

ジルコニア中の水素の安定状態の 第一原理電子状態計算

背景

軽水炉のジルカロイ燃料被覆管では、高燃焼度化に伴う水素の吸収と水素化物の形成、およびそれに起因する被覆管の脆化が問題となっている。このうち被覆管の水素吸収に関しては、燃焼度が 40GWD/t 以上の高燃焼度に達するにつれて急激に上昇することが知られており、この原因の1つとして、被覆管表面に形成される酸化被膜の変化の可能性が考えられている。一般に酸化被膜（ジルコニア）は水素吸収を防止するものと考えられているが、照射損傷が蓄積する高燃焼度時のジルコニアへの水素吸収およびジルコニア中の水素透過性については、これまでに十分な研究がなされていない。

目的

ジルコニア中の水素の挙動について第一原理分子動力学法による計算機シミュレーションを実施し、ジルコニア単結晶への水素吸収の可能性を明らかにする。

主な成果

燃料被覆管酸化被膜のジルコニア (ZrO_2) は、単斜晶および立方晶が混在していることが知られている。そこで単斜晶および立方晶のそれぞれについて、水素が結晶外から結晶内に侵入することで生じる系のエネルギー変化を第一原理分子動力学コード VASP を用いて計算することで、水素が結晶中に安定に存在できるか否か（すなわち、水素吸収の可能性）を調べた。単斜晶に対する主な成果は以下のとおりである（図1）。

- (1) ジルコニアへの水素の溶解熱は 1.6eV から 4.5eV であり、被覆管の運転温度では被覆管への水素吸収は自発的には発生しない現象である。
- (2) ジルコニア単斜晶中に Zr 空孔がある場合は、水素の溶解熱は約 -3eV から -1eV と負の値となり、水素の吸収が自発的に進む結果となった。これは主に空孔に隣接する酸素と水素の間に強い結合が生じることによる（図2）。酸素の空孔が存在する場合にも、溶解熱は負か、または正の小さな値にとどまるため、運転温度では水素吸収が進むことが考えられる。
- (3) ジルコニア単斜晶中の酸素空孔の形成エネルギーは 1eV 程度と低い形態もあり、運転温度での熱平衡状態としてある程度の原子空孔が存在することが可能である。一方、Zr 空孔は熱平衡状態としては原子空孔の存在量は極めて低い。これは Zr 空孔の形成エネルギーが約 6 eV から 16 eV ときわめて高いためであり、中性子照射などの高エネルギーによる Zr 空孔の形成が重要な役割を果たすことを示している。

立方晶でも同様であり、これらの傾向は結晶構造には依らないことが判った。

以上から、燃料被覆管の水素透過性の低い酸化膜（ジルコニア）でも、照射欠陥の蓄積により水素吸収性が増加する可能性が示唆される。

今後の展開

水素透過性の検討には、吸収された水素がジルコニア中を拡散するか否かが重要である。今後、ジルコニア内での水素の拡散の可能性を調べる。

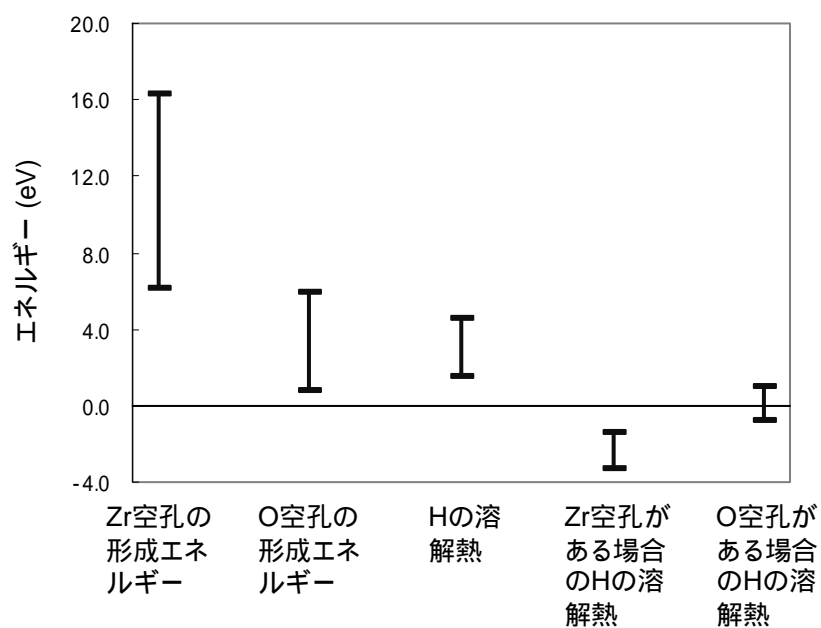


図1 ジルコニア単斜晶中のHに係わる種々のエネルギー。それぞれ形態に応じて複数のエネルギー値を取り得るので、エネルギーの範囲を表示した。

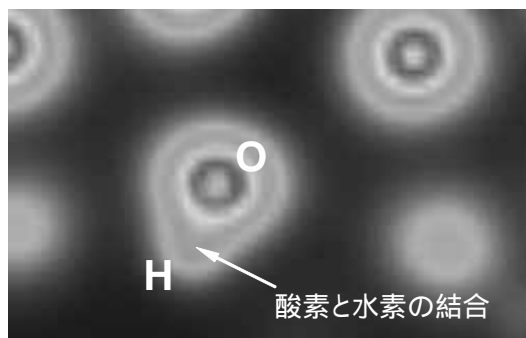


図2 単斜晶 ZrO_2 のジルコニウム空孔に水素が侵入した場合の電荷密度。酸素との強い結合が形成される。

研究報告 Q05014	キーワード：燃料被覆管材、水素脆化、第一原理計算、ジルコニア
担当者	岩沢美佐子（材料科学研究所・構造材料評価領域）
連絡先	（財）電力中央研究所 材料科学研究所 Tel. 046-856-2121(代) E-mail : msrl-rr-ml@criepi.denken.or.jp