

JAERI - M  
83-132

正方晶 $ZrO_2$ を含むジルカロイ酸化膜の特性  
—ジルカロイ—4管の酸化膜—

1983年8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, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 場 柳高野高速印刷

正方晶  $ZrO_2$  を含むジルカロイ酸化膜の特性  
—ジルカロイ-4管の酸化膜—

日本原子力研究所東海研究所物理部  
本橋 治彦・古田 照夫<sup>+</sup>

(1983年7月28日受理)

ジルカロイ-4管が水素・水蒸気の混合気流中、 $1000^{\circ}C$ で酸化した時に生成する層状酸化膜の特性を $20^{\circ}C \sim 1300^{\circ}C$ の温度でX線回折法により調べた。

室温におけるX線回折図形の解析から正方晶  $ZrO_2$  を含む層状酸化膜中の単斜晶  $ZrO_2$  は  $340 \text{ \AA}$  の小さな結晶子となり、 $0.03\%$  の大きな格子歪を持ちそして  $11\bar{1}$  の格子面間隔は標準物質より  $0.7\%$  大きくなっていることを明らかにした。また高温X線回折から正方晶  $ZrO_2$  を含む層状酸化膜中の単斜晶  $ZrO_2$  はゆるやかに相変化を起すことがわかった。この相変化の起る温度は正方晶  $ZrO_2$  を含まない酸化膜中の単斜晶  $ZrO_2$  の相変化温度より低くなっている。

これらの事実から正方晶  $ZrO_2$  を含む層状酸化膜の生成は酸化膜の結晶子の微細化と大きな格子歪が生じる事と相関性があることを明らかにした。

Characterization of oxide scales containing a metastable tetragonal  $ZrO_2$   
(Oxide scales on the zircaloy-4)

Haruhiko MOTOHASHI and Teruo FURUTA<sup>+</sup>

Department of physics  
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received July 28, 1983)

We have conducted x-ray diffraction experiments with the layers of  $ZrO_2$  scales, which are formed on the surfaces zircaloy-4 cladding tubes with an oxidation in mixed gas of water vapour and hydrogen at 1000°C. X-ray diffraction patterns were obtained at temperatures ranging from 20°C up to 1300°C.

The following results have been found. In the room temperature, monoclinic  $ZrO_2$  in oxide scales containing a high content of metastable tetragonal  $ZrO_2$ , shows small crystallites size of 340 Å, large lattice strain of 0.03 % and an increase in lattice spacing (111) by 0.7 % with respect to that of normal monoclinic  $ZrO_2$ .

A gradual transition takes place in the oxide scales starting from about 1000°C, with which the monoclinic  $ZrO_2$  changes into tetragonal one. The temperature is found lower than the normal transition point where the monoclinic - tetragonal phase change occurs in absence of any metastable phase. It is concluded that the occurrence of metastable tetragonal  $ZrO_2$  in layers of oxide scales is related to crystallite size and lattice strain of the stable monoclinic  $ZrO_2$ .

Keywords: Zircaloy-4, Oxidation, Zirconia, X-ray Diffraction,  
Crystal Structure, Phase Change, Crystallite Size,  
Lattice Strain, Lattice Spacing, Layers Oxide Scales,  
Stabilized Tetragonal  $ZrO_2$ , High Temperature.

---

+) Department of Nuclear Safety Research

目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 実験方法 .....	2
3. 実験結果 .....	2
3.1 結晶子と歪 .....	2
3.2 格子定数 .....	5
3.3 酸化膜の相変化 .....	5
4. 討 論 .....	6
5. 結 論 .....	7
謝 辞 .....	8
参考文献 .....	8

CONTENTS

1. Introduction .....	1
2. Experimental procedures .....	2
3. Results .....	2
3.1 Crystallite size and Lattice strain .....	2
3.2 Lattice spacing .....	5
3.3 Phase change of oxide scales .....	5
4. Discussion .....	6
5. Conclusions .....	7
Acknowledgement .....	8
References .....	8

## 1. 緒 言

加圧水型軽水炉に用いられる燃料被覆管ジルカロイ-4は、冷却材喪失事故時に高温水蒸気にさらされることが予想される。この時、ジルカロイは水蒸気と反応して酸化され、雰囲気中には水素が発生する。したがって内圧の上昇によって破裂したジルカロイ被覆管の内面では発生した水素が燃料棒外部へ逃げられず水素の存在が高まり、水蒸気と水素の混合雰囲気での酸化反応が起こることになる。このような状態を模擬して行われた水蒸気-水素混合気流中での酸化試験の結果から1000°C付近においてジルカロイ被覆管表面に従来知られた酸化膜とは異なった酸化膜が生成する場合があることが認められた。<sup>(1)</sup>この酸化膜は単斜晶  $ZrO_2$  と正方晶  $ZrO_2$  が共存し、更にジルカロイと酸化膜の界面付近に  $ZrO$  が存在するような層状酸化膜を形成していることを明らかにして来た。<sup>(2)</sup>ジルカロイ被覆管の表面に従来知られている単一酸化物として生成した、単斜晶  $ZrO_2$  は緻密で硬く金属の保護膜となり、反応で発生した水素は、この膜を透過してジルカロイに吸収されることはない。一方層状酸化膜は多孔質でもろい性質を持ち、この酸化膜が存在すると、水蒸気-水素混合雰囲気の反応で下地のジルカロイ中へ水素の侵入が起こっている。そしてその結果としてジルカロイ中にジルコニウム水素化合物 ( $ZrH_2$ ) が存在することが、X線回折法と電子顕微鏡観察から確認された。<sup>(3)</sup>

過去ジルコニウム及びジルカロイ-4上に生成された酸化膜について幾つかの研究が報告されている。しかし単斜晶、正方晶そして  $ZrO$  の混合組織をもつ層状酸化膜について、その生成要因や特性を評価した事例はない。またこの酸化膜が冷却材喪失事故時を模擬した実験によって生成された事は事故時におけるジルカロイ被覆管の酸化量を評価する上で重要なことであると共に吸収された水素による被覆管の脆化は原子炉の安全評価の上でも重要な問題である。<sup>(3)</sup>そこで層状酸化膜の生成要因を明らかにする目的から酸化膜を形成する単斜晶と正方晶  $ZrO_2$  の混合組織に着目し、酸化膜の歪、粒子径及び相変化の様子を調べた。一方高温耐火物材料である  $ZrO_2$  は過去において多くの研究がなされており、近年単斜晶  $ZrO_2$  中の正方晶の安定化については詳しい実験が行われ、安定化要因として、①粒子径及び歪の効果によること、<sup>(4)~(6)</sup>②他の酸化物 ( $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $YO_2$ ) を添加すること、<sup>(7)~(10)</sup>③格子欠陥等の効果によること、<sup>(11)</sup>等が指摘されている。これら  $ZrO_2$  材料の性質を層状酸化膜中に見い出すことにより酸化膜の生成要因が解明出来ると判断した。ジルカロイ-4上の酸化膜については R. E. Pawel<sup>(12)</sup>らの高温 (1000°C~1300°C) における組織観察の研究があり、ジルコニウム上の酸化膜については J. P. Pemsler<sup>(13)</sup>による相変化の研究が報告されているが、正方晶  $ZrO_2$  を含む層状酸化膜について、特に、1000°C付近の現象は良く判っていない。

本報告では層状酸化膜と単斜晶  $ZrO_2$  だけから成る単層酸化膜について20°C~1300°Cの範囲でX線回折法により酸化膜中の単斜晶  $ZrO_2$  の特性を調べた。室温における回折図形から格子定数、格子歪、結晶子の大きさを決定した。また高温における単斜晶⇄正方晶の相変化を観察し層状酸化膜の特異な挙動を明らかにした。

## 2. 実験方法

### (1) 試料の作成

PWR 用燃料被覆管として使用されているものと同等のジルカロイ-4管を長さ15mmに切断して使用した。酸化反応は水蒸気-水素混合気流中で行った。反応温度は1000℃、反応時間は20分間である。水蒸気と水素の混合比を体積比で表し、 $V_{H_2} / V_{H_2O}$  が0.2, 0.37, 0.42の3種類を作り反応させた。

酸化膜(A)は混合比0.2の場合で単斜晶  $ZrO_2$  単一相から構成されているもの、酸化膜(B)は混合比0.37で単斜晶と正方晶10% (回折線の積分強度比)を含む層状酸化膜であり、酸化膜(C)は混合比0.42で単斜晶と正方晶を31%含む層状酸化膜である。以後試料名を酸化膜(A), (B), (C)として記す。更に標準試料として純度99.9%の  $ZrO_2$  (キシダ化学KK製)の粉末を1000℃で1時間、空气中で焼鈍したものをを用いた。

### (2) X線回折装置

X線回折装置は線源として封入管(Cn対陰極)を使用し、非対称型の石英彎曲結晶を用いて単色化した。ゴニオメーターは1/100度( $2\theta$ )のステップで走査出来るステッピングモータをもち、検出器はNaI(Tl)シンチレーターを備えている。これらの幾何学的配置図をFig. 1に示す。この装置によって得られる線質は  $CnK\alpha_1$  (1.540 Å)と  $CnK\alpha_2$  (1.544 Å)の強度比の改善されたもので、 $CnK\alpha_2$ 線の影響は無視出来る程である。この線質改善の結果をSi単結晶(333)面による回折図形としてFig. 2に示す。この図からSi単結晶333反射の半価巾 $\beta$ は4.5'である。

酸化膜及び標準試料の測定は回折図形を精度良く求める目的から、検出器を毎分0.02°の精度でステップ走査した。光学系は受光スリットとして0.15mmの中のものを使用した。測定した回折角の範囲は( $2\theta$ )で26°~70°である。

### (3) X線回折用電気炉

高温X線回折法に使用した、試料高温保持装置は白金ヒーターを使用し、試料のX線入射側と背面側を同様に加熱出来るヒーターの配置を考慮した。この電気炉の容量は最大400Wである。熱しゃへい板はX線の透過を良くし、1000℃でも安定な材料としてNi箔で0.007mmの厚さのものを使用した。試料を真空中で加熱するため、真空容器のX線の入射及び反射の位置にはAl箔0.03mmの厚さのものを使用した。この容器の1200℃における真空度は $2 \times 10^{-5}$  mmHgであった。

## 3. 実験結果

### 3.1 結晶子と歪

単斜晶  $ZrO_2$  だけからなる酸化膜(A)、層状酸化膜で単斜晶と正方晶10%からなる酸化膜(B)、そして単斜晶と正方晶31%からなる酸化膜(C)の室温におけるX線回折図形を測定し

## 2. 実験方法

### (1) 試料の作成

PWR 用燃料被覆管として使用されているものと同等のジルカロイ-4管を長さ15mmに切断して使用した。酸化反応は水蒸気-水素混合気流中で行った。反応温度は1000℃、反応時間は20分間である。水蒸気と水素の混合比を体積比で表し、 $V_{H_2} / V_{H_2O}$  が0.2, 0.37, 0.42の3種類を作り反応させた。

酸化膜(A)は混合比0.2の場合で単斜晶  $ZrO_2$  単一相から構成されているもの、酸化膜(B)は混合比0.37で単斜晶と正方晶10% (回折線の積分強度比)を含む層状酸化膜であり、酸化膜(C)は混合比0.42で単斜晶と正方晶を31%含む層状酸化膜である。以後試料名を酸化膜(A), (B), (C)として記す。更に標準試料として純度99.9%の  $ZrO_2$  (キシダ化学KK製)の粉末を1000℃で1時間、空气中で焼鈍したものをを用いた。

### (2) X線回折装置

X線回折装置は線源として封入管(Cn対陰極)を使用し、非対称型の石英彎曲結晶を用いて単色化した。ゴニオメーターは1/100度( $2\theta$ )のステップで走査出来るステッピングモータをもち、検出器はNaI(Tl)シンチレーターを備えている。これらの幾何学的配置図をFig.-1に示す。この装置によって得られる線質は  $CnK\alpha_1$  (1.540Å)と  $CnK\alpha_2$  (1.544Å)の強度比の改善されたもので、 $CnK\alpha_2$ 線の影響は無視出来る程である。この線質改善の結果をSi単結晶(333)面による回折図形としてFig. 2に示す。この図からSi単結晶333反射の半価巾 $\beta$ は4.5'である。

酸化膜及び標準試料の測定は回折図形を精度良く求める目的から、検出器を毎分0.02°の精度でステップ走査した。光学系は受光スリットとして0.15mmの中のものを使用した。測定した回折角の範囲は( $2\theta$ )で26°~70°である。

### (3) X線回折用電気炉

高温X線回折法に使用した、試料高温保持装置は白金ヒーターを使用し、試料のX線入射側と背面側を同様に加熱出来るヒーターの配置を考慮した。この電気炉の容量は最大400Wである。熱しゃへい板はX線の透過を良くし、1000℃でも安定な材料としてNi箔で0.007mmの厚さのものを使用した。試料を真空中で加熱するため、真空容器のX線の入射及び反射の位置にはAl箔0.03mmの厚さのものを使用した。この容器の1200℃における真空度は $2 \times 10^{-5}$  mmHgであった。

## 3. 実験結果

### 3.1 結晶子と歪

単斜晶  $ZrO_2$  だけからなる酸化膜(A), 層状酸化膜で単斜晶と正方晶10%からなる酸化膜(B), そして単斜晶と正方晶31%からなる酸化膜(C)の室温におけるX線回折図形を測定し



た。測定は波長 ( $\lambda$ ) が  $1.540 \text{ \AA}$  の  $\text{CuK}\alpha_1$  線を使用し、単斜晶  $\text{ZrO}_2$  の反射として  $11\bar{1}$ ,  $111$ ,  $102$ ,  $211$ ,  $11\bar{2}$ ,  $21\bar{1}$ ,  $022$  と正方晶の  $111$  について行った。この結果、単斜晶の  $111$ ,  $11\bar{1}$  と正方晶の  $111$  の回折図形を Fig. 3 に示す。この図から酸化膜 (B), (C) では回折角  $28^\circ 12'$  付近の単斜晶  $11\bar{1}$ ,  $30^\circ 20'$  付近の正方晶  $111$ , そして  $31^\circ 40'$  の単斜晶  $111$  の3本の回折線が良く分離していることが認められた、一方酸化膜 (A) では正方晶が認められず、単斜晶  $111$ ,  $11\bar{1}$  の半価巾に変化はなく、大きな回折角の  $022$  反射の回折図形でも変化はなかった。これに対して酸化膜 (B), (C) では単斜晶  $111$  と  $11\bar{1}$  の半価巾に差が生じ、他の格子面による回折図形の半価巾は回折角の大きい程大きい結果を得た。次に Fig. 3 の回折図形の積分強度をもとに各酸化膜中の正方晶  $\text{ZrO}_2$  の存在割合を求めた。この図から求めた単斜晶  $11\bar{1}$  の積分強度を  $I_{M_1}$ ,  $111$  の値を  $I_{M_2}$ , 正方晶  $111$  の値を  $I_T$  として、正方晶の存在割合  $F_T$  を

$$F_T = \{ I_T / (I_{M_1} + I_T + I_{M_2}) \} \times 100 (\%) \quad \dots\dots\dots (1)$$

と表現した。この結果酸化膜 (A) では  $0\%$ , 酸化膜 (B) では  $10\%$ , 酸化膜 (C) では  $31\%$  となった。また、X線回折図形を精密に測定し、酸化膜中の単斜晶  $\text{ZrO}_2$  の結晶子の大きさと歪量について求め、正方晶  $\text{ZrO}_2$  の存在について評価した。

X線回折図形より結晶子の寸法及び歪を求める方法として、(1)半価巾法、(2)積分巾法、(3)フーリエ余弦係数法があり、これらの方法による解析例が報告されている<sup>(14)~(17)</sup>。ここでは半価巾と積分巾法を採用し、酸化膜 (A), (B), (C) についての比較を試みた。

一般に測定される回折図形は装置個有のひろがり、試料によるひろがり、結晶子の大きさによる効果と歪による効果が重複して観測される。そこでデータ解析は測定された回折図形から装置個有のひろがり、試料による真の回折図形を求め、この図形から結晶子の影響と歪による影響の分離を行い、結晶子の大きさ及び歪量を求めた。データ解析で装置個有の回折図形を求めるため、市販されている  $\text{ZrO}_2$  結晶の粉末 (純度  $99.9\%$ ) を使用した。この粉末の歪の除去と、粒子径を十分大きくすることを目的として、 $1000^\circ\text{C}$  に加熱した電気炉を使用し、空气中で1時間熱処理を施した。この粉末  $\text{ZrO}_2$  による回折図形を Fig. 4 に示す。測定条件は前記酸化膜と同一である。

これら回折図形をもとに酸化膜個有の回折図形  $f(x)$  を定義し、その積分巾を求める。ここで測定された酸化膜の回折図形を  $h(x)$  とし、 $\text{ZrO}_2$  の粉末による回折図形を  $g(x)$  とすれば A. R. Stokes<sup>(18)</sup> のフーリエ解析法を用いて

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y) g(x-y) dy \quad \dots\dots\dots (2)$$

関係式が得られる。更に  $f(x)$  のフーリエ係数を  $F(t)$  とすれば

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} F(t) \exp(-2\pi ixt/a) \quad \dots\dots\dots (3)$$

と導ける。このフーリエ係数を用いて Garrad と Auld<sup>(17)</sup> は回折図形  $f(x)$  の積分巾  $\beta_F$  を次の式で表現した。

$$\beta_F = \frac{a F_r(0)}{F_r(0) + 2 \sum F_r(t)} \quad \dots\dots\dots (4)^*$$

他方半価巾法によって  $h(x)$  の半価巾  $B_M$  と  $g(x)$  の半価巾  $B_S$  から試料による回折図形の真の広がり  $\beta_H$  は  $f(x)$  が Gaussian 分布をしていることを考慮すれば

$$\beta_H^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

としてデータ処理を行うことが出来る。以上の関係式から酸化膜 (C) の回折線  $11\bar{1}$  の半価巾  $\beta_H = 5.6 \times 10^{-3}$  ラジアン,  $\beta_F = 5.5 \times 10^{-3}$  ラジアンの値を得た。この結果両者の値がほぼ一致しているので、半価巾法によるデータ処理法を採用した。

X線回折図形  $f(x)$  の半価巾  $\beta$  は試料の結晶子の大きさによる広がり  $\beta_P$  と歪による広がり  $\beta_S$  の和として観測される。そこで半価巾  $\beta$  の広がりから  $\beta_P$  と  $\beta_S$  の分離する試みとして、W. H. Hall<sup>(14)</sup>の方法に従って解析を行った。この方法によればX線の波長  $\lambda$  ( $1.540 \text{ \AA}$ )、回折図形のピーク位置から求めた回折角 ( $2\theta$ )、試料中の単斜晶  $ZrO_2$  の結晶子の径  $\epsilon_M$ 、歪を  $\eta_M$  と表わせれば次の関係式が成立する。

$$\beta_P = \lambda / \epsilon_M \cdot \cos \theta \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\beta_S = \eta_M \cdot \tan \theta \quad \dots\dots\dots (7)。$$

一方結晶子の大きさ及び歪が Gaussian 分布していると仮定すると

$$\left( \beta_H \cdot \frac{\cos \theta}{\lambda} \right)^2 = \left( \frac{1}{\epsilon_M} \right)^2 + \left( \eta_M \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (8)$$

が成立する。

各酸化膜から得られた単斜晶  $ZrO_2$  の回折線  $11\bar{1}$ ,  $111$ ,  $020$ ,  $10\bar{2}$ ,  $112$ ,  $21\bar{1}$  及び  $022$  について半価巾を求め、(5)式から  $\beta_H$  を決定し、(8)式に代入して、 $(\sin \theta / \lambda)^2$  に対する  $(\beta \cdot \cos \theta / \lambda)^2$  の変化を求めた結果 Fig. 5 を得た。

Fig. 5 において直線 A, B, C は酸化膜 (A) (B) (C) によるものである。各直線の傾斜は結晶格子の歪を表わし、縦軸との切片は結晶子の大きさに逆比例する値を示す。この図より、(8)式を用いて各酸化膜の平均の結晶子の大きさを求めると、酸化膜 (A) は  $1000 \text{ \AA}$ 、酸化膜 (B) は  $980 \text{ \AA}$ 、酸化膜 (C) は  $340 \text{ \AA}$  となる。また酸化膜 (C) 中に存在する正方晶  $ZrO_2$  の格子面  $111$  による回折線の半価巾から平均結晶子の大きさを求めると  $240 \text{ \AA}$  となった。同様に酸化膜 (B) について求めると同一の値を得た。正方晶の結晶子の大きさについては、単独に測定される回折線が  $(111)$  面によるものだけであるため、単斜晶と同じ解析は出来なかった。しかし正方晶の  $(111)$  面の回折角が単斜晶の  $111$  と  $11\bar{1}$  面による回折角の中間に位置し、これら

\*式(3)中、a は1つの回折図形を構成するデータ点の数

式(4)中、Fr は F(t) の実数項

の回折線の半価巾より大きくなっていることを考慮すれば、単斜晶の結晶子より正方晶の結晶子は小さくても良いことになる。

次に Fig. 5 における各直線の傾斜角から各酸化膜中の単斜晶  $ZrO_2$  の歪を(12)式を用いて求めた結果、酸化膜(A)については歪が小さすぎて観測出来ず、酸化膜(B)は  $1.7 \times 10^{-2} \%$ 、酸化膜(C)は  $3.0 \times 10^{-2} \%$  となった。したがって酸化膜中に正方晶  $ZrO_2$  が含まれる時単斜晶  $ZrO_2$  には大きな歪が生じる結果を得た。

以上の結果を Garvie<sup>(4)</sup>, Bailey, Porter<sup>(6)</sup>, Mitsuhashi<sup>(5)</sup> の  $ZrO_2$  粉末の粒子径及び歪についての実験結果と比較すると、たとえば粒子径について、R. C. Garvieは正方晶  $ZrO_2$  の室温で存在するための結晶子の大きさは  $300 \text{ \AA}$  以下であると述べている。また J. E. Baily は粉碎した  $ZrO_2$  粉末を  $1000^\circ\text{C}$  で焼鈍することにより、正方晶  $ZrO_2$  が  $20\%$  安定化し、その粒子径が  $480 \text{ \AA}$  であると述べている。そして T. Mitsuhashi らは非晶質  $ZrO_2$  を空气中  $410^\circ\text{C}$  で熱処理することにより、結晶子の大きさ  $460 \pm 100 \text{ \AA}$ 、歪が  $0.02\%$  の正方晶  $ZrO_2$   $100\%$  を得たと報告している。これらの研究結果から判断し各酸化膜の結晶子の大きさは単斜晶→正方晶の相変化を引き起す臨界値付近に分布していることが判った。

### 3.2 格子定数

各酸化膜中に存在する単斜晶  $ZrO_2$  の (111) 面間隔及び正方晶  $ZrO_2$  の (111) 面間隔を標準試料及び他の報告書の値と比較し、結晶格子の大きさの評価を試みた。Fig. 3 と Fig. 4 から求めた各結晶面間隔を次に示す。

試料名	単斜晶 (111)	正方晶 (111)
酸化膜 (A)	$3.165 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$2.960 \pm 0.005 \text{ \AA}$
酸化膜 (B)	$3.185 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$2.960 \pm 0.005 \text{ \AA}$
酸化膜 (C)	$3.190 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$2.930 \text{ \AA}$
標準データ	$3.165 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ( $ZrO_2$ 粉末による)	(Teufer <sup>(19)</sup> による)

以上の結果から正方晶  $ZrO_2$  が存在する酸化膜では単斜晶 (111) の面間隔が増大したことで単斜晶の結晶格子が大きくなっていることが考えられる。正方晶については Teufer<sup>(19)</sup> によって求められた正方晶  $ZrO_2$  の単結晶について比較すると  $0.03 \text{ \AA}$  程度大きくなっていることが判った。このような結晶格子の膨脹は酸化膜が格子欠陥型の酸化物、すなわち  $ZrO_{2-x}$  の状態が考えられる。

### 3.3 酸化膜の相変化

酸化膜 (A), (B), (C) について室温から  $1300^\circ\text{C}$  の範囲で相変化の様子を Fig. 6 に示す。

試料は白金板に固定し、高温X線回折用電気炉中に設置し、加熱した、測定は真空中で  $500^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  の範囲を  $100^\circ\text{C}$  毎に、回折角で  $26^\circ (2\theta)$  から  $40^\circ (2\theta)$  間について検出器を連続

走査する方法で行った。この結果各温度での保持時間は1時間である。各温度で得られた回折図形をもとに酸化膜中の正方晶  $ZrO_2$  の割合を(1)式に従って計算した結果を Fig. 6 に示す。この図から酸化膜 (A) は加熱過程において、室温から  $1100^\circ C$  まで正方晶  $ZrO_2$  の回折線は存在しなかった。そして  $1200^\circ C$  では  $100\%$  正方晶  $ZrO_2$  に相変化した。一方冷却過程では  $1000^\circ C$  まで正方晶  $ZrO_2$  が存在し、 $800^\circ C$  で全体の  $80\%$  が、そして  $500^\circ C$  で約  $90\%$  が単斜晶となり、わずかの正方晶の残留が認められた。また  $500^\circ C$  では、単斜晶及び正方晶の回折図形の半価巾は小さくなり回折線は鋭くなった。これらの現象に対して酸化膜 (B), (C) は  $1000^\circ C$  で正方晶  $ZrO_2$  の割合は初期と比べて増加し、 $1100^\circ C$  では  $10\%$  程度増加している、 $1200^\circ C$  で  $100\%$  の正方晶  $ZrO_2$  となった。一方冷却過程では酸化膜 (A) と同様に  $1000^\circ C$  付近から相変換が開始したが  $800^\circ C$  付近では酸化膜 (A) に比べ正方晶  $ZrO_2$  の存在割合は多くなっており、この傾向は  $500^\circ C$  と室温でも同じであった。しかし、相変換前の室温の割合より小さくなった。一方、加熱過程における酸化膜 (A), (C) の詳細な変化の様子を知る目的から  $1000^\circ C$  から毎分  $8.2^\circ C$  の速度で試料を加熱し、単斜晶  $11\bar{1}$  面による回折線の積分強度の変化を測定した。積分強度は検出器を前面のスリットを開放し、回折線のピークの回折角の位置に固定することにより測定した。この時の検出器の開放角は約  $3^\circ$  であり、この値は試料の熱履歴時に起こる回折線のシフトに対して回折線を十分とり込めるものである。測定は1点の計測時間を  $30$  秒とした。これによって得られた温度に対する積分強度の変化の様子を Fig. 7 に示す。この図において酸化膜 (A) の変化を  $\Delta$  印、酸化膜 (C) を  $\circ$  印で示した。酸化膜 (A) は  $1150^\circ C$  から  $1160^\circ C$  の間で単斜晶の  $90\%$  が変化したのに対して、酸化膜 (C) は  $1000^\circ C$  付近から変化が起り、 $1160^\circ C$  付近で変化が終了するまで約  $160^\circ C$  の巾が生じた。

以上の結果を J. P. Pemsler が行った、ジルコニウム上の酸化膜の相変換と比較し相異点を明らかにした。すなわち、加熱過程の変化は酸化膜 (A) が Pemsler の結果と良く一致しているが、酸化膜 (C) は異なった現象を示している。この現象は酸化膜 (C) の結晶子が微細化して分布しているためと判断出来る。一方冷却過程における残留正方晶については W. L. Baun<sup>(20)</sup> の報告では純粋な  $ZrO_2$  の相変換において不純物効果として、冷却過程で  $450^\circ C$  付近でも正方晶  $ZrO_2$  が残留することを指摘している。今回使用した酸化膜がジルカロイ-4上に生成したことを考慮すれば、純粋なジルコニウム上に生成した時よりも不純物の混入の可能性は十分考えられ、R. E. Pawel<sup>(12)</sup> らはジルカロイ-4上の酸化膜中に Sn を見出ししている。これらの事実からも残留正方晶は酸化膜中の不純物効果であろうと判断した。

#### 4. 討 論

ジルコニウム及びジルカロイ-4上に生成した酸化膜の特性については幾つかの報告がなされているがX線回折図形をもとに特性を評価した事例はない、またジルカロイ-4上に生成した層状酸化膜の生成機構や高温における変化の様子も知られていない。しかし酸化膜の構成要素である  $ZrO_2$  については多方面の分野で研究が行われて来た、その中でジルコニウム-酸素系の相図については R. F. Domagala and D. J. McPherson<sup>(21)</sup> の報告があり、単斜晶  $ZrO_2$  の結晶構造解析では D. K. Smith and H. W. Newkirk<sup>(22)</sup> の報告がある。また  $ZrO_2$  の性質についての研究は、先に述

走査する方法で行った。この結果各温度での保持時間は1時間である。各温度で得られた回折図形をもとに酸化膜中の正方晶  $ZrO_2$  の割合を(1)式に従って計算した結果を Fig. 6 に示す。この図から酸化膜 (A) は加熱過程において、室温から  $1100^\circ C$  まで正方晶  $ZrO_2$  の回折線は存在しなかった。そして  $1200^\circ C$  では  $100\%$  正方晶  $ZrO_2$  に相変化した。一方冷却過程では  $1000^\circ C$  まで正方晶  $ZrO_2$  が存在し、 $800^\circ C$  で全体の  $80\%$  が、そして  $500^\circ C$  で約  $90\%$  が単斜晶となり、わずかの正方晶の残留が認められた。また  $500^\circ C$  では、単斜晶及び正方晶の回折図形の半価巾は小さくなり回折線は鋭くなった。これらの現象に対して酸化膜 (B), (C) は  $1000^\circ C$  で正方晶  $ZrO_2$  の割合は初期と比べて増加し、 $1100^\circ C$  では  $10\%$  程度増加している、 $1200^\circ C$  で  $100\%$  の正方晶  $ZrO_2$  となった。一方冷却過程では酸化膜 (A) と同様に  $1000^\circ C$  付近から相変換が開始したが  $800^\circ C$  付近では酸化膜 (A) に比べ正方晶  $ZrO_2$  の存在割合は多くなっており、この傾向は  $500^\circ C$  と室温でも同じであった。しかし、相変換前の室温の割合より小さくなった。一方、加熱過程における酸化膜 (A), (C) の詳細な変化の様子を知る目的から  $1000^\circ C$  から毎分  $8.2^\circ C$  の速度で試料を加熱し、単斜晶  $11\bar{1}$  面による回折線の積分強度の変化を測定した。積分強度は検出器を前面のスリットを開放し、回折線のピークの回折角の位置に固定することにより測定した。この時の検出器の開放角は約  $3^\circ$  であり、この値は試料の熱履歴時に起こる回折線のシフトに対して回折線を十分とり込めるものである。測定は1点の計測時間を30秒とした。これによって得られた温度に対する積分強度の変化の様子を Fig. 7 に示す。この図において酸化膜 (A) の変化を△印、酸化膜 (C) を○印で示した。酸化膜 (A) は  $1150^\circ C$  から  $1160^\circ C$  の間で単斜晶の  $90\%$  が変化したのに対して、酸化膜 (C) は  $1000^\circ C$  付近から変化が起り、 $1160^\circ C$  付近で変化が終了するまで約  $160^\circ C$  の巾が生じた。

以上の結果を J. P. Pemsler が行った、ジルコニウム上の酸化膜の相変換と比較し相異点を明らかにした。すなわち、加熱過程の変化は酸化膜 (A) が Pemsler の結果と良く一致しているが、酸化膜 (C) は異なった現象を示している。この現象は酸化膜 (C) の結晶子が微細化して分布しているためと判断出来る。一方冷却過程における残留正方晶については W. L. Baun<sup>(20)</sup> の報告では純粋な  $ZrO_2$  の相変換において不純物効果として、冷却過程で  $450^\circ C$  付近でも正方晶  $ZrO_2$  が残留することを指摘している。今回使用した酸化膜がジルカロイ-4上に生成したことを考慮すれば、純粋なジルコニウム上に生成した時よりも不純物の混入の可能性は十分考えられ、R. E. Pawel<sup>(12)</sup> らはジルカロイ-4上の酸化膜中に Sn を見出し出している。これらの事実からも残留正方晶は酸化膜中の不純物効果であろうと判断した。

#### 4. 討 論

ジルコニウム及びジルカロイ-4上に生成した酸化膜の特性については幾つかの報告がなされているがX線回折図形をもとに特性を評価した事例はない、またジルカロイ-4上に生成した層状酸化膜の生成機構や高温における変化の様子も知られていない。しかし酸化膜の構成要素である  $ZrO_2$  については多方面の分野で研究が行われて来た、その中でジルコニウム-酸素系の相図については R. F. Domagala and D. J. McPherson<sup>(21)</sup> の報告があり、単斜晶  $ZrO_2$  の結晶構造解析では D. K. Smith and H. W. Newkirk<sup>(22)</sup> の報告がある。また  $ZrO_2$  の性質についての研究は、先に述

べた多くの研究者によって詳しく調べられているが、特に正方晶  $ZrO_2$  の安定化機構の解明には現在も多く、の努力がはらわれており、その中心的課題は、(イ)不純物の添加効果、(ロ)微粒子化による効果、(ハ)格子欠陥効果（酸素欠損による  $ZrO_{2-x}$  型構造、あるいは結晶格子中の Defect の生成）等である。一方高温耐火物や、イオン伝導体として、正方晶、立方晶  $ZrO_2$  を生産するための最近の技術は母材として単斜晶  $ZrO_2$  を用い、これに他の酸化物を添加する方法である。この技術は(イ)の効果を活用したものである。

本報告で述べている層状酸化膜中の正方晶  $ZrO_2$  の安定性に関する実験結果は前述の  $ZrO_2$  の詳細な研究結果と対比させてみると、結晶子の大きさ、歪そして格子面間隔の変化はいずれも(ロ)、(ハ)の効果として解釈出来る。同様に相変化曲線においても加熱過程の現象は微細粒子の分布や酸素欠損型の酸化膜の効果と考えることも可能である。また冷却過程において  $500^\circ\text{C}$  以下で正方晶  $ZrO_2$  が残留する現象は W. L. Baun<sup>(20)</sup> の指摘による不純物効果とも考えられるが、高温 ( $1000^\circ\text{C}$  以上)における試料の保持時間や、酸化膜中の不純物同定等を行うことにより結論が得られるものと思われる。

以上の事項から正方晶  $ZrO_2$  が安定化している層状酸化膜の生成は結晶子の微細化によってなされたものであり、酸化膜中の歪も正方晶の安定化によって誘発されたものと解釈出来る。一方 X 線回折図形から求められた結晶子の寸法と酸化膜を構成する粒子の寸法が同一であるかどうか判定は出来ない、しかし酸化膜が多孔質でもろいことや相変化の加熱過程の現象は我々の結論を支持するものである。また格子欠陥による現象は結晶子の微細化と密接な関連があり、格子面間隔の増大も同様に考えられる。しかし酸素欠損型すなわち  $ZrO_{2-x}$  との関連については結論が出せなかった。

## 5. 結 論

ジルカロイ-4 管の水素・水蒸气流中における酸化反応で生成した層状酸化膜は単斜晶と正方晶  $ZrO_2$  から構成されている特殊な酸化膜である。X 線回折法により、この酸化膜の室温及び  $1300^\circ\text{C}$  付近の特性を調べた結果、ジルコニウム及びジルカロイ-4 上に水蒸気酸化で生成する単斜晶  $ZrO_2$  単独の酸化膜に比べると、層状酸化膜は(イ)単斜晶の結晶子が微細化し、その平均寸法は単斜晶から正方晶への相変化を誘発する粒子径  $300\text{Å}$  に近い  $340\text{Å}$  付近に分布していること、(ロ)単斜晶中の格子歪は  $0.017\sim 0.03\%$  生じていること、(ハ)単斜晶の結晶格子は  $(11\bar{1})$  の格子面間隔で  $0.6\sim 0.7\%$  大きくなっていること、(ニ)酸化膜中の単斜晶  $ZrO_2$  の相変化は約  $150^\circ\text{C}$  低くなり  $1000^\circ\text{C}$  付近で起こり始め、 $160^\circ\text{C}$  の巾をもって終了している。等の相異点があり、これらが正方晶  $ZrO_2$  の存在と関係することを明らかにした。

以上の結果から層状酸化膜中に生成する正方晶  $ZrO_2$  の存在は酸化膜を構成する  $ZrO_2$  結晶子の微細化が原因で、結晶子が  $300\text{Å}$  以下のものが正方晶となり  $300\text{Å}$  以上のものが単斜晶にとどまっているためと考えられる。

べた多くの研究者によって詳しく調べられているが、特に正方晶  $ZrO_2$  の安定化機構の解明には現在も多く、の努力がはらわれており、その中心的課題は、(イ)不純物の添加効果、(ロ)微粒子化による効果、(ハ)格子欠陥効果（酸素欠損による  $ZrO_{2-x}$  型構造、あるいは結晶格子中の Defect の生成）等である。一方高温耐火物や、イオン伝導体として、正方晶、立方晶  $ZrO_2$  を生産するための最近の技術は母材として単斜晶  $ZrO_2$  を用い、これに他の酸化物を添加する方法である。この技術は(イ)の効果を活用したものである。

本報告で述べている層状酸化膜中の正方晶  $ZrO_2$  の安定性に関する実験結果は前述の  $ZrO_2$  の詳細な研究結果と対比させてみると、結晶子の大きさ、歪そして格子面間隔の変化はいずれも(ロ)、(ハ)の効果として解釈出来る。同様に相変化曲線においても加熱過程の現象は微細粒子の分布や酸素欠損型の酸化膜の効果と考えることも可能である。また冷却過程において  $500^\circ\text{C}$  以下で正方晶  $ZrO_2$  が残留する現象は W. L. Baun<sup>(20)</sup> の指摘による不純物効果とも考えられるが、高温 ( $1000^\circ\text{C}$  以上)における試料の保持時間や、酸化膜中の不純物同定等を行うことにより結論が得られるものと思われる。

以上の事項から正方晶  $ZrO_2$  が安定化している層状酸化膜の生成は結晶子の微細化によってなされたものであり、酸化膜中の歪も正方晶の安定化によって誘発されたものと解釈出来る。一方 X 線回折図形から求められた結晶子の寸法と酸化膜を構成する粒子の寸法が同一であるかどうか判定は出来ない、しかし酸化膜が多孔質でもろいことや相変化の加熱過程の現象は我々の結論を支持するものである。また格子欠陥による現象は結晶子の微細化と密接な関連があり、格子面間隔の増大も同様に考えられる。しかし酸素欠損型すなわち  $ZrO_{2-x}$  との関連については結論が出せなかった。

## 5. 結 論

ジルカロイ-4 管の水素・水蒸气流中における酸化反応で生成した層状酸化膜は単斜晶と正方晶  $ZrO_2$  から構成されている特殊な酸化膜である。X 線回折法により、この酸化膜の室温及び  $1300^\circ\text{C}$  付近の特性を調べた結果、ジルコニウム及びジルカロイ-4 上に水蒸気酸化で生成する単斜晶  $ZrO_2$  単独の酸化膜に比べると、層状酸化膜は(イ)単斜晶の結晶子が微細化し、その平均寸法は単斜晶から正方晶への相変化を誘発する粒子径  $300\text{\AA}$  に近い  $340\text{\AA}$  付近に分布していること、(ロ)単斜晶中の格子歪は  $0.017\sim 0.03\%$  生じていること、(ハ)単斜晶の結晶格子は  $(11\bar{1})$  の格子面間隔で  $0.6\sim 0.7\%$  大きくなっていること、(ニ)酸化膜中の単斜晶  $ZrO_2$  の相変化は約  $150^\circ\text{C}$  低くなり  $1000^\circ\text{C}$  付近で起こり始め、 $160^\circ\text{C}$  の巾をもって終了している。等の相異点があり、これらが正方晶  $ZrO_2$  の存在と関係することを明らかにした。

以上の結果から層状酸化膜中に生成する正方晶  $ZrO_2$  の存在は酸化膜を構成する  $ZrO_2$  結晶子の微細化が原因で、結晶子が  $300\text{\AA}$  以下のものが正方晶となり  $300\text{\AA}$  以上のものが単斜晶にとどまっているためと考えられる。

## 謝 辞

本研究のまとめに際してX線結晶学の知見をもとに多くの助言を下された主任研究員 土井健治氏、副主任研究員 正木典夫氏、またデータの計算機処理に際して助言下さった主任研究員 別役 広氏の各氏に心から感謝致します。

## REFERENCES

- 1) Motohashi H. and Furuta T.: JAERI-M 8649 (1979), Reaction of zircaloy-4 tubes with system as studied by x-ray diffraction.
- 2) Motohashi H. and Furuta T.: JAERI-M 82-055 (1982), Layer structure of oxide scales on zircaloy-4 tubes exposed to steam-hydrogen mixture at high temperature.
- 3) Furuta T., Uetsuka H. and Kawasaki S.: J. Nucl. Sci. Technol., 18, 802 (1981)
- 4) Garvie R.C.: J. Phys. Chem., 69, 1238 (1965)
- 5) Mitsuhashi T., Ichihara M. and Tastuke U.: J. Am. Ceram., 59, 97 (1974)
- 6) Bailey J.F., Lewis D., Liblant Z.M. and Porter L.T., Trans. J. Br. Ceram. soc., 71, 25 (1972)
- 7) Gupta T.K., Lange F.F. and Bechtold J.H.: J. Mater. Sci., 13, 1464 (1978)
- 8) Scott H.G.: J. Mater. Sci., 10, 1527 (1975)
- 9) Duwez P. and Odell F.: J. Am. Ceram. Soc., 33, 274 (1950)
- 10) Lange F.F.; J. Mater. Sci., 17, 225 (1982)
- 11) Adam. J. and Cox B.: J. Nucl Energy Part A, 11, 31 (1959)
- 12) Pawel R.E.: Oxidation of Metals, 10, 255 (1976)
- 13) Pemsler J.P.: Electro. Chem. Technol., 4, 128 (1966)
- 14) Hall W.H.: Proc. Phys. Soc., A62, 741 (1949)
- 15) Williamson G.K. and Hall W.H.: Acta Metall., 1, 22 (1953)
- 16) Warren B.E. and Averbach B.L.: J. Appl. Phys., 21, 595 (1950)
- 17) Garrod R.I. and Auld J.H.: Acta Metall., 3, 190 (1950)
- 18) Stoks A.R.: Proc. Phys. Soc., 61, 382 (1948)
- 19) Teufer G.: Acta. Crystallogr., 15, 1187 (1962)
- 20) Baum W.L.: Science, 140, 1330 (1960)
- 21) Domagala R.F. and Mcpherson D.J.: Trans. AIME 200, 2, 238 (1954)
- 22) Smith D.K. and Newkirk H.W.: Acta Crystallogr., 18, 983 (1963)



## 謝 辞

本研究のまとめに際してX線結晶学の知見をもとに多くの助言を下された主任研究員 土井健治氏、副主任研究員 正木典夫氏、またデータの計算機処理に際して助言下さった主任研究員 別役 広氏の各氏に心から感謝致します。

## REFERENCES

- 1) Motohashi H. and Furuta T.: JAERI-M 8649 (1979), Reaction of zircaloy-4 tubes with system as studied by x-ray diffraction.
- 2) Motohashi H. and Furuta T.: JAERI-M 82-055 (1982), Layer structure of oxide scales on zircaloy-4 tubes exposed to steam-hydrogen mixture at high temperature.
- 3) Furuta T., Uetsuka H. and Kawasaki S.: J. Nucl. Sci. Technol., 18, 802 (1981)
- 4) Garvie R.C.: J. Phys. Chem., 69, 1238 (1965)
- 5) Mitsuhashi T., Ichihara M. and Tastuke U.: J. Am. Ceram., 59, 97 (1974)
- 6) Bailey J.F., Lewis D., Liblant Z.M. and Porter L.T., Trans. J. Br. Ceram. soc., 71, 25 (1972)
- 7) Gupta T.K., Lange F.F. and Bechtold J.H.: J. Mater. Sci., 13, 1464 (1978)
- 8) Scott H.G.: J. Mater. Sci., 10, 1527 (1975)
- 9) Duwez P. and Odell F.: J. Am. Ceram. Soc., 33, 274 (1950)
- 10) Lange F.F.; J. Mater. Sci., 17, 225 (1982)
- 11) Adam. J. and Cox B.: J. Nucl Energy Part A, 11, 31 (1959)
- 12) Pawel R.E.: Oxidation of Metals, 10, 255 (1976)
- 13) Pemsler J.P.: Electro. Chem. Technol., 4, 128 (1966)
- 14) Hall W.H.: Proc. Phys. Soc., A62, 741 (1949)
- 15) Williamson G.K. and Hall W.H.: Acta Metall., 1, 22 (1953)
- 16) Warren B.E. and Averbach B.L.: J. Appl. Phys., 21, 595 (1950)
- 17) Garrod R.I. and Auld J.H.: Acta Metall., 3, 190 (1950)
- 18) Stoks A.R.: Proc. Phys. Soc., 61, 382 (1948)
- 19) Teufer G.: Acta. Crystallogr., 15, 1187 (1962)
- 20) Baun W.L.: Science, 140, 1330 (1960)
- 21) Domagala R.F. and Mcpherson D.J.: Trans. AIME 200, 2, 238 (1954)
- 22) Smith D.K. and Newkirk H.W.: Acta Crystallogr., 18, 983 (1963)

Table 1 Chemical composition of Zircaloy - 4

Element	Sn	Fe	Cr	Fe+Cr+Ni	Al	B	Cd	Co	Cu	Hf	Mn	Si
Content(%)	1.46	0.22	0.10	0.32	0.0063	<0.000005	<0.000005	<0.0005	0.0010	0.0083	<0.0010	0.0030
Element	Ti	W	U	Pb	Cl	Mg	Ca	C	O	H	N	Zr
Content(%)	0.0010	<0.0010	<0.00035	<0.0010	<0.0020	<0.0005	<0.0005	0.0080	0.1280	0.0020	0.0018	Bal.

No.	NAME
1	X-ray tube
2	Bend monochro.
3	Div. slit
4	Scan. circle
5	Sample.
6	Receiving slit
7	Monochro.
8	Detector(NaI)

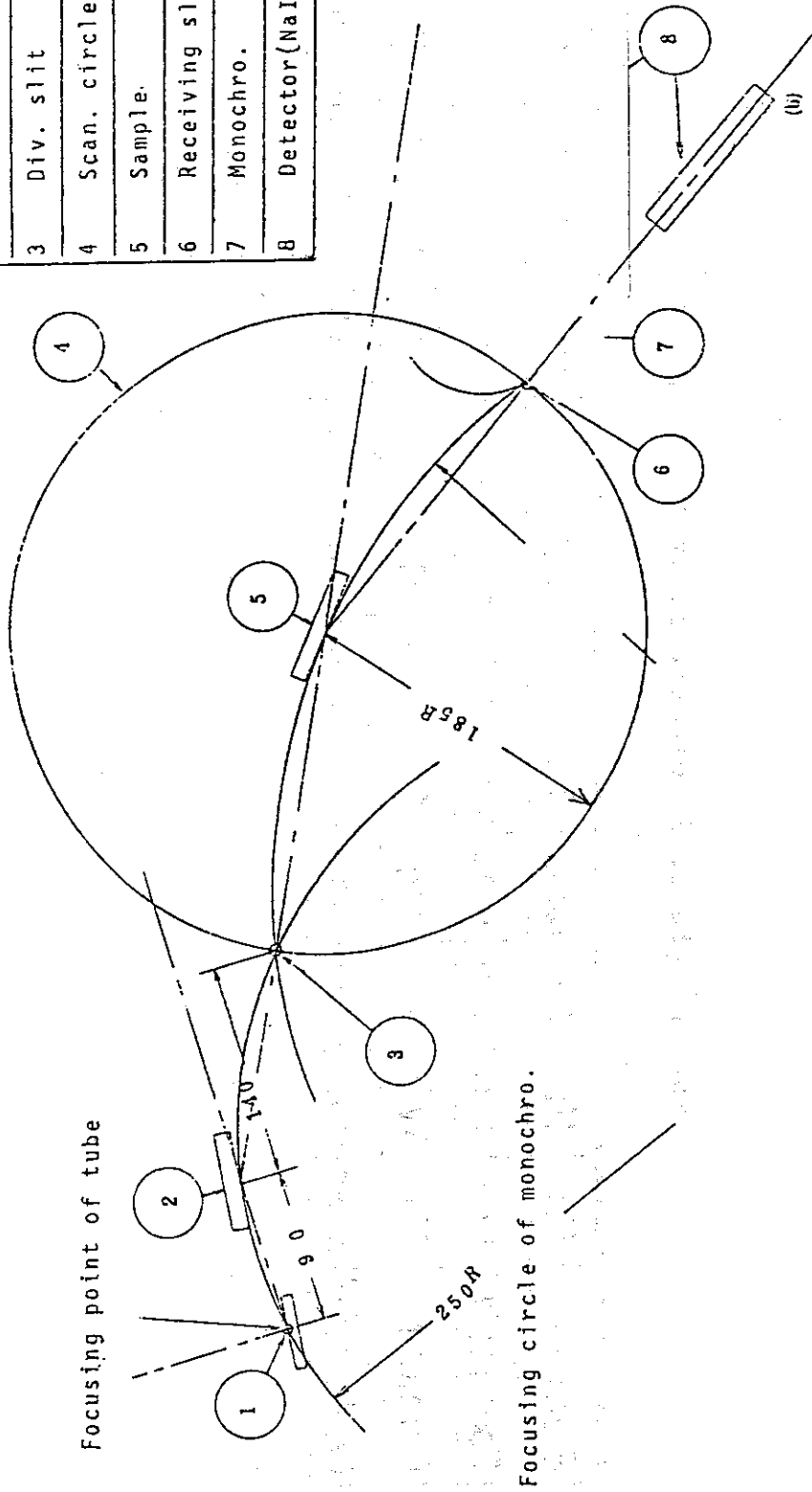


Fig. 1 THE SCHEME OF X-RAY DIFFRACTOMETER

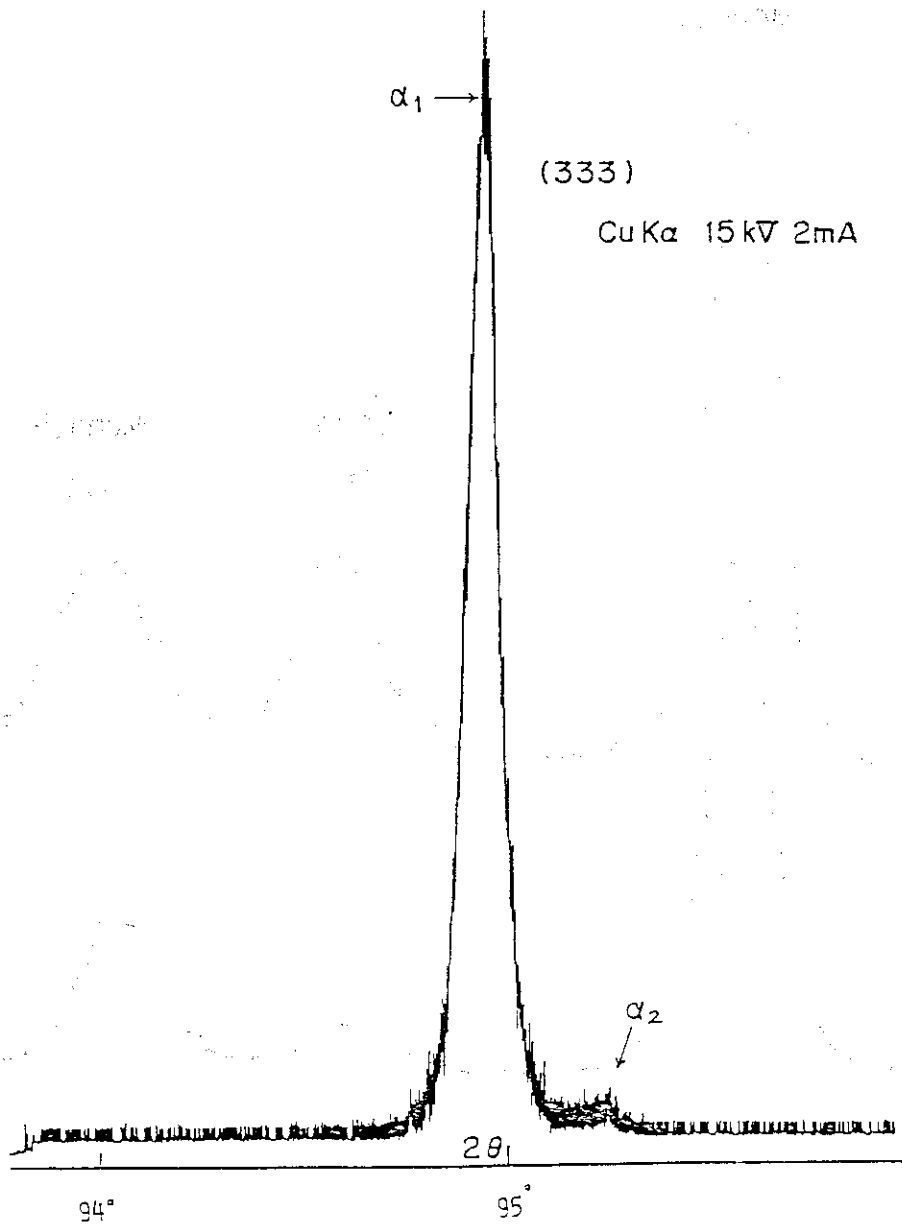


Fig.2 X-ray diffraction pattern of Si - Single crystal

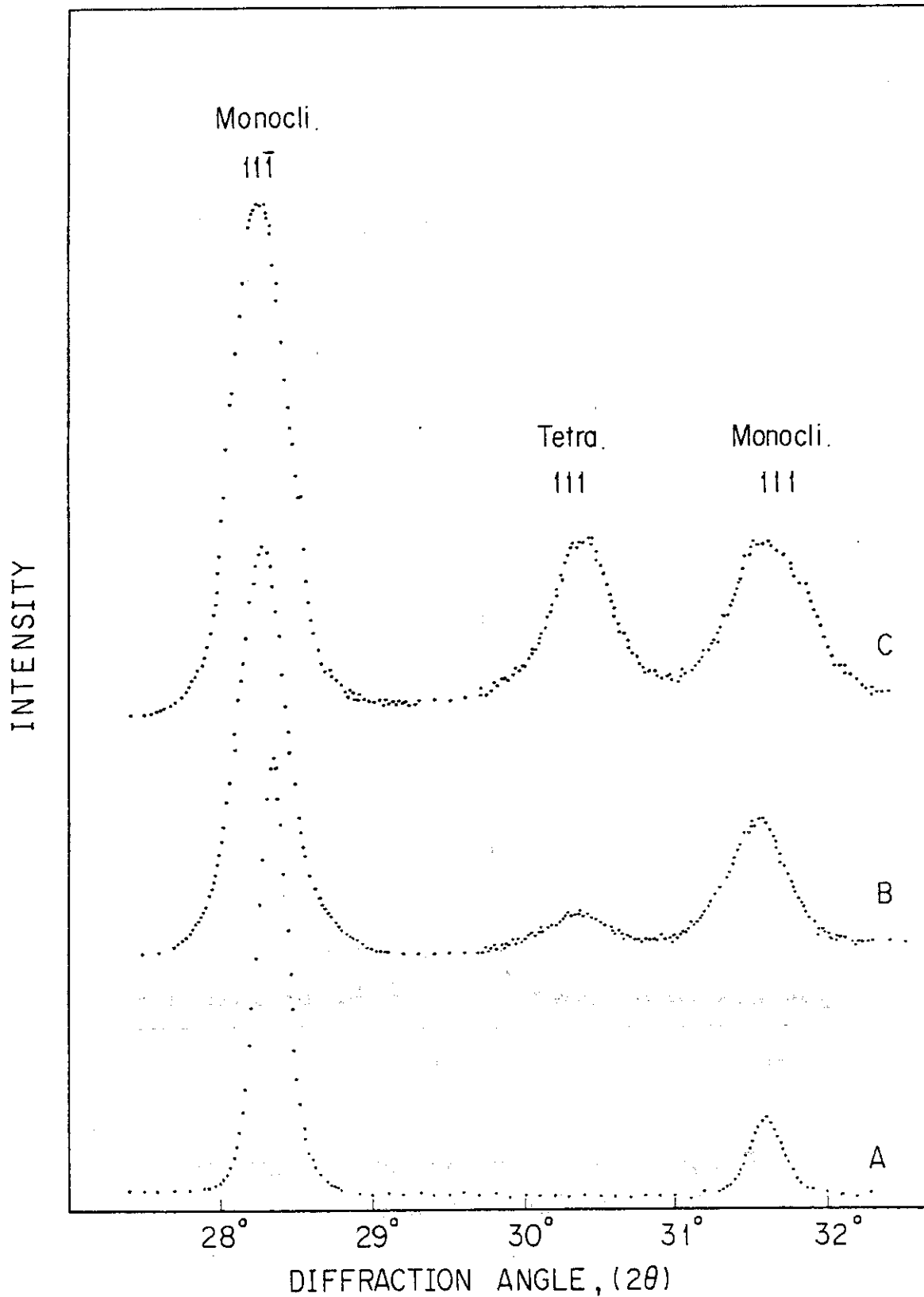


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of oxide scales on zircaloy-4 oxidized in a steam-hydrogen mixture  
 A: Single-layer structure composed of monoclinic  $ZrO_2$ .  
 B: Multi-layer structure composed of monoclinic and tetragonal (10%)  $ZrO_2$ .  
 C: Multi-layer structure composed of monoclinic and tetragonal (31%)  $ZrO_2$ .

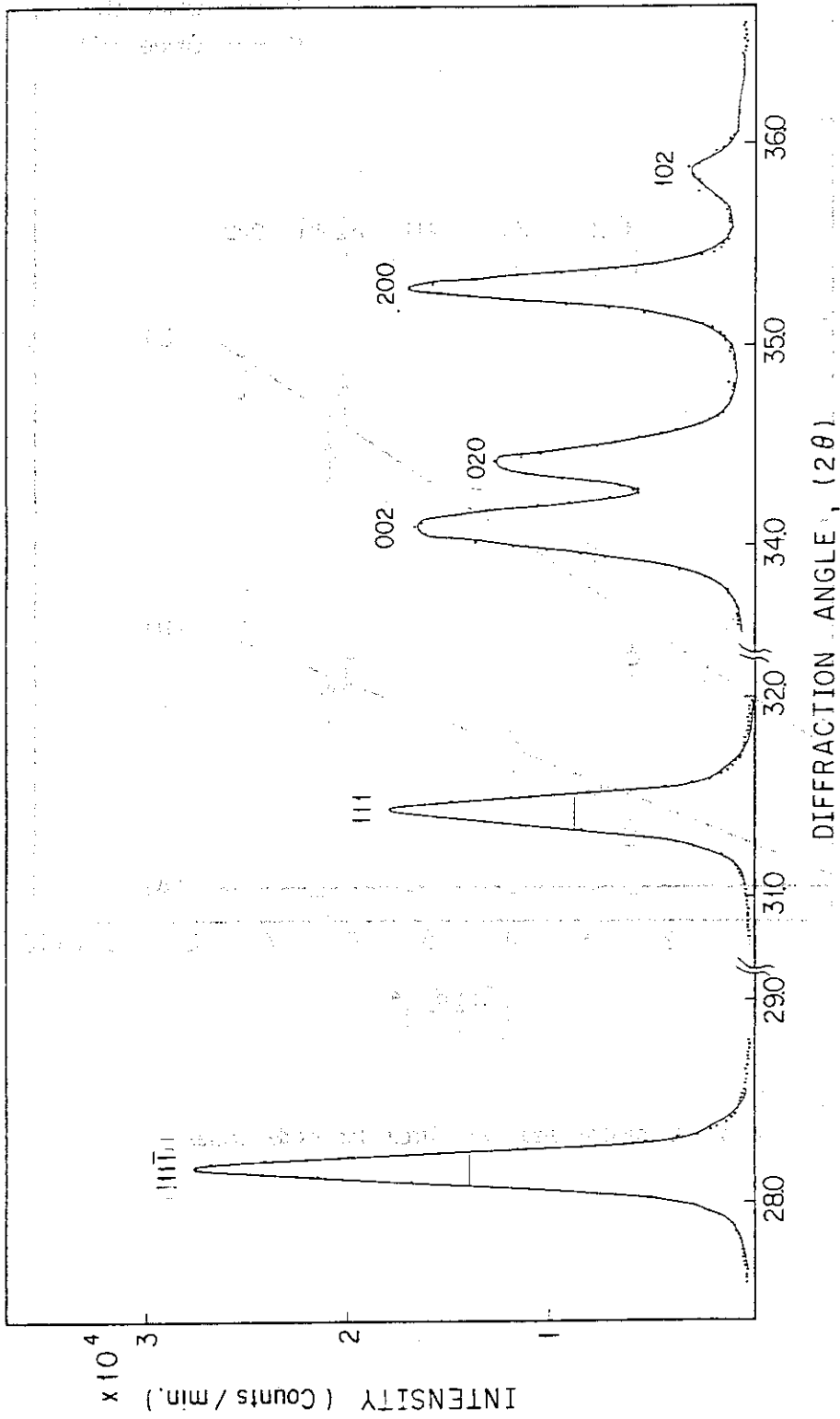


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of annealed ZrO<sub>2</sub> powder

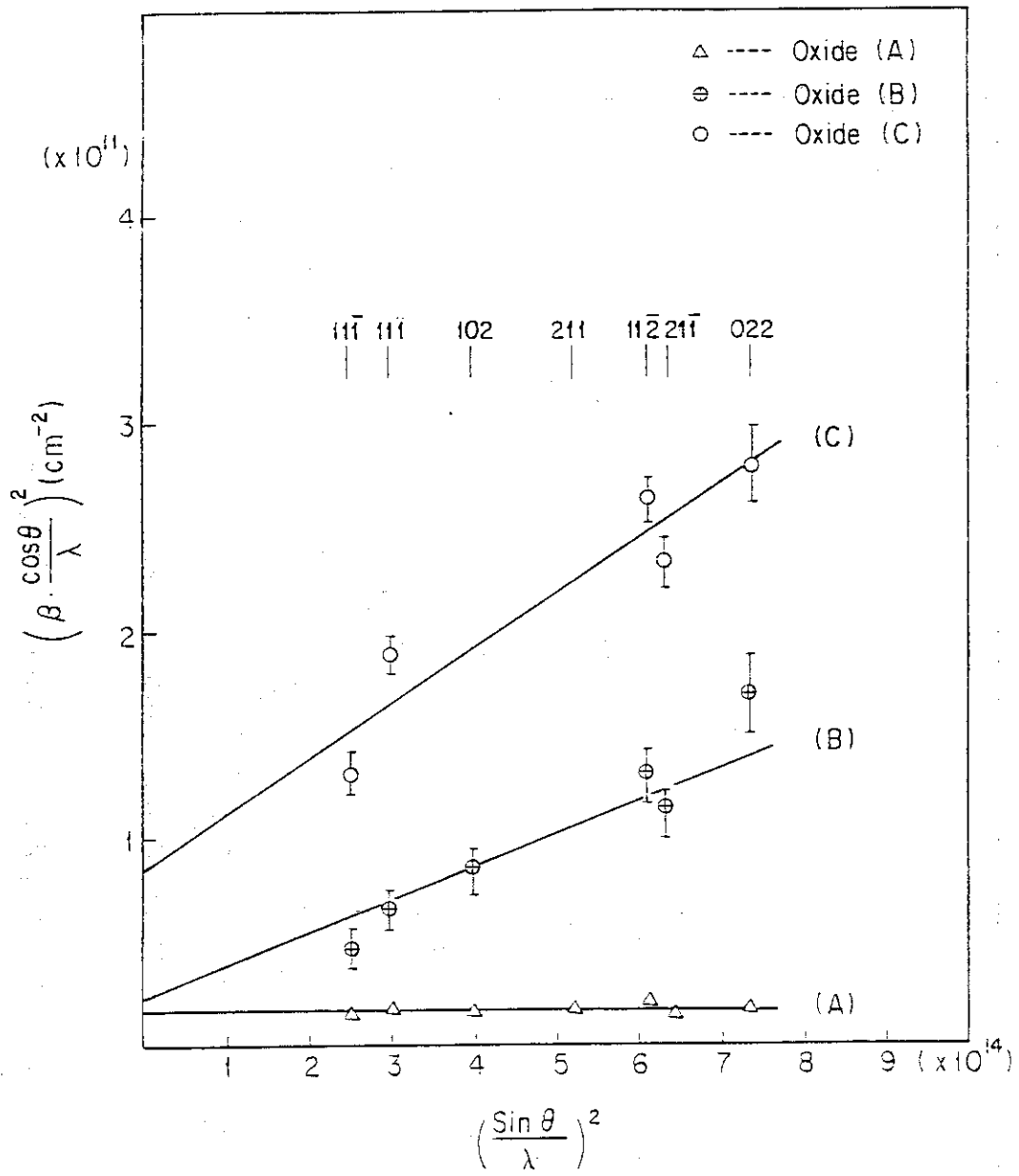


Fig. 5 Crystallite size VS Strain for oxide scales

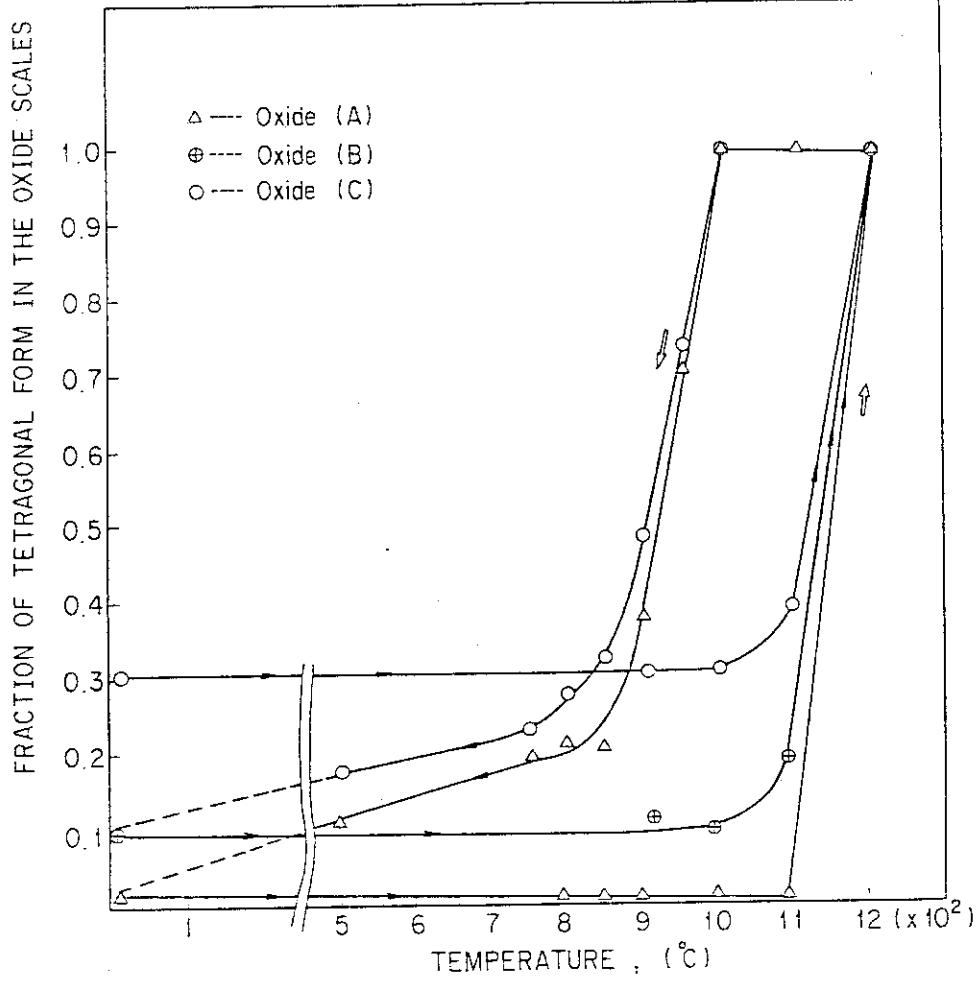


Fig. 6 Temperature dependence of fraction of tetragonal form in the oxide scales on zircaloy - 4

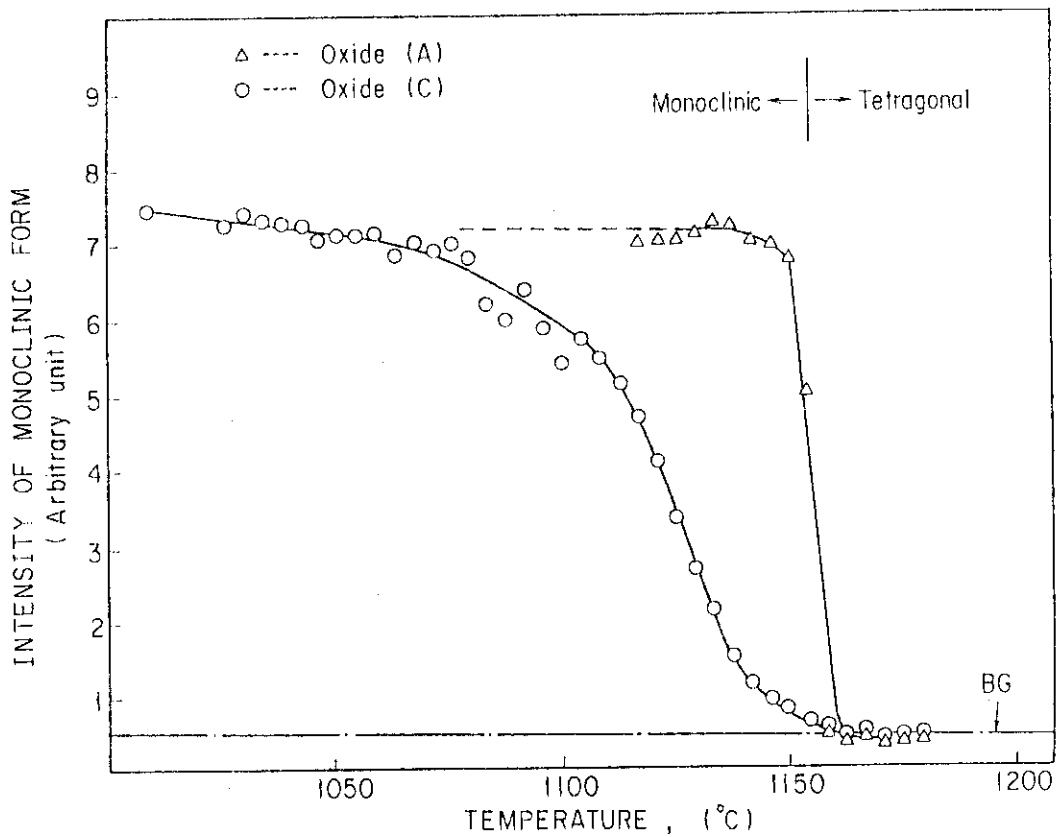


Fig. 7 Effect of temperature on intensity of monoclinic form in oxide scales