

# 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

大塚 哲平<sup>1</sup>, 橋爪 健一<sup>2</sup>, 加藤 修<sup>3</sup>, 建石 剛<sup>4</sup>, 吉田 誠司<sup>5</sup>, 桜木 智史<sup>5</sup>

<sup>1</sup>近畿大学, <sup>2</sup>九州大学, <sup>3</sup>神戸製鋼所株式会社, <sup>4</sup>コベルコ科研,

<sup>5</sup>原子力環境整備促進・資金管理センター

## 1. はじめに

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ハル（ジルコニウム合金）やエンドピース（ステンレス鋼、インコネル）が発生する。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およびコンクリート埋設材に収納したのち、深地層に処分することが検討されている<sup>[1]</sup>。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、数万年に及ぶ処分期間に放出され、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<sup>[2]</sup>。このため、ハルが地層処分された際、地下水によるジルコニウム合金の腐食が長期的にどのように進行するかを把握することは重要である。

従来、原子炉運転時における高温水中のジルコニウム合金の腐食挙動は詳しく調べられてきており、数 $\mu\text{m}$ 以上の厚さに成長した酸化膜の微細組織、すなわち結晶構造、不定比性および集合組織と腐食速度との関係が論じられてきた。深地層処分環境（室温付近・還元環境の水中）におけるジルコニウム合金の腐食挙

動については、その腐食速度が極めて小さいため、数十 $\text{nm}$ 以下の厚さの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。本研究では、放射光の高強度X線を利用することにより、ジルコニウムおよびジルカロイ4、ジルコニウム水素化物の表面に形成された数 $\text{nm}$ ～数十 $\text{nm}$ 厚さの極薄い酸化膜の結晶構造を調べることを目的とした。

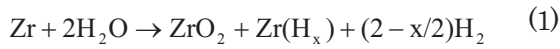
## 2. 実験

### 2-1 試料

表1に、本実験で用いた試料の腐食条件および酸化膜厚さを示す。純ジルコニウム (Pure Zr, 純度99.8%) およびジルカロイ4 (Zry4: Sn 1.5%, Ni 0.03%, Fe 0.2%, Cr 0.1%, Zr balance) の薄板を用いた。表中、各種試料の腐食実験後の酸化膜厚さは、試料から発生した水素ガスおよび試料に取り込まれた水素を定量分析することによって、以下の反応式(1)をもとに算定されたものである。

表 1 試料の腐食条件および酸化膜厚さ

Sample	Corrosion conditions (Aqueous solution, Temperature, Periods)	Thickness of oxide layers (Periods)
Pure Zr	Pure water, 30 °C x 6 months, 1 year	3 nm (6 months), 5 nm (1 year)
Pure Zr	Pure water, 50 °C x 6 months, 1 year	4 nm (6 months), 9 nm (1 year)
Pure Zr	Pure water, 80 °C x 6 months, 1 year	5 nm (6 months), 17 nm (1 year)
Zry4	Pure water, 30 °C x 2 years	7 nm (2 years)
Zry4	Pure water, 80 °C x 1 year	15 nm (1 year)
Zry4	Pure water, 160 °C x 5 months	50 nm (5 months)
Zry4	Pure water, 180 °C x 4 months	100 nm (4 months)



## 2-2 実験方法

試料表面に形成されたジルコニウム合金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 BL15 にて実施した。XRD 実験条件の詳細を表 2 にまとめた。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  $0.2^\circ$  とし、 $2\theta$  法を用いた。

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) BL15 (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 $0.2^\circ$ 2θ 法 (母材の影響を小さくするため) 連続測定 $0.15^\circ$ /min

## 3. 結果及び考察

図 1 に、Pure Zr の表面に形成された酸化膜の XRD 測定結果を示す。図中、 $2\theta$  が  $28^\circ$  付近のピークはジルコニウム酸化物の単斜晶 (monoclinic) の (1 1  $\bar{1}$ ) に帰属されるものであり、 $30^\circ$  付近のピークはジルコニウム酸化物の正方晶 (tetragonal) の (1 1 1) に帰属されるものである。また、 $32^\circ$  付近のピークは基板である純ジルコニウム母材によって生じたものである。

腐食温度が  $30^\circ\text{C}$  および  $50^\circ\text{C}$  の場合、腐食期間 6 ヶ月では明瞭ではないが、1 年経過後には正方晶が生じたことがわかった。一方、腐食温度  $80^\circ\text{C}$  の場合には、腐食期間 6 ヶ月で、単斜晶と正方晶とが共存していた。腐食期間が長くなると両者の存在量は増加するものの、その存在比は保たれたままのようであった。

図 2 に、Zry4 の表面に形成された酸化膜の XRD 測定結果を示す。Pure Zr とは異なり、Zry4 では腐食温度

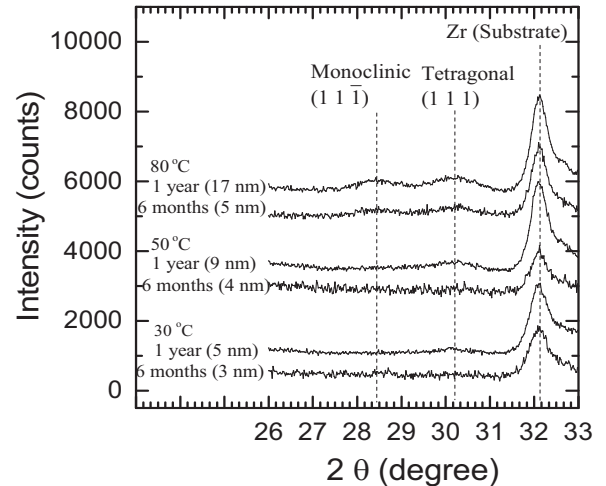


図 1 純ジルコニウム表面に形成された酸化膜の XRD 測定結果

$30^\circ\text{C}$  (腐食期間 2 年) でもジルコニウム酸化物の結晶質が観察されず、腐食温度  $80^\circ\text{C}$  (腐食期間 1 年) において正方晶のみが観察された。また、想定される地層処分環境よりも高温であるが、腐食温度  $160^\circ\text{C}$ 、 $180^\circ\text{C}$  では単斜晶が増加することが示唆された。

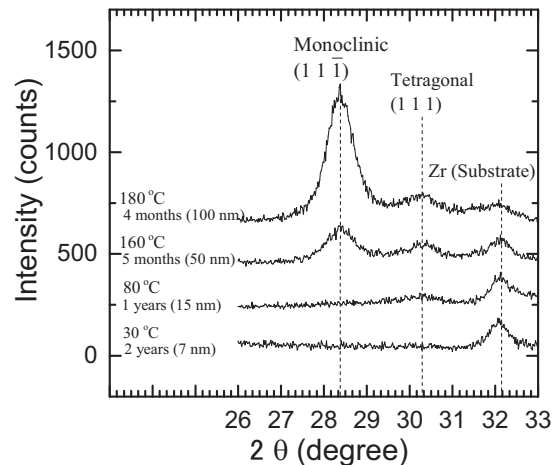


図 2 ジルカロイ 4 およびジルコニウム水素化物表面に形成された酸化膜の XRD 測定結果

図 3 図に腐食温度  $160^\circ\text{C}$  で 5 ヶ月間腐食実験後の Zry4 表面酸化膜の断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真および電子線回折パターンを示す。図中、Zry4 母材と酸化物との界面近傍に正方晶が、酸化物の自由表面近傍に単斜晶が観察された。本結果は、放射光 XRD 結果と定性的に良く一致している。ただし、数十 nm オーダーの酸化膜について TEM 分析によって再

現性良く結晶性を調べることが難しいだけでなく、局所的な結晶性だけからZrおよびZry4の腐食挙動を予測することは危険である。

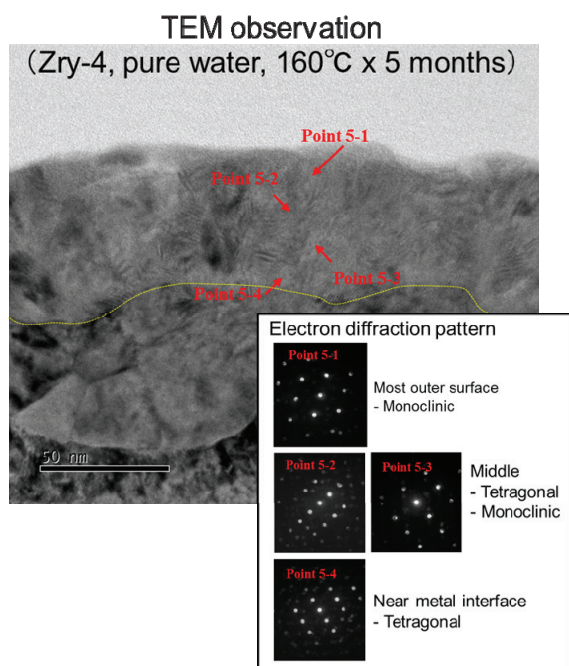


図3 ジルカロイ4表面に生成した酸化膜の断面の電子顕微鏡写真および電子線回折パターン

本研究において興味深いのは、酸化膜の結晶構造に及ぼす酸化膜厚さ、腐食温度、および添加元素の影響についてである。図1に示したように、腐食温度 30°C（腐食期間 1 年）、および腐食温度 80°C（腐食期間 6 ヶ月）では、Pure Zr 表面に生成した酸化膜の厚さが同じであったにも関わらず、後者のみに単斜晶ピークが見られた。一方、腐食温度 80°C（腐食期間 1 年）で Pure Zr 表面に生成した酸化膜と、Zry4 表面に生成した酸化膜の厚さは同程度であったが、後者では明らかに単斜晶の割合が正方晶よりも大きかった。従来のジルコニウム（合金）の高温酸化実験の知見から、図3で示されたように母材と酸化物との界面近傍に緻密な正方晶ジルコニウム酸化物が存在することが指摘されてきた。これはジルコニウム酸化物の体積膨張により母材との界面に生じた圧縮応力によって室温で安定な単斜晶が準安定な正方晶に準安定化されるためと考えられている。そうであるならば、単純に酸化膜厚さが増加するにつれて、正方晶に対して単斜晶

の割合が増加するはずである。本研究は、酸化膜中の結晶構造中の正方晶および単斜晶の生成が単純に酸化膜厚さ（圧縮応力）だけでなく、腐食温度すなわち酸化物の生成速度の影響を受けることを示唆している。

#### 4. まとめ

本研究では放射光 XRD により数十 nm 以下の極めて薄い酸化膜の結晶構造を同定することに成功した。現在、地層処分環境を模擬した室温近傍、NaOH 水溶液中における数年～数十年間にわたる Zr および Zry4 の腐食実験を実施中であり、引き続き、腐食により生成した酸化膜の性状評価を放射光 XRD と TEM 分析によって評価することにより、腐食速度に及ぼす酸化膜性状の影響を明らかにしていく予定である。

#### 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.
- [2] Tomofumi Sakuragi, Hiromi Tanabe, Emiko Hirose, Akira Sakashita, Tsutomu Nishimura, “Estimation of carbon 14 inventory in hull and end-piece wastes from Japanese commercial reprocessing operation”, Proceedings of the ASME 2013 15<sup>th</sup> International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, Belgium (2013).
- [3] Tomofumi Sakuragi, Hideaki Miyahara, Tsutomu Nishimura, and Tsuyoshi Tateishi, “Corrosion rates of Zircaloy-4 by hydrogen measurement under high pH, Low oxygen and low temperature conditions”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 1475 (2013).