

(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の結晶構造解析  
Analysis of crystal 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）

地層処分環境下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の結晶構造を薄膜 X 線回折実験により同定した。本研究により、100 nm 以下の極薄い酸化膜の結晶構造を調べることに成功し、10 nm 程度の酸化膜では正方晶が、それ以上の厚さでは正方晶だけでなく単斜晶も晶出することがわかった。

### (English)

In order to clarify corrosion mechanisms of zirconium alloys under nuclear waste disposal conditions, we have successfully assigned crystal structures of very thin oxide layers (less than 100 nm) formed on the alloys by X-ray diffraction analysis. The tetragonal phase appeared in the oxide layer with thickness of around 10 nm though the monoclinic phase also appeared in the thicker oxide layers as well as the tetragonal phase.

## 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以下の酸化膜の結晶構造を同定し、得られた結果について従来のジルコイ高温腐食により得られた知見をもとに検討を行うことである。

### 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）の結晶構造について、SAGA-LSのBL-15において薄膜X線回折分析（XRD）実験によって調べた。XRD実験では、入射X線波長を0.15498 nm、入射角度を0.2° 一定とし、2 $\theta$ 法を用いた。

### 4. 実験結果と考察

図 1 に薄膜 XRD 結果を示す。図中に、ジルカロイ母材中の  $\alpha$  ジルコニウム（Zr）とジルカロイ表面に形成された正方晶ジルコニウム酸化物（ $t\text{-ZrO}_2$ ）および単斜晶ジルコニウム酸化物（ $m\text{-ZrO}_2$ ）の各格子面に帰属される XRD ピークを記載している[1,2]。図 1(a)を見ると、純水中 180°Cで 4 ヶ月間腐食した試料 A の表面酸化膜（100 nm 厚さ）には正方晶と単斜晶のジルコニウム酸化物が存在していたことがわかる。図 1(b)では、純水中 160°Cで 5 ヶ月腐食した試料（試料 B）の表面酸化膜（50 nm 厚さ）にも正方晶と単斜晶のジルコニウム酸化物が存在していたが、試料 A に比べ、酸化膜が薄い試料 B では正方晶成分に対する単斜晶成分の割合が低下していることが示唆された。図 1(d)に示すように、さらに膜厚さが薄い試料 C（純水中 60°Cで 1 年間腐食した試料）では正方晶に帰属される XRD ピークのみが観察された。なお、NaOH 水溶液中で 2 年間腐食した試料 D（図 1(c)参照）については、表面酸化膜の結晶構造に関する明瞭な情報が得られなかった。この原因は定かではないが、同程度の酸化膜厚さである試料 D（図 1(d)参照）と比べ、試料母材（基板）である  $\alpha\text{-Zr}$  の XRD ピークがやや低いことから、試料の表面粗さや反りなどによって、低角度で入射した X 線の回折線が上手く検出できていなかった可能性がある。

ジルカロイの高温腐食（300°C~500°C）では、酸化膜と外部雰囲気との表面近傍では、熱力学的に安定な  $m\text{-ZrO}_2$  が形成されるが、酸化膜と母材界面近傍では、圧縮応力の負荷および添加元素の影響により緻密な  $t\text{-ZrO}_2$  が形成されることが知られている。この緻密な  $t\text{-ZrO}_2$  によってジルカロイの耐腐食性能が保たれていると考えられている。本研究では、室温近傍での腐食で形成された極薄い酸化膜には  $t\text{-ZrO}_2$  のみが観察されること、酸化膜厚さが増加するにつれて  $m\text{-ZrO}_2$  の割合が増加することから、従来の高温腐食での知見から予想される妥当な結果が得られた。

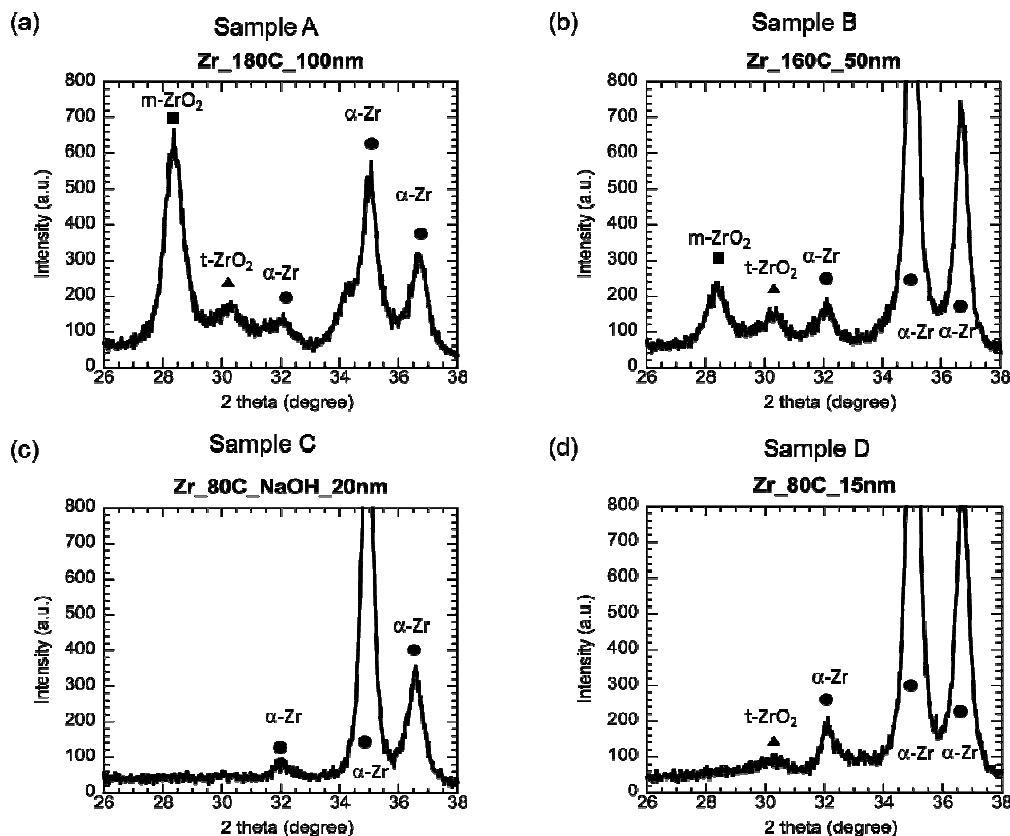


図 XX1. ジルカロイ酸化膜の XRD スペクトル (a)試料 A, (b)試料 B, (c)試料 C, および(d)試料 D

## 5. 今後の課題

使用済み燃料被覆管の地層処分を想定した状況下におけるジルカロイの低温腐食挙動把握の一環として、ジルコニウム母材中に析出したジルコニウム水素化物および固溶酸素、および処分環境下での地下水中のナトリウムやカルシウムイオンが酸化膜の結晶構造に及ぼす影響を明らかにする必要がある。また、実験上の課題として、腐食により反り返らないようにやや厚い試料を用意し、表面の鏡面処理ができれば、X線反射率測定によってさらに薄い試料の膜厚決定に利用することができると期待される。

## 6. 参考文献

- [1] Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate, Aylin Yilmazbayhan, Arthur T. Motta, Robert J. Comstock, George P. Sabol, Barry Lai, Zhonghou Cai, Journal of Nuclear Materials, 324 (2004) 6-22.  
 [2] Tetragonal phase stability in ZrO<sub>2</sub> film formed on zirconium alloys and its effects on corrosion resistance, W. Qin, C. Nam, H.L. Li, J.A. Szpunar, Acta Materialia, 55 (2007) 1695-1701.

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、ジルコニウム酸化膜、結晶構造解析、XRD

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)