研 究

ZrC あるいは TaC 粒子を分散した微細結晶粒 Mo 焼結合金の引張特性

瀧田 朋広^{☆1}, 五十嵐 廉^{☆2}, 馬淵 守^{☆3}, 中村 守^{☆3}, 土肥 義治^{☆4}, 長柄 毅一^{☆4}

^{☆1}東京タングステン(株), 〒931-8543 富山市岩瀬古志町 2. ^{☆2}元東京タングステン(株), 〒561-1413 西宮市北六甲台 2-23-1.
^{☆3}名古屋工業技術研究所, 〒462-8510 名古屋市中区平手町 1-1. ^{☆4}富山県工業技術センター, 〒933-0981 高岡市二上町 150.

Tensile Properties of Fine-Grained Sintered Molybdenum Alloys Dispersed with ZrC or TaC Particles

Tomohiro Takida^{☆1}, Tadashi Igarashi^{☆2}, Mamoru Mabuchi^{☆3}, Mamoru Nakamura^{☆3}, Yoshiharu Doi^{☆4}
and Takekazu Nagae^{☆4}

^{☆1}Tokyo Tungsten Co., Ltd., 2 Iwasekoshi-machi, Toyama 931-8543. ^{☆2}Formerly with Tokyo Tungsten Co., Ltd., 2-23-1 Kitarokkoudai, Nishinomiya 651-1413. ^{☆3}National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1 Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya 462-8510.

^{☆4}Toyama Industrial Technology Center, 150 Futagami-machi, Takaoka 933-0981.

Received January 12, 1999

SYNOPSIS

Fine-grained sintered molybdenum alloys dispersed with 0.8mol% ZrC or TaC particles were prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering, and tensile properties of the molybdenum alloys were investigated at 300K and at 1170-1770K. The particle-dispersed alloys exhibited much higher strength than a pure molybdenum which was fully recrystallized. Furthermore, the ZrC particle-dispersed alloy showed a large elongation of 120% at 1770K. These excellent tensile properties of the particle-dispersed alloys are attributed to fine-grained microstructure and uniform dispersion of the fine particles.

KEY WORDS

molybdenum, fine grain, particle dispersion, tensile property, strengthening mechanism

1 緒 言

純モリブデン (Mo) の加工材を約 1300K 以上に加熱すると、粗大な等軸結晶粒からなる再結晶組織となり、室温近傍以下で延性が著しく低下する延性-脆性遷移現象¹⁾が現れる。この粗大な等軸結晶粒組織に起因する低温脆性を改善するため、結晶粒組織の制御による高靱性化が研究されている。例えば、少量の K のバブル^{2,3)}や希土類酸化物^{4,11)}を分散させることにより、結晶粒が一方向に著しく伸張した積層組織を有する Mo が開発された。また、栗下ら^{12,13)}は、メカニカルアロイング処理(以下、MA と記す)と熱間等方加圧焼結(以下、HIP と記す)、および鍛造・圧延を組み合わせ、TiC などの遷移金属炭化物で粒界強化した靱性の高い Mo を開発した。最近、著者ら¹⁴⁻¹⁶⁾は、鍛造・圧延などの塑性加工を加えることなく、MA 粉末を HIP、あるいは放電プラズマ(以下、SPS と記す)で焼結するだけで低温延性に優れた遷移金属炭化物粒子を分散した Mo 焼結合金が得られることを報告した。

このような MA 粉末から作製された粒子分散 Mo 合金の組織的な特徴として、結晶粒が微細で、微粒子が均一に分散していることが挙げられる。したがって、このような粒子分散 Mo 合金は、優れた低温延性ととも高い強度が期待される。

本研究では、ZrC 粒子あるいは TaC 粒子を分散した微細結晶粒 Mo 焼結合金を MA および SPS で作製し、それらの機械的性質を引張試験により調べた。

2 実験方法

2.1 試料作製

Mo 粉末に 0.8mol% の ZrC 粉末または TaC 粉末を添加し、遊星型ボールミルを用いて MA した。Mo 粉末、ZrC 粉末および TaC 粉末のサブシーブ寸法は、それぞれ 4.1 μ m, 2.0 μ m, および 1.1 μ m である。また、Mo 粉末の酸素量は 0.1mass% である。MA は前報¹⁴⁾における処理条件の検討をもとに、アルゴン中で容器の回転数 230rpm で 108ks 行った。使用した容器の内貼およびボールは超硬合金製で、粉碎エネルギーは 58.8m/s² (6G)、粉末とボールの質量比は 1:6.5 である。MA 後の粉末の粒径は約 20nm であった¹⁵⁾。得られた粉末をグラファイト製ダイスに充填し、7~10Pa に排気したのち 2070K-74MPa-300s の条件で SPS を行い、厚さ 10mm、幅 15mm、長さ 65mm の ZrC 粒子分散 Mo 合金および TaC 粒子分散 Mo 合金(以下、それぞれ ZRC08 および TAC08 の MA/SPS 材と記す)を作製した。いずれの MA/SPS 材も相対密度は 99% 以上であった。また、比

較材として、MAしていない純Mo粉末を焼結・圧延した後再結晶処理した純Mo再結晶材を作製した。

Table 1 Chemical compositions of ZRC08-MA/SPS, TAC08-MA/SPS and recrystallized pure-Mo.

Materials	Metal	(mass %)		
		C	O	N
ZRC08-MA/SPS	0.69Zr	0.117	0.138	0.032
TAC08-MA/SPS	1.20Ta	0.110	0.137	0.019
pure-Mo (recrystallized)	—	0.001	0.001	<0.001

(a) ZRC08-MA/SPS

(b) TAC08-MA/SPS

(c) pure-Mo (recrystallized)

50 μ m

Fig.1 Microstructures of (a) ZRC08-MA/SPS, (b) TAC08-MA/SPS and (c) recrystallized pure-Mo.

Table 1にZRC08およびTAC08のMA/SPS材、純Mo再結晶材の化学分析結果を示す。ZRC08材およびTAC08材には、それぞれZrCやTaCとして添加した炭素がそのまま残存しており、また酸素量は純Mo再結晶材に比べて著しく多かった。同様の方法で作製した粒子分散Mo焼結合金は、2000K近傍で熱処理すると強度および延性が向上した^{15,17)}。そこで、本研究では、真空中2070K-3.6ksで熱処理を行った材料についても検討した（以下、2070Kで熱処理した合金を、MA/SPS (HT) 材と記す）。

2.2 引張試験

それぞれの材料から、平行部の寸法が、厚さ1mm、幅4mm、長さ25mmの板状試験片を切り出し、引張試験を行った。引張試験の条件は、温度：300K (0.1 T_m 、ここで T_m はMoの融点 (=2890K)) および1170~1770K (0.41~0.61 T_m)、歪み速度：6.7 $\times 10^{-4}$ s⁻¹である。得られた荷重-変位曲線の降伏点あるいは0.2%塑性歪みに対応する荷重、最大荷重、および変位量から、それぞれ降伏強度(σ_f)、引張強度(σ_m)、および破断伸び(α_f)を算出した。

3 実験結果

3.1 組織

Fig.1にZRC08およびTAC08のMA/SPS材、純Mo再結晶材の光学顕微鏡写真を示す。ZRC08の結晶粒径は2.8 μ m、TAC08の結晶粒径は10.9 μ mであった。一方、純Mo再結晶材の結晶粒径は、53.8 μ mと粗大であった。Fig.2にZRC08およびTAC08

(a) ZRC08-MA/SPS 0.2 μ m

(b) TAC08-MA/SPS 1 μ m

Fig.2 Transmission electron micrographs of (a) ZRC08-MA/SPS and (b) TAC08-MA/SPS.

の MA/SPS 材の透過型電子顕微鏡写真を示す。ZRC08 材および TAC08 材の粒界および粒内に、最大 200nm の微細な粒子が均一に分散していた。MA/SPS (HT) 材を調べたところ、熱処理による結晶粒および分散粒子の粗大化はほとんど見られなかった。したがって、この炭化物粒子を分散した Mo 焼結合金の組織は、高温においても安定であることがわかった。

3.2 室温引張特性

Fig.3 に ZRC08 および TAC08 の MA/SPS 材、MA/SPS (HT) 材、および純 Mo 再結晶材の 300K における応力 (σ)–歪み (ϵ) 曲線を示す。また、Table 2 にそれぞれの材料の引張特性と結晶粒径を示す。ZRC08 の MA/SPS 材は、純 Mo 再結晶材に比べ 1.8 倍高い σ_m を示したが、ほとんど伸びを示さず脆性的に破断した。破面観察の結果、ZRC08 の MA/SPS 材には 50 μ m 程

度の大きなポアが観察された。したがって、ZRC08 の MA/SPS 材は十分緻密化していない大きな欠陥があったため、脆性的に破断したと考えられる。一方、熱処理した MA/SPS (HT) 材は、約 10% の δ_f と 1GPa を超える σ_y および σ_m を示し、熱処理により延性および強度がともに向上した。これは、熱処理によって緻密化が進行し、巨視的な欠陥がなくなったためと考えられる。TAC08 の MA/SPS 材および MA/SPS (HT) 材は、12～38% の良好な δ_f を有するとともに、純 Mo 再結晶材に比べ約 1.5 倍高い σ_y および σ_m を示した。TAC08 の MA/SPS 材の場合、ZRC08 の MA/SPS 材のような数十 μ m の大きなポアは観察されなかった。

3.3 高温引張特性

Fig.4 に ZRC08 および TAC08 の MA/SPS 材、純 Mo 再結晶材の 1170～1770K における σ – δ 曲線を示す。ZRC08 は高温ほど σ が低下するとともに δ が大きくなった。とくに、1770K では大きな δ を示した。TAC08 は高温ほど σ が低下し、 δ は 1470K までは小さくなったが、1770K になると大きな δ を示した。一方、純 Mo 再結晶材は、高温ほど σ および δ ともに小さくなった。Fig.5 に σ_y 、 σ_m 、および δ_f の温度依存性を示す。1170～

Fig.3 Nominal stress-strain curves at 300K of (a) ZRC08, (b) TAC08 and (c) recrystallized pure-Mo.

Table 2 Yield strength (σ_y), tensile strength (σ_m), elongation to fracture (δ_f) and grain sizes (d) at 300K.

materials	d (μ m)	σ_y (MPa)	σ_m (MPa)	δ_f (%)
ZRC08-MA/SPS	2.7	—	838.4	0
ZRC08-MA/SPS(HT)	2.8	1038.1	1076.6	9.4
TAC08-MA/SPS	10.9	559.4	707.1	12.0
TAC08-MA/SPS(HT)	11.2	536.9	638.6	37.8
Mo (recrystallized)	53.8	343.6	468.6	54.0

Fig.4 Nominal stress-strain curves at 1170K to 1770K of (a) ZRC08-MA/SPS, (b) TAC08-MA/SPS and (c) recrystallized pure-Mo.

1470Kでは, ZRC08は純Mo再結晶材の4~10倍, TAC08は3~6倍高い強度を示した. 1770Kでは, ZRC08とTAC08ともに急激に強度が低下した. しかし, それでも1770KにおけるZRC08とTAC08の強度は, 純Mo再結晶材の1.5~2倍高い値であった.

1470K以下の温度域では, ZRC08とTAC08の δ_f は, 純Mo再結晶材に比べて小さかった. しかし, 1770Kでは, ZRC08とTAC08の δ_f は大幅に向上した. とくに, ZRC08は, 1770K ($0.61T_m$)で120%の大きな δ_f を示した.

4 考 察

ZrC粒子およびTaC粒子を分散したMo焼結合金は, 室温の

Fig.5 The variation in yield strength (σ_y), tensile strength (σ_m) and elongation to fracture (δ_f) as a function of temperature in ZRC08-MA/SPS, TAC08-MA/SPS and recrystallized pure-Mo.

みならず1770Kの高温においても純Mo再結晶材に比べ高い強度を示した. 本研究における粒子分散Mo焼結合金の強化機構として, 分散粒子に起因する機構と微細結晶粒に起因する機構が考えられる. 分散粒子による強化は, オロワン機構^{18,19)}によって説明され, 強度は分散粒子の直径および粒子間距離によって決定される. このため, 高い高温強度を得るには粒子の高温安定性が重要である. 1770Kで試験した後の組織観察によると, 分散粒子の粗大化はほとんど見られず, 2070Kでの熱処理後も, 分散粒子の粗大化はほとんどなかった. このように, 分散粒子は高温(~ 2000 K)においても安定であり, 分散粒子による強化は1770Kの高温においてもあまり低下しないと考えられる.

微細結晶粒による強化は, 降伏強度と結晶粒の $1/2$ 乗の逆数の関係から調べることができる. Fig.6に300K ($0.1T_m$)および1170~1770K ($0.41\sim 0.61T_m$)における σ_y と結晶粒径の $1/2$ 乗の逆数の関係を示す. 全体的に高温になるほど結晶粒微細化の効果は小さくなる傾向にあることがわかる. 1470K ($0.51T_m$)では, 依然として結晶粒微細化の効果があるが, 1770K ($0.61T_m$)では, 結晶粒微細化の効果は小さい. 1770K ($0.61T_m$)の高温になると, 原子の拡散により転位が活発に上昇運動し消滅するため, 結晶粒微細化の効果がみられなかったと考えられる. 以上のことから, 粒子分散Mo焼結合金の1470K ($0.51T_m$)までの高い強度は, 分散粒子と微細結晶粒の両方に起因する強化機構によるが, 1770K ($0.61T_m$)では, 分散粒子に起因する機構のみが寄与していると考えられる.

Fig.5に示したように, $2.8\mu\text{m}$ の微細な結晶粒組織を有する

Fig.6 Relationship between yield strength (σ_y) and reciprocal square root of grain size ($d^{-1/2}$) for ZRC08-MA/SPS, TAC08-MA/SPS and recrystallized pure-Mo.

ZrC 粒子分散 Mo 焼結合金 (ZRC08 の MA/SPS 材) は, 1770K ($0.61T_m$) で 120% の大きな δ を示した. Fig.7 に ZRC08 の MA/SPS 材の 1770K 試験後の破面を示す. 120% の大きな δ を示した後も, 試験前の等軸微細結晶粒組織はほぼ保持されており, 粒界で破断していた. このことから, 1770K では粒界すべりが顕著になることが示唆される. 一般に, 超塑性現象に見られるように, 結晶粒が微細になると粒界すべりが主要な変形機構となり, 大きな伸びが得られる. 1770K の高温では, 粒界が変形の障害とはならず, 逆に粒界すべりにより変形が促進されたため大きな伸びが得られたと考えられる.

以上のように, MA および SPS によって作製した ZrC 粒子あるいは TaC 粒子を分散した Mo 焼結合金は, 純 Mo 再結晶材に比べ高い強度を示すとともに, ZrC 粒子分散 Mo 焼結合金は 1770K で 120% の大きな伸びを示した. このような優れた引張特性は, 微細結晶粒および微細な粒子の均一分散組織に起因すると考えられる.

5 結 論

0.8mol% の ZrC 粒子および TaC 粒子を分散した Mo 焼結合金をメカニカルアロイング (MA) および放電プラズマ焼結 (SPS) によって作製し, 300K ($0.1T_m$) および 1170~1770K ($0.41\sim0.61T_m$) の引張特性を調べた. その結果, 以下の結論が得られた.

- (1) 本粒子分散 Mo 焼結合金の結晶粒径は $2\sim10\mu\text{m}$ と微細であり, $\sim200\text{nm}$ の微細な ZrC 粒子あるいは TaC 粒子が均一に分散していた.
- (2) これらの粒子分散 Mo 焼結合金は, 純 Mo 再結晶材に比べ 1.5~1.8 倍高い室温強度を示した. さらに, 1190~1770K の高温においても, 純 Mo 再結晶材の 1.5 倍以上の高い高温強度を示した. とくに, 1470K ($0.51T_m$) までは純 Mo 再結晶材の 3~10 倍高い強度であった.
- (3) ZrC 粒子分散 Mo 焼結合金は, 1770K で 120% の大きな伸びを示した.
- (4) このような炭化物粒子を分散した Mo 焼結合金の優れた引張特性は, 微細結晶粒および均一微細な粒子分散組織に起因すると考えられる.

Fig.7 Fracture surface at 1770K of ZRC08-MO/SPS.

文 献

- 1) J.H.Bechhold and E.T.Wessel: The Metal Molybdenum, American Society for Metals, Metal Park, (1958)241-261.
- 2) T.Takebe, T.Akiyama, K.Shimatani and M.Endoh: "Properties of Doped Molybdenum Sheet", Refractory and Hard Metals, 4 (1985)182-185.
- 3) R.Eck: "Neue Dispersionsverfestigte Molybdanlegierungen", Proc. of the 12th Inter. Plansee Sem., vol.1(1989)1047-1064.
- 4) G.Leichtfried and S.Wetzel: "Kriechfeste Molybdanbasiswerkstoffe Basierend auf Verformbaren Oxidischen Dispersoiden", Proc. of the 12th Inter. Plansee Sem., vol.1(1989)1023-1046.
- 5) M.Endoh, K.Kimura, T.Udagawa, S.Tanabe and K.Seto: "The Effects of Doping Molybdenum Wire with Rare Earth Elements", Proc. of the 12th Inter. Plansee Sem., vol.1(1989)37-52.
- 6) Z.Meiling, L.Jun and Z.Tieyong: Trans. of NFsoc, 4(1994)57-66.
- 7) Z.Jiuxing, Z.Meiling and Z.Tieyong: Proc. of the 13th Inter. Plansee Seminar, vol.1(1993)599-606.
- 8) 武部克嗣, 瀧田朋広, 黒田道雄, 遠藤 求: "積層組織を有する高強度高靱性モリブデンの開発", あたりあ, 33(1994)799-801.
- 9) T.Takida, K.Takebe, T.Igarashi, T.Tanabe and I.Muto: "Structural Characteristics and Mechanical Properties of High Strength and High Toughness Molybdenum", Proc. of 38th Japan Congress on Materials Research, The Society of Materials Science, JAPAN, (1995)117-121.
- 10) 瀧田朋広, 武部克嗣, 五十嵐 廉: "La₂O₃ 添加 Mo 板における長大結晶粒積層組織の形成と機械的性質", 粉体および粉末冶金, 45(1998)453-458.
- 11) 瀧田朋広, 五十嵐 廉, 星加哲志, 平岡 裕: "長大結晶粒積層組織を有する Mo 板の低温破断挙動", 粉体および粉末冶金, 46(1999)1025-1030.
- 12) H.Kurishita, Y.Kitsunai, Y.Hiraoka, T.Shibayama and H.Kayano: "Development of Molybdenum Alloy with High Toughness at Low Temperatures", Mater. Trans., JIM, 37(1996)89-97.
- 13) H.Kurishita, Y.Kitsunai, H.Kayano, Y.Hiraoka and K.Takebe: "Development of Refractory High-Z Metals For Plasma Facing Component Applications", JCSTEA 7 Series Symp., Materials for Advances Energy Systems & Fission and Fusion Engineering, eds. by A.Kohyama, H.Matsui, S.Tanabe and H.Takahashi: The Japanese Society of Materials for Advanced Energy Systems, (1994)199-204.
- 14) 瀧田朋広, 五十嵐 廉, 土肥義治: "TiC 分散 Mo 焼結合金における微細結晶粒組織の形成と結晶粒成長", 粉体および粉末冶金, 45(1998)969-973.
- 15) 瀧田朋広, 五十嵐 廉, 土肥義治, 平岡 裕: "微細結晶粒組織を有する遷移金属炭化物分散 Mo 焼結合金の低温破断挙動", 粉体および粉末冶金, 45(1998)974-980.

- 16) 瀧田朋広, 五十嵐 廉, 土肥義治, 長柄毅一, 平岡 裕: "放電プラズマ焼結法によって作製した遷移金属炭化物分散 Mo 焼結合金の低温破断挙動", 粉体および粉末冶金, 45 (1998)1098-1104.
- 17) 瀧田朋広, 五十嵐 廉: "MA 法で作製した TiC 分散 Mo 材料の高温強度", 第 34 回高温強度シンポジウム前刷集, (1996)95-98.
- 18) M.Ashby: "The Hardening of Metals by Non-Deforming Particles", Z. Metallk., 55(1964)5-17.
- 19) J.W.Martin: Micromechanisms in Particle Hardened Alloys, Cambridge, Cambridge University Press, (1980).
- 20) E.O.Hall: "The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results", Proc. Phys. Soc. B, 64(1951)747-753.
- 21) N.J.Petch: "The Cleavage Strength of Polycrystals", J. Iron Steel Inst., 174(1953)25-28.
- 22) R.Armstrong, I.Codd, R.M.Douthwaite and N.J.Petch: "On Grain Boundary Sliding and Diffusional Creep", Phil. Mag., 7 (1962)45-58.