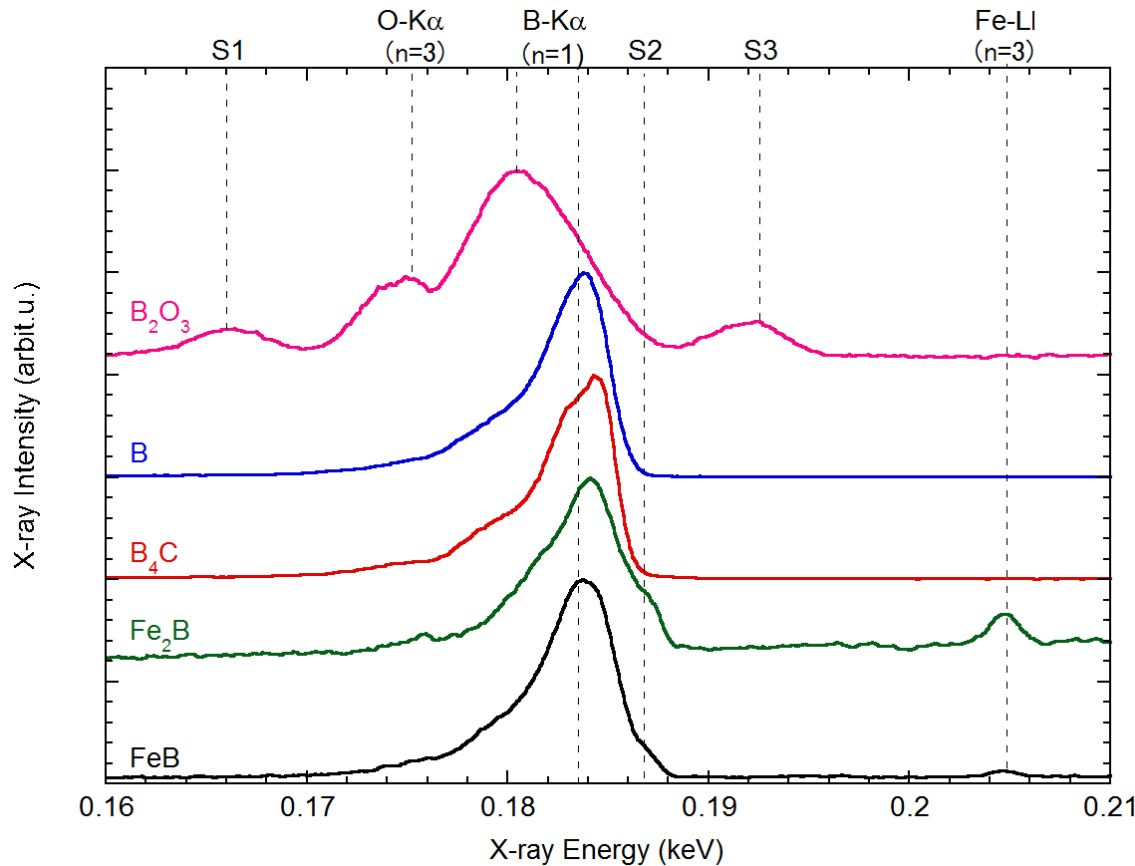
WDSの一種ではあるが、EDSのように(限られた波長範囲ではあるが)同時に複数元素の測定が可能

優れたエネルギー分解能

特長	SXES	EPMA(WDS)	EDS
分解能	0.3 eV (Fermi端 Al-L)	8 eV (FWHM@Fe-K)	120-130 eV (FWHM@Mn-K)
化学結合状態分析	可	可(主に軽元素)	不可
パラレル検出	可	不可(但し分光器の数分可)	可
分光素子と検出器	回折格子+CCD	分光結晶+比例計数管	SDD
検出器冷却	ペルチェ冷却	不要	ペルチェ冷却
検出限界(Bでの参考値)	20ppm	100ppm	5000ppm



EPMA-SXES on B Materials



○硼素(B)

- ・共有結合的な低エネルギー側にブロードなピーク形状(半金属特有)

○炭化硼素(B₄C)

- ・Bのピークが欠けたような形状

○硼化物(FeB, Fe₂B)

- ・金属的な結合を反映して、フェルミ端付近にショルダー:S2が見られる。(Fe₂Bの方がより金属的)

○酸化物(B₂O₃)

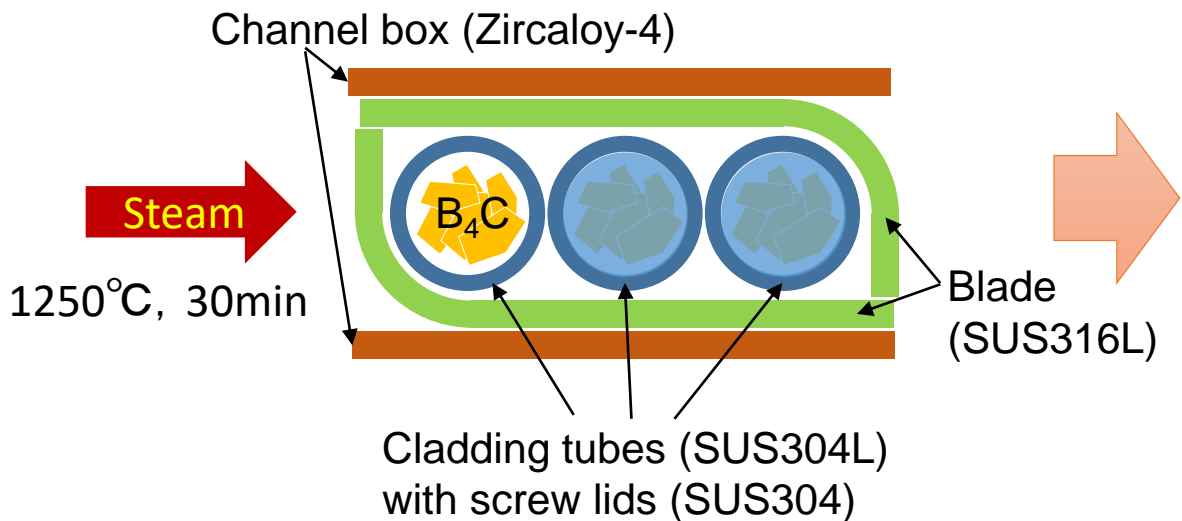
- ・B-Kαピークが低エネルギー側へ大きなケミカルシフトを示した。

- ・サテライトピークが低エネルギー側:S1と高エネルギー側:S3に存在。

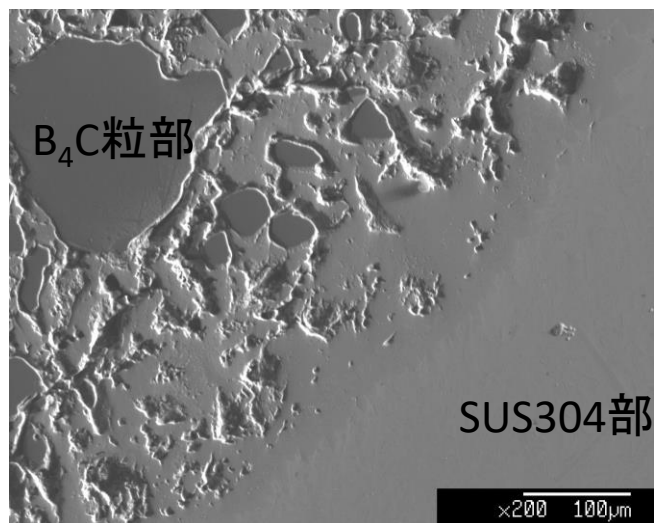
- ・高エネルギー側はX線共鳴ラマン散乱、低エネルギー側はBの2p分子軌道やOの2s軌道からBの1s軌道のホールへの遷移によるものとされている。

これらの結果から、EPMA-SXESにより、溶融固化制御棒模擬デブリ中のBの化学形態を調べることが可能であると考えた。

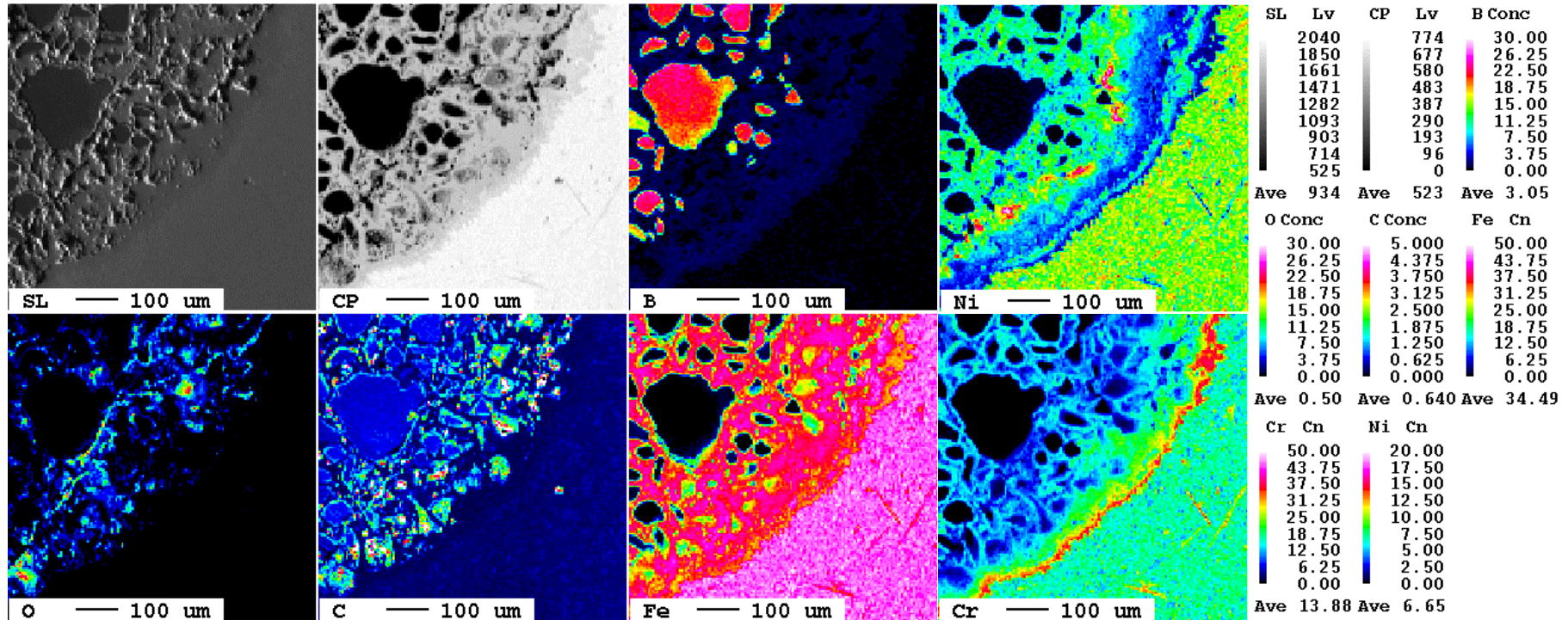
高温水蒸気酸化後試験片



樹脂埋め後研磨

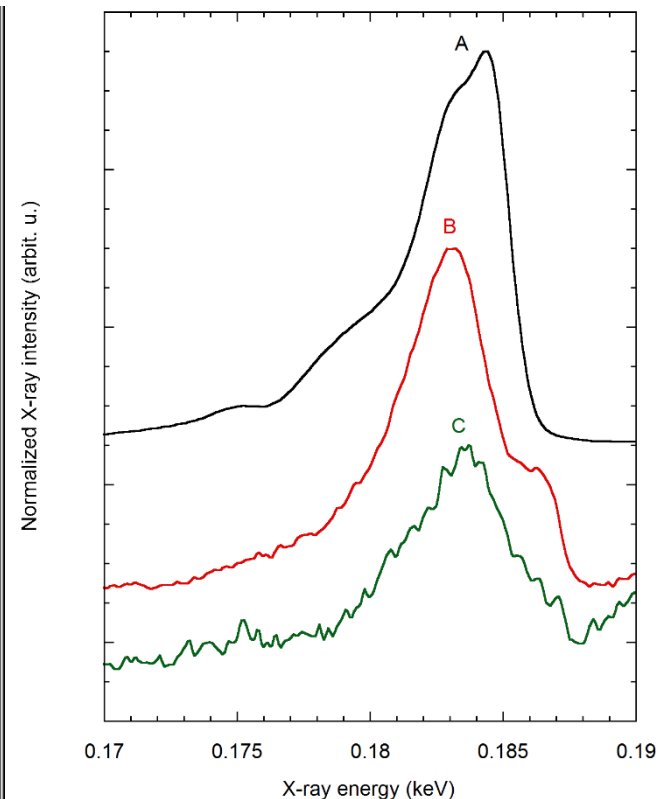
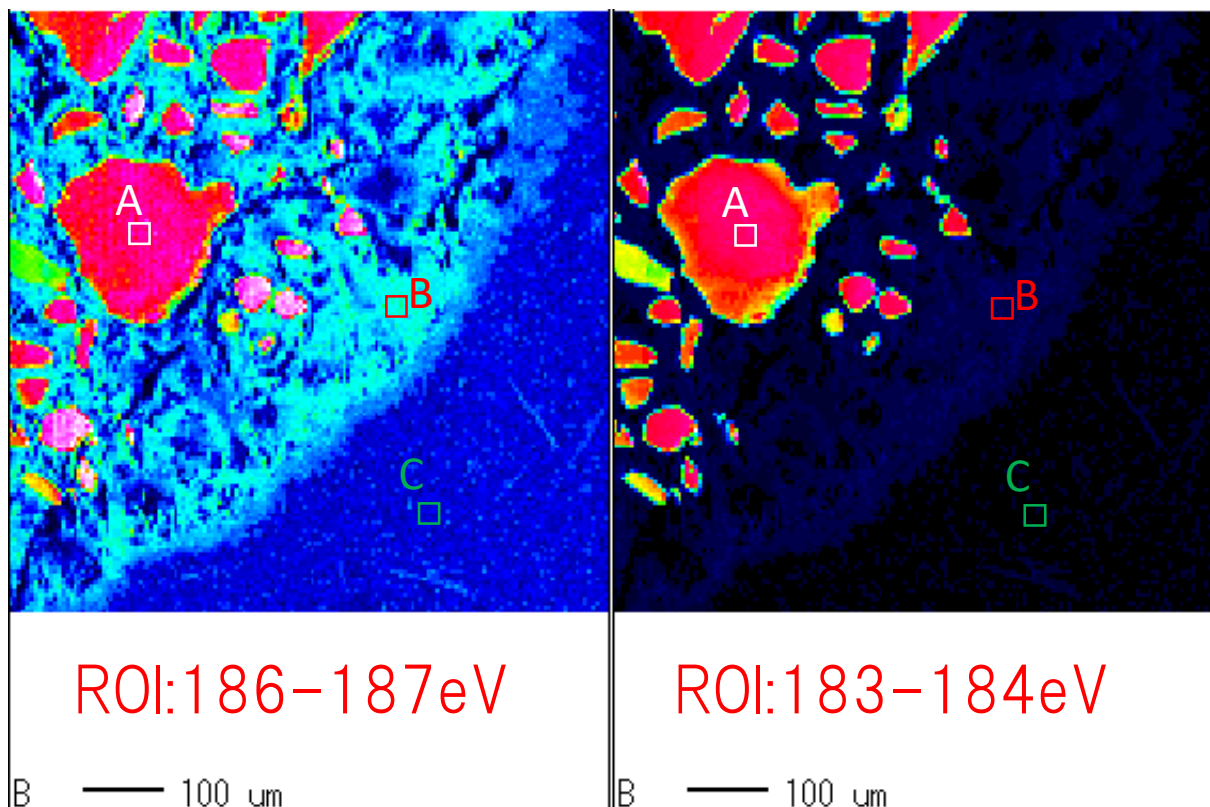


EPMA-WDS mapping on B₄C after steam-oxidation



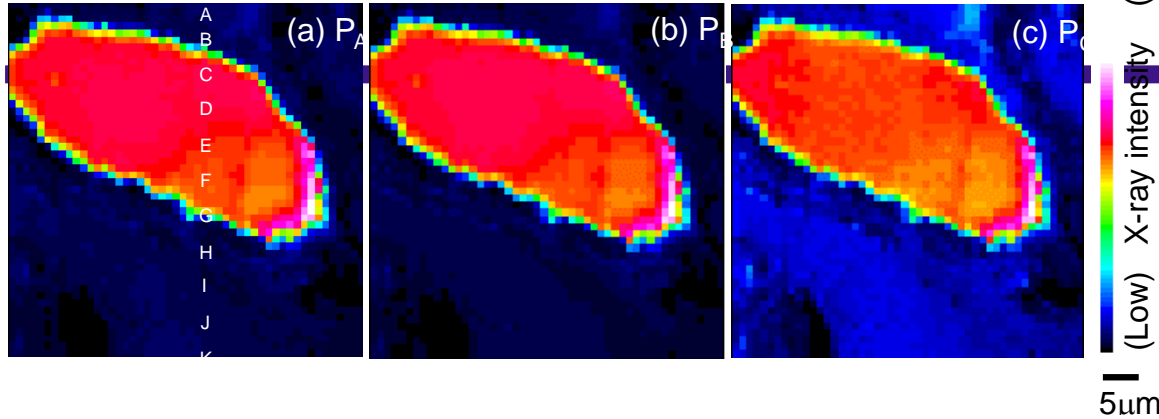
- 旧B₄C領域: B₄Cが一部残存(B: 赤)、その周辺部には酸素が存在
- B₄C-SUS304管境界層:
 - ・ステンレス鋼最外殻にCr-rich相が存在(Bは存在しない)
 - ・Cr-rich相の外側にはNiがやや濃化(母材なみ)した層(B存在の最前線)
 - ・その外側にさらにCr濃化層があり、Niは存在しないが、それより内側にはCrもNiもB₄C領域まで侵入。
 - ・FeとCrの挙動は近い。Niはやや異なる?
 - ・炭素

EPMA-SXES X-ray image mapping

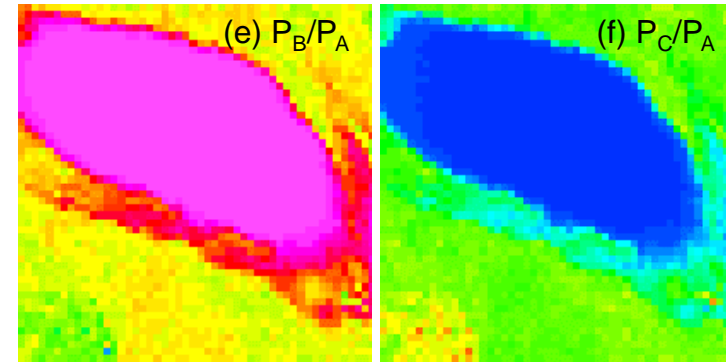
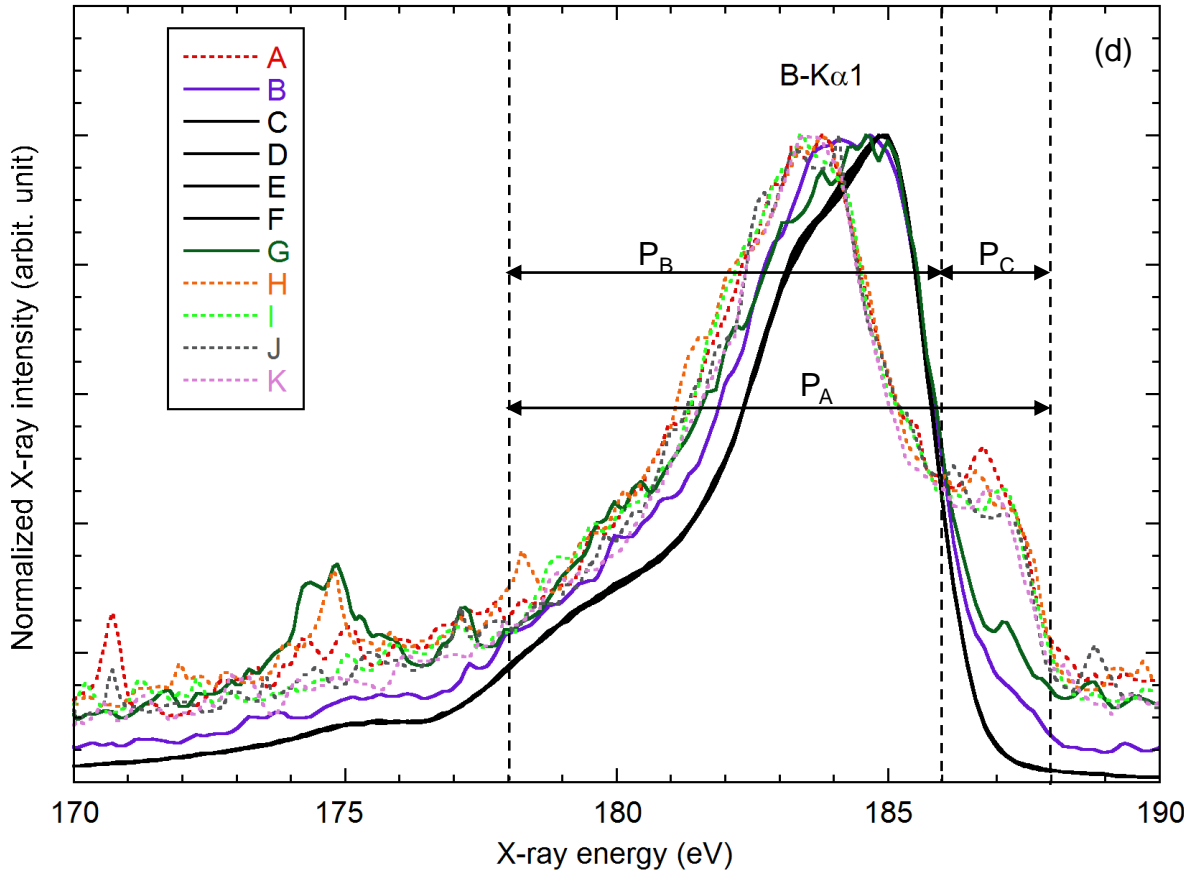


- 高温水蒸気酸化後に見られる塊状のBリッチ相はSXESのB-Kαピーク形状の変化がほとんどなく、未反応 B_4C と思われる。
- ステンレスとの共晶反応物領域におけるBの化学形態は B_4C 中あるいは単体のBとも異なり、硼化物のスペクトルに似ている。

EPMA-SXES for B



BA	Lvl	%	CA	Lvl	%
0.300	0.0	0.0	1.000	0.0	0.0
0.262	0.0	0.0	0.963	37.7	0.0
0.225	0.0	0.0	0.925	7.5	0.0
0.188	0.0	0.0	0.887	9.5	0.0
0.150	27.8	0.0	0.850	40.8	0.0
0.113	23.0	0.0	0.813	4.3	0.0
0.075	9.3	0.0	0.775	0.1	0.0
0.037	39.1	0.0	0.738	0.0	0.0
-0.000	0.0	0.0	0.700	0.0	0.0
Ave 0.103	0.0	0.0	Ave 0.912	0.0	0.0



B $K\alpha(n=1)$

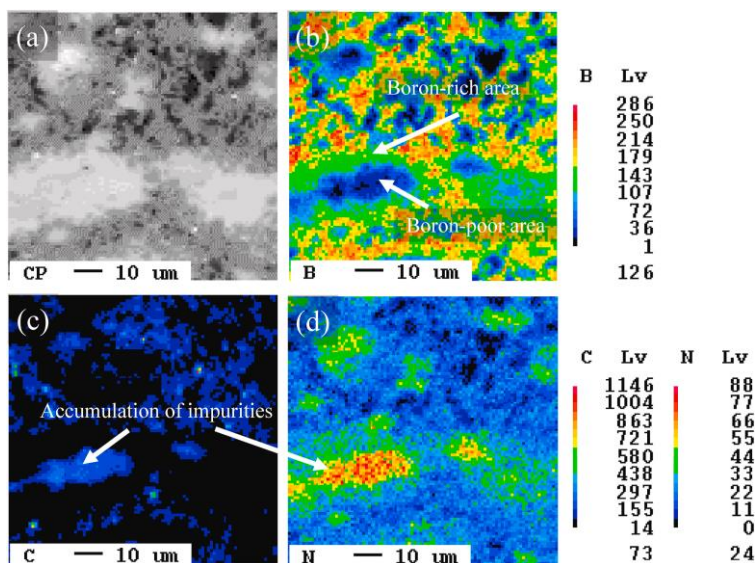
- ・ B_4C 中特有のピークからBoride (Fe_2B に近い)特有のピーク形状への変化が明瞭に見られる。
- ・(Fe,Cr,Ni)ホウ化物と考えられるので、標準試料の準備を進める必要あり。

- EPMA-SXESを用いた化学状態分析結果によると、
1250°C、30minの高温水蒸気酸化試験後、残存 B_4C 周辺部には B_2O_3 の存在は確認されず、ほう化物が見られた。
 - ▶ スペクトル形状からは $(Fe, Cr, Ni)_2B$ と思われる。
- 今回の条件下では、 B_4C 中のBは周囲のステンレス鋼との共晶反応によるほう化物を形成し、液相として下部に流動していく過程にあったと考えられる。
- 高温水蒸気酸化によって蒸発したBの凝固後の形態については、より多くの部位や条件について詳細に分析する必要がある。

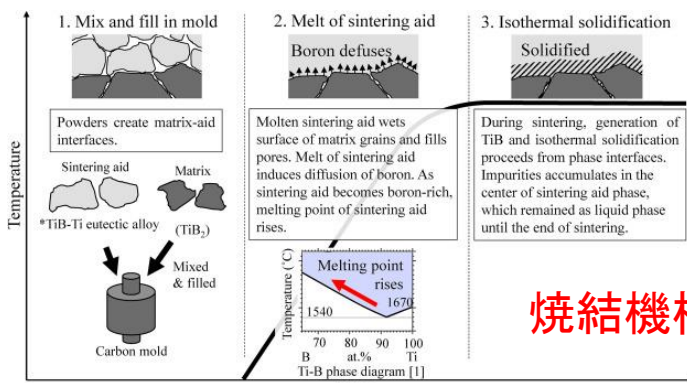
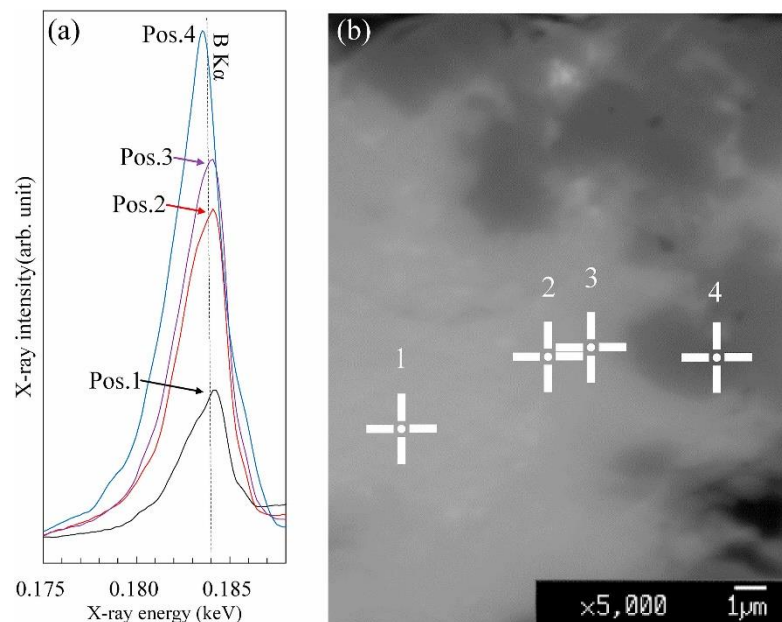
EPMA-SXESによる最近の研究 (1) TiB₂焼結体中のBの分布評価

高融点ホウ化物であるTiB₂の焼結助剤近傍のBの濃度変化を精密に測定

EPMA-WDSマッピング



EPMA-SXESマッピング



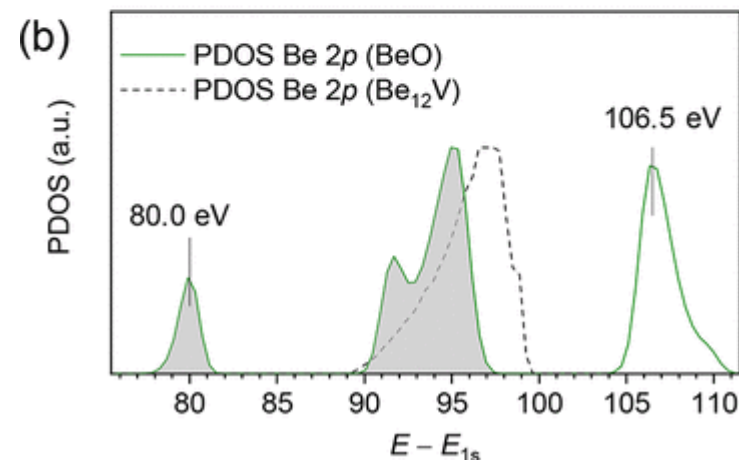
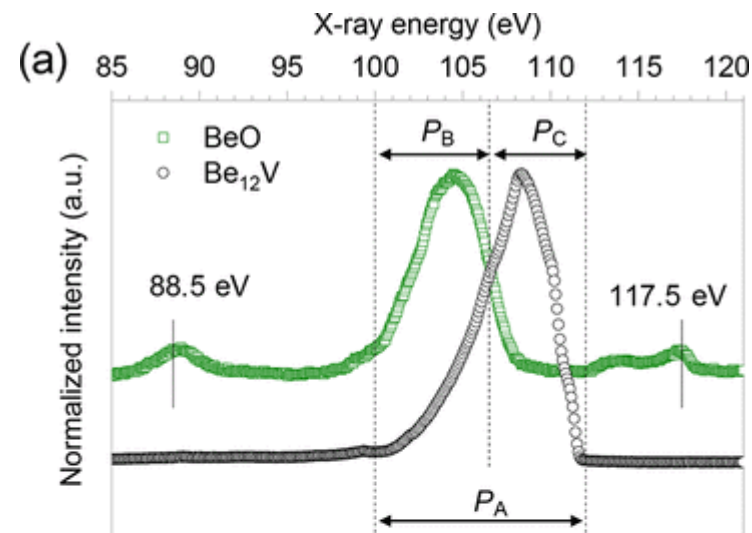
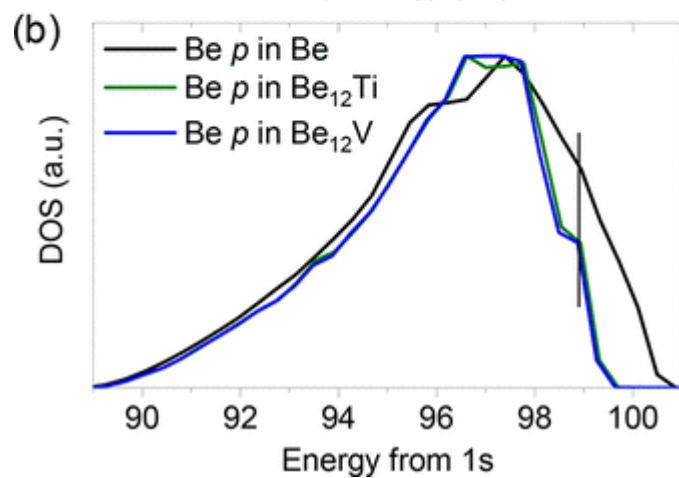
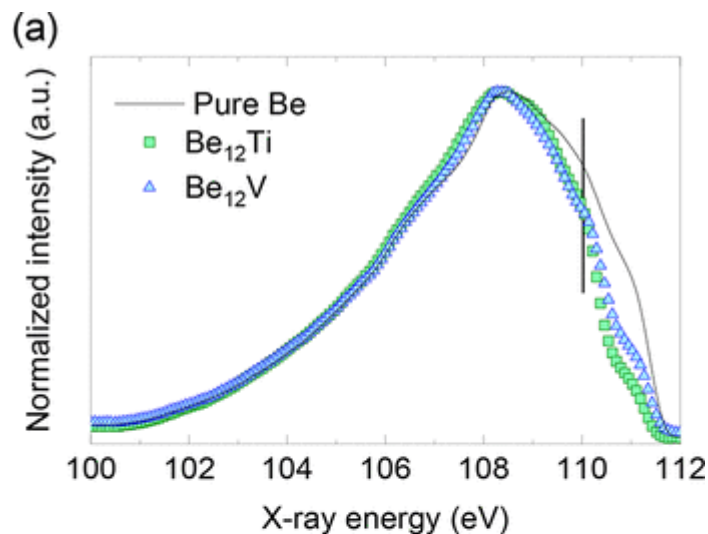
Y. Jimba, S. Kondo, H. Yu, H. Wang, Y. Okuno, R. Kasada, *Ceramics International* 47 (2021) 21660.

焼結機構の解明に貢献

EPMA-SXESによる最近の研究

(2) ベリライドやベリリアの化学状態

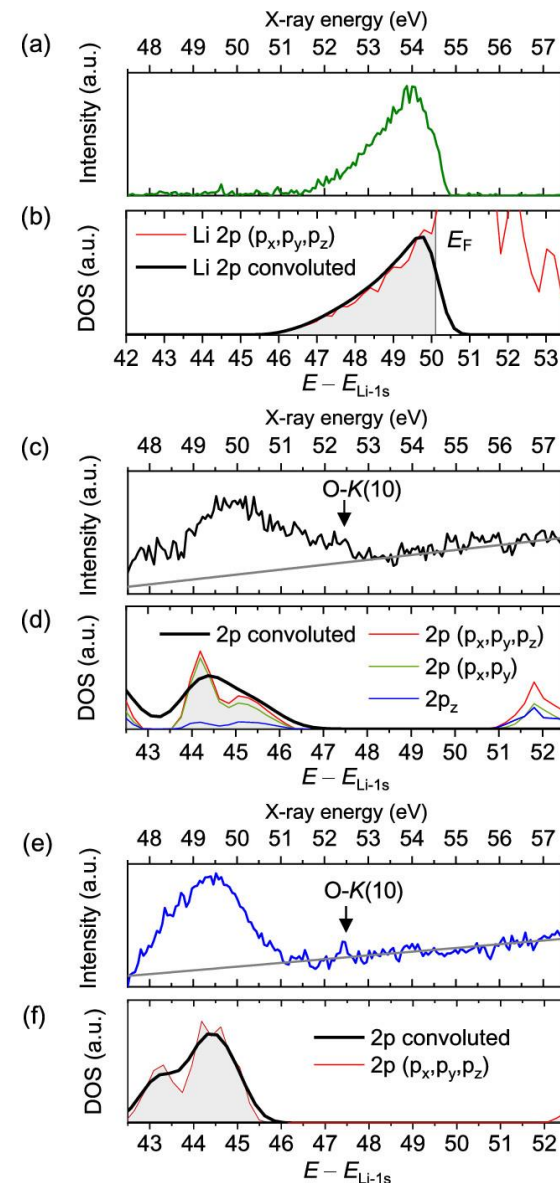
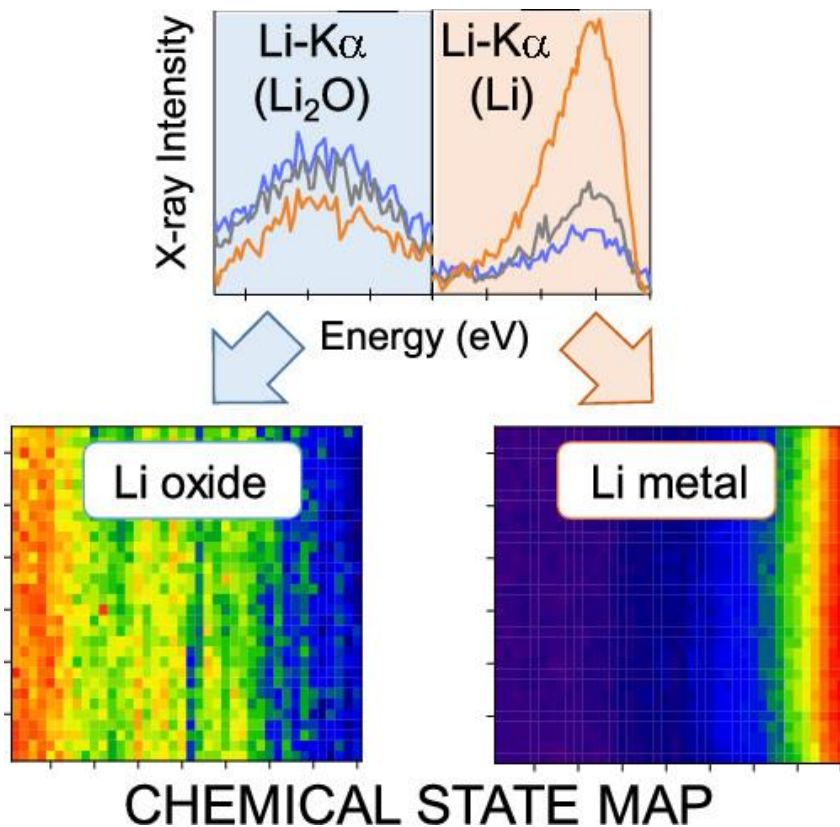
DFT計算によってSXESスペクトルを再現
核融合炉用中性子増倍材ベリライドの化学状態マップを取得可能に



EPMA-SXESによる最近の研究

(3) Li化合物の化学状態

DFT計算によってSXESスペクトルを再現
 Li酸化物等におけるLiの化学状態マップを取得可能に



K. Mukai, R. Kasada*, K. Sasaki, S. Konishi, *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (2020) 9256.

- EPMA-SXESにより、デブリ模擬材として作製した高温水蒸気酸化前後の B_4C 中のBの化学状態とそのマイクロスケール二次元分布の情報が得られた。
- 他にも、 TiB_2 、Be合金、Li化合物のような軽元素を含む物質中における価電子状態をDFT計算と比較できるレベルで精密に調べることができるとともに、化学状態を踏まえた二次元分布をラボレベルで得られることを示した。
- このような材料分析技術が事故進展の理解に役立てるところがあれば幸いである。

ナノインデンテーション法による 局所力学特性評価

2.

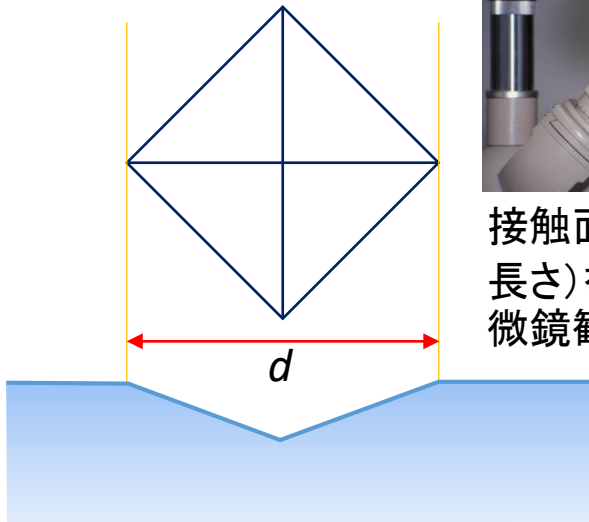
ナノインデンテーション(計装化押し込み)硬さ試験法



ビッカース硬さ試験

一定荷重 F で四角錐圧子によって押込

多くの場合、 $d > 10\mu\text{m}$



接触面積 A (対角線 d の長さ)を圧痕の光学顕微鏡観察によって予測

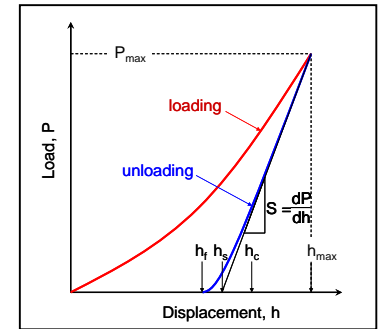
$$\text{ビッカース硬さ } H_V = F / A = 1.8544F/d^2$$

硬さとは？：角錐や球などの圧子押し付けたり、ぶつかけたり、引っ掻いたりして試料に変形を与え、その変形が小さいほど硬いと判定する強度試験の一種。工業的にも製品検査のために広く用いられる。

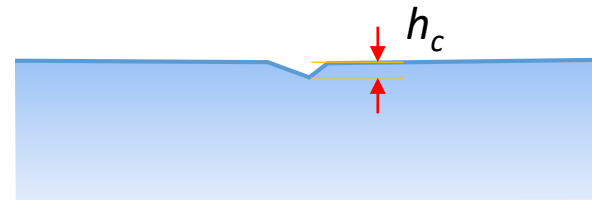
計装化押し込み硬さ試験

荷重と変位(深さ)を計測しながら(主に)三角錐圧子によって押込

接触投影面積を、全変位から計算した接触深さから算出



多くの場合、 $d < 1\mu\text{m}$

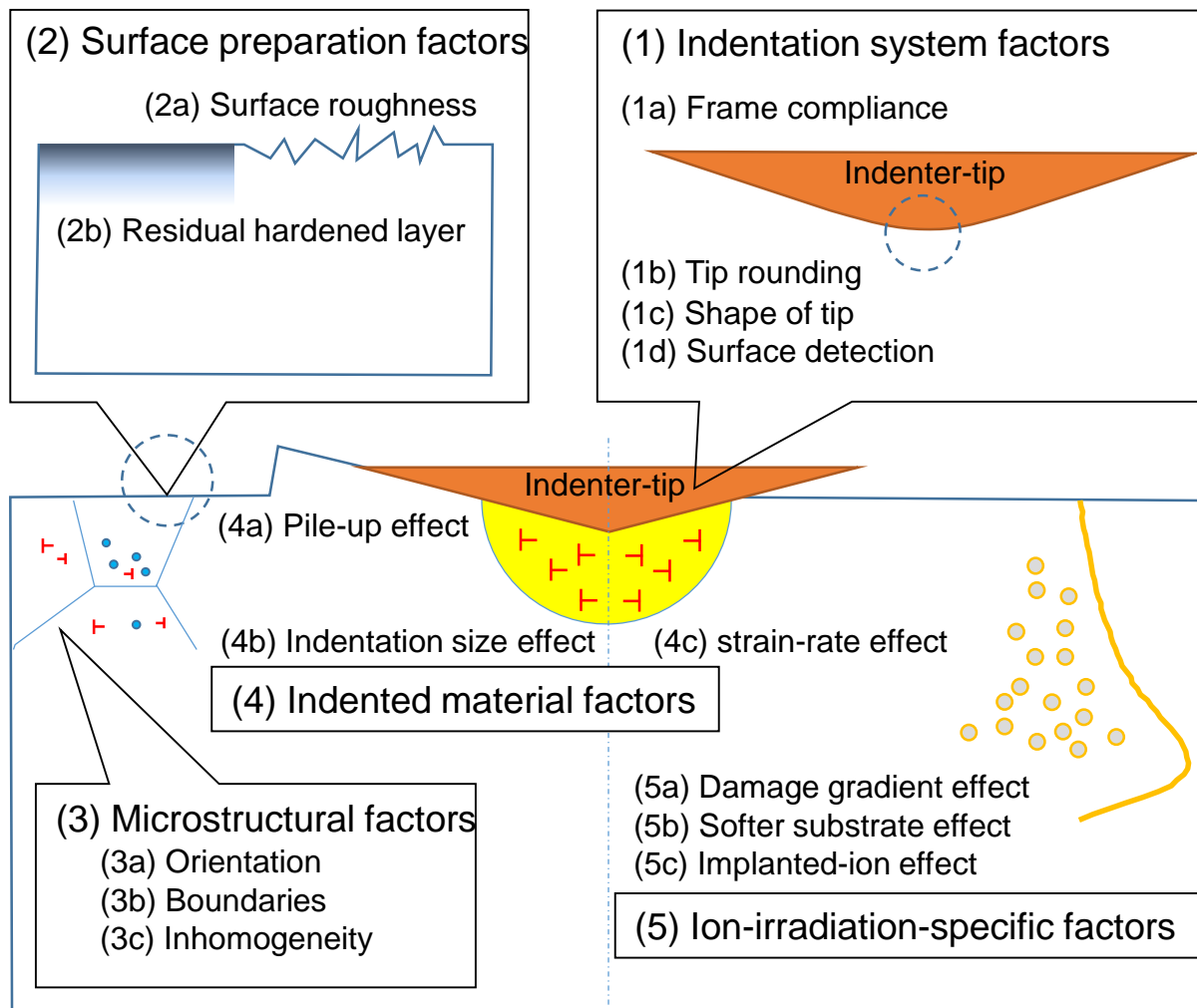


$$\text{押し込み硬さ } H_{IT} = F / A, \quad A = f(h_c)$$

極軽荷重であること、接触投影面積を直接計測しないことに注意する必要がある！

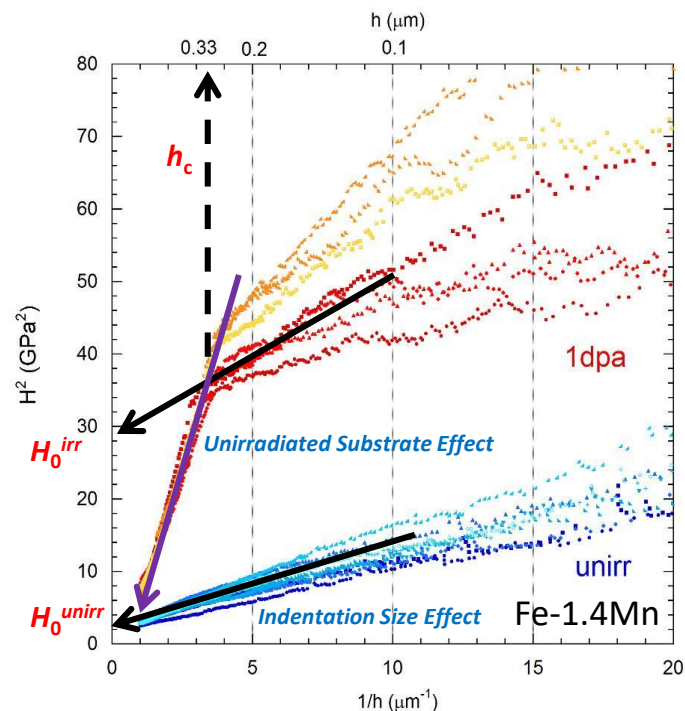
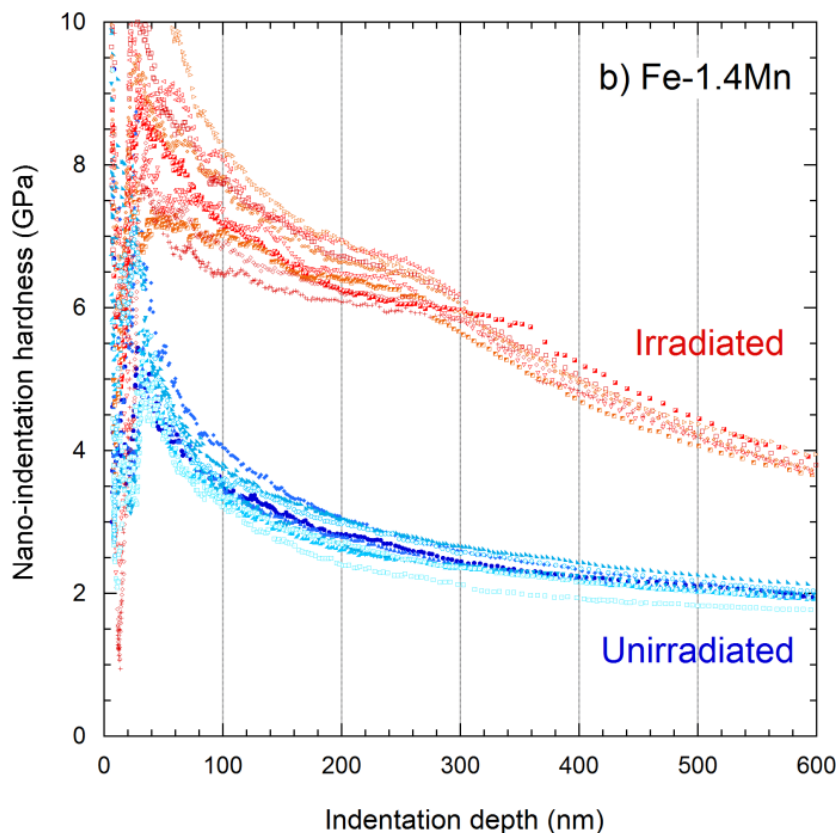
(材料側も、測定側も)

イオン照射した材料のナノインデンテーション 硬さに影響を及ぼす諸因子を体系化



と、ここまで順調に各課題を検討してきましたが・・・

Nix-Gaoモデルと複合硬さモデルに基づく イオン照射材のバルク強度予測法を開発



Fe-1.4Mn
 H_0 (unirr.) = 1.62 ± 0.21 GPa
 H_0 (irr.) = 5.43 ± 0.12 GPa

背面影響 (SSE) の生じない深さにおけるイオン照射材のバルク相当硬さを導出可能に！

金研片平地区アルファ放射体実験室 における材料分析装置



●アクチノイド関連（青木研等）

- テトラアーク炉、SEM、PPMS、ICP等

●照射材料関連（笠田研等）

- 透過型電子顕微鏡

- 大洗より移設（大野准教授が維持管理）

- Xeフラッシュ型熱伝導測定装置

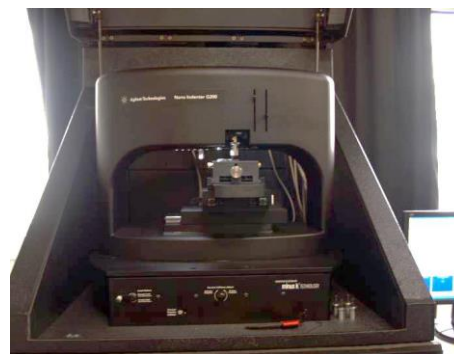
- Netzch LFA-457 HyperFlash

- ナノインデンテーション装置

- Agilent Technologies Nanoindeter G200

- 集束加工インビーム装置

- Hitachi FB-2100改



共同研究Welcomeです！