Mo の 結 晶 粒 成 長 に つ い て*

岡 崎 謙 二** 江 口 洋 一***
仙 場 謙 次**** 田 上 耕 司**

Kenji Okazaki, Yoichi Eguchi, Kenji Senba and Koji Tanoue: On the Grain Growth in Molybdenum. Recrystallization of sintered molybdenum and electron beam melted molybdenum occurred at the temperature where the maximum on the temperature derivative of the hardness was observed. The time law of grain growth can be written as

$$\bar{D}^n - \bar{D}_0^n = t \cdot k_0' \exp(-Q/kT)$$

where the constant n for the sintered Mo is larger than that for the melted Mo. The apparent activation energy Q for grain growth is smaller in the longitudinal direction than in the transverse direction of the specimen in both materials. The grain growth rate in sintered Mo is smaller than that in the melted Mo, which is probably due to the influence of voids inherited from sintering powder in the former material. The relation between the hardness and flow stress at 8% strain is given by

$$Hv = \alpha \sigma_{8\%}$$

Here the proportionality constant α for the sintered Mo is smaller than that for the melted Mo. This is presumably because that voids in the sintered Mo act as an obstacle to dislocation motion and thereby raise the work hardening rate.

(Received August 9, 1973)

I. 結 言

強加工された Mo およびその合金は非酸化性雰囲気での高温強度が優れているために電子管工業用材料として、また発熱体として広く使われている。高温時での結晶粒の粗大化はクリープ強度を著しく低下させるが、一般の焼結法で作られた Mo およびその合金では結晶粒の成長が抑制されるという特徴がある。これと同じようなことは Al, Si それに K をドープした焼結 W 合金でも観察されており、粉末体焼結に由来した void の存在が添加元素とあいまって再結晶や結晶粒成長を妨げるためと考えられている⁽¹⁾。

また、Mo 材料の高温強度は結晶粒の形状やその分布状態によっても影響を受ける。結晶粒が応力軸方向に伸びていると延性が増大することは経験的に知られていて⁽²⁾、極端な混粒状態にある場合には結晶粒の大きさが揃って整粒に近い場合よりも一般に破断強度や延性が大であって粒界破壊は少ない⁽³⁾⁽⁴⁾。

このように Mo およびその合金の高温強度を理解する上でこれらの材料の再結晶や結晶粒成長の過程、結晶粒の分布などを知ることは極めて有意義である。しかしながら、この種の研究はほとんど行なわれていない現状にあるので、本報告では焼結後そのまま熱間スエージ加工した純

Mo と、焼結後高真空中で電子ビーム溶解したものを熱間スエージ加工した純 Mo の 2 材料における再結晶、結晶粒成長、結晶粒径の分布、集合組織や引張強度などを調べて、引き続き行なわれる Mo 基合金の変形強度に関する研究の第 1 段階とするものである。

II. 試料および実験方法

実験に供した材料は市販の焼結純 Mo 線とその焼結 Mo を 10^{-6} Torr の真空中で電子ビーム溶解したもので、それらの分析を Table 1 に示す。また Table 2 は、両材料を線材にするまでの加工工程の概略を示したものである。今後二つの材料の区別のため、焼結 Mo と溶解 Mo と呼称する。

加工後の線材は、硫酸-メチルアルコール混液中で電解研磨、水洗ののちアルコール浸漬して乾燥させ、線材表面のキズや汚れを取り除き、試片とした。

Table 1 Chemical analysis of sintered Mo and melted Mo (ppm in weight).

	Fe	Ni	Cu	O ₂	N ₂	NVR
Sintered Mo	80	<30	<30	26	7	40
Melted Mo	<30	<30	<30	10	7	10

** 九州工業大学金属加工学教室 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

*** 九州工業大学大学院 (Graduate School, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

**** 日本タングステン株式会社 (Nippon Tungsten Co., Ltd., Fukuoka)

* 1973 年 10 月金属学会福岡大会に発表

Table 2 Fabrication processes.

(a) Sintered Mo	
Swaging at 1300°C	
Swaging at 800~1000°C	9.0 mm ϕ
Drawing at 400~500°C	2.0 mm ϕ
	1.0 mm ϕ
(b) Melted Mo	
Hammering at 1400°C	12.0 mm ϕ
Swaging at 1300°C	9.0 mm ϕ
Swaging at 800~1100°C	2.0 mm ϕ
Drawing at 400~500°C	1.4 mm ϕ
Surface grinding	1.2 mm ϕ

再結晶，結晶粒成長などの熱処理は 10^{-6} Torr 以下の真空中で行ない，熱処理中の温度変動は $\pm 2^\circ\text{C}$ に制御された。1200°C までの熱処理はカンタル発熱体の炉で，1300~1700°C ではタングステン発熱体の炉を用いたが，前者では目的とする温度に試片が到達するのに要する時間は約 5 min で，後者では約 2 min であった。

焼結 Mo および溶解 Mo の再結晶温度を求めるために，700~1400°C の温度範囲内で 1 hr の等時焼鈍を行なって，常温硬化性の樹脂に埋め込んだのち，機械研磨，電解研磨によって線材方向に平行な断面を作り，ビッカース硬度を測定した。また再結晶組織はレプリカによる透過電子顕微鏡によって観察された。

比較的低温における熱処理では繊維状のものが残存していたので焼結 Mo の集合組織を調べて見た。未焼鈍および熱処理を施した線材を長さ 20 mm に切断し，隙間なく埋め込んで 20×20 mm の平面を作り出し，機械研磨ののち集合組織測定用の試片とした。この試片面上に Mo-K α 線を走査させて (200) 極の密度をディフラクトメーターで測定したが，そのときの 2θ を 25.95° にとり試料を線材軸に垂直に，回転角 $\beta = 0 \sim 70^\circ$ で連続的に回転させた。

再結晶後，結晶粒成長をさせた試片におけるその結晶粒径の分布を焼結 Mo の 1500°C，1 hr 焼鈍したもののについて調べた。線材方向に平行な断面と垂直な断面における顕微鏡写真上 (800 倍) で linear intercept chord length を副尺付きのキャリパーで測定した。この場合 250 粒について測定を行ない，統計的に処理した。

さらに結晶粒成長の時間則を知るために，焼結 Mo では 1300, 1400, 1500°C の 3 温度で，溶解 Mo では 1350, 1400, 1450°C の 3 温度でそれぞれ，1/12, 1/6, 1/2 および 1 hr の等温焼鈍を行なった。これらの熱処理を施した試片は埋込樹脂に埋め込まれて研磨ののち粒界を腐食して光学顕微鏡上で linear intercept 法を用いて平均の結晶粒径 $\bar{D}$ を測定した。この際には線材方向およびそれに垂直な方向でそれぞれ 600 個以上の intercept を勘定した。

また，再結晶した試片，あるいはその後結晶粒成長した試片の引張強度を焼鈍温度の関数として測定したが，測定には島津製オートグラフ IS-500 を用いて，常温で歪速度として $3.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ ，試片の有効ゲージ長さ 25 mm で行なわれた。

III. 実験結果および考察

1. 再結晶温度とその組織

各温度で 1 hr の等時焼鈍を行なった試片のビッカース硬度とその焼鈍温度との関係を Fig. 1 に示す。焼結 Mo ではすべての温度範囲でダイヤモンド圧痕は線材軸に垂直な方向に伸びているのが観察されたが，これは焼結 Mo では再結晶後でも加工による集合組織の影響が残存するためと考えられるが，溶解 Mo にはかかる圧痕の変形は認められなかった。Fig. 1 に見られるように，2 種類の Mo 試料は，700°C までその硬度の変化を示さず，700°C 以上で硬度は急激に減少して，1200°C 以上では再びほぼ一定の値となる。Fig. 1 の図中の点線は，ビッカース硬度の温度微分 $|dH_v/dT|$ の曲線であって焼結 Mo では 1035°C に，また溶解 Mo では 850°C にピークが存在する。

Fig. 1 Variation of Vickers hardness and (dH_v/dT) with temperature for sintered Mo and melted Mo isochronally annealed for 1 hr.

先に行なわれた純 Ti や Ti 合金の場合には⁽⁵⁾， $|dH_v/dT|$ のピーク温度よりも少し高い温度で再結晶が終ると考えた。Mo の場合にもこのピークと再結晶の開始とが同様の関係にあるか否かをレプリカによる透過電顕写真で調べて見たものを Photo. 1 (a)~(d) に示す。これらは焼結 Mo について調べたもので，写真中の矢印はすべてスエージ方向，すなわち線材軸方向を示している。(a) およびピーク温度より低い (b) では，まだスエージ組織が残存しており，ピーク温度の 1035°C で 1 hr 焼鈍した試片 (c) では，針状の結晶粒がくいあって，大きな結晶粒に成長しているのが判る。さらに焼鈍温度が上って 1400°C の試片 (d) では，結晶粒の形状から見て極端な繊維状あるいは針状のものは見当らず，割合等方的な結晶粒となっている。また (b) ではわず

Photo.1 Electron micrographs of replicas for sintered Mo (a) As-drawn, (b) annealed for 1 hr at 1000°C, (c) for 1 hr at 1035°C and (d) for 1 hr at 1400°C. ($\times 4300 \times \frac{2}{3}$)

ながら void の列が観察され、それは焼鈍温度の上昇に伴いさらに明瞭となり ((c)), 結晶粒が充分成長した段階では粒界の移動に追いつけず粒内に取り残されている ((d))。ここでスエージ方向に点々と見られたものを void と判定した理由は、(i) 微小介在物と考えるには、分析値から見てもレプリカ電顕写真に見られる volume にはなり得ない、(ii) 77°K で劈開破壊した面上の XMA 分析にも不純物介在の証拠を見出せなかった、(iii) 焼結 Mo 線には見られるが、それを溶解した Mo には見られず、焼結 Mo 線の比重は溶解 Mo 線のそれに比べて低いなどである。また、これらの void は、粉体焼結に際して存在した微小な空隙がスエージ加工によって圧潰、集合したりして初めは主として結晶粒界に残留するものであろうが、電子ビームによって完全に溶解した時点ではもはや存在しなくなる (後の Photo.2(b) を参照)。

さらに、ピーク温度以上の焼鈍では再結晶が完全に終了したと考えられる証拠として、結晶粒界が極めてはっきりしており、かつ結晶粒界の節は 3 本の境界線によって力学的釣り合いを保っているのが見られる。

焼結 Mo のスエージ加工中に出来た集合組織が、熱処理によってどのように変化するかを Fig.2 に示す。この図で縦軸に (200) 極の強度を、横軸に回転角 β をとってある。熱処理しない試片では $\beta=3^\circ$ と 48° の所にピークが現われている。(110) 極と (200) 極との間の角度は 45° と 90° であるから、(110) 極がこの試片では線材軸方向に対してほぼ

平行であるといえる。ピーク温度の 1035°C で 1 hr 焼鈍した試片では、集合組織の規則性がやや弱められて、さらに焼鈍温度が上昇するにつれて $\beta=3^\circ$ および 48° にあったピークの高さが低下、あるいは消滅して、新たに $\beta=60^\circ$ 近傍にピークが出現してくる。それと同時にサブピークの数が増すが、 1500°C での焼鈍でもまだその集合組織の消失は完全ではなかった。

Fig.2 (200) pole intensity in the longitudinal section of swaged wire vs the angle of rotation β about a perpendicular to the wire axis for sintered Mo.

2. 結晶粒径の分布

焼結 Mo の 1500°C で 1 hr 焼鈍した比較的大きな結晶粒径をもつ試片でもまだ集合組織の残存が認められた。しかもその試片を光学顕微鏡で観察した場合、線材軸方向に

やや伸びた結晶粒の形状が認められた上、またピッカース硬度圧痕の形状にも軸方向とそれに垂直な方向で差があったことは既に述べた通りである。

そこでこの試片の顕微鏡写真を撮り、写真上でそれぞれの結晶粒の linear intercept chord length を測って結晶粒径の分布を調べて見た。Fig. 3 で (a) には横軸に chord length の対数を取り、縦軸にそれぞれの chord length の頻度を百分率 (%) でとってある。線材軸に垂直方向な面 (transverse section) とそれに平行な面 (longitudinal section) での頻度曲線はこのようなプロットを行なうとほぼ左右対称の形をして、それぞれの面で約 $13\mu\text{m}$ および $15\mu\text{m}$ に最大値をもっている。このような分布は対数正規分布と考えられるので、(b) には縦軸に累積頻度 (cumulative frequency, %) をとって横軸には結晶粒径の対数をとってプロットすれば、transverse および longitudinal な面でも、累積頻度にして 5% から 99% までのデータ点はほぼ直線関係を満足している。なお、対数正規分布をとる場合にはその累積頻度の 50% における結晶粒径はその試片での平均結晶粒径 $\bar{D}$ を与えることが知られている⁽⁶⁾。Fig. 3 に示された実験結果は、明らかに transverse section での平均結晶粒径は longitudinal section でのそれよりも小さいこと、すなわち結晶粒は線材軸方向に伸びていることを表わしている。

Fig. 3 The linear intercept grain size distribution in sintered Mo.

溶解 Mo でも焼結 Mo と同様に、結晶粒成長させた試片の transverse section 上の結晶粒径 $\bar{D}_T$ と longitudinal section 上でのそれ $\bar{D}_L$ とに差がある。Fig. 4 に溶解 Mo, および焼結 Mo の $\bar{D}_L$ と $\bar{D}_T$ との関係を図示する。図から明らかなように $\bar{D}_L > \bar{D}_T$ であって、2 者の差は結晶粒の大きさが小さいほど、すなわち焼鈍温度が低く、かつ時間の短いほど結晶粒は線材軸方向に伸びている。しかし充分結晶

Fig. 4 The relation between the longitudinal and transverse grain size for sintered Mo and melted Mo.

粒成長がなされると次第に結晶粒は等方的になって行き、溶解 Mo では $150\mu\text{m}$ 以上では $\bar{D}_L$ と $\bar{D}_T$ との差はほとんどなくなってくるのに対して、焼結 Mo の場合にはもともと本実験に使った焼鈍温度の範囲では結晶粒の極端な成長は期待できず、また $\bar{D}_L$ vs $\bar{D}_T$ のほぼ直線関係から判断しても $\bar{D}_L > \bar{D}_T$, すなわち elongate した結晶粒の残留は必然と考えられる。

さらに結晶粒成長の過程において、焼結 Mo の場合には焼結時に存在した粉末粒子間の空隙がその後のスエージ加工や熱処理でも試片に残留して、結晶粒界あるいは結晶粒内に void として存在する。Photo. 2 は焼結 Mo (1035°C , 1 hr) と溶解 Mo (1200°C , 1 hr) のレプリカ写真であるが、溶解 Mo (b) には焼結 Mo (a) に見られる結晶粒界に残留した void は見られず、勿論粒内にもそれらを認めることはできなかった。Photo. 2 (a) および Photo. 1 (b), (c), (d) を見れば明らかなように、焼結の際の空隙は再結晶時には結晶の粒界に void として残留し、結晶粒が成長する時には結晶粒の食い合いが起って、結晶粒界が移動する際に取り残されて粒内に留まり (Photo. 1 (d)), それらの圧潰や消滅は必ずしも容易でないと考えられる。なおその上このような void の存在は結晶粒成長ののりの結晶粒界の移動にとっては充分障害となるであろうから、当然焼結 Mo と溶解 Mo では結晶粒成長の速度も大いに異ってくるはずである。

3. 結晶粒成長の時間則とそのエネルギー

Fig. 5 には焼結 Mo と溶解 Mo の等温焼鈍による平均結晶粒径の変化を図示してある。いずれの場合も transverse grain size $\bar{D}_T$ と longitudinal grain size $\bar{D}_L$ の時間変化を示しているが、測定した 2 方向とも焼鈍時間と共に結晶粒成長が起っている。この Fig. 5 の $\bar{D}-t$ 曲線上で各温度

Photo.2 Comparison of recrystallized structures of (a) sintered Mo annealed for 1 hr at 1035°C (×7800× $\frac{3}{5}$) and (b) melted Mo annealed for 1 hr at 1200°C (×4300× $\frac{3}{5}$).

における結晶粒成長速度の $(d\bar{D}/dt)_T$ を graphical に求めて、それをそのときの結晶粒径に対して両対数目盛で図示したものが Fig.6 である。 $\log(d\bar{D}/dt)_T$ と $\log(\bar{D})$ との間にはほぼ直線関係が成立しており、直線の勾配は焼結 Mo の場合には測定した2方向とも -16.4 であり、溶解 Mo の場合には測定した方向によって勾配が異なっている。すなわち、transverse 方向では -5.0, longitudinal 方向では -10.0 であった。

したがって、両 Mo 試料における結晶粒成長の時間則は、実験的に次式の形で表現できる。

焼結 Mo に対しては測定した2方向とも

$$\ln(d\bar{D}/dt) = \ln(k_0/17.4) - 16.4 \ln(\bar{D}) \quad (1)$$

で、一方溶解 Mo に対しては、transverse 方向で

$$\ln(d\bar{D}/dt) = \ln(k_0/6) - 5 \ln(\bar{D}) \quad (2a)$$

また longitudinal 方向で

$$\ln(d\bar{D}/dt) = \ln(k_0/11) - 10 \ln(\bar{D}) \quad (2b)$$

となる。いま式(1), (2a) および (2b) を焼鈍時間 t で積分すれば、焼結 Mo に対しては transverse および longitudinal 方向ともに

$$\bar{D}^{17.4} - \bar{D}_0^{17.4} = k_0 t, \quad (3)$$

溶解 Mo の transverse 方向では

Fig.5 Variation of grain size with annealing time for sintered Mo and melted Mo isothermally annealed at various temperatures.

$$\bar{D}^6 - \bar{D}_0^6 = k_0 t, \quad (4a)$$

およびその longitudinal 方向では

$$\bar{D}^{11} - \bar{D}_0^{11} = k_0 t \quad (4b)$$

が得られる。ここで $\bar{D}_0$ は $t=0.6$ sec のときの初期結晶粒径であるが、上の時間則はそれぞれの試料の焼鈍温度範囲内に限って得られたものである。式(3), (4a) および (4b) の $\bar{D}$ の指数の大きいことは、本来純金属において焼鈍時間がその融点に極めて近い場合にのみ2の指数をもち、焼鈍温度ならびに材料の種類、含まれる不純物や介在物、void などによって複雑に変化することが知られており、焼鈍温度の低下によって指数の増大することもあることが知られている⁽⁷⁾から、本実験に用いた材料が測定した温度範囲 ($<0.5 T_m$) では結晶粒成長の速度が極めて遅いことを意味している。

Fig.6 $\log(d\bar{D}/dt)$ vs $\log(\bar{D})$ for sintered Mo and melted Mo isothermally annealed at various temperatures.

いま、この結晶粒成長の過程を熱活性化過程と考えて、式(3)および(4a),(4b)の k_0 を

$$k_0 = k'_0 \exp(-Q/kT) \quad (5)$$

の形で表現すると、ここで k'_0 は定数、 k はボルツマン定数、 T は焼鈍の絶対温度で、 Q は実験から得られる見掛けの粒界移動の活性化エネルギーである。ここで実験から得られる見掛けのエネルギーという意味は、本来粒界移動の活性化エネルギーは粒界を通しての物質移動の素過程に関連したエネルギーであるが、この場合には材料の純度や加

工の残留歪、集合組織などが本来の Q の値に複雑な影響を与えたものと考えている。

いま、この見掛けの活性化エネルギー Q を求めるために Fig.6 の切片から計算される k_0 の対数を焼鈍温度の逆数 $1/T$ に対して図示したものが Fig.7 である。 $\ln k_0$ と $1/T$ との間には測定された温度範囲内で直線関係が成立して、それらの勾配から求められた Q の値を、 $\bar{D}_0$ 、 k_0 および k'_0 の値とともに Table 3 に掲げる。

このようにして得られた活性化エネルギー Q を使って、 $\bar{D}$ と $t \cdot \exp(-Q/kT)$ の両対数表示をすると Fig.8 が得られる。焼結 Mo および溶解 Mo の場合も、測定した温度範囲内でそれぞれデータ点は直線上にのり、このことは結晶粒成長の時間則が活性化エネルギー Q および k'_0 を媒介にして、 n を定数とすれば

Fig.7 Arrhenius plots of k_0 against the reciprocal of annealing temperature for sintered Mo and melted Mo.

Fig.8 Normalized representation of grain size for sintered Mo and melted Mo isothermally annealed at various temperatures. (a) $F=10^{-7}$, (b) $F=10^{-7}$, (c) $F=10^{-5}$, (d) $F=10^{-10}$.

Table 3 Values of $\bar{D}_0$, k_0 , k'_0 and $Q_{app.}$ for sintered- and melted molybdenum.

Sintered Mo					
Measured direction	Anneal temp. (°C)	D_0 at 0.6 sec (μ)	$k_0 \times 10^{53}$ (cm ^{17.4} /sec)	k'_0 (cm ^{17.4} /sec)	$Q_{app.}$ (kcal/g-atom)
Longitudinal	1300	9.1	6.83	9.02×10^{-48}	36.9 ± 3.3
	1400	9.5	12.9		
	1500	9.9	26.1		
Transverse	1300	7.6	0.45	1.36×10^{-45}	61.3 ± 3.7
	1400	8.1	1.23		
	1500	8.7	3.60		
Melted Mo					
Measured direction	Anneal temp. (°C)	D_0 at 0.6 sec (μ)	$k_0 \times 10^{22}$ (cm ¹¹ /sec)	k'_0 (cm ¹¹ /sec)	$Q_{app.}$ (kcal/g-atom)
Longitudinal	1350	59.2	2.66	6.41×10^{-38}	40.4 ± 4.2
	1400	62.0	3.69		
	1450	64.0	5.50		
			$k_0 \times 10^{14}$ (cm ⁶ /sec)	k'_0 (cm ⁶ /sec)	
Transverse	1350	27.7	2.50	1.32×10^{-2}	87.0 ± 2.9
	1400	32.0	5.52		
	1450	36.4	11.9		

$$\bar{D}^n - \bar{D}_0^n = t \cdot k'_0 \exp(-Q/kT) \quad (6)$$

の形で表現できることを意味している。

さて、以上に得られた結果を見ると、(1)焼結 Mo の指数 n は溶解 Mo のそれに比べて大きく、(2)両試料とも transverse 方向の Q は longitudinal 方向のそれに比べて大きく、 k'_0 の値も同様である。まず(1)の事実は、焼結 Mo に残留している void などの存在が結晶粒成長の駆動力に dragging をかけて k'_0 の値を小さくしているためと考えられる。また、溶解 Mo においては transverse 方向の n と longitudinal 方向の n と異なるが、これは Fig.4 から判るように transverse grain size と longitudinal grain size の差が極めて大きく、粒成長の駆動力となる粒界面の張力は、2 方向の粒界の曲率(粒径で近似して)あるいは 2 方向での粒径分布の違いに由来していると考えられる。次に(2)の事実は、スエージ加工した両試料において焼鈍処理の後にも集合組織が残存し、(110)極は線材軸方向に対してほぼ平行であったことからして、annealing texture の存在が Q のポテンシャル・バリアーの低下をもたらしたものと考えられ、このようなことは McGearry and Lustman⁽⁸⁾ の Zr や Hu and Cline⁽⁹⁾ の Ti の場合にも報告されている。なお、焼結 Mo の Q が溶解 Mo の Q に比べて大きいのは、焼結に際して試料内に残留した空隙あるいは void が再結晶後に材料内に残留する残留歪や局所的優先方位などに強く影響を及ぼすためと思われる。したがって、溶解 Mo の transverse 方向の Q は以上の理由から最も高い値を与えることになるが、この Q は報告されている Mo の自己拡散エネルギー 92.2 kcal/mol⁽¹⁰⁾ に比べるとやや低い。また、両試料とも k'_0 の値は 2 方向で異なり、transverse 方向で大きいのは、スエージ加工後の組織から再結晶核を生じ、成長して行く際の結晶粒の形状、すなわち結晶粒間の境界面の curvature に依存するためと考えられる。

4. 熱処理による引張変形応力の変化

焼結 Mo および溶解 Mo の未焼鈍試片と種々の温度で 1 hr 焼鈍した試片を歪速度 $3.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 、常温で引張変形したときの歪-応力曲線は、Fig.9 に示す通りであった。いずれの試料も焼鈍温度が高くなるにつれて降伏応力 σ_{PL} (proportional limit での応力)、0.2% 耐力 $\sigma_{0.2\%}$ および流動応力は低くなる。

Fig.10 には、両試料の σ_{PL} 、 $\sigma_{0.2\%}$ および $\sigma_{8\%}$ の焼鈍温度に対する依存性を図示している。いずれの場合も硬度-温度曲線(Fig.1)の傾向と極めて類似しており、応力の急激な低下が見られる温度は硬度が急激に低下する温度にほぼ等しい。したがって、これらの応力が焼鈍温度の上昇につれて低下するのは、スエージ組織の回復、再結晶および結晶粒成長に伴うものである。

引張応力とビッカース硬度との比を二つの試料について

Fig.9 Stress-strain curves for sintered Mo and melted Mo isochronally annealed for 1 hr at various temperatures.

Fig.10 Variation of the yield and flow stresses with temperature for sintered Mo and melted Mo.

焼鈍温度の関数として表示したものが Table 4 である。両試料において Hv/σ_{PL} も $Hv/\sigma_{0.2\%}$ も焼鈍温度の上昇につれて増加するが、 $Hv/\sigma_{8\%}$ は焼鈍温度にはほぼ無関係であって

$$Hv = \alpha \sigma_{8\%} \quad (7)$$

の関係が実験誤差の範囲内で成立する。 α の値は焼結 Mo で約 3.0、溶解 Mo では 3.6 であった。 Hv/σ の比 α の値の歪量による変化は加工硬化によるものであって、8% 歪においてはほぼ一定値に収束するのはダイヤモンド圧子によってもたらされた変形が複雑なものであり、およそ 8% 歪のとき引張試験片に加えられた変形量にはほぼ匹敵するためであろう。また溶解 Mo の α 値が焼結 Mo のそれに比べて大きいのは、焼結 Mo 試片の平均結晶粒径の小さいことに加えて、焼結に由来して残留した void が運動する転位

Table 4 Variation of the ratio of Hv to σ with temperature for sintered- and melted molybdenum isochronally annealed for 1hr.

Sintered Mo			
Annealing temp. (°C)	Hv/ $\sigma_{P.L.}$	Hv/ $\sigma_{0.002}$	Hv/ $\sigma_{0.08}$
As-drawn	4.55	3.41	2.81
700	4.82	3.58	2.97
800	5.02	3.72	3.00
900	5.17	3.87	2.97
1000	4.92	3.63	2.96
1050	4.56	3.78	2.89
1100	4.66	3.98	2.85
1150	4.97	4.35	2.91
1200	5.17	4.66	2.88
1300	6.42	5.59	3.17
1400	6.60	5.56	3.17

Melted Mo			
As-drawn	6.06	4.36	3.67
700	6.33	4.46	3.65
800	6.55	4.51	3.67
900	5.97	4.66	3.53
1000	7.29	5.72	3.69
1100	7.60	5.83	3.61
1200	8.89	5.96	3.60

の障害物となって流動応力を上昇させ、そのため加工硬化の度合が焼結 Mo において大であることによる。

IV. 総 括

焼結 Mo および溶解 Mo の再結晶温度は、硬度 - 温度曲線の温度微分の極大値を示す温度で、それぞれ 1035°C と 850°C と考えられた。焼結 Mo の再結晶組織にも、結晶粒成長が行なわれた組織にも粉末体焼結に由来した void が残留し、結晶粒の形状はいずれの材料でも線材軸方向に伸びているが、焼鈍温度の上昇および時間の増加に伴って漸次等方的になって行くのが認められた。

結晶粒成長の時間則は、測定された温度、時間範囲内で

$$\bar{D}^n - \bar{D}_0^n = k_0 \cdot t \cdot \exp(-Q/kT)$$

の形で書かれ、焼結 Mo の n は溶解 Mo のそれに比べて大きく、結晶粒成長の見掛けのエネルギー Q は、いずれの試料でも線材軸に垂直な方向と平行な方向で異なり、前者の Q は後者のそれよりも大きかった。また焼結 Mo の結晶粒成長速度は溶解 Mo のそれよりも小さく、これは粉末体焼結の際に残留する void の影響によるものと考えられた。

2 種類の Mo のビッカース硬度と 8% 歪における流動応力は、焼鈍の温度にはほぼ無関係で

$$Hv = \alpha \sigma_{8\%}$$

の関係にあり、 α の値は焼結 Mo の方が溶解 Mo のそれよりも小さく、これは焼結 Mo 試片に残留した void が運動する転位の障害物となり、加工硬化の度合が焼結 Mo において大であるためと考えられた。

文 献

- (1) R.C.Koo: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1996.
- (2) W.L.Bruckart: *Fabrication of Molybdenum*, ASM, Cleveland, (1959), 39.
- (3) 有富敬芳, 津谷和男: 金属学会誌, **35** (1971), 662.
- (4) R.H.Forster and A.Gilbert: J. Less-Common Metals, **20** (1970), 315.
- (5) K.Okazaki, M.Momochi and H.Conrad: *Titanium Science and Technology*, Plenum Press, N.Y., (1973), 1649.
- (6) K.Okazaki and H.Conrad: Met. Trans., **3** (1972), 2411.
- (7) H.Hu and B.B.Rath: Met. Trans., **1** (1970), 3181.
- (8) R.K.McGeary and B.Lustman: Trans. AIME, **197** (1953), 284.
- (9) H.Hu and R.S.Cline: Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 1013.
- (10) Cited by C.P.Flynn: *Point Defects and Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, (1972), 788.

Ag₂S_{1-x}Te_x の 平 均 構 造*

飯田 恵一** 本間 興二*** 岡崎 秀雄***

Keiichi Iida, Kōji Honma and Hideo Okazaki: Average Structure of Ag₂S_{1-x}Te_x.

X-ray diffraction experiments of α -Ag₂S_{1-x}Te_x ($x=0.2\sim0.8$) have been carried out at room temperature by the use of a step scanning method to study the distribution of cations in the so-called "averaged structure". CuK α -radiation was used in the small region of s , defined as $s=2 \sin \theta/\lambda$, and MoK α in the large one. The X-ray profiles show a remarkable oscillatory background together with Debye lines due to the regular arrangement of anions. On the assumption that Ag ions are randomly distributed, this oscillation can be separated into two partial interference functions, $a_{Ag-Ag}(s)$ and $a_{Ag-anion}(s)$, in a similar way to that for liquid binary alloys. Two partial

** 新潟大学理学部物理学教室 (Department of Physics, Faculty of Science, Niigata University, Niigata)

*** 新潟大学教養部 (The College of General Education, Niigata University, Niigata)

* 1973 年 10 月金属学会福岡大会に発表