

(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 0.05~0.60 wt.% に調整したスパークプラズマ焼結で作製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 SPS (spark plasma sintered) samples with varying the excessive oxygen concentration of 0.05 – 0.60 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、0.08、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、前回測定した試料も含めて、より高い過剰酸素濃度を含む試料を作製し、過剰酸素濃度が 0.05~0.60 wt.% の範囲において Ce 酸化物の価数が制御できるのかを検証した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Fe-12Cr-6.3Al-0.5Ti-0.7CeO₂の過剰酸素濃度を0.05、0.08、0.14、0.18、0.40、0.60 wt.%に調整したメカニカルアロイング(MA)粉末を作製し、それらをスパークプラズマ焼結(SPS)したバルク試料を作製した。これらMA粉末、バルク試料のXANES測定を行うため、MA粉末はBN粉末で希釈混合して圧粉することでペレット状とした。バルク試料は、切断、研磨することで板状の試験片とした。XANES測定に供した試験片の一覧を表1に示している。

XANES測定はSAGA-LSのBL15においてCe-L3吸収端で実施した。なお、検出法には検出器としてSDDを用いた蛍光法で実施した。Ce価数を調べるための標準試料として、CeO₂粉末をBN粉末で希釈混合したペレット状試験片を用いた。

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。

表1 XANES測定に供した試験片の一覧

Sample ID	Ex.O (wt. %)	Sample shape	Remarks
CeO2_ref	-	Powder (with BN)	Reference
CeEX05ET	0.05	Plate	SPS
CeEX08ET	0.08	Plate	SPS
CeEX14ET	0.14	Plate	SPS
CeEX18ET	0.18	Plate	SPS
CeEX40ET	0.40	Plate	SPS
CeEX60ET	0.60	Plate	SPS
CeEX60MA	0.60	Powder (with BN)	MA powder

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CeEX60ETとCeEX60MAを前回測定した標準試料と比較した結果を示している。今回の測定では、Ce₂O₃の測定を試みたが、測定で得られたXANESスペクトルは報告された結果²とは異なり、CeO₂と同様なスペクトルであった。これは、不活性雰囲気としたグローブボックス内で試料調製を行ったものの、大気中では不安定なCe₂O₃が大気中で安定なCeO₂にまで酸化されてしまったためと考えられた。そのため、本試験ではCe₂O₃の標準スペクトルを得ることはできなかったが、報告されたCe₂O₃のXANESスペクトル²を併せて考えると、MA粉末、SPS試料ともに価数はすべて同じであり、3価であると考えられる。ただし、CeEX60MAとCeEX60ETでは、5730 eVより高エネルギー側において差が生じているが、これがどのような理由で出現したのかは現在のところは不明である。可能性としては、MA調整後は結晶の歪が大きかったものが、SPS処理されることで歪が緩和されたことが挙げられるが、本試験だけでは検証ができない。

図2には、CeEX60ETを含む、過剰酸素濃度を変化させたSPS試料のXANESスペクトルを比較している。最も過剰酸素濃度が低いCeEX05ETを除く他のスペクトルはほぼ一致しており、いずれもCeは3価で存在し、Ceの存在状態は過剰酸素濃度が0.14~0.60 wt.%の範囲ではほとんど変化しないことが明らかとなった。すなわち、本研究の目的であった過剰酸素濃度の調整によるCeの価数制御は、本試験で測定した過剰酸素濃度範囲では難しいことを示している。CeEX05ETでは、CeEX60MAに類似したXANESスペクトルが得られているが、前述の様にその理由は現在のところ明らかではない。試験では、図2に示した測定を終了した後にCeEX08ETの測定を実施したが、明らかにS/Nが向上する結果が得られた。その後、図2に示した測定に使用した試験片のいくつかを再度測定したが、CeEX08ETと同様にそれ以前の測定と比較して大幅にS/Nが向上する結果となった。それらの結果を図3に示している。なお、図中には、参考のため図2に示したCeEX60ETの結果を再度プロットしている。試験片番号の後に"-2"と記されている結果は、再度測定した試料である。図3に示されるように、大幅にS/Nが向上してはいるが、いずれもCeは3価で存在しており、CeEX08ET(-2)とCeEX60ET-2のスペクトルはほぼ一致しており、過剰酸素濃度が0.05~0.60 wt.%ではCeは3価で存在すること、また理由は明らかとはなっていないが、5730 eVより高エネルギー側において差が生じる過剰酸素濃度範囲は0.05~0.08 wt.%と総括された。

過剰酸素濃度を大幅に増加されてもCeが3価で安定して存在しているのは、他の金属元素でより酸化されやすいもの(例えば、TiやAl)が優先的に酸化されているか、もしくは複合酸化物を形成しているためと考えられる。これらについては、今後、高分解の微細組織観察を行うことで明らかにしていく予定である。

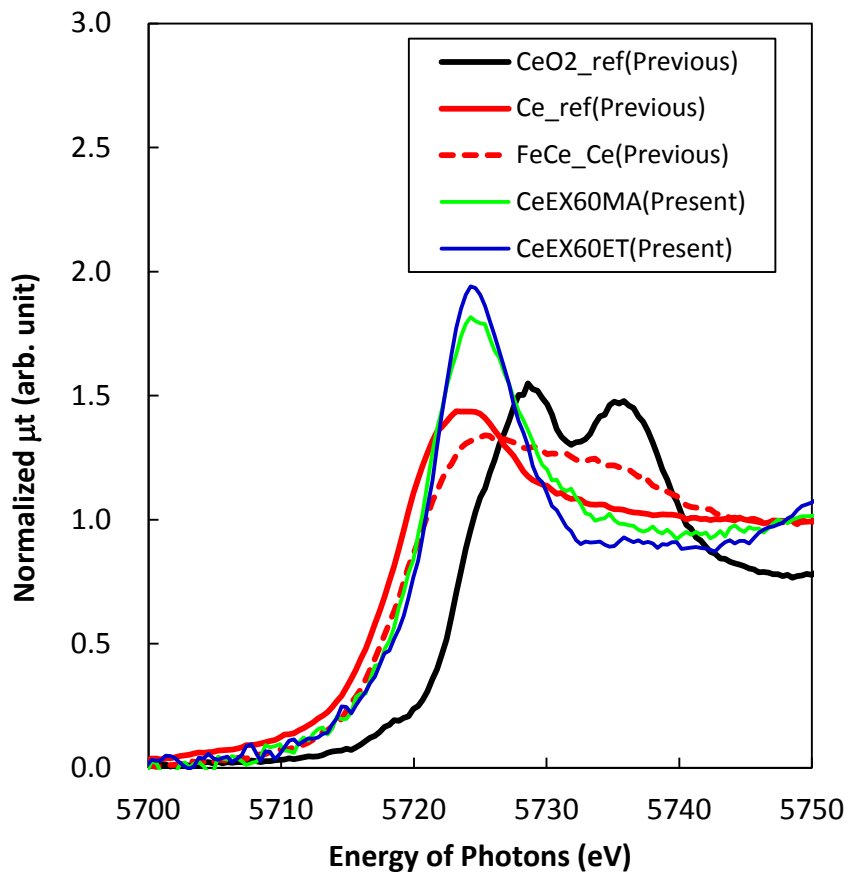


図 1 測定した XANES スペクトルの代表例

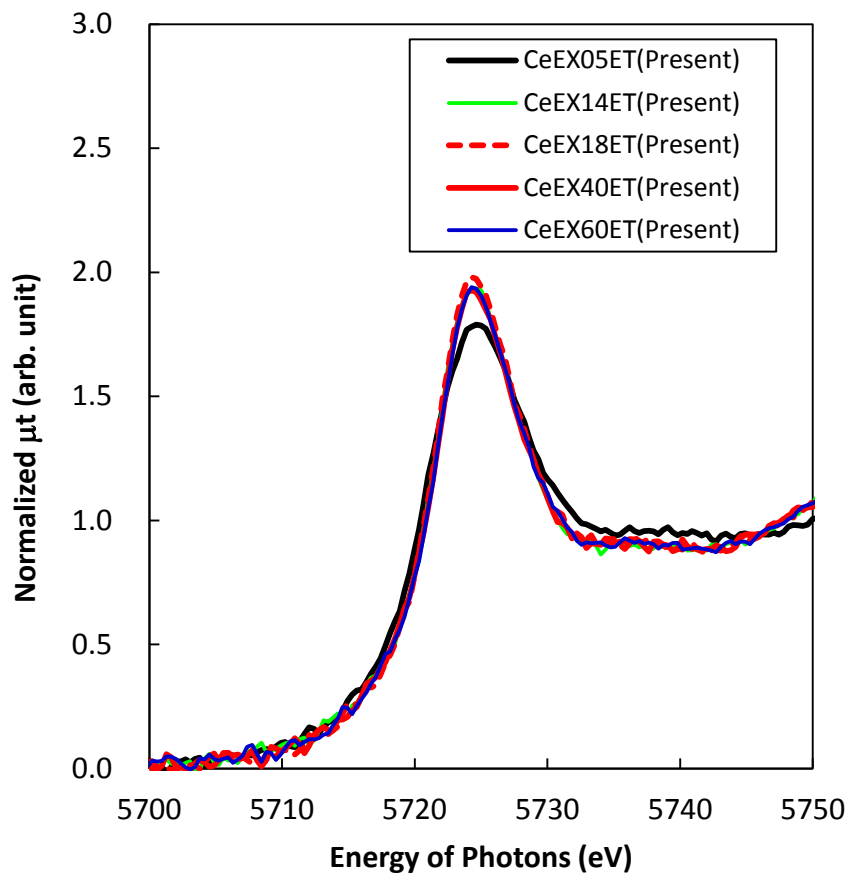


図 2 過剰酸素濃度を変化させた SPS 試料の XANES スペクトルの比較

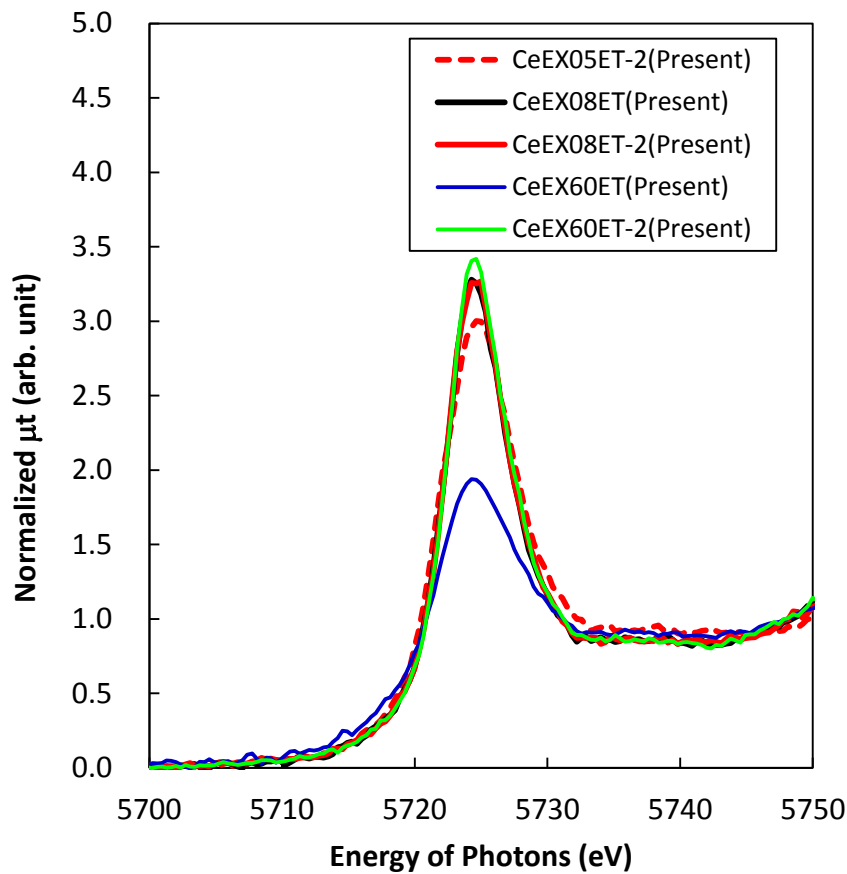


図 3 S/N が急変した後の XANES スペクトル

5. 今後の課題

過剰酸素が Ce を優先的に酸化可能な条件を見つける必要がある。手法としては、調整方法、添加元素の再考などが挙げられる。

6. 参考文献

1. 坂本寛、鳥丸忠彦、鵜飼重治、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)

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)