

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06813

研究課題名(和文) Si拡散層により耐水蒸気酸化性を向上させた燃料被覆管用Zrの開発

研究課題名(英文) development of Zr for fuel cladding tube, improved steam-oxidation resistance by formation of Si-diffusion layer

研究代表者

原 基 (HARA, Motoi)

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50156494

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：フッ化物を活性化剤としたSiの熱拡散処理により、Zr表面領域にZr-Si合金層を作製した。NaFを活性化剤とした場合には、ZrSi相から成る緻密なZr-Si合金層が形成され、その上にはZrO<sub>2</sub>から成る緻密な酸化皮膜が形成された。この試料を1000℃の水蒸気下で酸化試験を行った結果、この試料は未処理Zr試料よりも高い耐水蒸気酸化性を示すことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フッ化物で活性化したSiの熱拡散処理により、Zr表面に耐水蒸気酸化性の高いZr酸化物とZr-Si合金から成る表面層が形成されることを明らかにした。この結果は、従来材であるZrに対し表面処理法によって熱中性子を通しやすという特性を損なうことなく、耐水蒸気酸化性を向上させる可能性を示したもので、環境安全性の高い燃料被覆管材料の開発に有用な知見を与えた。

研究成果の概要(英文)：Zr-Si alloy layers were prepared in the surface region of Zr by the thermal diffusion of Si for which fluoride was used as an activator. When using NaF as an activator, a dense Zr-Si alloy layer consisting of ZrSi phase was formed, and a dense oxide film consisting of ZrO<sub>2</sub> was formed on the layer. The oxidation test in steam at 1000℃ showed that this sample had a steam-oxidation resistance higher than no-treated Zr sample.

研究分野：材料工学

キーワード：燃料被覆管 ジルコニウム ケイ素 熱拡散処理 ジルコニウム-ケイ素合金 水蒸気酸化 フッ化物

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災時に福島第一原子力発電所においては、燃料を被覆している Zr 合金 (Zr 濃度 : 98 mass%) が 1000°C 以上の水蒸気に曝され、水蒸気酸化 ( $Zr+H_2O \rightarrow ZrO_2+H_2$ ) を起こし、これにより生じた水素により巨大な水素爆発が起こった。燃料棒が 1000°C 以上の水蒸気に曝されたとしても燃料被覆管材料の酸化速度が Zr 合金より 2 桁低ければ水素爆発に至らないことがシミュレートされることから、事故後 Zr 合金の代替材料や Zr 合金への他材料のコーティングが研究されているが、熱中性子を通しやすく、かつ耐水蒸気酸化性の高い材料は開発されていない。

### 2. 研究の目的

Zr の熱中性子を通しやすいう性質を損なうことなく、Zr の耐水蒸気酸化性を向上させるために、熱中性子を通しやすく、かつ Fe 合金等で耐水蒸気酸化性の向上に有効な Si に着目し、これを Zr 表面に拡散させ、Zr 上に Zr-Si 合金層を形成することを試みる。さらに、Zr-Si 合金層を被覆した Zr 試料の耐水蒸気酸化性を評価する。

### 3. 研究の方法

#### (1) Zr 表面部への Zr-Si 合金層の作製

Zr 表面部への Zr-Si 合金層の作製は、パックスメンテーション処理により行った。パックスメンテーション処理においては、拡散剤の Si、活性化剤、充てん剤の  $SiO_2$  から成る粉末中に Zr 試料を入れ、適当な温度、時間で加熱を行った。活性化剤には、フッ化物 ( $NaF$ ,  $AlF_3$ ) を使用し、Zr-Si 合金層の形態、化学組成に及ぼすこれらの影響を調べた。Zr-Si 合金層の形態観察および化学組成の分析には、走査型電子顕微鏡 (SEM) および電子プローブ微小分析装置 (EPMA)、X 線回折 (XRD) を使用した。

#### (2) 水蒸気酸化試験

Zr-Si 合金を被覆した Zr 試料、比較のための未処理 Zr 試料の水蒸気酸化試験は、1000°C の 12%  $H_2O$ -Ar 雰囲気で行った。酸化時間は 57.6 ks (16 時間) までとした。酸化試験後の試料については質量増加を測定するとともに、断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) および電子プローブ微小分析装置 (EPMA) により観察、分析を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) Zr-Si 合金層の形態および化学組成

図 1 に、パックスメンテーション処理における活性化剤を  $NaF$  とし ( $Si : NaF : SiO_2 = 10\text{mass}\% : 0.5\text{mass}\% : 89.5\text{mass}\%$ )、加熱条件 1000°C、24 時間の場合に形成された Zr-Si 合金層断面の SEM による反射電子線像とライン分析 (EPMA) 結果を示す。Zr 試料表面部には厚さ約 30  $\mu\text{m}$  の Zr-Si 合金層が形成された。この層は緻密であり、層中にポイドは観察されない。この層上には厚さ約 10  $\mu\text{m}$  の Zr 酸化物皮膜が均一に形成された。ライン分析の結果より、Zr-Si 合金層には同じ濃度の Zr と Si が含まれる。XRD 分析の結果、Zr-Si 合金層は  $ZrSi$  相であり、Zr 酸化物皮膜は  $ZrO_2$  であることがわかった。酸素濃度に注目すると、Zr-Si 合金層には約 2 at% の酸素が含まれ、合金層直下の下地 Zr には約 7 at% の酸素が含まれる。

図 2 に、パックスメンテーション処理における活性化剤を  $AlF_3$  とし ( $Si : AlF_3 : SiO_2 = 10\text{mass}\% : 2\text{mass}\% : 88\text{mass}\%$ )、加熱条件 950°C、24 時間の場合に形成された Zr-Si 合金層断面の反射電子線像とライン分析結果を示す。Zr 試料表面部には厚さ約 50  $\mu\text{m}$  の Zr-Si 合金層が形成された。この層の表面部には小さいポイドが多数観察された。Zr-Si 合金層上には数  $\mu\text{m}$  の Zr 酸化物皮膜が形成されたが、この酸化物皮膜の厚さは活性化剤を  $NaF$  とした場合に比べかなり薄い。ライン分析の結果より、Zr-Si 合金層は  $ZrSi$  相で構成される。Zr-Si 合金層ならびに合金層直下の下地 Zr には、活性化剤を  $NaF$  とした場合と同様に酸素の含有が認められる。

パックスメンテーション処理は Ar ガス雰囲気で行ったため、処理後 Zr-Si 合金層上に Zr 酸化物皮膜が生成することは予想していなかったが、活性化剤を  $NaF$  としたときには比較的厚い Zr 酸化物皮膜が均一に生成した。この酸化物皮膜は、後で述べるように、耐水蒸気酸化性の向上に有効に働くことから、この皮膜の生成機構について考察した。処理中、液体化した  $NaF$  は充てん剤の  $SiO_2$  と反応 ( $4NaF(\text{液体})+SiO_2(\text{固体}) \rightarrow 2Na_2O(\text{固体})+SiF_4(\text{気体})$ ) して  $Na_2O$  を生成する。 $Na_2O$  は Zr-Si 合金層表面を酸化して合金層上に Zr 酸化物皮膜を生成する。この機構が正しいことは、 $NaF$  を含まない Si と  $SiO_2$  の混合粉末中では合金層上に Zr 酸化物が生

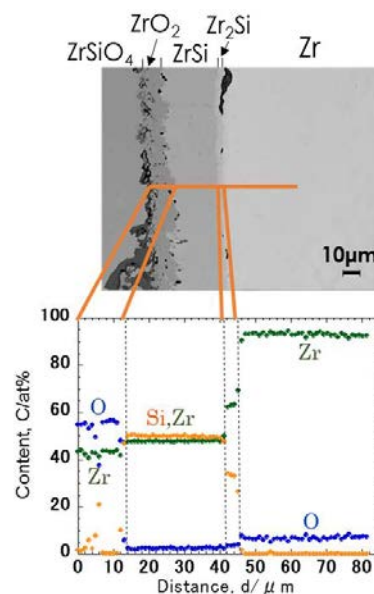


図 1 Zr-Si 合金層の断面写真、ライン分析結果 (活性化剤 :  $NaF$ )

成しないことから確認された。以上のことから、Zr-Si合金層上に均一なZr酸化物皮膜が生成することは、活性化剤としてNaFを使用した場合に起こる特徴的現象であることがわかった。

## (2) 水蒸気酸化試験の結果

図3に、1000°Cの12% H<sub>2</sub>O-Ar雰囲気で行った水蒸気酸化試験における試料の酸化増量と試験時間の関係を示す。試料は、活性化剤としてNaFおよびAlF<sub>3</sub>を使用して形成されたZr-Si合金層を被覆したZrである。比較のために、未処理のZr試料の結果も合わせて示す。NaFを活性化剤として形成されたZr-Si合金層を被覆した試料では、57.6 ks (16時間)後の質量増加量が最も小さく、未処理Zr試料の質量増加量の1/3である。一方、AlF<sub>3</sub>を使用して形成されたZr-Si合金層を被覆した試料の質量増加量は、未処理Zr試料の質量増加量よりも大きくなった。これより、NaFを活性化剤として形成されたZr-Si合金層を被覆することでZrの耐水蒸気酸化性が改善されることが明らかになった。

図4に、図3に示した水蒸気酸化試験前後の試料全体の断面の光学顕微鏡写真を示す。未処理Zr試料については、試料表面に形成された酸化物層が時間の経過とともに厚くなるのがわかる。酸化物層直下のZr中には黒い粒子状の箇所が認められ、これを含む層が酸化時間の経過とともに厚くなるのがわかる。SEMにより黒い粒子状の箇所を観察した結果、この箇所はくぼんだ箇所であり、くぼみの中にはクラックが観察された。活性化剤としてAlF<sub>3</sub>を使用して形成されたZr-Si合金層を被覆した試料では、酸化物層の成長速度が速く、16時間後には基材のほとんどが酸化物層になった。一方、NaFを使用して形成されたZr-Si合金層を被覆した試料では、酸化物層の成長速度が遅く、16時間後でも酸化物層の厚さは薄い。また、未処理Zrで観察されるような基材中に黒い粒子状の箇所の形成は認められなかった。以上の結果は、図3の結果と対応しており、活性化剤としてNaFを使用して形成されたZr-Si合金層を被覆した試料の耐水蒸気酸化性が高いことがわかる。

図5および6に、未処理Zr試料および活性化剤としてNaFを使用して形成されたZr-Si合金層を被覆した試料の水蒸気酸化試験16時間後の断面の反射電子線像およびライン分析結果を示す。

未処理Zr試料(図5)の表面には厚さ約50μmのZr酸化物層が形成された。ライン分析の結果より、酸化物層直下のZr中には酸素が約23at%含まれている。酸素が20at%前後含まれる領域ではクラックの生成が認められた。20at%前後の酸素が含まれる酸素固溶相(α相)は脆いことから、断面を研磨する際にクラックが生じたものと考えられる。活性化剤としてNaFを使用して形成されたZr-Si合金層を被覆した試料(図6)では、Zr-Si合金層上にZr酸化物皮膜が薄く生成したことがわかる。この試料では、図1に示すように、パッキンセメンテーション

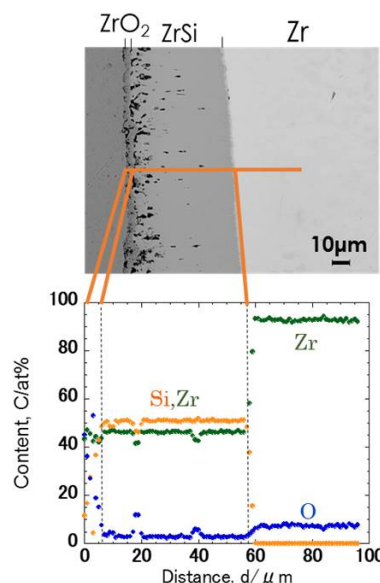


図2 Zr-Si合金層の断面写真，ライン分析結果(活性化剤：AlF<sub>3</sub>)

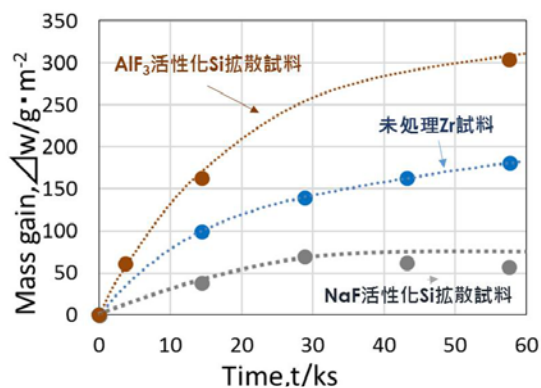


図3 水蒸気酸化試験における酸化増量と時間の関係

試料	酸化時間(h)	0	4	8	12	16
未処理Zr試料	0					
未処理Zr試料	4					
未処理Zr試料	8					
未処理Zr試料	12					
未処理Zr試料	16					
AlF <sub>3</sub> 活性化Si拡散試料	0					
AlF <sub>3</sub> 活性化Si拡散試料	4					
AlF <sub>3</sub> 活性化Si拡散試料	8					
AlF <sub>3</sub> 活性化Si拡散試料	12					
AlF <sub>3</sub> 活性化Si拡散試料	16					
NaF活性化Si拡散試料	0					
NaF活性化Si拡散試料	4					
NaF活性化Si拡散試料	8					
NaF活性化Si拡散試料	12					
NaF活性化Si拡散試料	16					

図4 水蒸気酸化前後の試料断面の光学顕微鏡写真



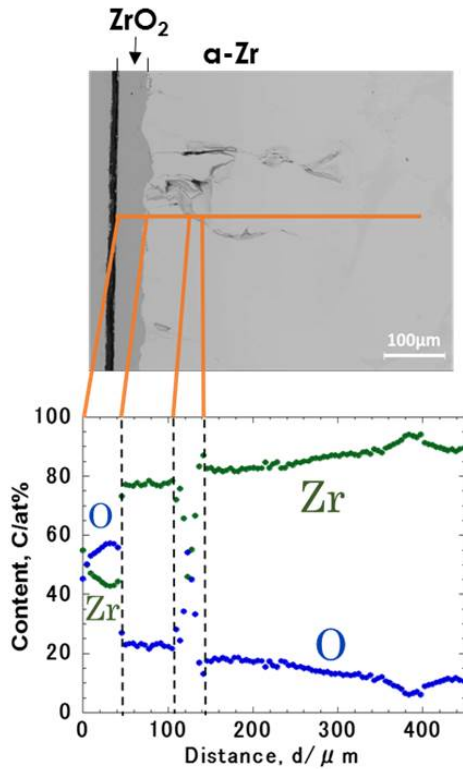


図5 水蒸気酸化試験後の未処理 Zr 試料の断面写真とライン分析結果

ン処理により Zr-Si 合金層上に約 10  $\mu\text{m}$  の Zr 酸化物皮膜が生成していたことから、16 時間の水蒸気酸化によってこの酸化物皮膜がほとんど成長しなかったことがわかる。Zr-Si 合金層直下の基材 Zr 中の酸素濃度は約 10 at% であり、未処理 Zr の基材中の酸素濃度に比べ低い。このため、この試料では Zr-Si 合金層直下の基材 Zr 中にクラックが生じなかったと推察される。

### (3) NaF を活性化剤として使用して形成された Zr-Si 合金層を被覆した試料の耐水蒸気酸化機構

以上述べてきたように、NaF を活性化剤として使用して形成された Zr-Si 合金層を被覆した試料は良好な耐水蒸気酸化性を示すことがわかった。図 7 に、その耐水蒸気酸化機構を模式的に示す。NaF を活性化剤として使用して形成された Zr-Si 合金層を被覆した試料では、水蒸気酸化試験の前に Zr-Si 合金層上に  $\text{ZrO}_2$  から成る酸化物皮膜が形成されていた。この酸化物皮膜は水蒸気酸化が起るとき、酸化物表面で生成する酸化物イオン  $\text{O}^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2$ ) の内方拡散と  $\text{ZrO}_2$  層 / Zr-Si 合金層界面で生成する  $\text{Zr}^{4+}$  ( $\text{Zr} \rightarrow \text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^-$ ) の外方拡散により成長するが、この酸化物は

ち密でイオン欠損が少ないために  $\text{O}^{2-}$  および  $\text{Zr}^{4+}$  の拡散速度は小さく成長が遅かったと考えられる。一方、雰囲気中の水蒸気は解離平衡 ( $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$ ) により酸素ガスを生成し、これは酸化物層を内方に拡散し、酸化物層直下の下地金属中に原子として入り込む。未処理 Zr 試料において、水蒸気酸化試験後に酸化物層直下の Zr 中で酸素濃度が 20 at% を超えたのは、このためである。このような下地 Zr 中での高濃度の酸素の固溶は Zr を脆くした。しかし、NaF を活性化剤として使用して形成

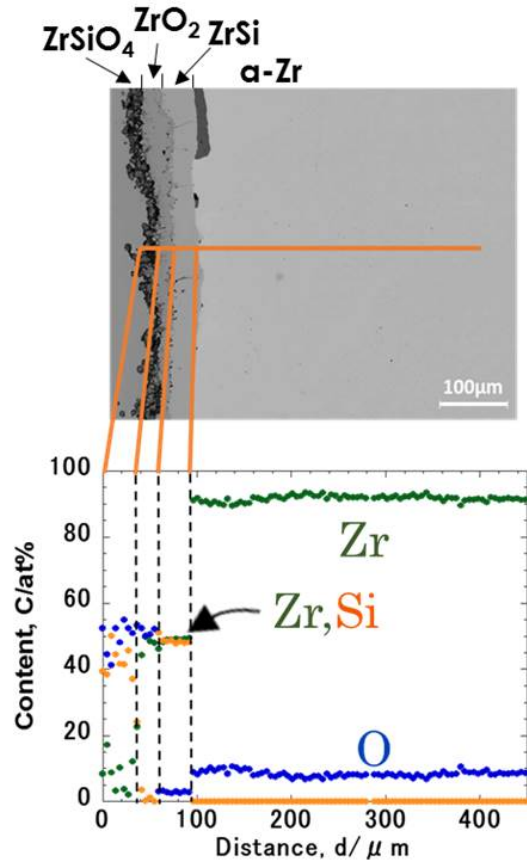


図6 水蒸気酸化試験後の Zr-Si 合金層（活性化剤：NaF）被覆 Zr 試料の断面写真とライン分析結果

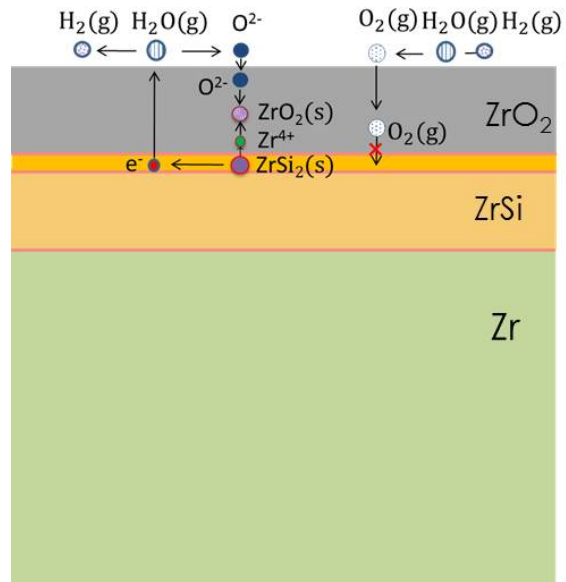


図7 Zr-Si 合金層（活性化剤：NaF）被覆 Zr 試料の耐水蒸気酸化機構

された **Zr-Si** 合金層の直下では水蒸気酸化後の酸素濃度は約 10 at%であった。これは、**Zr-Si** 合金層が酸素ガスの内方拡散を抑制したためと考えられる。このような基材 **Zr** 中での酸素濃度の低下は基材 **Zr** の脆化を抑制した。これまでこのような **Zr-Si** 合金層の酸素の拡散抑制効果を明らかにした報告は国内外ともみられない。

本研究では、**NaF** を活性化剤とした **Si** の熱的拡散処理により **ZrO<sub>2</sub>** 皮膜と **Zr-Si** 合金層からなるコーティングが形成され、これが **Zr** に高い耐水蒸気酸化性を発現させることを明らかにした。この成果は、原子力発電の燃料被覆管材料の開発に有益な知見を与えるものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 于鎮華, 佐藤菜花, 菅原和久, 福本倫久, 原 基
2. 発表標題 Si拡散層の形成によるZrの耐水蒸気酸化性の向上
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 于鎮華, 佐藤菜花, 福本倫久, 原 基
2. 発表標題 ZrにおけるSi拡散層の形成と耐水蒸気酸化性の改善
3. 学会等名 腐食防食学会東北支部平成30年度研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 于鎮華, 佐藤菜花, 福本倫久, 原 基
2. 発表標題 パッキンセメンテーション法によるZr表面へのSi拡散層の形成に及ぼす活性化剤の影響
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期講演会
4. 発表年 2019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
研究分担者	福本 倫久  (FUKUMOTO Michihisa)  (20343064)	秋田大学・理工学研究科・准教授    (11401)	