

(様式第2号)

## ジルコニウム合金酸化膜内のジルコニウム、スズ、ニオブの XAFS 測定 XAFS measurement of Zr, Sn and Nb in oxide layer of Zr-based alloys

坂本 寛<sup>(1)</sup> 橋爪 健一<sup>(2)</sup>  
Kan Sakamoto Kenichi Hashizume

<sup>(1)</sup>日本核燃料開発株式会社 <sup>(2)</sup>九州大学  
<sup>(1)</sup>Nippon Nuclear Fuel Development Co. Ltd., <sup>(2)</sup>Kyushu University

### 1. 概要

ジルコニウム合金およびジルコニウム合金酸化膜内のジルコニウム、ニオブ、スズの XANES 測定を行った。母金属であるジルコニウムについては Zr K 吸収端 (18keV) において測定を行い、S/N の良い測定が行えることが確認された。微量添加元素であるニオブ、スズは、それぞれ Nb K 吸収端 (19keV)、Sn K 吸収端 (29keV) において測定を行い、ニオブでは XANES 測定による化学状態評価が可能であることが確認されたが、スズでは本試験条件では S/N の良い XANES 測定が行えず、測定手法の改良が求められることが確認された。

### (English)

The XANES measurements of zirconium, niobium and tin in Zr-based alloys and those oxide layers were conducted. In the case of zirconium, which was the base material of Zr-based alloys, XANES spectra having a good signal-to-noise ratio were obtained at the Zr K-edge (18keV). For niobium and tin, which were low concentration alloying elements, XANES measurements were conducted at Nb (19keV) and Sn (29keV) K-edges, respectively. In the case of niobium, it was confirmed that the chemical states could be examined by the XANES measurements at Nb K-edge. The XANES measurements of tin at Sn K-edge showed that some modifications were required since low signal-to-noise ratio spectra were obtained under the conditions examined in the present study.

## 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。

新設されたBL07ではBL11と比較してより高エネルギーでの測定が可能であることから、従来BL11では測定が困難であった20～30keVの光子エネルギー領域に位置する、母材金属のジルコニウム、微量添加元素のニオブ、スズのK吸収端におけるXAFS測定が可能となったため、本パイロット測定でその適用性を検証した。

## 3. 実験内容（試料、実験方法の説明）

XAFS測定はBL7実験ハッチBで行った。表1には測定試料および測定条件を示している。ディスク状試料については、透過法で測定を行った。板状試験片については、転換電子収量法（入射X線角度 $5^\circ$ ）で測定を行った。入射、透過X線量の測定を行うイオンチェンバ( $I_0$ )、イオンチェンバ( $I_1$ )のガスには、それぞれAr : N<sub>2</sub>=50% : 50%、Ar100%を用いた。転換電子収量検出器の充填ガスにはArガスを用い、その印加電圧は500Vとした。各試料、各吸収端でのXANES測定は約30minで行った。なお、一部の希薄な元素については、より長い時間をかけた測定を行った。

表1 測定試料および測定条件

試料名	試料形状	測定K吸収端	検出方法
GNF-Ziron酸化膜粉末	粉末、BNと混合して圧粉（ $\phi$ 10mm $\times$ 1mmのディスク状）	Zr, Sn	透過法
VB酸化膜粉末	粉末、BNと混合して圧粉（ $\phi$ 10mm $\times$ 1mmのディスク状）	Zr, Sn	透過法
Zr-2.5Nb板	板状試験片	Zr, Nb	転換電子収量法
Nb粉末	粉末、BNと混合して圧粉（ $\phi$ 10mm $\times$ 1mmのディスク状）	Nb	透過法
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 粉末	粉末、BNと混合して圧粉（ $\phi$ 10mm $\times$ 1mmのディスク状）	Nb	透過法
Sn粉末	粉末、BNと混合して圧粉（ $\phi$ 10mm $\times$ 1mmのディスク状）	Sn	透過法
SnO <sub>2</sub> 粉末	粉末、BNと混合して圧粉（ $\phi$ 10mm $\times$ 1mmのディスク状）	Sn	透過法

\*GNF-Ziron: Zr-1.3Sn-0.24Fe-0.1Cr-0.05Ni, VB: 0.4Sn-0.5Fe-1.1Cr<sup>(1)</sup>

Zr-2.5Nb: Zr-2.5Nb

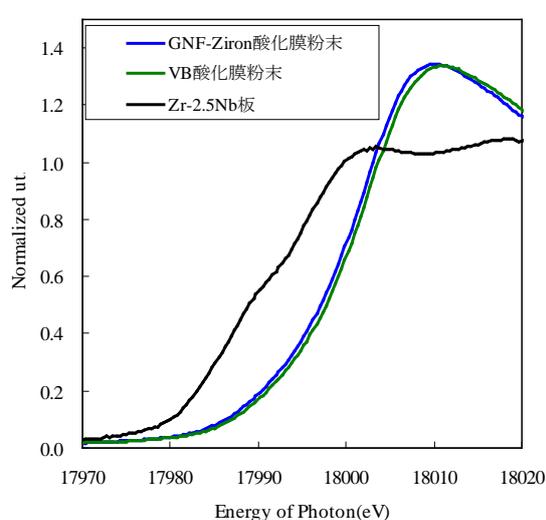
#### 4. 実験結果と考察

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 XANES スペクトルを図 1 に示している。なお、Sn K 吸収端で測定を行った GNF-Ziron 酸化膜粉末試料、VB 酸化膜粉末試料については、本試験条件では解析が可能な XANES スペクトルを得ることができなかった。

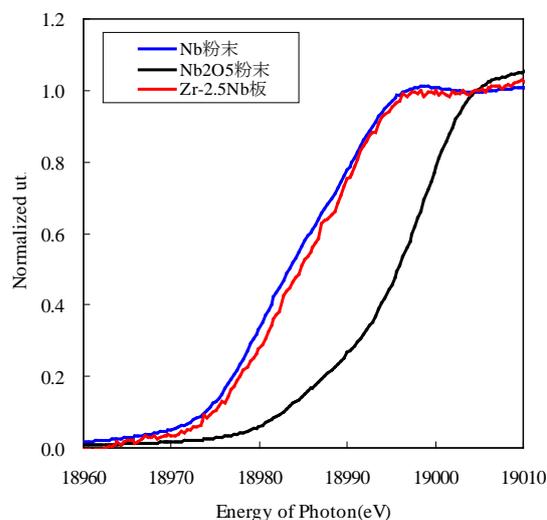
Zr-K 吸収端では、金属状態である Zr-2.5Nb 板と酸化状態である酸化膜粉末試料 (GNF-Ziron、VB とも) で明らかに異なる XANES スペクトルが得られており、化学状態評価が十分可能であることが確認される。

Nb-K 吸収端でも、金属状態である Nb 粉末と Zr-2.5Nb 板試料でほぼ同じ XANES スペクトルが得られており、また、それらスペクトルは酸化状態である Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とは明らかに異なっており、化学状態評価が十分に可能であることが確認される。

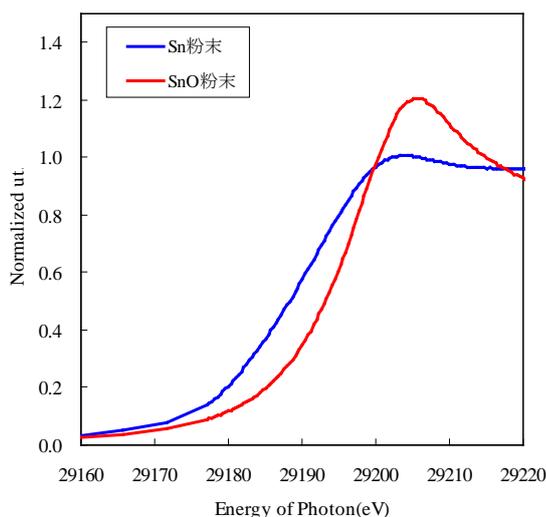
一方、Sn-K 吸収端では、前述のように酸化膜粉末試料 (GNF-Ziron、VB とも) では解析が可能な XANES スペクトルを得ることができなかった。検出方法や試料調整方法の変更が必要なものと思われる。なお、Sn 粉末、SnO 粉末では、S/N の良い XANES スペクトルが得られている。



Zr-K 吸収端



Nb-K 吸収端



Sn-K 吸収端

図 1 XAFS 測定結果

## 5. 今後の課題：

Sn-K 吸収端では、合金内での重量濃度が 0.4wt.%、1.3 wt.%の酸化膜粉末試料では解析が可能な XANES スペクトルを得ることができなかった。主な原因は、濃度が低いにも関わらず BN 粉末で希釈して測定に供したためと推察される。そのため、透過法で測定する場合には希釈せずに酸化膜粉末試料をそのままカプトンテープなどに保持して測定する必要があると思われる。また、本パイロット測定では実施しなかったが、板状試験片を用いた転換電子収量法なども有効な手段であると思われる。

## 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

(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。