

(様式第5号)

燃料被覆管の腐食遷移と照射損傷にともなう 酸化膜の化学状態及び応力分布変化

Changes of chemical states of alloying elements and stress distribution in oxide layer by transition of corrosion kinetics and irradiation damage of fuel claddings

坂本 寛¹、橋爪 健一²、大塚 哲平²、伊藤 篤史²
渡辺 久之³、西山 真巧³

Kan SAKAMOTO, Kenichi HASHIZUME, Teppei OTSUKA, Atsushi ITO
Hisanori WATANABE, Masayoshi NISHIYAMA

1：日本核燃料開発㈱、2：九州大学、3：京都大学

1: Nippon Nuclear Fuel Development, 2: Kyushu University, 3: Kyoto University

1. 概要

燃料被覆管の酸化膜成長にともなう添加元素の化学状態変化を調べるため、異なる酸化膜厚中の添加元素の化学状態深さ方向分布を XAFS により調べた。本試験では表面から 3/4 程度までの深さまで測定を行った。その結果、酸化膜中央部では酸化膜厚さに関係なく添加元素の多くが金属状態で存在することが分かった。また、酸化膜内の応力状態及び結晶構造に与える照射損傷の影響を調べるため、照射量を変化させたイオン照射により照射欠陥を導入した試料を用いて XRD 測定を行った。その結果、照射量が増大すると酸化膜内の応力が緩和されることが分かった。

(English)

To examine the change of chemical state of alloying elements in the oxide layer of fuel claddings, the samples having different oxide thickness were subjected to the XAFS measurements. In the present study, the XAFS measurements were performed from the top-surface to near the oxide/metal boundary. The measurements revealed that the alloying elements (Fe and Nb) were mainly in metallic state. The XRD measurements were also conducted to examine the effect of irradiation damage by using the samples that were subjected to a different irradiation dose. The XRD measurements indicated that the compressive stress in the oxide layer was relaxed with the irradiation dose.

2. 背景と目的

福島第一原子力発電所の事故を契機に原子力技術の根本的な安全性の向上が必要となった。特に福島第一原子力発電所の事故では、炉心溶融にともない発生する水素（主な水素発生源は炉内のジルコニウム材、鉄系材、 B_4C 制御棒材）により起こった水素爆発が環境への放射性物質の放出、及び廃炉作業の困難化を招いた。これらの根本的な解決には、通常運転時を含めて、水素耐性に優れた材料を開発することが必須である。特に沸騰水型原子炉の炉心ではジルコニウム合金が炉心材料の主要構成材となっており、このジルコニウム合金の水素耐性を向上する必要がある。

ジルコニウム合金の腐食酸化は時間に対して 1/3 乗則で比較的良く表すことができるが、一定の酸化膜厚になると腐食速度が速くなる腐食遷移と呼ばれる現象が起こる。代表的なジルコニウム合金では、この腐食遷移は概ね 2~3 μm の厚さに酸化膜が成長した時点で起こることが知られている。水素吸収特性の観点からもこの腐食遷移は重要な意味を持ち、腐食遷移後には水素の吸収率（ジルコニウムの酸化にともない発生する水素がジルコニウムに吸収される割合）が大幅に増加する。そのため、この腐食遷移にともなう水素吸収率の変化がどのような機構で起こっているのかを解き明かすことが、水素耐性の高い被覆管材料の開発に結び付くものと期待される。また、原子炉材料特有の問題として、中性子照射による照射損傷が腐食特性に影響を与えることが知られている。現在までに種々のモデルが提案されているが、未だ解明に至っておらず、依然として基礎的研究が望まれている。特に

水素吸収を支配する酸化膜内での照射損傷の影響については研究例がほとんどなく、その解明が待たれている。

これらの事から、本研究では腐食遷移前後において水素吸収特性を律速している表面酸化膜の特性変化を調べ、どのような機構で腐食遷移による水素吸収率の増加が起こるのかを明らかにすることを目的とした。本試験では水素吸収特性に強い影響を与える酸化膜中の添加元素の状態変化を調べるため、極低エネルギーでのスパッタリング（具体的には、高周波グロー放電分光分析装置（rf-GDOES））と表面敏感 XAFS 法（具体的には転換電子収量法（CEY））を組み合わせ、深さ方向分解能が非常に高い XAFS 測定を実施した。一方、照射損傷の影響については、照射損傷により酸化膜内の水素の挙動が大きな影響を与えることが本研究グループにより明らかとなったが、その機構については未だ解明されていない。ただし、照射損傷を与えた酸化膜を用いた種々の特性評価試験の結果、照射損傷により非保護層の一部が保護層に変質することで拡散が抑制されること、またこの変質には照射損傷により誘起される酸化膜内の圧縮応力の変化が影響している可能性が指摘された。本課題では、中性子照射を行った試料を貴施設では使用できないため、中性子照射を模擬した種々の条件においてイオン照射で酸化膜に照射損傷を導入した試料を用いて、酸化膜内の圧縮応力を XRD により測定し、水素の拡散挙動と圧縮応力との関係を調べることを目的とする。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）¹⁾⁻⁴⁾

3. 1 XANES試験

試験には、沸騰水型原子炉で一般的に用いられているジルカロイ-2（Zry-2）の水素吸収耐性を高めたGNF-Ziron（Zr-1.46Sn-0.26Fe-0.10Cr-0.05Ni）及び異なる添加元素を加えたZr合金であるZr-2.5Nbを用いた。表1に示すように、360℃の水中で40日（GZU51）、130日（GZU52、2NU52）もしくは190日（2NU55）腐食した板状試験片を用いた。なお、GZU51、GZU52、2NU52は腐食遷移前、2NU55は腐食遷移直後の酸化膜が表面に形成された試料である。また、それぞれの試料を所定の深さまでrf-GDOESによりスパッタリングして研削したものには、試験片名末尾にGDを付与している。なお、参照試料としては酸化した鉄、クロム、ニオブの粉末及び未腐食GNF-Ziron、Zr-2.5Nbを用いた。

XAFS測定はSAGA-LSのBL11(GNZ-Ziron)、BL07(Zr-2.5Nb)で実施した。測定はCr-K、Fe-K、Nb-K吸収端で実施した。図1にはCEYを用いた測定時の試料及び装置配置を示している。スパッタリングにより研削した試料では、スパッタリング部（約10mmφ、7mmφ、4mmφのいずれか）を識別するためポリイミドテープによるマスキングを行った。

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 (Ifeffit は1.2.11c)で行った。

表1 試験片の一覧

BL11									
Alloy type	Sample name	Corrosion condition	Oxide thickness (μm)	rf-GD sputtering	Sputtering time (s)	Shape	Detection mode	FIB/STEM observatio	
-	Fe0	-	-	No	-	Pellet	TR	-	**
-	Fe ₂ O ₃	-	-	No	-	Pellet	TR	-	*, **
-	Fe ₃ O ₄	-	-	No	-	Pellet	TR	-	**
-	Fe ₂ O ₃	-	-	No	-	Pellet	TR	-	**
-	Cr ₂ O ₃	-	-	No	-	Pellet	TR	-	*, **
	Ziron-ref	-	-	No	-	Plate	CEY	-	*, **
GNF-Ziron	GZU51	360C x 40d in H ₂ O	1.60	No	0	Plate	CEY	-	**
	GZU51GD2		1.36	Yes	150	Plate	CEY	Yes	**
	GZU51GD1		1.11	Yes	300	Plate	CEY	Yes	**
	GZU51GD3		0.87	Yes	450	Plate	CEY	Yes	*
	GZU51GD4		0.63	Yes	600	Plate	CEY	Yes	*
	GZU52	360C x 130d in H ₂ O	2.50	No	0	Plate	CEY	-	**
	GZU52GD2		2.01	Yes	300	Plate	CEY	Yes	**
	GZU52GD3		1.77	Yes	450	Plate	CEY	Yes	*
	GZU52GD1		1.53	Yes	600	Plate	CEY	Yes	**
	GZU52GD4		1.04	Yes	900	Plate	CEY	Yes	*

*: 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

BL07

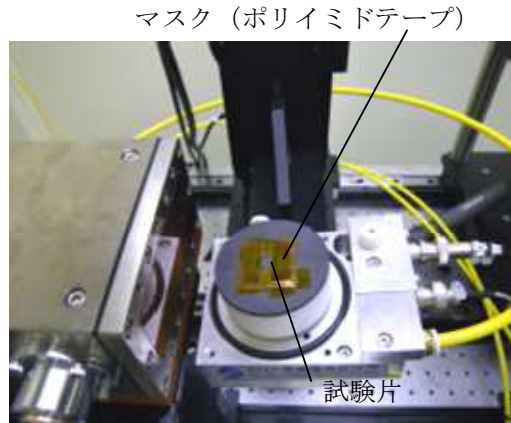
Alloy type	Sample name	Corrosion condition	Oxide thickness (μm)	rf-GD sputtering	Sputtering time (s)	Shape	Detection mode	FIB/STEM observatio
	Nb0	-	-	No	-	Pellet	TR	- **
	Nb ₂ O ₃	-	-	No	-	Pellet	TR	- **
	NbO ₂	-	-	No	-	Pellet	TR	- **
	Nb ₂ O ₅	-	-	No	-	Pellet	TR	- **, **
Zr-2.5Nb	Zr-2.5Nb-ref	-	-	No	-	Plate	CEY	- **, **
	2NU52		2.5	No	-	Plate	CEY	- *
	2NU52GD5		TBD	Yes	50	Plate	CEY	- *
	2NU52GD1	360C x 130d	TBD	Yes	100	Plate	CEY	- *
	2NU52GD2	in H ₂ O	TBD	Yes	200	Plate	CEY	- *
	2NU52GD3		TBD	Yes	300	Plate	CEY	- *
	2NU52GD4		TBD	Yes	450	Plate	CEY	- *
	2NU55		3.2	No	-	Plate	CEY	- *
	2NU55GD1	360C x 190d	TBD	Yes	50	Plate	CEY	- *
	2NU55GD2	in H ₂ O	TBD	Yes	200	Plate	CEY	- *
	2NU55GD3		TBD	Yes	500	Plate	CEY	- *
	2NU55GD4		TBD	Yes	1000	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



板状試験片設置例
(試料サイズが比較的小さな場合)

図 1

3. 2 XRD試験

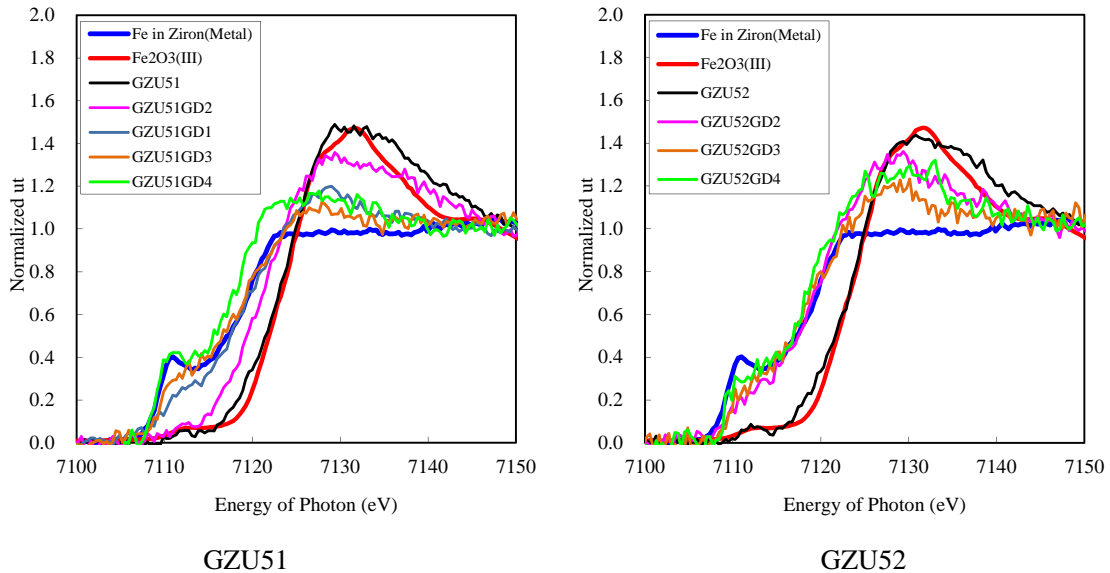
試験には GNF-Ziron を 400°C の水蒸気雰囲気中で腐食し、表面に約 2 μm の酸化膜を形成した試験片を用いた。これら試験片の一部分にイオン照射により室温で最大 1.5dpa の照射損傷を与えた。XRD 測定は X 線エネルギー 8.0keV、角度ステップは 0.05° の条件で実施した。XRD 測定では、の正方晶 ZrO₂ の応力を求めること、また、単斜晶 ZrO₂ と正方晶 ZrO₂ の相対的な体積比を求めることを目的とした。正方晶 ZrO₂ の応力を求める試験では、正方晶の(101)面の回折角度 2 θ の試料の傾き角度 ϕ 依存性を測定した。なお、試料を水平に置いた状態が $\phi=0^\circ$ である。2 θ の範囲は 29.4° ~ 32.7°、 ϕ の範囲は 0° ~ 70° とした。一方、単斜晶 ZrO₂ と正方晶 ZrO₂ の相対的な体積比を求めることを目的とした試験では、単斜晶(-111)面と正方晶の(101)面の回折強度を測定した。入射 X 線の強度が一定ではないため、ピークの強さの絶対値ではなく、2つのピークの強さの比で評価する方法とした。2 θ の範囲は 27° ~ 32° とし、 $\phi=0^\circ$ で測定した。

4. 実験結果と考察

4. 1 実験結果と考察 (XANES 測定)

図 2 には規格化後の Fe-K、Nb-K 吸収端での XANES スペクトルを示している。Cr-K 吸収端における測定はいくつかの試験片で有意なスペクトルを得ることができなかったため、次の測定において再度測定を試みる事となった。そのため、図 2 には Cr-K 吸収端の測定結果を示していない。

今回の GNF-Ziron を用いた測定では表面から約 1/2 よりも深い位置まで測定を行ったが、その結果、酸化膜深さ方向中央部近傍では金属状態が支配的な化学状態であり、金属/酸化膜界面よりも深い位置においてはその傾向がより強く示された。一方、Zr-2.5Nb 合金についてはスパッタリング深さの計測が終わっていないため、相対的な深さでの比較であるが、2NU52（腐食遷移前）の場合には 200s 以上のスパッタリングで+5 よりも低価数のニオブの割合が顕著に増大している。一方、2NU55（腐食遷移直後）では、500s 以上で同様な傾向が見られた。今後、スパッタリング試料の断面観察（FIB による試料取得後、STEM で観察）を行い、深さ方向との対応を行っていく。



Fe-K 吸収端

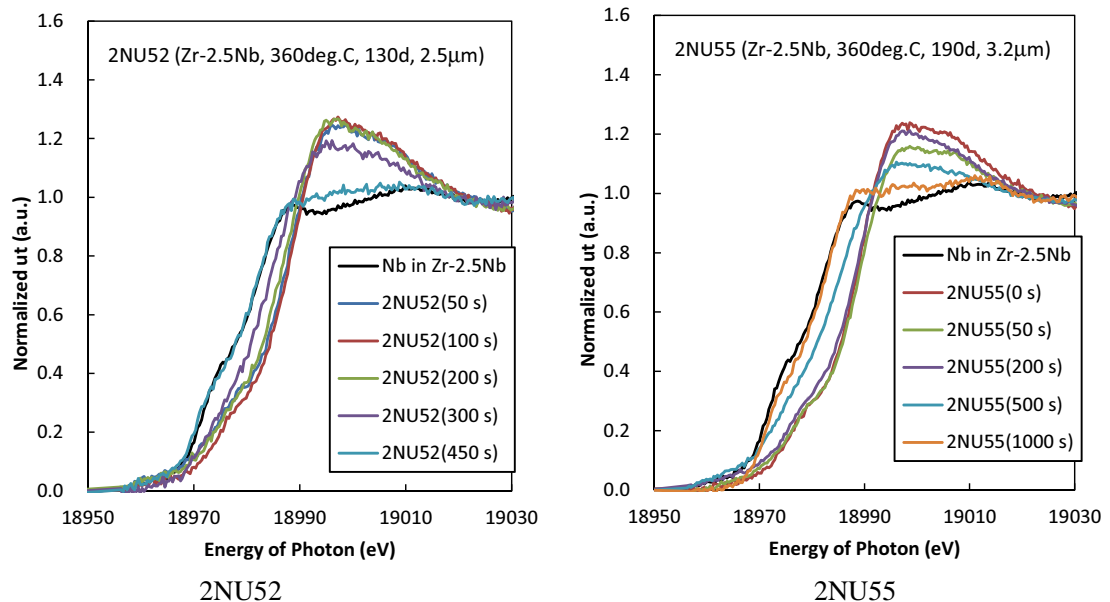


図2 規格化後の XANES スペクトル

4. 2 実験結果と考察 (XRD 測定)

単斜晶の(-111)面と正方晶の(101)面を測定した。得られたピークの例を図3に示す。正方晶(101)面については、 ϕ が大きくなると単斜晶の(111)面や金属の(100)面と重なったピークとして検出された。図3に例示した XRD 測定結果で明らかのように、正方晶 ZrO_2 の(101)面のピークは3つのピークが重なっていたため、ゴニオメーターの制御 PC 付属の解析ソフト PDXL を用いて分離した。 2θ を $\sin^2 \phi$ に対してプロットした時の傾きから応力が求め、イオン照射量と応力の関係にまとめたものを図4に示しているが、照射によって酸化膜中の圧縮応力が緩和される傾向が示された。一方、単斜晶 ZrO_2

と正方晶 ZrO_2 の相対的な体積比を求めることを目的とした試験の結果を図 5 に示しているが、同結果では有意な傾向が見られなかった。

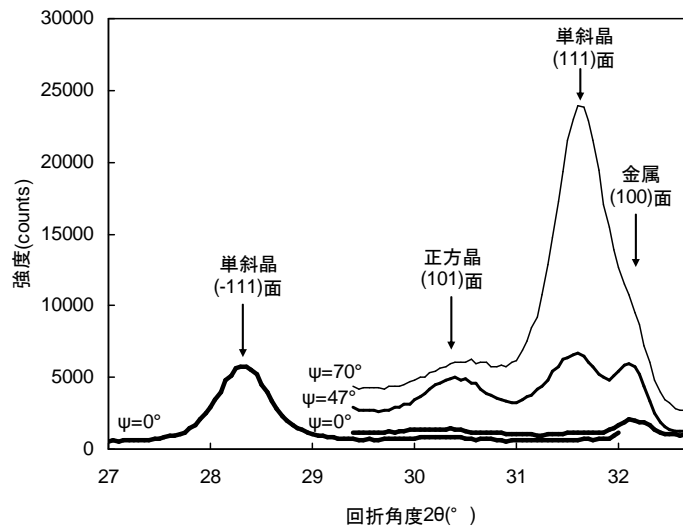


図 3 得られた回折ピーク

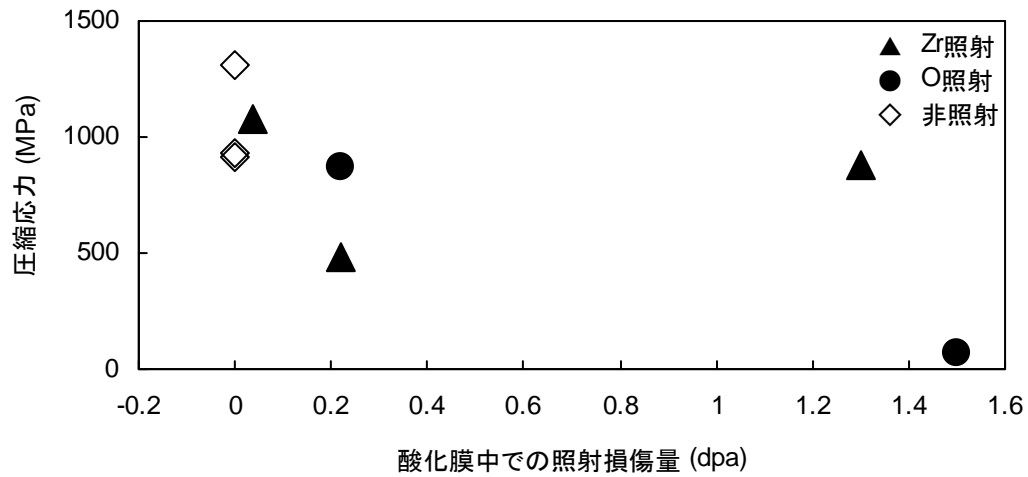


図 4 正方晶 ZrO_2 の応力とイオン照射量の関係

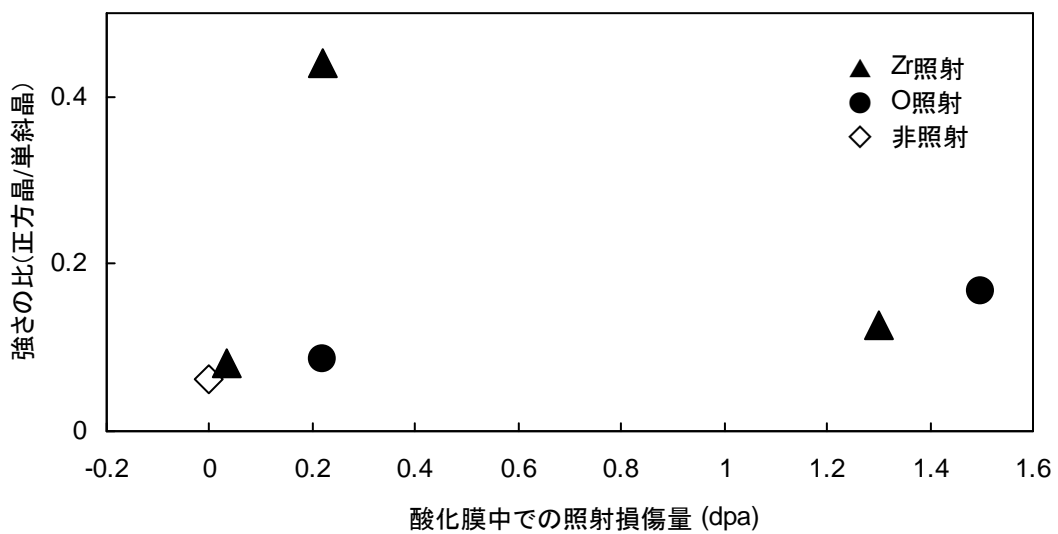


図 5 単斜晶と正方晶のピークの強さの比とイオン照射量の関係

5. 今後の課題

本試験では一部の測定で有意なスペクトルを得ることができなかった。また、現状では限られた酸

化膜厚のみでの測定であるので、より厚い酸化膜を用いた試験を追加することで、添加元素の変化についてより一般的な傾向を調べていきたい。一方、照射欠陥の影響については、本 XRD 測定を参考として、より水素の拡散挙動に近い測定方法を用いた追加試験を実施し、その機構を考察していく。

6. 参考文献

1. K. Sakamoto, K. Une, M. Aomi, "Chemical state of alloying elements in oxide layer of Zr-based alloys", Proceedings of 2010 LWR Fuel Performance/TopFuel/WRFPM Orlando, Florida, USA, September 26-29, 2010, Paper 0013, p101-106
2. K. Sakamoto, K. Une, M. Aomi, K. Hashizume, "Depth profile of chemical states of alloying elements in oxide layer of Zr-based alloys", Progress in Nuclear Energy, 57 (2012) 101-105
3. K. Sakamoto, K. Une, M. Aomi, K. Hashizume, "Oxidation behavior of niobium in oxide layer of zirconium-niobium alloys", Proceedings of TopFuel 2012, Manchester, UK, Sept. 2-6, 2012, pp. 297-306.
4. K. Une, K. Sakamoto, J. Matsunaga, Y. Etoh, M. Aomi, I. Takagi, K. Sawada, H. Watanabe, "Controlling factors in hydrogen absorption of zirconium alloys", Proceedings of TopFuel 2012, Manchester, UK, Sept. 2-6, 2012, pp. 330-340.

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)

従来までの取り組みについては参考文献にまとめられている。また、本課題の成果については、追加試験データを取得後、速やかに論文化する予定である。

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、XRD

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2014年9月)