

## ジルコニウム合金の水素吸収に及ぼす合金成分および照射損傷の影響に関する研究

高橋, 克仁

<https://hdl.handle.net/2324/5068251>

---

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

博士学位論文

ジルコニウム合金の水素吸収に及ぼす  
合金成分および照射損傷の影響に関する研究

令和4年8月

九州大学 総合理工学府  
先端エネルギー理工学専攻  
高橋 克仁

# 目次

1.	序論	1
1.1	研究の背景と目的	1
1.2	ジルコニウム合金の水素吸収に関する従来の研究	3
1.3	本研究の内容	3
2.	ジルコニウム合金の水素吸収に及ぼす合金成分の影響	5
2.1	緒言	5
2.2	実験方法	5
2.2.1	供試材料	5
2.2.2	腐食試験	5
2.2.3	酸化膜内の SPP の観察	5
2.2.4	合金成分挙動の分子動力学シミュレーション	5
2.3	実験結果	6
2.3.1	腐食試験結果	6
2.3.2	酸化膜中の SPP	7
2.3.3	酸化膜中での合金成分挙動のシミュレーション	8
2.4	考察	8
2.4.1	合金成分による水素吸収低減の効果	8
2.4.2	SPP の性状と水素吸収抑制	8
2.4.3	水素吸収メカニズム	9
2.5	結言	10
3.	腐食・水素吸収挙動に及ぼす SPP の結晶性の影響	28
3.1	緒言	28
3.2	実験方法	28
3.2.1	供試材料	28
3.2.2	腐食試験	28
3.2.3	強加工層（腐食試験前）および酸化膜（腐食試験後）の微細組織観察	28
3.2.4	合金成分挙動の分子動力学シミュレーション	28
3.3	実験結果	29
3.3.1	強加工後の微細組織	29
3.3.2	腐食試験結果	29
3.3.3	腐食試験後の微細組織	29
3.3.4	シミュレーション結果	30
3.4	考察	30
3.4.1	合金成分の拡散の及ぼす強加工の影響	30
3.4.2	水素の拡散に及ぼす合金成分の影響	30
3.4.3	水素吸収抑制に及ぼす SPP 性状の影響	31
3.5	結言	31
4.	ジルコニウム合金の照射損傷の影響	43
4.1	緒言	43
4.2	実験方法	43
4.2.1	供試材料	43
4.2.2	高温高压水浸漬試験	43
4.2.3	イオン照射試験	43
4.2.4	X 線回折測定	44
4.2.5	酸化膜中の SPP の観察	44

4.2.6	SIMS 分析.....	44
4.3	酸化膜中の SPP の観察.....	45
4.3.1	X 線回折測定.....	45
4.3.2	酸化膜中の SPP .....	45
4.3.3	酸化膜における合金成分の挙動.....	47
4.4	考察.....	48
4.4.1	酸化膜特性に及ぼすイオン照射の影響.....	48
4.4.2	酸化膜中の SPP および合金元素のイオン照射下での挙動.....	48
4.4.3	酸化膜中の合金元素の酸化および還元挙動.....	49
4.5	結論.....	49
5.	ジルコニウム合金酸化膜における水素の拡散挙動.....	63
5.1	緒言.....	63
5.2	実験方法.....	63
5.2.1	供試材料.....	63
5.2.2	イオン照射試験.....	63
5.2.3	重水素注入.....	63
5.2.4	昇温脱離分析.....	63
5.3	結果.....	64
5.3.1	重水素の昇温脱離曲線.....	64
5.3.2	ピーク解析.....	64
5.4	考察.....	65
5.4.1	重水素注入時の拡散および放出の影響.....	65
5.4.2	TDS による重水素の脱離.....	66
5.5	結言.....	66
6.	照射損傷を受けたジルコニウム合金の腐食.....	75
6.1	緒言.....	75
6.2	実験方法.....	75
6.2.1	供試材料.....	75
6.2.2	イオン照射試験.....	75
6.2.3	高温水浸漬試験.....	75
6.2.4	観察用サンプル作製および微細組織観察.....	76
6.3	結果.....	76
6.3.1	イオン照射したジルカロイ 2 の金属組織.....	76
6.3.1.1	表面近傍断面の元素マッピング結果.....	76
6.3.1.2	SPP の EDX 分析結果.....	76
6.3.1.3	SPP のサイズ分布.....	77
6.3.2	高温水浸漬試験による酸化膜形成状況.....	78
6.3.3	表面近傍断面の元素マッピング結果.....	79
6.4	考察.....	80
6.4.1	照射下での合金成分の挙動.....	80
6.4.2	SPP からの合金成分の溶出挙動.....	81
6.4.3	照射による腐食の増加.....	81
6.4.4	合金成分挙動と腐食.....	82
6.4.5	照射による水素拡散パス形成.....	82
6.4.6	水素吸収増加の想定メカニズムの検討.....	82
6.5	結言.....	82
7.	総括.....	106

7.1	まとめ .....	106
7.2	今後の課題 .....	107
	謝辞 .....	108
	参考文献 .....	109

# 1. 序 論

## 1.1 研究の背景と目的

原子力発電は地球温暖化防止とエネルギー安定供給を両立させるために必要なエネルギー源の1つである。また、原子力は、燃料投入量に対するエネルギー出力が圧倒的に大きく、数年にわたって国内保有燃料だけで生産が維持できる低炭素の準国産エネルギー源として、優れた安定供給性と効率性を有しており、運転コストが低廉で変動も少なく、運転時には温室効果ガスの排出もないことから、安全性の確保を大前提に、長期的なエネルギー需給構造の安定性に寄与する重要なベースロード電源である[1]。一方、原子力発電の利用を安定的に進めていくには、安全性の確保の他に、使用済燃料対策、核燃料サイクル、最終処分、廃炉など様々な課題が存在しており、こうした課題への対応が必要である[1]。その中で、使用済み燃料の発生量低減のため、燃料の高燃焼度化は重要である。また、近年、使用済み燃料から超ウラン元素 (Transuranium Element, TRU) を回収して利用するRBWR (Resource-renewable Boiling Water Reactor, 資源再利用型BWR) 等の軽水冷却高速炉の開発が進められている[2]。

使用済み燃料の中のTRUには、半減期が数百年から数万年以上の放射性同位体が多く存在する。特に、高レベル廃棄物の放射性毒性 (放射線の量に人体影響を加味した量) が天然ウラン鉱石並みに下がるまでに約10万年を要するとされており、長期的な安全性の担保が課題となっている[3]。持続的な社会の実現に向けて原子力発電を今後も推進していくためには、安全性の確保に加え、高レベル廃棄物中のTRU削減対策が重要となる。高レベル廃棄物中のTRUを削減することができれば、高レベル廃棄物の放射性毒性が天然ウラン鉱石並みに減衰するまでの時間を約300年に短縮できる[3]。一方、軽水冷却高速炉では、ウランのTRUへの変換とTRU燃焼を同時に行うために、燃焼度が増加する。高燃焼度化や中性子照射量が増加することにより燃料被覆管にて想定される課題を網羅的に抽出するとともに、関連する従来知見を整理し、研究の目的を述べることとした。

### (1) 照射成長

結晶構造が六方最密構造であるジルコニウム合金は、中性子照射量の増加に伴い、(0001)面内の方向 (a 軸方向) に伸長し、[0001]方向 (c 軸方向) へ収縮する、いわゆる照射成長を生じる。その成長は a 成分転位 (六方最密構造の柱面上に形成する転位ループ) により説明されている。一方、高照射条件では、照射による加速、すなわちブレイクアウエイが確認される場合がある。ブレイクアウエイとの関係性は必ずしも明確では無いが、c 成分転位 (六方最密構造の底面上に形成する転位ループ) が寄与していると考えられている。特に、中性子照射量が  $4 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$  以上で形成される c 成分転位ループの蓄積により照射成長が促進されると考えられている。ジルカロイ 2 では  $9 \times 9$  型燃料照射後試験において、高速中性子照射量が約  $11 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$  (換算: 17.7 dpa) までの範囲では、異常な照射成長は確認されておらず、最終的な管軸方向の伸び率は 0.4 %程度であった[4,5]。一方、 $10 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ , 換算: 16.03 dpa) 付近から急激な成長を示し、 $30 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ , 換算: 48.18 dpa) では 2 %以上の伸びの発生が報告されている[6]。

燃料被覆管では、照射成長により被覆管の軸方向へ伸長するように集合組織の調整がされている。また、燃料集合体内にて中性子照射量に分布があると部位により伸びが異なって集合体に曲がりを生じ、制御棒の挿入性や冷却性能の低下につながる恐れがある。照射成長に対して燃料被覆管では、エクспанションスプリングで伸びを吸収する施策がとられている。また、チャンネルボックスでは、溶体化温度までの加熱と急冷を行い、結晶方位をランダム化させることにより照射成長の影響を緩和することが可能であると考えられる。ただし、中性子照射量から照射成長とそれに伴う燃料集合体の曲がりを見積り、制御棒の挿入性や冷却性能に問題を生じないか評価しておく必要はある。

## (2) 腐食

ジルコニウム合金は、高温高压水との反応により表面に酸化膜（ZrO<sub>2</sub>）を形成する。この反応は次の化学式で表される。



腐食反応により生成した水素の一部は材料に吸収されることから、腐食と水素吸収は密接な関係がある。以下に沸騰水型軽水炉で報告されている腐食について述べる。

### ・ 一様腐食

炉外腐食による腐食重量は、はじめのうちは時間の 1/3 乗に比例して増加し、腐食重量が 30 mg/dm<sup>2</sup> 以上では、時間に比例して増加するようになる。炉内では、炉外に比べて腐食速度は大きくなる。沸騰水型軽水炉（Boiling Water Reactor, 以下, BWR）でのジルカロイ 2 の腐食重量は、 $1.5 \times 10^{26}$  n/m<sup>2</sup>（2500 日）にて 200~400 mg/dm<sup>2</sup> 程度である[7]。酸化膜厚さ 1 μm 当たりの重量増加を 14 mg/dm<sup>2</sup> として換算すると酸化膜厚さは 20~30 μm 程度であり、熱伝達や強度を低下する厚さにはならないと考えられる。なお、炉水に水素を添加した場合には、添加しない場合に比べて酸化膜厚さの増加が抑制されることから[8]、炉外に比べて炉内で腐食速度が大きくなるのは、照射損傷だけではなく、水の放射線分解が関係しているためと考えられる。

### ・ ノジュラー腐食

BWR の水質環境でみられる腐食形態であり、レンズ状に局所的に厚い酸化膜が局所的に形成され、燃焼度と共に成長して合体し、被覆管表面が厚い酸化膜で覆われるようになる。熱伝達係数を低下させると共に、腐食発生に伴い水素吸収量が増加して脆化の原因にもなる。ジルカロイ中の第二相粒子の微細化により抑制されることが分かっており、製造条件の改良により発生が抑制されている。

### ・ シャドー腐食

ジルコニウム合金が使用されている燃料被覆管やチャンネルボックスにおいて、スペーサや制御棒などの異種金属と接触もしくは対向する部位にて腐食が加速される。対向部材の核変換による β 線が関係しているとされていたが、ガルバニック腐食によるものと考えられている[9]。中性子照射は、直接的には影響しないと考えられている。

## (3) 照射脆化

ジルコニウム合金は中性子照射による照射欠陥の蓄積に伴って強度が上昇し、伸びが低下する、いわゆる照射脆化を生じる[4]。照射量が増加した場合、照射欠陥密度は飽和する傾向にあるため、強度の増加も飽和する傾向となる[7]。一般的には、照射脆化は照射初期に顕著であり、中性子照射量  $3 \times 10^{25}$  n/m<sup>2</sup>（E > 1 MeV）程度で飽和する。重照射による機械的特性変化を評価しておくことが望ましいものの、現在把握されている照射脆化からさらに脆化が進行する可能性は小さいと推測される。

## (4) 水素吸収

BWR では、ジルコニウム合金製の燃料被覆管にて燃焼度が約 55 GWd/t（中性子照射約  $1 \times 10^{26}$  n/m<sup>2</sup>、炉内滞在時間約 2000 日）からの水素吸収量の急激な増加が知られている[10,11]。ジルコニウム合金は腐食に伴い水素を生成するが、その一部はジルコニウム合金に吸収される。ジルコニウム合金中にて水素は水素化物を形成して脆化の原因となり、燃料の寿命に影響する。

ジルコニウム合金では合金成分の適正化により、水素吸収の低減が報告されているが[12-16]、腐食に伴う水素吸収のメカニズムは必ずしも明確にはなっていない。そこで、本研究では、合金成分の影響に着目して、水素吸収メカニズムについて検討することとした。ここで、ジルカロイの合金成分である Fe, Cr および Ni は Zr への固溶限が小さく、それらは合金中において第 2 相粒子 (SPP) を形成している。また、ジルコニウム合金の腐食や水素吸収については、合金成分、SPP のサイズおよび酸化皮膜の特性が関係することが知られている[17,18]。水素吸収は酸化皮膜を介して起こるため、酸化膜中の SPP が重要な役割を担うと考えられる[19,20]。そこで、本研究では水素吸収メカニズムを検討するにあたり、特に酸化膜中での SPP の挙動に着目した。また、ジルコニウム合金の水素吸収量の増加には腐食だけでなく中性子照射も関与していると推測される。既往研究からは、炉内滞在時間および中性子照射量が水素吸収挙動に影響を及ぼすことが示唆されているが[21]、これらのパラメータの切り分けが課題となっている[22]。そこで、本研究では水素吸収に及ぼす照射損傷の影響を明確化することを目的とした。

## 1.2 ジルコニウム合金の水素吸収に関する従来の研究

水素吸収メカニズムについて、Hatano らにより酸化膜中の第二相粒子 (Secondary Phase Particle, 以下、SPP) の役割についての調査がされている。それによれば、水素は酸化膜中を移動するが、酸化膜中に金属的な SPP があると高速な移動経路となるとしている[23]。Kakiuchi らは、酸化膜の電気的性質評価のために光電分極測定を行い、酸化膜中の Fe は表面側への電子の移動を増加させ、水素吸収を抑制する効果があるとしている[24]。Garzarolli らは、水素吸収挙動に関する報告をもとに、バリアとなる酸化膜の粒界に Ni および Fe が偏析し、金属バンドを形成して水素の吸収を容易にするとしている[11]。Une らは、ラマン分光法による酸化膜の結晶性、核反応解析による酸化膜中での重水素濃度測定を行い、高 Fe ジルカロイの低い水素吸収を説明している[25]。Takahashi らは、酸化膜中の SPP 性状に着目した水素吸収メカニズムの検討を行っている[26-28]。また、Watanabe らは、模擬照射下での合金成分の挙動ならびに水素と照射欠陥との相互作用について検討を行っている[29-31]。さらには、水素吸収への照射損傷の影響を考慮するために、Couet らは、冷中性子即発γ線分析法により腐食による水素吸収率の正確な測定を実施し、微小な SPP は酸化物の伝導性を高め、水素吸収率を増加させるとしている[32]。近年、Reyes らにより、加速ビームラインを使った酸化速度モデルの検討が行われている[33]。しかしながら、合金成分の挙動に基づき、腐食や水素吸収に及ぼす中性子照射による影響は評価されていない。

## 1.3 本研究の内容

本研究の目的は、ジルコニウム合金の水素吸収に及ぼす合金成分の影響および照射下での合金成分の挙動を明確化することである。この目的を達成するために、以下の研究を実施した。

第 2 章では、ジルコニウム合金の 288 °C 高温高圧水環境下での水素吸収挙動に及ぼす合金成分の影響を評価した。ジルコニウム合金では腐食反応により生成した水素が酸化膜を介して吸収されることおよび水素吸収挙動に影響を及ぼす合金成分はジルコニウム合金中で固溶せずに SPP として存在していることから、腐食より形成させた酸化膜中での SPP の性状に着目した。

第 3 章では、SPP の性状が水素吸収挙動に及ぼす影響に着目した。前章の知見に基づき、SPP から酸化膜への合金成分の固溶させるため、ジルカロイ表面の強加工により SPP を非晶質化して腐食試験を実施し、水素吸収挙動を評価した。

第 4 章では、水素吸収に及ぼす中性子照射の影響を推定するため、酸化膜および酸化膜中での SPP の特性に及ぼす照射の影響について検討した。中性子照射による照射損傷がジルカロイ合金の水素吸収に及ぼす影響を推定するために、ジルカロイ 2 を 288 °C 高温高圧水中で腐食した後、300 °C で最大  $1.3 \times 10^{20}$  ions/m<sup>2</sup> (ターゲットを金属 Zr とした場合、20dpa の損傷量に相当する。こ

ここで、dpa とは損傷量の単位であり、ターゲットの原子が格子位置からはじき出される回数を表す) の 3 MeV の  $Zr^{2+}$  イオンを照射して、X 線回折法、SEM および TEM 等による分析を行った。

第 5 章では、照射損傷が酸化膜中での水素拡散に及ぼす影響について検討した。水素拡散プロセス及ぼす照射損傷の影響を推定するため、イオン照射したジルカロイ 2 の酸化膜に重水素を注入し、昇温時の重水素の脱離挙動を評価した。

第 6 章では、照射損傷を受けた金属から形成される酸化膜の特性について検討した。ジルカロイ 2 に 3.2 MeV の  $Ni^{3+}$  イオンを最大で 60 dpa まで照射した後、288 °C の高温高圧水中にて腐食した。

第 7 章では、本研究を総括し、高燃焼度化における今後の課題についてまとめた。

## 2. ジルコニウム合金の水素吸収に及ぼす合金成分の影響

### 2.1 緒言

本章では、ジルカロイ 2 (Zr-1.5%Sn-0.12%Fe-0.1%Cr-0.05%Ni) およびジルカロイ 4 (Zr-1.5%Sn-0.2%Fe-0.1%Cr) の合金成分の影響に着目して、水素吸収メカニズムについて検討した。本章では、高温高压水による腐食試験を実施して水素吸収挙動を評価した。さらに、酸化膜中における SPP の挙動を SEM 観察, TEM 観察および原子挙動シミュレーション[34]により調査した。これらの結果をもとに合金成分が関与する水素吸収メカニズムを推定した。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 供試材料

供試材料としてジルカロイ 2, ジルカロイ 4 および Zr-1.5Sn-0.3X(X: Fe, Cr または Ni)三元モデル合金を用いた。その化学組成を表 2-1 に示す。

ジルカロイ 2 およびジルカロイ 4 は、溶解,  $\alpha+\beta$  相域 (930~957 °C) での加熱および熱間圧延,  $\beta$  クエンチ (1000~1040 °C) の後,  $\alpha$  相域 (630~710 °C) にて熱間圧延され, さらに, 冷間圧延と焼鈍により製造された板材を用いた。

Zr-1.5Sn-0.3X(X: Fe, Cr または Ni)三元モデル合金は、アーク溶解によるボタンインゴットを 10 mm の板状に成形した。その板を 700 °C で温間圧延して 4 mm にし, 700 °C での真空焼鈍および  $\beta$  クエンチをした。 $\beta$  クエンチでは, 1000 °C で 10 min 間焼鈍した後, 水冷した。そして,  $\beta$  クエンチ後は, 冷間圧延と焼鈍を 3 回繰返して 1 mm の板にした。

各供試材料は腐食試験用に 20×9 mm の形状の短冊状試験片に加工した。試験片は#2000 までのラッピングテープにて研磨した後, 体積比が水:硝酸:フッ酸=63.5:32:4.5 の混合液を用いて, 研磨により表面に形成された加工層を除去し, 腐食試験に供した。

#### 2.2.2 腐食試験

腐食試験として, BWR の水質を模擬した 288 °C 高温高压水中にて浸漬試験を実施した。この試験では圧力容器の容積が 2 L の循環式のオートクレーブを使用した。表 2-2 に試験条件を示す。試験水は, 温度 288 °C, 圧力 8.3 MPa, 電気導電率 0.1  $\mu$ S/cm 以下, 溶存酸素濃度 8 ppm となるように調整し, ダイヤフラム式の高圧ポンプを使用して試験水を供給速度 5 L/h にて循環させた。試験開始後 200 h, 500 h, 1000 h および 2000 h に試験片を取出し, 腐食重量および水素含有量を測定した。水素含有量は, 窒素・酸素・水素分析装置 (LECO TCH-600 型) を使用して不活性ガス融解赤外吸収法にて測定した。また, 腐食重量増加と水素吸収量から水素吸収率を算出した。

#### 2.2.3 酸化膜内の SPP の観察

腐食試験後のサンプルを用いて, 酸化膜の内部を SEM (Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy) および STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) により観察した。SEM 観察では, 反射電子像および SEM/EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) により, 酸化膜内での SPP の分布を調査した。TEM および STEM 観察では, FIB (Focused Ion Beam) により薄膜化して観察サンプルを作製し, 酸化膜内の SPP を極微電子線回折 (Nano Beam electron Diffraction, NBD)法および STEM/EDX により同定し, SPP の形態を調査した。

#### 2.2.4 合金成分挙動の分子動力学シミュレーション

分子動力学法による原子挙動のシミュレーションを実施し,  $ZrO_2$  における水素の挙動および SPP の挙動を調査した。

分子動力学法では各原子の位置を(2-1)式に示すニュートン方程式に従い求めた。

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = -\frac{\partial U_T}{\partial \mathbf{r}_i} + F_i \quad (2-1)$$

ここで、 $m_i$ 、 $\mathbf{r}_i$ 、 $t$ 、 $U_T$  および  $F_i$  は、原子の質量、原子の位置、時間、原子間のポテンシャルエネルギーの総和および外力である。原子間ポテンシャルエネルギー  $U_T$  は次式で表わされる。

$$U_T = \sum_{i<j} U_{ij} + \sum_i \phi_i \quad (2-2)$$

$U_{ij}$  および  $\phi_i$  は個々の原子間のポテンシャルエネルギーおよび原子自身のポテンシャルエネルギーである。本研究では、原子間のポテンシャルエネルギーとして Tersoff ポテンシャル[35]を電荷のやり取りができるように拡張したものを用いた[34]。計算にあたっては、汎用の計算モジュール DMol3 を用いた。

### (1) ZrO<sub>2</sub> 中の水素の拡散挙動

288 °Cの酸化膜として ZrO<sub>2</sub> での水素の拡散挙動を分子動力学シミュレーションにより評価した。まず、ZrO<sub>2</sub> 中において H<sup>+</sup>、H および H<sub>2</sub> の 3 種類の化学状態を仮定してそれぞれの拡散係数  $D$  を比較した。続いて、ZrO<sub>2</sub> の、Zr の格子位置における原子の一部を Fe、Cr および Ni で置換し、H<sup>+</sup>の拡散係数を比較した。置換した原子の比率は、0.3 at.%とした。

なお、拡散係数を求めるにあたっては、次式に示す拡散に関するアインシュタインの関係式を用いた。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} D(t) \quad (2-3)$$

$$D(t) = \langle [r_i(t+t_0) - r_i(t_0)]^2 \rangle / 6t \quad (2-4)$$

ここで、 $\mathbf{r}_i(t+t_0)-\mathbf{r}_i(t_0)$ は、 $i$  番目の原子の時間  $t_0$  から  $t+t_0$  にかけての変位であり、(4) 式における  $\langle \rangle$  は、その中身を拡散に関係した原子について平均化したものである。

### (2) ZrO<sub>2</sub> 中における SPP の挙動

Zr-1.5Sn-0.3X(X: Fe, Cr または Ni)三元モデル合金での SPP の観察結果をもとに、今回、ZrO<sub>2</sub> の (001) 面と Zr<sub>3</sub>Fe の (110) 面、ZrO<sub>2</sub> の (001) 面と ZrCr<sub>2</sub> の (001) 面および ZrO<sub>2</sub> の (001) 面と Zr<sub>2</sub>Ni の (001) 面どうしを突き合わせ、それらの界面近傍における原子の拡散挙動を比較した。

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 腐食試験結果

図 2-1 に腐食重量増加を示す。腐食重量変化は両対数グラフ上で時間に対して比例関係がみられた。また、Zr-1.5Sn-0.3Ni 三元モデル合金の腐食重量変化が幾分大きい傾向があるものの、合金間の顕著な差はみられなかった。

図 2-2 に水素吸収量を示す。Zr-1.5Sn-0.3Ni 三元モデル合金の水素吸収量は、他の合金に比べて顕著に大きく、試験時間と共に増加した。Zr-1.5Sn-0.3Ni 三元モデル合金を除く合金の水素吸収量は、200 h までに増加し、その後は一定となった。Ni を含有しているジルカロイ 2 に比べて、Ni を含有しない Zr-1.5Sn-0.3Fe 三元モデル合金、Zr-1.5Sn-0.3Cr 三元モデル合金およびジルカロイ 4 は水素吸収量が小さい傾向がみられた。

図 2-3 に水素吸収率を示す。Zr-1.5Sn-0.3Ni 三元モデル合金の水素吸収率は他の合金に比べて顕著に大きく、90 % よりも大きかった。Zr-1.5Sn-0.3Ni 三元モデル合金を除く合金の水素吸収率は試

験時間と共に減少し、2000 h ではおよそ 20 %であった。

### 2.3.2 酸化膜中の SPP

#### (1) 酸化膜中での SPP の分布

図 2-4 にジルカロイ 2 の SEM 反射電子像による表面近傍断面を示す。酸化膜中には白色のコントラストの SPP および黒色のコントラストの SPP が観察された。反射電子 SEM による観察では、金属のように重い元素から構成される物質では明るいコントラストを呈し、酸化物のように酸素等の軽い元素を含有する物質では暗いコントラストを呈する。そこで、今回、明るいコントラストの SPP を非酸化状態、暗いコントラストの SPP を酸化状態と推定した。

図 2-5 に金属-酸化膜境界からの距離に対する SPP 数の分布を示す。非酸化 SPP は金属-酸化膜境界近傍にて観察され、表面に近づくにつれて急激に減少する傾向がみられた。酸化 SPP は、酸化膜の表面側で観察され、表面に近づくにつれて減少する傾向がみられた。

#### (2) 酸化膜中における SPP の TEM 観察

##### (a) ジルカロイ 2

図 2-6 にジルカロイ 2 の酸化膜にて観察された SPP の TEM 像を示す。酸化膜では 2 通りの SPP が観察された。1 つは Fe および Cr が濃化した SPP (SPP-A) で、組成は Zr : 28.2 at%, Cr : 1.0 at%, Fe : 0.4 at%, O : 69.9 at%であった。明瞭な回折パターンは得られなかったものの、 $Zr(Fe, Cr)_2$  の痕跡と推測される。もう 1 つの SPP は、Fe および Ni が濃化した SPP (SPP-B) で、組成は Zr : 39.7 at%, Fe : 12.3 at%, Ni : 11.0 at%, O : 36.0 at%であった。回折パターンは正方晶 (tetragonal)  $Zr_2Ni$  ((140)面,  $a=6.477 \text{ \AA}$ ,  $c=5.241 \text{ \AA}$ ) の回折パターンと一致した。

##### (b) ジルカロイ 4

図 2-7 にジルカロイ 4 の酸化膜にて観察された SPP の TEM 像を示す。Fe および Cr が濃化した SPP が 2 つ観察された。1 つの SPP (SPP-E) は、組成は Zr : 29.1 at%, Fe : 14.2 at%, Cr : 9.1 at%, O : 47.5 at%であった。回折パターンは六方晶 (hexagonal)  $ZrCr_2$  ((194)面,  $a=5.089 \text{ \AA}$ ,  $c=8.279 \text{ \AA}$ ) のものと一致した。もう 1 つの SPP (SPP-F) は、組成が Zr : 32.9 at%, Fe : 9.1 at%, Cr : 5.5 at%, O : 51.6 at%であった。明瞭な回折像が得られなかった。

図 2-8 に Fe および Cr が濃化した SPP の Fe/Cr 濃度比を示す。金属-酸化膜境界近傍での Fe/Cr 濃度比はジルカロイ 2 で 0.7, ジルカロイ 4 で 1.5 であった。Fe/Cr 濃度比は金属-酸化膜境界から離れるにつれて減少し、酸化膜表面近傍では 0.5 以下になった。

##### (c) Zr-1.5Sn-0.3Fe 三元モデル合金

図 2-9 に酸化膜-合金境界近傍にて観察された SPP を示す。SPP は 2 つの領域から構成された。1 つは Fe, Zr および O から成り、それぞれ 19.1 at%, 74.9 at% および 4.5 at% 含まれていた。回折像は斜方晶 (Orthorhombic)  $Zr_3Fe$  の (114) のもの ( $a=3.32 \text{ \AA}$ ,  $b=10.98 \text{ \AA}$ ,  $c=8.8 \text{ \AA}$ ) と一致した。もう 1 つは、Fe, Zr および O から成り、それぞれ 15.8 at%, 53.2 at% および 30.6 at% 含まれていた。回折像は菱面体晶 (Rhombohedral)  $Fe_2O_3$  ( $a=5.04 \text{ \AA}$ ,  $c=13.75 \text{ \AA}$ ) と一致した。一方、酸化膜-金属境界近傍の金属側では Fe の濃化した微小な SPP が観察された。図 2-10 にこの SPP の TEM 像を示す。この SPP は微小であるため結晶構造を特定できなかった。また、酸化膜側では観察されなかった。

##### (d) Zr-1.5Sn-0.3Cr 三元モデル合金

図 2-11 に酸化膜にて観察された SPP を示す。サイズが  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$  で、非晶質の SPP が容易に観察された。EDX 分析では、SPP は O, Cr, Zr および Fe から成り、それぞれ、63.6~65.6 at%,

19.0~20.6 at%, 13.2~14.1 at%および1.3~1.5at%含まれていた。

#### (e) Zr-1.5Sn-0.3Ni 三元モデル合金

図 2-12 に酸化膜にて観察された SPP を示す。SPP は Zr, Ni および O から成り、それぞれ、32.3 at%, 6.0 at%および 60.2 at%含まれていた。回折像は斜方晶 (Orthorhombic)  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$  ( $a=12.497 \text{ \AA}$ ,  $b=9.21 \text{ \AA}$ ,  $c=9.325 \text{ \AA}$ ) (-136) のものと一致した。

### 2.3.3 酸化膜中での合金成分挙動のシミュレーション

#### (1) $\text{ZrO}_2$ 中で水素拡散

図 2-13(a)に  $\text{ZrO}_2$  での水素の拡散係数を示す。拡散係数は  $\text{H}^+ > \text{H} > \text{H}_2$  の順であった。

図 2-13(b)に  $\text{ZrO}_2$  の Zr の一部を Fe, Cr または Ni に置換した場合の、 $\text{H}^+$  の拡散係数を示す。水素のうち、 $\text{H}^+$  の拡散係数が最も大きいと仮定して  $\text{H}^+$  の  $\text{ZrO}_2$  中での拡散係数に着目した。Fe または Cr に置換した  $\text{ZrO}_2$  では、無添の  $\text{ZrO}_2$  での場合と比較して拡散係数が小さくなる傾向がみられた。Ni が置換した  $\text{ZrO}_2$  の場合には、置換していない場合と同等であった。

#### (2) $\text{ZrO}_2$ 中で合金成分挙動

図 2-14 に原子挙動のシミュレーション結果を示す。金属間化合物からの Fe, Cr および Ni は、 $\text{ZrO}_2$  に拡散した後、 $\text{ZrO}_2$  中で凝集する傾向がみられた。 $\text{Zr}_3\text{Fe}$  からの Fe は O と、 $\text{ZrCr}_2$  からの Cr は Zr および O と、 $\text{Zr}_2\text{Ni}$  からの Ni は Zr と凝集する傾向がみられた。

## 2.4 考察

### 2.4.1 合金成分による水素吸収低減の効果

図 2-2 に示した様に、腐食重量変化は、両対数グラフ上で時間に対して直線的に増加し、その傾きは約 1/3 であった。Zr-1.5Sn-0.3Ni 三元モデル合金の腐食重量変化は他の合金と同等か僅かに大きかったものの、顕著な違いはみられなかった。Zr-1.5Sn-0.3Ni 三元モデル合金の水素吸収量は他の合金よりも顕著に大きかった。よって、Ni は水素吸収を促進し、少なくとも水素吸収を抑制する効果が無いと考えられる。ジルカロイ 2 は、Ni を含有するにも関わらず、Zr-1.5Sn-0.3Ni 三元モデル合金に比べて水素吸収量が小さかった。また、Zr-1.5Sn-0.3Cr, Zr-1.5Sn-0.3Fe 三元モデル合金およびジルカロイ 4 はジルカロイ 2 に比べて水素吸収量および水素吸収率が小さかった。これらのことから、Ni を含有していても Fe および Cr を添加することにより水素吸収量を低減できることが確認された。

### 2.4.2 SPP の性状と水素吸収抑制

#### (1) Zr-1.5Sn-0.3Cr 三元モデル合金

Cr を含有する SPP として、Zr-Sn-Cr 系三元モデル合金では  $\text{ZrCr}_2$  が、ジルカロイ 2 やジルカロイ 4 では Cr の一部が Fe に置き換わった  $\text{ZrCr}_2$  が知られている。このことから、酸化膜内で観察された非晶質 SPP は  $\text{ZrCr}_2$  に由来するものと考えられる。この非晶質 SPP の成分比 (Cr+Fe) /Zr は 1.5 であり、2 より小さかった。組成比が減少していたことから、Cr および Fe の一部は  $\text{ZrO}_2$  へ拡散したものと推測される。また、非晶質化した SPP は、酸化膜と同等程度に高濃度の O を含有しており、酸化しているものと考えられる。ジルカロイ 4 の 400 °C 高温水蒸気による酸化膜では、非晶質化した Fe/Cr 比の小さい SPP が観察されている[19]。高 Cr 濃度の SPP の酸化および非晶質化との関連が推測される。

#### (2) Zr-1.5Sn-0.3Fe 三元モデル合金

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  は、酸化膜-合金界面近傍にて、 $\text{Zr}_3\text{Fe}$  に接して観察されたことから、 $\text{Zr}_3\text{Fe}$  に起因するも

のと推測される。また、 $Zr_3Fe$  は酸化膜において容易に酸化すると推測される。一方で、酸化膜-金属境界近傍の金属側において観察された、微小な SPP は、酸化膜-金属境界を境に酸化膜では観察されなかったことから、酸化膜に拡散したと推測される。ジルカロイ 4 の酸化膜では、SPP の Fe/Cr 成分比が調べられている。それによれば、SPP が表面に近くなるにつれて、Fe の割合が小さくなるとしている。このことから、Fe は酸化膜中において拡散し易いと推測される。

### (3) Zr-1.5Sn-0.3Ni 三元モデル合金

Ni を含有する SPP として Zr-Sn-Fe 系三元モデル合金では立方晶 (cubic)  $Zr_2Ni$  が、ジルカロイ 2 では Ni の一部が Fe に置き換わった  $Zr_2Ni$  が知られている。

今回、合金側において正方晶 (tetragonal)  $Zr_2Ni$  を確認しており、酸化膜側で観察された  $Zr_7Ni_{10}$  は  $Zr_2Ni$  に由来するものと考えられる。 $Zr_7Ni_{10}$  は酸化物ではなく金属間化合物であることから、Ni は酸化していないものと推測される。また、 $Zr_7Ni_{10}$  の O の含有量が大きい、これは、 $Zr_2Ni$  が Zr と  $Zr_7Ni_{10}$  に分離し、Zr の部分が酸化したことによると推測される。

### 2.4.3 水素吸収メカニズム

Zr-1.5Sn-0.3Cr および Zr-1.5Sn-0.3Fe 三元モデル合金の水素吸収量および水素吸収率は Zr-1.5Sn-0.3Ni のそれらに比べて顕著に小さかった。一方、Zr-1.5Sn-0.3Ni 三元モデル合金の酸化膜において、SPP は酸化していなかったのに対し、Zr-1.5Sn-0.3Fe および Zr-1.5Sn-0.3Cr の酸化膜における SPP は酸化していた。さらに、分子動力学法シミュレーションにおいても同様の結果が得られた。これは、X 線吸収端構造分光法 (XANES) により調べられた酸化膜における Fe および Cr は酸化状態であり、Ni は非酸化状態であるとする報告[36]と一致した。

続いて、酸化膜における金属状態の合金元素の安定性が酸化物生成のための酸素分圧を用いて整理されている。これをもとに、合金元素の酸化のし易さと水素吸収の相関を整理した。

図 2-15 に添加元素の酸化物生成のための酸素分圧と水素吸収量との関係を示す。合金元素は Cr, Fe, Ni の順で酸化し易く、Zr-1.5Sn-0.3Ni, Zr-1.5Sn-0.3Fe および Zr-1.5Sn-0.3Cr 三元モデル合金の順で水素吸収量が大きかった。酸化のし易さと水素吸収抑制に相関がみられた。さらに、ジルカロイ 2 のように、Ni を含有した合金であっても、Fe や Cr を添加したことにより水素吸収が抑制された。これらの結果を踏まえると、Fe や Cr による SPP には水素吸収を抑制する効果があると考えられる。

図 2-16 に合金成分が関係する水素吸収の推定モデルを示す。Fe や Cr による SPP が水素吸収抑制に寄与するモデルとして次の過程が考えられる。Zr に比べて酸化し難い Fe や Cr は、酸化膜の、酸化膜-金属界面近傍にてイオン化する。その際に電子を放出してプロトンを中性の水素に還元し、水素の侵入を抑制する。一方、さらに酸化し難い Ni はイオン化せず、水素吸収抑制に寄与しない、もしくは SPP が水素の高速拡散パスとなるような、例えば window 効果[23]により水素吸収に寄与すると推測される。

#### (1) SPP の性格と水素吸収特性

表 2-3 にジルコニウム合金で観察された SPP と水素吸収率の関係を示す。ジルカロイ 2 は Zr-1.5Sn-0.3Ni 三元モデル合金と比較して水素吸収率が小さく、 $Zr_2(Ni, Fe)$  および  $Zr(Cr, Fe)_2$  が観察された。さらに水素吸収率の小さいジルカロイ 4 では、ジルカロイ 2 と比較して水素吸収率が小さく、 $Zr(Cr, Fe)_2$  が観察された。水素吸収率の小さい合金では  $Zr(Cr, Fe)_2$  が観察される傾向がみられた。このことから、 $Zr(Cr, Fe)_2$  と水素吸収低減の関連が推測される。

#### (2) 合金元素の酸化と水素吸収モデル

水素吸収モデルについて、Fe および Cr を含有する SPP に着目して検証することにした。図 2-5 で

は、金属-酸化膜境界から離れるにつれて、非酸化SPPから酸化SPPに置き換わる傾向がみられた。また、図2-6に示したジルカロイ2の酸化膜では、SPPの一部にFe, Cr および高濃度のO を含有したSPPが観察された。このSPPはZr(Cr, Fe)<sub>2</sub>が酸化したSPPと推測される。高温水蒸気試験にて形成された酸化膜中でのSPPの性状がよく調べられており、酸化膜中でのSPPは、金属-酸化膜境界から離れるに従い、酸化されると考えられる。これらの結果からSPPの酸化と水素吸収抑制との相関が示唆された。一方、図2-7で示したように、酸化膜中であってもZr(Cr, Fe)<sub>2</sub>と同定されたSPPも観察され、これまでに推定したモデルが必ずしも当てはまらなかった。

### (3) 水素吸収抑制に及ぼす ZrO<sub>2</sub> に拡散した Fe と Cr の影響

水素吸収過程において、ジルコニウム合金の酸化膜中の水素はプロトンの状態で拡散するという考えが受け入れられている。H<sup>+</sup>からHへの還元は拡散係数を制御し、水素ピックアップに影響を与えると考えられる[37]。

表2-3に示したように、SPPの種類と水素吸収抑制の関連が推測された。SPPのFe/Cr比は、金属-酸化膜境界の距離と共に減少する傾向がみられた。高温水蒸気試験にて形成された酸化膜におけるSPPと同様に、高温高圧水中でもFeはSPPから酸化膜へ拡散し易いと考えられる[26]。また、図2-5に示したように、酸化膜の表面に近づくにつれてSPPが減少する傾向がみられた。このことからFeだけではなくCrも酸化膜に拡散したと考えられる。

図2-9に示したように、Zrの一部にFeおよびCrが置換したZrO<sub>2</sub>におけるH<sup>+</sup>の拡散係数は、Niが置換したZrO<sub>2</sub>および無添加のZrO<sub>2</sub>での拡散係数と比較して小さかった。このシミュレーションによる評価では係数が減少した理由を明らかにすることはできなかったが、FeまたはCrによるZrO<sub>2</sub>格子内のジルコニウムの部分的な変位は、酸化膜の電気化学的特性または応力状態に関係している可能性がある[24,25]。これらの結果から、ジルコニウム合金における水素吸収抑制には、酸化膜におけるSPPの酸化と共に、ZrO<sub>2</sub>へ拡散したFeおよびCrが寄与していると考えられる。

## 2.5 結言

ジルカロイ2、ジルカロイ4およびZr-1.5Sn-0.3X(X: Fe, CrまたはNi)三元モデル合金を使用して288 °C高温高圧水浸漬試験を実施し、腐食ならびに水素吸収に及ぼす合金成分の影響を評価した。また、酸化膜中のSPPの性状を評価し、水素吸収との相関について調査した。さらに分子動力学シミュレーションにより酸化膜中での合金成分の挙動および水素の拡散について評価した。

(1) Ni を添加した合金と比較して、Ni を添加していない合金では、水素吸収量および水素吸収率が小さくなることを確認した。さらに、水素吸収量および水素吸収率は、Fe および Cr を添加することにより 低減できることを確認した。

(2) 酸化膜内の SPP について、Zr-1.5Sn-0.3Cr および Zr-1.5Sn-0.3Fe では酸化していたのに対し、Zr-1.5Sn-0.3Ni では酸化していなかった。同様の結果が分子動力学法による原子挙動シミュレーションでも得られた。

(3) 酸化膜における SPP の酸化と水素吸収抑制に相関がみられた。

上記の結果をもとに、水素吸収メカニズムとして、添加元素のイオン化による水素吸収抑制を推測した。

(4) 酸化膜中でのSPPのFe/Cr比は、金属-酸化膜境界からの距離と共に減少する傾向がみられた。また、SPPの数は表面に近づくにつれて減少する傾向がみられた。このことから、FeおよびCrのSPPから酸化膜への拡散が確認された。

(5) 分子動力学シミュレーションにより、FeまたはCrを含有した $\text{ZrO}_2$ における $\text{H}^+$ の拡散係数は純 $\text{ZrO}_2$ での拡散係数よりも小さいことが確認された。

上記の結果から、酸化膜へのFeおよびCrの拡散、ならびにSPPの酸化は水素吸収抑制に寄与すると考えられる。

表 2-1: 供試材料の組成 (wt.%)

	Sn	Fe	Cr	Ni	Zr
Zircaloy-2	1.33	0.17	0.10	0.06	
Zircaloy-4	1.29	0.20	0.11	<0.01	
Zr-1.5Sn-0.3Cr alloy	1.49	0.02	0.32	<0.01	balance
Zr-1.5Sn-0.3Fe alloy	1.57	0.28	<0.01	<0.01	balance
Zr-1.5Sn-0.3Ni alloy	1.50	0.02	<0.01	0.31	

表 2-2: 高温高圧水浸漬試験の条件

Temperature (°C)	288
Water pressure (MPa)	8.3
Test time (h)	200, 1000, 2000
Conductivity (μS/cm)	< 0.1 (approximately, < 0.06)
Dissolved oxygen (ppm)	8 (inlet)
Pressure vessel capacity (L)	2
Water supply speed (L/h)	5

表2-3: 観察されたSPPと水素吸収率の相関

Alloy	SPPs (In the metal side)	Hydrogen pick-up fraction (%)
Zircaloy-2	Zr <sub>2</sub> (Ni, Fe), Zr(Cr, Fe) <sub>2</sub>	16.1
Zircaloy-4	Zr(Cr, Fe) <sub>2</sub>	3.5
Zr-1.5Sn-0.3Ni alloy	Zr <sub>2</sub> Ni	99.5

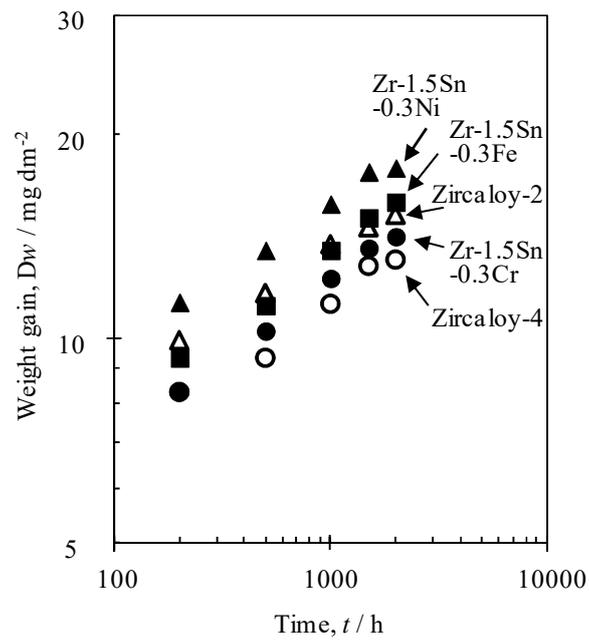


図 2-1: ジルコニウム合金の腐食重量増加  
(288°C高温高压水浸漬試験)

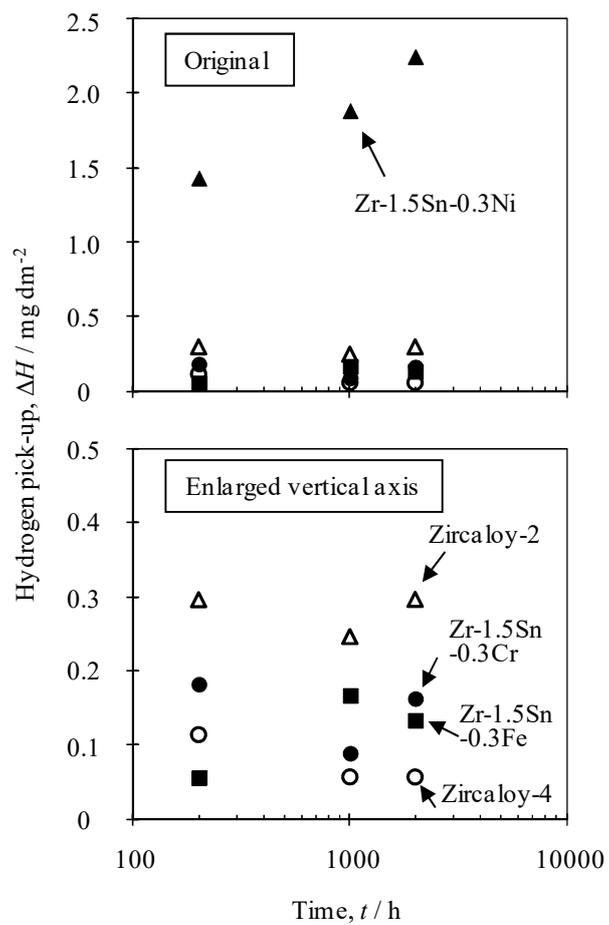


図 2-2: ジルコニウム合金の水素吸収量 (288°C高温高圧水浸漬試験)

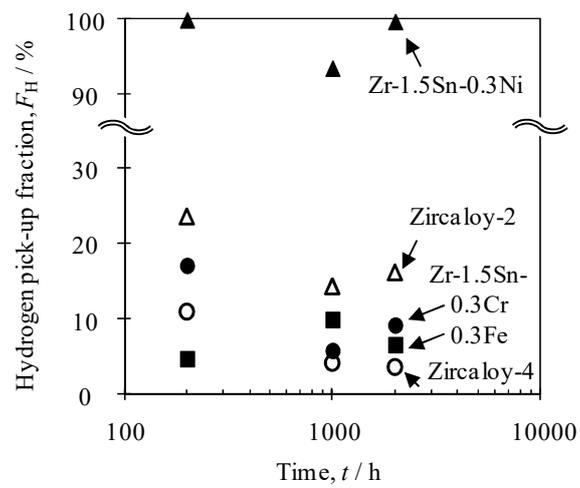
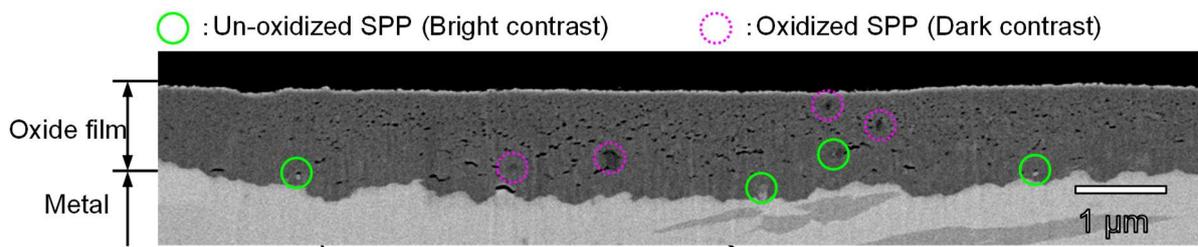
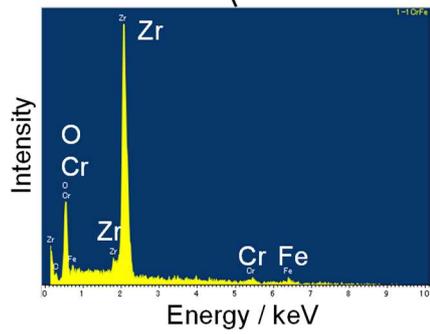


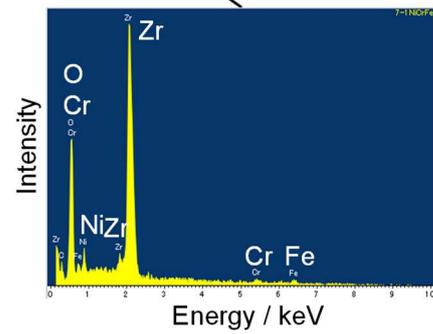
図 2-3: ジルコニウム合金の水素吸収率  
(288°C高温高圧水浸漬試験)



(a) SEM/BSE image



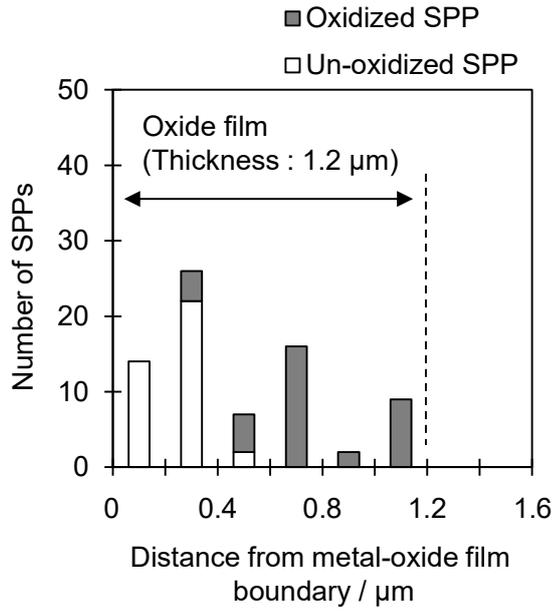
① Un-oxidized SPP



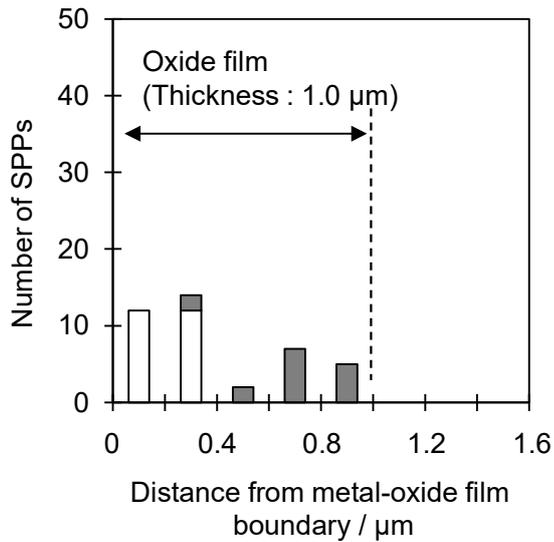
② Oxidized SPP

(b) EDX analysis

図 2-4: 表面近傍断面の反射電子 SEM 像  
(ジルカロイ 2)

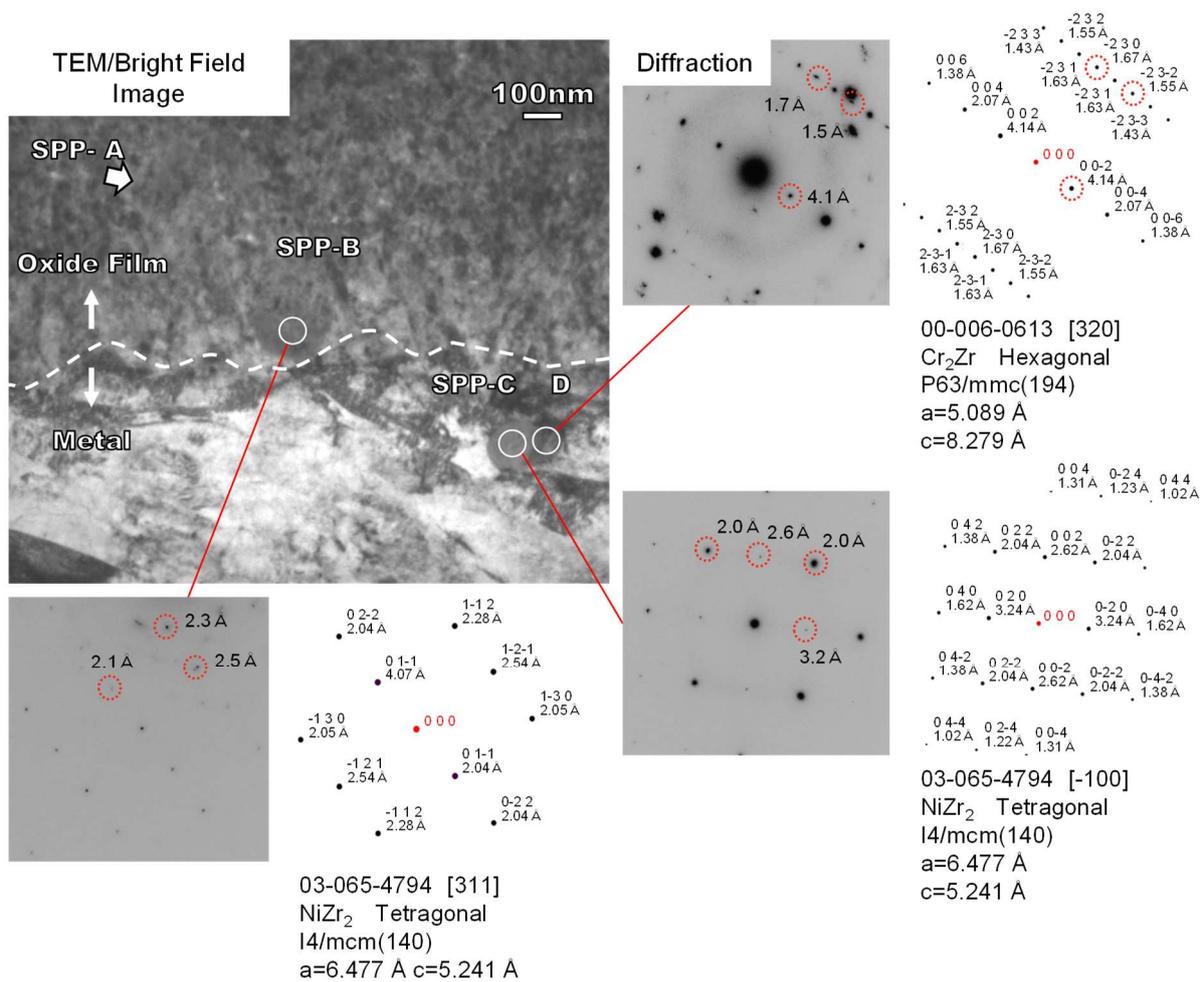


(a) ジルカロイ 2



(b) ジルカロイ 4

図 2-5: 酸化膜における SPP の分布

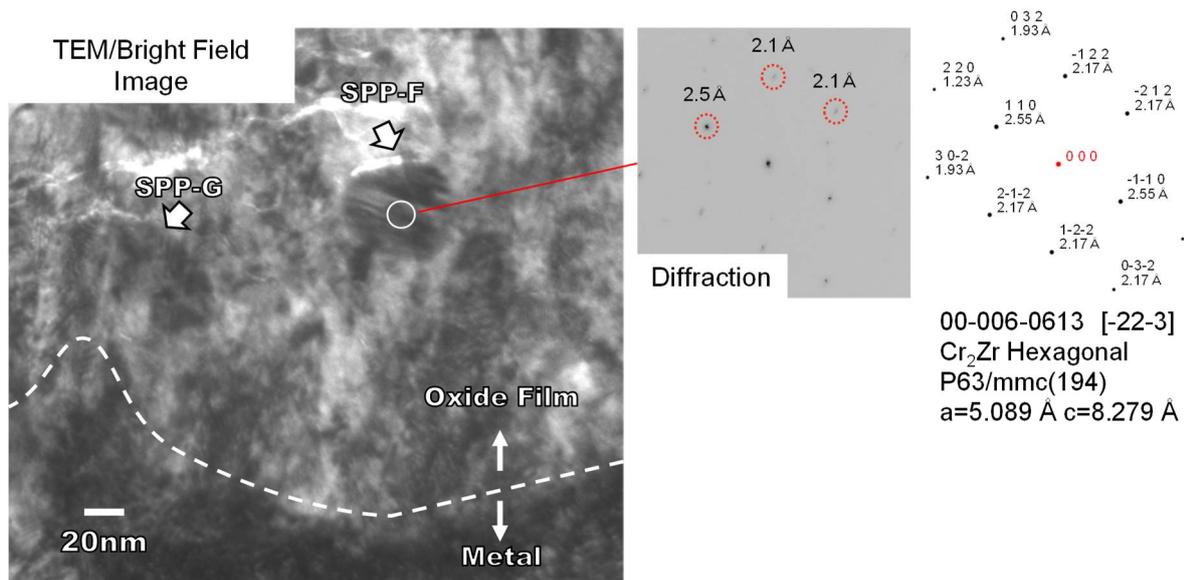


SPP の TEM 明視野像

SPP の EDX 分析結果(at %)

	Zr	Cr	Fe	Ni	O	Sn	Fe/Cr	Fe/Ni
SPP-A(Oxide film)	28.2	1.0	0.4	0.2	69.9	0.4	0.39	-
SPP-B(Oxide film)	39.7	0.6	12.3	11.0	36.0	0.4	-	1.12
SPP-C(Zr alloy)	54.3	1.2	18.7	13.0	12.4	0.4	-	1.44
SPP-D(Zr alloy)	41.1	30.3	21.9	1.4	3.5	1.8	0.72	-

図 2-6: ジルカロイ 2 の酸化膜にて観察された SPP の TEM 像



SPP の TEM 明視野像

EDX 分析結果(at %)

	Zr	Cr	Fe	Ni	O	Sn	Fe/Cr
SPP-F(Oxide film)	29.1	9.1	14.2	0.1	47.5	0	1.56
SPP-G(Oxide film)	32.9	5.5	9.1	0.2	51.6	0.7	1.65

図 2-7: ジルカロイ 4 の酸化膜にて観察された SPP の TEM 像

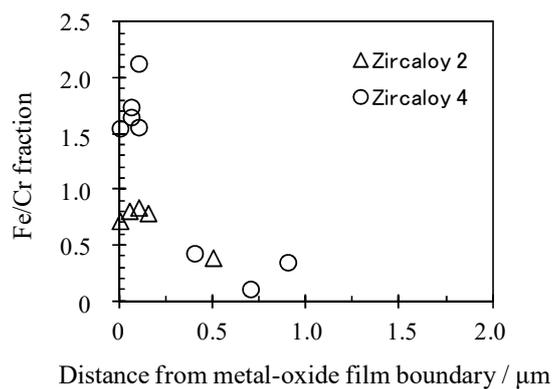
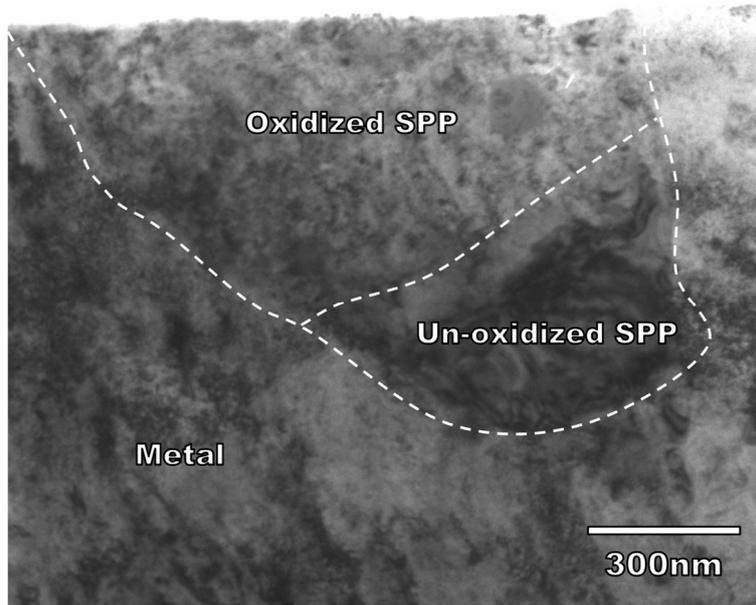
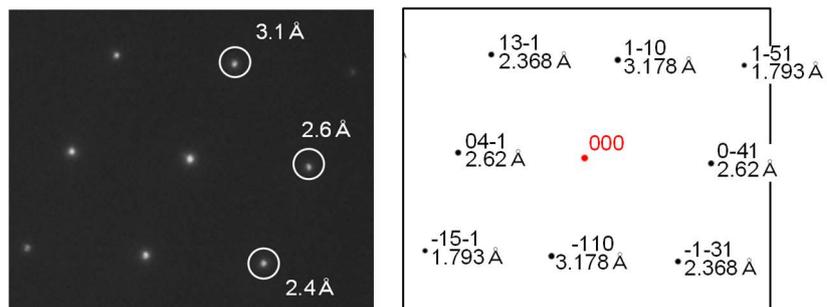


図 2-8: 金属/酸化膜境界からの距離による Zr-Cr-Fe タイプ SPP の Fe/Cr 比の分布



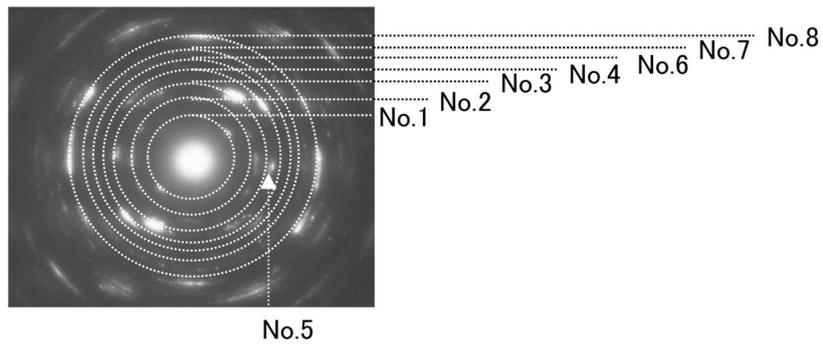
(a) SPP の TEM 明視野像



00-039-0816 [114]  
 $Zr_3Fe$  Orthorhombic  $Cmcm(63)$   
 $a=3.32 \text{ \AA}$ ,  $b=10.98 \text{ \AA}$ ,  $c=8.8 \text{ \AA}$

(b) 回折像およびトレース (非酸化 SPP 側)

図 2-9(1):  $Zr-1.5Sn-0.3Fe$  三元モデル合金にて観察された SPP



Diffraction (measurements)		00-033-0664 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rhombohedral(Hex) R3c(167) a=5.0356 Å c=13.7489 Å	
Wave No.	Plane distance, d / Å	Plane distance, d / Å	Miller's indices, hkl
1	5.20	-	-
2	3.70	3.68	112
3	2.92	-	-
4	2.62	2.70	100
5	2.55	2.52	110
6	2.27	2.29	006
		2.21	113
7	2.10	2.08	202
8	1.84	1.84	024

(a) 回折像およびトレース (酸化 SPP 側)

EDX 分析結果 (at%)						
	Zr	Cr	Fe	Ni	Sn	O
Un-oxidized SPP	74.9	0.9	19.1	0.5	0.1	4.5
Oxidized SPP	53.2	0.2	15.8	0.2	0.0	30.6
Base metal	93.8	0.3	0.2	0.3	1.0	4.5

図 2-9(2): Zr-1.5Sn-0.3Fe 三元モデル合金にて観察された SPP

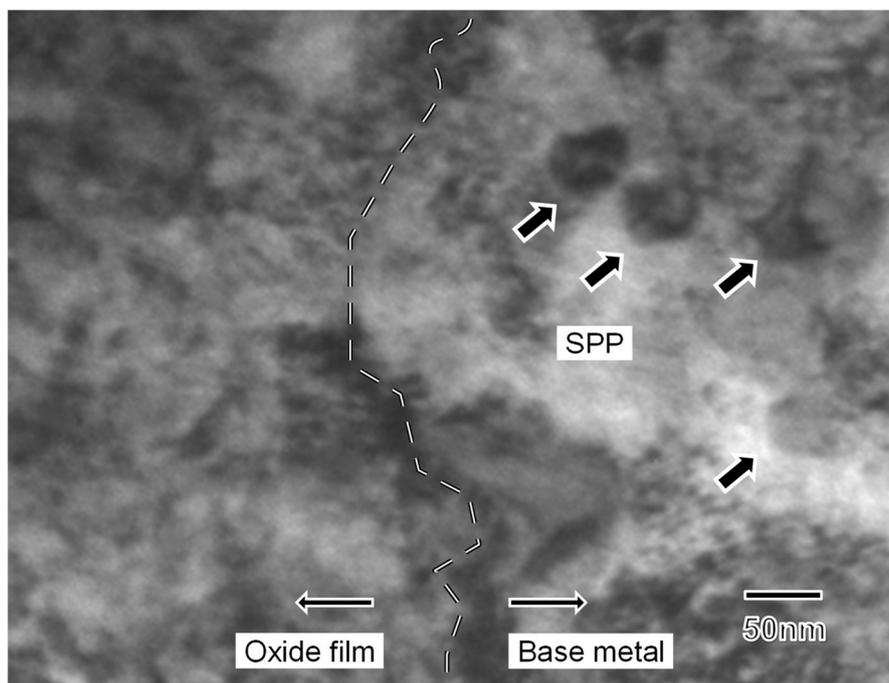
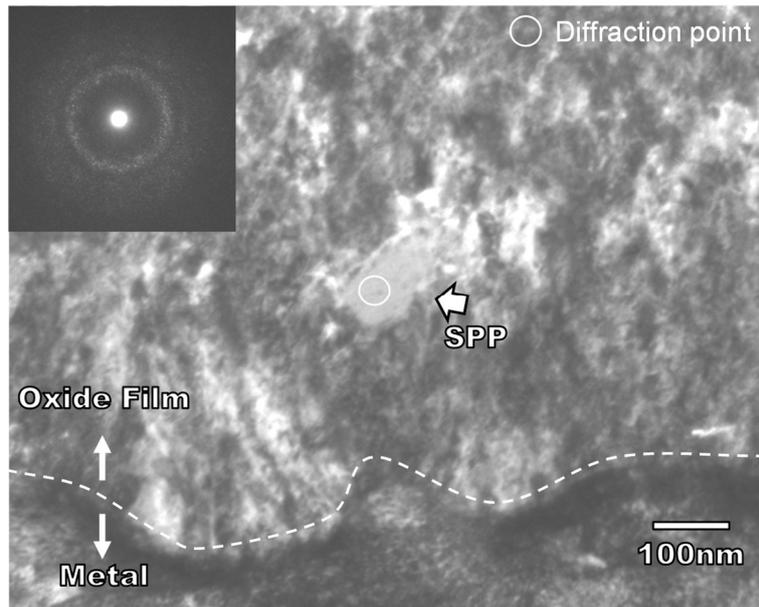


図 2-10: Zr-1.5Sn-0.3Fe 三元モデル合金にて観察された微小な SPP

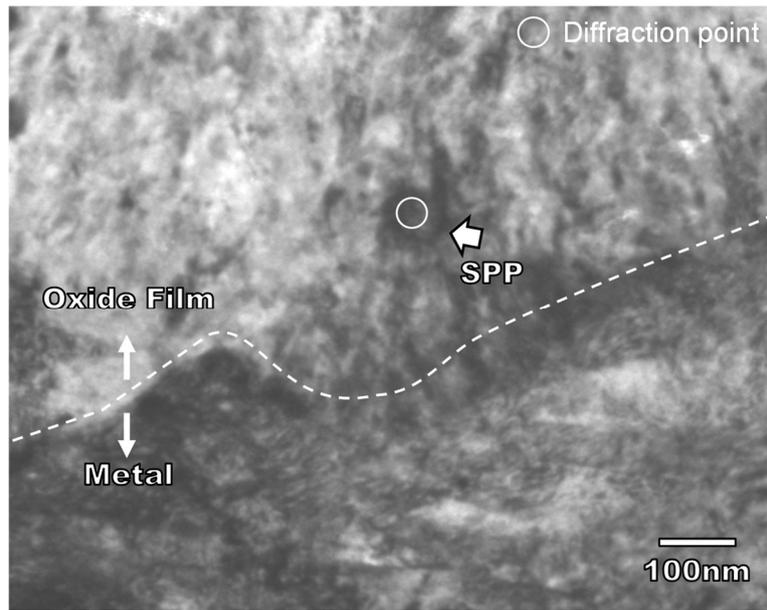


SPP の TEM 明視野像

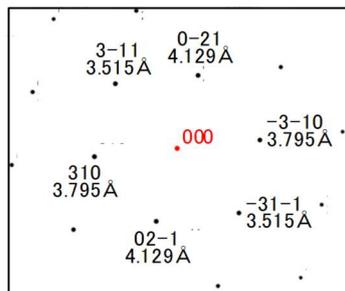
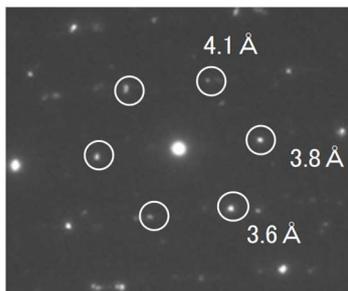
EDX 分析結果 (at %)

	Zr	Cr	Fe	Ni	Sn	O
SPP(Oxide film)	13.2	19.8	1.3	0.3	0.2	65.1

図 2-11: Zr-1.5Sn-0.3Cr 三元モデル合金にて観察された SPP



(a) SPP の TEM 明視野像

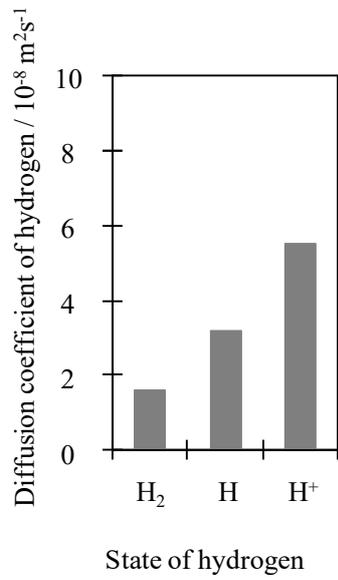


03-066-0045 [-136]  
 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$  Orthohombic  
 $\text{Pbca}(61)$   
 $a=12.497 \text{ \AA}$   
 $b=9.21 \text{ \AA}$   
 $c=9.325 \text{ \AA}$

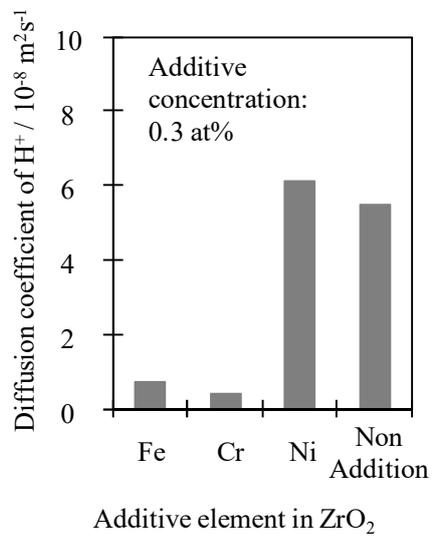
(b) 回折像およびトレース

EDX 分析結果 (at%)						
	Zr	Cr	Fe	Ni	Sn	O
SPP	32.3	0.6	1.5	6.0	0.0	60.2
Oxide film	33.0	0.2	0.2	0.6	0.0	65.9

図 2-12: Zr-1.5Sn-0.3Ni 三元モデル合金にて観察された SPP



(a) ZrO<sub>2</sub> 中の水素の拡散係数



(b) Cr または Ni が置換した ZrO<sub>2</sub> 中の H<sup>+</sup> の拡散係数

図 2-13 :分子動力学シミュレーションによる ZrO<sub>2</sub> 中の水素の拡散係数

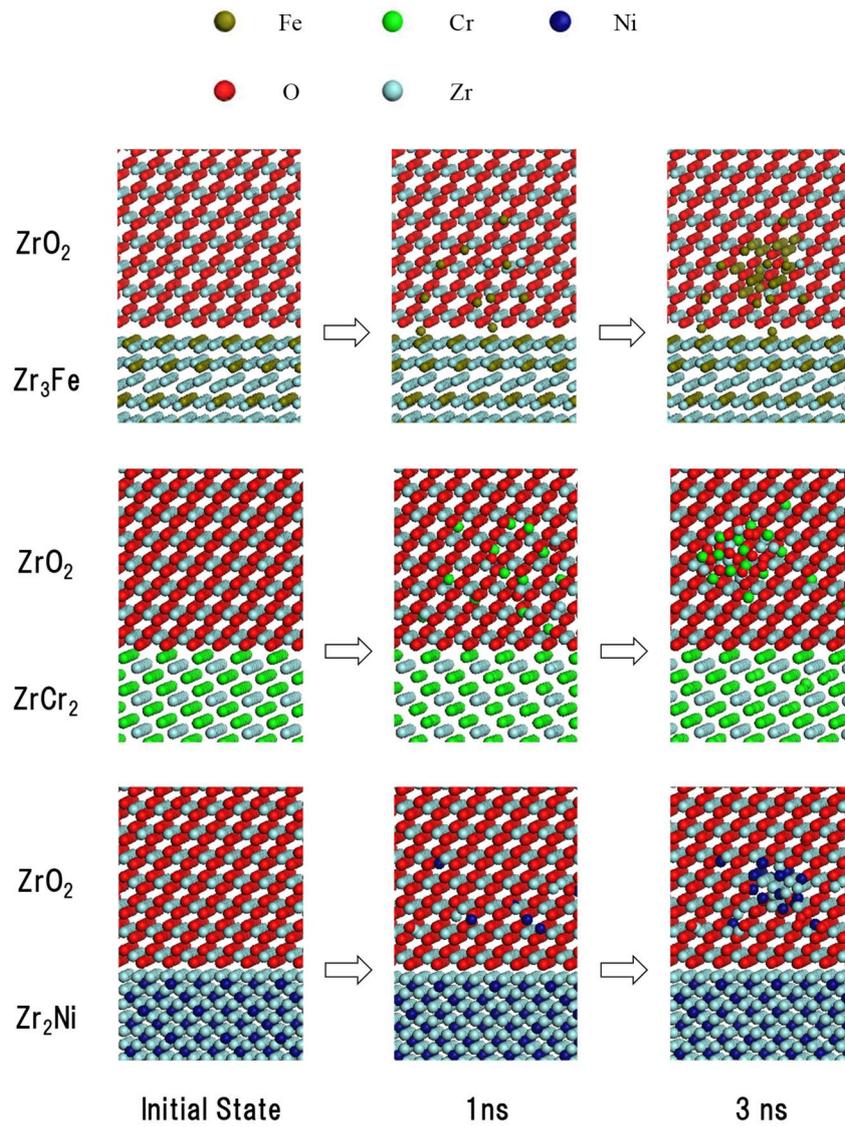


図 2-14:  $\text{ZrO}_2$  中の合金成分の挙動

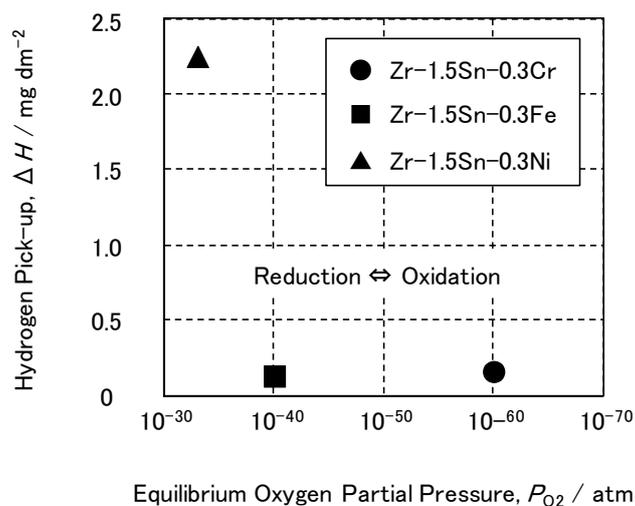


図 2-15: 平衡酸素分圧と水素吸収の関係

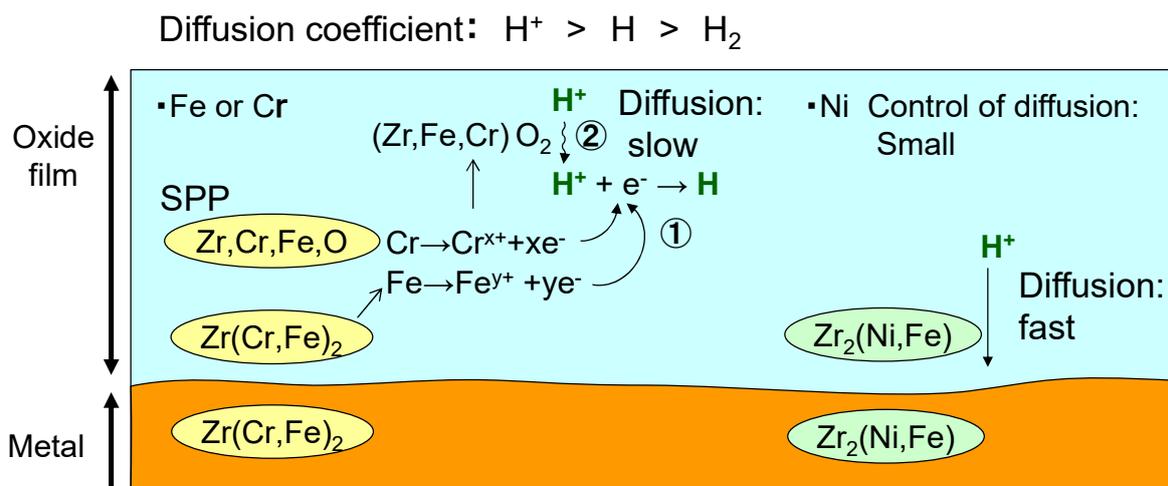


図 2-16: 合金成分が関係する水素吸収の推定モデル

### 3. 腐食・水素吸収挙動に及ぼす SPP の結晶性の影響

#### 3.1 緒言

前章の結果より、SPPの酸化と共に、酸化膜へのFeおよびCrの拡散が、水素吸収抑制に寄与することが分かった。一方、金属材料の強加工による結晶粒微細化や非晶質化が報告されており[37]、SPPの性状を変えることにより水素吸収挙動を制御できる可能性がある。

本章では強加工による SPP の性状の変化に着目し、性状を変化させた SPP が腐食および水素吸収に及ぼす影響を検討した。はじめに、強加工層における SPP を観察し、SPP の性状を調査した。続いて、ジルカロイの表面を強加工して 288°C の高温純水による浸漬試験を行い、強加工が腐食および水素吸収に及ぼす影響について検討した。

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 供試材料

供試材料としてジルカロイ-2 およびジルカロイ-4 の板材を使用した。その化学組成を表 3-1 に示す。供試材料にはチャンネルボックス用の板材を用いた。なお、板材は、溶解、 $\alpha+\beta$  相域 (930~957°C) での加熱および熱間圧延、 $\beta$  クエンチ (1000~1040°C)、 $\alpha$  相域 (630~710°C) で熱間圧延され、さらに、冷間圧延と焼鈍により製造されたものである。

これらの供試材料の表面に強加工層を形成するため切削加工を行った。切削加工には  $\phi 20$  mm のエンドミルを使用した。図 3-1 に高温水浸漬試験の試験片形状を示す。板厚が 2.5 mm の供試材料の両面に切削加工を行い、厚さを 1 mm にした後、20 mm×9 mm の形状の試験片を採取した。また、比較のための未加工材も用意した。未加工材は、#1000 の SiC 研磨紙および#2000 のラッピングテープを使用して研磨した後、体積比が水：硝酸：フッ酸=63.5：32：4.5 の混合液を用いて、前工程での研磨により形成された表面の加工層を除去した。

##### 3.2.2 腐食試験

腐食試験として、BWR の水質を模擬した 288 °C 高温高压水中にて浸漬試験を実施した。この試験では圧力容器の容積が 2 L の循環式のオートクレーブを使用した。表 3-2 に試験条件を示す。試験水は、温度 288 °C、圧力 8.3 MPa、電気導電率 0.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下、溶存酸素濃度 8 ppm となるように調整し、ダイヤフラム式の高圧ポンプを使用して試験水を供給速度 5 L/h にて循環させた。試験開始後 200 h、1000 h および 2000 h に試験片を取出し、腐食重量および水素含有量を測定した。水素含有量は、窒素・酸素・水素分析装置 (LECO TCH-600 型) を使用して不活性ガス融解赤外吸収法にて測定した。また、腐食重量増加と水素吸収量から水素吸収率を算出した。

**3.2.3 強加工層 (腐食試験前) および酸化膜 (腐食試験後) の微細組織観察** 供試材料の表面に形成した強加工層および腐食試験後の表面近傍断面の微細組織を SEM、TEM および STEM により観察した。

##### 3.2.4 合金成分挙動の分子動力学シミュレーション

2.2.4 項にて説明した電荷の移動を考慮した分子動力学法による原子挙動のシミュレーション[34]を実施し、酸化膜における SPP の挙動を調査した。シミュレーションでは  $\text{ZrO}_2$  と Zr-Fe 系 SPP、Zr-Cr 系 SPP および Zr-Ni 系 SPP の平面どうしを突き合わせ、288°C にてのそれらの界面における原子の拡散挙動を比較した。また、強加工の影響を受けた SPP を模擬して、非晶質の SPP についても調査した。

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 強加工後の微細組織

図 3-2 に表面を強加工したジルカロイ 2 の、表面近傍断面の STEM 像および元素マップを示す。STEM 像からは、表面から深さ約 1  $\mu\text{m}$  までの領域において微細化した結晶が確認され、これより内部では加工組織が観察された。また、元素マップからは、Cr および Fe が濃化した SPP (SPP-A) および Ni, Fe が濃化した SPP (SPP-B) が観察された。明確ではないものの、結晶粒が微細化した領域の SPP の数は加工組織のものよりも少なくなる傾向がみられた。これらの SPP を TEM により詳細に観察した。

図 3-3 および図 3-4 に SPP の TEM 像および TEM/EDX 分析結果を示す。Cr, Fe が濃化した SPP (SPP-A) は、回折パターンが立方晶 (cubic)  $\text{ZrCr}_2$  ((112)面,  $a=7.215 \text{ \AA}$ ) の回折パターンと一致した。また、TEM/EDX による主な検出元素は Zr, Cr, Fe で、組成は Zr : 57.5 at%, Cr : 16.7 at%, Fe : 13.8 at% であった。Ni および Fe が濃化した SPP (SPP-B) は、ぼやけたリング状の回折像を示し、非晶質化していた。TEM/EDX による主な検出元素は Zr, Fe および Ni で、組成は Zr : 63.3 at%, Fe : 18.0 at%, Ni : 12.2 at% であった。

#### 3.3.2 腐食試験結果

図 3-5(1)(a) に高温水浸漬試験後の腐食重量変化を示す。表面を強加工した試験片の腐食重量変化は、未加工材と比較して 20~30 % 程度小さくなる傾向がみられた。

図 3-5(1)(b) および図 3-5(2)(c) に、それぞれ高温水浸漬試験後の水素吸収量および水素吸収率を示す。表面を強加工したジルカロイ 2 の、200 h および 1000 h 後の水素吸収量および水素吸収率は、水素含有量に変化がみられず、それらを検出できなかった。一方、2000 h 後の水素吸収量および水素吸収率は、未加工材と比較して小さいものの、増加がみられた。

表面を強加工したジルカロイ 4 については、200 h および 1000 h 後の水素吸収量および水素吸収率は、未加工材に比べて顕著に小さかった。一方、2000 h 後の水素吸収量および水素吸収率は未加工材と同等程度になった。

表面強加工による水素吸収抑制の効果はジルカロイ 2の方がジルカロイ 4よりも顕著であった。

#### 3.3.3 腐食試験後の微細組織

図 3-6 に表面を強加工した後に高温水浸漬試験を実施したジルカロイ 2 について、合金から酸化膜にかけての STEM 像および元素マップを示す。元素マップからは、Cr および Fe が濃化した SPP および Ni および Fe が濃化した SPP が観察された。酸化膜内の SPP の数は金属側のものより少なくなる傾向がみられた。酸化膜での SPP (SPP-C) および合金側での SPP (SPP-D) を TEM により詳細に観察した。

図 3-7 に酸化膜で観察された SPP (SPP-C) の TEM 像および TEM/EDX 分析結果を示す。SPP-C はぼやけたリング状の回折像を示した。また、HRTEM (High Resolution TEM) 像では規則的な模様がみられなかったことから、非晶質であることが判った。TEM/EDX による主な検出元素は O, Zr, Cr および Fe で、組成は O : 61.2 at%, Zr : 16.3 at%, Cr : 12.0 at%, Fe : 9.1 at% であった。

図 3-8 に合金側で観察された SPP (SPP-D) の TEM 像および TEM/EDX 分析結果を示す。SPP-D は、非晶質化していた部分 (Point-A) および結晶構造を有していた部分 (Point-B) に分けられた。このうち非晶質化していた部分の TEM/EDX による主な検出元素は Zr, O, Fe および Ni で、組成は Zr : 54.1 at%, O : 18.9 at%, Fe : 14.5 at%, Ni : 10.4 at% であった。結晶構造を有していた部分の回折パターンは正方晶 (tetragonal)  $\text{FeZr}_2$  の (100) 面 ( $a=6.385 \text{ \AA}$ ,  $c=5.596 \text{ \AA}$ ) のものと近かったものの、完全に一致しなかった。TEM/EDX による主な検出元素は Zr, Cr, Fe および O で、組成は Zr : 42.6 at%, Cr : 26.6 at%, Fe : 21.8 at%, O : 7.0 at% であった。

### 3.3.4 シミュレーション結果

図 3-9 (a) に  $ZrO_2$  と  $Zr_3Fe$  を接触させた場合の界面近傍における原子挙動シミュレーション結果を示す。 $Zr_3Fe$  からの Fe は  $ZrO_2$  中において O と凝集する傾向がみられた。

図 3-9 (b) に  $ZrO_2$  と Zr-Fe 非晶質を接触させた場合の界面近傍における原子挙動シミュレーション結果を示す。Zr-Fe 非晶質からの Fe は、 $Zr_3Fe$  の場合と同様に、 $ZrO_2$  中において O と凝集する傾向がみられた。一方、 $ZrO_2$  に拡散した Fe 原子の数は  $Zr_3Fe$  の場合よりも多かった。

図 3-9 (c) に  $ZrO_2$  と  $ZrCr_2$  を接触させた場合の界面近傍における原子挙動シミュレーション結果を示す。 $ZrCr_2$  からの Cr は  $ZrO_2$  中において Zr および O と凝集する傾向がみられた。

図 3-9 (d) に  $ZrO_2$  と Zr-Cr 非晶質を接触させた場合の界面近傍における原子挙動シミュレーション結果を示す。Zr-Cr 非晶質からの Cr は、 $ZrCr_2$  の場合と同様に、 $ZrO_2$  中において Zr および O と凝集する傾向がみられた。一方、 $ZrO_2$  に拡散した Cr 原子の数は  $ZrCr_2$  の場合よりも多かった。

図 3-9 (e) に  $ZrO_2$  と  $Zr_2Ni$  を接触させた場合の界面近傍における原子挙動シミュレーション結果を示す。 $Zr_2Ni$  からの Ni は  $ZrO_2$  中において Zr と凝集する傾向がみられた。

図 3-9 (f) に  $ZrO_2$  と Zr-Ni 非晶質を接触させた場合の界面近傍における原子挙動シミュレーション結果を示す。Zr-Ni 非晶質からの Ni は、 $Zr_2Ni$  の場合と同様に、 $ZrO_2$  中において Zr と凝集する傾向がみられた。一方、 $ZrO_2$  に拡散した Ni 原子の数は  $Zr_2Ni$  の場合よりも多かった。

以上より、非晶質から  $ZrO_2$  に拡散した原子が凝集する際の組合せは、金属間化合物に関する結果と同じであった。しかしながら、非晶質から  $ZrO_2$  に拡散した Fe、Cr および Ni の原子は、金属間化合物から拡散したものに比べて、その個数が多く、 $ZrO_2$  での広がりも大きかった。

## 3.4 考察

### 3.4.1 合金成分の拡散の及ぼす強加工の影響

ここでは、表面強加工が SPP の形態および合金元素の挙動に及ぼす影響を検討した。図 3-2 に示したように、表面を強加工したジルカロイ 2 では微細化した結晶粒の層およびすべり変形組織からなる加工層が観察された。結晶粒の微細化による結晶粒界の増加および高密度の転位の形成は合金元素の拡散に寄与すると推測される。また、加工層の表面から深さ約  $0.5 \mu m$  までの領域では SPP は観察されなかった。この領域において SPP は固溶したか、TEM にて観察できないくらいに微細化したと推測される。さらに、加工層の表面より約  $0.5 \mu m$  より内側の領域では、Zr-Cr-Fe タイプおよび Zr-Ni-Fe タイプの 2 通りの SPP が観察された。Zr-Cr-Fe タイプの SPP は、図 3-3 および 3-8 に示すように結晶構造を保持したものが観察された。一方、Zr-Ni-Fe タイプの SPP は、図 3-4 および 3-8 に示したように非晶質化していた。非晶質化した SPP の酸化膜中での挙動については、図 3-9 に示したシミュレーション結果により、非晶質化した SPP から  $ZrO_2$  への合金元素の拡散が促進されると考えられる。Zr-Ni-Fe タイプ SPP の非晶質化により、Fe および Ni の酸化膜への拡散が促進されたと推測される。Zr-Cr-Fe タイプおよび Zr-Ni-Fe タイプの 2 種類の SPP は、表面強加工による性状変化の挙動が相違したが、いずれの場合も表面強加工により合金元素の酸化膜への拡散が促進されたと推測される。

### 3.4.2 水素の拡散に及ぼす合金成分の影響

図 3-5(1)および図 3-5(2)に示した様に、表面を強加工したジルカロイでは、腐食試験 200 h 後および 1000 h 後の水素吸収量が未加工材に比べて低減された。ここでは、水素吸収メカニズムと共に、表面強加工による SPP 形態の変化と水素吸収抑制との関係についても検討した。

水素はジルコニウム合金の酸化膜をプロトンの状態で拡散すると考えられている。そして、 $H^+$  を中性の H に還元することにより水素の拡散係数を減少させ、水素吸収が抑制されると考えられ

ている[26]。また、前章にて、酸化膜での Fe および Cr の酸化により電子が放出され、この電子により  $H^+$  が  $H$  へ還元され、水素の拡散係数低減に寄与するモデルを挙げたエラー! 参照元が見つかりません。前章の図 2-13 に示したように、水素の  $ZrO_2$  中での拡散係数は、 $H^+$  の状態のものが最も大きくなる結果となり、定説を支持する結果が得られた。また、図 3-7 に示した様に、酸化膜で観察された SPP は高濃度の O を含有しており、Fe および Cr の酸化が示唆された。このことから、Fe および Cr の酸化が水素の拡散係数低減に寄与するモデルを支持する結果が得られた。

一方、図 3-7 では、SPP のほとんどは酸化膜で消滅しており、Fe および Cr の酸化以外にも、水素吸収が抑制された理由があると考えられる。

前章の図 2-14 に示したように、 $ZrO_2$  の一部に Fe または Cr が置換した場合の水素の拡散係数は、何も置換していない  $ZrO_2$  および Ni が置換した  $ZrO_2$  の場合よりも小さかった。このことから、酸化膜への Fe および Cr の固溶も水素の拡散係数低減に寄与すると考えられる。

表面強加工されたジルカロイ 2 では、SPP の微細化や非晶質化により酸化膜への合金元素の拡散が促進されたと推測される。これにより、合金元素の酸化に伴うプロトンの還元や  $ZrO_2$  への Fe および Cr の置換が促進され、酸化膜での水素の拡散係数が減少し、水素吸収抑制に寄与したと考えられる。

### 3.4.3 水素吸収抑制に及ぼす SPP 性状の影響

表面強加工による水素吸収抑制の効果は、ジルカロイ 2の方がジルカロイ 4に比べて大きかった。この理由として、Zr-Ni-Fe タイプ SPP の非晶質化による寄与が挙げられる。図 3-2 に示した様に、表面を強加工したジルカロイ 2にて、SPP の固溶もしくは微細化が推測されたのは深さ約  $0.5 \mu m$  までであり、この領域での Fe および Cr は腐食試験の比較的早い段階で酸化したと推測される。一方、非晶質化した SPP は  $0.5 \mu m$  よりも内部で観察され、腐食試験後 2000 h の水素吸収抑制に寄与したと推測される。この非晶質化した SPP は Fe および Ni を含有しておりこの効果はジルカロイ 4ではみられずにジルカロイ 2のみにてみられたと考えられる。また、Zr-Ni-Fe タイプ SPP は、それ自体が水素の高速拡散パスとなる window 効果[24]により水素吸収に寄与する可能性があるが、この SPP が非晶質化したことによりその効果が抑制されたとも推測される。

## 3.5 結言

表面強加工したジルカロイに対して高温水浸漬試験を実施し、水素吸収抑制の効果を確認した。表面強加工により形成された加工組織および非晶質化した SPP に着目し、水素吸収抑制のメカニズムを調査した。以下に結論を示す。

(1) 表面を強加工したジルカロイ 2 の表面近傍では、微細結晶粒やすべり変形組織からなる加工層が確認された。また、非晶質化した Zr-Ni-Fe タイプの SPP が観察された。これらの組織変化による合金元素の拡散促進が示唆された。

(2) 分子動力学法の原子挙動シミュレーションから、SPP の非晶質化により、 $ZrO_2$  への合金元素の拡散が促進される傾向がみられた。表面強加工による水素吸収抑制として、 $ZrO_2$  格子への Fe または Cr の置換による、水素の拡散係数を低減が推測された。

(3) 表面強加工による水素吸収抑制の効果はジルカロイ 2の方がジルカロイ 4に比べて大きかった。これは、SPP の非晶質化の寄与が大きいためと推測される。

表 3-1: 供試材料の組成 (wt.%)

	Sn	Fe	Cr	Ni	H	Zr
Zircaloy-2	1.33	0.17	0.10	0.06	0.0013	balance
Zircaloy-4	1.29	0.20	0.11	<0.01	0.0007	balance

表 3-2: 高温高压水浸漬試験の条件

Temperature (°C)	288
Water pressure (MPa)	8.3
Test time (h)	200, 1000, 2000
Conductivity (μS/cm)	< 0.1 (approximately, < 0.06)
Dissolved oxygen (ppm)	8 (inlet)
Pressure vessel capacity (L)	2
Water supply speed (L/h)	5

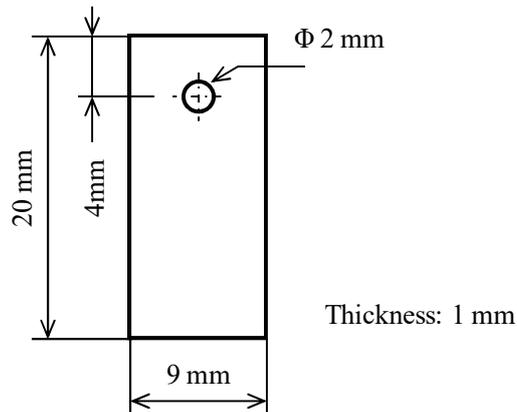
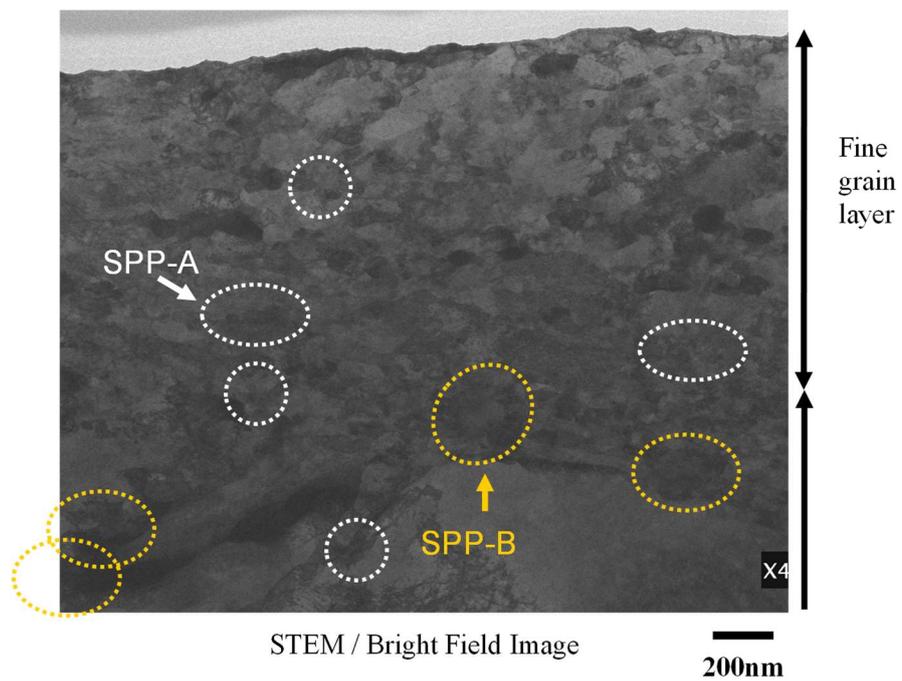
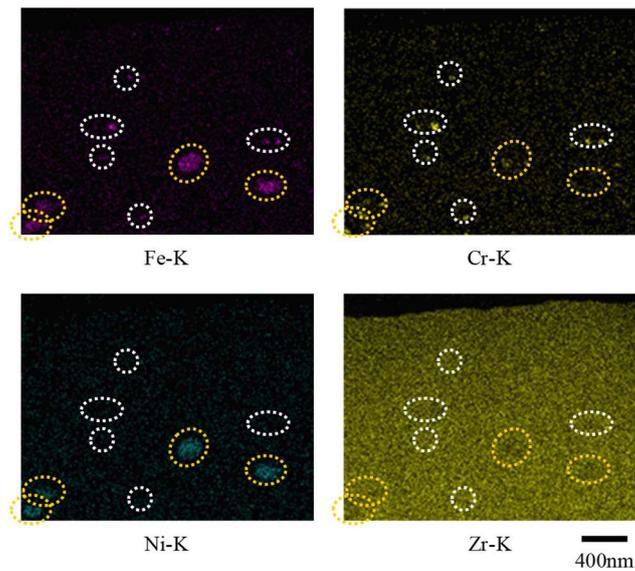


図 3-1: 試験片形状

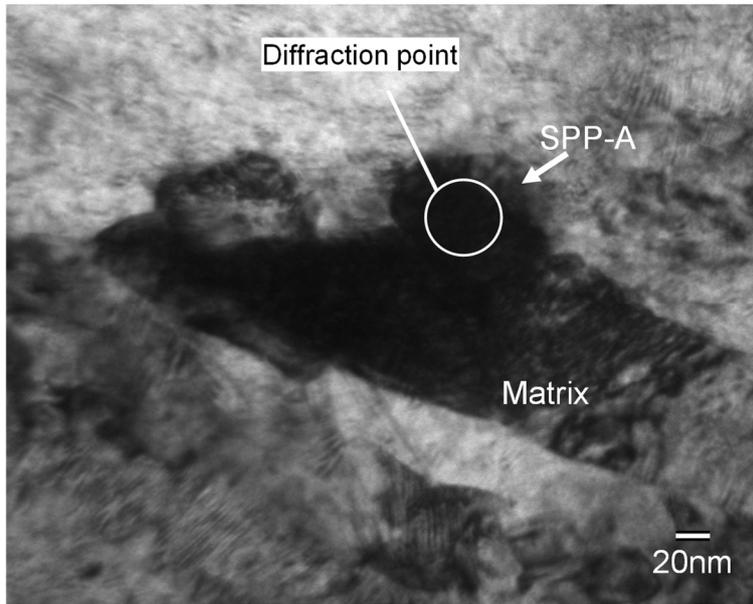


(a) STEM/明視野像

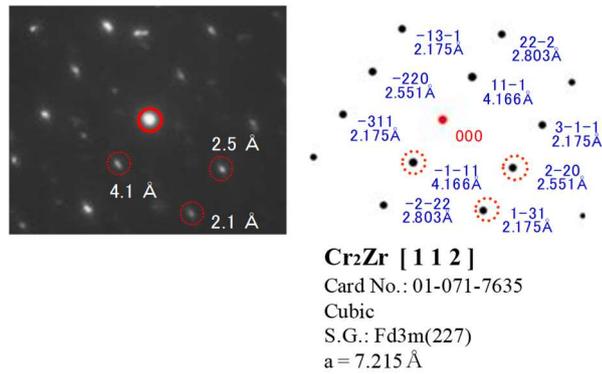


(b) STEM/EDX 元素マップ

図 3-2: 表面を強化工した ジルカロイ 2 の表面近傍断面組織



(a) TEM/明視野像

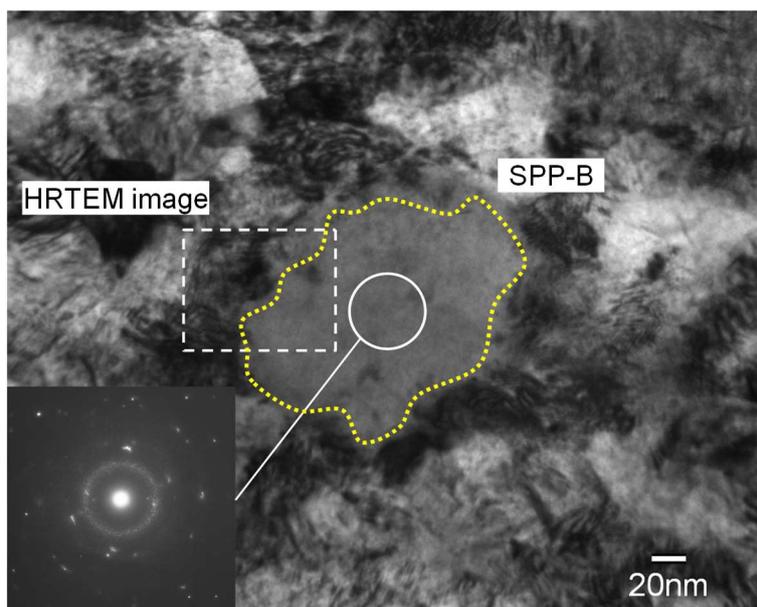


(b) SPP-A の回折像およびそのトレース

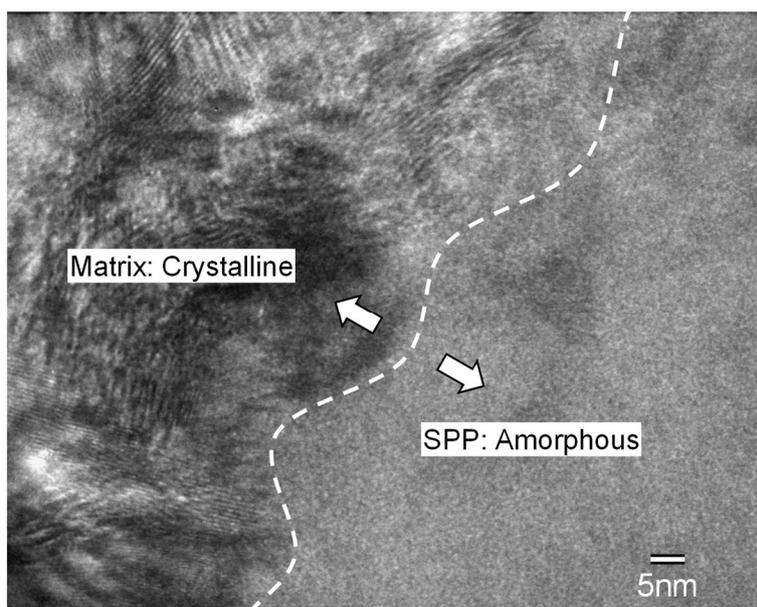
SPP-A およびマトリックスの EDX 分析結果 (at%)

	Zr	Sn	Fe	Cr	Ni	O
SPP-A	57.5	2.0	13.8	16.7	1.5	8.5
Matrix (Zircaloy 2)	89.9	2.5	1.6	0.5	1.1	4.5

図 3-3: Fe および Cr を含む SPP の TEM 像および EDX 分析結果



(a) TEM/明視野像および回折像

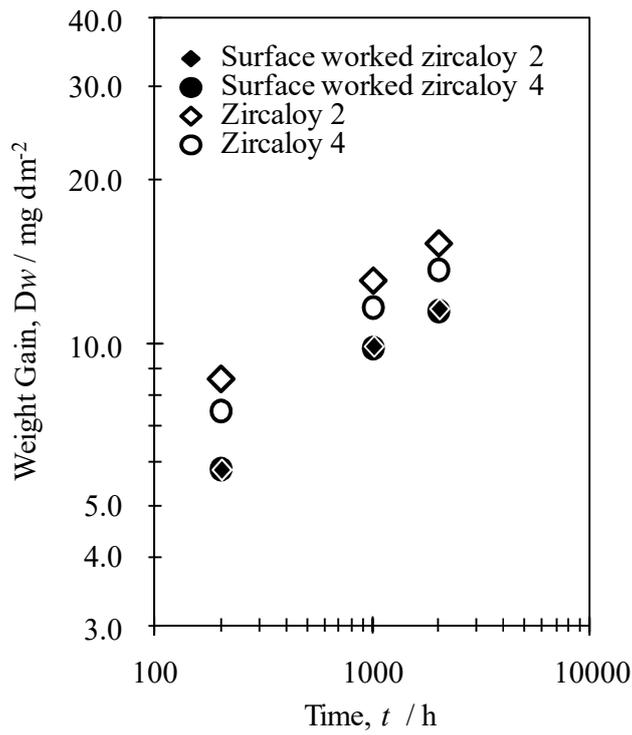


(b) 高分解能 TEM 像

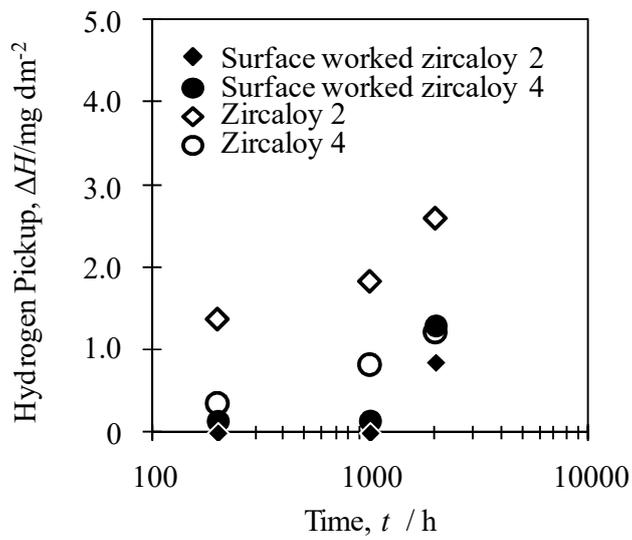
SPP-B およびマトリックスの EDX 分析結果 (at%)

	Zr	Sn	Fe	Cr	Ni	O
SPP-B	63.3	0.5	18.0	2.3	12.2	3.7

図 3-4: Fe および Ni を含む SPP の TEM 像および EDX 分析結果



(a) 腐食重量増加



(b) 水素吸収量

図 3-5(1) 高温高压水浸漬試験結果

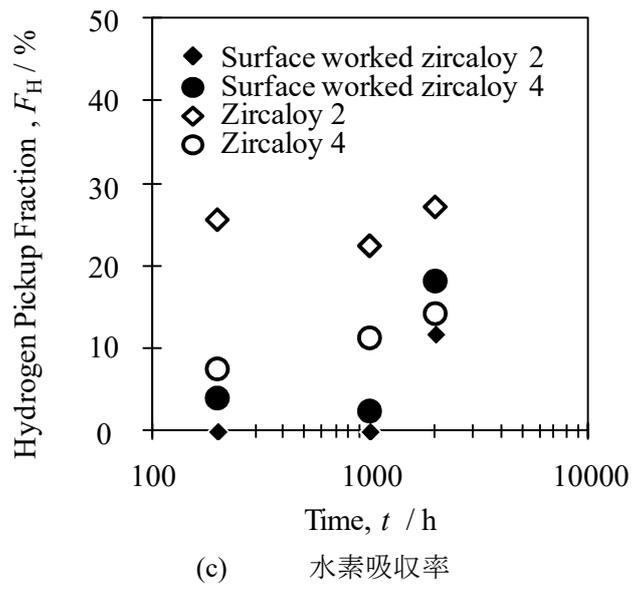
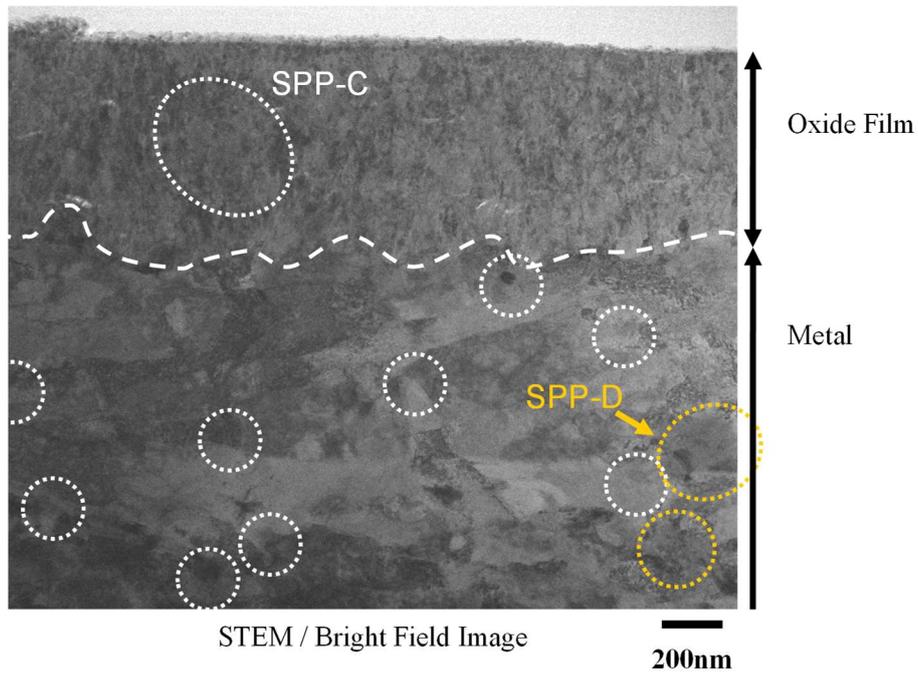
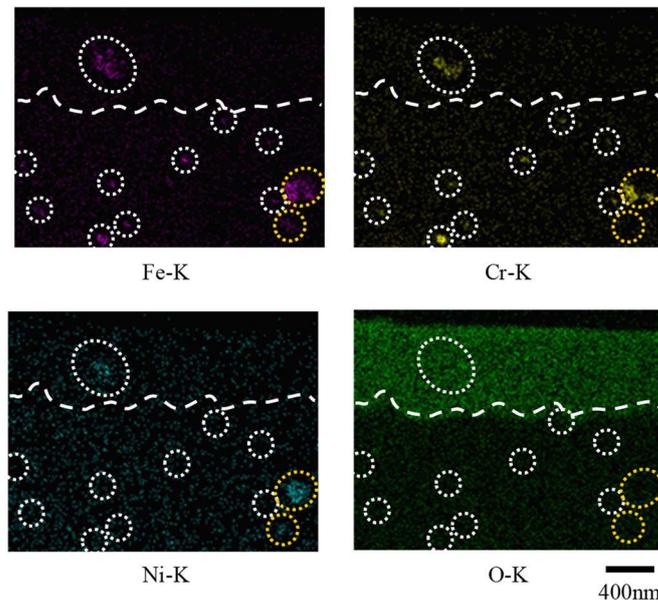


图 3-5(2) 高温高压水浸漬試驗結果

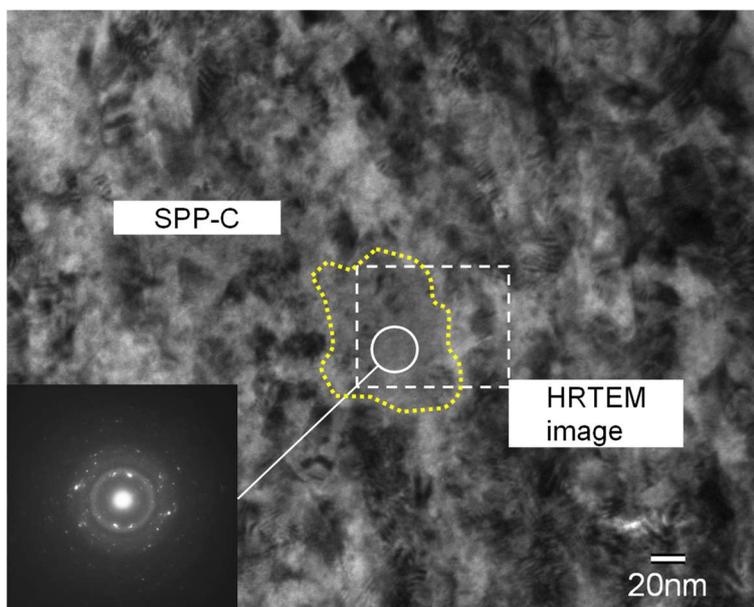


(a) STEM/明視野像

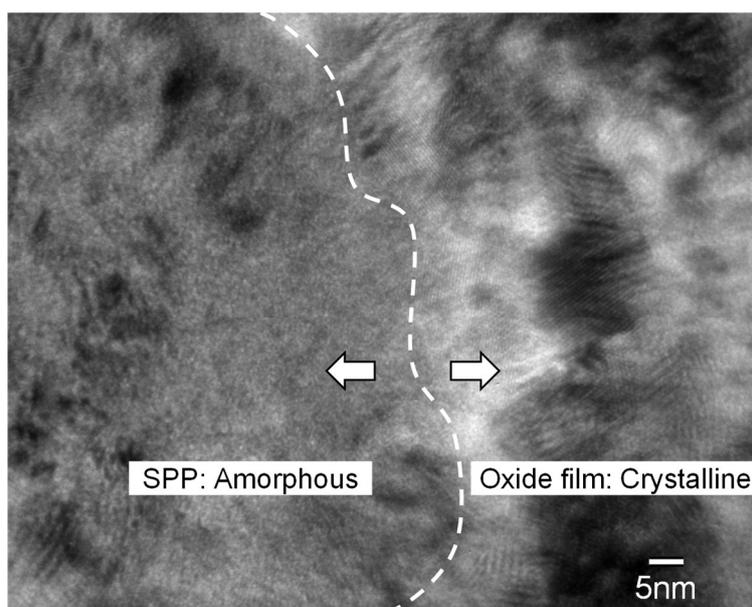


(b) STEM/EDX 元素マップ

図 3-6: 表面強化工した ジルカロイ 2 の高温高圧水浸漬試験後の表面近傍断面  
(高温高圧水浸漬試験/試験温度:288 °C 試験時間:1000 h)



(a) TEM/明視野像

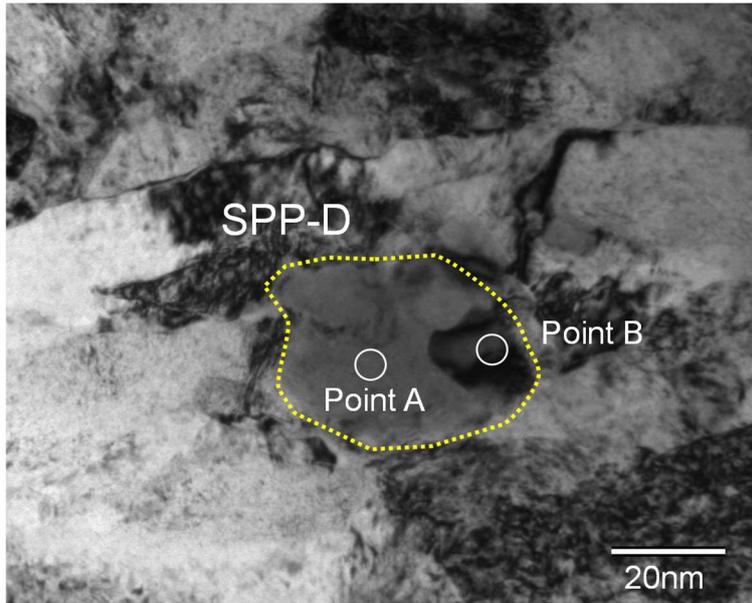


(b) 高分解能像

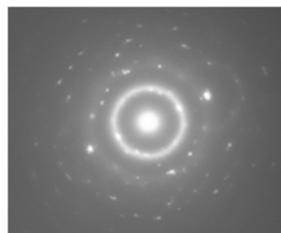
EDX 分析結果(at%)

	Zr	Sn	Fe	Cr	Ni	O
SPP-C	16.3	0.7	9.1	12.0	0.6	61.2
Matrix (Oxide film)	28.2	1.0	0.9	0.6	0.5	68.0

図 3-7: 酸化膜中に観察された SPP

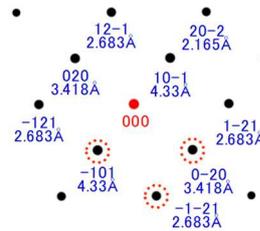
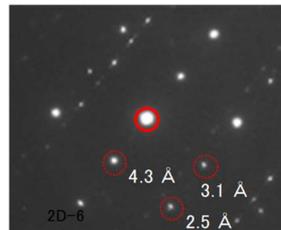


(a) TEM/明視野像



Amorphous

(b) スポット A の回折像



**FeZr<sub>2</sub> [100]**  
 Card No.: 01-071-8478  
 Tetragonal  
 S.G.: I4/mcm(140)  
 a = 6.385 Å, c = 5.596 Å

(c) スポット B の回折像およびそのトレース

EDX 分析結果(at%)

	Zr	Sn	Fe	Cr	Ni	O
Point-A (SPP-D)	54.1	1.2	14.5	0.9	10.4	18.9
Point-B (SPP-D)	42.6	1.3	21.8	26.6	0.7	7.0

図 3-8: 金属側に観察された SPP

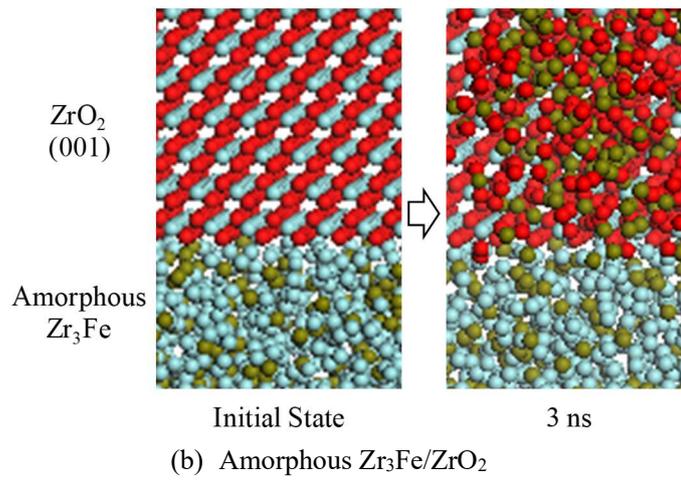
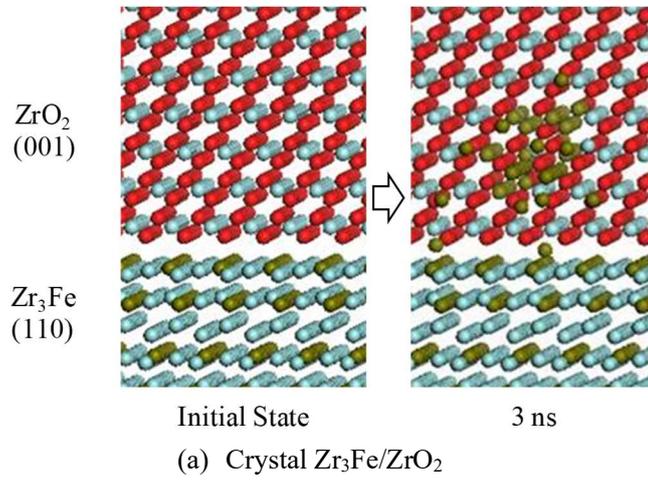
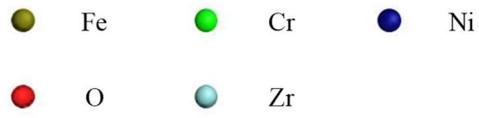
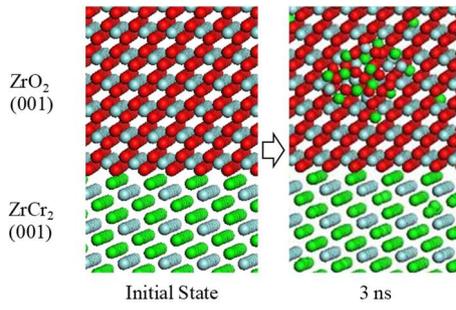
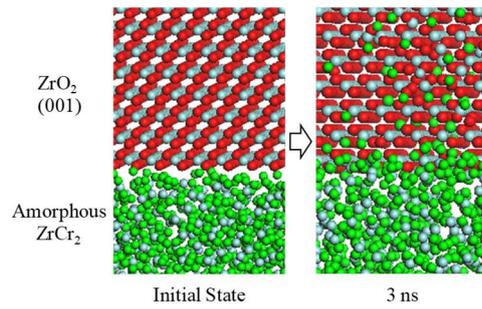


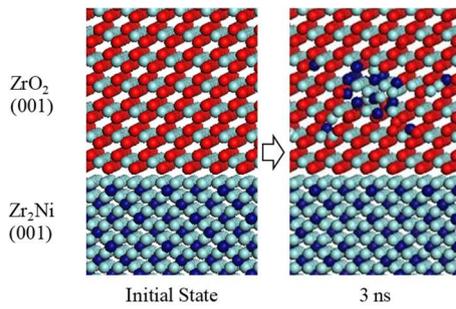
図 3-9(1): SPP- $ZrO_2$  界面付近の合金元素の挙動



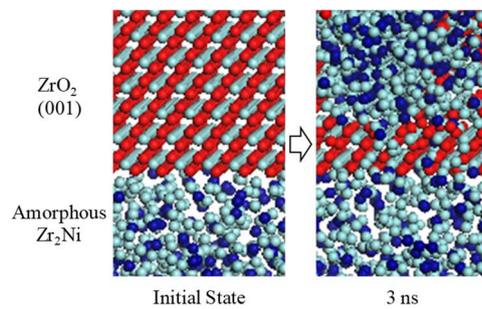
(c) Crystal ZrCr<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>



(d) Amorphous ZrCr<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>



(e) Crystal Zr<sub>2</sub>Ni/ZrO<sub>2</sub>



(f) Amorphous Zr<sub>2</sub>Ni/ZrO<sub>2</sub>

図 3-9(2): SPP-ZrO<sub>2</sub> 界面付近の合金元素の挙動

## 4. ジルコニウム合金の照射損傷の影響

### 4.1 緒言

前章では酸化膜中での SPP の性状ならびに合金成分の挙動を調べ、水素吸収への影響を評価した。その結果、水素吸収特性は SPP の種類、成分および結晶性に相関があることが分かった[26]。一方、実炉の高燃焼度時に報告されている水素吸収量の増加[10,11]には、不明確ではあるが、腐食だけでなく中性子照射も関与すると推測される。そこで、中性子照射の影響として合金成分の挙動および酸化膜の微細構造への照射損傷の影響について、実環境を模擬的方法により評価する。

照射下の腐食および水素吸収は、照射されたジルカロイの酸化により進行するが、これらの 2 つの現象（酸化と照射損傷）は、炉外では次の 3 つの手法によって模擬される。1 つ目の方法として、評価サンプル（ジルカロイ/水界面を含む）を高温高圧水に曝しながら、プロトン照射腐食実験用のセルを使用して高エネルギーイオンを照射する[33,38,40]。実炉の環境に近い方法と言える。2 番目の方法は、イオン照射したサンプルをオートクレーブ内での腐食によって酸化する。この方法では、照射されたサンプルの酸化現象を理解することはできるが、酸化の進行と同時に起きる照射損傷の影響を明らかにすることはできない。3 番目の方法として、評価サンプルをオートクレーブでの腐食によって酸化した後、イオンで照射する方法がある。この方法は、酸化速度に及ぼすイオン照射の影響を理解するには不十分であるが、腐食によって形成された酸化物に対するイオン照射の影響に関する知見を得るができると考えられる。したがって、本研究では、SPP を含むジルカロイの酸化膜の微細構造に対するイオン照射の影響に焦点を当て、上記の方法のうち、3 番目の方法を実施した。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 供試材料

供試材料としてジルカロイ-2 の板材を使用した。その化学組成を表 4-1 に示す。供試材料にはチャンネルボックス用の板材を用いた。なお、板材は、溶解、 $\alpha+\beta$  相域（930~957 °C）での加熱および熱間圧延、 $\beta$  クエンチ（1000~1040 °C）、 $\alpha$  相域（630~710 °C）で熱間圧延され、さらに、冷間圧延と焼鈍により製造されたものである。

供試材料は、放電加工により直径 3 mm の円板状に加工した。さらに#1000 までの SiC 研磨紙を用いて厚さを 0.3 mm 以下にまで研磨し、表面をコロイダルシリカ研磨により鏡面に仕上げた。その後、体積比が水：硝酸：フッ酸=63.5：32：4.5 の混合液を用いて、研磨により表面に形成された加工層を除去し、評価用サンプルとした。

#### 4.2.2 高温高圧水浸漬試験

評価用サンプルは、腐食による酸化膜を形成させるため、高温高圧水中にて浸漬試験を実施した。表 4-2 に試験条件を示す。高温高圧水浸漬試験には循環式のオートクレーブを使用した。試験水の水质を温度 288 °C、圧力 8.3 MPa、溶存酸素濃度 8ppm、導電率 0.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下に調整して沸騰水型原子炉（BWR）の水质を模擬した。1000 h 間浸漬することにより表面に約 1  $\mu\text{m}$  の酸化膜を形成した。

#### 4.2.3 イオン照射試験

表面に酸化膜を形成したサンプルを用いてイオン照射試験を実施した。表 4-3 に照射条件を示す。試験には、東京大学(HIT)の高フルエンス照射施設で 1.7 MV のタンデトロンを使用した[41]。照射イオンは  $\text{Zr}^{2+}$  イオンとし、加速エネルギーは 3.0 MeV とした。照射温度は BWR の炉水温度相当の 300 °C とした。照射するジルコニウムイオンの線量は、 $3.6 \times 10^{19}$  および  $1.3 \times 10^{20}$  ions/ $\text{m}^2$  と

した。この実験の特徴の1つは、イオンビームを形成するのが難しいジルコニウム自己イオンを用いたことである。ここで、ジルカロイは合金元素として鉄、クロム、ニッケルを含んでいるが、わずかな割合でも耐食性と水素吸収に影響を及ぼす。

図 4-1 に Zr イオン照射による深さに対する損傷量分布を示す。図は線量を  $1.3 \times 10^{20}$  ions/m<sup>2</sup> とした場合の結果であり、Zr をターゲットとした場合の損傷量分布も示している。損傷量の計算には、SRIM コード[42]を使用した。表 4-4 に損傷量の計算条件を示す。ZrO<sub>2</sub> をターゲットとしたでは、Zr および O のはじき出しエネルギーを、それぞれ 60 eV および 30 eV とした[43]。また、Zr をターゲットとした場合は、はじき出しエネルギーを 40 eV[44]とした。SRIM 計算の結果、ZrO<sub>2</sub> の表面から深さ 1 μm までの平均損傷量は、線量が  $3.6 \times 10^{19}$  ions/m<sup>2</sup> および  $1.3 \times 10^{20}$  ions/m<sup>2</sup> にて、それぞれ 3.4 dpa および 12.5 dpa であった。BWR での水素吸収量の増加は約 50 GWd/t の燃焼度で報告されているが[10,11]、その燃焼度での損傷量は 18 dpa と推定される[45]。したがって、本研究で使用したジルコニウムイオン照射は、水素ピックアップの増加前後の照射影響を模擬している。

#### 4.2.4 X 線回折測定

イオン照射後および非照射評価サンプル表面の酸化膜の結晶特性を (Nano Beam electron Diffraction, XRD) により測定した。表 4-5 に測定条件を示す。X 線として Co の K $\alpha$  線を使用した。

#### 4.2.5 酸化膜中の SPP の観察

酸化膜中の SPP の分布を SEM により観察した。酸化膜の断面をアルゴンスパッタリングで処理し、SEM の反射電子像 (SREM 像) と SEM/EDX のスポット分析から SPP を調査した。SEM による観察は、TEM や STEM に比べて広範囲にわたって効率的に測定するためである。

SPP の詳細な性状を調査するため、さらに、SPP 走査型透過電子顕微鏡 (STEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。SPP の特性は、極微電子回折法 (NBD)、TEM および STEM/EDX 分析により評価した。

#### 4.2.6 SIMS 分析

イオン照射後および非照射評価サンプルの酸化膜における合金成分の分布を SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry, 2 次イオン質量分析法) により評価した。ここで、SIMS の概要について説明する。あるエネルギー範囲のイオン (一次イオン) を固体表面に照射した場合、固体を構成していた物質がスパッタされて 2 次イオンが生成する。SIMS 分析では、この 2 次イオンを質量分離および検出することで分析対象試料中に存在する微量の元素およびその濃度を評価する。Li, B, Mg, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Mo, In および Ta 等の電氣的陽性元素を分析する場合には、一次イオンとして酸素イオンを照射して正の 2 次イオンを検出する。また、H, C, O, F, Si, S, Cl, As, Te および Au 等の電氣的陰性元素を分析する場合には、セシウムイオンを照射して負の 2 次イオンを検出する。

本検討では、分析する元素を Zr, Sn, Fe, Cr および Ni とし、一次イオンとして O<sup>2+</sup> を 3 keV に加速して用いた。一次イオンは試料表面の 200×280 (μm) の領域に対して照射し、このうち 60×80 (μm) の領域の 2 次イオンを分析した。2 次イオンの検出には、2 次イオン質量分析装置 ATOMIKA 4500 型を使用した。

なお、SIMS 分析結果を示すにあたり、酸化膜に相当する領域における <sup>96</sup>Zr<sup>+</sup> の 2 次イオン強度の平均値が 10<sup>5</sup> カウントとなるような任意の係数を求め、この係数を各元素の 2 次イオン強度に乘じて補正した相対 2 次イオン強度を評価に用いた。

## 4.3 酸化膜中の SPP の観察

### 4.3.1 X 線回折測定

図 4-2 に非照射およびイオン照射後のサンプルについての X 線回折測定結果を示す。測定結果からは hexagonal-Zr, tetragonal-ZrO<sub>2</sub> および monoclinic-ZrO<sub>2</sub> の回折ピークが確認された。また、イオン照射後のサンプルによる回折ピークは、非照射ものよりも明瞭になる傾向がみられた。

図 4-3(1)に評価サンプルの結晶性を示す。ここでは monoclinic-ZrO<sub>2</sub> の (-111) 面による回折波 ( $2\theta = 32.8^\circ$ ) を比較している。照射後サンプルによるピーク半値幅は、損傷量の増加と共に減少した。この結果は酸化膜中の ZrO<sub>2</sub> の結晶性がイオン照射により向上したことを示唆している。

図 4-3(2)では、monoclinic-ZrO<sub>2</sub> の (-111) 回折波に対する tetragonal-ZrO<sub>2</sub> の (011) 回折波のピーク高さの比および面積比を示している。ピーク高さの比および面積比は損傷量と共に増加した。この結果は、酸化膜中の tetragonal-ZrO<sub>2</sub> がイオン照射により増加したことを示唆している。

### 4.3.2 酸化膜中の SPP

#### (1) SPP の分布

図 4-4 に SREM 像の観察例として、未照射サンプルの表面近傍断面を示す。図 4-4 (a) は、酸化膜と金属-酸化膜境界の SREM 像である。上側の酸化膜は暗いコントラストを示し、下側の金属は明るいコントラストを示している。コントラストの違いは、平均原子番号と反射電子の放出率の相関関係による。つまり、コントラストは酸化膜と金属の組成の違いを表している。白い矢印で示されているように、酸化膜内部に明るいコントラストで、直径が約 50~300nm の粒子が多数観察された。EDX 分析では、ジルコニウム他にクロム、鉄、ニッケルが検出された。したがって、明るいコントラストで酸化膜に現れる物体は、酸化されていない SPP であると推定された。また、図 4-4 (b) の矢印で示すように、金属/酸化物界面から離れた場所にて、暗いコントラストで、直径が約 50~300nm の粒子が多数観察された。EDX 分析では、ジルコニウム他にクロム、鉄、ニッケルが検出された。酸素の K $\alpha$  とクロムの L $\alpha$  が現れると予想される 0.5~0.6 eV 付近の特性 X 線スペクトルのピークは、非酸化の SPP のものよりも高くなっている。したがって、暗いコントラストのオブジェクトは酸化された SPP であると推定される。合金元素の原子番号はジルコニウムの原子番号よりも低いいため、同程度に酸化された SPP は、周囲の ZrO<sub>2</sub> よりも暗いコントラストになると考えられる。

図 4-5 にイオン照射サンプルの表面近傍断面を示す。酸化膜に明るいコントラストの粒子が観察され、未酸化の SPP と推測された。しかし、酸化状態の SPP に対応する暗いコントラストの粒子は観察されなかった。

図 4-6 に SREM 像で特定された酸化膜中の SPP の分布を示す。ジルカロイ 2 の SPP には Zr-Fe-Cr タイプと Zr-Fe-Ni タイプが存在することが知られている。ただし、Zr-Fe-Cr タイプ SPP と Zr-Fe-Ni タイプ SPP が隣接している可能性があるため、クロムとニッケルが同時に検出される可能性があります。したがって、この研究では、Zr-Fe-Cr SPP と Zr-Fe-Ni タイプ SPP の詳細な区別は行っていない。未照射サンプルでは、未酸化 SPP が金属/酸化物界面の近くに存在する傾向が見られ、それらの数密度は表層に向かって減少した。酸化された SPP は表面に近い領域で観察された。

イオン照射後のサンプルでは、SREM 像では酸化 SPP は観察されなかった。したがって、ジルカロイ-2 の酸化膜へのイオン照射の重要な効果の 1 つは、酸化された SPP からの合金元素の溶解を促進することであると考えられます。

図 4-7 に SPP 数の照射量依存性を示す。明るいコントラストの SPP の数に照射量依存性はみられなかった。一方、1.4 dpa または 5.7 dpa 照射したサンプルでは、暗いコントラストの SPP は観察されなかった。

## (2)SPP の性状

図 4-8 にイオン照射後の酸化膜の微細組織を示す。破線による円と一点鎖線の円は、それぞれ Zr-Fe-Cr タイプ SPP および Zr-Fe-Ni タイプ SPP を示している。酸化膜側の SPP の数は金属側の SPP の数に比べて顕著に少なく、写真の右側部分でのみ観察された。また、SPP は Zr-Fe-Ni 型のも観察されたが、僅かであり、Zr-Fe-Cr 型の SPP よりもはるかに少なかった。

図 4-9 に照射したサンプルでの酸化膜の TEM および STEM 像を示す。

ここで、図 4-9 (a) は低倍率の暗視野 (DF) 像であり、像のコントラストは原子番号の違いを反映している。例えば、酸素などの軽い元素を含む酸化膜は、金属よりもコントラストが暗くなる。ここでは、金属酸化物界面の近く、具体的には金属酸化物界面から  $0.1 \mu\text{m}$  離れたところに観察される明るいコントラストの物体を SPP-A と定義する。また、酸化膜の外面付近には、周囲よりもわずかに暗いコントラストの 2 つの物体が観察された。金属-酸化膜境界から  $0.8 \mu\text{m}$  および  $0.9 \mu\text{m}$  離れた場所の SPP を、それぞれ SPP-B および SPP-C として定義する。なお、金属-酸化膜境界から遠く離れた場所、具体的には  $0.2 \mu\text{m}$  以上にあるほとんどの SPP にはコントラストがありませんが、詳細な分析のために見つけやすくするために、わずかに対照的な SPP を選択した。これらの SPP の TEM/明視野像および回折パターンを図 4-9 (b) - (d) に示す。

図 4-9 (b) の SPP-A の回折パターンは広いリングを示しており、SPP-A が細粒の多結晶またはアモルファスであることを示している。

図 4-9 (c) の SPP-B の回折像は、多くのぼやけたスポットを示しており、SPP-B が細粒の多結晶で構成されていることを示している。同様の酸化アモルファス SPP が未照射の Zr-1.5Sn-0.3Cr 三元モデル合金およびジルカロイ-4 の外面近くでも観察されたため、SPP-B の形態変化が酸化の際に発生する可能性がある[19,26]。SPP-C は monoclinic-および tetragonal-ZrO<sub>2</sub> 混合回折パターンを示した。

この研究で使用した Zircaloy-2 と同様に Zr-Fe-Cr タイプ SPP を含む Zircaloy-4 に関して  $400^\circ\text{C}$  の蒸気による腐食試験結果が報告されている。まず、SPP からの鉄の溶解と酸化は、酸化物層での圧縮応力の形成と周囲の正方晶 ZrO<sub>2</sub> 相の安定化に寄与する可能性がある。その後、酸化時間が長くなると、SPP からの鉄とクロムの溶解が進行する。過度の応力は tetragonal-ZrO<sub>2</sub> から monoclinic-ZrO<sub>2</sub> への相転移を引き起こす。さらに、SPP 中の鉄が周囲の酸化物マトリックスに完全に溶解した後、SPP 中のクロムも徐々に周囲から酸化される[20]。このプロセスは、SPP-C の形態変化が合金元素の枯渇によっても引き起こされていることを示唆している。

この研究で使用された非照射試料と同じ材料を使用した以前の研究では、金属酸化物界面の近くに非酸化状態のアモルファス SPP は観察されなかった[26]。それにもかかわらず、SPP-A の回折パターンがぼやけたリングを示したことは興味深い。この結果は、イオン照射が非酸化 SPP のアモルファス化を促進する可能性があることを示唆している。

これらの領域の EDX 分析の結果を表 4-6 にまとめる。測定された酸素濃度には大きな誤差があるが、SPP-A の酸素濃度は他の 2 つの SPP よりもはるかに低くなっている。これらの結果は DF イメージと一致しており、SPP-B および C とは異なり、SPP-A は非酸化であると見なされる。対照的に、SPP-B と C はどちらも、酸素濃度が SPP-A の約 3 倍であり、これらの SPP は酸化状態にあると推測される。未照射の試料は、金属酸化物界面よりも表面での SPP の酸化が顕著であり、この傾向は照射によって変化しない。SPP-A の鉄濃度はクロム濃度とほぼ同じだが、SPP-B と C の両方の鉄濃度はクロム濃度の約 4 分の 1 である。この結果は、SPP の酸化が進むにつれて、鉄がクロムよりも速く ZrO<sub>2</sub> マトリックスに溶解したことを示唆しており、未照射の酸化膜に関する以前の研究結果と一致している[20]。

### 4.3.3 酸化膜における合金成分の挙動

図 4-10 (a) - (e) に SIMS による酸化膜中の合金成分である Zr, Sn, Fe, Cr および Ni の相対 2 次イオン強度を示す。相対 2 次イオン強度は、合金成分によらず表面から深さ 1  $\mu\text{m}$  付近で減少した。これは酸化膜と金属との境界に相当する。以下に各元素の相対的な 2 次イオン強度の詳細な挙動を説明する。

#### (a) Zr

図 4-10 (a) に Zr の相対 2 次イオン強度を示す。Zr の相対 2 次イオン強度は、イオン照射の有無に関係なく表面から約 1.0 $\mu\text{m}$  の範囲で一定であり、約 1.0~1.3 $\mu\text{m}$  の深さで減少した。さらに、1.3  $\mu\text{m}$  の深さからは一定となった。ここで、SIMS 分析によって決定された 2 次イオン強度は、元素濃度だけでなく、イオン化効率によっても影響を受ける。そこで、主成分である深さ 1.0  $\mu\text{m}$  付近 (ジルコニウム界面) の 2 次イオン強度の大きな変化は、Zr 濃度の変化によるものではなく、それは界面での酸化状態の違いによるものと考えられる。

#### (b) Sn

図 4-10 (b) に Sn の相対 2 次イオン強度を示す。相対 2 次イオン強度は Zr の場合と同様に、表面から約 1  $\mu\text{m}$  までの深さ範囲で一定であり、深さ約 1.0 から 1.3  $\mu\text{m}$  にかけて減少した。この傾向はイオン照射の有無にかかわらず認められた。さらに、相対 2 次イオン強度は深さ 1.3  $\mu\text{m}$  から、表面よりも低い値で一定となった。イオン照射したサンプルと非照射サンプルの相対 2 次イオン強度は、表面から約 1.0  $\mu\text{m}$  の深さ範囲、すなわち、酸化膜内で一定であり、有意な差異はみられなかった。

#### (c) Fe

図 4-10 (c) に Fe の相対 2 次イオン強度を示す。未照射サンプルについては、Fe の相対 2 次イオン強度は表面から約 0.7  $\mu\text{m}$  までの深さ範囲で一定であり、深さ約 0.7  $\mu\text{m}$  から 1.3  $\mu\text{m}$  にかけて減少した。さらに、深さ 1.3  $\mu\text{m}$  より深い範囲にて再び一定となった。Fe の場合、相対的 2 次イオン強度が表面付近から変化し、変化がみられた深さ範囲は Sn の場合よりも広範囲であった。この結果は、酸化膜中での Fe の酸化が徐々に起こっていることを示唆している。

イオン照射したサンプルでは表面付近のイオン強度が一定である領域はわずかで、表面付近から約 1.3 $\mu\text{m}$  の深さにかけて徐々に減少した。また、イオン照射サンプルの相対的 2 次イオン強度は、表面から深さ約 1.0  $\mu\text{m}$  の範囲にて、未照射サンプルより小さくなる傾向がみられた。

#### (d) Cr

図 4-10 (d) に Cr の相対 2 次イオン強度を示す。イオン照射の有無にかかわらず、Cr の相対 2 次イオン強度は、表面から深さ約 0.1  $\mu\text{m}$  にかけて急激に減少し、深さ 0.1  $\mu\text{m}$  から約 0.5  $\mu\text{m}$  にかけて増加した。続いて、深さ約 0.5  $\mu\text{m}$  から約 1.0  $\mu\text{m}$  にかけて徐々に減少した。また、イオン照射サンプルの相対 2 次イオン強度は、深さ約 0.5  $\mu\text{m}$  から約 1.0  $\mu\text{m}$  の範囲にて、非照射サンプルに比べて小さくなる傾向がみられた。

#### (e) Ni

図 4-10 (e) に Ni の相対 2 次イオン強度を示す。未照射サンプルの相対 2 次イオン強度は表面から約 1.5  $\mu\text{m}$  の深さにかけて減少した。特に、深さ約 0.1  $\mu\text{m}$  から約 0.5  $\mu\text{m}$  では、ほぼ一定の割合で減少した。一方、深さ 1.5  $\mu\text{m}$  より深い範囲では一定であった。

イオン照射したサンプルでは、相対 2 次イオン強度は表面から深さ約 1.5  $\mu\text{m}$  のまでほぼ直線的に減少した。Fe の場合と同様に、イオン照射サンプルでの相対 2 次イオン強度は、未照射サン

プルの場合に比べて全体的に低くなる傾向がみられた。

以上より、Zr および Sn の相対 2 次イオン強度については、イオン照射サンプルおよび非照射サンプルで有意差はみられなかった。一方、Fe, Cr および Ni の相対 2 次イオン強度については、イオン照射サンプルでは非照射サンプルに比べて小さくなる傾向がみられた。

## 4.4 考察

### 4.4.1 酸化膜特性に及ぼすイオン照射の影響

図 4-3 に示すように、XRD の結果は、300°C で最大 3.7 dpa の 3 MeV ジルコニウムイオンを照射すると、ジルカロイ-2 の酸化膜で monoclinic-ZrO<sub>2</sub> の結晶性が向上し tetragonal-ZrO<sub>2</sub> が安定化したことを示している。また、照射による酸化膜の劣化は確認されなかった。この結果は、既往の研究を参照して以下で検証される。これまでの研究では、正方晶の形成と照射による結晶の安定化について説明してきた。さらに、照射により水素拡散の遅いバリア層が形成されていることが示唆された。Sickafus らは、monoclinic-ZrO<sub>2</sub> に 120K 以上で 340 keV のキセノンイオンを照射すると、対称性の高い tetragonal または cubic-ZrO<sub>2</sub> への変化が起きたことを報告している[46]。彼らはまた、680 dpa までの照射試験を実施し、ZrO<sub>2</sub> のアモルファス化は確認されなかったとしている[46]。一方、Takagi らは、蒸気腐食によりジルカロイ-2 と GNF-Ziron に予備的に酸化膜を形成し、8 MeV のジルコニウムイオンまたは 4 MeV の酸素イオンを 3 dpa まで照射した。その結果、酸化膜中の ZrO<sub>2</sub> のアモルファス化は確認されず、tetragonal-ZrO<sub>2</sub> の比率が大幅に増加したと報告している[47]。軽水炉の運転温度でイオン照射を行った本研究の XRD の結果は、これらの以前の研究の結果とかなりよく一致している。本研究で tetragonal-ZrO<sub>2</sub> がこれほど大量に生成されなかった理由は、照射温度での安定性に関係している可能性がある[48]。また、高木らは、酸化膜内部での重水素濃度が低い「バリア層」を確認した。さらにイオン照射によりバリア層の厚みが増したことを報告している[47]。tetragonal-ZrO<sub>2</sub> は、特に金属酸化物界面の近くで、ジルコニウム合金の浸漬試験後に観察されている[19,20,46]。tetragonal-ZrO<sub>2</sub> の密度が高いと、monoclinic-ZrO<sub>2</sub> の場合よりも水素拡散速度が遅くなると考えるのが自然である。

### 4.4.2 酸化膜中の SPP および合金元素のイオン照射下での挙動

図 4-6 に示したように、未照射の試料では暗いコントラストの SPP が観察されたが、イオン照射後のサンプルでは観察されなかった。ジルカロイ-2 の酸化膜に対する重要な照射効果の 1 つは、酸化した SPP からの合金元素の溶解を促進することであると考えられる。酸化膜ではなく金属側の現象ではあるが、同様の挙動として、中性子照射によって SPP から Fe や Ni の枯渇が報告されている[49]。また、中性子照射やイオン照射後の蒸気中で形成される酸化膜の挙動であるが、酸化した SPP での Fe/Cr 濃度比の減少が報告されている[37]。特にナノ結晶 SPP では、組成が大きく変化するとされている[37]。

図 4-9 (a) の STEM 観察から、金属酸化物界面付近の酸化膜に、SEM で観察された明コントラスト SPP に対応する SPP が観察された。さらに、暗いコントラストの SPP は SEM では観察されなかったが、STEM/EDX マッピングでは鉄とクロムの濃縮として観察された。暗いコントラストで鉄およびクロムが濃縮された領域は SPP の痕跡であると推定される。SPP の成分が酸化膜のマトリックスに溶解し、ZrO<sub>2</sub> に同化するため、SREM では酸化 SPP は観察されなかったと考えられる。実際に、表 4-6 に示す STEM と EDX の結果から、酸化膜の表面近くでの鉄およびクロムが豊富な領域は、金属酸化物界面近くの SPP の領域よりも低くなっている。さらに、図 4-9 (d) に示す酸化膜の表面近くの鉄およびクロムに富む領域のナノ電子回折画像は、ZrO<sub>2</sub> のそれと区別がつかない。STEM-DF 像で観察されるように、鉄とクロムが濃縮されている暗いコントラスト

の領域は、もはや SPP の構造を有していないと考えられる。

一方、図 4-8 に示す結果は、変位による損傷が明るいコントラストの SPP から暗いコントラストの SPP に変化しないことを示している。つまり、酸化ジルコニウムに囲まれていても、合金元素の酸化は進行しない。(i) イオン照射後の試験片で SPP の酸化が進まなかった理由は、試験環境が真空であり、(ii) SPP の酸化には酸素供給が必要であると考えられる。それどころか、この結果は、酸化された合金元素が、酸素供給がない場合でも、照射下で SPP からマトリックスに溶解することを示している。酸化膜中の SPP の変化は、SPP の 2 段階の酸化と、酸化された SPP から  $ZrO_2$  への合金元素の拡散を経ることが分かった。

ここでは、 $ZrO_2$  に溶解した合金元素の影響を推定する。水素吸収への影響が挙げられる。合金への水素侵入のモデルが提案されている。これは、水和経路と薄い酸化物層による物理的障壁の 2 つのコンポーネントで構成されている。物理的障壁は、酸化物と合金の間の界面近くの経路の端にあり、 $H^+$  の状態への侵入が考えられる[37]。

図 4-11 に示したように、 $ZrO_2$  に溶解した鉄、クロム、ニッケルなどの合金元素の影響をコンピュータシミュレーション[26]により調査した。その結果、鉄とクロムを含む  $ZrO_2$  は、合金元素を含まない  $ZrO_2$  およびニッケルを含む  $ZrO_2$  に比べて水素拡散係数が小さいと評価された[26]。この結果は、照射損傷が酸化膜中の水素拡散の抑制に寄与する可能性があることを示している。

#### 4.4.3 酸化膜中の合金元素の酸化および還元挙動

図 4-7 に示すように、明るいコントラストの SPP は、照射されていない標本の場合と比較して、存在量がわずかに増加しているように見えた。SIMS 分析の結果から、照射ありと照射なしの SPP の分布の違いを確認した。図 4-10 に示す SIMS の結果から、鉄とクロムの 2 次イオン強度は、イオン照射された酸化膜の場合、照射されていない膜の場合と比較してわずかに減少する傾向がみられた。4.3 項では、SIMS 分析によって決定された 2 次イオン強度は、元素濃度だけでなくイオン化効率にも影響されると述べた。2 次イオン強度が濃度のみによるものである場合、プロファイルはどこかで反転する必要があるが、その仮定は確認されていない。また、 $PbO$  または  $TiO_2$  を含む  $SiO_2$  の例として、アルゴンイオンの照射による鉛またはチタンの還元が報告されている[50]。したがって、未照射の試料と比較して 2 次イオン強度が低下していることは、酸化状態の合金元素の存在量が低下していることを示していると考えられる。さらに、SIMS の結果は、少なくとも照射のみでは、鉄とクロムが酸化しないことを示している。この結果は、SEM 観察の結果に対応している。

290°C の  $LiOH$  水試験と 400°C の蒸気試験によって形成された酸化膜中の合金元素の酸化状態は、シンクロトロン X 線を使用した X 線吸収端構造分光法 (XANES) によって評価されている。[36]。その評価によると、鉄とクロムは酸化状態だが、ニッケルは金属状態であり[36]、合金元素の酸化状態と水素吸収の関係を示唆している。一度酸化された合金元素の還元が水素吸収に影響を与える可能性がある。

#### 4.5 結論

中性子照射による変位損傷がジルカロイ合金の水素ピックアップに及ぼす影響を推定するために、ジルカロイ-2 試料に、高温水中での腐食後、300°C で最大  $1.3 \times 10^{20}$  ions/m<sup>2</sup> の 3MeV  $Zr^{2+}$  イオンを照射し、酸化膜と SPP の XRD, SEM, TEM および STEM 観察を行った。これらの観察結果は以下のように要約される。ジルカロイ-2 の酸化膜の結晶性は、イオン照射により向上する。また、酸化膜の照射により正方晶の  $ZrO_2$  が生成する傾向があることが確認された。

さらに、酸化膜の断面の SEM 観察は、イオン照射された酸化膜における SPP の数が、照射されていない酸化膜におけるものよりも少ない傾向があることを示している。SPP から酸化膜への

合金元素の溶解は、変位損傷によって助長されると推定された。最後に、イオン照射された酸化膜中の鉄とクロムの相対的な2次イオン強度は、照射されていない酸化膜の場合よりも低くなる傾向がみられた。言い換えれば、合金元素の存在量は、イオン照射によって減少した。なお、変位損傷による酸化膜の劣化は確認されなかった。むしろ、変位損傷は、酸化膜への鉄とクロムの合金元素の溶解を促進し、水素の拡散係数を低下させる可能性がある。水素の吸収に寄与する要因の1つは、一度酸化された合金元素の還元と考えられる。

表 4-1: 供試材の組成 (wt.%)

	Sn	Fe	Cr	Ni	Zr
Zircaloy-2	1.33	0.17	0.10	0.06	balance

表 4-2: 高温高圧水浸漬試験の条件

Temperature (°C)	288
Water pressure (MPa)	8.3
Test time (h)	1000
Conductivity (μS/cm)	< 0.1 (approximately, < 0.06)
Dissolved oxygen (ppm)	8 (inlet)
Pressure vessel capacity (L)	2
Water supply speed (L/h)	5

表 4-3: イオン照射条件

Accelerator	1.7 MV Tandetron™, Cockcroft Walton type, High Voltage Engineering Europe Co.
Irradiation ion	3.0 MeV Zr <sup>2+</sup>
Temperature (°C)	300
Dose(ions/m <sup>2</sup> )	3.6×10 <sup>19</sup> , 1.3×10 <sup>20</sup>

表 4-4: 損傷量の計算条件[43,44]

Target	ZrO <sub>2</sub>	Zr	
Density(g/cm <sup>3</sup> )	5.6	6.5	
Zr(eV)	60	40	
O (eV)	30	-	
Damage(dpa)	3.6×10 <sup>19</sup> ions/m <sup>2</sup>	3.4	7.9
	1.3×10 <sup>20</sup> ions/m <sup>2</sup>	12.5	28.7

表 4-5: X線回折条件

Analyzer	2D micro-diffraction XRD system: RINT-RAPID II, Rigaku Corp.
X-ray source	Co(K $\alpha$ )
Power	40 kV, 30 mA
Monochromation	Monochromator(K $\alpha$ )
Detector	Imaging plate
Measurement method	Reflection method
Collimator	$\phi$ 300 $\mu$ m
$\omega$ angle	20~25 $^{\circ}$ ( 2 $^{\circ}$ sec $^{-1}$ )
$\phi$ angle	Rotating ( 1 $^{\circ}$ sec $^{-1}$ )
Measurement time	30 min

表 4-6: SPP および酸化膜の組成 STEM/EDX(at.%)

	Fe	Cr	Ni	Sn	Zr	O*
SPP-A (near M-O interface)	20.7	23.1	0.9	0.6	41.0	13.7
SPP-B (near surface)	4.1	15.1	1.1	-	37.1	42.6
SPP-C (near surface)	2.0	8.9	-	0.1	52.4	36.6
Oxide film (near M-O interface)	0.2	0.1	-	0.6	64.8	34.3
Oxide film (near surface)	-	-	0.1	0.4	60.2	39.3

\*Measurement results have a large margin of error.

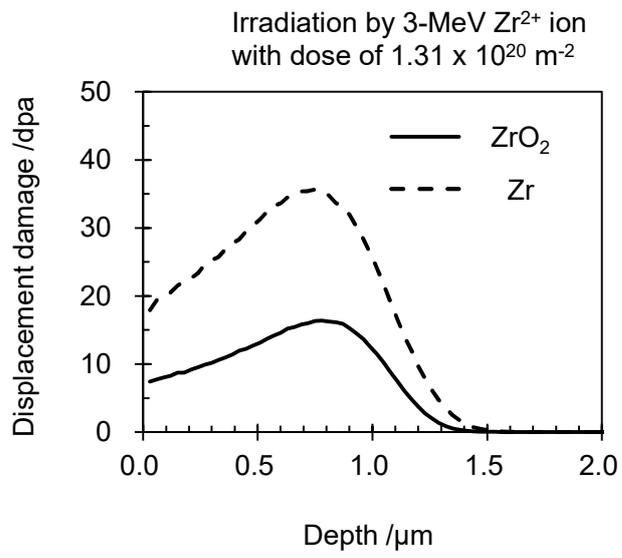


図 4-1: 3.0 MeV Zr イオン照射による深さ方向の損傷量分布

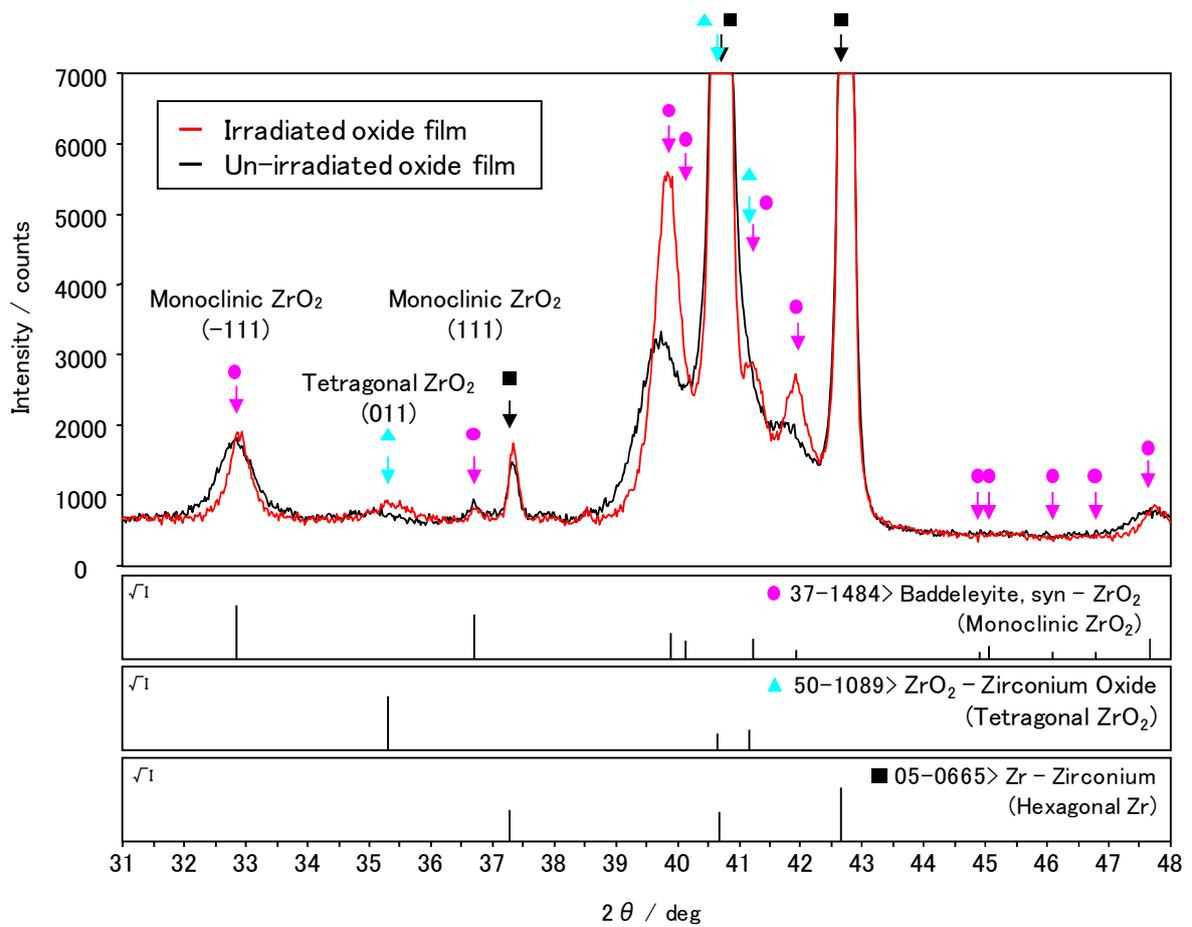
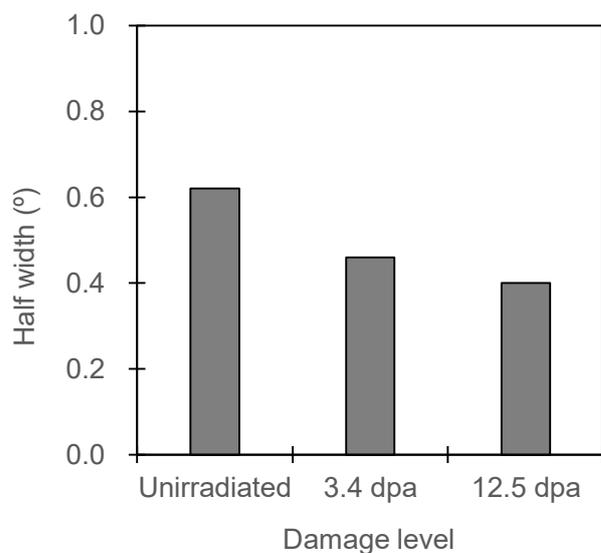
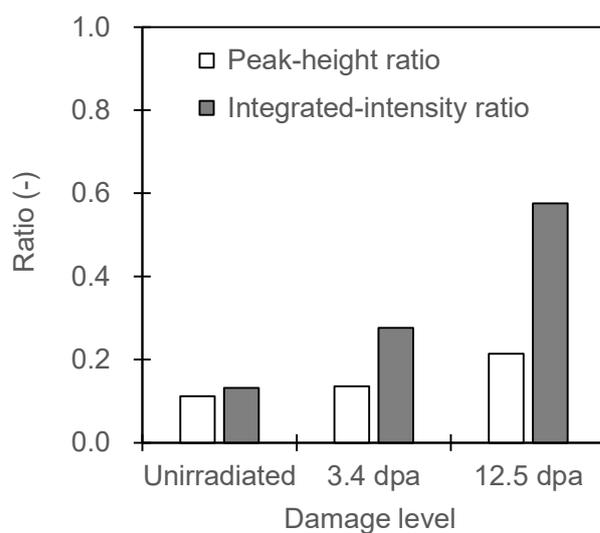


図 4-2: イオン照射後のジルカロイ-2 酸化膜の X 線回折測定結果  
照射イオン: 3 MeV  $Zr^{2+}$ , 照射温度: 300°C, 損傷量: 12.5 dpa (ターゲットが  $ZrO_2$  の場合)

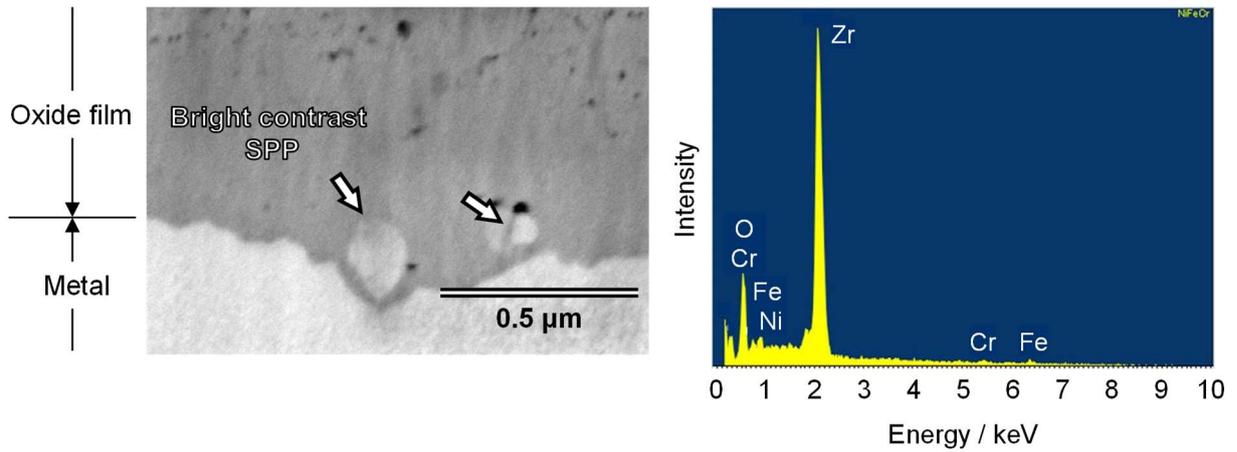


(1) monoclinic-ZrO<sub>2</sub> (-111) 回折波の半値幅

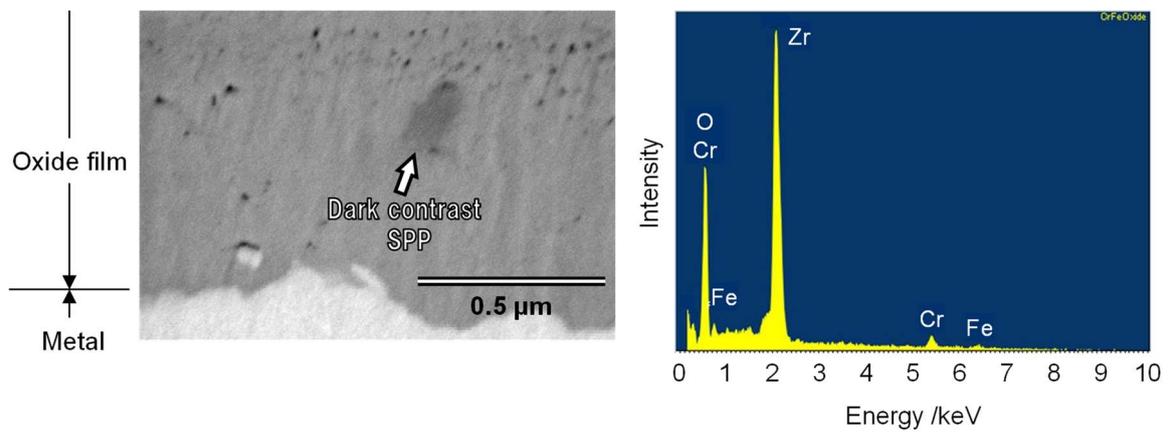


(2) ピーク高さおよびピーク面積  
(monoclinic ZrO<sub>2</sub>(-111) 回折ピークに対する tetragonal ZrO<sub>2</sub>(011) 回折ピークの比率)

図 4-3: イオン照射による結晶性の変化  
(損傷量はターゲットを ZrO<sub>2</sub> とした場合の値)

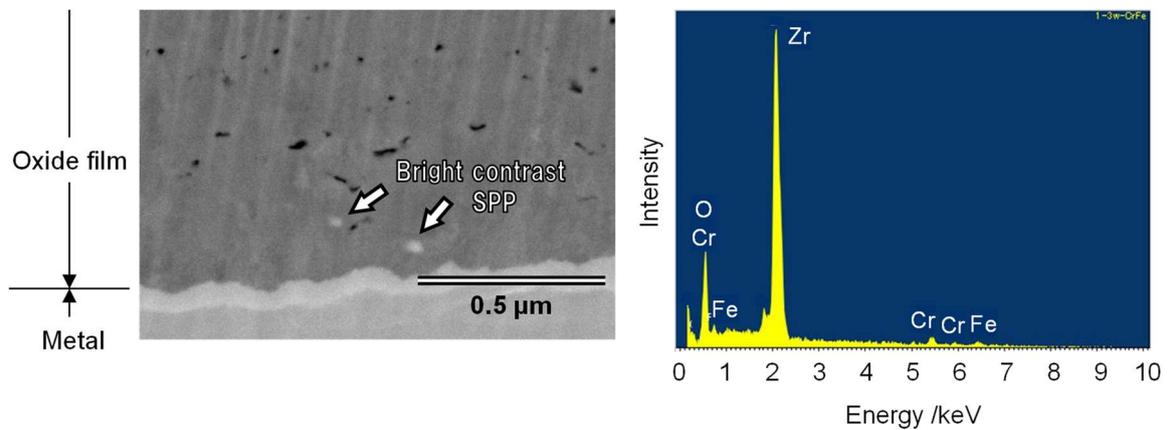


(a) 明るいコントラストの SPP



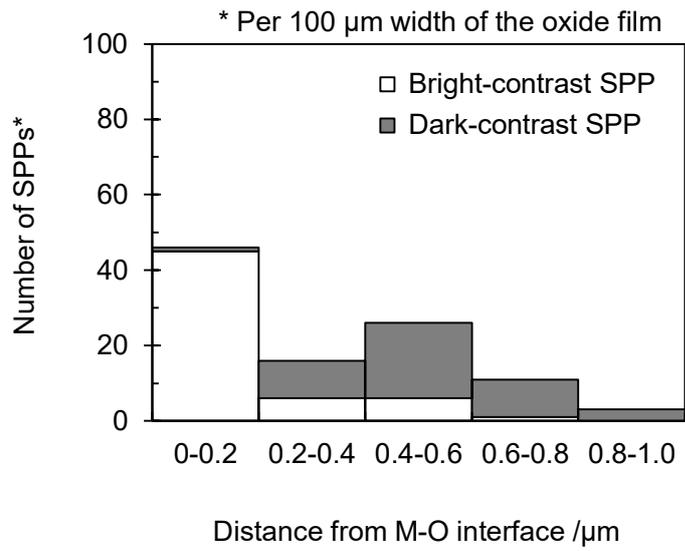
(b) 暗いコントラストの SPP

図 4-4: 酸化膜断面の反射電子 SEM 像 (非照射ジルカロイ 2)

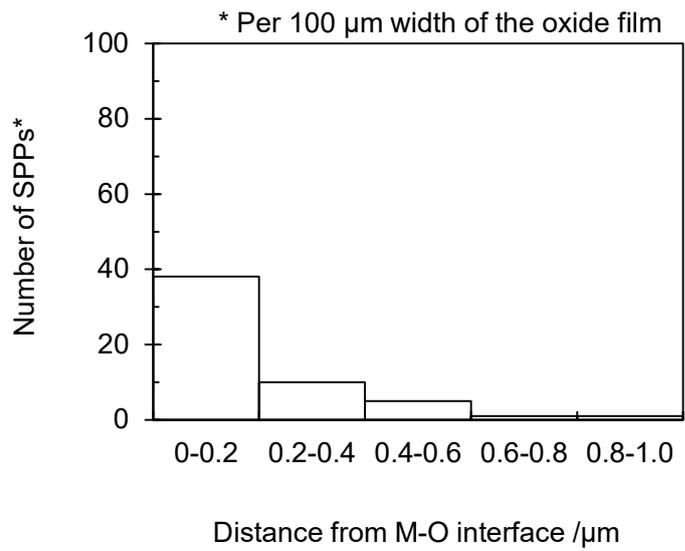


(a) 明るいコントラストの SPP

図 4-5: 酸化膜断面の反射電子 SEM 像 (イオン照射ジルカロイ 2)

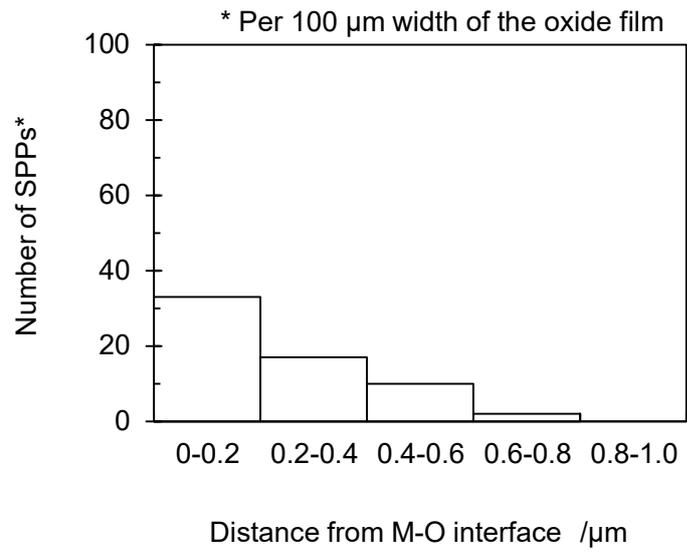


(a) 未照射



(b) 3.4 dpa イオン照射後

図 4-6(1): 酸化膜中の SPP の分布



(c) 12.5 dpa イオン照射後

図 4-6(2): 酸化膜中の SPP の分布

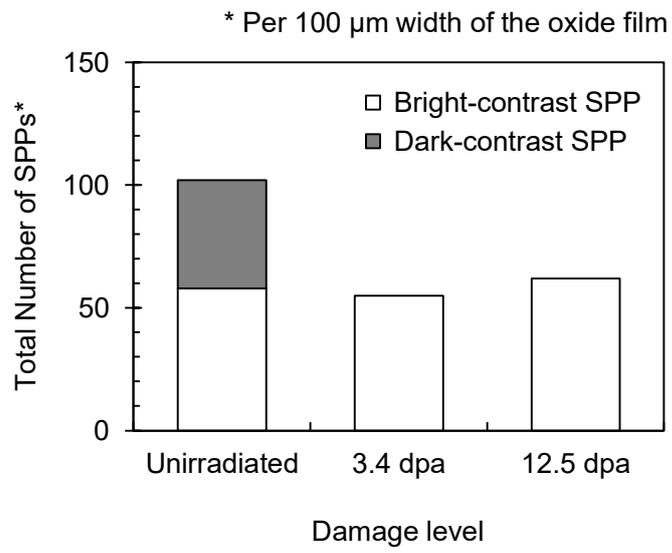


図 4-7: 酸化膜にて観察された SPP 数の損傷量依存性

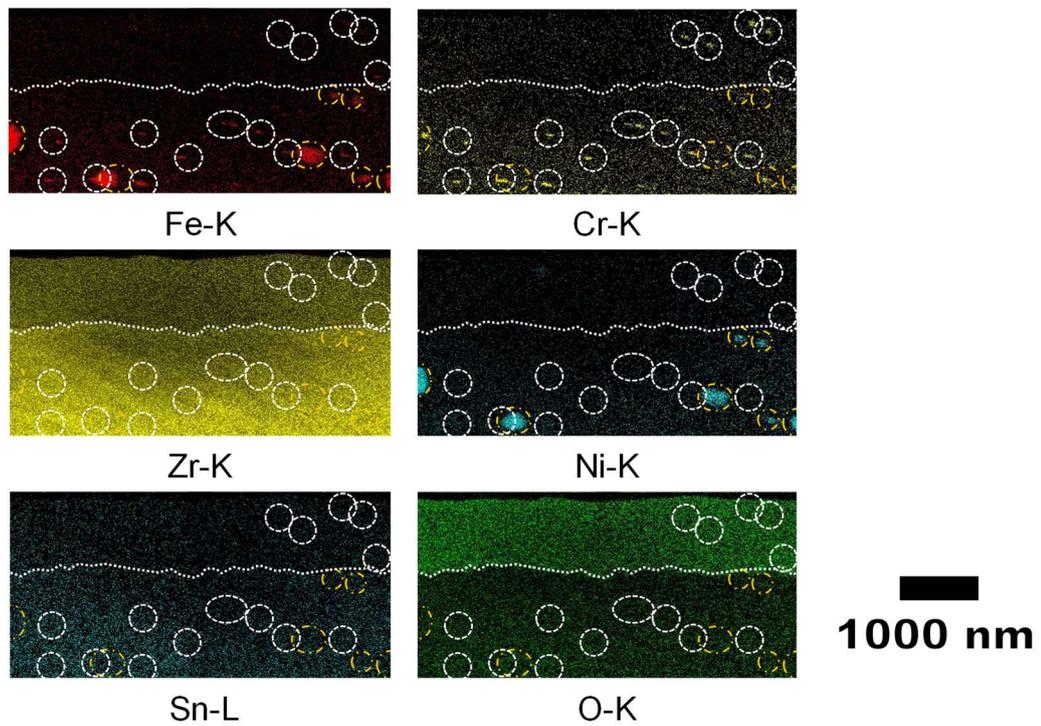
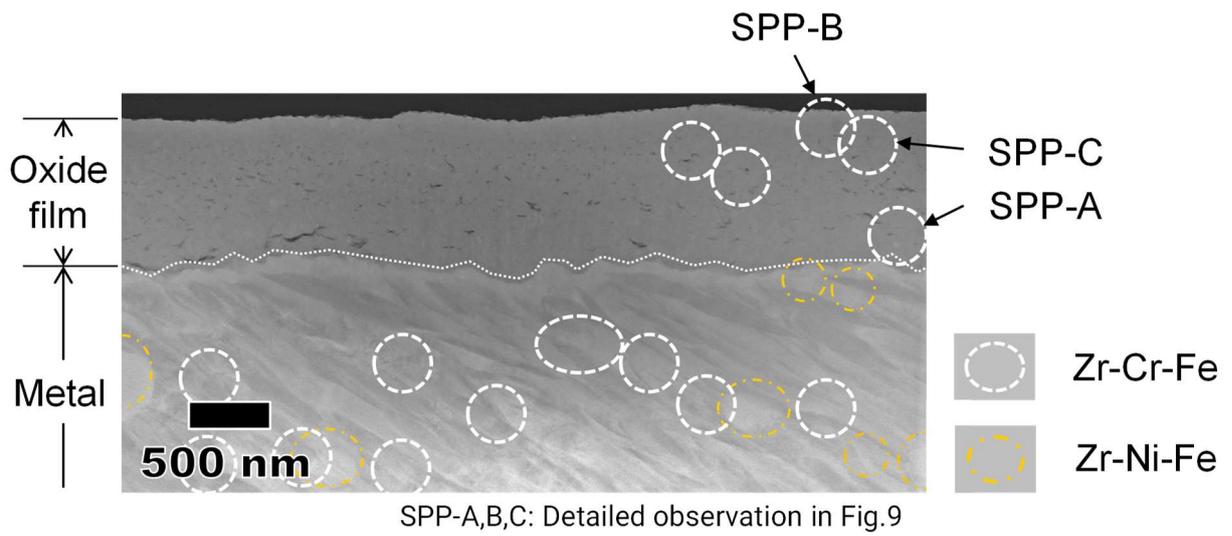
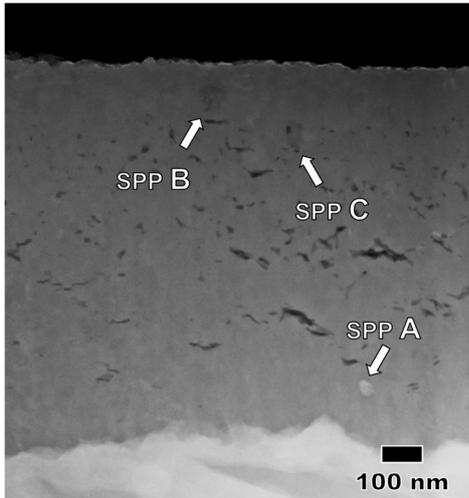
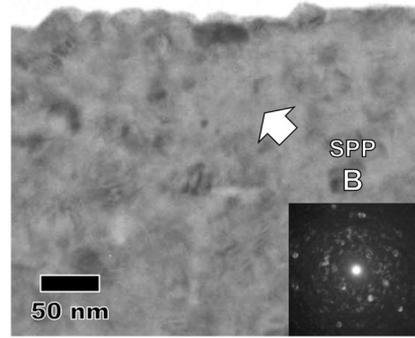


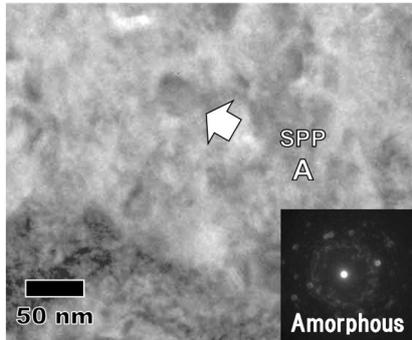
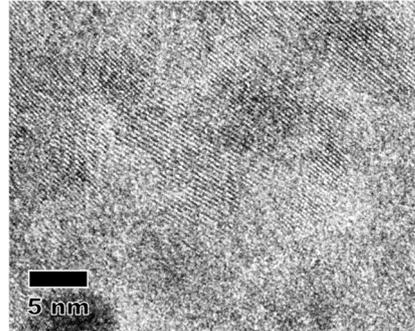
図 4-8: イオン照射した表面近傍断面の STEM/DF 像および EDX 元素マップ  
 照射イオン: 3 MeV  $Zr^{2+}$ , 照射温度: 300°C, 損傷量: 3.4 dpa (ターゲットが  $ZrO_2$  の場合)



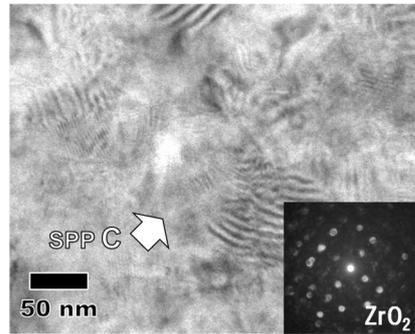
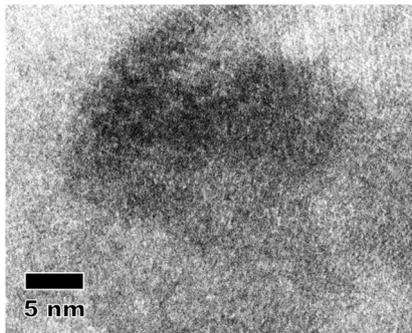
(a) 酸化膜断面(STEM 暗視野像)



(c) SPP-B の TEM 明写像, 高分解能像およびナノ電子像



(b) SPP-A の TEM 明写像, 高分解能像およびナノ電子像



(c) SPP-C の TEM 明写像, 高分解能像およびナノ電子像

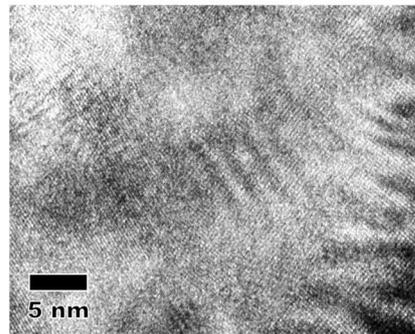
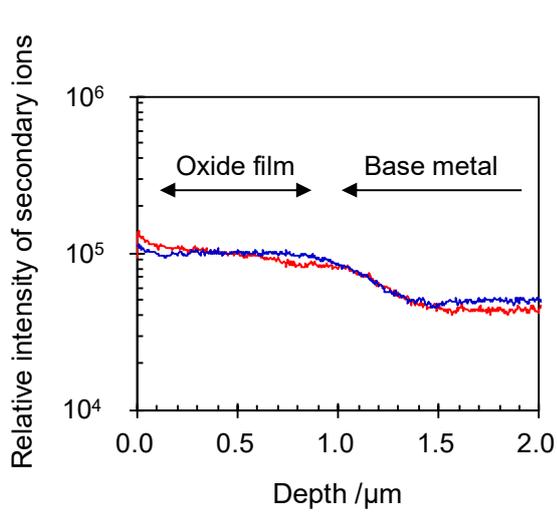
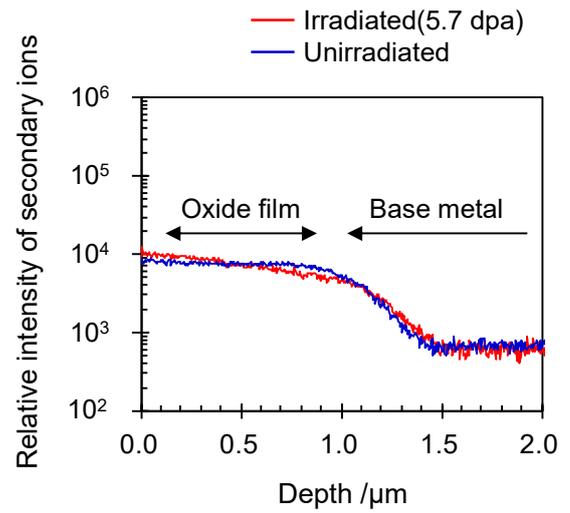


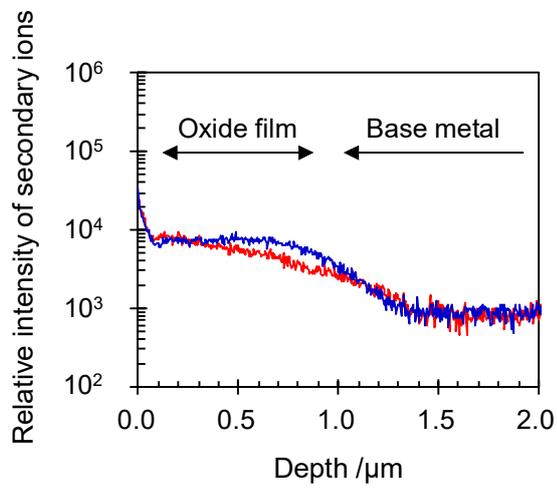
図 4-9: 酸化膜にて観察された SPP の STEM 像および TEM 像  
照射イオン: 3 MeV  $Zr^{2+}$ , 照射温度: 300°C, 損傷量: 3.4 dpa (ターゲットが  $ZrO_2$  の場合)



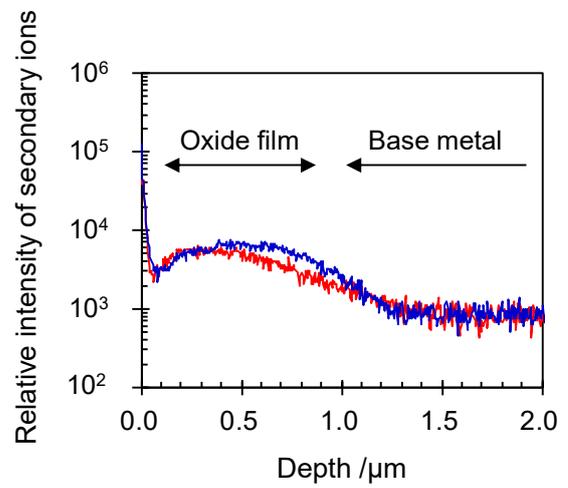
(a) Zr



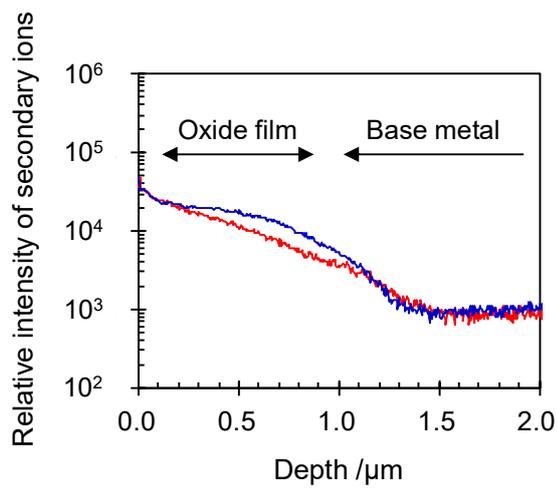
(b) Sn



(c) Fe



(d) Cr



(e) Ni

図 4-10: ジルカロイ 2 評価サンプル表面近傍の相対 2 次イオン強度  
照射イオン: 3 MeV  $Zr^{2+}$ , 照射温度: 300°C, 損傷量: 12.5 dpa (ターゲットが  $ZrO_2$  の場合)

## 5. ジルコニウム合金酸化膜における水素の拡散挙動

### 5.1 緒言

前章では酸化膜の劣化はみられなかったものの、酸化膜が関係した照射損傷の影響として、拡散パスにて形成されたトラップサイトによる水素の拡散への影響が考えられる。

本章では酸化膜中を移動する水素の照射欠陥によってトラップされる可能性とその影響を検討することを目的とした。表面に酸化膜を形成したジルコニウム合金にイオンを照射した後、重水素を注入し、昇温脱離分析法により水素の脱離挙動を評価した。

### 5.2 実験方法

試験条件を表 5-1 に示す。高温高圧純水中にてジルコニウム合金に酸化膜を形成し、重イオン照射試験、水素注入試験により照射欠陥形成と水素吸収が起こる環境を模擬した。続いて、これらの重イオン照射および水素注入後のサンプルに対して昇温脱離分析を実施し、重水素の脱離挙動から水素吸収挙動に及ぼす照射損傷の影響を評価した。

#### 5.2.1 供試材料

供試材料としてジルカロイ 2 の厚さ 0.5 mm の板材を用いた。この板材を 10×5 mm の形状に加工した後、290℃の高温高圧純水中に 720 h 浸漬して酸化膜を形成させた。腐食時間をもとに、酸化膜の厚さは約 0.6 μm と求められた。

#### 5.2.2 イオン照射試験

イオン照射試験は九州大学応用力学研究所設置のタンデム型加速器を用いて実施した。照射イオンは Ni<sup>3+</sup> とし、3.2 MeV に加速した。照射温度は 300 °C、損傷量は 0.5 dpa とした。

図 5-1 に SRIM[42]による損傷量分布とイオン濃度分布を示す。計算では、ターゲットは純 Zr および厚さ 0.6 μm の ZrO<sub>2</sub> 層からなるものとした。表 5-2 に損傷量の計算条件を示す。計算では、Zr および O のはじき出しエネルギーをそれぞれ 25 eV および 28 eV とした。図 5-1 からは、損傷は深さと共に増加し深さ約 1.4 μm で最大となった。一方、Ni イオンは損傷領域よりも深い位置に注入され、深さ約 1.9 μm で最大となった。酸化膜に 0.5 dpa 照射した際の、ZrO<sub>2</sub> 側での Ni 濃度は 0.01 at.%未満であり、酸化膜中での欠陥形成および水素拡散に及ぼす注入イオンの影響は小さいと考えられる。

#### 5.2.3 重水素注入

イオン照射試験に続いて重水素の導入では、D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを 5 keV および 30 keV に加速して 300 °Cにて注入した。ここで、水素ではなく重水素を用いたのは、雰囲気中に豊富に存在する水素による分析への影響を回避するためである。注入量は 1×10<sup>21</sup> ions/m<sup>2</sup>とした。図 5-2 に重水素の深さ方向分布および損傷量を、前項の Ni イオン照射によるものと共に示す。表面近傍の狭い領域では注入による損傷が形成された。注入エネルギーが 5 keV および 30 keV の条件での注入深さは、濃度が最大値となる深さとしてそれぞれ 40 nm および 105 nm 付近であり、いずれも損傷領域よりも深い位置に注入された。

#### 5.2.4 昇温脱離分析

昇温脱離分析は注入元素分析装置を用いて実施した。図 5-3 に装置の概略図を示す。この装置は石英ガラス製窓の付いた加熱チャンバー、赤外線加熱炉、四重極質量分析計、標準

He リークおよび真空ポンプから構成される。上述の試料を加熱チャンバー内にセットして  $1 \times 10^{-5}$  Pa 程度の真空にした後、窓を介して赤外線加熱により室温から 1000 °C まで 1 °C/s で昇温し、放出される重水素 ( $D_2$ ,  $m/z=4$ ) の量としてイオン電流を測定した。予め He 標準リークによるイオン電流値を求め、He と  $D_2$  の変換効率および各測定でのイオン電流値をもとに D 原子数に換算した。

## 5.3 結果

### 5.3.1 重水素の昇温脱離曲線

図 5-4 に重水素を注入した酸化膜付試料での重水素の熱脱離曲線を示す。5 keV にて重水素注入した試料（以下、05k0d 試料）では、脱離速度が 200 °C 付近から増加し、300 °C 付近にてピークが確認された。脱離速度は 400 °C 付近で極小となったが、500 °C 付近で再びピークを示した。30 keV にて重水素注入した試料（30k0d 試料）では、脱離量は先の試料と同様に 200 °C 付近から 300 °C にかけて増加した。30k0d 試料では、05k0d 試料で確認されたような 400 °C 付近での極小はみられず、300 °C 付近から 500 °C 付近にかけて緩やかに減少した。Ni イオンを 0.5 dpa 照射した後に 5 keV にて重水素注入した試料（以下、05k1d 試料）では、100 °C 付近から 300 °C にかけて脱離速度が増加し 300 °C から 500 °C 付近にかけて緩やかに減少した。05k1d 試料では、05k0d 試料のような 400 °C 付近での極小は確認されなかった。また、05k1d 試料では、05k0d および 30k0d 試料に比べて脱離速度が大きい傾向がみられた。昇温により重水素の脱離曲線が得られたが、定量的に比較するため、ピーク分離を行った。

### 5.3.2 ピーク解析

#### (1) ピークフィッティングと分離

図 5-5 に、05k1d 試料を例に、脱離曲線をフィッティングし、個別のピークに分離した結果を示す。05k1d 試料では、292 °C、428 °C および 489 °C にピーク分離された。

図 5-6 に分離した各ピークのピーク温度およびピーク高さを示す。若干の温度のずれはあるものの、脱離曲線は約 320 °C（ピーク A）、435 °C（ピーク B）および 490 °C（ピーク C）のピークに分離された。

ピーク A は重水素の注入温度である 300 °C 付近にて確認されたことを考慮すると、拡散パスに関係したトラップサイトからの脱離と考えられる。なお、05k1d 試料では、ピーク A が他の条件のピーク A と比較して 20~30 °C ほど小さい傾向がみられた。しかし、同じ条件の繰り返しでも同等程度のピーク温度の差異がみられることがあり、重イオン照射の影響ではなく、試料の加熱や温度測定による誤差と考えている。05k0d 試料では、ピーク A およびピーク C として、それぞれ 323 °C および 474 °C 付近のピークに分離された。30k0d 試料では、ピーク A、ピーク B、ピーク C として、それぞれ 342 °C、442 °C、500 °C 付近のピークに分離された。

ピーク B は、05k0d 試料では確認されず、30k0d 試料にて確認された。5keV および 30keV 注入での注入深さは、それぞれ 40 nm および 170 nm であり、ピーク B は 40 nm よりも深い位置からの脱離と考えられる。深さ 40 nm 付近にて水素の拡散に関する特性が変化すると考えられる。また、ピーク B は、5keV での注入であるにも関わらず、05k1d 試料でも確認された。重イオン照射によりピーク B に関係したトラップが新たに形成されたと考えられる。ここで、ジルコニウム合金の酸化膜は表面側の水素を拡散し易い非バリア層と金属側

の水素を拡散しにくいバリア層からなり、イオン照射した酸化膜ではバリア層の厚さが増加するという報告がある[51]。ピーク B がバリア層からの脱離と仮定すると、今回の 435 °C ピークは、非バリア層の一部が重イオン照射によりバリア層に変化した可能性も考えられる。

ピーク C は 5 keV および 30 keV 注入の両方にて確認された。その脱離速度は 5 keV に比べて 30 keV の方が大きかったことから、関係するトラップは注入深さによらず存在していると考えられる。高温まで脱離されないことから、拡散に寄与しないトラップサイト、例えば、拡散パスから離れた位置にある既存欠陥からの脱離等の可能性が考えられる。

## 5.4 考察

### 5.4.1 重水素注入時の拡散および放出の影響

図 5-7 に D<sub>2</sub> としての総脱離量および分離したピークによる脱離量を示す。脱離量は脱離曲線および分離したピークを積算して求めた。注入量(2 × 10<sup>21</sup> atoms/m<sup>2</sup>)に対して総脱離量が顕著に小さいのは、D<sub>2</sub> (m/z = 4) ではなく、DH (m/z = 3) の形態で測定される重水素が相当量あるためと考えられる。そこで、脱離の絶対量ではなく、相対比較により照射の影響を評価した。図 5-7 に示すように、同じ量の重水素を注入したにも関わらず、05k0d 試料の脱離量に比べて 30k0d 試料や重イオン照射した 05k1d 試料の脱離量が大きかった。30k0d 試料および 05k1d 試料での総脱離量は、それぞれ 05k0d 試料の 1.5 倍および 3.5 倍であった。05k0d 試料に比べて 30k0d 試料の脱離量が大きかった要因として、注入時の衝突過程での反射および拡散の影響が考えられる。SRIM 計算によれば、5 keV および 30 keV の加速エネルギーにより、反射されずに ZrO<sub>2</sub> に注入される D は、それぞれ注入量に対して 87 % および 97 % と計算された。しかしながら、これだけでは、図 5-7 で示された 1.5 倍の差にはならない。そこで、注入時の拡散の寄与についても考察した。注入の際には、300 °C に保持されており、そのため重水素は同じ深さに停滞せず、注入位置より幅をもって酸化膜中に分布し、重水素の一部は表面側へ放出されると考えられる。そこで、(5-1)式に示す一般的な薄膜拡散源のモデル式と図 5-3 の結果を元に拡散の影響を考慮した濃度分布  $C(d, t)$  を推定した。

$$C(d, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{d^2}{4Dt}} \quad (5-1)$$

ここで、 $M$ : 注入された重水素濃度 (SRIM 計算結果)、 $D$ : ZrO<sub>2</sub> 中の重水素の拡散係数、 $t$ : 注入開始からの時間、 $d$ : 表面からの距離である。拡散係数は  $1.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ [52] とした。注入温度および時間は、それぞれ 300 °C および 0.5 h とした。なお、注入は真空中で行われたことから、試料表面より外側に拡散した重水素は、酸化膜側には戻らないと仮定した。その結果を図 5-8 に示す。拡散係数を  $1.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  とした場合の  $D$  濃度は、5keV に比べて 30keV 注入の方が大きかった。30keV では  $D$  が酸化膜の内側に注入されたことにより、表面より放出される  $D$  が少ないためと考えられる。

図 5-9 に注入量に対しての重水素の酸化膜での残存率を示す。この残存率と TDS 分析での脱離量に相関があると考えられる。30 keV の注入にて試料側に残った重水素は、5 keV の約 3.8 倍となり、図 5-7 に示した脱離量の比よりも大きく評価されたものの、脱離量に影響を及ぼしたと考えられる。

続いて、05k1d 試料での脱離量が 05k0d 試料に比べて顕著に大きかった理由として照射損

傷が挙げられる。先に注入時の重水素の拡散について考察したが、この拡散がイオン照射により形成されたトラップにより抑制されたと推測される。05k1d 試料の酸化膜が重イオン照射によりバリア層[53]に変化し、重水素の拡散係数が減少した可能性がある。そこで、拡散係数を暫定的に  $1.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  として重水素の分布を試算したところ、酸化膜に残留した重水素量が約 4.4 倍となり、総脱離量による比率とほぼ同じ値となった。照射損傷は酸化膜中での水素の拡散挙動に顕著に影響を及ぼすと考えられる。

以上より、照射損傷の影響として、トラップの増加による水素拡散の抑制が考えられる。一方、水素のトラップにより酸化膜での水素の保持量が増加することになる。これにより水素の流入量を増加させることも考えられ、高照射量条件での挙動を確認する必要がある。

#### 5.4.2 TDS による重水素の脱離

(5-2) 式および図 5-8 で試算した濃度分布を用いて、昇温度時に放出される重水素の挙動を推定した。今回の計算では、 $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$  での温度上昇を  $25^\circ\text{C}$  より  $50^\circ\text{C}$  ステップ増加させ、各温度に  $50 \text{ s}$  ずつ保持することにより模擬した。各温度での拡散係数は、(5-2) 式により求めた。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5-2)$$

ここで、 $D_0$ : 振動因子( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $E_a$ : 活性化エネルギー( $\text{kJ}/\text{mol}$ )、 $R$ : 気体定数、 $8.314(\text{kJ}/\text{mol K})$ 、 $T$ : 温度( $\text{K}$ )である。実際の脱離が短時間で  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  付近から起こることを考慮すると、拡散係数は顕著な温度依存性を有することになり、大きな振動因子および活性化エネルギーが必要となる。I.Takagi らの報告には、研究者による拡散係数の温度依存性がまとめられているが[41]、その範囲内で  $E_a$  として  $80, 100$  および  $120 \text{ kJ}/\text{mol}$  を選定し、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$  にて  $D = 1.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  となるように  $D_0$  を設定して、昇温時に放出される重水素の挙動を推定した。

図 5-10 に Excel を用いた差分解法により求めた放出挙動を示す。いずれも  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  付近にピークが推定された。表 5-3 に推定されたピークの特性を示す。ピーク温度はピーク A のピーク温度より高めであった。この差異の理由は明確ではないものの、実験による要因、例えば、注入時の試料ステージの加熱と昇温時の赤外線による表面からの加熱による加熱方式による影響も関係している可能性がある。ピーク高さについては、実験結果より高めとなっている。これは、実験では  $\text{DH} (m/z=3)$  の形態で脱離される重水素があるためと推測される。ピークの半価幅については活性化エネルギーにより異なるものの  $90\sim 150^\circ\text{C}$  であり、実験結果とほぼ一致している。重水素注入加熱時の拡散と TDS 測定における温度上昇を考慮することにより、TDS 測定における脱離挙動を再現できた。

#### 5.5 結言

酸化膜を形成したジルカロイ試料に重イオン照射および重水素注入を実施し、TDS によりジルコニウム合金酸化膜からの重水素の脱離量を測定して、水素の拡散に及ぼす照射損傷の影響を評価した。

(1) 重水素を注入した試料では、重水素の脱離曲線は約  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  および  $490 \text{ }^\circ\text{C}$  付近にピークを有する脱離ピークに分離されたが、重イオン照射後に  $5\text{keV}$  で重水素注入した試料では  $430^\circ\text{C}$  付近にも脱離ピークが確認され、照射による新たなトラップの形成が示唆された。

(2) 重イオン照射後に重水素注入した試料では重水素注入のみの試料と比較して重水素の脱離量が 3.5 倍ほど大きかった。照射損傷によりトラップサイトが増加し、重水素の注入と同時に起こる重水素の放出が抑制され、昇温時の脱離量が増加したと考えられる。

(3) 酸化膜の深さ方向の重水素の濃度分布および照射による重水素の拡散係数の減少を考慮して重水素注入時および昇温時の重水素の挙動を予測したところ、脱離ピークの特性和照射による脱離量の増加が TDS 測定結果とほぼ一致した。これにより、照射によって導入されるトラップサイトおよび水素のトラップ・放出挙動が水素の拡散を抑制する可能性が示唆された。

照射損傷による酸化膜中の新たなトラップの形成とトラップの増加により、水素拡散が抑制される可能性が示唆されたことから、高照射量条件では、酸化膜中での水素の吸蔵量が増加し、拡散挙動が変化することが考えられる。

表 5-1: イオン照射条件, 重水素注入条件および評価サンプル

Sample ID Zircaloy-2 with oxide film	Ion irradiation *1	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> injection*2
05k0d	-	5 keV
30k0d	-	30 keV
05k1d	0.5 dpa	5 keV

\*1 Irradiation ion: 3.2 MeV Ni<sup>3+</sup>

Irradiation temperature: 300 °C

\*2 Injection temperature: 300 °C,

Injection: 1x10<sup>21</sup> ions/m<sup>2</sup>

表 5-2: 損傷量の計算条件[43,44]

Target	ZrO <sub>2</sub>	Zr
Density(g/cm <sup>3</sup> )	5.6	6.5
Zr(eV)	60	40
O (eV)	30	-

表 5-3: 昇温脱離ピークの特性

	Calculations			Test result (Peak A)
	80	100	120	
E <sub>a</sub> (kJ/mol)	80	100	120	323
Peak temperature(°C)	400	390	380	323
Peak height (atoms/m <sup>2</sup> s)	1.3 x10 <sup>18</sup>	1.4 x10 <sup>18</sup>	1.8 x10 <sup>18</sup>	0.5x10 <sup>18</sup>
Half width(°C)	150	130	90	100

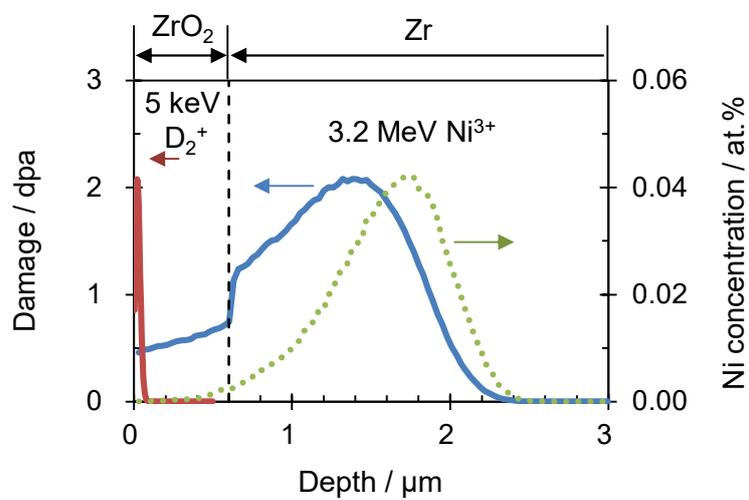


図 5-1: Ni イオン照射による照射損傷および Ni 濃度

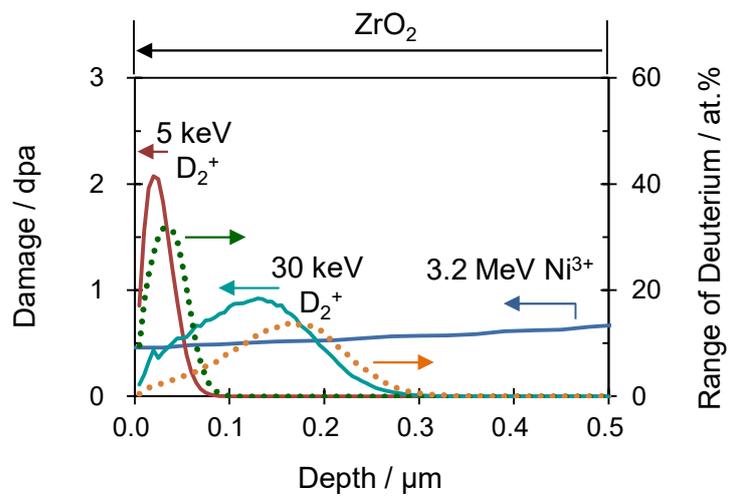


図 5-2: 重水素注入による照射損傷および重水素濃度

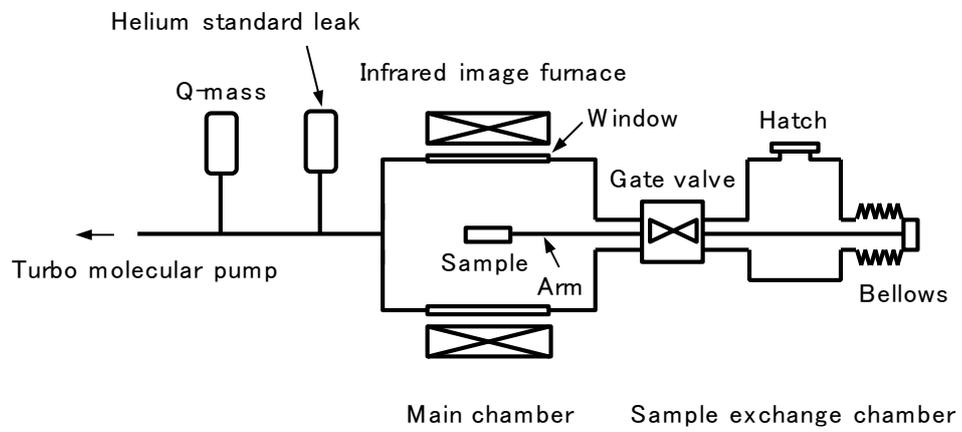
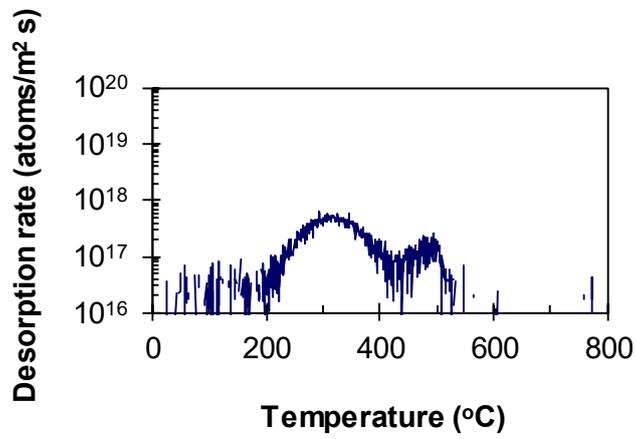
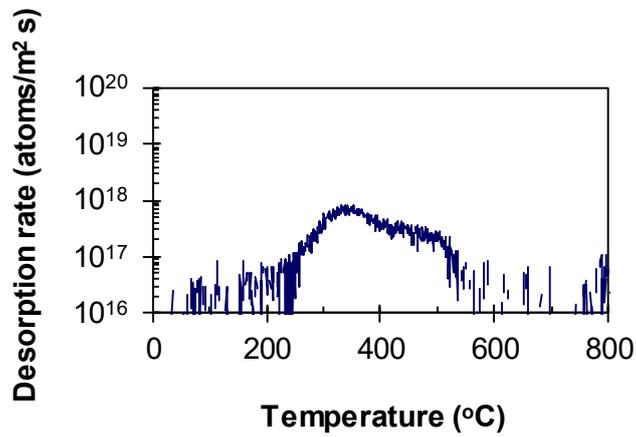


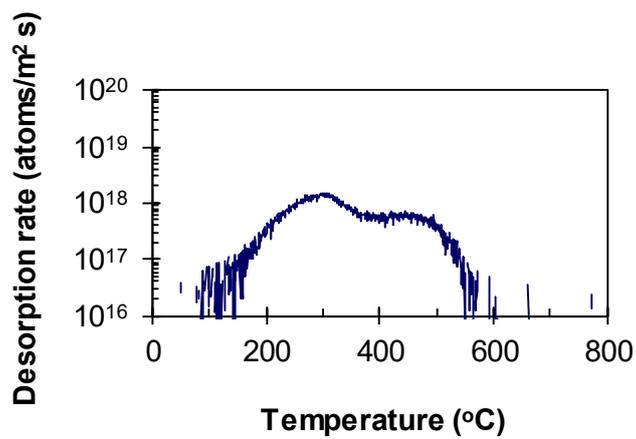
図 5-3: 昇温脱離分析装置の概要



(a) 05k0d  
(5keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>, Unirradiation)



(b) 30k0d  
(15keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>, Unirradiation)



(c) 05k1d  
(5keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 3.2MeV Ni<sup>3+</sup> irradiation, 0.5dpa)

図 5-4: 昇温脱離分析 (TDS) による酸化膜付きジルカロイ 2 の重水素脱離曲線

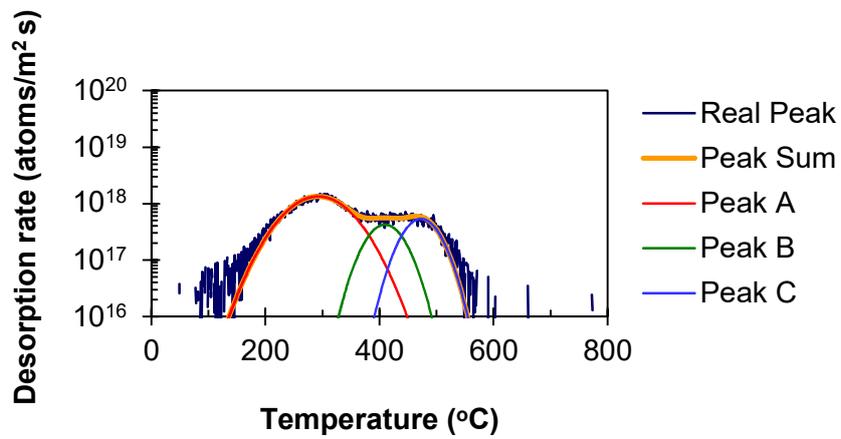


図 5-5: 重水素脱離曲線のピークフィッティング (05k1d)

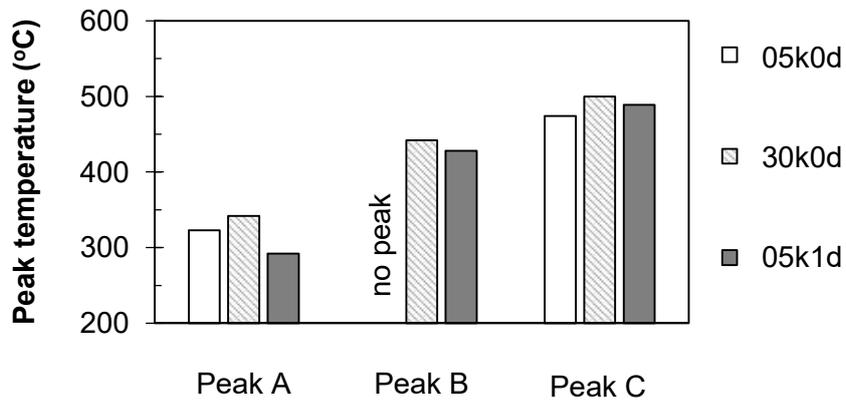


図 5-6: ピーク温度

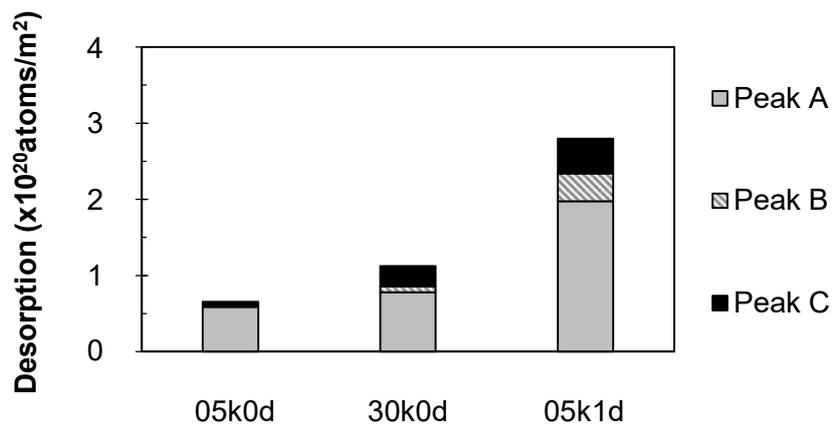


図 5-7: 重水素の脱離量

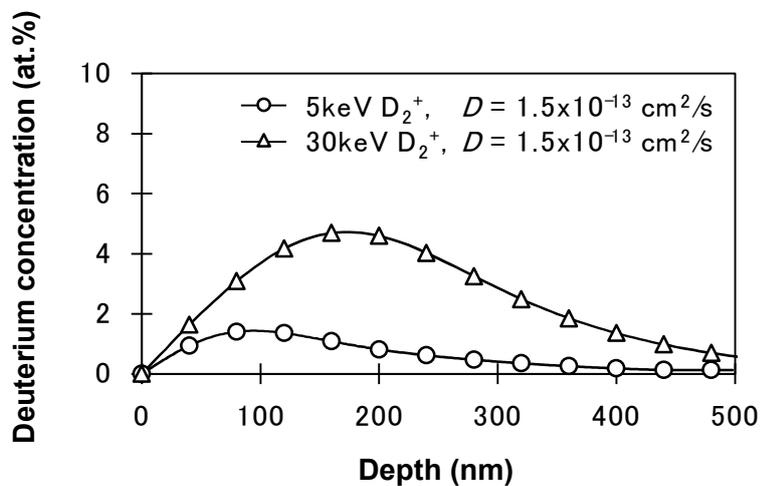


図 5-8: 重水素注入時の拡散の影響を考慮した酸化膜中での重水素濃度分布

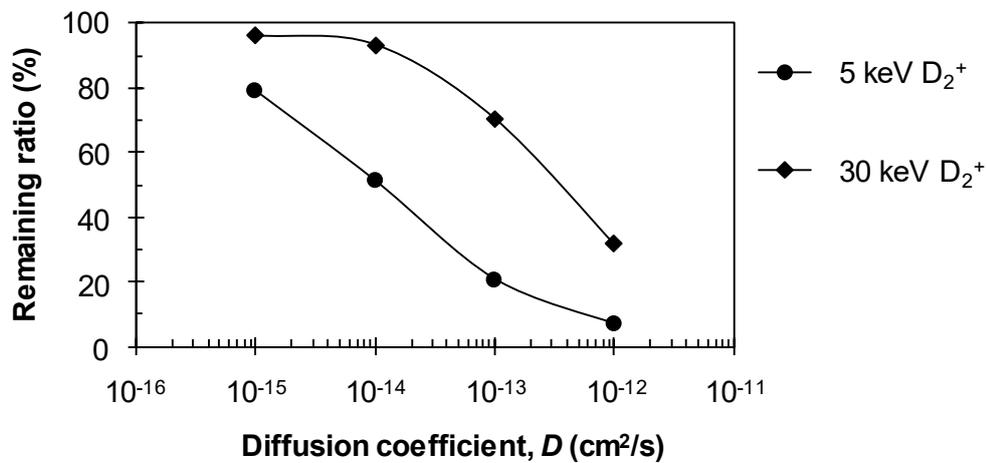


図 5-9: 注入量に対する酸化膜中の重水素の比率

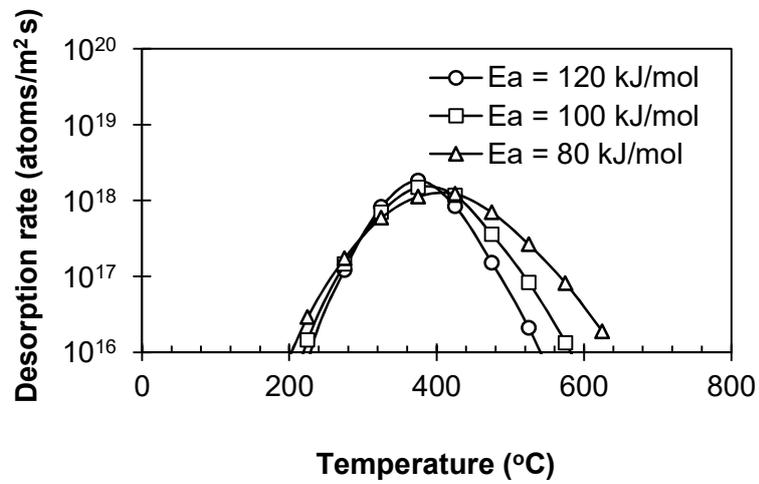


図 5-10: 酸化膜中の重水素の拡散を考慮して推定した脱離速度  
 (注入重水素 : 5keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 注入温度 : 300 °C, 拡散係数 : D=1.5×10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>/s)

## 6. 照射損傷を受けたジルコニウム合金の腐食

### 6.1 緒言

既往研究ではジルコニウム合金中の SPP からの合金成分の照射誘起固溶と水素吸収量増加の関連が示唆されたものの、因果関係は不明確である[7,21]。そこで、水素吸収挙動への照射誘起固溶による影響を推定した。図 6-1 に酸化膜形成過程を考慮した酸化膜の照射影響についての模式図を示す。実機の炉水環境では、ジルコニウム合金の腐食は金属-酸化膜界面からの新たな酸化膜の形成と酸化膜成長の飽和を繰返しながら進行する。酸化膜はバリア層と称される内側の緻密な層と外面側の比較的ポーラスな非バリア層から構成され、水素の拡散に対して保護性を有するのは内側の金属/酸化膜界面付近の一部であると考えられる[46]。照射損傷が蓄積された金属側から新たな酸化膜が形成される際、固溶した合金成分により偏析が起きた場合に、水素の優先的な拡散パスの形成が想定される。このような推定メカニズムを検証するため、非照射および照射したジルコニウム合金ジルカロイ 2 の腐食試験により形成された表面近傍の酸化膜から金属にかけての微細組織を評価することとした。

照射損傷が蓄積された金属から形成する酸化膜の形成挙動に着目し、イオン照射したジルコニウム合金試験片の表面近傍の酸化膜から金属にかけての微細組織を評価した。

### 6.2 実験方法

#### 6.2.1 供試材料

供試材料としてチャンネルボックス用のジルカロイ-2 の板材を使用した。その化学組成を表 6-1 に示す。なお、板材は、溶解、 $\alpha + \beta$  相域 (930~957 °C) での加熱および熱間圧延、 $\beta$  クエンチ (1000~1040 °C)、 $\alpha$  相域 (630~710 °C) で熱間圧延され、さらに、冷間圧延と焼鈍により製造されたものである。供試材料は放電加工により直径  $\phi 3$  mm の円板状サンプルに加工した後、#1000 までの SiC 研磨紙を用いて厚さを 0.3 mm 以下に研磨した。さらに、表面をコロイダルシリカにより鏡面に仕上げた。その後、体積比が水：硝酸：フッ酸水溶液 = 63.5 : 32 : 4.5 の混合液を用いて、研磨により表面に形成された加工層を除去した。

#### 6.2.2 イオン照射試験

中性子照射によるはじき出し損傷を模擬する手法として、本研究ではイオン照射試験を用いた。表 6-2 に照射条件を示す。イオン照射試験は、九州大学応用力学研究所の 1.0 MV タンデム型加速器にて実施した。照射イオンは  $\text{Ni}^{3+}$  イオンとし、加速エネルギーは 3.2 MeV とした。照射温度は 400 °C とし、損傷量は 15 dpa および 60 dpa とした。図 6-1 に SRIM[42] により計算した損傷量分布を示す。ジルコニウム合金に関しては、損傷量と燃焼度には  $1 \text{ dpa} \approx 2.78 \text{ GWd/t}$  の関係があり[45]、損傷量 15 dpa は燃焼度 41.7 GWd/t に相当する。現行の BWR の燃焼度にほぼ対応しており、水素吸収量が急激に増加するとされる燃焼度約 55 GWd/t 以下である。また、高照射量の条件である 60 dpa は燃焼度 166.8 GWd/t に相当する。水素吸収量が急激に増加するとされる燃焼度約 55 GWd/t を大幅に上回る。

#### 6.2.3 高温水浸漬試験

イオン照射サンプルに腐食による酸化膜を形成させるため、BWRの水質を模擬した高温高圧水中にて浸漬試験を実施した。表6-3に試験条件を示す。試験温度および試験水圧力を、

それぞれ288 °Cおよび8.3 MPaとし、試験時間は500 hとした。ここで、浸漬時間を500 hとしたのは、試料表面近傍での腐食される深さが損傷領域の0.5から1.5  $\mu\text{m}$ に収まるようにするためである。試験には圧力容器の容積が2 Lの循環式のオートクレーブを使用し、試験中は電気導電率0.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、溶存酸素濃度8 ppmに調整した試験水を、供給速度5 L/hにて供給した。所定の浸漬時間経過後に加熱を停止して試料をオートクレーブから取り出し、微細組織観察に供した。

#### 6.2.4 観察用サンプル作製および微細組織観察

表面近傍の酸化膜から金属にかけての微細組織を観察するため、観察用サンプルを作成した。図 6-2 に観察用サンプルの作製要領を示す。イオン照射後に酸化膜を形成した円板状サンプルの表面近傍より、FIB (Focused Ion Beam) により小片を採取した。さらに、円板状サンプルの断面が観察面となるように小片を薄膜化し、観察用サンプルとした。FIB 加工には集束イオンビーム加工観察装置 ((日立 HT) 製 FB2000A) を使用した。作製した観察用サンプルは STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy, 走査透過電子顕微鏡法) により合金成分の分布や組成を調査した。STEM には球面収差補正機能付高分解能走査透過電子顕微鏡 (日本電子製 JEM-ARM200F) を使用した。

### 6.3 結果

#### 6.3.1 イオン照射したジルカロイ 2 の金属組織

##### 6.3.1.1 表面近傍断面の元素マッピング結果

図 6-3 に非照射サンプルの元素マッピング結果を示す。元素マップからは点状に Fe, Cr および Ni の濃化した箇所が確認された。Sn については局所的な濃化は確認されなかった。Cr または Ni が濃化した箇所ではいずれも Fe の濃化が確認された。点状に Cr および Fe が濃化した箇所は Zr-Cr-Fe 型の SPP と推定される。また、Ni および Fe が濃化した箇所は Zr-Ni-Fe 型の SPP と推定される。Sn については、濃化は確認されず、Zr マトリックス中への均一な固溶が確認された。

図 6-4 に 15 dpa まで照射したサンプルでの元素マッピング結果を示す。非照射サンプルと同様に、点状に Fe, Cr および Ni の濃化した SPP が確認されたが、表面 (図中上部) から 2  $\mu\text{m}$  以内の照射領域では Fe が濃化した箇所は、非照射領域に比べて減少した。照射領域において、Ni が濃化した箇所については、Fe が残存する傾向が確認された。

図 6-5 に 60 dpa まで照射したサンプルでの元素マッピング結果を示す。15 dpa まで照射したサンプルと同様に、照射領域での Fe が濃化した箇所は、非照射領域に比べて顕著に少なく、Ni が濃化した箇所のみ Fe の濃化が確認された。また、Cr が濃化した箇所は非照射領域に比べて少ない傾向がみられた。

以上より、SPP はイオン照射の影響を受け、合金成分の母相中への固溶し、その挙動は SPP の構成元素により異なることが確認された。

##### 6.3.1.2 SPP の EDX 分析結果

SPP の照射下での挙動を評価するにあたり、図 6-3 から図 6-5 に示した領域の濃度の絶対値で比較するのは適切ではない。これは、観察用サンプルの奥行き方向には母相が占める領域と SPP が占める領域があり、これらを分離して分析することができないためである。そこで、奥行き方向における元素の濃度比により比較することとした。

### (a) Zr-Fe-Cr タイプ SPP

図 6-6 に Zr-Fe-Cr タイプ SPP の Fe/(Fe+Cr)濃度比  $X_{Fe, Cr}$  を示す。非照射サンプルの SPP では、 $X_{Fe, Cr}$  の平均値および標準偏差は、それぞれ 0.52 および 0.03 であった。15 dpa まで照射したサンプルの  $X_{Fe, Cr}$  は、表面付近の損傷領域では、最小のものでは約 0.2 まで減少し、深さと共に増加する傾向がみられた。深さ 1.5  $\mu\text{m}$  より深い領域では、非照射サンプルの平均値と一致した。60 dpa まで照射したサンプルの  $X_{Fe, Cr}$  は、15 dpa まで照射したサンプルと同様に損傷領域では約 0.2 まで減少し、深さと共に増加した。深さ 2  $\mu\text{m}$  より深い領域では、非照射サンプルの平均値と一致した。

15 dpa および 60 dpa まで照射したサンプルの損傷領域では、非損傷領域に比べて  $X_{Fe, Cr}$  は顕著に小さくなった。一方で、非照射領域の  $X_{Fe, Cr}$  は非照射サンプルの平均値と一致したことから、SPP からの Fe の溶出が確認された。

### (b) Zr-Fe-Ni タイプ SPP

図 6-7 に Zr-Fe-Ni タイプ SPP の Fe/(Fe+Ni)濃度比  $X_{Fe, Ni}$  を示す。非照射サンプルの SPP では、 $X_{Fe, Ni}$  の平均値および標準偏差は、それぞれ 0.63 および 0.09 であった。15 dpa まで照射したサンプルの  $X_{Fe, Ni}$  は、損傷領域では 0.5 から 0.8 の範囲にあり、照射損傷による傾向は不明瞭であった。60 dpa まで照射したサンプルの  $X_{Fe, Ni}$  は、損傷領域では 0.5 から 0.6 の範囲にあり、非照射サンプルや 15 dpa まで照射したサンプルに比べて、若干小さくなる傾向がみられた。しかし、60 dpa では評価点が少なく傾向は明らかではない。このため、Zr-Fe-Ni タイプ SPP では、Zr-Fe-Cr タイプ SPP に比べて Fe の溶出は不明瞭であった。

## 6.3.1.3 SPP のサイズ分布

### (a) Zr-Fe-Cr タイプ SPP

図 6-8 に Zr-Fe-Cr タイプ SPP のサイズ分布を示す。非照射サンプルでは、表面側（深さ 0.0 から 1.5  $\mu\text{m}$ ）および内側（深さ 2.0 から 3.5  $\mu\text{m}$ ）での SPP のサイズは概ね 25~150 nm の範囲にあった。また、表面側および内側共に、サイズ平均は 71 nm であった。表面側および内側でのサイズ分布に顕著な差異は見られなかった。表面側および内側での数密度は、それぞれ  $7.8 \times 10^{19} / \text{m}^3$  および  $5.0 \times 10^{19} / \text{m}^3$  であった。15 dpa まで照射したサンプルでは、損傷領域（深さ 0.0 から 1.5  $\mu\text{m}$ ）および非損傷領域（深さ 2.0 から 3.5  $\mu\text{m}$ ）での SPP のサイズは、概ね 25~150 nm の範囲にあった。また、損傷領域および非損傷領域でのサイズ平均は、それぞれ 76 nm および 71 nm であり、差異は不明瞭であった。損傷領域および非損傷領域でのサイズ分布に顕著な差異は見られなかった。損傷領域および非損傷領域での数密度は、それぞれ  $4.7 \times 10^{19} / \text{m}^3$  および  $5.1 \times 10^{19} / \text{m}^3$  であった。60 dpa まで照射したサンプルでは、損傷領域および非損傷領域での SPP のサイズは、概ね 25~150 nm の範囲にあった。また、損傷領域および非損傷領域でのサイズ平均は、それぞれ 60 nm および 73 nm であり、非損傷領域に比べて損傷領域のものが小さい傾向がみられた。さらに、損傷領域では、サイズが 25 nm から 50 nm の範囲の SPP の数密度が非損傷領域に比べて大きくなり、全体的にサイズが小さくなる傾向がみられた。損傷領域および非損傷領域での数密度は、それぞれ  $5.0 \times 10^{19} / \text{m}^3$  および  $7.2 \times 10^{19} / \text{m}^3$  であった。

以上より、Zr-Fe-Cr タイプ SPP の数密度に照射損傷による顕著な差異はみられなかったものの、60dpa まで照射したサンプルの照射領域での SPP のサイズは、非照射領域に比べて

小さくなる傾向がみられた。

### (b) Zr-Fe-Ni タイプ SPP

図 6-9 に Zr-Fe-Ni タイプ SPP のサイズ分布を示す。非照射サンプルでは、表面側（深さ 0.0 から 1.5  $\mu\text{m}$ ）および内側（深さ 2.0 から 3.5  $\mu\text{m}$ ）での SPP のサイズは概ね 50~300 nm の範囲にあった。表面側および内側でのサイズ平均は、それぞれ 214 nm および 131 nm であった。また、表面側および内側共に数密度は  $0.7 \times 10^{19} / \text{m}^3$  であった。15 dpa まで照射したサンプルの損傷領域（深さ 0.0 から 1.5  $\mu\text{m}$ ）では、サイズが 238 nm の SPP のみが観察された。損傷領域（深さ 0.0 から 1.5  $\mu\text{m}$ ）で観察された SPP のサイズは、概ね 50~250 nm の範囲にあり、サイズ平均は 134 nm であった。また、損傷領域および非損傷領域での数密度は、それぞれ  $0.2 \times 10^{19} / \text{m}^3$  および  $0.7 \times 10^{19} / \text{m}^3$  であった。60 dpa まで照射したサンプルでは、損傷領域および非損傷領域共に、サイズが 238 nm の SPP のみが観察された。数密度は損傷領域および非損傷領域共に、 $0.2 \times 10^{19} / \text{m}^3$  であった。

今回、観察された Zr-Fe-Ni タイプ SPP は、Zr-Fe-Cr タイプ SPP に比べて少なく、損傷領域と非損傷領域とでサイズ分布に明瞭な差異はみられなかった。

### 6.3.2 高温水浸漬試験による酸化膜形成状況

図 6-10 に、イオン照射および腐食試験を実施した後のサンプルの外観を示す。サンプル表面には濃い茶褐色の酸化膜が形成され、不明瞭ではあるものの、照射領域と非照射領域とで腐食の様相に差異がみられた。そこで、酸化膜の形成状況を観察するため、非照射領域から照射領域にかけての表面近傍断面を SEM により観察した。

図 6-11 に、15 dpa の照射サンプルの SEM による照射領域から非照射領域にかけての表面近傍断面を示す。図に示したように明るいコントラストの金属の上部には暗いコントラストの酸化膜が観察された。酸化膜厚さは照射領域および非照射領域にて、それぞれ 0.48  $\mu\text{m}$  および 0.49  $\mu\text{m}$  であり、ほぼ同等であった。なお、照射領域と非照射領域の境界付近では酸化膜厚さに変動がみられた。これは、イオン照射試験にてイオンビームの遮蔽に用いたマスクとの緩衝による影響が推測され、この領域の酸化膜は評価対象外とした。非照射領域を拡大した表面近傍断面からは、酸化膜には膨れや顕著なクラック等は観察されなかった。また、非照射領域の金属側には濃い灰色で点状のコントラストが多数観察された。これらからは EDX 分析により Fe, Cr および Ni が検出されたことから SPP と推定される。SPP は酸化膜の内部では明瞭には観察されなかった。

図 6-12(a)に、60 dpa の照射サンプルの照射領域から非照射領域にかけての表面近傍断面の組織を示す。15 dpa 照射サンプルと同様に、明るい灰色の金属の上部には濃灰色の酸化膜が観察された。照射領域の酸化膜では所々に膨れが観察された。照射領域において膨れない厚さが一様な部分の酸化膜厚さは 0.97  $\mu\text{m}$  であり、非照射領域の酸化膜厚さと比較して 2 倍程度厚くなっていた。図 6-12(b)に示す酸化膜の膨れ部の詳細観察から、膨れの直下に結晶粒界が確認された。また、金属側では、特定の方向に揃って伸長する筋状の様相が多数観察された。

図 6-12(c)に金属側の拡大および EDX 分析によるプロファイルを示す。筋状の組織についての EDX 分析からは Fe, Cr および Ni は検出されず、SPP とは異なる。特定はできないが、これらは形状から水素化物と推測される。これらは 15 dpa 照射サンプルでは不明瞭であったことから、照射量との関連が示唆された。また、これらは照射領域に限らず非照射領域

でも観察された。60 dpa 照射サンプルでは、腐食により生成した水素が照射領域側から非照射領域側まで拡散したと推測される。

### 6.3.3 表面近傍断面の元素マッピング結果

図 6-13(a)に非照射領域での表面近傍断面の元素マッピング結果を示す。STEM 像からは図示した位置に濃灰色のコントラストの酸化膜が観察され、O の元素マップからは O の濃化が確認された。また、Fe、Cr および Ni の元素マップからは点状で Fe、Cr および Ni の濃化した箇所が確認された。Cr または Ni が濃化した箇所ではいずれも Fe の濃化が確認された。Cr および Fe が点状に濃化した箇所は Zr-Cr-Fe 型の SPP であり、Ni および Fe が濃化した箇所は Zr-Ni-Fe 型の SPP であると推定される。Zr-Cr-Fe 型の SPP の粒子数密度は酸化膜側および金属側で、それぞれ  $4.3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  および  $7.9 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  であった。なお、Zr-Ni-Fe 型の SPP については、密度を求めるのに十分な数の SPP が観察されなかった。Sn については酸化膜、金属共に局所的な濃化は確認されなかった。

図 6-13(b)に非照射領域の表面近傍断面の拡大を示す。STEM 像は HAADF (High-Angle Annular Dark-Field, 高角度散乱) 像であり、原子番号が大きい元素は明るく観察され、原子番号の小さい元素は暗く観察される。酸化膜中の SPP については、明るいコントラストのもの、暗いコントラストのものおよびコントラストのないものが確認された。これは酸化状態の差異を示している。明るいコントラストのものは周囲の  $\text{ZrO}_2$  より密度が大きいことから金属状態であり、暗いコントラストのものは周囲の  $\text{ZrO}_2$  より密度が小さいことから酸化状態であると推測される。コントラストのないものはもはや SPP の体を成しておらず、 $\text{ZrO}_2$  に同化しているものと推測される。

図 6-14(a)に 15 dpa 照射後に腐食したサンプルでの表面近傍断面の元素マッピング結果を示す。非照射領域と同様に、STEM 像からは図示した位置に濃灰色のコントラストの酸化膜が観察され、O の元素マップからは O の濃化が確認された。また、Fe、Cr および Ni の元素マップからは点状で Fe、Cr および Ni の濃化した箇所が確認された。Cr または Ni が濃化した箇所ではいずれも Fe の濃化が確認された。Cr および Fe が点状に濃化した箇所は Zr-Cr-Fe 型の SPP であり、Ni および Fe が濃化した箇所は Zr-Ni-Fe 型の SPP であると推定される。酸化膜中の SPP の数密度は場所により異なり、明確には求められなかった。Sn については酸化膜、金属共に局所的な濃化は確認されなかった。

図 6-14(b)に 15 dpa 照射サンプルの表面近傍断面の拡大を示す。STEM/HAADF 像からはコントラストは確認されず、Cr のみの濃化が確認された。濃化した箇所は SPP の体を成しておらず、 $\text{ZrO}_2$  に同化しているものと推測される。

図 6-15(a)に 60 dpa 照射後に腐食したサンプルでの酸化膜表面近傍断面の元素マッピング結果を示す。非照射領域および 15 dpa 照射後に腐食したサンプルと同様に、STEM 像からは図示した位置に濃灰色のコントラストの酸化膜が観察され、O の元素マップからは O の濃化が確認された。また、Fe、Cr および Ni の元素マップからは点状で Fe、Cr および Ni の濃化した箇所が確認された。Cr または Ni が濃化した箇所ではいずれも Fe の濃化が確認された。Cr および Fe が点状に濃化した箇所は Zr-Cr-Fe 型の SPP であり、Ni および Fe が濃化した箇所は Zr-Ni-Fe 型の SPP であると推定される。Zr-Cr-Fe 型の SPP の密度は酸化膜側および金属側で、それぞれ  $1.5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  および  $6.5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  であった。酸化膜内の SPP は、酸化膜厚さが厚い箇所に比べて厚さが薄い箇所にて相対的に多く観察される傾向が見られた。なお、Zr-Ni-Fe 型の SPP については、密度を求めるのに十分な数の SPP が観察されなかった。

た。Snについては酸化膜、金属共に局所的な濃化は確認されなかった。

図 6-15(b)に 60 dpa 照射サンプルの表面近傍断面の拡大を示す。15 dpa 照射サンプルと同様に、STEM/HAADF 像からはコントラストは確認されず、Cr のみの濃化が確認された。濃化した箇所は SPP の体を成しておらず、 $ZrO_2$  に同化しているものと推測される。

図 6-16 に 60 dpa 照射後に腐食したサンプルでのライン EDX 分析結果を示す。結晶粒界に沿って Fe および Ni の濃化が確認された。

以上より、酸化膜では、金属側に比べて SPP が少なく、その傾向が照射により顕著になった。また、60 dpa 照射したサンプルでは、非照射のサンプルと比較して、金属の SPP は 20 %弱減少したのに対して、酸化膜の SPP は 60 %以上減少した。また、60 dpa 照射したサンプルでは、酸化膜内の SPP は酸化膜厚さが厚い箇所に比べて厚さが薄い箇所にて多く観察される傾向がみられた。さらに粒界では Fe および Ni が偏析する傾向がみられた。

## 6.4 考察

### 6.4.1 照射下での合金成分の挙動

4 章では、イオン照射による SPP から母相中への Fe の溶出を確認した。また、その溶出挙動は Zr-Fe-Ni タイプの SPP に比べて、Zr-Fe-Cr 型の SPP で顕著であることを確認した。一方、既往の研究では、中性子照射下での SPP からの合金成分の溶出挙動が調べられており、それらの知見と比較すると共に、中性子照射に対する今回のイオン照射試験の模擬性についても検証した。

Etho らは、BWR で  $1.4 \times 10^{26}$  n/m<sup>2</sup> まで照射されたジルカロイの SPP を観察し、その組成を分析電顕により詳細に分析した[49]。Zr-Fe-Cr 型の SPP では、照射が進むと結晶から非晶質へ遷移すると共に Fe が溶出する。一方、Zr-Fe-Ni 型の SPP では非晶質にはならず、Fe と Ni が徐々に溶出し、SPP が収縮すると報告している。今回、合金成分の溶出挙動については、Zr-Fe-Cr タイプ SPP では顕著な傾向がみられた。また、Zr-Fe-Ni タイプ SPP では不明瞭であったが、これは Zr-Fe-Ni タイプ SPP からの Fe および Ni の溶出が示唆される。Ohta らは、高燃焼度まで照射された被覆管の出力急昇試験でみられた脆性破壊の原因を究明するため、水素化物、c 成分転位ループおよび第二相粒子を観察した[54,55]。観察対象は、ジルカロイ 2 被覆管のプレナム部(中性子照射量:  $3 \times 10^{24}$  n/m<sup>2</sup>)、燃焼度 35 GWd/t 相当部 ( $2 \times 10^{25}$  n/m<sup>2</sup>) および燃焼度 65 GWd/t 相当部 ( $6 \times 10^{25}$  n/m<sup>2</sup>) の燃焼度が異なる部位である。それによれば、水素化物の形態や c 成分転位ループの転位密度に、燃焼度による顕著な差異はみられなかった。一方、SPP ではアモルファス化や Fe および Cr の固溶が起きていたことから、合金成分の照射誘起固溶を脆性破壊の原因の 1 つとして推定した。さらに、高燃焼度まで照射された被覆管の延性低下と長期運転による水素吸収量の増加との関係を指摘し、第二相粒子の照射誘起固溶が間接的に寄与していると推定した。Takagawa らは、規格範囲内にて合金成分が異なるジルカロイ 2、ジルカロイ 2 をもとに Fe および Ni 濃度を高めた改良合金を用いて、BWR にて 6 サイクル ( $15 \times 10^{25}$  n/m<sup>2</sup>) まで照射を行い、微細組織と腐食・水素吸収挙動との相関を評価した[56]。その結果、腐食量や水素吸収量と照射により消滅せずに残った SPP の数密度に相関がみられたとしている。図 6-9 に示したように、15 dpa まで照射したサンプルでは不明瞭であったが、60 dpa まで照射したサンプルでは、Zr-Fe-Cr タイプ SPP のサイズが減少する傾向がみられた。高照射量条件での Cr の溶出による SPP の消滅が示唆された。

上記の既往研究からは、Zr-Fe-Cr タイプ SPP では Fe の枯渇が起こり、Zr-Fe-Ni タイプ SPP

では Fe と Ni が徐々に溶出するとされ、今回のイオン照射による試験結果での溶出挙動は傾向が一致している。中性子照射での照射損傷のイオン照射による模擬性が確認された。

#### 6.4.2 SPP からの合金成分の溶出挙動

中性子照射された被覆管を用いた既往研究では、照射量に対する SPP の成分の変化が調べられている[49, 55]。図 6-5 および図 6-6 では、損傷領域と未照射領域を切り分けて SPP の成分を整理したが、実機データとの比較のため、図 6-1, 図 6-6 および図 6-7 をもとに損傷量による整理を試みた。

図 6-17 に Zr-Fe-Cr タイプ SPP の Fe/(Fe+Cr)濃度比  $X_{Fe,Cr}$  および Zr-Fe-Ni タイプ SPP の Fe/(Fe+Ni)濃度比  $X_{Fe,Ni}$  についての損傷量に対する変化を示す。図中の文献データ[49,55]は、中性子照射量  $1 \times 10^{26}$  n/m<sup>2</sup> が損傷量 16.06 dpa に相当するものとして換算した。既往の知見によれば、Zr-Fe-Cr タイプ SPP の  $X_{Fe,Cr}$  は中性子照射量に対して急激に減少することが知られている[21]。実炉での  $X_{Fe,Cr}$  は照射初期から減少し、10 dpa 付近までに 0.2 以下に減少している。本検討による結果も、未照射では 0.52 であったものが、損傷量の増加に伴い 0.2 程度まで減少した。しかし、実炉データを超える損傷量では、 $X_{Fe,Ni}$  の減少は緩やかであった。これは、図 6-8 (c) にて SPP サイズの減少がみられたことから、Cr の溶出が開始したことによると考えられる。続いて、Zr-Fe-Ni タイプ SPP での  $X_{Fe,Ni}$  の損傷量に対する減少は、Zr-Fe-Cr タイプ SPP の  $X_{Fe,Cr}$  に比べて緩やかであるとされている。これは、Fe と共に Ni も溶出しているためである。今回の結果も、ばらつきは大きいものの、Zr-Fe-Ni タイプ SPP の  $X_{Fe,Ni}$  は Zr-Fe-Cr タイプ SPP の  $X_{Fe,Cr}$  に比べて緩やかであった。

以上より、イオン照射による  $X_{Fe,Cr}$  および  $X_{Fe,Ni}$  は、中性子照射と同様の傾向がみられ、中性子照射下での合金成分の挙動を模擬できていることが確認された。既往研究にて評価されていない 20 dpa 以上の高い照射量では、Fe の溶出は緩やかになることが分かった。その場合、Fe に比べて緩やかに溶出する Cr や Ni による影響も推測される。

#### 6.4.3 照射による腐食の増加

60 dpa 照射後に腐食したサンプルでは酸化膜厚さは非照射や 15 dpa 照射後のものと比較して約 2 倍に増加しており、照射により腐食が加速する可能性が示唆された。酸化膜厚さが増加した理由としては、照射損傷により原子空孔や空孔型欠陥が形成され、これを介して酸素の拡散が容易になったためと推測される。照射が停止すると原子空孔は供給されなくなり、さらに、同時に生成した格子間原子との再結合により消滅すると考えられる。ここで、R. Verlet らは、照射損傷を付与した後の腐食への影響について評価している[48]。彼らは酸化膜付きのジルカロイ 4 に対して He イオン照射を行い、さらに腐食試験を実施して酸化膜の特性をラマン分光法により評価した。その結果、照射により新たにラマンピークが検出され、そのラマンピークは腐食時間と共に減少するものの、腐食試験 23 日後まで持続したとしている。また、未照射の場合の酸化膜厚さの増加は約 0.15  $\mu\text{m}$  であったが、He イオンを照射した後の酸化膜厚さの増加は 0.45  $\mu\text{m}$  となり、顕著な差異がみられた。この R. Verlet や、本研究のように照射が中断されても、しばらくは空孔濃度が高く、酸素の拡散速度が大きい状態が保持されと考えられる。このため、本研究における 60 dpa 照射後に腐食したサンプルでは酸化膜厚さが非照射の 2 倍に増加したことは、照射による腐食挙動への影響と考えられる。また、本研究で実施した損傷量 15 dpa および 60 dpa のイオン照射試

験は、それぞれ燃焼度に 41.8 GWd/t, 166.8 GWd/t に相当する。本研究の試験では腐食の加速が起きる燃焼度が 41.8 GWd/t と 166.8 GWd/t の間にあることが明らかになった。

#### 6.4.4 合金成分挙動と腐食

3.2 項で述べたように、照射の有無によらず酸化膜中の SPP の数密度は金属側に比べて少なく、非照射であっても腐食の進行に伴い減少した。15 dpa 照射後に形成した酸化膜では、SPP は非照射より更に減少した。さらに、60 dpa 照射後に形成した酸化膜では、特に酸化膜の厚い箇所にて SPP が減少する傾向が見られた。ここで、I. Takagawa らは、金属側の評価結果であるが、SPP の数密度と水素吸収の関係について言及している[56]。ジルカロイ 2 およびジルカロイ 2 もとに Fe および Ni 濃度を高めた改良合金を用いて、BWR にて 6 サイクル ( $15 \times 10^{25}$  n/m<sup>2</sup>) まで照射を行い、微細組織と腐食・水素吸収挙動との相関を評価した。その結果、照射により消滅せずに残った SPP の数密度の減少と、腐食量や水素吸収量の増加に相関がみられたとしている。本研究においても、既往研究[56]と同様に、SPP の減少した箇所では酸化膜厚さが厚くなる傾向が見られた。このことから、照射および腐食に伴う SPP の消滅と水素吸収には密接な関係があると推測される。

#### 6.4.5 照射による水素拡散パス形成

図 6-12(b)では厚い酸化膜は結晶粒界の直上に位置しており、酸化膜厚さの増加と結晶粒界との関係が推測された。一方、図 6-16 では結晶粒界にて合金成分である Fe や Ni の偏析が確認された。これは、照射損傷により SPP から溶出した合金成分が粒内を拡散し、結晶粒界にてトラップされて偏析したと推測される。既往研究[56]と共に、腐食・水素吸収の増加の要因として、照射損傷による SPP の消滅および SPP から溶出した合金成分が偏析した結晶粒界の関与が推測された。

#### 6.4.6 水素吸収増加の想定メカニズムの検討

図 6-18 に照射下での腐食を想定した水素吸収プロセス（模式図）を示す。照射損傷が蓄積された金属側から新たな酸化膜が形成される際に、固溶した合金成分により偏析が起き、水素の優先的な拡散パスが形成されることを想定した。この推定メカニズムに対して、60 dpa まで照射したサンプルでは、結晶粒界にて合金成分である Fe や Ni の偏析が確認され、さらに、金属側では、水素化物と推測される筋状の模様が観察された。これは、偏析した領域が腐食の進行に伴って金属層が酸化膜に変化する際に水素の拡散パスなり得ることを示唆している。また、15 dpa まで照射したサンプルにおいても、SPP の減少は確認されたが、60 dpa のような偏析や金属側の水素化物は観察されなかった。このため、照射の増加に対して水素吸収量は比例的に増加するのではなく、既往知見の通り、ある閾値を超えると急増することが推測された。実際の燃料被覆材としてのジルコニウム合金は、照射と腐食が同時に進行するが、本研究ではメカニズム解明を目的に、同じサンプルを用いた照射試験と腐食試験を別に実施した。この結果、照射量と腐食がそれぞれ水素の拡散パスに寄与する可能性が示唆された。

### 6.5 結言

本章では水素吸収量増加のメカニズム究明を目的とし、腐食および水素吸収に影響を及ぼすとされる合金成分の照射下での挙動を模擬照射手法であるイオン照射により推定した。

60 dpa 照射後に 288 °C の高温高压水に浸漬して腐食した。その後、表面近傍の酸化膜から金属にかけての微細組織を評価し、得られた結論を以下に示す。

(1) イオン照射による SPP からの Fe の溶出を確認した。Zr-Fe-Cr タイプ SPP からの Fe の溶出は、Zr-Fe-Ni タイプ SPP からの溶出に比べて顕著であった。合金成分の母相への溶出が確認され、酸化膜形成に伴う水素拡散経路の形成による水素吸収挙動への影響が推測された。

(2) 60 dpa 照射後に 288 °C の高温高压水に浸漬して腐食したところ、酸化膜厚さが未照射の場合に比べて約 2 倍に増加した。これは照射により酸素の拡散速度が増加したことによると考えられる。

(3) 60 dpa 照射後に形成した酸化膜では、酸化膜の厚い部分にて SPP が減少している傾向が見られ、照射損傷による SPP の消滅および SPP から溶出した合金成分が偏析した結晶粒界の関与が推測された。一方、15 dpa では、非照射材と同等の酸化膜厚さであったため、ある照射量の閾値を超えると腐食が加速することが推測された。

(4) 照射による水素吸収増加として、照射損傷が蓄積された金属側から新たな酸化膜が形成される際に、固溶した合金成分により偏析が起き、水素の優先的な拡散パスが形成するメカニズムが推測された。

表 6-1 供試材の組成

	Zr	Sn	Fe	Cr	Ni
Zircaloy 2 (wt.%)	Balance	1.33	0.17	0.10	0.06
(at.%)	Balance	1.02	0.28	0.18	0.09

表 6-2: イオン照射条件

Accelerator	1.0 MV Tandatron™, High Voltage Engineering Europe Co.
Irradiation ion	3.2 MeV Ni <sup>3+</sup>
Temperature (°C)	400
Damage level (dpa)	15, 60

表 6-3: 高温高圧水浸漬試験の条件

Temperature (°C)	288
Water pressure (MPa)	8.3
Test time (h)	500
Conductivity (μS/cm)	< 0.1 (approximately, < 0.06)
Dissolved oxygen (ppm)	8 (inlet)
Pressure vessel capacity (L)	2
Water supply speed (L/h)	5

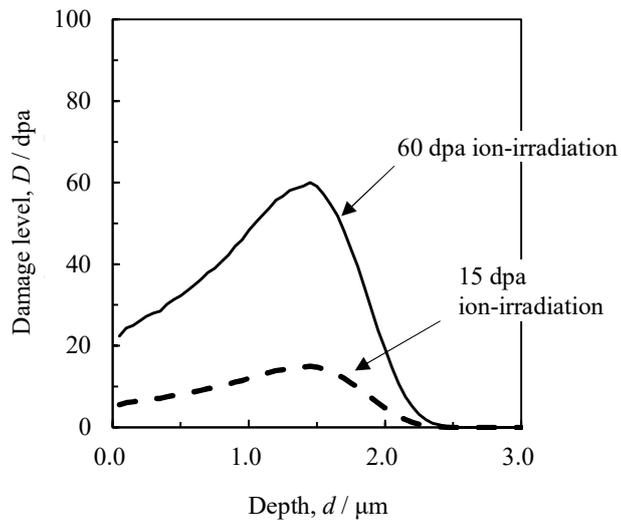


図 6-1: 3.2 MeV Ni イオン照射による深さ方向の損傷量分布

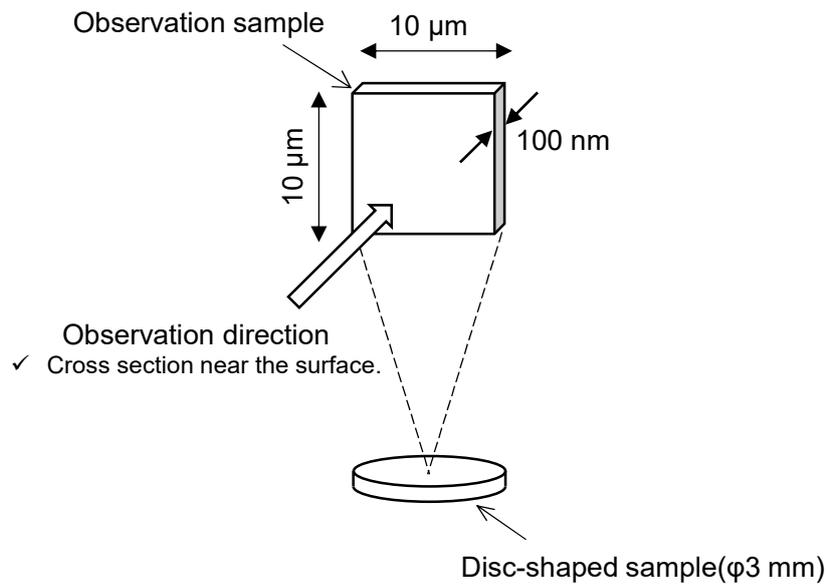
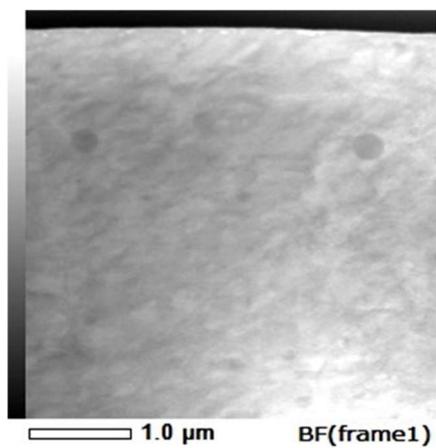
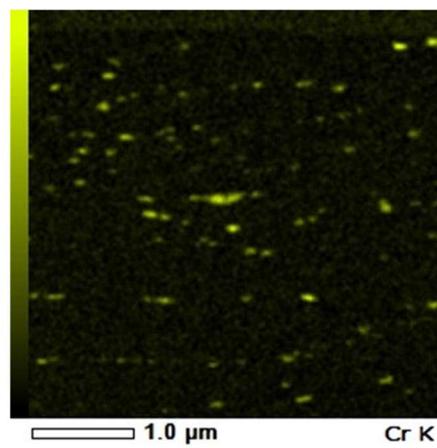


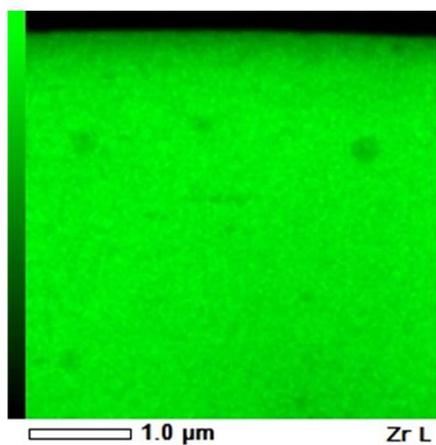
図 6-2: 観察用サンプルの作製要領



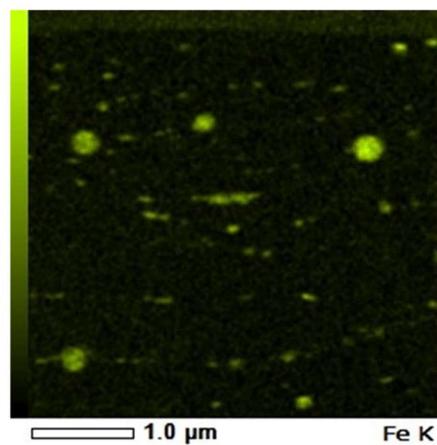
(a) Bright field image



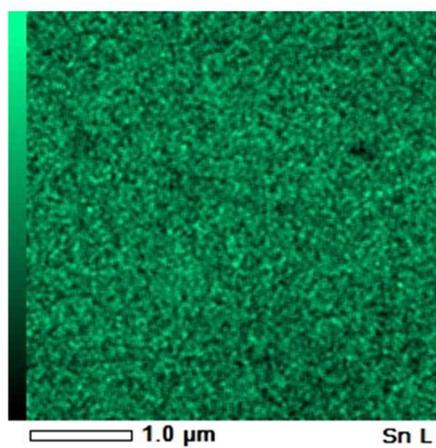
(d) Cr



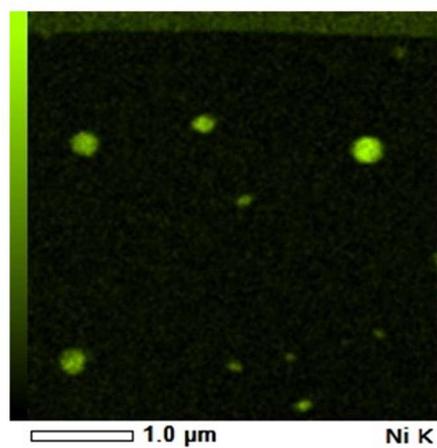
(b) Zr



(e) Fe



(c) Sn



(f) Ni

図 6-3: ジルカロイ 2 の表面近傍断面の STEM および EDX 元素マップ (非照射)

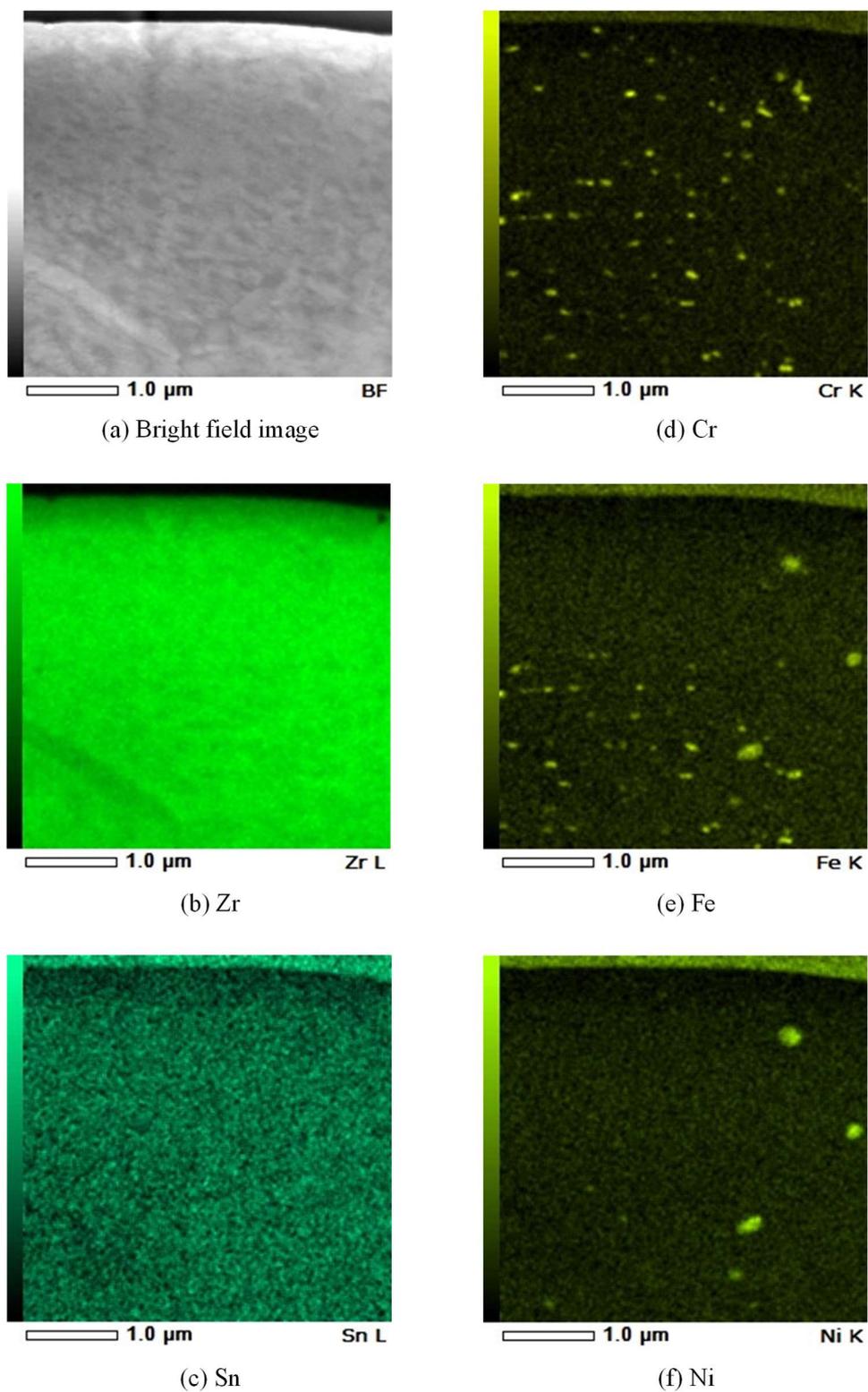


図 6-4: イオン照射したジルカロイ 2 の表面近傍断面の STEM および EDX 元素マップ  
 (照射イオン: 3.2 MeV Ni<sup>3+</sup>, 照射温度: 400 °C, 照射量: 15 dpa)

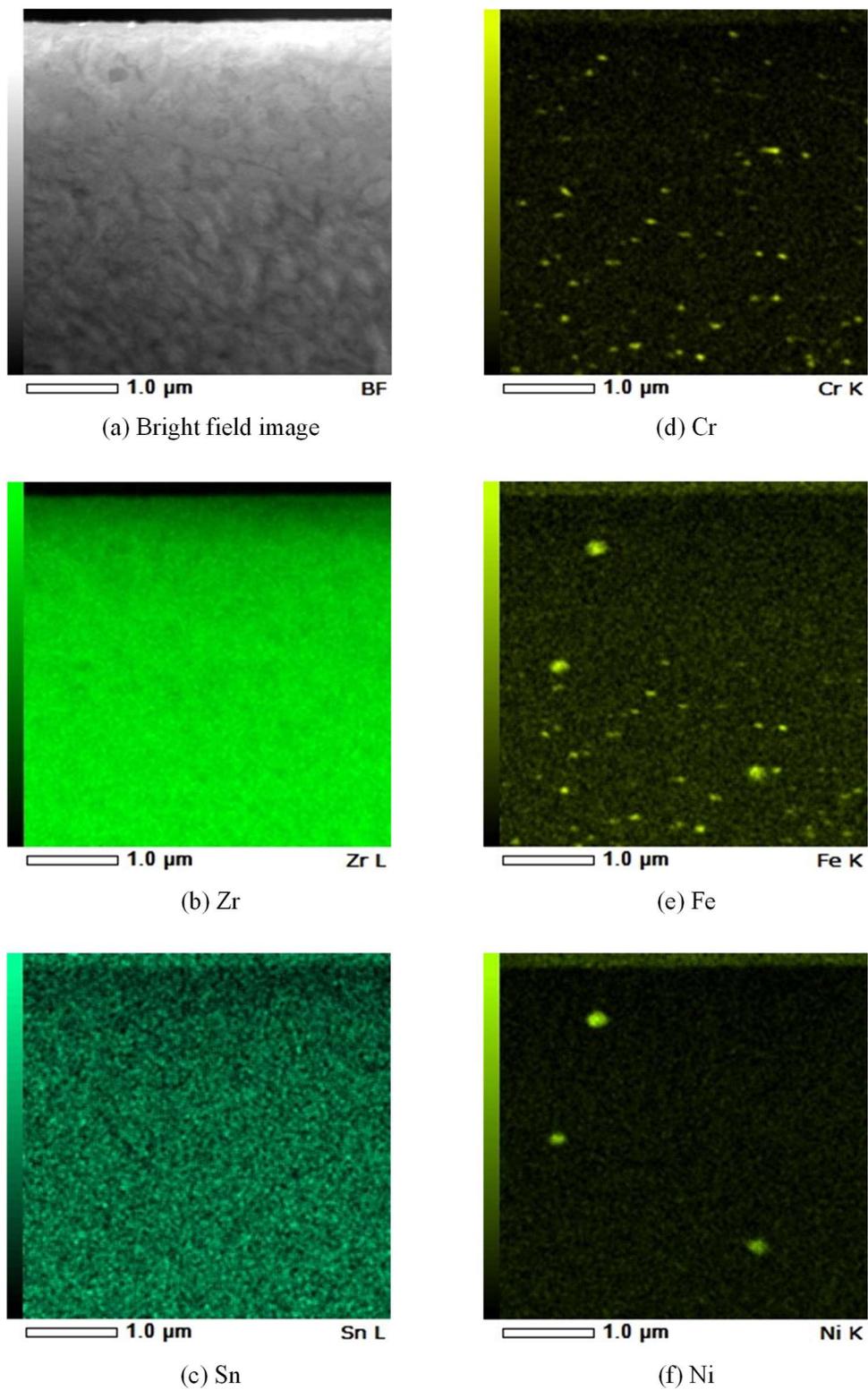
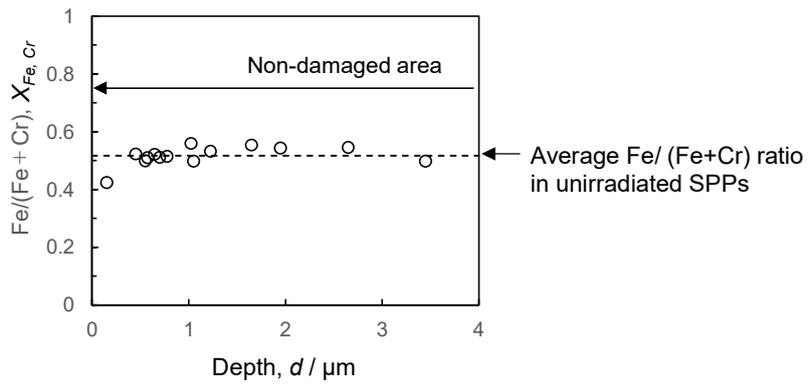
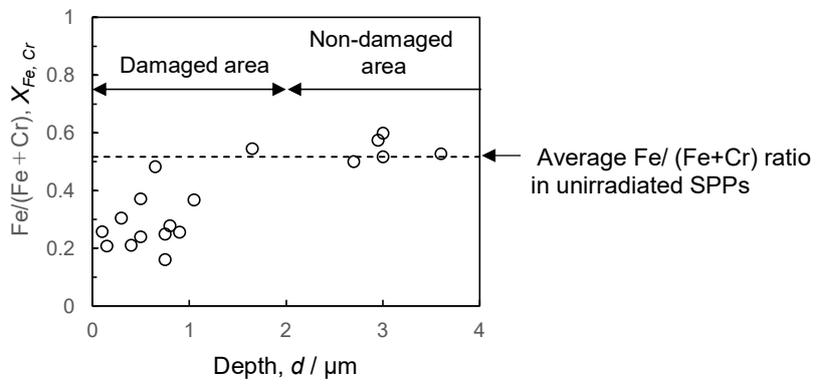


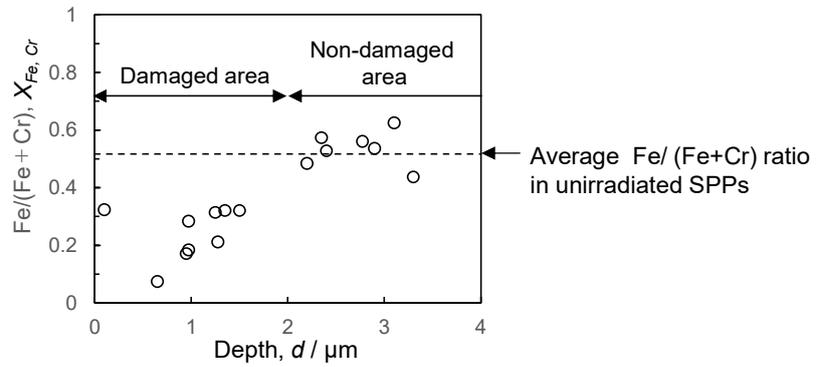
図 6-5: イオン照射したジルカロイ 2 の表面近傍断面の STEM および EDX 元素マップ  
 (照射イオン: 3.2 MeV Ni<sup>3+</sup>, 照射温度: 400 °C, 照射量: 60 dpa)



(a) 非照射

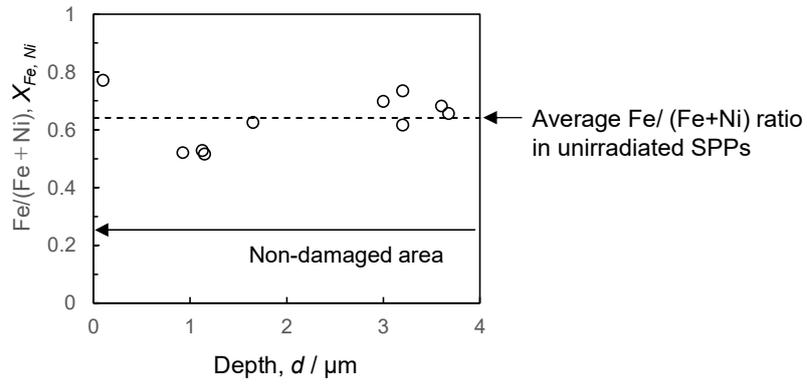


(b) 15 dpa

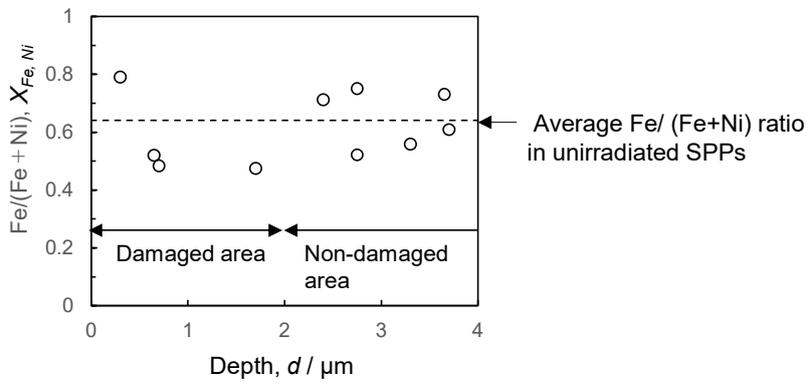


(c) 60 dpa

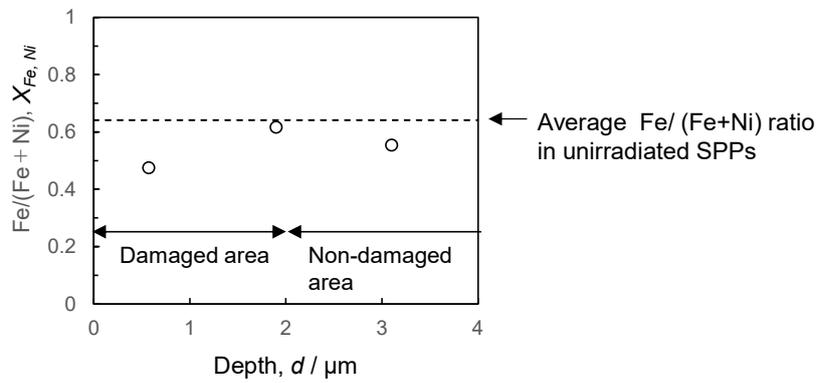
図 6-6: SPP の Fe/(Cr+Fe)濃度比 (Zr-Fe-Cr type SPPs)



(a) 非照射

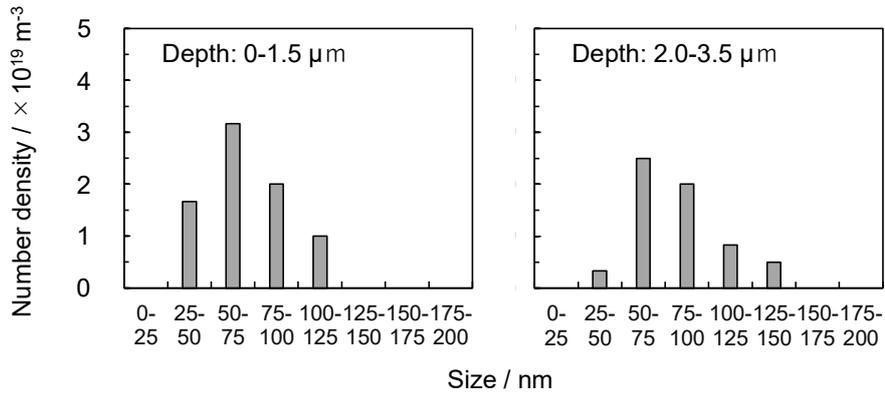


(b) 15 dpa

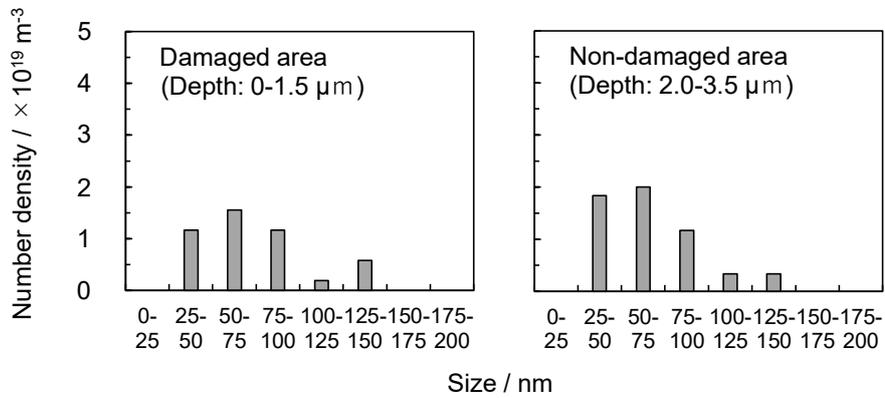


(c) 60 dpa

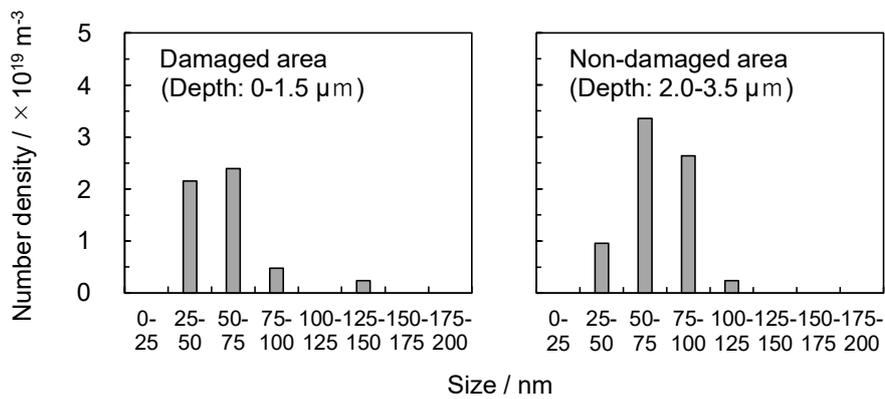
図 6-7: SPP の Fe/(Ni+Fe)濃度比  
(Zr-Fe-Ni タイプ SPP)



(a) 非照射

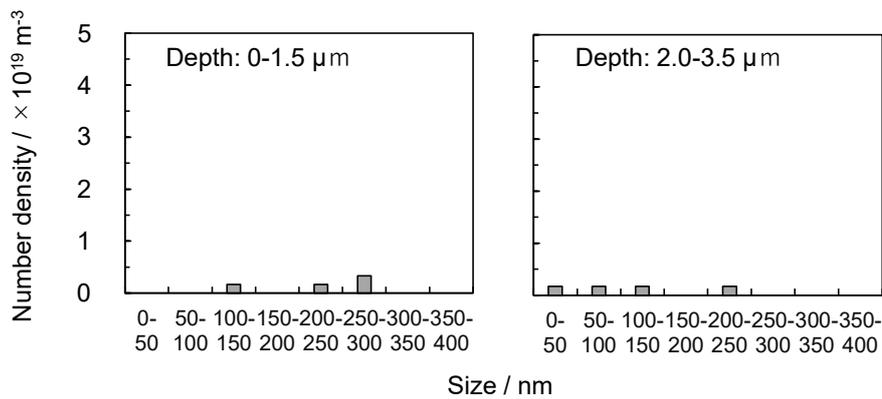


(b) 15 dpa 照射

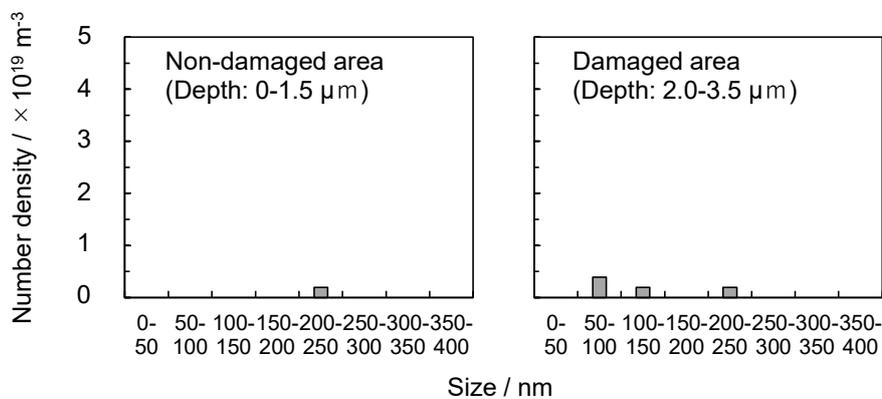


(c) 60 dpa 照射

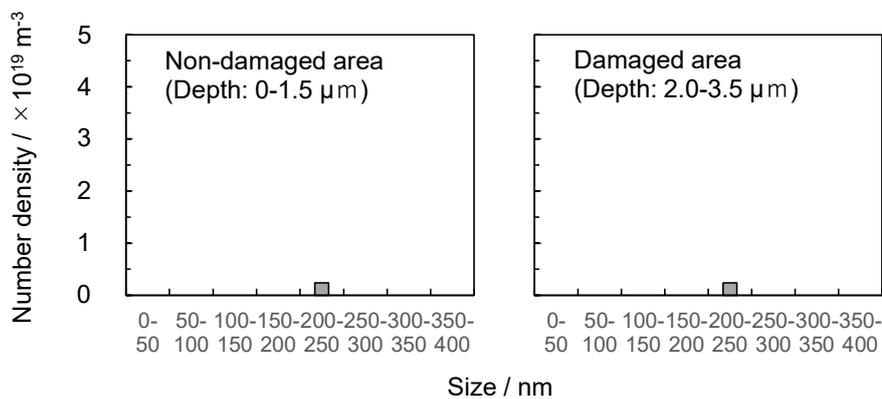
図 6-8: 非損傷領域および損傷領域における SPP のサイズ分布 (Zr-Fe-Cr タイプ SPP)



(a) 非照射

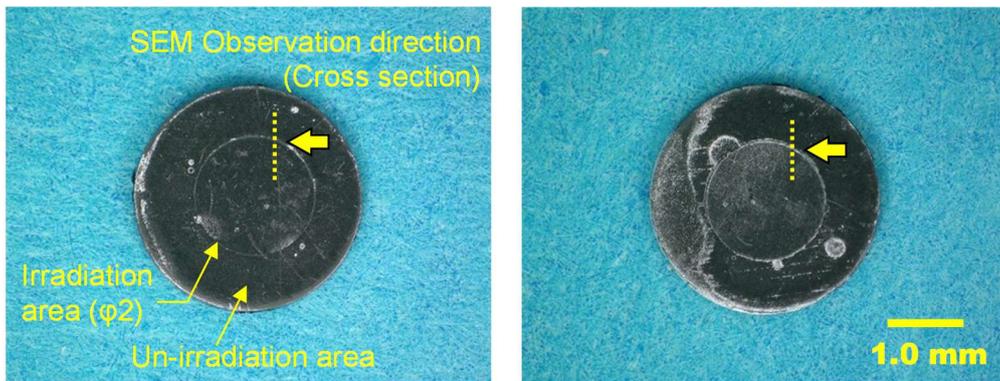


(b) 15 dpa 照射



(c) 60 dpa 照射

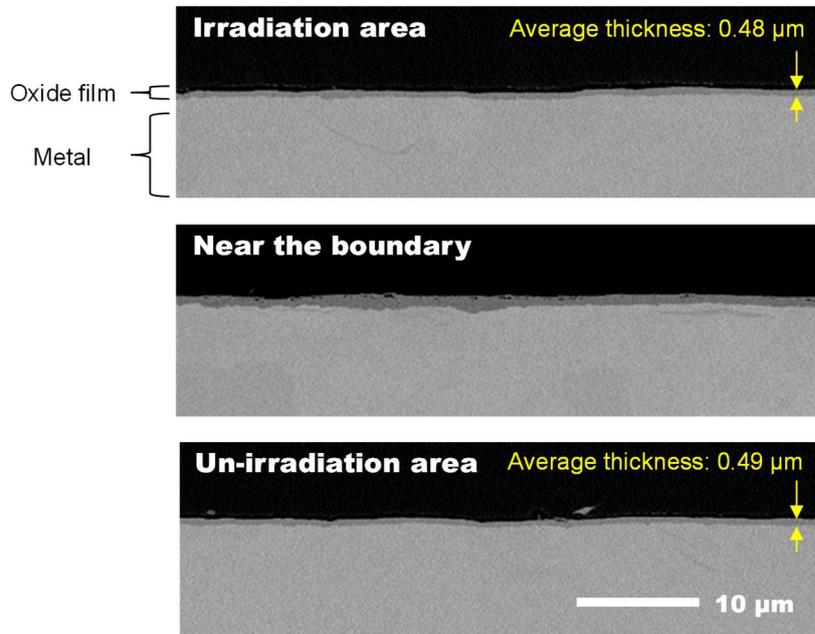
図 6-9: 非損傷領域および損傷領域における SPP のサイズ分布 (Zr-Fe-Ni タイプ SPP)



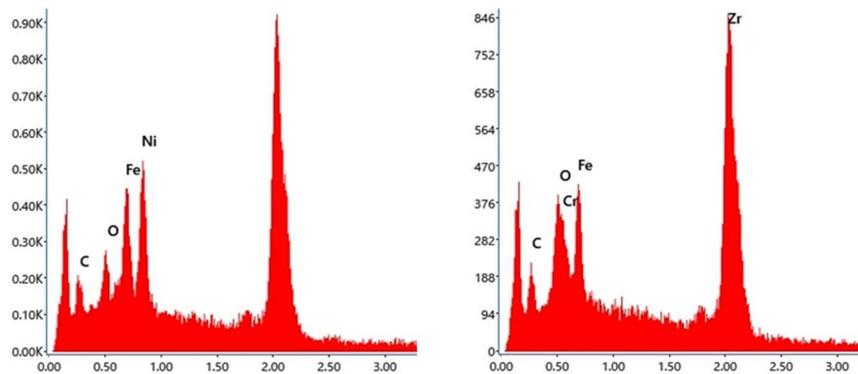
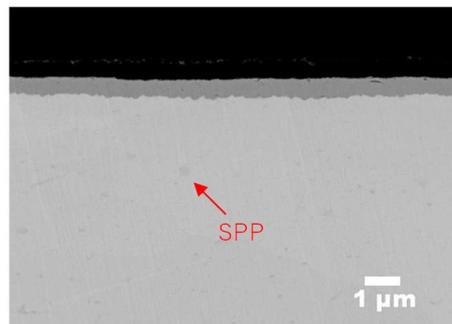
(1) 15 dpa irradiation sample

(2) 60 dpa irradiation sample

図 6-10: イオン照射後に腐食したサンプルの外観および SEM 観察方向

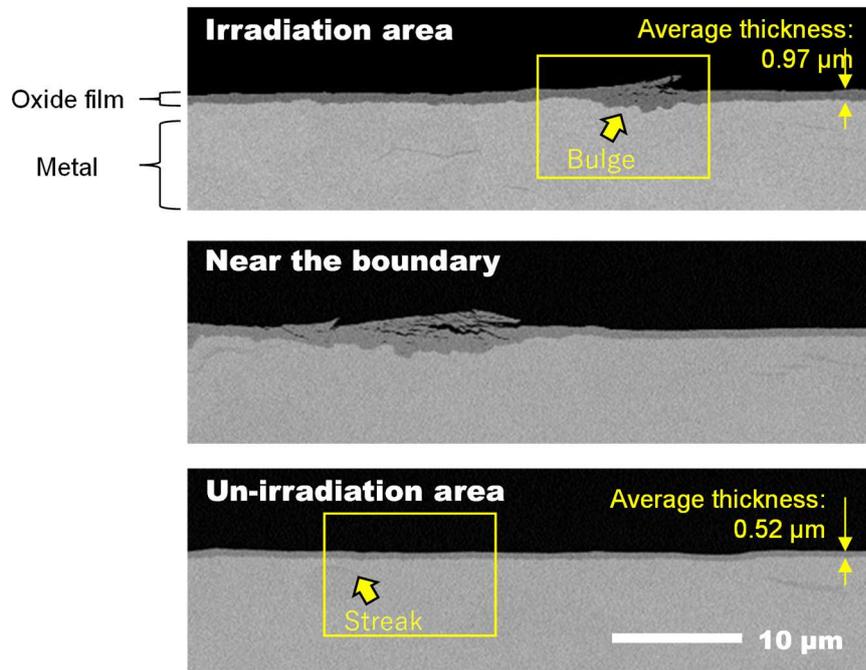


(a) 非照射領域から照射領域にかけての酸化膜形成状況

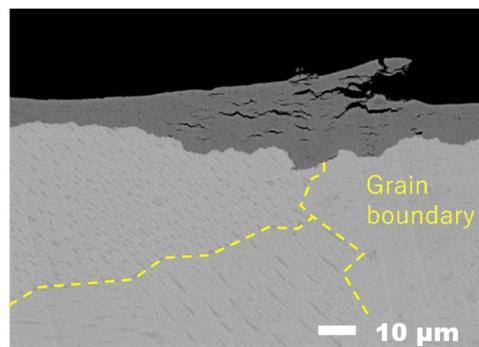


(b) 拡大した表面近傍断面および EDS スペクトル (非照射領域)

図 6-11: イオン照射後に腐食したジルカロイ-2 の表面近傍断面 (照射イオン: 3.2 MeV Ni<sup>3+</sup>, 損傷量: 15 dpa, 照射温度: 400 °C, 腐食温度: 288 °C, 腐食時間: 500 h)

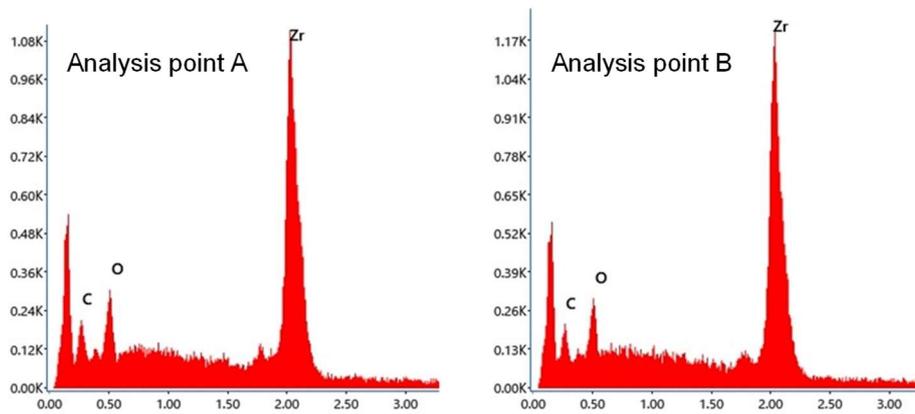
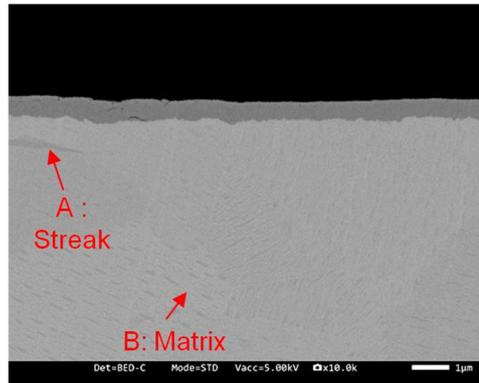


(a) 非照射領域から照射領域にかけての酸化膜形成状況



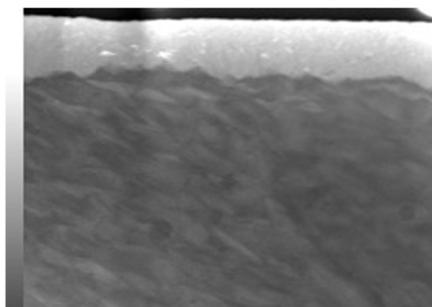
(b) 拡大した表面近傍断面（照射領域）

図 6-12: イオン照射後に腐食したジルカロイ-2 の表面近くの断面  
 (照射イオン: 3.2 MeV Ni<sup>3+</sup>, 損傷量: 60 dpa, 照射温度: 400 °C,  
 腐食温度: 288 °C, 腐食時間: 500 h)

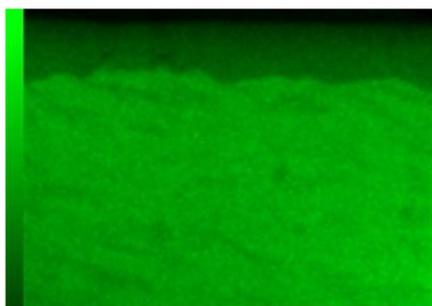


(c) 拡大した表面近傍断面および EDS スペクトル (非照射領域側)

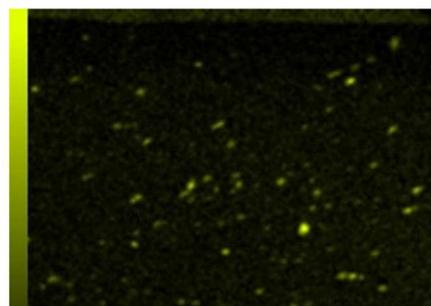
図 6-12: イオン照射後に腐食したジルカロイ-2 の表面近くの断面(つづき)  
 (照射イオン: 3.2 MeV Ni<sup>3+</sup>, 損傷量: 60 dpa, 照射温度: 400 °C,  
 腐食温度: 288 °C, 腐食時間: 500 h)



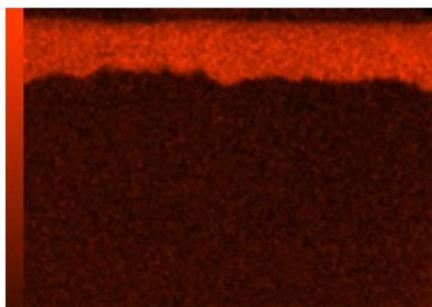
STEM / Bright field image



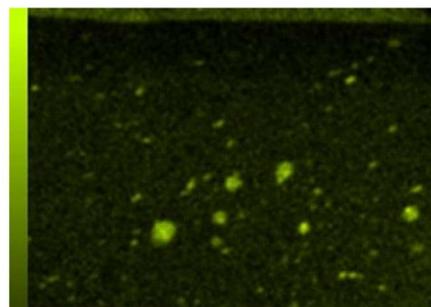
Zr



Cr



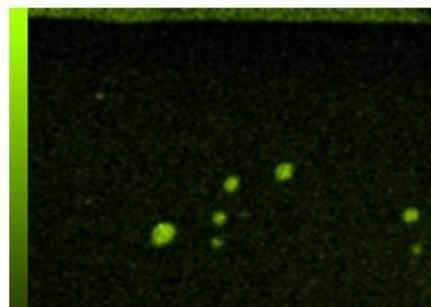
O



Fe



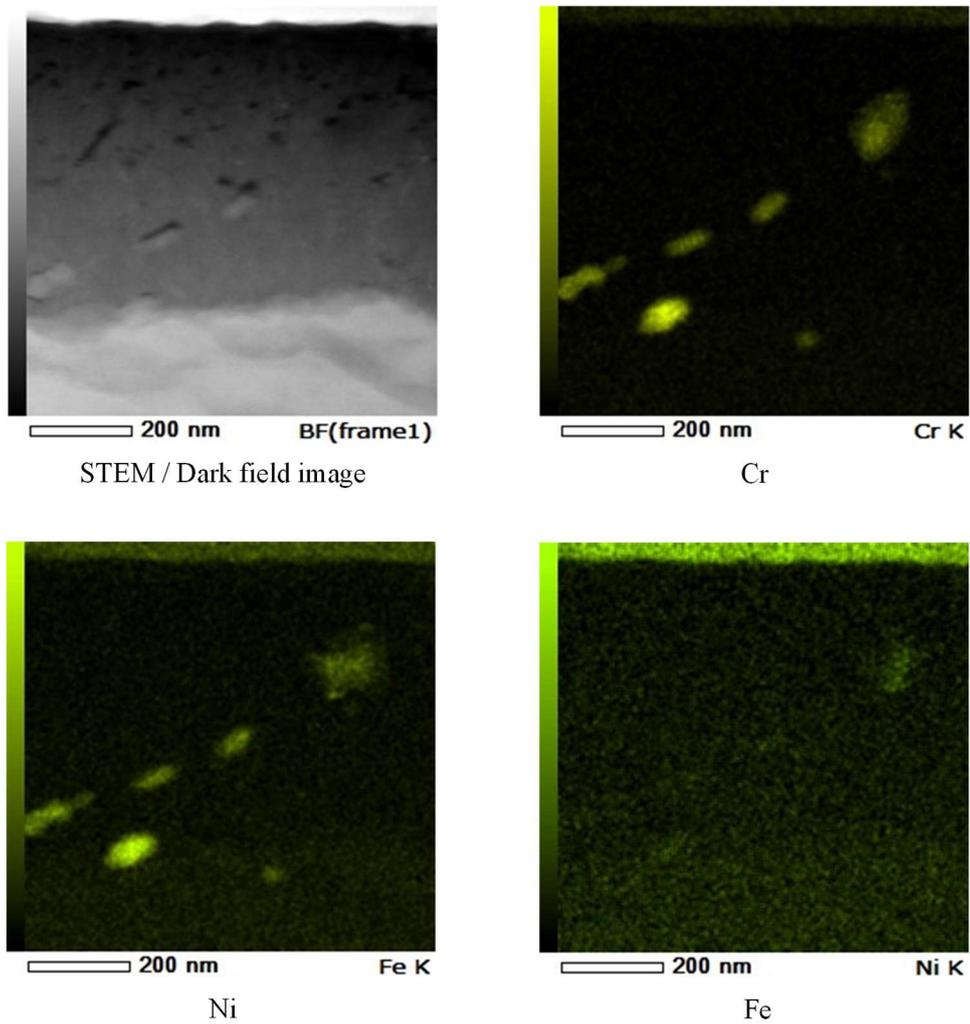
Sn



Ni

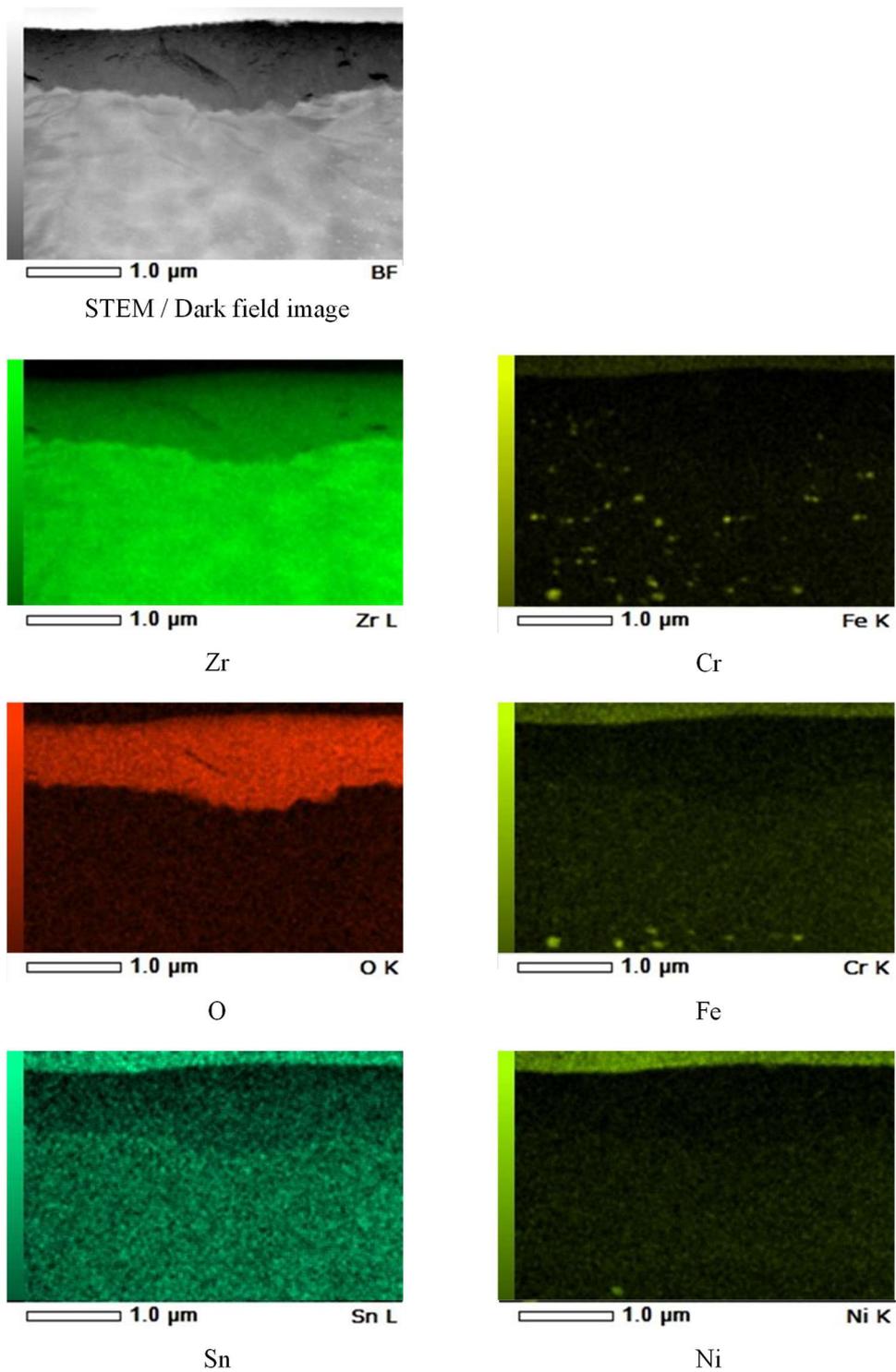
(a) 低倍

図 6-13(1): イオン照射後に腐食したジルカロイ 2 の表面近傍断面の STEM および EDX 元素マップ(非照射)



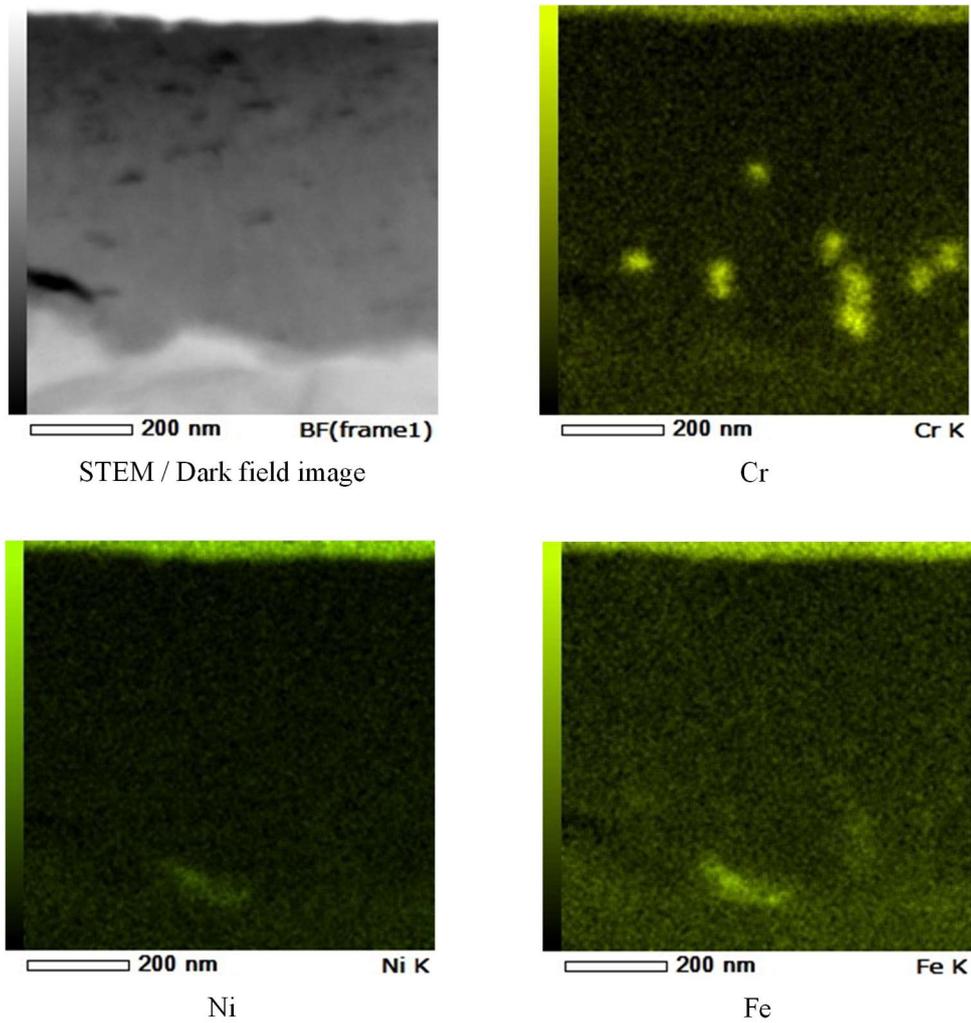
(b) 拡大

図 6-13(2): イオン照射後に腐食したジルカロイ 2 の表面近傍断面の STEM および EDX 元素マップ(非照射)



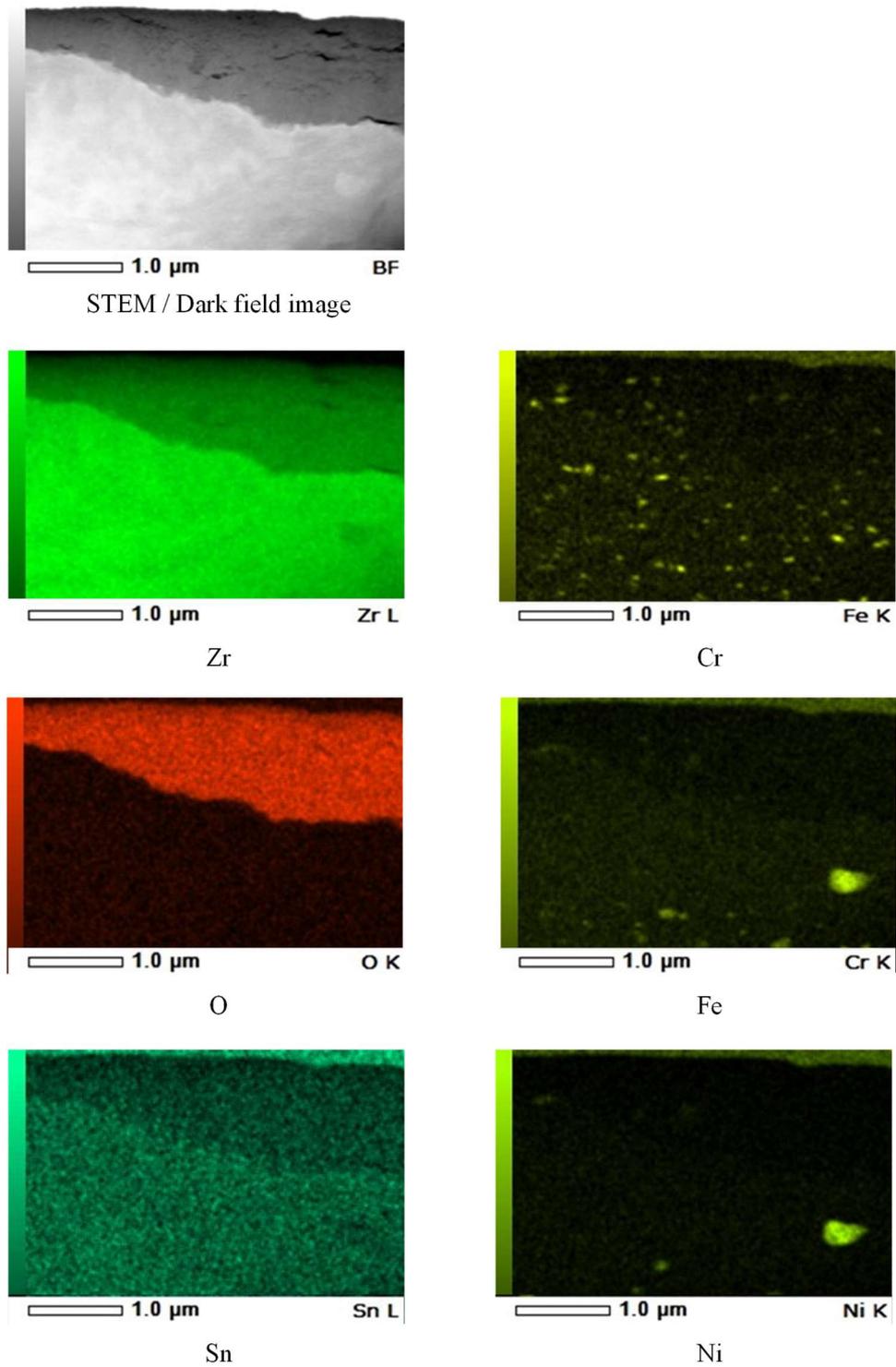
(a) 低倍

図 6-14(1): イオン照射後に腐食したジルカロイ 2 の表面近傍断面の STEM および EDX 元素マップ(15 dpa 照射)



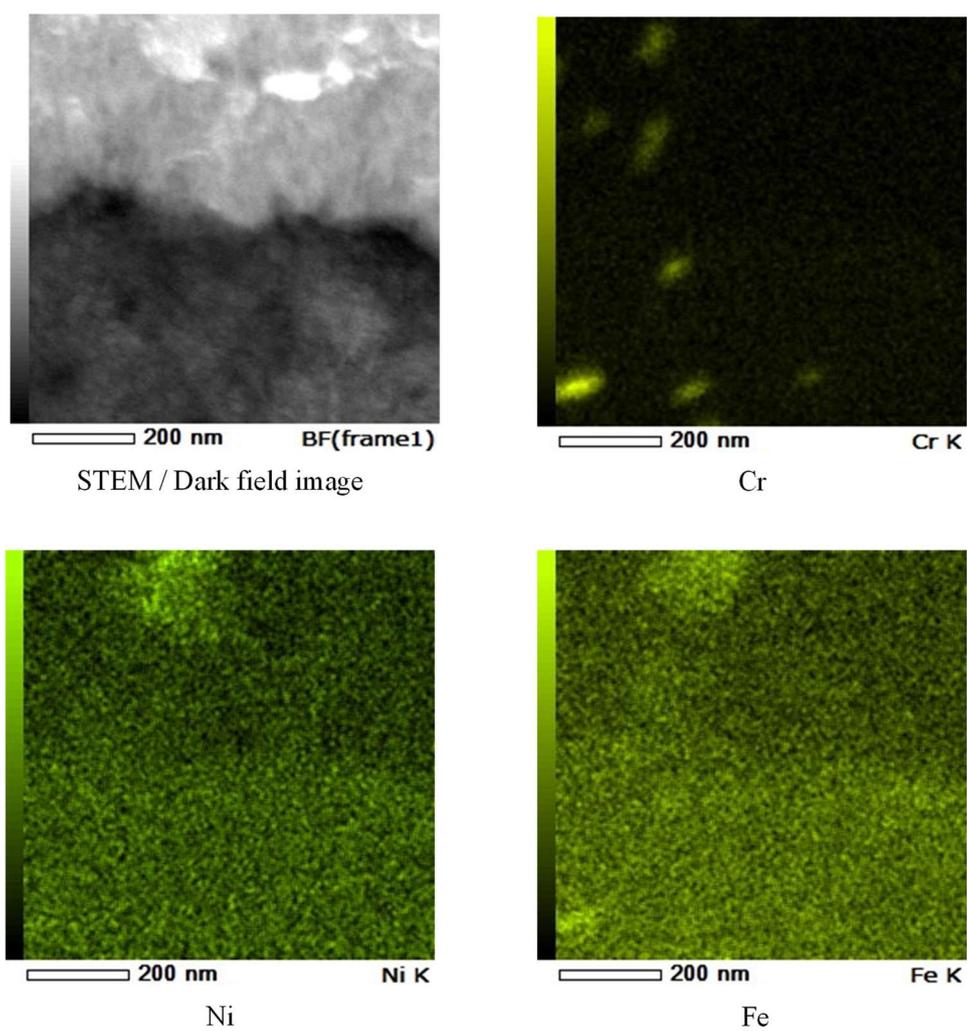
(b) Enlargement

図 6-14(2): イオン照射後に腐食したジルカロイ 2 の表面近傍断面の STEM および EDX 元素マップ(15 dpa 照射, 続き)



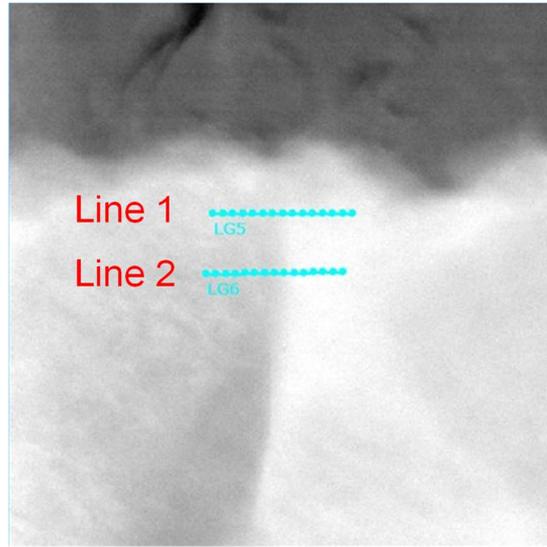
(a) 低倍

図 6-15: イオン照射後に腐食したジルカロイ 2 の表面近傍断面の STEM および EDX 元素マップ(60 dpa 照射)

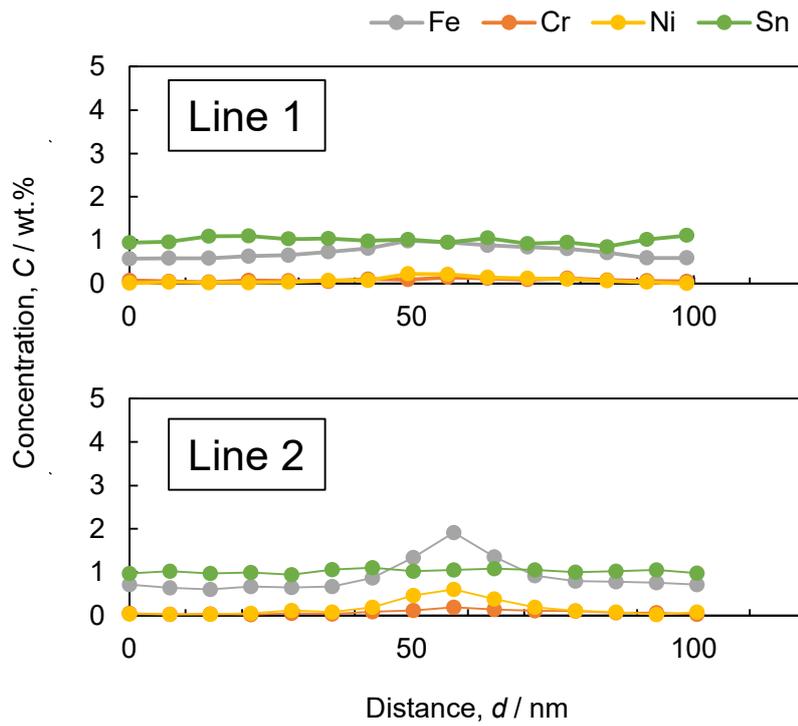


(b) 拡大

図 6-15: イオン照射後に腐食したジルカロイ 2 の表面近傍断面の STEM および EDX 元素マップ(60 dpa 照射, 続き)

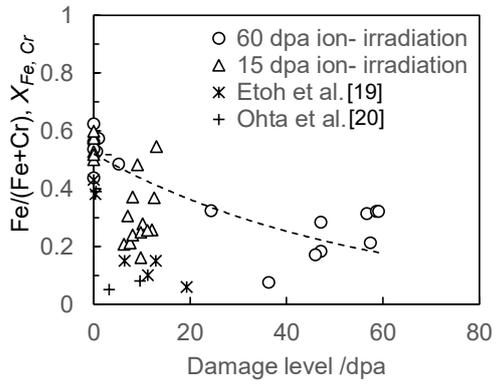


(a) 分析ライン

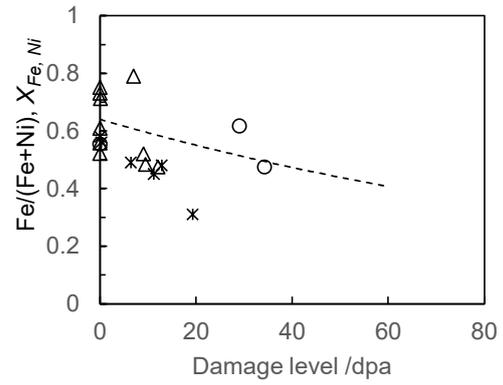


(b) ライン分析結果

図 6-16: 結晶粒界付近の EDX ライン分析結果 (60 dpa 照射)

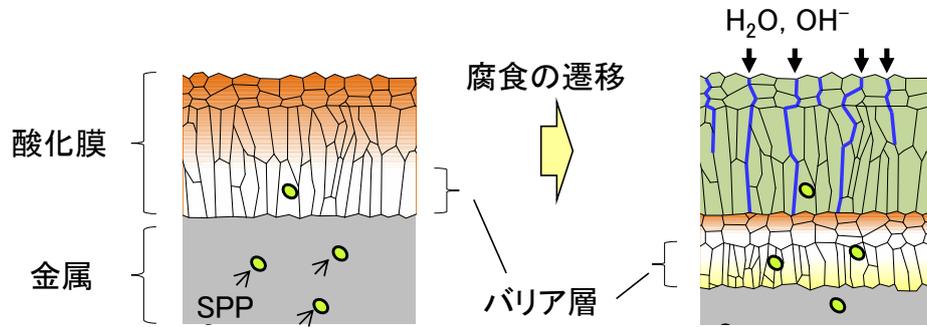


(1) The ratio of Fe to Fe + Cr,  $X_{Fe, Cr}$  in the Zr-Fe-Cr-type SPPs

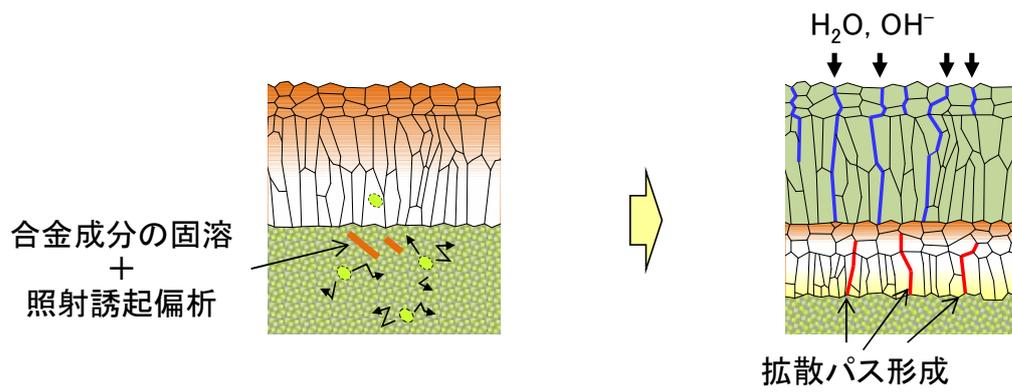


(2) The ratio of Fe to Fe + Ni,  $X_{Fe, Ni}$  in the Zr-Fe-Ni-type SPPs

図 6-17: ジルカロイ 2 における SPP の照射による Fe 溶出挙動



(1) 照射なし



(2) 照射あり

図 6-18: 照射下での腐食を想定した水素吸収プロセス (模式図)

## 7. 総括

### 7.1 まとめ

本論文では、水素吸収増加のメカニズム究明を目的とし、中性子照射による照射損傷をイオン照射により模擬することで、合金成分の照射下での挙動を評価した。本論文は、第1章「ジルコニウム合金の水素吸収に及ぼす合金成分の影響」、第2章「ジルコニウム合金の水素吸収に及ぼす合金成分の影響」、第3章「腐食・水素吸収挙動に及ぼすSPPの性状の影響」、第4章「ジルコニウム合金の照射損傷の影響」、第5章「酸化膜中での水素の拡散」、第6章「照射損傷を受けた金属から形成される酸化膜の特性」および第7章「総括」の7章からなる。

第1章では、高燃焼度化ならびに重照射下でのジルコニウム合金製燃料被覆管の課題について整理し、その中で高燃焼度時の水素吸収増加について解明が重要であることを述べた。また本研究の目的を述べた。

第2章では、ジルコニウム合金の腐食に伴う水素吸収挙動に及ぼす合金成分の影響を評価した。ジルコニウム合金では腐食反応により生成した水素が酸化膜を介して吸収されることおよび水素吸収挙動に影響を及ぼす合金成分はジルコニウム合金中で固溶せずに第2相粒子 (Secondary Phase Particles, 以下, SPP) を形成していることから、酸化膜中でのSPPの性状に着目した。ジルカロイ 2 (Zr-1.5%Sn-0.12%Fe-0.1%Cr-0.05%Ni), ジルカロイ 4 (Zr-1.5%Sn-0.2%Fe-0.1%Cr) および Zr-1.5%Sn-0.3%X (X: Fe, Cr または Ni) 三元モデル合金について、BWRの水質を模擬した 288 °C高温高压水中にて腐食試験を実施し、水素吸収量はジルカロイの合金成分である Fe および Cr 添加により低減され、Ni 添加により増加することを確認した。さらに、酸化膜中の SPP を走査電子顕微鏡法 (Scanning Electron Microscopy, 以下 SEM) および透過電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy, 以下 TEM) 等により調査し、Fe および Cr は酸化し、Ni は金属状態であったことから、水素吸収挙動には合金成分の酸化のし易さが関係していることを見出した。また、分子動力学シミュレーションにより、Fe または Cr が酸化膜の主成分である  $ZrO_2$  の一部に置換することにより  $ZrO_2$  での水素拡散係数の減少を示した。これらの検討結果をもとに、合金成分が関係する水素吸収メカニズムを新たに提案した。

第3章では、前章を踏まえ、SPPの結晶性が水素吸収挙動に及ぼす影響に着目した研究について述べた。前章の知見に基づいて酸化膜へ合金成分を固溶させるため、ジルカロイの表面を強加工してSPPを非晶質化し、288 °Cの高温高压水浸漬による腐食試験を実施したところ、未加工のジルコニウム合金に比べて水素吸収が抑制された。前章で提案した水素吸収メカニズムを検証すると共に、表面強加工による水素吸収抑制を初めて見出した。

第4章では、水素吸収に及ぼす中性子照射の影響を推定するため、酸化膜および酸化膜中でのSPPの特性に及ぼす照射の影響についての研究を述べた。中性子照射による照射損傷がジルカロイ合金の水素吸収に及ぼす影響を推定するために、ジルカロイ 2 を 288 °C高温高压水中で腐食した後、300 °Cで最大  $1.3 \times 10^{20}$  ions/m<sup>2</sup> (ターゲットを金属 Zr とした場合、28.7 dpa の損傷量に相当する。ここで、dpa とは損傷量の単位であり、ターゲットの原子が格子位置からはじき出される平均回数を表す) の 3 MeV の  $Zr^{2+}$  イオンを照射して、X線回折法、SEM および TEM 等による分析を行った。その結果、ジルカロイ 2 の酸化膜の結晶性は、イオン照射により向上し、単斜晶  $ZrO_2$  に比べて水素を透過しにくいとされる正方晶  $ZrO_2$  の生成を確認した。また、酸化膜中の SPP については、照射損傷による固溶を検証した。酸化膜の劣化は確認されず、むしろ、Fe や Cr の酸化膜への固溶を促進して水素の拡散係数を減少させることから、酸化膜に対して照射損傷は、水素吸収を抑制する可能性があることが分かった。

第5章では、照射損傷が酸化膜中での水素拡散に及ぼす影響の研究について述べた。水素拡散プロセスに及ぼす照射損傷の影響を推定するため、イオン照射したジルカロイ 2 の酸化膜に重水素を注入し、昇温時の重水素の脱離挙動を評価した。その結果、酸化膜が水

素の吸収に対して障壁となることを確認した。さらに、照射による新たな昇温脱離ピークから、照射損傷により水素のトラップサイトが形成されたことを確認し、酸化膜での水素拡散挙動に及ぼす可能性を見出した。

第 6 章では、照射損傷を受けた金属から形成される酸化膜の特性についての研究について述べた。ジルカロイ 2 に 3.2 MeV の  $\text{Ni}^{3+}$  イオンを最大で 60 dpa まで照射した後、288 °C の高温高圧水中にて腐食した。現行 BWR を想定した 15 dpa では腐食の増加は認められなかったが、これを大幅に上回る 60 dpa では、腐食速度の増加を確認すると共に、酸化膜直下での結晶粒界での Fe および Ni の偏析を確認した。水素吸収におよぼす照射損傷の影響として、重照射された金属から形成される酸化膜の特性変化を示唆した。

第 7 章では本研究を総括した。また、今後の課題として、照射損傷が付与される環境下で進行する腐食について、さらなる理解の必要性を述べた。

以上の通り、水素吸収に及ぼす合金成分の影響についてメカニズムをもとに説明し、中性子照射下での水素吸収に関する知見を得た。これらの知見は BWR での高燃焼度化や軽水冷却高速炉での燃料被覆管の検討に役立つと考えられる。

## 7.2 今後の課題

本論文では、水素吸収に及ぼす合金成分の影響についてメカニズムをもとに説明し、中性子照射下での水素吸収に関する知見を得た。

しかしながら、高燃焼度化への対応には多くの残された研究課題がある。以下にその主要な研究開発での課題を挙げる。

### (1) 照射下で進行する腐食・水素吸収プロセスの理解

本研究では、中性子照射下での腐食ならびに水素吸収挙動を再現するため、照射損傷をイオン照射により付与し、腐食に伴う水素吸収を高温高圧水浸漬試験により模擬した。しかし、実環境では材料中にて照射欠陥の形成と消滅が起きると同時に腐食が進行する。また、水の放射線分解の影響を受ける。今後、これらの現象を考慮した上での理解が必要となる。

### (2) 実炉または腐食と重照射が両立可能な設備での検証、重照射データの蓄積

照射下で進行する腐食・水素吸収プロセスを理解するには、水環境を取り込んだ模擬照射さらには中性子照射設備での検討が必要である。重照射された実機材の活用も考えられる。また、 $1 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$  を超える照射量でのデータは限られており、腐食・水素吸収に関する知見と共に、照射成長やペレッド-クラッド相互作用等に関するデータの拡充が必要である。

### (3) 水素吸収のモデル化および定量予測

現行材の適用範囲の策定、材料選定および材料開発への反映を定量的に行うには、現象を良く理解した上でのモデル化や蓄積したデータを利用した解析評価が必要となる。

今後、上記を踏まえて検討がなされる必要がある。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教官として終始多大なご指導を賜りました九州大学応用力学研究所准教授 渡邊英雄先生に深く謝意を表します。同大学大学院総合理工学研究院 橋爪健一先生ならびに同大学大学院工学研究院教授・安田和弘先生には、本論文の作成にあたり、副査として適切なお助言を賜りました。ここに深く謝意を表します。第 4 章の研究を遂行するにあたりましては、東京大学大学院工学研究科准教授 村上健太先生に多大なご指導、ご協力を賜りましたことを厚くお礼申し上げます。同大学応用力学研究所名誉教授 吉田直亮先生、技術職員 牟田口嵩史氏、島袋瞬氏、事務補佐員 塚本順子氏、山脇茜氏、山崎孝子氏、卒業生 税田淑貴氏、権藤武揚氏、留学生 Li Ranran 氏ならびに渡邊研究室関係各位には多大なご助力を賜りましたこと厚くお礼申し上げます。

また、本研究は株式会社日立製作所における燃料被覆管に係る研究の一環として実施したものであり、研究を遂行、継続するにあたり、日立GEニュークリア・エナジー株式会社の曾根田秀夫氏、滝井太一氏、近藤貴夫氏、土屋暁之氏にはひとかたならぬご指導、ご支援を賜りました。日本核燃料開発株式会社 児玉光弘氏、榮藤良則氏、水迫文樹氏、坂本寛氏、樋口徹氏にはご助言を賜りました。株式会社日立製作所 研究・開発グループの稲垣正壽氏にはジルコニウム合金の研究を始めるにあたり、研究に対する考え方の根本を懇切にご指導頂きました。岩崎富生氏には終始、シミュレーションのご指導、ご協力を賜りました。歴代のユニットリーダーである金田潤也氏、宮崎克雅氏、丸野祐策氏、岩松史則氏には研究を遂行するにあたり、ご指導、ご助言を賜りました。また、青野泰久氏、石橋良氏、王ユウ氏には研究の進め方や結果の検討についてご指導、ご助言を賜りました。

末筆ながらお世話になりました多くの方々に深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] 第6次エネルギー基本計画,資源エネルギー庁 (2021)
- [2] T.Hino, M.Ohtsuka, R.Takeda, J.Miwa, Y.Ishii, K.Moriya, Core designs of RBWR (resource-renewable BWR) for recycling and transmutation of transuranium elements - An overview, Proceedings of ICAPP 2014, Volume 1 of 3
- [3] R.Takeda, J.Miwa, K.Moriya (2007) BWRs for long-term energy supply and for fissioning almost all transuraniums. In: Proceedings of the GLOBAL 2007, Boise, ID, September 9–13
- [4] 独立行政法人 原子力安全基盤機構, "平成 18 年度 高燃焼度 9×9 型燃料信頼性実証成果報告書"
- [5] 宮下, 中江, 緒方, 馬場, 上村, 松岡, 垣内, BWR 高燃焼度 9×9 型燃料信頼性実証, 日本原子力学会和文論文誌, Vol. 7, No. 4, p. 380-395 (2008)
- [6] S. T. Mahmood et al., "Post-irradiation characterization of ultra-high fluence zircaloy-2 plate", ZIRCONIUM IN THE NUCLEAR INDUSTRY: TWELFTH SYMPOSIUM, pp. 139-168
- [7] S. Ishimoto et al., "Improved Zr Alloys for High Burnup BWR Fuel", Top Fuel 2006 transaction
- [8] S. Shimada, S. Ishimoto, T. Matsumoto, Y. Ishii and A. Miyazaki, Effect of Hydrogen Water Chemistry on Zircaloy-2 Fuel Cladding and Structure Material Performance, Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, Vol. 43, No. 9, p. 1021–1030 (2006)
- [9] B.Andressen et al., "Test reactor studies of the shadow corrosion phenomenon"ASTM STP 1423, pp.583-615(2002)
- [10] H.Hayashi, Y.Etoh, Y.Tsukada, S.Shimada and H.Sakurai, Outside-in failure of BWR segment rods during power ramp tests IAEA Technical Meeting on Fuel Failure in Water Reactors: Causes and Mitigation.148-163(2002,NFD,GNF)
- [11] F. Garzarolli, et al., J. ASTM Intl., Vol.7, No.7 (2010) p711-728.
- [12] M. Inagaki, M. Kanno, and H. Maki, ASTM STP 1132 (1991) 437
- [13] K. Takeda and H. Anada, ASTM STP 1354 (2000) 592
- [14] D. Charquet, ASTM STP 1354 (2000) 3
- [15] A. Seibold, F. Garzallori, and E. Steinberg, Proc. Int. Topical Meeting on Nuclear Fuel (1995) 117
- [16] L.F. Swan, F. Gazallori, and E. Teinberg, Advanced PWR Cladding, Proc. Int. Topical Meeting on LWR Fuel Performance, ANS (1994) 303
- [17] F. Gazarolli, E. Steinberg, and H. G. Weidinger, ASTM STP 1023 (1989) 202
- [18] F. Gazarolli, R. Schumann, and E. Steinberg, ASTM STP 1245 (1994) 709
- [19] D. Pecheur, F. Lefebvre, A.T. Motta, C. Lemaignan and L.F. Wadier, J. Nucl. Mater.189 (1992) 318–332
- [20] J.H. Baek and Y.H.Jeong, J. Nucl. Mater. 304 (2002) 107
- [21] 高燃焼度燃料安全裕度確認試験成果報告書, (独)原子力安全基盤機構, 07 基炉報-0003 (2007)
- [22] 高効率 TRU 燃焼を可能とする革新的水冷却炉 RBWR の研究開発成果報告書, 平成 27 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業 (2016)
- [23] Y. Hatano, M. Sugisaki, K. Kitano, and M. Hayashi, ASTM STP 1354(2000)901
- [24] K. Kakiuchi, N. Itagaki, T. Furuya, A. Miyazaki, Y. Ishii, S. Suzuki, T. Terai, and M. Yamawaki, Role of Iron for Hydrogen Absorption Mechanism in Zirconium Alloys, ASTM STP 1467 (2005) 349
- [25] K. Une, K. Sakamoto, J. Matsunaga, Y. Etoh, M. Aomi, I. Takagi, K. Sawada, and H. Watanabe, Controlling Factors in Hydrogen Absorption of Zirconium Alloys, Proceedings of TopFuel 2012, TopFuel-A0016
- [26] K. Takahashi, T. Iwasaki, and M. Inagaki, Effects of Additive Elements and Precipitate Behavior in Oxide Films on Hydrogen Pick-up of Zirconium Alloys, Proceedings of WRFPM 2014, Sendai, Japan, Sep. 14-17, 2014, Paper No. 100157
- [27] K. Takahashi, T. Iwasaki, Y. Maruno, Effect of Precipitates in Oxide Film on Hydrogen Pick-up

- of Zirconium Alloys, Proceedings of Top Fuel 2016, Paper No. 17493
- [28] K. Takahashi, T. Iwasaki, H. Watanabe, K. Murakami, Effect of zirconium-ion irradiation on properties of secondary phase particles in zirconium-oxide film, *Journal of Nuclear Materials* 559 (2022) 153419
- [29] H. Watanabe, K. Takahashi, K. Yasunaga, Y. Wang, Y. Aono, Y. Maruno, K. Hashizume, Effects of an alloying element on a c-component loop formation and precipitate resolution in Zr alloys during ion irradiation, *Journal Nuclear Science and Technology* 55 (10) (2018) 1212–1224
- [30] K. Takahashi, T Higuchi, K. Sakamoto, T. Mutaguchi, H. Watanabe, Effect of Ion Irradiation on Hydrogen Pickup of Zr Alloys, NACE EAST ASIA & PACIFIC AREA Conference 2019, paper no. EAPA19NOV-14173
- [31] H. Watanabe, Y. Saita, K. Takahashi, K. Yasunaga, Desorption of Implanted Deuterium in Heavy Ion-Irradiated Zry-2, *Quantum Beam Sci.* 2021, 5, 9
- [32] A.Couet, A.Motta, R.Comstock, Hydrogen pickup measurements in zirconium alloys: Relation to oxidation kinetics, *J. Nucl. Mater.* 451, pp.1-13
- [33] M.Reyes, J. Marian, P.Wang, G.Was, Determination of dose rate effects on Zircaloy oxidation using proton irradiation and oxygen transport modeling, *J.Nucl.Mater.*, Vol.523(2019)56-65
- [34] T.Iwasaki, *JSME International Journal Series B*, Vol.47, No.3, (2004)470-476
- [35] J.Tersoff, *Modeling Solid-State Chemistry: Interatomic Potentials for Multicomponent Systems*, Phys. Review, B, vol.39, (1989)5566
- [36] K. Sakamoto, K. Une and M. Aomi, Proc. of 2010 LWR Fuel Performance TopFuel, Sept. 26-29, 2010
- [37] N. Ramasubramanian, V. Perovic, and M. Leger, Hydrogen Transport in the Oxide and Hydrogen Pickup by the Metal During Out- and In-Reactor Corrosion of Zr-2.5Nb Pressure Tube Material, *ASTM STP 1354*, pp. 853–876.
- [38] B. K. Kad, M. Gebert, M. E. Kassner, and M. A. Meyers, *J. Phys. IV France* 134(2006)1137-1144
- [39] P. Wang, G.S. Was, Oxidation of Zircaloy-4 during in situ proton irradiation and corrosion in PWR primary water, *J. Mater. Res.*, 50 (9) (2015), p. 1335
- [40] P. Wang, K. Kanjana, D. Bartels, G. Was, In-situ irradiation accelerated oxidation of zircaloy-4 under proton or electron irradiation in PWR primary water, 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 3 (2015), p. 2306
- [41] K. Murakami, T. Iwai, H. Abe, N. Sekimura, Improvement of the High Fluence Irradiation Facility at the University of Tokyo, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 381 (2016), p. 67
- [42] J.F. Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Matter*, <http://www.srim.org/>
- [43] Yasuda Kazuhiro, C. Jean-Marc, and B. Gianguido (2020). Radiation-Induced Effects on Material, Properties of Ceramics: mechanical and Dimensional Properties. In: Konings, R.J.M. and Stoller Roger E. (eds.) *Comprehensive Nuclear Materials* 2nd edition, vol. 1, pp. 153–185. Oxford: Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.12052-1.
- [44] R.E. Stoller, M. Toloczko, G. Was, A. Certain, S. Dwaraknath, On the Use of SRIM/TRIM for Computing Radiation Damage Exposure, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 310 (2013)
- [45] T. Sonoda, T. Sawabe, S. Kitajima, and N. Ishikawa, Radiation Damage Accumulation and Dissolution of Second Phase Particles in Zircaloy-2 by means of Ion Accelerator Proceedings of WRFPM 2014, Sendai, Japan, Sep. 14–17, 2014, Paper No. 100091.
- [46] K.E. Sickafus, H.J. Matzke, T.H. Hartmann, K. Yasuda, J.A. Valdez, P. Chodak III, M. Nastasi, R.A. Verrall, Radiation damage effects in zirconia, *J. Nucl. Mater.*, 274 (1999), pp. 66-77
- [47] I. Takagi, et al., Deuterium Diffusion in Zr Oxide Layer Irradiated with Zr and O Ions, Proceedings of WRFPM 2014
- [48] R. Verlet, M. Tupina, G. Baldacchino, K. Wolski, S. Miro, D. Gosset, K. Colas, M. Jublot, F., Jomard, Influence of light ion irradiation of the oxide layer on the oxidation rate of Zircaloy-4, *Corros. Sci.*, 98 (2015), pp. 327-338
- [49] Y. Etoh, S. Shimada, Neutron irradiation effects on intermetallic precipitates in Zircaloy as a

- function of fluence, J. Nucl. Mater., 200 (1993), pp. 59-69
- [50] B.M.J. Smets, T.P.A. Lommen, Ion Beam Effects on Glass Surface, J. Am. Ceram. Soc., 65 (Issue 6) (1982)
- [51] K.Une, I.Takagi, K.Sawada, H.Watanabe, K.Sakamoto, M.Aomi, Effect of proton irradiation on deuterium diffusion in zirconium oxide layer, Journal of Nuclear Materials 420(2012)445-451
- [52] M.Aomi, Deuterium diffusion in oxide layers of Zr-2.5Nb alloy, Journal of Nuclear Materials 439(2013)84-92
- [53] I. Takagi, K.Une, S.Miyamura, T.Kobayashi, Deuterium diffusion in steam-corrodes oxide layer of zirconium alloys, J. Nucl.Mater, 419 (2011) 339-346
- [54] 太田, 山田, 藤原, 黛, 木下, ジルカロイ-2 燃料皮膜管の高燃焼度時マイクロ組織観察—被膜管軸方向からの観察—, 電力中央研究所研究報告:T01056, (2002)
- [55] 太田, 山田, 藤原, 木下, ジルカロイ-2 被覆管材の高燃焼度時延性低下機構のマイクロ組織学的解明, 電力中央研究所研究報告:W03008, (2004)
- [56] Y. Takagawa, S. Ishimoto, Y. Etoh, T. Kubo, K. Ogata, and O. Kubota, The Correlation Between Microstructures and in-BWR Corrosion Behavior of Highly Irradiated Zr-based Alloys, J. ASTM Intl., Vol.7, No.1 (2004) p386-403.