

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

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。なお、今回は酸化膜表面から酸化膜深さ中央部までの測定を行った。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内部で+4 価以下の価数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した酸化膜では+5 価が支配的な価数であ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 present study, the depth profiles were obtained in the region from the surface to the middle of the oxide layer. The results showed that the formal valence of niobium was +4 or less in the oxide layer formed in steam. On the other hand, +5 was dominant formal valence in the oxide layer formed in LiOH solution.

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。2NU6 は Zr-2.5Nb を 400℃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。2NU6GD3、2NU6GD4 は、2NU6 の中央部（約 $\phi 10\text{mm}$ の領域）を rf-GD スパッタリングにより、それぞれ $0.5\ \mu\text{m}$ 、 $0.7\ \mu\text{m}$ 研削して、残存する酸化膜厚さが $1.1\ \mu\text{m}$ 、 $0.9\ \mu\text{m}$ となるように調製した試料である。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 $2.0\ \mu\text{m}$ の酸化膜が形成された試験片であり、2NU56GD4 は 2NU56 を rf-GD スパッタリングにより $0.8\ \mu\text{m}$ 研削し、残存する酸化膜厚さが $1.2\ \mu\text{m}$ になるように調製した試料である。

XANES 測定は SAGA-LS の BL07 で行った。なお、参照試料である Nb_2O_5 以外の測定は全て転換電子収量法（CEY 法）とした。

表1 測定試料の一覧

Alloy type	Sample name	Corrosion condition	Oxide thickness (um)	rf-GD sputtering	Shape	Detection mode
	Nb_2O_5	-	-	No	Pellet	TR
	Zr-2.5Nb-ref	-	-	No	Plate	CEY
Zr-2.5Nb	2NU6	400C x 10d in H_2O	1.6	No	Plate	CEY
	2NU6GD3		1.1*	Yes	Plate	CEY
	2NU6GD4		0.9*	Yes	Plate	CEY
	2NU56	290C x 1d in 1N LiOH aq.	2.0	No	Plate	CEY
	2NU56GD4		1.2*	Yes	Plate	CEY

*: Estimated oxide thickness

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 (Ifeffit 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 2 に示している。

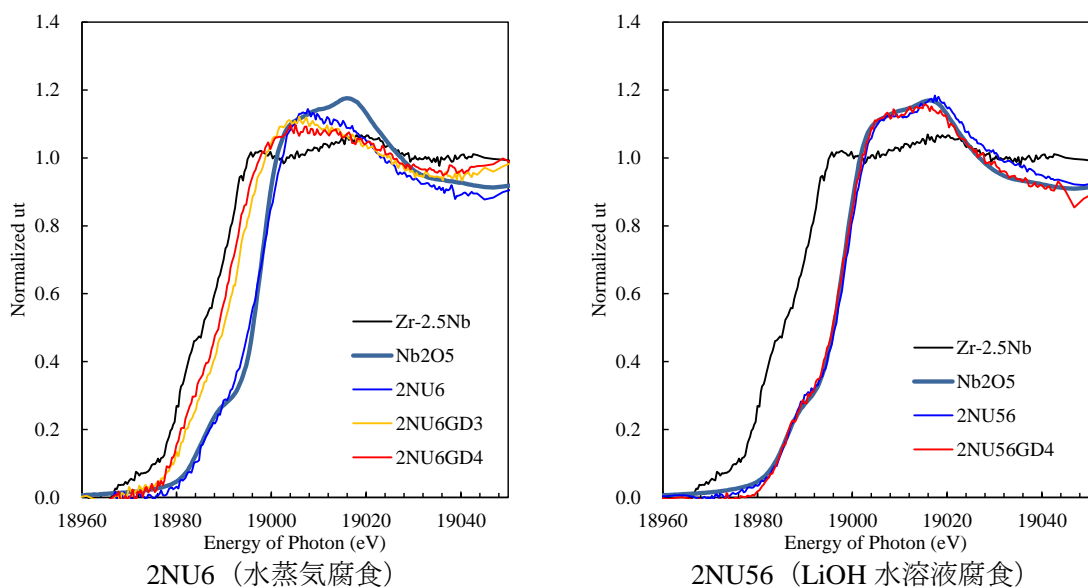


図 2 規格化後の XANES スペクトル (Nb-K 吸収端)

図2に示されるように、腐食条件によりニオブの酸化膜内で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。

水蒸気腐食の場合、金属/酸化膜界面に近いほど吸収端位置が低エネルギー側にシフトしている。酸化膜表面は参照試料 Nb_2O_5 と吸収端位置、XANES スペクトル形状が近いことから原子価+5 でその多くが存在しているものと考えられる。一方、 LiOH 水溶液での腐食の場合、酸化膜表面、酸化膜内部とも参照試料 Nb_2O_5 と吸収端位置、XANES スペクトル形状が近いことから支配的な原子価は+5 と考えられる。

5. 今後の課題：

より金属/酸化膜界面に近い位置での測定を実施して酸化膜全体での化学状態分布を評価し、添加元素の酸化機構を考察する。

6. 論文発表状況・特許状況

現在は本成果による論文発表、特許取得は行われていない。

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。