

粉末 X 線回折における無機化合物の評価 – Fe の異常散乱 –

High-resolution Powder X-ray Diffraction Study on the Structure of the Inorganic Materials, Important for Industrial and Commercial Use – Anomalous X-ray Scattering of Iron –

東口 光晴¹, 山崎 輝昌¹, 松野 信也¹, 吉田 淳²
Mitsuharu Higashiguchi¹, Terumasa Yamasaki¹, Shinya Matsuno¹, Jun Yoshida²

¹ 旭化成株式会社, ² 旭化成ケミカルズ株式会社
¹Asashi Kasei Corporation, ²Asashi Kasei Chemicals Corporation

概要： 複合酸化物の各結晶相への元素の相溶・置換の評価のために、X 線異常散乱技術の確立と、その迅速化を検討した。試料として $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ を用い、Fe 吸収端近傍の X 線回折測定により、X 線異常散乱が観測できることの実証と、実験方法の問題点の抽出を行った。また、異常散乱の観測しやすいピークを事前を知るためには、元素占有率を変えた X 線回折シミュレーションが有効であることが分かった。

キーワード： 工業触媒, X 線異常散乱

背景と研究目的

複数の無機構成元素からなる複合酸化物は、化合物の安定性、高温条件での構造変化、および触媒作用などの機能を有し産業上利用価値の高い物質である。そのため、工業触媒、電池材料、建築材料等幅広い分野で利用されている。一般的に複合酸化物は、複数の結晶相から構成され、さらに各元素がそれぞれの結晶相に相溶する複雑な構造をなしている。これらの材料は、各結晶相中の構成元素が協同して機能発現していると推定されるため、そのメカニズム解明のためには、結晶相由来の長距離秩序と、相溶・置換による局所的な化学状態を精密に決定していく必要がある。特に結晶相への相溶・置換は、結晶の安定性の向上、材料性能の改善に敏感に作用し、このパラメータを最適化していくことが、工業的材料としての複合酸化物開発において重要である。

複合酸化物を構成する各結晶相への元素の固溶の有無や、割合の導出には、X 線回折により格子定数を求め、ベガード則を利用する方法や、各元素に固有の内殻吸収を利用した X 線吸収分光法が用いられる。しか

し、これらの方法で分かる事は結晶の平均的な情報であり、その置換サイトの特定までは難しい。特定の元素の固溶・置換が複数の結晶相に渡るとき、各結晶相のサイトに注目して評価する方法として X 線異常散乱がある [1]。X 線異常散乱法では、注目する元素の吸収端近傍で入射 X 線のエネルギーを変えながら X 線回折を行う。吸収端近傍では、原子散乱因子が急峻に変化するため、特定の元素を含む結晶面の散乱強度が変化する。これを用い、各結晶相のどのサイトに各元素が固溶・置換されているか特定することができる。

今回は、今後 X 線異常散乱法を複合酸化物に応用することを見据え、基礎的な検討として、Fe を含有する結晶相である $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [2] を用い、Fe の異常散乱の解析方法の確立とその課題を抽出することを目的として実験を行った。工業的に用いられる複合酸化物は、複数の結晶相を含み、各元素がそれぞれの結晶相に固溶・置換する複雑な構造をしている。今回の解析での知見を応用し、今後、実際の材料の局所構造の理解と機能発現の関わりに役立てていきたいと考えている。

実験

実験は、兵庫県ビームライン BL08B2 の第 2 ハッチに設置された大型回折計にて行った。X 線回折測定は反射配置で行い、検出器としてイメージングプレート (IP) を用いた。カメラ長を 498 mm に設定し、1 測定の露光時間を 600 秒に設定した。X 線異常散乱は、Fe の吸収端近傍を用いた。吸収端を決定するため、透過法にて XANES 測定を行った後、X 線散乱で用いるエネルギーを決定した。X 線強度を導出する際、エネルギーを走査した X 線回折プロファイルが複数の IP に跨った場合、微妙な IP の取り付け誤差が影響することが分かったため、IP 前方にスリットを設け、複数の回折線を 1 枚の IP で測定できるようにし、一試料の一連の測定は、IP 交換なしに行った。

結果および考察

Fig. 1 に Fe 吸収端近傍で、入射 X 線のエネルギーを変えながら測定した X 線回折プロファイルの重ね書きを示した。回折角は、Cu K α 換算に変更し、 $2\theta = 21.7$ 度のピーク強度で規格化している。X 線エネルギーを変化させるにつれ、赤丸で示した複数のピーク強度が変化を示した。特に、拡大図として示した、 $2\theta = 34$ 度付近のピークは大きな強度変化を示している。一方で、IP 上の測定位置に由来するバックグラウンドの違いが見られた。これは、測定の時間差や、IP 読み取り方向等に関する誤差の蓄積と推測される。

Fig. 2 に $2\theta = 34$ 度の 2 本のピーク面積を $2\theta = 21.7$ 度のピーク面積で規格化したもののエネルギー依存性と、その時の、XANES スペクトルを示した。 $2\theta = 34$ 度の強度は、X 線異常散乱が観測されると期待される、プレッジピーク付近の 7120 eV 付近で極小値を取っており、原子散乱因子の虚部と類似したエネルギー依存性を示すことから、今回の測定で異常散乱が観測されていることが明らかとなった。

Fig. 1 の結果に表れているように、各結晶面に対し Fe の割合が異なるため、強度変化が顕著に観察されるピークとほとんど変化しないピークが存在することが分かった。今後、様々な結晶相中の固溶・置換を解析する際、各結晶相のどのピークに着目すれば異常散乱の効果が効率よく観察できるか、事前に知ることができれば実験の効率化につながるため、X 線回折パターンのシミュレーションを行った。

Fe₂Mo₃O₁₂ の結晶モデルとして、ICSD #100606 (単斜晶) を用いた。X 線回折のシミュレーションは、Materials Studio v6.0.0 (Accelrys Software Inc.) の Refrex Tool を用いた。本来なら、入射 X 線のエネルギーを変えながら、X 線回折強度の変化を取ることが望ましいが、実際の吸収端に対応するエネルギーと、シミュレーションで使用する原子散乱因子の値に若干の差があるため、実験値と計算値が一致しないことが分かった。また、入射 X 線のエネルギーを変化させると散乱角が変わるため、角度の換算とサンプリング点の取り直しが必要となり、迅速性には向かないと判断した。そこで、疑似的な X 線異常散乱として、Fe の占有率を 1.0 から 0.2 に減少させることで、実験値と合わないか検討した。また、この際の入射 X 線のエネルギーは、Cu K α と一定とした。

Fig. 3 に Fe₂Mo₃O₁₂(ICSD #100606) の Fe の占有率を 1.0 と 0.2 として、計算した X 線回折パターンのシミュレーションの重ね書きを示した。両者で強度変化が顕著に存在するピーク、ほとんど存在しないピークがあることが分かる。赤丸で、Fig. 1 の実験値で顕著に強度変化が観測されたピークを示した。その結果、強度変化が存在したピークと対応付けられており、特に異常散乱の効果が大きかった、 $2\theta = 34$ 度のピークで顕著となることから、擬似的に実験を再現していると判断した。

今後の課題

以上の実験から、X 線異常散乱の測定方法の確立と、測定における諸問題の把握、また、X 線異常散乱を観測できるピークの迅速な決定のために、注目する元素の占有率を減少させた、X 線解析パターンのシミュレーションが有益であることが分かった。今後、様々な複合酸化物において、注目する元素が固溶置換されているか特定するために上記の方法を利用していきたい。ただし、実験上 IP を用いる為、その取り付け精度が、強度の決定に問題となることも明確となった。この解決のために、角度分解能を犠牲にしても、回折計に固定された半導体検出器等の、実験上位置が動かない検出器を用いる方が望ましいと思われる。

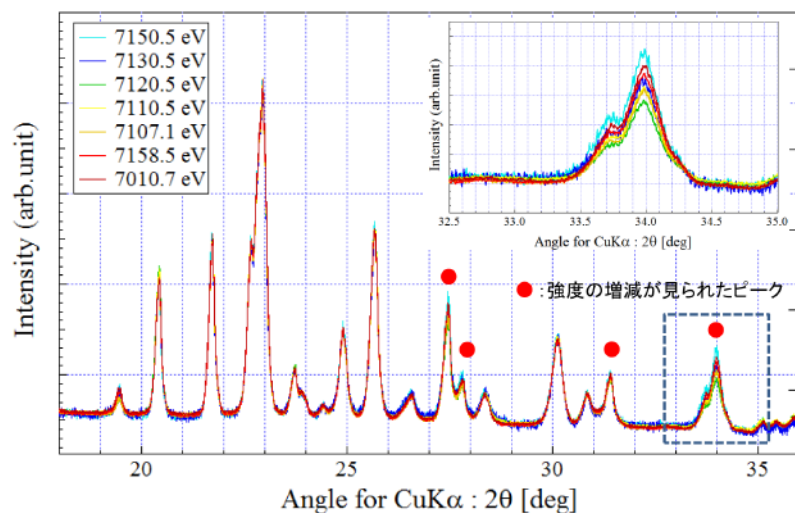


Fig. 1. Photon energy dependent X-ray diffraction profiles near Fe-K edge

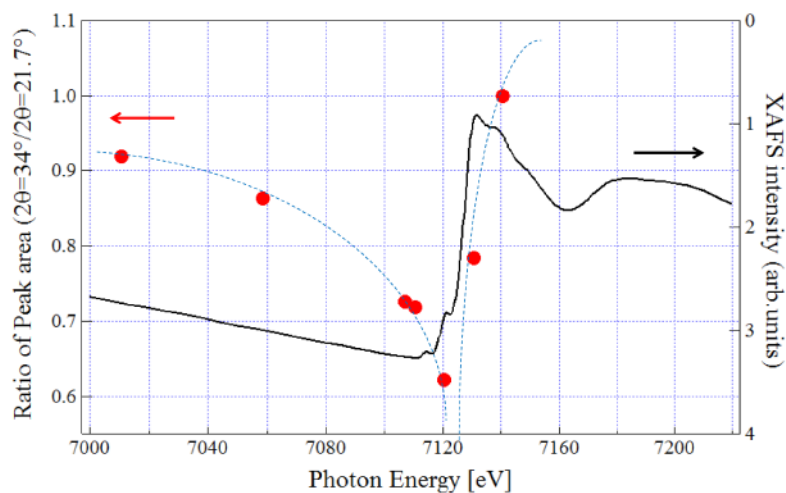


Fig. 2. Area of two peaks near $2\theta = 34^\circ$ with photon energy (red dot) and XANES spectrum of $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (solid line).

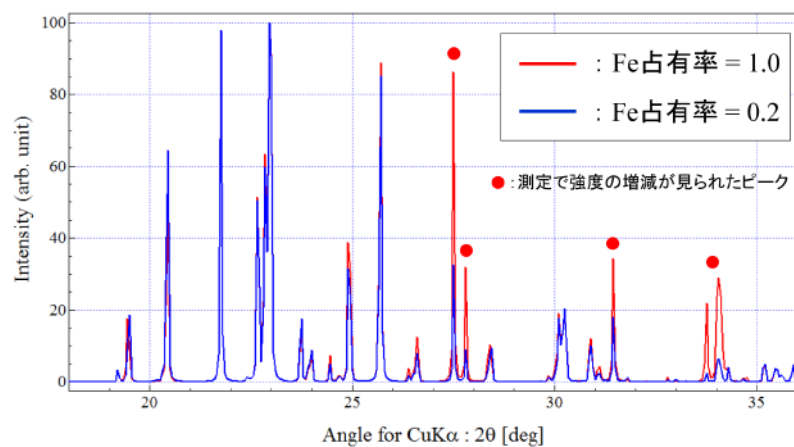


Fig. 3. Calculated X-ray diffraction pattern for $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (ICSD #100606), the site occupancy is 1.0 and 0.2.

事業への貢献

本研究で得られた成果は、今後社内の工業触媒、電池材料、建築材料等の複合酸化物に適応し、機能発現メカニズムの解明や特許パラメータの取得に利用する予定である。

参考文献

- [1] Y. Waseda: *Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization* (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002).
- [2] H. Ehrenberg *et al.*: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **261**, 353-359 (2003).

マイクロビーム X 線を利用した燃料被覆管材の酸化膜の局所応力解析手法の検討

Local Stress Measurement in Oxide Layer formed of Zirconium Alloy by Micro-Beam X-ray Diffraction

澤部 孝史, 園田 健, 古谷 正裕, 北島 庄一

Takashi Sawabe, Takeshi Sonoda, Masahiro Furuya, Shoichi Kitajima

一般財団法人 電力中央研究所

Central Research Institute of Electric Power Industry

概要： 軽水炉の燃料被覆管に使用されているジルコニウム合金は、高温水との接触によって表面が酸化する。酸化膜と金属部の界面付近では、圧縮応力下で安定な正方晶 ZrO_2 が比較的多いことから、高い圧縮応力により酸素の侵入を抑制すると考えられている。本研究では、酸化膜中の応力分布を明らかとするため、応力解析手法としてマイクロビーム X 線と微小断面試料による局所 X 線回折法を検討した。酸化膜の微小断面試料に X 線を入射させ、透過法によって回折波のデバイリング全環を検出できる測定体系を構築した。酸化膜/金属界面に近い領域では、デバイリングは界面と平行方向に拡がりが大きく、圧縮応力が生じており、 $\sin^2\psi$ 法を用いてデバイリング周方向での回折角の変動から応力解析できることを確認した。また、応力解析に適したデバイリングを取得するため、二次元検出器の分解能、X 線のビーム径および X 線の試料透過厚さを検討した。

キーワード： 応力測定, 酸化膜, ジルコニウム合金, 放射光, X 線回折

背景と研究目的

軽水炉核燃料の被覆管材に使用されるジルコニウム合金は、炉内において高温高压水との酸化反応により表面に酸化膜が形成される。形成初期の段階で酸化膜は、安定な保護層として被覆管の耐食性を高めるが、酸化が進んで膜厚が増加すると保護性がなくなり、酸化速度が増大する（遷移点という）[1]。酸化反応により発生する水素の一部は被覆管材に吸収され、被覆管の延性が低下するため、酸化膜の保護性は機械特性維持の観点から重要である。酸化膜のうち金属部の界面付近の緻密な領域が保護層と呼ばれ、高い圧縮応力により金属部への酸素の侵入を抑制すると考えられている[2-4]。酸化膜の圧縮応力は、膜厚が $2\ \mu\text{m}$ 程度で最大となり、それ以上では減少して一定値となるとされる[5,6]。酸化膜の圧縮応力は耐食性に直接影響を及ぼしている可能性があるが、耐食性のメカニズムと圧縮応力との関係を理解するためには、膜厚方向での応力分布を明らかとする必要がある。このためには、膜厚数 μm 程度の酸化膜中での測定位置を正確に決

定する必要がある。また、酸化膜は均一な厚さでないため、酸化膜表面から同じ深さであっても局所応力は異なる可能性がある。従って、測定体積は小さいことが望ましい。一方で測定体積が減少すると回折 X 線の強度が低下するため、高い精度での解析が困難となる。そこで我々は、高輝度かつサブマイクロ径の X 線ビームを得られる放射光を用いて酸化膜の結晶構造の局所的な解析を行ってきた。これまでに局所領域での結晶ひずみを測定できることを確認した[7,8]。本研究では、結晶ひずみの異方性を利用した局所領域での応力解析手法を検討した。

実験

本研究で用いたジルコニウム合金は、沸騰型原子炉 (BWR) の燃料被覆管材に主に用いられるジルカロイ-2 であり、 $20\ \text{mm} \times 30\ \text{mm} \times 0.6\ \text{mm}$ の板材を試料とした。板材試料を気中 (500°C , 高炭素ポテンシャル, 10 時間) [9] および高温水中 (360°C , 18 MPa, 14 日) に保持し、試料表面に酸化膜を形成させた。酸

化膜の厚さは、試料の重量増加と単斜晶 ZrO_2 の密度 (5.81 g/cm^3) から、各々 $1.9 \mu\text{m}$, $1.6 \mu\text{m}$ と推定された。これを低速カッターを用いて 5 mm 角に切断し、集束イオンビーム装置 (FB2000A, HITACHI 製) を用いて、幅 $12 \mu\text{m}$, 高さ $10 \mu\text{m}$, 厚さ $3\text{--}10 \mu\text{m}$ の微小断面試料に加工した。Fig. 1 に厚さ $3 \mu\text{m}$ に加工した微小断面試料 (本研究で用いた試料とは別試料) を示す。試料表面 (上部) は加工時にイオンビームから試料を保護する厚さ $2\text{--}3 \mu\text{m}$ 程度のタングステン膜で覆われている。タングステン膜は、 $W(CO)_6$ ガスをイオンビームで分解して試料表面に堆積させたものであり、酸化膜の応力には殆ど影響しないと考えられる。この箇所はハローリングのように検出され、 ZrO_2 からの回折パターンと明らかに異なるため、試料表面の位置が確認できる。酸化膜は濃い灰色のコントラストの部分である。微小断面試料は透過型電子顕微鏡 (TEM) の観察用メッシュに固定して成形している。このため、X 線回折測定後に試料を薄片化して TEM 観察することが可能である。

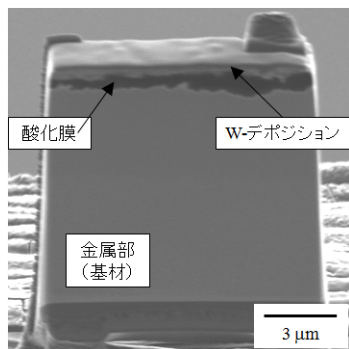


Fig. 1. A cross sectional SIM (Scanning Ion Microscopy) image of a micro specimen. An incident direction of micro-beam X-ray is perpendicular to the cross section.

マイクロビーム X 線による X 線回折測定は、SPring-8 放射光施設の兵庫県ビームライン BL24XU にて実施した。Fig. 2 に測定体系の概略図を示す。微小断面試料を測定面に対して X 線が垂直に入射するよう設置し、上下移動により酸化膜の表面から金属部界面まで、 $0.1 \mu\text{m}$ 刻みで深さ方向に X 線回折測定を実施した。試料からの回折波は、試料を透過して後方の検出器により検出される。応力解析には、単斜晶 ZrO_2 の $(\bar{1}11)$ 面 ($(\bar{1}11)_M$ と表記) からの回折波を用い、回折角は Si 角度標準試料により補正した。検出器は二次

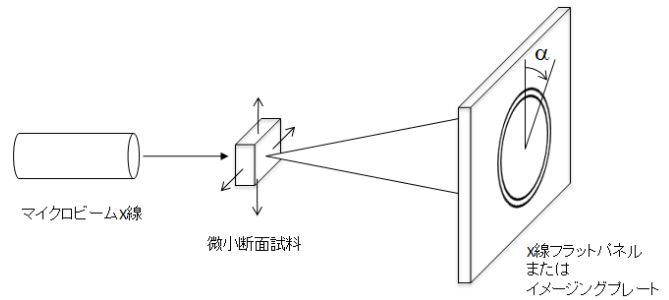


Fig. 2. Experimental setup of micro-beam X-ray diffraction for local stress measurement in an oxide layer.

元検出器であり、X 線フラットパネルとイメージングプレート (IP) を用いた。応力解析に用いる $(\bar{1}11)_M$ 面の回折リングの全体が検出されるように、検出器の検出領域 (面積) と試料の距離、および X 線エネルギーを決定した。X 線エネルギーは、X 線フラットパネルでは 15 keV , IP では 10 keV とした。また、X 線のビーム径は、 15 keV において $0.15 \times 0.25 \mu\text{m}^2$ の横長楕円を用い、 10 keV において $0.10 \times 0.20 \mu\text{m}^2$ および $0.30 \times 0.60 \mu\text{m}^2$ の横長楕円を用いた。

結果および考察

Fig. 3 に X 線フラットパネルを用いて検出した気中酸化膜からの回折スポットを示す。X 線の試料透過厚さが $10 \mu\text{m}$ および $5 \mu\text{m}$ の試料では回折スポットがリング状 (デバイリング) に観察された。一方、透過厚さ $3 \mu\text{m}$ の試料では、測定時の露光時間を増やしても検出される回折スポットが少なかった。微小範囲の測定には透過厚さが薄い試料が望ましいが、 $3 \mu\text{m}$ まで薄くなると回折に寄与する体積が減少して解析に不向きであった。逆に、透過厚さ $10 \mu\text{m}$ では、界面から金属部にかけて回折像がなだらかに変化し、明確な境界が得られなかった。酸化膜と金属部の界面は平滑でなく、入射 X 線に対して少なからず傾いているため、透過厚さの増加により酸化膜深さ方向での測定範囲が広がると考えられる。酸化膜のデバイリングを円周方向に積算して得られた回折角には、試料透過厚さによる差異は認められず、厚さ $3 \mu\text{m}$ までの薄膜化では酸化膜の応力解放はないと考えられる [10]。これらの結果から、X 線フラットパネルを用いた応力解析では、透過厚さ $5 \mu\text{m}$ の試料を用いることとした。この

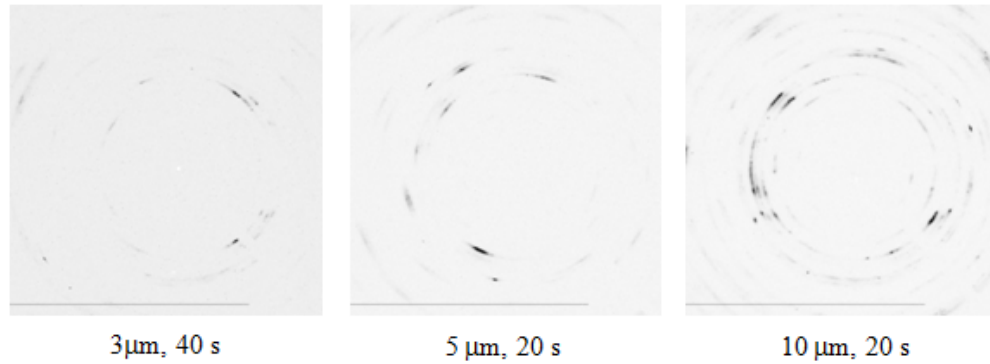
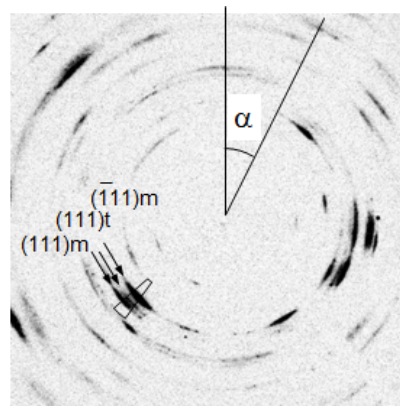
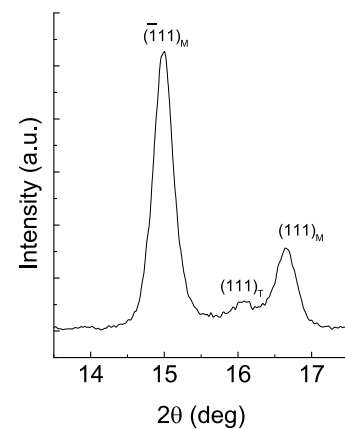


Fig. 3. Effects of micro specimen thickness and detection time on a diffraction image. The diffraction images were detected from the oxide layer formed by air exposure at 500°C.



(a) A diffraction image in the oxide layer formed in pure water at 360°C. A sector is an measurement area of diffraction angles.



(b) X-ray diffraction profile in the sector.

Fig. 4. Measurement of diffraction angles at each α (e.g. $\alpha = 220^\circ$).

場合、試料体積は $15 \times 15 \times 5 \mu\text{m}^3$ 程度となる。これは汎用の X 線回折測定によりバルク材を用いる場合の試料体積 ($5 \times 5 \times 0.6 \text{ mm}^3$) と比較して格段に小さな試験片であり、放射化した試料を測定する場合には、使用する放射エネルギーを大幅に低減できる。

一般に、圧縮応力が負荷される状態では、結晶格子面が負荷方向と垂直に近い場合には面間隔が減少し、平行に近い場合には増加する。そこで格子面の方向と回折角の関係を調べるため、Fig. 4(a) のようにデバイリングの 12 時の位置を起点として時計回りに角度 α をとり、 α に対して $\pm 1^\circ - 3^\circ$ の範囲の扇形内の回折強度を径方向に積算して回折スペクトルを得た。Fig. 4(b) は、 $\alpha = 220^\circ$ での回折スペクトルである。 $(\bar{1}11)_M$ 面の強い回折ピークとともに、 $(111)_T$ 面 (T は正方晶 ZrO_2) および $(111)_M$ 面の回折ピークが

確認できる。デバイリングのある α に対して強い回折スポットが現れた。被覆管材に形成する酸化膜では、多数の単斜晶 ZrO_2 の柱状晶が試料表面とほぼ垂直に配列しており [11]、この結晶粒の配向がマイクロビーム X 線測定によっても捉えられた。一方、デバイリングの回折スポットは配向した結晶粒以外にも観察され、繊維配向のような強い配向性ではない。

Fig. 5 に高温水中酸化膜を測定したときの $(\bar{1}11)_M$ 面の回折角 (2θ) と α の関係を示す。 2θ は $\alpha = 180^\circ$ の付近で低角側に検出され、 $\alpha = 90^\circ$ に近づくと高角側にシフトした。一方、 $(111)_T$ 面および $(111)_M$ 面の回折強度は小さく、回折スポットも少なかったため、 α との関係は得られなかった。 $(\bar{1}11)_M$ 面における 2θ と α の関係から、 $(\bar{1}11)_M$ 面が試料表面に対して垂直に

近づくと面間隔が狭くなり、圧縮応力が生じている。従って、酸化膜に加わる圧縮応力を平面応力状態と仮定すると、本測定結果に対して $\sin^2 \psi$ 法が適用できると考えられる。ここで、 $\alpha=0^\circ$ のとき、 $(\bar{1}11)_M$ 面と入射 X 線のなす角は 2θ であり、 $\sin^2 \psi$ 法で定義される ψ に対して $\alpha \neq \psi$ であることから、 α を補正する必要がある。補正後の値を α' とすると、測定体系から、

$$\begin{cases} \alpha' = 2\theta & (\alpha = 0^\circ) \\ \tan \alpha' = \tan \alpha \sqrt{\left(\frac{\tan \theta}{\cos \alpha \cdot \sin \alpha}\right)^2 + 1} & (0^\circ < \alpha < 90^\circ) \\ \alpha' = 90^\circ & (\alpha = 90^\circ) \end{cases} \quad (1)$$

となる。また、 $\alpha > 90^\circ$ の範囲については、対称性から α' を得た。Fig. 6 に $\sin^2 \alpha'$ と 2θ の関係を示す。近似直線の傾きは正であり圧縮応力が生じていることを示す。近似直線の傾きは界面に近づくほど大きくなる傾向が得られ、圧縮応力は界面付近で増加していると推定される。ただし、界面付近での $(\bar{1}11)_M$ 面からの回折強度は小さく、本測定では 2θ を精度よく決定できなかった。回折強度の低下は、界面付近において単斜晶 ZrO_2 の体積割合が減少し、正方晶 ZrO_2 の体積割合が増加したことによると考えられる。 $\sin^2 \psi$ 法では応力 σ は次式で表される。

$$\sigma = KM \quad (2)$$

$$K = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \quad (3)$$

ここで M は Fig. 6 の傾き、 E はヤング率 (180 GPa [12])、 ν はポワソン比 (0.23 [12]) である。また、 θ_0 は無負荷時の回折角度である。ここでは測定した板材を大気加熱により完全に酸化させて粉碎した ZrO_2 粉末を無負荷状態とし、粉末 X 線回折測定した値 ($2\theta = 14.92^\circ : 15 \text{ keV}$ 換算値) を用いた。解析結果から算出した圧縮応力を Fig. 7 に示す。酸化膜の圧縮応力は、表面から深さ $1.1 \mu\text{m}$ までは 1 GPa 程度で変化はなく、深さ $1.1 \mu\text{m}$ から界面にかけて直線的に 4 GPa まで増加した。この値は既往研究の報告値 [5,6,12,13] と同程度であることから、微小断面試料の作製による応力解放はなく、本手法により得られた結果は妥当と考えられた。

ただし、上記に述べたように界面付近での $\sin^2 \alpha'$ と 2θ の関係はバラツキが大きく、精度のよい測定には鮮明なデバイリングを得る必要がある。そこで、強度

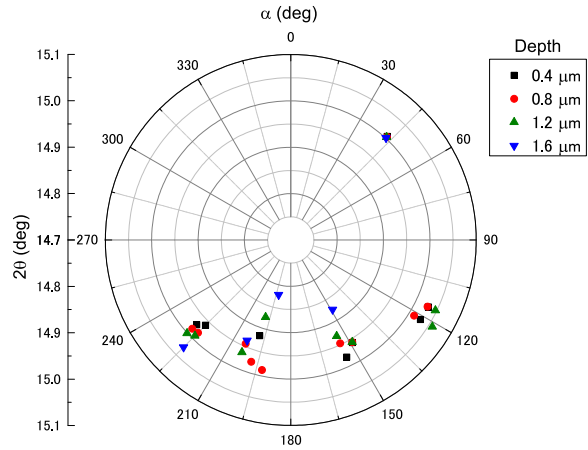


Fig. 5. Relation between 2θ of $(\bar{1}11)_M$ plane and α at each depth of the oxide layer formed in pure water at 360°C .

が弱い回折スポットも検出できるようにダイナミックレンジの広い IP を用いて同様の測定を実施した。今回用いた IP の検出面積は X 線フラットパネルのそれよりも大きいことから、X 線エネルギーを 10 keV として大きなデバイリングを得ながら、入射 X 線の回折率を増加させることができた。Fig. 8 に酸化膜の回折像を示す。IP では X 線フラットパネルと比較して弱い強度の回折波も十分に検出でき、この点では IP が局所応力測定に適していた。試料厚さ $3 \mu\text{m}$ の試料においてもビーム径が大きい場合には、弱い強度の回折波も検出して連続したリング状の回折像を得ることができた。一方、ビーム径が小さい場合には回折に寄与する結晶が少なく、回折像は一部が途切れたリング状となった。微小領域の測定にはビーム径が小さい方が適しているため、今後、必要な回折スポットが検出できる最適なビーム径を検討していく。また、IP を使用する場合は、測定毎に IP を交換する必要があり測定時間の増加による試料ドリフトが認められた。このため、IP での精密な測定には迅速に測定できる体系が必要である。

まとめと今後の課題

ジルコニウム合金被覆管材の表面に形成された酸化膜での応力分布を測定するため、サブマイクロ径の X 線ビームを用いた局所応力解析方法を検討した。集束イオンビームにより加工した微小な酸化膜断面試料に、マイクロビーム X 線を垂直に入射し、試料からの

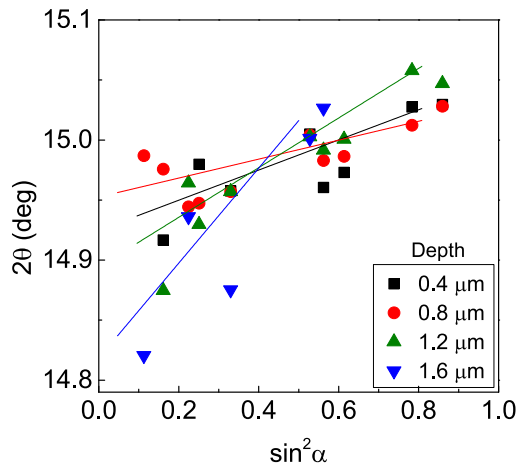


Fig. 6. Relation between $\sin^2 \alpha'$ and 2θ of $(\bar{1}11)_M$ plane at each depth of the oxide layer formed in pure water at 360°C .

回折波を X 線フラットパネルまたは IP により検出した。検出される回折波は、X 線の透過厚さが薄い試料ほど局所領域の情報を得られるが、同時に十分な回折強度を得ることが難しくなった。本研究では、15 keV の X 線を使用する場合は透過厚さ $5 \mu\text{m}$ が、10 keV の X 線を使用する場合は $3 \mu\text{m}$ が最適であった。測定に用いた微小断面試料は、バルク材を用いる場合と比較して 1000 万分の 1 程度の体積となり、放射化した試料を扱う場合には、試料の放射エネルギーを大幅に低減できることを確認した。

検出した $(\bar{1}11)_M$ 面のデバイリングの歪みから、酸化膜には圧縮応力が負荷されており、 $\sin^2 \psi$ 法を適用することで、応力分布の定量評価が可能であることが

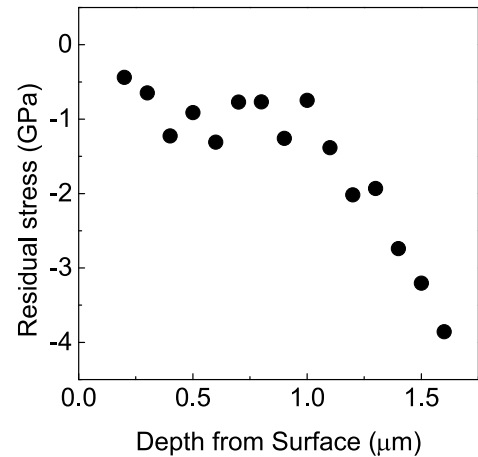
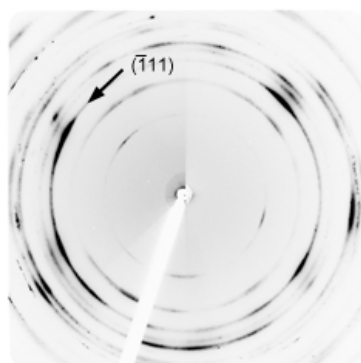


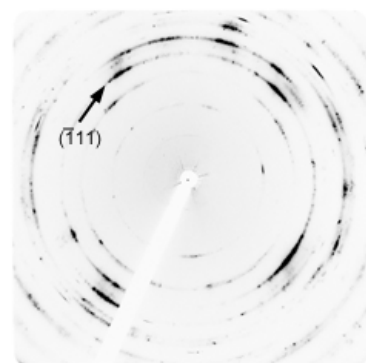
Fig. 7. Depth profile of local stress in the oxide layer formed in pure water at 360°C .

確認できた。酸化膜の圧縮応力は表面から深さ $1.1 \mu\text{m}$ まで 1 GPa 程度で変化はなく、深さ $1.1 \mu\text{m}$ から界面にかけて増加し、界面近傍での圧縮応力は約 4 GPa と推定された。

ただし、界面付近では単斜晶 ZrO_2 の回折強度が低下するため、信頼性の高いデータを得る工夫が必要である。本研究では、検出感度の高い IP を用いることで、X 線フラットパネルでは不明瞭であった弱い回折スポットも明瞭に検出できることを確認した。しかし、IP を用いる場合は測定時間が長くなることで、試料ドリフトの影響が無視できない程度となったため、今後、測定時間が短縮される測定体系を検討する必要がある。



(a) X-ray beam diameter: $0.30 \times 0.60 \mu\text{m}^2$.



(b) X-ray beam diameter: $0.10 \times 0.20 \mu\text{m}^2$.

Fig. 8. Diffraction images in the oxide layer detected using an imaging plate detector. The oxide layer formed in pure water at 360°C .

事業への貢献

本研究で得られた成果は、被覆管に形成した酸化膜の応力分布測定が可能となり、被覆管の酸化過程や酸化膜による耐食効果の解明、さらには耐食性を向上させた改良被覆管材の開発に資する知見拡充が期待される。

参考文献

- [1] E. Hillner, D. G. Franklin, J. D. Smee: *J. Nucl. Mater.* **278**, 334-345 (2000).
- [2] J. S. Moya, M. Diaz, J. F. Bartolomé, E. Roman, J. L. Sacedon and J. Izquierdo: *Acta Mater.* **48**, 4749-4754 (2000).
- [3] H. Anada and K. Takeda: *ASTM STP* **1295**, 35-54 (1996).
- [4] W. Qin, C. Nam, H. L. Li, J. A. Szpunar: *Acta Mater.* **55**, 1695-1701 (2007).
- [5] H. X. Zhang, D. Fruchart, E. K. Hlil, L. Ortega, Z. K. Li, J. J. Zhang, J. Sun, L. Zhou: *J. Nucl. Mater.* **396**, 65-70 (2010).
- [6] N. Pétigny, P. Barberis, C. Lemaignan, Ch. Valot, M. Lallemand: *J. Nucl. Mater.* **280**, 318-330 (2000).
- [7] T. Sawabe, T. Sonoda, M. Furuya, S. Kitajima, M. Kinoshita, M. Tokiwai: *J. Nucl. Mater.* **419**, 310-319 (2011).
- [8] 澤部孝史, 園田健, 古谷正裕, 北島庄一: 電力中央研究所報告 **L11002**, (2012).
- [9] 古谷正裕, 常磐井守泰 他: 日本原子力学会 2010 秋の大会予稿集 N19 (2009).
- [10] 澤部孝史, 園田健, 古谷正裕, 北島庄一: SPring-8 利用課題実験報告書 2011B3230 (2011).
- [11] A. Yilmazbayhan, E. Breval, A. T. Motta, R. J. Comstock: *J. Nucl. Mater.* **349**, 265-281 (2006).
- [12] H. J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann, H. J. Sell: *ASTM STP* **1245**, 615-643 (1994).
- [13] K. Une, I. Takagi, K. Sawada, H. Watanabe, K. Sakamoto, M. Aomi: *J. Nucl. Mater.* **420**, 445-451 (2012).