Ti-Zr 合金の異常酸化について

中山 忠行* 庄 司 文夫** 八 木 栄 一***

Tadayuki Nakayama, Fumio Shōji and Eiichi Yagi : On Catastrophic Oxidation of Ti-Zr Alloys. The present authors studied oxidation behaviors of Ti-Zr alloys (ca. 5~90 wt%), using the thermo-balance, X-ray diffraction, electron microscope and optical microscopic methods. The catastrophic oxidation was observed in alloys containing ca. 50~90 wt% Zr oxidized in air at 700° or 900°C for 30 min or 2 hr. It was verified experimentally that β -phases (cubic type crystals) remaining in substrata were more preferentially oxidized than α -phases (hexagonal close-packed crystals) in the earliest stage of oxidation (500°C, 5 min) of the alloys showing the catastrophic oxidation at 700° or 900°C, and moreover, that these alloys showed breakaway phenomena of the surface oxide scales. The present studies also clarified by X-ray diffraction and optical microscopic observations that the surfaces were mainly covered with porous TiO_2ZrO_2 or TiO_2ZrO_2 and ZrO_2 layers in the alloy showing the catastrophic oxidation.

(Received March 22, 1963)

I. 緒 言

Ti および Zr の高温酸化に関しては従来数多くの研究が行なわれているが、Ti-Zr 合金の高温酸化挙動についてはいまだ明確なる知見が得られていない。したがって著者らは Ti-Zr 合金の大気中における酸化挙動、なかんずくその際見出された本系合金の異常酸化現象についてその原因の究明を試みた。

II. 供 試 試 料 お よ び 実 験

供試合金は約 99.8 wt % のスポンジ Ti といわゆる commercial grade のスポンジ Zr (約 97.3 wt % Zr) を銅製ルツボに装入し、約 10^{-3} mmHg に排気後アルゴンガス加圧下でタングステンアークにより溶製した各 150 g のボタン状鋳塊で、偏析を防ぐため各ボタンとも 2 回溶解を行なったものである。このようにして 11 種の合金を作成したが Zr の化学組成は Table 1 に示す通りである。Photo. 1 に示した通り、これら合金のうち中間組成の約 20~80 wt % Zr の合金試料には β 領域の 900°C から約 1°C/min の冷却速度で冷却後なお二層構造が電子顕微鏡観察によつて認められ

相が残留した原因については合金成分の影響かその他の原因によるかは明らかでない。

以上の各合金試料をそれぞれの α 領域で拡散焼鈍し、エメリー紙およびバフ研摩後大気中 700°C および 900°C で 2 hr あるいは 30 min 高温酸化を行ない、自記記録型熱天秤にて酸化増量を測定すると同時に、その際合金表面に形成された酸化スケールの X 線回折ならびにスケール断面の光学顕微鏡観察を試みた。さらに大気中の初期酸化膜 (500°C, 5 min) についても 0.1 vol % HF 水溶液により剥離後、直接電子顕微鏡観察を試み、合金下地組織との関連性の究明を行なった。なお X 線回折は自記記録型 X 線回折装置により Cu 対陰極を用い、2°C/min の走査速度にてチャート紙に記録させた。また電子顕微鏡観察は日立製 HS 6 型電子顕微鏡によつた。

III. 実 験 結 果

1. 700°C における酸化挙動

Fig. 1 は供試各合金を 700°C 大気中において 30 min 酸

Table 1 Zr compositions of Ti-Zr alloys (wt %).

Alloy	TZ1C	TZ2C	TZ3C	TZ4C	TZ5C	TZ6C	TZ7C	TZ8C	TZ9C	TZ10C	TZ11C
	5.19	10.47	15.59	21.45	30.88	40.97	50.91	58.53	70.53	79.26	92.59

た。これら両相は X 線回折によつて約 40 wt % Zr より 80 wt % Zr を含んだ合金試料に α 相 (稠密六方晶型) とともに β 相 (立方晶型) が検出されたことから ($\alpha + \beta$) 相であることが判明したが、かかる冷却速度での徐冷に際して β

化した時の酸化増量を示す。この際 Ti に Zr を約 40 wt % まで含有した合金試料の酸化量は顕著でないが、Zr 含量が約 40 wt % 以上の試料になると急激に増大し、約 60 wt % Zr の合金試料では最大となつている。すなわち Zr 含量が約 50~90 wt % の Ti-Zr 合金試料には 700°C での大気中酸化に際して異常酸化現象が認められた。なおこれら異常酸化の認められた合金には約 50, 60 および 90 wt % Zr 合金 (TZ 7, 8 および 11 C) のように酸化が直線則にのつて進行したものと、70 あるいは 80 wt % Zr 合金 (TZ 9

* 早稲田大学第一理工学部金属工学科 (Metallurgical Engineering Department, School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

** 現三菱金属鉱業株式会社桶川工場 (Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd., Okegawa, Saitama)

*** 現東京大学工学部大学院学生 (Student of Graduate School, University of Tokyo, Tokyo)

あるいは10C)のように周期的な breakaway 現象を示しながら酸化が進行したものがあつた。Table 2 は 700°C で

料のスケールは Ti, TZ1, 2, 3 および 4C においては TiO_2 (rutile)⁽¹⁾ のみで約 30 wt% 以上の Zr を含んでもなおよ

10 wt% Zr alloy (TZ 2 C)

20 wt% Zr alloy (TZ 4 C)

30 wt% Zr alloy (TZ 5 C)

50 wt% Zr alloy (TZ 7 C)

Photo.1 Microstructures of ca. 10~50 wt% Zr alloys by carbon replicas.

30 min または 2 hr の酸化に際し、本系合金の表面に形成された酸化スケールの X 線回折結果を示す。この際一部合金の酸化時間を 2 hr と長くしたのは、比較的良い耐酸化性を示したので酸化スケールの成長を計り、X 線回折に必要な試料を得るためである。本実験結果約 40 wt% Zr (TZ 6 C)

い耐酸化性を示した合金 (TZ 5 C および 6 C) においては緻密な orthorhombic 型結晶の $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ ⁽²⁾ 被膜から成っていた。さらに 700°C, 30 min 酸化ですでに異常酸化現象を示した合金 (TZ 7 C~10C) はスケール層の内外層ともいづれも $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ か、またはこれと monoclinic 型結晶の

Table 2 Oxide scales formed on Ti-Zr alloys heated in air at 700°C for 30 min or 2 hr*.

Alloy	Oxides	Alloy	Oxides
Ti	TiO_2	TZ 7C	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$
TZ 1C	TiO_2	TZ 8C	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$
TZ 2C	TiO_2	TZ 9C	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2, \text{ZrO}_2$
TZ 3C	TiO_2	TZ10C	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2, \text{ZrO}_2$
TZ 4C	TiO_2	TZ11C	ZrO_2
TZ 5C	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2^{(2)}$	Zr	ZrO_2
TZ 6C	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$		

TiO_2 : rutile type oxide⁽¹⁾

ZrO_2 : monoclinic type oxide⁽³⁾

Fig. 1 Weight gain diagram of Ti-Zr alloys oxidized in air at 700°C for 30 min.

以下の Zr 含有合金は Fig.1 に示す通り 700°C, 30 min 酸化ではいまだ比較的良い耐酸化性を示したが、これら合金試

ZrO_2 ⁽³⁾ との混晶からなる回折線を示した。なお約 90 wt% Zr 合金 (TZ11C) の 700°C, 30 min 酸化スケールは異常酸化現象を呈するにもかかわらず monoclinic 型 ZrO_2 結晶のみからなっていた。

(1) A. S. T. M. Card : No. 4-0563.

(2) A. S. T. M. Card : No. 7-290.

(3) A. S. T. M. Card : No. 7-343.

2. 900°C における酸化挙動

Ti および Ti に Zr を約 40 wt % まで含有した合金を

Fig. 2 Weight gain diagram of Ti-Zr alloys oxidized in air at 900°C for 2 hr.

2hr 酸化した時の酸化増量を Fig. 2 に示す。すなわち Ti に Zr を約 20 wt % まで添加した合金の酸化量はいずれもほぼ一定値を与えるが、Zr の量がそれ以上になると急激

折を行なった結果は Table 3 に示す通りである。Ti および低 Zr 含有合金 (TZ1 および 2C) の酸化スケールは内外

Table 3 Oxide scales formed on Ti-Zr alloys heated in air at 900°C for 2 hr.

Alloy	Oxides	
	outer layer	inner layer
Ti	TiO ₂	TiO ₂
TZ 1C	TiO ₂	TiO ₂
TZ 2C	TiO ₂	TiO ₂
TZ 3C	TiO ₂	TiO ₂ , TiO ₂ ·ZrO ₂ , ZrO ₂
TZ 4C	TiO ₂	TiO ₂ , TiO ₂ ·ZrO ₂ , ZrO ₂
TZ 5C	TiO ₂ , TiO ₂ ·ZrO ₂ ⁽²⁾	TiO ₂ , TiO ₂ ·ZrO ₂ , ZrO ₂
TZ 6C	TiO ₂ , TiO ₂ ·ZrO ₂	TiO ₂ , TiO ₂ ·ZrO ₂
Zr	ZrO ₂	—

TiO₂; rutile type oxide⁽¹⁾

ZrO₂; monoclinic type oxide⁽³⁾

層とも rutile のみから成るが Zr 含量が約 15 wt % 以上となると rutile の内層に TiO₂·ZrO₂ と ZrO₂ が形成されており、異常酸化を示しはじめた約 30 wt % Zr 合金 (TZ 5C) 以上の Zr を含んだ合金においては、スケール外層から回折強度の強い TiO₂·ZrO₂ 回折線が明瞭に検出された...

なお本実験に用いた Ti-Zr 合金のうち Ti, Zr および約 20 wt % Zr 以下の各合金試料の初期酸化膜 (500°C, 5 min) は薄く干渉色を示したが、700°C および 900°C での長時間

10 wt % Zr alloy (TZ 2 C)

20 wt % Zr alloy (TZ 4 C)

30 wt % Zr alloy (TZ 5 C)

50 wt % Zr alloy (TZ 7 C)

Photo. 2 Microstructures of oxide films formed on ca. 10~50 wt % Zr alloys heated in air at 500°C for 5 min.

に酸化量が増大し異常酸化現象が現われた。この際形成された酸化スケールを外層と内層に分けて試料採取後 X 線回

折で異常酸化の認められた中間組成の合金ではかなり厚化していた。Photo. 2 はこれらの初期酸化膜の電子顕微

鏡直接観察結果を示す。写真中には酸化膜が厚化して黒化した部分が明瞭に認められ、またこの酸化膜の厚化領域は合金中の Zr 含量とともに増大しているが、これは Photo. 1 に示した合金下地の電子顕微鏡組織および X 線回折結果からおそらく β 相に相当した部分が優先的に酸化され厚化した結果のようである。

IV. 考 察

本研究結果、Zr 含量が約 50~90 wt % の Ti-Zr 系合金は 700°C あるいは 900°C 大気中酸化に際して異常酸化を示したが、その原因の一部として以下のことが推論された。

Photo. 3 Cross section structure of porous $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ oxide layer formed on ca. 40 wt % Zr alloy (TZ 6 C) heated in air at 700°C for 2 hr.

(1) 700°C あるいは 900°C で異常酸化現象の認められた中間組成の合金では初期酸化膜も厚化しており、なかんず

く合金中の β 相に相当した領域が優先的に酸化されている事実からおそらく残留 β 相が優先的に酸化厚化し、その結果酸化膜の breakaway を生じて酸化が加速されたものと思われる。

(2) また異常酸化を起している合金の 700°C, 30min 大気中での酸化膜中には約 90 wt % Zr 合金試料 (TZ 11 C) を除きすべて複合酸化物 $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ が形成され、しかも酸化スケール断面の光学顕微鏡観察によればこの $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ あるいは $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ と ZrO_2 から成るスケール層は亀裂のある層状か多孔状を呈している (Photo. 3)。このためスケール中の酸素イオンの拡散が容易となり、酸化が異常に進行するものと考えられる。なお酸化に際しての $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ および $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ の生成熱の影響も異常酸化現象を何らかの関係があると考えられるが、この点に関しては本研究結果からいまだ明らかにし得ない。

(3) 約 90 wt % Zr 合金 (TZ 11C) はその 700°C 酸化膜が Zr の酸化膜と同様 ZrO_2 (monoclinic 型) であるにもかかわらず異常酸化現象を呈したが、これはおそらく ZrO_2 スケール中に固溶していると考えられる Ti^{+4} イオン半径が Zr^{+4} のそれより 15 % も小さいことから、 ZrO_2 結晶格子が歪み ZrO_2 被膜の breakaway を促進した結果であると推論される。

V. 総 括

(1) 約 50~90 wt % Zr を含んだ Ti-Zr 合金 (TZ 7~11C) は 700°C あるいは 900°C 大気中 30 min あるいは 2 hr 酸化に際して Mo-Ni-Fe 合金などに認められている異常酸化現象を示すことが明らかとなった。

(2) 本系合金が異常酸化を呈する原因の一部としては残留 β 相の優先的酸化、あるいは亀裂をともなつた層状多孔状の $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ を主体としたスケール層の生成ならびに ZrO_2 に固溶する Ti^{+4} のイオン半径の差異にもとずく酸化被膜の breakaway 現象が考えられた。