

## 室温近傍の水腐食によって生成したジルコニウム酸化物の結晶構造

Crystal structures of zirconium oxide formed by water corrosion near room temperature

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

<sup>1</sup>九州大学, <sup>2</sup>神戸製鋼所, <sup>3</sup>コベルコ科研, <sup>4</sup>原環センター

室温近傍で長期間腐食させた純ジルコニウムおよびジルカロイ 4 表面に形成された nm オーダー厚さの酸化物の結晶構造を放射光 X 線回折実験により同定した。ジルコニウム酸化膜中には、単斜晶と正方晶の結晶構造が共存しており、両者の相対比率は水化学環境、腐食温度および酸化膜厚さの影響を受けることが示唆された。

**キーワード:** ジルコニウム、酸化物、単斜晶、正方晶、放射光

ジルコニウム合金を主成分としたハル・エンドピースの地層処分が検討されている。このため、ハル・エンドピースが地層処分された際、即ち地下水中における使用済みジルコニウム合金の長期腐食挙動を把握する必要がある。本研究では、室温近傍 30°C~80°C の純水中において純ジルコニウム (Zr)、ジルカロイ 4 (Zry4) およびジルコニウム水素化物 (ZrH<sub>1.7</sub>) の腐食試験を実施し、表面に生成した数 nm の極薄いジルコニウム酸化膜の結晶構造を放射光 X 線回折実験により調べた。

### 1. 実験

試料として、Zr および Zry4 の薄板 (0.1 mm t x 3 x 40 mm<sup>2</sup>) を用いた。これらの試料を純水中に浸漬し、表 1 の条件で腐食させた。腐食実験後、透過電子顕微鏡 (TEM) による断面観察または、腐食で発生した水素ガス量を分析することにより、酸化膜厚さを求めた。

試料の表面酸化膜の結晶構造の同定には、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターのビームライン (BL15) と薄膜 X 線回折装置を用いた。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° または 0.3° とし、2θ 法により X 線回折ピークを計測した。

### 2. 結果・考察

図 1 に各試料の放射光 X 線回折結果を示す。図中、黒丸 (●) は酸化膜直下のジルコニウム母材 ( $\alpha$ Zr) の、黒三角 (▲)、黒四角 (■) は、それぞれ単斜晶 ( $t$ -ZrO<sub>2</sub>) と斜方晶 ( $m$ -ZrO<sub>2</sub>) のジルコニウム酸化物のピーク位置を示している。Zr については、それぞれ 30°C および 50°C で腐食させた試料にはピークが見られなかったが、80°C で腐食させた試料では 5 nm 厚さの酸化膜中に単斜晶および斜方晶の 2 つのピークが見られた。一方、Zry4 の酸化膜は 15 nm 程度まで成長しているにもかかわらず、正方晶のピークのみが観察された。

高強度の放射光 X 線源を用いることにより、5 nm 程度の極薄い酸化膜の結晶構造を同定することができた。酸化膜中の結晶構造は、腐食温度 (速度) や母材の合金化によって影響を受けることが示唆された。発表では、酸化膜中結晶構造の腐食温度依存性や ZrH<sub>1.7</sub> 表面に形成された酸化膜の結晶構造について報告するとともに、室温近傍における極初期段階の Zr 合金腐食メカニズムについて議論する。

※本発表は、経済産業省資源エネルギー庁より受託した平成 26 年度「TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発」の成果の一部である。

\*Tepei Otsuka<sup>1</sup>, Kenichi Hashizume<sup>1</sup>, Osamu Kato<sup>2</sup>, Tsuyoshi Tateishi<sup>3</sup>, Satoshi Yoshida<sup>4</sup>, Tomofumi Sakuragi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Kyushu Univ., <sup>2</sup> Kobe steel, <sup>3</sup> Kobelco Kaken, <sup>4</sup> RWMC.

表 1 試料の腐食条件

試料名	腐食条件 (腐食溶液, 温度, 期間)	酸化膜厚さ
Zr	純水, 30°C, 6 ヶ月	3 nm <sup>†</sup>
Zr	純水, 50°C, 6 ヶ月	4 nm <sup>†</sup>
Zr	純水, 80°C, 6 ヶ月	5 nm <sup>†</sup>
Zry4	純水, 80°C, 1 年間	15 nm*

\*TEM 断面観察, <sup>†</sup>水素分析

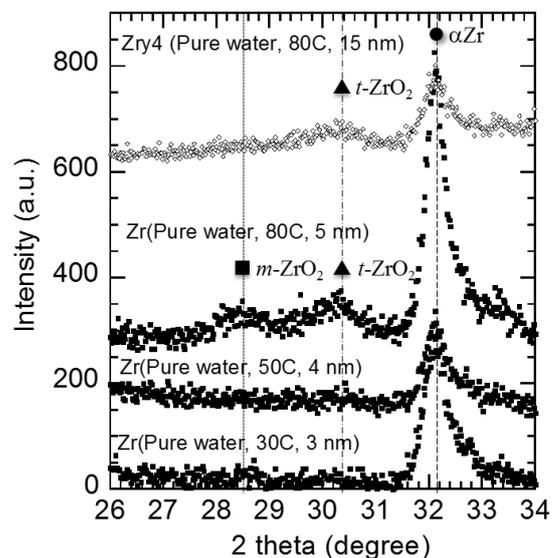


図 1 各試料の放射光 X 線回折スペクトル