

(2) ジルコニウム合金酸化膜内での化学状態および 微視的構造の深さ方向分布分析測定

坂本 寛 日本核燃料開発株式会社
橋爪 健一 九州大学

1. はじめに

原子炉（軽水炉）のウラン燃料を収納する燃料被覆管材料として、ジルコニウム合金が使用されている。このジルコニウム合金の耐食性が燃料寿命を制限する一つの要因であることから、耐食性を向上させ、より大きな安全裕度の確保を目指すために多くの研究がなされている。一般的なジルコニウム合金は、主に耐食性を向上させる目的から、母材金属であるジルコニウムに微量のスズ、鉄、クロム、ニッケル、ニオブなどが添加されて使用されるが、現在までにこれら添加元素が耐食性に寄与する機構は明らかとなっていない。本研究グループでは、添加元素により耐食性が大きく変化する事実から、特に表面に形成される酸化膜内の添加元素の存在状態を把握することが不可欠であると考えている（例えば参考文献 1）。

そこで、本研究では転換電子収量検出-XANES 測定と極低エネルギースパッタリングを組み合わせた深さ方向分布測定を行い、近年腐食・水素吸収特性に有効な添加元素と期待されているニオブを添加した Zr-Nb 合金について、詳細な酸化膜内の化学状態の深さ方向分布の評価を目的とした。

2. 実験

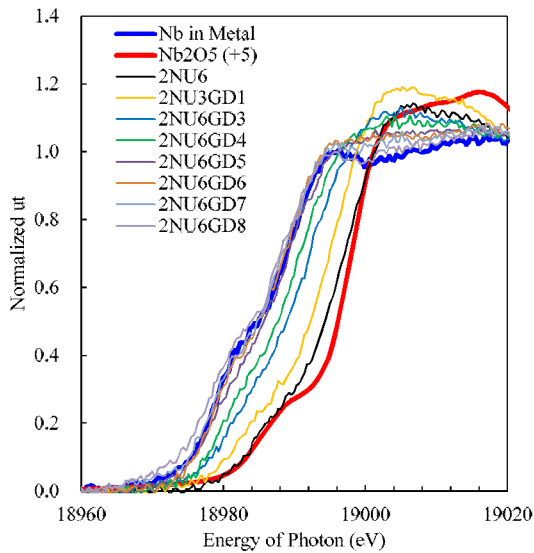
Zr-Nb 合金として、ジルコニウムに約 2.5 wt.% のニオブを添加した Zr-2.5Nb を用いた。試験には、腐食前の板状合金試験片(Zr-2.5Nb-ref)、水蒸気腐食試験片、LiOH 水溶液腐食試験片を供した。水蒸気腐食試験片として、Zr-2.5Nb を 400°C の水蒸気中で 10 日間腐食して厚さ約 1.6 μm の酸化膜が形成された試験片(2NU3、2NU6)及びそれらの中央部(約 ϕ 10mm の領域)を rf-GD スパッタリングにより所定の深さ研削した試験片(2NU3(6)GDX: X が大きなほど酸化膜の研削深さ

が深い)を用いた。また、LiOH 水溶液腐食試験片として、Zr-2.5Nb を 290°C の 1N LiOH 水溶液中で 1 日間腐食して、厚さ約 2.0 μm の酸化膜が形成された試験片(2NU56)、及びそれを水蒸気腐食試験片と同様に研削した試験片(2NU56GDX: X が大きなほど酸化膜の研削深さが深い)を用いた。XANES 測定は SAGA-LS の BL07 で行い、参照試料である NbO、Nb₂O₃、NbO₂、Nb₂O₅ 以外の測定は全て転換電子収量法(CEY 法)で行った。

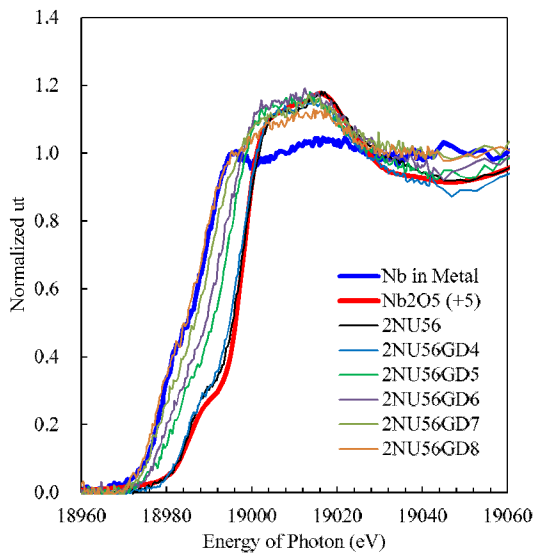
3. 結果と考察

測定された XANES スペクトルの解析は、フリーソフト Athena 0.8.059 (Ifeffit は 1.2.11c)で行った。規格化後の Nb-K 吸収端の XANES スペクトルを図 1 に示している。図 1 に示されるように、腐食条件によりニオブの酸化膜内での化学状態分布には顕著に差があることが明らかとなった。

図 2 には、ニオブの化学状態の割合を Athena の Linear combination fitting 機能（加重平均によるフィッティング）を用いて評価した結果を示している。フィッティングでは、金属状態として腐食前の板状 Zr-2.5Nb 試験片、酸化状態として NbO、Nb₂O₃、NbO₂、Nb₂O₅ の XANES スペクトルを用いた。水蒸気腐食で形成された酸化膜では、酸化膜表面から酸化膜/金属界面に近づくにつれて低価数となり、表面では+5 価、酸化膜内部では+3 価か+2 価で存在し、酸化膜深さ方向中央部から酸化膜/金属界面近傍では 0 価（金属状態）で存在することが明らかとなった。一方、LiOH 水溶液中で腐食して形成された酸化膜でも同様に、酸化膜表面から酸化膜/金属界面に近づくにつれて低価数となったが、全体的に酸化されたニオブの割合が高く、+5 価で酸化膜表面から酸化膜深さ方向中央部で存在できることが明らかとなった。



(a)



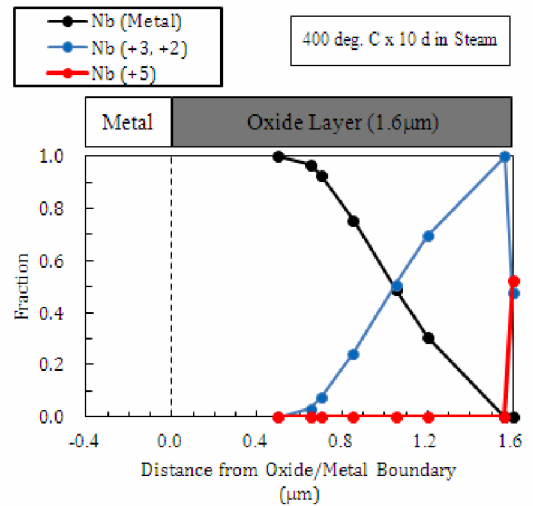
(b)

図1 規格化後の XANES スペクトル
(Nb-K 吸収端)

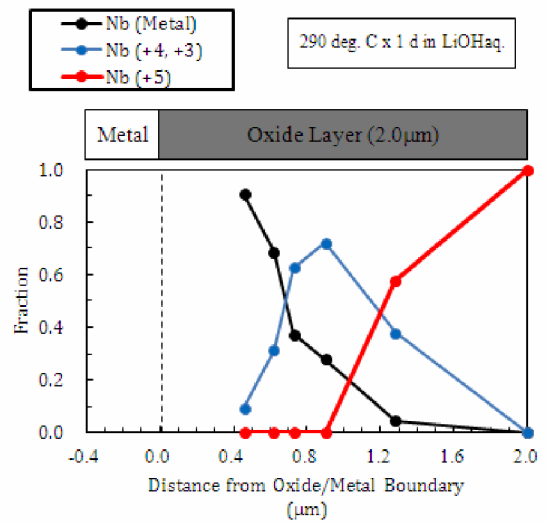
(a) 2NU3、2NU6 (水蒸気腐食)

(b) 2NU56 (LiOH 水溶液腐食)

* Nb in Metal は Zr-2.5Nb-ref



(a)



(b)

図2 評価された化学状態深さ方向分布

(a) 2NU3、2NU6 (水蒸気腐食)

(b) 2NU56 (LiOH 水溶液腐食)

参考文献

[1] K. Une, K. Sakamoto, M. Aomi, J. Matsunaga, Y. Etoh, I. Takagi, S. Miyamura, T. Kobayashi, K. Ito, "Hydrogen absorption mechanism of zirconium alloys based on characterization of oxide layer", Journal of ASTM International, Vol. 8, No. 5, Paper ID JAI102950 (2011)