Moの再結晶温度に及ぼすNiの影響

須 藤 一* 吉 沢 友 一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 10 (1983), pp. 884-890

Effect of Ni on Recrystallization Temperature of Arc-melted Mo

Hajime Suto* and Yu-ichi Yoshizawa**

Arc-melted Mo with and without Ni up to 0.15 mass% and those subjected to high temperature-vacuum treatment (2×10^{-5} Pa, 1873 K) as well as hydrogen reduction (1973 K) were warm-worked by 80% at 1173 K and cold-rolled up to 50%. By using these materials, the effect of Ni on the recrystallization temperature of arc-melted Mo was investigated. As a result of this experiment, it was concluded that the recrystallization temperature of Mo was lowered by about 100 K per 0.15 mass% Ni. This value is about the third part of that reported by Semchyshen. Similar effect of Fe addition on the recrystallization of Mo without vacuum treatment was observed. The Auger electron spectroscopy examination showed that Ni was segregated as partial monolayer (about 1 at% Ni) to grain boundaries in Mo and promoted the grain growth during annealing.

(Received May 27, 1983)

Keywords: molybdenum, recrystallization temperature, cold working, molybdenum-nickel alloys, grain boundary segregation, structure observation

I. 緒 言

純金属の再結晶温度は一般に純度が向上するほど低下する⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。しかし、MoやWの再結晶温度が鉄族元素その他の不純物を含むことによって低下することが知られており⁽⁶⁾、粉末焼結法によって製造されたドーブ線材ではNi合金などと接触することによる汚染について十分な注意が払われている。Moは現在各種の超高温用構造部品に広く使用されているが、これらは耐熱合金と接触する機会が多いのでNiの拡散・浸透により再結晶が誘発され、結晶粒が粗大化して脆化するおそれがある。構造用Moはアーク

溶解法で製造されることが多い。Semchyshen⁽⁷⁾はアーク溶解Moの再結晶温度に及ぼす合金元素の影響を調べた。これによると、0.05 mass% (以下の%はすべてmass%である)のNiの添加によってMoの再結晶温度は100 K以上も低下する。この試料中には脱酸の目的で0.021%のCが含まれている。Lachanceら⁽⁸⁾は水素中焼結によるMo(<0.01%C)の場合でもNiによるMoの再結晶温度の低下を認めている。また、WやMo粉末に少量の鉄族元素を添加することにより焼結が促進される現象が見出されており、活性化焼結と呼ばれている⁽⁹⁾。これらの事実から、Niなどの鉄族元素はMoの粒界や表面の活性剤として働らく

* 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学工学部学生; 現在: 大学院生 (Student, Tohoku University. Now, Graduate Student, Tohoku University, Sendai)

ことは間違いないと思われる。ところで Mo は僅かな O の含有によって脆化する⁽¹⁰⁾が、アーク溶解 Mo には数 10 ppm 程度の O が含まれるので、これを除去するために通常 C が添加される。この場合過剰の C は Mo_2C を形成し⁽¹¹⁾て再結晶挙動に影響を及ぼすであろう。また、Mo と Ni の相互拡散が C によって促進されるという報告⁽¹²⁾があり、さらに、Savitsky ら⁽¹³⁾や Koto ら⁽¹⁴⁾は Mo 中の炭化物の固溶限が Fe 族元素の添加によって拡大され、このことによって再結晶温度が低下すると述べている。また、Savitsky ら⁽¹³⁾は 50 ppm の O を含む Mo に 0.09% の Ni を添加したところ、Mo の再結晶温度が 1173 K ~ 1273 K から 1273 K ~ 1373 K に上昇したと述べている。Semchyshen⁽⁷⁾によれば、微量の Zr の添加により Mo の再結晶温度が著しく上昇するが、Zakharov ら⁽¹⁵⁾によると、Ni の添加によって ZrC の固溶限が拡大されて再結晶温度が低下するという。このように Mo の再結晶温度に及ぼす Ni 添加の効果、およびその機構についてはなお明らかでない点が残っている。

本研究では、C を添加しないアーク溶解 Mo を用いて、その再結晶挙動に及ぼす Ni 添加の影響を調べることとした。このさいに O を除去する目的で水素還元処理のほかに、超高真空処理⁽¹⁶⁾を行った試料を用いた。

II. 試料および実験方法

Mo 素材は公称純度 99.99%、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の粉末であり、これに 99.5% Ni 粉末を添加した。Mo 単味、およびこれに 0.05%、0.15% Ni を添加した約 20 g の圧粉体を 1623 K で湿水素中 21.6 ks、乾水素中で 21.6 ks 加熱して焼結した。これを非消耗電極型アーク炉に装入し、 5×10^{-3} Pa の真空と 4×10^4 Pa の Ar 導入を繰返し、 5×10^4 Pa の Ar 雰囲気中で getter 用 Ti を 240 s アーク溶解を行って O_2 の除去に努めてから、上記 Mo 焼結体をアーク溶解した。得られたボタン状試料の重量が溶解前と変らなかったことから、Ni の蒸発損失は無視できる程度であるとみなした。ボタン状試料を 3 回反転溶解後、これを分断して溝形ハースに入れて溶解を行い、約 $\phi 10 \times l 50\ \text{mm}$ の棒状試料とした。これをステンレス鋼製パイプに脱気用 Zr 箔とともに納めて端部を溶封し、1173 K で圧延を行い $\phi 6\ \text{mm}$ の丸棒を得た。これの表面層を研磨除去し、さらに conc. H_2SO_4 中で電解研磨を行った。これまでの手順で得られた試料には以後 c の添字 (conventional の意味) をつける。

c-Mo 中の O を除去するために、これを Mo 炉中で乾水素を流しながら 1473 K で 3.6 ks、続いて 1973 K で 1.8 ks 加熱してから、1873 K で 2×10^{-5} Pa (加熱開始前は 1×10^{-7} Pa) 以下の真空中で 1.8 ks、電子ビームにより加熱した。この高温真空処理を施した試料には以後 v の添字 (vacuum degassing の意味) をつける。

c 処理および v 処理を行ったままの試料は結晶粒が粗大

で冷間圧延が困難であったので、まず温間加工を行い、その後冷間加工を行うこととした。すなわち、被加工材を Zr 箔に包んでステンレス鋼製シースに納めて溶封し、1173 K で 80% の温間圧延を行い、シースを除去後エメリー紙で表面層を研磨除去して厚さ 1 mm の板を得た。その後、所望の厚さまで冷間加工を行い、再結晶用試料とした。

1300 K 以下の焼なましの場合、試料を Zr 箔とともに石英管に真空封入してニクロム炉中で加熱した。これ以上の温度の焼なましには Mo 加熱真空炉 (2×10^{-3} Pa) を用いた。

硬さ測定は微少硬度計を用い、300 gf (3N) の荷重で行い、7 個の測定値のうちの最大値と最小値を除いた 5 個の測定値の平均を試料の硬さとした。なお、試料をエメリー紙研磨後、電解研磨してから、その硬度測定を行った。

Mo 中に含有されている不純物、O や C、および添加した Ni の粒界偏析状態をオージェ電子分光法 (AES) で測定した。このための試料は $\phi 3.6\ \text{mm}$, $l 36\ \text{mm}$ の丸棒であり、1 端から 13 mm の位置に付した切欠きから破断させて直ちに破面の分析を行った。分析条件は次のとおりである。電子ビーム探子の直径は公称 0.1 mm、加速電圧は 4 kV、試料電流は 15 μA 、真空度は 5×10^{-8} Pa である。また 6.7×10^{-3} Pa の Ar 雰囲気中で Ar イオンスパッターを行いながら粒界近傍の Ni の分布を調べた。

組織観察のために光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡を用いたが、試料のエッチングには村上試薬を、また薄膜の作製には H_2SO_4 , 30 vol% - CH_3OH , 70 vol% の電解液を用い、twin-jet 法により研磨した。

III. 実験結果および考察

Fig. 1 にアーク溶解した Mo の粒界破面を示す。予備焼結のさいの H_2 中加熱温度を 3 種類に変えた場合、1173 K と 1373 K では酸化物の還元が不十分であり、粒界に多くの MoO_3 が析出している。1623 K で予備焼結したものはアーク溶解中に再び溶け込んだと思われる O が若干 MoO_3 として析出している。

Fig. 2 は c 処理および v 処理を終了した試料の粒界破面を示す。(a) は c-Mo で MoO_3 が粒界に析出している。(b) は v-Mo、(c) は v-Mo-0.05% Ni、(d) は v-Mo-0.15% Ni であり、いずれも粒界に MoO_3 の析出が認められない。ちなみに C を 0.02%、あるいは Zr を 0.1% 添加してアーク溶解を行った Mo の粒界破面を Fig. 3 に示すが、それぞれ Mo_2C あるいは ZrO_2 が析出しており、この種の試料の再結晶温度にこれらの析出物が影響を及ぼすことが考えられる。この 0.1% Zr 添加 Mo の再結晶温度を求めたところ、1750 K と得られた。すなわち Semchyshen の報告のとおりに c-Mo の再結晶温度 (1373 K) に比べて著しく上昇していた。

Fig. 4 は v-Mo-0.15% Ni の粒界破面の AES スペクト

Fig.1 SEM photographs of grain boundary fracture surfaces of Mo prepared by pre-sintering and arc-melting. Pre-sintering conditions :

- (a) in wet H_2 for 360 ks and in dry H_2 for 86.4 ks at 1173 K
- (b) in wet H_2 for 21.6 ks and in dry H_2 for 21.6 ks at 1373 K
- (c) in wet H_2 for 21.6 ks and in dry H_2 for 21.6 ks at 1623 K

Fig.2 SEM photographs of grain boundary fracture surfaces of specimens used.

- (a) c-Mo, (b) v-Mo, (c) v-Mo-0.05%Ni, (d) v-Mo-0.15%Ni

ルである。C, N のピーク位置に僅かな変化が認められるけれども、O のピーク位置 (510, 490, 475 eV) にピークが確認されないことから、v-処理を行った試料の場合、粒界酸素の再結晶温度に及ぼす影響は一応無視できるものと考えた。

Table 1 に、v 処理を施した Mo および Mo-0.15%Ni の硬さおよび温間加工、冷間加工、再結晶焼なまし後の硬さを示す。焼なまし状態で 0.15%Ni 添加による固溶軟化がみられる。この種の固溶軟化はすでに Semchyshen⁽⁷⁾ や Stephens と Witzke⁽¹⁷⁾ によっても認められており、(s+d) 電子数に関係すると説明されている⁽¹⁷⁾。しかし、温間および冷間加工状態では 0.15%Ni の添加によって硬化している。

v 処理を施した Mo および Mo-0.15%Ni の温間加工 (1173 K, 80%) 状態およびこれらを 50% 冷間加工したものの透過電子顕微鏡写真を **Fig. 5** に示す。これにより、温間加工材中の転位は亜粒界を形成しつつあること、冷間加工を施すと、亜粒界に転位がからみついてセル状組織を呈していることが分かる。

Fig. 6 に v 処理材の冷間加工後の焼なましに伴う軟化

の様子を示す。(a) は 50% 冷間加工試料 1 個について、焼なまし温度を階段状に上げながら各温度で 1.8 ks 保持しては冷却して硬さ測定を行うことを繰返したときの軟化曲線である。1173 K までの軟化は回復によるもので 1273 K から再結晶が開始し、1573 K で再結晶が完了している。Mo-0.15%Ni 合金のほうが純 Mo よりも再結晶軟化が約 100 K 低くなっている。(b) は多数の試料を用いて、各温度に 1.8 ks 保持した後の硬さ測定の結果である。Mo-0.15%Ni 合金は 1173 K の焼なましで顕著に軟化しているが、後述のとおり再結晶は起っておらず、回復による軟化である。この場合も 1573 K で再結晶が完了している。(c) は 25% だけ冷間加工したものの等時間焼なまし軟化曲線である。0.15%Ni の添加により軟化が促進されているが、0.05%Ni 添加合金の軟化の状況は純 Mo の場合とあまり変らない。Semchyshen の結果⁽⁷⁾ では 0.05%Ni の添加により、再結晶温度が約 100 K ほど低下しているが、本実験の結果ではそのように顕著な Ni 添加の効果は認められなかった。

Fig. 6(b) の v-Mo 試料縦断面中央部の組織を **Fig. 7** に、また、v-Mo-0.15%Ni 試料のそれらを **Fig. 8** に示す。両

Fig.3 SEM photographs of grain boundary fracture surfaces of (a) 0.02%C and (b) 0.1%Zr doped Mo showing Mo_2C and ZrO_2 precipitates.

試料とも 1173 K までは再結晶粒がみられず, 1373 K で再結晶が進行中であり, 1573 K では完了している. 1次再結晶粒径は 0.15%Ni の添加により若干小さくなるが, 2273 K で焼なますと 2次再結晶により著しい粗大粒となる. 粒界破面の AES 分析によれば, 破面の Ni の濃度は 0.95 at% と推定された. バルクの濃度が 0.25 at% (0.15 mass%) Ni であるから, Ni の粒界偏析は明らかである. Ar^+ スパッタリングによって Ni のピークが速やかに減少したことから, 偏析帯の厚さは単原子程度と判断された.

Table 1 Hardness of arc-melted Mo and Mo-0.15%Ni specimens subjected to various treatments.

Treatment	Mo	Mo-0.15%Ni
1973 K, 1.8 ks, H_2 reduction	175	165
1173 K, 80%, warm-rolling	245	265
50% cold rolling	280	325
1973 K, 1.8 ks, recrystallization	175	155

Fig.4 A typical AES curve for grain boundaries in a v-Mo-0.15%Ni specimen.

Fig.5 Transmission electron micrographs of v-Mo (a and c) and v-Mo-0.15%Ni (b and d). (a) and (b); warm-rolled by 80% at 1173 K, (c) and (d); cold rolled by 50% after warm-rolling

Fig.6 Softening curves for v-Mo and v-Mo-0.15% (and 0.05%) Ni specimens subjected to warm rolling followed by cold rolling.

(a) stepwise annealing of 50% cold rolled specimens
(b) isochronal annealing of 50% cold rolled specimens
(c) isochronal annealing of 25% cold rolled specimens

以上の結果を総合して考えてみると、微量の Ni がバルクに一様に分布している冷間加工状態では、再結晶開始温度に Ni は大きな影響を及ぼさない。しかし、粒が成長するに従って粒界に Ni の濃縮が進むので、2273 K 焼なましの場合には粒の粗大化を大いに促進すると考えられる (冷間加工状態でも Ni が偏析している旧粒界から再結晶が開始するような場合には、微量の Ni によっても再結晶の開始が促進されるかも知れない)。冷間伸線された W 線や Mo 線に Ni メッキを行った場合には、再結晶核発生点までの Ni の拡散が必要でないで、表面での再結晶が著しく促進されるが、内部まで再結晶が拡大するためには Ni の拡散が必要である⁽¹⁸⁾。Montelbano らによれば⁽¹⁸⁾,

Fig.7 Optical microphotographs of v-Mo specimens annealed at various temperatures for 1.8 ks.

From (a) to (h): as cold rolled by 50%, annealed at 1173 K, 1373 K, 1473 K, 1573 K, 1773 K, 1973 K and 2273 K

Fig.8 Optical microphotographs of v-Mo-0.15%Ni specimens annealed at various temperatures for 1.8 ks.

From (a) to (f): as cold rolled by 50%, annealed at 1173 K, 1373 K, 1573 K, 1973 K and 2273 K

Fig.9 Optical microphotographs of near surface structures of (left) v-Mo and (right) v-Mo-0.15%Ni specimens annealed at various temperatures inserted in figures.

冷間加工されたドーパW線を Ni 蒸気存在のもとで 1473 K で加熱すると、600 ppm まで W 中に Ni が拡散固溶したにもかかわらず再結晶が起らなかったという。このことは必要量の Ni が固溶するよりも速やかに回復が進行してしまったために、再結晶の駆動力が低下してしまったものと解釈される。また同著者によると、電子ビーム溶解を行った高純度 W 冷間加工材に Ni メッキを施したところ、再結晶温度が Ni メッキを行わない場合よりも高くなったことを示し、Ni により W の再結晶温度が低下するのは不純な W の場合に限られると結論している。上述の実験結果が正しいとすれば Mo の場合についても同様のことが考えられるのであるが、しかし、上述の実験において Ni メッキの有無にかかわらず、中心部の下部組織は一定と思われるので、中心部の再結晶温度に差が生じとは思われない。したがって上述の現象は汚染や雰囲気などの影響を受けやすい表面現象の一つかも知れない。ちなみに、Fig.7, Fig.8 と同じ試料の表面近傍の組織を Fig.9 に示すが、中心部組織にくらべて 1 次再結晶粒径が明らかに微細であり、再結晶の進行状況も遅れている。このことから、表層部の再結晶を論ずる場合には、表面汚染の可能性を慎重に考慮す

Fig.10 Softening curves for c-Mo and c-Mo-0.15% Fe specimens warm rolled by 85% at 1173 K.

Fig.11 Transmission electron microphotograph of c-Mo-0.5%Zr and its diffraction pattern, showing ZrO_2 precipitated in bulk.

る必要がある。参考のために、c 処理をした Mo および Mo-0.15%Fe を 80% 温間加工してから階段状に加熱焼なましを行ったときの軟化曲線を Fig.10 に示す。0.15%Fe の添加により、約 100 K だけ再結晶温度が低温側に移行しており、Fe も Ni と同程度の効果があることが確認された。また Fig.6(a) と比較してみると、1173 K 以下の軟化がみられないのは、この温度で温間加工を行ったためであり、再結晶温度は v 処理と c 処理で顕著な差が認められないことは、c 処理材中の Mo_2C は温間加工前の粒界に析出、固定されたままで、再結晶核の発生および粒成長に重要な役割を果たさなかったためであろう。0.1%Zr を添加した c-Mo-0.1%Zr の同様の実験による再結晶温度は 1750 K であったが、この場合には粒内に微細に分布している ZrO_2 が確認された。Fig.11 は c-Mo-0.5%Zr 試料の粒内に析出した ZrO_2 を示す。

IV. 結 言

純 Mo および 0.15% まで Ni を含ませた Mo をアーク溶解し、これに水素還元および高温真空処理をした試料を 1173 K で温間加工後 25% および 50% 冷間加工した。これらの試料の再結晶温度を調べたところ、0.15%Ni の添加による再結晶温度の低下はたかだか 100 K であり、Semchyshen による Ni 添加の効果よりも小さかった。アーク溶解 Mo の再結晶温度に及ぼす Fe 添加の効果も Ni と同程度であった。アーク溶解によって Mo 中に含まれた O は MoO_2 として存在するが、この再結晶温度に及ぼす効果は小さい。

文 献

- (1) K.Lucke and K.Detert : *Acta Met.*, **5** (1957), 628.
- (2) E.Machlin : *Trans. Met. Soc. AIME*, **224** (1962), 1153.
- (3) K.Lucke and H.Stuwe : *Recovery and Recrystallization of Metals*, Interscience, N.Y., (1963), 171.
- (4) J.W.Cahn : *Acta Met.*, **10** (1962), 789.
- (5) P.Gordon and R.Vandermeer : *Recrystallization, Grain Growth and Texture*, ASM, Metal Park, Ohio, (1966), 205.
- (6) R.Nelson : *Sylvania Technologist*, **10** (1957), 78.
- (7) M.Semchyshen : *The Metal Molybdenum*, Proc. of a Symposium sponsored by the Office of Naval Research, Ed. by J.J.Harwood, Publ. by ASM, Cleveland, Ohio, (1956), p.281.
- (8) M.H.Lachance, W.L.Bruckart, C.M.Craighead and R.I.Jaffee : *Trans. ASM*, **45** (1953), 314.
- (9) W.A.Kaysser, M.Amtenbrink and G.Petzow : *Proc. 5th Round Table Conference on Sintering*, Portoroz, 7-10, Sept., (1981).
- (10) L.E.Olds and G.W.P.Rengstoff : *J.Met. Trans. AIME*, **206** (1956), 150.
- (11) P.S.Rudman : *Trans. Met. Soc. AIME*, **239** (1967), 1949.
- (12) C.P.Heijwegen and G.D.Rieck : *Met. Trans.*, **4** (1973), 2159.
- (13) E.M.Savitsky, N.N.Morgunova, G.S.Burkanov and R.S.Katayev : *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Metall.*, **6** (1973), 145.
- (14) V.A.Koto, N.S.Marchenko, V.N.Trefov and S.A.Furstov : *Fiz. Met. Metalloved*, **42** (1976), 140.
- (15) A. M. Zakharov, G. V. Kurganov and V. G. Parchikov : *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Metall.*, (1973), No.2, 224.
- (16) W.Few and G.K.Manning : *J.Metals*, **4** (1952), 271 ; **7** (1955), 343.
- (17) J.R.Stephens and W.R.Witzke : *J.Less Common Met.*, **29** (1972), 371 ; **41** (1975), 265.
- (18) T.Montelbano, J.Breett, L.Castleman and L.Seigle : *Trans. Met. Soc. AIME*, **242** (1968), 1973.