

日本原子力学会 2021年秋の大会 [2D02]

Nb添加ジルコニウム合金の微細組織と元素分布に及ぼす照射の影響

(2) Zrイオン照射Zr-0.5Nb合金の原子プローブ分析

○中森 文博, 澤部 孝史, 園田 健

電力中央研究所

日本原子力学会 核燃料部会

第32回 夏期セミナー

2022年8月23日

 電力中央研究所

背景

- ◆ 国内外のPWR燃料被覆管に使用されているNb添加ジルコニウム合金は、高燃焼度までの水素吸収量がジルカロイ-4（従来材）と比べ少ない。
- ◆ Nb添加ジルコニウム合金の組成や製造工程は様々である。
 - ⇒ 異なるNb添加ジルコニウム合金の照射挙動や腐食挙動を単純に比較することは難しい。

表1 国内外で使用されているPWR用燃料被覆管の組成 (wt%) [1, 2]

合金名	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	Zr
ジルカロイ-4	-	1.20-1.70	0.18-0.24	0.07-0.13	-	
MDA	0.5	0.8	0.2	0.1	-	
NDA	0.1	1.0	0.27	0.16	0.01	Bal.
ZIRLO	1.0	1.0	0.1	-	-	
M5	1.0	-	0.04	-	-	

- Nb元素の添加が従来材以上の水素吸収量の低減に寄与している可能性に着目
 - ⇒ 単純なZr-Nbモデル合金の照射による微細組織変化を把握し、共通の比較対象として整理する。Nb添加ジルコニウム合金の水素吸収抑制の現象を理解するにあたり、有益と考えられる。

[1] 日本原子力研究開発機構 安全研究センター, “平成26年度燃料等安全高度化対策事業に関する報告書”, 平成27年3月.

[2] 原子力安全・保安部会, 原子炉安全小委員会, “PWR燃料の高燃焼度化 (ステップ2) 及び燃料の高燃焼度化に係る安全研究の現状と課題について”, 平成13年12月.

目的

- ◆ Zrイオンを照射したZr-0.5Nbモデル合金の微細組織観察を実施し、初期および照射後のNb分布を調査する。

1. TEM-EDS分析

- Nb析出物と母相中のNb分布 (マイクロスケール) 【シリーズ発表(1)】

2. アトムプローブ分析

- 母相中のNb分布とNb固溶濃度の評価 (ナノスケール) 【本発表】

⇒ 両スケールの分析結果からZr-0.5Nbモデル合金の照射挙動を考察

実験方法 (試料)

表1 Zr-0.5Nbモデル合金の組成

Nb wt%	Fe wt%	Cr wt%	最終熱処理 温度 ℃	累積焼鈍 パラメータ ΣA_i
0.49	0.06-0.07*	0.01*	580	1×10^{-19}

*原子カグレードのZrスポンジの不純物由来

表2 観察試料

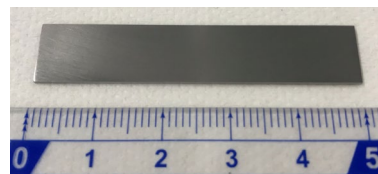
No.	照射温度 ℃	最大損傷量 dpa	燃焼度 GWd/t*	備考
1	-	0	0	未照射試料
2	400	10	28	
3	400	20	56	

*損傷量と燃焼度の関係[3] 1 dpa = 2.8 GWd/t (相当)

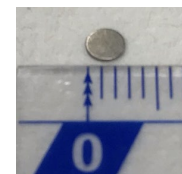
実験方法 (加工・照射・観察)

手順

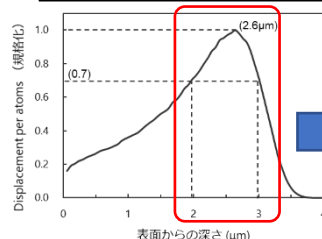
- **加工**
 試料 : Zr-0.5Nbモデル合金板材
 方法 : 切断・研磨・酸洗・打ち抜き
- **イオン照射**
 場所 : 量子科学技術研究開発機構
 施設共同制度 高崎量子応用研究所
 イオン照射研究施設 (TIARA)
 イオン : 12 MeV Zr^{4+} イオン
 雰囲気 : 400°C@真空
- **集束イオンビーム加工 (FIB)**
 装置 : NX2000 (日立ハイテク)
 イオン : Ga
- **アトムプローブ分析 (APT)**
 試料温度 : 50 K
 レーザーエネルギー : 50 pJ
 レーザーパルス周波数 : 200 kHz
 D. R. : 1.0 %



Zr-0.5Nbモデル合金板材



打ち抜いたディスク型試料



dpaの深さ方向分布

ピックアップ

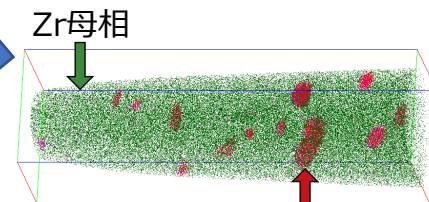
観察部分

2 μm

FIB加工後のアトムプローブ用試料例



装置外観 (LEAP5000XR、CAMECA)



測定・分析で得られるアトムマップ例

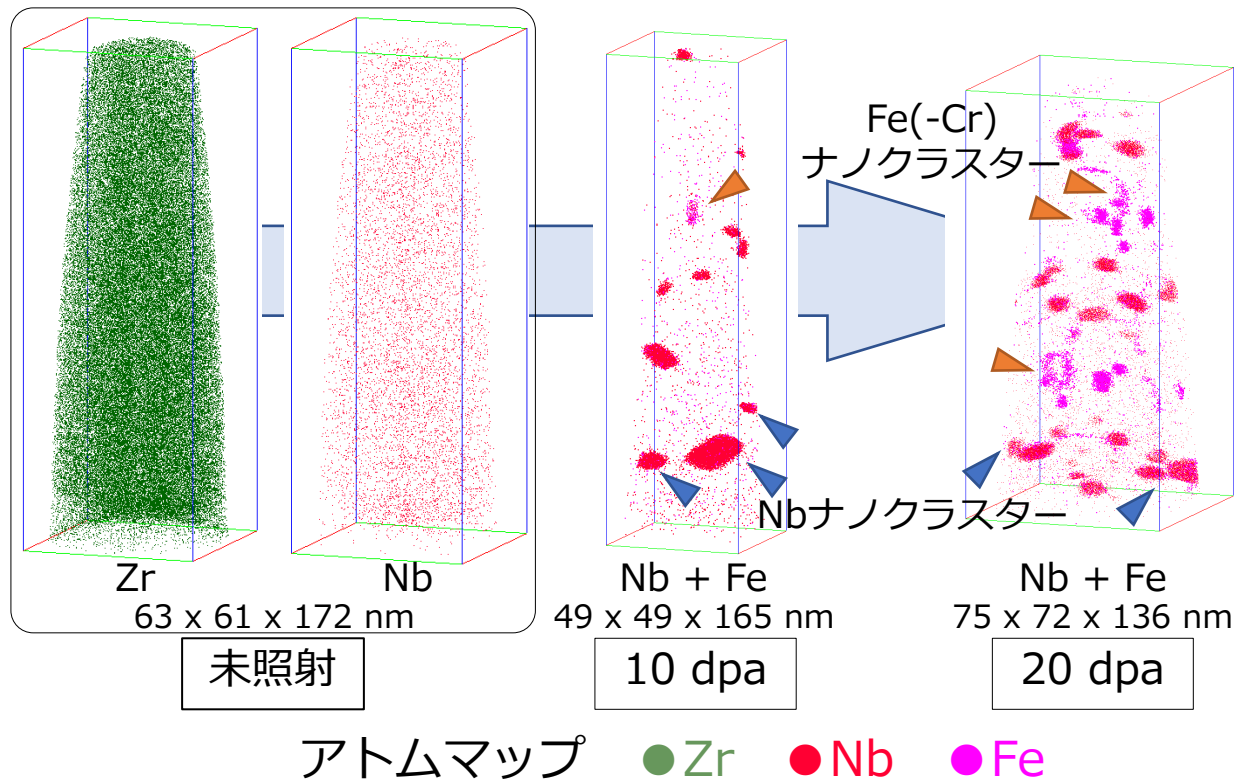
実験結果 (元素分布)

【未照射】

- Nbが均一に分布
- Fe, Crは有意に検出されず

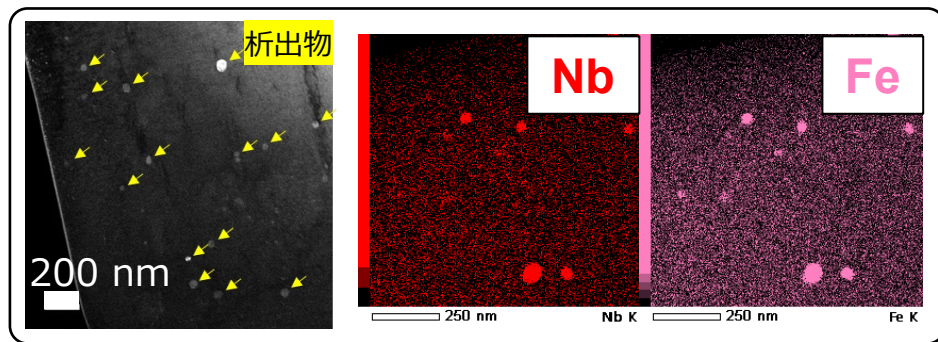
【イオン照射】

- 楕円体状のNbの濃化領域
⇒照射誘起析出による
Nbナノクラスタの形成
- Nbナノクラスタのサイズ
⇒10, 20 dpaともに約10 nm
- Fe(-Cr)ナノクラスタを確認
⇒照射損傷量の増加とともに
ナノクラスタ数も増加傾向

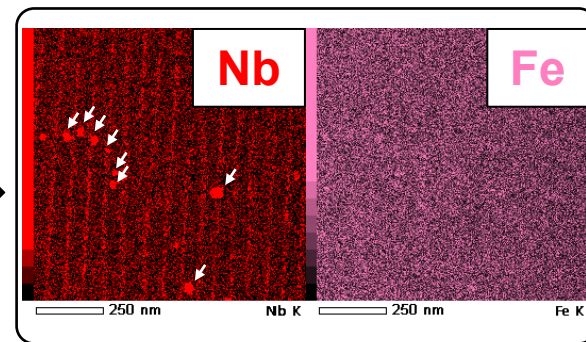


【補足資料】 シリーズ発表 (1)

TEM観察

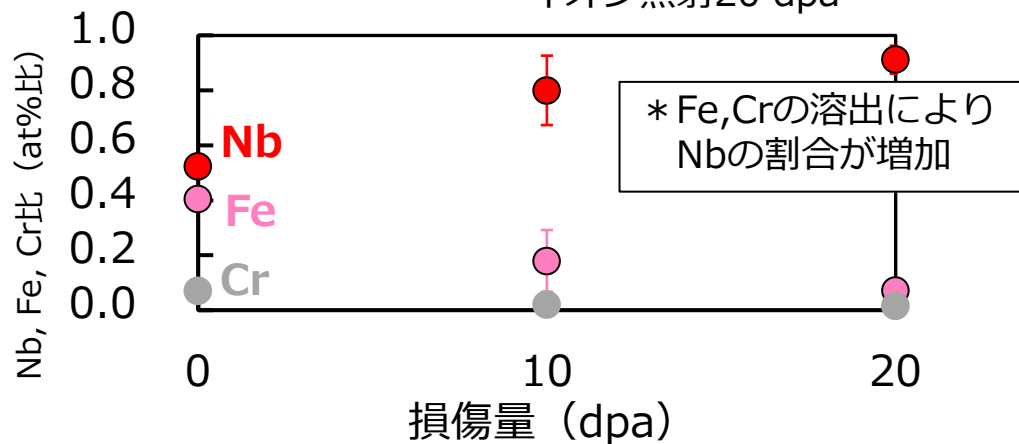


未照射



イオン照射20 dpa

- 約50 nm径の析出物を確認
⇒ NbやFeなどから構成
- イオン照射試料でも析出物を確認
⇒ Feの割合が未照射のものより少
- ☑ 損傷量の増加とともにFe, Crが溶出
⇒母相内で濃化してFe(-Cr)ナノクラスターを形成したと推察される。



実験結果 (Nb固溶濃度の評価方法)

① ナノクラスタの除去

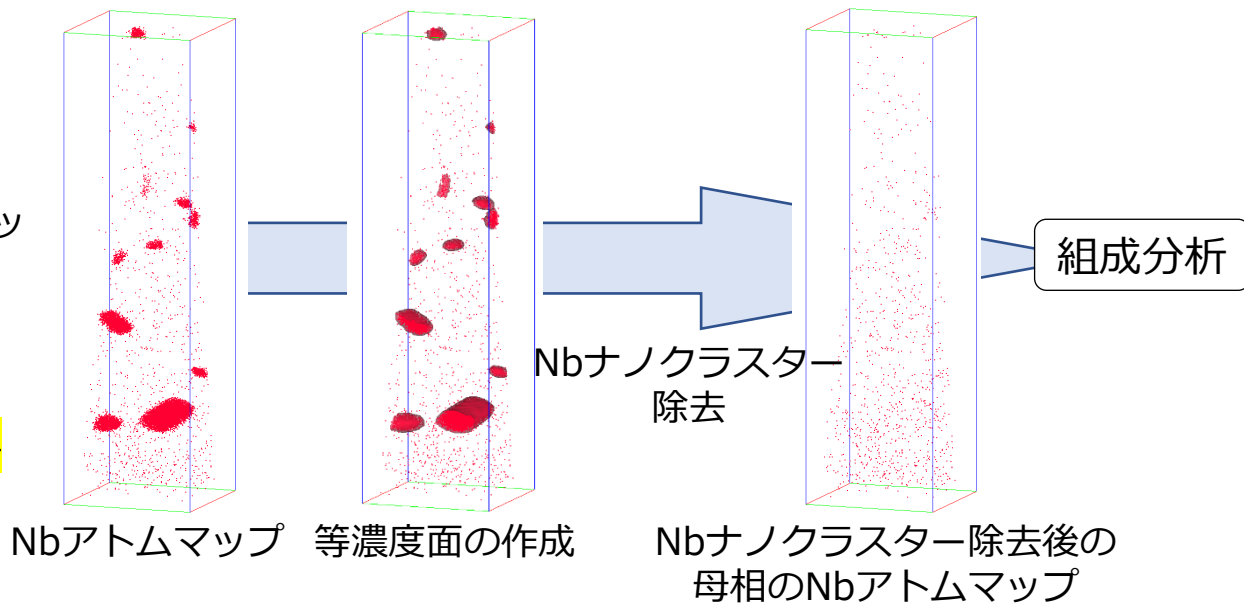
- ・ Nb, Fe(-Cr)の等濃度面を作成
- ・ アトムマップから削除

② スペクトラムの分析

ナノクラスタを除去したアトムマップ全体のスペクトラムから組成分析



イオン照射が母相のNb固溶濃度へ与える影響を評価



母相のNb固溶濃度の評価方法

実験結果 (Nb固溶濃度)

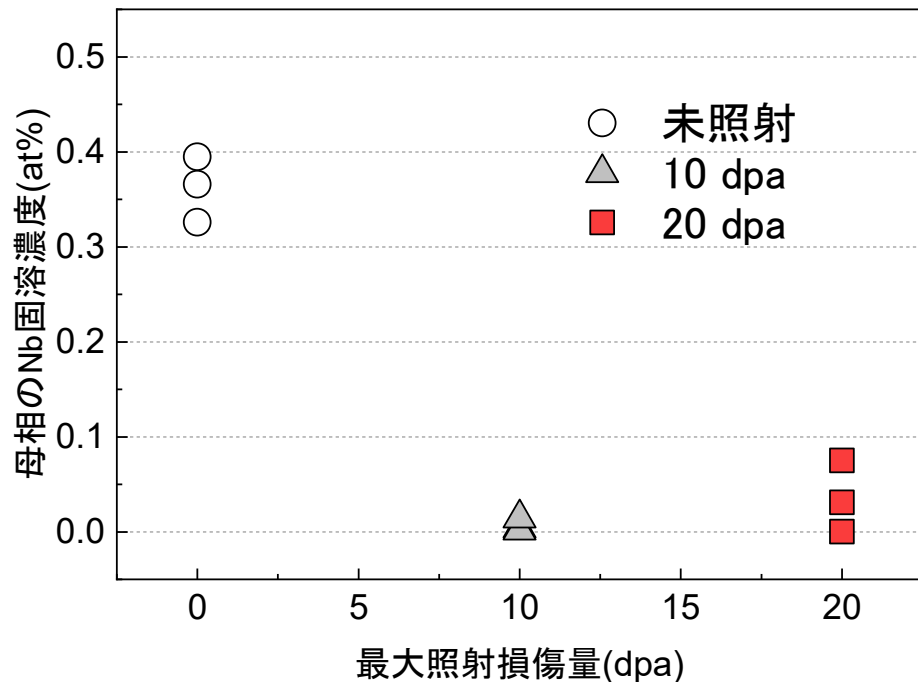
未照射

- Nb添加量 : 約0.5 at%
- 母相のNb固溶濃度: 0.3–0.4 at%
⇒ シリーズ発表(1)TEM観察でNbを含む初期形成析出物が観察されていることに整合する。

イオン照射

- 母相のNb固溶濃度: 0.1 at%以下
- 未照射材から濃度が減少
⇒ ナノクラスターの形成などが起因している。
- 10 dpa, 20 dpaのNb固溶濃度は同程度
⇒ 照射初期時にNbナノクラスターが形成した可能性がある。

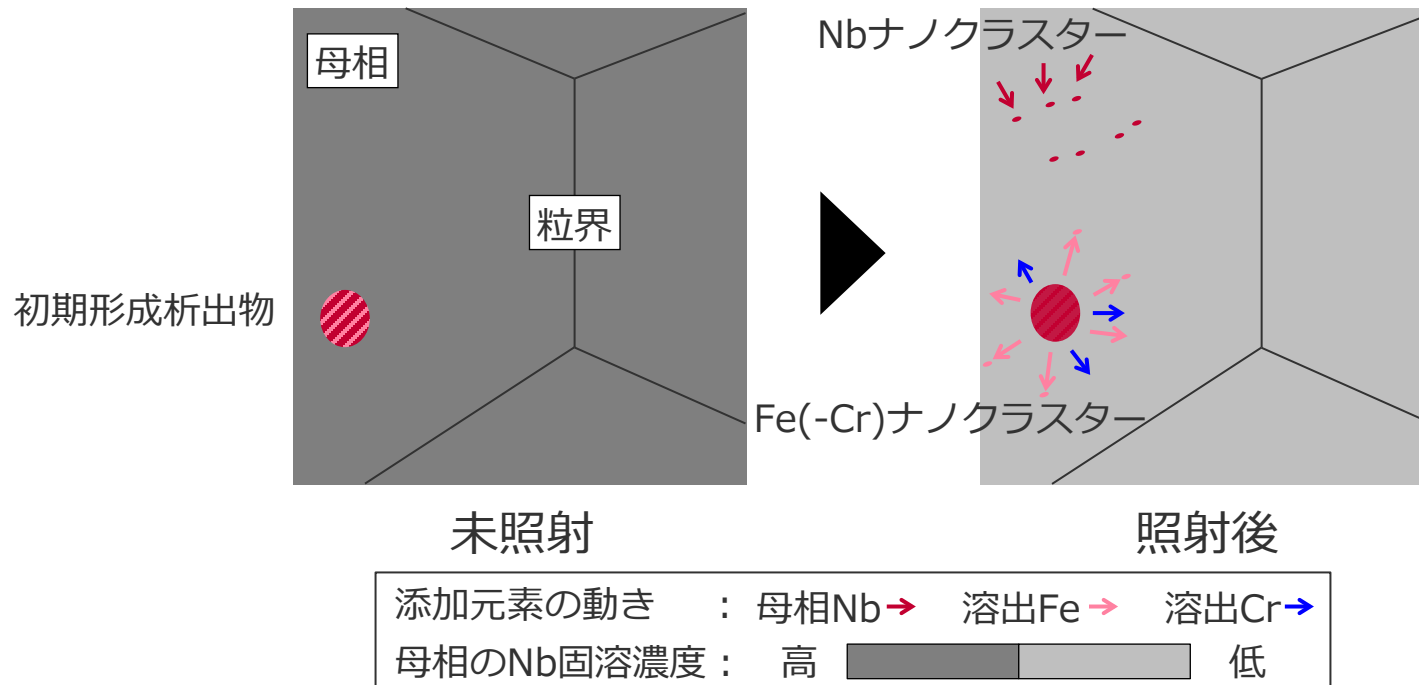
- ◆ Nb添加Zr合金でも同様に、中性子、Zrイオンおよびプロトン照射によってNb固溶濃度が低下することが報告されている[4, 5]。



Zr母相中のNb固溶濃度と照射損傷量の関係

Zr-0.5Nbモデル合金の照射挙動

- ◆ シリーズ発表(1)TEM-EDS観察、(2)APT分析結果から考察



まとめ

【本発表：アトムプローブ分析】

- ◆ 未照射 : ①NbはZr母相内で均一分布 ②Fe, Crは有意に検出されず
- ◆ イオン照射 : ①Nbナノクラスターを確認 ②Fe(-Cr)ナノクラスターも確認
 - ⇒ 母相のNb固溶濃度は、イオン照射によってNbナノクラスターが形成されることで低下する。

【本シリーズ発表】

- ◆ 母相内に固溶していたNbが、イオン照射による照射誘起析出でNbナノクラスターを形成した。
- ◆ 初期形成析出物中のFe(-Cr)がイオン照射によって母相に溶出し、母相内で濃化することでFe(-Cr)ナノクラスターを形成した。
- 実際の被覆管での照射におけるNb分布変化とその他合金元素の関係の評価に活用でき、水素吸収抑制へのNbの寄与について理解が進むと期待される。

【謝辞】

- ◆ 本研究におけるイオン照射試験は、量子科学技術研究開発機構の施設共用制度にて、高崎量子応用研究所のイオン照射研究施設（TIARA）で実施させていただきました。
- 学会講演賞へのご選出誠にありがとうございました。本研究を進めるにあたり、ご支援、ご助力いただいた多くの皆さま、核燃料部会のご運営また本部会賞選考に関わってこられました皆様に深く御礼を申し上げます。