研 究

Mo-Cr 系窒化物皮膜の耐酸化性と耐食性

長江 正寛^{☆1}, 伊勢 直子^{☆1}, 桑原 秀行^{☆1}, 高田 潤^{☆2}^{☆1}(財)応用科学研究所, 〒 606-8202 京都市左京区田中大堰町 49.^{☆2}岡山大学大学院自然科学研究科物質生命工学専攻, 〒 700-8530 岡山市津島中 3-1-1.

Oxidation Resistance and Corrosion Resistance of Molybdenum-Chromium Nitride Layer

Masahiro Nagae^{☆1}, Naoko Ise^{☆1}, Hideyuki Kuwahara^{☆1} and Jun Takada^{☆2}^{☆1}Research Institute for Applied Science, 49 Tanaka-ohicho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8202, Japan.^{☆2}Division of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tushima-naka, Okayama 700-8530, Japan.

Received April 2, 2009

SYNOPSIS

For Mo-Cr nitride layer prepared by NH₃ gas nitriding of pure Mo subjected to Cr-diffusion treatment, the oxidation behavior in air and corrosion behavior in boiling sulfuric acid were investigated. The surface nitride layer consisted of γ -Mo₂N type solid solution of which Mo-Cr ratio was almost 1 : 1 on the surface. Although γ -Mo₂N layer obtained by nitriding pure Mo was oxidized at temperatures above 773 K, Mo-Cr nitride layer exhibited superior oxidation resistance up to 1073 K. The corrosion resistance of Mo-Cr nitride layer in boiling sulfuric acid was as excellent as that of γ -Mo₂N layer.

KEY WORDS

chromium diffusion, ammonia gas nitriding, molybdenum-chromium nitride, oxidation resistance, corrosion resistance

1 緒 言

窒化モリブデンはアンモニアガスや(窒素+水素)混合ガスとの直接反応などによって生成する侵入型の金属窒化物であり, Hv1400以上を示す硬質材料の一つである. Mo窒化物の用途としては, エレクトロニクス材料における拡散バリア¹⁾, アンモニア合成や水素化処理等の不均一触媒^{2,3)}, 銅合金材料の成型用切削工具等へのコーティング⁴⁾等が検討されている. 一方我々は, 窒化処理によるMo材料の表面改質に関する一連の研究を行い, Mo窒化物皮膜が沸騰硫酸に対して優れた耐食性を示すことを報告している⁵⁾. この様にMo窒化物は高硬度, 高耐食性を兼ね備えているため, 腐食環境下での耐摩耗性部品への応用が期待される. しかしながら, Mo窒化物は金属Mo単体と同様に, 大気中では773 K以上で激しく酸化されるため, 耐酸化性の飛躍的改善が必須課題である. 最近桑原らは, 直接通電加圧焼結によって得られたCr窒化物(CrN, Cr₂N)が大気中1173 Kまで優れた耐酸化性を示すことを明らかにした⁶⁾, 元来Crは耐熱合金の耐酸化性を向上させるための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の向上が期待できる.

そこで本研究では, 沸騰硫酸に対しての耐食性と773 K以上での耐酸化性を併せ持つMo系窒化物材料の開発を目指し, Mo表面にCrを拡散させた試料をアンモニアガス窒化することにより, Crが固溶したMo窒化物皮膜の作製を試みた. 得られた試料について, 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.

2 試料および実験方法

2.1 試料作製

本研究で用いた試料は, 市販の純Mo圧延材である. 厚さ1 mmの板材から幅2.5 mm, 長さ20 mmの短冊状試料ならびに10 mm角の正形状試料を切り出し, エメリー紙による乾式研磨, 電解研磨を行った後, 真空中(2.5×10^{-4} Pa)で1773 K, 1 hの再結晶化を行った. 市販のCr粉末(99%)を少量入れたアルミナ坩堝を被処理物(Mo)の脇にセットし, これらを真空加熱することにより発生するCr蒸気を利用してCr拡散処理を行った. 加熱条件は1773 K, 4 hである. こうして得られた純Mo試料ならびにCr拡散Mo試料を1273 Kで2 hアンモニアガス窒化し, 表面に窒化物皮膜を作製した. 得られた試料

について, X線回折(XRD)による生成相の同定, SEM観察, EDXによる元素分析を行った.

2.2 耐酸化性試験

上記の手順で作製した種々の短冊状試料を, 高純度アルミナ製ボートに載せて, 大気中773~1173 Kで1 h加熱することによって酸化試験を行った. 耐酸化性は酸化試験前後における試料の重量変化率と試料表面状態の変化から評価した. 重量変化率は, 酸化試験前後の試料の重量を精秤し, 次式により求めた.

$$\text{重量変化率} = \frac{W_2 - W_1}{W_1}$$

W_1 : 酸化前重量 (g) W_2 : 酸化後重量 (g)

試料表面状態の変化は, 酸化試験前後の試料の外観を実体顕微鏡にて観察することで比較した.

2.3 耐沸騰硫酸性試験

上記 2.1 の手順で作製した種々の正方形状試料について, Fig.1 に示すようなガラス製の腐食試験器具を用い, 60~80 mass% の沸騰硫酸中に 72 h 浸漬させた. 各試料の耐食性は次式で求められる腐食速度の大小によって評価した.

$$\text{腐食速度 (mm/year)} = \frac{w_1 - w_2}{d \times S} \times \frac{365 \times 24}{H} \times 10$$

w_1 : 腐食前重量 (g) w_2 : 腐食後重量 (g)
 d : 密度 (g/cm³) S : 試料表面積 (cm²)
 H : 腐食時間 (h)

3 実験結果および考察

Fig.2 に Cr 拡散処理前後の試料表面の XRD パターンを示

Fig.1 Schematic of the instrument for corrosion test.

す, 比較のため, 本研究で用いた Cr 粉末の XRD パターンも示す. Cr 拡散処理後の試料 (b) では拡散処理前 (a) と比べて全体的に回折線が高角度側にシフトしており, 体心立方構造として指数付けが可能であった. Mo と Cr はいずれも体心立方構造であり, 互いに全率固溶することから, Cr 拡散処理後の試料表面は, Mo に Cr が固溶した Mo-Cr 合金皮膜であると判断できる. 回折線のシフト量を考慮すると, Cr 拡散処理後の試料最表面の組成は Mo と Cr がほぼ 1:1 であると推測される.

Fig.3 に Cr 拡散試料の断面の SEM 写真ならびに EDX 線分析結果を示す. 試料表面から連続的に Cr 濃度が変化する拡散層の存在が認められ, 試料表面から約 20 μm の深さまで Cr が

Fig.2 XRD patterns of the specimen surface of pure Mo (a) and chromium-diffusion specimen (b). XRD pattern of chromium powder (c) is also shown for comparison.

Fig.3 SEM image and EDX line analysis profiles of the cross section of chromium-diffusion specimen.

Fig. 4 Temperature dependence of the weight-change ratio after oxidation in air for 1 h. (a): pure Mo (■), (b): chromium-diffusion specimen (□).

Fig. 5 Stereo micrographs of specimens before and after oxidation in air for 1 h.

拡散していることが分かる。表面近傍の点分析を行った結果、MoとCrの割合(at%)は57:43であり、Fig.2のX線回折の結果と良い一致を示した。

表面の合金化がMoの耐酸化性に及ぼす影響を確認するために、純Mo試料ならびにCr拡散試料について大気中での耐酸化性試験を行った。Fig.4に酸化試験温度と重量変化率の関係を示す。純Mo(a)は773 Kを超えると酸化による重量増加が認められ、973 Kを超えると酸化生成物である MoO_3 が激しく昇華するため著しい重量減少を示すのに対して、Cr拡散試料(b)は1073 Kまでほとんど重量変化が認められない。これらの試料の外観写真をFig.5に示す。純Moは773 Kを超えると酸化物の生成によって表面の金属光沢が失われ、1073 Kでは原型を留めないほど激しく酸化されているのに対し、Cr拡散試料は973 Kまで表面の光沢感を保っており、1073 Kで僅かに表面の酸化が認められる程度である。矢印で示すように、1173 Kで部分的に下地のMoが酸化された形跡が認められるが、元の試料形状をほぼ保っている点は注目すべきであり、表面の合金化によってMoの耐酸化性が著しく改善されていることが分かる。

Fig.6に純Mo試料ならびにCr拡散試料をアンモニアガス窒化した試料の表面のXRDパターンを示す。純Moを窒化した試料(a)では立方晶系の $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ の生成が認められる。Cr拡散試料を窒化した試料(b)においてもほぼ同様な回折パターンが得られており、僅かに高角度側にシフトしている事が分かる。同じ立方晶系で結晶構造が類似している $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ とCrNは、格子定数がそれぞれ4.163と4.140であり非常に近い値であるが、両者のX線回折パターンを比較すると、例えば(200)面($2\theta=43^\circ$ 付近)の回折線はCrNの方が 0.29° 高角度側に現

Fig. 6 XRD patterns of the specimen surface of pure Mo (a) and chromium-diffusion specimen (b) nitrided at 1273 K for 2 h in NH_3 .

Fig.7 Temperature dependence of the weight-change ratio after oxidation in air for 1 h. (a): nitrided pure Mo (●), (b): nitrided chromium-diffusion specimen (○).

Fig.8 Stereo micrographs of specimens before and after oxidation in air for 1 h.

れることになる。Cr拡散試料を窒化した試料の(200)面に対応する回折線のシフト量は 0.15° であり、表面のEDX分析を行った結果、MoとCrの割合(at%)は52:48とほぼ1:1であった。したがって、Cr拡散試料を窒化した場合には、 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ のMoサイトにCrが置換した $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 型のMo-Cr系窒化物固溶体が生成していると考えられる。 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ とCrNが固溶体を形成するならば、その化学式は $(\text{Mo}_{1-x}, \text{Cr}_x)_2\text{N}$ で表すことが出来るが、その連続固溶性については今後の検討課題である。

Fig.7にアンモニアガス窒化試料について耐酸化試験を行った結果を示す。純Moをアンモニアガス窒化したMo窒化物被覆試料(a)は、Fig.4(a)の純Mo試料と同様に、773 Kを超えると酸化による重量増加が認められ、973 Kを超えると酸化生成物である MoO_3 の昇華による著しい重量減少を示す。一方、Cr拡散試料をアンモニアガス窒化したMo-Cr系窒化物被覆試料(b)は、Fig.4(b)のCr拡散試料と同様に、1073 Kまでほとんど重量変化が認められない。これらの試料の外観写真をFig.8に示す。Mo窒化物被覆試料ならびにMo-Cr系窒化物被覆試料は、それぞれFig.5に示した窒化前の状態である純Mo試料ならびにCr拡散試料と全く同様な酸化形態を示すことから、Mo窒化物皮膜は金属Moと同様に耐酸化性が極めて乏しいのに対して、Mo-Cr系窒化物皮膜はMo-Cr合金皮膜の耐酸化性をそのまま維持しており、大気中1073 Kまでは優れた耐酸化性を有していることが分かる。

Fig.9に純Mo試料、Cr拡散試料、Mo窒化物被覆試料、Mo-Cr系窒化物被覆試料について、60~80 mass%の沸騰硫酸中で腐食試験した結果を示す。純Mo試料(a)は60%以下の比較的低い沸騰硫酸中では優れた耐食性を示すが、60%を超える濃度の沸騰硫酸中では、硫酸の酸化性が増すため急速に耐食性を失い激しく腐食される。Cr拡散試料(b)は表面の合金化により若干の耐食性の改善が認められるが、本質的に

Fig.9 The relationship between corrosion rate and concentration of boiling sulfuric acid.

は純 Mo 試料と同様の腐食傾向を示す。一方、アンモニアガス窒化によって表面を窒化物とした Mo 窒化物被覆試料(c)ならびに Mo-Cr 系窒化物被覆試料(d)は、いずれも 75% 以上の沸騰硫酸に対する耐食性が著しく改善されており、Mo-Cr 系窒化物皮膜は Mo 窒化物皮膜と同等の優れた耐沸騰硫酸性を有していると考えられる。ここで注意すべき点は、Fig.9(c), (d)の腐食速度がそれぞれ Mo 窒化物皮膜、Mo-Cr 系窒化物皮膜自体の耐食性を正確に反映した結果ではないという事である。以前我々は、アンモニアガス窒化した純 Mo (本研究の Mo 窒化物被覆試料に相当)の耐沸騰硫酸性を検討した結果、重量減少の結果として求められる腐食速度は、窒化物皮膜に発生したクラックを介する母材(Mo)の溶解の影響を強く受けており、Mo 窒化物自体の腐食速度は、窒化物被覆試料の腐食試験結果として得られる値より 1 桁以上小さい事を明らかにしている⁵⁾。同様な現象は、本研究の Mo-Cr 系窒化物被覆試料の場合にも起こっていると考えられることから、Mo-Cr 系窒化物自体の本質的な耐食性を明らかにするためには、今後 Mo-Cr 系窒化物バルク試料を作製して検討する必要がある。

4 ま と め

純 Mo 表面に Cr を拡散させた試料をアンモニアガス窒化し、生成相の同定ならびに耐酸化性、耐沸騰硫酸性を検討した。得られた結果を以下に要約する。

- (1) 高温真空加熱によって発生する Cr 蒸気を利用した反応により、Mo 金属表面に Cr が拡散し、最表面の組成比がほぼ 1:1 の Mo-Cr 合金皮膜の形成が可能であった。
- (2) 表面を Mo-Cr 合金皮膜とした試料は、大気中 1073 K まで酸化による重量変化をほとんど示さず、耐酸化性に優れていることが分かった。
- (3) 表面を Mo-Cr 合金皮膜とした試料をアンモニアガス窒化することにより、 γ -Mo₂N 型の Mo-Cr 系窒化物固溶体皮膜が生成した。
- (4) Mo-Cr 系窒化物皮膜は Mo-Cr 合金皮膜と同等の耐酸化性

を示し、Mo 窒化物皮膜と同等の耐沸騰硫酸性を有していることが分かった。

謝 辞

本研究の遂行にあたりご協力頂いた、岩津茂雄氏ならびに岸勉氏に心より感謝致します。また、本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金若手研究(B)「高耐酸化性クロム拡散層を有する新規高耐食性ナイトライド被覆 Mo 系複合材料の開発」(課題番号: 16760584)の補助によるものであり、ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) M.J. Kim, D.M. Brown, and W. Katz: "Molybdenum Nitride Film Formation", J. Electrochem. Soc., 130(1983)1196-1200.
- 2) A. Mittasch and W. Frankenburg: "Early Studies of Multicomponent Catalysts", Advances in Catalysis and Related Subjects, 2(1950)81-104.
- 3) L. Volpe and M. Boudart: "Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area", J. Solid State Chem., 59(1985)332-347.
- 4) J. Valli, U. Mäkelä, and H.T.G. Hentzell: "Tribological Properties of MoN_x Coatings in Contact with Copper", J. Vac. Sci. Technol. A, 4(1986)2850-2854.
- 5) M. Nagae, J. Takada, T. Yoshio, and Y. Hiraoka: "Development in Corrosion Resistance of Molybdenum Alloys by Nitriding", Proc. of 4th Pacific Rim Int. Conference on Advanced Materials and Processing, S. Hanada, Z. Zhong, S.W. Nam and R.N. Wright ed., Honolulu, 2001, The Japan Institute of Metals, (2001)2759-2762.
- 6) H. Kuwahara, N. Ise, and S. Sano: "Oxidation Resistance of Sintered Chromium Nitride Composite", Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources, S. Miyake ed., Osaka, 2004, Elsevier Ltd., (2004)381-384.