

# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1311128R

BL番号：BL07

(様式第5号)

地層処分模擬環境下で形成されたジルコニウム合金酸化膜中の微細構造解析  
Analysis of fine structures in Zirconium alloys oxide layers formed in simulated  
underground waste-disposal environments

大塚 哲平  
Teppei Otsuka

九州大学大学院総合理工学研究院エネルギー理工学部門  
Faculty of Engineering and Sciences, Kyushu University

- ※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 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二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）

地層処分環境においてジルコニウム合金の腐食がどのように進行するのかを明らかにするために、腐食により生成した酸化膜および合金母材中のジルコニウム元素の X 線 K 吸収端近傍スペクトルを測定した。本研究により、15 nm～100 nm までの極薄い酸化膜中のジルコニウム酸化状態に関する情報を得ることに成功した。また、酸化膜が厚くなるにつれて、合金中の金属状ジルコニウムのスペクトルが酸化物状のジルコニウムのスペクトルに変化していく様子が観察された。

### (English)

In order to clarify corrosion mechanisms of zirconium alloys under nuclear waste disposal conditions, XAFS spectra for K edge of Zr in corrosion product oxide layers and alloy matrix were examined. The spectra was successfully obtained for thin oxide layers with thickness ranging from 15 nm to 100 nm. As the thickness of oxide layers increases, the spectra for metallic zirconium changes to that for zirconium oxide.

## 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。このため、ハルが地層処分された際、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を把握することは重要である。地下水模擬環境下では、ジルコニウム合金の腐食速度は極めて小さいことが次第に明らかになってきているが、その腐食機構については議論の余地が残っている。これは、合金表面に形成された酸化膜は極めて薄いために、そのキャラクタリゼーションが困難であったことが一因である。本研究の目的は、地下水模擬環境下で作成された数百nm以下の酸化膜に X 線吸収微細構造（XAFS）分析を実施し、その適用可能性を探ることである。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

ジルカロイ 4 は加圧軽水型原子炉 (PWR) の燃料被覆管として利用されているジルコニウム合金である。ジルカロイ 4 の組成を表 1 に示す。ジルカロイ表面に 80°C~180°C の低温水腐食によって形成した酸化膜を試料とした。表 2 に、本実験で用いた 4 試料の腐食条件および酸化膜厚さを示す。なお、酸化膜厚さは透過型電子顕微鏡 (TEM) による断面観察から実測したものである。

表 1 ジルカロイ 4 の組成

Sn	Fe	Cr	C	N	Zr
1.2-1.7	0.18-0.24	0.07-0.13	< 0.027	< 0.008	Balance

表 2 試料の腐食条件および酸化膜厚さ

試料名	腐食条件 (腐食溶液, 温度, 期間)	酸化膜厚さ (TEM 分析による)
A	純水, 180°C, 4 ヶ月間	100 nm
B	純水, 160°C, 5 ヶ月間	50 nm
C	NaOH 水溶液, 80°C, 2 年間	20 nm
D	純水, 80°C, 1 年間	15 nm

試料表面のジルカロイ酸化膜中のジルコニウム (Zr) の酸化状態について、SAGA-LSのBL-07においてZr K吸収端 (17.996 keV) のX線吸収端微細構造スペクトル分析 (XAFS) 測定を行った。XAFS測定では、表面敏感である内部転換電子収率法を用いた。試料A~Dに加え、金属状態および酸化物状態の参照材として、鏡面研磨処理したジルカロイ4および360°Cで160日間腐食させた2.7  $\mu\text{m}$ 厚さのジルカロイ酸化膜を用いた。

### 4. 実験結果と考察

図 1 に、各試料、および参照材としての酸化物状および金属状ジルコニウムについての Zr K 吸収端の X 線吸収端近傍 (XANES) スペクトルを示す。

試料中の酸化膜厚さが増加するにつれて、スペクトル形状は金属 Zr から酸化物  $\text{ZrO}_2$  の状態に近づいていることがわかる。入射 X 線強度は極めて大きいので、X 線エネルギーはジルカロイ酸化膜およびジルカロイ母材 (基板) の密度に応じて、厚さ方向に一様に付与される。X 線が酸化膜または母材と相互作用すると、内部転換電子が発生し、試料表面から放出される。内部転換電子のエネルギーはただか数十 keV であり、その飛程は酸化膜および母材中で数百 nm である。このため、酸化膜厚さが増

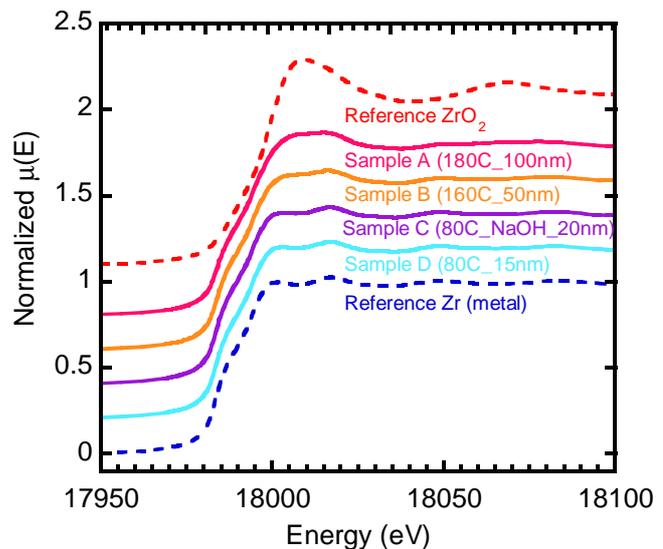


図 1 ジルカロイ酸化膜 (試料 A~D) および参照試料 (ジルコニウム金属および酸化物) Zr K 吸収端の XANES スペクトル

大するにつれて、母材（基板）からの内部転換電子放出の寄与が相対的に小さくなり、XANES スペクトル形状変化が生じたと考えられる。

## 5. 今後の課題

本研究では、母材であるジルコニウムに着目して研究を実施し、酸化膜厚さと XAFS スペクトルの間に良い相関があることが見出された。これを応用して、今後はジルカロイ酸化膜厚さの非破壊定量法の開発を目指す。また、ジルコニウム合金の耐食性は添加元素の影響[1]を強く受けることが知られており、腐食機構解明のためには添加元素（Fe, Cr, Sn など）の存在状態を調べていく必要がある。

## 6. 参考文献

[1] Chemical State of Alloying Elements in Oxide Layer of Zr-based Alloys, Kan Sakamoto, Katsumi Une, Masaki Aomi, Proceedings of 2010 LWR Fuel Performance/TopFuel/WRFPM, Orlando, Florida, USA, September 26-29, 2010

## 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）

特になし

## 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）

ジルカロイ、ジルコニウム酸化物、XANES

**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（2013年度実施課題は2015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： 2014年 3月）**