600°~800°Cにおけるジルカロイ-2の酸化

福 島 英 二*

Eiji Fukushima: Oxidation of Zircaloy-2 at 600°~800°C. Considerable numbers of studies have been done on the peculiar oxidation of zirconium and its alloys, mostly by measuring the weight increase during oxidation and the oxygen concentration gradient in the substrate. In order to obtain a better understanding of the oxidation of zirconium and its alloys, it is more adequate to separate the total weight increase into the formation of oxide scales and the oxygen solution into the substrate. The growth of oxide scales is estimated from the measurement of the electric capacity. The relative importance of the oxide scale formation in the total oxidation is investigated and a consideration is given to the substantial function of oxygen solution into the substrate.

Main results of this study are as follows: (1) The oxidation of zircaloy-2 at 600°~800°C is proportional to the cubic root of oxidation time until the breakaway occurs. (2) According to the electric capacity measurement of specimens, the increase of the oxide scale thickness is also nearly proportional to the cubic root of oxidation. (3) The higher the oxidation temperature, the more oxygen dissolves into the substrate. (4) According to the radio-chemical analysis of the amount of oxygen dissolved in the substrate at 800°C, the contribution of the oxide scale formation to the total weight gain is 93 to 95% in the initial period of oxidation (within 70~100 min). Thereafter, the contribution of the dissolved oxygen increases rapidly and that of the oxide scale formation does not increase so much.

(Received February 14, 1966)

I. 緒 言

ジルコニウム(またはその合金)は近年原子炉材料あるいは化学機械用材料として用いられており、その酸化現象の特異性についてもかなりの数の研究がなされている。しかしそれにもかかわらずいまだ不明の点が多く、現象の解釈も研究者によつて差異がみられ、今後の研究にまところ大である。

ジルコニウム(またはその合金)の酸化は表面にスケールを形成すると同時に素地にも相当量の酸素を固溶しつつ進行する。またスケールがある程度以上厚くなると自然に割れを生じ、酸化に対する保護作用を失う (breakaway)。さらに breakaway まえの酸化は時間の1/3乗に比例する⁽¹⁾。この機構についてはいくつかの解釈がなされているが⁽²⁾⁽⁴⁾、いまだ不明の点も多く、さらに研究が進められねばならない。もつともこれについても放物線法則にしたがうと主張する人々もいる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

これらジルコニウム(またはその合金)の酸化の特異性に関するこれまでの報告をみると、大部分が酸化増量の測定と素地に固溶した酸素の濃度勾配から特異性を解明しよう

と試みている。しかしジルコニウム(またはその合金)の酸化現象をよりよく理解するためには、これをスケールの形成と素地への酸素固溶とに分けて扱うのが適切であると考えられる。そこで、酸化によるスケールの厚さの増大をその電気容量の変化から求め、また素地への固溶酸素の量を放射化分析により求め、全体の酸化においてスケール形成がどの位の比率を占め、どのように全体の酸化に寄与するかを追求し、さらに素地への酸素固溶についても同様の点について考えてみた。

本研究の結果えられた主な事柄としては、つぎのごときものがあげられる。(1) 600°~800°Cにおけるジルカロイ-2の全酸化増量は breakaway が起るまでは時間の1/3乗に比例する。(2) 酸化によるスケールの厚さの増大も breakaway が起る付近まではおおむね時間の1/3乗に比例する。(3) 素地への固溶酸素の量は酸化温度が高くなるほど多くなる。(4) 800°Cの酸化では最初のうちはスケール形成に費される酸素の量が全酸化増量の93~95%を占め、ほぼ時間の1/3乗に比例して増加するが、breakaway を起す70~100 min まえころから素地への固溶酸素の量が急速に増加し、以後の酸化ではその占める部分が主に増加して、スケール形成の占める部分はあまり増加しない。

II. 実験方法および結果

1. 試 料

試料としては独ニウメック社製のジルカロイ-2パイプ(外径14.3 mm, 内径12.7 mm)を長さ15.2±0.1 mmに切つてえた円筒形のものを用いた。その化学組成を示すとTable 1のごとくである。これを弗硝酸(5 vol% HF, 45

* 東京芝浦電気株式会社中央研究所 (Central Research Lab., Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki)

- (1) K. Osthagen and P. Kofstad: J. Electrochem. Soc., **109** (1962), 204.
- (2) R. E. Westerman: *ibid.*, **111** (1964), 140.
- (3) H. A. Porte et al.: *ibid.*, **107** (1960), 506.
- (4) M. W. Mallett and W. M. Albrecht: *ibid.*, **102** (1955), 407.
- (5) J. Hussey and W. W. Smeltzer: J. Electrochem. Soc., **111** (1964), 1221.
- (6) G. R. Wallwork et al.: Acta Met., **12** (1964), 140.

vol% HNO₃, 50 vol% H₂O) にて酸洗し, 約 10⁻² mmHg の減圧下で 15 min 以上乾燥して試料とした。

水銀をみたく。スケールの一部 (1~2 mm²) を削つて素地を露出させ, 高周波ブリッジの電極をこれと水銀とに触れ

Table 1 Chemical composition of Zircaloy-2.

Element	C	Hf	Al	B	Co	Cu	Mg	Mn	Pb
Content (wt%)	0.0080	0.0084	0.0028	0.0002	0.0005	0.0022	0.0010	0.0010	0.0005
Element	Si	Ti	V	Mo	Cr	Fe	Ni	Sn	Zr
Content (wt%)	0.0059	0.0020	0.0020	0.0010	0.1000	0.1250	0.0500	1.4500	Residue

2. 実験方法

(1) 試料の酸化および酸化増量の測定

試料を石英の反応管におさめ, 電気炉にて 600°~800°C の各温度に 10~320 min 酸化させた。酸化は累積的に行なつた。すなわち 10 min 酸化させた試料をさらに 10 min 酸化させて 20 min の試料とした (他も同様)。累積的酸化と連続して酸化した場合との比較については, たとえば 700°C に 320 min 酸化した場合に, 前者の全酸化量は 35.5 mg, 後者のそれは 40.2 mg, breakaway を起すまでに要する時間は前者で 100±5 min, 後者で 90±5 min であつた。累積的酸化に較べて連続酸化の方が若干酸化の進行が著しいが, とくに問題になるほどの違いとも考えられないので, 本研究では累積的酸化によることにした。

試料は石英の反応管におさめ, 10⁻⁴ mmHg 以上の真空とし, あらかじめ所定温度に予熱された電気炉に装入して酸化させた。装入後 5~7 min で所定温度に達するが, それまでは反応管は真空に保ち, 所定温度に到達後はじめて雰囲気ガス (酸素) を流入して酸化を開始した。酸素の圧は反応中つねに 100±10 mmHg に保つた。用いた酸素は市販の純度 99.5% のものである。600°~800°C では僅かの量の窒素の影響は無視しうと見なされるので⁽⁷⁾, 酸素の純度はこれで十分と考えた。酸化させた試料の増量は感度 0.1mg の精密天秤で測定した。

(2) 酸化膜厚の測定

酸化によつて試料表面に形成されるスケールの厚さはその電気容量の測定から求めた。装置の概要を Fig. 1 に示す。円筒形の試料をベークライト板の上に固定しその中に

Fig. 1. Apparatus for measurement of electric capacity.

て電気容量を測定した。ブリッジの周波数は測定の精度や行ないやすさを考慮して 1 kC とした。周波数依存性については詳細な検討は行なわなかつたが, 以下に述べるように測定値と酸化膜厚の実測値との間に換算のグラフを求めることにより, 結果がその影響をうけないように配慮した。すなわちあらかじめ数個の試料についてスケールの厚さを電子顕微鏡で実測して電気容量との間に換算のグラフを求めておき, 他の試料についてはこのグラフを用いてスケールの厚さを求めた。

(3) その他

酸化させた試料のいくつかについては, 電子顕微鏡のほかに光学顕微鏡によつて形成されたスケールを観察した。また素地に固着した酸素の濃度分布を知るために, いくつかの試料については断面のマイクロ・ビッカース硬度を測定した。

3. 実験結果

(1) 電気容量とスケールの厚さの関係

まずスケールを通しての電気容量の測定であるが, 実験に先立つて測定法の再現性をチェックした。その代表例を Table 2 に示した。これをみると各試料間の差異が大き

Table 2 Typical reproducibility of electric capacity measurement (Specimens were oxidized for 320 min at 600°C).

Specimen	1	2	3	4	5
Measured values	0.024 μ F	0.017 μ F	0.014 μ F	0.018 μ F	0.014 μ F
	0.024	0.017	0.014	0.019	0.014
	0.023	0.017	0.015	0.023	0.015
	0.024	0.018	0.015	0.023	0.015
	0.023	0.019	0.016	0.019	0.015

The most probable value by method of least squares: 0.018 μ F

Standard deviation: 0.0034 μ F (18.9%)

再現性はあまり良好とはいえないが, 同一条件の試料 5 個についてそれぞれ 5 回の測定を行なえば, ±19% 程度の精度で最小自乗法による最確値をうることができる。他の条件の試料も同程度の再現性であつた。そこで以下の実験では同一条件の試料 5 個についてそれぞれ 5 回の測定を行なうことにした。

つぎに適当な条件で種々の厚さのスケールを有する数個

(7) R.M. Treco: Trans. ASM, 45 (1953), 872.

の試料をこしらえ、それらの電気容量を測定して電気容量とスケールの厚さの関係を求めた。結果を Fig.2 に示す。

Fig.2 The relation between oxide film thickness and electric capacity.

(a) A specimen oxidized for 120 min at 600°C.
(oxide thickness: 4.5 μ)

(b) A specimen oxidized for 80 min at 800°C.
(oxide thickness: 11.2 μ)

Photo.1 Cross-sectional electron micrographs of specimens.
(Filmy 2 step replica of acetyl-cellulose) ($\times 8400$)

測定値に若干のばらつきはあるが、関係は双曲線となり、後に述べる理論式とおおむね一致した。スケールの厚さの

実測は最初光学顕微鏡で試みたが、試料の作製がむづかしく、埋込樹脂と試料の間に間隙を生じやすく、どうしても真の厚さより大きめに測定されてしまうので電子顕微鏡によることにした。代表的な電子顕微鏡写真を Photo.1 に示した。スケールの厚さは、各試料とも断面の円周に沿って数箇所の写真を取り、各写真について4箇所、したがって最低20箇所を測定することにより決定した。この場合の誤差は $\pm 6\%$ 以内である。

(2) 酸化による増量

酸化による試料の重量増加を精密天秤で測定した。その結果を Fig.3 に示した。試料は 600°C~800°C の各温度に累積的に酸化した。所定時間酸化させた試料は、冷却後とり出して重量および電気容量を測定し、さらにつぎの累積酸化にまわした。図にはこのうち重量測定の結果のみを示した。図の 600°C の場合は測定値は1本の直線でむすば

Fig.3 Weight increase with time.

れ、その勾配は約 1/3 である。700°C および 800°C の酸化では 100 min および 170 min のあたりでいわゆる break-away を起している。しかしそれ以前は勾配約 1/3 の直線である。すなわち 600°C~800°C におけるジルカロイ-2 の酸化は break-away が起るまでは時間の 1/3 乗に比例している。

(3) 酸化によるスケールの厚さの増大

Fig.2 にえられた関係を利用して、酸化により表面に形成されるスケールの厚さがどのように増大していくかを追求した。えられた結果を膜厚になおして示した図が Fig.4 である。測定値にちよつとばらつきがあり、また 600°C の場合直線の勾配が他に比してゆるやかではあるが、おおむね時間の 1/3 乗に比例すると考えてよいように思われる。700°C および 800°C では勾配はほとんど 1/3 である。

(4) 硬度測定の結果

酸素を固溶した素地の硬度は固溶酸素量の増大にともなうて大きくなる⁷⁾。いまこの関係を用いて固溶酸素の濃度分布を知るために、600°C, 700°C, 800°C の各温度に 320 min 酸化した試料について断面のマイクロ・ビッカース硬度を測定した (Fig.5)。600°C の酸化では素地の表面は内部と

ほぼ同じ硬度を示し、分布は平坦である。したがって酸素の固溶量はごくわずかと考えられるが、700°C になると

Fig. 4 Growth of oxide films.

Fig. 5(a) Determination of oxygen gradient in zircaloy-2 from microhardness measurement. (Load: 200 g)

Fig. 5(b) (c) Determination of oxygen gradient in zircaloy-2 from microhardness measurement. (Load: 200 g)

素地の表面の付近に濃度勾配を生じている。800°C になるとこの勾配はきわめて急になり、表面付近に相当量の酸素が固溶していることを示している。

III. 考 察

1. スケールの厚さと電気容量の関係

スケールの厚さと電気容量の関係が双曲線であることは理論的にも導かれる。いま Fig. 6 のような同心円筒のモ

Fig. 6 A model for theoretical calculation of electric capacity.

デルを考え、 ZrO_2 の誘電率を ϵ 、単位長さ当りの電量を $+\sigma$ 、 $-\sigma$ とすると、点線で示される円柱については $E = 2\sigma/\epsilon r$ の関係が成り立つ (Gauss の定理)。ただし E は ZrO_2 層中の電位である。これを用いて水銀とジルカロイ-2の間 (ZrO_2 で満たされている) の電位 V を求めると、

$$V = \int_a^b E dr = \frac{2\sigma}{\epsilon} \log \frac{b}{a}$$

したがって電気容量 C は

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon l}{2 \log (b/a)}$$

となる。これを ZrO_2 層の厚さ $d (=b-a)$ を用いて書きかえ、また $d/a \ll 1$ であるゆえに Taylor 展開の 2 次以上の項を省略すれば、 $C = \epsilon a l / 2d$ となり電気容量 C はスケールの厚さ d に逆比例する。この関係に試料の寸法と $\epsilon = 12.5 \text{ e.s.u.}^{(8)}$ を代入してえた曲線が Fig. 2 に破線で示されている。理論曲線と実験でえられた曲線はとくにスケールの厚さが小なる範囲で多少のずれを生じている。この原因の詳細はまだ十分明らかではないが、スケール表面の凹凸なども一つの主要な因子としてあげられよう。Photo. 2 は 600°C に 40 min 酸化させた試料の光学顕微鏡写真である。これを見るとスケール表面にかなり凹凸があるのは事実のようである。それゆえに実際のスケールの表面積は理論的モデルのそれより大きく、したがって大きな電気容量を与えるのかもしれない。また ϵ が欠陥濃度に依存して変わることも考えられ、一定値とするところにも問題があるように思われる。

2. 全体の酸化におけるスケールの形成

試料の酸化をスケールの形成と素地への酸素の固溶に区別した場合、両者はたがいどのような割合を占めどのよ

(8) R. E. Kirk: Encyclopedia of chemical technology Vol. 15, p.304.

うに全体の酸化に寄与しているのであろうか。いま 800°C の酸化を例にとつてこの点の考察を進めてみる。

Photo.2 Cross-sectional optical micrograph of a specimen oxidized for 40 min at 600°C . ($\times 180$)

素地への酸素固溶量，あるいはスケール形成に費された酸素の量を知るには幾つかの方法が考えられる。そのうちの電気容量から求めたスケールの厚さを用いる方法や試料断面の硬度分布に固溶量と硬度の関係⁽⁹⁾を適用する方法は，前者では電気容量の測定精度が十分でないなどの理由から，また後者では硬度から固溶量を求めること自体に問題があり，いずれも精度が低く，とくに固溶量の少ない場合には十分な精度でこれを算出することができない。そこでつぎのような方法で素地に固溶した酸素の量を直接化学分析した。すなわち 800°C に 20～320 min 酸化した試料のスケールを十分注意深く研磨して落し，固溶酸素量を中性酸素計⁽⁹⁾を用いて放射化分析した。スケールはエメリー紙(井 400 および 井 600)を用いて研磨して落したが，素地の表面付近には相当量の酸素が固溶していることが，これをこすり落してしまわないよう細心の注意を払った。分析の結果を Table 3 に示した。 800°C の全酸化増量

Table 3 Radiochemical analysis of oxygen dissolved in substrates. (Oxide scales of specimens were carefully abraded off before analysis.)

Oxidation condition	Amount of oxygen dissolved in substrate
$800^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ min}$	$1.05 \pm 0.05 \text{ mg}$
$800^{\circ}\text{C} \times 40 \text{ min}$	$1.31 \pm 0.07 \text{ mg}$
$800^{\circ}\text{C} \times 90 \text{ min}$	$1.63 \pm 0.08 \text{ mg}$
$800^{\circ}\text{C} \times 165 \text{ min}$	$6.9 \pm 0.3 \text{ mg}$
$800^{\circ}\text{C} \times 320 \text{ min}$	$19 \pm 1 \text{ mg}$

の曲線にこの結果を適用することにより，全酸化増量のうちスケール形成の占める部分として Fig. 7 に破線で示した曲線をうる。図から明らかなように，はじめのうちはスケール形成に費された酸素の量が全酸化量の大部分を占

め，ほぼ時間の $1/3$ 乗に比例して増加するが，しばらくすると固溶酸素の量がかなり急速に増加しはじめ，その後の

Fig.7 Total weight gain and weight of oxide film compared (800°C).

酸化においてはスケール形成に費された酸素の量はわずかに増加するのみとなる。固溶酸素の量が増加しはじめるのは breakaway を起すかなりまえで，図によれば 70～100 min まえである。すなわちはじめのうちは全増量の 93～95% をスケール形成が占め，酸素固溶の寄与は 5～7% にすぎないが，固溶酸素量が増加しはじめると当然のことながらその寄与する割合も増大し，breakaway を起す点 ($170 \pm 5 \text{ min}$) ではこれが $24 \pm 5\%$ に達する。

さきに Fig. 4 に酸化によるスケールの厚さの増大を示したが，それによるとスケールの厚さは，breakaway をおこす付近まではおおむね時間の $1/3$ 乗に比例することが示される。一方 Fig. 7 によれば，breakaway を起すかなり以前から固溶酸素の量が急速に増大しはじめ，その後の酸化においてはスケール形成に費される酸素の量はわずかに増加するのみである。この間の事情の説明は，電気容量の測定精度などにも問題があり，まだ十分明らかではないが，たとえばつぎのように考えられる。すなわち Stringer がチタンの第 2 段階の放物線法則にしたがう酸化において想像したのと似た現象が起るのかもしれない⁽¹⁰⁾。breakaway に先立つてスケールに顕微鏡でも確認できない程度の，しかし酸素の浸透は許す程度の，ごく微細な欠陥が発生し，そのためにその時点から酸素固溶の寄与する部分が急速に増大しはじめるとともに，欠陥の発生によりスケールの見かけの厚さも増大して，厚さの変化は依然として時間の $1/3$ 乗に比例するごとく観測されるのかもしれない。しかしこの点についてはさらに詳細な検討を要する。

IV. 総 括

ジルコニウム合金 (ジルカロイ-2) の特異な酸化現象をスケールの形成と素地への酸素固溶において考えることに

(9) 藤井他：分析化学，13(1964)，249.

(10) J. Stringer: Acta Met., 8(1960)，758.

着目した。そして精密天秤による酸化増量の測定と形成されるスケールを通しての電気容量の測定、その他固溶酸素量の放射化分析などからこれを研究した。

得られた結果はつぎのごとくである。

(1) スケールを通しての電気容量測定の再現性はあまり良好とはいえないが、同一条件の試料 5 個についてそれぞれ 5 回の測定を行えば、 $\pm 19\%$ 程度の精度で最小自乗法による最確値をうることが出来る。

(2) $600^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ における ジルカロイ-2 の全体の酸化増量は、breakaway が起るまでは時間の $1/3$ 乗に比例する。

(3) 酸化によるスケールの厚さの増大も breakaway を起す付近まではおおむね時間の $1/3$ 乗に比例する。

(4) 素地への固溶酸素の量は酸化温度が高くなるほど多

くなる。

(5) 電気容量とスケールの厚さの関係は理論と比較的よく一致し、双曲線的な変化を示すが、スケールの厚さの小さい範囲で実測値は理論値より大である。これはスケール表面のはげしい凹凸などによるものと考えられる。

(6) 800°C における酸化では、はじめのうちはスケール形成に費された酸素の量もほぼ時間の $1/3$ 乗に比例して増加し、全酸化増量の $93\sim 95\%$ を占めるが、breakaway を起す $70\sim 100\text{ min}$ まえころから固溶酸素の量がかなり急速に増加しはじめ、以後の酸化においてはその増加が著しく、スケール形成の占める部分はあまり増加しない。

終りに本研究遂行にあたって種々御指導、御援助をいただいた東京工業大学染野 壇教授、および東芝中央研究所の各位に感謝の意を表する。