

(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¹、大塚 哲平²
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から酸化膜深さ方向中央部の鉄、クロムの化学状態を XANES 測定で調べた。その結果、腐食遷移後では、鉄とクロムでは酸化膜深さ方向での化学状態変化が異なり、鉄と比較してクロムの方が酸化されやすい傾向にあることが明らかとなった。

(English)

The XANES measurements of Fe and Cr have been conducted from the surface to the middle-depth of 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 results revealed that the depth profiling of chemical state of Cr differed from Fe and Cr was oxidized faster than Fe from the surface to the middle-depth of the post-transition oxide layers.

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、B₄C 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)）を組み合わせた、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11月の測定の続きとして、まずは基本となる酸化膜表面から酸化膜深さ方向中央部程度における鉄、クロムの化学状態測定を実施した。

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、本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を用いて、これら試料の表面酸化膜を表1に示す条件でrf-GDスパッタリングにより研削したものをXANES測定に供した（研削前の酸化膜表面は11月に測定済。なお、酸化膜厚さは従来までのrf-GDスパッタリング速度から推測した値であり、最終的には断面観察で酸化膜厚さを確定する）。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。

表1 XANES測定を実施した試験片一覧

| | スパッタリング時間 (s) | (予想)酸化膜厚さ (μm) | 備考 |
|----------|---------------|-----------------------------|-------|
| VBU51 | 0 | 1.5 | * |
| VBU51GD1 | 80 | 1.3 | ** |
| VBU51GD2 | 120 | 1.2 | ** |
| VBU51GD3 | 200 | 1.0 | ** |
| VBU51GD4 | 280 | 0.8 | ** |
| VBU52 | 0 | 2.8 | * |
| VBU52GD1 | 120 | 2.5 | ** |
| VBU52GD2 | 320 | 2.0 | ** |
| VBU52GD3 | 400 | 1.8 | 測定できず |
| VBU52GD4 | 520 | 1.5 | 測定できず |
| VBU54 | 0 | 3.4 | * |
| VBU54GD1 | 120 | 3.0 | ** |
| VBU54GD2 | 270 | 2.5 | ** |
| VBU54GD3 | 420 | 2.0 | ** |
| VBU54GD4 | 570 | 1.5 | ** |
| VBU55 | 0 | 3.8 | * |
| VBU55GD1 | 150 | 3.3 | ** |
| VBU55GD2 | 300 | 2.8 | ** |
| VBU55GD3 | 390 | 2.5 | ** |
| VBU55GD4 | 540 | 2.0 | ** |
| VBU56 | 0 | 3.9 | * |
| VBU56GD1 | 150 | 3.4 | ** |
| VBU56GD2 | 300 | 2.9 | ** |
| VBU56GD3 | 390 | 2.6 | ** |
| VBU56GD4 | 540 | 2.1 | ** |
| Fe2O3 | - | - | *, ** |
| Cr2O3 | - | - | *, ** |
| VB | - | - | * |

*: 前測定

** : 本試験測定

XANES測定はSAGA-LSのBL15においてFe-K、Cr-K吸収端で実施した。VBU52GD3およびVBU52GD4については、測定時間が不足したため本試験では測定ができなかった。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 (Iffeffit は 1.2.11c)で行った。

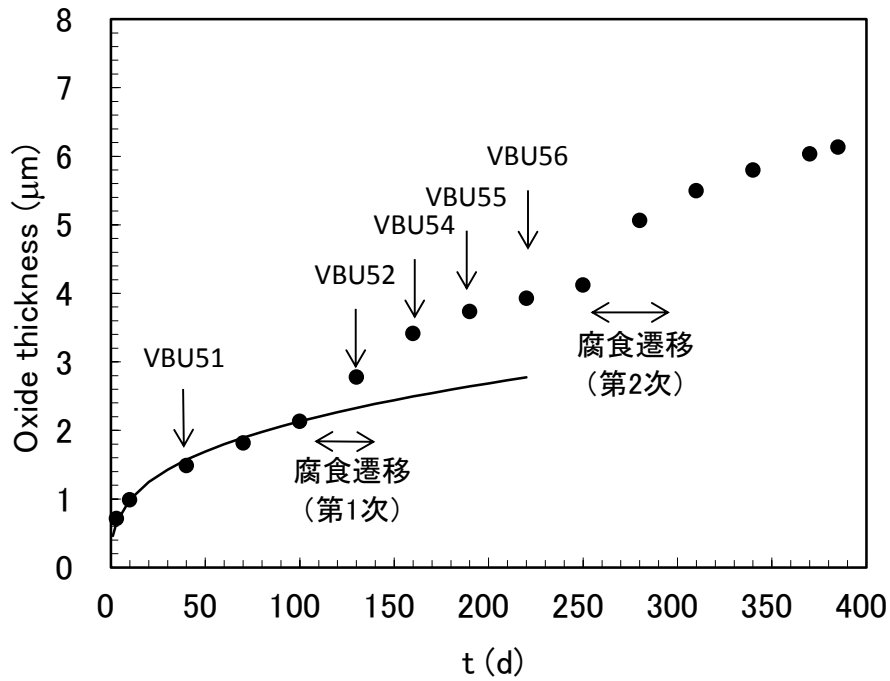


図1 VB合金の腐食特性 (360°C高温水での腐食)

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の試料毎に図 2～図 6 に示している。腐食遷移前酸化膜 (40d 腐食) である VBU51 及びその表面研削試料では、研削深さが深くなるにつれて吸収端エネルギーが低エネルギー側に変化しており、またその変化は Fe の方が顕著である。特に金属/酸化膜界面から $1\mu\text{m}$ 以内と予想される VBU51GD3、GD4 では Fe はほぼ金属状態で存在していることが明らかであり、Zr-2.5Nb 合金と同様に腐食遷移前では金属/酸化膜近傍に保護層が形成されていることが確認された。一方、腐食遷移後の VBU52～56 及びその表面研削試料では、Fe は 3 価よりも低価数で幾分存在しているものの、Cr はいずれも 3 価でのみ存在していることが明らかとなった。まだ酸化膜厚さの確定は行っていないものの、少なくとも Fe と Cr は化学状態の深さ方向分布に差があること、Fe と比較して Cr は酸化されやすいことが明らかとなった。今後の測定では、酸化膜厚さ方向中央部から金属/酸化膜界面における同様な測定を継続して、保護層が腐食遷移後も存在しているのか、またその厚さは酸化膜成長によりどのように変化するかを調べていく予定である。

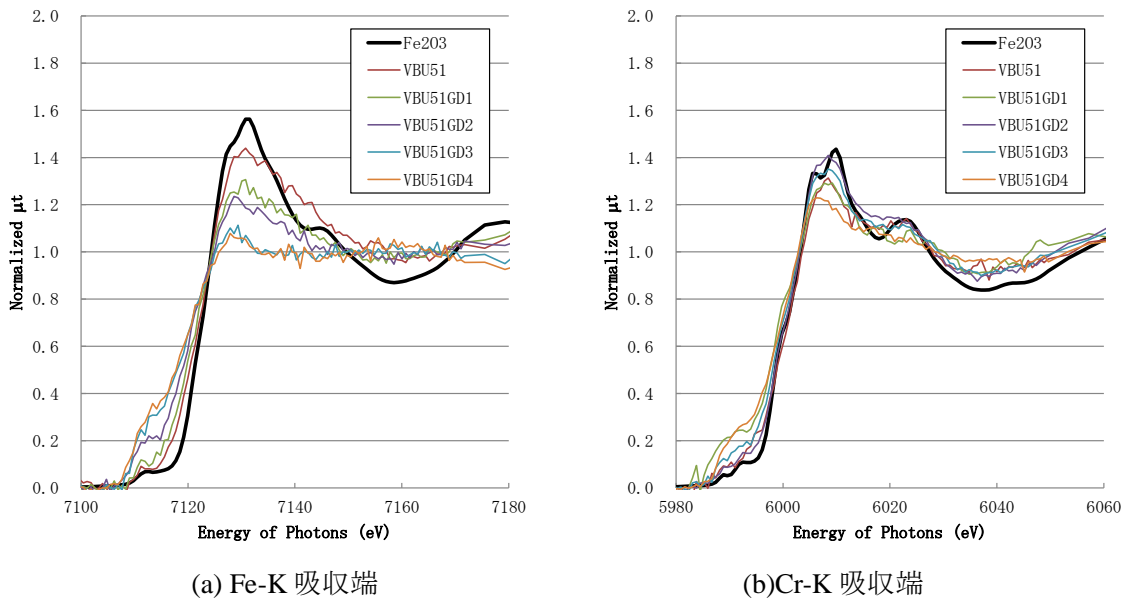
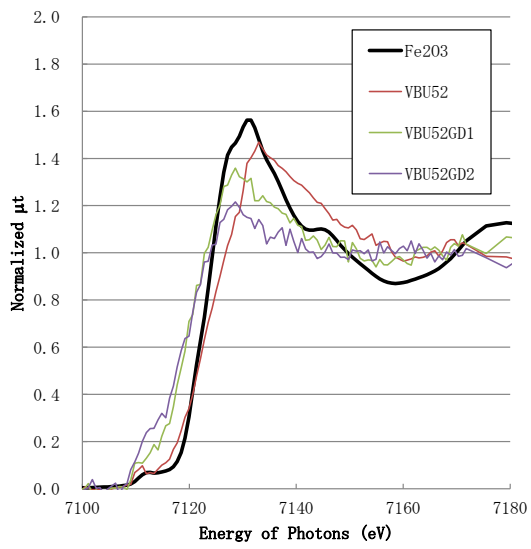
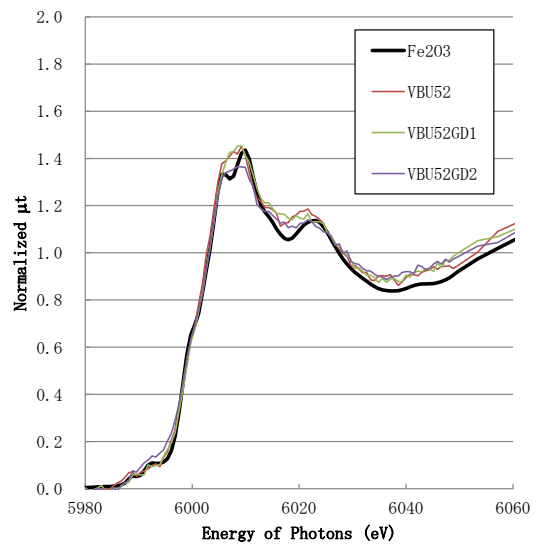


図2 VB合金酸化膜表面の XANES スペクトル (VBU51 及びその表面研削試料、腐食期間 40d)

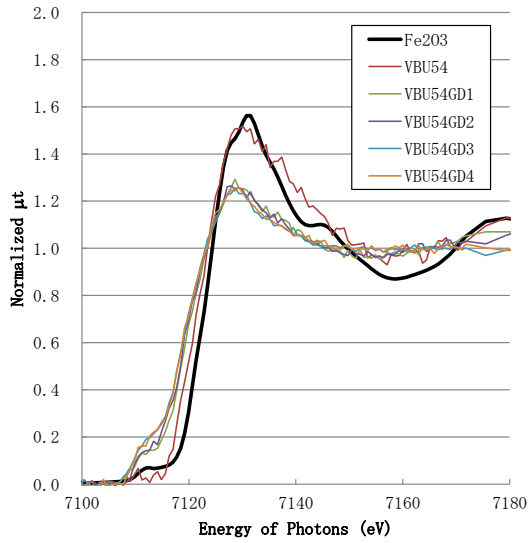


(a) Fe-K 吸収端

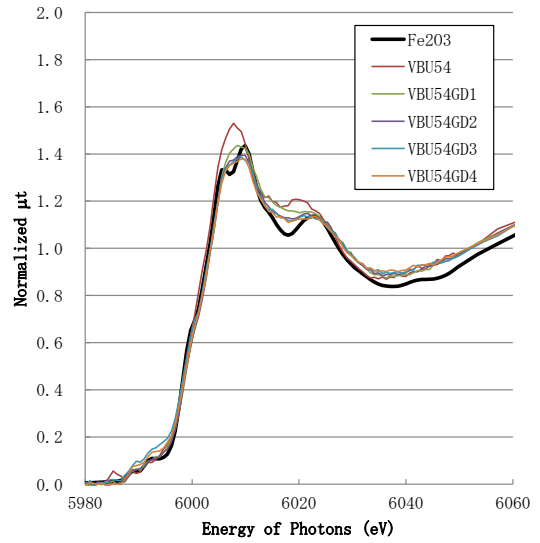


(b)Cr-K 吸収端

図3 VB合金酸化膜表面のXANESスペクトル (VBU52及びその表面研削試料、腐食期間130d)

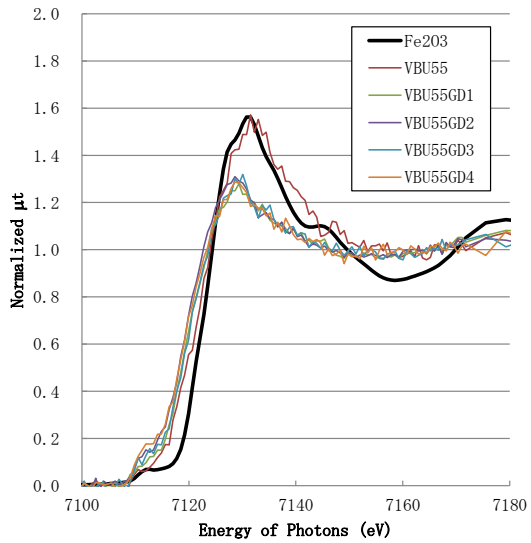


(a) Fe-K 吸収端

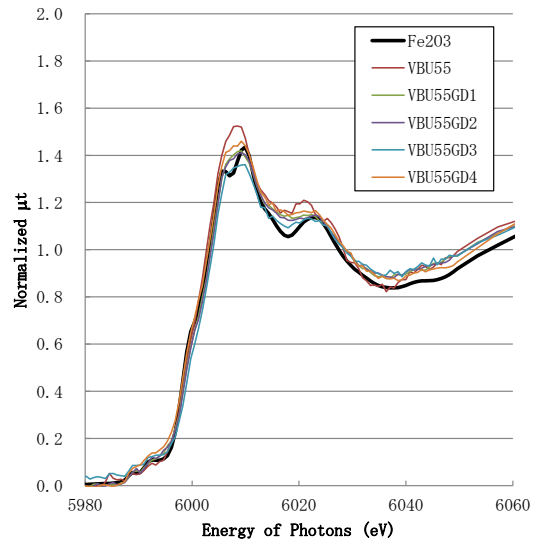


(b)Cr-K 吸収端

図4 VB合金酸化膜表面のXANESスペクトル (VBU54及びその表面研削試料、腐食期間160d)

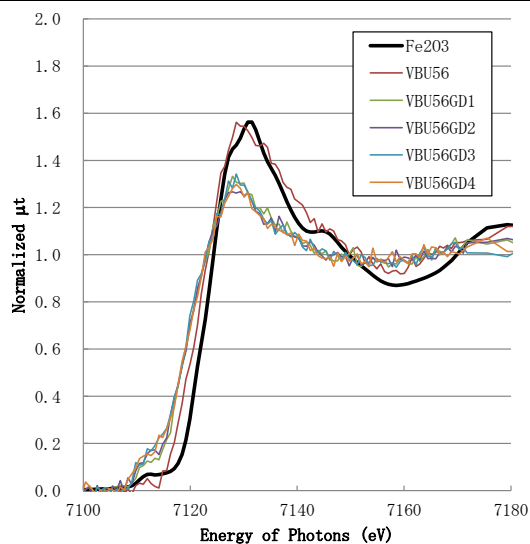


(a) Fe-K 吸収端

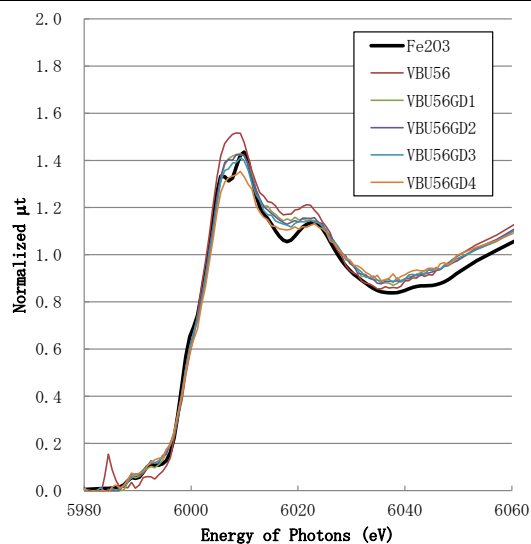


(b)Cr-K 吸収端

図5 VB合金酸化膜表面のXANESスペクトル (VBU55及びその表面研削試料、腐食期間190d)



(a) Fe-K 吸収端



(b) Cr-K 吸収端

図6 VB合金酸化膜表面のXANESスペクトル(VBU56及びその表面研削試料、腐食期間220d)

5. 今後の課題

今回の測定では、酸化膜表面から酸化膜深さ方向中央部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、酸化膜深さ方向中央部～金属/酸化膜界面における鉄、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)