

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

坂本 寛⁽¹⁾ 橋爪 健一⁽²⁾
Kan Sakamoto Kenichi Hashizume

⁽¹⁾日本核燃料開発株式会社 ⁽²⁾九州大学
⁽¹⁾Nippon Nuclear Fuel Development Co. Ltd., ⁽²⁾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 測定の組み合わせにより評価した。その結果ニオブは、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まで存在でき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 oxide layer formed in steam, the valence of niobium decreased with leaving from the oxide surface to oxide/metal boundary; +5 at the surface, +3 or +2 from beneath the surface to mid-depth and 0(metallic state) near oxide/metal boundary. In the oxide layer formed in LiOH-containing water, as similar to that formed in steam, the valence of niobium decreased with leaving from the oxide surface but the highest valence (+5) could exist from the surface to the mid-depth of the oxide layer.

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°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である。2NU3GD1、2NU6GD3~8 は 2NU3 もしくは 2NU6 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 2.0 μm の酸化膜が形成された試験片であり、2NU56GD4~8 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 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。

表1 測定試料の一覧

Alloy type	Sample name	Corrosion condition	Oxide thickness (um)	rf-GD sputtering	Shape	Detection mode
	NbO	-	-	No	Pellet	TR
	Nb ₂ O ₃	-	-	No	Pellet	TR
	NbO ₂	-	-	No	Pellet	TR
	Nb ₂ O ₅	-	-	No	Pellet	TR
	Zr-2.5Nb-ref	-	-	No	Plate	CEY
Zr-2.5Nb	2NU6	400C x 10d in H ₂ 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
	2NU6GD7		0.46	Yes	Plate	CEY
	2NU6GD8		0.28	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
	2NU56GD7		0.51	Yes	Plate	CEY
	2NU56GD8		0.33	Yes	Plate	CEY

*: Measured in the present study

** : Measured in the previous study

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 1 に示している。

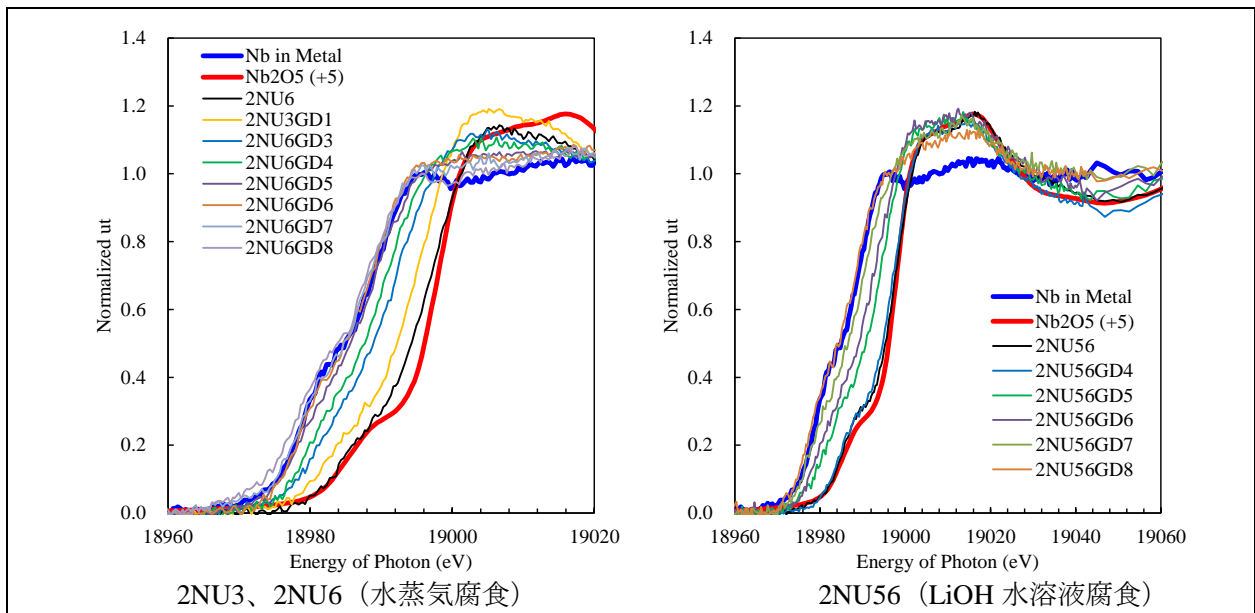


図1 規格化後の XANES スペクトル (Nb-K 吸収端)

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。

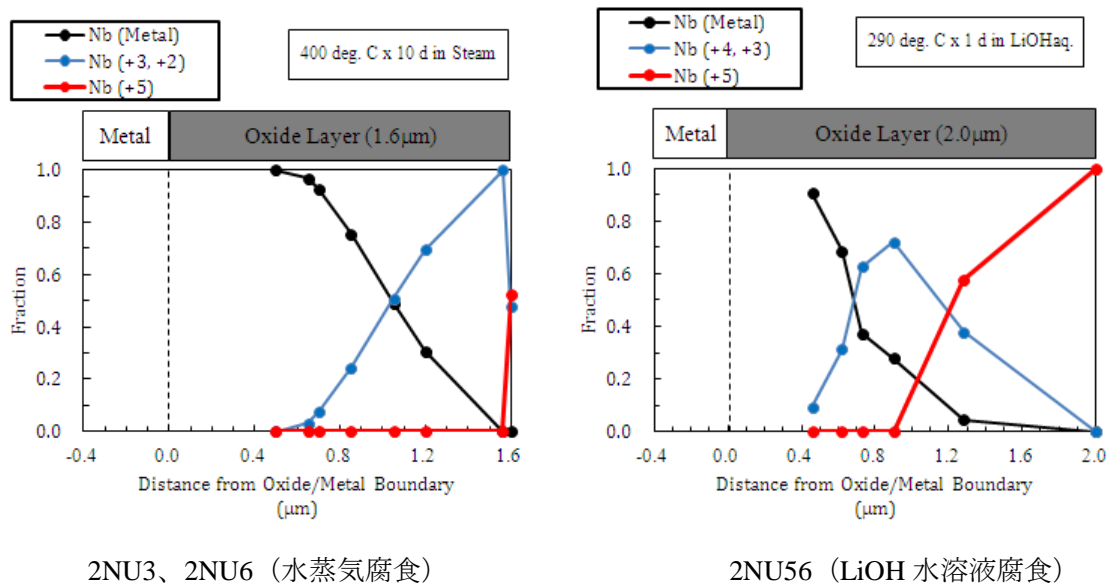


図2 評価された化学状態深さ方向分布

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。

5. 今後の課題：

本試験では腐食遷移前の酸化膜を用いた。腐食遷移後では酸化膜特性が変化することが知られていることから、腐食遷移による化学状態深さ方向分布の変化を調べる。

6. 論文発表状況・特許状況

・坂本寛、宇根勝己、橋爪健一、青見雅樹、「Zr-Nb 合金酸化膜中のニオブの化学状態の深さ方向分布」、日本原子力学会「2012年春の年会」（2012年3月19～21日、福井大学 文京キャンパス）、L45（口頭発表および要旨）

・K. Sakamoto, K. Une, M. Aomi, K. Hashizume, “Oxidation behavior of niobium in oxide layer of zirconium-niobium alloys”, Proceedings of TopFuel2012, Manchester, UK, September 2-6, 2012 (To be published)

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。