

氏名	長 江 正 寛
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	工 学
学位授与番号	博甲第1742号
学位授与の日付	平成10年3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文題目	Mo系材料の窒化处理による表面改質に関する研究
論文審査委員	教授 高田 潤 教授 飛田 守孝 教授 田里伊佐雄 教授 鳥居太始之 教授 阿部 武治

### 学位論文内容の要旨

高融点金属の一つである Mo は耐熱材料として有望視されているが、高温での強度低下及び低温での脆化が著しいことや、濃硫酸などにより激しく腐食されることなどの問題点を有するために使用範囲が限定されている。本論文は、NH<sub>3</sub> ガスおよび N<sub>2</sub> ガス中での窒化处理により Mo 系材料の表面に Mo 窒化物層を形成させるか、或いは、Mo-Ti 系材料の優先窒化（内部窒化）現象を利用し母相 Mo 中にナノスケールの大きさの微細 TiN 粒子を分散析出させることが期待される表面改質に注目し、上記の問題点の克服を試みたものである。

まず、Mo-Ti 合金および純 Mo の NH<sub>3</sub> ガス窒化により形成する Mo 窒化物表面層の種類と構造、微細組織および成長機構を明らかにした。特に Mo 窒化物表面層では試料表面部での  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 相から内部での  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N 相へ相変化する事、 $\gamma$ 相と  $\beta$ 相内の微細組織は、それぞれ異なる型の微細双晶から構成されていることを初めて見いだした。これらの結果に基づいて、Mo 窒化物表面層の生成相とその厚さを制御することによって熱硫酸に対する新しい高耐食性 Mo 系複合材料が作製できることを示した。

次に、Mo-Ti 合金を従来よりも低温で NH<sub>3</sub> ガス窒化することによって形成する内部窒化層内の微細 Ti 窒化物分散粒子が幅約 2-4nm、厚さ約 0.45nm の超薄板状 TiN 粒子であること、およびこれら TiN 粒子は母相との間に一定の結晶学的方位関係を有して析出することを明らかにした。加えて、この窒化 Mo 材料は微細 TiN 粒子の分散により従来材料よりもはるかに高い強度を示すことを見いだした。ついで、内部窒化層の硬化量と微細 Ti-N 粒子の体積比と粒子サイズとの相関関係および強化機構を明らかにした。

更に、Mo-Ti 系合金を N<sub>2</sub> ガス窒化した材料においては内部窒化層のみが形成すること、微細 TiN 粒子の大きさと空間分布を明らかにし、NH<sub>3</sub> ガス窒化の結果と比較検討した。また、内部窒化層の硬さの N<sub>2</sub> ガス圧力(1~15atm)依存性は、微細 TiN 粒子の体積比と粒子サイズの変化によって説明できることを示した。これらの結果に基づいて、窒化处理を二段階で行って析出 TiN 粒子の形態と粒子サイズを制御することによって、Mo 材料の再結晶挙動を制御できることを初めて見だし、Mo 材料の低温脆化を克服するための指針を提示した。

## 論文審査結果の要旨

高融点金属の1つである Mo 合金は超高温材料として有望視されているにもかかわらず、強酸溶液中での激しい腐食、高温での強度低下および脆化などの課題を有している。この課題を克服し、Mo 合金の優れた特性を活かした新しい Mo 系材料の開発が強く望まれている。

本論文は、Mo 系材料の窒化処理による表面改質に注目し、主に透過電子顕微鏡による組織・構造観察と硬さ分布測定に基づいて上記の課題を解決することを目指したものである。まず、 $\text{NH}_3$  ガス窒化によって材料表面に形成する Mo 窒化物層の窒化物の種類と構造、成長速度および微細組織を明らかにした。更に、この Mo 窒化物層を制御した Mo 材料は熱濃硫酸溶液に対して非常に優れた耐食性を示すことを初めて見出した。

次に、 $\text{NH}_3$  ガスおよび  $\text{N}_2$  ガス中の Mo-Ti 系合金の従来よりも低温での優先窒化現象を利用し、材料の表面部の内部窒化層内において Mo 母相中に大きなひずみ場をもつナノサイズの TiN 粒子を分散析出させることによって、従来材料よりも格段に高強度化することに成功した。特に、TiN 粒子が母相 Mo と特定の結晶学的方位関係をもって分散析出した超微細（ナノスケール）薄板粒子であることを初めて見出すとともに、この TiN 粒子分散強化の機構を明らかにした。

更に、Mo-Ti 系加工材料の表面部を二段階で優先窒化することによって、微細な TiN 粒子の形態と粒子サイズを制御して Mo の結晶粒の再結晶を制御できることを初めて見出した。この結果に基づいて結晶粒の大きさの異なる組織を有する二層構造の全く新しいコンセプトの Mo 系ナノ複合材料を開発し、これが高靱性を示す可能性を示した。

以上のように本論文は、Mo 系材料の窒化処理で析出するナノサイズの TiN 粒子の形態、大きさおよび分散の制御によって材料表面の組織が制御できることを初めて提示し、従来材料より飛躍的に高特性の新規な Mo 系複合材料の開発に対して貴重な指針を示しており、学術的ならびに工学的意義は顕著である。よって、本論文は博士の学位論文として十分値するものと認める。