

(様式第5号)

地層処分模擬環境下で酸素・水素溶解ジルコニウムの腐食により
生成した酸化皮膜の結晶構造解析

Crystal structural analysis of zirconium oxide layers formed by corrosion of
oxidized and hydrogenated zirconium under simulated underground waste-disposal
environments

大塚 哲平¹、桜木 智史²、池田 陽子³、建石 剛⁴、加藤 修⁵

Tepei Otsuka, Tomofumi Sakuragi, Youko Ikeda, Tsuyoshi Tateishi, Osamu Kato

1.近畿大学、2.原子力環境整備促進・資金管理センター、3.日鉄住金テクノロジーズ、
4.コベルコ科研、5.神戸製鋼所

1. Kindai University, 2. Radioactive Waste Management Funding and Research
Center, 3. Nippon Steel & Sumikin Technology, 4. Kobelco Research Institute, Inc,
5. Kobe Steel, Ltd

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアルユースを除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本研究では、放射光の高強度 X 線を利用することにより、様々な条件でジルコニウム表面に生成した極めて薄いジルコニウム酸化膜の結晶構造を同定した。

従来、圧縮応力によって安定化している正方晶は、酸化膜厚さが厚くなるにつれて、表面で圧縮応力が開放されることにより単斜晶に変態するとされてきた。本研究によって、ジルコニウム酸化膜中の正方晶の安定化が、必ずしも酸化膜厚さだけでなく、腐食温度または腐食速度の影響を受けることが示唆された。

(English)

The crystal structures of very thin oxide layers formed by corrosion of zirconium alloys at different conditions were clarified by a grazing-incidence X-ray diffraction analysis with a synchrotron light source at the Kyushu Synchrotron Light Research Center (SAGA-LS).

The stable monoclinic phase of the zirconium oxide is believed to be stabilized to unstable tetragonal phase by compressive stress in the oxide layers due to thickening of the oxide layers. In the present study, stabilization of the tetragonal structure will be induced by low corrosion temperatures or slow corrosion rate of zirconium alloys as well as thickness of the oxide layers.

2. 背景と目的

使用済み原子炉燃料のリサイクル、または処分に伴い、低レベルの放射性廃棄物である金属製のエンドピース（ステンレス鋼、インコネル）やハル（ジルコニウム合金）が発生している。現在、これらハル・エンドピースについては圧縮固化し、金属製キャニスターに収納したのち、地層処分されることが検討されている。このハル・エンドピースには長半減期の放射性炭素が含まれており、地下埋設時にそれが放出され、生態系に影響を及ぼすことが懸念されている。放射性炭素の放出はジルコニウム合金の腐食進行に伴うものと考えられている⁽¹⁾。このため、ハルが地層処分された際、即ち地下水中で、長期的にどのようにジルコニウム合金の腐食が進行するのか、その腐食特性を把握することは重要である。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

表1に本研究で用いた試料の腐食温度、期間および酸化膜厚さをまとめた。

試料名1～3については、ガラスアンプル中で純水に純ジルコニウムを浸漬し、気相を窒素ガス雰囲気とした後、アンプルを封じきり、30℃、50℃および80℃において2年間腐食試験を実施することにより作製した。また、試料名4～7については、ジルコニウム合金（ジルカロイ4）表面に50 nm以下の酸化膜を形成させるために、オートクレーブ中で腐食温度および期間を制御した腐食試験を実施することにより作製した。

表 1 試料の腐食条件および酸化膜厚さ

試料名	組成、形状	腐食条件（腐食溶液、温度、期間）	酸化膜厚さ
1	ジルコニウム (Zr)、箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 30℃, 2年	7~9 nm TEM 観察
2	ジルコニウム (Zr)、箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 50℃, 2年	14~15 nm TEM 観察
3	ジルコニウム (Zr)、箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 80℃, 2年	20~24 nm TEM 観察
4	ジルカロイ 4 (Zry4)、板 (1 mm 厚さ) No.12	純水オートクレーブ, 120℃, 28 時間	10.8 nm 増加重量測定法
5	ジルカロイ 4 (Zry4)、板 (1 mm 厚さ) No.7	純水オートクレーブ, 150℃, 19 時間	10.8 nm 増加重量測定法
6	ジルカロイ 4 (Zry4)、板 (1 mm 厚さ) No.3	純水オートクレーブ, 120℃, 84 時間	29.9 nm 増加重量測定法
7	ジルカロイ 4 (Zry4)、板 (1 mm 厚さ) No.4	純水オートクレーブ, 180℃, 2 時間	32.4 nm 増加重量測定法

これらの試料を BL15 の薄膜 X 線回折装置 (RIGAKU, SmartLab) に設置し、入射 X 線エネルギー 8.0164 keV (波長 0.15498 nm)、X 線入射角 0.3° とし、2θ 法によって X 線回折実験を行った。

4. 実験結果と考察

図 1 に 30℃、50℃および 80℃において純水中で 2 年間腐食させたジルコニウム表面の薄膜 X 線回折 (XRD) 実験結果を示す。図中において、回折角 2θ の 28° 付近に見られる回折ピークは単斜晶ジルコニウム酸化物の(1 1 -1)、30° 付近のものは(1 1 1)、32° 付近のものはジルコニウム母材によるものである。腐食温度 30℃および 50℃における 2 年間腐食試料では、表面に正方晶ジルコニウム酸化物の生成が認められた。一方、80℃における 2 年間腐食試料では、正方晶だけでなく単斜晶の生成が確認された。昨年度までの薄膜 X 線回折実験において、6 ヶ月腐食試料および 1 年間腐食試料においても同様の結果が得られていることから、本年度の 2 年間腐食試料において酸化膜層が成長すること

により酸化膜の結晶構造には大きな変化がないことがわかった。今後、50°C以下の低温における腐食期間が延び、表面のジルコニウム酸化物層が厚くなるにつれて、正方晶から単斜晶への相変態が生じるのかどうかは、ジルコニウムの低温腐食挙動を明らかにする上で重要であると考えられる。

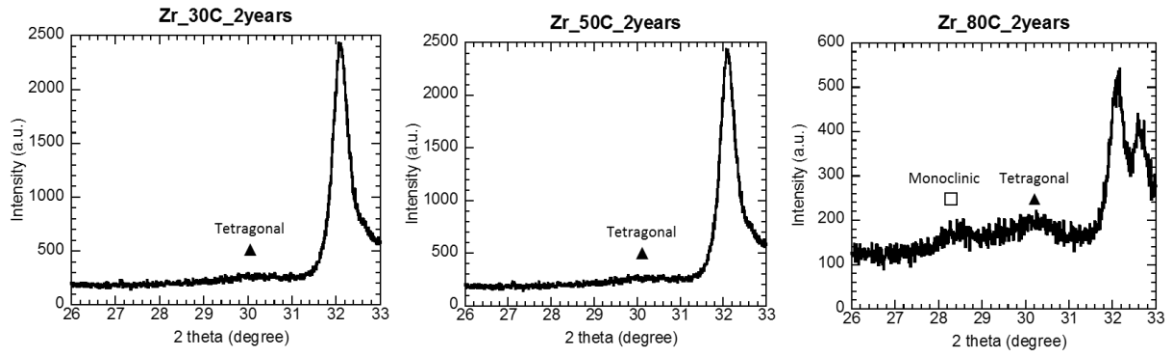


図1 30°C、50°Cおよび80°C純水中2年間腐食後のジルコニウム表面酸化膜のXRD結果

図2にジルカロイ4試料表面酸化膜のXRD結果を示す。図中、(a)および(b)は酸化膜厚さが約10nm、(c)および(d)は酸化膜厚さが約30nmであり、全ての試料表面に単斜晶と正方晶のジルコニウム酸化物が生成したことを示している。単斜晶と正方晶のピーク比に着目すると、同程度の酸化膜厚さであっても傾向が異なる。これらの結果は、単斜晶と正方晶の生成と成長が腐食温度または腐食時間に依存することを示唆している。今後、TEM観察結果と併せて検証していく必要がある。

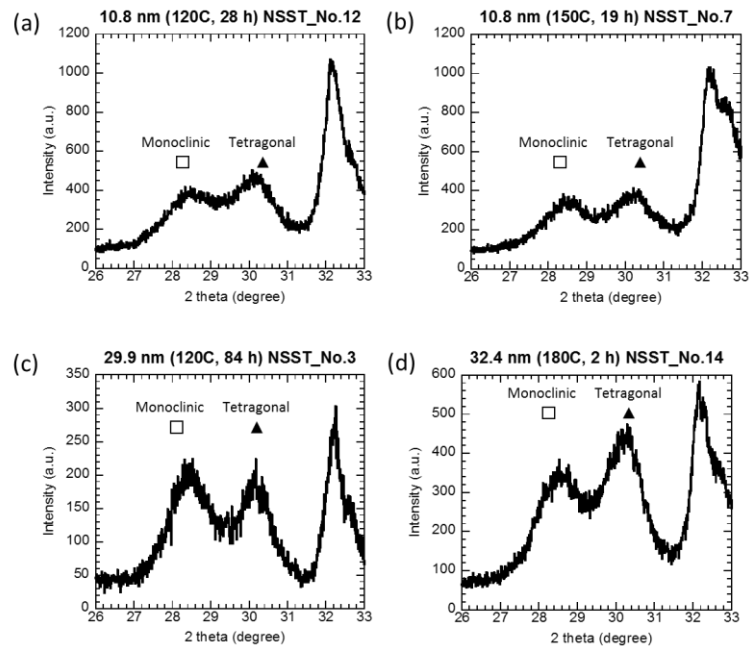


図2 ジルコニウム試料表面に生成した酸化膜のXRD結果

5. 今後の課題

ジルコニウム表面に生成した酸化膜中で単斜晶と正方晶がどのように晶出して成長していくのかを明らかにする必要がある。従来、TEM観察によりジルコニウム母材界面には圧縮応力により正方晶が安定化され、酸化膜が厚くなると表面近傍で応力が開放されて単斜晶が晶出するとされてきた。本研究で用いた試料ではTEM観察では正方晶のみが同定されたことから、TEM観察領域とX線分析領域の違いを検証する必要がある。また、酸化膜は異方性や集合組織を有している可能性があり、X線による2次元、3次元的分析が望まれる。

6. 参考文献

- (1) (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成25年度地層処分技術調査等事業 TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発 報告書(第2分冊), 炭素14長期放出挙動評価, p.69-80, 平成26年3月

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)

- (1) T. Sakuragi, H. Miyakawa, T. Nishimura, T. Tateishi, Corrosion rates of Zircaloy-4 by Hydrogen Measurement under High pH, Low Oxygen and Low Temperature Conditions, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1475, p.311-316 (2011).

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）

ジルコニウム合金、酸化物、薄膜 X 線回折

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（2016年度実施課題は2018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。

② 研究成果公報の原稿提出

（提出時期： 2018年 3月）