ジルコニウム・スズ合金の高温酸化機構*

前 川 立 夫** 石 井 文 平**

Tatsuo Maekawa and Bunpei Ishii: High-Temperature Oxidation Mechanism on 2.5% Tin-Zirconium Alloy. The breakaway oxidation, mainly at 850°C, of 2.5% tin-zirconium alloy in oxygen has been investigated by thermogravimetric measurements, electron microscopic observations, electron-probe microanalysis and X-ray diffraction studies. On the post-breakaway stage, the oxidation kinetics was largely dependent on the pressure of oxygen, and the significant cracking of the oxide film was observed. The electron-probe microanalysis and X-ray diffraction studies indicated that the tin in the alloy was precipitated as the intermetallic compound of ZrSn at the oxide/metal interface, and suggested that the oxide film has a multilayer structure consisting of ZrO_2 and $(ZrSn)_2O_3$ layers. The mechanism of the heavy breakaway phenomena of tin-zirconium alloy at high temperature was discussed on the basis of the behavior of tin in the alloy, and it was concluded that stress between the layers of ZrO_2 and $(ZrSn)_2O_3$ induced the cracks of the oxide film and permitted the increased oxidation.

(Received September 3, 1965)

I. 緒 言

ジルコニウムあるいはジルコニウム合金の高温酸化に関してはすでに多数の研究が報告され、酸化過程に放物線則あるいは立方則にしたがう初期段階から直線則にしたがう後期段階に移行する、いわゆる breakaway の現象が存在することが知られている。この breakaway 現象は試料純度、合金元素および酸化雰囲気などによつて著しい影響を受けるといわれている。純ジルコニウムの酸素中における高温酸化については、現在まで多数の報告^{(1)~(9)}があるが、いずれも breakaway は極めておこりにくく、breakaway をおこさせしむるには、850°C でも数百時間の酸化が必要であることが報告されている⁽⁹⁾。これに対し、ジルコニウムのスズ合金は極めて breakaway を起しやすく、Mallett ら⁽¹⁰⁾による 1.5% Sn および 2.5% Sn 合金、Porte ら⁽²⁾による 0.96% Sn, 1.68% Sn および 3.6% Sn 合金、あるいは Gullransen ら⁽¹¹⁾による Zircaloy-2 および 3A,

Westerman⁽⁵⁾による Zircaloy-2 などの報告によると、いずれも数十分~数百分の間に顕著な breakaway が認められている。ジルコニウム自身の breakaway については種々の機構が提案されているが、このスズの著しい breakaway 促進作用を十分説明し得るものではなく、ジルコニウム合金の酸化過程を説明するには、個々の合金元素の作用に注目した個別の機構を考慮する必要があると思われる。

筆者らは、ジルコニウムの 2.5% スズ合金の酸化過程におけるスズの挙動をしらべ、ジルコニウム・スズ合金の酸化機構を検討し、breakaway におよぼすスズの作用を明らかにすべく試みた。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

試料は、東洋ジルコニウム原子炉級スポンジに 2.5wt% のスズを添加してアルゴンアーク溶解し、鍛造、熱間圧延後、0.3 mm の板に冷間圧延したものである。原料スポンジの純度を Table 1 に示す。試料は 750°C で 3 hr 真空焼

Table 1 Analysis of zirconium sponge used.

Impurities	Contents, (wt%)
Al	0.0045
B	0.00004
C	0.01
Ca	0.002
Cl	0.0027
Cr	0.0088
Co	0.0005
Cu	0.0001
Fe	0.039
Hf	0.0080
Mg	0.0027
Mn	0.0036
Ni	0.003
N	0.0021
Pb	0.001
Si	0.0015
Ti	0.003
V	0.002

鈍後 0/4 エメリーペーパーで研磨し、5% HF-45% HNO_3 水溶液で 3 min 化学研磨後、水とメタノールで洗浄した。

** 三菱原子力工業 株式会社 研究所 (Engineering and Research Laboratory, Mitsubishi Atomic Power Industries Incorporated, Ômiya)

* 1965 年 4 月本会東京大会に発表

- (1) J. Belle and M. W. Mallett: J. Electrochem. Soc., **101** (1954), 339.
- (2) H. A. Porte, J. G. Schnitzlein, R. C. Vogel and D. F. Fisch: *ibid.*, **107** (1960), 506.
- (3) K. Östhaugen and P. Kofstad: *ibid.*, **109** (1962), 204.
- (4) K. A. Sense: *ibid.*, **109** (1962), 377.
- (5) R. E. Westerman: *ibid.*, **111** (1964), 140.
- (6) C. R. Wallwork, W. W. Smeltzer and C. J. Rosa: Acta Met., **12** (1964), 409.
- (7) R. J. Hussey and W. W. Smeltzer: J. Electrochem. Soc., **111** (1964), 564.
- (8) R. J. Hussey and W. W. Smeltzer: *ibid.*, **111** (1964), 1121.
- (9) C. R. Wallwork, C. J. Rosa and W. W. Smeltzer: Corrosion Science, **5** (1965), 113.
- (10) M. W. Mallett and W. M. Albrecht: J. Electrochem. Soc., **102** (1955), 407.
- (11) E. A. Gulbransen and K. F. Andrew: Trans. AIME, **212** (1958), 281.

高温酸化速度は熱天秤を用い、酸素中で測定した。酸素圧力は breakaway までは 1 気圧、breakaway 後は 1 気圧 → 100 mmHg → 15 mmHg → 200 mmHg → 1 気圧の順に圧力を変え、酸化速度におよぼす圧力の影響を検討した。酸素は工業用のボンベ入りのものを使用した。試験温度は 550°C ~ 850°C とした。

breakaway と酸化膜の性状変化との関係を調べるため、breakaway 前後の試料表面および断面を電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡観察はアセチルセルローズカーボン 2 段レプリカ法によって行なった。また、酸化試料中のスズの分布を調べるため、断面をエレクトロンプローブ X 線マイクロアナライザーで走査した。マイクロアナライザー用試料は、組成の変化を避けるためエッチを行わず、また酸化膜のチャージアップを防止するため、カーボン蒸着した。マイクロアナライザーは日本電子 JAX-3 型を使用し、加速電圧 25 kV、電子線径 0.5 ~ 0.8 μ 、走査速度 10 μ /min で行なった。なお、breakaway 後の試料は、酸化膜/金属境界層から容易に剥離する性質を有するので、この剥離面の電子顕微鏡観察、マイクロアナライザーによるスズの分析および、X 線デフラクトメーターによる境界層物質の同定を行なった。

III. 実験結果

1. 酸化速度

Fig.1 は 850°C における純ジルコニウムと 2.5% Sn 合金の酸化速度を比較したものである。純ジルコニウムは、

Fig.1 Oxidation of pure zirconium and 2.5% Sn-Zr alloy at 850°C under atmospheric pressure.

空気中では顕著な breakaway を示し、15 min 前後から酸化速度が急増しているが、酸素中では breakaway をおこしにくく、本試験条件下では、その兆候も認められていない。これに対し、2.5% Sn 合金は酸素中でも極めて顕著な breakaway をおこし、10 min 前後から酸化速度は著しく速くなっている。これらの結果は、すでに報告されている結果⁽²⁾⁽¹⁰⁾と一致する。

Fig.2 は breakaway 後、酸素圧力を 1 気圧 → 100 mmHg → 15 mmHg → 200 mmHg → 1 気圧の順に変化させ、breakaway 後の酸化速度の酸素圧力依存性を調べたものである。これによると、breakaway 後の酸化速度は、酸素圧力に大きな影響を受けることがわかる。Fig.3 はこれらの酸化速

度が直線則にしたがっているものとして求めた酸化速度恒数を酸素圧力に対して両対数グラフに示したものである。

Fig.2 Effect of pressure on post-breakaway oxidation of 2.5% Sn-Zr alloy in oxygen.

Fig.3 Pressure dependence of rate constants for post-breakaway oxidation of 2.5% Sn-Zr alloy.

これによると両者間にはほぼ直線関係が成立し、酸化速度と酸素圧力の関係を下式で示すことが出来る。

$$k = k_0 P^n$$

k : 酸化速度恒数, P : 酸素圧力

ここで n は酸化速度の圧力依存性を示す定数であり、この値から酸化膜の保護性を評価することが出来る。Fig.3 によると、600°C 以下では圧力依存性は少なく、ほぼ圧力の 0.2 乗に比例するにすぎないが、温度上昇とともに圧力依存性は増大し、700°C 以上では圧力のほぼ平方根に比例するようになる。

2. 電子顕微鏡による観察

Photo.1 は breakaway 前後の酸化膜表面の代表的な例

として、850°C で酸化させた試料の電子顕微鏡写真を示したものである。すなわち、Photo.1 (a) は breakaway 前の

(a) Initial stage (10 min) (b) Post-breakaway stage (30 min)

Photo.1 Electron micrographs of oxidized surfaces of 2.5% Sn-Zr in oxygen at 850°C.

Oxide ← | → Metal Oxide ← | → Metal
Initial stage (10 min) Post-breakaway stage (30 min)

Photo.2 Electron micrographs of cross-sections of 2.5% Sn-Zr oxidized in oxygen at 850°C. (Etched in 5% HF-45% HNO₃ aq.)

例として 10min 酸化後の表面を示す。これによると breakaway 前にも、結晶粒界に沿った亀裂が認められるが、その程度は極めてわずかである。Photo.1(b) は breakaway 後の例として 30 min 酸化させた表面を示したものであり、この表面には多数の著しい亀裂が認められる。Photo.2 はこれらに対応する断面の電子顕微鏡写真を示す。これによると breakaway 前には金属と酸化膜とが完全に密着しており、また酸化膜にも亀裂はほとんど認められない。これに対し breakaway 後では、金属/酸化膜境界およびこれに隣接する酸化膜に、境界層に平行な亀裂が認められる。この breakaway 後の試料の酸化膜は金属/酸化膜境界層から容易に剥離する傾向がある。Photo.3(a) はこの剥離面の金属側の、Photo.3(b) は酸化膜側の電子顕微鏡写真である。これによると金属側の剥離面には数 μ の粒状物が均一にならんでいることがわかる。一方酸化膜側の剥離面にはこれに対応する細かな凹凸が認められる。

Photo.4 は酸化膜断面の電子顕微鏡写真である。これは 1% HF-99% HNO₃ 中でエッチしたものであり、このエッチにより、写真に示すような層状構造を観察することが出来る。すなわち、酸化膜には数 μ の間隔で 1 μ 程度の粒状物が金属/酸化物境界に平行にならんでいる。

3. X 線 マイクロアナライザーによる分析

(a) Metal side (b) Oxide side

Photo.3 Electron micrographs of surface peeled from oxide/metal interface of 2.5% Sn-Zr oxidized in oxygen at 850°C for 30 minutes.

Photo.4 Electron micrograph of cross-section of oxide of 2.5% Sn-Zr oxidized in oxygen at 850°C for 30 minutes. (Etched in 1% HF-99% HNO₃)

Fig. 4 は breakaway 後の試料断面を X 線マイクロアナライザーで走査し、金属/酸化膜境界層付近の Zr と Sn の

Fig.4 Distribution of tin and zirconium through alloy and scale for 2.5% Sn-Zr oxidized in oxygen at 850°C for 30 minutes.

分布を調べたものである。この縦軸は試料と純金属の計数比をそのまま示したものであり、合金に対する補正を行っていないので組成の絶対値はわからないが、これから位置による組成の相対的变化を知ることが出来る。金属/酸化膜境界は、吸収電流値あるいは Zr 濃度が不連続的に変わる場所に相当すると考えられるが、この付近に Sn が濃縮されていることがわかる。Fig. 5 は金属/酸化膜境界の

Fig. 5 Distribution of tin and zirconium on oxide/metal interface of 2.5% Sn-Zr oxidized in oxygen at 850°C for 30 minutes.

金属側の剥離面、すなわち、Photo. 3 に示した電子顕微鏡によって粒状析出物の認められた面を X 線マイクロアナライザーで走査したものである。これによると、この剥離面には Sn 濃度が異常に高い部分が存在している。

Fig. 6 は、この剥離面の構造を調べるため、X 線デフラクトメータで X 線回折を行なったものである。これには、

Fig. 6 X-ray diffraction of oxide/metal interface of 2.5% Sn-Zr oxidized in oxygen at 850°C for 30 minutes by Cu K α radiation.

α Zr, Tetragonal ZrO₂, Monoclinic ZrO₂ の回折線の他に、未知の強い線が認められる。解析の結果、この回折線は、Zr と Sn の金属間化合物、ZrSn のそれとはほぼ一致した。Zr-Sn 二元素系平衡状態図によると、Zr と接する Sn の金属間化合物は Zr₃Sn であるべきであるが、この回折線とは一致しない。

IV. 考察 および 結論

以上述べたように、2.5% Sn-Zr 合金は純ジルコニウムにくらべ高温では極めて breakaway を起しやすく、breakaway 後の酸化速度は酸素圧力のはほぼ平方根に比例する。このことは breakaway 後の酸化膜が酸化に対する保護膜としての性質をほとんど喪失し

ていることを示すものであり、電子顕微鏡観察によって酸化膜に著しい亀裂が認められた事実と一致する。この breakaway 後の段階では、酸化膜/金属境界にスズ含有量の高い粒状析出物の層が認められ、X 線回折の結果ジルコニウムとスズの金属間化合物 ZrSn と推定された。また、breakaway 後の酸化膜断面観察によっても、粒状物よりなる層状構造が認められた。この構造はエッチによって出現するものであるので、この酸化膜はエッチされにくい層とエッチされやすい層、いかえればスズ含有量の異なる二つの層が交互に重なっている積層構造を形成していることになる。Photo. 3 に見られるように 2 層の一つは、金属/酸化膜境界に存在する ZrSn 層と類似の粒状構造を有しているので、この境界層が酸化されて生じた酸化膜層と考えることが出来る。これらの事実はジルコニウム・スズ合金の酸化が、金属/酸化膜境界層における金属間化合物 ZrSn の生成と酸化の繰返しによって進行することを示唆するものであろう。この ZrSn 層の挙動に注目して酸化過程を考察すると、ジルコニウム・スズ合金の顕著な breakaway 現象をつぎのように説明することができる。

スズはジルコニウムにくらべ酸素に対する親和力が小さいため、ジルコニウム・スズ合金の酸化過程ではジルコニウムが優先的に酸化され、金属/酸化膜境界層付近にスズが濃縮されてくるであろう。この濃縮されたスズはジルコニウムと金属間化合物を形成し、酸化膜との境界層に析出してくるはずである。酸化膜に接する金属がすべてスズ含有量の最も高い金属間化合物 ZrSn の層でおおわれると、ジルコニウムの選択酸化がとまり、ZrSn 層が酸化を受けることになる。この ZrSn 層が酸化しつくされると再び合金自身の酸化がおり、前述した酸化過程、すなわちジルコニウムの選択酸化→ZrSn 層の出現→ZrSn 層の酸化→合金の酸化の過程が繰り返されるはずである。この過程を図示すると Fig. 7 のようになる。breakaway がこのどの過程で出現するか問題となるところであるが、breakaway が酸化膜の破壊によっておこると考えると、最初に生じた ZrSn 層の酸化開始時が breakaway 点に対応すると考えるのが一番妥当のように思われる。すなわち、もともと ZrSn 層は Photo. 3 に示すように粒状構造を有しているので隣接する酸化膜との間の密着力が弱く、わずかな応力によって

Fig. 7 Proposed oxidation process of 2.5% Sn-Zr alloy in oxygen.

も酸化膜が剥離する傾向にある。その上この層が酸化されて生ずる (ZrSn)O₂ 酸化膜層は、隣接する ZrO₂ 単一の酸化

膜層とかなり性質が異なっているので、この両層間に大きな応力が発生する可能性がある。したがって ZrSn 層が酸化される場合には、隣接する酸化膜層との間に発生する応力によつて両層間に著しい亀裂が発生することが容易に想像出来る。この考え方に したがうと breakaway がおこる時間は最初の ZrSn 層の形成が完了する時間に対応することになり、これから breakaway が一定時間経過後に突然おこる事実を説明することが出来る。

これらの酸化過程を要約するとつぎのように表現出来る。

ここで Zr(Sn) はジルコニウム・スズ合金, $(\text{ZrSn})\text{O}_2$ は ZrO_2

と SnO_2 との混晶または混合物を示すものである。

以上のように、ジルコニウム・スズ合金の酸化過程におけるスズの挙動を検討することにより、この合金の著しい breakaway 現象を説明することができた。ジルコニウムの breakaway におよぼす合金元素の役割についてはまだほとんど明らかにされていないが、スズ以外の合金元素に対しても、今回のスズの場合と同種の機構によつて説明しうるものがあると思われる。しかし、ジルコニウム合金の酸化過程は非常に複雑であるので、単一の機構で多くを論ずるのは危険であり、個々の合金元素の挙動に関する数多くの研究が必要とされるであろう。

おわりに本論文の発表を許可された三菱原子力工業株式会社研究所横須賀正寿所長、ならびに御指導を賜つた同所杉本一六副所長、材料開発部高橋修一郎次長に厚く感謝の意を表する次第である。