九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

オージェ電子分光および接触電位差法によるジルコニウムの酸化機構の研究

篠原, 靖周
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

秀島, 直樹
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

Sudarminto, H. S.
Department of Advanced Energy Engineering Science, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

坂本, 寛
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

他

https://doi.org/10.15017/16631

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 23 (2), pp.187-192, 2001-09. 九州大学大学院総合理工学府
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

九州大学大学院総合理工学報告
第23巻 第2号 187－192 頁 平成13年9月

Engineering Sciences Reports, Kyushu University
(KYUSHU DAIGAKU SOGORIKOGAKU HOKOKU)
Vol. 23, No. 2 pp. 187－192 SEPT. 2001

オージェ電子分光および接触電位差法による ジルコニウムの酸化機構の研究

篠原靖周・秀島直樹・H. S. SUDARMINTO
坂本　寛・杉崎昌和

(平成13年5月31日　受理)

Study on Oxidation Mechanism of Zirconium with Auger Electron Spectroscopy and Contact Potential Difference Method

Yasunari SHINOHARA, Naoki HIDESHIMA, Harini Sosiati SUDARMINTO, Kan SAKAMOTO and Masayasu SUGISAKI

Initial oxidation process of zirconium was examined under an oxygen pressure of 1×10^{-7}torr and in a temperature region from 400 to 500℃ by measuring the contact potential difference of zirconium with respect to gold, in which surface oxygen concentration was monitored with Auger electron spectroscopy. The contact potential difference of zirconium with respect to gold was negative : Its absolute value initially increased on oxidation and then decreased through the minimum value after the surface oxygen concentration exceeded the solubility limit in zirconium. When the oxygen supply was stopped, the contact potential difference changed with time due to the inward diffusion of oxygen. The diffusion coefficient of oxygen was evaluated from the change of surface oxygen concentration with time at 400℃ and 500℃. The obtained diffusion coefficients were in agreement with the values reported by previous investigators.

1. 緒　　言

軽水炉の燃料被覆管に用いられるジルカロイはジルコニウムにSn, Fe, Cr, Niを添加することにより機械的特性および高温高圧水に対する耐食性を向上させた合金である．ジルカロイは使用環境下で高温高圧の冷却水によって腐食されジルカロイ表面には酸化膜が形成される．ジルカロイの酸化に対する耐食性は熱処理条件や添加元素量により大きく変化することが知られており，熱処理条件および添加元素量の最適化が種々行われている[1]．ジルコニウムおよびジルカロイ表面に形成される酸化膜は酸素不足型酸化物で，n型半導体であることが報告されており[2]，酸素は酸素イオンとして酸素空孔を介して酸化膜/下地金属界面まで移動し，次の化学反応により電子を放出しジルコニウムと反応することで酸化膜は成長する．

$$Zr+2O^{2-}\rightarrow ZrO_2+4e^-$$

そのため，酸化に対する耐食性は酸化膜中における酸素の輸送ならびに酸化膜の電子的性質および酸化膜／下地金属ジルカロイ界面の状態により決定される．

ジルコニウムおよびジルカロイの酸化の初期段階における酸化膜の生成および成長については，これまでにXPS（X線光電子分光法），UPS（紫外光電子分光法）AES（オージェ電子分光法）および接触電位差測定装置などを用いて調べられている[3)~11)]．その結果，酸化膜の生成および成長におけるジルコニウムの酸化状態やフェルミエネルギー付近の電子的特性の変化などについて分かってきている．ジルカロイにおける添加元素の影響についてはKumarら[6)]によりXPSにより室温で調べられているが，酸化のごく初期段階における酸化膜の生成および成長過程では添加元素の影響は認められないことが報告されている．このように，ジルコニウムおよびジルカロイの酸化機構は種々の方法で調べられているが，報告されているデータは断片的であり，これら金属における耐食性の機構を解明するには不十分な状態にある．

本研究はこれらの状況を踏まえてジルカロイの母材金属であるジルコニウムの酸化初期における表面の電子的性質と酸素の輸送現象との関係を調べることにより，ジルカロイの耐食性を支配する因子を明らかにしようとするものである．電子的性質としては表面の電子状態を敏感に反映すると考えられている接触電位差

先端エネルギー理工学専攻

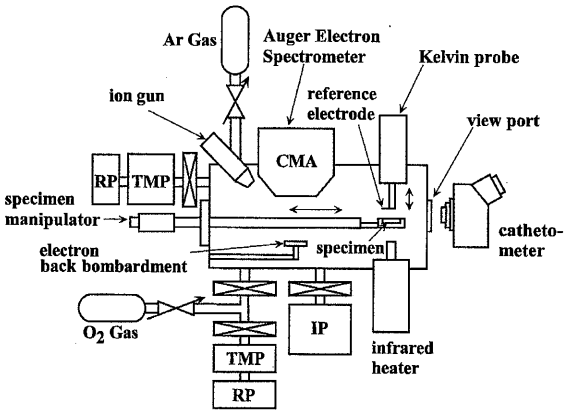

Fig. 1　Schematic description of experimental apparatus

（Contact Potential Difference, CPD）を取り上げ，表面の酸素濃度および不純物濃度の測定はオージェ電子分光分析装置（AES）を使用する．本論文では，我々が最近試作したオージェ電子分光分析により試料表面の酸素濃度および不純物原子をモニタリングしながら接触電位差が測定できる装置の概略を説明した後，本装置により得られたジルコニウムの実験結果を報告する．

2. 実　　験

2.1 装置の概略

実験装置の模式図を **Fig. 1** に示す．この装置は，ターボ分子ポンプ（TMP）およびイオンポンプ（IP）によって 2×10^{-9}torr まで排気可能な真空容器にオージェ電子分光分析装置および接触電位差を測定するためのケルビンプローブを組み込んだものである．試料マニピュレータにより試料を移動させることにより，同一真空容器内で試料表面のオージェ電子分光分析および接触電位差を測定することが出来る．両測定は約1－2分間隔で行うことが出来る．接触電位差の測定は Kelvin-Zisman 法に基づく市販の測定装置（Kelvin Probe）を用いて行った．なお，参照電極は金とした．接触電位差の測定精度に大きな影響を与えると言われている試料と真空容器間あるいは参照電極と真空容器間に形成される浮遊性容量の影響を小さくするためには，①チャンバーの内壁を導体遮板で覆う，②参照電極をチャンバーの内壁から遠ざける，③試料と参照電極間の距離を小さくする等の措置が効果的であるとの報告[12),13)]があるが，本研究では，装置的な制約から，試料と参照電極間の距離をできるだけ小さくすることにより，浮遊性容量の影響を低減させた．試料と参照電極間の距離をカセトメーターにより，0.1㎜の精度で測定できるようにし，接触電位差の電極間距離に対する依存性を考慮に入れ，試料と参照電極間の距離は0.5㎜とした．

また，試料表面の清浄化は，電子衝撃加熱装置による加熱とアルゴンイオンスパッタリングを用いて行った．また，接触電位差測定中の試料の加熱は電気的な影響を与えないように赤外線加熱装置によって行った．試料温度の測定は試料側面に点溶接したクロメル－アルメル熱電対を用いて行った．

Table 1　Impurities included in zirconium specimen

Hf	Si	Mg	Fe	Al	Ag	Zr
10000	1000	1000	600	200	100	bal.

2.2 実験操作

2.2.1 試料の調製

試料の純度は約98%で，形状は直径8.5㎜，厚さ3㎜のディスク状のものを使用した．試料中の不純物の組成を **Table 1** にまとめてある．試料の表面を＃1000～＃2000の SiC 研磨紙により湿式研磨した後，0.3 μmのアルミナ粉末を用いたバフ研磨により鏡面に仕上げた．その後，アセトンを用いた超音波洗浄を施すことにより脱脂処理を行った．この試料を真空容器中にセットした後，まず電子衝撃加熱装置により，850℃で20分間加熱した後，アルゴンイオンスパッタリングを700℃で30分間行った．この処理により，表面に存在する水や炭化系不純物を除去し，かつ，高温加熱により表面に析出してくる硫黄の量をできるだけ抑えた．試料表面上の不純物はAESにより確認した．

2.2.2 接触電位差の測定

表面の清浄化を確認した後，試料をケルビンプローブの参照電極（金メッシュ）の真下に移動させ，試料表面と参照電極の間の距離を0.5㎜に調節した．次に，試料を下面より赤外線加熱装置により所定の温度まで加熱し，可変リークバルブを介して，真空容器中に酸素ガスを導入しながら接触電位差の時間変化を測定した．測定は試料温度400℃，導入酸素圧 1×10^{-7}torr で行った．さらに，ある程度酸化が進行した後，酸素ガスの導入を停止して，真空容器内の酸素ガスを排気しながら接触電位差の時間変化を測定した．この時，試料温度は400℃および500℃とした．500℃の測定のときは酸素ガスの導入を停止した直後，試料を1分以内で500℃まで加熱した．なお，AES により試料表面の酸素濃度を測定する際，酸素ガスにより酸化中の試料の場合は酸素ガス導入を一旦中断して，酸素ガスを排気しながら真空度が 10^{-9}torr のオーダーになってから AES 測定を行った．接触電位差の測定を終了した後，試料を移動し，AES 測定を開始するまでに要する時間はおよそ1～2分であった．

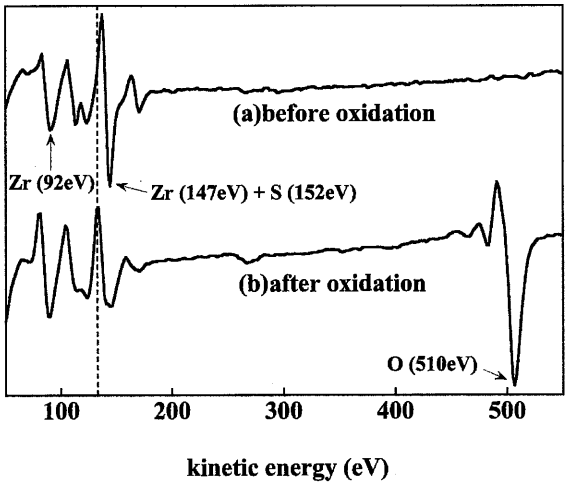

Fig. 2　Auger electron spectra for zirconium (a) before and (b) after oxidation

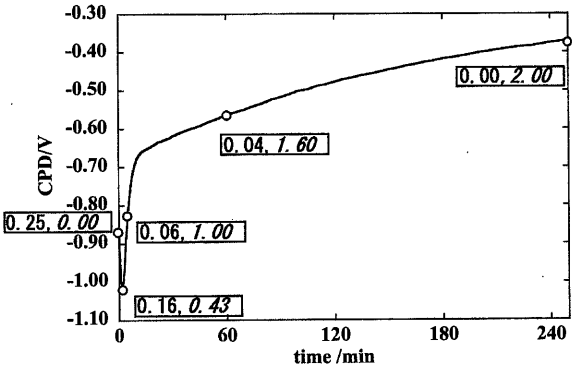

Fig. 3　The contact potential difference of zirconium with respect to gold. The first figure in a box stands for the coverage of sulfur in the unit of ML and the second one represents the surface oxygen concentration.

3.　結果および考察

3.1　AES による表面分析

オージェスペクトルの代表的な例を **Fig.2** に示してある．スペクトル(a)は表面処理直後のものであり，スペクトル(b)は試料温度400℃，導入酸素圧 1×10^{-7} torr の条件で約4時間酸化した後に測定した結果を示している．前者のスペクトルでは，炭素（272eV）や酸素（510eV）のピークは見られないが，エネルギーが150eV付近にやや大きなピークが見られ，ジルコニウムの92eVのピークとこの150eVのピークの強度比は約2.3である．後者のピークは次の理由によりジルコニウム（147eV）のピークと硫黄（152eV）のピークが重なっているものと考えられる．すなわち，800℃で長時間真空焼鈍した試料ではこの強度比は5.8であったが，この試料を室温で長時間アルゴンイオンスパッタリングすると強度比は約1に減少した．このことより，エネルギーが150eV付近にあるピークにはジルコニウム表面に吸着している不純物の寄与が含まれていると考えられる．この付近のエネルギー領域にピークを有する不純物としては硫黄以外考えられないので，高温での真空焼鈍により表面に析出していた硫黄がスパッタリングによって取り除かれたため，150eV付近のピークが減少したものと考えられる．従って，本実験ではジルコニウムの92eVのピークとこのピークの強度比より硫黄の存在量を評価した．定量的評価は次の二つの仮定に基づいて行った．すなわち①真空焼鈍した状態では表面に硫黄が単原子層で飽和吸着しており，飽和吸着の状態は1ML であるとした．②強度比と硫黄濃度との間に直線関係がある．なお，1 ML は下地ジルコニウム1原子に対して硫黄が1原子存在する時の値として定義した．これらのことより，上述の強度比2.3は硫黄濃度にすると約0.25ML に対応する．(b)のスペクトルでは，酸素（510eV）のピークが現れ，ジルコニウムの147eV のピークが141eV へケミカルシフトしており，試料表面にジルコニウム酸化物が形成されていることが分かる．また，92eV のピークと141eV のピークの強度比は約1となり，硫黄が酸化後には消失していることを示している．すなわち，表面に析出していた硫黄は酸化により試料表面から除去されたことが分かる．表面における酸素の濃度は，ジルコニウム（92eV）と酸素（510eV）のピーク比（O/Zr)により算出した．(b)のスペクトルから O/Zr を計算すると約2であり，試料表面はほぼ酸化物で覆われていることが分かった．なお，この計算の際，ジルコニウムと酸素の相対感度係数は等しいと仮定した．これらの元素の相対感度係数は文献によりまちまちであり[14]，場合によっては逆転しているので，この仮定は妥当なものと考えられる．

3.2　酸素ガス導入中の接触電位差の時間変化および表面状態の変化

400℃，酸素圧 1×10^{-7}torr の条件下における酸化にともなう接触電位差の時間変化を **Fig. 3** に示す．なお，図中には AES 測定による試料表面の酸素濃度と硫黄濃度も示してある．接触電位差は酸素ガスを導入した直後から数分間で約0.15V 減少した後増加に転じ，急激に上昇した後，緩やかに増加する時間変化を示している．接触電位差の時間変化の極小点近傍において酸素濃度（O/Zr）は約0.4であるが，この極小点はジルコニウム中に溶解した酸素の表面濃度が固溶限に到達した時点に相当することが **Fig. 4** のZr—O系の相図より分かる．

極小点を通過した後，接触電位差が急激に増加している領域では試料表面に酸化物（ZrO_{2-x}）の核が生成

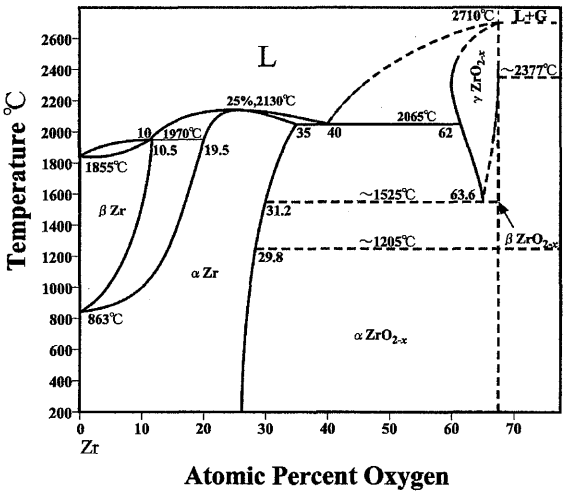

Fig. 4　Phase diagram of zirconium-oxygen system[15)]

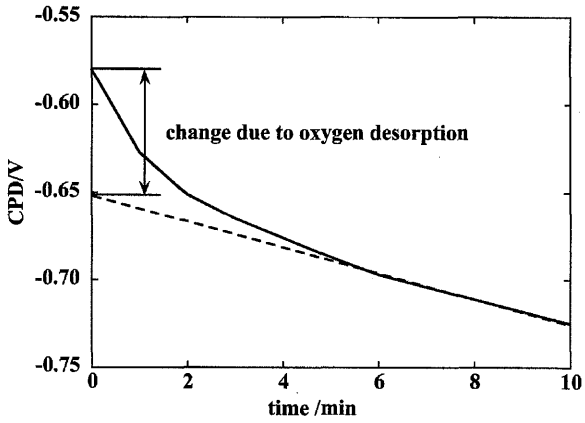

Fig. 5　Change of contact potential difference with time after stop of oxygen supply at 400℃

されたものと考えることが出来る．さらに，時間が経過して接触電位差が徐々に増加している領域では，酸化物が徐々に成長しているものと考えられる．また，表面上の硫黄濃度は，酸素ガスの導入直後から減少し，接触電位差測定終了後にはほぼ零になっている．

それでは，どのような機構で接触電位差は酸化にともなってこのような増減を示すのであろうか．酸素ガスを導入した直後に接触電位差が減少する原因としては次の二つのことが考えられる．すなわち，Maeno ら[5)]の報告によれば，金属状態のジルコニウム表面に解離吸着した酸素は直ぐに最表面原子層の下に入る．酸素は電気陰性度が比較的大きいので表面の電気二重層に影響を与え，結果として接触電位差を減少させるものと解釈することが出来る．また，他の解釈としては酸素がジルコニウムのバルク中に固溶するためバルクの電子構造が変化し，その結果としてフェルミ準位が上がるため接触電位差が減少することも考えられる．

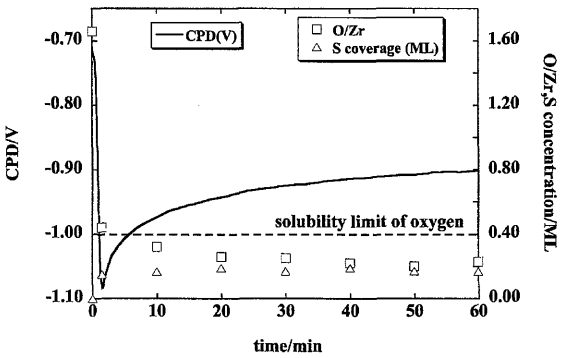

Fig. 6　Change of contact potential difference with time after stop of oxygen supply at 500℃

現在のところ後者の解釈に関しては実験データの報告がなく，断定はできない．今後，酸素固溶体中の電子構造の変化についての研究が要望される．

接触電位差が酸化物の生成と共に増加する原因としてはジルコニウム酸化物（ZrO_{2-x}）のフェルミ準位が金属状態よりも低いためと考えられる．酸化の進行とともに，接触電位差が増加して行くのは，表面で酸化物の占める割合が時間とともに徐々に増加して行くためであり，表面全体が酸化膜で覆われると接触電位差は一定値になると考えられる．

3.3　酸素ガス導入停止後の接触電位差の時間変化

400℃，酸素圧 1×10^{-7}torr の条件で1時間酸化させた後，酸素ガスの導入を停止し，酸素ガスを排気しながら試料温度を400℃に保った場合の接触電位差の時間変化を **Fig. 5** に示す．接触電位差は酸素ガスの導入を停止した直後から約2分間の間に急速に減少し，その後はほぼ一定の割合で減少して行くことが分かる．酸素ガスの導入停止後の接触電位差減少の機構としては，表面に吸着していた酸素の気相への脱離およびバルク中への酸素の内方拡散による表面の酸素濃度の減少が考えられる．酸素ガスの停止後約2分以降はほぼ一定の割合で接触電位差は減少しており，この領域は酸素の内方拡散による表面の酸素濃度の減少が反映されていると考えられる．したがって，初期の約2分間の接触電位差減少は，主に試料表面上に吸着していた酸素の気相への脱離過程を反映していると考えられる．従って，この図に示すように，接触電位差が緩やかに減少している領域から外挿することによって，表面上の吸着酸素による接触電位差への影響を見積もることができる．本実験の場合は吸着酸素による影響は0.07 eV 程度であると考えられる．

次に，400℃，酸素圧 1×10^{-7}torr の条件下で1時間酸化させた後，酸素ガスの導入を停止した直後に，試料温度を500℃に上げた時の接触電位差の時間変化を **Fig. 6** に示す．酸素ガスの導入を停止し，試料温

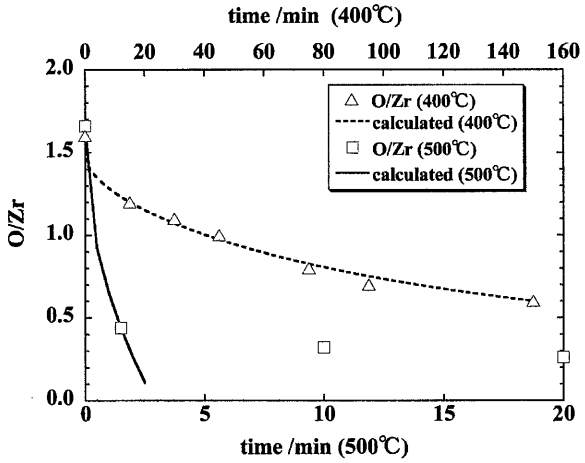

Fig. 7 Least-squares fitting of the theoretical curve of surface oxygen concentration to experimental data at 400 and 500℃

度を上げた直後から急激に接触電位差が減少し，極小値を経た後，酸素導入前の接触電位差の値に近づくという時間変化を示している．このような接触電位差の時間変化は試料表面の酸素濃度と関連づけて次のように説明される．すなわち，試料表面の酸素濃度（O/Zr）は酸素ガスの導入を停止して温度を500℃に上げた直後に内方拡散によって速やかに減少し，表面酸素濃度が固溶限（O/Zr=0.4）になるまでは，接触電位差は減少して行く．表面酸素濃度がさらに減少して固溶限（O/Zr=0.4）よりも小さくなると，接触電位差は極小値を経て，増加して行く．すなわち，酸化の逆を時間的にたどることになる．

このような酸素の内方拡散による機構を確かめるために，酸素濃度の時間変化を拡散方程式で解析した．解析は表面酸素濃度が固溶限（O/Zr=0.4）よりも大きな領域について行った．このような領域では試料表面で酸化物が形成されており，ジルコニウム内部に固溶している酸素量は丁度固溶限（O/Zr=0.4）に対応した値になっているはずである．そして，このような状態での表面酸素濃度の時間変化は酸化物の分解によって起こるとした．すなわち，ジルコニウム表面から酸素が内部に拡散した量だけ表面の酸化物が分解するものとした．なお，酸化物の分解速度は十分に速いものと仮定した．以上のことより，酸素の拡散は無限媒質における表面濃度一定の拡散と考えられる．試料温度400および500℃でのデータを拡散係数をパラメータとして，最小二乗法でフィッテイングしたものを **Fig. 7** に示してある．また，得られた拡散係数を他研究者により報告されている値と比較した結果を **Table. 2** に示してある．従来の報告値に少しバラツキはあるが，本研究で得られた拡散係数は従来の報告値の範囲内にある．したがって，本実験で得られた接触電位差の時間変化は酸素の内方拡散であることが確認された．

Table 2 Comparison of the obtained diffusion coefficient of oxygen to the values reported by previous investigators

	Temp. (℃)	D (cm²/s)
J. P. Pemsler*	400	1.40×10^{-16}
	500	2.11×10^{-14}
J. Debuigne**	400	1.94×10^{-15}
	500	5.74×10^{-14}
M. Davis et al. ***	400	1.89×10^{-14}
	500	3.39×10^{-13}
present work	400	2.87×10^{-15}
	500	4.42×10^{-13}

* J. P. Pemsler[16], J. Debuigne[17], M. Davis et al. [18]

4. 結　　論

(1) オージェ電子分光分析で試料表面をモニタリングしながら，金属表面の接触電位差を測定する装置を試作した．

(2) この装置を用いて，ジルコニウムの酸化過程に伴う接触電位差の変化を金を参照電極として温度領域400－500℃，酸素圧 1×10^{-7} torr で測定した．

(3) 接触電位差は酸素の固溶に伴い金に対してマイナス方向に絶対値が増大し，酸素濃度が固溶限を超えるとプラス方向に絶対値が減少し，酸化の進行に伴い極小値をしめすことが分かった．

(4) ジルコニウム表面への酸素の導入を停止すると，接触電位差は時間と共に変化した．これは表面酸素濃度が酸素の内方拡散により減少するためであると結論した．

(5) 酸素供給停止後の表面酸素濃度の時間変化をジルコニウム中への酸素の内方拡散機構に基づく解析より酸素の拡散係数を得た．得られた値は他研究者による報告値とほぼ一致した．

参　考　文　献

1) J.H. Schmel, "Zirconium Alloy Fuel Cladding Tube Engineering Guide", Sandvic Special Metals, Washington (1989).
2) M.Inagaki, M.Kanno and H.Maki, ASTM STP., **1132**, 437 (1992).
3) R.L. Tapping, J. Nucl. Mater., **107**, 151 (1982).
4) Y. Nishino, A.R. Krauss, Y. Lin and D.M. Gruen, J. Nucl. Mater., **228**, 346(1996).
5) Y. Maeno et al., J. Chem. Soc. Faraday. Trans., **87**, 1399 (1991).
6) L. Kumar, D.D. Sarma and S. Krummacher, Appl. Surf.

Sci., **32**, 309 (1988).
7) T. Tanabe, M. Tanaka and S. Imoto, Surf. Sci., **187**, 499 (1987).
8) T. Tomita, M. Tanaka and S. Imoto, Surf. Sci., **209**, 173 (1989).
9) T. Tanabe and M. Tomita, Surf. Sci., **220**, 333 (1989).
10) T. Tanabe and M. Tomita, Surf. Sci., **222**, 84 (1989).
11) J.S. Foord, P.J. Goddard and R.M. Lambert, Surf. Sci., **94**, 339 (1980).
12) J.S.W. de Boer, H.J. Krusemeyer and N.C. Burhoven Jaspers, Rev. Sci. Instrum., **44**, 1003 (1973).
13) R.J. D'Arcy and N.A. Surplice, J. Phys., **D3**, 482 (1970).
14) 吉原一紘，志水隆一，“実用オージェ電子分光法”，共立出版（1989）p.222.
15) Thaddeus B. Massalski et al., “BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS”, William W. Scott, Jr. (1990) p.2941.
16) J.P. Pemsler, J. Nucl. Mater., **1**, 16 (1962).
17) J. Debuigne, Met. Corros. Ind., **501**, 186 (1967).
18) M. Davis, K. Montgomery and J. Standring, J. Inst. Met., **89**, 172 (1961).