

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%の我が国における十分なエネルギー確保と世界的規模でのエネルギー需要の急激な増加への対応のため、原子力発電の高安全化、高効率化や経済性向上は重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、これらの機能を確保しつつ高負荷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。

軽水炉内は高温高压水と放射線照射という過酷環境にあり、燃料被覆管材料表面における腐食と材料内部の水素化が進行し、機械的性質が劣化する。Zr-Nb合金 (Zr-1~2.5wt.% Nb) は、現行のジルカロイ合金や改良合金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し、高燃焼度域での腐食の加速や照射成長が低減される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。

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。そして被覆管材の劣化事象ごと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、以下の研究タスクを構成し、得られた知見に対して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。すなわち、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 (研究者、開発者、規制者による知見高度化) である。以下にそれらの成果をまとめる。

2. 研究開発成果

2-1. 腐食挙動解析

試料として、再結晶化焼鈍処理した Zr-1.8Nb、Zr-1.6Nb-0.1Cr および Zr-2.5 Nb (重量%、順に J1、J2、J3 合金と略記) 被覆管材、および低 Sn ジルカロイ 4 被覆管材を用いた。これらの試料に対して PWR 一次系模擬水中で 360°C 最大 4500 時間の腐食試験を行った。

図 1 に 4500 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 $50\text{mg}/\text{dm}^2$ 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。一方でジルカロイでは 1600 時間で 1/3 乗則から外れ腐食が遷移したことが分かる。また図 2(b) に示すように、

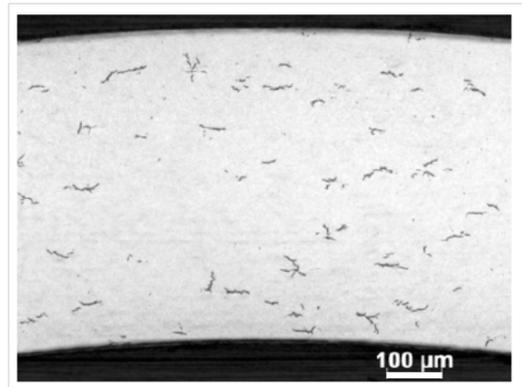


図 1. J1 合金の 4500 時間腐食後断面金相組織

腐食に伴う水素吸収はZr-Nb合金では2500時間以降僅かな立ち上がりを示すものの、ジルカロイでは腐食初期より線形的に水素吸収量が増加した。すなわちZr-Nb合金は耐食性が高く、また水素吸収性が低いという良好な結果を得た。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。

2-2. 水素化挙動解析

Zr-Nb合金を大気圧水素循環環境において水素化し、最大2500ppmまで注入した。試料の断面金相組織発達の様子を図3に示す。500~1000ppm程度までは周方向に析出した水素化物が支配的な組織であったが、1000ppm超では次第に半径方向に析出した水素化物が観察されるようになり、また表面に水素化物が集積した水素化リム組織が形成され、非一様な組織となった。この傾向は吸収量が高いほど顕著であった。

EBSD法により水素化物と母相との結晶学的関係を求めた。殆どが $(0001)_{\alpha-Zr} \parallel \{111\}_{\delta-ZrH_x}$ であり、一部 $(10\bar{1}7)_{\alpha-Zr} \parallel \{111\}_{\delta-ZrH_x}$ が観察された。この結果はジルカロイ合金の既往研究と同じである。また、1000ppm以上で観察された水素化リム組織近傍の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、水素化物が集積していることに対応する。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。また、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。

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

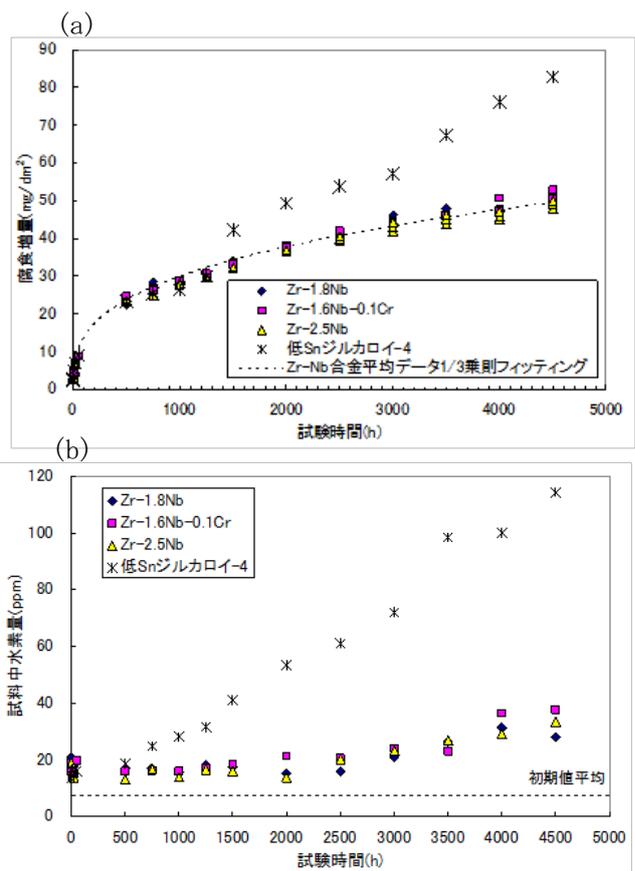


図2. 腐食増量と水素吸収の試験時間依存性

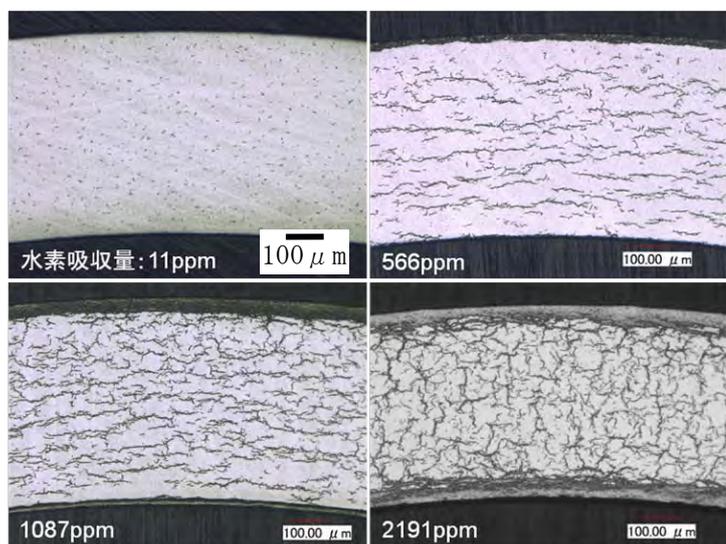


図3. J2合金水素化材の金相組織

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。

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 4MeV 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 5 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イオン照射深さの同定法などの分析手法を確立した。上記イオン照射した J3 合金に対してアトムプローブ分析を実施し、照射前に図 6 に観察されるような微細な Nb 析出物がないことを確認し、照射試料から Nb 分布を解析し図 6 に示すように照射誘起型 Nb 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

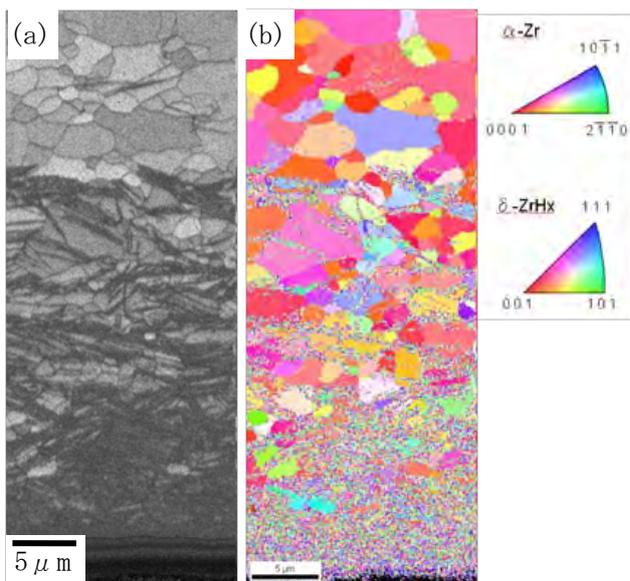


図 4. J3 合金 1000ppm 水素化徐冷材外周部の (a) IQ マップと (b) 結晶方位マップ

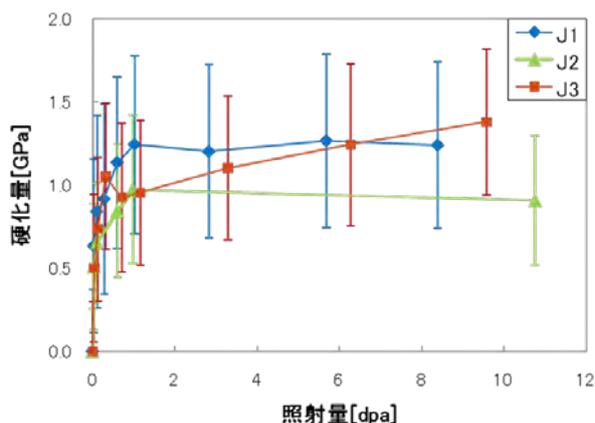


図 5. 照射硬化のフルエンス依存性

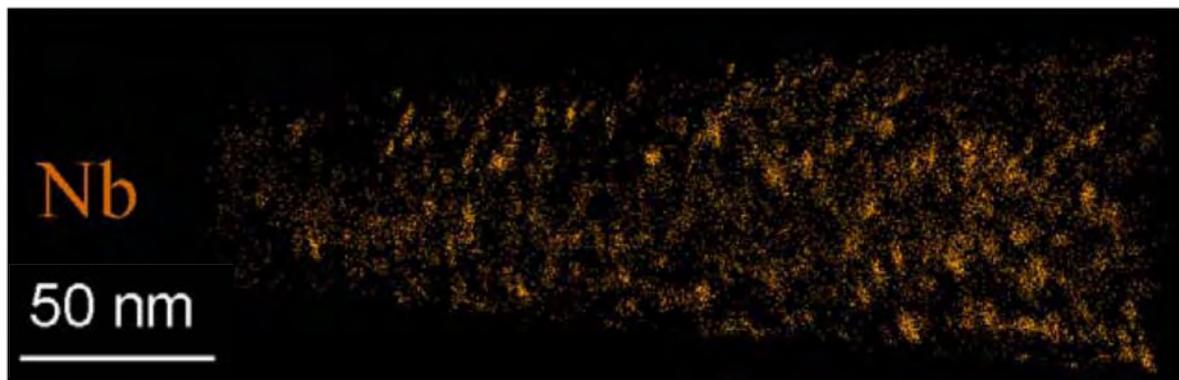


図 6. J3 試料表面よりやや深い位置 (照射量 7.4dpa 相当) から得られたアトムプローブ像

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間するものとして期待が大きい。

総合検討から当事業の成果を以下のように整理した。

腐食条件においては緻密で機械的に安定な酸化被膜が形成され、そのため腐食の進行は比較的遅く、かつ水素の吸収率も低い。実験範囲内で水素吸収率はジルカロイの 1/3 程度であり、大変良好である。一方で、表面酸化膜が発達していない条件での水素吸収特性はジルカロイと大差ない。水素化物の大半は結晶粒内に微細な水素化物として形成され、粒界脆化への寄与は小さい。また表面リム組織が発達するという特徴がある。また製造時に形成された過飽和な Nb は照射により拡散が促進され析出が誘起される。このことにより材料の強化が進むと考えられる。

材料開発の立場でみると上記の特性はジルカロイの特性を上回るものであると確認でき、したがって高燃焼度に耐えうる被覆管であると結論することができる。当事業で達成できた 4500 時間腐食ではジルカロイ 4 で約 $5.5\mu\text{m}$ の腐食膜が形成され、これに相当する燃焼度は $10\sim 20\text{Gwd/t}$ 程度である。Zr-Nb では腐食膜厚 $3.3\mu\text{m}$ に相当し MDA や M5 合金の下限值に相当する。今後は照射影響や、より長期の予測のための長時間腐食試験が必要である。

一方で規制の立場では、事故時挙動も含めて広範な角度からの検討が可能である。本事業では材料特性の機構論解明に重点を置き研究を進めたこともあり、通常運転時の腐食、水素化、照射の劣化モードに対する材料強度の確保という観点では規制の要求に応える結論を得ることができたと考えられる。また、異常時、事故時挙動に関しては燃料リーク時の挙動についての一知見を得ることができた。つまり、Zr-Nb 合金の酸化膜は強固、緻密且つ良好な水素バリアであるものの、フレットング等によって酸化膜が局部的に剥がれ落ちた場所、あるいは被覆管内面のように酸化が進んでいない場所では水素の吸収はジルカロイと同等であり、燃料リーク時の材料耐性はジルカロイ等の既存材料と大差ないと考えられる。

3. 今後の展望

本事業では被覆管材料の劣化挙動について特に組織の観点から機構論的に明らかにしてきた。この活動は平成 24 年度より原子力システム研究開発事業に発展し、本事業の成果を十分に活用する形で、機械的性質の劣化過程の解明や新しい評価技術としてまとめられる方針である。

また、本事業成果は 45 件以上の国内外学会での発表、8 件の論文や著書として発表され、約 10 名の大学院生が育成され、間接的な教育効果を含めると人数は 17,8 名になる。当事業のサポートに感謝する。