

(様式第4号)

## 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(Ⅱ) Depth profiling of chemical states and microscopic structure in oxide layer of Zr-based alloys (II)

坂本 寛<sup>(1)</sup> 橋爪 健一<sup>(2)</sup>  
Kan Sakamoto Kenichi Hashizume

<sup>(1)</sup>日本核燃料開発株式会社 <sup>(2)</sup>九州大学  
<sup>(1)</sup>Nippon Nuclear Fuel Development Co. Ltd., <sup>(2)</sup>Kyushu University

### 1. 概要

Zr-2.5Nb 酸化膜内でのニオブの化学状態深さ方向分布を、rf-GD スパッタリング法と転換電子収量法を用いた XANES 測定を組み合わせてより評価した。なお、今回は酸化膜深さ中央部での測定を行った。その結果ニオブは、水蒸気腐食で形成された酸化膜中央部では主に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中央部では主に+4 価以下の酸化された化学状態で存在することが明らかとなった。

#### (English)

The depth profiles of the chemical states of Nb in the oxide layers of Zr-2.5Nb alloy were measured by the combination of conversion electron yield-XAFS and rf-GD (radio-frequency glow discharge) sputtering. In the present study, the depth profiles were obtained around the middle depth of the oxide layer. The results showed that niobium existed as the metallic state in the middle of the oxide layer formed in steam. On the other hand, the oxidized states (+4 or less) were dominant chemical states in the middle of the oxide layer formed in LiOH solution.

### 2. 背景と研究目的：

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、高経済性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、ニオブなどを添加して使用されているが、現在までのところ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、腐食によりジルコニウム合金表面に生成する酸化膜の特性が耐食性を左右すると推測し、ジルコニウム合金酸化膜についての各種特性評価を継続的に行っている。添加元素により耐食性が大きく変化する事実から、特に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。昨年度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、Zr-Sn-Fe-Cr(Ni)系合金を用いて、詳細な添加元素（Fe、Cr）の化学状態の深さ方向分布分析を行った。

本試験では、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について、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。

### 3. 実験内容（試料、実験方法の説明）

表1には試験に供した試験片をまとめている。Zr-2.5Nb-ref は、腐食前の板状合金試験片である。2NU3、2NU6 は Zr-2.5Nb を 400℃の水蒸気中で 10 日間腐食して、厚さ約 1.6 μm の酸化膜が

形成された試験片である。2NU3GD1、2NU6GD3~6は2NU3もしくは2NU6の中央部(約φ10mm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料である。2NU56はZr-2.5Nbを290°Cの1N LiOH水溶液中で1日間腐食して、厚さ約2.0μmの酸化膜が形成された試験片であり、2NU56GD4~6は2NU56をrf-GDスパッタリングにより研削した試料である。

XANES測定はSAGA-LSのBL07で行った。なお、参照試料であるNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>以外の測定は全て転換電子収量法(CEY法)とした。

表1 測定試料の一覧

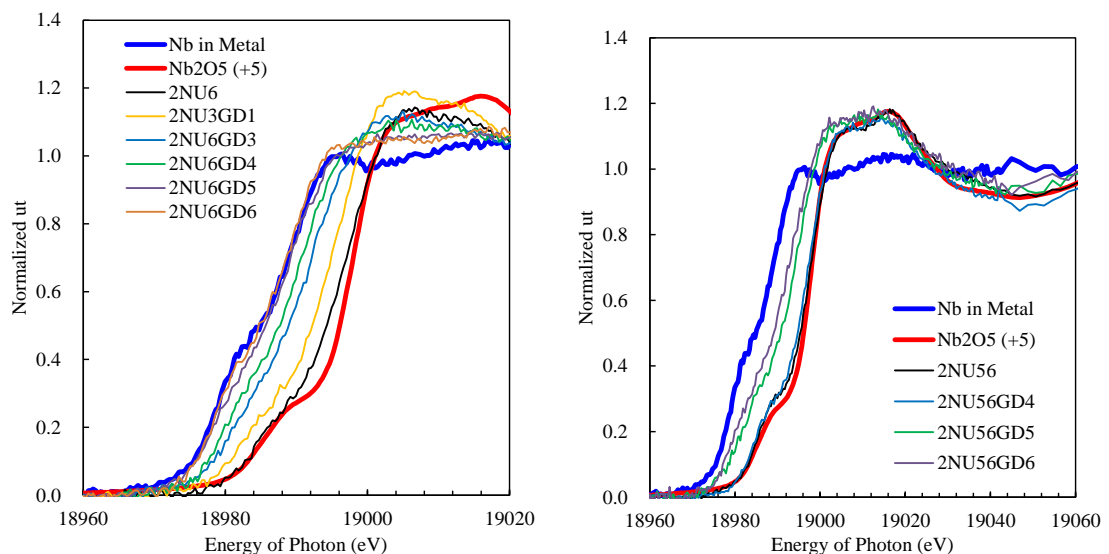
Alloy type	Sample name	Corrosion condition	Oxide thickness (μm)	rf-GD sputtering	Shape	Detection mode
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	No	Pellet	TR
	Zr-2.5Nb-ref	-	-	No	Plate	CEY
Zr-2.5Nb	2NU6	400C x 10d in H <sub>2</sub> O	1.60	No	Plate	CEY
	2NU3GD1		1.56	Yes	Plate	CEY
	2NU6GD3		1.20	Yes	Plate	CEY
	2NU6GD4		1.05	Yes	Plate	CEY
	2NU6GD5		0.85	Yes	Plate	CEY
	2NU6GD6		0.70	Yes	Plate	CEY
	2NU56	290C x 1d in 1N LiOHaq.	2.00	No	Plate	CEY
	2NU56GD4		1.28	Yes	Plate	CEY
	2NU56GD5		0.90	Yes	Plate	CEY
	2NU56GD6		0.73	Yes	Plate	CEY

TR: Transmission mode, 透過法

CEY: Conversion electron yield mode, 転換電子収量法

#### 4. 実験結果と考察

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 (Iffeffit 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2に示している。



2NU3、2NU6 (水蒸気腐食)

2NU56 (LiOH水溶液腐食)

図2 規格化後のXANESスペクトル(Nb-K吸収端)

図2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。

水蒸気腐食の場合、酸化膜の深さ方向中央部では金属状態と類似した XANES スペクトルであることから、深さ方向中央部ではニオブは主に金属状態で存在すると考えられる。一方、LiOH 水溶液での腐食の場合、金属状態と参照試料  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  との中間的な吸収端位置、XANES スペクトル形状であることから+4 価以下の酸化状態が支配的な化学状態と考えられる。

#### 5. 今後の課題：

より金属/酸化膜界面に近い位置での測定を実施して酸化膜全体での化学状態分布を評価し、添加元素の酸化機構を考察する。

#### 6. 論文発表状況・特許状況

現在は本成果による論文発表、特許取得は行われていない。

#### 7. 参考文献

2010 年度県有ビームライン長期利用課題「ジルコニウム合金酸化膜内での添加元素化学状態の深さ方向分布分析」

#### 8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

##### ・軽水炉燃料被覆管

軽水を冷却、中性子減速に用いる原子炉で、燃料であるウラン酸化物ペレットを収納する金属管。燃料被覆管には、中性子吸収が少なく、軽水による腐食に対する耐性が高いジルコニウム合金が用いられている。

##### ・ジルコニウム合金の耐食性

原子炉内では、高温、高圧の冷却水により、燃料被覆管であるジルコニウム合金は酸化され、酸化反応により発生する水素の一部を合金内に吸収する。このような酸化（腐食）、水素吸収に対する耐性を耐食性と呼び、合金性能の中でも特に重要な物性である。