

PWR 模擬水中で腐食させた J 合金の酸化被膜における Nb 析出物の酸化挙動の解析

Oxidation Process of Nb Precipitates in the Surface Oxide Layer of J-AlloyTM Subjected to Corrosion in PWR-simulated Water

*松川 義孝¹, 喜多山 周平¹, 村上 健太², 篠原 靖周³, 吉田 健太¹,

楊 会龍¹, 外山 健¹, 牟田 浩明⁴, 山中 伸介⁴, 阿部 弘亨³

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

PWR 模擬水中で腐食させた J 合金の酸化被膜における Nb 析出物を STEM-EDS/EELS で解析した結果について報告する。

キーワード: 腐食, 燃料被覆管, 腐食, 析出物

2016 年春の年会の続報として、Zr-2.5Nb 合金の腐食材の表面酸化被膜における Nb 析出物のふるまいについて報告する。Nb を添加することによって 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。その理由の一つは、Nb 析出物のふるまいがこれまでの研究では十分把握できていなかったためである。先行研究では、Nb 析出物が（ジルカロイ中の析出物と同様に）酸化に伴いマトリックスに再固溶するという報告が 2 つある[1-2]。但し、両者は再固溶が起こる条件についての結論が異なり、一方は高濃度 Li の条件のときにのみ起こると結論づけているのに対し[1]、他方は蒸留水でも起こると結論づけている[2]。それらを念頭に置き、本合金における Nb 析出物のふるまいを TEM/STEM-EDS で調査した結果、(1) PWR 模擬条件 (633 K、 ≥ 18.7 MPa、水質は 2.2 ppm Li + 500 ppm B) では腐食時間が 13,000 時間でも再固溶は起こらないこと、(2) 表面酸化被膜中の Nb 析出物は分析手法によっては（アーティファクトの影響で）あたかも再固溶したように見えてしまう場合があること、(3) この一見消失したように見える析出物はアモルファスであることを明らかにした。今回の報告では、そのアモルファス析出物をさらに詳細に解析した結果について述べる。EELS でケミカルシフトを解析した結果、このアモルファス析出物に含まれる Nb の価数は 5 価であることが明らかになった。これは、その析出物が Nb₂O₅ のアモルファスであることを意味する。また、アモルファス Nb₂O₅ が出現するとき、析出物はマトリックスと Pilling-Bedworth 比が大きく異なるため、結果的に約 50 GPa もの高圧が負荷された状況にあることも明らかになった。さらに、アモルファス Nb₂O₅ が出現するタイミングが、合金の腐食特性が変化するタイミング（本合金の耐食性はステージ II から良好になる）によく一致することも明らかとなった。

本発表は、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」の成果である。

参考文献

- [1] Sakamoto, K. et al. / Une, K. et al. Proc. TopFuel 2012, Manchester, UK, September 2-6, 2012.
- [2] Kim, H. et al. J. Alloys Compd. **481**, 867-871 (2009).
- [3] Matsukawa, Y. et al. Acta Mater. **127**, 153-164 (2017).

*Yoshitaka Matsukawa¹, Shuhei Kitayama¹, Kenta Murakami², Yasunari Shinohara³, Kenta Yoshida¹, Huilong Yang², Takeshi Toayama¹, Hiroaki Muta⁴, Shinsuke Yamanaka⁴ and Hiroaki Abe²

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