Ni-Mo-B-O 系の相関係図の作成と Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の酸化特性の検討

張 国鋒* 森下政夫 香山滉一郎

姫路工業大学工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 4 (2001), pp. 279-287
© 2001 The Japan Institute of Metals

Phase Relationship in the Ni-Mo-B-O System and Oxidation Property of a Ni-NiMo₂B₂ Two-Phase Alloy

Guofeng Zhang*, Masao Morishita and Koichiro Koyama

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology, Himeji 671-2201

The oxidation property of a Ni-NiMo₂B₂ alloy which is expected to be a new heat resistant-material was investigated. The phase relationship of the Ni-Mo-B-O system at 973 K was determined to clarify the oxidation path of the alloy from the point of view of thermodynamics. The phase relationship suggested that Ni₃B₂O₆, NiMoO₄, MoO₃, MoO₂, NiO and B₂O₃ are formed in the atmosphere on the oxidation path of the alloy. Oxidation tests of the alloy were carried out at 773, 973 and 1173 K. The oxide film formed on the surface of the alloy was composed of Ni₃B₂O₆, NiMoO₄, MoO₃, MoO₂, NiO and B₂O₃ as expected from the phase relationship. The oxide film was very dense and appeared to be protective for the alloy, and as a result, the oxidation resistance of the alloy was very excellent.

(Received November 8, 200; Accepted March 7, 2001)

Keywords: Ni-NiMo₂B₂ two-phase alloy, oxidation, phase relationship, nickel-molybdenum-boron-oxygen system

1. 緒 言

遷移金属ホウ化物 NiMo₂B₂ は、高硬度高強度であることに加えて、化学的にも安定であり、これを分散させた Ni 合金は、エロージョンあるいはコロージョンが生じる環境下での耐食耐摩耗材料として、樹脂成形機などへの実用が期待されている¹⁻⁶⁾。樹脂成形機は 573~773 K の高温で稼働するため、塩化物イオンやニトロ基を含む樹脂が熱分解して大気中の水分と反応し、塩酸、硝酸あるいは塩酸と硝酸の混合水溶液が生成する恐れがある。したがって、それら酸性水溶液中での Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の耐食性が重要である。著者らは、これまで高耐食性を持つ Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金を開発する目的で、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の水溶液腐食に関する研究を行い、高耐食性を持つ実用合金として使用するためには、Ni 母相の優先腐食を抑制することが必要であることを明らかにした⁷⁻¹⁰⁾。すなわち、塩酸中では Cu⁹⁾ を、硝酸中では Cr⁸⁾ を、塩酸と硝酸の混合水溶液中では、Cr と Cu¹⁰⁾ を添加すると、Ni 母相の優先腐食を抑制できることを明らかにした。

また、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金を樹脂成形機など高温装置材料として使用するためには、高温での酸化特性も検討する必要がある。この合金は、723 K¹¹⁾ で溶融する低融点酸化物 B₂O₃ や蒸発性酸化物 MoO₃ を生成する要因となる Mo と B

を多量に含有する。すなわち、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の酸化過程で、B₂O₃ や MoO₃ の生成の有無や、それらの溶融や蒸発が酸化速度とどのような関係をもつのかを検討する必要がある。

本研究では、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の酸化特性を明らかにするために、まず、973 K における Ni-Mo-B-O 系の相関係図を作成した。ついで、773 K, 973 K および 1173 K で、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の酸化試験を行い、酸化に伴う質量の増減から酸化速度を評価した。さらに、酸化によって生成した酸化物相を X 線回折と EPMA 観察によって同定し、Ni-Mo-B-O 系の相関係図に基づいて、酸化機構を検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 Ni-Mo-B-O 系の相関係図の作成方法

2.1.1 Ni-Mo-B-O 系を構成する各 2 成分系および各 3 成分系の過去の報告

Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の酸化試料表面に生成する平衡酸化物を検討するには、Ni-Mo-B-O 系の相関係図が必要であるが、これまでのところその報告は見当たらない。そこで、まず、Ni-Mo-B-O 系の相関係図を作成することを試みた。Ni-Mo-B-O 系の相関係図を構成する各 2 成分系および各 3 成分系については、Fig. 1 に示したような報告がなされている¹²⁻²²⁾。まず、当研究室の大森ら¹²⁻¹⁴⁾の報告によると、Mo-B 2 成分系の Mo₂B および MoB、および Ni-B 2 成分系の Ni₂B および Ni₃B が平衡する酸化物相は B₂O₃ である。

* 姫路工業大学大学院生 (Graduate Student, Himeji Institute of Technology)

Fig. 1 Phase relationship assessed by Pejryd¹⁵⁾, Omori^{12-14,18,19)}, Koyama¹⁷⁾, Jacob¹⁶⁾ and Morishita²⁰⁾.

つぎに, Pejryd¹⁵⁾, Jacob¹⁶⁾ および著者らの 1 人, 香山¹⁷⁾によると, Ni-Mo 2 成分系の Ni 固溶体および NiMo が平衡する酸化物相は MoO₂ であり, この MoO₂ は NiMoO₄, MoO₃ および NiO と平衡する. ついで, Ni-Mo-B 3 成分系については, 当研究室の大森^{18,19)}らが Ni コーナーを実験的に検討した. 最近, 著者ら²⁰⁾も当研究室の熱測定結果^{12-14,17)}を用いて Ni-Mo-B 3 成分系状態図の熱力学計算を行い, B 濃度が 50 mol% 以下の領域を決定し, Fig. 1 の図中破線(---)で示す相関係を明らかにした. また, B₂O₃-NiO²¹⁾ 擬 2 成分系および MoO₃-NiO²²⁾ 擬 2 成分系には, 複酸化物 Ni₃B₂O₆ および NiMoO₄ がそれぞれ生成する. これらの報告¹²⁻²²⁾と組み合わせ, 温度 973 K における Ni-Mo-B-O 系の相関係図を決定するために, 以下に述べる検討を実施した.

2.1.2 B₂O₃-MoO₃ 間の相関係の検討方法

B₂O₃-MoO₃ 間の相関係を調べるために, 75 mol% MoO₃-25 mol% B₂O₃, 10 mol% MoO₃-90 mol% B₂O₃ および 25 mol% MoO₃-75 mol% B₂O₃ の混合粉末を圧縮成形した後, 973 K で 1.08 Ms 保持した. これらの試料について, X 線回折を行い, 複酸化物が生成するかどうかを調べた.

2.1.3 O₂, MoO₃, NiMoO₄ および Ni₃B₂O₆ の相関係の検討方法

後述のように, 酸化の最表面の状態を理解するためには, MoO₃, NiMoO₄ および Ni₃B₂O₆ の相関係を明らかにする必要がある. そこで, Ni, Mo および B 粉末を Ni-43 mass% Mo-4 mass% B (Ni-26 mol% Mo-21.5 mol% B) となるよう混合し, 圧粉体を大気中において 973 K で 1.08 Ms 保持し, 元素を全て酸化させ, 生成した酸化物相を調べ, 気相中の O₂ と, MoO₃, NiMoO₄ および Ni₃B₂O₆ の平衡が成立するかどうかを検討した.

2.1.4 Ni, NiO, MoO₂ および Ni₃B₂O₆ の相関係の検討方法

Table 1 の表中 Specimen 1 と示した化学組成となるよう

Table 1 Chemical compositions and starting materials of the specimens for the investigations of the phase relationships in the Ni-Mo-B-O system at 973 K.

Specimen	Chemical compositions (mol%)				Starting materials
	Ni	Mo	B	O	
1	22.03	10.94	9.03	Bal	MoO ₃ , B ₂ O ₃ , NiO, B
2	25.18	12.50	10.32	Bal	MoO ₃ , NiO, B, Mo
3	31.47	15.62	12.91	Bal	NiO, B, Mo

に, MoO₃, B₂O₃, NiO および B を秤量, 混合して圧縮成形し, 10⁻² Pa の真空中で石英管に真空封入し, 973 K で 1.08 Ms 保持した. この試料を, X 線回折し, Ni, NiO, MoO₂ および Ni₃B₂O₆ の 4 相平衡が成立するかどうかを検討した.

2.1.5 Ni, MoO₂, B₂O₃ および Ni₃B₂O₆ の相関係の検討方法

Table 1 の表中 Specimen 2 と示した化学組成となるように, MoO₃, NiO, B および Mo を秤量, 混合して圧縮成形し, 同様にして真空封入し, 973 K で 1.08 Ms 保持した. この試料を, X 線回折し, Ni, MoO₂, B₂O₃ および Ni₃B₂O₆ の間に 4 相平衡が成立するかどうかを検討した. なお, この温度で, B₂O₃ が平衡相として出現するならば, B₂O₃ は液相であり, 冷却した試料中には非晶質状態で存在することになる. また, 非晶質状態の B₂O₃ は安定であるため, その後熱処理で結晶化させることは困難である. そのため, B₂O₃ 生成の有無を X 線回折だけでは判断できない. そこで, 973 K で 1.08 Ms 保持した試料を 200 メッシュ以下に粉碎し, イオン交換法による純水中に投入し, 1 週間保持し, B₂O₃ を溶出させることを試みた. Ni₃B₂O₆, MoO₂, Ni は純水に対してほとんど溶解度をもたないのに対し, B₂O₃ は, 水に易溶である. 採取した溶出液を ICP 発光分析により, B の存在を確認することにした. また, 溶出液を蒸発乾固させ, 非晶質状態の B₂O₃ が析出するかどうかを目視で確かめることにした.

2.1.6 MoO₂, Ni, B₂O₃ および NiMo₂B₂ 相関係の検討方法

Table 1 の表中 Specimen 3 と示した化学組成となるように, NiO, B および Mo を秤量し, 同様にして, 973 K で 1.08 Ms 保持した. この試料を, X 線回折し, MoO₂, Ni, B₂O₃ および NiMo₂B₂ の間に 4 相平衡が成立するかどうかを検討した. なお, B₂O₃ の存在は, 2.1.5 と同様の方法により確かめた.

なお, 上述のような, 973 K で 1.08 Ms 保持する熱処理では, 出発原料に含まれる B₂O₃, あるいは反応して生成した B₂O₃ は溶融する. したがって, 各粉末圧縮成形体の焼結は B₂O₃ の融液によって, 著しく焼結が促進され, その結果, 1.08 Ms 保持で十分平衡に達していることを実験により確認した.

2.2 酸化試験用合金試料の作製

Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の化学組成として, これまでの研究結果^{8,9)}に基づき, Ni-43 mass% Mo-4 mass% B の組成を選んだ. この合金の反応焼結法による作製方法は, 前報⁷⁻¹⁰⁾に記述した通りである.

2.3 酸化試験

作製した Ni-NiMo₂B₂ 合金試料の表面を #800 エメリー紙で研磨し、アセトン中で 180 s 超音波洗浄した後、酸化試験に用いた。この試料を、横型電気炉の炉心管に入れ、所定の温度で、所定の時間が経過した後、質量変化を測定し、酸化速度を評価した。また、比較試験として、純 Mo 棒(φ 6 mm × 18.3 mm)についても同様な酸化試験を実施した。さらに、市販の MoO₃ 粉末(99.5%)および B₂O₃ 粉末(95.0%)をそれぞれ焼結アルミナ坩堝に入れ、所定の各酸化試験温度で所定の時間が経過した後、質量変化を測定し、昇華あるいは蒸発する速度を再認し、Ni-NiMo₂B₂ 合金の酸化による質量増減の理由を考察した。なお、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金と純 Mo の表面積は 400 mm² である。したがって、MoO₃ 粉末および B₂O₃ 粉末の坩堝上面の断面積がおおよそ 400 mm² となるようにした。

酸化試験後、試料表面に生成した酸化物を X 線回折により同定した。また、酸化試験後の試料表面付近の断面観察は、日本電子製の JXA-8900 型電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)により行った。酸化試験後の試料をマイクロカッターで切断し、樹脂に埋め込み、鏡面仕上げをした。つぎに、試料にカーボン蒸着を施した後、EPMA 観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Ni-Mo-B-O 系の相関係の検討結果

3.1.1 B₂O₃-MoO₃ 間の相関係

Fig. 2 に、B₂O₃ と MoO₃ の各粉末を所定の組成で混合した圧粉体を 973 K、大気中で保持した後の X 線回折図形を示す。MoO₃ のピークのみ検出された。なお、B₂O₃ は 973 K で溶融する。そのため、B₂O₃ は非晶質構造をとり、X 線回折ピークとして現れない。これまでに、B₂O₃ と MoO₃ の間には、複酸化物が存在することは報告されていない。本研究においても、複酸化物が存在しないことが判断できた。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of specimens after heat treatment at 973 K for 1.08 Ms: (a) 75 mol%MoO₃-25 mol%B₂O₃; (b) 25 mol%MoO₃-75 mol%B₂O₃; (c) 10 mol%MoO₃-90 mol%B₂O₃.

3.1.2 O₂, MoO₃, NiMoO₄ および Ni₃B₂O₆ の相関係の検討結果

Fig. 3 に、Ni-26.0 mol%Mo-21.5 mol%B 組成の混合粉末の圧粉体を 973 K、大気中で保持した後の X 線回折図形を示す。Ni₃B₂O₆、NiMoO₄ および MoO₃ が生成することが分かった。すなわち、この試料の組成では、気相中の O₂ と固相の 3 相すなわち Ni₃B₂O₆、NiMoO₄ および MoO₃ が平衡することが分かった。

3.1.3 Ni, NiO, MoO₂ および Ni₃B₂O₆ の相関係の検討結果

Table 1 の表中 Specimen 1 と示した化学組成の試料を、973 K、10⁻² Pa の真空中で 1.08 Ms 保持した後の X 線回折図形を Fig. 4 (a) に示す。Ni, NiO, MoO₂ および複酸化物 Ni₃B₂O₆ が存在することが分かった。すなわち、この試料の組成では、Ni, NiO, MoO₂ および複酸化物 Ni₃B₂O₆ が平衡することが分かり、それらの間に 4 相平衡が成立することが分かった。

3.1.4 Ni, MoO₂, B₂O₃ および Ni₃B₂O₆ の相関係の検討結果

Table 1 の表中 Specimen 2 と示した化学組成の試料を、973 K、10⁻² Pa の真空中で 1.08 Ms 保持した後の X 線回折図形を Fig. 4 (b) に示す。Ni, MoO₂ および Ni₃B₂O₆ が生成

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the specimen of Ni-26 mol%Mo-21.5 mol%B after heat treatment at 973 K for 1.08 Ms.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of specimens after heat treatment at 973 K for 1.08 Ms: (a) 58 mol%O-22.03 mol%Ni-10.94 mol%Mo-9.03 mol%B; (b) 52 mol%O-25.18 mol%Ni-12.50 mol%Mo-10.32 mol%B; (c) 40 mol%O-31.47 mol%Ni-15.62 mol%Mo-12.91 mol%B.

したことが分かった. B_2O_3 の存在を確認するため, Specimen 2 を純水中に浸漬して, B_2O_3 を溶出する検討を行った. その結果, 溶出液中に B が多量に存在し, Mo および Ni がほとんど含まれていない ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下) ことが分かった. また, 溶出液を蒸発乾固した結果, 非晶質状の B_2O_3 が見られた. すなわち, この試料の組成では, Ni, MoO_2 , B_2O_3 および $Ni_3B_2O_6$ の間に 4 相平衡することが確認された.

3.1.5 Ni, MoO_2 , B_2O_3 および $NiMo_2B_2$ の相関係の検討結果

Table 1 の表中 Specimen 3 と示した化学組成の試料を, 973 K, 10^{-2} Pa の真空中で 1.08 Ms 保持した後の X 線回折図形を Fig. 4(c) に示す. Ni, MoO_2 および $NiMo_2B_2$ が生成したことが分かった. この試料も純水中に浸漬して B_2O_3 を溶出させることを試みた. その結果, この場合も, 溶出液中に B が多量に存在し, Mo および Ni がほとんど含まれていない ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下) ことがわかった. また, 浸出液を蒸発乾固した結果, 非晶質状の B_2O_3 が見られた. すなわち, この試料の組成では, Ni, MoO_2 , B_2O_3 および $NiMo_2B_2$ が 4 相平衡することが確認された.

3.1.6 Ni-Mo-B-O 系の相関係図

以上に述べたような相関係の検討と過去の報告¹²⁻²²⁾に基づき, 温度 973 K における Ni-Mo-B-O 系の相関係図を作成した. その結果を Fig. 5 に示す. また, 決定した 4 相平衡と, 各 4 相平衡の 4 面体に挟まれた 3 相平衡をまとめたのが Table 2 である. No. 1, No. 7, No. 9 および No. 11 に示す 4 相平衡は, 3.1.2~3.1.5 で述べたように, 本実験で確かめた結果である. また, No. 2, No. 6, No. 8, No. 10 および No. 12 に示す 3 相平衡は, No. 1, No. 7, No. 9 および No. 11 に示す 4 相平衡の 4 面体を構成する 3 相 3 角形に相当する.

なお, No. 3 および No. 5 に示す 4 相平衡が成立する理由を述べておく. まず, No. 3 ($Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_3 -

MoO_2) の 4 相平衡に関係して, Table 2 の No. 2 に示した $Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_3 の 3 相平衡が成立する. 一方, 2.1.1 で述べたように Pejryd^{15,16)} および香山¹⁷⁾ は, MoO_2 が $NiMoO_4$ および MoO_3 と平衡することを示した. また, No. 7 の平衡で明らかにしたように, MoO_2 は $Ni_3B_2O_6$ と平衡する. すなわち, MoO_2 は, No. 2 ($Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_3) の 3 相 3 角形を底面とすれば, $Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_3 - MoO_2 の 4 相平衡の 4 面体の頂点に位置する. なお, No. 4 に示す ($Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_2) 3 相平衡は, この No. 3 の 4 相平衡の 4 面体を構成する 3 相 3 角形の 1 つである.

つぎに, No. 5 ($Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_2 -NiO) の 4 相平衡に関係して, 前述のように, No. 4 に示した $Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_2 3 相平衡が成立する. 一方, No. 7 の関係より, NiO は, $Ni_3B_2O_6$ および MoO_2 と平衡する. また, Pejryd^{15,16)} および香山¹⁷⁾ は NiO が, MoO_2 と平衡することを示している. すなわち, NiO は, No. 4 ($Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_2) の 3 相 3 角形を底面とすれば, $Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_2 -NiO 4 相平衡の 4 面体の頂点に位置する. なお, No. 6 に示す 3 相平衡 ($Ni_3B_2O_6$ - MoO_2 -NiO) は, この No. 5 の 4 相平衡の 4 面体を構成する 3 相 3 角形の 1 つである.

以上によっても, Mo_2B_5 , MoB_4 , Ni_4B_3 , NiB が関与する相関係は未決定である. これらが関与する相関係は本報の Ni- $NiMo_2B_2$ 2 相合金の酸化経路と直接の関係はないため, 本研究では, Fig. 5 に示した相関係の決定に留めた.

3.1.7 Ni- $NiMo_2B_2$ 2 相合金の酸化経路

Fig. 6 に, Ni- $NiMo_2B_2$ 2 相合金の酸化経路を示す. Ni- $NiMo_2B_2$ 2 相合金の組成は, 図中の●印のところに位置する. 平衡論的には, この Ni- $NiMo_2B_2$ 2 相合金の組成と O_2 とを結ぶ線上の酸化物相が生成するはずである. すなわち, 図示したように, 酸化の最表面から合金素地に向かって, Table 2 の No. 2, 4, 6, 8, 10, 12 の 3 相 3 角形を通過するようにして, 酸化物相が生成するはずである. したがって平衡論的には, 合金表面に生成する酸化皮膜は, 酸化の最表面から合金素地に向かって, Fig. 7 に示すような層状構造を呈すると考えられる. ただし, 複雑な結晶構造をとり核形成とそ

Fig. 5 Phase relationship in the Ni-Mo-B-O system at 973 K.

Table 2 Phase equilibria in the Ni-Mo-B-O system at 973 K.

Series No.	Equilibrium phases
1	O_2 - $Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_3
2	$Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_3
3	$Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_3 - MoO_2
4	$Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_2
5	$Ni_3B_2O_6$ - $NiMoO_4$ - MoO_2 -NiO
6	$Ni_3B_2O_6$ - MoO_2 -NiO
7	$Ni_3B_2O_6$ - MoO_2 -NiO-Ni
8	$Ni_3B_2O_6$ - MoO_2 -Ni
9	$Ni_3B_2O_6$ - MoO_2 -Ni- B_2O_3
10	MoO_2 -Ni- B_2O_3
11	MoO_2 -Ni- B_2O_3 - $NiMo_2B_2$
12	Ni- MoO_2 - $NiMo_2B_2$

Fig. 6 Oxidation path of the Ni-NiMo₂B₂ two-phase alloy.

Fig. 7 Schematic sketch of oxide layers indicated from the phase relationship in the Ni-Mo-B-O system.

の成長に長時間を要する相が存在する場合、あるいは特定の元素の拡散が優勢に起きる場合には、速度論的な問題から平衡論通りの相が生成しないであろう。以上の Ni-Mo-B-O 系の相関係を踏まえた上で酸化試験を行い、酸化速度や酸化による生成相を検討した。

3.2 Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の酸化試験結果

Fig. 8(a) に、773 K での酸化試験結果を示す。酸化時間の増加に伴い、酸化増量が増えつつあるものの、その速度がわずかに $2.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ks}^{-1}$ であった。

Fig. 9 に、773 K での酸化試験後の合金試料表面を X 線回折した結果を示す。酸化物として Ni₃B₂O₆、NiMoO₄、MoO₃、MoO₂ および NiO が生成したことが分かった。これ

Fig. 8 Mass gain curves of specimens at 773K: (a) Ni-NiMo₂B₂ alloy; (b) pure molybdenum, MoO₃ and B₂O₃. Fig. 9 X-ray diffraction pattern of the Ni-NiMo₂B₂ alloy after oxidation test at 773 K for 1.08 Ms.

らは、Fig. 6 に示した酸化経路通りの酸化生成物である。なお、酸化経路に基づくと B₂O₃ も生成するはずであるが、既に 3.1.4 および 5 で述べたように、その構造は非晶質であるため、X 線回折では、検出できなかった。

Fig. 10 に、酸化試験後試料表面付近断面の EPMA による観察結果を示す。試料表面に生成した酸化皮膜は非常に薄く、そのため、酸化の最表面から合金素地に向かって、相関係図が示す酸化経路順に酸化物相が形成されていることを確認することは困難であった。

なお、比較のため、純 Mo、MoO₃ および B₂O₃ を酸化試験した結果を Fig. 8(b) に示す。なお、B₂O₃ は、保持温度では溶融している。まず、純 Mo の酸化増量は、最初の 85 ks まで、急速な増加を示し、350 ks 以後、放物線則に従い増量していることが分かった。X 線回折結果により、試験後の純 Mo 表面に生成した酸化物は MoO₃ であることが分かった。Gulbransen²³⁾ らは、純 Mo の酸化は、773 K 以下で密着性のある MoO₃ 酸化皮膜が生成し、MoO₃ はほとんど昇華

しないとしている。MoO₃の時間経過に伴う質量の増減を調べたところ、図示したように、その質量はほとんど変化しなかった。すなわち、773 Kでは、昇華は無視できることが分かった。また、熔融したB₂O₃も、その質量はほとんど変化せず、蒸発は無視できることが分かった。

以上のようなことから、773 KでNi-NiMo₂B₂ 2相合金が優れた耐酸化性を示す理由は、MoO₂, NiO, Ni₃B₂O₆ およびNiMoO₄ からなる緻密な酸化皮膜ができるためである。また、MoO₃が生成してもその昇華速度が小さく、合金の耐酸化性

に悪影響を及ぼさないと結論する。なお、773 KでB₂O₃が熔融することと酸化特性との関係を考察する。Fig. 6に示した酸化経路に着目すると、B₂O₃が関与する、No. 10 (Table 2)のMoO₂-Ni-B₂O₃の3相3角形では、▲印のところを通過する。すなわち、MoO₂-Ni-B₂O₃の3相3角形内でこの規則に基づくB₂O₃の存在比率はわずかである。No. 9 (Table 2)のB₂O₃が関与する平衡関係においても、この規則に基づくB₂O₃の量はわずかである。したがって、B₂O₃の熔融は、Ni-NiMo₂B₂ 2相合金の耐酸化性に悪影響をあまり及ぼさないと考える。酸化断面のEPMA写真(Fig. 10)では、酸化層は極めて薄く、熔融した微量のB₂O₃は、酸化過程で一般に形成されるポアなどの欠陥をむしろ修復しているのではないかとさえ推測できるほどである。

つぎに、973 Kでの酸化特性も検討した。Fig. 11(a)に、酸化試験結果を示す。Ni-NiMo₂B₂ 2相合金は、720 ksまで5 g・m⁻²・ks⁻¹の速度で合金試料の質量増がみられたが、720 ks以後、逆に、質量が低下することが分かった。

Fig. 12に、973 Kでの酸化試験後の合金試料表面をX線回折した結果を示す。酸化物Ni₃B₂O₆, NiMoO₄, MoO₃,

Fig. 10 EPMA photographs of a cross section of the Ni-NiMo₂B₂ alloy after oxidation test at 773 K for 1.08 Ms. (a) SEM image, (b) Ni-K_α image, (c) Mo-L_α image, (d) B-K_α image.

Fig. 11 Mass gain curves of specimens at 973 K: (a) Ni-NiMo₂B₂ alloy; (b) pure molybdenum, MoO₃ and B₂O₃.

Fig. 12 X-ray diffraction pattern of the Ni-NiMo₂B₂ alloy after oxidation test at 973 K for 1.08 Ms.

MoO₂ および NiO が生成したことが分かり、Fig. 5 に示した Ni-Mo-B-O 相関係図に対応する酸化物が生成することが分かった。なお、B₂O₃ も生成するはずであるが、この場合も、その構造は非晶質であるため、X 線回折では、検出できなかった。

Fig. 13 に、973 K での酸化試験後の試料表面付近断面の EPMA による観察結果を示す。試料表面に、10 μm 以下の緻密な酸化膜が生成したことが分かった。この温度でも、試料表面に欠陥を生成するような破局的な酸化状態は見当たら

Fig. 13 EPMA photographs of a cross section of the Ni-NiMo₂B₂ alloy after oxidation test at 973 K for 1.08 Ms. (a) SEM image, (b) Ni-K_α image, (c) Mo-L_α image, (d) B-K_α image.

ない。したがって、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金は 973 K でも十分な耐酸化性を持つことが分かった。熔融する B₂O₃ の存在比率も酸化経路から規定されるように、ごくわずかであり、耐酸化性に悪影響を及ぼさない。

比較のため、純 Mo、MoO₃、B₂O₃ の酸化試験を行った結果を Fig. 11 (b) に示す。純 Mo の場合には、試験開始直後の 7.2 ks までは質量がごくわずかに増加したが、それ以後、質量が $1.25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ks}^{-1}$ の速度で減少していくことが分かった。MoO₃ 粉末の場合には、試験の最初から、質量が減っていることも分かった。また、各試験が終わった後に、酸化試験用の電気炉炉心管の両端に凝着した繊維状の結晶性物質を収集し、X 線回折により分析した結果、この物質はいずれも MoO₃ であることが分かった。したがって、MoO₃ は 973 K では、昇華速度が大きくなることが判明した。純 Mo のごく初期のわずかな質量増加は、試料の表面に MoO₃ が生成したことによると考えられる。その後、新しい MoO₃ が生成するとともに、生成した MoO₃ が昇華するため、両方の釣り合いの結果、質量が減少したと推測する。一方、B₂O₃ は、その質量はほとんど変化せず、この温度でも、蒸発しないことが明らかとなった。以上のことから判断すると、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の酸化において、最初の 720 ks までは、Ni、B および Mo 成分の酸化により、質量が増加したが、720 ks 後、Mo 成分の酸化による MoO₃ の昇華が活発となり、質量減少に転じたと解釈できる。

ついで、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の高温での使用限界温度を明らかにするため、1173 K での酸化特性を調べた。Fig. 14 (a) に、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の 1173 K での酸化試験結果を示す。100 ks までは、質量が増加したが、その後、急速に質量減少し、432 ks 以後、質量がごく遅い速度、 $2.6 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ks}^{-1}$ で減少することが分かった。

Fig. 15 に、1173 K での酸化試験後の合金試料表面を X 線回折した結果を示す。酸化物 Ni₃B₂O₆、NiMoO₄、MoO₃、MoO₂ および NiO が生成したことが分かった。この 1173 K でも、Fig. 5 に示した Ni-Mo-B-O 相関係図に対応する酸

Fig. 14 Mass gain curves of specimens at 1173 K: (a) Ni-NiMo₂B₂ alloy; (b) pure molybdenum, MoO₃ and B₂O₃.

Fig. 15 X-ray diffraction pattern of the Ni-NiMo₂B₂ alloy after oxidation test at 1173 K for 792 ks.

化物が生成することが分かった。なお、B₂O₃ はやはり非晶質構造をとるため、X線回折では検出できなかった。

Fig. 16 に、1173 K での酸化試験後の試料表面付近断面の EPMA による観察結果を示す。試料表面に、約 10 μm 厚さの明瞭な酸化物層が形成された。その酸化形態は依然として合金素地の保護被膜として機能しているように観察された。なお、この温度では、B₂O₃ 以外に MoO₃ も溶融する。Fig. 6 に示した酸化経路に着目すると、MoO₃ が関与する、No. 2 (Table 2) の Ni₃B₂O₆-NiMoO₄-MoO₃ の 3 相三角形にてこの規則を適用すると MoO₃ の存在はわずかである。そのため、MoO₃ が溶融しても、合金の耐酸化性に大きな悪影響を及ぼさないと考える。

比較のため、純 Mo、MoO₃、B₂O₃ の酸化試験を 1173 K で行った結果を Fig. 14 (b) に示す。この温度では、純 Mo は、試験開始直後から質量減少することが分かった。MoO₃ も、試験開始直後から、速やかに質量が減少していることが分かった。酸化試験用の電気炉心管の両端に凝着した繊維状の結晶性物質を収集し、X線回折した結果、この物質はいずれも MoO₃ であることが分かった。したがって、1173 K では、溶融した MoO₃ の蒸発速度が大きく、そのため、純 Mo も MoO₃ を生成しながら、質量減少することが判明した。ただし、この場合も、B₂O₃ の蒸発は無視できることが明らかとなった。

以上の実験結果および考察から、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の 1173 K での酸化では、最初の 100 ks までは、Ni、B および Mo 成分の酸化により質量が増加したが、720 ks 後、溶融した MoO₃ の蒸発速度が大きくなり、質量減少に転じたと解釈できる。ただし、時間経過に伴い、合金表面にある程度の酸化物層が生成すると、酸化物層の遮蔽により、大気中から酸化物層内部への酸素拡散が抑制されるため、酸化物層中の MoO₂ が MoO₃ へ酸化される速度が遅くなり、Fig. 14 (a) に示したように、432 ks 以後、MoO₃ の蒸発による質量減少の速度が遅くなったと推測する。その結果、1173 K でも、良好な耐酸化性を示したと解釈できる。

4. 結 言

Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の酸化特性を検討し、以下のような

Fig. 16 EPMA photographs of a cross section of the Ni-NiMo₂B₂ alloy after oxidation test at 1173 K for 792 ks. (a) SEM image, (b) Ni-K_α image, (c) Mo-L_α image, (d) B-K_α image.

結果を得た。

(1) 平衡論的に Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の酸化経路を明らかにするため、温度 973 K における Ni-Mo-B-O 系の相関係図を作成した。

(2) 温度 773 K、973 K および 1173 K で酸化試験を行った結果、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の酸化速度は小さいことが分かった。また、Ni-Mo-B-O 系の相関係図どおりに、Ni₃B₂O₆、NiMoO₄、MoO₃、MoO₂、NiO および B₂O₃ が酸化膜中に生成することが分かった。

(3) MoO₃ および B₂O₃ の生成量は微量であるため、これらの熔融や蒸発が Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の耐酸化性に悪影響を及ぼさないことが判明した。

以上のようなことから、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金は、1173 K 付近まで優れた耐酸化性をもつことが判明した。

文 献

- 1) M. Morishita, H. Kawatani, A. Shimamoto, N. Kawai and T. Minamide: J. Jpn. Soc. Powder Metal. **37**(1990) 1143-1147.
- 2) K. Nakano: Plastic-Seikeigijyutsu **8**(1991) 23-28.
- 3) T. Watanabe, H. Okayama, M. Komai, K. Takagi and Y. Kondo: J. Jpn. Soc. Powder Metal. **38**(1991) 621-626.
- 4) M. Komai, K. Takagi and T. Watanabe: J. Jpn. Soc. Powder Metal. **36**(1989) 115-120.
- 5) K. Mitamura and K. Hamashima: SOKEIZAI **38**(1997) 12-18.
- 6) Y. Yamasaki, H. Uchitomi, Y. Isobe, M. Komai and K. Takagi: J. Jpn. Soc. Powder Metal. **41**(1994) 1037-1041.
- 7) G. Zhang, M. Morishita, M. Inada and K. Koyama: J. Japan Inst. Metals **63**(1999) 1255-1261.
- 8) G. Zhang, M. Morishita and K. Koyama: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 625-631.
- 9) G. Zhang, M. Morishita, M. Inada and K. Koyama: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 207-212.
- 10) G. Zhang, M. Morishita and K. Koyama: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 1252-1256.
- 11) *Databook of Metals*, ed. by The Japan Institute of Metals, (Maruzen, 1997) pp. 391-392.
- 12) S. Omori, Y. Hashimoto and K. Koyama: J. Japan Inst. Metals **45**(1981) 1107-1111.
- 13) S. Omori, Y. Hashimoto and K. Koyama: Kouon-gakkaishi **7**(1981) 204-208.
- 14) S. Omori and Y. Hashimo: J. Jpn. Soc. Powder Metal. **20**(1973) 80-86.
- 15) L. Pejryd: Experimental Study of Phase Equilibria and Thermodynamic Stabilities in the System Ni-Mo-TiO₂-O at High Temperatures, a Thesis of University of Umeå, Sweden (1985).
- 16) K. T. Jacob, G. M. Kale and G. N. K. Iyengar: J. Material. Sci. **22**(1987) 4274-4280.
- 17) K. Koyama, Y. Hashimoto, K. Suzuki and H. Matsuo: J. Japan Inst. Metals **53**(1989) 183-188.
- 18) S. Omori, Y. Hashimoto and K. Koyama: Kouongakkaishi **7**(1981) 162-166.
- 19) S. Omori, Y. Hashimoto and K. Koyama: Kouongakkaishi **7**(1981) 167-173.
- 20) M. Morishita, K. Koyama, S. Yagi and G. Zhang: J. Alloys and Compounds **314**(2001) 214-218.
- 21) J. S. Berkes and W. B. White: J. Amer. Ceram. Soc. **52**(1969) 482-488.
- 22) T. M. Yanushkevich, V. M. Zhukovskii and V. M. Ust'yantsev: J. Inorg. Chem. **19**(1974) 1056-1058.
- 23) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew and F. A. Brassart: J. Electrochem. Soc. **110**(1963) 952-959.