Zr-Al 系および Zr-Mo 系 3 元合金の 高温酸化と機械的性質*

青 木 重 夫**

Shigeo Aoki : Studies on High Temperature Oxidation and Mechanical Properties of Zr-Al and Zr-Mo Base Ternary Alloys. The high temperature oxidation and the mechanical properties of Zr-base ternary alloys shown below have been investigated.

Zr-0.5% Al-1.5% Fe, Zr-1.0% Mo-1.0% Fe
Zr-0.5% Al-1.5% Cr, Zr-1.0% Mo-1.0% Cr
Zr-0.5% Al-1.5% Ni, Zr-1.0% Mo-1.0% Ni

The oxidation was carried out in dry air at the temperature range of 500~700°C. The mechanical properties were measured at the temperature from R.T. to 600°C. The results obtained were summarized as follows: (1) The rates of the oxidation of alloys containing Al are very high and the exponent n in the oxidation process is nearly 1. The reactions follow a liner rate law. (2) In cases of alloys containing Mo, these rates are low and the exponent n is approximately 3, so that the cubic rate law may be applied. (3) The oxidation resistance of Zircaloy-2 in air is not so good. The exponent n is nearly 1 except in the initial period of the oxidation at 500°C. (4) The mechanical strength of alloys containing Al are stronger than these of alloys containing Mo. The strength of Zircaloy-2 at the elevated temperature is the lowest.

(Received January 19, 1963)

I. 緒 言

原子炉用耐食ジルコニウム合金の開発を目的として、著者らはすでに Zr 基 2 元合金の諸性質を検討し、多くの基礎資料を得ることができた⁽¹⁾。要約すると、添加元素として強度増加には Al, Sb, Mo がすぐれ、耐酸化性の改良には Cu, Fe, Ni, Cr がよく、また Mo は合金に熱処理効果を与えることがわかった。

本研究は以上の成果に基づいて、下記の 3 元合金を選び、空気中での耐酸化性、常温および高温での機械的性質を検討し、ジルカロー-2 とその諸性質を比較したものである。

Zr-0.5% Al-1.5% Fe, Zr-1.0% Mo-1.0% Fe
Zr-0.5% Al-1.5% Cr, Zr-1.0% Mo-1.0% Cr
Zr-0.5% Al-1.5% Ni, Zr-1.0% Mo-1.0% Ni

II. 実 験 方 法

1. 試 料

原子炉級の国産ジルコニウムスポンジを用い、タングステン電極アーク炉を使用して、アルゴン中で約 200 g のボタンを熔製した。合金の化学分析結果を Table 1 に示す。

ボタンは 850°C に加熱して鍛造後 800°C で圧延、さらに冷延を行なつて 1~1.5 mm 厚の板とし、各実験に供した。

2. 実験方法

** 古河電気工業株式会社中央研究所 (Central Research Lab., The Furukawa Electric Co. Ltd., Tokyo)

* 1961年10月本会秋田大会に発表；原子炉用ジルコニウム合金に関する研究(第2報)

(1) 太郎良, 青木: 本誌, 26(1962), 215.

高温酸化: 試験片は 10×20 mm の小片とし、エメリー紙 05 まで機械研磨した後、45% HNO₃-5% HF-50% H₂O

Table 1 Chemical analysis of alloying elements.

Alloy \ Element	Al	Mo	Fe	Cr	Ni	Sn
Zr-0.5 Al-1.5 Fe	0.60	—	1.70	—	—	—
Zr-0.5 Al-1.5 Cr	0.51	—	—	1.61	—	—
Zr-0.5 Al-1.5 Ni	0.56	—	—	—	1.58	—
Zr-1.0 Mo-1.0 Fe	—	1.31	1.48	—	—	—
Zr-1.0 Mo-1.0 Cr	—	0.89	—	1.35	—	—
Zr-1.0 Mo-1.0 Ni	—	0.94	—	—	1.15	—
Zircaloy-2	—	—	0.13	0.08	0.07	1.44

c.f. Zircaloy-2 was made by the Allegheny Lundlum Steel Corp. USA.

溶液で化学研磨を行ない、実験に供した。酸化は 1 気圧の空気中で行ない、500°C, 600°C, 700°C の各温度に長時間保持した場合の重量増加を測定した。

機械的性質: JIS 7 号の抗張力試験片を使用し、750°C, 2時間真空焼鈍したものについて抗張力、伸びを測定した。ただし Fe を含む合金は加工性が悪く、冷延が十分でないので、機械的性質の測定は行なわなかつた。測定温度は常温から 600°C までである。

III. 実 験 結 果

1. 高温酸化

Fig. 1 は各試料を 700°C で酸化させた場合の酸化時間と重量増加との関係である。各試料とも酸化による重量増加は大きい。ことに Al を含んだ合金は急速に反応が進行して、1~2 時間のうちに表面が部厚い赤褐色の酸化膜に覆

わる。ジルカローイ-2もさして良好な耐酸化性は示さず、反応時間6時間で break away を起し、ここで反応速度は著

色であるが、Mo を含む合金はいずれも光沢を帯びた黒色である。

Fig.1 The oxidation of Zr-base ternary alloys at 700°C in dry air.

しく増大して、Al を含む合金の初期の酸化速度を上回る速度になる。Mo を含む合金は良好な耐酸化性を示し、中でも Zr-1.0% Mo-1.0% Cr, Zr-1.0% Mo-1.0% Ni 合金はすぐれている。この合金の酸化被膜は薄い黒色である。

Fig.2は各合金を600°Cで酸化させた結果である。700°C酸化の場合と同様 Al を含む合金の酸化速度は大きい。ジルカローイ-2は酸化時間15時間までは break away を起さない。しかし、酸化による重量増加は15時間で約6 mg/cm²となり、Zr-1.0% Mo-1.0% Cr, Zr-1.0% Mo-1.0% Cr が1.6~1.8 mg/cm²であるのと較べると、約3倍の値で遙かに大きい。Zr-1.0% Mo-1.0% CrはZr-1.0% Mo-1.0% Ni より若干耐酸化性がすぐれている。これら合金

Fig.2 The oxidation of Zr-base ternary alloys at 600°C in dry air.

の酸化速度は、酸化開始後2時間を境にして減少し、その後15時間まで変化がない。ジルカローイ-2の酸化膜は黄白

つぎに500°Cにおける酸化結果をFig.3に示す。

酸化温度の低下に伴って、全般的に反応速度は減少する。とくにジルカローイ-2の反応速度は大きく減少して、酸化の初期の段階では、Mo を含む合金と同程度になる。しかし、酸化時間14時間のところで break away を生じて、Al を含む合金の酸化速度とはほぼ等しくなる。Mo を含む合金は第3元素としてFeを含むものが最もよく、ついでNi, Crを含むものの順になっている。Crを含む合金は20時間で break away を生じ、酸化速度を増す。酸化被膜は金属表面に密着した光沢を帯びた薄い黒色を呈する。

Fig.4は耐酸化性良好なMoを含んだ合金を600°Cで長時間酸化させた時の結果である。Zr-1.0% Mo-1.0% Crは33時間のところで break away を起し、酸化速度が増して重量増加も、Zr-1.0% Mo-1.0% Ni より大きくなる。Zr-1.0% Mo-1.0% Feは、酸化初期では重量増加が少ないが、酸化速度が大きいので、100時間後には酸化増量がZr-1.0% Mo-1.0% Ni より大きくなる。ただし break away は起らない。

2. 機械的性質

Fig.5は各合金の常温における硬度である。Alを含む合金の強度は高く、とくにZr-0.5% Al-1.5% Crの硬度が234 VHNで最も高い。ジルカローイ-2がこれにつき、Moを含む合金はこれらのものと較べるとかなり低い。

Fig.6は、各合金の常温での抗張力、伸びである。硬度の場合と同様、Alを含む合金の抗張力は大きく、ジルカローイ-2の抗張力は47.5 kg/mm²である。Moを含む合金の抗張力は先に報告した2元合金の抗張力⁽¹⁾から予想される値より小さく、44~46 kg/mm²である。伸びの値はZr-0.5% Al-1.5% Niが最も小さく、約20%であり、ジルカローイ-2が最大で40%を示す。他の合金はいずれも30%前後である。

Fig.7は抗張力と温度との関係を示したものである。各合金は温度の上昇に伴いほぼ同じ抗張力を減ずる。ジルカローイ-2の高温抗張力は300°C以上で、各合金中最も小さい。

IV. 考 察

本研究の目的は原子炉用耐食ジルコニウム合金開発のための予備研究として、数種の3元合金につき、耐酸化性と機械的性質を検討することである。すでに報告した通り⁽¹⁾、Zrの耐酸化性に対してはFe, Ni, Crがこれを改善するがAlは著しい悪影響をおよぼし、Moも悪影響を与える元素であつた。これらの元素が合金元素として考慮された理由は、強度を高めるのに有効であるためであるが、耐酸化性に対する悪影響が除かれぬ限り——空気中での耐酸化性と、高温水乃至は高温水蒸気中での耐酸化性は必ず

しも同一視できないが——最終的に合金元素として考えることはできない。

Zr-0.5% Al-1.5% Ni では 9.2 kcal/mol と、いづれもかなり低い値である。しかし Mo を含む合金に対しては、Fe, Ni, Cr は大きな酸化抑制効果をもち、1% の Mo に対して同量の Fe, Ni あるいは Cr を加えることによって完全に Mo の持つ悪影響を防ぐことができる。各合金ともに 500°~700°

Fig. 3 The oxidation of Zr-base ternary alloys at 500°C in dry air.

Fig. 4 The oxidation of Zr-base ternary alloys at 600°C in dry air during the long period.

1. 高温酸化

一般に酸化の式は

$$W = k t^n, \quad W = \text{重量変化}; \quad k = \text{反応速度恒数};$$

$$t = \text{反応時間}$$

で示されるが、Fig. 1~4 から n の値を求めると、Table 2 に示すようになる。また絶対温度 T の逆数に対して、 $\log k$ の関係を図示すると Fig. 8 の如くなる。Fig. 8 に示された直線の勾配から、活性化エネルギーを求めた値を同じく Table 2 に示す。

本実験の結果によると、0.5% Al を含む合金は 1.5% の Fe, Ni あるいは Cr を添加してもこれによる酸化抑制の効果は現われず、酸化は急速に進行する。すなわち n の値はほぼ 1 に等しく、酸化反応は 1 次法則に従うことになる。活性化エネルギーは Zr-0.5% Al-1.5% Cr でも 18.4 kcal/mol で

Fig. 5 The hardness of Zr-base ternary alloys.

Fig. 6 The tensile strength and elongation of Zr-base ternary alloys at room temperature.

Fig. 7 The tensile strength of Zr-base ternary alloys at elevated temperature.

C の範囲で、 n が 2.5 から 3 の間にあり、反応はほぼ 3 次法則に従うとみてよい。反応の活性化エネルギーは Zr-1.0

% Mo-1.0% Fe が最大で、36.8 kcal/mol、また Zr-1.0% Mo-1.0% Cr はこの中で最も悪いが、30.1 kcal/mol であつて、Al を含む合金に較べると遙かに高い。

Table 2 The exponent n in the equation of oxidation process and the activation energies of Zr-base ternary alloys.

Alloy	Exponent n^*			Activation energy (kcal/mol)
	500°C	600°C	700°C	
Zr-0.5 Al-1.5 Fe	1.0	1.0	0.8	11.5
Zr-0.5 Al-1.5 Cr	1.1	1.0	1.0	18.4
Zr-0.5 Al-1.5 Ni	1.2	1.0	1.0	9.2
Zr-1.0 Mo-1.0 Fe	2.5	—	2.5	36.8
Zr-1.0 Mo-1.0 Cr	3.3	2.5	3.0	27.6
Zr-1.0 Mo-1.5 Ni	2.5	2.5	2.5	30.0
Zircaloy-2	3.1	1.3	1.1	23.0

* before break-away

Fig. 8 The temperature dependence of the rate constant of Zr-base ternary alloys in the case of oxidation in dry air.

ジルカローイ-2 は 500°C 酸化の反応初期で $n=3.1$ であり、3 次法則に従つて反応が進むが、約 14 時間で break away を起し $n=1$ となる。600°, 700°C 酸化の場合は反応速度はかなり大きく、反応はほとんど初めからほぼ 1 次法則に従つて進む。

ジルコニウムおよびジルコニウム合金の酸化活性化エネルギーは多くの研究者によつて測定されているが^{(2)~(5)}、試料の違い、実験方法の相違のため必ずしも一致した値が得

られていない。Mallett⁽⁶⁾ は 1 気圧の酸素中で Zr-Sn 合金の高温酸化実験を行ない、Zr-1.5% Sn について 600°~800°C における酸化活性化エネルギーを 38.4 kcal/mol、825°~900°C では 22.6 kcal/mol とし、また Zr-2.5% Sn については 550°~900°C の範囲で 32.4 kcal/mol の値を得ている。本実験は酸化雰囲気は空気であり、実験条件も異なるのでこれらの値と直接比較できないが、実験結果からは Mo を含む合金が Al を含むもの或いはジルカローイ-2 に較べて耐酸化性がすぐれていることが判る。

合金の酸化機構は本実験の範囲では解明できないが、現象的には α -Zr に対してある程度の固溶度を持つ元素が悪影響を持つかに思われる。すなわち Al, Ti, Sb, Sn は α -Zr に対しかなり溶解度を持つが、これらを添加することによつて酸化は促進される⁽⁷⁾。本実験の場合でも 0.5% Al, 或いはジルカローイ-2 に含まれる 1.5% Sn は実験温度で α -Zr に固溶しているが耐酸化性は悪い。一方、Mo, Fe, Ni, Cr は α -Zr に対して殆んど固溶せず、これらを含んだ 3 元合金の耐食性はすぐれている。

2. 機械的性質

Al を含む合金は強度は大きい、伸びが小さく、圧延加工に際して割れが入りやすい。熱間加工のための加熱で酸化が著しく進行するので、酸素の影響もあると考えられるが、加工性の悪い合金である。Mo を含む合金は Zr-1.0% Mo-1.0% Fe を除き、焼鈍状態では強度がやや小さく、伸びの大きい、いわゆる柔らかい金属であり、加工性も良好である。しかも熱処理によつて強度は著しく改善されるから(次回報告の予定)、すぐれた機械的性質も充分期待できる。

本実験で行なつた高温抗張力の測定は、薄板の小片を試料としているため、実験技術に困難が伴うのでこの絶対値を論議するのは難しいが、つぎのことは結論できる。ジルカローイ-2 の高温強度は、今回選定されたいづれの合金にも劣る。これは Sn の強度増加率が元来小さい⁽⁸⁾ ことに起因するためである。

いづれにしても、ジルコニウム合金を原子炉の炉心部に使用するには、熱中性子吸収断面積の大きな元素を多量に添加することは望ましくないから、少量の添加でジルコニウムの性質改善を考慮せねばならない。従つてこのような立場から機械的性質を高めるには熱処理によること、耐食性の改善には少量添加の多元合金を考える必要があろう。これは今後に残された問題である。

V. 結 論

下記ジルコニウム基 3 元合金の空気中での耐酸化性、および機械的性質を検討してつぎの結果を得た。

Zr-0.5% Al-1.5% Fe, Zr-1.0% Mo-1.0% Fe
Zr-0.5% Al-1.5% Cr, Zr-1.0% Mo-1.0% Cr
Zr-0.5% Al-1.5% Ni, Zr-1.0% Mo-1.0% Ni

(1) Al を含有する合金は実験温度の範囲で(500°~700°

- (2) E.A. Gulbransen and K.F. Andrew: J. Metals, **185**(1949), 515.
- (3) J. Belle and M.W. Mallett: J. Electrochem. Soc., **101**(1954), 339.
- (4) D. Cubicciotti: J. Am. Chem. Soc., **72**(1950), 4138.
- (5) 前川: 本誌, **9**(1960), 608.
- (6) M.W. Mallett and W.M. Albrecht: J. Electrochem. Soc., **104**(1955), 407.

C)酸化が著しく, 1 次法則に従って反応が進行する.

(2) Mo を含む合金は各温度に亘つて重量増加が少なくはば 3 次法則に従って反応が進行する.

(3) ジルカロイ-2 は 500°C 酸化の場合, 反応初期では 3 次法則に従うが, 約 15 時間後に break away を起して 1 次法則に従って反応が進む. $600^{\circ}, 700^{\circ}\text{C}$ の反応速度はい

づれも 1 次法則に従う.

(4) 焼鈍された各合金の常温強度は, Al を含有するものが最も大きく, ついでジルカロイ-2 であり, Mo を含有するものが最少である.

(5) 各合金の高温抗張力は温度の上昇に伴つて低下するが, 300°C 以上ではジルカロイ-2 が最少である.