HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	クロマイズドTa板の高温酸化挙動
Author(s)	西田, 恵三; 八戸, 光夫
Citation	北海道大學工學部研究報告, 79, 149-155
Issue Date	1976-03-19
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41348
Type	departmental bulletin paper
File Information	79_149-156.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第 79 号（昭和 51 年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 79 (1976)

クロマイズド Ta 板の高温酸化挙動

西田恵三　八戸光夫

（昭和 50 年 9 月 20 日受理）

High Temperature Oxidation of Chromized Ta Sheets

Keizo NISHIDA and Mitsuo HACHINOHE

(Received September 20, 1975)

Abstract

In order to improve the anti-oxidation property of Ta metal, metal sheets were chromized at 1000°C up to 144 hr with a pure chromium vapor technique and then the treated metal sheets were examined by oxidizing in air at 1000°C for 15 min. By a comparison between the results of chromizing and siliconizing it was clarified that chromizing of Ta sheets was slower than the latter but even the thin chromized layer improved its oxidation resistance to a greater extent than the thick siliconized layer.

1. 緒　　言

耐熱金属材料に対して，その耐酸化性の向上のために最近諸種の対策が試みられてきている。当研究室ではこれに関連して，耐熱金属材料として優れた性質を持つ Ta の耐酸化性が，1000°C 以上の高温では著しく悪化することから，これが高温での使用を可能にする一方法として先に Ta のシリコナイジングを行なった[1]。そうしてこの方法によって得られた Ta 板の性質，特に耐酸化性の改良を検討してきたが，この場合 1000°C で 49 hr シリコナイジングしたものは $TaSi_2$ 層のコーティングが約 26 μ の厚さに達し，これが未処理の Ta 板に比較して，1000°C で 15 min の空気酸化では 100 倍も耐酸化性が改善されることを示した。一方，Ta 板のクロマイジングの耐酸化性に関する資料はあまり公表されていない。従って上記の実例を基礎にして，Cr の蒸気圧が Si の蒸気圧と同じ位であることから Cr を用いて Ta のクロマイジングを行ない，さらに酸化することによってその性状の変化を観察し，併せて先のシリコナイジングの場合と比較検討を行なった。

2. 実 験 方 法

試料として純度 99.9%，厚さ 0.3 mm の Ta 板を用い，これを $10^{mm} \times 10^{mm}$ に切断して 4×10^{-6}mmHg で石英管内に封入し，1000°C で 1 hr 真空焼鈍を行なった。この試料の表面を 1000 番までのエメリー紙で研摩し，洗浄脱脂後 200 メッシ以上の電解クロム粉末と共に，Fig. 1 に示すように予めクロマイジングした鉄カプセル中に挿入し，このカプセルをさらに 1×10^{-6}mmHg の石英アンプルに封入した。図に示す試料ホルダーは取扱い中に試料と Cr 粉末との接触を防ぐためのものである。これを横型電気炉に入れ Table 1 に示すように 1000°C で 144 hr までの

附属金属化学研究施設

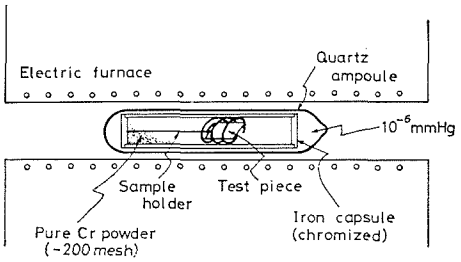


Fig. 1 Schematic presentation of chromizing ampoule and its furnace

Table 1 Test piece and chromizing condition

1000°C	Time (hours) 4	9	25	49	100	144

Chromium	Tantalum
99.2% Cr 0.55% O 0.11% Fe 0.03% N	99.9% Ta ‹0.03% Fe ‹0.03% C
Vapor pressure at 1000°C	
2×10^{-5}mmHg	10^{-21}mmHg
Melting point	
1850°C	2996°C

各時間蒸気拡散を行なった。なお参考までに Ta, Cr の純度および各金属の 1000°C における蒸気圧並びに融点を示した。このクロマイジングした試料をさらに前報に示す装置[1]を用いて，毎分 1 l の空気を流入している 1000°C の反応管内に吊して 15 min 酸化を行なった。

この拡散処理，酸化処理後の試料の重量増加の測定および表面の X 線回折並びに断面の組織の観察，EPMA による各成分の濃度分布測定等を行なった。

3. 実 験 結 果

3.1 Ta 板のクロマイジング

クロマイジングの処理時間に対する重量増加は Fig. 2 に示すように大体放物線的挙動を示している。この各時間クロマイジングを行なった試料の，表面の X 線回折の結果は Fig. 3 に示すようにいずれも大体似た表面構造を示し，面指数を附した 7 個の $TaCr_2$ のピークの他に 6 個の Ta_2O_5 のピークがある。また明瞭に出ていながらなお不明のピークがあり，状態図[2]からは他の中間相は知られていないが，中間相の Ta–Cr 化合物の存在が考えられる。次に，各時間クロマイジングを行なった試料の断面の組織は Photo. 1 に示すように灰黒色の表面層，その内方に順次合金層中の白色の外層と灰色の内層がみられ，合金層は処理時間の増加に伴ないその厚さを増している。この断面の EPMA の結果を Fig. 4 に示す。状態図によれば $TaCr_2$ 一相の生成のみで，図に示す a (96.1 wt. % ... Ta_7Cr 相当)，b (94.6 wt. % ... Ta_5Cr 相当)，c (93.3 wt. % ... Ta_4Cr 相当)，d (91.3 wt. % ... Ta_3Cr 相当) に相当する金属間化合物はなく，従って Cr 濃度の低い Ta–Cr 化合物の存在が考えられる。この低 Cr–Ta 合金層は処理時間の増加に伴ない Cr の濃度を増している。なお e は Ta に Cr が固溶している部分と思われる。

Fig. 5 は厚さ 1.3 mm の Ta 板を 1×10^{-6}mmHg の石英管に封入し 1000°C で 24 hr 真空焼鈍した後 225 hr クロマイジングを行ない，その表面を研摩して逐次各層を露出させ，この各露出面の X 線回折の結果を示したものである。図中 (a) は Ta_2O_5 の多い灰黒色の表面層である。(b) は合金層中の外層で (b)–1 はその表面，(b)–2 はその内部である。この層では殆ど $TaCr_2$ のピークになる。また高角度側にあるものの面間隔の 2 倍に相当するピーク (◎印のピーク) が低角度側にあることから 2 倍の面間隔の単位胞を考える必要がある。(c)，(d) は合金層中の内層で (c) は腐食によって着色する層であり (d) は (c) よりさらに深い層で，何れも低 Cr–Ta の化合物と思われる。(e) は内層に近い Ta 素地で，ピークは (f) の未処理の Ta に比較して低角度側に寄っていることから Cr の固溶によって格子常数が幾分大きくなっているものと考えられる。

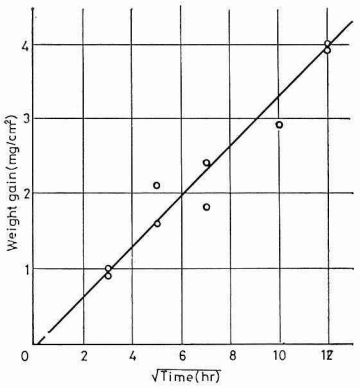


Fig. 2 Chromizing of Ta sheet at 1000°C

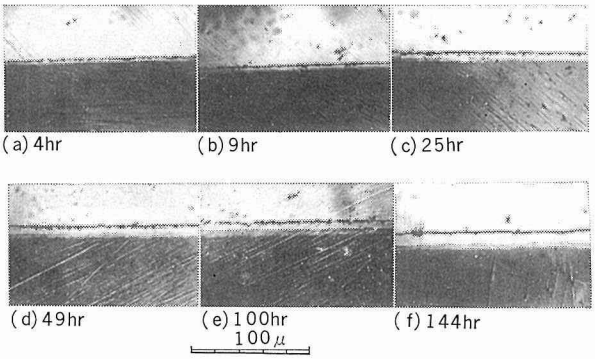


Photo 1 Sectional views of chromized Ta sheets at 1000°C; upper part: plated Ni, lower part: Ta, intermediate alloy layer: Ta–Cr alloy

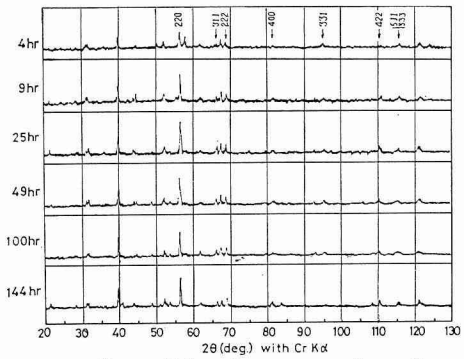


Fig. 3 X-ray diffraction ptterns from the surface of chromized Ta sheets with various times at 1000°C

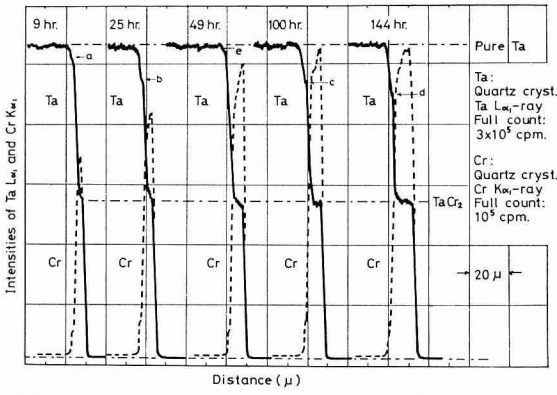


Fig. 4 EPMA patterns from chromized Ta sheet

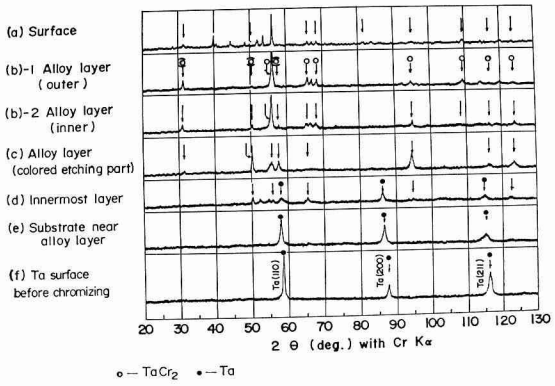


Fig. 5 X-ray diffraction patterns from the chromized Ta sheet in the various depths as well as pure Ta sheet

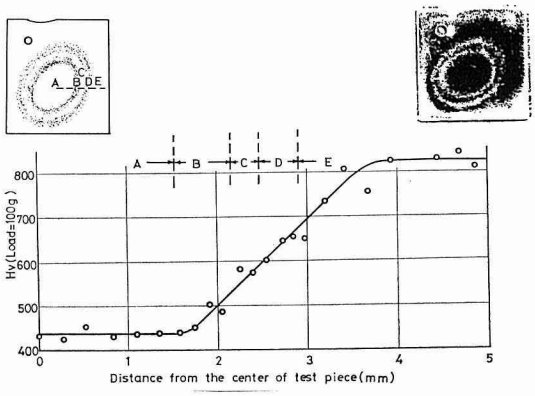
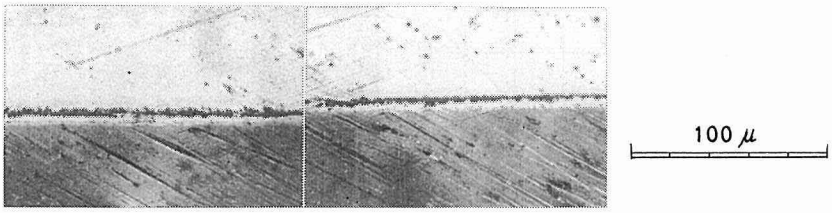


Fig. 6 Change in hardness in various depths of chromized Ta sheet



(a) With alumina markers (b) Without markers

Photo 2 Markers experiment on chromizing of Ta sheet

Fig. 6 は，厚さ 0.3 mm の Ta 板を 4×10^{-6}mmHg の石英管に封入し 1000°C で 1 hr 真空焼鈍した後 100 hr クロマイジングを行ない，その処理中幾分わん曲したものについて凸側の面を研摩して各層を同時に露出せしめ，その硬度を測定した結果を示したものである。図に示すように A は低 Cr–Ta 合金層でマイクロビッカース硬度 436，E は合金層の表面で硬度 820，なお C は合金層中の内層で腐食によって着色する層である。これらの結果によれば各合金層による硬度変化は明瞭には認められなかった。

Photo. 2 はアルミナマーカーを用いて 49 hr クロマイジングを行なった試料の断面 (a) およびこれと比較のためにマーカーを用いない試料の断面 (b) を示したもので，マーカーを使用した試料では処理後もなお試料の表面に存在していることから，Cr が Ta の中に一方拡散することによって合金層が形成されるものと考えられる。

3.2 クロマイズド Ta 板の酸化

144 hr までの各時間クロマイジングを行なった Ta 板を，シリコナイズド Ta 板と比較するために 1000°C で 15min, 1 *l*/min の空気流通中で酸化を行なった。その結果試料の欠損個所が著しくおかされ白色結晶が突出生成するため重量変化の測定は行なわなかった。

その試料表面の X 線回折の結果では Fig. 7 に示すように処理時間 4 hr, 9 hr のものは酸化物の生成のために合金のピークが幾分あいまいになるが，25 hr 以上処理したものは明瞭に最初のピークが存在し Ta_2O_5 のピークは存在するが不明瞭になる。なお Cr_2O_3 のピークは 144 hr 処理した試料に認められた。これら酸化した試料の断面の組織では，Photo. 3 に示すように処理時間 4 hr, 9 hr のものは酸化物と認められる層が部分的に内層にまで喰い込んでいるのがみら

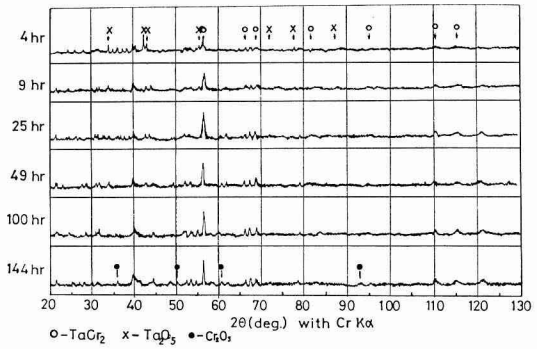


Fig. 7 X-ray diffraction patterns from the oxidized Ta for 15 min at 1000°C which was chromized with various times

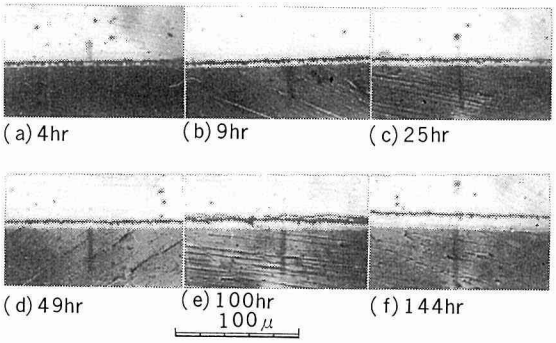


Photo. 3 Sectional views of oxidized Ta sheets after chromizing with various times ; upper part : plated Ni, lower part : Ta, intermediate black part : oxide, intermediate white layer : Ta–Cr alloy

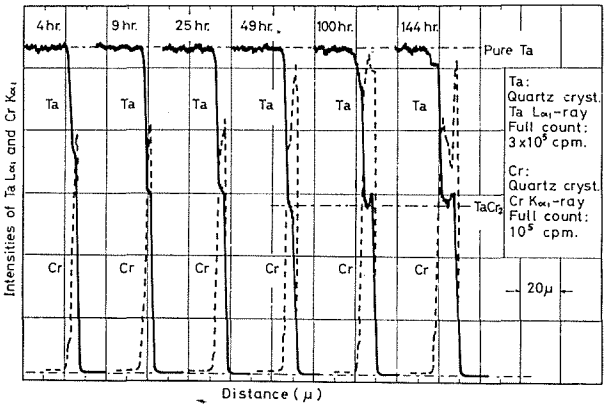


Fig. 8 EPMA patterns from oxidized Ta sheets which were chromized

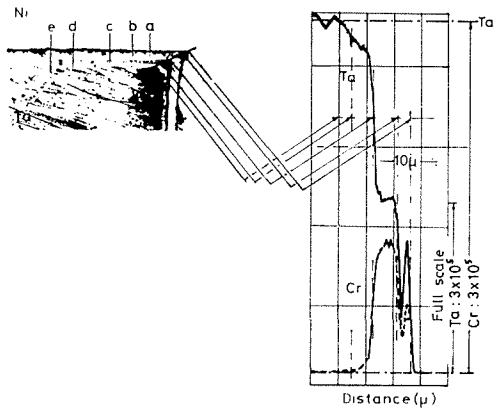


Fig. 9 Details of alloy layers containing oxide scale

れる。また処理時間が長い程酸化され難い傾向がある。さらにそれら断面の EPMA の結果では Fig. 8 に示すように合金層はより低 Cr–Ta 合金層へと移動する傾向がみられる。

Fig. 9 は 144 hr クロマイジングした後酸化を行なった試料の断面を Nital と HF の混液で腐食して EPMA による観察を行なった結果を示したものである。断面の隅の斜線は EPMA のビームの通過した位置で，そのときの chart を右側に示した。a は酸化物層，b は $TaCr_2$ 合金層，c は低 Cr–Ta 合金層中の腐食によって現われる着色層，d はさらに内方の低 Cr–Ta 合金層，e は Ta 素地である。

これらのことから酸化の場合は，Cr が内方へ一方拡散することによって表面層に Ta_2O_5 を生成するが $TaCr_2$ 層が厚ければ一部の Cr は酸化され Cr_2O_3 として Ta_2O_5 と共に表面層に残るものと考えられる。

4. Ta 板のクロマイジングとシリコナイジングの比較

処理時間に対する重量増加は Fig. 10 に示すように 9 hr 以上ではシリコナイジングの方が著しく増加することを示しているが，これをモル数で拡散浸透量を示すならば Fig. 11 のようになり，クロマイジングにおいてはその量の少ないことが明瞭になる。例えば 16 hr のシリコナイジ

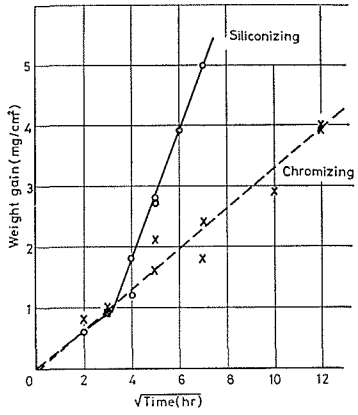


Fig. 10 Comparison of chromizing with siliconizing

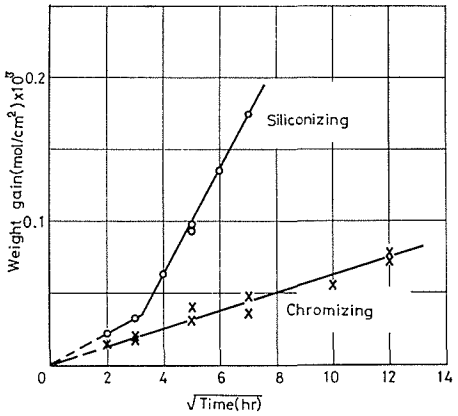


Fig. 11 Comparison of chromizing with siliconizing

ングの場合の Si のモル数と 100 hr のクロマイジングの場合の Cr のモル数と等しいことからクロマイジングするのには時間がかかることが明らかである。

先に述べたように，クロマイジングの場合酸化挙動を重量増加で示すことができないので両者共酸化物層の厚さで示した。Fig. 12 は拡散浸透量と 1000°C, 15 min, 1 *l*/min の空気酸化により生成した酸化物層の厚さとの関係を示したものである。純 Ta 板の酸化物層の厚さ 80 μ からシリコナイジングの処理時間の増加に伴ない酸化物層の厚さが急速に減少し処理時間 9 hr 以上では直線的に減少する。9 hr 以上では $TaSi_2$ の組成であるが 9 hr 以下では Ta_5Si_3 の組成であって酸化され易く曲線は急上昇する[1]。これに対してクロマイジングの場合は鎖線のようになるが酸化処理を行なう以前の酸化膜の厚さ 0.35 μ を差引くと 9 hr 以上では直線的に減少する。このように考えるときその酸化挙動は，シリコナイズド Ta 板の酸化と類似の挙動を示していることになる。なお 4 hr のものは酸化物層が最内層に喰い込んでおり部分的には Ta 素地に達していることからこの直線上にないものと考えられる。従って 9 hr の値と純 Ta 板の場合の 80 μ の値とを結ぶ線上に 4 hr の値を置いた。

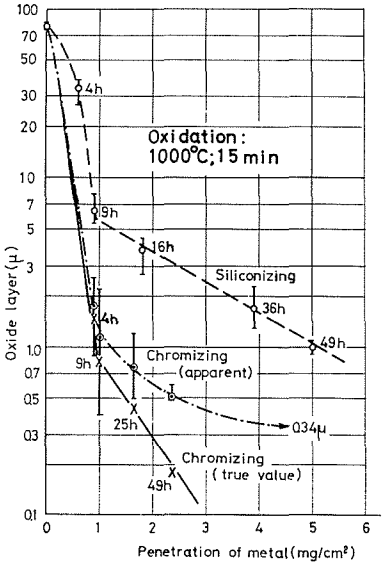


Fig. 12 Comparison of oxidation of chromized Ta with siliconized one

この両曲線を比較するとき，シリコナイジングの場合の 49 hr とクロマイジングの場合の 9 hr との厚さがほぼ同じであることから，合金層中の Cr の Ta 素地への移動が Si の Ta 素地への移動より遅いと考えられる。また $TaCr_2$ 合金の薄い試料では表面の酸化物が Ta_2O_5 だけであることから，合金層の Cr が内方に移動することによって酸化が進行するものと考えられる。従ってクロマイジングの薄い合金層であっても耐酸化性が良好であると考えられる。

5. ま と め

Ta の耐酸化性の向上を目的としてクロマイジング処理を行なった。その結果を列記すると次のように要約される。

1) クロマイジングは Cr が Ta へ一方拡散することによって行なわれ Ta の表面に合金層が形成される。合金層は $TaCr_2$ の他に，その内方に 91.3～96.1 wt% Ta の低 Cr-Ta 化合物の存在が考えられる。

2) クロマイズド Ta 板の酸化では，合金層中の Cr が内方へ一方拡散することによって表面層に Ta_2O_5 を生成するが，$TaCr_2$ 層が厚ければ一部の Cr は酸化されて Ta_2O_5 と共に表面層に残る。

3) シリコナイジングの場合に比較して，クロマイジングの場合同一モル数の拡散浸透量を得るには時間を要する。しかし，合金層中の Cr の Ta への移動がより遅いため $TaCr_2$ 合金層はたとえ薄くても耐酸化性は良好である。

参 考 文 献

1) Nishida, K. and Hachinohe, M.: Bulletin of the Faculty of Engineering Hokkaido university (1975) 印刷中.
2) Hansen, M., Anderko, K.: "Constition of Binary Alloys" McGraw-Hill, New York (1958) p. 563.