NbAl₃ の高温酸化と Mg 化合物分散による耐酸化性向上

林 哲郎¹ 丸山 俊夫²

¹岐阜県製品技術研究所関分室

²東京工業大学大学院理工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 11 (2000), pp. 1062-1067
Special Issue on Advanced High Temperature Materials
© 2000 The Japan Institute of Metals

High Temperature Oxidation of NbAl₃ and the Improvement of Oxidation Resistance by Dispersion of Mg-Compounds

Tetsuro Hayashi¹ and Toshio Maruyama²

¹Seki Branch Laboratory, Gifu Prefectural Research Institution of Industrial Product Technology, Gifu 501-3265

²Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8552

Isothermal oxidation of NbAl₃ dispersed with MgO or Mg₂Si was carried out at 1473 K in a stream of Ar+O₂(20%) in order to examine the effect of Mg on the oxidation resistance of NbAl₃. In the case of NbAl₃ with MgO, a continuous Al₂O₃ scale with a thin outermost scale containing Mg is formed. When breakaway occurs after longer oxidation, the alloy is oxidized severely. In the case of NbAl₃ with Mg₂Si, a thick protective scale is formed, which is composed of an outer MgO layer and an inner MgAl₂O₄ layer. This sample maintains a protective scale even after oxidation for 1036.8 ks. At the very initial stage of oxidation, an MgO layer is formed on NbAl₃ with MgO or Mg₂Si. The oxygen partial pressure beneath this layer is low and helps the selective formation of the Al-rich protective scale.

(Received May 19, 2000; Accepted June 30 2000)

Keywords: niobium-aluminium intermetallics, high temperature oxidation, volatility, protective scale

1. 緒 言

Nb-Al 二元系金属間化合物には Nb₃Al, Nb₂Al, NbAl₃ の 3 つが存在する。これらの金属間化合物は高融点、低密度であるために、次世代の耐熱材料として期待されている。しかしながら、これらを実用化するためには高温耐酸化特性の改善が課題とされている。Nb₃Al, Nb₂Al については短時間で非常に激しく酸化され酸化特性改善の手段は現状では見いだされていない。NbAl₃ は Nb₃Al, Nb₂Al に比べ、かなり良好な耐酸化特性を有するが、保護性酸化皮膜は形成されず Al₂O₃ と NbAlO₄ の多層スケールを成し、その酸化機構も直線的である¹⁾。

NbAl₃ は組成幅が極めてせまい金属間化合物であり、単相の NbAl₃ を作製するのは非常に難しい。Nb₂Al 単相の酸化増量は NbAl₃ 単相の酸化増量よりはるかに大きく、その酸化機構について検討するために、筆者ら²⁾は平衡する Nb₂Al と NbAl₃ で混合比の異なる数種類の二相合金を作製した。Al の組成は 47 mol% から 74 mol% までの 6 通りの異なる組成を持っているが、Al の活量が等しくなっている。この試料を用いて 1473 K において等温酸化実験を行った。その結果、Al の活量が等しいにもかかわらず、Nb₂Al と NbAl₃ の酸化機構は異なり、Nb₂Al の酸化は NbAl₃ の酸化より激しいために、二相合金の酸化増量は Nb₂Al の酸化に

支配されその体積分率で良く整理されることを示した。

Saito ら³⁾は Cr に活性元素の硝酸塩を塗布、加熱することによって酸化物被覆を行い、その酸化速度が減少し、スケールの固着が改善されることを報告している。筆者ら⁴⁾は Nb₂Al-NbAl₃ 二相合金に活性元素の硝酸塩を塗布、加熱を行い、試料表面に ZrO₂, Y₂O₃, MgO を被覆して、1473 K における等温酸化実験を行った。その結果、MgO を塗布したもののにおいて明らかな酸化特性の改善が見られた。これは塗布された MgO と NbAl₃ 上に形成された Al₂O₃ とから緻密な MgAl₂O₄ を形成し、スケール/母材界面の酸素分圧を下げたためであると考えられる。しかし、Nb₂Al においてはその効果は見られなかった。またこの方法は NbAl₃ についても MgO 塗布の状況によって、必ずしも MgAl₂O₄ 皮膜を形成するわけではなく再現性に欠けるものであった。しかし、NbAl₃ の耐酸化特性改善における Mg の効果は期待される。

そこで、本研究において NbAl₃ に MgO または Mg₂Si を分散させた試料について等温酸化実験を行い、NbAl₃ の耐酸化特性改善における Mg の効果について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

試料は NbAl₃, MgO または Mg₂Si の粉末をカーボンの型に入れ、放電焼結装置によって 49 MPa の圧力の下、0.3 ks

焼結して作製した。作製した試料の組成を Table 1 に示す。

焼結した試料は $\phi 20$ mm の円筒形であり、これを厚さ 2 mm にカットし矩形の平板とした。そして #2000 までの耐水研磨紙を用いて磨いた後に、超音波洗浄を行って酸化試料を作製した。

試料の組織観察および分析は走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型定量分析装置を使用した。Fig. 1(a) に NbAl₃ の酸化前の表面の反射電子像を示す。NbAl₃ の粒界に少量で

Table 1 The mole fraction of MgO or Mg₂Si in NbAl₃.

Sample	Powders	Mole fraction (mol%)	Sintering temperature	
NbAl ₃	NbAl ₃ (30 μ m)	NbAl ₃ =100	1573 K	
NbAl ₃ (MgO)	NbAl ₃ (30 μ m) MgO (5 μ m)	NbAl ₃ : MgO = 91 : 9 (mol%)	1573 K	Milling for 10 ks before sintering
NbAl ₃ (Mg ₂ Si)	NbAl ₃ (30 μ m) Mg ₂ Si (200 μ m)	NbAl ₃ : Mg ₂ Si = 90 : 10 (mol%)	1273 K

Fig. 1 The surface of sample before oxidation. (a) NbAl₃. (b) The mixture of NbAl₃ and MgO with volume fraction of NbAl₃: MgO=91:9 (mol%). (c) The mixture of NbAl₃ and Mg₂Si with volume fraction of NbAl₃: Mg₂Si=90:10 (mol%).

あるものの Al₂O₃ が分散している部分があり、またマトリックス中に部分的に Nb₂Al が存在する。Fig. 1(b) に NbAl₃(MgO) の酸化前の表面の反射電子像を示す。添加された MgO は、NbAl₃ の粒界に MgO または MgAl₂O₄ という形で分散している。マトリックス中には部分的に Nb₂Al が存在する。Fig. 1(c) に NbAl₃(Mg₂Si) の酸化前の表面の反射電子像を示す。分散された Mg₂Si は NbAl₃ の粒界において Mg, Si, Al, Nb, O の複雑な化合物として存在しており、Mg の一部は Fig. 1(a) で見られた NbAl₃ の粒界に分散する Al₂O₃ と化合し、MgAl₂O₄ の形で部分的に NbAl₃ の粒界に分散している。

2.2 等温酸化実験

等温酸化実験は 1473 K, Ar+O₂(20%) 雰囲気下において最長で 1036.8 ks までの時間行った。試料は Al₂O₃ の筒に入れ、炉の中に Pt ワイヤードでつるして保持した。

酸化実験後、酸化増量の測定を行い、その後表面および断面の観察を行った。

3. 実験結果

3.1 酸化機構

Fig. 2 に 3 つの試料についての酸化増量を示す。NbAl₃ の酸化機構が直線的かつ大きな酸化増量であるのに対して NbAl₃(MgO), NbAl₃(Mg₂Si) とともに酸化増量は小さくなっており、Mg 化合物の分散によって明らかに NbAl₃ の酸化特性が改善されている。NbAl₃(Mg₂Si) においては 86.4 ks までは NbAl₃ とほぼ同程度の大きな酸化増量を示すが、それ以上の酸化時間においてはほとんど酸化は進んでいない。NbAl₃(MgO) においては酸化初期から他の二つの試料より緩やかな酸化速度となっているが、600 ks 酸化後においてはその酸化増量は NbAl₃(Mg₂Si) とほぼ変わらなくなっている。

Fig. 2 Oxidation mass gain of the three samples (NbAl₃, NbAl₃ with MgO, NbAl₃ with Mg₂Si) at 1473 K in Ar+O₂ (20%) atmosphere.

3.2 組 織

3.2.1 NbAl₃ の酸化

Fig. 3(a)にNbAl₃を3.6 ks酸化したときの試料の表面の二次電子像を示す。試料表面にはAl₂O₃スケールが形成されている。また、NbAlO₄も形成されているが、これはFig. 1(b)に見られた試料表面に点在するNb₂Alが酸化されたものである。さらに、酸化表面の一部ですでにAl₂O₃皮膜の剥離も観察される。Fig. 3(b)に(a)と同一条件で酸化したときの断面の反射電子像を示す。NbAl₃表面にAl₂O₃スケールが形成されている。NbAl₃は組成幅が極めて狭く、Al₂O₃スケールの形成によってAlが消費されるため、Nb₂Al層がNbAl₃とAl₂O₃スケールの間に形成される。Fig. 4にNbAl₃を86.4 ks酸化したときの試料断面の反射電子像を示す。NbAl₃上に形成されたAl₂O₃皮膜はFig. 3(a)においてみら

Fig. 3 NbAl₃ after oxidation at 1473 K in Ar+O₂(20%) atmosphere for 3.6 ks. (a) Surface. (b) Cross section.

Fig. 4 The cross section of NbAl₃ after oxidation at 1473 K in Ar+O₂(20%) atmosphere for 86.4 ks.

れたように剥離を生じるためにNb₂Al層は高い酸素分圧にさらされる。Nb₂AlはNbAl₃と共存しAlの活量が同一の場合においてもNbAl₃と酸化機構は異なり、酸化によってNbAlO₄を形成する²⁾。Nb₂Al層が消費されると、母材のNbAl₃は再び酸化し、Al₂O₃が形成され、同時にNb₂Al層も形成される。形成されたAl₂O₃皮膜は再び剥離を生じ、従って同様な酸化形態が繰り返される。このため、試料はAl₂O₃とNbAlO₄とが交互に現れる多層スケールを形成する。Al₂O₃の剥離によって酸化が進むため、NbAl₃の酸化機構は直線的なものとなる。NbAl₃の酸化機構についてはGrabkeら⁵⁾に詳しい。

3.2.2 NbAl₃(MgO)の酸化

Fig. 5にNbAl₃(MgO)を120 s酸化したときの試料の表面の二次電子像を示す。NbAl₃上にAl₂O₃皮膜が形成されている。また、NbAl₃の粒界に沿って、粒界近傍のAl₂O₃皮膜上にMgAl₂O₄の粒が形成されている。Fig. 6(a)にNbAl₃(MgO)を3.6 ks酸化したときの試料の表面の二次電子像を示す。表面に存在するMgAl₂O₄の粒は酸化時間とともに増加し、粒界近傍だけでなく試料表面を覆いはじめる。3.6 ks酸化後においては一部の領域においてAl₂O₃スケールがのぞいているが、MgAl₂O₄の粒は試料表面ほぼ全体を覆い、非常に薄いもののMgAl₂O₄層を形成する。また局所的に大きなMgAl₂O₄の粒も形成される。Fig. 6(b)に(a)と同一条件で酸化後の試料の断面の反射電子像を示す。試料表面には1~2 μmの厚さのAl₂O₃が形成され、それによるNb₂Al層も形成されている。最外層に層状となって存在するMgAl₂O₄は非常に薄いためはっきりとは観察されない。

Fig. 7(a)にNbAl₃(MgO)を86.4 ks酸化したときの断面の反射電子像を示す。試料表面にはAl₂O₃の連続皮膜が形成されている。NbAl₃の粒界に存在する酸化物は3.6 ks酸化後ではMgOまたはMgAl₂O₄であるが、86.4 ks酸化後ではMgAl₂O₄となっている。Fig. 7(b)はFig. 7(a)を拡大したものである。7~8 μmのAl₂O₃皮膜およびNb₂Al層の形成が見られる。最外層で形成されるMgAl₂O₄層は0.5~1 μmとなり、層の特定が可能であった。Fig. 7(c)は、NbAl₃(MgO)を86.4 ks酸化後の激しく酸化の進んだ部分を示したものである。MgO分散によってNbAl₃上にはAl₂O₃の連続皮膜が形成されるが、一部Al₂O₃皮膜の剥離が起こり、

Fig. 5 The surface of sample which was mixture of NbAl₃ and MgO with volume fraction of NbAl₃ : MgO=91 : 9(mol%) after oxidation at 1473 K in Ar+O₂(20%) atmosphere for 120 s.

Fig. 6 Sample which was mixture of NbAl₃ and MgO with volume fraction of NbAl₃:MgO=91:9(mol%) after oxidation at 1473 K in Ar+O₂(20%) atmosphere for 3.6 ks. (a) Surface. (b) Cross section.

Al₂O₃ と NbAlO₄ とからなる多層スケールを形成し、激しく酸化が進む部分が存在する。21.6 ks 酸化後においては、多層スケールを形成する部分は数カ所の非常に狭い領域であるが、86.4 ks 酸化後において多層スケールを形成する部分は、その領域が広がっている。さらに、600 ks 酸化後の試料においては、一部で Al₂O₃ の連続皮膜を形成しているが、ほぼ表面全体にわたり酸化は激しく進んでおり、酸化時間の経過につれ激しく酸化の進む領域は広がっていく。多層スケールを形成する部分において外層の Al₂O₃ スケールの最外層部分では Mg が認められる部分も存在するが、多層スケール中には Mg が認められる部分は存在せず、一度酸化が激しく進んだ部分において再度保護性の皮膜が形成されることはない。

3.2.3 NbAl₃(Mg₂Si)の酸化

Fig. 8(a)に NbAl₃(Mg₂Si)を 3.6 ks 酸化したときの試料の表面の二次電子像を示す。試料表面を MgO 層が一様に覆っている。また部分的に大きな MgO の粒が存在する。Fig. 8(b)に(a)と同一条件での酸化後の試料の断面の反射電子像を示す。約 10 μm の厚さの MgO 層が試料表面に形成されており、NbAl₃ や NbAl₃(MgO) でみられた Nb₂Al 層は認められない。母材内部には Nb₅Si₃ が形成される。分散された Mg₂Si は酸化前においては Mg, Si, Al, Nb, O の複雑な化合物として存在するが、酸化後においては Si はすべて Nb₅Si₃ の形で存在する。

Fig. 9(a)に NbAl₃(Mg₂Si)を 86.4 ks 酸化したときの断面の反射電子像を示す。試料表面には、外側に 7~8 μm 程度

Fig. 7 The Cross section of sample which was mixture of NbAl₃ and MgO with volume fraction of NbAl₃:MgO=91:9(mol%) after oxidation at 1473 K in Ar+O₂(20%) atmosphere for 86.4 ks. (a) Protective scale is formed. (b) Higher magnification of Fig. 6(a). (c) Oxidized severely.

の MgO スケールと内側に 25 μm 程の MgAl₂O₄ スケールが形成されており、Nb₂Al 層の形成は見られない。スケールの構造を観察するために、Fig. 9(b)に NbAl₃(Mg₂Si)を 86.4 ks 酸化した試料を液体窒素で冷却した後に破断した試料の断面の二次電子像を示す。外側の MgO 層は緻密であり、内側の MgAl₂O₄ 層はポーラスであるため容易に区別される。

NbAl₃(Mg₂Si)は酸化初期において緻密な MgO 層が表面に厚く形成されるために、その酸化増量は NbAl₃ とほぼ同じ程度であるが、172.8 ks 以上の酸化時間においてはほとんど酸化が進まず、1036.8 ks においても試料全面において連続皮膜を維持していた。

4. 考 察

Fig. 4 で見られたように、NbAl₃ は 1473 K において Al₂O₃ と NbAlO₄ とが交互に現れる多層スケールを形成しながら激しく酸化されるが、Mg 化合物を分散することによ

Fig. 8 Sample which was mixture of NbAl₃ and Mg₂Si with volume fraction of NbAl₃ : Mg₂Si = 90 : 10 (mol%) after oxidation at 1473 K in Ar+O₂(20%) atmosphere for 3.6 ks. (a) Surface. (b) Cross section.

Fig. 9 The Cross section of sample which was mixture of NbAl₃ and Mg₂Si with volume fraction of NbAl₃ : Mg₂Si = 90 : 10 (mol%) after oxidation at 1473 K in Ar+O₂(20%) atmosphere for 86.4 ks. (a) Polished. (b) Broken after cooling by liquid nitrogen.

Fig. 10 Volatility diagram of Mg(g) and MgO(g) on MgO and Mg₂Si at 1473 K.

て、その耐酸化性は改善される。MgO および Mg₂Si 添加のどちらの場合においても酸化初期に皮膜の最外層に形成される Mg を含む層が耐酸化性改善に寄与するものと考えられる。そこで最外層部分の Mg を含む層の形成機構とそれによる酸化特性改善について検討する。

Fig. 10 に 1473 K における MgO と Mg₂Si に対する Mg と MgO の蒸気圧を示す。これらはそれぞれの物質の標準生成自由エネルギー⁶⁾から計算したものである。固体の MgO に対する MgO の蒸気圧は酸素分圧に依存せず非常に低い。また Mg₂Si に対する Mg の蒸気圧は酸素分圧に依存せず、0.014 MPa と非常に高い値となる。一方、固体の MgO に対する Mg の蒸気圧は、酸素分圧に依存し、その (-1/2) 乗に比例することから、高い酸素分圧下では非常に低く固体の MgO に対する MgO の蒸気圧と同程度であるが、酸素分圧の低下に伴い蒸気圧は高くなっていく。

NbAl₃(Mg₂Si) の場合、常に Mg は高い蒸気圧を持っていることから、酸化初期において主に粒界を通して表面へ拡散した Mg は、試料表面に到達しガスとなって表面を一様に覆い、気相の酸素と反応して厚く緻密な MgO 層を形成する。この層が NbAl₃ 中への酸素の浸透を抑制するために酸化速度が低下する。このときスケール/母材界面の酸素分圧が低く保たれることになり、Al₂O₃ の選択酸化が促進される。生成した Al₂O₃ 層と表面の MgO 層とが反応することにより MgAl₂O₄ が生成し、MgO 層と NbAl₃ との間に位置する。さらに長時間の酸化においてもこれらの連続皮膜は維持され、顕著な耐酸化特性の改善をもたらす。しかしながら Mg₂Si の融点が 1358 K と酸化温度より低いこと、さらに試料作製のための焼結温度も融点以下に設定する必要があるため、NbAl₃ の焼結温度としては十分でなく焼結密度があまりないことなどから、Mg₂Si は添加物として適していない。

NbAl₃(MgO) の場合、NbAl₃ 中に分散している MgO は非常に低い酸素分圧下にあるため、試料表面近傍における Mg の活量は高いと考えられる。酸化のごく初期においては NbAl₃(Mg₂Si) の場合と同様に、Mg は粒界を拡散して表面に到達し、ガスとなるが、Mg の蒸気圧は NbAl₃(Mg₂Si) の

場合に比べ低いために NbAl₃(MgO) 表面の粒界付近で酸化して MgO が形成される。粒界付近以外では NbAl₃ が酸化されて Al₂O₃ スケールが形成される。生成した MgO と Al₂O₃ とが反応することによって粒界付近で MgAl₂O₄ が形成される。Fig. 5 は 120 s 酸化後の表面を示したものであるがその様子が観察される。

NbAl₃ の酸化初期の 3.6 ks 酸化後において、Fig. 3(a) で見られるようにすでに皮膜の剥離が生じている。これは Fig. 1(a) に見られる NbAl₃ の粒界や Nb₂Al が表面に露出している部分などの、形成される皮膜が不連続となる部分が起点となって生じるものと思われる。NbAl₃(MgO) の酸化の場合、ごく初期に粒界付近で MgO と Al₂O₃ との反応によって MgAl₂O₄ を形成し、NbAl₃ の酸化初期に生じる皮膜の剥離を抑制するものと思われる。酸化時間の経過に伴い表面を覆う MgAl₂O₄ 部分は広がっていき、3.6 ks 酸化後の断面において MgAl₂O₄ は非常に薄いために観察されないが、Fig. 7(b) に示されるように 86.4 ks 酸化後においては MgAl₂O₄ 層が形成される。この MgAl₂O₄ 層が合金中への酸素の流速を抑制し、スケール/母材界面での酸素分圧を低く保つことによって、NbAl₃ 上に保護性の Al₂O₃ スケールを選択酸化させ、耐酸化特性の向上がなされていると考えられる。

Fig. 6(a) に示されるように 3.6 ks 酸化後において、Al₂O₃ スケールが露出している部分が存在するが、これは Mg の蒸気圧が NbAl₃(Mg₂Si) の場合に比べ低く、Mg が主に粒界を拡散するために、NbAl₃ の大きな粒の部分で Mg が覆いきらないためである。この Al₂O₃ スケール部分はさらに長時間の酸化においても一部存在する。NbAl₃ に形成される Al₂O₃ スケールは保護性のものとなり得ない⁵⁾ため、長時間酸化後において、この露出した Al₂O₃ スケールの部分で剥離が生じ、Fig. 7(c) において見られるように多層スケールを形成しながら酸化が進むと考えられる。NbAl₃ が酸化して Al₂O₃ と NbAlO₄ が形成される場合、モル体積において 70% の体積膨張がある。Fig. 7(c) で示されるように酸化は多層スケールを形成しながら内部へ進むとともに、体積膨張を補償するためスケールが表面より隆起しているのが観察される。このため、局部的に剥離が生じ多層スケールが形成されると、その周辺に形成されている保護的な Al₂O₃ スケールを内部から破壊するものと考えられる。長時間の酸化が行われたとき激しく酸化が進む領域が広がっていくのはこのためであると考えられる。従って、長時間の酸化においても保護性の Al₂O₃ スケールが維持されるためには Mg 化合物が分散された NbAl₃ において、酸化初期に試料表面全体を速やかに MgO 層または MgAl₂O₄ 層が覆うことが有効で

あると考えられる。

NbAl₃ の耐酸化特性改善に対する Mg の効果は顕著であり、耐酸化性改善の手法として合金が Mg 成分の供給源となる In-situ CVD ともいべき手法を提案した。Mg の高い蒸気圧が得られ、母材の機械的性質を損なわない Mg 化合物分散方法の検討が今後必要である。

5. 結 言

NbAl₃ の耐酸化特性改善に対する Mg の効果を検討するために、NbAl₃ に MgO または Mg₂Si を分散させ、1473 K における等温酸化実験を行い次の結果を得た。

NbAl₃ に MgO を分散させた場合、Al₂O₃ の保護性皮膜を形成し、耐酸化特性が改善される。しかし、長時間酸化によって一部皮膜が剥離し、そこから酸化が進むのが観察される。一方、NbAl₃ に Mg₂Si を分散させた場合、MgO 外層と MgAl₂O₄ 内層の 2 層の保護性皮膜を形成する。これは 1036.8 ks においても維持され、耐酸化特性は顕著に改善される。

これは分散された MgO および Mg₂Si に起因する Mg 蒸気が試料表面を覆い、酸化され緻密な MgO 層を酸化初期に形成することによって、スケール/母材界面での酸素分圧を下げ、保護性皮膜の形成が行われ、酸化を抑制するものである。

本研究は日本自転車振興会の補助を受けましたことを付記し、深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. Steinhurst and H. J. Grabke: Mater. Sci. Eng., **A120**(1989), 55-59.
- 2) T. Hayashi, T. Maruyama, M. Susa and K. Nagata: Collected Abstracts of The 1995 Autumn Meeting of The Japan Inst. Metals, (1995), p. 188.
- 3) Y. Saito, T. Maruyama, M. Uematsu and Y. Ikuma: In High Temperature Materials Chemistry-IV, 172nd Meeting of The Electrochemical Society, Honolulu, Oct. 18-23, No. 935 (1988), pp. 278-285.
- 4) T. Hayashi, T. Maruyama and K. Nagata: in *High temperature Materials and Corrosion/1996*, D. A. Shores, R. A. Rapp and P. Y. Hou, Editors, PV96-26, The Electrochemical Society Proceedings Series, (1997), p. 209.
- 5) H. J. Grabke, M. Steinhurst, M. Brumm and D. Wiemer: Oxid. Met., **35**(1991), 199-222.
- 6) M. W. Chase, Jr.: NIST-JANAF Thermochemical tables 4th ed., J. of Physical and Chemical Reference Data, 1998, 1529-1564.