研究論文

モリブデン合金の強度および延性に及ぼす結晶粒サイズの影響

角倉 孝典¹, 平岡 裕², 池ヶ谷 明彦¹¹(株)アライドマテリアル, 〒931-8543 富山市岩瀬古志町 2.²岡山理科大学理学部応用物理学科, 〒700-0005 岡山市北区理大町 1-1.

Effects of Grain Size on the Strengths and Ductility of Molybdenum Alloy

Takanori KADOKURA¹, Yutaka HIRAOKA² and Akihiko IKEGAYA¹¹A.L.M.T.Corp., 2 Iwasekoshi-machi, Toyama 931-8543, Japan.²Department of Applied Physics, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan.

Received October 15, 2013

ABSTRACT

Effects of grain morphology, particularly grain size, on the strengths and ductility of molybdenum alloy were investigated. Grain size after recrystallization of TZM alloy was generally smaller than that of pure molybdenum. Both the strengths and ductility of TZM alloy were much better than those of pure molybdenum and not worse than those of carbon-added molybdenum. However, after correcting difference of grain size, the strengths and ductility of TZM alloy became to be not better than those of carbon-added molybdenum, although still much better than those of pure molybdenum.

KEY WORDS

molybdenum alloy, grain size, strength, ductility, fracture mode

1 緒 言

周期表第Va族のニオブ(Nb), タンタル(Ta)および第VIa族のモリブデン(Mo), タングステン(W)は, いずれも代表的な高融点金属材料である. 中でもモリブデンは, 融点が金属中で5番目に高い(約2890 K)他に, 電気・熱伝導率が高い, 熱膨張係数が小さい, 弾性係数が大きい, 塑性加工性もそれほど悪くないなどの理由により, 現在幅広い分野で使用されている. 具体的な用途として, 高温加熱炉用の発熱体・耐熱部材, 高輝度ランプの構成部品, 各種単結晶育成用のろつば, 半導体デバイスの放熱板などが挙げられる. しかしながら, 本材料の場合, 一般に1273 K以上の温度で長時間の熱処理を行うと, いわゆる再結晶が起こって結晶粒が粗大になる. これは“再結晶ぜい化”と呼ばれる現象で, 再結晶前に比べて, 本材料の強度および延性が著しく損なわれる¹⁾. また, このようなぜい化は, 本材料における結晶粒界のぜい弱さによるものとして解釈されている.

これまでの研究²⁻⁶⁾により, 適量の炭素添加がモリブデンのぜい弱な結晶粒界を効果的に強化し, 材料の強度および延性を顕著に改善することが知られている. 平岡ら⁷⁾は, 純モリ

ブデンに対して固体炭化法を適用して, 従来の研究^{8,9)}に比べて低い温度域(1273~1473 K)でも炭素を添加できることを明らかにした. また, 角倉ら¹⁰⁾は, 本法を適用して, 10数ppm程度の少量の炭素添加により, 純モリブデンの粒界強さを50%程度強化した.

室温以下の温度域だけでなく, 1273 K以上の温度域においても優れた機械的特性を発揮するモリブデン材料として, TZM合金がよく知られている. 本材料は, モリブデンにチタン(Ti), ジルコニウム(Zr)等の活性な元素を合金化したもので, 炭素も数百ppm程度含んでいる. 本合金の特に室温以下の温度域における強度および延性は, 純モリブデンと比較して, 格段に優れている¹¹⁻¹³⁾.

材料の強度および延性は, 一般に化学組成的因子(添加元素の種類・量, 炭素量など)だけでなくミクロ組織的因子(結晶粒性状(サイズ・形状), 析出物の分布など)の影響を受ける. したがって, 上述したTZM合金の優れた機械的特性も, 化学組成およびミクロ組織の両面から考察すべきであるが, 本研究では特に結晶粒サイズの影響について議論した.

2 実験方法

2.1 試験片の作製

供試材は, TZM 合金 (Mo-0.5% Ti-0.08% Zr-C) および純モリブデンの厚さ約 1 mm の板材であった. これらの板材から幅 3.5 mm, 長さ 25 mm の短冊状試験片を機械加工により切出し, 表面および側面を #180~600 のエメリー紙を用いて平滑研削した.

再結晶のための熱処理は 1×10^{-4} Pa 以下の真空雰囲気で行った. TZM 合金の場合, 1873 K-1.8 ks および 2073 K-1.8 ks の二条件で熱処理を行った. 本材料を以下の本文でそれぞれ “TZM1873” および “TZM2073” と表記する. 一方, 純モリブデンの場合, 1773 K-3.6 ks の条件で熱処理を行った. 本材料を以下の本文で “MoR” と表記する. さらに, 後者の材料は以下の手順に従って固体炭化処理に供した. 試験片 (MoR) をグラファイト粉末中に埋め込んだ状態で, 真空雰囲気で熱処理を行った. 熱処理の条件は, 純モリブデンに対する強度及び延性改善のための最適条件 (1373 K-3.6 ks)¹⁰⁾ とした. 本材料を以下の本文で “MoC” と表記する.

2.2 結晶粒性状の観察

2.1 で準備した試験片に対して, 光学顕微鏡 (OM) あるいは走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて結晶粒性状を観察した. Fig. 1 に撮影した写真の一例を示したが, 観察できるすべての結晶粒に対して, 供試材の主たる圧延方向に平行な方向 (平行方向) およびそれに直交した方向 (直交方向) のサイズを測定した. なお, サイズが極端に小さい場合, 結晶粒の一部を観察している可能性がある. また反対に, サイズが極端に大きい場合, 亜粒界あるいは小角粒界から構成された結晶粒の集合体を観察している可能性がある. 以上の点を考慮し, 本研究ではサイズが平均値から大きくはずれるような場合 ($4 \mu\text{m}$ 以下および $100 \mu\text{m}$ 以上), 便宜上, 平均値を求める際に計算から除外した. 続いて, 平行方向および直交方向に対する結晶粒サイズの平均値を算出した. 最後に, アスペクト比を算

出した. ここでアスペクト比は結晶粒の形状を代表するもので, 本研究では平行方向の結晶粒サイズを直交方向のサイズで割った値で定義した.

2.3 三点曲げ試験

各材料に対して, 室温 (約 293 K) から約 173 K までの範囲で, 初期ひずみ速度 $1.95 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で三点曲げ試験を実施した. 各温度で得られた荷重-変位曲線から, 降伏点荷重 (P_y/N) あるいは最大点荷重 (P_m/N) を次式に代入して, それぞれ降伏強度 (σ_y^*/MPa) あるいは最大強度 (σ_m^*/MPa) を算出した.

$$\sigma_y^* = 3aP_y/wt^2 \quad (1)$$

$$\sigma_m^* = 3aP_m/wt^2 \quad (2)$$

ここで, $2a$ ($=16 \text{ mm}$) は支持ピンの間隔, w (mm) 及び t (mm) はそれぞれ試験片の幅及び厚さである. さらに, 次の実験式¹⁴⁾を用いて, 曲げ強度 (σ_y^* あるいは σ_m^*) を引張強度 (σ_y あるいは σ_m) に変換した.

$$\sigma_y = \sigma_y^*/1.74 \quad (3)$$

$$\sigma_m = \sigma_m^*/1.74 \quad (4)$$

つづいて, Fig. 2 に模式的に示したように, 降伏強度および最大強度の温度変化から, 二つのパラメータ (臨界応力, σ_c ; 臨界温度, T_c)^{15,16)} を得た. ここで, 臨界応力はき裂の開始及び伝播に要する応力で, “粒界強さ” を表す量である. 一方, 臨界温度は延性-脆性遷移温度の一つであり, その逆数は “低温延性” を表す量である.

2.4 破断形態の観察

2.3 において, 低い温度域でぜい性破断した試験片に対して, SEM を用いて破面観察を行った. Fig. 3 に破面写真の一例を示したが, 局所的に観察できる比較的平滑な部分が “粒界破面” である. また, 破面の大部分を占め, 細かいリバーパターンが観察できる部分が “粒内破面” である. 本研究では, 破断形態を代表するパラメータとして粒界破面率を用いた. 粒界破面率は, 観察した全破断面積に対する粒界破面の総面積の割合で定義される. 例えば, 粒界破面率が 100% ということは, 粒界破面が破面全体を占めていることを意味す

Fig. 1 Measurement of grain morphology.

Fig. 2 Schematic drawing of change in the yield strength (σ_y) and the maximum strength (σ_m) with test temperature.

Fig.3 Example of fracture mode of molybdenum after recrystallization.

A: intergranular fracture surface
B: transgranular fracture surface

る。これに対して、粒界破面率が0%ということは、粒内破面が破面全体を占めていることを意味する。本研究では、試験片表面から中心まで(全距離、約500 μm)を撮影した連続写真を50 μm 間隔の10領域に分割し、各領域に対して粒界破面率を算出した。

3 実験結果

3.1 結晶粒性状の比較

Fig.4に、TZM合金の代表的な組織写真を示した。参考のため、MoRの結果も示した。なお、MoCの結果はMoRと類似していたので、ここでは示さなかった。つぎに、各材料に対して得られた平行方向および直交方向の結晶粒サイズ(平均値)およびアスペクト比をTable1にまとめた。

TZM合金の結晶粒サイズは、測定した方向に関係なく、MoRに比べて小さい値を示した。なお、同じTZM合金であっても、より高い温度で熱処理を行った材料(TZM2073)がより大きい値を示した。一方、アスペクト比について、TZM合金はMoRに比べて10~30%程度大きい値を示した。なお、参考のためMoCの結晶粒性状を調べたが、サイズ、アスペクト比共にMoRとほぼ同じ値であった。

3.2 臨界応力および臨界温度の比較

Fig.5に、各材料に対する強度の温度変化を示した。なお、モリブデンの場合、本研究の温度範囲において降伏強度が温度の逆数に対して比例関係を示すことが経験的に明らかにされている。そこで、Fig.5でも温度の逆数を横軸にしたが、これにより、後述の二つのパラメータ(臨界応力、臨界温度)を得ることが容易になる。まず、降伏強度について、TZM合金はMoRあるいはMoCに比べて全体的に大きい値を示した。なお、MoCの方がMoRに比べて少しだけ大きい値になった。一方、最大強度は、温度に依存し単純ではなかった。温度が比較的高い場合(横軸の値が小さい場合)、各材料の強度は定

Fig.4 Typical grain morphologies of TZM alloy and Mo after heat-treatment.

Table 1 Comparison of average grain size and aspect ratio.

Sample	Average grain size (μm)		Aspect ratio
	Rolling direction	Transverse direction	
TZM1873	18	10	1.8
TZM2073	22	14	1.6
MoR	39	28	1.4

Fig. 5 Changes of the yield strength (σ_y) and the maximum strength (σ_m) with the test temperature.

性的に降伏強度と類似した傾向を示した。すなわち、温度低下に伴いほぼ直線的に増加する傾向を示した。また、TZM合金はMoRあるいはMoCに比べて全体的に大きい値を示した。しかしながら、温度が比較的低い場合（横軸の値が大きい場合）、いずれの材料の強度も温度変化を示さず、ほぼ一定となった。なお、TZM合金とMoCはMoRに比べて全体的に大きい値を示した。

Fig. 6に、各材料に対して得た二つのパラメータをプロットした。臨界応力を横軸に、臨界温度の逆数を縦軸にとっている。図中において、データ点が右側に位置するほど粒界強さが大きいことを、また上側に位置するほど低温延性が良好であることを意味する。図中の直線（実線）は、Fig. 5のMoRに対する降伏強度の温度変化と同一のものである。この直線上にちょうどMoCのデータ点が一致している。この結果は、MoCとMoRにおける低温延性の差が（降伏強度は同等で）粒界強さの差だけに因ることを示唆している。図より、TZM合金は、MoRに比べて、粒界強さがかなり大きくまた低温延性もかなり良好である。なお、TZM合金と最適条件¹⁰⁾で炭素添加を施した材料（MoC）の比較は単純ではない。まず、TZM1873の粒界強さはMoCに比べて明らかに大きい。しかしながら、低温延性は同等で、この結果はTZM1873がMoCに比べてかなり大きい降伏強度を持っていることに対応している。つぎに、TZM2073の粒界強さおよび低温延性は共に

Fig. 6 Plots of critical stress and reciprocal of critical temperature.

Fig. 7 Changes of the PIF-value with the distance from the surface.

MoCと大差なかった。この結果は、TZM2073とMoCの最大強度にあまり大きな差がなかったことに対応している。

3.3 破断形態の比較

Fig. 7に、各材料における試験片表面から中心に至るまでの破面形態の変化を示した。試験片表面からの距離を横軸に、また粒界破面率（PIF-value）を縦軸にとった。これまでの研究^{7,10)}により、MoRの場合、全体的に粒界破面が主で、試験片表面から中心に至るまで高い粒界破面率（約80%）を示した。これに対してMoCの場合、全体的に粒内破面が主で、表面から中心に至るまで低い粒界破面率（約10%）を示した。一方、TZM合金の破断形態はMoCに類似していた。すなわち、全体的に粒内破面が主で、低い粒界破面率を示した。

粒界破面の部分を高倍率でSEM観察したところ、以下のことが明らかになった。TZM合金の場合、図中（Fig. 8）に矢印で示すように、破面上に析出物が観察された。エネルギー分散型X線分光法（EDX）を用いて定性分析を実施したところ、TiおよびZrのピークが検出されたため、これらの元素から構

Fig. 8 High-magnification fracture surfaces of TZM alloy after heat-treatment.

成された析出物であると推察される。また、より高い温度で熱処理を施した TZM2073 で観察された析出物の方が、TZM1873 に比べて粗大であった。なお、MoR および少量の炭素添加した MoC の場合、粒界破面上にこのような析出物はまったく観察できなかった¹⁰⁾。

4 考 察

Fig. 6 で示したように、粒界強さおよび低温延性に関して、TZM 合金と MoR (あるいは MoC) で相違が認められた。そこで、このような相違を化学組成およびマイクロ組織の両面から議論することにした。なお、化学組成としてチタン、ジルコニウム等の合金元素および炭素量を、またマイクロ組織として結晶粒サイズおよび形状を考慮した。

まず、強度に及ぼす結晶粒サイズおよび形状の影響については以下のとおりである。Table 1 より、TZM 合金は MoR に比べて 10～30 % 程度大きいアスペクト比を示した。星加ら¹⁷⁾は、アスペクト比の増加に伴い、破断強度が増加することを実験的に明らかにした。そして、アスペクト比が大きいすなわち長手方向に細長く伸びた粒組織を持つような材料の場合、

Fig. 9 Plots of critical stress and reciprocal of critical temperature after grain size correction.

粒界がぜい弱であってもき裂がそのような粒界を伝播しにくくなるため、結果的に破断強度が増加するためであると説明した。彼らの実験結果から判断すると、10～30 % 程度のアスペクト比の違いが破断強度(臨界応力)に及ぼす寄与分は高々 5～15 % である(強度で言えば 30～85 MPa)。したがって、結晶粒形状だけでは、Fig. 6 で示された TZM 合金と MoR との臨界応力の大きな差 (285～400 MPa) を説明できない。

つぎに、強度に及ぼす結晶粒サイズの影響について検討した。平岡¹⁶⁾によれば、強度と結晶粒サイズの間に Hall-Petch の経験式¹⁸⁾に類似した式が成立する。

$$\sigma_y^+ = \sigma_y - k_y \cdot \Delta d^{-1/2} \quad (5)$$

$$\sigma_m^+ = \sigma_m - k_m \cdot \Delta d^{-1/2} \quad (6)$$

$$\Delta d^{-1/2} = d_2^{-1/2} - d_1^{-1/2} \quad (7)$$

ここで、 σ_y^+ および σ_m^+ は、それぞれ結晶粒サイズの違いを補正した降伏強度および最大強度である。また、 d_2 および d_1 は、それぞれ対象材料 (TZM 合金) および比較材 (MoR) の結晶粒サイズである。さらに、 k_y および k_m は、それぞれ降伏強度および最大強度に対する結晶粒サイズの寄与分である。このような寄与分は本来的に温度に依存するものであるが、本研究では、便宜上、臨界応力(臨界温度)が得られる温度域に近い 173 K での値 ($k_y = 60 \text{ MPa}/\text{mm}^{-1/2}$, $k_m = 40 \text{ MPa}/\text{mm}^{-1/2}$)¹⁶⁾ を用いた。上式を用いて結晶粒サイズの違いを補正した降伏強度と最大強度の温度変化から、新たに臨界応力および臨界温度を得た。結果を Fig. 9 にプロットした。図より、TZM1873 および MoC は同等の臨界応力および臨界温度を示した。すなわち、結晶粒サイズの違いを補正すれば、両材料における粒界強さおよび低温延性は同等であることが示唆される。したがって、両材料における粒界強化は主に炭素によるもので、合金化による寄与はあまり大きくないことが推察される。一

方, TZM2073 は, MoR に比べると粒界強さはかなり大きい
が低温延性はかなり劣ることが明らかである。しかしながら,
TZM1873 あるいは MoC に比べると, 粒界強さが小さくまた
低温延性が劣っていた。TZM1873 および TZM2073 は同様に
合金化された炭素を含んだ材料である。したがって, 両材
料における粒界強さの明瞭な差は, Fig. 8 で示した析出物の粗
大化に関係があるものと推察される。また, 低温延性は, Fig. 2
で示したように, 降伏強度と破断強度の両者により決定され
たものである。

5 ま と め

- (1) TZM 合金は, MoR に比べて高い温度で熱処理を施した
が, 主たる圧延方向に平行方向および直交方向共に結晶
粒サイズは, MoR に比べて小さくなった。
なお, TZM 合金の場合, 高い温度で熱処理を施した方が,
結晶粒サイズが大きくなった。一方, 結晶粒形状につい
て, TZM 合金は MoR に比べて 10~30% 程度大きいアス
ペクト比を示した。
- (2) TZM 合金は, MoR と比べて, 大きい臨界応力 (粒界強さ)
と低い臨界温度 (良好な低温延性) を示した。また, TZM
合金は, 最適条件で炭素添加を行った純モリブデン
(MoC) と比べて, 低温延性は同等であったが, 粒界強さは
同等以上の値を示した。
- (3) 結晶粒サイズの違いを補正した結果, TZM 合金は, 依然
として, MoR と比べて大きい粒界強さと良好な低温延性
を示した。しかしながら, TZM1873 の粒界強さおよび低
温延性は, MoC とほぼ同等になった。また, TZM2073 の
粒界強さおよび低温延性は共に, MoC に比べて劣った。
TZM 合金における臨界応力の違いは, 結晶粒サイズおよ
び炭素量の違いによるものと考えられる。

文 献

- 1) T. E. Tiez, J. W. Wilson: "Behavior and Properties of Refractory Metals", Univ. Tokyo Press, (1955)156-205.
- 2) K. Tsuya, N. Aritomi: "On the effects of vacuum annealing and carburizing on the ductility of coarse-grained molybdenum", J. Less-Common Met., 15(1968)245-257.
- 3) Y. Hiraoka, F. Morito, M. Okada, R. Watanabe: "Effect of small amount of additional carbon on the ductility of recrystallized sintered-molybdenum sheet", J. Nucl. Mater., 78(1978)192-200.
- 4) Y. Hiraoka, M. Okada, R. Watanabe: "Effect of aging after carbon doping on the ductility of molybdenum", J. Less-Common Met., 75(1980)31-42.
- 5) A. Kumar, B. L. Eyre: "Grain boundary segregation and intergranular fracture in molybdenum", Proc. Roy. Soc. (London), A370(1980)431-458.
- 6) S. Suzuki, H. Matsui, H. Kimura: "The Effect of Heat Treatment on the Grain Boundary Fracture of Recrystallized Molybdenum", Mater. Sci. Eng., 47(1981)209-216.
- 7) Y. Hiraoka, K. Imamura, T. Kadokura, Y. Yamamoto: "Carbon diffusion behavior in molybdenum at relatively low temperatures", J. Alloys Comp., 489(2010)42-46.
- 8) P. S. Rudman: "The Solubility Limit and Diffusivity of Carbon in Molybdenum", Trans. Metal. Soc. AIME, 239(1967)1949-1954.
- 9) J. Kunze, W. Reichelt: "UNTERSUCHUNGEN UBER DIE DEKARBURIERUNG VON KOHLENSTOFFHALTIGEM MOLYBDAN IM FESTEIN ZUSTAND", J. Less-Common Met., 20(1970)327-338.
- 10) T. Kadokura, Y. Hiraoka, Y. Yamamoto, K. Okamoto: "Change of Mechanical Property and Fracture Mode of Molybdenum by Carbon Addition", Mater. Trans., 51(2010)1296-1301.
- 11) M. Semchyshen, R. Q. Barr: "The Engineering Properties of Molybdenum and Molybdenum alloys", DMIC Report 190, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, (1963)183-237.
- 12) R. Eck, E. Pink: "Effects of working on strength and ductility of molybdenum and tungsten alloys", Int. J. Refr. Met. & Hard Met., 11(1992)337-341.
- 13) T. Mroczek, A. Mroczek, U. Martin: "Hardening mechanisms and recrystallization behavior of several molybdenum alloys", Int. J. Refr. Met. & Hard Met., 24(2006)298-305.
- 14) T. Hoshika, S. Yoshimura, Y. Hiraoka: "Evaluation of Low-temperature Fracture Characteristics of Molybdenum by Means of Tensile Tests and Bend Tests", Proc. 14th Int. Plansee Sem., Reutte-in-Tirol/Austria, (1997)1018-1025.
- 15) A. S. Wronski, A. C. Chilton, E. M. Capron: "The ductile-brittle transition in polycrystalline molybdenum", Acta Met., 17(1969)751-756.
- 16) Y. Hiraoka: "Significant effect of carbon content in the low-temperature fracture behavior of molybdenum", Mater. Trans., JIM, 31(1990)861-864.
- 17) T. Hoshika: Doctoral Thesis, Okayama University of Science, (1997)1-80.
- 18) N. J. Petch: "The cleavage strength of polycrystals", J. Iron Steel Inst., 173(1953)25-27.