Zr 合金の耐酸化性に及ぼす Te の影響*

佐野 忠雄** 井本 正介** 姜 文 圭** 橋本 康男***

Tadao Sano, Shosuke Imoto, Mungyu Kang and Yasuo Hashimoto: The Effect of Tellurium on Oxidation Resistance of Zirconium Alloys. This study was conducted to develop a new oxidation-resistant zirconium alloy. As the oxidation proceeds by anion migration via vacancies through the oxide film, some factors contributing to the concentration and the mobility of vacancies were examined, such as the valency of the alloying ion, ionic radius, ionization potential, etc. As a result of the examination, sulfur, selenium and tellurium were expected to have a beneficial effect on the oxidation resistance of zirconium. The oxidation test of some zirconium-tellurium alloys in oxygen or air was carried out with a silica spring thermobalance. The test showed that the breakaway time for oxidation was much delayed by adding some amount of tellurium to zirconium and thus proved the beneficial action of tellurium for enhancing oxidation resistance. For example, the breakaway times of pure zirconium, 0.2% Te-Zr and 0.059% Te-Zr alloys for oxidation in air at 750° were respectively 1300 min, 2000 min, and 3600 min, while with 0.016% Te-Zr specimen no breakaway was observed to occur before 5500 min.

(Received April 17, 1959)

I. 緒 言

金属ジルコニウムの酸化はその初期には $(dW/S)^n = kt$ (dW/S : 単位面積当り酸化重量増加量, t : 時間, $n=2$ または 3) の如く 2 乗則乃至 3 乗則に従って進行するが, ある点 (breakaway といわれている) に達すると急に酸化速度が増加して以後は直線則によつて進行する. breakaway 後の酸化量は breakaway 前の酸化量に比べて著しく多いため, Zr 合金の耐酸化性向上は主として breakaway を起すまでの時間を遅らせることによつて達せられる. Zr 酸化については今回のジュネーブ報告⁽¹⁾をはじめ数多くの研究がある. 耐酸化性のよい主要な合金としては Sn, Fe, Cr などを添加したジルカロイ系と Cu, Mo を添加したものとの 2 種類である. ジルカロイ系では合金元素として含まれる錫が窒素による耐酸化性の著しい劣化を抑制する効果のあることが知られている. その理由については Chirigos と Thomas⁽²⁾ の理論があるが, 最近高村⁽³⁾ らはその理論を進展させ適量の P の添加が breakaway 開始の時間を純 Zr のその約 1 倍半に延長させる事実を見出した. P は周期表の第 5 族に属する元素であるが, 吾々は第 6 族の元素の添加が Zr の耐酸化性にどのような影響を与えるかを検討し, 良好な結果を得る見通しを得たので, S, Se, Te を含む Zr 合金をつくり, 空気中または酸

素中で酸化試験を行った.

II. 予 備 考 察

Chirigos と Thomas⁽²⁾ とによれば breakaway を起すまでの時間 (以後 T_B と略記する) は, 酸化物 ZrO_2 中における酸素イオンの diffuse in, 逆にいえば酸素イオン空孔の diffuse out の速度が大きいほど短く考えられる. 酸素イオン空孔の拡散量は空孔濃度と易動度とによつてきまるから添加元素の T_B への影響をしらべるにはこの両者への効果を検討すればよい. 両者に寄与する添加元素の基本的因子には次のようなものが考えられる.

- (i) 添加元素の原子価
- (ii) イオン半径
- (iii) イオン化ポテンシャルまたは電子親和力

などである.

添加元素の原子価はイオン結晶における電気的中性の条件を通じて空孔濃度を増減せしめる⁽⁴⁾. すなわち ZrO_2 の陽イオンの原子価 (4 価) よりも小さい原子価を持つ陽イオンが Zr^{4+} と置換すると酸素イオン空孔濃度は増加し, 酸化速度を増大せしめると考えられる. 逆に大きい原子価を持つ陽イオンが置換すれば空孔濃度は減少する. 従つてこの点から見れば 5 族, 6 族, 7 族の元素の添加が Zr の耐酸化性向上のためには望ましい. 一方すでにのべた如く Sn のような 4 価の陽イオンとなる元素も酸化速度を減少させるが, これは酸素イオン空孔の易動度に関係するものである. Chirigos らは空孔の易動度は空孔と空孔から電子をもらつた隣りの陽イオンとの間の結合エネルギーの大小によつてきまるとし, この評価の基準を例えば $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{3+}$, $Zr^{4+} \rightarrow Zr^{3+}$ のイオン化ポテンシャルに求めた.

Table 1 に示すように, この場合は前者の方がイオン化

** 大阪大学工学部原子核工学教室

*** 京都大学理学部化学教室

* 1959 年 4 月本会東京大会に発表; ジェフリース賞金応募論文

(1) W. G. O'Driscoll, Tyzack, T. Rain: A/CONF. 15/P/1450 (第 2 回原子力平和利用会議報告); R. S. Ambartsumyan, et al.: A/CONF. 15/P/2044 (第 2 回原子力平和利用会議報告) 他.

(2) D. E. Thomas: *The Metallurgy of Zirconium*, p. 635.

(3) 高村, 佐々木: 本誌, 22(1953), 663.

(4) K. Hauffe: *Progress in Metal Phys'cs*, Vol. 4, p. 85.

ポテンシャルが大きいから Sn^{3+} と空孔との結合は Zr^{3+} と空孔との結合よりも強く、従つて空孔の易動度は小さく、

Table 1 Ionic Radii and ionization potentials of some alloying elements.

Element	Valency	Ionic radius (Å) ⁽⁵⁾	Ionization potential (eV) ⁽⁶⁾
Zr	+4	0.79	34
Ti	+3	0.76	27.6
	+4	0.58	43.3
Sn	+2	0.93	14.6
	+4	0.71	39.4
P	+3	0.44	30.2
	+5	0.35	65.0
S	+4	0.37	47.1
	+6	0.30	88.1
Se	+4	0.50	42.9
	+6	0.42	81.7
Te	+4	0.70	37.8
	+6	0.56	72.4

く、Sn の添加により耐酸化性は向上する。

しかし添加元素が ZrO_2 中に果して何価の原子価のイオンとして入るかは実は困難な問題で、たとえばイオン化ポテンシャルが Zr よりも大きい Ti の添加が耐酸化性を著しく劣化させる事実は上の解釈からは説明できない。またたとえ原子価がさまつても添加元素が ZrO_2 中に固溶しなくては何等合金としての効果を發揮できない。吾々は原子価の推定と固溶性の評価とを添加元素のイオン半径とイオン化ポテンシャルまたは電子親和力とに求めた。すなわち添加元素はイオン半径が Zr^{4+} のイオン半径に最も近い原子価を主としてとるであろう。またイオン化ポテンシャルも $\text{Zr} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ の 34 eV を中心として $\text{Zr} \rightarrow \text{Zr}^{3+}$ の 22.6 eV から $\text{Zr} \rightarrow \text{Zr}^{5+}$ の 83 eV までの範囲に入るような原子価をとるであろう。なぜならば ZrO_2 結晶中において Zr^{4+} の空孔を考え、この位置に Zr 原子を持つてきたとするとこれは電子をはぎとられて Zr^{4+} になる。これはこの位置に Zr を Zr^{4+} とする強さの電場がはたらいっていることを意味する。従つて他の原子がこの位置に持ち来たされると同じ電場によつてイオン化され、そのイオン化の程度は上に述べた範囲に入ると思われる。Table 1 には第 4 族、第 5 族、第 6 族に属する若干の元素の原子価、イオン半径、イオン化ポテンシャルを示した。これによれば、たとえば Ti は 3 価の状態の方が 4 価よりも安定であり、Zr の耐酸化性を劣化させることが理解できよう。これに反し Sn は 4 価で入る方が 2 価で入るよりも好都合である。ところで原子価はもちろん最適な一つの値のみをとるものでなく、統計的には次善になりやすい値をもとるであろう。従つてたとえば第 5 族の元素が添加され主として 5 価の原子価をとつても一方では 3 価をとる場合もあり空孔濃度の減少は、これによつてかなり相殺される。しかるに第 6 族では原子価は主として 4 価、6 価であり、6 価の場合にはもちろん空孔濃度を減少せしめ、さらに 4 価の場合

にも空孔濃度には影響がなく、かつイオン化ポテンシャルが S, Se, Te では Zr よりも大きいから易動度を小さくして 5 族元素以上に耐酸化性に寄与することが考えられる。これら三つの元素のうち、イオン半径の点では Te が最も好都合であり、Te の添加が耐酸化性を向上せしめるためには有効であることが期待される。吾々はこれを確かめるため、まず Te を少量含む Zr 合金を作り、酸素中および空気中での酸化増量を測定した (S, Se については順次実験を行っている)。

III. 試料および実験方法

1. 試料の作製

本実験に用いた Zr は東洋ジルコニウム株式会社製の Reactor grade のものでその ingot の分析成分を Table 2 に示す。Te の添加はまず Zr-Te 母合金を作り、それ

Table 2 Analysis of pure zirconium used for tests.

Element	ppm	Element	ppm	Element	ppm
Al	78	Fe	490	Si	2
B	0.6	Pb	< 10	Ti	< 30
Cl	< 38	Mg	< 10	V	< 20
Cr	206	Mn	36	C	95
Co	< 5	Ni	< 30		
Hf	95	N	24		

と純 Zr の板とをアーク熔解して単量約 25 g のボタン状 Zr-Te 合金を得た。Zr-Te 母合金は石英管中に高純度 Te (99.9999%) と Zr 切削片とを別々のポートにいれ、内部を真空にして密閉し、前者は 850°, 後者は 950° に加熱して 20 時間反応させてつくつた。母合金は分析の結果 3.81% Te を含んでいた。実験に使用した Zr-Te 合金は Te を 160ppm, 590ppm, 2000ppm 含む 3 種である。また比較のため Te を添加しない純 Zr のボタンもつくつた。これら 4 種のボタンから熱間鍛造、熱間圧延または冷間圧延を経て約 10mm×8mm×0.7mm の板状試片を得た。試片は 05 までのエメリー研磨、0.1% HF にて化学研磨後、酸化増量測定に用いた。

2. 酸化増量測定法

酸化増量は石英スプリング秤を用いて測定した。試片は石英スプリングの下に連結されている石英バスケットの中にいれ、石英スプリングの伸びは読取顕微鏡で測定した。酸化雰囲気は空気および酸素で共に大気圧に保つた。この際の感度は 0.1mg であつた。

IV. 実験結果

実験としては上記考察をもととし、酸化機構の追求と新しい合金を求めるため次の三つについて行つた。

(1) 純 Zr の酸素中酸化の温度による影響：この実験結果を Fig.1 に示す。これは純 Zr でも高温では酸素中酸化で breakaway を起すことを示している。T_B は温度が高いほど短く酸化法則はほぼ 3 乗則であつた。

(2) Zr-Te 合金の 850° における酸素中酸化の結果：

(5) Landort-Börnstein: *Physikalisch-Chemische Tabellen*; I Band, I Teil (1950), 523.

(6) *ibid*, I Band, 4 Teil (1955), 211.

この結果を Fig.2 に示す。これによれば純 Zr は 2600 分付近で breakaway が起つたが 160 ppm Te Zr では 6000 分に至るも breakaway は起らず、590ppm Te では 2500 分、2000 ppm では 2300 分で起つた。すなわち

Fig.1 Effect of temperature on oxidation of pure zirconium in oxygen at 1 at. pressure.

Fig.2 Oxidation of Zr-Te alloys in oxygen at 850° at 1 at. pressure.

適量の Te の添加が T_B を著しく延長させることが判る。なお、別に 160 ppm Te を含むものについて 750° で酸素中酸化を行わしめたが、純 Zr と同様 10000 分に至るも breakaway は起らず、酸化増量は常に純 Zr よりも小さかった。Te の添加が Zr の酸素中の耐酸化性の向上に有効であることが判つたが、次には窒素の有害作用を抑制する効果があるかどうかをしらべるために空気中での酸化試験を行った。空気中酸化では窒素が酸化膜中に入り、酸化速度がずっと大きくなり breakaway も起り易くなるものである。

(3) Zr-Te 合金の 750° における空気中酸化の実験：測定結果を Fig.3 に示した。3 種類の Zr-Te 合金は、いずれもその breakaway を起す時間が純 Zr よりも長く、かつ酸化増量も純 Zr より小さい。とくに 160 ppm Te を含んだものでは 500 分位から後はほとんど酸化が進行せず、5500 分に至るも breakaway は起らない。純 Zr の T_B は 1300 分で高村⁽³⁾らの結果とよく一致している。Te 添加量の増加と共に breakaway の時間が短縮されるが、2000ppm 含んだものでも T_B は 2000 分であつて純 Zr のよりも長く Te の添加が空気中酸化における耐酸化性を極めて向上させていることが判る。この結果を他

の諸合金と比較したものが Fig.4 である。またこれらの実験の酸化次数は純 Zr の場合とほとんどかわらなかつた。なお breakaway を起した後試料の表面は白い膜でおおわれていたが 160 ppm Te のものは 5500 分後でも青

Fig.3 Oxidation of Zr-Te alloys in air at 750° at 1 at. pressure.

Composition	Breakaway Time (min)				
	1000	2000	3000	4000	5000
Pure Zr					
0.03%P					
0.06%P					
0.04%N					
0.2%Te					
0.059%Te					
0.016%Te					

Fig.4 Breakaway times of some Zr alloys for the oxidation in air at 750°.

黒い密な膜が密着したまゝであり、酸化増量の少い事実と対応していた。

V. 考 察

以上の実験結果は予備考察で述べた理論に従つて選んだ添加元素 Te が予想通り Zr の酸化における breakaway を起こす時間 T_B を著しく延ばし、かつ酸化速度をも小さくするのに極めて有効であつたことを示し、この事実は逆に予備考察で述べたことがほぼ正しかつたことを証明している。こゝで予備考察で論じなかつた次の二つの事実について考察するに、

(1) Zr の耐酸化性は Te の添加と共に向上したが、ある量以上の添加はかえつて有害であつた。この事実は電気的中性の条件による酸素イオン空孔の濃度の減少という点のみを考えたのでは説明できない。これについては少量の Te は陽イオンとして Zr 中に入るが、多量になると Te は陰イオンとして $ZrTe_2$ という化合物の形で入りこれが析出してくる。或いはまた酸化物中においても ZrO_2 と TeO_3 とは結晶格子が異なるからいずれこのような化合物が酸化物中に析出してくることが期待される。従つてこのような化合物の生成が耐酸化性を悪くするのではなからうか。

(2) 750° 空気中における酸化実験では 2000ppm の Te の添加によつてもなお、 T_B は純 Zr よりも長かつた。すなわち Te の有効添加範囲は広がつたのであるが、850° 酸素中酸化実験では有効添加範囲は小さくなつてい

の差異は二つの理由にもとずくと考えられる。すなわちこの差異が空気中と酸素中での加熱雰囲気に基づくものであつて、空气中酸化では酸素が酸化物中に入るために酸素イオン空孔の濃度が増加するからこれを打ち消すためにはより多くの Te^{6+} イオンが必要であり、Te の有効添加範囲が広がつたと考えられる。他の一つはこの差異はむしろ 750° と 850° という温度の高低の差によるとするものである。すなわち Te^{5+} または Te^{3+} と結びついた酸素イオン空孔の易動度の減少は高温になるほど有効に作用しなくなる。従つて高温では Te の添加は低温ほどは有効ではないという考察である。現在この二つの理由のいずれが主なものか判らない。もし前者の理由が主因であれば Te の添加が主として空孔濃度の減少としてはたらき、後者の理由が主因であればイオン化ポテンシャルの差による易動度の減少としてはたらくことが考えられるので以上の事柄についてはさらに実験を続けたい。

VI. 総 括

(1) Zr の酸化速度をきめる酸素イオン空孔の濃度と易動度とはたらく諸因子を検討し、6 価元素の添加が耐酸

化性向上に最も有効であろうとの予備考察を行つた。

(2) 6 価元素としてまずイオン半径より最も有効と考えられた Te を選び、少量の Te を含む Zr 合金試片を作製し、石英スプリング秤で酸化増量を測定した。850° 酸素中酸化試験では 160ppm の Te を含むものは 6000 分に至るも breakaway を起さなかつた(純 Zr は 2600 分で起した)。

750° 空气中酸化試験では耐酸化性に対する Te の作用はとくに著しく、たとえば 160ppm Te-Zr は 5500 分に至るも breakaway を起さず(純 Zr は 1300 分で breakaway を起した)、5500 分では酸化増量は純 Zr のその約 1/10 に止つた。

(3) 以上の結果酸化速度には原子価、イオン化ポテンシャル、イオン半径が影響することを知ると共に Zr の耐酸化性の強い合金として Te-Zr 合金を見出した。

おわりに試料を提供していただいた三菱電機研究所山森末男氏、大阪アサヒメタル安部信一郎氏、試料の作製に何かと御配慮頂いた京都大学村上陽太郎教授、および母合金の分析に御援助を賜つた京都大学藤永太一郎助教授に厚く感謝します。