

# 大気中で生成した Zr 合金酸化膜中の重水素拡散

## Deuterium diffusion in Zr-alloy oxide produced in air

\*加藤 太郎<sup>1</sup>, 高木 郁二<sup>1</sup>, 坂本 寛<sup>2</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院工学研究科, <sup>2</sup>日本核燃料開発株式会社

軽水炉燃料被覆管への水素の侵入に対するバリアとして働く表面酸化膜中の重水素の拡散挙動をその場観察した。酸化膜中に予め存在する水素が侵入した水素の拡散を促している可能性が示唆された。

キーワード：被覆管, Zr 合金, 水素, 拡散, 酸化膜

### 1. 緒言

軽水炉燃料被覆管の表面に生成する酸化膜は、膜中の水素拡散係数が非常に小さいために、水素吸収に対するバリアとして働いている。本研究ではバリア性能評価の一環として、水素を含む膜とそうでない膜での拡散係数を実験的に調べた。

### 2. 実験方法

Zr 合金試料 (Zry-2 または GNF-Ziron(1.46Sn, 0.26Fe, 0.15Cr, 0.05Ni, 0.10O [wt%])) を高温大気 (400, 500, 600°C) または高温水蒸気 (400°C・15MPa) 中で酸化し、表面に 1 $\mu$ m 程度の酸化膜を生成させた。また、水蒸気酸化させた後に、真空中 300°C で膜内の軽水素を放出させた試料も作成した。これらの試料を 300°C に保持して重水素プラズマに曝し、核反応法 (NRA) で酸化膜中の重水素の深さ方向分布を測定した。

### 3. 実験結果・考察

深さ方向分布から求めた拡散係数を、既往研究のデータと共に図 1 に示す。酸化膜を水環境で生成した場合と酸素雰囲気下生成した場合を比較すると、前者のほうが水素の拡散係数が高い傾向がみられた。水環境で生成した酸化膜の軽水素を追い出すと、矢印で示すように拡散係数は著しく減少した。以上の結果より酸化膜内に予め水素同位体が存在すると、水素の拡散を促す機構が存在すると考えられる。この機構については検討中であるが、水蒸気酸化で生成した酸化膜中の結晶粒界にはヒドロキシ基が多い[6]ことから、ヒドロキシ基を介した移動過程が存在するか、軽水素が重水素に置換したヒドロキシ基そのものが拡散するのではないかと考えられる。

#### 参考文献

[1] I.Takagi, et al., J. Nucl. Mater. **419** (2011) 339-346. [2] K. Une, et al., Prog. Nucl. Ener. **57** (2012) 93-100. [3] W.Kunz, et al., J. Nucl. Mater. **136** (1985) 6-15. [4] J.S.Austin, et al., J. Nucl. Mater. **51** (1974) 321-329. [5] D. Khatamian and F.D. Manchester, J. Nucl. Mater. **166** (1989) 300-306. [6] G.Sundell, et al., Corrosion Sci. **90** (2015) 1-4.

\*Taro Kato<sup>1</sup>, Ikuji Takagi<sup>1</sup>, Kan Sakamoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kyoto Univ. Graduate School of Engineering and Faculty of Engineering, <sup>2</sup>Nippon Nuclear Fuel Development Co.

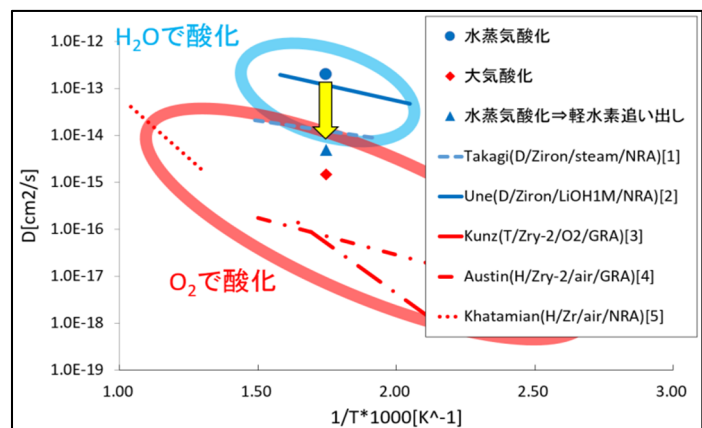


図 1. Zr 合金酸化膜中の水素拡散係数