

√841-77-41

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. -6

[技術情報室]

ジルコニウム合金の分析(IV)

1~3%Nb-Zr合金標準試料(NZ5~8)の製作と
迅速機器分析の検討

Analysis of Zirconium Alloys (IV)

Preparation of 1~3% Nb-Zircaloy Standard (NZ5~8) and Some
Investigation on Rapid Instrumental Analysis.

1977年8月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



ジルコニウム合金の分析 (IV)

1～3% Nb - Zr合金標準試料 (NZ 5～8)の製作と迅速機器分析の検討

実施責任者	中村久		
報告者	大内義房	鈴木猛	
	近藤勲	酒井文明	
	岡本文敏	大津幹男	
	吉川和伸	兼子潤	
	梁木政直		

期間 1973年 11月 日 ～ 1977年 4月 日

目的 1～3% Nb - Zr合金の迅速分析をはかるための機器分析用標準試料の製作と、迅速機器分析法の確立。

要旨

2.5% Nb - Zr合金標準試料の製作 (NZ 1 - 4) に引きつづき、新型転換炉の圧力管に用いられる Nb - Zr合金の品質管理分析および不純物元素の分析が必要となり、機器分析を利用して分析精度の向上および迅速化を図るために機器分析用標準試料を製作した。この標準試料を用いて蛍光X線分析法に適用するための検討を行い満足すべき結果を得た。

1~3%Nb-Zr 合金標準試料製作者名簿

中 村 久 (分析課長)	落 合 健 一 (分析課第2係)
大 内 義 房 (分析課長第1係)	高 橋 俊 也 (")
鈴 木 猛 (")	寺 門 茂 (")
酒 井 文 明 (")	菅 原 薫 (")
岡 本 文 敏 (")	加 藤 木 賢 (分析課第3係)
大 津 幹 男 (")	堤 健 一 (前分析課長)
吉 川 和 伸 (")	近 藤 勲 (前分析課)
兼 子 潤 (")	
梁 木 政 直 (")	

目 次

1. まえがき	1
2. 製 作	2
2-1 ニオブ-ジルコニウム合金材の規格値と製作計画	2
2-2 ニオブ-ジルコニウム合金標準試料の製造	3
2-3 分析試料の取採位置	5
2-4 均一度試験結果	5
3. 標準試料の表示値決定	7
3-1 共同分析方法	7
3-2 共同分析結果	7
3-3 化学分析とけい光X線分析の比較	7
3-4 標準試料表示値	7
4. けい光X線分析への適用	11
4-1 装置および器具	11
4-2 試料調整法	11
4-3 分析操作法	11
4-4 分析測定条件	11
4-5 検 量 線	11
5. 結 語	16
6. 参考文献	16

1. ま え が き

新型転換炉の燃料被覆管，圧力管，カランドリア管などに使用される種々のジルコニウム合金には化学成分組成に厳密な規格が定められており，その品質管理分析には迅速性と精度にすぐれる機器分析法の活用が得策である。機器分析には標準試料系列の整備が必要であり，そこで新型転換炉の圧力管に使用される25% Nb-Zr合金の社内作業標準試料(NZ 5~8)を製作した。我々はすでに「オゼナイト合金」「25% Nb-Zr合金(NZ 1~4)」「ジルカロイ-2合金(ZR 1~4およびZR 5~8)」など4種類の社内標準試料を製作したが，今回は前回添加しなかった不純物元素を対象として1~3% Nb-Zr合金を製作し，種々検討を行った。本合金に関する機器分析用標準試料は，国内では日本原子力研究所からJAERI-Zシリーズとして，国外ではNBSより一般に販売されているが，種類が少ないことなどから新たに社内標準試料の製作が必要になった。そこで25% Nb-Zr合金(NZ 1~4)に引きつづき，前回添加しなかったB, Co, Mo, Si, Ta, U, V, およびWを対象とした14元素の濃度を変化させた4段階の作業標準系列を製作した。製作にあたっては過去4回の経験を生かし，消耗電極式アーク溶解法によって製作し，均一で満足できるものを製作することができた。製作した作業標準試料は均一度試験を行って均一性を確認したのち，動燃を含む3社分析技術研究会の共同化学分析によって表示値を決定した。分析方法はJIS法が主体であったが，Ta, Vなどは新しく分析法の開発が必要になり，分析方法の検討を併せて行い，共同分析は1つの方法に限定せず行った。製作結果は良好で当初の目標値とも良く一致し，またけい光X線分析法への適用のため，分析方法，測定条件，試料調整法の検討を行った結果，社内標準試料として十分活用できることがわかった。

2. 製 作

2-1 ニオブ・ジルコニウム合金材の規格値と製作計画

新型転換炉の圧力管として使用されるニオブ・ジルコニウム合金は、核特性、金属学的特性、冶金法ならびに受入検査法の限界などから表-1に示す新型転換炉圧力管仕様書に化学成分の規格値が定められている。圧力管は原子炉内部で高温でしかも高圧力に耐えるものでなければならないことから、表に示すように非常に厳しい規格となっており、ニオブ・酸素については上限、下限が定められ、他の不純物については許容最大量が定められている。

表-1 新型転換炉原型炉用圧力管仕様書

	ppm (Max)		ppm (Max)
Nb	2.4 ~ 2.8 %	Mn	50
Al	75	Mo	50
B	0.5	Fe	1500
Cd	0.5	Ni	70
C	300	O	900 ~ 1300
Co	20	Sn	100
Cu	50	Cr	200
Hf	200	N	80
V	50	Si	120
H	25	Ti	50
Pb	130	W	100
Mg	20	U	3.5

標準試料の製作にあたっては表-2に示すような添加元素と濃度を変化させた目標値を定めた。すでに製作した2.5% Nb-Zr合金標準試料(NZ 1-4)はニオブを一定とし、鉄、クロムなど8元素の不純物元素を配合した合金であり、今回の製作にあたっては①ジルコニウム合金の仕様例 ②機器分析の定量範囲 ③製作上の技術的問題などを考慮し、前回添加しなかったCo, W, など9元素を含めた14元素について目標値を定めた。

表-2 1~3% Nb-Zr合金標準試料製作目標値

試料	Nb	Fe	Cr	Sn	Ni	B	Co	Cu	Mo	Si	Ta	U	V	W
NZ-5	3.0%	0ppm	0	0	0	0.2	0	10	10	15	20	0	10	0
NZ-6	2.0	300	25	25	25	0.4	10	20	20	30	40	0	20	25
NZ-7	1.5	600	50	50	50	0.6	20	40	40	60	80	0	40	50
NZ-8	1.0	1200	100	150	100	0.8	40	60	60	90	120	4.0	60	100

表-3 1～3% Nb-Zr合金標準試料の製作概要

1. 形状および数量
重量：5 Kg / 1 試料 × 4 種類，合計 20 Kg
形状：直径 40 mm φ
長さ：150 mm × 2 個，300 mm × 1 個 / 1 試料
2. 試料の名称および番号
NZ-5, NZ-6, NZ-7, NZ-8
3. 金属および不純物元素
Nb, Fe, Cr, Sn, Ni, B, Co, Cu, Mo, Si, Ta, U, V, W …………… 14 元素
4. 用途
けい光 X 線分析および発光分光用社内標準試料

2-2 ニオブ-ジルコニウム合金標準試料の製作

標準試料の製作にあたっては過去4回の経験と実績を生かして、住友金属中央技術研究所に製作を依頼した。図-1に製造工程図を示したが、最初に原子炉級のスポンジジルコニウムにニオブ、スズ、鉄と銅、モリブデンなど3グループの母合金をボタンアーク溶解により製作し、チップ状に切削したものに、ほう素、ウランは直接添加し、プレスにて圧縮成形し、電極に溶接したのち、消耗電極式真空アーク溶解を2回繰り返して、脱ガス、均一化を十分にし、インゴットを製作する。インゴットは加工熱処理をして一次鍛造、二次鍛造をして丸棒とし、機械加工し、40mm φ、長さ約700mmの合金試料を製作する。

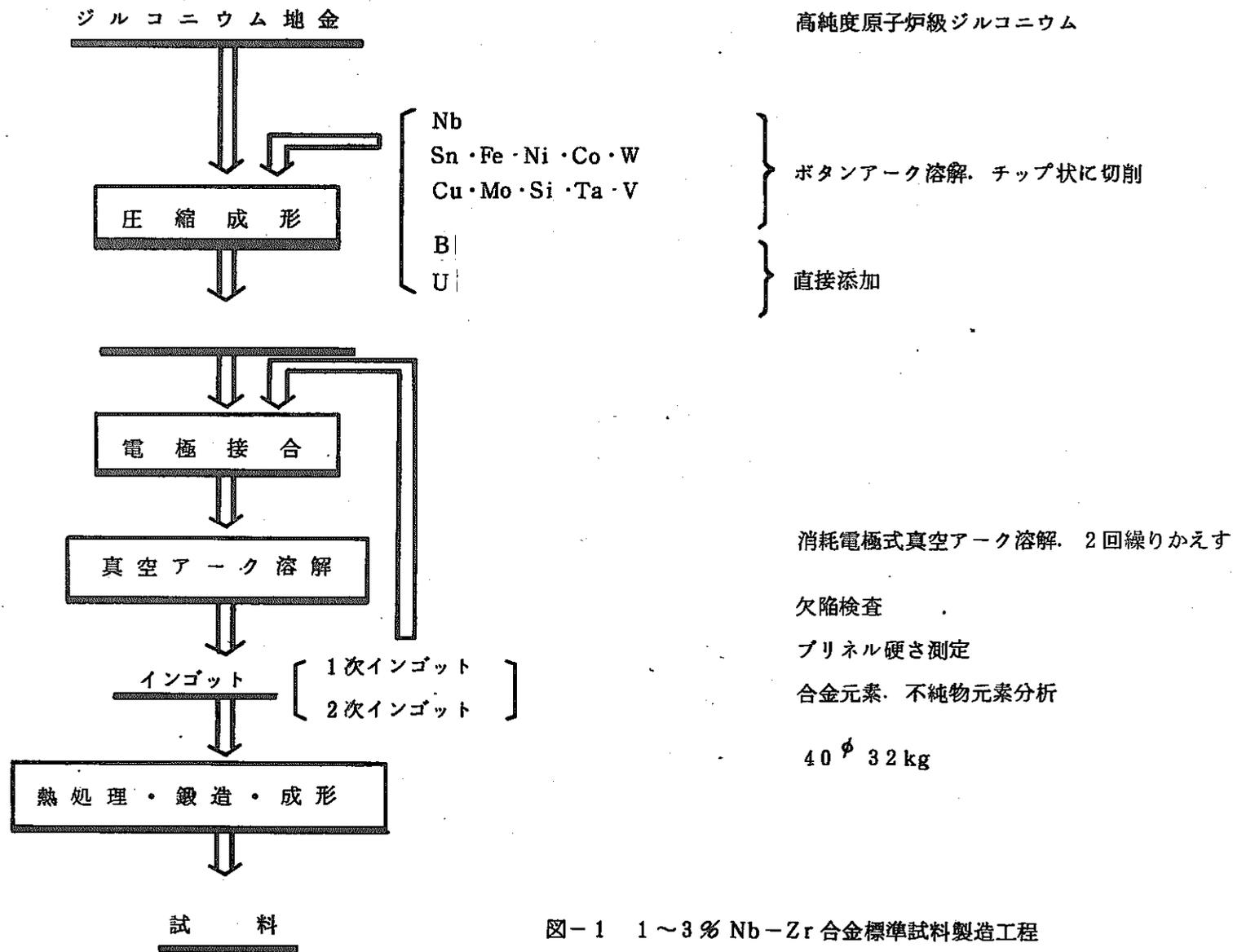


図-1 1~3% Nb-Zr合金標準試料製造工程

2-3 分析試料の採取位置

標準試料の製作にあたっては正確な表示値と試料の均一性が重要となる。図-2に分析試料採取位置を示した。化学分析用は両端からターニング状に切削し、チップ状にし、けい光X線分析用試料は図に示すように6等分し、さらに2分割したものを各々3社に配布し、共同分析用試料とした。均一度試験用試料として、5, 6, 11, 12の位置をけい光X線分析用にし、①, ②の位置の表面を切削したものを化学分析用とした。

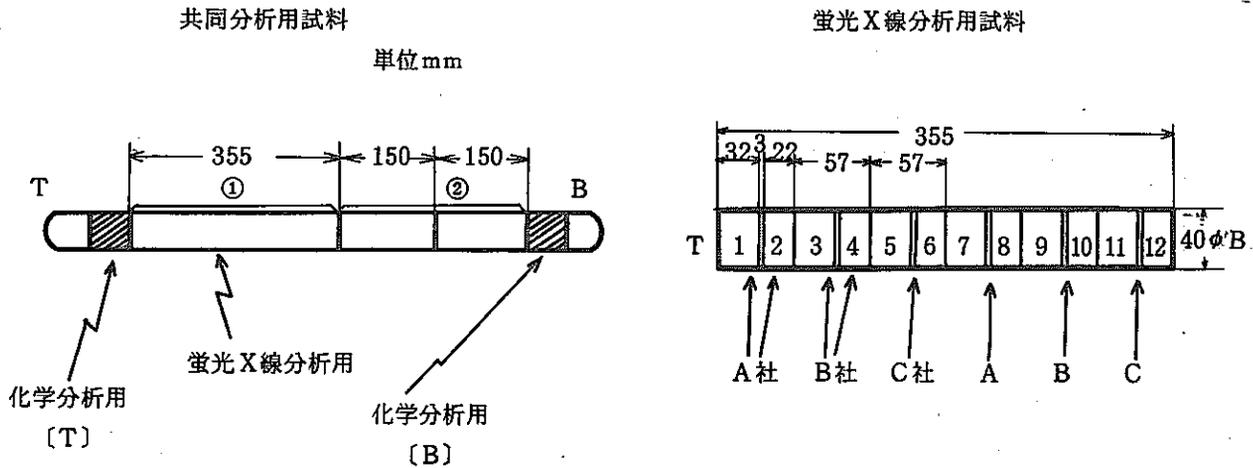


図-2 分析試料採取位置

2-4 均一度試験結果

均一度試験は分析試料の採取位置で述べた4ヶ所の位置から採取した試料をけい光X線分析法によって実施した。図-3は結果の一部を示したもので横軸は試料の採取位置、一点鎖線は平均値を示し、点線は $\pm 2\sigma$ を表わしている。鉄、ニオブ、クロムのいずれも 2σ 内に入っている。コバルトなど9元素についても均一度試験を行ったが、いずれも 3σ 内にあり、日本原子力研究所にある炉材料委員会でのJAERI-Zシリーズの均一性の尺度も $\pm 3\sigma$ を使用しており、全試料が分析偏差内に入り優れた均一性をもっていることが確認された。

また、けい光X線分析用として3社に配布した全試料の表裏について、ニオブ、鉄の均一度測定の結果、さらに動燃で行った化学分析結果からも、その均一性を確認した。

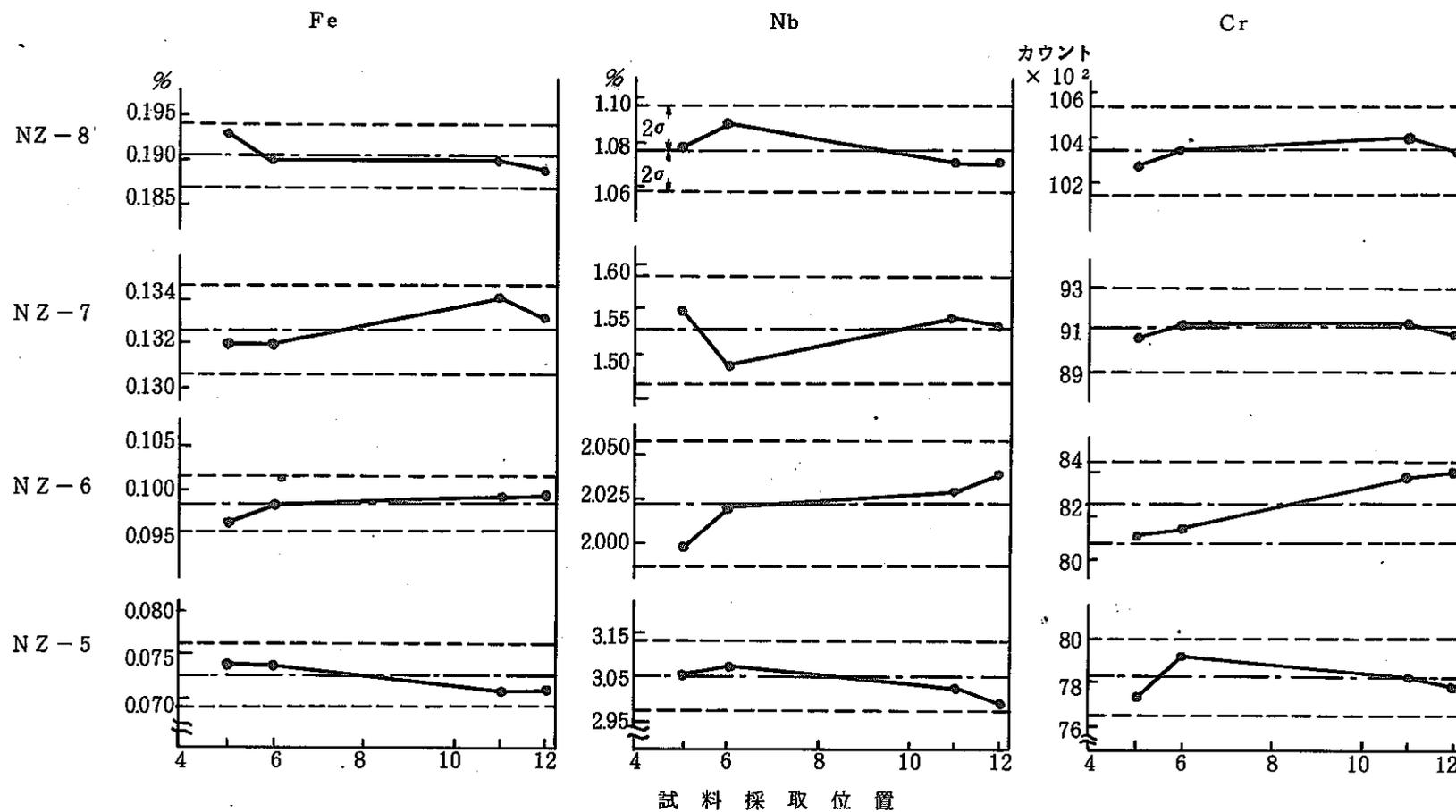


図-3 均一度試験結果

3. 標準試料の表示値決定

表示値決定にあたっては、ジルコニウム合金等の分析技術の開発を目的として、住友金属工業(株)中央技術研究所、(株)神戸製鋼所中央研究所および動燃で発足している3社分析技術研究会で共同分析を行い、その結果を検討し決定した。

3-1 共同分析法

均一度試験により、均一性を確認した合金試料を表-4に示す化学分析法によって共同分析を実施した。この分析法は炉材料委員会ジルコニウム専門部会において審議、確立された方法が大部分であるが、けい素「イオン交換分離-ビクトリアブルーB吸光々度法」、タンタル「イオン交換分離-ビクトリアブルーB吸光々度法」、バナジウム「NBPHA-クロロホルム抽出吸光々度法」、ほう素「蒸留分離-クルクミン吸光々度法」は3社分析技術研究会でとりあげ共同研究を進め確立した方法である。

3-2 共同分析結果

表-4に示す化学分析法によって実施した共同分析の結果を表-5にまとめた。分析方法は3社とも日常採用している最も得意としている方法で分析した。表に示すように、3社間の分析値の有意差は認められず、よく一致した結果が得られた。

3-3 化学分析とけい光X線分析との比較

化学分析による共同分析と平行してけい光X線分析方法も検討し、その分析結果の比較を表-6に示した。けい光X線分析用の標準試料はJAERI-Z1~7、社内標準NZ-1~4、およびZR-1~8を使用して分析した結果である。高濃度の標準試料で測定したためと、考えられるタンタルを除けば化学分析値と良く一致した結果が得られた。

3-4 標準試料表示値

表示値決定にあたっては3社分析技術研究会で共同分析要領を作成し、化学分析法による共同分析値から表-7に示す標準試料の表示値を決定した。表示値決定にあたってはDixsonの棄却検定を行い約600の分析値中疑わしい数点を棄却したのち、平均値を表示値とした。

表-4 化学分析法一覧

元素	分 析 方 法	適 用 範 囲	試料採取量 (g)	溶 解 法
Nb	過水化水素吸光光度法	0.05~5 %	Nb 0.1~4 mg	H ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ HClO ₄
Fe	オルトフェナントロリン吸光光度法	20~250 ppm	0.25~0.50	H ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ HClO ₄
	"	"	"	ほうふっ酸
Cr	ジフェニルカルバジド吸光光度法	10~150 ppm	1	ほうふっ酸, H ₂ SO ₄
Sn	よう化物抽出-オキシム抽出吸光光度法	< 3 %	0.2~2	H ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ HClO ₄
	よう化テトラ n-ヘキシルアンモニウム -MIBK抽出原子吸光法	> 5 ppm	1	H ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ HClO ₄
Ni	ジメチルグリオキシム抽出吸光光度法	5~100 ppm	1	H ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ HClO ₄
	"	5~200 ppm	0.2~1	ほうふっ酸
Co	α-ニトロソ-β-ナフトール抽出分離 -ニトロソR塩吸光光度法	> 1 ppm	0.1~1	HF
	DDTC-原子吸光法	> 2 ppm	1	HNO ₃ , HF
Cu	DDTC-ベンゼン抽出吸光光度法	> 1 ppm	0.25~1	H ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ HClO ₄
	DDTC抽出吸光光度法	1~3500 ppm	0.1~1	HCl, ほうふっ酸
	DDTC-原子吸光法	> 2 ppm	1	HNO ₃ , HF

表-4 化学分析法一覧

元素	分 析 方 法	適 用 範 囲	試料採取量 (g)	溶 解 法
Mo	オキシシ抽出吸光光度法	1~50 ppm	2	H ₂ SO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄
	亜鉛ジチオール抽出吸光光度法	1~25 ppm	1	HF, HNO ₃
	チオシアン酸酢体-MIBK抽出原子吸光法	>2 ppm	2	H ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ HClO ₄
Si	陰イオン交換-モリブデン青吸光光度法	10~100 ppm	0.5	HF, HNO ₃
	けいモリブデン錯体-MIBK抽出原子吸光法	>0.001 %	1	HF, HNO ₃
Ta	イオン交換分離-メチレン青吸光光度法	>10 ppm	1	HCl, HF, HNO ₃
	イオン交換分離-ビクトリアブル-B吸光光度法	>2 ppm	1	"
	ビクトリアブル-B抽出吸光光度法	>2 ppm	0.5~1	H ₂ SO ₄ , HF
U	イオン交換分離-アルセナゾⅢ吸光光度法	1~10 ppm	2	HCl, HF, H ₂ O ₂
	TBP抽出分離-アルセナゾⅢ吸光光度法	>1 ppm	1	HCl, ほうふっ酸
V	NBPHA-クロロホルム抽出吸光光度法	2~100 ppm	1	H ₂ SO ₄ , HF HNO ₃
W	チオシアン酸酢体-酢酸ブチル抽出吸光光度法	>10 ppm	1	H ₂ SO ₄ , HF
	チオシアン酸酢体-MIBK抽出原子吸光法	>10 ppm	2	H ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ HClO ₄

表-5 化学分析による共同分析結果

試料	分析所	元素												
		Nb (%)	Fe (%)	Cr (ppm)	Sn	Ni	Co	Cu	Mo	Si	Ta	U	V	W
NZ-5	A社	3.00	0.066	123	<3	4	<1	20	12	47	27	<1	12	8
	B	2.97	0.070	128	<5	2	1	21	12	36	29	<1	10	4
	C	3.05	0.067	121	<3	2	<1	25	11	40	26	<1	10	5
	\bar{x}	3.00	0.068	124	<5	3	<1	22	12	41	28	<1	10	6
NZ-6	A	2.00	0.094	144	26	28	10	30	21	52	64	<1	23	33
	B	2.00	0.101	142	26	29	12	31	21	55	61	<1	21	36
	C	2.05	0.100	150	25	27	9	32	24	60	58	<1	21	37
	\bar{x}	2.02	0.099	145	25	28	10	31	22	56	61	<1	22	35
NZ-7	A	1.49	0.128	176	50	52	20	50	42	78	101	<1	42	54
	B	1.52	0.135	170	48	51	21	51	42	80	94	<1	41	59
	C	1.47	0.131	172	47	50	19	50	41	78	96	<1	40	62
	\bar{x}	1.49	0.131	173	48	51	20	50	42	79	97	<1	41	58
NZ-8	A	0.98	0.193	222	159	101	39	71	64	116	139	4.0	63	104
	B	1.04	0.191	212	144	100	40	72	63	114	127	4.0	59	110
	C	1.08	0.192	216	158	101	39	73	60	116	126	4.4	56	105
	\bar{x}	1.04	0.192	217	154	101	40	72	62	115	131	4.1	59	106

表-6 化学分析とけい光X線分析の比較

試料	分析所	元素										
		Nb (%)	Fe (%)	Cr (ppm)	Sn	Ni	Co	Cu	Si	Ta	V	W
NZ-5	化学	3.00	0.068	124	<5	3	<1	22	41	28	10	6
	X線	3.03	0.072	130	<5	<5	<5	23	44	42	15	<10
NZ-6	化学	2.02	0.099	145	25	28	10	31	56	61	22	35
	X線	2.02	0.097	149	26	27	11	33	57	74	23	31
NZ-7	化学	1.49	0.131	173	48	51	20	50	79	97	41	58
	X線	1.53	0.132	178	49	53	19	53	90	108	41	51
NZ-8	化学	1.04	0.192	217	154	101	40	72	115	131	59	106
	X線	1.06	0.192	221	154	103	37	71	124	144	62	106

表-7 1~3% Nb-Zr合金標準試料の表示値

試料	Nb (%)	Fe (%)	Cr (ppm)	Sn	Ni	Co	Cu	Mo	Si	Ta	U	V	W
NZ-5	3.00	0.068	124	<5	3	<1	22	12	41	28	<1	10	6
NZ-6	2.02	0.099	145	25	28	10	31	22	56	61	<1	22	35
NZ-7	1.49	0.131	173	48	51	20	50	42	79	97	<1	41	58
NZ-8	1.04	0.192	217	154	101	40	72	62	115	131	4.1	59	106

4. けい光X線分析への適用

製作した1～3% Nb-Zr合金標準試料をもちいてけい光X線分析へ適用するため、試料調整法、分析測定条件、分析操作法を検討し、好結果を得たのでとりまとめた。

4-1 装置および器具

- (1) けい光X線分析装置（理学電機，KG-X型）
- (2) 油圧プレス機
- (3) 研磨機（笠井商工製）
- (4) 研磨紙（アルミナ，SiC）
- (5) 平板化治具

4-2 試料調整法

分析試料である「ふげん」用圧力管は40mm四方に切断し、平板治具をもちいて、油圧プレス材を使用し、25tonの圧力をかけて平板にする。このときの圧力管は弾力性に富み、平板になりにくいので「R」のついた平板化治具を用いてプレスを繰り返し平板にする。平板後は研磨材を用いて表面を研磨する。研磨にあたっては、アルミナ研磨紙、SiC研磨紙を測定元素によって区別し用いる。研磨試料は水洗い、アルコール洗浄後、乾燥、測定試料とする。

4-3 分析操作法

けい光X線分析の測定条件に従って、試料に一次X線を照射し、発生した各元素のけい光X線強度を測定し、最小二乗法によってX線強度と含有率との関係線を作成し、各元素の含有量を求める。

4-4 分析測定条件

各元素の測定条件を表-8に示した。

4-5 検量線

製作した標準試料NZ-5～8を用いて4-4に示した測定条件に従って検量線を作成し、図4～図13に示した。11元素とも直線性があることがわかった。

表-8 測定条件

Element	Fe	Cr	Ni	Cu	Co	Mn	Nb	Sn
Spectrum	FeK α	CrK α	NiK α	CuK α	CoK α	MnK α	NbK β_1	SnK α
2 θ	57.52	69.38	48.66	45.04	52.84	62.98	19.03	14.03
X-ray Tube	W	W	W	W	W	W	Au	Au
Kv-mA	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40
Crystal	LiF	LiF						
Detector	S.C	S.C						
Fixed Time	40	40	40	40	40	40	40	40
B.L-C.W	80-250	90-260	80-240	90-230	90-240	90-260	120-160	130-200
Mask	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Cu	Cu(Y-Filter)

Element	Mo	Ta	V	W	Ti	Hf	Si	Al
Spectrum	MoK $\beta_2(2)$	TaL $\beta_5(2)$	VK α	WL β_2	TiK α	HfL β	SiK α	AlK α
2 θ	35.92	77.16	76.97	36.01	86.18	39.93	108.10	142.78
X-ray Tube	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Cr	Cr
Kv-mA	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40
Crystal	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	EDDT	EDDT
Detector	S.C	S.C	S.C	S.C	S.C	S.C	P.C	P.C
Fixed Time	40	100	40	40	100	40	100	100
B.L-C.W	160-100	90-230	90-260	70-260	80-280	160-100	110-240	100-250
Mask	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu (Y-Filter)	Cu	Cu

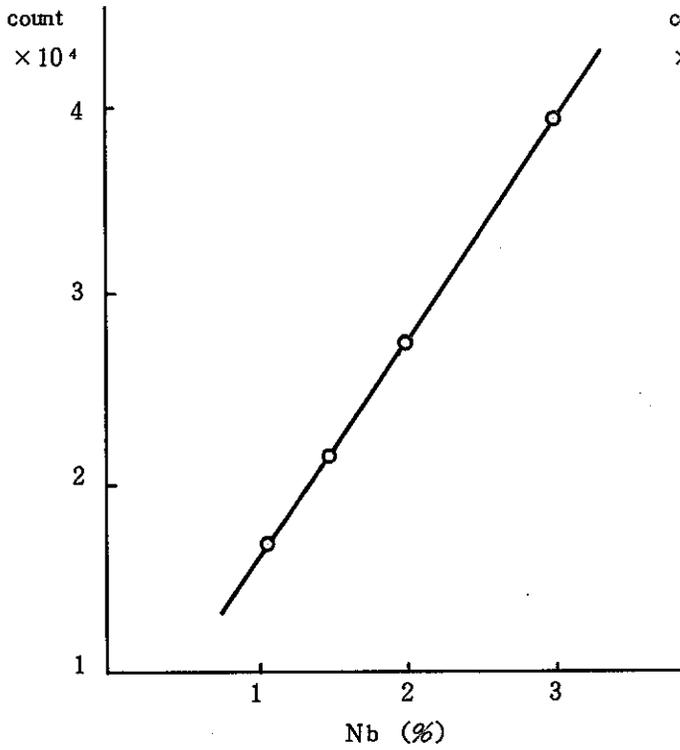


図-4 ニオブの検量線の一例

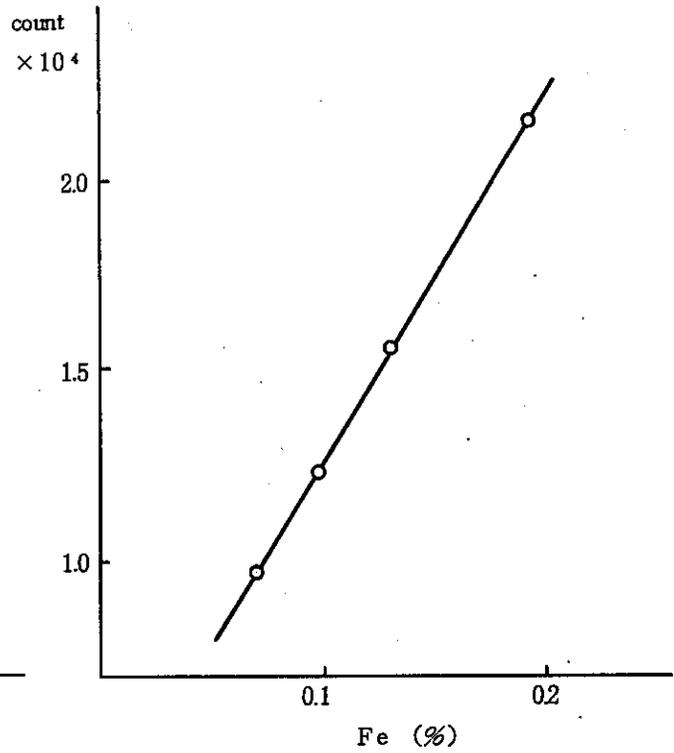


図-5 鉄の検量線の一例

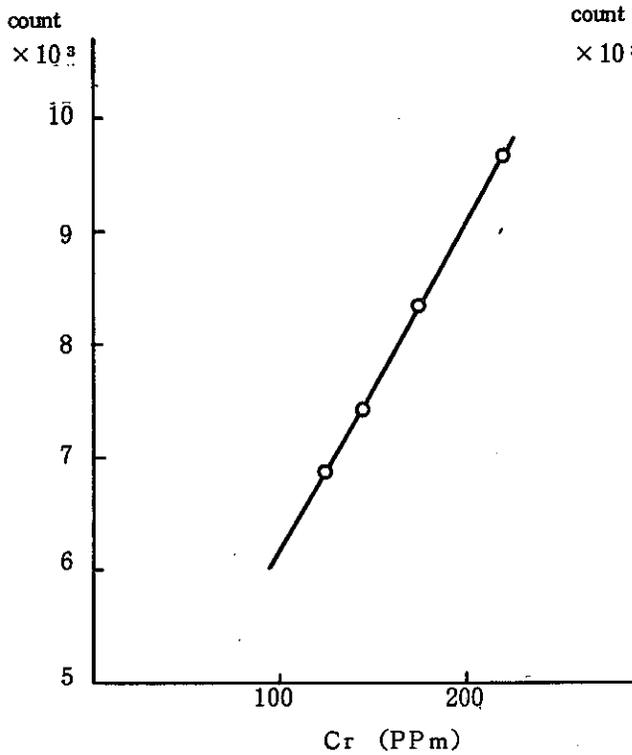


図-6 クロムの検量線の一例

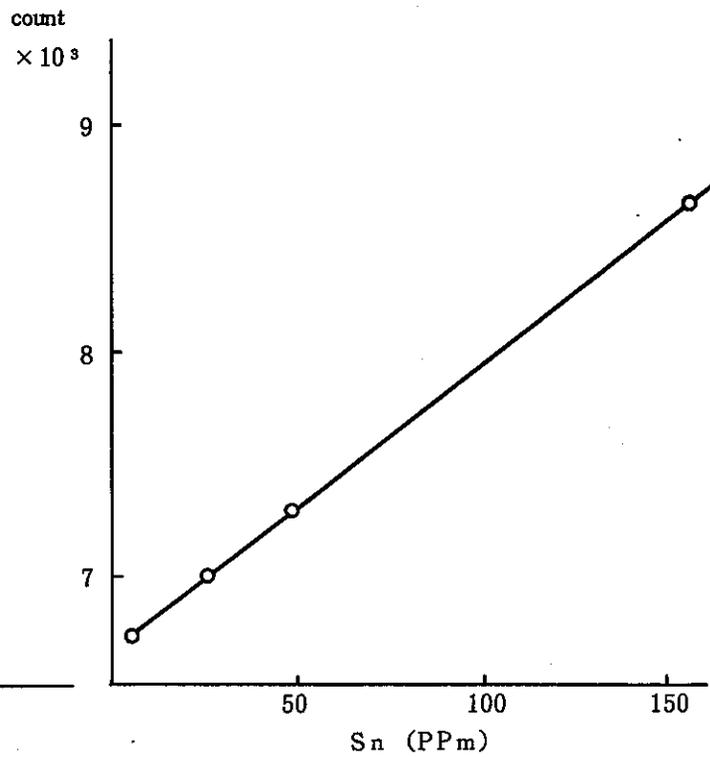


図-7 スズの検量線の一例

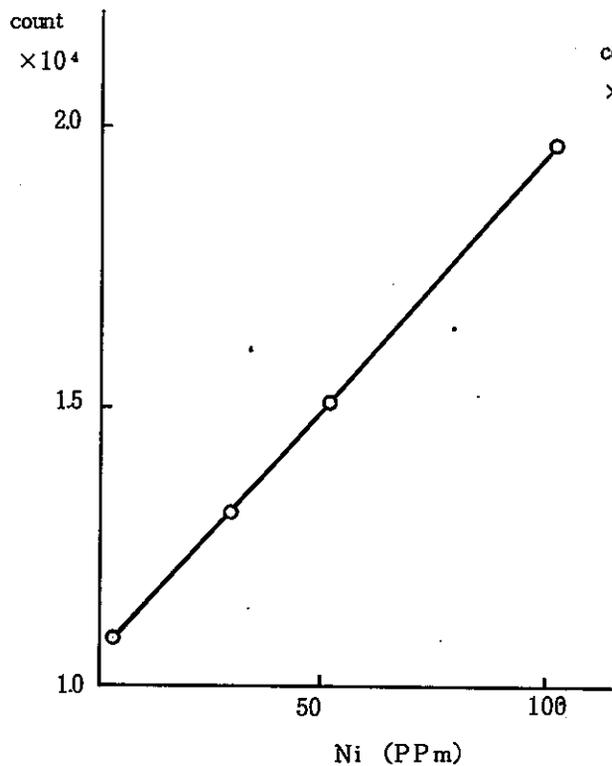


図-8 ニッケルの検量線の一例

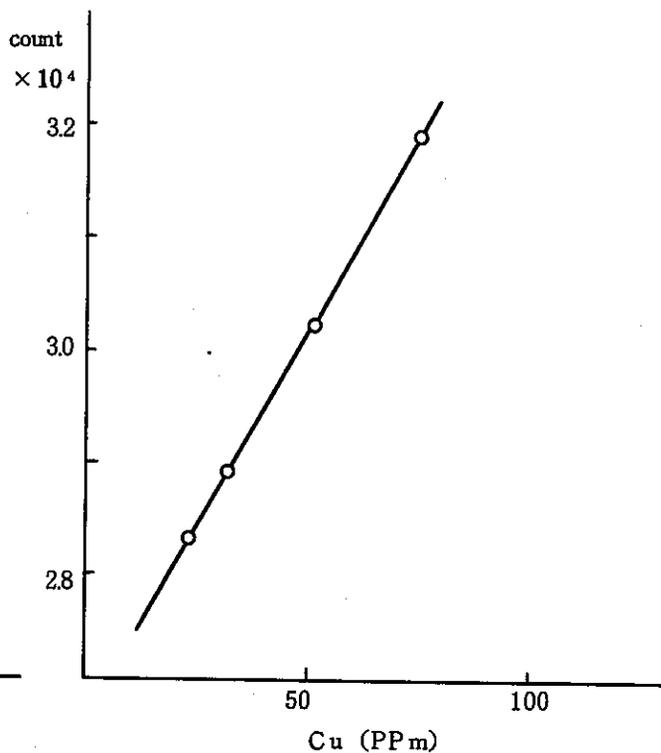


図-9 銅の検量線の一例

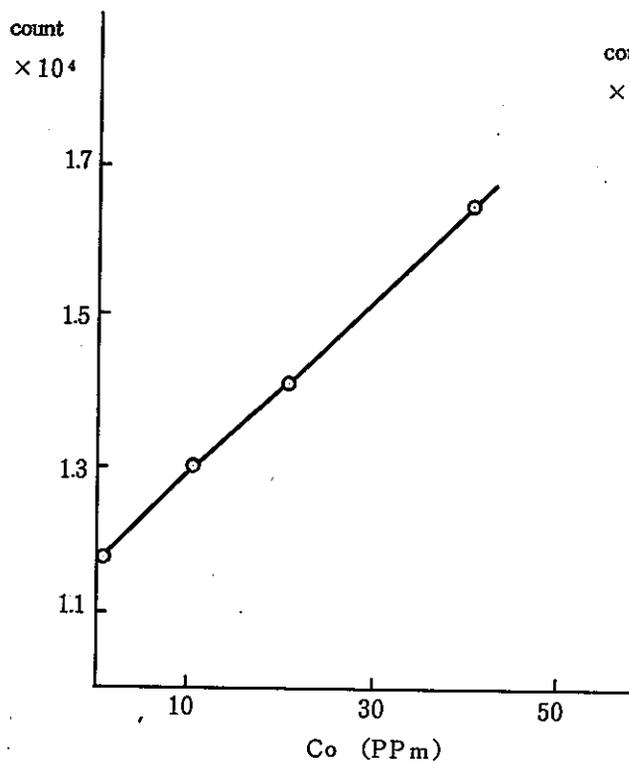


図-10 コバルトの検量線の一例

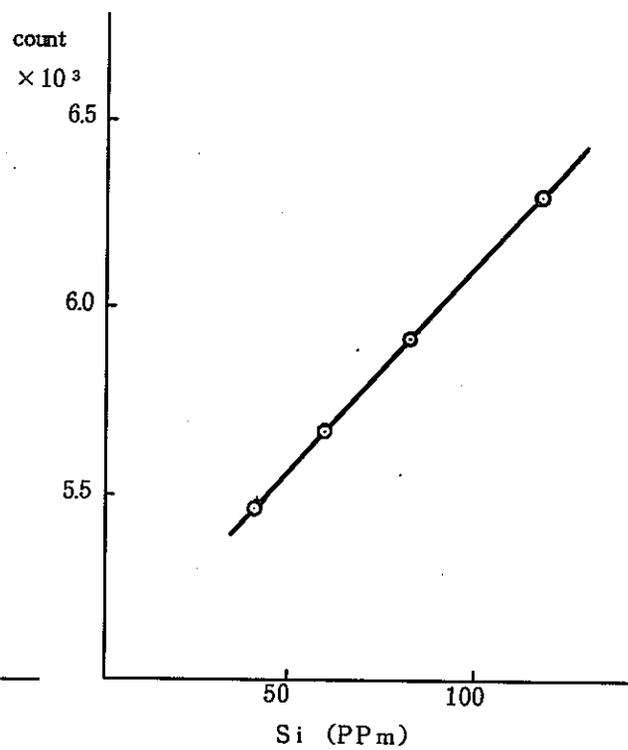


図-11 けい素の検量線の一例

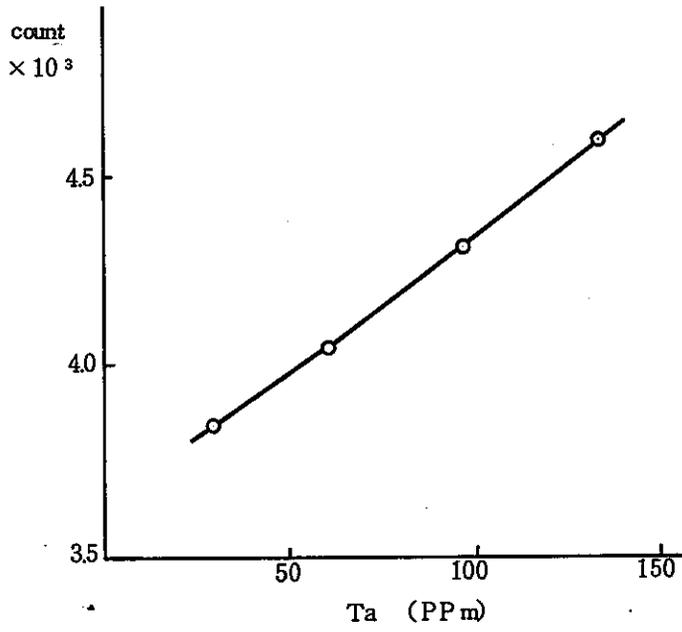


図-12 タンタルの検量線の一例

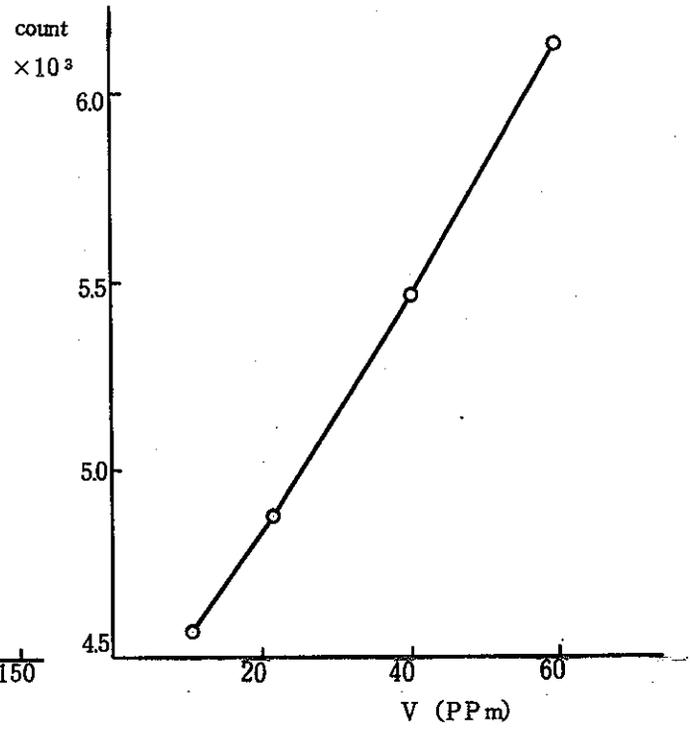


図-13 バナジウムの検量線の一例

5. 結 語

標準試料の製作にあたり、当初目標とした不純物元素も段階的に配合されており、社内標準として満足できる結果を得ることができた。本法によって「ふげん」用特殊燃料圧力管である 2.5% Nb-Zr 合金の受入分析を実施したが、化学分析法と比較しても、精度、迅速性、省力化に優れていることが実証された。

終りに共同分析研究に御協力をいただいた (株)神戸製鋼所中央研究所、住友金属工業(株)中央研究所の関係者各位に厚く感謝致します。

6. 参 考 文 献

- (1) PNC技術レポート, N 841 - 73 - 16, 2.5% Nb - Zr 合金の標準試料の製作と迅速器分析の検討。
- (2) JAERI - 4050, ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析 (1969)
- (3) PNC技術レポート, N 841 - 73 - 08, 3社分析技術研究会成果報告書(I)
- (4) PNC技術レポート, SN 841 - 75 - 11, 3社分析技術研究会成果報告書(II)
- (5) 分析化学講演要旨集第 25 年会, P 264, (1976)