

(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㈱、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-1Cr-0.5Sn-0.5Fe 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内の鉄、クロムの化学状態深さ方向分布を XANES 測定で調べた。その結果、腐食遷移に関わらず、1 μm 程度の保護性を有した酸化膜が保持されることが明らかとなった。この結果は、同様に水素耐性に優れている Zr-Nb 合金と類似しており、保護性酸化膜の安定性が水素耐性を生じているものと推察された。

(English)

The XANES measurements of Fe and Cr have been conducted in the oxide layers of Zr-1Cr-0.5Sn-0.5Fe 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 oxide layer having barrieriness maintained to be approximately 1 μm in thickness with regardless of the oxide growth and the kinetic transition. This property was common to that of Zr-Nb. Since both alloys maintain the excellent barrieriness with regardless of oxide growth, it can be deduced that this stability of barrier layer is owing to the excellent hydrogen pickup property.

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、炉心熔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⁽¹⁾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⁽²⁾⁻⁽⁴⁾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 μ m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⁽⁵⁾。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-1Cr-0.5Sn-0.5Fe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。

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。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予定である。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。

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。

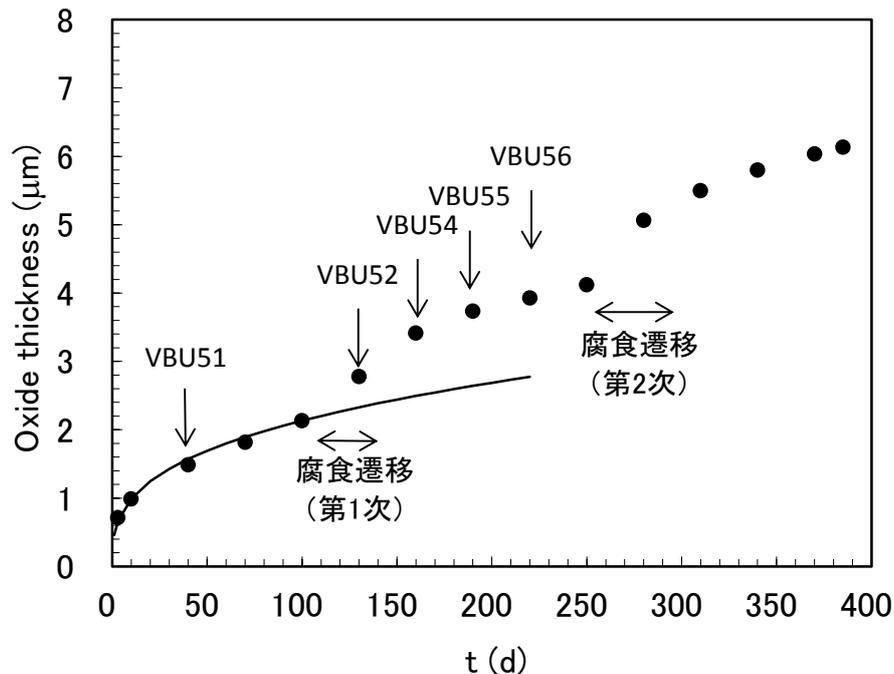


図1 VB合金の腐食特性 (360°C高温水での腐食)

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 (μ m)	備考	スペクトルファイル名	
				Fe	Cr
VBU51	0	1.5	*	VBU51_FeK_20141121	VBU51_CrK_20141121
VBU51GD1	80	1.2	*,**	VBU51GD1_FeK_20141210	VBU51GD1Q_CrK_20150612
VBU51GD2	120	1.1	*	VBU51GD2_FeK_20141210	VBU51GD2_CrK_20141210
VBU51GD3	200	0.8	*	VBU51GD3_FeK_20141210	VBU51GD3_CrK_20141210
VBU51GD4	280	0.5	*	VBU51GD4_FeK_20141210	VBU51GD4_CrK_20141210
VBU52	0	2.8	*	VBU52_FeK_20141121	VBU52_CrK_20141121
VBU52GD1	120	2.4	*	VBU52GD1_FeK_20141210	VBU52GD1_CrK_20141210
VBU52GD2	320	1.7	*	VBU52GD2_FeK_20141210	VBU52GD2_CrK_20141210
VBU52GD3	400	1.4	*,**	VBU52GD3Q_FeK_20150612	VBU52GD3Q_CrK_20150612
VBU52GD4	520	1.0	*,**	VBU52GD4Q_FeK_20150612	VBU52GD4Q_CrK_20150612
VBU54	0	3.4	*,**	VBU54Q_2_FeK_20150612	VBU54_CrK_20141121
VBU54GD1	120	3.0	*	VBU54GD1_FeK_20141209	VBU54GD1_CrK_20141209
VBU54GD2	270	2.5	*	VBU54GD2_FeK_20141209	VBU54GD2_CrK_20141209
VBU54GD3	420	2.0	*	VBU54GD3_FeK_20141209	VBU54GD3_CrK_20141209
VBU54GD4	570	1.4	*	VBU54GD4_FeK_20141209	VBU54GD4_CrK_20141209
VBU54GD9	570	1.4	**	VBU54GD9_FeK_20150611	VBU54GD9_CrK_20150611
VBU54GD5	600	1.3	**	VBU54GD5_FeK_20150610	VBU54GD5_CrK_20150610
VBU54GD6	700	1.0	**	VBU54GD6_FeK_20150610	VBU54GD6_CrK_20150610
VBU54GD7	800	0.6	**	VBU54GD7_FeK_20150610	VBU54GD7_CrK_20150610
VBU54GD8	900	0.3	**	VBU54GD8_FeK_20150610	VBU54GD8_CrK_20150610
VBU55	0	3.8	*,**	VBU55Q_2_FeK_20150612	VBU55Q_2_CrK_20150612
VBU55GD1	150	3.3	*	VBU55GD1_FeK_20141209	VBU55GD1_CrK_20141209
VBU55GD2	300	2.8	*	VBU55GD2_FeK_20141209	VBU55GD2_CrK_20141209
VBU55GD3	390	2.5	*	VBU55GD3_FeK_20141209	VBU55GD3_CrK_20141209
VBU55GD4	540	1.9	*	VBU55GD4_FeK_20141210	VBU55GD4_CrK_20141210
VBU55GD9	540	1.9	**	VBU55GD9Q_FeK_20150611	VBU55GD9Q_CrK_20150611
VBU55GD5	600	1.7	**	VBU55GD5Q_FeK_20150611	VBU55GD5Q_CrK_20150611
VBU55GD6	700	1.4	**	VBU55GD6Q_FeK_20150611	VBU55GD6Q_CrK_20150611
VBU55GD7	800	1.0	**	VBU55GD7Q_FeK_20150611	VBU55GD7Q_CrK_20150611
VBU55GD8	900	0.7	**	VBU55GD8Q_FeK_20150611	VBU55GD8Q_CrK_20150611
VBU56	0	3.9	*,**	VBU56Q_2_FeK_20150612	VBU56Q_2_CrK_20150612
VBU56GD1	150	3.4	*	VBU56GD1_FeK_20141210	VBU56GD1_CrK_20141210
VBU56GD2	300	2.9	*	VBU56GD2_FeK_20141210	VBU56GD2_CrK_20141210
VBU56GD3	390	2.6	*	VBU56GD3_FeK_20141210	VBU56GD3_CrK_20141210
VBU56GD4	540	2.0	*	VBU56GD4_FeK_20141210	VBU56GD4_CrK_20141210 2
VBU56GD9	540	2.0	**	VBU56GD9Q_FeK_20150611	VBU56GD9Q_CrK_20150611
VBU56GD5	600	1.8	**	VBU56GD5Q_2_FeK_20150612	VBU56GD5Q_2_CrK_20150612
VBU56GD6	700	1.5	**	VBU56GD6Q_FeK_20150611	VBU56GD6Q_CrK_20150611
VBU56GD7	800	1.1	**	VBU56GD7Q_FeK_20150611	VBU56GD7Q_CrK_20150611
VBU56GD8	900	0.8	**	VBU56GD8Q_FeK_20150611	VBU56GD8Q_CrK_20150611
Fe0	-	-	*	Fe0_ref_20090724	-
Fe203	-	-	*,**	Fe203_FeK_20150610	-
Cr203	-	-	*,**	-	Cr203_CrK_20150610
VB	-	-	*	VB_ref_FeK_20120210	VB_ref_CrK_20120210

*: 前測定

**: 本試験測定

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。なお、試料とスペクトル名の対応は表 1 に示している。図に示されるように、いずれの試料についてもスパッタリング時間の増加にともなって、より金属に近い XANES スペクトルに変化していることが分かる。

これらのスペクトルの変化を数値的に評価するために、Fe、Cr 両者の金属および酸化物標準試料の XANES スペクトルを加重平均して測定 XANES スペクトルをフィッティングすることで、Fe、Cr の金属状態および酸化物状態の割合を評価した。本評価には Athena の (LCF) Linear Combination Fitting 機能を用いた。金属状態の標準試料としては、腐食していない VB 板材を用いた。また、酸化物状態の標準試料としては、Fe については FeO、Fe₂O₃ を、Cr については Cr₂O₃ を用いた。なお、Fe については、FeO と Fe₂O₃ の割合を合計し、酸化物状態の割合とした。

LCF による評価では、酸化膜表面から酸化膜/金属界面に近づくにつれて金属状態の割合が高くなる傾向が得られた。仮に、金属状態の割合が 0.5 を超えた領域が保護層であるとして LCF による評価結果を整理し、グラフにまとめたものを図 7 に示している。保護層厚さの定義については議論の余地が残っているが、Fe の場合は約 1～1.5 μm の保護層が酸化膜の成長および腐食遷移に関わらず保持されていることが分かる。Cr については、Fe と比較すると保護層が薄い傾向にあるが、約 0.5～1 μm の保護層が酸化膜の成長および腐食遷移に関わらず保持されている。

これまでの研究で評価していた同条件で腐食した Zr-2.5Nb 合金の結果⁵⁾を比較のため図 8 に示している。Nb の保護層厚さの変化は VB の Fe と Cr の中間的な傾向を示しており、約 0.5～1 μm の保護層が酸化膜の成長および腐食遷移に関わらず保持されている。さらなる機構説明が必要ではあるが、これらの共通した特性から、保護性酸化膜の安定性が水素耐性を生じているものと推察される。

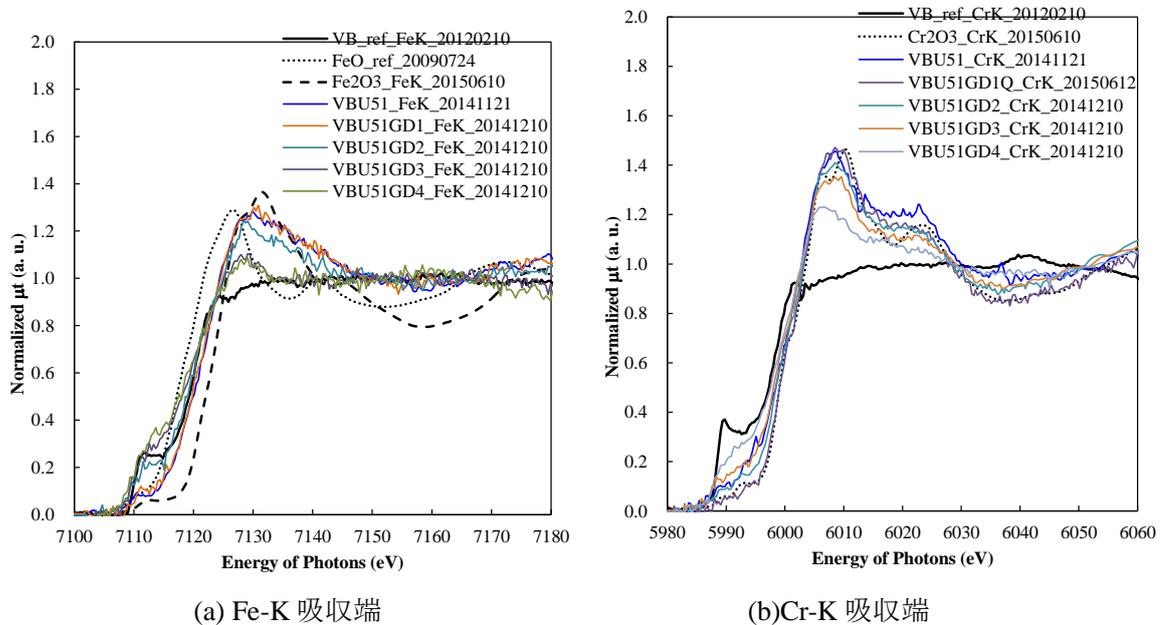
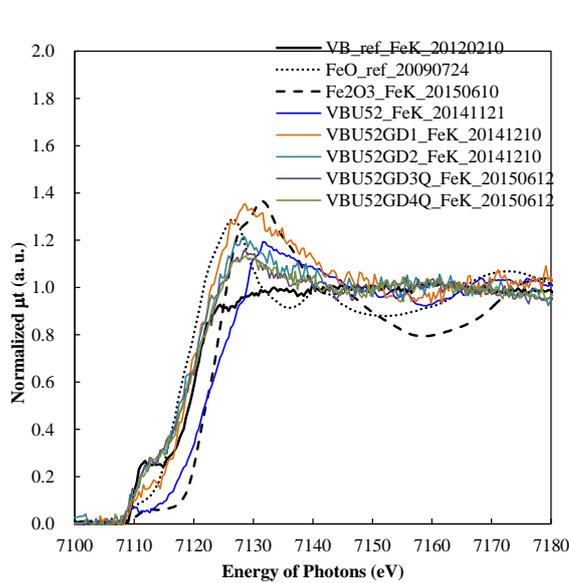
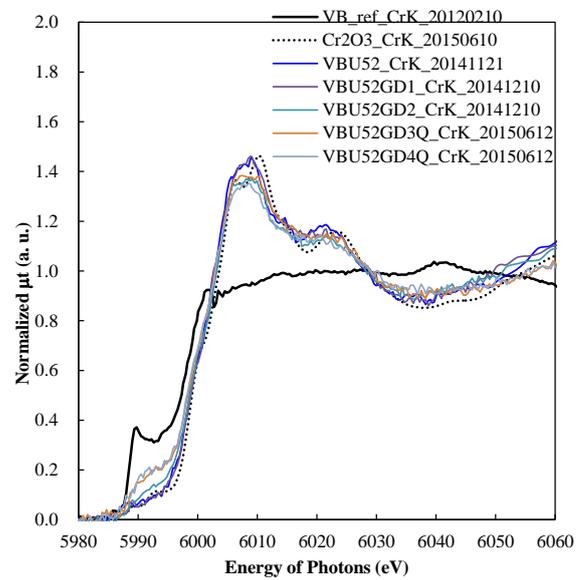


図 2 VB 合金酸化膜表面の XANES スペクトル (VBU51 及びその表面研削試料、腐食期間 40d)

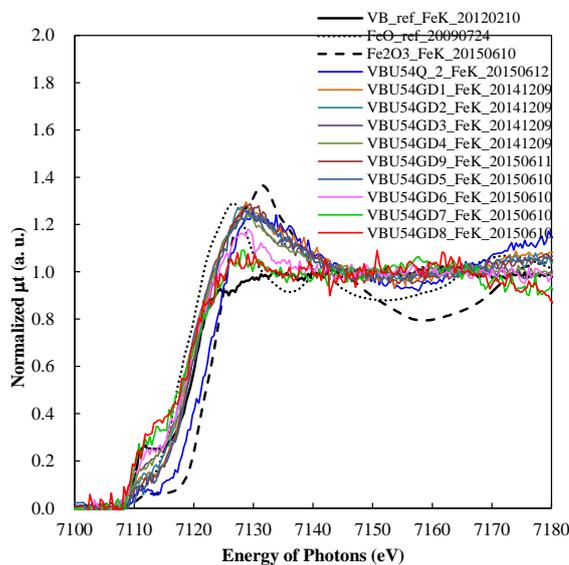


(a) Fe-K 吸収端

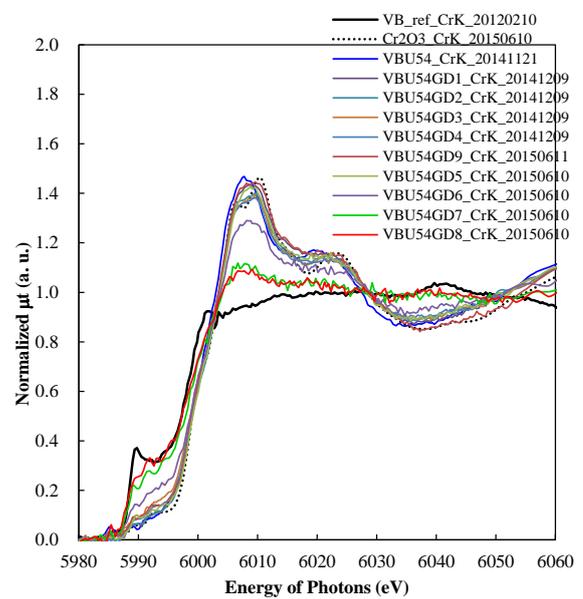


(b)Cr-K 吸収端

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)

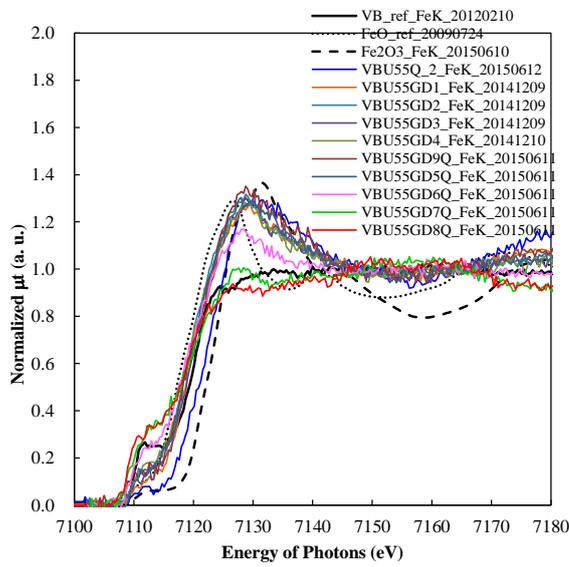


(a) Fe-K 吸収端

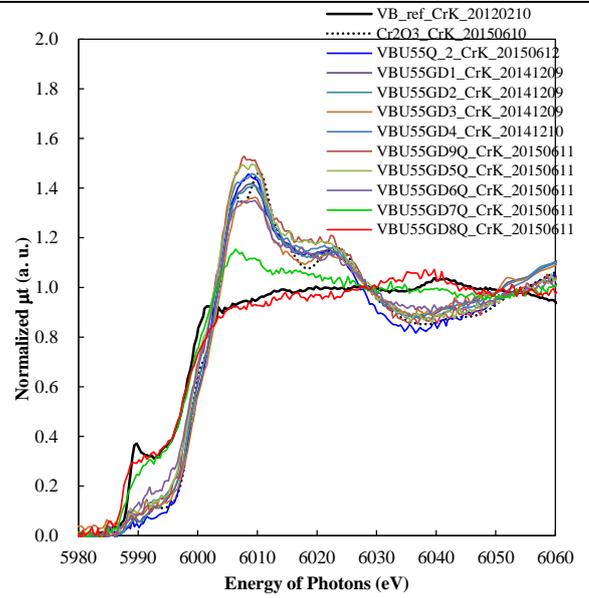


(b)Cr-K 吸収端

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)

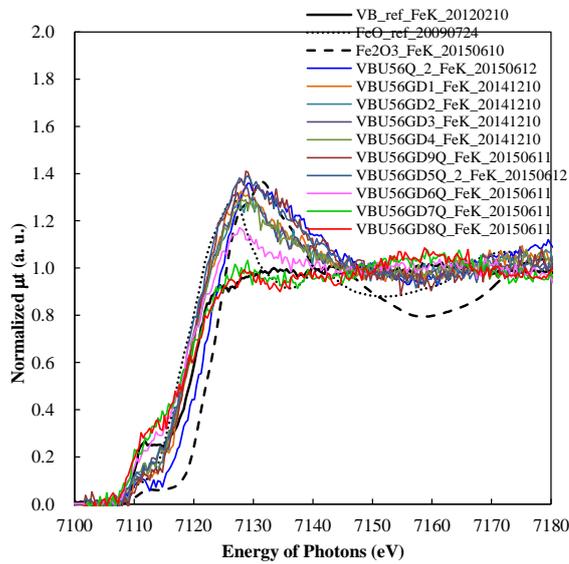


(a) Fe-K 吸収端

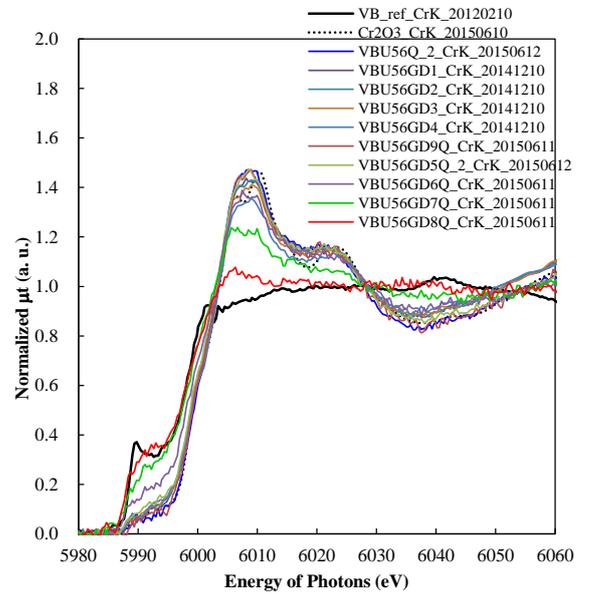


(b) Cr-K 吸収端

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)

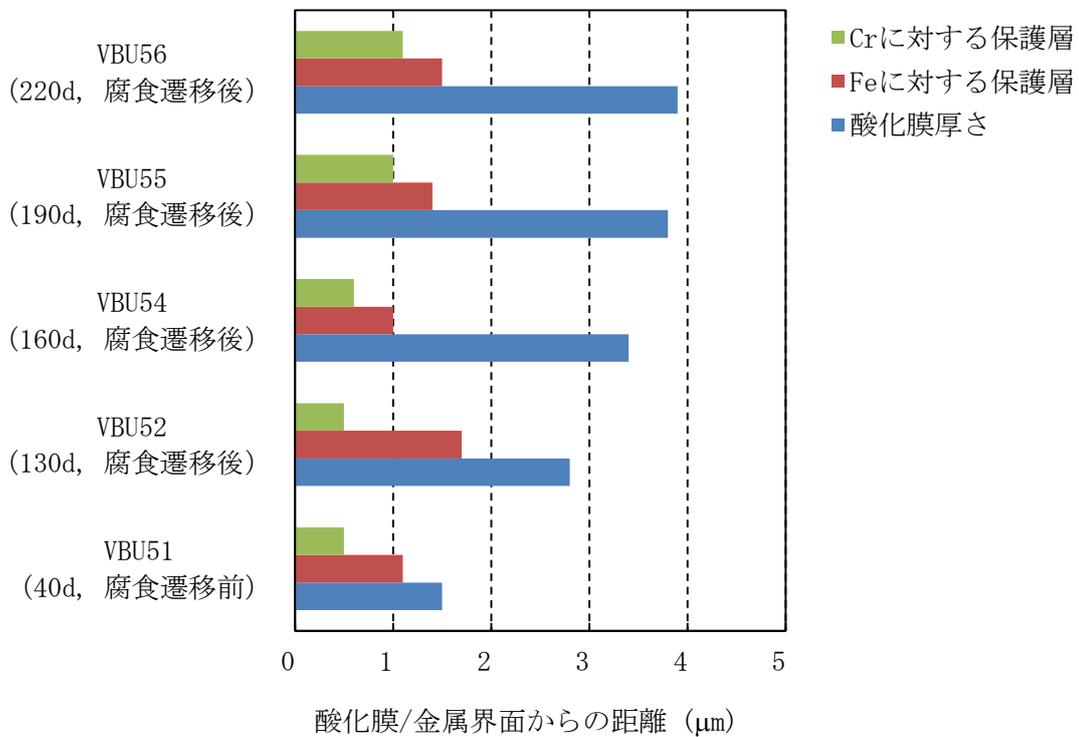


図7 酸化膜の成長に対する保護層厚さの変化 (VB、360°C高温水中腐食)

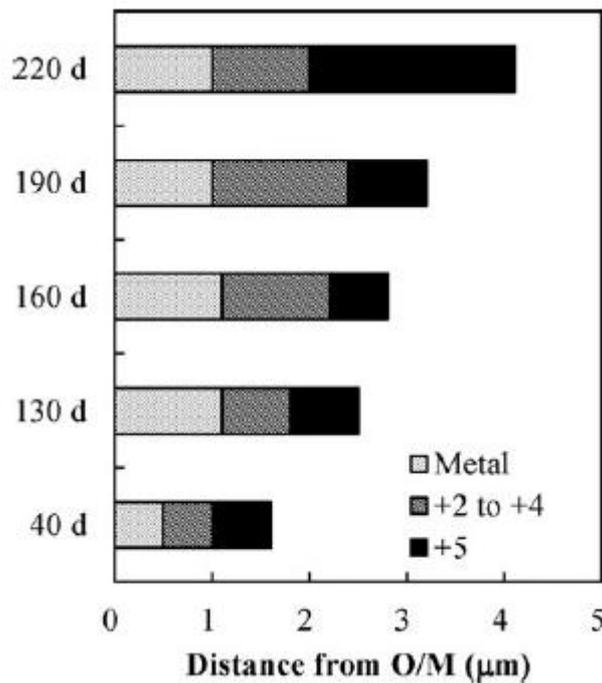


図7 酸化膜の成長に対する保護層厚さの変化 (Zr-2.5Nb、360°C高温水中腐食)⁽⁵⁾

5. 今後の課題

今回の測定により、水素吸収特性に優れた Zr 合金の共通した特性を確認することができたが、より深い理解のためには、水素吸収特性に劣る Zr 合金について同様な測定を行い、腐食遷移により保護膜が減少もしくは消失することを確認する必要がある。また、保護膜の安定性がどのような因子に決定づけられるかについての機構解明も必要である。

VBU51、VBU52 については、より酸化膜深部でのデータが必要である。また、VBU52 の酸化膜表面で取得した Fe の XANES スペクトル(VBU52_FeK_20141121)については、スペクトル形状が異常であり、これらの測定および再測定が必要である。また、深さ評価の精度を向上するため、スパッタ箇所に残存酸化膜厚さを FIB-TEM 観察で評価する必要がある。

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. Sakamoto, K. Une, M. Aomi, T. Otsuka, K. Hashizume, "Change of chemical states of niobium in the oxide layer of zirconium-niobium alloys with oxide growth", J. Nucl. Sci. Tech., 52, 10 (2015) pp. 1259-1264.

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 (2015/10 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 10 月)