

(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)

燃料被覆管の酸化膜成長にともなう添加元素の化学状態変化を調べるため、組成の異なる2種類(GNF-ZironとZr-2.5Nb)のZr合金の腐食遷移直前の酸化膜を用いたXANES測定を実施した。本試験結果とこれまでの試験結果から、両合金ともに腐食遷移に関わらず金属/酸化膜界面から約1 μ mまでの領域では腐食に対する強固な保護性が保持されていることが明らかとなった。

(English)

The XANES measurements have been conducted on the oxide layers of two types of Zr-based alloys (GNF-Ziron and Zr-2.5Nb) just at kinetic transition to examine the evolution of chemical states of alloying elements with oxide growth of fuel cladding tubes. The results obtained in this study and the previous studies revealed that concrete barrieriness against corrosion (oxidation) was maintained in the region from the metal/oxide boundary to about 1 μ m from the boundary in both alloys.

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 μ 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))を組み合わせた、深さ方向分解能が非常に高いXAFS測定を実施した。本試験では前回までの試験から引き続き、腐食遷移直前の酸化膜を用いた表面近傍から金属/酸化膜界面近傍までの添加元素の化学状態を調べることを目的として、2種類のジルコニウム合金を用いた。

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GNF-Ziron (Zr-1.46Sn-0.26Fe-0.10Cr-0.05Ni) 及び異なる添加元素を加えたZr合金であるZr-2.5Nbを用いた。表1に示すように、360℃の水中で160日腐食して表面に3 μ m弱の表面酸化膜を形成させた板状試験片を用いた。図1には、今回使用した両合金の腐食特性を示しているが、図から明らかな様に今回のXANES測定に供した試験片 (GZU54、2NU54) は両者とも腐食直前の酸化膜である。なお、図中の曲線は前章で述べた1/3乗則に従うとして計算した酸化膜厚さであり、両合金とも160日までは同曲線と良く一致していることが分かる。表1にはそれぞれの試料を所定の深さまでrf-GDOESによりスパッタリングして研削したものには、試験片名末尾にGDを付与している。表中の酸化膜厚さは、スパッタリングを行っていない試料 (スパッタリング時間: 0s) は腐食増量から計算し、スパッタリングを行った試料はこれまでに得られたスパッタリング速度から研削深さを計算した結果である。なお、参照試料としては酸化した鉄、クロム、ニオブの粉末及び未腐食GNF-Ziron、Zr-2.5Nbを用いた。

XAFS測定はSAGA-LSのBL11(GNZ-Ziron)、BL07(Zr-2.5Nb)で実施した。測定はFe-K、Nb-K吸収端で実施した。図2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7mm ϕ) 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 XAFS 測定試験片の一覧

(a) GNF-Ziron			
	スパッタリング時間 (s)	(予想)酸化膜厚さ (μ m)	備考
GZU55	0	2.7	*
GZU54GD1	100	2.3	*
GZU54GD2	200	2.0	*
GZU54GD3	300	1.7	*
GZU54GD4	450	1.2	*
GZU54GD5	550	0.8	**
GZU54GD6	600	0.7	**
Fe203	-	-	*, **
Cr203	-	-	*, **
GNF-Ziron	-	-	*

(b) Zr-2.5Nb			
	スパッタリング時間 (s)	(予想)酸化膜厚さ (μ m)	備考
2NU56	0	2.8	*
2NU56GD1	100	2.4	*
2NU56GD2	200	2.1	*
2NU56GD3	300	1.8	*
2NU56GD4	450	1.3	*
2NU56GD5	500	1.1	*
2NU56GD6	550	0.9	*
2NU56GD7	600	0.8	*
2NU56GD8	650	0.6	*
2NU56GD9	700	0.4	**
Nb205	-	-	*, **
Zr-2.5Nb	-	-	*, **

*: 前測定

** : 本試験測定

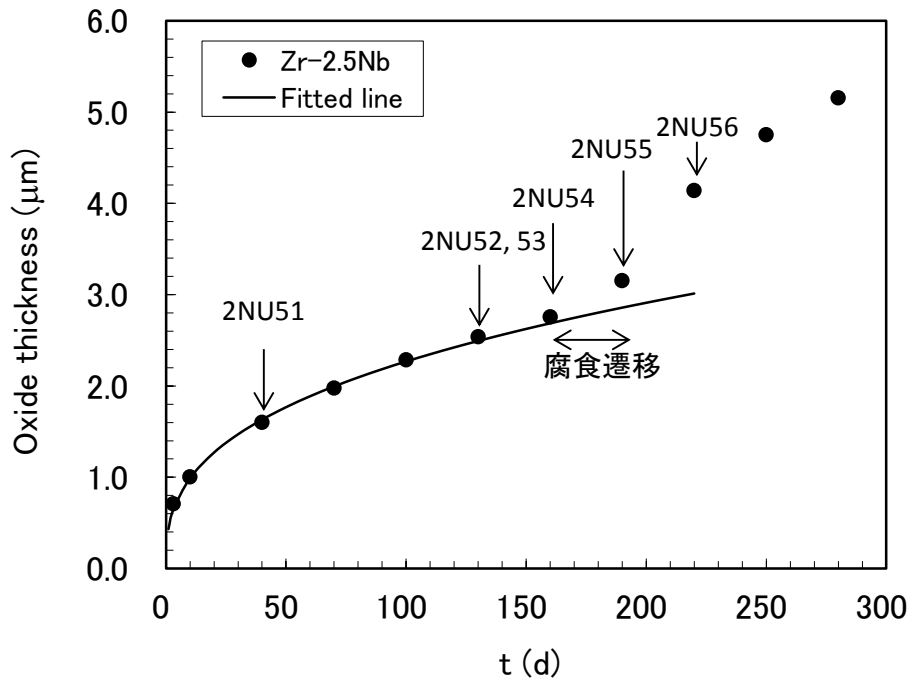
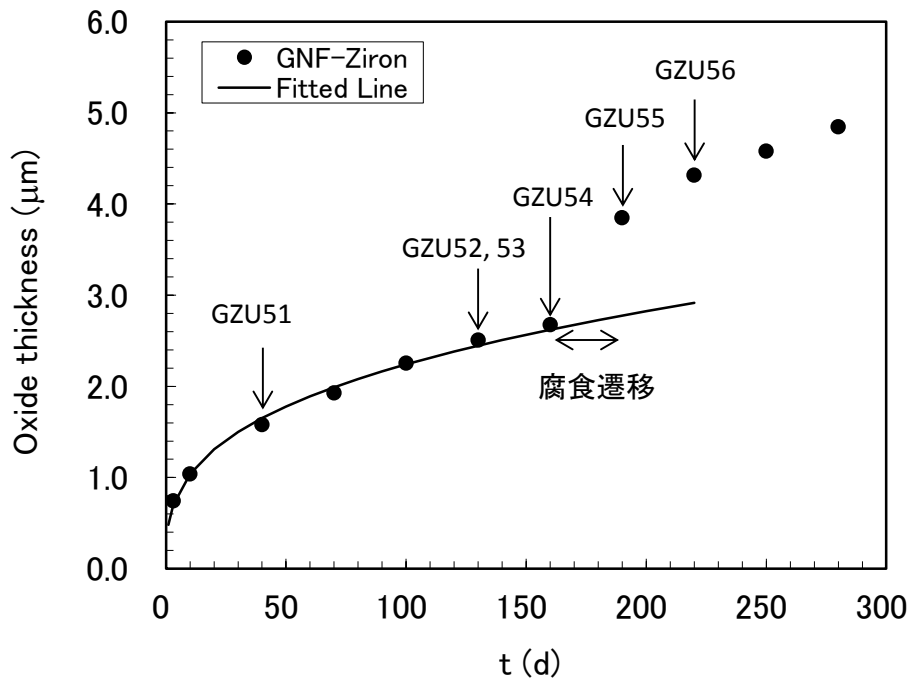
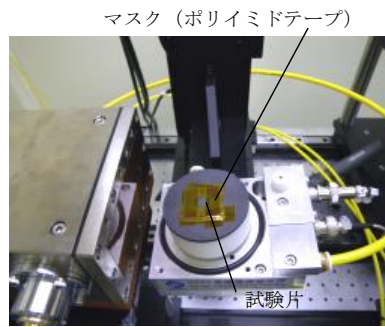


図1 GNF-Ziron と Zr-2.5Nb 合金の 360°C高温水中腐食試験結果
(GZU54、2NU54 : 160d)



板状試験片設置例
(試料サイズが比較的小さい場合)

図 2

4. 実験結果と考察

規格化後の Fe-K、Nb-K 吸収端での XANES スペクトルをそれぞれ図 3、図 4 に示している。

GNF-Ziron の腐食遷移直前の酸化膜内の鉄の化学状態分布では、最表面では Fe_2O_3 とほぼ同一のスペクトルであることから 3 価として主に存在するものと考えられる。表面から $2.3\ \mu\text{m}$ (GD1) - $1.7\ \mu\text{m}$ (GD3) の領域では、より低い価数の酸化状態 (2 価) と金属状態が混在しているが、酸化膜/金属界面に近づくにつれて金属状態の割合が増加する傾向が得られた。一方、より深部 ($1.2\text{-}0.7\ \mu\text{m}$) においては主に金属状態として存在している。

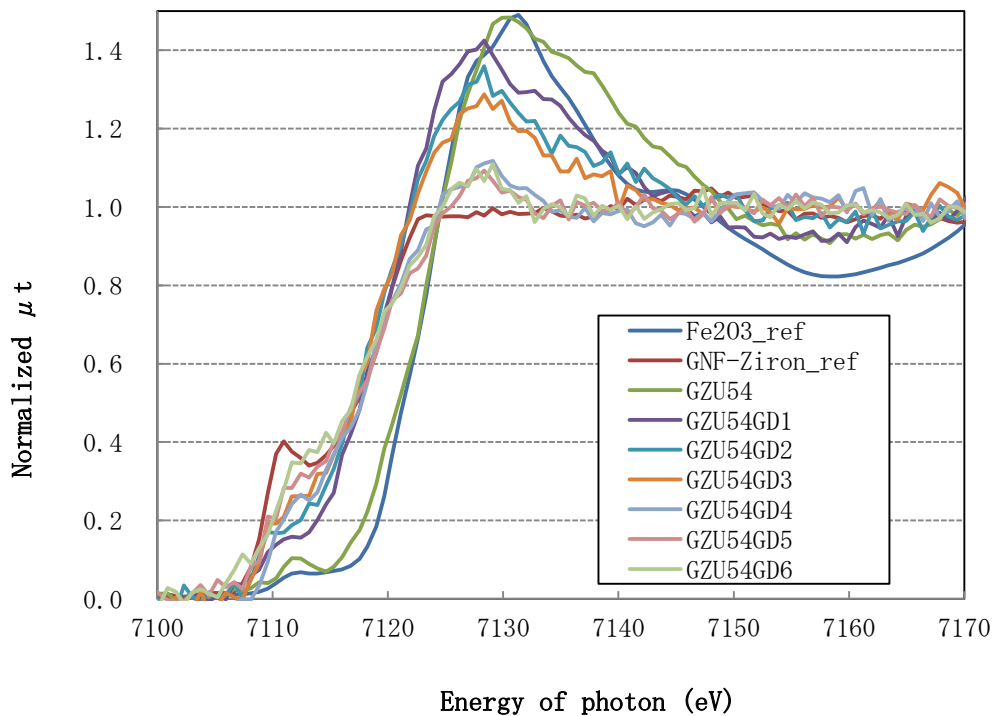


図 3 規格化後の Fe-K 吸収端における XANES スペクトル
(GZU54 : GNF-Ziron、160d 腐食、酸化膜厚 $2.7\text{-}0.7\ \mu\text{m}$)

Zr-2.5Nb の腐食遷移直前の酸化膜内のニオブは、最表面から $1.8\ \mu\text{m}$ (GD3) までの領域では Nb_2O_5 とより低価数 (4 価-2 価) の状態で存在していた。 1.3 (GD4) - $1.1\ \mu\text{m}$ (GD5) では、4 価-2 価の割合が増大し、 0.9 (GD6) - $0.8\ \mu\text{m}$ (GD7) では金属状態の割合が増加し、より深部 (GD8-GD9) では主に金属状態の割合が増加していた。

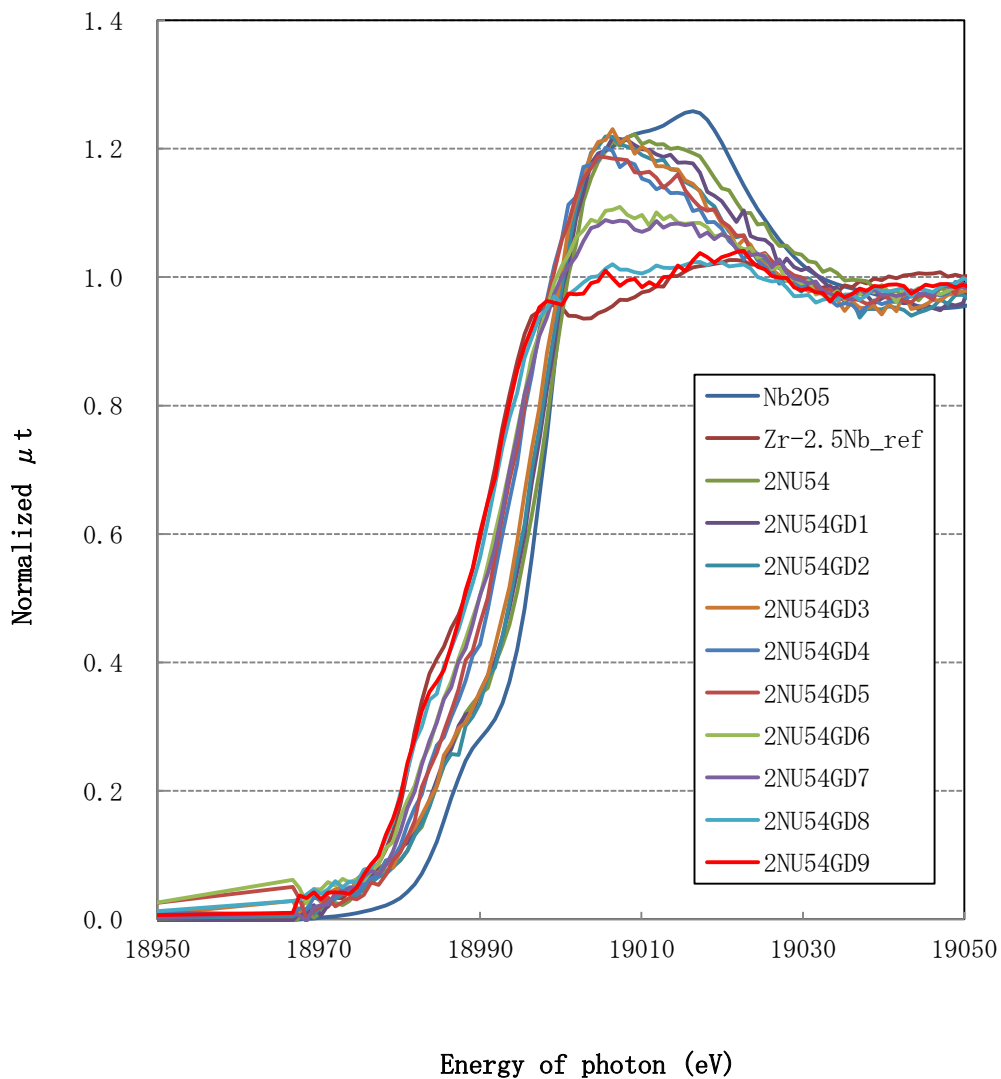


図4 規格化後のNb-K吸収端におけるXANESスペクトル
(2NU54 : Zr-2.5Nb、160d腐食、酸化膜厚2.8–0.4 μ m)

組成の異なる2種類の合金を用いて、腐食遷移直前の酸化膜内の添加元素(Fe、Nb)の化学状態深さ方向分布を測定した結果、共通した傾向として金属/酸化膜界面から約 $1\mu\text{m}$ 程度までの範囲では添加元素は主に金属状態として存在し、Zrマトリクスと比較して遅れ酸化が顕著となっていることが明らかとなった。また、高い価数(Feの場合は3価、Nbの場合は5価)が支配的な領域は最表面近傍に限られていることから、腐食遷移直前まで酸化膜全体にわたって腐食に対する保護性を保っているものと判断される。前課題(1311137R)において、腐食遷移後の酸化膜(図1に示すGZU55と2NU56)でも本課題と同様な測定を行ったが、腐食遷移後の酸化膜でも金属/酸化膜界面から約 $1\mu\text{m}$ 程度までの範囲では添加元素は主に金属状態として存在し、Zrマトリクスと比較して遅れ酸化が顕著となる傾向が得られている。これらのことから、金属/酸化膜界面から約 $1\mu\text{m}$ 程度までの範囲は腐食(酸化)に対して特に強固な保護性が保持されている領域であると判断される。ただし、参考文献6では図1のGZU51とGZU52の表面酸化膜の水素の拡散係数を比較した結果、腐食に対する強固な保護性が保持されている領域であっても、腐食遷移直前のGZU52の方がGZU51と比較して6倍程度の値となり、水素吸収に対する保護性が劣化していることが分かっている。これらの傾向の比較から、腐食に対する保護性と水素吸収に対する保護性では要求される酸化膜特性が異なっているのではないかと推察される。すなわち、水素吸収に対しては、腐食に対するよりも強固な保護性が求められることを意味しており、化学状態変化としては現れにくい圧縮応力等も強固な保護性の保持に重要な役割を担っているものと推測される。

5. 今後の課題

XANES測定により判断される腐食に対する保護性と、水素吸収に対する保護性では酸化膜に要求される保護性能に差があることが明らかとなった。それらの差が、例えば化学状態変化等ではどのよ

うに反映されるか（現状の解析では、わずかな化学状態変化の差については比較することができていない）を明らかとし、機構の解明に近づく必要がある。

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（2014/9 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：2014年9月）