Zr および Zr 合金の高温酸化反応過程における Breakaway と酸化物の多形転移について*

中山 忠行** 小 泉 達 也***

Tadayuki Nakayama and Tatsuya Koizumi: On the Polymorphic Transformation of Zirconium Dioxide Associated with the Breakaway during High Temperature Oxidation of Zr and Some Zr Alloys. The breakaway phenomena of Zr and some Zr alloys during high temperature oxidation were studied from a structural point of view, by means of high temperature X-ray diffraction, thermal gravimetry, optical microscopy, and differential thermal analysis. The structural change in oxide scale at breakaway is in close relation with the polymorphic transformation of zirconium dioxide (tetragonal $\leftrightarrow$ monoclinic). The continuous observation of change in oxide scales with high temperature X-ray diffraction clarified that black colored pre-breakaway oxide layers contained a considerable quantity of metastable tetragonal oxide, and that the color change of oxide layers from black to white and the polymorphic transformation to monoclinic oxide occurred simultaneously at breakaway. The contents of tetragonal modification in pre-breakaway oxide scales on Zr alloys containing Ti or Sn were larger than that on pure Zr, and this agrees reasonably with the facts that the breakaway occurs at lower temperatures on those alloys, and that those elements lower the transformation temperature of zirconium dioxide. In the stable region of the tetragonal form, the breakaway did not occur in O_2 .

(Received January 6, 1967)

I. 緒 言

Zr および その合金の高温酸化反応については従来きわめて多くの研究がなされているが、興味の中心となつてゐるのはその酸化反応過程における breakaway, すなわち初期段階の cubic あるいは parabolic な反応から linear な反応に移行する現象である。この breakaway の発生機構

についてはその発生時期を解明する速度論的研究と酸化スケール層の変化を解明する構造論的研究によつて明らかにされるものと思われる。そして breakaway の発生時期についてはすでに Östhangen ら⁽¹⁾, あるいは Wallwork ら⁽²⁾ の速度論的研究により下地金属の酸素拡散層の濃度勾配に依存することが明らかにされている。また酸化スケール層の構造変化についてはつぎのような多くの説がある。すなわち、(1) スケール中の非化学量論的酸化物の化学量論的

** 早稲田大学理工学部 (School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

*** 早稲田大学大学院理工学研究科 (Graduate School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

* 第 13 回腐食防食討論会 (1966) に発表

(1) K. Östhangen and P. Kofstad: J. Electrochem. Soc., **109** (1962), 204.

(2) G. R. Wallwork and A. E. Jenkins: J. Electrochem. Soc., **106** (1959), 10.

酸化物への移行に伴うスケール構造の変化⁽³⁾, (2) 局所的な酸化物の成長速度の差により生ずるスケール層のクラック⁽⁴⁾, (3) 金属中の介在物に起因するスケール層の不均一性⁽⁵⁾, (4) 金属-スケール層界面における窒化物あるいは金属間化合物の生成によるスケール層の剥離⁽⁶⁾⁽⁷⁾, (5) Pilling-Bedworth 比に基づくスケール層の剥離⁽⁸⁾, (6) 酸化物の多形転移 (tetragonal→monoclinic) に起因するスケール構造の変化⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ などである。しかしながら現在のところいずれの説も決定的なものではなく, なお多くの検討が必要とされる。

この breakaway の前後の酸化スケール層の変化はきわめて複雑であり, すでに指摘されているように breakaway 前の酸化スケールは黒色で密着性がよく保護性のものであるが, breakaway 後は外層が白色, 内層が黒色の二層にわかれ, 保護性は失われる。また breakaway の顕著に認められる温度は丁度 ZrO_2 の多形転移温度付近にあたるため, (6) に示したように, breakaway に伴う酸化スケール構造の変化はこの酸化物の多形転移と何らかの関係があるのではないかという考えももたれているが, いまだ明確にされておらず, 本間⁽¹¹⁾の研究ではかなり否定的な結果さ

ため, 酸化進行過程においてこの準安定の tetragonal 型から monoclinic 型への転移は起こり得ると考えられる。また breakaway は単に温度が高くなるほど顕著に起こるわけではなく, Pemsler⁽¹⁶⁾は最近 tetragonal 型の安定温度域においては breakaway は発生しなくなり, 長時間 parabolic な反応が続けることを指摘している。これらの二点から考えると break away と酸化物の多形転移との関連性を完全に否定することは出来ず, さらに検討する必要がある。そこで本研究においては Zr およびいくつかの Zr 合金について酸素中および空気中における反応速度を測定し, breakaway の発生におよぼす合金元素, 温度および雰囲気の影響を調べ, また酸化反応過程における生成酸化スケール層の構造変化を解明し, ZrO_2 の多形転移と breakaway の関連性について検討を行なった。

II. 試料および実験方法

実験にはいわゆる reactor grade の純 Zr をはじめ, Hf を 2.4% 含んだ commercial grade の Zr, Zircaloy-2, その他 Table 1 に示すような組成の日本鉱業製スポンジ Zr を用いてアルゴン気流中でアーク溶解した Zr-1.5, 3.0 wt% Sn

Table 1 Chemical composition of Zr sponge (ppm) .

Al	B	Cl	Cr	Co	Fe	Hf	Mn	N	Ni	O	Pb	Si	Ti	V	Mg
44	0.5	168	99	5	517	81	13	30	30	1864	30	30	30	30	350

え出されている。この ZrO_2 の多形転移についてはすでに知られているように⁽¹²⁾⁽¹³⁾, 低温においては monoclinic 型の構造をとり約 1150°C 付近まで安定であり, これより高い温度では tetragonal 型のものが安定になる。それゆえ Zr あるいは Zr 合金の酸化に際して生成される酸化物が, その温度で安定な結晶型のものだけであれば他の結晶型への転移は起こり得ないが, よく知られているように⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾, 実際には monoclinic 型の安定温度域において monoclinic 型以外に高温で, 安定な tetragonal 型が準安定型として生成する

合金および Zr-1.5, 3.0 wt% Ti 合金を用いた。試料はエメリー紙で #06 まで研摩した後, 純水, メタノール, アセトンで脱脂洗滌し酸化に供した。酸化は自記記録型熱天秤を用い, 1 atm の酸素および空気中で 400° から 1150°C の温度範囲にわたって行ない, breakaway に伴う反応速度の変化を測定した。また breakaway 前後の酸化スケール層の構造変化を光学顕微鏡および X 線回折により調べ, さらに高温 X 線回折法により酸化進行過程の酸化スケール層内の酸化物の結晶構造の変化を追跡し, breakaway との関連性を検討した。その他, Hf を除いた高純度の ZrO_2 を用いて, ZrO_2 の相転移 および それにおよぼす添加元素の影響について示差熱分析により検討を加えた。

III. 実験結果および考察

1. 酸素中における酸化と breakaway

Fig. 1 は 1 気圧の酸素中の各温度における reactor Zr の酸化反応速度を示す。900°C 以下の温度では 360 min 酸化を行なっても breakaway は起こらず, 酸化スケール層は黒色のままであり, きわめて緻密であつた。1000°C では breakaway は比較的短時間で発生し, breakaway 前のスケール層は低温のものと類似しているが, breakaway 後の酸化スケール層は Photo. 1 (a) に示すように二層にわかれる。すでに知られているように外層の白色酸化物は化学

- (3) 野村, 田: 第 11 回 腐食防食討論会 予稿集, (1964), 211.
- (4) B.Cox: Corrosion, **16**(1960), 188, 380.
- (5) C.M.Schwartz, D.A.Vaughan and G.C.Cocks: BMI Rep. No.793(1952).
- (6) T.Maekawa and B.Ishii: Trans. J. Japan. Inst. Met., **3**(1962), 203.
- (7) 前川, 石井: 本誌, **30**(1966), 270.
- (8) D.E.Thomas and S.Kass: J. Electrochem. Soc., **103**(1956), 478.
- (9) Quarterly Prog.Rep.: ANL-5959(1958), 82.
- (10) H.A.Porte, R.B.Schnitzlein, R.C.Vogel and D.F.Fisher: J. Electrochem. Soc., **107**(1960), 506.
- (11) 本間: 東京大学生産技術研究所報告, **15**(1965), 1.
- (12) L.L.Fehrenbacher and L.A.Jacobson: J. Amer. Cer. Soc., **48**(1965), 157.
- (13) P.J.Yavovsky: Ceramic age, June(1964), 64.
- (14) T.Maekawa and M.Terada: Trans. J. Japan Inst. Met., **4**(1963), 57.
- (15) P.Kofstad and K.Haufler: Werkst. U.Korrosion, **7**(1956), 642.

- (16) J.P.Pemsler: Electrochem. Tech., **4**(1966), 128.

量論的なもの (ZrO_2) であり、内層の黒色酸化物は非化学量論的なもの (ZrO_{2-x}) である。また外層にはクラックが多く

Fig.1 Oxidation of reactor grade Zr in O_2 .

(a) 1000°C, 6 hr

においても breakaway が発生し、700°C でも顕著な breakaway が認められた。Zircaloy-2 はやはり 700°C ~ 1000°C で breakaway を発生するが、1150°C では Fig.4 に示すごとく breakaway は発生しなくなる。

Zr-Ti 合金では Fig.5 に示すようにさらに低い温度で breakaway を起こし、3 wt% の Ti を含む合金では 400°C でもその発生が認められた。このように Zr および Zr 合金の酸素中における breakaway はある温度範囲において発生し、その下限温度は添加元素によつて著しく異なる。従来これら添加元素の影響については Porte ら⁽¹⁰⁾ のものをはじめ多くの報告があり、一定温度において比較した場合、Sn や Ti は breakaway の発生時期を早めることが指摘されているが、上述のようにこれらの元素はまた breakaway の発生温度範囲を低温側に広げる効果を有する。

2. 空気中における酸化

Fig.6 は Zircaloy-2 の空気中における酸化反応速度を示

(b) 1150°C, 90 min

Photo.1 Cross section of oxide scales formed on Zr in O_2 .

発生しており、内層との間には組織的にも不連続である。ところが 1150°C のように高温になると再び breakaway は発生しなくなり、反応速度は大きい parabolic な反応を続ける。また酸化スケール層は Photo.1 (b) に示すようにクラックも発生せず、均一であつてほとんどが黒色であつた。この温度で 6 hr 酸化した試料は表面のごく薄い層が白色化していたが、黒色層との間には不連続ではなく、界面に至るまで組織的にきわめて連続的である。

つぎに commercial grade の Zr のやはり 1 atm の酸素中における酸化反応速度を Fig.2 に示すが、reactor Zr に比較して反応速度はいずれの温度においても大きく、breakaway は 900°C および 1000°C で認められた。しかしながら 1150°C になると reactor Zr と同様 breakaway は発生せず、スケール表層は白色化してはいるが、やはり黒色層との間は連続的であつて、顕微鏡では区別できない。

Zr-Sn 合金の場合には Fig.3 に示すように低い温度に

Fig.2 Oxidation of commercial grade Zr in O_2 .

す。700°C 以上で breakaway を発生することは酸素中の場合と同様であつたが、高温になると酸素中の場合と異な

り, 1150°C においてはほとんど初期段階から linear な反応になって酸化スケール層も割れの多いきわめて不均一な

影響と考えられる。この窒素の影響は低温ではそれほど問題にならないが, 1000°C 付近になると酸化スケール層の

Fig. 3 Oxidation of Zr-Sn alloy in O_2 .

Fig. 4 Oxidation of zircaloy-2 in O_2 .

Fig. 5 Oxidation of Zr-Ti alloy in O_2 .

ものになる。このように酸素中における酸化挙動と異なる点は他の試料についても同様であつたが、その原因はすでに明らかにされているように⁽⁶⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾、窒素の存在による

(17) C.J.Rosa and W.W.Smeltzer: 3rd International Cong. on Met. Corr., Moscow, 1966.

Fig. 6 Oxidation of zircaloy-2 in air.

内側に窒化物層を形成するようになり酸化挙動に著しい影響を与える。900°C 以下における酸化スケール層の組織は酸素中の場合とあまり大きな相違は認められなかつた。

3. 酸化スケール層中の酸化物

breakaway 時の酸化スケールの構造変化が ZrO_2 の多形転移に起因するものと仮定すると、もし酸化の際にその温度で安定な結晶型のものだけが生成するなら、別に他の結晶型のものに転移することはないので breakaway が発生することはない。また逆に何らかの原因でその温度で安定でない結晶型のものが生成された場合には安定なものに転移することはあり得るわけで、したがって breakaway の発生する可能性が出て来る。そこでこのことを検討するために、 ZrO_2 の相関係を示差熱分析によつて調べ、また酸化スケール層中の酸化物を X 線回折により同定した。

Fig. 7 は高純度の ZrO_2 の白色粉末を用いて空気中 10°C/

Fig. 7 Differential thermal analysis curve on polymorphic transformation of ZrO_2 .

min の加熱速度で測定した ZrO_2 の相転移の示差熱分析曲線の一例である。加熱時には 1163°C 付近で顕著な吸熱ビ

ークがあり、低温で安定な monoclinic 型から高温で安定な tetragonal 型に転移したことが示され、冷却時にはかなり

Fig. 8 Schematic diagram of structure of oxide scales on Zr and Zr alloys.

の遅れがあつて 990°C で逆の転移の発熱ピークが認められた。つぎに 1000°C 以下の、すなわち monoclinic 型の安定温度範囲において酸化した各試料の酸化スケール層を酸化後室温で X 線回折により調べたところ、いずれの場合も Fig. 8 の模型図に示すように breakaway 前の黒色スケール層には monoclinic 型の安定温度域にありながら tetragonal 型のものが monoclinic 型とともに検出され、breakaway 後の白色の外層にはほとんど tetragonal 型を含まず、黒色の内層には breakaway 前のものと同様両者の存在が認められた。この酸化スケールの黒色層はすでに指摘されているように非化学量論的な酸化物であることから、このような格子欠陥を多く含む酸化物では化学量論的なものに比して転移点が低温側に移動するものと考えられている⁽¹⁶⁾。このように 1000°C 以下の温度で生成した黒色酸化スケール層中の tetragonal 型酸化物は冷却過程において完全に monoclinic 型に転移してしまうことはなかつたが、1150°C におけるように breakaway が再び起こらなくなる温度で生成した酸化スケール層では冷却過程において完全に monoclinic 型に転移して室温では tetragonal 型のものは検出されなくなる。ZrO₂ 粉末を用いて 1400°C から水中急冷したところ、やはり monoclinic 型への転移は阻止することは出来なかつた。

4. 酸化進行過程における酸化物の転移

さて以上のことから、黒色の非化学量論的な酸化スケール層中に生成した tetragonal 型酸化物は、breakaway に際して白色の化学量論的な酸化スケール層に変わるときに monoclinic 型に転移することが十分起こり得るものと考えられるので、高温 X 線回折法により酸化進行過程の酸化スケール層の変化を調べてみた。試料には 15×20×1.5 mm の板を用いて真空中で 20°C/min の昇温速度で加熱し、所定温度に達した後空気または酸素を導入して酸化を行ない、ゴニオメーターを 27°~37° の間を連続的に往復させて monoclinic 型 ZrO₂ および tetragonal 型 ZrO₂ の各々の最強線 (111) の強度変化に着目した。用いた対陰極は Cu、電圧は 40 kV、電流 25 mA の条件で回折を行なつた。

Fig. 9 はその一例として Zircaloy-2 の空气中、910°C における酸化スケールの高温 X 線回折の結果を示す。この場合は酸化開始後 20~30 min の短時間で breakaway を起こすが、breakaway 前の黒色スケールの段階 (a) では tetra-

gonal 型 ZrO₂ の (111) 回折線の強度もかなり大きい、breakaway が発生し試料周辺部から白色化が進む段階 (b)

Fig. 9 Change of X-ray diffraction intensities of tetragonal and monoclinic ZrO₂ in oxide layer on Zircaloy-2 during high temperature oxidation in air at 900°C.

では徐々に強度が減少し、全面が白色になる段階 (c) ではほとんど消失する。しかしこの (c) の段階になると monoclinic 型 ZrO₂ の (111) 回折線の拡がりは急に増大するが、これは酸化物の転移に伴なつて生じた酸化層内の応力の増大によるものか、酸化物結晶子の平均粒径の減少によるものかは今のところ明確ではない。

さてこれら monoclinic 型および tetragonal 型 ZrO₂ の (111) 回折線の強度をそれぞれ I_m および I_t と表わして $I_t/(I_t + I_m)$ をもつて酸化スケール中の tetragonal 型 ZrO₂ の量の目安とし、各試料についてその酸化時間による変化を図示すると Fig. 10 のようになる。いずれの場合も酸化開始

Fig. 10 Change of diffraction intensity of tetragonal ZrO₂ in oxide scales on Zr alloys during high temperature oxidation.

- 1: Zr-3 wt% Ti alloy, 680°C in air.
- 2: Zr-3 wt% Sn alloy, 860°C in air.
- 3: Zr-1.5 wt% Ti alloy, 800°C in air.
- 4: Zircaloy-2, 910°C in air.

後の平坦な部分は breakaway 前の黒色スケール層であり、それに続く曲線の下降部分において breakaway が発生し、周辺部から白色化が起こりはじめる。完全に白色化すると 0.05 付近まで減少するが、この場合は Zircaloy-2 を除いた試料ではいずれも最終段階ではまだ表面中心部に黒

色部分が残っていた。Zr およびその合金の酸化は酸素イオンの内部拡散により酸化スケール層と金属の境界面で進

Fig. 11 X-ray diffraction intensities of tetragonal ZrO_2 in pre-breakaway oxide scales on Zr and Zr alloys at high temperatures.
1: Zr-3 wt% Ti alloy, in air.
2: Zr-3 wt% Sn alloy, in air.
3: Zr-1.5 wt% Ti alloy, in air.
4: Zircaloy-2, in air.
5: reactor grade Zr, in O_2 .

行するので、高温 X 線回折では表面からある一定の厚さではあるが、初期段階から存在していた酸化物の変化を連続的に観察し得たものと考えられる。それゆえ、以上のことから結局 breakaway に伴って黒色層中に含まれていた準安定な tetragonal 型酸化物は安定な monoclinic 型に転移したものと結論される。breakaway 後の内層にはなお黒色層が存在しているが、これは高温 X 線回折によつて観察し得ないけれどもやはり連続的に白色化が進行するとともに tetragonal $\rightarrow$ monoclinic 転移が行なわれているものと思われる。また Fig. 11 から明らかなように breakaway 前の酸化スケールの $I_t/I_t + I_m$ の値は温度の上昇とともに増大するが、Sn や Ti を含む合金の場合には低い温度においても著しく大きな値を示す。このことはこれらの合金では純 Zr に比較して breakaway の発生する温度が低くなることと考えあわせるときわめて興味深い事実である。そこでこの点を検討するために、 ZrO_2 粉末に試薬級の TiO_2 および SnO_2 を混合圧粉し、 $1400^\circ C$ で 6 hr 焼結したものを試料として示差熱分析を行ない、これらの元素の転移温度におよぼす影響を調べた。Fig. 12 は各濃度についての転移温度を示すが、Ti および Sn の両者とも転移温度を下げる傾向を示し、Ti ではとくに著しい。本実験に用いられた合金の添加量程度ではたとえスケール中に均一に固溶したとしても ZrO_2 の転移点を大きく変えるほどではないが、スケール層中では酸化物が非化学量論的であることと相まって準安定な tetragonal 型酸化物の生成量の増加に寄与しているものと思われる。

5. breakaway の発生機構

以上の実験結果から Zr および Zr 合金の高温酸化時の

Fig. 12 Effects of SnO_2 and TiO_2 content on transformation temperature of ZrO_2 .

breakaway 現象に伴って黒色の非化学量論的酸化物から白色の化学量論的酸化物への変化と酸化物の多形転移が同時に行なわれることは明らかである。結局さきに述べたスケール層の構造変化についてのいくつかの説のうち、(1)と(6)が密接な関係をもつてその主要因となつているものと考えられる。

そこで commercial Zr のスケール断面写真を例として breakaway の発生機構について考察してみた。

breakaway 前では (Photo. 2 (a)) 全酸素吸収量は酸化スケール層の成長と下地金属への固溶に消費されるが、その下地金属への固溶によつて生ずる酸素の濃度勾配がいわゆる飽和に達したときに表層から酸化物の白色化、すなわち化学量論的な酸化物への移行がはじまるが、そこでそれまで準安定に存在し得たかなりの量の tetragonal 型酸化物は不安定となり、monoclinic 型に転移するものと考えられる。またこの tetragonal 型から monoclinic 型への転移に伴って理論値で 7.6% の体積変化が行なわれるので多くのクラ

(a) $900^\circ C$, 30 min pre-breakaway (b) $900^\circ C$, 120 min post-breakaway
Photo. 2 Cross section of oxide scales formed on commercial Zr in O_2 .

ックを起こさせるような応力がスケール中に発生するものと思われる。そして短時間で白色層は成長して breakaway

後のスケール層は二層構造をなすが (Photo.2(b)), 内層では黒色酸化物がなお内部に向かって成長する一方白色層と

Photo.3 Cross section of oxide scale formed on commercial Zr at 1150°C for 90 min in O₂.

の界面では連続的に白色化が行なわれる。またこの黒色層までも下地金属に対して全く保護性を失なつて linear な反応が行なわれるかどうかは明らかではない。もし黒色層が保護性を有するのであれば、linear な反応が行なわれるためにはその厚さは酸化時間によつて変化することなく一定値を保たねばならない。Loriers⁽¹⁸⁾ は Ce の linear な酸化反応についてその例を認めているが、Zr の場合にも、もし黒色層の内部への成長速度と非保護性の白色酸化物へ変化する速度がほぼ一致すれば起こり得る。顕微鏡による観察ではそれぞれの境界面は均一でなく、凹凸があつて正確な測定はできなかつたが、breakaway 後の時間の経過によつてそれほど大きな差は認められなかつた。

tetragonal 型の安定温度域では酸化スケール層は tetragonal 型の均一層になつているので、下地金属の酸素の濃度勾配が飽和に達して表層から化学量論的な酸化物への変化がはじまつても、もはや tetragonal 型は転移することがないのでクラックも発生せず、組織的にも連続的なスケール

構造を維持するので parabolic な反応を続けるものと考えられる (Photo.3)。また一方スケール中の tetragonal 型酸化物の生成量は温度が低くなるにしたがつて減少するので、低い温度ではやはり酸素拡散層の濃度勾配が飽和に達しても breakaway を起こすようなスケール構造変化を起こさない。しかし Sn や Ti を含む合金では低温でもその生成量が多いので純 Zr より低い温度でも breakaway を発生するものと思われる。

IV. 総 括

高温 X 線回折、酸化重量測定および顕微鏡観察などにより、Zr およびいくつかの Zr 合金の breakaway 現象を構造的に検討してつぎのような結果が得られ、breakaway 時の酸化スケール層の構造変化と酸化物の多形転移との間に密接な関係があることが判明した。

(1) Zr および Zr 合金の高温酸化時の breakaway は酸素中ではある温度範囲において発生し、その下限温度は添加元素によつて著しく異なるが、Ti あるいは Sn を含む合金ではとくに低くなる。また tetragonal 型 ZrO₂ の安定温度範囲ではいずれの合金も breakaway を発生しなくなる。空気中の場合には窒素の影響により 1000°C 以上の温度における酸化挙動が著しく異なる。

(2) breakaway 前の黒色スケール層中には monoclinic 型の安定温度範囲においても tetragonal 型酸化物が準安定に存在し、breakaway 時に黒色スケールが白色化すると同時に monoclinic 型への転移が行なわれる。

(3) Ti や Sn を含む合金では低温においてもスケール中の tetragonal 型酸化物の量が多いが、このことは低い温度でも breakaway を起こすことと一致する。

最後に本研究をすすめるにあたり有益なる御討論と御助言を賜つた早稲田大学理工学部助教授大塚良平博士、試料の調整、加工に御助力いただいた日本鉱業中央研究所大塚毅夫氏、中原隆夫氏に厚く御礼申し上げる。また熱心に実験に協力された青野正和、徳丸義明両君に深く感謝申し上げます。

(18) J.Loriers: Rev. Mét., 49(1952), 801, 883.