

PWR 条件で腐食させた Zr-Nb 合金の微細組織変化

Microstructure Evolution of Zr-Nb Alloys Subjected to Corrosion in Simulated PWR Primary Water

*松川 義孝¹, 喜多山 周平¹, 牟田 浩明², 村上 健太³, 篠原 靖周⁴, 阿部 弘亨³

¹東北大学・金研,²大阪大学,³東京大学,⁴ニュークリア・デベロップメント株式会社

PWR 条件で腐食させた J3 合金について、表面酸化被膜の微細組織を TEM/STEM-EDS で分析した。

キーワード：燃料被覆管，腐食，ジルコニウム合金，析出物，アモルファス，透過型電子顕微鏡

高燃焼度化を想定して開発された先進燃料被覆管材料 J-Alloy™ のプロトタイプの一つ J3 合金は、ジルコニウムに基本的にニオブのみを添加した二元系合金 (Zr-2.5Nb) であり、添加した Nb の大部分は bcc-Nb として析出している。このような Nb 添加によって、Zr 合金の腐食とそれに伴う水素化に対する耐性が大きく向上することは経験的によく知られているが、その機構は必ずしも明らかではない。J3 合金以外の Nb 添加 Zr 合金についての先行研究では、bcc-Nb 析出物は腐食（酸化）によってアモルファス化する場合[1]と、そうでない場合があると報告されている[2]。その一方で、bcc-Nb 析出物は腐食によって最終的に Zr マトリックスに再固溶するという報告もある[3]。アモルファス化と再固溶が同時に起きているのであれば、それはアモルファス化が O と Nb の両方が拡散する条件で起きているということの意味するが、そのような条件下で拡散誘起アモルファス化が起こったという前例は他にない（一般的には、片方のみが拡散できる条件でのみ起こる現象であると認識されている[4]）。そのことを念頭に置き、本研究では PWR 模擬条件（633 K、 ≥ 18.7 MPa、水質は 2.2 ppm Li and 500 ppm B、腐食時間は 3,500~13,000 h）で腐食させた J3 合金の表面酸化被膜中の析出物を TEM/STEM-EDS で分析した。

STEM 暗視野像観察では、いずれの腐食時間においても、析出物は酸化被膜-金属母相界面から約 1 μm までの領域にのみ検出された。析出物の結晶構造をナノビーム電子回折で検討した結果、STEM 像が消失する境界領域近傍のものはアモルファスであることが明らかとなった。EDS マッピングでは、デフォルト設定のままだと STEM 像観察結果と同様に、界面から約 1 μm までの領域にのみ析出物が検出されたが、マッピングの設定を試行錯誤した結果、これは特性 X 線ピークのオーバーラップ（具体的には Zr-L β と Nb-L α ）に起因するアーティファクトであり、実際は析出物が酸化被膜の最表面近傍まで消失せずにそのまま残っていることが確認できた。

講演では、酸化被膜直下の金属母相の歪場を SEM-EBSD クロスコート法で分析した結果についても報告する予定である。本シリーズ発表は、文部科学省からの受託事業として実施した原子力システム研究開発事業「原子炉燃料被覆管の安全設計基準に資する環境劣化評価手法に関する研究開発」の成果です。

参考文献

- [1] Kim, H. *et al. J. Alloys Compd.* **481**, 867-871 (2009).
- [2] Yao, M. Y. *et al. Corros. Sci.* **100**, 169-176 (2015).
- [3] Sakamoto, K. *et al. / Une, K. et al. Proc. TopFuel 2012*, Manchester, UK, September 2-6, 2012.
- [4] Johnson, W. L. *Prog. Mater. Sci.* **30**, 81-134 (1986).

*Yoshitaka Matsukawa¹, Shuhei Kitayama¹, Hiroaki Muta², Kenta Murakami³, Yasunari Shinohara⁴ and Hiroaki Abe³

¹Tohoku Univ., ²Osaka Univ., ³Univ. Tokyo, ⁴NDC