

分子軌道法による原子炉用ジルコニウム合金の 耐食機能設計

(研究課題番号 07555500)

平成7年度～平成8年度科学研究費補助金 (基盤研究(A)(1))

研究成果報告書

平成9年3月

研究代表者 森永正彦
(名古屋大学・工学部・教授)

はじめに

現在の主要な商用原子力発電炉として、沸騰水型原子炉がある。この炉心に使用されているジルコニウム合金(例:ジルカロイ系合金)の表面には、局部腐食(いわゆるノジュラー腐食)が起り、白色膿包状の酸化物が形成される。これは剥離しやすいため、冷却水の汚染と制御棒の駆動に支障を与える恐れが多分にある。さらに、ウラン資源の有効利用を目的として進められている核燃料の高燃焼度化(長寿命化)の要請とあいまって、その対策が強く望まれている。

しかしながら、永年の研究にもかかわらず、その腐食特性は殆ど解明されていない。例えば、ノジュラー腐食についても、その生成原因が不明であるため、これを抑えようとして試行錯誤的にいろいろな合金元素を添加して調べているのが現状である。原子力システムの高度化の要請に応えるためにも、現存のジルカロイ系合金に替わる新しい高耐食性合金を、早急に開発する必要がある。

本研究はこのような背景のもとに計画されたものであり、分子軌道法による電子状態の計算とX線光電子分光(XPS)などの実験を併用して、高耐食ジルコニウム合金の設計と開発の指針を得ることを目標にしている。ジルコニウム合金の表面にできる腐食生成物である ZrO_2 (ジルコニア)については、これまでいろいろな方法で調べられてきたが、XPSによる表面皮膜の解析は新しく、その化学成分や電子状態について興味ある情報を得ることができた。例えば、XPSスペクトルは耐食性の良い合金と悪い合金とでは違っていることがわかった。合金元素の周期表の位置に従って耐食性が変わることも明らかになった。さらに、ジルコニア皮膜自体、決して均一なものではなく、膜厚方向に合金元素の濃度勾配があることもわかった。また、DV-X α 分子軌道計算からによるジルコニウムおよびジルコニア中の合金元素の振舞いについて新しい知見が得られた。

このように本研究は、ジルコニウムの腐食に対する新しい視点からの研究であり、数多くの研究者が興味を持っていただければ存外の幸せである。

最後、に本研究は研究分担者の他に、名古屋大学大学院生の澁谷秀雄氏、太田伸氏、アルバック・ファイ(株)の田中彰博氏の協力のもとで行われたことを記し、感謝の意を表する。

名古屋大学図書	
和B	89579

研究組織

研究代表者： 森永 正彦 (名古屋大学・工学部・教授)
研究分担者： 村田 純教 (名古屋大学・工学部・助教授)
研究分担者： 江崎 尚和 (鈴鹿工業高等専門学校・助教授)
研究分担者： 東中川恵美子 ((株)東芝、研究開発センター、
材料デバイス研究所、研究主幹)

研究経費

平成7年度	3,900	千円
平成8年度	2,000	千円
計	5,900	千円

研究発表

(1) 学会誌等

澁谷秀雄、 森永正彦 他

「ジルコニウム合金の電子構造に及ぼす合金元素の影響」

投稿予定

澁谷秀雄、 森永正彦 他

「ジルコニウム合金の腐食に及ぼす合金元素の影響と表面酸化皮膜の
X線光電子分光分析」

投稿予定

研 究 成 果

1. ジルコニウム合金の電子構造に及ぼす合金元素の影響

1. 緒言

ジルコニウムは熱中性子吸収断面積が小さく、構造材料として適度な強度を有し、かつ他の金属と比較して耐食性に優れている。このため、これにSn、Fe、Cr、Niなどを添加したジルカロイ合金が、軽水炉の燃料被覆管やチャンネルボックスなどに現在、使用されている。

近年、軽水炉において、発電の高効率化のために、燃料の高燃焼度化・長寿命化が要請されている。このとき材料は非常に過酷な環境下で使用されることになるため、現用のジルカロイ合金はもはや使えない。これを凌ぐ性能を持つ新たなジルコニウム合金の開発が必要となるわけである。

これまでにジルコニウム合金の開発研究は数多くなされてきた。しかしながら、それらの大部分は、ジルカロイ合金の組成・加工条件の最適化、ジルカロイ合金へのSi、Nb等の微量添加効果の検討などであり、いずれの研究も現用のジルカロイ合金が基になっている。しかも、これらは研究者の永年の経験と勘を基に試行錯誤的に行われており、開発には長い時間と多くの労力が必要である。

新合金を経験や勘に頼らずに、短期間で効率よく開発するためには、合金中に含まれる合金元素の振舞いを知ることが必要である。ところで、多くの材料物性は、その中に含まれている電子の働きによることはよく知られている。もし合金元素の電子状態とジルコニウム原子との化学結合状態が分かれば、合金元素の役割が明確になるものと思われる。しかしながら、そのようなジルコニウム合金の電子構造を取り扱ったものはこれまでにほとんどない。

そこで本研究では、最密六方格子 (h.c.p.) の α -Zr、ならびに体心立方格子 (b.c.c.) の β -Zrの中の種々の合金元素の電子状態をDV-X α クラスター法を用いて計算した。そして、各種添加元素の合金効果を表すパラメータを求め、ジルコニウム合金の物性を評価するための理論的な基礎データを得ることを目的とした。

2. DV-X α クラスター法とクラスター模型

2.1 DV-X α クラスター法

本計算法は数個～数十個からなる原子の集合体 (クラスター模型) を用いて行う分子軌道計算法である。本法では、電子の交換ポテンシャルとしては、Slaterの提案したX α ポテンシャル、 $V_{xc}(r)$ を用いている。

$$V_{xc}(r) = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1-1)$$

ここで、 $\rho(r)$ は電子密度であり、パラメーター α の値としては、これまでの経験から0.7を用いている。永年方程式を解くとき、空間にランダムに選んだサンプル点で、ハミルトニアンと重なり積分の行列要素を求める。また、分子 (クラスター) の波動関数を構成原子の軌道関数の一次結合で表す。本研究では、原子の軌道関数としてZrの1s～5p、合金元素Mの1s～np (ただし、Mが3d遷移金属の場合はn=4、4d遷移金属の場合はn=5、5d遷移金属の場合はn=6) を使用し、セルフコンシステントな方法で波動方程式を解いた。

2. 2 クラスタモデル

ジルコニウムは、約1135Kで同素変態を起こす。低温相はh.c.p.の α -Zr、高温相はb.c.c.の β -Zrである。そこで両結晶構造で計算を行った。本計算で用いたクラスタモデルを図1に示す。(a)はb.c.c.の β -Zrの計算に使ったMZr₁₄クラスタであり、(b)はh.c.p.の α -Zrの計算に使ったMZr₁₈クラスタである。これらは合金元素Mをジルコニウム原子と置換させたクラスタモデルであり、いずれも中心に位置する合金元素と、それから第1および第2近接位置にあるZr原子からなっている。合金元素Mとして、遷移金属では3d (M=Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu)、4d (M=Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag)、5d遷移金属 (M=Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au) および非遷移金属Al、Si、Snを選び、計算した。なお、計算に用いた格子定数は実験によって求められている値、すなわち(a)の β -Zrでは3.609nm、(b)の α -Zrではa=3.231nm、c=5.1477nmを用いた。

ジルコニウム中の合金元素の電子状態の解析をするために、エネルギーレベル構造、クラスタ内の電子密度分布、原子間の結合次数、各原子のイオン価および電子の状態密度などを求めた。後述するように、エネルギーレベル構造より合金元素のd軌道エネルギーレベル、M d が求まる。また、ジルコニウムと合金元素間の結合の強さの目安として、結合次数、B o を計算した。これら2つが合金元素の特徴を表わすパラメータである。この他、原子間の電荷移行の傾向を知るために、クラスタ内の各原子のイオン価も求めた。一方、合金化に伴う電子密度の空間的变化を具体的に示すために、差電子密度分布を計算した。また電子の状態密度も計算し、バルクの結果と比較した。

3. 結果

3. 1 電子の状態密度

図2(a)に β -Zrの電子の状態密度を示す。これはM=Zr、つまり純Zrの場合の結果であり、図中のEfはフェルミレベルである。この純 β -Zrの状態密度はZrの4d成分が支配的であり、フェルミレベルは4dバンド上にある。また、bcc金属の特徴であるフェルミレベル近傍でのバンドの分離も見られる。図2(b)に純 α -Zrの状態密度の結果を示す。 β -Zrと同様に、Zrの4d成分が最も支配的であり、Zrの5s、5pの成分は、かなり広いエネルギー域にわたって存在している。この状態密度の結果はMarkendorfらのバンド計算の結果とよく似ている。

3. 2 エネルギーレベル構造とd軌道エネルギーレベル

図3に β -Zrのエネルギーレベル構造を示す。この図は、M=Zr、すなわち純ジルコニウムとMが3d遷移金属のときの計算結果である。この図では、エネルギーの零の位置を純ジルコニウムのフェルミレベル(Ef)にとり、それを基準として各エネルギーレベルを描いている。また、図中の←は各クラスタにおけるフェルミレベル(Ef)の位置である。

先に述べたように、純ジルコニウムの場合、-1eV近傍の17e_gから4eV近傍の9e_uまでのレベルは主にZr-4d成分からなり、4dバンドを形成している。22a_{1g}以下、あるいは35t_{1u}以上のレベルでは4d成分のほかZr-5s、5p成分もかなり含まれている。

β -Zrの計算に用いたクラスタはO_h対称を持つため、中心にある合金元素Mのd成分はe_gとt_{2g}の対

称レベルに現れる。一般に、不対d電子を持つ遷移金属ではd電子の振舞いが重要なので、これら e_g レベルと t_{2g} レベルが β -Zr中での合金元素Mの特徴を良く表していると考えられる。純ジルコニウムの場合、 $21e_g$ レベルと $26t_{2g}$ レベルがクラスターの中心位置にあるZrの4d成分を最も多く含み、それぞれの4d成分の割合は54.9%と33.7%である。これらはともに、フェルミレベルより上にある空軌道のレベルである。次に、中心の原子をZrから合金元素Mに置換することにより、Mのd成分に関係のあるレベルのエネルギーの高さは図に示すように周期表の中の原子の並び方の順に単調に変化している。

表1にこれらのレベルを占有するd成分の割合を示す。それぞれのレベルでのd成分の割合は、Mの周期表での位置に従い単調に変化している。また、いくつかの合金元素Mでは、d成分は特定のレベルに集中するのではなく、複数のレベルにまたがって現れている。例えばM=Vの場合、 $21t_{2g}$ レベルに3d成分は22.6%含まれているが、 $24t_{2g}$ レベル、 $25t_{2g}$ レベルにもそれぞれ14.7%、15.4%含まれている。そこで平均のd軌道エネルギーレベルを求めるために、3d遷移金属の場合、 $(21-26)t_{2g}$ レベルの中でd成分の重み付き平均を行った。また e_g レベルについても同様に、 $(18-21)e_g$ レベルの中で重み付き平均を行った。さらに、それら両レベルの重み付き平均をとり、合金元素Mのd軌道エネルギーレベル、Mdとした。4dおよび5d遷移金属元素についても、3遷移金属元素と同様な方法でそのMd値を求めた。

図4(a)に、このようにして求めた合金元素Mのd軌道エネルギーレベル、Mdの変化を示す。図4(b)に示すように、Mdエネルギーレベルは、中心には位置したM原子の電気陰性度と相関がある。よく知られているように、電気陰性度の小さな原子ほど、周りの原子に電子を与える傾向が大きい。一方、Mdエネルギーレベルが高い原子ほど周りの原子にd電子を与える傾向が大きいので、その電気陰性度は一般に小さい。このため、図4(a)、(b)に示すように、電気陰性度が小さい原子ほどMd値は高くなるわけである。ただし、1B金属元素のCu、Ag、Auでのみ、若干この傾向と違いがあるように見えるが、この原因として、これらの元素ではd軌道がほぼ満たされているためであると思われる。

また、図4(b)に示すようにMdエネルギーレベルは原子半径とも相関がある。すなわち、原子半径が大きくなるにつれて、d軌道の平均半径も大きくなり、その結果、d電子が中心の原子核から受ける束縛力も小さくなる。このため、Mdレベルが高くなるとう理解できる。すなわち、図4(a)、(b)に示すように、原子半径の大きい原子ほどMd値は高くなるわけである。ただし、この場合もそのd軌道がほぼ電子で満たされている8族の金属元素や1B族の金属元素では、この傾向とは多少異なっている。

3. 3 結合次数・Bo

一般に、不対d電子をもつ遷移金属では、d電子間の共有結合が重要で、これが金属の凝集エネルギーの大きな割合を占めている。共有結合の大きさを示すパラメータとして、結合次数、Boを計算より求めた。この結合次数は原子間の電子の重なり積分に比例し、これが大きいほど、原子間に強い共有結合が存在する。

図5に合金元素による結合次数の変化を示す。(a)は β -Zr、(b)は α -Zrの結果である。図中のM-Zrはクラスタの中心にある合金元素のd電子と第1近接、第2近接に位置するZrの4d電子間の結合次数であり、Zr-Zrは合金元素Mの周囲にあるZr-Zr原子間の4d電子同士の結合次数である。また、Totalはこれら2つの結合次数の和である。

図5(a)に示すように、 β -Zrでは、M-Zr原子間の結合は周期表に従い系統的に変化している。例えば3d遷移金属の場合、5A族であるVのときに最大になり、それ以後周期表とともに単調に減少している。そしてM-Zr結合次数の減少に伴い、周囲のZr原子同士のZr-Zr結合次数が増加している。その結果、この両者の和であるTotalは6A族であるCrで最大になり、それ以後は単調に減少している。この傾向は4d遷移金属、5d遷移金属でも見られる。また同族元素間で比較すると、Totalの結合次数は3d遷移金属<4d遷移金属<5d遷移金属の順になっている。また、非遷移金属元素のAl、Si、Snの結合次数は遷移金属に比べて小さい。この3つの元素の中では、Snの結合次数が最も小さい。

図5(b)に示すように、 α -Zrの中の合金元素による結合次数の変化は、図中の(a)に示した β -Zrの場合と非常によく似ている。これより、母金属であるZrと電子的結合を強める（あるいは弱める）元素は結晶構造にあまり依存しないことがわかる。表2に β -ZrのMd、Bo値、および α -ZrのBo値の一覧を示す。 α -Zrにおいては、そのクラスタモデルの対称性が β -Zrの場合に比べて低下しているため、合金元素のd成分に関与したエネルギーレベルの数が増えるため、ここではMd値を計算しなかった。しかし、合金元素によるMd値の変化の傾向は、 β -Zrの結果とほぼ同じであると考えられる。

3. 4 原子のイオン価

図6に β -Zrのクラスタ内の各原子のイオン価を示す。合金元素Mが3d遷移金属の場合、Mのイオン価は負の値で、その大きさは周期表にしたがって変化している。この変化は、図4(b)に示したMの電気陰性度の順によく対応している。すなわち、電気陰性度の大きなNiやCuでそのイオン価は負に大きくなる。これとともに、第一近接位置にあるZr原子のイオン価が、Mとは反対に若干、変化している。一方、第二近接位置にあるZr原子のイオン価はほとんど変化しない。同じような傾向は4d遷移金属、5d遷移金属の場合でも見られる。このことから周期表において右側にある元素ほど、第一近接位置にあるZr原子から合金元素Mの方へ電子が移行していることがわかる。従って、ジルコニウム中へ周期表の右側にある電気陰性度の大きな元素を添加した場合に、M-Zr間のイオン結合性が強くなることが予想される。しかしこれは上述のd-d共有結合に比べれば、結合への寄与は小さいと思われる。この β -Zrとほぼ同様な結果が α -Zrでも得られている。

3. 5 差電子密度分布

図7に差電子密度分布を示す。ここで差電子密度 $\Delta\rho$ は、

$$\Delta\rho = \rho(MZr_{18}) - \rho(Zr_{19}) \quad (1-2)$$

で表わされる。ここで、 $\rho(MZr_{18})$ は合金元素に添加したときの電子密度、 $\rho(Zr_{19})$ は純Zrの電子密度である。つまり、差電子密度 $\Delta\rho$ は合金元素をZr中へ添加したときの電子分布の空間的な変化を表

わしている。

図7(a)~(d)に α -Zrの(0001)面での差電子密度を示す。(a)~(d)はそれぞれ実用材であるジルカロイ合金の主要添加元素であるCr、Fe、Ni、Snの結果である。図中の実線は $\Delta\rho>0$ 、小さな破線は $\Delta\rho<0$ 、大きな破線は $\Delta\rho=0$ である。

図7(a)のCr添加では、中心にあるCr原子周辺の電子密度は負の領域である。これは、Cr原子の電子数がZr原子のものよりも少ないためである。また、周囲のZr同士の電子密度は $\Delta\rho=0$ の領域がほとんどである。このように、Cr添加により、合金中の電子状態はそれほど変化していない。(b)に示すFe添加の場合では、その電子密度分布はCr添加の場合とほとんど同じ傾向を示している。Niを添加した場合は、(c)に示すように、周囲のZr原子間に電子密度が正の領域も見られる。Ni添加により、周囲のZr原子間の電子が増加している領域があると言える。このように、ジルコニウムよりも周期表の右側にある元素を添加したときほど、電子状態に大きな変化が生じると考えられる。一方、(d)に示すように非遷移金属であるSnを添加した場合、その電子密度分布はかなり変わる。

4. 考察

4.1 不純物元素の拡散の活性化エネルギー

純金属において、その自己拡散の活性化エネルギーはその金属の溶融温度と比例することが知られている。従って、原子間の凝集エネルギーと関係のあるパラメータである結合次数と拡散の活性化エネルギーとの間には何らかの関係があると考えられる。図8に結合次数とZr中の不純物元素の拡散の活性化エネルギーの関係を示す。(a)は β -Zr中の、(b)は α -Zr中の結果である。(a)、(b)ともに幾つかの元素を除き、Zr中の不純物元素の拡散の活性化エネルギーは結合次数とともに大きくなっている。不純物元素が拡散するとき、周囲にあるZr原子との結合を切る必要があるため、周囲のZr原子との結合の大きさを示す結合次数が大きいほど、拡散の活性化エネルギーも大きくなると理解できる。

4.2 二成分系合金状態図の整理

β -Zrで決定した結合次数、Boとd軌道エネルギーレベル、Mdを用いて、Zr-M二成分系状態図の整理を行った。その結果を図9に示す。Mが遷移金属の場合、状態図は図9中に示すように(A)~(C)の3種に大別される。(A)は α - β 全率固溶体型、(B)は β 全率固溶体型、(C)は β 共析型である。Bo-Md図中において、Md値が3.5[eV]より大きい合金元素は(A)または(B)のように高温で β 全率固溶体となる。この領域の中で比較的、結合次数の大きい元素(Ta、Nb)は(B)のような β 全率固溶体型であり、それ以外の元素、つまりZrと同族であるTi、Hfは(A)のような α - β 全率固溶体型である。また、Md<3.5の領域にある元素は(C)のような β 共析型の状態図となる。

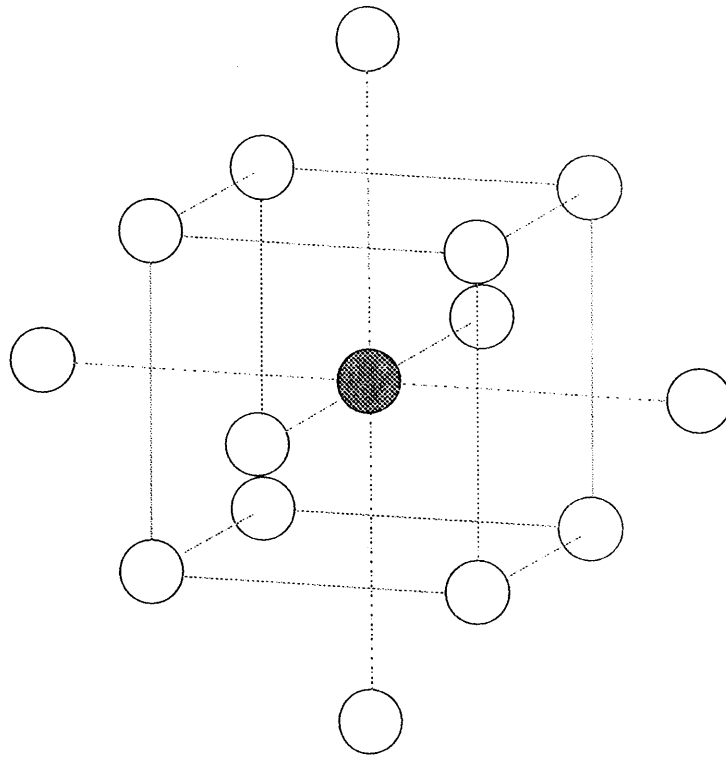
このような分離がBo-Md図上で可能な理由の一つは、この2つのパラメータが周期表の中の原子の位置に対応したような周期的な変化をするためである。図9より明らかのように、同じ族の元素[例：Ti、Zr、Hf(4A族)]は点線で示す同じ線上にのっている。また、周期表の縦の並びである長周期についても、3d、4d、5d金属のそれぞれで規則的に変化している。言うまでもなく、周期表

は元素の殻外電子の配置の仕方によって並べられている。従って、BoやMdのような電子論のパラメータが周期表にしたがった変化をするのは当然のことではあるが、それだけにこれら2つのパラメータは、いろいろな材料特性を理解する上で有用であると思われる。その一例として、化合物の結晶構造をBo-Md図上で整理してみた。図10にその結果を示す。図10(a)は Zr_2M 、(b)はMZr、(c)は M_2Zr の整理結果である。いずれにおいても、同じ結晶構造の化合物を形成する元素は、Bo-Md図上である領域内にかたまって存在している。

5. 結言

本研究では、DV- $X\alpha$ クラスタ法を用いてb.c.c. Zrおよびh.c.p. Zrの電子構造に及ぼす合金元素の影響を系統的に調べた。そして、各種添加元素の合金効果を表す二つのパラメータを求めた。それらは、合金元素のd軌道に関係したエネルギーレベル、Mdと原子間の結合の強さを表す結合次数、Boである。そして、これらの二つのパラメータを用いることにより、 β -Zr中の不純物の活性化エネルギー、二成分系状態図や化合物の結晶構造を整理することができた。

(a)



(b)

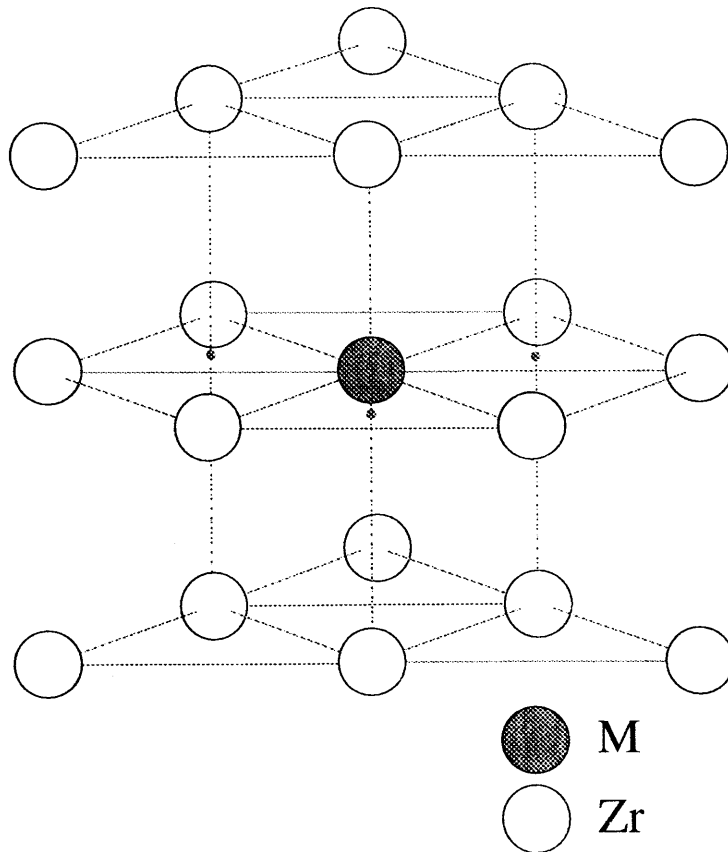
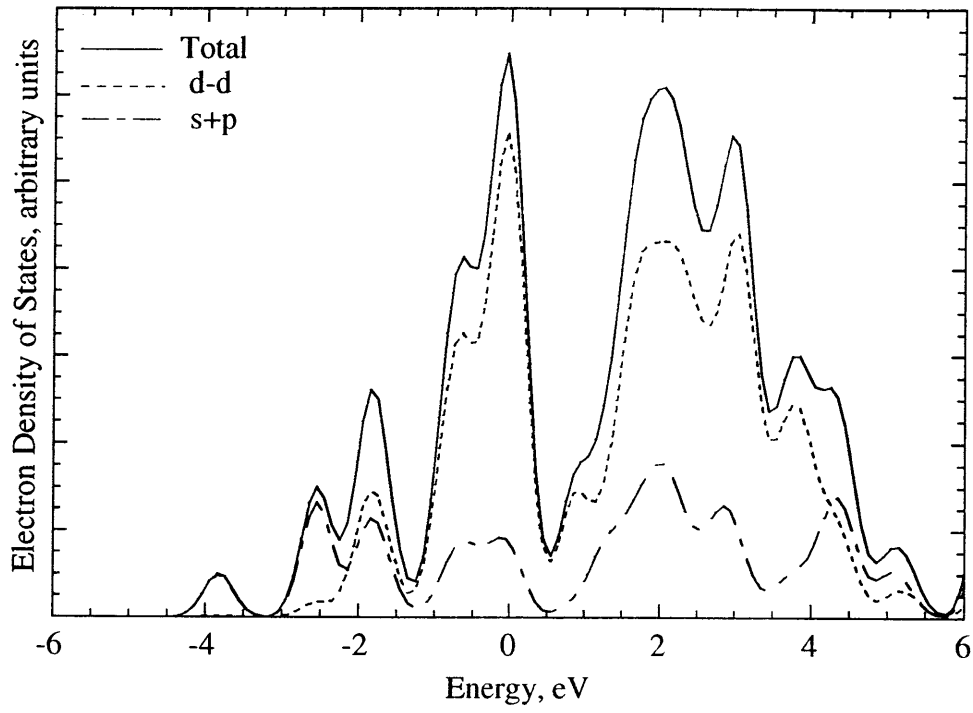


図1 計算に使用したクラスター模型

- (a) b.c.c. Zr (β -Zr) の MZr_{14} クラスタと
(b) h.c.p. Zr (α -Zr) の MZr_{18} クラスタ

(a)



(b)

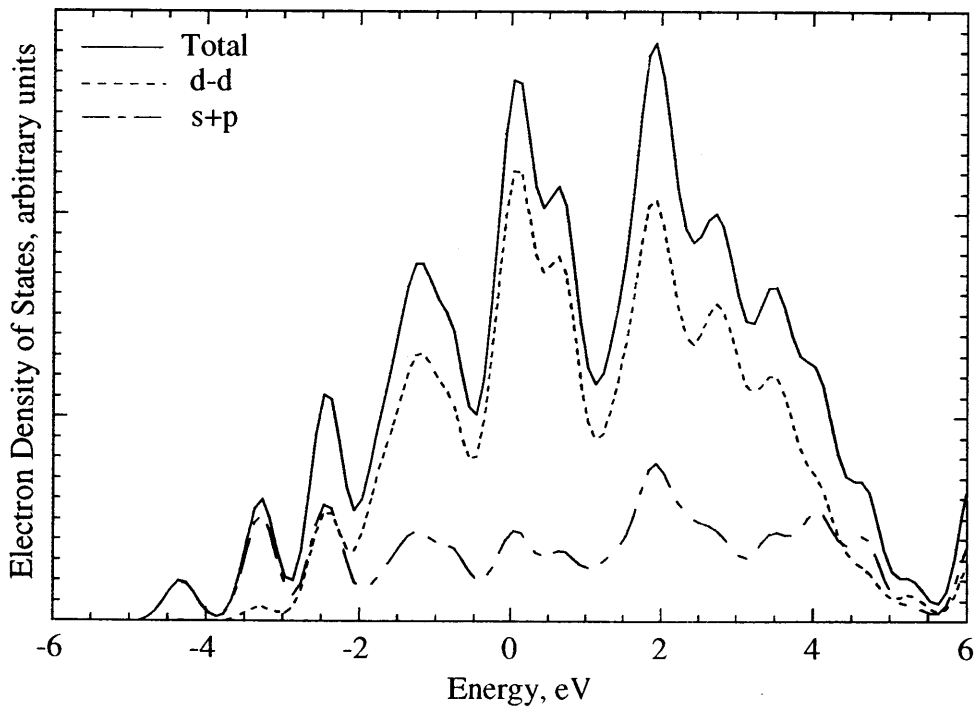


図2 電子の状態密度、(a) β -Zrと(b) α -Zr

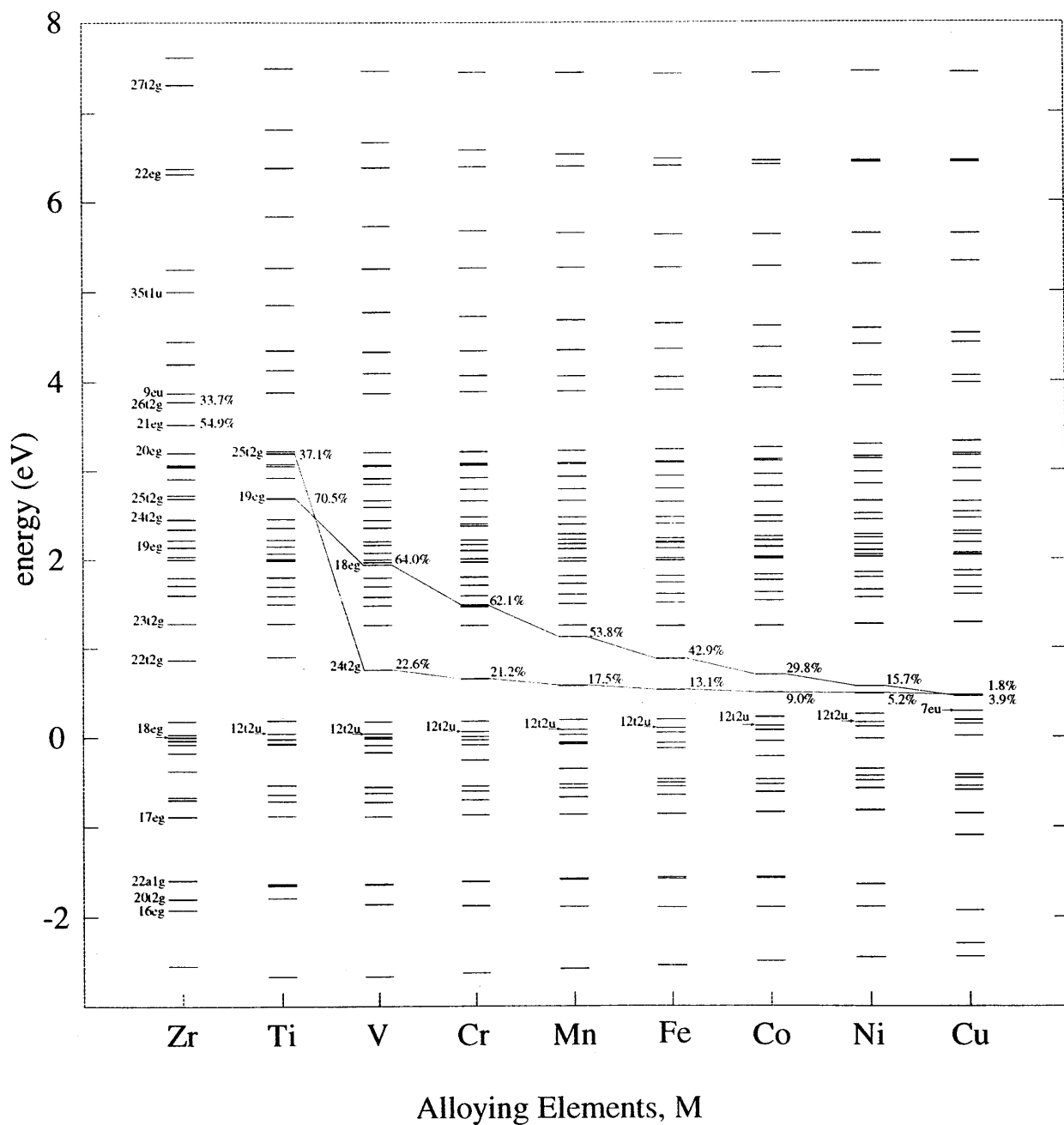
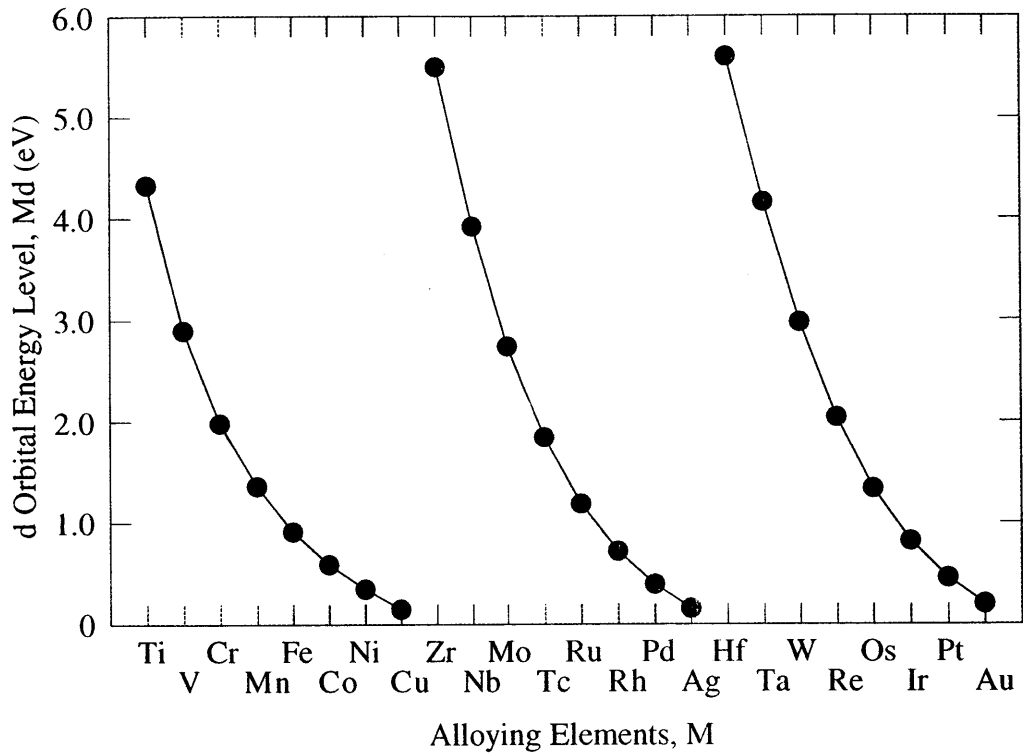


図3 種々の3d遷移金属合金元素を含む β -Zrのエネルギーレベル構造

表1 各エネルギーレベルにおける合金元素Mのd成分の割合(%)

	Zr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
22 e _g	19.6								
21 e _g	54.9	7.0	3.6	2.3	1.5	1.1	0.8	0.6	0.3
20 e _g	0.9	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19 e _g	0.1	70.5	4.5	0.4	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0
18 e _g		0.6	64.0	62.1	53.8	42.9	29.8	15.7	3.9
27 t _{2g}	12.1								
26 t _{2g}	33.7	7.7	5.0	3.6	2.7	2.1	1.6	1.2	0.8
25 t _{2g}	0.7	37.1	15.4	3.4	1.3	0.6	0.4	0.2	0.1
24 t _{2g}	0	3.1	14.7	5.2	0.7	0.3	0.2	0.1	0.1
23 t _{2g}	0.9	0.1	0.5	13.8	14.3	10.6	7.6	4.9	2.2
22 t _{2g}	12.6	1.6	1.1	0.8	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1
21 t _{2g}		20.0	22.6	21.2	17.5	13.1	9.0	5.2	1.8

(a)



(b)

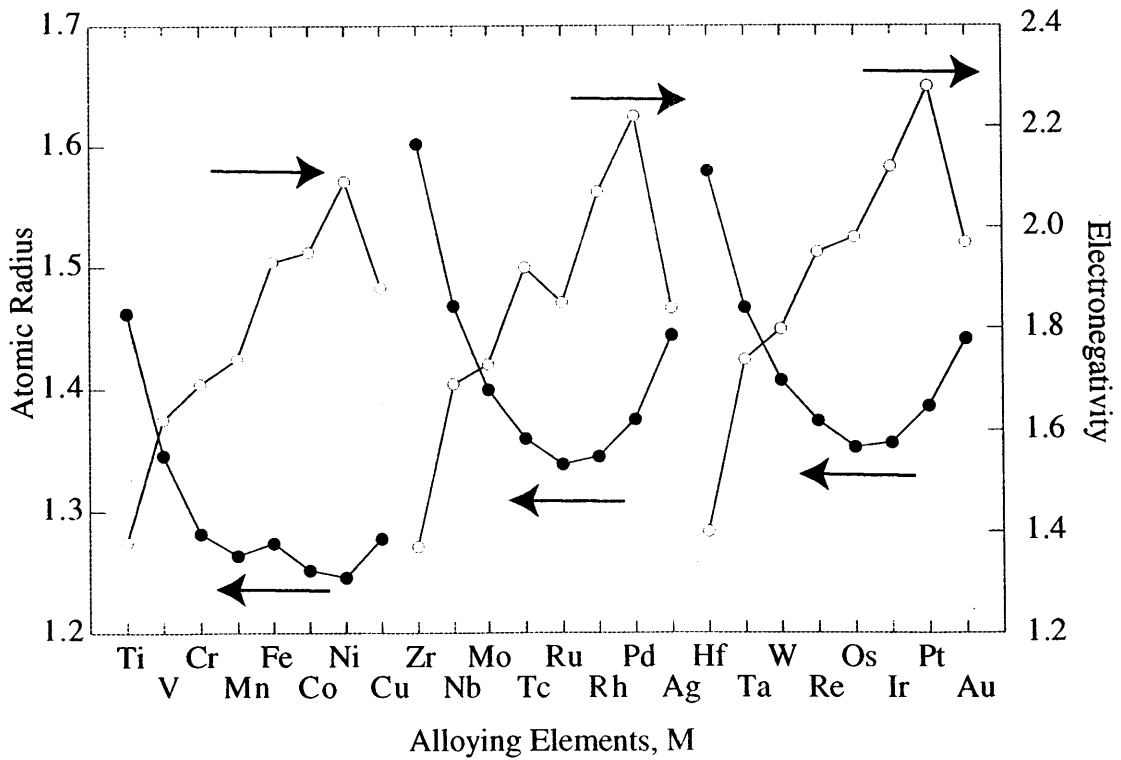
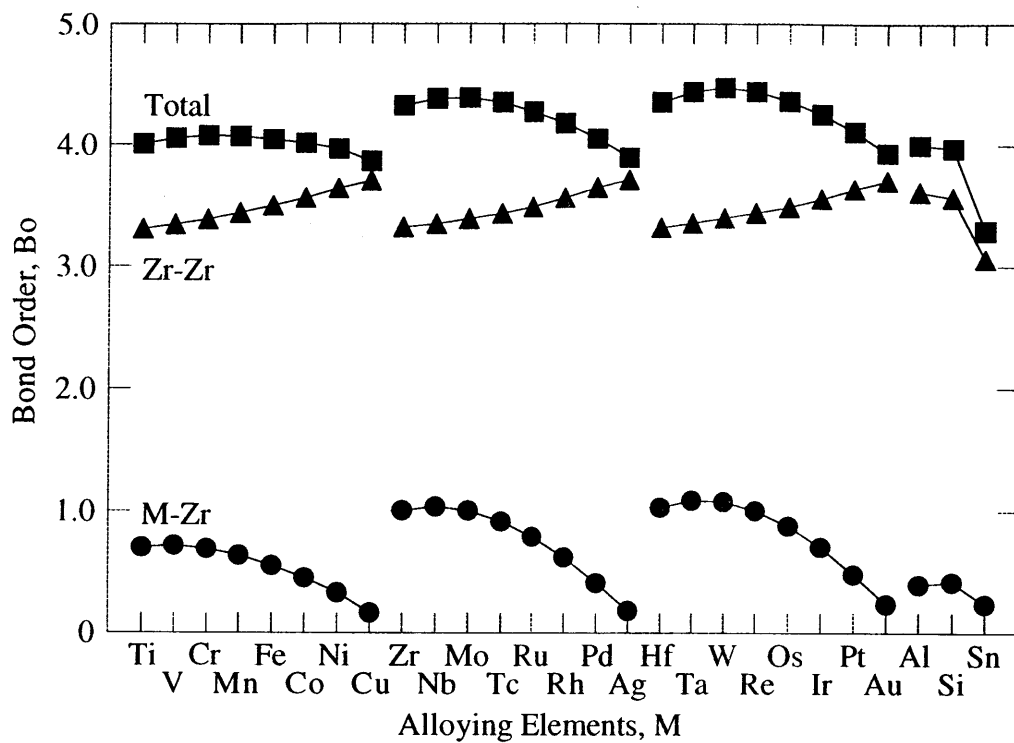


図4 (a)合金元素のMd値と(b)原子半径と電気陰性度

(a)



(b)

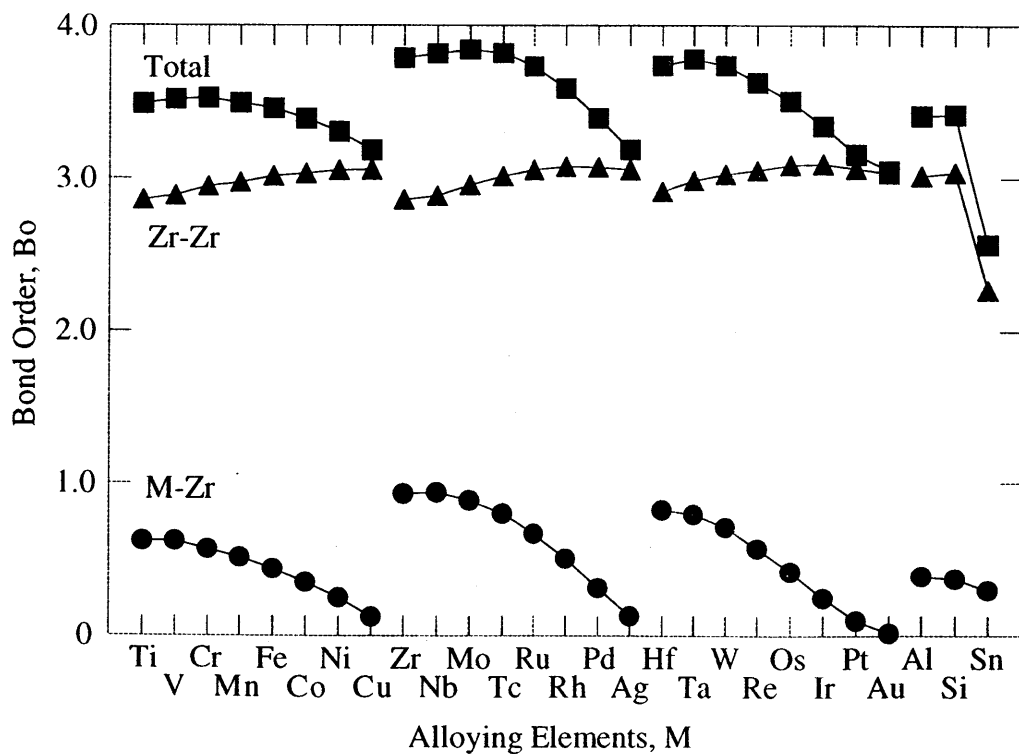


図5 原子間の結合次数、(a) β -Zrと(b) α -Zr

表2 結合次数,Boとd軌道エネルギーレベル,Md値

β -Zr	M	Bo	Md (eV)	α -Zr	Bo	
3d	Ti	4.01	4.32		3.48	
	V	4.06	2.90		3.51	
	Cr	4.07	1.99		3.52	
	Mn	4.07	1.36		3.49	
	Fe	4.05	0.91		3.45	
	Co	4.01	0.59		3.38	
	Ni	3.96	0.34		3.30	
	Cu	3.87	0.14		3.18	
4d	Zr	4.33	5.50		3.79	
	Nb	4.38	3.93		3.82	
	Mo	4.39	2.74		3.84	
	Tc	4.35	1.84		3.82	
	Ru	4.27	1.18		3.73	
	Rh	4.18	0.71		3.58	
	Pd	4.05	0.39		3.39	
	Ag	3.89	0.16		3.18	
5d	Hf	4.35	5.60		3.74	
	Ta	4.44	4.16		3.78	
	W	4.47	2.97		3.74	
	Re	4.44	2.04		3.62	
	Os	4.36	1.33		3.50	
	Ir	4.26	0.82		3.34	
	Pt	4.11	0.45		3.16	
	Au	3.93	0.20		3.05	
		Al	4.00			3.41
		Si	3.98			3.41
	Sn	3.30				

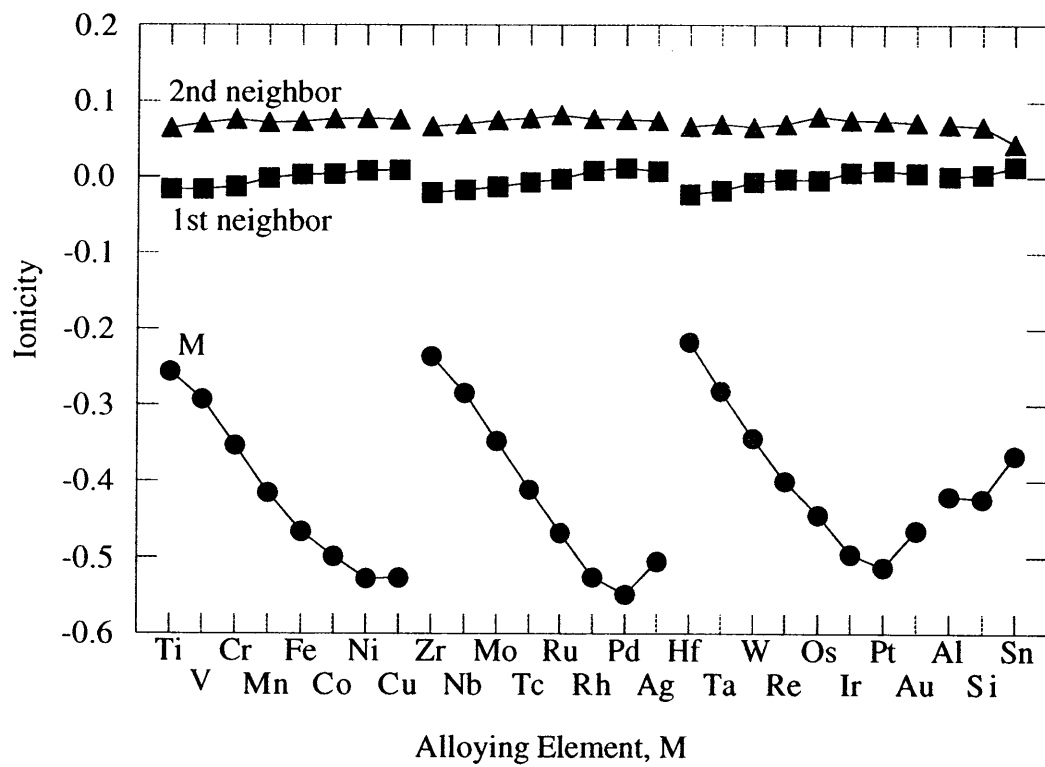


図6 β -Zrのクラスターの中の合金元素のイオン価

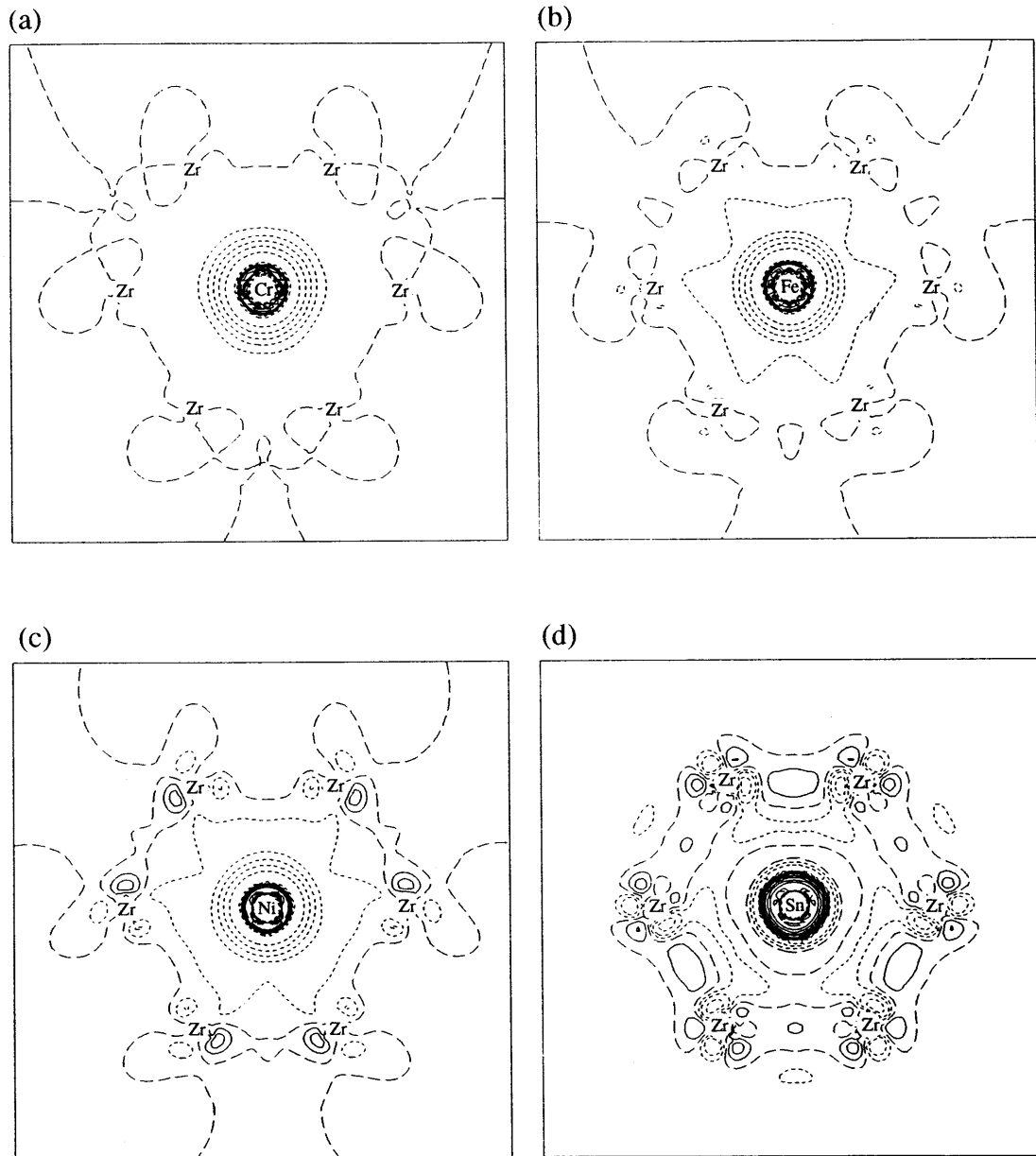
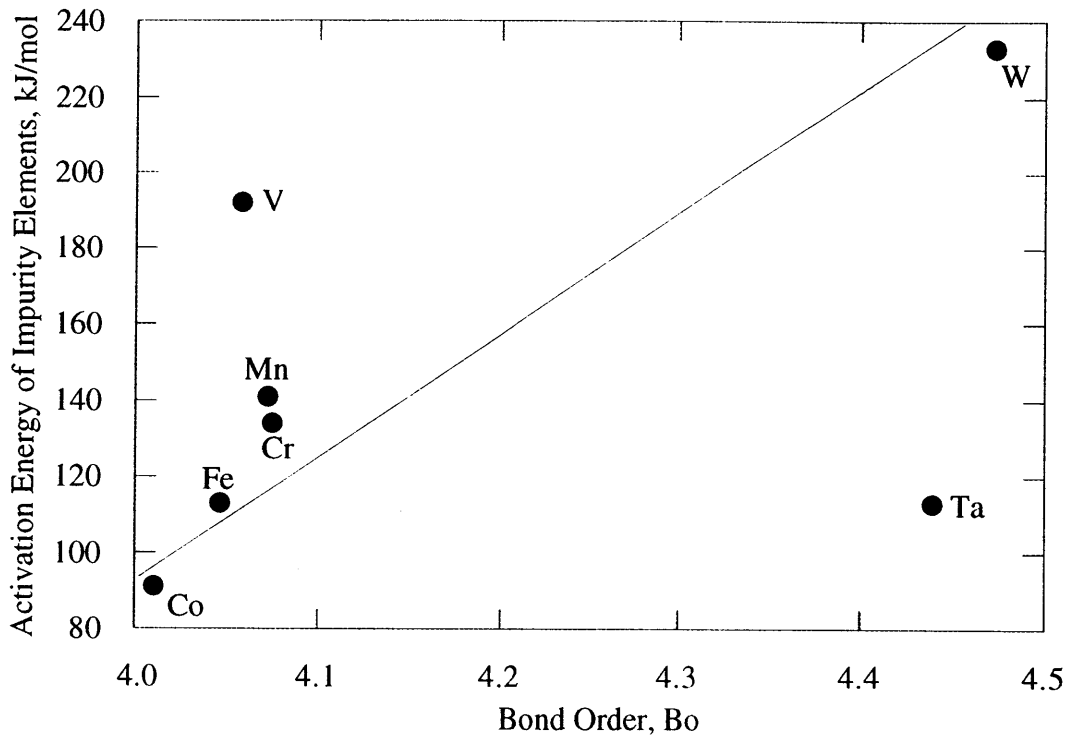


図7 α -Zrの(0001)面での差電子密度
 (a)M=Cr、(b)M=Fe、(c)M=Ni、(d)M-Sn

(a)



(b)

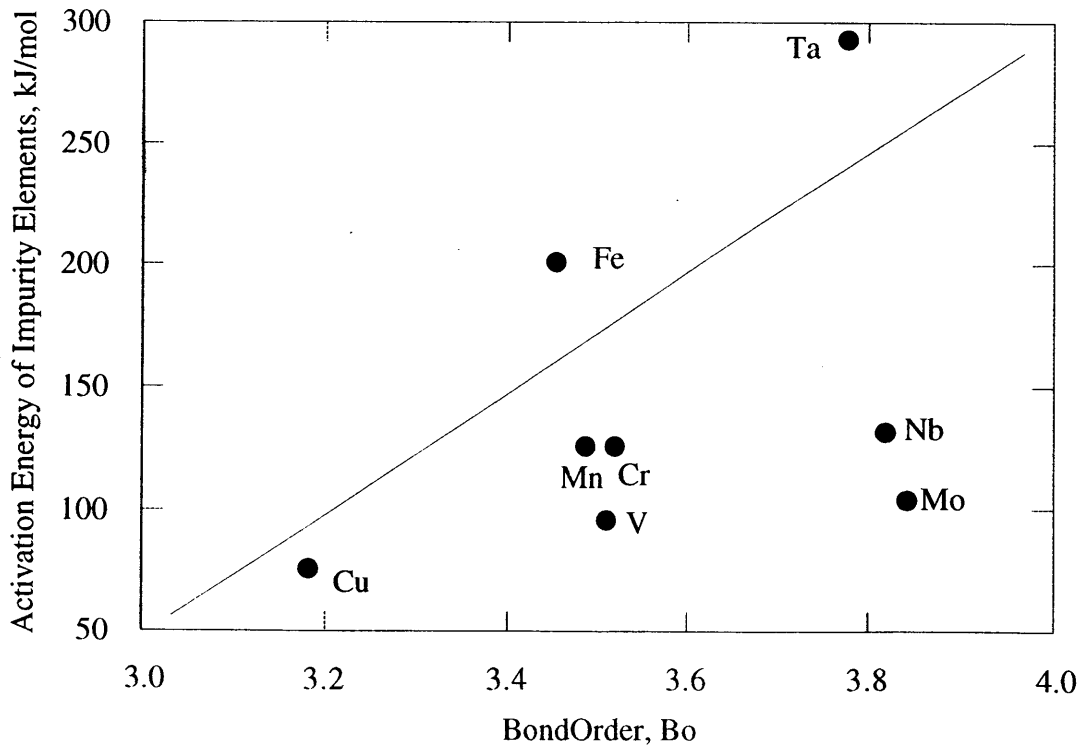


図8 不純物の活性化エネルギーと結合次数との関係
(a) β -Zrと(b) α -Zr

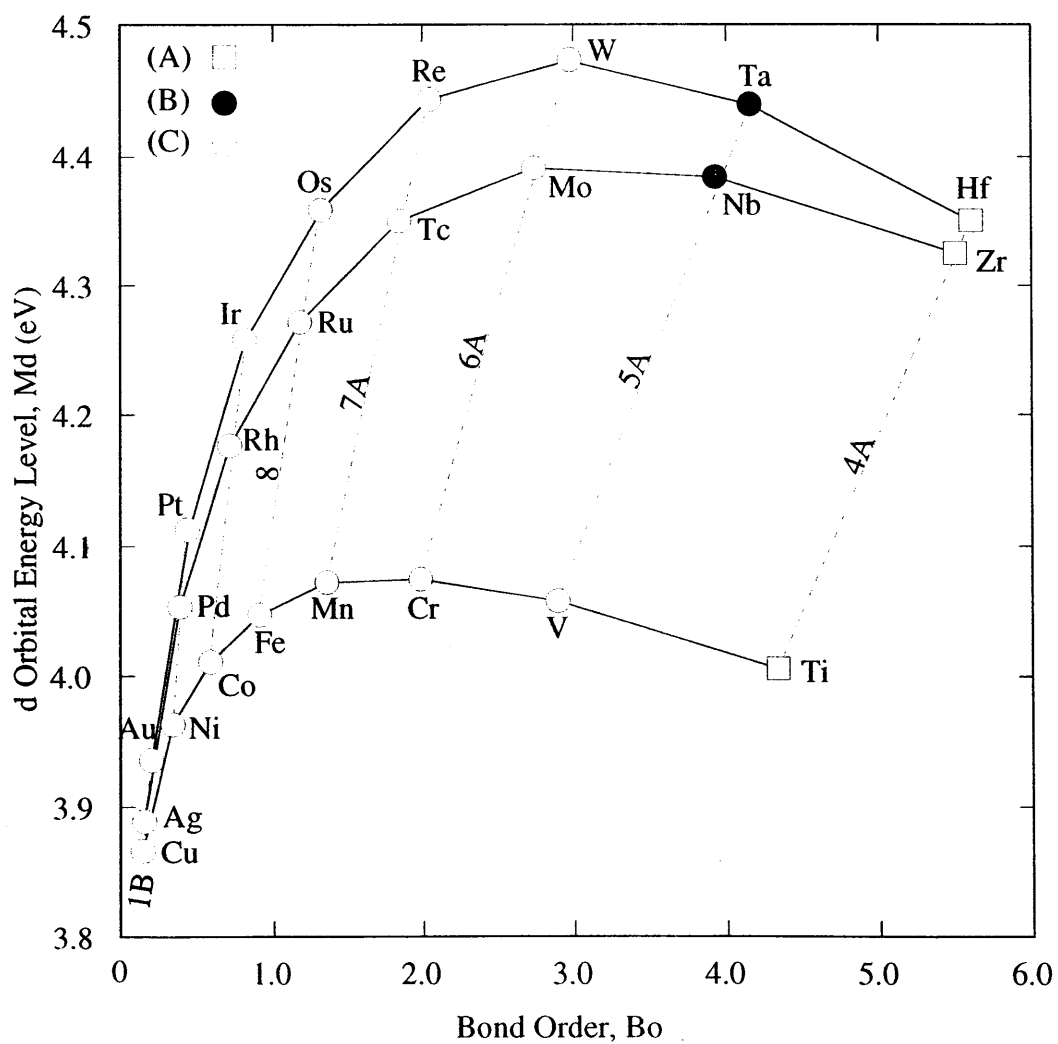
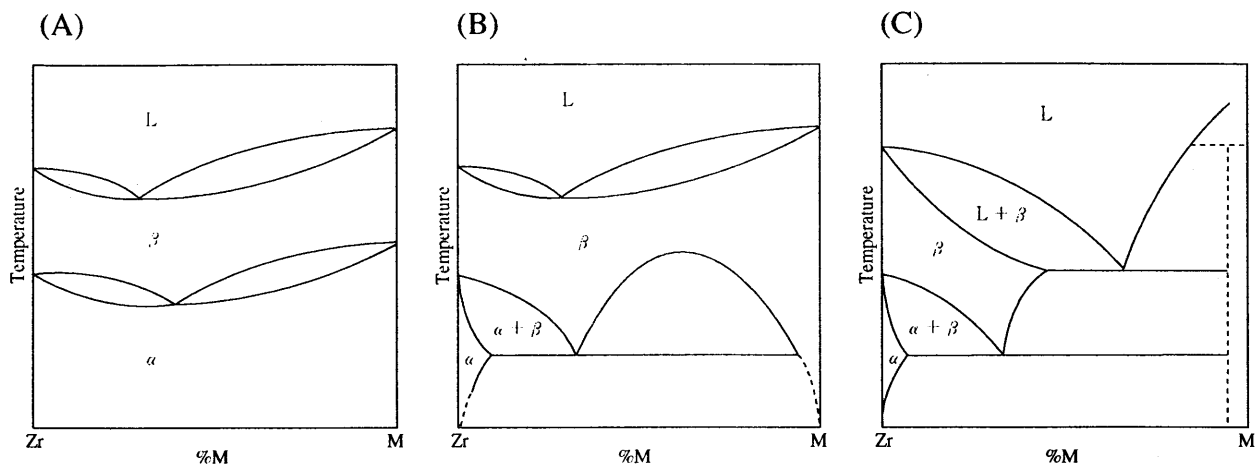
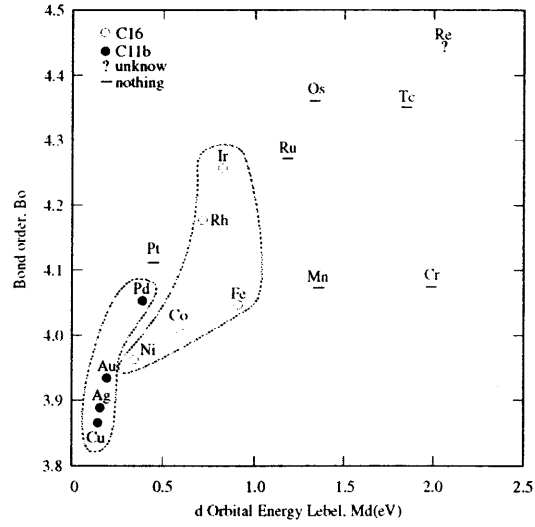
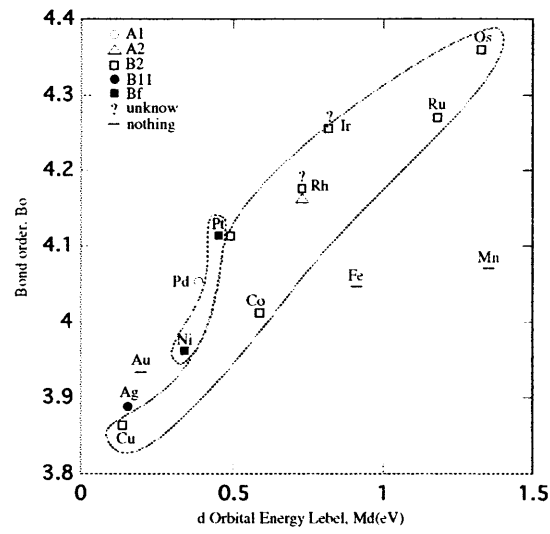


図9 Bo-Md図による状態図の分類と周期表との関係

(a)



(b)



(c)

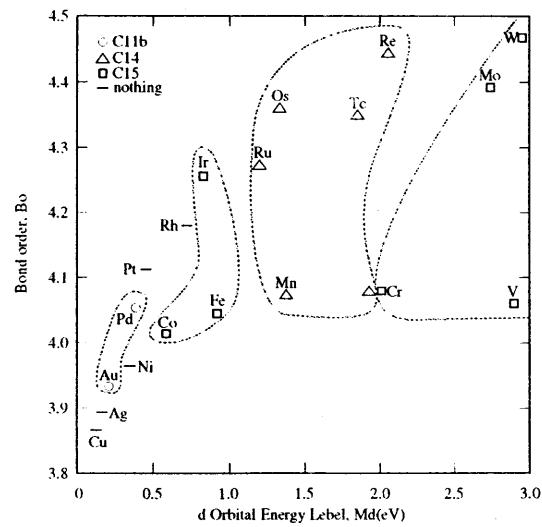


図 10 Bo-Md図による化合物の結晶構造の整理
(a)Zr₂M、(b)ZrM、(c)ZrM₂

1.1. ジルコニウム合金の腐食におよぼす合金元素の影響と表面酸化皮膜のX線光電子分光分析

1. 緒言

発電用原子炉の心臓部である動力炉には種々のタイプのものであるが、わが国における主流は軽水炉であり、加圧水型軽水炉（P.W.R.）と沸騰水型軽水炉（B.W.R.）の2種類の軽水炉が現在、運用されている。そして、その炉心部分にはZrにSn、Fe、Cr、Niを加えたジルカロイ合金が使用されている。

近年、軽水炉において、発電の高効率化のために燃料の高燃焼度化・長寿命化が要請されている。長期間の使用では燃料被覆管であるジルカロイ合金の耐食性、P.W.R.環境下では均一腐食の進行、B.W.R.環境下では局部腐食（いわゆるノジュラー腐食）の発生が燃料寿命を左右する可能性がある。そのため、ジルコニウム合金の耐食性改善が重要な研究課題の1つとなっている。

これまでに、ジルコニウム合金の腐食に関する研究は数多くなされている。例えば、ジルコニウム合金の腐食特性は作製過程の熱履歴に大きく影響されることが分かっている。B.W.R.環境下で使用されているジルカロイ-2合金では、 β 相または $\alpha + \beta$ 相の温度域から急冷すると合金元素が固溶状態を維持するためか、あるいは微細な析出物を形成するために、耐ノジュラー腐食特性は向上するといわれている⁽¹⁾。一方、P.W.R.環境下で使用されているジルカロイ-4合金は燃料被覆素管の中間焼鈍温度が高いほど析出粒子が大きくなるため、腐食速度は小さくなるといわれている⁽²⁾。また、腐食特性は合金元素にも影響される。ジルカロイ合金の開発過程において、Snは不純物であるNの影響を抑制するために添加された経緯がある。近年、ジルコニウム中のN含有量は抑えられており、均一腐食に対するSnの最適量は規格より少なめであることが報告されている⁽³⁾。ノジュラー腐食についてもSnは多いと有害とされている⁽⁴⁾が、他の元素との複合効果があり、Zrへの単独添加では逆の結果も報告されている⁽⁵⁾。また、Fe、Cr、Niは耐ノジュラー腐食性を改善する。これらの添加効果はジルカロイ-2のみならず、Zrへの単独添加でも効果が現れる⁽⁶⁾。一方、均一腐食に及ぼすFe、Cr、Niの効果は若干異なっている。これらの元素をジルカロイ合金へ規格以上に添加するとNiは有効であり、Zrへ単独添加した場合、Crは劣化させる傾向にあった⁽⁷⁾。この他、冷却水の純度⁽⁸⁾や照射効果などの環境効果についても研究されている。

しかしながら、いずれの研究もジルカロイ合金が基になっている。今後、これを凌駕する耐食性を有する合金を開発するためには、ジルカロイ合金が基ではない、新しいジルコニウム合金を検討する必要があると思われる。そのためには、ジルコニウム合金の耐食性に及ぼす合金元素の影響を明確にしておく必要がある。そこで本研究では、Zr-M二成分系合金を用いて合金元素の効果を検討した。さらに、X線光電子分光分析法を用いて、ジルコニウム合金の表面に生成するジルコニア（ ZrO_2 ）の化学分析と電子状態の分析を行った。さらに、腐食のメカニズムをジルコニアの分子軌道計算をもとに考察する。

2. 実験方法

2.1 試料

本実験では、試料としてZr-M二成分系合金を用いた。ここで、合金元素Mは3d遷移金属（Ti、V、

Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu)、4d 遷移金属 (Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag)、5d 遷移金属 (Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt)、非遷移金属 (Al、Si、Sn) である。そして、合金元素 M の添加量は一律 3.0mol% とした。これは平衡状態図より溶体化熱処理温度、1273K において、 β -Zr 中に固溶すると推定される添加量である。ただし、W と Si は溶体化熱処理温度において 1.0mol% も固溶しないが、比較のために同様に 3.0mol% 添加した。また、比較材としてはジルカロイ-2 (Zr-1.5%Sn-0.12%Fe-0.1%Cr-0.05%Ni [mass%]) を用いた。

試料の溶解は非消耗電極アーク溶解炉を用いて高純度アルゴン雰囲気中にて行った。その際、試料の偏析を防ぐために、ボタンインゴットの反転・再溶解を 5 回行った。溶製後、1273K で 86.4ks (24 時間) の均質化処理を施したのち、熱間圧延を行った。熱間圧延後の板材を腐食試験片形状 (13x18x1 [mm]) に加工し、1273K、1.8ks の溶体化処理を施した後に水焼き入れを行った。その後、試料をエメリー紙で #1200 まで全面研磨し、腐食試験に供した。

2. 2 腐食試験

本研究では、炉外腐食試験装置であるオートクレーブ腐食試験装置を用いて、試料を 673K、10.3MPa の高温高圧水蒸気中に 259.2ks (72 時間) 保持した。そして、腐食試験前後の重量測定から求めた単位体積当たりの腐食増量により、耐食性を評価した。さらに、腐食試験後の試験片の外観観察も併せて行った。

2. 3 X 線光電子分光分析

X 線光電子分光 (XPS) の測定はアルバックファイ・モデル 5500 を用いて行った。単色化した Al の $K \alpha_{1,2}$ 線を励起光として使用した。そのエネルギーは 1486.5eV である。ジルコニウムの酸化物であるジルコニア (ZrO_2) は絶縁物であるため、光電子の放出によって帯電が起こり、分解能が低下する。これを防ぐため、試料近くに熱電子放出源を置き、放出される熱電子によって帯電を中和させる方法をとった。光電子シグナルは、constant pass energy mode (分解能約 0.4eV) を使って計測した。結合エネルギーの零点の補正は、Pd のフェルミ端を使って行った。なお、測定中の装置の真空度は、 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ Pa であった。本研究では、試料表面をアルゴンスパッタすることにより深さ方向の情報も得た。

3. 実験結果

3. 1 オートクレーブ腐食試験

表 1 に Zr-3mol%M 2 成分系合金の腐食増量をまとめた。また、図 1 に合金元素による腐食増量の変化を示す。Zr-3.0mol%M 二成分系合金と同じ工程で作製したジルカロイ-2 および純 Zr の結果も併せて示す。

純 Zr の腐食増量は約 700mg/dm² であった。Zr に合金元素 M を添加すると、腐食増量は大きく変化し、耐食性に及ぼす合金元素の効果が顕著に現れた。例えば、3d 遷移金属の Ti を添加した合金では著しく腐食が進行し、試料の一部が脱落していた。また、V、Mn を添加した合金は著しく腐食が進行し、

試験片の表面に多量に剥離、割れ等が観察され、もはや腐食試験前の試験片形状を留めていなかった。さらに、5d 遷移金属の Ta、非遷移金属の Al を添加した合金では、腐食後、サンプルホルダーに試料が存在しなかった。おそらく、著しく腐食が進行し、酸化皮膜の剥離、割れ等によってサンプルホルダーより試験片が脱落したものと思われる。そのため、これらの試料については、正確な腐食増量を求めることはできなかった。

これら以外の元素を添加した合金は、純 Zr と同等か、あるいはそれ以上の耐食性を有することがわかった。ただし、3d 遷移金属の Cr を添加した合金は、後述する XPS 分析を行う際に表面酸化皮膜の剥離が観察された。この剥離が腐食試験後の重量測定前、あるいは測定後に起こったかどうかは定かでない。4d 遷移金属の Ag を添加した合金では表面酸化皮膜のごく一部が剥離していた。また、非遷移金属の Si を添加した合金の腐食増量は、腐食試験後の試験片と表面の剥離物との重量測定から求めた値である。このため、これらの合金の腐食増量は正確な腐食増量であるかどうかはわからないが、参考データとして記載している。

3d 遷移金属の Fe、Co、Ni、4d 遷移金属の Rh、Pd、5d 遷移金属の W は純 Zr の耐食性を大きく改善した。この中でも、Co、Fe、W を添加した合金はジルカローイ 2 と同等、もしくはそれ以上の耐食性を示した。

3. 2 腐食試験後の外観観察

図 2 に腐食試験後の試験片の外観写真を示す。また、表 2 にその外観の特徴を元素の周期表の順番にまとめた。純 Zr は試験後に白色に変色した。また、Zr と同族である Ti と Hf を添加した合金も白っぽくなった。Ta と Al を添加した合金は上述の通り、試験片の跡形がなかったため、図中の粉末とは、腐食試験後の水中に残っていた残存のことである。また、4d 遷移金属の Mo、Ru、5d 遷移金属の Re、Ir、Pt を添加した合金の酸化皮膜は、斑模様になっており、その粒径はすべて 0.5~1.0mm 程度である。Pd を添加した合金では、黒色の酸化皮膜であるが、粒界が明確に識別できる。純 Zr の耐食性を著しく改善した Fe、Co、Ni、Rh、Pd、W を添加した合金の表面は黒色、あるいは暗灰色で、均一な酸化皮膜を形成していた。

3. 3 XPS スペクトル

前述の通り、腐食試験後の試験片の外観は合金元素により様々に変化していた。このことは、明らかに合金元素が腐食皮膜であるジルコニア (ZrO_2) の生成に影響を与えているためである。そこで本研究では、腐食試験後の試料の表面酸化皮膜を X 線光電子分光法によって調べた。表 3 に X 線光電子分光分析を行った試料の腐食増量と外観の特徴を示す。XPS 測定に用いた試料は、純 Zr、耐食性の悪かった試料として Ti、V 含有合金、ならびに耐食性の良かった試料として Cr、Fe、Co、W、含有合金である。ただし、前述の通り、Cr 含有合金は酸化膜の剥離が見られた。

(a) 広いエネルギー域にわたる XPS スペクトル

図 3 に腐食試験後の試料表面の XPS スペクトルの一例を示す。(a) は純 Zr、(b) は Zr-3mol%Fe 合

金の結果である。得られるスペクトルには、Zr、O、合金元素MならびにCに対応したピークのみであると当初考えていたが、実際には両試料とも、これら以外のピークも観察された。例えば、図3 (a) に示す純Zrの場合にはZr、O、C以外にSnに対応したピークが見られた。また、(b) に示すZr-3mol%Fe合金においても、Sn、Mn、Mo、Cuに対応したピークが見られた。さらに、このようなピークは他の試料においても見られた。しかし試料表面をアルゴンスパッタにより清浄すると、これらの不純物金属元素に対応したピークの強さは減少する傾向にあった。このことから、これら金属元素は酸化皮膜の最表面近傍にのみ、存在していることがわかる。これらの金属元素は、試料作製工程において母金属中に添加した元素ではないので、おそらく腐食試験中に付着したものと考えられる。

(b) Zr-3d および O-1s スペクトル

図4にZr-3dとO-1sスペクトルを示す。(a)は純Zr、(b)はZr-3mol%Ti合金、(c)はZr-3mol%Fe合金の結果である。

通常、Zr-3dに対応したスペクトルは結合エネルギーが173~193eVの間に2つのピークが現れる。Zrが金属の状態である場合、結合エネルギーが178.8eVと181.1eVのところ、それぞれ $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ に対応したピークが得られる。しかしながら図4 (a)にあるように、本結果では、約182.2eVと184.7eV付近にピークが存在している。この値は、酸化物であるZrO₂中のZrの結合エネルギーとよく一致している。これに対応して、ZrO₂中のO-2pに対応したピークが530eV付近に現れている。また、試料表面をアルゴンイオンにより厚さ1nm程度スパッタして、スペクトルを測定した。しかしながら、スパッタ前後によるスペクトルの変化はほとんど見られなかった。さらに(b)、(c)に示すように他の試料でも、同様な結果であった。

(c) フェルミレベル近傍のスペクトル

図5にフェルミレベル(E_f)近傍のスペクトルを示す。(a)は純Zr、(b)はZr-3.0mol%Ti合金、(c)はZr-3mol%V合金、(d)はZr-3.0mol%Fe合金、(e)はZr-3mol%Co合金、(f)はZr-3mol%W合金の結果である。図5 (a)に示すように、ZrO₂のフェルミレベルは結合エネルギー、 ϵ_B が零のところにある。ZrO₂は絶縁体であるため、結合エネルギー、 ϵ_B が零のところでは光電子は零である。スペクトルを見ると、 ϵ_B が0~35eVの範囲に3つのピークが現れている。30eV近傍のピークはZr-4pバンド、20eV近傍のピークはO-2sバンド、そして5eV近傍のピークはO-2pバンドにそれぞれ関係している。すなわち、これらのエネルギーバンドにあった電子が励起されて光電子として放出されたわけである。それぞれのエネルギー値は森永⁽⁹⁾らによる分子軌道計算の結果とよく一致している。また、試料表面をアルゴンイオンにより数nm程度スパッタして、現れた新生面のスペクトルを測定した。しかしながら、図に示すように、それはスパッタ前のスペクトルとほとんど変化がなかった。さらに図5 (b)に示すTi含有合金や(c)に示すZr-3mol%V合金も、(a)の純Zrのスペクトルとほぼ同じであった。

しかしながら、Zr-3.0mol%Fe合金では、最表面において上記の3つのピーク以外に結合エネルギーが約25eV近傍に小さなピークが見られる。この25eV付近のピークは(e)に示すZr-3mol%Co合金でも見られた。このピークはスパッタ後に消失する。しかしながら、このピークが何に由来するか不明

である。さらにスパッタ後、 $\epsilon_B=0$ のところ、すなわちフェルミレベル (E_f) で光電子が零でなくなっている。つまり、 E_f でも O-2p バンドの上端に電子の状態密度があり、これは ZrO_2 がもはや絶縁体ではないことを示唆している。このような結果は、図 5 (e)、(f) に示すように、Zr-3.0mol%Co 合金や Zr-3.0mol%W 合金などの耐食性に優れている合金のみで得られている。一方、Ti や V を含む耐食性の劣っている合金ではこのようなことは起こっていない (図 5 (b)、(c) 参照)。

(d) 合金元素の 2p スペクトル

図 6 に酸化皮膜中に含まれる合金元素 M の 2p スペクトルを示す。(a) は Zr-3.0mol%Ti、(b) は Zr-3.0mol%Fe の結果である。図 6 に示すように、母金属中に添加した合金元素は酸化皮膜中に存在していることがわかる。(a) に示すように、Zr-3mol%Ti 合金では、最表面では 464.5eV と 459.0eV 付近の 2 箇所ピークが存在している。通常、Ti-2p スペクトルは $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ に対応した 2 本のピークが現れる。そして Ti が金属の状態である場合には $2p_{3/2}$ は約 454eV、TiO の状態である場合には約 455eV、 TiO_2 の状態である場合には 459eV 付近に現れる。このことより、最表面では、Ti は TiO_2 の状態で存在していると考えられる。さらに、アルゴンイオンにより表面を数 nm スパッタしてもスペクトル形状にほとんど変化がみられなかった。また、(b) に示すように、Zr-3mol%Fe 合金では、最表面では結合エネルギーが約 725.5eV、716.0eV、711.5eV 付近の 3 箇所ピークが存在している。通常、Fe 単体の Fe-2p スペクトルは $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ に対応した 2 本のピークが現れる。Fe が Fe_2O_3 の状態であるとき、Fe の $2p_{1/2}$ は 724.5eV、 $2p_{3/2}$ は 711.0eV にピークが現れることから、得られた 3 つのピークのうち、2 つは Fe_2O_3 に対応したピークであると考えられる。しかしながら、716eV 付近のピークが何に起因しているかは定かでない。さらに、表面をスパッタしたところ、この 716.0eV 付近のピークは弱くなっているが依然残っている。これは、Fe が Fe_2O_3 以外の状態でも皮膜中に存在していることを示唆しているかもしれない。

3. 4 ジルコニア皮膜中の溶質原子の濃度分布

図 7 にジルコニア皮膜中の溶質原子の濃度分布を示す。ただし、各図において、A 面はスパッタ前、B 面はスパッタ後の結果を示す。また、V と Cr を含む合金では、酸化皮膜は層状構造をもっている。上の層の一部が剥がれたので、剥がれた面と残った面の両方の分析を行った。ここでは、図に示すように残った面のスパッタ前後を C 面、D 面を呼ぶことにする。また、斜線部は母材を表す。また最表面には炭素が多量に検出されたが、これは表面の汚れと考えられるので溶質濃度は炭素濃度を零と仮定して求めた。Zr-Ti 合金中には、前述のように不純物の Sn があり、A 面での不純物 Sn の濃度は 0.2% であり、B 面の 0.1% に比べて若干高い。また、Ti 濃度については、A 面、B 面ではそれぞれ 0.8% であり、母金属中への添加量である 3% よりかなり低い。

Zr-V 合金でも、Sn 濃度は表面では 0.3% と高いが内側に行くにつれて低くなることがわかる。このように Sn はジルコニア皮膜表面に局在している。一方、V 濃度も A 表面では 2.3% と比較的高いが、内側では 1.0~1.1% とかなり低い。しかしながら依然として、3% の平均組成に比べればジルコニア皮膜中の V 濃度は低い。

一方、CrとFeを含む合金の酸化皮膜中には、当初予想しなかった元素が多く入っていた。すなわち、両合金ともSn、Cu、Mn、Moが多量に含まれていた。特にそれらは、最表面のA面で高い濃度を示している半面、スパッタ後の3nm下のB面では急減している。これらの不純物元素がいつ入ったは不明であるが、腐食試験中に混入した可能性が高い。一方、もともと合金元素として添加されたCrの濃度はB面でかえって増加している。この傾向はZr-Fe合金についても同じである。実際、A面のFe濃度は2.2%と低い、B面では5.0%と平均組成以上になっている。このようにZr-Fe合金ではTiおよびV含有合金とは異なり、ZrO₂皮膜中にFeがかなり濃縮している。この点に関して言えば、CrはTi、VとFeの中間の傾向を示しているように思える。

4. 考察

4. 1 オートクレーブ腐食試験に及ぼす合金元素の効果

Zrとその合金の腐食過程において、表面にZrO₂の皮膜ができるため、重量増加となる。これまでの研究から、腐食の初期にZrO₂を形成するときの腐食速度は時間とともに減少するが、ZrO₂がある程度の厚さになると腐食速度が増大し、皮膜の厚さが増加することがわかっている。この腐食速度の遷移はbreakawayと呼ばれ、ZrO₂の厚さがある臨界値になると剥離が起こるためとされている。

試験後の純Zrの試験片は白色に変色したが、剥離は起こっていなかった。一方、腐食増量の大きかったTi、V、Mn、Ta、AlとSiを添加した合金では表面の酸化皮膜が剥離、あるいは原型を留めていないほど著しく腐食した。これらの元素はいずれもZrのbreakawayを促進する元素であると考えられる。

これらの元素は、非常に安定な酸化物（例えば、Ti:TiO₂、Al:Al₂O₃）を形成する。このような元素を含む合金を腐食させたとき、試料表面にはZrO₂以外にも酸化物を形成することが考えられる。このように、複数の酸化物が同時に成長すると、酸化物による成長速度の違い、格子定数の違いなどが原因で緻密な酸化皮膜の形成は困難であることが予想される。その結果、皮膜の剥離、つまりbreakaway現象を促進すると考えられる。また、Crを添加した合金の腐食増量はそれほど大きくないが、前述のように酸化皮膜の一部が剥離していた。Crも安定な酸化物を形成する元素であることから、一部、breakaway現象を起こしているのかもしれない。

一方、Fe、Co、Ni、Rh、Pd、Wを含む合金は純Zrの耐食性を著しく改善し、腐食試験後の試験片表面には黒色の均一な酸化皮膜を形成していた。このことから、これらの元素は純Zrの耐食性を大きく改善するとともに、breakaway現象を抑制する元素と考えられる。また、これらの元素はWを除き、周期表の8族に属する元素である。また、Ti、Zr、Hfの6A族の元素は酸化皮膜が白色に変色する。同族の元素間で類似した腐食特性を示すことは興味深い。

4. 2 合金の耐食性と電子状態

ジルコニアはZrO_{2-x}で表現できるように組成が金属過剰側にずれ、n型伝導を示す。一般に、n型になりやすい酸化物に構成金属より原子価の高い金属イオンをドーピングするとドナーとして作用し、伝導性が高まることはよく知られている⁽¹⁰⁾。今の場合、これは例えば、ZrO₂にV、Nb、Taなどをドー

ブしたときに対応している。図1に示してのように、確かにV、Taを添加した合金では著しく腐食が進行している。Nbは、これらほどではないにしても、やはり耐食性に劣る元素である。

これらのことをもう少し詳しく調べるために、電子構造の計算をした。ジルコニアは温度とともに、結晶構造を変える。すなわち、低温で安定である単斜晶 (monoclinic) から 1473K 付近で正方晶 (tetragonal) へ、さらに 2673K 付近で正方晶から立方晶へ同素変態する。XPS 測定に用いた試料の X 線回折を行ったところ、試料表面の酸化物は単斜晶のジルコニアであった。しかし、金属/酸化物の界面近くには、正方晶あるいは立方晶のジルコニアが存在しているという報告もある。正方晶と立方晶ジルコニアの構造の違いは、酸素イオンの位置にあり、それを除けば両者はよく似た構造である。そこで、本計算では対称の高い立方晶ジルコニアの計算を行った。立方晶ジルコニアは、 CaF_2 型構造である。合金元素 M が Zr サイトに M^{4+} の形で置換するとして、図8に示すような $(\text{MZr}_{12}\text{O}_8)^{36+}$ クラスタを用いて、DV-X α 分子軌道計算を行った。すなわち、このクラスタの中心に合金元素 M (Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu) を置き、その第一近接位置に酸素イオン、第二近接位置にジルコニウムイオンをそれぞれ配置した。

図9に、計算から得られたエネルギーレベル構造の模式図を示す。純 ZrO_2 では、O-2p バンドが電子が完全に満たされている価電子帯であり、一方、Zr-4d バンドが電子が完全に空の伝導帯である。その間のバンドギャップの大きさは、約 4.7eV である。

合金元素を添加することによって、合金元素 M の 3d 成分を主成分とする 2 つのレベル、 $19t_{2g}$ と $15e_g$ が現れる。Ti の場合、このレベルは Zr-4d バンド直下に現れる。そして、そのレベルの高さは合金元素の族番号にしたがって単調に低エネルギー側にシフトしていき、Cu にいたっては $15e_g$ レベルが O-2p バンド中に現れる結果となった。さらに、 $19t_{2g}$ の分子軌道成分をみると、合金元素の d 成分は Ti、V、Cr、Mn、Fe では約 70%~80% 程度あるが、それは Co 以降急激に低下し、Cu では 31% しかない。一方、 $15e_g$ の方はほぼ d 成分からなっている。それぞれのレベルの下に示す数字は、そのレベルに占有されている電子の数である。例えば、Ti の場合、両レベルとも電子は入っていない。これは Ti が Zr と同じ 4A 族の元素であるから当然の結果である。V になると、 $15e_g$ レベルに 1 個の電子が入り、Cr、Mn と進むにつれて、この $15e_g$ レベルの電子数が増えていき、Fe では 4 個入り、この e_g 軌道は完全に詰まる。さらに Co、Ni、Cu に進むにつれて、 $19t_{2g}$ レベルにも電子が入っていく。

V の場合、このレベルは Zr-4d バンドに近いので、V はドナーとして作用し、伝導性が高まるために、合金の腐食が著しく進んだものと考えられる。同様な傾向は Cr、Mn でも認められるが、そのレベル自体が低エネルギー側へ移動するので、ドナーとしては作用しにくくなる。先に説明したような Cr、Mn の異常な腐食は、これに起因するのかもしれない。一方、Fe、Cr、Ni では、さらに低エネルギー側へ移動するため、これらの元素はもはやドナーではない。むしろ、d 軌道に関係のあるレベルが O-2p バンド直上に現れ、かつその t_{2g} 軌道は空であるため、むしろアクセプターの的に働くのかもしれない。アクセプターとして働くときに生まれる p 型伝導のキャリアーと非化学両論組成の ZrO_{2-x} 内にもともとあった n 型の伝導キャリアーが相殺して、有効なキャリアー濃度が減少し、結果として皮膜の伝導性が低下するため、Fe、Co、Ni 添加合金の耐食性が向上したのかもしれない。あるいは後述する電荷補償が起こっているのかもしれない。いずれにしても、Fe、Co、Ni などを添加すると O-2p バ

ンド直上に電子の占有状態が現れる。このことは、図5のXPS実験で観察した通りである。

このように、3d遷移金属の中では、ドナー元素であるVを含む合金で最も腐食が進行し、周期表の右端にあるFe、Co、Niを含む合金で良好な耐食性を示すことは、定性的にはエネルギーレベル構造から理解できる。このような電子論のアプローチは、高温高圧水蒸気環境下における耐食性の低下は酸化皮膜の電子伝導と正の相関があり、腐食反応の律速因子は皮膜の電子伝導性であるという稲垣らの考え方と一致している。ただし、先に述べたbreakawayの機構も、腐食後期では重要であることは言うまでもない。

4.3 XPS スペクトル

図5に示したように、結合エネルギーが5~6eVのところに、O-2pバンドに由来するピークが得られた。稲垣らは、光電分極法を用いてオートクレーブ腐食後のZr-SnおよびZr-Sn-X (X=Fe、Cr、Ni)合金の表面酸化皮膜の光電流を測定した。その結果、光電流は入射光のエネルギーが5~6eVのときに最大値を示すとしている。この結果は、本実験結果とよく一致している。しかしながら、これはO-2p電子が励起されたことによるものであり、稲垣ら⁽¹¹⁾が考えているような、酸素空孔にトラップされたエネルギー準位の高い電子の励起によるものではない。

表面酸化物の組成は、その酸素イオン濃度が化学両論組成のときより低くなり、 ZrO_{2-x} となる。このような場合、酸素イオンの拡散は酸素イオン空孔によって生じ、これが酸化反応を律速するとも言われている。実際、例えば図7 (b)に示すように、表面酸化皮膜内の酸素イオン濃度は ZrO_2 内部では、B面の66.1%と化学両論組成の66.7%よりも若干低くなっており、酸素イオン空孔が存在することが本研究からも予想される。

これを電子論の立場から考えれば、図10に模式的に示すように理解できるかもしれない。(a)は純 ZrO_2 の場合であり、前述の通り、約4.7eVのバンドギャップをもつ絶縁体である。これに対して、皮膜中に酸素イオン空孔がある ZrO_{2-x} の場合には、(b)に示すようにZr-4dバンドの直下に酸素イオン空孔による欠陥レベルが生じる。このレベルは主にZr-4d成分からなっている。このレベルには電子が占有されており、ドナーレベルとして作用すると考えられる。そのため、 ZrO_{2-x} はn型伝導体になり、皮膜の伝導性が増すため、腐食が進行しやすくなると言える。さらに(c)に示すように、 ZrO_{2-x} の中にVなどのドナードーパントがあると、一層n型の伝導性が増すため、図1のような結果になったものと考えられる。一方、Fe、Co、Niなどの合金元素を含む場合では、合金元素に関係するレベルがO-2pバンド直上に現れるが、これはまだ電子の詰めうる余地のあるレベルである。そのため、高いエネルギー位置にある酸素イオン空孔レベルからこのレベルへの電荷補償が起こる。このように、合金元素に関係したレベルがアクセプター的に働くため、伝導に寄与する有効キャリアー数が減少し、皮膜の伝導性が低下し、耐食性が向上したものと考えられる。

本研究において、 ZrO_2 皮膜中には母材の溶質原子が実際に溶け込んでいることが確認できた。また、その含有量も合金元素の種類によって異なることもわかった。表面から内部へ向かって濃度勾配があることも確認できた。

5. 結言

本研究では、Zr-M2成分系合金を用いて腐食に及ぼす合金元素の影響を系統的に調べた。その結果、Zr合金の耐食性に及ぼす合金元素の効果を明確にした。そして、腐食試験後の酸化皮膜をXPSにより分析した結果、酸化皮膜内部に実際に合金元素が存在していることがわかった。さらに、合金元素の分布は均一でなく、深さ方向に対して濃度勾配を持つこともわかった。また、合金元素の皮膜中の濃度は、合金元素の種類によって異なることもわかった。このように母材のジルコニウム中の合金元素を変えれば、酸化皮膜自体も変化し、その生成の難易さも変わる。

耐食性に優れていたFe、Co、W含有合金において、表面を数nmスパッタすることによって、O-2pバンドの上端に電子の状態密度がすることがXPS実験からわかった。これに対して耐食性の劣っているTi、V含有合金ではこのような結果は得られなかった。これらの実験結果を分子軌道計算を使って理解するとともに、電子論に基づく腐食のメカニズムを提案した。

参考文献

- 1) Garzaroli f, et al.: ASTM STP929, 117, 417, (1987)
- 2) Urguhar, A.W., et al : J. Electrochem. sci and technoll, 125, p199 (1987)
- 3) CHARRQUATJ, J. Nucl. Mater., 160, 180 (1988)
- 4) Abe K. : Proc. 4th Int. Symp. on Advanced Nuclear Energy Reserch, p530 (1992), Mito
- 5) 小玉強, 他 : 原子力学会「昭62年会」要旨集, G14
- 6) 佐藤金光, 他 : 原子力学会「1989秋の年会」要旨集, H6
- 7) 奥田隆成, 他 : RD 神戸製鋼技報, 43, 1, (1993)
- 8) Cox, B. : J. Nucl. Mater., 28, 1, (1968)
- 9) Morinaga, M., et al. : J. Phy. Chem. Solids, 4, 131 (1981)
- 10) 北澤宏一, 機能性材料の設計, 化学総説, no. 37, 学会出版センター (1982), p20
- 11) 稲垣正寿, 他 : 材料と環境, 40, 169-176 (1991)

表1 オートクレーブ腐食試験結果

	合金元素M	腐食増量 [mg/dm ²]
3d 遷移金属	Ti	*****
	V	*****
	Cr	39.8 * ¹
	Mn	1000.0
	Fe	17.3
	Co	12.3
	Ni	39.3
	Cu	72.2
4d 遷移金属	Zr	678.0
	Nb	221.0
	Mo	351.0
	Tc	
	Ru	756.0
	Rh	32.6
	Pd	25.8
	Ag	198.0
5d 遷移金属	Hf	294.0
	Ta	*****
	W	17.7
	Re	361.0
	Os	
	Ir	371.0
	Pt	198.0
	Au	
非遷移金属	Al	*****
	Si	62.5 * ¹
	Sn ¹	78.4
	Sn ²	667.0
	Sn ³	1364
比較合金	Zry-2	16.3

*****：重量測定不可

*¹：参考データ

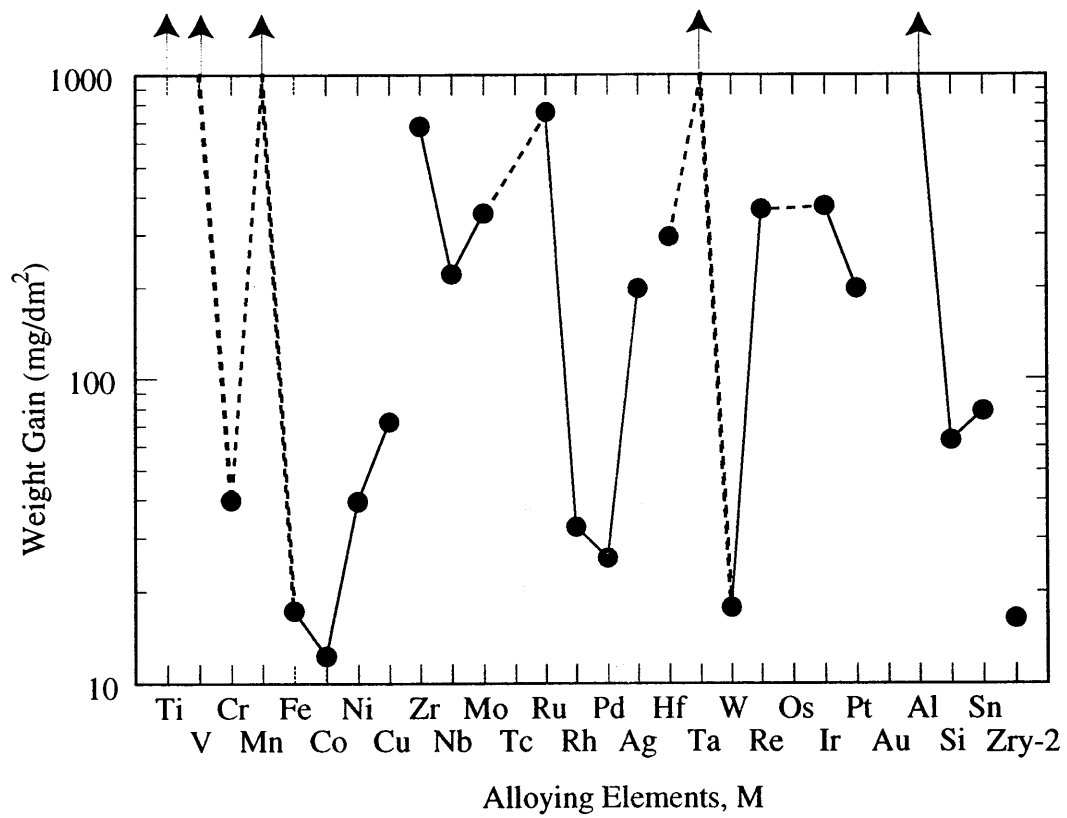

















図1 Zr-3.0mol%M2成分系合金の腐食増量

	IV A	V A	VIA	VIIA	VIII			IB
3d	Ti 	V 	Cr 	Mn 	Fe 	Co 	Ni 	Cu 
4d	Zr 	Nb 	Mo 	(Tc)	Ru 	Rh 	Pd 	Ag 
5d	Hf 	Ta 	W 	Re 	(Os)	Ir 	Pt 	(Au)

非遷移金属	Al 	Si 	Sn 
-------	---	---	---

試験条件
400℃, 105気圧, 72時間
水蒸気中

図2 腐食試験後の外観写真

表2 腐食試験後の試験片の特徴

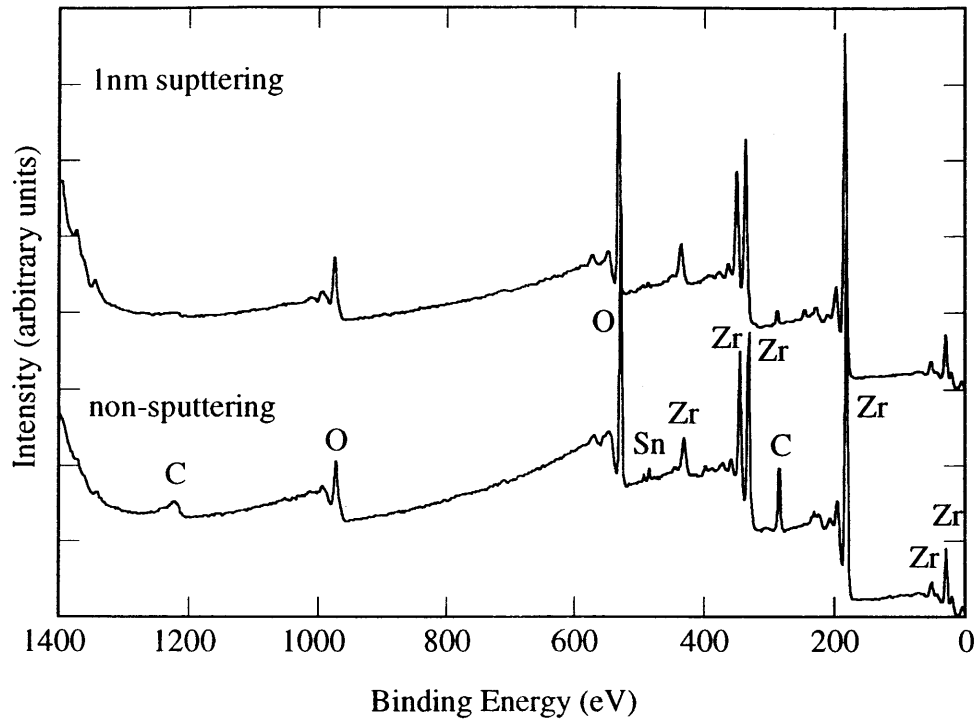
4A	5A	6A	7A	8			1B
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
白色に腐食、一部が脱落している	緑灰色に腐食、表面が鱗片状に剥離	暗灰色に変色	灰色に変色、内部まで腐食が進行、表面は崩れている	黒色に変色	黒色に変色	暗灰色に変色	暗灰色に変色
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
白色に変色	明灰色に変色、表面はザラザラした感	明灰、暗灰、緑灰色の斑模様、粒径は0.5~1mm程度		灰、暗灰、緑灰色の斑模様、粒径は0.5~1.5mm程度	黒色に変色、粒界が明確に見とれる	黒色に変色、表面に小さな粒状の突起が存在	黒色に変色、ごくわずかの剥離が見られる
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
青みを帯びた灰色に変色	赤味を帯びた白い鱗片状ないしは粉末状	黒色に変色	明灰色、灰色、暗灰色の斑模様、粒径は0.5mm程度		灰色、暗灰色の斑模様、粒径は1mm程度	灰色、暗灰色の斑模様、粒径は0.5~1mm程度	
3B	4B	4B					
Al	Si	Sn					
跡形なし	表面が剥離	暗灰色に変色					

表3 XPS測定に用いた試料

試料	酸化皮膜の色	腐食増量 (mg/dm ²)
pure Zr	白色	678
Zr-3mol%Ti	白色	>1000
Zr-3mol%V	緑灰色	>1000
Zr-3mol%Cr	暗灰色	39.8*
Zr-3mol%Fe	黒色	17.3
Zr-3mol%Co	黒色	12.3
Zr-3mol%W	黒色	17.7

* 一部剥離有り

(a)



(b)

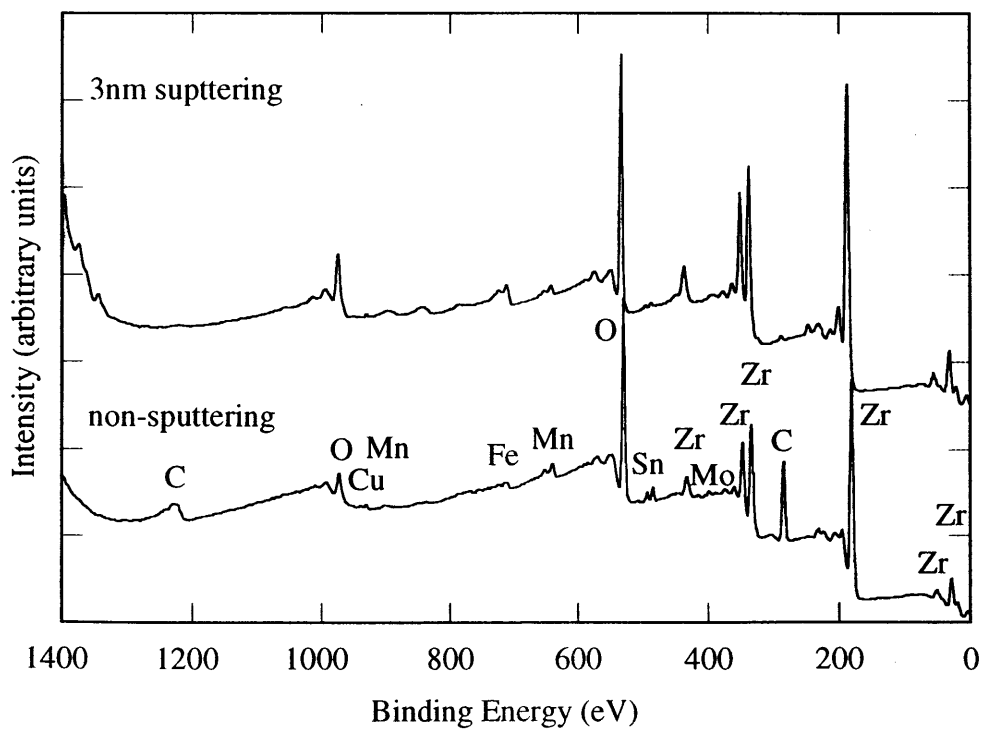


図3 腐食試験後の試料表面のXPSスペクトル
(a) 純 ZrO_2 、(b) Zr -3.0mol% Fe 合金

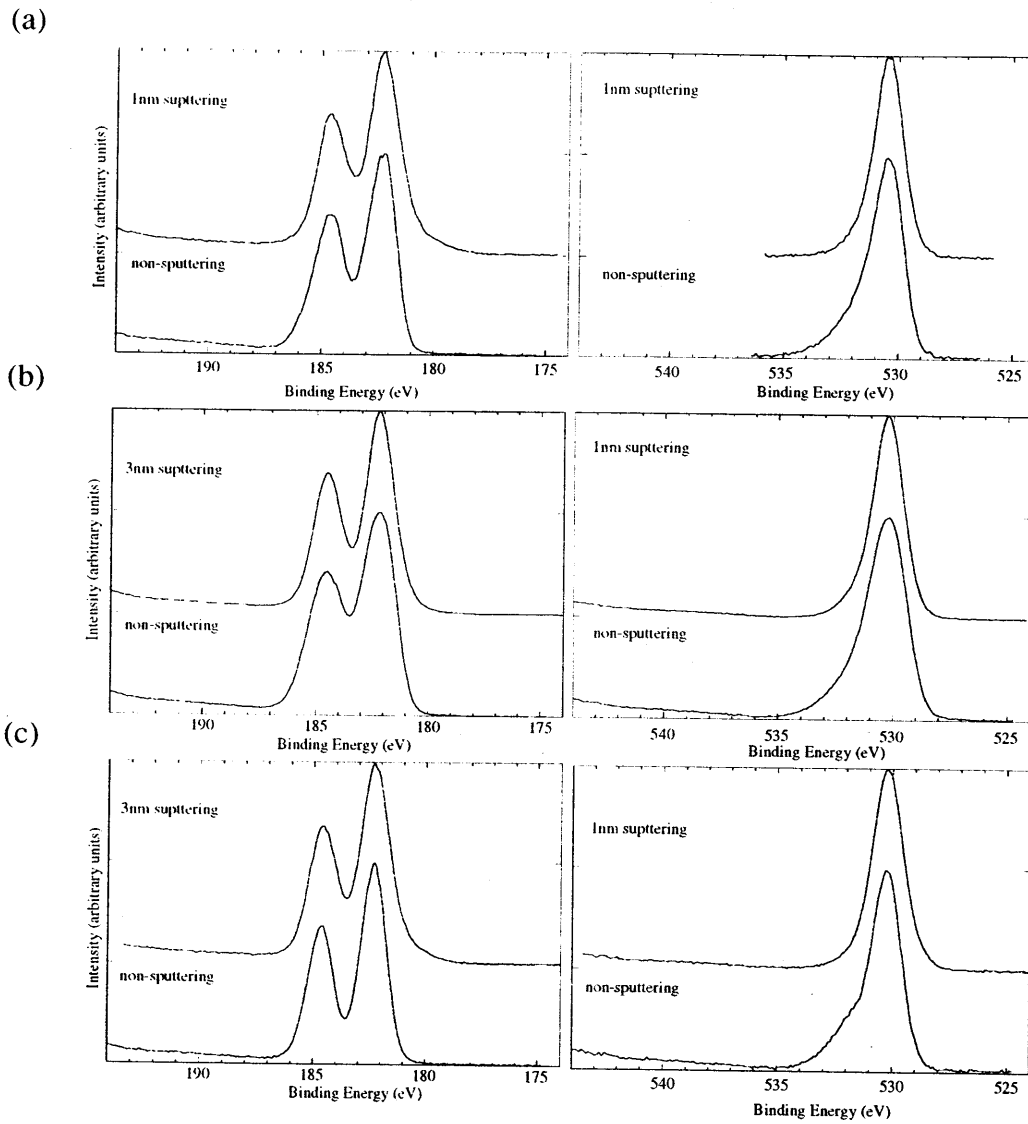


図4 各試料の Zr-3d と O-1s スペクトル
 (a) 純 Zr、(b) Zr-3.0mol%Ti 合金、
 (c) Zr-3.0molFe 合金

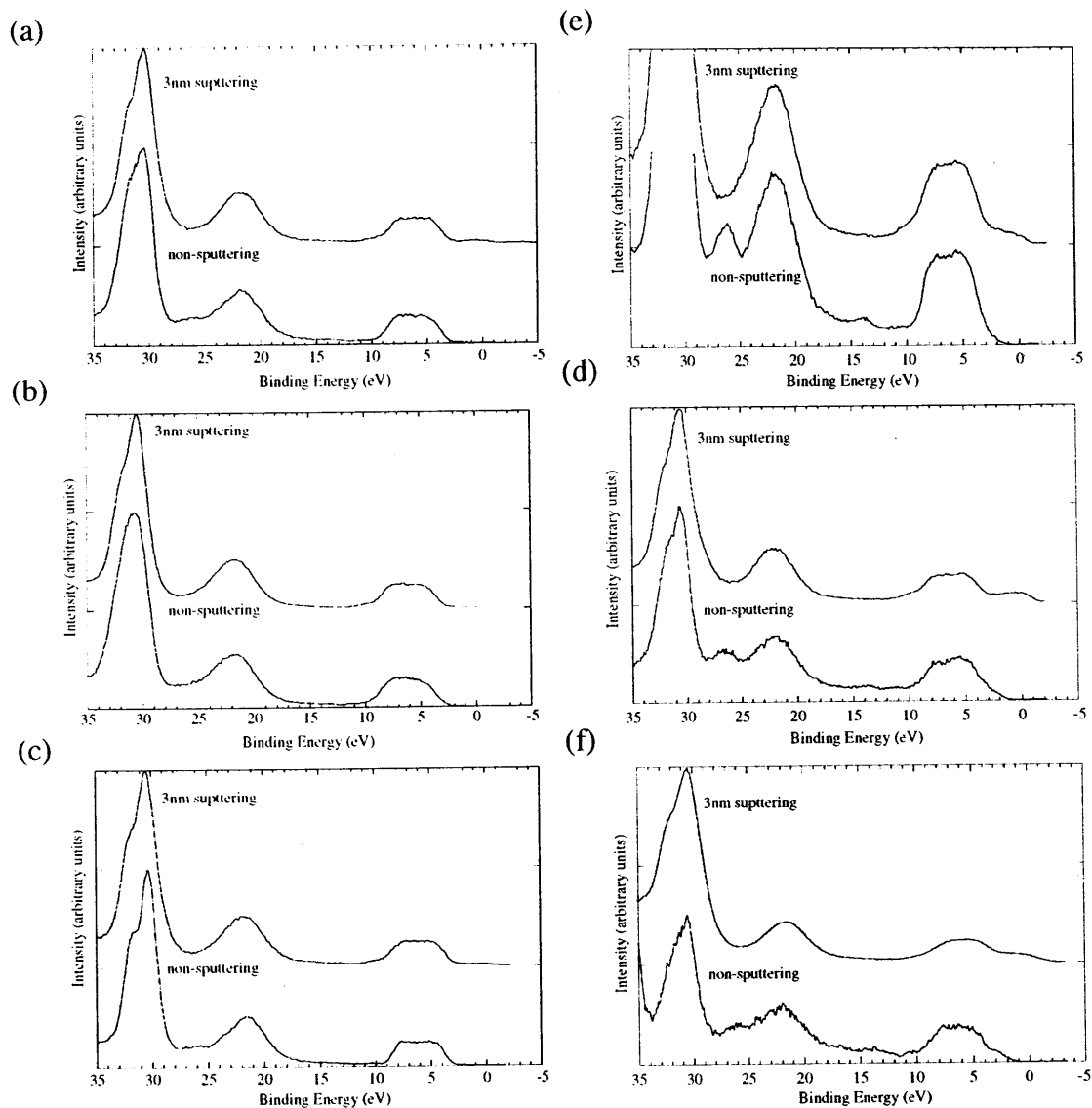
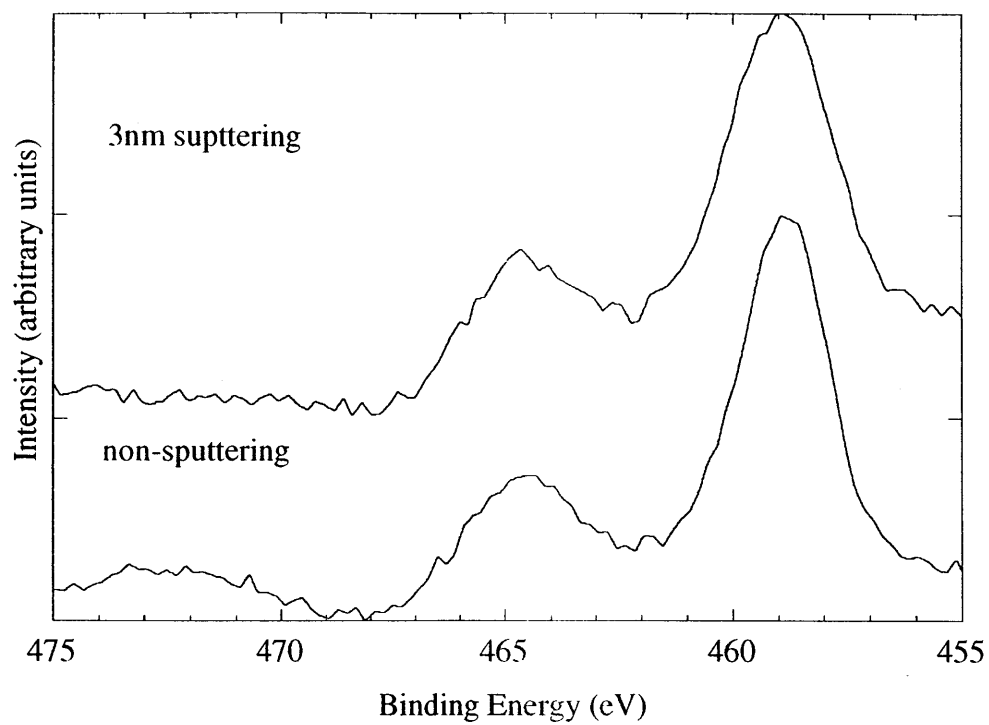


図 5 各試料の Ef 近傍のスペクトル

(a) 純 Zr、(b) Zr-3.0mol%Ti 合金、(c) Zr-3.0mol%V 合金

(d) Zr-3.0mol%Fe 合金、(e) Zr-3.0mol%Co 合金、(f) Zr-3.0mol%W 合金

(a)



(b)

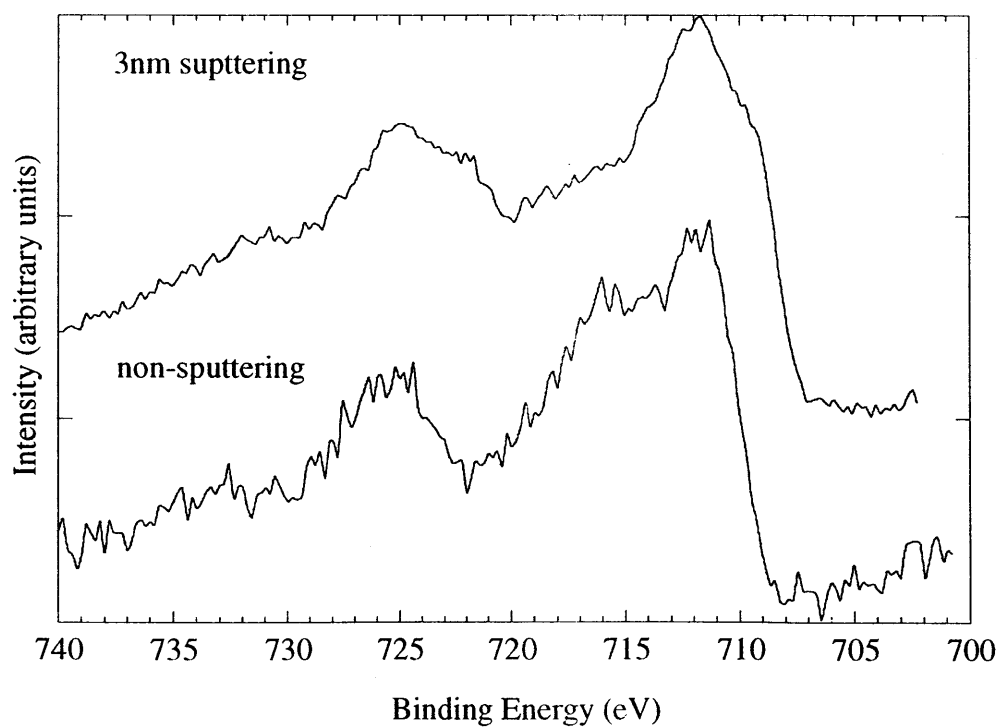
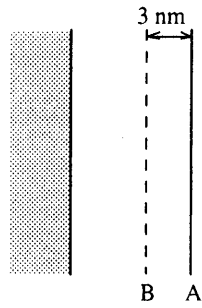


図6 各試料の合金元素 M-2p のスペクトル
(a) Zr-3.0mol%Ti 合金、(b) Zr-3.0mol%Fe 合金

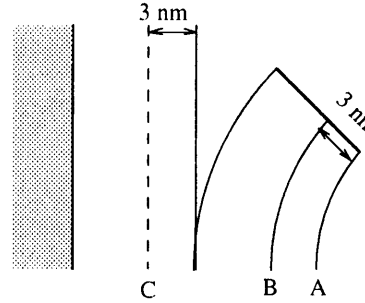
(a) Zr-3.0mol%Ti



	(at%)	
	A	B
O	69.7	68.9
Zr	29.1	30.2
Ti	1.0	0.8
Sn	0.2	0.1

Ti - poor

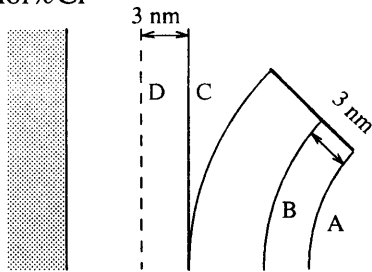
(b) Zr-3.0mol%V



	(at%)		
	A	B	C
O	67.8	66.1	66.6
Zr	29.6	32.8	32.2
V	2.3	1.0	1.1
Sn	0.3	0.1	0.0

V - poor

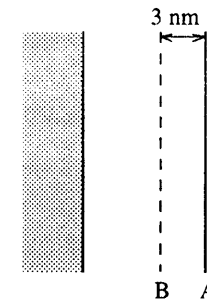
(c) Zr-3.0mol%Cr



	(at%)			
	A	B	C	D
O	66.8	65.7	66.6	63.9
Zr	23.6	30.2	24.6	32.9
Cr	1.2	1.6	1.3	1.1
Sn	2.0	0.9	1.1	0.5
Cu	2.6	0.6	2.2	0.5
Mn	1.9	1.0	2.4	0.9
Mo	0.3	0.0	0.3	0.0
N	1.6	0.0	2.6	0.2

Cr - poor

(d) Zr-3.0mol%Fe



	(at%)	
	A	B
O	66.7	66.1
Zr	22.2	26.1
Fe	2.2	5.0
Sn	0.8	0.2
Cu	0.6	0.2
Mn	4.3	0.2
Mo	0.7	0.1
N	2.6	0.0

Fe - rich

図7 酸化皮膜内の溶質原子の濃度分布

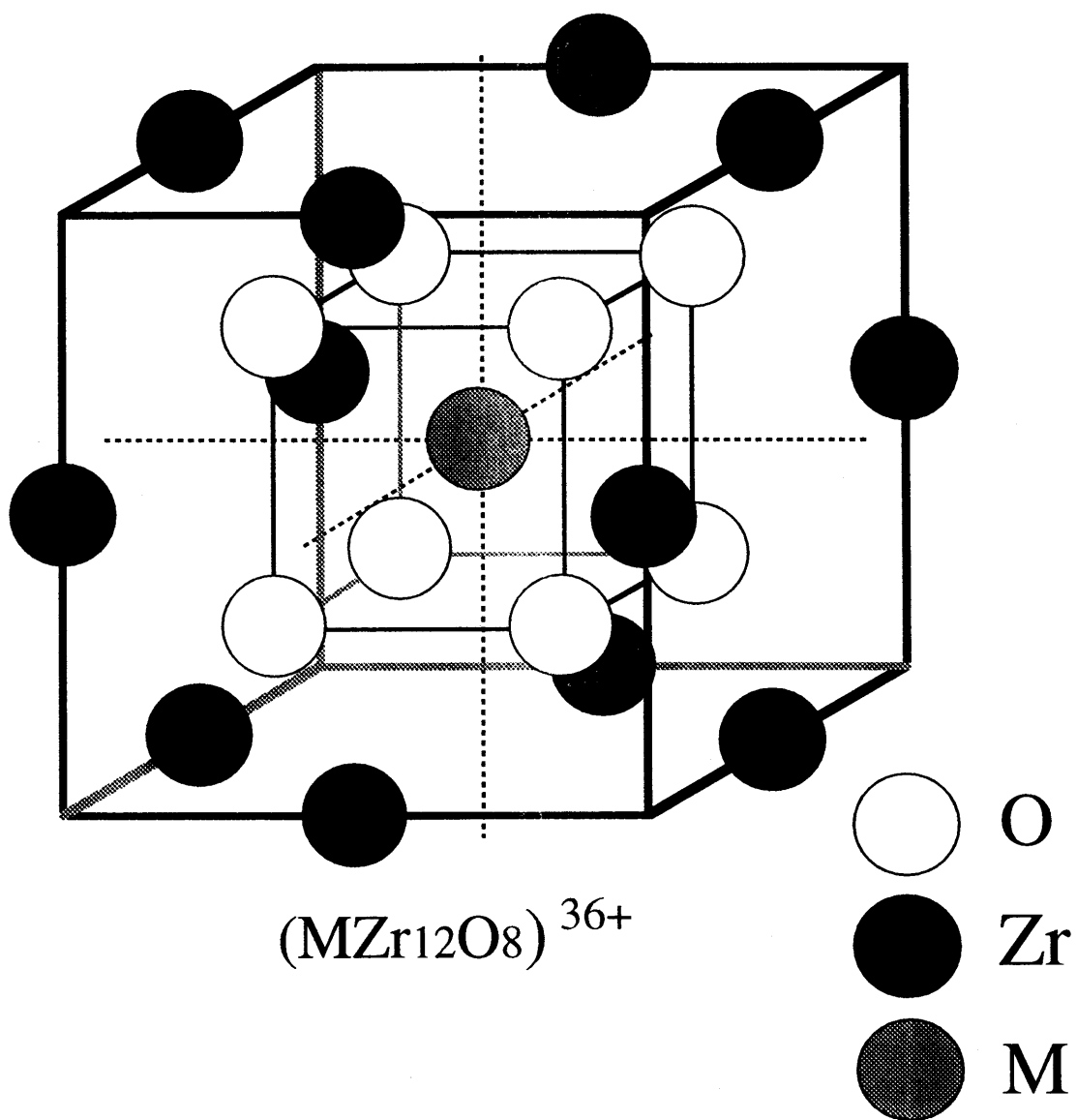


図8 ジルコニアの計算に用いたクラスター模型

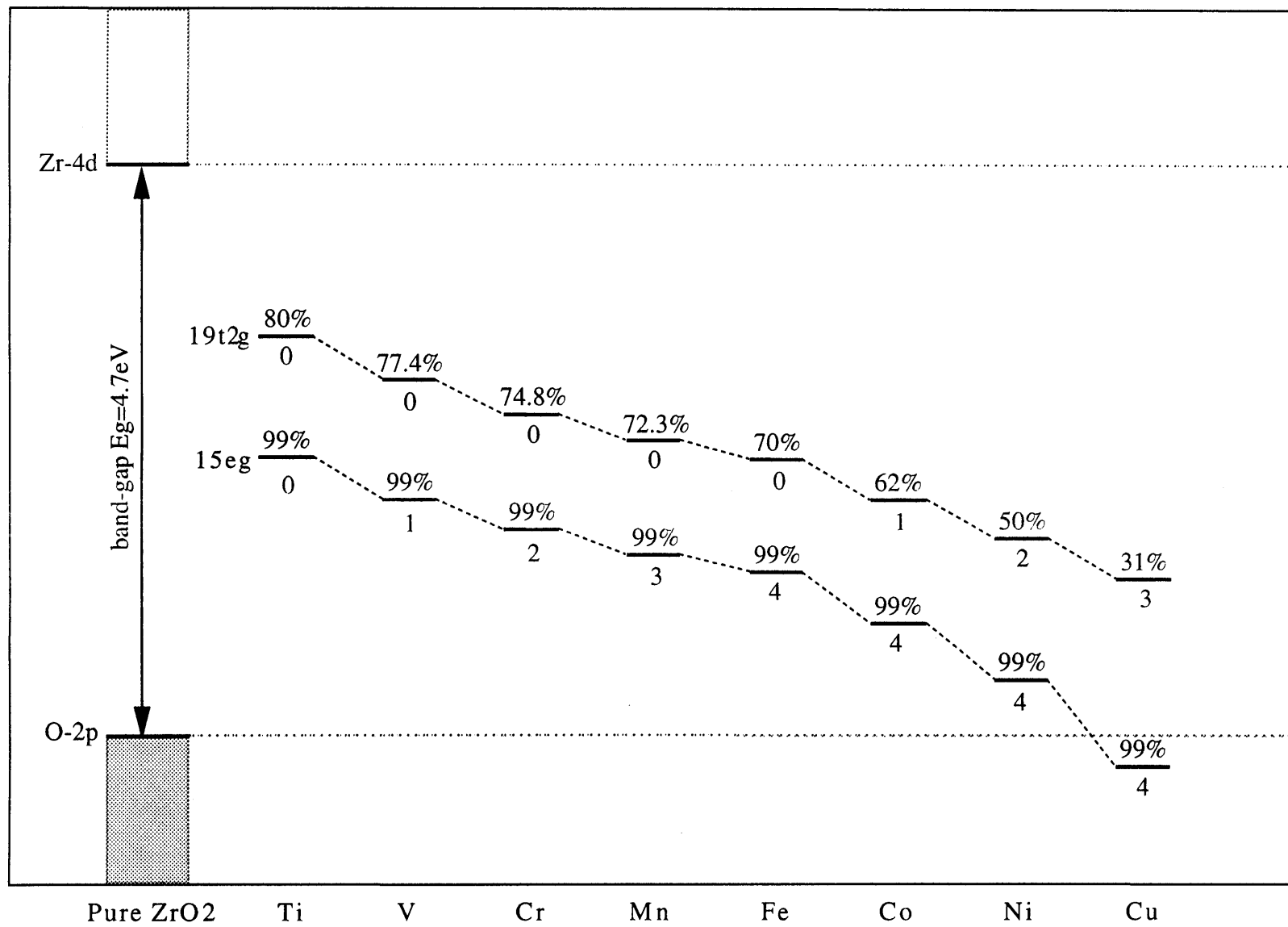


図9 ジルコニアのエネルギーレベル構造

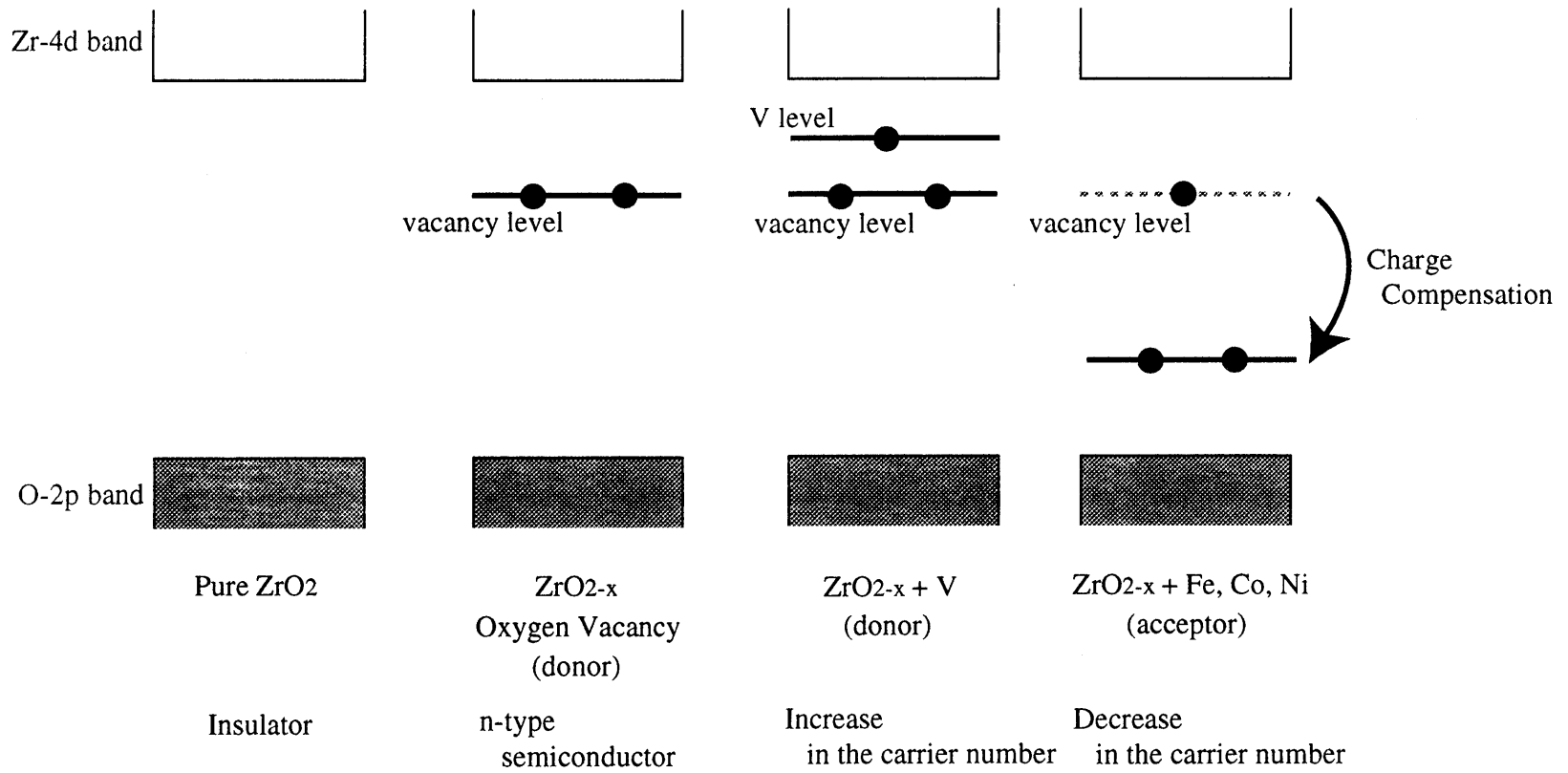


図 1 0 電子論から見た腐食のメカニズム

(a) 純 Zr、(b) ZrO_{2-x}、(c) ZrO_{2-x} + V、(d) ZrO_{2-x} + Fe, Co, Ni