

高温耐酸化性に優れ室温変形能に富む新規高強度 Cr-Mo 合金の開発に成功

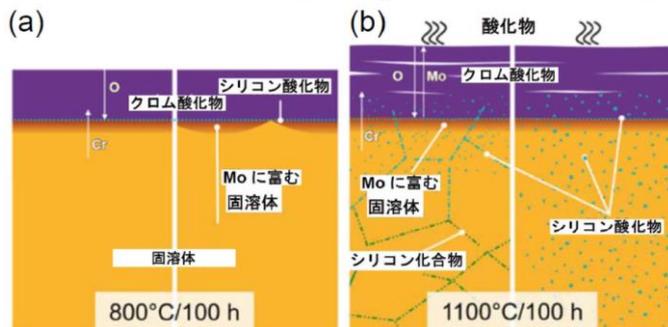
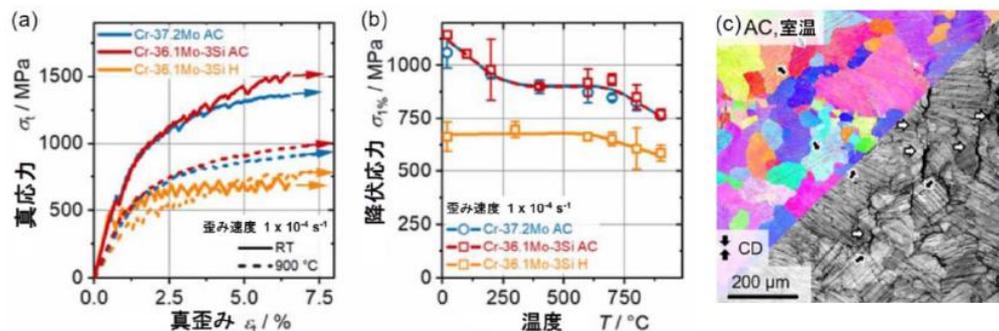
概要

種々の再生可能エネルギー源が提案されその本格的実用化が待たれてはいるものの、例えば、長距離を飛行する航空機などは少なくとも今後 20~30 年は必要とされており、化石燃料を用いるエンジン・燃焼器の燃焼効率の向上は環境保全の観点からも重要な研究テーマです。この達成には、現在使用されている Ni 基超合金よりも過酷な使用環境に耐える新規な材料の開発が必要です。Cr や Mo など高い融点をもつ耐火金属あるいはその合金が有力候補ですが、Cr の高温での耐酸化性、Mo の中高温での耐酸化性は実用上の大きな問題で、合金化によりこれらの問題を回避すると、トレードオフの関係として室温での変形能・破壊靱性が低下することが知られており、高温での耐酸化・窒化性を改善しつつ高強度かつ高変形能を具備する新規な高温構造材料としての耐火金属合金を得るための合金設計指針の確立が待ち望まれています。

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻の乾 晴行 教授とドイツ共和国のカルスルーエ工業大学の M. Heilmaier 教授およびドイツ共和国の DECHEMA 研究所の M. Galetz 教授のグループは、これまでの研究成果から、高温での耐酸化・窒化性を同時に改善できる可能性が高い Cr-Mo 合金に着目し、その合金組成 Cr/Mo 比と Si 添加の効果を実験から検証し、新規な高強度高延性合金の開発に成功するとともに、新たな合金設計指針の確立に成功しました。

以上の結果は、戦略的な合金設計が優れた酸化被膜構造の形成を可能とし耐火金属合金の特性制御に大きな威力を発揮することを示しています。また、この戦略的な合金設計により強化に直結する合金の組織制御も可能であることが示されており、本知見を生かした元素戦略に基づく合金設計により、次世代の高温構造材料としての新規な耐火金属合金の開発が期待されます。

本成果は、2025 年 10 月 8 日に国際学術誌「Nature」にオンライン掲載されました。



Si 添加により発達したデンドライト組織が形成され高強度化が達成されるとともに、高強度化により変形双晶の活動が誘発され室温で十分な変形能が確保できる。Si 添加は耐酸化性に富む Si 酸化膜を合金最表面に形成させ、Mo よりも Cr が常に優先酸化されるよう酸化雰囲気を制御させることにより優れた耐酸化性を合金に与える。

1. 背景

提案されている種々の再生可能エネルギー源の本格的実用化にはなお 20~30 年は必要とされており、その間の環境保全の観点からも化石燃料を用いるエンジン・燃焼器の燃焼効率の向上は喫緊の重要な研究テーマです。これまで高温構造材料として Ni 基超合金が多く使用されてきましたが、燃焼温度はす

に Ni 基超合金の融点を越えており、更なる高温まで耐えうる新規な材料の開発が待ち望まれています。この候補材料に高融点を持つ耐火金属あるいはその合金が挙げられています。例えば、Mo は非常に融点も高く高強度ですが、中高温での耐酸化性に乏しいことが知られています。特に中温における MoO_3 の形成・蒸発に伴う劇的な酸化はペストと呼ばれ、合金の粉塵化を招くため実用化には回避しなければなりません。また、Cr は高温で安定な Cr_2O_3 酸化膜を形成するため耐酸化性に優れるものの、窒化皮膜の剥離に起因する耐窒化性に難があります。合金化により耐火金属の耐酸化性はかなり改善できますが、例えば Al を合金元素と選定すれば金属間化合物の形成を誘発し、変形能・延性が大きく低下してしまいます。製造工程や使用中の材料の破壊を防ぐには、ある程度の変形能・延性を確保する必要があります。そのため、耐火金属合金の高温での耐酸化性を改善しつつ高強度且つ高変形能を付与する合金設計指針の確立が待ち望まれています。

乾教授たちのグループは、これまでの研究成果から、高温での耐酸化・窒化性を同時に改善できる可能性が高い Cr-Mo 合金に着目し、その耐酸化性と力学特性を合金組成 Cr/Mo 比と Si 添加の効果から系統的に調査しました。耐酸化性の向上には緻密で安定な皮膜が形成されることが望ましいことは分かっていますが、どのような皮膜構造を形成すればそれが達成されるかは不明でした。また、合金の変形能・延性を確保するには金属間化合物などの脆化相の形成を回避することは自明のことではあるものの、それを可能とする変形メカニズムの提案などはこの研究の前には殆どありませんでした。

2. 研究手法・成果

本研究は、Cr-Mo 合金に着目し、その耐酸化性と力学特性を合金組成 Cr/Mo 比と Si 添加の効果から系統的に調査し、最適酸化皮膜構造の探索、高強度/高変形能・延性を発現する変形メカニズムの特定を通じて、優れた耐酸化性を有する新規な高強度高延性耐火金属合金を開発することを目的としています。金属間化合物の形成を避けるために Si 添加量を固溶度限に近い 3 at.% に設定しました。最適な耐酸化性と変形能は Cr/Mo 比が 1.7 で発現したため、この Cr/Mo 比で 3 at.% Si 添加材と無添加材について詳述します (Cr-36.1Mo-3Si と Cr-37.2Mo 合金)。铸造まま (AC) 材はデンドライト組織を示し、デンドライトアーム間で Mo より軽量の Cr と Si の濃化が見られますが、高温で焼鈍すれば元素偏析のない等軸粒組織 (HT) となります (図 1)。800°C および 1100°C で耐酸化性を比較すれば、Si 添加材で長時間にわたり重量変化が無視できるほど飛躍的に耐酸化性が向上しているのが見られます (図 2)。酸化膜の断面構造を見ると酸化温度に関わらず、最表面には合金基板の Cr の外方拡散により薄く緻密な Cr_2O_3 膜が形成され、この膜直下の合金基板は Mo-rich 層が生じ、その界面あるいは基板表層に SiO_2 皮膜を形成しているのが分かります (図 2)。 Cr_2O_3 膜が一義的に優れた耐酸化性の発現に関係していますが、その直下の基板最表面の Mo-rich 層は Cr の窒化を防ぎ、 SiO_2 皮膜は酸素分圧を低く抑制し Mo よりも Cr の優先酸化を保証することになります。この皮膜構造こそ最適構造であり、Si の戦略的合金化により実現したものです。

この合金を室温で変形してみると 10~15% 程度の変形能が得られます (図 3)。このような耐火金属合金では珍しいことです。降伏応力も HT 材で 665 MPa、AC 材で 1100 MPa と大変高強度です。変形モードも通常見られるすべりに加えて変形双晶が活動しています。この変形双晶は応力レベルが高くなるほど出現しやすくなると言われており、Cr と Mo の大きな原子半径差による大きな固溶強化に加えて、デンドライト組織の微細さによりさらに強化された AC 材で HT 材に比べてより頻繁に変形双晶が観察されます (図 3)。即ち、合金の高強度化によりすべりに加えて変形双晶の活動が誘発され、変形能・延性の改善に繋がったと言えます。デンドライト組織の発達も構成元素の重量差に起因しますので、より軽い Si の添加がこの高強度/高延性化をもたらしたことになります。

以上のように、最適酸化皮膜構造の探索、高強度/高変形能・延性を発現する変形メカニズムの特定を通じて、優れた耐酸化性を有する新規な高強度高延性耐火金属合金の開発が可能であることが明らかとなりました。

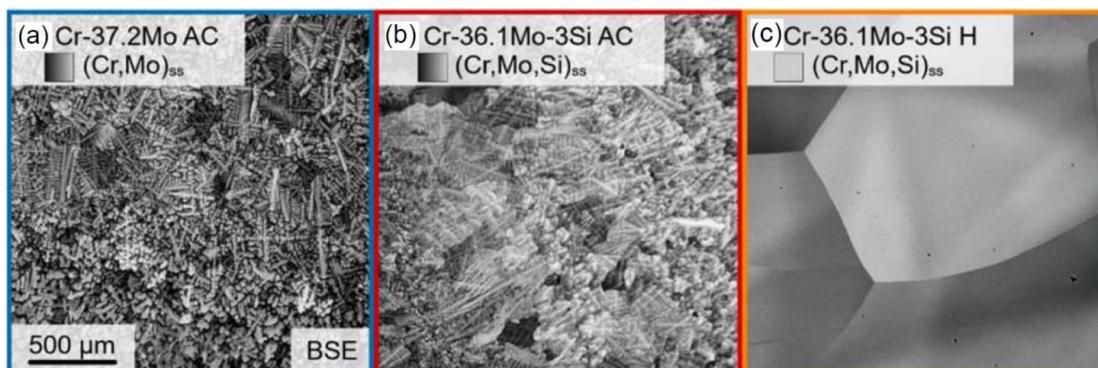


図1. 合金の微細組織, (a) Cr-37.2%Mo 鑄造(AC)材, (b) Cr-36.1%Mo-3%Si 鑄造(AC)材, (c) Cr-36.1%Mo-3%Si 熱処理(H)材.

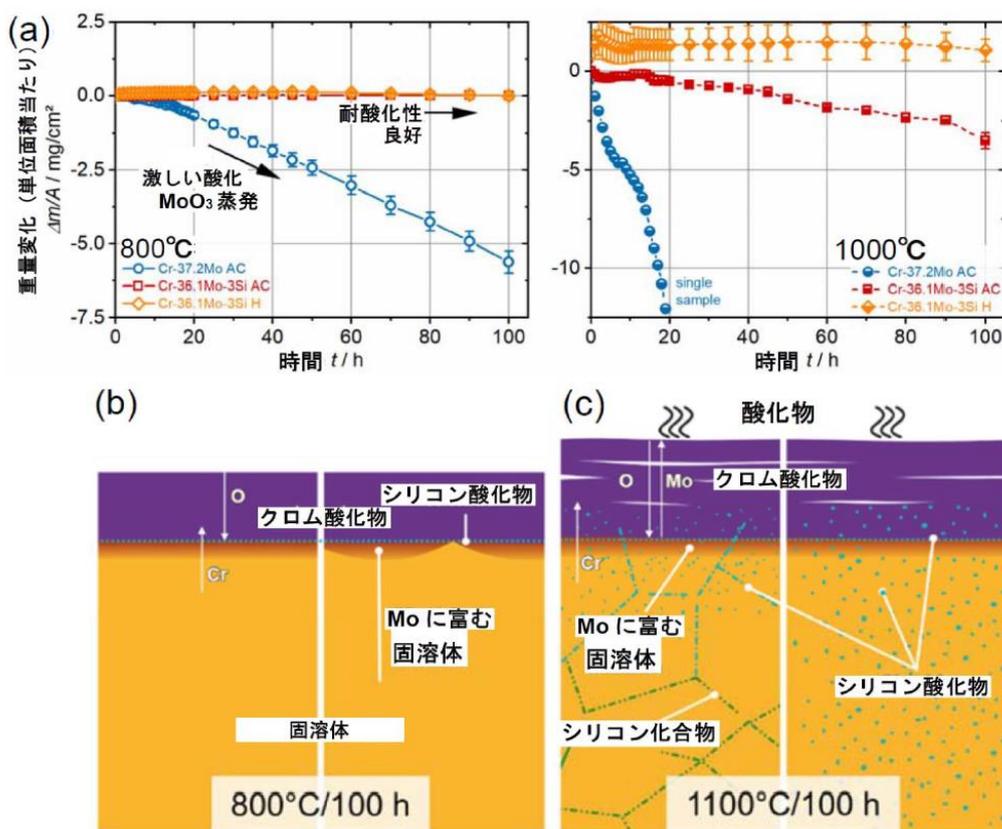


図2. (a) 800 および 1100°Cでの酸化重量変化, 耐酸化性に富む(b) Cr-36.1%Mo-3%Si 合金の(b) 800°C および(c) 1100°Cで形成される酸化皮膜の構造.

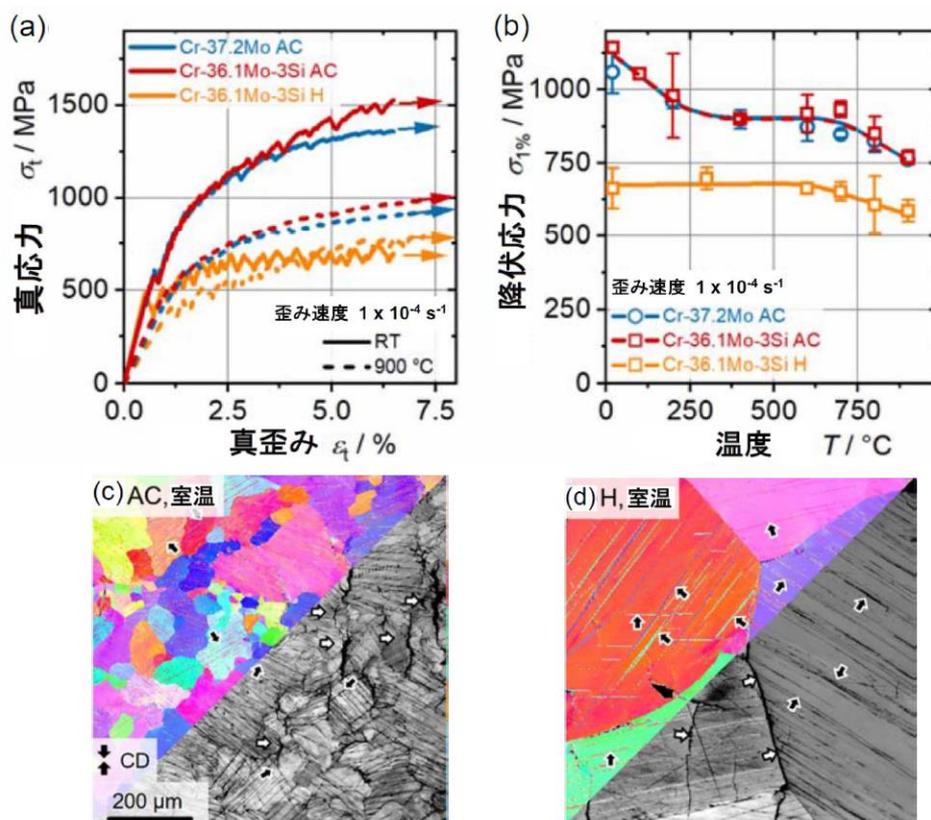


図 3. (a) 室温及び 900°Cでの応力－歪み曲線，(b) 降伏応力の温度依存性，(c) Cr-36.1%Mo-3%Si 鋳造 (AC)材と(d) Cr-36.1%Mo-3%Si 熱処理(H)材の室温変形組織。

3. 波及効果、今後の予定

最適酸化皮膜構造の探索，高強度/高変形能・延性を発現する変形メカニズムの特定を通じて，優れた耐酸化性を有する新規な Cr-Mo-Si 系高強度高延性耐火金属合金の開発が可能であることが明らかとなりました。本研究で提案した合金設計法は Cr-Mo-Si 三元系合金に限らず，異なる組み合わせの耐火金属合金にも当然，適用できます。この合金設計法は，従来のトライ・アンド・エラー的な方法より，実験および計算に必要な時間と労力を大幅に削減し，迅速且つ正確に複雑な多元系合金の最適合金組成の設計を可能にします。今後の予定としては，異なる組み合わせの耐火金属合金の探索を行うとともに，Cr-Mo-Si 三元系合金についても組織制御から特に力学特性(高強度/高変形能・延性)を更に改善していきます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究 (A) (JP22H00262) および萌芽的研究 (開拓) (JP23K17338) (いずれも研究代表者：乾晴行・京都大学教授) のもと実施されました。

<用語解説>

注 1 耐火金属: 種々の定義が存在するが，一般的に 2000°Cを越える高い融点を持ち，室温で非常に硬いなどの特徴を有する。周期表の第 5, 6 族に属する元素 (ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステン、レニウム) などを指す場合が多い。

注 2 固溶合金: 異なる金属元素が、化合物を作らずに均質に固溶した状態の合金。

注 3 固溶強化: ベースの金属に異なる種類の元素を入れることで，合金材料の強度が増加する現象。添

加元素の原子サイズがベース金属の原子サイズと異なるほど、また、添加量が多いほど固溶強化による強度の増加が大きい事が一般的に知られている。

注 4 降伏応力：金属材料に荷重を加えると弾性的な変形から永久ひずみを生じる変形（塑性変形）に変化する。この変化を生じる際の応力を降伏応力という。

<研究者のコメント>

この研究で開発に成功したのは Cr-Mo-Si 三元系合金ですが、合金開発に通じて確立した新しい合金設計法を、実験からだけではなく、実験と計算を融合する新しいアプローチによりより迅速に適用できるような研究を加速し、材料と社会の発展に貢献したいと考えます。

<論文タイトルと著者>

タイトル：A ductile chromium-molybdenum alloy resistant to high temperature oxidation

(高温で耐酸化性に優れ室温で変形能に富む Cr-Mo 合金の開発)

著者：Frauke Hinrichs, Georg Winkens, Lena Katharina Kramer, Gabriely Falcão, Ewa M. Hahn, Daniel Schliephake, Michael Konrad Eusterholz, Sandipan Sen, Mathias Christian Galetz, Haruyuki Inui, Alexander Kauffmann and Martin Heilmaier

掲載誌： *Nature*

DOI：10.1038/s41586-025-09516-8