

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 18 日現在

機関番号：74301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560761

研究課題名（和文） 自己修復型耐酸化機能を有する新規高耐食性 Mo-Cr 系窒化物バルク体の創製

研究課題名（英文） Creation of novel Mo-Cr Nitride Sintered Compacts with high Corrosion Resistance Having Self-healing Type Oxidation Resistance

研究代表者

長江 正寛(NAGAE MASAHIRO)

公益財団法人応用科学研究所・第一研究室・室長

研究者番号：60304341

研究成果の概要（和文）：Mo<sub>2</sub>N-CrN 混合粉末の直接通電加圧焼結によって得られた Mo-Cr 窒化物焼結体の大気中での耐酸化性と沸騰硫酸中での耐食性を検討した。Mo-Cr 窒化物焼結体は 1000°C まで優れた耐酸化性を示した。75wt%沸騰硫酸中における Mo-Cr 窒化物焼結体の腐食速度は 0.05mm/y 以下であった。

研究成果の概要（英文）：For Mo-Cr nitride sintered compacts prepared by pulse electric current sintering of mixed powder of Mo<sub>2</sub>N and CrN, the oxidation behavior in air and corrosion behavior in boiling sulfuric acid were investigated. Mo-Cr nitride sintered compacts exhibited superior oxidation resistance up to 1000 °C. The corrosion rate of Mo-Cr nitride sintered compacts in boiling 75 wt% sulfuric acid was less than 0.05 mm/y.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：粉末冶金

## 1. 研究開始当初の背景

近年、『熱化学法による水素製造プロセス (IS プロセス：ヨウ素と硫黄を循環物質とし、沸騰硫酸反応を伴う)』や『木材のセルロース分解によるバイオマスエネルギーの生成(熱濃硫酸反応によるアルコール発酵)』などが環境問題やエネルギー問題解決への新しい技術として注目されている。しかしながら、そのための反応容器として長期間使用可能な材料が見い出されておらず、材料学的観点か

らの研究開発が強く望まれている。このような背景から申請者は、Mo など高融点金属の表面窒化の研究を進めた結果、Mo 窒化物皮膜が沸騰濃硫酸に対して完全耐食性(腐食速度：0.05mm/年以下)を示すことを見い出した。この Mo 窒化物被覆材料を、例えば上記 IS プロセスなどの反応容器として利用する場合、容器自身は大気中で 500°C 以上に加熱されるため、Mo 窒化物皮膜の耐酸化性が問題となる。しかしながら、Mo 窒化物は純 Mo と同様

に、大気中 500°C 以上では著しく酸化されるため、そのままでは Mo 窒化物の優れた耐食性を生かしきれない。

最近当研究所では、直接通電加圧焼結により作製した Cr 窒化物(CrN, Cr<sub>2</sub>N)バルク体が、大気中 1000°C まで極めて優れた耐酸化性を示すことを明らかにした。元来 Cr は耐熱合金の耐酸化性を向上させるための重要な合金添加元素であり、上記 Mo 窒化物に Cr を固溶させれば耐酸化性が改善できると考えた。ごく最近申請者は、表面に Cr を拡散浸透させた Mo 材料をアンモニアガス窒化すると、Cr が固溶した Mo 窒化物皮膜が容易に得られることを見出し、その耐酸化性を調べたところ、大気中 800°C までは全く重量変化がなく、耐酸化性が著しく改善されていることが明らかとなった。一方、連携研究者の伊勢は、Mo 窒化物(Mo<sub>2</sub>N)の直接通電加圧焼結にも成功しており、これに Cr を添加することで、Cr が固溶した Mo 窒化物バルク体も容易に作製できると考えられる。我々は、この手法が耐酸化性に優れた高耐食性 Mo-Cr 系窒化物バルク体の作製を可能にする有力な方法であり、従来にない全く新しい耐食材料を創製できるとの確信を得たことから、本研究課題を申請するに至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、まず初めに直接通電加圧による焼結挙動の検討を行い、Mo-Cr 系窒化物バルク体の作製条件を確立した後、耐酸化性、耐食性などの評価を行い、本系窒化物の有用性を明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究で用いた試料は市販の Mo<sub>2</sub>N および CrN 粉末である。これらを所定の割合で秤量し、湿式ボールミル混合または乳鉢混合により種々の混合比率の Mo<sub>2</sub>N-CrN 混合粉末を得た。これらを直径 30.4mm のグラファイト焼結ダイに充填し、約 4Pa の雰囲気中 1250°C、15 分の条件で直接通電加圧焼結を行った。得られた焼結体について、X 線回折、密度測定、硬さ試験、SEM 観察、TEM 観察、沸騰硫酸中での耐食試験(72h)、大気中での耐酸化試験(1h)を行った。

## 4. 研究成果

本研究で得られた焼結体はいずれも銀白色の金属光沢を有しており、比較的良好な電気伝導性を示すことから、放電加工による切断が可能であった。X 線回折の結果より、得られた焼結体は Mo-Cr 系の固溶体窒化物であることが分かった。図 1 に焼結体の密度測定結果を示す。焼結体の相対密度は CrN 量の増加に伴い上昇し、20%以上の CrN 量では相対密度が 90%以上の緻密な焼結体を得られ

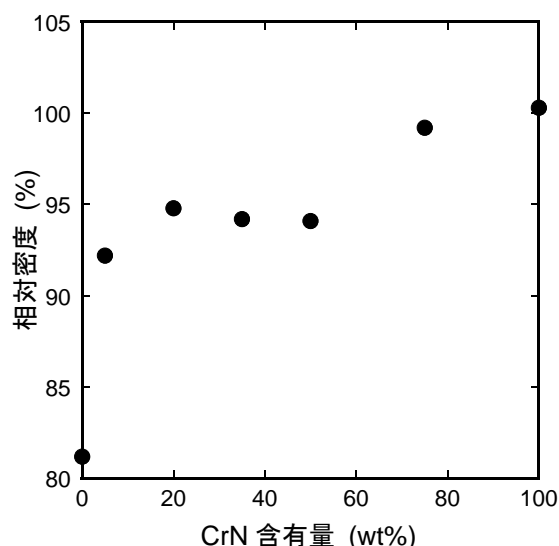


図 1. 焼結体の密度測定結果

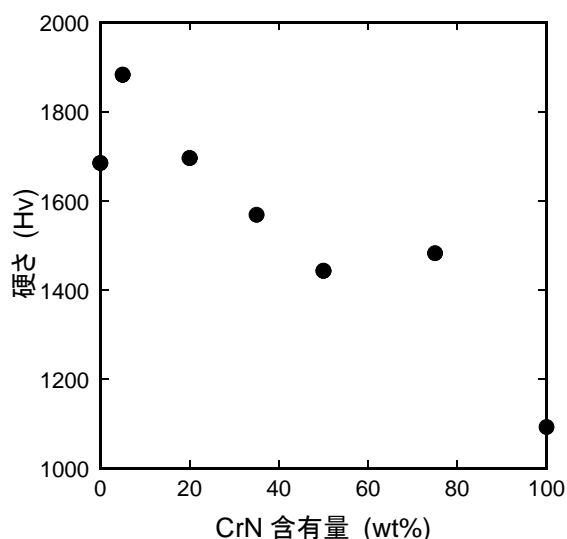


図 2. 焼結体の硬さ試験結果

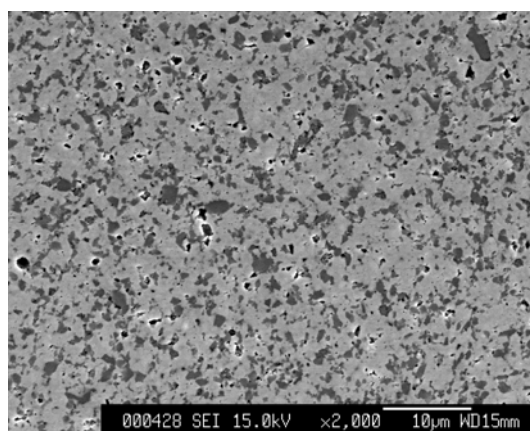


図 3. 50%CrN 焼結体の SEM 写真

た。

図 2 に焼結体の硬さ試験結果を示す。焼結体のビッカース硬さは CrN 量が増加するにつれて低下する傾向を示した。100%Mo<sub>2</sub>N 焼結体の硬さが 5%CrN に比べて低いのは、焼結体の相対密度が他の試料に比べて低く、気孔率が高いためであると考えられる。

図 3 に 50%CrN 焼結体表面の SEM 写真を示す。0~35%CrN の範囲の焼結体はほぼ単一のコントラストであり、EDX 分析の結果ほぼ仕込み組成通りの Mo/Cr 比であったのに対し、50%CrN および 75%CrN の焼結体では、図 3 に見られる様にコントラストの異なる相からなる 2 相混合状態の焼結体であることが分かった。EDX 分析の結果、明るい灰色の相はほぼ 1/1 の Mo/Cr 比(原子数比)の窒化物であり、暗い灰色の相は約 1/49 の Mo/Cr 比を有する Cr リッチな窒化物であることが分かった。

図 4 に大気中 1h の酸化試験を行った結果を示す。0~20%CrN の範囲の焼結体は 800°C 以上で有効な耐酸化性を示さなかったが、CrN 量の増加とともに耐酸化性が著しく改善され、50wt%以上の CrN を添加した焼結体は 900°C まで良好な耐酸化性を示すことが分かった。75%CrN 焼結体は 1000°C においてもほとんど重量変化がなく、酸化試験後もわずかに金属光沢を維持していたことは注目し得る。酸化生成物は緻密な Cr 酸化物であり、これが耐酸化性保護膜として有効に機能していると考えられる。

図 5 に沸騰硫酸中で 72h の腐食試験を行った結果を示す。硫酸濃度は 75wt%および 85wt%である。75wt%沸騰硫酸中では CrN 量の増加に伴い耐食性が低下する傾向を示したが、いずれの試料も完全耐食性とみなすことが出来る腐食速度であった。85wt%沸騰硫酸中での耐食性もほぼ同様な傾向を示し、CrN 量の増加に伴い耐食性は低下した。

図 6 に 75wt%沸騰硫酸中での腐食試験前後の焼結体表面の SEM 写真を示す。観察場所は腐食試験前後で同一場所である。単一組成の固溶体窒化物である 20%CrN 焼結体(図 6 右側)は腐食前後で全く変化が認められないのに対して、組成の異なる 2 種類の窒化物固溶体が共存している 75%CrN 焼結体は、暗いコントラストの Cr リッチな窒化物固溶体が選択的に腐食されていることが分かる。

種々の検討を行った結果、湿式ボールミル混合で使用した SiC 製ボールの影響で、焼結体中に Si が不純物として混入することが明らかとなった。これが焼結体の耐食性などに悪影響を及ぼしている可能性が考えられたため、Si フリーの焼結体を作製する目的で、アルミナ乳鉢を用いて作製した Mo<sub>2</sub>N-CrN 混合粉末の直接通電加圧焼結を試みた。0, 39.1, 75wt%CrN の 3 種類の Si フリー焼結体の相対密度はいずれも 97%以上であり、図 1 の結果

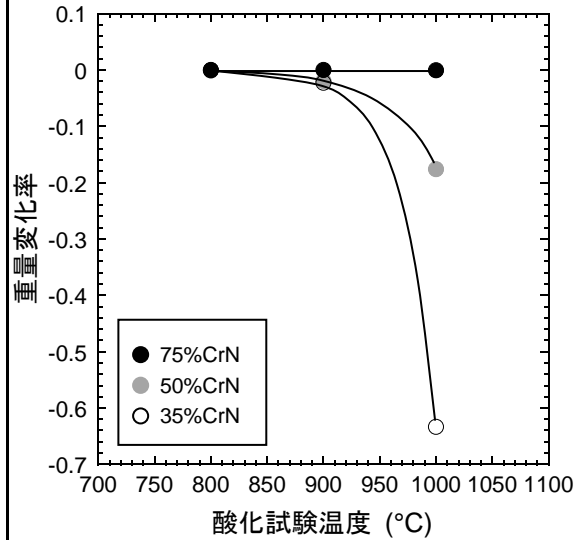


図 4. 酸化試験温度と重量変化率の関係

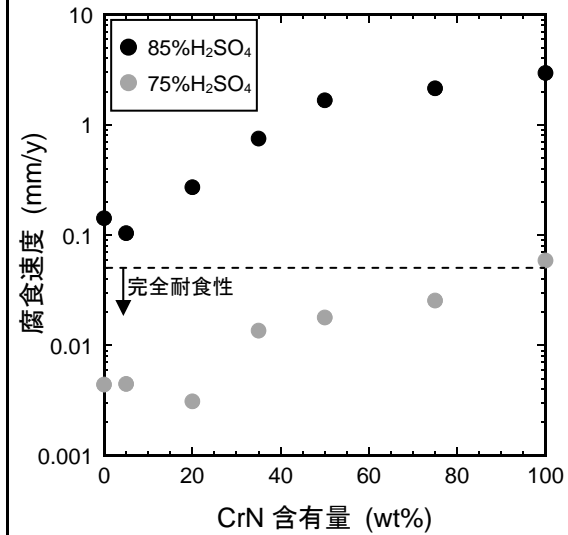


図 5. CrN 含有量と腐食速度の関係

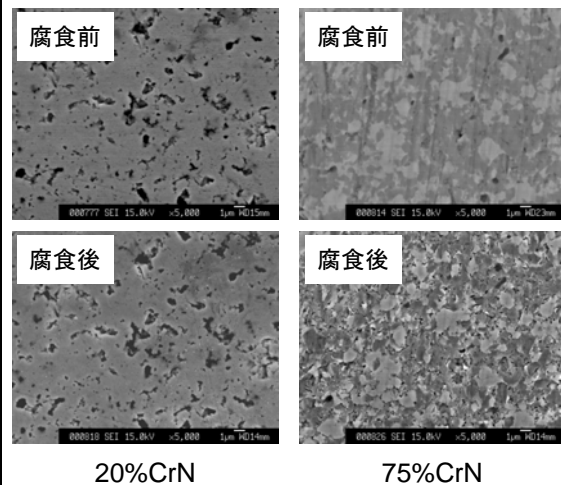


図 6. 腐食試験前後の SEM 写真

と比較して高密度であった。85wt%沸騰硫酸中での耐食性を検討した結果、39.1%CrN焼結体(Siフリー)の腐食速度は0.120 mm/yであり、Siフリー化による耐食性改善の効果が顕著に認められた。

以上のように、Mo窒化物とCr窒化物の混合粉末を直接通電加圧焼結することにより、沸騰硫酸に対する優れた耐食性と、大気中での耐酸化性を兼ね備えたMo-Cr系窒化物バルク体の作製が可能であることが明らかとなった。本研究の成果は、過酷環境下で使用可能な新規高耐食性材料の開発に向けて重要な指針を与えると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① N. Tanaka, M. Nagae, I. Ioka, J. Iwatsuki, S. Kubo, K. Onuki, Corrosion Test of Metallic Materials in High Temperature Acidic Environments of IS Process, Proceedings of 19th International Conference on Nuclear Engineering, ICONE19-43563, 2011.
- ② 長江正寛, 伊勢直子, 桑原秀行, 高田潤, Mo-Cr系窒化物皮膜の耐酸化性と耐食性, 粉体および粉末冶金, 査読有, 56巻, 2009, 529-533.
- ③ M. Nagae, N. Ise, J. Takada, Y. Hiraoka, T. Takida, Preparation of TZM Alloy Having Elongated Coarse-Grain Structure with High Aspect Ratio, Proc. of the 17th Plansee Seminar 2009, Vol.1, pp.RM61/1-7, 2009.

[学会発表] (計5件)

- ① M. Nagae, N. Ise, Oxidation Resistance and Corrosion Resistance of Molybdenum-Chromium Nitride, ECerS 2011, 2011年6月, Stockholm, Sweden.
- ② 長江正寛, 高田潤, 平岡裕, 角倉孝典, Mo合金の希薄COガス熱処理挙動, 粉体粉末冶金協会平成23年度秋季大会, 2011年10月, 大阪.
- ③ M. Nagae, N. Ise, H. Kuwahara, Oxidation Resistance and Corrosion Resistance of Molybdenum-Chromium Nitride, CIMTEC 2010, 2010年6月, Montecatini Terme, Italy.
- ④ 長江正寛, 多段内部窒化による高融点金属の組織制御, 第5回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2010年7月, 彦根.
- ⑤ M. Nagae, N. Ise, J. Takada, Y. Hiraoka and T. Takida, Preparation of TZM Alloy Having Elongated Coarse-Grain Structure with High Aspect Ratio, 17th Plansee Seminar 2009. 2009年6月, Reutte, Austria.

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

長江 正寛(NAGAE MASAHIRO)

公益財団法人応用科学研究所・第一研究室・室長

研究者番号：60304341

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

伊勢 直子(ISE NAOKO)

公益財団法人応用科学研究所・第一研究室・研究員

研究者番号：40280672