スカンジウム脱酸したモリブデンの再結晶温度に 及ぼす合金元素の影響

李 基 淳* 諸 住 正太郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 7 (1985), pp. 576-581

Effect of Alloying Elements on the Recrystallization Temperature of
Molybdenum Arc-Melted with Scandium as a Deoxidizer

Key Soon Lee* and Shotaro Morozumi**

Molybdenum alloy ingots containing interstitial impurities less than 40 ppm were produced by arc-melting with 0.2 mass% Sc as a deoxidizer. Ingots were warm-forged to 65% in thickness at 1273 K and then rolled to 50% at 873 K. With those materials, effect of alloy elements, such as vanadium, niobium, titanium, zirconium and ruthenium, on the recrystallization temperature was investigated. Results obtained are as follows;

(1) Vanadium, niobium and titanium rise the recrystallization temperature, but their effect is small.

(2) Zirconium has a significant effect on the recrystallization temperature. Addition of 0.1 mass% Zr rises the temperature about 100 K.

(3) Ruthenium has a negative effect on the recrystallization temperature.

(Received February 22, 1985)

Keywords : *recrystallization temperature, arc-melted interstitial free molybdenum, molybdenum-vanadium alloys, molybdenum-niobium alloys, molybdenum-titanium alloys, molybdenum-zirconium alloys, molybdenum-ruthenium alloys*

I. 結 言

モリブデンは、温間加工によりすぐれた強さと延性の組合わせが得られるが、再結晶により粒界が発達すると、粒界脆化を起こし、それにより延性-脆性遷移温度(DBTT)が上昇する⁽¹⁾⁽²⁾。また、加工組織も消失するので強さも低下する。それゆえ、モリブデンの再結晶温度を上昇させることはこの金属の使用範囲を広くすることになる。一般に金属は純度が向上するほど再結晶温度が低下する⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。

逆にいえば、再結晶温度を上昇させるためには合金元素の添加が有効であるといえる。いままで、モリブデンの再結晶温度に及ぼす合金元素の効果に関してはいくつかの研究が行われている⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾。しかし、すべてが侵入型不純物である酸素、または炭素をかなり含有したモリブデンについて行われており、侵入型不純物の影響を無視することはできない。

それゆえ、本研究では、モリブデンをアーク融解により溶製するときに、0.2 mass% のスカンジウムを添加して

* 韓国エネルギー研究所(Korea Advanced Energy Research Institute, Daeduk, Korea)

** 東北大学金属材料研究所(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

脱酸処理し⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、酸素、炭素など侵入型不純物の合計量を 40 ppm 以下と低く抑え、同時にバナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、ルテニウムなどの合金元素をそれぞれ加え、モリブデンの再結晶温度に及ぼすそれら元素の影響を調べたので、その結果について述べる。

II. 実験方法

1. 試料の作製

試料の作製は、既報⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾で述べた方法により行った。つまり、水素化処理した約 40 g のモリブデン粉末に 0.2 mass% のスカンジウムと各合金元素を所定量同時に添加して圧縮成形し、約 67 kPa (500 Torr) のアルゴン雰囲気中で非消耗電極によるアーク融解を行い、約 10 mm 厚さのボタン状塊を得た。それを塩化バリウム塩浴で 1273 K に加熱して厚さ 3 mm まで約 65% 鍛造、さらにアルゴン雰囲気中で加熱を行いながら 873 K で 50% 圧延し、厚さ 1.5 mm の合金試料を得た。これらの試料は電解研磨の後、タンタル薄膜で包み $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa の真空雰囲気中で PID 制御のタングステン加熱真空炉を用いて 1173 K から 1873 K までの温度範囲で 3.6 ks 等温焼なましを行った。各合金元素の添加量は、バナジウム、ニオブ、チタンについてはそれぞれ 0.3, 0.5, 1.5 mass%、ジルコニウムは 0.1, 0.2, 0.5 mass%、ルテニウムは 0.3, 0.5, 1.0 mass% であり、いずれも固溶範囲内である。代表的な合金の化学組成を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of typical arc-melted ingots.

Alloy elements	Additive/mass%	Chemical composition/mass%*								
		Sc	V	Nb	Ti	Zr	Ru	Sc	O	C
—	0.2	—	—	—	—	—	—	0.013	0.0014	0.0010
0.5V	0.2	0.47	—	—	—	—	—	0.015	0.0013	0.0015
0.5Nb	0.2	—	0.49	—	—	—	—	0.013	0.0014	0.0020
0.5Ti	0.2	—	—	0.47	—	—	—	0.010	0.0013	0.0020
0.5Zr	0.2	—	—	—	0.50	—	—	0.014	0.0013	0.0020
0.5Ru	0.2	—	—	—	—	0.50	—	0.014	0.0019	0.0020

*—: not measured

2. 硬さ試験

各温度で焼なましを行った試料はエメリー紙で粗研磨、ダイヤモンドペーストにより仕上げ研磨した後、ビッカース硬さ計を用い、荷重 500 gf、負荷時間 15 s で硬さ試験を行った。ビッカース硬さ値としては 6 個の測定値から最大値と最小値を除いた 4 個の平均をとった。

3. 組織観察

焼なまし後仕上げ研磨した試料を 15 g·K₃Fe(CN)₃·2g·NaOH-100 ml·H₂O 溶液で 30~40 s 間腐食し、焼なましによる組織変化を観察した。

III. 実験結果および考察

Fig.1 は侵入型不純物を極力少なくした Mo-V 合金の 3.6 ks の等温焼なまし後の硬さを示す。モリブデン、Mo-V 合金とも 1523 K までは急激な軟化は起こらないが、それ以上の温度から急激に軟化が進行する。しかし、モリブデンは 1623 K、Mo-V 合金は 1673 K 付近で軟化を終え、それ以上では軟化はゆるやかとなる。モリブデンの 1523 K、Mo-V 合金の 1573 K までの軟化は温間加工組織の回復によるもので、それ以上の温度での急激な軟化は再結晶によるものである。モリブデンはバナジウム添加により急激な軟化の終わる焼なまし温度は高くなるが、その効果はあまり大きくない。Mo-Nb および Mo-Ti 合金の焼なましによる硬さの変化を Fig.2 および 3 に示す。Mo-Nb、Mo-Ti 合金ともに Mo-V 合金と同様 1523 K までは硬さの大きな低下がなく、1523 K から 1673 K の間に硬さの急速な低下が

Fig.1 Effect of annealing temperature on the hardness of molybdenum-vanadium alloys. Numerical figures indicate the added amount in mass%.

Fig.2 Effect of annealing temperature on the hardness of molybdenum-niobium alloys. Numerical figures indicate the added amount in mass%.

Fig. 3 Effect of annealing temperature on the hardness of molybdenum-titanium alloys. Numerical figures indicate the added amount in mass%.

Fig. 4 Effect of annealing temperature on the hardness of molybdenum-zirconium alloys. Numerical figures indicate the added amount in mass%.

Fig. 5 Effect of annealing temperature on the hardness of molybdenum-ruthenium alloys. Numerical figures indicate the added amount in mass%.

起こる。Fig. 4 は Mo-Zr 合金の焼なまし後の硬さを示す。ジルコニウムはモリブデンの焼なまし後の硬さに及ぼす効果が顕著で、少量添加しても急激な軟化の起こる焼なまし温度は高くなる。その軟化開始温度は、添加量を 0.1 mass% とすると 1573 K、0.5 mass% に増加させると 1673 K となり、終了温度はそれぞれ 1723 K、1773 K となる。

Fig. 5 は Mo-Ru 合金の焼なまし温度と硬さの関係を示す。バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウムとは異なり、ルテニウムの添加はモリブデンの軟化温度にはほとんど影響を与えない。後述するように、むしろ再結晶温度をわずかに低下させるようである。

Fig. 1~5 でみられるように、モリブデンは各合金元素の添加により応力除去および再結晶状態において硬化を示し、一部の合金系にみられる固溶軟化現象⁽¹²⁾は観察されなかった。とくにチタン、ジルコニウム、ルテニウムなどはモリブデンの再結晶後の硬さに大きな効果を及ぼすことが分かった。

Fig. 6 は、各合金元素を添加したモリブデン合金を 1523 K、1573 K、1623 K および 1673 K で 3.6 ks の等温焼なましを行ったときの組織の一例で、モリブデン、Mo-1.5 mass% V、Mo-1.5 mass% Nb、Mo-1.5 mass% Ti、Mo-0.1 mass% Zr および Mo-1.0 mass% Ru 合金の組織を示す。1523 K の焼なましでは、Fig. 6 (A) に見られるようにモリブデン、Mo-1.5 mass% V、Mo-1.5 mass% Nb、Mo-1.5 mass% Ti および Mo-0.1 mass% Zr 合金のすべてにおいて加工組織がそのまま残っており、再結晶は起こっていないが、Mo-1.0 mass% Ru 合金では再結晶粒がみられる。Fig. 6 (B) は 1573 K での焼なまし組織でモリブデンと Mo-1.0 mass% Ru 合金は再結晶が進行中であり、その他では、Mo-Zr 以外の各合金は再結晶の開始がみられるが、Mo-0.1 mass% Zr 合金はまだ加工組織が残っている。Fig. 6 (C) は 1623 K での焼なまし組織で、モリブデンと Mo-1.0 mass% Ru 合金は再結晶が完了しているが、Mo-1.5 mass% V、Mo-1.5 mass% Nb、Mo-1.5 mass% Ti では再結晶が進行中で、Mo-0.1 mass% Zr 合金は再結晶を開始したところである。焼なまし温度が 1673 K と高くなると、Fig. 6 (D) でみられるように Mo-0.1 mass% Zr 合金はまだ再結晶が進行中であるが、そのほかのものはすべて再結晶を完了している。Fig. 7 は Mo-0.2 mass% Zr および Mo-0.5 mass% Zr 合金の 1623 K、1673 K、1723 K および 1773 K での焼なまし組織である。Mo-0.2 mass% Zr 合金は 1623 K で再結晶がはじまっており、1723 K で再結晶が終了しているが、Mo-0.5 mass% Zr 合金は 1673 K でわずかに再結晶がはじまっており、1773 K で終了している。

Fig. 8 はモリブデンの再結晶温度に及ぼす各合金元素の効果をまとめたものである。ここで、再結晶温度は 3.6 ks の等温焼なましによって再結晶が完了する温度をとった。バナジウム、ニオブ、チタンなどは 1.5 mass% まで添加

Fig.6 Optical microstructures of several molybdenum alloys annealed at 1523 K (A), 1573 K (B), 1623 K (C) and 1673 K (D) for 3.6 ks.

(a) Molybdenum, (b) Mo-1.5mass%V, (c) Mo-1.5 mass%Nb, (d) Mo-1.5 mass%Ti, (e) Mo-0.1 mass%Zr and (f) Mo-1.0 mass%Ru.

してもモリブデンの再結晶温度をあまり上昇させない。合金元素が固溶状態に存在する場合、再結晶温度上昇にあまり影響を及ぼさないとみられる。ジルコニウムは他の合金元素と異なり、再結晶温度に大きく影響を及ぼす。ジルコニウムを0.1 mass% 加えると、再結晶温度を100 K, 0.5 mass% を添加すると150 K 上昇させる。しかし、その度合は Fig.8 中の点線で示した Semchyshen⁽⁶⁾の実験結果よりはかなり小さい。彼の合金は0.1 mass%Zr 添加により再結晶温度が約250 K 以上上昇している。これはチタンの場合でも同様である。本実験では、チタンは再結晶温度

をあまり上昇させないが、Semchyshen の実験結果ではかなり上昇させている。もちろん、再結晶温度は加工度および加工温度によって変わるので正確な比較はできないが、Semchyshen の結果は本実験の結果より合金元素の影響が顕著である。 Mo_2C , ZrC の生成自由エネルギー⁽¹³⁾は2600 K†ではそれぞれ -217 kJ/mol C , -147 kJ/mol C で、1800 Kではそれぞれ -130 kJ/mol C , -163 kJ/mol C , 1600 Kではそれぞれ -108 kJ/mol C , -166 kJ/mol C であり、モリ

† Mo_2C の2678 K 以上での生成自由エネルギーは不明。

(A) Mo-0.2 mass%Zr (B) Mo-0.5 mass%Zr

Fig.7 Optical microstructures of Mo-0.2 mass%Zr and Mo-0.5 mass%Zr alloys annealed at various temperatures for 3.6 ks.

Fig.8 Effect of alloy additions on the recrystallization temperature of molybdenum.

ブデンの融解のときは ZrC よりも Mo_2C が生成しやすいが、1800 K 以下の温度で焼なましすると、 Mo_2C よりも ZrC が生成しやすい。Arkharov ら⁽¹⁴⁾が、Mo-0.4 mass% Ti-0.2 mass%Zr 合金を焼なましした後、析出物相の構造解析を行った結果によると、2000 K 以下の焼なまし温度では Mo_2C よりも ZrC がより多く生成している。Semchyshen の試料には融解のときに脱酸のため炭素を添加しており、それが試料中に平均 200 ppm 残留している。それが 2000

K 以下の焼なましにより ZrC として析出分散してくるため、その効果も加って高い温度まで再結晶化が抑えられていると考えられる。ルテニウムは再結晶温度の上昇に効果を及ぼさなく、逆に Fig.6 (A) から分かるようにモリブデンの再結晶化を促進するが、同様なことが鉄⁽⁶⁾、コバルト⁽⁶⁾、ニッケル⁽¹⁵⁾などをモリブデンに少量添加した場合にも報告されている。この機構についてはいまのところははっきりしていないが、これらの元素に共通なことは、いずれも VIII 族の元素であり、それらの (s+d) 殻の電子数が鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケルにおいてそれぞれ 8, 8, 9, 10 でモリブデンの (s+d) 殻の電子数 6 より大きいということである。

IV. 結 言

水素化処理したモリブデン粉に脱酸剤として 0.2 mass% のスカンジウムを、合金元素バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、ルテニウムなどと同時に添加してアーク融解し、侵入型不純物を 40 ppm 以下に抑えたモリブデン合金塊を作製した。これらを最終的に 873 K で 50% 加工し、1523 K から 1873 K の温度範囲で 3.6 ks の等温焼なましを行って、モリブデンの再結晶温度に及ぼす各合金元素の影響を調べた。得られた結果を要約すると次のとおりである。

- (1) バナジウム、ニオブ、チタンはモリブデンの再結晶温度を上昇させるが、その効果はあまり大きくない。
- (2) ジルコニウムはモリブデンの再結晶温度を大きく上昇させる。すなわち、0.1, 0.5 mass% を添加すると、再結晶温度をそれぞれ 100 K, 150 K 上昇させる。しかし、その程度は既発表の結果⁽⁶⁾より小さかった。その理由は、本実験の試料中には炭素の残留量が少ないので再結晶を抑えるに寄与するとみられる ZrC 粒の生成が少ないためと考えられる。
- (3) ルテニウムはモリブデンの再結晶温度を低下させる。同様の傾向が鉄、コバルト、ニッケル等にもみられるが、これら元素に共通なことは、(s+d) 殻の電子数がモリブデンよりも多いということである。

最後に、本研究を行うにあたって、試料の作製についてご協力を得た東北大学金属材料研究所 庄子勇吉、播磨宣幸、若生公郎の諸氏に深甚の謝意を示す。

文 献

- (1) R. T. Ault : Trans. AIME, **230** (1964), 1443.
- (2) A. G. Imgram, J. W. Spretnak and H. R. Ogden : Trans. AIME, **230** (1964), 1343.
- (3) E. Machlin : Trans. AIME, **224** (1962), 1153.
- (4) J. W. Cahn : Acta Metall., **10** (1962), 789.
- (5) K. Lucke and H. Stuwe : *Recovery and Recrystallization of Metals*, Intersci. Publ., (1963), p. 171.
- (6) M. Semchyshen : *The Metal Molybdenum*, Ed. by J. J. Harwood, ASM, (1956), p. 281.

- (7) R.Nelson : Sylvania Technologist, **10** (1957), 78.
- (8) P.S.Rudman : Trans.AIME, **239** (1967), 1949.
- (9) V.A.Koto, N.S.Marchenko, V.N.Trefov and S.A.Furstov : Fiz. Met. Metalloved., **42** (1976), 140.
- (10) K.S.Lee and S.Morozumi : Trans.JIM, **25** (1984), 401.
- (11) K.S.Lee, S.Suzuki and S.Morozumi : J.Less-Comm.Met., **99** (1984), 215.
- (12) J.R.Stephens and W.R.Witzke : J.Less-Comm.Met., **23** (1971), 235.
- (13) J.F.Elliott and M.Gleiser : *Thermochemistry for Steel-Making*, Vol.1, Sec.3, Addison-Wesley Publ.Co., (1960).
- (14) V.I.Arkharov, V.A.Denisyuk, A.S.Drachinskiy, V.A.Pisarenko, Z.A.Samoylenko and V.I.Trefilov : Fiz.Met. Metalloved., **35** (1973), 597.
- (15) M.H.Lachance, W.L.Bruckart, C.M.Craighead and R.I.Jaffee : Trans.ASM, **45** (1953), 314.