

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560704  
 研究課題名（和文） 高アスペクト比長大粒組織を有する高強度・高靱性 Mo-ZrO<sub>2</sub> 系耐熱材料の開発

研究課題名（英文） Development of Mo-ZrO<sub>2</sub> Based Heat-resisting Materials with High Strength and High Ductility Having Elongated Coarse Grain Structure

## 研究代表者

長江 正寛(NAGAE MASAHIRO)  
 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：本研究では窒化処理と真空加熱を組み合わせた熱処理により、圧延方向に再結晶粒が長く伸びた高アスペクト比長大粒組織を有する Mo 合金を作製し、その機械的特性を評価した。得られた長大粒 Mo 合金は従来の等軸粒 Mo 合金に比べて優れた延性を示し、希薄 CO ガス熱処理により内部酸化した長大粒 Mo 合金は従来材の約 1.5 倍の降伏強度を示した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
20 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：高温材料, 窒化処理, 組織制御

## 1. 研究開始当初の背景

高融点金属である Mo は、超高温耐熱真空部材として有望であるが、1000°C 以上での使用によって再結晶化すると、高温での使用中に自重や付加重で容易に変形するばかりでなく、粒界に沿って亀裂が伝播しやすくなり、室温での耐衝撃性が著しく低下するため、二次加工やメンテナンスが非常に困難となる。この問題を克服するために様々な手法が試みられてきたが、一般的には強度と低温靱性はトレードオフの関係にあり、Mo 材料において強度と靱性を上手く両立させる手法は見い出されていない。

我々は、Mo-Ti 合金の内部窒化に関する研究を進める中で、再結晶温度以下から段階的に窒化温度を上げる多段内部窒化法を考案し、析出 TiN 粒子のピン止め効果によって Mo 材料の再結晶温度が 1600°C 以上に上昇することを見い出した。さらに、多段内部窒化後の試料を 1800°C 以上で真空加熱すると、TiN 粒子が分解し、Mo 結晶粒が圧延方向に異常粒成長した長大粒組織を呈することも明らかにしている。一方、我々は、Mo 材料への炭素添加に関する研究において、Mo-Ti 合金を希薄 CO ガス中で加熱すると、炭素の粒界偏析による粒界強化が可能であるばかりで

なく、酸素の粒内拡散によって内部酸化が起ることを明らかにした。上記長大粒組織 Mo 合金では、ピン止め点として作用していた TiN 粒子が分解し、Ti は Mo 金属中に再固溶しており、希薄 CO ガス熱処理によって高温安定性に優れた酸化物として再析出させることが可能である。我々は、この手法が高温強度と低温韌性に優れた粒子分散強化型 Mo 材料の作製を可能にする有力な方法であ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、まず初めに多段内部窒化—真空加熱によって長大粒組織を有する Mo-Ti-Zr 系合金(TZM 合金)作製する。その後、これらに希薄 CO ガス熱処理を施すことによって、高温安定性の高い酸化物粒子を分散させ、高強度と高韌性を併せ持つ Mo 合金材料の作製を目指す。

## 3. 研究の方法

本研究で用いた試料は市販の Mo 合金である TZM 合金(Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.03C)である。厚さ 0.5mm の圧延材から幅 2.5mm、長さ 20mm の短冊状試料を切り出し、エメリー紙による研磨を行った後、電解研磨を行った。得られた試料に対して純窒素ガス気流中、1150~1600°C の温度範囲で多段内部窒化(3段階)を行った後、1900°C で真空熱処理( $2.5 \times 10^{-4}$ Pa)を行い長大粒組織材を得た。得られた長大粒組織材に対して希薄 CO ガス雰囲気中(CO/Ar=1/49)1400~1600°C で熱処理を行った。比較材として市販の希土類酸化物添加 Mo 合金(ドーブ Mo : Mo-1.0La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を 1900°C で完全に再結晶化させた試料を用いた。評価として光学顕微鏡観察、3点曲げ試験、ビッカース硬さ試験、TEM 観察を行った。

## 4. 研究成果

図 1 に多段内部窒化材と長大粒組織材の断面の光学顕微鏡写真を示す。圧延方向は紙面の左右方向に平行である。真空加熱後の長大粒組織材(b)では異常粒成長が認められる。この再結晶組織は市販の希土類酸化物添加 Mo 合金(ドーブ Mo)を再結晶化した場合と類似の組織である。圧延方向のアスペクト比は最大で約 50 であった。

図 2 に多段内部窒化材と長大粒組織材の試料表面近傍の TEM 写真を示す。多段内部窒化材(a)に認められる析出粒子は NaCl 型構造の TiN である。長大粒組織材(b)ではこれらの析出粒子は全く確認されず、1900°C での真空加熱により完全に分解していることが分かった。多段内部窒化材の再結晶温度は約 1800°C であり、未窒化材に比べて約 400°C 高い。それゆえ、多段内部窒化材は再結晶化の

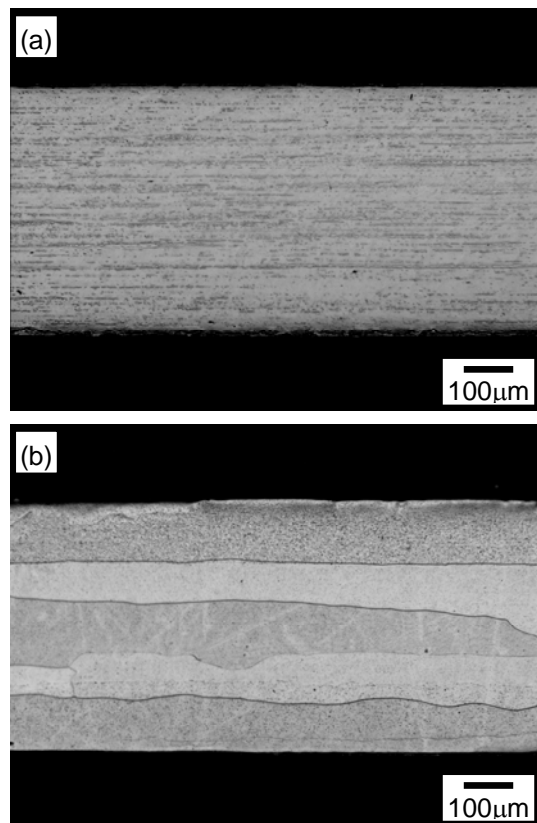


図 1. 多段内部窒化材(a)と長大粒組織材(b)の断面光学顕微鏡写真

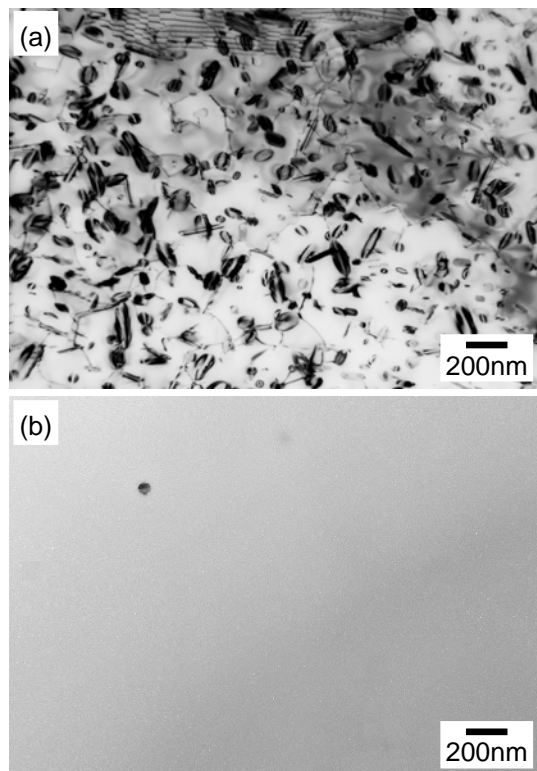


図 2. 多段内部窒化材(a)と長大粒組織材(b)の試料表面近傍の TEM 写真

ための粒界移動の駆動力が極めて高いと考えられる。

図3に再結晶化した市販のドーブ Mo と長大粒組織材の曲げ角の試験温度依存性を示す。3点曲げ試験の結果から延性-脆性遷移温度(DBTT)を見積ることが可能である。本研究では試験温度の低下に伴い曲げ角がゼロになる温度を DBTT として定義した。再結晶化したドーブ Mo(a)の DBTT が約 $-120^{\circ}\text{C}$ であるのに対して、長大粒組織材(b)は液体窒素温度( $-196^{\circ}\text{C}$ )においても延性を示すことから極めて優れた低温延性を有していることが分かる。

図4に希薄 CO ガス熱処理前後の長大粒組織材断面の硬さ分布を示す。長大粒組織化後(a)の硬さは約 $220\text{Hv}$ であり、この値は等軸粒再結晶材の硬さにほぼ等しい。したがって、多段内部窒化で分散析出した TiN 粒子は試料全断面に亘って分解し、Ti はマトリックスに再固溶しているといえる。希薄 CO ガス後(b)には、試料表面部の硬さの著しい上昇が認められる。

図5に希薄 CO ガス熱処理した長大粒組織材の試料表面近傍の TEM 写真を示す。希薄 CO ガス熱処理後には角柱状の析出物が認められる。EELS 分析の結果、これらの粒子は Ti 酸化物であると判明し、真空加熱によって分解・再固溶した Ti は酸化物として再析出していることが明らかとなった。したがって、希薄 CO ガス熱処理後の硬さの上昇は内部酸化による析出硬化であることが分かる。

図6に長大粒組織材ならびに希薄 CO ガス熱処理した長大粒組織材の室温における応力-変位曲線を示す。内部酸化による析出硬化によって、希薄 CO ガス熱処理後には降伏強度が約 1.5 倍に上昇することが分かる。

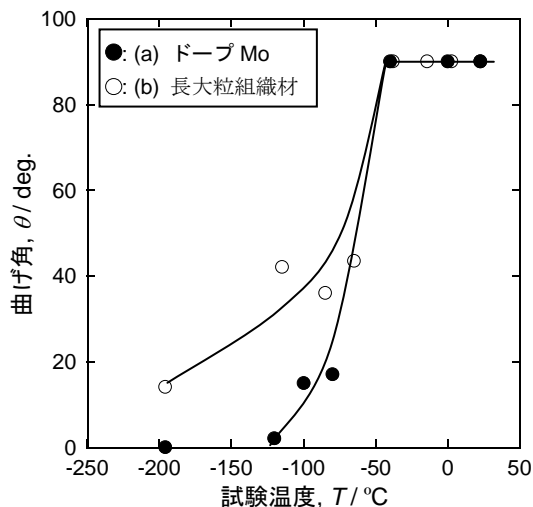


図3. 再結晶化した市販のドーブ Mo(a)と長大粒組織材(b)の曲げ角の試験温度依存性

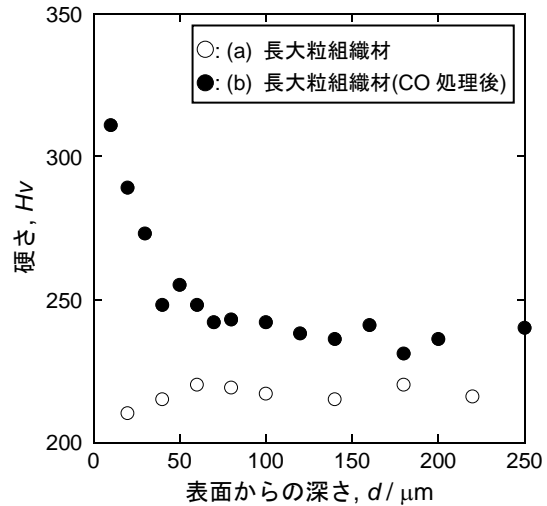


図4. 希薄 CO ガス熱処理前後の長大粒組織材断面の硬さ分布

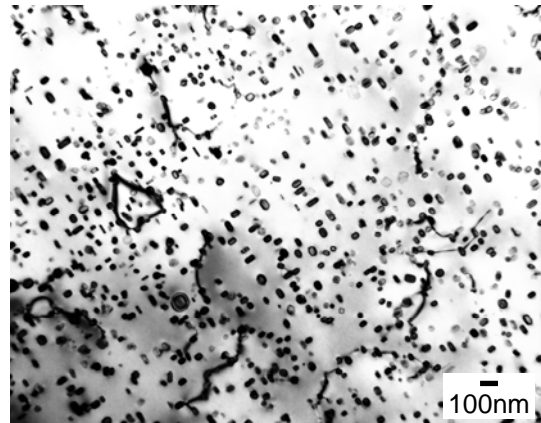


図5. 希薄 CO ガス熱処理した長大粒組織材の試料表面近傍の TEM 写真

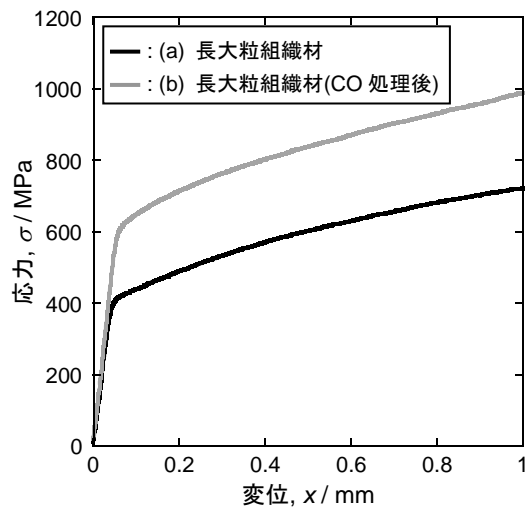


図6. 希薄 CO ガス熱処理前後の長大粒組織材の応力-変位曲線(室温)

以上の如く、多段内部窒化と真空加熱を組み合わせることで、低温延性に優れた長大粒組織を有する Mo 合金を作製することが可能であり、従来の長大粒組織材であるドーブ Mo では不可能であった内部酸化による析出強化が可能であることを明らかにした。

#### 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 1 件)

- ① M. Nagae, N. Ise, J. Takada, Y. Hiraoka, T. Takida, Dilute Carbon Monoxide Gas Heating of Molybdenum Alloys, NETSU-SHORI, 査読有, in press

[学会発表] (計 7 件)

- ① 長江正寛, 多段内部窒化による高融点金属材料の組織制御, 第 6 回窒化研究部会, 2008 年 3 月 25 日, 東京工業大学大岡山キャンパス
- ② 長江正寛, 伊勢直子, 高田潤, 平岡裕, 瀧田朋広, 希薄 CO ガス熱処理した Mo-Zr 合金の機械的特性, 粉体粉末冶金協会平成 20 年度春季大会, 2008 年 5 月 29 日, 早稲田大学国際会議場
- ③ 長江正寛, 伊勢直子, 高田潤, 平岡裕, 瀧田朋広, Mo 合金の希薄 Co ガス熱処理, 日本熱処理技術協会平成 20 年春季大会, 2008 年 5 月 30 日, 東京工業大学国際交流会館多目的ホール
- ④ 長江正寛, 伊勢直子, 高田潤, 平岡裕, 瀧田朋広, Mo 合金の希薄 CO ガス熱処理, 日本金属学会第 48 回中国四国支部講演大会, 2008 年 8 月 7 日, 高知工科大学
- ⑤ M. Nagae, N. Ise, H. Kuwahara, Mechanical Properties of Molybdenum Alloys Subjected to Dilute Carbon Monoxide Gas Heating, Materials Science and Engineering 2008, 2008 年 9 月 3 日, Congress Center Nürnberg
- ⑥ M. Nagae, N. Ise, J. Takada, Y. Hiraoka, T. Takida, Dilute Carbon Monoxide Gas Heating of Molybdenum Alloys, 17<sup>th</sup> IFHTSE Congress 2008, 2008 年 10 月 28 日, 神戸国際会議場
- ⑦ M. Nagae, N. Ise, J. Takada, Y. Hiraoka, T. Takida, Preparation of TZM Alloy Having Elongated Coarse-Grain Structure with High Aspect Ratio, 17<sup>th</sup> Plansee Seminar 2009, 2009 年 5 月 27 日, Plansee

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

長江 正寛(NAGAE MASAHIRO)

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

該当なし