

(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、大野 直子²
Kan SAKAMOTO, Naoko Oono

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 酸化物の価数制御に合金中の過剰酸素濃度制御が有効であると考え、過剰酸素濃度を 0.05、0.08、0.14、0.18 wt.% に調整したメカニカルアロイング後粉末およびそれらをスパークプラズマ焼結したバルク試料を用いて Ce の価数評価を行った。その結果、今回の過剰酸素濃度範囲では、いずれの試料においても Ce は 3 価であると推測された。

(English)

The chemical states of Ce in Ce-oxide dispersion strengthened FeCrAl alloy was measured to examine the dependency on the excessive oxygen concentration using MA (mechanical alloyed) powders and SPS (spark plasma sintered) samples with varying the excessive oxygen concentration of 0.05 – 0.18 wt.%. The measurements revealed that valence value of Ce was +3 in the range of excessive oxygen concentration examined in the present study.

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いる。今回の測定では、過剰酸素濃度を0.05、0.08、0.14、0.18 wt.%に調整したメカニカルアロイング後粉末およびそれらをスパークプラズマ焼結したバルク試料を用いてCeの価数評価をXANES法により評価する。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Fe-11Cr-5Al-0.5Ti-0.05Ceの過剰酸素濃度を0.05、0.08、0.14、0.18 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た。なお、XANES測定はSAGA-LSのBL15においてCe-L3吸収端で実施した。なお、検出法にはCEYを採用したが一部蛍光法で実施した。Ce価数を調べるための標準試料として、FeCe合金、Ce金属、 CeO_2 粉末を

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 (Ifeffit は1.2.11c)で行った。

4. 実験結果と考察

規格化後の Ce-L3 吸収端での XANES スペクトルの代表例を図 1 に示している。図中には過剰酸素濃度が最も高い場合と、低い場合での結果を示しているが、MA 粉末、SPS 試料ともに価数はすべて同じであり、4 価ではないことがわかる。今回は 3 価の標準試料を用いた測定を行っていないが、報告値²から判断すると 3 価であると考えられる。すなわち、今回変化させた過剰酸素範囲では Ce の価数は 4 価としては存在することはないことを意味しており、より高い過剰酸素濃度が必要であると思われる。今回、過剰酸素濃度を 0.18wt.%まで高めたにも関わらず Ce の価数を上げることができなかったのは、他の金属元素の酸化が優先して起こってしまったためと思われる。これらの評価には高空間分解能を有した TEM による観察および EDS、結晶構造解析が必要であり、今後の課題である。

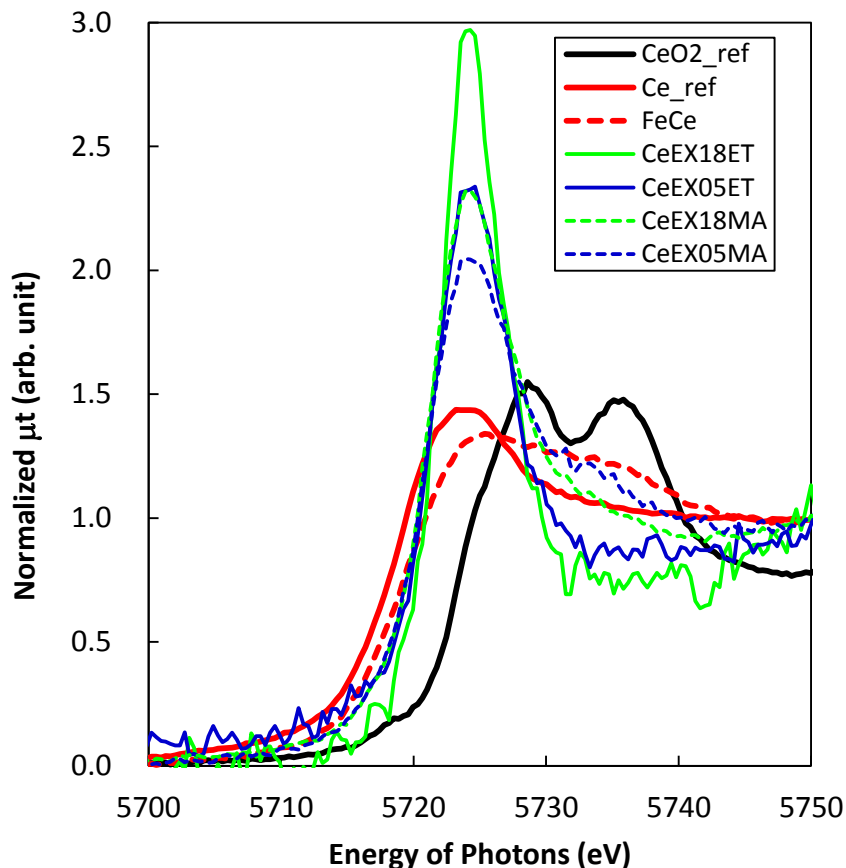


図 1 測定した XANES スペクトルの比較

5. 今後の課題

今回変化させた過剰酸素濃度範囲では Ce の価数を変化させることができなかった。そのため、次の測定ではより過剰酸素濃度を高めた試料を作製し、Ce が 4 価になるために必要なしきい過剰酸素濃度を明確にする。また、今回測定ができなかった Ce_2O_3 の測定を行い、価数分析ができるように準備を行う。

6. 参考文献

1. 坂本寛、鳥丸忠彦、鶴飼重治、回答威二、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)

今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: 2016年9月)