研 究

モリブデンの高温酸化防止コーティングの研究

多賀谷正義*・伊佐重輝*・石田啓造*・羽田隆司*

Studies on High Temperature Oxidation Resistant Coatings for Molybdenum

Masayoshi TAGAYA*, Shigeteru ISA*, Keizo ISHIDA* & Takashi HADA*

The high temperature oxidation protection for molybdenum by siliconizing, chromizing or Cr, Ni and Co electro-deposited coating, etc. was investigated and it was recognized that Cr and Ni double layer deposited coating was the most adequate among the oxidation protective coatings for molybdenum, but the oxidation resistance life of molybdenum at 1000°C in air obtained by this coating was up to 300 hrs.

Therefore, investigating the cause of destruction of this coating at high temperature oxidation, a considerable effort was exerted to obtain Cr-Ni coating with longer oxidation resistance life by improving the electro-deposition process, that is, anodic treatment for molybdenum surface before chromium deposition and expelling absorbed hydrogen in Cr-deposited layer which are the cause of blistering and spalling of Ni layer.

By this improvement, the double deposited layer showing oxidation resistance life for maximum 700 hrs. at 1000°C could be obtained when Cr layer was 0.025 mm and that of Ni 0.150 mm thick.

The mechanism of oxidation of this coating was also investigated. The oxidation resistance of this coating mainly owes to the outer Ni layer and inner Cr layer has nothing directly to do with the oxidation resistance. The rate of weight gain by oxidation is slower than that of pure nickel because of the diffusion of chromium into nickel layer by heating. It was discerned by X-ray diffraction and qualitative analysis that the oxidation product on coated surface was not nickel oxide (NiO) but solid solution with face centered cubic lattice in which Cr, Ni and O atoms were arranged irregularly.

1. 緒 言

モリブデンは高温における物理的、機械的性質がすぐれている^{1) 2) 3) 4) 5)}。すなわち融点是非常に高く(2620°C)、したがって再結晶温度も高い(純モリブデンで約 1200°C)。また弾性係数も大きく 870°C でも鉄の 1.3 倍であり、熱膨張係数は小さく (3×10^{-6} ft/°F) 鉄の約 1/4 である。機械的性質も 980°C でのクリープ強度は約 17.5 kg/mm² で従来の耐熱合金より高く、抗張力、降伏点も高温になっても低下が少ない。このようにモリブデンは耐熱材料として非常にすぐれた性質をもっているが、高温での耐酸化性がいちじるしく悪い欠点がある。すなわち 490°C 以下では放物線法則にしたがう酸化をするが、これ以上の温度では最終生成物の MoO₃ が昇華し始め、温度の上昇とともにその量を増すため、それを補うように酸化は急速に進行する。この酸化の機構

については詳細な研究がある^{6) 7) 8)}。このためモリブデンを耐熱材料として使用するには、すなわち耐酸化性を強化するには、(1) 耐酸化性のよい他の金属を合金させる方法と、(2) 表面を耐酸化性物質で被覆する方法が考えられている。(1) の方法については数多くの研究がなされたが、十分な耐酸化性を与えるためには多量の合金元素を必要とし、モリブデンの高温機械的性質をそこなうので、この方法ではすぐれた性質の合金を得ることは困難である。そこで(2)の方法に期待がかけられ、多くの研究^{9) 10) 11) 12) 13) 14)}がなされてきている。このコーティングには、1) Ni, Cr, Co などの電着、2) クラッド、3) 溶射、4) 拡散浸透、5) セラミック溶射、6) 溶融メッキ法などによるものが挙げられる。これらコーティングには一長一短があり保護被覆としてのすべての性質を満足するものはない。

著者は前にシリコナイジングおよびクロマイジングによる Mo の酸化防止の研究を行なったが、いずれも 1000°C 以上で長時間 (4~8 hr) の処理を要し、しかも

* 大阪大学工学部 (大阪市都島区東野田)
Osaka Univ. Fac. of Eng.

前者では MoSi_2 層が素地の Mo と膨張係数の相違が大でまたもろい性質のため実用上の期待がうすく、後者は Cr 浸透層が薄く拡散加熱処理をさらに必要とし、それによりようやく 1000°C で $50\sim 70$ hr の耐酸化寿命を得られたにすぎなかった。また Al および Al-Si-Be 合金による溶融メッキも試みたが満足な結果は得られず、最大十数時間の耐酸化寿命であった。

そこで拡散浸透、溶融メッキのような高温での処理を必要とせず、複雑な形状のものにも簡単に行なうことができ、厚サの調節も容易で、溶射法のように縁端部が薄くならずむしろ厚くなり、かつ比較的延展性のある被覆が得られる Ni , Cr などの電着法による耐酸化性の改善を研究してきた。すなわち $0.025\sim 0.100$ mm 厚に Cr-Ni , Co-Ni の順にそれぞれ電着させ、あるいは Co , Ni , Cr を種々の順序に 3 層電着させて、 1000°C 静止空气中における耐酸化寿命を検討し、 $\text{Cr } 0.075$ mm, $\text{Ni } 0.100$ mm 電着させた場合に約 250 hr の寿命を得た。 Co-Ni 電着の場合はこれよりやや寿命は劣った。3 層電着では Co-Cr-Ni の順に電着させた場合がもっとも有望のように思われた。しかしこれではまだまだ耐酸化性としては満足すべきものでない。それには電着方法に改善する余地があることを痛感し、ここにその研究を行なったものである。

2. 目 的

Cr , Ni , Co の電着方法に検討を加えてすぐれた Cr-Ni あるいは Co-Ni の電着層を得ることを考えると同時にこのコーティングの高温加熱による破壊の原因を究め、酸化の機構を究明することをこの研究の目的とした。

まず Cr 電着層の密着性の改善のための Mo 表面の活性化処理および Cr への Ni の密着性の改善のための電着 Cr 層表面の前処理の検討を試み、これにより最良の電着層を得て、脱水素処理、拡散処理、および各層の厚サなどの耐酸化寿命に対する関係を求め、さらに顕微鏡観察、X 線廻折などにより、各層の変化、高温での破壊の原因ならびに表面生成物などを調べた。

3. 実 験 方 法

3-1 試 料

耐酸化試験には $\phi 6$ mm, 長サ 10 mm の Mo を、密着性などを検討する試料は $\phi 0.8$ mm の Mo 線を用いた。いずれも線引の際の黒鉛潤滑剤を完全に除去後 0/2 エメリーペーパーまで研摩仕上げをした。

3-2 電着の方法

3-2-1 活性化処理

a) 陽極処理法

次の条件によって試料を陽極腐食する。

液の組成; CrO_3 300 g/l, H_2SO_4 3 g/l (ただし Cr 電着の廃液を使用)

電流密度; 10 A/dm^2 , 時間; 60 sec, 液温; 常温
陰極; 純鉛板

b) 村上試薬腐食法

液の組成; $10\% \text{ KOH} + 10\% \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液
時間; $2\sim 3$ min (カクハン), 水洗

3-2-2 Cr 電着法

上記処理後ただちに行なう。

液組成; CrO_3 300 g/l, H_2SO_4 3 g/l

電流密度; 30 A/dm^2 , 液温; $55\sim 60^\circ\text{C}$

陽極; 純鉛板

電着層の厚サは時間に比例して増加する。

3-3 脱水素処理

アルゴン気流中、 600°C にて 2 hr 加熱による。

3-4 Ni 電着法

3-4-1 電着 Cr 層上の前処理

a) 陽極処理法

液組成; $40\% \text{ H}_2\text{SO}_4$

電流密度; 10 A/dm^2 , 時間; 60 sec, 液温; 常温

陰極; 鉛板 後ただちに水洗

b) Ni -ストライク法

HCl (1:1) にて酸洗後次の条件で行なう。

液組成; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 300 g/l, 1:10 HCl 1 l

陽極; Ni 板

電流密度; 10 A/dm^2 , 時間; 120 sec, 液温; 常温

3-4-2 Ni 電着法

前処理後ただちに行なう。

液組成; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 200 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45 g/l,
 H_3BO_3 30 g/l

電流密度; 5 A/dm^2 , 液温; $40\sim 50^\circ\text{C}$, pH; $5\sim 6$

電着層厚サは時間に比例して増加する。

なお Co の電着法、その前処理などは省略するが、 Co 層上へ Ni 電着を行なう前処理は Cr の場合と同様、 Co 電着液の廃液で陽極処理を行なった。

また電着の際の Mo 試料の支持には電着層厚サの不均一および電流損失を防ぐよう工夫し、また 30 min ごとに支持点の位置を変えた。

3-5 密着性試験

試料直径の 4 倍の曲率半径をもって曲げ、キ裂を生じるまでの角度、ハク離までの曲げ回数より定性的に求めた。

3-6 耐酸化試験

1000°C 静止空气中で加熱し、試料の重量変化を一定時間経過ごとに測定した。この場合耐酸化性寿命の目標は 500 hr 以上とした。

その他顕微鏡観察、層の硬度測定、酸化試験後の生成

物の種類、構造を調べるためのX線回折を行なった。

4. 結果ならびに考察

4-1 コーティングの密着性および延展性

Cr 電着層の密着性は Mo の活性化処理法により異なり、陽極処理した場合がすぐれ、90°曲げても Cr 電着層はハク離しないが、村上試薬腐食した場合は約 20°曲げればハク離する。なお Cr 電着層は延展性に乏しい。

さらに Cr 上に Ni を電着させた場合の Cr-Ni 層の密着性も Cr 層の前処理法により異なり、Ni-ストライク法の場合がすぐれ、90°曲げて原位置にもどし、さらに反対側に曲げても約 70°までキ裂を発生、ハク離することはないが、陽極処理法の場合は約 30°曲げればキ裂を生ずる。なお陽極処理法では Ni の析出状態も不良である。以上の試験の Cr, Ni 電着層の厚サはいずれも 0.025 mm である。

Cr-Ni 電着層の延展性は電着層の厚サが増せば減少する。たとえば Cr 0.025 mm, Ni 0.100 mm 厚サの場合は約 45°の曲ゲでキ裂が生じ、Cr 0.025 mm, Ni 0.150 mm の厚サにすれば約 20°の曲ゲでキ裂を発生する。しかしこの延展性は拡散処理（アルゴン気流中 1000°C, 4 hr 加熱）によっていちじるしく良好となり、たとえば Cr 0.025 mm, Ni 0.100 mm 厚サのものは左右 90°1 回曲ゲ、原位置にもどしてもキ裂を発生せず、さらにいずれかに 90°曲げて原位置にもどしてはじめてキ裂を生ずるほど良くなる。

脱水素処理は延展性に直接影響することはないが、これを行わないで拡散処理を行なうと

×100(×%)

写真1 1000°C, 4 hr アルゴン中加熱, 脱水素処理を行なわないためブリスターが見られる。

×100(×%)

写真2 1000°C, 90 hr 静止空气中加熱, 脱水素処理せず, また Ni 陽極処理メッキによるものにて, ブリスターによる破壊を示す。

×100(×%)

写真3 1000°C, 250 hr 静止空气中加熱, 脱水素処理を行なわないため吸蔵水素による破壊を示す。

×100(×%)

写真4 1000°C, 100 hr 静止空气中加熱, メッキの際の試料支持部の欠陥が原因で内側から Cr が酸化されている。

Cr 電着層中の吸蔵水素が放出されるためか、写真1に示すように Ni 層中にブリスターが見られる。

Co-Ni 電着層も密着性はかなり良好であるが、拡散処理を行なうとブリスターを生ずる可能性が多いので耐酸化性の改善は Cr-Ni 電着より劣る。

4-2 コーティングの方法の決定

以上の検討結果から Cr, Ni あるいは Co, Ni の電着法としては次の工程に従うのが最良と考え、特別の場合（コーティング破壊の原因の探究）の他はこれを標準法とした。

1. 脱脂—2. 陽極処理—3. Cr 電着—4. 水洗—5. 脱水素処理—6. 1:1 HCl 腐食—7. Ni-ストライク—8. Ni 電着—9. 水洗。

すなわち改善を加えたのは Cr 電着の前処理として陽極処理を、ブリスターの要因となる Cr 層中の水素の加熱による駆逐を加えたことである。

4-3 コーティングの破壊の原因と状況

コーティングの破壊は酸化による消耗を別として、それ自身の欠陥によることが大部分である。その欠陥としては、密着性の不良、吸蔵水素によるブリスターの発生、局部的に電着層の薄いこと（たとえば支持部）などが挙げられる。写真2は 1000°C 静止空气中 90 hr 加熱で破壊したコーティングの例で、Ni を陽極処理を行わず電着させたため密着性も悪く、しかも吸蔵水素を駆逐しなかったためブリスターを生じ破壊した、いわば電着法の悪いための例である。写真3は陽極処理は行なったが、脱水素処理をしなかったため、ブリスターにより破壊した例で、1000°C, 250 hr の寿命は一応示したものである。写真4は支持部が原因で、内側から Cr 層が酸化されている。1000°C, 100 hr の寿命を示したものである。写真5は 1000°C, 400 hr の寿命を示したもので、Ni 層は完全に酸化し Ni 酸化物の増加による応力によって下の Cr-Ni 層にキ裂が発生し、破壊寸前の状態を示す。

写真5 1000°C, 400 hr 静止空気中加熱 (Ni-oxide 増加, Cr-Ni 層にキ裂)

写真6 1000°C, 210 hr 静止空気中加熱 (Ni-Cr 層の消滅前) (一部にキ裂発生)

写真6は1000°C, 210 hr 加熱後のもので、Ni 層はほとんど酸化され、Ni-Cr 層にキ裂が入りかけた状態を示したものである。

写真5～6の試料は、4-2 に記した工程でコーティングしたものである。

以上の観察から Cr-Ni コーティングでは酸化により、あるいは他の原因で Ni 層が破壊すれば、Cr-Ni 間の拡散が十分行なわれない短時間でも、下の Cr 層は細かいキ裂が多いためほとんど耐酸化の役をなさず、また長時間後に Ni 層の破壊が起った場合にはすでに Cr 層はなく、Cr 量の多い固溶体があるのでキ裂を生じやすく、したがって Mo が直接空気に触れることになると考えられる。すなわち Ni 層によって耐酸化性は維持されるものと考えられる。

したがって Cr 層を厚く電着させることは意味なく、むしろコーティングの延展性をそこなうこととなるので、Cr 層は 0.025 mm, 0.050 mm の厚さまで電着するにとどめた。

4-4 酸化試験結果

脱水素処理はこれを行なわないと 4-1 に述べたようにブリストーの原因となり耐酸化寿命に大きな関係がある。拡散処理は電着層の延展性には大きい影響を与えるが、耐酸化寿命にはほとんど関係はない。

第 1 表

試料	電着層厚さ (mm)		耐酸化寿命 (hr)
	Cr	Ni	
1	0.025	0.100	270
2	"	0.125	400
3	"	0.150	> 500 (700)
4	0.050	0.100	300
5	"	0.125	500
6	"	0.150	> 500

試料	Cr 厚 (mm)	Ni 厚 (mm)
No. 1	0.025	0.100
No. 2	0.025	0.125
No. 3	0.025	0.150
No. 6	0.050	0.150

第 1 図 1000°C, 静止空気中耐酸化試験における各試料の重量変化

Cr 層および Ni 層の厚さと 1000°C 静止空気中における耐酸化寿命の関係を 4-2 に記した標準の方法で処理した場合のものについて示すと第 1 表のようになる。

Cr-Ni コーティングでは耐酸化性は Ni 層の厚さにより左右され、Cr 層の厚さはほとんど影響がないことが、これよりもわかる。これより推測すれば、Cr 0.025 mm, Ni 0.200 mm 電着させれば、恐らく 1000°C, 1000 hr の寿命は得られると思われる。

第 1 図は数種の試料について、酸化の進行に伴う重量変化の状態を示したものである。これより耐酸化寿命の長いもの (500 hr 以上のもの) は放物線的な重量増加を示すが、Ni 層厚さが薄く、耐酸化寿命の短いものはこの放物線からずれて大きな重量増加を起こし、コーティングが破壊されるや否や、地の Mo の蒸発が起って重量は激減する (試料 No. 1, 2)。試料 No. 6 の重量変化の異常は、同一炉内に数個の試料を入れたため、早く破壊した試料より蒸発した MoO_3 がこの試料に付着したので重量測定の際、これを落したため、この後の重量変化はほぼ放物線的に増加し 500 hr 以上の耐酸化性を示した。

4-5 コーティングの酸化機構の考察

第 1 図の放物線的な重量増加を示すものについて、その重量変化の自乗と時間との関係を図示すると、第 2 図のようになり、ほぼ 0～50 hr までと 100 hr 以上において直線関係となる。これより比例常数 A (parabolic rate law constant) を計算すれば

第 2 図 (重量増加)²—時間関係図

算すれば

$$A_{0 \sim 50 \text{ hr}} = 3.72 \times 10^{-10} \quad (\text{g/cm}^2)^2/\text{sec}$$

$$A_{100 \sim 200 \text{ hr}} = 2.3 \times 10^{-10} \quad (\text{g/cm}^2)^2/\text{sec}$$

となる。

E. A. Galbransen^{15) 16)} が純 Ni の酸化 (1000°C に

対陰極; Cu
37 kV (3 mA)
4 hr 露出
写真7 コーティング表面生成酸化物のデバイ・シェラー写真

対陰極; Cu
38 kV (3.5 mA)
3 hr 露出
写真8 NiO のデバイ・シェラー写真

おいて)の実験より得た値を参考に示したのが図中点線の直線である。0~50 hr ではほぼ一致しているが100 hr 以上ではこの直線よりややずれている。これは加熱冷却時間の割合が0~50 hr の場合より小さくなっているためと、Ni 層中にCrが拡散してきたために酸化速度が変化したと考えられる。D. E. Couch らは1000°Cで50 hr 後にこの程度のNi層の厚さでは、表面にCrが拡散してくることを述べている。著者もNi層表面の酸化物中にCrが存在することを、その酸化物の定性分析によって確認した。

要するに良好なCr-Ni コーティングは大体放物線的酸化増量を示し、主に酸化されるのは表面のNiであるといえる。これにキ裂を生じると、第1図の試料No. 1, 2に見られるように途中から急激な酸化増量を示すように思われる。

次に酸化試験後そのコーティングの表面に生成せられた酸化物を落して粉末とし、その構造をX線回折によりしらべて見た。写真7は150 hr 酸化試験後のものを示す。400 hr, 500 hr の固形のままの場合も同様である。解析の結果これは格子定数 $a=4.174 \text{ \AA}$ の面心立方構造の固溶体である。一方純Niの酸化により生ずるものはNiO であることが知られており、著者の撮影したNiO は写真8に示すような岩塩型結晶である。したがってCr-Ni コーティングの酸化の際生ずる酸化物はNiO でないことは明らかで、面心立方格子点にCr, Ni, O が不規則に配列した結晶構造であるといえる。これは酸化増量の変化が純Niのそれよりもおそいこと(第2図参照)、および前述のようにNi層表面までCrが拡散してきており、酸化物には定性分析によってCrが含まれていることを認めたことに対する裏付けともなっている。

5. 総 括

Mo の高温酸化防止コーティングには種々の方法があるが、Cr-Ni 2層電着コーティングが、比較的Moの耐酸化性を改善する上に良好であることを認め、このCr-Ni 電着層の酸化時における破壊の原因を探究し、1) 表

面Ni層またはNi-酸化物層のハク離、2) Cr層のキ裂、3) 各電着層の密着性不良によるプリスター、4) Cr層中の吸蔵水素によるプリスターに起因するNi層のハク離などがその原因と考え、電着法の改善によってこれらを除去するよう努めた。そして1) Cr電着の前処理として地のMo表面の陽極処理、および

2) プリスターの一因であるCr層中の吸蔵水素の加熱による除去を従来の電着工程の中に付け加え、それによってCr層厚0.025 mm, Ni層厚0.150 mmのコーティングで、1000°C, 700 hrの耐酸化寿命を得ることができた。

このコーティングの耐酸化性は主にNi層によるもので下層のCrは直接的には関係しない。酸化による重量増加は外層が純Niであるが、純Niの酸化速度よりおそく、酸化の進行につれてその傾向は大きくなる。これはCrがNi層中に相当量拡散するため純Niの酸化機構と異なるもので、表面酸化物はNiOではなく、面心立方格子の固溶体で、格子点にCr, Ni, Oが不規則に配列した構造をもつ酸化物であることがわかった。

最後にCr, Niの電着法に関しご指導を賜った大阪府立大学石田教授、桑助教授に深く感謝する。

(本稿は当会昭和34年6月講演大会にて発表のもの)

(1959-6-11 受理)

文 献

- 1) J. H. Bechtold, J. Elect. Chem. Soc., **98**, 495 (1951)
- 2) N. L. Bouble, Metal Prog. **68**, 105 (1955)
- 3) R. L. Freeman, Machine Design, **29**, 137 (1957)
- 4) J. J. Harwood, Metal Prog. **70**, Dec. 97 (1956)
- 5) A. J. Herzig, " **70**, July, 103 (1956)
- 6) B. Lustmann, " **57**, 629 (1950)
- 7) S. Simnad, Trans. AIME. (J. Metals) **7**, 1011 (1955)
- 8) E. S. Jones, Corr., **14**, 20 (1958)
- 9) D. V. Dane, WADC Tech. Rept. **54**, 492 (1957)
- 10) J. J. Harwood, Mat. & Meth. **44**, Dec. 84 (1956)
- 11) A. J. Herzig, Metal Prog., **68**, Oct. 109 (1955)
- 12) R. J. Runck, J. Elect. Chem. Soc., **104**, 74 (1957)
- 13) ibid, **97**, No. 3, 99 (1950)
- 14) D. E. Couch, " **105**, No. 8, 450 (1958)
- 15) E. A. Galbransen, J. Elect. Chem. Soc., **104**, 451 (1957)
- 16) " " **101**, 128 (1954)