

トリチウムマイクロオートラジオグラフィーによるジルカロイ -2 中の水素分布の観察

波多野, 雄治
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

磯部, 兼嗣
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

下瀬, 健
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

杉崎, 昌和
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17352>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 16 (4), pp.369-373, 1995-03-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

トリチウムマイクロオートラジオグラフィーによる ジルカロイ-2中の水素分布の観察

波多野 雄 治*・磯 部 兼 嗣**
下 瀬 健**・杉 崎 昌 和*

(平成6年11月30日 受理)

Observation of Hydrogen Distribution in Zircaloy-2 by Tritium Microautoradiography

Yuji HATANO, Kanetsugu ISOBE,
Ken SHIMOSE and Masayasu SUGISAKI

Zircaloy-2 specimens were oxidized in steam and charged with tritium by the cathodic charging method. The distribution of tritium in the oxide film and alloy was observed by microautoradiography. Although tritium was absorbed by the alloy through the oxide film, the tritium concentration in the oxide film and alloy layer beneath it was lower than the concentration in the inner region of alloy. In the oxide film and alloy layer beneath it, tritium segregated in intermetallic precipitates. In the inner region of alloy, tritium segregated in the intermetallic precipitates and the grain boundary of zirconium matrix.

1. 序 論

現在、商業用軽水炉からの使用済み燃料排出量を低減化し、かつ炉の経済性を向上させるため燃料の高燃焼度化が進められており、これに伴い被覆管材料であるジルカロイにさらに高い耐食性を付与すると共に水素吸収量を低減化する事が要望されている。ジルカロイの耐食性および水素吸収特性は、合金元素添加量のみならず Zr (Fe, Cr)₂, Zr₂ (Fe, Ni) 等の金属間化合物の析出状態に強く依存することが知られており^{1), 2)}、析出物が耐食性および水素吸収特性に影響を及ぼす機構を明らかにすることが出来れば、高燃焼度化に耐え得るジルカロイの開発指針が得られるものと考えられる。

析出物が水素吸収特性に影響を与える機構を解明するためには、水素が酸化膜を透過する際の拡散経路を明らかにし、析出物がその拡散経路にどのような影響を及ぼすかを知る事が重要である。そのためには、酸化膜中の水素の分布と析出物の分布の関係を把握する必要がある。通常ジルカロイ中の析出物は微細であり、

析出物の分布と水素の分布の関係を知るためには μm から nm オーダーの高い空間分解能で水素の分布を測定する必要がある。この様な高い空間分解能で水素の分布を測定する手法として、水素の同位体であるトリチウムを利用したマイクロオートラジオグラフィーが有効である。トリチウムは低エネルギーの β 線 (最大エネルギー 18.6keV, 平均エネルギー 5.7keV) のみを放出するので、その分布をオートラジオグラフィーにより高い空間分解能で知ることが出来る。マイクロオートラジオグラフィーでは、トリチウムを含む試料の表面に粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な AgBr 粒子を含む乳剤膜を塗布し、トリチウムからの β 線に感光した Ag 粒子の分布よりトリチウムの分布を知る。この時、Ag 粒子を試料に密着させたままその分布を走査電子顕微鏡 (SEM) あるいは透過電子顕微鏡 (TEM) で観察することにより、試料の微細組織とトリチウムの分布の関係を知ることが出来る。

Roy³⁾ および Cox と Roy⁴⁾ は通常のオートラジオグラフィーにより、ジルカロイをトリチウムを含む水蒸気中で酸化させた場合や、気体吸収法でトリチウムを吸収させた後酸素ガス中で酸化させた場合、酸化後陰極電解法によりトリチウムを吸収させた場合等につい

*材料開発工学専攻

**材料開発工学専攻修士課程

て、ジルカロイおよび酸化膜中の水素の分布を調べている。しかし、いずれの場合についても空間分解能が充分でなく、析出物の分布と水素の分布の関係を明かにするには至っていない。

本研究では、あらかじめトリチウムを含まない水蒸気中で酸化させたジルカロイ-2試料について、陰極電解法により酸化の際に生じるカソード反応のみを生じさせることによりトリチウムを吸収させ、SEMによるマイクロオートラジオグラフィーにより析出物の分布と水素（トリチウム）の分布を同時に測定した。

2. 実験

2.1 試料の調製

供試材には **Table 1** に示す組成のジルカロイ-2棒材を用いた。析出物が観察しやすいように、β相領域（1373K）で1.8ks焼鈍した後徐冷することにより析出物を粗大化させた。その後、φ8.5mm、厚さ3mmのディスク状試料を切り出した。試料表面をSiC紙で研磨した後、粒度0.3μmのAl₂O₃粉末を用いバフ研磨し鏡面とした。

次に、試料表面を弗硝酸水溶液によりエッチングし、微細組織をSEMにより観察した。その結果を **Fig. 1** に示す。析出物が結晶粒界に沿って分布している。析

Table 1 Alloy composition of Zircaloy-2 rod.

Alloying Elements (wt. %)				Impurities (wt. ppm)		
Sn	Fe	Cr	Ni	O	N	H
1.31	0.18	0.09	0.06	1305	29	8

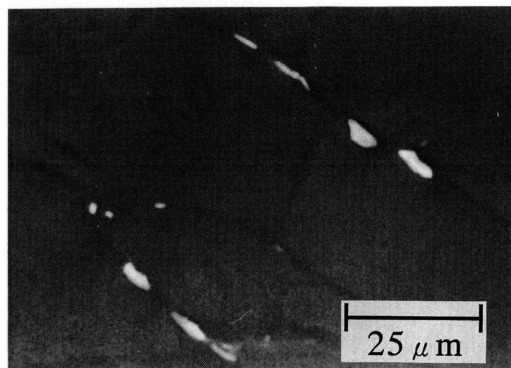


Fig. 1 Scanning electron micrograph of Zircaloy-2 specimen.

出物を走査オージェ電子顕微鏡（SAM）で観察したところ、析出物はZr, Fe, NiまたはZr, Fe, Crで構成されており、Zr-Fe-Ni型の析出物の方がZr-Fe-Cr型のものに比べ大きく成長していることがわかった。定量分析の結果、Zr-Fe-Ni型析出物の平均組成はZr₂(Fe_{0.6}Ni_{0.4})であり、通常燃料被覆管中に存在する析出物と同組成であることがわかった。Zr-Fe-Cr型については、SAMの空間分解能より析出物が微細であったため正確な組成を得るには至らなかったが、同様に通常被覆管中に存在するZr(Fe, Cr)₂であると考えられる。

この試料を、トリチウムを含まない0.1MPaの水蒸気中で723Kにおいて0.18Ms（50時間）酸化させた。酸化量は40mgdm⁻²、酸化膜の平均厚さは2.7μmであった。また、この時の水素吸収量を調べるために、別の試料について同一条件で酸化し水素吸収量を測定したところ、水素吸収量は0.67mgdm⁻²であり、水素濃度は16wt. ppmであった。

次に、陰極電解法により試料にトリチウムを吸収させた。電解装置の概念図に **Fig. 2** に示す。これは通常の電解槽にトリチウムを捕集するためのトラップを取り付けたものである。電解槽はパイレックスガラス製であり、トリチウムが漏洩しないようステンレス製の上蓋が取り付けられておりトラップへの配管部分以外はOリングにより密閉されている。また、電解槽が破損した場合にもトリチウムが漏洩しないよう、電解槽の周囲をプラスチック容器で覆っている。試料を陰極とし、陽極にはPt電極を用いている。陰極と陽極の間にはパイレックスガラス製の仕切りが挿入されている。電解中は電解反応により陰極側より水素分子状態のトリチウムが、また陰極陽極両側から水分子状

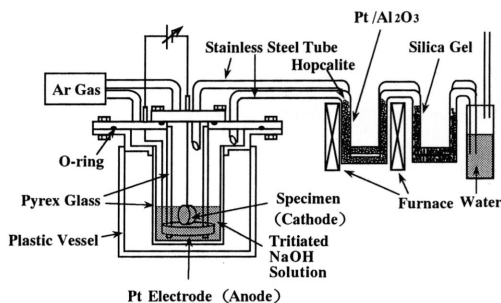


Fig. 2 Schematic description of tritium charging apparatus.

態のトリチウムが発生するが、これらは Ar ガスでスイープされトラップへと誘導される。トラップはホブカライトと Al_2O_3 担持 Pt 触媒を充填した部分と、シリカゲルを充填した部分からなっている。前者は 473K に加熱されており、水素分子状態のトリチウムはここで酸化され水分子となる。次に、水分子状態のトリチウムをシリカゲルで捕集する。最後に水中を通過させ、トラップで捕集しきれなかったトリチウムを水に溶解させ捕集する。試料中へのトリチウムの導入は以下の手順により行った。電解液には、トリチウム濃度 $3.6MBqcm^{-3}$ の 0.5N NaOH 水溶液を用いた。試料側面の酸化膜の一部を研磨することにより除去し、下地合金に直接ステンレス線を接触させた後電解液中へ浸した。試料が陰極となるよう Pt 電極との間に約 2V の直流電圧を印加し、電流密度 $100A/m^2$ で 3.6ks 電気分解を行い試料にトリチウムを吸収させた。この時、トリチウムは酸化膜中を通して下地ジルカロイへ達する。吸収されたトリチウム量および軽水素も含めた全水素量を調べるために、同一条件で調製した別の試料について放射能および水素吸収量を測定した。試料に吸収されたトリチウムの放射能は 130Bq であった。また、軽水素も含めた全水素吸収量は $0.24mgdm^{-2}$ であった。なお、水蒸気により酸化した際に吸収した水素と合わせた試料中の全水素濃度は 22wt. ppm であった。

トリチウムを吸収させた後、試料内部を観察するため、試料を酸化膜と垂直にダイヤモンドカッターで切断した。切断面を SiC 紙で研磨した後、粒度 $0.3\mu m$ の Al_2O_3 粉末を用いバフ研磨し鏡面とした。その後、酸化膜および析出物が観察できるよう弗硝酸水溶液で切断面をエッチングした。

2.2 オートラジオグラフィ

試料中の金属元素による AgBr 粒子の還元を防ぐため、乳剤膜を塗布する前に保護膜として厚さ 17nm のコロジオン薄膜を次の手順により切断面上に塗布した。まず、コロジオンをエタノールで40倍に希釈した。次に、試料をこの溶液に浸し、引き上げ後切断面の端部に濾紙を押し当て余分なコロジオンを吸い取らせ、空气中室温で乾燥させた。

乳剤にはコニカ社製 NR-M2 (平均 AgBr 粒子径 $0.14\mu m$, 平均現像 Ag 粒子径 $0.3\mu m$) を用いた。これを安全灯下で 318K において脱イオン水で6倍に希

釈した後、室温まで冷却し、ワイヤーループ法と呼ばれる方法で切断面に塗布した。ワイヤーループ法とは、適当な材質のワイヤーで作った輪で乳剤をすくいとり、試料を輪の中央を通すことによって試料表面に乳剤膜を塗布する方法である (Fig. 3)。なお、ワイヤーループの材質にはステンレスを用い、ループの直径は 15mm とした。

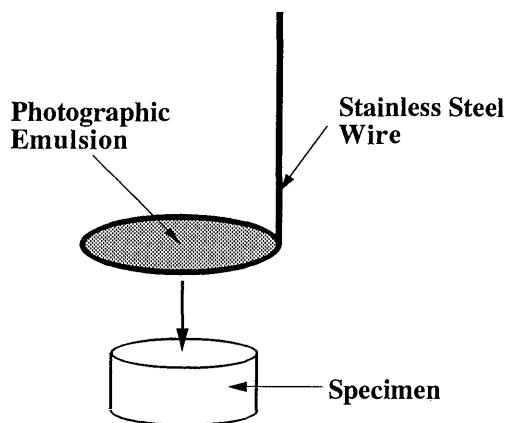


Fig. 3 Schematic description of wire-loop method.

乳剤膜を塗布した後、暗所で室温において 0.6Ms (7日間) AgBr 粒子をトリチウムからの β 線に感光させた。その後、安全灯下で現像・定着処理を行った。現像液にはコニカ社製コニカドール X を用い、これに 293K において 300s 試料を浸すことにより現像処理を行った。次に、室温で停止液に 180s 浸した後、293K において定着液に 600s 浸した。停止液には酢酸水溶液を、定着液には同社製コニカフィックスを用いた。定着後、室温で脱イオン水に 1.2ks 浸し定着液を除去した。

試料を空气中で室温において十分乾燥させた後、SEM により試料断面を観察した。

3. 結果

試料断面のオートラジオグラフを Fig. 4 に示す。白い点が現像 Ag 粒子に相当する。酸化膜表面からトリチウムを吸収させたにも関わらず、酸化膜およびその付近の合金中には Ag 粒子はほとんど観察されず、これらの領域ではトリチウム濃度が低いことがわかる。酸化膜からやや離れた合金中では、Ag 粒子は析出物および結晶粒界に高密度で観察され、これらの領域に

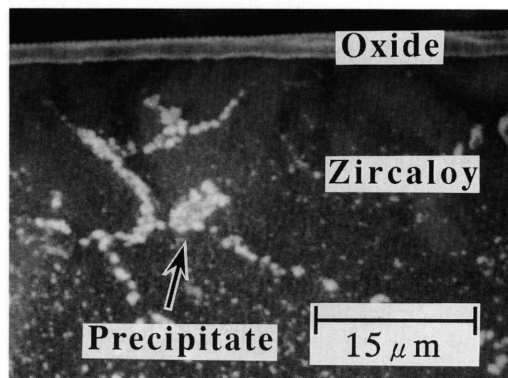


Fig. 4 Tritium autoradiograph of oxidized Zircaloy-2.

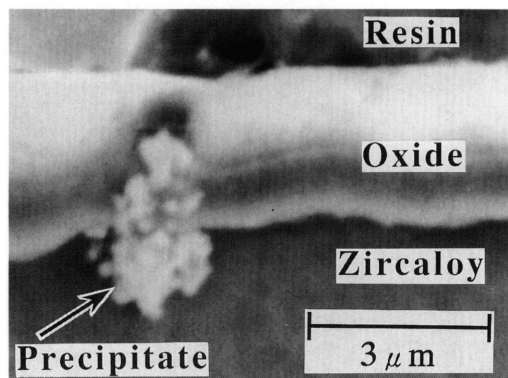


Fig. 5 Tritium autoradiograph of intermetallic precipitate in oxide film.

トリチウムが集積していることがわかる。また、粒内にも低密度ながら Ag 粒子が観察され、トリチウムが粒内にも存在していることがわかる。

酸化膜中の析出物のオートラジオグラフを Fig. 5 に示す。Ag 粒子がほとんど観察されなかった酸化膜およびその付近の合金中においても、析出物には Ag 粒子が高密度で観察され、これらの領域中においても析出物中にはトリチウムが高濃度で集積していることがわかる。

4. 考 察

合金内部において、析出物にトリチウムが集積しているのが観察された。Zr (Fe, Cr)₂ 型金属間化合物については水素貯蔵合金への応用が考えられており、その水素吸収特性が詳細に調べられている⁵⁾⁶⁾。その結果、

室温で結晶構造を変化することなく Zr (Fe, Cr)₂H₃ の組成まで水素を吸収することが報告されている。また、Zr₂ (Fe, Ni) 型金属間化合物について水素吸収特性を調べた報告例は見あたらないが、Zr₂Ni については 673~1073K における水素吸収特性が調べられている⁷⁾。その結果、Zr₂Ni は新たな金属化合物水素化物を形成し Zr₂NiH₂~Zr₂NiH₃ の組成まで水素を吸収することが報告されている。従って、析出物に集積していたトリチウムは、Zr (Fe, Cr)₂ 型析出物とは固溶体を、Zr₂ (Fe, Ni) 型析出物とは金属間化合物水素化物を形成しているものと考えられる。また、合金内部では結晶粒界にもトリチウムが集積しているのが観察された。303~673K において、ジルカロイ-2 中の水素の固溶限は次式で表されることが Slattery⁸⁾ により報告されている。

$$C_T = 5.17 \times 10^4 \exp\left(\frac{-3779}{T}\right) \quad (1)$$

ここで、 C_T は固溶限 (wt. ppm)、 T は温度 (K) である。この式より、室温での水素の固溶限は約 0.13wt. ppm と見積もられる。試料中の水素濃度は 22wt. ppm であり、固溶限を大きく上回っている。従って、粒界に集積していたトリチウムは、Zr と水素化物を形成し粒界に析出しているものと考えられる。また、粒内のトリチウムは Zr マトリックス中へ固溶しているものと考えられる。

酸化膜付近の合金中では、粒界、粒内共に Ag 粒子はほとんど観察されなかった。Zr 中には 1073K 以下の広い温度範囲において約 29at% まで酸素が固溶するが⁹⁾、酸化膜付近の合金中にはこの固溶限まで酸素が固溶していると考えられる。Yamanaka ら¹⁰⁾ は Zr 中の水素の溶解度に及ぼす酸素固溶量の影響を 973K において詳しく調べており、水素溶解度が酸素固溶量 17.7at.% 以下の領域では酸素の固溶により増大するが、それ以上の領域では逆に酸素の固溶により減少することを報告している。以上のことより、粒内に Ag 粒子が見られなかったのは、酸素の固溶により Zr 中へのトリチウムの溶解度が減少したことによるものと考えられる。また、結晶粒界へのトリチウムの集積が見られなかったのは、この多量の酸素の固溶により Zr が水素化物形成しにくくなったためであると考えられる。酸素の固溶により酸化膜付近の合金中で水素濃度が低下する現象は、Roy³⁾ および Cox と Roy⁴⁾ による通常

のトリチウムオーラジオグラフィーによっても観察されている。

トリチウムがほとんど観察されなかった酸化膜および酸化膜付近の合金中においても、析出物にはトリチウムが高濃度で集積していた。これは、析出物がZrマトリックスに比べ酸化されにくいと共に酸素を固溶しにくく、水素の溶解および水素化物の形成について酸素の影響を受けていないためであると考えられる。

以上のことを踏まえると、陰極電解の際に水素は次のような機構で試料中へ吸収されたものと考えられる。析出物はZrマトリックスに比べ酸化されにくく、酸化膜中に取り込まれた後も金属の性質を保持しており、電子を酸化膜表面へ輸送する局所経路として働く。水素イオンは、析出物—酸化物界面または析出物近傍の酸化膜表面で電子と結合する。析出物は周囲の酸化物に比べ著しく高い濃度まで水素を吸収し得るため、水素は電子と結合した後析出物中を拡散し下地合金へ達する。酸化膜付近の合金中では、酸素の固溶によりZrマトリックス中の水素溶解度が低下していると共に水素化物の形成も抑制されているため、ここでも水素は析出物中を拡散する。固溶酸素の影響を受けていない領域へ達した後は、水素は主に結晶粒界を通過してさらに内部へと拡散する。

本研究では陰極電解法により室温で吸収させたトリチウムの分布を観察したが、実際にはジルカロイは炉内で550~610K程度の温度領域で使用される。この温度領域では、Zr温度マトリックス中の水素の固溶限は式(1)より54~105wt. ppmと見積もられる。従って、実際にこの様な温度領域で酸化が進行している場合には、本試料中の水素濃度では合金内部では水素化物は形成されておらず、またバルク拡散も充分熱的に活性化されるので、合金内で水素は結晶粒界ではなく粒内を拡散するものと考えられる。しかし酸化膜お

よびその付近の合金中では、この様な温度領域においても析出物は酸化物および酸素を多量に固溶したZrマトリックスに比べ著しく高い濃度まで水素を吸収し得るので、陰極電解法の場合と同様にこれらの領域において水素の局所輸送経路として働くものと考えられる。

5. 結 論

- 1) トリチウムを用いたマイクロラジオグラフィーにより、ジルカロイおよび酸化膜中の析出物の分布と水素分布を同時に観察した。
- 2) ジルカロイ中ではトリチウムは析出物および結晶粒界に高濃度で集積していた。
- 3) 酸化膜および酸化膜付近の合金中にはトリチウムはほとんど観察されなかったが、析出物には高濃度で集積していた。

参 考 文 献

- 1) D. G. Franklin and P. M. Lang; ASTM-STP, **1132**, 3 (1991).
- 2) B. Cox, IAEA-TECDOC-684 (1993).
- 3) C. Roy, AECL-2085 (1964).
- 4) B. Cox and C. Roy, AECL-2519 (1965).
- 5) D. Shaltiel, I. Jacob and D. Davidov; J. Less-Common Metals, **53**, 117 (1977).
- 6) F. Pourarian and W. E. Wallace; J. Less-Common Metals, **107**, 69 (1985).
- 7) A. Pebler and E. A. Gulbransen; Electrochem. Technol., **4**, 211 (1966).
- 8) G. F. Slattery; J. Inst. Metals, **95**, 43 (1967).
- 9) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak; *Binary Alloy Phase Diagrams*, p. 2941, ASM International, 1990.
- 10) S. Yamanaka, T. Tanaka and M. Miyake; J. Nucl. Mater., **167**, 231 (1989).