

(様式第5号)

## 燃料被覆管の腐食遷移にともなう酸化膜中における 添加元素の化学状態変化

### Evolution of chemical states of alloying elements in oxide layer at transition of corrosion kinetics of fuel claddings

坂本 寛<sup>1</sup>、橋爪 健一<sup>2</sup>

Kan SAKAMOTO, Kenichi HASHIZUME

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

燃料被覆管の腐食遷移にともなう添加元素の化学状態変化を調べるため、腐食遷移前と腐食遷移直後の酸化膜中における添加元素の化学状態深さ方向分布を XAFS により調べた。本試験では表面から酸化膜中央部までの測定を行った。その結果、腐食遷移直後も腐食遷移前と同様に広い範囲で添加元素が金属状態に留まっていることが明らかとなった。

#### (English)

To examine the change of chemical states of alloying elements resulting from the kinetics transition, the depth profiles of chemical states were measured by XAFS in the pre-transition oxide layer and in the post-transition one. In the present study, the XAFS measurements were performed from the top-surface to the mid-depth of the oxide layers. The XAFS measurements revealed that the alloying elements remained metallic in the post-transition oxide layer similar to the pre-transition one.

#### 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、 $B_4C$  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  $2\sim 3\mu\text{m}$  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。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明) <sup>1)-4)</sup>

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GNF-Ziron (Zr-1.46Sn-0.26Fe-0.10Cr-0.05Ni) を用いた。表1に示すように、360°Cの水中で40日 (GZU51) もしくは130日 (GZU52) 腐食した板状試験片を用いた。なお、GZU51は腐食遷移前、GZU52は腐食遷移直後の酸化膜が表面に形成された試料で、GZU51GD1、GZU51GD2はGZU51を、GZU52GD1、GZU52GD2はGZU52を所定の深さまでrf-GDOESによりスパッタリングして研削したものである。なお、参照試料としては酸化した鉄、クロムの粉末及び未腐食GNF-Zironを用いた。

XAFS測定はSAGA-LSのBL11で実施した。測定はCr-K、Fe-K、Ni-K吸収端で実施したが、Ni-K吸収端での測定ではNi濃度が低いため有意なXAFSスペクトルを得ることができなかった。そのため、以降ではクロムと鉄の測定結果のみ報告を行う。図1にはCEYを用いた測定時の試料及び装置配置を示している。スパッタリングにより研削した試料では、スパッタリング部 (約10mmφ) を識別するためポリイミドテープによるマスキングを行った。

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。

表1 試験片の一覧

Alloy type	Sample name	Corrosion condition	Oxide thickness (um)	rf-GD sputtering	Sputtering time (s)	Shape	Detection mode
-	Fe0	-	-	No	-	Pellet	TR
-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	No	-	Pellet	TR
-	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	No	-	Pellet	TR
-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	No	-	Pellet	TR
-	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	No	-	Pellet	TR
	Ziron-ref	-	-	No	-	Plate	CEY
GNF-Ziron	GZU51	360C x 40d in H <sub>2</sub> O	1.60	No	0	Plate	CEY
	GZU51GD2		1.19	Yes	150	Plate	CEY
	GZU51GD1		1.03	Yes	300	Plate	CEY
	GZU52	360C x 130d in H <sub>2</sub> O	2.50	No	0	Plate	CEY
	GZU52GD2		2.03	Yes	300	Plate	CEY
	GZU52GD1		1.18	Yes	600	Plate	CEY

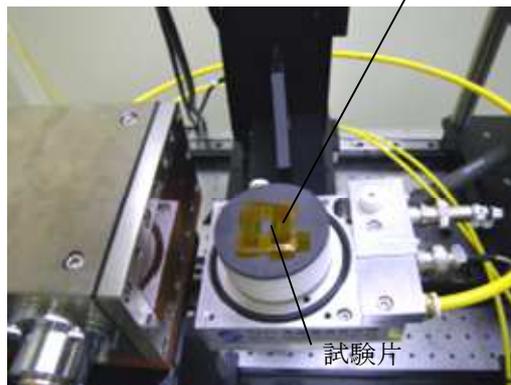
\*: Measured in the present study

\*\* : Measured in the previous study

TR: Transmission mode, 透過法

CEY: Conversion electron yield mode, 転換電子収量法

マスク (ポリイミドテープ)



板状試験片設置例  
(試料サイズが比較的小さな場合)

図 1

### 4. 実験結果と考察

図 2 には規格化後の Fe-K、Cr-K 吸収端での XANES スペクトルを示している。今回の測定では腐食遷移前では表面から約 1/3 程度までの深さまで、腐食遷移直後では表面から約 1/2 までの深さまでしか測定を行っていないが、酸化膜深さ方向中央部近傍では腐食遷後でも鉄もクロムも金属状態が支配的な化学状態であることが明らかとなった。これらの結果は、少なくとも腐食遷移直後でも酸化

膜の広い範囲で添加元素が金属状態で保たれていることを示しており、腐食遷移直後では酸化膜の表面近傍のみが腐食性雰囲気（高酸素ポテンシャル）に曝されるのみであり、酸化膜全体では比較的緻密性が高いことを示している。

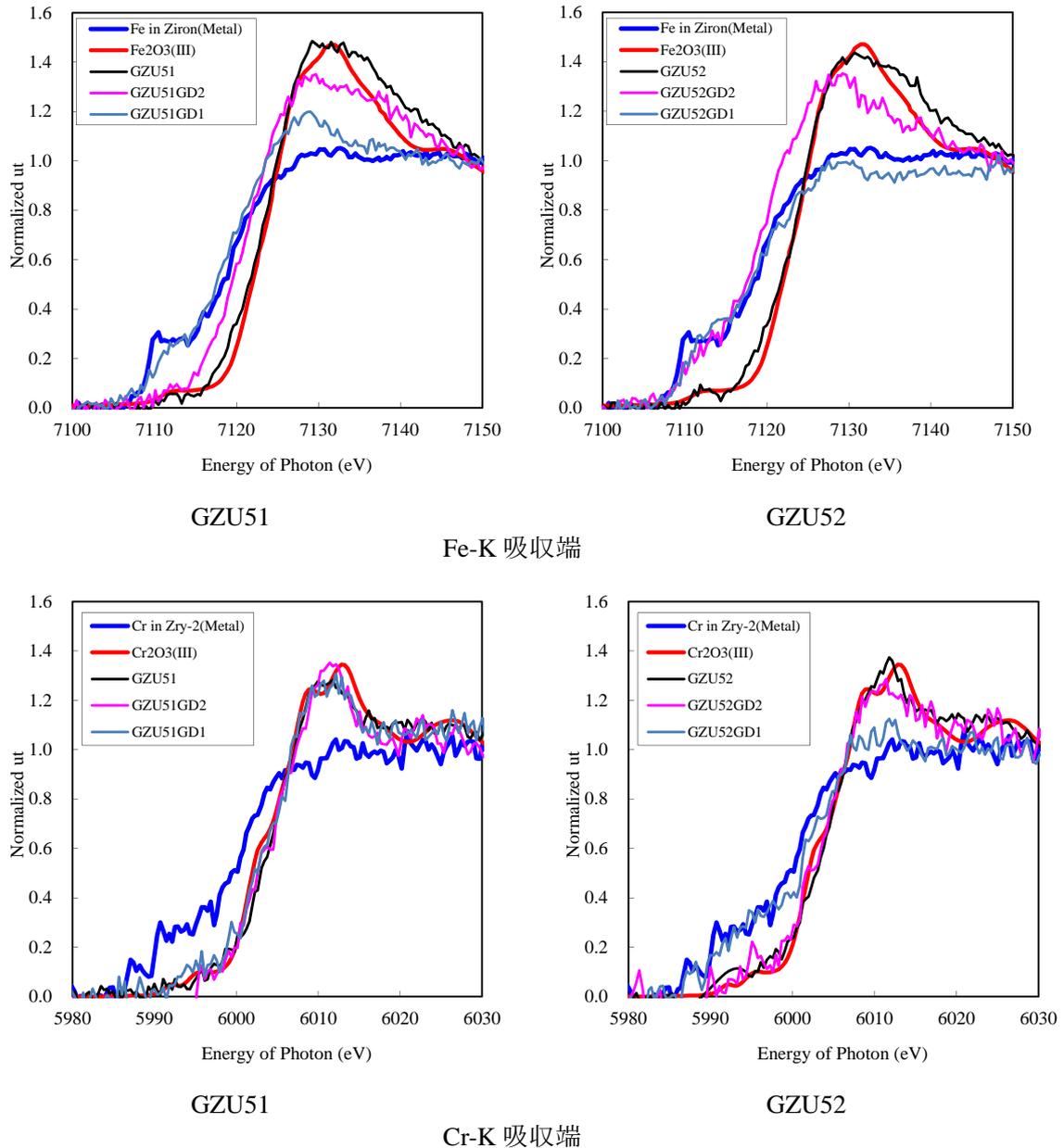


図2 規格化後の XANES スペクトル

## 5. 今後の課題

本試験では腐食遷移前及び直後の酸化膜についての一部測定を行った。引き続き、より酸化膜/金属界面に近い化学状態を調べて、添加元素がどの程度の深さまで金属状態で存在できるのかを確定する必要がある。

また、より成長した酸化膜についての測定を追加し、酸化膜成長とともに添加元素の化学状態がどのように変化するのかを把握し、水素吸収特性変化と結びつける機構を構築する必要がある。

## 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.

**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。

**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、転換電子収量法

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

**① 論文（査読付）発表の報告**

**（報告時期：2014年9月）**