



# 熱間押出ダイス用モリブデン合金 “MSBシリーズ”

Molybdenum Alloy “MSB Series” for Hot Extrusion Dies

角倉 孝典\*  
Takanori Kadokura

安達 一平  
Ipei Adachi

渡辺 祐里  
Yuri Watanabe

西野 成恒  
Hidenobu Nishino

瀧田 朋広  
Tomohiro Takida

高融点金属であるモリブデン (Mo) あるいはタングステン材料の使用環境が近年過酷になっており、さまざまな形状や寸法の材料における機械的特性の向上ならびに製品における寿命および信頼性の向上の要求がますます強くなっている。そこで我々は、Moに硬質粒子を添加することによって、熱間押出ダイスを含む塑性加工工具用に新しいMo合金である“MSB”を開発した。このMSBは従来のMo合金に比べ1000℃以下において優れた機械的特性を示した。さらに、MSBにチタン合金を添加することによって、より高温域で優れた機械的特性を示す合金“T-MSB”を開発した。

本研究で開発した“MSBシリーズ”を黄銅の熱間押出ダイスとして使用した結果、従来Mo合金ダイスの2.5倍以上の寿命を示した。

Extrusion tools made of refractory metals, such as molybdenum (Mo) and tungsten, are used in increasingly severe environments. Nevertheless, these tools are required to have superior mechanical properties, long life, and excellent reliability. We have developed a new Mo alloy “MSB” for hot extrusion dies used in plastic working, by using a dispersed Mo-base intermetallic compound. The MSB exhibited superior mechanical properties compared with conventional Mo alloys at temperatures below 1000°C. In addition, by adding a titanium alloy to the MSB, we have developed another alloy “T-MSB” that has high mechanical properties at high temperatures. In the hot extrusion of brass, dies made of these Mo alloys had 2.5 times longer tool life than conventional Mo dies.

キーワード：モリブデン、機械的特性、熱間押出ダイス

## 1. 緒言

高融点金属の一つであるモリブデン (Mo) は、融点が高く (2630℃)、蒸気圧が低いなどの特長を活かして、高温加熱炉用部材などの高熱負荷環境下で使用されている<sup>(1)</sup>。一般にMoは、粉末をプレス・焼結した後、熱間あるいは冷間での塑性加工および機械加工により、様々な形状の最終製品が製造される。Mo塑性加工材は優れた機械的特性を有するが、高温に晒されて再結晶するとその特性は著しく低下する。機械的特性を改善した材料として、適量のチタン (Ti) およびジルコニウム (Zr) を固溶させ、さらにTiC、ZrC等の炭化物粒子を分散させたTZM (Mo-0.5Ti-0.08Zr-C) 合金<sup>(2)~(4)</sup>が有名であり、広範囲な用途に用いられている。

TZMが使用される用途の一つに、700~900℃に加熱された黄銅等のビレットの熱間押出用のダイスがある<sup>(5)</sup>が、使用中にダイスの穴寸法が変形したり、ダイス自体が割れたりする問題がある。この変形や割れが押出材の形状・寸法不良や外観不良となり、押出材製造の課題となっていた。

これらの課題を解消するためには、使用温度で高強度・高靱性である必要がある。吉見ら<sup>(6)</sup>は、ジェットエンジンのタービブレードといった過酷な環境下で使用される超高温材料について研究し、Moにシリコン (Si) やホウ素

(B) を添加することにより、ビッカース硬度で1600Hvと硬質なMo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>を形成させたMo-Si-B合金 (溶製材) が、高温下で極めて高い強度を発揮することを明らかにした。このMo-Si-B合金の900℃での強度はTZM合金の約18倍と非常に高い。

筆者らは、硬質なMo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>に着目し、(株)アライドマテリアルの強みである粉末冶金法であれば、少量添加でも強度向上できることを見出し、とくにダイスの使用温度域で高強度なMo合金“MSBシリーズ”を開発した。本稿では、その取組み内容について報告する。

## 2. MSBシリーズの製造方法と特性評価

Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>粉末は、Mo粉末にSi合金およびB合金の粉末を添加・混合したものを高温熱処理により合成した。得られたMo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>粉末をミル粉砕して粒度調整し、MSBシリーズの開発に用いた。

作製したMo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>粉末を、Mo粉末に所定の量を添加・混合し、静水圧プレス (CIP)<sup>\*1</sup>後、水素焼結を行った。得られた焼結体を熱間で塑性加工を行い、Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>添加Mo加工材を作製した。本材料を以後MSBとする。合わせて、Ti合金粉末を混合工程で添加し、同条件で作製した材料も

準備した。この材料を以後T-MSBとする。

これらMSBシリーズについて、引張試験ならびに三点曲げ試験による強度評価、ビッカース硬度試験による硬度評価、および大気雰囲気中で加熱することによる酸化消耗性の評価を実施した。それぞれの評価の比較材として、MSBと同等の塑性加工率のTZMと純Moを用いた。

### 3. MSBシリーズの特性評価結果

#### 3-1 引張特性

引張特性は、厚さ1mm、平行部の長さ8mmの試験片を用いた。室温から1500℃の各温度に加熱された試験片を初期ひずみ速度 $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で評価した。図1に引張試験結果を示す。MSBは900℃以下および1400℃以上において、TZM合金を超える強度を示した。硬質な $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ の添加により高強度化したと考えられる。

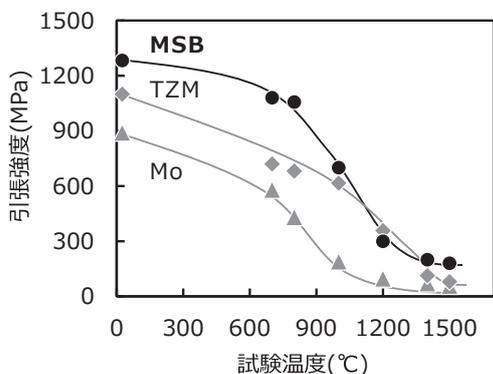


図1 引張試験結果

一方、1200℃において、MSBの強度はTZMより若干ではあるが低い値を示した。この現象に関しては、各材料の硬度の変化から考察した。図2に各材料を所定の温度で1時間熱処理後に室温にてビッカース硬度（荷重10kgf、保持時間15秒）を測定した結果を示す。1000℃および1200℃の熱処理において、MSBはTZMよりも低い硬度を示した。この硬度の変化から再結晶<sup>\*2</sup>開始温度を推定したところ、MSBおよび純Moが約900℃、TZMが約1100℃であった。MSBはマトリックス<sup>\*3</sup>がMoであるため純Moに似た挙動を示した。TZMはMoマトリックスにTiやZrが一部固溶していることから再結晶開始温度が高温側へシフトしている<sup>(7),(8)</sup>。よってMSBは、 $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ の添加により高強度化が図れたものの、再結晶によって生じた硬度の差によって1200℃付近における強度に影響したものと考えられる。一方、TZMの再結晶が進み、MSBよりも低い硬度を示した1400℃以上においては、MSBの方がTZMより高い強度

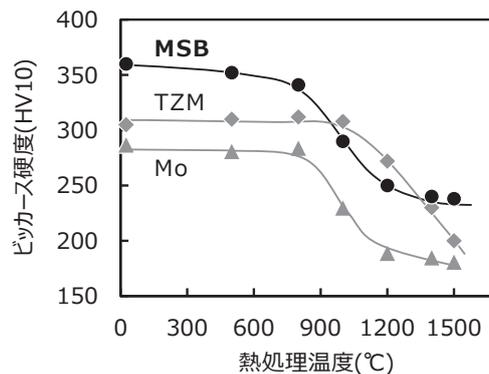


図2 硬度測定結果

を示したと考えられる。

#### 3-2 曲げ特性

曲げ特性は、厚さ1mm、幅3mm、長さ20mmの試験片を用い、支点間距離16mmで両端支持し、500~1200℃の各温度に加熱された試験片を初期ひずみ速度 $1.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ による三点曲げ試験により評価した。図3に曲げ試験結果を示す。MSBは900℃以下において、T-MSBは1200℃以下（本試験範囲上限）において、TZMを超える高い強度を示した。銅合金の一般的な押出温度である800℃において、MSBおよびT-MSBの強度は、TZM合金に比べ、それぞれ約2倍および約3倍の高い強度であった。引張特性（図1）においては、MSBは1200℃付近TZMより低い強度を示したが、Ti合金を添加したT-MSBは、いずれの温度においても高い強度を示した。添加したTi合金による固溶および分散強化によるものと考えられるが、今後、詳細な説明が必要である。

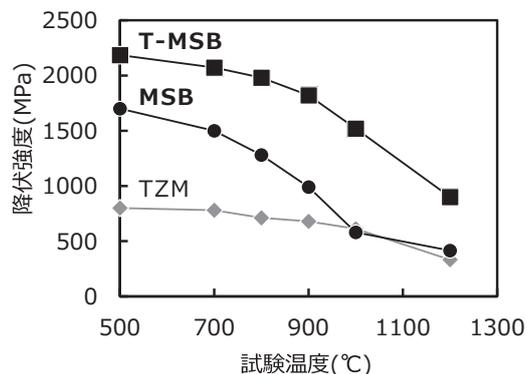


図3 曲げ試験結果

### 3-3 高温硬度

高温硬度は、一辺10mmの立方体に切り出した試験片を用いた。室温から1000℃まで加熱し、所定の温度下でビッカース硬度（荷重1kgf, 保持時間15秒）の測定を行った。図4に測定結果を示す。MSBは1000℃でTZMとほぼ同じ硬度を示したが、その温度まではTZMより高い硬度を示した。一方、三点曲げ試験においてTZMよりも高強度であったT-MSBは、いずれの温度においてもTZMを超える高い硬度を示した。

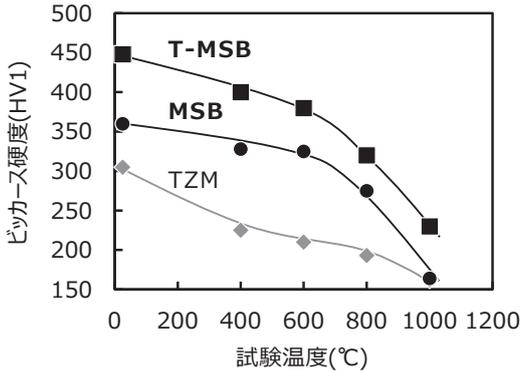


図4 高温硬度測定結果

### 3-4 酸化消耗性

Moは400℃を超えると酸化を開始し、700℃以上ではMoO<sub>3</sub>を生成して急激に消耗する<sup>(1)</sup>。黄銅等の押出は基本的に大気中で行われるため、ダイスの穴形状の精度を維持するためには、ダイスには酸化消耗の少ない材料が好ましい。そこで、熱重量測定装置 (TG)<sup>\*4</sup>を用いて酸化消耗性を評価した。一辺1mmの立方体に切り出した試験片を装置内天秤にセットし、空気を25ml/minで装置内へフローしながら昇温速度5℃/minで1100℃まで加熱し、重量の変

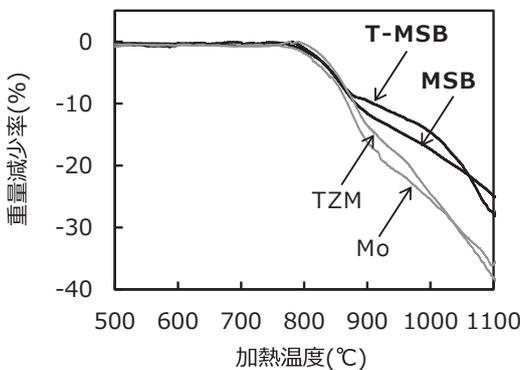


図5 熱重量測定結果

化を調べた。得られた結果を図5に示す。いずれの材料も800℃までは顕著な変化はみられなかったが、800℃を超えると減少を開始した。しかしながら、その挙動にはMSBシリーズとTZM・Moで違いがみられ、MSBシリーズの方が減少は緩やかであった。試験後のMSBおよびTZMの断面組織を図6に示す。

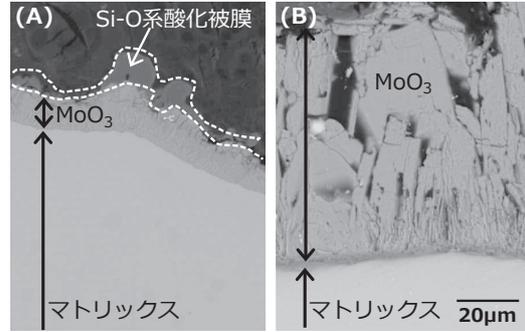


図6 熱重量測定試験後の断面組織  
(A) MSB (B) TZM

TZMの表層には酸化により形成した厚いMoO<sub>3</sub>が観察されたのに対し、MSBの表層にはSi-O系の酸化被膜が形成していた。添加したMo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>中のSiがこのSi-O系酸化被膜形成の供給源となり、この酸化被膜がマトリクスへの酸素の拡散を抑制したため、酸化減量が緩やかになったと考えられる。

## 4. 熱間押出ダイスとしての評価

図7に熱間押出ダイスおよびその使用イメージを示す。実際に、T-MSBダイスを用い、約800℃で黄銅を押し出した結果、従来のMo合金ダイスでは、約800回の押出回数で狙い径に対する寸法変化が約1.5%以上となり使用不可になったのに対し、T-MSBダイスは、2000回を超える押出回数でも寸法変化が0.6%以下となり、極めて優れた寸法精度かつ2.5倍以上の寿命を示した(図8)。

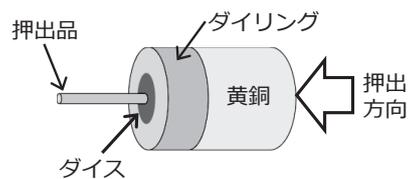


図7 押出イメージ

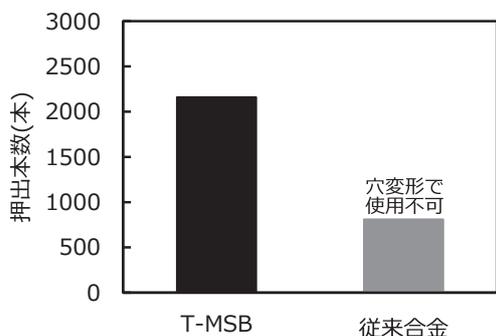


図8 黄銅押し出し結果

## 5. 結 言

黄銅等の押し出しに使用されるMo合金ダイスの高寿命化を目指し、高硬質なMo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>に着目して粉末冶金法による新しいMo合金であるMSBおよびT-MSBを開発した。これら開発品は、一般的な押し出し温度である800℃前後の温度域において、既存の高強度Mo材料であるTZMに比べ高強度・高硬度であり、加えて耐酸化性も示した。

(株)アライドマテリアルでは、この“MSBシリーズ”を熱間押し出しダイスを中心に販売を開始した。現在は、塑性加工工具用だけでなく、優れた耐熱性や耐摩耗性が要求される用途に展開すべく拡販活動中である。

## 用語集

### ※1 静水圧プレス (CIP)

粉末に圧力をかけて固形状態にする工程 (圧粉化)。粉末を入れた容器に水等の液体を圧力媒体として、等方的な圧力を加える方法。

### ※2 再結晶

塑性加工を施した金属材料を高温で保持すると、材料内部に蓄積されたエネルギーを駆動力とした新しい結晶粒 (著しく低い転位密度を持つ) が生成・成長する現象。

### ※3 マトリックス

材料の体積の大部分を占める相のこと。母相ともいう。

### ※4 熱重量測定 (TG)

試料の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、その試料の質量を温度の関数として測定する方法と定義され、試料を加熱または冷却した時に、試料の質量変化を連続的に測定する方法であり、酸化・還元などの化学変化に伴う質量変化の評価に利用される。

・MSBは(株)アライドマテリアルの登録商標です。

## 参 考 文 献

- (1) タングステン・モリブデン工業会、「タングステン・モリブデン技術資料 (改訂第3版)」(2009)
- (2) B. A. Wilcox, A. Gilbert, B. C. Allen, Proc. of the 6th Plansee Sem., Metallwerk Plansee AG, Reutte-in-Tirol, (1969), 208.
- (3) R. Eck, E. Pink, Int. J. Refr. Met. & Hard Met., 11 (1992), 337
- (4) T. Mrotzek, A. Mrotzek, U. Martin, Int. J. Refr. Met. & Hard Met., 24 (2006), 298
- (5) H. Walser, J. A. Sields, Jr, IMOA Newsletter (2007)
- (6) K. Yoshimi, S. Nakatani, N. Nomura and S. Hanada, Intermetallics, 11 (2003), 787
- (7) H. Braun, M. Semchyshe, R. Q. Barr, "Metal for the Space Age," Plansee Proceedings 1964, 5th Plansee Seminar, (1964), 351
- (8) W. D Klopp, J. Less-Common Met., 42 (1975), 261

## 執 筆 者

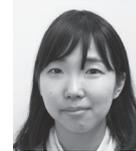
角倉 孝典\* : (株)アライドマテリアル 主席  
博士 (理学)



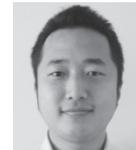
安達 一平 : (株)アライドマテリアル



渡辺 祐里 : (株)アライドマテリアル



西野 成恒 : (株)アライドマテリアル



瀧田 朋広 : (株)アライドマテリアル 次長  
博士 (工学)



\*主執筆者