

報告番号 甲第 4004 号

原子炉用ジルコニウム合金の
材料特性に及ぼす合金効果と腐食機構の解析

澁谷秀雄

原子炉用ジルコニウム合金の
材料特性に及ぼす合金効果と腐食機構の解析

1998年1月

澁谷秀雄

名古屋大学

名古屋大学図書	
和	1277323

目次

第1章 序論	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 ジルコニウム合金の概要	1
1. 2. 1 ジルコニウムの特徴	1
1. 2. 2 ジルコニウム合金の使用用途	3
(1) 燃料被覆管および燃料部材	3
(2) 圧力管	5
(3) 化学工業用ジルコニウム合金	6
1. 2. 3 原子炉用ジルコニウム合金の開発経緯	6
1. 3 研究背景および本研究の目的	9
第2章 ジルコニウム合金の電子構造に及ぼす合金元素の影響	11
2. 1 緒言	11
2. 2 計算方法	11
2. 2. 1 DV-X α クラスタ法	11
2. 2. 2 クラスタモデル	12
2. 3 結果	14
2. 3. 1 電子の状態密度	14
2. 3. 2 エネルギーレベル構造	14
2. 3. 3 d軌道エネルギーレベル, Md	17
(1) Mdと電気陰性度と原子半径の相関	17
2. 3. 4 結合次数, Bo	20
2. 3. 5 原子のイオン価	23
2. 3. 6 差電子密度分布	23
2. 4 考察	26
2. 4. 1 不純物元素の拡散の活性化エネルギー	26
2. 4. 2 二成分系合金状態図の整理	28
2. 4. 3 化合物の結晶構造の整理	28
2. 4. 4 合金ベクトルと α , β 相の安定領域	31
2. 5 小括	33
参考文献	34
第3章 ジルコニウム合金の腐食に及ぼす合金元素の影響	35
3. 1 緒言	35
3. 2 実験方法	36
3. 2. 1 試料	36
3. 2. 2 腐食試験	36
3. 3 実験結果	39

3. 3. 1	オートクレーブ腐食試験	39
3. 3. 2	腐食試験後の外観観察	39
3. 4	考察	43
3. 4. 1	オートクレーブ腐食試験に及ぼす合金元素の効果	43
3. 5	小括	44
	参考文献	45
第 4 章	ジルコニウム合金のヤング率と硬さに及ぼす合金元素の影響	46
4. 1	緒言	46
4. 2	実験方法	46
4. 2. 1	試料	46
4. 2. 2	ヤング率測定	47
4. 2. 3	ビッカース硬さ測定	49
4. 3	ヤング率とビッカース硬さ	49
4. 3. 1	ヤング率	49
(1)	溶体化材	52
(2)	時効材	52
(3)	ヤング率の重回帰分析	53
4. 3. 2	ビッカース硬さ	55
(1)	ビッカース硬さの温度変化	55
(2)	ビッカース硬さに及ぼす合金元素の影響	55
(3)	硬さの予測	58
4. 3. 3	ヤング率とビッカース硬さの関係	61
4. 4	小括	61
	参考文献	62
第 5 章	合金設計のための特性指標図	63
5. 1	緒言	63
5. 2	ヤング率－腐食特性指標図	63
5. 3	ヤング率－熱中性子吸収断面積指標図	65
5. 4	腐食特性－熱中性子吸収断面積指標図	65
5. 5	腐食特性－常温および高温硬さ指標図	65
5. 6	特性指標図を用いた合金設計の一例	65
5. 7	小括	69
第 6 章	腐食試験後の表面酸化皮膜の X 線光電子分光分析	71
6. 1	緒言	71
6. 2	実験方法	71
6. 2. 1	試料	71
6. 2. 2	X 線光電子分光分析	71

6. 3	実験結果	73
6. 3. 1	XPS スペクトル	73
	(1) 広いエネルギー域にわたる XPS スペクトル	73
	(2) Zr-3d および O-1s スペクトル	73
	(3) 合金元素の 2p スペクトル	76
	(4) フェルミレベル近傍のスペクトル	78
6. 3. 2	ジルコニア皮膜中の溶質原子の濃度分布	80
6. 4	考察	82
6. 4. 1	XPS スペクトル	82
6. 4. 2	酸化皮膜中の溶質原子濃度	83
6. 5	小括	83
	参考文献	85
第7章 ジルコニア皮膜中の合金元素の電子状態とジルコニウム合金の耐食性		86
7. 1	緒言	86
7. 2	計算方法	86
7. 2. 1	クラスターモデル	88
7. 3	計算結果	88
7. 3. 1	合金元素のエネルギーレベル構造	88
7. 4	考察	90
7. 4. 1	合金元素のレベル構造と耐食性	90
7. 4. 2	腐食の電子モデル	91
7. 5	小括	93
	参考文献	94
第8章 ジルコニウム合金のノジュラー腐食と表面酸化皮膜のX線光電子分光分析		95
8. 1	緒言	95
8. 2	実験方法	95
8. 2. 1	試料	95
	(1) 合金組成	95
	(2) 試料作製	97
8. 2. 2	腐食試験	99
	(1) 動力炉・核燃料開発事業団での腐食条件	99
	(2) (株) 神戸製鋼所での腐食条件	99
	(3) (株) 東芝での腐食条件	101
8. 2. 3	X線光電子分光分析	101
	(1) S.S.I社のSSX-100	102
	(2) セイコー電子グループ・SCIENTA社のESCA-200	102
8. 3	実験結果	102
8. 3. 1	オートクレーブ腐食試験	102

(1) 動力炉・核燃料開発事業団での腐食試験の結果	102
(2) (株) 神戸製鋼所での腐食試験の結果	105
(3) (株) 東芝での腐食試験の結果	109
8. 3. 2 Zr-M二成分系合金に形成した表面酸化皮膜のXPS測定結果	112
(1) Zr-3dおよびO-1sスペクトル	113
(2) Cr-2pスペクトル	113
(3) Fe-2pスペクトル	116
(4) Ni-2pスペクトル	116
(5) Sn-3dスペクトル	116
(i) 均一腐食部	116
(ii) ノジュラー腐食部	120
8. 3. 3 ジルカロイ合金に形成した表面酸化皮膜のXPS測定結果	120
(1) ジルカロイ-2中の合金元素Mのスペクトル	120
(i) 均一腐食部	120
(ii) ノジュラー腐食部	122
(2) ジルカロイ-4中の合金元素Mのスペクトル	122
(i) 均一腐食部	122
(ii) ノジュラー腐食部	122
8. 4 考察	124
8. 4. 1 ノジュラー腐食に及ぼすSn, Fe, Cr, Niの効果	124
8. 4. 2 高純度化の効果	126
8. 4. 3 ノジュラー腐食感受性	126
8. 4. 4 腐食時間の影響	128
8. 4. 5 XPSスペクトル	129
(1) ジルコニウムと酸素の状態	129
(2) 合金元素の状態	129
(3) 酸化皮膜中の合金元素の分布と耐食性	130
8. 5 小括	133
参考文献	135
 第9章 総括	 138
 謝辞	 141
 関連発表論文	 142

第1章 序論

1. 1 はじめに

古来よりエネルギーは人類の文化・文明の基礎をなし、今日まで人類の繁栄はエネルギーなしでは実現できないものであった。とくに、産業革命以降の急速な機械文明の発展や人口の増加は飛躍的なエネルギー消費の増大をもたらした。これらのエネルギー消費のほとんどは石炭や石油を中心とする化石エネルギー資源により賄われてきた。しかし、このようなエネルギーは有限の資源である。近年、生活における「ゆとりと豊かさ」志向の高まりとこれを受けた生活水準の向上に伴い、エネルギー需要はますます増大する傾向が見込まれており、代替エネルギーの安定供給が必要とされている。代替エネルギーの候補はいくつもあるが、現段階において安定供給を行えるのは原子力発電以外に見あらず、我が国においても総発電量の30%程度は、これによって賄われている。本研究で取り上げるジルコニウム合金は発電用原子炉の炉心に使用されている重要な材料である。

1. 2 ジルコニウム合金の概要

1. 2. 1 ジルコニウムの特徴

ジルコニウム (Zr) は周期表で4A族に位置し、同族のチタン (Ti) とよく似た物理的性質を持つ金属である。Table1-1に純ジルコニウムの物理的性質を示す。ジルコニウムは1136Kで同素変態し、この温度より高温側では体心立方格子 (b.c.c) の β 相であり、低温側では最密六方格子 (h.c.p.) の α 相である。融点は2123Kと高く、いわゆる高融点金属の一つである。

ジルコニウムの最大の特徴は熱中性子吸収断面積が小さいことである。このため、熱中性子の損失が少ないので原子炉の炉心用材料として使用されている。また、硝酸環境での耐食性に優れているため、再処理工程における溶解槽用材料としても実用化されている。

Table 1-1 Physical properties of zirconium

Atomic number	40
Crystal structure	h.c.p. < 1136K < b.c.c.
Thermal neutron capture cross-section	0.182 barns
Melting point	2123 K
Density	6.5 g/cm ³
Young's modulus	98 GPa
Specific heat (293K)	276 J/kg•K
Electrical resistivity (293K)	44 μΩ•cm
Electrical conductivity (Cu=100)	3.8
Thermal expansion coefficient	5.8 x 10 ⁻⁶ /K

1. 2. 2 ジルコニウム合金の使用用途

(1) 燃料被覆管および燃料部材

ジルコニウム合金の最も代表的な用途は水冷却型原子炉用の燃料被覆管である。現在の発電用原子炉の大多数がこのタイプであり、日本では沸騰水型軽水炉（B.W.R. : Boiling Water Reactor）と加圧水型軽水炉（P.W.R. : Pressurized Water Reactor）の他、「ふげん」のような新型転換炉（A.T.R. : Advanced Thermal Reactor）がある。

B.W.R.とA.T.R.では、燃焼した燃料からの熱を冷却水に伝えて沸騰した蒸気でタービンを回し、発電する。一方、P.W.R.では燃料に接する一次系の加圧水を熱し、蒸気発生器によって二次系の水を沸騰させて、その蒸気によってタービンを回し発電する。また、B.W.R.とP.W.R.では冷却水が中性子減速材を兼ねるのに対し、A.T.R.では減速材として重水を使う。重水は軽水より中性子を吸収しにくいので燃焼効率を高め、かつプルトニウム燃料の有効利用を可能にする。

燃料被覆管は燃料である二酸化ウランペレット（A.T.R.ではUとPuの混合酸化物を含む）と冷却材との境界に位置する。したがって燃料被覆管には、

- 1) 核燃料の核分裂連鎖反応を阻害しないこと
- 2) 燃料内の核分裂連鎖反応によって発生した熱を冷却材に効率よく伝達すること
- 3) 核分裂連鎖反応で生成する放射性的核分裂生成物（F.P. : Fission Product）を完全に封じ込めること

などが要求される。被覆管の内面は核燃料に接しているため、その変形に伴う応力や熱応力、さらに核分裂生成ガスによる内圧を受ける。さらに、核燃料およびその含有不純物ならびに核分裂生成物による化学的な相互作用も受ける。その外面は冷却材の圧力や流体力学的応力、スパーサによる接触圧等の機械的作用とともに冷却材による腐食作用を受ける。さらに、高温および放射線にさらされることにより、これらの作用は加速される。また、放射線にさらされることにより照射損傷などの直接的

作用も受ける。したがって、燃料被覆管の材料には、次のような特性が要求される。

1) 力学的性質

高温強度 高いこと、クリープ変形しにくいこと

延性 大きいこと、脆化しにくいこと

2) 物理的性質

熱伝導度 大きいこと

融点 高いこと（短時間の過熱に耐えること）

3) 核的性質

熱中性子吸収断面積 小さいこと

照射損傷 少ないこと

二次放射能 有害元素のないこと

4) 化学的性質

冷却材による腐食 腐食速度の小さいこと

核分裂生成物による腐食 腐食速度の小さいこと

炉心材との反応 反応の少ないこと

5) 製造技術的問題

加工性 良いこと

溶接性 良いこと

6) その他

寸法安定性 良いこと

気密性 良いこと

経済性 低価であること

これまでに燃料被覆管の材料の候補に挙げられたものは、アルミニウム合金、マグネシウム合金、ステンレス鋼、ジルコニウム合金である。

アルミニウム合金は熱中性子吸収断面積が小さく、一応の強度と耐食性を兼ね備えている。しかも、一般機器材料としての使用実績が豊富であり、しかも経済性の上でも利点が多い。しかしながら、373K以上で使用する場合の強度の不足と423K以上での純水に対する耐食性が不足しているため、常温に近い純水を冷却材、減速材、遮蔽材として使用する研究用の炉以外では、現在は使用されていない。マグネシウム合金の利点は熱中性子吸収断面積が非常に小さいことである。しかしながら、水に対する耐食性が不十分であり、高温の大気中では急速に酸化する。また、蒸気圧が高いために気体冷却材中に揮発して物質移行を起こすおそれがある。このため、水冷却炉には実用されていない。ステンレス鋼は耐熱性と耐食性を兼ね備えており、工業用材料としての使用実績も豊富である。このため、被覆管材としても有力な候補であった。しかしながら、熱中性子吸収断面積が大きいこと、応力腐食割れ対策が必要なこともあり、ジルコニウム合金の品質向上と価格の低下とともに軽水炉用としては使われなくなった。このように、ジルコニウム合金はこれらの厳しい要求を満たす唯一の材料であると言える。

また原子炉材料として優れた特性から、ジルコニウム合金は燃料被覆管以外の燃料部材にも使われている。例えば、燃料棒上下端栓、B.W.R. 燃料の支持格子、チャンネルボックス、P.W.R. 燃料の制御棒案内シンプルや中心部の炉内計装用案内シンプルなどがある。

(2) 圧力管

ジルコニウム合金は我が国が開発した新型転換炉 (A.T.R.) 「ふげん」やカナダが開発した CANDU 型原子炉 (CANda Deutrium Uranium Reactor) およびロシア (旧ソ連) が開発した RBMK 型原子炉の圧力管にも使用されている。通常の軽水炉では冷却水が減速材に兼用されているため、大型の原子炉圧力容器が使用されているが、前記の原子炉では減速材 (重水または黒鉛) と冷却材 (軽水または

重水)を分離して圧力バウンダリを形成するために圧力管 (Pressure Tube) が使用されている。圧力管は原子炉の炉心に位置し、高温高压の冷却材環境に曝されるため、中性子吸収が少なく必要な強度と耐食性を有するジルコニウム合金が使用されている。

(3) 化学工業用ジルコニウム合金

ジルコニウム合金は酸、塩基、熔融塩などの化学溶液に対する耐食性と、加工性、機械的特性、および熱伝達特性が優れているため、熱交換器、反応槽、蒸留塔、圧力タンク、ポンプ、バルブ、パイプなどの化学工業用材料として、また毒性がないので食品や製薬工場でもグラファイトやガラスに代わって利用されている。

1. 2. 3 原子炉用ジルコニウム合金の開発経緯

ジルコニウム元素は1789年にKlaproth (独) により発見された。1824年にはBerzelius (スウェーデン) が K_2ZrF_6 からNaで還元して金属粉を分離し、1865年にはTroost (仏) らがガス状の $ZrCl_4$ をMgで還元して単体金属を得た。いずれも純度が悪く、延性に乏しいものであった。1914年にLely、Humburger (独) らが可鍛性のジルコニウム・ペレットを作製した。また、1921年には米国鉱山局 (オレゴン州、Albany) のMardenらによって還元ジルコニウムの生成が報告された。

1925年頃、Van Arkel、DeBoer (オランダ) らは、ヨウ素化法 (Iodine process) と呼ばれる延性ジルコニウムの実用的製造法を開発した。これはヨウ素化ジルコニウムを赤熱線フィラメントに触れさせ、熱分解とともに線上にジルコニウムを析出させるもので、今日でもクリスタルバーと呼ばれる高純度のジルコニウムの製造に用いられている。この開発が契機となり、延性ジルコニウムの製造研究が1940年頃には米国でも行われた。後にWestinghouse社のShapiroらによりこの方法は改良されたが、大量生産には不向きなため、それは高価なものであった。

延性ジルコニウムの経済的な製造法の開発は、1944年にKrollによって着手され、1947年には後に「クロール法」と呼ばれる安価なジルコニウム精錬法がほぼ完成した。これは $ZrCl_4$ をMgにより還元

し、真空蒸留により Mg, Cl を除去して高純度のジルコニウムを得る方法で、現在でも工業的に用いられている。スポンジ状のジルコニウムが得られることから、スポンジジルコニウムと呼ばれている。

1949年に米国の海軍提督Rickoverは、原子力潜水艦の燃料被覆材としてジルコニウム合金の採用を決定した。当時はまだクリスタルバーを素材としていたが、前述の通り生産性が悪く、ロット間では耐食性に差が生じたので、クロール法によるスポンジジルコニウムをベースとした安価で耐食性の良いジルコニウム合金の開発が始まった。このようにジルコニウム合金は、主に原子炉の炉心部の構成材料として開発されてきた。これまでに開発された主なジルコニウム合金をTable1-2に示す。代表的な合金であるジルカロイ合金の研究は主に米国で最初に行われた。

研究が始められた頃のジルコニウムは高温高压水蒸気中での耐食性が良くなかった。当時のクロール法で作られたジルコニウム中には不純物元素である窒素が多く含有しており、これが耐食性を劣化させていることがわかった。そして、この窒素による耐食性の劣化を抑制するには比較的多量のSn添加が有効であることがわかった。まず、耐食性改善のためにSnのみを2.5%添加したジルカロイ-1が考案されたが、長時間の腐食試験で満足な結果が得られなかった。この後、オーステナイトステンレス鋼の主成分であるFe, Cr, Niの複合添加により耐食性が増すことがわかり、1952年にジルカロイ-2が開発された。ジルカロイ-2は米国海軍の原子炉に採用されたが、現在に至るまで成分変更なく、主にB.W.R.燃料被覆管に使用されている。続いて、成形加工性を改善する目的でSnを減量した合金がジルカロイ-3であるが、満足いく結果が得られず実用には至らなかった。一方、P.W.R.環境下では水素吸収による脆化が起これ問題となった。これを改善するために、ジルカロイ-2中のNiを除き、代わりにFeを増加させたジルカロイ-4が開発された。これは今日に至るまで、P.W.R.燃料被覆管、B.W.R.用チャンネルボックスおよび支持格子などに広く利用されている。

ロシア（旧ソ連）ではNbおよびSnを添加元素としたオゼナイト合金、Zr-0.2Sn-0.1(Fe-Ni-Nb)およびZr-1.0(Sn-Fe-Ni-Nb)を経て、Zr-1.0Nb（H-1、最近ではE110と呼ぶ）を開発し、VVER炉（P.W.R.相当）およびRBMK炉（黒鉛減速型B.W.R.）の燃料被覆管として実用化した。また、RBMK炉の圧力管にはZr-2.5Nb合金（H-2.5と呼ぶ）が用いられた。

Table1-2 Chemical composition of zirconium based alloys

Alloy name	Alloying elements (mass%)						
	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb	Zr	
Zircaloy-1	2.5	-	-	-	-	bal.	
Zircaloy-2	1.5	0.12	0.1	0.05	-	bal.	
Zircaloy-3	0.25~0.5	Fe+Cr+Ni : 0.25~0.4		-	-	bal.	
Zircaloy-4	1.2~1.74	0.12~0.18	0.05~0.15	-	-	bal.	
Ozhennite 0.5	0.2	0.1	-	0.1	0.1	bal.	
Ozhennite 1.0	Sn+Fe+Ni+Nb : 1.0						
H-1	-	-	-	-	1	bal.	
Zr-2.5Nb	-	-	-	-	2.5	bal.	

カナダの重水炉では、燃料被覆管にはジルカロイ-4が使われているが、圧力管には当初はジルカロイ-2が、後になって高温強度に優れたZr-2.5Nb合金が採用された。上記の他にも、欧州連合で開発されたSCANUK合金あるいはValloy合金、エクセル合金などがあげられるが、いずれも現在は使用されていない。

1. 3 研究背景および本研究の目的

わが国の軽水炉は、これまで信頼性の向上に重点を置いて運転されてきた。このような観点から、軽水炉の運転サイクルや燃料の燃焼は、ジルカロイ合金の腐食が害を及ぼさない範囲内で行われてきた。しかしながら前述のように、最近ではエネルギー需要の増大に伴い、信頼性の向上のほかに、電力の安定供給や原子炉の経済性向上あるいは使用済み燃料の発生量の低減などの観点から、軽水炉の運転サイクルの長期化や燃料の高燃焼度化が要請されている。これらに答える上で、最も問題となるのが燃料集合体を構成するジルカロイ合金の耐食性である。P.W.R.環境下では均一腐食の進行が、B.W.R.環境下ではノジュラー腐食と呼ばれる局部腐食の発生が燃料寿命を左右する可能性がある。これ以外にジルカロイ合金の機械的特性も改善しなければならないことはいうまでもない。言い換えれば、現用のジルカロイ合金に代わる、より良い耐食性と機械的特性を兼ね備えた新しいジルコニウム合金の開発が期待されている。

これまでにジルコニウム合金の耐食性に関する研究は数多く報告されているが、それらは合金組成の最適化や加工熱処理の影響などのように、未だに現用のジルカロイ合金を基にしたものがほとんどである。耐食性に及ぼす合金元素の効果はジルコニウム合金の開発初期に幾つか調べられてはいるが、当時のジルコニウムには不純物の量が多く、合金元素の効果については不明な点が多い。一方、機械的特性に関する研究についても、照射損傷やクリープに関する報告がされているが、耐食性と同様、ジルカロイ合金に関するものが大部分である。合金元素の影響についても、開発当初に幾つか行われてはいるが、系統的に行われていないため明確にわかっていない。

したがって、新しいジルコニウム合金を開発するためには耐食性や機械的特性に及ぼす合金元素の

影響を正確に把握しておく必要がある。

そこで本研究では新しいジルコニウム合金の開発のための基礎的な知見を得るため、ジルコニウム合金に及ぼす合金元素の影響を実験および理論の両面から検討した。

本論文は以下のような9章から構成されている。

第1章ではジルコニウム合金の概要について述べた。

第2章では分子軌道法を用いてジルコニウム中の合金元素の電子状態を調べた。

第3章で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系統的に調べた。

第4章ではジルコニウム合金の機械的特性（ヤング率と硬さ）に及ぼす合金元素の影響を系統的に調べた。

第5章では、第3章と第4章で得られた結果を基に合金設計を行う上で有用と思われる特性指標図を作成した。

第6章では、第3章の腐食試験の結果を基に腐食試験後の表面酸化皮膜をX線光電子分光法により分析した。

第7章では、第3章と第6章の結果を基にジルコニア酸化皮膜中の合金元素の電子状態を分子軌道法により調べた。そして、これらの結果よりジルコニウム合金の耐食性に及ぼす合金元素の影響を検討した。

第8章ではジルコニウム合金のノジュラー腐食に関する腐食試験と表面酸化皮膜の分析を行い、その発生原因について検討した。

第9章は以上の総括である。

第2章 ジルコニウム合金の電子構造に及ぼす合金元素の影響

2.1 緒言

新合金をこれまでの経験や試行錯誤の実験に頼らずに、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 中の種々の合金元素の電子状態を DV (Discrete Variational) -X α クラスタ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、炉外における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。

2.2 計算方法

2.2.1 DV-X α クラスタ法

本計算法は、数個～数十個からなる原子の集合体 (クラスタモデル) を用いて行う分子軌道計算法である。本法では、電子の交換相関ポテンシャルとして、Slater の提案した X α ポテンシャル、 $V_{xc}(r)$ ⁽¹⁾ を用いている。

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

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 ⁽²⁾。永年方程式を解くときに、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) 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、遷移金属の合金元素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）およびSnの1s～5d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. 2 クラスタモデル

ジルコニウムは、1136K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。そこで両結晶構造の計算を行った。本計算で用いたクラスタモデルをFig.2-1に示す。(a)はb.c.c.の β -Zrの計算に使った MZr_{14} クラスタであり、(b)はh.c.p.の α -Zrの計算に使った MZr_{18} 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、それから第一および第二近接位置にある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)、および非遷移金属の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0.3609nm⁽³⁾、(b)の α -Zrではa=0.3231nm、c=0.51477nm⁽³⁾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Mのd軌道エネルギーレベル (Mdで略称) 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 (Boで略称) 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な変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。

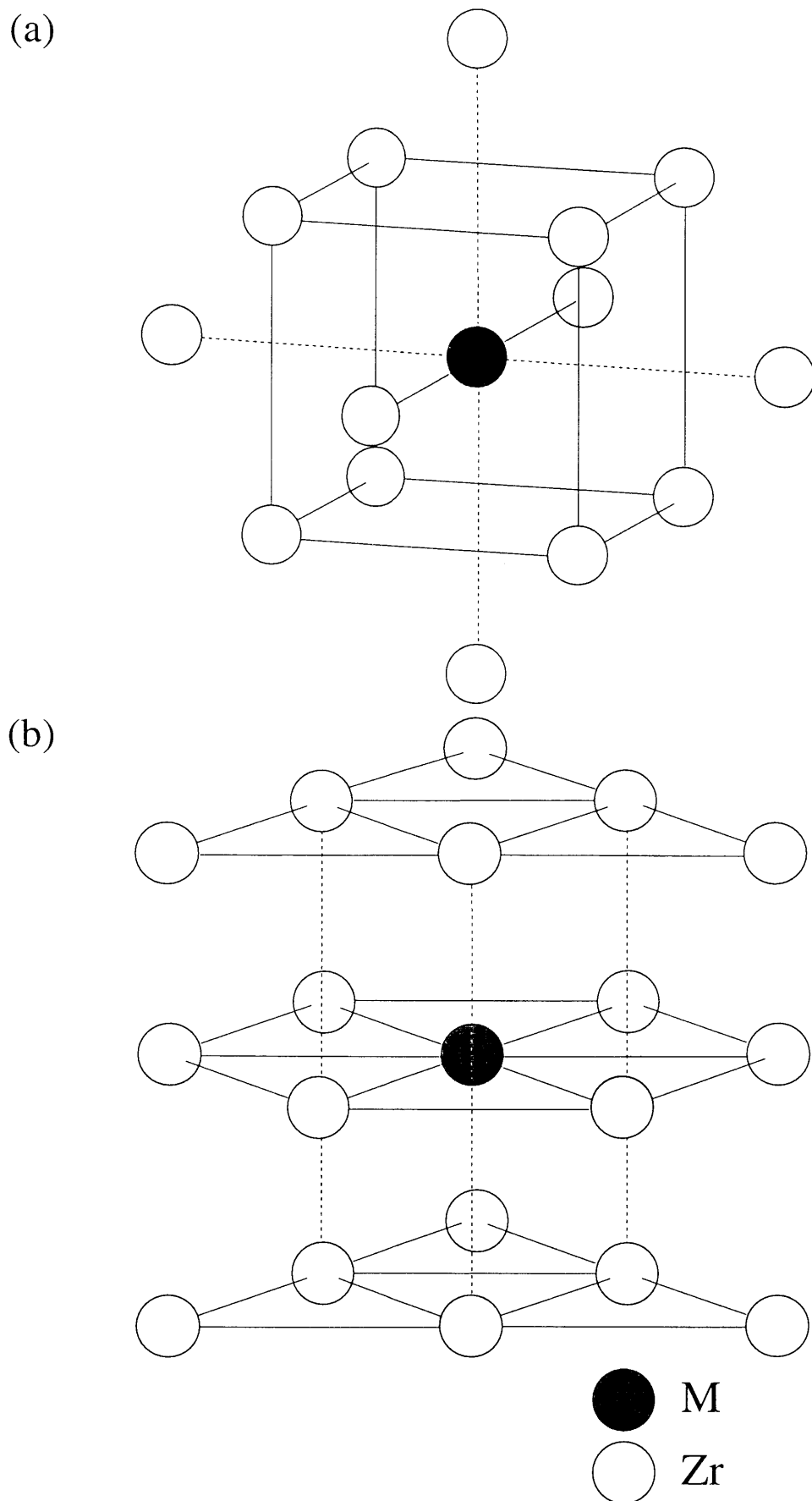


Fig.2-1 Cluster model used in the molecular orbital calculation ;

(a) MZr_{14} for b.c.c. Zr and (b) MZr_{18} for h.c.p. Zr

2. 3 結果

2. 3. 1 電子の状態密度

Fig.2-2(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 E_f 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。

Fig.2-2(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⁽⁴⁾らのバンド計算の結果とよく対応している。

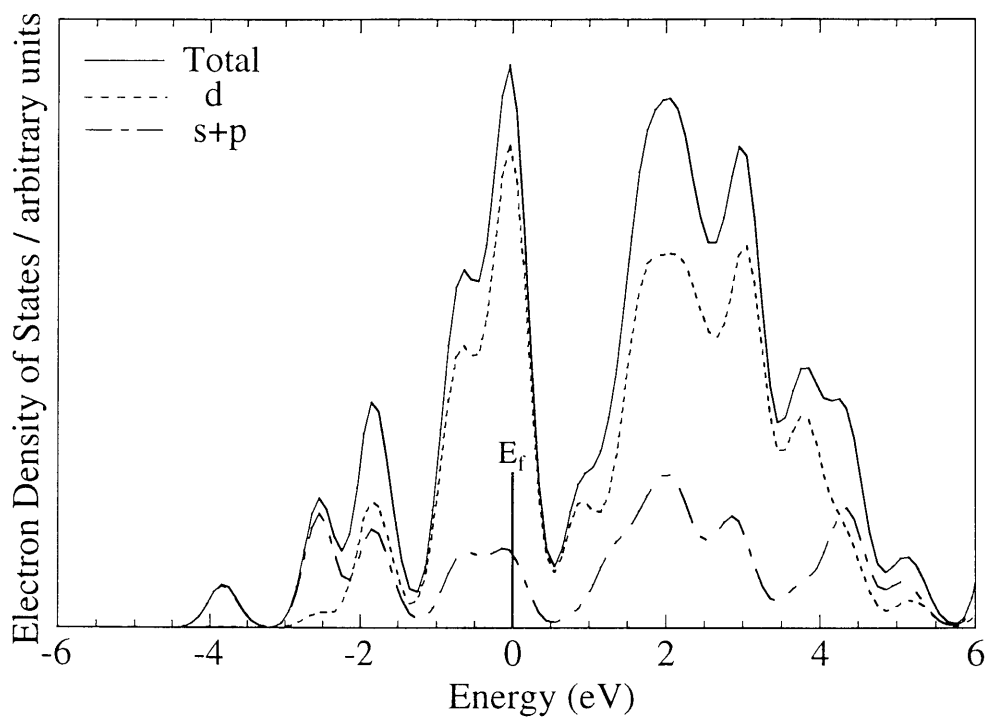
2. 3. 2 エネルギーレベル構造

Fig.2-3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の場合と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(E_f)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 \rightarrow は各クラスターにおけるフェルミレベル(E_f)の位置である。

先に述べたように、純ジルコニウムの場合、-2eV近傍の $16e_g$ 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。 $16e_g$ より下、あるいは $35t_{1u}$ より上のレベルでは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ーは 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} の対称軌道に現れる。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、4eV近傍の $21e_g$ 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、その割合はそれぞれ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

(a)



(b)

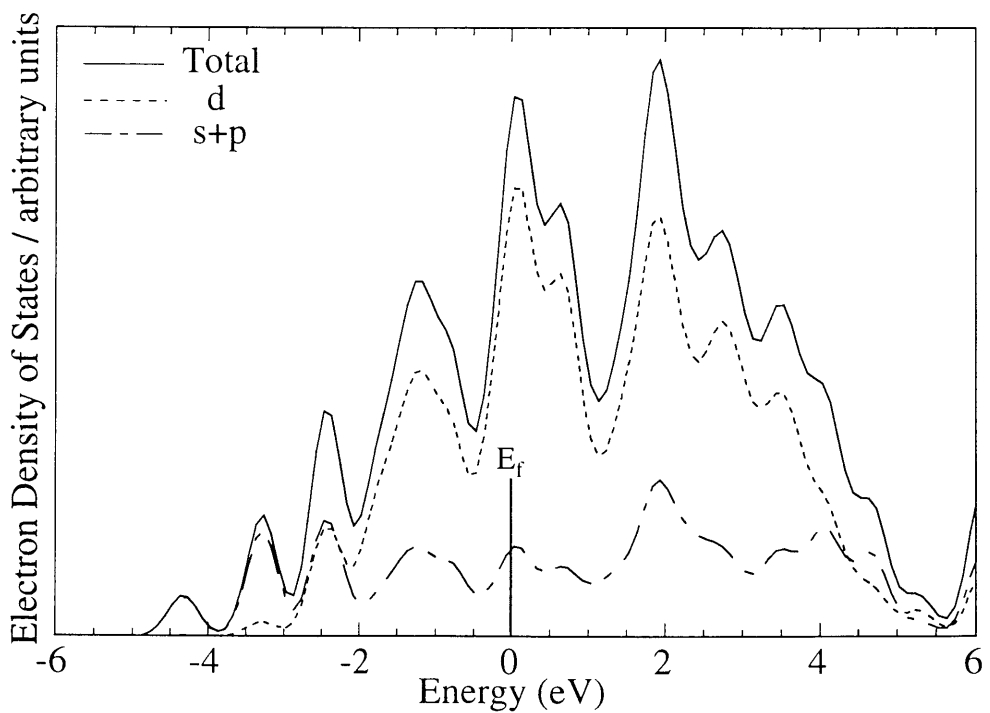


Fig.2-2 Electron density of states for (a) b.c.c. Zr and (b) h.c.p. Zr

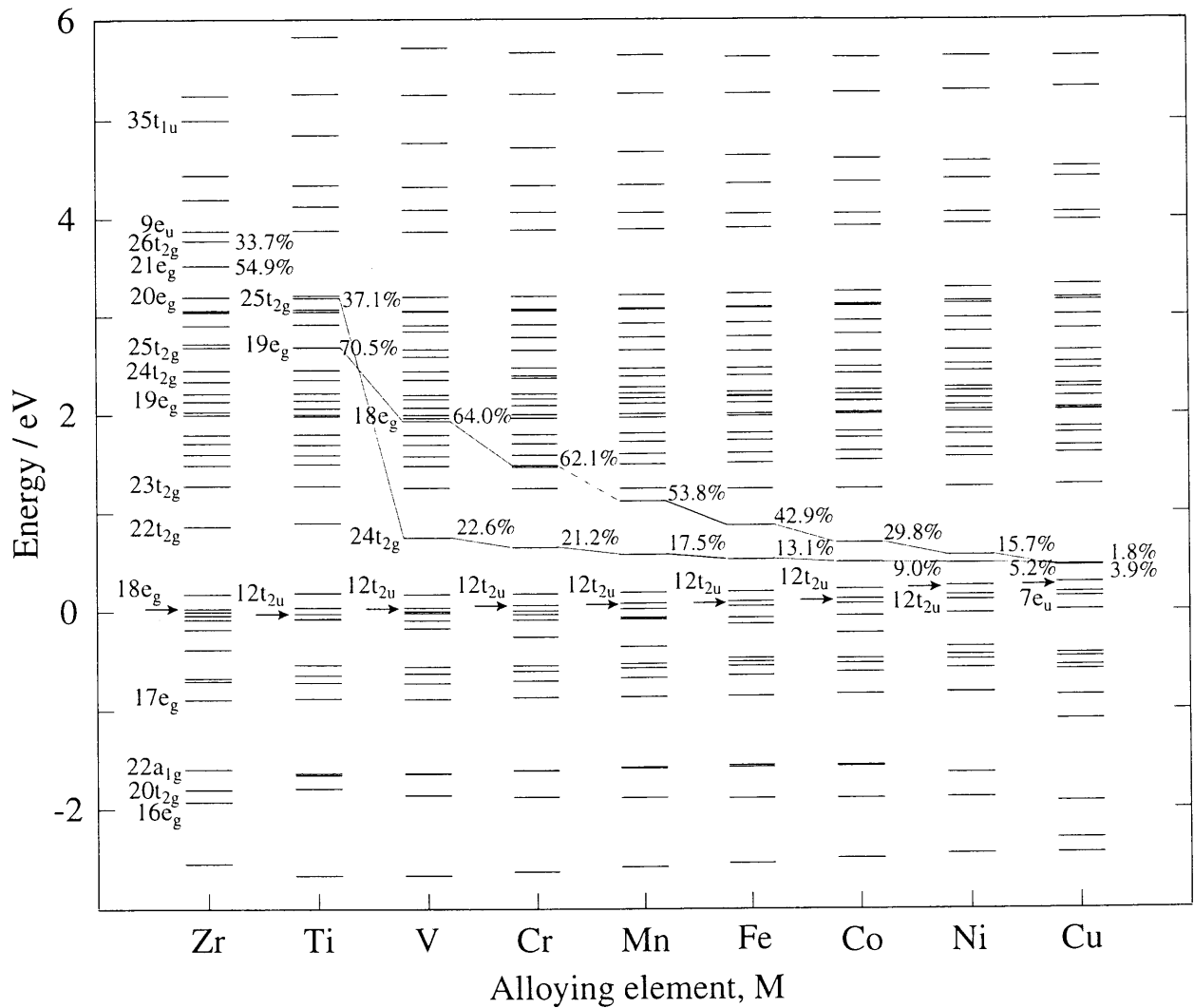


Fig.2-3 Energy level structures of b.c.c. Zr containing 3d alloying elements, M.

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。

2. 3. 3 d軌道エネルギーレベル, Md

Table2-1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って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、 $(21-25)t_{2g}$ 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、 $(18-20)e_g$ 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、3d遷移金属元素と同様な方法でそのMd値を求めた。一方、Snは非遷移金属であるため、このような方法で求めることはできない。そのため、後述する電気陰性度とMd値との関係からその値を求めた。Fig.2-4(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。

(1) Mdと電気陰性度と原子半径の相関

Fig.2-4(b)に示すように、Mdエネルギーレベルは、中心に位置したM原子の電気陰性度⁽⁵⁾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いため、その電気陰性度は一般に小さい。このため、Fig.2-4(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、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軌道が満たされているためであると思われる。

また、Fig.2-4(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

Table 2-1 Occupancy of the 3d component of alloying elements in e_g and t_{2g} orbitals

	Zr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
21e_g	54.9								
20e_g	0.9	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19e_g	0.1	70.5	4.5	0.4	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0
18e_g		0.6	64.0	62.1	53.8	42.9	29.8	15.7	3.9
26t_{2g}	33.7								
25t_{2g}	0.7	37.1	15.4	3.4	1.3	0.6	0.4	0.2	0.1
24t_{2g}	0	3.1	14.7	5.2	0.7	0.3	0.2	0.1	0.1
23t_{2g}	0.9	0.1	0.5	13.8	14.3	10.6	7.6	4.9	2.2
22t_{2g}	12.6	1.6	1.1	0.8	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1
21t_{2g}		20.0	22.6	21.2	17.5	13.1	9.0	5.2	1.8

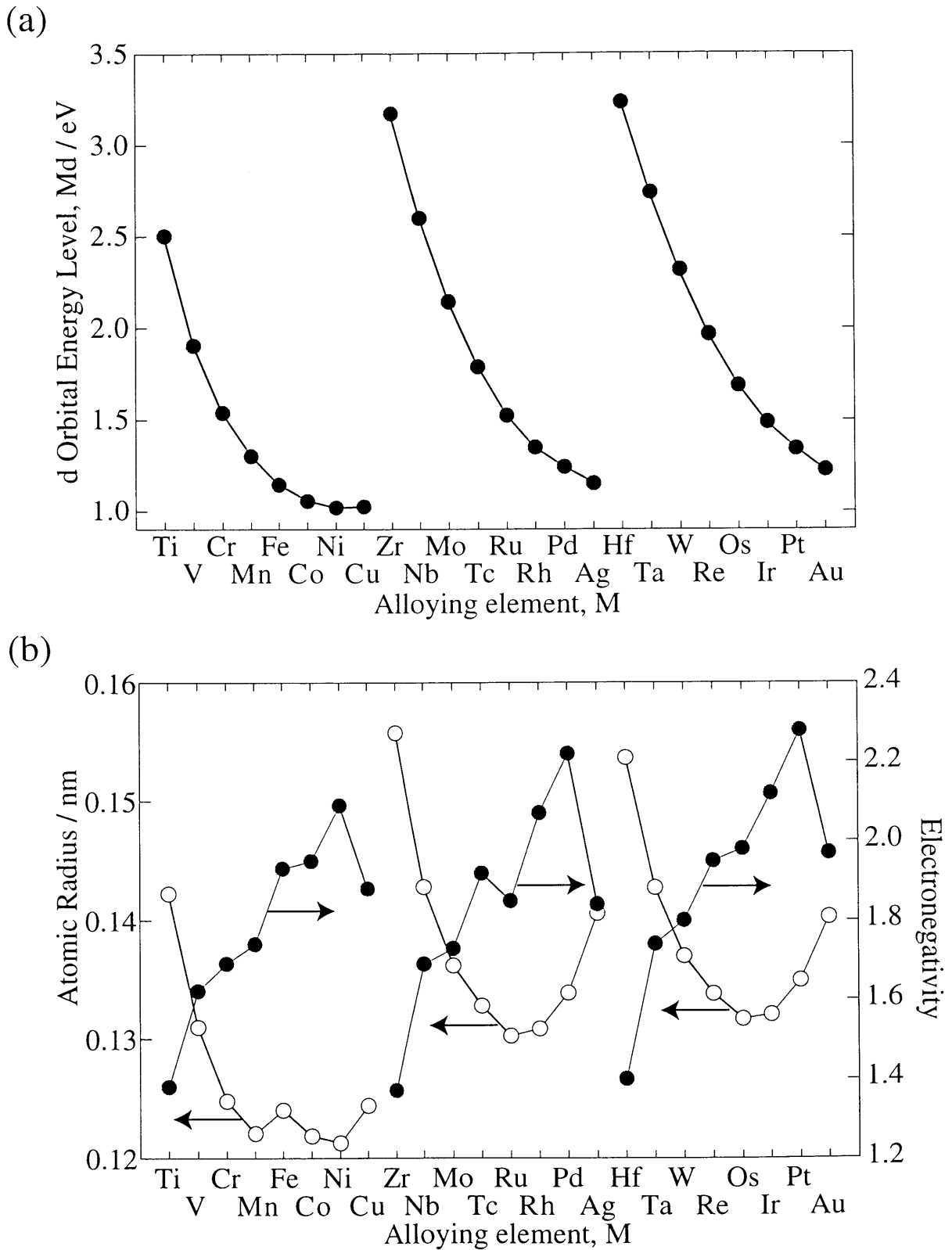


Fig.2-4 (a) Change in the d-orbital energy level (Md) in b.c.c. Zr with alloying elements and its correlation with (b) atomic radius (CN=8) and electronegativity of elements.

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理解できる。すなわち、Fig.2-4(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族や1B族の金属元素では、この傾向とは多少異なっている。

2. 3. 4 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。この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。

Fig.2-5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電子と第一近接、第二近接に位置する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。

Fig.2-5(a)に示すように、 β -Zrでは、M-Zr原子間の結合次数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。この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の結合次数は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遷移金属の順に変化している。また、非遷移金属元素のSnの結合次数は遷移金属に比べて小さい。

Fig.2-5(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。Table2-2に β -ZrのMd、Bo値、および α -ZrのBo値

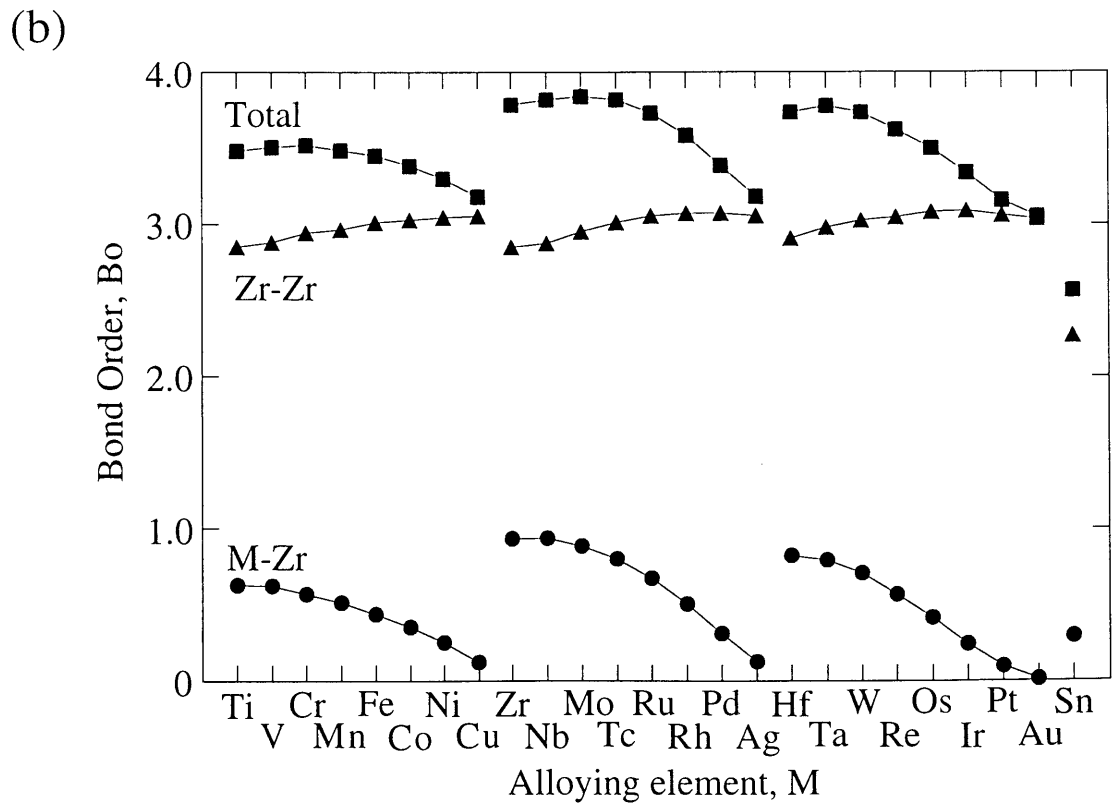
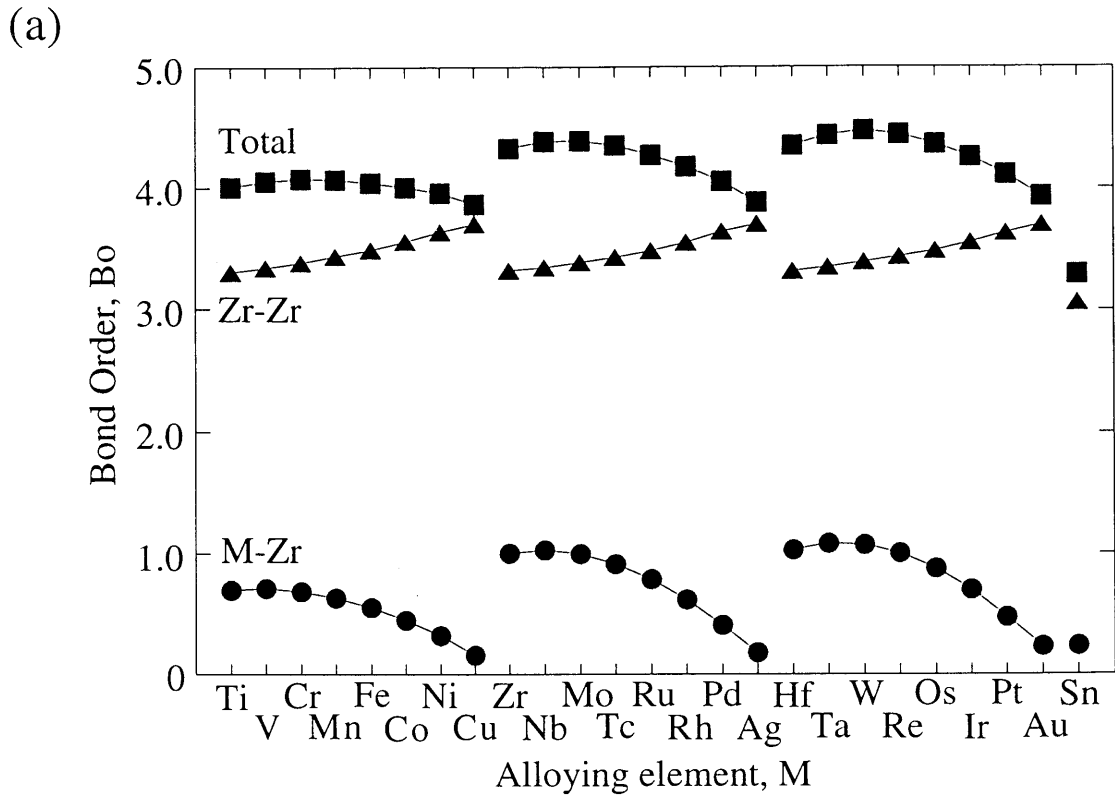


Fig.2-5 Change in the bond orders (Bo) with alloying elements ;
 (a) b.c.c. Zr and (b) h.c.p. Zr

Table 2-2 List of the Bo and Md values for elements in b.c.c. Zr and h.c.p. Zr

element	M	b.c.c. Zr		h.c.p.Zr
		Bo	Md / eV	Bo
3d	Ti	4.01	2.50	3.48
	V	4.06	1.91	3.51
	Cr	4.07	1.54	3.52
	Mn	4.07	1.30	3.49
	Fe	4.05	1.15	3.45
	Co	4.01	1.06	3.38
	Ni	3.96	1.02	3.30
	Cu	3.87	1.03	3.18
4d	Zr	4.33	3.17	3.79
	Nb	4.38	2.60	3.82
	Mo	4.39	2.15	3.84
	Tc	4.35	1.80	3.82
	Ru	4.27	1.53	3.73
	Rh	4.18	1.35	3.58
	Pd	4.05	1.24	3.39
	Ag	3.89	1.15	3.18
5d	Hf	4.35	3.23	3.74
	Ta	4.44	2.74	3.78
	W	4.47	2.32	3.74
	Re	4.44	1.97	3.62
	Os	4.36	1.69	3.50
	Ir	4.26	1.49	3.34
	Pt	4.11	1.34	3.16
	Au	3.93	1.23	3.05
	Sn	3.30	2.2	2.57

をまとめた。 α -Zrにおいては、そのクラスター模型の対称性が β -Zrの場合に比べて低下してことより、合金元素のd成分に参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。

2. 3. 5 原子のイオン価

Fig.2-6に β -Zrのクラスター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従って系統的に変化している。この変化は、Fig.2-4(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、正の方へ変化している。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、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原子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、結合への寄与は比較的小さいと思われる。この β -Zrとほぼ同様な結果が α -Zrでも得られている。

2. 3. 6 差電子密度分布

Fig.2-7に差電子密度分布を示す。ここで差電子密度 $\Delta\rho$ は

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

で表わされる。 $\rho(MZr_{18})$ は合金元素Mを添加したときの電子密度、 $\rho(Zr_{19})$ は添加前の純Zrの電子密度である。したがって、この差電子密度 $\Delta\rho$ 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。

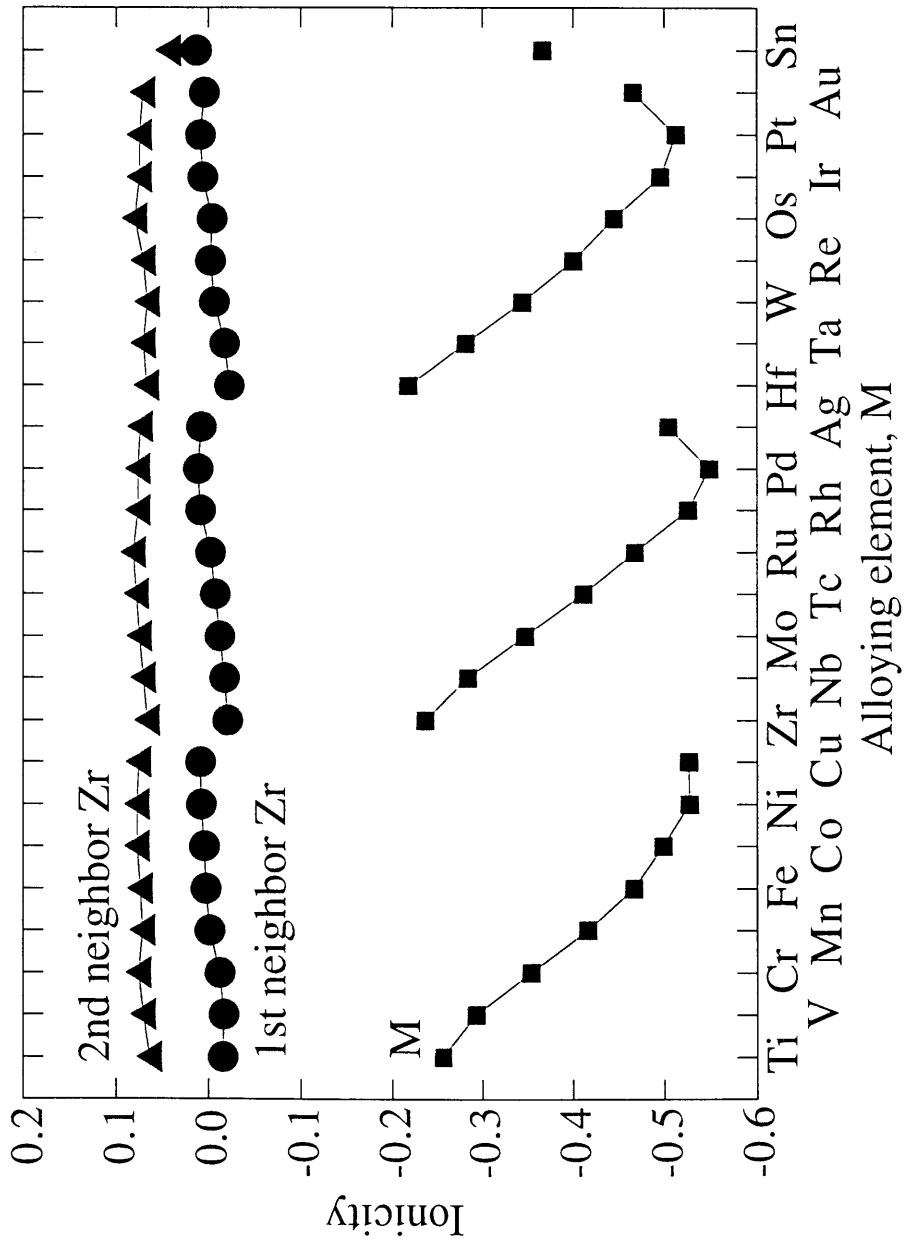


Fig.2-6 Ionicities of elements in b.c.c. Zr

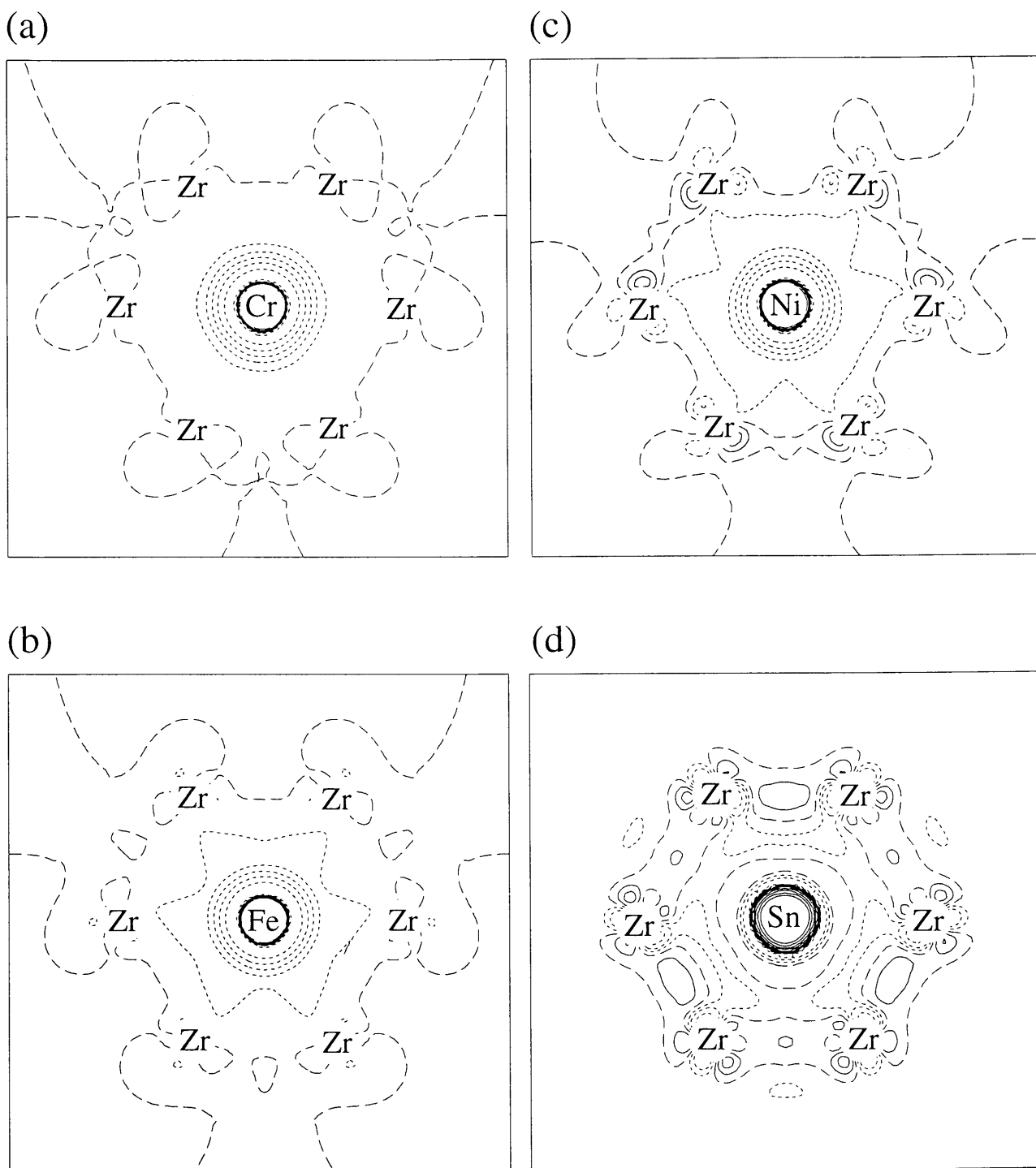


Fig.2-7 Difference electron density maps on the (0001) atomic plane for (a) M=Cr, (b) M=Fe, (c) M=Ni and (d) M=Sn

Fig.2-7(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 $\Delta\rho>0$ 、点線は $\Delta\rho<0$ 、破線は $\Delta\rho=0$ を表わす。

Fig.2-7(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、単にCr原子の電子数がZr原子のそれ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密度分布はそれほど変化しない。(b)に示すFe添加の場合でも、その電子密度分布はCr添加の場合とほぼ同じ傾向を示している。また、Niを添加した場合には、(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。すなわち、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。この結果はFig.2-5(b)に示したように、Ni添加によるZr-Zr結合次数の増加に対応している。

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。遷移金属のZrを非遷移金属のSnで置換すると、化学結合状態が大きく変わることがわかる。

2. 4 考察

2. 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熔融温度と比例することが良く知られている⁽⁶⁾。したがって、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。Fig.2-8に結合次数と α -Zr中の不純物遷移金属元素の拡散の活性化エネルギーの関係を示す。○印のデータは文献(3)から、また□印のデータは文献(6)から引用したものである。ここで、Fe, Co, Niはジルコニウム中で侵入型原子位置に存在して高速拡散する元素であるといわれている^(7,8)。このため、これらの元素は図中から除外した。この図より、Ta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ことがわかる。同様な結果が、Ti, Nb, Mo合金でも報告されている^(9,10)。このことは、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、Zr原子との結合次数が大き

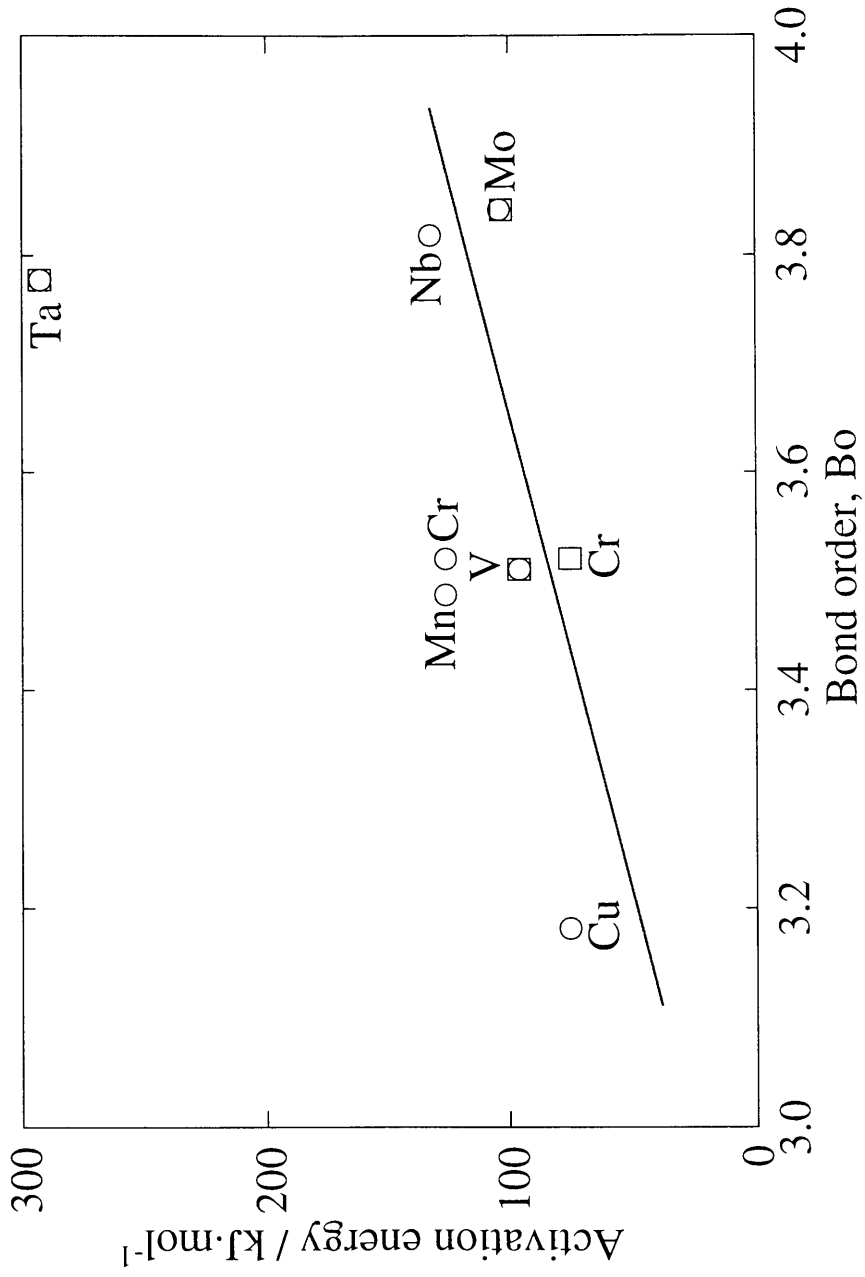


Fig.2-8 Correlation of the activation energies for impurity diffusion in h.c.p. Zr with the bond order (Bo). Experimental data are taken from reference(3) [○] or (6) [□].

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。しかし、何故Taのみ大きくはずれるのかは、現在のところ不明である。

2. 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Fig.2-9に示す。Mが遷移金属の場合、Zr-M二成分系合金状態図はFig.2-9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2.5eV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であるTa, Nbでは(B)のような β 全率固溶体型であり、Zrと同族の元素であるTi, Hfでは(A)のような α - β 全率固溶体型である。また、Md<2.5eVの領域にある元素は全て(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周期性をもつためである。Fig.2-9より明らかなように、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な変化をしている。言うまでもなく、周期表では元素はその最外殻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よって変化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。

2. 4. 3 化合物の結晶構造の整理

その一例として、化合物の結晶構造^(11, 12)をBo-Md図上で整理してみた。Fig.2-10にその結果を示す。(a)は Zr_2M 、(b)は MZr 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いる。

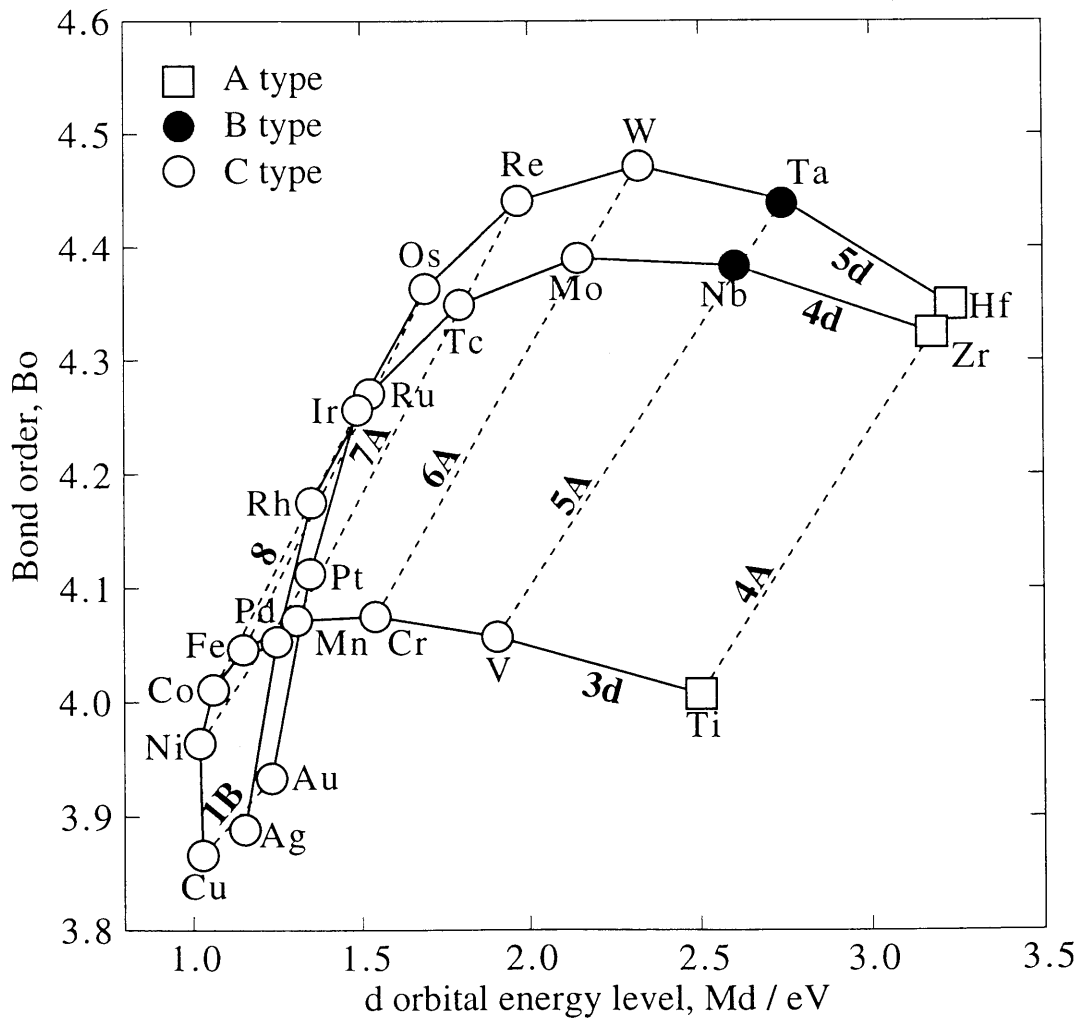
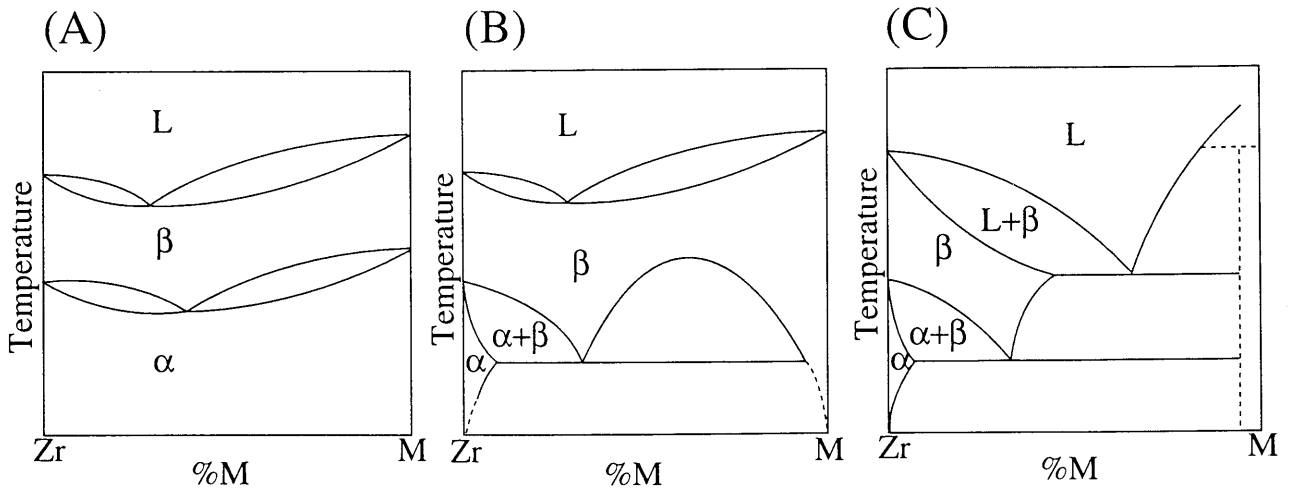


Fig.2-9 Classification of Zr-M binary phase diagrams on the Bo-Md map and periodical arrangement of elements following the periodic table.

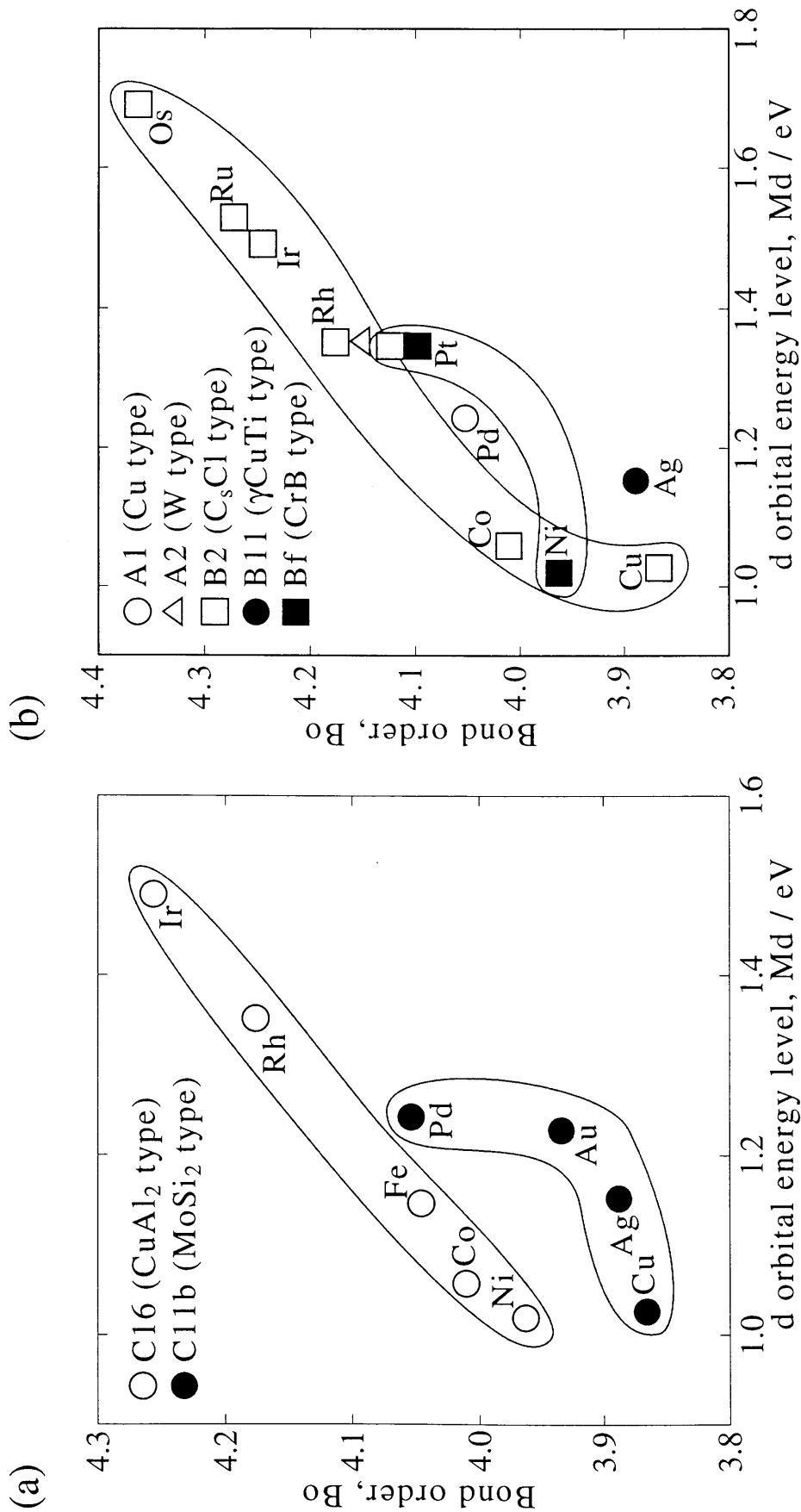


Fig.2-10 Classification of crystal structures of zirconium-based compounds on the Bo-Md map ; (a)Zr₂M and (b) ZrM. Crystal structures are denoted following the Strukturbericht designation, together with the structure prototype ⁽¹²⁾.

2. 4. 4 合金ベクトルと α , β 相の安定領域

前述の結合次数, B_o と d 軌道エネルギーレベル, M_d を合金に適應するため、以下の(3)式, (4)式のように B_o , M_d の組成平均値を取り、 $\overline{B_o}$, $\overline{M_d}$ を定義した。

$$\overline{B_o} = \sum X_i \cdot (B_o)_i \quad (3)$$

$$\overline{M_d} = \sum X_i \cdot (M_d)_i \quad (4)$$

ここで、 $(B_o)_i$, $(M_d)_i$ はそれぞれ i 原子の B_o , M_d の値であり、 X_i はそのモル分率である。今回は Zr-5mol%M 合金の $\overline{B_o}$ と $\overline{M_d}$ を計算し、合金ベクトルを求めた。すなわち、純 Zr の B_o , M_d の点と Zr-5mol%M 合金の $\overline{B_o}$, $\overline{M_d}$ の位置を結び各元素の合金ベクトルを表わした。その結果を Fig.2-11 に示す。これより、 $\overline{B_o}$ - $\overline{M_d}$ 図上で合金元素の添加により $\overline{B_o}$ と $\overline{M_d}$ がどのように変化するかがわかる。併せて、実用合金であるジルカロイ-2 (Zr-1.5Sn-0.12Fe-0.1Cr-0.05Ni mass%)、ジルカロイ-4 (Zr-1.5Sn-0.15Fe-0.1Cr mass%)、Zr-2.5Nb (Zr-2.5Nb mass%) の $\overline{B_o}$, $\overline{M_d}$ 値も計算し、図中にその位置をプロットした。

β 相安定化元素の含有量が少ないジルコニウム合金を β 相から常温へ焼き入れすると、マルテンサイトが生成する。これは、その合金のマルテンサイト変態開始温度 (M_s 点) が常温よりも高いことによる。これまでに、ジルコニウム二成分系合金においてマルテンサイトが生成しない境界の組成が実験により求められている⁽¹³⁾。すなわち、Cu は 5.6mol%, Nb は 4.9mol%, Mo は 2.4mol% である。これらの組成を図中に×印で示す。実験数が少ないためにその境界は厳密には決められないが、図中の点線を境に右側ではマルテンサイトが生成し、また左側では残留 β 相が準安定な状態で存在することが予想される。事実、この破線と交差する合金ベクトルを持つ元素は全て β 安定化元素である。

一方、 α 安定化元素である Sn の合金ベクトルは、図中の点線とは交差しない。また、これらの両者の間に Ti および Hf の合金ベクトルが存在している。前述のように、Ti, Hf は α - β 全率固溶体型元素であり。これらの元素はいわばジルコニウム中で中性的な振舞いをする元素である。すなわち、図中

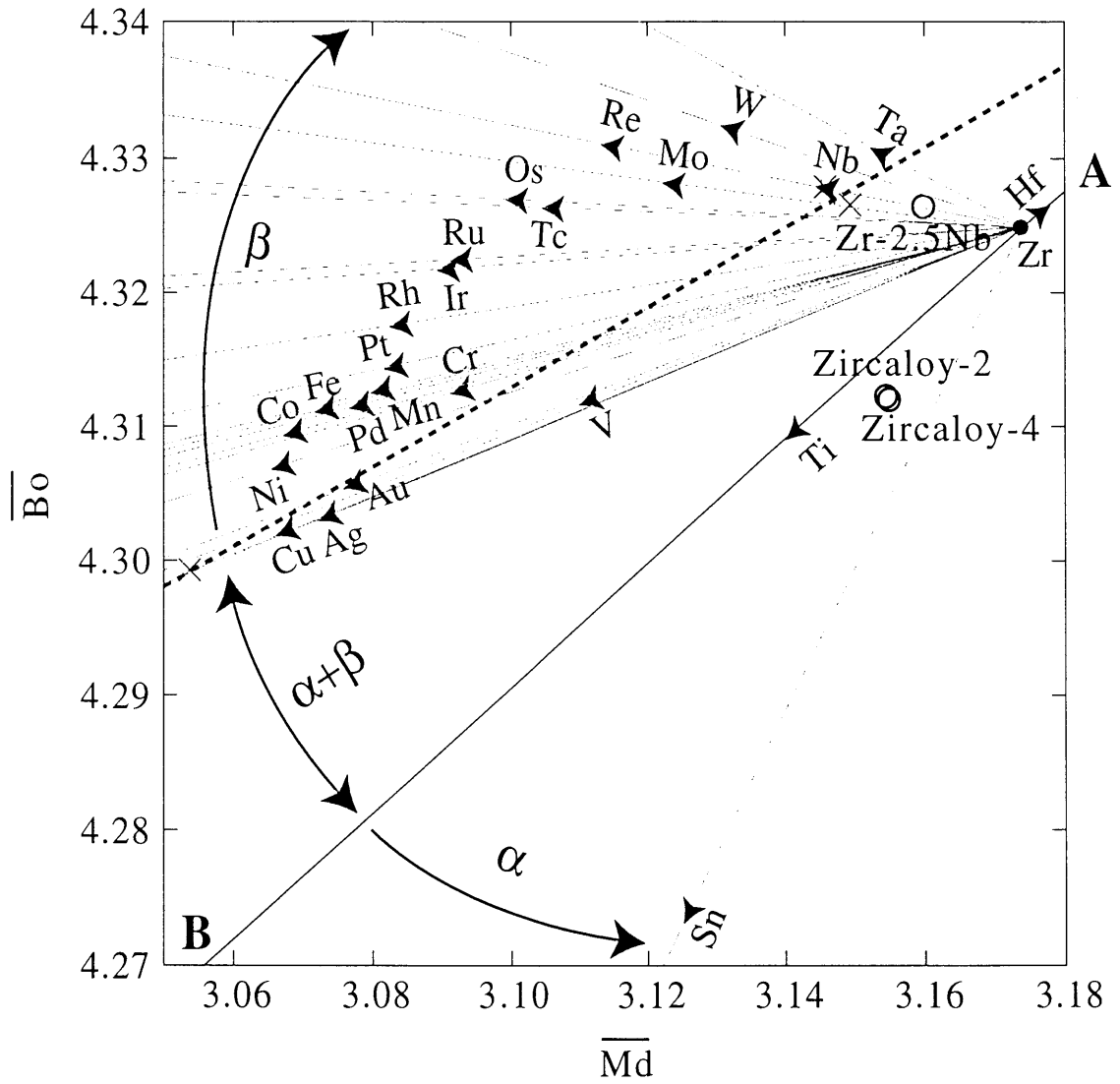


Fig.2-11 Alloying vectors of elements and phase stability region in the map for α -type, $(\alpha+\beta)$ -type and β -type Zr alloys.

の直線 AB を境として右側は α 相主体の合金の領域である。実際、ジルカロイ - 2、- 4 はこの領域の中にある。一方、点線と AB の間は $(\alpha+\beta)$ 2 相合金の領域である。事実、 $(\alpha+\beta)$ 2 相合金である Zr-2.5Nb^(14, 15)合金はこの領域に位置している。

このように、 $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 図を用いて α , $\alpha+\beta$, β 型の範囲をおおよそ区別できる。

2. 5 小括

本研究では、DV-X α クラスタ法を用いて体心立方格子 (b.c.c.) の β -Zr および最密六方格子 (h.c.p.) の α -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 M 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。これらの二つのパラメータを用いることにより、 α -Zr 中の不純物の拡散の活性化エネルギー、二成分系状態図、化合物の結晶構造や β 相の残留する境界組成をほぼ整理することができた。

参考文献

- (1) Slater, J. C. : "Quatum Theory of Molecules and Solids", 4, McGraw-Hill, New York, (1974)
- (2) Adachi, A., Tsukada, T. and Satoko, C. : J. Phys. Soc. Jap., 45, 1071 (1985)
- (3) "金属データブック", 改訂2版, (日本金属学会), 丸善, 東京, (1984)
- (4) Markendorf, R., Schober, C. and John, W. : J. Phys. : Condents. Matter, 6, 3965 (1994)
- (5) Watson, R.E. and Bennett, L.H. : Phys. Rev. B, 18 [2], 6439 (1978)
- (6) Askill, J. : "Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys and Simple Oxides", Plenum Prtess, London, (1970)
- (7) Nakazima, H., Hood, G.M. and Schultz, R.J. : Philos. Mag. B, 58, 319 (1988)
- (8) Kindos, G.V. : Philos. Mag. A, 44, 341 (1981)
- (9) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦 : 鉄と鋼, 72 [6], 21 (1986)
- (10) Inoue, S., Saito, J., Morinaga, M., Kano, S. : J. Phys. Condens. Matter, 6, 5081 (1994)
- (11) Massalski, T.B. : "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd Ed., ASM International, Materials Park Ohio, (1990)
- (12) Layman, T. : "METALS HANDBOOK", 8th Ed., 8, American Society for Metals, Metals Park Ohio, 233 (1973)
- (13) Douglass, D.L. : "The Metallurgy of Zirconium", IAEA, (1971)
- (14) Aldridge, S.A. and Cheadle, B.A. : J. Nucl. Mater., 42, 32 (1972)
- (15) Northwood, D.O. and Fong, W.L. : Metallography, 13, 97 (1980)

第3章 ジルコニウム合金の腐食に及ぼす合金元素の影響

3.1 緒言

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、合金の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。例えば、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、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合金では、燃料被覆管の中間焼鈍温度が高いほど析出粒子(例: $\text{Zr}(\text{Cr},\text{Fe})_2$)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。例えば、よく知られているように、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、純ジルコニウム中の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量が多いと有害とされている⁽⁴⁾が、他の元素との複合効果により、逆の結果も現われることも報告されている⁽⁵⁾。また、Fe, Cr, Niは耐ノジュラー腐食性を改善する元素であり、これらの元素はジルカロイ-2のみならず、Zrへ単独添加した場合でも耐食性効果が現れる⁽⁶⁾と言われている。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は有効であるが、FeとCrはほとんど影響しない。しかし、ZrへCrを単独添加すると、耐食性が劣化する傾向がある⁽⁷⁾。この他、冷却水の純度⁽⁸⁾や照射効果⁽⁹⁾などの環境からの影響についても研究されている。

しかしながら、これまでの多くの研究はジルカロイ合金が基になっている。今後、これを凌駕する優れた耐食性を有する合金を開発するためには、ジルカロイ合金系ではない、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各種合金元素の影響を明らか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。

3. 2 実験方法

3. 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。Table3-1に添加した合金元素とその純度、および β -Zr中への最大固溶量と1273Kでの固溶量を示す。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）の計23種である。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⁽¹⁰⁾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, Siは溶体化熱処理温度において1.0mol%も固溶しないが、比較のために同量の3.0mol%を添加した。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。

Fig.3-1に試料の作成工程を示す。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で行った。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回繰り返した。溶製後、1273Kで86.4ks（24時間）の均質化処理を施した後、熱間圧延を行った。熱間圧延後の板材を腐食試験片形状（13x18x1mm）に加工した。引き続き、1273K、1.8ksの溶体化処理を施した後に、水焼き入れした。その後、試料をエメリー紙で#1200まで表面研磨し、腐食試験に供した。

3. 2. 2 腐食試験

炉外での加速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の高温高圧水に259.2ks（72時間）保持した。そして、腐食試験前後の試料重量を測定し、単位体積当たりの腐食増量を求めて、合金の耐食性を評価した。さらに、腐食試験後の試験片の外観観察も併せて行った。

Tabel 3-1 Maximum solubility and solubility limit of elements at 1273K in beta-zirconium, and purities of raw materials used for the present experiment (mol%)

	4A	5A	6A	7A	8			1B
3d maximum 1273K purity	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	100	16.5	8	11.2	6.7	5	2.8	5.4
	100	11	3	8	6	5	2.8	5
	99.5%	99.7%	99.99%	99.99%	99.99%	99.99%	99.9%	99.99%
4d maximum 1273K purity	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	-	100	41		11	10	11.5	20
	-	100	16		8	8	11	9
	99.6%	99.9%	99.9%		99.9%	99.9%	99.9%	99.99%
5d maximum 1273K purity	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	100	100	3.5	8		5	9	
	100	100	<1.0	4		3	5	
	99.5%	99.9%	99.9%	99.9%		99.9%	99.9%	
	3B	4B	4B					
ntm maximum 1273K purity	Al	Si	Sn					
	25	<1	17					
	12.5	<1	5					
	99.9%	99.999%	99.9%					

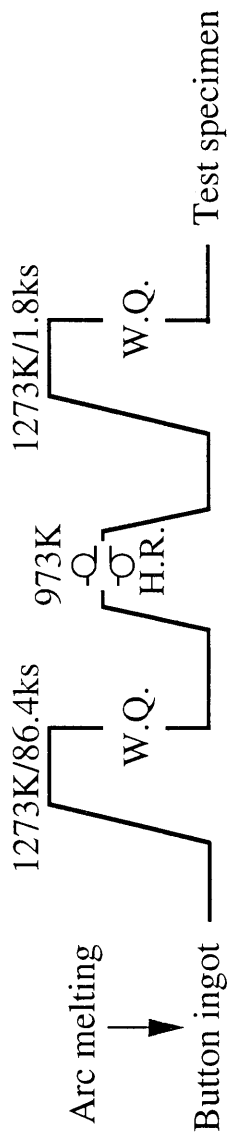


Fig.3-1 Manufacturing process of Zr-3.0mol%M binary alloys used in present experiment

3. 3 実験結果

3. 3. 1 オートクレーブ腐食試験

Fig.3-2に合金元素による腐食増量の変化を示す。比較のため、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、試料の端の部分が脱落していた。また、V、Mnを添加した合金では著しく腐食が進行しており、試験片の表面に剥離、割れ等が多数観察され、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である。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、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。また、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。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、Fe、Co、Wを添加した合金はジルカロイ-2と同等か、もしくはそれ以上の耐食性を示した。

3. 3. 2 腐食試験後の外観観察

Fig.3-3に腐食試験後の試験片の外観写真を示す。また、Table3-2にその外観の特徴を元素の周期表

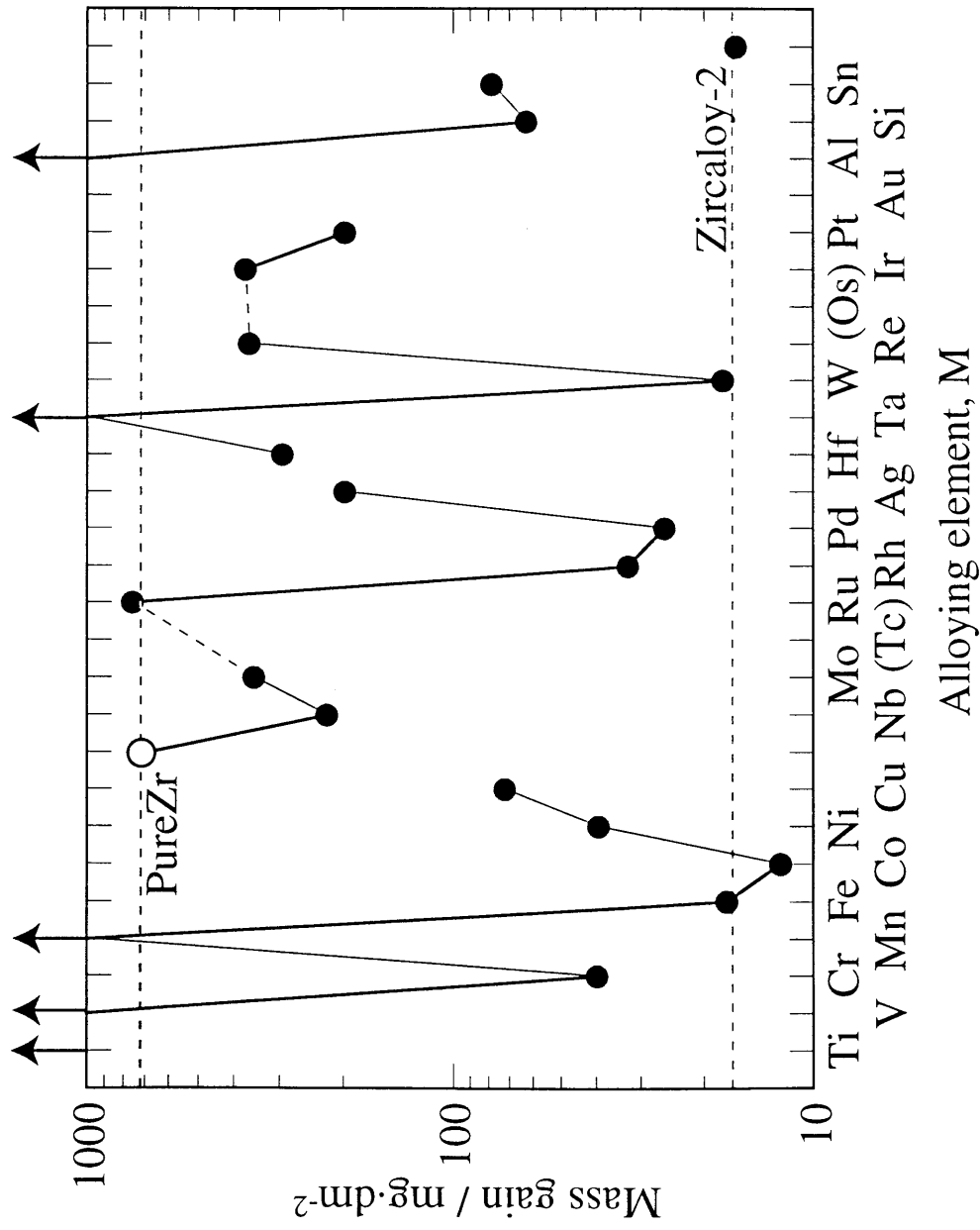


Fig.3-2 Changes in the weight gain with alloying elements, M, in Zr-3.0mol%M binary alloys

	IVA	VA	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)
非遷移金屬	Al	Si	Sn					

Fig.3-3 Appearance of surface oxides formed on Zr-3.0mol%M binary alloys

Table 3-2 Characteristics of surface oxides formed on Zr-3.0mol%M binary alloys

4A		5A		6A		7A		8		IB	
Ti		V		Cr		Mn		Co		Cu	
•white	•greenish gray	•dark gray	•gray	•black	•black	•dark gray	•dark gray	•black	•black	•dark gray	•dark gray
•a part of oxide was broken away	•surface oxide was partly peeled off		•highly corrosive film was broken								
Zr		Nb		Mo		Tc		Rh		Ag	
•white	•bright gray	•spotty pattern of bright gray, dark gray and greenish gray		•spotty pattern of gray, dark gray and greenish gray	•black	•black	•black	•black	•black	•black	•black
	•surface oxide was rough	•spot size, 0.5-1.0mm		•spot size, 0.5-1.5mm					•there were small protuberances on the surface		
Hf		Ta		W		Re		Ir		Pt	
•bluish gray	•reddish white	•black	•spotty pattern of bright gray, gray and dark gray	•Os	•Ir	•Pt	•Pt	•Pt	•Pt	•Pt	•Pt
	•flakes or powders in shape		•spot size, about 0.5mm		•spot size, about 1mm	•spot size, about 1.0mm	•spot size, about 1mm	•spot size, about 1mm	•spot size, 0.5-1.0mm	•spot size, 0.5-1.0mm	•spot size, 0.5-1.0mm
3B		4B		4B							
Al		Si		Sn							
•nothing remained	•surface oxide was peeled off	•dark gray									

Element
•color of oxide films
•other characteristics

の位置の順にまとめた。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 を添加した合金でも表面は白っぽくなった。Ta と Al を添加した合金は上述の通り、試験片の跡形もなくなっていた。図中の粉末は、腐食試験後の水中の残滓であった。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、その斑の大きさは 0.5 ~ 1.0mm 程度である。Pd を添加した合金の表面には、黒色の酸化皮膜が形成されるが、粒界が明確に識別できた。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には、黒色、あるいは暗灰色の均一な酸化皮膜が形成していた。

3. 4 考察

3. 4. 1 オートクレーブ腐食試験に及ぼす合金元素の効果

腐食初期にジルコニア, ZrO_2 を形成するときの腐食速度は、時間とともに減少するが、 ZrO_2 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、これまでの研究よりわかっている。この腐食速度の遷移は breakaway と呼ばれ、 ZrO_2 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⁽¹¹⁾。

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, 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 : TiO_2 , Al : Al_2O_3 , Si : SiO_2 ）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 ZrO_2 以外にも酸化物を形成すると考えられる。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。実際、VやCrを含有する合金の酸化皮膜が層状構造をとっているのは、breakawayの前兆かもしれない。

一方、Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Wを含む合金では耐食性が著しく向上し、腐食試験後の試験片表面には黒色の均一な酸化皮膜が形成していた。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現象を抑制する効果のある元素と考えられる。また、これらの元素はWを除き、いずれも周期表の8族に属する元素である。また、Ti, Zr, Hfの6A族の元素を含む合金では酸化皮膜が白色に変色した。同族の元素間でよく似た腐食特性を示すことは興味深いことである。

3. 5 小括

本研究では、Zr-M二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、ジルコニウム合金の耐食性は合金元素の種類により大きく変化することがわかった。そして、ジルコニウム合金の耐食性を改善するのに有効な元素はFe, Co, Ni, Rh, Pd, Wであった。

参考文献

- (1) Garzaroli, F., et al. : ASTM STP929, 417 (1987)
- (2) Urguhar, A.W., et al : J. Electrochem. Sci and Technol, 125, 199 (1987)
- (3) CHARQUETJ, D. : J. Nucl. Mater., 160, 180 (1988)
- (4) Abe K. : Proc. 4th Int. Symp. on Advanced Nuclear Energy Reserch, p.530 (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) Etoh, Y., Shimada, S. and Kikuchi, K. : J. Nucl. Sci. Technol., 29 [12], 1173 (1992)
- (10) Massalski, T.B. : "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd Ed., American Society of Metals, Metals Park Ohio, (1990)
- (11) 村上陽太郎, 亀井 清 : "非鉄金属材料学", 朝倉書店, 201 (1989)

第4章 ジルコニウム合金のヤング率と硬さに及ぼす合金元素の影響

4.1 緒言

先に述べたように、ジルコニウムは熱中性子吸収断面積が非常に小さく、他の金属に比べて耐食性に優れ、かつ構造材として適度な強度を有する。このため、ジルコニウムに Sn, Fe, Cr, Ni 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に用いられている。しかし、炉心材料にはジルカロイ合金の他に熱中性子吸収断面積の大きい金属材料（例：スペーサ用ニッケル合金）も使用されている。これをジルコニウム合金に置き換えることができれば、熱中性子効率の向上が期待できる。このため、例えば A.T.R. (Advanced Thermal Reactor) 燃料体スペーサ用に Zr-13.5Nb 合金が開発されているが、未だ実用には至っていない。また、燃料の高燃焼度化、長寿命化を達成するうえで不可欠な新しいジルコニウム合金の設計と開発のためには、ジルコニウム合金の諸性質に及ぼす各種合金元素の影響を正しく把握しておく必要がある。

そこで本研究では、その機械的性質に注目して、各種 Zr-2mol%M 二成分系合金を用いて、ヤング率と室温および高温でのビッカース硬さを測定した。そして、ジルコニウムのこれら機械的性質に及ぼす合金元素の効果を系統的に調べた。

4.2 実験方法

4.2.1 試料

ヤング率とビッカース硬さに及ぼす合金元素 M の効果を系統的に調べるため、試料として純ジルコニウムおよび Zr-M 二成分系合金を用いた。ここで M としては、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, Au)、および非遷移金属の Al, Si, Sn を選択した。そして、M の添加量は一律 2.0mol% とした。これは、平衡状態図⁽¹⁾から判断して、後述する溶体化熱処理温度 (1373K) において β -Zr 中に固溶する量である。ただし、Table 3-1 に示したように、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、比較のために他の合金元素と同様に2.0mol%添加した。また、比較材としてはジルカロイ-2 (Zr-1.5Sn-0.12Fe-0.1Cr-0.05Ni mass%) を用いた。

Fig.4-1に本実験で用いた試料の作成工程を示す。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で行った。その際、試料内の偏析を防ぐため、ボタンインゴットの反転・再溶解を5回繰り返し行った。その後、溶解したボタンインゴットを1223Kで圧延した。

熱間圧延後、ヤング率の測定に用いる試料を圧延方向が試験片の長さ方向になるように切り出した。そして、アルゴン雰囲気中で1373K、1.2ksの溶体化処理を行った後、水焼き入れした。以後、この試料を溶体化材と呼ぶことにする。さらに、溶体化材を673Kで259.2ks (72hrs) 保持した後、空冷したものについてもヤング率の測定を行った。以後、これを時効材と呼ぶことにする。なお、後述する共振法によるヤング率測定法は試験片形状に敏感であるため、熱処理後、試験片全面を平面研削により仕上げた。

一方、室温硬さと高温硬さの測定に用いた試料は以下のようにして作成した。まず、熱間圧延後、所定の試験片形状(4x10x2mm)に切り出した。そして1223K、1.8ksの溶体化処理を行った後、水焼き入れした。その後、測定面を1 μ mのアルミナ粉末を使ってバフ研磨し、硬さ試験に供した。

4. 2. 2 ヤング率測定

ヤング率は、はりの曲げ振動の共鳴周波数より求めた。

材料のヤング率を E [Pa]、断面二次モーメントを I [m⁴]、密度を ρ [kg/m³]、断面積を S [m²]、共振周波数を f_r [Hz]、長さを l [m] とし、境界条件と振動モードによって決まる定数を λ_r とすると、一般に(1)式が成り立つ。

$$f_r = \frac{\lambda_r^2}{2\pi \cdot l^2} \sqrt{\frac{E \cdot I}{\rho \cdot S}} \quad (1)$$

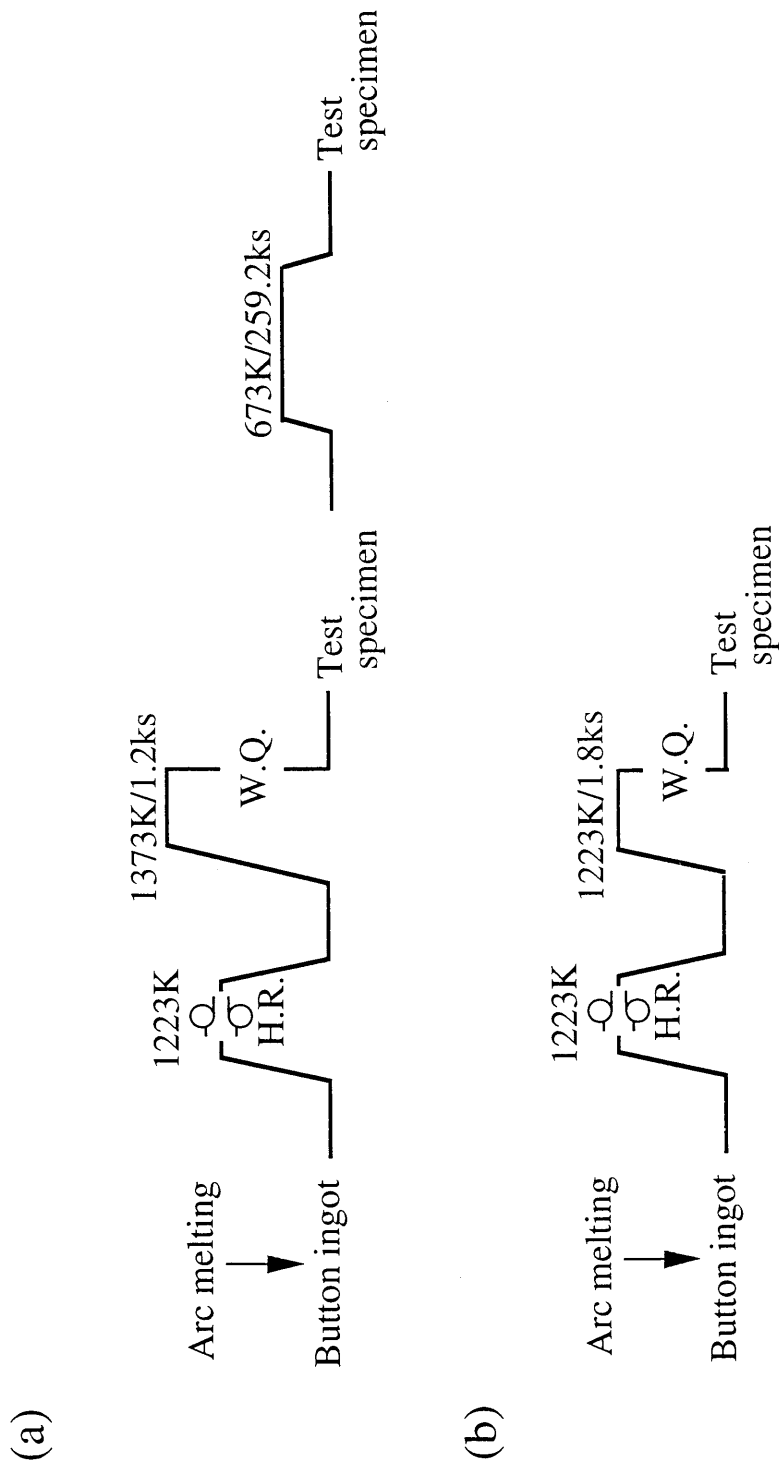


Fig.4-1 Manufacturing process of Zr-2.0mol%M binary alloys for measurement of (a)young's modulus and (b)vickers hardness

ここで、両端自由、一次の振動モードの場合、 $\lambda_r=4.73$ である。したがって、角棒のヤング率は(2)式のように表される。

$$E = 0.9460 \frac{l^3 \cdot m \cdot f_r^2}{l^3 \cdot w} \quad (2)$$

ここで、 m , t , w はそれぞれ質量[kg], 厚さ[m], 幅[m]である。

Fig.4-2にヤング率測定装置の試料台部⁽²⁾を示す。本装置では、試験片自身と電極との間に加えられた電圧によって試験片を静電的に振動させている。このため、試験片を50 μ mのタングステン線で吊るし、その一方の線に振動電圧印加のために高電圧を加えている。また、試験片下の試料台は導電性セラミックスでできており、これが試験片と対になって駆動電極を形成している。そして、駆動電圧の周波数を駆動部側のオシレータによって変化させて試験片を共振させ、その振動数を試験片上部に設置した高感度マイクロフォンにより検出している。

4. 2. 3 ビッカース硬さ測定

マイクロビッカース硬さの測定には、日本工学工業（株）製「高温顕微硬度計 QM型」を用いた。測定は、荷重0.5kg, 保持時間10s, 6×10^{-3} Pa以上の真空雰囲気中で行った。硬さは室温および373K～873Kの温度範囲で100K毎に測定した。なお、高温硬さの測定は各測定温度に昇温した後、300s保持してから行った。

4. 3 ヤング率とビッカース硬さ

4. 3. 1 ヤング率

Fig.4-3(a)にZr-M二成分系合金のヤングの測定結果を示す。図中の○は溶体化材、●は時効材の測定結果である。また、これら二成分系合金と同様の手順で作成したジルカロイ-2の結果も図中に併せて示す。

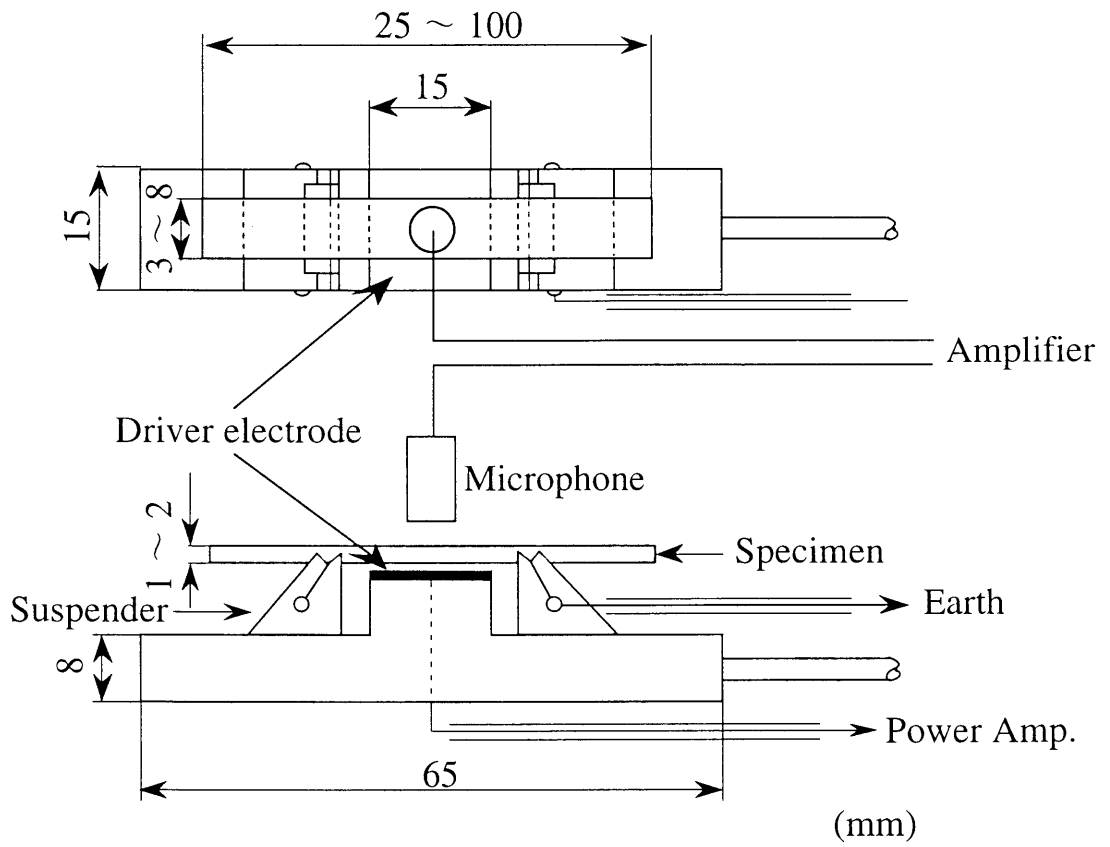


Fig.4-2 Specimen holder in the equipment for measuring Young's modulus

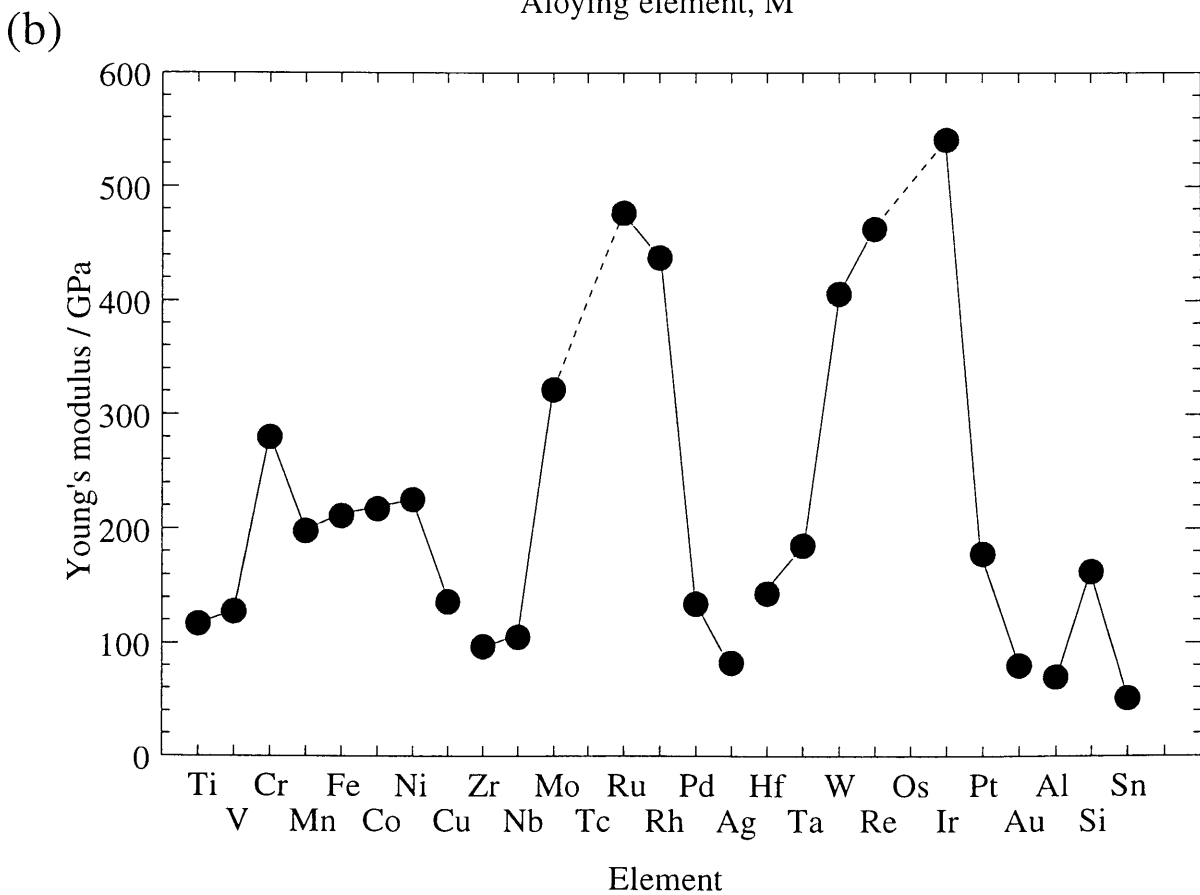
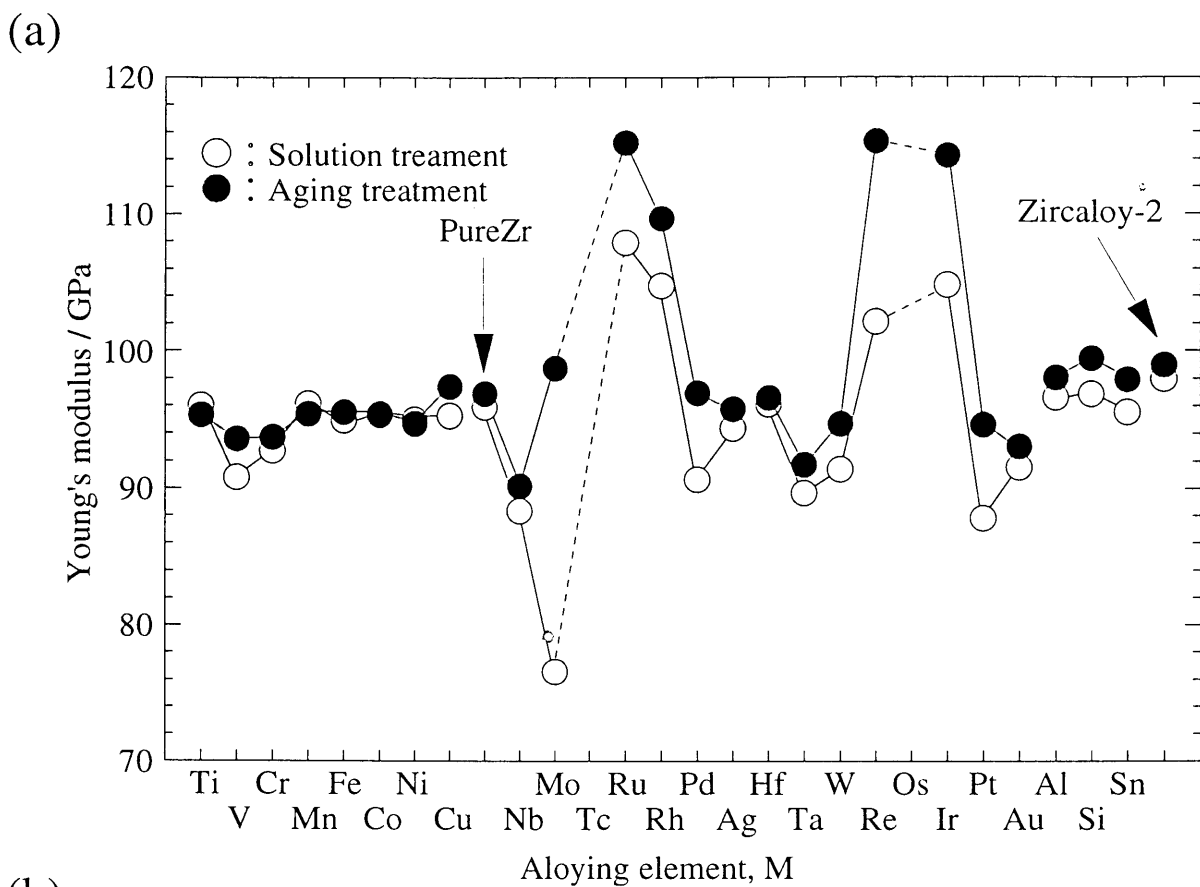


Fig.4-3 Young's modulus of (a) Zr-2mol%M binary alloys and (b) pure metals

(1) 溶体化材

純ジルコニウムのヤング率は約96GPaであった。そして、ヤング率は合金元素Mとともに大きく変化した。純ジルコニウムのヤング率を上昇させた元素は、4d 遷移金属の Ru, Rh、5d 遷移金属の Re, Ir である。それらのヤング率は純ジルコニウムに比べて6～12GPa程度高い。一方、ヤング率を低下させた元素は、3d 遷移金属では V, Cr、4d 遷移金属では Nb, Mo, Pd、5d 遷移金属では Ta, W, Pt, Au であった。とくに、Mo を添加した合金のヤング率は約76GPaであり、純ジルコニウムと比べて20GPaも低い。これら以外の遷移金属元素、ならびに非遷移金属の Al, Si, Sn を添加した合金のヤング率は、純ジルコニウムとほぼ同じ値であった。3d 遷移金属を添加した合金よりも4dあるいは5d 遷移金属を添加した合金の方が、ヤング率の変化は大きかった。また、比較材に用いたジルカロイ-2のヤング率は純ジルコニウムとほぼ同じ値であった。

(2) 時効材

Fig.4-3(a)中に●で示すように、時効材のヤング率は幾つかの合金元素を除けば、溶体化材とほぼ同じように変化した。例えば、純ジルコニウムに比べてヤング率を大幅に上昇させた元素は4d 遷移金属の Ru, Rh、5d 遷移金属の Re, Ir であった。これらは110～115GPaを越すヤング率を示した。この値は単結晶 α -ジルコニウムの弾性スティフネス定数 $C_{ij}^{(3)}$ から計算したヤング率の値、125GPa⁽⁴⁾にほぼ匹敵している。一方、ヤング率を低下させた元素は、4d 遷移金属の Nb および5d 遷移金属の Ta などであった。また、時効材と同様に3d 遷移金属を添加した合金に比べて、4dあるいは5d 遷移金属を添加した合金の方が、合金元素によるヤング率の変化は大きかった。なお、比較材に用いたジルカロイ-2のヤング率は、純ジルコニウムと同等か、または僅かに高い値であった。

しかし、唯一の例外はMoを添加した合金である。Moは溶体化材で純ジルコニウムのヤング率を著しく低下させた合金元素であるが、時効材ではヤング率が著しく回復している。ジルコニウムは同素変態し、1136Kを境に高温側ではb.c.c.構造、低温側ではh.c.p.構造を持つ。ジルコニウムにMoを添加することにより、マルテンサイト変態温度(Ms点)が下がり、b.c.c.の β 相が安定化することは知

られている。一般に、b.c.c材とh.c.p.材を比較した場合、原子がより密に詰まっているh.c.p.材の方がヤング率が高い。このことより、溶体化材でみられたMoの添加によるヤング率の低下は、ヤング率の低い残留β相によると考えられる。高温で時効することにより、残留β相はほぼ消失するのでヤング率が回復したわけである。

これまでの研究において、室温付近での多結晶ジルカロイ-2合金のヤング率は95～100GPaと報告されており^{(4)・(8)}、これは本研究で比較材に用いたジルカロイ-2のヤング率とほぼ同じ値であった。Northwoodらによれば、純ジルコニウムとジルカロイ合金のヤング率がよく似た値であるのは、ジルカロイ中に含まれている程度のわずかな合金元素量では、弾性率にほとんど影響しないためであるとされている⁽⁴⁾。しかしながら、本研究の合金のCr, Fe, Niの各添加量は、ジルカロイ合金中の含有量を大幅に越しているにもかかわらず、ヤング率はほとんど上昇しなかった。従って、ジルカロイベースの合金系では、ヤング率を増加させることは難しいと考えられる。

(3) ヤング率の重回帰分析

合金元素による二成分系合金のヤング率の変化に注目すると、興味深いことに周期的な変化がみられる。さらにこの変化は、Fig.4-3(b)に示した純金属のヤング率の変化とよく似ている。そこで、ジルコニウム合金のヤング率は合金元素が純金属のときのヤング率と関係していると仮定し、重回帰分析を行った。ただし、WとSiは他の元素と異なりβ相中にほとんど固溶しないため、この解析から除外した。その結果、次の回帰式を得た。

$$E = 2.19 \cdot \sum E_i \cdot C_i + 89.2 \quad (3)$$

E_i : i原子が純金属のときのヤング率 (GPa)

C_i : i原子の添加量 (2.0mol%)

ただし、このときの相関係数(r)は0.84であった。この回帰式より求めたヤング率の計算値と時効材の

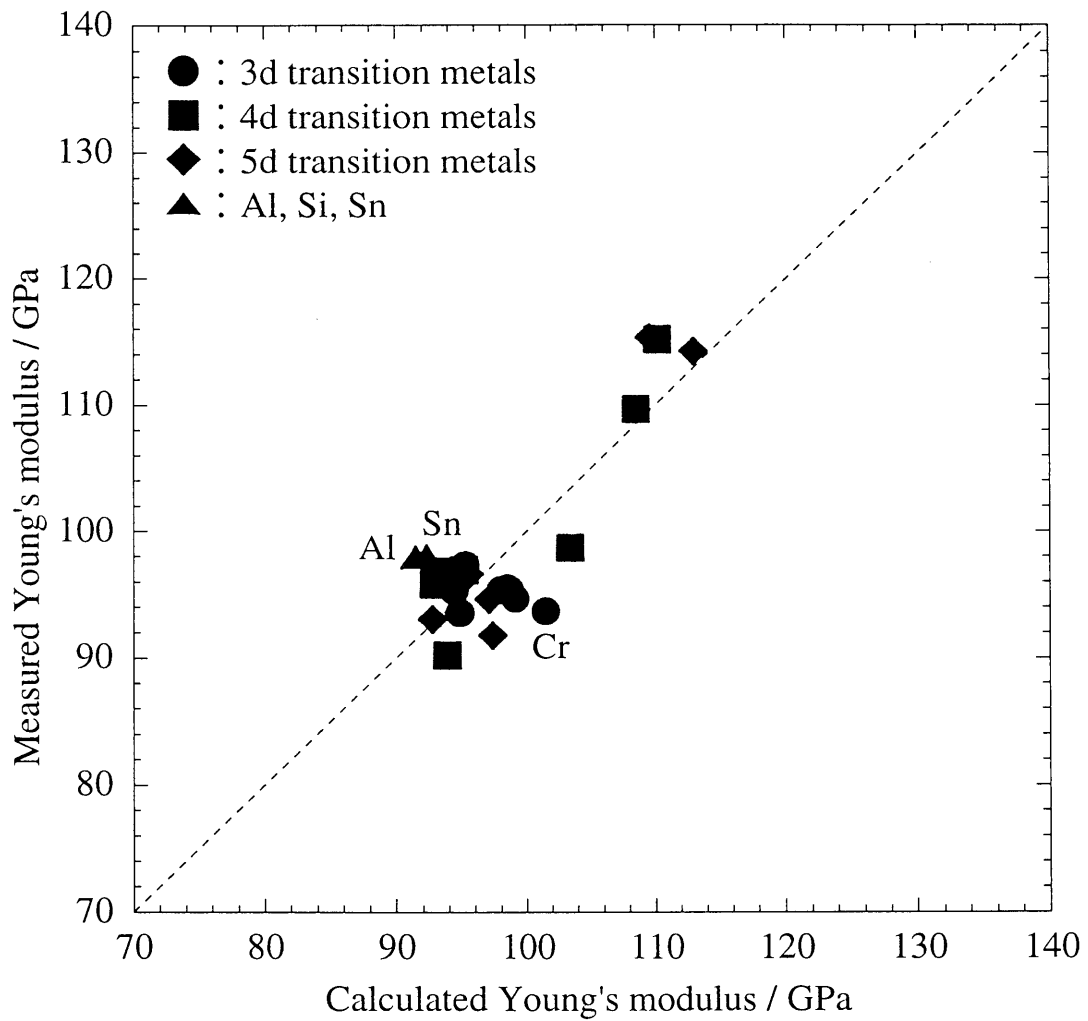


Fig.4-4 Comparison between measured and calculated Young's moduli of Zr-2mol%M binary alloys

測定値との比較を Fig.4-4 に示す。この図より Cr, Al, Sn で若干ばらつきが見られるものの、両者は比較的よく一致していることがわかる。

4. 3. 2 ビッカース硬さ

(1) ビッカース硬さの温度変化

Fig.4-5 に各種 Zr-M 二成分系合金の硬さの温度依存性を示す。ここで(a)は 3d 遷移金属、(b)は 4d 遷移金属、(c)は 5d 遷移金属および(d)は非遷移金属とジルカロイ-2の結果である。4d 遷移金属の Mo を添加した合金を除く全ての Zr-M 二成分系合金のビッカース硬さは、試験温度の上昇とともに単調に減少した。しかしながら、図(b)に示すように Mo を添加した合金では、硬さは 700K 近傍でいったん増加し、その後 800K 近傍から再び減少し始めている。このように、ある温度域で硬さの逆温度依存性が現われた。Robinson⁽⁹⁾は、Zr-5.5%Mo 合金を焼き入れ後、753K で時効すると、 β 相が共析分解して α +ZrMo₂になる途中でオメガ相が現われ、合金が著しく硬化することを確認している。また、細井と永田⁽¹⁰⁾は、Zr-Mo 二成分系合金を β 相から焼き入れ後、573K ~ 673K で時効すると異常硬化がみられると報告している。従って、本研究において、Zr-2.0mol%Mo 合金で観測された異常硬化も、オメガ相の析出によると考えられる。

また、すべての試料において 700K 前後の温度で硬さが急激に減少した。特に室温で高い硬さを示す合金 (例: Cu, Rh, Ir) ほど、その傾向が顕著であり、873K では合金間の硬さの差がほとんどなくなっている。なお、ジルカロイ-2 の試験温度による硬さの変化は、(d)より明らかのように、その主要添加元素である Sn を添加した二成分系合金のそれとあまり変わらなかった。

(2) ビッカース硬さに及ぼす合金元素の影響

Fig.4-6 に各温度におけるビッカース硬さに及ぼす合金元素の影響を示す。ここで(a)は室温、(b)は 673K、(c)は 773K、(d)は 873K での硬さである。室温における純ジルコニウムの硬さは約 150Hv であった。合金元素を添加した二成分系合金の硬さは、合金元素とともに大きく変化した。純ジルコニウム

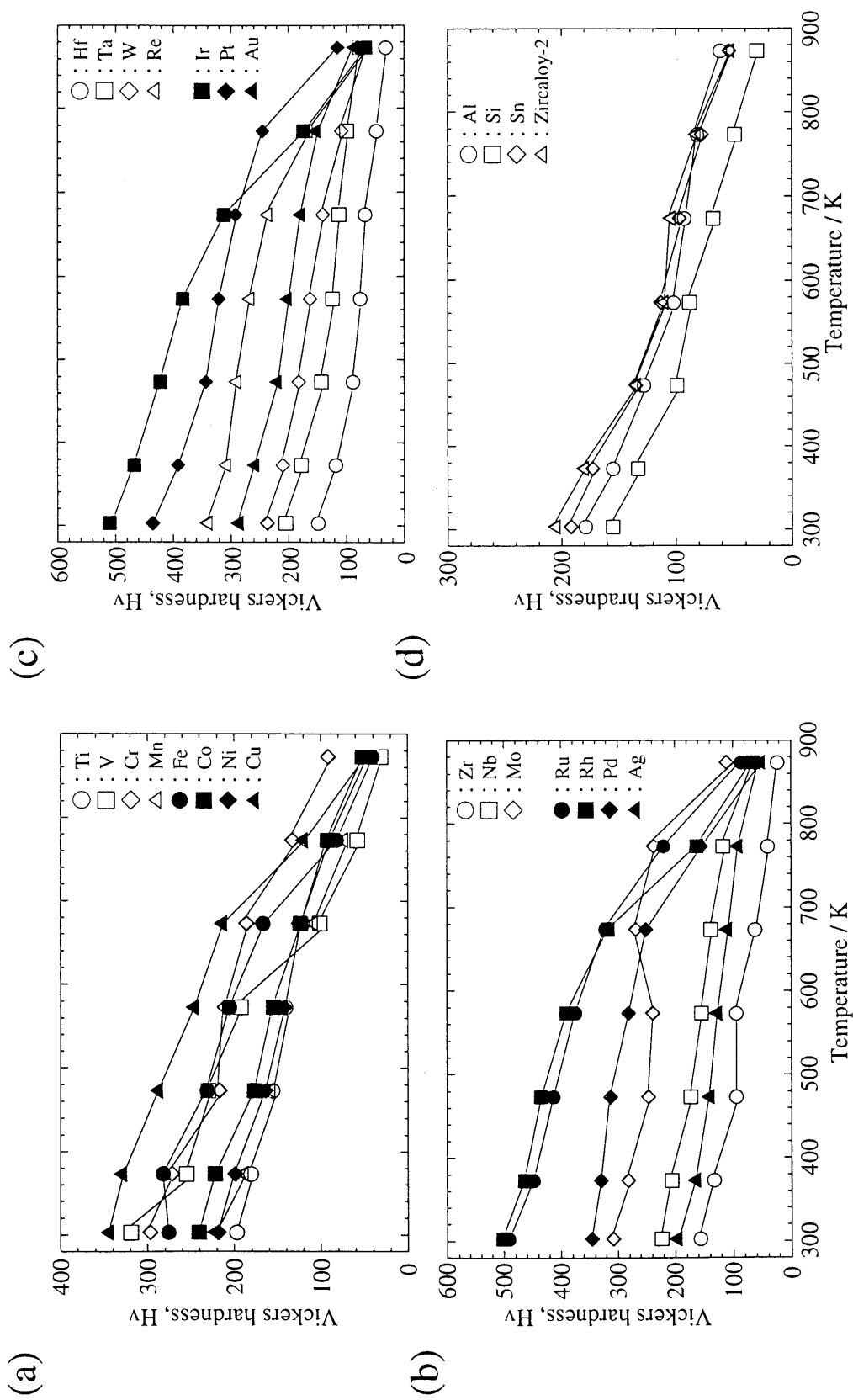


Fig.4-5 Change in the Vickers hardness of Zr-2mol%M binary alloys and Zircaloy-2 with temperature ; (a) 3d transition metals, (b) 4d transition metals, (c) 5d transition metals and (d) Al, Si, Sn and Zircaloy-2

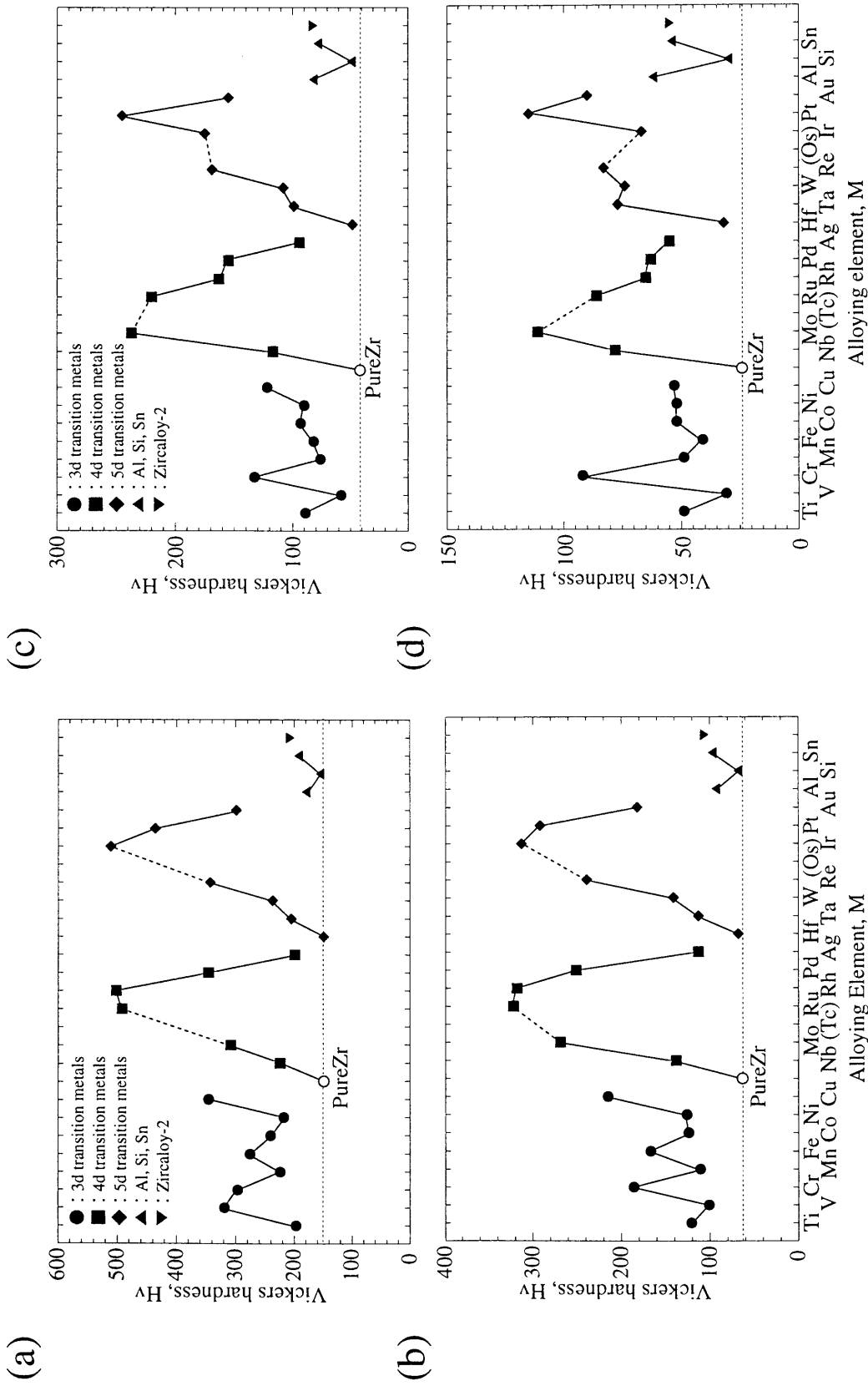


Fig.4-6 Vickers hardness of Zr-2mol%M binary alloys and Zircaloy-2 at (a) room temperature, (b) 673K, (c) 773K and (d) 873K

の硬さを著しく増加させた合金元素は、4d 遷移金属では Ru, Rh、5d 遷移金属では Ir, Pt であり、実際これらを添加した合金の硬さは 400 ~ 500Hv であった。これらはいずれも周期表で 8 族の元素である。また、3d 遷移金属の V, Cr, Cu、4d 遷移金属の Mo, Pd、そして 5d 遷移金属の Re, Au を添加した合金でも 300 ~ 350Hv の硬さを示し、純ジルコニウムの硬さを大幅に増加させた。合金元素による硬さの変化は、室温から 673K まではほぼ同様であるが、それ以上の温度では少々異なり、例えば 873K では Ru, Rh, Ir などより Cr, Mo, Ptなどを添加した合金の方が高い硬さを示した。

Chubb は V, Cr, Nb, Mo などの共析型の合金元素は約 773K 以下の温度で Zr の強度を高め、一方、Al や Sn などの包析型の合金元素は 773K ~ 973K の温度範囲で Zr の強度を向上させると報告している⁽¹¹⁾。しかしながら、本研究においては、Fig.4-6(c), (d) から明らかのように、773K 以上の高温では、Al, Sn よりもむしろ Cr, Mo の方が硬さを向上させている。合金元素による硬さの変化に注目すると、4d、5d 遷移金属では周期表中の元素の位置にしたがって硬さが系統的に変化している。

(3) 硬さの予測

Mo 基合金や Nb 基合金の硬さは母金属と構成金属との間の原子半径差、ヤング率差を用いて整理できると報告されている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。そこで、室温における Zr-M 二成分系合金の硬さについても、原子半径差、ヤング率差を用いて重回帰分析を行った。そして、次の回帰式を得た。

$$Hv = 78.1 \times 10^2 \cdot \sum \Delta R_i \cdot C_i + 26.7 \sum \Delta E_i \cdot C_i + 195 \quad (4)$$

ΔR_i : Zr 原子と i 原子との原子半径の差

ΔE_i : i 原子と Zr 原子とのヤング率の差 (GPa)

C_i : i 原子の添加量 (mol%)

ただし、相関係数(r)は 0.77 であった。この(4)式を用いて求めた計算値と実験値との比較を Fig.4-7 に示す。少しばらつきが見られるものの、全体的な傾向は再現されている。

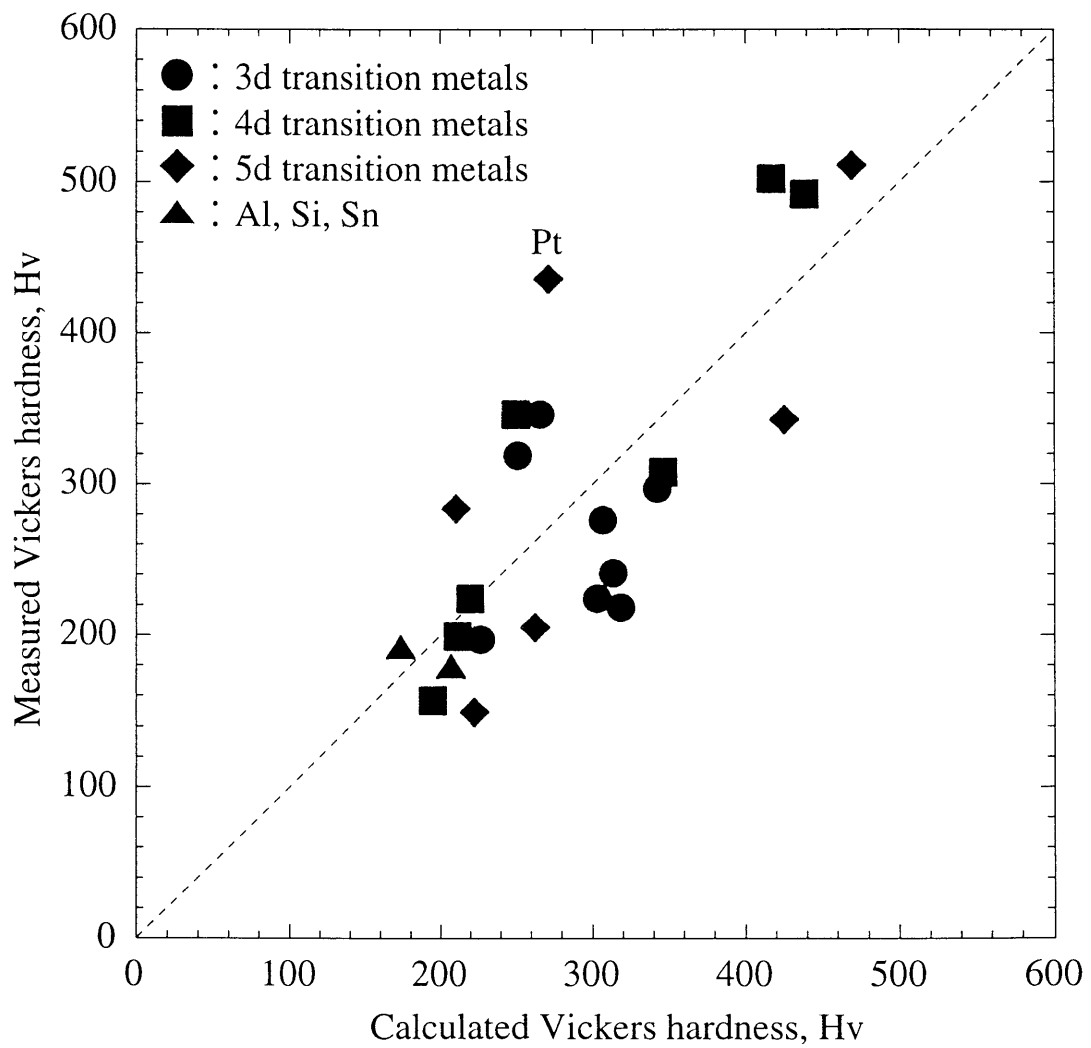


Fig.4-7 Comparison between measured and calculated Vickers hardness of Zr-2mol%M binary alloys

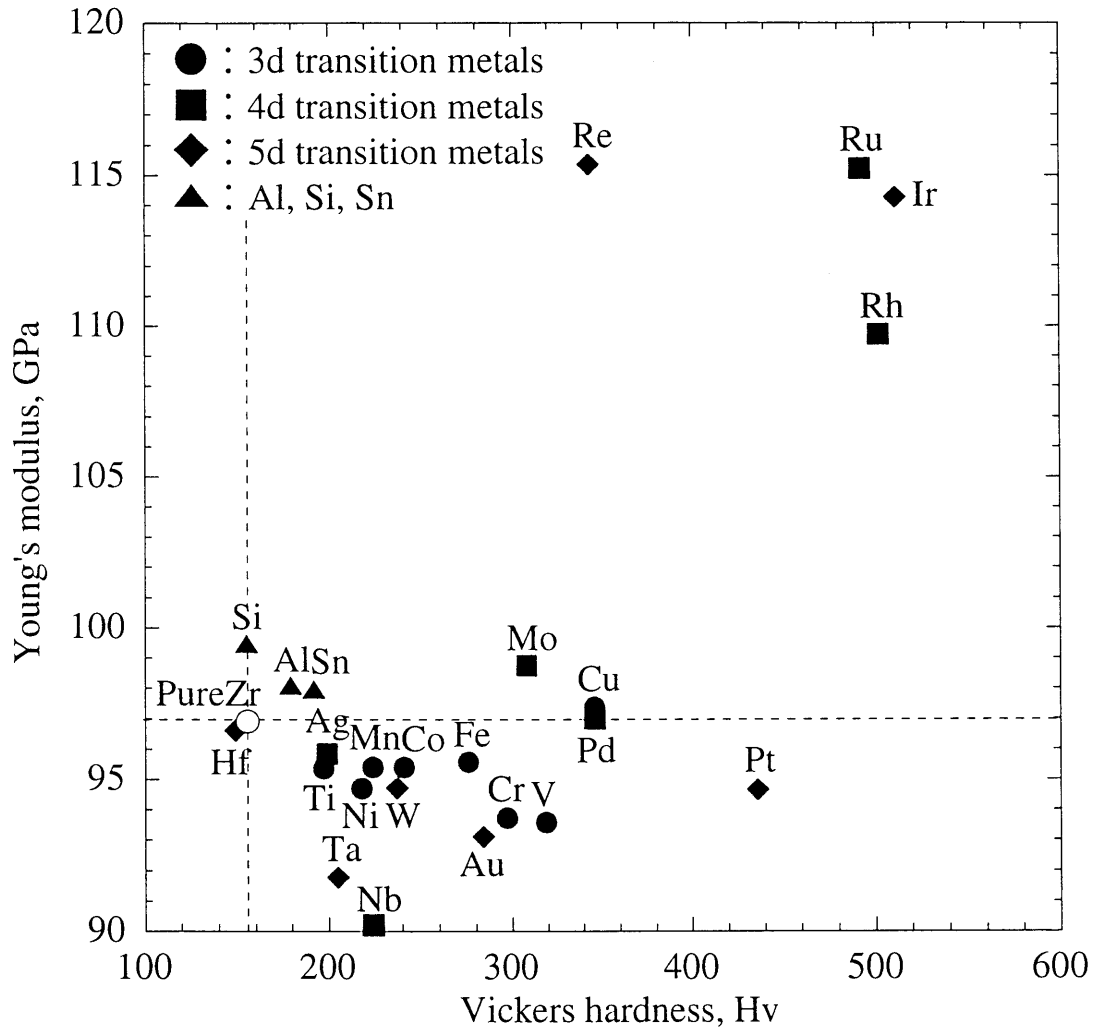


Fig.4-8 Vickers hardness versus Young's modulus for Zr-2mol%M binary alloys

4. 3. 3 ヤング率とビッカース硬さの関係

Fig.4-8に時効材のヤング率と室温でのビッカース硬さの関係を示す。ジルコニウムのヤング率を向上させる元素であるRu, Rh, Re, Irは硬さも増加させる傾向にある。しかしながら、Pt, Cu, Pdのように、硬さを増加させるがヤング率の向上には寄与しない元素もあり、ヤング率と硬さとの間には必ずしも明確な関係は見られない。

4. 4 小括

本研究ではZr-2mol%M二成分系合金を用いて、ジルコニウム合金の機械的特性（ヤング率とビッカース硬さ）に及ぼす合金元素の効果を系統的に調べた。その結果、純ジルコニウムのヤング率と硬さは合金元素の種類により大きく変化することがわかった。例えば、ヤング率の向上に有効な合金元素は4d遷移金属のRu, Rh、5d遷移金属のRe, Irであった。これらを含む合金は時効処理を施すことにより110～115GPaを越すヤング率を示した。また、硬さを増加に有効な合金元素は室温から673Kまででは4d遷移金属のRu, Rh、5d遷移金属のIrであった。また、それ以上の温度では、3d遷移金属のCr、4d遷移金属のMo、5d遷移金属のPtなどが有効であった。

参考文献

- (1) Massalski, T.B. : "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd Ed., American Society of Metals, Metals Park Ohio, (1990)
- (2) 松下健一, 岡本平 : 非破壊検査, 35 [10], 736 (1986).
- (3) Fisher, E.S., Renken, C.J. : J. Nucl. Mater., 4 [3], 311 (1961).
- (4) Northwood, D.O., London, I.M., Bahen, L.E. : J. Nucl. Mater., 55, 299 (1975).
- (5) Rosinger, H.E., Northwood, D.O. : J. Nucl. Mater., 79, 170 (1979).
- (6) Mehan, R.L. : KAPL-M-RLM-16, (1958).
- (7) Whitmarsh, C.L. : ORNL-3281, (1962).
- (8) Vender, J. : AECL-1247, (1961)
- (9) Robinson, H.A., Doig, J.R., Mote, M.W., Schwartz, M., Frost, P.D. : J. Metals, 8, 1554 (1956).
- (10) 細井祐三, 永田徳雄 : 日本金属学会誌, 22 [7], 367 (1958).
- (11) Chub, W. : Trans. ASM, 48, 804 (1956).
- (12) 加藤真人, 加納茂機, 井上聡, 一色泰志, 斎藤淳一, 吉田英一, 森永正彦 : 日本金属学会誌, 57, 233 (1993).
- (13) 井上聡, 加藤真人, 加納茂機, 一色泰志, 斎藤淳一, 吉田英一, 森永正彦 : 日本金属学会誌, 58 [7], 826(1994).

第5章 合金設計のための特性指標図

5.1 緒言

一般に原子炉用構造材料（例、スパーサ材料）に要求される特性としては、

- 1) 熱中性子吸収断面積が小さいこと
- 2) 使用環境下での耐食性に優れていること
- 3) ヤング率が高く、構造材としての適度な強度を有すること

などがある。これらの要求特性の中で、熱中性子吸収断面積と耐食性は燃料の燃焼効率と安全性に係わる因子であるので極めて重要である。また、ヤング率が高くなると室温強度のみならず、一般にクリープ特性も向上することが知られており、ヤング率は重要な強度特性因子である。この他にも加工性なども問題になるが、ここでは1)～3)を優先的に考慮して、ジルコニウム合金設計のための各種の合金特性指標図を作成した。

5.2 ヤング率－腐食特性指標図

Fig.5-1は、縦軸に第3章で説明したZr-3.0mol%M二成分系合金の炉外でのオートクレーブ加速腐食試験から求めた腐食増量、横軸に第4章で説明したZr-2.0mol%M二成分系合金の時効材のヤング率をとり、これら各特性に及ぼす合金元素の効果を示したものである。ここで、オートクレーブ腐食試験データは、試験片を673K、10.3MPaの水蒸気中に259.2Ks（72時間）保持することによって得たものである。また、ヤング率は常温にて測定した結果である。

この図は耐食性に効果が有り、かつヤング率を上昇させるのに効果のある合金元素の選定に利用できる。例えば、耐食性とヤング率をともに向上させる元素としてはRhがあることがこの図からわかる。また、耐食性に効果のある元素は上述のRhとCo, Fe, W, Pd, Cr, Niの7元素である。また、ヤング率に効果のある元素はRhとRu, Re, Irの4元素である。

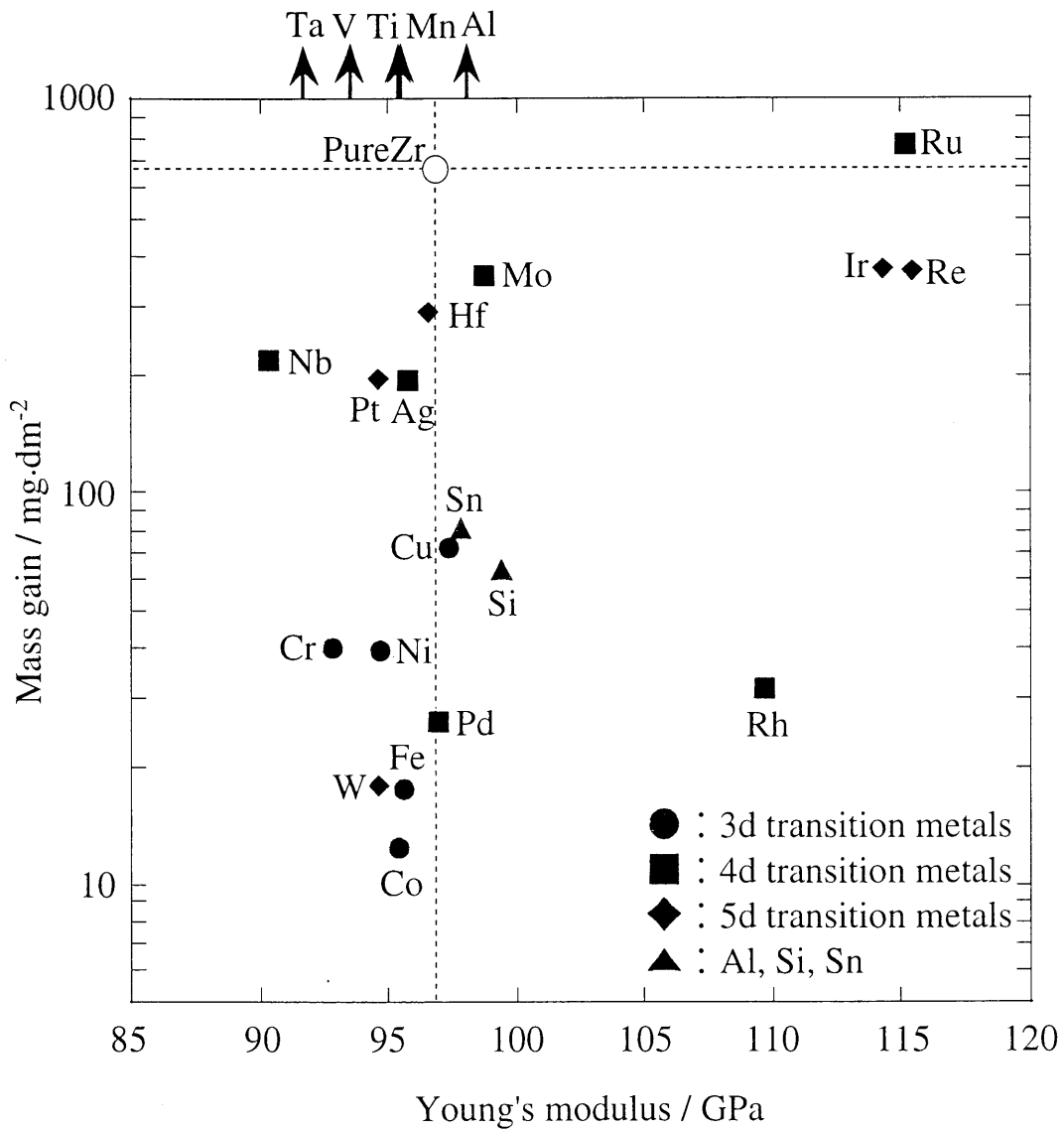


Fig.5-1 Weight gain versus Young's modulus diagram

5. 3 ヤング率—熱中性子吸収断面積指標図

Fig.5-2に時効材のヤング率と純金属の熱中性子吸収断面積を両軸にとり、合金元素を整理した。上述のRu, Rh, Re, Irの中で、Ruは他の3元素に比べて耐食性に劣る元素である。しかしながら、ヤング率を向上させるには最も効果的な元素であり、しかも熱中性子吸収断面積が小さいので、熱中性子効率の点からいえば、Rh, Re, Irよりも優れている。

5. 4 腐食特性—熱中性子吸収断面積指標図

Fig.5-3に腐食増量と純金属の熱中性子吸収断面積を比較した。前述の耐食性に効果のある7元素、Cr, Fe, Co, Ni, Pd, W, Rhの中で、W, Co, Rhは熱中性子吸収断面積が大きい。残りの4元素の中で、腐食増量が最も小さく、かつ熱中性子吸収断面積の小さな元素はFeである。

5. 5 腐食特性—常温および高温硬さ指標図

Fig.5-4に腐食増量と第4章で説明したZr-2.0mol%M二成分系合金のビッカース硬さとの関係を示す。(a)は室温での硬さ、(b)は773Kでの硬さを使って整理した図である。この図を用いれば、耐食性と強度ならびに加工性を考慮した合金元素の選定が可能である。例えば、(a)に示すように、前述の耐食性に効果のある7元素の中で、Fe, Coは室温での硬さをあまり増加させない。このため、耐食性の向上を目指し比較的多量に添加しても加工性への影響はあまりないと考えられる。また、(b)に示すように、Cr, Rh, Pdは773Kで比較的高い高温硬さを示し、しかも腐食増量が少ない元素である。これらは耐食性を劣化させることなく、高温での強度が期待できる元素である。

このように、Fig.5-1～Fig.5-4の特性指標図、ならびに第4章のFig.4-8、ヤング率—硬さ指標図を使って目的に応じた合金系が選択できる。

5. 6 特性指標図を用いた合金設計の一例

これら指標図の有効性を確かめるために、ヤング率に優れた合金の設計を試みた。上述の指標図よ

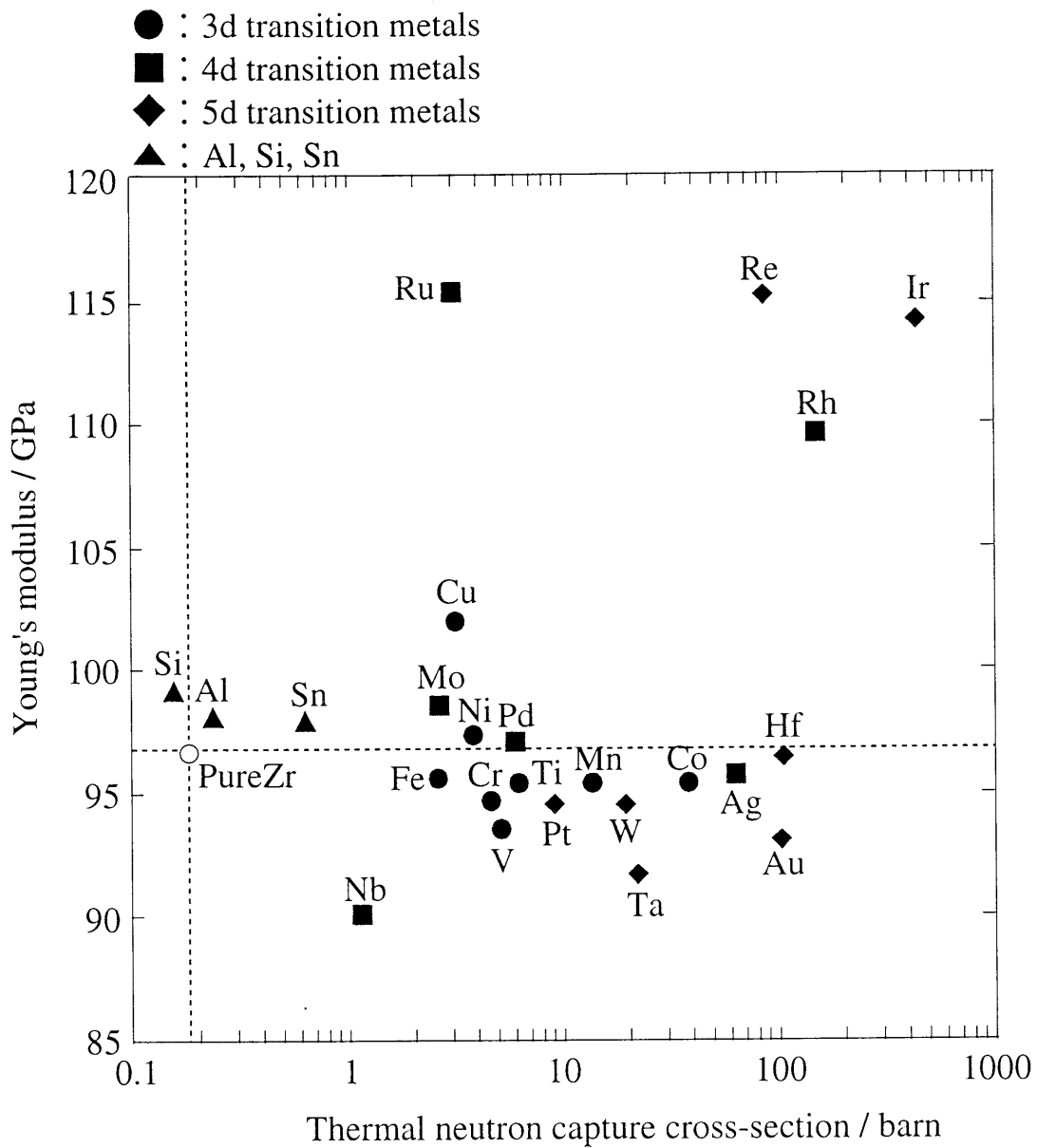


Fig.5-2 Young's modulus versus thermal neutron capture cross-section diagram

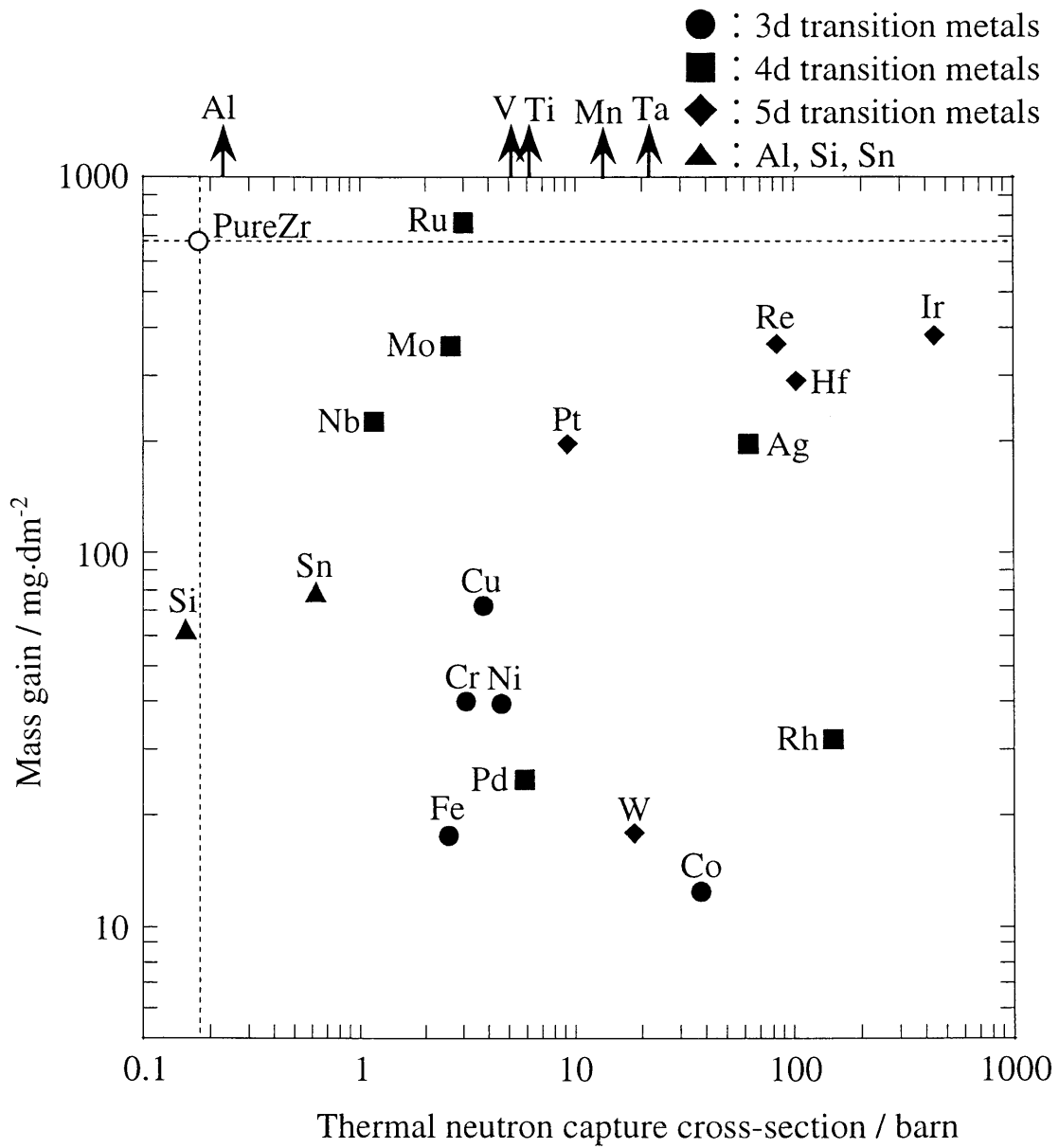


Fig.5-3 Weight gain versus thermal neutron capture cross-section diagram

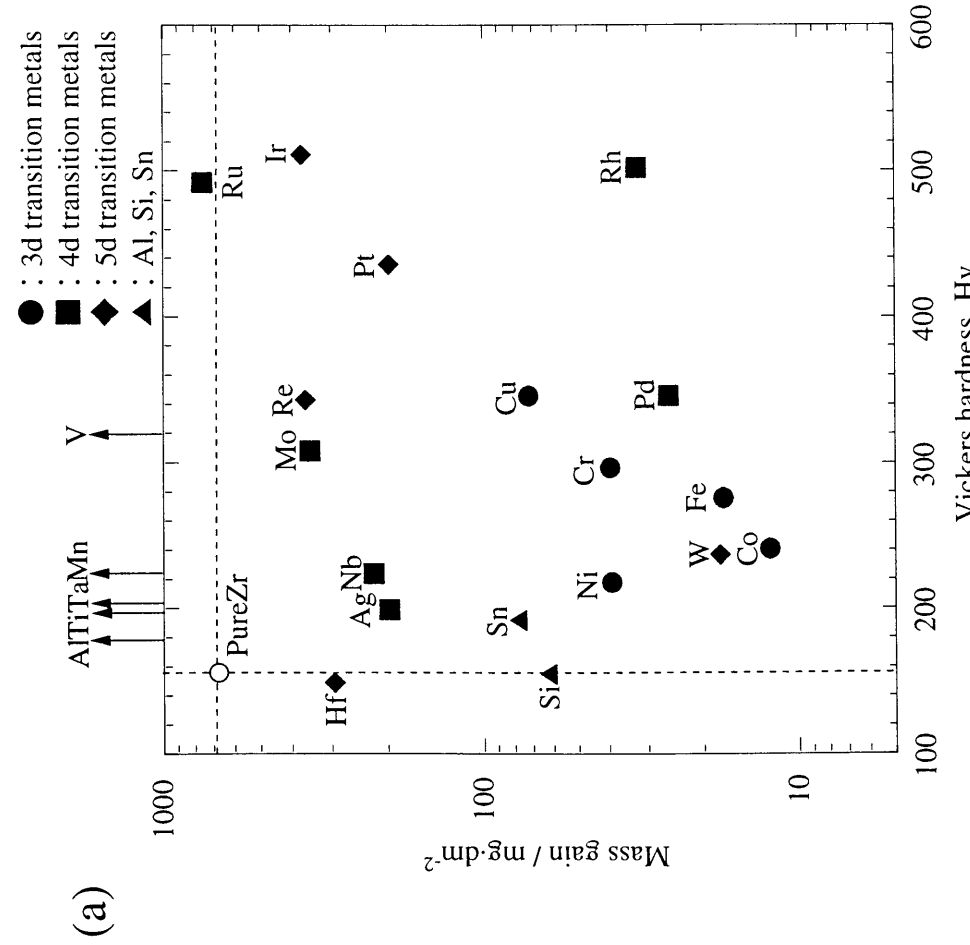
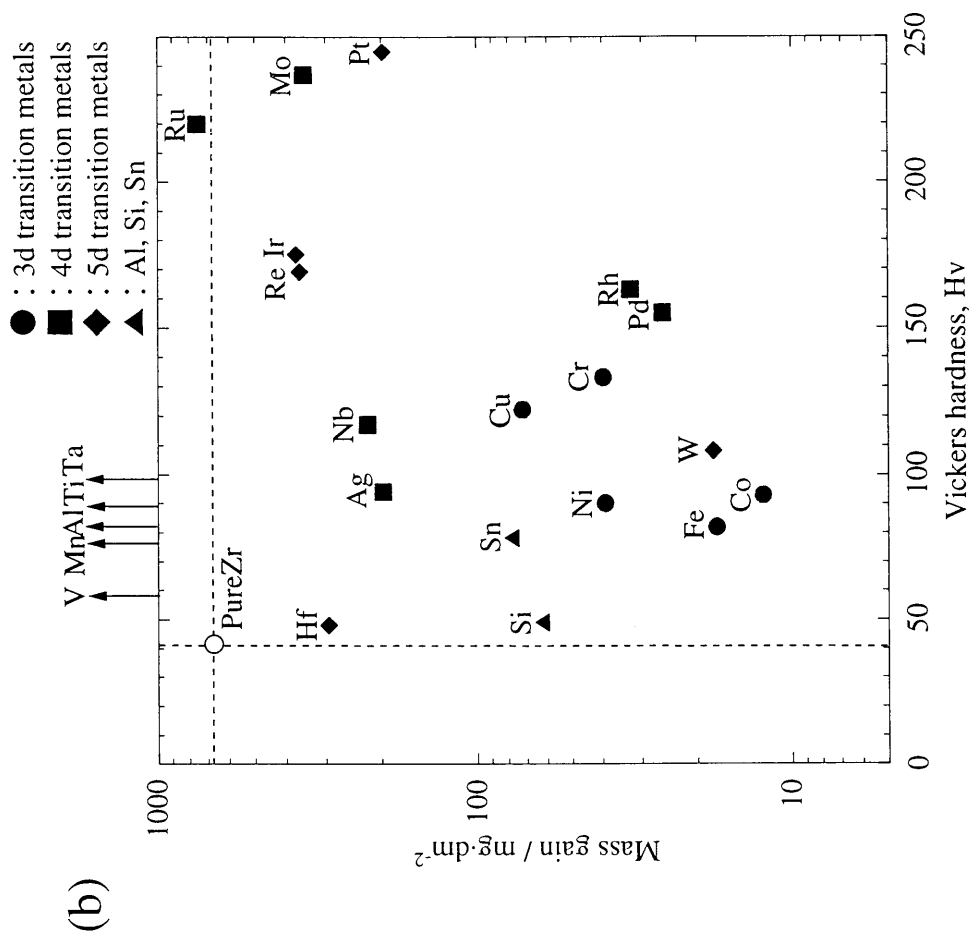


Fig.5-4 Weight gain versus Vickers hardness diagrams ; (a) room temperature and (b) 773K

り、熱中性子吸収断面積を考慮した上で、ヤング率の向上のためにRu、耐食性の向上のためにFeを添加したZr-Ru-Fe系を基本合金系とし、さらにCrを添加したZr-Ru-Fe-Cr系についてヤング率と硬さを測定した。Fig.5-5の中に設計合金の組成を示す。合金元素の添加量はジルカロイ-2合金の組成を参考に、Ruを1.0, 1.5mass%、Feを0.00, 0.15, 0.30mass%と変化させた。また、Crは0.15, 0.30mass%と変化させて、Zr-1.0Ru-0.15Fe合金に加えることとした。これらの5種類の合金No.を、1～5の番号を使ってFig.5-5の中に示した。

Fig.5-5に、これら設計合金のヤング率とビッカース硬さの実験結果を示す。比較のためにジルカロイ-2の結果も併せて記す。No.3 (Zr-1.5Ru-0.3Fe)合金は設計合金の中で最も高いヤング率を示した。すなわち約115GPaとジルカロイ-2よりも15%以上も高い値であった。次いで高い値を示したのはNo.5 (Zr-1.0Ru-0.15Fe-0.3Cr)であり、約107GPaであった。これ以外の合金のヤング率はジルカロイ-2とほぼ同等であった。一方、設計合金の硬さは、どれもジルカロイ-2よりも100Hv以上も硬かった。

設計合金の中で、ヤング率の高かったNo.3やNo.5合金は、Ru以外にFeやCrを比較的多く含む合金である。複合添加の場合、FeやCrなどの合金元素もヤング率に関与しているようである。No.5合金はヤング率が高いにも関わらず、硬さは他の合金に比べてそれほど高くない。さらに合金元素の添加量を最適化すれば、ヤング率と硬さにバランスがとれたジルコニウム合金が得られるかもしれない。

5.7 小括

第3章と第4章で、Zr-M二成分系合金を用いてジルコニウム合金の耐食性と機械的特性(ヤング率と硬さ)に及ぼす合金元素の効果を系統的に調べた。本章ではそれらの結果を基に、1) ヤング率-硬さ、2) ヤング率-腐食増量、3) ヤング率-熱中性子吸収断面積、4) 腐食特性-熱中性子吸収断面積、および5) 硬さ-腐食特性に関する5種類のジルコニウム合金の特性指標図を作成した。これらは今後新しいジルコニウム合金を設計する際に有用であると思われる。

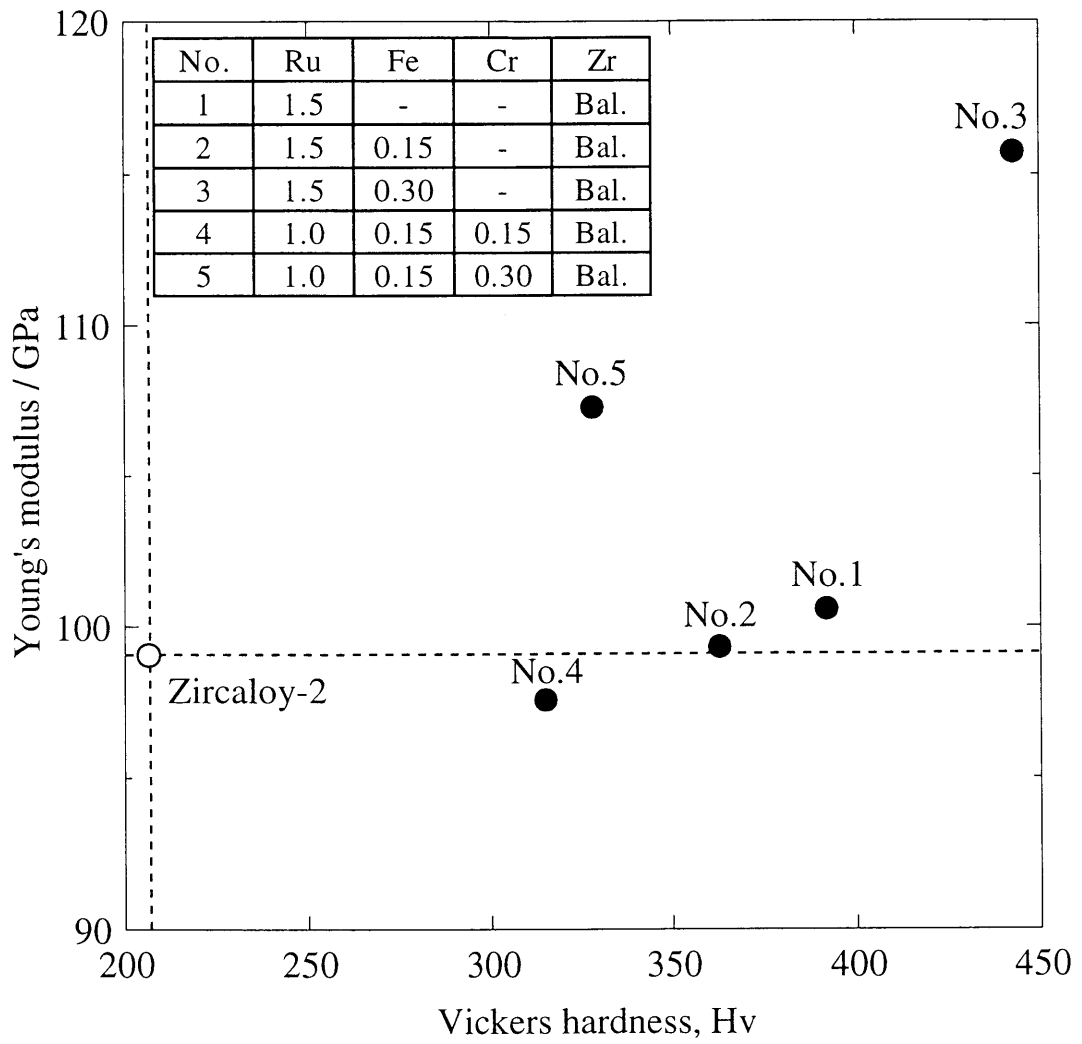


Fig.5-5 Young's modulus and Vickers hardness of designed alloys

第6章 腐食試験後の表面酸化皮膜のX線光電子分光分析

6.1 緒言

第3章で、Zr-M二成分系合金を用いてジルコニウム合金の耐食性に及ぼす合金元素の影響を系統的に調べた。興味深いことには、腐食試験後の試料表面のジルコニア酸化皮膜の色が母材中に添加した合金元素の周期表の族番号に従って系統的に変化した。また、その色とともに腐食量が変化していた。例えば、黒色の酸化皮膜を形成していたZr-3.0mol%Fe合金は非常に優れた耐食性を示していた。これに対して、白色の酸化皮膜を形成したZr-3.0mol%V合金では、元の試験片形状を留めていないほど著しく腐食が進行していた。合金元素が試料表面の酸化皮膜の形成に影響を及ぼしていることは明白である。そして、このことがジルコニウム合金の耐食性を左右しているものと考えられる。そこで本研究では、X線光電子分光法を用いて、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解析を行った。

6.2 実験方法

6.2.1 試料

Table6-1にXPS測定に用いた試料の特徴を示す。これらは第3章で説明したように、673K、10.3MPaの高温高圧水蒸気中で259.2ks(72時間)保持した後の試料である。測定した試料は純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含有合金の7種である。ただし、前述の通り、Cr含有合金には酸化膜の剥離が見られた。これらの試料の詳細については第3章を参考にさせていただきたい。

6.2.2 X線光電子分光分析

X線光電子分光スペクトル(XPS)の測定はアルバックファイ・モデル5500を用いて行った。励起光には単色化したAlの $K\alpha_{1,2}$ 線を使用した。そのエネルギーは1486.5eVである。ジルコニア(ZrO_2)

Table 6-1 Specimens used in the experiment of x-ray photoelectron spectroscopy

Specimen	Color of oxide layer	Mass gain (mg/dm ²)
pure Zr	white	678
Zr-3.0mol%Ti	white	>1000
Zr-3.0mol%V	dark green	>1000
Zr-3.0mol%Cr*	dark gray	(39.8)
Zr-3.0mol%Fe	black	17.3
Zr-3.0mol%Co	black	12.3
Zr-3.0mol%W	black	17.7

* A part of surface oxide was peeled off.

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。これを防ぐために、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。

6. 3 実験結果

6. 3. 1 XPS スペクトル

(1) 広いエネルギー域にわたる XPS スペクトル

Fig. 6-1 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-3.0mol%Fe 合金の結果である。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、Fig.6-1(a)に示す純 Zr の場合には Zr, O, C 以外に Sn に対応した小さなピークが見られた。また、(b)に示す Zr-3.0mol%Fe 合金においても、Sn, Mn, Mo, Cu に対応した小さなピークが見られた。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高さは減少する傾向があった。これより、これら金属元素は酸化皮膜の最表面近傍にのみに優先的に存在しているものと考えられる。

(2) Zr-3d および O-1s スペクトル

Fig. 6-2 に Zr-3d と O-1s スペクトルを示す。(a)は純 Zr、(b)は Zr-3.0mol%Ti 合金、(c)は Zr-3.0mol%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、結合エネルギーが約 180eV のところに、 $3d_{5/2}$ に対応したピークが現われる^(1,2,3)。しかしながら Fig.6-2(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

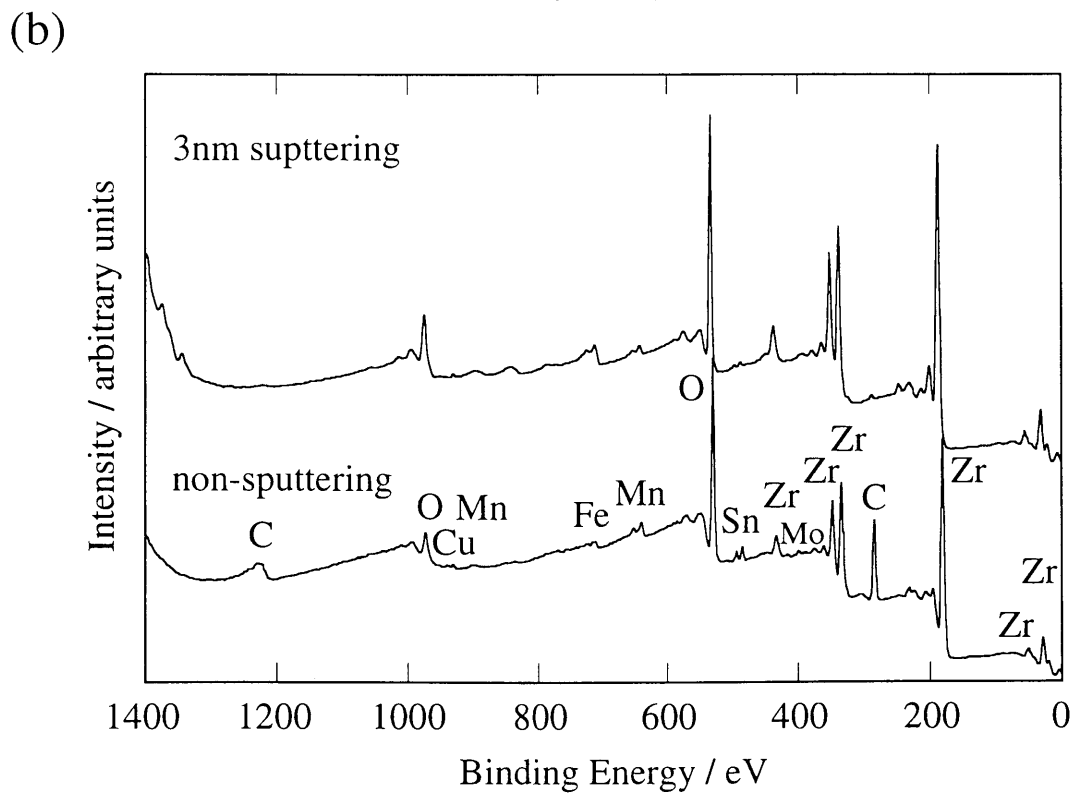
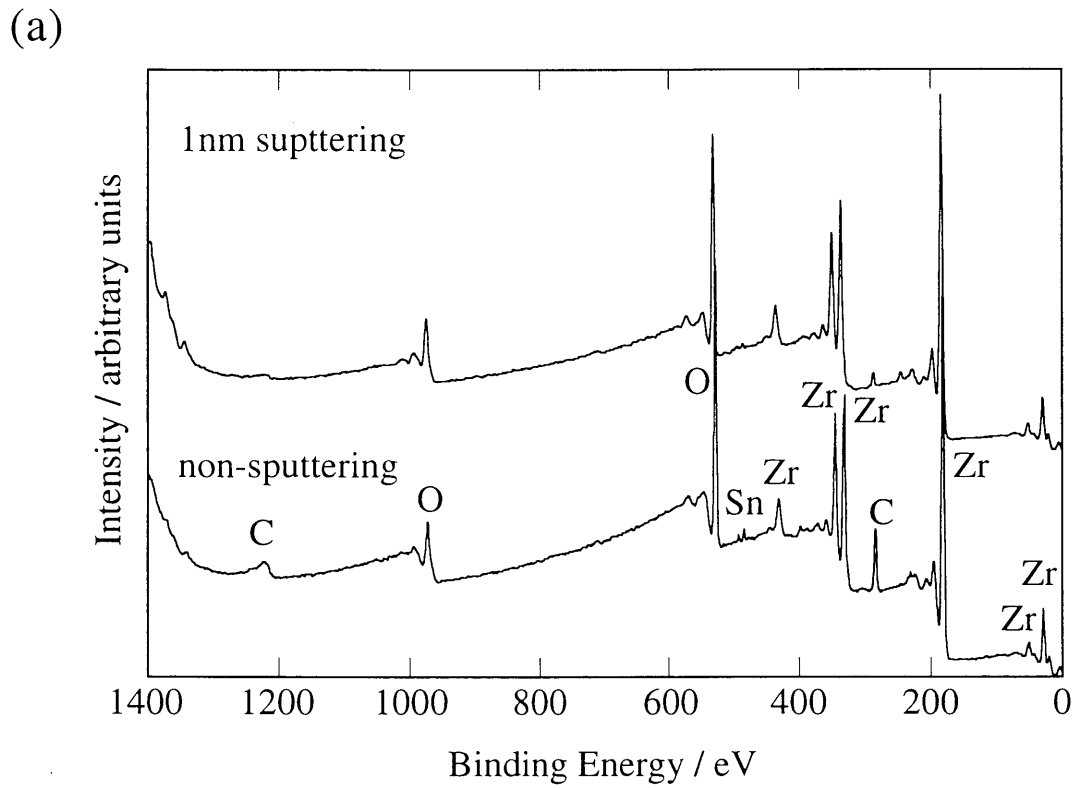


Fig.6-1 XPS spectra of surface oxide in the wide energy range ;

(a) pure Zr and (b) Zr-3.0mol%Fe alloys

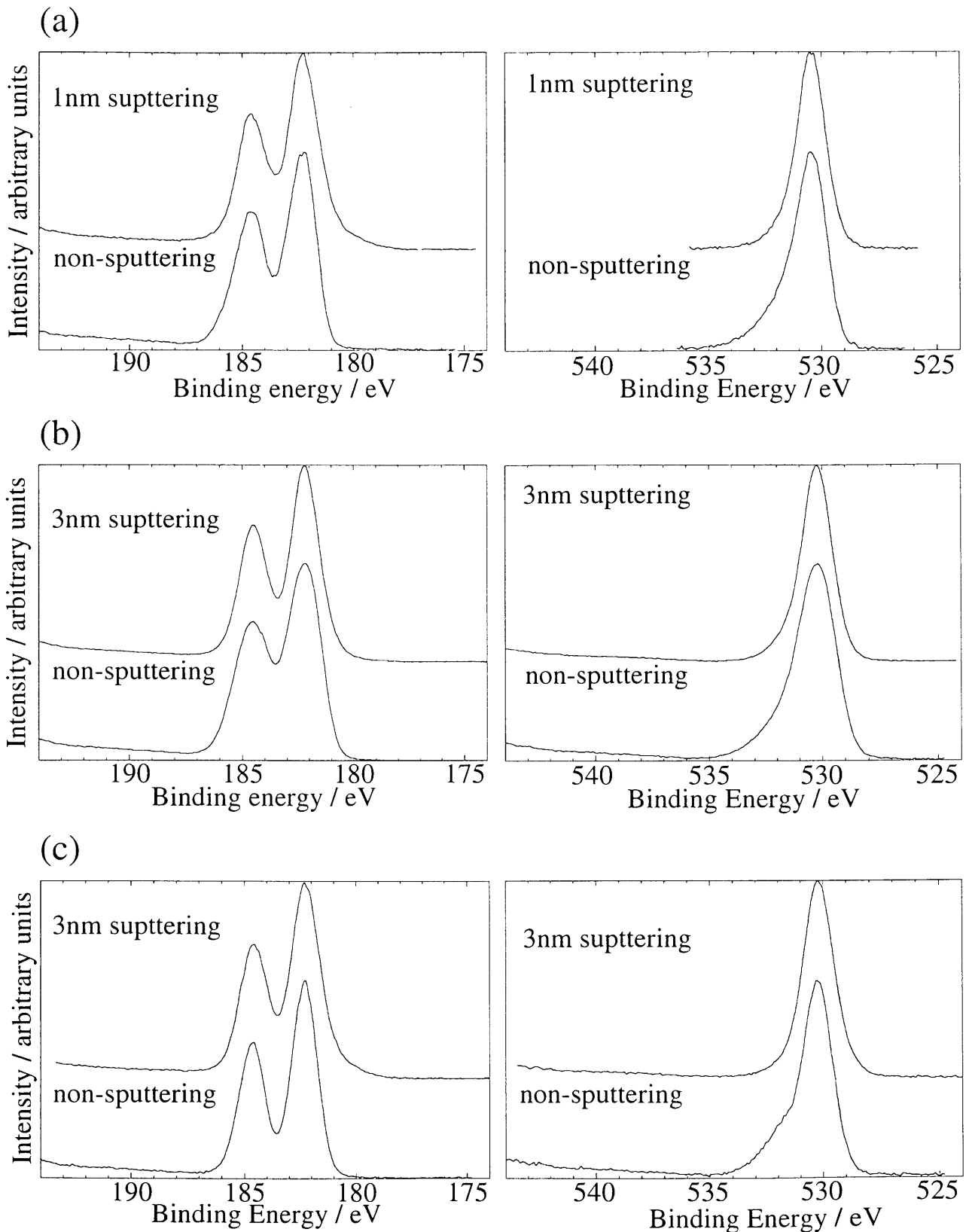


Fig.6-2 Zr 3d and O 1s spectra before and after Ar ion sputtering ; (a) pure Zr, (b) Zr-3.0mol%Ti and (c) Zr-3.0mol%Fe alloys

在している。この値は、酸化物である ZrO_2 中の Zr の結合エネルギーとよく一致している^(4,5,6)。これに対応して、 ZrO_2 中の O-1s に対応したピークが 530eV 付近に現れている。

また、アルゴンイオンにより厚さ 1nm 程度試料表面をスパッタして、スペクトルを測定した。しかし、スパッタ前後の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が得られた。

(3) 合金元素の 2p スペクトル

Fig.6-3 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。まず、この図より、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-3.0mol%Ti 合金では、最表面では約 465eV と約 459eV にそれぞれピークが存在している。通常、Ti-2p スペクトルは 450eV ~ 470eV の範囲内では $2p_{1/2}$ 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 454eV 付近^(1,3,6,7)に、TiO の状態である場合には 455.1eV⁽⁸⁾に、また TiO_2 の状態である場合には 459eV 付近^(1,3,5,6,8)に現れる。本研究において、最表面で得られたTi-2p スペクトルは TiO_2 の結合エネルギーと一致している。さらに、アルゴンイオンにより表面を 3nm 程度スパッタしても、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-3.0mol%Fe 合金では、最表面では結合エネルギーが約 725eV、約 716eV、約 712eV 付近にそれぞれピークが存在している。通常、Fe-2p スペクトルは、700 ~ 740eV の範囲内では $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ に対応した2本のピークが現れる。Feが金属の状態である場合には $2p_{3/2}$ は 707eV 付近^(1,3,7,9,10)に、FeOの状態である場合には 709.4eV⁽¹⁰⁾に、 Fe_2O_3 の状態には 711eV 付近^(1,3,10,11)に、 Fe_3O_4 の場合には 708.2eV⁽¹⁰⁾あるいは 710.4eV⁽¹²⁾にピークが現れる。本研究で得られた得られた3つのピークのうち、2つは Fe_2O_3 の結合エネルギーとほぼ一致している。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。そして、表面をアルゴンイオンによりスパッタしたところ、前述の2つ(約 725eV と約 712eV)、ならびに 716.0eV 付近のピークは弱くなっているが依然残っている。

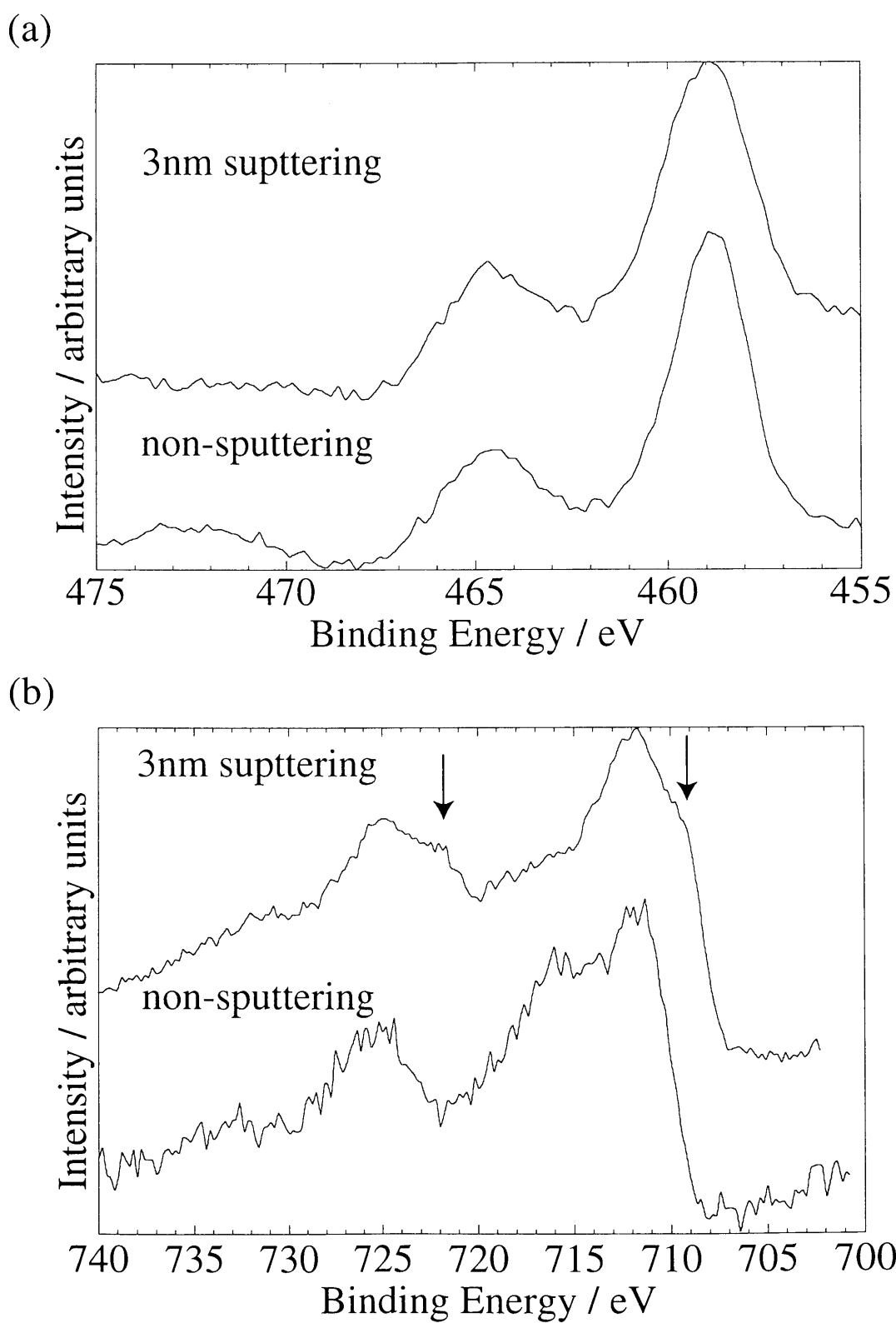


Fig.6-3 2p spectra of alloying elements ; (a) Ti 2p in Zr-3.0mol% Ti alloy and (b) Fe 2p in Zr-3.0mol% Fe alloy

さらに、Fig.6-3(b)中に矢印で示すように、約722eVと約709eVに新たなピークが出現している。これらのピークはFeがFeOの状態の結合エネルギーとほぼ一致している。

(4) フェルミレベル近傍のスペクトル

Fig.6-4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-3.0mol%V合金、(d)はZr-3.0mol%Fe合金、(e)はZr-3.0mol%Co合金、(f)はZr-3.0mol%W合金の結果である。

Fig. 6-4(a)に示すように、そのスペクトルを見ると、結合エネルギー、 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Morinagaらによる分子軌道計算の結果とよく一致している⁽¹³⁾。また、試料表面をアルゴンイオンにより3nm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。図(a)の中に示すように、それはスパッタ前のスペクトルとほぼ同じであった。さらにFig.6-4(b)に示すTi含有合金や(c)に示すV含有合金においても、(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、(d)に示す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26eV近傍に小さなピークが見られる。この26eV付近のピークは(e)に示すZr-3.0mol%Co合金でも見られた。しかし、このピークはスパッタ後には消失する。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、矢印で示すように $\epsilon_B=0$ のところ、すなわちフェルミレベル (E_f) でシグナルの強度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存在している。このような結果は、Fig.6-4(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 (Fig. 6-4(b)、(c)参照)。

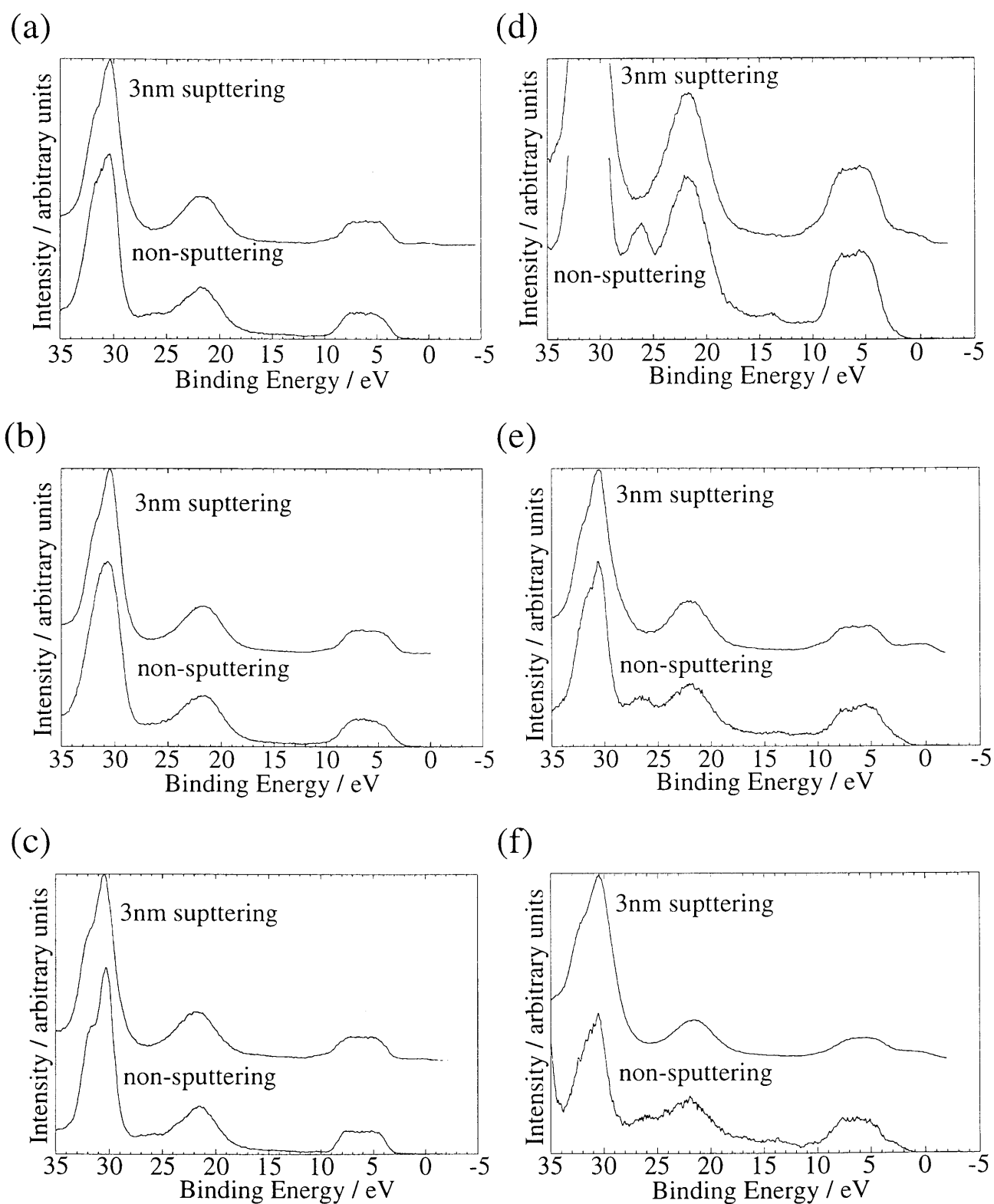


Fig.6-4 XPS spectra in the vicinity of Fermi energy level before and after Ar ion sputtering ; (a) pure Zr, and Zr-3.0mol%M binary alloys, where (b) M=Ti, (c) M=V, (d) M=Fe, (e) M=Co and (f) M=W

6. 3. 2 ジルコニア皮膜中の溶質原子の濃度分布

Fig. 6-5 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た。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 合金皮膜中には、前述のように不純物の Sn がある。A 面での Sn の濃度は 0.2mol% であり、B 面の 0.1mol% 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 1.0mol%、0.8mol% であり、母金属中への添加量である 3.0mol% よりかなり低い。

Zr-V 合金でも、Sn 濃度は表面では 0.3mol% と高いが内側に行くにつれて低くなっていることがわかる。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 2.3mol% と比較的高いが、内側では 1.0 ~ 1.1mol% とかなり低い。しかしながら依然として、3.0mol% 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おり、約 3nm 表面をスパッタした 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かについては不明である。このことについては考察でも述べるが、腐食試験中に高温高圧水を介して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 面が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 2.2mol% と低いが、B 面では 5.0mol% 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 含有合金の場合とは異なり、ZrO₂ 皮膜中に Fe がかなり入っている。

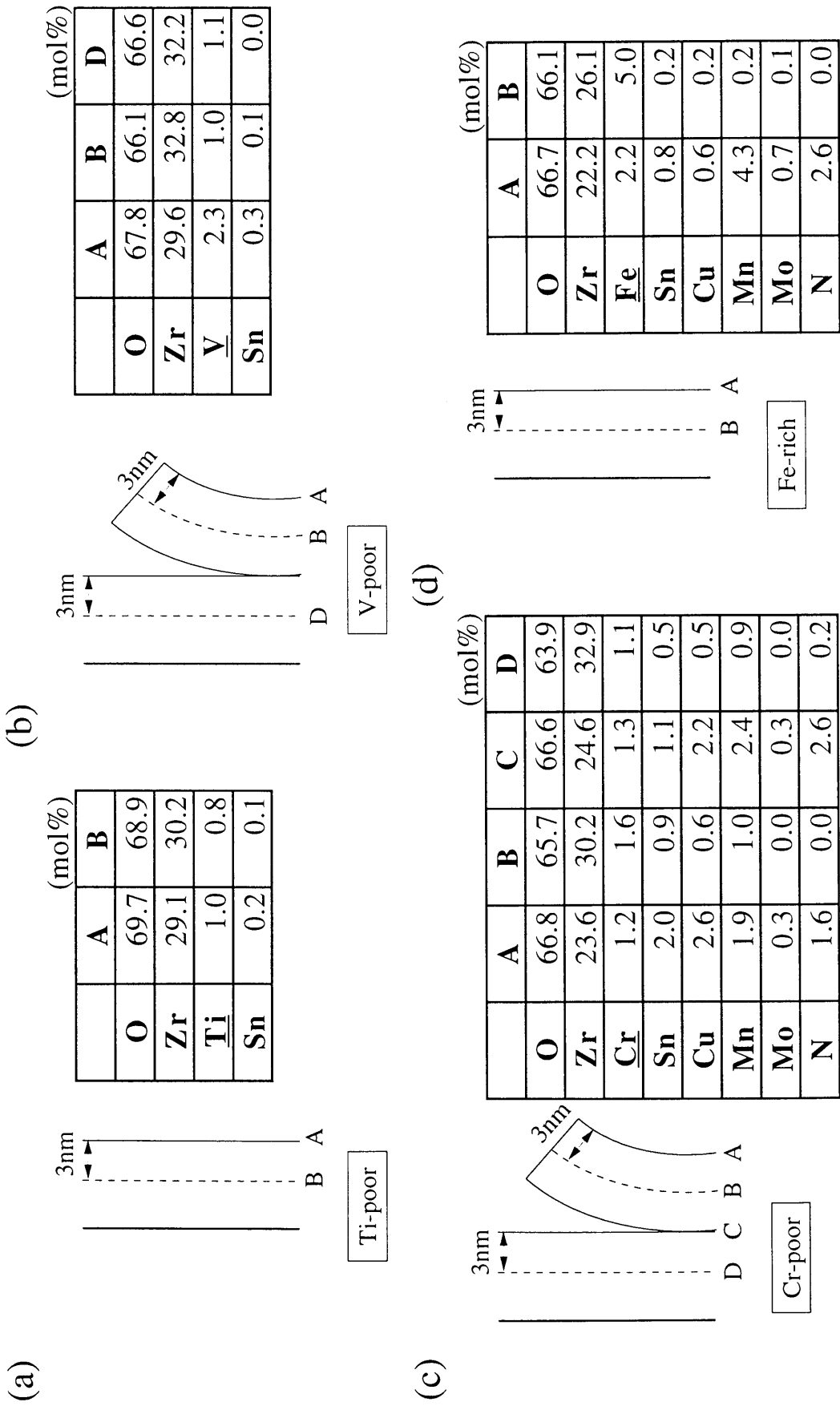


Fig.6-5 Distribution of solute elements in the surface oxide layer ; (a) Zr-3.0mol%Ti, (b) Zr-3.0mol%V, (c) Zr-3.0mol%Cr and (d) Zr-3.0mol%Fe alloys

6. 4 考察

6. 4. 1 XPS スペクトル

今回測定した試料表面には Zr, O, 合金元素 M ならびに C 以外に、Sn, Mn, Mo, Cu が検出された。これらの金属元素は XPS 測定を行った試料に対して、試料作製時に添加した元素ではない。また、これら Sn, Mn, Mo, Cu を含有する二成分系合金の耐食性はそれほど良くはない（第 3 章、Fig.3-2 参照）。さらに、これら金属元素は酸化皮膜の最表面近傍にのみに存在していた。以上のことより、腐食試験中に Sn, Mn, Mo, Cu を含む合金の表面酸化皮膜が剥離し、高温高圧水を介して XPS 測定を行った試料の表面に付着したものと考えられる。

Zr-3d と O-2p スペクトルは、いずれの試料においても ZrO_2 の結合エネルギーと一致していた。これは、表面をアルゴンイオンによってスパッタしても変化しなかった。

合金元素 M に注目してみると、Ti と Fe の 2p スペクトルはいずれも最表面ではそれぞれ TiO_2 と Fe_2O_3 といった安定な酸化物の結合エネルギーと一致している（Fig.6-3 参照）。一方、皮膜内部では、Ti-2p スペクトルは最表面とほぼ同様のスペクトル形状であり、 TiO_2 の結合エネルギーと一致している。しかしながら、Fe-2p スペクトルは最表面でみられたピーク以外に、低エネルギー側に新たなピークが出現していた。この新たに出現したピークは FeO の結合エネルギーとほぼ一致している。酸化物の熱力学的な安定性を考えた場合、 Fe_2O_3 と FeO とでは Fe_2O_3 の方が安定である。また、上述したように皮膜内部で Zr と O は ZrO_2 の状態で存在している。現時点では、Fe が ZrO_2 皮膜中でどのサイトにいるかについては不明である。しかしながら、化学量論組成で O が 66.7% もある ZrO_2 皮膜中で、Fe がより低い価数の酸化物である FeO の状態で存在しているとは考えにくい。おそらく、これはスパッタによる影響が出たものと思われる。

実験方法でも述べたとおり、本研究では深さ方向の分析を行うためにアルゴンイオンによるスパッターを行った。これは、イオン銃で数百 eV 以上に加速したアルゴンイオンを試料表面に照射する方法である。これにより、アルゴンイオンのエネルギーのほんの一部が表面原子に移り、その原子が表面から飛び出す。つまり、スパッターされるわけである。この際、幾つかの要因により、XPS プロファ

イルを変えてしまうことがある。例えば、化合物では、ある成分の選択的なスパッターが起こり試料成分の化学状態を変える。多くの酸化物では酸素イオンの選択的スパッターにより低い酸化状態に還元されやすい⁽¹⁴⁾。事実、 Fe_2O_3 がスパッターにより還元されることが報告されている⁽¹⁵⁾。また、ZrとO、FeとOの強さを比べた場合、酸化物の生成自由エネルギーから考えるとZrとOとの結合の方が強いと考えられる。このため、Zrと結合しているOではなく、Feと結合しているOに対して選択的にスパッターが行われたと考えられる。このため、表面をスパッターした後、Fe-2p スペクトルには低エネルギー側に新しいピークが出現したものと考えられる (Fig.6-2(b)参照)。さらにFig.6-4(d)において、Feを含有する合金の酸化皮膜をスパッターするとフェルミレベル (E_f) で電子の状態密度が存在していた。これは、前述の選択的スパッターによりFeがより低い酸化状態に還元された結果であると解釈できる。また、このような E_f 近傍のスペクトルは、CoやWを含有する合金でも見られた。CoやWもFeと同様、酸化物の生成エネルギーから考えてそれほど安定な酸化物を形成する元素ではない。おそらく、Feと同様の理由でこのようなスペクトルが得られたものと考えられる。

6. 4. 2 酸化皮膜中の溶質原子濃度

ZrO_2 は酸素イオン空孔があり、n型半導体の性質を示すことはよく知られている。すなわち、表面に生成した酸化物の組成はその酸素イオン濃度が化学量論組成の時より低くなり、 ZrO_{2-x} となっている可能性が高い。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Fig.6-5(a)~(d)に示すように、全ての場合で表面酸化皮膜内の酸素イオン濃度はA面と比べてB面で若干低くなっており、定性的ではあるが皮膜内に酸素イオン空孔が存在することが本研究からも示唆されている。

6. 5 小括

本章では、腐食試験後のジルコニア酸化皮膜をXPSにより分析した。その結果、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っていた。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、その表面に形成される酸化皮膜自体の性質も変化し、その生成の難易さも大きく変わるものと考えられる。

参考文献

- (1) Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D. : "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Chastain, J., Perkin-Elmer Corporation Physical Electronic Division, Eden Prairie, 109 (1992)
- (2) Nyholm, R., Martensson, N. : J. Phys. C, 13, 279 (1980)
- (3) Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F., Mullenberg, G.E. : "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation Physical Electronic Division, Eden Prairie, (1979)
- (4) Sarma, D.D., Rao, C.N.R. : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 20, 25 (1980)
- (5) Nefedov, V.I., Gati, D., Dzhurinskii, B.F., Sergushin, N.P., Salyn, Y.V. : Zh. Neorg. Khim., 26, 65 (1982)
- (6) Nefedov, V.I., Salyn, Y.V., Chertkov, A.A., Padurets, L.N. : Zh. Neorg. Khim., 19, 1443 (1974)
- (7) Lebugle, A., Axelsson, U., Nyholm, R., Martensson, N. : Phys. Scr., 23, 825 (1981)
- (8) Simon, D., Perrin, C., Bardolle, J. : J. Microsc. Spectrosc. Electron, 1, 175 (1976)
- (9) Asami, K.J. : Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 9, 469 (1976)
- (10) McIntyre, N.S., Zetaruk, D.G. : Anal. Chem., 49, 1521 (1977)
- (11) Nefedov, V.I., Gati, D., Dzhurinskii, B.F., Sergushin, N.P., Salyn, Y.V. : Zh. Neorg. Khim, 20, 2307 (1975)
- (12) Oku, M., Hirokawa, K. : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8, 475 (1976)
- (13) Morinaga, M., et al. : J. Phy. Chem. Solids, 4, 131 (1981)
- (14) Briggs, D., Seah, M.P. : "表面分析", 上巻, 合志陽一, 志水隆一 監訳, アグネ承風社 (1990)
- (15) 鈴木茂, 杉山和正, 井上博文, 早稲田嘉夫 : 日本金属学会秋季大会講演概要, 29, 134 (1997)

第7章 ジルコニア皮膜中の合金元素の電子状態とジルコニウム合金の耐食性

7. 1 緒言

第3章において、ジルコニウム合金の耐食性に及ぼす合金元素の影響を系統的に調べた。前述の通り、腐食試験後の試料表面の酸化皮膜の色が母材中に添加した合金元素の周期表の族番号に従って系統的に変化した。そして、その色とともに腐食量が変化していた。これらの結果を基に、第6章において腐食試験後の表面酸化皮膜をXPSにより分析した結果、母材中に添加した合金元素が酸化皮膜内部に実際に存在していることが明らかになった。

最近の研究でも酸化皮膜と耐食性との関係が議論されている。例えば、Fe含有量の異なる合金の表面酸化皮膜の交流インピーダンスを測定し、耐食性の優れていた合金ではその皮膜の電気抵抗値が高いことを報告されている^(1,2)。また、腐食試験後の表面酸化皮膜の光電分極測定より、合金の耐食性は酸化皮膜の電子伝導性と関係していると報告されている^(3,4)。

ジルコニアは ZrO_{2-x} で表現されるように、組成が金属過剰側にずれ、n型の伝導性を示すことはよく知られている。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プ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⁽⁵⁾。今の場合、これは例えば、 ZrO_2 にV, Nb, Taなどをドープしたときに対応している。Table3-2やFig.3-2に示したように、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た。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。

そこで、腐食試験ならびにXPS測定結果を定性的に理解するため、酸化物であるジルコニア(ZrO_2)の電子構造の計算をDV-X α 分子軌道法を用いて行った。

7. 2 計算方法

ジルコニアの計算にはDV-X α クラスター法を用いた。本計算法については第2章を参照していただきたい。

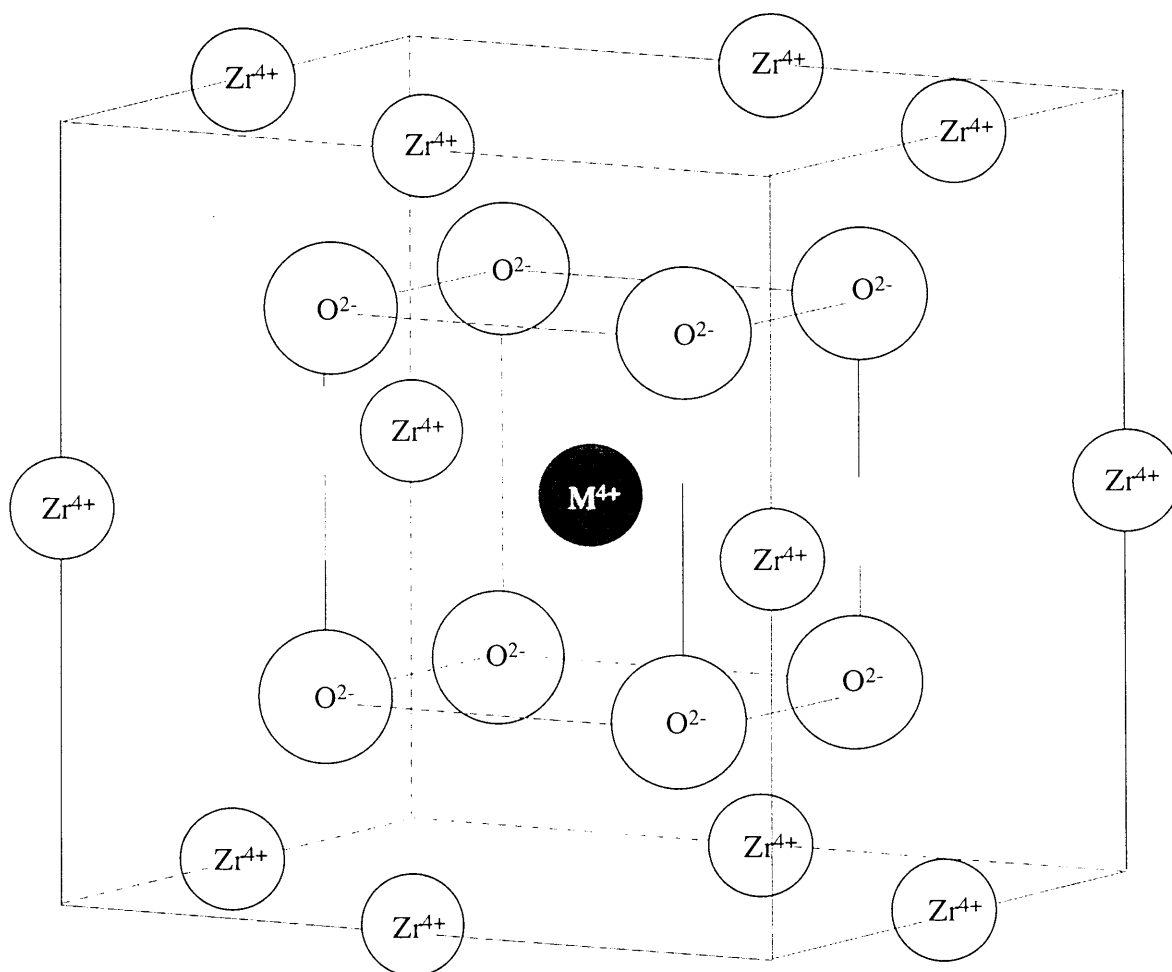


Fig.7-1 Cluster model, $(MZr_{12}O_8)^{36+}$, used in the molecular orbital calculation

7. 2. 1 クラスタモデル

ジルコニアは温度とともに、結晶構造を変える。すなわち、低温で安定な単斜晶 (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 (cubic) へ同素変態する。これら3種のジルコニアの結晶構造の違いは、主に酸素イオンの位置の違いによる^(6,7)。XPS測定に用いた試料のX線回折実験を行ったところ、試料表面の酸化物は主に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⁽⁸⁾。そこで、本計算では最も対称性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CaF₂型構造である。

前述の通り、酸化皮膜中に合金元素が存在していることはXPSにより明らかになっているが、その占有サイトはわかっていない。Zr⁴⁺のイオン半径と腐食試験において添加した合金元素のイオン半径を比較すると、大部分のものはZr⁴⁺より小さい^(9,10)。このことより、本計算では合金元素がZr⁴⁺サイトにM⁴⁺の形、すなわち形式電荷が+4で置換すると仮定して、Fig.7-1に示すような(MZr₁₂O₈)³⁶⁺クラスタモデルを用いて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。このほか、Mがジルコニウムるとき、すなわち純ジルコニアについても計算した。

7. 3 計算結果

7. 3. 1 合金元素のエネルギーレベル構造

Fig. 7-2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ZrO₂では、O-2pバンドが完全に電子の満たされた価電子帯であり、一方、Zr-4dバンドが電子が空の伝導帯である。その間のバンドギャップの大きさは、約6.7eVであった。

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

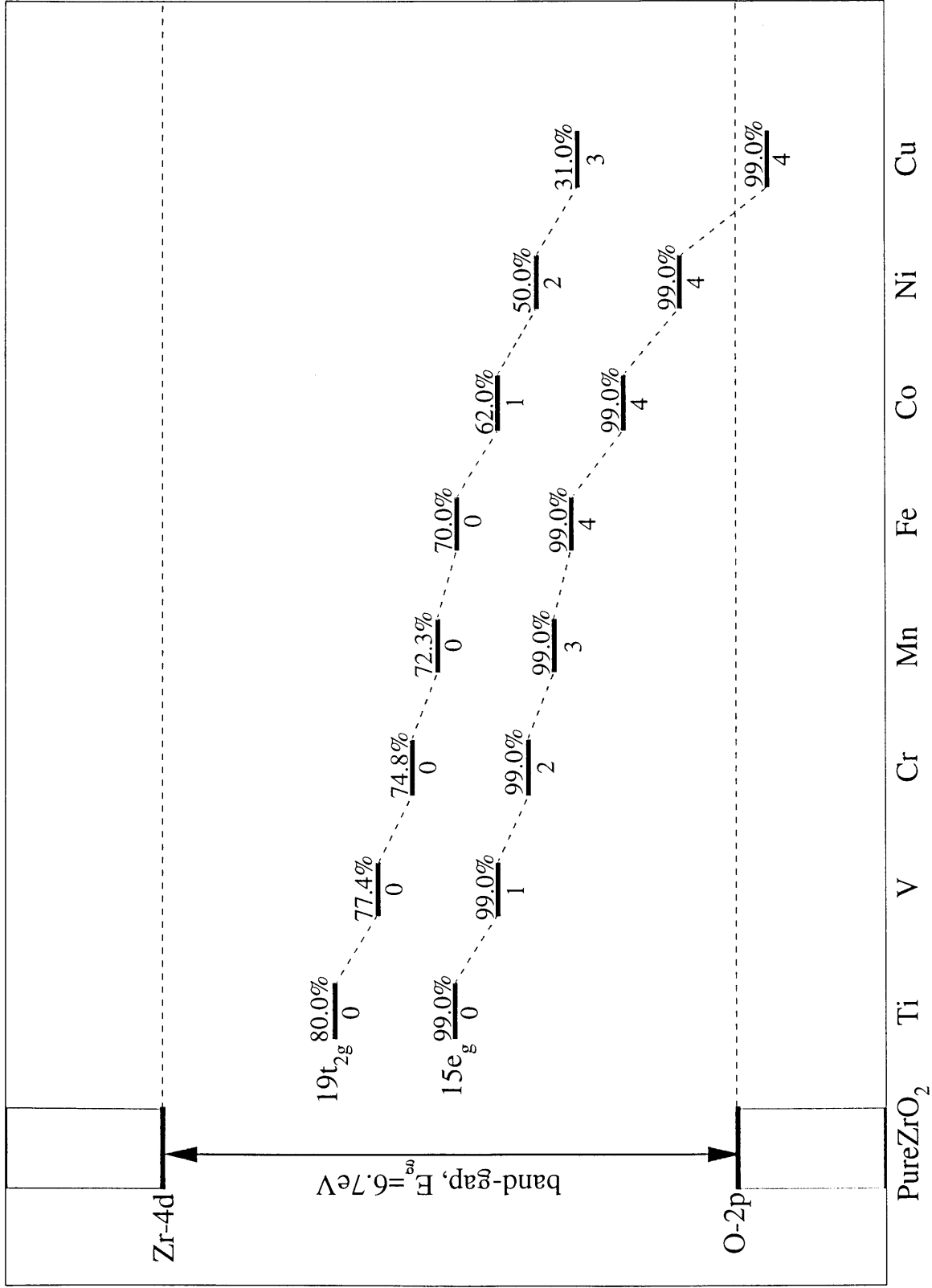


Fig.7-2 Schematic energy level structures of pure and alloyed ZrO₂

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、 $15e_g$ の方はほぼ合金元素の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。

7. 4 考察

7. 4. 1 合金元素のレベル構造と耐食性

Vの場合、このd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、これら合金元素の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} 軌道にはまだ空きがあるため、むしろアクセプター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型伝導のキャリアと非化学量論組成の ZrO_{2-x} 内にもともとあったn型の伝導キャリアが相殺して、有効なキャリア濃度が減少し、結果として皮膜の伝導性が低下することが考えられる。このため、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、一方、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性と正の相関があり、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も一致している⁽¹¹⁾。ただし、第3章で説明した breakaway のいわばマクロな腐食機構も、腐食後期では重要であることは言うまでもない。

7. 4. 2 腐食の電子モデル

表面酸化物の組成は、その酸素イオン濃度が化学量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言われている。

これを電子論の立場から考えれば、Fig. 7-3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、これは約 4.7eV のバンドギャップをもつ絶縁体である。一方、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、Fig.3-2 で示したように著しく腐食が進行したと考えられる。一方、Fe, Co, Ni などの合金元素を含む場合では、合金元素に関するレベルが今度は O-2p バンド直上に現れる。これはまだ電子の詰めうる余地のあるレベルであるため、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電子が移行する。すなわち、電荷補償が起こる。このように、合金元素に関する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、その結果として耐食性が向上したのと考えられる。

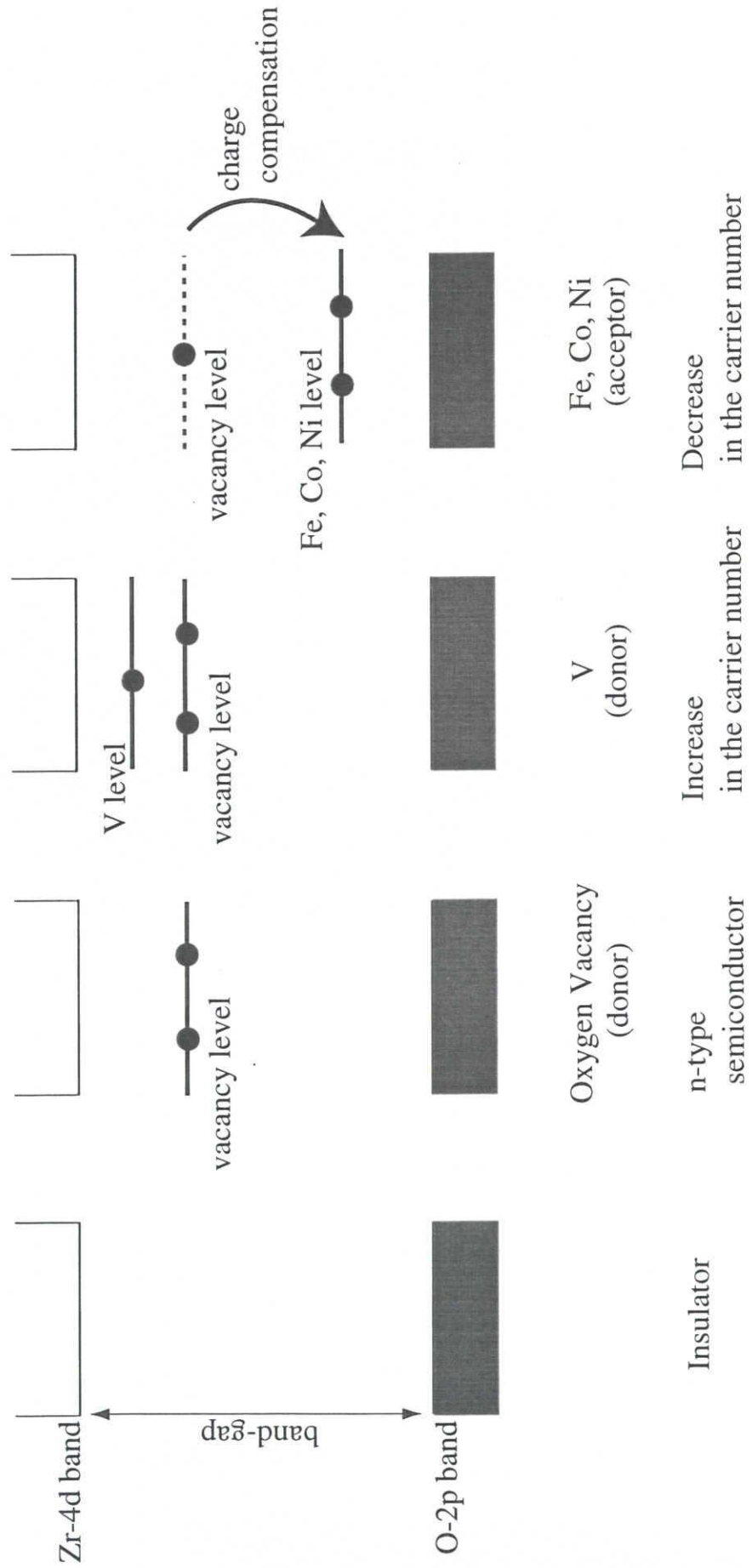


Fig. 7-3 A mechanism for the corrosion of zirconium-based alloys ; (a) ZrO₂, (b) ZrO_{2-x},
 (c) ZrO_{2-x} + V and (d) ZrO_{2-x} + Fe, Co, Ni

7. 5 小括

本章では、ジルコニウム合金の腐食特性に及ぼす合金元素の効果をジルコニアの分子軌道計算を使って説明するとともに、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) Kubo, T. and Uno, M., : J. Nucl. Sci. and Technol., 28 [2], 122 (1991)
- (2) Kubo, T. and Uno, M. : "Zirconium in the Nuclear Industry", 9th Int. Symp., ASTM STP 1132, Philadelphia, 476 (1991)
- (3) 稲垣正寿, 菅野正義, 牧英夫 : 材料と環境, 40, 169 (1991)
- (4) Inagaki, M., Kanno, M. and Maki, M. : "Zirconium in the Nuclear Industry", 9th Int. Symp., ASTM STP 1132, Philadelphia, 437 (1991)
- (5) 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, 20 (1982)
- (6) Morinaga, M., Cohen, J.B. and Faber, J., Jr. : Acta. Cryst., A35, 789 (1979)
- (7) Morinaga, M., Cohen, J.B. and Faber, J., Jr. : Acta. Cryst., A36, 520 (1980)
- (8) 竹田貴代子, 穴田博之, 梶村治彦 : 日本金属学会誌, 60 [9], 848 (1996)
- (9) Shannon, R.D. and Prewitt, C.T. : Acta Cryst., B25, 925 (1968)
- (10) Shannon, R.D. : Acta Cryst., A32, 751(1976)
- (11) 稲垣正寿, 泉谷雅清, 牧英夫 : 材料と環境, 42, 354 (1993)

第8章 ジルコニウム合金のノジュラー腐食と表面酸化皮膜のX線光電子分光分析

8.1 緒言

近年、ウラン燃料の高燃焼度化と長寿命化に伴い、燃料被覆管では使用環境下での腐食、とりわけ沸騰水型軽水炉ではノジュラー腐食と呼ばれる局部腐食が問題となっている。

これまでは、主に合金組成^(1,2)や加工熱処理⁽³⁾の最適化によって、ジルカロイ合金の耐ノジュラー腐食性の改善が図られてきた。ノジュラー腐食に影響を与える因子として、ジルコニウム母材中の溶質原子の濃度分布⁽²⁾、析出物の組成、構造⁽⁴⁾、大きさや分布状態^(5,6,7)、あるいは集合組織の有無⁽⁸⁾などが考えられてきた。しかしながら、ノジュラー腐食の生成の原因については未だ明らかではないのが現状である。

最近、腐食時に形成した表面酸化皮膜に関する研究が幾つか行われている^(9,10)。これらの研究から、酸化皮膜を解析することによってジルコニウム合金の腐食を解明する上で有益な情報が得られることがわかってきている。さらに、第6章でも説明したとおり、XPSによる腐食試験後の表面酸化皮膜の分析から腐食機構を検討する上で非常に有効な情報が得られる。

そこで本研究では、純ZrおよびZr-M二成分系合金を用いてオートクレーブ腐食試験を行った。そして、その表面酸化皮膜をX線光電子分光法により分析し、均一腐食部とノジュラー腐食部の差異を調べた。そして、それを基にノジュラー腐食の発生のメカニズムについて検討した。

8.2 実験方法

8.2.1 試料

(1) 合金組成

本研究で腐食試験に供した試料の組成をTable8-1に示す。試験に用いた試料は純Zr、Zr-M二成分系合金および改良ジルカロイ-2合金である。マスターメタルには純度99.6%の原子炉級スポンジジルコニウムを用いた。また、合金元素Mはジルカロイ合金の主要添加元素であるSn, Fe, Cr, Niで

(a)

	(mol%)				
	Sn	Fe	Cr	Ni	Zr
Zr-Sn	1.0	-	-	-	bal.
	2.0	-	-	-	bal.
	3.0	-	-	-	bal.
Zr-Fe	-	0.2	-	-	bal.
	-	1.0	-	-	bal.
Zr-Cr	-	-	0.2	-	bal.
	-	-	1.0	-	bal.
Zr-Ni	-	-	-	0.2	bal.
	-	-	-	1.0	bal.

(b)

	(mass%)				
	Sn	Fe	Cr	Ni	Zr
Mod.Zry-2(Cr=0)	1.5	0.12	-	0.05	bal.
Mod.Zry-2(Cr=0.5)	1.5	0.15	0.5	0.05	bal.

(c)

	(mass%)				
	Sn	Fe	Cr	Ni	Zr
Zircaloy-2 (Zry-2)	1.5	0.12	0.1	0.05	bal.
Zircaloy-4 (Zry-4)	1.5	0.15	0.1	-	bal.

Table 8-1 Chemical compositions of (a)Zr-M binary alloys, (b)modified zircaloy-2 and (c)reference alloys

ある。Snの添加量は、これがジルカロイ合金中に比較的多く添加されていること、また他の元素に比べて固溶限が大きいことなどの理由により、1.0, 2.0, 3.0mol%とした。一方、他の3元素については、いずれも0.2, 1.0mol%とした。

これまでにジルカロイ-2中のCr量によってノジュラー腐食感受性が変わり、それに伴い腐食量も大きく変化することが報告されている⁽¹¹⁾。このことはノジュラー腐食に及ぼす合金元素の影響を検討する上で非常に興味深い現象である。そこで、本研究でも、同様にジルカロイ-2中のCr量(0.1mass%)を0, 0.5mass%と変化させた合金(以後、改良ジルカロイ-2合金と呼ぶ)も用いた。また、比較材としてジルカロイ-2とジルカロイ-4を用いた。

さらに、不純物の影響を調べるためと、添加元素の影響をより明確にするために、マスターメタルに高純度ジルコニウム(99.95%)を使用した高純度試料も一部作製した。以後、これを高純度材と呼び、前述のスポンジジルコニウムを用いた試料を普通純度材と呼ぶ。

後述するように、これらの試料はいずれも最終熱処理を α 温度域の873Kで行っている。この温度域では二元系状態図⁽¹²⁾より明らかのように、Fe, Cr, Niは α -Zr中にほとんど固溶しない。そのためZr-M(M=Fe, Cr, Ni)合金中では、これら合金元素の大部分は、それぞれ Zr_3Fe , $ZrCr_2$, Zr_2Ni を形成している。また、状態図より明らかのように、ジルカロイ合金とほぼ同量の1.0mol%Snが添加されている合金は単相であり、それ以上添加している合金は Zr_4Sn を含む二相合金である。またジルカロイ合金中のSn(約1mol%)は、マトリックスに固溶していることが確認されている⁽¹³⁾。

(2) 試料作製

本研究で用いた試料の作製工程をFig.8-1に示す。試料は非消耗電極アーク炉を用い、高純度アルゴンガス雰囲気中で溶製した。初めにスポンジ状の純ジルコニウム約20gをボタン形状に溶製した。そして、それを目的の合金元素とともに再溶解して、ボタン形状の合金試料を溶製した。その際、試料の偏析を無くすために、一度溶解した試料を反転して再溶解するという操作を5回繰り返し行った。

この後試料を切断し、石英管の中へアルゴンガスとともに封入した。なお、この作業は後で述べる

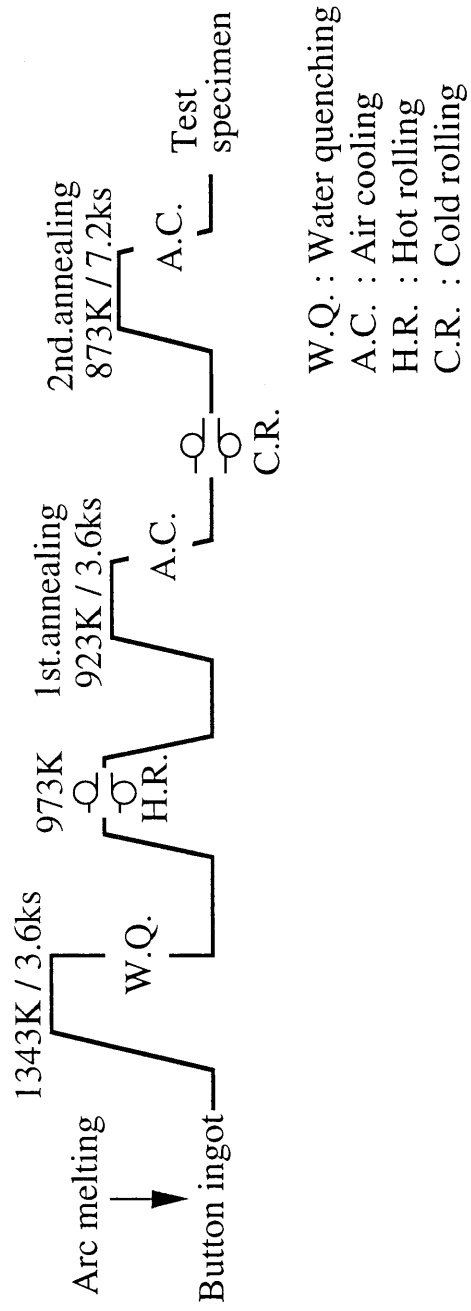


Fig.8-1 Manufacturing process of Zr alloys used in the present experiment

中間焼鈍および最終焼鈍でも行っている。そして、1343Kで3.6ksの加熱後、水焼き入れを行った。次に、熱間圧延を行い、厚さを約3mmにした。そして923Kで3.6ksの中間焼鈍の後、冷間圧延で約1mmの厚さにした。その後さらに、873Kで7.2ksの最終焼鈍を行なった後、15x10x1mmの腐食試験用板状試料を切り出した。最後にこの試料の表面を#1200までのエメリー紙を使って湿式研磨し、腐食試験に供した。

8. 2. 2 腐食試験

本研究では炉外で行われるオートクレーブ腐食試験を行った。本試験は、高温高圧の水あるいは水蒸気中に試料を長時間保持し、試験前後の単位体積あたりの重量増加によって耐食性を評価する方法である。なお、腐食試験は動力炉・核燃料開発事業団、(株)神戸製鋼所、(株)東芝の協力を得て行った。それぞれの腐食試験の条件を以下に示す。

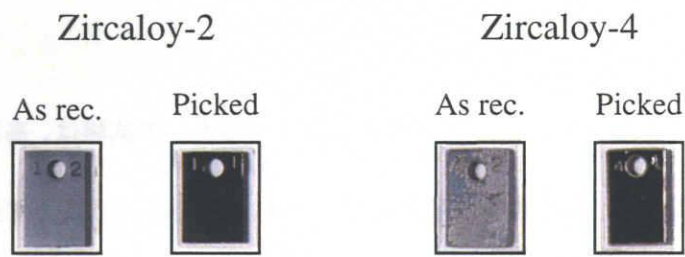
(1) 動力炉・核燃料開発事業団での腐食条件

動燃事業団では、一般にノジュラー腐食が発生するといわれている773K以上の温度で試験を行うことは、装置の関係上不可能であった。そのため、腐食試験は673K、10.1MPa、252.9ks(72時間)の条件で行った。なお、腐食試験前に試料表面の酸洗いは行っていない。

(2) (株)神戸製鋼所での腐食条件

(株)神戸製鋼所ではノジュラー腐食の発生条件を調べるために予備試験を行った。予備試験の条件は773K、10.3MPa、86.4ks(24時間)および793K、10.3MPa、86.4ksの二種である。試料には実用合金であるジルカロイ-2とジルカロイ-4を用いて、それぞれ試料表面を酸洗いしたものとしていないものを用意した。酸洗いはフッ硝酸水溶液($\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=45:5:50\text{vol}\%$)中に試料を揺らしながら90sほど浸すことによって行った。この予備試験後の試料の外観をFig.8-2に示す。予備試験では二条件とも、ジルカロイ-4でノジュラー腐食が発生している。腐食温度による違いに注目してみると、

(a)



(b)



Fig.8-2 Appearance of surface oxide layer after corrosion test performed in steam at temperature, (a)773K and (b)793K, and pressure, 10.3MPa

773Kの方がノジュールの発生サイトが多いが、その成長は793Kの方が著しい。ノジュラー腐食を発生させるという観点より、本試験は腐食温度をより厳しい条件である793Kで行うこととした。ただし、この腐食温度では純ジルコニウムなどの耐食性の劣る試料では著しく腐食が進行しすぎる可能性がある。そこで、腐食時間を21.6ks（6時間）と若干短くした。そして、必要に応じて108ks（30時間）まで腐食時間を延長した。また、予備試験では酸洗いを施した試料にはノジュラー腐食が発生していないが、再現性を重視するという観点より酸洗い処理を行うこととした。つまり、酸洗い処理を施した試料を793K、10.3MPa、21.6ksの条件で腐食させた。

（3）（株）東芝での腐食条件

（株）東芝では、一般的にノジュラー腐食が発生するといわれている773K、10.3MPa、86.4ks（24時間）の条件で腐食試験を行った。なお、腐食試験前に試料の酸洗いは行っていない。

これらはいずれも、炉内の腐食を模擬した加速腐食試験であるが、照射下の腐食ではないため、炉内の腐食環境を必ずしもうまく再現していないかもしれない。しかし、本研究の目的である合金効果を調べるうえで重要な腐食模擬試験であることには変わりはない。

8. 2. 3 X線光電子分光分析

本研究では前述の腐食試験を行った後の試料の一部について、その表面酸化皮膜をX線光電子分光法（XPS）を用いて分析した。測定に際して、試料近くに熱電子放射源を置き、そこから放出される熱電子によって試料表面の帯電を防止した。また、装置に付属のイオンガンを用いて酸化皮膜をアルゴンスパッタし、膜厚方向に対する情報も得た。

XPSの測定には、S.S.I社のSSX-100とセイコー電子グループ・SCIENTA社のESCA-200を使用した。それぞれの装置での測定条件を以下に記す。

(1) S.S.I社のSSX-100

励起光として単色化したAlK α 線を使用した。測定中の装置の真空度は 10^{-7} ～ 10^{-8} Paであった。また、スパッタ速度は、SiO $_2$ 換算で約0.21nm/sであった。

(2) セイコー電子グループ・SCIENTA社のESCA-200

励起光として単色化したAlK α 線を使用した。測定中の装置の真空度は 10^{-6} ～ 10^{-7} Paであった。また、スパッタ速度は、SiO $_2$ 換算で約0.07nm/sであった。本装置はS.S.I社のSSX-100に比べて、入射X線ビーム径は大きく、表面の測定面積は広がった。

8.3 実験結果

8.3.1 オートクレーブ腐食試験

三社で行った試験結果であるが、それぞれ腐食温度、圧力などの腐食条件が異なるため、異なる結果が得られた。そこで、以下に動力炉・核燃料開発事業団、(株)神戸製鋼所、(株)東芝の順で説明する。なお、簡単のため以下では腐食による重量増加を単に腐食量と呼ぶことにする。

(1) 動力炉・核燃料開発事業団での腐食試験の結果

動燃事業団にて行った腐食試験後の腐食量の変化、外観写真をそれぞれFig.8-3、Fig.8-4に示す。試験に供した試料は、純Zr、Zr-M合金、ジルカロイ-2の普通純度材と高純度材および改良ジルカロイ-2の普通純度材である。図中では普通純度材と高純度材の腐食増量をそれぞれ○と×印で示す。

全ての試料においてノジュラー腐食は発生しておらず、均一腐食であった。

まず、普通純度材(○)について述べる。Zr-M二成分系合金において、Snの添加は純Zrの耐食性を劣化させており2.0mol%までは添加量とともに腐食量が増加した。3.0mol%の添加で腐食量は減少したが、その値は純Zrのそれに比べて依然大きい。Zr-Cr二成分系合金においても同様のことが言え、0.2mol%の微量添加よりも1.0mol%添加した方が腐食量は少ないが、純Zrのそれより多い。これに対

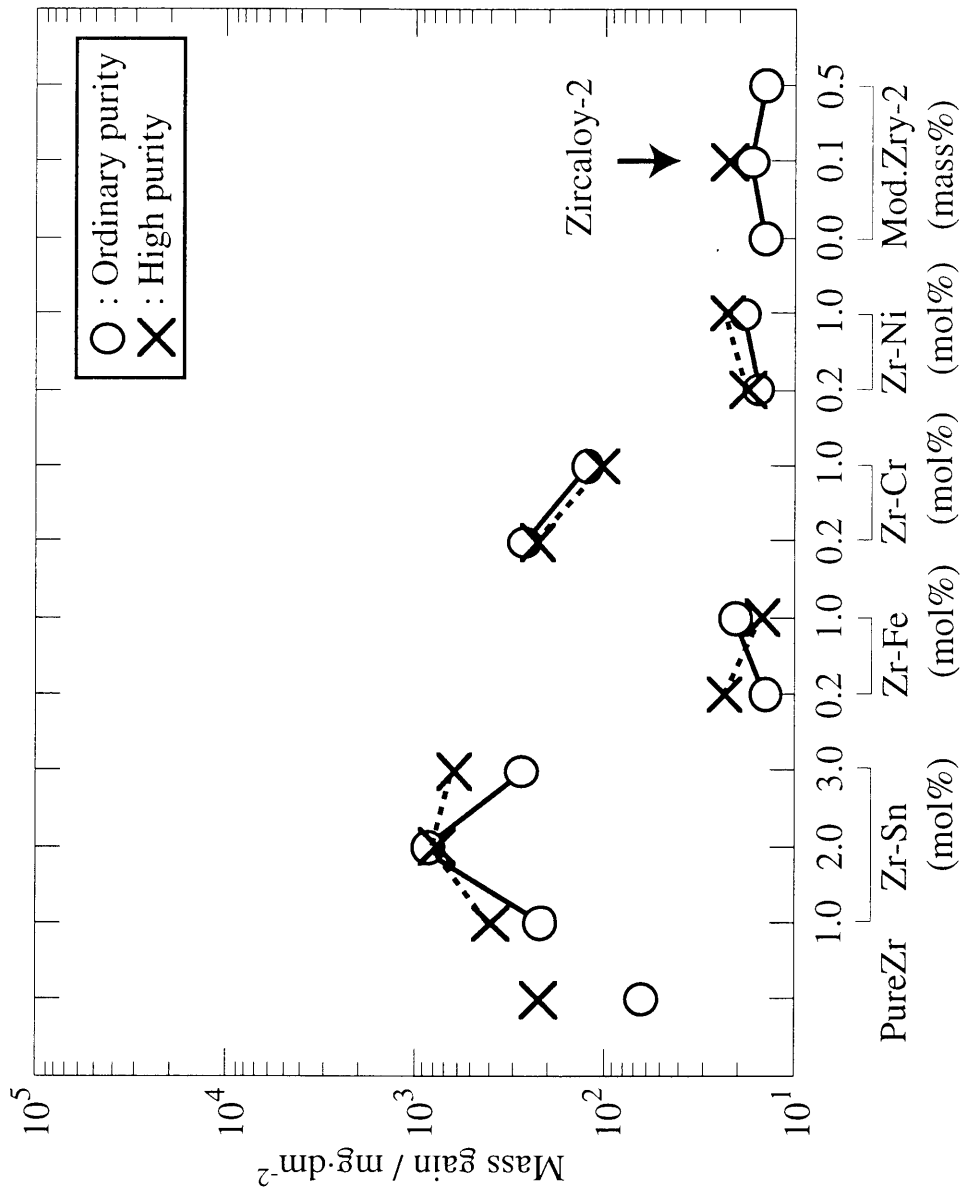
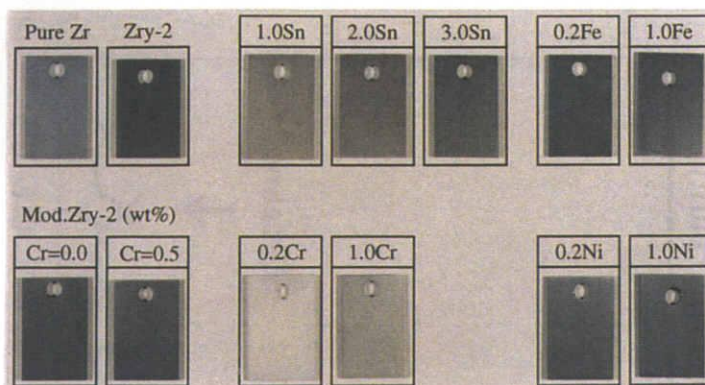


Fig.8-3 Result of autoclave corrosion test performed in water at temperature, 673K and pressure, 10.3MPa

Ordinary purity



High purity

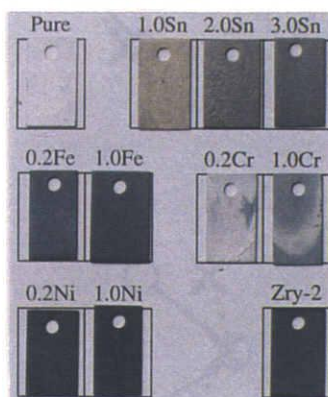


Fig.8-4 Appearance of surface oxide layer after corrosion test performed in water at temperature, 673K and pressure, 10.3MPa

してFeとCrの添加は非常に有効であり、わずか0.2mol%の微量添加でジルカロイ-2とほぼ同等の耐食性を示し、添加量が1.0mol%であってもほぼ同様の耐食性を示した。改良ジルカロイ-2ではCr量による腐食量の明確な違いは見られなかった。

高純度材(×)と普通純度材(○)とを比較した場合、純Zrにおいて普通純度材の方が腐食量が少なかったことを除けば、それ以外に明確な違いは見られなかった。このことは、試料の外観にも現れていた。普通純度の純Zrでは灰色の酸化皮膜であるが高純度材では白色の酸化皮膜であったが、これ以外の試料では純度による皮膜の色の違いは見られず、Zr-Sn合金では赤灰色、Zr-Cr合金では白色、耐食性に優れていたZr-Fe、Zr-Niおよびジルカロイ系合金は黒色の酸化皮膜であった。

(2) (株) 神戸製鋼所での腐食試験の結果

(株) 神戸製鋼所にて行った腐食試験後の腐食量の変化、外観写真をそれぞれFig.8-5、Fig.8-6に示す。試験に供した試料は、純Zr、Zr-M二成分系合金、ジルカロイ-2の普通純度材と高純度材および改良ジルカロイ-2とジルカロイ-4の普通純度材である。

はじめに、普通純度材(○)の結果から述べる。前述の動燃事業団での結果とは若干異なった傾向が見られた。すなわち、動燃事業団の腐食試験ではSnとCrを添加した合金の腐食量は純Zrのそれを上回った。しかしながら、神戸製鋼所での腐食試験では全ての試料で合金元素の添加により耐食性が改善した。

Zr-M二成分系合金において、Zr-Sn合金ではその添加量とともに腐食量は減少する傾向にあったが、その値は依然としてジルカロイ-2のそれと比べて非常に大きい値である。また、その外観は非常に特徴のあるものであった。1.0mol%Sn合金では黄金色であるが、2.0mol%Sn合金では黒色の酸化皮膜と凹凸を有する黒に近い黄金色の酸化皮膜とが混じり合っていた。3.0mol%Sn合金では、黒色の皮膜であるが表面に無数の小さなしわがあった。

Zr-Cr合金の腐食量はZr-Sn合金のものとはほぼ同じ値であるが、その外観は大きく異なっている。0.2mol%Cr合金では白色の酸化皮膜であるが、1.0mol%Cr合金では緑色の脆い酸化皮膜であった。

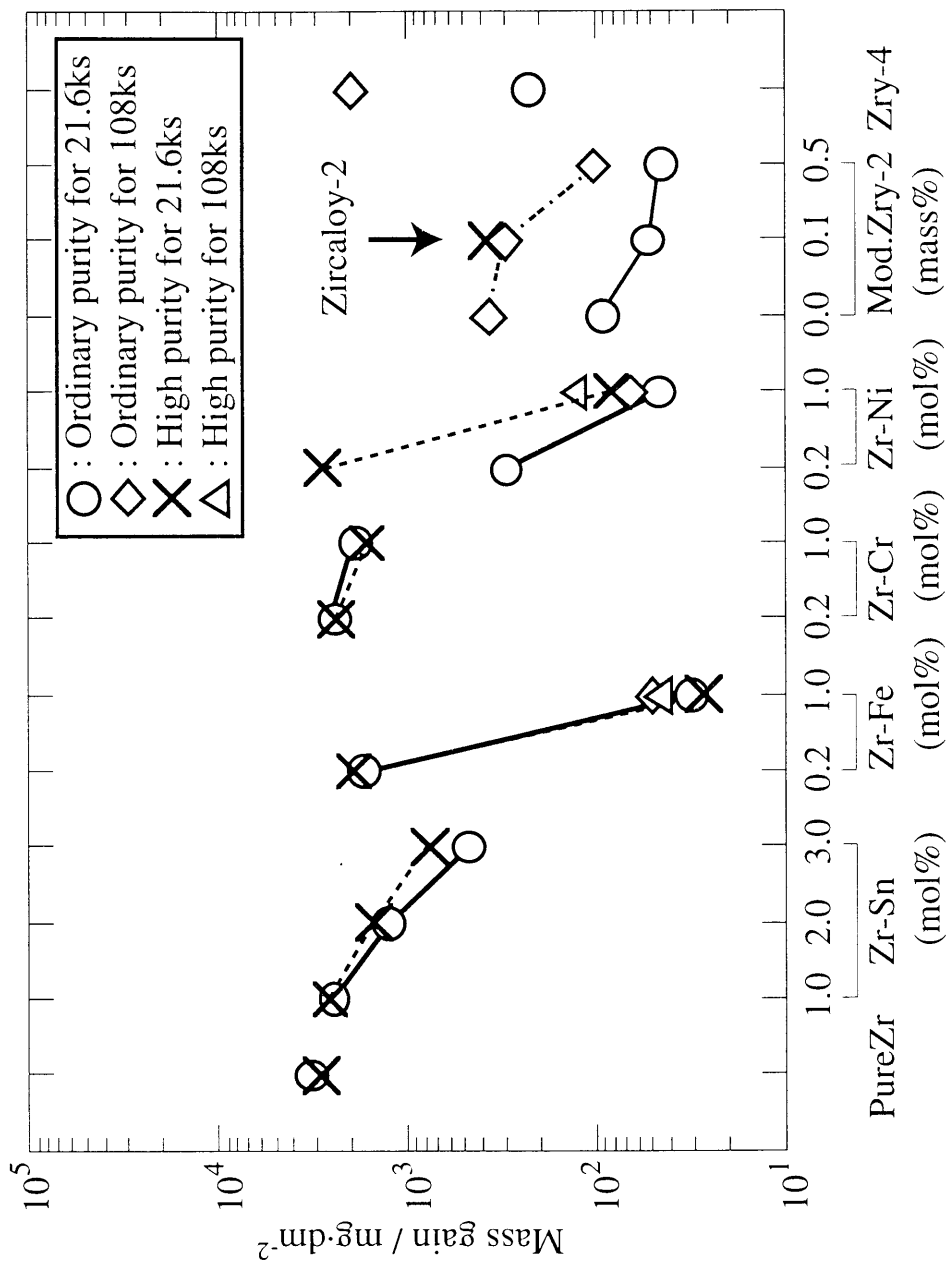
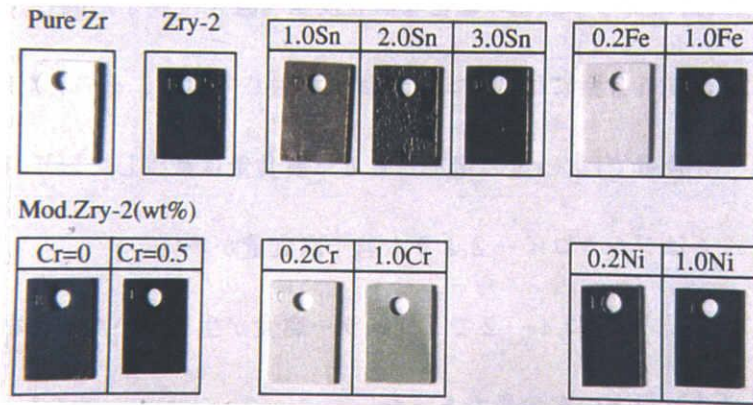


Fig.8-5 Result of autoclave corrosion test performed in steam at temperature, 793K and pressure, 10.3MPa

Ordinary purity



High purity

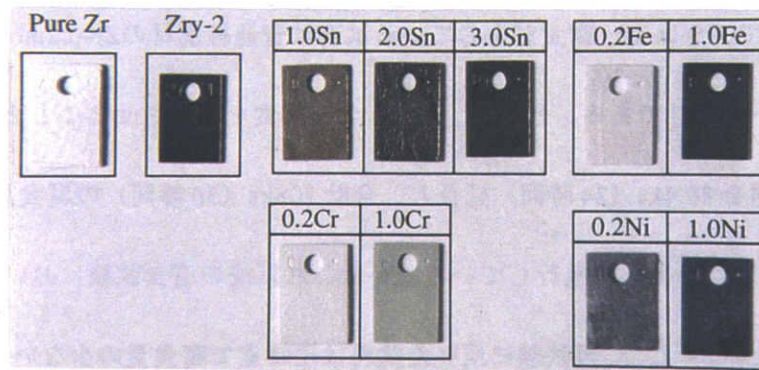


Fig.8-6 Appearance of surface oxide layer after corrosion test performed in steam at temperature, 793K and pressure, 10.3MPa

Zr-Fe合金では、1.0mol%の添加により著しく耐食性が改善し、ジルカロイ-2以上の耐食性を示した。しかしながら、0.2mol%の微量添加ではその効果はさほど見られなかった。このことは、酸化皮膜の色にも現れており、0.2mol%Fe合金では白色であるが1.0mol%Fe合金では黒色の緻密な酸化皮膜であった。

Zr-Ni合金では添加量によらず黒色の緻密な酸化皮膜を形成し、優れた耐食性を示した。しかしながら、0.2mol%Ni合金にはノジュラー腐食が生じており、その分だけ腐食量が増えている。

改良ジルカロイ-2合金では、Cr量の増加とともに腐食量は減少しており、以前の結果とは異なる。また、ジルカロイ-4はジルカロイ-2よりも若干腐食量が多い。

高純度材(×)では、ジルカロイ-2でノジュラー腐食が生じていたことを除けば普通純度材とほぼ同等か、もしくはそれ以上の腐食量であった。

前述のように、本研究の目的は合金元素に対するノジュラー腐食感受性を調べることにある。しかしながら、現時点でノジュラー腐食が生じている試料は普通純度材のZr-0.2mol%Ni合金と高純度焼鈍材のジルカロイ-2だけである。そこで、ノジュラー腐食を発生させることを目的として、同じ条件でさらに腐食時間を86.4ks(24時間)延長し、合計108ks(30時間)の腐食試験を行うこととした。ただし、現時点で著しく腐食が進行している試料はこれ以後の腐食試験においてノジュラー腐食が生じるとは考えがたい。そこで、再試験に用いた試料は現時点で腐食量の少ない1.0mol%Fe、1.0mol%Ni合金の高純度材と普通純度材、ジルカロイ-2とジルカロイ-4および改良ジルカロイ-2の普通純度材とした。その結果をFig.8-5中に、普通純度材は◇、高純度材は△印で示す。Zr-1.0mol%Fe合金、1.0mol%Ni合金およびCr無添加の改良ジルカロイ合金は腐食量が少なく、中でもFeおよびNi含有合金では延長試験後もごくわずかしか腐食量が増えておらず、非常に優れた耐食性を示した。他の試料では、延長試験により著しく腐食量が増えている。しかしながら、これだけの試験時間にも関わらず、いずれの試験片にもノジュラー腐食は生じていなかった。

(3) (株) 東芝での腐食試験の結果

(株) 東芝にて行った腐食試験後の腐食量の変化、外観写真をそれぞれ Fig.8-7、Fig.8-8 に示す。試験に供した試料は、純 Zr、Zr-M 二成分系合金、ジルカロイ-2 の普通純度材と高純度材および改良ジルカロイ-2 とジルカロイ-4 の普通純度材である。

普通純度材(○)について述べる。前述の神戸製鋼所での試験と比較して腐食量が全体的に多くなっている。

純 Zr の腐食量は約 5800mg/dm² であった。表面に形成した酸化皮膜は白色で、割れがあり脆くて剥離ししやすいものであった。

Zr-M 二成分系合金では、合金元素 M の種類および添加量によって腐食量が大きく変化した。

Zr-Cr 合金では、Cr 量の増加とともに腐食量が若干減る傾向にある。しかし、その値そのものは純 Zr のそれと大差はなかった。その外観は、0.2mol%Cr 合金では白色の脆い酸化皮膜であり、ノジュールは見られなかった。一方、1.0mol%Cr 合金では灰色の緻密な酸化皮膜上に緑色のノジュールが多数発生しており、その試料の片面はノジュールで全て覆われていた。

Zr-Fe 合金では神戸製鋼所での結果と同様、1.0mol%Fe の添加により著しく耐食性が改善したが、0.2mol%Fe の微量添加では、その効果はさほど見られなかった。このことは酸化皮膜の色にも現れており、0.2mol%Fe 合金では白色であるのに対し、1.0mol%Fe 合金では黒色の緻密な酸化皮膜であった。また、ノジュラー腐食は両試料とも生じていなかった。

Zr-Ni 合金の腐食量の変化は、上述の Zr-Fe 合金とほぼ同様な傾向であった。その外観は、0.2mol%Ni 合金では銀色で割れを多数有するが、1.0mol%Ni 合金では黒色の緻密な酸化皮膜であった。そして、Zr-Fe 合金と同様、ノジュラー腐食は生じていなかった。

Zr-Sn 合金では、神戸製鋼所での試験で見られたように添加量とともに腐食量が減少していくといったことはなく、2.0mol%Sn のときが最も悪く、純 Zr の腐食量とほぼ同じレベルであった。そして、それ以上でも以下の添加量でも腐食量は減少した。しかし、減少量は Zr-Fe および Zr-Ni 合金に比べればごく僅かであり、Sn の添加による耐食性の大幅な改善は見られなかった。その外観については、

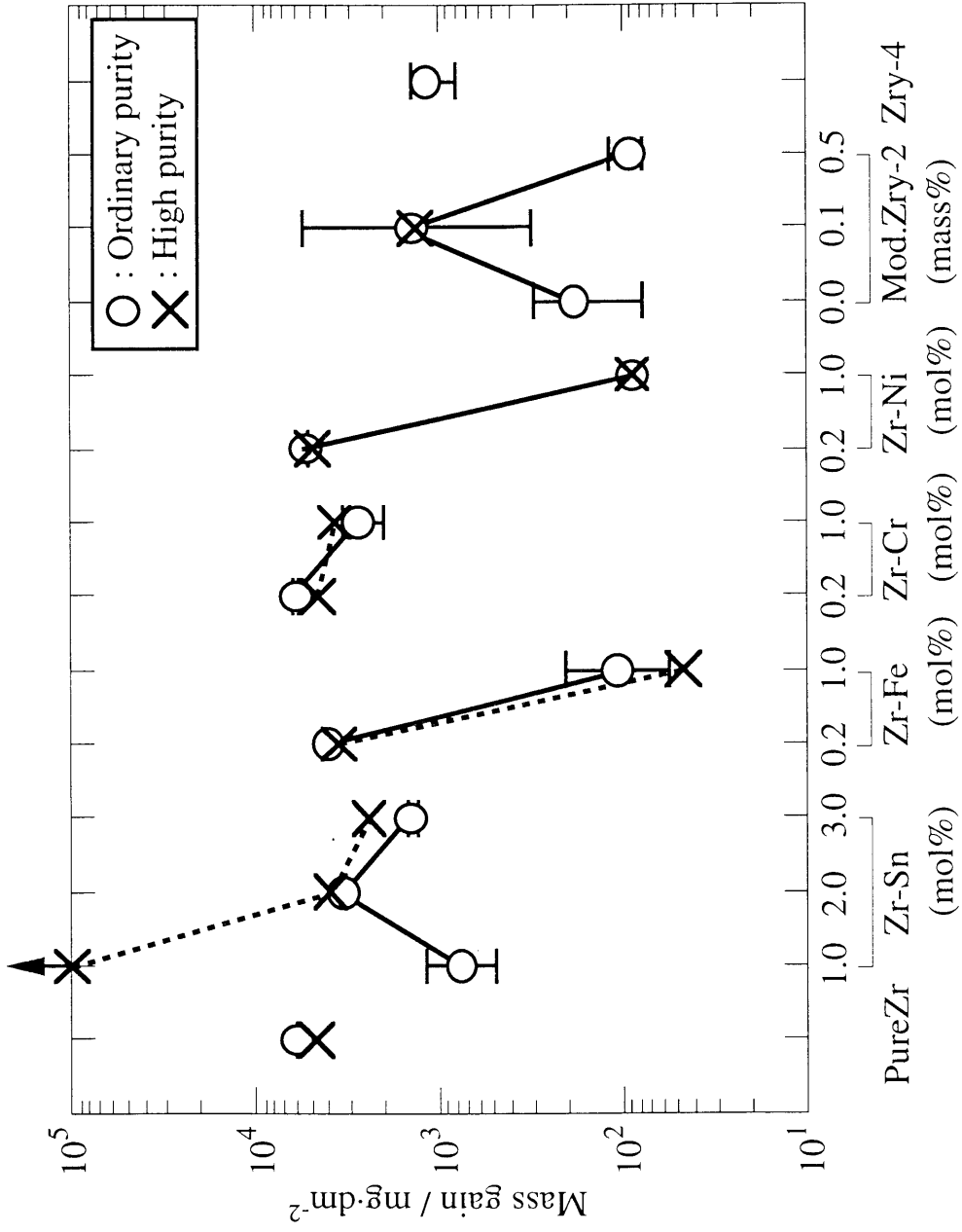
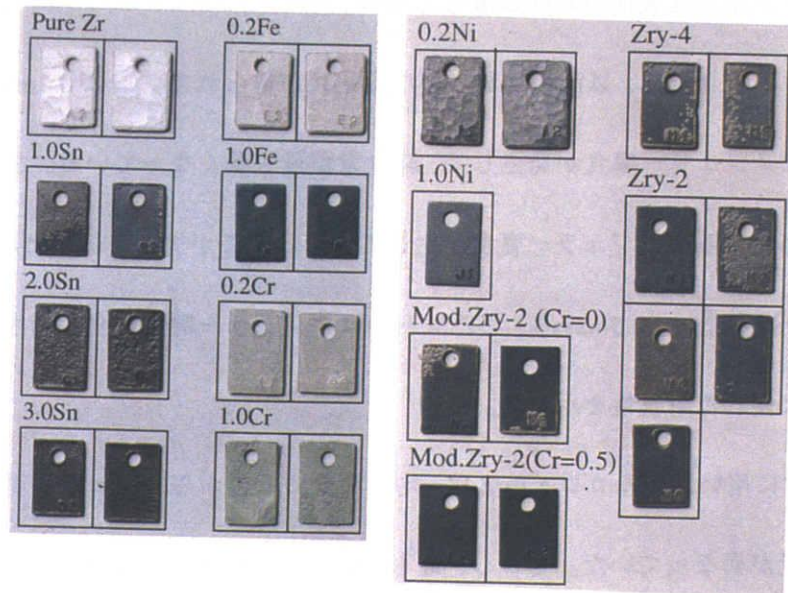


Fig.8-7 Results of autoclave corrosion test performed in steam at the temperature, 773K and the pressure, 10.3MPa

Ordinary purity



High purity

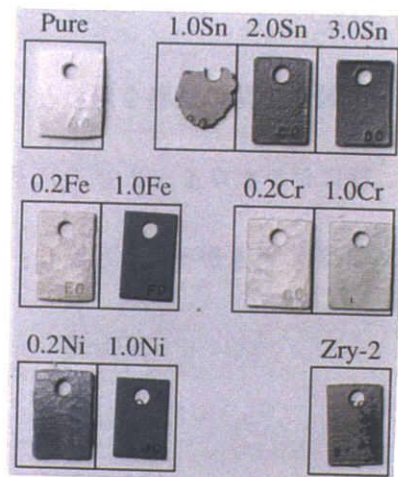


Fig.8-8 Appearance of surface oxide layer after corrosion test performed in steam at temperature, 773K and pressure, 10.3MPa

1.0mol%Sn合金では黒色の均一皮膜上に灰色のノジュールが一部に生じていた。一方、2.0mol%Sn合金では、全面がノジュールに覆われてた。また、3.0mol%Sn合金も全面がノジュールで覆われていたが、2.0mol%Sn合金ほど表面の起伏は激しくない。

改良ジルカロイ-2では、以前の実験と異なる結果が得られた。Crが0.1mass%添加されているジルカロイ-2にノジュラー腐食が発生して、腐食量が最も多くなっている。さらに、Crが無添加の試料ではごく一部であるがノジュラー腐食が生じている。ここが従来の結果と異なっている点である。しかしながら、過剰添加(0.5mass%)した試料ではノジュラー腐食は全く発生しておらず、腐食量も少なく、非常に優れた耐食性を示した。

一方、比較材に用いたジルカロイ-2は、均一腐食のものからノジュラー腐食のものまであり、試料により腐食量が異なっていた。しかし、最も腐食量の少なかった試料でも、1.0mol%のFeやNiを含む合金には及ばなかった。また、ジルカロイ-4はジルカロイ-2とほぼ同程度の腐食量を示した。

高純度材(×)では、Zr-1.0mol%Sn合金が試料の原形を留めていないほど腐食が進行した以外、普通純度材とほぼ同等の腐食量であった。

さらに、今回は普通純度材について最低3個の試料を用いたため、再現性についても調査することができた。その結果、一部の試料、特にジルカロイ-2でノジュラー腐食が発生したものとそうでないものがあり、腐食量のばらつきが非常に大きかった。しかし、他の合金ではほぼデータに再現性があることがわかった。

8. 3. 2 Zr-M二成分系合金に形成した表面酸化皮膜のXPS測定結果

前述の腐食試験を施した試料の中で、純ZrおよびZr-1.0mol%Cr, Zr-1.0mol%Fe, Zr-1.0mol%Ni, Zr-1.0mol%Sn, ジルカロイ-2, ジルカロイ-4の各合金について、腐食試験後の表面酸化皮膜のXPS測定を行った。ここで、ジルカロイ-4は神戸製鋼所で行った予備試験後の試料である。これ以外は、東芝で腐食試験した試料である。また、Zr-1.0mol%Cr合金とジルカロイ-4はセイコー電子グループ・SCIENTA社のESCA-200を用いて測定した。それ以外の試料はS.S.I社のSSX-200を用いて

測定した。

(1) Zr-3d および O-1s スペクトル

本研究で得られた Zr-3d および O-1s スペクトルのうち、特徴的なものだけを示す。

Fig.8-9 に Zr-1.0mol%Cr 合金の表面に形成した酸化物より得られた XPS スペクトルを示す。最表面では、(a)に示すように、Zr-3d スペクトルには約 185eV と約 182eV 付近に明確な 2 つのピークが見られる。これらはそれぞれ $3d_{3/2}$ と $3d_{5/2}$ に対応しており、Zr が ZrO_2 の状態にあるときの結合エネルギーと一致している^(14, 15, 16)。これに対応して、(b)に示すように、O-1s ピークが約 530eV 付近に存在している。また、532eV 付近にも小さなピークがあり、これは水酸化物 (hydroxide) の結合エネルギーと一致している^(17, 18, 19)。

そして、10 秒 (SiO_2 換算で約 0.7nm) 程度、表面をスパッターすることにより、Zr-3d スペクトルは幅の広いピークへ変化した。さらに、最表面で見られたピーク以外に新たに 3 つのピークが出現した。約 187eV のピークは Morant らによっても報告されている⁽²⁰⁾が、その詳細については不明である。また、約 182eV と約 179eV の 2 つピークは亜酸化物 (suboxide) の結合エネルギーと一致している^(20, 21, 22)。一方、O-1s スペクトルも Zr-3d スペクトルの変化と対応して、幅が広がっている。また、最表面と同様に約 530eV のピーク以外にもう 1 つピークが存在している。しかしながら、その結合エネルギーは約 534eV であり、水酸化物の結合エネルギーとは一致しない。このピークが何に対応するかは不明である。考察でも述べるが、このような ZrO_2 以外のピークは今回測定を行った他の試料でも現われていた。

(2) Cr-2p スペクトル

Fig.8-10 に Zr-1.0mol%Cr 合金の表面に形成した酸化物より得られた Cr-2p スペクトルを示す。

Cr-2p スペクトルは非常に小さくてピークが明確ではないが、最表面では矢印で示すように約 587eV と 577eV 付近にそれぞれ $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ に対応したピークが僅かに見られる。これは Cr が Cr_2O_3 の状態

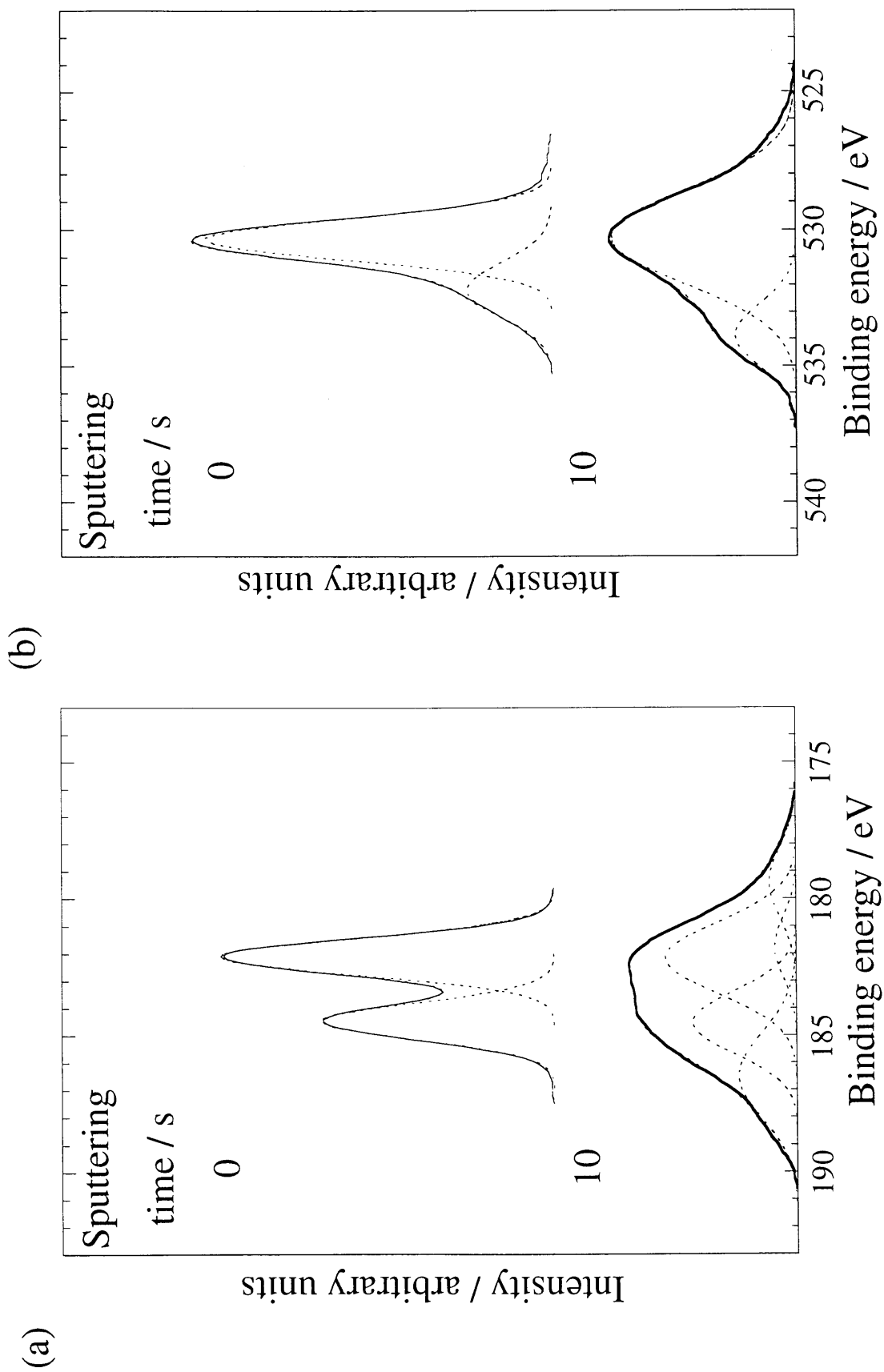


Fig.8-9 XPS of the surface oxide layer formed on Zr-1.0mol%Cr alloy; (a) Zr-3d and (b) O-1s spectra

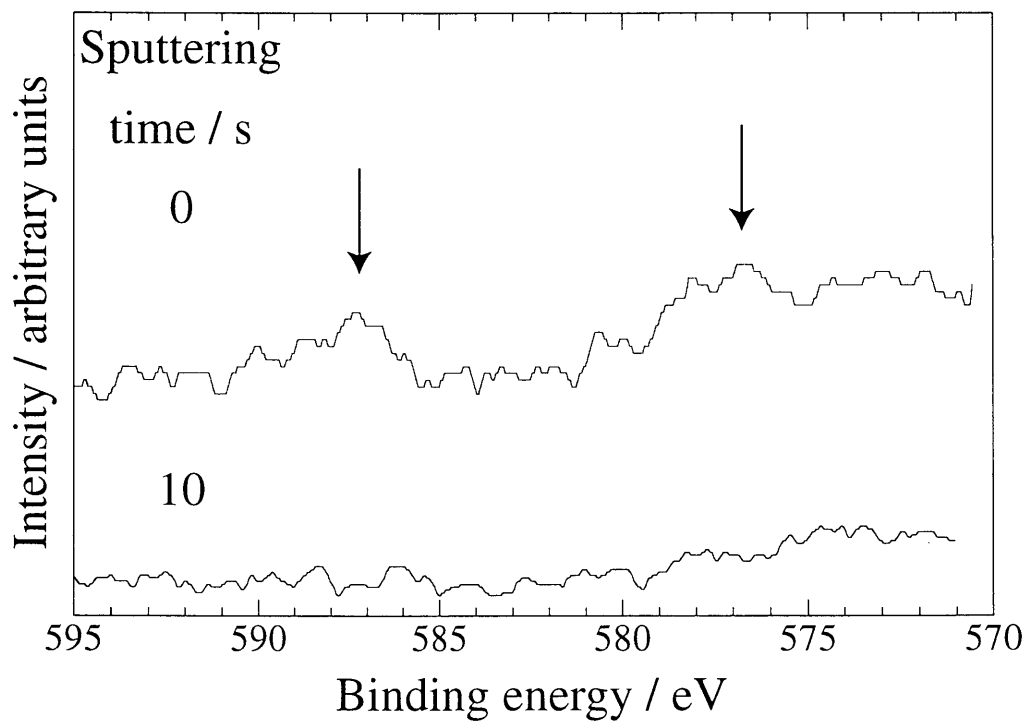


Fig.8-10 Cr-2p spectra from the surface oxide layer formed on Zr-1.0mol%Cr alloy

であるときの結合エネルギーと良く対応している⁽²³⁾。しかしながら、表面を10秒間(SiO₂換算で厚さ約0.7nm)スパッターすることによって、このCr-2pスペクトルは消失した。

(3) Fe-2p スペクトル

Fig.8-11にZr-1.0mol%Fe合金の表面に形成した酸化物より得られたFe-2pスペクトルを示す。最表面では、矢印で示すように約723eVと710eV付近にそれぞれ2p_{3/2}と2p_{1/2}に対応したピークが見られる。これらはFe₂O₃またはFe₃O₄の結合エネルギーと一致している^(15, 23, 24, 25)。そして表面をスパッターすることにより、Fe-2pスペクトルは結合エネルギーが低い方へ2～3eV程度シフトした。しかしながら、300秒(SiO₂換算で厚さ約63nm)のスパッター後でもそれは残存していた。

(4) Ni-2p スペクトル

Fig.8-12にZr-1.0mol%Ni合金の表面に形成した酸化物より得られたNi-2pスペクトルを示す。

最表面では、矢印で示すように873eV付近と856eV付近にそれぞれ2p_{3/2}と2p_{1/2}に対応したピークが見られる。これはNiがNi₂O₃であるときの結合エネルギーと一致する⁽²⁶⁾。そして、スパッターすることによりこれらのピークは結合エネルギーの低い方へ5eV程度シフトする。しかしながら、300秒間(SiO₂換算で厚さ約63nm)のスパッター後はもちろんのこと、1830秒間(SiO₂換算で厚さ約384nm)スパッターした後もNi-2pピークは確認できた。

(5) Sn-3d スペクトル

Zr-1.0mol%Sn合金には、黒色の均一腐食皮膜上に灰色のノジュールが存在していた。そこで本試料では均一腐食部とノジュール腐食部の両方を測定した。その結果をFig.8-13に示す。

(i) 均一腐食部

Fig.8-13(a)に均一腐食部での代表的なSn-3dスペクトルを示す。最表面では約495eVと487eVにそれぞれ3d_{5/2}と3d_{3/2}に対応したピークが存在している。これはSnがSnO₂の状態であるときの結合エネ

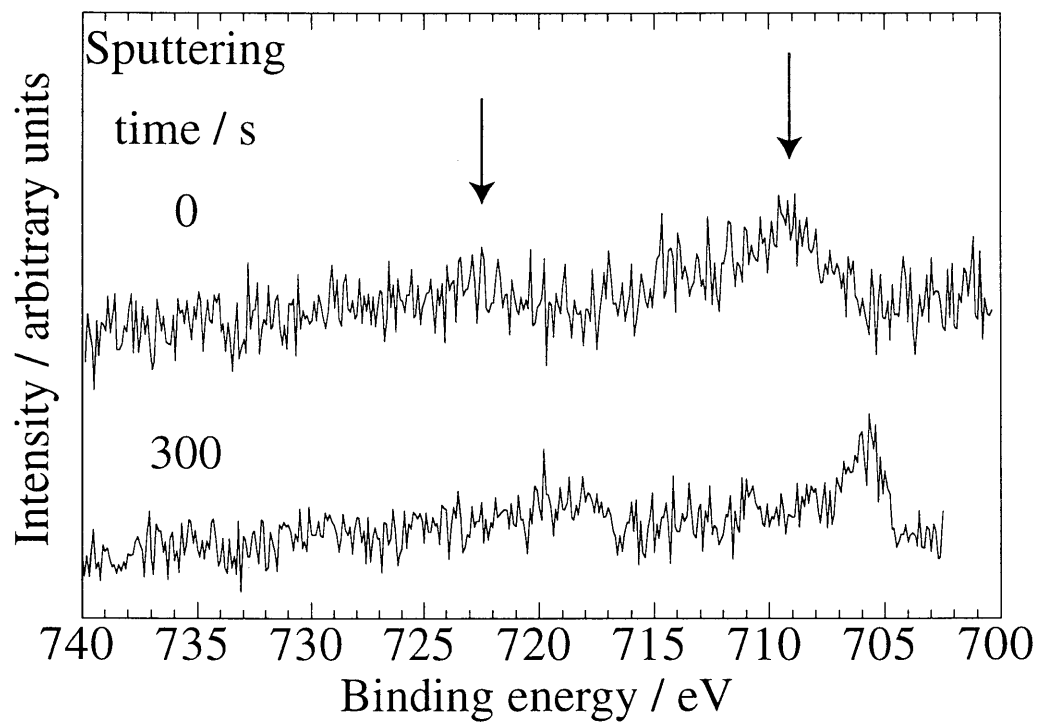


Fig.8-11 Fe-2p spectra from the surface oxide layer formed on Zr-1.0mol%Fe alloy

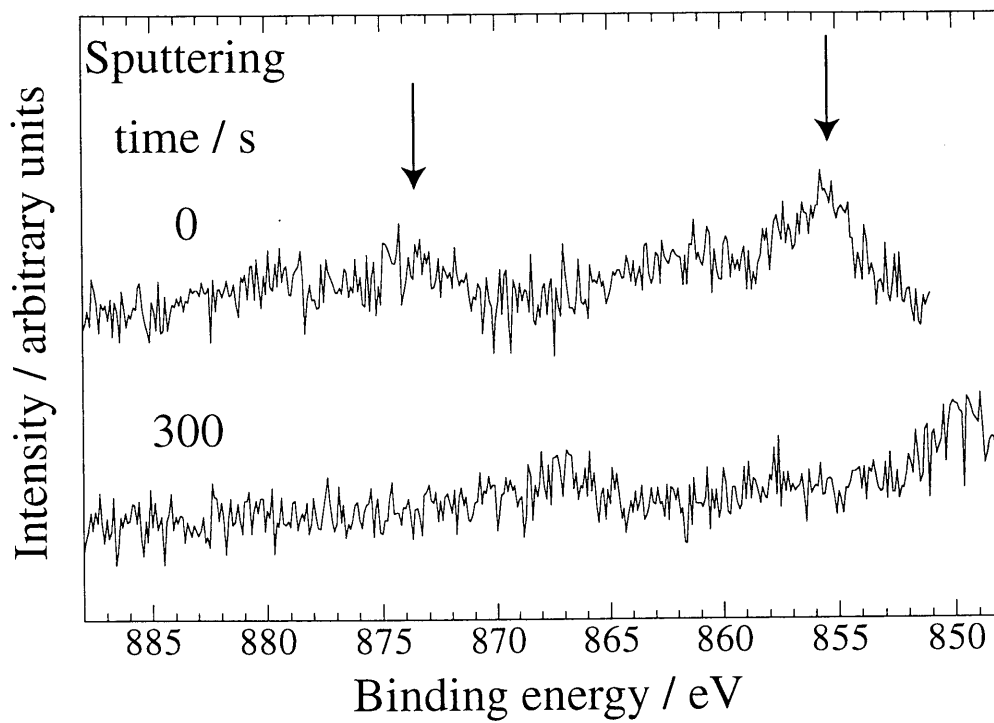


Fig.8-12 Ni-2p spectra from the surface oxide layer formed on Zr-1.0mol%Ni alloy

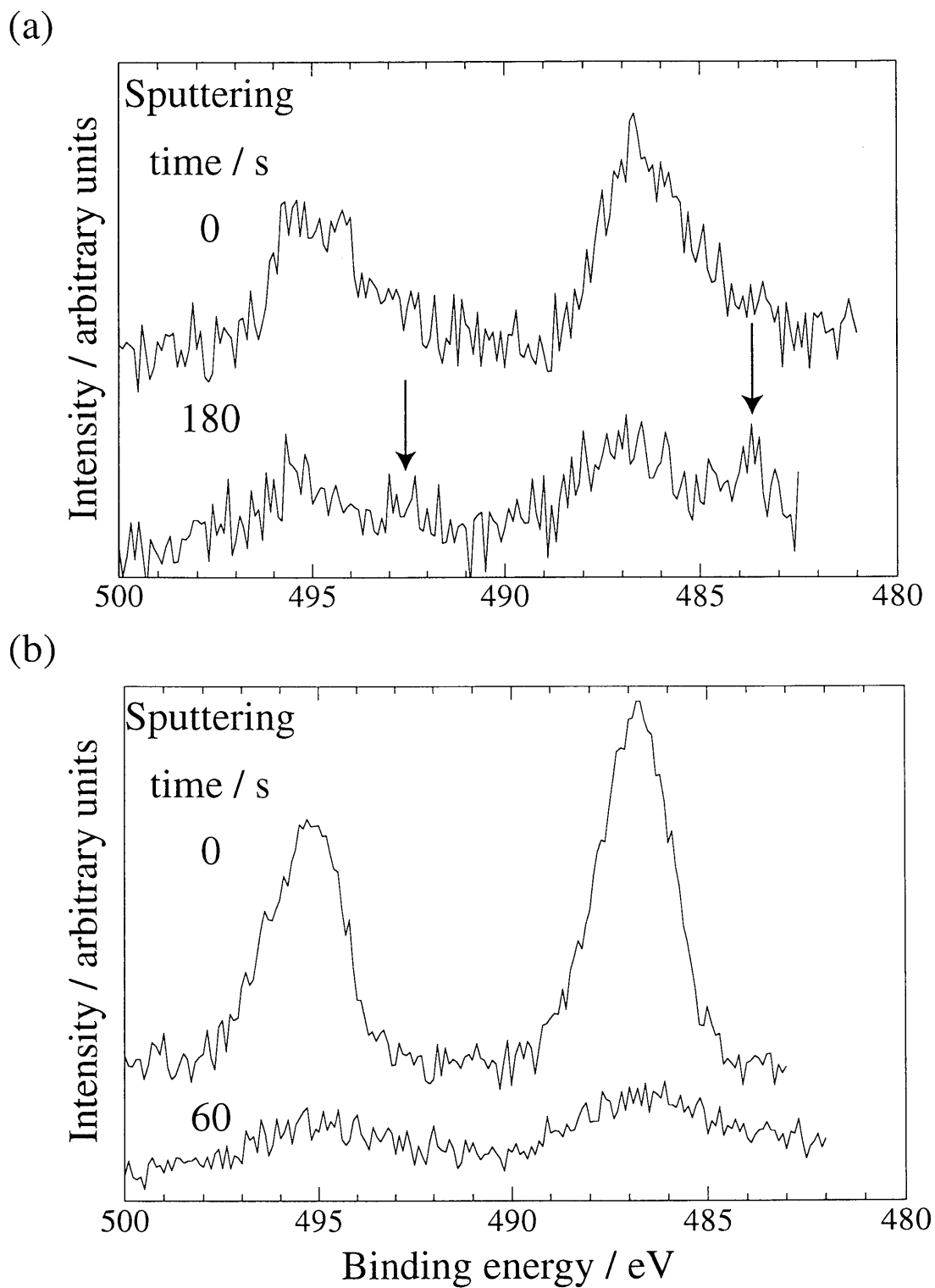


Fig.8-13 Sn-3d spectra from the surface oxide layer formed on Zr-1.0mol%Sn alloy; (a) uniform corrosion and (b) nodular corrosion

ルギーと一致する^(15, 24, 27, 28, 29)。そして、スパッターすることにより、この2つのピークに加えて、矢印で示すように約493eVと約484eV付近にも新たなピークが出現した。この新たに出現したピークは金属Snの結合エネルギーに近い値である⁽²³⁾。

(i i) ノジュラー腐食部

Fig.8-13(b)にノジュラー腐食部での代表的なSn-3dスペクトルを示す。最表面では、均一腐食部とほぼ同様のエネルギー位置にSn-3dピークが見られた。しかしながら、その強度はノジュラー部の方が明らかに大きかった。またスパッターすることにより、そのピーク強度は著しく減少した。

8. 3. 3 ジルカロイ合金に形成した表面酸化皮膜のXPS測定結果

ジルカロイ合金に形成した酸化皮膜から得られたZr-3dとO-2pスペクトルは、前述のZr-M二成分系合金のものと大差なかった。そこで、以下ではジルカロイ中の合金元素Mのスペクトルについて述べる。

(1) ジルカロイ-2中の合金元素Mのスペクトル

XPS測定を行ったジルカロイ-2合金にはノジュラー腐食が生じていた。そのため、均一腐食部とノジュラー腐食部の両方を測定した。測定を行った結果、ジルカロイ-2の添加元素(Sn, Fe, Cr, Ni)のうち、Snは両方で検出できた。しかしながら、他の元素はいずれにおいても検出できなかった。そのため、Sn-3dスペクトルをFig.8-14に示す。

(i) 均一腐食部

Fig.8-14(a)に示すように、最表面では約495eVと487eVにそれぞれ $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ に対応したピークが存在している。これはSnが SnO_2 の状態であるときの結合エネルギーと一致する。そして、60秒のスパッタ(SiO_2 換算で厚さ約13nm)することにより、ピークが低エネルギー側にシフトしているがある程度は存在している。

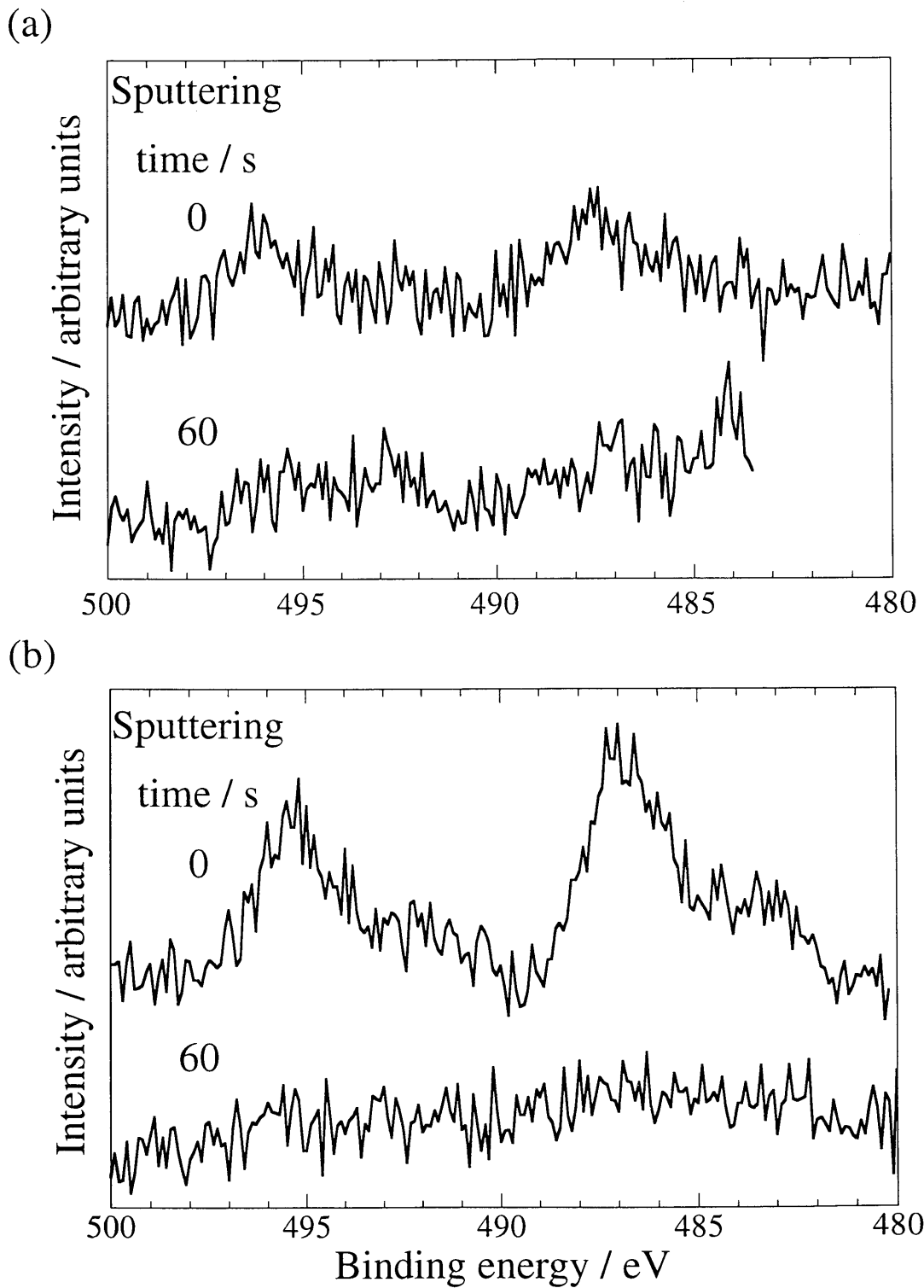


Fig.8-14 Sn-3d spectra from the surface oxide layer formed on Zircaloy-2; (a)uniform corrosion and (b)nodular corrosion

(i i) ノジュラー腐食部

Fig.8-14(b)に示すように、最表面では均一腐食部と同様、495eVと487eV付近に明確なピークが認められる。しかも、均一部のものとは比べてそのピーク強度は大きい。しかしながら、皮膜内部では明確なピークは見られない。

(2) ジルカロイ-4中の合金元素Mのスペクトル

XPS測定を行ったジルカロイ-2合金にはノジュラー腐食が生じていた。そのため、均一腐食部とノジュラー腐食部の両方を測定した。測定を行った結果、ジルカロイ-4の添加元素(Sn, Fe, Cr)のうち、Snは両方で検出できた。また、Feはノジュラー部でのみ検出できた。一方、Crはいずれにおいても検出できなかった。そのため、Fig.8-15にSn-3d、Fig.8-16にFe-2pスペクトルを示す

(i) 均一腐食部

均一腐食部で得られたSn-3dスペクトルをFig.8-15(a)に示す。最表面では約495eVと487eVにそれぞれ $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ に対応したピークが存在している。そして、スパッターすることによってこれらのピーク強度は著しく減少している。さらにスパッターを続けると、前述の2つのピーク以外に492eVと483eV付近にもピークが出現し、全部で4つのピークが確認できる。さらに新たなピークは240秒のスパッタ後(SiO_2 換算で厚さ約17nm)でも認められる。

(i i) ノジュラー腐食部

ノジュラー腐食部で得られたSn-3dスペクトルをFig.8-15(b)に示す。均一腐食部と同様、Sn-3dスペクトルは最表面で495eVと487eV付近に明確なピークが存在している。そして、そのピーク強度は均一腐食部と比較して明らかに大きい。しかしながら、240秒(SiO_2 換算で厚さ約17nm)のスパッタ後には前述のピーク以外に492eVと483eV付近に新たなピークが存在しており、4つのピークが同時に確認できる。しかしながら、スパッター前に比べてピーク強度は著しく減少している。また、先に述べたようにジルカロイ-4合金においてFe-2pスペクトルは、ノジュラー腐食部でのみ検出された。その結果をFig.8-16に示す。Feは最表面では全く見られず、9000秒のスパッタ(SiO_2 換算で厚さ約

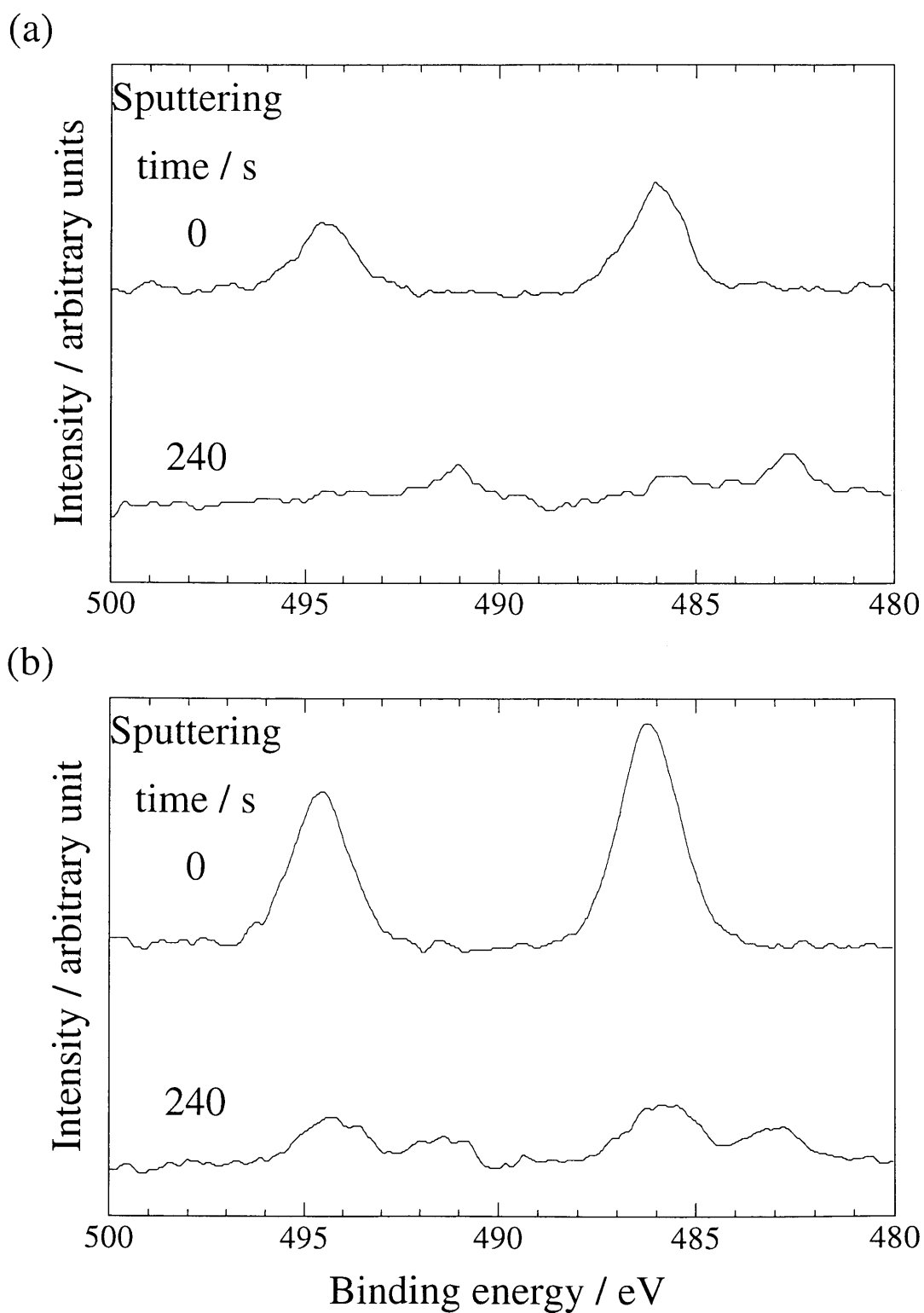


Fig.8-15 Sn-3d spectra from the surface oxide layer formed on Zircaloy-4; (a) uniform corrosion and (b) nodular corrosion

630nm)したところで突然現れた。しかしながら、そこから180秒のスパッタ (SiO_2 換算で厚さ約13nm)によりこのピークは消失した。つまり、Feは最表面から膜厚方向に対して連続的ではなく、局部的に存在していた。

8. 4 考察

8. 4. *1 ノジュラー腐食に及ぼす Sn, Fe, Cr, Ni の効果

前述の通り、同じ試料を用いても腐食試験を行った場所により、腐食挙動は大きく異なっていた。後ほど述べるが、明らかに環境の違いによる影響が現れている。そのため、合金元素の効果を検討するのは非常に困難である。今回行った腐食試験のうち、合金元素の種類によりノジュラー腐食の有無が明確に現れたのは(株)東芝において行った試験であった。そこで、ここでは(株)東芝での結果を中心に述べる。

ジルカロイ合金の開発当時、クロール法によって作られたスポンジジルコニウムには、耐食性に悪影響を及ぼす窒素が多く含まれていた。このため、耐食性の改善効果のあるSnが比較的多量に添加されたという歴史的な経緯がある。しかしながら、最近の研究では、ジルカロイ合金中へSnの添加はノジュラー腐食には、むしろ有害である⁽³⁰⁾と考えられており、耐食性を改善するためにジルカロイ合金中のSnの添加量は減らす傾向にある。本研究ではジルカロイ合金中に含まれるSn量と同量か、あるいはそれ以上の1.0~3.0mol%のSnを添加したZr-Sn二成分系合金を用いて腐食試験を行った。その結果、腐食量は純Zrのそれとほぼ同等か、あるいは若干減少している程度であった。また、その表面の一部あるいは全面にノジュールが生じていた。このように、Snの添加によって耐食性の大幅な改善を図ることは難しいことが明らかになった。

ジルカロイ合金において、一般にCr, Fe, Niは耐食性を改善する元素であることはよく知られている。実際、前述のSn量の低減とCr, Fe, Niの増量により耐ノジュラー腐食性が向上することが報告されている⁽⁴⁾。本研究において、Zr-M (M=Fe, Cr, Ni) 二成分系合金を用いて773Kの腐食試験を行ったところ、FeやNiを1.0mol%含む合金ではノジュラー腐食が生じておらず、これら元素を単独添加

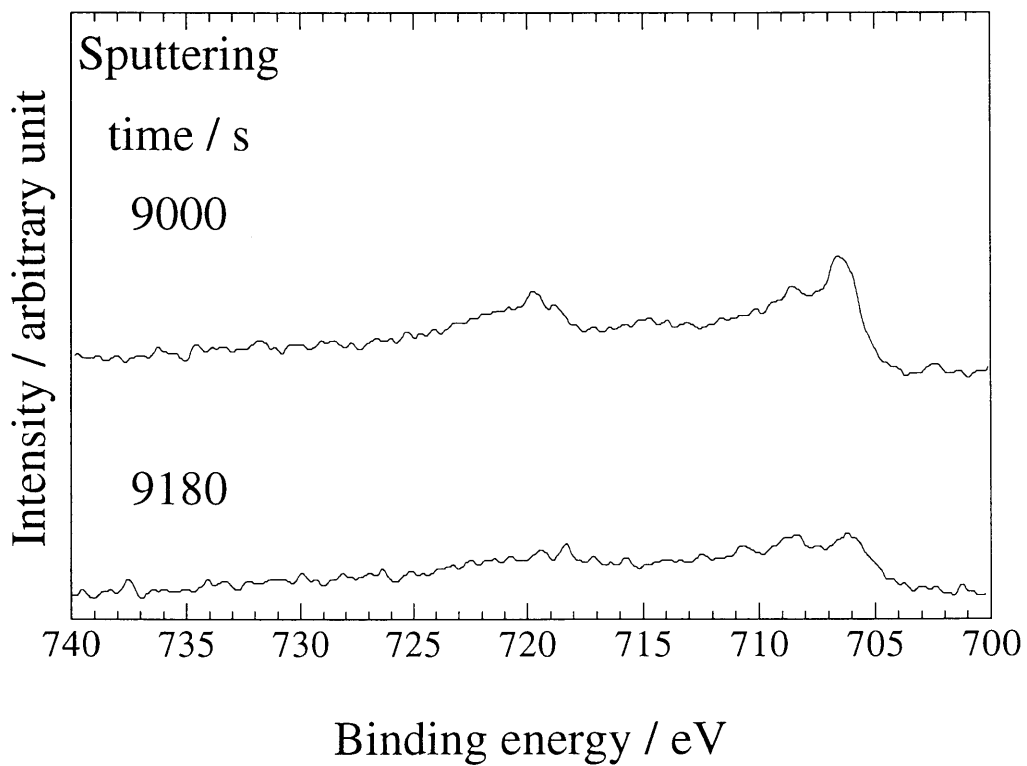


Fig.8-16 Fe-2p spectra from the nodule oxide formed on Zircaloy-4

した場合でも、非常に優れた耐食性を示した。しかしながら、添加量が0.2mol%と少ない場合には、その合金の腐食量は純Zrのそれとほぼ同等であった。ジルカロイ合金のような複合添加の場合では、(Fe+Cr+Ni)量は0.2mol%以上含まれている。合金元素の単独添加によって耐食性の改善を図るためには、ある程度の量の合金元素の添加が必要であることは本実験より明らかである。

一方、Zr-Cr二成分系合金ではCrの添加量によらず、純Zrとほぼ同等の腐食量を示した。また、1.0mol%Crを添加した合金では試料全面にノジュールが生じていた。Abeはジルカロイ-2のノジュラー腐食に及ぼす合金元素の影響を調べ、ASTM規格範囲内であればCr量はノジュラーの生成にほとんど影響を及ぼさないと報告している⁽³⁰⁾。本研究とAbeの研究との間には、Zr中へのCrの単独添加とジルカロイ-2中へのCrの複合添加の違いや、Cr添加量に大きな違いがある。しかし、両試験とも773Kでの耐食性はCr添加によって改善されていない。CrはFeやNiとは異なり、単独添加した場合と複合添加した場合には、耐食性に及ぼす効果はかなり違っている。Fig.8-2で示したように、Crの単独添加はむしろノジュラー腐食を促進させる。

8. 4. 2 高純度化の効果

当初、材料中に含まれる微量不純物元素はジルコニウム合金の腐食に悪影響しているものと考えられていた。通常用いられている原子炉級スポンジジルコニウムの純度は99.6%とあまりよくない。そのため、今回は99.95%以上の純度を持つクリスタルバージルコニウムを用いて試料を作製し、腐食試験に供した。しかし、高純度化に伴う耐食性の改善が得られず、普通純度材と比較するといずれの試料においても腐食量がむしろ増加する傾向にあった。このことから、材料中に含まれる微量不純物元素は耐食性を劣化させるのではなく、むしろ僅かではあるが改善させることがわかった。

8. 4. 3 ノジュラー腐食感受性

今回、動燃事業団にて行った試験では、ノジュラー腐食は発生しなかった、このため、これ以降は神戸製鋼所と東芝にて行われた腐食試験結果について議論する。

Zr-M二成分系合金を用いてノジュラー腐食感受性を調べた。その結果、ノジュラー腐食が明確に発生したのは、神戸製鋼所での実験では普通純度の Zr-0.2mol%Ni、東芝の実験では普通純度の Zr-1.0mol%Sn と Zr-1.0mol%Cr 合金だけである。興味深いことに、東芝にて実験した Zr-0.2mol%Ni 合金ではノジュラー腐食は発生せず、均一腐食が著しく進行していた。同様のことが Zr-1.0mol%Sn と Zr-1.0mol%Cr 合金についてもいえ、神戸製鋼所にて行った試験ではこれらの試料は均一腐食が著しく進行していた。このように、同一組成の試料を用いても試験温度や試験環境によりノジュール発生の有無が異なっており、Sn, Fe, Cr, Ni を単独添加したときのノジュラー腐食に及ぼす合金元素の効果を整理することは困難である。しかしながら、Fe を単独添加した試料にはいずれにおいてもノジュラー腐食が発生しておらず、Fe は耐ノジュラー腐食性を向上させるのに有効な元素であることがわかる。

つぎに、ジルカロイ系合金について述べる。神戸製鋼所の予備試験においてノジュラー腐食は酸洗いでいないジルカロイ-4 のみに発生し、酸洗したジルカロイ-4 には発生しなかった。酸洗いは研磨の影響を取り除く効果があり、このことより研磨による試料表面の加工ひずみや表面粗さがノジュラー腐食感受性と関係していると考えられる。また酸洗いの有無に関わらず、ジルカロイ-2 にはノジュラー腐食は発生しなかった。ジルカロイ-4 は、ジルカロイ-2 中の Ni を取り除き、Fe 量を増やした合金である。このことより、微量の Ni を複合添加することは耐ノジュラー腐食性に有効であると考えられる。また、ノジュラー腐食が生じたジルカロイ-4 において、773K で試験を行うとノジュールの発生サイトが多くなり、793K の試験ではノジュール一つの成長が著しいという結果が得られた。原田らは熱処理により耐ノジュラー腐食感受性を良・中・悪と三段階に変化させた試料を用いて、同様の試験を行っている。それによれば、感受性の悪い試料では試験温度が高くなるとノジュールの発生サイトが増大する。しかしながら、感受性が良・中程度の試料では反対にノジュールの発生サイトが減少し、ノジュールが成長する傾向にある⁽³¹⁾。この原因についてはよくわかっていないが、腐食試験の温度や熱処理による組織の変化がノジュールの発生し易さ・成長し易さに影響を与えることは明らかである。

予備試験において、酸洗いを施していないジルカロイ-2 を 773K, 10.3MPa, 86.4ks (24 時間) の

条件で腐食させた。これは（株）東芝で行ったのと全く同じ試料、腐食条件である。両者を比較すると、東芝の実験ではノジュラー腐食が発生していたにもかかわらず神戸製鋼所では発生しなかった。これは明らかに試験環境による違いであり、ノジュラー腐食感受性は試験環境に大きく左右されると考えられる。使用する水蒸気の中の不純物元素の違いが、腐食結果に大きく影響を及ぼしたのかもしれない。

神戸製鋼所での試験において、普通純度材のジルカロイ-2にはノジュラー腐食が発生していないが、興味深いことには高純度材のジルカロイ-2には発生していた。材料中に含まれる微量不純物元素の有無が耐ノジュラー腐食性に関与している可能性が高い。

東芝での試験において、Cr量を変化させた改良ジルカロイ-2のうち、0.1mass%のCrを添加した試料（つまり、ジルカロイ-2）では全面にノジュラー腐食が生じており、無添加の試料では一部分にノジュールが生じていた。しかしながら、0.5mass%と過剰にCrを添加した試料では発生しなかった。また、Zr-1.0mol%Cr合金では試料一面にノジュラー腐食が生じていた。耐ノジュラー腐食感受性に対するCr添加の効果はよくわからないが、多成分系と二成分系とでは違うようである。

8. 4. 4 腐食時間の影響

神戸製鋼所での試験において、腐食量の少なかった試料に対して長時間の腐食試験を行った。それにも係わらず、先に述べたようにノジュラー腐食は発生しなかった。しかしながら、延長試験前後の腐食量を比較してみると興味深い結果が得られている。

例えば、ジルカロイ-2では21.6ks（6時間）の腐食試験後の腐食量は少ないが、その後の延長試験において著しく腐食量が増えている。これとは反対に、高純度Zr-1.0mol%Ni合金の21.6ks後の腐食量は延長試験を行った試料の中では比較的多いにも関わらず、延長試験ではその腐食量はほとんど増えていない。このように、試料によってある時間における酸化速度は異なっている。さらに、Zr-1.0mol%Feや1.0mol%Niといった二成分系合金はジルカロイ系合金と比較して延長試験後の腐食量の増加率が非常に少ない。このことは、二成分系合金は酸化初期においてそれ以後の酸化を防御するよ

うな非常に緻密で安定な酸化皮膜を形成しやすいことを示唆している。

また改良ジルカロイ-2合金では、延長試験前ではその腐食量はCr添加量とともに減少したが、延長試験後では東芝の試験で見られたような傾向が認められる。すなわち、Cr量が0.1mass%（つまり、ジルカロイ-2）で腐食量が最大になり、Cr量がそれ以上でもそれ以下でも減少する傾向に近づいている。Zr-Sn合金でもFig.8-5に示したように、Sn量とともに腐食量が減少しているが、長時間の試験を行うことにより東芝での結果と同じ傾向、すなわち、2.0mol%を最大にそれ以上でも以下でも減少するようになるのかもしれない。

8. 4. 5 XPS スペクトル

(1) ジルコニウムと酸素の状態

最表面では、全ての試料でFig.8-9のZr-1.0mol%Cr合金のものとはほぼ同様のスペクトルが得られた。すなわち、Zr-3dとO-1sスペクトルは最表面ではZrO₂の結合エネルギーと一致していた。しかしながら、皮膜内部ではZrO₂以外のピークが新たに出現することがあった。このピークは合金元素の種類、腐食増量やスパッター量に関係なく出現していた。このことは高温高圧水蒸気中で形成した酸化皮膜は一様に均一なZrO₂が成長しているのではなく、局部的にその酸化状態が変化していることを示唆している。

(2) 合金元素の状態

Fig.8-10に示したZr-1.0mol%Cr合金のCr-2pスペクトルは、ピークが非常に小さいため必ずしも明確なことは言えないが、最表面ではCrはCr₂O₃の状態であるときの結合エネルギーの値に近い。最表面は腐食試験後にも大気に曝されるため、このような安定な酸化物が形成していることは容易に理解できる。しかしながら、皮膜内部ではCr-2pらしきピークは検出できなかった。

Fig.8-11に示したように、Zr-1.0mol%Fe合金の最表面ではFeはFe₂O₃もしくはFe₃O₄の状態にあり、Crと同様安定な酸化物を形成している。しかしながら、スパッターすることによりそのピークは低エ

エネルギー側へシフトし、皮膜内部ではFeは金属に近い状態であった。また、Fig.8-12に示したようにZr-1.0mol%Ni合金でも、NiはFeと同様、最表面では安定な酸化物(Ni_2O_3)を形成しているが、内部では金属に近い状態であった。Snも最表面では SnO_2 の状態にあるが、皮膜内部ではFig.8-13に示したように、酸化した状態と金属的な状態の2つがあるように思われる。また、Zr-M二成分系合金だけでなく、ジルカロイ合金でも同様のことが見られた (Fig.8-14 ~ 8-16 参照)。このように、Fe, NiおよびSnのいずれにおいても、皮膜内部で金属的な状態が観測された。しかしながら、 ZrO_2 皮膜内部でこれら元素が金属単体として存在するとは考えにくい。第6章で説明したとおり、むしろ、これはスパッターによる効果と考えた方が理解しやすい。すなわち、酸化物の生成自由エネルギーから考えると、これら酸化物はいずれも ZrO_2 ほど安定ではない。そのため、スパッターすることによって、優先的に酸素原子が表面から飛ばされた結果、金属原子のみが残留したためであると考えられる。

(3) 酸化皮膜中の合金元素の分布と耐食性

Fig.8-17に膜厚方向に対する合金元素の濃度勾配を模式的に示す。Fig.8-11やFig.8-12より明らかに、FeやNiは皮膜表面だけでなく内部にもある程度存在している。すなわち、膜厚方向に対して濃度勾配を持つものの、その勾配は比較的緩やかであると考えられる。これらの試料はいずれも均一腐食であり、ノジュラー腐食は現われなかった。また、Fig.8-10に示すように、Crは最表面ではごく僅かではあるが存在しているが、皮膜内部では検出できなかった。すなわち、Crの場合、膜厚方向に対して濃度勾配は急であると考えられる。そして、このCrを含む試料には全面にノジュールが生じていた。一方、Snはノジュラー腐食の有無に関わらず、酸化皮膜の最表面でも内部でもある程度存在していた。しかしながら、ノジュラー腐食部と均一腐食部とを比較すると、最表面ではノジュラー腐食部で最もSnが濃縮していた (Fig.8-13 参照)。すなわち、膜厚方向に対するSnの濃度勾配は、ノジュラー腐食部の方が均一腐食部と比べて明らかに急である。さらに、ジルカロイ合金に形成した皮膜中のSnの濃度分布も、同様の結果が見られている (Fig.8-14, 8-15 参照)。また、ジルカロイ-4のノジュラー部にてFeが確認されたが、これは皮膜中に均一に存在しているのではなく局在してい

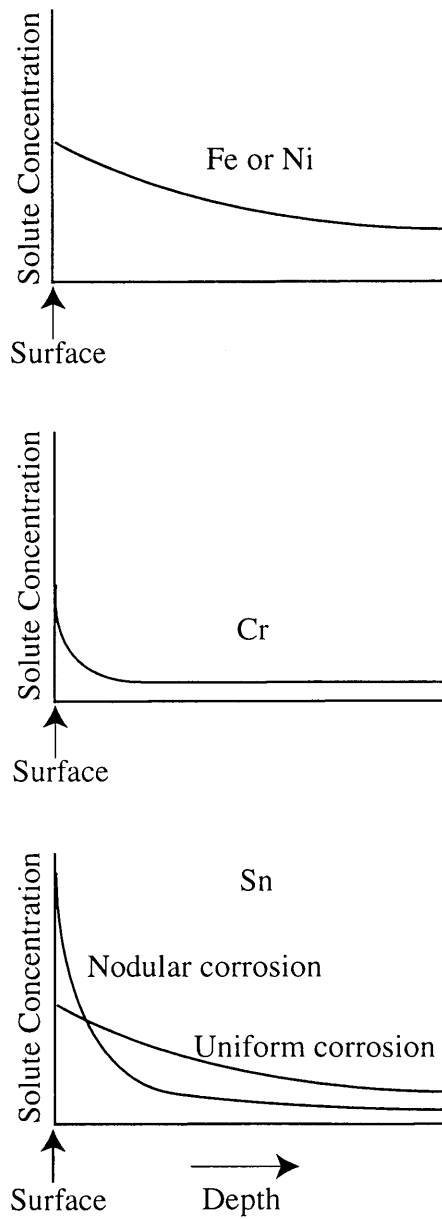


Fig.8-17 Solute concentration vs depth profile in the surface oxide layer, (a) Fe or Ni, (b) Cr, and (c) Sn

た。このように、ノジュラー腐食部では膜厚方向に対する合金元素の濃度勾配が急であり、一方、均一腐食部ではこれが比較的緩やかであった。

ところで、ChengとAdamsonによって提案されたノジュラー腐食のモデルでは、酸化皮膜中の溶質原子の濃度の不均一性が検討されている⁽³²⁾。このモデルでは、酸化皮膜中の溶質原子の濃度の不均一性は、ジルコニウム母金属中にもともとあった溶質原子の偏析に起因すると考えられている。前述の通り、本研究においてFe, Cr, Niを添加した合金は二相合金であると考えられる。また、二相合金であるジルカロイ合金は、腐食の際にマトリックスであるジルコニウムが優先的に酸化され、酸化初期では析出物はそのままの状態での酸化皮膜中に存在する。そして、さらに腐食が進行すると析出物が酸化されると報告されている⁽³³⁾。これらより、XPS測定で見られた酸化皮膜中の合金元素は、そのほとんどが析出物の酸化に伴い皮膜中に再分配されたものと考えられる。ところで上述したように、FeやNiの分布は酸化皮膜中で比較的均一であったが、Crでは濃度勾配が生じていた。この原因については不明である。しかしながら、CrはFeやNiに比べて酸化物の生成自由エネルギーが大きい元素である。Crは酸化物形成傾向が強いため、金属間化合物が酸化されて再分配される際に酸素ポテンシャルの高い表面へ拡散した結果、このような濃度勾配を示したのかもしれない。

一方、前述の通り、XPS測定を行ったZr-1.0mol%Sn合金中のSnは全て固溶していると考えられる。また、ジルカロイ母合金中のSnは製造工程によらず均一に分布すると報告されている^(2,34)。しかしながら、前述の通り、Snはノジュール皮膜内で濃度勾配が生じていた。このことは、SnもCrと同様、腐食が進行していく過程で皮膜中に濃度勾配が生じたことを示唆している。ところが、Snの酸化物の生成自由エネルギーはFeとほぼ同じであるので、偏析する原因は不明である。遷移金属の酸化物中では非遷移金属であるSnは安定に存在し難いのもかもしれない。

このように、仮に母材中の合金元素濃度が均一であっても、腐食が進行していく過程で皮膜中の合金元素の分布に不均一性が生じている。言い換えれば、腐食の進行と共に生じた酸化皮膜内での合金元素の分布状況の違いが、ノジュラー腐食の発生の一因となっていると考えられる。

耐食性に及ぼす合金元素の効果は次のように推定される。Fig.7-3で説明したように、合金元素は酸

化皮膜中でドナーもしくはアクセプター・ドーパントとして作用してジルコニア皮膜の電子伝導性を变化させる。この結果、ジルコニウム合金の耐食性が合金元素とともに変化する。これに従えば、Fig.8-18に示すように酸化皮膜中の溶質元素の分布が不均一であれば、皮膜中の電子伝導性が場所によって大きく変化する。このため、局部的に腐食速度が変化して、もはや均一な酸化皮膜を形成できなくなり、ノジュラー腐食へと進展していくものと考えられる。

8. 5 小括

本研究では純 Zr および Zr-M 二成分系合金を用いて 773K での腐食試験を行った。そして、腐食試験後の表面酸化皮膜を X 線光電子分光法を用いて分析した。その結果、以下のことがわかった。

表面酸化皮膜において、均一腐食部での溶質元素の濃度勾配は比較的均一であった。一方、ノジュラー部では濃度勾配が急であった。このような皮膜中の溶質元素濃度の不均一性は、母材中の溶質原子の偏析のみに起因するのではなく、むしろ腐食過程で生じているものと思われる。このような酸化皮膜中の溶質元素の不均一な分布が、均一皮膜の生成を妨げるため、ノジュラー腐食発生の一因となっているものと考えられる。

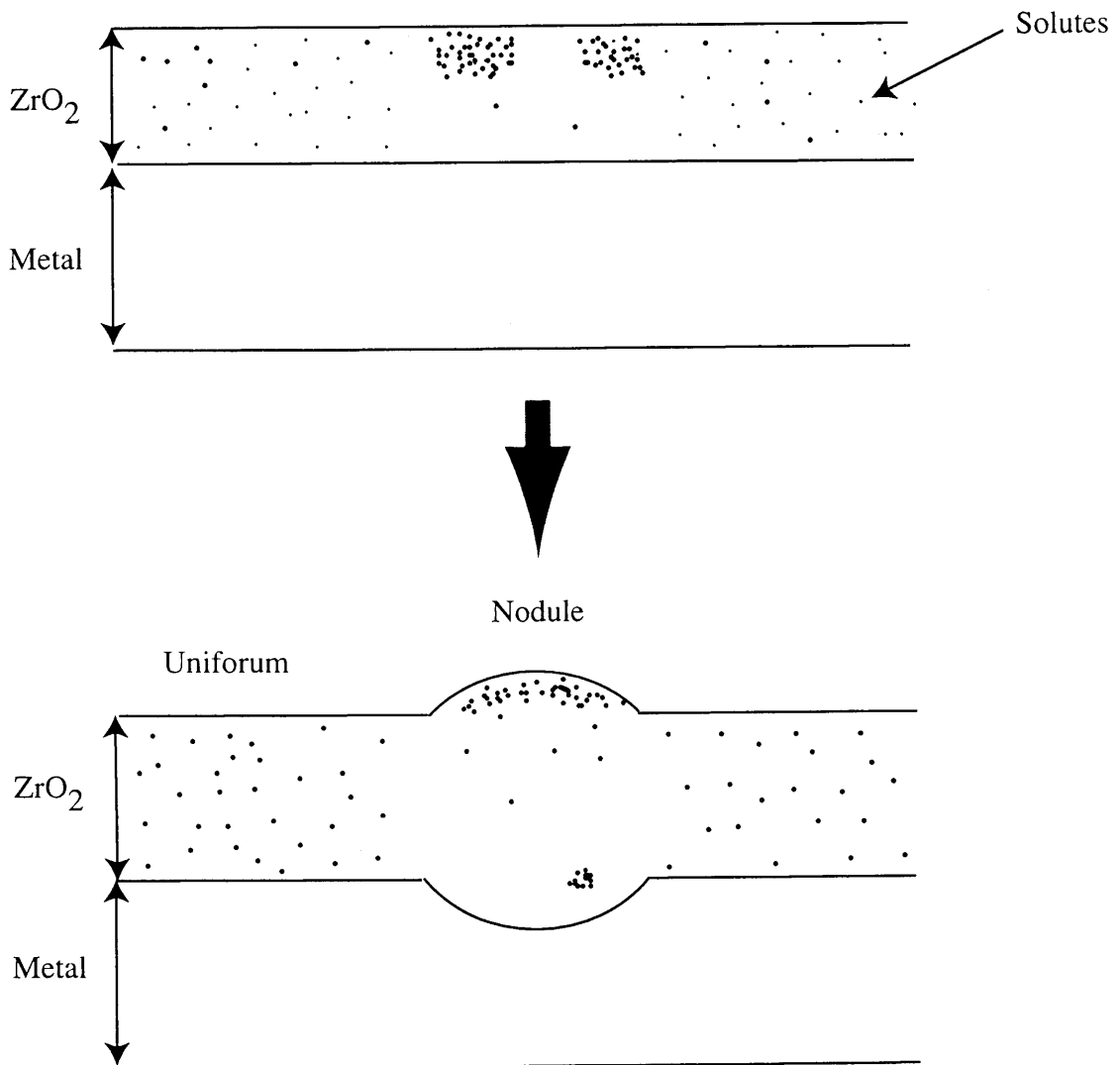


Fig.8-18 Evolution of the surface oxide layer from the uniform corrosion (upper figure) to the nodular corrosion (lower figure)

参考文献

- (1) Graham, R.A., Tosdale, J.P., and Finden, P.T. : Zirconium in the Nuclear Industry, 8th Int. Symp., ASTM STP 1023, Philadelphia, (1989), 334.
- (2) Wang, C.T., Eucken, C.M. and Graham, R.A. : Zirconium in the Nuclear Industry, 9th Int. Symp., ASTM STP 1132, Philadelphia, (1991), 319.
- (3) Bradley, E.R., Schemel, J.H. and Nyström, A-L. : Zirconium in the Nuclear Industry, 9th Int. Symp., ASTM STP 1132, Philadelphia, (1991), 304
- (4) Rudling, P., Vennesjo, K.L., Vesterlund, G. and Massih, A.R. : Zirconium in the Nuclear Industry, 7th Int. Symp., Philadelphia, ASTM STP 939, (1987), 292.
- (5) Anderson, T. and Vesterlund, G. : Zirconium in the Nuclear Industry, 5th Int. Symp., ASTM STP 754, Philadelphia, (1982), 75.
- (6) Maussner, G., Steinberg, E. and Tenckhoff, E. : Zirconium in the Nuclear Industry, 7th Int. Symp., ASTM STP 939, Philadelphia, (1987), 307.
- (7) Weidinger, H.G., Garzarolli, F., Eucken, C.M. and Baroch, E.F. : Zirconium in the Nuclear Industry, 7th Int. Symp., ASTM STP 939, Philadelphia, (1987), 364.
- (8) Herb, B.J., McCarthy, J.M., Wang, C.T. and Ruhmann, H. : Zirconium in the Nuclear Industry, 10th Int. Symp., ASTM STP 1245, Philadelphia, (1994), 419
- (9) Inagaki, M., Kanno, M. and Maki, M. : Zirconium in the Nuclear Industry, 9th Int. Symp., ASTM STP 1132, Philadelphia, (1991), 437.
- (10) Kubo, T., Uno, M. : Zirconium in the Nuclear Industry, 9th Int. Symp., ASTM STP 1132, Philadelphia, (1991), 476.
- (11) 伊藤 涉 : 豊橋技術科学大学修士論文, (1980)

- (12) Massalski, T.B. : Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed., ASM International, Metals Park Ohio, (1990)
- (13) Kruger, R.M., Adamson, R.B. and Brenner, S.S. : J. Nucl. Mater., 189, (1992), 193
- (14) Sarma, D.D. and Rao, C.N.R. : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 20, (1980), 25.
- (15) Nefedov, V.I., Gati, D., Dzhurinskii, B.F., Sergushin, N.P. and Salyn, Y.V. : Zh. Neorg. Khim., 20, (1975), 2307
- (16) Nefedov, V.I., Salyn, Y.V., Chertkov, A.A. and Padurets, L.N. : Zh. Neorg. Khim, 19, (1974), 1443.
- (17) Kim, K.S. and Winograd, N. : Surf. Sci., 43, (1972), 625.
- (18) Robert, T., Bartel, M. and Offergeld, G. : Surf. Sci., 33, (1972), 123.
- (19) Kim, K.S., O'Leary, T.J. and Winograd : Anal. Chem., 52, (1973), 2214.
- (20) Morant, C., Sanz, J.M., Galán, L., Soriano, L. and Rueda, F. : Surf. Sci., 218, (1989), 331.
- (21) Kumar, L., Sarma, D.D. and Krummacher, S. : Appl. Surf. Sci., 32, (1988), 309.
- (22) De González, C.O. and García, E.A. : Surf. Sci., 193, (1988), 305.
- (23) Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E. and Bomben, K.D. : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, (1992).
- (24) Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F. and Mullenberg, G.E. : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, (1979).
- (25) Oku, M. and Hirose, K. : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8, (1976), 475.
- (26) Kim, K.S. and Winograd, N.J. : J. Catal., 35, (1974), 66
- (27) Lin, A.W.C., Armstrong and N.R., Kuwana, T : Anal. Chem., 49, (1977), 1228.
- (28) Morgan, W.E. and Van Wazer, J.R. : J.Phys. Chem., 77, (1973), 96.
- (29) Willemmen, H., Van De Vondel, D.F. and Van Der Kelen, G.P. : Inorg. Chim. Acta, 34, (1979), 175.

- (30) Abe, K. : Proc. 4th Int. Symp. on Advanced Nuclear Energy Research, (1992), 530, Mito.
- (31) 原田誠 : 私信
- (32) Cheng, B. and Adamson, R.B. : Zirconium in the Nuclear Industry, 7th Int. Symp., ASTM STP 939, Philadelphia, (1987), 387.
- (33) Garzarolli, F., Seidel, H., Tricot, R. and Gros, J.P. : Zirconium in the Nuclear Industry, 9th Int. Symp., ASTM STP 1132, Philadelphia, (1991), 395.
- (34) Ogata, K. : Zirconium in the Nuclear Industry, 8th Int. Symp., ASTM STP 1023, Philadelphia, (1989), 346.

第9章 総括

ジルカロイ合金は1950年代に開発されて以来、今のなお使用されている息の長い材料である。これまで、原子炉用ジルコニウム合金に関する研究は数多く行われてきた。しかしながら、それらのほとんどはジルカロイ合金を基にした研究である。近年、原子力関連の事故が相次ぎ、原子炉の安全性が問題となっている。その一方で、エネルギー需要量の増加や経済性の向上などの観点からウラン燃料の高燃焼度化・長寿命化が要請されている。このため、現用のジルカロイ合金を凌駕する特性を有する新合金を開発する必要がある。すなわち、ジルカロイ合金とは違う、新しいタイプのジルコニウム合金の開発が強く望まれている。

そこで本研究では、ジルコニウム合金のジルコニウム合金の材料特性に及ぼす合金元素の影響を実験および理論の両面から検討した。さらに、これらの結果を基に腐食機構を検討した。本研究で得られた結果を以下にまとめる。

第1章では、ジルコニウム合金の特徴や使用用途、原子炉用ジルコニウム合金の開発経緯と本研究の背景ならびに目的について述べた。

第2章では、DV-X α クラスター法を用いて体心立方格子(b.c.c.)の β -Zrおよび最密六方格子(h.c.p.)の α -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M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。これらの二つのパラメータを用いることにより、 α -Zr中の不純物の拡散の活性化エネルギー、二成分系状態図、化合物の結晶構造、焼き入れ時に β 相が残留する境界組成をほぼ整理することができた。

第3章では、Zr-3.0mol%M二成分系合金を用いて腐食に及ぼす合金元素、Mの影響を系統的に調べ

た。その結果、ジルコニウム合金の耐食性は合金元素の種類により大きく変化することがわかった。そして、ジルコニウム合金の耐食性を改善するのに有効な元素はFe, Co, Ni, Rh, Pd, Wであった。

第4章では、Zr-2.0mol%M二成分系合金を用いて、ジルコニウム合金の機械的特性（ヤング率とビッカース硬さ）に及ぼす合金元素の効果を系統的に調べた。その結果、純ジルコニウムのヤング率と硬さは合金元素の種類により大きく変化することがわかった。例えば、ヤング率の向上に有効な合金元素は4d遷移金属のRu, Rh、5d遷移金属のRe, Irであった。これらを含む合金は時効処理を施すことにより110～115GPaを越すヤング率を示した。また、硬さを増加に有効な合金元素は室温から673Kまででは4d遷移金属のRu, Rh、5d遷移金属のIrであった。それ以上の温度では、3d遷移金属のCr、4d遷移金属のMo、5d遷移金属のPtなどが有効であった。

第5章では、第3章と第4章で得られた結果を基に、1) ヤング率－硬さ、2) ヤング率－腐食増量、3) ヤング率－熱中性子吸収断面積、4) 腐食特性－熱中性子吸収断面積、および5) 硬さ－腐食特性に関する5種類のジルコニウム合金の特性指標図を作成した。これらは今後新しいジルコニウム合金を設計する際に有用であると思われる。

第6章では、腐食試験後のジルコニア酸化皮膜をX線光電子分光法（XPS）により分析した。その結果、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っていた。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、その表面に形成される酸化皮膜自体の性質も変化し、皮膜の生成の難易さも大きく変わるものと考えられる。

第7章では、ジルコニウム合金の腐食特性に及ぼす合金元素の効果をジルコニアの分子軌道計算を

使って定性的に説明した。そして、電子論に基づく腐食のメカニズムを提案した。

第8章では、純ZrおよびZr-M二成分系合金を用いて773Kでの腐食試験を行った。そして、腐食試験後の表面酸化皮膜をX線光電子分光法(XPS)を用いて分析した。その結果、以下のことがわかった。

表面酸化皮膜において、均一腐食部での溶質元素の濃度勾配は比較的均一であった。一方、ノジュラー部では濃度勾配が急であった。このような皮膜中の溶質元素濃度の不均一性は、母材中の溶質原子の偏析のみに起因するのではなく、むしろ腐食過程で生じているものと思われる。このような酸化皮膜中の溶質元素の不均一な分布が、均一皮膜の生成を妨げるため、ノジュラー腐食発生の一因となっているものと考えられる。

以上のように、本研究ではジルコニウムの材料特性に及ぼす合金元素の影響を系統的に調べ、各合金元素の効果を明確にした。さらに、ジルコニウム合金の腐食機構についても検討した。これらは将来、合金設計を行う上で有用な基礎的な知見であり、現用のジルカロイ合金を凌駕する新しいジルコニウム合金の設計と開発に活用されるものと期待される。

謝辞

本研究を行うにあたって、終始懇切なる御指導と御助言を賜りました名古屋大学大学院工学研究科教授 森永正彦博士ならびに助教授 村田純教博士に対し、心から感謝の意を表します。また、論文の不備な点を丁寧にご教授頂きました名古屋大学理工科学総合研究センター教授 興戸正純博士に深く感謝いたします。

オートクレーブ腐食試験については、動力炉・核燃料開発事業団 中島靖雄氏、菊池圭一氏、(株)神戸製鋼所 西村孝氏、原田誠氏、(株)東芝 東中川恵美子氏、久恒善美氏に御協力頂きました。ヤング率の測定については大阪大学産業科学研究所 松下健一博士に御指導および御協力を頂きました。X線分光分析についてはアルバック・ファイ株式会社 田中彰博博士、名古屋大学大学院工学研究科教授 水谷宇一郎博士ならびに大学院生 竹市信彦氏、豊橋技術科学大学技術開発センター技官 村本浩一氏に御指導および御協力頂きました。ここに深く感謝致します。

また、研究全般にわたって御助力をいただきました名古屋大学大学院工学研究科助手 湯川宏博士、文部技官 佐々木康俊氏ならびに材料設計工学講座の諸氏に厚く御礼申し上げます。

最後に、本研究は平成6～8年度日本学術振興会特別研究員での研究成果であることを記し、同会に感謝の意を表します。

関連発表論文

1. 澁谷秀雄, 森永正彦, 菊池圭一: ジルコニウム合金の電子構造に及ぼす合金元素の影響, 日本原子力学会誌, Vol.40, No.1, pp. 70-78, (1998)
2. H. Shibutani, T. Higashijima, H. Ezaki, M. Morinaga, K. Kikuchi: An electronic approach to the hydrogen overpotential for Zr alloys, *Electrochimica Acta*, (著者による修正後、掲載見込み)
3. 澁谷秀雄, 森永正彦, 東島隆浩, 松下健一, 菊池圭一: ジルコニウム合金のヤング率と硬さに及ぼす合金効果と合金設計のための特性指標図の作成, 日本原子力学会誌, (投稿中)
4. 澁谷秀雄, 森永正彦, 東島隆浩, 田中彰博, 菊池圭一: 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, 日本原子力学会誌, (投稿中)
5. 澁谷秀雄, 森永正彦, 菊池圭一: ジルコニウム合金のノジュラー腐食と表面酸化皮膜の X 線光電子分光分析, 日本金属学会誌, (投稿中)