

JAERI-Tech

94-027



高燃焼度燃料の安全性に関する基礎研究
(委託研究)

1994年11月

古田照夫

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1994

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 日立高速印刷株式会社

高燃焼度燃料の安全性に関する基礎研究

日本原子力研究所東海研究所原子炉安全工学部

古田 照夫

(1994年10月14日受理)

軽水炉燃料の高燃焼度化にともない軽水炉燃料の安全性に関する基礎的な知見の蓄積がより重要となってきた。

本研究は、燃料の高燃焼度化にともない初期反応度抑制のため添加されるガドリニア (Gd_2O_3) の燃料挙動に及ぼす影響を把握するために必要となる基礎的なデータ取得、高燃焼度化で最も重要となるジルカロイ被覆の腐食に関連する水素吸収についての基礎的なデータの取得、高燃焼度になるにつれて影響が明瞭となる核分裂生成物 (FP)、特に燃料ペレット-被覆の相互作用である癒着の状態を把握するための貴金属元素の影響および事故時を考慮したとき問題となるFPの炉心構造材の捕集に関する基礎的なデータ取得を目的に行った。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

本報告書は、(財)大阪科学技術センターに委託研究として平成3年度から5年度にわたり実施した研究の成果をとりまとめたものである。

Basic Safety Research for High Burnup Fuels in Light Water Reactors

Teruo FURUTA

Department of Reactor Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 14, 1994)

While the high burnup programs for LWR'S fuel have been proceeding, the piling up fundamental data on high burnup fuels is more desirable to conduct even more precise assesment of fuel integrity and safety.

This study covers the influence of gadolinia addition on fuel pellets, of hydrogen absorption on zircaloy waterside corrosion, of fission products on pellet-cladding interaction and reactor structural materials.

Keywords : LWR Fuel, U-Zr Reaction, Gadolinia, Zr Corrosion, Hydrogen Absorption, Pellet-Cladding Interaction, Fission Product, Cs, Pd-Zr Reaction, U-Gd-O/U-Gd-Zr-O System, Reactor Structural Materials

This research was conducted under the commission to The Foundation of Osaka Science and Technology Center from 1991 FY to 1993 FY.

目 次

1. 概要	1
2. 燃料ペレットと被覆管の界面反応	3
2.1 はじめに	3
2.2 燃料ペレットと被覆管の界面反応についての研究の現状	3
2.3 実験	4
2.3.1 ウラン-ジルコニウム-酸素3元系の相関係	4
2.3.2 UO_2 /ジルコニウム界面反応	5
2.4 結果及び考察	5
2.4.1 ウラン-ジルコニウム-酸素3元系の相関係	5
2.4.2 UO_2 /ジルコニウム界面反応	6
2.5 まとめ	8
3. 被覆管の酸化, 水素化反応	30
3.1 はじめに	30
3.2 被覆管腐食にともなう水素化についての研究の現状	30
3.3 実験	32
3.3.1 被覆管の水素溶解度	32
3.3.2 被覆管の水蒸気酸化, 水素化	33
3.4 結果及び考察	33
3.4.1 被覆管の水素溶解度	33
3.4.2 被覆管の水蒸気酸化水素化	37
3.5 まとめ	38
4. 被覆管及び燃料の磁氣的物性測定	66
4.1 はじめに	66
4.2 Gdを含む UO_2 固溶体に関する磁氣的研究	66
4.2.1 序論	66
4.2.2 U-Gd-O3元系固溶体に関する研究	68
4.2.3 共沈法により作成したU-Gd-Zr-O4元系固溶体に関する研究	70
4.2.4 機械混合法により作成したU-Gd-Zr-O4元系固溶体に関する研究	72
4.3 水素吸収ジルコニウム材の磁氣的研究	74
4.4 まとめ	75
5. 水蒸気中でのCsOHと炉心材料との反応	112
5.1 はじめに	112
5.2 実験	112
5.2.1 腐食実験	113

5.2.2	分析及び観察	113
5.3	結果	113
5.3.1	反応酸素量	113
5.3.2	表面反応層の観察及び分析	114
5.4	考察	115
5.4.1	インコネル690	115
5.4.2	SUS304L	117
5.5	まとめ	118
6.	核分裂生成物と炉心材料との反応	130
6.1	はじめに	130
6.2	パラジウムと酸素固溶 α ジルコニウムとの反応	130
6.2.1	実験	130
6.2.2	結果	131
6.2.3	考察	132
6.3	水蒸気流中でのヨウ化セシウムと炉心材料との反応	132
6.3.1	実験	132
6.3.2	結果	133
6.3.3	考察	134
6.4	まとめ	135
7.	総括	150
	謝辞	152

Contents

1. Introduction	1
2. Pellet-cladding Interface Reaction	3
2.1 Introduction	3
2.2 Current Status of Research on pellet-cladding Interface Reaction	3
2.3 Experiment	4
2.3.1 Phase Diagram of U-Zr-O Ternary System	4
2.3.2 UO_2/Zr Interface Reaction	5
2.4 Results and Discussion	5
2.4.1 Phase Diagram of U-Zr-O Ternary System	5
2.4.2 UO_2/Zr Interface Reaction	6
2.5 Conclusions	8
3. Corrosion and Hydriding Reaction of cladding	30
3.1 Introduction	30
3.2 Current Status of Research on Hydriding with Cladding Corrosion	30
3.3 Experiment	32
3.3.1 Hydrogen Solubility in Cladding	32
3.3.2 Steam Oxidation and Hydriding of Cladding	33
3.4 Results and Discussion	33
3.4.1 Hydrogen Solubility in Cladding	33
3.4.2 Steam Oxidation and Hydriding of Cladding	37
3.5 Conclusions	38
4. Magnetic Properties of Cladding and Fuel Pellet	66
4.1 Introduction	66
4.2 Magnetic Study on UO_2 Solid Solution Containing Gd	66
4.2.1 Introduction	66
4.2.2 Study of Solid Solution in U-Gd-O Ternary System	68
4.2.3 Study of Solid Solution in U-Gd-Zr-O Quaternary System Fabricated by Coprecipitation Method	70
4.2.4 Study of Solid Solution in U-Gd-Zr-O Quaternary System Fabricated by Mechanical Mixing Method	72
4.3 Magnetic Study on Zirconium Containing Hydrogen	74
4.4 Conclusions	75

5. Reaction between CsOH and Reactor Structural Materials in Steam	112
5.1 Introduction	112
5.2 Experiment	112
5.2.1 Corrosion Experiment	113
5.2.2 Analysis and Observation	113
5.3 Results	113
5.3.1 Oxygen Uptake in Reaction	113
5.3.2 Observation and Analysis for Reaction Surface	114
5.4 Discussions	115
5.4.1 Inconel 690	115
5.4.2 SUS304L	117
5.5 Conclusions	118
6. Reaction between Fission Products and Reactor Materials	130
6.1 Introduction	130
6.2 Reaction between Pd and α -zirconium	130
6.2.1 Experiment	130
6.2.2 Results	131
6.2.3 Discussion	132
6.3 Reaction between CsI and Reactor Structure Materials in Steam Flow	132
6.3.1 Experiment	132
6.3.2 Results	133
6.3.3 Discussion	134
6.4 Conclusions	135
7. Summary	150
Acknowledgement	152

1. 概要

今後、軽水炉燃料の高燃焼度化が益々進んで行くと思われ。加えて、燃料、被覆管の性能の向上が要求されてくる。このような高燃焼度化のための燃料被覆管の変化、改良にともないその安全性に関する基礎データの収集が必要になって来る。

このような観点から、本委託研究では、軽水炉の高燃焼度燃料の安全性評価を最終目標とし燃料の高燃焼度化に関連した燃料、被覆管及びFPに関する基礎的な物性値、化学的特性についてデータの収集と解析を行うとともに基礎的な試験を実施した。

研究の内容は、

(1) 燃料被覆管内外面の腐食反応に関する基礎的検討

1) 燃料ペレット-被覆管相互作用 (PCI) に関する基礎的検討

種々の組成の (U, Gd) O₂燃料ペレットとジルコニウムの界面反応について測定、解析を行った。

2) 被覆管の水蒸気酸化、水素化に関する基礎データの集積

被覆管の水蒸気酸化及び水素化の相関性を評価するための平衡論的並びに速度論的データを測定した。

3) 燃料及び被覆管の基礎物性データの集積

ジルコニウムを含む燃料の磁気的物性データの測定を行った。

4) 軽水炉でのFP挙動に関する燃料化学的検討

水蒸気を含む各種雰囲気での核分裂生成物と炉心材料との反応性について調べた。

(2) 高燃焼度燃料挙動に関する知見の整理、解析

各研究項目に関連する文献の調査し、文献データの検討、解析を行った。

であり、本報告書では、以上の各項目について得られた成果を、平成3年度及び4年度の結果も含めて、2-6章で記述し、7章で3年間に得られた結果を総括した。

得られた主な成果は、以下のとおりである。

UO₂及び (U, Gd) O₂ペレットとジルコニウムの界面反応実験を行った結果、3つの反応層が形成されることが見いだされた。反応層の形態並びに厚さは、UO₂と (U, Gd) O₂で差が見られた。ジルコニウム-水素2元系の状態図、並びに熱力学的性質を評価した。高温でのジルカロイの水素溶解度は、ジルコニウムのそれより僅かに小さく、また、合金により溶解熱に大きな差があることが分かった。ジルコニウムの水蒸気酸化、水素化の実験を行い、酸化は放物線則、水素化は直線則に従うことが確かめられた。ZrとGdを含むUO₂の固溶体の作成を種々の条件、方法により試みた。得られた試料をX線回折、ESRにより調べたところ、Zr、GdのUO₂への固溶化とESRの測定結果の間には相関関係が見られた。水素を含有するジルコニウムの磁化率測定を行った。その結果、ジルコニウムは水素含有量によらず常磁性であることが確かめられた。水酸化セシウムを含む水蒸気によるインコネル600、コロネル230、SUS304Lの腐食実験を行った結果、インコネル及びコロネルは耐食性が良いことが分かった。これは、緻密なCr₂O₃表面保護膜の形成に起因すると考えられる。水酸化セシウムの添加は、腐食を僅かに加速することが見いだされた。

が、その効果は腐食初期においてのみ影響する。貴金属Pdと酸素固溶Zrの反応実験を行った結果、Pd-Zrの金属間化合物が形成されることが分かった。ヨウ化セシウムとホウ酸との反応は約700℃以上で生じ、この反応は、水酸化セシウムの存在により抑制されることが分かった。

なお、本委託研究の実施に当たっては、専門家による研究委員会「核燃料反応研究委員会」において、実験、検討を行った。本委員会の構成は、以下のとおりである。

核燃料反応研究委員会 (1994年3月31日現在)

委員長	三宅 正宣	大阪大学 工学部	教授
委員	井本 正介	大阪大学	名誉教授
	三宅 千枝	大阪大学 工学部	教授
	桂 正弘	大阪大学 工学部	助教授
	山中 伸介	大阪大学 工学部	助手
	宇埜 正美	大阪大学 工学部	助手
	古屋 広高	九州大学 工学部	教授
	姜 文圭	近畿大学 理工学部	教授
	藤 堅正	近畿大学 理工学部	講師
	小西 隆男	住友金属工業(株)	上席専門部長
	穴田 博之	住友金属工業(株)	研究開発本部 参事補
	小林 慎一	原子燃料工業(株)	開発部 技師
事務局	小早川 和生	関西原子力懇談会事務局	局長

2. 燃料ペレットと被覆管の界面反応

2.1 はじめに

軽水炉の高燃焼度化が進められて行くと考えられるが、通常運転時並びに事故時の燃料棒挙動及び炉の安全性を評価する上で、(U, Gd) O₂燃料とジルカロイ被覆管あるいはジルコニウム-ニオブ合金等を用いた新型被覆管の高温反応に関する研究が必要であると思われる。(U, Gd) O₂燃料とジルカロイあるいは他のジルコニウム合金の高温反応は、すくなくとも4元系以上の反応になり、その解析は複雑となる。したがって、まず、UO₂燃料/ジルカロイ被覆管反応を理解する必要がある。

軽水炉の事故条件下での燃料棒挙動を解析するため、UO₂燃料とジルカロイ被覆管の高温反応に関する実験、解析研究が進められている。しかしながら、UO₂燃料/ジルカロイ被覆管反応についても未だ解明されていない部分が多く存在する。その基礎的理解のためには、UO₂/ジルコニウム反応速度論に関する情報に加えて、U-Zr-O3元系の相平衡についての詳しいデータが必要となる。このような観点から本研究では、高燃焼度用燃料/被覆管との反応の解析を進めて行くまえに、まず、ウラン-ジルコニウム-酸素3元系の相平衡に関する実験、熱力学的計算を行うと共に、UO₂並びに(U, Gd) O₂/ジルコニウム界面反応についての実験も行った。

2.2 燃料ペレットと被覆管の界面反応についての研究の現状

ジルコニウム及びジルカロイとUO₂との間に化学反応が生ずることは、30年以上前から知られていた。Malletら¹⁾、Grossmannら²⁾、Paulら³⁾は、それぞれ、ジルコニウム、ジルカロイ-2とUO₂との反応試験を行い、結果を報告している。KfK研究所のHofmannらのグループは、燃料ペレットと被覆管の界面反応に関連して、ジルカロイ-4/UO₂界面反応並びにウラン-ジルコニウム-酸素3元系の状態図に関する研究を報告している。4)8)ジルカロイまたはジルコニウムとUO₂の界面に形成される反応層は、

[UO₂] →

[αZr(O) + (γU, βZr) 合金 or 液相L] の2相混合層 →

[(γU, βZr) or L] 層 →

[αZr(O)] 層 →

[prior βZr]

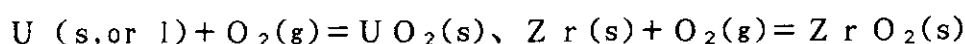
であるというのが、ほぼ一致した結果である。反応層の厚みの温度依存性の報告を表2.1にまとめた。表2.1の評価式より、1000℃から1400℃での各温度で層の厚さを計算してみると、100-200μm程度の差はあるものの、ほぼ一致していると考えて良く、活性化エネルギーも155~210kJ/molの範囲にあり、ジルコニウム中の酸素の拡散の活性化エネルギーと大きな差はない。

このような複雑な反応層の成長挙動をどのようにとらえるかについては、種々の見解がある。Cronenbergら⁹⁾、Denisら¹⁰⁾は、疑似2元系での酸素の拡散モ

デルを立案し、Hofmannら⁶⁾は、通常の拡散律速層成長に加えてウラン合金の液相と酸化されたジルカロイとの濡れ性を考慮した反応挙動を提案している。唯一、Olander¹¹⁾のみが1500℃についてのHofmannらのジルカロイ-4/UO₂界面反応データを用い1500℃のウラン-ジルコニウム-酸素3元系の等温断面図上に拡散経路を設定し、3元系の成分拡散に基づく解析を試みている。

ウラン-ジルコニウム-酸素3元系の状態図に関する研究結果は、Sallerら¹²⁾によってまず最初に報告された1095℃の部分等温断面図である。KfKのPolitis⁷⁾により1000℃、1500℃、2000℃の3つの温度についての相関係が調べられ、ウラン-ジルコニウム-酸素3元系の状態図の大枠がきめられた。同じくKfKのSkokanら⁸⁾は、1500-2000℃の範囲で酸素飽和Zr(O)とUO₂の混合物のDTA分析より等温断面図の推定を行った。ウラン-ジルコニウム-酸素3元系の状態図に関する研究報告結果は、相境界などの差は見られるもののUO₂とジルコニウムが1000℃以上で2相平衡できないという点では一致しており、またウランの融点以上では平衡相として液相が存在するようになると言える。

2元系で熱力学的安定性の比較を行うとUO₂の方がジルコニウムより安定となり、実験報告の事実と反する結果を導く。即ち、



のような2つの反応の標準自由エネルギーを比較することでは、ジルコニウムとUO₂の化学反応を評価できないということである。これは、ジルコニウムが非常に安定な酸素固溶体を形成することに起因している。したがって、この反応の解析のためには、ウラン-ジルコニウム-酸素3元系に存在する安定な相の熱力学量を把握と平衡状態図上での拡散経路の決定が不可欠である。

2.3 実験

2.3.1 ウラン-ジルコニウム-酸素3元系の相関係

(1) 試料

ウラン-ジルコニウム-酸素3元系の相関係を調べるための実験に使用した出発物質は、UO₂粉末(原子燃料工業(株)製、O/U比=2.16)、Zr粉末(純度99.9%)、ZrO₂粉末(純度99.99%)であった。

(2) 方法

所定の組成のUO₂、Zr、ZrO₂粉末の混合ペレットを10⁻⁵Pa以下の真空中で1000℃、1400℃で所定時間加熱した。加熱後、試料はアルゴンガスで置換されたグローブボックス内で粉末とし、反応生成物をX線回折法により分析した。反応生成物の格子定数は、Cohenの方法により行った。また、いくつかの試料については、光学顕微鏡、SEM、EDXAによる金相学的観察も行った。

ウラン-ジルコニウム-酸素3元系の等温断面図の熱力学計算による作図をHillertの方法¹³⁾により行った。本方法では、ウラン-ジルコニウム-酸素3元系をU-Zr-ZrO₂-UO₂の疑4元系として取り扱うもので、組成変数、溶体1モル当たり

の自由エネルギー、各相のウラン、ジルコニウム、酸素の化学ポテンシャルを適宜表現し、2元系相互作用パラメータは、熱力学的データ及び2元系の状態図から決定した。3元系の相領域の境界は、平衡する互いの相の成分の化学ポテンシャルが等しいという条件から決定した。

2.3.2 UO_2 /ジルコニウム界面反応

(1) 試料

界面反応実験に用いた試料は、ジルコニウムディスク（純度99.9%、8mmφ x 4mm）及び UO_2 及び(U, Gd) O_2 ペレット（原子燃料工業（株）製、10mmφ x 2mm）であった。

(2) 方法

図2.1のようにタンタル製の治具を用いジルコニウムディスクを2枚の UO_2 あるいは(U, Gd) O_2 ペレットに圧着し、 10^{-5} Pa以下の真空中で700℃でガス出しを行った後、所定の温度で所定の時間加熱した。700℃からの加熱速度及び反応後の冷却速度は、5℃/sとした。反応温度は、1000-1400℃、反応時間は、0.5-20hとした。反応後の試料については、その断面を光学顕微鏡、SEM、EDXA等により金相学的観察及び組成分析を行った。

2.4 結果及び考察

2.4.1 ウラン-ジルコニウム-酸素3元系の相関係

図2.2は、1000℃加熱後の反応生成物の同定結果である。反応生成物の相の種類及び数は、試料の組成により変化するが、 αU 、 UZr_2 が生成物として含まれている試料が存在することから UO_2 はZrにより明らかに還元されていることが分かる。

反応生成物中に含まれる αZr の格子定数はいずれも、出発物質のZr粉末のそれ($a=0.3233$ nm, $c=0.5149$ nm)より大きい(図2.3及び2.4)。また、その値は、試料組成により変化する。1000℃の加熱による格子定数の増加は、 UO_2 との反応に伴う酸素のZr中への固溶のため生じたと考えられる。図2.5に反応生成物中の αZr の酸素含有量をその格子定数から推定した結果を示す。この図に示すとおり、 αZr の酸素濃度は試料組成により大きく変化する。

1000℃で加熱後の混合ペレットの金相学的観察結果は、X線回折法によってえられた相同定結果と良く一致していた。 UO_2 、 αZr と共存するU-rich金属相は、95at%U以上ウランを含むことがEDXAにより確かめられた。

図2.6に推定した1000℃におけるU-Zr-O3元系等温断面図を示す。1000℃の相関係は、本質的にはSaller及びPolitisによって報告されている結果と一致していた。 $UO_2 + \alpha Zr(O) + (\gamma U, \beta Zr)$ の特徴的な3相領域(領域IV)が存在する。 UO_2 及び $\alpha Zr(O)$ は、3at%Zr以下のジルコニウム濃度をもった $(\gamma U, \beta Zr)$ と平衡する。 UO_2 と25-29at%Oの $\alpha Zr(O)$ は2相平衡する(領域III)。酸素が飽和した $\alpha Zr(O)$ は、単斜晶 ZrO_2 と平衡する。

1400℃についても1000℃の場合と同様な手法でU-Zr-O3元系等温断面図の推定を行った。その結果を図2.7に示す。1000℃とは異なり液相を含む相領域が現れている。

1000℃及び1400℃いずれにおいても、ZrはUO₂を還元し、Zr中の酸素濃度が25at%になるまでU-richの合金または液相を生成すると考えられる。

図2.8に熱力学的計算により推定した1000℃におけるU-Zr-O3元系等温断面図を示す。1000℃の相関係は、実験に基づく結果と一致していた。1200℃の計算等温断面図は、1000℃のそれとは異なり液相Lを含む2つの相領域が現れてくる。図2.9のように1300℃の相関係は、1200℃と殆ど変わらない。UO₂相が他のすべての相： α Zr(O)、(γ U, β Zr)、ZrO₂、Lと平衡する。したがって、UO₂が1000-1300℃ではもっとも安定な相であると言える。しかしながら、1378℃においては、UO₂、 α Zr(O)、(γ U, β Zr)、Lの4相が平衡する領域が出現する。図2.10の1400℃の計算結果は、実験結果とも一致しており、 α Zr(O)相が他のすべての相：UO₂、(γ U, β Zr)、ZrO₂、Lと平衡する。1378℃において、ウラン-ジルコニウム-酸素3元系で最も安定な相がUO₂相から α Zr(O)相へと変化したと考えられる。1400-1800℃の間では、相境界は温度により変化した。相関係に変化は全く見られなかった。この3相領域の面積が温度とともに増加した。液体相Lはウラン-ジルコニウムの2元系の線より著しく内側に入っていく傾向が見られた。この結果は、液体相の酸素溶解度が温度と共に大きくなっていることを示している。

α 及び β 相のZr(O)固溶体の酸素ポテンシャルは、燃料と被覆管の高温反応を解析する上で重要なパラメータであるため、本研究で得られたU-Zr-O3元系相平衡データよりその評価を試みた。図2.11に α 及び β 相Zr(O)固溶体の酸素ポテンシャルの推定結果を示す。1000℃において α Zr(O)固溶体の酸素ポテンシャルは、-800~-1000kJ/molの範囲にあり、文献値¹⁴⁾¹⁵⁾とほぼ一致している。また、1400℃でも、その酸素ポテンシャルの値は、きわめて低く0.170/Zrでの値はTh/ThO₂のそれに匹敵する。図2.12に1000℃における α 及び β 相Zr(O)固溶体の酸素ポテンシャルに及ぼすウランの影響を示す。 α 及び β 相Zr(O)固溶体の酸素ポテンシャルは、ウラン濃度の増加とともに大きくなって行くことが確かめられた。

軽水炉の仮想事故条件下では、ジルカロイ被覆管は水蒸気による外面酸化に加えて、UO₂燃料との反応による内面酸化にもさらされることになり、これは、被覆管脆化及び破損を加速するかもしれない。また、この内面酸化は、燃料棒内の酸素ポテンシャルを急激に減少させる： <-800 kJ/mol。このような酸素ポテンシャルの減少は、セシウム、ヨウ素、テルル等の核分裂生成物の化学形を著しく変化させ、燃料棒からのそれらの放出挙動にも影響を与える可能性があると思われ。

2.4.2 UO₂/ジルコニウム界面反応

いずれの実験条件でも UO_2 とジルコニウムの界面に反応層が形成されており、その反応層は、3つの層からなっていた。(図2. 13、図2. 14) 層Iは、 UO_2 と接している (γU , βZr) 固溶体相あるいは液相Lを含有する酸素安定化ジルコニウム $\alpha Zr(O)$ 層である。層IIは、(γU , βZr) または液相からなり、層IIIは、 $\alpha Zr(O)$ からなっている。層IIIの $\alpha Zr(O)$ は、酸素濃度の低い βZr と接触している。

1000-1400℃において得られた各層の厚さを表2. 2にまとめた。層Iの $\alpha Zr(O)$ はきわめて脆く、幾つかの試料においてはその厚みが測定できなかった。この表から、層の厚みは、層I、層II、層IIIの順番で厚くなっており、また、いずれの層も反応温度の上昇とともにその厚さを増していることが分かる。

層I [$\alpha Zr(O) + (\gamma U, \beta Zr)$] の厚さLと反応時間tとの関係を図2. 15に示す。図に示すように、層Iの成長が放物線則に従っていることが分かる。次の式を用いて、層Iの層成長の速度定数kが求めることができる。

$$L^2 = k t$$

得られた速度定数の値を表2. 3にまとめる。

図2. 16のように、層II [(γU , βZr)] についても層Iと同様に厚さLと反応時間tの間に放物線則が成立している。この結果から、層IIの層成長の速度定数kを求めた。得られた結果を表2. 3に示す

層III [$\alpha Zr(O)$] の厚さLと反応時間tの関係(図2. 17)から、層IIIの成長も放物線則に従うことが確かめられた。層IIIの層成長の速度定数kを求めた結果から、層I及び層IIの速度定数より1桁程度大きいことが分かった。

図2. 18は、層I [$\alpha Zr(O) + (\gamma U, \beta Zr)$]、層II [(γU , βZr)]、層III [$\alpha Zr(O)$] のそれぞれについての層成長の放物線速度定数kの温度依存性を表している。図から、各層の層成長の放物線速度定数の自然対数 $\ln k$ と絶対温度の逆数 $1/T$ との間に次のような関係が成り立つことが分かる。

$$k = k_0 \exp(-E/RT)$$

ここで、Eは各層の層成長の活性化エネルギーで、 k_0 は定数で、Rはガス定数である。表2に、 UO_2 /ジルコニウム界面反応で形成された反応層： 層I [$\alpha Zr(O) + (\gamma U, \beta Zr)$ or L]、層II [($\gamma U, \beta Zr$) or L]、層III [$\alpha Zr(O)$] について得られた k_0 及びEの値を示す。層I及びIIと比較して、層III [$\alpha Zr(O)$] の層成長の活性化エネルギーが最も小さいことが分かる。層IIIについて得られた層成長の活性化エネルギーの値 133 kJ/mol は、 $\alpha Zr(O)$ 中の酸素の拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい。層IIIの層成長は、 $\alpha Zr(O)$ 中の酸素の拡散が律速しているものと考えられる。したがって、 UO_2 /ジルコニウム界面反応における層III [$\alpha Zr(O)$] の成長は、 $Zr-O_2$ 元系の拡散として取り扱えると推測できる。層I及び層IIの層成長の活性化エネルギーの値 191 及び 210 kJ/mol は、 $\alpha Zr(O)$ 中の酸素の拡散の活性化エネルギーより大きく、層I及び層IIIの層成長は、 $\alpha Zr(O)$ 中の酸素の拡散のみが律速しているものとは考えにくい。層I及びIIには、 $\alpha Zr(O)$ に加えて (γU , βZr) が含まれるので、層I及びII中の酸素の拡散に加えて、層に

含まれる (γ U, β Zr) あるいは液相の中での酸素あるいは金属成分の流速が層成長が律速しているものと考えられる。

Malletら¹⁾、Grossmannら²⁾、Paulら³⁾、Hofmannら^{4) 6)}は、それぞれ、ジルコニウム、ジルカロイ-2、ジルカロイ-4と UO_2 との反応試験を行い、表2.1のような結果を報告している。ジルカロイ、ジルコニウムによらず UO_2 との界面に形成される反応層は、

[UO_2] →

[α Zr(O) + (γ U, β Zr) 合金 or 液相L] の2相混合層 →

[(γ U, β Zr) or L] 層 →

[α Zr(O)] 層 →

[prior β Zr]

の3層である、その構造は本研究と一致した結果である。反応層の厚みの温度依存性の報告を表2.1にまとめた。

図2.19及び表2.1において、本研究結果とジルコニウムあるいはジルカロイと UO_2 との反応試験の文献データと比較した。表及び図に示すように、1000-1400℃の範囲で、反応層の厚みには本研究結果と文献値にそれはほど大きな差はない。特に、本研究の結果は、Malletら¹⁾のジルコニウムと UO_2 との反応試験結果と非常に良く一致している。本研究結果で得られた反応層の成長の活性化エネルギー156 kJ/molは、ジルカロイと UO_2 の反応の報告値より約50 kJ/mol程度大きい。

1-8wt%Gd₂O₃含有(U, Gd)O₂とジルコニウムの界面反応実験を1100-1400℃で行った。図2.20に示すように、いずれの温度においても反応層は、ほぼ3層から成る構造を形成している。(U, Gd)O₂と接している2つの層は、 UO_2 で生成した反応層と比較して複雑で(U, Zr, Gd)固溶体相あるいは液相Lを含有する酸素安定化ジルコニウム α Zr(O)層、並びに、(U, Zr, Gd)または液相からなる層であると思われる。酸素濃度の低い β Zrと接触している層は、 α Zr(O)からなっていると考えられ、 UO_2 の反応における層Ⅲに相当し、極めてその形態は類似している。(U, Gd)O₂とジルコニウムの界面反応実験結果を表2.4にまとめた。

4wt%Gd₂O₃含有(U, Gd)O₂の反応層の厚みの時間変化を図2.21に示す。(U, Gd)O₂とジルコニウムの反応も UO_2 の場合と同様に、反応層の厚みと時間の関係は放物線則に従っている。各反応温度での層成長速度定数を表2.5に示す。図2.22及び表2.5に、層成長速度定数の温度依存性を示す。図2.22及び表2.6からわかるように、(U, Gd)O₂とジルコニウムの反応は、1200℃以下では UO_2 の場合より小さい。また、活性化エネルギーもわずかに異なっているようである。

2.5 まとめ

ウラン-ジルコニウム-酸素3元系の等温断面図が1000℃から1800℃の範囲で相平衡実験並びに熱力学的計算により決定された。得られた相関係の測定結果から、

このような温度範囲では、25 at% O以下の酸素濃度のジルコニウムによりUO₂は還元され、(U, Zr)合金または液相Lを形成する可能性があることが分かった。

UO₂ペレットとジルコニウムディスクの界面反応実験を行った結果、形成された反応層は次のような3つの層：

UO₂に接する [α Zr(O) + (γ U, β Zr)合金 or 液相L] の2相混合層、

[(γ U, β Zr) or L] 層、

β Zrに隣接する [α Zr(O)] 層、

からなることが確認され、その層成長速度が求められた。本研究で得られた反応層の温度依存性と文献の報告値が比較された。

1100-1400℃においてジルコニウムと(U, Gd)O₂の界面反応実験を実施した所、反応層の形態もUO₂の場合とは若干異なり、反応速度も1200℃以下ではUO₂より僅かに小さいことが分かった。

事故時のジルカロイ被覆管と燃料の反応は、UO₂-Zr疑似2元系としてではなくウラン-ジルコニウム-酸素3元系により解析する必要があり、高燃焼度用燃料のように燃料中の核分裂生成物成分が増えれば、被覆管と燃料の反応の解析はより複雑となることが予想される。しかしながら、今回得られたUO₂、(U, Gd)O₂/ジルコニウム界面反応で形成された反応層の成長データとウラン-ジルコニウム-酸素3元系状態図を使用すれば、定量的な予測が可能になると考えられる。

参考文献

- (1) Mallett M.W. et al., BMI 1210, (1957).
- (2) Grossmann L.N. et al., GEAP 4679, (1965).
- (3) Paul A.R. et al., BARC-1087, (1980)
- (4) Hofmann P. and Politis C., J. Nucl. Mater., 87, 375(1979).
- (5) Hofmann P. and Kerwin-Peck D., KFK-3552, (1983).
- (6) Hofmann P. and Kerwin-Peck D., J. Nucl. Mater., 124, 80(1984).
- (7) Politis C., KFK-2167, (1975).
- (8) Skokan A. et al., KFK-3350, (1983).
- (9) Cronenberg A.W. and El-Genk M.S., J. Nucl. Mater., 78, 390(1978).
- (10) A. Denis and Garcia E.A., J. Nucl. Mater., 116, 44(1983).
- (11) Olander D.R., J. Nucl. Mater., 115, 271(1983).
- (12) Saller H.A. et al., BMI-1023, (1955).
- (13) Hillert M. et al., Acta Chem. Scand., 24, 3618(1970).
- (14) Kubaschewski O., Zirconium: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys, (IAEA, Vienna, 1983).
- (15) Boureau G. and Gerdanian P., J. Phys. Chem. Solids, 45, 141(1984).

表2.1 UO₂/ジルコニウム界面反応層の層成長速度定数の温度依存性の文献値との比較

Reaction	Author	Temperature Range (°C)	Growth Rate	Equation k (m ² /s)
UO ₂ /Zr	*	1000—1400	$k=9.79 \times 10^{-6}$	$\exp(-156000/RT)$
UO ₂ /Zr	Mallett	704—1093	$k=7.65 \times 10^{-6}$	$\exp(-155000/RT)$
UO ₂ /Zry - 4	Hofmann	1000—1700	$k=1.62 \times 10^{-4}$	$\exp(-189000/RT)$
UO ₂ /Zry - 2	Rooney	677—1300	$k=4.00 \times 10^{-4}$	$\exp(-210000/RT)$
UO ₂ /Zry - 2	Paul	1000—1500	$k=2.66 \times 10^{-4}$	$\exp(-199000/RT)$

* The present study

表 2.2 UO₂/ジルコニウム界面反応層 I, II, IIIの厚み

Temperature (°C)	Time (h)	Zoon thickness (x10 ⁻⁶ m)			
		Zone I	Zone II	Zone III	Total
1000	10	24	44	207	275
	20	41	53	302	396
	30	—	68	352	—
	50	127	108	672	907
1100	5	—	68	352	—
	10	—	84	550	—
	15	88	146	579	813
	20	—	126	697	—
1200	1	24	46	209	279
	2	41	76	306	423
	5	—	103	618	—
	10	120	109	707	936
1300	0.25	52	29	151	232
	0.5	56	51	173	280
	0.75	78	62	238	378
	1	82	83	252	417
	1.5	89	130	284	503
	2	124	195	424	743
	3	145	235	483	863
	5	206	273	754	1233
1400	0.25	73	57	224	354
	0.5	90	93	203	386
	1	172	130	466	768
	1.5	—	—	501	—
	2	186	221	603	1010
	3	212	231	631	1074

表 2.3 UO₂/ジルコニウム界面反応層の層成長速度定数の温度依存性

Temperature (°C)	Growth rate constant k _i (m ² /s)			
	Zone I	Zone II	Zone III	Total
1000	7.89E-14	5.74E-14	2.09E-12	3.87E-12
1100	1.43E-13	2.71E-13	6.81E-12	1.23E-11
1200	3.91E-13	3.98E-13	1.55E-11	2.70E-11
1300	2.19E-12	4.29E-12	2.73E-11	7.70E-11
1400	4.65E-12	5.45E-12	4.28E-11	1.23E-10
k ₀ (m ² /s)	3.60E-6	2.25E-5	7.04E-7	9.79E-6
E (kJ/mol)	191	210	133	156

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad R = 8.314 \text{ kJ/mol k}$$

表2.4 (U, Gd) O₂/ジルコニウム界面反応層 I, II, IIIの厚み

Temperature (°C)	Time (h)	Total layer thickness (x10 ⁻⁶ m)					
		0wt%	1wt%	2wt%	4wt%	6wt%	8wt%Gd ₂ O ₃
1100	20	—	—	—	636	—	—
	30	—	—	—	929	—	—
	40	—	—	1090	986	910	—
	50	—	—	—	1090	—	—
1200	5	—	—	—	470	—	—
	10	936	—	—	820	—	—
	15	—	—	1130	884	1080	—
	20	—	—	—	1500	—	—
1300	2	743	—	—	781	—	—
	3	863	843	853	873	756	900
	5	1233	—	—	1170	—	—
	10	—	—	—	1710	—	—
1400	2	1010	—	920	920	1060	—
	3	1074	—	—	1010	—	—
	5	—	—	—	2210	—	—

表2.5 (U, Gd) O₂/ジルコニウム界面反応層の層成長速度定数の温度依存性

Temperature (°C)	Growth rate constant k (m ² /s)					
	0wt%	1wt%	2wt%	4wt%	6wt%	8wt%Gd ₂ O ₃
1000	3.87E-12	—	—	—	—	—
1100	1.23E-11	—	8.19E-12	6.79E-12	5.75E-12	—
1200	2.70E-11	—	2.38E-11	2.38E-11	2.14E-11	—
1300	7.70E-11	6.58E-11	6.73E-11	7.98E-11	5.30E-11	7.50E-11
1400	1.23E-10	—	1.18E-10	2.14E-10	1.57E-11	—
k ₀ (m ² /s)	9.79E-6	—	3.36E-5	1.69E-3	4.27E-4	—
E(Kj/mol)	156	—	173	221	201	—

$$k = k_0 \exp(-E/RT), R = 8.314 \text{ kJ/mol K}$$

表2.6 (U, Gd) O₂/ジルコニウム界面反応層の層成長速度定数の温度依存性の文献値との比較

Reaction	Author	Temp. Range(°C)	Growth Rate Equation k (m ² /s)
UO ₂ /Zr	*	1000—1400	$k = 9.79 \times 10^{-6} \exp(-156000/RT)$
(U, Gd)O ₂ /Zr	* 2 wt%Gd ₂ O ₃	1100—1400	$k = 3.36 \times 10^{-5} \exp(-173000/RT)$
(U, Gd)O ₂ /Zr	* 4 wt%Gd ₂ O ₃	1100—1400	$k = 1.69 \times 10^{-3} \exp(-221000/RT)$
(U, Gd)O ₂ /Zr	* 6 wt%Gd ₂ O ₃	1100—1400	$k = 4.27 \times 10^{-4} \exp(-207000/RT)$
UO ₂ /Zr	Mallett	704—1093	$k = 7.65 \times 10^{-6} \exp(-155000/RT)$
UO ₂ /Zry-4	Hofmann	1000—1700	$k = 1.62 \times 10^{-4} \exp(-189000/RT)$
UO ₂ /Zry-2	Rooney	677—1300	$k = 4.002 \times 10^{-4} \exp(-210000/RT)$
UO ₂ /Zry-2	Paul	1000—1500	$k = 2.66 \times 10^{-4} \exp(-199000/RT)$

*The present study

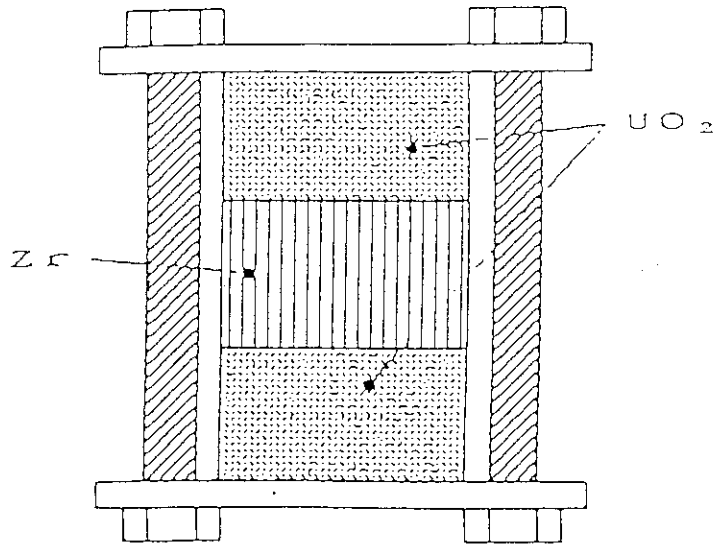
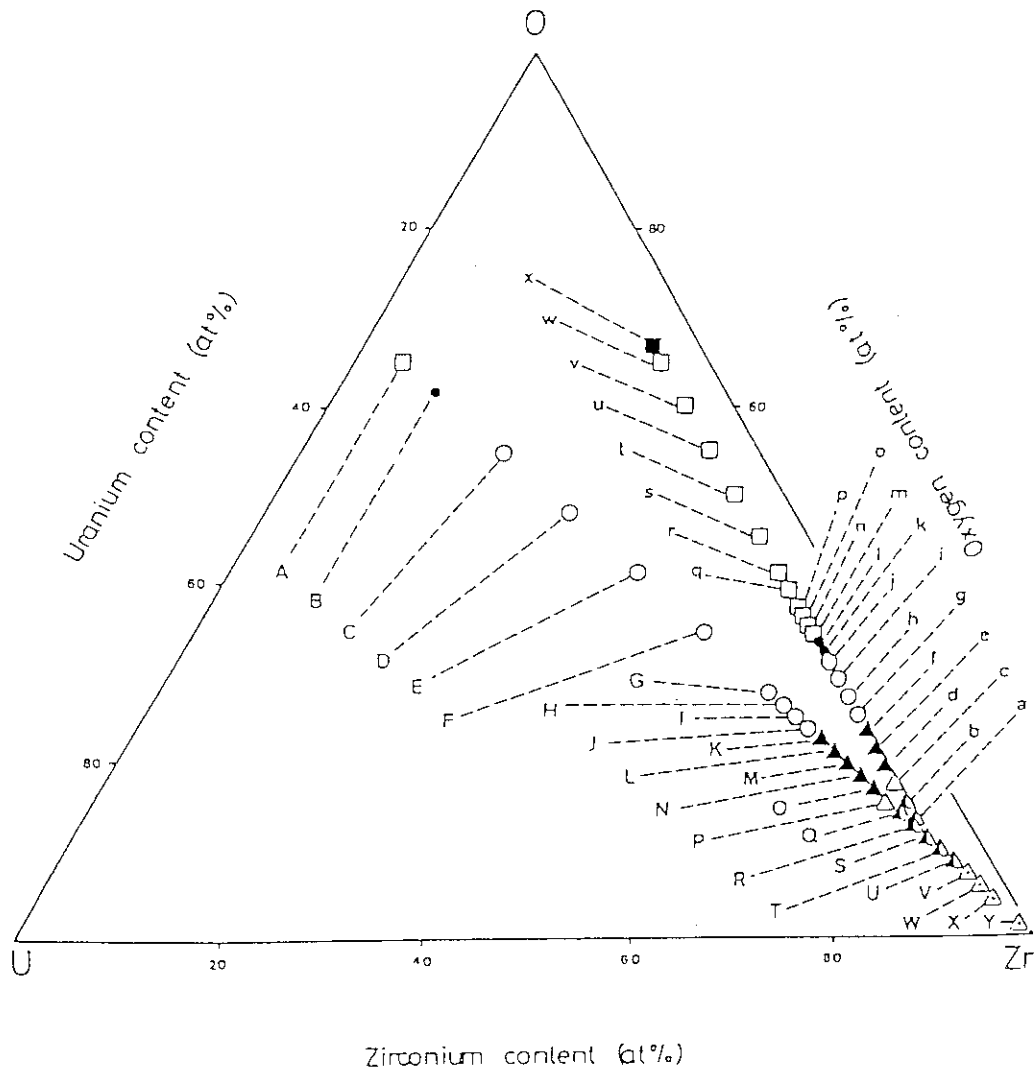


図2.1 UO₂/ジルコニウム界面反応実験試料



- UO₂ + α ZrO₂, □ UO₂ + α ZrO₂ + α Zr, ● UO₂ + α Zr, ○ UO₂ + α Zr + α U,
- ▲ α Zr + α U, △ α Zr + α U + UZr₂, ▲ α Zr + UZr₂, △ α Zr + β Zr

図2.2 反応生成物の同定結果

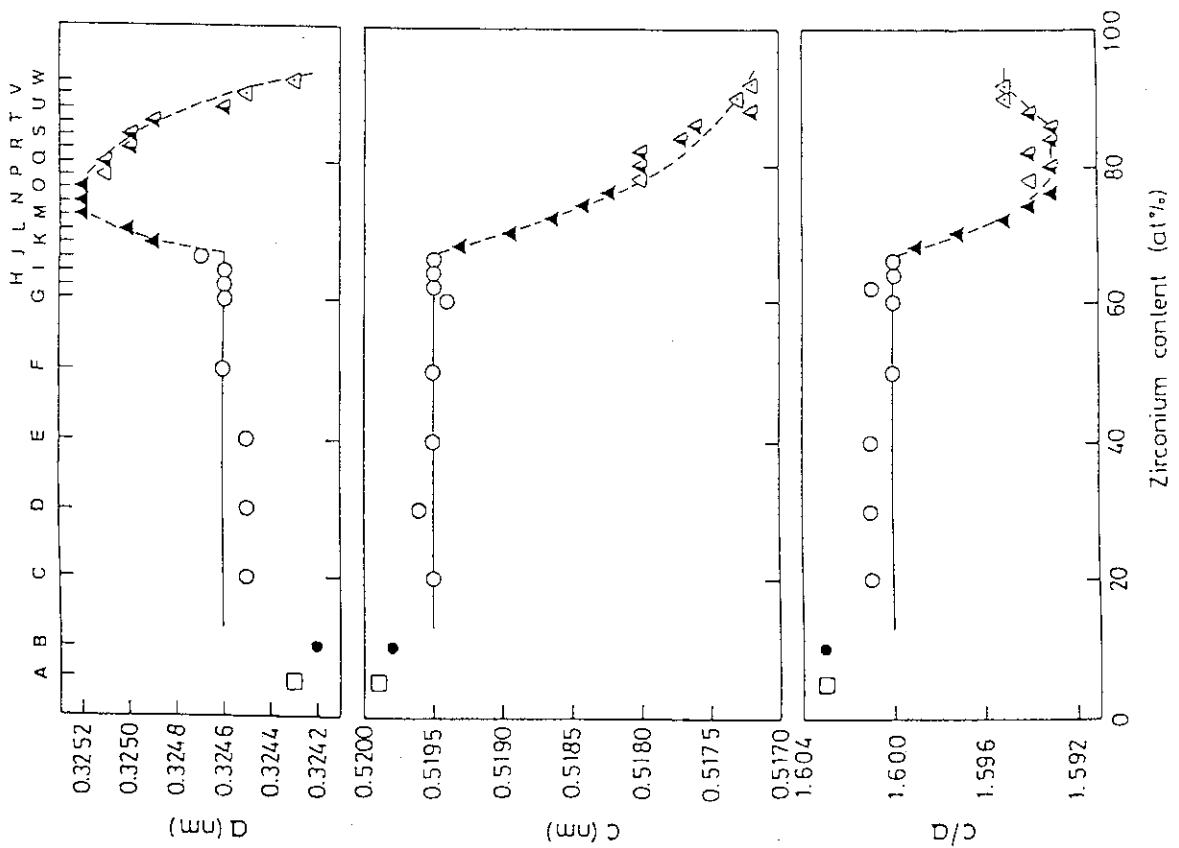


図2.3 試料A-W中のジルコニウムの格子定数の組成依存性

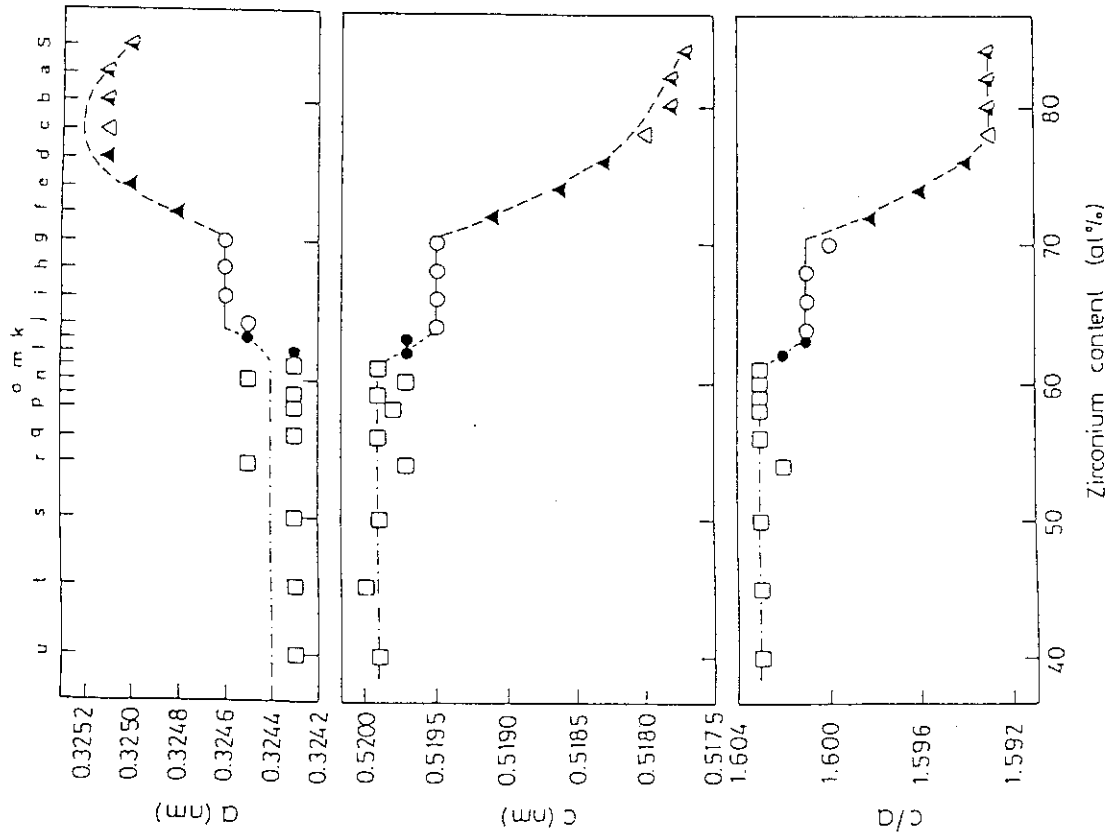


図2.4 試料a-u, S中のジルコニウムの格子定数の組成依存性

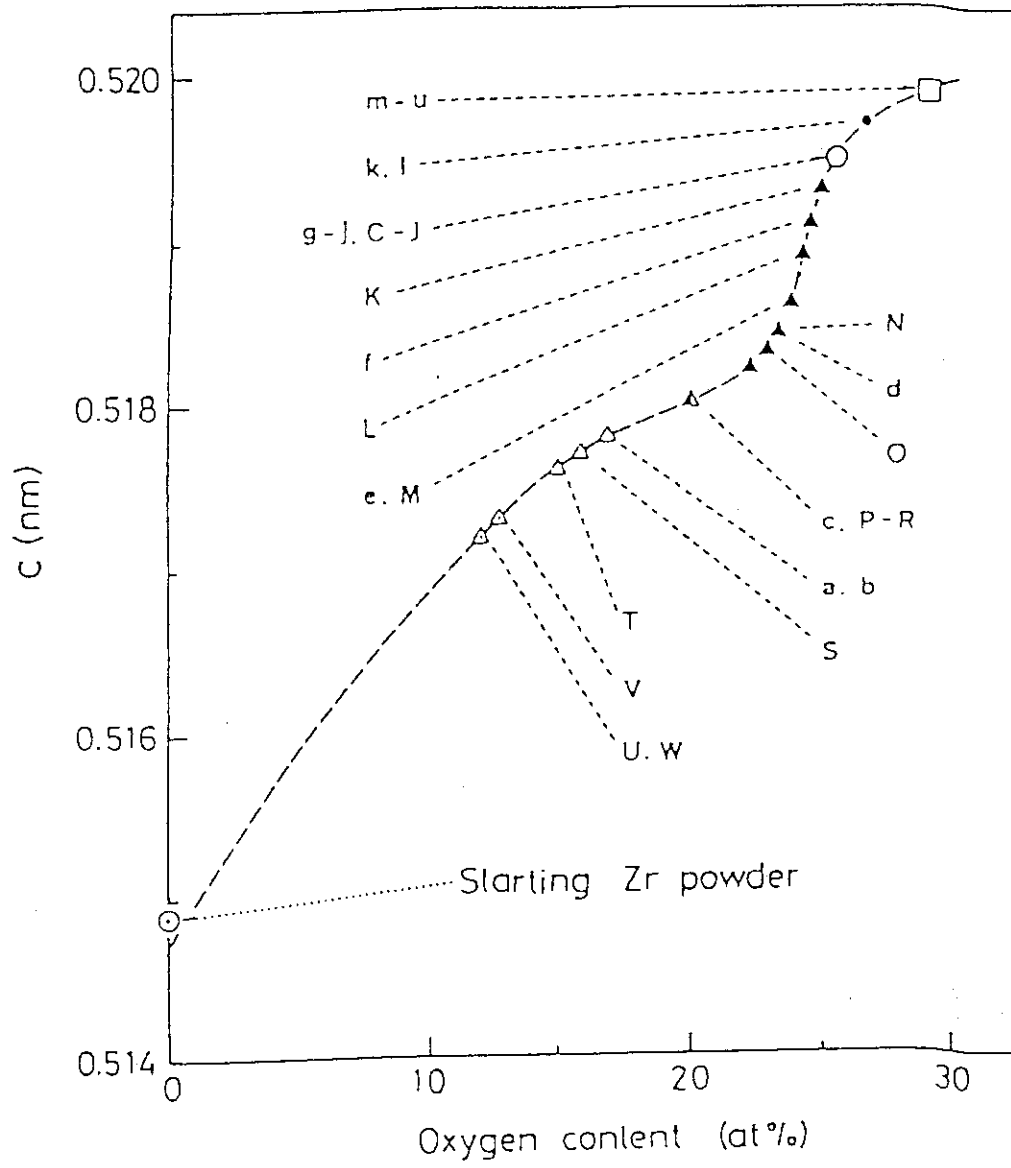
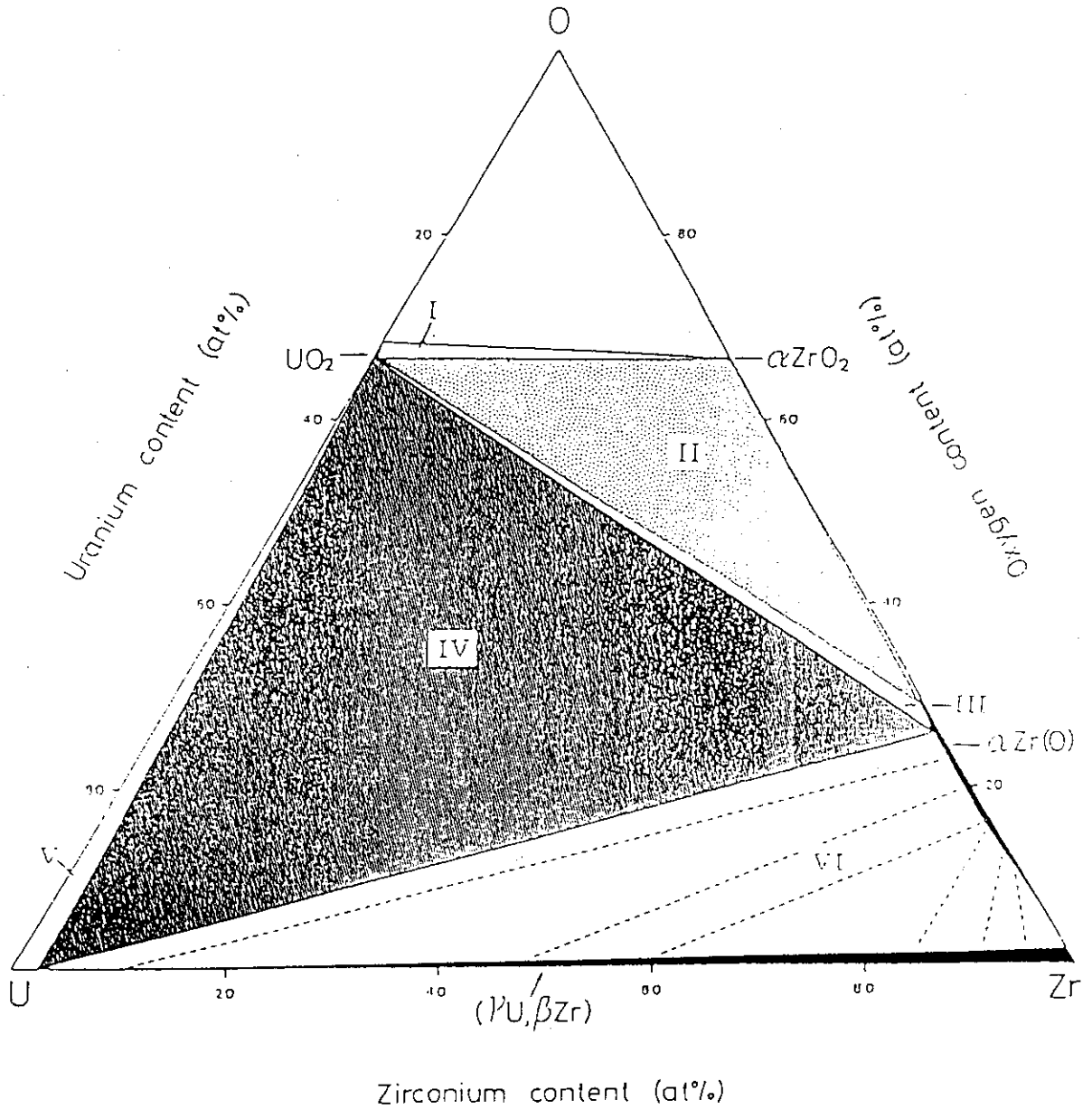
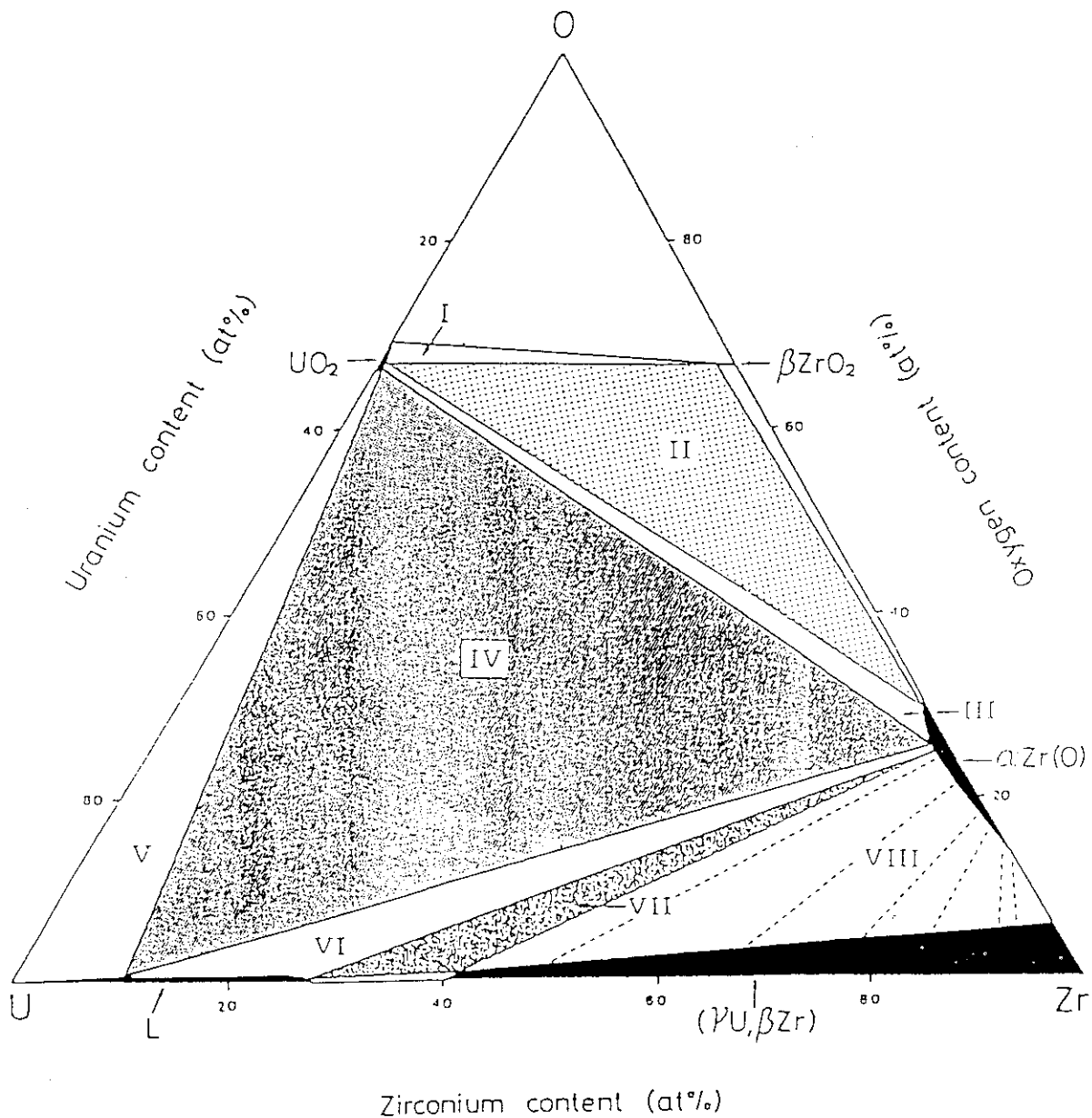


図2.5 試料A-W, 試料a-u, S中のジルコニウムの酸素濃度



- | | |
|--|---|
| I $UO_2 + \alpha ZrO_2,$ | IV $UO_2 + \alpha Zr(O) + (\gamma U, \beta Zr)$ |
| II $UO_2 + \alpha ZrO_2 + \alpha Zr(O),$ | V $UO_2 + (\gamma U, \beta Zr)$ |
| III $UO_2 + \alpha Zr(O),$ | VI $\alpha Zr(O) + (\gamma U, \beta Zr)$ |

図 2.6 1000°C のウラン-ジルコニウム-酸素 3 元系の実験等温断面図



- | | |
|--|---|
| I $UO_2 + \beta ZrO_2$, | V $UO_2 + L$ |
| II $UO_2 + \beta ZrO_2 + \alpha Zr(O)$, | VI $UO_2 + (O) + L$ |
| III $UO_2 + \alpha Zr(O)$, | VII $\alpha Zr(O) + L + (\gamma U, \beta Zr)$ |
| IV $UO_2 + \alpha Zr(O) + L$, | VIII $\alpha Zr(O) + (\gamma U, \beta Zr)$ |

図 2.7 1400°C のウラン-ジルコニウム-酸素 3 元系の実験等温断面図

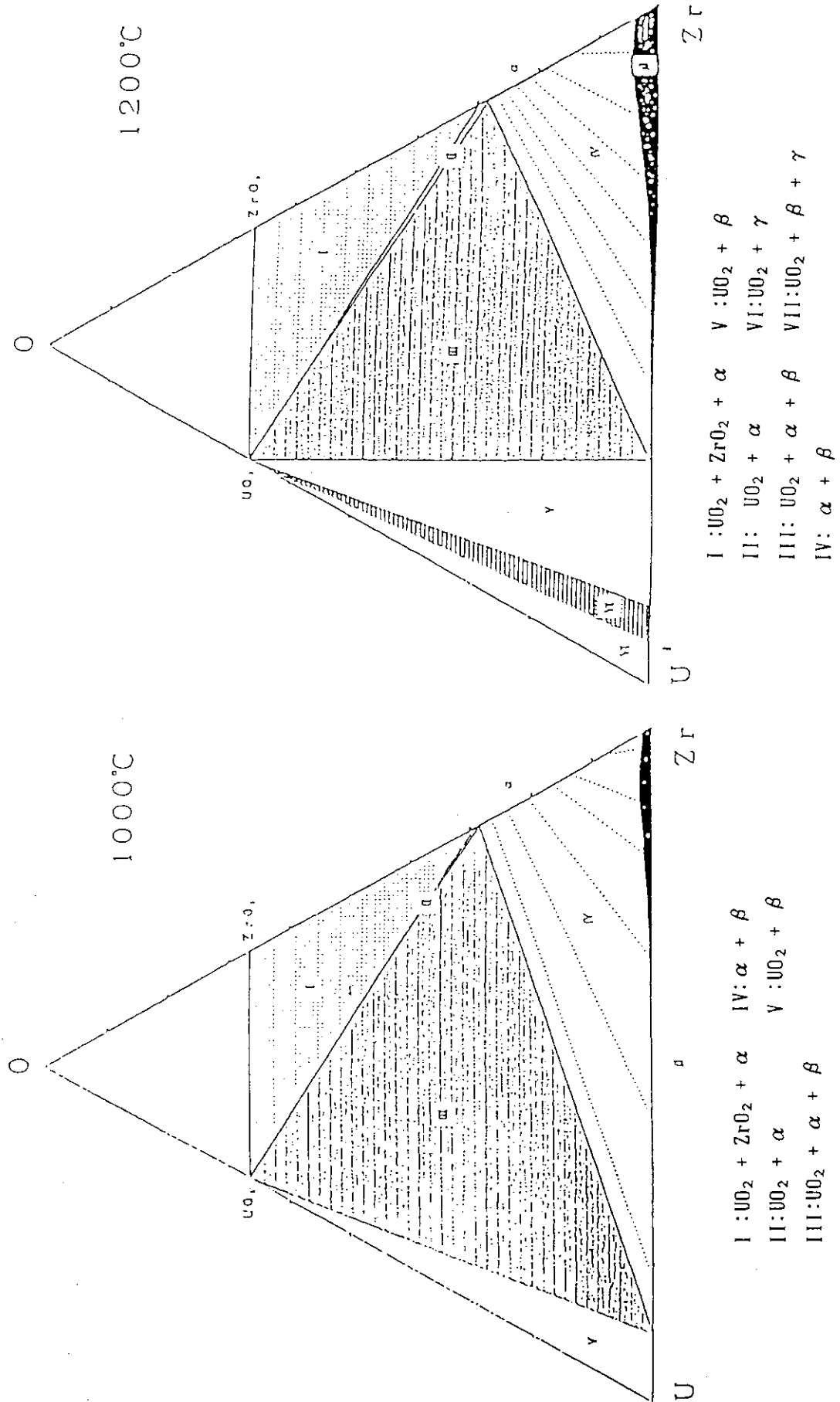


図2.8 1000°C及び1200°Cのウラン-ジルコニウム-酸素3元系の計算等温断面図

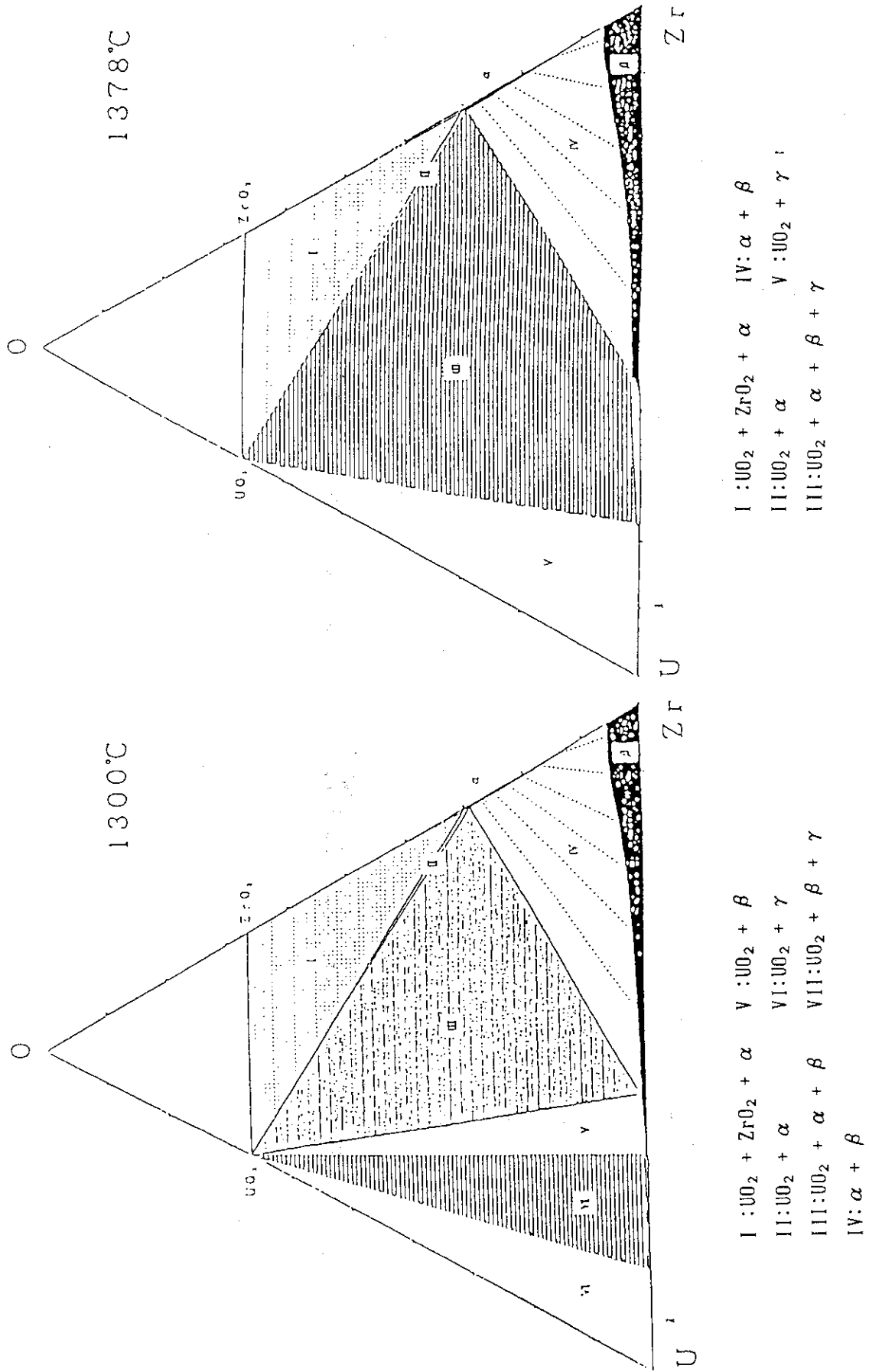


図2.9 1300°C及び1378°Cのウラン-ジルコニウム-酸素三元系の計算等温断面図

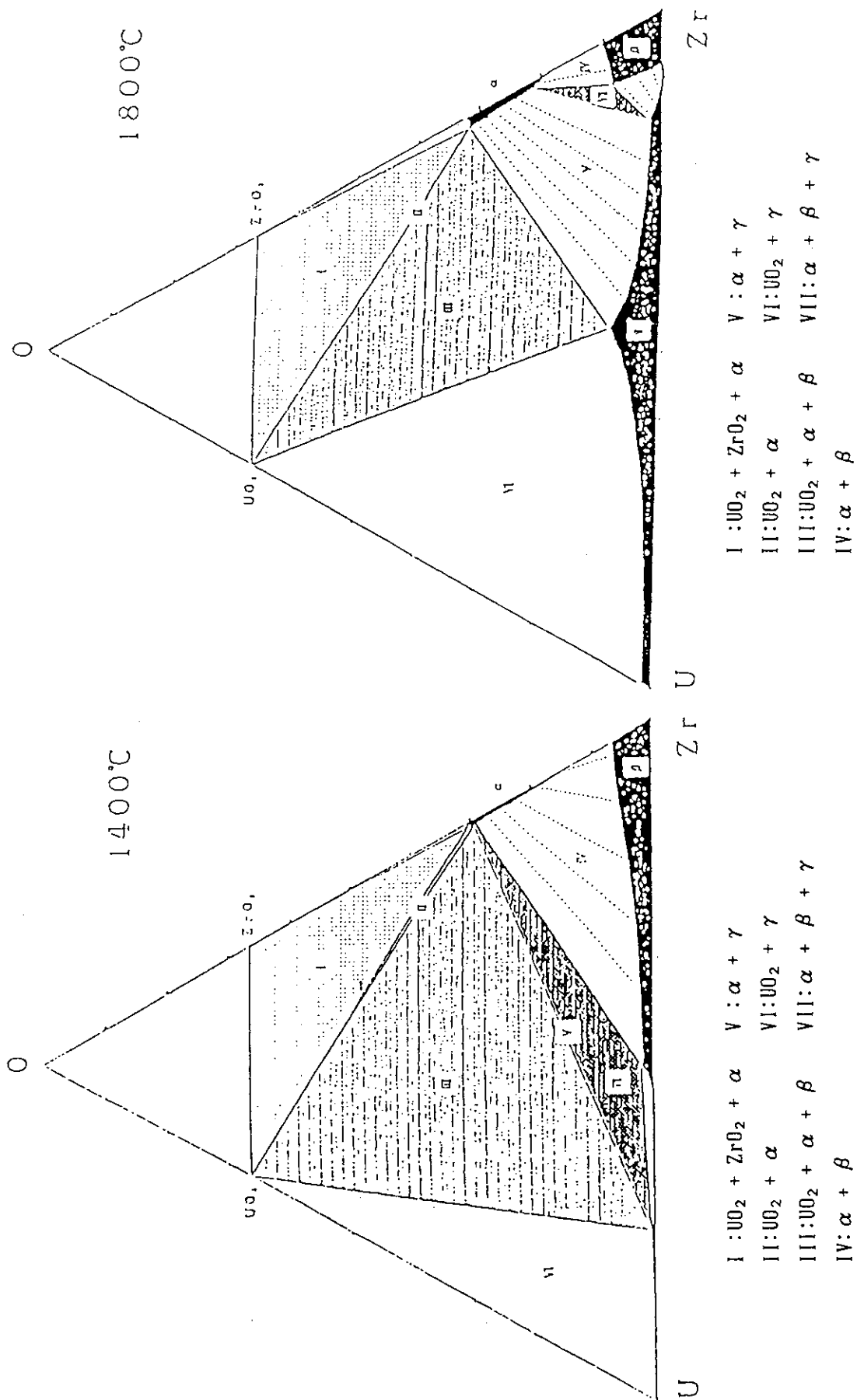


図2.10 1400°C及び1800°Cのウラン-ジルコニウム-酸素3元素の計算等温断面図

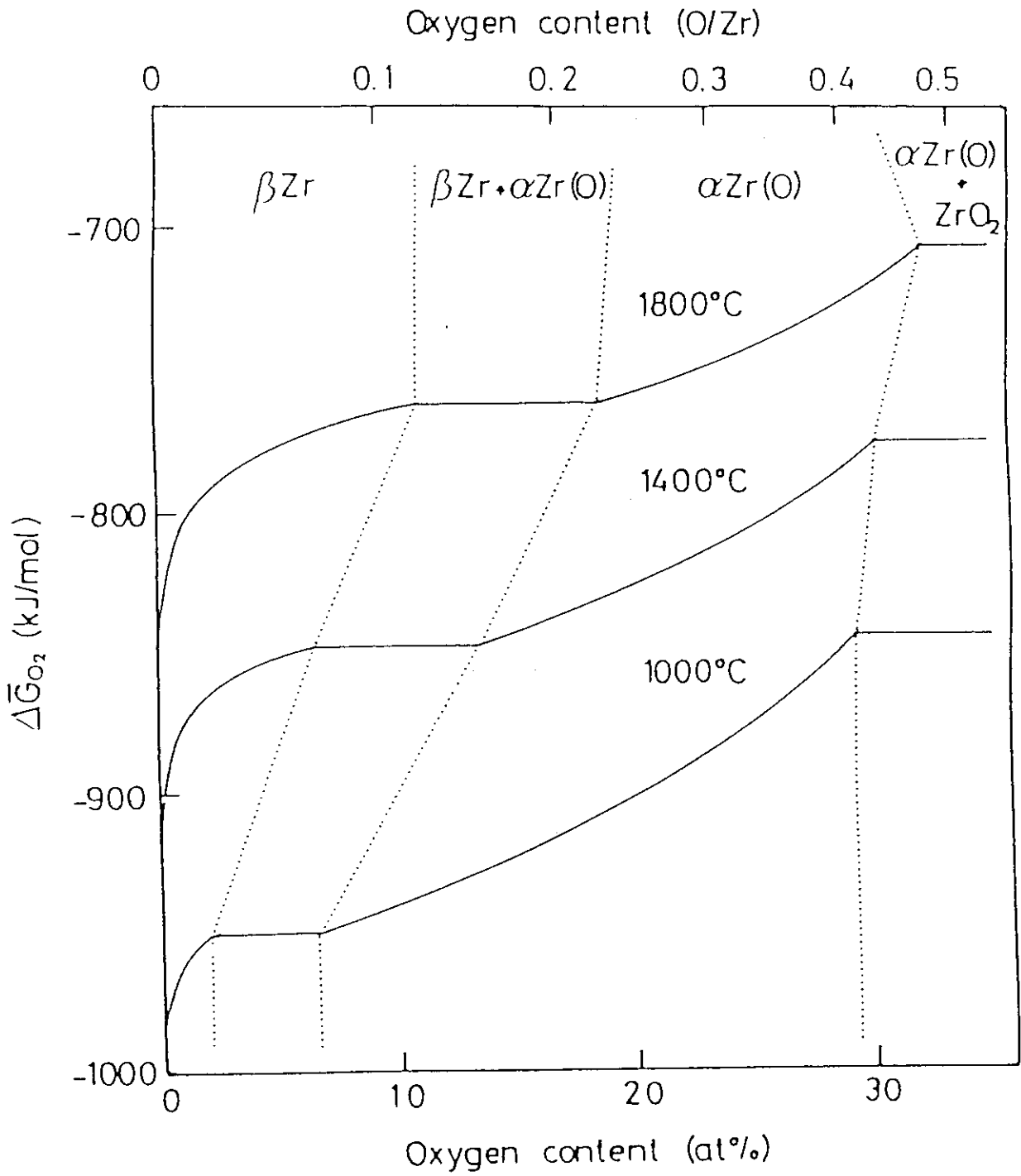


図2.11 α 相及び β 相のZr(O)酸素ポテンシャルの酸素濃度依存性

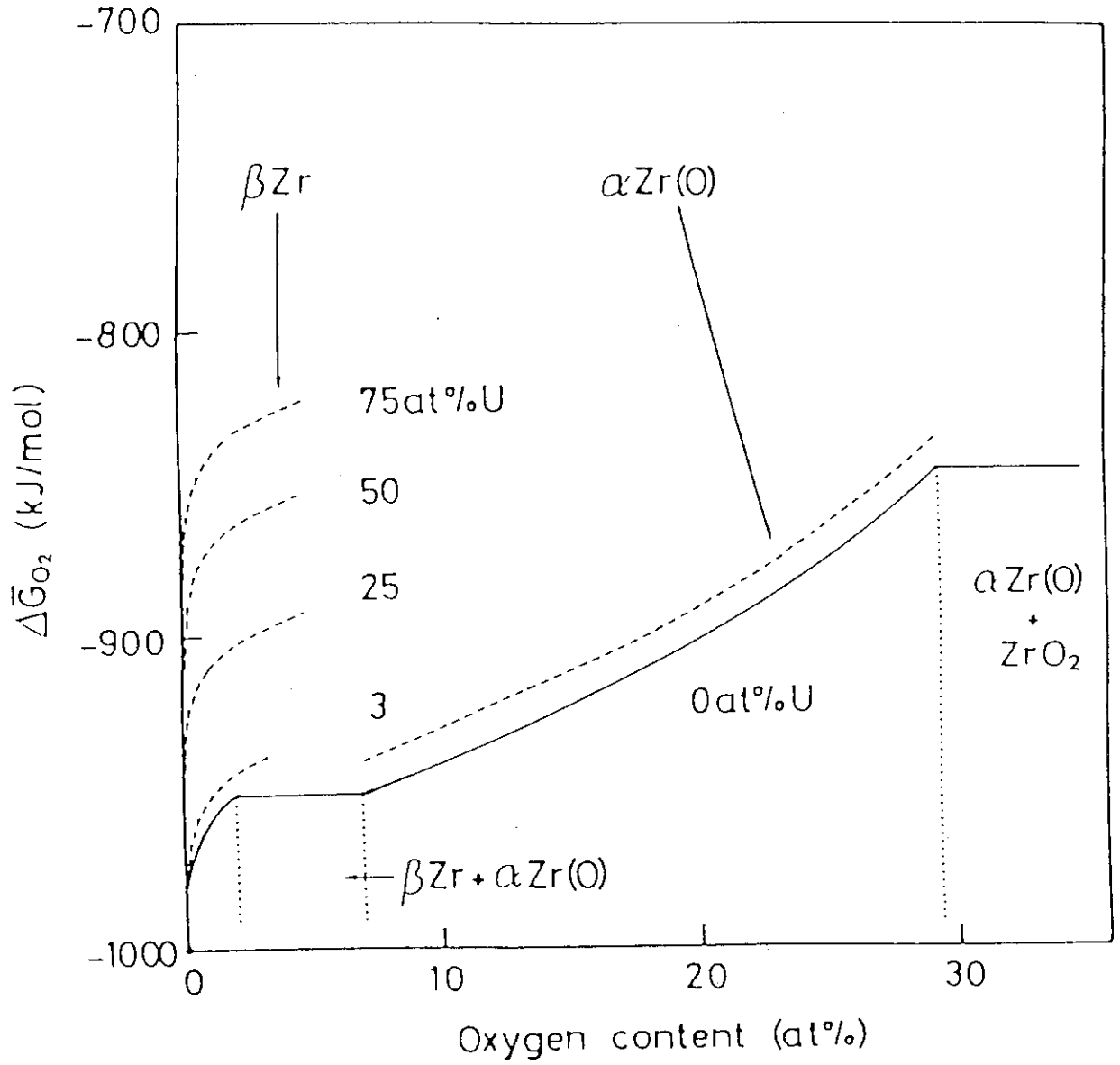


図2.12 α 相及び β 相のZr(O) 酸素ポテンシャルのウラン濃度依存性

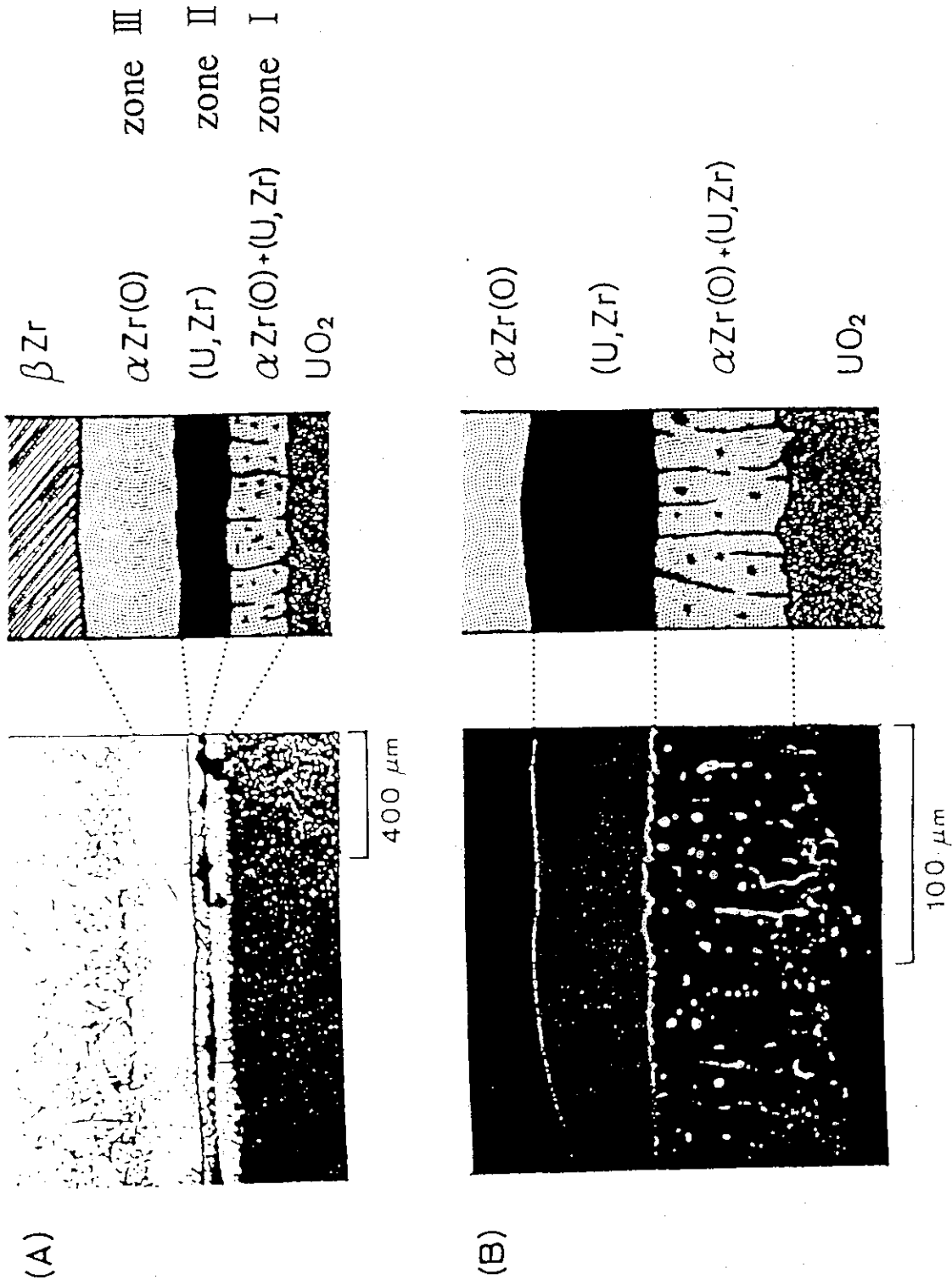
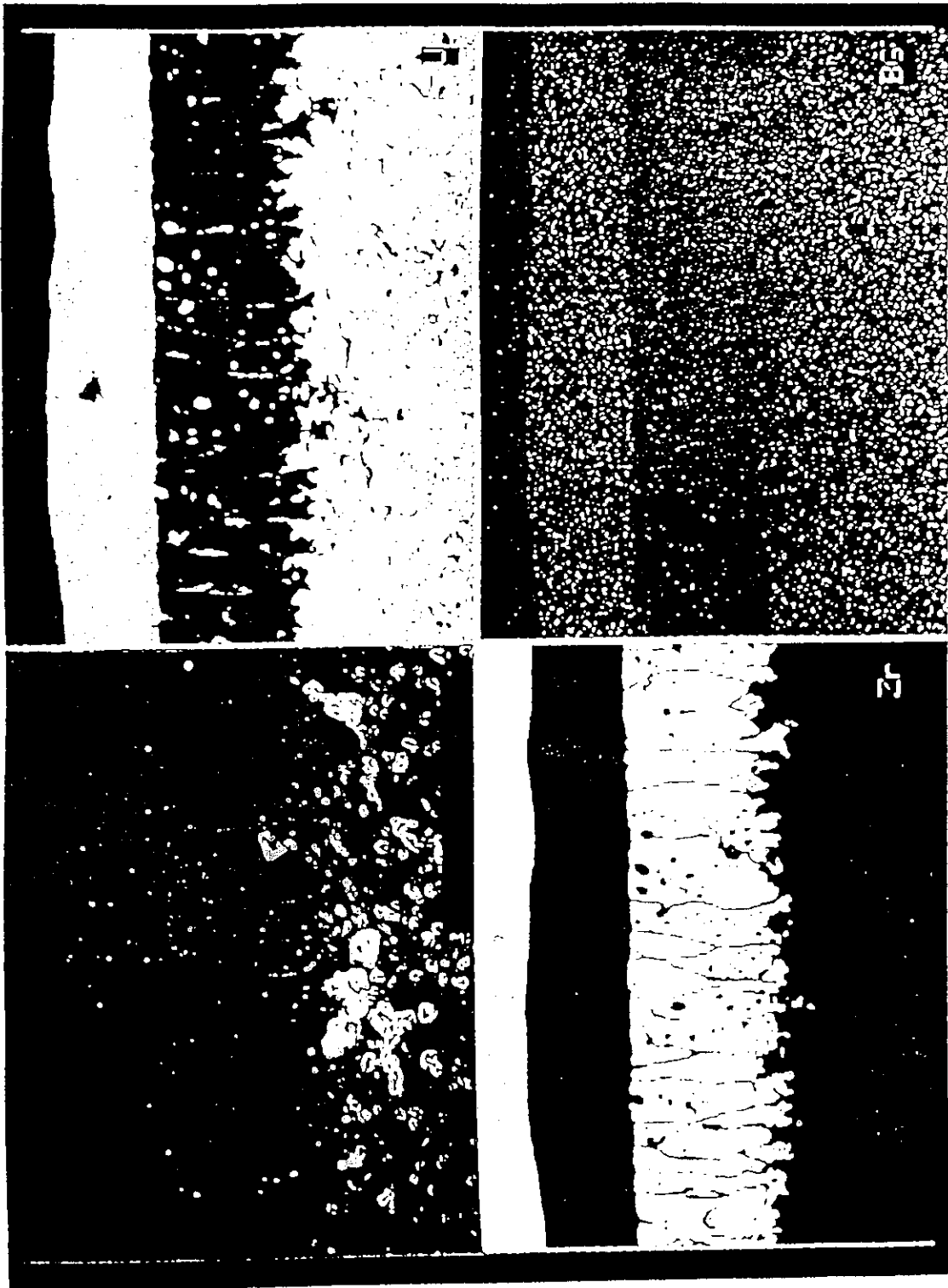


図2.13 UO₂/ジルコニウム界面反応層のSEM観察結果

(反応温度：1300℃，反応時間：0.5時間)



>>>UO2-ZR 1300CX0.5H X500

図2.14 UO₂/ジルコニウム界面反応層のEDXA分析結果
(反応温度：1300℃，反応時間：0.5時間)

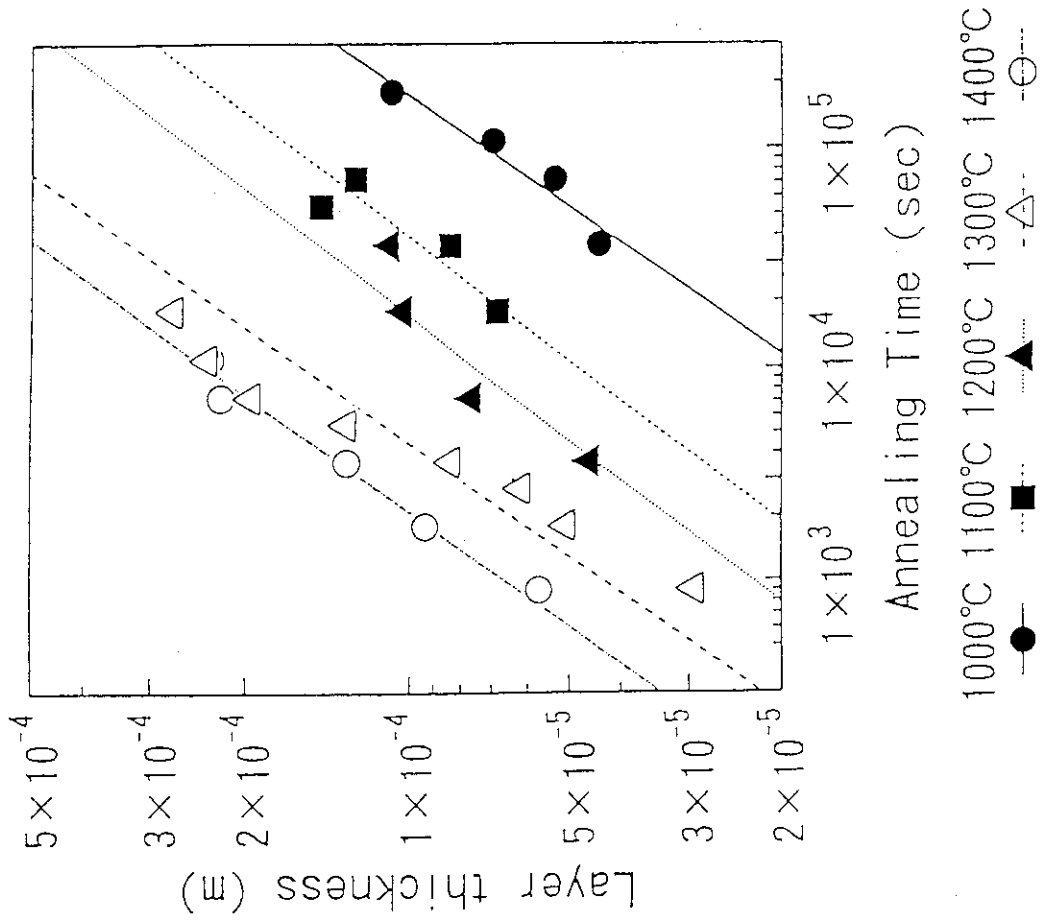


図2.16 UO_2 /ジルコニウム界面反応層IIの厚みの
反応時間依存性

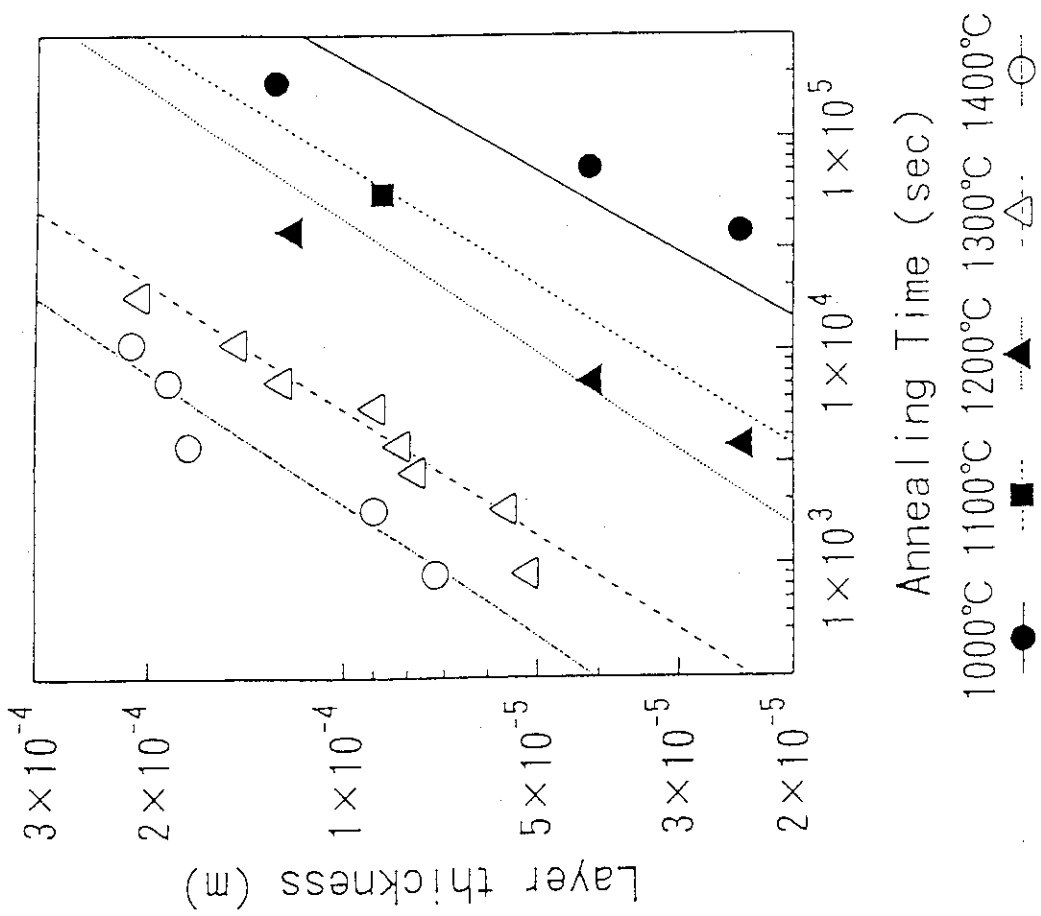


図2.15 UO_2 /ジルコニウム界面反応層Iの厚みの
反応時間依存性

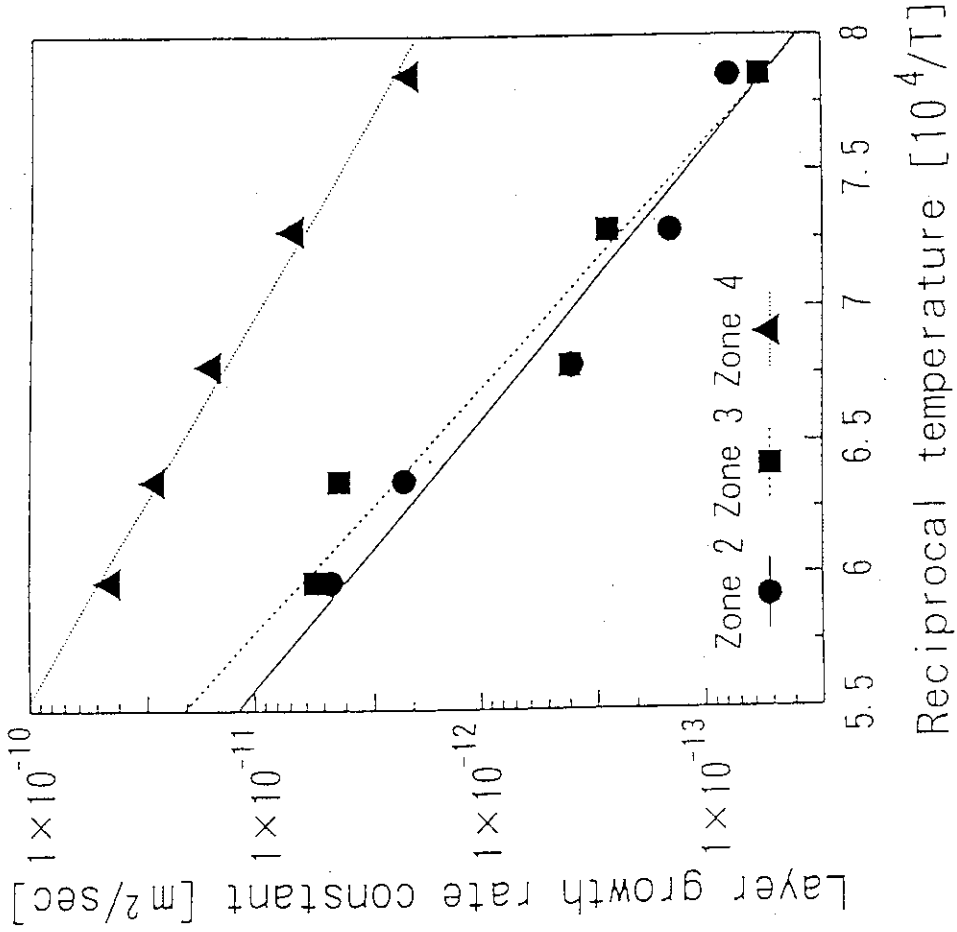


図2.17 UO_2 /ジルコニウム界面反応層Ⅲの厚みの
反応時間依存性

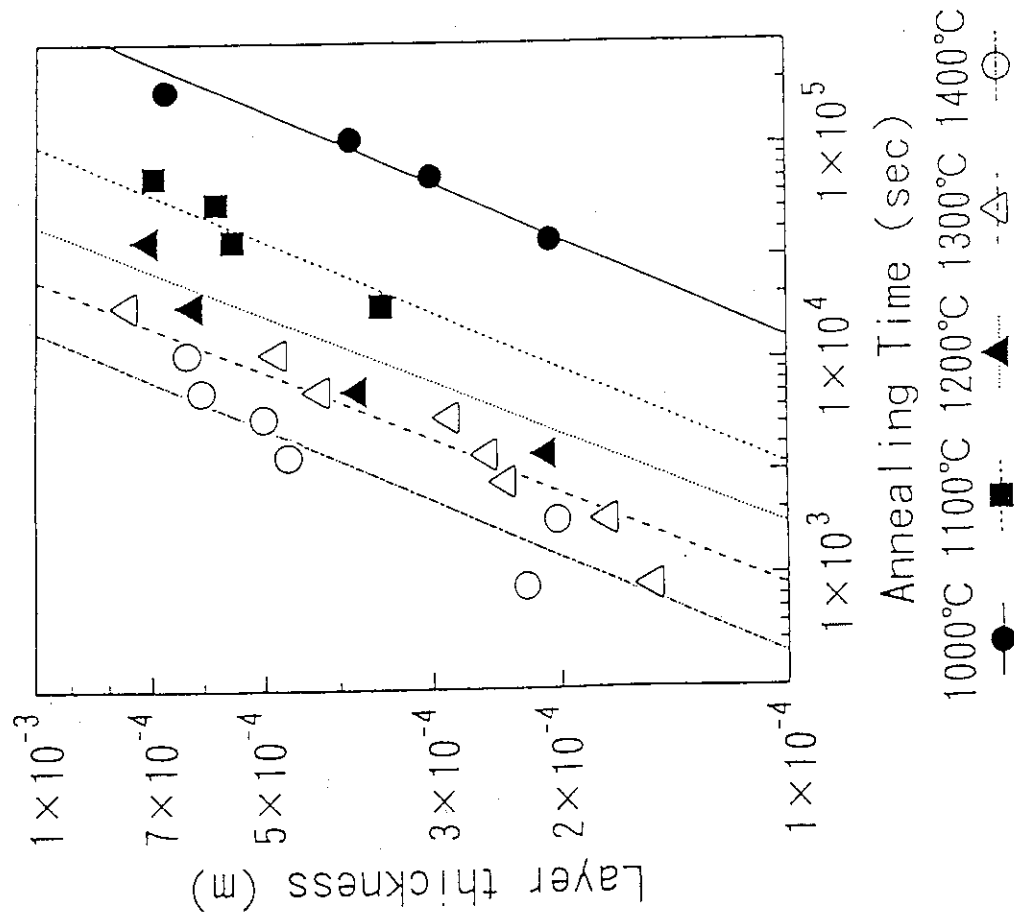


図2.18 UO_2 /ジルコニウム界面反応層の層成長速度定数の
温度依存性

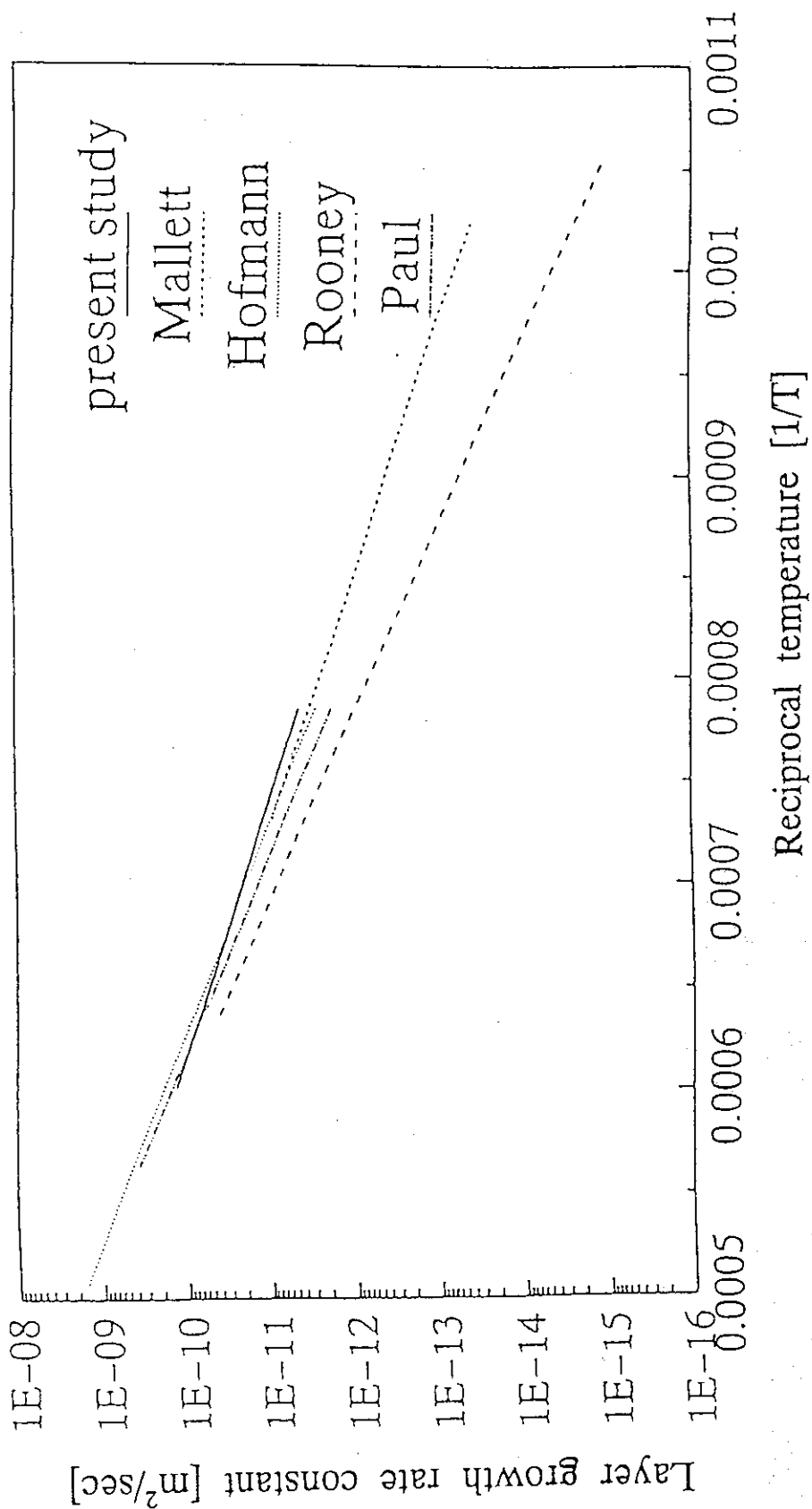


図2.19 UO_2 /ジルコニウム界面反応層の層成長速度定数の温度依存性の文献値との比較

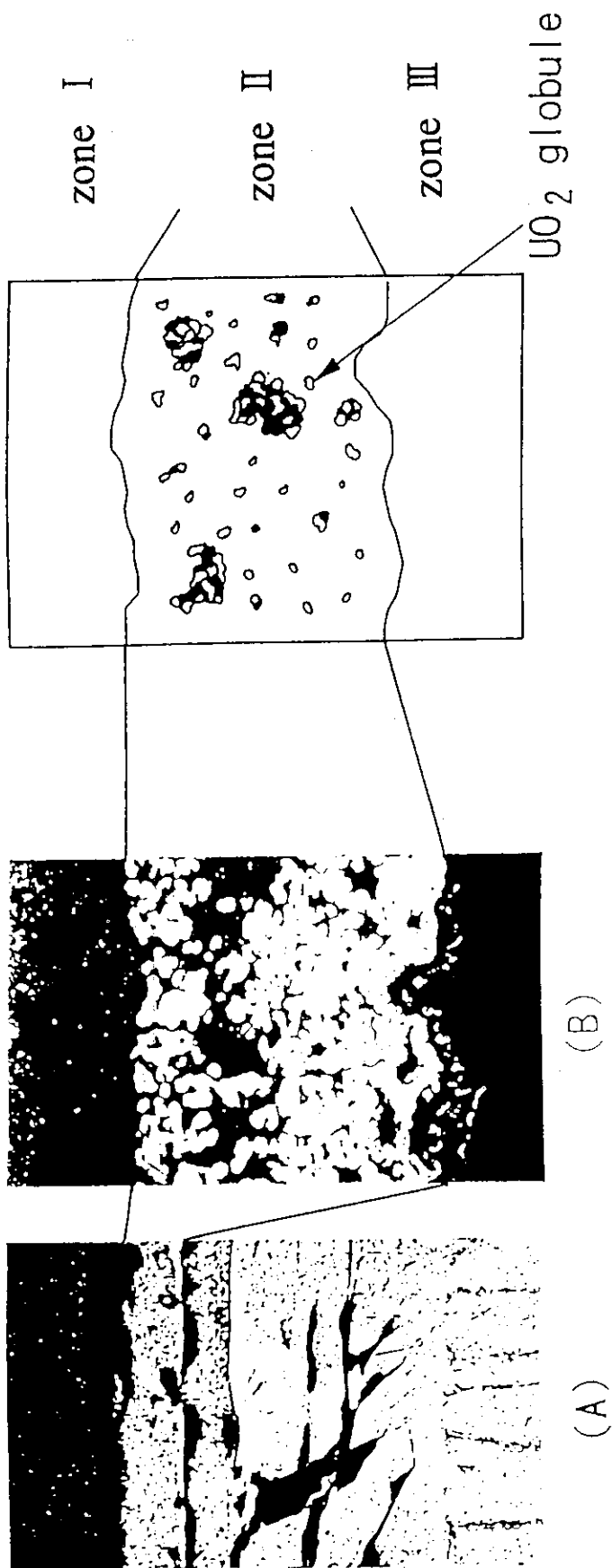


図 2.20 (U, Gd) O₂/ジルコニウム界面反応層の光学顕微鏡観察結果
(反応温度: 1400°C, 反応時間: 2時間)

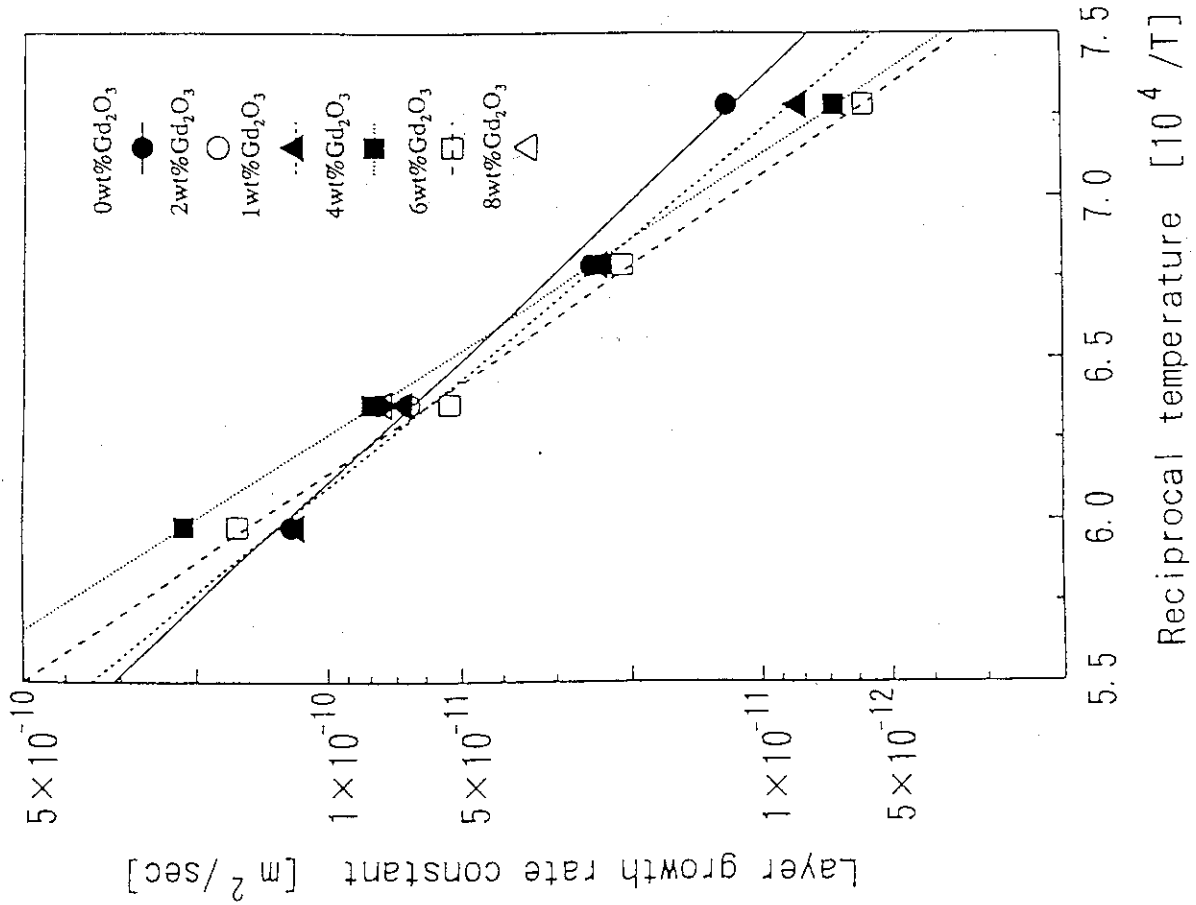


図2.21 (U, Gd) O₂/ジルコニウム界面反応層の厚みの反応時間依存性 (反応温度: 1400°C, 4wt% Gd₂O₃)

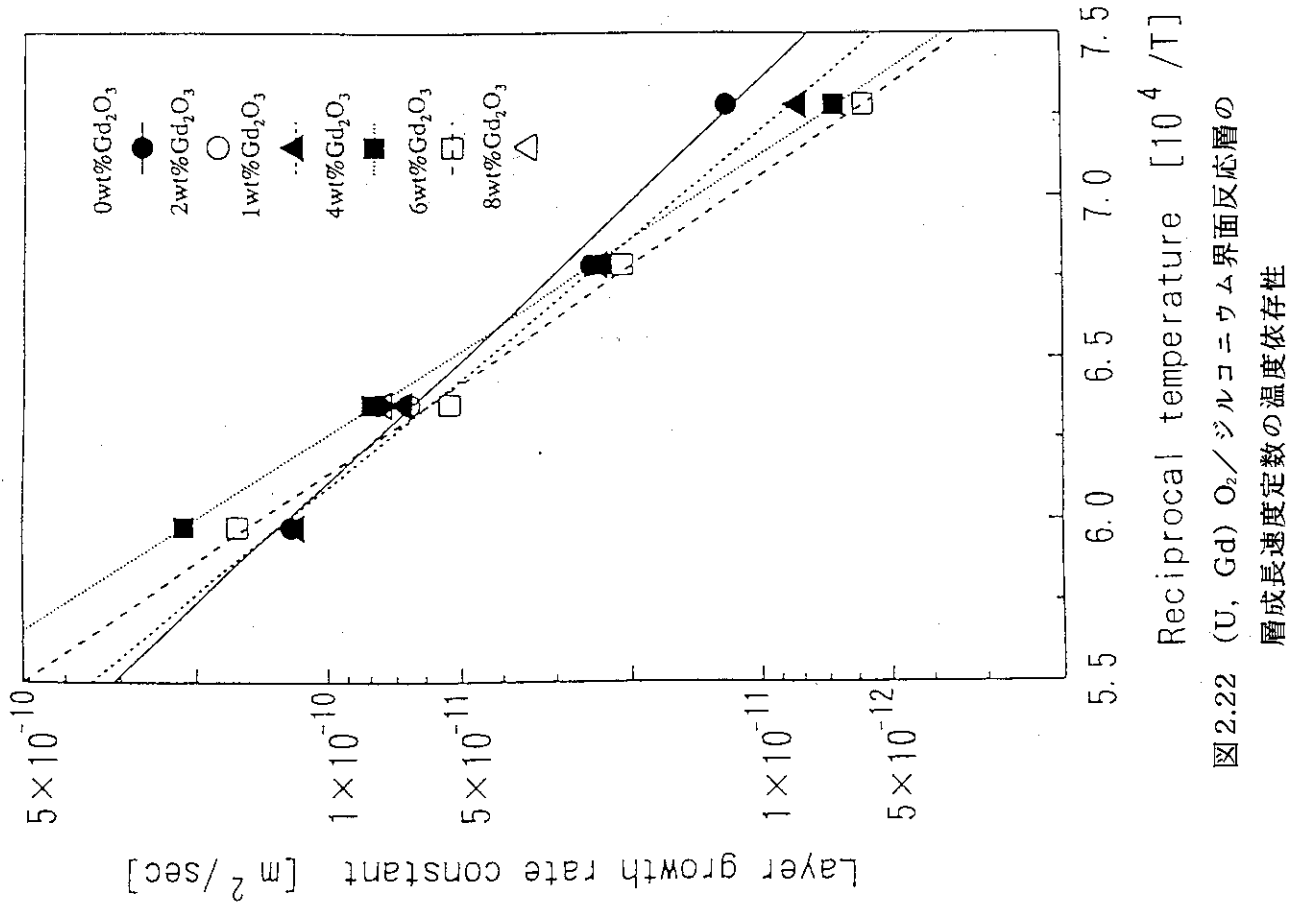


図2.22 (U, Gd) O₂/ジルコニウム界面反応層の層成長速度定数の温度依存性

3. 被覆管の酸化、水素化反応

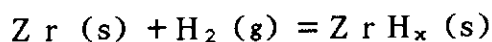
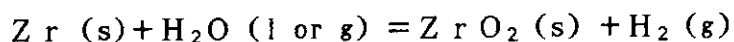
3.1 はじめに

軽水炉の高燃焼度化にともない被覆管の冷却水腐食が再び問題視されている。軽水炉の被覆管腐食は、高燃焼度運転条件と密接に関連するが、高燃焼度化にともなう、一様腐食の加速と局所的ノジュラー腐食の発生が問題となってくる。この腐食は、ジルコニウム酸化物を生成する酸化反応とその際発生する水素の被覆管中への吸収を伴ったものである。被覆管への水素の侵入は、水素化物生成による被覆管の脆化を引き起こす。冷却水腐食による被覆管水素化は、高燃焼度を進めて行くうえで重要な因子となり、また、新型の被覆管を開発するうえで、評価基準の一つとなるであろう。また、軽水炉の事故時の安全性評価には、水素爆発に関連して被覆管酸化に伴う水素発生量の評価と再冠水時における被覆管の健全性に関連して被覆管中への水素吸蔵の推定が必要になる。

このような見地から、本研究では純ジルコニウム中への水素の溶解度の測定を行うとともに、腐食反応が生じる際、水素と同時にジルコニウム中へ固溶する酸素の水素溶解度に及ぼす影響について研究を行った。また、本研究は、ジルコニウム及びジルカロイ中への水素の溶解度の測定を行うとともに、ジルコニウムの水蒸気腐食反応に関して酸化と同時に生じる水素化について研究を行った。

3.2 被覆管腐食にともなう水素化についての研究の現状

Mathesonら¹⁾は、50.6 GWd/tまで照射された燃料棒を試験した結果、軽水炉の高燃焼度化で考慮すべき因子のひとつとして、被覆管の腐食及び水素吸収をあげている。ジルカロイ被覆管と高温の冷却水との反応で生成された水素の一部は被覆管中に吸収される。反応はおおよそ次のようにかかる。



通常の運転条件では、被覆管への水素の固溶限は200 ppm程度であり、これ以上水素吸収があると一部が水素化物となり被覆管の脆化を引き起こす。一般に、500-600 ppmが限界と言われている。Pyechara²⁾は、高燃焼度燃料照射試験として、被覆管の腐食を調べ、水素吸収量は、4サイクル・5サイクル燃料集合体の燃料棒についてそれぞれ182 ppm、326 ppmであった。水素吸収率と酸化膜の厚さの相関関係を調べ、吸収率は、11.5%-17.8%の範囲にあることが分かった。Garde³⁾は、高燃焼度化でのジルカロイ4の水素化について調べ、水素吸収率は、1%-18%の範囲にあり、高燃焼度データの上限值としての18%という値は酸化量には依存しないと報告している。

水素吸収に関してジルコニウム-ニオブ合金は、ジルカロイより良い特性を示すことが知られている。^{4) 8)} この差は、ジルコニウム-ニオブ合金が腐食速度の遷移が生じないこと、形成される酸化物の欠陥構造に差により水素の吸収速度が異なることによるとされている。ジルコニウム-ニオブ合金の水素吸収については、カナダの研究者により

よく調べられており。CANDUで照射後の圧力管について断面の水素分布や形成された酸化物の構造と水素吸収速度の関係についてSIMS、核反応分析等により詳しく調べている。とくに、酸化物中に水素が大量に吸蔵される場合があることや、アモルファス ZrO_2 が水素の拡散のバリアーになる可能性があることが示されている。⁷⁾⁸⁾また、被覆管に形成されたジルコニウム酸化物のすぐ内側の酸素が固溶体中に水素化物の析出を抑制していることは、古くから知られていたことであるが、濃度分布測定の結果もこの観察結果を支持するものが報告されている。

水素は、ジルコニウムの β 相 (bcc) を安定化する元素として知られており、その2元系状態図は、古くはLibowitz⁹⁾により報告されているものがあり、最も最近のものは、Ellis¹⁰⁾のデータに基づくMassalski¹¹⁾のハンドブックの中に見られる。この2元系は、典型的な共析系である。 β 相が、 α 相 (hcp) + δZrH_{2-x} 相 (fcc) に分解する共析温度は約550℃と報告されている。また、高次の水素化物として、 ϵZrH_2 の存在が知られている。例えば、700℃において、 α 相には約5 at%の水素が固溶でき、それ以上では β 相が析出する。 β 相単相領域は、20-50 at% Hに存在し、約60 at% H以上では水素化物の δ 相が安定となる。550℃以下での、 α 相の水素固溶限、即ち、 α 相 + δZrH_{2-x} 相は、次のような式が報告されている。¹²⁾

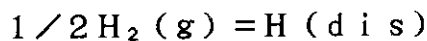
$$C_H (\text{ppm}) = 1.61 \times 10^5 \exp(-74400/T)$$

ここで、Tは、温度 (K) である。ジルカロイについては、ジルカロイ-2とジルカロイ-4 で固溶限にそれほど差がないとされており、ばらつきはあるものの

$$C_H (\text{ppm}) = 9.9 \times 10^4 \exp(-68600/T)$$

のような式が報告されている。¹²⁾ジルコニウム-水素2元系の状態図は、平衡水素圧と平衡水素濃度の関係 (いわゆるP-C曲線) を測定することにより決定できる。この2元系状態図については、多くの測定がなされているにも拘らず、まだ不明な点も多い。

水素ガスが金属中に溶解する反応は、



のように書くことができ、ここで、 $H_2 (g)$ は気相中の水素ガスを、 $H (dis)$ は水素分子が解離し金属中の格子間に溶解した状態を表している。上の平衡反応が成立し、しかも金属中の水素溶解度が低い場合、平衡水素圧 P_{H_2} (Pa) と水素溶解度 C_H (H/M, 原子比) の間にはジーベルツ則とよばれる次の関係が成り立つ。

$$C_H = K_H P_{H_2}^{1/2} \quad \dots (1)$$

上式の K_H は、ジーベルツ定数と呼ばれる。このジーベルツ定数の値の大小は、一定水素圧下での水素溶解度の大小を表す。更に、ジーベルツ定数は、温度T (K) に対して、

$$\ln K_H = A + B/T \quad \dots (2)$$

のような依存性を示し、Bより金属中への水素の溶解熱 ΔH (kJ/g-atom) が求められる。

ジルコニウムの α 相及び β 相中への低濃度領域での水素の溶解、即ち、低圧下 (<100 Pa) でのジルコニウムの水素の溶解については、前述のジーベルツ則が良く成立する。ジルコニウムの α 相及び β 相中への低濃度領域での水素の溶解度の文献データを

表3.1にまとめた。¹³⁾¹⁹⁾ジルコニウムの α 相に関する水素溶解度については、かなり多くの測定データが報告されているものの、報告値の間の一致は良くない。また、 β 相についての報告例は少なく、バラツキも大きい。この原因は、低圧の測定の種々の困難さに加えて、試料の純度や汚染の度合が異なることによると考えられる。

合金化に伴うジルコニウムの水素溶解度の変化は、主として置換型合金について研究がなされており、酸素のような侵入型元素の添加効果については殆ど研究がなされていない。E l l sら¹⁰⁾、H a r d i eら²⁰⁾によって酸素が α 相の水素固溶限を上昇させる効果があることが報告されている。G u l b r a n s e nら¹⁵⁾は、水素溶解度に及ぼす酸素の影響を3組成について測定し、溶解度は酸素濃度とともに増加すると報告し、一方H a l l iら²¹⁾は酸素濃度とともに減少すると結論付けている。E d w a r d sら²²⁾、E l l sら¹⁰⁾は、ジルコニウム-酸素-水素3元系の部分状態図の報告をおこなっている。O l a n d e rら²³⁾は、TGを用いてジルカロイ中への水素溶解度に及ぼす酸素の影響が調べている。

3.3 実験

3.3.1 被覆管の水素溶解度

(1) 試料

本研究に用いた試料は、純ジルコニウム及びジルコニウム-酸素合金である。純ジルコニウムとしては、高純度ジルコニウムクリスタルバーから $25 \times 10 \times 0.4 \text{ mm}^2$ に切り出した板材を鏡面研磨したものをを用いた。ジルコニウム酸素合金としては、固溶酸素濃度 $0.0117-0.3890 / \text{Zr}$ 原子比のものを使用した。酸素合金は、純ジルコニウム板材を酸素雰囲気中で酸化させた後に真空中で焼鈍して作成した。均一な合金が作成できたかについては、X線回折法及び硬度計により調べた。用いた合金試料は、ジルカロイ-2、ジルカロイ-4、ジルコニウム-1wt%ニオブである。ジルカロイ試料形状は、 $20 \times 10 \times 1.0 \text{ mm}^2$ の板材であった。使用した水素ガスの純度は、99.999%であった。

(2) 装置

実験に使用した装置は、改良型ジーベルツ装置であり、その概略図を図3.1に示す。装置は、反応系と水素ガス精製系から成る。

反応系は、石英ガラス製反応管、圧力測定計、ガスだめから成り立っており、液体窒素コールドトラップ付き油拡散ポンプにより 10^{-6} Pa まで排気可能である。試料は、モリブデン製坩堝に入れ反応管内に装荷し、抵抗加熱炉を用いて加熱した。試料温度は、PR熱電対、サイリスタ温度制御器を用いて $\pm 1^\circ \text{C}$ で測定制御した。圧力測定は、3台のバラトロンキャパシタンスマンメータを使用し行った。ガス精製系において、水素ガスを液体窒素トラップ及び 800°C に加熱したチタンスポンジにより精製した。

(3) 方法

試料の水素溶解度の測定は、定容積法により行った。測定の温度範囲 $600-1050^\circ \text{C}$ 、圧力範囲 $1-10^4 \text{ Pa}$ であった。測定は、 10^{-6} Pa の真空中で 1000°C でガ

ス出し並びに焼鈍を行った後、所定の温度で行った。また、合金試料については、850℃で10hの焼鈍の後、溶解度の測定を実施した。水素溶解度の測定結果の再現性は、平衡状態にある試料の温度を一旦変化させた後、再び元の温度に戻し平衡圧力が実験誤差範囲ないで元の値に戻ることで確認した。さらに、すべての測定結果について、有効体積及びトランスピレション効果の補正を行った。

3.3.2 被覆管の水蒸気酸化、水素化

(1) 試料

本研究に用いた試料は、板状ジルコニウム(10×10×1.0mm³、純度99.8%)を鏡面研磨しアセトン中で超音波洗浄し脱脂したものを試料として用いた。使用したアルゴンガスの純度は、99.999%であった。

(2) 装置及び方法

実験に使用した装置は、図3.2に示したような水蒸気酸化水素化実験装置である。本装置は、水蒸気反応系と水素ガス分析系から成る。本装置は、水蒸気と反応させた後の試料を大気にさらすことなく、試料中に溶解したガスを精度良く分析するためのものである。反応系は、電気炉、石英ガラス製反応管、圧力測定計などより成る加熱部と水蒸気発生部で構成されている。蒸留水の入った5℃に保たれたバブラー中をアルゴンガスを流量100cc/minで通すことにより、5℃の飽和水蒸気圧872Paを含んだアルゴンガスを得た。水蒸気反応条件は、温度850-1050℃、時間0.5-15hであった。水素ガス分析系は、赤外線イメージ炉から成る試料加熱室と4重曲質量分析計から成り立っている。反応系において、ジルコニウム試料を水蒸気と反応させた後、大気と接触させることなく、分析系に移送し、昇温脱離法(TDS、Thermal Desorption Spectrometry)により試料中に溶解した水素量を定量した。分析条件は、昇温速度20℃/min保持温度1000℃であった。水素分析後、試料の重量測定を行い、水蒸気反応による酸化量の評価を行った。

3.4 結果及び考察

3.4.1 被覆管の水素溶解度

(1) ジルコニウムの水素溶解度

ジルコニウムの水素化挙動を評価するジルコニウム-水素2元系状態図における相関係についての情報を得るため、500-1050℃の温度範囲で $P_{H_2}-C_H$ 曲線の測定を実施した。図3.3及び図3.4に、結果の一例としての500-1000℃の $P_{H_2}-C_H$ 曲線を示す。図のように、水素溶解度並びに曲線の形状は温度により大きく変化することが分かる。低温では、 α 相、 $\alpha+\delta$ 相、 δ 相の3つの相領域が存在し、高温では、 β 相のみが存在する。600-800℃の温度範囲では、 α 、 $\alpha+\beta$ 、 β 、 $\beta+\delta$ 、 δ の5つの相領域が見られる。この結果は、 $\alpha+\delta \rightarrow \beta$ の反応が生じる温度、即ち、共析点が500-600℃の間にあることを示唆している。500-600℃の詳しい測定結果を図3.3に示す。600-575℃の結果では、プラトー圧力が2つ存在する。これらは、それぞれ、 $\alpha+\beta$ 、 β 、 $\beta+\delta$ 相領域の平衡水素圧に相当する。一方、550℃では、

プラトー圧力が1つしか見られない。これは、 $\alpha+\delta$ 相領域の平衡水素圧に相当する。これらの水素圧と温度の関係を示したのが図3.5である。それぞれの領域の平衡水素圧は、絶対温度の逆数にたいしてほぼ直線になっている。この3つの直線の交点が共析点であり、その温度は、約570℃である。P-C曲線の測定結果からジルコニウム-水素系の状態図を推定し、図3.6に示した。共析点の温度が報告値550℃より僅かに高いほかは、ほぼ文献データ⁹⁾¹²⁾と一致していた。

(2) ジルコニウムの水素溶解度に及ぼす酸素の影響

ジルコニウム合金の冷却水腐食に伴う水素化には、酸素の混入影響が考えられる。従って、その水素化挙動を評価するためには、ジルコニウム-水素2元系状態図とともに、酸素を含んだ3元系における相関係に関する情報が必要となる。酸素は、水素と異なりジルコニウムの α 相を安定化する元素である。ジルコニウムの α 相中への固溶限は、700℃において、酸素は約30at%である。このような多元系の状態図については、今までほとんど研究がなされていない。本研究では、ジルコニウム-水素系相状態に及ぼす酸素の影響について調べた。

図3.7に、結果の一例として α 相Zr(O)固溶体の700℃の $P_{H_2}-C_H$ 曲線を示す。図のように、水素溶解度が固溶酸素濃度により大きく変化することが分かる。また、 α 相Zr(O)固溶体の $P_{H_2}-C_H$ 曲線の形状は純ジルコニウムのそれとは異なっている。この測定結果から推定した700℃における相関係は図3.8のようになる。同図のZr-O-H3元系の等温断面図から、酸素は α 相の水素固溶限を上昇させる効果をもっていることが分かる。即ち、2元系では約10at%Hであったものが、最大15at%Hまで α 相が安定となる。さらに、この系で特徴的な相領域は、 $\alpha+\beta+\delta$ の3相領域であり、これは、2元系では存在しなかったものである。

このように、ジルコニウム-水素系状態図に及ぼす第三の元素の影響は著しく、2元系では存在しなかったような相領域が現れてくる。従って、高燃焼度における被覆管中の水素の状態解析は、腐食条件で考えられる酸素などの不純物汚染をも十分考慮して行う必要があると思われる。

Zr(O)固溶体について、特に、低圧下での水素溶解度について研究を進めた。酸素が固溶したジルコニウムについてもジューベツ則がほぼ成立することが確かめられた。図3.9に示すように α 相Zr(O)固溶体については、水素溶解度がジルコニウム中の酸素濃度の増加に伴い一旦増加するが、O/Zr比=約0.1以上で減少する傾向があることが分かる。一方、図3.10に示すとおり、 β 相Zr(O)固溶体については、水素溶解度がジルコニウム中の酸素濃度の増加に伴い一旦減少するが、高酸素濃度では僅かに増加する傾向があることが分かった。 α 及び β 相Zr(O)固溶体について得られたジューベツ定数 K_H の温度依存性を図3.11及び図3.12に示す。 α 及び β 単相のZr(O)固溶体いずれについても、良い直線性が得られているが、2相混合の試料では、直線からの著しいずれが見られた。 α 及び β 相Zr-O固溶体について得られた水素溶解熱は、ある酸素濃度の所で最小値をとることが分かった(表3.2)。

このように固溶酸素は、ジルコニウムの水素溶解度のみならず溶解熱にも大きな影響

を与えることが明らかになった。ジルカロイ被覆管の通常運転時あるいは事故時の水蒸気、水による酸化の際の水素化の評価において、この水素溶解度に及ぼす酸素の効果を十分考慮する必要があると思われる。

α 相のジルコニウムの六方格子及び β 相のジルコニウムの体心立方格子には、四面体位置及び八面体位置の二つの格子間位置がある。ジルコニウムに固溶した酸素は、八面体位置を占め、一方、水素は四面体位置を占めるとされている。

ジルコニウムの水素溶解度は、水素の占める格子間位置等を考慮した希薄溶体モデルを用いて統計熱力学的に解析できる。解析の例として α 相についての結果を述べる。測定された水素溶解度データに次の溶解度式を適用し、ジルコニウム中の水素の部分モル量を評価し、これに対して固溶酸素がどのような影響を与えるのかを検討した。

$$\ln (C_H T^{7/4} / \beta P_{H_2}^{1/2} A_{H_2}) = - (H_H - E_{H_2}^D) / k T + S_H / k \dots (3)$$

この式において、 β はサイト因子 (α 相: $\beta=2$ 、 β 相: $\beta=6$)、 A_{H_2} は気相中の水素分子の分配関数に關係する項で、 $E_{H_2}^D$ は水素分子の解離エネルギーである。H及びSはジルコニウム中の水素の部分モルエンタルピー及びエントロピーで、その基準は気相中で静止した水素原子である。この溶解度式をデータに適用してみると、直線關係が得られる。純ジルコニウム、 α 相及び β 相Zr(O)固溶体いずれについても $\ln (C_H T^{7/4} / \beta P_{H_2}^{1/2} A_{H_2})$ と温度の逆数 $1/T$ の間に良い直線關係が成立していることが分かる。このグラフの傾きから H_H が、 γ 切片から S_H が評価できる。純ジルコニウムについては、 $H_H - E_{H_2}^D = -39.5 \text{ kJ/mol}$ 、 $S_H = 26.5 \text{ J/mol K}$ という値が得られている。

固溶酸素の水素の部分モルエンタルピー及びエントロピーに与える効果は、純ジルコニウムの値を H_H° 、 S_H° とし、それらとの差 δH_H 、 δS_H の値を用いて検討できる。即ち、それらは、

$$\delta H_H = H_H - H_H^\circ, \quad \delta S_H = S_H - S_H^\circ$$

で定義される。 δH_H 及び δS_H の酸素及び窒素濃度依存性を図3.13-図3.16に示す。

図3.13に示すように、 α 相のジルコニウム中に酸素を固溶させると水素の部分モルエンタルピーは、酸素濃度とともに一旦減少するが、O/Zr比=0.176以上で逆に増加する。水素の部分モルエンタルピーを変化させる原因の一つとして、ジルコニウム中に酸素を固溶させることによる格子歪み及び水素の振動への影響が考えられる。図3.14から、酸素は水素の部分モルエントロピーを減少させることが分かる。部分モルエントロピーの変化が、ジルコニウム中での水素の配置が完全に乱雑でないことのみ起因すると仮定すれば、容易に計算できる。もっとも単純には、固溶している酸素の位置に対してもっとも近接している四面体位置に水素がまったく入れない場合が考えられ、このような現象は、ブロッキング効果と呼ばれる。単純なブロッキング効果により、図3.14中の実線のような変化を示す。

一方、図3.15に示すように β 相のジルコニウム中に酸素を固溶させると水素の部分モルエンタルピーは、酸素濃度とともに一旦わずかに減少するが高濃度で逆に増加す

る。また、図3. 16から、酸素は水素の部分モルエントロピーを増加させることが分かる。β相の部分モルエンタルピー及びエントロピーの変化は、α相とは異なり、固溶酸素によりジルコニウム中での水素の侵入配置が変化していることを表している。

以上のように、統計熱力学に基づく希薄溶体モデルを用いればジルコニウム-酸素-水素3元固溶体中の水素の部分モル量を評価することが可能である。固溶酸素によるジルコニウムの水素溶解度の複雑な変化は、水素の部分モルエンタルピー及びエントロピーの両者の変化によるものであると考えられる。このような解析は、被覆管中の水素の挙動を把握するための基礎となると思われる。

1200℃以上あるいは600℃以下のようなより高低温度のジルコニウムのα相及びβ相中への低濃度領域での水素溶解度について、本研究結果に基づいて予測を行った。図3. 17に示すように通常運転時の被覆管温度に相当する400℃ではジルコニウムのα相の水素溶解度はかなり大きい、たとえば、600℃のそれと比較して1桁大きい。また、酸素の効果は高温より顕著に現れてくる。純ジルコニウムのそれと比べて低酸素濃度では2倍程度まで増加するが、高濃度では、1/2程度まで減少する。ジルカロイ被覆管の腐食に伴う水素化は、かなり複雑な結果が報告されており、このような酸素の影響があるものと考えられる。1000℃以上の高い温度では、温度変化に伴う溶解度変化は少なくなり、酸素の効果も小さくなる。β相ジルコニウムについての溶解度の予測を図3. 18に示す。β相Zr(O)固溶体については、水素溶解度はジルコニウム中の酸素濃度の変化に対してそれほど大きな変化を示さない。1000℃から1800℃へ温度が上昇すると溶解度は1桁程度小さくなる。

図3. 19は本研究で水素溶解度の測定、推測を行った温度、組成範囲をジルコニウム-酸素2元系状態図上に示したものである。α相及びβ相Zr(O)固溶体について得られた結果は、水素溶解度は高温になれば減少することを示していた。しかしながら、高温においてもその値はゼロではなく、1800℃においても1MPaの水素圧力に対して0.1-0.3H/Zrもの水素溶解度をもっている。したがって、事故時のジルカロイ被覆管の酸化に伴う水素の発生を見積もるとき、このことに十分注意を払う必要があるように思われる。

(3) ジルコニウム合金の水素溶解度

高温でのジルコニウム合金の水素化挙動を評価するため、ジルカロイ-2、ジルカロイ-4、ジルコニウム-1wt%ニオブについて600-1050℃の温度範囲で P_{H_2} - C_H 曲線の測定を実施した。図3. 20-図3. 25にその結果を示す。これらの図に示すように、ジルカロイ及びニオブ合金の水素溶解度の値並びに曲線の形状はジルコニウムと異なっていることが分かる。

α相のジルコニウム合金では、平衡水素圧と水素溶解度の間にはジーベルツ則が成り立つ。ジーベルツ定数の温度依存性を調べた結果を図3. 26に示す。比較のために、ジルコニウムの結果も示す。ジルコニウム合金とジルコニウムとは溶解度、溶解熱にわずかに差が見られるようである。ジルコニウム合金のα相中への水素溶解度をジルコニウムについて報告されている文献データと表3. 1で比較した。^{13) 19)} ジルコニウム合

金の水素溶解熱は、ジルコニウムより僅かに大きい、これは、合金成分の影響であると考えられる。

ジルコニウムの β 相中への低濃度領域での水素の溶解については、ジーベルツ則が良く成立していた。その温度依存性を調べた結果を図3.27に示す。ジルコニウム合金の β 相中への低濃度領域での水素の溶解度をジルコニウムについて報告されている文献データを表3.1で比較した。¹³⁾¹⁹⁾ ジルコニウム合金の水素溶解度は、ジルコニウムより僅かに小さい。また、その溶解熱は、かなり大きな値となっている。これは、合金成分の影響であると考えられる。

次に各合金の水素溶解熱の水素濃度依存性を調べた結果について述べる。 α 相の水素平衡圧と温度の関係を示したのが図3.26及び3.27で、各濃度における直線の傾きから溶解熱が導ける。得られた溶解熱の濃度依存性を示したのが図3.28である。 α 相の水素溶解熱は、水素濃度0.03H/Zrまではほぼ一定の値を示し、これは、いずれの合金においても α 相が希薄固溶体として振る舞うことを表している。一方、 β 相の水素溶解熱についての結果を図3.29に示す。 β 相の水素溶解熱は、水素濃度0.01H/Zrまでは一定であるが、それ以上で単調に減少する。これは、 β 相の合金については、水素濃度0.01H/Zr以上では固溶体中での水素同士の相互作用が無視できないことを表しており、その相互作用は吸引相互作用であることを示している。

溶解度式を α 相及び β 相の水素溶解度データに適用してみると、合金の水素の部分モルエンタルー及びエントロピーが得られる。(図3.30-図3.33) α 相では、部分モル量は、水素濃度に依存せず一定である。 β 相については、水素濃度が0.01H/Zr以下では、 β 相の水素の部分モルエンタルー及びエントロピーは水素濃度に依存せず一定となるが、それ以上の濃度では両者とも著しく減少する。これらの変化は、 β 相の固溶体中での水素同士の吸引相互作用に起因するものである。

3.4.2 被覆管の水蒸気酸化水素化

(1) 受け入れ材からのガス放出

受け入れ材ジルコニウムのTDS分析を行った結果、図3.34のような熱放出曲線を得た。ここで、横軸はガス放出温度、縦軸は質量分析計のイオン電流である。試料から放出されるガスは、主として水素であり、試料中に19.6wtppmの水素が不純物として含有されることが分かった。また、受け入れ材ジルコニウムについて900℃5h真空中で脱ガス処理を行うと、ジルコニウム試料中に残留する水素の濃度が0.5ppm以下に減少することが分かった。よって、水蒸気反応前に、すべてのジルコニウム試料は900℃5hの脱ガス処理を行うこととした。

(2) 水蒸気反応による水素化

水蒸気と反応させた後のジルコニウム試料のガス放出曲線を図3.35-図3.41に示す。受け入れ材試料と同様に、試料中から放出されるガスは、殆ど H_2 の形であった。その放出ピークは、3000秒以降即ち1000℃に保持された後に現れている。この熱放出曲線より試料中の水素量を求めた。その結果を表3.3に示す。水素量と反応時

間の関係を示したのが図3.42である。両者の間には、直線関係が成り立っていることが分かる。ジルコニウムは水蒸気と反応することにより酸化し、生じた水素の一部はジルコニウム中へ溶解する。ジルコニウムの表面に形成される酸化物の厚みは反応時間とともに増大するにもかかわらず、水素化が直線則に従う。したがって、水蒸気反応によるジルコニウム試料の水素化は、試料表面に形成されたジルコニウム酸化物中の水素の拡散により律速されているのではなく、水素のジルコニウム酸化物中への溶解反応が律速しているものと考えられる。各温度で得られた水素化直線速度定数 k ($\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) を求め、その温度 T (K) にたいする依存性を示したのが図3.43である。この図から、その温度依存性は、

$$k = 2.89 \times 10^3 \exp(-135000/RT)$$

で表されることが分かった、ここで、 R はガス定数 (8.314 J/mol K) である。ジルコニウムの水蒸気反応による水素化の活性化エネルギーは、 135 kJ/mol であると求められた。

(3) 水蒸気反応による酸化

水蒸気との反応による酸化量の測定結果を表3.3にまとめた。試料の単位面積当たりの酸化量の2乗と反応時間の関係を図3.44に示した。図から分かるように、酸化量の2乗と反応時間の間に良い直線性が見られる。この結果から、ジルコニウムの水蒸気酸化は、放物線則が成立しており、ジルコニウム酸化物中の酸素の拡散がこの反応を律速していると考えられる。この図から、各温度における酸化の放物線速度定数を求めた。得られた速度定数の温度依存性を図3.45に示す。放物線速度定数 k ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) と温度 T (K) の間には次式が成立していた。

$$k = 2.00 \times 10^7 \exp(-353000/RT)$$

よって、ジルコニウムの水蒸気酸化の活性化エネルギーは、 353 kJ/mol であると評価された。図3.46で、本研究結果と文献値^{24) 28)}との比較を行った。図に示すように、 1000°C 付近では酸化の速度定数の値は文献値とほぼ一致していた。しかし、直線の傾き、即ち、酸化の活性化エネルギーは、文献値より大きかった。また、Uetsukaらは、ジルコニウムの酸化の速度定数の温度依存性として 1100°C を境に2本の直線を報告している。即ち、 1100°C 付近で、酸化の機構が変化するものと考えられる。この変化は、ジルコニウム酸化物 ZrO_2 の単斜晶から正方晶への変態に関係していると推測される。

水素化と酸化の相関関係を示したのが、図3.47である。 $850-1000^\circ\text{C}$ の温度範囲では、酸化量の2乗と水素化量の良い直線関係が成り立つことが分かった。また、酸化から推測される水素化の割合は、数%程度である。

3.5 まとめ

ジルコニウム-水素2元系については、状態図及び存在する相の熱力学的性質は比較的良く調べられている。しかしながら、データの一致は極めて悪い。さらに、侵入型元素のジルコニウムの水素溶解度に与える影響に関するデータは、未だ不足している。本

研究で見いだされたように、ジルコニウムに対して水素と同じように格子間に侵入固溶する酸素は、水素溶解度に大きな影響を与える。このような現象は、基礎的観点からも興味深い問題である。

ジルコニウム合金について水素溶解度の測定を行い、状態図及び存在する相の熱力学的検討を行った。水素溶解度データの蓄積と理論的解析は、原子炉の事故時及び通常運転時とくに高燃焼度になって来た場合のジルカロイ被覆管の腐食にかかわる水素の問題、特に、水素脆化を解明して行くうえで重要であると思われる。

ジルコニウムの水蒸気酸化、水素化に関する測定を行い、酸化については放物線則、水素化については直線則が成り立つことが確認された。それぞれの温度依存性を調べ、文献値との比較を行うと共に活性化エネルギーを評価した。

参考文献

- (1) Matheson J.E. et al., Proceedings of topical meeting on LWR fuel performance, (1985).
- (2) Pyecha T.D. et al., ibid.
- (3) Garde A.M. et al., Zirconium in the nuclear industry, (1988)548.
- (4) Uchida M., JAERI-M 91-132, (1991).
- (5) Lanning D.D. et al., Zirconium in the nuclear industry, (1988)3.
- (6) Urbanic V.F. et al., ibid., (1988)20.
- (7) Laursen T. et al., J. Less-Common Metals, 172-174, 1306(1991).
- (8) Warr B.D. et al., Zirconium in the nuclear industry, (1992), in press.
- (9) Libowitz G.G., J. Nucl. Mater., 5,228(1962).
- (10) Ellis C.E. and McQuillan A.D., J. Inst. Metals, 85,89(1956).
- (11) Massalski T.B., Binary Alloy Phase Diagrams, (ASM, Ohio, 1986).
- (12) Kearns J.J., J. Nucl. Mater., 22, 292(1967).
- (13) Watanabe K., J. Nucl. Mater., 136, 1(1985).
- (14) Someno M., J. Jpn. Soc. Met., 24,136(1955).
- (15) Gulbransen E.A. and Andrew K.F., J. Metals, 7,136(1955).
- (16) Mallet M.W. and Albrecht W.M., J. Electrochem. Soc., 104,142(1957).
- (17) Rica R. and Giorgi T.A., J. Phys. Chem., 71, 3627(1967).
- (18) Tada M. and Yen C. Haung, Titanium-Zirconium, 19, 260(1971).
- (19) Nagasaka M. and Yamashina T., J. Less-Common Metals, 45, 53(1976).
- (20) Hardie D. and Erickson W.H., J. Nucl. Mater., 13, 254(1964).
- (21) Hall M.M.A., Martin S.L.H. and Rees A.L.G., Trans. Faraday Soc., 41, 306 (1945).
- (22) Edwards R.K. and Levesque P., J. American Chem. Soc., 77, 1312(1955).

- (23) Moalen M. and Olander D.R., J. Nucl. Mater., 178, 161(1991).
 (24) Uetsuka H. and Hofmann P., J. Nucl. Mater., 168, 47(1989).
 (25) Cathcart J.V. et al., ORNL/NUREG-17,(1977).
 (26) Kawasaki S. et al., J. Nucl. Sci. Technol, 15, 589(1978).
 (27) Leistikow S. et al. KFK report 2587, (1978).
 (28) Ballinger R.G. et al., J. Nucl. Mater., 62, 213(1976).

表3.1 ジルコニウム及びジルコニウム合金について得られたジーベルツ定数 K_H の
 温度依存性及び水素溶解熱 ΔH

Phase	Temperature range(°C)	A	B	ΔH (kJ/g-atom)	Author
alpha	500— 850	-11.9	6580	-54.7	*Zr
	600— 850	-11.2	6580	-48.5	*Zry-2
	600— 850	-10.4	5290	-44.0	*Zry-4
	600— 850	-11.8	6520	-54.2	*Zr-1Nb
	500— 900	-12.5	6980	-50.8	Someno
	450— 600	-12.4	7110	-59.2	Gulbransen
	480— 950	-10.7	5450	-45.3	Ells
	700—1000	-9.34	3910	-32.5	Mallet
	450— 750	-11.6	6260	-52.1	Rica
	400— 900	-11.0	6240	-51.9	Tada
	500— 800	-11.8	7700	-64.0	Nagasaki
	480— 760	-12.1	6570	-54.6	Watanabe
beta	925—1050	-11.9	7500	-62.3	*Zr
	950—1050	-10.5	5580	-46.4	*Zry-2
	925—1050	-11.4	6670	-55.5	*Zry-4
	950—1050	-10.3	5240	-43.6	*Zry-1Nb
	871— 938	-12.6	8065	-67.0	Watanabe
	500— 950	-12.5	7920	-65.9	Ells
	875— 950	-9.2	4080	-33.9	Someno
	400— 900	-12.5	9030	-75.0	Tada

$$\ln k_H (H/Zr Pa^{-1/2}) = A + B/T (K), \Delta H = BR$$

* The present study

表3.2 ジルコニウム-酸素固溶体について得られたジューベルツ定数kの温度依存性及び水素溶解熱 ΔH

Phase	Oxygen Content (O/Zr)	A	B	ΔH (kJ/g-atom)
alpha	0	-11.8	6440	-53.5
	0.026	-11.8	6600	-54.9
	0.053	-12.0	6780	-56.4
	0.111	-12.0	6920	-57.6
	0.176	-12.2	6900	-57.4
	0.250	-12.2	6700	-55.7
	0.333	-12.3	6490	-54.0
	0.389	-12.6	6420	-53.4
beta	0	-11.93	7498	-64.3
	0.0025	-12.03	7615	-63.3
	0.0058	-11.69	7160	-59.5
	0.0102	-11.61	7075	-58.8

*The present study

表3.3 ジルコニウムの水蒸気反応実験結果

Temperature (°C)	Time (s)	Oxidation		Hydrization	
		(g/cm ³)	(O/Zr)	(g/cm ³)	(H/Zr)
as-received				5.09×10^{-6}	1.78×10^{-3}
850	54000	6.79×10^{-3}	1.60×10^{-1}	7.67×10^{-5}	2.87×10^{-2}
900	3,600	3.75×10^{-3}	8.81×10^{-2}	9.31×10^{-6}	3.47×10^{-3}
	10800	6.50×10^{-3}	1.48×10^{-1}	3.11×10^{-5}	1.12×10^{-2}
	18000	9.00×10^{-3}	2.49×10^{-1}	6.23×10^{-5}	2.32×10^{-2}
950	3600	7.08×10^{-3}	1.64×10^{-5}	1.80×10^{-5}	6.62×10^{-3}
1000	1800	1.13×10^{-4}	2.58×10^{-1}	1.56×10^{-5}	5.66×10^{-3}
	3600	1.43×10^{-4}	3.34×10^{-1}	2.99×10^{-5}	1.11×10^{-2}
1050	1800	2.10×10^{-4}	5.04×10^{-1}	—	—

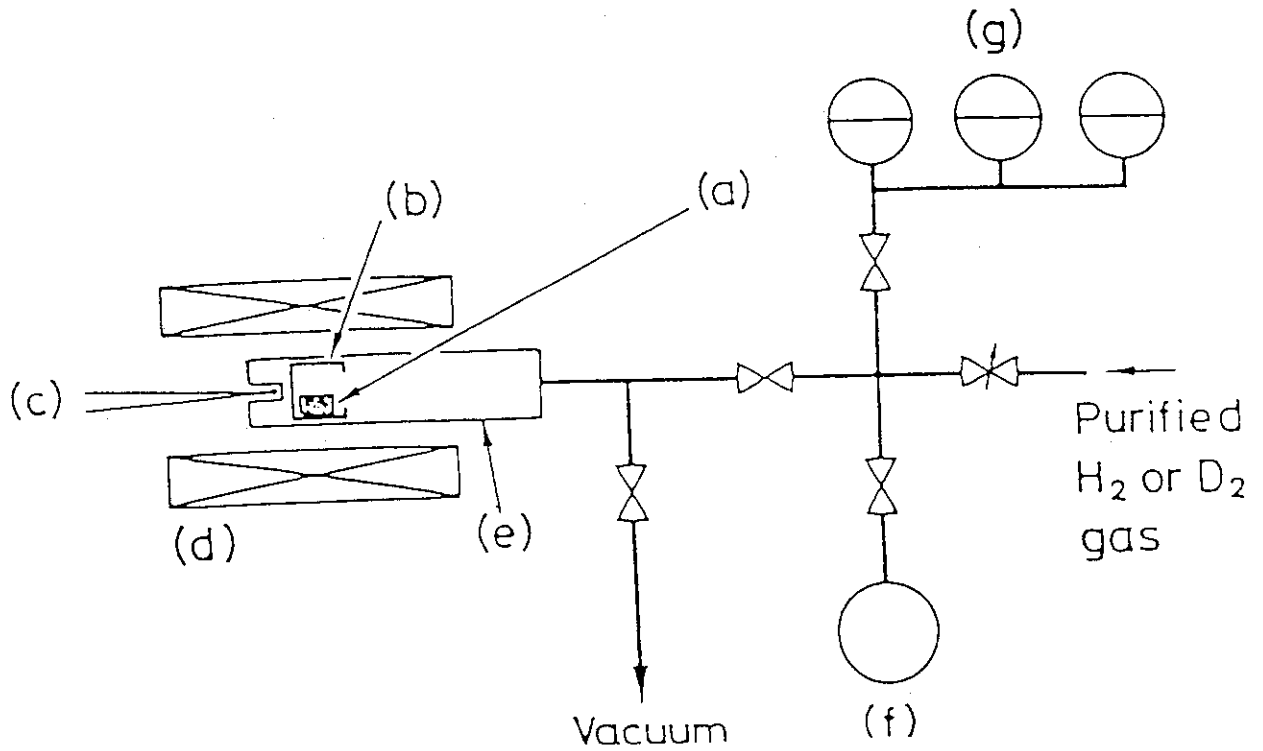


図3.1 改良型ジーベルツ装置の概略図

- (a) 試料, (b) モリブデン坩堝, (c) PR熱電対, (d) 抵抗加熱炉,
 (e) 石英ガラス製反応管, (f) 標準体積, (g) キャパシタンスマンノメーター

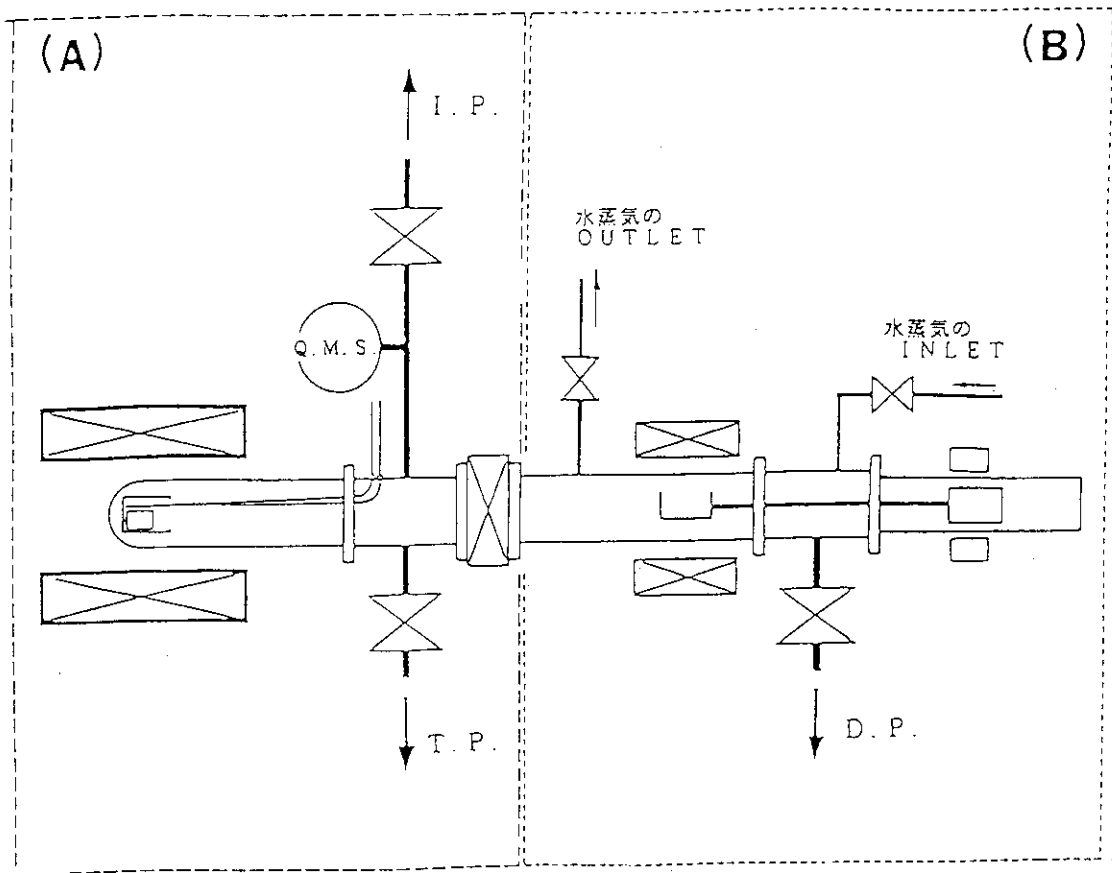


図3.2 水蒸気反応実験装置の概略図

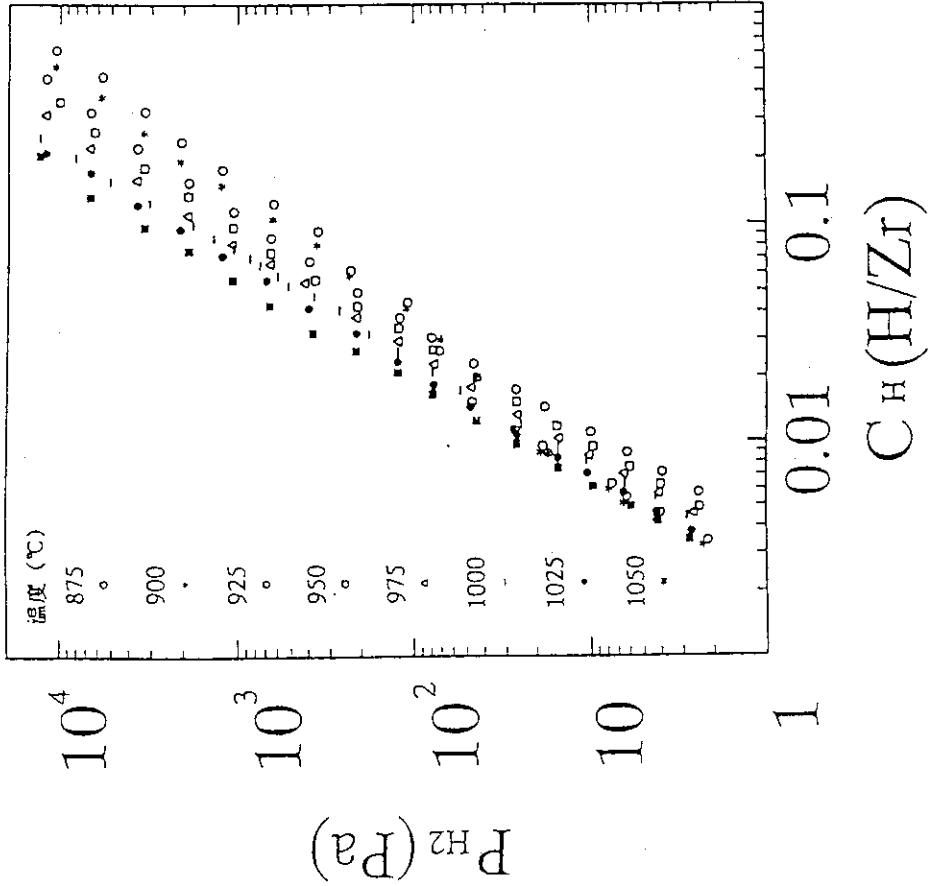


図3.3 純ジルコニウムの水素平衡圧力 P_{H_2} -水素濃度CH曲線
(500-850°C)

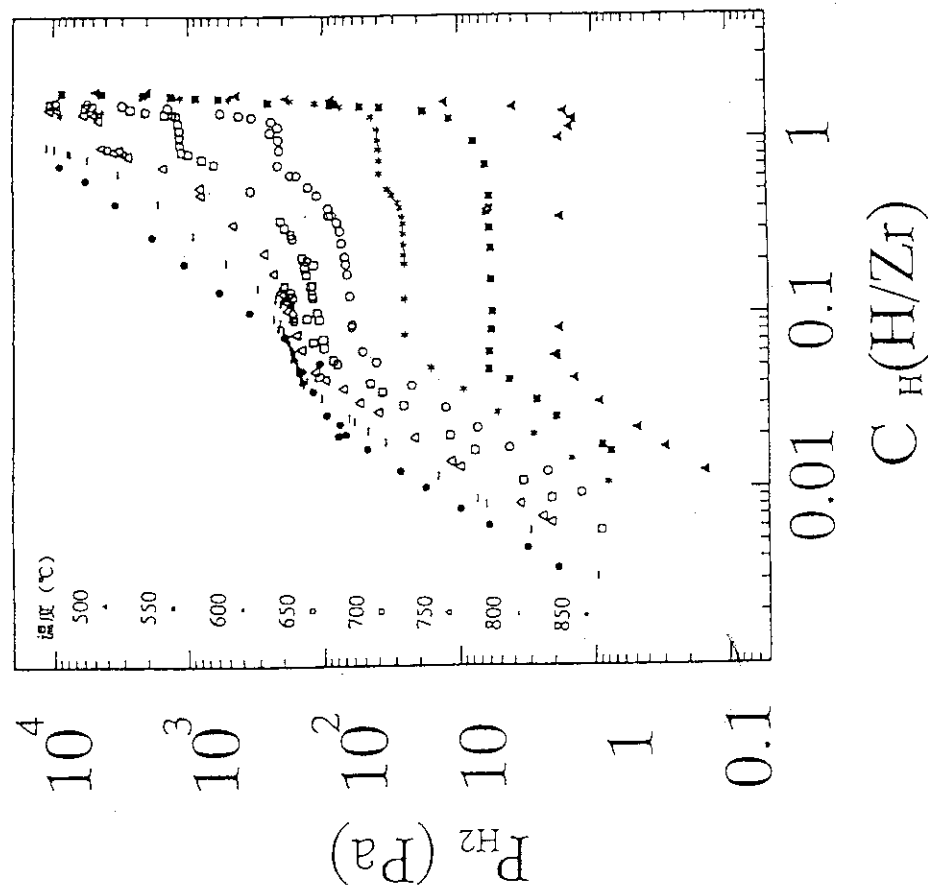


図3.4 純ジルコニウムの水素平衡圧力 P_{H_2} -水素濃度CH曲線
(875-1050°C)

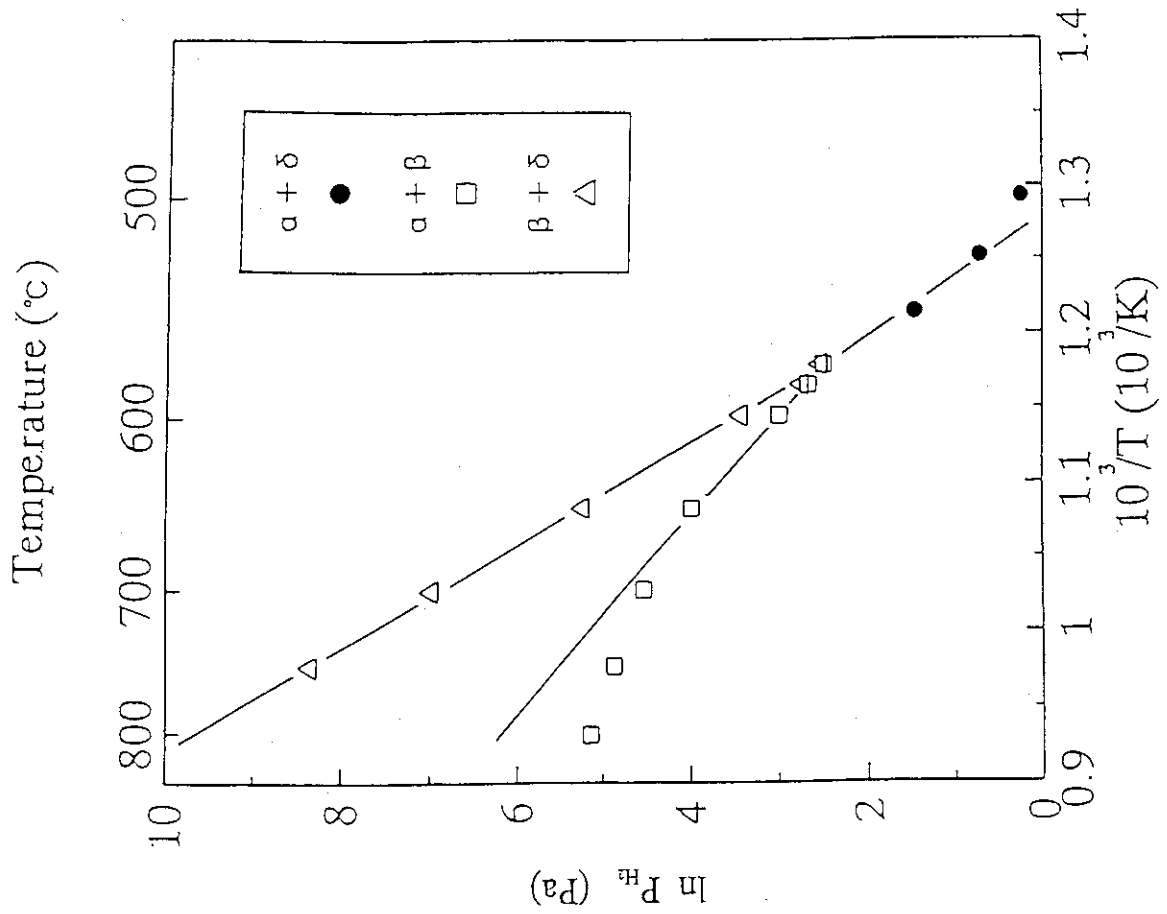


図3.5 純ジルコニウムのプラト-水素平衡圧力の温度依存性

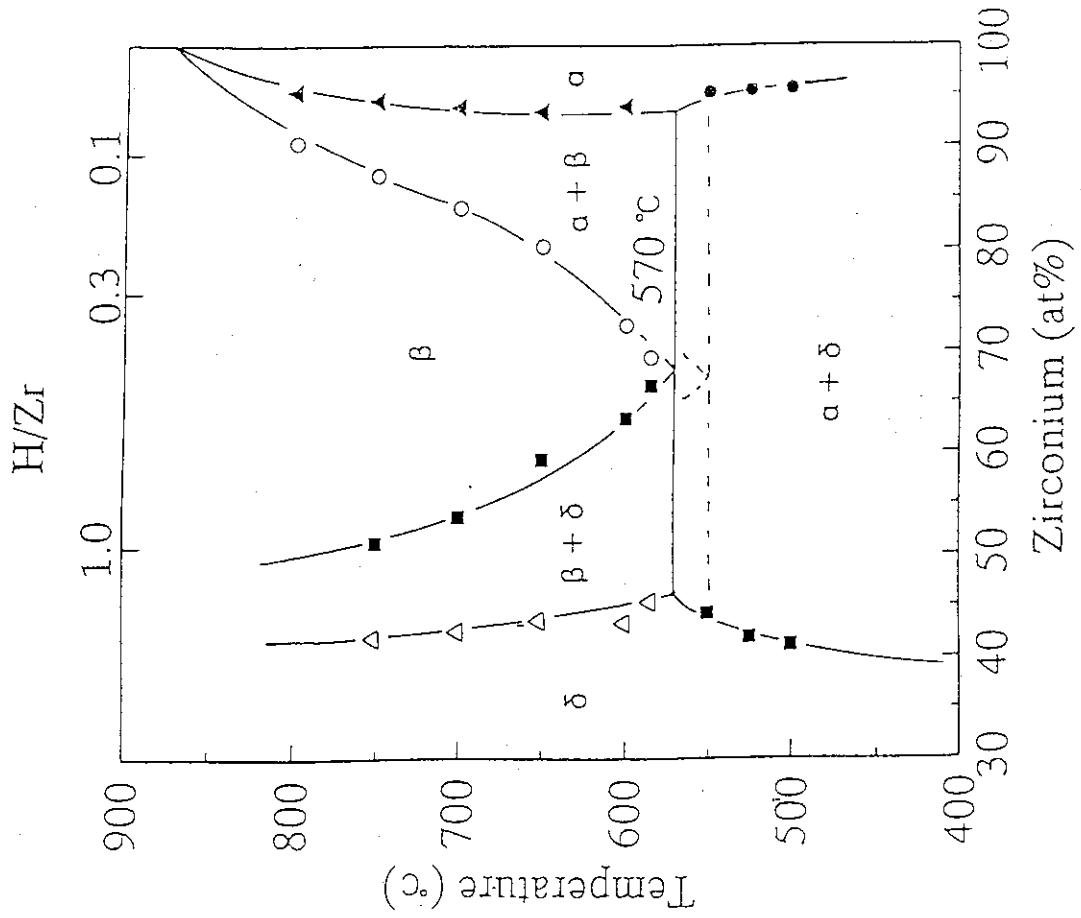


図3.6 純ジルコニウム-水素二元系の状態図

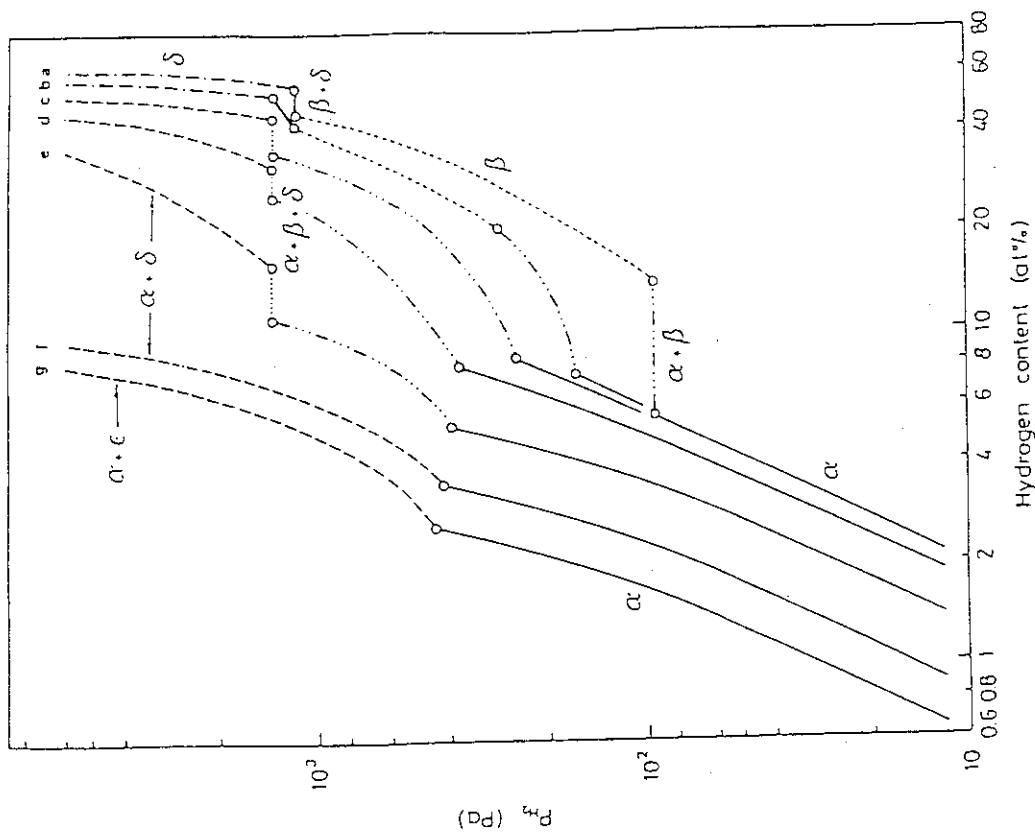


図3.7 純ジルコニウム及び α 相Zr(O)の水素平衡圧力
 P_{H_2} - 水素濃度CH曲線 (700°C)

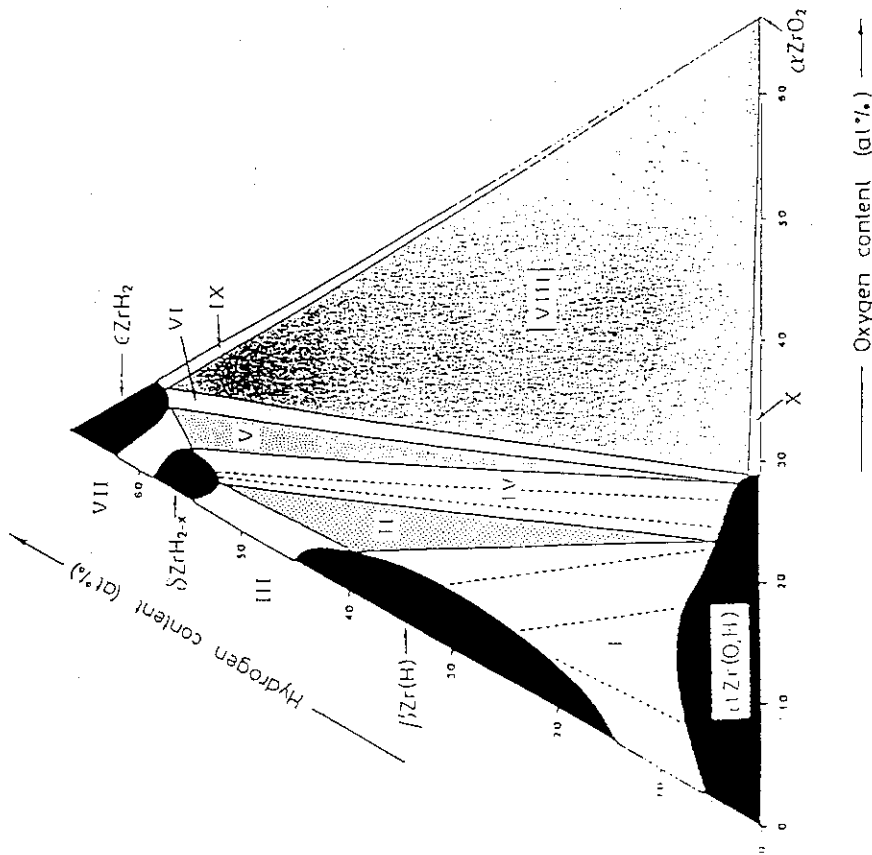


図3.8 ジルコニウム-酸素-水素三元系の等温断面図 (700°C)

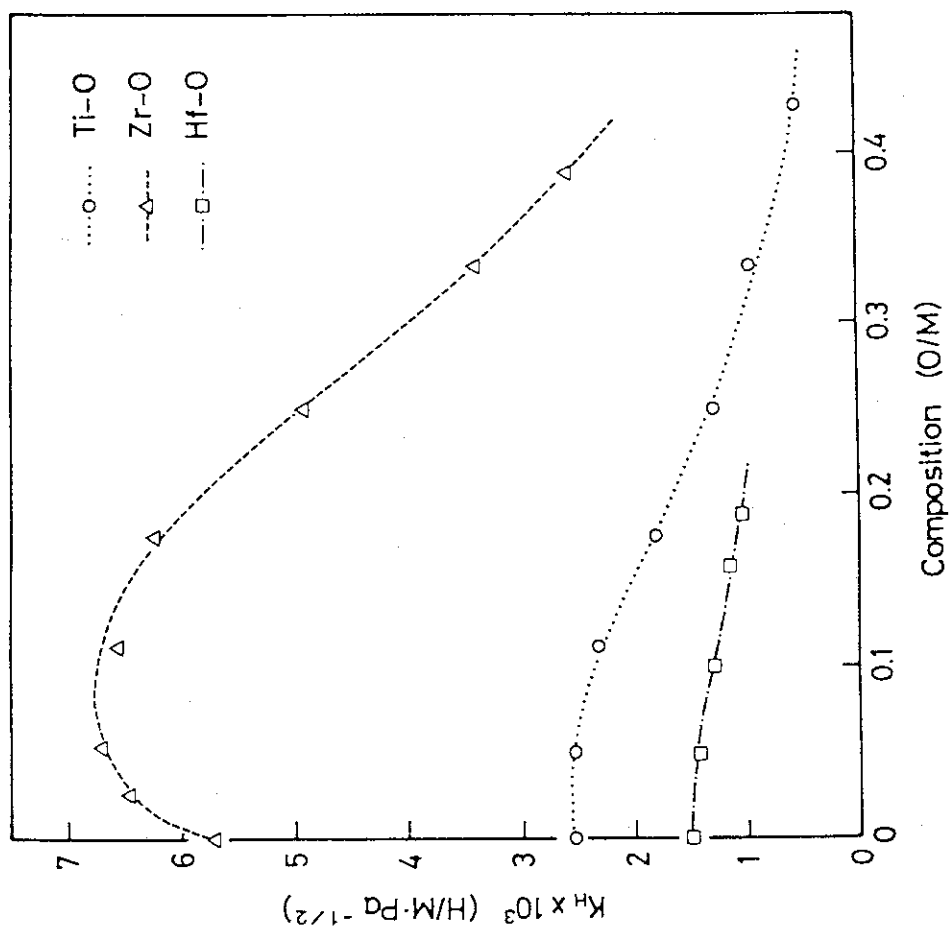


図3.9 α 相Zr(O)のジューベルツ定数の組成依存性 (700°C)

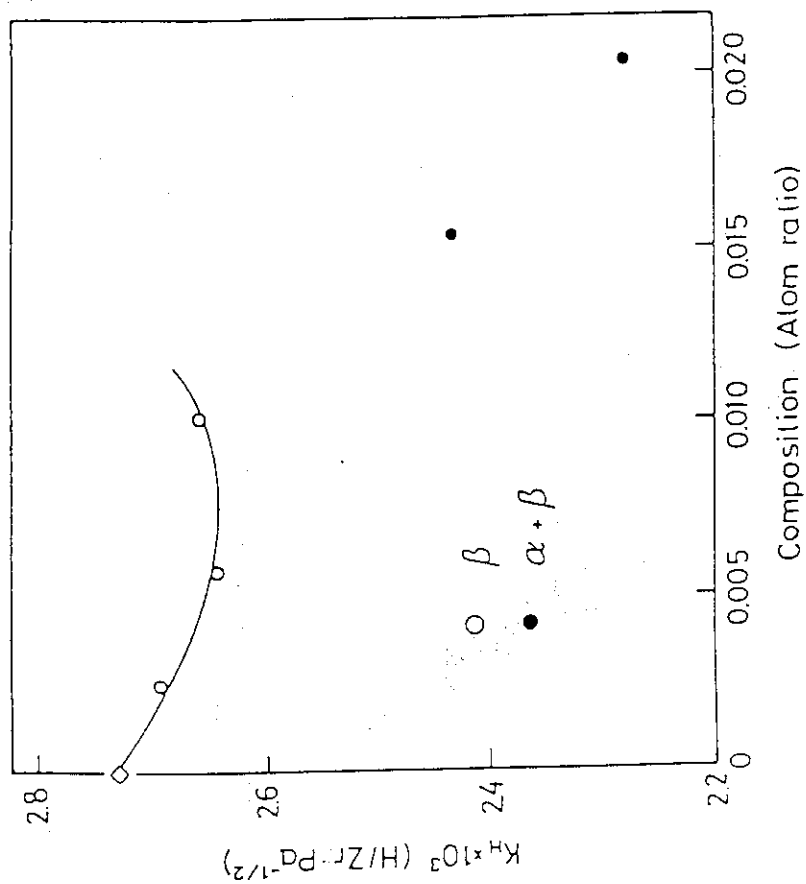
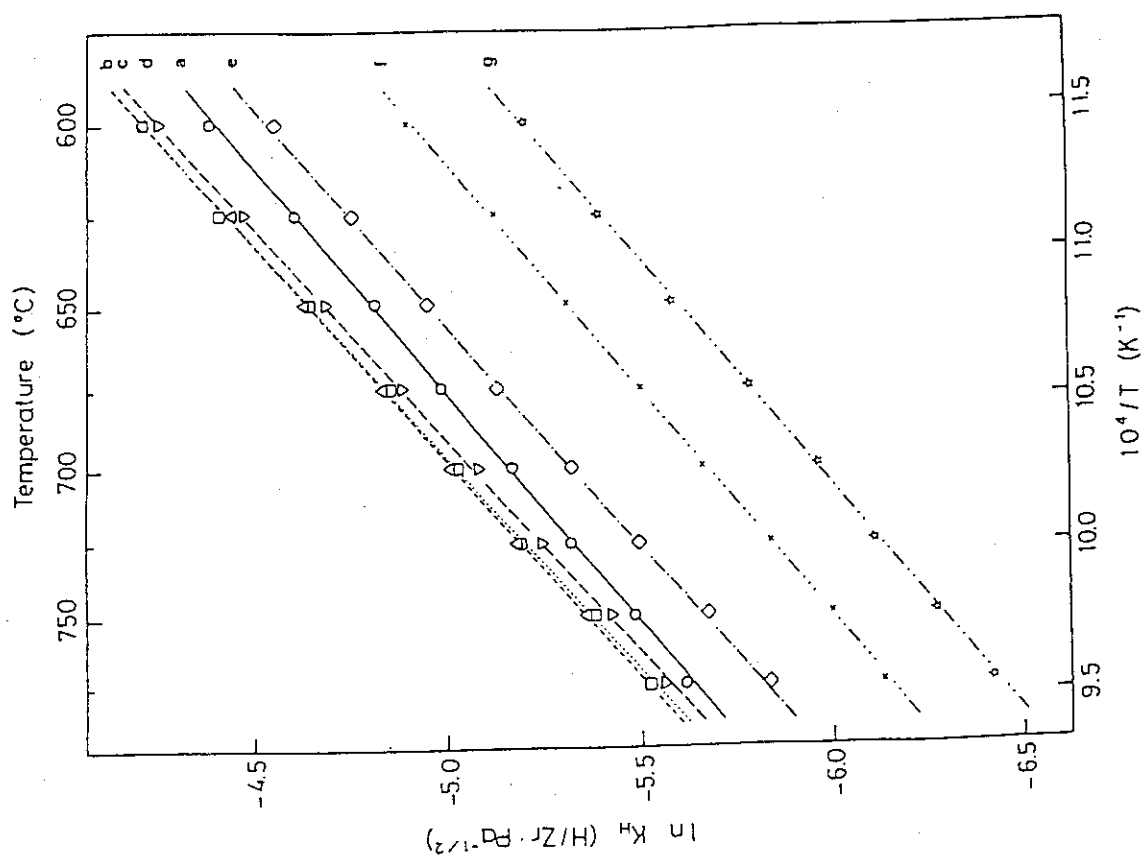
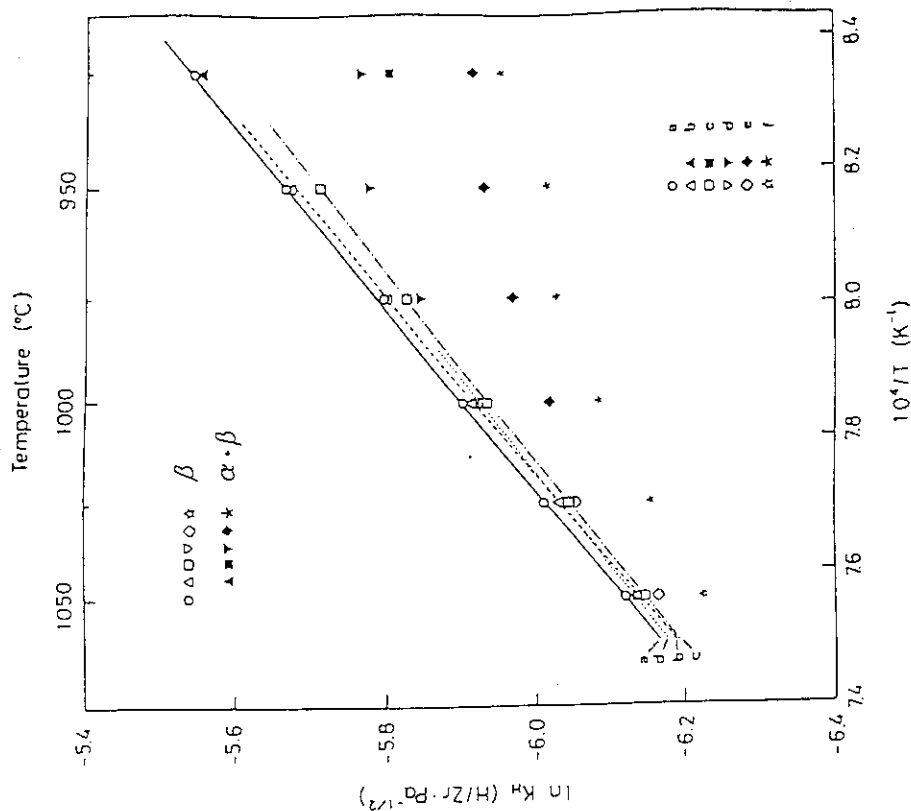


図3.10 β 相Zr(O)のジューベルツ定数の組成依存性 (1000°C)



(a) 純Zr, (b) 0.0530/Zr, (c) 0.1110/Zr, (d) 0.1760/Zr, (e) 0.2500/Zr, (f) 0.3330/Zr, (g) 0.3890/Zr
 図3.11 α 相Zr(O) のジューベッ定数の温度依存性



(a) 純Zr, (b) 0.00520/Zr, (c) 0.00580/Zr, (d) 0.1020/Zr, (e) 0.1540/Zr, (f) 0.2030/Zr
 図3.12 β 相Zr(O) のジューベッ定数の温度依存性

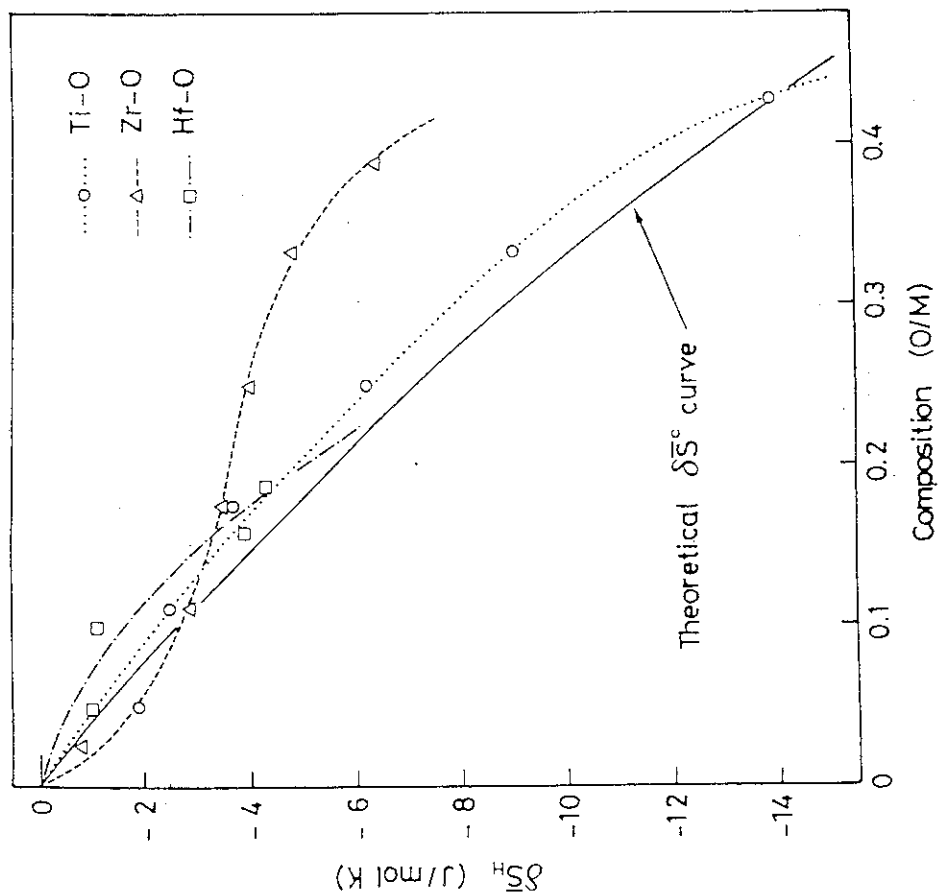


図3.14 α 相Zr(O)の水素の部分モルエントルピーの組成依存性

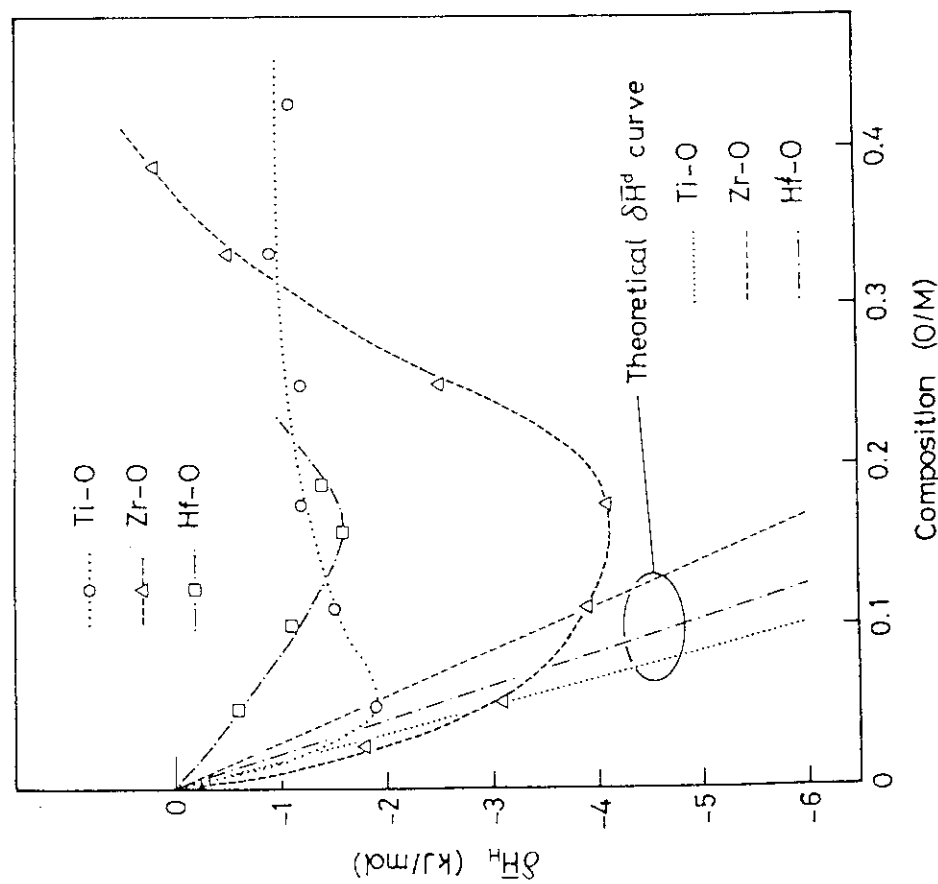


図3.13 α 相Zr(O)の水素の部分モルエントルピーの組成依存性

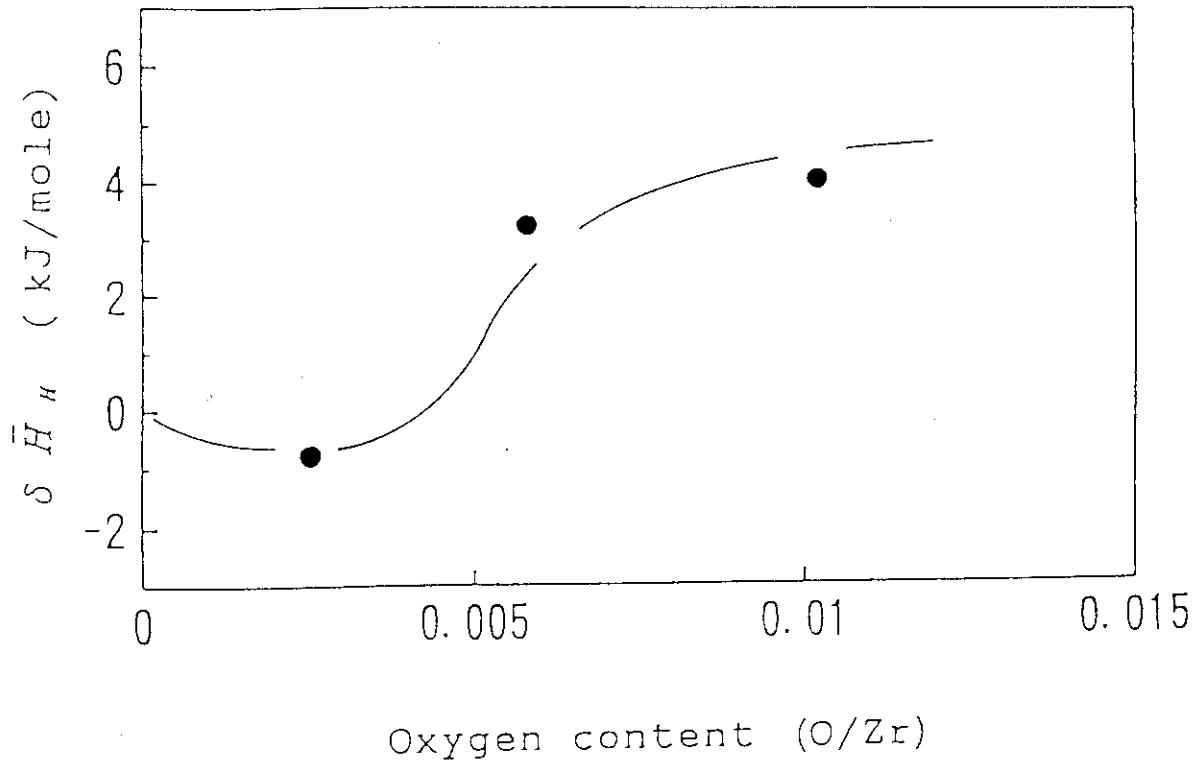


図3.15 β 相 Zr(O) の水素の部分モルエンタルピーの組成依存性

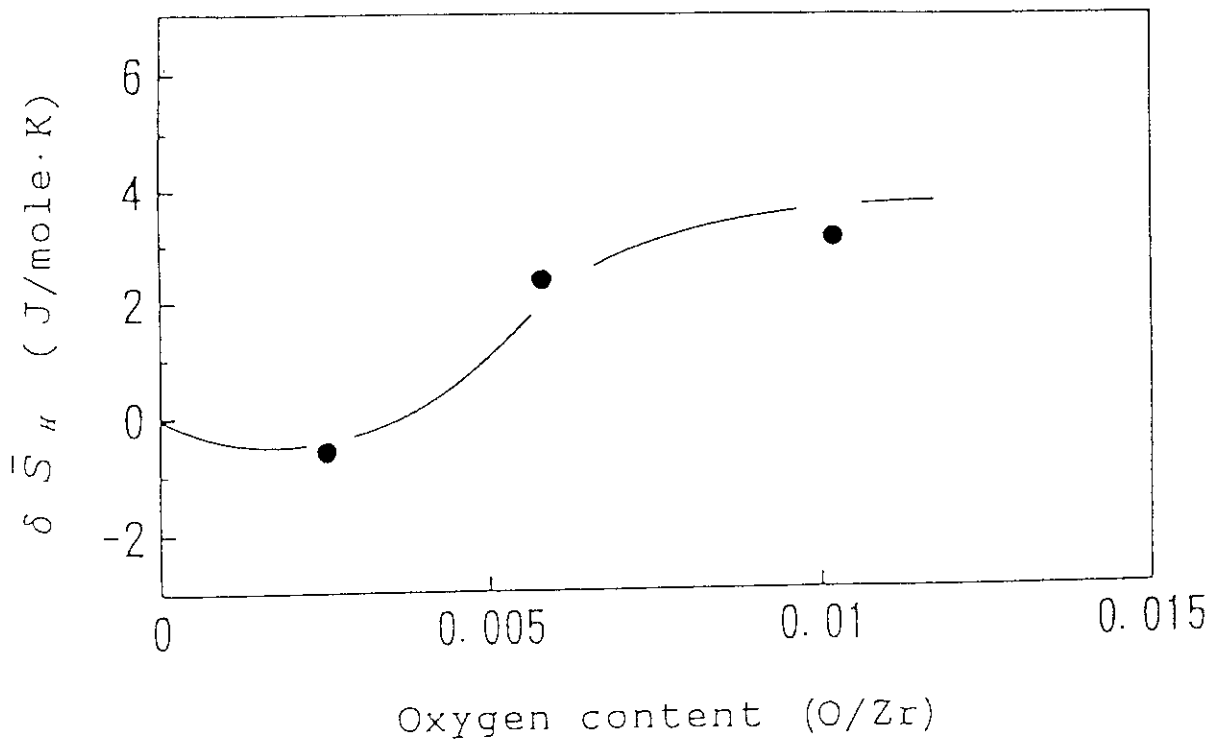


図3.16 β 相 Zr(O) の水素の部分モルエントロピーの組成依存性

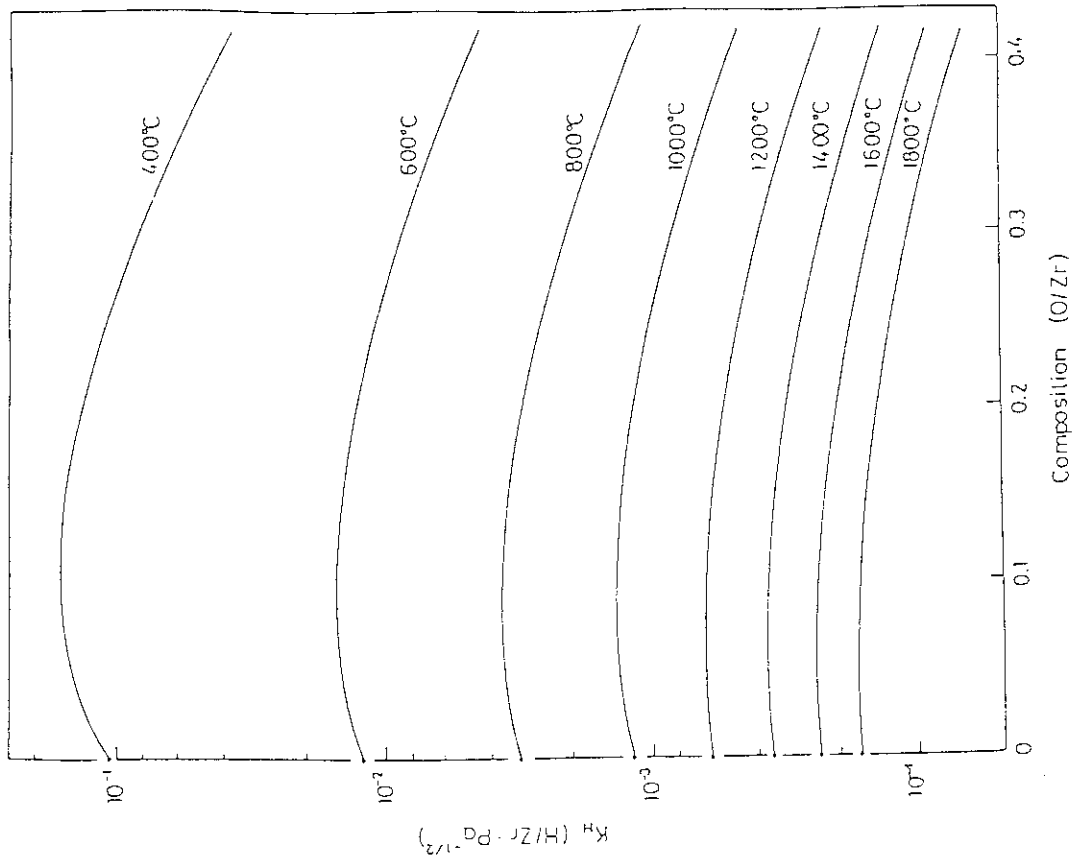


図3.17 α 相Zr(O)の水素溶解度データの予測

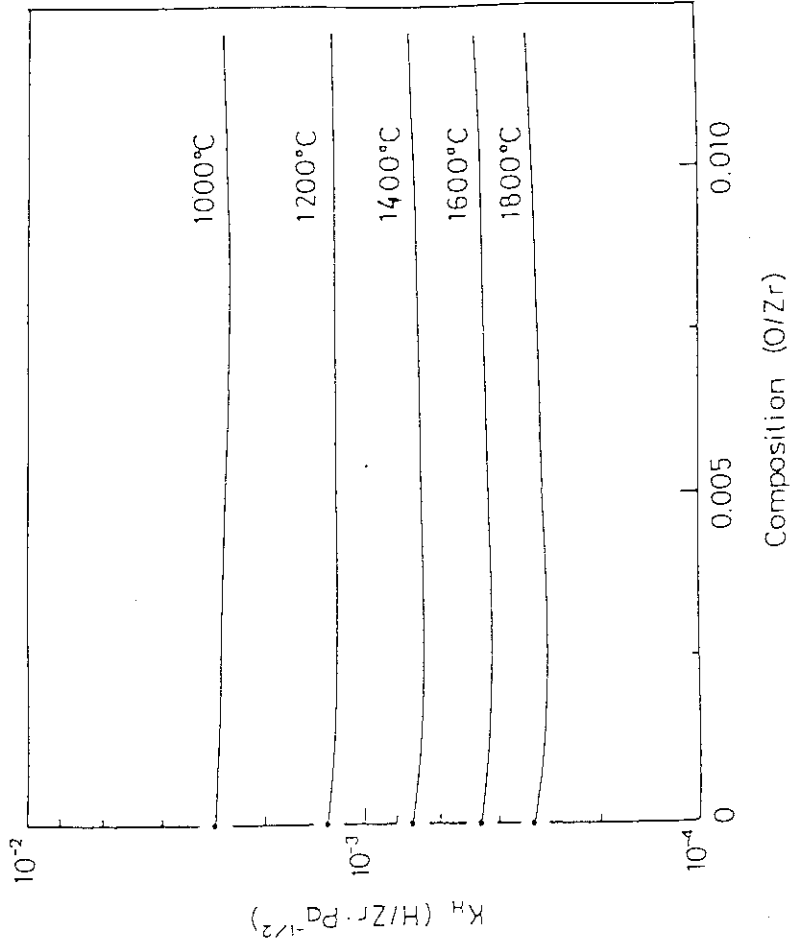


図3.18 β 相Zr(O)の水素溶解度データの予測

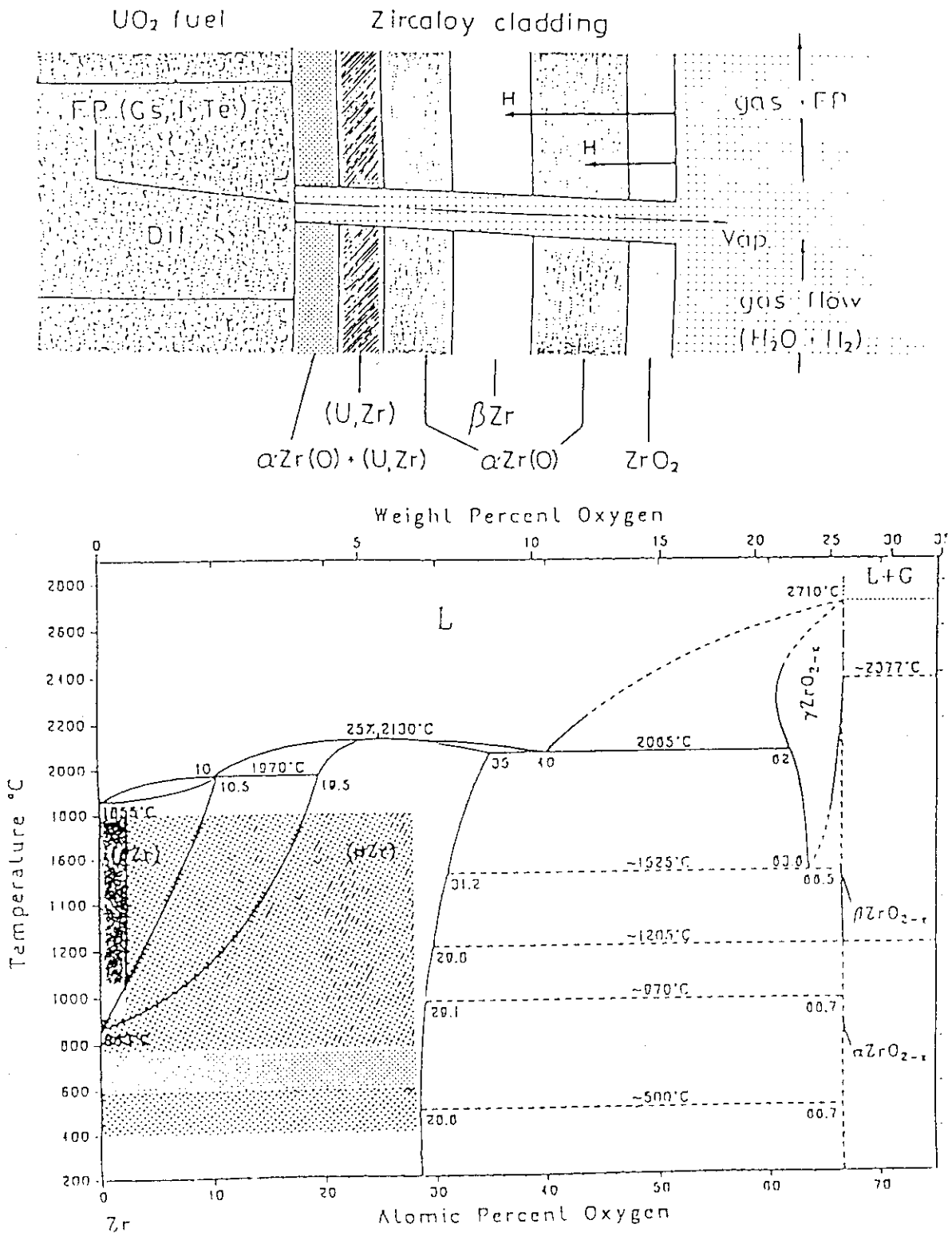


図3.19 ジルコニウム-酸素二元系状態図上に示した水素溶解度実験条件

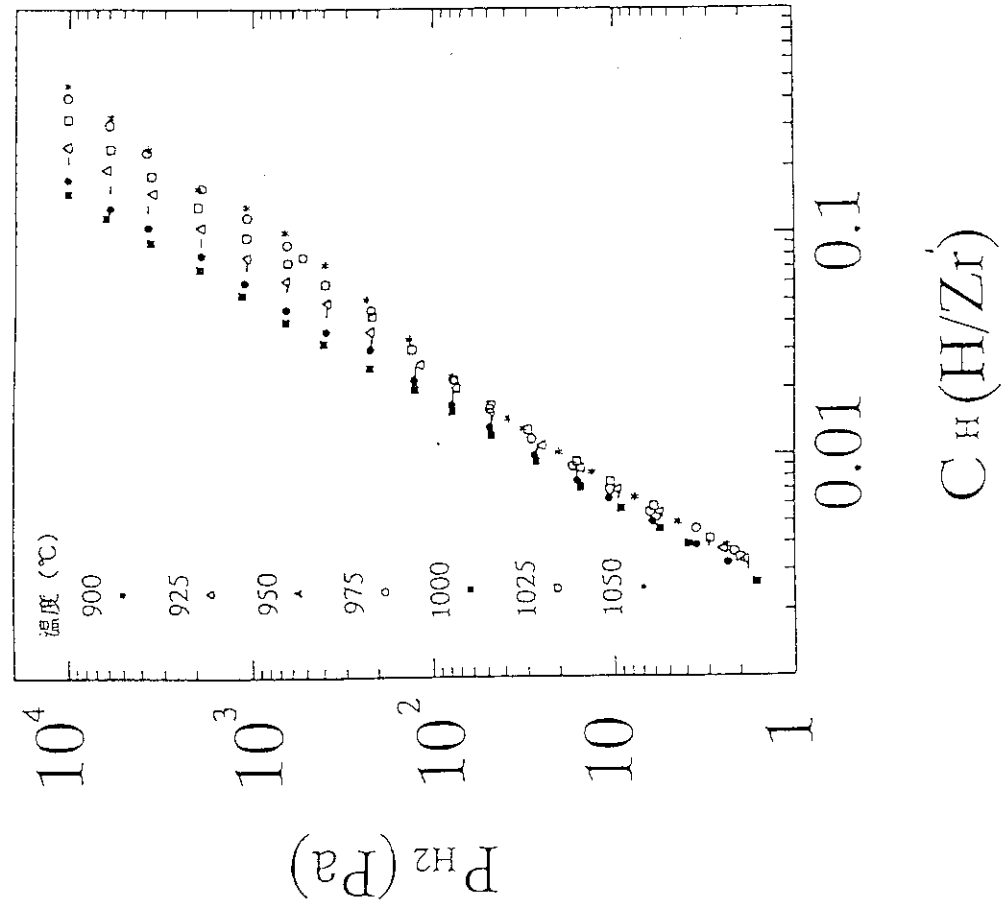


図3.20 ジルカロイ-2の水素平衡圧力 P_{H_2} -水素濃度曲線 C_H
(600-850°C)

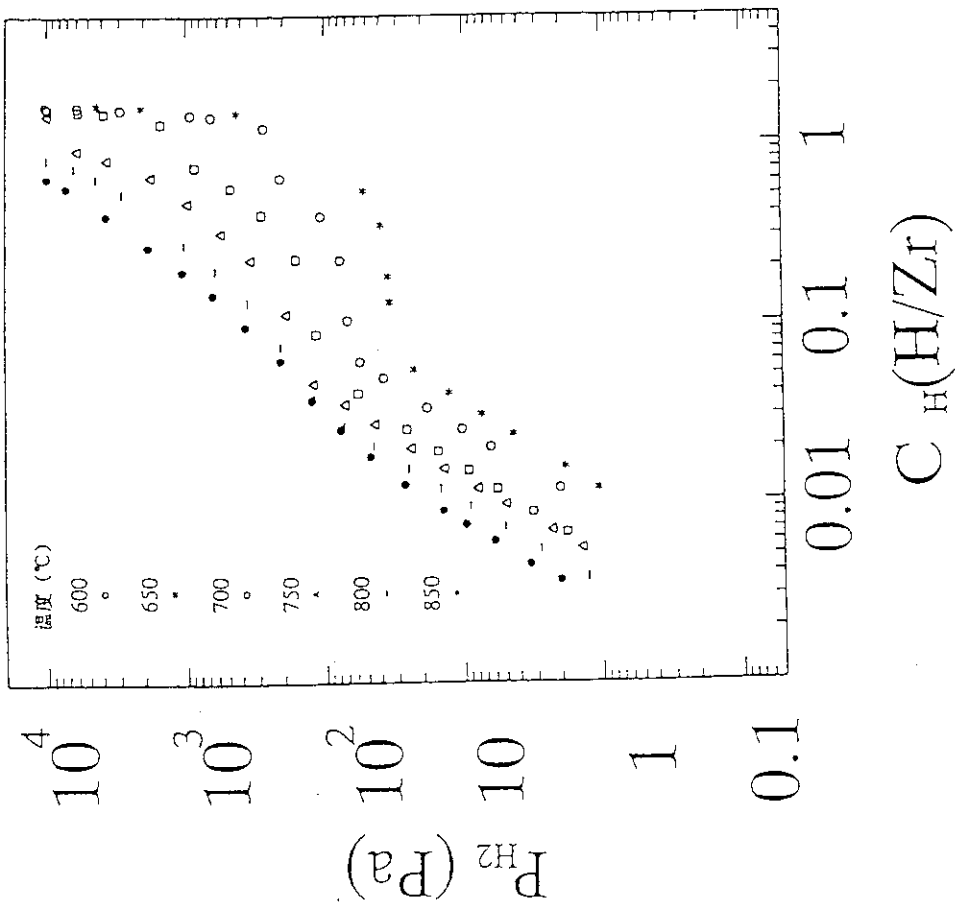


図3.21 ジルカロイ-2の水素平衡圧力 P_{H_2} -水素濃度曲線 C_H
(900-1050°C)

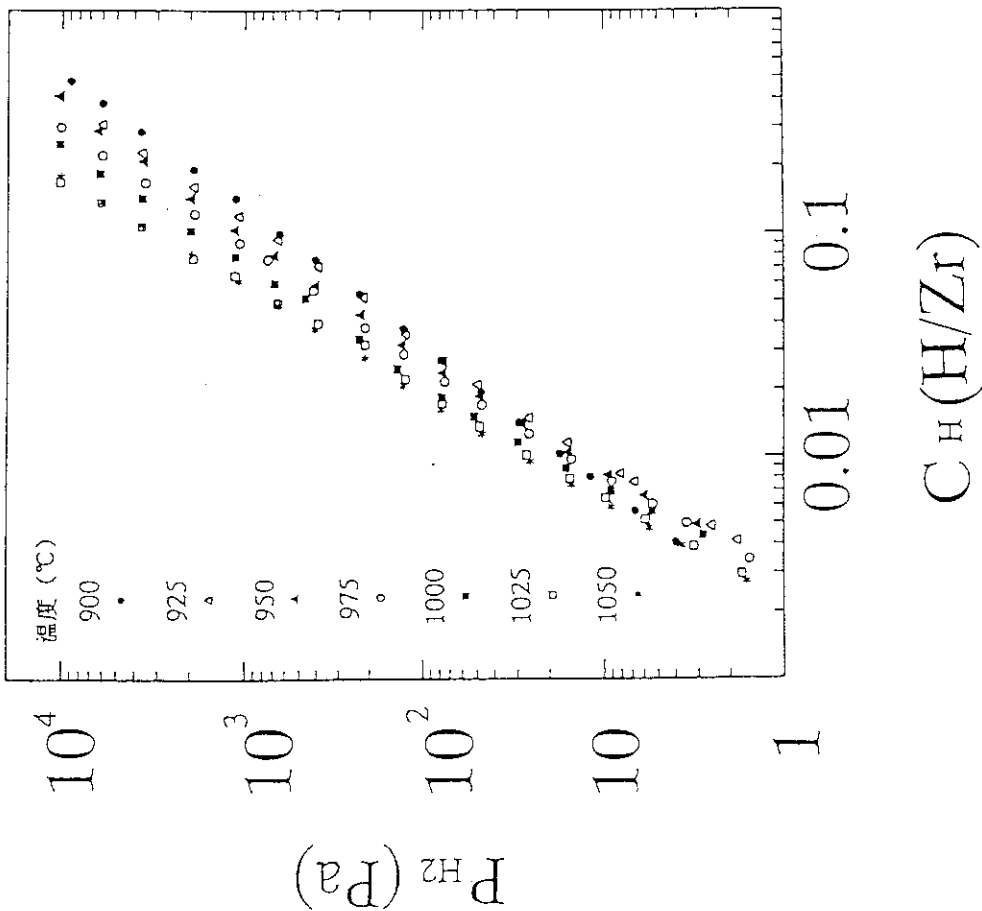


図3.23 ジルカロイ-4の水素平衡圧力 P_{H_2} -水素濃度曲線 C_H
(900-1050°C)

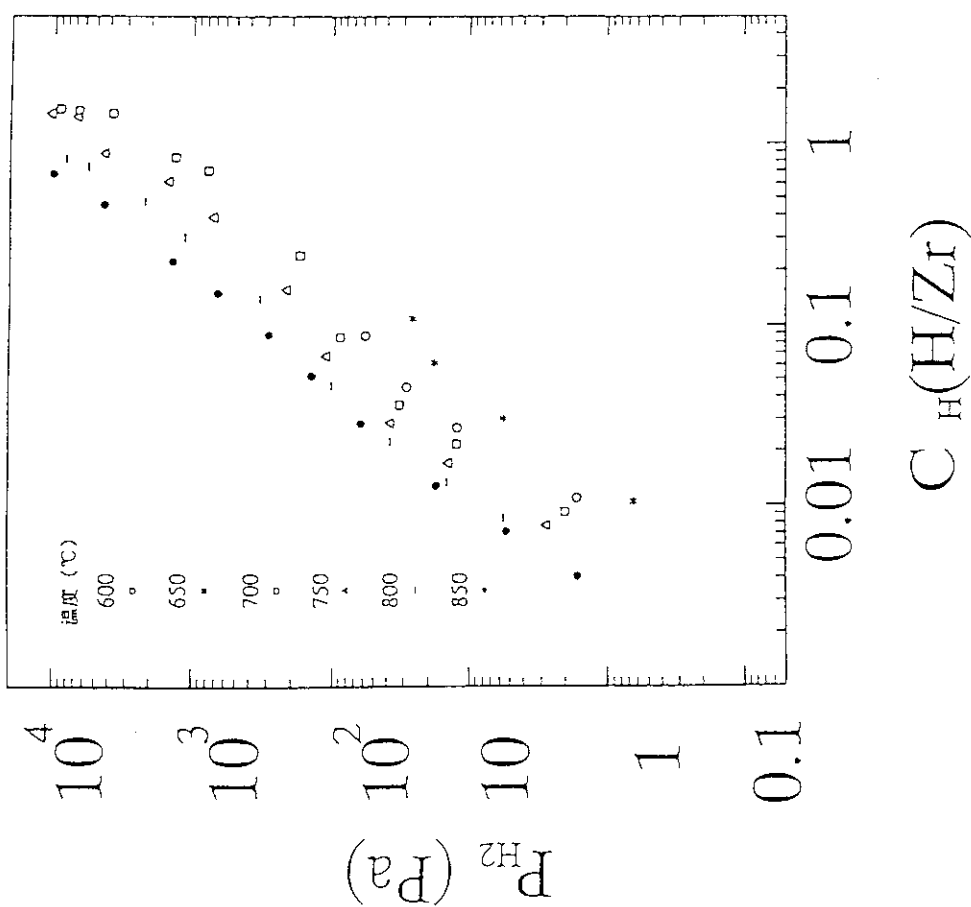


図3.22 ジルカロイ-4の水素平衡圧力 P_{H_2} -水素濃度曲線 C_H
(600-850°C)

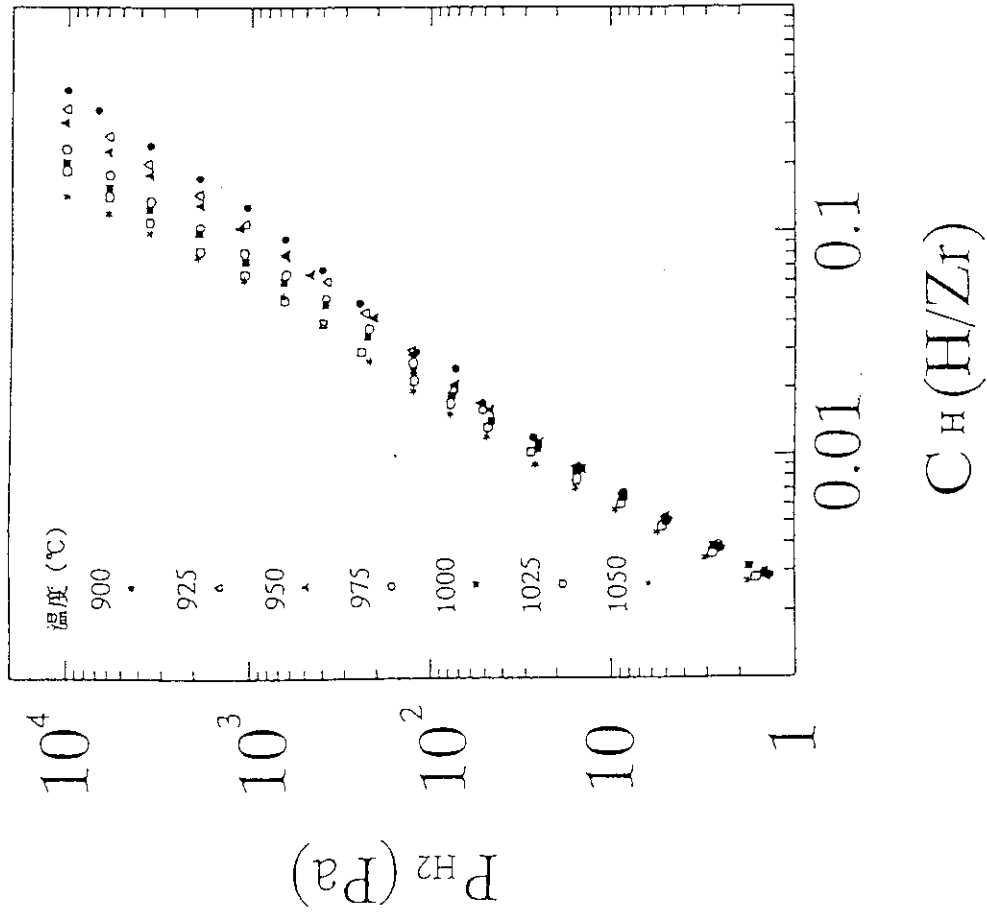


図 3.24 ジルカロイ-1wt % ニオブの水素平衡圧力 P_{H_2} -水素濃度曲線 C_H
(600 - 850 °C)

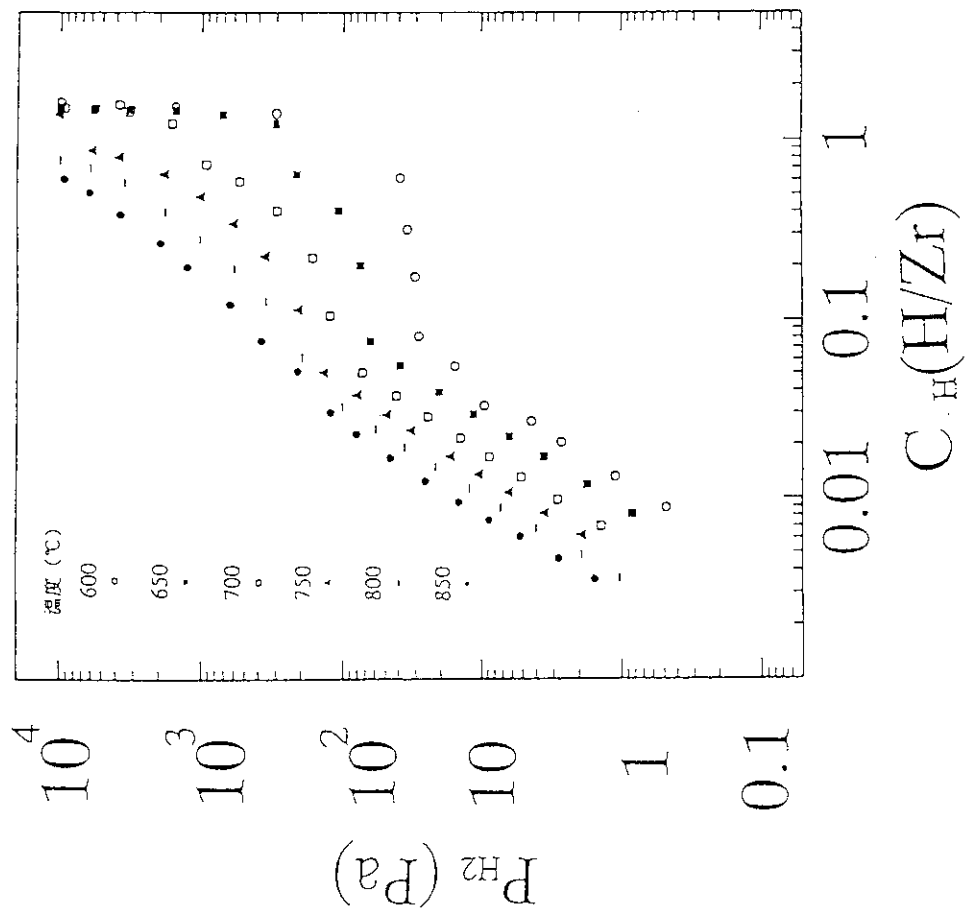


図 3.25 ジルカロイ-1wt % ニオブの水素平衡圧力 P_{H_2} -水素濃度曲線 C_H
(900 - 1050 °C)

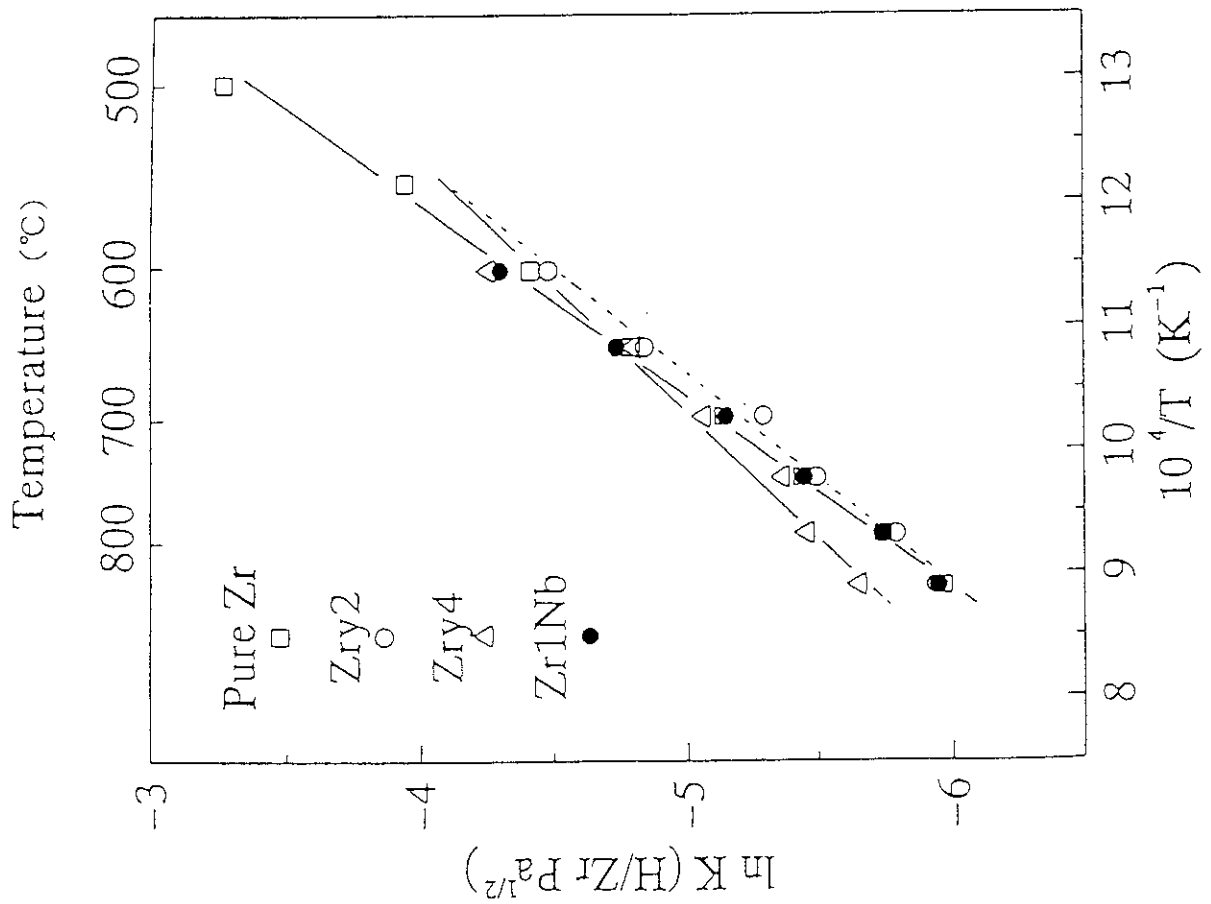


図3.26 α 相ジルコニウム合金のジューベツ定数の温度依存性

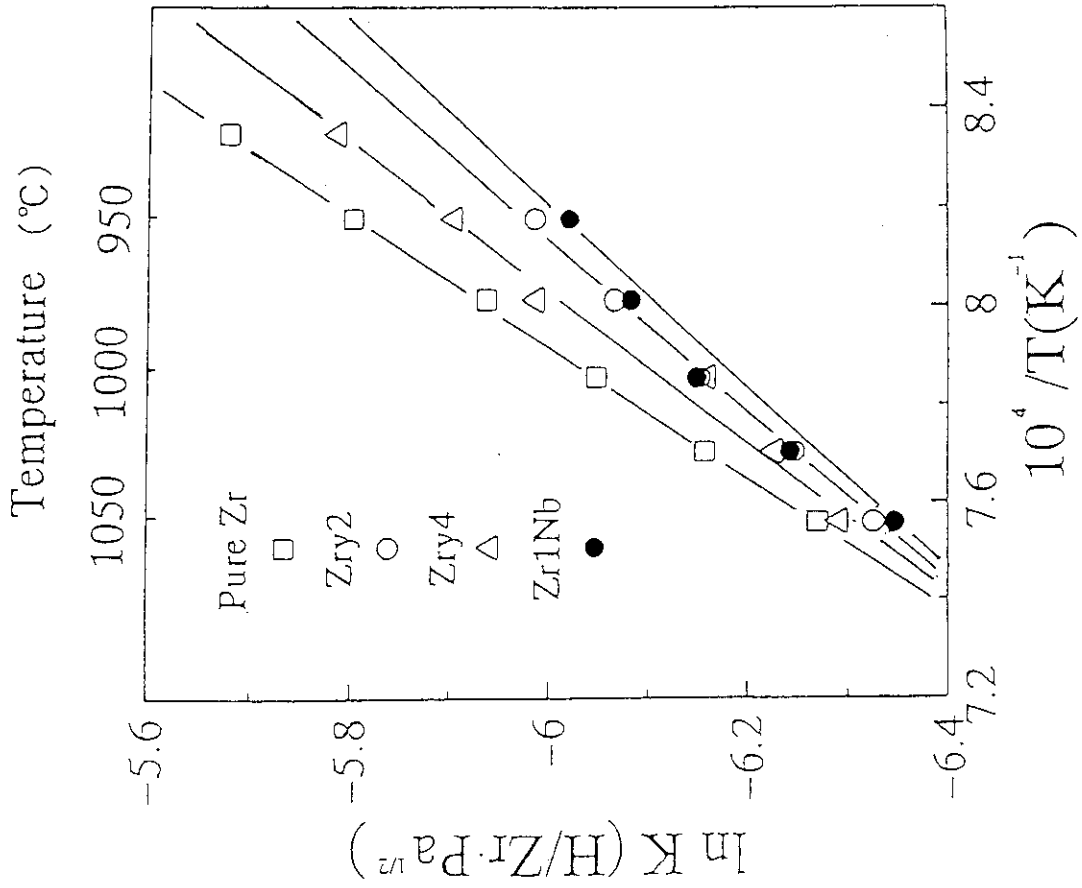


図3.27 β 相ジルコニウム合金のジューベツ定数の温度依存性

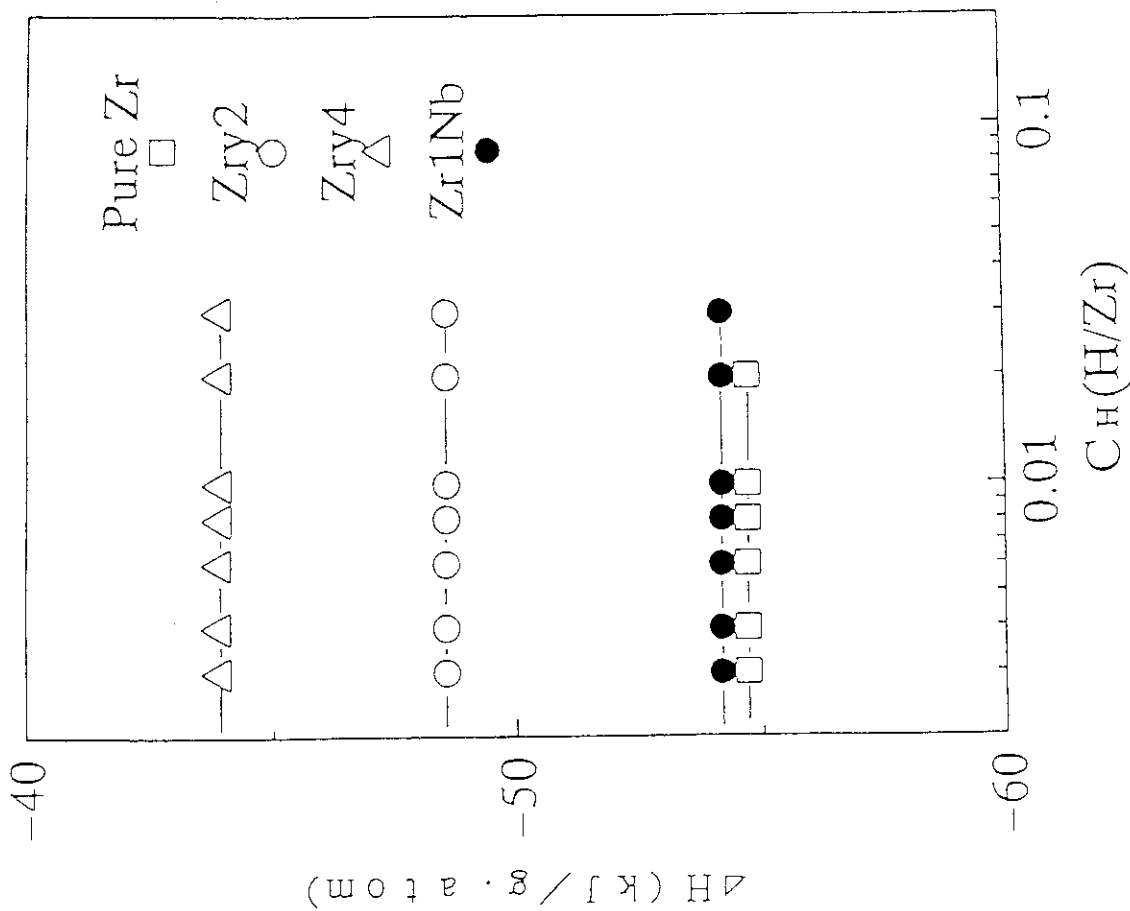


図3.28 α 相ジルコニウム合金の水素溶解熱の水素濃度依存性

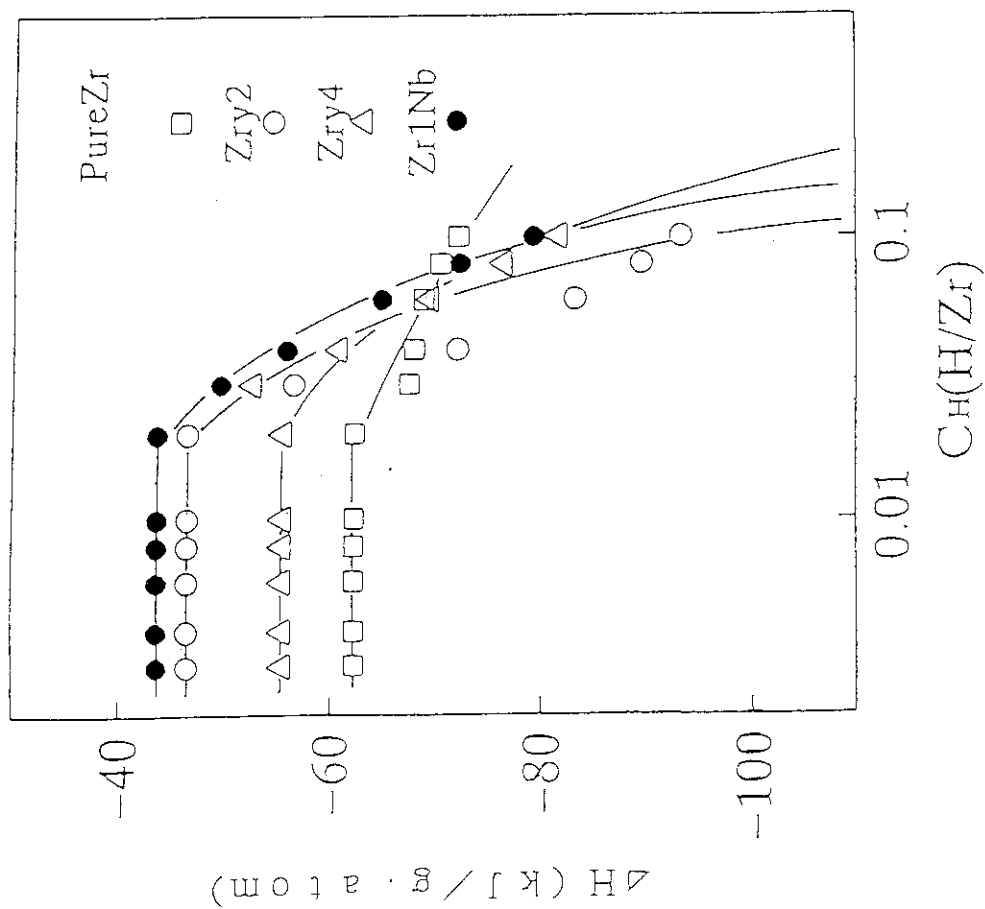


図3.29 β 相ジルコニウム合金の水素溶解熱の水素濃度依存性

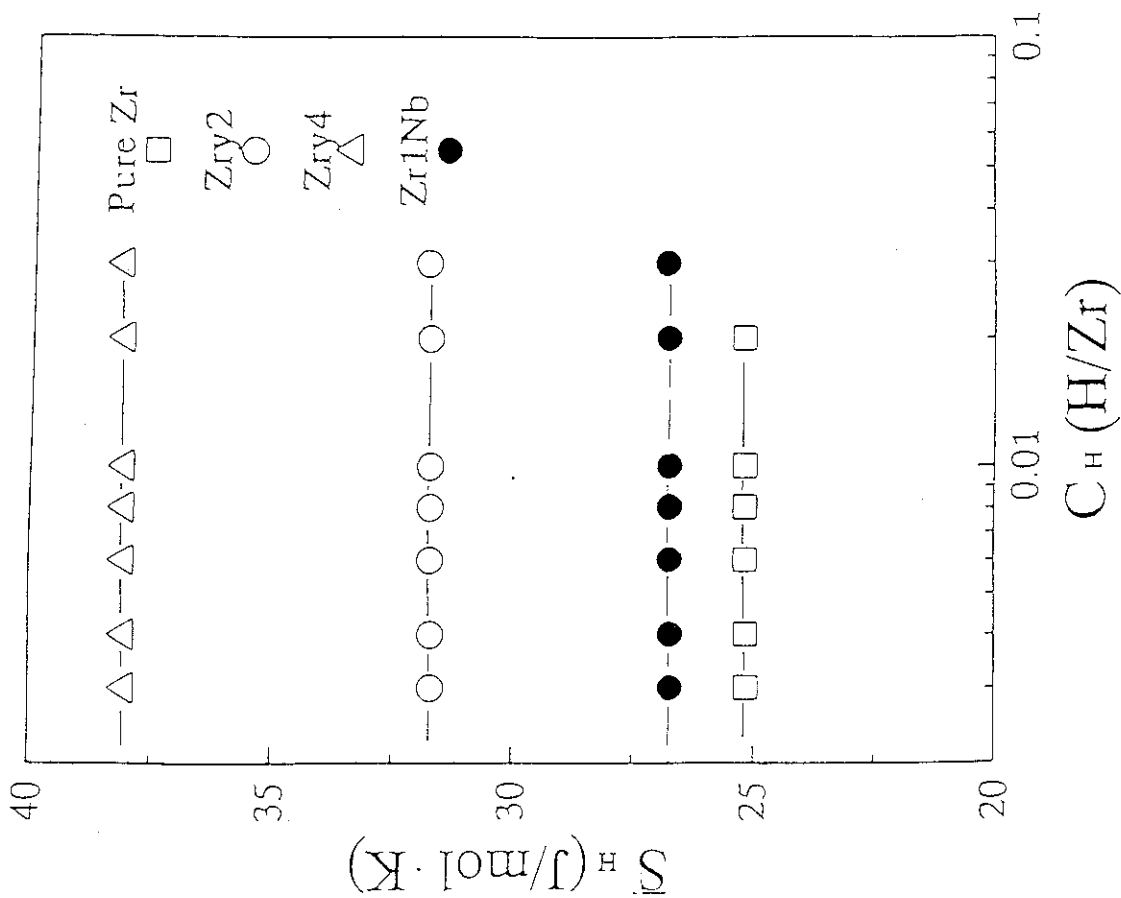


図3.31 α 相ジルコニウム合金の部分モル濃度依存性の水素濃度依存性

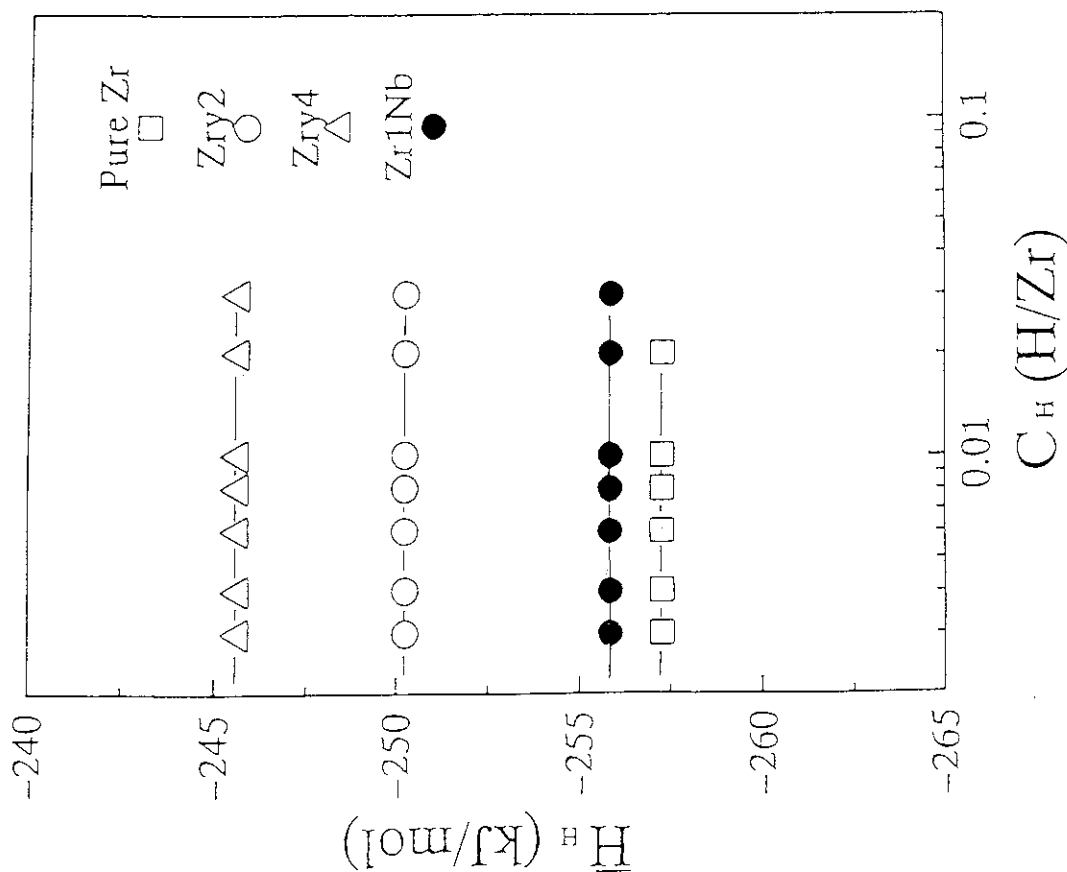


図3.30 α 相ジルコニウム合金の部分モル濃度依存性の水素濃度依存性

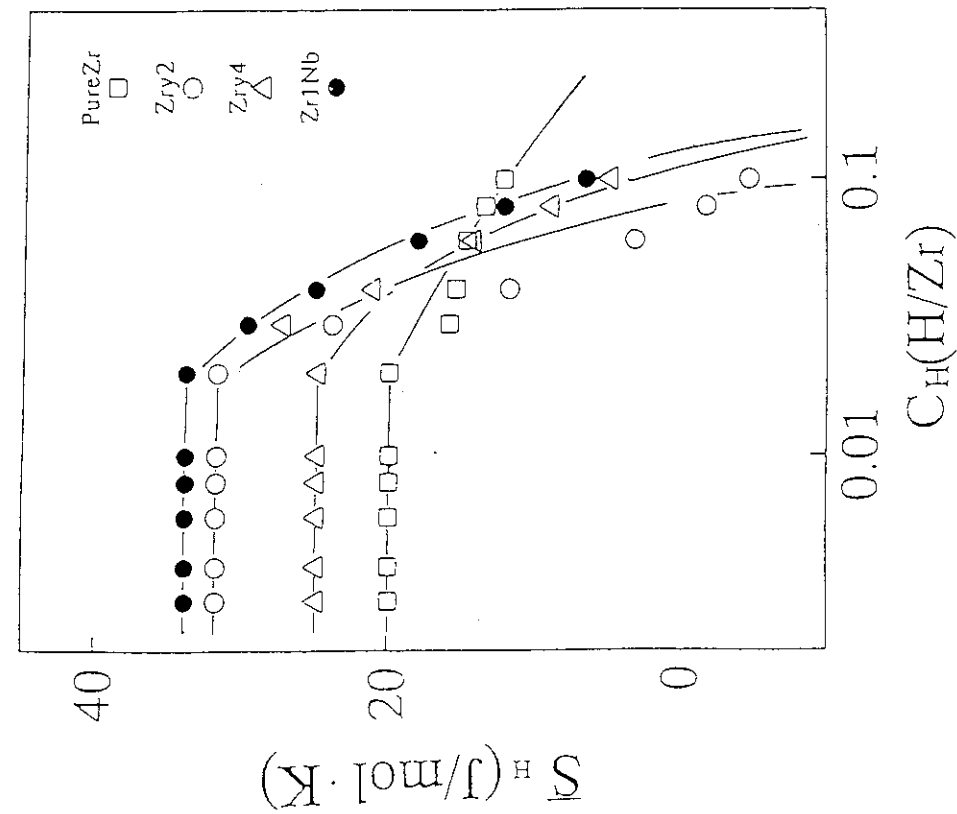


図3.33 β相ジルコニウム合金の部分モル濃度の
水素濃度依存性

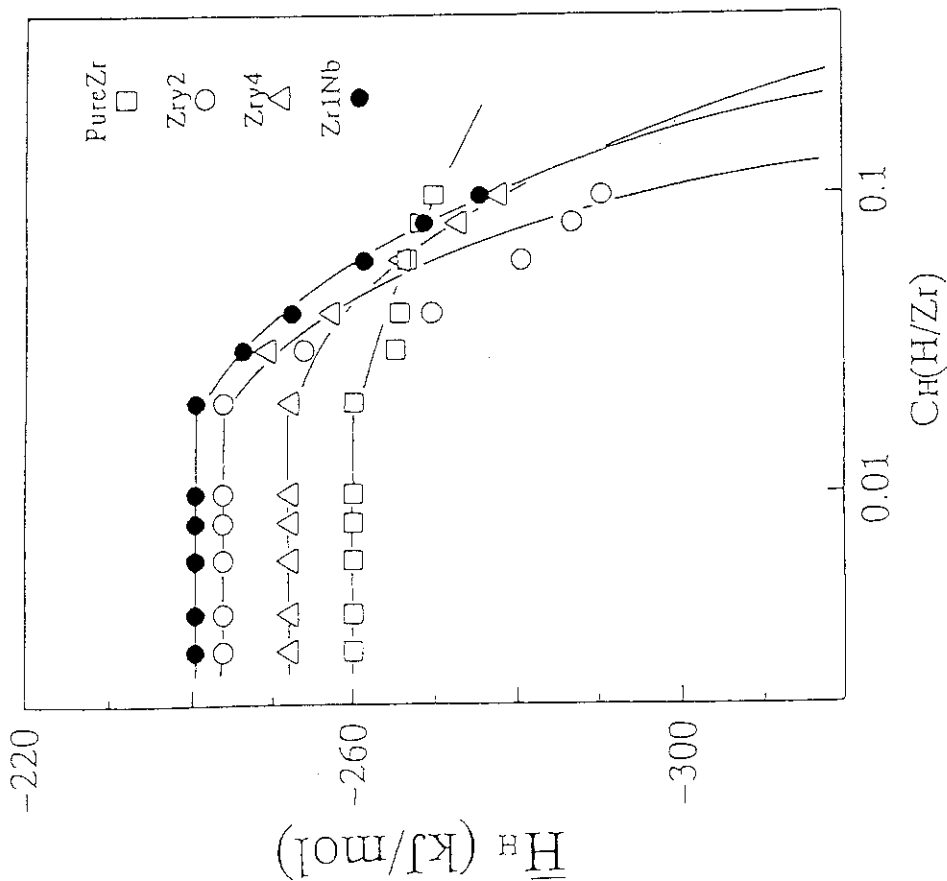


図3.32 β相ジルコニウム合金の部分モル濃度の
水素濃度依存性

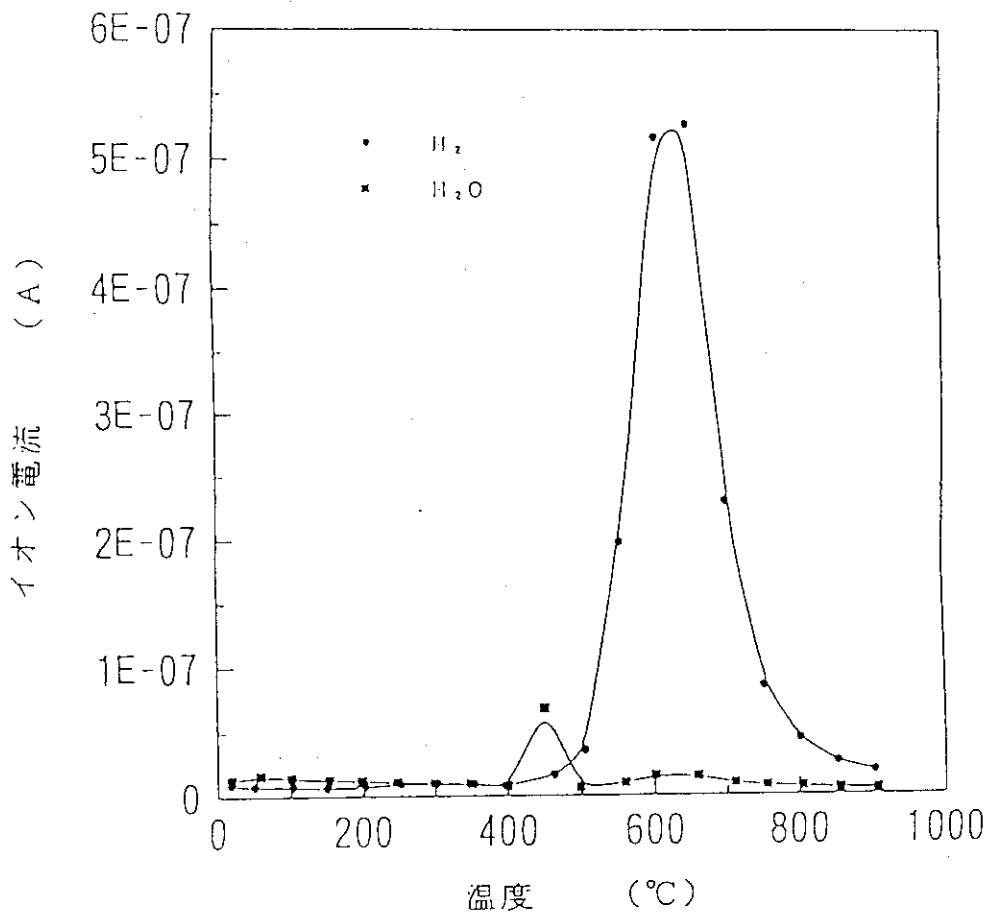


図3.34 受け入れ材ジルコニウムのガス放出曲線

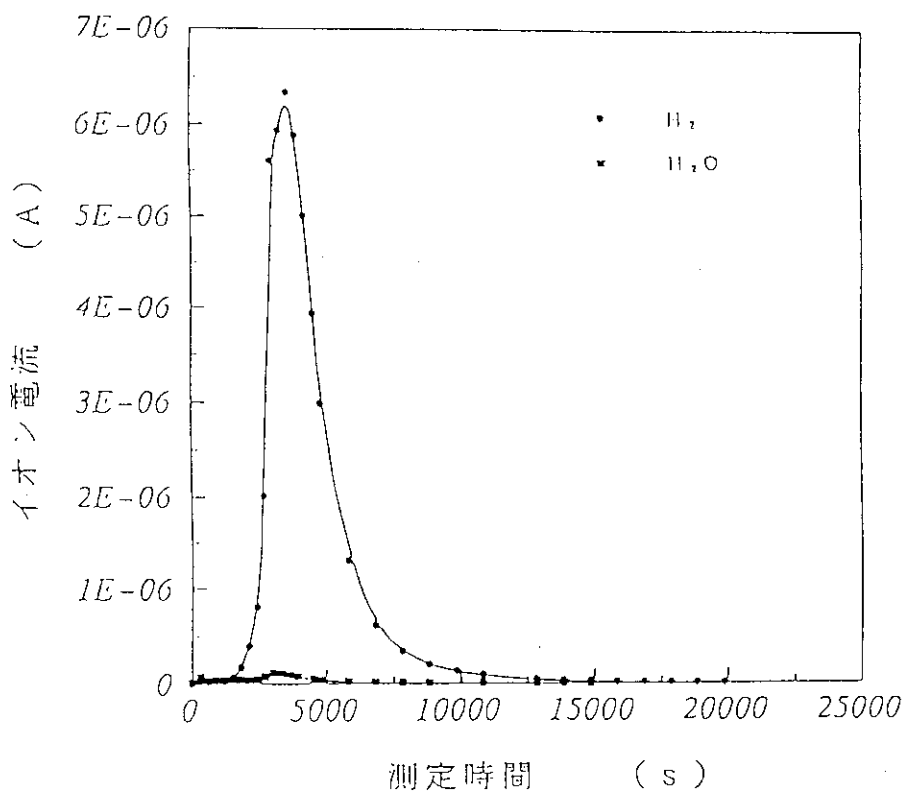


図3.35 水蒸気反応後のジルコニウムのガス放出曲線
(反応温度850°C, 54000秒)

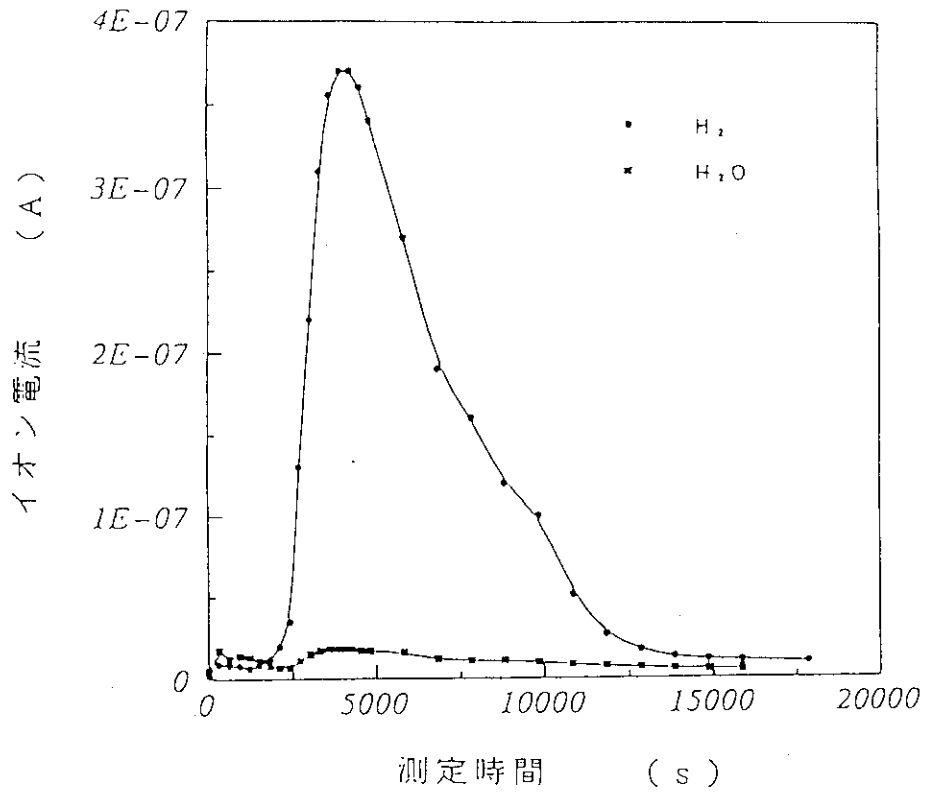


図3.36 水蒸気反応後のジルコニウムのガス放出曲線
(反応温度850℃, 3600秒)

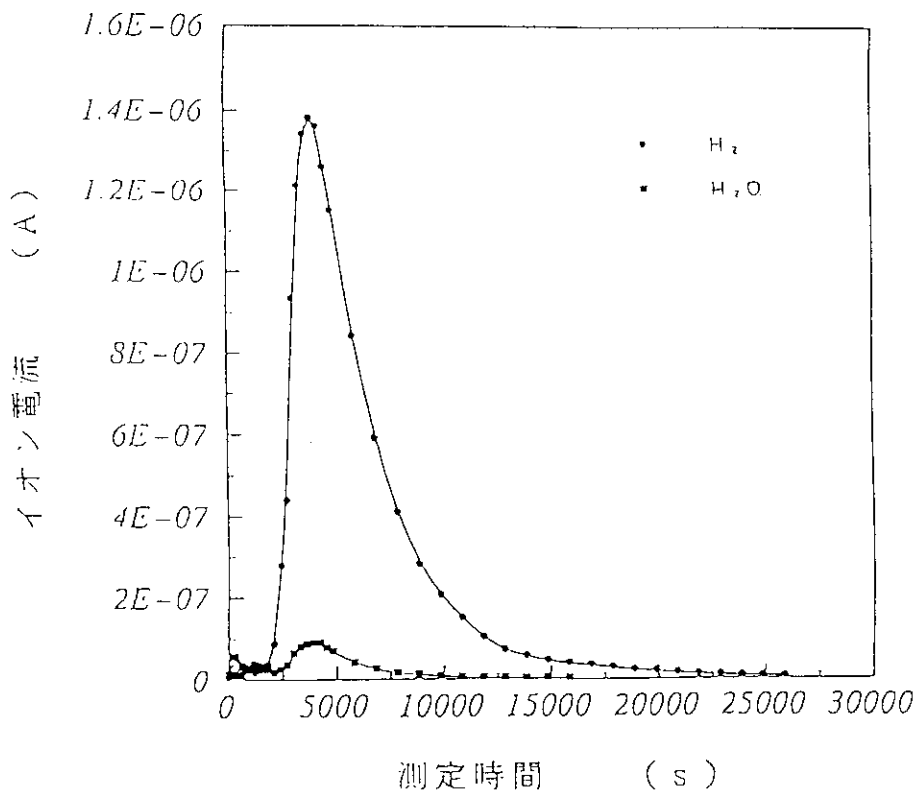


図3.37 水蒸気反応後のジルコニウムのガス放出曲線
(反応温度900℃, 10800秒)

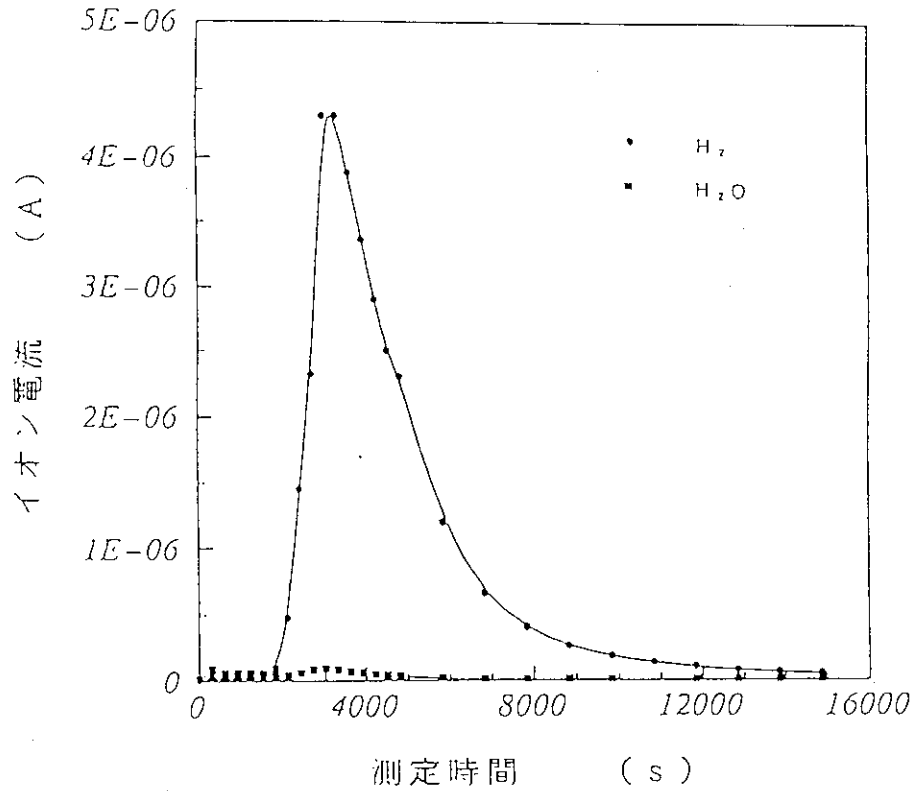


図 3.38 水蒸気反応後のジルコニウムのガス放出曲線
(反応温度 900 °C, 18000 秒)

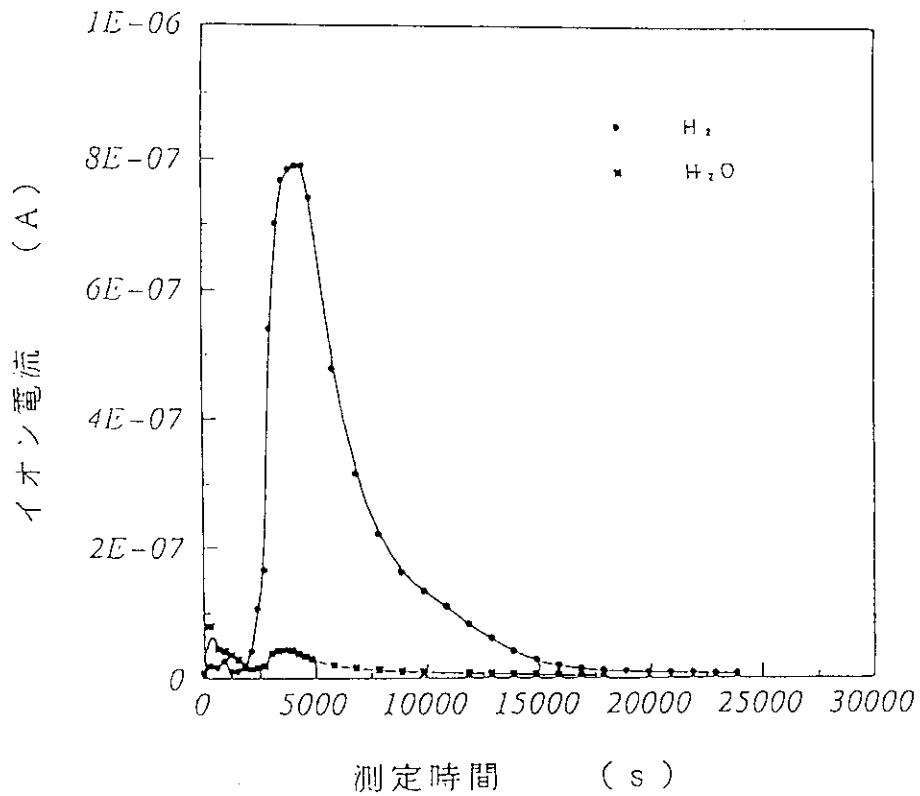


図 3.39 水蒸気反応後のジルコニウムのガス放出曲線
(反応温度 950 °C, 3600 秒)

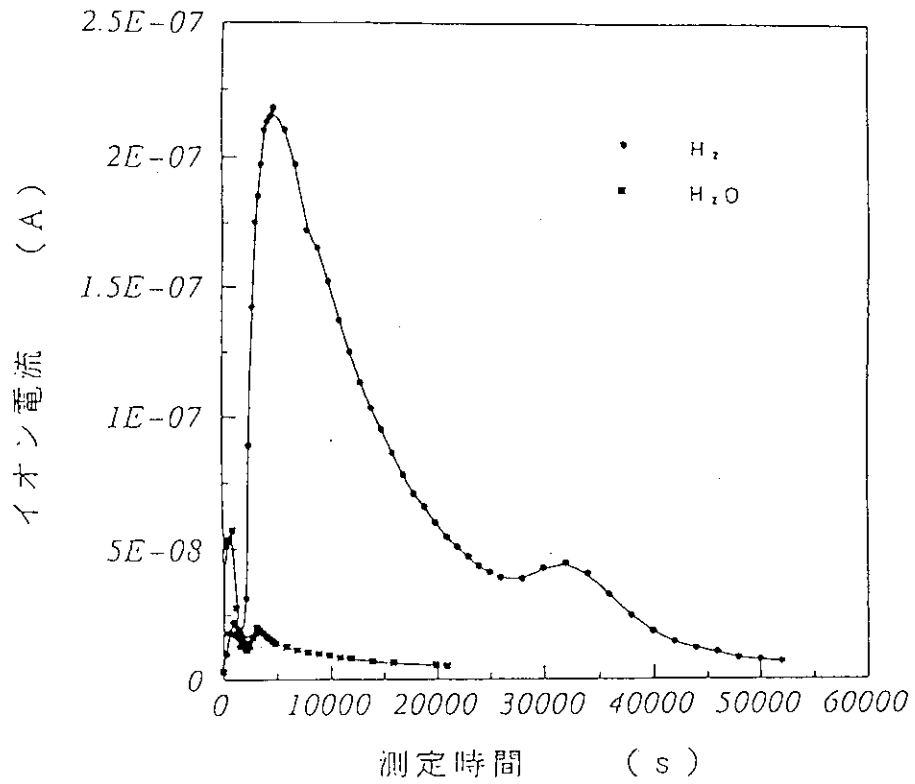


図3.40 水蒸気反応後のジルコニウムのガス放出曲線
(反応温度1000℃, 1800秒)

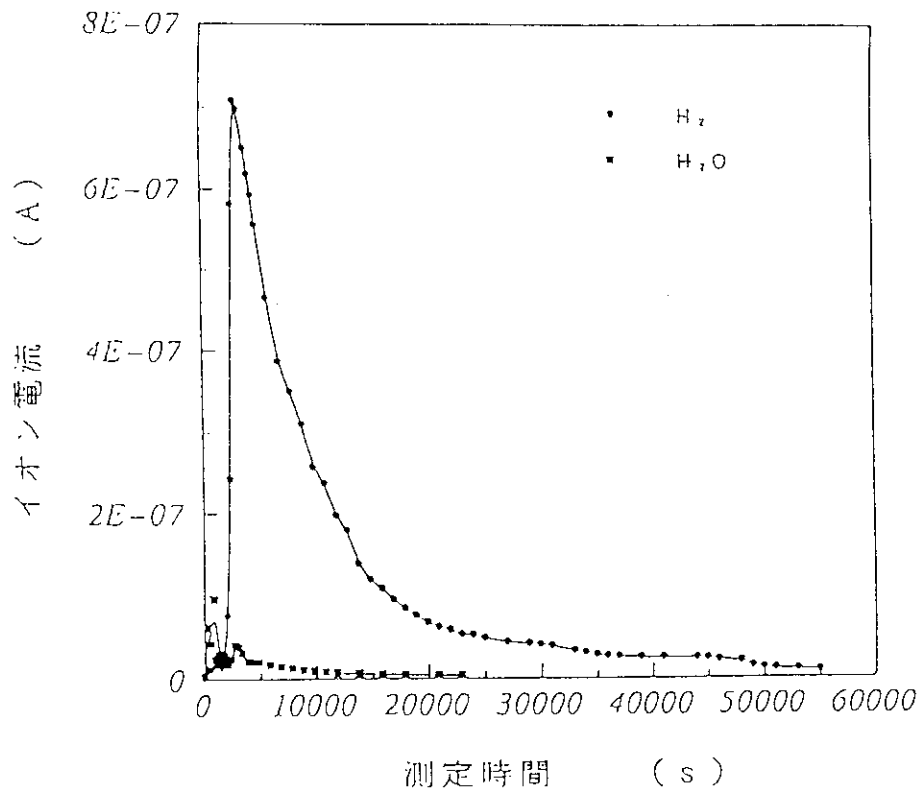


図3.41 水蒸気反応後のジルコニウムのガス放出曲線
(反応温度1000℃, 3600秒)

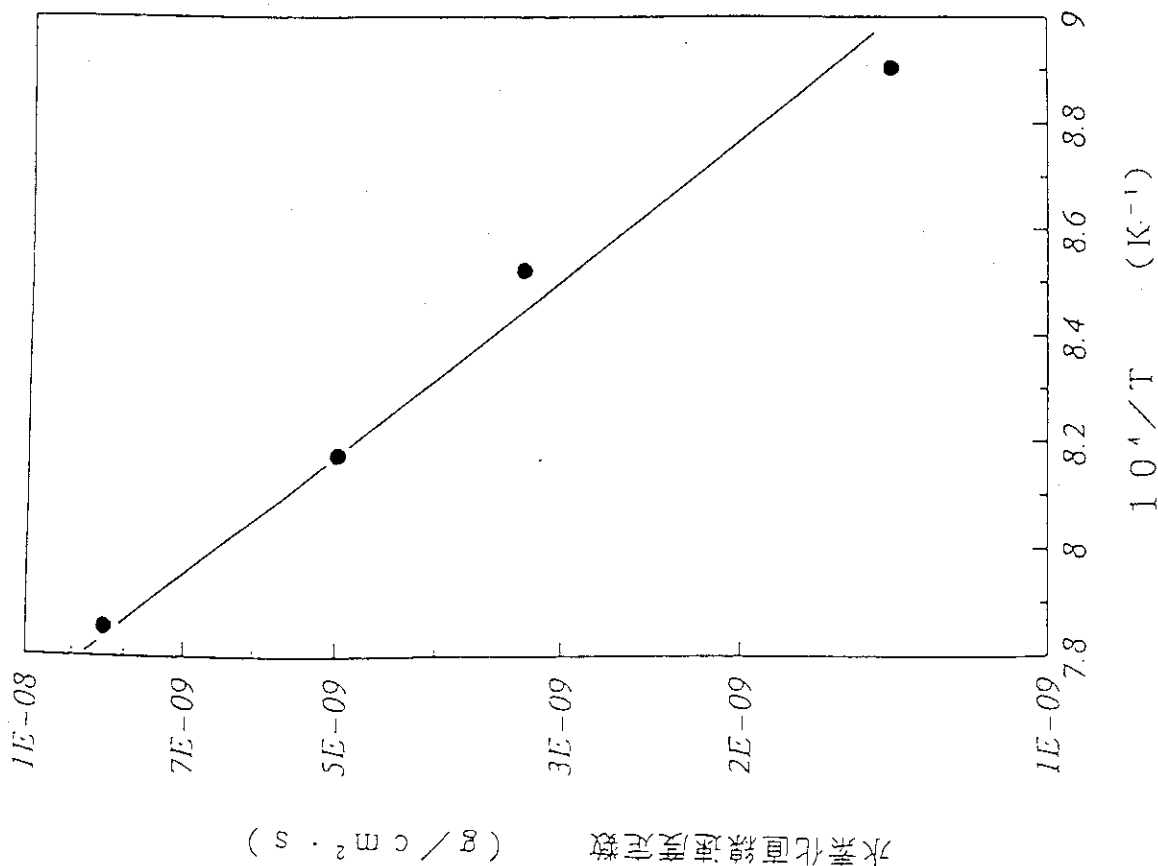


図3.43 ジルコニウムの水蒸気水素化の直線速度定数の温度依存性

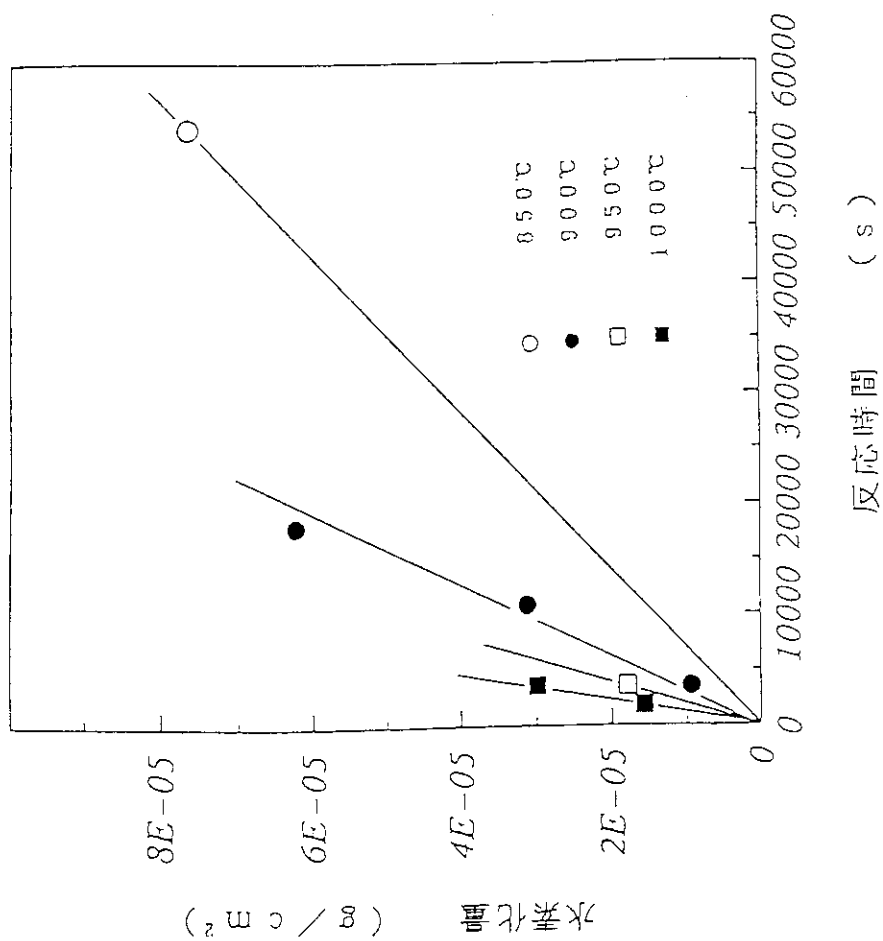


図3.42 ジルコニウムの水蒸気との反応による水素化量の時間変化

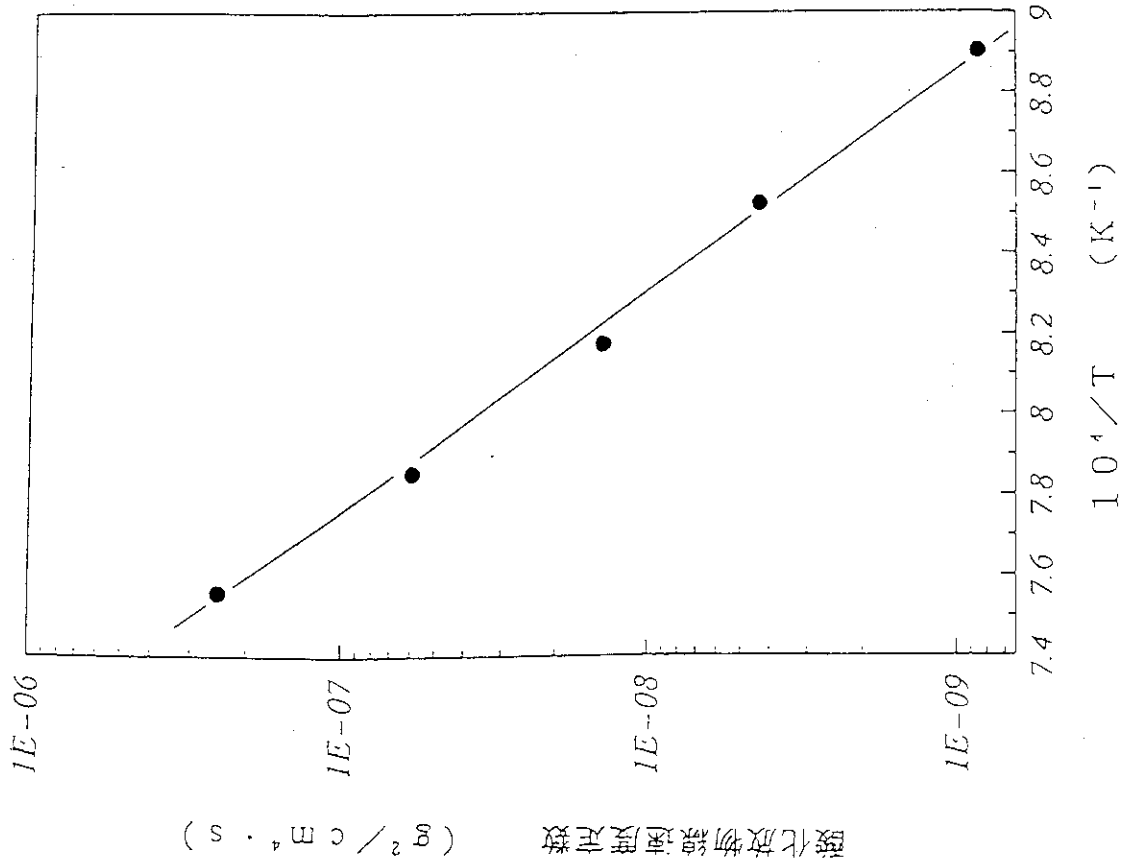


図3.44 ジルコニウムの水蒸気との反応による酸化量の時間変化

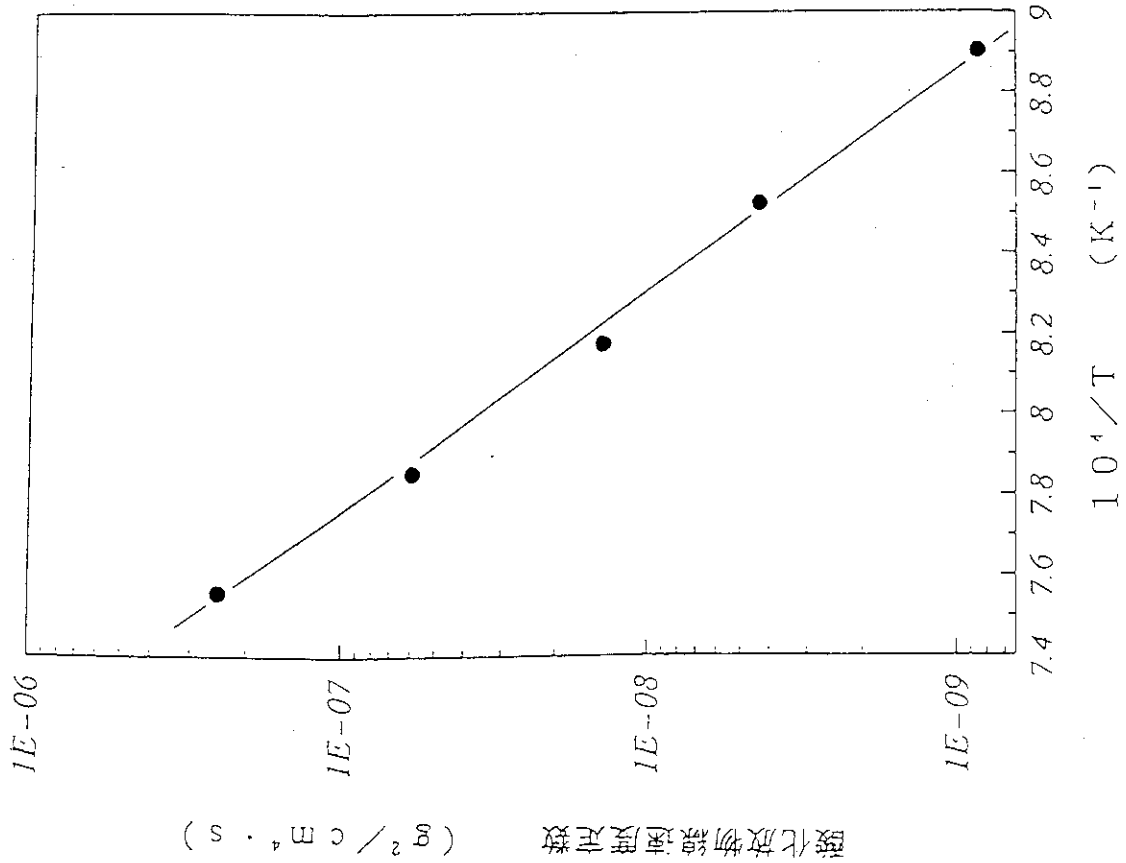
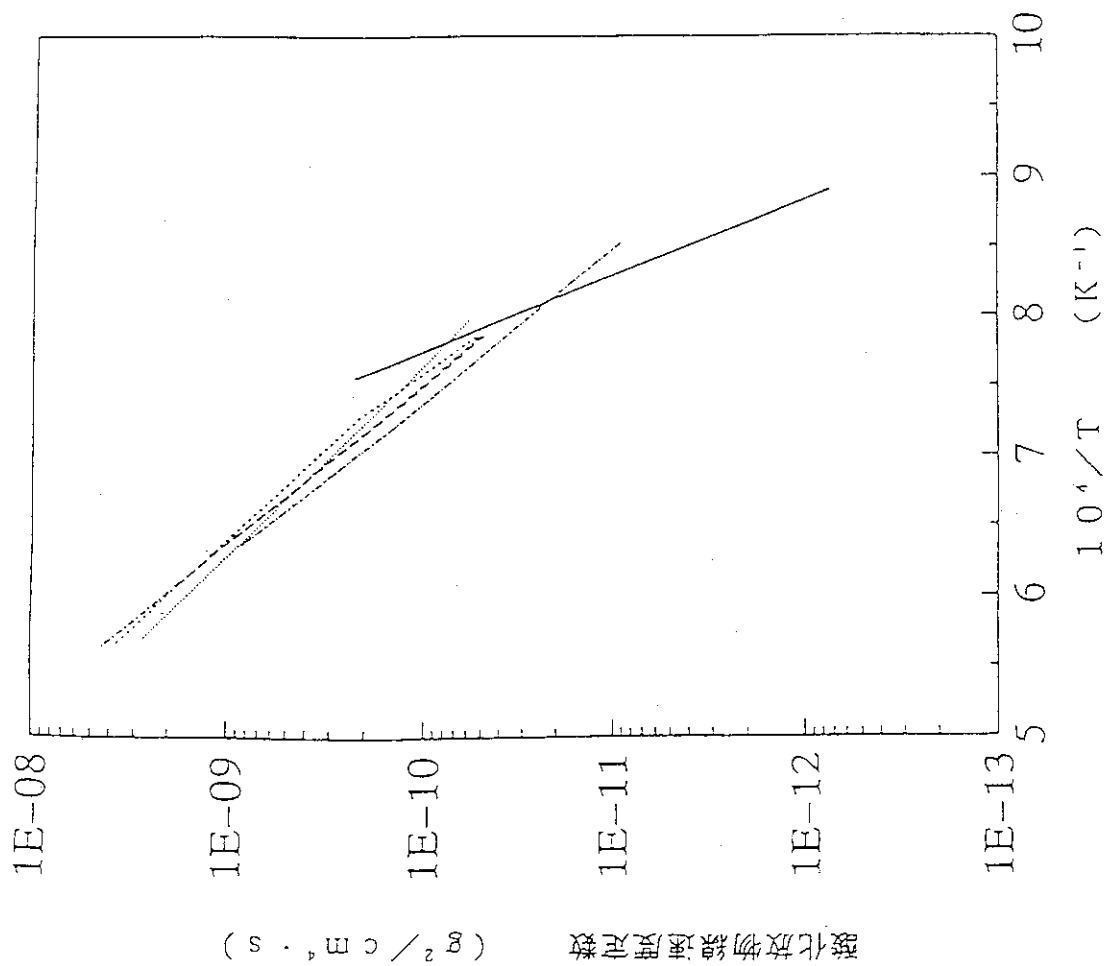


図3.45 ジルコニウムの水蒸気酸化の放物線速度定数の温度依存性



本研究 Uetuka Cathcart Kawasaki Leistikow Ballinger

図 3.46 ジルコニウムの水蒸気酸化的放物線速度定数の温度依存性

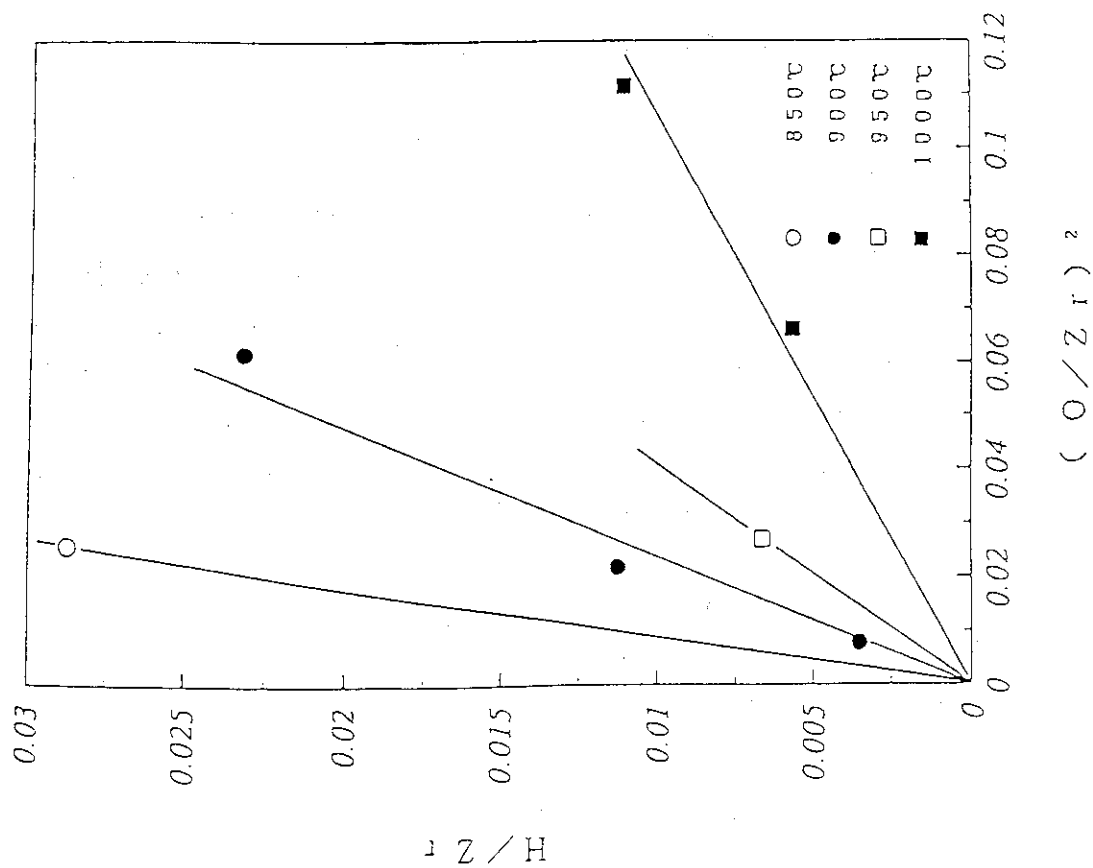


図 3.47 ジルコニウムの水蒸気との反応による水素化量と酸化量の相関関係

4. 被覆管及び燃料の磁氣的物性測定

4.1 はじめに

本研究では、Gdを含むUO₂固溶体についてESR-line shape（電子スピ
ン共鳴吸収—線型）解析を用いてGdの原子スケールでの分布状態を調べるこ
と及び水素富化Zr材について磁化率の測定を中心とする手法で溶存水素の状態を調べるこ
とを目的としている。Gdを含むUO₂固溶体の研究についてはまず、4.2.2で実際
のGd入り燃料について長時間または高温の熱処理をすることによりGdの分布状態が
どのように変化するかを調べ、4.2.3及び4.2.4ではGdに加え、Zrの固溶
したUO₂においてその製造方法、組成、熱処理条件によるGdの分布状態の変化を調べ
た。また4.3で水素吸収Zr材の溶存水素の状態に関する研究について報告する。

4.2 Gdを含むUO₂固溶体に関する磁氣的研究

4.2.1 序論

現在UO₂燃料にはGdが数%含まれているが、燃料の高燃焼度化のためGdの添加量
をさらに増加させる必要がでてきている。このGdはバーナブルポイズンであるためそ
の分布状態の均一性が重要なことはいうまでもない。U-Gd-酸素3元系の複合酸化
物であるUO₂燃料中では、Gdは+3価のイオンとして非常に安定なため試料の全域に
わたり3価のGdイオンとして存在するものと考えられる。電気的中性を保持するため
には、酸素欠陥が生成するか或いはウランが+4価から+5価に酸化される。

磁化率については4f電子7個をもつGdの3価のイオンは大きな磁気能率を持つが、
ウランの両酸化状態の磁気能率は小さいので、60K以上の温度領域ではGd100%
まで磁化率は直線的に増加することになる¹⁾。ESRシグナルについては、5価ウラン
のESRシグナル強度は3価Gdに比べて非常に弱く、また4価ウランの場合には2個
の5f電子の緩和時間が短いため一般にシグナルは観測されない。従って本複合酸化
物について観測されるESRシグナルは3価Gdによるものである。さらにまた、3価
Gdはf軌道が半分満たされた状態であるから、軌道角運動量をもたず、従って結晶場
の影響を受けることが少ない。言い換えれば、結晶中で3価Gdがどのような対称性の
結晶場をもつ格子点にあるかが問題ではなく、3価Gdの大きな磁気モーメントが分布
していると見なせばよい。従って、ESRシグナルの挙動は主として磁気双極子間の相
互作用及び交換相互作用を反映しているものとみることができる。

結晶中で磁性イオンが他と相互作用をもつ場合には、共鳴線はぼけて線巾（line
width）ができる。相互作用としては、磁気双極子間の相互作用及び磁気イオン相
互の直接間接の交換相互作用がある。前者の場合、共鳴線はガウス型になり、またその
巾を双極子巾（dipole width）と呼び、後者の相互作用が前者より大きい
場合は共鳴線はローレンツ型となり、以下の様な式で表わされる²⁾。

$${}^G Y(H) = y_m \exp \left[- \left\{ \frac{(H - H_0)}{\Delta H_{1/2}} / 2 \right\}^2 \times \ln 2 \right] \dots (1)$$

$${}^L Y(H) = y_m / \left[1 + \left\{ \frac{(H - H_0)}{\Delta H_{1/2}} / 2 \right\}^2 \right] \dots (2)$$

ここで y_m は共鳴吸収線の最大強度であり、 H_0 及び $\Delta H_{1/2}$ はそれぞれ図 4. 1 に示されている。図 4. 2 及び 4. 3 にはそれぞれ同一の半値巾及びピーク巾をもつ場合について、共鳴吸収線及び第一微分曲線を比較して示してある。

次に測定された第一微分曲線から、図上解析により規格化された第一微分曲線を求める方法を述べる。図 4. 4 に示されているように、まず y_m に対応する磁場 H_0 を Y'_{max} と Y'_{min} の中点の磁場とし、この中点を通るベースラインを引く。第一微分曲線の極大及び極小に対応する磁場を H_p としたとき、 Y'_{max} 及び Y'_{min} を 1 とし、 H_0 における Y' を 0 とし、 $1/2 \Delta H_{pp}$ を単位磁場とした場合の $Y'(H)$ を描く。即ち、規格化した

$Y'(H) = (H - H_0) / (1/2 \Delta H_{pp})$ 曲線を描き、ガウス型或いはローレンツ型の理論値との比較重ね合わせを行なう。

図 4. 5 に UO_2 と Gd を原子比で 0. 95 : 0. 05 になるように機械混合した粉末を、アルゴン雰囲気中、1400℃で5、22及び48時間焼結させた試料の ESR スペクトルの線型を示してある³⁾。これらの試料はその X 線回折パターンを図 4. 6 に示すように、焼結による結晶化度の増大とともに回折ピークも鋭くなっているが、それに対応して5時間焼結後の線型はローレンツ型の理論値に未だ一致していないが、48時間後の線型はローレンツ型とのよい一致を示している。つまり Gd が均一に固溶して、交換相互作用が線型に寄与する主因となったことを示唆している。

図 4. 7 に共沈法による Gd 入り UO_2 共沈殿の ESR シグナルを示す⁴⁾。この沈殿中では、ウランイオンはウラニルイオン (UO_2^{2+}) として存在しているが、このウラニルイオンは自然界においてウランが存在する場合の存在形態としては最も安定な形であり、ウランイオンの存在状態は +6 で、これに 2 個の酸素イオンの結合した軸対称の 3 原子分子イオンである。6 価のウランイオンは 5 f 電子をもたず閉殻構造なので反磁性であるが、ウラニルイオンの磁性は温度依存性のない常磁性を示し、その大きさは一般の常磁性イオンの十分の一以下であり、自身の永久磁気能率を持たないので、磁性イオンを取り扱う場合には、むしろ反磁性の仲間として扱われることが多い。従って共沈殿中の磁性イオンとしては Gd イオンのみを考えればよい。ウランと Gd の原子比が 1 : 1 の場合の共沈殿の ESR シグナルでは長大な裾引きがみられるが、これは Gd 中にそれぞれ約 15% 含まれている Gd^{155} 及び Gd^{157} の核スピン量子数 $3/2$ による核磁気モーメントと Gd イオンの電子スピンの超微細相互作用によるものと思われる。水酸化イオンや水和分子の配位のために共沈殿中の Gd イオンは互いに隔離されており磁気的に希薄な状態にあるため、線型としてはローレンツ型のような形をしている。この共沈殿を空気中で 400℃まで加熱し、配位している水酸化イオンやアンモニウムイオンを分解・除去し、さらにまた水和分子も除去すると、ESR シグナルは Gd の濃度には関係なく線巾約 2600 ガウスの非常にブロードなガウス型となる。即ち Gd の線巾とはほぼ同じになる。このように Gd の濃度に依存しないということは、水和水等が除去された後も、試料中で Gd イオンがなお、小さいクラスターとして存在することを示唆している。これらの小さいクラスターが、ガウス型の非常にブロードな吸収線を生ずる原因

となっている。さらに上記試料を水素雰囲気中、1400℃で約20時間か焼すると、Gdイオンが均一に分布したU-Gd-酸素系固溶体が得られる。

Gdイオンの均一分布した固溶体では、ESRシグナルの線型はGdの濃度によってはっきりと両型に分けられる。18%以下ではローレンツ型となり、20%以上ではガウス型が現れる。そして19%では図4.8(a)及び(b)に示したように、室温ではローレンツ型を、液体窒素温度ではガウス型を示す。つまり19%Gdのところでは丁度交換相互作用と双極子間相互作用とが同程度となる。従って、室温ではその熱的な寄与により交換相互作用が優位となってローレンツ型を示すようになるものと考えられる。

Kittelら⁵⁾によれば、不導体の場合には5%以下でローレンツ型となり、10%以上でガウス型となることが示されているが、本試料は $10^{0-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ の電気伝導度をもつ半導体であるために、交換相互作用が優位となる濃度範囲が増大したものと思われる。

図4.9(a)及び(b)にはGdの濃度と線巾の関係を示してある。線巾は約20%Gd濃度まで直線関係にあり、このことは丁度ローレンツ型線型をもつ濃度範囲に対応していることがわかる。

このようにGd18%以下の濃度範囲では、ESRシグナルの線型解析から容易に固溶化反応の進行状況を知ることが可能であり、さらにその線巾からGdの濃度をも知ることができる。これらの測定のためには簡単なESR装置で十分であり、また非破壊で実施可能な利点がある6)。

4.2.2 U-Gd-O3元系固溶体に関する研究

まずこの項では通常の方法(焼結温度=1750℃)で作成された種々のGd濃度を持つUO₂燃料をさらに高温(2000及び2300℃)で熱処理することによりGdの分布状態がどのように変化するかを調べた。

(1) 実験

1) 試料

原料粉末としては以下の2種類の粉末を用い、添加物(ポア形成材、造粒剤、潤滑材)は用いていない。

UO₂:生産物仕様の劣化UO₂粉末(0.2%U-235)

Gd₂O₃:生産物仕様のGd₂O₃粉末

上記2種類の粉末をGd₂O₃濃度で2~12.8wt%になるよう混合し、図4.10に示すような工程で試料を作成した。試料の再結晶前のGd₂O₃濃度及び密度を表4.1に示す。なおこの表においてGd濃度の低い試料から順に1、2、3、...6と記号をつける。

2) 高温加熱

高温加熱は、15v%のH₂/Ar気流中でタングステンリボンヒータ上にて加熱した。昇温速度は20℃/s、降温速度は86℃/sを用いた。

3) ESR測定

E S R測定はJ E O L - R E 2 XによりXバンドにて室温及び液体窒素温度で磁場0 ~ 8 0 0 m Tの範囲を測定した。

4) X線回折

X線回折は理学電気 r a d - r AによりC u K α 線を用いて回折角10 ~ 120°の領域の測定を行った。

(2) 結果

1) 金相

金属顕微鏡を用いて1750℃で4時間焼結させた焼結体、及びそれらをさらに1750℃で20時間熱処理した再焼結体についてポア分布(X50)、それぞれのエッチング後の試料について結晶粒分布(X400)及びカラーエッチング後の試料について固溶状態(X100)を観察した。結果を図4.11(a) ~ (f)に示す。

図4.11(a)及び(b)からポアの分布には焼結体及び再焼結体でいずれのGd₂O₃濃度でも差異は見られないが、図4.11(c)及び(d)から再焼結体の粒径は焼結体に比べ大きいことがわかる。また図4.11(e)及び(f)においてブルー(例として図中○で示す)の領域は未固溶のUO₂の領域を表しており、焼結体及び再焼結体はいずれの試料でも未固溶のUO₂が存在していることがわかる。

2) X線回折

1750℃で4時間焼結させた焼結体、同温度で20時間熱処理した再結晶体及び2000、2300℃で60秒高温加熱した高温加熱体についてX線回折を行った。

低角度側(25 ~ 60°)のX線回折パターンを図4.12(a) ~ (d)に示す。いずれのパターンにもUO₂に相当するC a F₂型のピークが見られ、固溶体が生成していることがわかる。またこれらのピークはUO₂に比べ若干高角度側にシフトしている。

高角度側(102 ~ 119°)のX線回折パターンを図4.13(a) ~ (d)に示す。各熱処理温度においてGd濃度の最も少ない試料1のX線回折パターンではK α 二重線の分離が良く、結晶性が高いことがわかるが、それ以上の濃度のGdを含む試料では結晶性が高いとは言えない。また熱処理温度に伴う差も見られない。

図4.14にGd濃度の増加に伴う格子定数の変化を示す。熱処理温度に関係なくGd濃度の増加に伴い格子定数が減少していることがわかる。

3) E S R測定

各Gd₂O₃濃度の試料について、焼結体、再結晶体、及び2種類の温度の高温加熱体について室温及び液体窒素温度でE S R測定をおこなった。

図4.15(a)及び(b)に代表例として2000℃及び2300℃での高温加熱体の液体窒素温度でのE S Rスペクトルを示す。これらのスペクトルについて線型解析し、室温での結果を図4.16(a) ~ (d)に示す。図中点線はローレンツ型の実線はガウス型の線型を表し、丸は実測の線型を表している。

室温での測定結果より、一部の試料(試料No. 2、3、4)で完全にローレンツ型に一致しているとは言えないものの、比較的良い一致を示しており、Gd濃度に対する系統的な依存性や熱処理温度に伴う変化は見られない。従ってGdはかなり均一に分布

していると考えられる。また図4.17にGd濃度と液体窒素温度で測定したESRシグナルの線巾との関係を示す。本研究で用いた濃度範囲ではいずれの熱処理条件で得られた試料でも直線関係が成立していることがわかる。

(3) まとめ

本研究ではGdをGd₂O₃濃度で2~12.8wt%含むUO₂燃料を通常の方法(焼結条件:1750℃、4時間)で作成し、それをさらに同温度で24時間再焼結させた再焼結体、2000及び2300℃で60秒高温加熱した高温加熱体について金属顕微鏡観察、X線回折及びESR線型解析を行った。

その結果X線回折からはいずれの試料についてもUO₂に相当するCaF₂型の固溶体が生成しているが、いずれの温度で熱処理した試料でもGd濃度の最も低い試料No.1を除き、結晶性の十分高い固溶体が生成しているとは言えない。一方ESRの線型解析からはいずれの試料においても、Gdはかなり均一に分布していると言える。

4.2.3 共沈法により作成したU-Gd-Zr-O4元系固溶体に関する研究

UO₂燃料中には照射により種々のFPが生成するが、いくつかの金属元素はUO₂と種々の多元系酸化物固溶体を形成する。これら固溶体中における各元素の化学状態は燃料の化学的挙動に重要な影響を及ぼすと考えられる。U-M-O3元系酸化物固溶体における各元素の化学状態については本研究室をはじめ多くの研究者により報告されている。しかし4元系酸化物固溶体についての報告は少ない。

Schleiferら⁷⁾はU-Zr-Ln-O(Ln=La、Nd、Ce)4元系固溶体の1270~1670Kにおける相平衡に関して研究を行っている。この系ではUO₂に対するZr及びLnの低濃度領域でUO₂と同じCaF₂型の結晶構造をもつ固溶体が生成する。彼らの研究によるとUO₂にZrO₂は約10at%(1400℃)まで固溶するのに対し、Lnを含む4元系ではLnによる立方晶ZrO₂の安定化のためその固溶度が増加することなどが報告されている。また一般にUO₂-ZrO₂の均一な固溶体を得るのは難しく、粉末冶金法では粉碎・混合を繰り返した後、例えば1670Kで500時間の焼鈍が必要であるとされている⁸⁾。4元系固溶体の場合長時間の熱処理はLnの蒸発を招くおそれがあるため、Schleiferらは共沈法で得たか焼体を焼鈍する方法を用いているが、それでも十分均一な固溶体を得るためには1670Kで200時間の焼鈍が必要であると述べている。

一方4.1.1で述べた様に、U-Gd-O3元系固溶体についてはESRシグナルの線型解析からGdの分布状態に関する情報が得られ、その固溶化反応の進行状況を知ることができる。

そこで本研究ではLnとしてGdを選定した4元系(U-Zr-Ln-O)酸化物について、前回用いたような磁気化学的手法を中心としてGd及びその他の金属の化学状態を調べ、X線回折の結果と合わせ固溶化反応の進行状況を調べることを目的としている。

(1) 実験

1) 試料

試料の合成はSchleiferら⁷⁾の方法に準じて共沈法を用いた。まず硝酸ウラン、 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、オキシ硝酸ジルコニウム、 $ZrO(NO_3) \cdot 2H_2O$ 、及び硝酸ガドリニウム、 $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ を出発物質とし、図4.18に示す方法でか焼体を得た。

出発物質の混合比は、前回のU-Gd-O系の固溶体の研究で用いた10wt%Gd入り UO_2 との比較のため原子比で $Zr+Gd/U+Zr+Gd=0.14$ となるように、またZrとGdの比はSchleiferらにならって $Zr/Gd=1$ 及び $Zr/Gd=2$ の2種類の混合比を用いた。今回作成した試料の金属元素の比をまとめると表4.2のようになる。

熱処理条件もSchleiferら⁷⁾の方法にならって4% H_2-Ar 気流中、1450℃、200時間とした。また熱処理に伴う固溶化反応の進行状況を調べるため10時間及び100時間熱処理をしたものについても分析を行った。熱処理時間をまとめると表4.3のようになる。

2) 分析

試料1及び2それぞれのか焼体、熱処理a、b及びcを施した試料について4.2.2と同様の方法で、X線回折を行いピークの鋭さから、またESR測定を行い線型解析より固溶化反応の進行状況を調べた。さらに磁化率の測定をFaraday型ねじれ磁気天秤を用いて、温度依存を磁場600mTのもとで液体窒素温度から室温まで、磁場依存を室温及び液体窒素温度で100~600mTまで測定した。

(2) 結果

1) X線回折

図4.19(a)に試料1のか焼体、熱処理a~cを施した試料のX線回折パターンを示す。同様に試料2について図4.19(b)に示す。試料1及び2いずれでもか焼体のパターンには $\alpha-U_3O_8$ 、 Gd_2O_3 のピークがみられる。一方熱処理を施した試料のX線回折パターンには UO_2 とおなじ CaF_2 型の結晶構造に相当するピークのみがみられる。またこれらピークの回折角度は、 UO_2 の値に比べ高角度側にシフトしており、格子定数が小さくなっていることが確認された。 $(U, Zr)O_2$ 及び $(U, Gd)O_2$ 3元系ではいずれにおいてもZr濃度の増加(~10at%)⁸⁾及びGd濃度の増加(~40at%)¹⁾により CaF_2 型結晶構造を持つ固溶体の格子定数は直線的に減少することが報告されている。従って本研究の場合10時間の熱処理を行った試料でも固溶体が生成しているものと考えられる。

次に、熱処理時間に伴う固溶化反応の進行を調べるため、より高角度側のX線回折パターンを図4.20(a)及び(b)に示す。この図には低角度側から(440)、(531)、(600)面のピークが示されている。試料1については熱処理時間の増大とともに各ピークの $K\alpha$ 二重線の分離がよくなり、結晶化が進んでいくことがわかる。従って固溶体の結晶性から判断すると、熱処理時間の増大とともに固溶化反応が進行していると考えられ、また200時間の熱処理では十分均一な固溶体が得られていると思

われる。一方試料2についてはいずれの試料でも結晶性は悪く、また熱処理時間に伴う変化も見られない。このようにZr含有量の多い試料では固溶化反応があまり進まないことがわかる。

2) ESR測定

図4.21に試料1及び2のか焼体のESRスペクトルを示す。これらの線型から数種の吸収線の重なりがあるものと思われ、この段階では固溶化は未だ進行していない。一方図4.22に熱処理した試料のESRスペクトルを、ここでは代表例として10及び100時間熱処理をした試料について示す。

これらのスペクトルをもとに線型解析した結果を図4.23に示す。熱処理した試料で、すでにほぼローレンツ型を示しているが、熱処理時間の増加に伴いさらにローレンツ型に近づくのが見られる。従って200時間熱処理をした試料中で、Gdはほぼ均一に分布していると考えられる。また組成による有意な差は見られない。

また図4.24にESRシグナルの線幅とGd濃度の関係を示す。4.2.2で用いた試料同様、Gd濃度とともに線幅は増大することがわかる。

3) 磁化率

図4.25に代表例として100時間熱処理した試料の磁化率の温度依存を示す。試料1及び2とも磁化率はキューリーワイス則に従った常磁性を示した。また熱処理時間に伴う有意な差は見られず、磁化の磁場依存からもいずれの試料でも磁化が磁場とともに直線的に増加し、強磁性種は生じていないことが確認された。

U-Gd-O3元系固溶体ではGd濃度が45at%以下の領域ではGd濃度の増加とともに磁化率が直線的に増加することが報告されている¹⁾。本研究の試料でも図4.26に示すようにGd濃度の増加による磁化率の直線的な増加が見られた。

(4) まとめ

本研究では、共沈法により得られたか焼体を1450℃で熱処理することによりU-Zr-Gd-O4元系固溶体(原子比で $Zr + Gd / U + Zr + Gd = 0.14$ 、 $Zr / Gd = 1$ 及び2)の合成を試みた。200時間までの熱処理により、X線回折の結果からCaF₂型UO₂の構造を持つ1相の固溶体を得られたが、その結晶性の判定ではZr含有量の小さな試料では熱処理時間とともに固溶化反応の進行が観測され、200時間の熱処理により十分均一な固溶体が得られていると考えられる。しかしZr含有量の大きな試料については固溶化反応があまり進まないことがわかった。またESRシグナルの線型解析からは、いずれの試料でも線型はローレンツ型に十分一致しているとは言えないが、熱処理時間の増加に伴い、ローレンツ型への接近が見られ、200時間の熱処理後はほぼ均一な分布が達成されているものと思われる。

4.2.4 機械混合法により作成したU-Gd-Zr-O4元系固溶体に関する研究

4.2.2では機械混合法により作成したGd₂O₃入りUO₂燃料、及びそれをさらに熱処理した試料について、主にESRシグナルの線型解析によりGdイオンの分布状態を調べた。その結果いずれの試料でもGdイオンが比較的均一に分布していることが判

明した。一方4.2.3では共沈法により作成したU-Zr-Gd-O4元系固溶体について同様の研究を行った。その結果、Gdイオンの分布の均一性が若干低いことが判明した。この両者におけるGdイオンの分布状態の差に及ぼすZr固溶の効果を明確にするため、本研究では4.2.2で用いたものとはほぼ同じ機械混合法によりU-Zr-Gd-O4元系固溶体を作成し、同様の研究を行った。

(1) 実験

1) 試料

本研究で用いた試料の組成を表4.4に示す。表中縦方向にはGd/(U+Gd)の比が一定の条件のもとでZrの濃度を、横方向にはZr/(U+Zr)の比が一定の条件のもとでGdの濃度を変化させた。各試料について表4.5のように記号をつけた。

4.2.2で行った方法とはほぼ同様の方法で、機械混合法により試料を作成した。熱処理条件は1750℃、4時間である。

(2) 結果

1) X線回折

図4.27に $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ までの低角度側のX線回折パターンを示す。GI-1~GI-12の全ての試料について UO_2 と同じ CaF_2 型のピークのみが見られ4元系固溶体が生成していると考えられる。またこれらのピークの回折角度は UO_2 の回折角度と比較し、わずかに高角度側にシフトしている。

高角度側、 $2\theta = 100 \sim 120^\circ$ のX線回折パターンを図4.28に示す。この図には低角度側から(440)、(531)、(600)のピークが示されているが、GI-2~GI-9までは $K\alpha_1 K\alpha_2$ 二重線による分離が比較的良く、GI-10~12、すなわち $(\text{Gd} + \text{Zr}) / (\text{U} + \text{Gd} + \text{Zr})$ 比が20at%を越える試料ではその分離は悪くなることがわかる。低Zr試料では結晶性のZr濃度あるいはGd濃度による明確な依存性は見られないが、高Zr試料ではGd濃度の増加(GI-8、9、10)にともない、またZr濃度の増加(GI-9、11、12)に伴い結晶性が低くなるようである。

このように本研究で用いた濃度範囲ではいずれの試料でも CaF_2 型固溶体が生成しており、 $(\text{Gd} + \text{Zr}) / (\text{U} + \text{Gd} + \text{Zr})$ 比が20at%以下の組成では十分結晶化度の高い試料が得られたが、20at%を越えると結晶性が低くなることが観測された。

格子定数のGd濃度依存性を図4.29にZr濃度依存性を図4.30に示す。いずれの場合も濃度の増加に伴い格子定数が小さくなることがわかる。

2) ESR測定

ESR測定の線型解析の結果を図4.31(室温)に示す。いずれの線型も完全にローレンツ型に一致しているとは言えないが、低Zr試料で比較的良い一致を示しており、Gdイオンが比較的均一に分布していると考えられる。高Zr試料ではZr濃度の高い試料(GI-9、11、12)においてローレンツ型からガウス型への変化の傾向(裾引きが短い)が見られ、Zrの固溶に伴いGdイオンの分布の均一性が低くなっていると考えられる。またGd濃度の増加により(GI-3、4及びGI-9、10)ローレ

ンツ型からガウス型への変化の傾向も見られる。

(3) まとめ

本研究では機械混合法により作成したU-Zr-Gd-O 4元系固溶体についてX線回折により固溶化反応の進行状況を、ESR線型解析によりGdの分布状態を調べた。4.2.2で述べた機械混合法により作成したU-Gd-O 3元系固溶体では、Gd/(U+Gd)比で3.0~18.0 at%の濃度領域において線型はローレンツ型に近くGdが均一に分布していることが見いだされた。一方、Zrの固溶した4元系固溶体では、高濃度のZrの固溶 ($Zr/(U+Zr) \geq 10 \text{ at\%}$) により、また低濃度のZrの固溶 ($Zr/(U+Zr) \leq 5 \text{ at\%}$) でもGd/(U+Gd)比が5.8から11.5 at%の増加によりローレンツ型からガウス型への変化の傾向が見られた。このGd濃度の増加に伴う線型の変化が3元系よりも低いGd濃度で生じるのもZrの固溶の影響と考えられる。

4.3 水素吸収ジルコニウム材の磁気的研究

Zr-H系では α Zrに水素が固溶した固溶体に加えて、 ZrH_x ($1.5 < x < 2.0$) の組成に相当する δ 相と ϵ 相及びZrHの組成に相当する準安定な γ 相が存在する。 ZrH_x はxの増加にともない面心立方晶の δ 相から $c/a < 1$ の面心正方晶の ϵ 相へと変態するが、水素原子は面心立方型(面心正方型)金属マトリックス中に単純な立方(正方)副格子を形成している。このような変態にともない ZrH_x の種々の物性の温度依存性及び水素濃度依存性には他のIV族遷移金属の水素化物同様、特異性がみられる。

ZrH_x の磁化率の測定では^{9 10)}、 ZrH_x がパウリ常磁性を示すこと、また相変態にともなう磁化率の不連続性が報告されている。また磁化率は $H/Zr \sim 1.9$ で最大になり、これはフェルミレベルにある電子の状態密度の極大に対応していることが見いだされている。また ZrH_x のNMRによる研究も報告されている^{11 12 13)}。

$ZrH_{1.65}$ (δ) と $ZrH_{1.75}$ (ϵ) のNMR測定では¹¹⁾、スピン-格子緩和時間 (T_1) の温度依存性に”ねじれ”がみられ、そのねじれの生じる温度が $ZrH_{1.65}$ (δ) と $ZrH_{1.75}$ (ϵ) とで異なることが水素の副格子の構造変化に対応することを述べている。また、 $ZrH_{1.588} \sim ZrH_{1.860}$ のNMR測定では¹²⁾ その緩和の機構が主に水素拡散である温度領域での T_1 の温度依存性を測定し、立方晶 ZrH_x では活性化エネルギーは水素濃度に依存しないのに対し、正方晶 ZrH_x では活性化エネルギーは水素濃度とともに増加し、また高速拡散経路が形成されていることが見いだされている。

Zr薄膜に水素イオンを打ち込んで作成した水素化物膜のXPSの測定では¹⁴⁾、水素化によりXPSスペクトルにおいてZrの3dレベルが高エネルギー側へシフトしたため金属から水素への電荷の移動があること、また6 eV付近のバレンスバンドに新しいピークが見られることが報告され、さらに磁化率の減少に関係するフェルミレベルの電子の状態密度の減少も見いだされている。

その他に γ 相ZrHの電子のバンド構造についての計算¹⁵⁾、非晶質 Zr_3RhH_x ¹⁶⁾及び $ZrXH_{0.5}$ (X:ハロゲン)¹³⁾に関する磁気的研究も行われている。

本研究では被覆管の水素化に関する基礎物性データの測定の一環として、溶存水素の状態について磁氣的測定による検討の可否を調べるため、水素富化Zrについて水素分析、磁化率測定及び光学顕微鏡による水素化物の観察を行った。

(1) 実験方法

1) 試料

Zrクリスタルバーブロックを所定の量のZrH₂粉末とともに真空容器内に入れ、700~800℃に加熱し、ZrH₂より分解したH₂をZrクリスタルバーブロックに吸収させることにより試料を作成した。得られた試料の水素含有量を表4.6に示す。

2) 磁氣的測定

磁化率の測定はFaraday型ねじれ磁気天秤を用い液体窒素温度から室温まで、磁化の磁場依存性を液体窒素温度及び室温において、0.1-0.7Tの範囲で測定した。

(2) 結果

1) 金相

試料の金属顕微鏡写真を図4.32に示す。水素含有量が~132ppmまでは水素化物はZr結晶粒内のある一つの面に沿って析出している。さらに濃度が増加するとそれらに加えて水素化物は母材の結晶粒界に偏析していることがわかる。

2) 磁化率の温度依存性

液体窒素温度から室温までの磁化率の温度依存性を図4.33に示す。この温度範囲ではいずれの試料も温度に依存しない常磁性であり、また水素含有量にともなう有意な差は見られない。またこれらの磁化率の値は通常のZrのものと同様である。

3) 磁化の磁場依存性

試料1(水素含有量、12ppm)及び試料5(水素含有量、1050ppm)の磁化の磁場依存性を図4.34に示す。いずれの試料でも磁化の大きさが磁場の強さとともに直線的に増加し、常磁性を示していることがわかる。また水素含有量による差はみられない。

4.4 まとめ

本研究では、Gdを含むUO₂固溶体についてESR線型解析を主な手段としてGdの原子スケールでの分布状態を、また水素富化Zr材について磁化率測定法の有効性の可否を調べた。

(1) Gdを含むUO₂固溶体に関する磁氣的研究

Gd₂O₃を2~12.8wt%(Gd/(U+Gd)=3.0~18.0at%)含むUO₂ペレットの1750℃、4時間の焼結体、その1750℃、20時間再焼結させた再焼結体、さらに2000及び2300℃での高温加熱体をESR法により調べた。いずれの試料についてもその線型はローレンツ型を示し、Gd濃度及び再焼結・高温加熱等の影響はみられなかった。また本実験のGd濃度範囲ではGd濃度と線巾はいずれの熱処理条件についても直線関係が成立していることがわかった。

共沈法により得られたか焼体を1450℃で10～200時間熱処理することによりU-Zr-Gd-O4元系固溶体(試料①: $Gd/(U+Gd) = 7.8 \text{ at}\%$ 、 $Zr/(U+Zr) = 7.8 \text{ at}\%$ 、試料② $Gd/(U+Gd) = 5.3 \text{ wt}\%$ 、 $Zr/(U+Zr) = 10.0 \text{ wt}\%$)を作成し、X線回折から固溶化反応の進行状況を、ESR線型解析よりGdの分布状態を調べた。X線回折からはZr含有量の少ない試料では200時間の熱処理により結晶性の高い固溶体を得られたが、Zr含有量の多い試料では固溶化反応があまり進行しないことがわかった。またESR線型解析からは、いずれの試料でも線型がローレンツ型と一致しているとは言えないが、熱処理時間の増加に伴いローレンツ型への接近がみられ、200時間の熱処理によりほぼGdは均一に分布していることが見いだされた。

機械混合法により(1750℃、4時間焼結)U-Zr-Gd-O4元系固溶体を作成し、同様の研究を行った。低Zr試料($Zr/(U+Zr) \sim 5 \text{ at}\%$)ではESRの線型はローレンツ型に近く、Gdは均一に分布していることが見いだされた。高Zr試料($Zr/(U+Zr) = 10, 20, 30 \text{ at}\%$)ではローレンツ型からガウス型への変化の傾向が見られ、Zrの固溶に伴いGdイオンの分布の均一性が低くなると考えられる。またGd濃度の増加($Gd/(U+Gd) = 5.8 \rightarrow 11.5 \text{ at}\%$)に伴いローレンツ型からガウス型への変化の傾向も見られた。このGd濃度の増加に伴う線型の変化がU-Gd-O3元系の場合よりも低いGd濃度で生じるのもZrの固溶の影響と考えられる。

(2) 水素吸収ジルコニウム材の磁氣的測定

水素を12～1050ppm含有するZrについて磁化率測定を行った結果、いずれの試料も温度に依存しない常磁性であり、また水素含有量の影響はみられなかった。

参考文献

- (1) Miyake C., Anada H. and Imoto S.: J.Nucl.Sci.Technol., 23,326(1986).
- (2) Poole C.P., Jr: "Electron Spin Resonance ~ A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques", John Wiley & Sons, Inc. 1983.
- (3) Miyake C., Kanamaru M. and Imoto S.: J.Nucl.Mater., 137,256(1986).
- (4) Miyake C., Kanamaru M. and Imoto S.: J.Nucl.Mater., 138,142(1986).
- (5) Kittel C. and Abrahams E.: Phys.Rev., 90,238(1953).
- (6) 三宅千枝共著: "素材のESR評価法"、アイシーピー(出版)、東京 (1992).
- (7) Schleifer F., Naomidos A. and Nichkel H.: J.Nucl.Mat., 101,150(1981).
- (8) Cohen I. and Schaner B.E.: J.Nucl.Mat., 9,18(1963).
- (9) Markin V. Ya. and Savun V.N.: Inorg.Mater., 19,809(1983).
- (10) Nemchenko V.F. and Charnetskii V.G.: Inorg.Mater., 10,392(1974).
- (11) Naskidashvili L.A. et al.: Sov.Phys.Soli.State, 19,2026(1977).

- (12) Korn C. and Goren S.D.: Phys.Rev. B, 33,68(1986).
 (13) Nakamura K.: Trans.Natl.Res. Ins.Met., 17,305(1975).
 (14) Shinha S., et al.: J.Less-Common Met., 134,229(1987).
 (15) Switendick A.C.: J.Less-Common Met., 103,309(1984).
 (16) R.C.Bowman R.C., Jr. et al.: Phys.Rev. B, 37,8575(1988).

表 4.1 試料の Gd_2O_3 濃度と再焼結前の密度

試料No.	Gd/U+Gd(at%)	Gd_2O_3 濃度(wt%)	密度(g/cm ³)
1	3.0	2.0	10.312±0.012
2	5.9	4.0	10.367±0.012
3	8.7	6.0	10.364±0.013
4	11.5	8.0	10.358±0.013
5	14.2	10.0	10.344±0.011
6	18.0	12.8	10.257±0.012

表 4.2 試料の組成 (金属元素組成, U : Zr : Gd, at%)

$\frac{(Gd/U+Gd) \times 100}{(Zr/U+Zr) \times 100}$	7.8	5.3
7.8	試料①85.6 : 7.2 : 7.2	_____
10.0	_____	試料②85.6 : 9.6 : 4.8

表 4.3 試料の熱処理条件

熱処理	a	b	c
時間(h)	10	100	200

表 4.4 (a) 四元系固溶体試料の組成 (原子組成, U : Zr : Gd, at %)

低Zr 試料

$\frac{\{Gd/U+Gd\} \times 100}{\{Zr/U+Zr\} \times 100}$	0	5.8	11.5
0.5		93.7 : 0.5 : 5.8	
1	99 : 1 : 0	93.3 : 0.9 : 5.8	87.7 : 0.9 : 11.4
2		92.4 : 1.9 : 5.7	
3		89.9 : 4.7 : 5.5	

表 4.4 (b) 四元系固溶体試料の組成 (酸化物組成, UO_2 : ZrO_2 : Gd_2O_3 , wt %)

$\frac{\{Gd/U+Gd\} \times 100}{\{Zr/U+Zr\} \times 100}$	0	5.8	11.5
0.5		95.8 : 0.2 : 4.0	
1	99.5 : 0.5 : 0	95.6 : 0.4 : 4.0	91.6 : 0.4 : 8.0
2		95.2 : 0.9 : 3.9	
3		93.9 : 2.2 : 3.9	

表 4.4 (c) 四元系固溶体試料の組成 (原子組成, U : Zr : Gd, at %)

高Zr 試料

$\frac{\{Gd/U+Gd\} \times 100}{\{Zr/U+Zr\} \times 100}$	0	5.8	11.5
0		94.2 : 0 : 5.8	
10	90 : 10 : 0	85.2 : 9.5 : 5.3	80.6 : 8.9 : 10.5
20		76.2 : 19.1 : 4.7	
30		67.1 : 28.8 : 4.1	

表 4.4 (d) 四元系固溶体試料の組成 (酸化物組成, UO_2 : ZrO_2 : Gd_2O_3 , wt %)

$\frac{\{Gd/U+Gd\} \times 100}{\{Zr/U+Zr\} \times 100}$	0	5.8	11.5
0		96.0 : 0 : 4.0	
10	95.2 : 4.8 : 0	91.5 : 4.7 : 3.8	87.9 : 4.4 : 7.7
20		86.5 : 9.9 : 3.6	
30		80.9 : 15.8 : 3.3	

表 4.5 U-Zr-Gd-O系固溶体試料記号

低Zr試料

		Gd(at%)		
		0	5.8	11.5
Zr(at%)	0.5		GI-1	
	1	GI-2	GI-3	GI-4
	2		GI-5	
	5		GI-6	

高Zr試料

		Gd(at%)		
		0	5.8	11.5
Zr(at%)	0		GI-7	
	10	GI-8	GI-9	GI-10
	20		GI-11	
	30		GI-12	

※ 表中の Gd(at%)、Zr(at%) は以下の式で定義している。

$$Gd(at\%) = \frac{Gd}{U+Gd} (at\%) \quad Zr(at\%) = \frac{Zr}{U+Zr} (at\%)$$

表 4.6 水素富化 Zr の水素分析結果

試料番号	水素含有量(ppm)
1	1 2
2	1 3 2
3	2 3 5
4	4 8 0
5	1 0 5 0

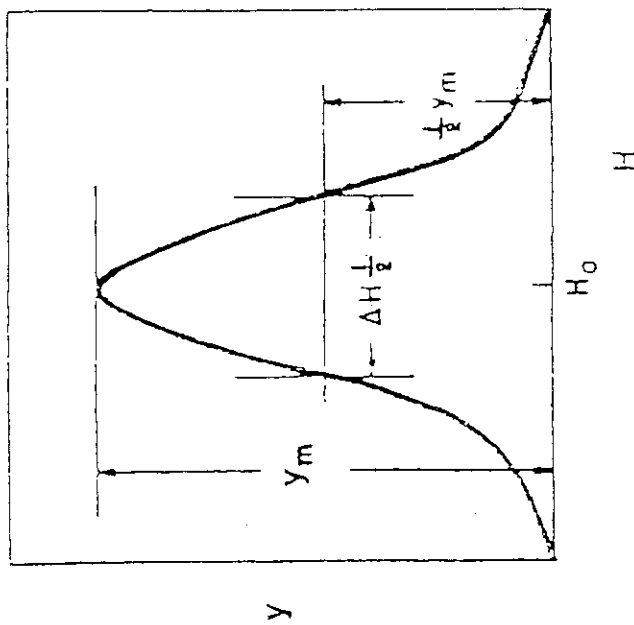
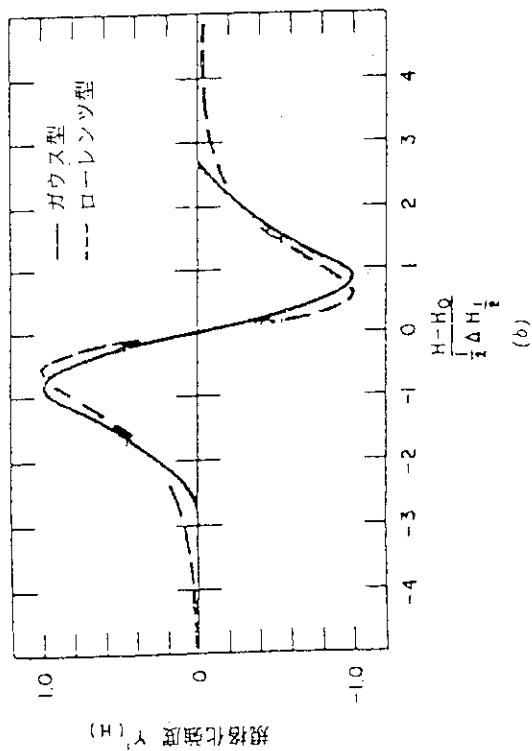
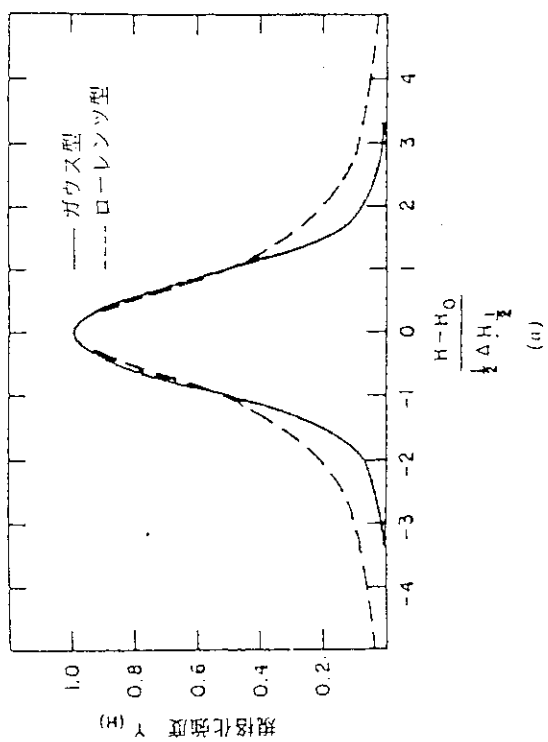


図 4.1 吸収曲線

図 4.2 (a) 同一の半値巾をもつローレンツ型とガウス型—吸収曲線
(b) 同一の半値巾をもつローレンツ型とガウス型—第一微分曲線

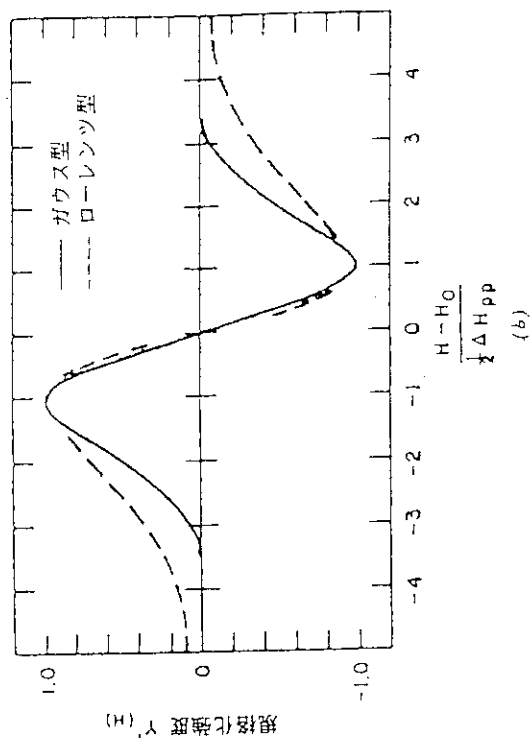
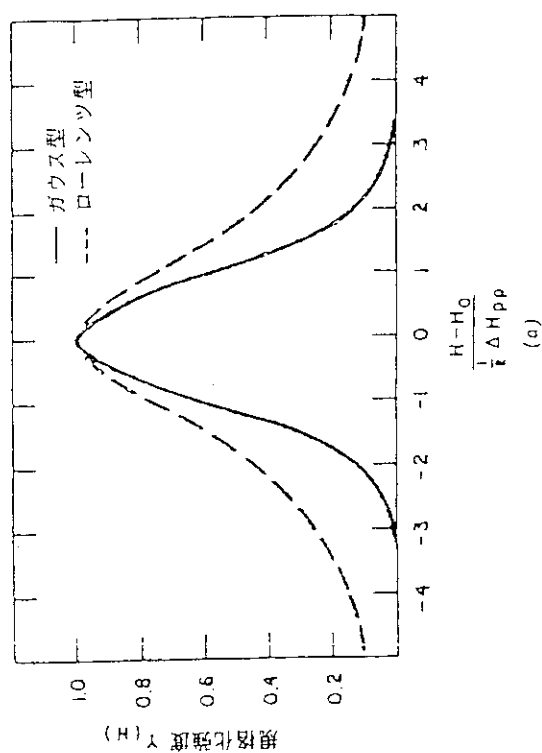


図4.3(a) 同一のピーク・ピーク線巾をもつローレンツ型と
 ガウス型 - 吸収曲線
 (b) 同一のピーク・ピーク線巾をもつローレンツ型と
 ガウス型 - 第一微分曲線

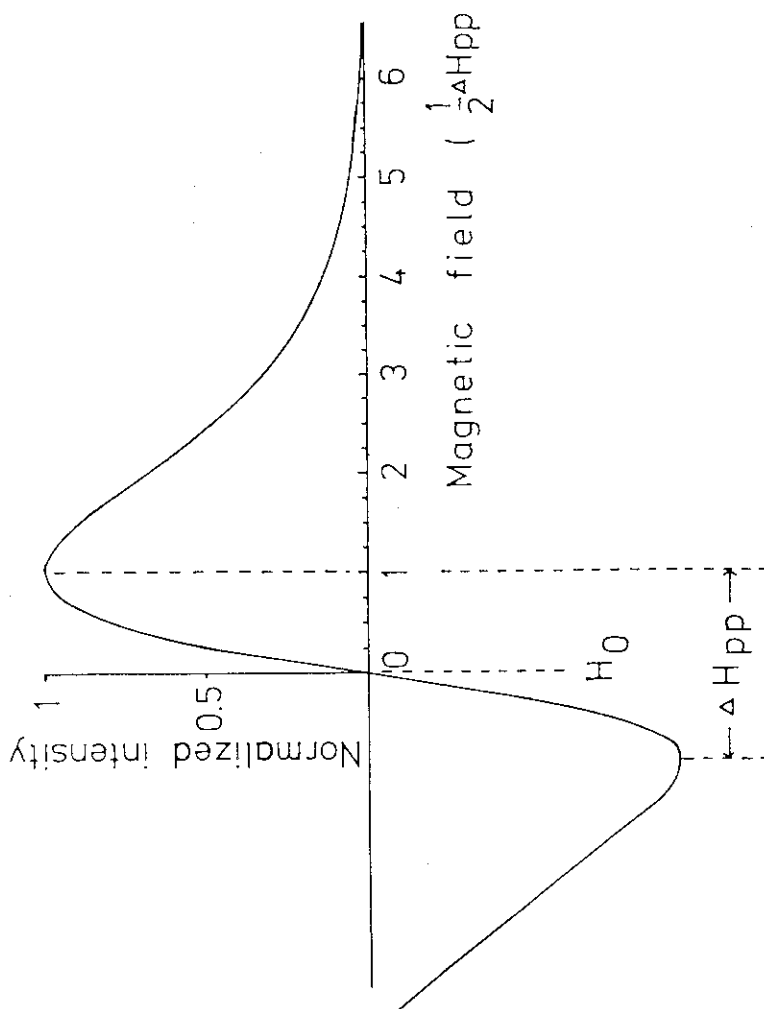


図4.4 第一微分曲線の図上解析

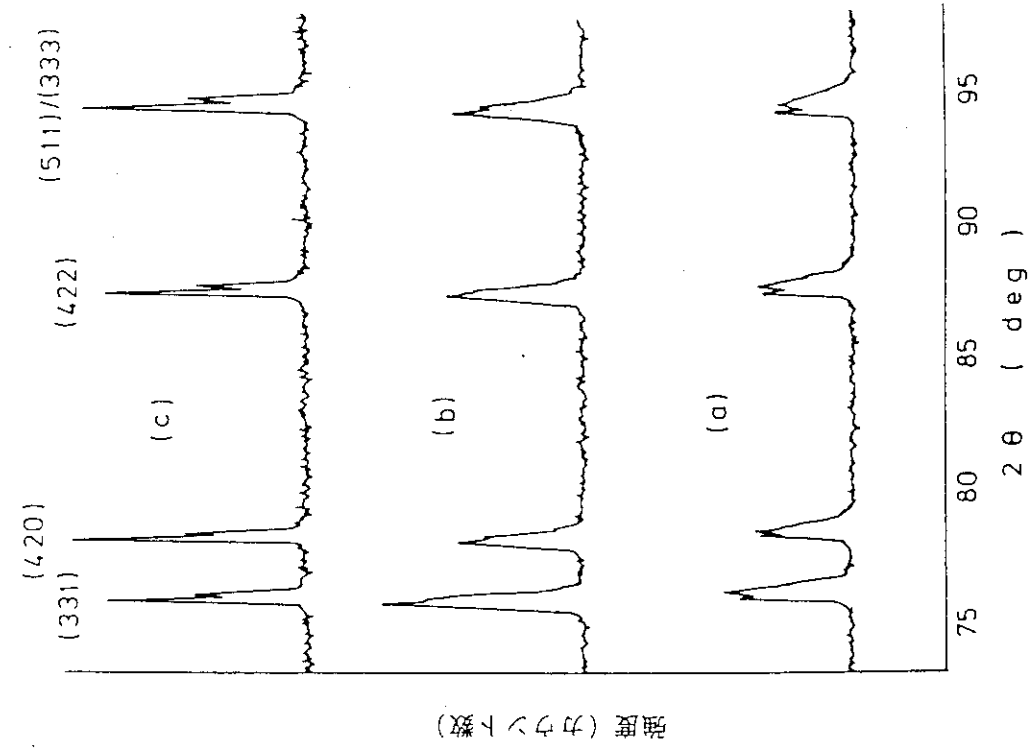


図4.6 機械的混合法による $U_{0.95}Gd_{0.05}O_2$ の粉末 X線解析パターン
 (a) アルゴン雰囲気 1400 °C, 5 時間焼結
 (b) アルゴン雰囲気 1400 °C, 22 時間焼結
 (c) アルゴン雰囲気 1400 °C, 48 時間焼結

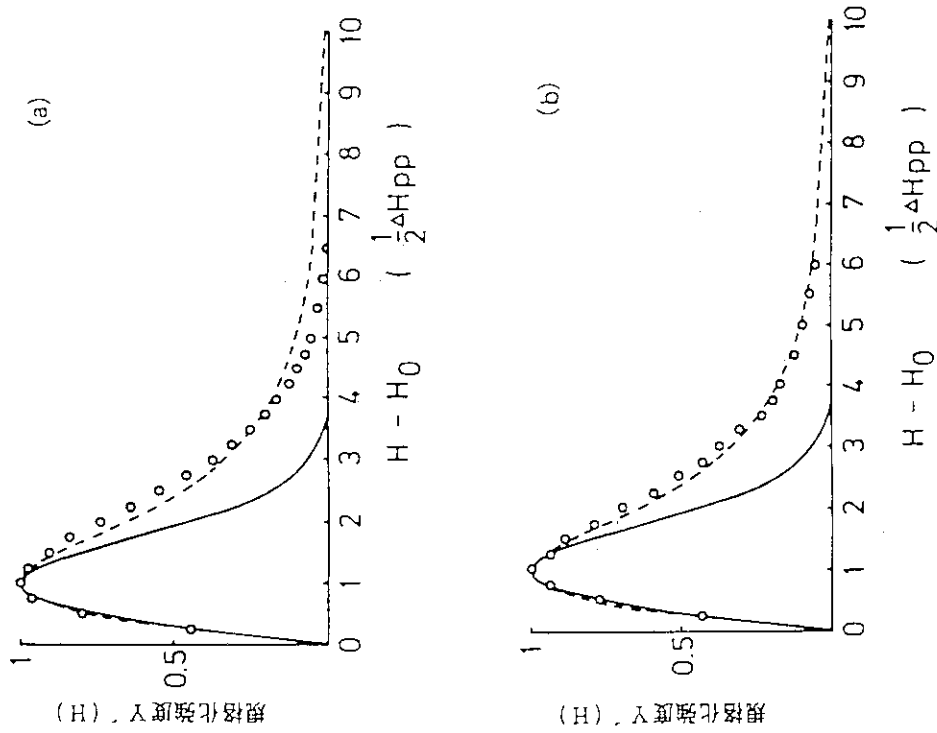


図4.5 機械的混合法による $U_{0.95}Gd_{0.05}O_2$ の図上解析により規格化された ESR スペクトル
 (a) アルゴン雰囲気 1400 °C, 5 時間焼結
 (b) アルゴン雰囲気 1400 °C, 48 時間焼結
 ○ : 測定値, ... : ローレンツ型, - : ガウス型

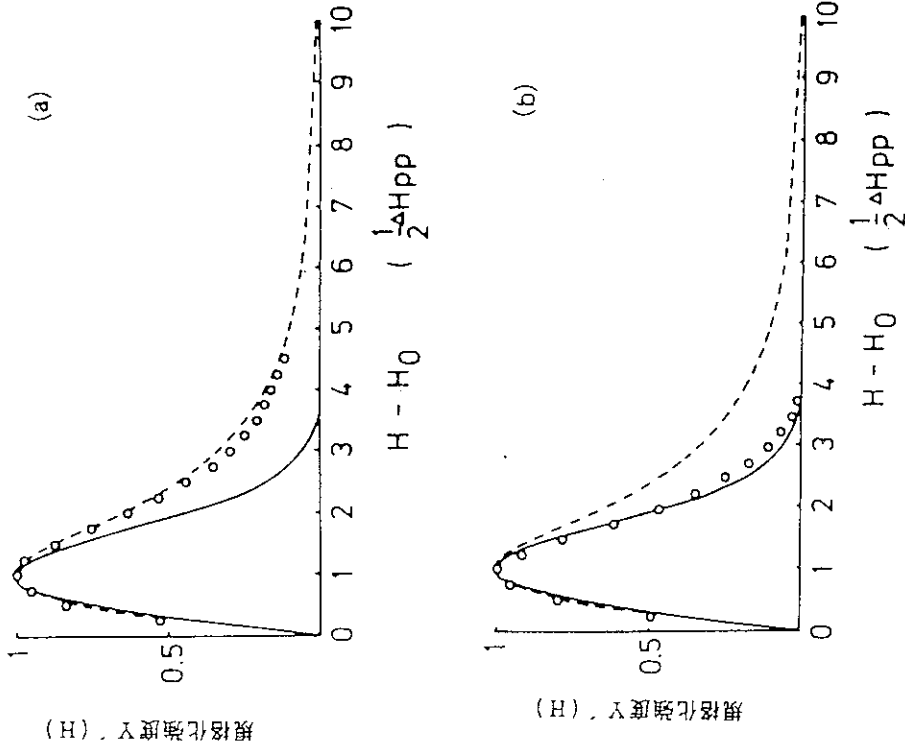


図4.8 機械的混合法による $U_{0.01}Gd_{0.18}O_2$ の ESR 線型

(a) 室温で観測されるローレンツ型

(b) 液体窒素温度で観測されるガウス型

○: 測定値, ...: ローレンツ型, —: ガウス型

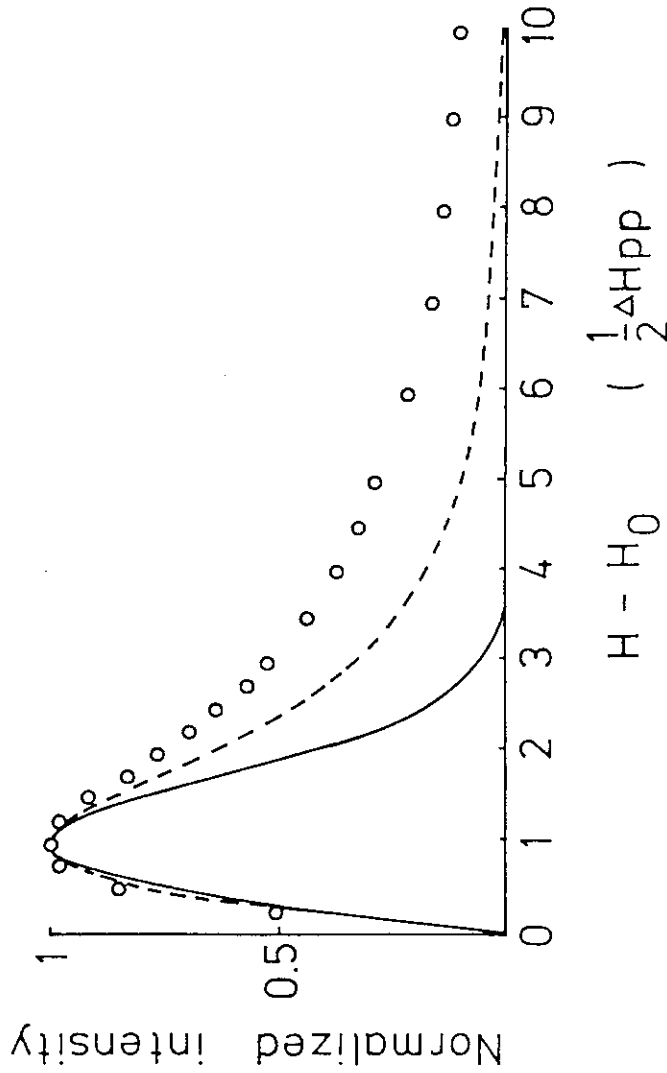


図4.7 共沈法によるガドリニウム入り二酸化ウラン共沈殿の ESR シグナル

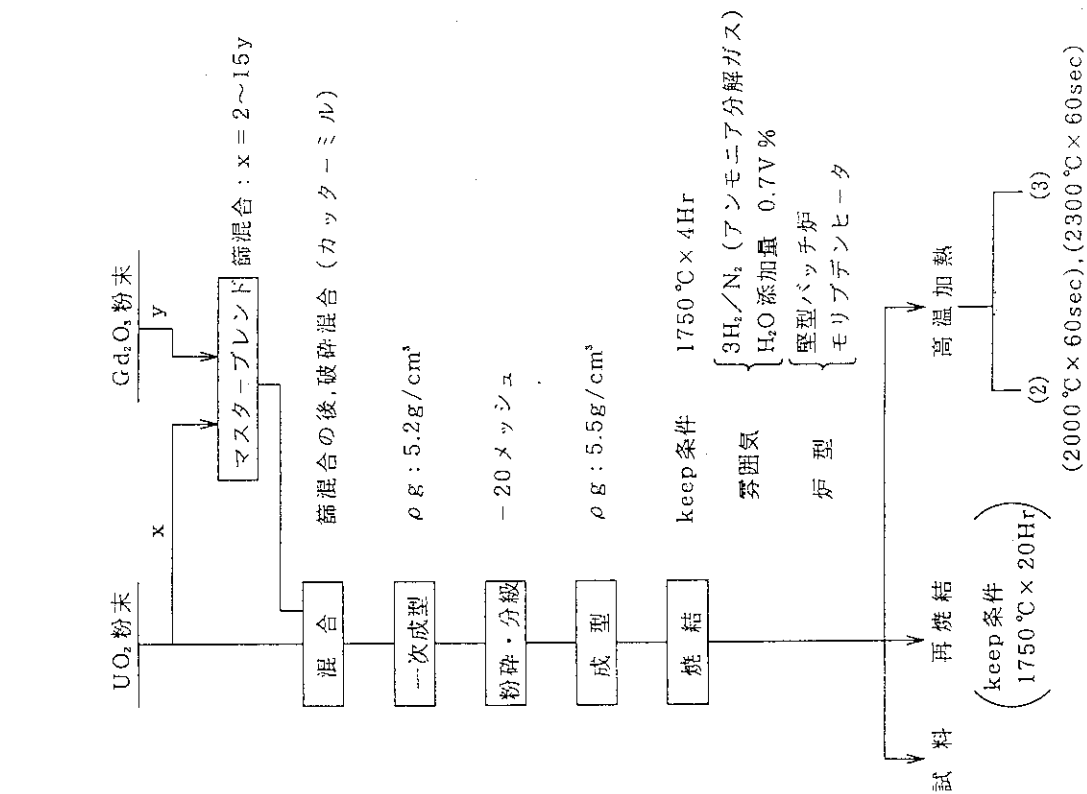


図 4.10 Gd₂O₃入り UO₂燃料の製造工程

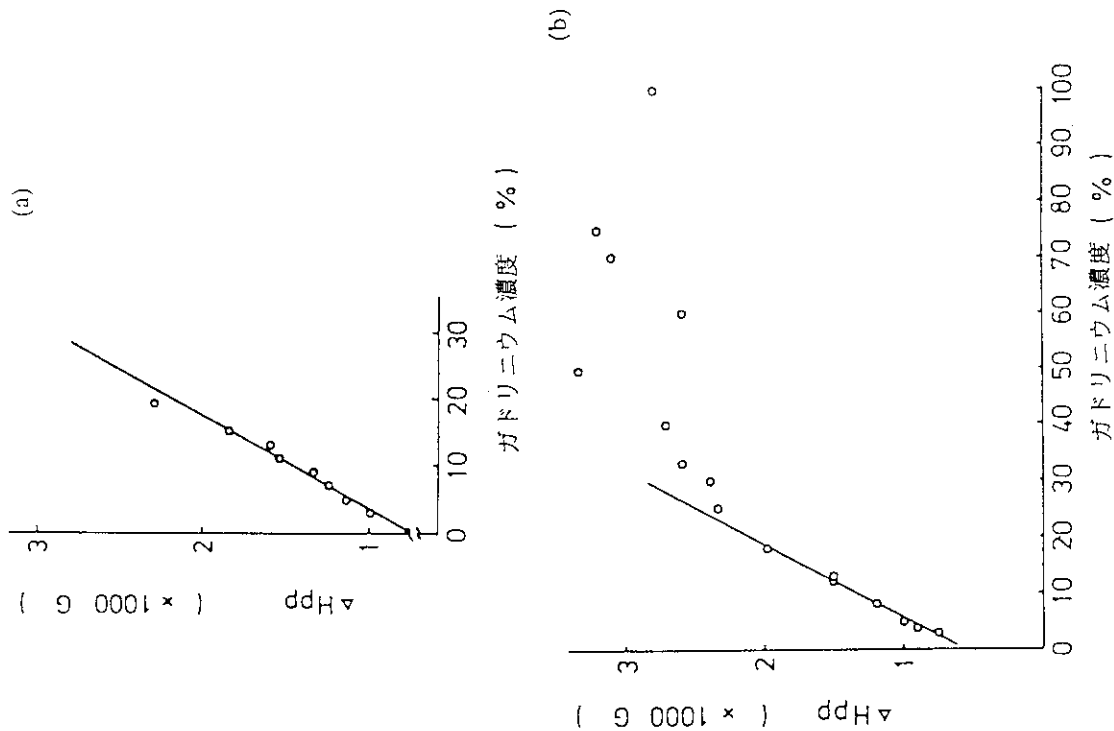


図 4.9 ESRシグナルの線巾のガドリニウム濃度依存性
 (a) 機械的混合法による試料の液体窒素温度における依存性
 (b) 共沈法による試料の室温における依存性

× 50

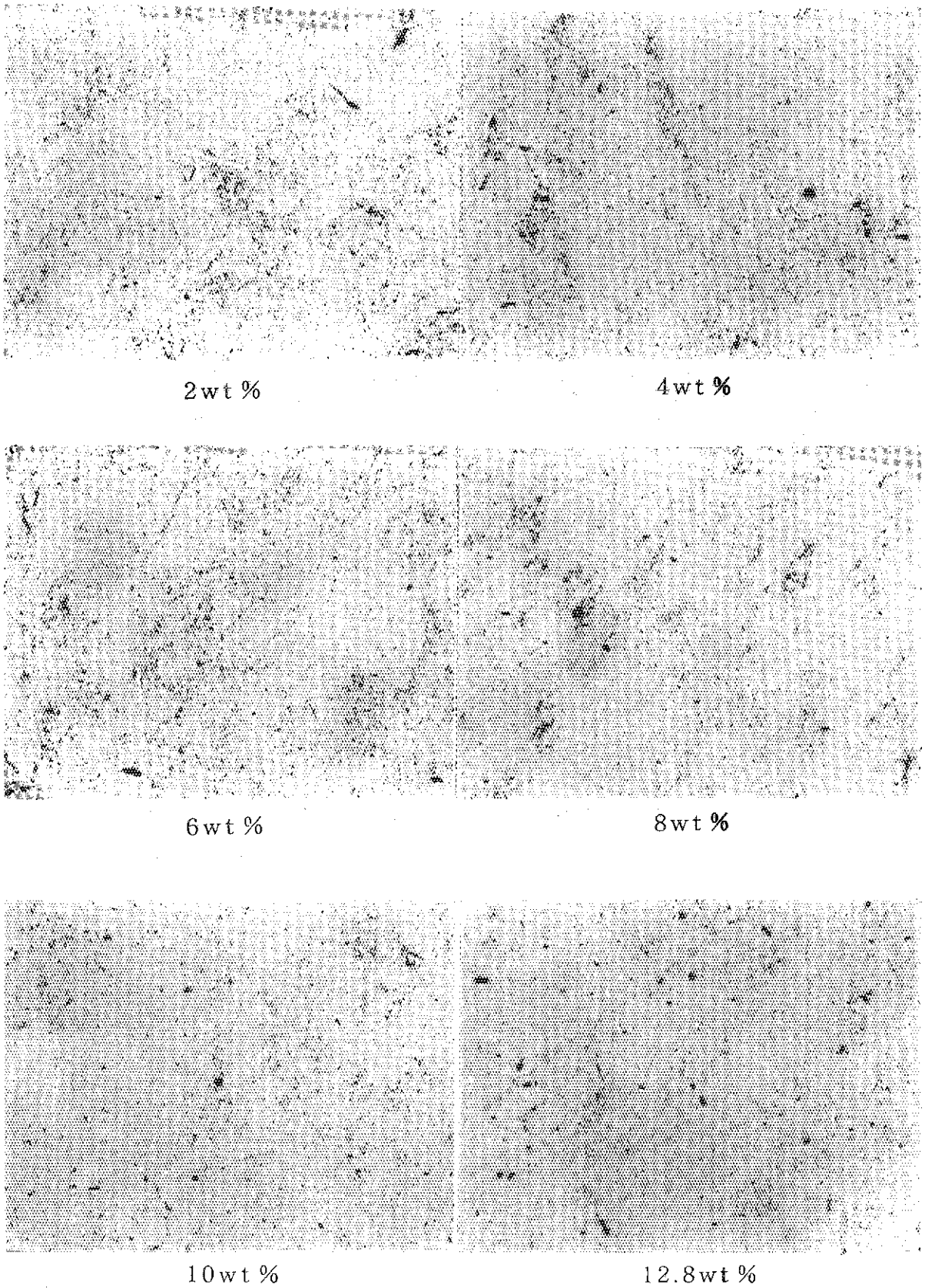


図4.11(a) 焼結体のポア分布

× 50

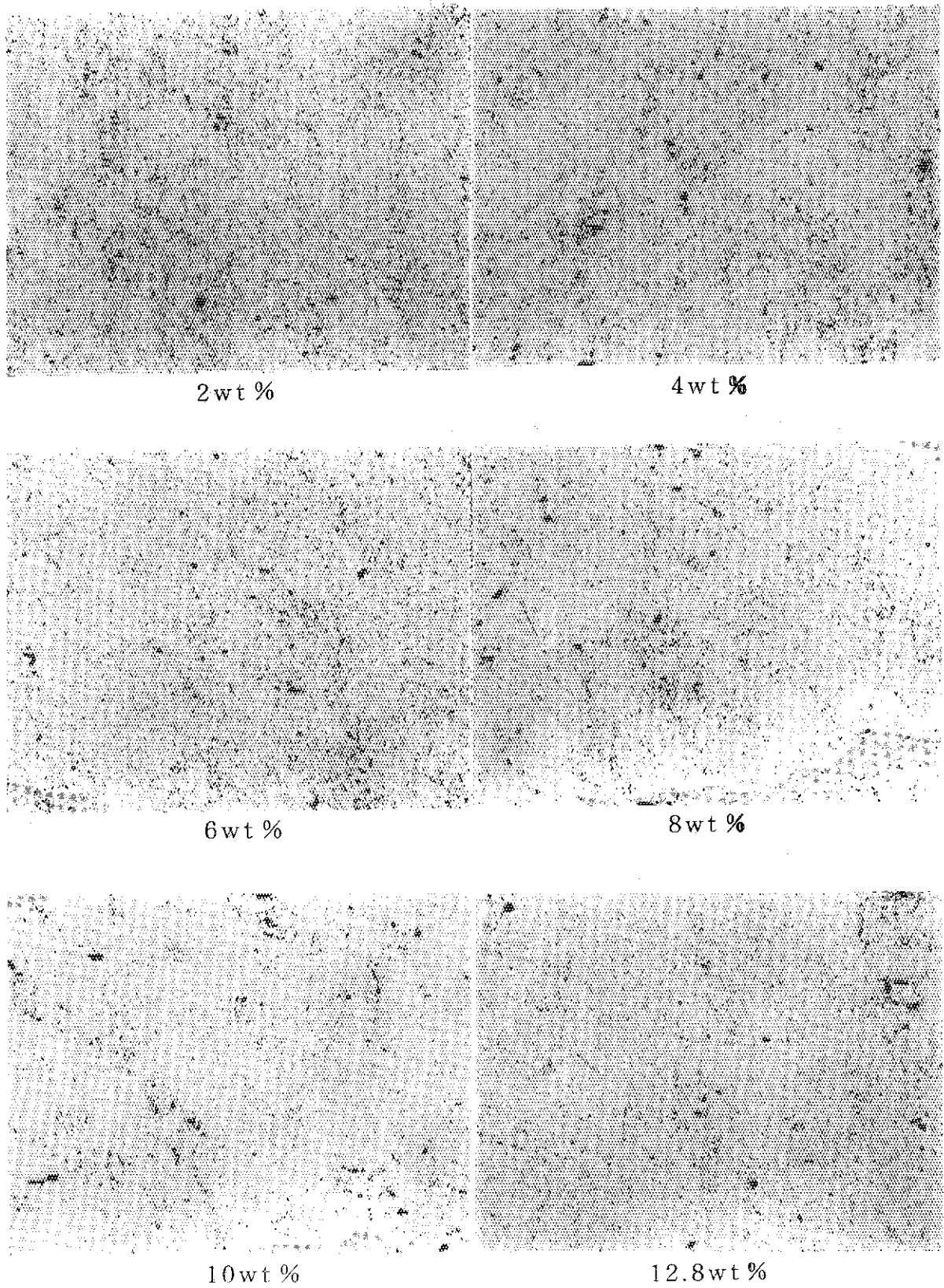


図4.11 (b) 再焼結体のポア分布

× 400

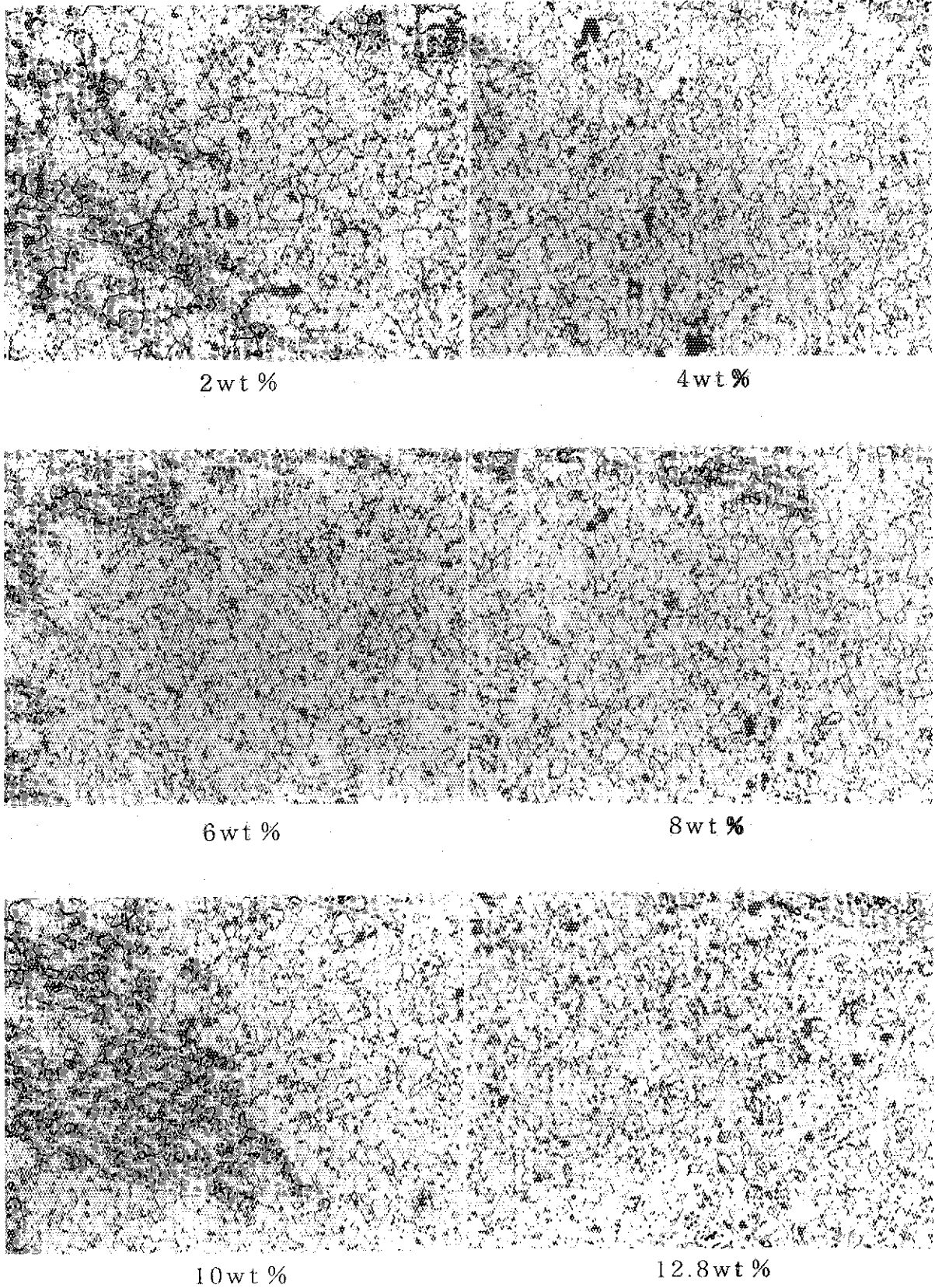


図4.11(c) 焼結体の結晶粒分布

× 400

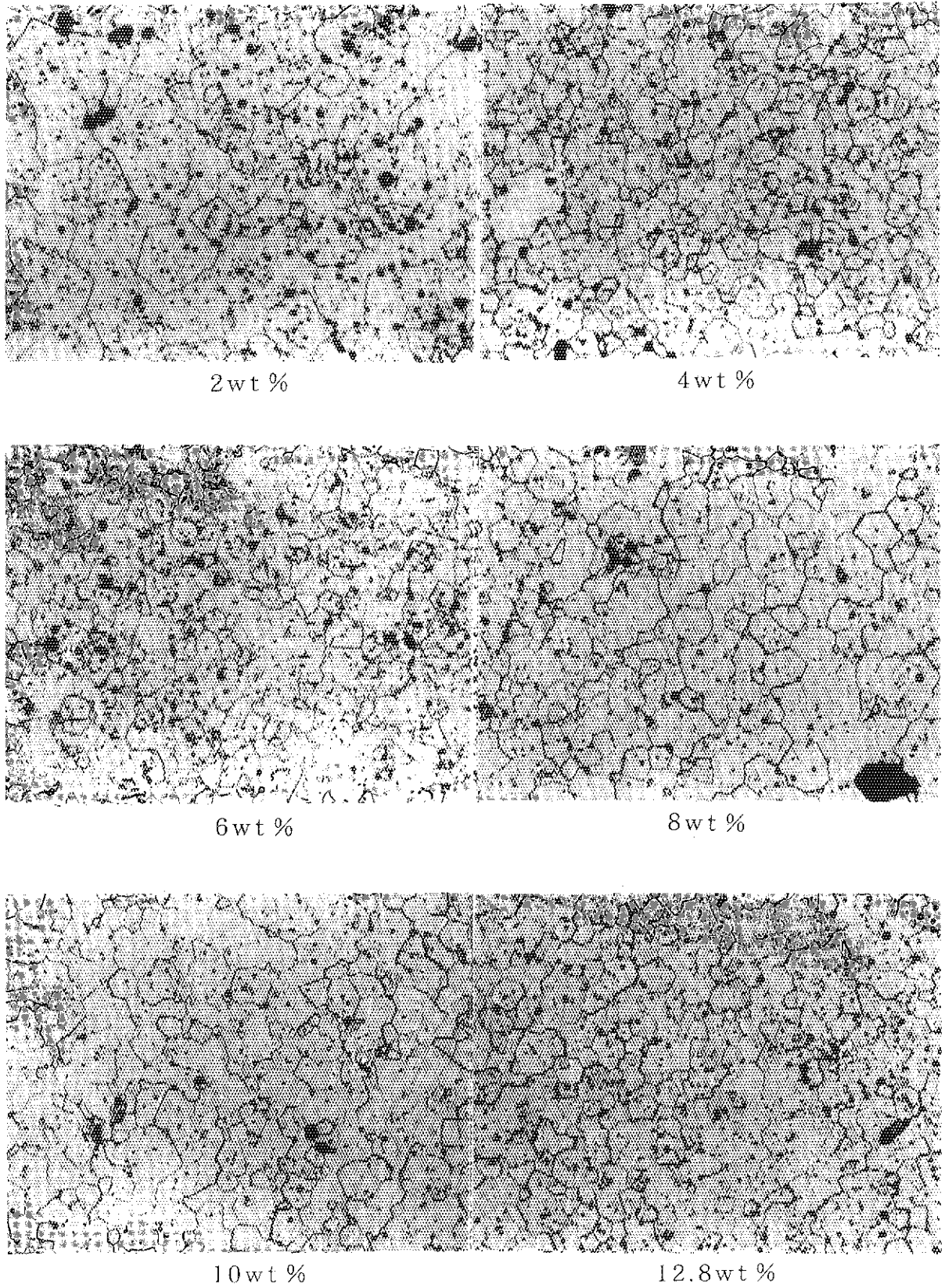


図4.11 (d) 再焼結体の結晶粒分布

× 100

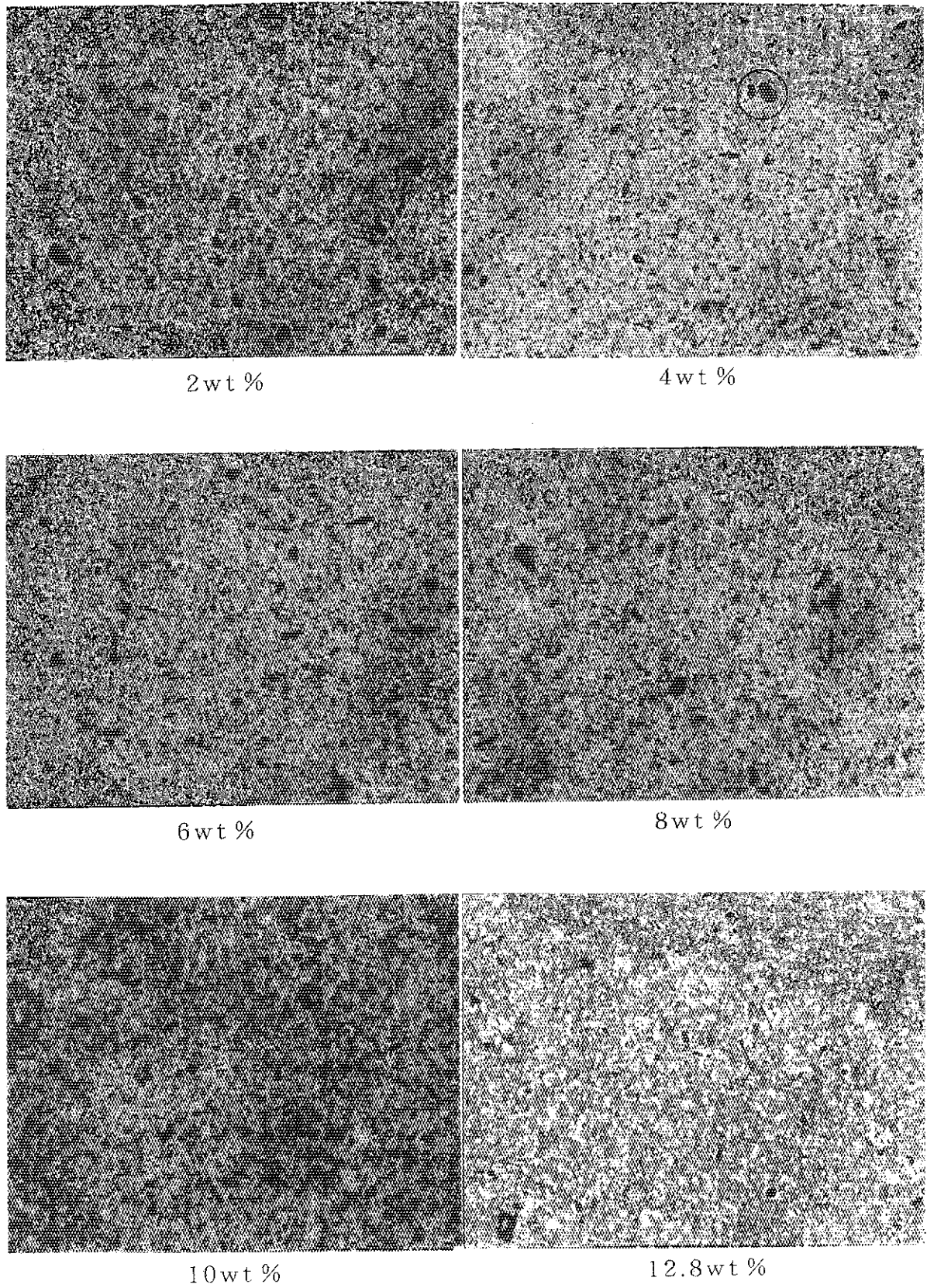


図4.11(e) 焼結体の固溶状態

×100

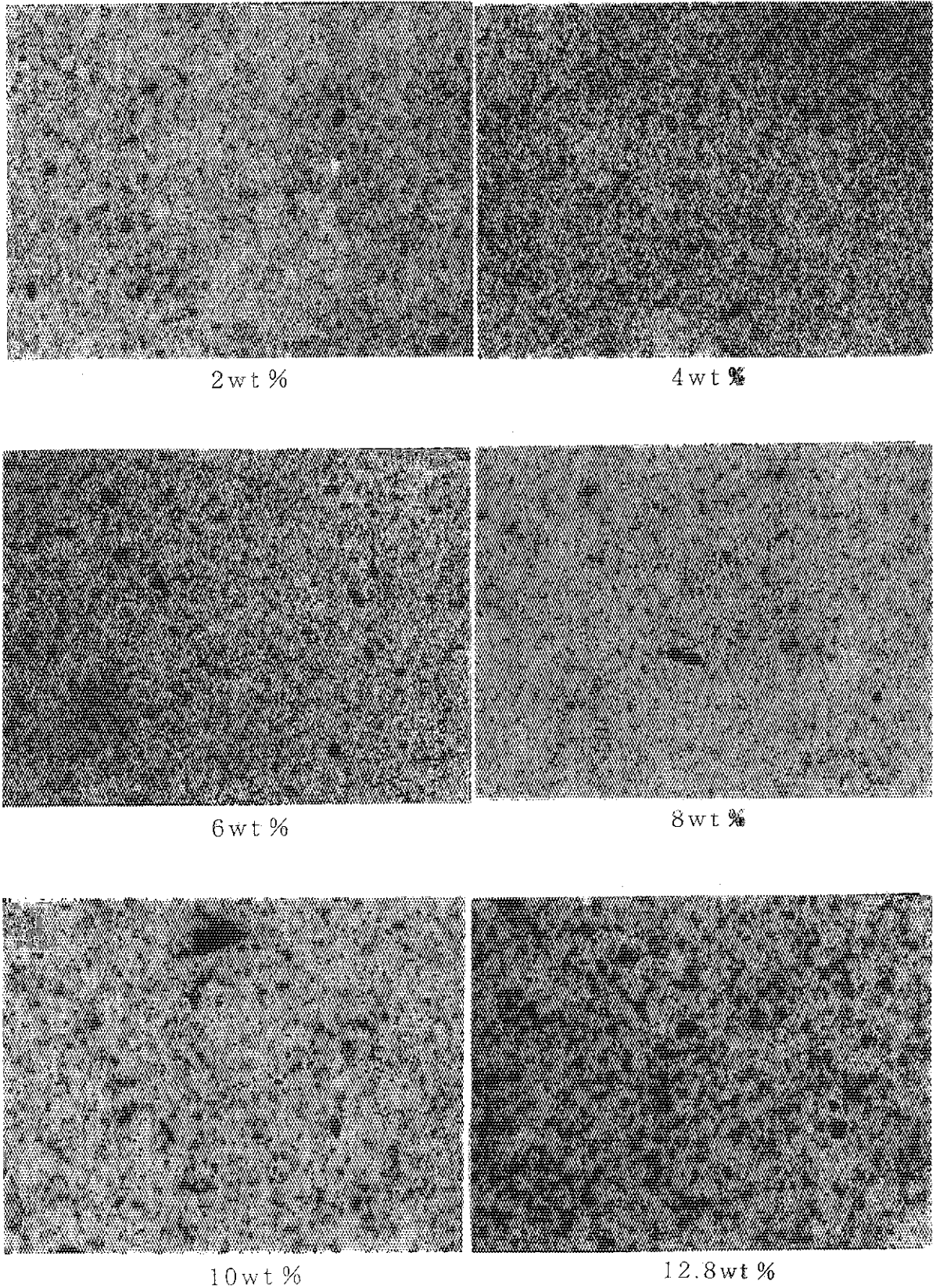


図4.11 (f) 再焼結体の固溶状態

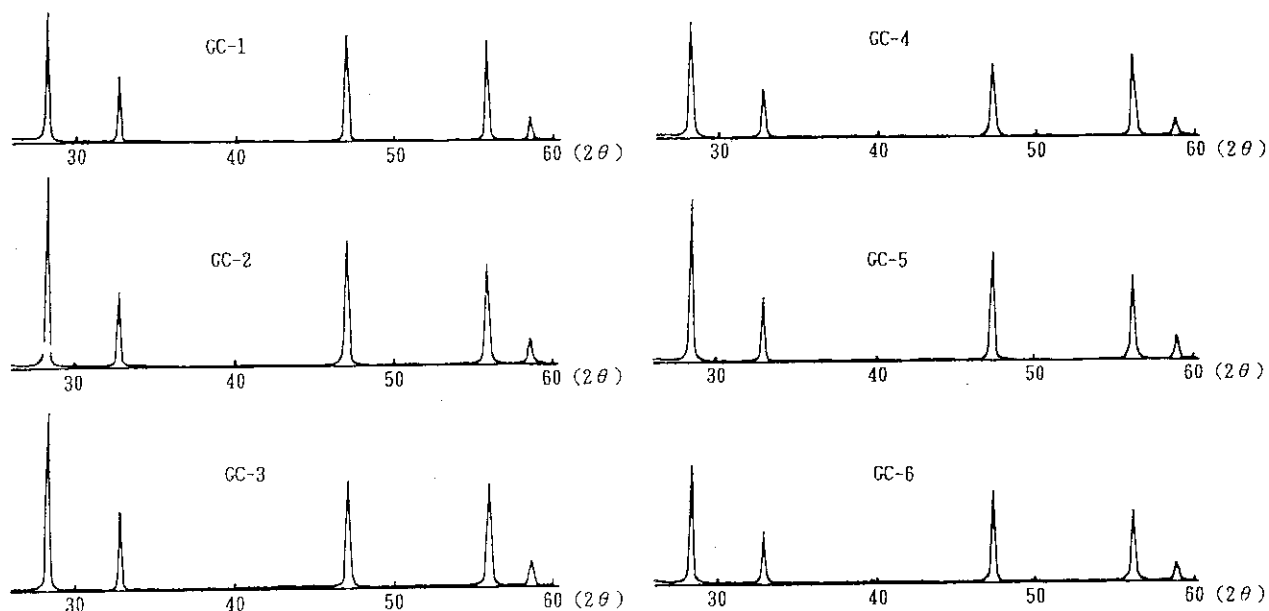


図4.12 (a) X線回折パターン (1750℃, 4時間焼結体, 低角度側)

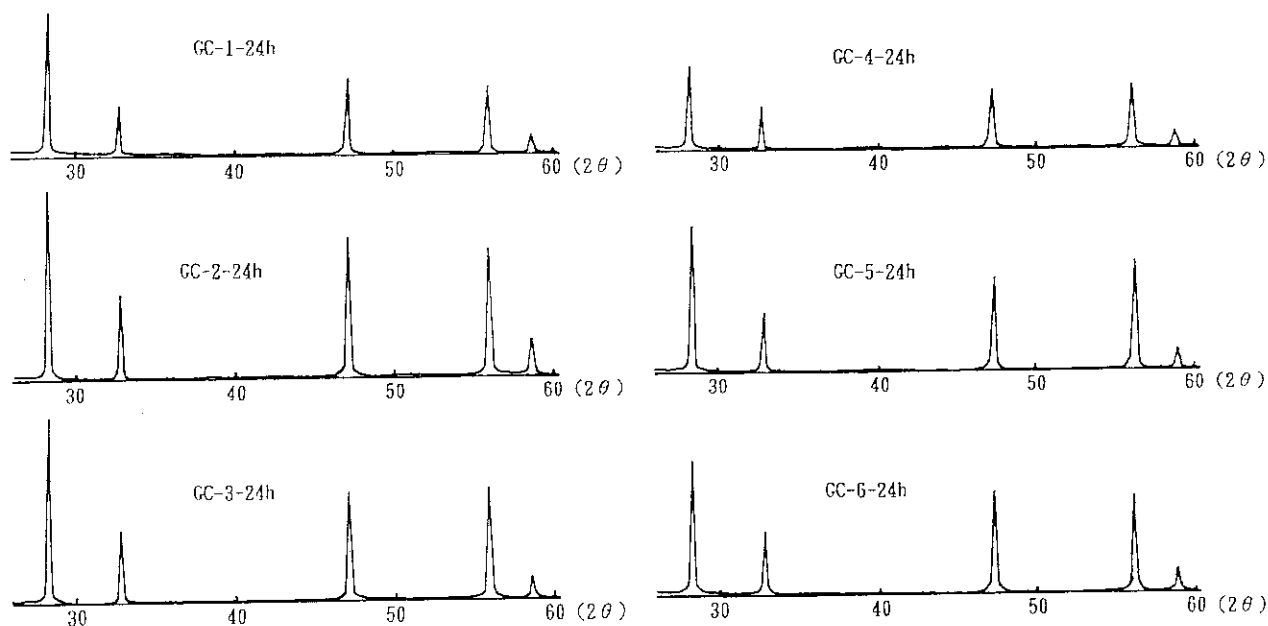


図4.12 (b) X線回折パターン (1750℃, 24時間焼結体, 低角度側)

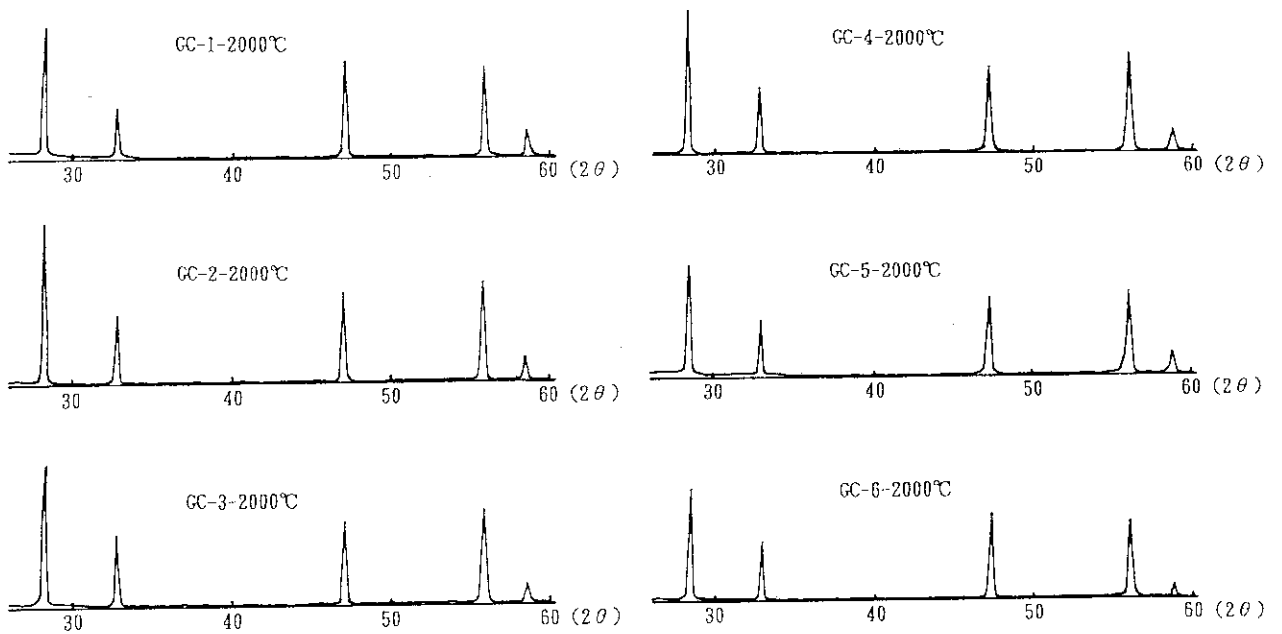


図4.12 (c) X線回折パターン (2000℃, 60秒高温加熱体, 低角度側)

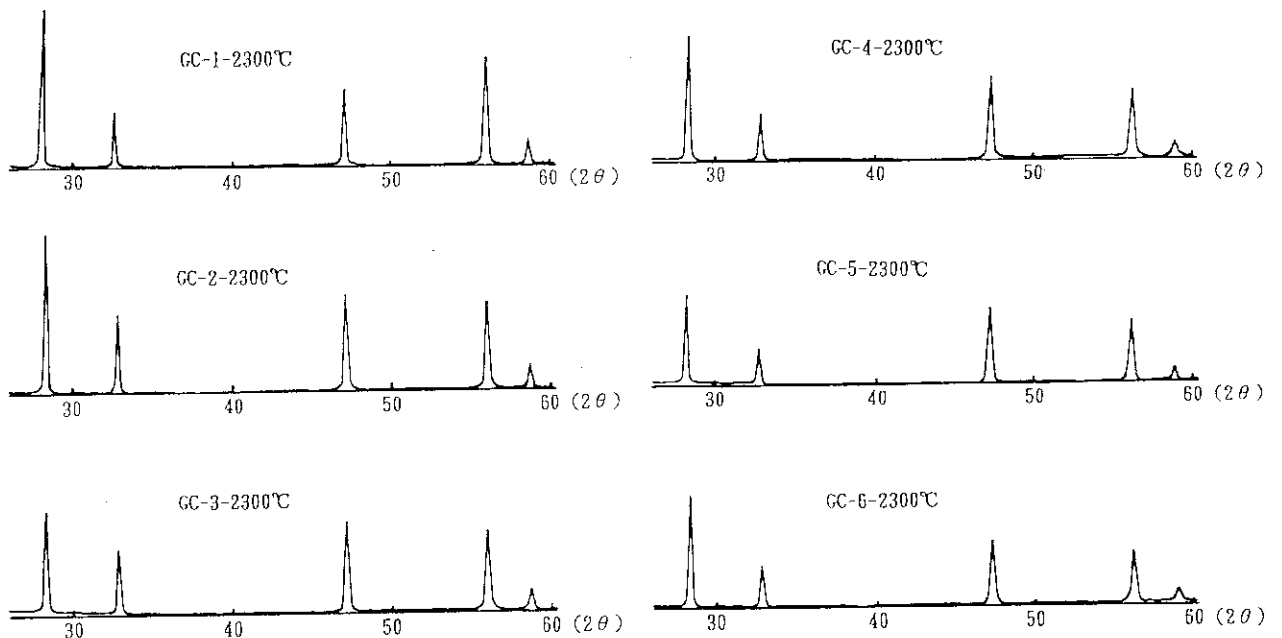


図4.12 (d) X線回折パターン (2300℃, 60秒高温加熱体, 低角度側)

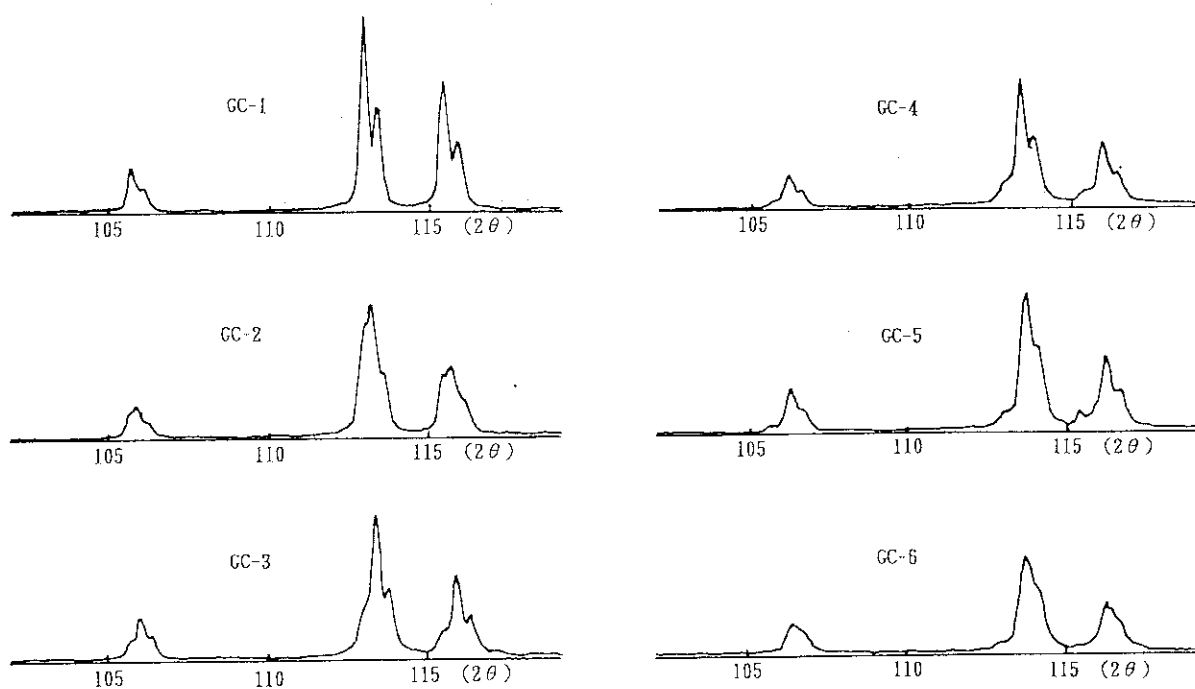


図4.13(a) X線回折パターン (1750°C, 4時間焼結体, 高角度側)

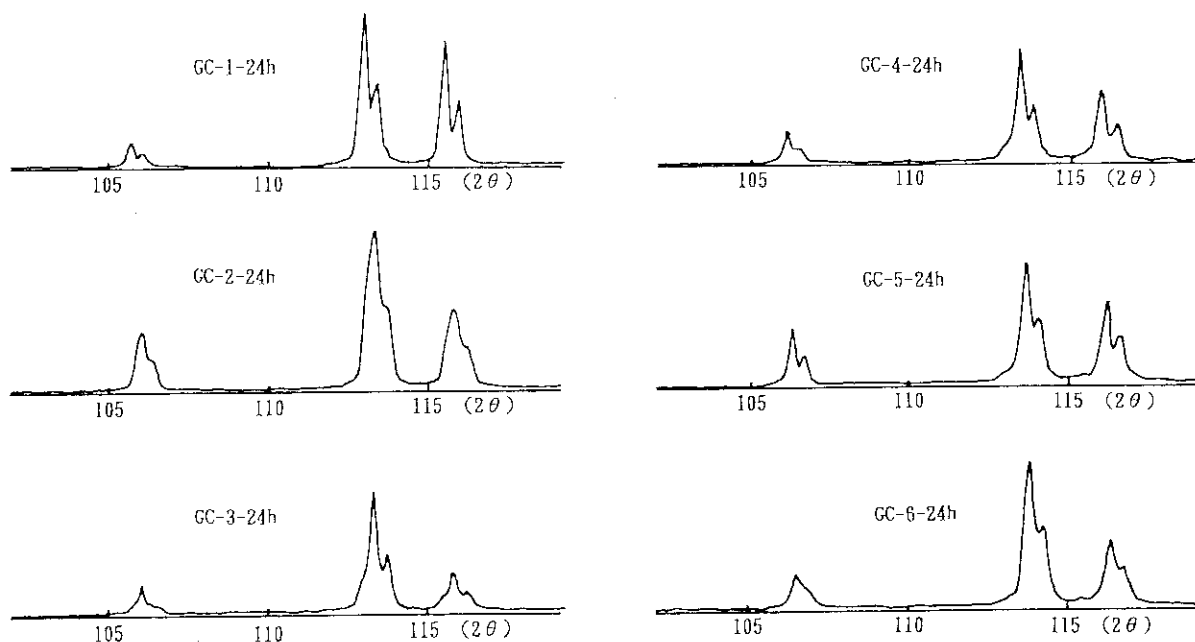


図4.13(b) X線回折パターン (1750°C, 24時間焼結体, 高角度側)

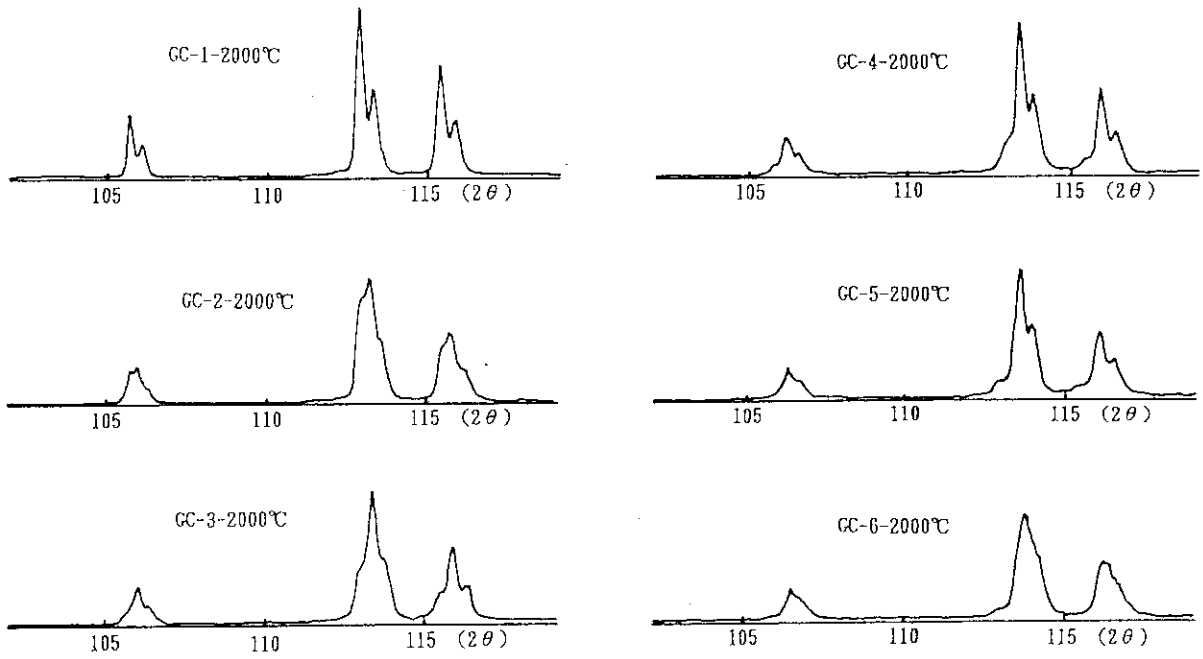


図4.13(c) X線回折パターン (2000℃, 60秒高温加熱体, 高角度側)

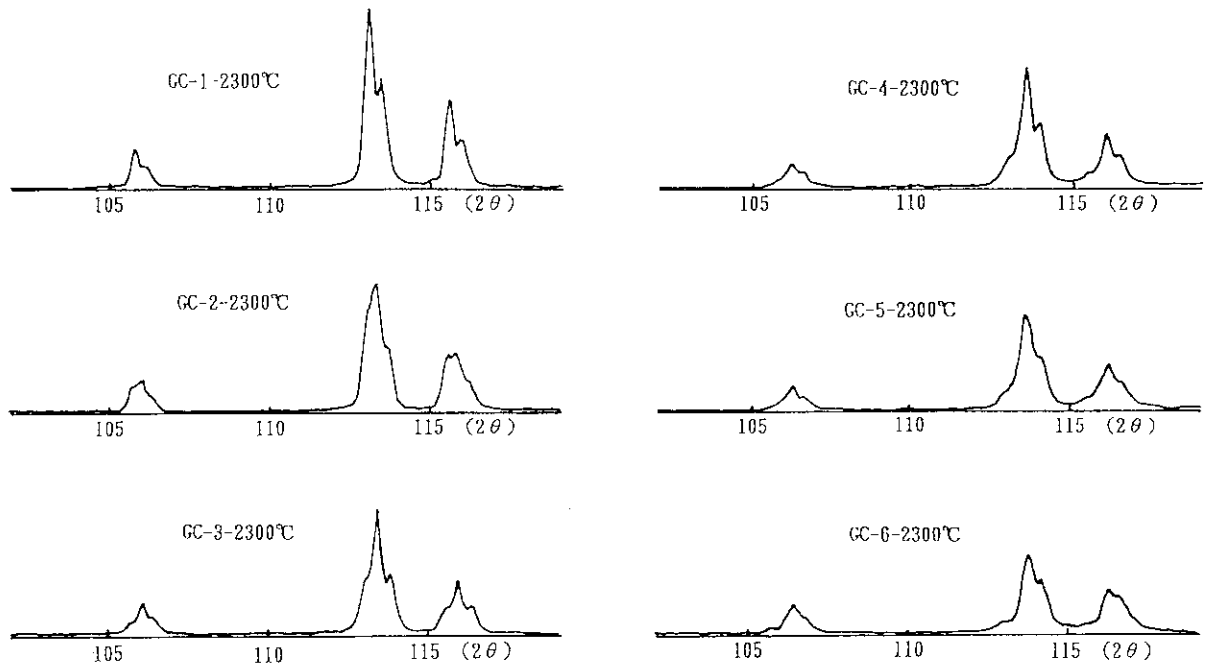


図4.13(d) X線回折パターン (2300℃, 60秒高温加熱体, 高角度側)

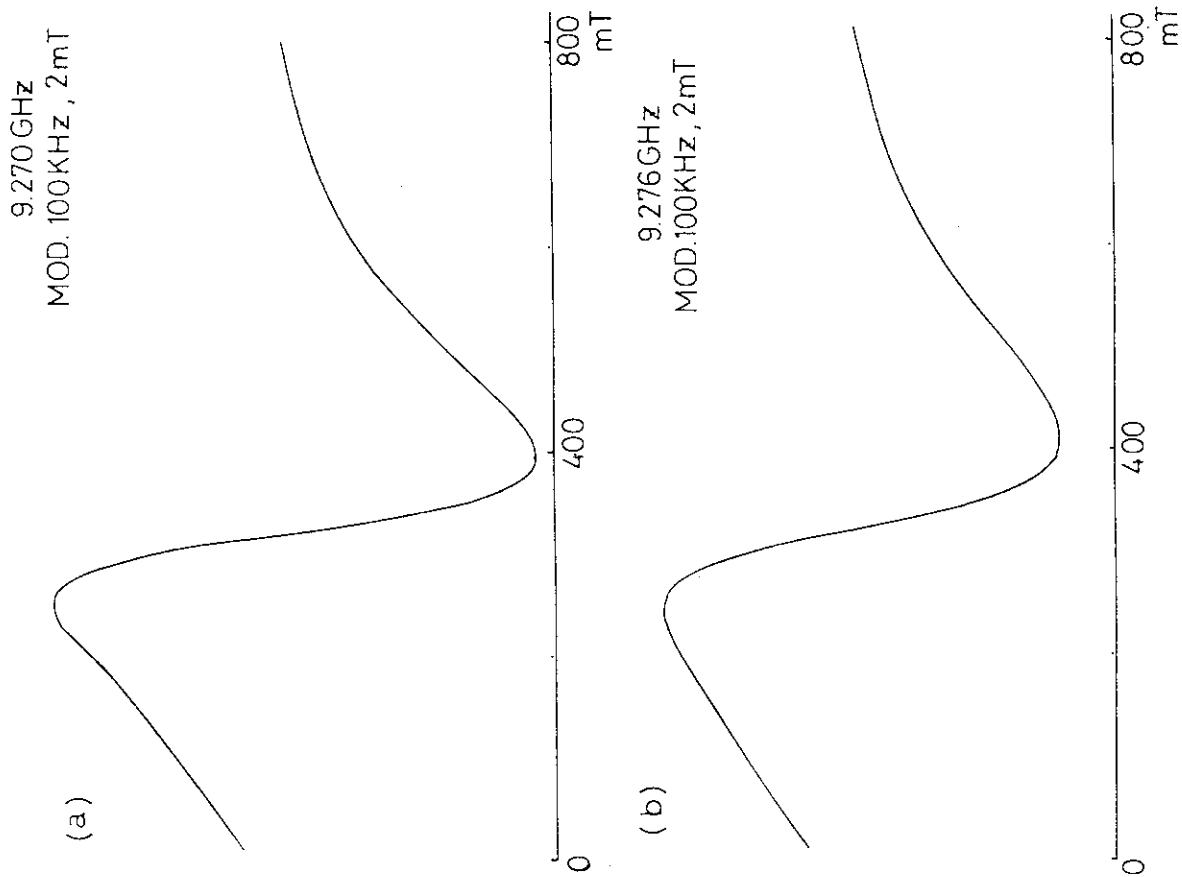


図4.15 Gd₂O₃入りUO₂の液体窒素温度におけるESRスペクトル
 (a) 2% Gd₂O₃, 2000 °C 高温加熱材
 (b) 8% Gd₂O₃, 2300 °C 高温加熱材

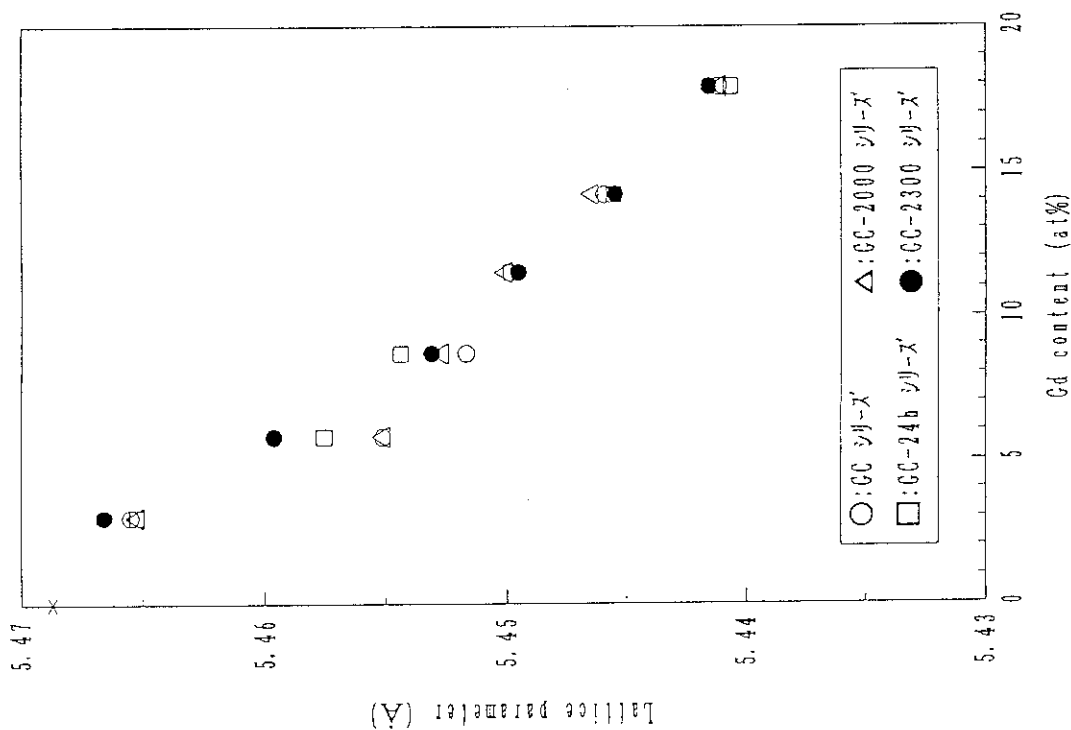


図4.14 Gd濃度に伴う格子定数の変化

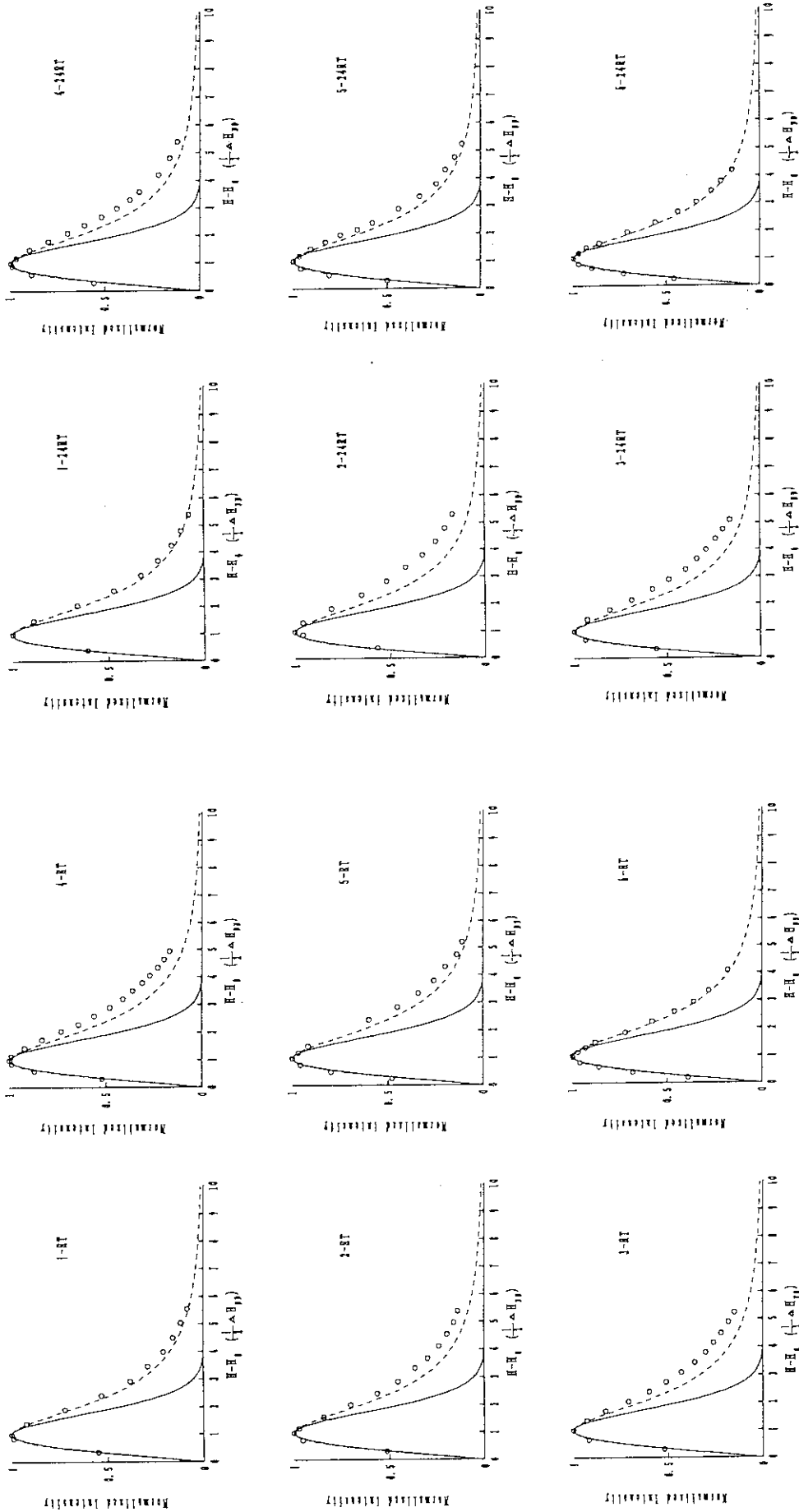


図 4.16 (a) ESR 線型解析結果

(1750 °C, 4 時間焼結体, 室温)

図 4.16 (b) ESR 線型解析結果

(1750 °C, 24 時間焼結体, 室温)

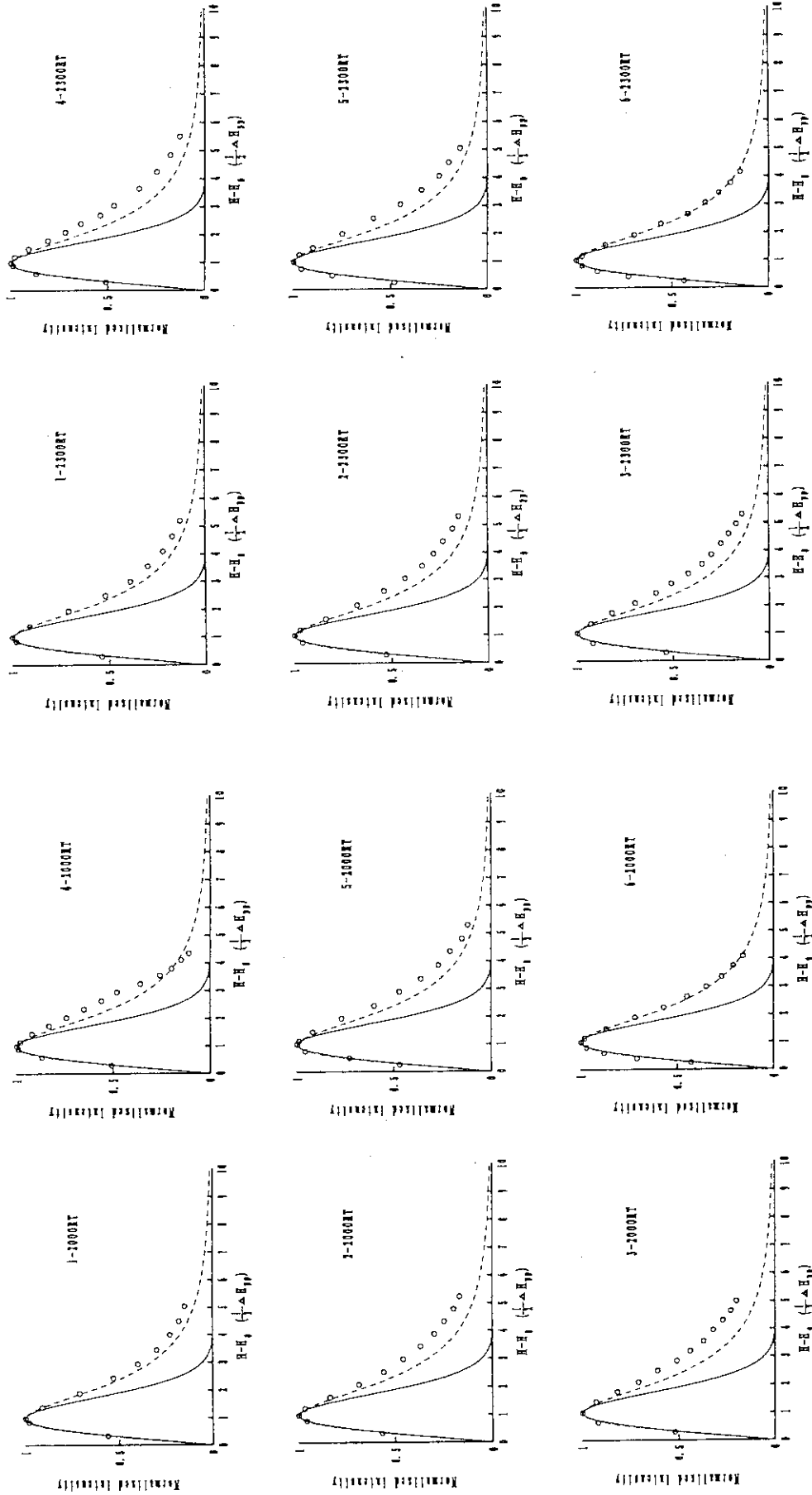


图 4.16 (c) ESR 線型解析結果

(2000 °C, 60 秒高温加熱体, 室温)

图 4.16 (d) ESR 線型解析結果

(2300 °C, 60 秒高温加熱体, 室温)

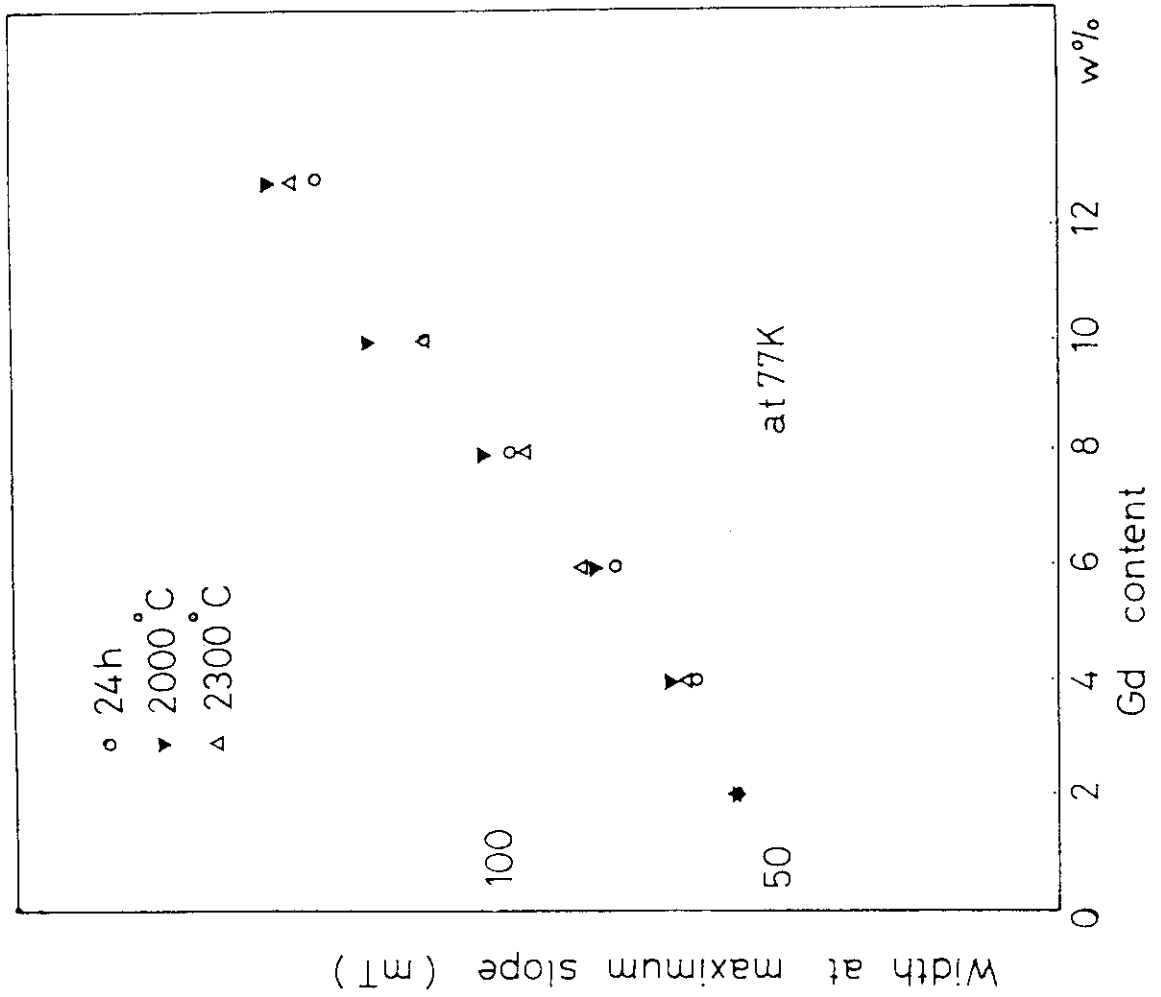


図4.17 ESRシグナルの線巾のガドリニウム濃度依存性

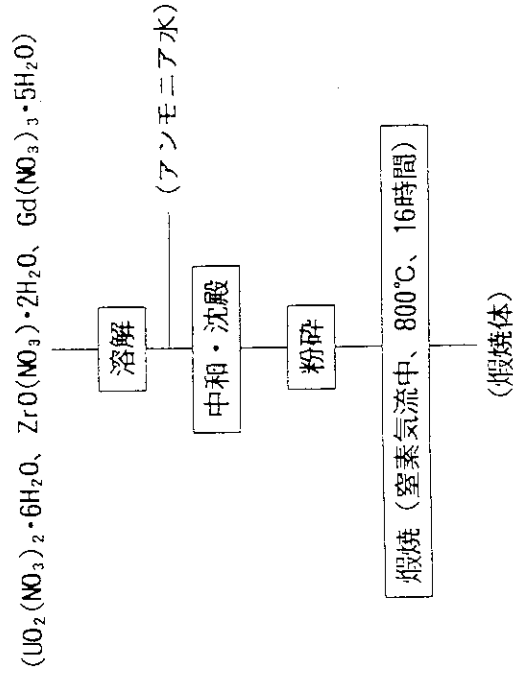


図4.18 煅焼体の作成手順

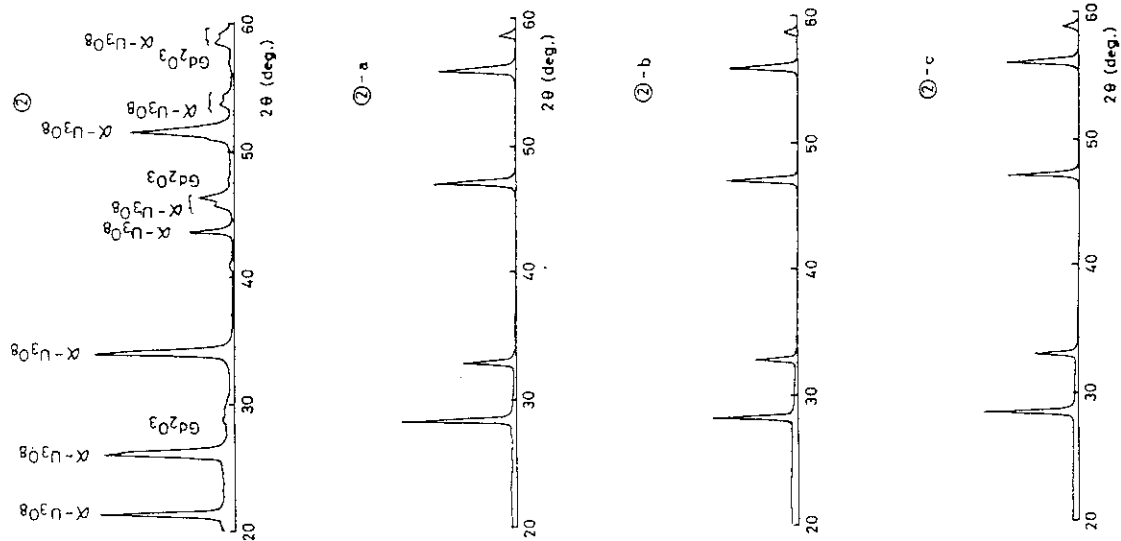


図4.19 (b) 試料2のX線回折パターン, ②: 煨焼体, ②-a: 10時間熱処理後, ②-b: 100時間熱処理後, ②-c: 200時間熱処理後。

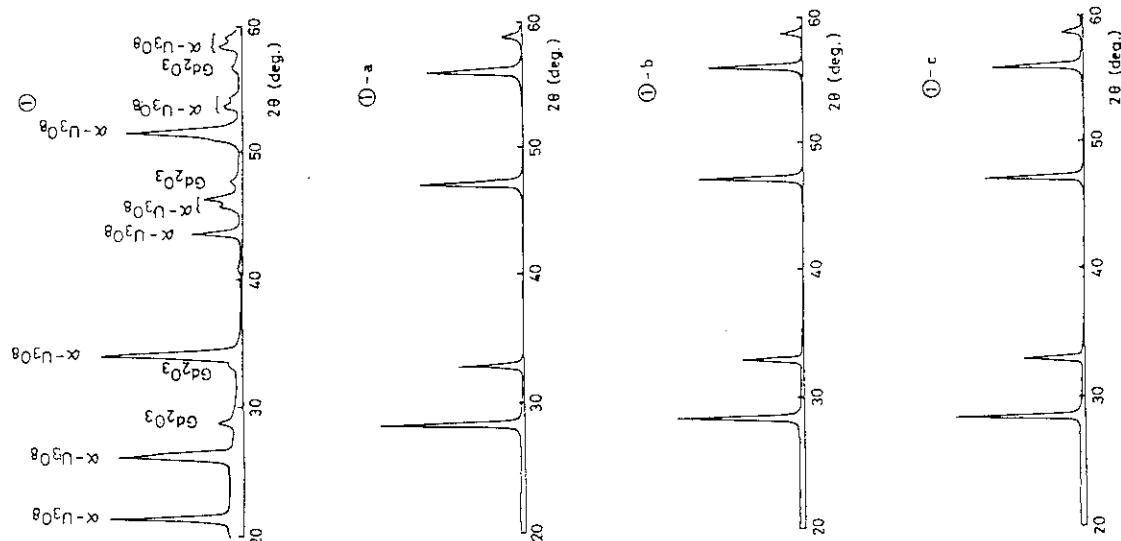


図4.19 (a) 試料1のX線回折パターン, ①: 煨焼体, ①-a: 10時間熱処理後, ①-b: 100時間熱処理後, ①-c: 200時間熱処理後。

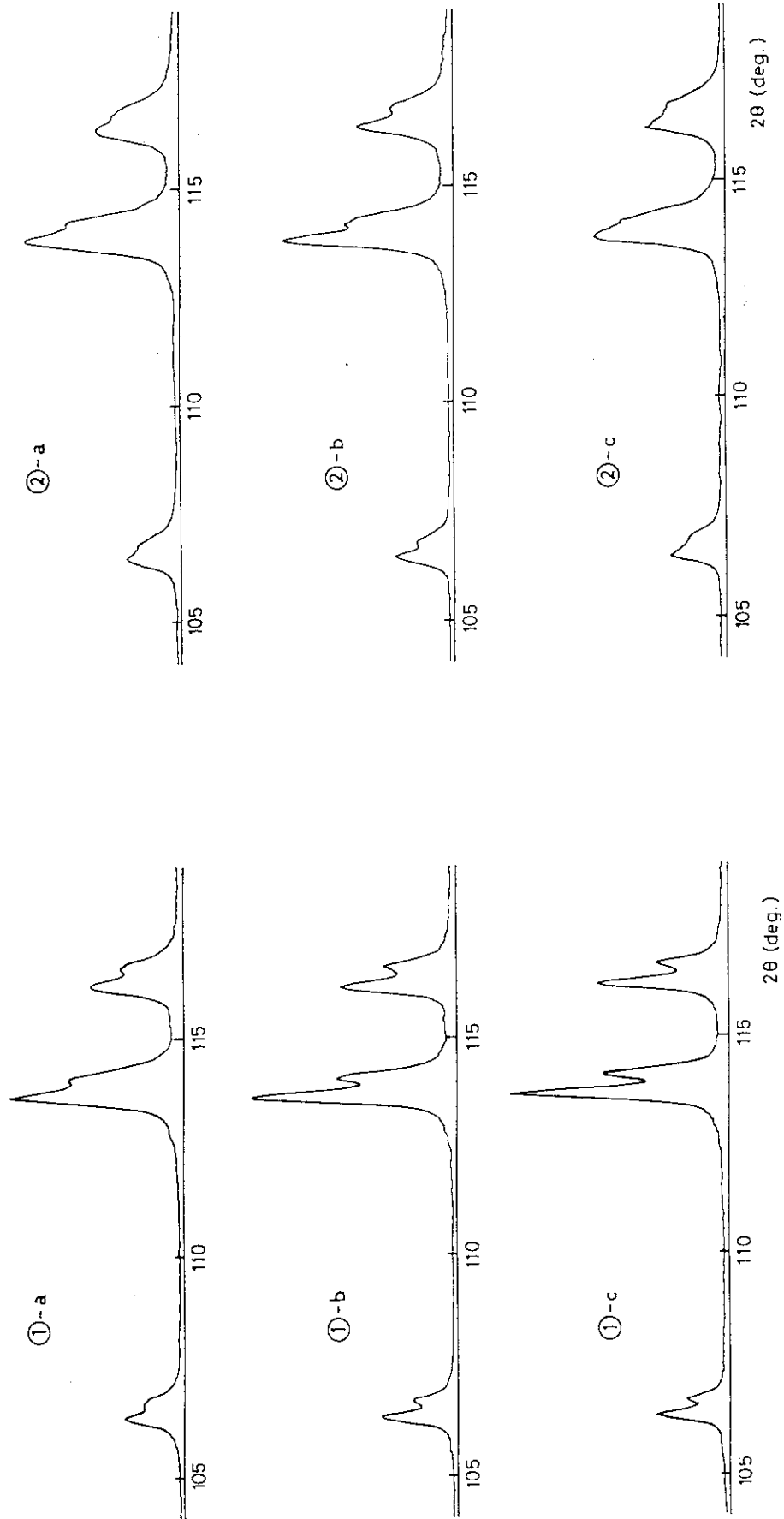


図 4.20 (a) 熱処理後の試料 1 の X 線回折パターン、
 ①-a : 10 時間熱処理後、①-b : 100 時間熱処理後、
 ①-c : 200 時間熱処理後。

図 4.20 (b) 熱処理後の試料 2 の X 線回折パターン、
 ②-a : 10 時間熱処理後、②-b : 100 時間熱処理後、
 ②-c : 200 時間熱処理後。

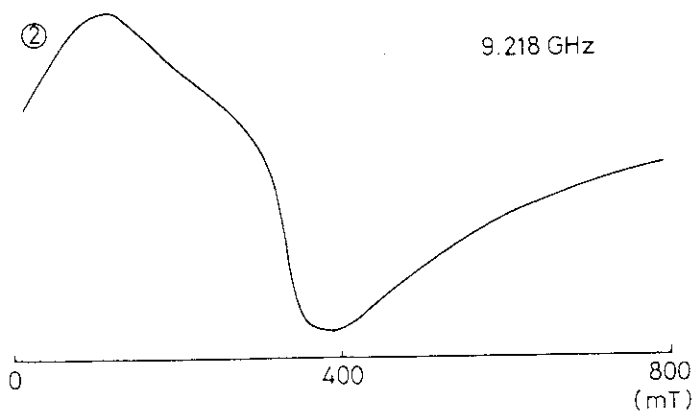
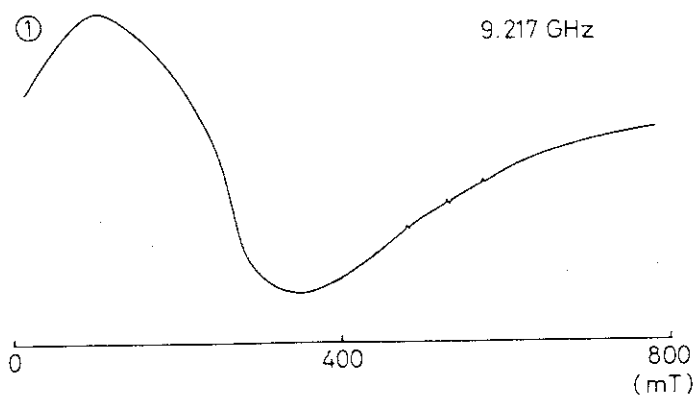


図4.21 煅焼体のESRスペクトル, 試料①: Zr/Gd = 1, ②: Zr/Gd = 2

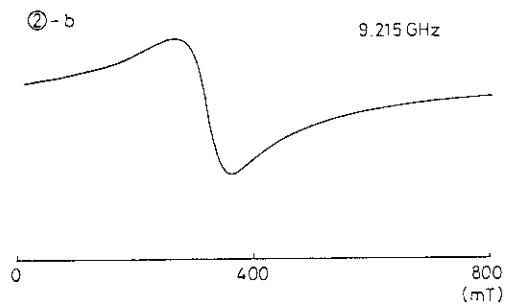
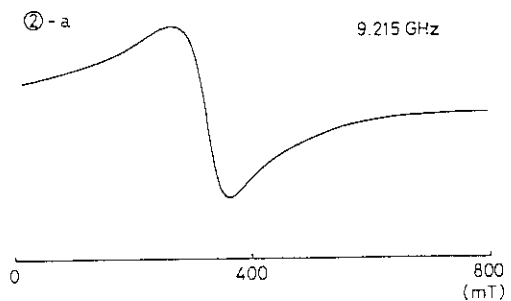
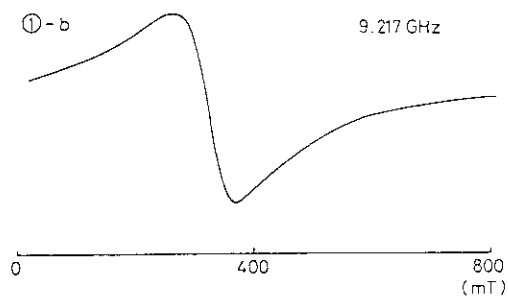
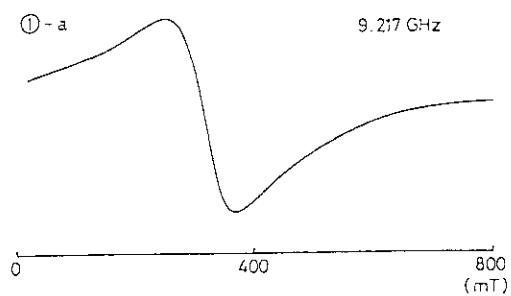


図4.22 熱処理した試料のESRスペクトル, 試料①: Zr/Gd = 1, ②: Zr/Gd = 2, 熱処理 a: 10時間, 熱処理 b: 100時間

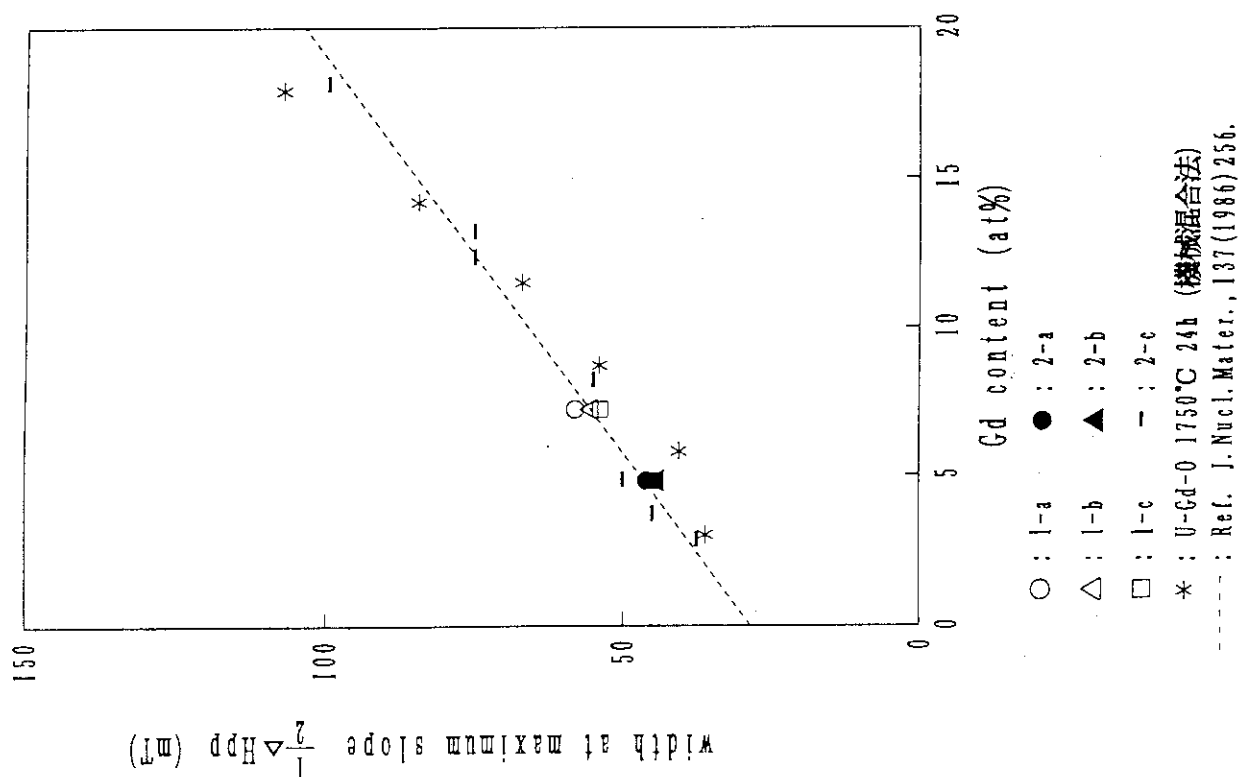


図 4.24 (a) ESR シグナルの線幅のガドリニウム濃度依存性 (室温)

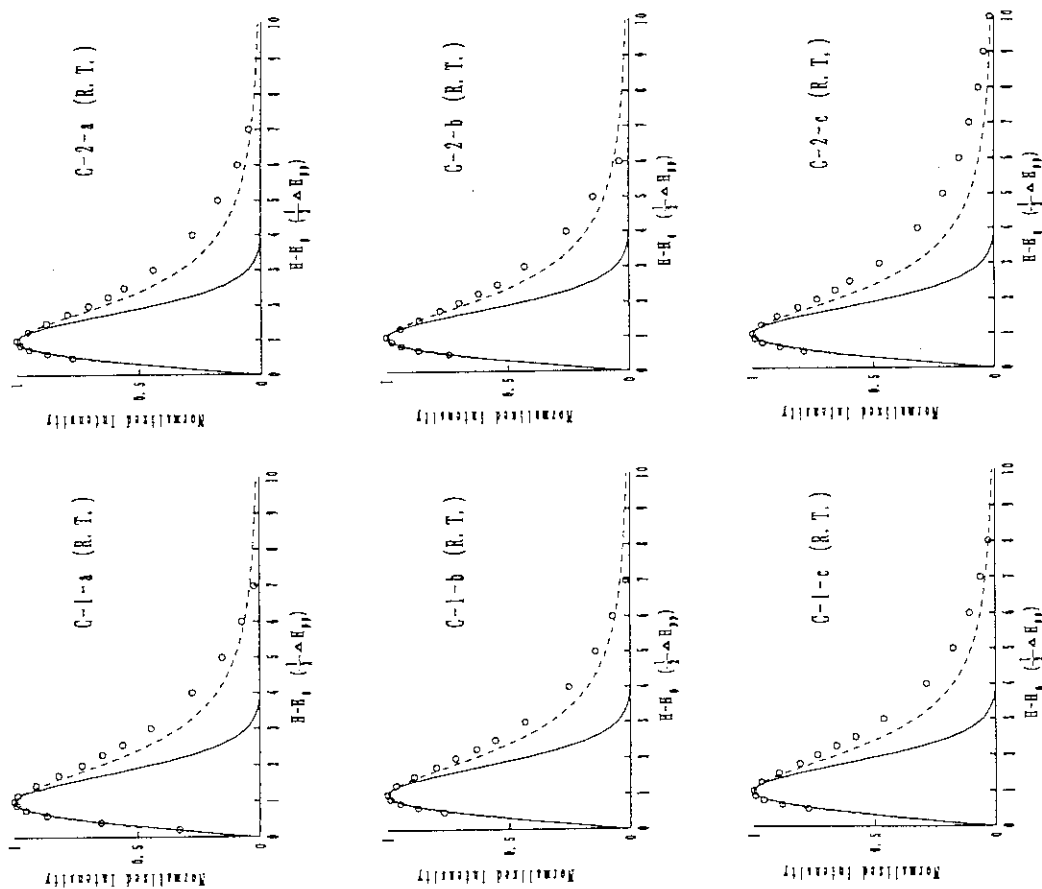


図 4.23 熱処理した試料の ESR シグナルの線型解析

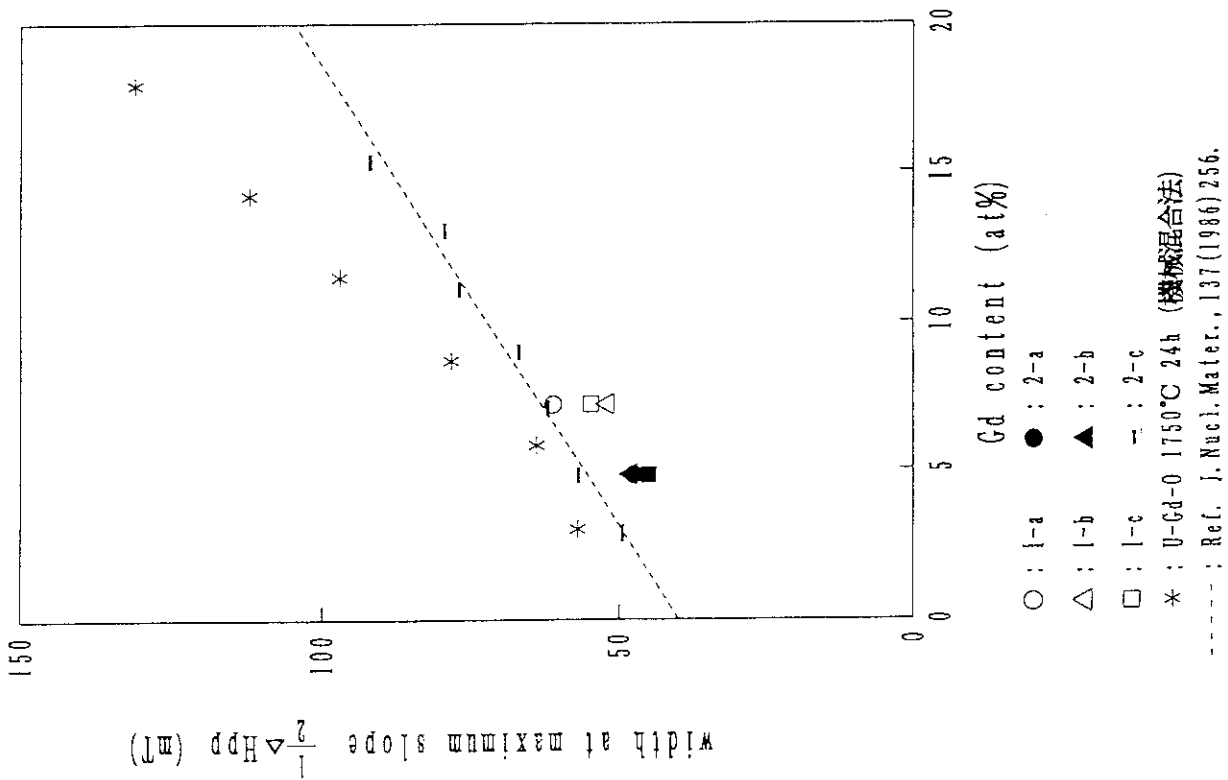


図 4.24 (b) ESR シグナルの線幅のガドリニウム濃度依存性 (液体窒素温度)

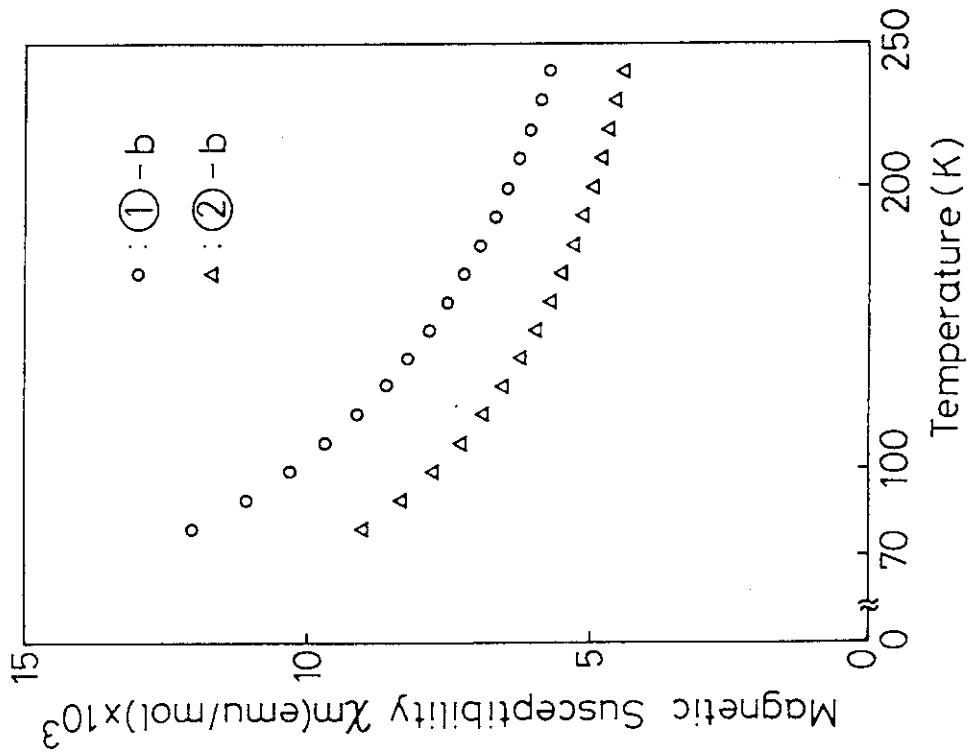


図 4.25 熱処理後の試料の磁化率の温度依存, 試料① : Zr/Gd = 1, ② : Zr/Gd = 2, 熱処理 b : 100 時間

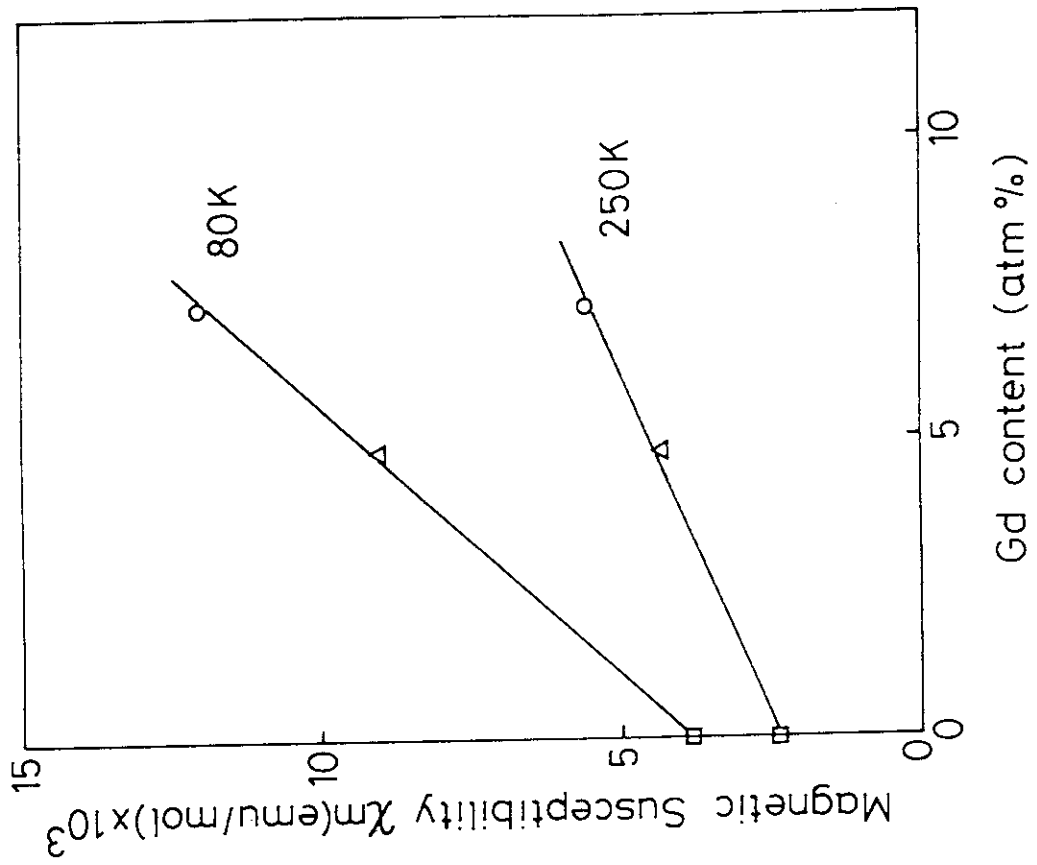


図4.26 熱処理後の試料の磁化率のガドリニウム濃度依存性

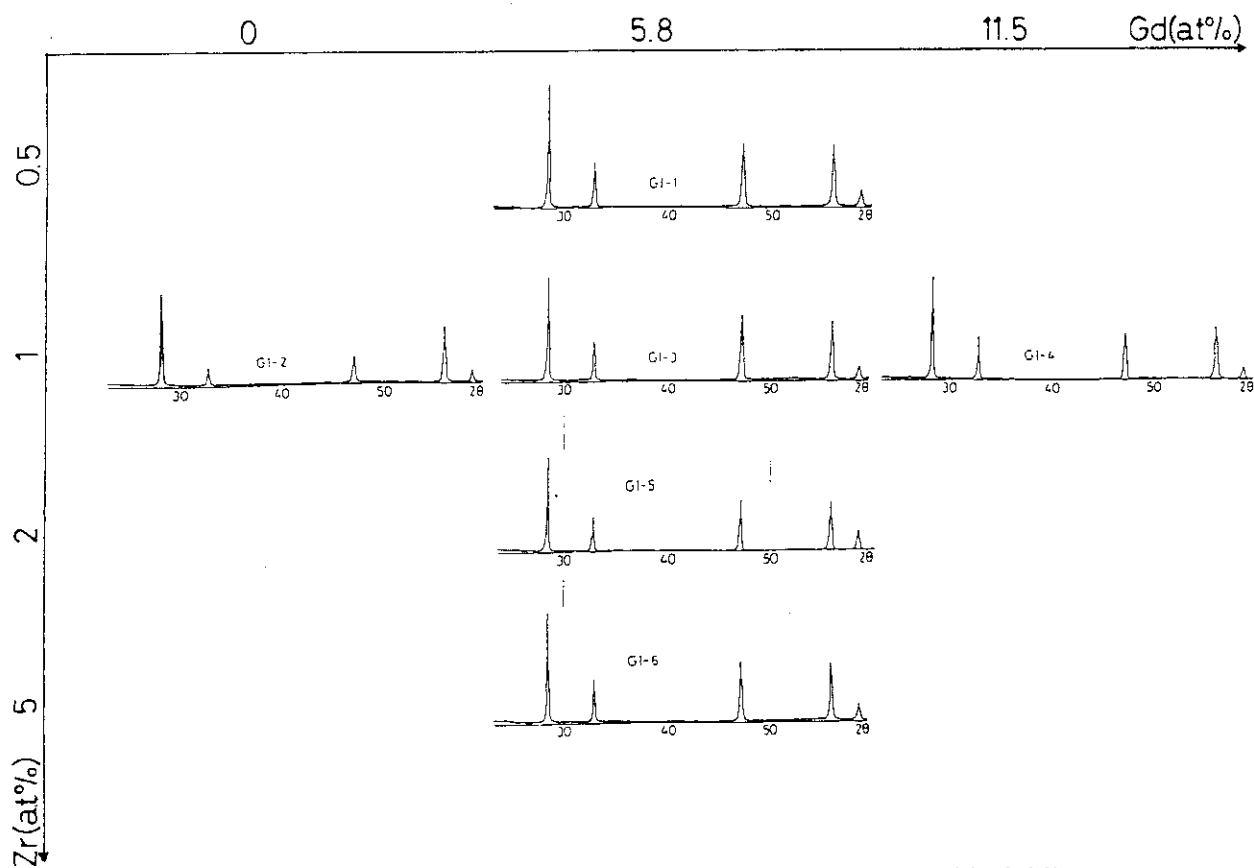


図 4.27 (a) X線回折パターン (試料 GI-1~GI-6, 低角度側)

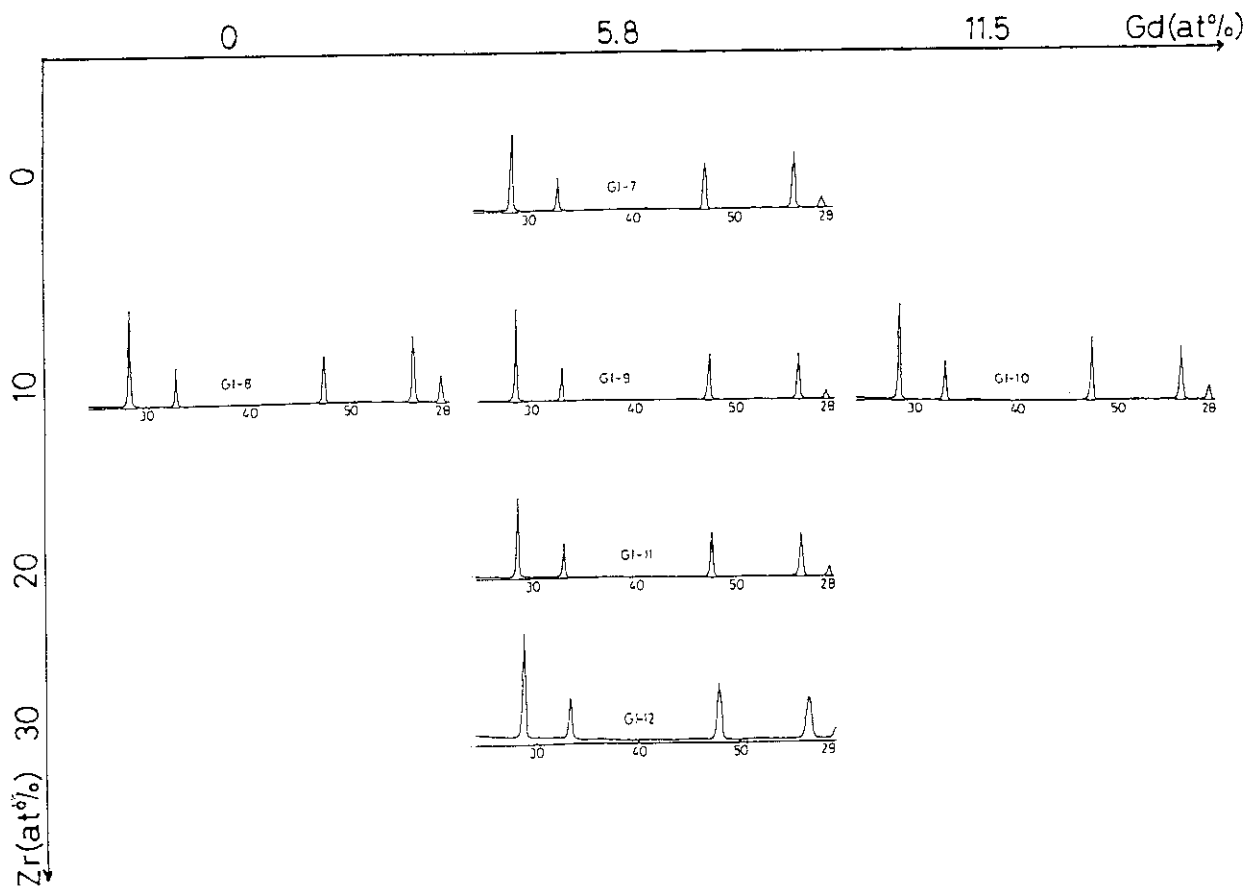


図 4.27 (b) X線回折パターン (試料 GI-7~GI-12, 低角度側)

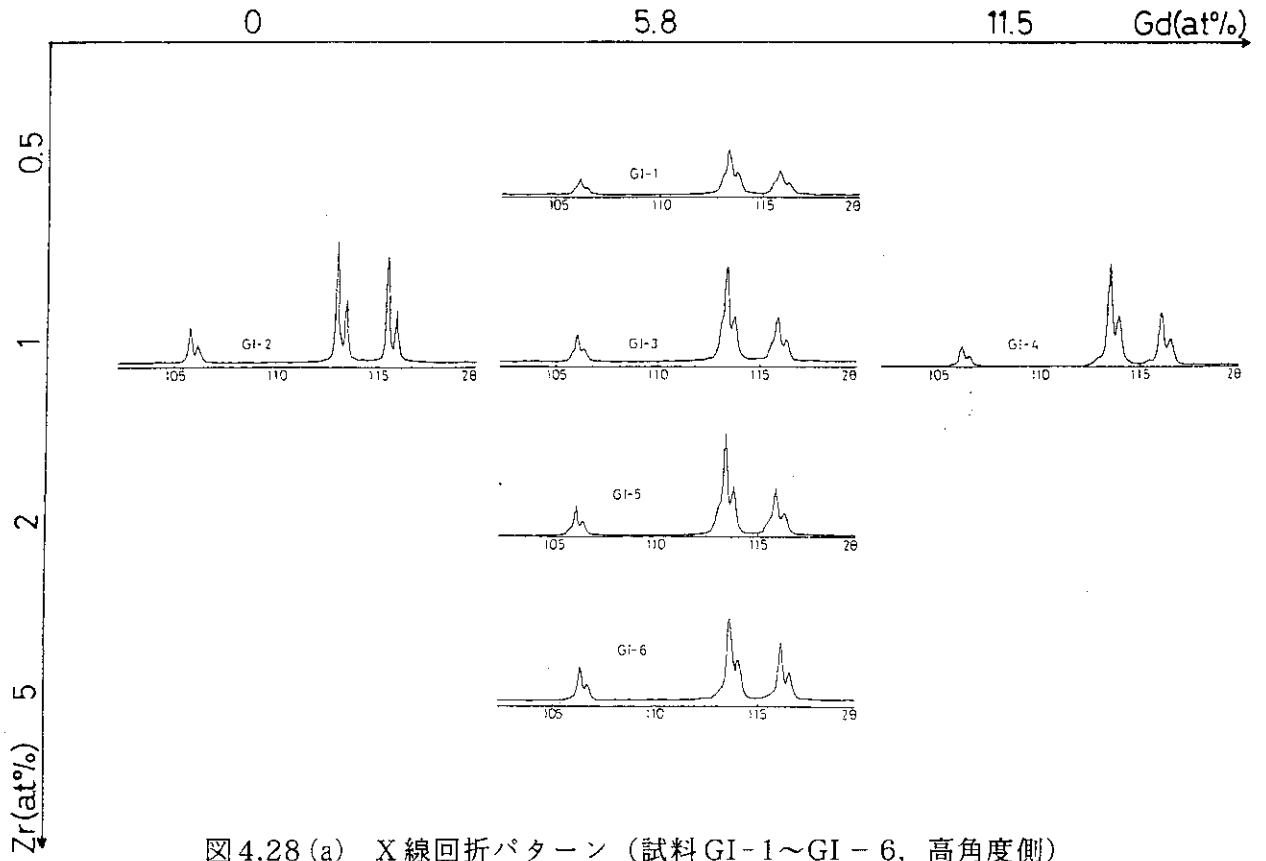


図 4.28 (a) X線回折パターン (試料GI-1~GI-6, 高角度側)

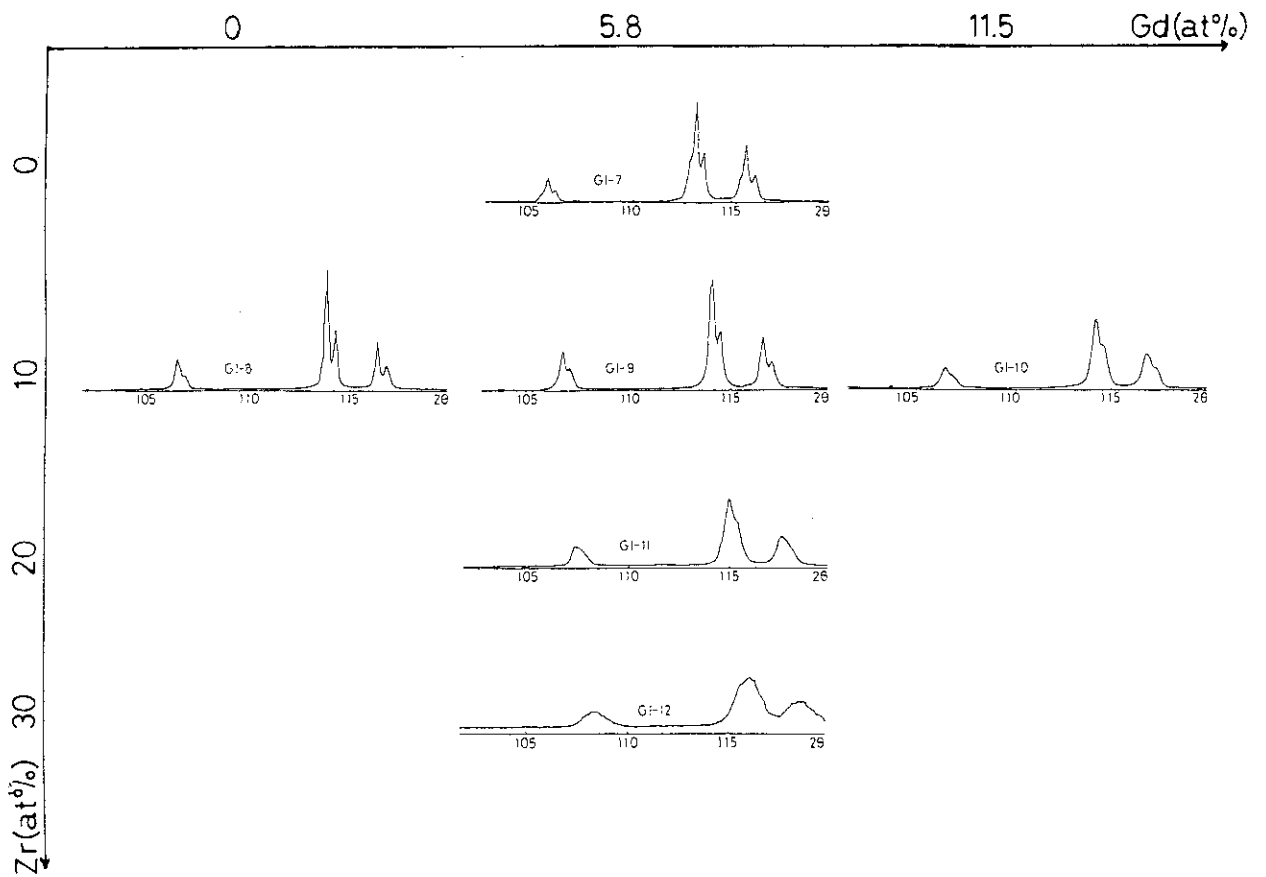


図 4.28 (b) X線回折パターン (試料GI-7~GI-12, 高角度側)

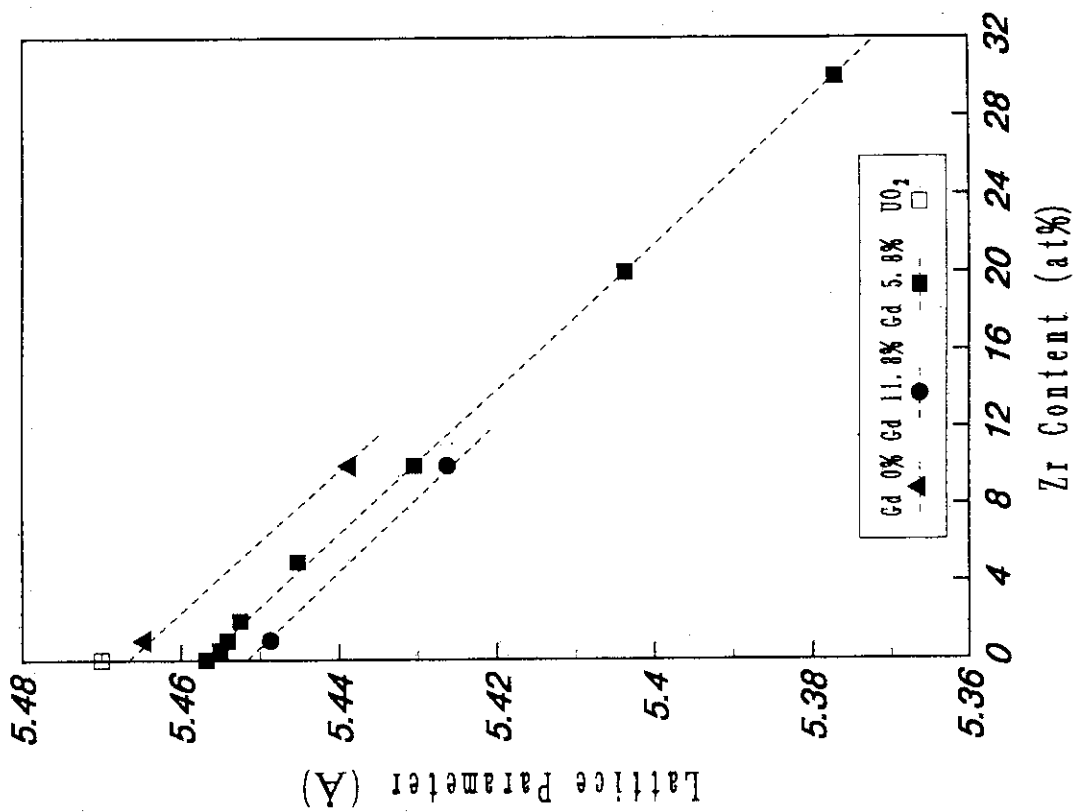


図 4.30 格子定数の Zr 濃度依存性

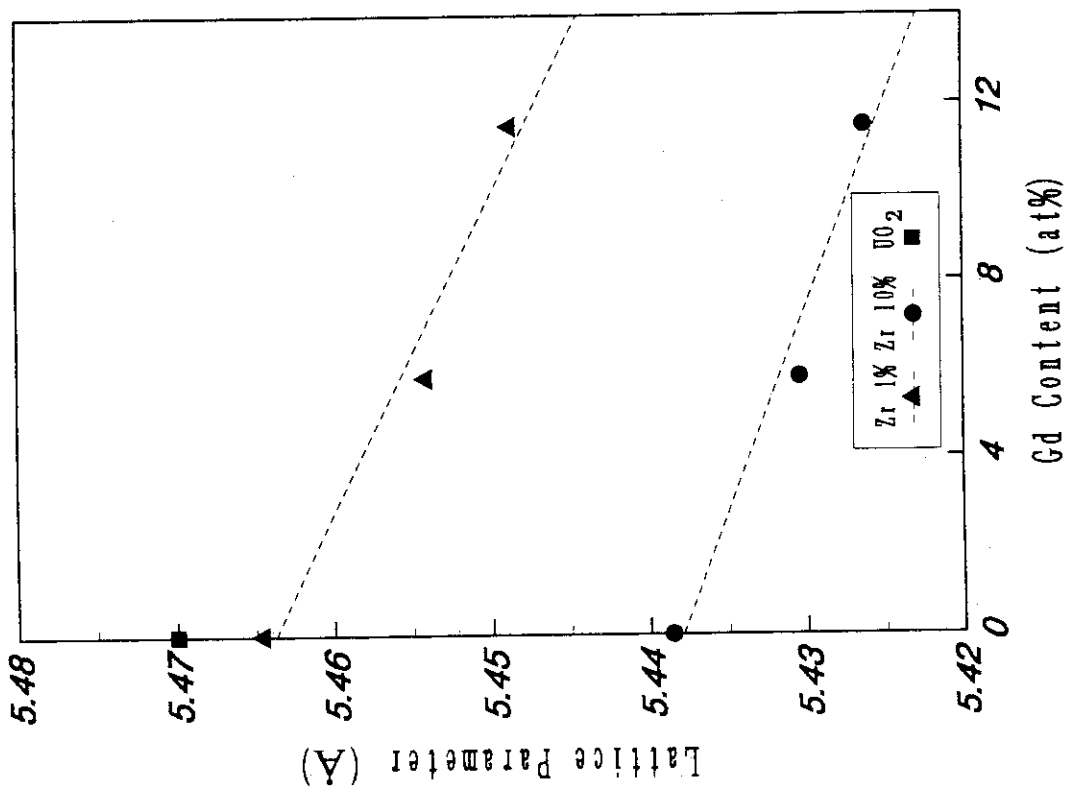


図 4.29 格子定数の Gd 濃度依存性

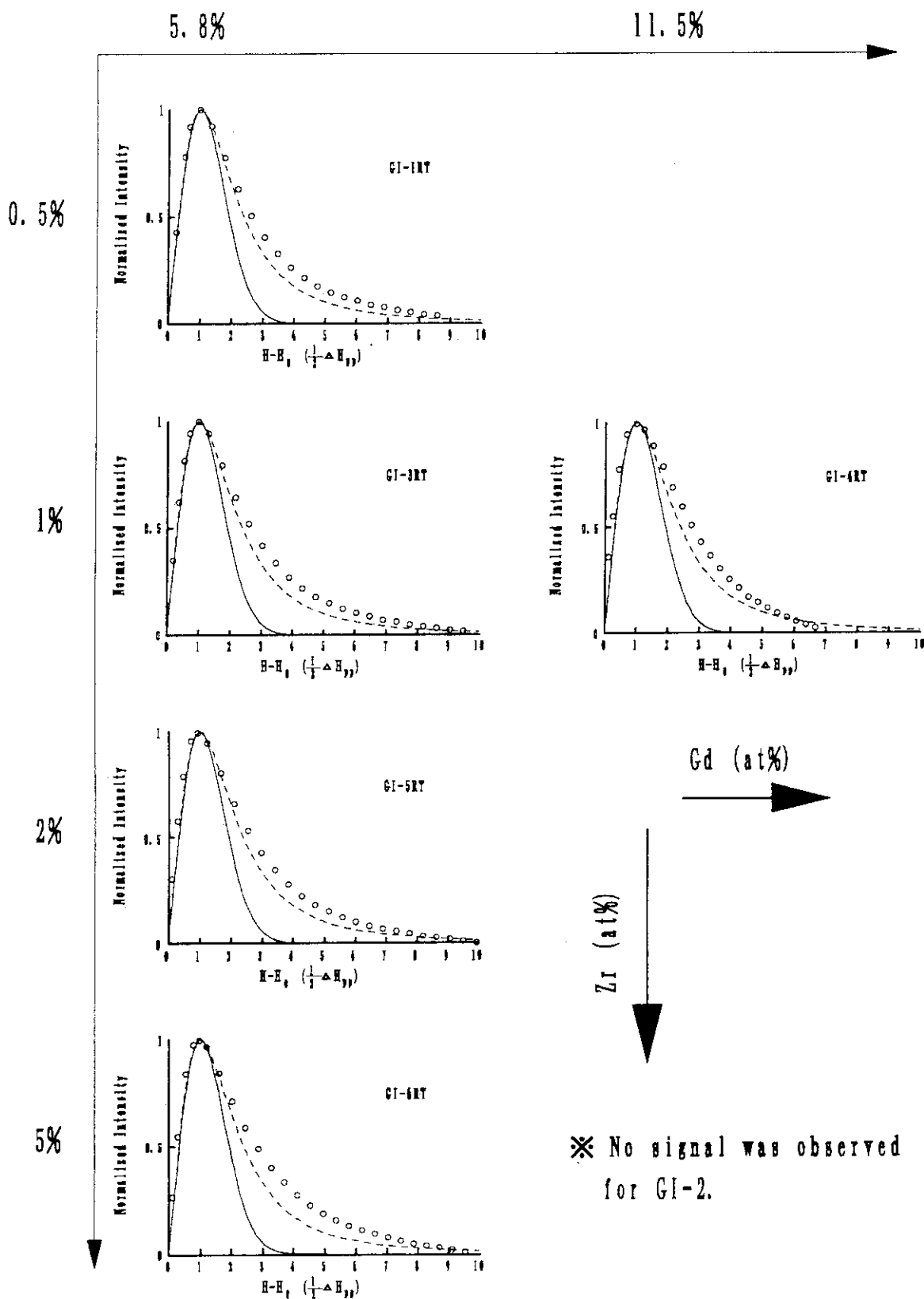


図 4.31 (a) ESR 線型解析結果 (GI-1~GI-6, 室温)

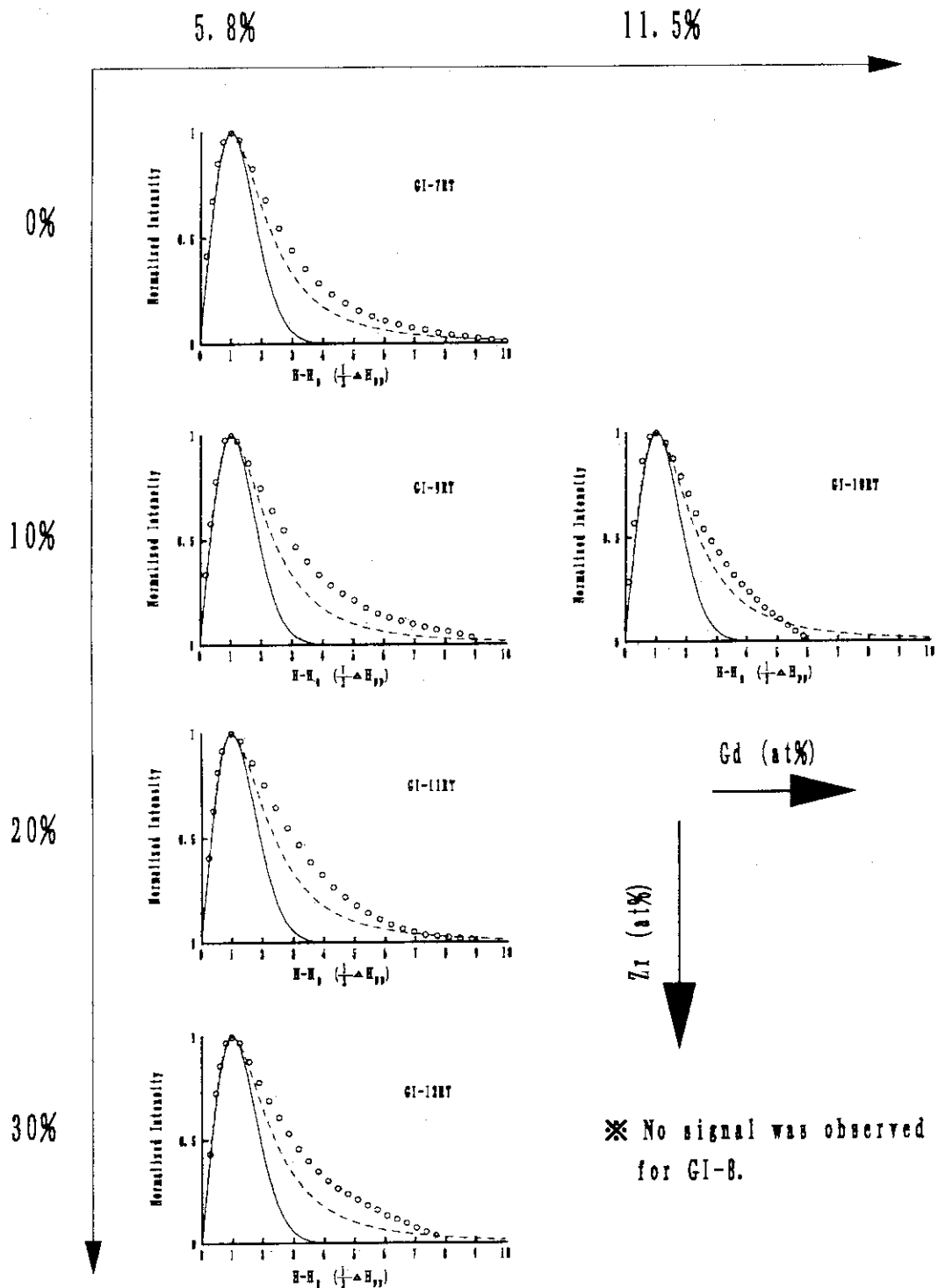


図4.31 (b) ESR線型解析結果 (GI-7~GI-12, 室温)

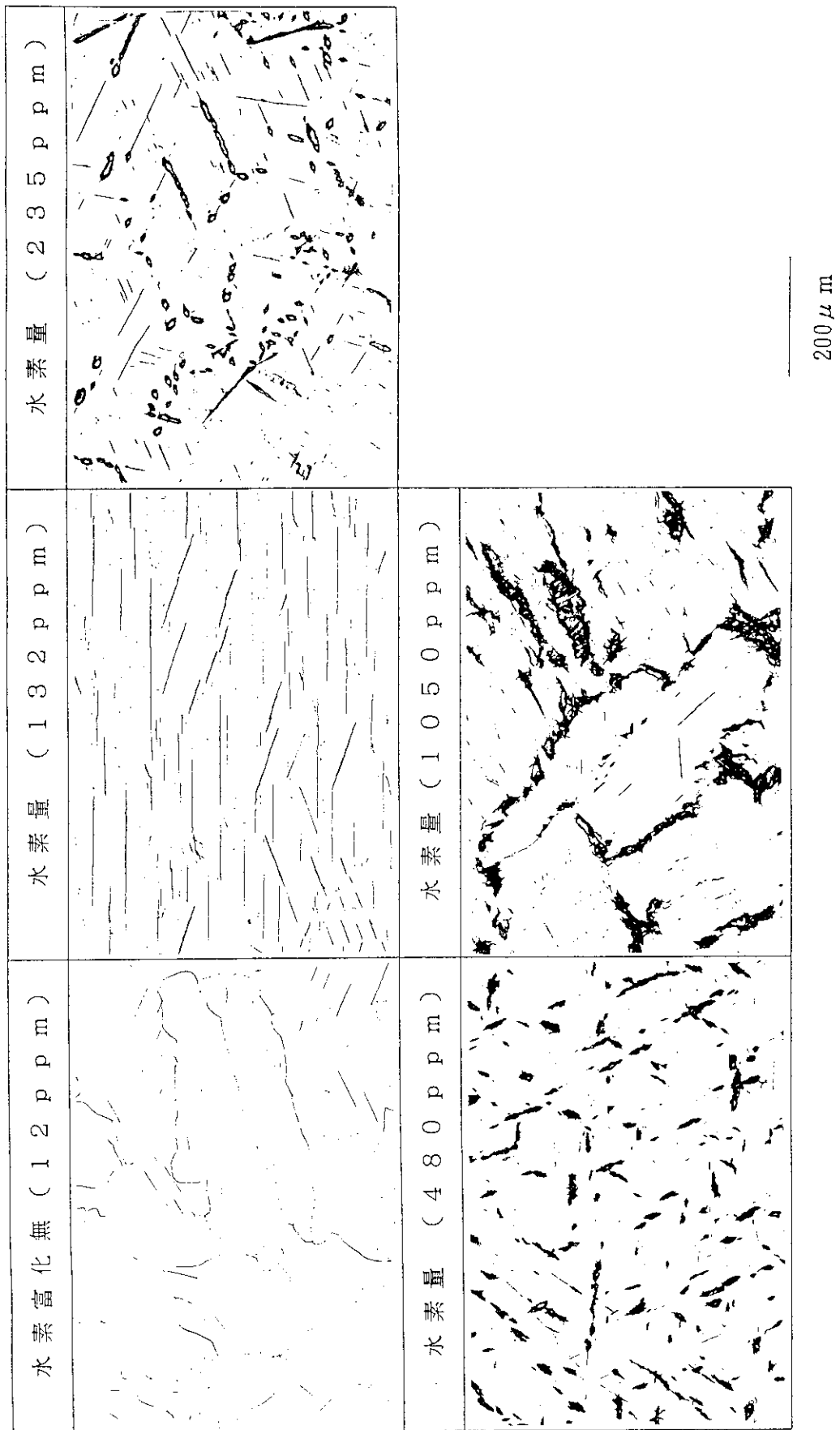


図4.32 水素富化Zrの金相写真

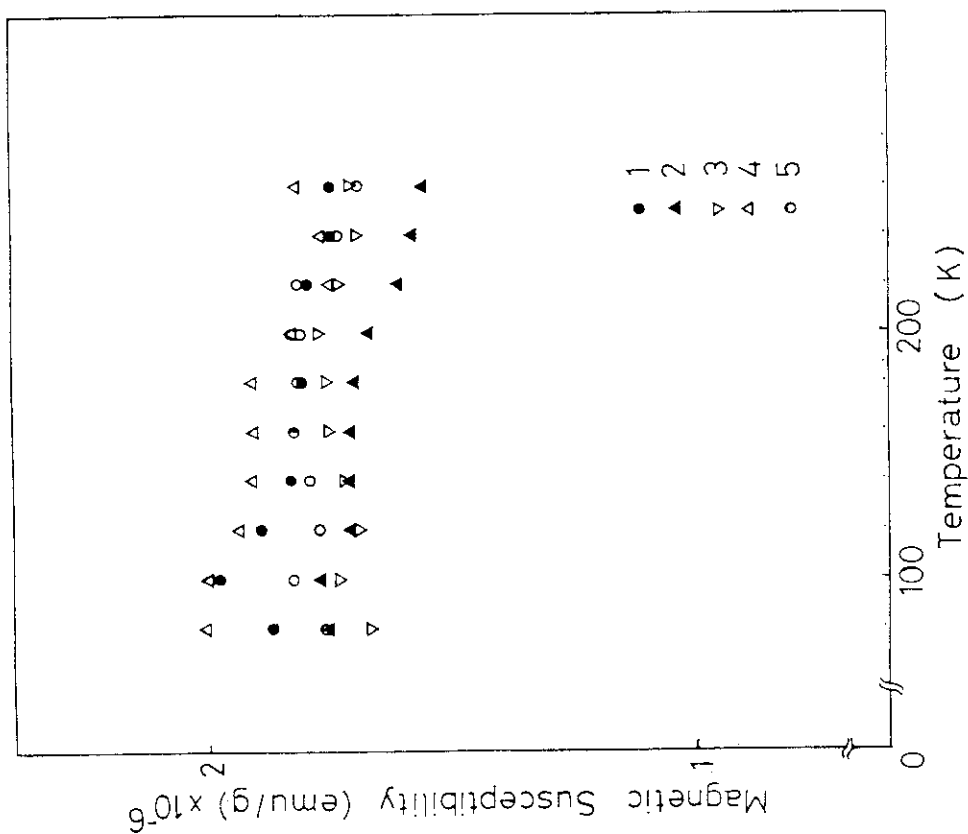


図4.33 水素富化Zrの磁化率の温度依存性

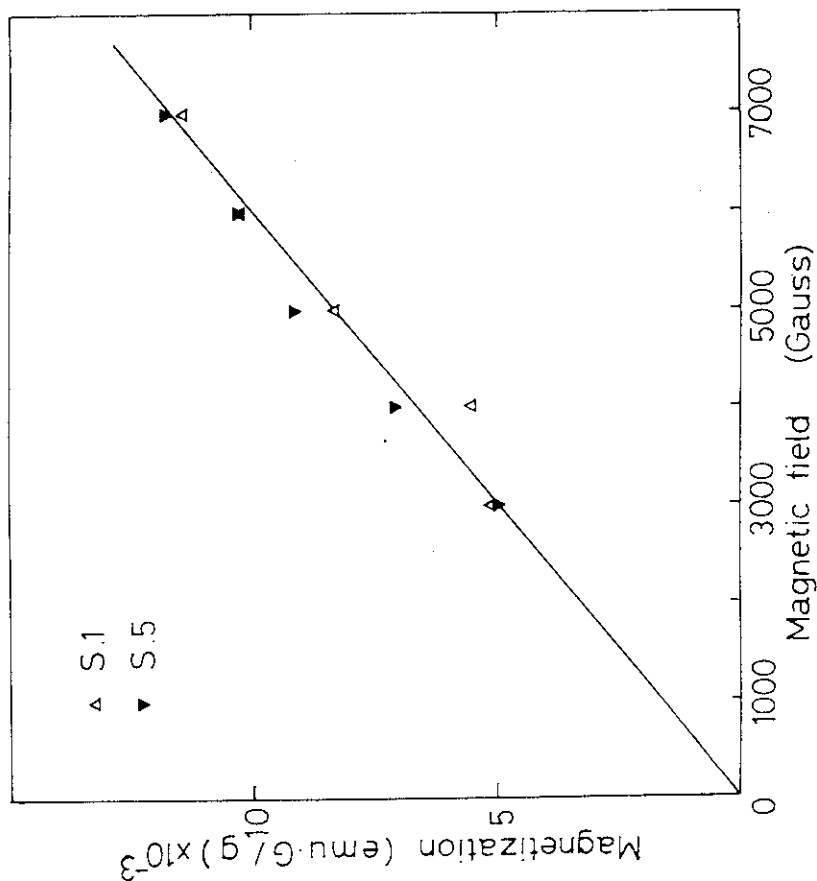


図4.34 水素富化Zrの磁化の磁場依存性

5. 水蒸気中でのCsOHと炉心材料との反応

5.1 はじめに

軽水炉で事故が発生した場合、漏出した冷却水は気化して水蒸気となり原子炉構造材を腐食させる。さらに、炉心が損傷を受けた場合には、セシウム、ヨウ素、テルル等の揮発性、腐食性の核分裂生成物（FP）が冷却水中に混入し、原子炉構造材の腐食が促進されると考えられる。1979年にアメリカ、スリーマイルアイランド2号炉で起こった事故においても、このFPを含む水蒸気による原子炉構造材の腐食が報告されている¹⁾。この様なことから、原子炉構造材の腐食に及ぼすFPの影響を明かにすることは、軽水炉事故時の炉内FP挙動解析、評価において重要な検討課題となる。

一方、事故時には放射性のFPの原子炉サイト外への放出という問題も重要な検討課題となる。前述のスリーマイルアイランド2号炉の事故においても揮発性のFPの原子炉サイト外への放出が確認されている。しかし、その放出量は予想よりも少なかったことが報告されている¹⁾。その原因としては、FPを含む水蒸気による原子炉構造材の腐食反応でFPが構造材に付着したことが考えられる。このように、FPを含む水蒸気による原子炉構造材の腐食挙動は、事故時の放射性核種の原子炉サイトからの放出、及び事故後の原子炉施設の除染、撤去等の処理という観点からも重要となる。

水蒸気による各種金属材料の腐食についてはこれまでに多くの研究が行われており²⁾、原子炉構造材料についても水蒸気中及び高温水中での腐食について多くの研究がある³⁾⁴⁾。しかし、セシウム、ヨウ素といったFPを含む水蒸気中での金属材料の腐食についての研究はこれまであまり行われておらず、軽水炉事故時の炉内構造材の挙動解析、評価にとって十分なものとは言えない。

そこで本研究では、FPを含む水蒸気中での原子炉構造材料の腐食挙動を明かにすることを目的とし、実験的解析的研究を行った。原子炉構造材料としては蒸気発生器等の材料として用いられている高クロムニッケル合金（インコネル690、インコネル600、コロネル230）及び原子炉構造材料として最も一般的に用いられているステンレス鋼（SUS-304L）を試料とし、また、FPとしては腐食性のセシウム（CsOH）⁵⁾を用いて、セシウムを含む水蒸気中での腐食実験を行った。また、腐食後の試料は以下に示す方法で分析及び観察を行った。

1. 反応酸素量測定
2. 走査型電顕（SEM）による表面反応層の観察
3. X線マイクロアナライザー（EPMA）による表面反応層中の元素分析
4. X線回折（XRD）による腐食生成物の同定
5. イオンマイクロアナライザー（IMA）による表面反応層中の元素分析

以上の結果を基に、水蒸気中でのCsOHと原子炉構造材料との反応について検討した。

5.2 実験

5.2.1 腐食実験

本実験では、原子炉構造材料として蒸気発生器等の材料として用いられている高クロムニッケル合金インコネル690を試料として用いた。その組成を表5.1に示す。試料は7mm x 4mm x 0.5mm程度の大きさに切り出し、最終的に0.3μmアルミナ粒子で表面研磨したものをを用いた。また、腐食溶液はCsOH水溶液とし、その濃度は0から100mM (mmol/l)のものを用いた。

次に、腐食実験は以下のような方法で行った。腐食実験装置の概略を図5.1に示す。まず、ステンレス鋼(SUS-304L)製の反応管内上部に試料を、反応管内底部に腐食液をセットし、反応管内を1気圧のArに置換した後、反応管を密封した。この反応管を上下2段の電気炉から成る加熱装置にセットし、試料を700~900℃、腐食液を110℃に加熱して最大42日まで腐食実験を行った。この方法により試料はCsを含む1.4気圧の水蒸気中で腐食されることになる。

また、他の原子炉構造材料として、インコネル690と同様に蒸気発生器等の材料として用いられている高クロムニッケル合金インコネル600、コロネル230及び原子炉構造材料として最も一般的に用いられているステンレス鋼SUS-304Lについても同様の腐食実験を行った。これらの材料の組成を表5.1に示す。

5.2.2 分析及び観察

腐食後の試料について、次のような分析及び観察を行った。

1. 反応酸素量測定
2. 走査型電顕(SEM)による表面反応層の観察
3. X線マイクロアナライザー(EPMA)による表面反応層中の元素分析
4. X線回折(XRD)による腐食生成物の同定
5. イオンマイクロアナライザー(IMA)による表面反応層中の元素分析

5.3 結果

5.3.1 反応酸素量

インコネル690について、反応酸素量の測定結果の一例を図5.2及び図5.3に示す。図5.2はCsOH濃度0mMの腐食溶液での各温度における反応酸素量であり、図5.3は温度850℃での各CsOH濃度における反応酸素量である。図5.2より反応酸素量は温度と共に増加し、また図5.3より反応酸素量はCsOH濃度と共にわずかに増加することがわかる。また、いずれの腐食条件でもCsOHの影響は反応の初期段階でのみ観察された。反応酸素量と時間の両対数プロットがほぼ傾き1/2の直線となることより、反応は次式の放物線則に従うことがわかる。

$$W^2 = K_p t \quad \dots (1)$$

W : 反応酸素量 [kgm²]

K_p : 反応速度定数 [kg²m⁴s⁻¹]

t : 反応時間 [s]

各腐食条件について反応速度定数 K_p を求めアレニウスプロットした結果を図5.4に示す。図5.4より、低温では CsOH の影響が見られ、 CsOH によって反応酸素量が増加するが、高温では CsOH の影響はほとんど無いことがわかる。また、 K_p のアレニウスプロットがよい直線性を示すことより、

$$K_p = K_0 \exp(-Q/RT) \quad \dots (2)$$

K_0 : 定数

Q : 活性化エネルギー

R : 気体定数

T : 絶対温度

として反応の活性化エネルギー Q を求めると以下のようなになる。

$$\text{CsOH濃度 } 0 \text{ mMの場合: } Q = 187 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CsOH濃度 } 100 \text{ mMの場合: } Q = 170 \text{ kJ/mol}$$

CsOH 濃度 0 mM 、 100 mM いずれの場合もほぼ同様の活性化エネルギーが得られた。

次に、インコネル600、コロネル230、SUS304Lの材料についての反応酸素量の結果を図5.5にまとめて示す。図5.5より、今回の腐食条件での各材料の耐腐食性はインコネル690 > コロネル230、インコネル600、SUS304Lの順で高いことがわかる。また、反応速度定数 K_p のアレニウスプロットを図5.6に示す。各材料について、反応の活性化エネルギー Q は以下のようなになる。

$$\text{インコネル600 } \text{CsOH濃度 } 0 \sim 100 \text{ mMの場合: } Q = 104 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{コロネル230 } \text{CsOH濃度 } 0 \text{ mMの場合: } Q = 238 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CsOH濃度 } 100 \text{ mMの場合: } Q = 221 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{SUS304L } \text{CsOH濃度 } 0 \text{ mMの場合: } Q = 209 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CsOH濃度 } 40 \text{ mMの場合: } Q = 233 \text{ kJ/mol}$$

5.3.2 表面反応層の観察及び分析

[インコネル690]

まず初めに、腐食表面のSEM観察の結果を図5.7に示す。 CsOH 濃度 0 mM の場合は、表面に一様な反応層が形成されているのに対し、 CsOH 濃度 100 mM の場合は、その反応層の上に新たな粒状生成物が形成されているのがわかる。次にこの腐食表面のEPMA分析の結果を図5.8に示す。これより、表面の一様な反応層には Cr が、その上に形成される粒状生成物には Fe 、 Ni が多く存在することがわかる。また、腐食表面には Ti の小さな析出物が点在し、その近傍に Cs が多く存在することがわかった。次に、表面反応層断面のSEM/EPMAの分析結果を図5.9、図5.10に示す。 CsOH 濃度 0 mM 、 100 mM いずれの場合も表面反応層の厚さは数 μm 程度であり、 Cr が多く存在していることがわかる。また、 CsOH 濃度 100 mM の場合は表面反応層外側に Ni 、 Fe を多く含む生成物が形成され、その一部は剝離していることが観察された。次に、表面反応層のIMA分析結果を図5.11に示す。ここで横

軸の sputter time は試料表面からの深さに対応する。CsOH 濃度 0 mM の場合、Cr、O が表面反応層中に濃縮されており、Ni は表面反応層内側（母相側）に濃縮し、外側（試料表面側）で減少していることがわかる。また、Fe は表面反応層外側でわずかに濃縮し、Ti は表面反応層中に一様に分布しているのがわかる。一方、CsOH 濃度 100 mM の場合、Cr、O は CsOH 濃度 0 mM の場合と同様の傾向を示すが、Ni、Fe、Ti については表面反応層外側で多く濃縮していることがわかる。また、Cs も表面反応層外側で濃縮していることがわかる。次に、表面反応層の XRD 分析結果を図 5.12 に示す。CsOH 濃度 0 mM、100 mM いずれの場合もほぼ同様な結果が得られ、表面反応層中には主に $(Cr, Fe)_2O_3$ 、 $(Ni, Cr, Fe, Mn)_3O_4$ （スピネル）の複合酸化物が形成されていることがわかった。

[インコネル 600]

インコネル 690 と比較して、特徴的な違いを以下に示す。まず、インコネル 600 では表面反応層の厚さが 10~20 μm となり、インコネル 690 に比べて数倍厚いことが観察された。これはインコネル 600 の反応酸素量がインコネル 690 のそれに比べて数倍多いことと良く対応する。また、表面反応層は 2 層構造を成しており、外層（試料表面側）は $NiFe_2O_4$ 、内層（母相側）は $(Ni, Fe, Cr, Mn)_3O_4$ （スピネル）及び $(Cr, Fe)_2O_3$ より構成されていることが観察された。一方、Cs は、この外層と内層の間で濃縮していることが観察された。

[コロネル 230]

インコネル 690 と比較してほぼ同様の結果が得られた。

[SUS 304L]

SUS 304L では上記 3 種類の材料と比較して大きな違いが観察された。まず、SUS 304L では表面反応層は 2 層構造を成しており、外層と内層の間にボイドが存在することが観察された。表面反応層断面の SEM/EPMA 分析結果より、外層には Fe が濃縮し、他のステンレス鋼構成元素（Cr、Ni、Mn）は存在せず、一方、内層には Ni、Cr、Fe、Mn、Si が存在する。このことより、外層は Fe_3O_4 、内層は $(Ni, Cr, Fe, Mn)_3O_4$ （スピネル）より構成されていると考えられる。また、図 5.13 に示す表面反応層の IMA 分析結果より、Cs は Cr、Si と共に外層と内層の間で濃縮していることが観察された。

5.4 考察

得られた実験結果から、腐食機構及び CsOH の影響について考察する。ここでは特に、腐食が最も少なかったインコネル 690 と腐食が最も多かった SUS 304L について検討する。

5.4.1 インコネル 690

得られた実験結果より、インコネル 690 の腐食速度はインコネル 600、SUS 304L 等に比べて非常に遅いことがわかった。また、表面反応層は主に $(Cr, Fe)_2O_3$ であり、 $(Ni, Cr, Fe, Mn)_3O_4$ （スピネル）の複合酸化物も形成されて

いた。これらのことより、インコネル690の腐食は次のような機構で進行するものと考えられる。

(1) 初期反応

反応初期には次のような表面反応が起こるものと考えられる。まず、酸素が金属表面に吸着し、金属から電子を奪って負イオンとなり、一方、金属元素は正イオンとなる。その結果、表面付近には強い電場が形成され、正負両イオンの移動が容易になり、金属酸化物が形成、成長する。インコネル690では、その主成分であるNi、Cr、Feが金属不足型の酸化物(NiO、Cr₂O₃、FeO等)を形成する。その酸化速度は強い電場下でのイオンの移動に律速され、電場の強さEと金属空孔濃度nに比例する。ここで、E、nは共に表面酸化物の厚さ(y)に反比例して減少すると考えられるので、

$$\begin{aligned} dy/dt &\propto En \propto y^{-2} \\ y &\propto t^{1/3} \quad \dots (3) \end{aligned}$$

となり、反応量は時間tの1/3乗に比例して増加する。しかし、今回の実験結果では、反応酸素量は、ほぼ時間tの1/2乗に比例して増加していることから、この表面反応は反応のごく初期段階でのみ支配的であり、全体としては次に示す機構で腐食が進行するものと考えられる。

(2) 拡散律速反応

表面酸化物(NiO、Cr₂O₃、FeO等)の成長にと共に上述の表面反応の影響は薄れ、表面酸化物中のイオンの拡散が反応速度を律速するようになる。ここで、インコネル690の主成分であるCrは表面に緻密で均一なCr₂O₃の皮膜を形成する。Crは酸素との親和力が強く、Cr₂O₃の皮膜は優れた保護皮膜と成る。今回の実験でも、表面反応層が主にCrとOで構成されていることが観察されており、Cr₂O₃の皮膜が形成されていると考えられる。今回の実験で得られた腐食反応の活性化エネルギーは約180kJ/molであり、Cr₂O₃中のCrの拡散の活性化エネルギー225~312kJ/mol⁶⁾に近いことから、表面層中のCrの外方拡散が腐食反応速度を律速していると考えられる。今回の実験で得られた活性化エネルギーが文献値よりも少し低い値となるのは、Crの粒界拡散の影響であると考えられる。

次に、CsOHが腐食反応に及ぼす影響について考察する。今回の実験結果より、CsOHは腐食反応を促進させるが、それは、低温で反応時間が短い場合のみで、CsOHが反応速度に及ぼす影響は非常に小さいものであった。このことより、CsOHは初期の表面反応のみに影響するものと考えられる。表面反応において、金属表面に吸着した酸素が、金属から電子を奪うのに要するエネルギーを仕事関数と呼ぶが、金属表面にCsやBa等が吸着されている場合は、仕事関数が低下する⁷⁾。つまり、CsやBa等の吸着により、表面反応が起こり易くなる。このような理由で、CsOHは初期の腐食をわずかに促進させるものと考えられる。また、Csを含む生成物の可能性としては、Cs-Cr-O、Cs-Si-O系の化合物が考えられるが、実験結果より、CsのCr、Siとの共存は観察されず、Cs-Cr-O、Cs-Si-O系の化合物が形成される可能性は薄いと考えられる。一方、CsはTiと共存しているという観察結果が

ら、 $\text{Cs}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ 等の化合物の形成が考えられるが、この実験結果からのみでは断定できない。また、Csは非常に吸着し易い元素であることから、酸化物表面に多く吸着していることも充分考えられる。

5.4.2 SUS304L

得られた実験結果より、SUS304Lの腐食は図5.14に示すような3段階の機構で進行するものと考えられる8)。

(1) 初期段階

Csの様な強いアルカリ元素を含む水はFeと次のような反応を起こす。



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ は高温で不安定であることから、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ はすぐに $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO 等に変化する。 Fe_3O_4 、 FeO の存在は本実験でも確認されている。

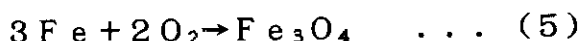
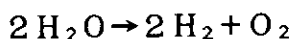
(2) 中間段階

ステンレス鋼母層中のFeは Fe_3O_4 、 FeO から成る表面酸化物層中を外に向かって拡散し、表面酸化物層(外層)の成長と共にステンレス鋼母層表面付近にFeの減少領域が形成される。また、表面酸化物層にかかる応力により新たな格子欠陥が導入され、Fe、O、Csの拡散が速くなる。その結果、ステンレス鋼母層表面付近のFe減少領域に(Fe, Ni, Cr, Mn)スピネル(内層)が形成される。この腐食反応速度を律速する過程としては、外層(Fe_3O_4)中及び内層((Fe, Ni, Cr, Mn)スピネル)中のFeの拡散が考えられるが、Feの Fe_3O_4 中の拡散係数は(Fe, Ni, Cr, Mn)スピネル中の拡散係数より1桁小さいというSmithら⁹⁾の結果より、外層中のFeの拡散が腐食反応速度を律速していると考えられる。今回の実験で得られた腐食反応の活性化エネルギーは約220 kJ/molであり、 Fe_3O_4 中のFeの拡散の活性化エネルギー225~312 kJ/mol⁶⁾に非常に近いものである。

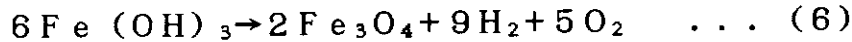
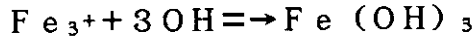
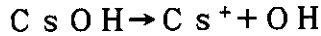
(3) 最終段階

さらに反応が進むと、外層にかかる応力が増加し、亀裂が発生する。この亀裂を通して水蒸気、酸素、CsOHが外層内層境界面に浸入することでさらに腐食が進行し、また、外層の剝離が起こる。

次に、CsOHが腐食反応に及ぼす影響について考察する。今回の実験結果より、CsOHは腐食反応を促進させるが、CsOH濃度が反応速度に及ぼす影響は非常に小さいものであった。このことより、CsOHは上述の3つの反応段階の中で、主に初期段階に影響するものと考えられる。ここで水蒸気の場合とCsOHを含む水蒸気の場合について初期段階の反応の違いを考えてみる。水蒸気の場合では初期段階で以下のような反応が起こる。



一方、CsOHを含む水蒸気の場合では上記反応に加えて以下のような反応が起こる。



水蒸気のみの場合では、通常の酸化反応で Fe_3O_4 が生成されるのに対し、強い腐食性を持つ CsOH を含む水蒸気の場合では、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が容易に生成され、 Fe_3O_4 も容易に生成されると考えられる。

また、 Cs を含む生成物の可能性としては、 Cs が Cr 、 Si と共に外層内層境界面に多く存在するという今回の実験結果より、 Cs_2CrO_4 、 $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 等^{10) 11)}が考えられる。

5.5 まとめ

いくつかの原子炉構造材料を用いて、 CsOH を含む水蒸気中での腐食実験を行った。インコネル600、コロネル230は、他の材料に比べて耐腐食性が極めて高く、これは材料表面に緻密で均一な Cr_2O_3 の保護皮膜を形成するためと考えられる。一方、 CsOH はこれら材料の腐食を促進させるが、その影響は小さく、腐食初期の表面反応においてのみ影響する。また、 Cs は酸化物表面に吸着、或は Cs-Cr-O 、 Cs-Si-O 、 Cs-Ti-O 系の化合物として存在する。

参考文献

- (1) Toth, L.M., et al., "The Three Mile Island Accident", Am.Chem.Soc.124(1986).
- (2) Kofstad, P., "High Temperature Oxidation of Metals", John & Sons Inc., New York(1966).
- (3) Abe, F., et al., Corrosion Sci., 21(1981)819.
- (4) McIntyre, N.S., J.Electrochem.Soc., 126(1979)750.
- (5) Potter, P.E., Rand, M.H., "Chemical Equilibrium for Accident Analysis in Pressurized Water Reactor System", CALPHAD 165, Vol.7(1983).
- (6) Kofstad, P., "Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", John & Sons Inc., New York(1972).
- (7) Pirung, G., Surf.Sci., 257(1991)50.
- (8) Chang, S.J., Furuya, H., et al., J.Nucl.Scie.Technol., Vol29, No.8(1992)753.
- (9) Smith, A.F., Corrosion Sci. 857(1982)22.
- (10) Elrick, R.M., et al., NUREG/Cr-3197/1of3(1984).
- (11) Powers, D.A., Elrick, R.M., "Interaction of Radionuclide Vapors with Surface during Transport through the Reactor Coolant System", Sandia National Lab., Albuquerque, NM.

表 5.1 試料の化学組成 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Cu	Ti	Al	Co	Nb	Y
インコネル 690	0.019	0.28	0.30	0.013	0.001	58.30	30.20	10.45	0.02	0.20	0.13	--	--	--
インコネル 600	0.03	0.3	0.3	--	<0.001	74.8	15.5	8.3	0.1	--	--	--	--	--
コロネル 230	0.012	0.25	0.94	0.007	0.0003	55.20	35.15	8.15	--	--	0.27	--	0.27	0.018
SUS304L	0.015	0.69	1.29	0.022	0.020	10.30	18.28	69.35	--	--	--	0.02	--	--

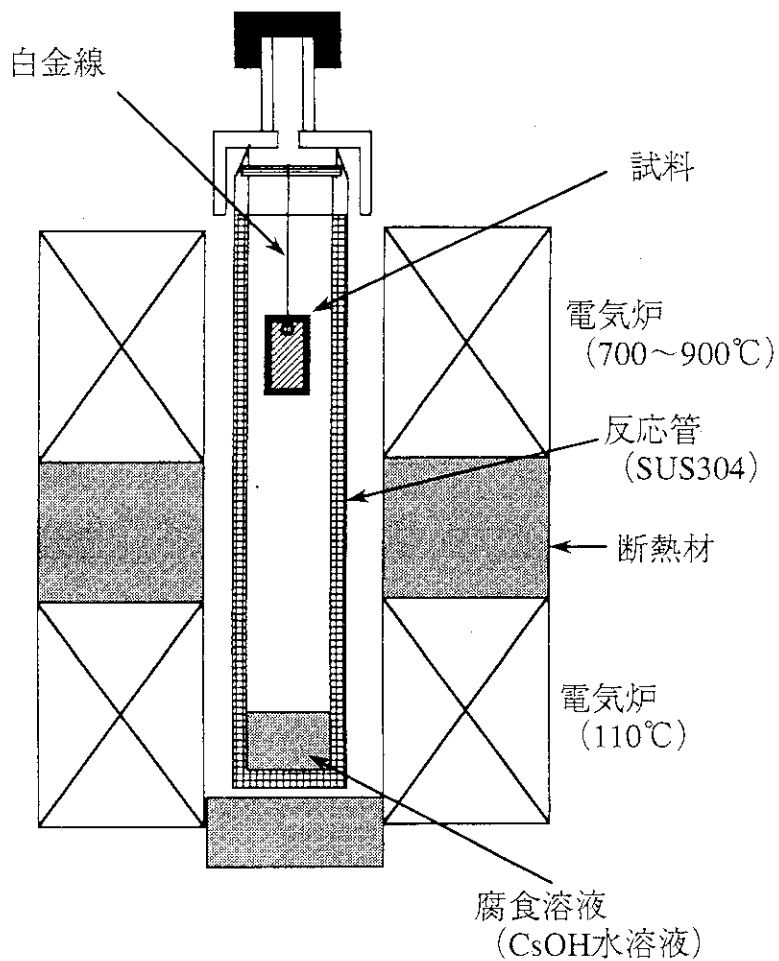


図5.1 腐食実験装置の概要

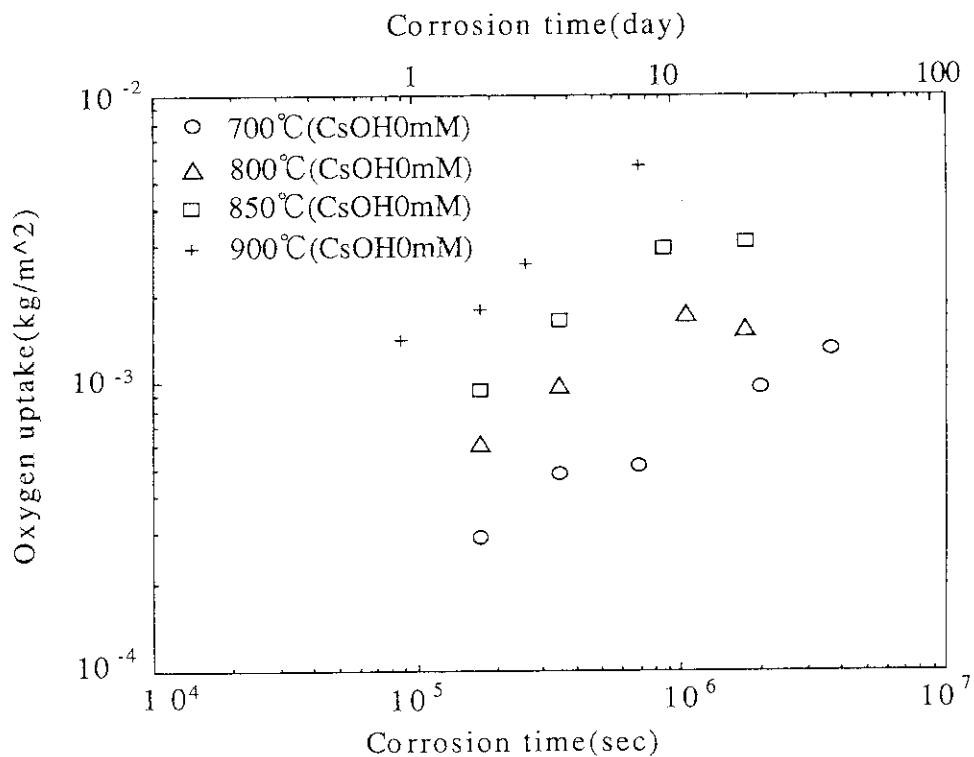


図5.2 インコネル690の反応酸素量 (CsOH濃度0mM)

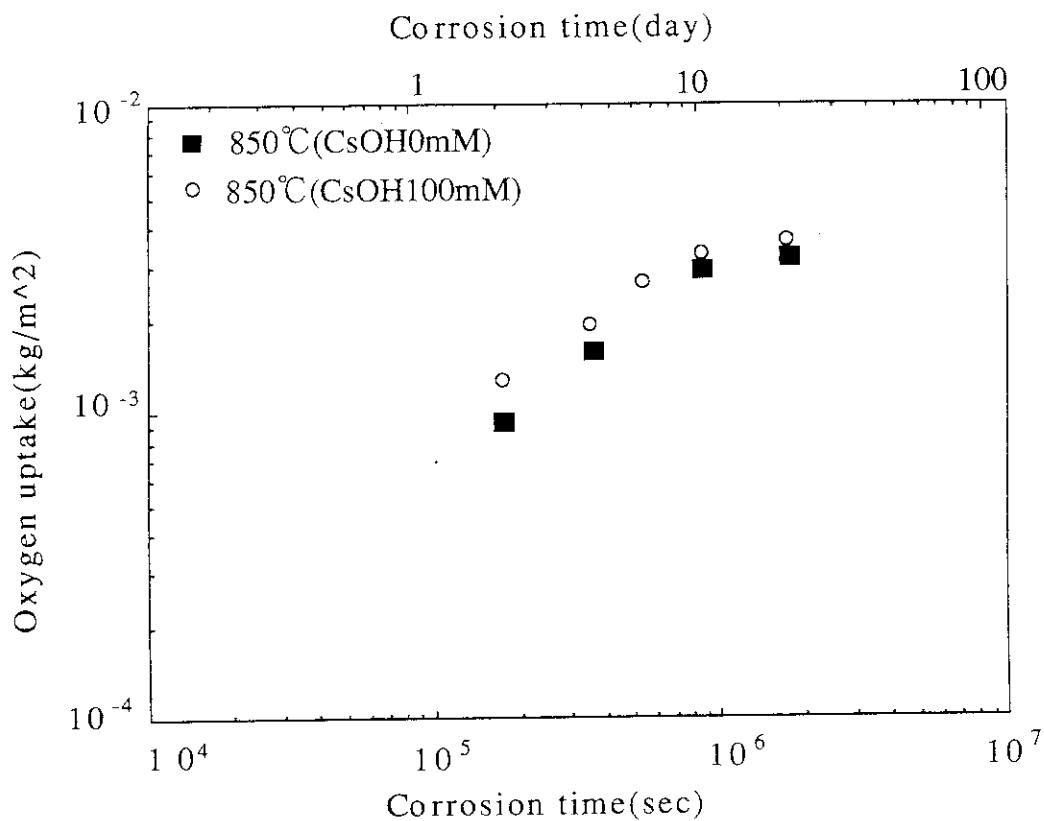


図 5.3 インコネル 690 の反応酸素量 (温度 850 °C)

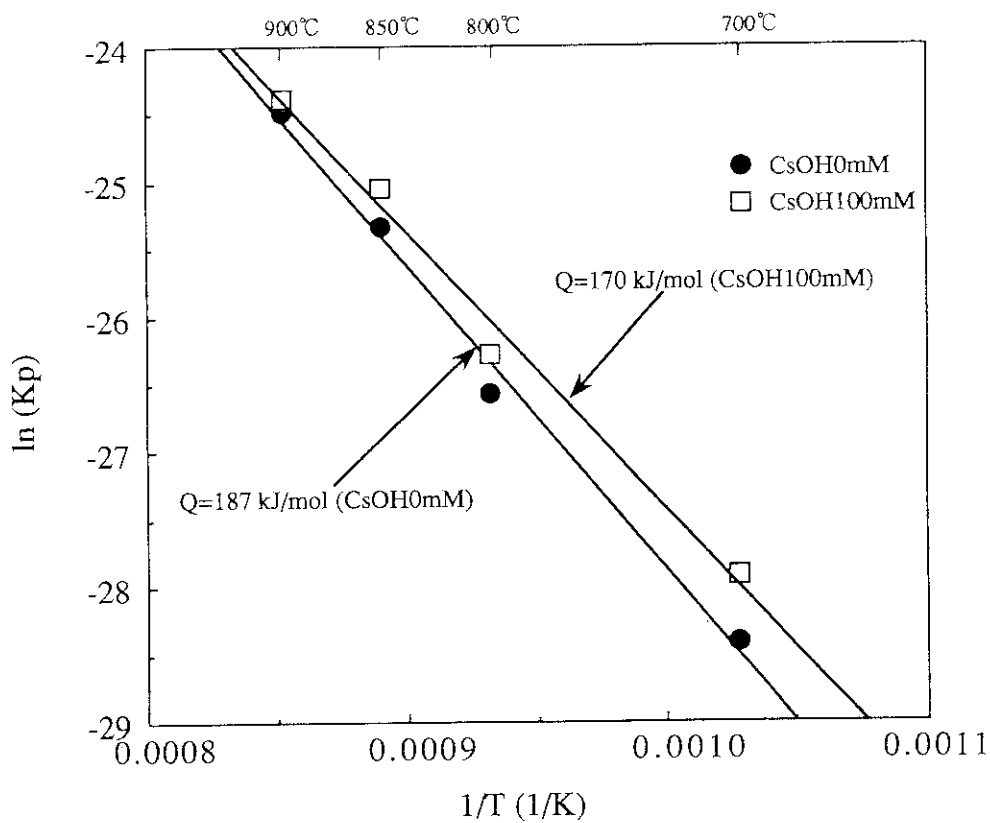


図 5.4 インコネル 690 の反応速度定数 K_p のアレニウスプロット

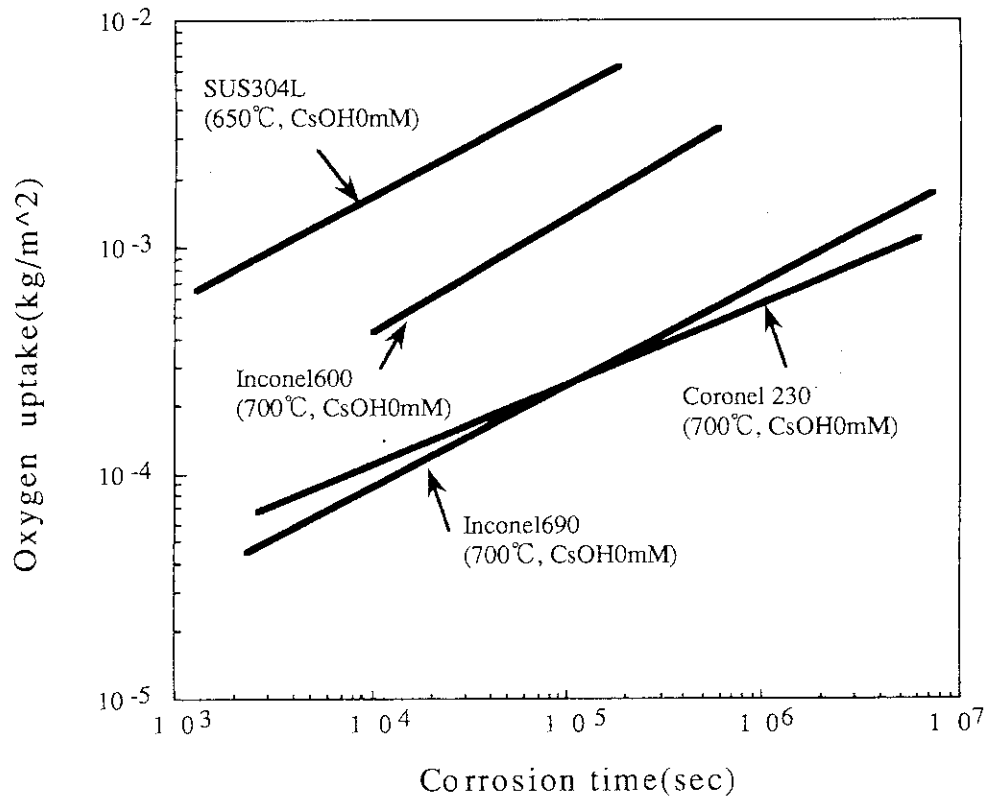


図 5.5 各試料の反応酸素量

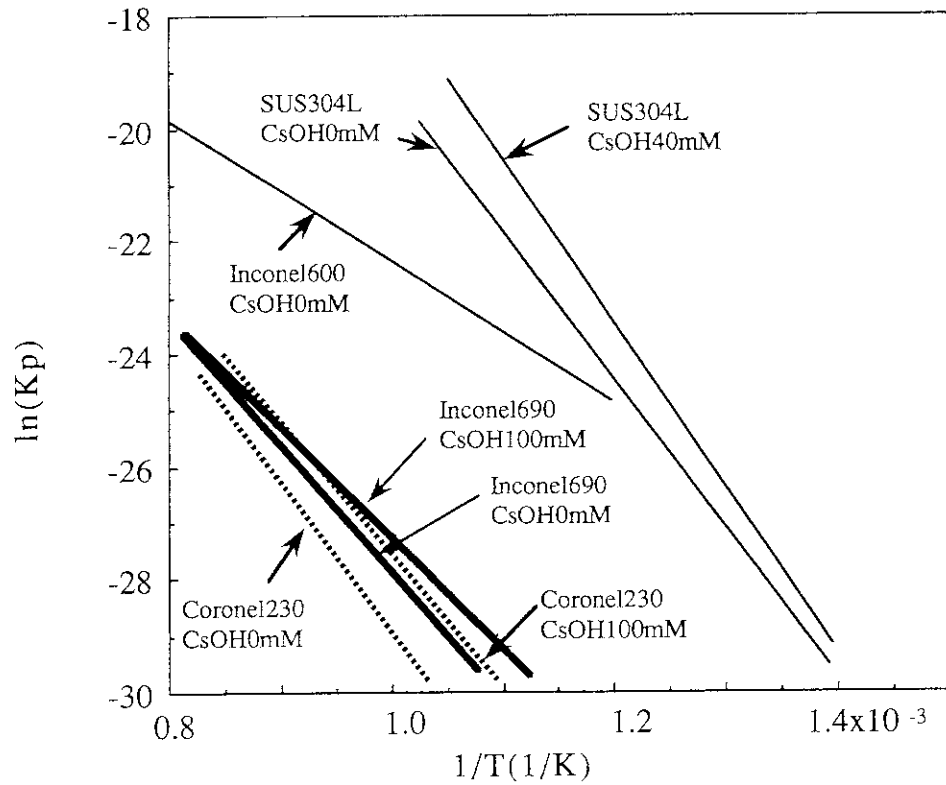
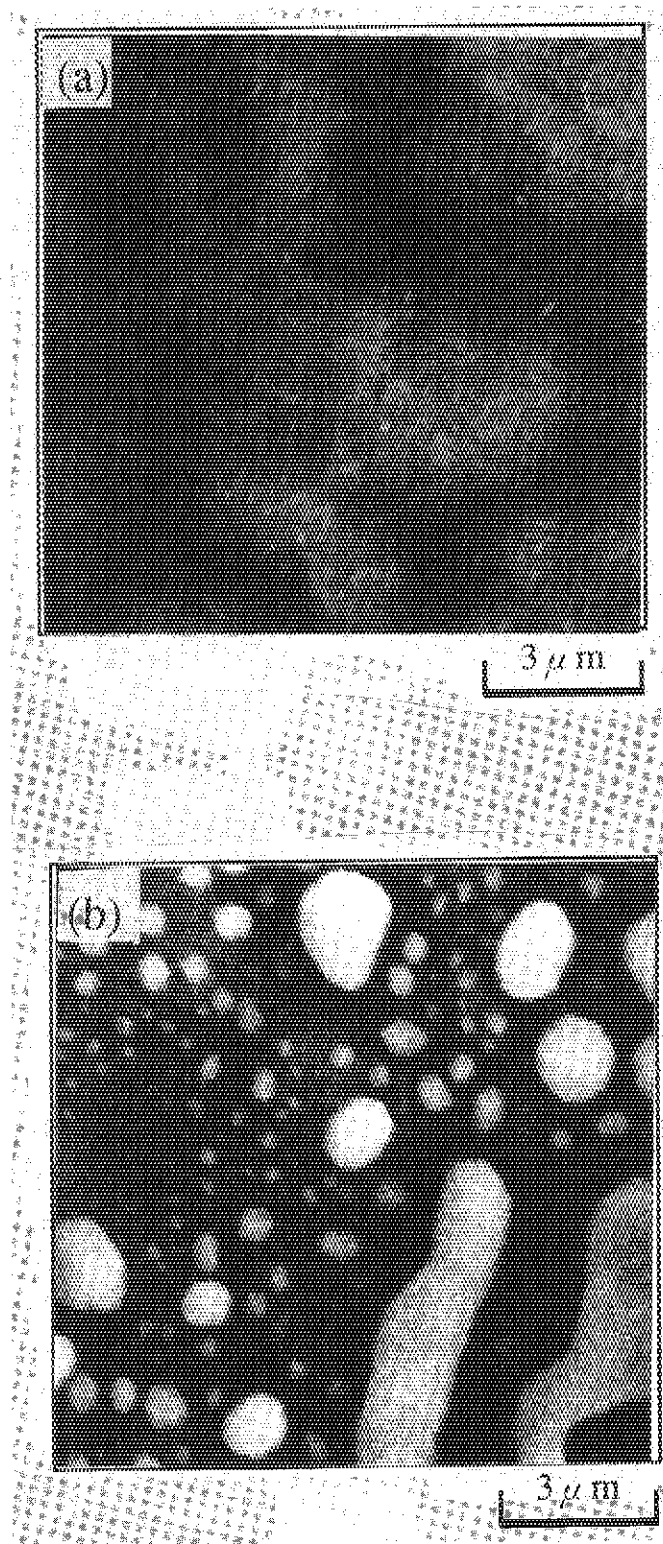


図 5.6 各試料の反応速度定数 K_p のアレニウスプロット



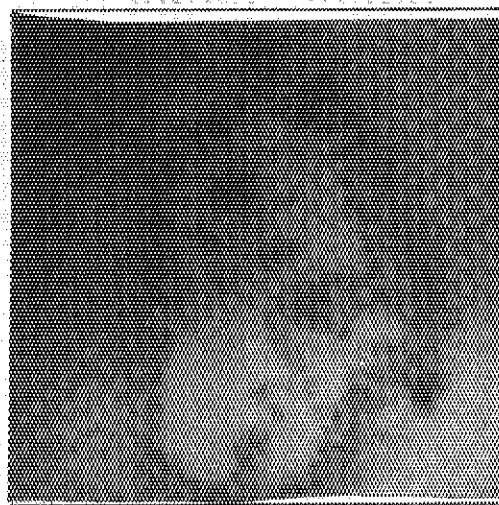
(a) CsOH 濃度 0mM, 800 °C, 20day

(b) CsOH 濃度 100mM, 800 °C, 4day

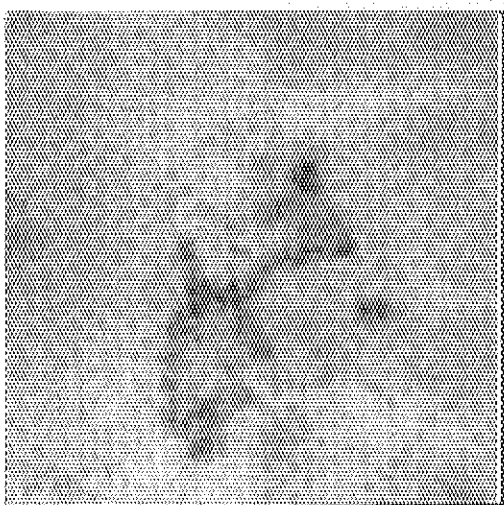
図 5.7 インコネル 690 の腐食表面の SEM 観察結果



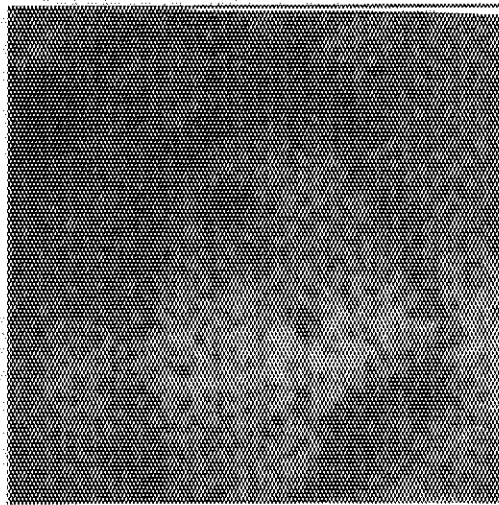
反射電子像



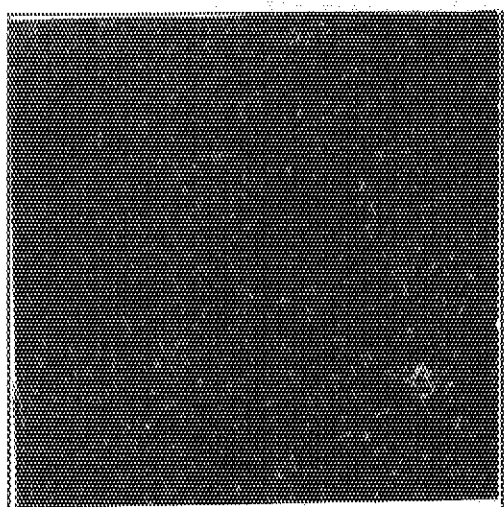
Niの特性X線像写真



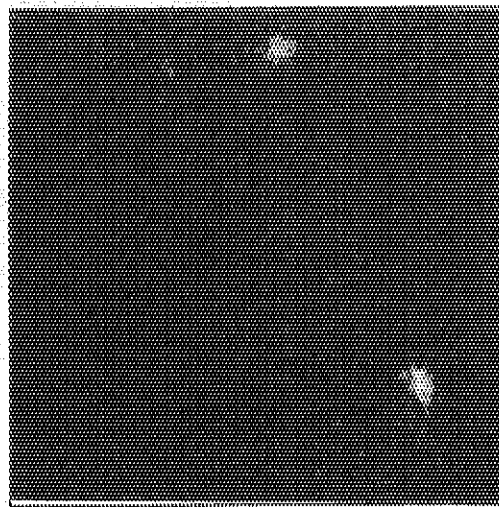
Crの特性X線像写真



Feの特性X線像写真



Csの特性X線像写真



Tiの特性X線像写真

図5.8 インコネル690の腐食表面のSEM/EPMA分析結果
(CsOH濃度100mM, 800℃, 4day)

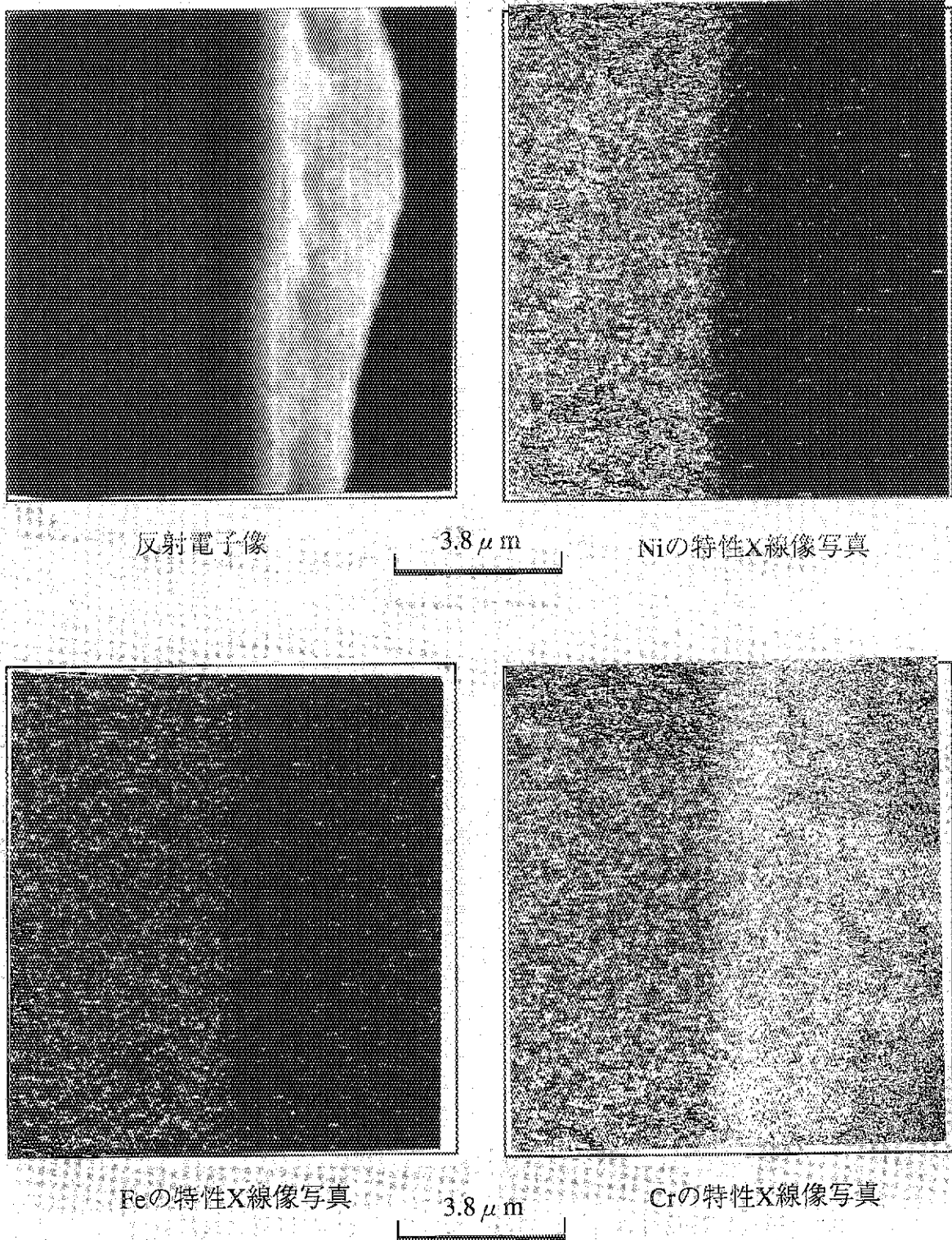


図 5.9 インコネル 690 の表面反応層断面の SEM/EPMA 分析結果
(CsOH 濃度 0mM, 850°C, 10day)

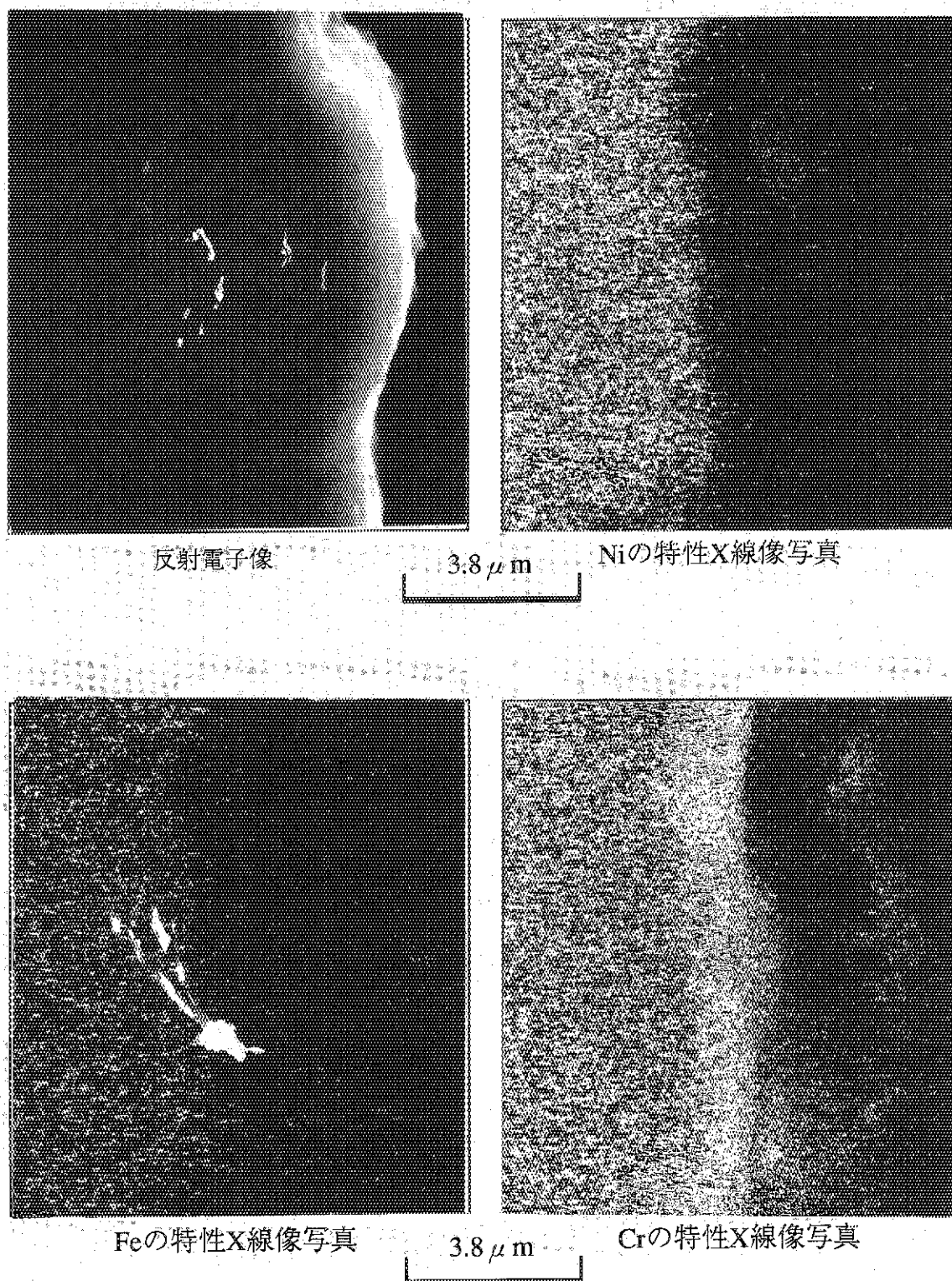
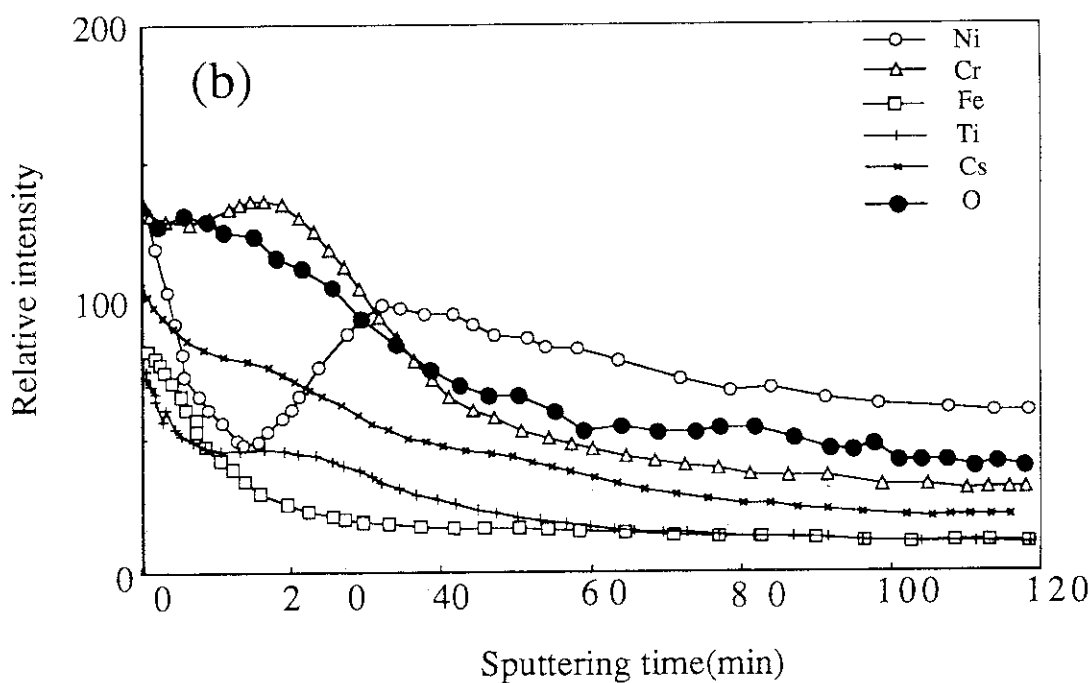
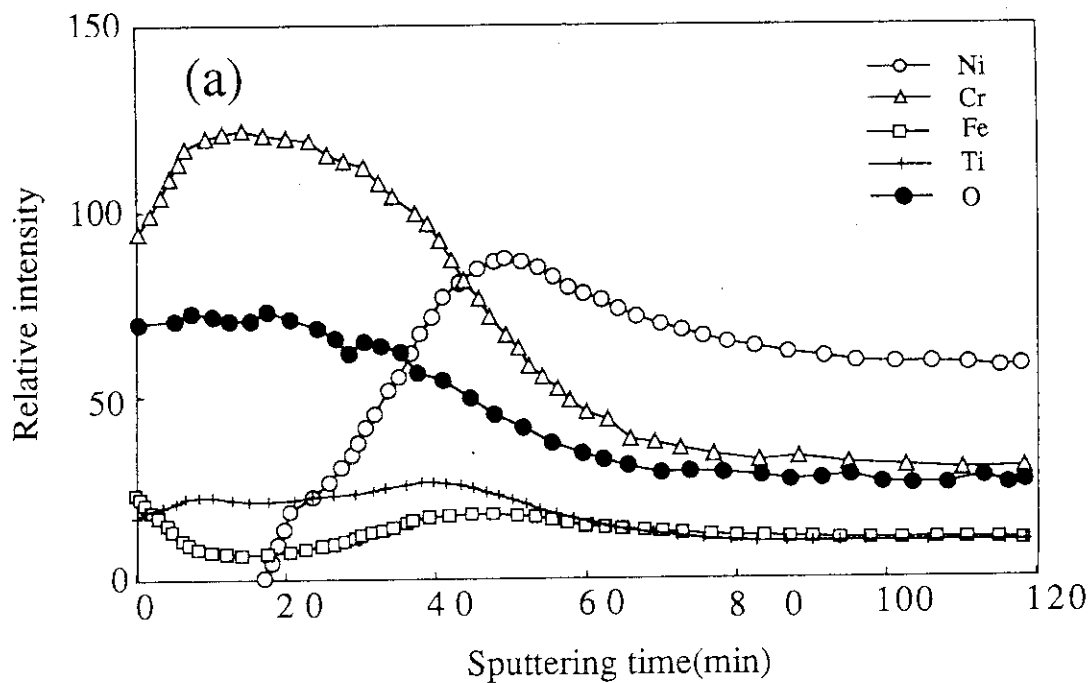


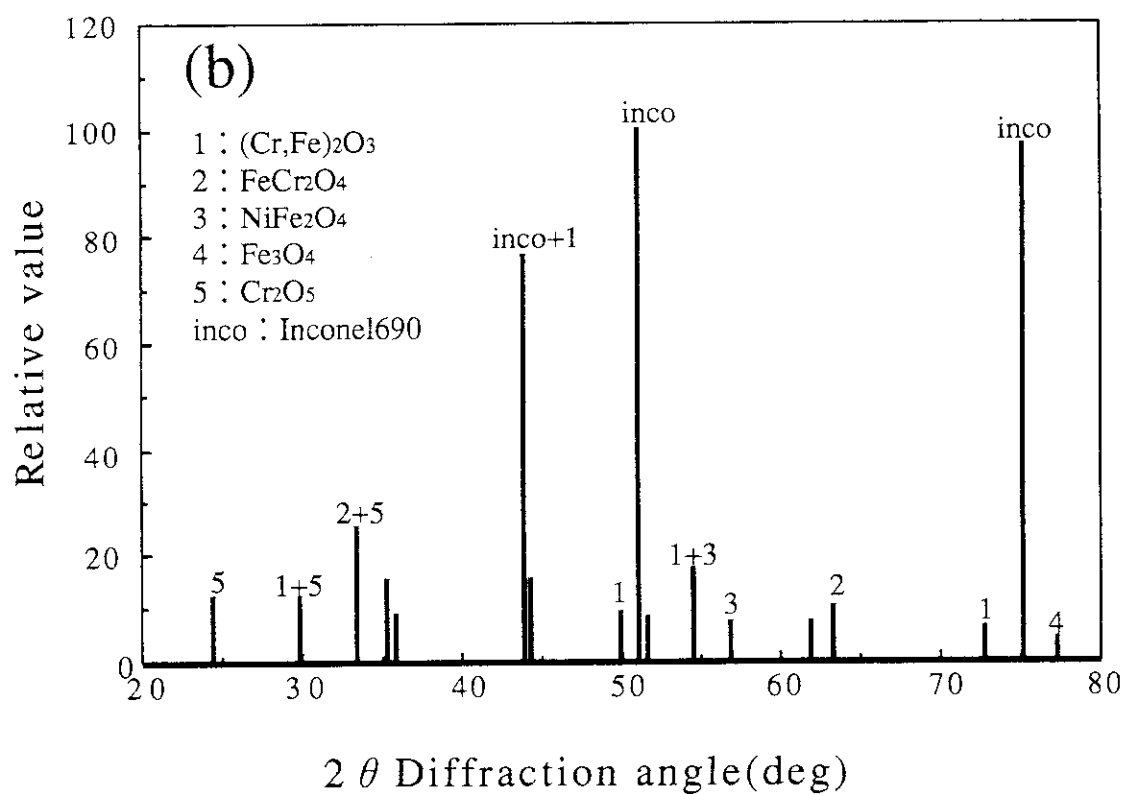
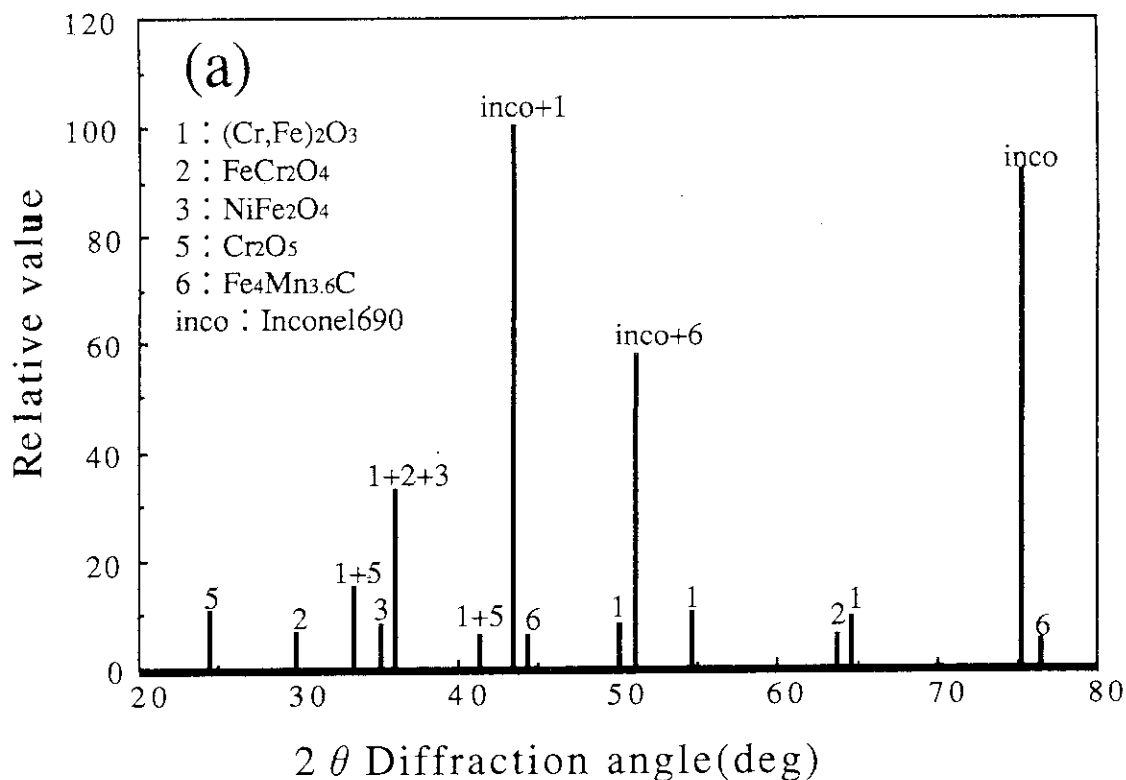
図5.10 インコネル690の表面反応層断面のSEM/EPMA分析結果
(CsOH濃度100mM, 850℃, 10day)



(a) CsOH 濃度 0mM, 800 °C, 4day

(b) CsOH 濃度 100mM, 800 °C, 4day

図5.11 インコネル690の表面反応層のIMA分析結果



(a) CsOH 濃度 0mM, 900 °C, 2day

(b) CsOH 濃度 100mM, 900 °C, 2day

図5.12 インコネル690の表面反応層のXRD分析結果

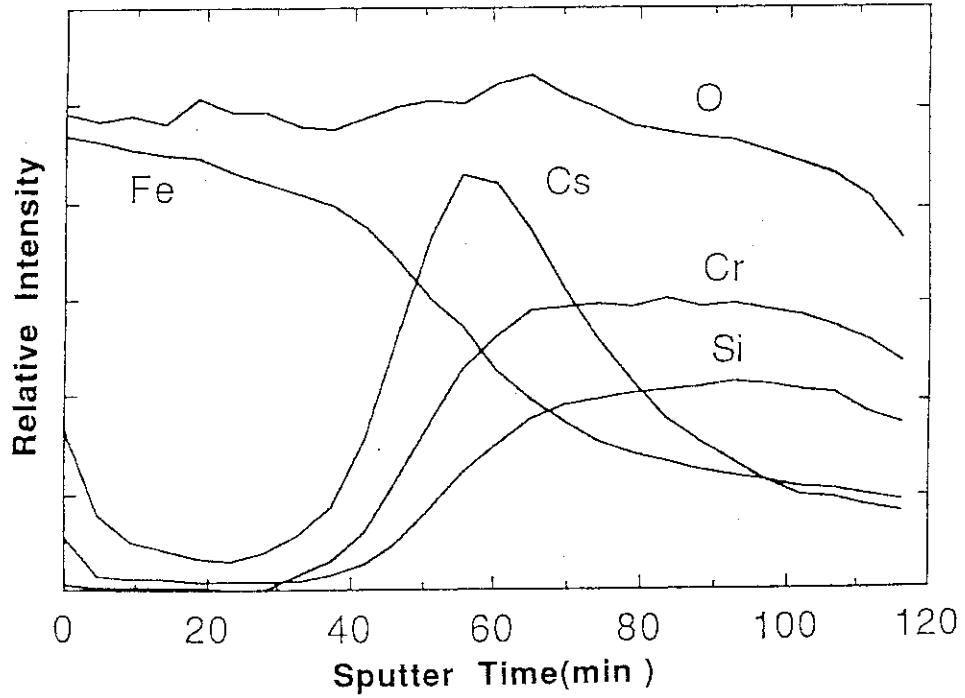
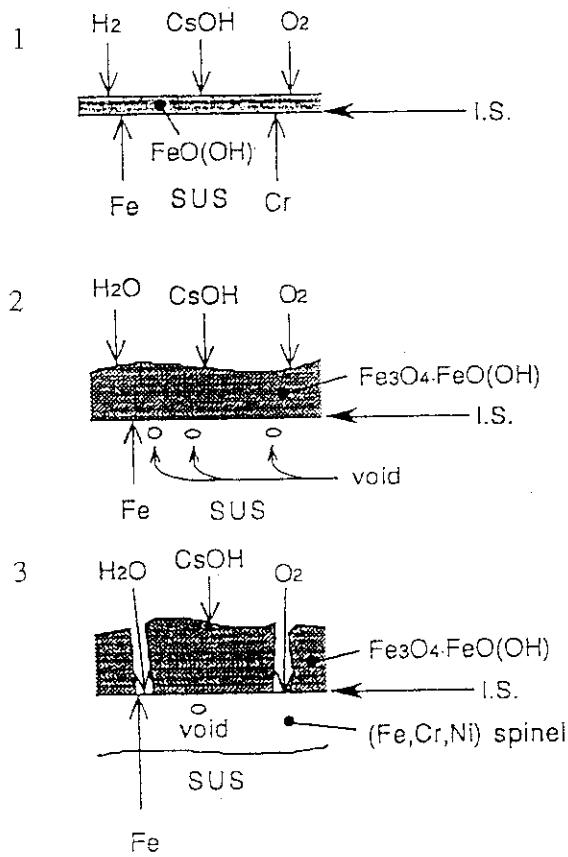


図5.13 SUS304Lの表面反応層のIMA分析結果
(CsOH濃度320mM, 650℃, 1day)



I.S.: Initial Surface

図5.14 SUS304Lの腐食機構

6. 核分裂生成物と炉心材料との反応

6.1 はじめに

本研究では、軽水炉における核分裂生成物(FP)と炉心材料との広範な反応のうち、(1)高燃焼度化に伴うFPと被覆管の反応、及び、(2)事故時におけるヨウ化セシウムの炉内ふるまいに関する基礎的実験を行った。

まず、高燃焼度化に伴って被覆管との反応が問題となり得るFPの例として、貴金属FPを取り上げた。貴金属FPは化学的に安定であり、その易動度も低いことから、従来は単体の析出物として存在し、燃料被覆管内壁腐食に関与しないと考えられていたが、熱力学的には軽水炉用被覆管(ジルカロイ)の主成分であるジルコニウム(Zr)と非常に安定な化合物を作り得る¹⁾こと、さらに高燃焼度では、プルトニウムの影響で燃料ペレット外周部における分裂収率が上昇するため、被覆管内面腐食の可能性が懸念される。なお、高燃焼度燃料の被覆管内壁は、酸素ポテンシャルの上昇によって酸素固溶 α Zrになると考えられる。以上の観点より、高燃焼度における被覆管内壁腐食の解明の一環として、Zr及び、酸素固溶 α Zrとパラジウム(Pd)との反応実験を行った。

他方、炉心損傷事故時に燃料ペレットから一次冷却系に放出されるFPのうち、セシウム(Cs)が初めに取り得る化学形としては、水酸化セシウム(CsOH)とヨウ化セシウム(CsI)が考えられ、ヨウ化セシウムの化学的安定性は、環境への放射性ヨウ素の放出に密接に関連している。したがって、本実験では事故条件下におけるヨウ化セシウムのふるまいに関する基礎研究として、高温水蒸気流中と水素/水蒸気混合気流中におけるヨウ化セシウムとホウ酸との反応、及び、この反応に対する水酸化セシウムの影響についてしらべた。

6.2 パラジウムと酸素固溶 α ジルコニウムとの反応

本研究では、ZrとPd及び酸素固溶 α ZrとPdとの反応ふるまいを調べるため、混合粉末試料による真空加熱実験ならびに酸素固溶 α Zr板とPd箔を用いた反応実験を行った。反応生成物は粉末X線回折によって同定し、反応生成物層は金属顕微鏡、SEM及びEPMAによって調べた。

6.2.1 実験

出発物質として用いた試料は、市販のZr粉末(三津和化学製、純度98%、40 μ m)、ZrO₂粉末(関東化学製、純度99.9%)、Pd粉末(三津和化学製、純度99.9%)、Zr板(ニコラ製、純度99.5%、250 μ m厚)、Pd箔(ニコラ製、純度99.95%、200 μ m厚)、及び、本実験で調製した酸素固溶 α Zr(以降、 α Zr(O)と略記する)の粉末及び板状試料である。

α Zr(O)粉末の調製は、Zr及びZrO₂粉末を所定のモル比で混合攪拌し、冷間圧縮(4t/cm²、3分間)でペレットに成形して真空加熱(1000 $^{\circ}$ C、10時間)した後、粉碎して得た。

α Zr(O)板は、Zr板の酸化と均一な固溶体を作るための焼鈍の2段階で作製した。まず、10 x 15 mmに切断した厚さ250 μ mのZr板を熱天秤に吊して電気炉の中央に挿入し、反応系内を酸素雰囲気中に置換して、試片重量の連続測定を行いながら800℃まで加熱して所定量の酸化を行った(図6.1参照)。次に、酸化させたZr板を真空加熱(800℃、100時間)した。均一な α Zr(O)を作製できているか否かについては、X線回折により調べた。Domagalaら²⁾によって報告されている α Zr(O)の格子定数(a, c)と固溶酸素濃度の関係(図6.2中の●印)に基づいてX線回折結果(図6.2中の○印)より求めた固溶酸素濃度と、重量測定によって求めた酸素含有量とを照合することによって、所定の酸素を固溶した均一な α Zr(O)板であることを確かめた。なお、本実験では、酸素固溶量約10%及び20%の α Zr(O)板を作製した。

反応実験は、赤外線イメージ炉と油回転ポンプ及び油拡散ポンプにより構成された真空加熱装置によって行った。粉末試料の反応実験では、Pd/Zr及びPd/ α Zr(O)の等モル混合粉末を冷間圧縮(4 t/cm²、3分間)で成形したペレットを用いた。また、 α Zr(O)板とPd箔との反応実験では、モリブデン製圧着治具によって厚さ250 μ mの α Zr(O)板と200 μ mのPd箔を密着したものを拡散カップルとして使用した(図6.3参照)。なお、Zrの α β 変態点以下の領域で反応実験を行うため、加熱温度は800℃とし、反応時間は4~49時間の範囲とした。

6.2.2 結果

Pd-Zr 二元状態図(図6.4)³⁾より、Pd₃Zr、Pd₂Zr、PdZr、PdZr₂の生成の可能性が考えられるが、Pd₃Zrに関するJCPDSカードはない。Pd/Zr等モル混合粉末ペレットの反応実験(800℃、1時間)後の粉末X線回折図形を図6.5に示した。図中の○と●印は出発物質のPdとZrとをそれぞれ表し、反応生成物としては、PdZr₂、PdZr、Pd₂Zr(図中の▲▼■印)が同定されたが、JCPDSカードに該当しない強い回折線が幾つか検出された。前述のように、Pd₃Zrの回折データがJCPDSカードには登録されていないので、粉末冶金法によるPd₃Zrの生成を試みた。Pd/Zr混合粉末ペレット(モル比3/1)を800℃で20~200時間真空加熱し、粉末X線回折を行った結果、図6.6に示すように50時間以上の反応で出発物質(Pd、Zr)の回折線は消滅し、100時間以上の反応では回折図形は一定のパターンを示した。この回折パターンは、Pd/Zr等モル混合粉末ペレットの反応(800℃、1時間)で得られた不明の回折線と一致した。一方、Pd/ α Zr(O)等モル混合ペレットに関しても図6.5とほぼ同様の回折パターンが見られたが、出発物質の回折強度が強く、反応は幾らか遅いと考えられる。なお、Pd/ZrO₂混合ペレットでは、800℃、300時間の反応でもPd-Zr系の回折線は観測されなかった。

板状試料の拡散反応後の試料断面についてEPMAによる線分析を行った結果、Pd/Zr拡散カップルの場合には、反応生成物層は1または2層見られた(図6.7A)。また、Zrのシグナルは反応層とPdの境界面よりPd側に入ると直ちにバックグラウンド

ド程度となっているのに対し、PdのシグナルはZr側で広い範囲でバックグラウンドより幾らか高い値を示した。他方、Pd/ α Zr(O)の反応生成物層は、2または3層構造となり、反応層とZrの境界面よりZr側でPdは検出されなかった(図6.7B)。

板状試料の反応層断面に硝酸混液による化学研磨を施して金属顕微鏡観察を行った(図6.8参照)。Pd/Zr試料(図6.8A)の場合、反応生成物層のZr側に幅約60 μ mの黒色の層が観察されたが、Pd/ α Zr(O)試料では、反応生成物層は4~5層構造となり、Pd/Zrで見られる黒色層は形成されなかった(図6.8B、C参照)。酸素濃度10%と20%では、反応生成物層の α Zr(O)側で差異が見られた。また、Pd/ α Zr(O)の初期の境界面を調べるために、タングステンリボン(約5 μ m)を挟んで反応実験を行った試料断面を図6.8Dに示した。EDXAによる点分析で反応生成物層の組成を調べた結果を表6.1、2に示した。

6.2.3 考察

Pd/Zr及びPd/ α Zr(O)混合粉末の加熱実験(800 $^{\circ}$ C、1時間)では、何れの場合もPdZr₂、PdZr、Pd₂Zr及びPd₃Zrが生成されたが、Zrが酸素を固溶する場合にはその反応速度がいくらか遅くなり、ZrO₂の場合には反応しないと考えられる。板状試料の拡散カップルを用いた反応実験では、Zrと α Zr(O)との間に明確な差異が認められた。EPMAによる線分析の結果、Pd/Zrでは1~2層の反応生成物層が形成され、Zr中広範囲にPdの侵入が認められるのに対して、Pd/ α Zr(O)では α Zr(O)中へのPdの侵入は認められなかった。硝酸混液による化学研磨によって、上記のPd侵入層は幅広い黒色層として観察された。以上のことから、Pd/Zr試料の反応では、Pdを固溶したZrが形成されるが、出発物質として α Zr(O)を用いると、Pd固溶Zr層は生成されず、その結果、Pd/ZrとPd/ α Zr(O)の反応生成物層の層構造に図6.8に示した相違が生じると考えられる。なお、Pd/ α Zr(O)試料の反応で形成される生成物層は、反応時間に対して放物線則にしたがって成長すると考えられる(図6.9参照)。

6.3 水蒸気流中でのヨウ化セシウムと炉心材料との反応

本研究では、事故条件下におけるヨウ化セシウムの化学的ふるまいをしらべるため、温度勾配炉を用いて、水蒸気流中及び水素/水蒸気流中、ステンレス鋼箔上におけるヨウ化セシウムとホウ酸との気相反応実験を行った。反応後のステンレス鋼箔表面は、X線回折、SEM及びEPMAによって観察した。また、反応中に排ガスから捕集した水についてヨウ素の有無を調べた。

6.3.1 実験

出発物質としては、市販のCsI(和光純薬工業製、純度95%)、CsOH(三津和化学薬品製、純度99%)、H₃BO₃(ナカライテスク製、純度99.5%)、SUS304ステンレス鋼箔(大和特殊製、0.02mm厚)及びニッケル箔(ニコラ製、0.05mm厚)を用いた。

本装置は石英ガラス製の反応管内にニッケル管を挿入した反応系、温度勾配炉、真空排気、及びガス流入系で構成される(図6.10参照)。反応実験は、ニッケル管内にステンレス鋼箔を挿入し、反応系内をアルゴン置換して、温度勾配炉を所定の温度分布に達するまで加熱した後(図6.11参照)、液体試料注入口からヨウ化セシウムとホウ酸の等モル混合水溶液(0.16ml/分)をマイクロチューブポンプで滴下させた。また、水素/水蒸気混合気流中における反応実験では、マスフローコントローラによって水素/水蒸気比を1/10とした。なお、キャリアガスとしてはアルゴンガス(225ml/分)を使用し、反応時間は1時間とした。反応中の排ガスに含まれる水蒸気は、冷却管によって凝縮・捕集した。反応系内の温度分布は、液体試料注入口付近が最高温度(以降 T_{max} と記す)で、反応管出口(約150℃)まではほぼ直線的な温度勾配を示し、反応ガスは図6.10、11の右側から左端に向かって流れる。

6.3.2 結果

水蒸気流中におけるヨウ化セシウムとホウ酸の反応実験後に取り出したステンレス鋼箔表面を観察すると、 T_{max} を800℃とした場合、800℃ではステンレス鋼は黒緑色を呈し、700℃付近では黒色となり、約600℃では光沢のある透明な帯状の凝縮物が付着していた。この凝縮物は、600℃付近では液体として凝縮・付着したものが実験後の冷却時に凝固したと考えられる。600~500℃ではステンレス鋼が若干変色していたが、それ以下の温度範囲ではステンレス鋼には外見上の変化はなかった。ただし、600℃以下ではステンレス鋼表面上に容易に拭き取ることができる白色の微粉末が付着していた。水素/水蒸気混合気流中の反応実験でも、ステンレス鋼箔表面の外観にはほとんど差異は見られなかった。 T_{max} が700℃の場合、700℃付近で黒色を呈し、それ以下の温度でも $T_{max}=800℃$ の場合と同様の結果が得られた。 $T_{max}=600℃$ の場合は、上記の帯状凝縮物は見られず、ステンレス鋼箔全体に白色の微粉末が付着していた。

反応後のステンレス鋼箔より、800℃、700℃、600℃及び500℃以下で反応した部分を切り出して、表面のX線回折を行った。X線回折の結果、800℃の試料では、ステンレス鋼以外に $Fe_3(BO_3)O_2$ 、 CrO 及び $Ni-Cr-Fe$ の回折線が得られた(図6.12A)。また、700℃の試料でも、800℃と同様の回折線が得られたが、ステンレス鋼の回折線強度が強くなっているのが特徴である(図6.12B)。600℃の試料では、強い CSi の回折線とステンレス鋼の回折線が得られたが、回折図形の中には、少量の $Fe_3(BO_3)O_2$ と $Ni-Cr-Fe$ が認められた(図6.12C)。500℃以下では、回折図形は CSi とステンレス鋼の回折線のみから構成されている(図6.12D)。600℃で反応したステンレス鋼表面を蒸留水で洗浄し、透明の凝縮物を除去してX線回折を行うと、図6.13Bに示したようにステンレス鋼の回折線が最も強く、その他の成分として $Fe_3(BO_3)O_2$ 、 $Ni-Cr-Fe$ 及び $NiFeO_4$ が見られた。なお、600℃で水蒸気と反応したステンレス鋼箔のX線回折では、ステンレス鋼と $NiFeO_4$ の回折線が検出された。水蒸気流中と水素/水蒸気混合気流

中とでは、生成物の種類には差異はなかったが、酸化物（特にFeの酸化物）からの回折強度が混合気流中の場合いくらか小さくなる傾向が見られる。また、 T_{max} が異なっても、同じ温度で反応した試料のX線回折図形は同じパターンを示した。ステンレス鋼の代わりにニッケル箔を反応管内に挿入した実験で、800℃付近にニッケル箔表面のX線回折図形は、水素/水蒸気混合気流中の場合ニッケルの回折線のみが観測され、水蒸気流中の場合にはニッケル以外にNiO、 $Ni_3(BO_3)_2$ 及び $Ni_3B_2O_6$ の回折線が検出された（図6.14参照）。また、何れの雰囲気中でも600℃付近には、ステンレス鋼の場合と同様の透明で帯状の凝縮物が観測された。

低温側のステンレス鋼箔上に付着した白色微粉末をEPMAによって元素分析を行った結果、CsとIが検出された。CsI/ H_3BO_3 / H_2O 雰囲気中における $T_{max}=800$ 、700、600℃の反応実験後のステンレス鋼箔表面をEPMAによって定量分析した結果、表6.3に示したように、低温部（150℃）では、ステンレス鋼成分及びほぼ等量のCsとIが検出された。また、600℃で反応したステンレス鋼表面では、ほぼ等量のCsとIのみが検出され、 $T_{max}=800$ ℃の場合は、少量のホウ素も検出された。Csはすべての試料に存在するが、800℃の部分にホウ素と共にかなりの量が検出された。一方、Iは600℃以下の範囲で検出された。600℃で反応したステンレス鋼表面を蒸留水で洗浄し、CsIを除去した後EPMAで分析すると、ステンレス鋼成分及び酸素と共に少量のCsが検出された（表6.4）。ヨウ化セシウムに対してモル比1/10の水酸化セシウムを加え、CsI/ H_3BO_3 /CsOH/ H_2O の気相反応実験を行って、ステンレス鋼表面のEPMA分析を行った結果（表6.5）、CsI/ H_3BO_3 / H_2O の場合とほぼ同様の結果が得られたが、700℃の試料ではCsとホウ素が検出されないことと、800℃でCsの割合は多く、ホウ素は少ないことが特徴である。

水蒸気流中と水素/水蒸気混合気流中の何れの条件でも、CsIと H_3BO_3 とを $T_{max}=800$ 及び700℃で反応させて捕集した水は、最初は透明であったが、数日後に黄色を呈した。この変色までの時間は、水中に酸素ガスを吹き込むといくらか短縮された。なお、 $T_{max}=600$ ℃の場合にも僅かに黄色を呈したが、それ以下の T_{max} 及び水酸化セシウムを加えた場合には、変色は認められなかった。また、ヨウ化セシウムのみを水溶液を注入した実験でも、水は変色しなかった。一方、ニッケル箔上で行ったCsI/ H_3BO_3 / H_2O の反応実験（ $T_{max}=800$ ℃）で捕集した水も黄色を呈した。

6.3.3 考察

低温部に付着した白色微粉末は、この部分のX線回折図形が強いCsIの回折線と比較的弱いステンレス鋼の回折線から構成されていることと、EPMAの結果がCsとIの存在を示していることから、ヨウ化セシウムの微粉末が付着したものと考えられる。

ステンレス鋼箔上及びニッケル箔上で行ったCsI/ H_3BO_3 / H_2O の反応実験で捕集した水が、何れも黄色を呈したのに対し、ヨウ化セシウム水溶液のみを注入した実験で水が全く変色しなかったことから、ヨウ化セシウムの分解反応は、ホウ酸によって起

こると考えられる。この結果は、BOWSHERらの報告⁴⁾と一致している。さらに、捕集した水が、 $T_{max}=800$ 、 700 ℃の場合には黄色を呈するが、 $T_{max}=600$ ℃ではほとんど変色せず、 $T_{max}=500$ ℃では全く変化が無かったことから、ヨウ化セシウムとホウ酸との反応は約 700 ℃以上で起こると考えられる。また、水酸化セシウムが存在すると、この反応は起こらないと考えられる。

なお、 $CsI/H_3BO_3/H_2O$ の反応実験に関するEPMA分析では、 700 ℃以上の温度範囲でホウ素とセシウムが検出されたが、X線回折では、ヨウ化セシウムとホウ酸の反応生成物と考えられる化合物は同定できなかった。

6.4 まとめ

貴金属FP（パラジウム）と被覆管の主成分であるZrの反応実験において、粉末試料を用いた場合には、 Zr/Pd と $\alpha Zr(O)/Pd$ の何れも 800 ℃、1時間の反応で $PdZr_2$ 、 $PdZr$ 、 Pd_2Zr 及び Pd_3Zr が生成されたが、板状試料を用いた拡散実験では、 Zr/Pd の場合、2層構造の反応層と共に幅広いPd固溶Zr層が形成されるのに対し、 $\alpha Zr(O)/Pd$ の場合には、4～5層構造の反応層のみが形成され、Pd固溶Zr層は生じなかった。

ヨウ化セシウムとホウ酸との反応は、約 700 ℃以上の温度範囲で起こり、この反応は、水酸化セシウムの存在によって抑制される。

参 考 文 献

- (1) Brewer L. and Wengert P.R., Metall.Trans., 4, 83(1973)
- (2) Domagala R.F. and Mcpherson D.J., J.Metals, 6, 238(1954)
Holmberg B. and Dagerhamn T., Acta Chem. Scand., 15, 919(1961)
- (3) Massalski T.B., Binary Alloy Phase Diagrams vol.2, American Society for Metals, 1888(1986)
- (4) Bowsher B.R. et al., "The Interaction of Caesium Iodide with Boric Acid: Vapour Phase and Vapour-Condensed Phase Reactions", AEEW-R2102(1986)

表6.1 Pd- α Zr(10% O) 反応層の EPMA 分析

area	O	Zr	Pd	Pd/Zr ratio
①	3.3	65.3	31.4	0.481
②	4.1	65.1	30.7	0.472
③	3.0	40.0	57.0	1.425
④	2.9	27.8	69.3	2.493
⑤	2.7	25.5	71.9	2.820
⑥	2.5	19.8	77.7	3.924

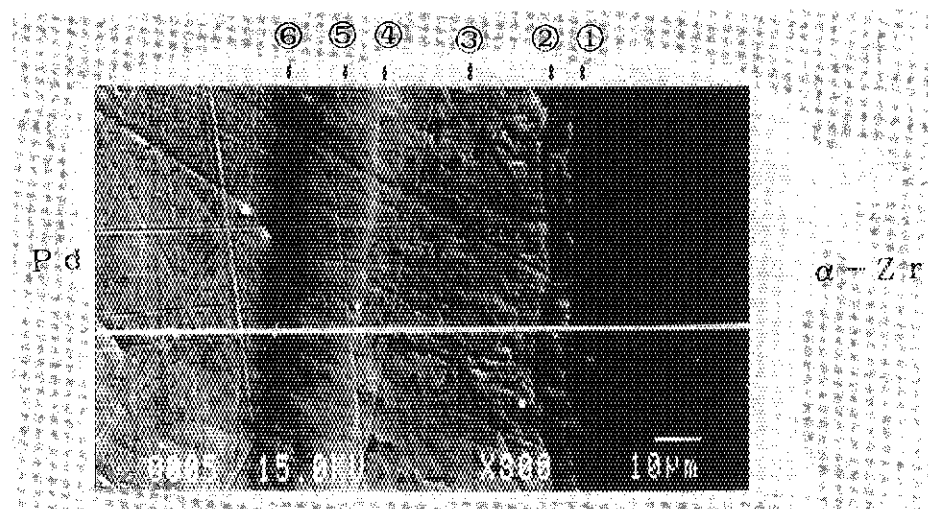


表6.2 Pd- α Zr(17%O) 反応層のEPMA分析

area	O	Zr	Pd	Pd/Zr ratio
①	5.0	63.5	31.4	0.494
②	4.8	52.0	43.2	0.831
③	2.7	45.4	51.8	1.141
④	2.9	34.4	62.6	1.820
⑤	1.5	25.2	73.2	2.905
⑥	3.5	22.9	73.6	3.214

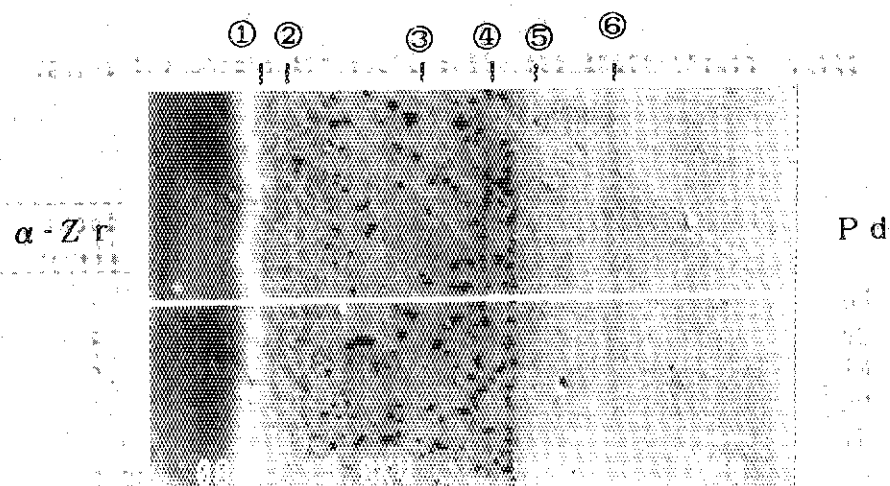


表6.3 CsI/H₃BO₃/H₂O 雰囲気中で加熱されたステンレス鋼箔のEPMA分析

	T _{max} = 800°C				T _{max} = 700°C		
	150°C	600°C	700°C	800°C	150°C	600°C	700°C
Fe	30.5	—	35.1	12.3	17.3	—	3.5
Cr	8.4	—	12.2	12.7	5.3	—	—
Ni	4.4	—	2.0	—	—	—	—
Mn	—	—	0.8	0.79	—	—	—
Si	0.26	—	0.14	0.12	—	—	—
O	—	—	41.9	49.5	—	—	66.2
B	—	2.8	2.6	12.7	—	—	3.2
Cs	26.6	46.7	4.7	11.9	36.3	48.6	27.0
I	28.5	50.4	0.55	—	41.4	51.4	—

表6.4 600°Cで加熱されたステンレス鋼箔のEPMA分析結果
(T_{max} = 800°C)

	CsI/H ₃ BO ₃ /H ₂ O vapour atmosphere	washed in H ₂ O	H ₂ O vapour atmosphere
Fe	—	35.0	41.4
Cr	—	15.4	12.8
Ni	—	6.4	4.4
Mn	—	—	2.1
Si	—	—	—
O	—	37.7	39.3
B	2.8	—	—
Cs	46.7	5.5	—
I	50.4	—	—

表6.5 CsI/H₃BO₃/CsOH/H₂O 雰囲気中で加熱されたステンレス鋼箔のEPMA分析結果

	T _{max} = 800°C			
	160°C	600°C	700°C	800°C
Fe	16.6	12.0	48.7	6.3
Cr	3.9	1.8	6.9	0.79
Ni	4.2	—	—	—
Mn	—	—	—	0.93
Si	—	—	—	—
O	—	—	44.4	54.6
B	—	—	—	9.3
Cs	37.7	39.5	—	28.1
I	37.6	46.7	—	—

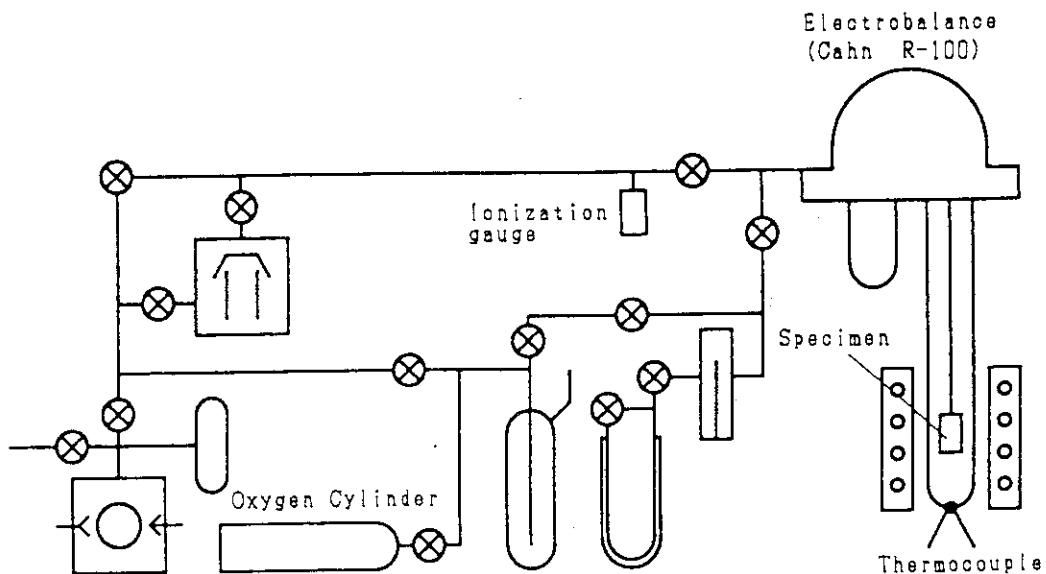


図6.1 試験装置の概念図

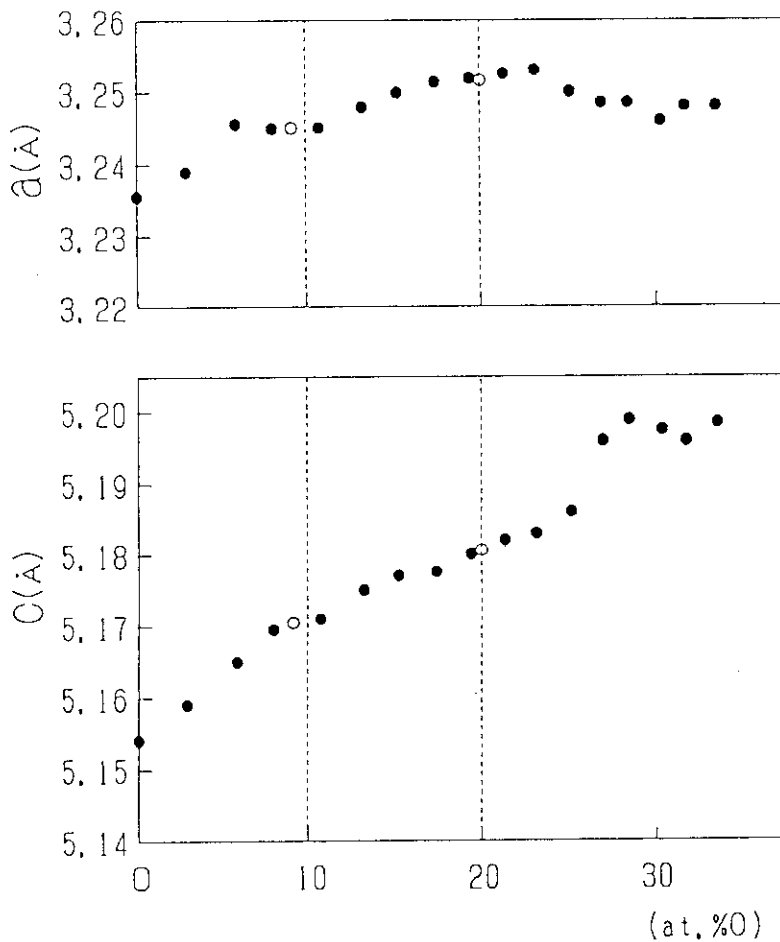


図6.2 α Zr(O) の格子定数 (a, c) と酸素濃度の関係
 (● : R.F.Domagala et al., ○ : 本試験)

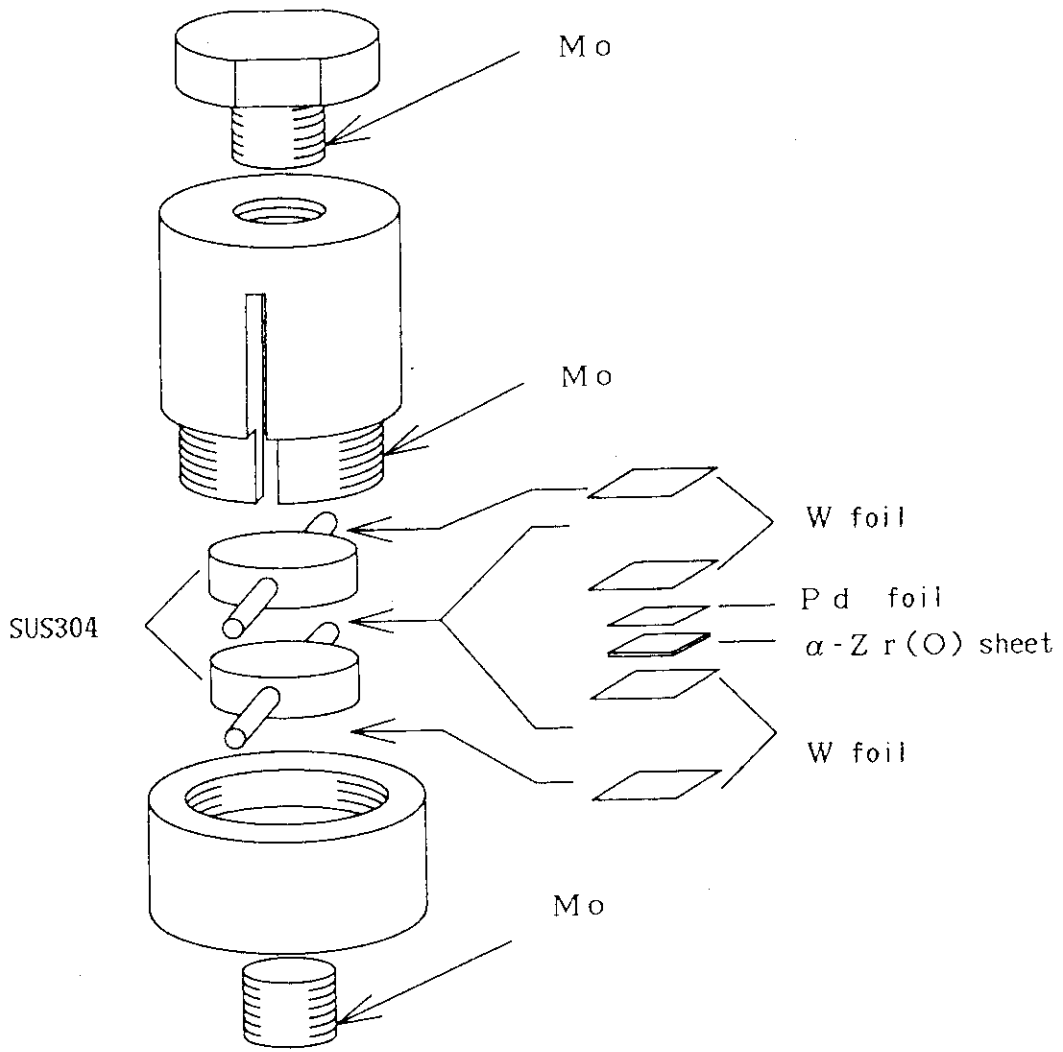


図6.3 試験片 (Pd/ α Zr(O) 反応対)

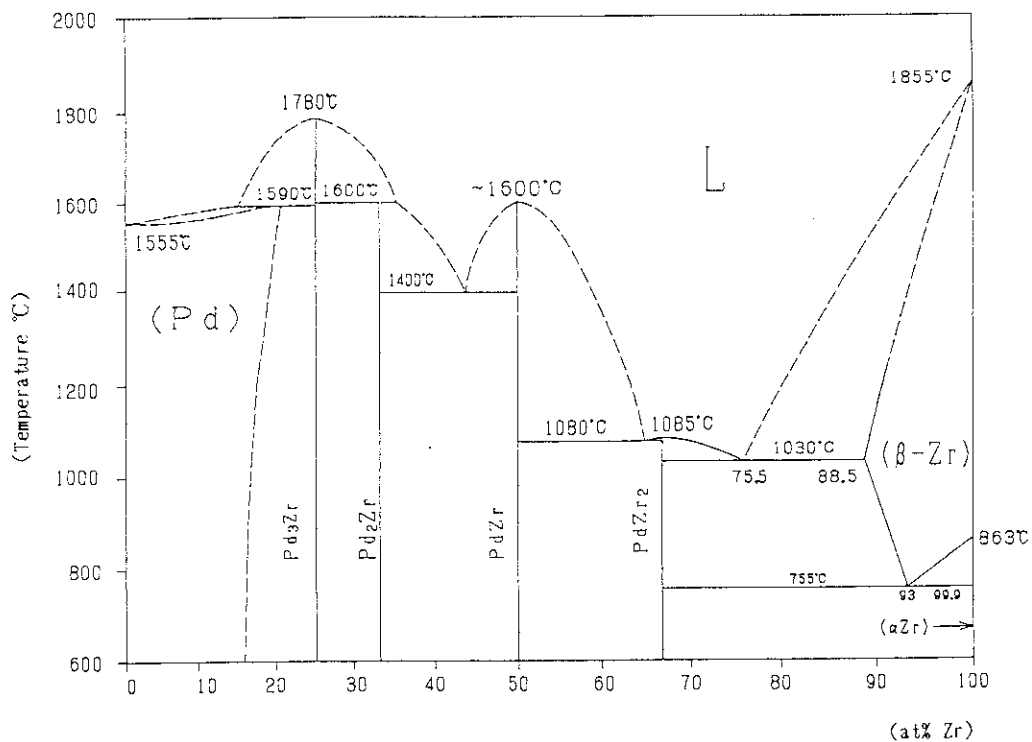
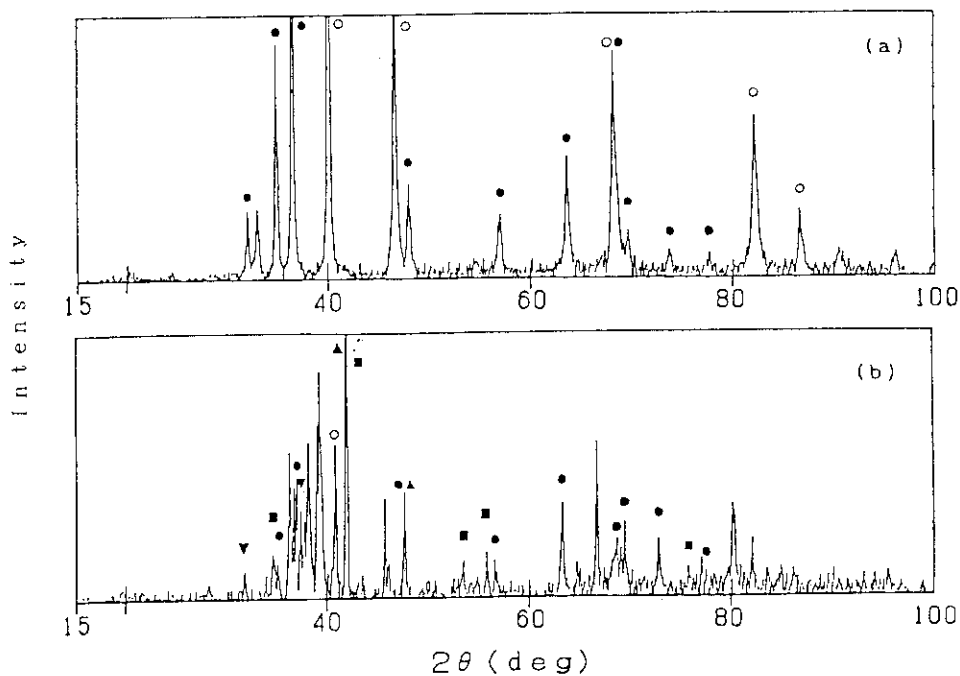


図6.4 Pd-Zr 二元系状態図



(a): starting material; (b): heated at 800°C for 1h
 [○:Pd, ●:Zr, ▲:PdZr₂, ■:PdZr, ▼:Pd₂Zr]

図6.5 Pd-Zr ペレットの X線回折図形

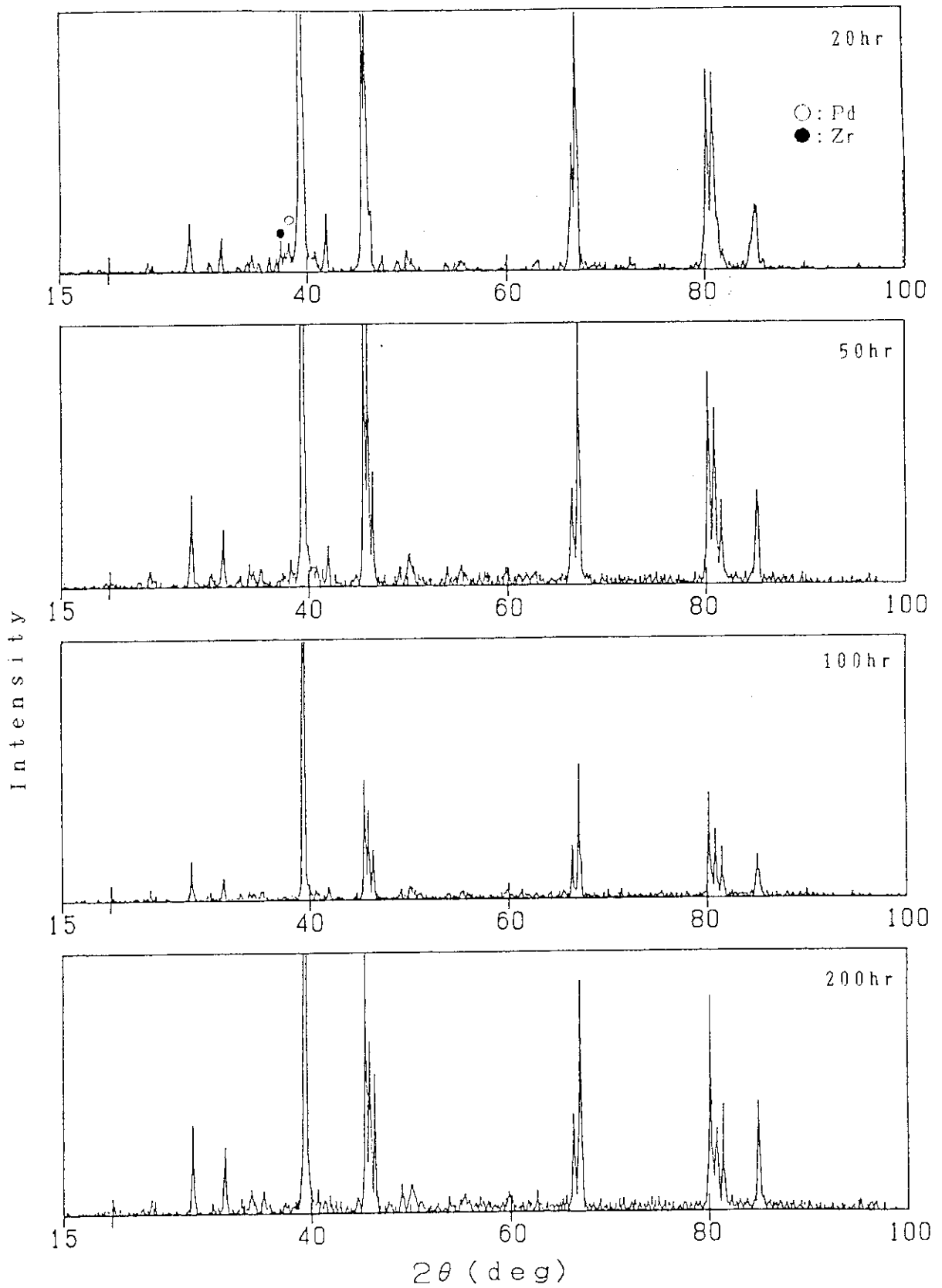


図6.6 Pd-Zrペレット (モル比: 3/1) のX線回折図形
(800°Cにおける熱処理後)

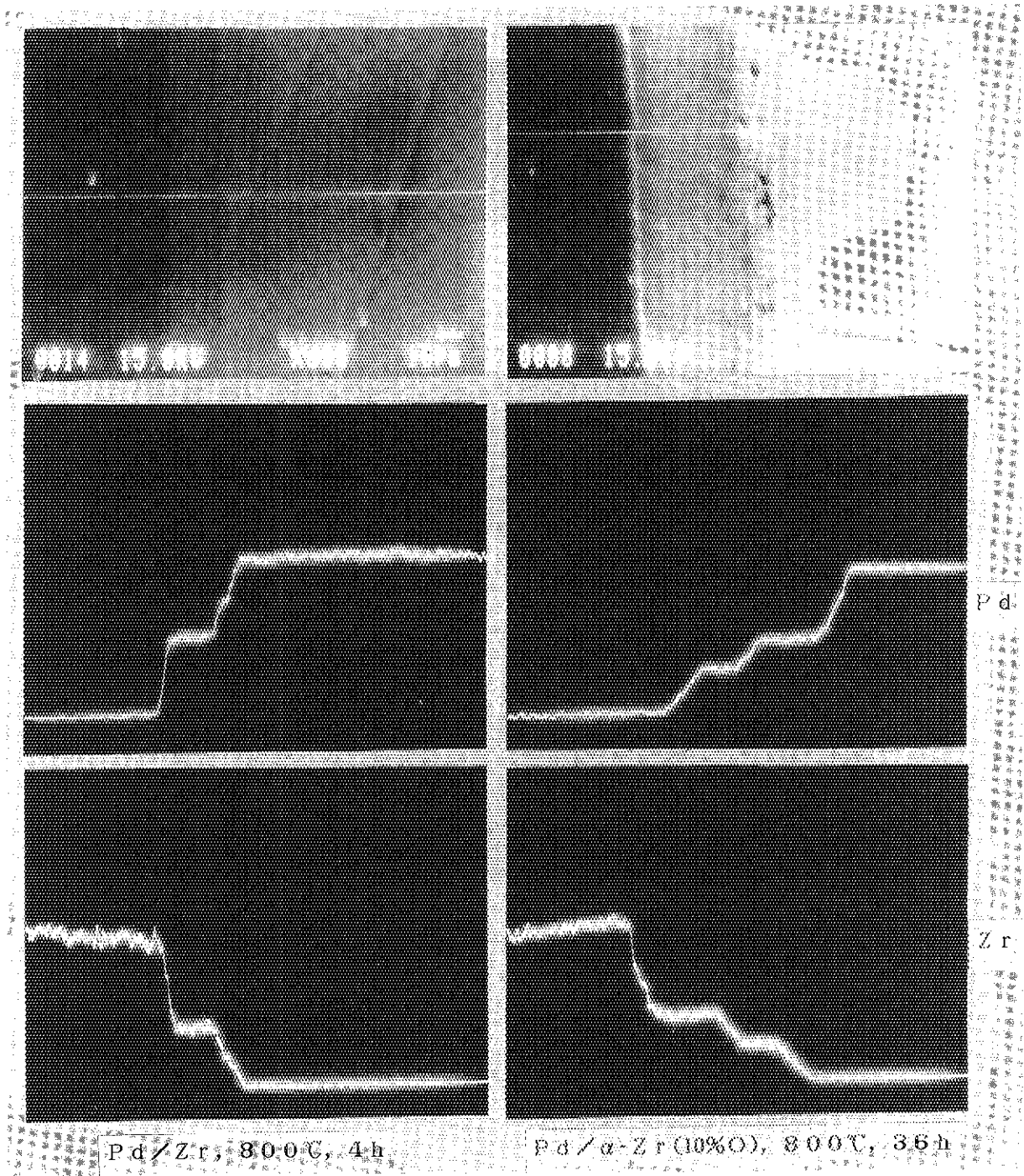


図6.7 Pd- α Zr 反応挙動に及ぼす酸素の影響と EPMA 分析による Pd, Zr の分布

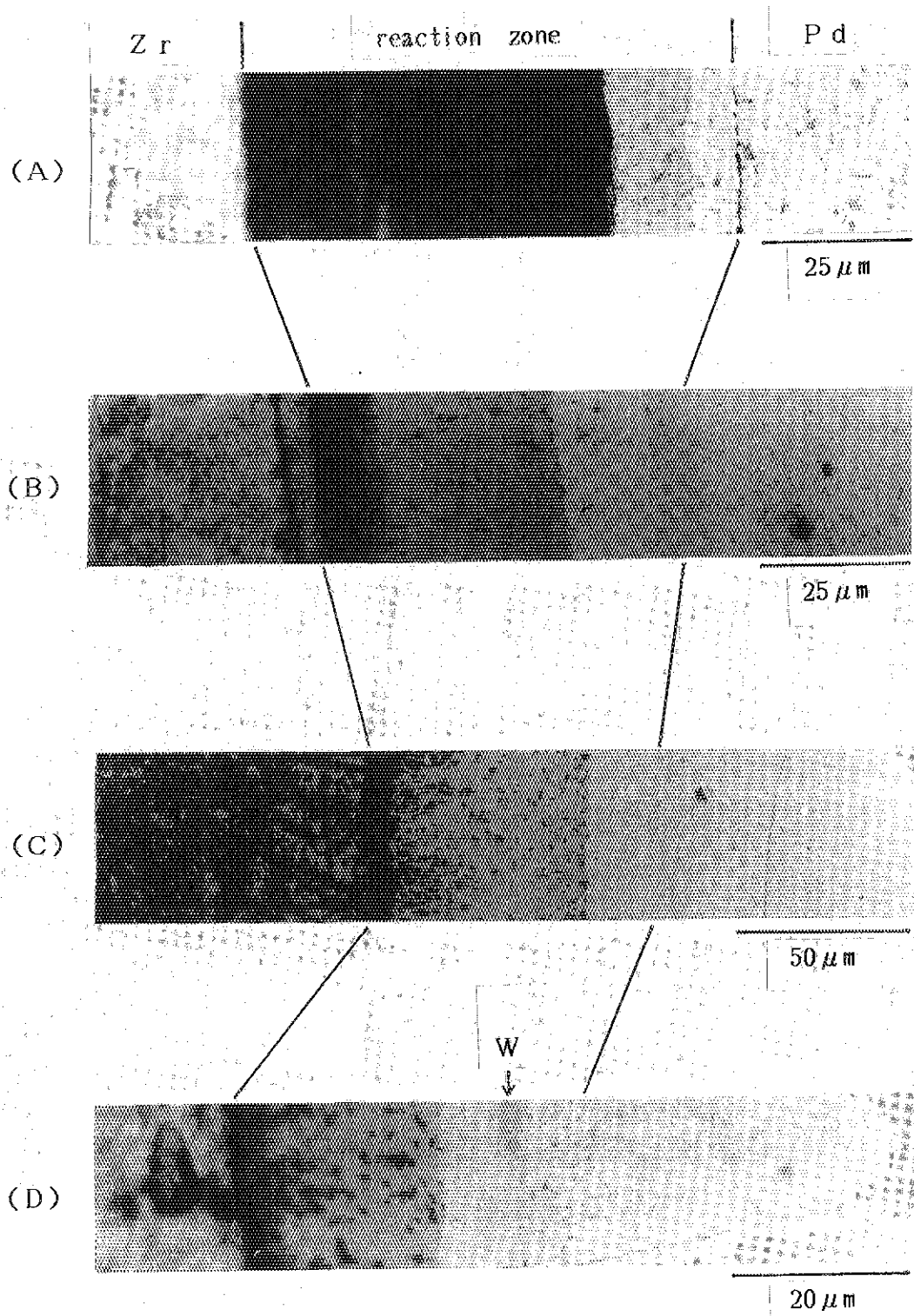


図6.8 Pd- α Zr(O) 反応対の反応断面

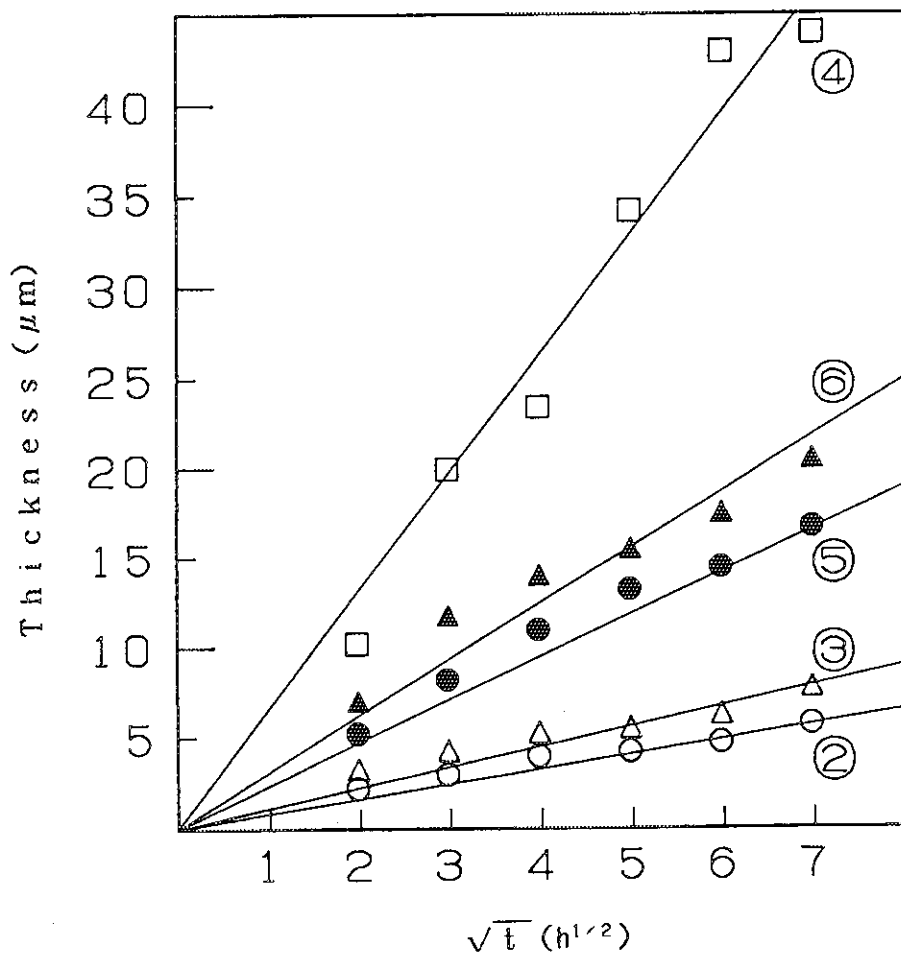
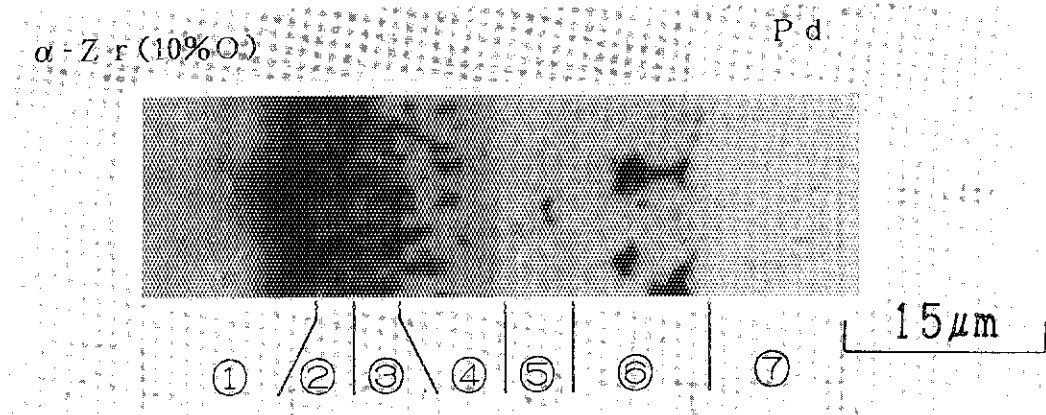


図6.9 反応層厚さの反応時間に対する変化

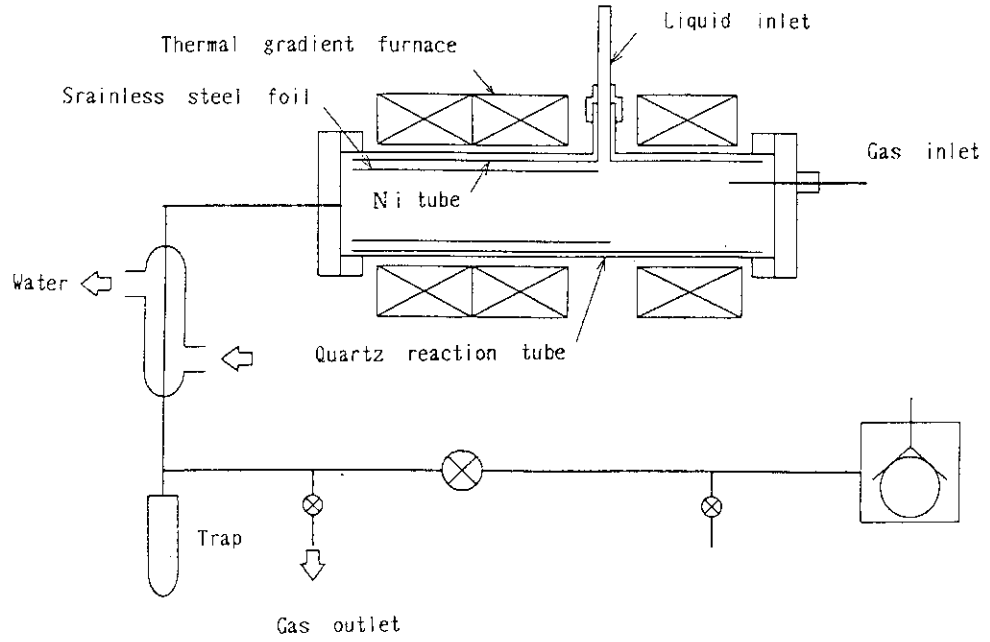
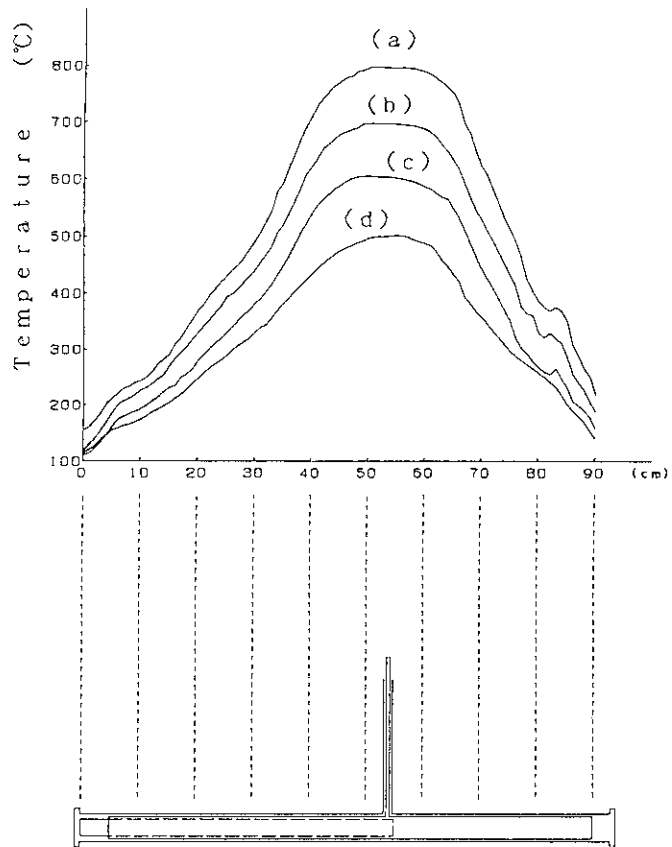


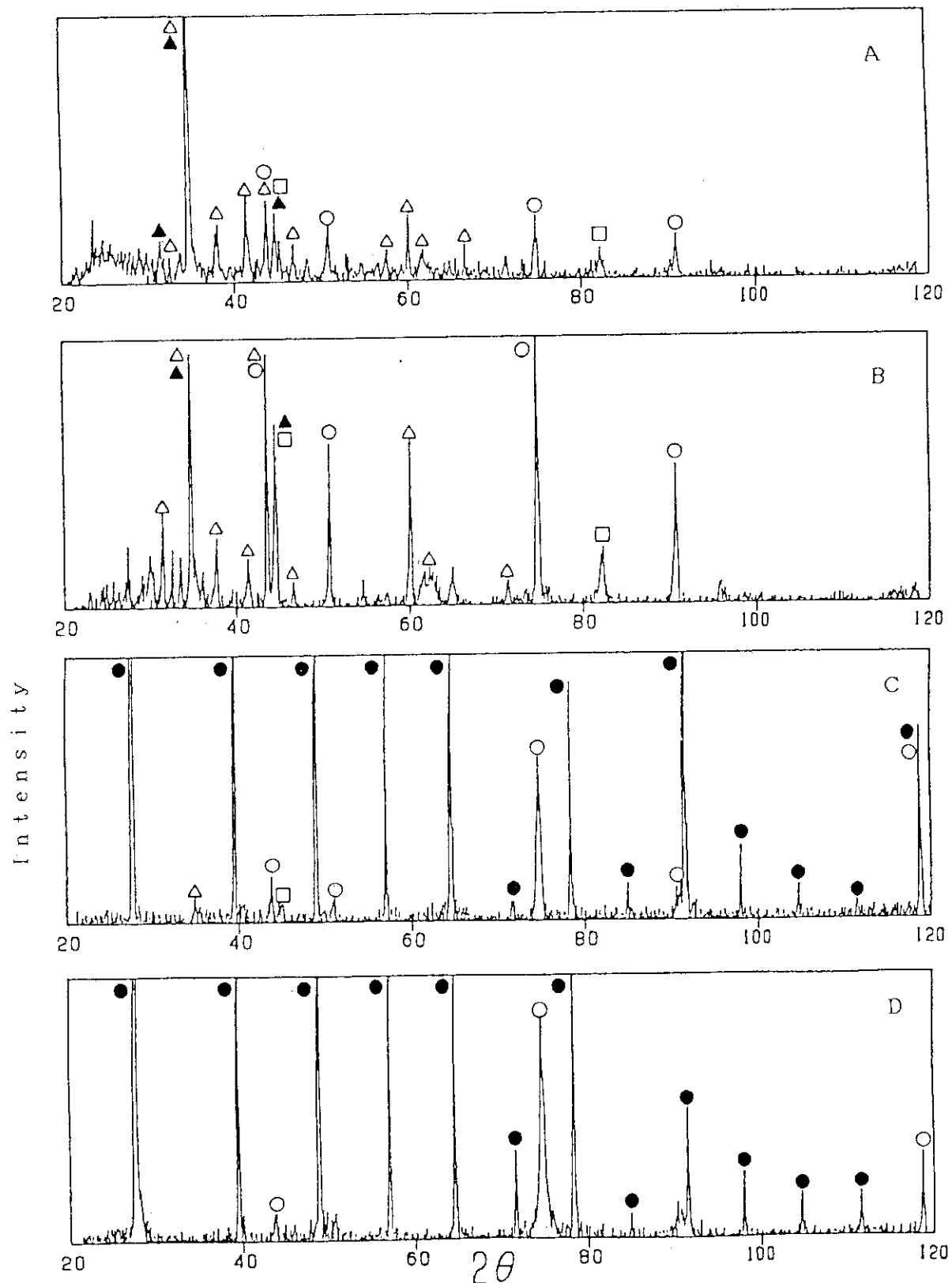
図6.10 試験装置の概念図 (温度勾配炉)



(a) : $T_{max}=800^{\circ}\text{C}$; (b) : $T_{max}=700^{\circ}\text{C}$

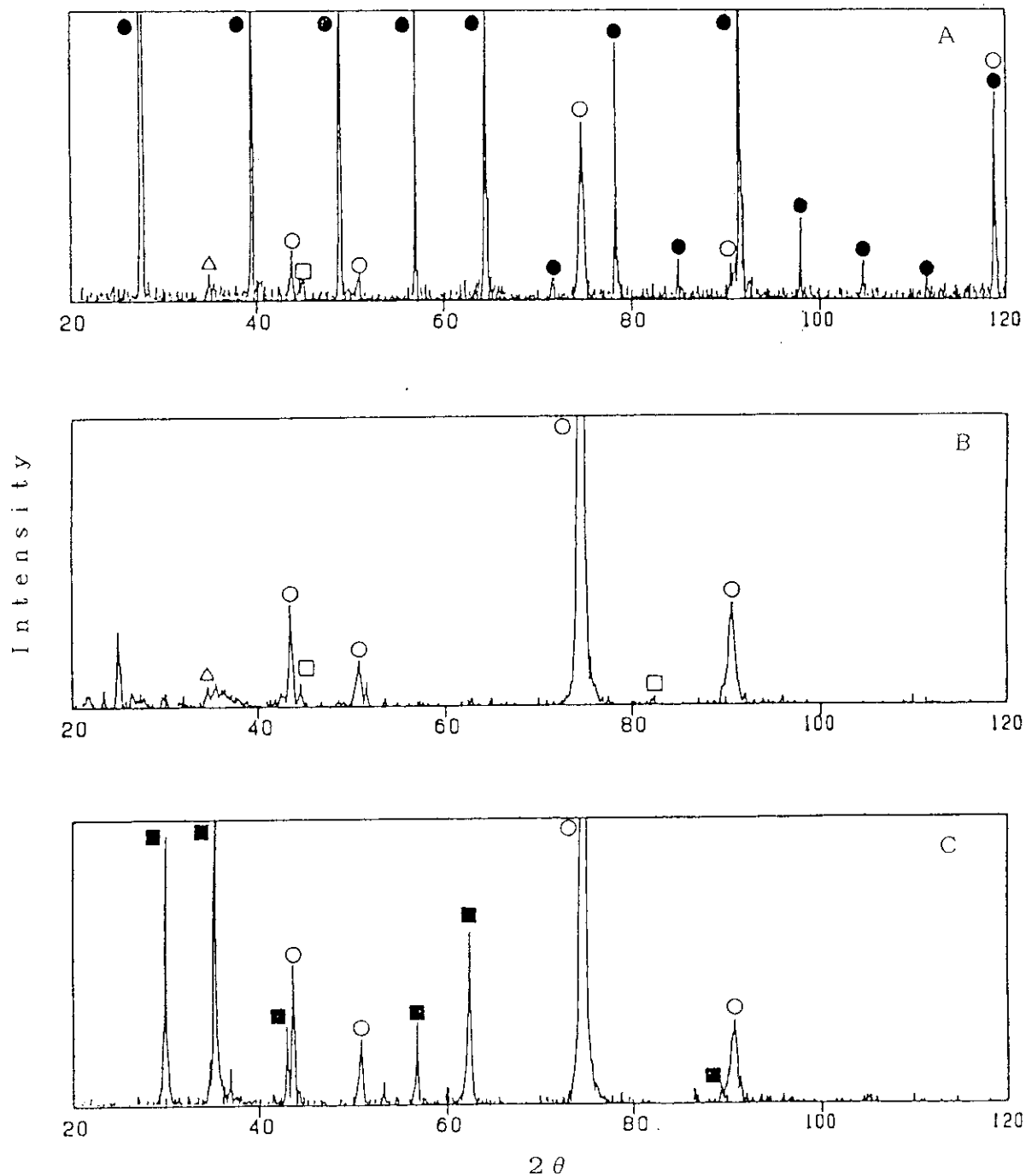
(c) : $T_{max}=600^{\circ}\text{C}$; (d) : $T_{max}=500^{\circ}\text{C}$

図6.11 反応槽中の温度分布



A : 800°C, B : 700°C, C : 600°C, D : 200°C
 [○:Stainless steel, ●:CsI, △:Fe₃(BO₃)O₂, ▲:CrO, □:Ni-Cr-Fe]

図6.12 CsI/H₃BO₃/H₂O 雰囲気中で加熱されたステンレス鋼箔の X 線回折図形



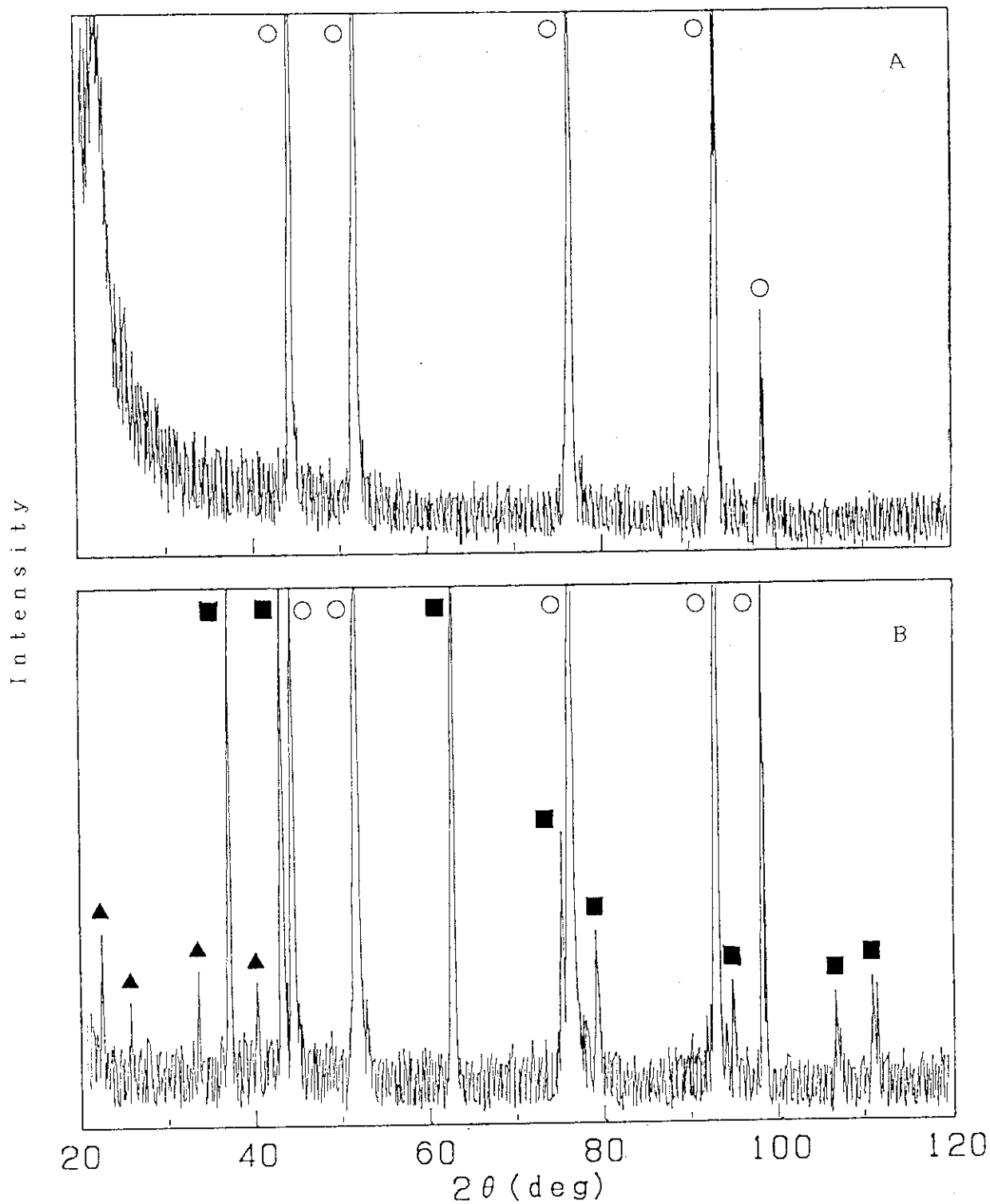
A : CsI/H₃BO₃/H₂O vapour atmosphere

B : After washing (A) in water

C : H₂O vapour atmosphere

[○:Stainless steel, ●:CsI, △:Fe₃(BO₃)₂O₂, □:Ni-Cr-Fe, ■:NiFeO₄]

図6.13 600℃で加熱されたステンレス鋼箔のX線回折図形



A : H₂/H₂O vapour atmosphere
 B : H₂O vapour atmosphere
 [○:Ni, ■:NiO, ▲:Ni₃(B₂O₇)₂, Ni₃B₂O₆]

図6.14 800℃で加熱されたニッケル箔のX線回折図形

7. 総 括

本研究は、「高燃焼度燃料の安全性に関する基礎研究」の研究題目のもとに、軽水炉の高燃焼度燃料の安全性の評価のために燃料、被覆管及び核分裂生成物に関する基礎的な物性値、化学的特性についてデータの収集と解析を行うとともに、基礎的な試験を実施したものである。平成3年度—平成5年度に行った研究の概要と主要な成果は以下のとおりである。

(1) 燃料ペレット—被覆管相互作用 (PCI) に関する基礎的検討

UO₂ペレットとZrディスクの界面反応実験を行った結果、UO₂側から[αZr(O) + (γU, βZr)合金 or 液相L]の2相混合層、[(γU, βZr) or L]層、βZrに隣接する[αZr(O)]層の3つの反応層が形成されることが見いだされた。反応層の成長は、放物線則に従うことが確かめられ、その活性化エネルギーが評価された。(UGd) O₂ペレットとZrディスクの界面反応実験を行い、その結果をUO₂ペレットの場合と比較した。

(2) 被覆管の酸化、水素化に関する基礎データの集積

Zr及びZr合金の水素溶解度の測定を行った。Zr—水素2元系の状態図、並びに熱力学的性質を評価した。Zrの水素溶解度に及ぼす固溶酸素の影響を調べた。ジルカロイ及びZr—Nb合金の水素溶解度は、Zrとかなりの差が見られた。また、合金により溶解熱に差があることが分かった。加えて、得られたデータについて統計熱力学的考察を行った。

Zrの水蒸気酸化、水素化の実験を行い、酸化は放物線則、水素化は直線則に従うことが確かめられ、それぞれの反応の活性化エネルギーを評価した。

(3) 燃料及び被覆管の基礎物性データの集積

種々の条件、方法によりZrとGdを含むUO₂の固溶体の作成を試み、得られた試料をX線回折並びにESRにより調べた結果、Zr、GdのUO₂への固溶化とESRの測定結果の間には相関関係が見られた。

水素を含有するZrの磁化率測定を行ったところ、水素を含むZrは水素含有量によらず常磁性であることが確かめられた。

(4) 軽水炉でのFP挙動に関する燃料化学的な検討

水酸化セシウムを含む水蒸気によるインコネル690及び600、コロネル230、SUS304Lの腐食実験を行った。その結果、インコネル及びコロネルは耐食性が良く、これは表面に生成した緻密なCr₂O₃に起因すると考えられる。水酸化セシウムが添加されることにより腐食は加速されるが、その効果は小さく腐食初期においてのみ影響する。

Pdと酸素固溶Zrの反応実験を行った結果、Pd—Zrの金属間化合物が形成されることが分かった、この反応は固溶酸素により影響を受けるようである。

ヨウ化セシウムとホウ酸との反応は約700℃以上で生じ、この反応は、水酸化セシウムの存在により抑制されることが分かった。

以上のように、高燃焼度化のための燃料及び被覆管の安全性の評価のための基礎データを得ることを目的とし、関連した燃料、被覆管及びFPに関する物性値、化学的特性について実験を行い、基礎データを収集し検討してきた。本研究により、高燃焼度燃料の安全性の評

価に直接反映し得るような数多くのデータを蓄積することができたと考えられる。

本研究で得られた成果の原研で実施している通常運転時の燃料健全性評価と事故時の燃料安全性評価を対象とした燃料安全性研究への活用については今後の課題であり、本研究の各々の成果との関連は次の事項につき十分検討されることが望まれる。

炉心損傷時における燃料損傷過程では、 UO_2 -ジルカロイ反応が主要なものであり、反応について報告されているが、熱力学的により基礎的なウラン-ジルコニウム-酸素三元系についての理解が必要である。このため、本研究により1,000℃から1,800℃にわたる範囲の反応についての状態図が与えられ、かつ、反応層の成長速度が従来の報告値とほぼ一致することから、本反応の関する精度向上を図ることができた。また、反応層各層の活性化エネルギーが明らかにされた点も今後の研究にとって重要な成果の一つである。

軽水炉燃料の高燃焼度化が図られるにあたり、初期反応度抑制のために添加されるガドリニア添加量が増加するが、このガドリニアが炉心損傷時のような高温における UO_2 -ジルカロイ反応に及ぼす影響について検討された報告はない。そこで、ガドリニア添加量を変えた(U, Gd) O_2 /ジルコニウム反応についての反応層の成長速度について調べた。その結果、形成される反応層の形態が UO_2 -ジルカロイ反応の反応層と異なり、かつ、反応速度が1,200℃以下で UO_2 に比べて遅いことが新しい知見として得られた。この結果も炉心損傷時の高燃焼度燃料の燃料損傷過程をより正確に把握するに貴重な知見の一つである。また、核分裂生成物評価の点で、より定量的な解析を行う際の判断資料として重要となろう。

更に、ガドリニアの燃料ペレット中の固溶状態についての基礎的な知見を得たことも通常運転時及び事故時の燃料挙動を考察する上で貴重なものである。

事故時における炉内構造材のFPとの反応はFPの放出評価にとって重要であり、特にFPの化学形態が強い影響を与えている。この点を追求した水酸化セシウムによる腐食や高燃焼度化にともない変化する冷却水中の添加ボロンを考慮した時の基礎的な知見を得た。今後このような知見が参考にされ炉心損傷時のFP放出評価がなされることを期待したい。

軽水炉燃料の高燃焼度化にともないジルカロイ被覆の水側腐食は、燃焼度延伸を阻害する最大の因子として認識されている。この課題は通常運転時のみだけでなく、事故時のような高温においても水側腐食にともない大きくなる水素吸収による被覆管の脆化と発生水素による水素爆発についての評価からも検討が必要となるものである。ジルコニウムへの水素溶解度は、ジルコニウムに侵入型固溶元素となる酸素が存在すると高くなることが認められた。この結果を参照すると、高燃焼度化が進むにつれて被覆の脆化を促進する水素吸収が加速される可能性があり、ジルカロイ被覆の水側腐食につき、今後なお一層詳細に検討する必要があると考えられる。

また、高燃焼度化により増加するFP生成で貴金属元素であるPdがZrと反応することが明らかにされたことは、燃料ペレット-被覆相互反応(PCI)を考える上で非常に参考となる。このような反応と燃料棒内の酸素ポテンシャルを考慮したPCIを今後更に明らかにしていくことが重要となろう。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、御尽力頂いた三宅 正宣委員長（現 福井工業大学教授）を初めとする核燃料反応委員会の委員各位および事務を担当された小早川 和生氏（（財）大阪科学技術センター）に心から感謝致します。

また、本報告書のまとめには、大阪大学工学部 山中 伸介博士に多大な御協力を頂いたここに記して感謝の意を表します。