

(様式第4号)

ジルコニウム合金酸化膜の特性評価
Characterization of oxide layer formed on zirconium-based alloys

坂本 寛、 宇根 勝己
KAN SAKAMOTO, KATSUMI UNE

日本核燃料開発株式会社
Nippon Nuclear Fuel Development Co., Ltd.

1. 概要

ジルコニウム合金の酸化保護膜中における添加元素 (Fe, Cr, Ni) の化学状態を評価することを目的とし、ジルコニウム合金酸化保護膜の XANES 測定を行った。その結果、酸化保護膜中で、Cr は酸化物状態で存在するのに対し、Fe は金属および酸化物の状態で見出されると評価された。

(English)

XANES measurements of oxide layer of Zr-based alloys were performed to evaluate the chemical state of alloying elements (Fe, Cr, Ni) in the oxide layer. The XANES measurement revealed that, in the oxide layer, the chemical state of chromium was oxide. In the case of iron, both oxide and metal states were found.

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は、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となっており、高経済性を目指すために耐食性向上についての研究がなされている。一般的なジルコニウム合金は、耐食性を向上させるため、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しており、これら添加元素の役割を明確にすることが求められている。

これまでの研究により、表面に形成される酸化膜が耐食性を大きく左右することが分かっており、本実験では、酸化膜中における母材ジルコニウムおよび添加元素（鉄、クロム等）の存在状態を明らかにすることで、耐食性に対する添加元素の役割について明らかにすることを目的とした。

3. 実験内容：

試験にはジルコニウム合金酸化膜の粉末状試料 (VBS1、VB2 (Zrに微量のSn、Fe、Crを添加)) およびFNS1 (Zrに微量のSn、Fe、Cr、Niを添加)) および標準試料として母材元素および添加元素の酸化物であるZrO₂、Cr₂O₃、Fe₂O₃、NiOの粉末

状試料を供した。これら粉末をBN粉末で希釈し、10kNの圧力で5分間保持することで、タブレット状試験片を得た。

測定はBL11のXAFS装置にて行った。標準試料のXANES測定は透過法にて実施し、検出器にはSDDを用いた。ジルコニウム合金酸化膜の測定は蛍光法にて実施し、主にLytle検出器を用いて計測を行った。測定は主にFe、Cr、NiのK吸収端で行った。なお、ジルコニウム合金酸化膜ではNiがほとんど検出されなかった。合金成分としてのNi量がわずか(0.2wt%未満)であるなどの原因が考えられるが、今後試料調整法などを最適化し、再測定を行う予定である。

4. 結果、および、考察：

図1、図2には、それぞれCr、FeのXANES測定結果を示している。なお、これらデータはバックグラウンド補正などの処理を行っておらず、比較を行うために強度を規格化している。

Crについては、全ての酸化膜試料で酸化物標準試料であるCr₂O₃と同様のスペクトルが得られた。このことから、ほとんどのCrが酸化物状態で酸化膜中に存在していると推察される。

Feについては、合金種により化学状態が異なっているようであり、酸化物標準試料であるFe₂O₃とFNS1は同様なスペクトルであるのに

対して、VBS1、VB2 では明らかにスペクトルが異なり、より低価数の状態でも存在していると推察される。

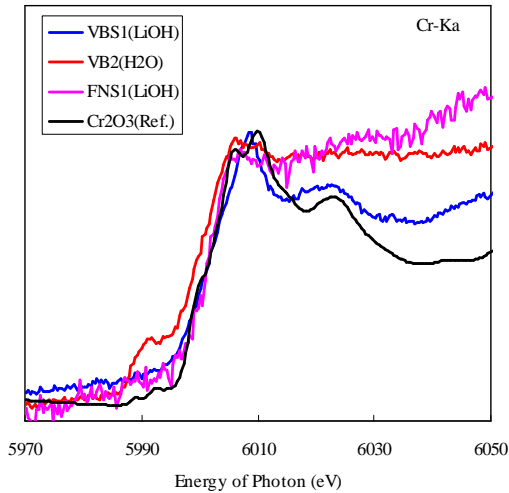


図 1 Cr-K 吸収端の XANES 測定結果

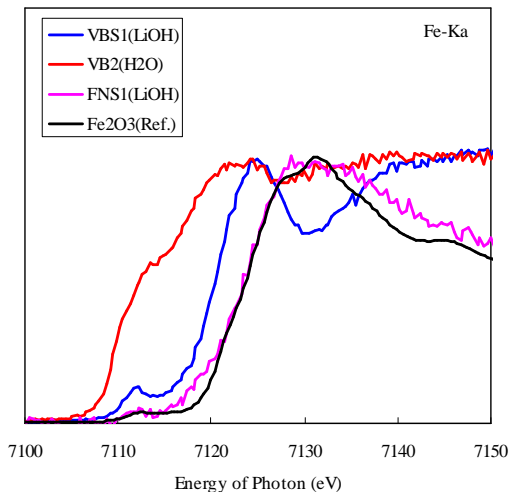


図 2 Fe-K 吸収端の XANES 測定結果

5. 今後の課題：

今回は限られた試料でのみ測定を行ったため、他の合金についても測定範囲を広げる。また、Ni の測定が可能となるための試料調整条件を求める。Cr、Fe については、異なる化学状態（価数）の標準試料の測定を行い、同定の精度を向上する。

6. 論文発表状況・特許状況

現在のところ該当なし。

7. 参考文献

8. キーワード

- ・ 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。