



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	タンタル板の耐酸化性の向上 : カロライズドタンタル板の予備酸化, 長時間酸化の検討
Author(s)	西田, 恵三; Nishida, Keizo; 八戸, 光夫 他
Citation	北海道大学工学部研究報告, 98, 109-115
Issue Date	1980-05-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41610
Type	departmental bulletin paper
File Information	98_109-116.pdf



タンタル板の耐酸化性の向上

——カロライズドタンタル板の予備酸化、長時間酸化の検討——

西田 恵三* 八戸 光夫*
(昭和54年12月27日受理)

Surface Coating of Ta Sheets for Improvement of Oxidation Resistance

——Investigation on the Pre-and Long Term-Oxidation
of Calorized Ta Sheets——

Keizo NISHIDA and Mitsuo HACHINOHE
(Received December 27, 1979)

Abstract

The present paper is to report the results for a long term oxidation at 1100°C and the improvement of the oxidation resistance of the calorized Ta sheets at 900°C and 1000°C, based on the findings obtained from the previous short term oxidation (50~55hr).

1) The oxidation behavior obtained at 1100°C for 55hr was similar to that obtained at 1200°C for 5hr.

2) After the pre-oxidization treatment of the sheet calorized at 1100°C for 1hr, the sheet was further oxidized at 900°C and 1000°C for 50hr. As a result, the oxide formed on the sheet was maintained at about 3.3 μm thickness and there was no significant change in the oxide. The original TaAl₃ alloy layer was much less decomposed than that oxidized at 1100°C for 55hr and had no formation of voids. Therefore, for the protection of the calorized Ta sheets against a long term oxidation the short pre-oxidization treatment at 1100°C can be significantly effective.

1. 緒 言

耐熱金属材料として、高融点金属の利用が顕著になってきたが、高融点金属の共通の欠点として高温における耐酸化性の低下をあげることができる。優れた諸性質を有するタンタルもまた同様に 1000°C 以上の高温では著しく低下する。従って、1000°C でタンタル板の表面処理を行い、その耐酸化性の向上を検討してきた。

先に、FeAl₂ 合金の粉末を Al の蒸気源として 1000°C で拡散処理を行った。この処理で得られたカロライズドタンタル板について、900~1300°C の各温度で空気酸化を行った。その結果 1100°C で最も優れた耐酸化性が認められた^{1),2)}。

従って今回は、900°C 及び 1000°C での低温度における耐酸化性を改善する目的で、1100°C

* 金属化学研究施設

で短時間の予備酸化を行い、試料の表面に耐酸化性酸化皮膜を形成せしめた後、各低温度で 50hr までの酸化を行った。さらに、1100°C で 55hr までの長時間酸化の結果とを併せて比較し、予備酸化の効果を検討した。

2. 実験方法

試料として、純度 99.9%、厚さ 0.3 mm のタンタル板材を用いた。これを 10mm×10mm に切断して 4×10^{-6} mmHg の石英アンブルに封入し、1000°C で 24hr 真空焼鈍を行った。この試料の組織を Photo. 1 に示したが、これは HF と HNO₃ の混液 (5:1) を用い、20°C で 30 sec エッチしたものである。この試料の表面を 1000 番までのエメリー紙で研磨した後洗浄脱脂した。Fig. 1 に示したように、あらかじめカロライジングした鉄カプセル中に FeAl₃ 合金の粉末 (200 mesh) を入れ、この粉末中に試料を埋込んで 1×10^{-6} mmHg まで排気後封入した。試料は粉末中に埋込まれているが、拡散後の観察では、両者は密着しておらず、また EPMA による結果でも表面に Fe の拡散が認められないので、本試料表面は蒸気拡散と同じ結果が得られているものと考えられる。この石英アンブルを 1000°C で 16hr 加熱し、蒸気拡散を行った。生成した合金層の厚さは約 14 μm である。

このようにして得られたカロライズドタンタル板を Fig. 2 に示す装置を用い、毎分 1 l の空気を流入している反応管内に吊し、1100°C で 1hr の予備酸化後継続して 50hr まで酸化を行った。酸化による重量変化は最大荷重 1 g のシリカバランスを用いて測定し、酸化後は試料表面の X 線回折及び断面の組織観察並びに EPMA による各成分の濃度分布の測定等を行った。な



Photo. 1 Microstructure of test piece
(Etching: HF-HNO₃ at 20°C for 30 sec)

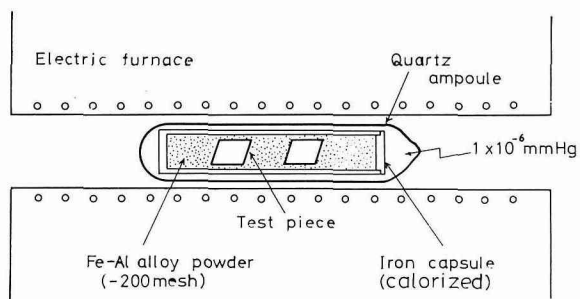


Fig. 1 Schematic presentation of calorizing ampoule and its furnace

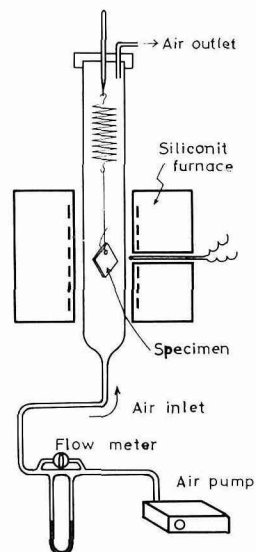


Fig. 2 Schematic presentation of oxidation apparatus

お断面のエッチングには 5% Nital と HF の混液 (5:1) を用いた。

3. 実験結果

3-1 予備酸化処理後の低温度における長時間酸化

先に、900~1300°C の各温度で 5hr 酸化を行った結果、1100°C の場合に最も重量増加が少なく、また試料表面における X 線回折の結果、 $TaAlO_4$ の生成が最も顕著であった。これらの結果から 1100°C で形成される耐酸化性酸化皮膜は主として $TaAlO_4$ から成るものと考えられた。

従って、900°C 及び 1000°C での低温度における耐酸化性を改善する目的で、1100°C で 1hr の予備酸化を行った後各低温度で酸化を試みた。

1000°C における酸化では 20 min 以上の予備酸化が必要であり、また 900°C における場合は 40 min 以上の予備酸化が必要であった。従って、予備酸化の所要時間を、いずれの場合も 1100°C で 1hr とした。

予備酸化を行わない試料の重量増加は Fig. 3 の破線のような挙動を示すが³⁾、予備酸化後継続して 5hr 酸化した試料の場合は、図中実線で示したように、全く重量変化が認められず、良好な耐酸化性を示した。

さらに、予備酸化後継続して 50hr までの長時間酸化を行った。一例として、1000°C での重量変化を Fig. 4 に示したが、45hr あたりから試料のコーナーの一つが酸化され、それによる重量増加がみられた。このコーナー以外の試料表面における X 線回折の結果、予備酸化後の 900°C 酸化では、表面スケールに、酸化時間に伴う回折線強度の変化が殆ど認められなかった。また、

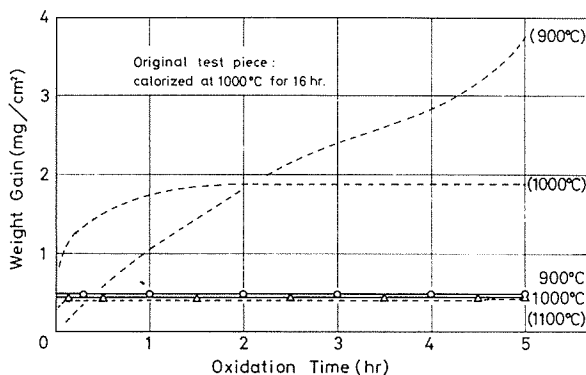


Fig. 3 Comparison of oxidation behavior of pre-oxidized test pieces with that of non-pretreated ones: (Pre-oxidization: at 1100°C for 1hr)

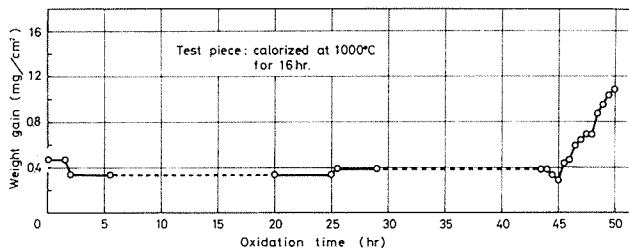


Fig. 4 Oxidation behavior of the calorized Ta sheet at 1000°C for 50hr, after preliminary oxidation treatment at 1100°C for 1hr

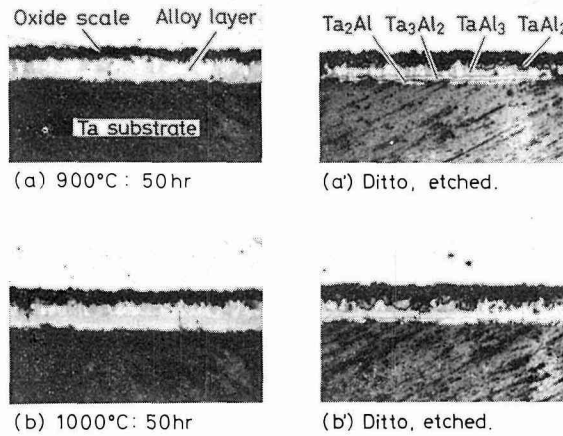


Photo. 2 Comparison of sectional parts of surface alloy layers oxidized at 900°C and 1000°C, where

(a): at 900°C for 50 hr,

(b): at 1000°C for 50 hr,

Test piece: calorized at 1000°C for 16 hr.

Preliminary treatment: oxidized at 1100°C for 1 hr

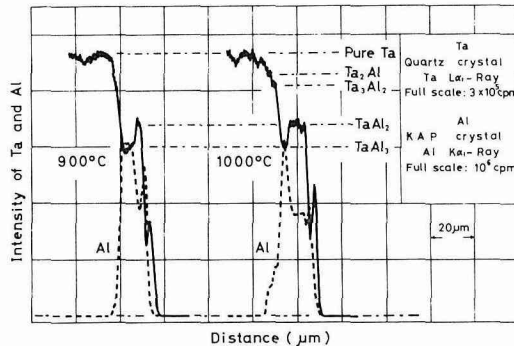


Fig. 5 EPMA patterns from oxidized Ta sheets at 900 and 1000°C for 50hr, after pre-oxidization treatment at 1100°C for 1 hr
Test piece: calorized at 1000°C for 16hr

予備酸化後の 1000°C 酸化では、 Ta_2O_5 、 βAl_2O_3 の強度減少に伴い、 $TaAlO_4$ 、 αAl_2O_3 の強度増大の傾向がみられた。

これら試料の、断面の組織を Photo. 2 に示した。酸化物層は 900°C、1000°C のいずれの酸化でもその厚さが約 $3.3 \mu m$ である。また合金層には $TaAl_3$ 層が残っており、さらに、後に述べるような Ta の濃化した粗しょう部分 (Photo. 3 矢印の部分) も認められない。(a'), (b') はエッチした断面を示したもので、合金層には後述の EPMA による結果から、内方へ向って $TaAl_2$ 、 $TaAl_3$ 及び Ta_3Al_2 相当並びに Ta_2Al の各合金層がみられた。

さらに、EPMA による結果を Fig. 5 に示したが、1000°C で酸化した試料では Ta_3Al_2 相当及び Ta_2Al のピークが明瞭にあらわれており、Al の内方拡散は、900°C 酸化の場合よりも著し

いことが認められる。また Al の外方向への拡散も幾分認められ、表面における X 線回折の結果とも対応している。しかし、いずれの温度の場合でも、 $TaAl_3$ 層が未だ残存していることから、さらに長時間の酸化に耐えるものと考えられる。

3-2 酸化物層

50hr 酸化では、試料のコーナーの一つが酸化されたため、重量増加による耐酸化性の比較が困難になった。従って酸化物層及び $TaAl_3$ 層の厚さについて比較検討を行った。

予備酸化処理を行った試料及びそれを行わなかった試料について、各低温度で酸化した場合の酸化物層の厚さを Fig. 6 に示した。予備酸化処理試料では 50hr 後もなお厚さが約 $3.3 \mu m$ に保持され、優れた耐酸化性を示した。

後述のように、 $1100^\circ C$ での長時間酸化では、 $TaAl_3$ 層が全く消失してもなお耐酸化性は保持されているが、ここでは、耐酸化性の目安基準として、拡散する Al の供給源である $TaAl_3$ の層厚の減少を観察した。各温度における $TaAl_3$ 層厚の時間的変化を Fig. 7 に示した。 $1100^\circ C$ での長時間酸化では□印で示したようにかなりの減少がみられた。また予備酸化処理を行わない試料では、 $TaAl_3$ 層は 5hr の低温度酸化で既に消失している²⁾。しかし予備酸化処理試料では○印 ($900^\circ C$)、△印 ($1000^\circ C$) で示したように、その減少が少なく、良好な耐酸化性が認められる。

これは、 $1100^\circ C$ での短時間の酸化処理により、試料の表面層に $TaAlO_4$ 、 Al_2O_3 の耐酸化性酸化皮膜が形成され、さらに、低温度酸化により、合金層中の Al の拡散が遅いためであると考

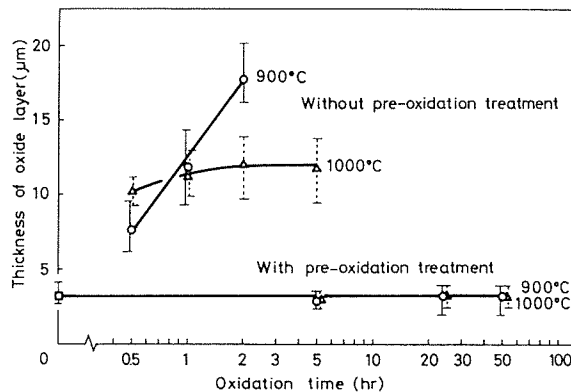


Fig. 6 Change in the thickness of oxide layers of test piece as a function of oxidation time

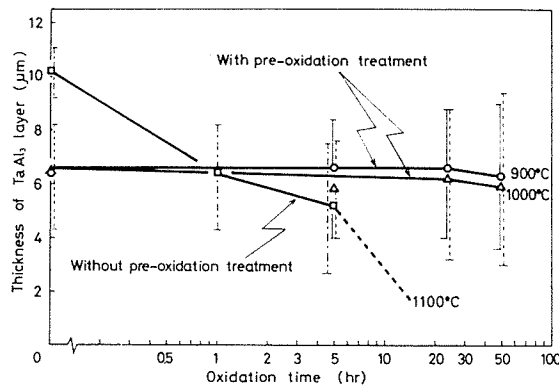


Fig. 7 Change in the thickness of residual $TaAl_3$ layers at various temperatures as a function of oxidation time

えられる。

3-3 1100°C における長時間酸化

1100°C での 55hr 酸化における酸化時間に対する重量増加を Fig. 8 に示した。僅かな重量増減の後階段状に増加し、その都度酸化の止まる傾向がみられ、55hr で 0.98 mg/cm² の増加を示した。この階段は酸化物層の剝離と、それに伴う新しい保護皮膜の形成によって生じるものと考えられる。

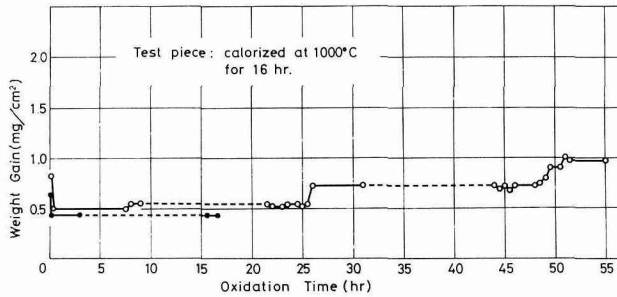


Fig. 8 Weight change during oxidation of calorized Ta sheets at 1100°C for 16.7hr and 55hr

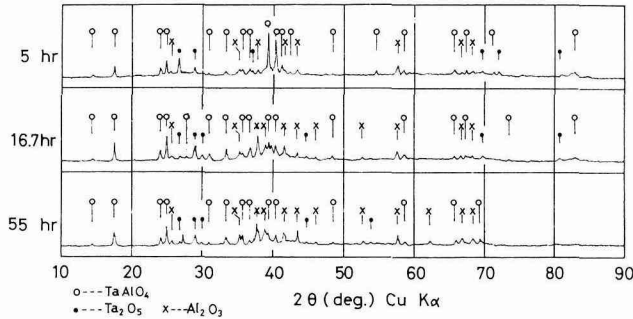


Fig. 9 Variation of X-ray patterns from the oxidized surface of calorized Ta sheets for different oxidation times at 1100°C

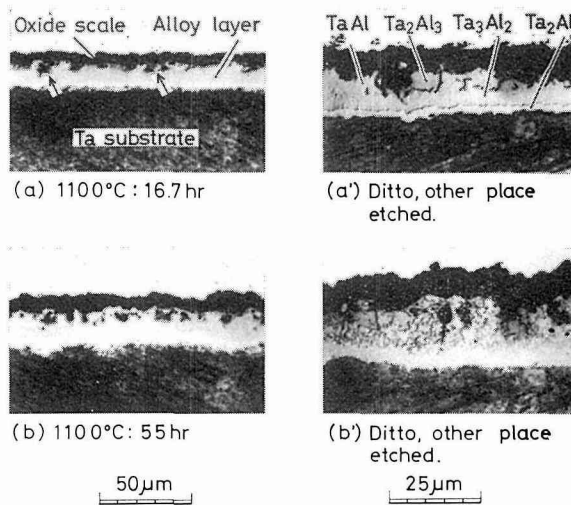


Photo. 3 Variation of alloy layers for different oxidation times (16.7 and 55 hr) at 1100°C

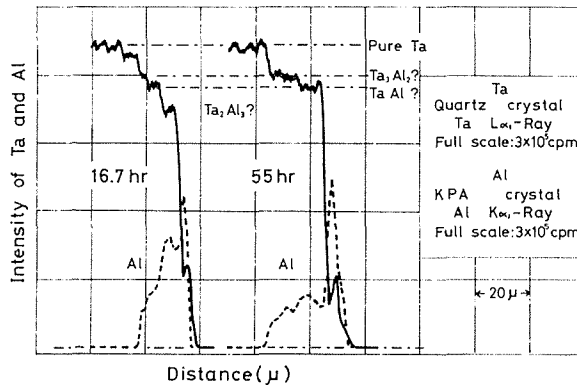


Fig. 10 EPMA patterns from calorized Ta test pieces oxidized at 1100°C for 16.7 and 55hrs

えられる。この試料表面における X 線回折の結果、Fig. 9 に示したように、酸化時間が長くなるほど Al_2O_3 の増加する傾向がみられた。

これら試料の断面を Photo. 3 に示したが、16.7hr の酸化で既に、合金層中に Ta の濃化した粗しょう部分（矢印の部分）がみられた。なおこのような部分は、1200°C 以上の高温酸化では短時間（例えば 1200°C で 30 min）であっても合金層中にあらわれている²⁾。(a'), (b') はエッチした後の断面であり、多数の Ta-Al 化合物が生成している。この断面の EPMA による結果を Fig. 10 に示した。1100°C で 5hr の酸化ではなお存在する TaAl_3 層が、16.7hr の酸化では既に消失し、 Ta_2Al_3 、 TaAl 、 Ta_3Al_2 等に相当する低 Al 化合物の各層がみられる。このように、大部分の Al は内方へ拡散しているが、55hr の酸化では外方向へも拡散しているのが明瞭に認められる。

このように、1100°C における長時間酸化では、試料の表面及び合金層は 1200°C 酸化と類似の傾向を示した。従って、さらに長時間の使用には危険を伴う恐れが予想される。

4. 結 言

タンタル板の耐酸化性の向上を目的として、先に、カロライズドタンタル板について 5hr の空気酸化を行った結果、1100°C で最も優れた耐酸化性が認められた。従って、今回は

(1) 1100°C で 55hr まで酸化を検討したが、長時間酸化では 1200°C 酸化と類似の傾向があらわれてきた。

(2) 900°C 及び 1000°C の低温度における耐酸化性を改善するために、あらかじめ 1100°C で 1hr の予備酸化処理を行い、表面に TaAlO_4 及び Al_2O_3 による耐酸化性酸化皮膜を形成せしめた後、各低温度で 50hr 酸化を継続したが、その結果、酸化物層の厚さが約 3.3 μm に保持され、また表面層のスケール組成にも著しい変化は認められなかった。 TaAl_3 層は、1100°C での長時間酸化に比べその消失が少なかった。合金層中には Ta の濃化した粗しょう部分が存在しなかった。

従って、予備酸化処理の効果は顕著であり、コーナーでの形状効果が改良されれば、900°C、1000°C における耐酸化性が著しく改善され、長時間の使用に耐えるものと思われる。

参 考 文 献

- 1) 西田恵三・八戸光夫：金属表面技術，27（昭51）12. p. 665-669.
- 2) 西田恵三・八戸光夫：金属表面技術，28（昭52）11. p. 570-574.