

先進燃料被覆管材料の水素化および照射効果の解明に関する研究

(受託者) 国立大学法人東北大学

(研究代表者) 阿部弘亨 金属材料研究所

(再委託先) 国立大学法人大阪大学、国立大学法人東京大学、独立行政法人原子力研究開発機構

(研究開発期間) 平成21年度～23年度

1. 研究開発の背景とねらい

エネルギー自給率が僅か4%の我が国としては、世界的規模でのエネルギー需要の急激な増加と、将来的なエネルギー確保の困難化を鑑み、原子力発電の高安全化、高効率化や経済性向上が肝要な対策の一つである。原子燃料は、熱源機能だけでなく、放射性物質閉じ込めという本質的に重要な機能を有しており、この機能を確保しつつ高負荷（高燃焼度）に対応可能な燃料を開発すると共に、安全基準の合理性の向上を図る、即ち燃料高度化が求められている。Zr-Nb合金は、現行材と比較して軽水炉環境下で腐食量、水素吸収量が少ないという特徴を有し、高燃焼度域での腐食の加速や照射成長が低減されることとして期待されるが、これらの特徴は現象論的な理解に留まり、機構の解明とそれに基づいた定量的理解が求められる。

燃料被覆管には現在ジルカロイ合金やこれらの改良合金が用いられている。高温高压炉水中での放射線照射により、材料の腐食は加速され水素化も進行し、材料の機械的性質劣化を引き起こす。これらに対応した新合金として最近 Zr-Nb 系合金 (Zr-1~2.5wt.% Nb) が開発された。この合金はジルカロイと比較して腐食量や水素吸収量が少ないという特徴を有する。しかし、この特徴については甚だ現象論的な理解に留まっており、機構論的な理解が求められる。

そこで本事業では、Zr-Nb 系合金の腐食、水素化、照射損傷を機構論的に明確にし、実機への適用性と合理的規制の双方に資する知見を得るという目標を立てた。これに向けて被覆管材の劣化事象ごとに明らかにすることとし、さらにナノからマクロまでを実験と理論の双方からカバーした要素研究からなる研究グループを構成し、得られた知見に対し開発と規制の双方の観点からの意見の反映が可能となる体制を構築した。本事業では以下の研究タスクを実施する。

- A. 腐食挙動解析（腐食速度評価および酸化膜性状分析、強度評価等）
- B. 水素化挙動解析（水素化物の形態学、結晶学的情報取得、強度評価等）
- C. 照射挙動解析（照射損傷の蓄積と硬化等）
- D. 上記項目を統合した機構モデル化と工学的評価

2. 研究開発成果

2-1. 腐食挙動解析

試料として、被覆管形状に加工後、再結晶化焼鈍処理した Zr-1.8Nb、Zr-1.6Nb-0.1Cr および Zr-2.5Nb（重量%、順に J1、J2、J3 合金）、および参照材として低 Sn ジルカロイ 4 を用いた。これらの試料に対して PWR 一次冷却系模擬炉水中で 360℃最大 1500 時間の腐食試験を行った。腐食試験後、試料を適宜加工調製し金属組織観察、水素吸収率測定、EBSD 表面分析、ナノ硬度測定を実施した。



図1. J1合金の腐食後エッチング組織

図1に1000時間腐食試験を実施したJ1合金の断面金相組織を示す。膜厚全体にほぼ均質に分布したサイズ数十 μm 程度の水素化物を観察した。図2(a)に示すように、この試料の腐食増量は約 $27\text{mg}/\text{dm}^2$ であり、試験範囲内でZr-Nb合金の腐食増量は腐食時間の1/3乗に比例して増加し、典型的な遷移前腐食挙動を示した。しかしジルカロイでは1600時間で1/3乗則から外れ遷移したことが分かる。また、腐食による水素吸収量は、図2(b)に示すようにZr-Nb合金では実験範囲でほぼ一定であり、ジルカロイとは異なり、腐食により生成された水素が殆ど吸収されないという結果を得た。またEBSD分析および電子顕微鏡観察では既往研究と同様の結晶学的方位関係を有する水素化物の形成が確認された。またナノ硬度測定からCr添加されたJ2合金では酸化初期には酸化膜が比較的軟質であることを確認した。

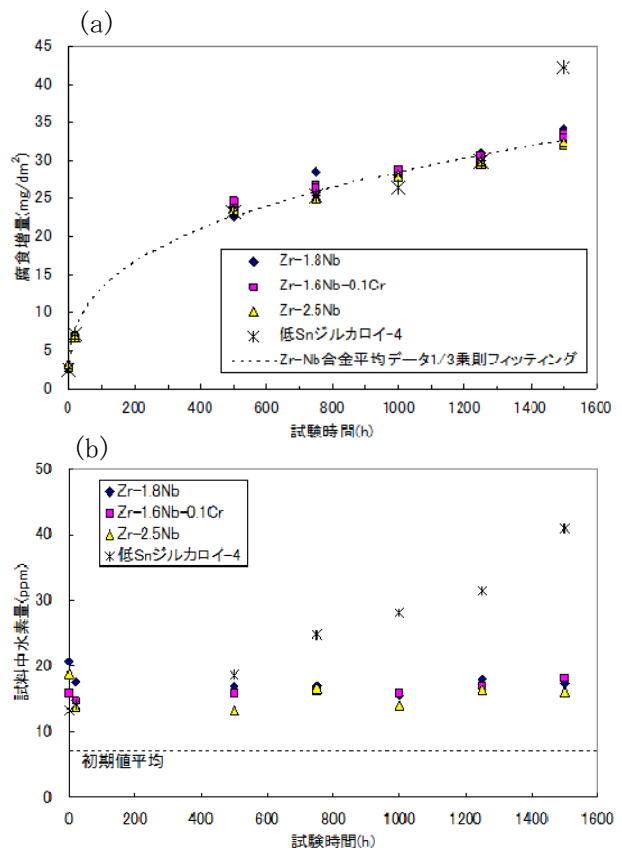


図2. 腐食増量と水素吸収の試験時間依存性

2-2. 水素化挙動解析

J1、J2、J3合金を大気圧水素循環環境に曝すことにより水素化を行い、最大2000ppmまで注入した。水素化材は適宜加工調製し、金属組織観察、水素吸収率測定、EBSD表面分析、ナノ硬度測定を実施した。各試料の横断面金相観察の例を図3に示す。観察結果から1000ppm以下に比べて2000ppm材ではより細部に亘って水素化物が析出し水素化物密度が増大していた。1000ppm以上では水素化物は外面側に偏析し水素化リム組織が形成され非一様に分布し、この傾向は吸収量が高いほど顕著であった。さらに水素化物の配向状態に関し、1000ppm以下では水素化物がほぼ円周方向に析出したのに対して、2000ppm材では半径方向に成長した水素化物の割合が増大していた。

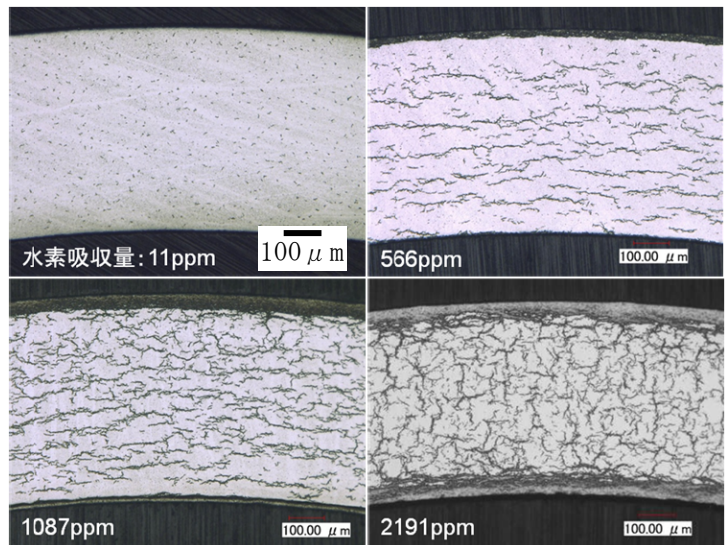


図3. J2合金水素化材の金相組織

さらに水素化物の配向状態に関し、1000ppm以下では水素化物がほぼ円周方向に析出したのに対して、2000ppm材では半径方向に成長した水素化物の割合が増大していた。

EBSD法により水素化物と母相との結晶学的関係を求め、多くが $(0001)_{\alpha\text{-Zr}} \parallel \{111\}_{\delta\text{-ZrH}_x}$ であり、一部 $(10\bar{1}7)_{\alpha\text{-Zr}} \parallel \{111\}_{\delta\text{-ZrH}_x}$ であった。この結果はジルカロイ合金の既往研究と等価である。また、1000ppm以上では水素化リム組織が観察された。EBSDによる観察例を図4に示す。IQマップでは外周部付近(写真下方)の大部分が黒くなっており、水素化物が偏析していることが示唆される。結晶方位マップから水素化物の多くは結晶方位マップ上にて赤で示されたC軸配向

の粒内/粒界に円周方向に伸びており、このような集積部においても、上記の結晶学的関係に基づいて円周方向に伸びた水素化物が多いことが確かめられた。ナノ硬度測定実験から J2 合金では水素吸収により母相の硬化が相対的に大きいことを明らかにした。

また、J1 合金に対して室温にて 20keV H_2^+ イオンを注入し、水素化物成長過程をその場観察した。そして水素化物核形成は母相中で比較的均一に生じ、転位や粒界、析出物における優先核形成は見られないことを確認した。これはジルカロイ合金とは異なる事象である。

水素化材は無垢材より脆く、アトムプローブ中の試料破損の確率が高いため、事業当初は水素化材の分析は非常に困難であったが試料作製技術を確立させた。

500ppm 水素吸収した J3 合金における水素吸収の様子を図 5 に示す。図 5(a) の Nb、Fe、Cr の 3 次元マップから本試験片には β -Nb 析出物や粒界は含まれていないことを確認し、さらに分析を行った。この試料のマススペクトルからマトリックス中の水素含有量を定量解析した結果を図 5(b) に示す。水素はアトムプローブのマススペクトル上で H、ZrH、NbH 等のピークとなって現れる。これら

についてピーク分離を行い解析した結果、水素原子数と水素以外の合金元素の総原子数との比は 0.246 であった。この値は水素化により導入された水素量よりも大きい。この原因として水素化

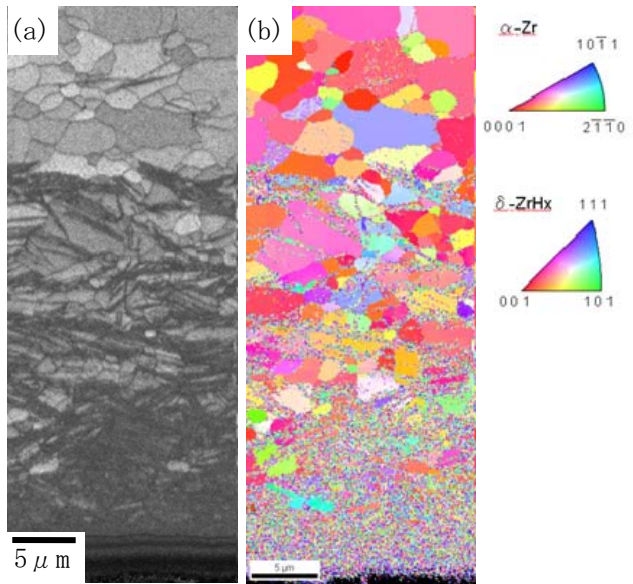


図 4. J3 合金 1000ppm 水素化徐冷材外周部の (a) IQ マップと (b) 結晶方位マップ

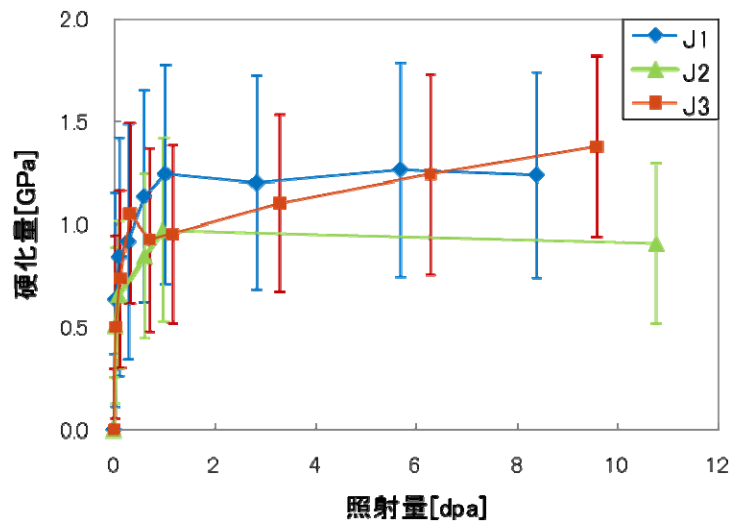


図 6. 硬さの照射量依存性

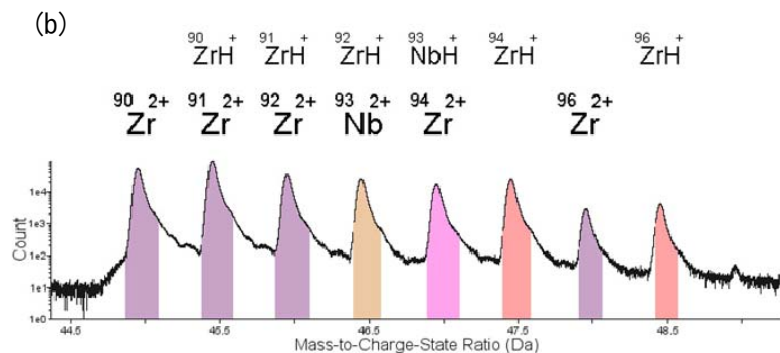
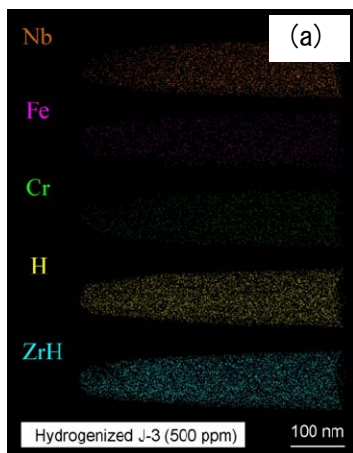


図 5. 水素化材のアトムマップおよびマススペクトル (試料は J-3、水素吸収量は 500 ppm)

材作製工程の中で水素が混入した可能性、およびアトムプローブ分析チャンバー内での水素との結合の可能性がある。後者については J-3 無垢材母相の定量分析を行い、水素原子数と水素以外の合金元素の総原子数との比は 0.330 であったことから、マスペクトルによる水素の定量評価は困難であることが判明したが、組織不均一性（水素化物、析出物や粒界等）に起因した水素局在化に関する定性評価は可能と考えられる。

また、第一原理計算により Zr 母相中の Zr 水素化物の安定性および Zr 母相に対する Nb 原子の影響を調べた。また、Zr-H 系の原子間ポテンシャル作成のための調査を行った。

2-3. 照射挙動解析

Zr-Nb 合金 (J1, J2, J3) から 3mm φ × 0.4mm 厚のディスク状試料を切り出し、機械研磨、電解研磨により鏡面試料を作製し、東京大学 HIT タンデトロン加速器を用いてイオン照射試験を行った。照射条件は 4 MeV Ni³⁺イオン、照射温度 300°C、損傷量 0.03~10.8dpa とした。イオン照射損傷は試料表面 2 μm 程度に限定されるため、ナノ硬度測定では押し込み深さを 150nm に固定して試料表面近傍を測定した。

図 6 に硬さの照射量依存性を示す。全ての試料において明瞭な照射硬化が確認できた。J1 及び J2 は照射量 1 dpa 付近で硬化が飽和の傾向を示し、硬化量はそれぞれ約 1.25 GPa と約 1 GPa であった。照射量増加に伴う転位ループの形成と成長、および母相中の溶質元素 (Nb や Cr) の照射誘起析出、の双方が飽和することによって硬化の飽和に至ると考えられる。

またアトムプローブを用いたナノ分析においては分析手法を確立した。J3 合金に対して Ga イオンを室温照射した。アトムプローブ分析より照射前に Nb 析出物がないことを確認し、照射量を試験片内の Ga イオン数から算出し約 42 dpa と評価した。さらに Ga イオンを除いた原子について定量解析を行い、Nb 濃度が固溶限を大幅に上回る非平衡状態であることを確認した。このデータから Nb 分布を解析し、照射に伴う Nb のクラスタリングを明らかにした。第一原理計算により Zr 母相中の格子欠陥の安定性およびその集合形態を調べアトムプローブデータと比較検討した。

2-4. 上記項目を統合した機構モデル化と工学的評価

研究検討委員会を開催し、事業の進捗や成果等について確認した。事業内容や進捗等に関する以下の議論がなされた。本事業は、革新性、独創性、新規性に優れ、かつ実現性も高いという特徴がある。成果は速やかに公表され技術開発および規制高度化に反映され易く、工学的要請に直結した先端的研究である。開発、規制、基礎の立場の研究者、技術者が集合し自由に議論する体制が構築されている。Zr-Nb 系合金に関する現象論的理解はある程度進んでいるものの、ジルカロイに比べ機構論的理解は不足しており、産としては早期実用化に向け、本事業による基礎学理を究明する研究に期待している。本事業は、ナノ分析からマクロ特性までをマルチスケールに実験及び計算の両面から解明しようとし、実証ベースのデータを補完するものとして期待が大きい。

3. 今後の展望

最終年度となる 23 年度はデータの取得をさらに進めるとともに、当事業成果を規制や開発に反映できるよう纏め上げていくこととしている。