ニオブの圧縮変形特性に及ぼす タングステンおよびモリブデンの添加効果

土本憲太郎^{1,*} 湯川 宏¹ 南部智憲² 松本佳久³
湯川伸樹¹ 石黒太浩¹ 村田純教¹

¹名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻

²鈴鹿工業高等専門学校材料工学科

³大分工業高等専門学校機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 10 (2012), pp. 587–590

© 2012 The Japan Institute of Metals

Alloying Effects of Tungsten and Molybdenum on the Compressive Deformation Properties of Niobium

Kentaro Tsuchimoto^{1,*}, Hiroshi Yukawa¹, Tomonori Nambu², Yoshihisa Matsumoto³,
Nobuki Yukawa¹, Takahiro Ishiguro¹ and Yoshinori Murata¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

²Department of Materials Science and Engineering, Suzuka National College of Technology, Suzuka 510-0294

³Department of Mechanical Engineering, Oita National College of Technology, Oita 870-0152

The alloying effects of tungsten (W) and molybdenum (Mo) on the mechanical properties of niobium (Nb) have been investigated by means of Vickers hardness test and cold upsetting test. It is found that the alloying effects of W and Mo on the Vickers hardness for the as-cast samples are nearly the same and the hardness increase almost linearly with increasing the total amount of alloying elements, W and Mo. The compressive yield stress of the binary and ternary alloys also increase almost linearly with increasing the amount of the alloying elements into Nb. On the other hand, the alloying effects of W and Mo on the work hardening behavior of the alloys appear to be different. For example, the flow stress of Nb-5 mol% W alloy is higher than that of Nb-5 mol% Mo alloy after yielding in the upsetting test. In fact, the work hardening exponent, n , in the power law is larger for Nb-5 mol% W alloy than Nb-5 mol% Mo alloy.

(Received April 24, 2012; Accepted July 23, 2012; Published October 1, 2012)

Keywords: niobium-based alloy, alloying effect, Vickers hardness, cold upsetting test, compressive deformation property, lattice parameter, flow stress, work hardening exponent, hydrogen permeable membrane

1. 緒 言

ニオブ(Nb)は高融点金属(融点 2740 K)の一つであり、優れた耐熱特性を持つ。このため、超高温構造材料として原子炉用材料¹⁾や Nb 基超合金²⁾に関する多くの研究が行われてきた。

一方、Nb は水素の透過速度が最も速い金属の一つである³⁾。このため、近年では、パラジウム(Pd)系水素透過金属膜に代わる、次世代水素分離膜用の材料として注目されている⁴⁾。水素透過膜は高温・高圧の水素環境下に曝されるため、水素透過能という機能性に加えて、耐水素脆性や耐熱特性などの構造材料特性が求められる⁵⁾。また、薄膜にするための加工性も重要な特性の一つである。例えば、室温での機械的性質に対する知見は、冷間圧延加工性の指標となると考えられる。すなわち、これらの特性をすべて加味した水素透

過合金の設計が必要となる。言い換えれば、上記の特性に対する合金効果は、水素透過合金を設計する上で有効な知見といえる。

金属 Nb は水素透過能が高く、耐熱特性および加工性に優れている。しかし、高圧の水素環境において多量の水素を固溶し著しく水素脆化することが問題である⁶⁾。Yukawa らは Nb にタングステン(W)やモリブデン(Mo)を添加することにより、Nb の水素脆性の問題が克服できると同時に、水素透過速度が向上することを示している⁷⁾。例えば Nb-5 mol% W-5 mol% Mo では 773 K での透過試験の結果、水素脆化割れすることなく既存の Pd-26 mol% Ag 合金に比べて 5 倍以上の水素透過速度が得られている⁸⁾。

一方、Tan らは、Nb に W や Mo を添加することにより合金は固溶強化されることを報告している⁹⁾。これは、水素透過膜に求められる膜強度の向上に寄与する。しかし一方で、W や Mo の添加による硬さの増加により加工性の低下が懸念される。

水素透過速度の観点から、水素透過金属膜の膜厚は薄い方

* 名古屋大学大学院生(Graduate Student, Nagoya University)

が望ましい．この薄膜化のプロセスとして圧延加工は工業的に最も有望なプロセスの一つと考えられる．しかし，Nbの加工特性に及ぼす W および Mo の添加効果については，詳しく調べられていない．そこで本研究では，金属 Nb の室温における硬さおよび圧縮変形特性に及ぼす W および Mo の添加効果を調べた．また，加工硬化の傾向を調査するために， n 乗硬化則を用いた解析を行った．

2. 実験方法

2.1 合金溶製

Nb : 99.96 mass%, W : 99.9 mass%, Mo : 99.9 mass% を原料として，高純度アルゴン雰囲気中でアーク溶解を行い，Table 1 に示す合金組成のボタンインゴットを作製した．なお，アーク溶解材は溶解前後の質量変化が 0.1% 以下であった．また，すべての合金が BCC 構造の単相合金であることを X 線回折による結晶構造解析により確認している．一例として Nb-8W-8Mo 合金の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す．以降の各実験はボタンインゴットから切り出した as-cast 材を用いて行った．なお，各試料は as-cast 材のため，結晶粒径が約 2~4 mm とやや粗大な等軸粒であった．

Table 1 Nominal composition of the samples.

Sample	Composition, C(mol%)		
	Nb	W	Mo
pure Nb	100	—	—
Nb-5W	95	5	—
Nb-5Mo	95	—	5
Nb-10W	90	10	—
Nb-10Mo	90	—	10
Nb-5W-5Mo	90	5	5
Nb-8W-8Mo	84	8	8
Nb-5W-10Mo	85	5	10
Nb-5W-15Mo	80	5	15

Fig. 1 XRD profile for Nb-8W-8Mo alloy indicating a single phase with bcc crystal structure.

2.2 ビッカース硬度試験

アーク溶解により作製したボタンインゴットから厚さ 3~5 mm の板状試料を切り出し，研磨により鏡面にしたのちビッカース硬度を測定した．試験は荷重 19.6 N，保持時間 15 秒の条件で行った．各試料について 7 回測定し，最大値と最小値を除いた 5 回の平均値を測定値とした．

2.3 端面拘束圧縮試験

純 Nb, Nb-5W, Nb-5Mo, Nb-5W-5Mo, Nb-10Mo, Nb-8W-8Mo の 6 種類の合金について，端面拘束圧縮試験^{10,11)}を行った．アーク溶解によって作製したボタンインゴットから直径 6 mm，高さ 9 mm の円柱試験片を放電加工により切り出した．試験装置の模式図を Fig. 2 に示す．端面拘束圧縮試験は同心円状溝付き拘束圧板を用いて，圧縮試験片の両端を拘束した状態で圧縮する方法である．この方法では試験片の摩擦係数の違いによる試験結果への影響を排除できる．拘束圧板近傍にレーザー変位計を設定して変位を測定した．また圧縮試験後の試験片の高さをノギスにより測定し，最大荷重時の変位計の測定値との差から金型および装置の弾性変形の影響を補正した．

本圧縮試験では，端面を半径方向に拘束しているため試料はたる型に不均一変形する．そこで次の式を用いて圧縮荷重 P および圧縮率 $e = (h - h_0)/h_0$ より一軸に相当する平均のひずみ ϵ_{eq} と応力 σ_{eq} に換算した．

$$\sigma_{eq} = (1/f(e)) \cdot (P/A_0) \quad (1)$$

$$\epsilon_{eq} = g(e) \quad (2)$$

ここで A_0 , h_0 はそれぞれ試験片の初期断面積ならびに初期高さである． f は見かけの拘束係数， g は圧縮率を塑性変形によるエネルギー消散率を重みとした平均相当ひずみに換算する関数であり，いずれも剛完全塑性体に対する有限要素解析により求められているもの^{10,11)}を用いた．本手法により，相当ひずみが 2 程度の大きな変形の場合においても，繰り返し潤滑法によって求められる変形抵抗曲線と比べて $\pm 5\%$ 以内の精度で変形抵抗が測定可能である事が知られている¹⁰⁾．

圧下率約 30% まで，変位速度約 0.1 mm/s で圧縮を行い，変形抵抗曲線を得た．なお，前述のように本試験で用い

Fig. 2 Setup of the cold upsetting test.

た試料は、結晶粒がやや粗大な等軸粒である。しかし、端面拘束圧縮試験後の試料は、表面が比較的滑らかなる型に変形していた。すなわち、測定された変形抵抗は様々な方位を持つ各結晶粒の平均的な値を示しているものと考えられる。

3. 実験結果と考察

3.1 ビッカース硬度

Fig. 3 にビッカース硬度と合金元素の添加量の関係を示す。Nb-W 系および Nb-Mo 系の場合は第二元素の添加量を、Nb-W-Mo 系の場合は W と Mo の添加量の合計を横軸にとっている。Fig. 3 に示すように、W および Mo の添加量に比例して合金の硬さが増加している。合金元素の添加量が同じである Nb-W 合金および Nb-Mo 合金の as-cast 材では、室温でのビッカース硬さがほぼ同じである。この結果は過去の報告¹⁾と一致している。また、Nb-W 系、Nb-Mo 系および Nb-W-Mo 系のプロットがほぼ同じ線上にきている。すなわち、as-cast 材の固溶強化に対する W および Mo の添加効果はほぼ同程度であるといえる。

固溶強化の大小はしばしば母金属と添加元素の原子サイズの違いにより理解される。Nb の原子半径は 0.1428 nm であり、一方、W と Mo の原子半径はそれぞれ 0.1370 nm と 0.1362 nm である。W と Mo の原子サイズがほぼ同じであるため、Nb に対する固溶強化の傾向が同程度であると考えられる。実際、XRD 測定から合金の格子定数を求めたところ、Fig. 4 に示すように、格子定数は W および Mo の添加量にほぼ比例して減少していた。この結果は過去の報告⁹⁾と一致している。純 Nb の格子定数との差を横軸にとり、縦軸に硬さをプロットして Fig. 5 に示す。格子定数の差に比例して硬さが増加している傾向がわかる。

as-cast 材のビッカース硬度は、変形初期の機械的性質に対応していると考えられる。すなわち、降伏応力などの変形初期の機械的性質に及ぼす W と Mo の添加効果はほぼ同程度であることが明らかになった。一方、圧延加工による薄膜

化を想定すると、高ひずみ域における機械的性質に対する理解も重要である。そこで、端面拘束圧縮試験によるより高ひずみ域での変形抵抗の測定を行った。

3.2 変形抵抗と加工硬化特性

端面拘束圧縮試験により得られた荷重と変位量から、相当応力と相当ひずみを換算し、得られた変形抵抗曲線を Fig. 6 に示す。ビッカース硬さの結果と同様に、合金元素の添加量の増加にともなう、変形抵抗曲線のレベルが上昇している。また、すべての合金において塑性変形が進行するとともに加工硬化していく傾向が表れている。ただし、Nb-8W-8Mo は変形後期において変形抵抗が減少している。これは Nb-8W-8Mo の圧縮後の円柱試験片の側面に割れが生じていたことから、圧縮試験中に圧壊してしまったために応力が低下してしまったと考えられる。その他の合金では、圧縮後の試験片の側面には大きな割れは生じていなかった。

各合金の降伏応力はビッカース硬度と同様に W と Mo の

Fig. 4 Correlation between the lattice parameter and the total amount of alloying elements.

Fig. 3 Correlation between Vickers hardness and the total amount of alloying elements.

Fig. 5 Correlation between Vickers hardness and the lattice parameter difference.

Fig. 6 Flow stress curves for pure Nb and Nb-based alloys.

添加量に対しほぼ線形的に増加している。すなわち、変形初期における機械的性質に対する W と Mo の合金効果はほぼ等しいと考えられる。これは Nb に対する固溶強化によるものとしてピッカース硬さと同様に説明できる。一方、高ひずみ域においては W と Mo で添加効果に違いが見られる。例えば Nb-5W 合金と Nb-5Mo 合金を比較すると、変形初期(降伏時)においては変形抵抗がほぼ同じ値であるのに対し、塑性変形が始まると Nb-5W 合金の方が加工硬化し、より大きな変形抵抗を示していることがわかる。Nb-5W-5Mo 合金と Nb-10Mo 合金を比較しても同様の傾向が見られる。

この加工硬化特性に及ぼす W と Mo の添加効果の違いを定量的に評価するため、 n 乗硬化則を用いた解析を行った。 n 乗硬化則は以下の式で表される。

$$\sigma = F \cdot \varepsilon^n \quad (3)$$

ここで、 σ は相当応力、 ε は相当ひずみ、 n は加工硬化指数、 F は比例係数で $\varepsilon=1$ の時の応力に相当する。式(3)に変形抵抗曲線の塑性変形域のひずみと応力をフィッティングして、加工硬化指数 n を得た。各合金について得られたこの n 値を Fig. 7 に示す。2 元系合金の結果に着目すると、W を添加すると加工硬化指数が増大し、Mo を添加すると加工硬化指数が減少する傾向が見られる。

これらの結果から、Nb の変形初期の機械的性質、すなわち硬さや降伏応力に対する W と Mo の添加効果はほぼ同程度であることが明らかになった。一方で、Nb の高ひずみ域における機械的性質に及ぼす W と Mo の添加効果は異なることが明らかになった。

4. 結 言

金属 Nb の硬さおよび圧縮変形特性に及ぼす W と Mo の

Fig. 7 Work hardening exponents for pure Nb and Nb-based alloys.

添加効果を調査した。その結果、Nb 系水素透過合金について、構造材料特性および加工性を加味した合金設計に有効となる以下の知見を得た。

(1) Nb の変形初期の機械的性質、すなわち as-cast 材の硬さや降伏応力に及ぼす W と Mo の添加効果はほぼ同程度である。

(2) Nb の高ひずみ域における機械的性質に及ぼす W と Mo の添加効果には違いがあり、Nb-W 合金の方が Nb-Mo 合金よりも変形抵抗を増大させる傾向がある。

以上の知見から、Nb 系水素透過合金膜を圧延加工による薄膜化を想定した場合、合金元素としては、W よりも Mo に比重を置いた合金設計が有効であると考えられる。

本研究の一部は(独)日本学術振興会の科学研究費補助金および(公財)池谷科学技術振興財団の助成を受けて実施された。

文 献

- 1) S. Inoue, M. Kato, S. Kano, Y. Isshiki, J. Saito, E. Yoshida and M. Morinaga: J. Japan Inst. Metals **58**(1994) 826-834.
- 2) R. T. Begley: *Evolution of Refractory Metals and Alloys*, ed. by E. N. C. Dalder, T. Grobstein and C. S. Olsen, (The Minerals, Metals & Materials Soc., 1994) pp. 29-48.
- 3) S. A. Steward: *Lawrence Livermore National Laboratory Reports*, UCRL-53441, (1983).
- 4) M. D. Dolan: J. Membr. Sci. **362**(2010) 12-28.
- 5) N. Watanabe, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, G. X. Zhang and M. Morinaga: J. Japan Inst. Metals **73**(2009) 742-746.
- 6) T. Nambu, K. Shimizu, Y. Matsumoto, R. Rong, N. Watanabe, H. Yukawa, M. Morinaga and I. Yasuda: J. Alloy. Compd. **446-447**(2007) 588-592.
- 7) H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, N. Watanabe, G. X. Zhang and M. Morinaga: Mater. Trans. **49**(2008) 2202-2207.
- 8) Y. Awakura, T. Nambu, M. Matsumoto and H. Yukawa: J. Alloy. Compd. **509**(2011) S877-S880.
- 9) Y. Tan, H. Tanaka, C. Ma, A. Kasama, R. Tanaka, Y. Mishima and S. Hanada: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 559-565.
- 10) K. Osakada, T. Kawasaki, K. Mori and N. Taniguchi: CIRP Annals-Manufacturing Technology **30**(1981) 135-138.
- 11) Japan Society for Technology of Plasticity: Handbook of Technology of Plasticity, (Corona Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2006) pp. 1107-1110.