ニオブの高温水ならびに高温水蒸気中における 生成酸化被膜の構造*

大坂 敏明** 中山 忠行***

Toshiaki Osaka and Tadayuki Nakayama: Structure of Oxide Films Formed on Niobium in High-Temperature Water and Water Vapour. Niobium samples were heated in an 18-8 stainless steel autoclave filled with deionized water and water vapour. After heating, the oxide films were identified by means of reflection and transmission electron diffraction, and then component elements in the thin films were detected by using an electron probe micro-analyzer.

The main results obtained are as follows:

(1) The film formed on Nb in deaerated high-temperature water by oxidation at 300°C for 1 hr was composed of the rutile-type crystal alone. In addition, the presence of Fe and Nb were detected by means of the X-ray micro-analysis of the film, indicating that the film was composed of (Fe,Nb)O₂. However, the oxide film produced by oxidation for 24 hr, gave a diffraction pattern corresponding to the pseudo-hexagonal δ -phase.

(2) The oxide films on Nb in deaerated high-temperature water vapour and in a pyrex glass tube together with deionized water at 300°C for 1 hr also consisted of a normal rutile-type oxide, and were thought to be NbO₂. The unit cell dimensions for the above oxide were $a_0=4.75 \text{ \AA}$, $c_0=3.09 \text{ \AA}$, $c_0/a_0=0.65$. Further, after heating in deaerated water vapour for 24 hr, the electron diffractogram of the film indicated the presence of δ -phase.

(3) The film formed on Nb in aerated high-temperature water by oxidation at 300°C for 1 hr or 24 hr was a hexagonal-type oxide; $a_0=5.84 \text{ \AA}$, $c_0=4.69 \text{ \AA}$, $c_0/a_0=0.80$. Characteristic spectra CrK α_1^3 and NbL α_1^4 were detected from the film, and Cr⁶⁺ ions were detected from water after oxidation. Therefore the Cr ions may contribute to the formation of the hexagonal-type oxide.

(4) After heating in aerated high-temperature water vapour at 300°C for 1 hr or 24 hr, the δ -phase was found on the Nb surface.

(Received August 1, 1970)

I. 緒 言

Nbには化学量論的なNbO, NbO₂,そして多くの多形をもつNb₂O₅をはじめ, NbO_x, NbO_yあるいはNbO_zに代表される低級酸化物およびその他数種の非化学量論的酸化物の存在が知られているが,これらの酸化物はいずれも主に乾酸化雰囲気中において生成され,それらの結晶構造は今までに多くの研究者によりX線ならびに電子回折的に解明されてきた⁽¹⁾。しかしながら湿酸化環境下においてNb表面に形成される酸化物についてはいまだほとんど報告がない。さらに近年化学装置材料として注目を浴びてきているTaとともにNbのそのすぐれた耐食性は表面に形成される保護被膜によるところが大であることから,湿酸化環境下における表面生成被膜とその結晶構造との関連性を明らかにすることは意義あることと思われる。

本研究においては高温水ならびに高温水蒸気中においてNb表面に生成する酸化被膜の構造を,反射ならびに透過電子回折法により観察し,さらに先に著者らがTaについ

て行なったと同様,脱気あるいは非脱気により高温水ならびに高温水蒸気中の溶存酸素の量を変化させることが,生成被膜の構造にどのような影響をおよぼすかを調べた。なお生成被膜中の成分元素の検出を試み,構造の安定性と成分元素との相関性をも明らかにした。

II. 供試試料および実験

実験にはTable 1に示す組成のNbの板状の試料を用い,これより大きさ約10×10×1 mmの試片を切り取り,エメリー紙で#05まで研摩後,メチルアルコール,アセト

Table 1 Trace impurities in Nb

Element (ppm)		Element (ppm)	
C	30	O ₂	115
H ₂	13.1	N ₂	10
Ta	550	Ti	<10
Fe	60	Mn	10
Si	20	Sn	<10
Ni	<10	Cr	<10
Ca	<10	Na	Trace
Al	30	Mo	<10
Zr	100	Co	<10
Mg	<10	B	<10
W	100		

(1) 寺尾:金属学会会報, 8(1969), 509.

(2) 中山, 大坂:金属学会誌, 34(1970), 83.

** 早稲田大学大学院 (Graduate School, Waseda University, Tokyo)

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

* 1968年10月腐食防食討論会に一部発表

ンおよびエチルエーテルで脱脂洗浄して供試試料とした。つぎにこれらの試料の酸化には容量 1 L の 18-8 ステンレス鋼製のオートクレープを用い、その中に脱イオン水 400 cc を入れ、高温水中での酸化にさいしてはつぎの二つの異なる環境を選定した。(1) Nb 試片を脱イオン水に直接浸漬し、約 1 hr の昇温の後 300°C に 1 hr あるいは 24 hr 保持することにより酸化させた。(2) パイレックスガラス管中に脱イオン水約 10 cc とともに封入した試片をオートクレープ内で 300°C, 1 hr 加熱することにより酸化を試みた。さらに著者らが Ta について同種の実験を行なったさい、オートクレープ内壁より Fe あるいは Cr イオンの溶出を認めた事実から⁽²⁾、高温水蒸気中の場合には、これらイオンの影響をさけるため、オートクレープ内壁から滴下する水滴を Ta 箔で遮蔽して試片の酸化を試みた。なお脱イオン水中の溶存酸素の脱気を 110°C 90 sec, 160°C 15 sec の条件のもとにバルブを全開することによって行なった。これら酸化した試料の表面はいずれも干渉色被膜によって被覆された。続いて試料表面に約 2×2 mm² の基盤目状の地下金属に達する傷をつけ、室温に保持した 1 vol.% HF 水溶液あるいは Br₂-CH₃OH (容積比 1 : 20) 溶液中で約 48 hr 浸漬することにより被膜を剥離し、透過電子回折あるいは電顕直接観察と制限視野回折をあわせ行なった。また制限視野回折と同一視野の X 線マイクロアナライザーによる X 線スペクトルの検出を試み、それによって酸化被膜中の成分元素を明らかにした。

III. 実験結果および考察

1. 脱気高温水ならびに高温水蒸気中における生成被膜の構造

Nb 試片を脱気高温水中で 300°C, 1 hr 酸化したところ、その表面には濃青色を呈する干渉色被膜が形成された。続いてこの被膜を剥離後電子顕微鏡により直接観察を行なった結果、Photo.1 に示すような組織が観察されたが、制限

Photo.1 Transmission electron micrograph of oxide film formed on Nb in deaerated high-temperature water at 300°C for 1 hr

視野回折では写真にみられる微細な組織ならびにかなり発達した組織のいずれもが全く同一の回折像をあたえることが確認された。つぎにこの被膜の透過電子回折を行なったところ、Photo.2 に示すような明瞭な rutile 型結晶の存在を示す回折像が得られた。しかしながら従来 rutile 型結晶として報告されている NbO₂ はこの回折像の示すような理想的な体心正方構造ではなく、 $a = 2\sqrt{2}a_r = 13.71 \text{ \AA}$, $c = 2c_r = 5.985 \text{ \AA}$ ⁽³⁾ (ここで $a_r = 4.846 \text{ \AA}$, $c_r = 2.993 \text{ \AA}$ ⁽⁴⁾である) の格子定数をもつ重格子であることが知られている。そこで Table 2 に示すこの回折像の与える格子間隔とミラー指数から格子定数を計算した結果、 $a_0 = 4.75 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.09 \text{ \AA}$, $c_0/a_0 = 0.65$ の値が得られ、Hutton⁽⁵⁾により報告さ

Photo.2 Electron diffractogram of tapiolite-type crystals formed on Nb in deaerated high-temperature water (300°C, 1 hr)

Table 2 Interplanar spacings obtained from the oxide films formed on Nb in deaerated high-temperature water at 300°C for 1 hr

$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	(Fe, Ta, Nb)O ₂ ⁽⁵⁾		
		$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
3.35	v. st.	3.35	100	110
2.59	st.	2.58	90	101
2.38	m. st.	2.37	50	200
2.27	m. st.	2.27	20	111
2.12	w.	2.12	10	210
1.75	st.	1.75	90	211
1.68	w.	1.678	50	220
1.55	w.	1.546	20	002
1.50	w.	1.503	50	310
1.40	m. st.	1.411	50	301
		1.405	50	112
1.30	w.	1.2985	20	202
1.21	w.	1.212	40	321
		1.189	10	400
		1.154	<10	410
1.14	v. w.	1.139	20	222
		1.121	20	330
1.08	w.	1.080	30 _B	411

(3) A. Magnèli, G. Andersson and G. Sundkvist : Acta Chem. Scand., **9** (1955), 1402.

(4) G. Brauer : Z. anorg. allg. Chem., **248** (1941), 1.

(5) C. O. Hutton : Am. Min., **43** (1958), 112.

れている tapiolite 結晶 ($(\text{Fe}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_2$; $a_0=4.753 \text{ \AA}$, $c_0=3.092 \text{ \AA}$) のそれによく一致した。さらにこの生成被膜の X 線マイクロアナライザーによる X 線スペクトルの検出を試みたところ、Fig. 1 に示すように Nb の他に明瞭に Fe の特性 X 線が観測された。これらの事実から脱気高温水中

Fig. 1 Characteristic X-ray spectrum obtained from the oxide film formed on Nb surface in deaerated high-temperature water at 300°C for 1 hr (Sample current: $1.2 \times 10^{-9} \text{ A}$, accelerating potential: 25 kV)

で Nb 表面に生成した酸化被膜は $(\text{Fe}, \text{Nb})\text{O}_2$ なる組成の tapiolite 型結晶からなることが判明した。なおこの被膜中の Fe の存在は実験後のオートクレープ中の水から化学分析の結果 0.09 mg/100 mL の Fe^{3+} イオンを検出したことから、オートクレープより溶出した Fe イオンによるものと考えられるが、この Fe イオンが $(\text{Fe}, \text{Nb})\text{O}_2$ の生成にさいして果たす役割は、Ta について行なった実験のさいに得られた tapiolite 結晶 $(\text{Fe}, \text{Ta})\text{O}_2$ ⁽²⁾ の生成におよぼすその役割と比較して大いにその性質を異にしている。すなわち Ta の場合には Fe イオンは Ta の準安定酸化物である Ta_2O_5 を安定化し、 Ta_2O_5 への移行を阻止する働きをしていたが、Nb の場合には以下の実験事実と続く考察から、Fe イオンは tapiolite 型結晶の生成に対してなら顕著な役割を演じていないことが明らかとなった。

Nb 試片を同条件化で 24 hr 酸化を行なった結果、Nb 表面には灰褐色を呈する被膜が形成され、この被膜を剥離後透過電子回折により観察したところ、1 hr 酸化の場合と異なる Photo. 3 に示すような回折像が得られ、これより求められた格子面間隔と強度の観測値は Table 3 にみられるように Frevel と Rinn によって報告されている pseudo-hexagonal (δ -形) の Nb_2O_5 ⁽⁶⁾ (寺尾は δ -形は Nb_2O_5 より低次の酸化物であると考えている)⁽¹⁾ にきわめてよく一致した。またこの被膜の X 線スペクトル分析の結果も被膜中に Nb の他に Fe の存在することを明示していたが、この Fe イオンが NbO_2 の安定化に寄与せず、酸化時間の延長で δ -形へと経時的に移行したことが上記の事実から明らかとなっ

た。なお付記するならば Nb と Fe からなる複合酸化物には columbite と名づけられる FeNb_2O_6 (斜方晶: $a_0=5.002 \text{ \AA}$, $b_0=13.99 \text{ \AA}$, $c_0=5.627 \text{ \AA}$)⁽⁷⁾ があるが、これらの成分元素からなる rutile 型の複合酸化物はいまだ報告がない。このことと本実験で得られた $(\text{Fe}, \text{Nb})\text{O}_2$ が時間経過にさ

Photo. 3 Electron diffractogram of δ -type crystals formed on Nb in deaerated high-temperature water (300°C, 24 hr)

Table 3 Interplanar spacings for the oxide films formed on Nb in deaerated high-temperature water at 300°C for 24 hr

$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	Pseudo-hexagonal Nb_2O_5 ⁽⁶⁾		
		$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
3.93	v. st.	3.925	90	001
3.13	st.	3.124	100	100
2.45	m. st.	2.446	40	101
1.96	w.	1.962	30	002
1.80	w.	1.800	25	110
1.67	m. st.	1.663	30	102
1.64	w.	1.637	14	111
1.56	w.	1.565	12	200
1.45	v. w.	1.456	8	201
1.33	w.	1.327	18	112
1.31	v. w.	1.309	4	003

いて安定な columbite 構造へ移行しなかったことを考え合わせると、Fe イオンが tapiolite 型酸化物の生成にはほとんど寄与していないことが明らかである。この結論は脱気高温水蒸気ならびに封管された高温水での実験によって一層明白なものとなった。

つぎに脱気高温水による実験と同時に進められた脱気高温水蒸気中 300°C, 1 hr の酸化の後 Nb 表面は青紫色を呈する被膜によって被覆され、この被膜を剥離後電子顕微鏡により直接観察を行なった結果、Photo. 4 にみられるような微細な組織が観察された。この被膜の透過電子回折像は Photo. 2 と同じ理想的な rutile 型結晶の存在を示したことから、やはり tapiolite 型結晶の生成が考えられ、この回折像から求められた格子定数が高温水の場合と同じ値を示し

(6) L. K. Frevel and H. N. Rinn: *Analy. Chem.*, **27** (1955), 1329.

(7) K. Brandt: *Arkiv. Kemi. Mineral. Geol.*, **17A** No. 3 paper 15 (1943), 8.

たことと、この生成被膜中から特性X線分析の結果 Nb 以外の元素が検出されなかったことによって、この生成被膜は重格子をもたない NbO_2 からなるものと推察される。続いて同条件下の 24 hr 酸化において Nb 表面に形成された被膜の透過電子回折像は Photo.3 と同じ δ -形の存在を示した。

Photo.4 Transmission electron micrograph of oxide film formed on Nb in deaerated high-temperature water vapour (300°C, 1 hr)

2. 封管高温水中における生成被膜の構造

Nb 試片を約 10 cc の脱イオン水とともにバイレックスガラス管に封入し、300°C, 1 hr オートクレーブ中にて加熱したところ表面には青色を呈する干渉色被膜が形成された。つぎにこの試片を反射電子回折により観察した結果、Photo.5 にみられるような明瞭な rutile 型の回折環が得られ、この被膜を剥離後透過電子回折により調べたところ、やはり tapiolite 結晶⁽⁵⁾と変らない格子定数をもつ被膜結晶の生成が認められた。Photo.6 はこの被膜の直接観察像である。なお実験に用いた脱イオン水中の溶存酸素量は Winkler 法によって測定され約 8 ppm の値を示した。さてこの実験事実と前述の脱気高温水蒸気の結果とを合わせ考えるならば、水の存在下においては Nb 表面に形成される

Photo.5 Electron diffractogram of rutile-type oxide formed on Nb in high-temperature water at 300°C for 1 hr

NbO_2 は重格子反射を含まない理想的な rutile 構造をもつと結論できる。なお酸化時間の経過によって NbO_2 から安定な δ -形へと転移していく事実からだけでは、 δ -形が最高次の Nb_2O_5 の組成をもつとは決められないが、 NbO_2 よりも高次の酸化物であることだけは断定できそうである。

Photo.6 Transmission electron micrograph of the rutile-type oxide film

3. 非脱気高温水ならびに高温水蒸気中における生成被膜の構造

Nb 試片を非脱気高温水中で 300°C, 1 hr 酸化したところ、表面には青色を呈する干渉色被膜が形成されたが、この被膜を剥離後電顕直接観察を行なった結果、Photo.7 にみられるような組織が観察された。つぎにこの被膜の透過電子回折を行なったところ Photo.8 にみられる回折像が得られたが、これは非脱気高温水中において Ta 表面に生成した被膜⁽²⁾のそれと全く同一であり、Table 4 の指数からもわかるようにこの生成被膜は六方晶の結晶からなることが明らかとなった。また (201), (202) ならびに (220) の反射をもとに計算した格子定数は $a_0 = 5.84 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.69 \text{ \AA}$, $c_0/a_0 = 0.80$ であった。なおこの被膜の XMA による X線スペクトル分析の結果は Fig.2 に示されるように Nb の特

Photo.7 Transmission electron micrograph of oxide film formed on Nb in aerated high-temperature water at 300°C for 1 hr

性X線の他に明瞭にCrのそれを示しており、Feやその他のイオンは検出されなかった。したがってこのCrの存在がこの六方晶結晶の被膜生成になんらかの影響をおよぼしていると考えられる。しかしながら著者らがさきに10% CuCl₂水溶液中170°C、30 minの酸化においてNb表面に

Photo.8 Electron diffractogram of hexagonal-type oxide formed on Nb in aerated high-temperature water 300°C for 1 hr

Table 4 Interplanar spacings (d , Å), intensities (I) and indices (hkl) of the hexagonal-type oxide formed on Nb in aerated high-temperature water (300°C, 1 hr)

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	hkl
2.53	2.53	st.	200
2.22	2.22	st.	201
1.72	1.72	v. st.	202
1.46	1.46	m. st.	220
1.33	1.33	w.	203
1.22	1.22	w.	401
1.17	1.17	w.	004
1.11	1.11	v. w.	402
1.06	1.06	v. w.	204
0.98	0.98	v. w.	403
0.91	0.91	v. w.	224

Fig.2 Characteristic X-ray spectrum obtained from the oxide film formed on Nb surface in aerated high-temperature water at 300°C for 1 hr (Sample current : 2.6×10^{-9} A, accelerating potential : 25 kV)

六方晶結晶 ($a_0=5.87$ Å, $c_0=4.62$ Å, $c_0/a_0=0.79$)の生成したことをみ、その被膜中からNb以外の他の成分元素の存在を認め得なかった事実と、この被膜(10% CuCl₂)が電子顕微鏡内での電子照射により容易に六方晶から rutile 型の NbO₂ 結晶へ相転移した事実⁽⁸⁾から判断すると、このCrが非常に不安定であると考えられるNbの準安定六方晶結晶を安定化したものと推察される。さらに実験後のオートクレーブの水の化学分析の結果、1.37 mg/100 mLのCr⁶⁺イオンが検出され、FeあるいはNiはtraceであったことから、このオートクレーブから溶出したと考えられるCrイオンが300°Cという高温状態においてもなおこの被膜のNbO₂ひいては δ -形への移行を阻止する働きをしているものと考えられる。続いて24 hr酸化によって上に述べたことは一層明確にされた。すなわちこの条件下でNb表面は灰色がかった褐青色の干渉色被膜によって被覆され、この被膜を剝離後透過電子回折を行なったところ Photo.8と同じ六方晶の回折環が得られ、X線スペクトル分析の結果もやはりこの被膜中にNbの他にCrの存在することを顕示していた。なお同条件におけるTaの場合⁽²⁾には六方晶結晶の他に rutile 型結晶の生成がみられたのであるが、Nbの場合には酸化時間の延長によってもその構造の不変であったことは、Crイオンの六方晶結晶の安定化におよぼす寄与の大なることを明白に示している、また1% CrO₃水溶液約10 ccとともにNb試片をバイレックスガラス管に封入し、200°C、1 hr オートクレーブ中にて加熱した後、生成被膜の透過電子回折を行なったところ、予想どおり六方晶結晶の存在を明示する回折像が得られた。この事実はTaの同種の実験結果⁽²⁾と全く符号している。つぎに非脱気高温水蒸気中300°C、1 hrならびに24 hr酸化においてNb表面に生成した被膜はいずれも Photo.3に示すのと同じ回折像を示した事実から δ -形の結晶からなるものと結論された。

IV. 総 括

Nbの高温水ならびに高温水蒸気中における生成被膜の構造ならびに組成を電子回折およびX線マイクロアナライザーにより研究し以下のような結果を得た。

(1) 脱気高温水中300°C、1 hr酸化の後Nb表面に生成した被膜の透過電子回折像は rutile 型結晶の存在を示し、なおその上この被膜中からX線スペクトル分析の結果Nbの他にFeが検出されたことから、生成被膜は tapiolite 型 (Fe, Nb)O₂ からなることが判明した。しかしながら同条件下の24 hr酸化にさいしてNb表面に形成された被膜が δ -形結晶からなることから、この被膜中のFeは tapiolite 結晶 (Fe, Ta)O₂ におけるFeのように準安定相を安定化させる役割は果していないと考えられる。

(8) T. Nakayama and T. Osaka : J. Less-Common Metals, 19 (1969), 291.

(2) 脱気高温水蒸気中 300°C , 1 hr において Nb 表面には重格子をもたない理想的な rutile 型 NbO_2 が形成された。なおその格子定数は $a_0=4.75 \text{ \AA}$, $c_0=3.09 \text{ \AA}$, $c_0/a_0=0.65$ であった。つぎに 24 hr 酸化の場合には δ -形の結晶の生成がみられた。

(3) バイレックスガラス管に脱イオン水とともに封入された Nb 試片の表面には 300°C , 1 hr 酸化の後やはり理想的な rutile 型酸化物が形成され、この tapiolite 型の NbO_2 が水の存在下において生成することが改めて実証された。

(4) 非脱気高温水中 300°C , 1 hr ならびに 24 hr の酸化

において Nb 表面に形成された被膜の透過電子回折像はいずれも六方晶酸化物 ($a_0=5.84 \text{ \AA}$, $c_0=4.69 \text{ \AA}$, $c_0/a_0=0.80$) の存在を示した。またこの被膜中から Nb の他にオートクレーブより溶出した Cr が検出され、この Cr イオンが酸化時間の延長によってもなお六方晶構造の安定に存在するのに大きな寄与をなしていると考えられる。

(5) 非脱気高温水蒸気中 300°C , 1 hr ならびに 24 hr 酸化における生成被膜の構造はいずれも δ -形結晶であることが判明した。