

(様式第 5 号)

## 地層処分模擬環境下で水素化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 structures of zirconium oxide layers formed by corrosion of hydrogenated zirconium under waste disposal conditions

大塚 哲平, 堀内 良, 橋爪 健一  
Teppeï Otsuka, Ryo Horiuchi, Kenichi Hashizume  
九州大学  
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）

本研究では、放射光の高強度 X 線を利用することにより、ジルコニウム水素化物表面の 100 nm 厚さ程度の極めて薄い酸化膜の結晶構造を調べることに成功した。

純水中（160℃）で腐食したジルコニウム水素化物の酸化膜（100 nm 厚さ）の結晶構造は、純ジルコニウムとほぼ同様であり、主に単斜晶であることがわかった。

ジルカロイ 4 の高温腐食では、緻密な正方晶ジルコニウム酸化物によって耐食性が維持されるといわれている。今回、ジルコニウム水素化物の低温腐食によって生成した酸化膜が主に単斜晶であったことが見出された。本研究結果は、水素化したジルカロイ 4 の腐食機構を考えるうえで重要であると考えられる。

#### (English)

The crystal structures of very thin zirconium oxide layers less than hundreds nm in thickness were examined by X-ray diffraction analysis using the synchrotron radiation light source.

The crystal structures of zirconium oxide layers formed on zirconium hydrides during corrosion at 160 C were mainly monoclinic structure.

Since corrosion resistance of zirconium has been believed to be maintained by dense tetragonal zirconium oxide layers, the present results could give us clear evidence to understand corrosion behaviors of zirconium hydride and hydrogenated zirconium alloys under waste disposal conditions.

#### 2. 背景と目的

高温での腐食試験結果を用いて、処分環境である低温での腐食速度の長期予測を行う場合、高温と低温で活性化エネルギーの違い等の異なった挙動が認められる。これが、温度の違いによるものか酸化膜の厚さの違いによるものか、性状の違いによるものかを考えていく必要がある。

放射光の高強度 X 線を利用することにより、数十 nm 厚さまでの極めて薄いジルカロイ 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。これにより、純水中で 180℃、4 ヶ月腐食したジルカロイ 4 表面の酸化膜（100 nm 厚さ）には単斜晶（Monoclinic）と正方晶（Tetragonal）のジルコニウム酸化物が存在していること、酸化膜が薄いほど、単斜晶よりも正方晶の割合が多くなることがわかった。これは、母材であるジルカロイ界面（表面）から受ける圧縮応力により、薄い膜では正方晶が準安定化するが、自由表面である酸化膜表面近傍では単斜晶が安定となり、厚くなるほど単斜晶の割合が増加するからであると推察された。これらの知見は、従来のジルカロイの高温腐食実験から得られた知見と類似していた。

今年度は、ジルカロイ 4 (Zry4)、純ジルコニウム (Zr)、ジルコニウム水素化物 ( $ZrH_{1.7}$ ) およびジルコニウム水素化物 ( $ZrH_2$ ) の試料について、腐食試験を実施した後、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。

### 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 3 試料の腐食条件および酸化膜厚さを示す。なお、酸化膜厚さは腐食実験後の水素分析によって求められたものである。

表 1 試料の腐食条件および酸化膜厚さ

	組成、形状	腐食条件 (腐食溶液, 温度, 期間)	酸化膜厚さ (水素分析結果)
1	ジルコニウム (Zr)、箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 160°C, 6 ヶ月	数十 nm
2	ジルコニウム水素化物 (ZrH <sub>1.7</sub> )、板 (1 mm 厚さ)	純水, 160°C, 6 ヶ月	数十~100 nm
3	ジルコニウム水素化物 (ZrH <sub>2</sub> )、粉末	純水, 160°C, 6 ヶ月	数十 nm

試料表面に形成されたジルコイ酸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コイ母材の影響を小さくするために、X 線入射角度を 0.2° とし、2θ法を用いた。なお、試料 3 のジルコニウム水素化物は粉末状であったため、X 線入射角度を 5° とし、X 線回折強度の向上を図った。

### 4. 実験結果と考察

図 1 の(a)~(c)に試料 1~3 の XRD 測定結果を示す。図中、正方晶および単斜晶のジルコニウム酸化物、δおよびεジルコニウム水素化物の各格子面に相当するピーク位置が示されている。試料はそれぞれ 160°C の純水中で 6 ヶ月間腐食されたものである。純ジルコニウム ((a) 試料 1) では、単斜晶ジルコニウム酸化物に起因したピークが観察された。また、比較的小さいが正方晶ジルコニウム酸化物に起因したピークも見られた。ジルコニウム水素化物 ZrH<sub>1.7</sub> ((b) 試料 2) においても、ほぼ同様のピークが観測された。また、ジルコニウム水素化物 ZrH<sub>2</sub> ((c) 試料 3) では、試料が粉末であったことから測定条件がやや異なるものの、単斜晶ジルコニウム酸化物のピークが観察された。以上の結果から、ジルコニウムとジルコニウム水素化物 ZrH<sub>1.7</sub>、ZrH<sub>2</sub> の腐食によって生成した酸化膜の性状はほぼ同様であることが示唆された。

### 5. 今後の課題

今回、ジルコニウムとジルコニウム水素化物の腐食によって生成したジルコニウム酸化物に大きな違いは認められなかった。本研究は加速腐食実験であったために、ジルコニウム水素化物の腐食温度 (160°C) が地層処分模擬環境 (30°C~80°C) よりもやや高かった。今後は、ジルコニウム酸化物の結晶構造に及ぼす腐食温度、および酸化膜厚さの影響を調べていく必要がある。また、地層処分模擬環境下での In-situ XRD も行っていきたい。

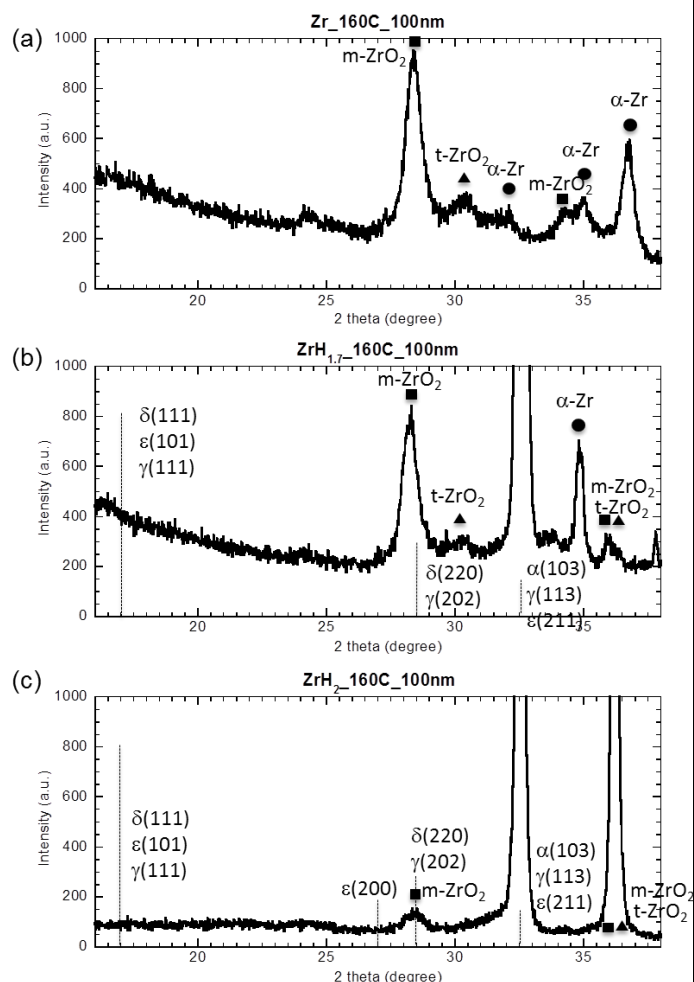


図 1 (a)ジルコニウム、(b)ジルコニウム水素化物 (ZrH<sub>1.7</sub>) および(c)ジルコニウム水素化物 (ZrH<sub>2</sub>) の放射光 XRD 測定結果

## 6. 参考文献

Ram Srinivasan, Robert J. De Angelis, Gene Ice, Burtron H. Davis, Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source, J. Mater. Res., Vol. 6, No. 6, Jun 1991

## 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)

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, 水素化物, 腐食, 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(2014年度実施課題は2016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(印刷物の提出) (報告時期: 2016年 3月)