研究論文

Al の溶融塩電析による金属 Nb の表面改質とその耐高温酸化性

福本 倫久*, 長瀧 俊郎**, 原 基†

Surface Improvement of Nb by Al Molten Salt Electrodeposition and High Temperature Oxidation Resistance

Michihisa FUKUMOTO†, Toshiro NAGATAKI†† and Motoi HARA†

The surface improvement of Nb to improve the high temperature oxidation resistance was carried out by Al electrodeposition using the molten salt as an electrolyte. Electrolysis of Al was conducted using potentiostatic polarization method at constant potentials in an equimolar NaCl-KCl melt containing 1~5 mol% AlF_3 at 1023 K. The mass of electrodeposited Al increased with a decrease in polarization potential. Deposits formed at -1.3~-1.6 V(vs. Ag/Ag^+ (0.1)) consisted of hemispherical Al phase and lamellar Nb-Al alloy phase. The alloy phase consisted of NbAl_3 . Niobium covered by the Nb aluminide was more resistant than bare niobium to high temperature oxidation at 1273 K for 10.8 ks in air.

Key Words: electrodeposition, high temperature oxidation, molten salt, niobium aluminide, aluminium

1. 緒言

金属ニオブ (Nb) は密度 (8.6 kg/m^3) が Ni (8.9 kg/m^3) と同程度でかつ融点は 2741 K と高く、資源的にも比較的恵まれている。従って、Nb 基合金は次世代耐熱材料¹⁾として注目されている。しかし、Nb および Nb 基合金は耐酸化性に劣るという欠点^{2,4)}があるため、現在、酸化雰囲気での高温構造材料として実用化の段階には至っていない。これは、Nb 酸化物⁴⁾が本質的に非保護性であることに起因する。

金属 Nb の耐酸化性は Cr, Al, Si の添加により金属酸化物の保護的スケールを形成することによって可能となる。今までに、これら元素を単独または複合添加する試みが行われてきた。Doychak ら⁵⁾は NbAl_3 に Cr と Y を単独または複合添加した合金の耐酸化性について調査し、Cr 添加合金では AlNbCr 層が合金表面に形成して耐酸化性の向上に寄与していることを確認している。一方、Grabke ら⁶⁾は Nb-Al-Ni 系の NbNiAl - NiAl - NbAl の 3 相合金が比較的優れた耐酸化性を示すことを報告している。また、林ら⁷⁾は NbAl_3 への MgO または MgSi_2 の添加が耐酸化性の改善に効果的であることを明らかにしている。最近、村上ら⁸⁾は $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{Si}_5$ が優れた耐酸化性を有することを見だし、この Nb 基合金を耐熱性コーティング皮膜として被覆することを提案している。

金属 Nb の耐酸化性を向上させる添加元素として、前述のように、Cr, Al, Si, Ni 等が挙げられるが、これら元素を多量

に添加することは、Nb 基合金の機械的特性に対しては望ましいことではない。このため、各種元素を添加することにより耐酸化性を改善するのではなく、表面処理により耐酸化性を改善することが検討されている。著者らは安価で大きな面積に処理できる表面処理として電析法に注目し、電析法により耐高温酸化性表面を作製することを検討している。これまで、溶融塩を媒体にした Al の電析法により Ni^9 、 $\text{TiAl}^{10)}$ およびステンレス鋼¹¹⁾ 表面に Al 濃度の高いアルミナイド層を形成することにより耐酸化性が改善されることを報告してきた。Nb を基板試料として Al を電析させた場合にも Al 濃度の高い Nb アルミナイド表面層の形成が予想され、この層の形成は Al_2O_3 皮膜の形成を促すため耐酸化性の向上が期待される。

以上の背景より本研究では、1023 K の NaCl-KCl- AlF_3 溶融塩を用いて Nb 上に Al の電析を行い、電析と同時に進行する Nb との合金化により Nb アルミナイド層の作製を試みた。とくに定電位電解により電析を行い、電析層形態に及ぼす分極電位の影響を調べた。さらには、Nb アルミナイド層を表面層にもつ Nb 試料の耐高温酸化性を金属 Nb と比較して評価した。

2. 実験方法

カソード基板試料には厚さ 1 mm の金属 Nb (99.9 mass%) 板を約 10 mm × 10 mm の面積に切断したものを使用した。試料表面はエメリー紙 800 番まで研磨した後、アセトン中で超音波洗浄することにより調整した。Nb 試料の上端部には内径 ϕ 1 mm の穴を開け、リード線として直径 ϕ 0.5 mm の白金線をつないだものを試料極とした。この場合、白金線が溶融塩と接する部分に被覆材の被覆は行わなかった。また、Nb 試料にも被覆材を被覆せず、試料全体が溶融塩と接するようにした。対極のアノード電極には、直径 ϕ 6 mm、長さ約 50 mm の黒鉛棒を使用した。電解浴には、1, 3.5 および 5 mol% の AlF_3 を添加した等モル組成の NaCl-KCl 混合塩を使用した。NaCl, KCl

平成15年8月15日受付;平成15年10月1日受理

* 秋田大学工学資源学部

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

** 秋田大学大学院生

† Department of Materials Science and Engineering,

Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University,
Akita 010-8502

†† Graduate Student, Akita University

および AlF_3 には市販の特級試薬を使用し、 NaCl および KCl については混合する前に 543 K で 86.4 ks の真空乾燥処理を行った。

Figure 1 に電解セルの概略図を示す。セル容器には内径 ϕ 35 mm、高さ 158 mm のアルミナ製のつぼを使用した。このセルをさらに外径 ϕ 63 mm、高さ 300 mm の石英製の管に入れ、縦型電気炉中に設置した。照合電極、熱電対用保護管を設置したセル容器中に混合塩を入れ、これを昇温した。塩が熔融し、浴温度が 1023 K に達した後、実験直前に基板の試料極ならびに対極を浴中に浸漬した。水冷キャップを用いて電極を固定し、試料極と対極については上下に移動できるようにした。電解浴の量は、熔融後の液面が試料極の上端より約 10 mm 高くなるように決定した。電気化学測定に際しては、混合塩の昇温前に、高純度 Ar ガスをセル中に導入し、セル中を Ar 雰囲気にした。混合塩の昇温中ならびに電析実験中には Ar ガスを流速 $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ でセル中に流し込んだ。照合電極には、外径 ϕ 6 mm、長さ 500 mm のムライト管（株）ニッコー、NC 保護管）の中に NaCl-KCl-AgCl (45:45:10 mol%) 混合塩を入れ、この中に Ag 線を浸漬したものを使用した。

カソード分極曲線の測定は、基板試料の純 Nb を試料極とし、電位掃引法により行った。測定温度は 1023 K とし、掃引速度は $1.7 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。電析実験は、カソード分極曲線より明らかになった Al イオンの還元電位に 0.9 ks、定電位分極することにより行った。定電位分極中、カソード電流の時間変化を測定し、カソード反応における電気量を測定した。また、電析物質の質量を求めるため、定電位分極後の試料質量を測定した。

Figure 1 Electrolytic cell for electrodeposition experiment.

電析実験後、電解浴から試料を取り出し、試料表面に付着した塩を水洗いにより除去した後、試料表面、断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) ならびに電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) により観察、分析した。さらに電析物の同定を、X 線回折法により行った。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。

電析処理後の試料の耐酸化性を評価するため、電析処理した Nb 試料と未処理の Nb 試料の酸化増量曲線を大気中、1273 K で熱天秤を用いて連続測定した。

3. 結果および考察

3.1 カソード分極挙動

Figure 2 に、1023 K の NaCl-KCl 熔融塩中とこれに 1~5 mol% の AlF_3 を添加した熔融塩中における純 Nb 試料のカソード分極曲線を示す。 AlF_3 を添加していない塩中においては、-1.8 V 付近までは電位を低下させてもほとんどカソード電流は流れなかった。-1.8 V 以下の電位域では Na^+ あるいは K^+ の還元反応と推定されるカソード電流の上昇が観察される。 AlF_3 を添加した塩では、-1.3 V 付近からカソード電流の上昇が認められる。この場合、 AlF_3 の添加量の増加とともに分極電位の低下に伴うカソード電流の上昇が大きくなる。したがって、 AlF_3 を添加した浴中では、-1.3 V 以下の電位域において AlF_3 が関与したカソード還元反応が起こっているものと考えられる。

3.2 電析質量の分極電位による変化

3.5 mol% の AlF_3 を添加した 1023 K の NaCl-KCl 熔融塩を電析用の浴とし、**Figure 2** より AlF_3 が関与したカソード還元反応のみが起こると推定された -1.3~-1.6 V の各電位で 0.9 ks 定電位カソード分極を行い、Nb 試料上への Al の電析を試みた。

Figure 3 に -1.3~-1.6 V の各電位に定電位分極したときのカ

Figure 2 Cathodic polarization curves of Nb measured at 1023 K in the NaCl-KCl melt without and with 1, 3.5 and 5 mol% AlF_3 .

ソード電流密度-時間曲線を示す。各分極電位とも、カソード電流密度は分極の初期段階で大きく、時間の経過とともに減少するが、0.25 ks 以降にはほぼ一定となる。

電着反応の電流効率の分極電位依存性を調べるため、各電位における電着物の質量を電気量に変換した。ただし、電着物の質量を電気量に変換する場合には、式 (1) の 3 電子反応により Al が電着すると仮定した。

また、カソード反応に費やされた全電気量を Figure 3 に示したカソード電流密度-時間曲線を時間に対して積分することにより求めた。Figure 4 (a) に、このような電着 Al の質量から見積もられた電気量とカソード反応に費やされた全電気量とともに分極電位に対して示す。Figure 4 (b) には、全電気量に対する電着 Al の質量から見積もられた電気量の比、すなわち、Al の電着反応における電流効率を分極電位に対して示す。これより、電着反応の電流効率が 80% 以上と高いことがわかる。電着反応の電流効率が 100% にならなかった理由としては、以下のことが考えられる。電析温度の 1023 K では Al は液体であるため、電着した Al は濡れ性の悪い箇所の一部電極から落下する。このため実際に測定された電着質量は、電気量から見積もられた電析質量よりも少なくなり、電流効率が 100% にならなかったと考えられる。

3.3 電析層の形態および組成

Figure 5 に、各電位で分極した後の試料の外観写真を示す。各電位とも試料表面に円状の凸部が分散して観察される。電極電位の低下とともに試料表面上の凸部の面積が大きくなっていることがわかる。後で述べるように、円状の凸部は電析した Al である。

Figure 6 に、-1.3~-1.6 V の各電位に 0.9 ks 定電位分極を行っ

Figure 3 Current density-time curves during potentiostatic polarization of Nb cathode at various potentials in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 at 1023 K for 0.9 ks.

た試料表面の SEM 写真（後方散乱電子線像：BEI）および Nb と Al の特性 X 線像を示す。SEM 写真において円状の黒く見える部分には Al が多く含まれ、Nb の含有がほとんど認められなかった。一方、これ以外の部分には Al と Nb 両元素の含有が認められた。Al から構成される円状の部分は Figure 5 の凸部分に対応しており、後述するように電析した Al である。分極前の試料表面の研磨の際に生じた研磨傷は観察されなかった。

Figure 7 に、Al が多く電析された凸部分 (large Al-deposit part) とその他の Al と Nb の両元素を含む部分 (small Al-deposit part) の表面近傍断面の SEM 写真（後方散乱電子線像）を示す。Al 電析量の少ない凸部分以外の部分 (small Al-deposit part) では、基板 Nb 上に層状の電析物質の生成が認

Figure 4 Quantity of electricity for electrodeposition estimated from the mass of deposit, and total quantity of electricity passed during potentiostatic polarization for 0.9 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 , (a) and current efficiency for electrodeposition reaction of aluminum, (b), as a function of polarization potential.

Figure 5 Surface appearance after potentiostatic polarization of Nb cathode at various potentials for 0.9 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 .

Figure 6 Scanning electron micrographs (backscattered electron image: BEI) and characteristic X-ray images of Al and Nb for Nb surface after potentiostatic polarization at -1.3, -1.4, -1.5 and -1.6 V for 0.9 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 .

Table 1 Chemical compositions of (a)(b-1), (b-2) and (c) points on cross-sections shown in Figure 7 and phases estimated from the chemical compositions.

Potential	Location on the Cross-section	Chemical Composition (mol%)		Estimated Phase
		Nb	Al	
-1.3 V	(a)	0.0	100.0	Al
	(b-1)	74.5	25.5	NbAl_3
	(b-2)	75.6	24.4	NbAl_3
	(c)	100.0	0.0	Nb
-1.4 V	(a)	0.0	100.0	Al
	(b-1)	75.5	24.5	NbAl_3
	(b-2)	75.6	24.4	NbAl_3
	(c)	100.0	0.0	Nb
-1.5 V	(a)	0.0	100.0	Al
	(b-1)	73.6	26.4	NbAl_3
	(b-2)	74.5	25.5	NbAl_3
	(c)	100.0	0.0	Nb
-1.6 V	(a)	0.0	100.0	Al
	(b-1)	76.4	23.6	NbAl_3
	(b-2)	74.5	25.5	NbAl_3
	(c)	100.0	0.0	Nb

Figure 7 Backscattered electron images of the cross-sections of cathodes after potentiostatic polarization at -1.3, -1.4, -1.5 and -1.6 V for 0.9 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 .
 ■ Al, ● Nb aluminide, ▲ Nb

められる。Al が多く電析した凸部分では、厚い Al 層と基板 Nb の間に層状の物質が観察された。この物質の厚さは 2~4 μm 程度であり、電位低下により厚くなる傾向が認められた。

Table 1 に、Figure 7 に示した各電位で生成した電析物質中、写真上に示した (a), (b-1), (b-2) の箇所と下地の (c) の箇所の EPMA, エネルギー分散型分析器 (EDS) による定量分析の結果を示す。また、この表には化学組成より推定される相を合わせて示す。(b-1) ならびに (b-2) に対応する層状物質とも Al と Nb により構成され、化学組成よりこれらの層状物質は NbAl_3 であることがわかる。また、Al が多く電析された凸部の (a) 部分は Al により構成されることが確認される。

各電位で定電位分極した際に生成した電析物質を X 線回折により相の同定を行った。結果を Figure 8 に示す。この図から、各電位で Al と NbAl_3 が同定される。Al は、凸部の (a) 部分に対応し、 NbAl_3 は (b-1) および (b-2) 部分の層状物質に対応する。

これまで述べてきたように、Nb 上への Al 電析においては、局部的に Al の析出が認められ、 NbAl_3 合金層の厚さは 2~4

μm 程度と薄かった。一方、これまで報告してきた $\text{Ni}^{10)}$, $\text{Fe}^{11)}$ 上への Al 電析においては、電析された Al がすべて合金層を形成し、Al の析出は認められなかった。Nb 上への Al の電析において合金層厚さが薄く、さらに Al の析出が認められたのは、Nb 中における Al ならびに形成された NbAl_3 中における Al の拡散が遅いことに起因すると考えられる。

3.4 電析試料の耐高温酸化性

Figure 9 に、-1.6 V に 0.9 ks 定電位分極することにより NbAl_3 層を被覆した Nb 試料ならびにこれを被覆していない Nb 試料を大気中、1273 K で酸化した時の酸化増量曲線を示す。被覆

Figure 8 X-ray diffraction profiles obtained from the surface of cathodes after potentiostatic polarization at -1.3, -1.4, -1.5 and -1.6 V for 0.9 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 at 1023 K.

Figure 9 Mass gain-time curves of Nb specimens with and without Nb aluminide layer oxidized at 1273 K in air.

Figure 10 Surface appearances of Nb after oxidation with and without Nb aluminide layer oxidized for 10.8 ks at 1273 K in air.

していない Nb 試料に比べ被覆した Nb 試料の酸化増量は極めて小さく、NbAl₃ 層を表面層として形成することにより耐酸化性が著しく向上したことがわかる。

Figure 10 に酸化前と酸化後の試料の外観写真を示す。これより未処理材では厚い酸化物スケールが形成され、酸化物スケールの剥離が観察される。一方、電析処理を施した試料では形成

Figure 11 Backscattered electron images of the cross-sections of Nb with and without Nb aluminide layer after oxidation for 10.8 ks in air at 1273 K.

される酸化物は薄く、酸化物の剥離は観察されなかった。また、電析を施した試料の酸化試験前に観察される Al 部分は酸化試験後に消失していた。これは、酸化温度が Al の融点 (933.2 K) に比べかなり高いことから、酸化試験中に液体化した Al が蒸発したことによると考えられる。

Figure 11 に、Figure 10 に示した試料の断面写真（後方散乱電子線像）を示す。図中 (a) は NbAl₃ 層を被覆していない Nb 試料の結果であり、(b) は被覆した Nb 試料の結果である。未被覆 Nb 試料においては、生成スケールは約 440 μm と厚く、スケールと下地 Nb と界面近くにおいてクラックの生成が観察される。このクラックは酸化実験過程で生じたものではなく、実験終了後の冷却過程で酸化物と金属 Nb の熱膨張係数の違いにより生じたものと思われる。一方、アルミナイド層を被覆した試料では、厚さ 1 μm 程度の薄いスケールの形成が認められる。このような生成スケールの違いが、アルミナイド層被覆試料と未被覆試料の酸化増量の違いに対応している。

Figure 12 に酸化後の試料の X 線回折の結果を示す。未処理材においては Nb₂O₅ の回折ピークが認められ、形成した酸化物は Nb₂O₅ であることがわかった。一方、電析処理を施した試料では、NbAl₃、Nb のピークの他に α-Al₂O₃ のピークが観察された。したがって、形成された酸化物は Al₂O₃ であることが確認される。また、処理材においては、酸化前と同様の NbAl₃ のピークが観察された。したがって、1273 K、10.8 ks の酸化過程において NbAl₃ は Al 濃度の低い NbAl₂ や Nb₃Al に変質しないことがわかった。

Figure 12 X-ray diffraction profiles obtained from the surface of Nb with and without Nb aluminide layer after oxidation for 10.8 ks in air at 1273 K.

4. 結言

AlF₃ を含む NaCl-KCl 溶融塩中, Nb 基板上に Al を電析させることにより, Nb アルミナイド表面層の形成を試み, さらに, その耐酸化性を調べた。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 電着した Al の質量は, 分極電位の低下に伴うカソード電気量の増加とともに増加し, 電着反応の電流効率は80~90%と高かった。
- (2) 電析後の試料表面には, 半球状の Al が分散し, この Al 層と下地 Nb 界面に層状の合金相が形成された。合金相は NbAl₃ であり, これは基板 Nb を均一に被覆し, 基板 Nb との密着性は良好であった。
- (3) NbAl₃ で被覆された Nb 試料を1273 K, 大気中で酸化した結果, 酸化増量は極めて小さかった。この場合, NbAl₃ 層表面には保護的な Al₂O₃ 皮膜の形成が認められた。

引用文献

- 1) R. Tanaka (2000) : Research and development of ultra-high temperature materials in Japan, High Temperature Corrosion and Protection 2000 (Hokkaido), 31.
- 2) J. A. Roberson and Robert A. Rapp (1967) : The Observation of Markers During the Oxidation of Columbium, Trans. Metall. Soc. AIME, 239-9, 1327.
- 3) D. W. Ayimore, S. J. Gregg and W. B. Jepson (1959) : The Formation of Porous Oxides on Metals, J. Electrochem. Soc., 106-12, 1010.
- 4) P. K ofstad and H. K jollesdal (1961) : Oxidation of Niobium (Columbium) in the Temperature Range 500°C to 1200°C, Trans. Metall. Soc. AIME, 221-4, 285.
- 5) J.Doychak, and M.G.Hebsur (1991) : Protective Al₂O₃ Scale Formation on NbAl₃-Basa Alloys, Oxid. Met., 36-1/2, 113.
- 6) H. J. Grabke, M. Steinhorst, M. Brumm and D. Wiemer (1991) : Oxidation and Intergranular Disintegration of the Aluminides NiAl and NbAl₃ and Phases in the System Nb-Ni-Al, Oxid. Met., 35-3/4, 199.
- 7) 林 哲朗, 丸山俊夫 (2000) : NbAl₃ の高温酸化と Mg 化合物分散による耐酸化性向上, 日本金属学会誌, 64-11, 1062.
- 8) 村上 敬, 伊藤和博, 山口正治 (2002) : Nb-Si-X (X:B, Cr, Al) 系金属間化合物の放電プラズマ焼結—耐酸化性とコーティング皮膜への応用—, まてりあ, 41-6, 432.
- 9) 福本倫久, 原 基, 佐藤芳幸, 木立 徹, 長瀧俊郎 (2002) : 溶融塩電析による Ni アルミナイド表面層の作製とその耐高温酸化性, 日本金属学会誌, 66-7, 684.
- 10) 福本倫久, 原 基, 長瀧俊郎 (2002) : TiAl 金属間化合物の高温酸化に及ぼす Al の溶融塩電析処理による効果, 材料と環境, 51-11, 510.
- 11) 福本倫久, 原 基, 藤盛 剛 (2003) : 溶融塩電析法によるステンレス鋼のアルミナイジングとその耐酸化性, 表面技術, 54-11, 印刷中。