Zr のカソード分極による水素化物の生成と そのアノード分極挙動

筒井 光範* 藤瀬 直正**

Mitsunori Tsutsui, Naomasa Fujise : Hydride Formation during Cathodic Polarization of Zr and its Anodic Polarization Behavior. In order to clarify the kinetics of hydrogen absorption in Zr during galvanostatic cathodic polarization in 4N H₂SO₄, 1N Na₂SO₄ and 1N NaOH, the hydrogen content was determined by solid state vacuum extraction at 900°C. In addition, the anodic polarization behavior of Zr hydride formed by the cathodic treatment was investigated by means of galvanostatic and potentiostatic methods.

The results obtained are as follows:

(1) The δ phase which had a *fcc* type structure ($a=4.810\pm0.005$ Å) and the ϵ phase which had a *fcc* type structure ($a/c=0.930\pm0.002$) were formed during the cathodic polarization.

(2) The rate of hydrogen absorption increased abruptly at current density i_L , above which the rate was independent of c.d.

$i_L=5\times10^{-2}$ A/cm² (in Na₂SO₄),

$i_L=1\times10^{-1}$ A/cm² (in NaOH).

The rate was initially linear but then became parabolic, indicating that the hydrogen diffusion was rate controlling. A value of 3×10^{-11} cm²/sec was obtained for the diffusion coefficient of hydrogen in Zr.

(3) In the anodic polarization curve, the peak of current was created by oxidation of Zr hydride.

The unitary formation rate R calculated from the gradient of the $E-i$ curve was linearly related to $\log i$, but R decreased with hydrogen content.

(Received February 24, 1975)

I. 緒 言

ジルコニウムはチタンと同様に水素化物を生成し、脆化を起すことから、それらに関して多くの研究がなされている⁽¹⁾。しかしながら、カソード処理によるジルコニウム水素化物の生成およびそのアノード分極挙動に関する研究は少ない。

本報では、硫酸、硫酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウム水溶液中でのジルコニウムのカソード処理による表面生成物をX線回折によって同定し、また吸収水素量を加熱抽出型水素分析装置によって測定し、それらの結果を比較検討することによって、それぞれの水溶液中でのジルコニウムの水素吸収過程および水素発生反応機構について考察した。さらに水素吸蔵後のジルコニウムのアノード分極特性を主に硫酸ナトリウム、水酸化ナトリウム水溶液中で測定し、その際の水素の挙動とくに酸化膜生成速度に及ぼす影響について検討した。

II. 実験方法

試料は JIS 1 種相当のジルコニウム板を使用した。

Table 1 Chemical composition of material.

Fe	Mg	Al	Ti	Zr + (Hf)
1147 ppm	10 ppm	61 ppm	100 ppm	99.7%

Table 1 に試料の化学組成を示す。前処理として真空加熱 (900°C, $<10^{-6}$ mm Hg) により脱水素処理し、エポキシ樹脂に埋め込み、エメリー研摩、電解研摩 (フッ酸クロム酸水溶液)、水洗、脱脂後硫酸、硫酸ナトリウム、水酸化ナトリウム水溶液中でカソード処理 (以後 C.T. と略す) を施した。C.T. 後、各試料の表面生成物を自記記録型 X 線回折装置 (ターゲット: 銅, フィルター: ニッケル, 管電圧: 35 kV, 管電流: 10 mA) によって同定し、また真空加熱抽出型水素分析装置によって吸収水素量を測定した。この際加熱抽出温度は 900°C, 水素ガス分離用パラジウム管は 700°C 一定とした。C.T. により単位面積当りから吸収される水素量は次式によって求めた。

$$V = PV_a / 760 S \quad (1)$$

P : 測定部における水素圧 (mm Hg)

V_a : 測定部体積

S : 試料の面積

* 早稲田大学大学院 (Graduate School, Waseda University, Tokyo)

** 早稲田大学理工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

さらに, C.T. 後の試料断面のマイクロ観察を行ない水素化物層の厚さを測定した. 腐食液は (2% HF + 98% H_2SO_4) を使用した. また, カソード分極時の水素の表面被覆率 θ を分極過渡現象測定装置によって, 通電電流を短時間 ($<10 \mu\text{sec}$) 内に反転し, その時の電位の経時変化をオシロスコープによって測定することより求めた.

III. 実験結果

1. X線回折による表面生成物の同定

Fig. 1 に電解研磨後および C.T. (処理溶液: 水酸化ナトリウム) 後のジルコニウムの X 線回折結果を示す. 処理溶液が硫酸, 硫酸ナトリウムの場合も Fig. 1(b), Fig. 1(c) と同様の結果が得られたのでここでは省略した.

電解研磨後のジルコニウムの回折パターンにおいては α -ジルコニウムの回折ピークのみが得られたが C.T. 後のジルコニウムの回折パターンにはこの α -ジルコニウムの他に fcc および fct の結晶構造⁽²⁾ を有するジルコニウム水素化物の回折ピークが認められた. C.T. 時間が短くかつ処理液温が低い場合に生成されるジルコニウム水素化物は fcc の結晶構造 ($a=4.810 \pm 0.005 \text{ \AA}$) を有する δ 相のみであったが, C.T. 時間が長い場合あるいは処理液温が高い場合においては δ 相の他に fct の結晶構造 ($a/c=0.930 \pm 0.002$) を有する ϵ 相が生成された.

2. 水素吸収に及ぼす表面状態の影響

Fig. 2 は電解研磨後のジルコニウムを硫酸ナトリウム水溶液中でアノード酸化し, その後 C.T. (300 mA/cm^2) を施したときの吸収水素量と C.T. 時間との関係を示す. ア

Fig. 2 Effect of anodic oxide film on hydrogen absorption.

(1) Bare Zr, (2) 5 V vs S.C.E. $\times$ 30 min, (3) 7.5 V vs S.C.E. $\times$ 30 min, (4) 10 V vs S.C.E. $\times$ 30 min, (5) 50 V vs S.C.E. $\times$ 30 min
 C.T. : 300 mA/cm^2 in $1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$

ノード酸化したジルコニウムは C.T. 初期においては水素を余り吸収せず, 一定時間経過後水素量は急激に増加した. この増加に至るためには, アノード酸化電位が高い程すなわちアノード酸化皮膜が厚い程長時間を費した. これに比べて電解研磨後のジルコニウムでは吸収水素量は C.T. 初期において時間 t に対しほぼ直線的に増加した. これは電解研磨により生成される試料表面の酸化膜が極めて薄く, 水素吸収に対してほとんど影響を与えないからであろう. C.T. 初期における直線的増加の後, 水素吸収量は C.T. 時間の平方根に対して直線関係を示すようになった. 上述の傾向は硫酸および水酸化ナトリウム水溶液の場合においても認められた.

Fig. 3 は 3 種の水溶液中での吸収水素量と C.T. 時間との関係を示す. 吸収水素量は水酸化ナトリウム水溶液中よりも硫酸ナトリウム水溶液中の方がわずかに多いようであ

Fig. 3 Hydrogen content as a function of charging time.
 C.T. 300 mA/cm^2 , at 30°C

る。しかし硫酸水溶液中での吸収水素量は他の2液に比べはるかに少なく C.T. 1 hr 以上では約 1/6 であった。

3. 水素吸収に及ぼす電流密度の影響

Fig. 4, Fig. 5は硫酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウム水溶液中での吸収水素量と C.T. 電流密度との関係を示す。電流密度が 10^{-4} A/cm² 以下では水素量はほとんど増加せず一定電流密度 i_i において水素量は急激に増加した。この i_i は硫酸ナトリウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とでは若干異なり前者の場合は $i_i = 5 \times 10^{-2}$ A/cm², 後者の場合は $i_i = 1 \times 10^{-1}$ A/cm² であった。 i_i 以上では両液

Fig. 4 Hydrogen content as a function of $\log i$. C.T.: 1 hr in 1 N Na₂SO₄ at 30°C

Fig. 5 Hydrogen content as a function of $\log i$. C.T.: 1 hr in 1 N NaOH at 30°C

Fig. 6 Hydrogen content as a function of $\log i$. C.T.: 1 hr in 4 N H₂SO₄ at 30°C

の場合とも吸収水素量はほぼ一定値を示した。またこれらの電流密度-吸収水素量曲線はそれぞれの水溶液中におけるジルコニウムのカソード分極曲線と対応する関係が得られた。ターフェルの式を満足する電流密度範囲においては吸収水素量は少なく、ターフェルの式からわずかにずれるに従い漸次増加し、さらに IR 降下が大きくあらわれはじめの i_i において水素量は急激に増加した。これに対し硫酸水溶液中では上述したような水素量が急激に増加する特異現象は全く認められなかった (**Fig. 6**)。

4. アノード分極時の水素の挙動

(1) 定電位アノード分極

Fig. 7は硫酸ナトリウム、水酸化ナトリウム水溶液中における電解研摩後および C.T. 後のジルコニウムの動電位法によるアノード分極曲線を示す。

C.T. 後のジルコニウムのアノード分極曲線には、電解研摩後のジルコニウムのそれには認められなかった電流の極大を生じた。この電流の極大は C.T. 時間が長くなるに従い高くなった。電流の極大を生じ始める電位 E_a は電位走査速度を変化することによって異なるため、それぞれの走査速度によるアノード分極曲線における E_a を測定し、これより外挿法によって電位走査速度 = 0 のときの E_a を求めた。この結果、硫酸ナトリウム水溶液中では $E_a = 0.67$ V vs S.C.E., 水酸化ナトリウム水溶液中では $E_a = 0.08$ V vs S.C.E. であった。

Fig. 7 Effect of cathodic treatment on anodic polarization behavior of Zr.

$dt/dE = 40$ sec/V

C.T. を施すことによって電流の極大を生じたことから、これは吸蔵水素の酸化反応によるものと考えられる⁽³⁾。そこで次に C.T. 後のジルコニウムを定電流法によりアノード酸化し、残留水素量を分析することにより水素の酸化量を求めた。

(2) 水素の酸化量の定量

Fig. 8, Fig. 9は C.T. (300 mA/cm² × 1 hr) 後のジルコ

Fig. 8 Relation between oxidized hydrogen volume during anodic polarization of Zr charged hydrogen ($300 \text{ mA/cm}^2 \times 1 \text{ hr}$) and oxidation time.

Fig. 9 Relation between oxidized hydrogen volume during anodic polarization of Zr charged hydrogen ($300 \text{ mA/cm}^2 \times 1 \text{ hr}$) and oxidation time.

ニウムを 1 mA/cm^2 , 2 mA/cm^2 , 3 mA/cm^2 で定電流アノード酸化したときの酸化水素量[†]と酸化時間との関係を示す。

硫酸ナトリウム、水酸化ナトリウムどちらの水溶液の場合も酸化時間が長くなるに従い酸化される水素量は増加したが、水素の酸化速度は硫酸ナトリウムの方が水酸化ナトリウムの場合よりもかなり速いという結果が得られた。また両液の場合とも酸化電流密度が高い程酸化量は増加した。

アノード酸化後の試料表面を電子線回折によって同定した結果、いずれの場合も表面に生成される酸化膜は (tetragonal + monoclinic) 型の結晶構造を有する ZrO_2 であった。

以上の結果より、C.T.後のジルコニウムのアノード分極時において、 ZrO_2 の生成反応および水素の酸化反応が起ることが明らかとなった。

[†] 酸化水素量は次式によって求められる。 $V_1 = V_2 - V_3$ 。ここで V_1 は酸化水素量、 V_2 は C.T.によるジルコニウムの吸収水素量また V_3 は C.T.後のジルコニウムを定電流アノード酸化したときの残留水素量を示す。 V_2, V_3 は水素分析装置によって測定した。

(3) 酸化膜生成速度に及ぼす水素の影響

Fig. 10 は水酸化ナトリウム水溶液中での電解研摩後および C.T.後のジルコニウムの定電流アノード分極下における電位の経時変化を示す。いずれの場合も時間経過に伴う電位の直線的上昇区間が観察された。この直線部分の勾配 dE/dt は酸化電流密度が大きい程大きく、また電解研摩後の試料と C.T.後の試料の dE/dt を比較した場合、一定電流密度においては C.T.後の試料の方が小さな値を示した。

C.T.後のジルコニウムの $E-t$ 曲線には前述した定電位アノード分極曲線の項で述べた電流の極大を生じる電位において平坦部を生じた。この電位において水素の酸化が最も強く起るからであろう。平坦部を過ぎると $E-t$ 曲線は再び直線的に増加し一定値に達した。

ここで直線部分の勾配 dE/dt と $\log i$ とには次の関係が成り立つことが知られている⁽⁴⁾。

$$dE/dt = (r/\sigma B) \log(i/A) \quad (2)$$

$$i: A \exp(BH)$$

$$r: 1 \text{ クロム当りの酸化物体積}$$

Fig. 10 Effect of cathodic treatment on anodic polarization behavior of Zr at different c.ds. in 1 N NaOH at 30°C .

Fig. 11 Relation between $\log dE/dt$ and $\log i$. (1) Bare Zr, (2) C.T. $300 \text{ mA/cm}^2 \times 10 \text{ min}$, (3) C.T. $300 \text{ mA/cm}^2 \times 20 \text{ min}$, (4) $300 \text{ mA/cm}^2 \times 1 \text{ hr}$

σ : ラフネスファクター

A, B : 電気的定数

H : 電場の強さ

さらに低電流密度では

$$dE/dt = a(i)^b \quad (3)$$

となり, $\log dE/dt$ と $\log i$ とには直線関係が得られる. $E-t$ 曲線から dE/dt を求め $\log i$ に対してプロットしたのが Fig. 11 である. これはいずれも式 (3) を満足し直線関係を示した.

次に酸化膜生成速度は次式によって求められる⁽⁴⁾.

$$\begin{aligned} R &= dE/dQ = 1/i \times dE/dt \\ &= (r/\sigma B) \log(i/A) \end{aligned} \quad (4)$$

Fig. 12, Fig. 13 は $1/i \times dE/dt$ より求めた酸化膜生成速

Fig. 12 Relation between formation rate R and $\log i$.
(1) Bare Zr. (2) C.T. 300 mA/cm² × 10 min,
(3) C.T. 300 mA/cm² × 20 min, (4) C.T. 300 mA/cm² × 1 hr

Fig. 13 Relation between formation rate R and $\log i$.
(1) Bare Zr. (2) C.T. 300 mA/cm² × 10 min,
(3) C.T. 300 mA/cm² × 20 min, (4) C.T. 300 mA/cm² × 1 hr

度 R を電流密度に対してプロットしたものであるが, これらはいずれも式 (4) を満たし直線関係を示した.

Fig. 14 は酸化膜生成速度 R と吸収水素量との関係を示す. この図から明らかなように吸収水素量が 0.4 cc/cm² 以上になると酸化膜生成速度 R はほぼ一定値を示すようになる. その値は約 20 V cm²/sec であり, 電解研摩後の R に比べ硫酸ナトリウムの場合で約 3/50, 水酸化ナトリウムの場合で約 1/10 であった.

Fig. 14 Effect of hydrogen content on formation rate R .
(1) in 1 N Na₂SO₄, (2) in 1 N NaOH
Anodic current density: 2×10^{-4} A/cm²

IV. 考 察

1. 水素発生反応機構

Fig. 15 は 3 種の水溶液中での C.T. による吸収水素量 - 電流密度曲線を示すモデル図である. 図から明らかなように硫酸ナトリウム, 水酸化ナトリウムどちらの水溶液中の場合も, (a) ほとんど水素量が増加しない区間, (b) 水素量が増加する区間, (c) 一定電流密度で水素量が急激に増加し, それ以上ではほぼ一定値を示す区間, に区別される (Fig. 4, Fig. 5). これに対して硫酸水溶液中での水素吸収量 - 電流密度曲線には (a) および (b) の区間しか認められなかった (Fig. 6). このことから硫酸ナトリウム, 水酸化ナトリウム水溶液中における水素発生反応機構と硫酸水溶液中におけるそれとは若干異なるものと考えられる.

Bockris⁽⁵⁾, 川島等⁽⁶⁾によれば $(\partial \log i / \partial \text{pH})_E$ および水

Fig. 15 Schematic hydrogen content-current density curves.

素の表面被覆率から水素発生反応機構をある程度明らかにすることができるという報告されている。そこで硫酸を基液とし硫酸ナトリウムを支持電解液として溶液の pH を変化し、一定電位におけるジルコニウムカソードの電流の変化を測定し、 $\log i$ と pH との関係を Fig. 16 に示した。保持電位は $E = -1.6 \text{ V vs S.C.E.}$, $E = -3 \text{ V vs S.C.E.}$ でおこなった。

Fig. 15 から明らかなように $E = -1.6 \text{ V vs S.C.E.}$ はどの溶液においても水素量がわずかに増加する電位であり、また $E = -3 \text{ V vs S.C.E.}$ は硫酸水溶液中では水素量は増加しないが、他の 2 液では水素量が急激に増加し、ほぼ一定値を示す電位である。Fig. 16 から $(\partial \log i / \partial \text{pH})_E$ を求めた結果 $(\partial \log i / \partial \text{pH})_{-1.6\text{V}} = -1/2$ ($\text{pH} = 0 \sim 6$)、 $(\partial \log i / \partial \text{pH})_{-3\text{V}} = -1$ ($\text{pH} = 0 \sim 1$)、 $(\partial \log i / \partial \text{pH})_{-3\text{V}} = 0$ ($\text{pH} = 1 \sim 6$) を得た。さらにカソード分極時における水素の表面被覆率 θ を測定した結果、 $E = -1.6 \sim -3 \text{ V}$ においては 3 種の水溶液中どの場合も $\theta \approx 1$ であった。この場合吸着サイト数は 2.2×10^{15} 個/ cm^2 と仮定した。この θ と $(\partial \log i / \partial \text{pH})_E$ の関係から、 $E = -3 \text{ V}$ においては酸性溶液側では水素の発生反応は放電反応あるいは電気化学的脱離反応が律速段階であり、中性溶液側では再結合反応が律速段階であると考えられる⁽⁶⁾。この律速段階の違いが吸収水素量にかなりの影響を及ぼすものと思われる。また $E = -1.6 \text{ V}$ において、すなわち吸収水素量がわずかに増加する (b) の区間では $(\partial \log i / \partial \text{pH})_{-1.6\text{V}} = -1/2$ ($\text{pH} = 0 \sim 6$) となりこの電位においては酸性溶液側でも中性溶液側でも水素の発生反応の律速段階は同じでないかと考えられるが、 $(\partial \log i / \partial \text{pH}) = -1/2$ はどの律速段階にもあてはまらなかった。

水酸化ナトリウム水溶液中での吸収水素量 - 電流密度曲線は硫酸ナトリウム水溶液中でのそれと類似することから、水酸化ナトリウム水溶液中での水素発生反応機構は硫

酸ナトリウム水溶液中でのそれと同じであると考えられる。

一般に、中性、アルカリ性水溶液中における水素発生反応は次式によるとされている。

また、松田⁽⁷⁾によれば、水酸化ナトリウム水溶液中における白金水素電極反応は次式により、その水素発生反応の律速段階は再結合反応にあると報告されている。

ここで $\text{Na}(\text{I})$ はナトリウム中間体を示す。このことは本実験結果とよく一致する。しかしながら水酸化ナトリウム水溶液中における水素発生反応を考えた場合、前述したようにナトリウムの表面化合物の形成を考慮しなければならず水素発生反応機構についてはなお詳細な検討を要する。

2. 拡散係数

吸収水素量は C.T. (300 mA/cm^2) 初期においては時間 t に対して直線的に増加し、その後 C.T. 時間の平方根に対して直線関係を示した。これは表面に水素化物が形成されることによって水素吸収が表面反応律速から内部拡散律速に移ることを示している。このことから次式によってジルコニウム中の水素の拡散係数 D を求めることができる⁽⁸⁾。

$$X = 2\gamma\sqrt{Dt} \quad (9)$$

X : 時間 t における水素化物層の厚さ

ここで γ は次式によって計算される

$$(C_s - C_i) / (C_i - C_0) = \sqrt{\pi} \gamma \text{erf } \gamma = F(\gamma) \quad (10)$$

C_s : 最表面層の H/Zr

C_i : 水素化物 - ジルコニウム界面の H/Zr

C_0 : ジルコニウム中の H/Zr

C_i はジルコニウム水素化物の組成の最少値すなわち $C_i = 1$ 、ジルコニウム中の水素濃度 C_0 は真空処理によってほぼ 0 と仮定できる。また C.T. により試料表面には δ 相 ($\text{ZrH}_{1.59} \sim \text{ZrH}_{1.67}$) および ϵ 相 ($\text{ZrH}_{1.67} \sim \text{ZrH}_2$) が生成されることから試料最表面は ZrH_2 に近い組成の水素化物によって覆われていると考えられる。ここで $C_s = 2$ と仮定すれば

$$F(\gamma) = (C_s - C_i) / (C_i - C_0) = 1$$

これより $\gamma = 0.620$ となり式 (9) および直接観察により求めた水素化物層の厚さからジルコニウム中の水素の拡散係数が求められる。硫酸ナトリウム水溶液中で C.T. を施した場合の拡散係数 D は約 $3.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (C.T. 300 mA/cm^2 , 30°C) を得た。この値は Gulbransen 等⁽⁹⁾によって得られた拡散係数 $4.60 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (60°C)、 $7.09 \times$

Fig. 16 Relation between $\log i$ and pH.

10^{-11} cm²/sec (80°C), 2.54×10^{-10} cm²/sec (100°C) から外挿した値とはほぼ同程度であった。

3. 水素のアノード酸化反応

C.T.後のジルコニウムのアノード分極曲線には電解研摩後のジルコニウムのそれにはみられなかった電流の極大を生じた (Fig.7). アノード分極時において酸化膜生成の他にかなりの水素が酸化されるという水素分析結果 (Fig.8, Fig.9) から, この電流の極大は水素の酸化反応によるものと考えられる。そこで次式によるジルコニウム水素化物の酸化還元電位を Fredrickson 等⁽¹⁰⁾による熱力学的データから計算した。

$$E = -0.205 \text{ V vs N.H.E. (1 N NaOH)}$$

$$E = 0.215 \text{ V vs N.H.E. (1 N Na}_2\text{SO}_4)$$

$$E = -1.650 \text{ V vs N.H.E. (1 N NaOH)}$$

$$E = -1.229 \text{ V vs N.H.E. (1 N Na}_2\text{SO}_4)$$

電位的には余り良い一致をみないが, 測定法により生じる電位的ずれおよび電極界面での水素イオン濃度の増加に伴う pH 値の減少を考慮して, 電流の極大は式 (12) の他に式 (11) により生じる可能性が強いように思われる。

水素化物の酸化反応が式 (12) だけによるものとするれば, 定電流酸化法により求めた酸化膜生成速度は式 (4) から $\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$ 反応による酸化膜生成速度の 2/3 になるはずであるが, C.T. (300 mA/cm²) 後のジルコニウムの酸化膜生成速度は電解研摩後のその約 3/50 (Na₂SO₄), 約 1/10 (NaOH) であった。これより水素の酸化反応として式 (12) の他に式 (11) がかなり起ることが明らかになった。

V. 結 言

(1) C.T.により生成されるジルコニウム水素化物は *fcc* の結晶構造 ($a = 4.810 \pm 0.005 \text{ \AA}$) を有する δ 相と *fcc* の結晶構造 ($a/c = 0.930 \pm 0.002$) を有する ϵ 相であった。

(2) C.T.によるジルコニウムの吸収水素量は電流密度に依存し, 硫酸ナトリウム水溶液中では $5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, 水酸化ナトリウム水溶液中では $1 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ において急激に増加し, それ以上では電流密度に依存せず一定値を示した。しかしながら硫酸水溶液中では吸収水素量の急激な増加部分は認められず, その吸収水素量は他の 2 液の場合に比べはるかに少なく約 1/6 であった。

(3) 水素の表面被覆率および $(\partial \log i / \partial \text{pH})$ の測定結果から, 水素発生反応は酸性溶液側では放電反応あるいは電

気化学的脱離反応が律速段階であり, 中性溶液側では再結合反応が律速段階であると思われる。

(4) C.T.初期において吸収水素量は C.T.時間に対し直線的に増加したが, 表面に水素化物が形成されることによって水素吸収は表面反応律速から内部拡散律速に移り, 水素量は C.T.時間の平方根に対して直線関係を示した。硫酸ナトリウム水溶液中での C.T.による水素のジルコニウム中への拡散係数を表面水素濃度 $\text{H/Zr} = 2$ と仮定して求めた結果, $D = 3.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であった。

(5) C.T.後のジルコニウムの電位走査法によるアノード分極曲線には電解研摩後のジルコニウムのそれにはみられなかった水素の酸化反応によると思われる電流の極大を認めた。

(6) 電解研摩後および C.T.後のジルコニウムいずれの場合も酸化電流密度 $\log i$ と酸化膜生成速度 R は直線関係を示した。C.T.後の酸化膜生成速度 R は電解研摩後のそれに比べてかなり小さく硫酸ナトリウム水溶液中の場合で約 3/50, 水酸化ナトリウム水溶液中の場合で約 1/6 であった。

(7) C.T.後のジルコニウムをアノード酸化し, その残留水素量を測定した結果および (5), (6) さらに表面の電子線回折結果からジルコニウム水素化物のアノード分極時においては式 (12) による反応の他に式 (11) による反応がかなりの割合で起ることが明らかとなった。

本研究に用いたジルコニウムは日本鉱業株式会社の提供によるものであり, ここに感謝の意を表するとともに, 実験に協力しかつ有益な討論をしていただいた岡田氏に感謝致します。

文 献

- (1) たとえば, William Muller, James P. Blackledge and George G. Libowitz: *Metal Hydrides*, Academic Press, (1968), 241.
- (2) C.P. Kempter, R.O. Elliott and K.A. Gschneider, Jr.: *J. Chem. Phys.*, **33** (3) (1960), 837.
- (3) 大塚陸郎: チタニウム, ジルコニウム, **15** (1967), 114.
- (4) George B. Adames, Jr. and Pierre Van Rysselberghe: *J. Electrochemical Soc.*, **102** (1955), 502.
- (5) J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy: *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, (1970), 1231.
- (6) 川島朝日, 橋本功二, 下平三郎: 金属学会誌, **38** (1974), 553.
- (7) 松田秋八: 電気化学, **33** (1965), 554.
- (8) I.I. Phillips, P. Poole and L.L. Shreir: *Corrosion Science*, **12** (1972), 885.
- (9) Earl A. Gulbransen and Kenneth F. Andrew: *J. Electrochemical Soc.*, **101** (1954), 560.
- (10) D.R. Fredrickson, R.L. Nuttal, H.E. Flotow and W.N. Hubbard: *J. Phys. Chem.*, **17** (1963), 1506.