

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360427

研究課題名(和文) 燃料被覆管の表面酸化膜における水素移動のその場観察

研究課題名(英文) In-situ observation of hydrogen behavior in surface oxides of Zr-based alloys for fuel claddings

研究代表者

高木 郁二 (Takagi, Ikuji)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20206717

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,300,000円、(間接経費) 2,790,000円

研究成果の概要(和文)：原子炉の燃料被覆管材料であるジルコニウム合金は、通常はウラン燃料やセシウムなどを十分に閉じ込めるが、水素を吸収すると閉じ込め性能が劣化する可能性がある。新たに開発した手法を用いて被覆管表面に生成する酸化膜中の水素の分布を測定したところ、水素を吸収する速さは酸化膜中の水素の拡散係数と強い相関があること、水蒸気によって生成した酸化膜では金属との界面に近い領域が水素の吸収を抑制していること、放射線照射によって水素の吸収を抑制する領域が増大し得ることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Zr-based alloys are widely used for fuel claddings of light water reactors. These alloys might fail to confine fuel elements and fission products when absorbing a large amount of hydrogen. In the present work, deuterium depth profiles in oxides formed on the surface of the alloys were observed with a good depth resolution. The results showed that (1) the hydrogen absorption rate of the alloys was controlled by the hydrogen diffusion coefficient in the oxide, (2) the inner region of the oxide near the oxide/metal interface inhibited the hydrogen absorption owing to a very low diffusion coefficient, and (3) the inner region with the low diffusivity became larger with irradiation dose, probably due to formation of irradiation defects such as dislocation loops.

研究分野：原子炉材料学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：被覆管 ジルコニウム合金 照射効果 水素吸収 酸化膜 拡散 加速器分析

1. 研究開始当初の背景

(1) 日本でも世界でも最も多い原子炉は軽水炉と呼ばれる形式であり、加圧水型炉 (PWR) や沸騰水型炉 (BWR) が該当する。軽水炉ではウラン燃料をジルコニウム合金製の被覆管に封じ込め、セシウムやストロンチウムをはじめとする放射性物質を閉じ込めている。被覆管の閉じ込め性能は良好であるが、原子炉内に長い時間入れておくと、水素脆化を起こして脆くなることが懸念される。金属ジルコニウムは、水素吸蔵合金にも用いられるほど水素を蓄えやすいからである。

(2) 実際の被覆管は金属ジルコニウムほどには水素を吸収しない。被覆管の表面にある緻密な酸化膜が水素の侵入を阻害するからである。従って、水素脆化を予測したり防止したりするためには、この緻密な酸化膜での水素の移動の速さを知る必要がある。水素の移動は拡散係数というパラメータで表わされるが、酸化膜中の拡散係数は極めて小さく、今まで精度よく測定することが困難であった。また、被覆管は原子炉内部で多量の中性子に照射されるが、照射が水素の移動に及ぼす影響については、ほとんどと言ってよいほど分かっていない。

2. 研究の目的

(1) 以上のような背景から、軽水炉燃料被覆管の脆化を引き起こす水素の移動に関する基礎研究を行うこととした。先ず加速器分析法を用いて、被覆管の表面に生成した酸化膜中に存在する水素の濃度分布を測定し、非常に小さな拡散係数を精度よく求める方法を確立する。

(2) 次に、(1)で求めた水素の拡散係数が、酸化膜の生成条件や合金成分によってどの程度異なるかを調べる。

(3) 最後に、中性子を模擬したイオンを被覆管材料に照射し、照射が水素の拡散に及ぼす影響を調べる。

3. 研究の方法

(1) 試料は、軽水炉の代表的な被覆管材料であるジルカロイ 2 (Zry-2)、Zry-2 よりも水素吸収が少ない GNF-Ziron あるいは Zr-2.5Nb などの材料である。これらの板状材料を高温・高圧のオートクレーブで処理して表面に酸化膜を生成させた。処理条件は、水酸化リチウム (LiOH) を添加した 290°C の水溶液または 360~400°C の純水の水蒸気である。

(2) (1) で作成した試料中には多量の水素が含まれているため、実験では重水素の拡散係数を求めることにした。重水素は水素と化学

的性質が同じであること、天然にほとんど存在しないために高感度で検出できること、非放射性であることなどから、実験に有利である。

(3) 重水素の測定には核反応法という加速器分析法の一つを用いた。この方法は 100nm というマイクロな領域での重水素の移動を、繰り返して何度でも測定できるという利点があり、極めて小さい拡散係数を測定することができる。重水素を試料に吸蔵させる方法として、効率がよく加速器分析と両立が可能なプラズマ曝露を用いた。

(4) 中性子照射を模擬する実験では、試料に数 MeV (メガエレクトロンボルト) の酸素イオンやジルコニウムイオンを照射した。これらの元素は被覆管の酸化膜中に元から存在しているため、照射以外の余分な影響をもたらさない。

4. 研究成果

(1) 微小な拡散係数の測定

LiOH 水溶液中でオートクレーブ処理することによって Zr-2.5Nb 試料の表面に生成した酸化膜を、300°C に加熱したまま重水素プラズマにさらした。重水素原子は酸化膜表面に吸着し、次第に表面から奥の方に拡散していく。適当な時間間隔で、核反応法を用いて重水素原子の分布を測定した結果を図 1 に点で示す。時間が経過するにつれて重水素原子が拡がっている様子が分かる。この分布から拡散方程式を用いて重水素の拡散係数を求めたところ、 $2.5 \pm 0.7 \times 10^{-18} \text{m}^2/\text{s}$ であった。また、図 1 の曲線で示した計算値と実験値はよく一致した。これらのことから、(重)水素原子は酸化膜中を拡散で移動すること、拡散係数は極めて小さく、酸化膜は水素の吸収を阻害していることが分かった。また、核反応法とプラズマを組み合わせ、小さい拡散係数を精度良く測定できる手法を開発することができた。

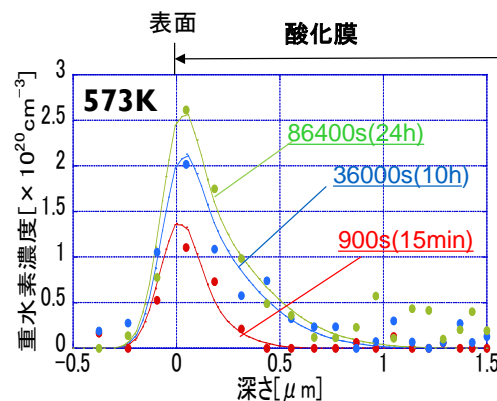


図 1 290°C の 1M-LiOH 水溶液中で生成した Zr-2.5Nb 酸化膜試料中の重水素の深さ方向分布

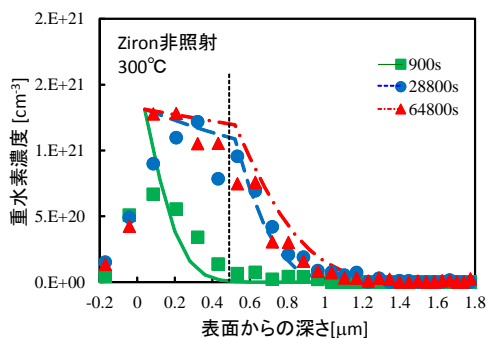


図2 400°Cの水蒸気で生成した GNF-Ziron 酸化膜試料中の重水素の深さ方向分布

(2) 水蒸気酸化による二層構造

高温の水蒸気中で処理して生成した酸化膜中での重水素の深さ方向分布を図2に示す。試料が異なること以外は図1の実験と条件は同じである。試料を重水素プラズマにさらした直後は図1の分布と変わらなかったが、プラズマにさらす時間が長くなると違いが明瞭に現れた。表面から0.5 μm までの重水素の分布は比較的近い領域であるのに対して、それより深い領域では急に減少した。これは、表面に近い方の0~0.5 μm の領域では水素の拡散が速く、0.5 μm より奥の領域では水素の拡散が遅くなっているためである。表面に近い方の領域は水素が容易に移動するため、水素吸収の障壁にはならない非保護層である。奥の方は、水素の吸収を阻害する保護層（バリア層）である。このように水素の吸収という点から見ると、酸化膜が二層構造しているということ、本研究で初めて明らかにした。

拡散方程式を数値計算した結果、バリア層における水素の拡散係数は $1.5 \times 10^{-18} \text{m}^2/\text{s}$ という小さい値であり、非保護層ではこの値よりも1桁程度大きいことが分かった。

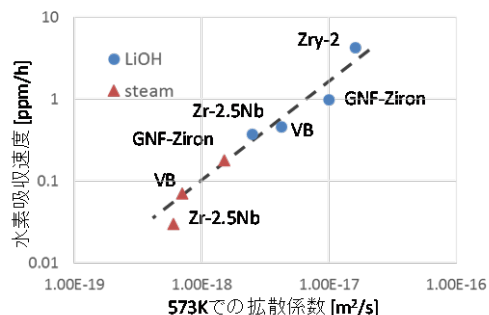


図3 300°Cにおける重水素の拡散係数とオートクレーブ処理時の水素吸収速度との関係

(3) 水素吸収性能

表面酸化膜が水素吸収のバリアとなっていることを調べるために、酸化膜の生成条件や試料の材質を変えて(1)や(2)と同じ実験を行い、重水素の拡散係数を求めた。また、オートクレーブ処理によって試料が吸収した水素量を測定し、水素を吸収する速さも求めた。これらの関係を図3に示す。水蒸気酸化試料ではバリア層での拡散係数をプロットしている。

図3から分かるように、LiOH水溶液処理によって生成した酸化膜は拡散係数が比較的大きく、水素を吸収しやすい。酸化膜を電子顕微鏡で観察した限りでは、水素吸収に影響を及ぼすような亀裂はなかったことから、リチウム(Li)が取り込まれた結果、水素が通りやすい経路が形成されているのではないかと考えている。一方、水蒸気によって生成した酸化膜は拡散係数が小さく、水素の吸収をかなり抑制している。

材料別に見てみると、従来から使用されているZry-2が最も水素を吸収しやすく、Zry-2の改良型であるGNF-Zironが続き、最近開発が進められているVBやZr-2.5Nbは水素を吸収しにくい。これらの合金は、ジルコニウムが主成分であり、微量のスズ(Sn)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、ニオブ(Nb)を添加している。添加元素が被覆管の性能に及ぼす影響については未知である部分が多く、体系的に解明されているとはいえない。本研究によって、FeやNbが多いほど水素の吸収が抑制される傾向があることが分かった。今後はこの2つの元素の酸化膜中での酸化や固溶などの挙動に注目する必要がある。

図3から得られるもう一つの重要な結論は、酸化膜中の水素の拡散係数と、酸化膜生成時の水素の吸収速度は密接に関係しているということである。水素の吸収は、表面での水の分解による酸素と水素の発生、酸素によるジルコニウムの酸化、水素の酸化膜中への取り込み、水素の酸化膜での拡散などの過程を含んでおり、かなり複雑な現象である。それにも係わらず拡散係数だけで水素の吸収のしやすさを評価できる、つまり、被覆管の耐水素吸収性能を容易に評価できる可能性を図3は示している。

(4) 酸化膜の分析

(2)と(3)から、水蒸気によって生成した酸化膜のうち、奥の方のバリア層が水素の吸収を抑制することが分かった。ジルコニウムの酸化物は、主に単斜晶(m)と正方晶(t)の2種類がある。正方晶は単斜晶よりも緻密であり、水素の拡散が遅いと考えられるので、X線回折法(XRD)やラマン分光法を用いて結晶構造を調べた。ラマン分光測定の結果を図4の「通常部」に示す。正方晶が生成していればtと示した場所にピークが現れるはずであるが、そのようなものは見られず、単斜晶を示すmばかりである。XRD分析に

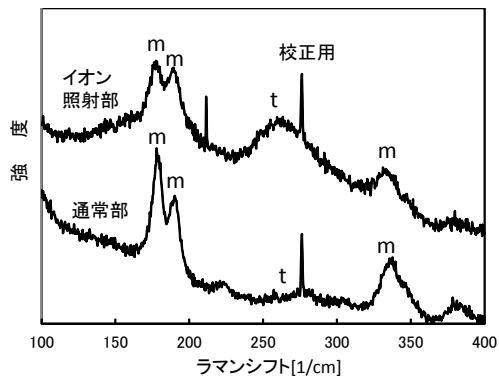


図4 Zr イオンを 0.22dpa 照射した GNF-Ziron 試料（イオン照射部）と照射していない部分（通常部）のラマン分光スペクトル

おいては正方晶はごく僅かに見られたが、大部分は単斜晶であった。ジルコニウム合金の酸化膜中の正方晶は、あったとしても酸化膜と金属界面付近のごく限られた範囲であることが知られており、本研究の結果と一致している。一方、XRDやラマン分光によって酸化膜に加わる応力を調べると、奥の方では圧縮応力が強かった。一般に結晶に圧縮応力が加わると、内部に存在する水素は動きにくくなり、拡散が遅くなると考えられている。以上のことから、バリア層は正方晶とは直接関係がなく、圧縮応力の強い領域ではないかと考えられる。

(5) 照射によるバリア層の成長

原子炉内の中性子照射環境を模擬するために、試料に酸素イオンやジルコニウムイオンを照射し、(1)と同様の実験を行った。1.3dpa 照射した試料中の重水素の深さ方向分布を図5に示す。dpa とは放射線を物質に照射したときに生じる損傷量を表す単位であり、この値が大きいほど損傷も多い。原子炉で1年間中性子照射したときの損傷量は1～2dpa程度であり、この実験の損傷量と同程度である。

図2と比較すると明らかなように、図5では重水素濃度のなだらかな部分（非保護層）は見られず、重水素が拡散している領域が狭

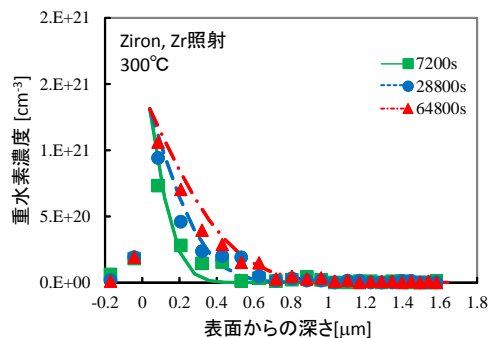


図5 ジルコニウムイオンを 1.3dpa 照射した GNF-Ziron 試料における重水素の深さ方向分布

くなった。これは、照射によってバリア層の厚みが増大したためである。照射した試料をラマン分光分析すると、図4の「イオン照射部」に示すように正方晶のピークが現れた。また、XRDの結果、正方晶が僅かに増加していた。照射によって正方晶の量はそれほど増加しなかったが、化学結合が正方晶に近い相が増えた。正方晶は圧縮応力が高くなると安定に存在するので、何らかの圧縮応力が照射によって働いたと考えられる。バリア層の厚みは 0.4dpa 以下では変化せず、0.5dpa から増え始め、2dpa で飽和したが、このような損傷量依存性は照射欠陥の一つである転位ループの成長によく似ている。以上の結果を総合して考えると、照射によって転位が生成し、これによって生じた局所的な圧縮応力場が水素の拡散を抑制したことがバリア層の増加という結果を生じたと考えられる。

今まで酸化条件や照射が被覆管酸化膜中の水素拡散に及ぼす影響についてほとんど調べられていなかったが、本研究では加速器分析法を用いて微小な領域の重水素濃度分布を繰り返し測定する手法を開発した結果、酸化膜の二層構造や照射によるバリア層の増加など、軽水炉燃料の安全性を考えるうえで重要な知見を得ることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

- ① K. Une, K. Sakamoto, M. Aomi, J. Matsunaga, Y. Etoh, I. Takagi, S. Miyamura, T. Kobayashi, K. Ito, “Hydrogen absorption mechanism of zirconium alloys based on characterization of oxide layer,” J. ASTM Int. **8** (2011) ID JAI102950. <http://www.astm.org/search/fullsite-search.html?toplevel=products-and-services&sublevel=standards-and-publications&type=journals&dctype=all&journal=jai&query=JAI102950>、査読有
- ② I. Takagi, K. Une, S. Miyamura, T. Kobayashi, “Deuterium diffusion in steam-corroded oxide layer of zirconium alloys,” J. Nucl. Mater. **419** (2011) 339. Doi:10.1016/j.jnucmat.2011.06.001、査読有
- ③ K. Une, I. Takagi, K. Sawada, H.

- Watanabe, K. Sakamoto, M. Aomi, "Effect of proton irradiation on deuterium diffusion in zirconium oxide layer," J. Nucl. Mater. **420** (2012) 445. Doi:10.1016/j.jnucmat. 2011.10.021、査読有
- ④ K. Une, I. Takagi, K. Sawada, S. Miyamura, M. Aomi, "Deuterium diffusion in LiOH-water-corroded oxide layer of zirconium alloys," Progress in Nuclear Energy, **57** (2012) 93. Doi:10.1016/j.pnucene. 2011.11.009、査読有
- ⑤ M. Akiyoshi, H. Tsuchida, I. Takagi, T. Yoshiie, X. Qiu, K. Sato, T. Yano, "Irradiation effects on thermal diffusivity and positron annihilation lifetime in ceramics induced by neutron and 30 MeV electron," J. Nucl. Sci. Technol. **49** (2012) 595-601. Doi: 10.1080/00223131.2012.686809、査読有
- ⑥ K. Une, K. Sakamoto, I. Takagi, K. Sawada, H. Watanabe, M. Aomi, "Deuterium diffusion in oxide layers of Zr-2.5Nb alloy," J. Nucl. Mater. **439** (2013) 84-92. Doi: 10.1016/j.jnucmat. 2013.04.003、査読有

[学会発表] (計 9 件)

- ① K. Une, K. Sakamoto, J. Matsunaga, Y. Etoh, M. Aomi, I. Takagi, K. Sawada, H. Watanabe, "Controlling factors in hydrogen absorption of zirconium alloys," TopFuel 2012, Manchester, UK, Sep. 2-6, 2012.
- ② K. Sakamoto, K. Une, M. Aomi, K. Hashizume, I. Takagi, "Role of alloying elements in hydrogen pickup mechanism of Zr-based alloys," 2nd Asian Zirconium Workshop, Oct. 15-19, 2013, Baoji, Shaanxi, China.
- ③ K. Sakamoto, K. Une, Y. Kashiba, H. Watanabe, I. Takagi, M. Aomi, "Property change of oxide layer of Zr-based alloys with oxide growth,"

TopFuel 2013, Charlotte, North Carolina, Sep. 15-19, 2013.

- ④ 澤田憲一、渡辺久之、高木郁二、宇根勝己、坂本 寛、「Zr-2.5Nb 合金酸化膜中の重水素の拡散挙動」、日本原子力学会秋の大会 E32、北九州市、2011 年 9 月 19-22 日。
- ⑤ 宇根勝己、澤田憲一、渡辺久之、高木郁二、青見雅樹、「Zr 合金酸化膜中の重水素の拡散に及ぼすプロトン照射の影響」、日本原子力学会秋の大会 E33、北九州市、2011 年 9 月 19-22 日。
- ⑥ 宇根勝己、坂本 寛、松永純治、栄藤良則、青見雅樹、高木郁二、澤田憲一、渡辺久之、「ジルコニウム合金の水素吸収機構の検討」、日本原子力学会春の年会 C36、福井市、2012 年 3 月 19-21 日。
- ⑦ 渡辺久之、澤田憲一、高木郁二、坂本 寛、宇根勝己、青見雅樹、「Zr 合金酸化膜中の重水素の移動に及ぼすイオン照射の影響」、日本原子力学会秋の大会 J24、東広島市、2012 年 9 月 19-21 日。
- ⑧ 榎葉洋平、渡辺久之、高木郁二、坂本 寛、宇根勝己、「遷移前後の Zr 合金酸化膜における重水素拡散」、日本原子力学会春の年会 C36、東大阪市、2013 年 3 月 26-28 日。
- ⑨ 渡辺久之、榎葉洋平、高木郁二、坂本 寛、宇根勝己、青見雅樹、「Zr 合金酸化膜中の重水素の移動に及ぼすイオン照射の影響 II」、日本原子力学会秋の大会 L08、八戸市、2013 年 9 月 3-5 日。

[その他]

ホームページ等

<http://www.nucleng.kyoto-u.ac.jp/Groups/G r2/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高木 郁二 (TAKAGI, Ikuji)
 京都大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：20206717

(2) 研究分担者

秋吉 優史 (AKIYOSHI, Masafumi)
 京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：70378793