

(様式第4号)

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(Ⅲ)

Depth profiling of chemical states of alloying elements
in oxide layer of Zr-based alloys(Ⅲ)

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

rf-GD (ラジオ周波数グロー放電：radio-frequency glow discharge) によるスパッタリングと転換電子収量検出法による XAFS (X線吸収微細構造：X-ray absorption near edge structure) 測定を組み合わせた測定手法を用いて、VB合金(Zr-0.4Sn-0.5Fe-1.1Cr)表面酸化膜内での添加元素の化学状態、および Zr マトリクス構造の深さ方向分布測定を行った。その結果、水蒸気腐食の場合、Fe、Crともに金属/酸化膜界面に近いほど金属状態の割合が高く、かつ Feの方が金属状態の割合が高い傾向が得られた。また、Zr マトリクスでは Zr-Zr 結合の配位数が金属/酸化膜界面に近いほど小さくなる結果が得られた。一方、LiOH水溶液中腐食では酸化膜表面近傍、酸化膜中央部ともに Fe、Crの大半が酸化されていることが明らかとなった。

(English)

The depth profiles of the chemical states of Fe and Cr and the crystal structure of Zr matrix in the oxide layers of VB alloy (Zr-0.4Sn-0.5Fe-1.1Cr) were measured by the combination of conversion electron yield-XAFS and rf-GD (radio-frequency glow discharge) sputtering. The results showed that the ratios of metallic state of Fe and Cr in the oxide layer formed in steam decreased with the distance from metal/oxide boundary and that the ratio of metallic state of Fe was higher than that of Cr. The coordination number of Zr-Zr bonding decreased with decreasing the distance from metal/oxide boundary. In the oxide layer formed in LiOH solution, most of Fe and Cr were found to be oxidized in both the surface and middle parts of the oxide layer.

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。報告者らは、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。このような背景から、酸化膜内の添加元素の存在状態、特に酸化状態を明らかにするために、XANES測定(X線吸収端近傍構造：X-ray absorption near edge structure)を行い、酸化膜全体での平均的な酸化状態について評価を行った⁽¹⁾。

本課題では、これまでに評価した酸化膜全体での平均的な酸化状態に加えて、酸化膜の深さ方向

での評価を行うことで、より機構論的な考察を行うことを目的とした。これは、酸化膜内（サブミクロン～数10ミクロン厚さ）には、酸化膜表面から酸化膜/金属界面に対して酸素ポテンシャル等が変化し、添加元素の酸化状態も深さ方向で変化するものと予測され、このような深さ方向分布を明らかにすることで、添加元素の腐食の進行を把握でき、それらの知見によりジルコニウム合金の耐食性に対する添加元素の寄与を明らかにできるものと期待されるためである。また、これら添加元素の化学状態と併せて、Zrマトリックスの結晶構造の深さ方向変化に関する情報を得ることで、添加元素の腐食の進行にともなうZrマトリックスの結晶構造変化についても知見が得られるものと期待される。

測定では、スパッタリング/研磨法として極低エネルギーイオンを用い均一スパッタリングが可能なrf-GD(radio-frequency glow discharge)プラズマスパッタリング法を、また、検出方法として脱出深さの浅いオージェ電子を検出する転換電子収量法を用いることで、スパッタリングにより露出した表面近傍の情報が支配的となるXAFS (XANES、EXAFS) 測定が可能であるものと推測し、それぞれ採用した。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

表 1 には試験に供した板状試験片をまとめている。VB-ref は、腐食を行っていない合金ままの試験片である。SV-35 は VB を 400°C の水蒸気中で 10 日間腐食して、厚さ約 1.3 μm の酸化膜が形成された試験片である。SV-35GD1、SV-35GD2、SV-35GD4 は、SV-35 の中央部 (約 φ10mm の領域) を図 1 に示すように、rf-GD スパッタリングにより、それぞれ 0.4 μm、0.7 μm、1.0 μm 研削して、残存する酸化膜厚さが 0.9 μm、0.6 μm、0.3 μm となるように調製した試料である。VB-15 は VB を 290°C の 1N LiOH 水溶液中で 12 日間腐食して、厚さ約 20 μm の酸化膜が形成された試験片であり、VB-15GD3 は VB-15 を rf-GD スパッタリングにより 9 μm 研削し、残存する酸化膜厚さが 11 μm になるように調製した試料である。Fe、Cr-K 吸収端の XANES 測定は SAGA-LS の BL11 第 2 実験ハッチで、Zr-K 吸収端の EXAFS 測定は BL07 で行った。なお、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

| 試料名 | Corrosion condition | 酸化膜厚さ (μm) | rf-GD スパッタリング | 測定吸収端 |
|------------------|---------------------|------------|---------------|------------------|
| VB-ref | - | - | No | Fe K, Cr K, Zr K |
| Zr | - | - | No | Zr K |
| ZrO ₂ | - | - | No | Zr K |
| SV-35 | 400C x 10d、水蒸気 | 1.3 | No | Fe K, Cr K, Zr K |
| SV-35GD1 | | 0.9 | Yes | Fe K, Cr K, Zr K |
| SV-35GD2 | | 0.6 | Yes | Fe K, Cr K |
| SV-35GD4 | | 0.3 | Yes | Fe K, Cr K, Zr K |
| VB-15 | 290C x 12d、 | 20 | No | Fe K, Cr K |
| VB-15GD3 | 1N LiOH水溶液 | 11 | Yes | Fe K, Cr K |

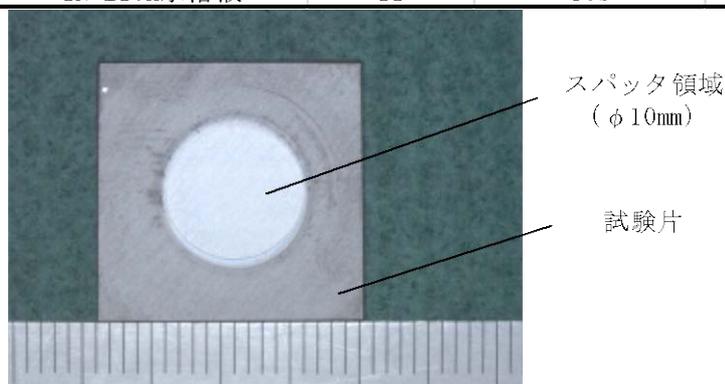
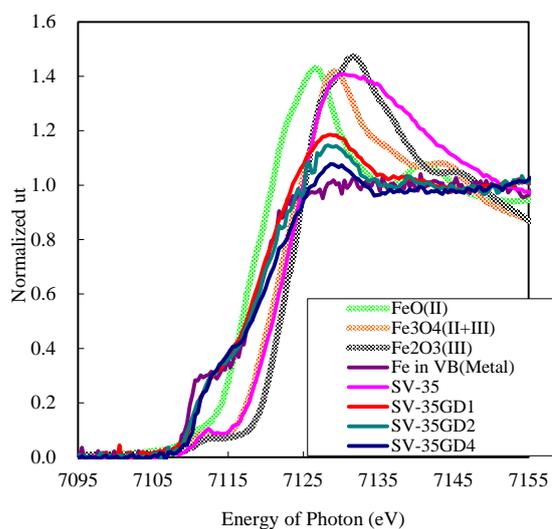


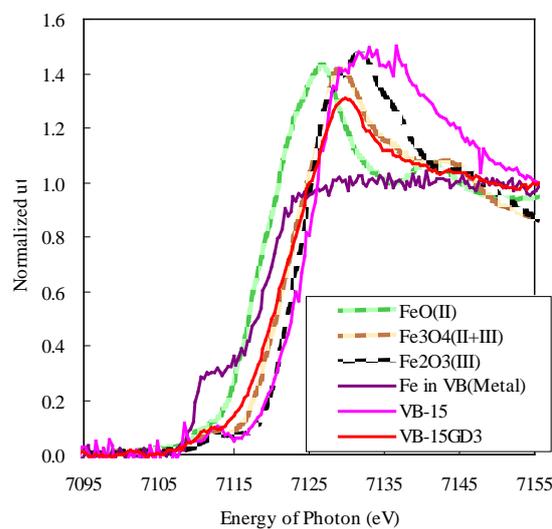
図1 rf-GDスパッタリングにより研削した試験片の概観例 (SV-35GD1)

4. 実験結果と考察

測定された XAFS (XANES, EXAFS) 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 Fe、Cr K 吸収端の XANES スペクトルを図 2 に示している。なお、原因は不明であるが、VB-15 の Cr-K 吸収端は解析可能なスペクトルが得られなかったため、同図には含めていない。

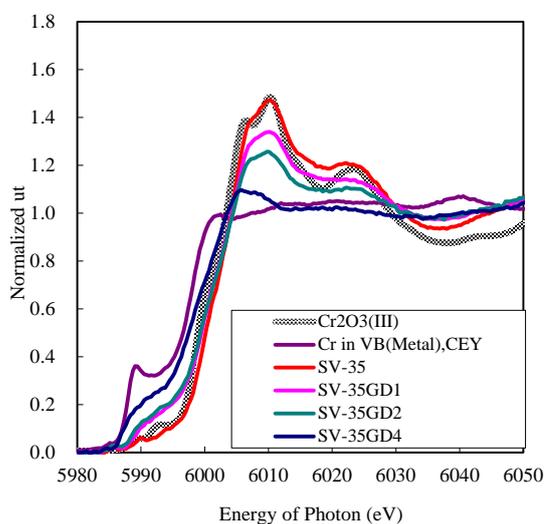


SV-35 (水蒸気腐食)

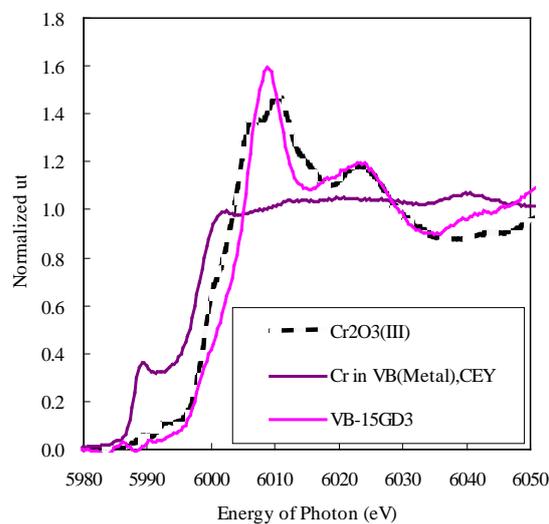


VB-15 (LiOH腐食)

Fe-K 吸収端



SV-35 (水蒸気腐食)



VB-15 (LiOH腐食)

Cr-K 吸収端

図 2 規格化後の XANES スペクトル

図 2 には、水蒸気腐食の場合、Fe、Cr ともに金属/酸化膜界面に近いほど金属状態の割合が高く、かつ Fe の方が金属状態の割合が高い傾向が示されている。また、LiOH 水溶液中腐食では酸化膜表面近傍、酸化膜中央部ともに Fe、Cr の大半が酸化されていることが明らかとなった (VB-15 については、Cr-K 吸収端では解析可能なスペクトルが得られなかったが、水蒸気腐食と同様にほぼ

全て酸化されているものと推測される)。

水蒸気腐食で形成された試験片 (SV-35) については、いくつかの深さにおいて Zr K 吸収端での EXAFS 測定を行った。図 3 では EXAFS スペクトルを比較している。腐食後のいずれの試料 (SV-35、SV-35GD1、SV-35GD4) も、購入 ZrO₂ 試料 (ZrO₂) とは明らかに異なるスペクトルであり、より振動が小さくなっている。

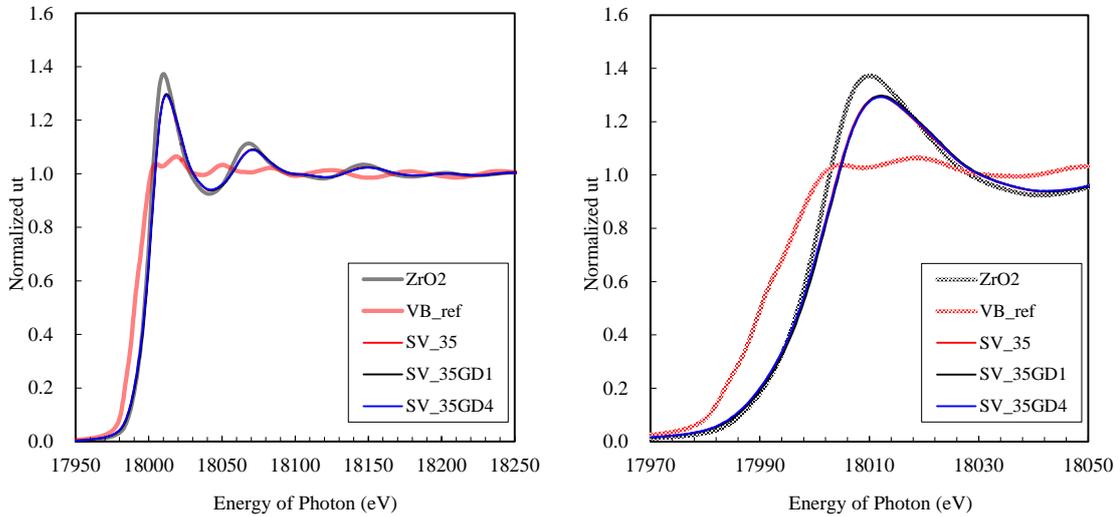


図 3 規格化後の EXAFS スペクトル (Zr K 吸収端)
右図は左図の一部を拡大したもの

これらの EXAFS スペクトルから、大まかなジルコニウム原子と周辺原子との結合距離、周辺原子数の情報を得るため動径分布関数 $\chi(R)$ を導出した結果を図 4 に示している。

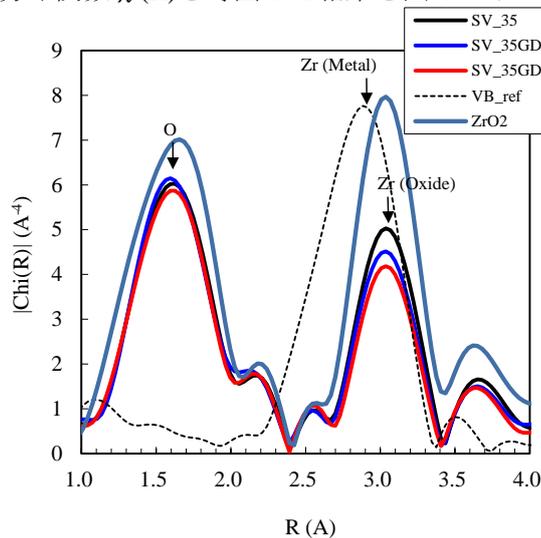


図 4 腐食前後の動径分布関数の比較

図 4 では、購入 ZrO₂ 試料と腐食後の試料 (SV-35、SV-35GD1、SV-35GD4) では、最近接の酸素、第 2 近接の Zr とともに結合距離はほぼ同一であるものの、配位数に差が生じている。特に腐食後の第 2 近接の Zr の配位数が顕著に低下しており、酸化膜内では原子位置のゆがみが比較的大きいことを示しているのではないかと推察される。また、金属/酸化膜界面に近づくほど $\chi(R)$ が小さくなる傾向も見られており、原子位置のゆがみが酸化膜の深さ方向で変化しているものと推察される。

5. 今後の課題：

本課題で採用した手法により、サブミクロンの深さ分解能で精度よく XANES 測定が実施できることが確認できた。今後は、深さ方向に対する分割数を増やし、より詳細に深さ方向分布を評価すること、また、異なる合金を用いた測定を実施して、合金による差について研究を進める予定である。

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。

*2011年5月に開催される国際学会にて成果の一部を発表（同学会への投稿論文は雑誌 *Prog. Nucl. Energy* に掲載予定。）。また、2011年9月には国内学会にて成果の一部を発表予定。

7. 参考文献

(1) K. Sakamoto, K. Une, M. Aomi, "Chemical state of alloying elements in oxide layer of Zr-based alloys", Proc. 2010 LWR Fuel Performance, Orlando, Florida, USA, Sep. 26-29, 2010, Paper013

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。