

(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 in simulated underground waste-disposal
environments

大塚 哲平, 森玉 貴也
Teppei Otsuka, Takaya Moritama

九州大学大学院総合理工学府
Kyushu University, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）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、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本研究の目的は、放射性廃棄物地層処分環境下におけるジルコニウムの腐食挙動を解明するために、処分環境下で想定される腐食温度、腐食期間、酸化膜厚さを変えたジルコニウム酸化膜の結晶構造を放射光の高強度 X 線を利用して同定することである。本年度研究により、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を明らかにすることができた。このことは、これまでのジルコニウム（合金）の高温腐食では顧みられてこなかった腐食の極初期の段階や、室温近傍における極めて遅い腐食挙動を解明する手がかりになると考えられる。

(English)

Corrosion behaviors of zirconium at around room temperatures are very important to understand a safety margin of underground depository for nuclear waste. In the present study, crystal structures of zirconium oxide layers formed by corrosion at various conditions were determined by X-ray diffraction method with a synchrotron radiation light source. The crystal structure of tetragonal phase rather than monoclinic phase was stabilized in the oxide layer with several hundreds thick. It was found that the stability of tetragonal phase was much influenced by corrosion temperatures or corrosion rates.

2. 背景と目的

ジルカロイの腐食メカニズムを明らかにするうえで、酸化膜の特性評価は必要不可欠である。従来、主な研究対象は原子炉運転時における高温水中のジルカロイ腐食挙動であり、数 μm 以上の厚さに成長した酸化膜の結晶構造や不定比性が調べられてきた。深地層処分環境（室温付近・還元環境の水中）におけるジルカロイの腐食挙動については、その腐食速度が極めて小さいため、数十 nm 以下の厚さをもつ極薄い酸化膜の特性を評価する必要がある。しかし、酸化膜が薄くなるほど、各種分析手法における信号強度が小さくなるので、実験研究は困難になる一方であり、これまで極薄い酸化膜に関する特性評価がほとんど実施されてこなかった。

今年度は、室温近傍におけるジルコニウム腐食試験（腐食期間1年）を実施したジルコニウムについて、表面に形成された酸化膜の結晶構造を放射光 X 線回折（XRD）法により調べ、昨年度の結果と比較した。また、酸化膜の結晶生成に及ぼす酸化膜の厚さおよび腐食温度の影響に関する検討を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

表1に、本実験で用いた5試料の腐食条件を示す。なお、酸化膜厚さは腐食試験後の水素分析または増加重量測定法によって求められた。腐食温度、試験時間を制御することにより、酸化膜厚さを100 nm 近傍となるように調整した。

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)、板 (1 mm 厚さ)	純水オートクレーブ、180°C、60 日	148.48 nm 増加重量測定法
2	ジルコニウム (Zr)、板 (1 mm 厚さ)	純水オートクレーブ、210°C、10 日	94.83 nm 増加重量測定法
3	ジルコニウム (Zr)、板 (1 mm 厚さ)	純水オートクレーブ、240°C、2 日	94.68 nm 増加重量測定法
4	ジルコニウム (Zr)、板 (1 mm 厚さ)	純水オートクレーブ、270°C、0.5 日	99.34 nm 増加重量測定法
5	ジルコニウム (Zr)、板 (1 mm 厚さ)	純水オートクレーブ、270°C、0.5 日	144.68 nm 増加重量測定法

各腐食条件下で試料表面に形成されたジルカロイ酸化膜の結晶構造を、薄膜X線回折（XRD）実験によって調べた。薄膜XRD実験は佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS）のビームライン15（BL-15）にて実施した。基板に相当するジルカロイ母材の影響を小さくするために、X線入射角度を0.3°とし、2θ法を用いた。XRD実験条件の詳細を表2にまとめた。

表2 XRD 実験条件

分析機器	佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS） BL-15 （光源:偏向電磁石、光子エネルギー:3.5keV~23keV）
回折装置	RIGAKU 製 SmartLab.
分析条件	入射 X 線 8.0164 keV（波長 0.15498 nm） X 線入射角度 0.3° 2θ 法（Zry の母材の影響を小さくするため） 連続測定 0.15° /min

4. 実験結果と考察

図 1(a)~(d)に、試料 1~5 の XRD 測定結果を示す。試料 1 および 5 を除けば、試料の酸化膜厚さは概ね 100 nm である。全ての試料において単斜晶ジルコニウム酸化物（ $(1,1,\bar{1})m$, $m\text{-ZrO}_2$ ）および正方晶ジルコニウム酸化物（ $(1,1,1)$, $t\text{-ZrO}_2$ ）のピークが見られた。また、正方晶に比べて単斜晶ジルコニウム酸化物の割合が高いことがわかる。図中の正方晶 $(1,1,1)t$ および斜方晶 $(1,1,\bar{1})m$ のそれぞれのピークにガウス関数をフィッティングすることにより、両者のピーク高さを求めた。図 1 (c)と(d)に見られたように、同じ腐食温度で比較すると、酸化膜厚さが 99.34 nm と 144.68 nm と厚くなると、 $(1,1,1)t/(1,1,\bar{1})m$ は 2/3 程度小さくなった。一方、図 1(a)と(d)で見られたように、同じような酸化膜厚さ（140 nm）で比較すると、腐食温度が 180°C と 270°C では、 $(1,1,1)t/(1,1,\bar{1})m$ は 1/10 程度小さくなった。このように、正方晶と単斜晶のピーク高さの比 $(1,1,1)t/(1,1,\bar{1})m$ を腐食温度に対して調べたところ、腐食温度が高くなるにつれて単斜晶に対して正方晶の占める割合が小さくなることがわかった。

これらの結果は、ジルコニウム酸化膜中の正方晶/単斜晶の比が、単純に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を示唆するものである。

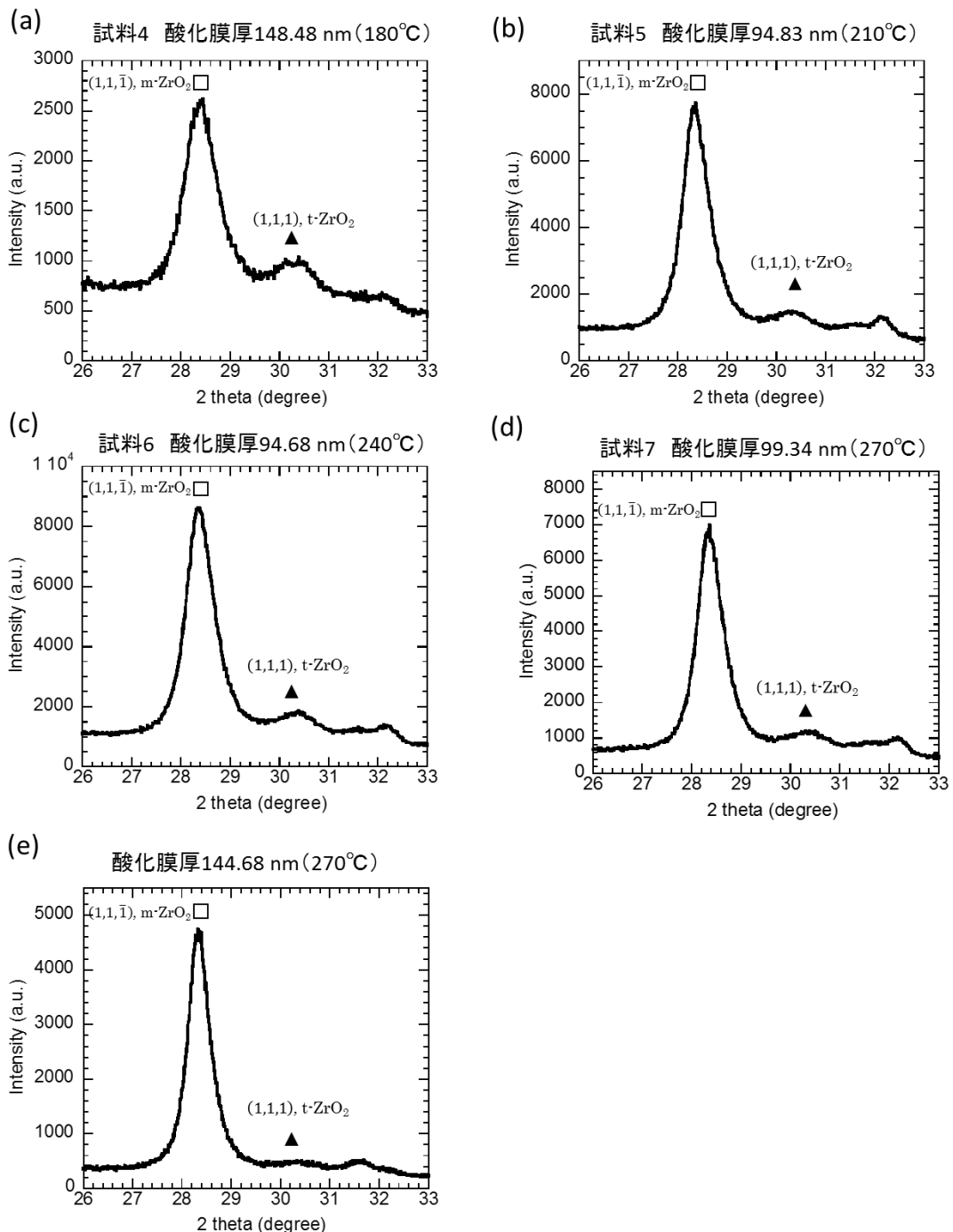


図1 酸化膜厚さ(腐食温度)が(a) 148.48 nm (180°C) , (b) 94.83 nm (210°C) (c) 94.68 nm (240°C) , (d) 99.34 nm (270°C) , (e) 144.68 nm (270°C) のジルコニウム酸化膜の XRD 測定結果

5. 今後の課題

ジルコニウムの腐食挙動は 100°C を境界として高温と低温とで異なることが報告されている。本研究における腐食温度は、地層処分環境で想定される 30°C~80°C よりも、やや高かった。今後は、80°C 以下で厚さを揃えた酸化膜について同様の実験を実施する必要がある。

6. 参考文献

公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター
<http://www.rwmc.or.jp/>

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) 特記事項なし

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、酸化物、腐食、X線結晶構造解析

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（2015年度実施課題は2017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： 2017年 9月）