The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	耐食性Zr合金の開発に関する研究
Author(s)	磯部, 毅
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3075233
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

①

耐食性Zr合金の開発に関する研究

1993年

磯部　毅

目　次

第1章　緒　言　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 1

第2章　Zr合金の機械的および腐食特性におよぼす合金元素の影響　－－－ 9

2-1　はじめに　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 9

2-2　試　料　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－9

2-3　試　験　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 13

2-4　結果および考察　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 15

2-5　まとめ　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 47

第3章　耐食性改良合金の試作　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 48

3-1　はじめに　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 48

3-2　試　料　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 48

3-3　試　験　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 51

3-4　結果および考察　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 51

3-5　まとめ　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 61

第4章　Zr合金中の析出物（第二相粒子）に関する検討　－－－－－－－－ 62

4-1　はじめに　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 62

4-2　試　料　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 62

4-3　磁化率の測定　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 65

4-4　結果および考察　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 65

4-5　まとめ　－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－ 67

第5章　Zr合金の腐食機構に関する基礎的検討 ---------- 68
5-1　はじめに ---------- 68
5-2　試　料 ---------- 70
5-3　試　験 ---------- 72
5-4　結　果 ---------- 73
5-5　考　察 ---------- 76
5-6　まとめ ---------- 80
第6章　結　言 ---------- 81
参考文献 ---------- 84
発表論文および学会講演 ---------- 87
謝　辞

第1章　緒　　言

ジルコニウム基合金はその優れた核的特性および腐食特性等の観点から軽水炉の燃料被覆管や集合体用構成材料として着目され、米国ではジルカロイ-2（Zr-Sn-Fe-Cr-Ni系：主に沸騰水型炉 (BWR) 燃料被覆管用）およびジルカロイ-4（Zr-Sn-Fe-Cr系：主に加圧水型炉 (PWR) 燃料被覆管用）が、ロシアではZr-1%Nb合金（ロシア型軽水炉用）が開発された[1, 2]。

我が国の商用炉は米国型BWRおよびPWRであり、被覆管にはジルカロイ-2およびジルカロイ-4がそれぞれ使用されている（化学組成を表1.1に示す）。 そして現在、ほぼ全ての燃料被覆管は国内で製造されており、優れた製造技術および品質管理により世界で最も高い信頼性を得るに至っている。

ところで最近、原子力プラントでは、使用済み燃料発生量の低減やウラン資源の有効利用などを目指して燃料の高燃焼度利用が進められている[3]。そして我が国では、BWR燃料については最高燃焼度制限を従来の40 GWd/t から50 GWd/t へ、さらに55 GWd/t へ次第に引き上げることが計画されており、またPWR燃料については、平成元年度より実施された実機先行照射燃料（到達燃焼度；～46 GWd/t）の照射後試験においてジルカロイ-4被覆管はおおむね健全であることが確認され[4]、既に取り出し燃焼度制限も従来の39 GWd/t から48 GWd/t への引き上げが実施済みであるが、さらに第二目標として55 GWd/t への引き上げが計画されている。

この様な高燃焼度利用に際して、燃料ペレット側からはFPガス放出量やスエリングの増加そしてリム効果などが、被覆管側からは腐食・水素吸収量の増加、照射成長・照射クリープによる変形や機械的性質の変化などが、さらに応力腐食割れ（SCC）等のペレット-被覆管相互作用（PCI）の進行など、多くの事象が懸念されている。 しかし、それらの中で高温高圧の冷却水による被覆管の酸化腐食（水側腐食）が最も深刻な問題として考えられている[5]。

表1.1　ジルカロイ被覆管の成分　(JIS H4751 - 1981)

	元　素	ジルカロイ-2 Zr TN802D	ジルカロイ-4 Zr TN804D
合金成分(%)	Sn	1.20 ～ 1.70	1.20 ～ 1.70
	Fe	0.07 ～ 0.20	0.18 ～ 0.24
	Cr	0.05 ～ 0.15	0.07 ～ 0.13
	Ni	0.03 ～ 0.08	—
	(Fe,Cr,Ni合計)	0.18 ～ 0.38	0.28 ～ 0.37
不純物(ppm)	Al	≦ 75	≦ 75
	B	≦ 0.5	≦ 0.5
	Cd	≦ 0.5	≦ 0.5
	C	≦270	≦270
	Co	≦ 20	≦ 20
	Cu	≦ 50	≦ 50
	Hf	≦100	≦100
	H	≦ 25	≦ 25
	Mn	≦ 50	≦ 50
	Ni	≦—	≦ 70
	N	≦ 80	≦ 80
	Si	≦120	≦120
	Ti	≦ 50	≦ 50
	W	≦100	≦100
	U	≦ 3.5	≦ 3.5

BWRおよびPWRにおける水側腐食量（BWR：最大ノジュラー腐食厚さ、PWR：均一酸化膜厚さ）の燃焼度依存性をそれぞれ図1.1[6]および図1.2[7]に示した。BWR燃料被覆管では局部的に腐食が進行する現象（所謂ノジュラー腐食）が認められ[8-10]、燃焼度の増加に伴うノジュールの成長により被覆管の部分的な肉厚減少が起こる可能性があるが、高燃焼度域で最大ノジュラー腐食厚さは飽和傾向にあることが報告されている[11,12]。　一方、PWR燃料被覆管においては一般に局部的な腐食は起こらず均一な酸化膜が形成されるが、高燃焼度域で均一酸化膜厚さは加速度的に増加する傾向にあること、そして酸化が過度に進行した場合には剥離等の起こることも報告されている[7, 13-22]。　この加速の原因については

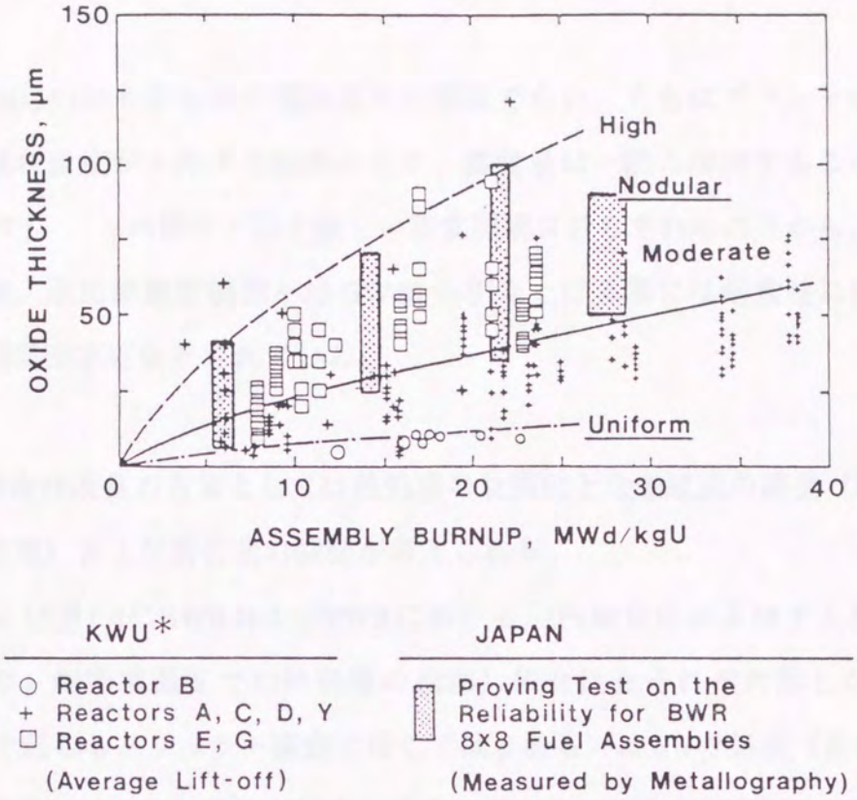


図1.1　ノジュラー酸化膜厚さの燃焼度依存性 (BWR) [6]

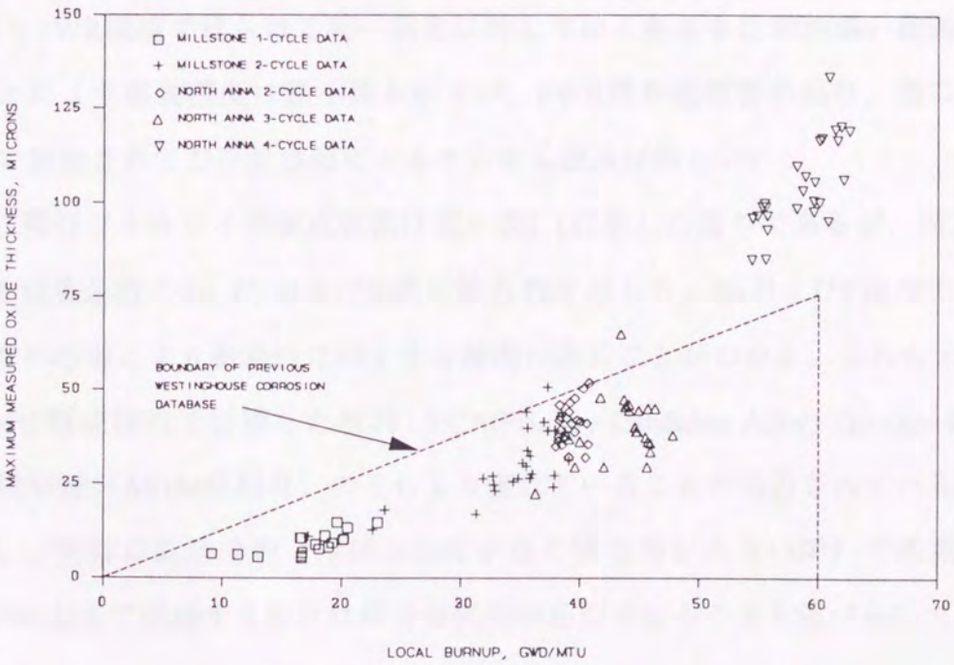


図1.2　外面酸化膜厚さの燃焼度依存性 (PWR) [7]

諸説[19, 23-25]があるものの現時点では明確でない。さらにプラントの出力増大に伴い冷却材温度が上昇する傾向にあり、腐食量は一段と増加することも報告されている[7]。　この様に、益々厳しい腐食環境にさらされることから、特にPWR燃料の場合、取出燃焼度制限を55 GWd/t へ引き上げる際には耐食性に優れた被覆管材料の開発が不可欠とされている。

一般に耐食性改良の方策としては熱処理の最適化と合金組成の調整（現行仕様内での組成管理）および新合金の開発が考えられる。

図1.3および図1.4にBWRおよびPWRにおける炉内腐食におよぼす入熱量（均一化処理後の α 相領域温度での熱処理の総和）依存性をそれぞれ示した[26]。BWR環境で起こるノジュラー腐食に対しては β あるいは $\alpha+\beta$ 処理（高温溶体化処理後水冷処理）により耐食性が向上することがわかっており[27-31]、さらに図1.3でも見られるように均一化処理後の入熱量（主として温度）を低減することで優れた耐食性は維持されることがわかる[31-33]。これよりBWR燃料被覆管は耐ノジュラー腐食性向上の目的で後工程での均一化処理が適用されている[12,34]。一方、図1.4よりPWR環境で見られる均一腐食に対しては入熱量を比較的高い範囲に管理することにより腐食速度は最小値を示すが、PWR燃料被覆管の場合、既にほぼ最適範囲で製造されており熱処理によるさらなる改良は難しい。

次に、現行ジルカロイの組成範囲は既に表1.1に示した通りであるが、図1.5に炉内(PWR)腐食速度のSn, C, およびSi濃度依存性を示した。SnおよびC濃度の低減かつSi濃度の増加により耐食性は向上する傾向にあることがわかる。これら元素濃度をASTM仕様範囲内で管理した材料 {PCA(Primary Candidate Alloy)-Zircaloy-4} の耐食性は従来材（ASTM仕様材）のそれより優れていることが報告されている[16]。

しかし、同時に高効率炉（冷却水温度が高く腐食量が大きい炉）で高燃焼度域(>50 GWd/t)まで使用する際には新合金開発が必要であることも述べられている。

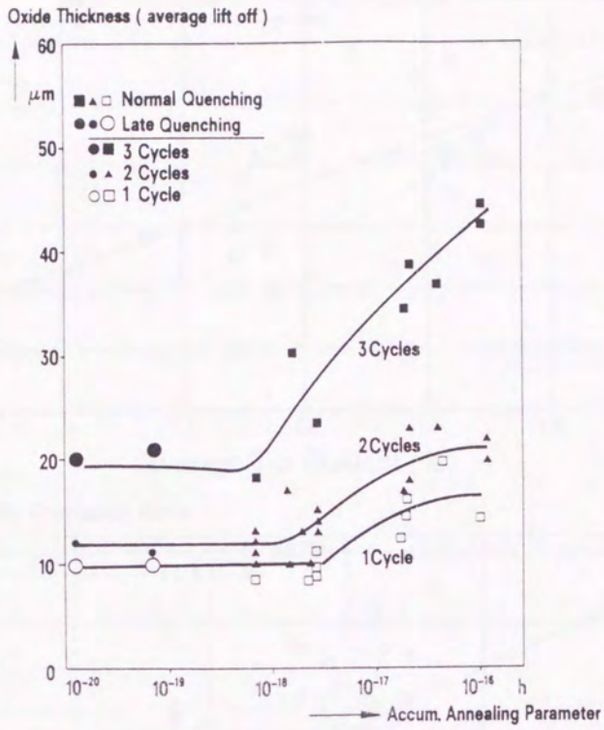


図1.3　ノジュラー腐食厚さの入熱量依存性 (BWR) [26]

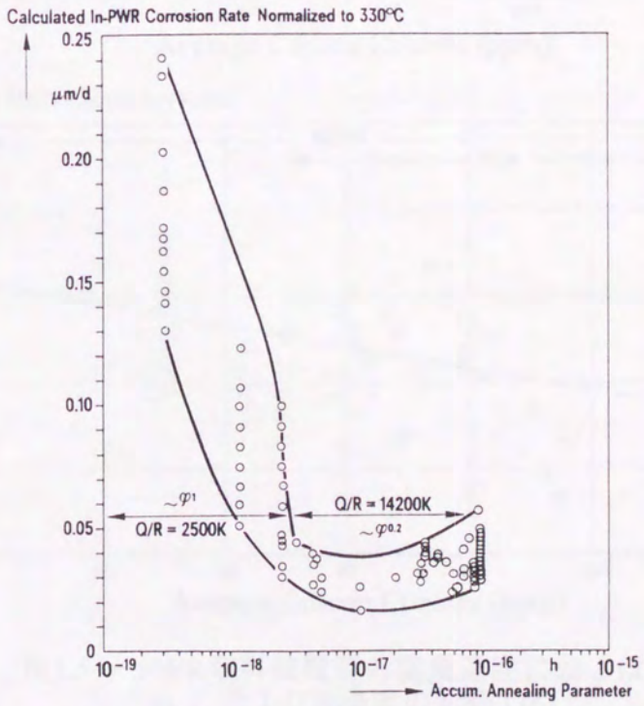


図1.4　腐食速度の入熱量依存性 (PWR) [26]

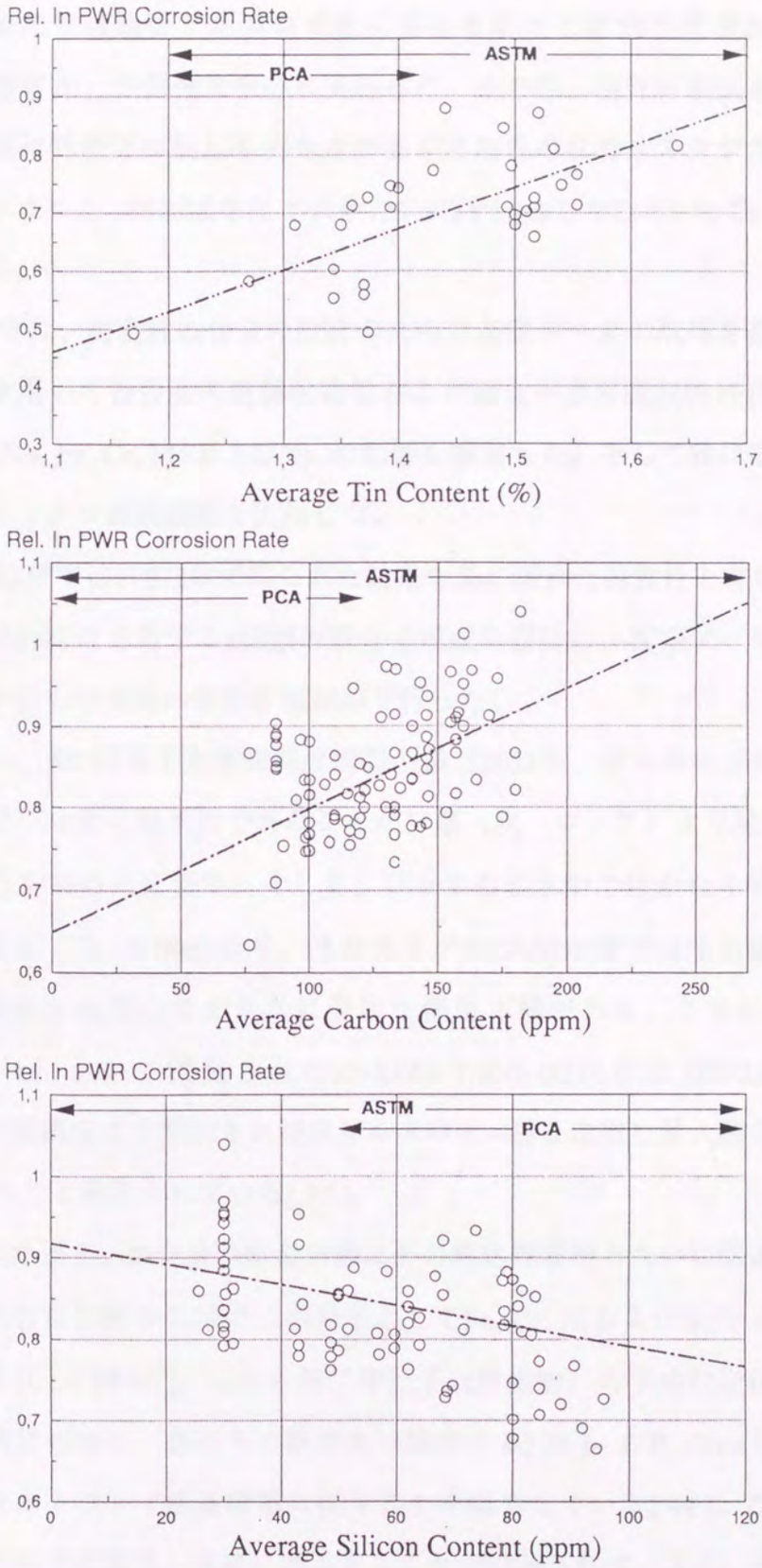


図1.5 － PWR燃料被覆管の腐食速度におよぼす
Sn, C およびSi濃度の影響 [16]

そこで本研究では現行ジルカロイ材に替わる新たな耐食性改良Zr合金（特にPWR燃料被覆管用）の開発を中心に実施した。その際、現行材組成を大きく逸脱する材料は照射特性等に関し不明な点が多く実用性の点でリスクが大きいことから、現行ジルカロイ-4材組成を基本に新たにNbを添加したZr-Sn-Fe-Cr-Nb系合金の開発を行った。

まず第2章では、耐食性Zr合金の設計のための基礎データの取得を目的とし、ボタン溶解材を用いてZr合金の機械的特性および腐食・水素吸収特性におよぼす合金元素（Sn, Nb, Fe, Cr, MoおよびV）の影響を検討した。そして特に第二相粒子の挙動を中心にミクロ組織観察を実施した。

続いて、第3章では、第2章で得られた結果を基に優れた耐食性を有しかつ現行材と同等の機械的特性を有する3種類の新合金組成を設計し、真空アーク溶解法により試作したそれら合金材の特性評価試験を行った。

ここでNbは、第2回原子力平和利用国際会議（1958年、ジュネーブ）にてZr合金の耐食性に対し非常に効果的であることがソ連（現　ロシア）より発表[35,36]されて以来注目を集めた元素で、そして、ロシアの軽水炉ではかなり早くから燃料被覆管材料としてZr-1%Nb合金を、またカナダのCANDU炉では圧力管材料としてZr-2.5%Nb 合金を使用しており共に豊富な使用実績がある。さらに最近、米国Westinghouse社において開発されたZr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe合金 (ZIRLO) は、約40 GWd/t 程度の燃焼度まで照射され従来ジルカロイ-4材と比較し最大酸化膜厚さは約1/3程度であったと報告されている[37]。

先にも述べた通り、Zr合金の腐食挙動はその熱処理履歴と大いに関連している。組織的にはZr合金母材中には第二相粒子としてFe, Cr, NiおよびNb等とZrとの金属間化合物が存在し[38-43]、これら第二相粒子（析出物）の平均粒径は入熱量の増加と共に単調に増加し、逆にその数密度は減少する[26]。J. P. Grosらはこの析出物挙動が、オストワルド成長理論に従うことを報告している[44]。これらのことから析出物挙動が耐食性と密接に関連することが指摘されているが[29-31,45]、第4章ではそれら析出物に関する基礎的知見を得るため2種類のZr-Nb-Fe-Cr系金属間化合物について磁気的特性を検討した。

耐食性Zr合金の開発のためには、上記の組成変量による新合金開発と並んで、その腐食機構の解明が重要と思われる。　最近、腐食機構の検討に係わる多数の基礎的な研究が行われており[27, 30 46-54]、析出物そのものの効果（酸化物の導電性等に影響[27,53]）あるいはマトリックス中の固溶元素の効果（酸化膜中の欠陥濃度等に影響[30,49,54]）が重要であるとしたモデルが報告されている。しかし、これまでの研究の多くは既存のジルコニウム合金（例えばジルカロイ）を用いたものであり、実用材においては常に多数の析出物が存在するため、熱処理に伴い析出物だけでなくマトリックス組成も同時に（しかも複雑に）変化することや、α-Zr相マトリックス中の合金元素（FeおよびCr）の固溶度が高々150ppm程度と非常に低いため[55]、特殊な方法（Atom probe法）による分析データ[49,56]はあるもののマトリックス組成を直接定量することは困難であること等の問題があった。そこで第5章では析出物とマトリックスを出来るだけ分離した単純な系による2～3の基礎的な実験を、析出物の量-特に有無-およびマトリックス組成-特にFe, Cr濃度-に着目し行った。

そして最後に第6章で本研究で得られた知見をまとめた。

第2章　Zr合金の機械的および腐食特性におよぼす合金元素の影響

2-1　はじめに

軽水炉燃料の高燃焼度化に際し、被覆管材料は優れた耐食性を有することが求められているが同時に構造材でもあることから適度な機械的強度も要求されている。そこで、現行ジルカロイ-4に替わる新たな耐食性Zr合金の開発のための基礎となるデータの取得を目的とし、Zr合金の機械的特性および腐食・水素吸収特性におよぼす合金元素（Sn, Fe, Cr, Nb, Mo, およびV）の影響をボタン溶解法により作製した材料を用いて検討した。　そして、Zr合金の諸特性はその金属組織と密接に関連していると考えられることから特に第二相粒子の挙動を中心にミクロ組織観察を実施した。

2-2　試　料

2-2-1　組成変量範囲について

表2.2.1に試験材の組成変量範囲をまとめて示した。　各合金元素変量範囲の限定理由は以下の通りである。　尚、通常は合金組成の単位として重量パーセントを用い、"wt%"あるいは単に"%"で表した。

Snは主にα-Zr相に固溶し強度向上効果を持つジルカロイ-4の主要元素であるが濃度の増加に伴い耐食性を劣化させる傾向がある[57]。そこで現行ジルカロイ-4におけるSn濃度(1.2-1.7% : ASTM-B353)より低い濃度範囲について検討した。

FeおよびCrはα-Zr相中の固溶度が非常に低く[55]、ほとんどはZrとLaves相金属間化合物を形成する。そして耐食性に対して、S. Kass[1]はFeおよびCrの添加は有効であることを、M. Harada et al.[58]はASTM Spec.範囲内ではほとんど影響しないことをそれぞれ報告している。そこでSn低減に伴う強度劣化を回復する目的でFeおよびCrの増量について検討した。

NbはCANDU炉の圧力管(Zr-2.5%Nb)あるいはロシア型軽水炉の被覆管(Zr-1.0%Nb)材料の合金元素として広く用いられており照射実績の豊富な元素である。そして、Zr-xNb合金の耐食性は微量のNb添加(0.2～1 at%)により最適値を示すこと

が報告されている[2]。そこでジルカロイ(Zr-Sn-Fe-Cr系合金)に対する微量Nbの添加効果を0.05～1.0%のNb濃度範囲で検討した。さらに、Nb添加Zr基合金の耐食性におよぼす熱処理の効果を調べるため一部の材料について焼鈍温度を変化させた。

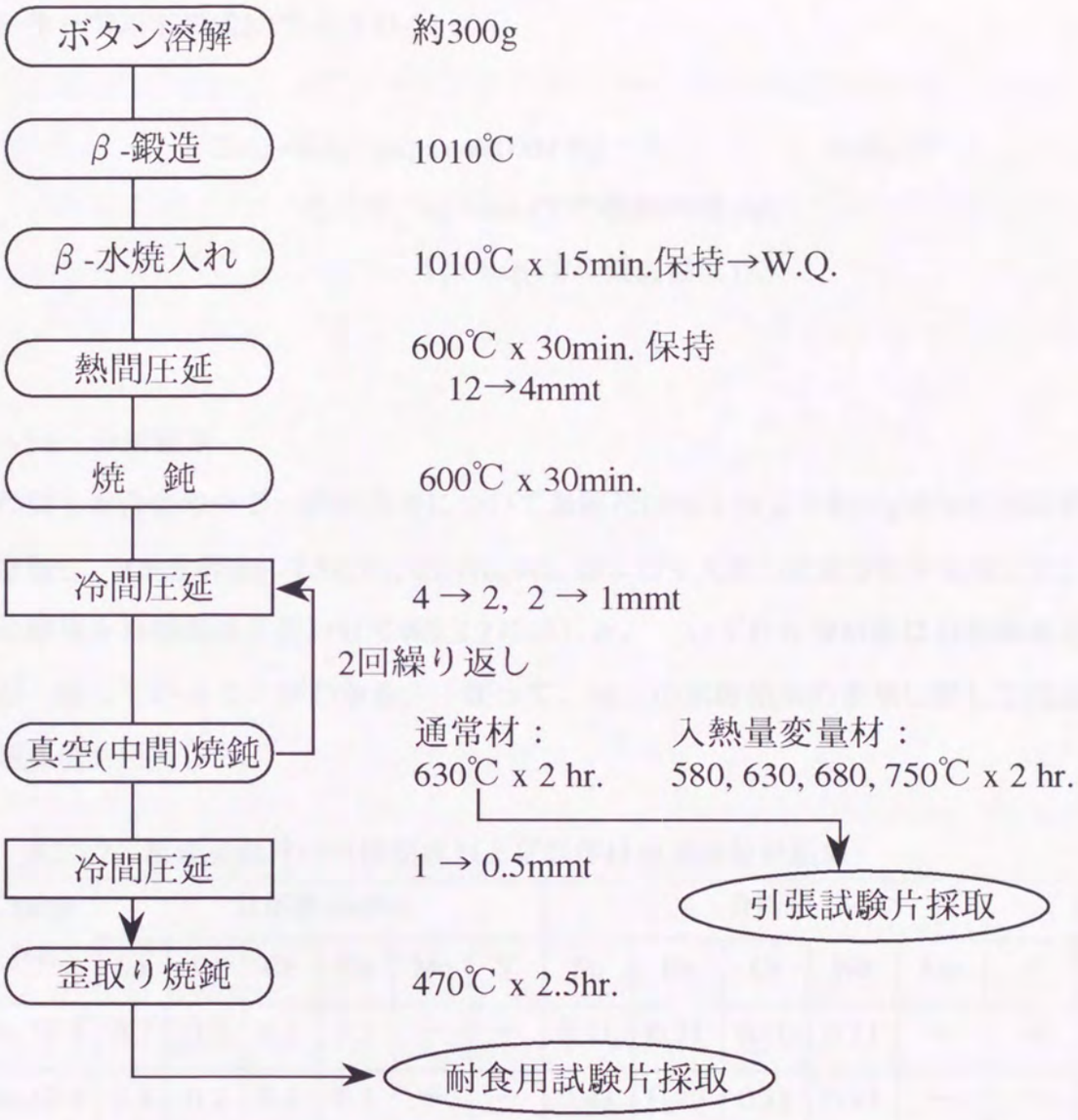
耐食性向上の観点からSn濃度の低減を検討しているが同時に強度低下が予測される。そこで、ジルコニウム合金の国産化を目的として実施された理化学研究所研究報告[59]を参照し、強度を向上させかつ耐食性にそれほど悪影響を与えない元素としてMoおよびVを選択し、それら元素の微量(≦0.5%)添加を試みた。

表2.2.1　試験材の組成変量範囲　（単位：wt%）

試　験　材		（参考）
元　素	範　囲	ASTM Zr'y-4
Sn	0.4 - 0.5	1.2 - 1.7
Fe	0.1 - 0.6	0.18 - 0.24
Cr	0.1 - 0.4	0.07 - 0.13
Nb	0.05 - 1.0	—
Mo	0.05 - 0.5	—
V	0.1 - 0.5	—

2-2-2　板材作製

試験材の加工熱処理履歴を図2.2.1に示した。　所定量のSponge Zr (Nuclear Grade：CEZUS製), ジルカロイ-4 sheet (ASTM B 353：TWCA製), 高純度Nb (99.9% purity), Fe (99.9%), Cr (99.9%), Mo (99.9%), V (99.7%)およびSn (99.9%)を用いてボタン溶解にて約300gのインゴットに溶製した後、ジルカロイ管の製造工程を模擬してβ鍛造、β溶体化処理、および熱間圧延にて厚さ約4mmの板材にした。　さらにこれらを冷間圧延と真空焼鈍を繰り返し最終的に厚さ約0.5mmの板に仕上げた。　その際、中間焼鈍（板厚：約2および1mmの段階での真空焼鈍）温度としては通常630℃を採用したが、一部の材料については入熱量（後述）が耐食性等におよぼす影響を検討するため熱処理温度を580℃～750℃の範囲で変化させた。（中間焼鈍温度と入熱量の関係を図2.2.1中に示した。）



中間焼鈍温度	入熱量(hr)
580℃	3.0E-20
630℃	3.5E-19
680℃	2.4E-18
750℃	4.2E-17

図2.2.1　組成変量材加工熱処理履歴

ここで入熱量（あるいは累積焼鈍パラメーター）は均一化処理（β-溶体化処理）後にα相温度領域で繰り返される焼鈍工程を総合的に表すために導入されたパラメーターで以下の式2.1で示される[60]。

$$\Sigma Ai = \Sigma t_i \cdot \exp(-40{,}000 / T_i) \qquad (式2.1)$$

ここで　t_i：step iでの焼鈍時間 (hr)

T_i：step iでの焼鈍温度 (K)

2-2-3　分析結果

作製した合金の中で一部の合金について最終冷間加工材より約10gの分析用試料を採取し、ICP分析法にてSn, Fe, Cr, Nb, Mo, およびV 元素の定量分析を実施した。その結果を目標組成と合わせて表2.2.2に示した。　いずれも分析値は目標組成とほぼ一致していることがわかる。　従って、以下の試験結果の整理に際しては目標組成値を使用した。

表2.2.2　組成変量材の目標組成および試作材の元素分析結果

Charge No.	目標値 (wt%)						分析値 (wt%)					
	Sn	Fe	Cr	Nb	Mo	V	Sn	Fe	Cr	Nb	Mo	V
No.51-1	0.2	0.2	0.1	0.1	—	—	0.21	0.21	0.10	0.11	—	—
No.52-2	0.4	0.2	0.1	0.1	—	—	0.43	0.20	0.11	0.11	—	—
No.53-3	0.5	0.2	0.1	0.2	—	—	0.54	0.21	0.10	0.20	—	—
No.54-2	0.5	0.2	0.1	0.3	—	—	0.52	0.21	0.10	0.30	—	—
No.55-4	0.5	0.2	0.1	0.4	—	—	0.53	0.23	0.11	0.41	—	—
No.85	1.0	0.2	0.1	0.2	0.1	—	1.06	0.22	0.11	0.21	0.10	—
No.87	1.0	0.2	0.1	0.2	0.5	—	1.06	0.21	0.11	0.21	0.51	—
No.88	1.0	0.2	0.1	0.2	—	0.1	1.06	0.22	0.11	0.21	—	0.10
No.89	1.0	0.2	0.1	0.2	—	0.5	1.06	0.23	0.11	0.21	—	0.52

2-3 試　験

2-3-1 常温引張試験

引張試験には厚さ約1mmにまで冷間加工された板材から圧延方向に垂直（T方向）に切り出した試験片（標点間距離 = 25mm、平行部幅：6.25mm）を用いた。そして引張特性におよぼす合金元素の影響を調べるため、試験片に630℃で2時間の再結晶焼鈍を施し冷間加工の影響を出来る限り除外した（図2.2.1参照）。　引張試験はASTM E 8 に準拠し、室温にて引張速度：0.5% / min.(耐力まで)、1.0mm / min.(耐力以降)で実施した。

2-3-2 腐食試験

腐食試験には厚さ約0.5mmの最終歪取り焼鈍材より切り出した試験片（縦：25mm x 横：20mm）を用いた（図2.2.1参照）。　そして腐食試験前に表面加工歪みを除去する目的で、硝フッ酸溶液（HNO_3: HF : H_2O = 45 : 5 : 50 (vol%)）によるエッチング処理（約20μmの金属母材を溶解）を実施した。このエッチング処理の際、Nb濃度の高い材料（0.5および1.0%Nb材）は黒色のSmutが発生したが、水洗の際に脱脂面にて簡単にふき取れる程度のルーズな膜であった。

長時間腐食試験はASTM G 2 に準拠し、静置式オートクーブ（内容積：約 6 L）を用いて360℃純水中で合計450日まで実施した。　そして、約30日毎に重量測定を行い、単位表面積(1 dm^2)あたりの酸化腐食による重量増加量 (Weight Gain) を算出した。

2-3-3 水素分析

腐食試験後材（360℃ x 450日）および腐食試験前材の水素分析を不活性ガス雰囲気中インパルス炉融解-熱伝導度法により実施し、水素吸収量および水素吸収率を求めた。　尚、腐食試験後材の水素分析に際して酸化膜の除去は行なわなかった。

そして、水素吸収率の算出は以下の式2.2に従った。

$$H.P.R(\%) = \frac{(W_1H_1 - W_0H_0) \times 10^{-6}}{\dfrac{W_1(1-H_1 \times 10^{-6}) - W_0(1-H_0 \times 10^{-6})}{2 \times M_O} \times 2 \times 2 \times M_H} \times 100 \qquad (式2.2)$$

ここで W_0：試験前試料重量(g)　W_1：試験後試料重量(g)

H_0：試験前水素濃度(ppm)　H_1：試験後水素濃度(ppm)

M_O：酸素原子量　M_H：水素原子量

2-3-4　組織観察

分析電子顕微鏡（AEM；日立 H-800 / H-8010，加速電圧 = 200kV）を用いて組織観察-特に第二相粒子（析出物）観察-およびそれら析出物の同定を実施した。

観察用試料は、最終歪取り焼鈍材に580℃で約2時間焼鈍し加工による転位を取り除いた後、化学研磨法にて膜厚を約50μm以下にし、さらに電解研磨法（twin jet polish法）にて薄膜化することにより作製した。　尚、化学研磨は硝フッ酸（HNO_3 : HF : H_2O = 45 : 5 : 50(vol%)）溶液中で、そして電解研磨は5%過塩素酸-95%メタノール溶液中、電圧:～15V, 電流:～60mA, 液温:～-40℃で行った。

次に、析出物粒径はTEM写真を用いて楕円近似法により算出した。図2.3.1に算出手順を示す。

手順 1.　析出物の長径 (A)
および短径 (B) を実測

$$S = \frac{\pi}{4} A B$$

手順 2.　同一面積の円に変換

$$S = \frac{\pi}{4} D^2$$

手順 3.　平均径 (D) 算出

$$D = (A B)^{1/2}$$

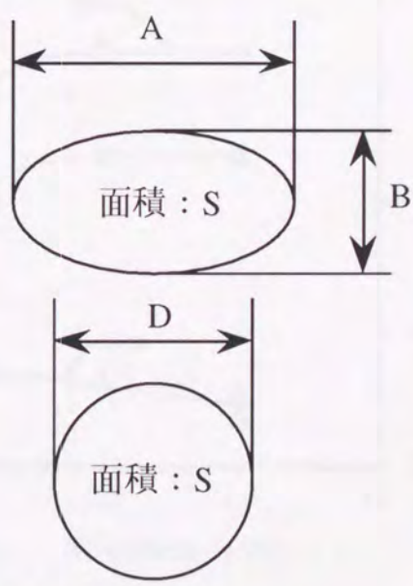


図2.3.1　-析出物粒径算出手順

2-4 結果および考察

2-4-1 常温引張試験

図2.4.1～図2.4.6に引張特性（抗張力、0.2%耐力および破断伸び）のSn, Nb, Fe+Cr, MoおよびV濃度依存性をそれぞれ示した。 これらの結果より以下のことがわかる。

（1） Sn濃度依存性（図2.4.1）

Zr合金においてSnは固溶強化元素であることから、Sn濃度の減少に伴い強度は著しく減少した。 ジルカロイ-4のSn量(約1.5%)から0.5%まで低減することにより強度は約10kg/mm^{2}程度低下することになる。 これは被覆管が構造材でもあり適度な強度が要求されることから好ましくない結果である。

（2） Nb濃度依存性 （図2.4.2）

約0.5%以下ではNb濃度の増加により強度は増加する傾向を示すが、それ以上の濃度で強度の増加は飽和傾向を示した。 これは、Zr-Nb二元合金状態図 においてα-Zr相中のNbの固溶限が約0.6%であることから[61]、低濃度側（0.5%以下）で

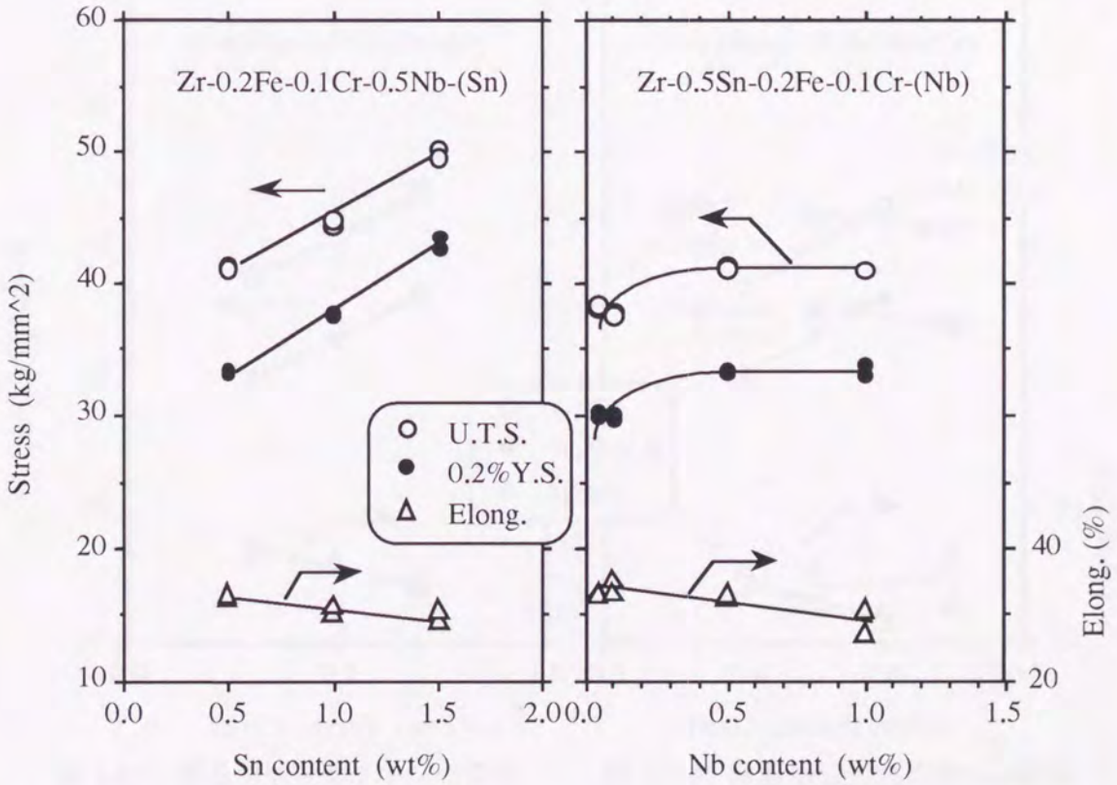


図 2.4.1 - 常温引張特性のSn濃度依存性　図 2.4.2 - 常温引張特性のNb濃度依存性

はNb濃度の増加に伴う固溶強化により強度が増加するのに対し、高濃度側ではNbの析出が起こり固溶量が増加しないためNb量増加の強度増加への寄与が低下したためと推察される。　そして、0.5%のNb添加により強度は3～4kg/mm^{2}増加する。

（3）　Fe+Cr濃度依存性　(図2.4.3、図2.4.4)

FeおよびCr濃度を0.1%ずつ同時に増加させた場合の結果を図2.4.3に、FeあるいはCr濃度を単独で増加させた場合の結果を図2.4.4に示した。さらに図2.4.4において実線は0.2%Fe材にCr濃度を単独で増加させた場合を、そして点線は0.1%Cr材にFe濃度を単独で増加させた場合の結果を表す。

FeおよびCr濃度を同時に増加させた場合は、Fe+Cr濃度の増加と共に強度は増加し、現行ジルカロイ-4材のFe+Cr量(0.3%)から0.7%まで増加することにより強度は6～7kg/mm^{2}増加した。

次に、FeあるいはCrを単独で増加させた場合は、Cr濃度の増加により強度は増加するが、Fe濃度の増加に対し強度はほとんど変化しなかった。

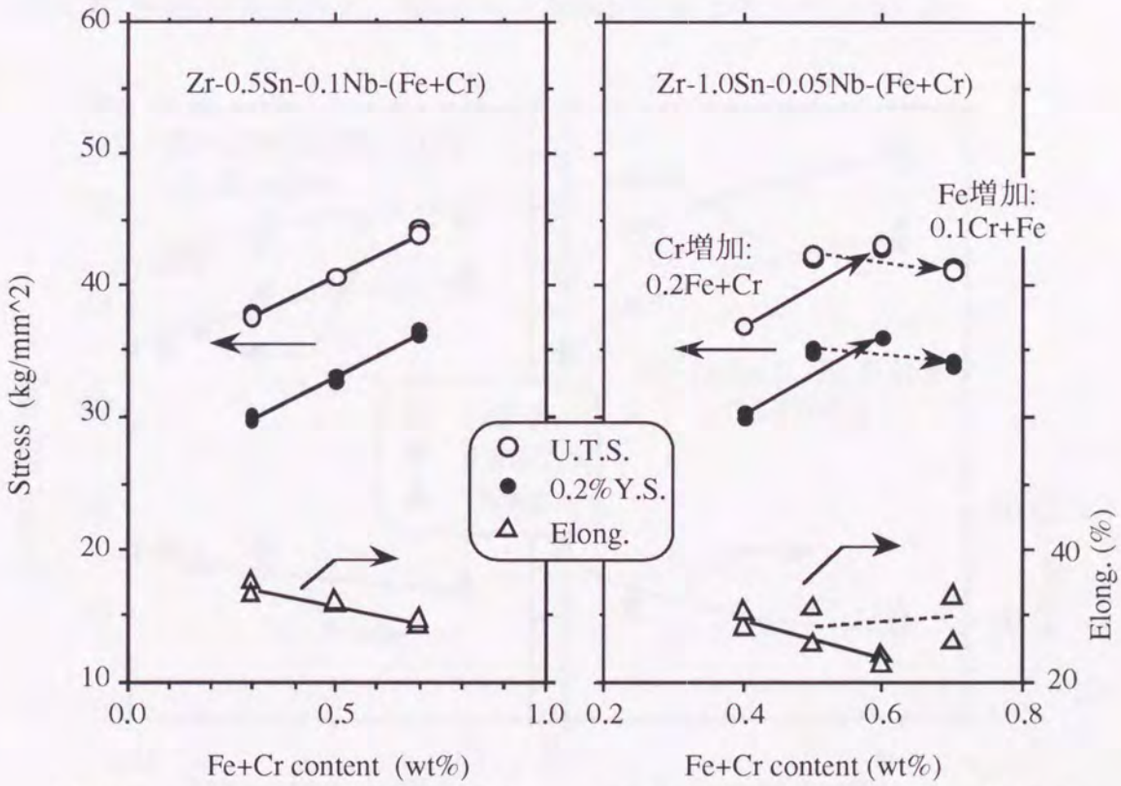


図 2.4.3 - 常温引張特性のFe+Cr濃度依存性(Fe,Cr同時増加)

図 2.4.4 - 常温引張特性のFe+Cr濃度依存性(Fe,Cr単独増加)

こうしたFe+Cr濃度の変化に伴う強度変化の機構は、金属組織 ―即ちFeおよびCr元素の固溶／析出挙動― と大いに関連しているものと思われる。そして、Zr-Sn系合金におけるα-Zr相中へのFe+Cr元素の固溶度は高々150ppm程度と非常に低いため[55]、平衡状態ではZr合金中のほとんどのFeおよびCr元素はZrと金属間化合物を形成し析出する[38-43]。しかし、本実験材の焼鈍温度領域(～630℃)におけるFeの拡散係数がCrのそれに比べ約2桁大きい[62]ことを考慮に入れると、非平衡状態にある材料においては、Feに比べCrの方がマトリックス中に多く残存していると考えられる。即ち、強度増加への寄与はFe濃度を増加させた場合よりもCr濃度を増加させた場合の方が大きいこと、FeとCr濃度を同時に増加させた場合の強度の増加は主としてCr元素の寄与によるものであることが推察される。尚、Fe, Cr濃度の変化に伴う組織（特に、析出物）の変化については2-4-4章（組織観察）で述べる。

（4） MoおよびV濃度依存性（図2.4.5、図2.4.6）

図2.4.5にMo濃度依存性を、図2.4.6にV濃度依存性をそれぞれ示した。

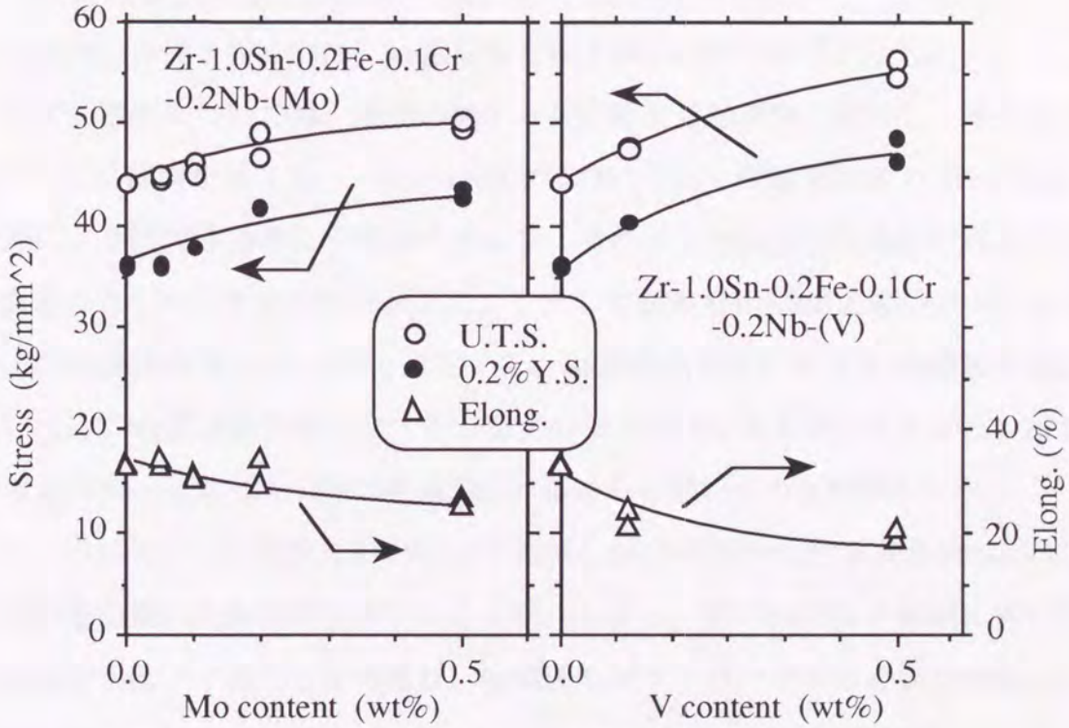


図2.4.5 - 常温引張特性の Mo濃度依存性

図2.4.6 - 常温引張特性の V濃度依存性

Mo濃度あるいはV濃度の増加により強度は増加する傾向を示すが、共に高濃度側で強度の増加は若干飽和する傾向を示した。そして、強度は0.5%のMoおよびV添加によりそれぞれ約5kg/mm^{2}および約10kg/mm^{2}増加する。

これらMo, V添加材の組織観察結果については後章（2-4-4章）に示すが、0.1%のMoあるいはV添加材においてそれぞれMoあるいはVの析出が認められている。しかし、先に述べたCr元素の場合と同様に、低温（α-Zr相温度範囲）における相互拡散データは乏しく明確ではないが、MoあるいはVは原子半径が比較的大きいため析出進行が遅く、マトリックス中に多く残存し強度の増加に寄与しているものと推察される。

2-4-2　腐食試験

図2.4.7～2.4.10に360℃, 水中での450日腐食試験による腐食重量増加のSn, Nb, Fe+Cr, MoおよびV濃度依存性を、図2.4.11にNb濃度をパラメータとした際の累積入熱量依存性をそれぞれ示した。これらの結果を以下にまとめた。

（1）SnおよびNb濃度依存性　（図2.4.7、図2.4.8）

Sn濃度依存性を図2.4.7に、Nb濃度依存性を図2.4.8にそれぞれ示した。

まずSn濃度については、濃度の減少と共に腐食量は単調に減少し、即ち耐食性は向上する傾向を示した。　次にNb濃度については、極微量範囲（0.05-0.2%）の添加により耐食性は著しく改善されるが、それ以上の濃度では濃度の増加と共に腐食量は若干増加する傾向を示した。　そして試験材のNb濃度範囲 (0.05 - 1.0%) およびSn濃度範囲 (0.5 - 1.5%) において、Sn濃度依存性に対するNb濃度の効果あるいは逆にNb濃度依存性に対するSn濃度の効果はほとんど無いことから、耐食性におよぼすSn元素とNb元素の相乗効果はほとんど無いものと推察される。

以上の結果からSn濃度を約0.5%まで低減しかつ微量のNbを添加(0.05-0.2%)した合金が最も優れた耐食性を有することが、しかし、特にSn濃度の低減に伴い常温引張強度が低下することを考慮し、Sn濃度をコントロールする必要があることがわかった。

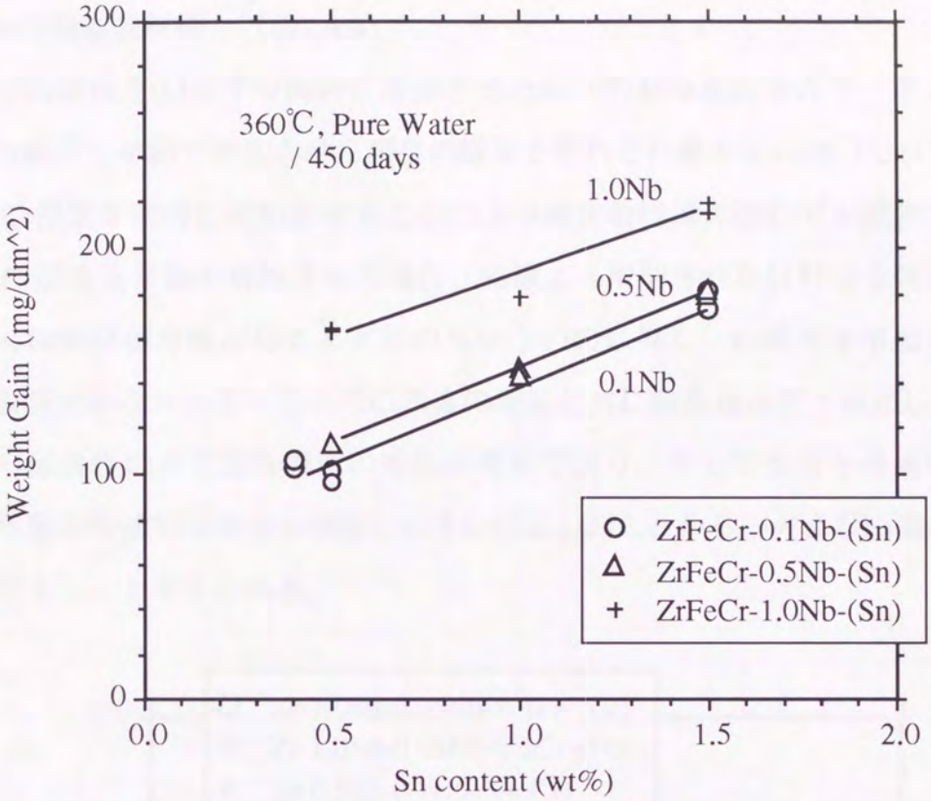


図 2.4.7 - 腐食重量増加のSn濃度依存性

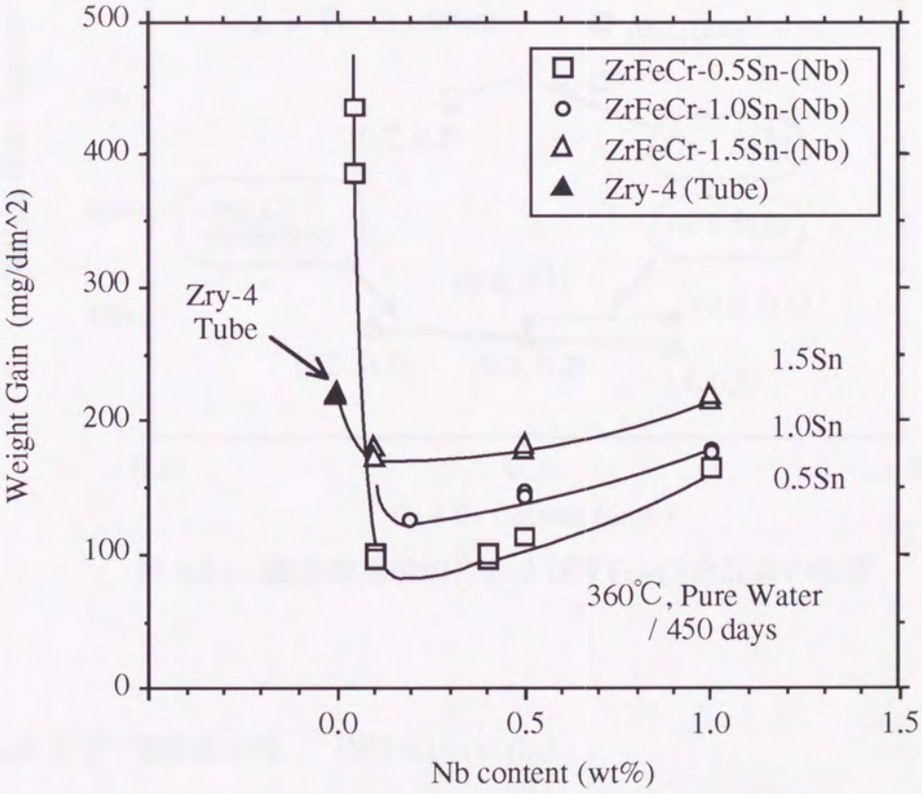


図 2.4.8 - 腐食重量増加のNb濃度依存性

（2）Fe+Cr濃度依存性　（図2.4.9）

FeおよびCr濃度を0.1%ずつ同時に増加させた場合の結果を記号△で、そしてFeあるいはCr濃度を単独で増加させた場合の結果をそれぞれ●あるいは□で示した。

まずFe,Cr濃度を同時に増加させることにより腐食量はほんのわずか減少した。

次にFe,Cr濃度を単独で増加させた場合、Fe濃度を増加させた材料は全体に腐食量が小さくFe濃度依存性がほとんど認められないのに対し、Cr濃度を増加させた材料は腐食量がかなり大きくさらにCr濃度の増加と共に腐食量は若干増加した。

以上から耐食性の点ではFe濃度の増加が有効であり、そして強度を考慮に入れると、Fe単独の増加では強度の増加が小さい(2-4-1章)ことからFeおよびCr濃度の同時増加が望ましいと考えられる。

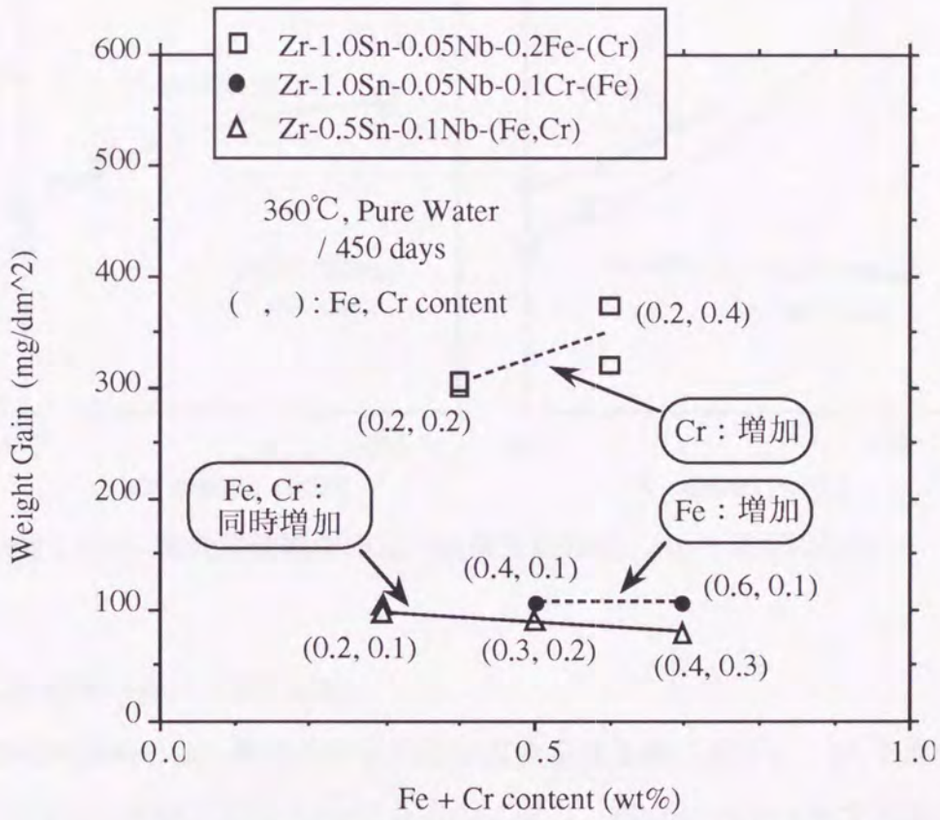


図 2.4.9 - 腐食重量増加におよぼすFe+Cr合計量の影響

（3）MoおよびV濃度依存性　（図2.4.10 (a) (b)）

図2.4.10 (a) にMo濃度依存性を、図2.4.10 (b) にV濃度依存性を示した。

MoあるいはV濃度の増加に伴い腐食量は増加する傾向を示した。そしてMoについては0.2%以上の濃度で腐食量の増加は飽和傾向を示すのに対し、Vについては若干加速傾向を示した。

MoおよびVの添加により強度は増加する(2-4-1章)が、同時に耐食性が劣化することからこれら元素の添加量は低く抑える必要がある。

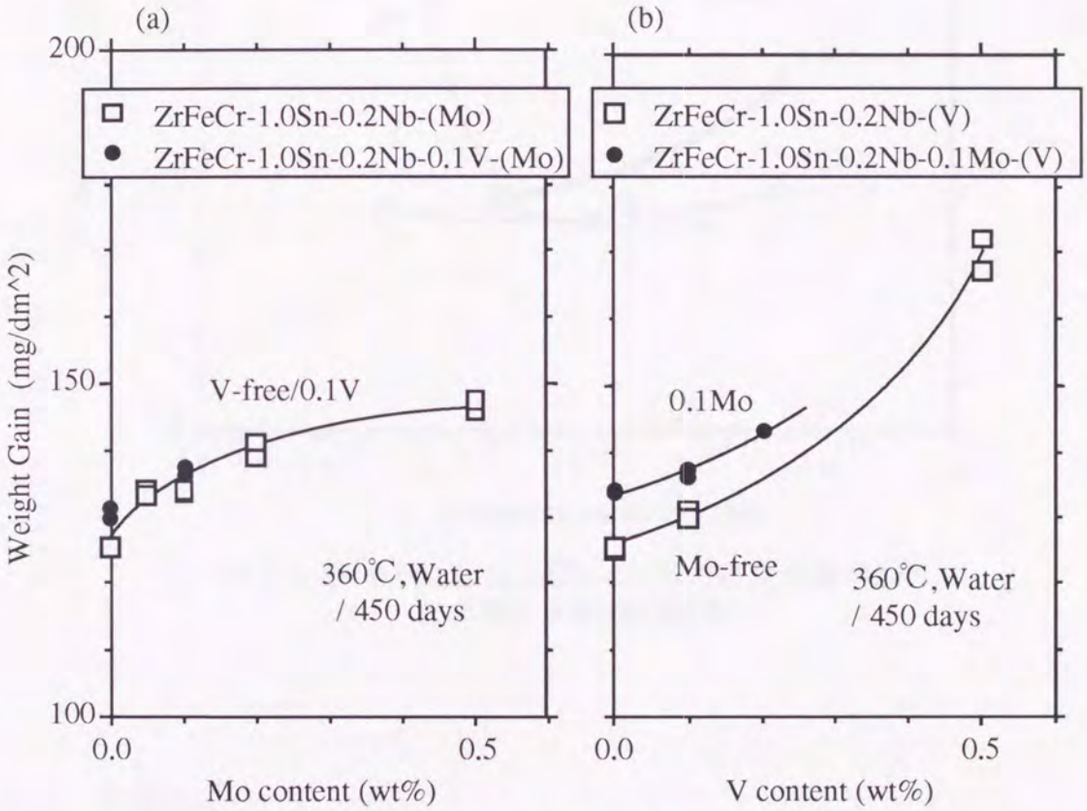


図 2.4.10 - 腐食重量増加の (a) Mo濃度依存性、(b) V濃度依存性

（4）入熱量依存性　（図2.4.11）

低Nb材(0.1%Nb)では入熱量の増加に伴い腐食量は急激に減少し、Nbを含有しないジルカロイ-4と同様の傾向 [26]であるのに対し、高Nb材(0.4%Nb)では逆に腐食量は増加する傾向を示した。そして、中間のNb濃度材(0.2%Nb)は低Nb材と高Nb材の中間的な傾向を示し、約10^{-19}(hr)の入熱量で腐食量は最小になった。

入熱量の増加に伴う金属組織変化が耐食性と大いに関連していると考えられるが、低Nb材ではFeあるいはCr元素の挙動が、高Nb材ではNb元素の挙動が支配的であることを示唆している。

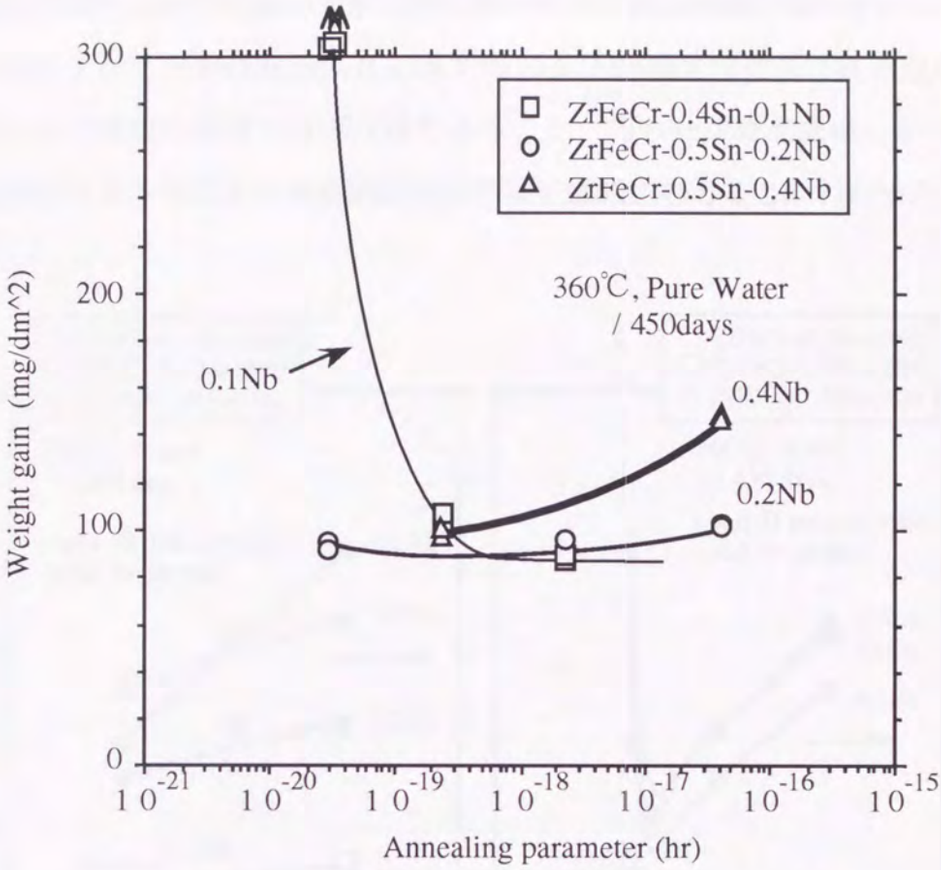


図 2.4.11 - 0.1, 0.2, および0.4Nb材の腐食重量増加におよぼす入熱量の影響.

2-4-3　水素分析

図2.4.12～2.4.16に水素吸収量および水素吸収率のSn, Nb, Fe+Cr, MoおよびV濃度依存性をそれぞれ示した。そして図中のSolid Symbolは水素吸収量を、Open Symbolは水素吸収率を表す。これらの結果を以下にまとめた。

（1）SnおよびNb濃度依存性　（図2.4.12、図2.4.13）

Sn濃度依存性を図2.4.12に、Nb濃度依存性を図2.4.13にそれぞれ示した。

まずSn濃度の増加に伴い水素吸収量は若干増加する傾向を示すが、水素吸収率にはSn濃度依存性はほとんど認められなかった。

次にNbについては、約0.2%以下ではNb濃度の増加と共に水素吸収量は急激に減少（～0.2%で最小値）するが、それ以上の濃度では逆に水素吸収量は増加した。

水素吸収率も依存性は弱いが水素吸収量のそれとほぼ同様の傾向を示した。

以上のことから水素吸収量におよぼすSnおよびNb濃度の効果は腐食量におよぼすそれら元素濃度の効果とほぼ同様であること、即ちSn濃度を低減しかつNb元素を微量添加することにより水素吸収量は著しく低減されることがわかった。

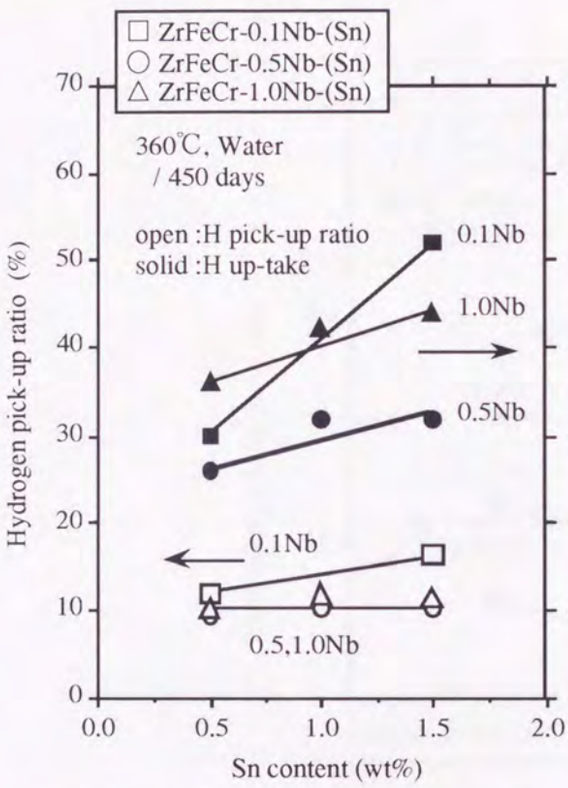


図 2.4.12 - 水素吸収特性のSn濃度依存性

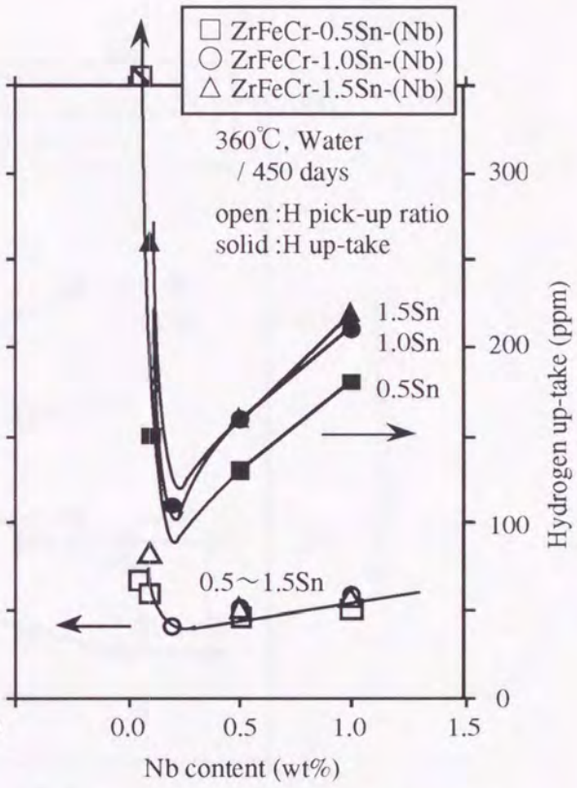


図 2.4.13 - 水素吸収特性のNb濃度依存性

（2） Fe+Cr濃度依存性　（図2.4.14）

FeおよびCr濃度を0.1%ずつ同時に増加させた場合の結果を記号△で、そしてFeあるいはCr濃度を単独で増加させた場合の結果をそれぞれ記号○あるいは□で示した。

まずFeおよびCr濃度を同時に増加させた場合には、水素吸収量および水素吸収率はFe+Cr濃度の増加に伴い若干減少した。

次にFeあるいはCr濃度を単独で増加させた場合には、水素吸収量はCr濃度の単

独増加により若干増加するのに対し、Fe濃度の変化による影響はほとんど無かった。そして水素吸収率にはCr濃度あるいはFe濃度の単独増加による影響は認められなかった。

以上のことから水素吸収量におよぼすFeおよびCr濃度の効果は腐食量におよぼすそれら元素濃度の効果とほぼ同様であることがわかった。

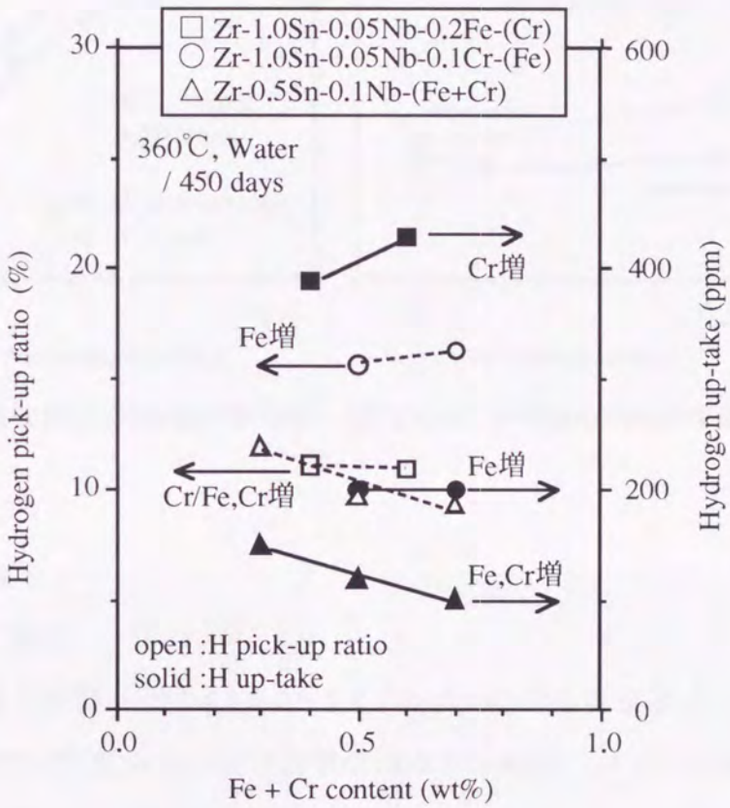


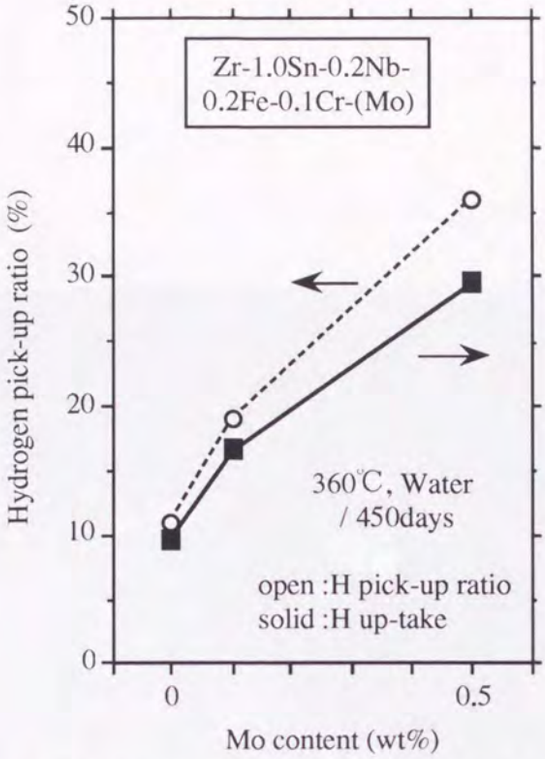
図 2.4.14 -水素吸収特性のFe+Cr濃度依存性

（3） MoおよびV濃度依存性　（図2.4.15、図2.4.16）

図2.4.15 にMo濃度依存性を、図2.4.16 にV濃度依存性をそれぞれ示した。

まずMo濃度の増加により水素吸収量および水素吸収率は両方共に増加した。次にV濃度を増加させた場合にはほとんど依存性は示さなかった。

以上の結果から、Mo元素の添加は極微量に制限すべきであると共に、組成変量試験で検討した合金元素（Sn, Fe, Cr, Nb, Mo,および V）の中では、Moのみが水素吸収率に大きく影響をおよぼすことがわかった。



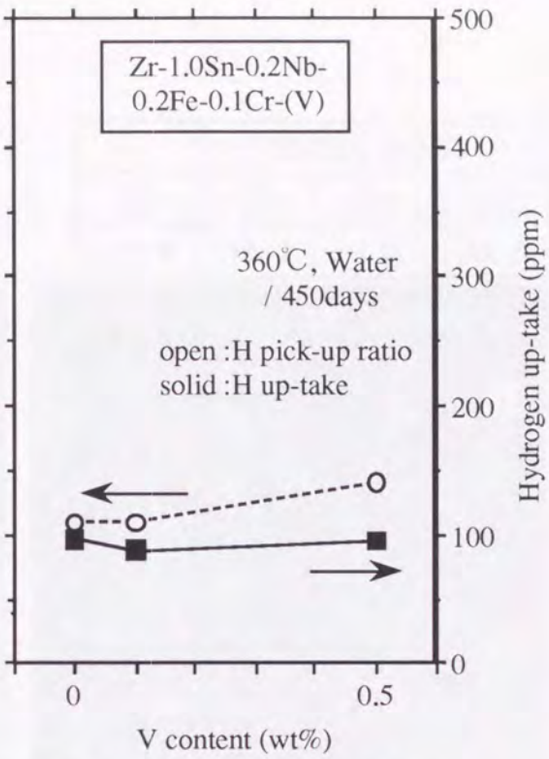


図 2.4.15 - 水素吸収特性のMo濃度依存性　図 2.4.16 - 水素吸収特性のV濃度依存性

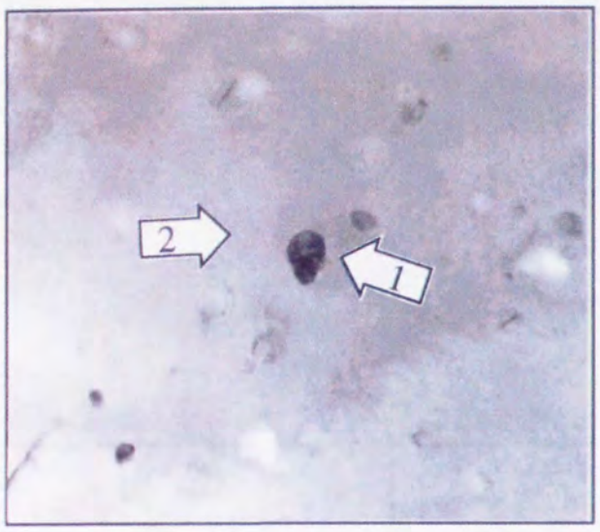
2-4-4　組織観察

（1）Nb濃度変量材

（イ） Nb濃度の影響：図2.4.17(a)～2.4.17(e)にNb濃度変量材（Σ Ai = 3.5e-19 (hr)）の代表的なTEM写真および析出物等のEDX分析結果、さらにEDXスペクトルのピーク強度より算出した析出物組成（単位：at%）を示した。　ここで、分析においてはZr-matrixの影響を強く受けるため析出物組成の定量的評価は出来ないが、例えばNb / Fe比等の合金元素間の相対的評価は可能と考えられる。　次に、析出物粒径分布および平均粒径を図2.4.18(a)～(e)に、平均粒径のNb濃度依存性を図2.4.19にそれぞれ示した。

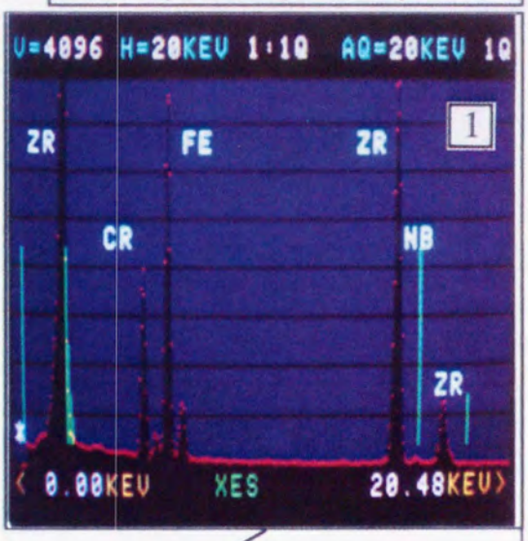
まずEDXスペクトルより全ての材料にZr-Nb-Fe-Cr系の析出物が認められた。すなわち、Zr-Nb二元合金におけるα-Zr相中のNbの固溶限は約0.6%と報告[61]されているが、本試験材の合金系(Zr-Sn-Fe-Cr-Nb系)においては極低濃度Nb含有材(0.05%Nb)でもNbが析出することがわかった（図2.4.17(a)）。そして、EDXスペクトルのNb強度 (例えばNb / Fe比) は合金のNb濃度の増加と共に増加する傾向を示し

析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
31.4	16.4	1.0	51.2

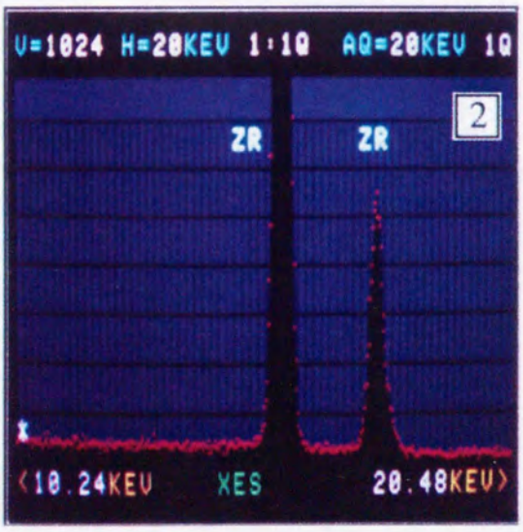


(TEM)

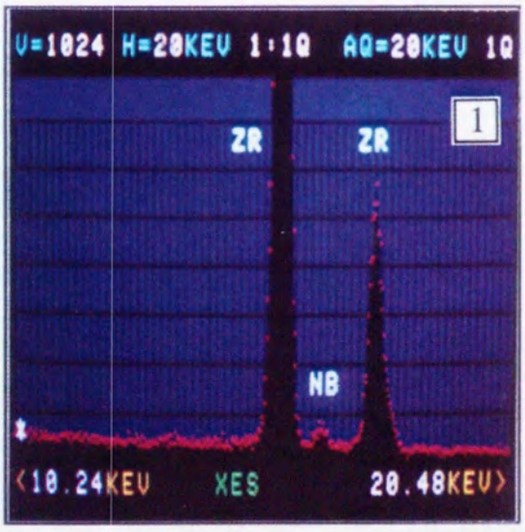
0.3 μm



(EDX/Precipitate)



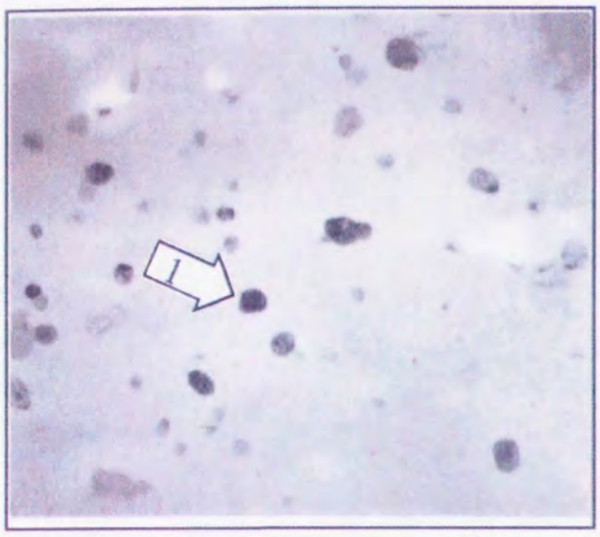
(EDX/Matrix)

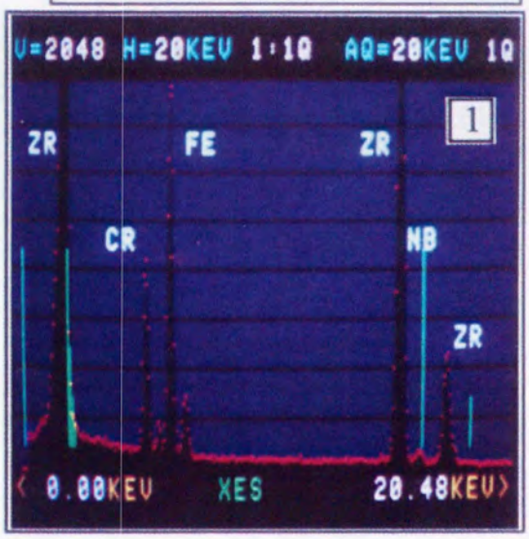


(EDX/Precipitate)

図 2.4.17 (a) - Nb濃度変量材／0.05Nb材　TEM組織および析出物と
マトリックスのEDX分析結果
(Zr-0.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.05Nb / ΣAi = 3.5E-19 (h)]

析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
22.6	12.0	1.5	63.8

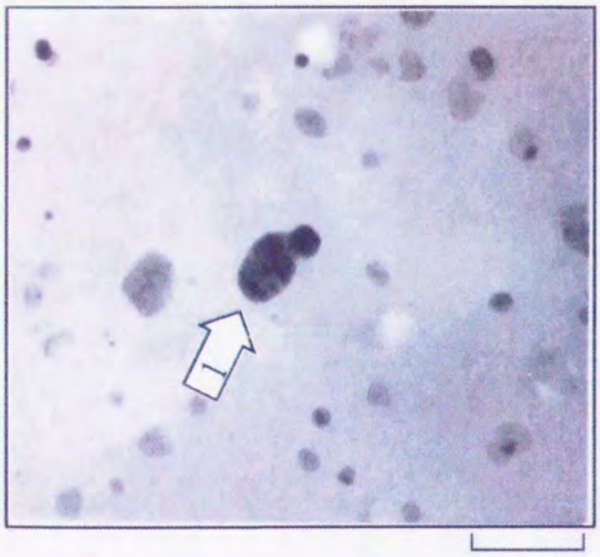


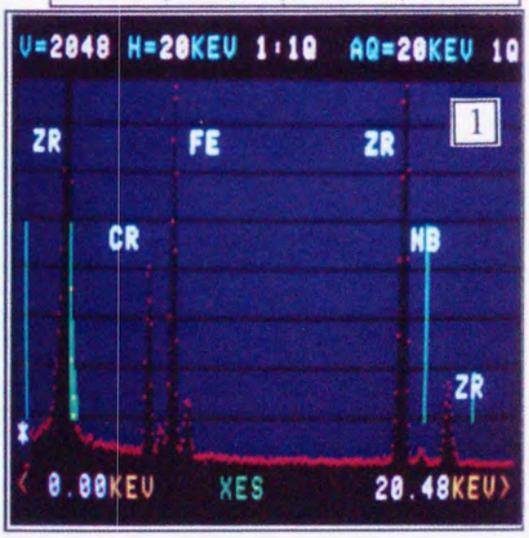


0.3 μm

図 2.4.17 (b)　Nb濃度変量材／0.1Nb材　TEM組織および析出物EDX分析結果　(Zr-0.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.1Nb / Σ Ai = 3.5E-19 (h))

析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
26.0	13.3	2.0	58.7

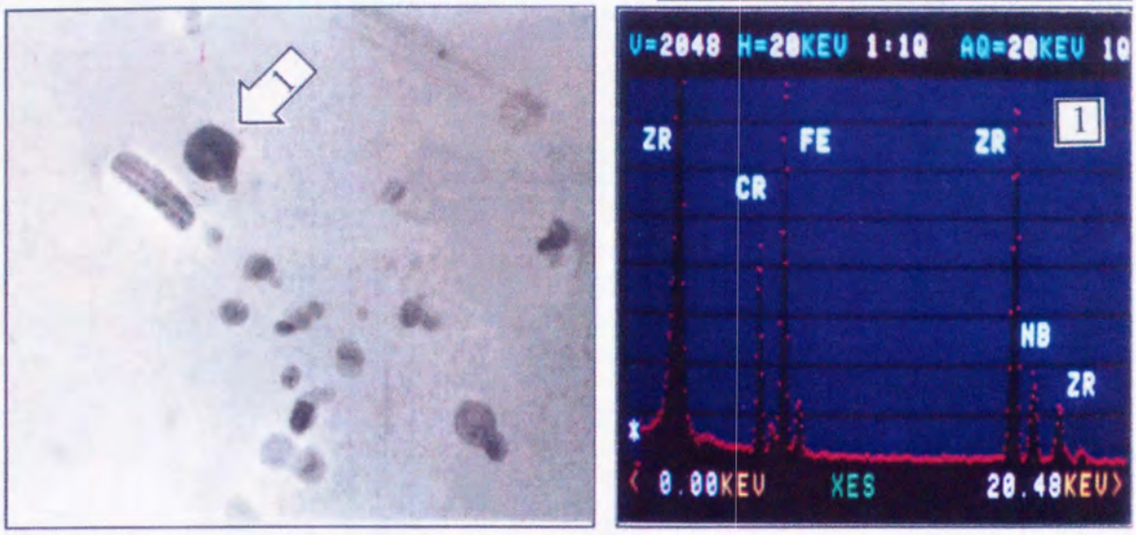




0.2 μm

図 2.4.17 (c)　Nb濃度変量材／0.2Nb材　TEM組織および析出物EDX分析結果　(Zr-0.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.2Nb / Σ Ai = 3.5E-19 (h))

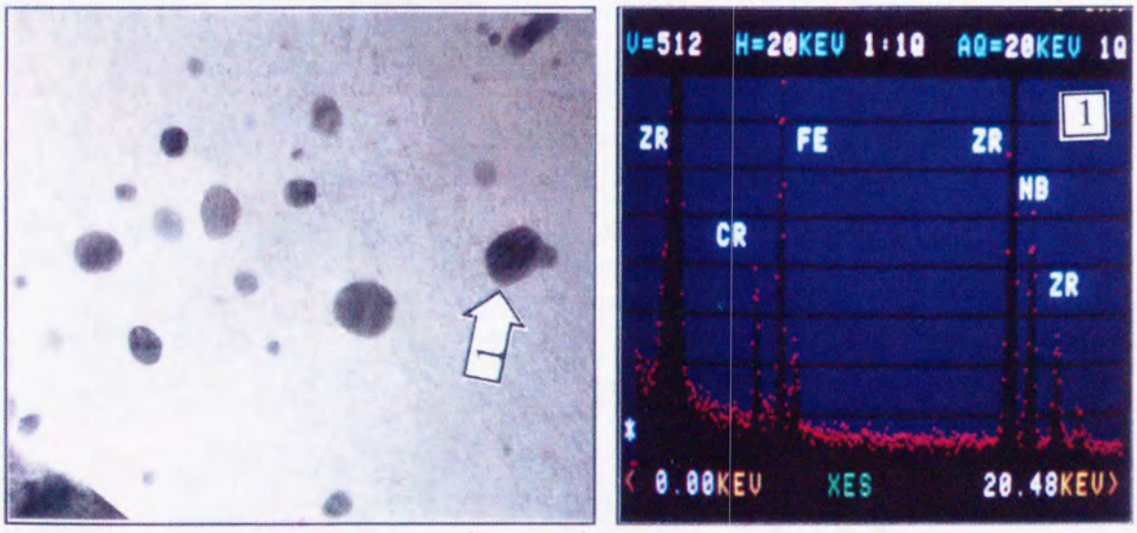
析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
29.1	16.6	13.2	41.1



0.3 μm

図 2.4.17 (d)　Nb濃度変量材／0.5Nb材　TEM組織および析出物EDX分析結果　(Zr-0.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.5Nb / ΣAi = 3.5E-19 (h))

析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
17.7	8.2	22.2	51.9



0.3 μm

図 2.4.17 (e)　Nb濃度変量材／1.0Nb材　TEM組織および析出物EDX分析結果　(Zr-0.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-1.0Nb / ΣAi = 3.5E-19 (h))

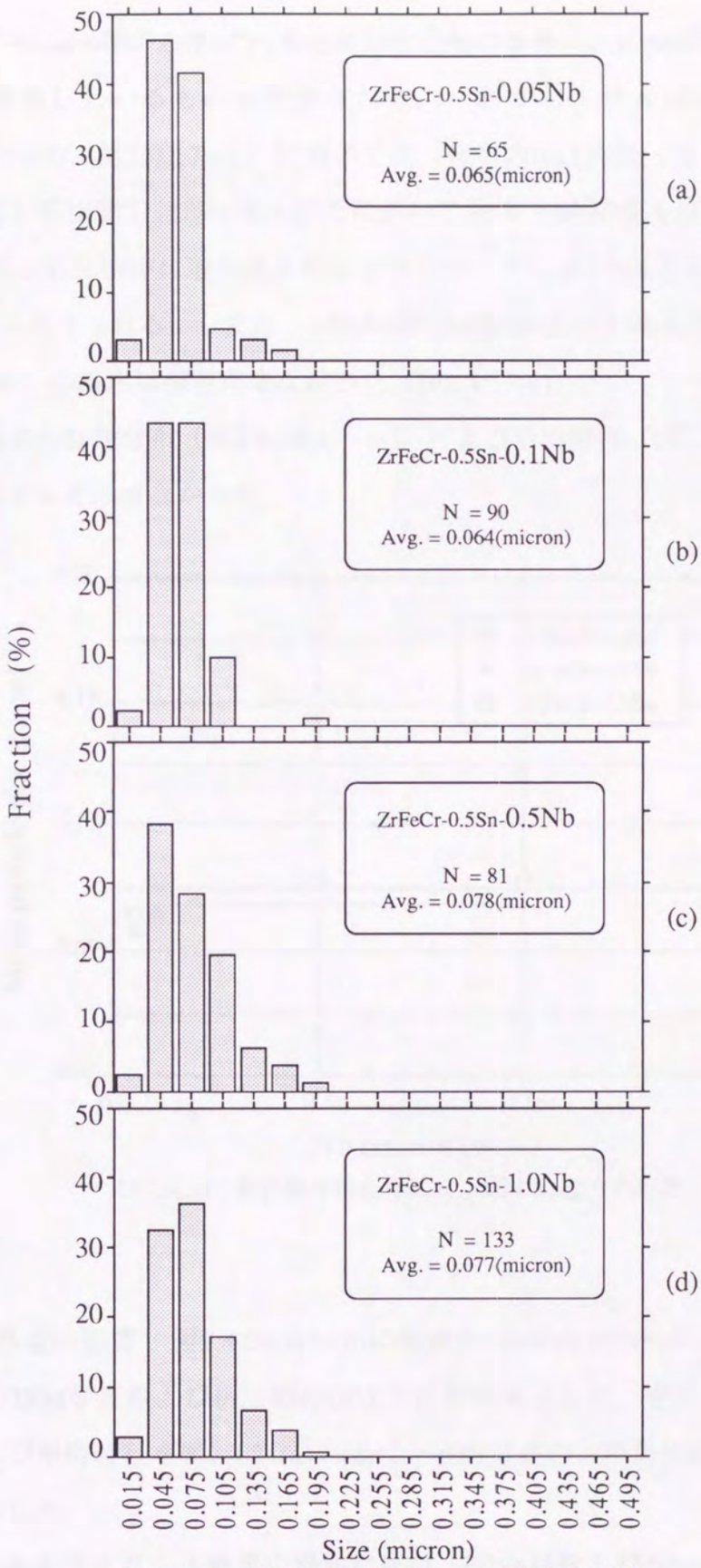


図 2.4.18 析出物粒径分布 - Nb濃度変量材 -
(a) 0.05Nb, (b) 0.1Nb, (c) 0.5Nb, (d) 1.0Nb

ていることからLaves相の$Zr(Fe,Cr)_2$系金属間化合物のZrサイトにNbがその合金組成に対応して置換しているものと推察される。　しかし、例えばZr-0.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.2Nb合金材（図2.4.17 (c) ）においては、合金のNb / Fe比（原子比）は約0.6であるのに対し析出物では約0.08と非常に低いことよりNb濃度を増加させた際、一部のNb元素は析出物中に取り込まれるがマトリックス中のNb濃度も同時に増加しているものと考えられる。　また、1.0%Nb材は固溶限以上のNbを含んでいるが、β相（Zr-Nb系）の析出は確認出来なかった（図2.4.17(e)）。

次に、析出物の粒径分布（図2.4.18(a)～(e)）および平均粒径（図2.4.19）はNb濃度依存性をほとんど示さなかった。

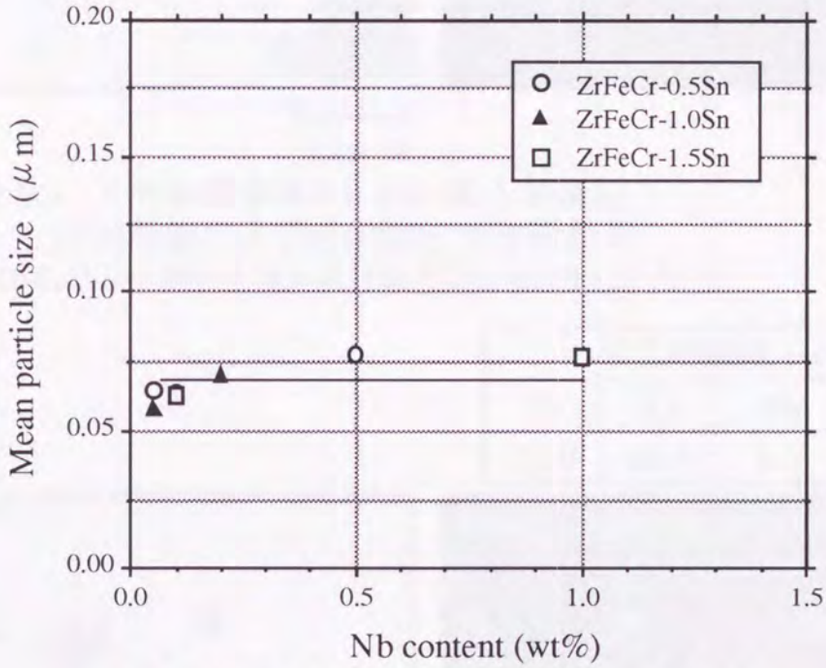
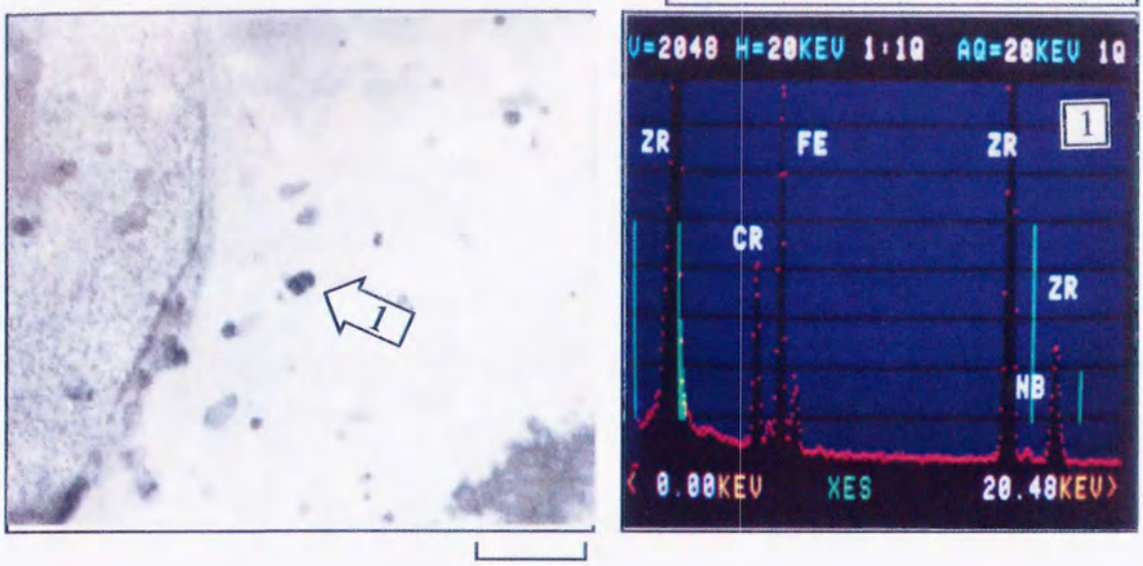


図 2.4.19　析出物平均粒径におよぼすNb濃度の影響

(ロ)　入熱量の影響：図2.4.20(a)～(d)に低濃度Nb材(0.1%Nb)および高濃度Nb材(0.4%Nb)のTEM写真および析出物のEDX分析結果を示した。さらに、析出物の粒径分布および平均粒径を図2.4.21(a)～(d)に、平均粒径の入熱量依存性を図2.4.22にそれぞれ示した。

まずEDX分析結果より、入熱量の増加に伴い、低Nb材および高Nb材の両方共にNb強度 (例えばNb / Fe比) が1/2～1/3に減少することがわかった(図2.4.20)。

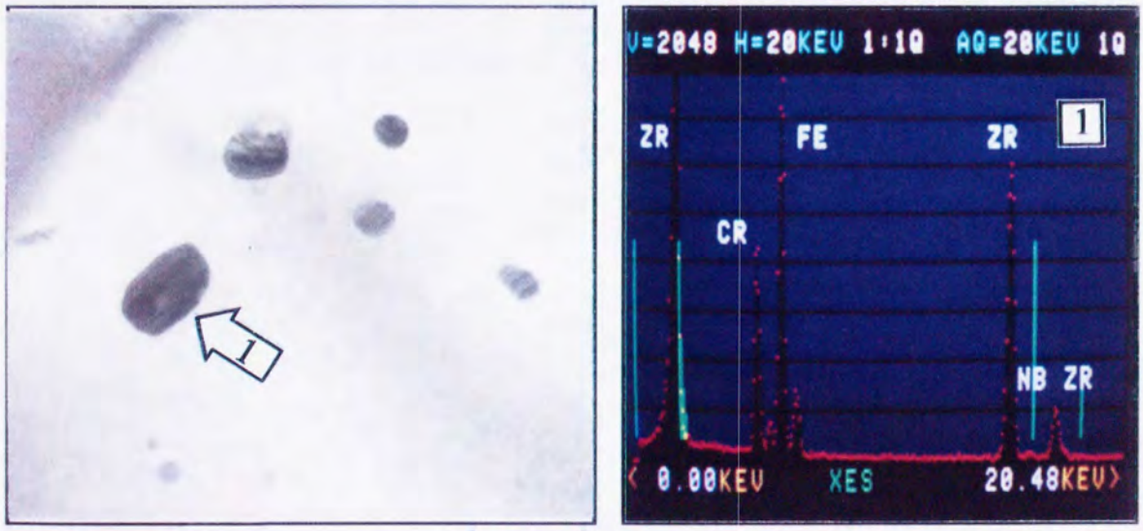
析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
21.9	11.4	1.6	65.1



0.2 μm

図 2.4.20 (a)　入熱量変量材／0.1Nb-低入熱量材
TEM組織および析出物EDX分析結果
(Zr-0.4Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.1Nb [ΣAi=3.0E-20 (h)])

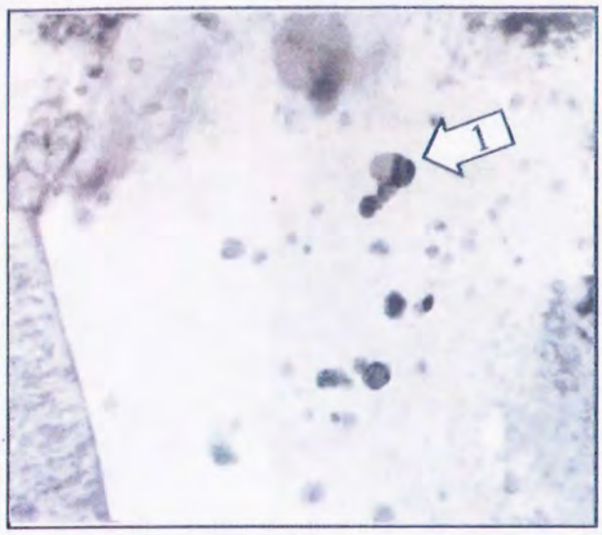
析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
35.0	18.9	1.1	45.0

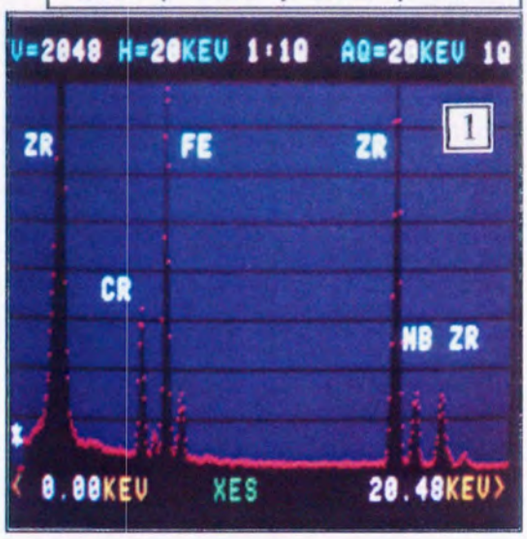


0.5 μm

図 2.4.20 (b)　入熱量変量材／0.1Nb-高入熱量材
TEM組織および析出物EDX分析結果
(Zr-0.4Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.1Nb [ΣAi=4.2E-17 (h)])

析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
27.5	11.1	10.1	51.3

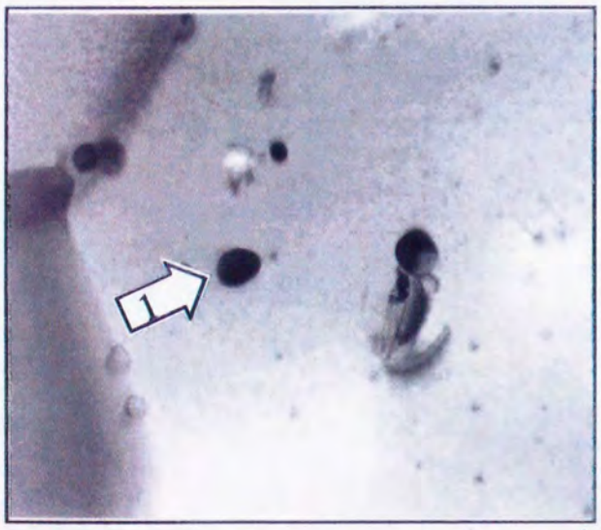


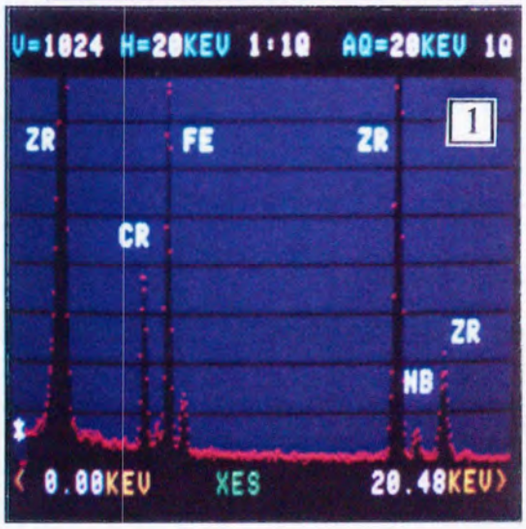


0.2 μm

図 2.4.20 (c)　入熱量変量材／0.4Nb-低入熱量材
TEM組織および析出物EDX分析結果
(Zr-0.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.4Nb [ΣAi=3.0E-20 (h)])

析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
22.5	10.8	3.4	63.4





0.5 μm

図 2.4.20 (d)　入熱量変量材／0.4Nb-高入熱量材
TEM組織および析出物EDX分析結果
(Zr-0.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.4Nb [ΣAi=4.2E-17 (h)])

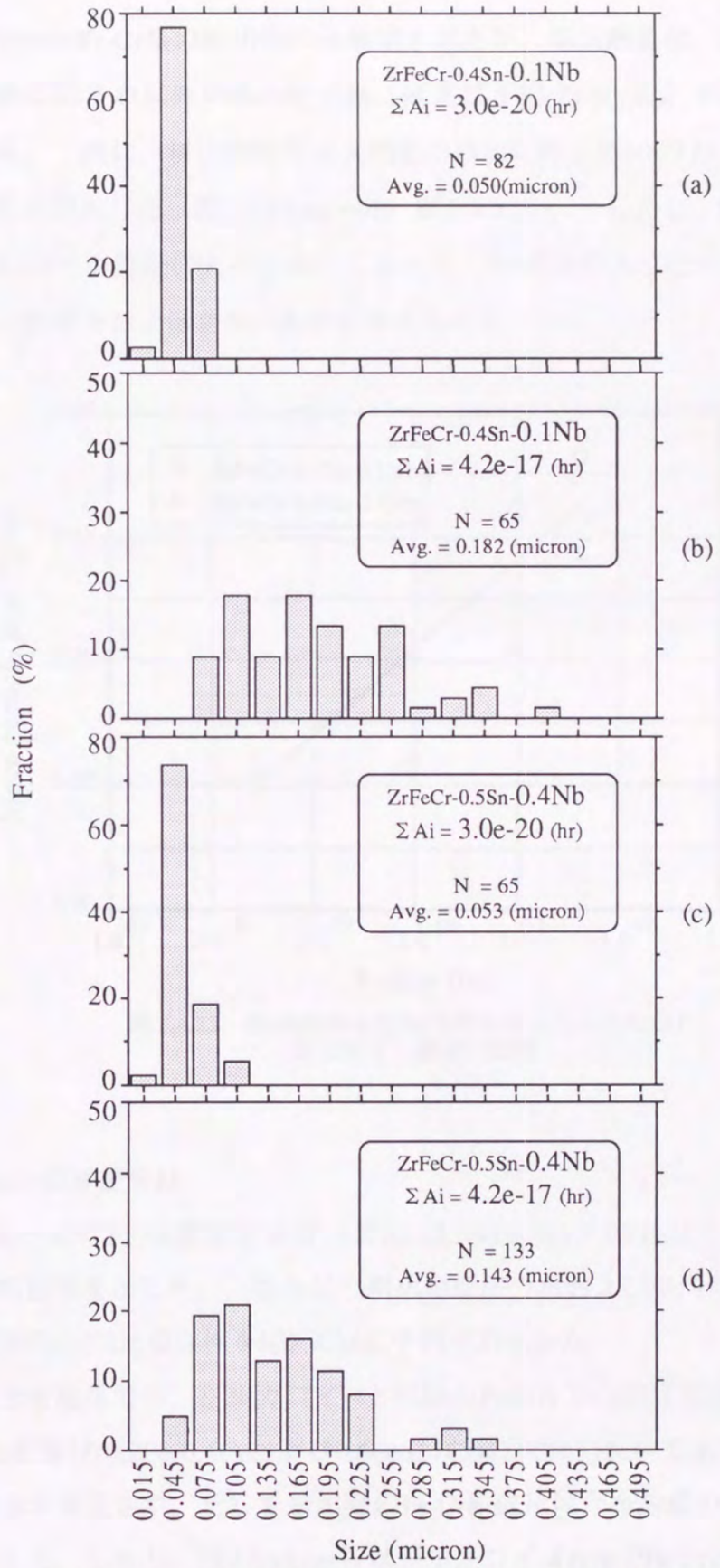


図 2.4.21　析出物粒径分布　- Nb濃度および入熱量変量材 -
(a) 0.1Nb/3.0e-20, (b) 0.1Nb/4.2e-17, (c) 0.4Nb/3.0e-20, (d) 0.4Nb/4.2e-17

本試験ではZr-Nb-Fe-Cr系の析出物のみ観察されたが、高入熱量材、即ち熱処理温度の高い材料にはそれ以外の系の析出物（例えばβ相(Zr-Nb系)）が存在している可能性がある。　次に、析出物粒径は入熱量の増加に伴い低Nb材および高Nb材の両方共に著しく増大した（図2.4.21(a)～(d)、図2.4.22）。　しかし、Nb濃度の異なる材料の析出物平均粒径に大差がないことから、Nb濃度の大小は析出物の成長挙動にほとんど影響をおよぼさないものと考えられる。

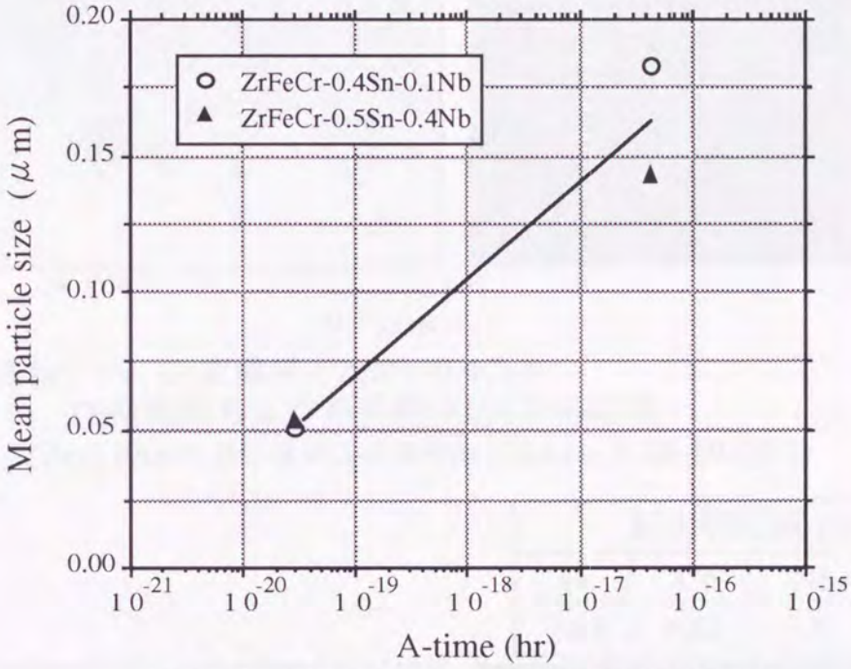


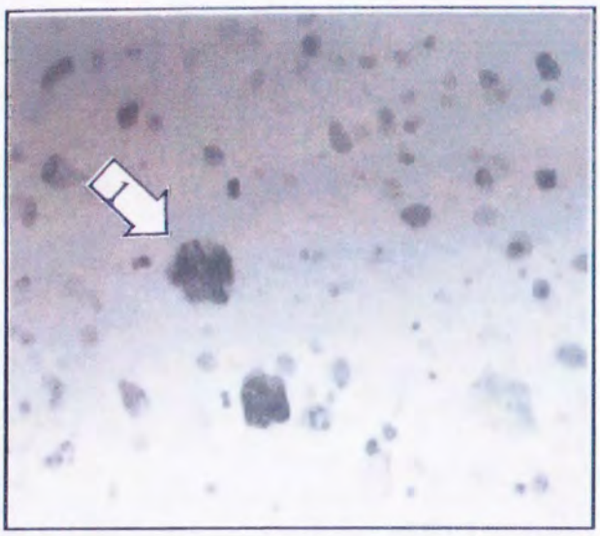
図 2.4.22　低Nb材および高Nb材の析出物平均粒径におよぼす入熱量の影響

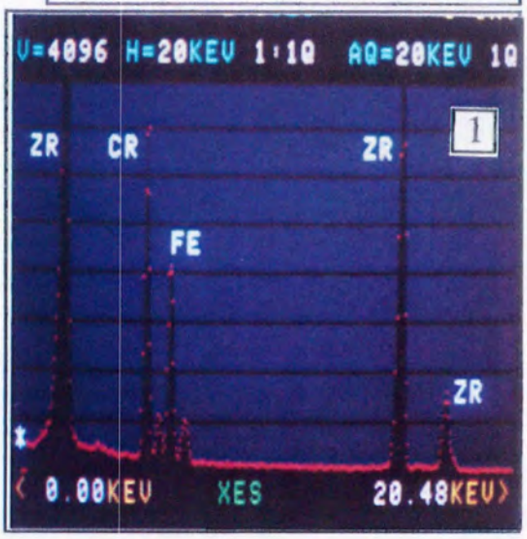
（2）　Fe,Cr濃度変量材

図2.4.23(a)～(c)にFe,Cr濃度変量材（Σ Ai =3.5e-19 (hr)）のTEM写真および析出物のEDX分析結果を示した。　さらに、析出物粒径分布および平均粒径を図2.4.24に、平均粒径のFe/Cr比依存性を図2.4.25にそれぞれ示した。

まずEDX分析結果では、ジルカロイ-4と同様のFeおよびCr濃度材(0.2Fe-0.1Cr)、Fe/Cr濃度比変量材(0.2Fe-0.4Crおよび0.6Fe-0.1Cr)の何れにおいてもZr-Nb-Fe-Cr系の析出物のみが同定され、そして析出物のFe/Cr組成比は合金組成のそれにほぼ等しい値を示した。しかし、D. Charquetらはジルカロイ-4 typeでFe/Cr比が4より大きい合金においてZr-Fe-Cr系の他にZr-Fe系の析出物が存在することを報告[55]して

析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
15.4	26.6	0.8	57.3

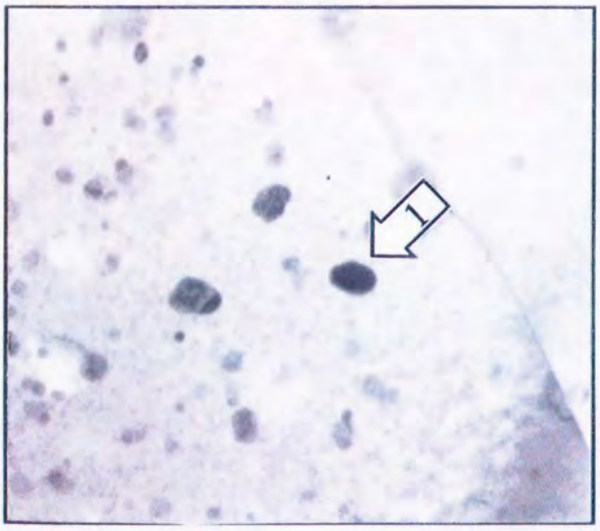


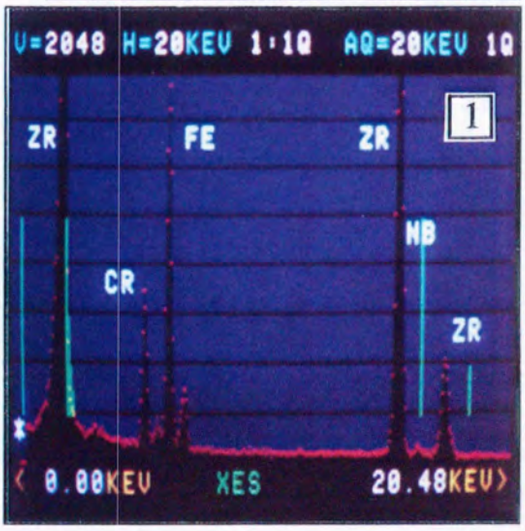


0.2 μm

図 2.4.23 (a)　Fe, Cr変量材／0.2Fe-0.4Cr材
TEM組織および析出物 EDX分析結果
(Zr-1.0Sn-0.2Fe-0.4Cr-0.05Nb [ΣAi = 3.5E-19 (h)])

析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
24.8	10.7	1.6	62.9

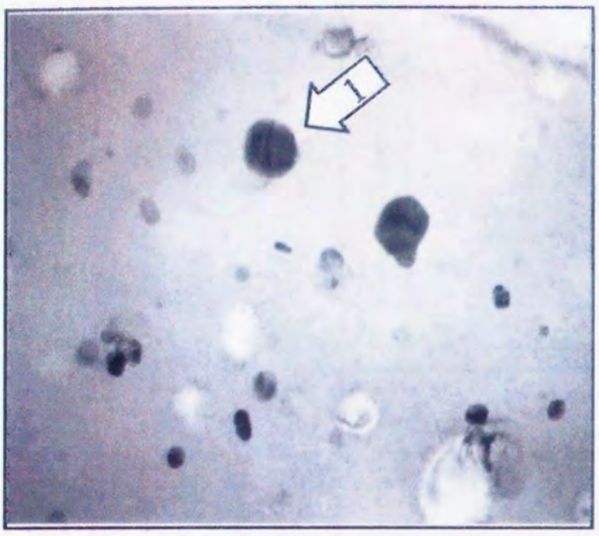




0.2 μm

図 2.4.23 (b)　Fe, Cr変量材／0.2Fe-0.1Cr材
TEM組織および析出物 EDX分析結果
(Zr-1.0Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.05Nb [ΣAi = 3.5E-19 (h)])

析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
27.5	6.8	1.0	64.7



0.3 μm

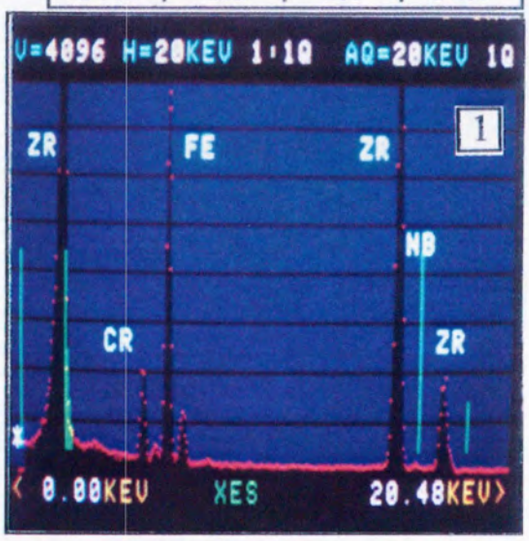


図 2.4.23 (c)　Fe, Cr変量材／0.6Fe-0.1Cr材
TEM組織／析出物EDX分析結果
(Zr-1.0Sn-0.6Fe-0.1Cr-0.05Nb [ΣAi = 3.5E-19 (h)])

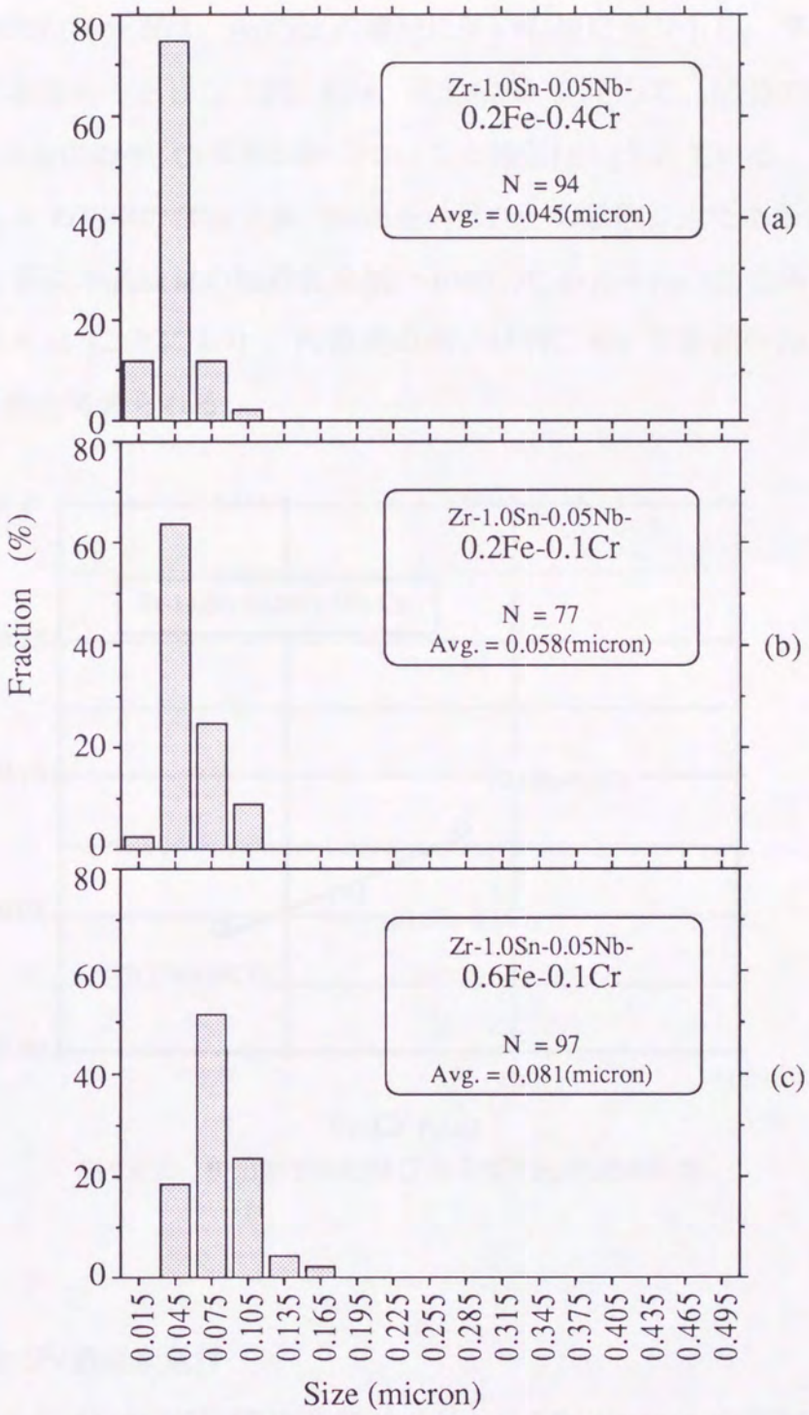


図 2.4.24　析出物粒径分布　- Fe,Cr濃度変量材 -
(a) 0.2Fe-0.4Cr, (b) 0.2Fe-0.1Cr, (c) 0.6Fe-0.1Cr

いるが、本試験ではFe/Cr比が約6の材料（0.6Fe-0.1Cr）でもZr-Fe系の析出物は確認されなかった。

次に、析出物の粒径分布は、Fe/Cr比の増加に伴い右側にシフトし、平均粒径は直線的に増大する傾向を示した（図2.4.24、図2.4.25）。そして、同様の傾向はジルカロイ-4 type合金のZr-Fe-Cr系析出物についても報告[63]されている。　これは析出物の成長はα-Zr相中の合金元素（FeあるいはCr）の拡散律速であるが[44]、2-4-1章で述べた様に本試験材の焼鈍温度域(～630℃)におけるFeの拡散係数はCrに比べ約2桁大きい[61]ことにより、Fe濃度の高い材料において析出物の成長が容易に進行したためと考えられる。

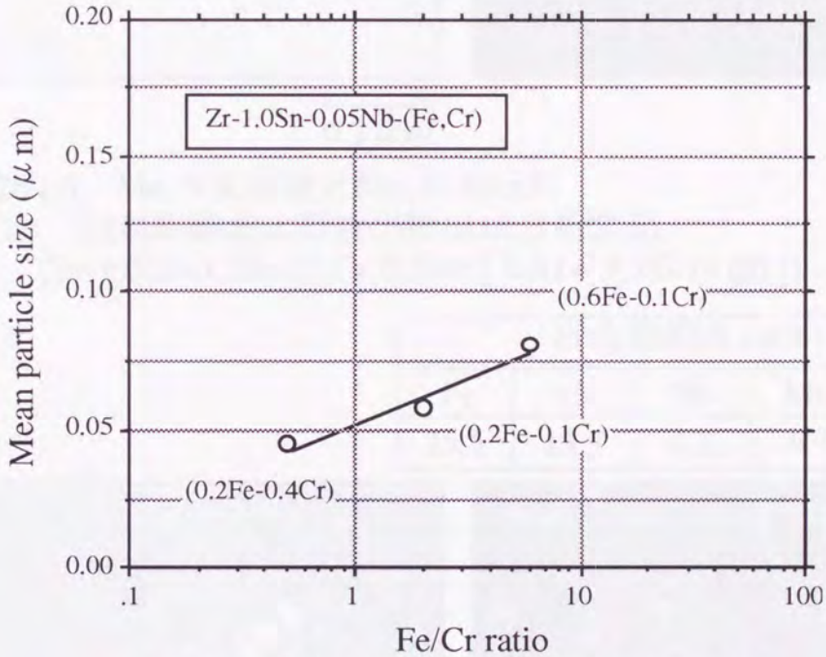
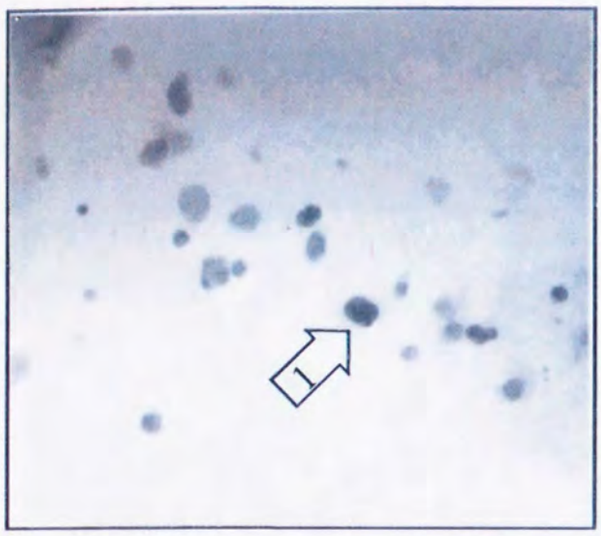


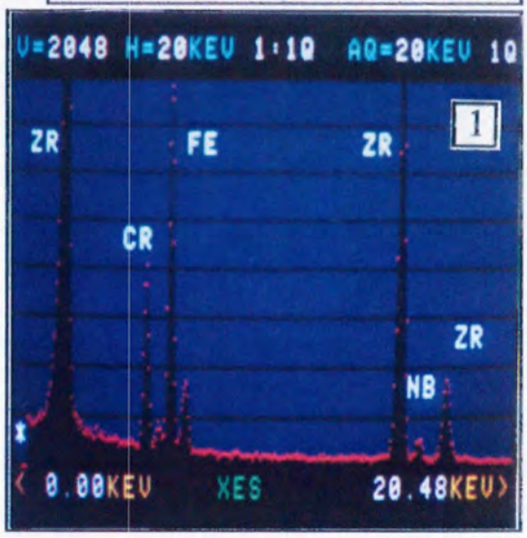
図 2.4.25　析出物平均粒径におよぼすFe/Cr比の影響

(3)　MoおよびV濃度変量材

図2.4.26(a)～(e)に MoおよびV濃度変量材（Σ Ai = 3.5e-19 (hr)）のTEM写真および析出物のEDX分析結果を示した。　次に、析出物粒径分布および平均粒径におよぼすMoおよびV濃度の影響をそれぞれ図2.4.27および図2.4.28(a)～(c)に、平均粒径の合金元素濃度依存性を図2.4.29に示した。

析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
26.9	13.9	3.0	56.2

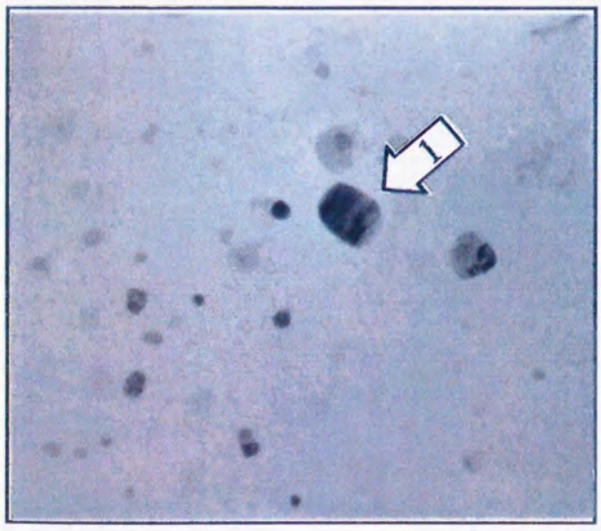


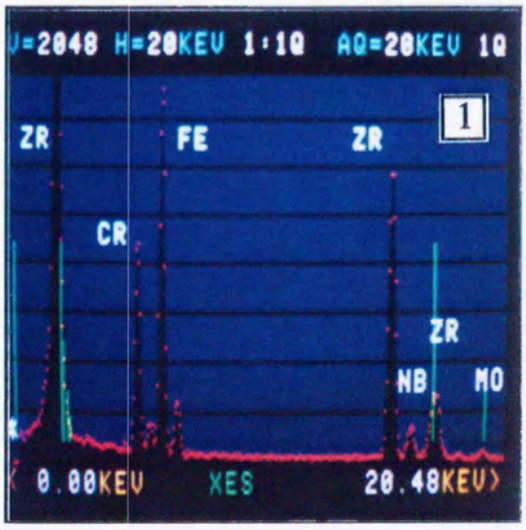


0.2 μ m

図 2.4.26 (a)　Mo, V変量材／Mo, V-Free材
TEM組織および析出物EDX分析結果
(Zr-1.0Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.2Nb [Σ Ai = 3.5E-19 (h)])

析出物組成 (at%)				
Fe	Cr	Nb	Mo	Zr
25.5	13.7	4.2	6.7	49.9

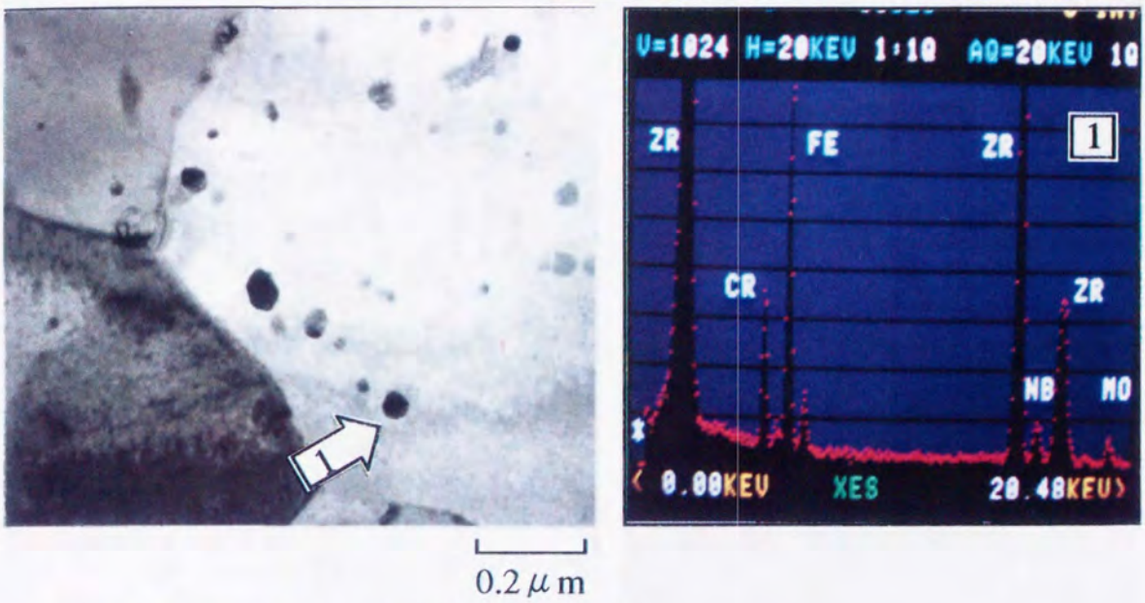




0.2 μ m

図 2.4.26 (b)　Mo, V変量材／0.1Mo材
TEM組織および析出物EDX分析結果
(Zr-1.0Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.2Nb-0.1Mo [Σ Ai = 3.5E-19 (h)])

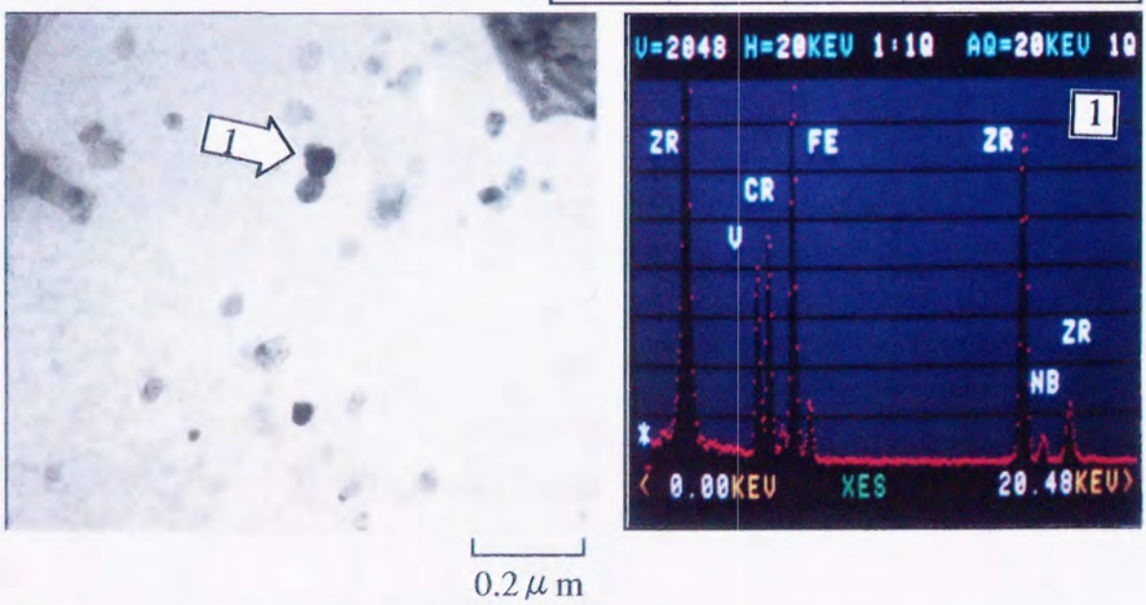
析出物組成 (at%)				
Fe	Cr	Nb	Mo	Zr
15.0	6.5	3.2	12.2	63.2



0.2 μm

図 2.4.26 (c)　Mo, V変量材／0.5Mo材
TEM組織および析出物EDX分析結果
(Zr-1.0Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.2Nb-0.5Mo [ΣAi = 3.5E-19 (h)])

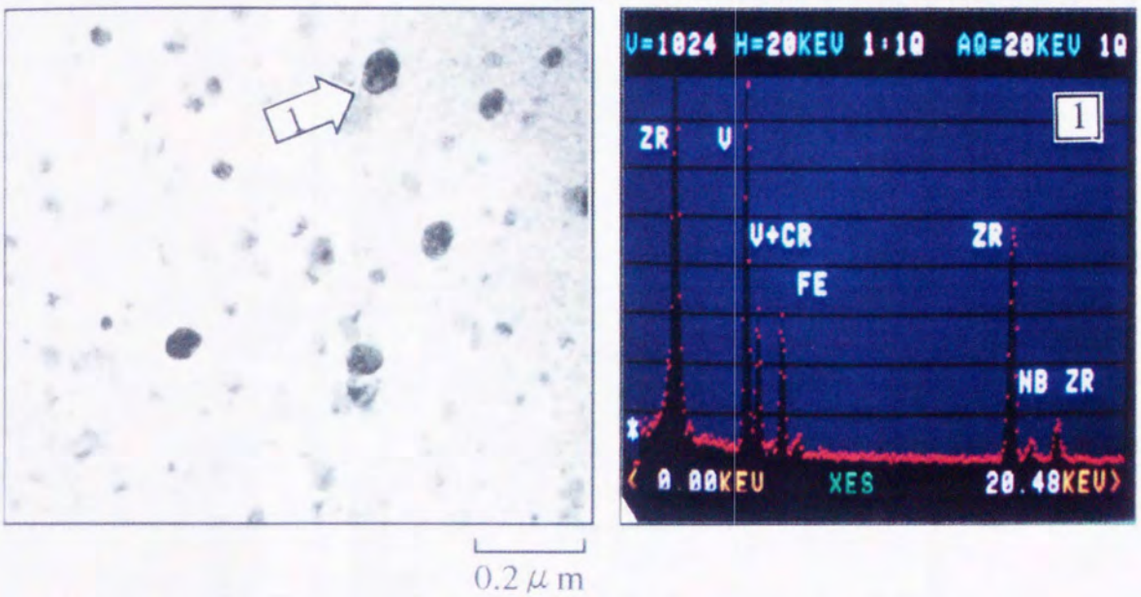
析出物組成 (at%)				
Fe	Cr	Nb	V	Zr
26.9	16.3	3.5	13.2	40.1



0.2 μm

図 2.4.26 (d)　Mo, V変量材／0.1V材
TEM組織および析出物EDX分析結果
(Zr-1.0Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.2Nb-0.1V [ΣAi = 3.5E-19 (h)])

析出物組成 (at%)				
Fe	Cr	Nb	V	Zr
14.0	8.3	4.1	35.4	38.2



0.2 μm

図 2.4.26 (e)　Mo, V変量材／0.5V材
TEM組織および析出物EDX分析結果
(Zr-1.0Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.2Nb-0.5V [ΣAi = 3.5E-19 (h)])

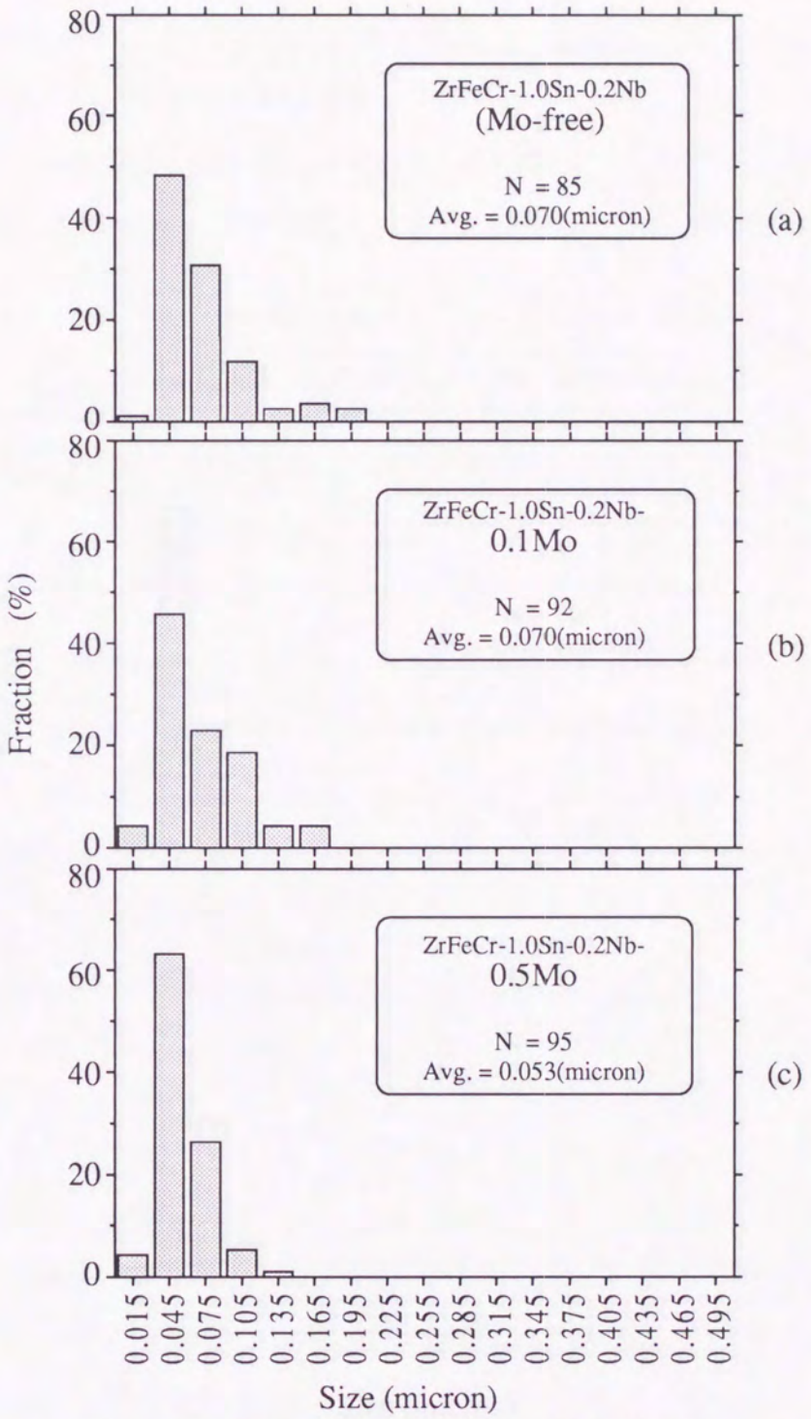


図 2.4.27　析出物粒径分布 - Mo濃度変量材 -
(a) Mo-free, (b) 0.1Mo, (c) 0.5Mo

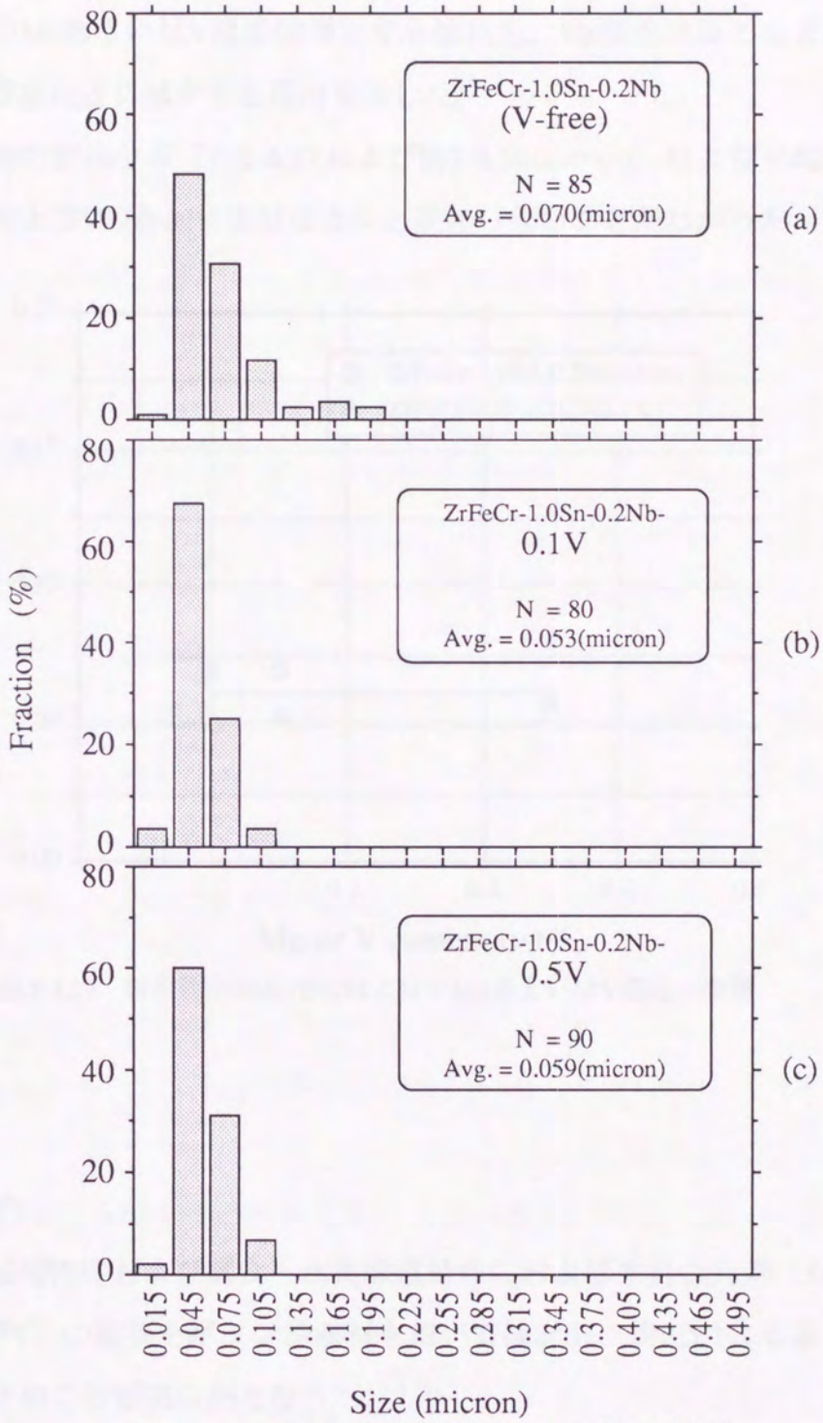


図 2.4.28　析出物粒径分布 - V濃度変量材 -
(a) V-free, (b) 0.1V, (c) 0.5V

まずEDX分析結果より、MoあるいはV添加材にはZr-Nb-Fe-Cr-Mo系あるいはZr-Nb-Fe-Cr-V系析出物がそれぞれ確認された。　そしてMoあるいはV濃度の増加に伴い、析出物のMoあるいはV濃度は増加する傾向を、Nb濃度はほとんど変化せずにFeおよびCr濃度は逆に減少する傾向を示した。

次に、析出物の粒径分布（図2.4.27および図2.4.28(a)～(c)）および平均粒径（図2.4.29）はMoおよびVの添加によりほとんど変化しないことがわかった。

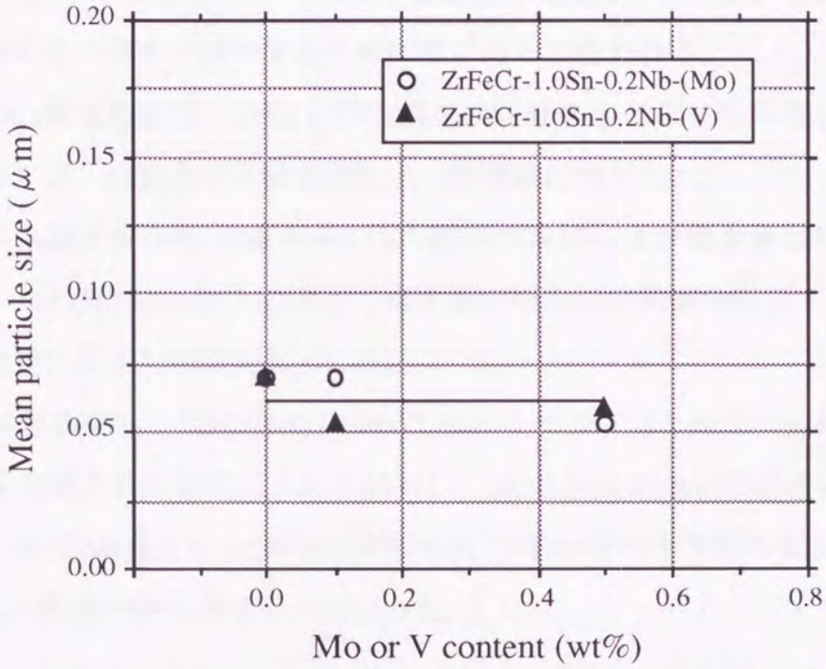


図 2.4.29　析出物平均粒径におよぼすMoあるいはV濃度の影響

2-5　まとめ

Zr合金の機械的特性および腐食・水素吸収特性におよぼす合金元素（Sn, Fe, Cr, Nb, Mo, およびV）の影響をボタン溶解材を用いて検討し、表2.5.1にもまとめて示したように以下のことが明らかとなった。

2-5-1　機械的特性について

(1)　Sn濃度依存性：Sn濃度の減少に伴い強度は著しく減少した。

(2)　Nb濃度依存性：約0.5%以下のNb濃度では増加と共に強度は増加するが、それ以上の濃度では飽和傾向にあった。

(3)　Fe+Cr濃度依存性：Fe+Cr濃度の増加と共に全般的に強度は増加した。

(4)　Mo, V濃度依存性：Mo, V共に濃度の増加と共に強度は増加する傾向を示すが、高濃度側（0.2%以上）で若干飽和傾向を示した。

2-5-2　腐食特性について

(1)　Sn, Nb濃度依存性：Sn濃度の減少かつNbの微量添加により耐食性は著しく改善され、そしてNb濃度が0.05～0.2%の範囲で最適値を示した。しかし、特にSn濃度の低減に伴い強度が減少するため問題があると思われる。

(2)　Fe+Cr濃度依存性：FeおよびCr濃度の同時増加により腐食量は概ね減少する傾向を示すが、Cr濃度の単独増加により腐食量は増加した。

(3)　Mo, V濃度依存性：MoあるいはV濃度の増加により腐食量は増加した。そしてMoについては0.2%以上の濃度で腐食量の増加は飽和傾向を示すのに対し、Vについては逆に若干加速傾向を示した。

(4)　入熱量依存性：低Nb材(0.1%Nb)ではジルカロイ-4と同様に入熱量の増加に伴い腐食量は減少する傾向にあるのに対し、高Nb材(0.4%Nb)では逆に増加した。

そして、中間Nb濃度材(0.2%Nb)は低Nb材と高Nb材の中間的な傾向を示し、約10^{-19}(hr)の入熱量で腐食量は最小になった。

2-5-3　水素吸収について

(1)　Sn, Nb濃度依存性：Sn濃度の増加に伴い水素吸収量は若干増加するが水素吸収率はほとんど変化しなかった。　Nbについては、約0.2%以下のNb添加により水素吸収量は急激に減少するが、それ以上の添加により逆に増加した。　水素吸収率も水素吸収量ほど顕著ではないがほぼ同様の傾向を示した。

(2)　Fe+Cr濃度依存性：Fe,Cr濃度の同時増加により水素吸収量・水素吸収率は共に若干減少した。単独増加の場合、Fe濃度の増加により水素吸収量・水素吸収率は共にほとんど変化しないが、Cr濃度の単独増加により水素吸収量は若干増加した（水素吸収率はほとんど変化しない）。

(3)　Mo, V濃度依存性：Mo濃度の増加に伴い水素吸収量・水素吸収率は共に増加したが、V濃度の増加に対して水素吸収量・水素吸収率はほとんど依存性を示さ

なかった。

2-5-4　ミクロ組織について

（1）　析出物組成 (EDX分析結果)

（イ）Nbについて：全ての試験材にZr-Nb-Fe-Cr系の析出物、すなわちNbの析出が確認された。　そして合金のNb濃度の増加に伴う析出物のNb濃度の変化より、Laves相の$Zr(Fe,Cr)_2$系金属間化合物のZrサイトにNbがその合金組成に対応して置換していること、マトリックス中のNb濃度も同時に増加していることが推察された。

また、1.0% Nb材においてもβ-Nbの析出は確認できなかった。

次に、入熱量の増加に伴い、低Nb材(0.1%Nb)および高Nb材(0.4%Nb)共にEDXスペクトルのNb強度 (例えばNb / Fe比) は1/2～1/3に減少する傾向を示した。本試験では同定されなかったが、高入熱量材においてβ相の存在している可能性がある。

（ロ）Fe, Crについて：析出物のFe/Cr比は合金組成のそれにほぼ等しいことが確認された。そして合金組成のFe/Cr比が４より大きい材料においてもZr-Fe二元系の析出物は確認できなかった。

（ハ）Mo, Vについて：MoおよびV添加材にそれぞれZr-Nb-Fe-Cr-Mo系およびZr-Nb-Fe-Cr-V系析出物が観察された。そしてMoあるいはV添加量の増加に伴い、析出物のMoあるいはV濃度が増加した。このとき析出物のNb濃度はほとんど変化しないがFeおよびCr濃度が減少する傾向を示した。

（2）　析出物粒径

析出物の平均粒径は添加したNb濃度にほとんど影響されないが、合金のFe/Cr濃度比の増加に伴い平均粒径は増大した。

入熱量の増加に伴い平均粒径は顕著に増大するが、合金のNb濃度の大小はその傾向にはほとんど影響をおよぼさなかった。

MoおよびVの添加により析出物数は増加するが析出物の平均粒径はほとんど変化しなかった。

表 2.5.1　合金元素が各種特性に及ぼす影響（まとめ）

合金元素 範囲(wt%) 特性項目		Sn	Nb	Fe, Cr			Mo	V
				同時増加	単独増加			
		0.4 - 1.5	0.05 - 1.0	Fe+Cr : 0.3 - 0.7	Fe 0.2 - 0.6	Cr 0.1 - 0.4	0.05 - 0.5	0.1 - 0.5
機械特性		++	+(＜0.5%) 0(＞0.5%)	+	0	+	+	+
耐食性		-	++(＜0.2%) -(＞0.2%)	0	+	-	-	- -
水素吸収	量	- (0.1-1.0Nb材)	++(＜0.2%) -(＞0.2%)	+	0	-	- -	0
	率	0 (0.1-1.0Nb材)	+(＜0.2%) -(＞0.2%)	+	0	0	- -	0

＋：濃度増加により特性向上（++：著しいもの）
－：濃度増加により特性劣化（- -：著しいもの）
0：影響のない、あるいはほとんどないもの

第3章　耐食性改良合金の試作

3-1　はじめに

前章ではZr基合金材料について

－　Sn濃度の低減(1.5→1.0 or 0.5%)かつNbの微量添加(0.05～0.2%)により耐食性は著しく向上すること、

－　Sn濃度のコントロール(～1.0%)、Fe+Cr濃度の増加(0.3→0.5 or 0.7%)、あるいはMoおよびVの微量添加(～0.1%)により耐食性にはあまり悪影響をおよぼさずに機械的強度を向上できることを述べた。

これらの結果に基づいて、優れた耐食性を有しかつ現行材(ジルカロイ-4)と同程度の機械的特性をもつ合金の開発を目的とし、3種類の組成のZr基合金を溶製し特性評価試験を実施した。　ここで、前章の組成変量試験ではボタン溶解材（約300g）を用いて実施したが、本試験では、より大型でかつ均一性の良い真空アーク溶解法により溶製した約5kgのインゴットより試験試料を作製して実施した。

3-2　試　料

表3.2.1に3種類の耐食性改良合金の目標組成を示した。選定理由は以下の通りである。

まずNb濃度は耐食性の観点からは0.05～0.2%が最適範囲であり、さらにこの範囲で強度を考慮に入れるとNb濃度は高い方が望ましいので3種類の合金共に最大の0.2%とした。次に、Sn濃度を低減することにより耐食性は向上するが、VAZ-01合金では現行材と同等の強度を有する必要性からSn濃度を1.0%とした。そして、このVAZ-01合金をベースにVAZ-02合金では微量のMo, Vの添加と同時に相応するSn濃度を低減し、VAZ-03合金ではCr濃度を増加すると共に相応するSn濃度を低減した。尚、第2章でCr濃度の単独増加により強度は向上するが耐食性は若干劣化することを述べたが、ここでは強度の向上効果を重視した。

次に、表3.2.2に作製したインゴットの化学分析結果を示した。ほぼ所定の組成が得られていることが確認されたが、酸素濃度は通常のジルカロイ材（1,000～1,300ppm程度）と比較し若干高かった。

表3.2.1　耐食性改良合金目標組成　（単位：wt%）

Element	Alloy		
	VAZ-01	VAZ-02	VAZ-03
Sn	1.0	0.5	0.7
Fe	0.2	0.2	0.2
Cr	0.1	0.1	0.4
Nb	0.2	0.2	0.2
Mo	−	0.1	−
V	−	0.1	−

表3.2.2　インゴット元素分析結果　（単位：wt%）

Element	Alloy		
	VAZ-01	VAZ-02	VAZ-03
Sn	0.99	0.55	0.73
Fe	0.17	0.18	0.20
Cr	0.089	0.089	0.36
Nb	0.21	0.21	0.21
Mo	−	0.090	−
V	−	0.094	−
O	0.14	0.14	0.15

次に、加工熱処理方法を図3.2.1に示した。　所定量のSponge Zr (Nuclear Grade：CEZUS製), ジルカロイ-4 sheet (ASTM B 353：TWCA製), 高純度Nb (99.9% purity), Fe (99.9%), Cr (99.9%), Mo (99.9%), V (99.7%)およびSn (99.9%)を原料とし、まずプラズマアーク溶解により1次溶解した後、消耗電極式真空アーク溶解によって2次溶解し約5kgのインゴットを溶製した。これらをジルカロイ管の製造工程を模擬して、β鍛造、β溶体化処理、および熱間圧延にて厚さ約4mmの板にし、さらに冷間圧延と真空焼鈍を繰り返し最終的に厚さ約0.8mmの板に仕上げた。その際、熱処理温

度が強度あるいは耐食性におよぼす影響を検討するため熱間圧延以降の3回の真空焼鈍温度を580℃～750℃の範囲で変化させ、4種類の熱処理条件で板材を作製した。そして、それぞれの熱処理条件により作製された板材の入熱量を算出し図中に示した。　また、Cr濃度を高めたVAZ-03合金の比較的低温(580, 630℃)で焼鈍した材料は加工性が悪く冷間圧延時にひどい端割れが発生したため加工を中止した。

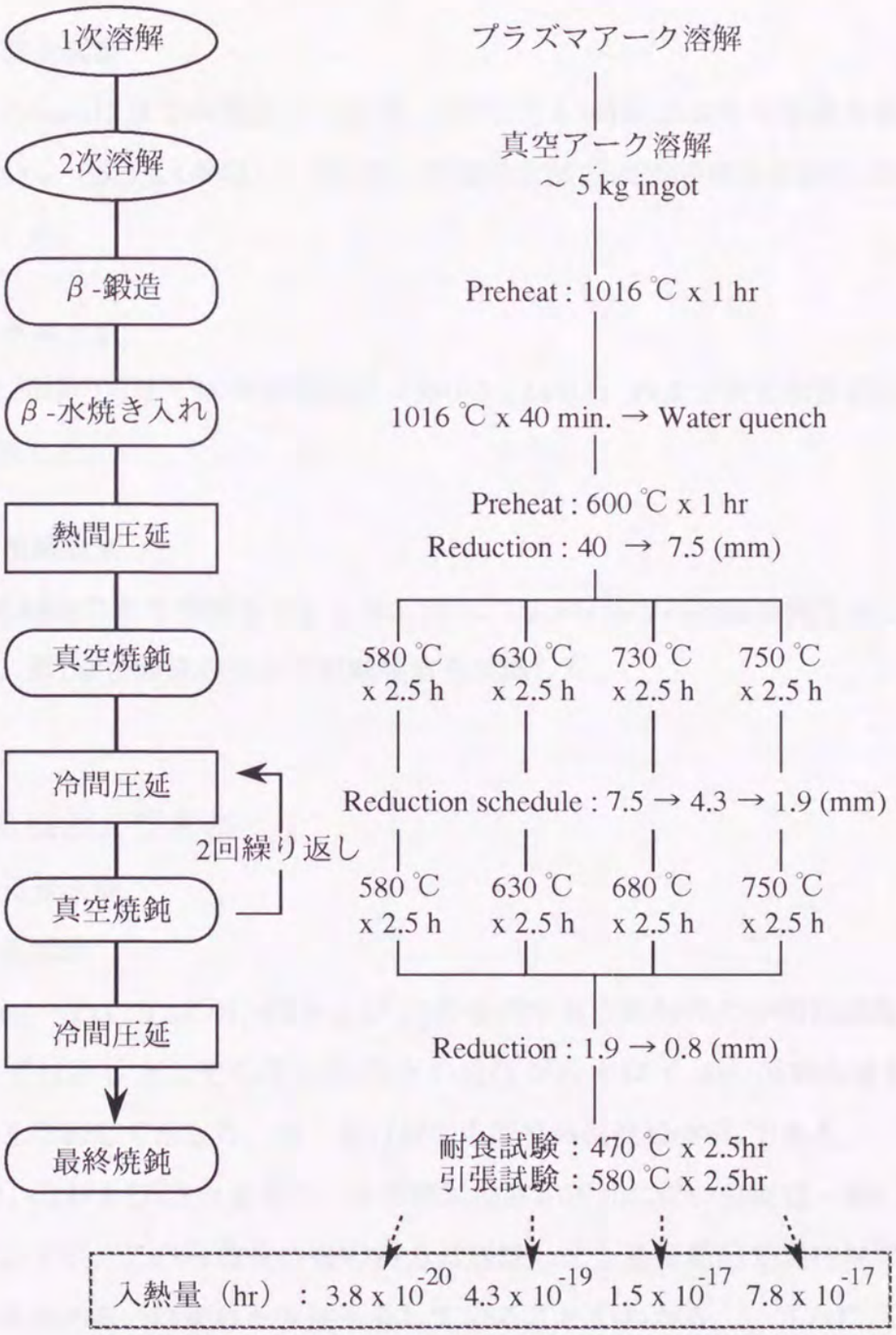


図3.2.1　一耐食性改良合金試作材の製造工程

3-3 試 験

3-3-1 常温および高温引張試験

引張試験には厚さ約0.8mmにまで冷間加工した後、580℃で2.5時間の再結晶焼鈍を施した試験片を用いた（図3.2.1参照）。　引張試験方法はASTM E 8 に準拠し、室温および高温(385℃±5℃)にて引張速度：0.5% / min.(耐力まで)、1.0mm / min.(耐力以降)で実施した。

3-3-2 腐食試験

厚さ約 0.8mmにまで冷間加工した後、470℃で2.5時間の歪取り焼鈍を施した試験片を用いて（図3.2.1参照）、第2章と同様の方法で長時間腐食試験を合計240日まで実施した。

3-3-3 水素分析

第2章と同様の方法で腐食試験後材（360℃ x 240日）および腐食試験前材の水素分析を実施した。

3-3-4 組織観察

厚さ約0.8mmにまで冷間加工した後、580℃で2.5時間の再結晶焼鈍を施した試験片を用い、第2章と同様の方法で組織観察を実施した。

3-4 結果および考察

3-4-1 引張試験

(1) 常温試験

図3.4.1(a)～(c) にVAZ-01, -02および-03合金の常温引張特性の中間焼鈍温度依存性をそれぞれ示した。そして比較のため現行ジルカロイ-4材(再結晶焼鈍材) の0.2%耐力を合わせて示した。尚、現行材の中間焼鈍温度は680℃である。

VAZ-01, -02および-03合金共に、中間焼鈍温度の増加に伴い強度は一般に低下する傾向を示すが、これら改良合金の耐力は試験した全温度範囲で現行材のそれと比較し、同等あるいは優れた強度を有していることがわかる。　さらに、VAZ-01および-02合金には630℃付近で若干の硬化が認められ、MoおよびVを含むVAZ-02

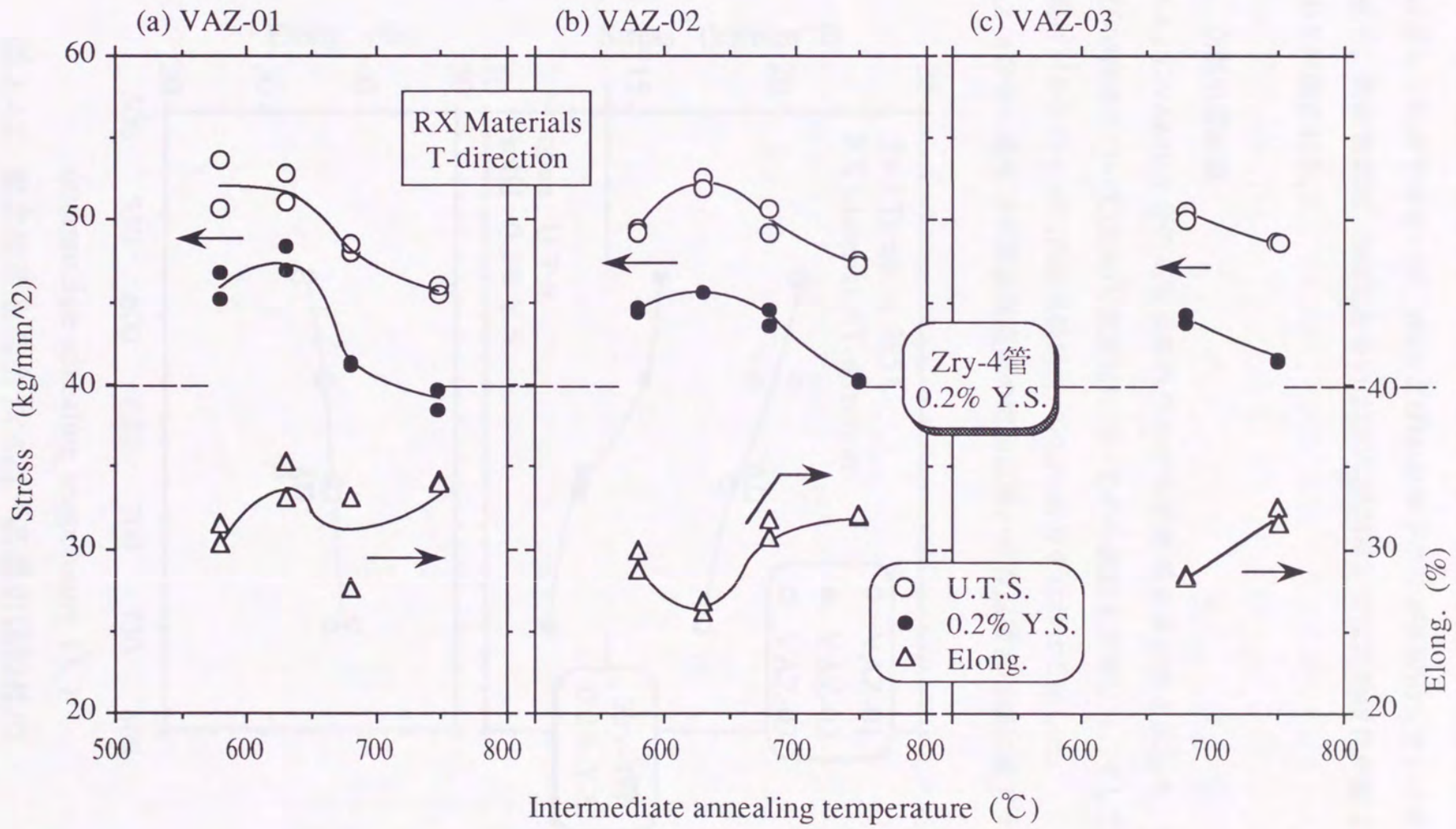


図 3.4.1 - 耐食性改良合金 [VAZ]／常温引張特性の中間焼鈍温度依存性
(a) VAZ-01, (b) VAZ-02, and (c) VAZ-03

合金ではその傾向が顕著であった。　低温（α相温度範囲）における相互拡散データは乏しく明確ではないが、NbおよびMoは原子半径が比較的大きいため析出進行が遅く、低温焼鈍材（580℃あるいは630℃焼鈍材）では時効硬化が起こっているものと推察される。

(2)　高温引張試験

図3.4.2 にVAZ-01合金の高温引張特性の中間焼鈍温度依存性を示した。VAZ-02および-03合金については680℃焼鈍材についてのみ試験を実施した。そして比較のため現行ジルカロイ-4材(再結晶焼鈍材) の0.2%耐力を合わせて示した。

VAZ-01合金の強度は中間焼鈍温度の増加に伴い室温試験と同様に低下する傾向

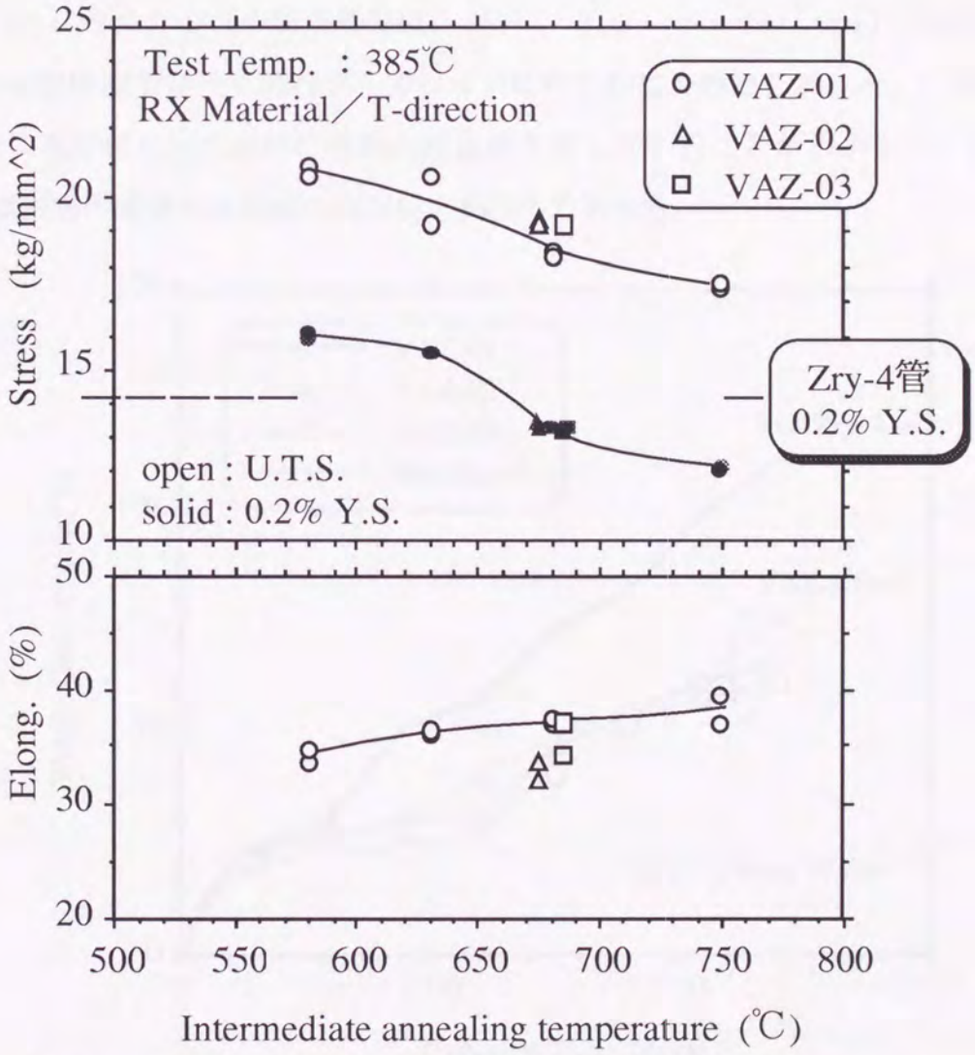


図 3.4.2 - 耐食性改良合金 [VAZ]／高温引張特性の
中間焼鈍温度依存性

を示した。しかし低温焼鈍材(580℃および630℃)ではその傾向は若干緩やかであり、常温試験でも述べたように時効硬化が起こっているものと推察される。そして同じ温度(680℃)で中間焼鈍されたVAZ-01, -02および-03合金はほぼ同等の特性を有し、改良合金の0.2%耐力は現行材のそれと比較し680℃以下の温度で焼鈍された場合には同等あるいは優れていることがわかる。しかし、常温試験と比較し改良合金の現行材に対する優位性は若干劣っている。これは、改良合金の酸素含有量が現行材より若干高いことに起因しているものと推察される。　以上から3種類の改良合金は常温／高温共に現行材とほぼ同等の強度を有していることが確認された。

3-4-2　腐食試験

図3.4.3 に改良合金（中間焼鈍温度：680℃、$\Sigma Ai = 1.5 \times 10^{-17}$ (hr)）の腐食重量増加の試験時間依存性を現行ジルカロイ-4材のそれと合わせて示した。　3種類の合金共に現行材に比べ非常に優れた耐食性を有していることがわかる。　そして240日試験後の腐食重量増加は現行材の約50%であった。

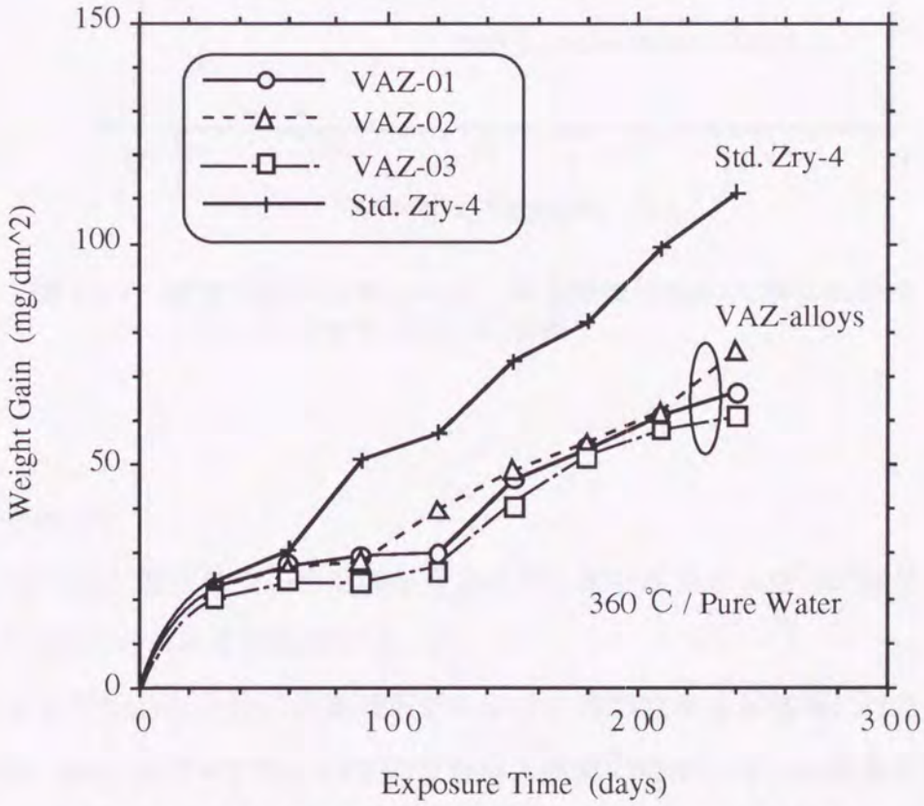


図 3.4.3　-耐食性改良合金 [VAZ]　腐食重量増加の経時変化
（ΣAi=1.5E-17 (hr)）

図3.4.4 に240日試験後の腐食重量増加の入熱量依存性を示した。改良合金の腐食量は概ね入熱量の増加と共に若干増加する傾向を示した。ただしVAZ-01合金は10^{-19}(hr)付近に最適値が存在しボタン溶解材と同様の傾向を示した(2-4-2章　参照）。

しかし、3種類の改良合金共に試験した全入熱量範囲で現行材より十分優れた耐食性を有することが確認された。

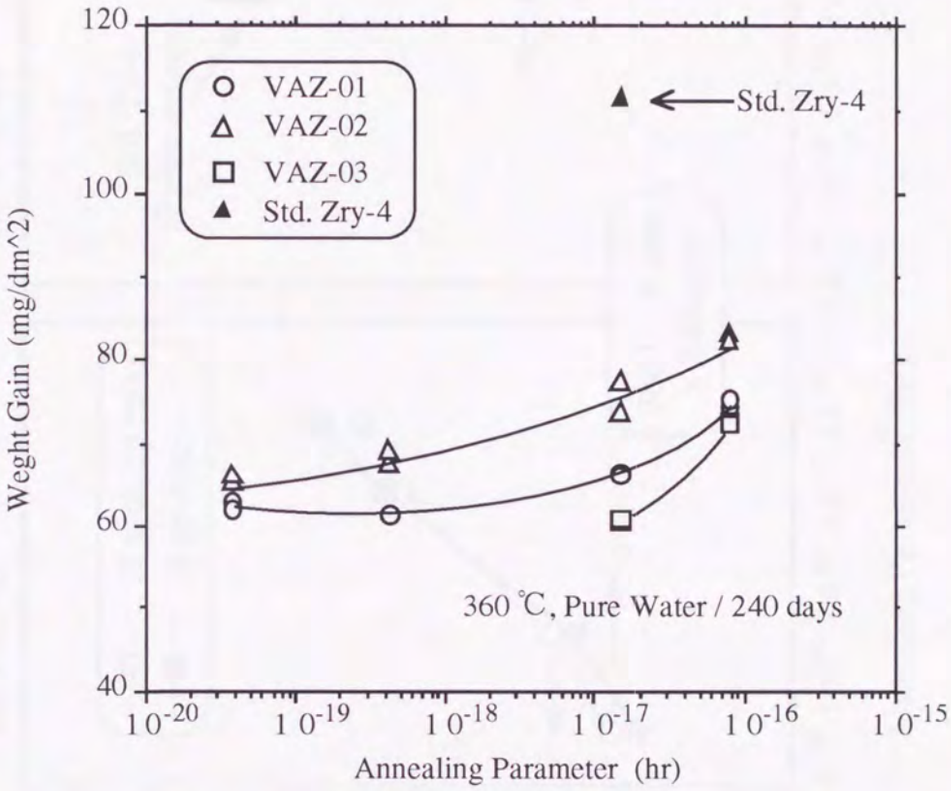


図 3.4.4 - 耐食性改良合金 [VAZ]　腐食重量増加の入熱量依存性
（360 ℃, 純水中, 240日腐食後）

3-4-3　水素分析

図3.4.5 (a)～(c)に改良合金の水素吸収量および水素吸収率と入熱量の関係を現行ジルカロイ-4材のそれらと合わせて示した。

VAZ-01およびVAZ-03合金の水素吸収量および水素吸収率は入熱量にほとんど依存しないが、MoおよびVを含むVAZ-02合金は入熱量の増加に伴い水素吸収量および水素吸収率は共に増加する傾向を示した。　これは前章（2-4-3章）の結果から

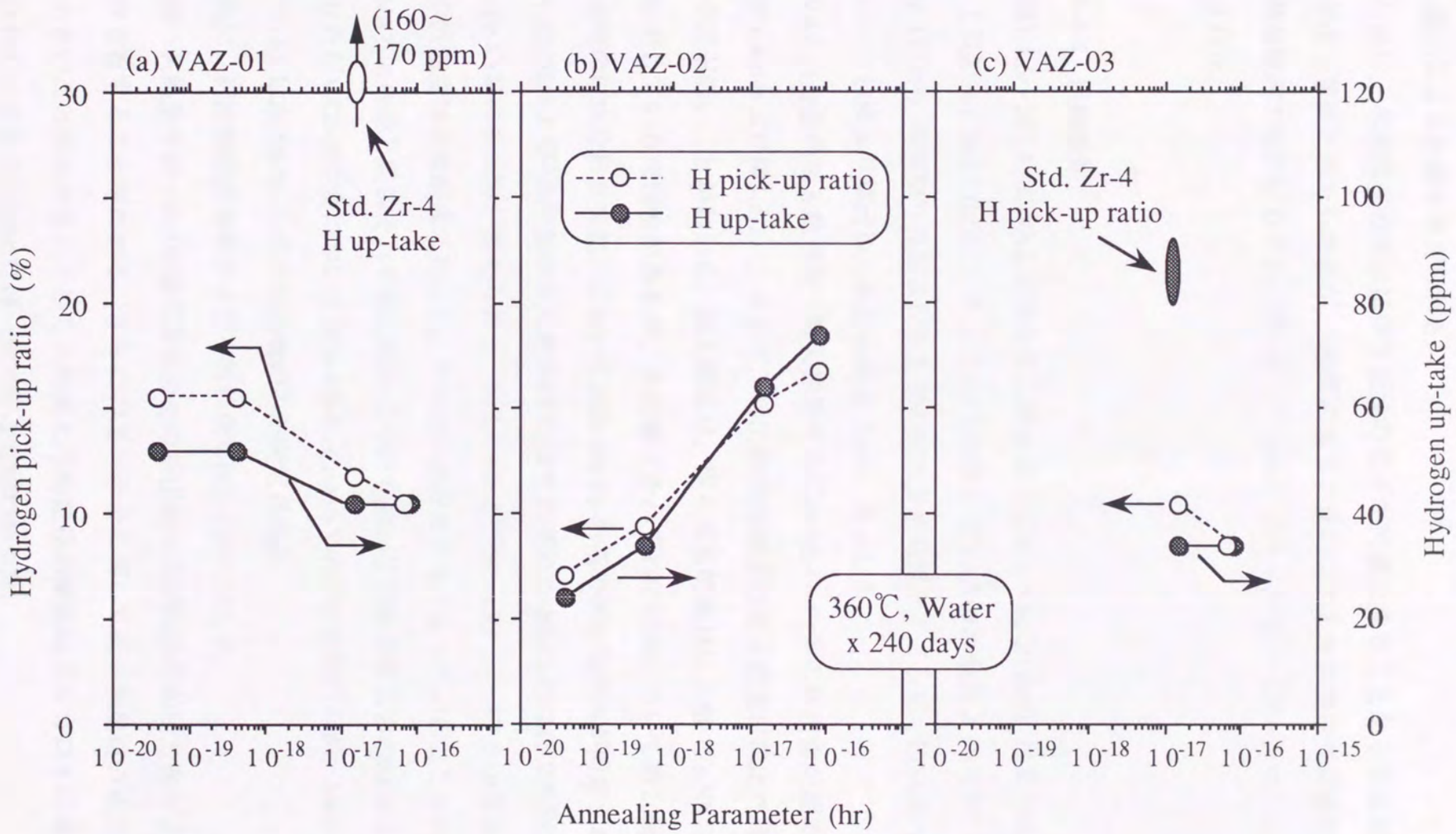


図 3.4.5 - 水素吸収量および水素吸収率の入熱量依存性 (360 ℃, 純水中 / 240 日腐食後)
： (a) VAZ-01, (b) VAZ-02, and (c) VAZ-03.

Mo添加による影響と考えられる。

しかし、水素濃度の増加に伴う延性の低下が問題となることから水素吸収量の方がより重要と考えられるが、3種類の改良合金は何れも水素吸収量が試験した全入熱量範囲で現行材のそれ（約160～170ppm）より十分低い（20～50%）ことが確認された。

3-4-4　組織観察

図3.4.6～図3.4.9にVAZ-01合金低入熱量材（ΣAi = 3.8e-20 (hr)）および高入熱量材（ΣAi = 1.5e-17 (hr)）、そしてVAZ-02およびVAZ-03合金高入熱量材（ΣAi = 1.5e-17 (hr)）のTEM写真および析出物のEDX分析結果を、さらに、EDXスペクトルのピーク強度より算出した析出物組成（at%）を示した。

VAZ-01合金の高入熱量材・低入熱量材共にZr-Nb-Fe-Cr系の析出物が認められた（図3.4.6および図3.4.7）。そして、析出物のNb濃度は低入熱量材に比べ高入熱量材で若干低いことがわかる。高入熱量材、即ち高温焼鈍材にβ相（Zr-Nb二元系）が析出している可能性があるが、本試験（それぞれの材料について約20個程度の析出物のEDX分析を実施）においてはZr-Nb-Fe-Cr系の析出物のみが同定された。

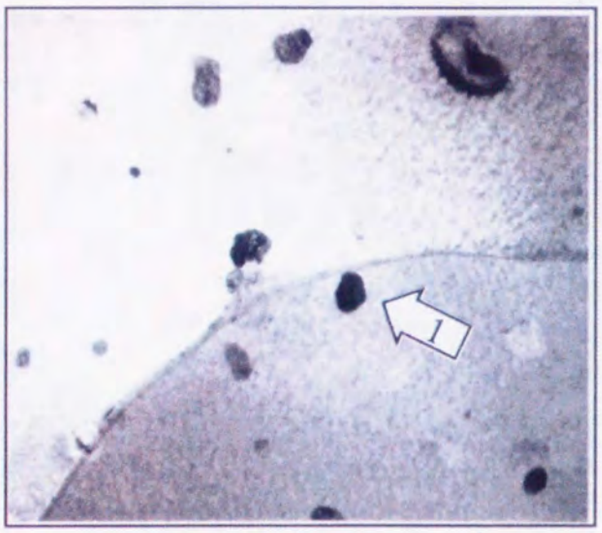
VAZ-02および-03合金の高入熱量材にはそれぞれZr-Nb-Fe-Cr-Mo-V系およびZr-Nb-Fe-Cr系の析出物が認められた（図3.4.8および図3.4.9）。　VAZ-03合金の析出物のCr濃度は合金組成に対応し、その他の合金より高くなっていることがわかる。

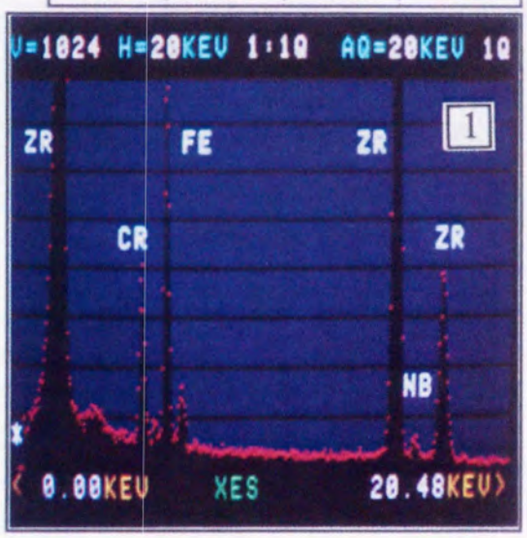
VAZ-01合金と同様それぞれの材料について約20個程度の析出物のEDX分析を実施したがVAZ-02合金についてはZr-Nb-Fe-Cr-Mo-V系の析出物のみが、VAZ-03合金についてはZr-Nb-Fe-Cr系の析出物のみが同定された。

次に、析出物粒径分布および平均粒径を図3.4.10に示した。

同一入熱量を持った3種類の改良合金の析出物はほぼ同様の粒径分布および平均粒径を有することがわかる。さらにVAZ-01合金に関して低入熱量材の析出物粒径が小さいことがわかる。そして入熱量と平均粒径の関係はジルカロイに関して報告されているもの[26]とほぼ一致することがわかった。

析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
35.4	14.7	5.0	57.4

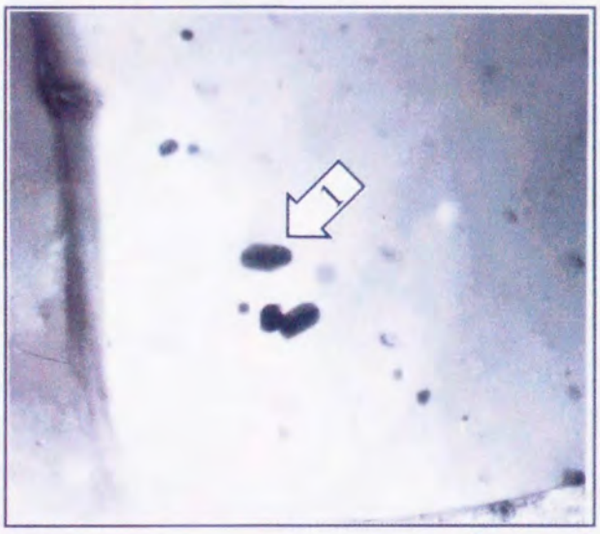


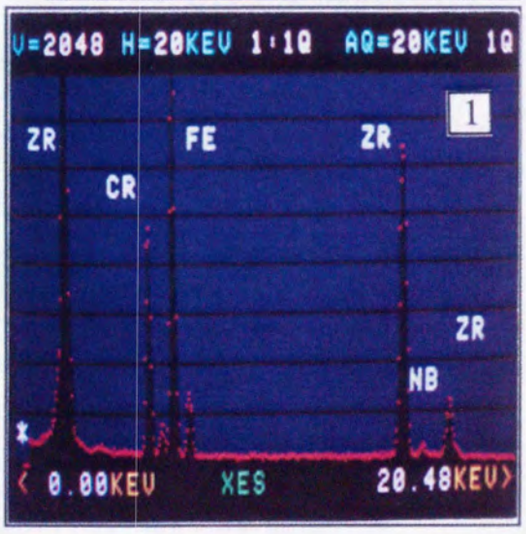


0.3 μm

図 3.4.6　VAZ-01 低入熱量材
TEM組織および析出物EDX分析結果
(Zr-1.0Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.2Nb / Σ Ai=3.8E-20(h)]

析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
31.6	19.2	2.3	46.9

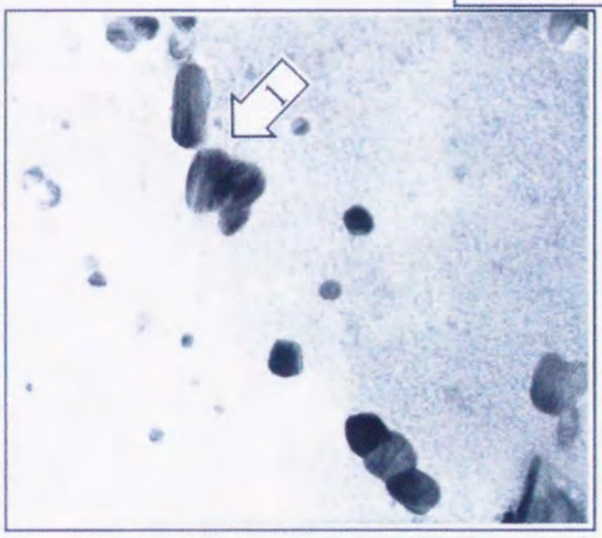


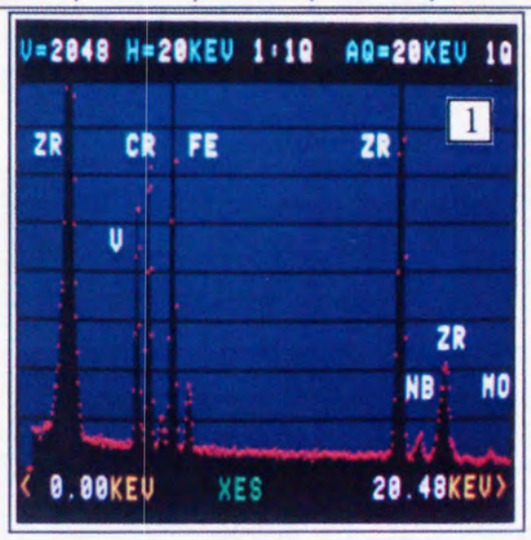


0.5 μm

図 3.4.7　VAZ-01 高入熱量材
TEM組織および析出物EDX分析結果
(Zr-1.0Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.2Nb / Σ Ai=1.5E-17(h)]

析出物組成 (at%)					
Fe	Cr	Nb	Mo	V	Zr
23.7	14.4	2.3	4.8	11.2	43.6

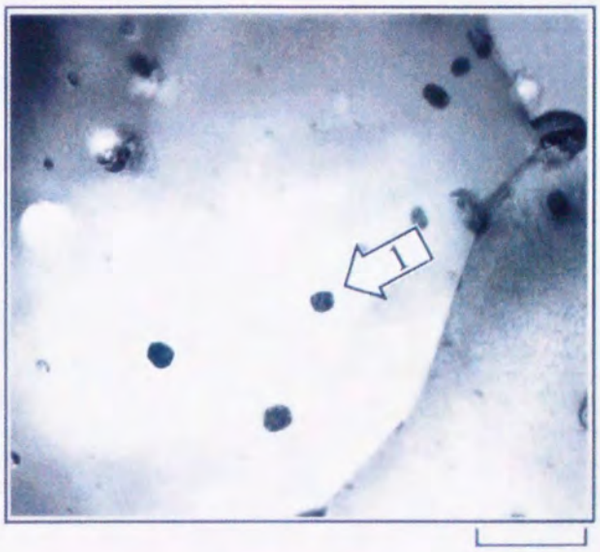


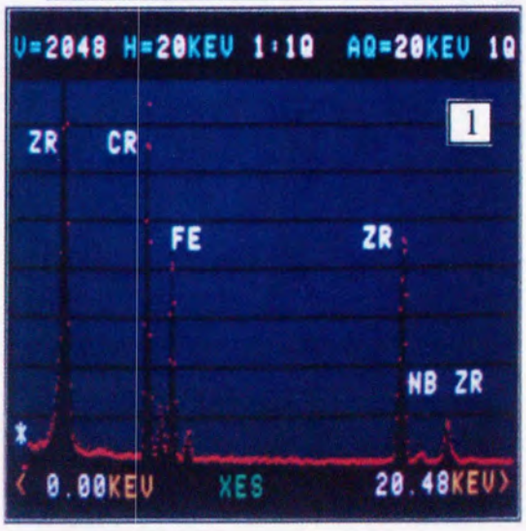


0.5 μm

図 3.4.8　VAZ-02 高入熱量材
TEM組織および析出物EDX分析結果
(Zr-0.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.1Mo-0.1V-0.2Nb　/ΣAi=1.5E-17(h)]

析出物組成 (at%)			
Fe	Cr	Nb	Zr
16.4	37.7	2.9	52.4





0.5 μm

図 3.4.9　VAZ-03 高入熱量材
TEM組織および析出物EDX分析結果
(Zr-0.7Sn-0.2Fe-0.4Cr-0.2Nb　/ΣAi=1.5E-17(h)]

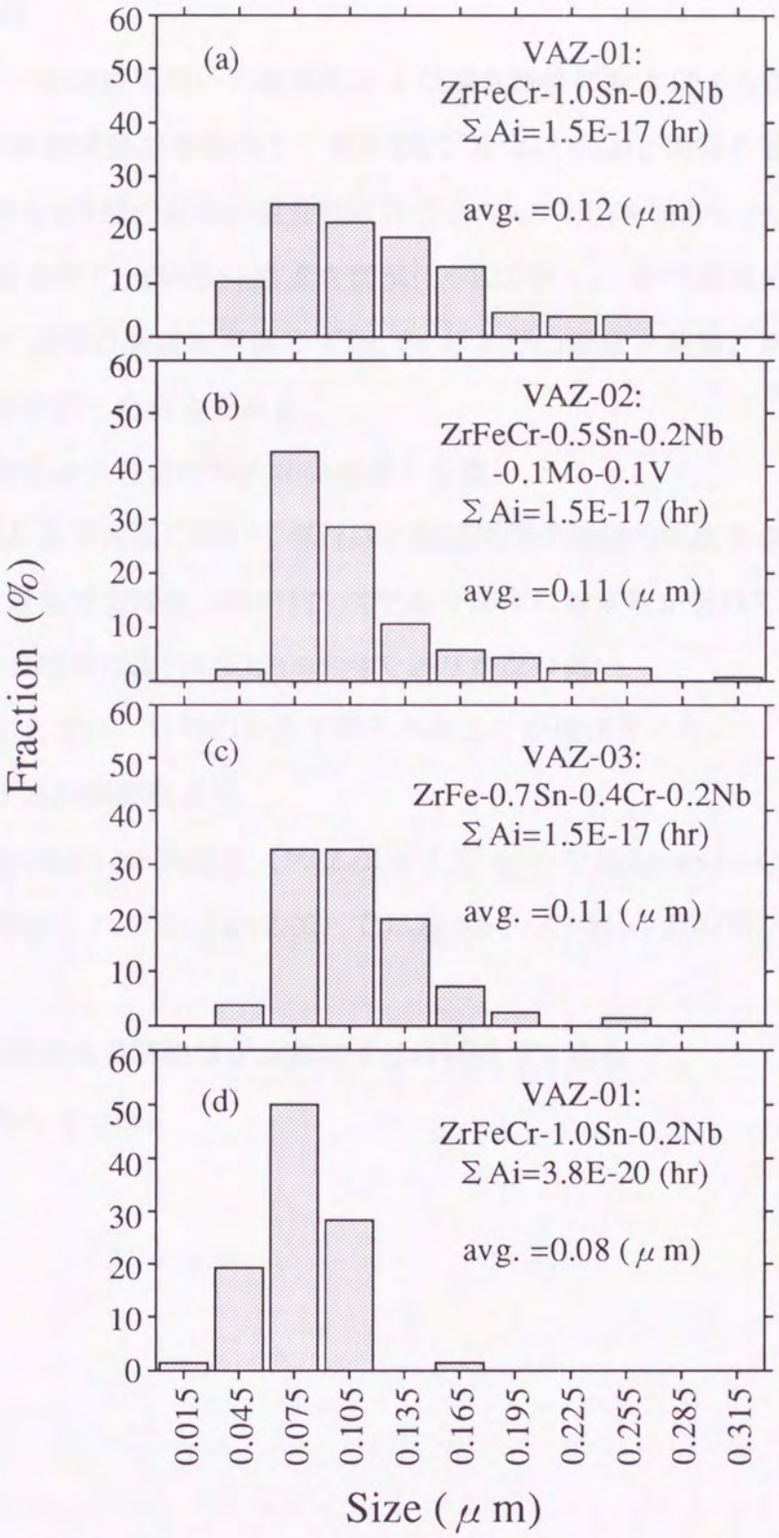


図 3.4.10 - 耐食性改良合金 [VAZ] ／析出物粒径分布および平均粒径

3-5 まとめ

(1) ボタン溶解材を用いて機械的および腐食特性におよぼす合金元素の影響を検討した第2章の試験結果を基に、現行材(ジルカロイ-4)と同等の強度かつ優れた耐食性を有する3種類の組成の耐食性改良合金(VAZ合金)を設計した。

それらは、耐食性の点からSn濃度を低減(1.0%以下)し、かつ微量のNb(0.2%)を添加し、そして同等の強度を考慮してSn, Fe,およびCr濃度を調整、あるいは微量のMoおよびVを添加した合金である。

試作した耐食性改良合金の特性評価試験を実施し、

(2) 室温および高温において現行材とほぼ同等の機械的強度を有する

(3) 腐食重量増加は現行材の約50%であり非常に耐食性が優れている

(4) 水素吸収量は現行材の20～50%でありかなり低い

ことが明らかとなり、目的の合金が得られたことが確認された。

さらに、ミクロ組織観察より、

(5) Zr-Sn-Fe-Cr-Nb系合金（VAZ-01および-03）ではZr-Nb-Fe-Cr系、そしてMoおよびVを添加した合金（VAZ-02）ではZr-Nb-Fe-Cr-Mo-V系の析出物が認められる

(6) 析出物の成長挙動はジルカロイとほぼ同等である

ことが明らかとなった。

第4章　Zr合金中の析出物（第二相粒子）に関する検討

4-1　はじめに

Nbの微量添加によりZr合金の耐食性が著しく向上すること、そして透過電子顕微鏡観察結果よりNb添加Zr基合金材にNbの析出（Zr-Nb-Fe-Cr系金属間化合物）が認められ、さらに添加Nb量の増加に伴い析出物のNb濃度が増加することを既に述べた。しかし、本研究で試作した材料の特性はこれら析出物の特性と密接に関連しているものと思われるが、同定されたZr-Nb-Fe-Cr系析出物に関する物理的性質等の有効なデータは少ない。

Kanematsuらは3元系金属間化合物$Zr(Fe_{1-x}Cr_x)_2$および$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$の結晶構造解析および磁気的研究を実施し、$Zr(Fe_{1-x}Cr_x)_2$については$x \leqq 0.1$、$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$については$x \leqq 0.3$の範囲で強磁性であることを報告している[64, 65]。さらに近年、Miyakeらはジルカロイ-2、-4およびNb添加Zr基合金（本実験合金系）の磁気測定を実施し、ジルカロイ-4は$Zr(Fe_{1-x}Cr_x)_2$系の、Nb添加Zr基合金は$Zr(Fe_{1-x}Cr_x)_2$および$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$系の微細（1～10nm）な強磁性金属間化合物に起因した超常磁性状態にあることを報告している[66, 67]。　こうした磁気的研究は間接的ではあるが析出物の挙動を解釈するための非常に有効な手段であると思われる。

そこで本研究では、Zr-Nb-Fe-Cr系の4元系金属間化合物の磁気的特性を測定することにより、Zr合金材料中の析出物（第二相粒子）に関する基礎的な知見を得ることを試みた。

4-2　試　料

4-2-1　組成

第2-4-4章でNb添加Zr基合金にはZr-Nb-Fe-Cr系の析出物が認められることを述べた。そして析出物のEDXスペクトルのNb強度(例えばNb / Fe比) は合金のNb濃度の増加と共に増加する傾向を示していることからLaves相の$Zr(Fe,Cr)_2$系金属間化合物のZrサイトにNbがその合金組成に対応して置換しているものと推察された。そこで、析出物（4元系金属間化合物）の化学式を$(Zr_{1-x}Nb_x)(Fe_{1-y}Cr_y)_2$ [$0 \leqq (x, y) \leqq 1$,

xとyは独立変数]と仮定し、Nb濃度変量材についてパラメータ(x,y)を計算した結果を表4.2.1に示した。ここでパラメータ(x,y)は、"y"については析出物中のFeとCrの濃度比（原子比）より求め、"x"については析出物中Fe+Cr濃度を66.7 at%に換算することにより求めた。

表より"x"は合金のNb濃度に対応して0.05%Nb材の約0.05から1.0%Nb材の約1.7まで変化し、"y"は合金組成のCr/Fe+Cr比(0.35)にほぼ等しい値を示していることがわかる。ここで、1.0% Nb材はx＞1であり上記化学式で表現出来ないことを示唆している。

表4.2.1　析出物組成分析結果 [Zr-0.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-(Nb)材]

Sample 組成	析出物組成 (at%)				4元系Parameter	
	Fe	Cr	Nb	Zr	x	y
0.05Nb	31.4	16.4	1.0	51.2	0.04	0.34
0.1Nb	22.6	12.0	1.5	63.8	0.09	0.35
0.2Nb	26.0	13.3	2.0	58.7	0.10	0.34
0.5Nb	29.1	16.6	13.2	41.1	0.58	0.36
1.0Nb	17.7	8.2	22.2	51.9	1.72	0.32

※4元系Parameterは析出物の化学式を $(Zr_{1-x}Nb_x)(Fe_{1-y}Cr_y)_2$ と仮定した際の "x"および"y"

Kanematsuらの報告[64, 65]および上記の解析結果を踏まえ、2種類の金属間化合物組成（目標組成を表4.2.2に示した。）を以下の理由で選定し磁気測定を実施した。　試料No.1は3元系金属間化合物$Zr(Fe_{1-x}Cr_x)_2$および$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$が共に強磁性を示す組成範囲（それぞれx≦0.1およびx≦0.3）とし、試料No.2は最も優れた耐食性を示した0.1%Nb合金材（Zr-0.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.1Nb）の析出物に類似した組成とした。

表 4.2.2　金属間化合物目標組成

化合物	化学組成
No.1	$(Zr_{0.7}Nb_{0.3})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})$
No.2	$(Zr_{0.9}Nb_{0.1})(Fe_{0.67}Cr_{0.33})$

4-2-2　試料作製

所定量のSponge Zr (Nuclear Grade), 高純度Nb (99.9% purity), Fe (99.9%), およびCr (99.9%)を用いてボタン溶解にて約100gのインゴットに溶製した後、真空中950℃で120時間均一化処理を行なった。

同試料を用いてRietvelt法により結晶構造解析が実施され[69]、作製した試料は単相でしかも図4.2.1に示した6層I型構造（六方最密充填構造）にほぼ一致していることが確かめられている。

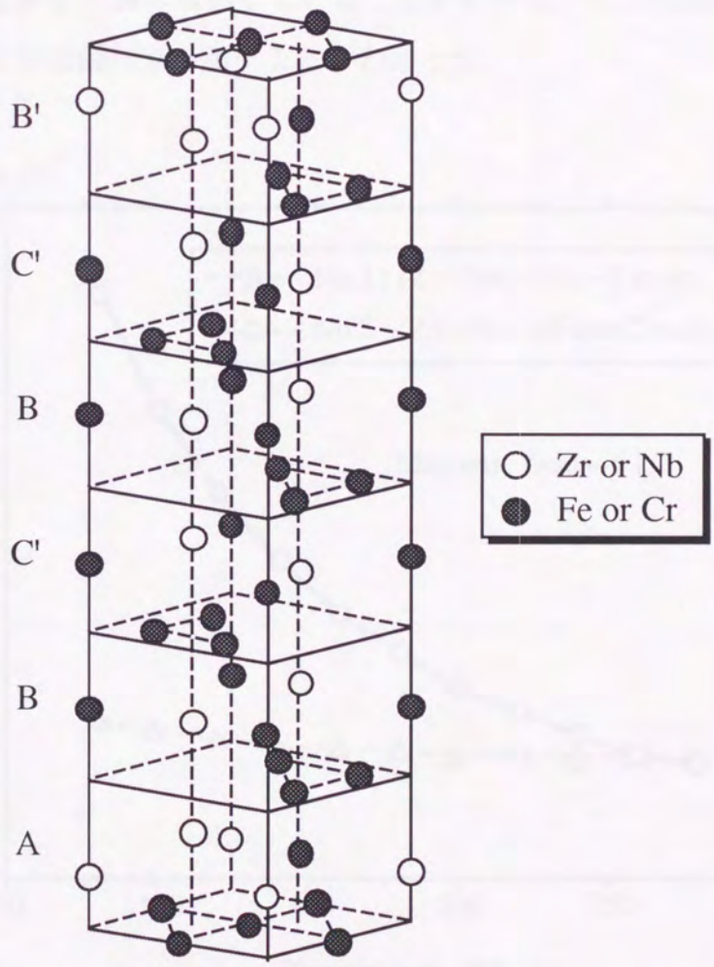


図4.2.1 － 6層 I 型 Laves相の積層構造

4-3 磁化率の測定

作製した塊状の金属間化合物を乳鉢にて十分粉砕した後、石英製のホルダーに約0.5g充填し磁気測定用試料とした。 測定はFaraday型ねじれ磁気天秤を用い、室温から液体窒素温度の範囲で外部磁場を6.0 kGaussで一定とし磁化率の温度依存性を測定した。さらに磁化の磁場依存性を液体窒素温度において磁場1.0～7.0 kGaussの範囲で測定した。

4-4 結果および考察

図4.4.1に一定磁場（6.0 kGauss）で測定した磁化率の温度依存性を示した。温度の低下と共に磁化率は単調に増加していることがわかる。そして試料No.2 は低温で試料No.1より大きな磁化率を示すことがわかった。

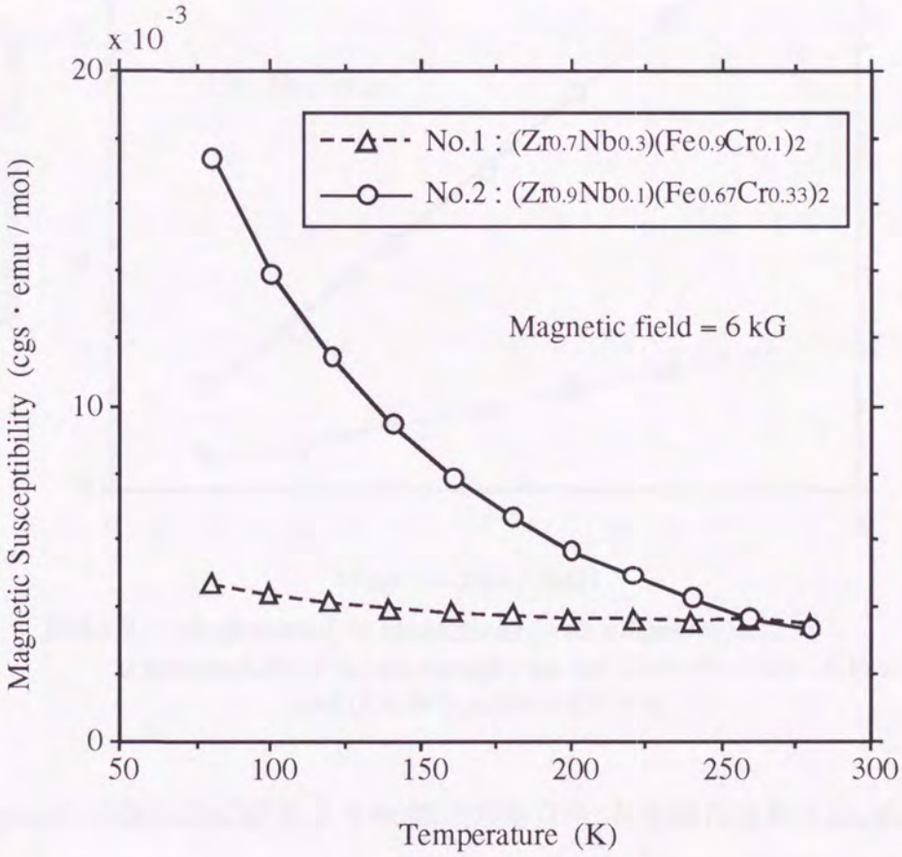


図4.4.1 － Dependence of magnetic susceptibility on temperature for $(Zr_{0.7}Nb_{0.3})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})_2$ and $(Zr_{0.9}Nb_{0.1})(Fe_{0.67}Cr_{0.33})_2$

次に、図4.4.2に液体窒素温度で測定した磁化の磁場依存性を示した。尚、縦軸の磁化は、Zrに対する温度に依存しない常磁性を補正した値を用いた。 図より2種類の金属間化合物の磁化は共に外部磁場に比例して増加しており、試験した磁場範囲では常磁性であることがわかった。 この結果より、Kanematsuらは$Zr(Fe_{1-x}Cr_x)_2$系の金属間化合物は$x \leqq 0.1$の範囲で、$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$系のそれは$x \leqq 0.3$の範囲で強磁性を示すことを報告しているが、$Zr(Fe_{1-x}Cr_x)_2$系ではZrの30%がNbに置換することにより、$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$系ではFeの33%がCrに置換することにより本試験温度範囲で常磁性物質になることが明かとなった。

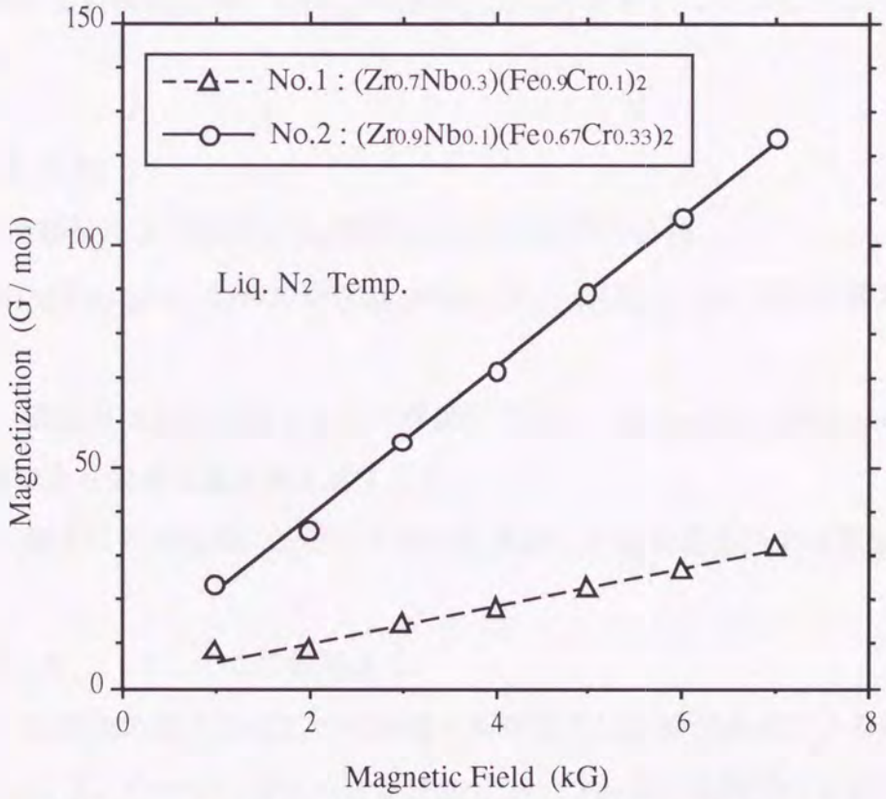


図4.4.2 − Dependence of magnetization on magnetic field at temperature of liquid nitrogen for for $(Zr_{0.7}Nb_{0.3})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})_2$ and $(Zr_{0.9}Nb_{0.1})(Fe_{0.67}Cr_{0.33})_2$

以前Miyakeらは磁気測定結果よりNb添加Zr基合金(本実験合金系)は$Zr(Fe_{1-x}Cr_x)_2$および$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$系等の微細（1～10nm）な強磁性金属間化合物に起因した超常磁性状態にあることを報告している。しかし第2-4-4章で述べた様に、透過電子顕微鏡観察ではZr-Nb-Fe-Cr系の析出物のみ同定され、$Zr(Fe_{1-x}Cr_x)_2$および

$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$系等の析出物は認められなかった。本実験結果より4元系(Zr-Nb-Fe-Cr系)金属間化合物は常磁性物質である可能性が高いことから、Nb添加Zr基合金材には透過電子顕微鏡では観察が困難である非常に微細な（0.01μm以下）析出物が存在しているものと考えられる。

さらにMiyakeらはNb / Fe比の低い（<0.15）合金、即ちFe濃度の高い合金、では鉄1原子あたりの飽和磁化は一般に大きいが、β溶体化処理により急激に減少することを示し、上記の2種類（$Zr(Fe_{1-x}Cr_x)_2$および$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$）以外の金属間化合物系が存在する可能性を示唆しているが、本測定結果より低Nb/Fe比のNb添加Zr基合金においてはβ溶体化処理により強磁性金属間化合物：$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$に替わり4元系常磁性金属間化合物：$(Zr_{1-x}Nb_x)(Fe_{1-y}Cr_y)_2$が析出したことによるものと推察される。

4-5 まとめ

ボタン溶解法により作製した2種類の4元系金属間化合物：
$(Zr_{0.7}Nb_{0.3})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})_2$および$(Zr_{0.9}Nb_{0.1})(Fe_{0.67}Cr_{0.33})_2$について磁気測定を実施し、

（1） 磁化率は温度の低下と共に単調に増加し、$(Zr_{0.9}Nb_{0.1})(Fe_{0.67}Cr_{0.33})_2$の方が低温でより大きな磁化率を示すこと

（2） 磁化は外部磁場に比例して増加し試験した磁場範囲内では常磁性であること

がわかった。 そしてこの結果より、

（3） Nb添加Zr基合金材には透過電子顕微鏡では観察が困難である非常に微細（0.01μm以下）な$Zr(Fe_{1-x}Cr_x)_2$および$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$系の金属間化合物が存在している可能性があること

（4） β溶体化処理により低Nb/Fe比のNb添加Zr基合金材では3元系の強磁性金属間化合物{$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$}に替わって微細な4元系の常磁性金属間化合物{$(Zr_{1-x}Nb_x)(Fe_{1-y}Cr_y)_2$ }が析出している可能性があること

が示唆された。

第5章　Zr合金の腐食機構に関する基礎的検討

5-1　はじめに

Zr合金の腐食特性はその熱処理履歴と大いに関連することが知られている。　図1.4に示したようにジルカロイ-4被覆管のPWR炉内腐食速度は$\Sigma Ai > \sim 3 \times 10^{-18}$ (hr)の入熱量で急激に耐食性が向上し、そして、$\Sigma Ai = 1.0 \times 10^{-17}$(hr)付近で最も優れた耐食性を有していることがわかる。

組織的には、図5.1.1に示した様に、析出物($Zr(Fe,Cr)_2$)の平均粒径は入熱量の増大と共に単調に増加し、TEM組織より逆にその数密度は減少していることがわかる。J. P. Grosらは析出物挙動がオストワルド成長理論に従っていることを報告しているが[44]、本観察結果は彼らの報告とも良い一致が得られている。さらに、マトリックス組成も同時に変化するものと思われるが、α-Zr相マトリックス中の合金元素 (FeおよびCr)の固溶度が高々150ppm程度と非常に低いため[55]、特殊な方法（Atom probe法）による分析データはあるものの[49,56]、通常はマトリックス組成を直接定量することは困難である。

一般に、ジルカロイの腐食に影響する材料因子は図5.1.2に示した様に析出物とマトリックスに大きく分けられ、さらに析出物については量（存在の有無を含む）、組成、粒径、分布状態などに、マトリックスについては合金組成（Fe, Cr濃度）、不純物組成（O, N, Cなど）、転位密度、結晶粒径、方位などに細分されるものと考えられる。しかし、既存のジルコニウム合金（例えばジルカロイ-4）においては常に多数の析出物が存在し、熱処理に伴う組織変化（析出物およびマトリックスが同時に変化）は非常に複雑である。　そこで、析出物とマトリックスを出来るだけ分離した単純な系による基礎的な検討試験を、析出物の量-特に有無-およびマトリックス組成-特にFe, Cr濃度-に着目し行った。

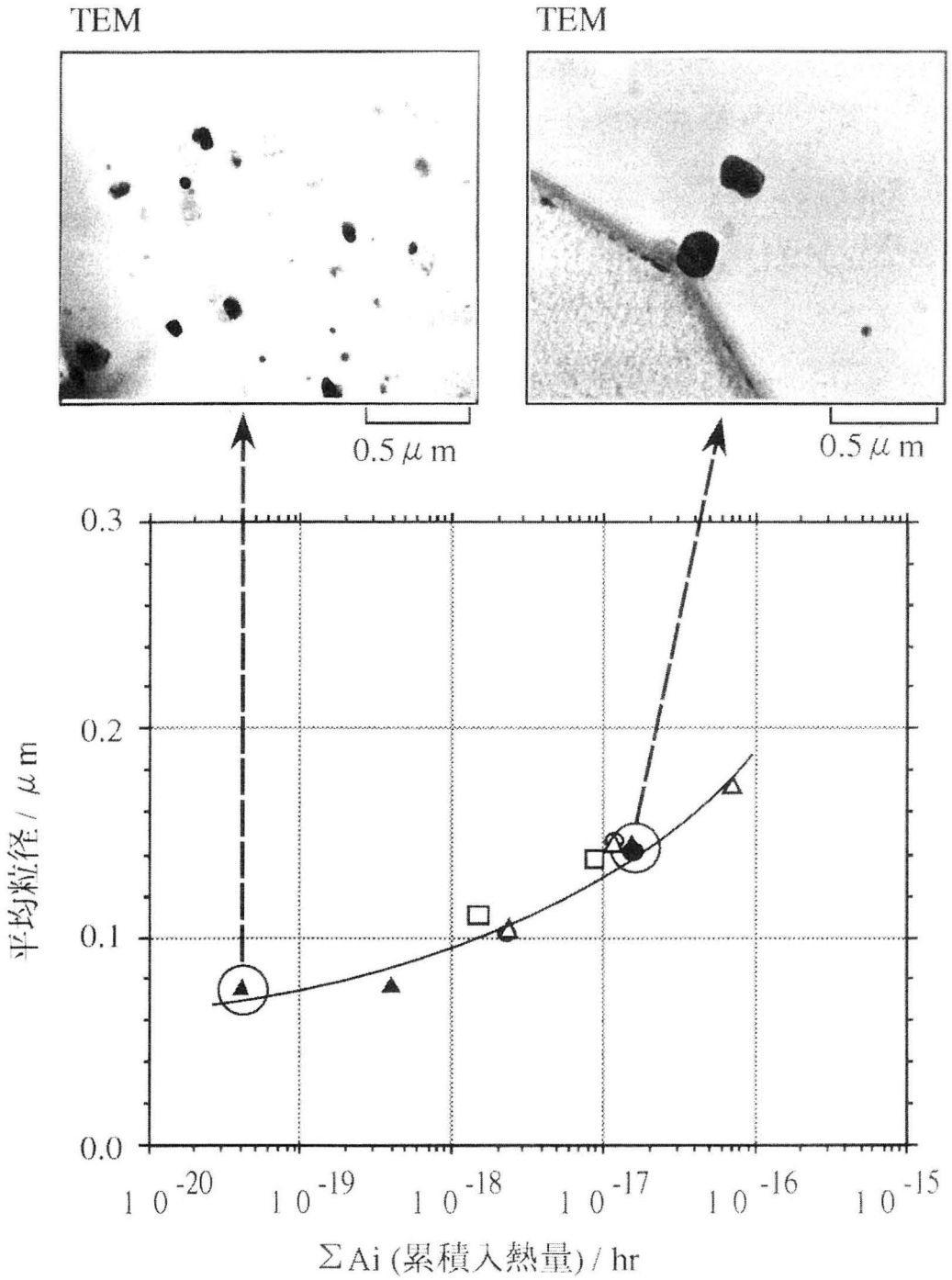


図 5.1.1 - 析出物平均粒径の入熱量依存性および
代表的な材料のTEM組織

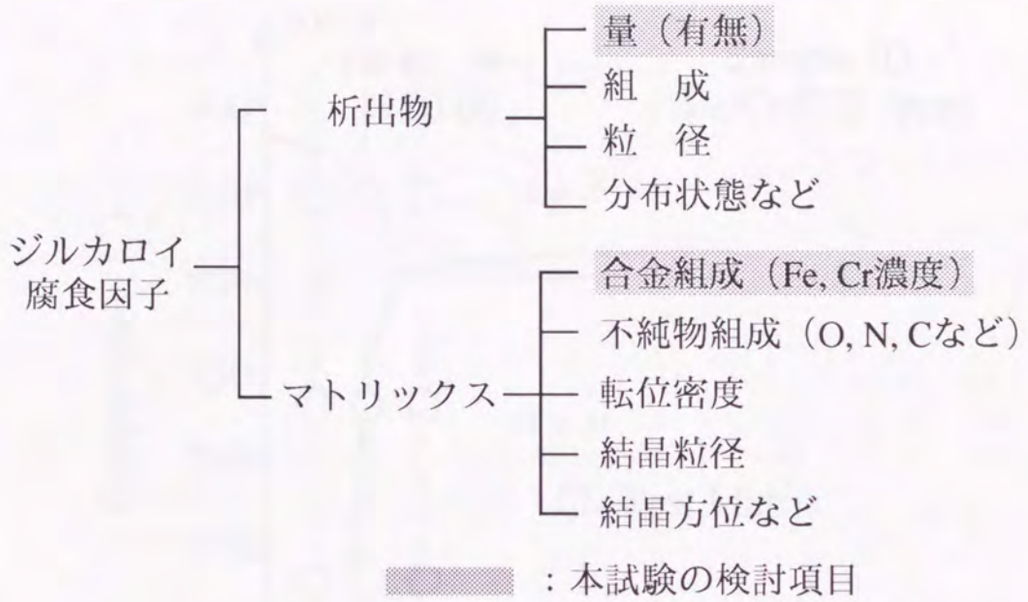


図 5.1.2　ジルカロイの腐食因子について

5-2　試　料

図5.2.1にD. Charquetらにより報告されたZr-1.4Sn-(Fe+Cr)系のZr-rich側の状態図を示した[55]。α-Zr相中のFe+Crの固溶度は最大で150ppm程度であり、しかも温度の低下に伴いその量は減少することがわかる。　工業的方法(Kroll法)により製造されたスポンジZrはFeを500～600ppm程度、Crを数十ppm程度含有し、既に析出物が存在するため本実験の原料として適当ではない。そこで気相成長法により製造された高純度Crystal Bar Zr（X-bar Zr）[Fe：～12 ppm, Cr：～6 ppm] を原料とした。そして、試験材は図5.2.1に示した様に、3種類のZr-1.3Sn-Fe+Cr合金（Fe / Cr = 30 / 15, 70 / 40, および120 /60(ppm)）をそれぞれ3種類の温度で溶体化処理することにより9種類作製した。　これらの中で、例えばFe / Cr = 70 / 40材では溶体化処理温度を変化させることにより析出物-freeの状態と析出物を含む状態を作り出すことが可能である。

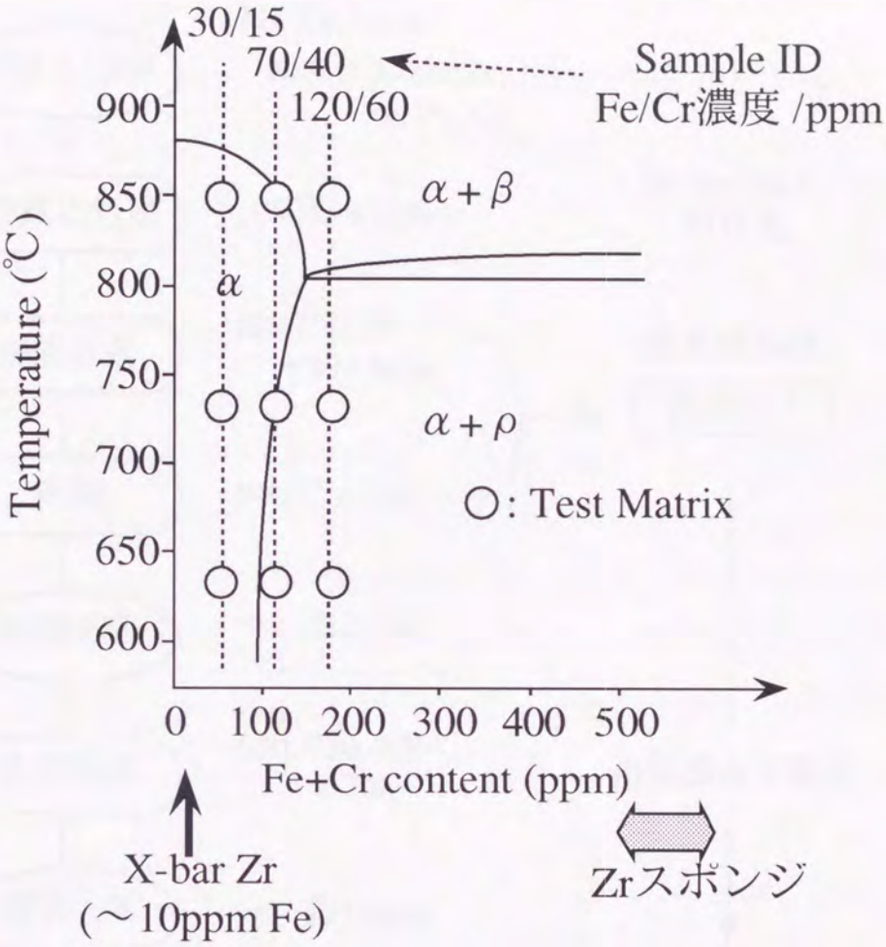


図 5.2.1 - Zr-1.4Sn-Fe+Cr系状態図(Zr-rich側) [16]
および 試験マトリックス

次に、具体的な試料作製方法を図5.2.2示した。 まずX-Bar Zrと高純度のSn, Fe, およびCrを原料とし3組成のZr-1.3Sn-(Fe+Cr)合金をボタン溶解にて溶製した(各～200g）。これらボタンインゴットをβ相温度での均一化処理の後、比較的低温での熱間圧延および焼鈍を施した。この低温での熱処理により析出はほぼ完了するものと推察される。続いて冷間圧延と真空焼鈍を繰り返し厚さ約1mmの板材に加工した。そして最後に溶体化処理を3種類の条件（630℃ x 72 hr、730℃ x 24 hr, および850℃ x 2 hr.保持後Arガス急冷）で実施した。この最終溶体化処理はほぼ平衡組成に近付けることが目的であるため温度の低い材料には長時間の熱処理を行なった。

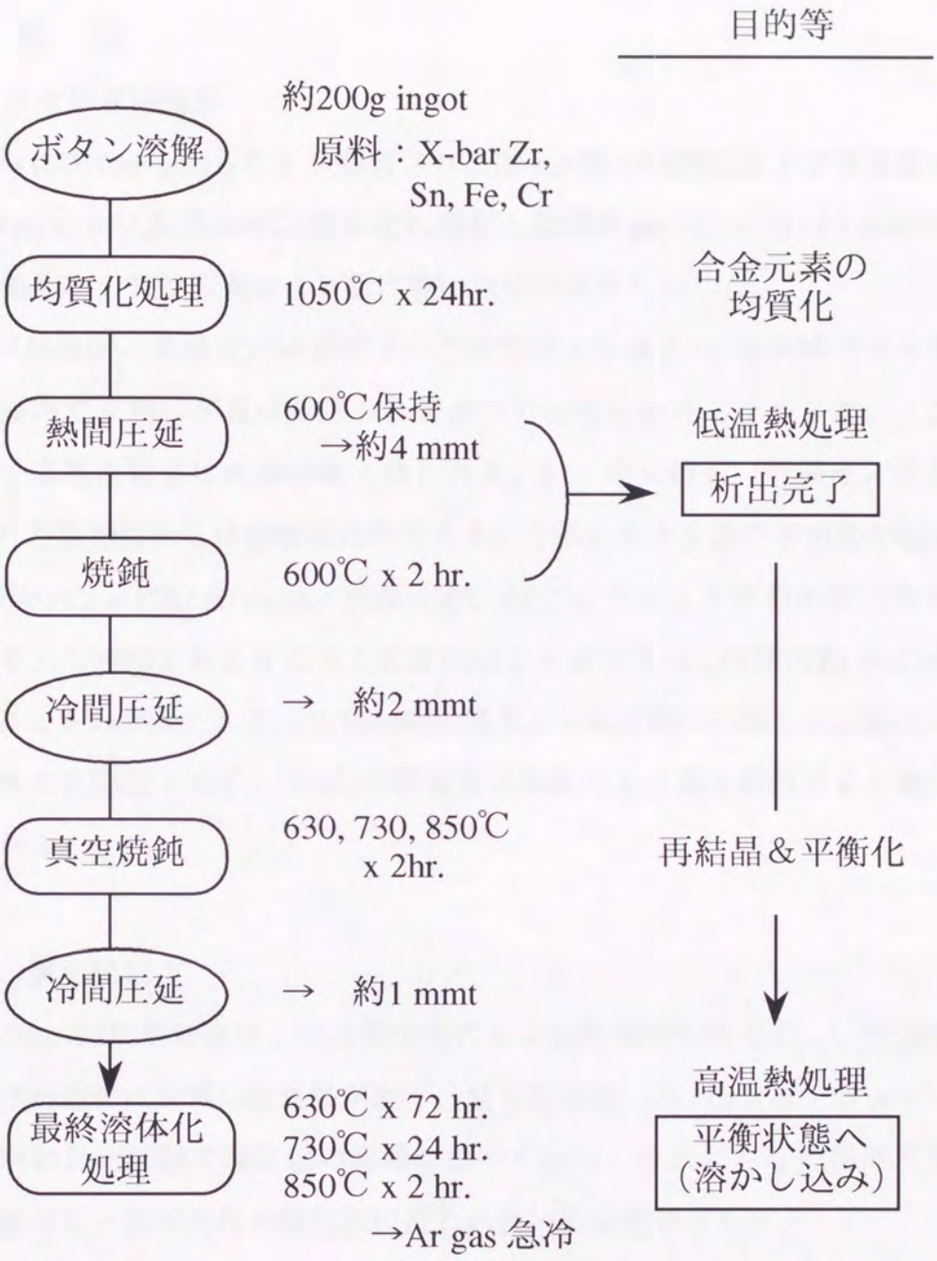


図 5.2.2 - 極低濃度Fe, Cr を含有するZr合金材の製造工程

5-3 試　験

最終溶体化処理材を用いて透過型電子顕微鏡による組織観察および静置式オートクレーブによる360℃純水中の腐食試験を実施した。　試験方法は第2章と述べたものと同様である。

5-4 結　果

5-4-1 ミクロ組織観察

図5.4.1にD. Charquetらにより報告されたZr-rich側の状態図および高濃度(Fe / Cr = 120 / 60 ppm)かつ高温(850℃)溶体化処理材と低濃度(Fe / Cr = 30 / 15 ppm)かつ低温(630℃)処理材のTEM写真および析出物EDX分析結果を示した。

前者（高濃度／高温材）は報告された状態図からは$\alpha+\beta$相領域であるが、観察した範囲内でβ相の存在は確認されずかつ析出物も存在しなかった。（TEM写真に存在する黒色斑点は水素化物と思われる。）　逆に後者（低濃度／低温材）は報告された状態図からは固溶範囲内であるにも係わらず少数の析出物が観察され、高濃度(Fe / Cr = 120 / 60 ppm)／低温(630℃)材にはそれより多数の析出物が認められた。そしてEDX分析よりこれら析出物はジルカロイ-4と同様のZr-Fr-Cr系化合物であることがわかった。従ってTEM観察結果より本実験で作製した試験材の場合、報告された状態図と比較しFe+Crの固溶度は高温でより高く低温でより低いことが推察される。

5-4-2　腐食試験

図5.4.2(a)に360℃純水中、15日間腐食による重量増加を示した。　低濃度かつ高温溶体化処理材は非常に耐食性が悪く、最も低濃度（Fe / Cr = 30 / 15 ppm）の材料はわずか15日間試験で酸化膜の剥離が認められた。それに対し低温処理材あるいは高濃度材は一般に黒色の酸化膜に覆われ良い耐食性を示した。

15日間試験で比較的良い耐食性を示した730℃および630℃溶体化処理材についてはさらに15日間の腐食試験を行った。合計30日間腐食による重量増加を図5.4.2(b)に示した。　溶体化処理温度の低下および合金元素の濃度の増加と共に耐食性が向上することが明らかである。

これら腐食試験結果を先に示した組織観察結果と合わせて考えると、

— 析出物が存在せずFeおよびCrがほぼすべて固溶している材料(低濃度／高温材)は非常に耐食性が悪い。しかし、固溶量の増加により耐食性は若干改善される。

— 析出物の存在する材料は一般に耐食性が非常に良く、析出物量の増加によりさらに耐食性が向上することがわかった。

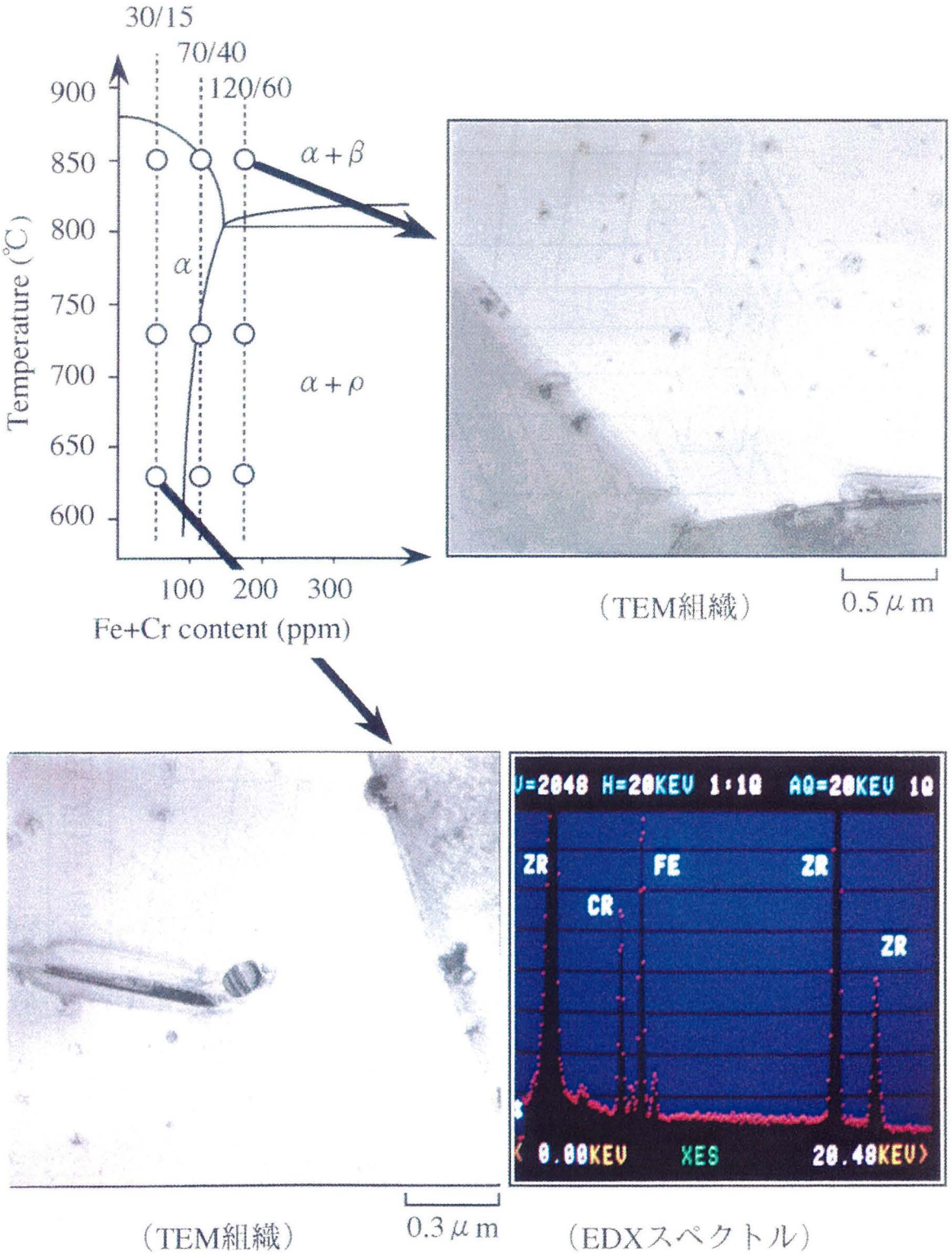


図 5.4.1 - 極低濃度Fe,Cr材のTEM組織およびEDX分析結果

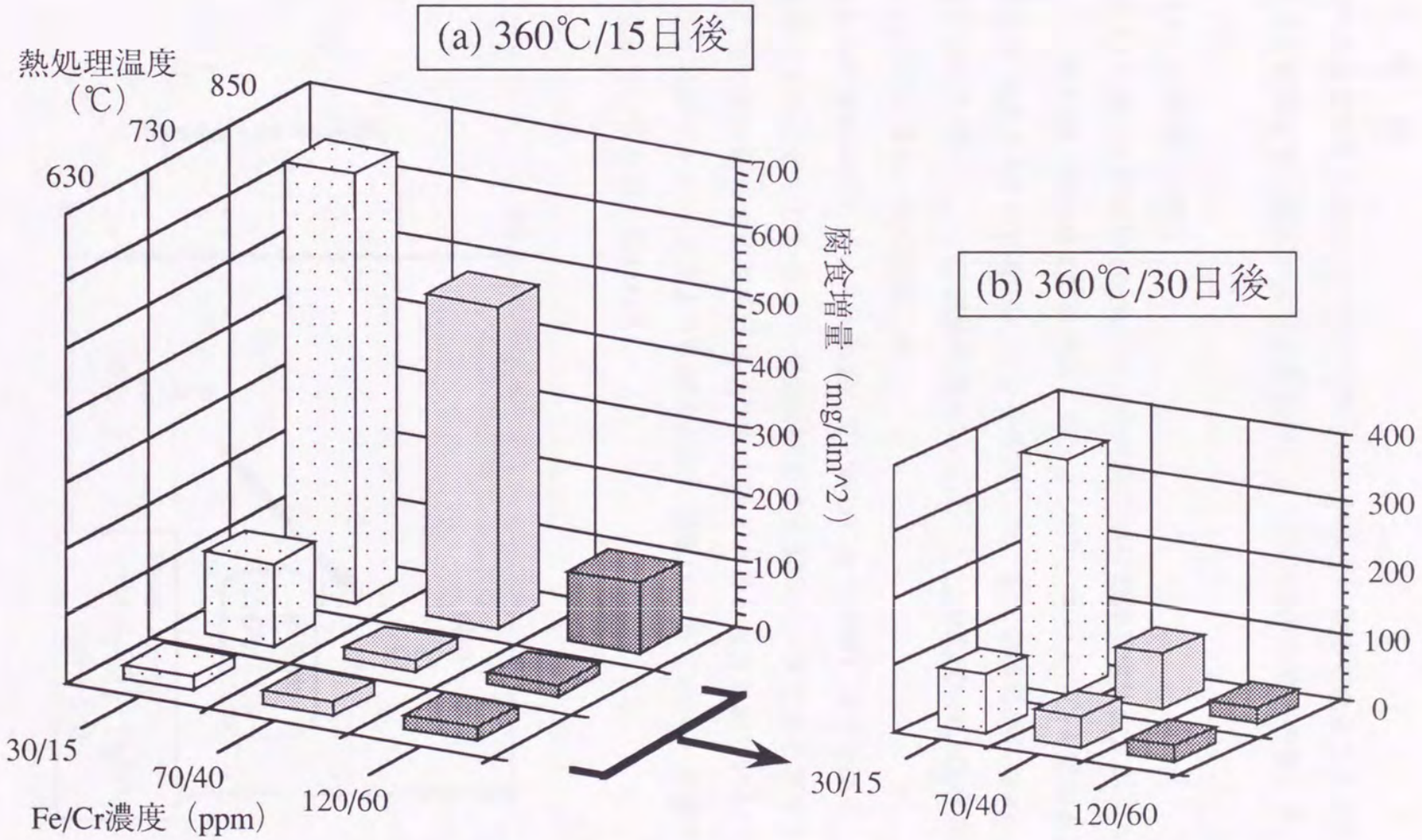


図 5.4.2 - 極低濃度Fe,Crを含有するZr合金材の360℃水中腐食試験結果
(a) 15日間試験、(b) 30日間試験

5-5 考 察

優れた耐食性を得るためには析出物の存在が非常に重要であることがわかった。そこで電気化学的測定および腐食試験により析出物の効果を考察した。

5-5-1 自然電位測定

図5.5.1に純Zrと析出物 ($Zr(Fe,Cr)_2$) の室温での自然浸漬電位測定結果を示した。ここで試料極（純Zrおよび析出物）はスポンジZr, FeおよびCrを原料として第4章と同様の方法（ボタン溶解法）により作製した。また参照電極にはAg / AgClを、対極にはPtを用いた。 自然電位測定は室温にて0.5MK_2SO_4+H_2SO_4溶液(pH = 5.5)中に16時間浸漬した後に実施した。

図より析出物はマトリックス組成に近い純Zrに比べ非常に電位が高く、所謂、貴な物質であることがわかる。 本測定結果は室温のデータであるがマトリックスと析出物の相対的な電位関係は高温でも保持されると報告されている[51]ことから、析出物がマトリックスよりも電位が高い状態は高温（360℃）の腐食条件下でも成立しているものと思われる。

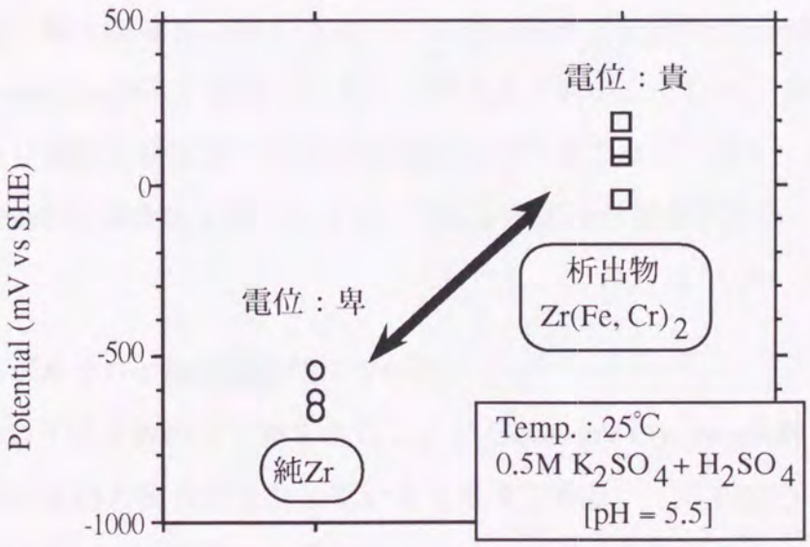


図 5.5.1 - 純Zrおよび析出物の自然電位測定結果

5-5-2　Galvanic Coupling試験

図5.5.2に示した様に、より卑なマトリックスとより貴な析出物を溶接により電気的に接触させたGalvanic Coupling材を作製した。　ここでマトリックス組成材には5-4-2章で述べたFeおよびCrは固溶のみで最も耐食性の悪かった低濃度(Fe / Cr = 30 / 15 ppm)かつ高温(850℃)溶体化処理材を、そして析出物には前節 (5-5-1 自然電位測定）で述べたものを用いた。さらに、比較材として、析出物の替わりにマトリックス組成材を溶接したもの（溶接の効果を確認するため）およびマトリックス組成材のみを360℃で15日間の腐食試験に供した。

腐食試験後の外観を図5.5.3に示した。　マトリックス組成材のみのものは前節の結果と同様非常に激しく酸化され剥離が生じた。さらにマトリックス組成材同志を溶接したものも同様に激しく酸化され溶接の効果は無いものと推察される。それに対し、電気的に貴な析出物を溶接したGalvanic Coupling材の場合マトリックス組成材部分は同じ材料であるにも係わらず全体が黒色酸化膜に覆われ良い耐食性を示した。　即ち、より貴な析出物によってより卑なマトリックスが防食されているものと推察される。

実用ジルカロイ材や5-4-2章で述べた析出物の存在する材料の場合、腐食の進行している金属－酸化物界面近傍ではマトリックスおよび析出物はほぼ金属状態であり上記Galvanic Couplingが形成されていると考えられる。そして、貴な析出物の防食効果により緻密な保護性のある酸化膜が生成することが、即ち、析出物の存在する材料は優れた耐食性を有することが本試験結果より推察される。

5-5-3　実用ジルカロイ材の耐食性について

実用ジルカロイは多数の析出物を含むことからGalvanic Coupling試験で示されたように本質的に優れた耐食性を有していると考えられる。　このような析出物を既に有する合金における耐食性の差異の原因としては、本実験ではマイナーな効果しか持たなかったがマトリックス組成の差異が考えられる。即ち、本実験でもマトリックス中のFeおよびCrの固溶量が多い程耐食性が良くなることを示したが、

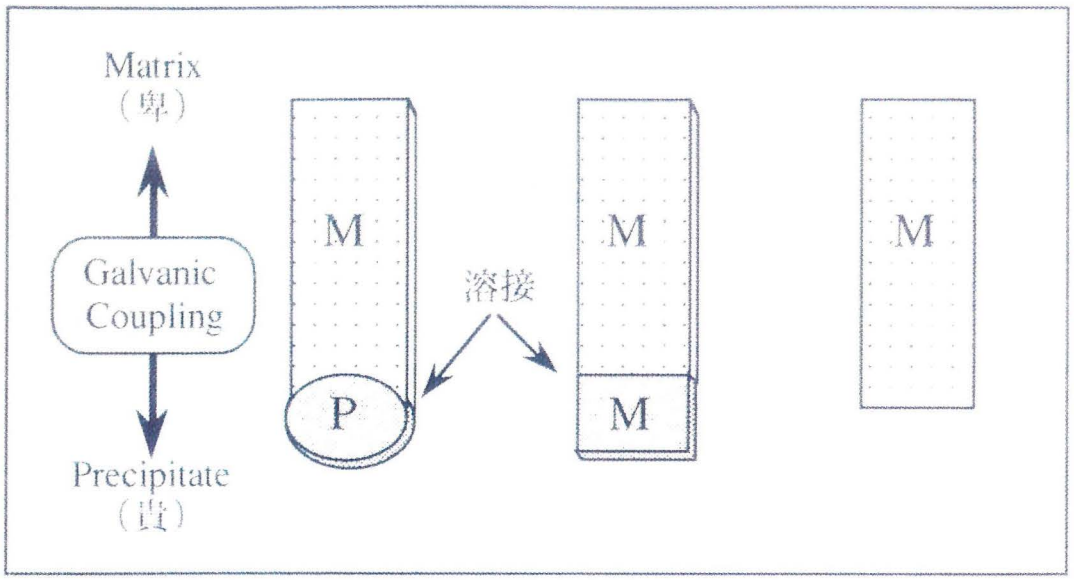


図 5.5.2 - Galvanic Coupling材等の作成方法概略図

M : 板状マトリックス組成材 [Fe / Cr = 30 /15 ppm, SHT : 850℃]
P : 塊状析出物組成材 [Zr (Fe,Cr)$_2$]

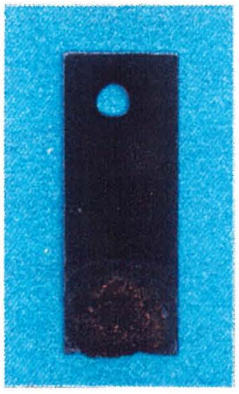
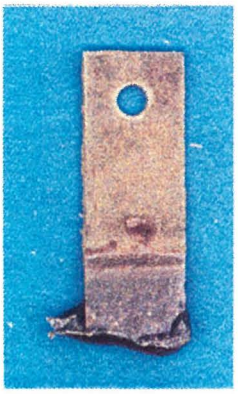
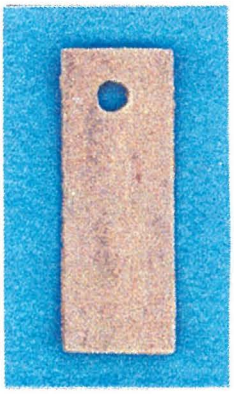
試　料	M - P	M -M	M
写　真			
外　観	黒色酸化膜 剥離無し	白色酸化膜 剥離有り	白色酸化膜 剥離有り

図 5.5.3 - Galvanic Coupling材等の腐食試験後外観
（360℃水中、15日間腐食）

実用ジルカロイ中にも同様の現象が起こっている可能性がある。この点については今後の研究に期待したい。

5-5-4　析出物の動的な変化について

腐食に伴いα-Zr相マトリックスが酸化されると共に析出物も酸化されることになるが、その際、動的に合金元素（FeあるいはCr）の拡散が起こることが表面分析法（IMA）[46]や組織観察（TEM）[70,71]により確認されている。

またMiyakeらは、高温高圧（500℃ / 10.5MPa）水蒸気中で腐食させた各種熱処理履歴を有するジルカロイ-4板材のノジュラー酸化膜のESR（電子スピン共鳴吸収）測定を実施し、Fe^{3+}およびCr^{3+}に相当するシグナルが観測されること、これらシグナルよりFe^{3+}およびCr^{3+}はmonoclinic ZrO_2のZr-cationサイトに置換していると同定されたこと、さらに腐食の進行に伴いFe^{3+}に対応するシグナル強度が増大することを報告した[72,73]。　金属状態（析出物が酸化していない状態）ではESRシグナルは観測されないことから、腐食進行に伴い析出物（Ze-Fe-Cr系）が徐々に酸化されること、Feの酸化進行はCrのそれより速いことが推察される。そしてこの酸化膜のESR測定結果は表面分析法や組織観察の結果とも良い一致が得られている。

さらに析出物は腐食による動的な変化を受けるだけでなく、本論文では触れることがなかったが照射によっても析出物のアモルファス化や析出物からの合金元素(FeあるいはCr)の拡散等が起こることが報告されている[74 - 81]。

この様な析出物の動的な変化に伴い、析出物による防食効果や腐食進行部（一般には金属-酸化物界面）の組成（特にマトリックス組成）は複雑に変化することになる。こうした動的変化は加速腐食の主な因子の一つと考えられることから、今後この点に関する詳細な研究を行う必要があるものと思われる。

5-6　まとめ

Zr合金の腐食機構に関する基礎的検討を行ない以下のことがわかった。

(1)　析出物の存在により耐食性は著しく向上する。

(2)　固溶元素濃度の増加に伴い耐食性は若干向上する。

(3)　析出物はマトリックスに比べより貴な電位を有し、より卑なマトリックスは貴な析出物と電気的にCouplingすることにより著しく防食される。これが実用ジルカロイの様な析出物の存在する材料の優れた耐食性の要因であると考えられる。

第6章　結　言

軽水炉燃料の高燃焼度化に伴い現行ジルカロイ被覆管の水側腐食を低減する必要性が（特にPWR燃料被覆管において）生じていることから、本研究ではジルカロイ材に替わる新たな耐食性改良合金の開発を主な目的とした。その際、現行材の組成を大きく逸脱する材料は照射特性等不明な点が多く実用性の点でリスクが大きいことから、ジルカロイ-4組成を基本に新たにNbを添加したZr-Sn-Fe-Cr-Nb系合金の開発を実施した。

まず始めにZr合金の機械的特性および腐食・水素吸収特性におよぼす合金元素(Sn, Nb, Fe, Cr, Mo およびV)の影響をボタン溶解材を用いて検討し、Sn濃度の低減かつNb元素の微量添加により耐食性および水素吸収特性は非常に向上するが、同時に-特にSn濃度の低減に伴い-機械的強度が低下すること、FeおよびCr濃度を同時に増加-特にFe濃度を増加-することにより耐食性に影響をおよぼすことなく強度を向上できること、そしてMoあるいはVの添加により強度は向上するが耐食性が低下するためこれらの元素については微量添加が望ましいことが明らかになった。

次に、これらの結果を基に現行材(ジルカロイ-4)と同等の強度かつ優れた耐食性を有する3種類の組成の耐食性改良合金(VAZ合金)を設計した。それらは、耐食性の点からSn濃度を現行ジルカロイ-4材の約1.5%から1.0%以下に低減し、かつ微量のNb（0.2%Nb）を添加した合金で、さらに同等の強度を考慮してSn, Fe,およびCr濃度を調整、あるいは微量のMoおよびV（共に0.1%）を添加した合金である。そして特性評価試験結果より、試作したこれら設計合金材は、室温および高温において現行材(ジルカロイ-4)とほぼ同等の強度を有すること、腐食試験における重量増加が現行材の約50%で非常に優れた耐食性を有すること、さらに腐食に伴う水素吸収量が現行材の20～50%でかなり低いことが明らかとなり、目的の合金を得られたことが確認された。

一般にZr合金の諸特性-機械的および腐食特性等-はその金属組織と関連しているものと考えられることから、上述した試験材のミクロ組織観察-特に第二相粒子観察-を透過型電子顕微鏡を用いて実施した。その結果、すべてのNb添加Zr基合金材

（Nb濃度範囲：0.05 - 1.0%）にZr-Nb-Fe-Cr系の析出物が確認され、かつ、いずれの合金にもそれ以外の析出物、例えばZr-Nb, Zr-Fe, Zr-Fe-Cr, Zr-Nb-Fe系等の金属間化合物、は認められなかった。そして合金のNb濃度の増加に伴う析出物のNb濃度の変化より、Laves相の$Zr(Fe,Cr)_2$系金属間化合物のZrサイトにNbがその合金組成に対応して置換していること、α-Zr相マトリックス中のNb濃度も同時に増加していることが推察された。さらに入熱量の増加（焼鈍温度の上昇）に伴い析出物のNb濃度が減少すること、平均粒径は顕著に増大する傾向を示すがその傾向は合金Nb濃度にほとんど影響されないことがわかった。次にFeおよびCrについては、合金のFe / Cr濃度比の低下に伴い析出物の平均粒径が減少することが確認され、これはα-Zr相マトリックス中のFeあるいはCrの相互拡散係数の大小（Feの拡散係数はCrに比べ約2桁大きい）に起因しているものと推察された。　また、MoあるいはV添加材においては、それぞれZr-Nb-Fe-Cr-Mo系あるいはZr-Nb-Fe-Cr-V系析出物が観察されること、析出物のMoおよびV濃度は合金組成に対応して変化することがわかった。

そして組織観察にてNb添加Zr基合金材に認められたような析出物（Zr-Nb-Fe-Cr系など）は材料の諸特性に影響をおよぼしている可能性があるが、それらに関する物理的性質等の有効なデータは少ない。そこで、予察試験的に2種類の4元系金属間化合物：$(Zr_{0.7}Nb_{0.3})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})_2$および$(Zr_{0.9}Nb_{0.1})(Fe_{0.67}Cr_{0.33})_2$の磁気的測定を実施し、共に常磁性物質であることがわかった。しかし、磁気的研究ではNb添加Zr基合金材に非常に微細な3元系（$Zr(Fe,Cr)_2$および$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$系）の強磁性金属間化合物の存在が示唆されている。このことから磁気測定法は組織観察では同定が困難な析出物の挙動を知るうえで有効な方法であると思われる。組成比の異なる化合物の磁気測定により、さらなる知見が得られるものと思われるが、今後の研究に期待したい。

これまでに耐食性改良Zr合金の開発目的としNb添加Zr基合金材の機械的および腐食特性の評価試験およびミクロ組織観察を行ってきた。しかし、これらZr合金の腐食機構については、最近の基礎的な研究より、析出物そのもののの効果あるいはマトリックス中の固溶元素の効果が重要であるとの報告があるものの未だ不明な点が多い。そこで、析出物とマトリックスを出来るだけ分離した単純な系に

よる基礎的な検討試験を、析出物の量-特に有無-およびマトリックス組成-特にFe, Cr濃度-に着目し行った。その結果、まず第一に析出物の存在により耐食性は著しく向上することが明らかとなり、このことは電気的に貴な析出物による防食効果で説明された。さらに、固溶Fe+Cr濃度の増加に伴い耐食性は若干向上することから実用ジルカロイ材の様な多数の析出物を含む材料の耐食性の差異に関連しているものと推察された。本実験結果を実用ジルカロイ材の腐食機構と関連づけるためには、さらに腐食あるいは中性子照射等により起こる析出物組成・形状およびマトリックス組成の動的な変化を考慮する必要があると思われ、その点は今後の研究に期待したい。

参考文献

[1] S. Kass, ASTM STP 368, 1964, pp.3-27.

[2] A. A. Kiselev et al., Proc. IAEA Conf. on Corrosion of Reactor Materials, Salzburg, Austria, 1962, vol.1, pp.67-104.

[3] Y. Mishima, J.Nucl. Sci. Technol., vol.27, No.1, 1990.

[4] 入佐泰弘ら, 日本原子力学会「1991秋の大会」予稿集, G19 (1991).

[5] （財）原子力安全研究協会：軽水炉燃料のふるまい, NEN-ANNSEN No.13, 1985.

[6] K. Ogata et al., ASTM STP 1023, 1989, pp.291.

[7] G. R.Kilp et al., ANS-ENS International Topical Mtg. on LWR Fuel Performance, 1991, France, vol.2, pp.730.

[8] E. Hillner, ASTM STP 633, 1977, pp.211.

[9] A.B. Johnson Jr., ASTM STP 633, 1977, pp.295.

[10] 三島良績　他, 原子力学会誌, vol.29, No.2, 1987, pp.90.

[11] P. Rudling and A.J. Machiels, ASTM STP 1023, 1989, pp.315.

[12] B. Cheng et al., Ref.7, vol.2, pp.664.

[13] F. Garzarolli et al., ASTM STP 754, 1982, pp.430.

[14] L.V. Corsetti et al., Ref.7, vol.1, pp.113.

[15] P. Melin et al., Ref.7, vol.1, pp.122.

[16] H.P.Fuchs et al., Ref.7, vol.2, pp.682.

[17] A.R. Massih and P. Ruding, Ref.7, vol.2, pp.716.

[18] S.H. Shann et al., Ref.7, vol.2, pp.742.

[19] A.M. Garde, ASTM STP 1132, 1991, pp.566.

[20] A.M. Garde et al., Presented at ASTM 10th Zr in the Nuclear Industry, Baltimore, June 1993.

[21] P. Guedeney et al., Ref.7, vol.2, pp.627.

[22] L.F.P. Van Swam and A.H. Shann, ASTM STP 1132, 1991, pp.758.

[23] A.B. Johnson Jr., IWGFPT / 34, 1989, pp.107.

[24] 木戸俊哉, 日本原子力学会「1993春の年会」予稿集, L11 (1993).

[25] N. Ramasubramanian et al., ASTM STP 1023, 1989, pp.187.

[26] F. Garzarolli et al., ASTM STP 1023, 1989, pp.202.

[27] R. Kuwae et al., J. Nucl. Mater., vol.119, 1983, pp.229.

[28] T. Anderson and T. Thorvaldsson, ASTM STP 939, 1987, pp.321.

[29] N.V. Bangaru et al., ASTM STP 939, 1987, pp.341.

[30] B. Cheng and R.B. Adamson, ASTM STP 939, 1987, pp.387.

[31] F. Garzarolli et al., ASTM STP 939, 1987, pp.417.

[32] H.G. Weidinger et al., ASTM STP 939, 1987, pp.364.

[33] D. Charquet et al., ASTM STP 939, 1987, pp.431.

[34] K.N. Woods et al., Ref.7, vol.2, pp.701.

[35] R. S. Ambartsmyan et al., Proc. 2nd International Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, Geneva, 1958, vol.5, pp.12-33.

[36] O. S.Ivanov et al., Proc. 2nd International Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, Geneva, 1958, vol.5, pp.34-51.

[37] G.P. Sabol et al., Presented at ASTM 10th Zr in the Nuclear Industry, Baltimore, June 1993.

[38] J.B.Vander Sande and A.L. Bement, J. Nucl. Mater., vol.52, 1974, pp.115.

[39] R.A. Versaci and M. Ipohorski, J. Nucl. Mater., vol.80, 1979, pp.180.

[40] A. Miquet et al., J. Nucl. Mater., vol.105, 1982, pp.132.

[41] P. Chemelle et al., J. Nucl. Mater., vol.113, 1983, pp.58.

[42] X.Y. Meng and D.O. Northwood, J. Nucl. Mater., vol.137, 1986, pp.217.

[43] W.J.S. Yang et al., J. Nucl. Mater., vol.138, 1986, pp.185.

[44] J.P.Gros and J.F. Wadier, J. Nucl. Mater., vol.172, 1990, pp.85.

[45] P. Rudling et al., ASTM STP 939, 1987, pp.292.

[46] F. Garzarolli et al., ASTM STP 1132, 1991, pp.395-415.

[47] J. Godlewski et al., ASTM STP 1132, 1991, pp.416-436.

[48] M. Inagaki et al., ASTM STP 1132, 1991, pp.437-460.

[49] B. Wadman and H-O. Andren, ASTM STP 1132, 1991, pp.461-475.

[50] T. Kubo and M. Uno, ASTM STP 1132, 1991, pp.476-498.

[51] H. Weidinger et al., ASTM STP 1132, 1991, pp.499-535.

[52] D.F. Taylor et al., IWGFPT / 34, 1989, pp.27.

[53] N. Ramasubramanian, IWGFPT / 34, 1989, pp.36.

[54] D.F. Taylor et al., J. Nucl. Mater., vol.184, 1991, pp.65.

[55] D. Charquet et al., ASTM STP 1023, 1989, pp.405-422.

[56] B. Wadman and H-O Andren, ASTM STP 1023, 1989, pp.423.

[57] B. Lustman and F. Kerze Jr., The Metallurgy of Zirconium, McGraw-Hill, 1955.

[58] M. Harada et al., presented at 7th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Strasbourg, France, 1985.

[59] 伊藤伍郎ら, 軽水冷却型原子炉用ジルコニウム合金の研究, 理化学研究所報告, vol.39 (2), 1963, pp.81-112.

[60] E. Steinberg et al., ASTM STP 824, 1984, pp.106-122.

[61] T. B. Massalski et al., Binary Alloy Phase Diagrams, vol. 2, ASM, 1986.

[62] G. M. Hood and R. J. Schultz, ASTM STP 1023, 1989, pp.435-450.

[63] C. M. Eucken et al., ASTM STP 1023, 1989, pp.113-127.

[64] K. Kanematsu, J. Phys. Soc. Japan, vol.27, 1969, pp.849-856.

[65] K. Kanematsu and Y. Fujita, J. Phys. Soc. Japan, vol.29, 1970, pp.864-868.

[66] C. Miyake and T. Takamiya, ASTM STP 1023, 1989, pp.487-497.

[67] C.Miyake and K. Gotoh, J. Nucl. Mater., vol.184, 1991, pp.212.

[68] C.P. Bean, J. Applied Physics, vol.26, 1955, 1381.

[69] 丸山敦司：大阪大学 工学部 原子力工学科 卒業論文（1993年）

[70] D. Pecheur et. al., J. Nucl. Mater., vol.189, 1992, pp.318.

[71] D. Pecheur et. al., Presented at ASTM 10th Zr in the Nuclear Industry, Baltimore, June 1993.

[72] 宇埜正美ら, 日本原子力学会「1991秋の大会」予稿集, G-41 (1991).

[73] C. Miyake et al., J. Nucl. Mater., in press.

[74] M. Griffiths et al., J. Nucl. Mater., vol.150, 1987, pp.53.

[75] W.J.S. Yang et al., J. Nucl. Mater., vol.158, 1988, pp.71.

[76] W.J.S. Yang , ASTM STP 1046, 1989, pp.442.

[77] A.T. Motta et al., ASTM STP 1046, 1989, pp.457.

[78] F. Garzarolli et al., ASTM STP 1023, 1989, pp.641.

[79] A.T. Motta et al., J. Nucl. Mater., vol.195, 1992, pp.277.

[80] Y. Etoh and S. Shimada, J. Nucl. Sci. and Tech., vol.29, No.4, 1992, pp.358.

[81] Y. Etoh and S. Shimada, J. Nucl. Mater., vol.200, 1993, pp.59.

発表論文および学会講演

本研究に関連する発表論文および学会講演は以下の通りである。

＜発表論文＞

1. Development of Highly Corrosion Resistant Zirconium-Base Alloys.
   T. ISOBE and Y. MATSUO
   Zirconium in the Nuclear Industry ; Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, C. M. Eucken and A. M. Garde, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1991, PP. 346-367.

2. Development of Highly Corrosion Resistant Zirconium-Base Alloys.
   T. ISOBE and Y. MATSUO
   Fourth International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research, JAERI-M 92-207, 1992, pp. 523-525.

3. Magnetic Study of Zircaloy III. Quaternary Intermetallic Compounds in Zircaloy-4 with additive of Niobium.
   C. MIYAKE, M. UNO, and T. ISOBE
   Journal of Nuclear Materials, 189, 1992, PP. 149-151.

4. Microcharacterization of Corrosion Resistant Zr-Base Alloys.
   T. ISOBE, Y. MATSUO, and Y. MAE
   Tenth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, June 21-24, 1993, Baltiome, Maryland ; sponsored by American Society for Testing and Materials, in press.

5. Electron Spin Resonance Study of Oxide Films on Zircaloy Claddings (I).
   C. MIYAKE, A. NAKATANI, and T. ISOBE
   Journal of Nuclear Materials, in press.

6. Fundamental Aspects of Corrosion Mechanism of Zr-alloy (I).

T. ISOBE, T. MURAI, and Y. MAE

Journal of Nuclear Materials, To be published.

＜国際会議発表＞

1. Development of Highly Corrosion Resistant Zirconium-Base Alloys.

T. ISOBE and Y. MATSUO

Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, November 5-8, 1990, Kobe ; sponsored by American Society for Testing and Materials.

2. Development of Highly Corrosion Resistant Zirconium-Base Alloys.

T. ISOBE and Y. MATSUO

Fourth International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research, February 5-7, 1992, Mito ; sponsored by Japan Atomic Energy Research Institute.

3. Microcharacterization of Corrosion Resistant Zr-Base Alloys.

T. ISOBE, Y. MATSUO, and Y. MAE

Tenth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, June 21-24, 1993, Baltiome, Maryland ; sponsored by American Society for Testing and Materials.

＜その他発表論文＞

1. Magnetic Properties of Pentavalent Uranium Ternary Oxides with Fluorite Structure : $ScUO_4$, YUO_4, CaU_2O_6 and CdU_2O_6.

C. MIYAKE, T. ISOBE, Y. YONEDA and S. IMOTO

Inorganica Chemica Acta, vol. 140, 1987, pp. 137-140.

2. Oxidation State of Uranium in $Y_xU_{1-x}O_{2\pm y}$ Solid Solution by Magnetic Susceptibility.

C. MIYAKE, T. ISOBE, and S. IMOTO

Journal of Nuclear Materials, vol. 152, 1988, PP. 64-68.

＜学会講演＞

1. ジルコニウム合金の特性に及ぼすFe・Crの影響
   日本原子力学会「1989年会」（於：阪大、H-10）

2. ジルコニウム合金の特性に及ぼすMo・Vの影響
   日本原子力学会「1989秋の大会」（於：原研、K-11）

3. Nb添加Zr合金の耐食性に及ぼす熱処理の効果
   日本原子力学会「1990年会」（於：東大、G-41）

4. VA溶解法による高耐食性Zr基合金の特性評価
   日本原子力学会「1992春の年会」（於：東海大、J-4）

5. Zr合金の腐食機構に関する基礎的検討 (1)
   日本原子力学会「1993年会」（於：神戸商船大、J-38）

謝　辞

終わりにあたり、本研究の完成のために、懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学工学部原子力工学科の三宅千枝教授に心より感謝致します。

本論文に対し、有益なる御教示を頂きました大阪大学 柴田俊夫教授、三宅正宣教授そして岡田東一教授に深く感謝致します。

そして、本研究を遂行するにあたり、細部に亘り適切な御指導を頂きました前義治 主任研究員、松尾 裕 主任研究員に謝意を表します。

また、試料の作製や腐食試験は村井琢弥氏、足立数義氏に御協力頂きました。ここに三菱マテリアル(株) 中央研究所 前 研究室の諸兄と共に感謝致します。

さらに、本研究に全面的な御支援を賜りました木村匡克副所長、浅見正則室長（現在、生野製作所所長補佐）をはじめ三菱マテリアル(株)桶川製作所の諸兄、幾度となく御激励を頂きました中島三郎 原子燃料部部長（現在、三菱原子燃料(株)）に謝意を表します。