窒化した Mo-Ti 合金の機械的性質

矢野 信三* 諸住正太郎* 幸田 成康**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 5 (1982), pp. 538-545

The Mechanical Properties of Nitrided Mo-Ti Alloys

Shinzo Yano*, Shotaro Morozumi* and Shigeyasu Koda**

Tensile tests in the temperature range between 293 and 1773 K and the fractographic examination were carried out on 6×10^{-4} m thick specimens of Mo-0.3, 0.5, 1 and 2 mass%Ti alloys nitrided in a purified N_2 atmosphere of 0.1 MPa at 1573 and 1773 K, by reference to the alloys recrystallized in a vacuum at 1773 K.

The recrystallized Mo-1 mass%Ti alloy showed the serrated yielding in the temperature range between 1173 and 1773 K, which seemed to be attributed to strain aging of interstitial impurity and solute Ti atom pairs.

The Mo-0.3 mass%Ti alloy nitrided at 1573 K, and the Mo-0.5 and 1 mass%Ti alloys nitrided at 1773 K exhibited high yield stresses, 6~8 times higher than those of un-nitrided alloys, while retaining tensile elongations of 5 to 15 pct. These alloys are strengthened mainly by Orowan's mechanism. However, an additional strengthening effect in the Mo-0.3 mass%Ti alloy nitrided at 1573 K, probably due to excess nitrogen in the coherent strain field around precipitated particles, was observed. The fracture occurred by dimple rupture in the Mo-0.5 and 1 mass%Ti alloys nitrided at 1773 K, containing non-deformable ribbon-shaped TiN particles, but it took place in a chisel edge type with 100% reduction in area in the Mo-0.3 mass%Ti alloy nitrided at 1573 K, containing small disk-shaped TiN particles deformable by some extension.

The Mo-0.5, 1 and 2 mass%Ti alloys nitrided at 1573 K fractured at anomalously low stresses before macroscopic yielding, independent of test temperature. This embrittlement may be attributed to a high stress concentration at a grain boundary built up by the intense slip band arising from localized and concentrated shearing of very thin disk-shaped particles about 10 nm in diameter precipitated near the surface.

(Received November 17, 1981)

I. 緒 言

先に著者らは Mo-Ti 合金を N_2 中で窒化処理し、処理後の組織および室温硬さ、窒化速度などについて報告した⁽¹⁾。従来、窒化後には球状粒子が生じるとの Mukherjee と Martin⁽²⁾の報告があったが我々は窒化温度により円板状、あるいは短冊状の TiN 粒子が生成することを観察した。このような組織についての差異をはじめ多くの点において著者らの結果は Mukherjee らのものと異っており、その理由として従来の結果が処理中に酸化の影響を受けたものであることを指摘した。

そこで、本研究ではこの酸化の影響を重視し、酸化を極力防止して窒化したときにどの程度の高温強度が得られるか、また、その強度におよぼす合金組成や窒化温度の影響を調べることを目的とし、Mo-0.3~2 mass%Ti 合金を 1573 K あるいは 1773 K の純化した N_2 中 (0.1 MPa) で窒化したのち室温から 1773 K までの温度で引張試験を行う

とともに、試験後の破面を SEM により観察した。得られた結果は窒化後の高温強度に関してこれまでに知られるものと著しく異なる新しい知見であるので以下に報告する。

II. 実験方法

1. 試料作成

Mo 粉末 (99.98%) とスポンジ Ti (99.98%) からアルゴン・アーク溶解により Mo-0.3, 0.5, 1, 2 mass%Ti 合金の矩形インゴット ($w25 \times l55 \times t20$ mm) を溶製した。焼鈍中

Fig.1 Shape and dimension (mm) of specimen for tensile test. Thickness is largely 0.6 mm, but 0.3 mm of Mo-0.5, 1 mass%Ti alloys nitrided at 1573 K.

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学名誉教授 (Emeritus Professor of Tohoku University)

の酸化を防ぐため、これを Ta 薄膜 ($\approx 10 \mu\text{m}$) に包んで $\sim 10^{-4}$ Pa の真空中で 2573 K で $7.2 \times 10^3 \text{ s}$ (2h), さらにその後 1823 K で $3.6 \times 10^4 \text{ s}$ (10h) 焼鈍をおこなった。この処理により組成の均一化がはかれるとともにインゴットを圧延するときの延性が改善される[†]。このあと 1373~773 K の塩浴中で加熱しながら圧延により 1 mm 厚さの板とし、この表面を機械研磨で除き 0.6 mm 厚さの板をえた。この板材から形削加工により Fig.1 に示す形状の試験片を作製した。これを Ta 薄膜に包んで真空中にて 1773 K で $3.6 \times 10^3 \text{ s}$ (1h) 再結晶焼鈍をおこなった。なお、できるだけ厚いインゴットを溶製すること、および最終圧延温度を 773 K にまで下げることににより均一な結晶粒径(溶質濃度により 50~100 μm)を得ることができた。

2. 窒化処理

これまでの組織観察の結果⁽¹⁾⁽⁴⁾を参考にして、代表的な組織の得られる温度、1773 K および 1573 K において純化した N_2 中 (0.1 MPa) で試料中心まで完全に窒化するに十分な時間、 $9 \times 10^4 \text{ s}$ (25h) 窒化したのち炉冷した。なお、溶質濃度が 0.5 mass%Ti 以上の試料を 1573 K で処理するとき上記の時間内で板 (0.6 mm 厚さ) の中心まで窒化できないことから 0.35 mm 厚さの試験片を用いた。

3. 引張試験

W メッシュ・ヒーターを内蔵する超高温引張試験機(日本真空技術社製)により、 10^{-4} Pa の真空中、293~1773 K の温度、 $1.1 \times 10^{-4} \text{ s}$ の歪速度で引張試験を行った。なお、試験温度に達したのち $1.8 \times 10^3 \text{ s}$ (30 min) 保持して温度の均一化をはかってから試験を行った。試験片に合うような引張治具を市販の TZM 合金、および自家の溶製加工した Mo-1 mass%Zr 合金からつくり、これを窒化により強化してから使用した。

III. 結 果

1. 窒化材の組織と断面硬さ

窒化後の組織はおもに処理温度によって決り溶質濃度にあまり依存しない。温度による組織変化の 1 例として Photo.1 に Mo-1 mass%Ti 合金を各温度で窒化したときの組織を示す。1773, 1573 K で処理すると安定相の短冊状 TiN (20 nm 厚さ)、あるいは整合歪をとまなう円板状 TiN (2 nm 厚さ)、がそれぞれ母相に対して下記の方位関係で析出する⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

$$\begin{aligned} \text{短冊状 TiN: } \{113\}_{\text{TiN}} // \{013\}_{\text{Mo}}, \\ & \quad \langle 332 \rangle_{\text{TiN}} // \langle 031 \rangle_{\text{Mo}} \\ \text{円板状 TiN: } \{100\}_{\text{TiN}} // \{100\}_{\text{Mo}}, \\ & \quad \langle 100 \rangle_{\text{TiN}} // \langle 110 \rangle_{\text{Mo}} \end{aligned}$$

[†] 铸造状態では粒界に沿って一面に大きい Mo_2C が析出しているためインゴットは著しく脆い。しかし、2573 K での溶体化処理によりこの Mo_2C を固溶させたのち 1823 K で時効することにより不純物 C を小さい球状 TiC の形で析出させるとインゴットの圧延が可能となる⁽³⁾。

Photo.1 Structures of Mo-1 mass%Ti nitrided $9 \times 10^4 \text{ s}$ at (a) 1773 K and (b) 1573 K; foil normals are near $[001]_{\text{Mo}}$.

Fig.2 Cross-section hardness profiles of tensile specimens.

また、窒化速度⁽¹⁾、あるいは窒化に伴う重量増加^{††}に対する考察から、いずれの温度においても窒化により溶質原子 Ti はすべて TiN の形で析出し母相中に残存固溶する量は無視しうるということがわかった。

Fig.2 には窒化した試験片の断面硬さを示す。1773 K で処理するとき Mo-1 mass%Ti 合金の例にみられるようにいずれの合金でも処理表面と中心との硬さにわずかな差がみられるがほぼ一定の断面硬さを示す。しかし、溶質濃

^{††} 測定には精密化学天秤(感度: 1 μg)を使用

度が 0.5mass%Ti 以上の合金を 1573 K で処理すると内部にくらべ表面近くで硬さは著しく大きい。

2. 高温強さと伸び

再結晶材および窒化材を室温から 1773 K の温度で引張試験したときの代表的な応力-歪曲線を Fig.3 に示す。再結晶材を 1173~1773 K で試験したとき、1 例として 1773 K で試験した場合を拡大して示すように多重降伏現象が観察された (Fig.3(a))。このような現象は、本実験とほぼ同じ歪速度で Mo-2.4at%Ti-0.18at%Zr-0.18at%C 合金を試験したときにも同じ温度範囲で認められており⁽⁶⁾、侵入型不純物原子-溶質原子 Ti 対の動的歪時効によって生じたものと考えられる。1773 K で窒化したとき Mo-0.5, 1 mass%Ti 合金は窒化後もかなりの延性があるのに対し Mo-2 mass%Ti 合金は 1773 K 以外の温度ではほとんど伸びを示さない (Fig.3(b), (c))。他方、1573 K で窒化したとき Fig.3(d) に示す Mo-0.3 mass%Ti 合金以外の試料では試験温度によらず著しく脆い。1 例として Fig.3(e) に 1573 K で窒化した Mo-0.5 mass%Ti 合金を 1173

Fig.3 Typical stress-strain curves at 293-1773 K. (a) Mo-1 mass%Ti recrystallized, (b) Mo-1 mass%Ti and (c) Mo-2 mass%Ti nitrided 9×10^4 s at 1773 K, (d) Mo-0.3 mass%Ti and (e) Mo-0.5 mass%Ti nitrided 9×10^4 s at 1573 K; each curve is obtained from the sample, (1) as nitrided, (2)-(4) further annealed in N_2 at 1673 K for 4.3×10^4 , 7.6×10^4 and 3.1×10^5 s respectively for coarsening particles, and (5) further annealed 4×10^4 s at 1373 K in vacuum to remove excess [N].

K で試験した結果を示す。窒化したままの状態では本来の降伏強さを示す前に脆性破壊するが((1)), 窒化後さらに処理温度よりも高温の 1673 K の N_2 中で焼鈍を 4.3×10^4 s (12h), 7.6×10^4 s (21h), 3.1×10^5 s (86h) すると((2)~(4)), 焼鈍時間とともに破壊応力は増し, ついには延性を示すようになる。一般に先なき裂を含まない金属材料が脆性破壊する場合その強さは降伏強さと一致することが知られている⁽⁷⁾。しかし、本実験において一部の試料が著しく小さい応力で破壊したのは (Fig.3(c), (e)) 試験片形状の影響によるものである。このような試料ではいずれの場合も試験片のピン穴のところで破壊しており、ゲージ間で変形し本来の降伏強さを示すまえにピン穴のところに生じる応力集中のために局部的にこの部分で塑性変形をおこし脆性破壊したのと考えられる。なお、延性のある材料ではピン穴のところに生じる応力集中は応力-歪曲線の低応力レベル (約 100 MPa 以下) で直線からのずれを生じさせるが、降伏値そのものやその近傍での挙動に対して影響は認められなかった。

次に Fig.4, 5 には 1773 K で窒化した Mo-0.5, 1, 2 mass%Ti 合金, および 1573 K で窒化した Mo-0.3 mass%Ti 合金の各温度における降伏強さと引張強さを示す。いずれの合金でも窒化により降伏, 引張強さは再結晶した Mo-1 mass%Ti 合金にくらべ著しく増していることがわかる。これらの図には Mukherjee らが Mo-1 mass%Ti 合金を本実験とほぼ同じ条件下で処理したときの結果⁽⁸⁾ (1 点鎖線) をも示すが、彼らの結果はほぼ同じ組成である本実験の Mo-1 mass%Ti 合金に対する値にくらべかなり小さい。

Fig.6 には窒化材と再結晶材の各温度における伸びを示す。ところで、組織の項 (III.1.) で述べたように窒化後に溶質原子 Ti はすべて TiN として析出しており、母相は純 Mo に近いものと考えられる。そこで、窒化後炉冷したと

Fig.4 Temperature dependence of yield stress for recrystallized or nitrided alloys, and pure Mo doped with N_2 3.6×10^4 s at 1473 K and furnace cooled (dotted line), measured at a strain rate of 1.1×10^{-4} s. Values connected by broken lines were obtained from brittle fractured specimens.

Fig.5 Temperature dependence of ultimate tensile strength.

Fig.6 Temperature dependence of elongations for recrystallized or nitrided alloys, and pure Mo doped with N_2 3.6×10^4 s at 1473 K and furnace cooled.

き母相中に含まれる N の影響をみるため Fig.4, 6 には電子ビーム溶解でえた純 Mo の再結晶材を 1473 K の N_2 中で 3.6×10^4 s (10 h) 焼鈍後炉冷したものを各温度で試験したときの降伏強さと伸びを示した。 N_2 中処理した純 Mo の降伏強さは再結晶した Mo-1 mass%Ti 合金のそれと大差はなく、したがって、母相中に含まれる N は降伏強さにあまり影響を与えないものと考えられる。また、O, N, C などの侵入型不純物原子は Mo の延性に有害であることが知られているが⁽⁹⁾、Fig.6 より少くとも本実験のように窒化後炉冷した状態で含まれる程度の N は延性を害さないことがわかる。

3. 破面観察

試験後に観察された破断先端部の全体像と拡大像のうち

代表的なものを Photo.2, 3 に示す。再結晶材は室温ではある程度変形したのち劈開破壊するが、これより高温では塑性変形にともない断面収縮をおこすべし破断する (Photo.2(a))。1773 K で窒化した Mo-0.5, 1 mass%Ti 合金を 573 K 以上の温度で試験するとやや断面を減少したのち破断するが (Photo.2(b))、破面上には結晶粒径にほぼ等しい凹みとともに小さいディンプルが観察される (Photo.3(a))。ただし、これら合金が小さい伸びを示す 1473 K で試験するとき粒界破壊をおこし断面収縮はほとんど認められない (Photo.2(c), 3(b))。1573 K で窒化した Mo-0.3 mass%Ti 合金を 573 K 以上の温度で試験するとき、のみの刃先状にすべり破断しその先端部を拡大するとすべり線が明瞭に観察される (Photo.2(d), 3(c))。Photo.3(d) には 1573 K で窒化した Mo-0.5 mass%Ti 合金を 1173 K で試験したときの破面を示す。この合金では、試験温度によらず粒界と劈開面の混在する破面が観察された。このような破面は比較的小さい延性を示した試料、すなわち、室温で試験した各窒化材、および 1773 K で窒化した Mo-2 mass%Ti 合金を 1473 K 以下の温度で試験した試料においても観察された。

IV. 考 察

合金組成と窒化温度を適当にえらぶことにより処理後も比較的延性をたもちつ優れた高温強度の得られることがわかった。以下で窒化材の降伏強さと延性におよぼす窒化組織の影響について検討する。

1. 降伏強さ

Mo-0.3 mass%Ti 合金を 1573 K で、あるいは Mo-0.5, 1 mass%Ti 合金を 1773 K で窒化すると円板状または短冊状の TiN 粒子が析出し未窒化材の 4~7 倍の降伏強さが得られた (Fig.4)。後述する破壊挙動に対する検討から、これら粒子はいずれも変形初期には運動転位により切られないことがわかった。したがって、窒化にともなう強化はおもにオロワン機構により生じているものと考えられる。

ところで、これら窒化材の降伏強さは試験温度の上昇とともに減少した (Fig.4)。この傾向をより詳しくみるため Fig.7 には温度変化に伴う Mo の剛性率変化⁽¹⁰⁾を補正した窒化後の各温度における強化量 $\Delta\sigma$ (窒化材の降伏強さと再結晶した Mo-1 mass%Ti 合金のそれとの差) および 573 K における値 $\Delta\sigma_{573}$ との比の温度依存性を示した。1773 K で窒化した Mo-0.5, 1 mass%Ti 合金に対する値をみると 873 K ($0.3 T_M$, T_M は Mo の融点) 以下の温度ではほぼ一定の値を示すが、1173 K ($0.4 T_M$) より高温では温度の増加とともにその比は減少する。これは Cu-Al₂O₃, SiO₂, BeO 合金などで知られるように⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、高温になるにつれすべり面上での窒化物粒子により運動を妨げられていた転位が局部的に上昇運動を起こし障害を乗り越えられるようになりオロワン応力が減少するためと考えられる。

Photo.2 Typical appearances of fracture; recrystallized Mo-1 mass%Ti tested at 1173 K, (b), (c) Mo-0.5 mass%Ti nitrided at 1773 K and tested at 873 or 1473 K, (d) Mo-0.3 mass%Ti nitrided at 1573 K and tested at 873 K.

これに対し 1573 K で窒化した Mo-0.3 mass%Ti 合金では異なる温度依存性がみられる。これはオロワン機構による強化以外に過剰に固溶する [N] が降伏強さに寄与しているためと考えられる。ところで Mo 中の平衡固溶 [N] 量は窒化温度においても小さく、しかも、炉冷中に著しく減少する⁽¹³⁾ので降伏強さへの寄与はあまり期待できない。しかし、窒化した鉄合金において整合歪をとまな微細粒子が析出するとき純鉄に対する平衡濃度にくらべ著しく多くの過剰 [N] が整合歪場内に固溶することが知られており^{(14)~(16)}、本実験でも円板状粒子が析出するとき Photo.1 (b) にみられるように母相内には整合歪が観察されることから純 Mo に対する平衡値にくらべ過剰の [N] が固溶し、これが降伏強さに寄与する可能性が考えられる。Table 1 には Mo-0.3 mass%Ti 合金を 1573 K で窒化したものと、これを粒子成長が生じないように窒化温度よりも低温の 1373 K で 4×10^4 s (11 h) 真空中で焼鈍し過剰 [N] を除去した試料を室温、573, 1173 K の各温度で試験したときの降

伏強さと伸びを比較して示す。室温と 1173 K における降伏強さは脱 [N] 処理により減少することから窒化したままの状態で過剰に固溶する [N] がこれらの温度では降伏強さに寄与しているとみなされるが 573 K ではその効果は認められない (Table 1)。結果の項では触れなかったが本合金を 873~1473 K で試験したとき多重降伏現象がわずかに観察されること、また、この現象がみられる場合、たとえば本実験で再結晶材を 1173~1773 K で試験したとき (Fig. 3 (a))、あるいは侵入型不純物原子を含む Mo⁽⁶⁾(17)、V⁽¹⁸⁾、Fe⁽¹⁹⁾においてもつねに降伏強さの逆温度依存性が認められており、このような温度領域ではオロワン機構以外に過剰 [N] の動的歪時効が降伏強さに寄与しているものと思われる。他方、[N] の降伏強さに対する効果が室温で認められるにもかかわらず 573 K で生じないのは拡散が遅い温度における侵入型原子による固溶強化はらせん転位の運動が変形を支配する低温領域 (Mo では 300~350 K よりも低温) でのみ顕著に生じる⁽²⁰⁾ためと考えられる。

Photo.3 Fractographs of (a), (b) Mo-0.5mass%Ti nitrided at 1773 K and tested at 873 or 1473 K, (c) Mo-0.3 mass%Ti nitrided at 1573 K and tested at 873 K, and (d) Mo-0.5 mass%Ti nitrided at 1573 K and tested at 1173 K.

Fig.4 に示すように Mukherjee らが Mo-1 mass%Ti 合金を 1773 K で窒化したときの降伏強さは同じ組成の合金

Fig.7 The ratio of the modulus corrected yield stress increase at temperatures from 293 to 1773 K, to that at 573 K.

Table 1 Yield stresses (σ_y) and elongations of Mo-0.3 mass%Ti nitrided at 1573 K, and further annealed 4×10^4 s (11 h) at 1373 K in vacuum for removing excess[N].

Test temp. (K)	As nitrided		Removed excess[N]	
	σ_y (MPa)	elong. (%)	σ_y (MPa)	elong. (%)
293	550	1	470	3.7
573	350	12	340	14
1173	340	6	310	6.2

をほぼ同じ条件下で窒化した本実験結果にくらべ著しく小さいのは彼らの結果が処理中に酸化の影響を受けているためと考えられる⁽¹⁾。たとえば、処理中にまず Photo.1 (a) にみられるようなサイズの短冊状 TiN 粒子が窒化層先端に形成されたあと N₂ 雰囲気中の微量の不純物 O₂ がおこれて試料表面から内部へ拡散し、1 個の短冊状 TiN 粒子が酸化により 1 個の球状 TiO₂ 粒子に変化したとすると、単に粒子の形状が変化するだけですり面上における粒子間距離は約 2 倍に増加しオロワン応力は半分に減少する。

2. 窒化材の延性と破壊様式

窒化材の延性と破壊様式は析出する窒化物粒子の強さと密接に関係する。分散粒子の強さは多くの因子に依存する⁽²⁾がその強さに対してもっとも支配的と考えられる結晶構造は円板状および短冊状粒子ともに NaCl 型の TiN である⁽¹⁾ことから粒子サイズの小さい円板状粒子のほうが変形中に転位により剪断されやすいものと思われる。

Photo.4 には 1573 K で窒化した Mo-0.3 mass%Ti 合金を 873 K で最大引張応力の手前まで(約 1.4% 伸び)変形したときの組織を示す。多くの粒子の周りにはオロワン・ループ[†]が観察されるが、一部のもの(矢印)をのぞき粒子が剪断された様子は認められない。このことは Fig.3 (d)に

† 変形前には界面転位は認められないことから (001)_{Mo} 面上に析出する円板状粒子の界面に $[\bar{1}10]_{Mo}$ に沿って観察されるものはオロワン・ループと考えられる。

Photo.4 Structure of Mo-0.3 mass%Ti nitrided at 1573 K and 1.4 pct deformed at 873 K; foil normal being near $[001]_{\text{Mo}}$; showing Orowan loops along $[110]_{\text{Mo}}$ around disk particles and no shearing of particles except the arrowed.

示す応力-歪曲線上でも変形初期に加工硬化が大きいこととよく対応する。さらに変形が進むと変形応力が急に減少するのは円板状粒子が切られはじめ加工硬化が減少するとゲージ間の一部で断面収縮をおこし Photo.2 (d) にみられるようにのみの刃先状にすべり破断したものと推察される。ちなみに最大引張応力における歪 (Fig.3 (d) で約 1.5% 伸び, 剪断歪 γ にして 3/100) で粒子が剪断されたと仮定すると粒子は $G_M \gamma$ で切られたことになる⁽²²⁾。母相の剛性率 (G_M)⁽¹⁰⁾ と TiN のそれ (G_{TiN})^(23a) がほぼ同じ大きさであることを考慮すると円板状粒子は $G_M \gamma = G_{\text{TiN}} \gamma = (3/100) \cdot G_{\text{TiN}}$, すなわち, はば TiN の理想強度で剪断されることがわかる^(23b)。

1573 K で窒化した Mo-0.5, 1 mass%Ti 合金は本来の降伏強さを示すまに脆性破壊した (Fig.3 (e))。Fig.2 に示す断面硬さからわかるようにこれらの試料の表面近くには内部に分散するもの (Photo.1 (b)) にくらべより小さな 10 nm 直径以下の円板状粒子が析出する。このような試料では降伏と同時に粒子は切れ G.P. 相状態の Al 合金⁽²⁴⁾ や窒化した Fe 合金⁽²⁵⁾ でみられるように迂りは粒子の切られたすべり面に沿って集中して生じ, これが結晶粒界とぶつかるところで応力集中がおこり脆性破壊するものと考えられる。このような試料を窒化温度よりも高温の N_2 中で焼鈍すると円板状粒子は成長し転位により切られにくくなるにつれ延性を増しついには脆性破壊をおこさなくなる (Fig.3 (e))。また, 整合歪場内に固溶する過剰 [N] は延性に対しても若干の影響をおよぼすが (Table 1), Fig.3 (e) にみられるように 1573 K で窒化した Mo-0.5 mass%Ti 合金を脱[N] 処理してもそれほど大きな延性の改善はみとめられず脆性破壊の主原因でないことは明らかである。

短冊状粒子が析出する 1773 K で窒化した Mo-0.5, 1 mass%Ti 合金ではかたい粒子が分散する多くの合金系で知られるように^{(26) (27)} 試料にある一定歪以上の変形が加え

られると粒子と母相の界面にボイドが形成され, これらの合体により破壊は進み Photo.3 (a) にみられるようなディンプル状破面が生じる。このような機構で破壊がおこるとき破断伸びは粒子の体積比に逆比例して減少しある体積比以上になると脆性破壊する^{(28) (29)}。1773 K で窒化した Mo-2 mass%Ti 合金が脆いのは粒子の体積比が大きすぎるためと考えられる。

V. 結 論

Mo-0.3, 0.5, 1, 2 mass%Ti 合金の再結晶材およびこれらを 1573 K あるいは 1773 K において純化した N_2 中で窒化処理したものを室温から 1773 K の温度で引張試験し高温強度を測定するとともに試験後の破面を SEM により観察した。これらをもとに高温強さと延性におよぼす合金組成と窒化温度の影響につき検討をおこない次の結果を得た。

(1) 再結晶した Mo-1 mass%Ti 合金を 1173~1773 K で試験したとき応力-歪曲線上に多重降伏現象が観察された。これは侵入型不純物原子-溶質原子 Ti 対の動的歪時効により生じたものと考えられる。

(2) 1573 K で窒化した Mo-0.3 mass%Ti 合金および 1773 K で窒化した Mo-0.5, 1 mass%Ti 合金では, 降伏強さは未窒化材の 6~8 倍の値に増加するとともに窒化後もかなりの延性 (5~15% 伸び) を示した。

(3) 比較的粒子サイズの大きい短冊状 TiN 粒子 (約 20 nm 厚さ) が析出する 1773 K で窒化した Mo-0.5, 1 mass%Ti 合金はもとより, 小さい円板状 TiN 粒子 (約 2 nm 厚さ, 50 nm 直径) が析出する 1573 K で窒化した Mo-0.3 mass%Ti 合金においても強化はおもにオロワン機構によりなされている。

(4) 温度変化にともなう Mo の剛性率変化を補正した降伏強さの温度依存性をみると (Fig.7), 1773 K で窒化した Mo-0.5, 1 mass%Ti 合金では 1173 K ($0.4 T_M$, T_M は Mo の融点) までは一定値をたもつが, これより高温では転位の上昇運動が盛んとなり降伏強さは温度とともに減少した。他方, 1573 K で窒化した Mo-0.3 mass%Ti 合金ではこれとは著しく異なる温度依存性を示した。これはオロワン機構以外に粒子周囲の整合歪場内に平衡濃度以上に固溶する [N] が降伏強さに寄与するためと考えられた。

(5) 窒化材の延性と破壊様式は析出する窒化物粒子の強さ (粒子サイズ) と密接に関係する。1773 K で窒化したとき比較的粒子サイズの大きい短冊状粒子が析出し, Mo-0.5, 1 mass%Ti 合金では粒子-母相界面で生じたボイドの合体により破壊は進み試験後ディンプル状延性破面が観察された。これに対し, Mo-2 mass%Ti 合金では粒子の体積比が大きすぎるためほとんどの試験温度で脆性破壊した。

1573 K で窒化した Mo-0.3 mass%Ti 合金では変形中に円板状粒子は転位により剪断され, その結果加工硬化は減

少しゲージ間の一部で断面収縮をおこし、のみの刃先状にすべり破断した。

1573 K で窒化した 0.5 mass%Ti よりも高濃度の合金では著しく脆く比例限以下の低応力で脆性破壊した。これは試料表面近くに析出する微細な円板状粒子 (10 nm 直径以下) が降伏と同時に転位により剪断され粒子の切られたすべり面に沿ってすべりが集中して生じ、これが結晶粒界にぶつかるところで応力集中がおこり脆性破壊するためと考えられる。

終りに、実験の一部に協力された日立造船 K.K. 大岩章夫氏 (当時, 学生), ならびに試料作製を行っていただいた東北大学金属材料研究所 山田 務, 小野 隆, 庄子勇吉, 播磨宣幸, 若生公郎の各氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 矢野信三, 諸住正太郎, 幸田成康: 日本金属学会誌, **43** (1979), 658.
- (2) A.K.Mukherjee and J.W.Martin: J. Less-Common Metals, **2** (1960), 392.
- (3) W.H.Chang and I.Perlmutter: *High Temperature Materials*, Interscience Pub., (1961), 347.
- (4) S.Yano, S.Morozumi and S.Koda: Scripta Met., **12** (1978), 467.
- (5) N.E.Ryan, W.A.Soffa and R.C.Crawford: Metallography, **1** (1968), 195.
- (6) P.L.Raffo: Met. Trans., **1** (1970), 835.
- (7) J.R.Low: Sym. on Relation of Properties of Microstructure, ASM, (1954), 163.
- (8) A.K.Mukherjee and J.W.Martin: J. Less-Common Metals, **5** (1963), 117.
- (9) L.E.Olds and G.W.P.Rengstorff: J. Metals, **8** (1956), 150.
- (10) R.Farraro and R.B.McLellan: Met. Trans., **8A** (1977), 1563.
- (11) R.S.W.Shewfelt and L.M.Brown: Phil. Mag., **30** (1974), 1135.
- (12) R.S.W. Shewfelt and L.M.Brown: Phil. Mag., **35** (1977), 945.
- (13) J.H.Evans and B.L.Eyre: Acta Met., **17** (1969), 1109.
- (14) M.Pope, P.Grieverson and K.H.Jack: Scand. J. Met., **2** (1973), 29.
- (15) D.H.Jack: Acta Met., **24** (1976), 137.
- (16) K.H.Jack: *Heat-treatment* (1973), Metal Soc., London, (1975), 39.
- (17) R.P.Carreker and R.W.Guard: J. Metals, **8** (1956), 178.
- (18) H.Yoshinaga, K.Toma, K.Abe and S.Morozumi: Phil. Mag., **23** (1971), 1387.
- (19) T.Takeyama and H.Takahashi: Trans. Iron Steel Inst. Japan, **11** (1971), 1307.
- (20) D.F.Stein: Canad. J. Phys., **45** (1967), 1063.
- (21) 松浦圭助: 合金の析出, 幸田成康監修, 丸善, (1972), 257.
- (22) M.F.Ashby: *Strengthening Methods in Crystals*, ed., A.Kelly and R.B.Nicholson, Elsevier Pub., (1971), 137.
- (23) A.Kelly: Strong Solids, 複合材料, 村上陽太郎訳, 丸善, (1971), (a) 222, (b) 18.
- (24) J.M.Dowling and J.W.Martin: 3rd Conf. on Strength of Metals and Alloys, Inst. Met. & Iron and Steel Inst., (1974), 170.
- (25) D.M.Jones, A.Stephenson, A.Henry and K.H.Jack: 5th Conf. on Strength of Metals and Alloys, Pergamon Press, (1980), 737.
- (26) I.G.Palmer and G.C.Smith: *Oxide Dispersion Strengthening*, ed. G.S.Ansell, T.D.Cooper and F.V.Lenel, Gordon and Breach, Sci. Pub., (1968), 253.
- (27) L.M.Brown: 5th Conf. on Strength of Metals and Alloys, Pergamon Press, (1980), 1551.
- (28) B.I.Edelson and W.M.Baldwin: Trans. ASM, **55** (1962), 230.
- (29) L.Roesch: Mem. Sci. Rev. Met., **66** (1969), 29.