



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	熔融アルミニウム浸漬被覆-陽極酸化によるニオブの耐酸化処理
Author(s)	公門, 武; 鈴木, 亮輔; 小野, 勝敏
Citation	日本金属学会誌, 59(9), 967-972 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.59.9_967
Issue Date	1995-09-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74871
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Met. 59(9) 967.pdf



熔融アルミニウム浸漬被覆-陽極酸化による ニオブの耐酸化処理

公門 武[†] 鈴木亮輔 小野勝敏

京都大学工学部エネルギー応用工学教室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 9 (1995), pp. 967-972

Oxidation Resistant Coating for Niobium by Combining Hot Dipping in Molten Aluminum Coating and Anodic Oxidation

Takeshi F. Kumon, Ryosuke O. Suzuki and Katsutoshi Ono

Department of Energy Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto

The combination of hot dipping in molten aluminum and the subsequent anodic oxidation to dense Al_2O_3 films was studied to prepare an oxidation-resistant coating on niobium surface. By immersing Nb into a molten Al bath, granular NbAl_3 was precipitated and improved the coherency of the film to the substrate. Amorphous Al_2O_3 was formed by anodic oxidation of the Al layer and crystallized to corrosion resistant $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by the subsequent heat treatment. The Nb substrate after this combined treatment did not form any niobium oxides even after heating in air for 64.8 ks at 1073 K, and the oxygen increment in the Nb bulk was suppressed below 400 mass ppm.

(Received March 3, 1995)

Keywords: alumina coating, oxidation resistance, niobium, anodic oxidation, hot dipping, aluminum film, NbAl_3

I. 緒 言

ニオブは延性、高温強度に優れ、TIG 溶接も可能であり、構造材料としての基本的性質を備えている。一方、耐食性に関しては温度によって高温と低温で対照的な挙動が認められる⁽¹⁾。すなわち、約 800 K 以上の高温では、温度の上昇とともに耐酸化性が著しく劣化する。これは酸化ニオブの物理化学的な脆弱性に起因するものである。他方、上記の温度以下では化学的安定性が優位となり、タンタルに次ぐ優れた耐食性を発揮する。

ニオブの低温用耐食性構造材料としての活用を考えると、少なくとも 800 K 以下の腐食性熱流体への適用を安全なものにするためには、ニオブ材の外面で接触する空気に対する化学的抵抗を強化しておくことは必要不可欠である。

本研究は、アルミナの耐熱性と NbAl_3 の耐酸化性に着目して、ニオブに熔融アルミニウム浸漬型コーティングを施し、さらに陽極酸化によりニオブ表面に緻密な Al_2O_3 相被膜を形成させる複合処理を行い、次に耐酸化特性を調べてこの方法の有効性を検討するものである。

II. 実験方法

Nb 粉末(H. C. STARK 社製、純度 99.5 mass%)を真空中で電子ビームによって加熱溶解してあらかじめ酸素、窒素などのガス元素不純物を揮発除去し、ボタン状試料を作製した。これを冷間で 0.5 mm 厚まで圧延し、10 mm×60 mm×0.5 mm の板状に切り出した。この Nb 基板をアセトン中および中性洗剤中で繰り返し超音波洗浄し、ついで硝酸水溶液中に 900 s 以上常温で浸漬して酸洗し、水洗後よく乾燥させた。

熔融 Al 浸漬被覆は以下の手順により行った。Al 浴表面にはアルミナ膜が浮遊しているのでこれを除去し、滑らかな浴面を確認後ニオブ基板を静かに浸漬した。所定時間浸漬したのち基板をゆっくりと引き上げたが、このとき Al 浴表面に浮かぶアルミナが基板に付着しないように、このアルミナをニオブ製のスキマーで除去できるように配慮した。なお、すべての Al 浴浸漬は大気中で行った。また Nb 飽和 Al 液体を浴とする場合には、あらかじめアルゴン雰囲気中でアーク溶解により作製した Al-Nb 合金を浴として用いた。Tunca ら⁽²⁾によれば熔融 Al 中の Nb の溶解度は 1073 K で 0.06 mass%, 1173 K で 0.16 mass%, 1273 K で 0.36 mass%であるので、本研究では実験全温度範囲で固体 Nb 飽和となるよう組成を Al-1 mass%Nb とした。

次に陽極酸化はニオブ基板上にコーティングされた平滑な Al を緻密な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 保護膜に転換するために行うもので、以

[†] 京都大学大学院生

下の手順に従った。陽極酸化の電解浴には硫酸を用い、浴組成は JIS H-9500 に従い硫酸 30 kg/m³ とした。電解の陽極はニオブ基板であり、陰極にはカーボン棒を用いた。また電解は 30 ないし 300 A/m² の定電流で行い、作用極-参照極間電圧は 11.6 V である。

Ⅲ. 結果および考察

1. 熔融 Al 中浸漬被覆

Al をコーティングした Nb 基板の外観を Fig. 1(a) に示す。1073 K では 60 s 程度 Al 浴中に浸漬するだけで基板表面に均一に Al が被覆された。浸漬時間を長くすると Al 層と Nb 基板との間に Nb-Al 反応層が形成された。Fig. 2 に Al 浴温度 1073 K, 浸漬時間 10.8 ks で被覆を行った試料の断面組織を示す。EPMA による組成分析によれば、反応層は粒状の NbAl₃ であり、粒間に少量の Al が存在した。本研究で Al 被覆を行った 1073~1273 K の温度範囲で形成される反応層の組織はすべて Fig. 2 同様であった。熔融 Al 浴と Nb との反応で Nb₂Al, Nb₃Al より優先して NbAl₃ 層が形成されることは従来の報告⁽³⁾と合致している。

ニオブ基板を所定温度の純 Al 浴に浸漬し、成長する NbAl₃ 層の厚さを測定した結果を Fig. 3 の破線で示した。ニオブと液体 Al の直接反応による NbAl₃ 相の形成は Nb と Al の相互拡散によることが知られている⁽⁴⁾。NbAl₃ 相の生成に要する

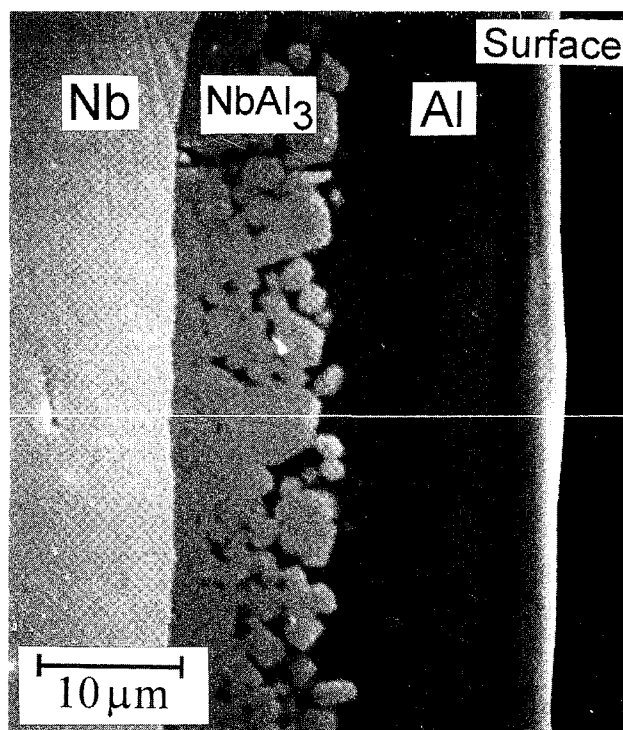


Fig. 2 Cross sectional view of the coated layer in the Al bath.

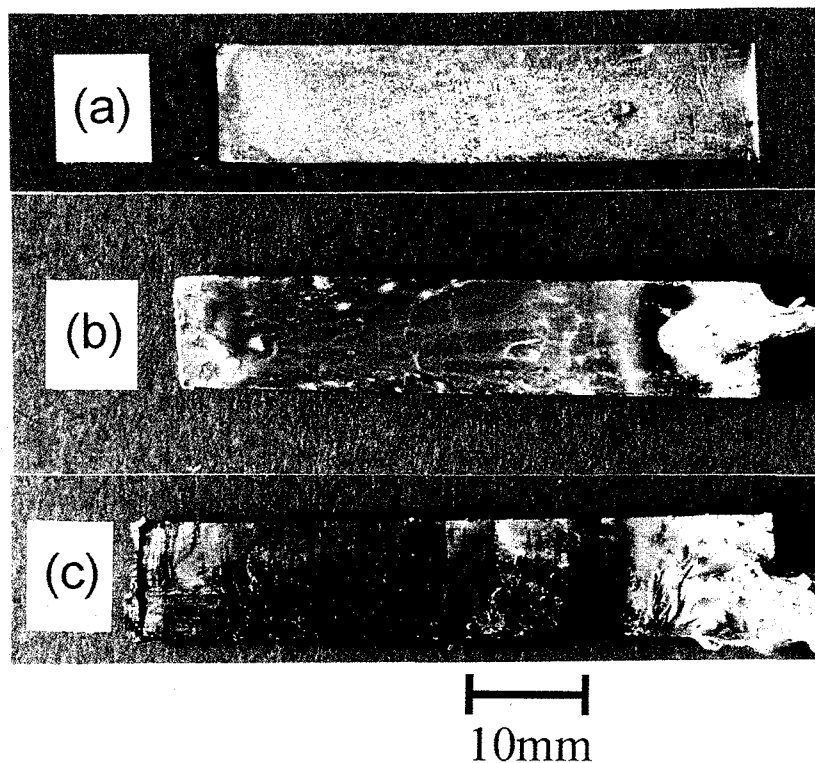
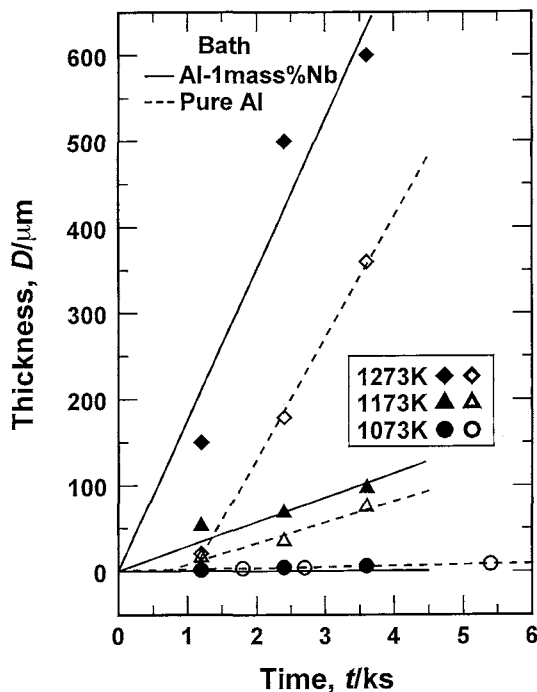


Fig. 1 Surfaces of the Nb samples (a) after Al coating, (b) after anodic oxidation, and (c) after annealing at 1073 K for 3.6 ks in air.

Fig. 3 Growth of the NbAl₃ layer in the molten bath.

時間を短縮させる意味で、Nb 飽和 Al 浴中へのニオブ基板の浸漬実験も行ったので、この場合の結果も Fig. 3 において実線で示した。Nb 飽和浴では反応層の成長は基板浸漬直後より始まったが、純 Al 浴では反応開始が遅れた。これは純 Al 浴に Nb 基板を浸漬すると、まず基板の Nb の溶出により反応層の成長が遅れるためであると考えられる⁽⁴⁾。Fig. 3 から純 Al 浴への Nb の溶出は浸漬温度域では浸漬開始後約 1.2 ks までに終了し、その後は Nb 飽和 Al 浴を用いたものと同じ速度で反応層が成長した。この直線的に反応層が成長している時間域での直線の傾きから反応層の成長速度を概算すると、1073, 1173 および 1273 K で、それぞれ 1.67, 28.5 および 175 nm/s となった。Ogurtani⁽⁵⁾は NbAl₃ の成長速度を、膜厚 320 μm 以上で調べ放物線則に従うと報告しているが、本研究で得られた反応層成長速度はそれに比べかなり小さい値となった。

反応層の外側に付着する Al 層の厚さには、有意な反応層の厚さ依存性がなく、どの試料でも 10~20 μm であった。また、形成される反応層が約 1 μm 以上であれば、その厚さと Al コーティング層の基板への密着性との間にも特に相関関係は認められず、どの試料も密着性は良好であった。なお、純 Al 浴中への浸漬時間を 300 s 以内として反応層が 0.2 μm 以下と薄い場合、Al 層は冷却中もしくは後述するが高温耐酸化試験中に容易に剝離した。この結果から NbAl₃ 反応層は Al 層と Nb 基板の密着性を改善するためある程度の厚さは必要である。したがって、純 Al 浴に Nb 基板が溶け出す効果によって浸漬直後の反応層の成長に Fig. 3 のような相違が生じることは浸漬時間を定める上で重要であった。これらの結果ならびに Nb 飽和 Al の製造は困難を伴うという実用上の観点から、また浴中の Nb の酸化を避けるためにもこれ以降の Al 被覆にはすべて純 Al 浴を用い、1073 K, 3.6 ks の条件でコーティングした。

この条件では Nb 基板上に厚さ $8 \pm 2 \mu\text{m}$ の NbAl₃ 反応層、さらにその上部に厚さ $15 \pm 5 \mu\text{m}$ の Al 層が被覆された。

2. 陽極酸化

Al の酸素雰囲気中での酸化速度は非常に遅く、表面に厚い Al₂O₃ 層を形成することは困難である。すなわち Al₂O₃ 被膜は非常に良好な耐酸化被膜となるため、数 10 nm の被膜が形成されると、それ以上はほとんど成長しなくなる。Fig. 4 には大気中、873 K で Al を酸化した場合の表面に形成される Al₂O₃ 層形成速度⁽⁶⁾とともに、純 Al 板に 250 A/m² の条件で陽極酸化処理を行った場合の Al₂O₃ 層の成長速度の実測値を示した。この条件での陽極酸化処理による Al₂O₃ 層の成長速度は、大気中での酸化に比べて約 1000 倍である。陽極酸化では電流密度を制御すれば速やかに希望する厚さの Al₂O₃ 被膜を純 Al 表面に形成することが可能である。また Al₂O₃ 層の膜厚は電流密度が一定のとき時間に対して直線的に成長するので⁽⁷⁾、時間によっても膜厚を容易に制御することができる。

次いで、Al 被覆ニオブ材に上述の陽極酸化処理を施して表面に Al₂O₃ 被膜の形成を試みた。処理後のニオブ基板表面は Fig. 1(b) に示すように均一で平滑であった。数種の電解条件で陽極酸化処理を行った試料のコーティング層断面の SEM 写真を Fig. 5 に示す。Nb 基板にコーティングされた Al 層が陽極酸化処理によって自由表面より内側に向かって Al₂O₃ 相に変化していくのが酸素についての特性 X 線分析によっても確認された。電解電流密度の増加とともに形成される Al₂O₃ の層が厚くなり、逆に Al 層が次第に薄くなった。また 100 A/m² で最長 86.4 ks の陽極酸化処理を行ったが、Al 層のみが酸化し、EPMA による分析では NbAl₃ の Al₂O₃ への転化は認められず、また NbAl₃ 層にまでは酸素は侵入していなかった。

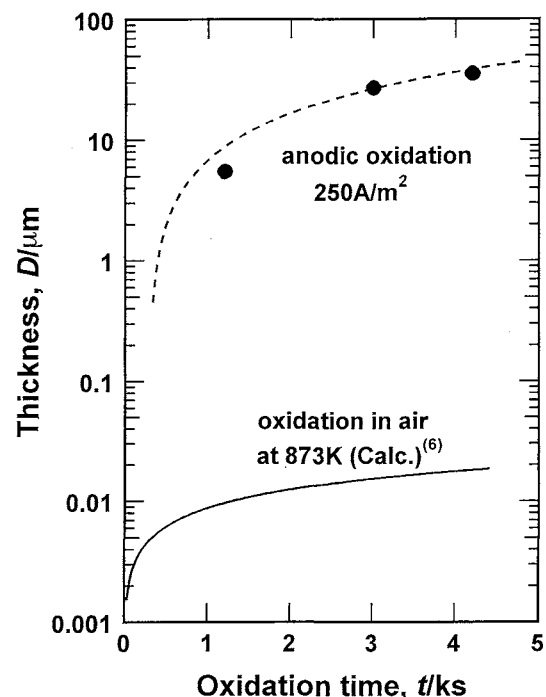


Fig. 4 Growth of the alumina layer on the pure Al plate.

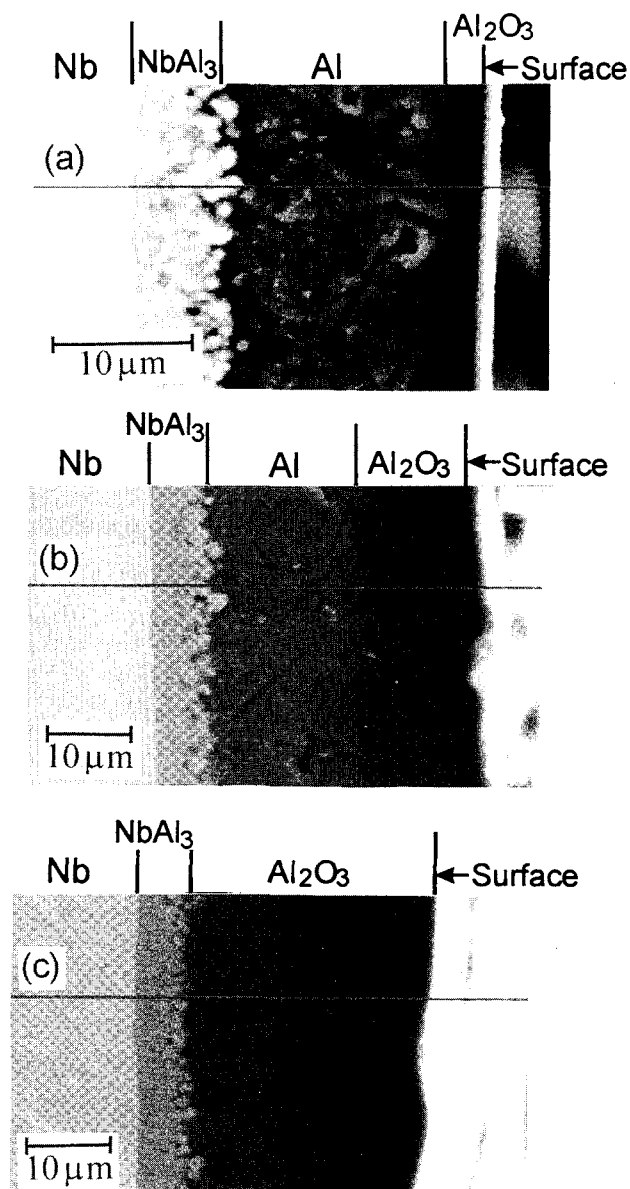


Fig. 5 Cross sectional view of the coated layer after anodic oxidation for 3.6 ks. (a) 30 A/m², (b) 100 A/m² and (c) 300 A/m².

陽極酸化処理により形成された Al₂O₃ 層は X 線回折ではアモルファスであった。以上の結果から陽極酸化法を用いることにより室温で簡便に短時間で Al 層のみを酸化し Al₂O₃ 被膜を厚く形成できることが明らかになった。

3. 熱処理

陽極酸化処理で得られたアモルファス Al₂O₃ 被膜を耐酸化性被膜として用いるためには、 α -Al₂O₃ に変態させることが有効と考えられる⁽⁸⁾。そこでアモルファス Al₂O₃ 層の結晶化のため熱処理を行った。熱処理後の X 線回折による表面層の相の同定結果を Table 1 に示す。673 K で熱処理を行ったものは Al と NbAl₃ のみが同定され、また 1073 K ではこれらに加えて γ -Al₂O₃ が少量認められたのみで、アモルファス Al₂O₃ は

Table 1 Phases on the surface of Nb samples annealed under a vacuum of 10⁻¹ Pa.

Temperature(K)	Time(ks)	Phases identified by X-ray
673	21.6	NbAl ₃ , Al
1073	3.6	NbAl ₃ , Al, γ -Al ₂ O ₃
1473	43.2	α -Al ₂ O ₃ , NbAl ₃ , NbAlO ₄ *

* minor phase.

安定であった。 α -Al₂O₃ が熱力学的に最も安定な状態であるから、この γ -Al₂O₃ はアモルファス Al₂O₃ から α -Al₂O₃ への変態の途中に生成した準安定相と考えられる。さらに高温で長時間の熱処理を行ったところ 1473 K で連続排気下 43.2 ks の真空焼鈍を行った基板表面から α -Al₂O₃ による強い回折ピークが認められた。したがって陽極酸化処理により形成されたアモルファス Al₂O₃ 層は高温かつ長時間焼鈍によってのみ α -Al₂O₃ に結晶化することがわかった。

なお、陽極酸化処理の電解時間を長くして Al 層をすべて Al₂O₃ に酸化した場合、試料は熱処理の過程で熱応力のため Al₂O₃ の割れや基板からの剥離が生じた。この原因は試料の昇降温に伴う基板と被膜の熱膨張率の差によって生じる熱応力のみではなく、Al₂O₃ の変態に伴う体積収縮による引張応力や、NbAl₃ 層による応力緩和などが複雑に作用して生じたものと考えられる。一方、アモルファス Al₂O₃ 層と Nb 基板の間に Al 層が存在する試料では Al₂O₃ 層と Al 層との界面での被膜の熱処理による破壊は生じず、比較的良好な密着性を示した。

しかしながら残留する Al は高温あるいは長時間の熱処理により Nb 基板との反応を生じた。Fig. 6 に示した熱処理時に生成する NbAl₃ 反応層は、Al 被覆中に生じる組織(Fig. 2)と

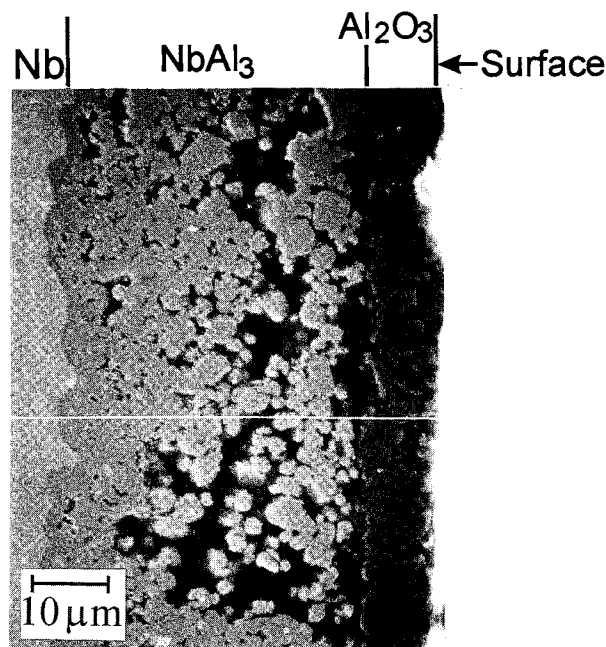


Fig. 6 Cross sectional view of the NbAl₃ layer after annealing under a vacuum of 10⁻¹ Pa at 1473 K for 43.2 ks.

似た粒状組織であったが、多くの空洞を生じた。真空熱処理の場合は基板の外部から Al も酸素も供給されないため、Nb と Al の相互拡散のみが生じ NbAl₃ が形成される。Fig. 6 に見られる空洞は Nb および Al の拡散により生じたポイドであるとみなされる。このような多数の空隙を含む試料では被膜の密着性が低下し、熱処理後に基板から容易に剝離する場合があった。したがって陽極酸化処理後の熱処理でアモルファスを結晶化させる試みは被膜の密着性に対し必ずしも良い影響を与えるものではないことがわかった。

4. 耐酸化性試験

(1) コーティングをしない Nb 基板, (2) Al 被覆した Nb 基板, (3) Al 被覆層に陽極酸化処理を施した Nb 基板の 3 種について被膜の耐酸化性試験を行った。なお Al 被覆の条件はすべて 1073 K で浸漬時間 3.6 ks, 陽極酸化処理の電解条件はすべて 300 A/m², 1.2 ks とした。いずれの条件も被膜が割れたり剝離したりしない条件である。これら 3 種の試料について前項のような高温熱処理は施さずに 1073 K の大気中での耐酸化性を調べた。(3)の基板を高温酸化雰囲気中で保持後空冷した基板表面は Fig. 1(c) に示すように平滑で割れや剝離はなく、X 線回折測定でも Nb を含む酸化物は検出されなかった。同時に Nb 基板断面中央のマイクロヴィッカース硬度を測定し、Fig. 7 に示すような硬度変化が得られた。高純度 Nb に固溶する酸素量と硬度とは強い相関があり、低濃度域における著者らの報告⁽⁹⁾と高濃度域における Donoso と Reed-Hill による報告⁽¹⁰⁾を参照すれば、硬度から酸素含有量を推定できる。Fig. 7 の右軸にはこれら報告されている Nb 中の酸素濃度と硬度の関係をを用いて計算される酸素濃度を逆算して示した。

上に述べた硬度測定結果よりコーティングをしていない Nb 基板は基板中央部まで著しく酸素含有量が増加していることがわかる。酸化開始後 9 ks からは硬度の上昇が停滞しているが、これは表面酸化物層が厚くなり、酸素の基板内部への拡散が抑制されて、基板断面中央の硬度測定点まで酸素が達しなかったためである。例えば 14.4 ks 熱処理した試料では基板厚みの半

分以上にあたる 300 μm が白色の Nb 酸化物になっており、著しい酸化となった。

一方、Al 被覆した試料と Al 被膜に陽極酸化処理を施した試料は良好な耐酸化性を示した。これらの試料表面には酸化物は見られず、Nb-Al 反応層にも焼鈍による経時変化はほとんど認められなかった。また 64.8 ks までの熱処理を行ったが硬さの顕著な増加はみられなかった。僅かな硬さの増加を酸素含有量に換算すると初期値に比べ最大でも 400 mass ppm 以下の酸素増となる。したがって Nb 基板表面にコーティングされた Al, または Al₂O₃ は酸素の基板中への拡散を抑制し、Nb を酸化雰囲気から保護していることが予想される。

陽極酸化処理の有無によって硬度変化に明瞭な相違はないが、僅かに陽極酸化処理材の方が硬度上昇が遅い傾向にある。大気中の保持温度は Al の熔点以上であるから液体 Al が高温で表面に緻密な酸化物被膜を形成するまでに若干の酸素が Nb 基板に侵入しようと考えられ、これが僅かな硬度上昇を引き起こすものとみなされる。Bergsmark ら⁽¹¹⁾は熔融 Al を酸化雰囲気中に保持すると表面に速やかに緻密な酸化物の被膜が形成されると報告している。この被膜は非常に薄く、構造も明らかにはなっていないが、これが本試料においても酸素の基板内部への拡散を抑制していると考えられる。また長時間保持により Nb 基板が軟化するのとは、この Al 層による脱酸効果と Nb の再結晶等による効果である。なお陽極酸化量が少なく厚い Al 層が残った被膜では大気熱処理中に Al 層が溶けて流れることによる基板形状の変化がしばしば見られた。一方、陽極酸化処理を施した試料では酸素濃度の増加も、コーティング層の溶け出しも起こらず焼鈍後も基板表面は滑らかなまま保たれた。以上のように、良好な耐酸化特性と滑らかな基板形状の保持に陽極酸化処理による Al₂O₃ 被膜は有効であるといえる。

最後に、本試験温度 1073 K 以上の温度では系統的な試験を行っていないが、1273 K, 21.6 ks の大気中熱処理を行った例では、真空下における長時間熱処理と同じく NbAl₃ 層の成長によるポイド発生が認められた。この場合残留させる Al 層の厚さの制御が必要であろう。

IV. 結 言

本研究はニオブの低温耐食材料としての活用を目的として、耐酸化性の強化を図るために熔融 Al 浸漬被覆と陽極酸化の複合処理を検討し以下の知見を得た。

- (1) Nb 基板を熔融 Al に浸漬すると Al 被膜中に粒状の NbAl₃ 相が析出し、Al 被膜の密着性が向上した。
- (2) Al 被膜の陽極酸化によりアモルファス Al₂O₃ が形成され、1473 K の真空焼鈍により耐酸化性の α-Al₂O₃ に結晶化した。
- (3) 本複合処理を施したニオブ基板は 1073 K, 64.8 ks の空气中加熱によっても酸化物は生成せず、また基板内部の酸素含有量の増加は 400 mass ppm に抑えられ、良好な耐酸化性を示した。

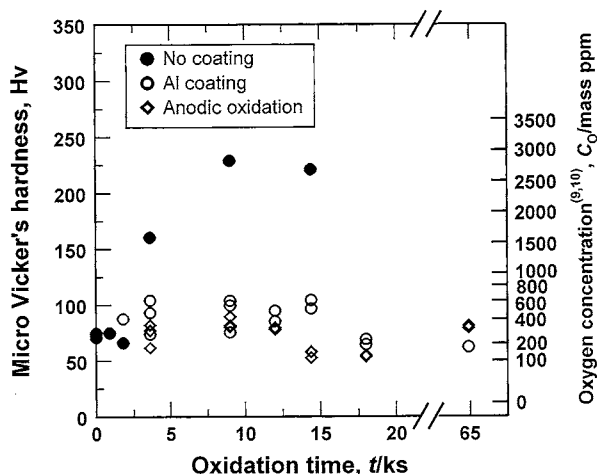


Fig. 7 Relationship between oxidation time at 1073 K in air and oxygen concentration evaluated from hardness of the Nb substrate after the oxidation resistant treatments.

文 献

- (1) K. Schulze, H. A. Jehn and G. Horz: J. Metals, October, (1988), 25.
- (2) N. Tunca, G. W. Delamore and R. W. Smith: Metall. Trans. A, **21A**(1990), 2919.
- (3) R. G. Carlson: AIME Conf., **10**(1960), 119.
- (4) N. Tunca and R. W. Smith: Metall. Trans. A, **20A**(1989), 825.
- (5) T. Ogurtani: Metall. Trans., **3**(1972), 421.
- (6) V. P. Elyutin, B. S. Mitin and V. V. Samoteikin: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metally, No. 3 (1971), 227.
- (7) C. -F. Yeh, J. -Y. Cheng and J. -H. Lu: Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, **32** No. 6A (1993), 2803.
- (8) S. -C. Kung: Oxid. Metal., **34**(1990), 217.
- (9) K. Ono, Y. H. Kim, T. F. Kumon, T. H. Okabe and R. O. Suzuki: *Proc. of Klaus Schulze Symposium on Processing and Applications of High Purity Refractory Metals and Alloys*, Ed. by P. Kumar, H. A. Jehn and M. Uz, The Minerals, Metals & Materials Soc., Warrendale, Pittsburgh, (1994), 179.
- (10) J. R. Donoso and R. E. Reed-Hill: Metall. Trans. A, **7A**(1976), 961.
- (11) E. Bergsmark, C. J. Simensen and P. Kofstad: Mater. Sci. Eng., **A120**(1989), 91.