

ジルコニウム合金の酸化に伴うニオブ析出物のアモルファス化[†]

松川 義孝* 阿部 弘亨**

Oxidation-induced amorphization of niobium precipitates in zirconium alloys

by

Yoshitaka Matsukawa*, Hiroaki Abe**

This article is a commentary on our previous work entitled “Reassessment of oxidation-induced amorphization and dissolution of Nb precipitates in Zr-Nb nuclear fuel cladding tube”, published in *Acta Materialia* in 2017. The highlight of this 2017 paper is a discovery that solid-state amorphization can occur even when the motion of atoms (or more precisely, all constituent elements of the amorphous material) is not frozen-in. Although judging from the highlight, this work is a fundamental study of amorphous materials, it was originally performed under an engineering research program on nuclear materials, irrelevant to amorphous. The inside story is revealed: how such a fundamental discovery was born out of engineering research.

Key words:

Amorphous materials, Solid-state amorphization, Nuclear materials, Zirconium alloys, Precipitates, Corrosion, Oxidation, Transmission electron microscope

1 緒言

本稿は最近（といっても5年前だが）*Acta Materialia*に掲載された拙著論文 “Reassessment of oxidation-induced amorphization and dissolution of Nb precipitates in Zr-Nb nuclear fuel cladding tubes”¹⁾ の解説記事である。この論文のハイライトは、結晶がアモルファスに構造変化することができる温度の上限が、従来考えられていた上限よりも高いということを証明したことである。

アモルファスは発見された当初、液体を急冷凝固することによって作製されていたため、原子が動くことができない温度（ガラス転移温度）以下に急冷することによって、液体の構造が凍結されたものがアモルファスであると解釈されていた。アモルファスは後年、液体からではなく固体の状態から、結晶を人為的に崩すことによっても作製できることがわかり、さらにこの場合は、ガラス転移温度より高い温度でも作製できるということが、経験的に明らかになった。上限温度を決定する要素が何かという問題については、アモルファスの研究の黎明期であった1980年代に、拡散対を用いた実験や、金属の酸化の実験、金属の水素化の実験などによって、様々な系について検討された。アモルファスは多くの場合、2種類以上の元素で構成されるが、構成元素が全て動ける温度でアモルファスが作製できたという報告はなかった。そのため、原子のモビリティ（動き易さ）がその条件になるとアモルファス化は実質的に起こらなくなると解釈されていた²⁻³⁾。30年近い歳月を経て、その解釈が覆ったことになる。

本研究で検討したアモルファスはNb₂O₅であり、NbとOがどちらも動ける温度（長距離拡散できる温度）において、アモルファスになることを発見した。このアモルファスNb₂O₅は、ジルコニウム合金に含まれる析出物粒子（bcc-Nb）が、酸化する過程でアモルファス化したものである。その析出物の構造変化・組成変化の分析は、80年代の装置では不可能であった。テクノロジーの進歩がなければ、見つからなかった現象である。

ハイライトの内容から判断すると、この論文はアモルファスの基礎研究ということになるのだが、これは元々、原子力の国プロ予算で実施された応用研究であり、しかもその目的はアモルファス化のメカニズムを解明することではなく、腐食のメカニズムを解明することであったという、複雑な立ち位置の論文である。これはある意味典型的なセレンディピティー（偶然的発見）であるのだが、偶然是必然の産物という見方もある。正直に告白すると、この場合の必然とは、学問的探求心などといった崇高なモチベーションでは決してなく、論文をステータスの高い雑誌に載せたいという極めて世俗的な功名心をドライビングフォースとして、あれこれ必死になって考えた末に気づいた話である。昔と違って今は、“教科書をつくるような大事な研究だからやる” などといった金言だけでは研究予算を中々獲得できない。その一方で、エンジニアリング的な性格が強い論文は、ステータスの高い雑誌には中々掲載されないというジレンマがある。必然的に、本研究のような微妙な立ち位置の論文が量産されていくの

[†] 原稿受理 令和4年 月 日 Received

©2022 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 熊本大学 大学院 先端科学研究部(工学系) 〒860-8555 熊本市中央区黒髪

* Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Kurokami 2-39-1, Chuo-ku, Kumamoto, Kumamoto 860-8555.

** 東京大学 大学院 工学系研究科 原子力国際専攻 重照射研究設備 〒319-1188 茨城県那珂郡東海村

** High Fluence Irradiation Facility, University of Tokyo, Tokai, Ibaraki 319-1188.

ではないだろうか。本稿では、特に若い世代の読者諸君のイメージーションを刺激することを期して、国プロの研究として実施した分析の着眼点の話から、得られた成果をそのままの形で論文化して一度リジェクトされた話、さらにその後アクセプトを目指してアモルファスの基礎研究として書き直した顛末について述べる。本稿はアモルファスの特集号に寄稿したアモルファスの解説記事であるが、話の流れ上、原子力材料（ジルコニウム合金）と電子顕微鏡の解説に紙面を多く割いてしまった。その点に関してはご容赦頂きたい。

2 背景：Zr 合金の耐食性と Nb 析出物

原子炉（軽水炉）においてジルコニウム合金が使用される部位は、ウラン燃料を収納する燃料被覆管である。管の長さは4-5 mもあるが、直径は約1 cmしかなく、しかも肉厚は僅か0.6 mmである（Fig. 1）。これはウラン燃料の核分裂反応によって生じた熱と中性子が、管の外側にある冷却材兼減速材の水に効率よく伝わるための配慮である。ウラン燃料を水で効率よく冷却しないと暴走してしまうという意味で、冷却することは勿論重要であるが、中性子を水で効率よく減速しないと核分裂の連鎖反応自体がそもそも起こらないという意味で、減速することも又重要である。ジルコニウムが燃料被覆管に使用される理由は、中性子透過能が極めて優れているためである。ジルコニウムは、これがなければ軽水炉を商業的に採算の取れる電力源にすることができないということで、原子力のために工業化された金属材料であり、今でも世界シェアの8割以上が原子力である⁴⁾。



Fig.1 Zirconium fuel cladding tube.

ジルコニウムはチタンと同様、表面に不働態被膜が形成されるため腐食に大変強いが、それでも原子炉の運転温度（300°C）では腐食（酸化）が進行する。腐食酸化被膜の厚さ自体はミクロンオーダーであり、それ自体は工学的にそれほど大きな問題ではないが、酸化に伴い水素が発生し、それによって材料は脆化する。燃料被覆管の寿命は水素脆化で決まる。そのため材料開発の主な関心は、水素の発生量をできるだけ小さくすること即ち、耐食性を向上させることである。

ジルコニウム合金の代名詞となっているジルカロイは、スズを添加することによって耐食性を向上させた合金である。これは黎明期の原子炉ではオーバースペックな材

料であったが、原子炉の性能向上（燃焼度の向上）に伴い、耐食性を更に向上させた合金が必要になりつつある。現在では、スズよりもニオブを添加する方が耐食性向上に有効であることが学会の共通認識となっており、各国で材料開発が進んでいる。但し、この知見はあくまで試行錯誤の末に分かった経験則であり、ニオブを添加するとなぜ耐食性が向上するのか、そのメカニズムは明らかではない。本論文を発表してから5年経過した現在でも、完全に解明されているとは言い難い。

ジルコニウム（hcp 構造）にはニオブが殆ど固溶しない（<1 at.%）ため、添加したニオブの大部分は析出する。ニオブだけを添加した Zr-Nb 二元系合金の場合、析出物の結晶構造は純ニオブと同様 bcc である。ニオブ析出物の酸化に伴うふるまいを調査した先行研究は5件あった⁵⁻⁹⁾が、どういう訳か結果がばらばらで、何が原因でそうなっているのか判断しかねる状況であった（Fig. 2）。耐食性向上のメカニズムという観点から最も知りたい情報は、析出物が最終的にどうなるのか、その最終形態である。金属ニオブの安定酸化物は NbO, bct-NbO₂, Nb₂O₅ の3種類であるが、ニオブ析出物の最終形態はそれらとは異なる。その点に関してだけは、先行研究の見解が一致していたが、酸化物の内訳はばらばらであり、5件中2件は析出物がアモルファスになると主張していた。さらに興味深いことに、析出物が分解してマトリックス（hcp-Zr → monoclinic-ZrO₂）に再固溶すると主張している先行研究もあった。

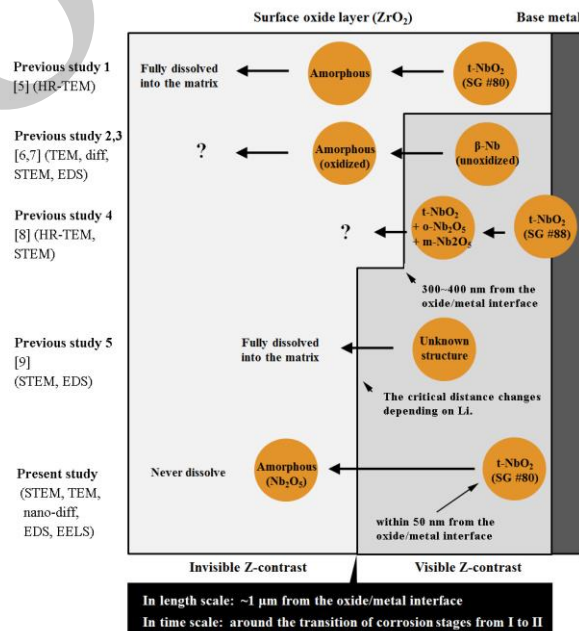


Fig.2 Oxidation process of Nb precipitates confirmed in the present study and previous studies.

析出物が分解して再固溶するという事は、Nb と O が両方拡散できるということである。再固溶とアモルファス化が本当に同時に起こっているのであれば、これはアモルファスの基礎研究として、一つの発見である。但しそ

のことに気づいたのは、あくまで論文がリジェクトされてからであって、国プロとして研究していた当初、そのような話は念頭になかった。論文がリジェクトされなかったら、気づかずに見過ごされていた現象である。

3 本研究の概略

以上のような背景を踏まえ、腐食試験に供した Zr-Nb 二元系合金の酸化被膜に含まれるニオブ析出物を透過型電子顕微鏡 (JEOL ARM-200F TEM/STEM) で分析した。分析結果の要点は以下の通りである。

・分析結果 1：析出物は再固溶しない

酸化被膜を STEM Z コントラストや EDS 元素マッピングで観察すると、ニオブ析出物は一見、酸化被膜の根元から 1 μm 以内の領域にしか存在しないように見える。そのため先行研究では析出物が再固溶すると考えられていたのだが、本研究で精査した結果、これはアーティファクトであり、析出物は再固溶していないことが判明した。

Nb の元素マッピングでは往々にして、L 線がデフォルトで指定されており、この場合は上述したような結果となるが、K 線を指定すると、ニオブ析出物が酸化被膜全体に一様に分布しているという結果となる (Fig. 3)。

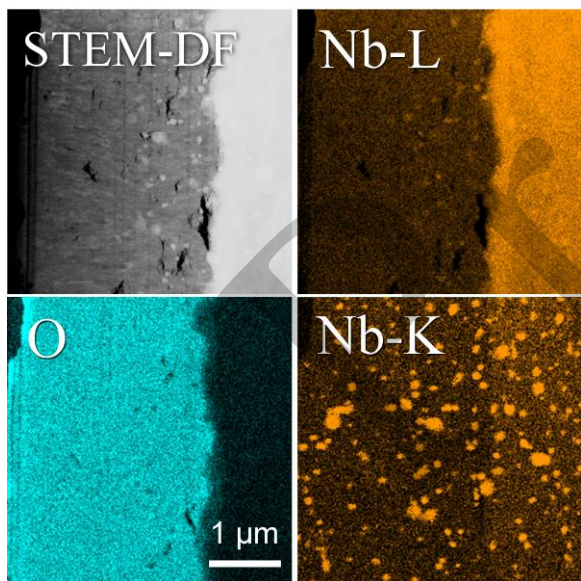


Fig.3 STEM Z-contrast image and EDS maps of the surface oxide film.

K 線では検出できて L 線では検出できない理由は第一に、L 線では Zr の L 線のピークと被ってしまうためである (Fig. 4)。第二の理由は (これは後に析出物の構造を解析した結果判明したことであるが)、酸化被膜の根元では析出物が NbO_2 であるのに対し、根元から離れたところでは Nb_2O_5 になっているためである。Nb の含有量が少なければ、STEM Z コントラストや EDS Nb マップでは検出さ

れ難くなるため、結果的にこのようなアーティファクトが生じたと推測される。

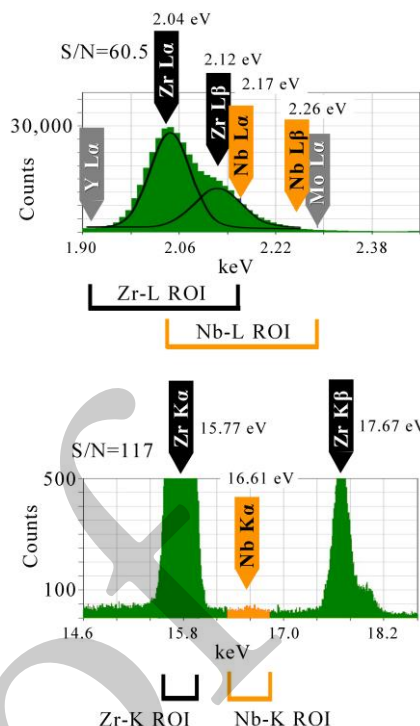


Fig.4 EDS spectra of Nb precipitates embedded in Zr matrix.

・分析結果 2：析出物の最終形態はアモルファス Nb_2O_5

析出物がアモルファスであることは、ナノビーム電子線回折法 (電子線を収束させることで微小領域からの情報を選択的に抽出する方法) で、ハローリングを確認することで同定した (Fig. 5)。

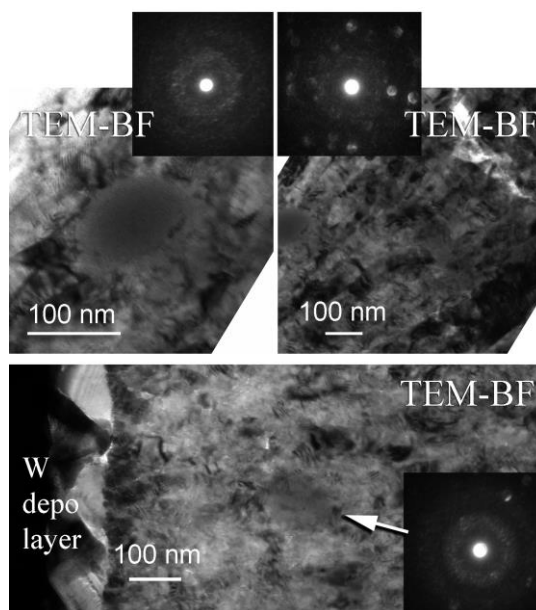


Fig.5 Amorphous Nb precipitates in the surface oxide film.

アモルファス析出物の組成が NbO_2 ではなく Nb_2O_5 であることは、EELS で Nb の価数を分析した結果判明した。このように書くと簡単な分析だと誤解されてしまいがちだが、これはたまたま運がよかったため成功した、難易度の高い分析である。EELS のエネルギースペクトラムではピークの位置が絶えずドリフトしているため、価数を同定する場合には必ず参照データとして、ゼロロスピークを同時に観察しながら分析する。しかしながら、パラレルスキャンは 2,000 eV 以下のエネルギーのピークにしか適用できないという制約がある。酸化していない Nb のピーク (L3) 位置は 2,371 eV であり、本来であればこの分析は適用不可である。但し本合金の場合は幸運なことに、参照データとしてマトリックス元素のピーク (Zr の L2 ピーク @2,307 eV) を利用することができた (Fig. 6)。

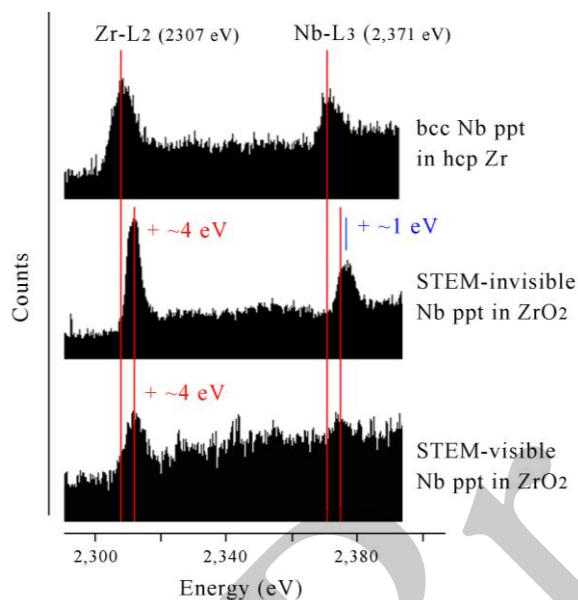


Fig.6 EELS spectra of Nb precipitates.

マトリックスが ZrO_2 になっているとき、Zr は 4 価であるため、ピークは元の位置から 4 eV だけシフトしていることになる。このピークを基準にしたとき、Zr と Nb のピーク間隔が酸化前と同じであれば Nb も 4 価ということになり、これは即ち析出物が NbO_2 であることを意味する。しかしアモルファス析出物の場合は、ピーク間隔がそれよりも 1 eV だけ大きかった。これは析出物が NbO_2 ベースのアモルファスではなく、 Nb_2O_5 ベースのアモルファスであることを意味する。

・分析結果 3：析出物が耐食性に及ぼす影響

本分析に供した試料は、360°C の加圧水中において 3,500 時間腐食させた試験片から採取したものである。これは所謂、腐食ステージ II に相当する試験片である (Fig. 7)。腐食ステージとは、腐食による重量増加の速度で分類した段階のことであり、重量増加速度は一般に、I (速) → II (遅) → III (急速) の順で遷移する。Zr-Nb 二元系

合金はジルカロイと比較して、小康状態であるステージ II の期間が長いという特徴がある。

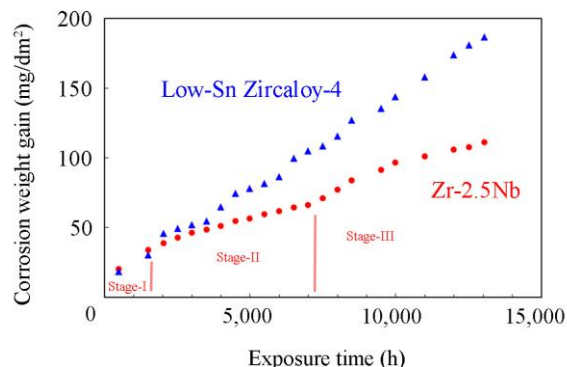


Fig.7 Corrosion weight gain versus exposure time

析出物が NbO_2 からアモルファス Nb_2O_5 に変化し始めるタイミングは、ステージ I から II に移行するタイミングと一致していることが判明した。アモルファス Nb_2O_5 は誘電体である。三段論法で考えると、本分析結果は、析出物の誘電体としての特性がジルコニウム合金の耐食性に影響している可能性を示唆しているということになる。このシナリオは、ニオブ添加による耐食性向上のメカニズムを解明するために更なる検証が必要であるが、論文出版から 5 年経った今でも未完のままある。

4 論文投稿・リジェクト・再投稿の顛末

以上の結果をまとめて Acta Materialia に投稿したが、初稿はリジェクトされてしまった。エディター曰く、これは engineering-type research であるから Corrosion Science に投稿せよとのことであった。インパクトファクターで考えると Corrosion Science も Acta Materialia も大差ないのだが、初志貫徹するために、基礎研究の論文になるようアレンジする途を模索した。その結果思いついたのが、前述したアモルファス化と原子のモビリティの関係である。

再投稿する際に、析出物のサイズ変化を検討した実験データを追加した。これは耐食性の話にあまり関係がないため初稿には載せていなかったのだが、アモルファス化の話には、Nb が動ける温度でアモルファス化が起こっている証拠になるという意味で、必要不可欠なデータであった。この実験データの概略は以下の通りである。

・分析結果 4：Nb が拡散できる温度であることの証明

この腐食実験では 360°C で 3,500 時間、試料が熱時効されていたことになるため、時効によって析出物のサイズがどのように変化するかを調査した。その結果、腐食材に含まれる (未酸化の) bcc-Nb 析出物は基本的に、腐食前のそれと比較してサイズが全く変化していなかったが、酸化被膜の直下にある bcc-Nb 析出物だけは例外で、直径が約 30% も増大していることが判明した¹⁾。この測定結果を全面的に信用すると、析出物は時効しただけではサイ

ズが変化しないが、酸化する直前には(どういう訳か)成長するということになる。俄かには信じ難い結果であるが、これは数百個の析出物を分析した末に導かれた結論であるため、更なる解釈を試みた。

Nb-O 二元系状態図によると、この腐食試験温度では bcc-Nb には O が殆ど固溶しない (<1 at.%) ため、酸化する直前に O が固溶したため体積が膨張したという可能性は棄却される。したがって、bcc-Nb 析出物は Nb を吸収して成長したと解釈する方が妥当であるということになる。但し、これだけでは Nb がどこから供給されるのかわからないため、メカニズムの説明としては不十分である。その点に関して文献を調査した結果、幸いにも、有力な情報を 2 件見つけることができた。

アトムプローブを用いた先行研究¹⁰⁾では、組成分析の結果、ZrO₂における Nb の固溶限は hcp-Zr における Nb の固溶限より小さいことが示されていた。また、ThermoCalc を用いた先行研究¹¹⁾では、熱力学計算の結果、hcp-Zr における Nb の固溶限は O が共存する場合は減少することが示されていた。

マトリックスに固溶できなくなった Nb が析出物のサイズ増大に寄与したと考えれば、辻褄が合う。このような自問自答を経て、この実験データを Nb が実際に拡散していたエビデンスとして話の軸に据え、アモルファスの論文として書き直した。紆余曲折した分、ストーリーが複雑になってしまった。あまり読み易い論文ではないかもしれない。日本語で解説する記事を書く機会を与えてくださった編集担当の永瀬丈嗣先生に、心から感謝している次第である。

謝 辞

All the fuel cladding tube samples were supplied by Mitsubishi Nuclear Fuel Co. Ltd. This research was partly sponsored by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science & Technology (MEXT) of JAPAN, under the Strategic Promotion Program for Basic Nuclear Research entitled “Study on hydrogenation and radiation effects in advanced nuclear fuel cladding materials”; and a program entitled “R&D of nuclear fuel cladding materials and their environmental degradations for the development of safety standards” entrusted to Tohoku University by the MEXT. This research was carried out partly under the Cooperative Research Program of “the Oarai Center” (202112-IRKMA-0012) and “the Cooperative Research & Development Center for Advanced Materials” (202112-CRCKE-0020) of the Institute for Materials Research, Tohoku University. This research was also supported in part by the Collaborative Research Program of the Research Institute for Applied Mechanics in Kyushu University; by “Advanced Characterization Nanotechnology Platform, Nanotechnology Platform Program of the MEXT, Japan” at the Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy in Osaka University,

at the Laboratory of High-Voltage Electron Microscopy in Hokkaido University, at the Ultramicroscopy Research Center in Kyushu University, and at the Center for Nano Technology Support in Tohoku University; and by the Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (ZE27C-07, ZE28C-09 and ZE2022A-29).

参 考 文 献

- 1) Y. Matsukawa, S. Kitayama, K. Murakami, Y. Shinohara, K. Yoshida, H. Maeno, H.L. Yang, T. Toyama, K. Yasuda, H. Watanabe, A. Kimura, H. Muta, S. Yamanaka, Y.F. Li, Y. Satoh, S. Kano, H. Abe, “Reassessment of oxidation-induced amorphization and dissolution of Nb precipitates in Zr-Nb nuclear fuel cladding tubes”, *Acta Materialia*, Vol.127, pp.153-164 (2017).
- 2) Y.-T. Cheng, W.L. Johnson, M.A. Nicolet, “Dominant moving species in the formation of amorphous NiZr by solid state reaction”, *Applied Physics Letters*, Vol.47, 800-802 (1985).
- 3) W.L. Johnson, “Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials”, *Progress of Materials Science*, Vol.30, 81-134 (1986).
- 4) L. Xu, Y. Xiao, A. van Sandwijk, Q. Xu, Y. Yang, “Production of nuclear grade zirconium: A review”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol.466, pp.21-28 (2015).
- 5) H. Kim, B. Choi, J. Park, H. Cho, Y. Jeong, “Analysis of oxidation behavior of the β -Nb phase formed in Zr-1.5Nb alloy by using the HVEM”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.481, pp.867-871 (2009).
- 6) D. Pêcheur, “Oxidation of β -Nb and Zr(Fe,V)₂ precipitates in oxide films formed on advanced Zr-based alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol.278, pp.195-201 (2000).
- 7) B. de Gabory, A.T. Motta, K. Wang, “Transmission electron microscopy characterization of Zircaloy-4 and ZIRLO™ oxide layers”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol.456, pp.272-280 (2015).
- 8) M.Y. Yao, C.Y. Gao, J. Huang, J.C. Peng, X. Liang, J.L. Zhang, B.X. Zhou, Q. Li, “Oxidation behavior of β -Nb precipitates in Zr-1Nb-0.2Bi alloy corroded in lithiated water at 360°C”, *Corrosion Science*, Vol.100, 169-176 (2015).
- 9) K. Sakamoto, K. Une, M. Aomi, K. Hashizume, “Oxidation behavior of niobium in oxide layer of zirconium-niobium alloys”, *Proceedings of TopFuel 2012*, Manchester UK, 2012 September.
- 10) J. Wei, P. Frankel, E. Polatidis, M. Blat, A. Ambard, R.J. Comstock, L. Hallstadius, D. Hudson, G.D.W. Smith, C.R.M. Grovenor, M. Klaus, R.A. Cottis, S. Lyon, M. Preuss, “The effect of Sn on autoclave corrosion performance and corrosion mechanisms in Zr-Sn-Nb alloys”, *Acta Materialia*, Vol.61, 4200-4214 (2013).
- 11) R.J. Pérez, A.R. Massih, “Thermodynamic evaluation of the Nb-O-Zr system”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol.360, 242-254 (2007).