

(様式第5号)

地層処分模擬環境下で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
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（トライアル利用を除く）。
- ※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。

室温近傍（30℃、50℃、80℃）における純水中腐食試験（腐食期間5年）および NaOH 水溶液（腐食期間10年）を実施したジルカロイ4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）法により調べた。この結果、純水中腐食期間5年までは単斜晶に対して正方晶の占める割合が高いことがわかった。一方、NaOH 水溶液中腐食期間10年では、腐食温度が増加するにつれて、正方晶よりも単斜晶の占める割合が大きくなることがわかった。また、単斜晶の晶出挙動が、単に酸化膜厚さや酸化温度だけでなく、水溶液中の pH、および水溶液中の Na イオン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, crystallization of the monoclinic structure will be affected by pH or sodium ion concentration in the aqueous solution as well as corrosion temperatures and 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。本研究では、平成 23～26 年度に、放射光の高強度 X 線を利用することにより、数 nm～数十 nm 厚さの極薄いジルカロイ 4 酸化膜の結晶構造および Zr 元素の酸化状態を調べることに成功した。また、室温近傍においてジルコニウムの純水中腐食試験を実施し、その腐食挙動（腐食期間 6 ヶ月、1 年、2 年）と、酸化膜の結晶構造との相関を調べた。この結果、室温近傍の 50℃以下では、腐食期間が 6 ヶ月から 1 年に伸びることにより、主に正方晶が成長することがわかった。また、室温近傍で成長した酸化膜の結晶構造が高温で生成した酸化膜と同様なのかどうかを明らかにするために、腐食温度 180℃～270℃において膜厚 100 nm 程度に成長させた酸化膜の結晶構造を調べた。この結果、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示唆された。

今年度は、室温近傍における腐食試験（腐食期間 5 年および 10 年）を実施したジルカロイ 4 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、昨年度までの結果と比較した。

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

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）
1	ジルカロイ 4 (Zry4)、箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 30℃, 5 年
2	ジルカロイ 4 (Zry4)、箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 50℃, 5 年
3	ジルカロイ 4 (Zry4)、箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 80℃, 5 年
4	ジルカロイ 4 (Zry4)、箔 (0.1 mm 厚さ)	NaOH 水溶液, 30℃, 10 年
5	ジルカロイ 4 (Zry4)、箔 (0.1 mm 厚さ)	NaOH 水溶液, 50℃, 10 年
6	ジルカロイ 4 (Zry4)、箔 (0.1 mm 厚さ)	NaOH 水溶液, 80℃, 10 年

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。

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、(a) 純水中で5年および(b) NaOH水溶液中で10年、腐食試験を実施した Zry4 表面酸化膜の XRD 結果を示す。図中、(a) 純水中5年間腐食試験において、腐食温度 30°Cでは、Zry4 表面に正方晶 (Tetragonal) の(111)のピーク ($t(111)$) だけが観察されたが、腐食温度 50°Cおよび 80°Cでは、 $t(111)$ および単斜晶の(11-1)のピーク ($m(11-1)$) が観察され、 $t(111)$ のピーク強度が $m(11-1)$ よりもやや高いことがわかった。

NaOH水溶液中10年腐食試験(b)においても、腐食温度 30°Cでは、 $t(111)$ のみが観察されたが、腐食温度 50°Cおよび 80°Cでは、 $t(111)$ および $m(11-1)$ のピークが明瞭に観察され、 $t(111)$ よりも $m(11-1)$ のピーク強度が高くなる傾向が見られた。

図2に、今年度得られた純水中5年間腐食試験した Zry4 表面酸化膜の結晶構造と前年度（平成28年度）に得られた純水中2年間腐食試験結果とを比較したものを示す。図中、Zr基板のピークに相

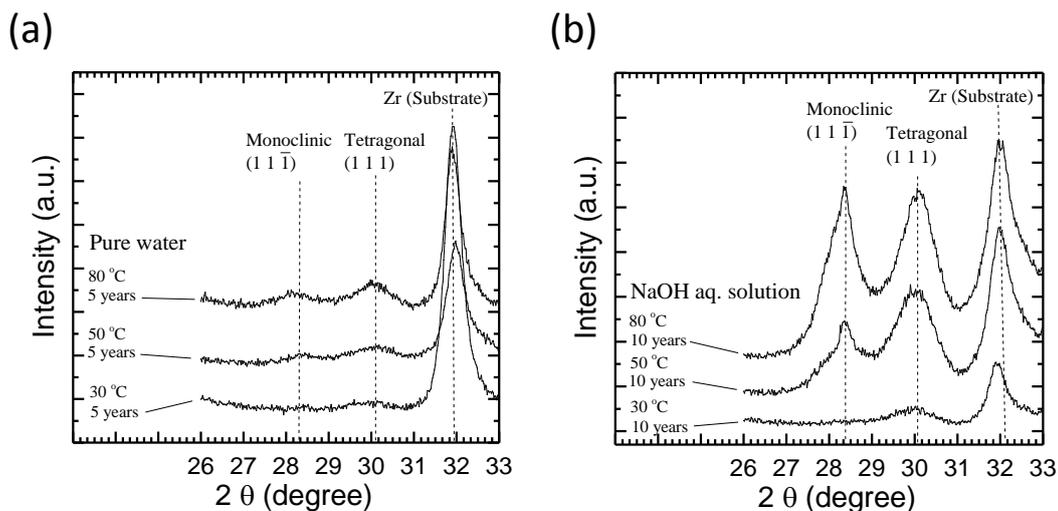


図1 (a)純水中5年間および(b)NaOH水溶液中10年間腐食試験終了後の Zry4 表面酸化膜の XRD 結果

違が見られた。これは酸化膜生成によって基板に引張り（または圧縮）応力が負荷されたためであると考えられる。酸化物のピークに着目すると、腐食温度 30°Cでは正方晶のみ、50°C、80°Cでは正方晶と単斜晶の両方が観察され、腐食期間が長くなるにつれて、ピーク強度が高くなっていることがわかる。これは、腐食により生成した酸化膜が厚くなっており、X線回折強度が大きくなっていることに起因していると考えられる。また、酸化膜中では正方晶の占める割合が単斜晶よりもやや大きかった。この傾向は、図1(b)の NaOH水溶液中の酸化膜の結晶状態と大きく異なった。

高温におけるジルコニウムおよびジルカロイ腐食挙動の知見に基づけば、正方晶はジルコニウム（ジルカロイ）基材と酸化膜との界面近傍において圧縮応力により安定化して存在するとされている。また、酸化膜の最表面近傍では圧縮応力が開

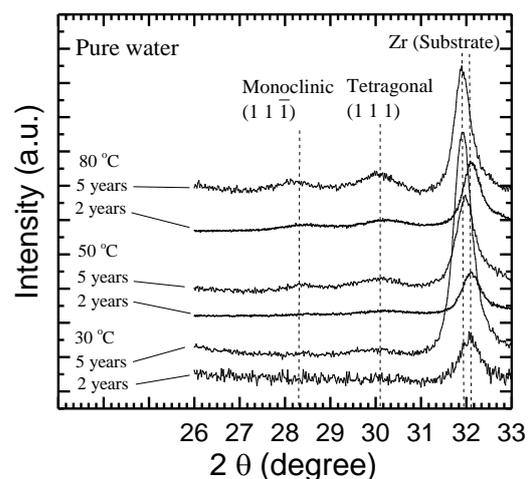


図2 純水中2年間および5年間腐食試験終了後の Zry4 表面酸化膜の XRD 結果

放されて、熱力学的に安定な単斜晶が晶出するとされている。このため、酸化膜が成長し、厚くなるにつれて、正方晶に対して単斜晶の占める割合が増加することが知られている。図 1(b)において NaOH 水溶液中腐食試験では、腐食温度 50°C および 80°C で著しい単斜晶の成長が見られた。このことは単斜晶の晶出挙動が、単に酸化膜厚さや酸化温度だけでなく、水溶液中の酸・アルカリ性、および水溶液中の Na イオンの影響を受けることを示唆している。

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 (2017 年度実施課題は 2019 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: 2019 年 3 月)