

氏名	大森慎一郎 おおもりしんいちろう
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第1185号
学位授与の日付	昭和54年5月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	耐熱材料用ホウ化物の熱力学的研究

論文調査委員 (主査) 教授 森山徐一郎 教授 足立正雄 教授 村上陽太郎

### 論文内容の要旨

本論文は WC や TiC の超硬炭化物の液相焼結における溶浸材として優れた性質をもつ鉄族元素を主成分とする含ホウ素系合金に関し、その工業的製造の際に必要な高温における相関係の決定および熱力学的諸量の測定を行ったもので、5章よりなっている。

第1章は緒論で、筆者が開発した多数の溶浸材の中でホウ素を含む鉄族元素の多元合金は添加元素の種類と量を適切に選ぶと、最も優れた溶浸材として使用しうることを見出し、この基本系である鉄族元素、ケイ素、ホウ素系の基礎研究を行うにいたった経過をのべている。

第2章ではニッケルを主成分とする含ホウ素系の組織学的および熱力学的研究とニッケルホウ化物母合金の工業的な調製法についてのべている。すなわち、(1) 従来、不明確な点が多かった Ni-B2 成分系について、十分に均質化した試料を調製して、その相関係を熱分析、光学顕微鏡観察およびX線回折により再検討し、Ni<sub>3</sub>B 化合物組成までの2成分系相図を明らかにし、従来の結果と比較している。(2) 溶浸合金の溶浸材の基本系の一つである Ni-B-Si 3成分系について、先の2成分系と同様な実験手段により金属組織学的研究を行い、BおよびSiそれぞれ約30at%までを含むこの系の液相面の形状、出現した2元および3元化合物、一変系反応線、不変点を明らかにした。(3) 金属ホウ化物の熱力学的諸量を得るために、酸化物系固体電解質を用いた酸素濃淡電池により測定することを検討し、CaOで安定化されたZrO<sub>2</sub>を固体電解質とする酸化物系固体電池により、Ni<sub>3</sub>BおよびNi<sub>2</sub>Bの標準生成自由エネルギーの値をえ、これより他の熱力学的諸量を計算により求めている。(4) Ni-B系の相関係の知見と熱力学的数値を用いて、炭熱還元法によりニッケルホウ化物母合金を作製する基礎的研究を行っている。すなわち著者が測定した標準生成自由エネルギー値より共晶組成におけるBの活量を求め、これらの値から還元反応温度における融体中のBの活量を推定し、さらに、この値を用いて炭熱還元反応における一酸化炭素分圧とNi-B系中のBの活量と温度の関係を求め、還元反応条件と生成相組成の関係を明らかにしている。この基礎実験結果より工業的に塊状の低炭素ニッケル・ホウ化物を製造する研究を行い、工業的な製造方法を確立している。

第3章はコバルトを主成分とする含ホウ素系の金属組織学および熱力学的研究に関するもので、つぎのことが述べられている。

(1)  $\text{Co}_3\text{B}$  組成までの Co-B 2 成分系について第2章でのべたと同様、細心な注意により調製された試料について、熱分析、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察、X線回折により検討し、 $\text{Co}_3\text{B}$  が包晶反応により生成する事実を確認し、さらにこの化合物が低温で Co と  $\text{Co}_2\text{B}$  に共析分解することを発見している。

(2) 溶浸合金の溶浸材の基本系の一つとして Co-B-Si 3 成分系の金属組織学的研究を行い、B および Si それぞれ 35 at % までを含むこの系の 1000°C 等温断面、15 at % B 垂直断面および液相面の形状を明らかにしている。(3) CaO で安定化した  $\text{ZrO}_2$  を固体電解質として用いた酸素濃淡電池により、 $\text{Co}_2\text{B}$  および  $\text{Co}_3\text{B}$  の標準生成自由エネルギー値を求め、これより他の熱力学的諸量を計算により導いている。さらに先にのべた  $\text{Co}_3\text{B}$  の共析分解温度を B の活量値と温度の関係より求め、金属組織学的研究で見出された現象を再確認している。

第4章は鉄ホウ化物の熱力学的測定についてのべている。この章では、酸素濃淡電池の固体電解質として CaO で安定化した  $\text{ZrO}_2$  の他に、よりイオン伝導範囲の広い  $\text{Y}_2\text{O}_3$  をドープした  $\text{ThO}_2$  を自作し、これによる測定を併用し、 $\text{Fe}_2\text{B}$  および  $\text{FeB}$  の熱力学的諸量を求めると共に、これら鉄属元素のホウ化物を安定化ジルコニアを用いて測定する際の電子伝導の寄与について吟味している。種々の電池を構成して測定した結果、二つの電解質による結果はよく一致し、安定化ジルコニアによる測定結果は信頼できるものであることを認めている。これらの電池により  $\text{Fe}_2\text{B}$  および  $\text{FeB}$  の標準生成自由エネルギーを求め、他の熱力学量を計算している。

第5章では本論文の総括をのべている。

### 論文審査の結果の要旨

最近、ホウ素化合物の無機合成の研究が進み、高温用材料あるいは超硬材料等の工業的な用途が開発されている。金属ホウ化物は一般に融点が高いが、鉄族元素のホウ化物は比較的低い 1000°C 付近の融点をもち、化学的に安定で、しかも WC、TiC などの超硬炭化物との濡れ性が良好であるので、粉末冶金の一方法である液相焼結の溶浸材としての用途が開発されつつある。本論文は溶浸材の開発の基礎として鉄族元素のホウ化物の相関係と熱力学的性質を明らかにするため行われたもので、えられた主な成果はつぎの通りである。

(1) Ni-B および Co-B 2 成分系の相関係について、熱分析、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察、X線回折等の手段により検討し、Ni ならびに Co 側の相関係を明らかにし、特に Co-B 系においては、包晶反応により生成した  $\text{Co}_3\text{B}$  が低温において共析分解することを見出し、この系の相図が従来不明確であった原因であると指摘している。さらに実用溶浸材の基本系である Ni-B-Si および Co-B-Si 3 成分系について 2 成分系の場合と同様な実験手段により検討を加え、これらの系の液相面の形状、出現した 2 元および 3 元化合物、一変系反応線、不変点を明らかにした。

(2) 鉄族金属のホウ化物の熱力学的量をうるため、CaO で安定化された  $\text{ZrO}_2$  を固体電解質とする酸

素濃淡電池で測定することを検討した。この方法は  $B_2O_3$  が酸性酸化物であるため、その適用が困難とされていたが、著者は新しい測定手段を考案し、 $ZrO_2$  系固体電解質を用いた酸素濃淡電池により、 $Ni_3B$ 、 $Ni_5B$ 、 $Co_2B$ 、 $Co_3B$ 、 $FeB$ 、 $Fe_2B$  の標準生成自由エネルギーを測定した。さらに、これらの系については今までに報告されたものが皆無であったので、その信頼性を確かめるため、 $Y_2O_3$  でドーピングした  $ThO_2$  を自作し、これを固体電解質とする酸素濃淡電池により測定を行った結果、両者の測定値が十分に一致することを認めた。

(3) ニッケルホウ化物母合金を酸化物から炭熱還元法により作製することを試み、上記の相関係の知見と熱力学的数値より、還元反応における一酸化炭素分圧と Ni-B 系中の B の活量と温度の関係を求め、これに基づいて基礎実験を行い、所定の組成の母合金の作成に成功し、これを工業的規模まで拡大した。

以上を要するに、この論文は液相焼結法の焼結材の開発の基礎研究として、鉄族金属-ホウ素系に関し、これらの相関係に検討を加え、さらに従来測定結果がなかったこれらの系の熱力学量を著者が考案した方法で測定し、信頼できる値をえ、さらに相関係の知見と熱力学的量を用いて、工業的に適用しうる炭熱還元法による低融点鉄族金属ホウ化物の製造を可能にしたもので、学術上、実際上寄与するところは少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。