モリブデンの低温破断挙動に及ぼすレニウムと炭素添加の効果*

平 岡 裕**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 2 (1992), pp. 161-167

Effect of Rhenium and Carbon Additions on Low-Temperature Fracture Behavior of Molybdenum*

Yutaka Hiraoka**

Effects of rhenium and carbon additions on the fracture strength, ductility and fracture mode of powder-metallurgy molybdenum at low temperatures were investigated.

The results are summarized as follows:

(1) Low-temperature fracture strength of molybdenum indicated a maximum at 10 mass% rhenium. Rhenium addition enhanced both intergranular and transgranular fracture strengths. Carbon addition further enhanced the intergranular fracture strength in addition to the rhenium effect.

(2) Low-temperature ductility of molybdenum seemed to indicate a maximum at 10-13 mass% rhenium or more. This result is due to the lowering of yield strength as well as the increase of fracture strength. Further improvement of ductility by the carbon addition is due to the increase of intergranular fracture strength.

(3) The present results support the "rhenium effect" reported by Klopp *et al.* and Lundberg *et al.* Molybdenum containing 13 mass% rhenium and 30 mass ppm carbon indicated a certain amount of ductility even at a temperature as low as -196°C .

(Received July 31, 1991)

Keywords: molybdenum, powder metallurgy, rhenium addition, carbon addition, low temperature, fracture strength, ductility, fracture mode

I. 緒 言

1955年に Geach と Hughes⁽¹⁾ がモリブデンおよびタングステンの延性がレニウム添加により顕著に改善されることを報告して以来, "レニウム効果" は多くの研究者にとって興味ある研究対象となってきた⁽²⁾⁻⁽⁹⁾. しかしながら, レニウムはモリブデンに比べて比重が約2倍も大きく, また高価な金属である. さらにレニウムを多量に添加した合金は成形加工性に劣ることが知られている. したがって, レニウムを少量添加した比較的希薄な Mo-Re 合金の開発が実用性の観点から期待される.

Klopp, Witzke ら⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ は, 電子ビーム溶解法により7.7原子%(13.9質量%)までレニウムを添加した合金を試作し, 低温および高温での機械的特性を調べた. その結果, 加工状態および再結晶状態での材料の曲げあるいは引張試験により求めた延性-脆性遷移温度はレニウム量の増加に伴い低下し, 7.7原子%のレニウム量において最も優れた延性が得られることを示した. またレニウム添加により, モリブデンの高温におけるクリープ強度がかなり改善できることも明らかにした. その後, Lundberg ら⁽⁹⁾⁽¹²⁾

は真空アーク溶解法により9.6原子%(17.2質量%)までのレニウムを添加した合金を試作し, それらの再結晶特性, 機械的特性および破断挙動を調べた. そして, 7.4~8.2原子%(13.4~14.8質量%)のレニウム添加により, 比較的低温における(たとえば -118°C)延性が改善されることを報告した. しかしながら, 最近 Wadsworth ら⁽¹³⁾ は Lundberg らの実験結果を再吟味し, 彼らの固溶軟化に基づいた延性改善は説得力に欠けるものであり, このような結果がレニウム量ではなくてむしろ炭素と酸素の原子量比 C/O によって解釈できることを示唆した. すなわち, Lundberg らの研究における延性の極大は, 原子量比 C/O といった組成の違いおよび再結晶処理温度の違いに起因した結晶粒径の違いなどにより結果的に出現したものであり, 本質的なものでないと指摘した.

本研究においては, 粉末冶金法によりレニウムを2, 4, 10, 13質量%添加した4種類の Mo-Re 合金板を試作し, -196°C から 25°C の温度範囲で引張試験を行い, モリブデンの破断挙動(強度・延性, 破断様相など)に及ぼすレニウム添加の効果およびレニウムと炭素の複合添加の効果を検討した.

* 1991年4月, 10月日本金属学会春期および秋期大会に発表

** 岡山理科大学大学院理学研究科(Graduate School of Science, Okayama University of Science, Okayama)

II. 実 験 方 法

本研究に用いた材料は、粉末冶金法により試作した板厚約1 mmの4種類のモリブデン-レニウム(2, 4, 10, 13質量%)合金である。比較材として同じく粉末冶金法により製造した純モリブデン板を用いた。化学組成をTable 1に示すが、モリブデンの低温延性に大きな影響を及ぼすことが知られている酸素、炭素量はそれぞれ14~23質量ppm, 4~12質量ppmであり、材料間にあまり大きな差はなかった。これらの材料より、平行部の寸法が幅4 mm, 長さ14 mmの引張試験片を機械加工により切り出した。試験片の表面をエメリー紙を用いて研磨した後、電解研磨に供した。電解研磨液はメチルアルコールと硫酸を85:15の容積比で混ぜ合わせたものである。さらに試験前の熱処理として、 1.3×10^{-4} Paの真空中、1500°Cで3.6 ksの再結晶処理(再結晶処理材)を行った。再結晶処理材の平均結晶粒径は、22~25 μm であり、純モリブデンの再結晶処理材(20~30 μm)⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾と同程度であった。また少量の炭素を添加するために、再結晶後浸炭処理(浸炭処理材)を行った。浸炭処理は、試験片の表面に炭素を真空蒸着後、真空中、1500°Cで1.2 ks加熱して行った⁽¹⁶⁾。浸炭処理材に含まれる炭素量は約30質量ppmで、炭素以外の元素量は処理前後ではほとんど同じであった。

引張試験は、インストロン型試験機を用いて行った。試験温度は-196~25°Cで、見かけのひずみ速度は $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ とした。各試験温度において得た応力-変位曲線より、降伏強度(または0.2%耐力)、破断強度(または引張強度)および延性(全伸び)を算出した。また破断後、走査型電子顕微鏡を用いて破面観察を行い、破断様相、析出物の有無等を調べた。

III. 実 験 結 果

1. 引張特性に及ぼすレニウムおよび炭素添加の効果

Fig. 1およびFig. 2に、再結晶処理材の強度および延性の温度依存性を示す。まず降伏強度については、-30°C以上の温度での降伏強度は10質量%のレニウム量付近で極小となる傾向がある。これに対して、-70°C以下の温度での降伏強度はレニウム量とともに減少する傾向

を示した。破断強度については、2~4%質量のレニウム添加による変化はほとんどみられなかったが、-100~-30°Cの温度での強度がレニウム量とともに増加する傾向を示した。これに対して、-196°Cでの破断強度は10質量%付近で極大を示した。一方、延性については、

Fig. 1 Yield (open) and fracture strength (solid) at temperatures of -196 to 25°C of recrystallized Mo-Re alloys.

Fig. 2 Total elongation at temperatures of -196 to 25°C of recrystallized Mo-Re alloys.

Table 1 Chemical compositions of molybdenum and molybdenum-rhenium alloys.

	(mass ppm)											(mass%)
	O	N	C	Ca	Mg	Fe	Ni	Cr	Al	Si	Re	Mo
Mo	14	4	6	3	<1	30	5	11	7	20	—	bal
Mo-2%Re	23	4	12	5	2	50	11	9	11	30	2	bal
Mo-4%Re	15	<3	7	4	2	30	10	8	7	30	4	bal
Mo-10%Re	14	<3	4	7	3	50	13	9	9	30	10	bal
Mo-13%Re	20	<3	7	7	3	60	11	9	11	60	13	bal

-100~-30°Cの温度で、レニウム量とともに増加する傾向を示した。なお、-196°Cでは延性をまったく示さなかった。以上の結果は、室温を除いて、Klopp と Witzke⁽⁷⁾ あるいは Lundberg ら⁽⁹⁾ の結果とおおむね合っていた。なお、Klopp と Witzke のデータは1315~1425°Cで再結晶させた棒状試験片に対するものであり、Lundberg らのは1100~1500°Cで再結晶させた板状試験片に対するものであった。

Fig. 3 および Fig. 4 に、浸炭処理材に対する強度および延性の温度変化を示す。再結晶処理材と比較して、少量の炭素添加により降伏強度、破断強度および全伸びとともに全体的に増加した。しかしながら、レニウム依存性の傾向は、再結晶処理材の場合と同様であった。なお、13質量%のレニウム添加した浸炭処理材は、-196°Cの温度でもわずかの量ながら全伸びを示し、低温延性がきわめて良好な材料であることが明らかにされた。

2. 臨界応力および臨界温度の見積もり

本研究において、材料の低温における強度および延性を2つのパラメータ、臨界応力(σ_c)および臨界温度(T_c)で表すことにする。 σ_c および T_c は、Fig. 5 に模式的に示すように、降伏強度および破断強度の両方の温度依存性により

Fig. 3 Yield (open) and fracture strength (solid) at temperatures of -196 to 25°C of carburized Mo-Re alloys.

決定される。すなわち、 σ_c は降伏強度が破断強度に等しくなる時の応力であり、低温においてき裂が発生あるいは伝ばするために要する応力に対応すると考えられる。一方、 T_c は無延性遷移温度と呼ばれるものであり、その逆数 $1/T_c$ は材料の低温延性の目安になる量である⁽¹⁵⁾。

Fig. 6 および Fig. 7 に、それぞれ σ_c および T_c とレニウム量の関係を示す。図中に Klopp と Witzke⁽⁷⁾ あるいは Lundberg ら⁽⁹⁾ の結果も示した。再結晶処理材の σ_c はレニウム量とともに増加し、10質量%付近で極大を示した。本結果は、Klopp と Witzke⁽⁷⁾ の-125°Cにおける破断強

Fig. 4 Total elongation at temperatures of -196 to 25°C of carburized Mo-Re alloys.

Fig. 5 Schematic drawing of temperature dependence in yield and fracture strength, and ductility.

Fig. 6 Plots of critical stress σ_c in this work and fracture strength at low temperatures obtained previously as a function of rhenium content.

Fig. 7 Plots of critical temperature T_c in this work and DBTT obtained previously as a function of rhenium content.

度および Lundberg ら⁽⁹⁾の -118°C における破断強度の変化とおおむね一致していた。また浸炭処理により σ_c は全体的に約 250 MPa 増加したが、そのレニウム量依存性は再結晶処理材のそれと同様であった。したがって、炭素添加の効果は加算的であることが示唆された。一方、再結晶

処理材の T_c はレニウム量とともに低下したが、 σ_c の変化に対応して 10~13 質量%あるいはそれ以上で極小値が現れることが示唆された。また、浸炭処理により T_c は全体的に低温側に移行したが、そのレニウム量依存性は再結晶処理材のそれとほぼ同様であった。以上の結果は Klopp と Witzke らの延性-脆性遷移温度 (DBTT) の変化と定性的に一致していた。

3. 破面観察

再結晶処理材および浸炭処理材の -100°C における引張破断面を走査型電子顕微鏡により調べた。再結晶処理材の場合、レニウム量に関係なく、破断様相は粒界破断が主であり、粒界破面には析出物らしきものは全く観察できなかった。一方浸炭処理材の場合、破断様相は再結晶処理材と異なり粒内破断が主となったが、き裂の開始点は結晶粒界であった。また粒界破面に比較的微細な析出物(炭化物と推測される)が観察された。破面写真より、全破断面積に占める粒界破面の割合、すなわち粒界破面率 PIF (Percent Intergranular Fracture) を算出した。PIF は、再結晶処理材で約 80%、浸炭処理材で約 24% であり、レニウム量に依存せずにはほぼ一定であった。

IV. 考 察

1. 低温破断強度に及ぼすレニウムおよび炭素添加の効果

Fig. 6 に示したように、臨界応力 σ_c は再結晶処理材、浸炭処理材ともにレニウム添加により増加し、10 質量%付近で極大を示した。これは以下のように解釈される。

Fig. 8 に、再結晶処理材、浸炭処理材に対する粒界破面率 PIF と σ_c の関係を示す。図中の直線は炭素量の異なる純モリブデンに対して得た結果⁽¹⁴⁾であるが、この直線関係はつぎのことを意味する。炭素量の増加によりモリブデンの σ_c が増加し、PIF が減少する。これはへき開破断強度が変わらず、主として粒界の破断強度だけが増加したことによる。本研究の場合、まず第一にレニウム添加によ

Fig. 8 Plots of percent intergranular fracture (PIF) as a function of σ_c .

り σ_c は増加したが、PIF はほとんど変わらなかった。したがって、レニウム添加により粒界破断強度とへき開破断強度の両方が増加したことが示唆される。Hahn ら⁽¹⁷⁾ は、レニウム添加による延性改善が真のへき開破断強度、粒界破断強度の改善および塑性緩和のし易さによるものと推論している。本実験結果は、彼らの推論を支持するものである。第二に、浸炭処理により σ_c は増加し、また PIF は大きく減少した。これは、Mo-Re 合金においても炭素添加により粒界破断強度がさらに増加(約 250 MPa)したことを示唆する。その増加の割合は、一定のレニウム量に対して、純モリブデンの場合と同様であった。したがって、炭素添加の効果は、Ⅲ.2. でも示唆したように、レニウム効果に対して加算的なものであることが考えられる。われわれは以前の論文⁽¹⁴⁾において、純モリブデンの見かけのへき開破断強度が約 920 MPa(図中矢印(a)で示す)であることを報告した。ここでいう見かけのへき開破断強度は、結晶粒径が 20~30 μm の多結晶材料においてき裂がある特定の結晶粒界より発生した後、100%粒内(へき開面)を通じて伝ばするための応力を意味する。本研究より、このようなへき開破断強度の改善は10質量%のレニウム添加が最も顕著であり(図中矢印(b)で示す)、純モリブデンに比べて約 220 MPa 上昇することが推論できた。

2. 低温延性に及ぼすレニウムおよび炭素添加の効果

Fig. 7 より、10~13質量%あるいはそれ以上のレニウム添加により臨界温度 T_c に極小が現れることが示唆された。これは言い換えれば $1/T_c$ で代表される低温延性に極大が現れることを示唆し、以下のように解釈される。

Fig. 9 に Mo-Re 合金の再結晶処理材、浸炭処理材に対する $1/T_c$ と σ_c の関係を示す。われわれは最近、製造法、化学組成あるいは熱処理の異なった純モリブデンおよびモリブデン合金の低温破断挙動を調べた⁽¹⁸⁾。その結果、図中斜線で示すように、材料の低温延性は主として σ_c 値によって決まり、前述したような要因による金属組織の変化の影響は二義的であると考えられた。4 質量%以下のレニウム添加の場合、いずれのデータも図中の斜線に入り、従来の結果とよく合っていた。しかしながら、10質量%以上のレニウム添加した合金の場合、データは斜線に対して上方に大きくずれた。 T_c (あるいは $1/T_c$)は、Fig. 5 より明らかなように、もともと破断強度 σ_f と降伏強度 σ_y の両者の変化に依存する量である。しかしながら、Fig. 10 に模式的に示すように、モリブデンに炭素を添加した場合、 σ_f は大きく増加するが、 σ_y の変化はそれに比して小さい。この限りにおいて $1/T_c$ は主として σ_f の変化によって決まり、結果的に $1/T_c$ は臨界応力 σ_c に対して一義的に定まるものと考えられる(矢印1と2の比較)。ここで図中の矢印(1, 2, 3, 4)は、各試料に対する $[\sigma_c, 1/T_c]$ 値を示す。一方、レニウムを添加した場合、図で明らかなように、低温において σ_y の低下が著しい。これにより、 σ_f は炭素添

加材と同程度であっても、 $1/T_c$ は著しく増加する(矢印1と3、あるいは矢印2と3の比較)ことがわかる。レニウムと炭素の両方を添加した場合は、以上のような効果が重なり合った結果、 $1/T_c$ はさらに増加する(矢印1と4の比較)。したがって、Fig. 9 で示されたような10~13質量%のレニウム添加した合金における“異常さ”は、レニウム添加に起因した降伏強度の顕著な減少によるものと推論される。なお、このような降伏強度の減少がレニウム添加による固有の軟化作用と関連したものであるか否かは本研究では明らかでない。

以上により、10~13質量%あるいはそれ以上のレニウ

Fig. 9 Plots of $1/T_c$ as a function of σ_c .

Fig. 10 Schematic relations between fracture strength and yield strength of molybdenum, and effects of carbon and rhenium additions on such a relation.

ム添加により低温延性に極大が出現したのは、 σ_c が10質量%のレニウム添加により極大となることと、 σ_y がレニウム添加により顕著に減少することの重なり合いの結果生じるものと解釈される。また、炭素添加により、さらに低温延性が改善したのは、粒界破断強度の上昇により σ_c が増加したためと考えられる。

3. Wadsworth らの指摘に対する検討

Wadsworth ら⁽¹³⁾は、Lundberg ら⁽⁷⁾が報告した強度、延性に対するレニウム効果は再結晶処理温度の違いに起因した結晶粒径の違いとか炭素と酸素の原子量比 C/O といった組成の違いとかが重なり合ったものであり、本質的なものではないと指摘した。そこで、Wadsworth らの指摘の妥当性を検討するために、Fig. 11, Fig. 12 に本研究で得た σ_c , T_c 、および Klopp と Witzke⁽⁷⁾, Lundberg ら⁽⁹⁾が得た低温における破断強度、延性(DBTT)と原子量比 C/O の関係を示す。本研究の浸炭処理材の破断強度は、再結晶処理材のそれに比べて一般的に高い値を示したが、これは炭素添加による C/O 値の増加に対応したものである。しかしながら、全体的にみれば、破断強度と原子量比の間には Wadsworth らが提案したような明瞭な相関性が認められなかった。本研究の場合、原子量比は再結晶処理材で 0.4~0.7、浸炭処理材で 1.7~2.9 であった。特に再結晶処理材では結晶粒径が同じで、しかも原子量比がかなり小さくまた材料間の違いがほとんどなかったにもかかわらず、 σ_c は明瞭なレニウム量依存性を示した。このことは

Fig. 11 Plots of σ_c in this work and fracture strength at low temperatures obtained by Klopp and Witzke and by Lundberg *et al.* as a function of atomic ratio C/O.

Fig. 12 Plots of T_c in this work and DBTT obtained by Klopp and Witzke as a function of atomic ratio C/O.

むしろ、低温での破断強度が一定のレニウム量の添加により極大となったのは本質的なものであり、Klopp ら⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾および Lundberg ら⁽⁹⁾⁽¹²⁾が報告したレニウム効果を支持するものである。

一方、 T_c に関しても、 σ_c の場合と同様に、Wadsworth らの主張した原子量比との明瞭な相関性が認められなかった。

V. 結 論

粉末冶金モリブデンの低温における破断挙動に及ぼすレニウムおよび炭素添加の効果を調べた。結果をまとめると以下のとおりである。

(1) 材料の低温における臨界応力(σ_c)は、10質量%のレニウム添加により極大となった。これは、レニウム添加により粒界破断強度とへき開破断強度の両方が増加したためである。また、炭素添加により σ_c がさらに増加したのは、粒界破断強度がさらに増加したためである。したがって、炭素添加の効果はレニウム添加の効果に対して加算的なものである。

(2) 材料の低温延性($1/T_c$)は、10~13質量%あるいはそれ以上のレニウム添加により極大となることが示唆された。これは、レニウム添加により(1)で述べたように低温での破断強度が増加したことと、降伏強度が減少したことの重なり合いの結果生じたものである。また、炭素添加により低温延性がさらに改善されたが、これは σ_c が増加した

ためである。

(3) 材料の破断様相は、炭素添加により粒界破断型からへき開破断型に移行したが、レニウム添加によりほとんど変化しなかった。

(4) 本実験結果は、Klopp らおよび Lundberg らの強度、延性に対するレニウム効果を支持するものである。また、レニウムを13質量%添加し、さらに炭素を30質量ppm 添加したモリブデン材料は、非常にすぐれた低温延性を持ち、液体窒素温度においてもわずかながら全伸びを示すことが明らかにされた。

Mo-Re 合金の試作に関して、東京タングステン㈱に感謝致します。

文 献

- (1) G. A. Geach and J. R. Hughes: *Plansee Proc.*, Ed. F. Benesovsky, Pergamon Press, Oxford, (1956), p. 245.
- (2) R. I. Jaffee, C. T. Sims and J. J. Harwood: *Plansee Proc.*, Ed. F. Benesovsky, Pergamon Press, Oxford, (1959), p. 380.
- (3) E. Votava: *Acta Metall.*, **10**(1962), 745.
- (4) A. Lawley and R. Maddin: *Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, **224**(1962), 573.
- (5) E. M. Savitskii, M. A. Tylkina and K. B. Povarova: *Rhenium Alloys*, Nauka Publ. House, Moscow, (1965); Trans. JPRS No. 34, U. S. Dept. Commerce, (March 1966), p. 566.
- (6) D. L. Davidson and F. R. Brontzen: *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 5768.
- (7) W. D. Klopp and W. R. Witzke: National Aeronautics and Space Administration, Report No. NASA TM X-2576, (1972).
- (8) G. G. Kurdyumova, Yu. V. Milman, V. A. Moskalenko, Startsev and V. P. Trefilov: *Fiz.-Khim. Svoistva Reniya*, Nauk, Moscow, (1979), p. 33.
- (9) L. B. Lundberg, E. K. Ohriner, S. M. Tuominen, E. P. Whelan and J. A. Shields, Jr.: *Physical Metallurgy and Technology of Molybdenum and Its Alloys*, Eds. K. H. Miska *et al.*, AMAX, Ann Arbor, MI, (1985), p. 71.
- (10) J. R. Stephens and W. R. Witzke: *J. Less-Common Metals*, **29**(1972), 371.
- (11) W. D. Klopp and W. R. Witzke: *Metall. Trans.*, **4**(1973), 2006.
- (12) L. B. Lundberg: *J. Metals*, **37**(1985), 44.
- (13) J. Wadsworth, T. G. Nieh and J. J. Stephens: *Scripta Metall.*, **20**(1986), 637.
- (14) Y. Hiraoka, M. Okada and R. Watanabe: *J. Less-Common Metals*, **75**(1980), 31.
- (15) 例えば、平岡 裕，入江宏定，岡田雅年：溶接学会論文集，**5**(1987)，522.
- (16) Y. Hiraoka, F. Morito, M. Okada and R. Watanabe: *J. Nucl. Mater.*, **78**(1978), 192.
- (17) G. T. Hahn, A. Gilbert and R. I. Jaffee: in *Refractory Metals and Alloys II*, Metall. Soc. Conf. Vol. **17**(1962), 23.
- (18) Y. Hiraoka: *Mater. Trans.*, JIM, **31**(1990), 861.