

(様式第 5 号)

FeCrAl 合金中の Ce 酸化物の価数と余剰酸素濃度の関係 The relationship between valence values of Ce and excessive oxygen concentration in FeCrAl alloys

坂本 寛¹、柴田 博紀²
Kan SAKAMOTO, Hiroki Shibata

1：日本核燃料開発(株)、2：北海道大学
1: Nippon Nuclear Fuel Development, 2: Hokkaido University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

Ce 酸化物を分散酸化物粒子とした CeO_x -FeCrAl 合金の Ce 酸化物の価数に与える各種因子の影響を調べた。具体的な影響因子としては、過剰酸素濃度と添加元素を取り上げ、試料調製過程における価数変化を調べた。その結果、メカニカルアロイ後に Ce は 3 価として存在し、その後の焼結では価数に変化しないことが明らかとなった。ただし、焼結前後で XANES スペクトルが明らかに変化していることから、存在状態は同一ではないと推測された。添加元素の影響については、一般的な ODS 鋼に添加される Ti を添加しない試料を用いて測定を行い、Ti を添加しない場合には、添加した場合とは異なる化合物を形成していると推測された。

(English)

The chemical states of Ce in Ce-oxide dispersion strengthened FeCrAl alloy were measured through the sample treatment process to examine the effect of the excessive oxygen concentration and the minor alloying element. The results showed that the valence value of Ce became to +3 after the mechanical alloying treatment and was maintained through the sintering process. However, the existing state of Ce before the sintering process would not be the same except for the valence value since the XANES spectra at CeL3 edge changed after the sintering process. In the case of effect of minor alloying element, the effect of titanium, which is contained in general ODS steels, was examined by comparing the Ti-added CeO_x -FeCrAl steel and the non-Ti CeO_x -FeCrAl steel. According to the XANES spectrum at CeL3 edge of non-Ti CeO_x -FeCrAl steel it was indicated that Ce formed different chemical compound.

2. 背景と目的

福島第一原子力発電所の事故を契機に、国内においても事故耐性を向上させた事故耐性材料の開発が開始された。燃料被覆管やチャンネルボックス等に使用されているジルコニウム合金は、中性子吸収断面積が小さく、かつ通常運転条件では長期にわたりその健全性が実証されている優れた材料であるが、1000℃を超える過酷事故時には高温水蒸気と反応し、反応熱および水素を発生することで事故を進展する。そのため、事故耐性材料の多くはジルコニウム合金を置き換えることを目的に開発されている。

本研究グループでは、その事故耐性材の一候補であるFeCrAl合金の研究に取り組んでいる¹。この材料は、高温水蒸気に曝されると表面に高温水蒸気耐性に優れたアルミナ被膜が生成することでジルコニウム合金と比較して大幅に高温水蒸気耐性を向上できる材料である。事故耐性の向上の一環として、形状安定性の観点から高温機械強度の向上も必要であるが、このFeCrAl合金に対しては酸化物分散強化(ODS)をその手法として採用し、更なる事故耐性の向上を図っている。ODSでは酸化物粒子を微細かつ均質に分散させることが重要となるが、分散度合いを決定づける一因として酸化物の価数制御が挙げられる。本研究グループでは、これまでの経験からCe酸化物を分散酸化物粒子とした CeO_x -FeCrAl合金のCe酸化物の価数制御に合金中の過剰酸素濃度制御が有効であると考えており、前

回の測定では、過剰酸素濃度を0.05～0.60 wt. %に調整したメカニカルアロイング(MA)後粉末およびそれらをスパークプラズマ焼結(SPS)したバルク試料を用いてCeの価数評価をXANES法により評価した。その結果、MA後粉末、SPSバルク試料ともに、いずれの過剰酸素濃度でもCeは3価で存在していると評価され、過剰酸素量による価数の制御ができない結果となった。今回は、より高い過剰酸素濃度1.0wt. %を含む試料を作製し、より高い過剰酸素濃度によるCe酸化物の価数制御が可能かを検証した。また、ODS鋼は一般的な鋼材とは異なり、メカニカルアロイング(MA)、焼結という工程を経て作製されるため、製造過程における価数変化を調べることで、価数制御に有用な情報を得られるのではないかと考え、製造過程における価数変化についても調べた。さらに、一般的なODS鋼に添加されているTiの有無によりCeの価数がどのように変化するかを調べるために、Ti以外の化学組成は同様で、Tiを含まない試験片を作製し、同試験片中のCeの価数についても測定を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

表1にはXANES分析に供した試験片の一覧を示している。CeO₂_ref、CeAl₃_refは標準試料で、購入した酸化物粉末をBNと希釈混合して、約1mm厚さのペレット状に圧粉した試験片である。CeEX100ETは、過剰酸素濃度を1.0wt. %まで高めた試料で、MA後、スパークプラズマ焼結(SPS)したバルク試料片である。NoTiはCeEX100ETからTiを除いたバルク状試験片である。MA96ASは96時間MA処理後の粉末試料、MA96SPはMA96ASをSPS焼結したバルク試料、MA08ASとMA08SPはそれぞれ8時間MA処理後の粉末試料、SPS焼結したバルク試料である。Ce-ODS2はMA96AS、MA96SP、MA08AS、MA08SPと同様な化学成分であるが、SPS焼結ではなく工業的手法である熱間押出を1150°Cで行った押出棒試料である。

XANES測定はSAGA-LSのBL15においてCe-L3吸収端で実施した。なお、検出法は標準試料については透過法(TR)を用いて、分析試料では蛍光法を用いた。蛍光法では検出器としてSDDを用いた。

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 (Iffit は1.2.11c)で行った。

表1 XANES測定に供した試験片の一覧

試験片番号	化合物もしくは化学成分(wt. %)	試料作製方法	形状	検出方法
CeO ₂ _ref	CeO ₂	BNと混合希釈、圧粉	ペレット	TR
CeAl ₃ _ref	CeAl ₃	BNと混合希釈、圧粉	ペレット	TR
CeEX100ET	Fe-12Cr-6.3Al-0.5Ti-0.7CeO ₂ -1.0Ex. 0	MA後、SPS	板状	FL
NoTi	Fe-12Cr-6.3Al-0.7CeO ₂ -1.0Ex. 0	MA後、SPS	板状	FL
MA96AS	Fe-12Cr-6.3Al-0.5Ti-0.7CeO ₂ -0.2Ex. 0	MA後、BNと混合希釈、圧粉	ペレット	FL
MA96SP	Fe-12Cr-6.3Al-0.5Ti-0.7CeO ₂ -0.2Ex. 0	MA後、SPS	板状	FL
MA08AS	Fe-12Cr-6.3Al-0.5Ti-0.7CeO ₂ -0.2Ex. 0	MA後、BNと混合希釈、圧粉	ペレット	FL
MA08SP	Fe-12Cr-6.3Al-0.5Ti-0.7CeO ₂ -0.2Ex. 0	MA後、SPS	板状	FL
Ce-ODS2	Fe-11.9Cr-6.2Al-0.49Ti-0.71CeO ₂ -0.2Ex. 0	MA後、熱間押出	板状	FL

4. 実験結果と考察

標準試料の規格化後のCe-L3吸収端でのXANESスペクトルを図1に示している。価数が異なるにも関わらず、4価であるCeO₂と3価であるCeAlO₃で同様なXANESスペクトルが得られている。後日、CeAlO₃粉末のXRD分析を行ったところ、CeO₂であったと同定された。現在、原因究明中であるが、CeAlO₃粉末を入手後、再測定する予定である。

分析試料のXANESスペクトルの比較を図2に示している。図中には比較のため、CeO₂標準試料のXANESスペクトルも示している。まず、大きな特徴として、以下が挙げられる。

- (1) いずれの分析試料でもCeの価数は3価と思われる。
- (2) MA時間による差は見られない
- (3) SPS焼結によりXANESスペクトルの形状が少し変化するものの価数は変化しない
- (4) Tiを含まない場合にはXANESスペクトルが異なる

まず、(1)についてであるが、文献2で報告されているCe₂O₃のCe-L3におけるXANESスペクトルと本試験で得られた分析試料のXANESスペクトル(ただし、NoTiは除く)を比較すると、ほぼ同様なスペクトル位置、形状であり、かつ本試験で測定したCeO₂のXANESスペクトルとは明確に異なるスペクトル位置、形状であることから、分析試料中のCeは3価で存在していると推測される。ただし、単体の酸化物であるのか、Al等との複合酸化物かについては、標準となる試験片の測定ができていないため不明であり、今後、TEM観察等も併用して明らかにしていく予定である。

(2)については、MA08ASとMA96AS、MA08SPとMA96SPで同一のXANESスペクトルが得られており、MA開始後すぐに(少なくとも開始後8時間以内に)Ceは3価として合金中に存在していることが分かる。

(3)については、MA08ASとMA08SP、MA96ASとMA96SPで5720 eV近傍のピーク位置がほと

んど変化していないこと、また、5720 eV~5750 eVにおける振幅が SPS 焼結後は少し小さくなっていることからの推測である。SPS 焼結後により振幅が大きくなる理由については明確にはないが、例えば焼結により結晶性が向上した等、格子ひずみが解消するためではないかと推測している。なお、Ce-ODS2 は 96 時間の MA 後に、SPS 焼結ではなく熱間押出による焼結を行った試料であるが、MA96SP と同一の XANES スペクトルであることから、焼結方法による差は生じないことが明らかとなった。

(4)については、5720 eV 近傍のピークの形状が Ti を約 0.5 wt.%含む他の分析試料と明らかに異なっていることからの推察である。Ti を添加しない場合には、よりブロードになっており、かつ 1 つだったピークが 2 つのピークとなっている。今回の測定ではその理由を明らかにすることはできなかったが、Ti は不純物として含まれている炭素 (C) のゲッターとしての働きを持っていることから、Ce が何らかの炭化物を形成したためではないかと推測している。今後、Ce 炭化物標準試料を用いた XANES 分析と TEM 観察により、その理由を明確にしていく。

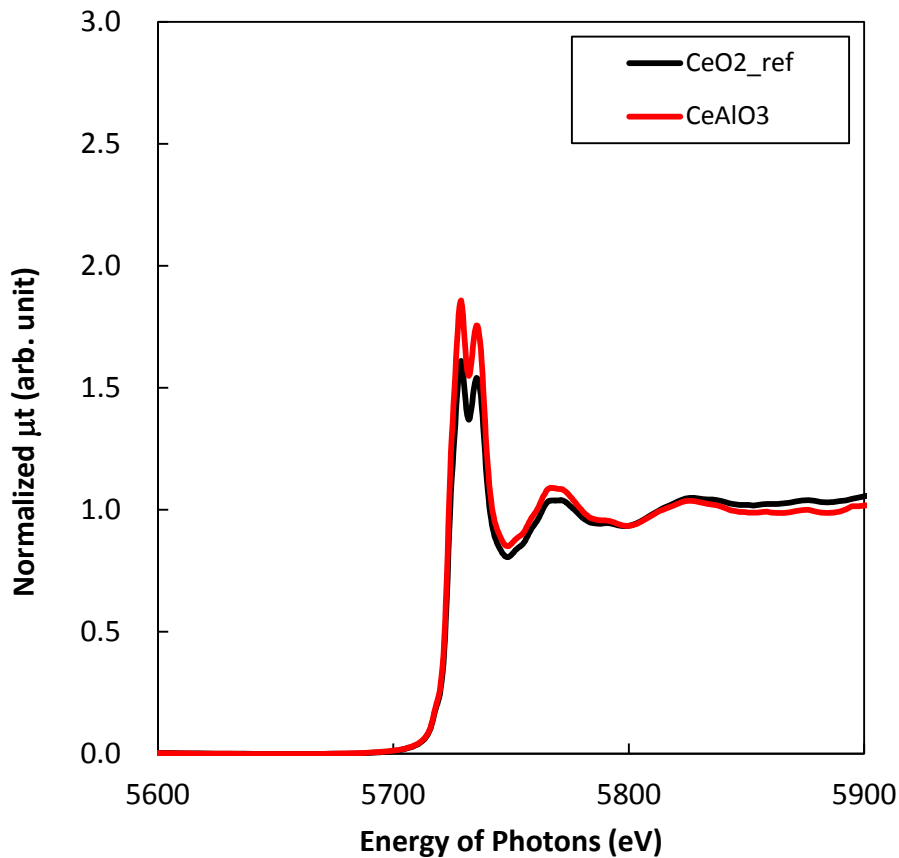


図 1 測定した XANES スペクトルの代表例

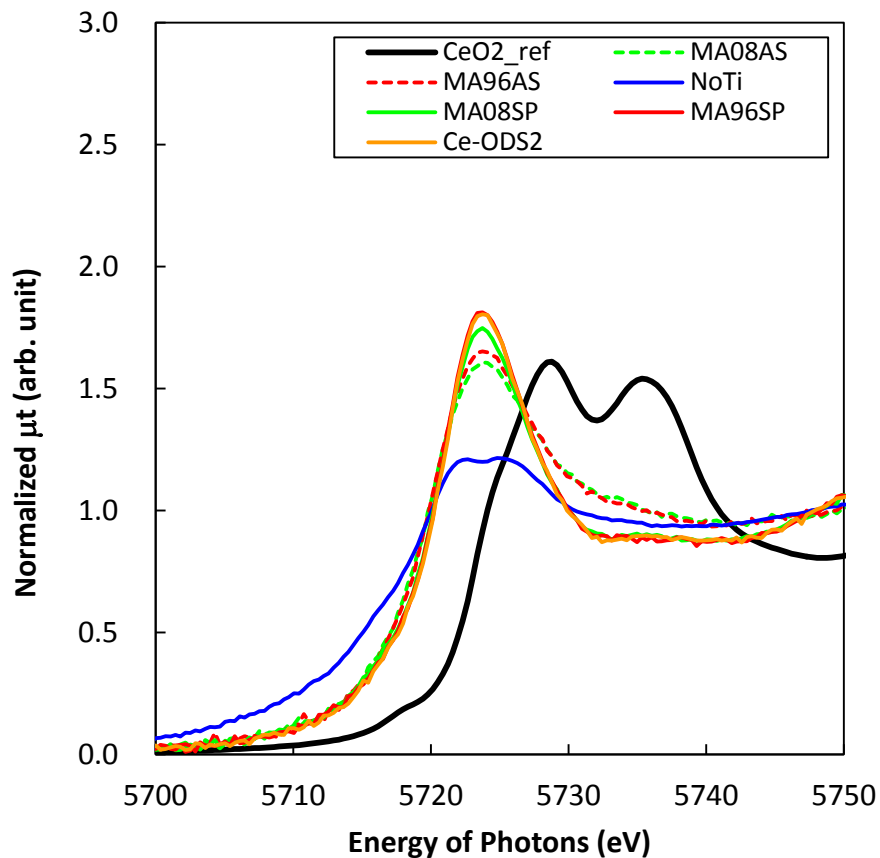


図 2 分析試料の XANES スペクトルの比較

5. 今後の課題

CeO₂を出発物質として MA 処理すると、MA のごく初期に 3 価に還元されてしまうこと、また過剰酸素濃度を 1.0wt.%まで高めても還元を押さえることが出来ないことが明らかとなった。これ以上の過剰酸素の添加は Al の酸化を引き起こすため、別の手段による還元抑制方法を検討する必要がある。

6. 参考文献

1. 坂本寛、鳥丸忠彦、鶴飼重治、皆藤威二、木村晃彦、林重成、「事故時燃料健全性確保のための ODS フェライト鋼被覆管の研究開発 (10) 軽水炉燃料被覆管への適用性評価」、日本原子力学会 2015 年秋の大会、I37
2. 岡本芳浩、塩飽秀啓、「イメージング XAFS による化学種マッピング解析」、Photon Factory Activity Report 2013 #31(2014) B/ BL-27B/2012G086

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

次回の測定結果を加えて、国際学会等で発表する予定である。

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

燃料被覆管、XAFS

9. 研究成果公開について

① 論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期：2017 年 9 月)