

(様式第5号)

腐食遷移後の Zr 合金酸化膜の成長にともなう添加元素化学状態変化  
Change of chemical states of alloying elements in oxide layer of Zr-based alloys  
with oxide growth after transition of oxidation kinetics

坂本 寛<sup>1</sup>、大塚 哲平<sup>2</sup>  
Kan SAKAMOTO, Teppei OSUKA

1：日本核燃料開発(株)、2：九州大学  
1: Nippon Nuclear Fuel Development, 2: Kyushu University

## 1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

水素耐性に優れている Zr-Cr-Sn-Fe 合金の腐食遷移前後における酸化膜の保護性を調べるため、360°C高温水で 40~220 日腐食して形成された酸化膜表面の鉄、クロムの化学状態を XANES 測定で調べた。その結果、腐食前後ともに酸化膜表面の鉄、クロムは全て酸化されていることが明らかとなった。

### (English)

The XANES measurements of Fe and Cr have been conducted on the surface oxide layers of Zr-Cr-Sn-Fe alloy corroded in 360 deg. C water for 40 – 220 d to examine the barrieriness of the oxide layer of Zr-based alloy having excellent hydrogen pickup property. The kinetic transition was at approximately 120 d. The results revealed that Fe and Cr were completely oxidized in both pre- and post-transition regions.

## 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<sub>4</sub>C 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。

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。これまでのXANES測定から、水素耐性に優れるZr-2.5Nb合金では腐食遷移に関わらず、金属/酸化膜界面から約1 μmの領域では添加元素であるNbが金属状態で存在することが明らかとなった。Nbが金属状態で存在可能な領域は低酸素ポテンシャルを保持している領域であり、水分子や水酸基が侵入できない酸化や水素吸収に対する保護層であると考えられ、同領域が酸化膜の成

長に関わらず安定的に存在していることがZr-2.5Nbの水素耐性をもたらしていると推測した。本試験では、Zr-2.5Nb合金と同様に水素耐性に優れているが、添加元素が大きく異なるZr-Sn-Cr-Fe合金を用いた同様な試験を実施して、添加元素であるFeやCrの酸化膜中の化学状態を調べることで、前述の推測を検証することを目的とした。なお、本試験では試験時間が限られているため、まずは基本となる酸化膜表面における鉄、クロムの化学状態測定のみを実施した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

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VB (Zr-0.5Sn-1Cr-0.5Fe) を用いた。図1に示すように、360°Cの水中で腐食すると約120日後に第一次腐食遷移を迎えるが、試験では第一次腐食遷移前、腐食遷移後の両者を含む40~220日間腐食したVBU51、52、54、55、56を用いた。また、参照資料には鉄、クロムの酸化物粉末及び腐食前の板状VB合金試料を使用した。

XANES測定はSAGA-LSのBL15においてFe-K、Cr-K吸収端で実施した。なお、検出法にはCEYを採用した。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。

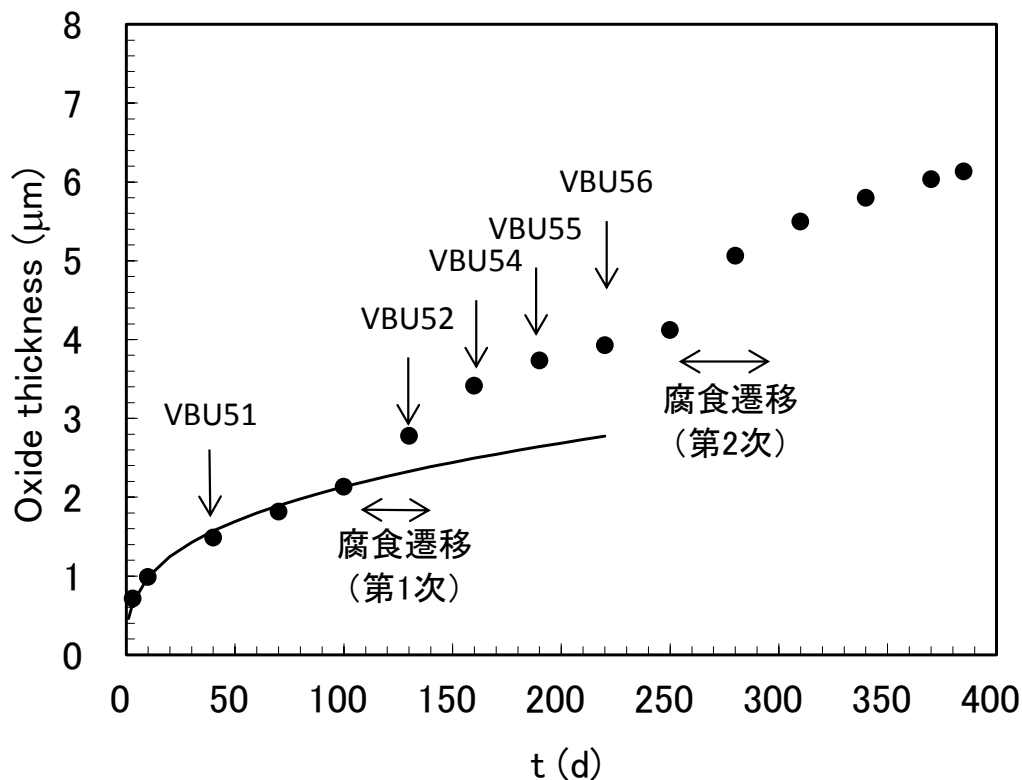


図1 VB合金の腐食特性 (360°C高温水での腐食)

### 4. 実験結果と考察

規格化後のCr-K、Fe-K吸収端でのXANESスペクトルをそれぞれ図2、図3に示している。クロム、鉄ともに酸化膜表面においては参照試料である $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と吸収端エネルギーが一致しており、酸化膜の成長に関わらず酸化膜表面においては常に添加元素である鉄、クロムが完全に酸化された状態であることが確認された。

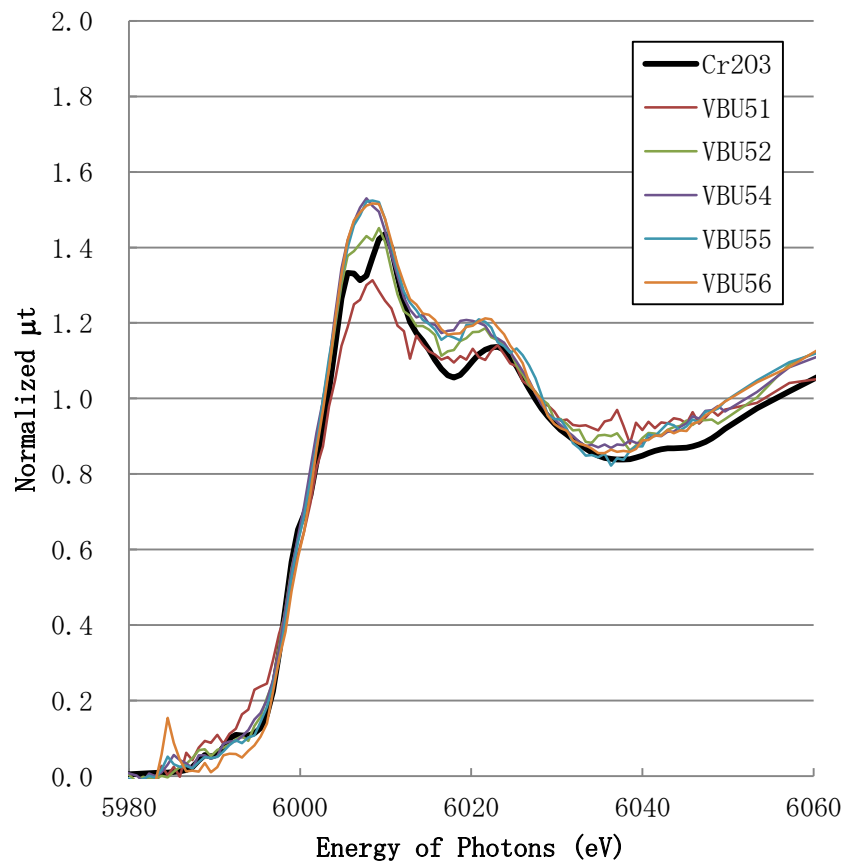


図2 VB合金酸化膜表面のXANESスペクトル (Cr-K吸収端)

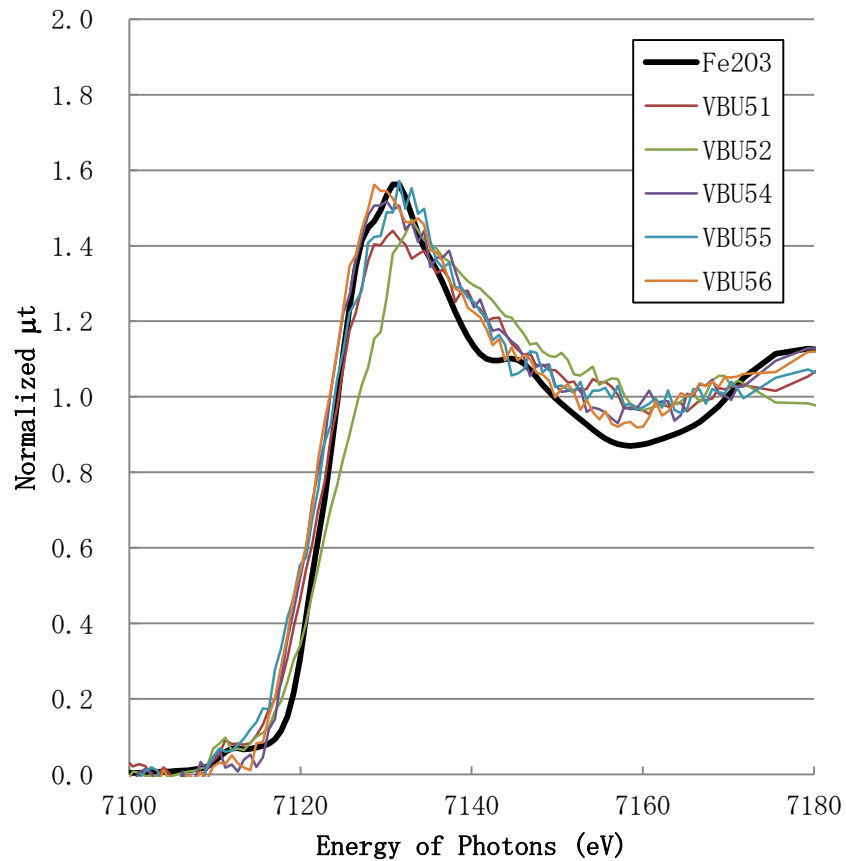


図3 VB合金酸化膜表面のXANESスペクトル (Fe-K吸収端)

### 5. 今後の課題

今回の測定では、測定時間の制約から酸化膜表面のみの測定を実施した。今後、表面酸化膜を rf-GD スパッタリングしながら XANES 測定を実施して、酸化膜内部における鉄、クロムの化学状態を調べ、

酸化膜の保護性について調べる必要がある。

## 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.
5. K. Une, K. Sakamoto, I. Takagi, K. Sawada, H. Watanabe, M. Aomi, "Deuterium diffusion in oxide layers of Zr-2.5Nb alloy", J. Nucl. Mater., 439 (2013) 84-92.
6. K. Sakamoto, K. Une, Y. Kashiba, H. Watanabe, I. Takagi, M. Aomi, "Property change of oxide layer of Zr-based alloys with oxide growth", Proceedings of LWRFP2013, Charlotte, North Carolina, Sept. 15-19 (2013) pp. 873-878.

## 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 (2015/5 に Journal of Nuclear Science and Technology に投稿する予定)。

## 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：2015年5月)