ジルカロイ 4 の一様腐食性に及ぼす 酸化皮膜構造の影響

竹田貴代子 穴田博之 梶村治彦

住友金属工業株式会社総合技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 9 (1996), pp. 848-852

Effect of Oxide Film Structure on Resistance to Uniform Corrosion of Zircaloy-4

Kiyoko Takeda, Hiroyuki Anada and Haruhiko Kajimura

Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki

Zircaloy-4 is used as materials for nuclear fuel rods in PWR plants. Zircaloy-4 is oxidized by the inward diffusion of the oxygen ions through the oxide on the surface in high temperature water and/or steam. Therefore, the structure of the oxide films should affect the corrosion resistance of Zircaloy-4. However, the relationship between the crystal structure of the oxide films and the corrosion resistance of Zircaloy-4 has not been clear. Zircaloy-4 shows a rapid increase in corrosion rate during the corrosion process. This phenomenon was called "transition". However, a relationship between the crystal structure of the oxide films and the transition has not been clear. A purpose of this paper is to clarify the relationships. The materials used for corrosion tests were Zircaloy-4 sheets with two different intermediate annealings at 903 and 1053 K. The corrosion tests were carried out in static steam at 673 K. The oxides in the vicinity of an oxide-to-metal interface were observed in the cross-section using transmission electron microscopy. The main results are as follows: (1) The oxide films just before the first transition consisted of a two-layered structure. The outer layer was the monoclinic structure and the inner layer adjacent to the oxide-to-metal interface was the tetragonal structure. (2) Zircaloy-4 with intermediate annealing at 1053 K had better corrosion resistance and a thicker tetragonal layer than that with intermediate annealing at 903 K. (3) The tetragonal layer of both materials disappeared just after the transition. The oxide films of both materials consisted of only the monoclinic structure. "transition" corresponded to this structure transformation from the tetragonal to the monoclinic structure. (4) The acceleration of the corrosion rate at the transition could be caused by the formation of diffusion paths for the oxygen ions in the monoclinic layer by the volume expansion with the transformation.

(Received March 8, 1996)

Keywords: Zircaloy-4, fuel cladding tube, uniform corrosion, transition in corrosion process, transmission electron microscopy, microtome, zirconium oxide, crystal structure

I. 緒 言

ジルコニウムは熱中性子吸収断面積が他の実用金属元素と比べ非常に小さく、原子炉の炉心材料に適している。さらに、ジルコニウムの高温水中での耐食性や強度を改善するため Sn, Fe, Cr, Niなどを添加したジルコニウム合金が開発された。現在、沸騰水型軽水炉ではジルカロイ 2 (1.3Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.07Ni-Zr) が、加圧水型軽水炉ではジルカロイ 4 (1.3Sn-0.2Fe-0.1Cr-Zr) が用いられている。

ジルカロイの一様腐食は、皮膜を介した酸素イオンの内向拡散により進行する⁽¹⁾⁽²⁾。ジルカロイの耐食性については、これまでに合金元素や熱処理の影響などが検討されている⁽³⁾⁽⁴⁾。しかし、ジルカロイの場合、腐食の担い手である酸素イオンは皮膜を介して拡散するため、皮膜の構造が耐食性に与える影響は大きいと考えられる。皮膜である ZrO_2 の結

晶構造は、立方晶、正方晶、単斜晶があり、アモルファスや ZrO などの不安定相の生成も報告されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。また、皮膜中では正方晶と単斜晶が共存し、腐食の進行につれて正方晶/単斜晶の割合が変化することも報告されている⁽⁷⁾。しかし、それらの存在形態が耐食性に与える影響は明らかではない。さらに、ジルカロイは腐食過程において腐食速度が急激に増加する「遷移」を示し、一般的にはこの遷移を繰り返しながら腐食が進行する特徴をもつ。遷移挙動については、ラマン分光法で調査され、皮膜中に占める正方晶の量や酸素の拡散速度を反映すると報告されている⁽⁸⁾が、遷移挙動と皮膜構造の相関について詳細は明らかでない。

そこで、本研究では皮膜成長の先端である皮膜/母材界面近傍を透過電子顕微鏡(TEM)で観察し、皮膜構造が耐食性に与える影響を解析した。さらに、腐食進行に伴う皮膜構造の変化と遷移挙動の相関を明らかにし、ジルカロイ 4 の一様腐食機構について検討した。

II. 実験方法

1. 供試材

Table 1 にジルカロイ 4 の化学組成を、Table 2 に供試材の製造履歴を示す。供試材には、中間焼鈍温度が異なる 2 種のジルカロイ 4 板材を作製した。中間焼鈍温度は耐食性と皮膜構造の相関を明らかにするため、 α 相温度域の 903 K と 1053 K を選んだ。最終焼鈍後、供試材は腐食試験に供するため幅 20 mm、長さ 50 mm、厚さ 2 mm の板状試験片に機械加工し、表面はバフ研磨仕上げとした。

2. 腐食試験

静置式オートクレーブを用いて腐食試験を行った。試験は 673 K の純水水蒸気中で行い、圧力は 10.3 MPa に保持した。遷移挙動を追跡するため、試験片は 86400 s 毎に取り出し腐食増量を求めた。腐食増量は、各供試材につき板状の試験片を 5 枚ずつ試験に供し、それらの腐食増量の平均値を採用した。また、腐食増量 $1.5 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ を皮膜厚さ $1.0 \mu\text{m}$ として皮膜厚を算出した⁽⁹⁾。

3. 皮膜/母材界面の透過電子顕微鏡観察

ジルカロイの皮膜の TEM 観察も最近盛んに行われるようになってきた。しかし、皮膜/母材界面を断面方向から観察するための TEM 試料作製は困難なため、十分な情報が得られていない。

TEM での界面観察の試料作製には、一般にはイオンミリング法が用いられている。例えばセラミックス/金属のような異材界面では、材料のイオン化傾向が異なるため電解研磨のような方法では試料作製が困難である。しかし、イオンミリング法ではイオン化傾向や電気伝導性に関係がないため試料作製が可能になる。ただし、スパッタによる損傷、および観察可能な視野が狭いという点がある。そこで、今回の試料作製にはマイクロトーム法⁽¹⁰⁾を採用した。マイクロトーム法は、

Table 1 Chemical composition of Zircaloy-4 sheet.
(mass%)

Sn	Fe	Cr	N	Si	C	O	Zr
1.53	0.21	0.091	<0.001	0.003	0.006	0.100	balance

Table 2 Production process for Zircaloy-4 sheets.

	β Quench	→ Hot rolling	→ IA*	→ Cold rolling	→ FA**
1	1323 K-3600 s	923 K-1800 s	Reduction in area: 30%	903 K-7200 s	Reduction in area: 43%
2				1053 K-7200 s	743 K-9000 s

* IA: Intermediate annealing

** FA: Final annealing

ダイヤモンドナイフによる試料の直接切削であるため、皮膜/母材界面のみならず広範囲な視野の観察が可能な試料が作製でき、組成変化がないという長所がある。ただし、切削時にアーティファクトが伴うことがあるので切削条件を十分に考慮する必要がある。

皮膜構造の時間的变化を知るため、腐食過程初期、第 1 遷移直前および直後の試料について観察を行った。観察は JOEL-4000EX にて加速電圧 400 kV で行い、電子回折図形から結晶構造を同定した。電子回折図形の撮影時の制限視野絞りの大きさは約 200 nm であった。腐食過程初期の電子回折図形については構造解析に加え、さらにマイクロデンストメーターでネガフィルムを透過する光の量をピーク強度に変換して強度解析を行った。

III. 実験結果

1. 腐食試験

Fig. 1 に 673 K 水蒸気中における腐食試験結果を示す。耐食性は中間焼鈍温度が高い供試材の方が良かった。また、いずれも腐食増量が急速に増加する遷移を示しながら腐食が進行していた。本供試材の場合は、耐食性の良好な方が遷移に至るまでの時間が長かった。

またこの腐食試験結果より、腐食初期として腐食増量 $0.3 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ (皮膜厚 $0.2 \mu\text{m}$)、第 1 遷移直前として腐食増量 $2.9 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ (皮膜厚 $1.9 \mu\text{m}$)、および第 1 遷移直後として腐食増量 $4.0 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ (皮膜厚 $2.7 \mu\text{m}$) の試料を TEM 観察に供した。

2. 皮膜/母材界面の断面 TEM 観察

観察結果を腐食過程初期、第 1 遷移直前および第 1 遷移直後に分けて、以下に示す。

Fig. 1 Corrosion behaviors of Zircaloy-4 in steam at 673 K.

(1) 腐食過程初期

Fig. 2 に, 1053 K 中間焼鈍材の明視野像と明視野像中の a: 皮膜表面, b: 皮膜中および c: 界面近傍から撮った制限視野電子回折図形を示す(以下回折図形と呼称). 明視野像中の矢印で示す部位は界面で, 界面より上が皮膜, 下がジルカロイ 4 母材である. 回折図形より, 皮膜 ZrO_2 は表面側では単斜晶構造を示し, 皮膜中および界面近傍では単斜晶構造と正方晶構造が共存することがわかった. なお, 明視野像中の横方向の模様は, メスマークと呼ばれる試料切削時にダイヤモンドナイフによりできるものである. また, 縦方向の模様は, チャターと呼ばれるミクロトーム法で作製された試料特有の模様である.

903 K 中間焼鈍材の観察結果においても, 1053 K 中間焼鈍材と同様に皮膜は表面側で単斜晶構造を示し, 皮膜中および界面近傍で単斜晶構造と正方晶構造が共存することがわかった.

耐食性と中間焼鈍温度の関係を調べるため, 903 K と 1053 K の界面近傍から撮った回折図形に示される正方晶と単斜晶それぞれの回折強度を, マイクロデンストメーターで測定し強度比を求めた. 強度比は同一皮膜中の正方晶と単斜晶の相対的な量の大小に対応する. 界面近傍の正方晶と単斜晶の回折強度比は, 903 K 中間焼鈍材で正方晶:単斜晶=3:1, 1053 K 中間焼鈍材で10:1であった. いずれも単斜晶の回折強度 1 に対して, 903 K 中間焼鈍材と 1053 K 中間焼鈍材の正方晶の強度が 3 と 10 ということより, 耐食性の良い 1053 K 中間焼鈍材の方が界面近傍の皮膜中に占める正方晶相の量が多いことがわかった.

(2) 第 1 遷移直前

Fig. 3 に 903 K 中間焼鈍材の観察結果を示す. 明視野像中に矢印で示す皮膜/ジルカロイ 4 界面直上には, 破線で示

Fig. 2 Bright field image (BFI) and selected area diffractions (SAD) of Zircaloy-4 on Early corrosion stage in steam. The temperature of intermediate anneal for Zircaloy-4 is 1053 K. SAD (a), (b) and (c) correspond to a, b and c in BFI. (a) is oxide near free surface, (b) is the center of oxide and (c) is the interface between oxide and metal.

Fig. 3 Bright field image (BFI) and selected area diffractions (SAD) of Zircaloy-4 just before transition in steam. The temperature of intermediate anneal for Zircaloy-4 is 903 K. SAD (a), (b) and (c) correspond to a, b and c in BFI. (a) is outer oxide layer of (b), (b) is the band layer over the interface and (c) is the interface between oxide and metal.

Fig. 4 Bright field image (BFI) and selected area diffractions (SAD) of Zircaloy-4 just before transition in steam. The temperature of intermediate anneal for Zircaloy-4 is 1053 K. SAD (a), (b) and (c) correspond to a, b and c in BFI. (a) is outer oxide layer of (b), (b) is the band layer over the interface and (c) is the under the interface between oxide and metal.

ような約 200 nm 幅のバンドが観察された. そこで, (a) 皮膜表面側(b)バンド中央部(c)界面から撮った回折図形を解析すると, (a)は単斜晶 ZrO_2 のみを, (b)は単斜晶と正方晶の ZrO_2 と Zr を, (c)は正方晶の ZrO_2 と Zr を示した.

Fig. 4 に示す 1053 K 中間焼鈍材の観察結果においても,

903 K 中間焼鈍材と同様に皮膜/ジルカロイ 4 界面直上にバンドが観察されたが、その幅は約 400 nm であり 903 K 中間焼鈍材よりも大きかった。皮膜構造は、皮膜表面側では単斜晶の ZrO_2 のみを、バンド中央部では正方晶 ZrO_2 と Zr を、ジルカロイ 4 側では Zr のみを示した。

これらの結果と観察に使用した制限視野絞りの大きさが約 200 nm であることを考慮すると、バンドの結晶構造は正方晶 ZrO_2 であることがわかった。また、耐食性の良い供試材の方が界面近傍に存在する正方晶のバンド幅が大きいこともわかった。

(3) 第 1 遷移直後

Fig. 5 に 903 K 中間焼鈍材の観察結果を示す。明視野像において、Fig. 3 に示す遷移前とは異なり、界面近傍に正方晶のバンドは観察されなかった。また、(a) 皮膜表面 (b) 界面直上 (c) 界面直下のジルカロイ 4 側から撮った回折図形の解析結果からも、(a) と (b) は単斜晶 ZrO_2 のみを、(c) は Zr を示し、正方晶 ZrO_2 は存在しないことが確認できた。

1053 K 中間焼鈍材の観察結果においても、903 K 中間焼鈍材と同様にバンドは観察されず、皮膜は単斜晶 ZrO_2 のみであった。

これらの結果から、中間焼鈍温度の違い、すなわち耐食性の良悪に関わらず、第 1 遷移直前に界面近傍に存在していた正方晶バンドが、第 1 遷移直後には単斜晶へ変態していることがわかった。

Fig. 5 Bright field image (BFI) and selected area diffractions (SAD) of Zircaloy-4 just after transition in steam. The temperature of intermediate anneal for Zircaloy-4 is 903 K. SAD (a), (b) and (c) correspond to a, b and c in BFI. (a) is the outer oxide layer of (b), (b) is over the interface and (c) is the interface between oxide and metal.

IV. 考 察

1. 皮膜構造と耐食性の関係

これまで、皮膜/母材界面近傍に正方晶が存在することや、正方晶の皮膜中を占める割合は腐食時間と関係があることなどが報告されていたが⁽⁸⁾、その詳しい存在形態は明らかでなかった。今回の TEM 観察により、正方晶は皮膜/母材界面の皮膜側にバンド状に存在し、耐食性の良い材料の方がバンドの幅が大きいことが判明した。これらのことから、皮膜構造と耐食性との関係を次のように考察した。

酸化物 ZrO_2 は室温では単斜晶が安定な構造であるが、皮膜 ZrO_2 として存在するときは母材からの拘束による圧縮応力を受けて、室温でも高温相の正方晶構造を示す⁽⁷⁾。ところが、皮膜厚さが増加すると表面側では圧縮応力が開放されて、正方晶から単斜晶へと変態する⁽⁸⁾ことが知られている。この変態には約 4% の体積膨張が伴うため⁽¹¹⁾、単斜晶層にはマイクロクラックなど何らかの酸素イオンの高速拡散経路が形成されると考えられる。ジルカロイの腐食が酸素イオンの内向拡散によるものであることを考慮すると、高速拡散経路の多い方が腐食が加速されるはずである。したがって、同じ皮膜厚でも単斜晶への変態量が多いほど、すなわち正方晶のバンド幅の小さいものほど耐食性が悪く、反対に単斜晶への変態量が少ないほど、すなわち正方晶のバンド幅の大きいものほど耐食性が良くなっていたと考えられる。

2. 腐食過程における遷移機構

腐食過程における皮膜の結晶構造の経時変化が明らかになった。腐食過程初期では皮膜のほとんどは単斜晶構造であるが界面近傍にわずかに正方晶が存在する。腐食の進行に伴い正方晶は増加し、第 1 遷移直前には界面近傍に正方晶がバンドとして存在することがわかった。さらに、第 1 遷移直後には正方晶のバンドはなくなり、皮膜は単斜晶のみからなることがわかった。これらの結果より、Fig. 6 に示すような腐食過程における遷移機構のモデルが考えられる。遷移前は、Fig. 6(a) のように、酸素イオンが単斜晶の高速拡散経路を通して容易に正方晶バンドに達する。正方晶バンドは単斜晶中と比べて酸素イオンの拡散経路が少ないため、拡散障壁として働き母材の腐食速度は遅くなる。さらに腐食が進行すると、後述する機構により、正方晶バンドがすべて単斜晶

Fig. 6 Model of transition behavior in corrosion process of Zircaloy-4.

Fig. 7 Difference of tetragonal ZrO_2 band width corresponds to the temperature of intermediate anneals at 903 and 1053 K.

に変態し、単斜晶中には同時に多数の酸素イオンの高速拡散経路が生成されることが考えられる。その結果、Fig. 6(b)のように酸素イオンの拡散が急速に加速され、母材の腐食速度が急増し、遷移挙動を示すと考えられる。

3. 正方晶から単斜晶への変態を誘起する要因

Godlewski と Cadalbert⁽⁷⁾は、正方晶を安定化する理由として、皮膜厚に依存した母材からの拘束による圧縮応力を取りあげている。今回使用した2種の供試材は応力除去焼鈍材なので、同じ皮膜厚の時に母材から受ける圧縮応力の大きさは同じとみなせる。しかし実際には正方晶のバンド幅に差があり、正方晶から単斜晶への変態を誘起する要因を考慮する必要がある。ここでは、要因として金属間化合物について検討する。

ジルカロイ 4 ではジルコニウム母材中に添加元素である Fe や Cr が金属間化合物 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ として析出している。ジルカロイの腐食ではジルコニウムが優先的に酸化され、当初、金属間化合物はそのままの状態では皮膜中に存在する⁽¹²⁾。さらに、腐食が進行すると、金属間化合物が酸化される⁽¹²⁾。この酸化に伴う体積膨張により、皮膜中にはクラックなどが生成されて圧縮応力が緩和されることにより、正方晶から単斜晶への変態が誘起されると考えられる。

また、同じ皮膜厚でも中間焼鈍温度の差により遷移前の正方晶のバンド幅が異なることは、Fig. 7 のように考えられる。中間焼鈍温度は金属間化合物の大きさに影響を与える。ジルカロイ 4 に含まれる Fe と Cr の量は一定であるから、中間焼鈍温度が低いと金属間化合物は小さくて数が多くなる。この場合、金属間化合物の大きさが小さいため、全体的に酸化も速く、体積膨張による応力緩和も起こりやすい。そのため、酸化の進んだ皮膜表面側においては、正方晶から単斜晶への変態が進む。その結果、界面近傍のバンド幅が小さかったと考えられる。一方、中間焼鈍温度が高いと金属間化合物は大きくて数が少なくなる。したがって、低温焼鈍材と比べて金属間化合物の酸化も遅く、単斜晶への変態が遅れる結果、界面近傍の正方晶のバンド幅が大きかったと考えられる。

遷移前後で界面近傍の正方晶バンドがすべて単斜晶へ変態した現象は、次のように考えられる。遷移前には、腐食は正方晶バンド中の酸素拡散に律速されるため、皮膜厚の増加は

少なくなる。また、金属間化合物については、遷移前になると単斜晶中ではほとんど酸化されているため、正方晶バンド中の金属間化合物が徐々にであるが酸化されるようになる。界面近傍では、母材からの圧縮による拘束応力が強いので、多少の体積膨張では変態が誘起されず、正方晶バンドが保持される。しかし、さらに金属間化合物の酸化が進行して体積膨張が大きくなると、母材からの拘束応力とのバランスが崩れて、正方晶バンドがすべて単斜晶へ変態すると考えられる。

V. 結 言

ジルカロイ 4 の腐食試験と酸化皮膜の TEM 観察から、耐食性に及ぼす酸化皮膜構造の影響が明らかになった。

(1) 腐食過程初期では、皮膜 ZrO_2 のほとんどが単斜晶で、界面近傍にわずかに正方晶が存在した。耐食性の良い 1053 K 中間焼鈍材の方が正方晶が多かった。

(2) 第1 遷移直前の皮膜は界面近傍に正方晶がバンドとして存在し、表面側は単斜晶であった。耐食性の良い材料の方が正方晶バンドの幅が大きかった。

(3) 第1 遷移直後の皮膜は、界面近傍の正方晶バンドはなくなり、単斜晶のみからなった。

(4) 皮膜の正方晶バンドがすべて単斜晶へ変態することが、腐食過程における遷移と一致した。

(5) 腐食の増大は、皮膜の正方晶から単斜晶への変態に伴う体積膨張により、単斜晶中に酸素イオンの拡散経路の形成されるためと考えられる。

文 献

- (1) G. Wranglen: 金属の腐食防食序論, 吉沢四郎, 山川宏二, 片桐 晃共訳, 化学同人, (1973), 125.
- (2) K. Hauffe: *Oxidation of Metals*, Plenum Press, New York, (1965), 559.
- (3) C. M. Eucken, P. T. Finden, S. Trapp-Pritsching and H. G. Weidinger: *Proc. 8th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM-STP1023, Philadelphia, (1989), 113.
- (4) T. Thorvaldsson, T. Andersson, A. Wilson and A. Wardle: *Proc. 8th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM-STP1023, Philadelphia, (1989), 128.
- (5) M. Harada, M. Kimpara and K. Abe: *Proc. 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM-STP1132, Philadelphia, (1991), 368.
- (6) D. T. Foord and S. B. Newcomb: *Microscopy of Oxidation 2*, The Institute of Materials, (1993), 374.
- (7) J. Godlewski and R. Cadalbert: *Proc. of Int. Symp. on Mater. Chem. in Nuclear Environment*, (1992), 3.
- (8) J. Godlewski, J. P. Gros, M. Lambertin, J. F. Wadier and H. Weidinger: *Proc. 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM-STP1132, Philadelphia, (1991), 416.
- (9) D. D. Lanning, A. B. Johnson, D. J. Trimble and S. M. Boyd: *Proc. 8th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM-STP1032, Philadelphia, (1989), 3.
- (10) 酒井俊男: 表面科学, 6(1985), 7.
- (11) 逆井基次: 固体物理, 23(1988), 209.
- (12) F. Garzaroli, H. Seidel, R. Tricot and J. P. Gros: *Proc. 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM-STP-1132, Philadelphia, (1991), 395.