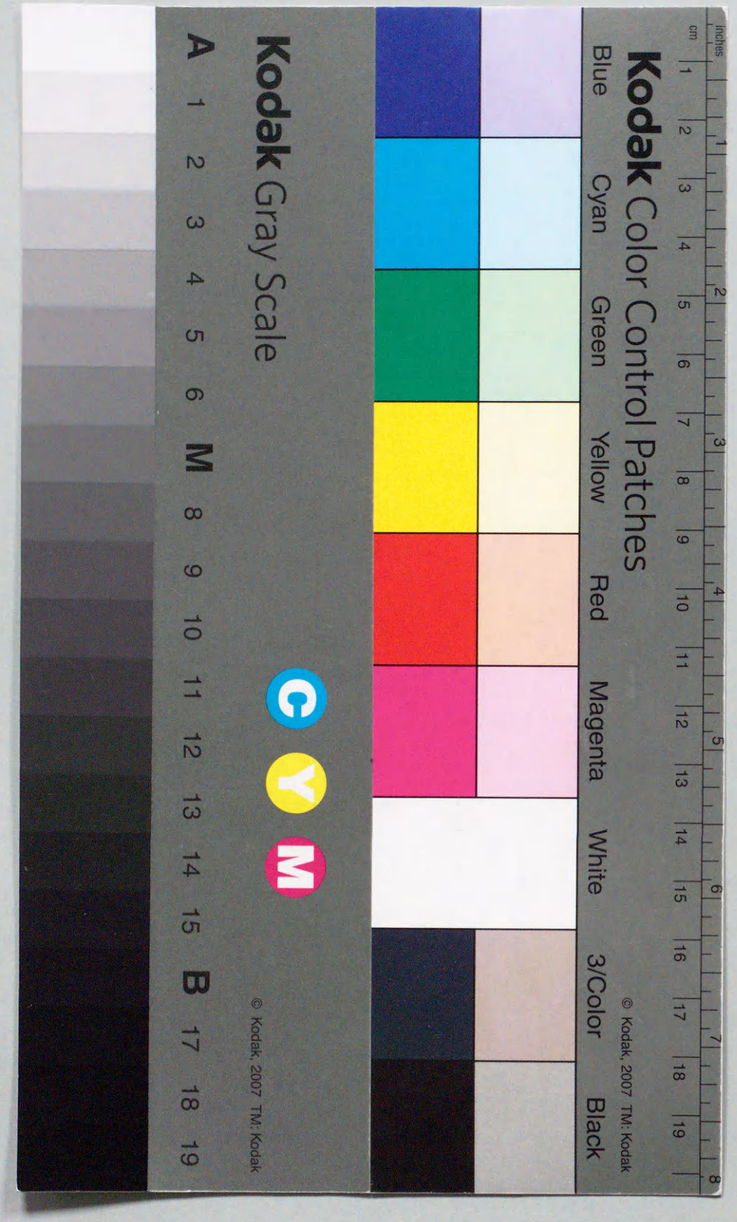


博士論文

Mo系材料の窒化処理による表面改質に関する研究

平成10年3月

長江 正寛

岡山大学大学院
自然科学研究科

Mo 系材料の窒化処理による表面改質に関する研究

平成 10 年 3 月

長江 正寛

岡山大学大学院
自然科学研究科

目次

第 1 章 序論 1
1. 1 本研究の背景 1
1. 1. 1 高融点金属 Mo の特徴 1
1. 1. 2 Mo 材料の問題点 1
1. 1. 3 金属材料の強化および表面改質 3
1. 1. 4 金属材料の窒化処理 4
1. 1. 5 従来の Mo 窒化物と Mo 材料の窒化の研究 5
1. 2 本研究の目的 8
1. 3 本研究の構成 10
参考文献 11

第 2 章 Mo-Ti 合金および純 Mo の NH_3 ガス窒化により形成する Mo 窒化物層 13
2. 1 緒言 13
2. 2 実験方法 13
2. 3 結果および考察 14
2. 3. 1 表面 Mo 窒化物層の成長 14
2. 3. 2 表面 Mo 窒化物層の微細組織 19
(1) γ-Mo_2N 相の微細組織 20
(2) β-Mo_2N 相の微細組織 20
2. 4 結言 33
2. 4. 1 表面 Mo 窒化物層の成長 33
2. 4. 2 表面 Mo 窒化物層の微細組織 33
(1) γ-Mo_2N 相の微細組織 33
(2) β-Mo_2N 相の微細組織 33
参考文献 35

第3章 NH_3 ガス窒化により形成した Mo 窒化物層の耐食性 36
3. 1 緒言 36
3. 2 実験方法 37

3. 3 結果および考察 38
3. 3. 1 沸騰硫酸中での腐食挙動 38
3. 3. 2 硝酸(常温)中での腐食挙動 44
3. 4 結言 46
3. 4. 1 沸騰硫酸中での腐食挙動 46
3. 4. 2 硝酸(常温)中での腐食挙動 46
参考文献 47

第 4 章 NH_3 ガス窒化した Mo-Ti 合金の内部窒化層における微細析出物と硬さ特性 48
4. 1 緒言 48
4. 2 実験方法 49
4. 3 結果および考察 50
4. 3. 1 光学顕微鏡組織と硬さ分布 50
4. 3. 2 内部窒化層内の Ti 窒化物粒子の直接観察による形態とサイズ 52
4. 3. 3 内部窒化層内の種々の深さでの析出物粒子の空間分布と硬さとの関連 55
4. 4 結言 58
4. 4. 1 光学顕微鏡組織と硬さ分布 58
4. 4. 2 内部窒化層内の Ti 窒化物粒子の直接観察による形態とサイズ 58
4. 4. 3 内部窒化層内の種々の深さでの析出物粒子の空間分布と硬さとの関連 58
参考文献 59

第 5 章 Mo-Ti 合金および TZM 合金の N_2 ガス窒化挙動 60
5. 1 緒言 60
5. 2 実験方法 60
5. 3 結果および考察 61
5. 3. 1 1 atm N_2 ガス気流中での窒化挙動 61
5. 3. 2 Mo-Ti 合金の N_2 ガス窒化の圧力効果 63
5. 3. 3 Mo-Ti 合金の N_2 ガス窒化挙動と NH_3 ガス窒化挙動との比較 65
5. 3. 4 TZM 合金の N_2 ガス窒化挙動 67
5. 4 結言 72
5. 4. 1 1 atm N_2 ガス気流中での窒化挙動 72

5. 4. 2 Mo-Ti 合金の N_2 ガス窒化の圧力効果 72
5. 4. 3 Mo-Ti 合金の N_2 ガス窒化挙動と NH_3 ガス窒化挙動との比較 72
5. 4. 4 TZM 合金の N_2 ガス窒化挙動 72
参考文献 74

第 6 章 窒化した Mo-Ti 合金のポストアニールによる再結晶挙動 75
6. 1 緒言 75
6. 2 実験方法 76
6. 3 結果および考察 77
6. 3. 1 窒化試料 77
6. 3. 2 窒化処理＋ポストアニール 79
6. 4 結言 87
6. 4. 1 窒化試料 87
6. 4. 2 窒化処理＋ポストアニール 87
参考文献 88

第 7 章 総括 89

謝辞 92

各章の発表論文リスト 94

第 1 章 序論

1. 1 本研究の背景

1. 1. 1 高融点金属 Mo の特徴

一般に高融点金属とは周期表の Va 族に属する V, Nb, Ta および VIa 族に属する Cr, Mo, W をさす. これらの金属は 1800°C 以上の高い融点を持つため高温強度に優れ, 蒸気圧も低いことから耐熱材料として期待されている. また, 鉄鋼材料の強化, 耐食性の向上のための合金添加元素としても重要である. **Table 1. 1** に主な高融点金属の性質をまとめる[1-3]. これらの高融点金属の中でも, 本研究で取り扱う Mo は, 融点が高い(2620°C), 電気伝導•熱伝導性が良好である, 熱膨張率が純金属中では W についで小さい, 比較的加工性が良い, 溶融アルカリ金属を含む多くの媒質に対する耐食性が良好である等の物理的, 機械的, 化学的性質の総合的評価で他の高融点金属に比べ優れている. そのため Mo は, 上記高融点金属の中では地殻における存在度(重量比)が最も低いにもかかわらず[4], 現在高融点金属中最大の生産量を誇る[3]極めて重要な金属である.

Mo は 1893 年ドイツの化学者らによって初めて単体(元素)として分離され, その高い融点とこれに伴う高温強度, 低蒸気圧という特徴を生かし, ランプ用光源およびその周辺材料として応用が始まった. それ以来, Mo は金属単体としてよりはむしろ, 鉄鋼材料などの強度, 硬さ, 靭性, 耐摩耗性, 耐食性等の向上のための合金添加元素や, 触媒材料, 潤滑材, 顔料等の化学的用途に使用されることが多かったが, 1940 年代以降のアーク溶解法などの新しい溶解技術の確立や粉末冶金技術の発達によって, 板, 棒, 箔状の Mo 製品が作られるようになった[5]. 現在では加熱炉の発熱体, 反射板, 支持板や焼成用ルツボ, ボート等の耐熱構造部材としての使用以外に, 集積回路の配線材料, ヒートシンク, ドットピン, CT 電極等の半導体, OA 機器, 医療機器材料としての用途が拡大しつつある[6].

1. 1. 2 Mo 材料の問題点

Mo は高融点金属として優れた特性を有しており, 核融合炉壁材, 航空宇宙用材料などの超高温(約 1100°C 以上)耐熱構造材料として有望視されている. しかしながら, 現在のところ超高温耐熱構造材料としての有効な用途開発や実用化は行われていない. その原因は, ①500°C

Table 1. 1 Mechanical and physical properties of refractory metals

Metal		Nb	Ta	Mo	W
Atomic number		41	73	42	74
Atomic weight		92.91	180.95	95.94	183.85
Lattice parameter (nm)		0.3299	0.3303	0.3146	0.3165
Density(g/cm^3)		8.56	16.6	10.28	19.3
Melting point(°C)		2520	2990	2620	3380
Thermal conductivity (W/(m ・ K))		52 (25°C)	54 (25°C)	140 (25°C)	178 (25°C)
Thermal expansion coefficient($10^{-6}K$)		7.2 (0-100°C)	6.5 (0-100°C)	5.1 (0-100°C)	4.5 (0-100°C)
Specific heat (J/(kg ・ K))		268 (25°C)	138 (25°C)	222 (25°C)	134 (25°C)
Electrical conductivity ($10^{-6}\Omega$・ cm)		14.5 (20°C)	13.1 (20°C)	5.33 (20°C)	5.44 (20°C)
Modulus of elasticity (GN/m^2)		100	180	330	400
Shear modulus (GN/m^2)				116	149
Tensile strength (recrystallized/ worked) (N/mm^2)	20°C	200/1000	300/1500	500/1300	700/3400
	1000°C	70	100	100/500	200/2000

以上の高温での耐酸化性が皆無に等しく，大気中では酸化されると同時に昇華してしまうため，真空中または不活性ガス中での使用に限られること，②再結晶温度(約 900°C)以上での強度低下が著しいこと[7]，③再結晶後の組織は結晶粒がそろった等軸粒組織であり，結晶粒界の脆弱さに起因する低温脆性を示すことにある．特に③の低温脆性は高融点金属に共通して存在し，これらの金属の最大の欠点であるといわれている[8].

また，Mo は硝酸および王水以外の無機酸に対して優れた耐食性を示すことから，鉄鋼材料や Ni 基合金の耐食性を向上させる合金添加元素として古くから使用されてきた[9]．しかし Mo 金属そのものは，現在の化学工業における各種有機化合物の合成や木材のセルロース分解反応などに使用される熱濃硫酸の様な過酷な条件下では，他の多くの金属と同様かなりの速度で腐食される．現在約 200~400°C の熱硫酸反応工程では，反応容器や熱交換器の内張に高融点金属の一つである Ta が使用されている．Ta は非常に優れた耐食性を示す材料であるが，比重が大きく高価であるばかりでなく，機械的強度が低い結果長期間の使用では摩耗•劣化が激しくなるという欠点を有しているために，代替材料の開発が望まれている．この代替材料の一つの候補として，機械的強度，比重，コストの点から Mo が挙げられるが，この様な条件下では Mo は著しい腐食を示す[10].

したがって，これらの問題点を克服するためには，合金化や粒子分散などの手法による強化や，表面改質による特性の改善を行う必要がある．

1. 1. 3 金属材料の強化および表面改質

金属材料の強化法を大別すると，①固溶強化，②粒界強化，③粒子分散強化，④加工硬化の 4 つがある．これらはいずれも転位などの格子欠陥や粒界などの移動を阻止することにより高強度化を図るものである．具体的には，1)原子半径の異なる合金元素を添加する，2)粒界などに偏析する不純物元素を除去する，あるいは結晶粒界などの相界面の移動を抑える，3)微細な酸化物，窒化物，炭化物などを第 2 相粒子として均一分散させる，4)加工によって増殖した転位を固着させ，転位の上昇運動を阻止する方法である．これらの中でも，次に述べる表面改質法の一つでもある粒子分散強化法は他の方法に比べ高温での強度劣化が少なく，強化の点では最も有効である．代表的な分散強化合金としては優先酸化現象を利用した内部酸化によって微細な酸化物粒子を母相金属中に均一に分散析出させた Cu-Al 合金[11]や Ag-Al 合金[12]が知られている．Mo 系合金で最も一般的な粒子分散強化合金は TZM 合金[13]である．TZM 合金は，Mo に重量パーセントで 0.5%Ti，0.08%Zr および 0.03%C を添加した合金で，Ti

とZrが炭化物粒子として分散析出し高温強度を改善している.

金属材料の表面改質は, 材料の機械的, 化学的, 熱的などの様々な特性の改善を目的として行われる. 表面改質法は, ①材料表面に新しく表面化合物層を形成する方法と, ②その様な化合物層を形成しない方法の2種類に大別される. 具体的には, 1)CVDやメッキなどによってコーティングする, または窒化, 浸炭, 酸化処理によって窒化物層, 炭化物層, 酸化物層の表面層を形成する(上記①), 2)鉄系材料のマルテンサイト変態[14]やAl-Cu合金のG-Pゾーン[15]などのように相変態を利用する, あるいはイオン注入や内部酸化, 内部窒化による微粒子の分散析出などの外部からのイオン•原子の導入を利用する方法である(上記②). これらの中でも, 窒化処理は表面化合物層の形成による表面改質および材料表面部の内部窒化による表面改質(粒子分散強化)の両方に適用可能な方法であり, また多くの場合表面の金属光沢が保たれることから, 優れた表面改質法の一つとされている.

1. 1. 4 金属材料の窒化処理

金属材料の窒化処理は古くから行われている表面改質法の一つであり, 1923年にドイツのA. Fryによって鉄鋼材料用に発明された[16]. 鉄鋼材料の窒化は共析変態点以下の温度でNH_3ガスを用いて窒化を行う方法で, 変態に伴う歪がないことや, 焼入れ硬化が不可能なオーステナイト系ステンレス鋼の表面硬化を可能にするなどの優れた特徴を有している[17]. これによって材料表面に鉄の窒化物層(ε-$Fe_{2-3}N$, γ'-Fe_4N)が形成され, 耐摩耗性[18]や疲労特性[19]が向上する事が知られている. 更に, 希薄Fe-Cr合金やFe-Ti合金の窒化では, Fe基地中に微細なCrN粒子やTiN粒子が分散析出する内部窒化現象がみられ, 強度が著しく上昇する事が報告されている[20, 21]. また, Ti合金においてもN_2ガス窒化によって材料表面にTi窒化物層(TiN)が形成され, 耐摩耗性[22], 耐食性[23], 耐熱性[24]が向上することが知られている.

ただし, 一般にNH_3ガスおよびN_2ガスを用いたガス窒化には, ①比較的長い処理時間を必要とする, ②窒化層表面に亀裂や剥離が発生しやすい, ③必要以上に窒化時間を長くすると表面に脆い窒化物層が厚く成長する場合があるなどの問題点があり, 反応温度, 時間, 合金組成などの条件を注意深く選択する必要がある[17, 25].

本研究では, 1. 1. 2節で述べたMo材料の問題点の改善方法の一つとして, NH_3ガスまたはN_2ガスを用いた窒化処理によるMo材料の表面改質に注目した. つまり, 窒化処理によるMo窒化物表面層の形成のみならず, 希薄Mo-Ti合金の内部窒化現象を利用したMo基地中への微細なTi窒化物粒子の分散析出によるMo材料の改質を試みる. **Fig. 1. 1** にMo_2NとTiNについての標準生成自由エネルギー-温度図[26]を示す. これより, Moの窒化物がエネルギー的に不安定であるのに対し, Tiの窒化物はエネルギー的に非常に安定であり生成し易いことが分かる. したがって, 本研究で取扱うMo-Ti合金は内部窒化による粒子分散強化が可能な合金である.

1. 1. 5 従来のMo窒化物とMo材料の窒化の研究

本研究で取り扱うMo金属には, 窒化物としてγ-Mo_2N(面心立方系, fcc), β-Mo_2N(体心正方系, bctと考えられている), δ-MoN(六方晶 hcpおよび非平衡相のB1型)の3つの相が存在するといわれている. これらの化合物のJCPDSファイルのデータを **Table 1. 2** に示す.これらはいずれも 5~15K で超伝導特性を示す窒化物超伝導体である[27]. しかしながら, 取り扱いが容易な純N_2中ではこれらの窒化物はほとんど生成しないため, Mo窒化物に関する研究は数少ない. 現在までに異なる2種類のMo-N系状態図が, Hägg[28]またはEttmayer[29]によって報告されている. これらを **Fig. 1. 2**(a), (b)に示す. Häggによれば(Fig. 1. 2(a)), Mo_2Nは不定比性を有する化合物であり, 定比に近い組成(窒素量約 33at%)でγ相構造(fcc)を, 窒素欠乏組成領域(窒素量約 28at%)ではβ相構造(fct)をとる. またβ相は 600°C 以上で安定な相である. 一方 Ettmayerは, Fig. 1. 2(b)に示すようにHäggとは若干異なる結果を得ている. すなわち, β相は700°C以下の低温域でのみ安定な相であり, Häggの示したβ相(fct)の2倍のc軸長を有するbct構造であると報告している. またγ相は, 窒素量が少ない組成域でも700°C以上からの急冷によって得ることが出来るとしている. 一方δ-MoNは, MoO_3やMoS_2のNH_3による窒化により合成されることが報告されている[30]. このδ-MoNの結晶構造は格子定数 a=0.5725nm, c=0.5608nmの六方晶系(hcp)構造であると考えられているが詳細は明らかではない. この様に, Mo窒化物に関してはその物性を含め, 結晶構造, 生成温度域等の詳細は依然として不明な点が多く, 十分に明らかにされているとは言えない. さらに, これらMo窒化物の耐食性に至っては研究そのものが皆無に等しく, 全く明らかにされていないのが現状である.

Mo合金の内部窒化に注目した研究も窒化物の研究と同様数少ない.現在まで, N_2およびNH_3ガスを用いたMukherjee and Martinによる研究[31, 32]とN_2ガスによる矢野らの研究[33, 34]がある. これらの研究はいずれもMo-TiまたはMo-Zr合金に関する研究である. 例えば矢野ら[33]によれば, Mo-0.5~1.0wt%Ti合金を1atm N_2ガス中1300°Cで窒化した場合, 母相であるMo金属中に微細なTi窒化物粒子が分散析出し, 内部窒化層の硬さ(Hv)が300~600まで上昇する(純MoのHv~200). また彼らは, Mo合金の内部窒化は反応ガス中に僅かに存在する不

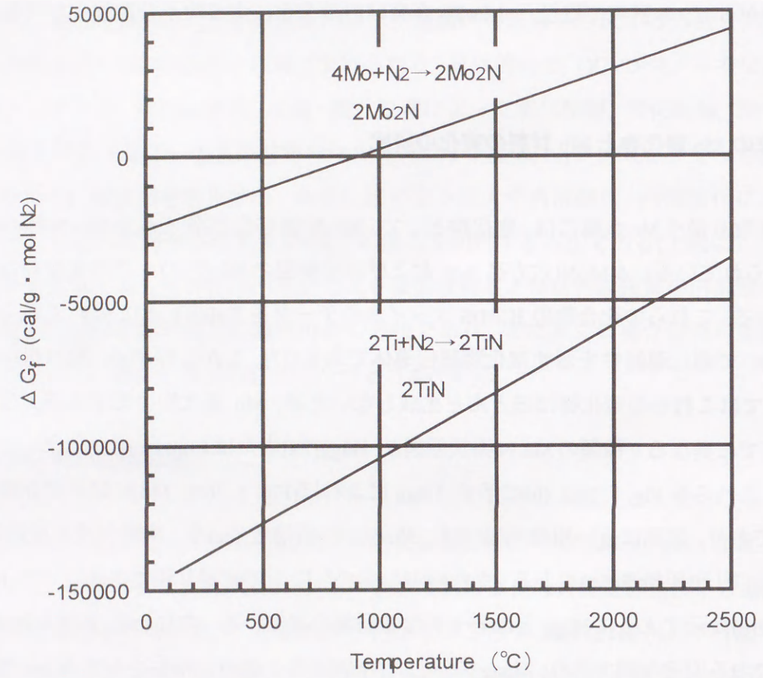
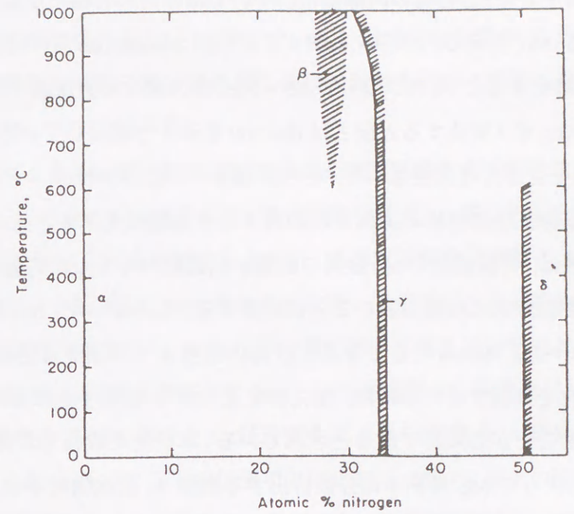


Fig. 1. 1 Relation between standard free energies of formation and temperature for Mo_2N and TiN by ref. [26].

Table 1. 2 Crystallographic data of various Mo nitrides on JCPDS files

Compound	Structure	Lattice parameter	JCPDS file No.
γ-Mo_2N	cubic	a=0.4163nm	25-1366
β-Mo_2N	tetragonal	a=0.4210nm, c=0.8060nm	24-768
δ-MoN	hexagonal	a=0.5725nm, c=0.5608nm	25-1367

(a)



(b)

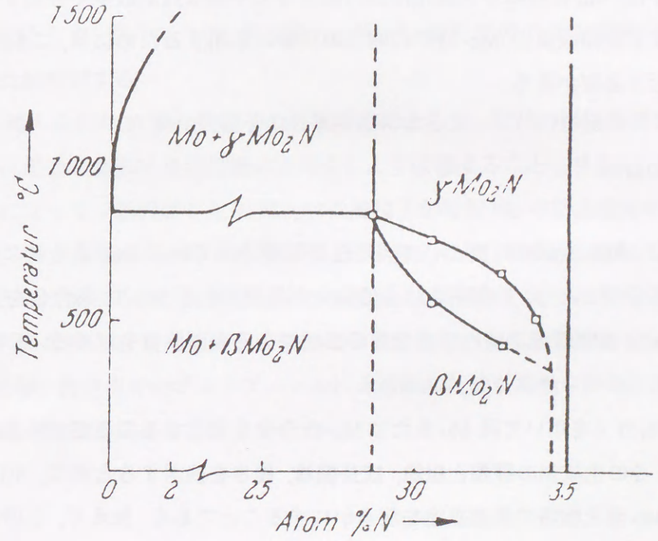


Fig. 1. 2 Phase diagrams for molybdenum-nitrogen system proposed by Hägg[27](a) and Ettmayer[28](b).

純物 O_2 の影響を受け易いことを指摘している．これらの研究は主として 1300°C 以上で行われており，1200°C 以下での Mo 合金の内部窒化についてはほとんど明らかにされていない．また，NH_3 ガスによる Mo 合金の内部窒化に関する研究は Mukherjee らの研究[32]のみであり，Mo-1.0%Zr 合金を窒化すると N_2 ガス窒化に比べ NH_3 ガス窒化の方が若干内部窒化層の硬さが高く，1400°C で NH_3 ガス窒化すると硬さは Hv~500 を示すと報告している．しかし，これらの結果は O_2 の影響を受けた可能性もあり，その詳細は不明な点が多い．

Mo 合金の再結晶材は結晶粒界の脆弱さに起因する低温脆性を示すことはよく知られている[8]．この低温脆性は，再結晶後の Mo 金属の組織が結晶粒のそろった等軸粒組織であり，表面で発生した亀裂が直線的に伝播し易いことに起因する．したがって，Mo 材料を超高温で使用するためにはこの様な再結晶化をできるだけ高い温度まで抑制する必要がある．一般に，金属材料の再結晶化を抑制するためには，酸化物などの第 2 相粒子を微細分散し結晶粒界の移動をピン止めすることが効果的であるとされている．本研究で取扱う希薄 Mo-Ti 合金の内部窒化(優先窒化)によって Mo 母相中に分散析出する微細 Ti 窒化物粒子は，上記の酸化物粒子と同様な効果があると期待されるにもかかわらず，現在までにこの種の研究が行われた例は全くない．

以上のように，Mo 材料のガス窒化には依然として不明な点が数多く存在する．したがってガス窒化による表面改質を Mo 材料の弱点の克服に応用するためには，これらについての詳細な検討を行う必要がある．

1. 2 本研究の目的

本研究では，超高温耐熱材料として実用化が期待されている Mo 系合金の中でも，最も基本的な二元系合金であり，内部窒化による強化が期待される Mo-Ti 系合金を主な研究対象とし，表面 Mo 窒化物層および内部窒化層の形成による表面改質を試みる．その目的は次の三つに大別される．

第一に，NH_3 ガスを用いて純 Mo または Mo-Ti 合金を窒化することで材料表面に Mo 窒化物層を形成し，その生成相の種類と組織，成長機構，硬さを検討すると共に，主に電子顕微鏡観察によって Mo 窒化物層の微細組織を明らかにすることである．加えて，この Mo 窒化物層の強酸性溶液中での耐食性を検討する．第二に，従来ほとんど知られていなかった 1200°C 以下での希薄 Mo-Ti 合金の内部窒化現象を NH_3 および N_2 ガスを用いて窒化することにより検討し，さらに NH_3 ガス窒化と N_2 ガス窒化での強度特性の違いを微細 Ti 窒化物粒子の粒子サイ

ズと分布密度に注目して明らかにすることである．第三に，内部窒化により導入した微細な Ti 窒化物粒子により，Mo 材料の再結晶組織の制御を試みることである．つまり，N_2 ガス窒化により Mo 金属中に窒素を導入し，これによって分散析出した微細 Ti 窒化物粒子が母相 Mo の結晶粒界の移動と結晶粒の粒成長過程に及ぼす影響を詳細に検討し明らかにする．以下に各々の目的の詳細について述べる．

1. NH_3 ガス窒化による Mo 窒化物表面層の形成と微細組織および耐食性：NH_3 ガスを用いて純 Mo および Mo-Ti 合金の試料表面に Mo 窒化物層を形成し，窒化物層の成長という観点からその組織，生成相，硬さなどを検討すると共に，透過電子顕微鏡観察によって Mo 窒化物層の微細組織を明らかにする．更に，NH_3 ガス窒化によって形成した Mo 窒化物層を表面層として有する Mo 複合材料の耐食性を，主に化学工業において非常に重要である熱濃硫酸および硝酸溶液を用いて検討し，強酸溶液に対する新しい高耐食性 Mo 系複合材料の開発を試みる．

2. 希薄 Mo-Ti 系合金の NH_3 ガスと N_2 ガス窒化による内部窒化：従来ほとんど知られていない希薄 Mo-Ti 合金の 1200°C 以下の低温での窒化では，1300°C 以上の高温窒化の場合よりも格段に微細な Ti 窒化物粒子の分散析出が予想され，強度特性の著しい向上が期待される．そこで，NH_3 および N_2 ガスにおける Mo-Ti 系合金の内部窒化現象を，詳細な透過電子顕微観察に基づいて Ti 窒化物析出粒子の形態および空間分布と硬さ特性との関連に注目し明らかにすることを目的とした．加えて，NH_3 ガス窒化と N_2 ガス窒化での Ti 窒化物粒子と硬さ特性の相違について比較検討する．

3. 窒化により導入された Ti 窒化物粒子の分散析出による Mo 材料の再結晶の制御：Mo 材料の低温脆化を高温での微細結晶粒組織の安定化により改善することを目指し，希薄 Mo-Ti 合金の内部窒化によって分散析出した Ti 窒化物微細粒子が母相 Mo の結晶粒界の移動と結晶粒成長過程にどの様な影響を及ぼすかを検討する．具体的には，まず，圧延加工により結晶粒が圧延方向に平たく細長く伸びた組織を有する希薄 Mo-Ti 合金を N_2 ガスを用いて内部窒化することで，材料表面部に Ti 窒化物粒子が微細に分散析出した表面改質層を有する複合材料を作製する．その後，真空中でのポストアニールによる結晶粒成長挙動を詳細に検討し，Mo 材料の再結晶組織の制御を試みる．

1. 3 本研究の構成

本論文は，以下の 7 章から構成されている．

第 1 章は緒言である．

第 2 章では，NH_3 ガス窒化によって純 Mo および Mo-0.5wt%Ti 合金の表面に Mo 窒化物層を形成し，その成長速度，硬さ分布を X 線回折，光学顕微鏡観察および試料断面のビッカース硬さ試験により明らかにした．Mo 窒化物層の微細組織は透過型電子顕微鏡(TEM)観察および電子線回折により明らかにした．

第 3 章では，NH_3 ガス窒化によって純 Mo の表面に Mo 窒化物層が形成した複合材料を作製し，その沸騰硫酸および室温における硝酸中での耐食性を，侵漬試験後の重量および寸法変化測定，光学顕微鏡観察および走査型電子顕微鏡(SEM)観察によって検討した．

第 4 章では，Mo-0.5%Ti および Mo-1.0%Ti 合金を 1100°C で NH_3 ガス窒化し，それによって形成した内部窒化層について，硬さ分布，微細析出物粒子の形態(方位関係)および硬さ特性と微細析出物粒子の空間分布との関連を試料断面の硬さ試験，TEM 観察および電子線回折により明らかにした．

第 5 章では，Mo-0.5%Ti 合金，Mo-1.0%Ti 合金および純 Mo を 1~15atm の N_2 ガスを用いて窒化し，内部窒化層の硬さ分布，析出粒子の形態，Mo 窒化物生成の有無を，試料断面の硬さ試験，TEM 観察，電子線回折および X 線回折により明らかにした．同時に NH_3 ガス窒化と N_2 ガス窒化の違いについても検討した．更に実用 Mo 材料である TZM 合金の N_2 ガス窒化挙動について，硬さ試験，TEM 観察および電子線回折により検討した．

第 6 章では，Mo-0.5%Ti 合金圧延材を N_2 ガスを用いて内部窒化することで，微細 Ti 窒化物粒子が分散した複合材料を作製し，その後の真空中ポストアニールによる結晶粒成長挙動を、光学顕微鏡観察，試料断面の硬さ試験，TEM 観察および電子線回折により明らかにした．

第 7 章は総括である．

参考文献

[1] 日本金属学会編，金属便覧，丸善，(1990).

[2] 日本金属学会編，金属データブック，丸善，(1984).

[3] R. Eck, The Int. J. Powder Metallurgy & Powder Technology, **17** (1981) 201.

[4] 東京天文台編，理科年表，丸善，(1983).

[5] J. Wadsworth and J. P. Wittenauer, US DOE Report UCRL-JC-114114, (1993).

[6] 仙場謙次，金属，**5** (1993) 18.

[7] 平岡 裕，金属，**5** (1993) 2.

[8] 藤井忠行，金属，**2** (1985) 9.

[9] 北村義治，鈴木紹夫，防蝕技術，地人書館，(1997).

[10] C. R. Bishop, Corrosion, **19** (1963) 308.

[11] J. Takada, S. Miyawaki, K. Kamata and M. Adachi, Trans. JIM, **25** (1984) 784.

[12] L. S. Darken, Trans. ASM, **54** (1961) 600.

[13] J. L. Ham, F. P. Bens, A. J. Herzig and G. A. Timmons, U.S. Patent 2, 678, 271, (1954).

[14] 例えば，西山善次，清水謙一，盛川士郎，日本金属学会誌，**27** (1963) 497.

[15] 例えば，J. M. Silcock, T. J. Heal and H. K. Hardy, J. Inst Metals, **82** (1953/54) 239.

[16] A. Fry, Stahl und Eisen, **43** (1923) 1271.

[17] 桑原秀行，京都大学博士学位論文，(1992).

[18] 苧野兵衛，岡本康治，松田昭三，喜多 清，日本金属学会誌，**41** (1977) 225.

[19] 喜多 清，松田昭三，苧野兵衛，中村 宏，堀川 武，岡崎章三，日本金属学会誌，**37** (1973) 26.

[20] 桑原秀行，高田 潤，粉体および粉末冶金，**41** (1994) 1341.

[21] J. Takada, Y. Ohizumi, H. Miyamura, H. Kuwahara and S. Kikuchi, Oxidation of Metals, **26** (1986) 19.

[22] Y. Takeuchi, et al., J. Japan Inst. Metals, **23** (1959) 410.

[23] K. Nakano, et al., J. Japan Inst. Metals, **24** (1960) 500.

[24] エス・エス・キバリソフ，ユ・ヴェ・レヴィンスキー，高融点金属の窒化，日ソ通信社，(1974).

[25] 本間利彦，特殊鋼，**41** (1992) 34.

[26] J. F. Elliot and M. Gleiser, Thermochemistry for Steelmaking, Addison-Wesley, Vol. I (1960).

[27] H. Ihara, M. Hirabayashi, K. Senzaki, Y. Kimura and H. Kezuka, Phys. Rev. B **32** (1985) 1816.

[28] G. Hägg, Z. Phys. Chem., Abt. **B7** (1930) 339.
[29] P. Ettmayer, Monatshefte für Chemie, **101** (1970) 127.
[30] R. Marchand, X. Gouin, F. Tessier and Y. Laurent, The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides, ed. by S. T. Oyama, Blackie Academic & Professional, (1996) 252.
[31] A. K. Mukherjee and J. W. Martin, J. Less-Common Metals, **2** (1960) 392.
[32] A. K. Mukherjee and J. W. Martin, J. Less-Common Metals, **5** (1963) 117.
[33] 矢野信三, 諸住正太郎, 幸田成康, 日本金属学会誌, **43** (1979) 658.
[34] 矢野信三, 諸住正太郎, 幸田成康, 日本金属学会誌, **45** (1981) 1063.

第 2 章 Mo-Ti 合金および純 Mo の NH_3 ガス窒化により形成する Mo 窒化物層

2. 1 緒言

金属材料の窒化処理は古くから行われている表面改質法の一つである．窒化によって形成される窒化物層は通常硬くて脆い層であるが，その厚さ等を制御することによって材料の様々な特性の改善が期待できる．例えば鉄鋼材料では，NH_3 ガス窒化の場合材料表面に鉄の窒化物層(ε-$Fe_{2\sim3}N$, γ'-Fe_4N)が形成され，耐摩耗性[1]や疲労特性[2]が向上することが知られている．また，Ti 合金においても N_2 ガス窒化によって Ti 窒化物層(TiN)が形成され，耐摩耗性[3]，耐食性[4]および耐熱性[5]が改善されることが知られている．

本研究で取り扱う Mo 金属には窒化物としてγ-Mo_2N(面心立方 fcc)，β-Mo_2N(体心正方 bct と考えられている)，δ-MoN(六方晶 hcp)の 3 つの相が存在するといわれている．これらはいずれも 5~15K[6]で超伝導特性を示す窒化物超伝導体である．Hägg[7]によれば(Fig. 1. 2(a))，Mo_2N は不定比性を有しており，定比に近い組成(窒素量約 33at%)でγ相構造をとり，窒素欠乏組成領域(窒素量約 28at%)ではβ相構造(fct)をとる．またβ相は 600°C 以上で安定な相であるとしている．一方 Ettmayer[8]は Hägg とは若干異なる結果(Fig. 1. 2(b))を得ている．β相は 700°C 以下の低温域でのみ安定であり，窒素量が少ない組成域でも 700°C 以上からの急冷によってγ相構造(fcc)をとり得るとしている．この様に，Mo 窒化物に関してはその物性を含め，結晶構造，生成温度域等の詳細は依然として不明な点が多く，Mo 窒化物に関する研究は少ないのが現状である．特に Mo を窒化した場合に形成する Mo 窒化物層の成長という観点から議論した研究例はほとんど無い．これは取り扱いが容易な窒素ガス中では Mo はほとんど窒化物を形成しないためである．

そこで本章では，アンモニアガスを用いて Mo 窒化物を生成し，この窒化物層の成長という観点からその形態，共存相関係および強度特性(硬さ)等を明らかにすることを目的とした．加えて，窒化物層内の Mo 窒化物相の微細組織と結晶学的方位関係を詳細に検討した．

2. 2 実験方法

本研究で用いた試料は，粉末冶金法で作成した純 Mo および Mo-0.5wt%Ti 合金(以後これを Mo-0.5Ti 合金と表わす)である．これらの材料は以下の方法で作製した．高純度の Mo 粉末および TiC 粉末を原材料として圧粉体を作製し，これを 1800°C の水素雰囲気中で焼結を行って

焼結体とした. 次に熱間・温間圧延, さらに冷間圧延を経て厚さ 1mm の板材を得た.これらの板材より角棒状試料($2mm^{w}\times1mm^{t}\times25mm^{l}$)を切り出し, 表面をエメリー紙により研磨後, 電解研磨を行った. その後真空中(約 1.3×10^{-4}Pa)で 1500°C, 1h の熱処理により再結晶化し, 窒化用試料とした. 窒化は 1atm の NH_3 ガス気流中で 1100°C, 4~16h 行った.

得られた試料について, 断面を機械研磨後, 光学顕微鏡による組織観察およびビッカース硬さ試験機による硬さ試験(荷重 25gf, 保持時間 15s)を行った. 光学顕微鏡観察のためのエッチングは村上試薬($K_3[Fe(CN)_6]$: NaOH : H_2O = 1 : 1 : 10 (重量比))を用い行った. また, 試料表面および内部の窒化物層の同定のために, X 線回折(XRD, Cu-Kα, Rigaku Geiger Flex)を行った. さらに, 窒化物層の微細組織を透過型電子顕微鏡(TEM, Topcon EM-002B)観察および電子線回折(ED)によって検討した. 電顕用試料は機械的な研磨によって約 150μm 厚さの薄板とし, 試料中央にディンプラーによってくぼみをつけた後, イオンミリング装置を用いて作製した. イオンミリングは, Ar^{+}イオンを 5~7kV, 2mA で加速させ, 約 10°の入射角で行った.

2. 3 結果および考察

2. 3. 1 表面 Mo 窒化物層の成長

Fig. 2. 1(a), (b)にそれぞれ純 Mo と Mo-0.5Ti 合金を 1100°C で 16h 窒化した試料の表面の XRD パターンを示す. いずれの試料においても立方晶(fcc)のγ-Mo_2N の回折線のみが認められた. この結果は, 窒化により試料表面に比較的厚いγ-Mo_2Nが形成されることを示している.

Fig. 2. 2(a), (b)に 1100°C で 4h および 16h 窒化した純 Mo 試料の断面の光学顕微鏡写真を示す. いずれの試料においても試料表面に平行な白色の層が均一に形成しており, 窒化時間の延長に伴いこの表面層の厚さが増加しているのが分かる. Fig. 2. 1(a)の結果を考慮するとこの表面層は Mo 窒化物層で

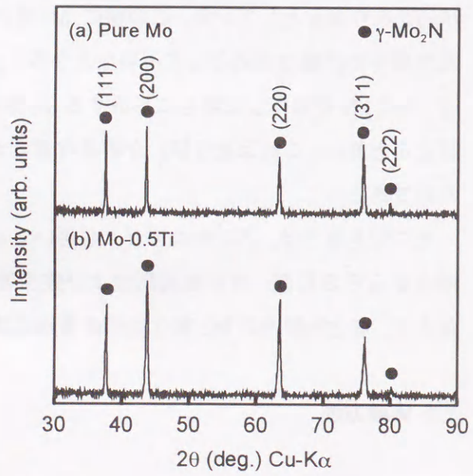


Fig. 2. 1 XRD patterns of the specimen surfaces of pure Mo(a) and Mo-0.5%Ti alloy(b) nitrided in NH_3 gases for 16h. ● : γ-Mo_2N.

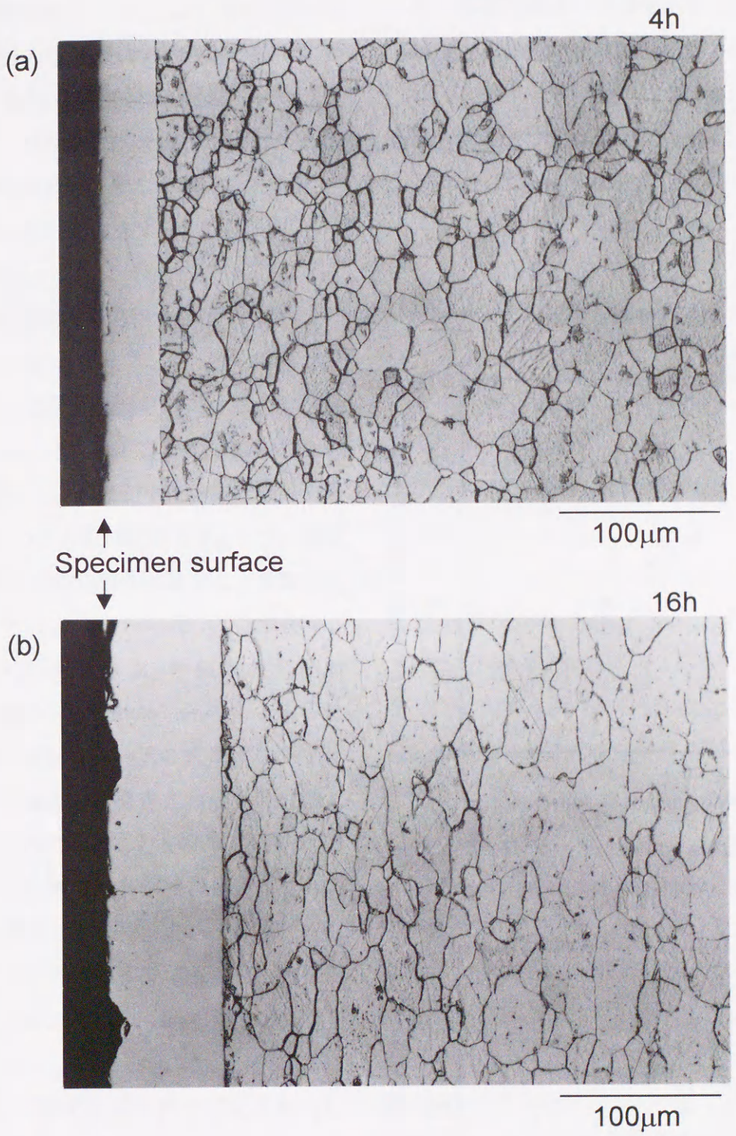


Fig. 2. 2 Optical micrographs for the cross section of pure Mo nitrided in NH_3 gas at 1100°C for 4h(a) and 16h(b).

あると判断される．また，この表面層と内部のMoとの界面は非常に平滑である．したがって，この表面層の成長に対する窒素の粒界拡散の寄与はほとんど無いと考えられる．以後この表面層を表面(Mo)窒化物層と呼ぶ．

一般に，この様な化合物層が成長する場合，その速度式には律速機構の違いにより，二つの式が考えられる．すなわち，反応律速支配の場合，化合物層の厚さ(E)が反応時間(t)に比例する次の直線則が成立する．

$$E=K_p \cdot t \qquad (2.1)$$

他方，拡散律速機構の場合には，E が t の平方根に比例する次の放物線則が成立する．

$$E=K_p \cdot t^{1/2} \qquad (2.2)$$

ここで K_p は成長速度定数である．そこで，本研究の純 Mo および Mo-0.5Ti 合金の1100°C 窒化による表面窒化物層の厚さ E と窒化時間 t の平方根の関係を **Fig. 2. 3** に示す．両者の間には直線関係が成立し，放物線則が成立することが分かった．ここで純 Mo と Mo-0.5Ti 合金の K_p の値はそれぞれ 3.23×10^{-4} mm·s$^{-1/2}$, 2.96×10^{-4} mm·s$^{-1/2}$ であった．この結果は表面窒化物層の成長が見掛け上，Mo または窒素の表面窒化物層中の拡散により律速されていることを示唆している．

表面窒化物層の成長が試料表面から外側に向って進行するのか，或いは内側に向って進行するのかを検討するために，窒化前後の厚さ W_b(ここでは1000μm厚さの試料を用いた)および W_a を測定し，その差 $\Delta W=W_a-W_b$ の窒化時間に伴う変化を検討した．その結果を Mo-0.5Ti 合金について **Fig. 2. 4** に示す．1200°C 以上で酸化した純 Ni の場合[9]と同様に，表面窒化物層の成長が Mo の試料表面への拡散による外向き成長で進行するのであれば，窒化後の試料厚さ

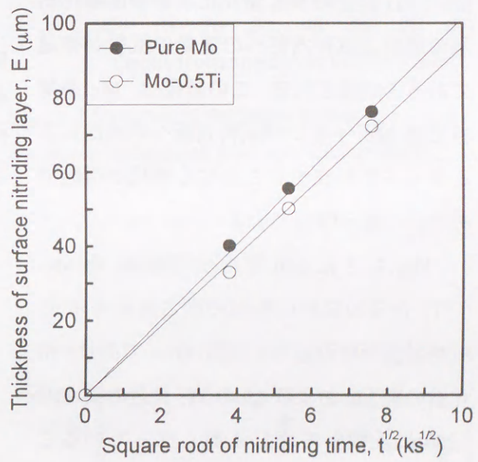


Fig. 2. 3 Thickness of the surface nitriding layers as a function of square root of nitriding time for pure Mo and Mo-0.5Ti alloy.

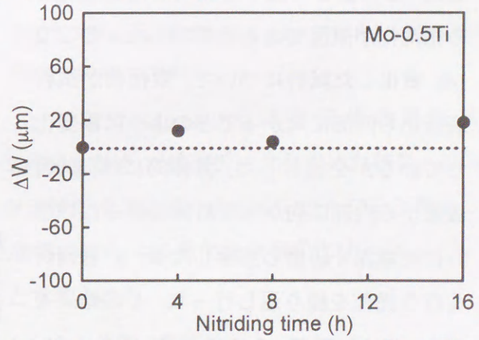


Fig. 2. 4 Specimen thickness change(ΔW) during nitriding for Mo-0.5Ti alloy.

は生成した窒化物層の 2 倍の厚さだけ増加すると予想される．しかしながら，Fig. 2. 4 の結果は窒化の前後で試料の厚さはほとんど変化していないことを示している．純 Mo の場合も同様な結果が得られた．したがって，本研究での表面窒化物層の成長は試料内部への内向き成長であると判断される．以上の結果をまとめると，純 Mo および Mo-0.5Ti 合金の NH_3 窒化による表面窒化物層の成長は試料内部への窒素の拡散が律速であると結論される．この結果は，Mo 系材料では Mo イオンの試料表面への拡散によるボイドを形成することなく窒化が可能であることを示唆している．

Fig. 2. 5 に 16h 窒化した純 Mo と Mo-0.5Ti 合金の試料の断面の硬さ分布を示す．試料最表面付近の Hv は約 1800 であり，窒化前の純 Mo および Mo-0.5Ti 合金の硬さ(Hv ~200)に比較して著しく高くなっていることが分かる．また，表面窒化物層の硬さは，窒化層内部に向うに従い低下する傾向を示した．この硬さの低下は表面窒化物層内での相変化が原因であると推測した．そこで 16h 窒化した試料について，窒化物が試料表面から内部に向かってどのように相変化しているかを検討した．具体的には，試料表面から内部に向かって所定の厚さだけ平行に注意深く研磨し削除した後，X 線回折を行う操作を繰り返し行った．その結果を純 Mo について **Fig. 2. 6** に示す．深さ d=0(a) ~25(b)μm の試料表面近傍では立方晶(fcc 構造)のγ-Mo_2N(γ相)であるのに対し，それより内部 (d=35(c)~70(e)μm) では正方晶のβ-Mo_2N(β相)が生成していることが分かる．さらに内部の d=80μm(f)は未窒化層であって Mo の回折ピークのみが観察された．これら Mo 窒化物の相変化が表面窒化物層内での硬さの違いをもたらすと考えられる．Mo-0.5Ti 合金の表面窒化物層についても純 Mo の窒化物層と同様であった．それゆえ，以後の議論(**2. 3. 2 表面 Mo 窒化物層の微細組織**を含め)では，代表的に純 Mo の場合について検討する．

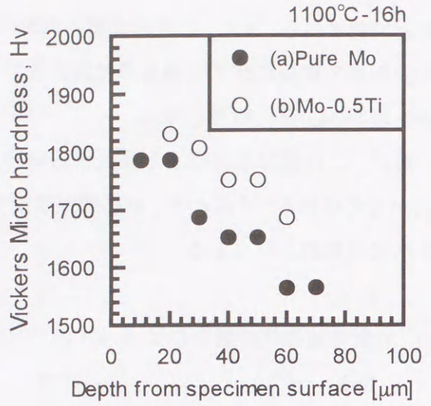


Fig. 2. 5 Variation of the Vickers Micro hardness depending on the depth from the specimen surface of pure Mo(a) and Mo-0.5Ti(b) nitrided at 1100°C for 16h.

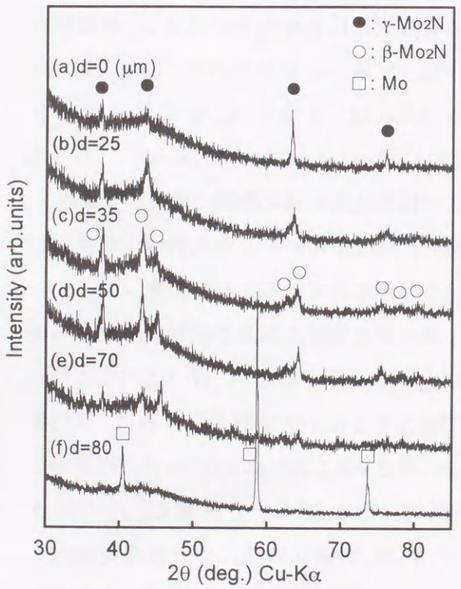


Fig. 2. 6 XRD patterns at d=0(a), 25(b), 35(c), 50(d), 70(e) and 80μm(f) from the specimen surface for the pure Mo nitrided at 1100°C for 16h. The phases in the surface nitriding layer are marked with ● : γ-Mo_2N, ○ : β-Mo_2N and □ : Mo.

Fig. 2. 7 に X 線回折の結果から求めた表面 Mo 窒化物の格子定数の深さに伴う変化を示す．Fig. 2. 7 より興味ある二つの結果が得られた．第一は，表面窒化物層内の深さ約 28μm で格子定数は不連続に変化する．この結果より，表面側のγ-Mo_2N と内部側のβ-Mo_2N が共存する領域はほとんどないか，あるとしても極めて狭いと推測できる．第二に，表面付近のγ相 (d<30μm)および窒化物層内部のβ相(d>30μm)の格子定数は共に試料深さに依存して変化しており，試料内部へ向うほどγ相の a 軸長，β相の c 軸長が明らかに短くなっていることが分かる．ところで Ettmayer[8] は窒素量の異なる(28.4at%~34.6%)γ-Mo_2N およびβ-Mo_2N について格子定数を X 線回折により求めた結果，これら窒化物の格子定数(γ相の a 軸，β相の c 軸)は窒素量の低下に伴い直線的に短くなると報告している．したがって，本研究における表面窒化物層内での Mo 窒化物の相変化は，γ-およびβ-Mo_2N 相中の窒素の濃度変化(勾配)に起因すると考えられる．

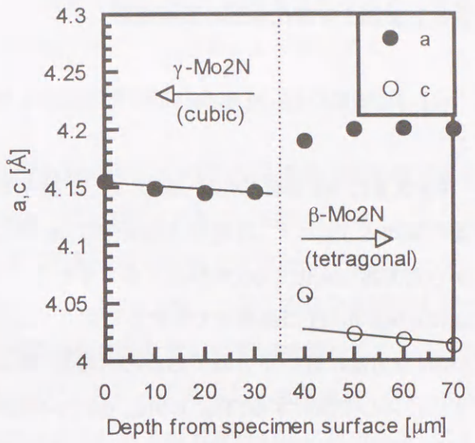


Fig. 2. 7 Variation of the lattice parameters (a, c) as a function of the depth from specimen surface.

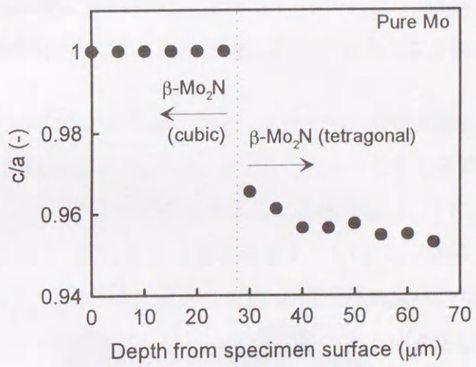


Fig. 2. 8 Variation of the c/a ratio with the depth from the specimen surface.

2. 3. 2 表面 Mo 窒化物層の微細組織

γ-およびβ相の Mo_2N 窒化物層の微細組織を検討する前に，まず両相の構造について検討する．

Fig. 2. 8 に 16h 窒化した純 Mo について種々の深さでの X 線回折の結果から求めた Mo 窒化物の軸比(c/a)を示す．表面窒化物層内の Mo 窒化物がγ相からβ相に変化すると，構造が立方晶から正方晶に変化し c/a の値は 1 からずれることになる．しかし，Fig. 2. 8 の結果からβ相の軸比は 0.966~0.953 の範囲内で変化しており，ほぼ 1 に近い値とみなすことができる．すなわち，β相は立方晶に近い正方晶であると言える．更にβ相の c/a について結晶構造中の Mo 原子の格子に注目して検討する．**Fig. 2. 9(a), (b)**にγ-Mo_2N およびβ-Mo_2N の結晶構造の模式図を示す．β相の構造は最も信頼しうる Evans and Jack[10]のデータを用いた．γ相の構造は，Mo 原子が構成する fcc 格子の格子間位置(8 面体隙間)に窒素原子が侵入した構造と見なすことができる．一方，β相の構造はγ相に類似した構造であるが，結晶の単位格子は bct である．しかし，ここで Mo 原子のみの格子を考えるとβ相は a，b 軸に比べ c 軸がわずかに(0.018nm)短い fct であると考えることができる．また，Fig. 2. 8 よりβ相の軸比はほぼ 1 である．したがって，本研究では

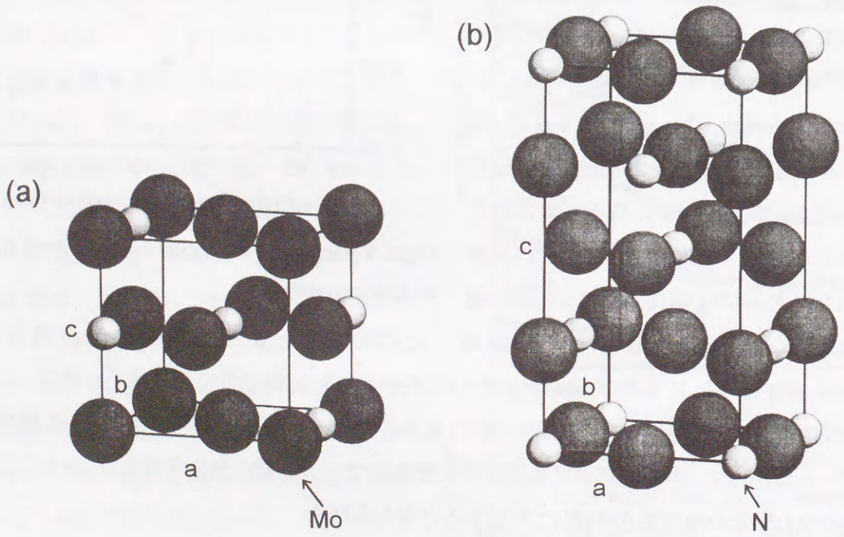


Fig. 2. 9 Schematic illustrations of crystal structures of γ-Mo_2N(a) and β-Mo_2N(b).

議論を簡略化するため，以後β相は近似的に fcc 構造であるとして議論を進めることにする．そのため，以後の議論では，β相のミラー指数の表記はすべて立方晶として表記する．

(1) γ-Mo_2N 相の微細組織

Fig. 2. 10 に 16h 窒化した純 Mo 試料の試料表面近傍のγ相の代表的な透過電子顕微鏡写真を示す．γ相の大部分はこの様な比較的格子欠陥の少ない組織であることが分かった．しかしながら，γ相を注意深く観察すると，わずかではあるが転位以外の格子欠陥が存在することが分かった．**Fig. 2. 11** にその一例を示す．この図の試料面は(011)面であり，結晶粒を図中上下に横切るシャープな境界が認められる．この境界部分を含めた制限視野回折図形より，二つの(011)パターンが矢印で示す$(11\bar{1})$面および$(\bar{1}\bar{1}1)$面の回折斑点を共有して重なり合っていることが分かる．図中に示す格子縞は互いに鏡映対称関係にある境界部分の格子縞である．これは fcc 金属によく見られる{111}面を双晶面とする{111}<112>型の双晶(せん断歪量 s=0.707)である．ここで，双晶によるせん断歪量は，双晶によって変形しない二つの格子面 K_1(双晶面)および K_2(せん断によって回転するだけの格子面)のなす角を 2ø とすると(ただし $2ø < 2\pi$)，

$$s=2\cot 2ø \qquad (2.3)$$

で与えられる量である．

金属材料に見られる双晶としては一般に次の 3 つが知られている．すなわち，塑性変形により発生する変形双晶，焼鈍によって結晶が粒成長する際に原子の再配列によって生じる焼鈍双晶，および気相あるいは液相から結晶成長する際に生ずる成長双晶である．Fig. 2. 11 のγ相に見られる{111}双晶は結晶粒を完全に横切って真っ直ぐな境界を有していることから，焼鈍双晶に近い双晶であると考えられ，表面窒化物層の成長に伴う母相 Mo から Mo_2N への原子の再配列によって発生したと推測される．しかしながら，試料冷却時に発生する応力を緩和するためにγ相が変形することによって発生した変形双晶である可能性もあり，今後の検討課題である．

(2) β-Mo_2N 相の微細組織

Fig. 2.12 に 16h 窒化した試料の表面窒化物層内部(深さ約 60μm)に生成するβ相の代表的な透過電子顕微鏡写真を示す．β相ではγ-Fe の急冷組織と同様なマルテンサイト的な組織が多数観察され，幅約 0.2μm の互いに平行なバンド内に無数の縞の存在が認められる．この領域で表面 Mo 窒化物層と母相 Mo との熱膨張率の違いや格子のミスフィット等による応力の緩和が

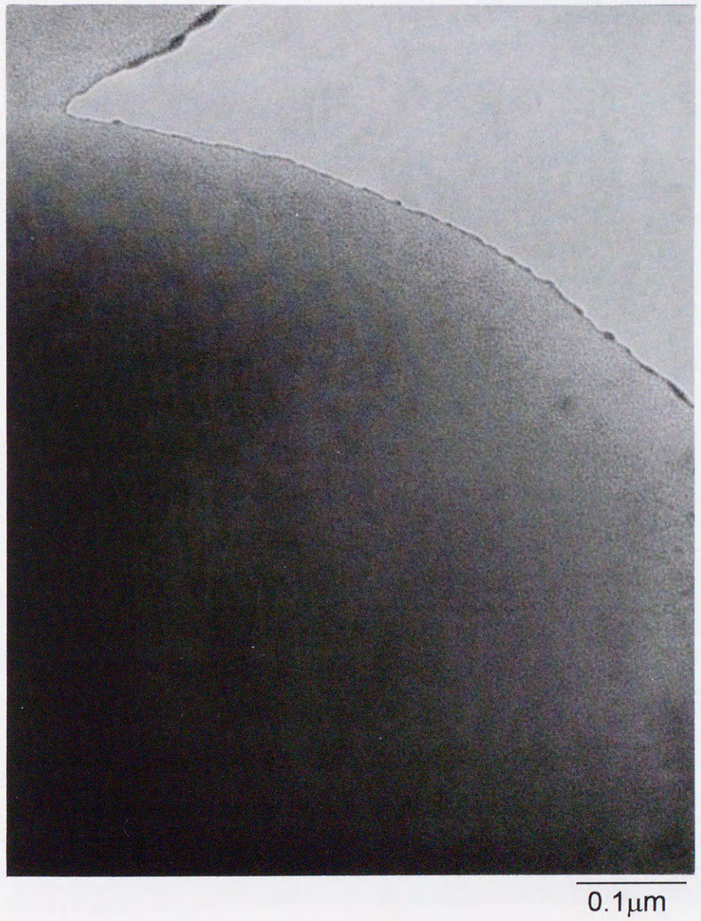


Fig. 2. 10 Typical TEM image of the outer surface nitriding layer (γ-Mo_2N) of the same specimen of pure Mo as shown in Fig. 2. 2(b). The image was took at the depth of approximately 10μm from the specimen surface.

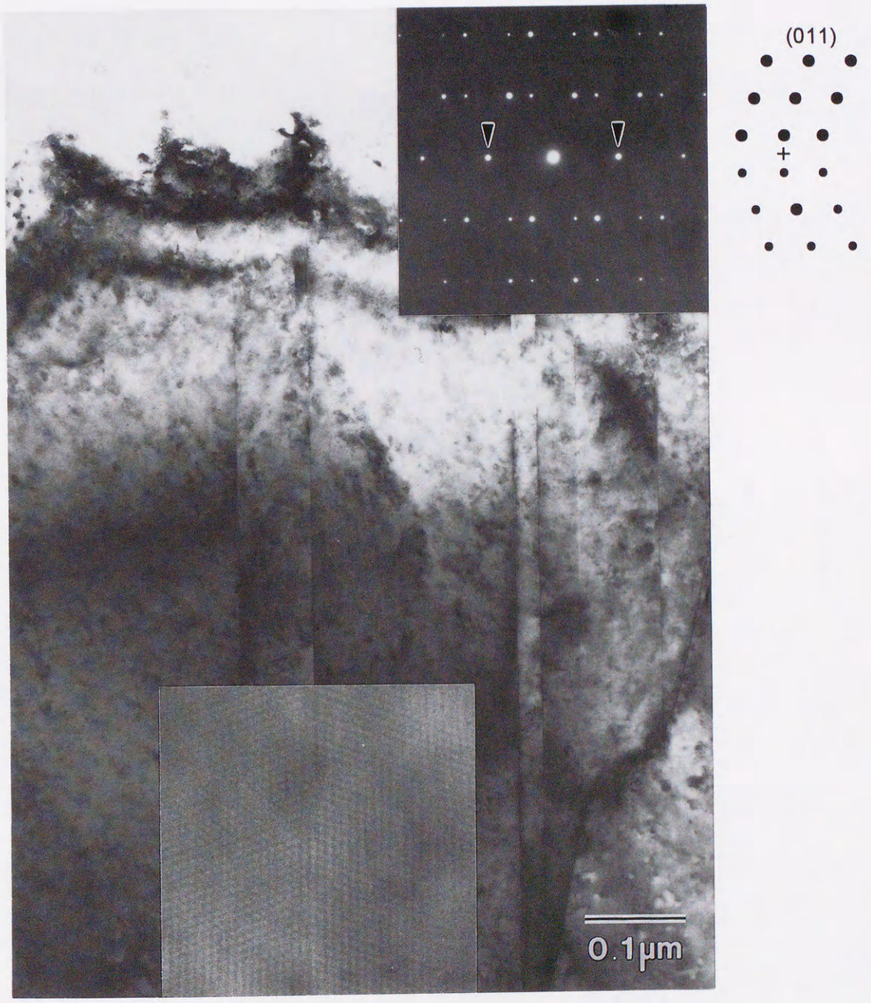


Fig. 2. 11 TEM image of {111}<112> twin traces in γ-Mo_2N phase, observed in another area of the same specimen as shown in Fig. 2. 10.



Fig. 2. 12 Typical TEM image of the inner surface nitriding layer (β-Mo_2N) of pure Mo which is the same specimen as shown in Fig. 2. 2(b). The image was took at the depth of approximately 60μm from the specimen surface.

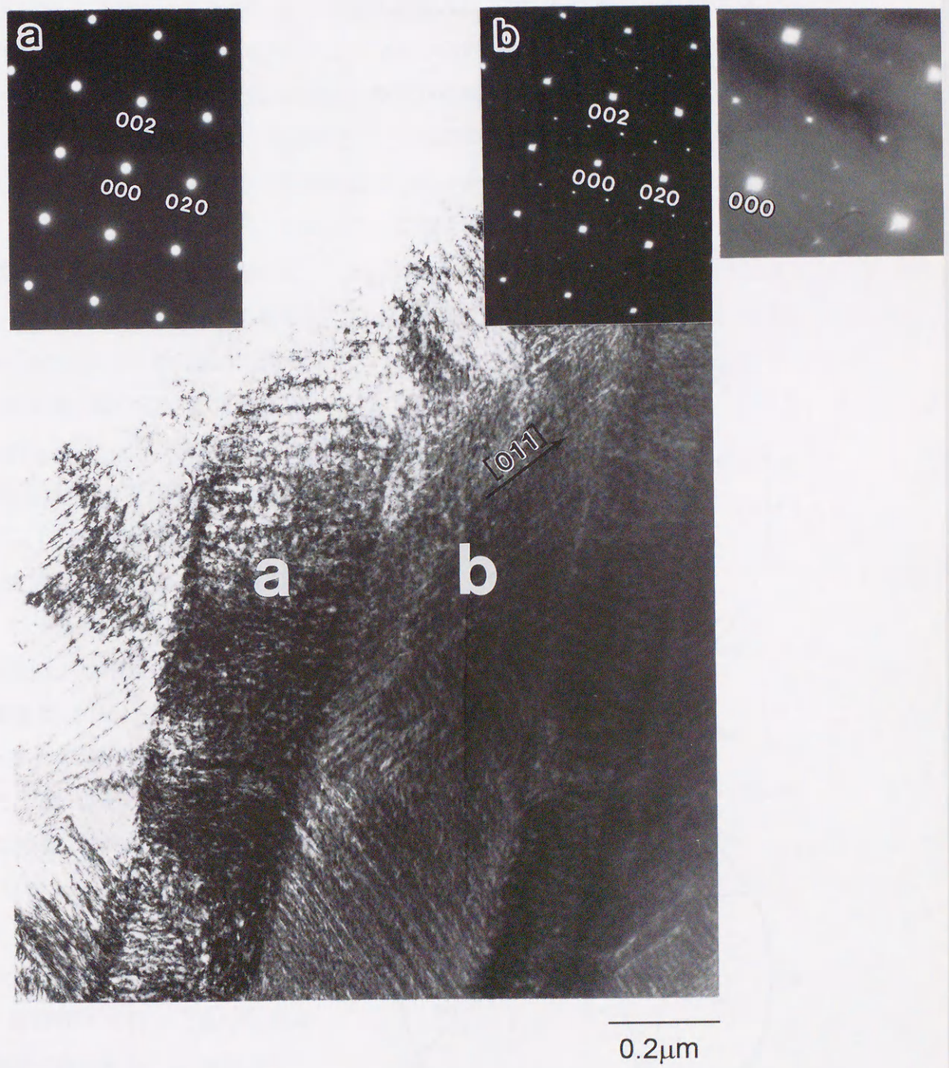


Fig. 2. 13 Electron diffraction(ED) patterns of the β-Mo_2N sublayer of pure Mo nitrided at 1100°C for 16h.

起こっていると考えられる．このβ相について電子線回折を行った結果の一部を透過電子顕微鏡写真と共に **Fig. 2. 13(a), (b)**に示す．ここで電子線の入射方向はいずれも[100]である．(a), (b)はそれぞれ互いに隣り合うバンド領域(図中 a, b)からの回折パターンである．両者の回折パターンを比較すると，隣り合ったバンド同士は基本的に同一の結晶方位を持つことが分かる．また，バンドｂからの回折パターン(b)中にバンド内の縞に垂直な方向に板状物質の存在を示唆するストリークが認められる．この結果より，バンド内の縞は試料面(100)に垂直な面欠陥のトレースであると考えられる．この縞について種々の方位の電子線回折像からステレオ投影図を用いてトレース解析を行った．**Fig. 2. 14(a), (b)**はその結果の一部であり，(a)は[100]入射，(b)は[211]入射の場合の解析図である．その結果，縞の方向は，[100]入射の場合は[011](Fig. 2. 13 中に矢印で示した)，[211]入射の場合は[1$\bar{3}$1]であることが分かった．したがって，縞の面指数はそれぞれ[011]晶帯，[1$\bar{3}$1]晶帯に含まれ，縞の面指数は Fig. 2. 14 に示した[011]晶帯軸の大円，[1$\bar{3}$1]晶帯の大円上に存在する．図より両者に共通する面指数は{011}であることが分かる．すなわち，(a)の場合は(0$\bar{1}$1)面，(b)の場合は($\bar{1}$01)面である．以上の検討より，β相中のバンド内に無数に存在する縞は{100}面に垂直な{011}面上の面欠陥であると考えられる．

次に，このβ相の{011}面上の面欠陥について論ずる．無機固体材料の代表的な面欠陥としては積層欠陥と双晶の 2 種類が考えられる．β相の構造は Fig. 2. 9(b)に示したように基本的には fcc 構造である．この構造に対して{011}面上の面欠陥を考える必要がある．{011}面の積層の仕方は面内の原子配列を考えると，**Fig. 2. 15** に示すように 2 種類

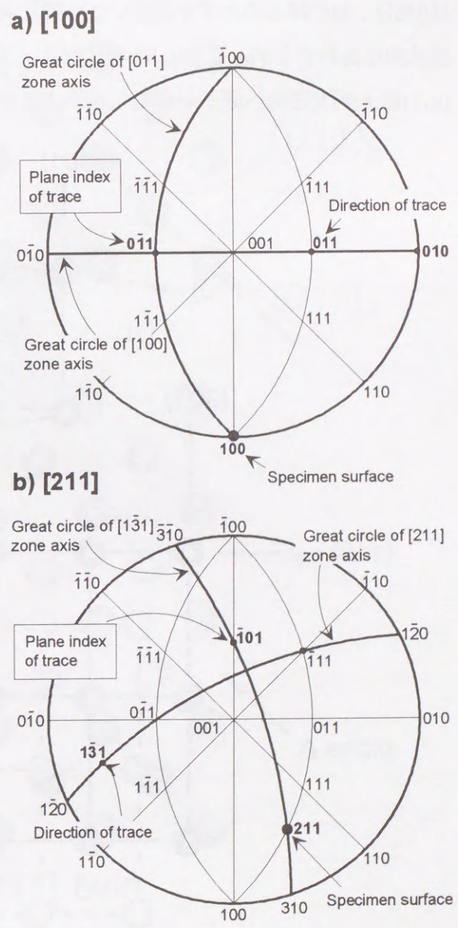


Fig. 2. 14 Trace analyses of planar defects in β-Mo_2N in the stereographic circles. Incident beam direction : (a) B=[100], (b) B=[211].

の格子面が交互に積み重なったABABAB••••の形式である．この構造での積層欠陥は，AAまたはBBの積層を生ずる．この積層構造は非常に大きな歪エネルギーを生ずるので，{011}面の積層欠陥の可能性は非常に低いと言える．

次に，β相中の面欠陥が{011}面を双晶面とする双晶である可能性を検討する．β相の構造がγ相と同じ完全な立方晶の fcc ならばその様な双晶は存在しない．なぜならば，{011}面に直交するどのような格子面を考えても，最初から{011}面に関してその両側の格子が互いに鏡映対称関係にあるからである．しかしながら，Fig. 2. 8 およびFig. 2. 9(b)で示したように，実際にはβ相はc軸がほんのわずかに短い正方晶である(c/a=0.966~0.953)．β相の(100)面の原子配列を模式的に表わすと **Fig. 2. 16(a)**の様になる．この原子配列において，**Fig. 2. 16(b)**に示すように(011)面上$[0\bar{1}1]$方向へ原子がほんの僅かに変位すると，(011)面に関して鏡映対称な(011)$[0\bar{1}1]$

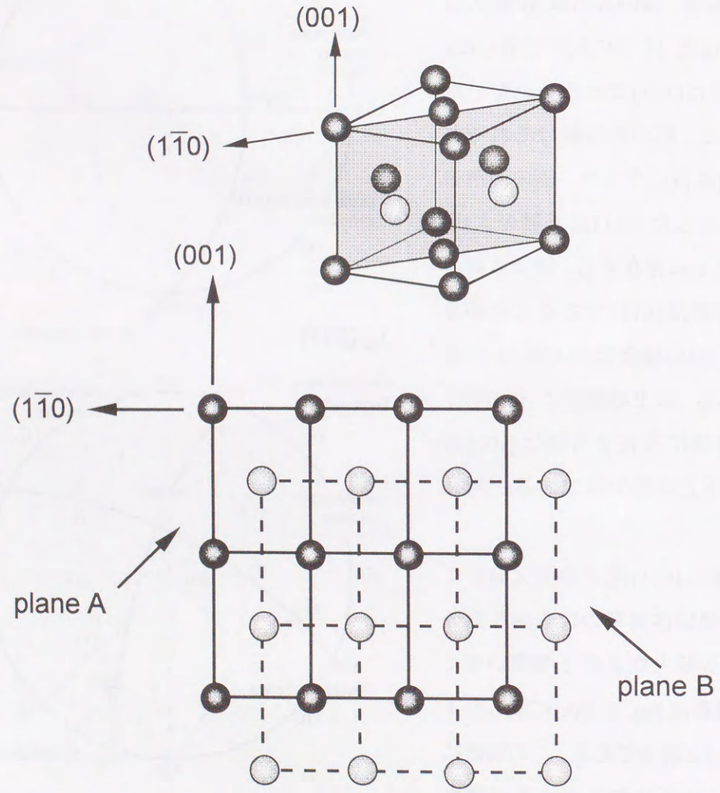


Fig. 2. 15 Illustration of stacking structure along the $(110)_{\beta\text{-}Mo2N}$ projection.

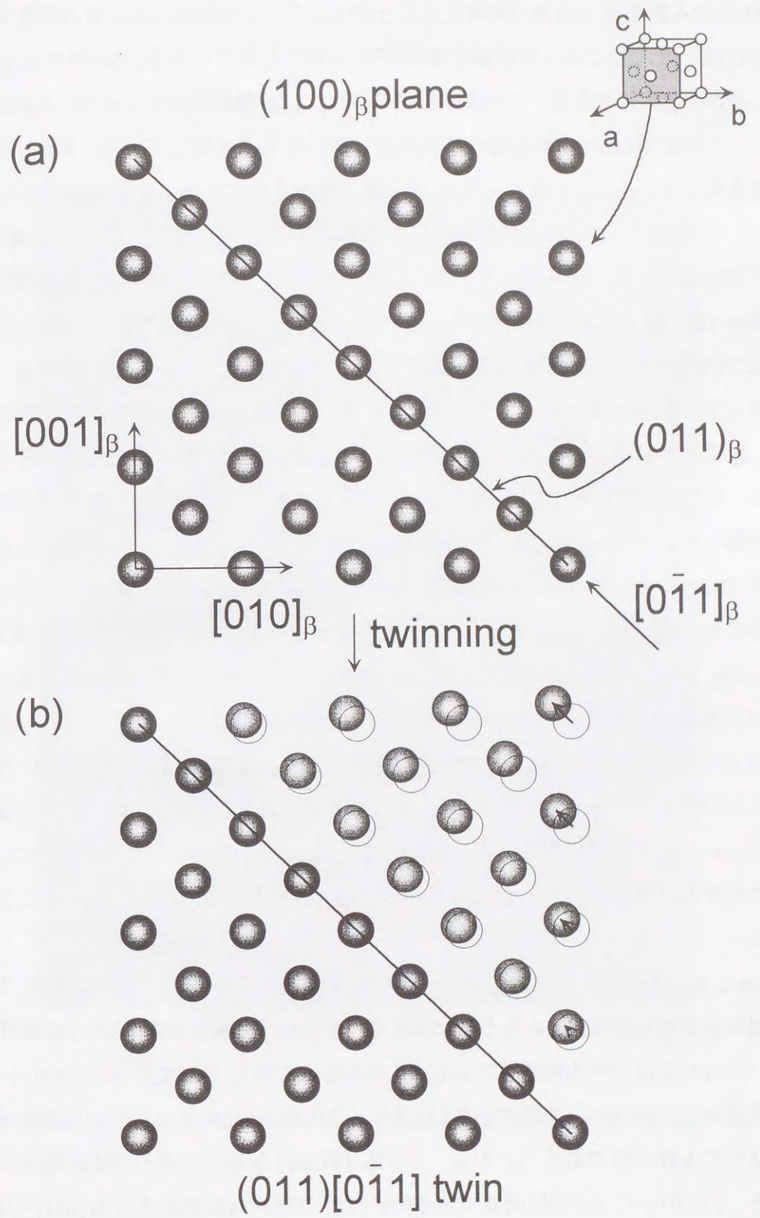


Fig. 2. 16 Crystallographic arrangement of ideal $(100)_{\beta\text{-}Mo2N}$ plane(a) and a model of $(011)[0\bar{1}1]$ twin(b).

型の双晶(せん断歪量 s=0.087)を考えることができる．この双晶によるせん断歪量 s は，双晶面が(011)面，せん断によって回転する面が(0$\bar{1}$1)面であることから，2ø=87.5°となり，式(2．3)より s=0.087 と評価できる．この値は前述の{111}<112>型双晶での s=0.707 と比較して著しく小さい．この結果は(011)[0$\bar{1}$1]型の双晶が生じ易いことを示唆している．また，この型の双晶は，純金属中唯一の fct 金属である In で実際に観測されている．以上の検討から，本研究のβ相において，(011)[0$\bar{1}$1]型の双晶が発生したと考えられる．そこでこの様な原子配列を TEM によって直接観察することを試みた．**Fig. 2. 17** に倍率 55 万倍で撮影したβ相の高分解能電子顕微鏡(HR-TEM)像を示す．試料面は Fig. 2. 16(a)，(b)と同じ(100)面である．図から，β相の(020)面および(002)面の格子縞がかなり歪んでいることが分かる．しかしながら，Fig. 2. 16(b)に示すような原子配列は認められなかった．これは，高分解能像を観察する際に電子線を収束すると，電子線照射によるダメージでβ相の組織が容易に崩れることに起因することが後で分かった．そこで倍率を 8 万 3 千倍まで下げ，電子線照射によるダメージを極力少なくした条件での撮影を試みた．**Fig. 2. 18** にその結果を示す．試料面は Fig. 2. 17 と同じ(100)面である．[0$\bar{1}$1]方向に伸びた幅約 10nm の縞の中に互いにほぼ直交関係にある(002)面の格子縞の存在が認められた．**Fig. 2. 19** は Fig. 2. 18 の写真を引き伸ばした像の逆フーリエ変換像である．比較のため Fig. 2. 16(b)の(011)双晶の模式図もあわせて示す．逆フーリエ変換像に現れている互いにほぼ直交関係にある(002)面の格子縞のなす角度は約 87.5°であり，この角度は下に示す(011)双晶の模式図における(002)面のなす角度 87.7°(計算値)にほぼ一致していることが分かる．以上の結果から，Fig. 2. 12 や Fig. 2. 13 に見られる無数の縞は{011}面を双晶面とする{011}<011>型の双晶であると判断された．以上の結果より，純金属中では In でしか見られない極めて珍しい型の{011}<011>型双晶がβ-Mo_2N 窒化物においても発生することが明らかとなった．

Table 2. 1 に現在までに双晶の観測されている主な純金属について結晶構造，双晶面，双晶化方向およびせん断歪量 s をまとめた結果を示す[11]．fcc 構造であるγ相中にわずかに存在する{111}<112>双晶のせん断歪量は s=0.707 であるのに対し，β相に見られる{011}<011>双晶のせん断歪量は s =0.087 と非常に小さい．また，この値は Table 2. 1 に示した他のすべての s の値と比べても最小値であることから，この様な双晶は非常に発生しやすい双晶であると考えられる．したがって，fcc 類似構造であるβ相では，{111}<112>双晶よりも{011}<011>双晶の方が優先し，これが窒化処理中または冷却中に生じる応力を緩和するためにβ相中のあらゆる場所で発生する結果，Fig. 2. 12 の様な組織を呈するものと考えられる．

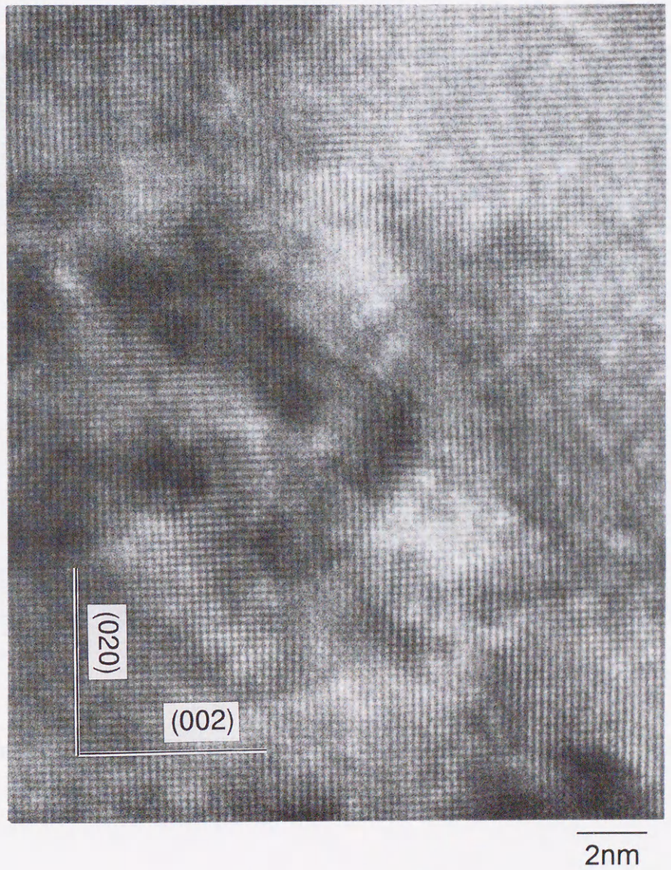


Fig. 2. 17 HR-TEM image(×830,000) of β-Mo_2N phase. The incident beam is parallel to the $[100]_{\beta\text{-}Mo2N}$ direction.

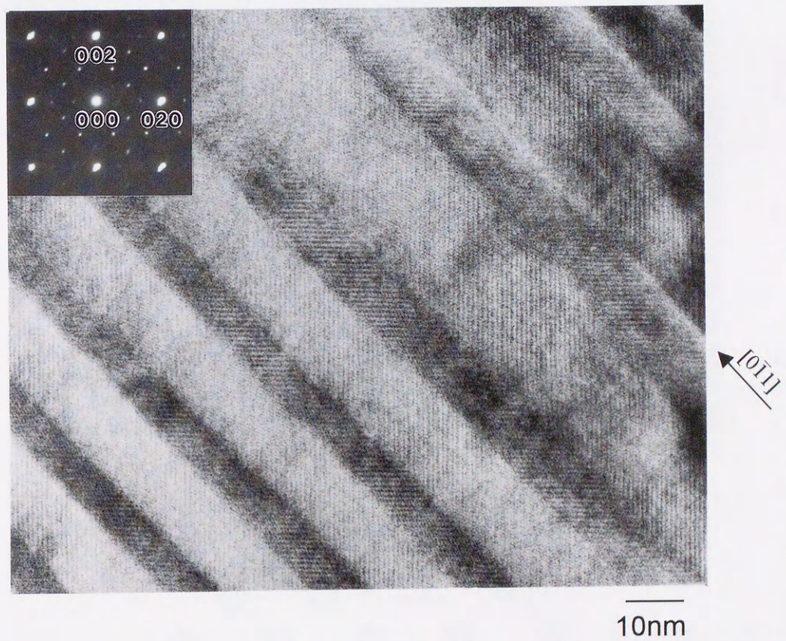
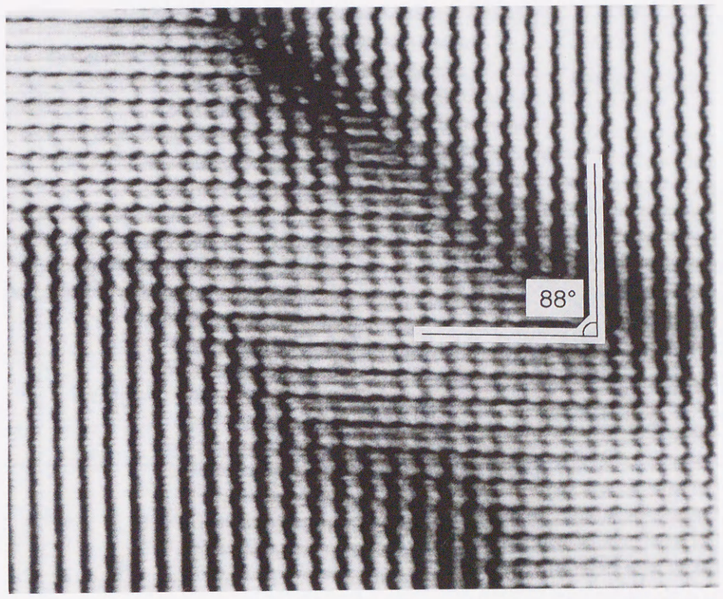


Fig. 2. 18 HR-TEM image(×83,000) of β-Mo_2N phase. The incident beam is parallel to the $[100]_{\beta\text{-}Mo2N}$ direction.



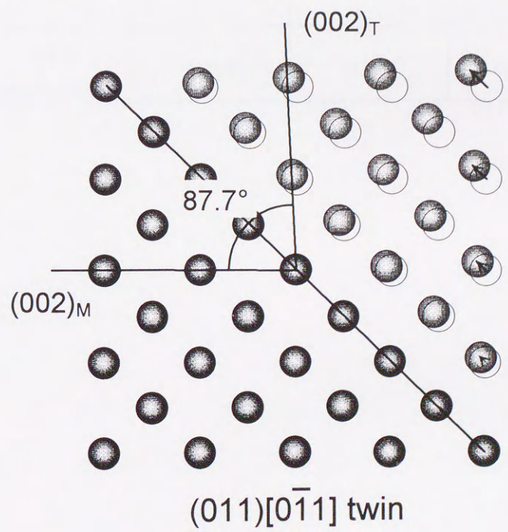


Fig. 2. 19 IFFT image from the enlarged HR-TEM photograph of Fig. 2. 18 and the model of (011)[0$\bar{1}$1] twin.

Table 2. 1 Crystallography of various twins by ref. [11]

Metal	Crystal Structure	Twin Plane	Twinning Direction	Shearing Strain	Note
α-Fe Mo	bcc	(112)	$[11\bar{1}]$	0.707	
Be	hexagonal	$(10\bar{1}2)$	$[\bar{1}011]$	0.199	c/a=1.568
Ti		$(10\bar{1}2)$	$[\bar{1}011]$	0.189	c/a=1.587
Mg		$(10\bar{1}2)$	$[\bar{1}011]$	0.129	c/a=1.624
Zn		$(10\bar{1}2)$	$[10\bar{1}\,\bar{1}]$	0.139	c/a=1.856
Cd		$(10\bar{1}2)$	$[10\bar{1}\,\bar{1}]$	0.171	c/a=1.886
β-Sn	**tetragonal**	(301)	$[\bar{1}03]$	0.119	c/a=0.541
In		**(101)**	**$[10\bar{1}]$**	**0.150**	**c/a=1.078**
Bi	rhombohedral	(110)	$[00\bar{1}]$	0.118	
Al Ag Au Cu γ-Fe	**fcc**	**(111)**	**$[11\bar{2}]$**	**0.707**	
Ge	cubic (diamond type)	(111)	$[11\bar{2}]$	0.707	

2. 4 結言

2. 4. 1 表面 Mo 窒化物層の成長

1) 純 Mo または Mo-Ti 合金を NH_3 ガスを用いて窒化すると，試料表面に平行な Mo 窒化物層が形成される．Mo 窒化物層の最表面はγ-Mo_2N (fcc)であった．
2) 表面窒化物層と母相との界面は非常に平滑である．
3) 表面窒化物層の成長は放物線則に従う内向き成長であり，試料内部への窒素の拡散が律速であることが分かった．純 Mo と Mo-0.5Ti 合金の成長速度定数 K_p の値はそれぞれ 3.23×10^{-4} mm·$s^{-1/2}$, 2.96×10^{-4} mm·$s^{-1/2}$ であった．
4) 表面窒化物層は試料表面から内部に向けて相変化しており，表面付近(d<30μm)ではγ-Mo_2N 相，それより内部ではβ-Mo_2N 相(bct)が生成する．格子定数はγ相とβ相の間で不連続に変化しており，両者が共存する幅は非常に狭いと考えられる．また，γ相の a 軸，β相の c 軸は内部へ向うほど短くなり，窒素量の減少に対応する．したがって，表面窒化物層内での相変化はこれら窒化物内の窒素の濃度変化によると考えられる．
5) Mo 窒化物層の硬さは表面付近で Hv~1800 を示し，内部に向うほど低下する傾向を示した．この硬さの低下は窒化物層内の相変化に起因すると考えられる．

2. 4. 2 表面 Mo 窒化物層の微細組織

(1) γ-Mo_2N 相の微細組織

1) γ相は比較的格子欠陥の少ない組織であるが，{111}<112>型の双晶(せん断歪量 s =0.707)が僅かに存在することが明らかとなった．この双晶は表面窒化物層の成長に伴う母相 Mo から Mo_2N への原子の再配列によって発生した焼鈍双晶，あるいは試料冷却時に発生する応力を緩和するためにγ相が変形することによって発生した変形双晶であると推測される．

(2) β-Mo_2N 相の微細組織

1) β相は幅約 0.2μm の互いに平行なバンドで埋め尽くされており，各バンド内には幅約 10nm の縞が無数に存在する．

2) トレース解析の結果，これらの縞は{011}面上の面欠陥であることが分かった．
3) 高分解能電子顕微鏡観察の結果これらの縞は{011}<011>型の極めて珍しい双晶であることが明らかとなった．この双晶のせん断歪量は s =0.087 であり，現在知られている双晶の中では最小値である．したがって，fcc 類似構造であるβ相では，γ相に見られる{111}<112>双晶よりも{011}<011>双晶の方が優先し，これが窒化処理中または冷却中に生じる応力を緩和するためにβ相中のあらゆる場所で発生する結果，無数の縞から構成されるバンド状組織を呈するものと考えられる．

参考文献

[1] 苧野兵衛, 岡本康治, 松田昭三, 喜多 清, 日本金属学会誌, **41** (1977) 225.

[2] 喜多 清, 松田昭三, 苧野兵衛, 中村 宏, 堀川 武, 岡崎章三, 日本金属学会誌, **37** (1973) 26.

[3] Y. Takeuchi, et al., J. Japan Inst. Metals, **23** (1959) 410.

[4] K. Nakano, et al., J. Japan Inst. Metals, **24** (1960) 500.

[5] エス・エス・キバリソフ, ユ・ヴェ・レヴィンスキー, 高融点金属の窒化, 日ソ通信社, (1974).

[6] H. Ihara, M. Hirabayashi, K. Senzaki, Y. Kimura and H. Kezuka, Phys. Rev. B **32** (1985) 1816.

[7] G. Hägg, Z. Phys. Chem., Abt. **B7** (1930) 339.

[8] P. Ettmayer, Monatshefte für Chemie, **101** (1970) 127.

[9] K. Godlewski, A. Stoklosa and T. Walec, Bull. Acad. Pol. Sc., **26** (1978) 951.

[10] D. A. Evans and K. H. Jack., Acta Cryst., **10** (1957) 833.

[11] 転位論の金属学への応用, 日本金属学会金属結晶分科会編, 丸善, (1957).

第 3 章 NH_3 ガス窒化により形成した Mo 窒化物層の耐食性

3. 1 緒言

代表的な無機酸の一つである硫酸は, 金属硫酸塩の製造, 燐酸や弗化水素酸など他の無機酸の合成, さらにその強い脱水作用や触媒作用を利用した各種有機化合物の合成など極めて多様な用途に使用されており, 一般工業製品の生産量と硫酸生産量とは密接な関連性がある[1]. 現在, 木材のセルロース分解などにおける約 200~400°C の熱硫酸反応工程では, 反応容器や熱交換器の内張に高融点金属の一つである Ta が使用されている. Ta は非常に優れた耐食性を示す材料であるが, 高価な金属であるばかりでなく機械的強度が低い結果長期間の使用では劣化が激しくなるという欠点を有している. そのために, 工業的に Ta の代替材料の開発が望まれている. 本研究で取り扱う Mo 材料はこの温度では十分な機械的強度を有しており[2], また Ta に比べ比重が小さい(Ta : 16.65g/cm^3, Mo : 10.22g/cm^3)上に安価なため, 上記の分野に Mo 材料を適用できれば軽量化が可能となり, 著しいコストダウンが期待できる. しかしながら, 上記の反応条件下では Mo 金属は有効な耐食性を示さない[3].

一方, 本論文第 2 章で Mo 金属を NH_3 ガス窒化すると, 試料表面に高強度の Mo の窒化物(γ-Mo_2N および β-Mo_2N)層が均一に形成することを明らかにした.

そこで本研究では, 高融点金属の窒化物(TiN, CrN, NbN 等)がそれぞれの金属に比べ優れた耐食性を示すこと[4-6]に注目し, Mo 金属を NH_3 ガス窒化することにより, 母体を高強度で軽量な Mo 金属とし, その表面に高耐食性を示す Mo 窒化物皮膜をコーティングした従来にない Mo 複合材料を開発することを目指した. しかしながら, Mo 窒化物の耐食性に関する研究例は極めて少なくほとんど明らかにされていない. 本章では, アンモニアガス窒化で形成した Mo 窒化物層について沸騰硫酸中および硝酸中(常温)での耐食性を検討し, 基礎的な知見を得ることを目的とした.

3. 2 実験方法

本研究で用いた試料は第 2 章と同様の粉末冶金法で作製した純 Mo である．厚さ 1mm および 1.5mm の板材から 10mm 角の正方形状，あるいは幅 2mm，長さ 20mm の短冊状の試料を切り出し，表面の酸化皮膜をエメリー紙によって研磨・除去した後，電解研磨を行った．短冊状の試料についてはその後真空中(約 1.3×10^{-4}Pa)で 1500°C-1h の熱処理により再結晶化した．窒化はNH_3ガス気流中 950°C, 9h 行い，窒化後に炉心管の室温部まで試料を移動させることによって試料を冷却した．

腐食は **Fig. 3. 1** に示すような腐食試験器具を用い，40~75wt%の沸騰硫酸中，または 5~70wt%の硝酸中(常温)で 3 分~8 日間行った．沸騰硫酸中での腐食試験には 10mm 角の正方形状試料を，硝酸中での腐食試験には再結晶処理を施した短冊状試料を用いた．

得られた試料について，腐食前後の表面状態および断面の腐食状態を，走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL JSM6300)および光学顕微鏡を用い観察した．また，腐食前後の試料表面相の同定のため X 線回折(XRD, Cu-Kα, Rigaku Geiger Flex)を行った．侵食度(腐食速度)は腐食前後の重量変化から次式を用い算出した．

$$\text{侵食度(mm/year)} = \frac{(W_1 - W_2)}{d \times S} \times \frac{365 \times 24}{H} \times 10 \qquad (3.1)$$

ただし

W_1：腐食前重量(g)　　d：密度(g/cm^3)

W_2：腐食後重量(g)　　S：表面積(cm^2)

H：腐食時間(h)

である．耐食判定基準は，**Table 3. 1** に示す現在一般的に使用されている金属材料の耐食判定基準[7]を用いた．ただしこの基準はあくまでも工業製品の生産装置を構成するうえで機械的に耐えることができるかどうかに着目した基準である．したがって，その他の要因(例えば，溶出金属による医薬品

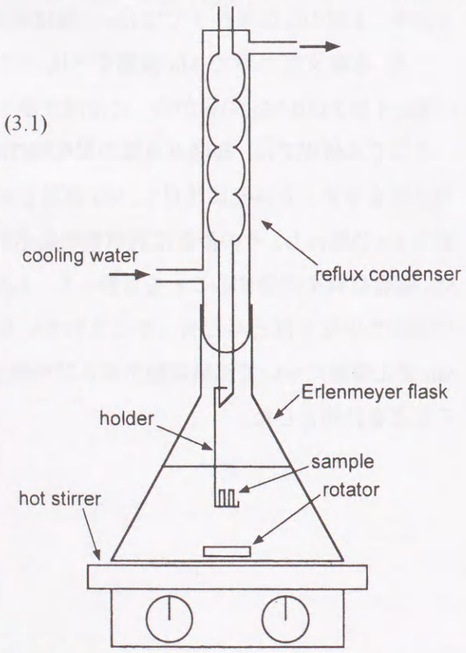


Fig. 3. 1 Schematic illustration of the instrument for corrosion test.

Table 3. 1 Classification of corrosion resistance by ref. [7]

Corrosion rate (mm/year)	Judgment
＜0.05	perfect corrosion resistant
0.05~1.0	corrosion resistant
1.0＜	non-corrosion resistant

の汚染，使用予定期間が短い場合など)がより重要になる場合にはそれぞれのケースに応じて異なる基準を用いる必要がある．また，硫酸の濃度と沸点の関係は**Table 3. 2**に示す通りである．

Table 3. 2 Relation between the concentration and the boiling point of H_2SO_4 by ref. [1]

H_2SO_4 cncentration (wt%)	Boiling point (°C)
30	107.9
40	113.9
50	124.4
60	141.8
70	169.2
75	187.8
80	210.2
85	237.1
90	268.9
98.3	336.5
100	296.2

3. 3 結果および考察

3. 3. 1 沸騰硫酸中での腐食挙動

Fig. 3. 2 に沸騰硫酸中での各種金属の腐食速度を示す[3]．純 Mo は 60%以下の比較的濃度の低い沸騰硫酸中では優れた耐食性を示す．しかし，濃度が 60%を越え，硫酸の酸化性が増すに従い急速に耐食性を失うことが分かる．

Fig. 3. 3(a),(b),(c)に 950°C, 9h 窒化した試料の各種沸騰硫酸中における腐蝕試験前後の表面の SEM 写真を示す．試験期間は 8 日間である．図より，40%(a), 60%(b), 75%(c)のいずれの濃度においても，腐食前後で試料表面の状態に変化が認められず，沸騰硫酸によってほとんど腐食されていないことが分かる．この結果は，NH_3ガス窒化によって形成した Mo 窒化物層(Mo_2N)が低濃度域は

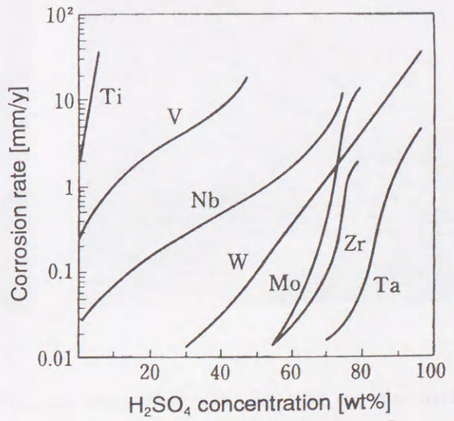


Fig. 3. 2 Corrosion rates of various metals in boiling H_2SO_4 by ref. [3].

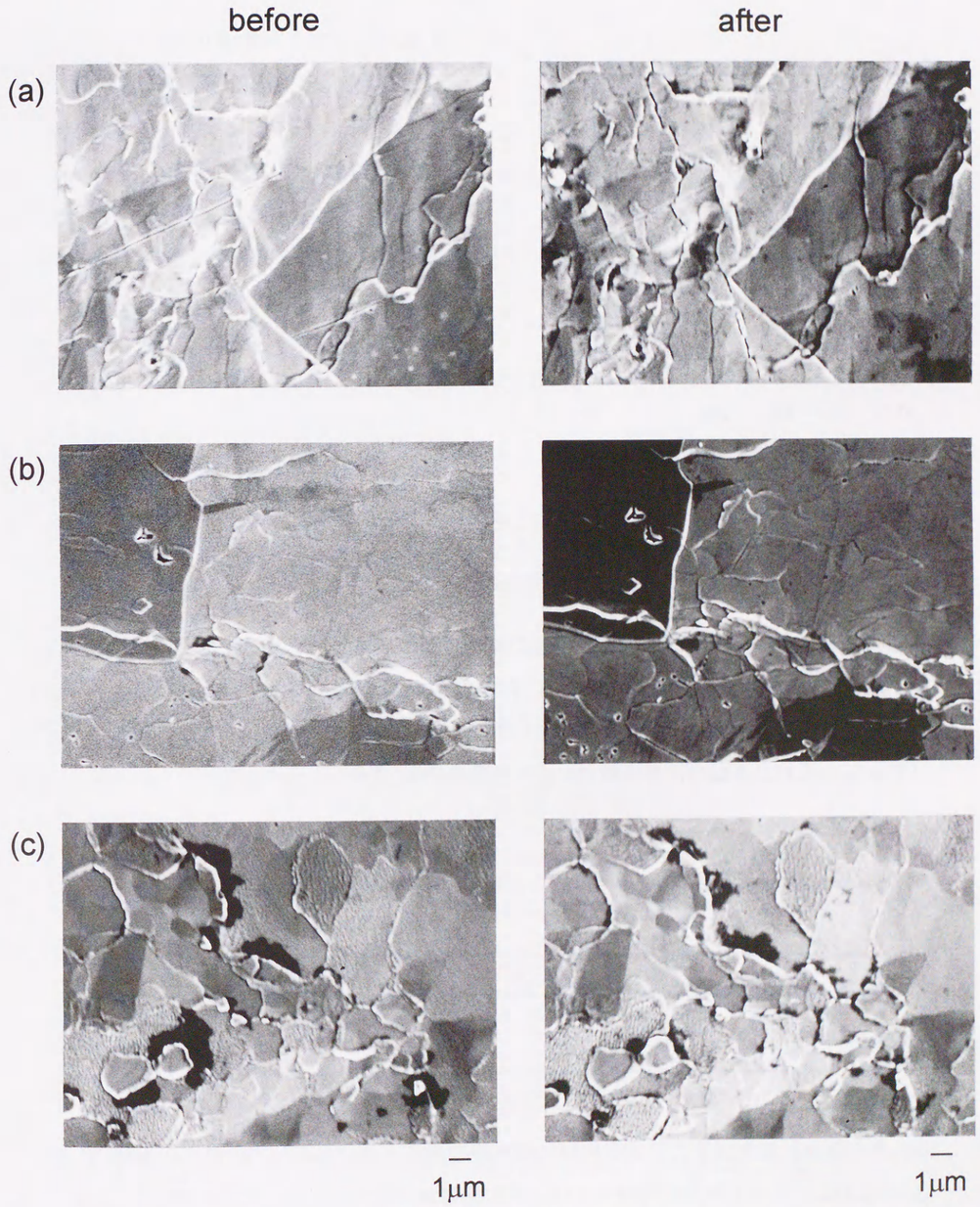


Fig. 3. 3 SEM micrographs of a fixed region of the specimen surface before(left side) and after(right side) corrosion test at boiling point for 8 days : (a) in 40wt% H_2SO_4, (b) in 60wt% H_2SO_4, (c) in 75wt% H_2SO_4. The specimen was nitrided at 950°C for 9h.

もちろん, 純 Mo が耐食性を失う 60%以上の濃度域の沸騰硫酸に対しても優れた耐食性を示すことを示唆している.

Fig. 3. 4 に 950°C, 9h 窒化した試料の沸騰硫酸中における腐食速度を示す. 比較のため純 Mo の腐食速度を実線で示す(文献値[3]). 図より, NH_3 ガス窒化によって形成した Mo 窒化物層は硫酸濃度 60%以下では完全耐食性を示すことが分かる. しかしながら, 硫酸濃度 75%では試料表面の状態に全く変化が認められないにもかかわらず(Fig. 3. 3(c)), 純 Mo の約 20 分の 1 ではあるがかなりの速度(約 0.4mm/y)で腐食が進行することが明らかとなった.

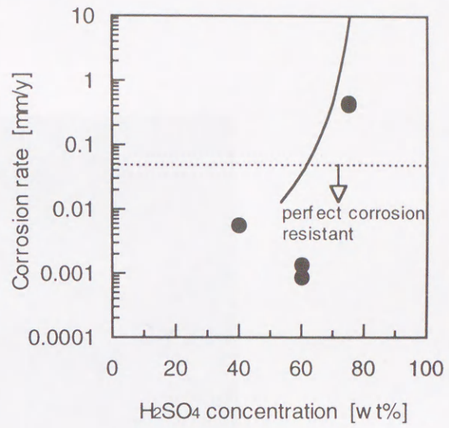


Fig. 3. 4 Corrosion rates of the same specimens as in Fig. 3. 3. The solid line represents the data of pure Mo[3].

Table 3. 3 に 950°C, 9h 窒化した試料の腐食前後における試料の厚さを示す. Fig. 3. 4 の腐食速度で 8 日間の試験を行うと, 硫酸濃度 75%の場合, 試料厚さは計算上表裏合計で約 18μm 減少する. しかしながら, 表より 75%硫酸中 8 日間の試験後においても試料の厚さはほとんど減少していないことが分かる. つまり, 75%硫酸中でも Mo 窒化物層の腐食はほとんど進行しないことが分かった.

Table 3. 3 Thickness of the specimens showe in Fig. 3. 3(c) before and after corrosion test at boiling point of 75% H_2SO_4

		Sample 1	Sample 2
Thickness (mm)	before	1.417	1.423
	after	1.417	1.423

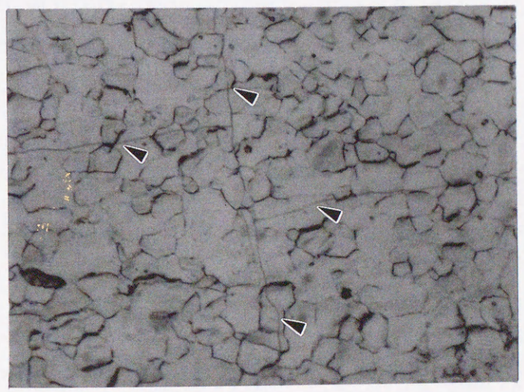
Fig. 3. 5(a), (b)に 950°C, 9h 窒化した試料の腐食前の試料表面の光学顕微鏡写真を示す. (a)は 10mm 角の試料であり, (b)は窒化前に再結晶処理を行った短冊状試料である. これより(a), (b)共に窒化後の試料表面には試料冷却中に生じる歪によって発生したと思われるクラックが存在することが分かる(図中矢印で示す). Fig. 3. 5(b)から明らかなように, これらのクラックは Mo 窒化物の粒界に沿ってではなく, 窒化物の粒内を突き抜けて伝播している. したが

(a)



100μm

(b)



100μm

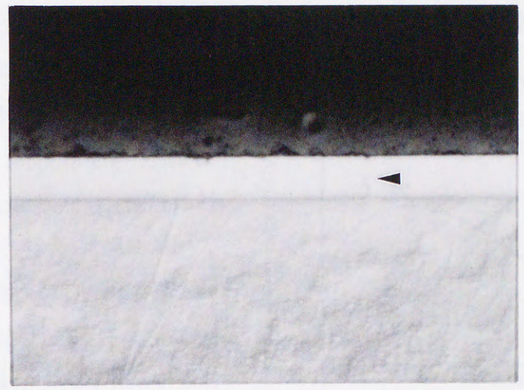
Fig. 3. 5 Optical micrographs of (a) : worked and (b) : recrystallized specimen surfaces before corrosion test. The specimen was nitrided at 950°C for 9h.

って，腐食前後の試料厚さに変化が無いにもかかわらず腐食が進行するのは，クラックが窒化物層と母相Moとの界面まで達しており，クラックの先端で母相のMoが選択的に腐食されるためであると考えられる．

Fig. 3. 6 に腐食前(a)および75%沸騰硫酸中で8日間腐食試験を行った試料(b)の断面の光学顕微鏡写真を示す．図中矢印で示す様に Mo 窒化物層に発生したクラックは窒化物層を完全に突き抜けており，その先端は母相まで達していることが分かる．Fig. 3. 6(b)より，クラックの先端部分において母相の Mo のみが選択的に腐食された様子が明瞭に観察される．また，Fig. 3. 6(a), (b)を比較すると，8日間の試験後も腐食の前後で窒化物層の厚さ(約30μm)やクラックの幅に変化が認められず，Mo窒化物層はほとんど腐食されていないことが分かる(Fig. 3. 6(b)において窒化物層表面が凸凹に見えるのは，研磨によって窒化物が欠け落ちたためである)．

以上の結果より，NH_3ガス窒化によって形成したMo窒化物層は沸騰硫酸に対して極めて良好な耐食性を示すが，試料冷却中に生じる歪によって発生すると考えられるクラックを通して母相と硫酸溶液が接触する結果，Moが耐食性を失う60%より高濃度域では，クラックの先端部でMoの選択的な腐食が進行することが明らかとなった．したがって，Mo窒化物層を耐食材料として使用するためには，クラックの発生を完全に抑えることが必要不可欠である．

(a)



(b)

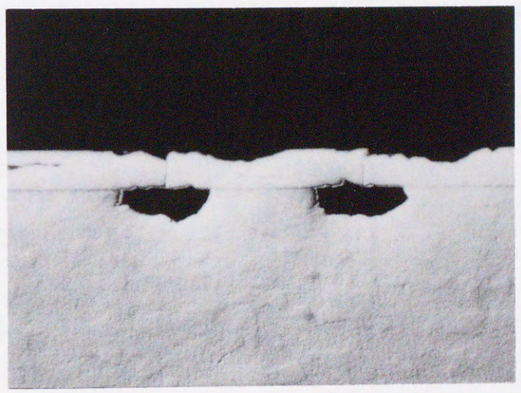


Fig. 3. 6 Optical micrographs of the cross section of the specimen before(a) and after(b) corrosion test in boiling 75%H_2SO_4 for 8 days.

3. 3. 2 硝酸中(常温)での腐食挙動

Fig. 3. 7 に各種高融点金属の沸騰硝酸中での腐食速度を示す[3]. Ta, Nb, Zr は全濃度で良好な耐食性を示すが, Ti および W は中間濃度でやや腐食速度が大きくなる傾向を示す.

Fig. 3. 8 に純 Mo(a)および 950°C, 9h の窒化を行った試料(b)の常温における硝酸中での腐食速度を示す. 純 Mo(a)は Fig. 3. 10 に示す他の高融点金属とは異なり, 硝酸に対する不動態化能が小さいため常温においてもかなりの速度で腐食される. 硝酸濃度が10%を超えると全く耐食性を示さなくなり, 濃度 50%付近で極大を示す. 純 Mo が常温で完全耐食性を示すのは硝酸濃度 5%以下であった. 一方, 9h 窒化を行った試料(b)の場合, 傾向は純 Mo と同様であるが, 10%~50％の濃度域における腐食速度(約 0.33mm/y~240mm/y) は 純 Mo(約 3mm/y~10^4mm/y)よりも一桁以上小さいことが分かる. 9h 窒化材では Fig. 3. 5 に示すようなクラックが存在しており, クラックの先端部で Mo が腐食されることを考慮すると, Mo 窒化物層の腐食速度は実際にはもっと小さいと考えられる. しかしながら, **Fig. 3. 9** に示す 9h 窒化材の 50%硝酸中での腐食前後の SEM 写真より, Mo 窒化物層も全面的に腐食されていることが分かる(写真(b)). したがって, 硝酸に対する Mo 窒化物層の耐食性を向上させるためには, 他の不動態型金属との合金化が必要であると考えられる.

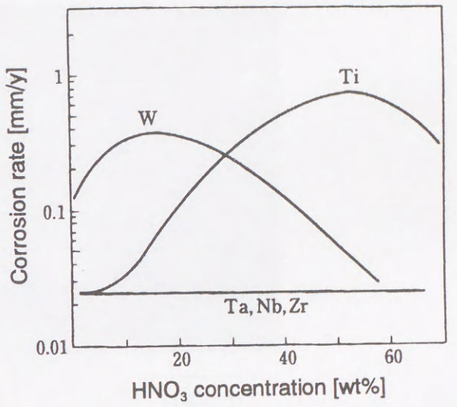


Fig. 3. 7 Corrosion rate of various refractory metals in boiling HNO_3 by ref. [3].

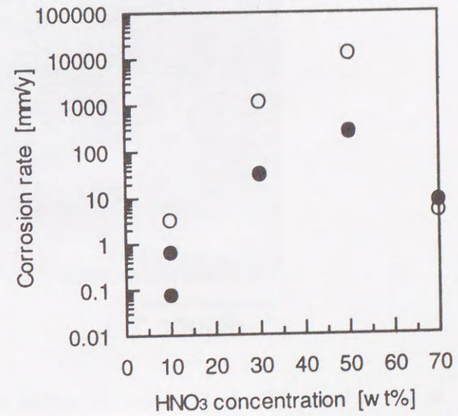
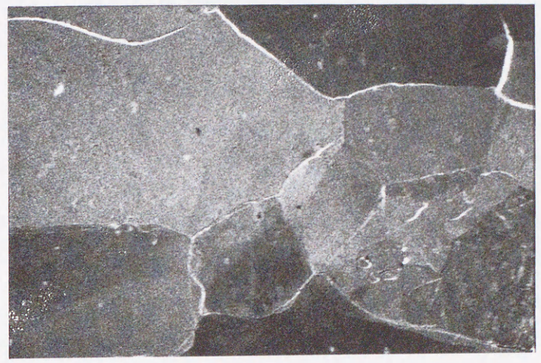


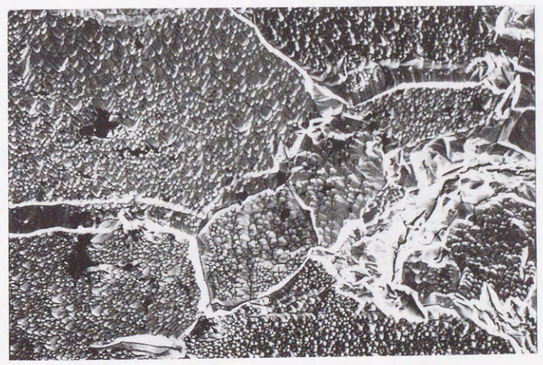
Fig. 3. 8 Corrosion rate in HNO_3 solution at room temperature of pure Mo before (○) and after nitriding for 9h (●).

(a)



100μm

(b)



100μm

Fig. 3. 9 SEM micrographs of the specimen surface before(a) and after(b) corrosion test in 50%HNO_3 solution at room temperature. Nitriding time was 9h.

3. 4 結言

3. 4. 1 沸騰硫酸中での腐食挙動

1) 950°C, 9h の窒化を行った試料は 60%以下の沸騰硫酸に対して，完全耐食性を示した．
2) 75%の沸騰硫酸中では，試料の表面状態および腐食前後の試料厚さに変化が認められないにもかかわらず，かなりの速度(~0.4mm/y)で腐食が進行した．これは，窒化処理後の冷却時に発生すると考えられるクラックの先端部の Mo 窒化物層の内側の Mo が選択的に腐食されるためである．
3) Mo 窒化物層は沸騰硫酸に対して極めて良好な耐食性を示すと考えられるが，その特性を生かしきるにはクラックの発生を完全に抑えることが必要である．

3. 4. 2 硝酸(常温)中での腐食挙動

1) 純 Mo は 5%以下の濃度域を除いて全く耐食性を示さなかった．
2) 950°C, 9h の窒化を行った試料では，硝酸濃度 10%~50%の濃度域において腐食速度は純 Mo よりも一桁以上小さいことが分かった．この場合もクラック先端部における Mo の腐食の影響が大きいと考えられる．しかし，Mo 窒化物層も同時に腐食されており，硝酸に対する Mo 窒化物層の耐食性を向上させるためには，他の不動態型金属との合金化が必要であると考えられる．

参考文献

[1] 堀省一郎, 中川鹿蔵, 硫酸工学, 紀元社出版, (1967).

[2] 平岡　裕, 日本金属学会誌, **56** (1992) 161.

[3] C. R. Bishop, Corrosion, **19** (1963) 308.

[4] K. Nakano, et al., J. Japan. Inst. Metals, **24** (1960) 500.

[5] エス・エス・キバリソフ, ユ・ヴェ・レヴィンスキー, 高融点金属の窒化, 日ソ通信社, (1974).

[6] С. С. Кипарисов, Защита металлов, **7** (1971) 468.

第 4 章　NH_3 ガス窒化した Mo-Ti 合金における微細析出物と硬さ特性

4. 1 緒言

Mo は代表的な高融点金属(融点約 2620°C)の一つであり，加熱炉の発熱体，反射板，支持板のほかに焼成用ルツボ，ボート等の耐熱構造部材として使用されている．Mo の高温強度を改善するために，これまでに固溶強化や粒子分散強化による手法が試みられてきた[1]．しかし，Mo 材料を超高温(約 1200°C 以上)で使用するには，固溶強化は必ずしも有効とは言えず，粒子分散強化が有望と考えられている．金属材料における代表的な分散強化合金としては優先酸化現象を利用した内部酸化法によって微細な酸化物粒子を母相金属中に均一に分散させた Cu-Al 合金[2]や Ag-Al 合金[3]が知られている．これらの研究では，合金内の酸素の拡散と酸化先端での溶質原子の酸化反応が関与しているために，酸化温度の低いほど析出酸化物粒子の大きさと間隔は小さくなる結果，著しく強度が増加することが見い出されている[2, 3]．特に，Ag-Al 合金の大気中での内部酸化では，高温(800°C 以上)では直径 10~20nm の化学両論組成の Al_2O_3 粒子が析出するのに対し，低温(600°C 以下)では直径が 3~5nm の極めて微細な酸素過剰組成の Al_2O_{3+x}(x=1~3)クラスター粒子が析出すると指摘されている[3]．Mo 系合金の場合，高温での耐酸化性が皆無に等しいため，内部酸化法による酸化物粒子分散強化は適用できないが，N_2 ガスや NH_3 ガスを用いた内部窒化法による微細粒子分散による強化は可能であると予想される．

Mo 合金の内部窒化に関する研究は数少ないが，N_2 および NH_3 ガスを用いた Mukherjee and Martin[4, 5]による研究と N_2 ガスによる矢野ら[6, 7]の研究がある．これらはいずれも Mo-Ti または Mo-Zr 合金に関する研究である．例えば Mo-0.5~1.0wt%Ti 合金を 1300°C で窒化した場合，母相である Mo 金属中に微細な Ti 窒化物粒子が分散析出し，内部窒化層の硬さ(Hv)が 300~600 まで上昇する(純 Mo の Hv~200)．この様に，従来の研究は主として 1300°C 以上で行われており，1200°C 以下での Mo 合金の内部窒化についてはほとんど明らかにされていない．しかし，低温での内部窒化においても，上記の低温での内部酸化と同様の微細な窒化物粒子の析出と，それによる強化が予想される．しかし，現在まで，Mo 以外の合金でも，低温で内部窒化した材料について系統的に窒化物粒子の大きさと強度を検討した研究は全くない．

そこで本章では，希薄 Mo-Ti 合金を選び，これを従来の Mo 合金の窒化温度より低い温度(1100°C)で窒化することによって，ナノメータサイズの Ti 窒化物粒子を分散析出させ，Mo 材料の強度を大幅に増加させることを試みる．特に，Ti 窒化物粒子の形態，大きさと空間分布が，

窒化した試料の深さ方向でどのように変化するかを透過電子顕微鏡観察による窒化物粒子の直接観察により詳細に検討する．さらに，その結果に基づいて，硬さと窒化物粒子の大きさや分布との相関に注目し，強化機構を明らかにする．

4. 2 実験方法

本研究で用いた試料は，粉末冶金法で作成した Mo-0.5wt％Ti 合金, Mo-1.0wt％Ti 合金(以後これらを Mo-0.5Ti, Mo-1.0Ti 合金と表わす)および純 Mo である．これらの材料は以下の方法で作製した．高純度の Mo 粉末および TiC 粉末を原材料として圧粉体を作製し，これを 1800°C の水素雰囲気中で焼結を行って焼結体とした．次に熱間・温間圧延，さらに冷間圧延を経て厚さ 1mm の板材を得た.これらの板材より角棒状試料($2mm^w \times 1mm^t \times 25mm^l$)を切り出し，表面をエメリー紙により研磨後，電解研磨を行った．その後真空中(約 1.3×10^{-4}Pa)で 1500°C, 1h の熱処理により再結晶化し，窒化用試料とした．窒化は 1atm の NH_3 ガス気流中で 1100°C, 4~16h 行った．本章では主に 16h 窒化した試料についての結果について検討する．

得られた試料について，断面を研磨後，光学顕微鏡による組織観察およびビッカース硬さ試験機による硬さ試験(荷重 25gf, 保持時間 15s)を行った．さらに，内部窒化層の析出粒子の形態と寸法および母相との方位関係を透過型電子顕微鏡(TEM, Topcon EM-002B)観察および電子線回折(ED)によって検討した．電顕用試料は機械的な研磨によって約 150μm 厚さの薄板とし，試料中央にディンプラーによってくぼみをつけた後，$CH_3OH : H_2SO_4$=85 : 15(体積比)の電解液を用い -40°C, 電圧 20V の条件で電解研磨により作製した．本研究で用いた試料の化学分析結果は **Table 4. 1** に示した通りである．

Table 4. 1 Chemical analysis for titanium, oxygen and carbon contents in the recrystallized specimen used

Sample	Target content of Ti in TiC (mass%)	Content of residual Ti (mass%)	Oxygen content (mass ppm)	Carbon content (mass ppm)	Content of Ti in solution (mass%)
Pure Mo	0	—	24	<10	—
Mo-0.5Ti	0.5	0.55	220	<10	0.52
Mo-1.0Ti	1.0	1.10	107	<10	1.09

4. 3 結果および考察

4. 3. 1 光学顕微鏡組織と硬さ分布

Fig. 4. 1 に窒化した純 Mo(a)および Mo-1.0Ti 合金(b)の断面の光学顕微鏡写真を示す(次頁)．断面を樹脂埋めした後機械的研磨を行い，その後粒径 1μm のダイヤモンドスラリーを用いバフ研磨を行った．いずれの試料においても表面に厚さ約 80μm の表面窒化物層の生成が認められる．この表面窒化物層の微細組織および特性は第 2 章で詳細に論じた．純 Mo(Fig. 4. 1(a))では表面窒化物層より内部の組織で研磨状態に違いが認められないのに対し，Mo-1.0Ti 合金(Fig. 4. 1(b))では表面窒化物層より内部の組織の研磨状態に明らかな違いが認められる．表面窒化物層と母相との界面から約 200μm までの領域では，それより内部に比べて硬度が高いため研磨速度が遅く凹凸の少ない平坦な組織となっている．この領域は固溶 Ti が優先的に窒化され微細な Ti 窒化物粒子が分散析出したと考えられる内部窒化層である．なお，Mo-Ti 合金を NH_3 ガス窒化した場合でも，前章と同様に表面窒化物層にクラックの発生が認められた．

Fig. 4. 2 に窒化した純 Mo(a)と Mo-0.5Ti(b)および Mo-1.0Ti(c)合金の断面の硬さ分布を示す．表面からの深さが約 80μm までの高硬度領域(Hv~1700)は Fig. 4. 1 に示した Mo_2N 表面窒化層に対応する．Mo-Ti 合金を窒化した場合((b)と(c))，表面窒化物層のすぐ内側に，純 Mo の場合には見られない硬さの高い内部窒化層が形成される．この領域の硬さは，表面窒化層直下では Hv が 800~980 の高い値を示し，内部に向って徐々に減少する．内部窒化層内での硬さの最大値は Mo-0.5Ti 合金で Hv~800, Mo-1.0Ti 合金で Hv~980 であり，Ti 量に依存する．この内部窒化層内での高い硬度は微細な Ti 窒化物粒子の分散強化によるものと推測される．

ところで，粒子分散による Mo 合金の強化については，栗下ら[8]がメカニカルアロイング(MA)法によって TiC 粒子を分散した研究が知られている.この合金での最高硬さは Hv~500 を示すが，この値には TiC 粒子

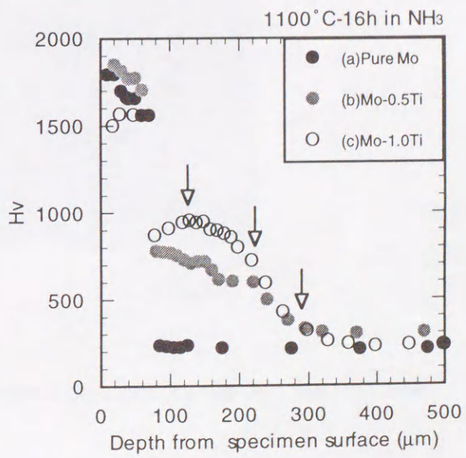
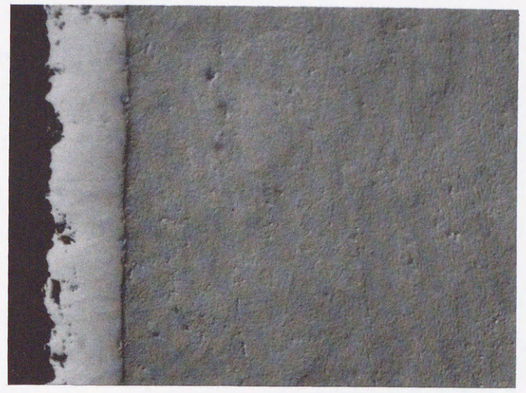


Fig. 4. 2 Hardness distribution on the cross section of pure Mo(a), Mo-0.5Ti(b) and Mo-1.0Ti(c) alloys nitrided at 1100°C for 16h.

(a)



100μm

(b)



100μm

Fig. 4. 1 Optical micrographs of the cross section of (a) : pure Mo and (b) : Mo-1.0Ti alloy nitrided at 1100°C for 16h.

(1wt%)による強化に加えて, MA による加工硬化を含んでいる. これに対し, 本研究での内部窒化層での強化は加工硬化を含まず, 純粋に Ti 窒化物粒子の分散強化によるものであり, 僅かな Ti 窒化物量で著しい強化を示す点が大きな特徴である.

4. 3. 2 内部窒化層内の Ti 窒化物粒子の直接観察による形態とサイズ

Fig. 4. 3 に窒化した Mo-0.5Ti(a)および Mo-1.0Ti(b)合金の内部窒化層内において硬さが最大となる深さ(Mo-0.5Ti では約 80μm, Mo-1.0Ti では約 130μm)での透過電子顕微鏡写真を示す. 電子線の入射方向はいずれの場合も母相 Mo の[001]に平行である. 歪場(黒色の部分に対応)を持った粒子(歪場の中心の白い細長い部分)が多数分散析出している様子が明瞭に観察される. 電子線回折の結果で母相の<100>方向に伸びた粒子に対して垂直な方向にストリークが認められたことから, これらの Ti 窒化物粒子は母相 Mo の{100}面上に板状粒子として析出していることが分かった. そのサイズは幅約 2~4nm, 厚さ約 0.45nm の極めて微細で超薄板状の粒子であり, この粒子が Ti の窒化物(TiN)であると考えられる. ここで析出物の厚さ約 0.45nm は, TiN の 1 ユニットセルの大きさ(a_{TiN}=0.424nm)であり, この様な超薄板状の粒子の析出分散は従来他の金属材料でもほとんど報告例がないことを強調したい. また, Mo-0.5Ti 合金(a)に比べ Ti 量の多い Mo-1.0Ti 合金(b)の方が析出粒子の数が多い. これらの結果より, 内部窒化層における硬化は歪場を有した超微細 Ti 窒化物の分散析出が原因であると判断される.

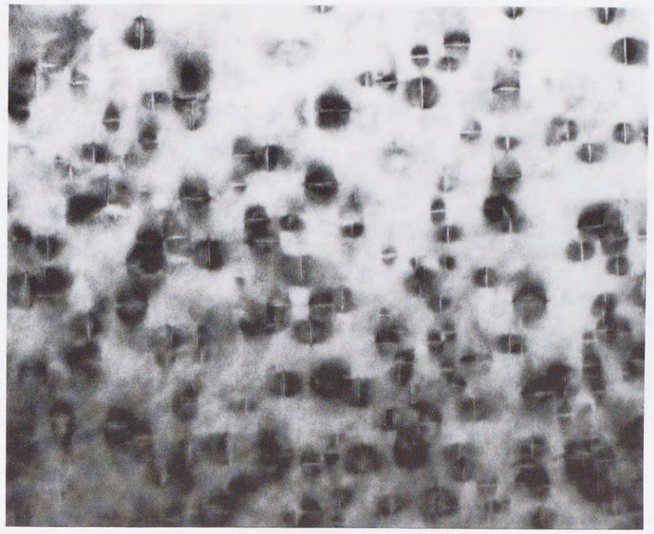
Fig. 4. 4 に内部窒化層内に分散した析出物の HR-TEM 像(a)およびその逆フーリエ変換(IFFT)像(b)を示す. 試料面は Fig. 4. 3 と同様(001)面であり, 母相の(110)面および($1\bar{1}0$)面の格子縞が見えている. 図(a)中↑で示した粒子を拡大して逆フーリエ変換を行った像(b)では, 析出物の周囲にかなりの格子歪が認められた. しかしながら, これらの析出物は母相と格子がつながっており, 完全に整合性を保っている. また, 母相と析出物の格子のミスフィットによる転位は認められない. 溶質元素が Ti であることから析出物は fcc 構造の TiN であると考えられる. この TiN 粒子が母相 Mo(bcc)の{100}面上に析出する場合, それぞれの格子定数は a_{Mo}=0.314[nm], a_{TiN}=0.424[nm]であることから, 最もミスフィットが少なくなる方位関係は **Fig. 4. 5** に示す様な次の関係である.

$$(001)_{Mo} // (001)_{TiN} \qquad (4.\ 1a)$$

$$[100]_{Mo} // [110]_{TiN} \qquad (4.\ 1b)$$

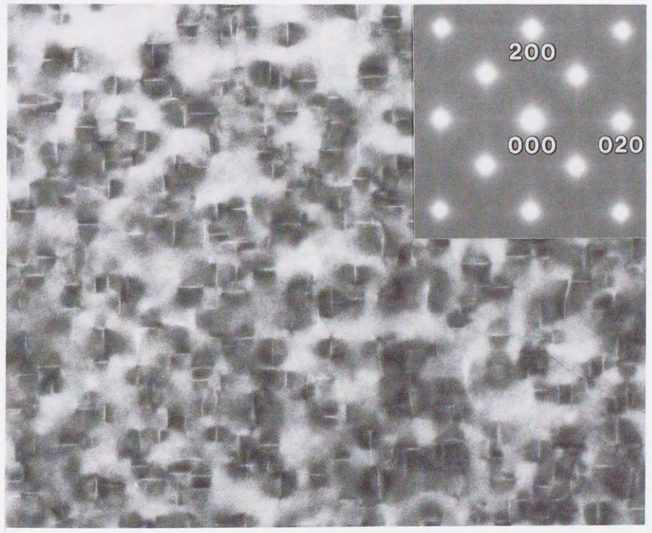
この関係はα-Fe 系合金(bcc)での析出物の場合によく見られる Backer-Nutting の関係[9]と同様の関係である. また, この方位関係は Mo-Ti 合金を純窒素中 1300°C で内部窒化を行った矢野

(a)



10nm

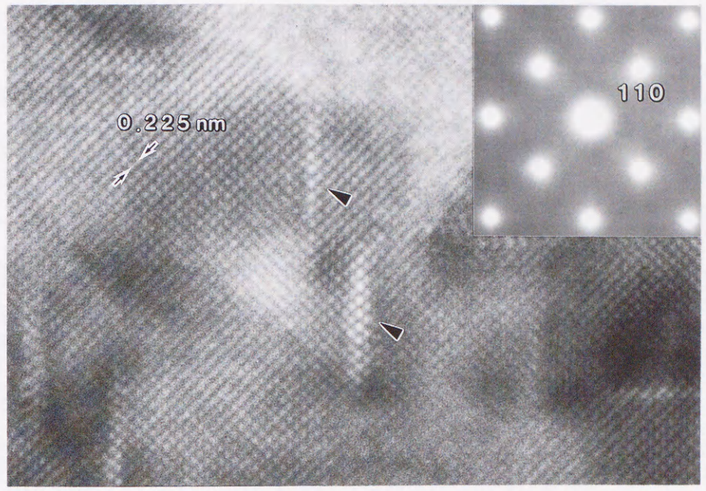
(b)



10nm

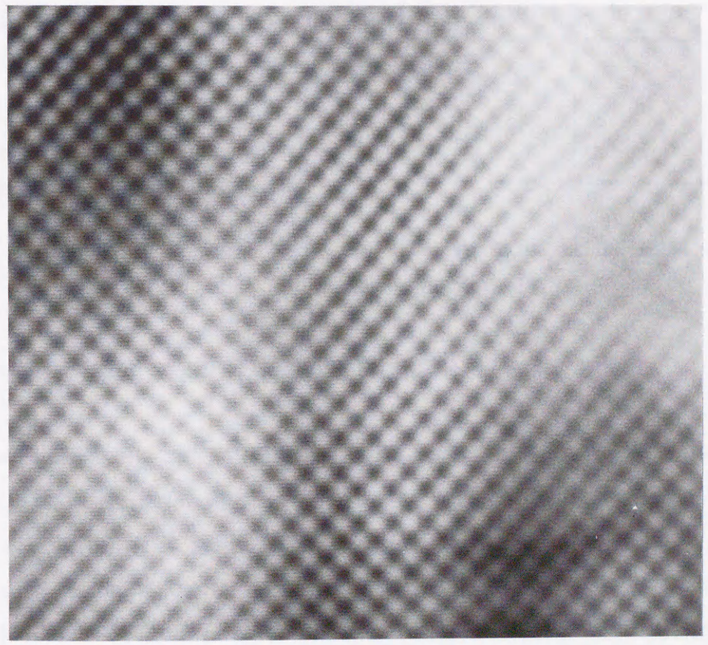
Fig. 4. 3 TEM images and ED pattern of the internal nitriding layer : d=80μm for Mo-0.5Ti alloy(a) and d=130μm for Mo-1.0Ti alloy(b). The incident beam is parallel to the [001] direction.

(a)



5nm

(b)



2nm

Fig. 4. 4 HR-TEM image(a) and its IFFT image(b) of the precipitates in the internal nitriding layer. The incident beam is parallel to the [001] direction.

ら[7]の結果とも一致する.

TiNが母相と完全に整合性を保ちながら析出する場合, その直径Dおよび厚さtの最大サイズはミスフィット転位の間隔δDとδtに等しくなると考えられる.

$$\delta D = d^2_{(200)TiN} / \varepsilon_1 \qquad (4.\ 2a)$$

$$\delta t = d^2_{(200)Mo} / \varepsilon_2 \qquad (4.\ 2b)$$

ここで$\varepsilon_1=|d_{(220)Mo}-d_{(200)TiN}|$, $\varepsilon_2=|d_{(200)Mo}-d_{(200)TiN}|$である. したがって, 上式に $d_{(200)Mo}$=0.157nm, $d_{(220)Mo}$=0.222nm, $d_{(200)TiN}$=0.212nmを代入して計算を行うと, 整合性を保ちながら析出しうるTiNのサイズは

直径 D~4.5[nm] (4. 3a)

厚さ t~0.45[nm] (4. 3b)

と見積もることができる. 本研究で見られる析出サイズは前述のように幅約 2~4nm, 厚さ 0. 45nmであり, この観測値は式(4. 3)の計算値とほぼ一致している. したがって, 1100°Cで窒化した場合の内部窒化層内では, 厚さ1ユニット分(0.424nm)のTiNが整合性を保って析出していると考えられる.

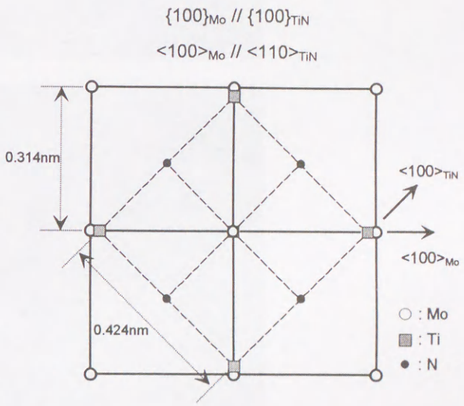


Fig. 4. 5 Crystallographic orientation relationship between Mo(bcc) and TiN(fcc).

4. 3. 3 内部窒化層内の種々の深さでの析出物粒子の空間分布と硬さとの関連

窒化したMo-1.0Ti合金において内部窒化層内の種々の深さでの析出物の微細分布をTEMにより直接観察した. 電子線の入射方向はいずれの場合もFig. 4. 3同様母相Moの[001]に平行である. **Fig. 4. 6(a), (b), (c)**はMo-1.0Ti合金の試料表面からの深さ d がそれぞれ d=130μm, 225μm, 300μm(Fig. 4. 2(c)で↓で示した)での結果である. これらの深さ(位置)はそれぞれHvが最大値(~980)の位置, 中間的な値(~700)まで減少した位置, そして母相の値に近い値(~310)まで減少した位置に対応する. これらの写真より, 試料の内部の位置ほど, つまり硬さが低下するに従いTiN析出物粒子の密度が減少することが明らかとなった. また, その析出粒子のサイズはほとんど変化しないことも分かった. したがって, 硬さの低い領域(Fig. 4. 6(b), (c))では固溶Tiがまだかなり存在すると思われる.

Fig. 4. 7にFig. 4. 6のTEM観察の写真から測定したTiN析出物粒子の分布密度(N)と硬さの

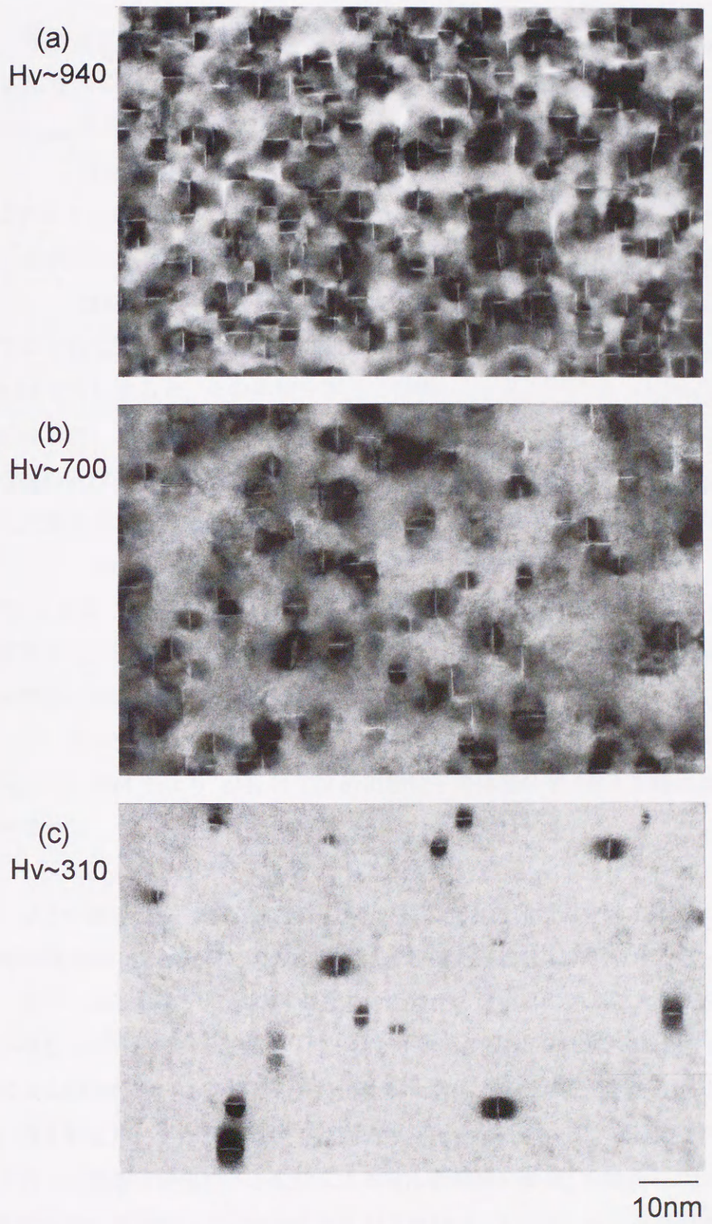


Fig. 4. 6 TEM images of the internal nitriding layer at the depths of d=130μm(a), 225μm(b) and 300μm(c), which are indicated by arrows ↓ in Fig. 4. 2(c). The specimen is Mo-1.0Ti alloy nitrided in NH_3 gas of 1 atm for 16h. The incident beam is parallel to the [100] direction of the matrix.

上昇量(ΔHv)との関係を示す．ここでΔHv は各深さでの硬さ Hv と母相 Mo の硬さ $(Hv)_{matrix}$ の差である．つまり，

$$\Delta Hv = Hv - Hv_{matrix} \qquad (4.4)$$

これよりΔHv は N の平方根に比例していることが分かる．すなわち，

$$\Delta Hv \propto N^{1/2} \qquad (4.5)$$

ここで析出物の形状を第一次近似として立方体で近似すると，その体積分率(f)は母相の体積(V)，粒子大きさ(r)，およびその中に含まれる粒子の個数(n)を用いて次のような式で表わすことができる．

$$f = nr^3/V = r^3N \qquad (4.6)$$

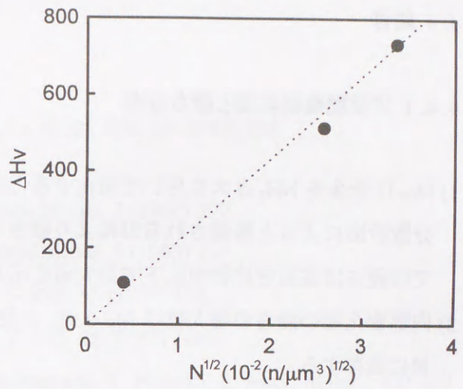


Fig. 4. 7 Relation between hardness increment(ΔHv) and square root of precipitation density(N) in the internal nitriding layer for Mo-1.0Ti alloy nitrided in NH_3 gas of 1 atm for 16h.

Fig. 4. 6 の TEM 観察での内部窒化層内で析出物のサイズに変化が認められなかった結果を考慮すると，上式において析出物の大きさ r は一定であると考えることができる．この場合 f と N の間に次のような関係を得る．

$$f \propto N \qquad (4.7)$$

式(4. 7)と式(4. 5)より，ΔHv は TiN 析出物粒子の体積分率 f の平方根に比例することが分かる．すなわち，

$$\Delta Hv \propto f^{1/2} \qquad (4.8).$$

以上の検討より，内部窒化層内でのΔHv の深さ方向の減少は式(4. 8)に示すように，TiN 粒子の体積分率の深さ方向での減少によって理解できることが明らかとなった．

窒化によって第 2 相が析出する場合の強化の機構については大きく分けると 2 種類の機構が考えられている．すなわち，析出物が小さく，転位が析出物を通過することが可能な，転位による析出物のせん断機構と，析出物が大きく，転位が析出物を迂回する時に析出物の周囲に残す転位ループが次の転位の運動の抵抗力となるオロワン機構の 2 種類である．整合歪みを持った微細な析出粒子の転位によるせん断機構の場合，実験的にΔHv は析出物の体積分率の平方根に比例することが知られている[10,11]．本研究における析出物は母相と整合性を保った非常に小さく且つ薄い粒子であり，転位の通過が十分可能であると考えられることと，(4. 8)式のΔHv と $f^{1/2}$ との間の比例関係を考慮すると，1100°C での窒化による内部窒化層の強化の機構は転位による析出物のせん断機構であると判断される．

4.4 結言

4.4.1 光学顕微鏡組織と硬さ分布

1) Mo-Ti 合金を NH_3 ガスを用いて窒化すると表面 Mo 窒化物層より内部に，微細 TiN 粒子の分散析出によると推測される母相より硬さの高い内部窒化層が形成される．内部窒化層内での硬さは表面窒化物相直下で最大値を示し，内部に向うにしたがい徐々に減少する．
2) 内部窒化層の硬さの最大値は Mo-0.5Ti 合金で Hv~800，Mo-1.0Ti 合金で Hv~980 であり Ti 量に依存する．

4.4.2 内部窒化層内の Ti 窒化物粒子の直接観察による形態とサイズ

1) TEM 観察の結果内部窒化層内では，整合歪みを伴った幅約 2~4nm，厚さ約 0.45nm の板状粒子が母相 Mo の{100}面上に，完全に整合性を保ちながら析出していることが明らかとなった．
2) これらの粒子は母相と次のような方位関係で析出しており，厚さ 1 単位格子分の TiN 粒子であると考えらる．

$$(001)_{Mo} // (001)_{TiN}$$

$$[100]_{Mo} // [110]_{TiN}$$

3) 内部窒化層での硬化はこれら微細 TiN 粒子の分散析出によると判断される．

4.4.3 内部窒化層内の種々の深さでの析出物粒子の空間分布と硬さとの関連

1) 内部窒化層内の TiN 析出物粒子は，硬さの低下に伴い(つまり内部へ向うにつれて)その分布密度は減少するが，そのサイズは変化しないことが分かった．
2) 内部窒化層内での硬さの上昇量ΔHv(硬化量)は析出粒子の体積分率 f の平方根に比例することが明らかとなった．
3) 1100°C での NH_3 ガス窒化による内部窒化層の強化の機構は，転位による析出物のせん断機構であると考えられる．

参考文献

[1] 平岡 裕，金属，**5** (1993) 2.
[2] J. Takada, S. Miyawaki, K. Kamata and M. Adachi, Trans. JIM, **25** (1984) 784.
[3] L. S. Darken, Trans. ASM, **54** (1961) 600.
[4] A. K. Mukherjee and J. W. Martin, J. Less-Common Metals, **2** (1960) 392.
[5] A. K. Mukherjee and J. W. Martin, J. Less-Common Metals, **5** (1963) 117.
[6] 矢野信三，諸住正太郎，幸田成康，日本金属学会誌，**43** (1979) 658.
[7] 矢野信三，諸住正太郎，幸田成康，日本金属学会誌，**45** (1981) 1063.
[8] H. Kurishita, Y. Kitsunai T. Shibayama, H. Kayano and Y. Hiraoka, J. Nucl. Mater., **233-237** (1996) 557.
[9] R. G. Backer and J. Nutting, Iron Steel Institute Special Report, No. **64** (1958).
[10] 松本宏之，桑原秀行，高田 潤，小岩昌宏，日本金属学会講演大会概要集，第 101 回大会 (1988) 489.
[11] 桑原秀行，京都大学博士学位論文，(1992).

第 5 章 Mo-Ti 合金および TZM 合金の N_2 ガス窒化挙動

5. 1 緒言

第 2 章で NH_3 ガス窒化による Mo 窒化物層の形成について，第 4 章では NH_3 ガス窒化した Mo-Ti 合金の内部窒化層における微細析出物と硬さ特性について議論した．第 2 章では，NH_3 ガス窒化によって純 Mo および Mo-0.5Ti 合金の表面に Mo 窒化物層を形成し，その生成相，成長速度，硬さ分布，および Mo 窒化物層の微細組織について詳細に検討した．その結果，①NH_3 ガス窒化では試料表面に厚さ数十μm の Mo 窒化物層が形成される，②Mo 窒化物層の成長は放物線則に従い窒素の試料内部への拡散により律速される，③Mo 窒化物層は深さ方向で相変化しており，表面付近がγ-Mo_2N 相(fcc)，内部が窒素欠乏組成のβ-Mo_2N 相(bct)である，④γ相中には{111}<112>型の双晶が僅かに存在する，⑤β相中には{011}<011>型の極めて珍しい微細双晶が無数に存在することなどを明らかにした．

第 4 章では，Mo-0.5Ti および Mo-1.0Ti 合金を 1100°C で NH_3 ガス窒化し，それによって形成した内部窒化層について，硬さ分布，微細析出物の形態(方位関係)および硬さ特性と微細析出物の空間分布との関連を詳細に検討した．その結果，①内部窒化層の硬さは Ti 量に依存する，②内部窒化層内では幅約 2~4nm，厚さ約 0.45nm の板状 TiN 粒子が母相 Mo と$(001)_{Mo}$ // $(001)_{TiN}$, $[100]_{Mo}$ // $[110]_{TiN}$の方位関係で析出する，③硬さの上昇量ΔHv は析出粒子の体積分率 f の平方根に比例し，強化の機構は転位による析出物のせん断機構であると考えられることなどを明らかにした．

本章では，Mo-Ti 合金，TZM 合金および純 Mo を 1~15atm の N_2 ガスを用いて窒化し，第一に，内部窒化層の硬さ分布，析出粒子の形態，Mo 窒化物生成の有無について検討した．第二に，NH_3 ガス窒化と N_2 ガス窒化の違いについて検討した．更に実用 Mo 材料である TZM 合金を用いて，N_2 ガス窒化での強化機構について検討した．

5. 2 実験方法

本研究で用いた試料は粉末冶金法で作成した Mo-0.5Ti 合金，Mo-1.0Ti 合金，純 Mo および TZM 合金(市販品：Plamsee 社製，組成：Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.03C)である．これらの合金の作成方法はすでに第 2 章で述べた．これらの板材より角棒状試料($2mm^w \times 1mm^t \times 25mm^l$)を切り出し，表面をエメリー紙により研磨後，電解研磨を行った．Mo-Ti 合金については予備実験で，試料

表面付近(~80μm)は合金作製時に混入したと考えられる Al によって粗大な Al-Ti 複合酸化物が分散した層であり，固溶 Ti が枯渇していることが分かったので，この Al 侵入層を機械研磨により完全に除去した後電解研磨した．その後真空中(約 1.3×10^{-4}Pa)で 1500°C, 1h の熱処理により再結晶化し，窒化用試料とした．窒化は 1atm の N_2 ガス気流中で 1100°C, 16h 行った．一部の試料は，N_2 圧力が 5～15atm となるよう石英管に封入後 1100°C, 16h 窒化を行った．

得られた試料について，断面を研磨後，光学顕微鏡による組織観察およびビッカース硬さ試験機による硬さ試験(荷重 25gf，保持時間 15s)を行った．さらに，内部窒化層の析出粒子の組織と形態を透過型電子顕微鏡(TEM，Topcon EM-002B)観察および電子線回折(ED)によって検討した．電顕用試料は機械的な研磨によって約 150μm 厚さの薄板とし，試料中央にディンプラーによってくぼみをつけた後，$CH_3OH : H_2SO_4$=85 : 15(体積比)の電解液を用い -40°C, 20V の条件で電解研磨により作製した．

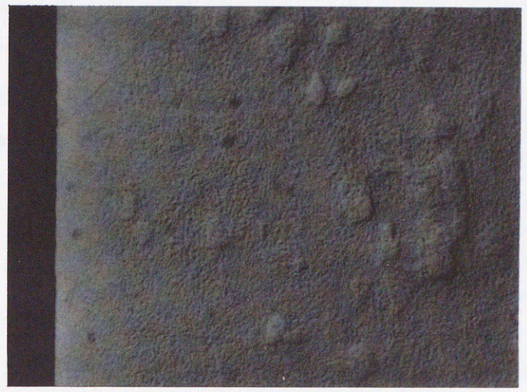
5. 3 結果および考察

5. 3. 1 1atm N_2 ガス気流中での窒化挙動

Fig. 5. 1 に窒化した純 Mo(a)および Mo-1.0Ti 合金(b)の断面の光学顕微鏡写真を示す．断面を樹脂埋めした後機械的研磨を行い，その後バフ研磨を行った．N_2 ガス窒化では NH_3 ガス窒化で見られる厚いγ-Mo_2N やβ-Mo_2N の表面窒化物層(Fig. 2. 1)の生成は認められない．純 Mo(Fig. 5. 1(a))では組織的に研磨状態の違いが認められないのに対し，Mo-1.0Ti 合金(b)では表面から約 100μm までの領域では，それより内部に比べて硬度が高いため研磨速度が遅く凹凸の少ない平坦な組織となっている．この領域は固溶 Ti が優先的に窒化され微細な Ti 窒化物粒子が分散析出した内部窒化層である．

次に N_2 ガス窒化した Mo-Ti 合金での硬さ分布と内部窒化層内での析出窒化物粒子について検討した．**Fig. 5. 2** に窒化した純 Mo(a)，Mo-0.5Ti(b)および Mo-1.0Ti(c)合金の断面の硬さ分布を示す．N_2 ガス窒化(1atm)の場合表面窒化物層を形成しないため，内部窒化層のみを形成する．最高硬さは Mo-0.5Ti 合金(Hv~500)よりも Mo-1.0Ti 合金(Hv~840)の方が高い．これは，Ti 量が多いと内部窒化による Ti 窒化物粒子の分布密度が高いことに主として起因する．この Ti 量の異なる Mo-Ti 合金の窒化材の内部窒化層内での微細 TiN 粒子の形態とサイズ，および分布密度を検討するために透過電子顕微鏡観察を行った．

(a)



(b)

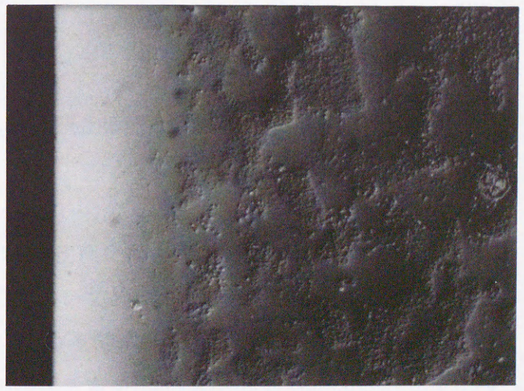


Fig. 5. 1 Optical micrographs of the cross section of pure Mo(a) and Mo-1.0Ti alloy(b) nitrided in N_2 gas of 1 atm for 16h.

Fig. 5. 3 に窒化した Mo-0.5Ti(a)および Mo-1.0Ti(b)合金の試料表面近傍の透過電子顕微鏡写真を示す(次項). 試料面はいずれも母相 Mo の(001)面である. 第 4 章で詳細に論じた NH_3 ガス窒化での内部窒化層内に析出する微細析出物と類似の歪場を持った超薄板状析出粒子が分散していることが分かった. これらの粒子はサイズが Mo-0. 5Ti 合金と Mo-1.0Ti 合金で, 幅約 3~5nm, 厚さ約 0.5nm と, ほぼ同程度で母相の{100}面上に分散析出していることが分かる. また, その分布密度は Ti 量の多い Mo-1.0Ti(b)合金の方が高いことが明らかとなった. したがって, Mo-1.0Ti 合金の硬さが Mo-0.5Ti 合金よりも大きいのは, ΔHv と f の式(4. 8)

$$\Delta Hv \propto f^{1/2} \qquad (4.\ 8)$$

に従って, TiN 粒子の体積比の差に起因すると説明できる.

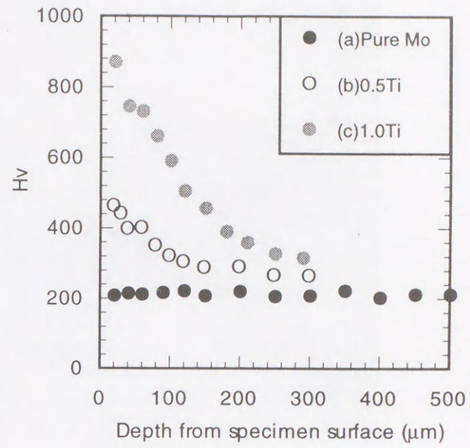


Fig. 5. 2 Hardness distribution on the cross section of pure Mo(a), Mo-0.5Ti(b) and Mo-1.0Ti(c) alloys nitrided in N_2 gas of 1 atm at 1100°C for 16h.

5. 3. 2 Mo-Ti 合金の N_2 ガス窒化の圧力効果

次に N_2 ガス窒化した Mo-Ti 合金での硬さ分布と内部窒化層内での析出窒化物粒子に及ぼす N_2 圧力の影響について検討した. **Fig. 5. 4** に種々の N_2 圧力下で窒化した Mo-1.0Ti 合金の断面の硬さ分布を示す. N_2 圧力が 1atm(a) ~ 15atm(d)と高くなるに従い内部窒化層の硬さの最大値は Hv~850 から Hv~1040 へと増加することが分かる. この結果は N_2 圧力が高いと析出物の分布密度が高いと予想させる. この N_2 圧力の違いによる TiN 析出物粒子のサイズと密度の変化を検討するために, 透過電子顕微鏡による直

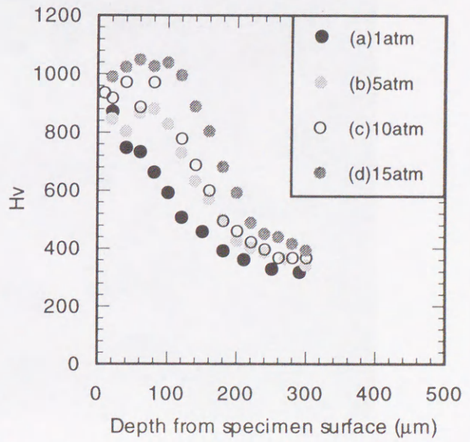
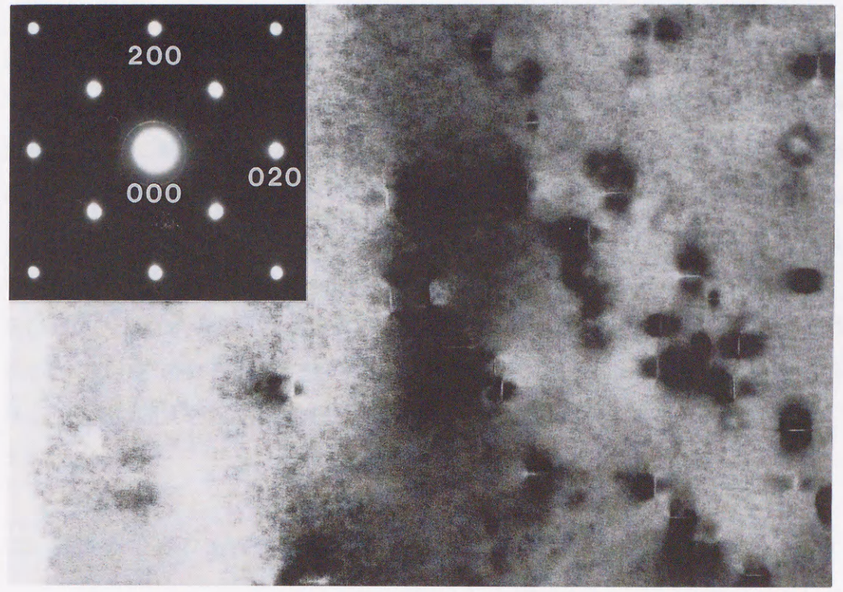


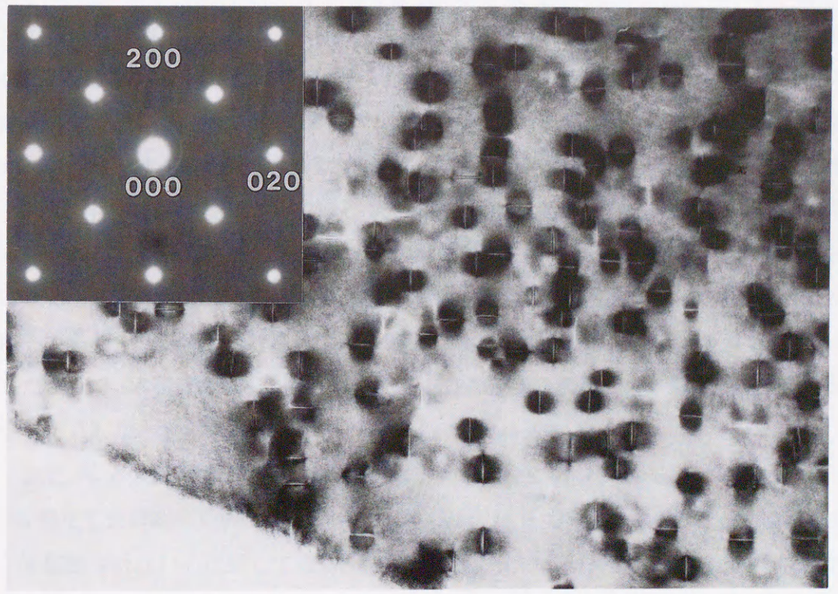
Fig. 5. 4 Change in hardness distribution on the cross section of Mo-1.0Ti alloy nitrided under various N_2 gas pressures : 1 atm(a), 5 atm(b), 10 atm(c) and 15 atm(d) at 1100°C for 16h.

(a)



10nm

(b)



10nm

Fig. 5. 3 TEM images near the specimen surfaces of Mo-0.5Ti(a) and Mo-1.0Ti(b) alloys nitrided in N_2 gas of 1 atm at 1100°C for 16h. The incident beam is parallel to the [001] direction of the matrix.

接観察を行った.

Fig. 5. 5 に 1atm(a)および 10atm(b)で窒化した Mo-1.0Ti 合金の試料表面近傍の透過電子顕微鏡写真を示す. 試料面は Fig. 5. 3 同様母相の(001)面である. 1atm で窒化した試料(a)の析出物のサイズは幅が約 3~5nm であるのに対し, 10atm(b)の場合, 幅が約 2~4nm であり 1atm の窒化に比べて明らかに小さいことが分かる. また, その分布密度は 10atm の方が高い. Fromm and Jehn[1]によれば, Mo への窒素の溶解度は N_2 圧力の平方根に比例する. したがって, N_2 圧力が高い方が Mo への窒素溶解度が高く, 析出物の核生成の頻度が高まる結果, 析出物のサイズが小さくなりその分布密度が高くなると説明できる. また, 10atm での窒化材の方が 1atm 窒化材よりも高い硬度を示すのは, Fig. 5. 5 で示した析出粒子の分布密度の著しい違いによると考えられる.

5. 3. 3 Mo-Ti 合金の N_2 ガス窒化挙動と NH_3 ガス窒化挙動との比較

NH_3 ガス窒化の場合, 試料表面に厚さ数十μm の Mo 窒化物層が生成することはすでに第 2 章で詳細に述べた. 一方, N_2 ガス窒化の場合, 断面の光学顕微鏡観察からは試料表面に Mo 窒化物層の生成は認められない(Fig. 5. 1). そこで N_2 ガス窒化した試料の試料表面での窒化物生成の有無を調べるため X 線回折を行った. **Fig. 5. 6(a)**に Fig. 5. 1(a)の試料(純 Mo)の表面の XRD パターンを示す. NH_3 ガス窒化した試料の最表面はγ-Mo_2N であった(Fig. 2. 2)のに対し, N_2 ガス窒化では Mo の回折線のみであり(Fig. 5. 6(a)), Mo 窒化物の回折線は認められない. 同様の結果が Mo-Ti 合金でも得られた. したがって, 1100°C での 1atmN_2 ガス窒化では Mo の窒化物は全く生成しないことが分かる. 一般に, 1100°C の様な高温では NH_3 ガスは窒素と水素に解離しており, この時に生じる発生期の窒素は N_2 ガスよりも活性であることが知られている. したがって, 本研究の Mo の窒化においてもこの窒素の活性の差が表面 Mo_2N 層の形成の相違をもたらしたと考えられる.

次に, N_2 ガス窒化での圧力の影響を検討した. **Fig. 5. 6** に純 Mo を種々の N_2 圧力下で 1100°C, 16h 窒化した試料の表面の XRD パターンを示す. N_2 圧力が 1atm(a)~10atm(b)では Mo の回折線しか観察されないのに対して, 15atm(c)では Mo 窒化物(bct 構造のβ-Mo_2N)の回折線が明瞭に認められた. したがって, N_2 ガス窒化でも N_2 圧力が高くなり, Mo への窒素溶解度が高くなると Mo_2N 表面窒化物層を形成することが分かる. すなわち, 1~10atm では Mo に侵入する窒素は固溶するだけであるが, 15atm では侵入した窒素は固溶限を越える結果 Mo_2N を形成すると考えられる.