

JAERI - M
82-005

高温で酸化されたジルカロイ管上に
生成する層構造酸化膜

1982年3月

本橋治彦・古田照夫

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 刷 (株)高野高速印刷

高温で酸化されたジルカロイ管上に生成する層構造酸化膜

日本原子力研究所東海研究所物理部

本橋 治彦・古田 照夫⁺

(1982年1月29日受理)

軽水炉用燃料被覆管ジルカロイ-4を1000℃および1050℃で、水蒸気-水素混合ガス気流中で酸化させ、表面に生成された酸化膜の特性についてX線回折法によって調べた。

試料表面には混合ガスの組成によって、2種類の酸化膜、即ち、単斜晶 ZrO_2 から成る単層および単斜晶・正方晶 ZrO_2 と ZrO から成る多層の酸化膜が生成される。単層の酸化膜が形成される場合の酸化速度は、放物線則に従っているが、多層酸化膜の場合には、酸化の初期において直線則に従っている。また、多層酸化膜が形成される時、ジルカロイ中には多量の水素が吸収されている。多層の酸化膜は、表面付近で単斜晶 ZrO_2 、中間では単斜晶と正方晶 ZrO_2 、そして酸化膜と金属との界面では ZrO によって構成されている。正方晶 ZrO_2 は酸化時間の増加と共に単斜晶 ZrO_2 へと変化していることも認められた。

Layer structures of oxide scales on zircaloy-4 tube
exposed to steam-hydrogen mixture at high temperatures

Haruhiko MOTOHASHI and Teruo FURUTA⁺

Division of Physics,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received January 29, 1982)

We have conducted oxidation experiments for zircaloy-4 tube in a mixed gas of steam and hydrogen at 1000 and 1050°C, and then made x-ray diffraction study for the oxide scales to determine the characteristics of products.

It has been found that two different scales exist in the specimen depending on the composition of the mixed gas ; one has single-layer structure composed of the monoclinic ZrO_2 phase and the other has the multi-layer structure composed of the monoclinic ZrO_2 phase at the surface, of the monoclinic and tetragonal ZrO_2 phase at the intermediate range and of the ZrO phase at the scale-metal interface of the specimen. The oxidation of the specimen with single-layer follows the parabolic rate law for an exposure time, whereas that with multi-layer follows the linear rate law during the initial oxidation process. In the specimen with multi-layer, the tetragonal ZrO_2 phase is found to transfer to the monoclinic phase with increasing the exposure time.

Keywords : Zircaloy-4, Oxidation, Steam-Hydrogen Mixture, Zirconia,
High Temperature, X-ray Diffraction, Crystal Structure,
Layer Structure, Monoclinic Phase, Tetragonal Phase, ZrO ,
Oxidation Rate.

+) Division of Reactor Safety, Tokai Research Establishment, JAERI

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	1
3. 実験結果	2
4. 討 論	4
4.1 酸化量と水素吸収	4
4.2 層構造をもつ酸化膜	4
5. 結 論	5
謝 辞	5
参 考 文 献	6

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Experimental procedure	1
3. Results	2
4. Discussion	4
4.1 Oxidation rate and hydrogen absorption	4
4.2 Oxide scales of layer structures	4
5. Conclusions	5
Acknowledgement	5
References	6

1. はじめに

水蒸気にさらされたジルカロイ-4の表面には、堅強な酸化膜が形成され、酸化に対する保護膜となっていることが知られている。この酸化膜では単斜晶 ZrO_2 が支配的である事実もこれまでの X線回折法による研究によって確められている¹⁾。しかし、軽水炉の想定冷却材喪失事故 (LOCA) を模擬した燃料棒の水蒸気中破裂実験において、ジルカロイ被覆管内面の酸化では外面の酸化と異なり多孔質でくずれ易い酸化膜が生成されることが見い出された²⁾。この多孔質酸化膜は、 ZrO_2 の高温相である正方晶 ZrO_2 、 ZrO および単斜晶 ZrO_2 からなる混合物であることが同定されている。³⁾ この様な酸化膜は、ジルカロイ-4管を水蒸気・水素混合ガス気流中で 1000、1050℃ で酸化を行わせた場合にもジルカロイ表面で観察された。³⁾ 更に、この酸化では形態の異なる2種類の酸化物がジルカロイ表面に形成されることも明きらかにされた。³⁾ とりわけ、多孔質酸化膜の生成はジルカロイによる水素吸収現象と密接な関係が存在し、LOCA時におけるジルカロイ-水蒸気反応の評価にとって極めて興味ある問題を提起している。この様に破裂ジルカロイ被覆管の内面で起こる酸化は、外面のそれとは異なっている。そのため内面における酸化反応の機構解明を目的として水蒸気・水素混合ガス気流中の反応が詳細に検討され、更に酸化生成物の状態解明が必要になった。

本稿では多孔質酸化膜の生成が水蒸気量に関係している事実を明きらかにすると同時に反応時間の増加に伴う酸化速度や生成酸化物の層状構造について X線回折法により調べた結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料及び酸化

使用した試料は、PWR用燃料被覆管であるジルカロイ-4管から長さ15mmに切断したものである。この試料を用いて、水蒸気・水素気流中におき1000、および1050℃で5、10、15および20分の4段階の等温酸化を行った。混合気流の組成は、水蒸気量1.4 ml/minで水素量0.6 ml/min、1.0 ml/minの2種及び水蒸気量3.0 ml/minで水素量0.6 ml/min、1.0 ml/minの合計4種類であり、全部で32種類の試料を製作した。

2.2 試料の重量増加評価

等温酸化させた試料を酸化後室温まで冷却し、反応前後の重量変化値を試料の初期全表面積で割った値 (mg/cm^2) で酸化反応量を評価した。なお、水素吸収が認められた試料については、ガス分析によって得られた水素量を重量増加量から差し引いた値を全表面積で割ってある。

1. はじめに

水蒸気にさらされたジルカロイ-4の表面には、堅強な酸化膜が形成され、酸化に対する保護膜となっていることが知られている。この酸化膜では単斜晶 ZrO_2 が支配的である事実もこれまでの X線回折法による研究によって確かめられている¹⁾。しかし、軽水炉の想定冷却材喪失事故 (LOCA) を模擬した燃料棒の水蒸気中破裂実験において、ジルカロイ被覆管内面の酸化では外面の酸化と異なり多孔質でくずれ易い酸化膜が生成されることが見い出された²⁾。この多孔質酸化膜は、 ZrO_2 の高温相である正方晶 ZrO_2 、 ZrO および単斜晶 ZrO_2 からなる混合物であることが同定されている³⁾。この様な酸化膜は、ジルカロイ-4管を水蒸気・水素混合ガス気流中で1000、1050°Cで酸化を行わせた場合にもジルカロイ表面で観察された³⁾。更に、この酸化では形態の異なる2種類の酸化物がジルカロイ表面に形成されることも明らかにされた³⁾。とりわけ、多孔質酸化膜の生成はジルカロイによる水素吸収現象と密接な関係が存在し、LOCA時におけるジルカロイ-水蒸気反応の評価にとって極めて興味ある問題を提起している。この様に破裂ジルカロイ被覆管の内面で起こる酸化は、外面のそれとは異なっている。そのため内面における酸化反応の機構解明を目的として水蒸気・水素混合ガス気流中の反応が詳細に検討され、更に酸化生成物の状態解明が必要になった。

本稿では多孔質酸化膜の生成が水蒸気量に関係している事実を明らかにすると同時に反応時間の増加に伴う酸化速度や生成酸化物の層状構造について X線回折法により調べた結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料及び酸化

使用した試料は、PWR用燃料被覆管であるジルカロイ-4管から長さ15mmに切断したものである。この試料を用いて、水蒸気・水素気流中におき1000、および1050°Cで5、10、15および20分の4段階の等温酸化を行った。混合気流の組成は、水蒸気量1.4 ml/minで水素量0.6 ml/min、1.0 ml/minの2種及び水蒸気量3.0 ml/minで水素量0.6 ml/min、1.0 ml/minの合計4種類であり、全部で32種類の試料を製作した。

2.2 試料の重量増加評価

等温酸化させた試料を酸化後室温まで冷却し、反応前後の重量変化値を試料の初期全表面積で割った値 (mg/cm^2) で酸化反応量を評価した。なお、水素吸収が認められた試料については、ガス分析によって得られた水素量を重量増加量から差し引いた値を全表面積で割ってある。

2.3 X線回折

試料表面に形成された酸化膜をそのまま試料として使用し、試料が平板になるように0.1 cm²程度の小片に分割し、数個をまとめて測定した。

使用したX線は線源に非対称型弯曲水晶結晶を単色器として用い、X線質をCuK α 、線のみとなるようにした。測定は室温で行い、回折角(2 θ _B)は15~120度までの範囲である。そして、回折線強度の評価は回折角27~40度間で得られた図形で行った。

3. 実験結果

混合気流の組成が異なる場合、ジルカロイ-4の酸化重量増加量は反応時間に対して違った傾向を示した。この結果をFig. 1-1に示す。水蒸気量3.1 ml/minの場合は、Fig. 1-1で認められるように、反応温度1000及び1050℃とも重量増加量は反応時間の平方根に比例している、いわゆる $W^2 = Kt$ (W:酸化重量増加, K:常数, t:反応時間)型の反応式に従っている。一方、水蒸気量1.4 ml/minの場合では、ジルカロイへの水素吸収が顕著であるため、酸化反応後の重量増加から水素吸収量を差し引いた酸素重量増加で評価した。その結果は、Fig. 1-2で示されるように反応時間tにも比例する $W = Kt$ 型の反応式に従っている。また、反応温度1000℃の方が1050℃よりも酸化が早く進む結果となっている。

水蒸気量1.4 ml/minの場合、ジルカロイの水素吸収が著るしかったので、水素吸収量と反応時間の関係をFig. 2に示す。図より、反応温度を一定とした場合水素吸収量は反応時間が増えるにつれて多くなっていることが認められる。更に、供給水素量が多いほど、水素吸収量が増えていることもわかる。しかし、水蒸気量3.1 ml/minと多い場合には水素吸収が認められなかった。

以上、水蒸気・水素混合気流中のジルカロイの反応は、水蒸気量と組成比によって反応速度や水素吸収に明らかな差異が生じている。

そこで、水蒸気量の異なる条件で反応を起こさせた試料表面の生成物についてX線回折を行った結果をFig. 3に示す。図に示した回折図形は、各々反応時間5分と20分の場合である。水蒸気量3.1 ml/minの場合、5分及び20分の回折図形とも単斜晶ZrO₂が支配的である。また、ジルコニウムの回折線(101)は反応時間が長くなると検出されなくなり、酸化が進行したこと、言い換えるならば酸化膜が厚くなっていることを表わしている。一方、水蒸気量1.4 ml/minの場合、単斜晶及び正方晶ZrO₂が検出される。更に、ZrO₂やジルコニウムの回折線が、水蒸気量の多い場合に比べて明瞭に認められ、酸化がそれほど進行していない点も明らかなである。反応時間の増加に対する回折図形の変化から、単斜晶ZrO₂の回折線強度が強くなること、逆にZrO₂の回折線(200)及びジルコニウムの回折線(100)の強度が減少していることが認められ、酸化が時間と共に進むことも判る。

水蒸気量の違う場合の回折図形の比較から、ジルカロイの表面酸化膜の成長に伴ない、表面付近には単斜晶ZrO₂が多くなることが示されている。また、ジルカロイと酸化膜との界面付近にはZrO₂が形成されることも示唆されている。

酸化生成物が反応時間によって変化するのが認められたから、とくに正方晶ZrO₂の回折線(101)

2.3 X線回折

試料表面に形成された酸化膜をそのまま試料として使用し、試料が平板になるように0.1 cm²程度の小片に分割し、数個をまとめて測定した。

使用したX線は線源に非対称型弯曲水晶結晶を単色器として用い、X線質をCuK α_1 線のみとなるようにした。測定は室温で行い、回折角(2 θ _B)は15~120度までの範囲である。そして、回折線強度の評価は回折角27~40度間で得られた図形で行った。

3. 実験結果

混合気流の組成が異なる場合、ジルカロイ-4の酸化重量増加量は反応時間に対して違った傾向を示した。この結果をFig. 1-1に示す。水蒸気量3.1 ml/minの場合は、Fig. 1-1で認められるように、反応温度1000及び1050℃とも重量増加量は反応時間の平方根に比例している、いわゆる $W^2 = Kt$ (W:酸化重量増加, K:常数, t:反応時間)型の反応式に従っている。一方、水蒸気量1.4 ml/minの場合では、ジルカロイへの水素吸収が顕著であるため、酸化反応後の重量増加から水素吸収量を差し引いた酸素重量増加で評価した。その結果は、Fig. 1-2で示されるように反応時間tにも比例する $W = Kt$ 型の反応式に従っている。また、反応温度1000℃の方が1050℃よりも酸化が早く進む結果となっている。

水蒸気量1.4 ml/minの場合、ジルカロイの水素吸収が著しかったので、水素吸収量と反応時間の関係をFig. 2に示す。図より、反応温度を一定とした場合水素吸収量は反応時間が増えるにつれて多くなっていることが認められる。更に、供給水素量が多いほど、水素吸収量が増えていることもわかる。しかし、水蒸気量3.1 ml/minと多い場合には水素吸収が認められなかった。

以上、水蒸気・水素混合気流中のジルカロイの反応は、水蒸気量と組成比によって反応速度や水素吸収に明らかな差異が生じている。

そこで、水蒸気量の異なる条件で反応を起こさせた試料表面の生成物についてX線回折を行った結果をFig. 3に示す。図に示した回折図形は、各々反応時間5分と20分の場合である。水蒸気量3.1 ml/minの場合、5分及び20分の回折図形とも単斜晶ZrO₂が支配的である。また、ジルコニウムの回折線(101)は反応時間が長くなると検出されなくなり、酸化が進行したことを、言い換えるならば酸化膜が厚くなっていることを表わしている。一方、水蒸気量1.4 ml/minの場合、単斜晶及び正方晶ZrO₂が検出される。更に、ZrO₂やジルコニウムの回折線が、水蒸気量の多い場合に比べて明瞭に認められ、酸化がそれほど進行していない点も明らかなである。反応時間の増加に対する回折図形の変化から、単斜晶ZrO₂の回折線強度が強くなること、逆にZrO₂の回折線(200)及びジルコニウムの回折線(100)の強度が減少していることが認められ、酸化が時間と共に進むことも判る。

水蒸気量の違う場合の回折図形の比較から、ジルカロイの表面酸化膜の成長に伴ない、表面付近には単斜晶ZrO₂が多くなることが示されている。また、ジルカロイと酸化膜との界面付近にはZrO₂が形成されることも示唆されている。

酸化生成物が反応時間によって変化するのが認められたから、とくに正方晶ZrO₂の回折線(101)

の強度変化を Fig. 4 に示す。図の縦軸は正方晶 ZrO_2 の酸化生成物中に占める存在比で表わされ、各生成物による回折線の干渉がない単斜晶 (111) , $(11\bar{1})$, 正方晶 (101) , $ZrO(200)$ の各回折線積分強度をもとに次式で計算された。

$$f_T = I_t / (I_{m_{111}} + I_{m_{11\bar{1}}} + I_t)$$

ここで、 f_T : 正方晶 ZrO_2 の存在比

$I_{m_{111}}$: 単斜晶 ZrO_2 (111) の強度

$I_{m_{11\bar{1}}}$: " $(11\bar{1})$ の強度

I_t : 正方晶 ZrO_2 (101) の強度

である。

この図から、正方晶 ZrO_2 は反応時間の短い時に存在比が高く、時間の増加と共に存在比が減少している。即ち、時間の増加により表面生成物 ZrO_2 は正方晶から単斜晶へと移っていくことが示されている。つぎに水蒸気量に注目すると水素吸収が認められなかった水蒸気量 3.1 ml/min の場合、正方晶 ZrO_2 は反応の温度と時間に関係なく、ほとんど検出されていない。水素量に着目すると、水素量 1.0 ml/min の場合が 0.6 ml/min の場合に比べて、正方晶 ZrO_2 の存在が高く、しかも反応時間の増加に対してもその減少する割合は小さい。また、反応温度に対する依存性も水素量によって異なり、水素量の少ない 0.6 ml/min の時、正方晶 ZrO_2 は 1000°C よりも 1050°C でより多く存在している。

X線回折法で検出出来る試料の厚さは、 ZrO_2 で最大 $50 \mu\text{m}$ 程度であると推定される。この厚さより外に存在する生成物の検出は困難である。そこで、反応時間の増加につれて表面生成物に変化が認められた試料（水蒸気量 1.4 ml/min 、水素量 0.6 ml/min 、中で酸化）について、試料表面を薄く削り取って測定を行った。生成物内層の同定をするために $10 \mu\text{m}$ /回ずつ薄くしていった時の回折図形を Fig. 5 に示す。各厚さによる回折図形変形を見ると、単斜晶 ZrO_2 は厚さが減少するにつれて回折線強度が減少し、正方晶 ZrO_2 のそれは表面より $10 \mu\text{m}$ 内層が最も強い。一方、母相であるジルコニウムの回折強度は、剥離回数が増えると増加し、丁度、単斜晶 ZrO_2 の回折強度変化と相反しているのが認められる。そこで、各生成物の酸化膜内層における存在比を積分強度をもとに求めた結果を Fig. 6 に示す。図の縦軸は各膜厚時に最も強い積分強度を示す生成物の値を 1 とし、それ以外の生成物の積分強度はそれに対する比として表わされている。横軸は 1 回の剥離膜厚が $10 \mu\text{m}$ であるから、それに相当する膜厚で表わされている。この結果、酸化膜表面では単斜晶 ZrO_2 が支配的に存在するが、中間層になると単斜晶及び正方晶 ZrO_2 と ZrO が存在し、最終のジルコイ金属と酸化膜界面で ZrO と Zr が支配的に存在することが判る。一方、水蒸気量が 3.1 ml/min と多い場合にはこのような膜厚による生成物存在比の変化は見い出せなかった。

4. 討 論

4.1 酸化量及び水素吸収

反応によってジルカロイに吸収された酸素と酸化膜を形成した酸素の総量は試料の重量増加量となって観測される。この重量増加量と反応時間との関係は Fig. 1 に示されているが、水蒸気と水素の組成比によって反応速度が異なっている。即ち、水蒸気に対する水素の割合（水素/水蒸気）が小さい場合、表面に形成される酸化膜は緻密であって、単斜晶 ZrO_2 が支配的に生成される。そして、この場合のジルカロイの $1000^\circ C$ 及び $1050^\circ C$ の反応速度は放物線則で表わすことができる。これらの反応速度はジルカロイ-水蒸気反応でこれまで得られている放物線則と一致している。⁴⁾ 一方、組成比が大きくなった場合、表面生成物は、多孔質でくずれ易い層状酸化膜であって、単斜晶及び正方晶 ZrO_2 からなる混合物である。しかも、ジルカロイには多量の水素が吸収される。この時の反応速度は、直線則で表わされる。この反応則は Zr-U 合金の酸化反応で $200^\circ C \sim 500^\circ C$ の低温で起こることが知られている。⁵⁾ 両者の反応速度の差異は、後述する生成酸化膜の構造の違いに基因していると考えられる。

多層構造をもつ酸化膜が形成される場合、Fig. -2 で明らかにしたようにジルカロイに多量の水素吸収が起っている。酸化膜構造が異なるから水素吸収が起るのか、逆に水素吸収が起る結果酸化膜の構造に違いを生ずるのかについてここでは明きらかにできなかった。しかし、後述するように正方晶 ZrO_2 は単斜晶に比べ酸化膜中に欠陥が多数存在することが知られている。⁷⁾ ジルコニア中の水素移動様式は ZrO_2 中の酸素 anion 空孔を介して行われるとの指摘があり⁸⁾、多層構造をもつ酸化膜が酸素欠陥形の酸化物を形成する場合、多数の欠陥を介して水素の吸収が進むことが予想される。したがって多層構造の酸化膜を通してジルカロイ層えの水素吸収が行われたことも考えられる。

4.2 層構造をもつ酸化膜

水蒸気・水素混合ガスの体積モル比 (H_2/H_2O) が 0.42 より大きな場合、ジルカロイ表面に形成される酸化膜は層構造をもっている。この構造を X線回折で解析した結果、Fig. 6 で見られるように表面から内層に向かって生成物の組成変化が生じている。即ち、表面から酸化膜と金属界面へ主として、単斜晶 $ZrO_2 \rightarrow$ 単斜晶及び正方晶 $ZrO_2 \rightarrow ZrO + Zr$ のように変化している。しかしながら、各々の層境界は Fig. 6 から判かるように明確でないが、前記のような変化をもとにジルカロイ-4 上に生成された酸化膜を模式的に表わすと Fig. 7 のようになる。同図には比較のため単層からなる酸化膜も示してある。生成酸化物の中で単独に層を形成していることが明きらかなのは単斜晶 ZrO_2 だけである。高温相である正方晶 ZrO_2 が常温で単独に存在する条件は他の報告書⁷⁾ からも考えられないので、正方晶及び単斜晶 ZrO_2 の共存状態があるものと想定して図に示した。この様な X線回折法により層構造の研究にはウラン窒化物が報告されている。⁸⁾

層構造酸化膜の反応時間依存性を調べた結果である Fig. 5 から、反応時間が増加すると生成酸化物中に占める単斜晶 ZrO_2 の割合が高くなっている。この事実は、層構造酸化膜の反応初期に ZrO

や正方晶 ZrO_2 が支配的に存在したのに対して、時間の経過と共に単斜晶 ZrO_2 へ相変化が起こることを示している。Pemsler は $750^\circ C$ から $910^\circ C$ の温度範囲で、初期酸化から放物線則に従う酸化へと移行する事実を見い出している。⁷⁾ また、この原因として、酸化の進行に伴ない正方晶から単斜晶 ZrO_2 への相変化が考えられるとしている。層構造酸化膜の反応時間依存性は Pemsler の結果を支持するものと思われる。更に、Pemsler は初期酸化膜は細かな結晶粒、静水圧または非常に高い欠陥濃度によって安定化され、単斜晶への相転移は結晶粒の成長、界面における圧縮力の減少または欠陥濃度が十分に低くなることによって進行すると考えた。

酸化膜の組織観察を行った Photo. 1 の結果にみられるように、層構造をもつ生成物ではジルコニウムに Al, Nb, などを添加した時に観察される割れや裂け目を含んだ酸化膜⁹⁾ と似た組織が認められる。一方、単層構造の酸化膜では、わずかな割れ目しか認められない。しかも、割れ目の存在は表面付近よりも酸化膜の中間から酸化膜-金属界面側で認められる。この割れ目の存在事実は、Pemsler の主張する正方晶よりも単斜晶 ZrO_2 で欠陥の濃度が低くなるという考え方に対応しているものと思われる。

5. 結 論

$1000^\circ C$ および $1050^\circ C$ の水蒸気・水素混合気流中のジルカロイ-4 管の酸化によって生成される酸化膜について X 線回折法によって、酸化膜の同定と生成量の測定を行った。

その結果、ジルカロイ-4 管に生成される酸化膜には混合ガス組成によって、2 種類の酸化膜が存在することが判った。一つの酸化膜は単斜晶 ZrO_2 から成る単層のものであり、他方は表面に単斜晶 ZrO_2 、その内側に単斜晶と正方晶 ZrO_2 、そしてジルカロイと酸化膜界面に ZrO が主として存在する多層構造のものである。更に、多層構造をもつ酸化膜は、反応時間の増加と共にこの層構造が明瞭になる。また、多層構造に存在する正方晶 ZrO_2 は、反応時間の増加につれ単斜晶 ZrO_2 へと相転移していくことが認められた。

酸化膜生成の違いによって酸化速度も異なり、単層構造の酸化膜生成速度は放物線則、一方、多層構造の酸化膜生成速度は直線則に従うことが判った。

謝 辞

本研究を行うにあたり、水素分析を行って下さった分析センター星野 昭・磯 修一の両氏に感謝の意を表します。

や正方晶 ZrO_2 が支配的に存在したのに対して、時間の経過と共に単斜晶 ZrO_2 へ相変化が起こることを示している。Pemsler は $750^\circ C$ から $910^\circ C$ の温度範囲で、初期酸化から放物線則に従う酸化へと移行する事実を見い出している。⁷⁾ また、この原因として、酸化の進行に伴ない正方晶から単斜晶 ZrO_2 への相変化が考えられるとしている。層構造酸化膜の反応時間依存性は Pemsler の結果を支持するものと思われる。更に、Pemsler は初期酸化膜は細かな結晶粒、静水圧または非常に高い欠陥濃度によって安定化され、単斜晶への相転移は結晶粒の成長、界面における圧縮力の減少または欠陥濃度が十分に低くなることによって進行すると考えた。

酸化膜の組織観察を行った Photo. 1 の結果にみられるように、層構造をもつ生成物ではジルコニウムに Al, Nb, などを添加した時に観察される割れや裂け目を含んだ酸化膜⁹⁾ と似た組織が認められる。一方、単層構造の酸化膜では、わずかな割れ目しか認められない。しかも、割れ目の存在は表面付近よりも酸化膜の中間から酸化膜-金属界面側で認められる。この割れ目の存在事實は、Pemsler の主張する正方晶よりも単斜晶 ZrO_2 で欠陥の濃度が低くなるという考え方に対応しているものと思われる。

5. 結 論

$1000^\circ C$ および $1050^\circ C$ の水蒸気・水素混合気流中のジルカロイ-4 管の酸化によって生成される酸化膜について X 線回折法によって、酸化膜の同定と生成量の測定を行った。

その結果、ジルカロイ-4 管に生成される酸化膜には混合ガス組成によって、2 種類の酸化膜が存在することが判った。一つの酸化膜は単斜晶 ZrO_2 から成る単層のものであり、他方は表面に単斜晶 ZrO_2 、その内側に単斜晶と正方晶 ZrO_2 、そしてジルカロイと酸化膜界面に ZrO が主として存在する多層構造のものである。更に、多層構造をもつ酸化膜は、反応時間の増加と共にこの層構造が明瞭になる。また、多層構造に存在する正方晶 ZrO_2 は、反応時間の増加につれ単斜晶 ZrO_2 へと相転移していくことが認められた。

酸化膜生成の違いによって酸化速度も異なり、単層構造の酸化膜生成速度は放物線則、一方、多層構造の酸化膜生成速度は直線則に従うことが判った。

謝 辞

本研究を行うにあたり、水素分析を行って下さった分析センター星野 昭・磯 修一の両氏に感謝の意を表します。

や正方晶 ZrO_2 が支配的に存在したのに対して、時間の経過と共に単斜晶 ZrO_2 へ相変化が起こることを示している。Pemsler は $750^\circ C$ から $910^\circ C$ の温度範囲で、初期酸化から放物線則に従う酸化へと移行する事実を見い出している。⁷⁾ また、この原因として、酸化の進行に伴ない正方晶から単斜晶 ZrO_2 への相変化が考えられるとしている。層構造酸化膜の反応時間依存性は Pemsler の結果を支持するものと思われる。更に、Pemsler は初期酸化膜は細かな結晶粒、静水圧または非常に高い欠陥濃度によって安定化され、単斜晶への相転移は結晶粒の成長、界面における圧縮力の減少または欠陥濃度が十分に低くなることによって進行すると考えた。

酸化膜の組織観察を行った Photo. 1 の結果にみられるように、層構造をもつ生成物ではジルコニウムに Al, Nb, などを添加した時に観察される割れや裂け目を含んだ酸化膜⁹⁾ と似た組織が認められる。一方、単層構造の酸化膜では、わずかな割れ目しか認められない。しかも、割れ目の存在は表面付近よりも酸化膜の中間から酸化膜-金属界面側で認められる。この割れ目の存在事実は、Pemsler の主張する正方晶よりも単斜晶 ZrO_2 で欠陥の濃度が低くなるという考え方に対応しているものと思われる。

5. 結 論

$1000^\circ C$ および $1050^\circ C$ の水蒸気・水素混合気流中のジルカロイ-4 管の酸化によって生成される酸化膜について X 線回折法によって、酸化膜の同定と生成量の測定を行った。

その結果、ジルカロイ-4 管に生成される酸化膜には混合ガス組成によって、2 種類の酸化膜が存在することが判った。一つの酸化膜は単斜晶 ZrO_2 から成る単層のものであり、他方は表面に単斜晶 ZrO_2 、その内側に単斜晶と正方晶 ZrO_2 、そしてジルカロイと酸化膜界面に ZrO が主として存在する多層構造のものである。更に、多層構造をもつ酸化膜は、反応時間の増加と共にこの層構造が明瞭になる。また、多層構造に存在する正方晶 ZrO_2 は、反応時間の増加につれ単斜晶 ZrO_2 へと相転移していくことが認められた。

酸化膜生成の違いによって酸化速度も異なり、単層構造の酸化膜生成速度は放物線則、一方、多層構造の酸化膜生成速度は直線則に従うことが判った。

謝 辞

本研究を行うにあたり、水素分析を行って下さった分析センター星野 昭・磯 修一の両氏に感謝の意を表します。

REFERENCES

- (1) Yurek G.J. Oxidation of metals. 10 255 (1976)
- (2) Furuta T. and Motohashi H. J. Nucl. Mater. 95 303 (1980)
- (3) Motohashi H. and Furuta T. JAERI-M 8649 (1980)
- (4) Kawasaki S. Furuta t. and Suzuki M. J. Nucl. Sci. Technol. 15 589 (1978)
- (5) Barnartt S. J. Electrochem. soc. 104 218 (1957)
- (6) Smith T. J. Nucl. Mater. 18 323 (1966)
- (7) Pemsler J.P. J. Electrochem. Technol. 4 128 (1966)
- (8) Vaughen D.A. J. of Metals 2 78 (1956)
- (9) Galas D. J. Nucl. Mater. 29 1 (1969)

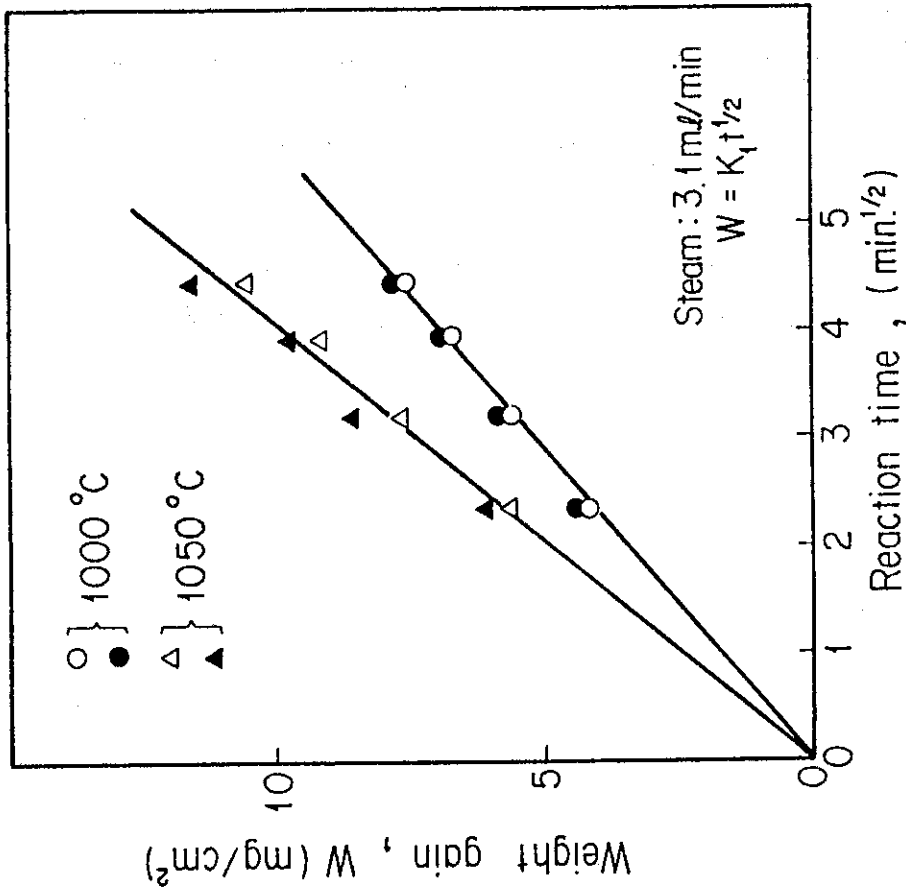


Fig. 1-1

Oxidation of zircaloy in a mixed gas of steam and hydrogen
 Weight gain as a function of time.

Open marks: 0.6 ml/min., Filled marks: 1.0 ml/min.

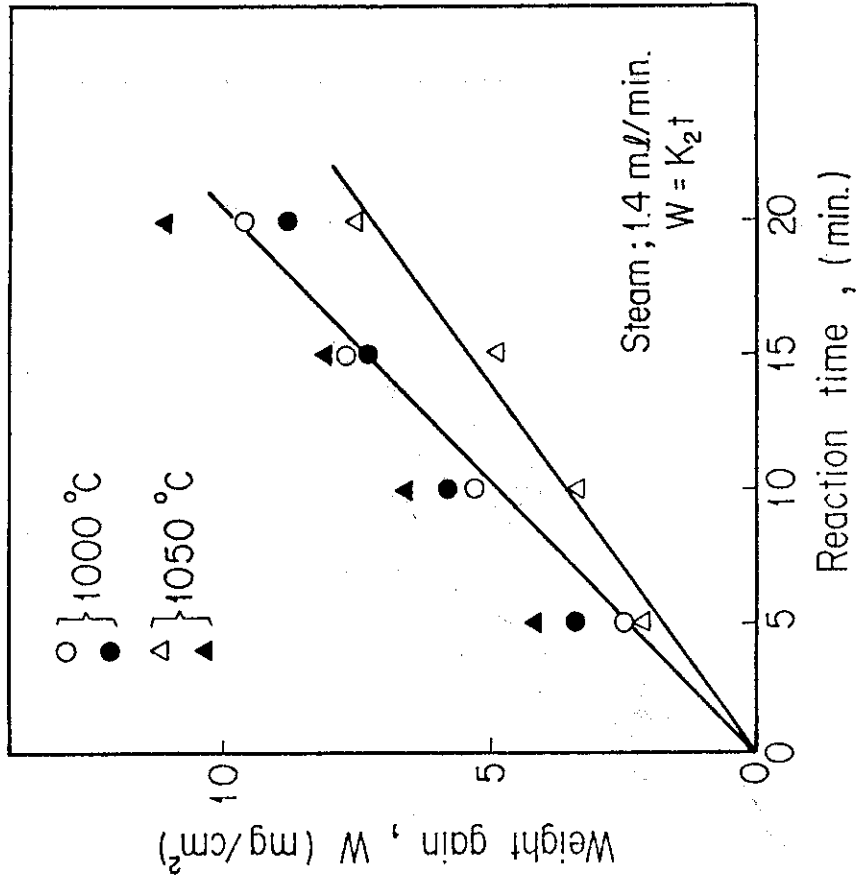


Fig. 1-2

Oxidation of zircaloy in a mixed gas of steam and hydrogen,
 Weight gain as a function of time.

Open marks: 0.6 ml/min., Filled marks: 1.0 ml/min.

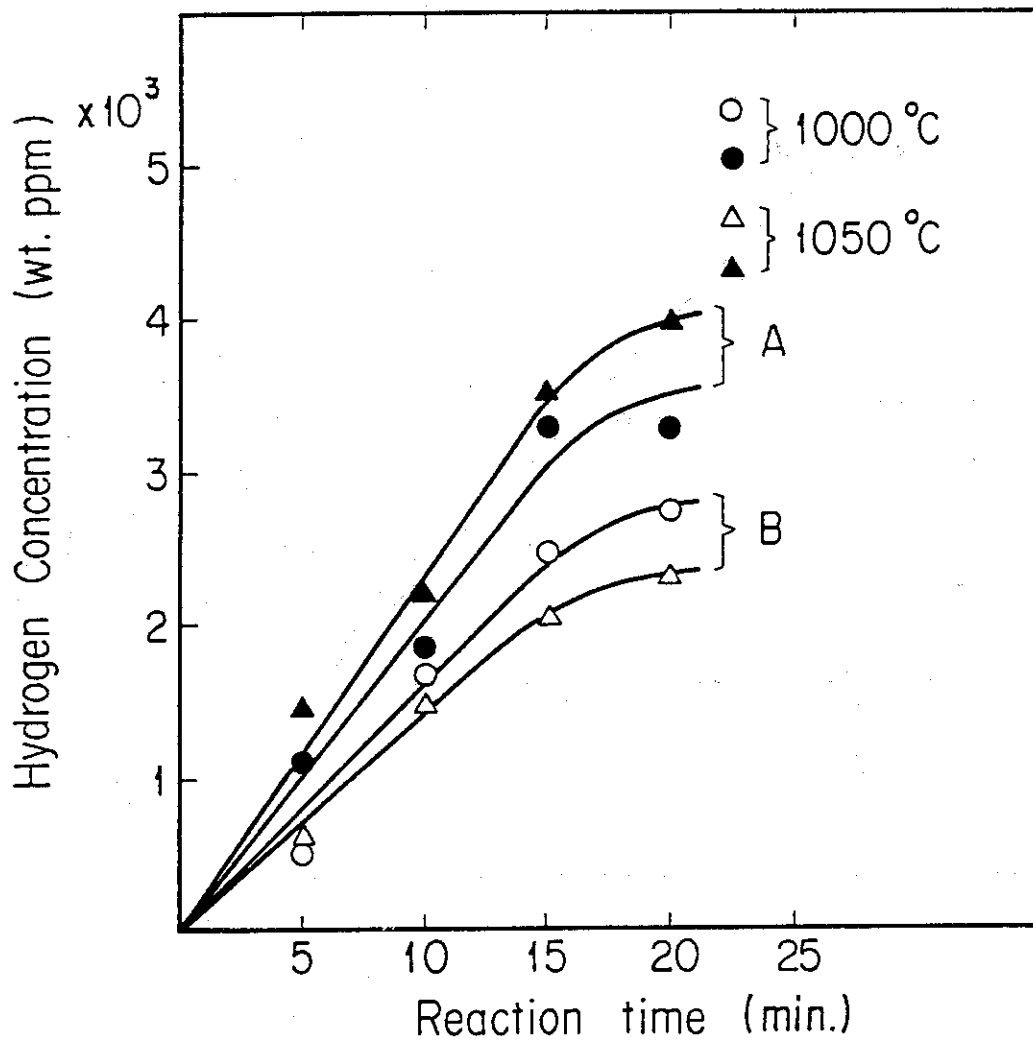


Fig. 2 Hydrogen concentration as a function of time.

Steam: 1.4 ml/min., Hydrogen: (A: 1.0 ml/min., B: 0.6 ml/min.)

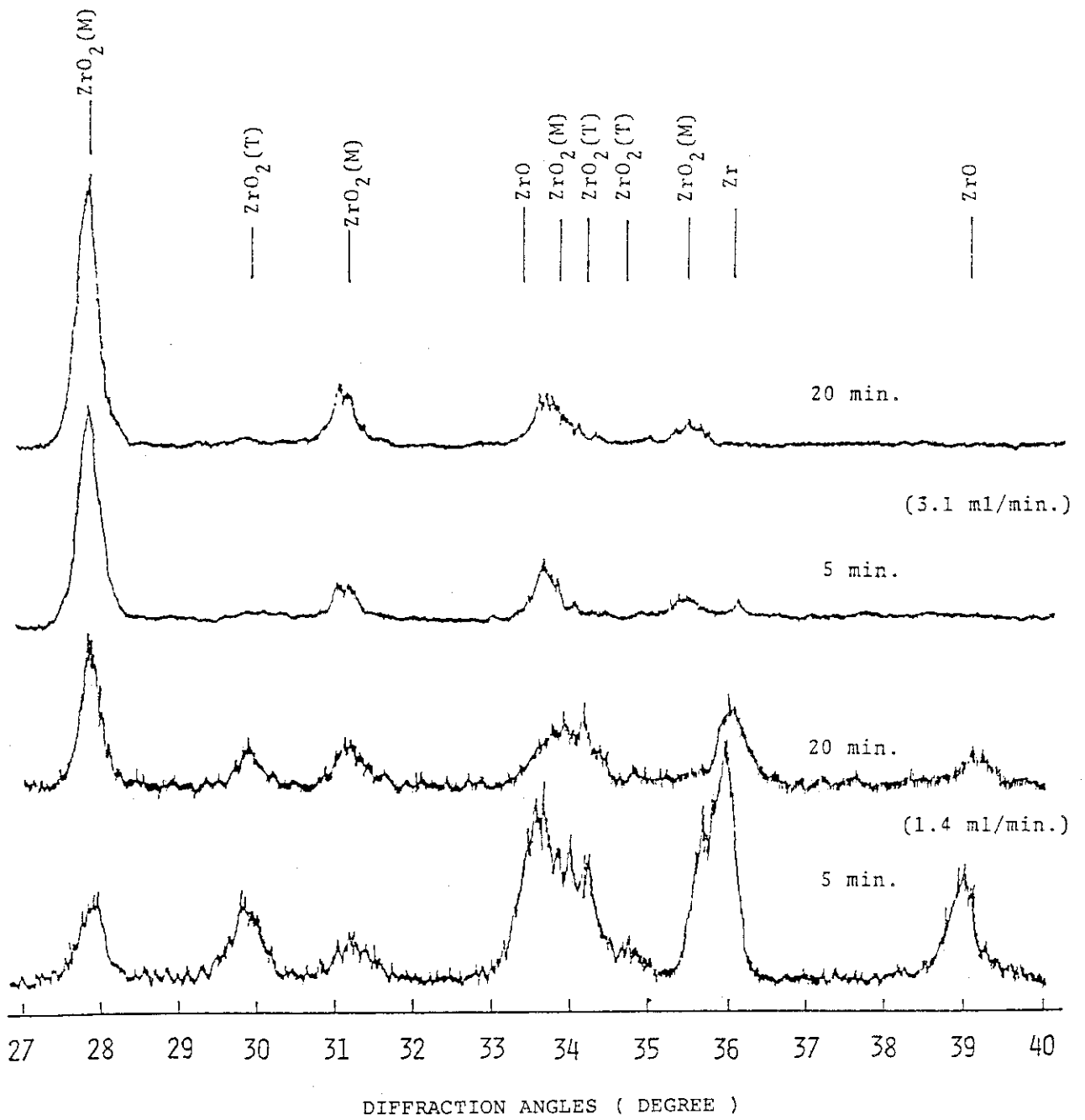


Fig. 3 Change of x-ray diffraction patterns of oxide scales on zircaloy at different oxidation time in a mixed gas of steam (3.1ml/min.and 1.4ml/min.) and hydrogen, (,) .6ml/min.) at 1000°C.

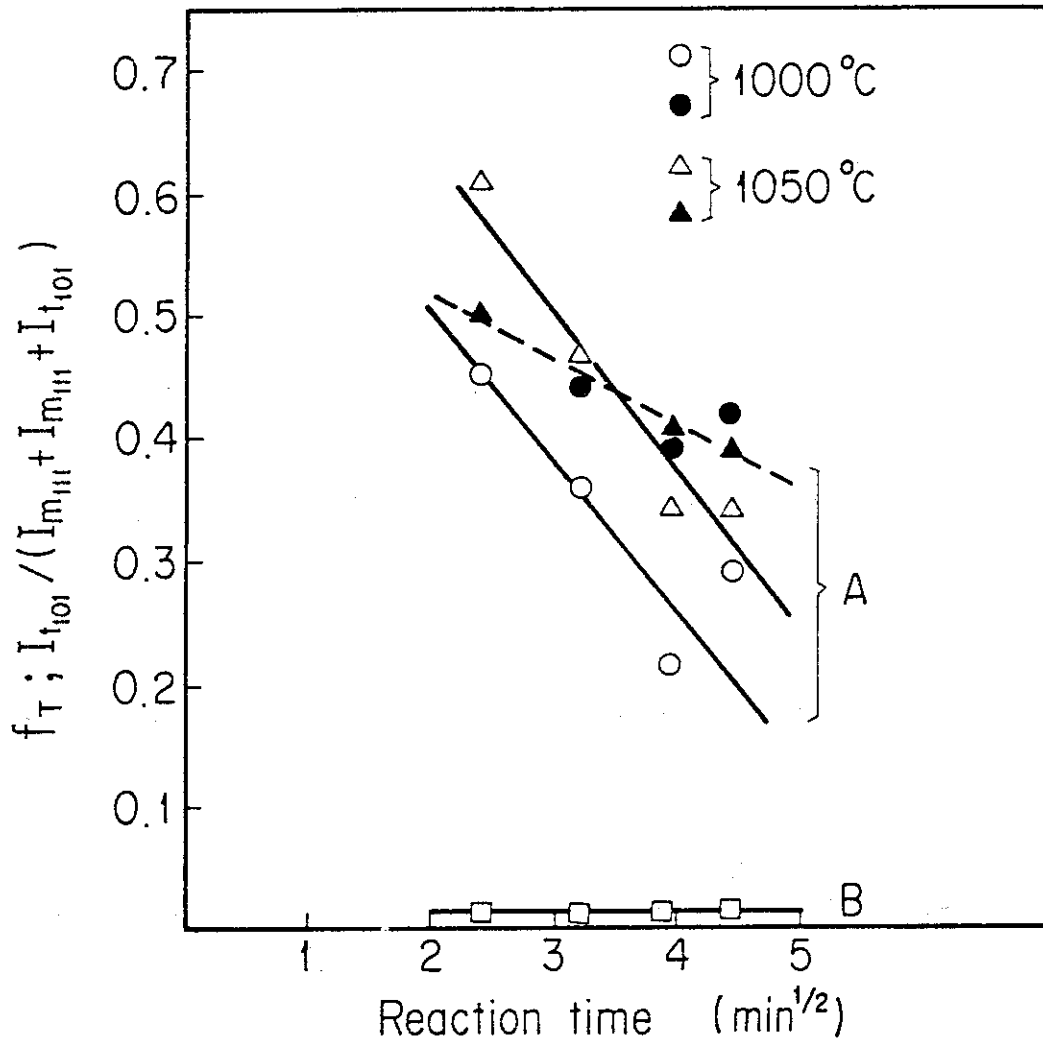


Fig. 4 Fraction intensity f_T of tetragonal ZrO_2 in oxide scales as a function of time.
 Steam: (A: 1.4 ml/min., B: 3.1 ml/min.) and Hydrogen: (open marks: 0.6 ml/min., Filled marks: 1.0 ml/min.).

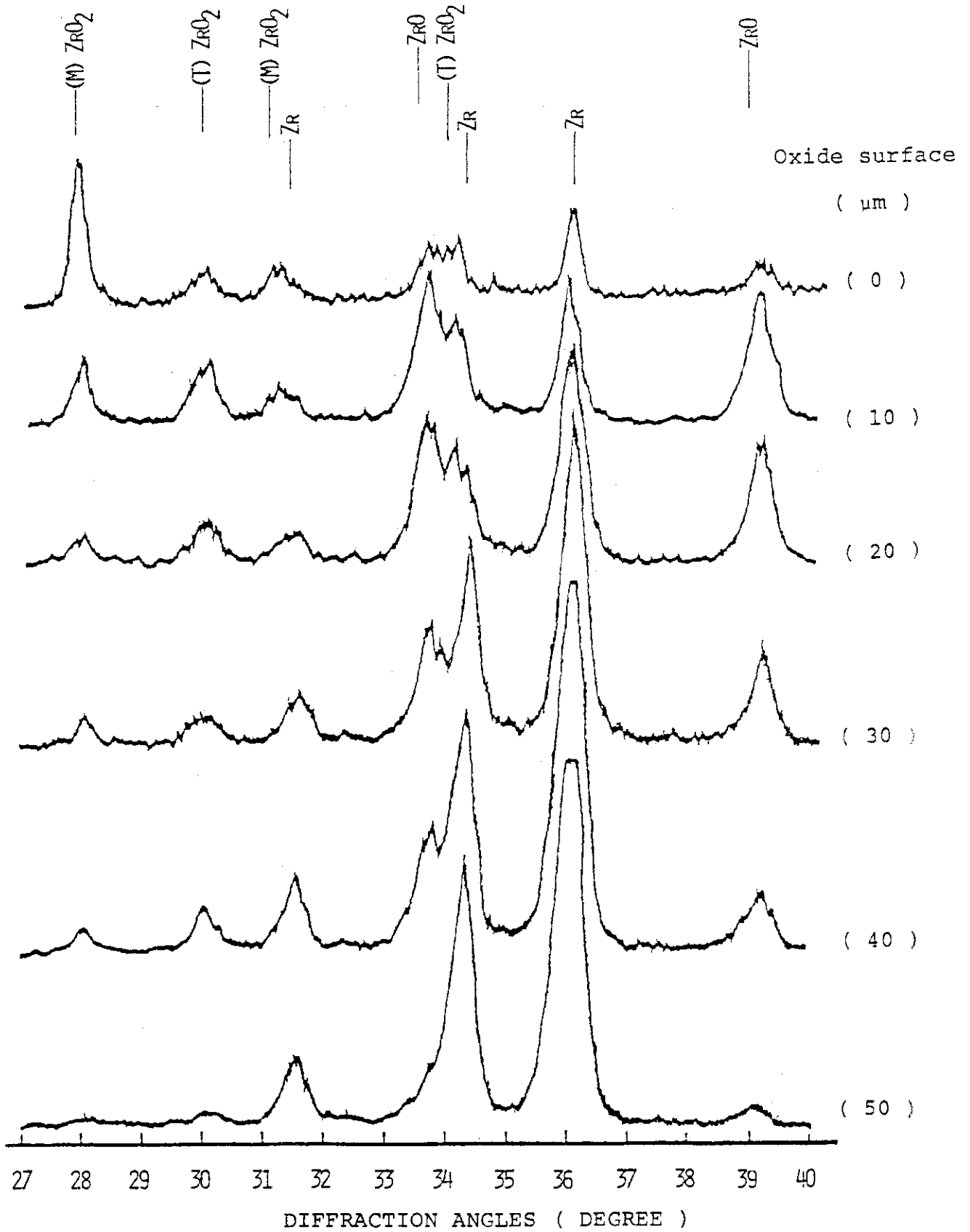


Fig. 5 X-ray diffraction patterns as a function of respective depth in oxide scales.

Steam, 1.4ml/min., Hydrogen, 0.6ml/min., Temperature, 1000°C
Time, 20min.

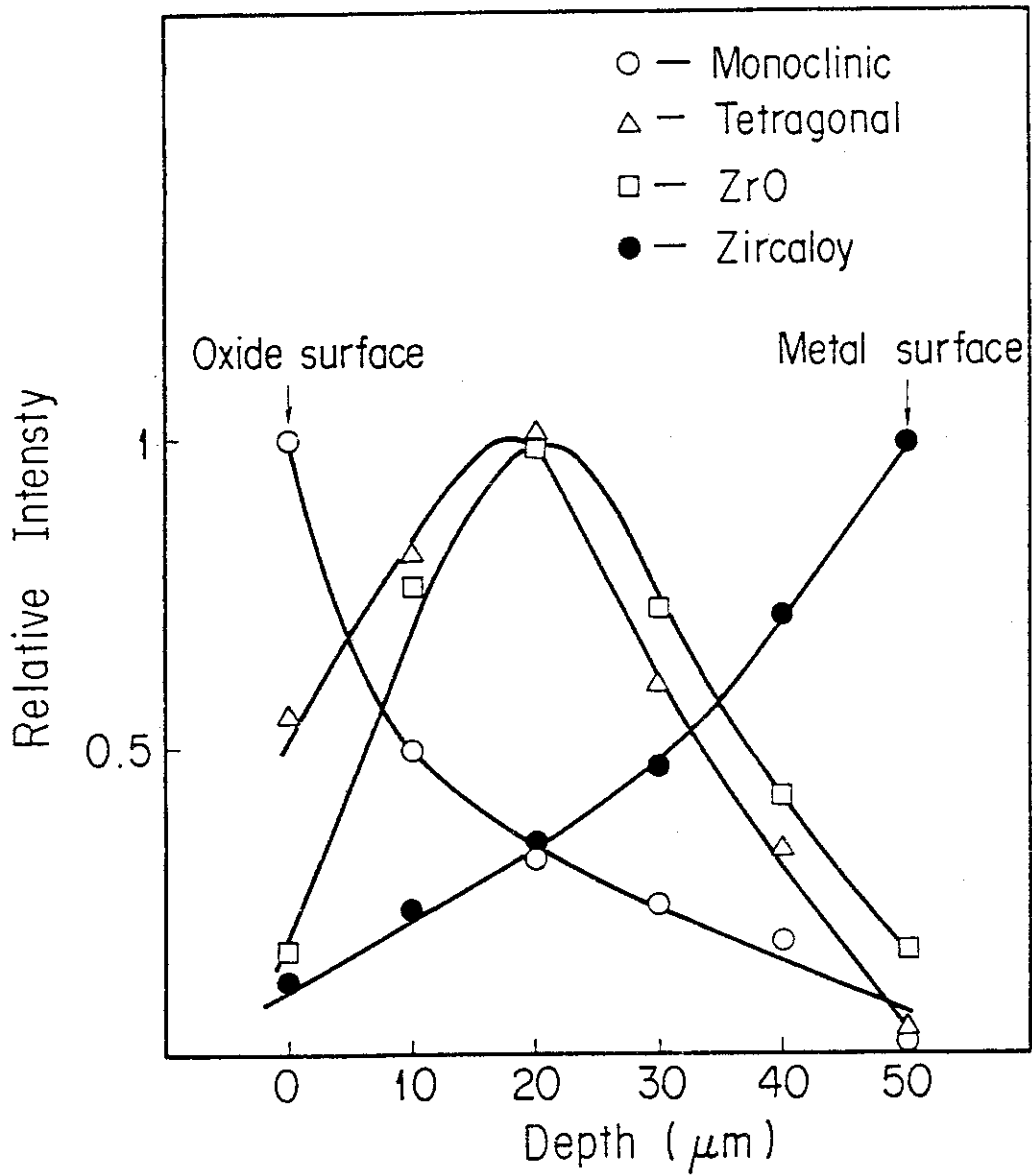
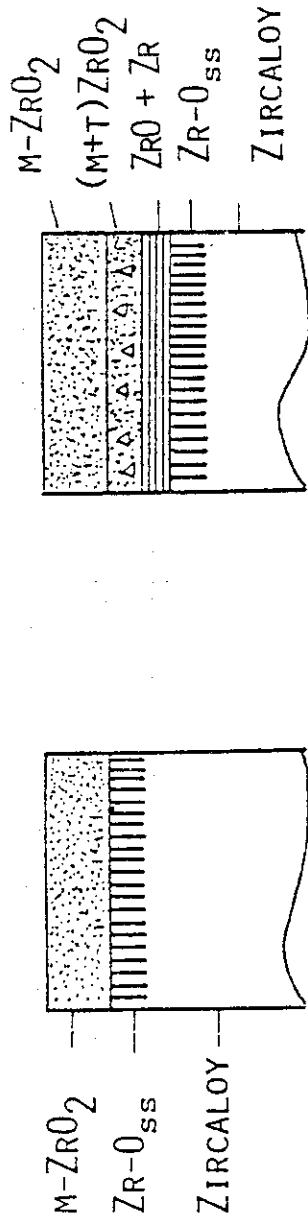


Fig. 6 Relative intensity as a function of respective depth of oxide scales
 Steam:1.4ml/min., Hydrogen:0.6ml/min., Temperature:1000°C,
 Time:20min.
 (Relative intensity normalized by maximum intensity in respective
 patterns.)



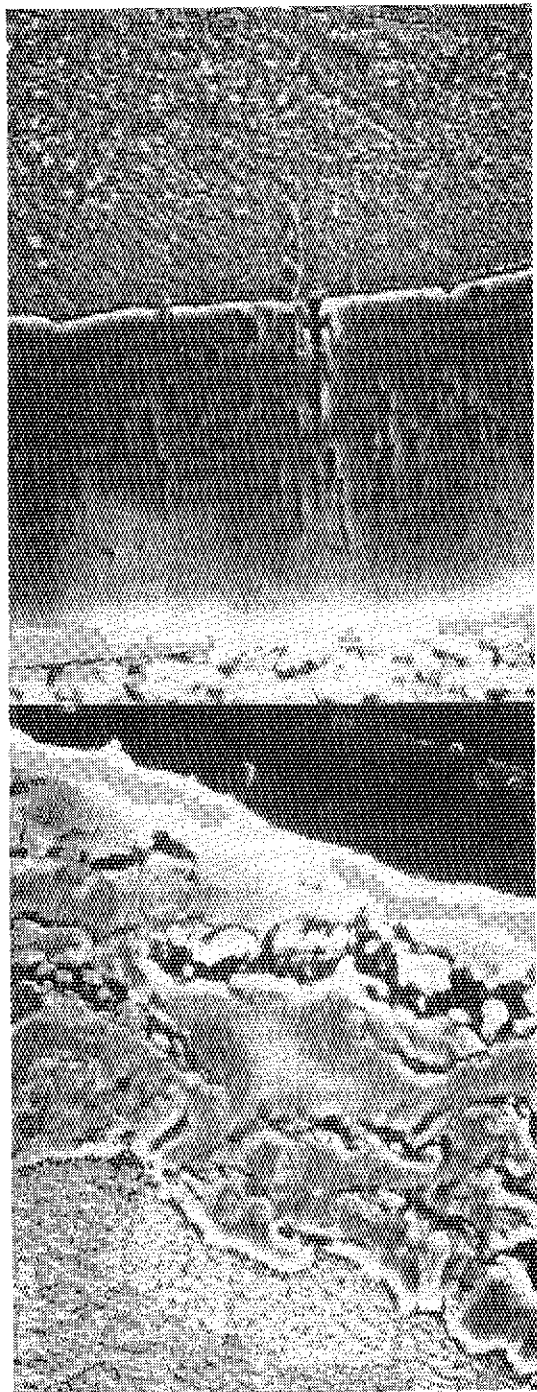
(A)

(B)

Fig. 7 Layer structures model of oxide scales on zircaloy oxidized in a mixed gas of steam and hydrogen.

(A); steam, 1.4ml/min., hydrogen, 0.6ml/min.

(B); steam, 3.1ml/min., hydrogen, 0.6ml/min.



METALS

OXIDE SCALES

RESIN

OXIDE SCALES

(A)

(B)

Photo. 1 Secondary electromicrographs of oxide scales on zircaloy in a mixed gas of steam and hydrogen.

(A): (Steam: 3.1ml/min., Hydrogen: 0.6ml/min.)

(B): (Steam: 1.4ml/min., Hydrogen: 0.6ml/min.)