耐酸化性合金 Phosphor Zirconium の研究 (第1報)*

高 村 仁 一** 佐々木 靖 男**

Jin-ichi Takamura and Yasuo Sasaki: On the Oxidation-Resistant Phosphor Zirconium Alloy (1st Report). This study was undertaken in an effort to provide a clearer picture of the oxidation mechanism where by nitrogen reduces the heat resistance of zirconium and also to develop a new heat-resistant zirconium alloy containing a small amount of phosphorus. The oxidation test was carried out in dry oxygen and in air at temperatures of 700~900°C using the weight-gain method. Since the oxidation process of zirconium has been explained by the diffusion of negative ion vacancies through the oxide, the factors determining the concentration and the mobility of the vacancies require further examination; They are the valency, the ionic radius and the ionization potential of the alloying element and the electroneutrality in the oxide lattice. Under such considerations, phosphorus was chosen for the alloying element. The results obtained are as follows: (1) Addition of a small amount of phosphorus counteracts the harmful effect of nitrogen in zirconium and exceedingly prolongs the breakaway period. It is noted that there is an optimum content of phosphorus. The amount ranges from 0.03 to 0.06 wt% according to the purity of zirconium. The beneficial effect may be attributed to the solution of phosphorus in ZrO_2 lattice as P^{+5} , with consequent reduction of the concentration and the mobility of negative ion vacancies. An excess amount of phosphorus is harmful. (2) The exponent n for the equation of oxidation process was obtained in pure zirconium and phosphor zirconium alloys, as listed in Table 3. The activation energies of 38,000 and 34,000 cal/mol were determined for pure zirconium in dry oxygen and air, respectively.

(Received July 31, 1958)

1. ま え が き

金属ジルコニウムは熱中性子の吸収断面積が小さいため

に原子炉用材料として注目され、その合金の開発と耐蝕性の向上とに関して多くの研究がなされている。元来ジルコ

** 京都大学工学部冶金学教室

* 1958年4月本会東京大会に一部発表

ニウムの耐蝕性は窒素の存在により著しく低下し、その防止には錫の添加が有効であるが、反面においてその加工性を悪くする⁽¹⁾。一方、窒素の非常に少い高純度ジルコニウムに錫を添加すると上述の錫の有効性は失われ、かえつてその耐蝕性を劣化させる⁽²⁾。これらの理由で錫を主要添加元素とする実用合金 Zircaloy 中の錫の量は、当初の 2.5% から現在では 0.5% 程度にまで押えられている。ジルコニウムおよびその合金の酸化腐蝕の機構に関しては、Thomas ら⁽³⁾, Gulbransen ら⁽⁴⁾, Mallett ら⁽⁵⁾, Whitwham ら⁽⁶⁾の研究や、本邦では学振ジルコニウム委員会を中心とする研究結果⁽⁷⁾がある。

さて金属ジルコニウムの酸化は、比較的ゆるやかな初期酸化過程と breakaway を遷移点とする急激な酸化過程とから成っている。ジルコニウムの耐酸化性向上の目的の一つは、この急激酸化の始まるまでの時間を長くし、かつその後の酸化速度をも少くすることにある。本研究の目的は酸化速度を支配する種々の因子からジルコニウムの酸化機構を検討し、錫に代わる有用元素を含む合金を設計することにある。添加元素としてまず、P, Nb, Sb, Sn および Pb を選んだが、これらのうち適量の燐を含むジルコニウムは高温における耐酸化性が特にすぐれ、かつ窒素その他の有害元素の抑制作用のあることを見出したのでこゝに報告する。ただし第 1 報では純ジルコニウム、および燐のみを添加元素とするジルコニウム合金についてだけ記述する。

II. 添加元素の選択

1. 予備考察

簡単のために雰囲気として酸素のみを考える。Zr-O 系状態図によると、酸化物 ZrO_2 は酸素の成分原子比率よりもジルコニウム側に多くの固溶度をもつ⁽⁸⁾。また Cr_2O_3 を inert marker とした酸化実験によると、金属と酸化層との境界でその酸化が進行することが明らかにされている⁽²⁾。前者は ZrO_2 中における陰イオン空孔の存在を示唆し、後者はその酸化が酸素イオンの diffuse in, 逆にい

えば陰イオン空孔の diffuse out によつて進行することを示している。したがつてジルコニウムの酸化機構を明らかにするには、酸化物 ZrO_2 内の陰イオン空孔の濃度と易動度とに寄与する因子について検討すればよい。それらは大凡次の四つである。

- (i) 添加元素の原子価
- (ii) イオン結晶における電気的中性
- (iii) イオン化ポテンシャル
- (iv) イオン半径

これらに關係する資料を Table 1 に引用しておく⁽⁹⁾。

Table 1 Factors to be considered for the determination of alloying elements.

Element	Valency	Ionic radius (Å)	Ionization potential (eV)	Thermal neutron cross section(barn)
Zr	+4	0.80~0.89	M^{+3}, M^{+4} 34.0	0.18
Sn	+4	0.71	M^{+3}, M^{+4} 40.5	0.60
P	+5	0.34	M^{+4}, M^{+5} 65.1	0.19
P	-3	2.12	—	0.19
N	-3	1.71	—	1.8
O	-2	1.40	—	0.0002

まず窒素の有害作用から考えてみる。いまもし窒素がイオン結晶 ZrO_2 中の O^{2-} の位置に置換すれば、電気的中性の条件から Fig. 1 のように N^{3-} の近傍の Zr^{+4} は Zr^{+3}

Fig. 1 Schematic representation of negative ion vacancies in ZrO_2 (after Thomas)⁽¹⁰⁾.

となり、そこに酸素イオン空孔が形成される。すなわち窒素の存在は空孔濃度を増大せしめ、その結果ジルコニウムの耐酸化性が劣化する。4 価よりも小さい原子価をもつ陽イオン、たとえば Al^{+3} などが Zr^{+4} と置換する場合も同様に陰イオン空孔の濃度は増大するが、逆に 5 価の陽イオンが存在すればその空孔濃度は減少し耐酸化性は向上するはずである。

次に (iii) の因子から窒素の有害作用に対する抑制剤としての錫の役割を検討する。これは主として酸素イオン空孔 $□_{O^{2-}}$ の易動度に関係するものである。Sn と Zr との原子価は同じであるから、空孔の易動度は Fig. 1 における $(Zr^{+3}, □_{O^{2-}})$ と $(Sn^{+3}, □_{O^{2-}})$ との結合エネルギーの大小によつて決まる。このエネルギーの評価を主と

- (1) H.A. Pray, R.S. Peoples: See Thomas (10); Report BMI-T-55, Jan. 15, (1951).
- (2) J. Chirigos, D.E. Thomas: See Thomas (10); Proc. A.E.C. Met. Conf., March (1952), 337.
- (3) D.E. Thomas, S. Kass: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), 261.
- (4) E.A. Gulbransen, K.F. Andrew: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), 709; J. Metals, 9 (1957), 394.
- (5) M.W. Mallett, W.M. Albrecht, R.E. Benett: J. Electrochem. Soc., 102 (1955), 407; 104 (1957), 349.
- (6) D. Whitwham, J. Boghen, J. Hérenghuel: Revue de L'Aluminium, April (1957), No. 244.
- (7) 高村, 佐々木: 学振ジルコニウム委員会報告, 1957 年 10 月, Z-7; 1958 年 3 月, Z-14; 村上, 木村: 同上, 1957 年 10 月, Z-6; 作井, 染野: 同上, 1958 年 3 月, Z-15; 山森, 実, 中島, 足立: 原子炉金属材料研究委員会講演会, 1958 年 6 月; 原子力シンポジウム, 1958 年 2 月。

- (8) R.F. Domagala, D.J. McPherson: J. Metals, 6 (1954), 238.
- (9) C.E. Moore: Atomic Energy Levels, 1st Ed., Washington (1949, 1950); D.E. Gray: American Institute of Physics Handbook (1957).
- (10) D.E. Thomas: The Metallurgy of Zirconium, Edited by B. Lustman and F. Kerze, (1955), p. 637.

してイオン化ポテンシャルに求めれば, Table 1 から明らかなように $\text{Sn}^{+4} \rightarrow \text{Sn}^{+3}$ の方が $\text{Zr}^{+4} \rightarrow \text{Zr}^{+3}$ より大きいエネルギー放出がある. したがって $(\text{Sn}^{+3}, \square_{\text{O}^{2-}})$ の結合はより安定で空孔を強く捕捉し, そのため空孔の易動度が減少し耐酸化性は向上する.

他方, 窒素量の非常に少ない棒状ジルコニウムにおける錫の添加による耐蝕性の劣化の原因としては, 錫とジルコニウムとの原子価は同じであるから, 上述の (iv) の因子のイオン半径の影響しか考えられない. 原子炉材料としては以上の外に熱中性子の吸収断面積が小さく, しかもその照射効果に対して安定な酸化物をつくる添加元素を選ぶ必要がある.

2. 添加元素としての磷の意義

磷を添加元素として選んだ第一の理由は, その化学的性質が窒素とよく似ているためである. 窒素と磷との主なる相違はその電気陰性度⁽¹¹⁾とイオン半径とである. いまもし磷がイオン結晶 ZrO_2 内に P^{3-} として入るならば, 窒素と同様に陰イオン空孔の濃度を増大せしめ耐酸化性を劣化するが, 窒素の場合との比較実験から陰イオン半径の耐酸化性への影響を知ることができる.

一方, 電気陰性度からはむしろ金属に近いとも考えられるので, もし磷が ZrO_2 内に P^{+5} として入るならば, 予備考察より明らかなように陰イオン空孔の濃度を減少せしめる. しかもイオン化ポテンシャルから評価すれば, $\text{P}^{+5} \rightarrow \text{P}^{+4}$ のエネルギー放出は大きく, そのため空孔を強く捕捉してその易動度も減少せしめる. したがっていずれにしてもジルコニウムの耐酸化性は向上するはずである. しかし P^{+3} として入るならば, 予備考察における Al^{+3} のように明らかに有害となる. 実際に磷が ZrO_2 内でどの形をとるかは実験結果によつて判断できるはずである.

III. 試料および実験方法

1. 母合金の作製

本実験に用いた原料は東邦ジルコニウム株式会社製の Reactor Grade のもので, その分析成分を Table 2 に

Table 2 Analysis of pure zirconium used for the test.

Element	wt %	Element	wt %	Element	wt %
N	0.0024	Fe	0.0490	Ni	<0.0030
Al	0.0078	Cr	0.0260	Si	0.0020
B	0.00006	V	<0.0020	Ti	<0.0030
Cl	<0.0030	Pb	<0.0010	C	0.0095
Co	<0.0005	Mg	<0.0010		
Hf	0.0095	Mn	0.0036		

Brinell hardness number = 130

示す. 磷および窒素の添加に当つては, 予め作製した磷化

物および窒化物を母合金として用いた.

磷化ジルコニウムは 950° に加熱したジルコニウム切削片と赤磷の蒸気とを真空中で 10 hrs 反応させてつくつた. 未反応の磷の除去については特別の注意が払われた⁽¹²⁾. 用いた母合金中の磷の含有量は 17.88 wt% であった. 窒化ジルコニウムの方は市販の 99.99% 純度の窒素を 700° に加熱したスポンジチタニウム中を通して清浄化した後, 850° のジルコニウム切削片と 11 hrs 反応させて作つた⁽¹³⁾. 窒素量はその重量増加量から決定したが, 3.22wt% の窒素を含む母合金がえられた.

2. 試料の溶解および加工

磷および窒素を含む種々の配合比の合金がアーク溶解によりつくられた. それらは Table 3 に示される. $10 \times 10 \times 1.3$ mm の板状試料が次の操作により用意された. すな

Table 3 The nominal composition of specimens and the exponent n in the equation of oxidation process.

Specimen No.	Zr	12	51	13	55	15	89	86	87	88
Nominal Composition (wt%)	P	0.03	0.05	0.06	0.15	0.24	—	0.03	0.06	0.12
	N	—	—	—	—	—	0.04	0.04	0.04	0.04
n	In Air	2.1	2.2	2.1	2.3	2.3	2.2	2.3	2.1	2.4
	In Oxygen	2.1	3.1	—	2.5	—	3.0	—	—	—

わ, ボタン→熱間鍛造 (加工率 50%)→ 750° 2 hrs 真空焼鈍→冷間圧延 (50%)→同上真空焼鈍→冷間圧延→同上真空焼鈍→切断→エメリー紙研磨 (5/0 まで)→同上真空焼鈍→炉冷→5/0 のエメリー紙で軽く研磨→ベンゼンおよびアセトンで十分に洗滌.

3. 酸化量測定法

酸化量は重量法により石英スプリングの伸びを読取顕微鏡で測定した. 測定感度は 0.1 mg, 試料の容器は透明石

Fig. 2 Reproducibility of experimental results for pure zirconium and phosphor zirconium in air at 1 atm pressure.

英のバスケットである. 酸化雰囲気は酸素および空気で, 前者の場合には水銀バフラーにより常に +5 mmHg の圧

(11) L. Pauling: Nature of the Chemical Bond Cornell Univ. Press, (1945).

(12) W. Biltz, A. Rink, F. Wiechman: Z. Anorg. Chem., 238 (1938), 395.

(13) R. F. Domagala, D. J. Mc Pherson, M. Hansen, J. Metals, 8 (1956), 98.

力を保ち、空気の場合は大気圧である。測定の再現性は極めて良好で、Fig.2 に各試料についての2回の測定結果を示した。この図は単位面積当りの酸化重量増加量 ($\Delta W/S$) と時間 (t) との関係を示しているが、一般に酸化過程は次式で与えられる。

$$(\Delta W/S)^n = kt$$

ここで n は酸化反応の次数、 k は反応速度恒数を表わす。したがって両対数で示した Fig.2 の勾配から指数 n が、さらに上式と併せて恒数 k が求まる。

IV. 実験結果

実験結果は Figs.2~7 に示される。また 750° の実験

Fig.3 Effect of phosphorus content upon the oxidation of zirconium in air at 750°.

Fig.4 Effects of phosphorus and nitrogen contents on the breakaway period for the oxidation of zirconium in air at 750°.

Fig.5 Effect of phosphorus content upon the oxidation of zirconium containing 0.04% of nitrogen in air at 750°.

における反応の次数 n はまとめて Table 3 に掲げた。こ

れらは次に要約される。

1. Breakaway までの時間 t_B

Fig.6 Log vs. $1/T$ graph for the oxidation of pure zirconium in dry oxygen and in air.

Fig.7 Effect of temperature on the oxidation of pure zirconium in air.

素の有害作用は微量の燐の添加により容易に抑制されるばかりでなく、さらに試料 No.87 のようにその t_B は燐を加えない No.89 の2倍にも増大する (Figs.4,5)。

(iv) 燐の有効量には臨界値があつて、必要量以上の燐の添加はかえつて有害である。燐の最適量はジルコニウム中の有害元素の含有量によって異なるが、ほぼ 0.03~0.06 wt% である (Figs. 3,4,5)。

2. 酸化反応の速度

(i) Breakaway までの酸化過程における反応の次数は $n \approx 2$ 、すなわちほぼ二次法則に従うが、燐ジルコニウムの酸素中での実験のみは $n \approx 3$ となり三次法則に従っている (Table 3)。したがって燐ジルコニウムは純ジルコニウムに比べて長時間側ではその酸化量は少くなる (Fig.3)。

(ii) 純ジルコニウムの反応速度恒数 k から求めた活性化エネルギーは、酸素中および空気中においてそれぞれ 38,000 cal/mol および 34,000 cal/mol であつた (Fig.6)。前者は高純度ジルコニウムで Charles ら⁽¹⁴⁾ の得た値とよく一致する。

(iii) Breakaway をおこすまでの酸化層の厚さは酸化

(14) R.G. Charles, S.Barnatt, E.A.Gulbrandsen: J. Metals, 10(1958), 101.

温度により異なる。すなわち低温酸化の方が breakaway までにより厚い酸化層を形成する(Fig.7)。

(iv) 適量の磷を含むジルコニウムでは, breakaway 後の酸化速度も純ジルコニウムその他に比べて小さい(Figs. 3,5)。

V. 考 察 な ら び に 総 括

(1) 酸素中におけるジルコニウムの酸化は拡散の過程, すなわち 2 次法則に従う。空气中酸化の場合には窒素の共存のために, II.1 の予備考察でも述べたように陰イオン空孔の濃度の増加に伴いその酸化速度が増大する。このことは酸化の活性化エネルギーが酸素中 (38,000 cal/mol) よりも空气中 (34,000 cal/mol) の方が小さいことから考えても妥当である。

(2) 0.03~0.06 wt% の磷の添加はジルコニウムの耐酸化性向上に極めて有効である。すなわちジルコニウム中の窒素などの有害元素の抑制作用があるばかりでなく, 高純度ジルコニウムの breakaway の時間をおくらせ,なおかつ breakaway 後の酸化速度をも減少させる。

この事実は II.2 の考察におけるいくつかの可能性のうち, 磷が ZrO_2 中で P^{+5} の形をとることを示唆している。この結果磷は陰イオン空孔から電子を奪つてその空孔濃度を減少させるだけでなく, $P^{+5} \rightarrow P^{+4}$ における大きいエネルギーの放出によつて空孔を強く捕捉してその易動度を

も減少せしめ, そのため耐酸化性は増大する。そのエネルギーをイオン化ポテンシャルから評価すれば 65 eV となり, $Sn^{+4} \rightarrow Sn^{+3}$ より遙かに大きい。

(3) 適量以上の磷の添加はかえつて有害である。このことは磷の有効性が磷酸被膜の形成によるとする単純な考え方を拒否するものである。したがつて過剰の P^{+5} の存在は, Zr^{+4} との著しいイオン半径の差異のためにその酸化を促進するか,あるいは過剰の P^{+5} の存在のために逆に陽イオン空孔が形成され,その拡散が陰イオン空孔の拡散の外に加わるために耐酸化性を劣化せしめるのであろう。

また仮りに酸化物内の電気的中性が充たれずに陽イオンが過剰に存在するとしても, Cabrera, Mott⁽¹⁵⁾ の取扱つたような電気的二重層による静電場が表面の酸素イオンと酸化物との間に働き,その寄与によつて酸化はやはり促進されるであろう。

(4) 磷を含むジルコニウムは酸素中で三次法則 ($n \approx 3$) に従う。一般には初期酸化過程と二次反応過程との間の過渡的段階として三次法則に従う過程が存在し,そこで形成される酸化膜の厚さも高々数 100 Å と考えられている。しかるに磷ジルコニウム合金ではその厚さは 5000 Å 以上にも達する。この程度の厚さに至るまで何故三次法則に従つて酸化が進行するかはまだ判らない。

本研究に当り,母合金中の磷の分析その他に御援助を賜つた応用科学研究所長西村秀雄京大名誉教授,ならびに原料の提供その他の便宜を与えて下さつた三菱電機研究所材料室長山森末男氏並びに実博司氏に厚く感謝する。

(15) N.Cabrera, N.F.Mott: Rep. Progr. Phys., 12(1949), 163.