

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2010AM0009 実験課題名 Title of experiment Zr 合金酸化膜中の水素の構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 栄藤 良則 所属 Affiliation 日本核燃料開発株式会社	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL20 実施日 Date of Experiment 2010年6月10日～6月11日

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
酸化ジルコニウム (ZrO ₂) Zry-2 酸化物粉末 (Zr-1.3Sn-0.15Fe-0.1Cr-0.05Ni の酸化物) VB 酸化物粒状 (Zr-0.5Sn-0.5Fe-1.0Cr) Zry-2 板表面酸化膜付き (Zr-1.3Sn-0.15Fe-0.1Cr-0.05Ni、表面酸化膜) VB 板表面酸化膜付き (Zr-0.5Sn-0.5Fe-1.0Cr、表面酸化膜)

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
1. 緒言 現在、国内の主要な電力供給源となっている軽水冷却型原子炉では、ジルコニウム合金が燃料被覆管として使用されている。ジルコニウム合金は、苛酷な環境の下で良好な性能を発揮しているが、使用中に冷却水により酸化され、水素を吸収して脆化することが知られている。よって、高燃焼度化、高出力化、長期間の使用といった燃料のさらなる有効利用や効率向上を達成する上で、水素吸収を抑制できる材料の開発が必要とされている。低水素吸収材料の開発には水素吸収のメカニズムを理解する必要があるが、その第一段階として表面酸化膜中での水素の存在位置、ひいては移動経路についての情報が重要となる。 昨年度は純Zrを重水蒸気中で酸化させて作製したジルコニア(以下、重水酸化ジルコニア)粉末と市販のジルコニア粉末について中性子回折データを取得し、ジルコニア結晶中での重水素の存在位置の把握を試みた ^[1,2] 。これら 2 種類の材料の回折結果を比較した結果、重水酸化ジルコニアでは、面間隔d=2.1 Å付近(TOF=30000 μs程度)において市販ジルコニアには存在しない微弱なピークが観察されたが、前回の解析ではこの微弱なピークの同定には至らなかった。重水酸化ジルコニアと市販ジルコニアでは作製方法が異なり、不純物や結晶子径等の試料性状の違いが重水素の有無についての判別を困難にしていると推測されることから、本試験ではこの微弱ピークを同定するために、下記 3 つの観点から試験を実施することとした。

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

・ 酸化条件の影響

昨年度使用した重水酸化ジルコニアの出発物質と同じ純Zrを使用して、大気中酸化により作成したジルコニア粉末(以下、大気酸化ジルコニア)について同様の中性子回折試験を実施し、昨年度の中性子回折結果と比較することで試料中重水素の有無の影響について検討した。軽水素の中性子散乱強度は回折ピークに寄与しない非干渉性散乱成分を持つため、大気酸化ジルコニアでは昨年度重水酸化ジルコニアで見られた微弱なピークは消失すると予想される。また、そもそも大気中酸化ではジルコニア中に存在する軽水素濃度が重水酸化ジルコニアに比較して小さい。山中らによりジルコニア中の軽水素濃度と水蒸気分圧の関係が以下のように報告されている^[3]。

$$C_H = \exp(-15.57 + 3391/T)P_{H_2O}^{1/3} \quad (1)$$

ここで、 C_H は軽水素濃度(molH/molZrO₂)、Tは温度(K)、 P_{H_2O} は水蒸気分圧(Pa)である。標準大気として、20℃、101.3kPa、湿度 65%を考えた場合、水蒸気分圧は 1520Paとなる。仮にこの水蒸気分圧が大気酸化の腐食温度範囲である 530～770℃で一定として計算すると、ジルコニア中の軽水素濃度は最大で約 1wtppm(0.005at.%)となる。これに対して、重水中で酸化されたジルコニア粉末を昇温脱離法で水素濃度分析した結果、軽水素濃度での値は 77wtppmであることがわかっている。なお、本来であれば重水素濃度の値を用いるべきであるが、現時点では重水素の定量分析値を把握できるまでに至っていない。ただし、昇温脱離法による水素濃度分析は、試料から放出されるガスの熱伝導度変化を読み取るものであり、重水素の熱伝導度は水素に対して小さいことから、重水素の分析により得られる水素濃度は本来の値よりも小さくなると予想される。いずれにしても、大気酸化と重水酸化ジルコニアでは、含まれる軽水素および重水素量に数十倍の差があると推測され、微弱なピークが重水素に由来するか否かを判断できるのではないかと考えた。

・ 線源の影響

重水素に対して感度がほとんど無い XRD 測定を、昨年度使用したのと同じ重水酸化ジルコニア粉末について実施し、線源の違いによる微弱ピーク検出の有無から、当該ピークが重水素に由来するものかどうかについて検討した。

・ 圧縮応力による影響

重水中で作製したジルコニア皮膜付きジルコニウム金属板試料について中性子回折試験を実施し、重水酸化ジルコニアとの回折試験結果と比較することで、ジルコニア皮膜への圧縮応力が重水素の存在状態に与える影響について検討した。ジルコニウム基板上にジルコニア酸化皮膜が保持されている場合、皮膜には下地金属との体積差により強い圧縮応力が負荷されていることが従来までの研究^[4]により明らかにされているが、強い圧縮応力場によってジルコニア格子中の重水素の保持量が多くなり、粉末状態よりも重水素の検出が容易になるのではないかと考えたためである。

なお、今回の中性子回折試験では、上記の着目点に加えて、①現在軽水炉で燃料被覆管材料として使用されている Zry-2(ジルカロイ-2)および②Zry-2 よりも耐水素吸収性能に優れる VB 合金、の 2 合金から作製した大気酸化ジルコニア粉末についても中性子回折試験を実施し、その結晶構造を比較することで、水素吸収抑制メカニズムの把握に資するデータの取得を試みた。

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

2. 実験および解析

2.1. 試料

表 1 に本試験で使用した純 Zr、Zry-2 および VB の主要組成を示す。これらを出発物質として、大気中もしくは重水蒸気中で酸化させることで中性子回折試験用の試料を得た。表 2 に試料名称、腐食条件、形状、中性子回折試験容器中の試料充填密度を示す。試料は外径 6mm ϕ 、肉厚 0.1mm のバナジウム製容器に約 50mm 程度の高さで充填し、インジウムをシール材としてアルミ製の蓋で密封した。なお、板状試料については、図 1 のように配置した。

2.2. 試験方法

BL-20(iMATERIA)において、陽子ビーム出力 100kW で 3 種類の ZrO_2 粉末(表 2 の①～③)および 2 種類の酸化膜付き Zr 合金板試料(表 2 の④および⑤)の中性子回折試験を行った。粉末試料について中性子回折試験時間は大気酸化ジルコニウム、大気酸化 Zry-2 および大気酸化 VB それぞれについて 40 分、58 分、63 分であった。板材試料については、試料中の金属ジルコニウムの質量割合が大きく、ジルコニア皮膜による回折を得るにはより長時間の測定を行う必要があるため、重水酸化 Zry-2 板材および重水酸化 VB 板材それぞれについて約 3.5 時間ずつ試験を実施した。また、重水酸化 Zr(表 2 の⑥)については、リガク社製 RINT2500HL を用いて XRD 測定を実施した。出力は 50kV-250mA、線源は Cu-K α 、走査範囲は $5 \leq 2\theta \leq 100^\circ$ 、サンプリングは 0.02deg/step、積算時間は 2.0 秒/step であった。

2.3. 解析方法

中性子回折試験で得られた回折パターンについては、Z-Rietveld によりリートベルト解析を実施し、ジルコニアもしくはジルコニウムの格子定数、原子位置を導出した。回折パターンは TOF=1500~38000 μs までのデータが得られたが、全ての領域について解析を実施すると 1 回の解析時間が長くなってしまったため、解析対象は TOF=12000~36000 μs までとした。回折計ファイル(ピークフィット用のプロファイル関数等)は茨城大学星川先生ご提供のファイル「imateria_S_type2_100427.zDiffractoMeter」を使用した。XRD 試験で得られた回折パターンについては、RIETAN-2000 を用いてリートベルト解析を実施し、ジルコニアの格子定数、原子位置を導出した。解析におけるプロファイル関数の値は、同装置で取得された Si の回折パターンで調整したものを使用した。なお、RIETAN-2000 におけるシミュレーション結果は、横軸が 2θ で出力されるが、iMATERIA の試験データと比較するために、X 線および中性子線の波長および格子間隔 $d \rightarrow TOF$ への変換定数 14178.698695 を用いて 2θ の値を TOF に変換した。

3. 試験結果

3.1 ジルコニア中の重水素についての検討

図 2 に、大気酸化および重水酸化ジルコニアについて中性子もしくは XRD 回折パターンを示す。それぞれの回折パターンと文献値との比較により、いずれの試料もほぼ単斜晶ジルコニアの単相であることを確認した。また、回折パターンの概形については、大気酸化と重水酸化とで大きな違いは見られなかった。次に、より詳細に結晶構造を評価するため、各回折パターンについてリートベルト解析を実施した。図 3 および表 3 にリートベルト解析の出力を示す。また、図 4 に単斜晶ジルコニアの格子定数および格子体積についての解析結果を示す。

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

す。単斜晶ジルコニアの格子定数および格子体積は、大気酸化および重水酸化のいずれの場合にも大きな違いは見られなかった。

図 5 に、前回の試験^[2]により重水酸化ジルコニアで見られたTOF=30000 μ s($d=2.1$ Å)近傍における微弱なピーク近傍の回折パターンを、大気酸化ジルコニアおよびXRDによる重水酸化ジルコニアの測定結果と併せて図 5 に示す。なお、中性子回折にのみ見られるTOF=30400 μ s近傍のピークは試料容器(バナジウム)によるものである。重水酸化ジルコニアの場合にくらべてブロードになっているものの、水素を含まない大気酸化ジルコニアの場合においても同様の微弱なピークが観察された。大気酸化ジルコニア中の軽水素濃度は重水酸化ジルコニアに比較して顕著に低いと考えられることから、この微弱なピークは水素由来ではないと考えられた。一方、XRDによる重水酸化ジルコニアの測定結果では、中性子回折で観察されたような微弱なピークは確認されなかったことから、不純物の影響も無いと考えられた。微弱なピークの強度がそもそも弱いことから、このピークの同定は困難であるが、今後実験データの蓄積によりこのような未同定ピークについての理解を深めていきたい。

次に、板材上の酸化皮膜についての分析結果を示す。図 6(1)および(2)に、重水酸化Zry-2 板材の中性子回折試験結果を示す。図 6(1)に示した主要なピークはhcp-Zrおよびfcc-ZrH_{1.66}と一致した。また、図 6(2)に示した微弱なピークはfcc-ZrH_{1.66}、単斜晶ジルコニアおよび試料容器のバナジウムと一致した。図 7(1)に重水酸化Zry-2 板材および昨年度取得した重水酸化Zr粉末^[2]の中性子回折パターンの比較を示す。図から、板材の回折ピークは粉末に比較してブロードニングを起していることがわかる。板材の場合には、試料中の酸化膜の体積割合が小さいために、粉末試料に比較してS/N比が低いことを考慮する必要があるが、皮膜が受ける強い圧縮応力によりジルコニアの結晶構造の歪みが回折パターンのブロードニングに影響した可能性も考えられる。図 7(2)に、ジルコニア粉末と板材上のジルコニアの格子体積をリートベルト解析で比較した結果を示す。両者に大きな差は見られなかったことから、回折ピークのブロードニングの原因は結晶構造のひずみではなく、回折強度のS/N比の影響が第一に考えられた。次に、重水酸化ジルコニア粉末試料で検出されたTOF=30000 μ s($d=2.1$ Å)近傍の微弱ピークに着目する。図 8 に重水酸化Zry-2 板材および重水酸化Zr粉末のTOF=30000 μ s($d=2.1$ Å)近傍の回折パターンを示す。重水酸化Zry-2 板材の場合には、重水酸化Zr粉末試料で検出されたような微弱なピークは見られなかった。板材試料の場合にはジルコニアの存在割合が少ないために、粉末試料で見られた微弱なピークを検出することは難しいと考えられ、また、圧縮応力がジルコニア中の水素の存在量を極端に増加させることは無いとも考えられた。

3.2 ジルコニアおよびジルコニウム結晶構造の合金間比較

図 9 に、合金成分の違いによるジルコニア粉末の中性子回折パターンの比較を示す。いずれの場合にも回折パターンの概見はほぼ同様で、主要な回折ピークはいずれも単斜晶ジルコニアによるものであった。次に、より詳細に結晶構造を評価するため、リートベルト解析を実施した。図 10 にリートベルト解析の出力を示す。また、図 11(1)および(2)に各試料の格子定数および格子体積の比較を示す。図 11(2)では、格子体積を合金中のFe濃度で整理した。格子体積は試料中の鉄濃度の増加に伴って単斜晶ジルコニアの格子体積が直線状に増加し、大気酸化VBの場合には、単斜晶ジルコニアの格子体積が大気酸化Zrの場合に比較して約 0.15%増加することがわかった。次に、板材の金属Zrについてのリートベルト解析結果を示す。図 12(1)および(2)に、重水酸化Zry-2 およびVB板材についてのリートベルト解析結果出力を示す。また、図 13(1)および(2)に格子定数および格子体積についての解析結果を示す。図 13(2)のhcp-ジルコニウムの格子体積とFe濃度の変化を見ると、重水酸化VB板材の場合には文献値に比較して 0.18%の体積膨張が見られた。図 14 に、ZrO₂/Zrにおける酸化物と

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

金属の単位格子体積の比であるPilling-Bedworth比(PB比)を示す。PB比は純Zr>Zry-2>VBの順に小さくなった。従来知見として、Zr合金中に析出物として存在するFeが酸化の進行に伴ってジルコニアマトリックス中に固溶し、またその化学状態は3価のFe₂O₃が主であり、Fe濃度の増加によって酸化膜中の圧縮応力が増加する傾向が示されている^[4,7]。3 価のFeのイオン半径は 4 価のZrに比較して小さいため、Zry-2 やVBの場合にはFeがZrO₂マトリックスに固溶することによってZrからZrO₂への体積膨張率(PB比)が低減したのではないかと考えられた。

4. まとめ

純 Zr および軽水炉燃料被覆管材用ジルコニウム合金である Zry-2、VB を用いて、大気中もしくは重水中で酸化させたジルコニア粉末および酸化皮膜付ジルコニウム板を作製し、iMATERIA により陽子ビーム出力 100kW で中性子回折実験を行った。これらの結果について、回折パターンの比較やリートベルト解析により、ジルコニア中の重水素の有無やジルコニアの結晶構造について検討した結果、以下の知見を得た。

- 重水酸化ジルコニアでは XRD 測定で検出されない微弱なピークが TOF=30000 μ s 近傍(面間隔:d=2.1 Å) に検出されたが、水素濃度が低い大気酸化ジルコニアにおいても同様のピークが見られたことから、このピークは水素の影響では無いと考えられた
- Zry-2 板材上に形成した酸化皮膜の分析では微弱なピークは検出されず、圧縮応力によるジルコニア中の水素保持量の極端な増加は見られなかった
- 合金間で比較すると、金属から酸化物への体積膨張率(PB比)は純Zr>Zry-2>VBであり、原因としてイオン半径の小さいFeがZrO₂マトリックスに固溶した影響が考えられた

5. 参考文献

- [1] 栄藤 良則、他、財団法人放射線利用振興協会 中性子利用技術移転推進プログラム 平成 21 年度成果公開型トライアルユース成果報告書 課題番号:09A-A105
- [2] 栄藤 良則、他、MLF Experimental Report 課題番号:2008G0033 2010 年 2 月.
- [3] S. Yamanaka, et al., J. Alloys and Comp. 293-295(1999)38-41.
- [4] 坂本 寛、他、“Zr 基合金酸化膜の結晶構造・応力分布評価” 日本原子力学会「2010 年秋の大会」 2010 年 9 月
- [5] R. J. Hill, L.M.D. Cranswick, “IUCr, commission on powder diffraction. Rietveld refinement round robin. II. Analysis of monoclinic ZrO₂” J. App. Cryst. 27 (1994) 802-844.
- [6] Russel R.B., Transactions of the Metallurgical Society of Aime 200 (1954) 1045-1052.
- [7] K. Sakamoto et al., “Chemical state of alloying elements in oxide layer of Zr-based alloys”, Proceedings of 2010 LWR Fuel Performance/TopFuel/WRFPM, Orlando, Florida, USA, September 26-29, 2010, Paper 013, pp. 101-106.

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

表 1 出発物質の主要組成(単位:wt%)

合金名	Sn	Fe	Cr	Ni	Zr
Zr	-	-	-	-	99.7
Zry-2	1.30	0.15	0.10	0.05	Bal.
VB	0.50	0.50	1.00	-	Bal.

表 2 試料名称、形状、主な相および容器中の試料充填密度

	試料名称	腐食条件	形状	容器中の試料充填密度(g/cm ³)
①	大気酸化 Zr	大気中、530-770℃	粉末状	2.66
②	大気酸化 Zry-2	大気中、530-770℃	粉末状	2.93
③	大気酸化VB	大気中、530-770℃	粉末状	2.32
④	重水酸化 Zry-2 板材	重水蒸気中、530℃×1 日	板状	2.72
⑤	重水酸化VB板材	重水蒸気中、530℃×16 日	板状	3.75
⑥	重水酸化 Zr	重水蒸気中、530℃×30 日	粉末状	-

*⑥については中性子回折試験には使用せず、XRD 測定のみ実施

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

表3 リートベルト解析結果

(1) S²値およびR因子

試料	S ²	Rwp (%)	Re (%)
大気酸化Zr	14.74	7.68	2.00
大気酸化Zry-2	7.50	4.52	1.65
大気酸化VB	13.47	6.38	1.74
重水酸化Zry-2板材	234.99	15.39	1.00
重水酸化VB板材	305.83	14.3	0.82
重水酸化Zr(XRD)	17.05	16.79	4.07

(2) 格子定数(網掛けは固定パラメータ)

試料	相	空間群	格子定数(上段:解析値、下段:標準偏差)					
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	alpha (deg.)	beta (deg.)	gamma (deg.)
大気酸化Zr	m-ZrO ₂	P121/c1 (14)	5.149318	5.203416	5.326782	90.000000	99.141252	90.000000
			0.000034	0.000036	0.000036	0.000000	0.000319	0.000000
大気酸化Zry-2	m-ZrO ₂	P121/c1 (14)	5.149731	5.201469	5.329368	90.000000	99.093347	90.000000
			0.000043	0.000046	0.000045	0.000000	0.000415	0.000000
大気酸化VB	m-ZrO ₂	P121/c1 (14)	5.151427	5.204384	5.330656	90.000000	99.117936	90.000000
			0.000056	0.000059	0.000058	0.000000	0.000438	0.000000
重水酸化Zry-2板材	α-Zr	P63/mmc (194)	3.231681	3.231681	5.152180	90.000000	90.000000	120.000000
			0.000004	0.000004	0.000013	0.000000	0.000000	0.000000
	m-ZrO ₂	P121/c1 (14)	5.145493	5.208203	5.330816	90.000000	99.185094	90.000000
			0.000111	0.000116	0.000123	0.000000	0.001519	0.000000
δ-ZrD1.66	Fm-3m (225)	Fm-3m (225)	4.768659	4.768659	4.768659	90.000000	90.000000	90.000000
			0.000043	0.000043	0.000043	0.000000	0.000000	0.000000
重水酸化VB板材	α-Zr	P63/mmc (194)	3.233870	3.233870	5.151072	90.000000	90.000000	120.000000
			0.000004	0.000004	0.000010	0.000000	0.000000	0.000000
	m-ZrO ₂	P121/c1 (14)	5.142629	5.221909	5.341155	90.000000	99.263558	90.000000
			0.000268	0.000236	0.000280	0.000000	0.003931	0.000000
δ-ZrD1.66	Fm-3m (225)	Fm-3m (225)	4.769324	4.769324	4.769324	90.000000	90.000000	90.000000
			0.000038	0.000038	0.000038	0.000000	0.000000	0.000000
重水酸化Zr(XRD)	m-ZrO ₂	P121/c1 (14)	5.14693	5.20602	5.32093	90.0000	99.1451	90.0000
			0.00044	0.00043	0.00046	0.0000	0.0035	0.0000

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

表3 リートベルト解析結果（続き）

(3) 原子位置（網掛けは固定パラメータ）

試料	相	原子	原子座標パラメータ(上段:解析値、下段:標準偏差)				
			g	x	y	z	B
大気酸化 Zr	m-ZrO2	Zr	1.000000 0.000000	0.275310 0.000043	0.039951 0.000042	0.208820 0.000041	0.304046 0.004963
		O1	1.000000 0.000000	0.070873 0.000059	0.330602 0.000052	0.345714 0.000047	0.413191 0.006095
		O2	1.000000 0.000000	0.449401 0.000055	0.755674 0.000057	0.478321 0.000046	0.318135 0.005701
大気酸化 Zry-2	m-ZrO2	Zr	1.000000 0.000000	0.275329 0.000043	0.039378 0.000041	0.208757 0.000042	0.313318 0.006578
		O1	1.000000 0.000000	0.068794 0.000061	0.329117 0.000052	0.347831 0.000048	0.517292 0.006978
		O2	1.000000 0.000000	0.450052 0.000055	0.755685 0.000058	0.477812 0.000044	0.324055 0.006637
大気酸化 VB	m-ZrO2	Zr	1.000000 0.000000	0.275544 0.000048	0.040207 0.000046	0.208608 0.000046	0.314896 0.007314
		O1	1.000000 0.000000	0.068489 0.000066	0.328785 0.000056	0.345744 0.000051	0.481549 0.007942
		O2	1.000000 0.000000	0.450845 0.000060	0.755106 0.000064	0.478029 0.000048	0.323572 0.007591
重水酸化 Zry-2板材	α -Zr	Zr	1.000000 0.000000	0.333300 0.000000	0.666700 0.000000	0.250000 0.000000	0.500000 0.000000
	m-ZrO2	Zr	1.000000 0.000000	0.291494 0.000161	0.022387 0.000136	0.212058 0.000133	0.707481 0.027876
		O1	1.000000 0.000000	0.062977 0.000189	0.331159 0.000150	0.328017 0.000167	0.610347 0.024813
		O2	1.000000 0.000000	0.424922 0.000183	0.760186 0.000148	0.496697 0.000154	0.610347 0.024813
	δ -ZrD1.66	Zr	1.000000 0.000000	0.000000 0.000000	0.000000 0.000000	0.000000 0.000000	0.500000 0.000000
		D	0.860761 0.002958	0.250000 0.000000	0.250000 0.000000	0.250000 0.000000	1.000000 0.000000
重水酸化 VB板材	α -Zr	Zr	1.000000 0.000000	0.333300 0.000000	0.666700 0.000000	0.250000 0.000000	0.500000 0.000000
	m-ZrO2	Zr	1.000000 0.000000	0.309288 0.000305	0.007354 0.000326	0.219273 0.000243	0.197252 0.112489
		O1	1.000000 0.000000	0.046406 0.000310	0.334309 0.000282	0.313867 0.000331	0.086446 0.110438
		O2	1.000000 0.000000	0.418208 0.000399	0.759044 0.000286	0.512348 0.000363	0.086446 0.110438
	δ -ZrD1.66	Zr	1.000000 0.000000	0.000000 0.000000	0.000000 0.000000	0.000000 0.000000	0.500000 0.000000
		D	0.893411 0.001443	0.250000 0.000000	0.250000 0.000000	0.250000 0.000000	1.000000 0.000000
重水酸化 Zr (XRD)	m-ZrO2	Zr	1.00000 0.00000	0.27530 0.00025	0.03946 0.00021	0.20835 0.00027	0.055 0.054
		O1	1.00000 0.00000	0.05890 0.00164	0.34946 0.00157	0.34993 0.00157	0.131 0.149
		O2	1.00000 0.00000	0.44365 0.00162	0.78528 0.00140	0.46794 0.00192	0.131 0.149

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

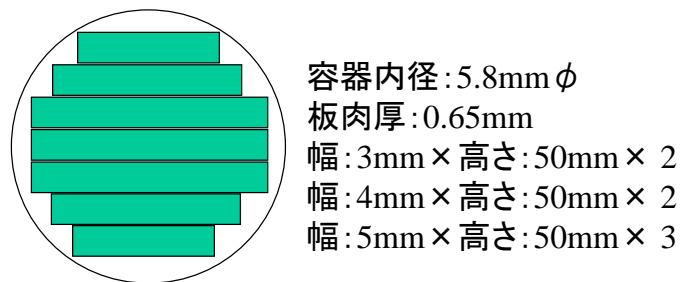


図1 板状試料配置図(バナジウム容器断面)

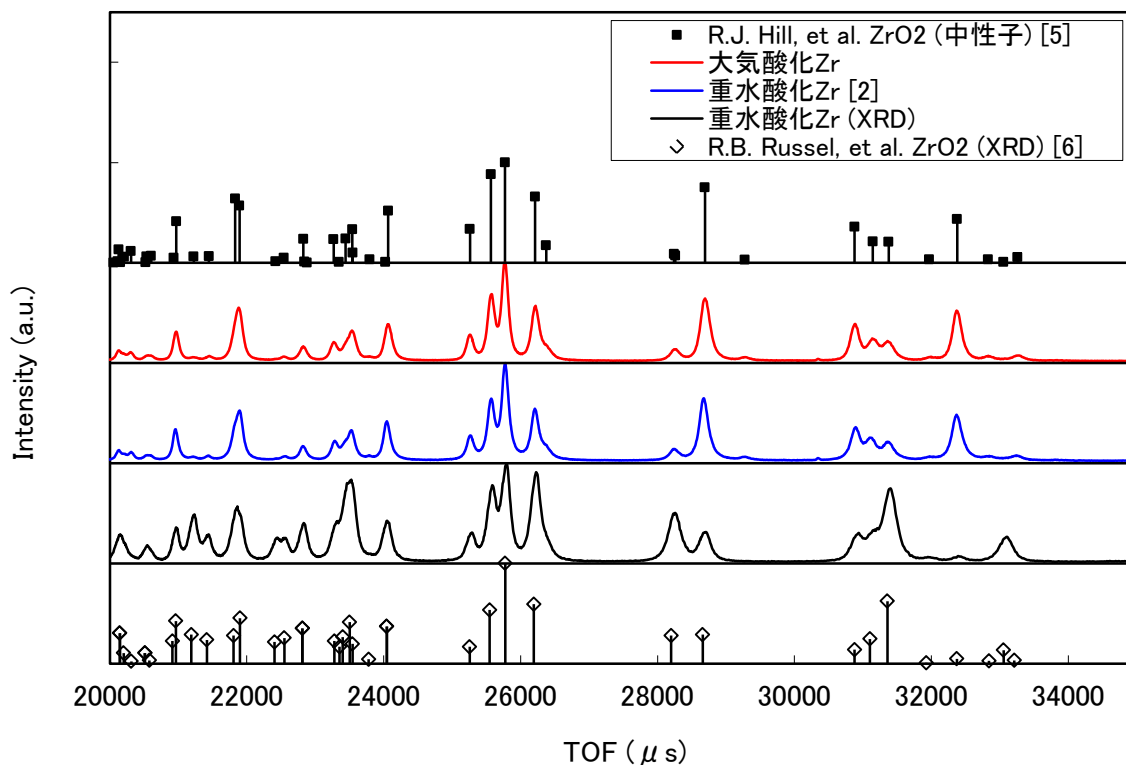
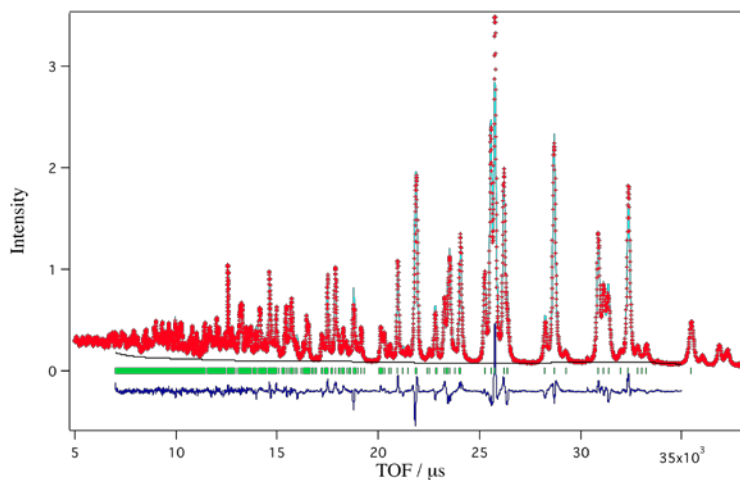


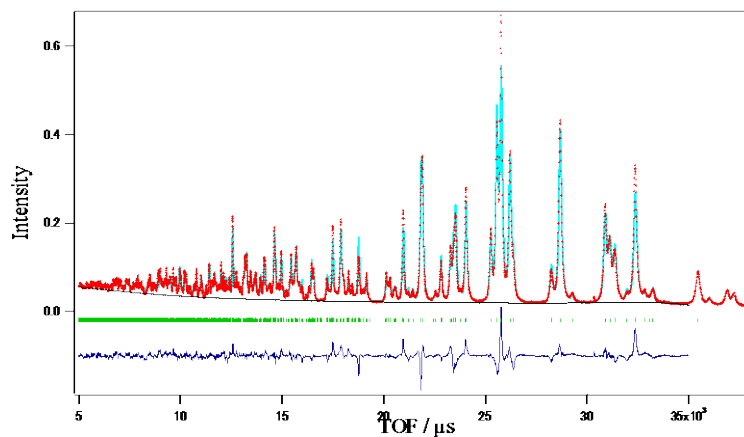
図2 腐食雰囲気および線源の違いによるジルコニア粉末の回折パターンと比較

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

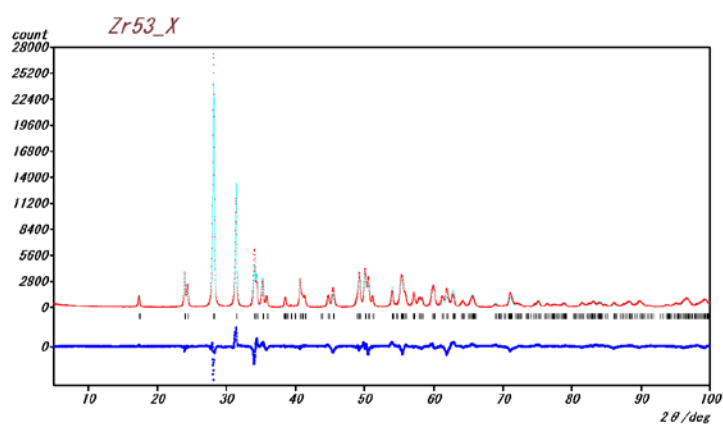
Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.



(1) 大気酸化 Zr



(2) 重水酸化 Zr^[2]

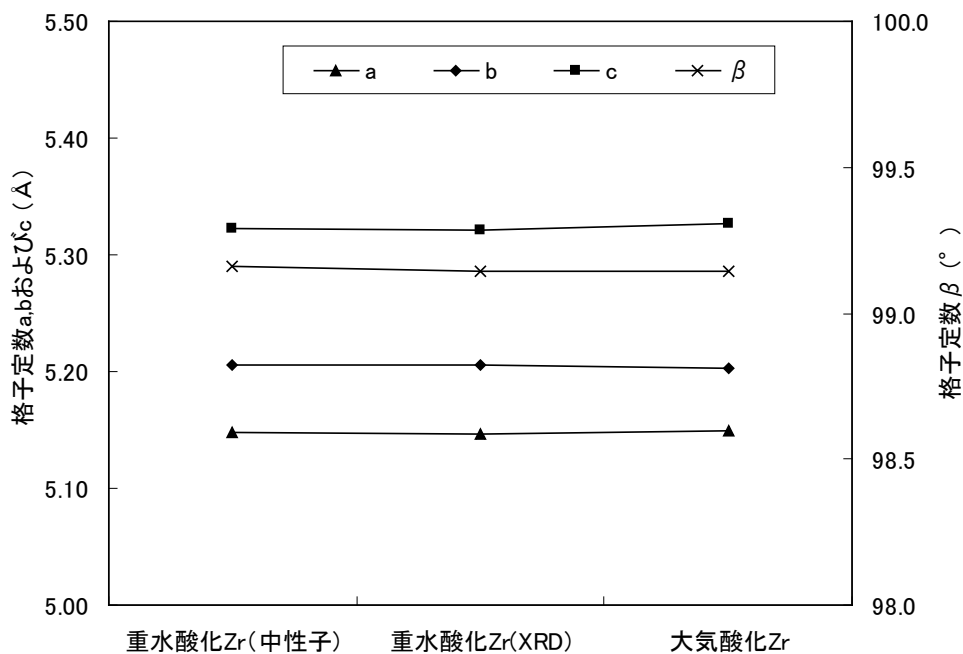


(3) 重水酸化 Zr (XRD によるデータ)

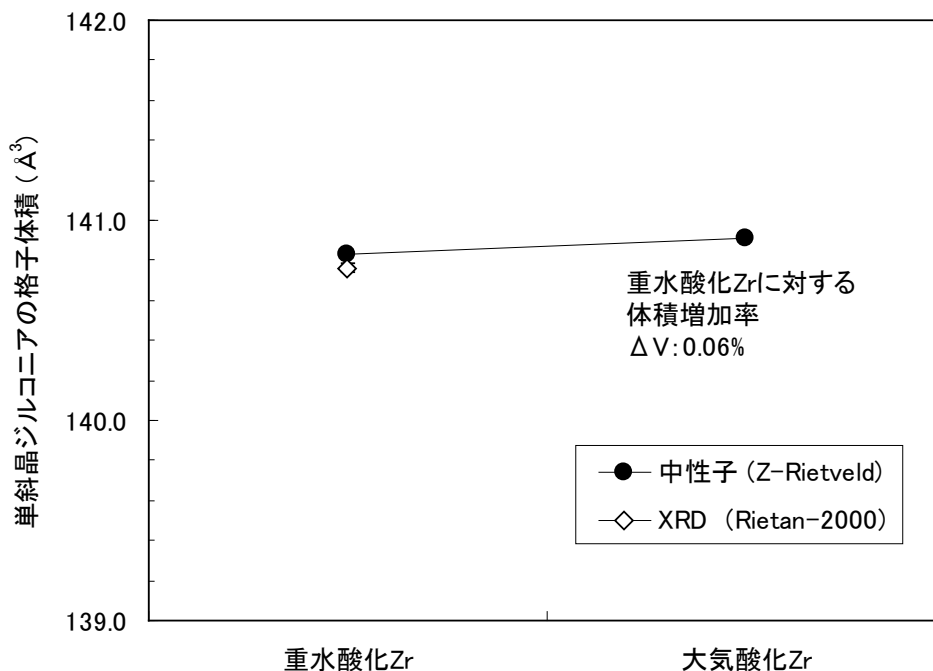
図3 大気および重水酸化 Zr についてのリートベルト解析の出力結果

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.



(1) 格子定数



(2) 格子体積

図4 単斜晶ジルコニアの格子定数および格子体積

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

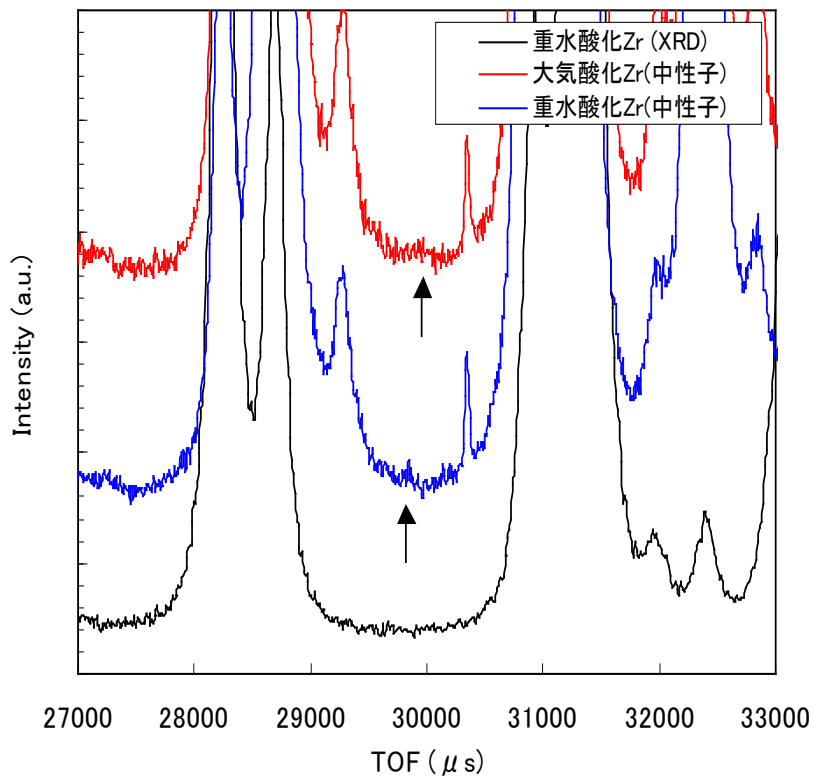


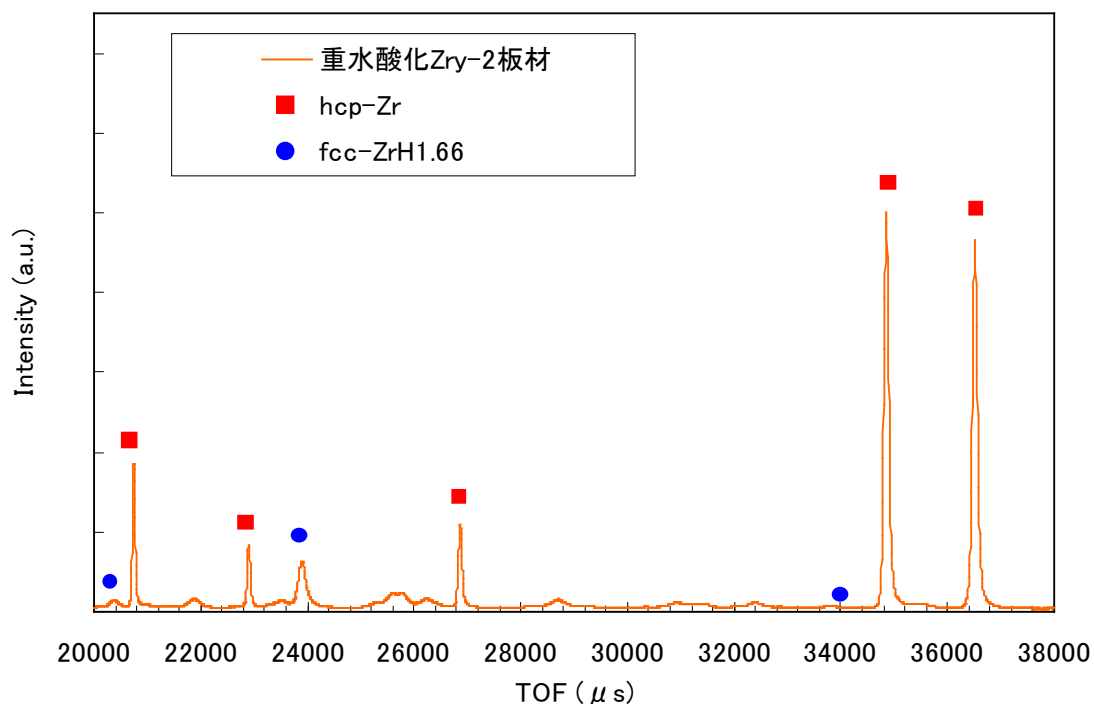
図5 大気酸化および重水酸化ZrのXRDおよび中性子回折試験結果
(TOF=30000 μs 付近の微弱ピークの比較)

*XRDの横軸はX線波長と換算係数から計算した値

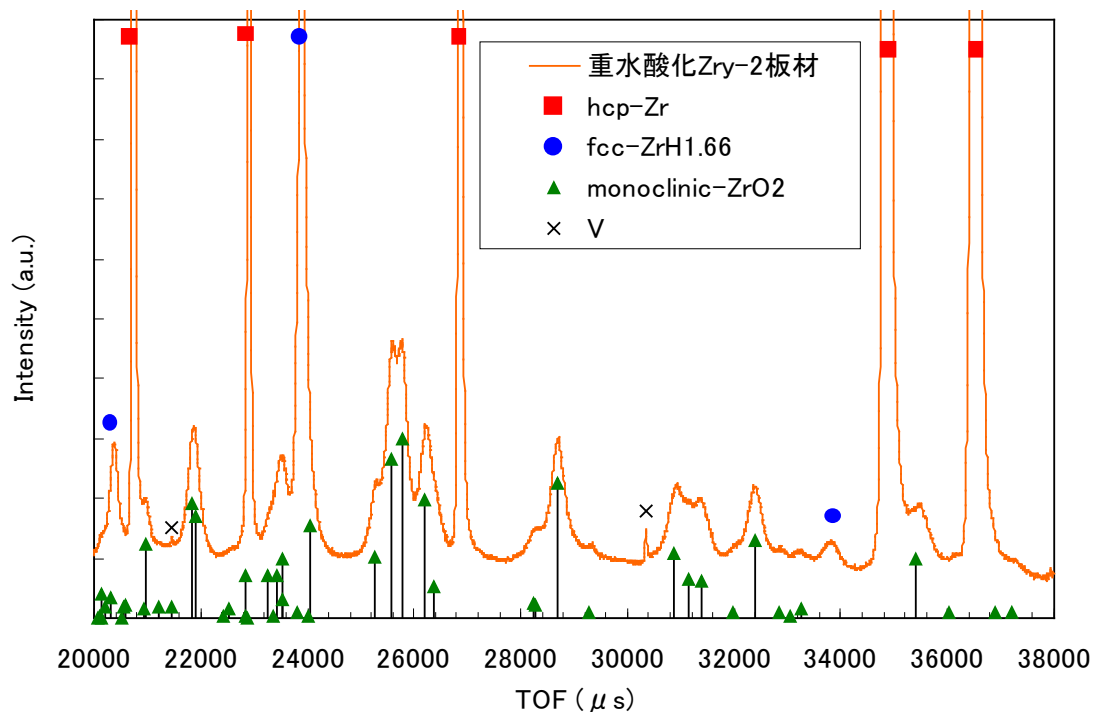
**中性子回折にのみ見られるTOF=30400 μs 近傍のピークは試料容器(バナジウム)によるもの

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.



(1) 主要ピークの比較



(2) 微弱ピークの比較

図6 重水酸化 Zry-2 板材の中性子回折試験結果

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

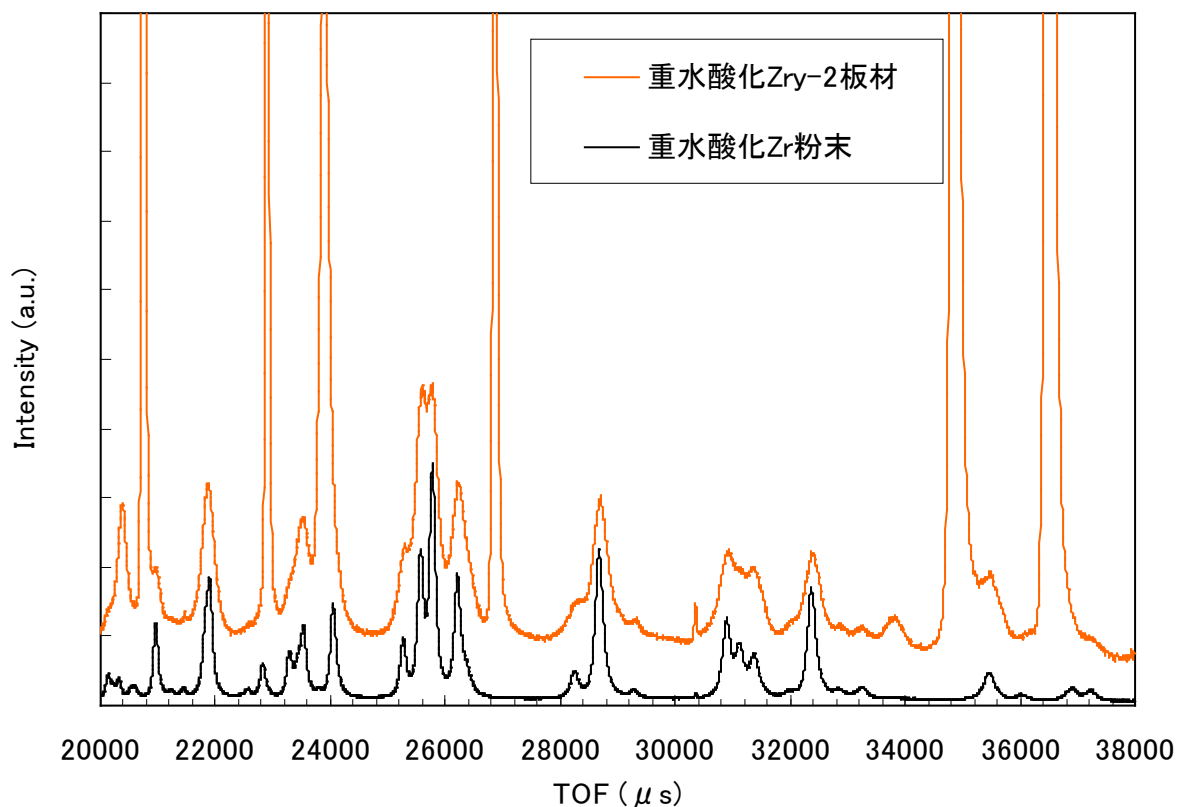


図 7(1) 重水酸化Zry-2 板材および重水酸化Zr粉末^[2]の中性子回折試験結果の比較

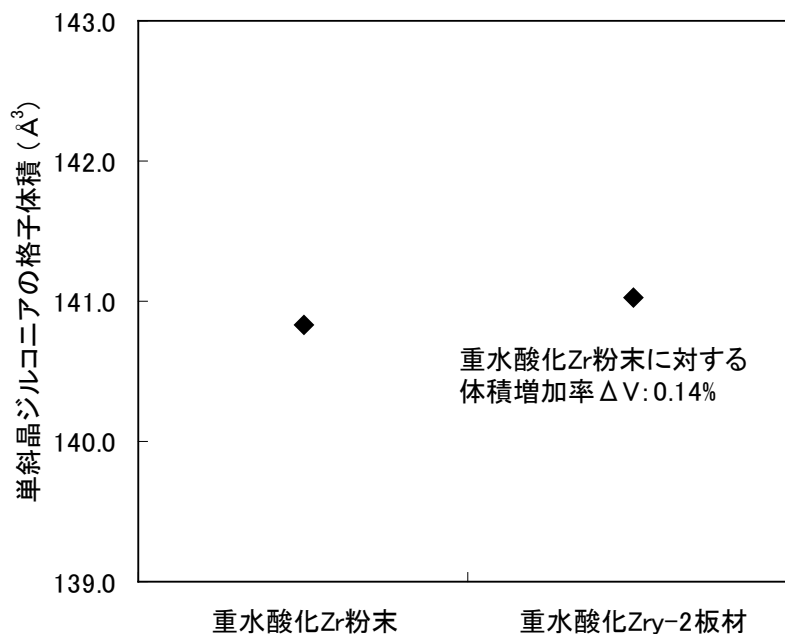


図 7(2) 粉末^[2]および板材試料における単斜晶ジルコニアの格子体積の比較

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

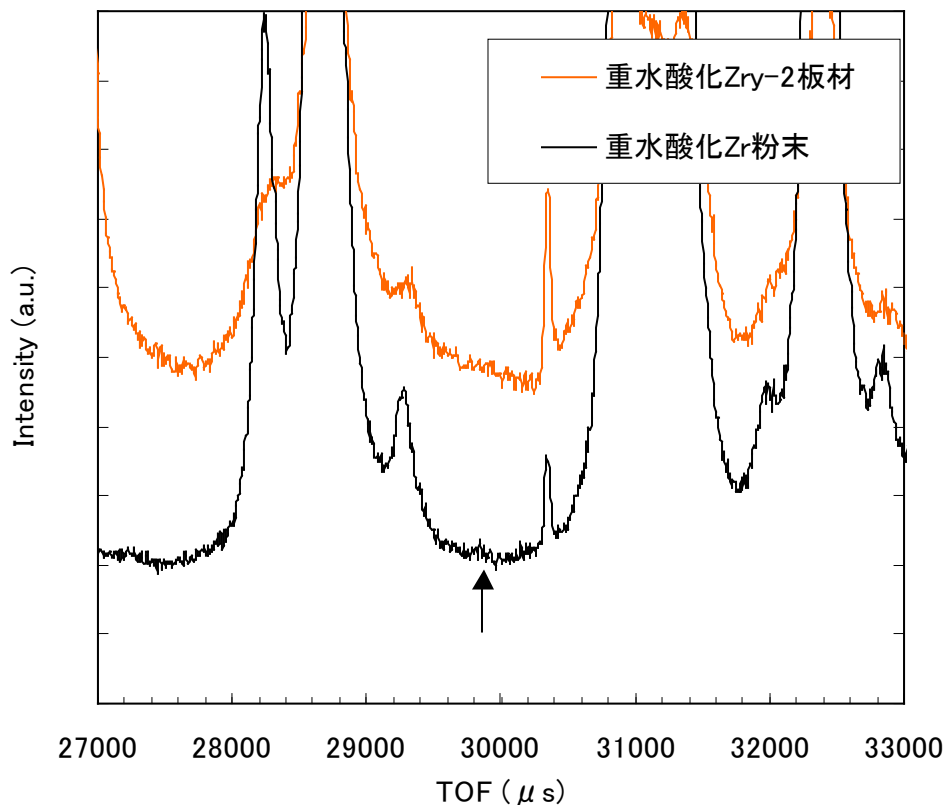


図8 重水酸化Zry-2 板材および重水酸化Zr粉末^[2]の中性子回折試験結果の比較
(TOF=30000 μ s付近の微弱ピークの比較)

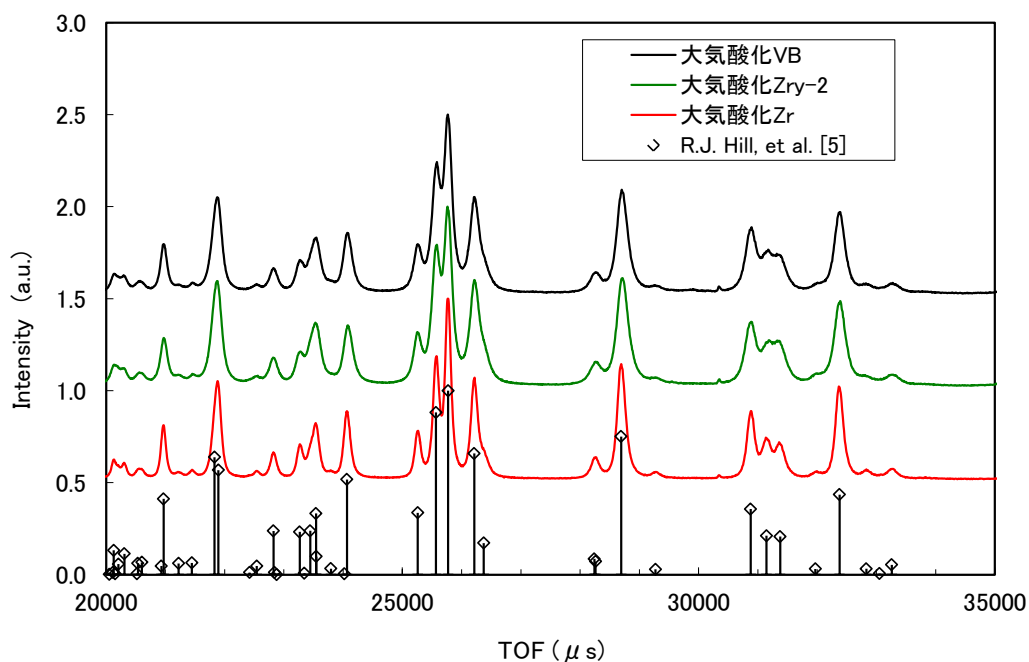
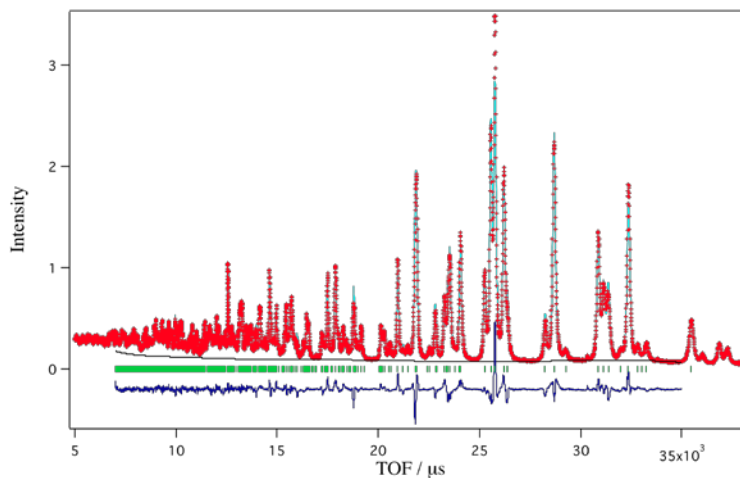


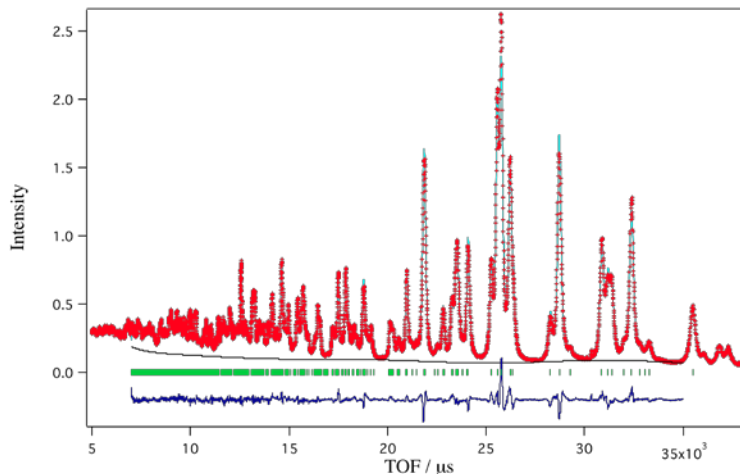
図9 大気酸化 Zr 合金におけるジルコニア粉末の中性子回折パターンの比較

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

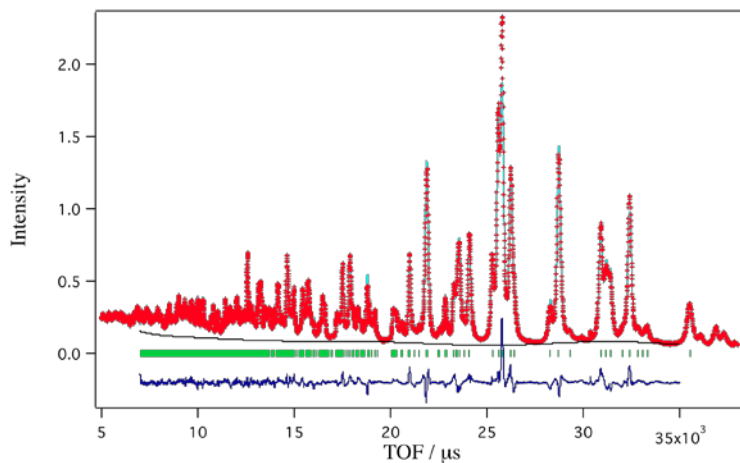
Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.



(1) 大気酸化 Zr



(2) 大気酸化 Zry-2



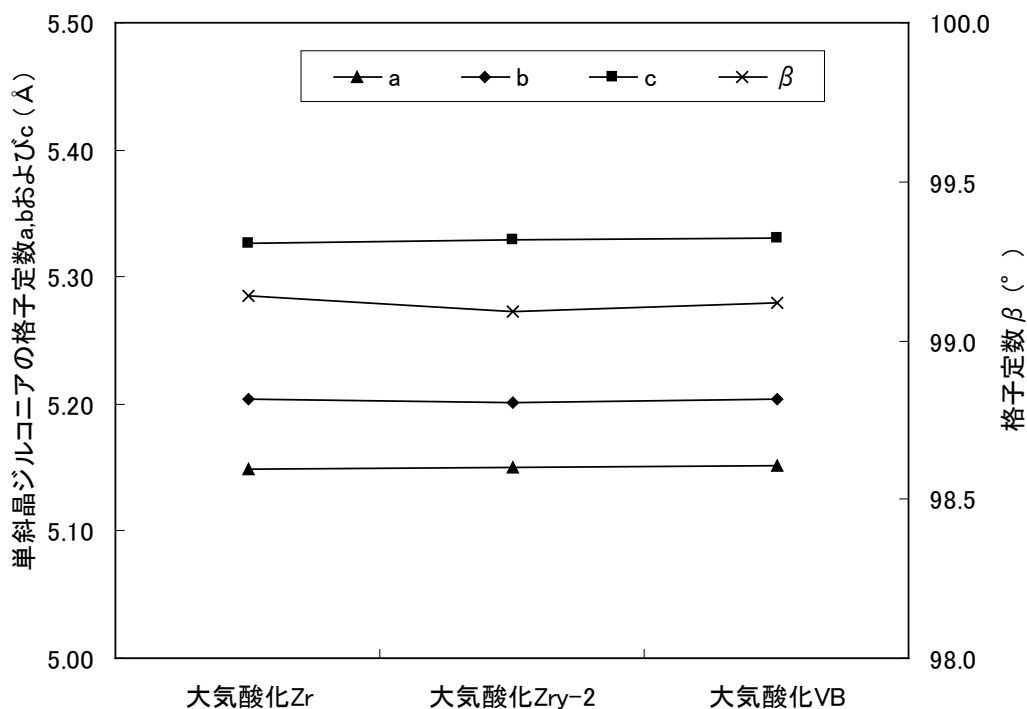
(3) 大気酸化 VB

図 10 大気酸化 Zr 合金についてのリートベルト解析出力

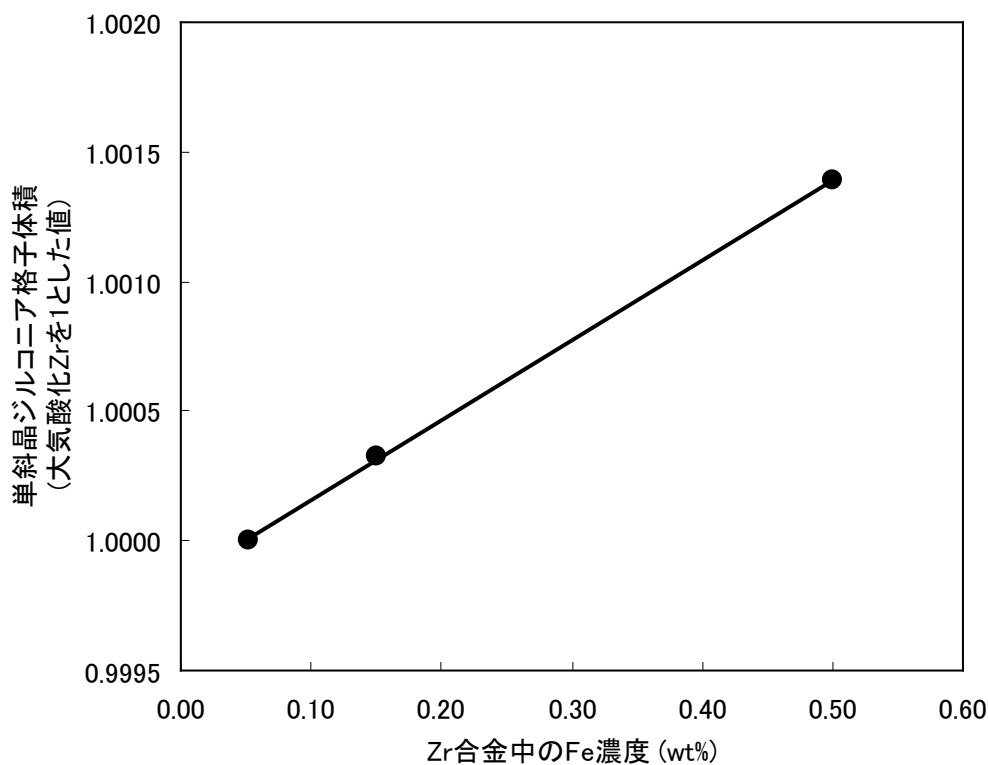
(赤: 試験結果、水色: 計算結果、緑: ピーク位置、青: 試験結果と計算結果の差分)

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.



(1) 格子定数

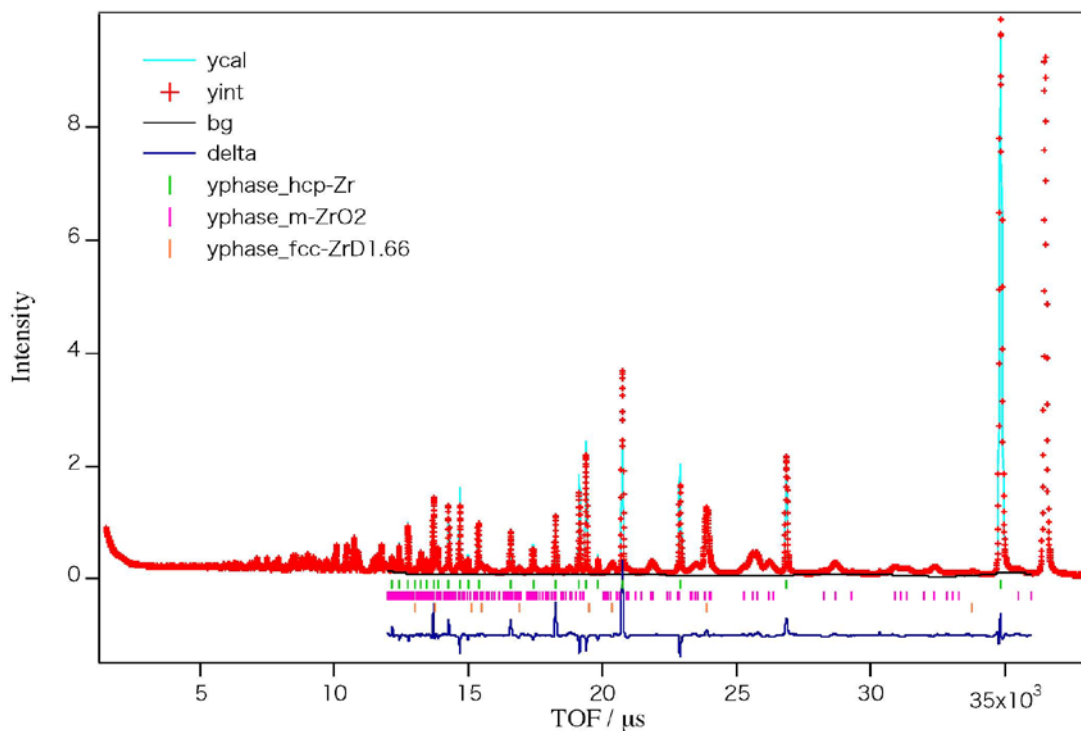


(2) 格子体積の鉄濃度による変化

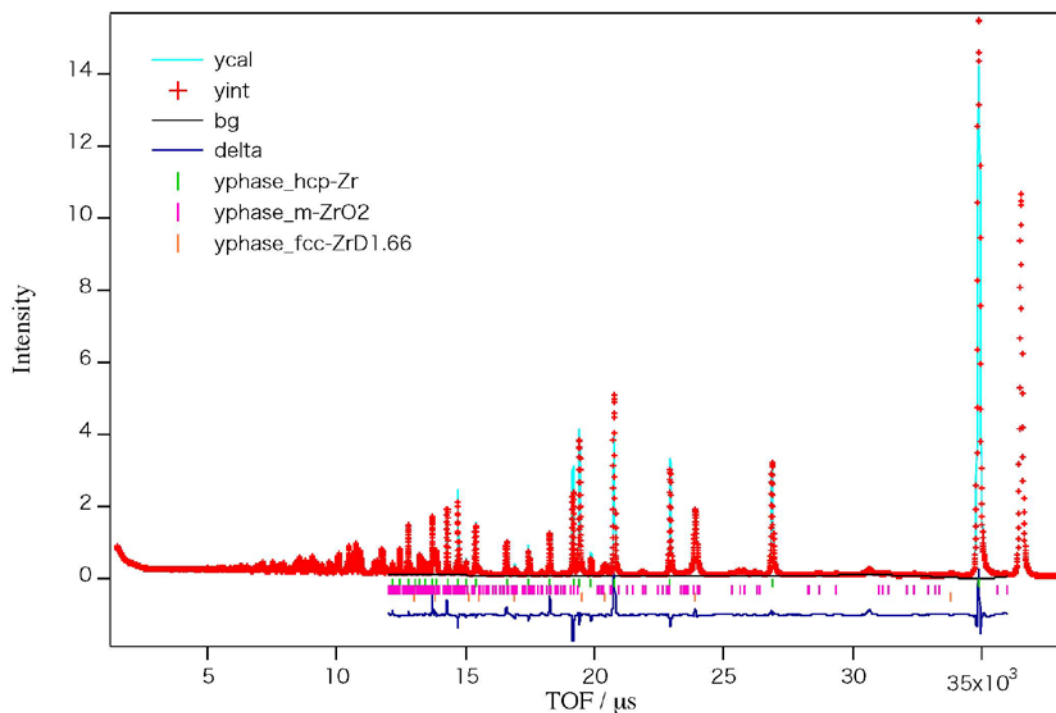
図 11 各種大気酸化 Zr 試料の格子定数および格子体積の比較

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.



(1) 重水酸化 Zry-2 板材



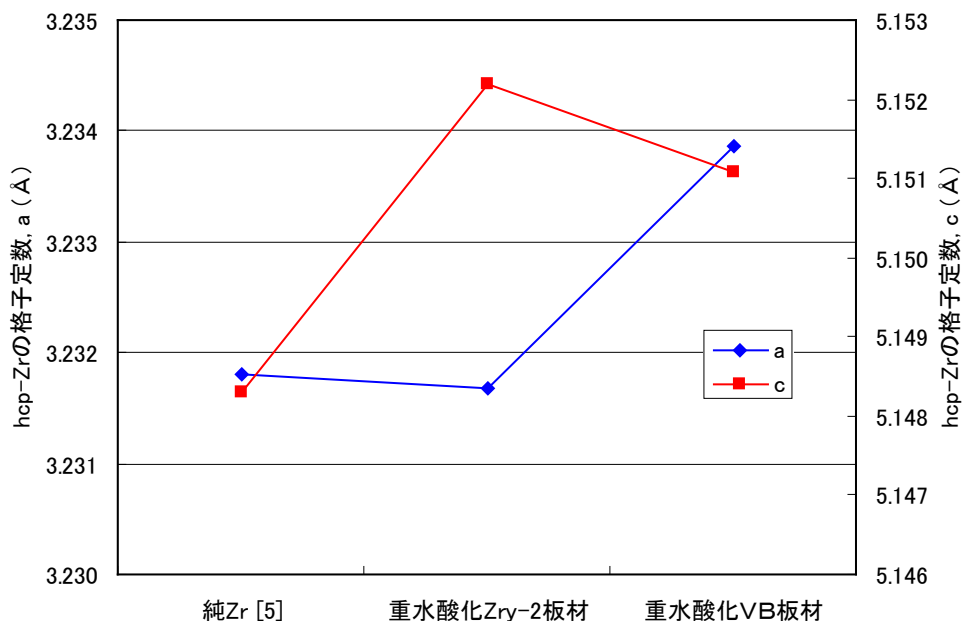
(2) 重水酸化 VB 板材

図 12 リートベルト解析結果

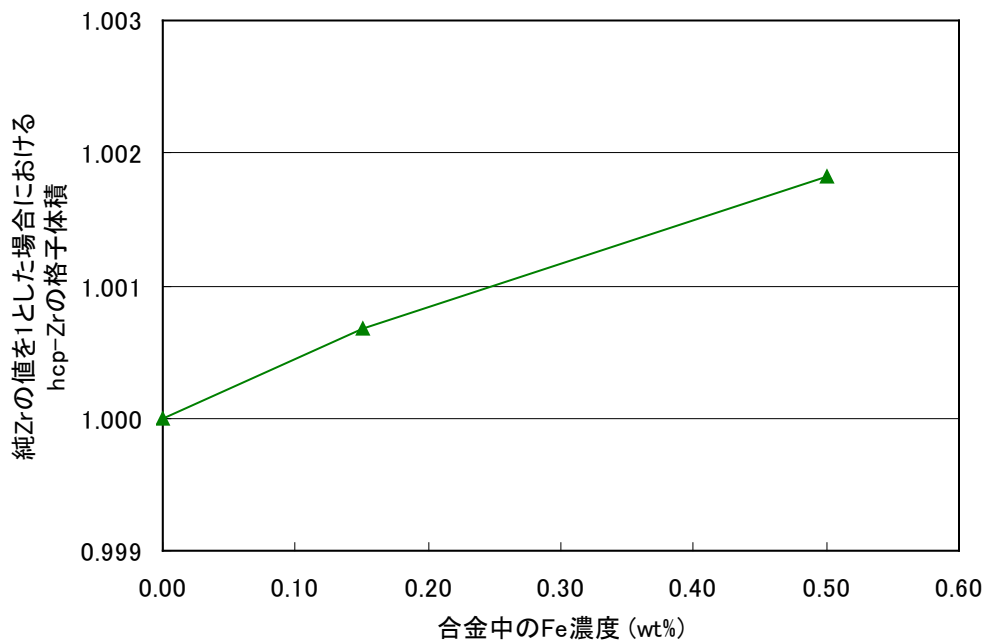
(赤: 試験結果、水色: 計算結果、青: 試験結果と計算結果の差分)

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.



(1) 格子定数



(2) 格子体積

図 13 hcp-Zr の格子定数および格子体積の比較

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

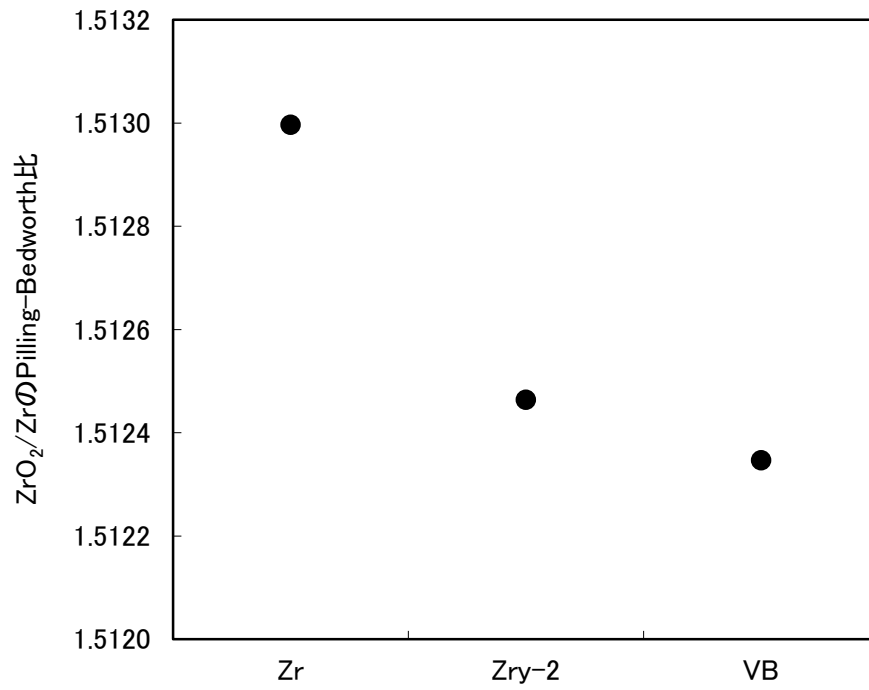


図 14 ZrO_2/Zr におけるPilling-Bedworth比