ジルコニウムの空気酸化の研究*

前川 立夫** 秦 卓也** 立原 芳彦**

Tatsuo Maekawa, Takuya Hata and Yoshihiko Tachihara: Studies on the Oxidation of Zirconium with Air. The reaction kinetics of the Kroll-processed reactor-grade zirconium under 1 atm. of air was studied over the temperature range of 650° to 900°C. An analysis of the rate data showed that the cubic rate law was applicable in the initial stage of oxidation. However, a breakdown of the oxide film was observed at 800° and 850°, and then, the oxidation proceeded in accordance with the linear rate law. A plot of the logarithms of the cubic rate law constants against the reciprocal of absolute temperature gave a straight line and the activation energy of 48,400 cal/mol was calculated. Chemical analysis was used for the determination of the amount of nitrogen absorbed during oxidation of zirconium in air. The contents of absorbed nitrogen in the oxide layer increased with oxidation time and temperature, but no existence of a ZrN phase was found by X-ray analysis. The experimental formula of absorption of nitrogen during the oxidation of zirconium in air, $W^{3/2} = kt$ (where W : Weight of absorbed nitrogen, k : constant, t : time), is suggested. And the activation energy of 82,400 cal/mol was calculated for absorption of nitrogen during the reaction of zirconium with air, over the temperature range of 700° to 850°. In these consideration, the authors came to the conclusion that the rate-controlling step of the oxidation of zirconium is the process of diffusion of oxygen ion in the oxide film.

(Received December 7, 1957)

I. 緒 言

ジルコニウムの酸素による高温酸化については、現在までかなりの報告^{(1)~(4)}がなされているが、空気酸化についての報告は少く^{(5)~(7)}、まだ十分なされていない。

窒素はジルコニウムの耐蝕性を低下させる最も有害な元素とされており⁽⁸⁾、また窒素はジルコニウムに対して大きな親和力を有しているため、空気酸化の場合には酸素とともに窒素が吸収され、酸化速度が著しく増加する⁽⁹⁾。それゆえ酸化速度に対する窒素の影響を調べるためにも、空気酸化は興味深いものと考えられる。

著者らはジルコニウムの 650~900° における 1 気圧の空気による酸化速度を測定するとともに、酸化過程における窒素の挙動を調べた。

II. 試料および実験方法

試料は東洋ジルコニウム製のクロール法 reactor grade のスポンジをボタンアルゴンアークメルトし、鍛造、熱間圧延の後、0.3 mm に冷間圧延し、750° で 3 hr 真空焼鈍後、0/4 エメリーペーパーで表面仕上し、HF: HNO₃: H₂O = 5: 45: 50 の溶液で常温で 3 min 間化学研磨後、水お

よびメタノールで洗滌した。原料のスポンジは

Table 1 Analyses of Zirconium sponge.

Element	wt. pct.
Al	0.0045
B	0.00004
Cl	0.0027
Cr	0.0088
Co	0.0005
Hf	0.0080
Fe	0.0390
Pb	<0.0010
Mg	0.0027
Mn	0.0036
Ni	<0.0030
N	0.0021
Si	0.0015
Ti	0.0030
V	<0.0020

Hardness BHN3000 kg 122

Table 1 に示す純度のものである。空気は濃硫酸、

加熱酸化銅、苛性カリおよび活性アルミナで精製した。

測定は試料を精製空気中で一定時間加熱酸化後取出し、重量増加を微量化学天秤で測定した。温度は Pt-Pt-Rd 熱電対で測定し、±5° におさえた。窒素吸収量は酸化させた試料をそのまま弗酸

** 三菱電機株式会社研究所

* 1957 年 10 月本会戸畑大会に発表

- (1) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew: J. Metals, **185** (1949), 515.
- (2) D. Culbiccotti, J. Amer. Chem. Soc., **72**(1950), 4138.
- (3) J. Belle, M. W. Mallett: J. Electrochem. Soc., **101** (1954), 339.
- (4) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew: J. Metals, **9** (1957), 394.
- (5) E. T. Hayes, A. H. Roberson: Trans. Electrochem. Soc., **96**(1949), 142.
- (6) C. A. Phalnikar, W. M. Buldwin: Proc. Amer. Soc. Test. Mater., **51**(1951), 1038.
- (7) D. Whitwham, J. Boghen: Compt. rend., **243** (1956), 2060.
- (8) S. Kass: Forum Committee Rept. (1955), 39.

に加熱溶解し、キエルダール法⁽⁹⁾によりアンモニアとして分溜し、ネスラー試薬による発色をベックマン分光光度計により 425 m μ の吸光度を測定して求めた。

III. 実験結果

1. 酸化速度

Fig. 1 は酸化重量増加と酸化時間との関係を両対数グラフに示したものであるが、ほぼ勾配 0.3~0.4 の直線になる。このことから反応がほぼ cubic rate law ($w^3 = kt$, w : 重量増加, t : 時間, k : 速度恒数) に従っていることが

Fig. 1 Reaction of zirconium with 1 atm of air log of weight gain vs log of time.

S : slope of log-log plots.

黒色の固着した酸化膜から白色のもろい酸化膜にかわり、またこの段階で酸化膜に多数の微小亀裂の発生が顕微鏡により観察された。これは酸化膜の破断により cubic rate law から linear rate law に移行するものと考えられ、ジルコニウムの腐蝕に認められている breakdown または transition^{(10)~(14)}に相当するものと考えられるが この現象についてはさらに詳細に検討する必要がある、現在実験中である。

Fig. 2 は重量増加を時間の 1/3 乗に対し図示したものであるが、ほぼ直線になったので、これから cubic rate の速度恒数を求めた。Fig. 6 はこの速度恒数の対数を絶対温度の逆数に対し図示したものであるが、これもほぼ直線になったので、これから Arrhenius 式の活性化エネルギーを最小 2 乗法により計算した結果、 $48,400 \pm 1,500 \text{ cal/mol}$ が

得られ、酸化速度恒数を $(\text{mg/cm}^2)^3/\text{sec}$ で表わすと

$$k = 4.13 \times 10^7 \exp(-48,400/RT)$$

k : 速度恒数, R : 気体恒数, T : 絶対温度

Fig. 2 Reaction of zirconium with 1 atm of air weight gain vs cubic root of time.

Fig. 3 Absorption of nitrogen on the reaction of zirconium with 1 atm of air.

いる。Fig. 4 は各段階における全酸化重量増加中の窒素の占める割合を示したものである。これにより窒素含有率が酸化時間の経過とともに徐々に、また温度の上昇とともに急激に増加してゆくことがわかる。また興味深いことは窒素の吸収率が 800°, 850° の break down の点を過ぎると急激に減少してくる傾向にあることであるが、この点についてはさらに詳細に実験中である。

また酸化膜の結晶構造、組成を調べるため、酸化試料の X 線回折を行ったが、どの試料も $\alpha\text{-Zr}$ と monoclinic ZrO_2 の線のみが認められ、 ZrN の線は認められなかった。monoclinic ZrO_2 の線は酸素により酸化したジルコニウムや、化学的に製造した ZrO_2 に比し、多少太く拡がっていたが、測定出来る程の変化はしていなかった。

IV. 考 察

Table 2 は各温度における 10 min 間の重量増加を同一試料を用い酸素と空気につき比較したものである。どの

(9) Bureau of Mines, *Zirconium Production and Its Properties*, United State Government, (1956), 145.

(10) D. E. Thomas: *Nuclear Engineering*, 50(1954) 16.

(11) D. E. Thomas, S. Kass: *J. Electrochem. Soc.*, 104(1957), 261.

(12) M. W. Mallett, W. M. Albercht: *J. Electrochem. Soc.*, 102(1955), 407.

(13) D. D. Thomas, S. Kass: *J. Electrochem. Soc.*, 103(1956), 479.

(14) A. U. Huddle: *AICE, Nuclear Engineering and Science Congress*, Cleveland (1955), 12.

Table 2 Weight gain of reactor grade zirconium on the oxidation with 1 atm of oxygen and air.
Reaction time: 10 min.

Temp. (°C)	Oxygen (mg/cm ²)	Air (mg/cm ²)
650°	0.3	0.4
700°	0.5	0.7
750°	0.8	1.0
800°	1.0	1.4
850°	1.6	2.1
900°	2.3	3.1

48,400 cal/mol よりも少し小さい。これらの活性化エネルギーの値は Mallett⁽³⁾ の 1 気圧の酸素酸化の時の値である 47,200 cal/mol に近い。これらの酸素と空気との酸化速度および活性化エネルギーの相違は Fig. 3, 4 に示す窒素の吸収によるものと考えられるので、窒素の挙動につき若干の考察を行った。

Fig. 4 に示すように空気酸化のさいには、酸化試料中の窒素含有率が時間の経過すなわち酸化膜の生長とともに増加して来るが、breakdown を起すと逆に減少して来る傾向にあることがわかった。この cubic rate law に従う段

Fig. 4 Nitrogen contents in the absorbed gas on the air oxidation.

階で酸化膜の生長とともに窒素の含有率が高くなって来ることは、酸化膜の生長に伴う拡散速度の低下の割合が、酸素よりも窒素の方が少ないものと解釈される。また breakdown 後に窒素の含有量が減少してくることは、酸化膜の保護性が失われるため酸化膜中のイオンの拡散が律速段階とならず金属と酸化物との境界層における反応速度により支配されるようになるため、反応性のより強い酸素が選択的に吸収されるものと解釈されるが、この点についてはさらに詳細な実験が必要とされる。

これらの窒素の挙動は上述のように酸化膜中の酸素および窒素イオンの拡散に基づいて説明し得るので、ジルコニウムの高温酸化速度は breakdown までは酸化膜中の酸素イオンの拡散速度により支配されているものと考えられ、Mallett⁽¹³⁾, Huddle⁽¹⁴⁾, Thomas⁽¹⁰⁾ の考えに一致した。

温度においても空気の方が酸化速度が速い。また同一試料の 1 気圧の酸素による酸化速度を測定した結果活性化エネルギーは $41,400 \pm 2,100$ cal/mol* と計算された。この値は今回の空気酸化の

酸化膜中のジルコニウムイオンの拡散を律速段階とする Gulbransen⁽⁴⁾ の考えでは、これらの窒素の挙動は説明出来ない。

次に cubic rate law に従う段階における窒素の吸収速度式を、窒素の拡散が酸化膜の厚さに逆比例すると仮定して導いてみた。すなわち酸化速度が酸化膜中の酸素および窒素の拡散速度に支配される段階では、反応は cubic rate law に従うから、窒素と酸素による全重量増加 w_{N+O} は

$$w_{N+O}^3 = k_1 t \dots\dots\dots (1)$$

で表わされ、また一方窒素吸収速度 dw_N/dt が生成酸化膜の厚さに逆比例すると仮定すると

$$dw_N/dt = k_2/w_{N+O} \dots\dots\dots (2)$$

と書き表わされる。(1) 式を (2) 式に代入し積分すると窒素吸収速度式として (3) 式を得る。

$$w_N^{3/2} = k_3 t \dots\dots\dots (3)$$

もしもこの関係が成立すれば窒素の吸収量を時間の $2/3$ 乗に対し図示すれば直線となり、これから速度恒数が求められるはずである。Fig. 5 はこの関係を示したものであるが

Fig. 5 Weight of absorbed nitrogen vs (time)^{2/3} on the air oxidation.

Fig. 6 Log k vs $1/T$ plots for oxidation of zirconium with 1 atm of air, oxygen and absorption of nitrogen on the air oxidation.

ほぼこの関係が成立していることがわかる。Fig. 6 の下の直線はこの速度恒数の対数を絶対温度の逆数に対して図示したものであるが、これもほぼ直線になったので最少 2 乗法により活性化エネルギーを求めた結果、82,400 cal/mol と得られ、また窒素吸収速度恒数を $(\text{mg}/\text{cm}^2)^{3/2}/\text{sec}$ で示すと $700\sim 850^\circ$ の範囲では

$$k = 8.14 \times 10^{12} \exp(-82,400/RT)$$

になる。この活性化エネルギーは酸化ジルコニウム中の窒素の拡散エネルギーと考えられ、酸化ジルコニウム中の酸素の拡散エネルギーと考えられるジルコニウムの酸素酸化の活性化エネルギーである 41,400 cal/mol よりもかなり大きい。

IV. 総 括

ジルコニウムは空気中では酸素中よりもかなり速い速度で酸化される。反応は最初ほぼ cubic rate law に従って

進行するが、酸化膜がある厚さになると酸化膜が破断し急速に酸化する。1 気圧の空気による酸化の活性化エネルギーは $650\sim 900^\circ$ の範囲で 48,400 cal/mol と得られた。またジルコニウムの空気酸化のさいにはかなりの窒素が吸収され、その吸収量はほぼ時間の 2/3 乗に比例して増加し、また吸収速度は温度の上昇とともに急激に増加する。この吸収速度より酸化膜中の窒素の拡散エネルギーを計算した結果、82,400 cal/mol と得られた。またこれらの考察の結果、ジルコニウムの高温酸化では酸化膜中の酸素の拡散速度が律速段階であると結論した。

ジルコニウムの空気酸化による酸化試料には、酸素の数パーセントの窒素が含まれていたが、X 線回折の結果、著者の酸化条件では窒化物の線は認められなかつた。

本研究に当り試料の製造その他に御協力願つた実技師に厚く感謝する次第である。