

JAERI-M
8567

モリブデンの再結晶特性と高温硬さ

1979年11月

石原 秀夫*・菊山 紀彦・奥 達雄

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

モリブデンの再結晶特性と高温硬さ

日本原子力研究所東海研究所高温工学室

石原 秀夫*・菊山 紀彦・奥 達雄

(1979年10月24日受理)

モリブデンは、その優れた高温特性のため核融合炉材料として有望視されているが、その物理的、機械的性質に関する十分なデータが得られていない。本研究では、粉末冶金、真空アーク溶解、電子ビーム溶解の各製法によるモリブデンの実用規模材について、20秒と1,000秒の等時焼鈍と、1,050°C～1,300°Cでの等温焼鈍を行い再結晶特性を調べ、さらに室温から1,500°Cまでの高温硬さを調べた。その結果、再結晶温度は粉末冶金材、アーク溶解材、電子ビーム溶解材の順に高くなるが、見かけの活性化エネルギーはいずれも約90 kcal/molとなり、ほぼ等しい値を示し、またMoの自己拡散の活性化エネルギー92.2 kcal/molに近い値を示した。また、完全焼鈍材の高温硬さでは、400°Cから1,000°Cの間に温度依存性のほとんどない領域が存在し、特にアーク溶解材ではそれが顕著に見られた。

* 外来研究員：東京芝浦電気(株)

Recrystallization Characteristics and Hot-Hardness
of Molybdenum Polycrystals

Hideo ISHIHARA*, Toshihiko KIKUYAMA and Tatsuo OKU

Division of High Temperature Engineering, Tokai
Research Establishment, JAERI

(Received October 24, 1979)

Though molybdenum material is considered promising for fusion reactors because of the excellent high-temperature properties, the data on its physical and mechanical properties are limited. Recrystallization characteristics of molybdenum blocks prepared by sintering, arc-melting in vacuum and electron-beam-melting, respectively, were studied in isochronal annealing for 20 sec and for 1000 sec and in isothermal annealing between 1050 and 1300 C. Hot-microhardness tests were also made at temperatures up to 1500 C.

Recrystallization temperatures are higher in the order of sintering, arc-melting and electron-beam-melting. Apparent activation energies are about 90 Kcal/mol for the three materials, which are nearly equal to the activation energy for self-diffusion of molybdenum - 92.2 Kcal/mol.

In hot-microhardness, for the three fully annealed materials there is an athermal region between 400 C and 1000 C where the hardness changes little with temperature.

Keywords: Molybdenum, Recrystallization, Hot-Microhardness, Activation Energy, Sintering, Arc-Melting, Electron-Beam-Melting, Self-Diffusion, Isochronal Annealing, Isothermal Annealing.

* On leave from Toshiba Corporation.

目 次

| | |
|-------------|---|
| 1. 緒 言 | 1 |
| 2. 試料と実験方法 | 1 |
| 2.1 試 料 | 1 |
| 2.2 再結晶特性測定 | 2 |
| 2.3 高温硬さ試験 | 2 |
| 3. 実験結果と考察 | 2 |
| 3.1 再結晶特性 | 2 |
| 3.2 高温硬さ | 5 |
| 4. まとめ | 5 |
| 参考文献 | 6 |

Contents

| | |
|---|---|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Specimens and Experimental Procedure | 1 |
| 2.1 Specimens | 1 |
| 2.2 Recrystallization Experiments | 2 |
| 2.3 Hot-hardness Tests | 2 |
| 3. Recrystallization Characteristics | 2 |
| 3.1 Recrystallization | 2 |
| 3.2 Hot-hardness | 5 |
| 4. Conclusions | 5 |
| References | 6 |

1. 緒 言

核融合臨界実験装置 (JT-60) の真空第一壁のライナ, 固定リミタ, 磁気リミタなどには, モリブデンが使用される予定である。そこでは JT-60 の運転条件に従って 10 分間隔で 10 秒間加熱されるので, 熱衝撃疲労や高温疲労が問題となる。そのため現在, リミタなどのおかれる条件をシミュレートした熱衝撃疲労試験や高温疲労試験を鋭意進めている。これらの試験はモリブデンの再結晶領域を含んだ温度範囲で行われるため, 基本特性として再結晶特性を調べておく必要がある。

モリブデンは融点および高温強度が高く, 熱伝導性が比較的良いことなどから核融合炉用材料として有望視されている⁽¹⁾が, 製造方法, 含有成分, 加工履歴などの違いにより特性が大きく変わり, 又従来は主に耐熱材として電子管材料や発熱体等に使用されており, 構造材としての使用の実績の少ないことから強度に関する十分なデータがなく, 今後蓄積してゆく必要がある。

従来のモリブデンに関するデータの多くは 1mm 程度の線材或いは板材を素材として調べられており^{(2)~(6)}, それらがそのまま実際の構造材について適用できるかどうか, 疑問である。(例えば JT-60 の固定リミタは厚さ 45 mm, 磁気リミタは厚さ 20 mm のブロック又は板材である。) モリブデンの再結晶についてはいくつかの研究があるが⁽²⁾⁽⁷⁾, そこで用いられている材料は, 現在対象としている粉末冶金材でなかったり, あるいは直径約 1 mm の線材であったりして, 素材の製造工程や加工方法は, 構造物として使用される材料とは全く異なるものである。

工業的にはモリブデンは一般に粉末冶金法によって製造される。この製法によるものは, 比較的長い経験と実績があるが, 加工率の低い状態では良い特性が出ないこと, 溶接加工性が悪いことなどの欠点を有している。一方, 一部で製造されている溶解法によるものは, 1 個あたりの重量の大きな加工材を作り得ること, ガス含有量が少ないなどの長所を有している。ここでは, 実用構造材規模の厚さ 22 mm の板材 (粉末冶金材, 真空アーク溶解材) および直径 22 mm の棒材 (電子ビーム溶解材) について, 再結晶特性と高温硬さを調べた結果を報告する。

2. 試料と実験方法

2.1 試料

Fig. 1 に素材の加工工程を示す。実験に供した三種の試料のうち, 粉末冶金法によるもの (以下 PM 材という) は, 粉末を加圧成形, 焼結した後, 熱間で鍛造し幅 160 mm, 厚さ 22 mm まで熱間圧延し, 鋸盤で 160 mm の長さで切断したものを構入した。又真空アーク溶解法によるもの (以下 AM 材という) は粉末を成形, 焼結した後, 真空中でアーク溶解し, それに熱間加工を施し, PM 材と同寸法とした。熱間加工性を良くするために, 粉末で炭素を 400 ppm 添加し

1. 緒 言

核融合臨界実験装置 (JT-60) の真空第一壁のライナ、固定リミタ、磁気リミタなどには、モリブデンが使用される予定である。そこでは JT-60 の運転条件に従って 10 分間隔で 10 秒間加熱されるので、熱衝撃疲労や高温疲労が問題となる。そのため現在、リミタなどのおかれる条件をシミュレートした熱衝撃疲労試験や高温疲労試験を鋭意進めている。これらの試験はモリブデンの再結晶領域を含んだ温度範囲で行われるため、基本特性として再結晶特性を調べておく必要がある。

モリブデンは融点および高温強度が高く、熱伝導性が比較的良いことなどから核融合炉用材料として有望視されている⁽¹⁾が、製造方法、含有成分、加工履歴などの違いにより特性が大きく変わり、又従来は主に耐熱材として電子管材料や発熱体等に使用されており、構造材としての使用の実績の少ないことから強度に関する十分なデータがなく、今後蓄積してゆく必要がある。

従来のモリブデンに関するデータの多くは 1mm 程度の線材或いは板材を素材として調べられており、それらがそのまま実際の構造材について適用できるかどうか、疑問である。(例えば JT-60 の固定リミタは厚さ 45 mm、磁気リミタは厚さ 20 mm のブロック又は板材である。) モリブデンの再結晶についてはいくつかの研究があるが、そこで用いられている材料は、現在対象としている粉末冶金材でなかったり、あるいは直径約 1 mm の線材であったりして、素材の製造工程や加工方法は、構造物として使用される材料とは全く異なるものである。

工業的にはモリブデンは一般に粉末冶金法によって製造される。この製法によるものは、比較的長い経験と実績があるが、加工率の低い状態では良い特性が出ないこと、溶接加工性が悪いことなどの欠点を有している。一方、一部で製造されている溶解法によるものは、1個あたりの重量の大きな加工材を作り得ること、ガス含有量が少いなどの長所を有している。ここでは、実用構造材規模の厚さ 22 mm の板材 (粉末冶金材、真空アーク溶解材) および直径 22 mm の棒材 (電子ビーム溶解材) について、再結晶特性と高温硬さを調べた結果を報告する。

2. 試料と実験方法

2.1 試料

Fig. 1 に素材の加工工程を示す。実験に供した三種の試料のうち、粉末冶金法によるもの (以下 PM 材という) は、粉末を加圧成形、焼結した後、熱間で鍛造し幅 160 mm、厚さ 22 mm まで熱間圧延し、鋸盤で 160 mm の長さに切断したものを構入した。又真空アーク溶解法によるもの (以下 AM 材という) は粉末を成形、焼結した後、真空中でアーク溶解し、それに熱間加工を施し、PM 材と同寸法とした。熱間加工性を良くするために、粉末で炭素を 400 ppm 添加し

ており、製品に290 ppmが残存している。電子ビーム溶解法によるもの(以下EB材という)は粉末を成形、焼結後、電子ビームで溶解し、その後熱間加工を施し、直径22 mm、長さ160 mmの丸棒に仕上げた。これも加工性向上のため炭素を250 ppm添加し、製品には70 ppm残っている。これらの素材の化学成分の分析値をTable 1に示す。化学成分では上記の炭素の他に酸素、珪素、鉄などがPM材に比べ、溶解材、特にEB材では低くなっている。

又、試料はFig. 2に示すように、PM材、AM材は、160 mm×160 mm×22 mmの購入素材から10 mm×10 mm×22 mmの試料を切出し、ロール方向と平行な面で試験した。EB材は22 mm ϕ ×160 mm^Lの棒材を購入し、22 mm ϕ ×10 mm^Lの半円形の試料を切り出して鍛伸方向に平行な面で試験を行った。

2.2 再結晶特性測定

各々の試料は、PID制御のシリコニット炉を用いて水素雰囲気中で、1000秒と20秒の等時焼鈍と、1050°C～1300°Cでの等温焼鈍を行い、それらの室温での硬さを測定して再結晶の進行度を判定した。焼鈍中の温度範囲は±3°C以内であった。20秒の等時焼鈍を行う場合は、目標温度より200°C低い温度で30秒予熱した後、目標温度に20秒加熱する方法を採った。硬さはビッカース硬度計を用い、荷重10 kgで10点測定し、全体の平均をその硬さとした。硬さ測定が終わった試料は過酸化水素水(1容)：アンモニア水(1容)溶液で腐食して組織観察を行った。

2.3 高温硬さ試験

日本光学製NF-4型微小高温硬度計を用いて、真空中($<1 \times 10^{-4}$)で常温から1500°Cの間で約100°Cごとに段階的に昇温し荷重100 gで試料の硬さを測定した。測定温度での保持時間は8分間から10分間とした。

試験は各々の受入材と完全焼鈍材(PM材：1300°C×1 hr, AM材：1340°C×1 hr, EB材：1400°C×1 hr, H₂気流中、それぞれの条件は、PM材では再結晶特性の結果より決め、AM材とEB材では、まだ結果が出ていなかったため、硬さ(H_v)が160以下で、完全に再結晶組織となっている条件とした。)について行った。

3. 実験結果と考察

3.1 再結晶特性

1000秒と20秒の等時焼鈍を行った結果の焼鈍温度と硬さの関係をPM材、AM材、EB材について、それぞれFig. 3, 4, 5に示し、比較のためそれらを一つにまとめたものをFig. 6に示す。受入材の硬さはPM材、AM材が220前後であり、素材の両側端より10 mm以内での幅方向及び

ており、製品に290 ppmが残存している。電子ビーム溶解法によるもの(以下EB材という)は粉末を成形、焼結後、電子ビームで溶解し、その後熱間加工を施し、直径22 mm、長さ160 mmの丸棒に仕上げた。これも加工性向上のため炭素を250 ppm添加し、製品には70 ppm残っている。これらの素材の化学成分の分析値をTable 1に示す。化学成分では上記の炭素の他に酸素、珪素、鉄などがPM材に比べ、溶解材、特にEB材では低くなっている。

又、試料はFig. 2に示すように、PM材、AM材は、160 mm×160 mm×22 mmの購入素材から10 mm×10 mm×22 mmの試料を切出し、ロール方向と平行な面で試験した。EB材は22 mm ϕ ×160 mm^Lの棒材を購入し、22 mm ϕ ×10 mm^tの半円形の試料を切り出して鍛伸方向に平行な面で試験を行った。

2.2 再結晶特性測定

各々の試料は、PID制御のシリコニット炉を用いて水素雰囲気中で、1000秒と20秒の等時焼鈍と、1050°C～1300°Cでの等温焼鈍を行い、それらの室温での硬さを測定して再結晶の進行度を判定した。焼鈍中の温度範囲は±3°C以内であった。20秒の等時焼鈍を行う場合は、目標温度より200°C低い温度で30秒予熱した後、目標温度に20秒加熱する方法を採った。硬さはピッカース硬度計を用い、荷重10 kgで10点測定し、全体の平均をその硬さとした。硬さ測定が終わった試料は過酸化水素水(1容)：アンモニア水(1容)溶液で腐食して組織観察を行った。

2.3 高温硬さ試験

日本光学製NF-4型微小高温硬度計を用いて、真空中($<1 \times 10^{-4}$)で常温から1500°Cの間で約100°Cごとに段階的に昇温し荷重100 gで試料の硬さを測定した。測定温度での保持時間は8分間から10分間とした。

試験は各々の受入材と完全焼鈍材(PM材：1300°C×1 hr, AM材：1340°C×1 hr, EB材：1400°C×1 hr, H₂気流中、それぞれの条件は、PM材では再結晶特性の結果より決め、AM材とEB材では、まだ結果が出ていなかったため、硬さ(H_v)が160以下で、完全に再結晶組織となっている条件とした。)について行った。

3. 実験結果と考察

3.1 再結晶特性

1000秒と20秒の等時焼鈍を行った結果の焼鈍温度と硬さの関係をPM材、AM材、EB材について、それぞれFig. 3, 4, 5に示し、比較のためそれらを一つにまとめたものをFig. 6に示す。受入材の硬さはPM材、AM材が220前後であり、素材の両側端より10 mm以内での幅方向及び

厚さ方向とも有意のバラッキは見られない。一方EB材の硬さは平均206と低く、ややバラッキがある。このバラッキは、PM材、AM材が鍛造、圧延の工程を経ているのに対し、EB材は鍛造のみであり、またEB材はインゴットの径が小さく、加工中の温度降下が大きいため再加熱を施していることなどに起因するものと思われる。

Fig. 3 に示すようにPM材の1000秒の等時焼鈍では、1100°C以下では殆んど硬さの低下は起こらず、1100°Cを越えると急激に軟化し1200°Cではほぼ飽和する。焼鈍時間が20秒と短くなると、軟化の進行する温度域は1300°Cから1500°Cの間と広がる。岡崎⁽²⁾らにならって曲線の傾きが最大となる温度を再結晶温度とすると1000秒では1160°C、20秒では1400°Cとなる。AM材ではFig. 4、及び6で分かるように1000秒の場合も20秒の場合も軟化の進行する温度域はPM材に比べやや広がる。例えば1000秒では開始がPM材とほぼ同じく1100°Cであるが、飽和するのは1250°Cと高くなっている。AM材の再結晶温度は1000秒の場合1190°C、20秒では1500°CといずれもPM材より高い。EB材ではFig. 5、6で判るように、軟化の進行する温度範囲は更に広くなり、また再結晶温度もAM材より高くなっている。EB材の1000秒での再結晶温度は1230°C、20秒では1520°Cである。

三種類の材料の受入材と焼鈍材(1400°C×1000秒および1600°C×20秒)の組織をphoto. 1, 2, 3に示す。受入材については、PM材、AM材はphoto. 1, および2の(a)から分かるように加工の残留歪が大きく、大きな方向性を有しているのに対し、EB材はphoto. 3(a)に見られるとおり残留歪が少い。このような残留歪の大小や、Table 1に掲げたような不純物量の差からFig. 6に見られるような初期の硬さの差が生じたものと思われる。

焼鈍材については、PM材はphoto. 1(b), (c)に見られるように、1400°C×1000秒焼鈍後の組織は平均 $\bar{d} = 0.091\text{mm}$ で1600°C×20秒の場合 $\bar{d} = 0.052\text{mm}$ に比べ結晶粒成長が進行していることが判る。AM材の場合はphoto. 2(b), (c)のように、焼鈍後のものはどちらもほぼ同じ粒径 $\bar{d} = 0.05\text{mm}$ であり、硬さも等しい値を示している(Fig. 4参照)。EB材では焼鈍後のものは(photo. 3(b), (c)参照)平均粒径は同様の値 $\bar{d} = 0.12\text{mm}$ を示しているが、1600°C×20秒のほうが再結晶粒が小さく、硬さもFig. 5で分るように160Hvとやや高いところから、未だ再結晶は完全に終了していないものと考えられる。

PM材の1050°Cから1250°Cの等温焼鈍の結果をFig. 7に示す。図から判るように、焼鈍温度が高くなると軟化に要する時間は当然短くなり、また軟化の開始する時間と飽和する時間の比も小さくなり曲線の勾配が急になる。またAM材の1100°Cから1300°Cでの等温焼鈍の時間と硬さの関係をFig. 8に示す。PM材に比べ同じ温度で軟化に要する時間は長くなり、また軟化の開始する時間と飽和の時間の比も長くなって、全体の曲線の勾配が緩やかになる。この傾向はEB材ではFig. 9に見られるように更に著るしくなっている。例えば1200°Cの焼鈍では、PM材は100秒後に軟化し始め、約2000秒後には飽和しているが、AM材では300秒後に軟化し始め、5000秒後に飽和する。EB材では更に時間を要し、軟化は500秒後に始まり、5000秒後でもまだ飽和に達していない。これらの結果は先に述べた等時焼鈍の傾向とも一致している。

Fig. 7, 8, 9の等温焼鈍の曲線の傾きの最大となる点として、受入材と完全焼鈍材の硬さの平均値(=中間硬さ、PM材、AM材Hv = 185、EB材Hv = 180)を採り、その点の焼鈍温度と焼鈍時間のアレニウス・プロットをFig. 10を示した。それぞれの直線の傾きは見かけの活性化

エネルギーを表わし、PM材 89.6 Kcal/mol, AM材 90.4 Kcal/mol, EB材 91.9 Kcal/mol となり、ほぼ等しい値を示し、またモリブデンの自己拡散の活性化エネルギー 92.2 Kcal/mol⁽⁸⁾ に近い値を示した。また 1400°C×1000 秒と 1600°C×20 秒とを同一スケール上にプロットすると Fig. 11 となり、90 Kcal/mol の直線に対し 1600°C×20 秒は 1400°C×350 秒程度と等価になり、両者の組織を比較した時の傾向と一致する。

更に等温焼鈍のアレニウスプロットより 1000 秒での再結晶温度を算出すると PM材 1170°C, AM材 1200°C, EB材 1220°C となり等温焼鈍の結果とよく一致する。同様に 3600 秒 (= 1 時間) での再結晶温度を求めると PM材 1110°C, AM材 1140°C, EB材 1160°C となる。岡崎らの研究⁽²⁾では PM材と EB材の 1 時間での再結晶温度はそれぞれ 1035°C, 850°C と本実験の結果より相当低く、大きな差異があるが、これは素材の違い (成分, ボイドなど), 加工条件特に加工度の差異によるものと考えられる。

photo. 4 に PM材の 1200°C での再結晶の進行中の代表的な組織を、また Fig. 12 にその時の平均結晶粒径の時間による変化を示した。photo. 4 (b) に見られるように約 200 秒後に受入材組織の中に再結晶核が生成し始め、約 500 秒後 (photo. 4 (e)) まで再結晶粒の生成が続いて全面的に新しい組織に置き換る。新しく生成する再結晶粒が受入材の結晶より小さいため、この段階では、平均結晶粒径は Fig. 12 に示すように時間の経過と共に小さくなり、500 秒を過ぎると、増大し始め、結晶粒の成長を示している。(photo. 4 (e)~(h)参照)

同じように AM材の 1200°C での再結晶過程の組織を photo. 5 に、またその時の平均結晶粒径の推移を Fig. 12 (下段の曲線) に示す。300 秒後には硬さは殆んど低下していない (Fig. 8 参照) にもかかわらず、photo. 5 (c) のように非常に多数の微細な再結晶粒が生成し、また平均結晶粒径も Fig. 12 に見られるとおり最小を示し、約 700 秒後 (photo. 5 (e)) までは、新しい結晶粒の生成と、成長が同時に進行し、その結晶粒成長の段階に入る。

更に EB材の 1200°C での再結晶過程の組織を photo. 6 に、平均結晶粒径の推移を Fig. 12 (上段の曲線) に示す。粒界やその近傍に生じた再結晶粒は PM材や AM材 と異なり比較的少数で、時間が経過してもあまり増加せず、その粒径が大きくなることによって再結晶が進行すると考えられるが、位置により、再結晶の度合や混粒状態が異なり、再結晶の進行が一様でない。これは鍛造材であるため、加工歪の分布が不均一なことによるものと思われる。

代表的な組織の平均粒径を Table 2 に掲げた。ここで 50% Ann は中間硬さになる点を示す。一般に結晶粒径が 0.25mm 以下では降伏応力は平均結晶粒径 \bar{d} の $-\frac{1}{2}$ 乗に比例する⁽⁹⁾ ことが知られているが、硬さと粒径との関係を調べるため、Fig. 13 に結晶粒成長の段階での硬さと平均粒径 \bar{d} の $\frac{1}{2}$ 乗との関係を図示した。同一製法材の場合は、硬さと $d^{-\frac{1}{2}}$ との間にはほぼ比例関係が成り立つと言えるが、製法の異なる材料の間には相関関係は見られない。これは受入材での結晶粒の差異、或いは炭素など再結晶の核生成を促進する不純物の量の違い⁽³⁾ などによるものと思われる。またこの図から、結晶粒が大きくなり、粒界の影響が無い場合 ($d^{-\frac{1}{2}} = 0$) には、PM材 125 Hv, AM材 50 Hv, EB材 65 Hv という非常に低い硬さが予想されるが、マイクロビッカース硬度計 (荷重 100 g) で、粒界の影響を受けない様に留意して粒内の硬さを測定した (70~130 μm の結晶粒に対し約 34 μm の圧痕を付した) 結果、PM材, AM材, EB材いずれも 150~160 Hv を示した。従ってこれらの硬さは、直接粒界に左右されているのではなく、転位や歪み

が減少して硬さが低下するのと、結晶粒の成長とが平行して起った結果の重畳によるものと考えられる。

3.2 高温硬さ

PM材, AM材, EB材の受入材と完全焼鈍材 (PM材 $1300^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$ 水素気流中焼鈍, AM材 $1340^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$, EB材 $1400^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$) の室温から 1500°C までの微小硬さ測定結果をそれぞれ Fig. 14, 15, 16 に示し, 比較を容易にするため三者をまとめて同一図にプロットしたものを Fig. 17 に示す。それぞれの試料は測定温度の上昇に伴い, 急激に硬さが低下し, 受入材では 500°C で室温での硬さの約 2 分の 1, 1500°C では室温の約 10 分の 1 の硬さになる。その辿る曲線も受入材ではほぼ等しくなっている。一方完全焼鈍材では 400°C から 1000°C の間に硬さが測定温度にあまり依存しない領域が存在し, 特に AM材では顕著で $600^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ の間では, 硬さが殆んど変わらない。またその領域での硬さも AM材は PM材や EB材に比べ低い値を示している。

一般に金属の強さは温度の逆数に比例することから, 硬さと $1/T$ との関係をプロットしたものを Fig. 18 (PM材) - 19 (AM材), - 20 (EB材) に示す。受入材では PM材, AM材, EB材のいずれの材料も $1/T = 7.9 \times 10^{-4}$ (約 1000°C) 付近を境に勾配が大きく変っている。 $1/T > 7.9 \times 10^{-4}$ ($< 1000^{\circ}\text{C}$) の領域では原子や転位の活性の変化に伴って硬さが変化し, また $1/T < 7.9 \times 10^{-4}$ ($> 1000^{\circ}\text{C}$) では原子の拡散, 転位のクライムや消滅などによって硬さが変化すると考えられ, そのために直線の屈曲が生じたものと考えられる。すなわち, この屈曲点は変形機構の変化する点を表わしているものと思われる。

完全焼鈍材では受入材と異り, 曲線は三つの直線部分に分かれ, 中央に高温硬さの温度依存性の小さな領域に対応する勾配の小さな直線が存在し, その両側の領域は受入材よりやや小さな勾配の直線になっている。両側の直線の勾配が受入材のものよりも小さな理由は, 焼鈍によって歪や転位が少なくなっている分だけ, 硬さの変化への寄与が小さくなっているためであろう。

4. ま と め

モリブデンの粉末冶金 (PM) 材, 真空アーク溶解 (AM) 材, 電子ビーム溶解 (EB) 材の実用構造材規模の 22 mm 厚のブロック材或いは丸棒材について 20 秒と 1000 秒の等時焼鈍, $1050^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ での等温焼鈍を行って再結晶特性を調べ, 更に常温から 1500°C までの高温硬さを調べた。その結果, 以下の事が明らかになった。

- 1) 再結晶温度は PM材, AM材, EB材の順に高くなり, それぞれ 1160°C , 1190°C , および 1230°C である。
- 2) 等温焼鈍の場合の再結晶の開始と完了は PM材, AM材, EB材の順に早く起る。
- 3) 等温焼鈍の結果をアレニウスプロットし, 見かけの活性化エネルギーを求めるといずれの材料も約 90 kcal/mol となり, Mo の自己拡散の活性化エネルギー 92.2 kcal/mol に近い値を示した。
- 4) 1200°C での再結晶過程の組織は, PM材と AM材では再結晶の核の発生が多く, 再結晶

が減少して硬さが低下するのと、結晶粒の成長とが平行して起った結果の重畳によるものと考えられる。

3.2 高温硬さ

PM材, AM材, EB材の受入材と完全焼鈍材 (PM材 $1300^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$ 水素気流中焼鈍, AM材 $1340^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$, EB材 $1400^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$) の室温から 1500°C までの微小硬さ測定結果をそれぞれ Fig. 14, 15, 16 に示し, 比較を容易にするため三者をまとめて同一図にプロットしたものを Fig. 17 に示す。それぞれの試料は測定温度の上昇に伴い, 急激に硬さが低下し, 受入材では 500°C で室温での硬さの約 2 分の 1, 1500°C では室温の約 10 分の 1 の硬さになる。その辿る曲線も受入材ではほぼ等しくなっている。一方完全焼鈍材では 400°C から 1000°C の間に硬さが測定温度にあまり依存しない領域が存在し, 特に AM材では顕著で $600^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ の間では, 硬さが殆んど変わらない。またその領域での硬さも AM材は PM材や EB材に比べ低い値を示している。

一般に金属の強さは温度の逆数に比例することから, 硬さと $1/T$ との関係プロットしたものを Fig. 18 (PM材) - 19 (AM材), - 20 (EB材) に示す。受入材では PM材, AM材, EB材のいずれの材料も $1/T = 7.9 \times 10^{-4}$ (約 1000°C) 付近を境に勾配が大きく変っている。 $1/T > 7.9 \times 10^{-4}$ ($< 1000^{\circ}\text{C}$) の領域では原子や転位の活性の変化に伴って硬さが変化し, また $1/T < 7.9 \times 10^{-4}$ ($> 1000^{\circ}\text{C}$) では原子の拡散, 転位のクライムや消滅などによって硬さが変化すると考えられ, そのために直線の屈曲が生じたものと考えられる。すなわち, この屈曲点は変形機構の変化する点を表わしているものと思われる。

完全焼鈍材では受入材と異り, 曲線は三つの直線部分に分かれ, 中央に高温硬さの温度依存性の小さな領域に対応する勾配の小さな直線が存在し, その両側の領域は受入材よりやや小さな勾配の直線になっている。両側の直線の勾配が受入材のものよりも小さな理由は, 焼鈍によって歪や転位が少くなっている分だけ, 硬さの変化への寄与が小さくなっているためであろう。

4. ま と め

モリブデンの粉末冶金 (PM) 材, 真空アーク溶解 (AM) 材, 電子ビーム溶解 (EB) 材の実用構造材規模の 22 mm 厚のブロック材或いは丸棒材について 20 秒と 1000 秒の等時焼鈍, $1050^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ での等温焼鈍を行って再結晶特性を調べ, 更に常温から 1500°C までの高温硬さを調べた。その結果, 以下の事が明らかになった。

- 1) 再結晶温度は PM材, AM材, EB材の順に高くなり, それぞれ 1160°C , 1190°C , および 1230°C である。
- 2) 等温焼鈍の場合の再結晶の開始と完了は PM材, AM材, EB材の順に早く起る。
- 3) 等温焼鈍の結果をアレニウスプロットし, 見かけの活性化エネルギーを求めるといずれの材料も約 90 kcal/mol となり, Mo の自己拡散の活性化エネルギー 92.2 kcal/mol に近い値を示した。
- 4) 1200°C での再結晶過程の組織は, PM材と AM材では再結晶の核の発生が多く, 再結晶

粒は細粒，均一な組織であるが，EB材では核の発生が少く，粗粒で混粒組織を示す。
5) 完全焼鈍材の高温硬さでは，400°Cから1000°Cの間に温度依存性のほとんど見られない領域があり，特にAM材で顕著である。

参 考 文 献

- (1) 白石健介；日本原子力学会誌 21 (1979), 471
- (2) 岡崎謙二，江口洋一，仙場謙次，田上耕司；日本金属学会誌 38 (1974), 675
- (3) 有富敬芳，津和和男；日本金属学会誌 35 (1971), 662
- (4) 藤原達雄，加藤剛志，大宝雄蔵；日本金属学会誌 41 (1977), 256
- (5) 松島成夫；日本金属学会誌 41 (1977), 651
- (6) 田上耕司，青野泰久，仙場謙次，岡崎謙二；日本金属学会誌 38 (1974), 1178
- (7) Bechtold ; Transaction of the ASM 46 (1951), 1449
- (8) 金属便覧 改訂三版 (1971) 167
- (9) R. N. Orava ; Refractory Metals and Alloys IV, 117

粒は細粒，均一な組織であるが，EB材では核の発生が少く，粗粒で混粒組織を示す。

- 5) 完全焼鈍材の高温硬さでは，400°Cから1000°Cの間に温度依存性のほとんど見られない領域があり，特にAM材で顕著である。

参 考 文 献

- (1) 白石健介；日本原子力学会誌 21 (1979), 471
- (2) 岡崎謙二，江口洋一，仙場謙次，田上耕司；日本金属学会誌 38 (1974), 675
- (3) 有富敬芳，津和和男；日本金属学会誌 35 (1971), 662
- (4) 藤原達雄，加藤剛志，大宝雄蔵；日本金属学会誌 41 (1977), 256
- (5) 松島成夫；日本金属学会誌 41 (1977), 651
- (6) 田上耕司，青野泰久，仙場謙次，岡崎謙二；日本金属学会誌 38 (1974), 1178
- (7) Bechtold ; Transaction of the ASM 46 (1951), 1449
- (8) 金属便覧 改訂三版 (1971) 167
- (9) R. N. Orava ; Refractory Metals and Alloys IV, 117

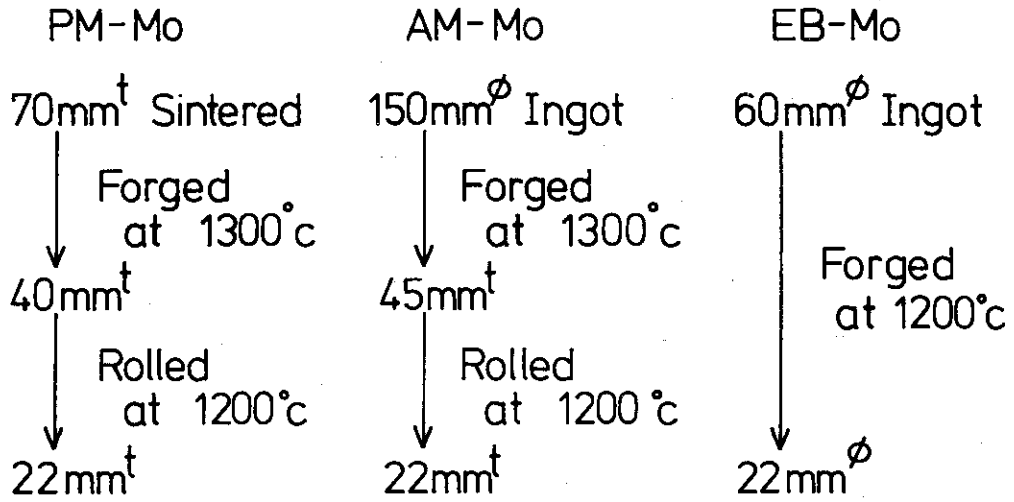


Fig.1 Fabrication Processes.

Table 1 Chemical Composition.

| | O | C | Fe | Si | N | S | W | Ta | P |
|-------|----|-----|----|----|----|-----|-----|----|----|
| PM-Mo | 64 | 12 | 57 | 32 | 21 | 10 | <20 | <5 | <5 |
| AM-Mo | 4 | 290 | 24 | 6 | 20 | <10 | — | — | — |
| EB-Mo | 3 | 70 | <5 | <5 | 10 | <10 | — | — | — |

(ppm)

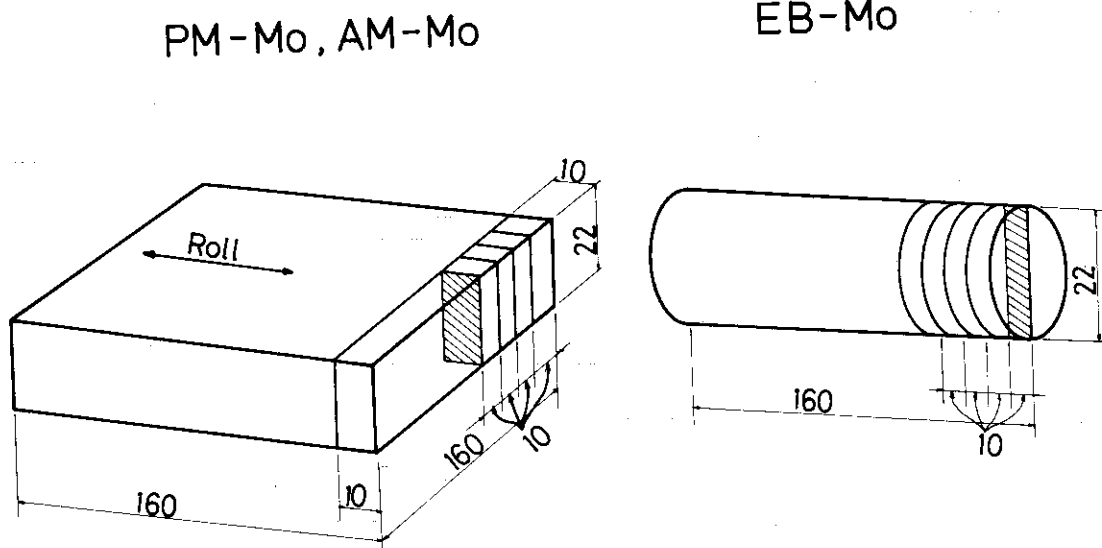


Fig.2 Sampling Detail of Molybdenum Block.

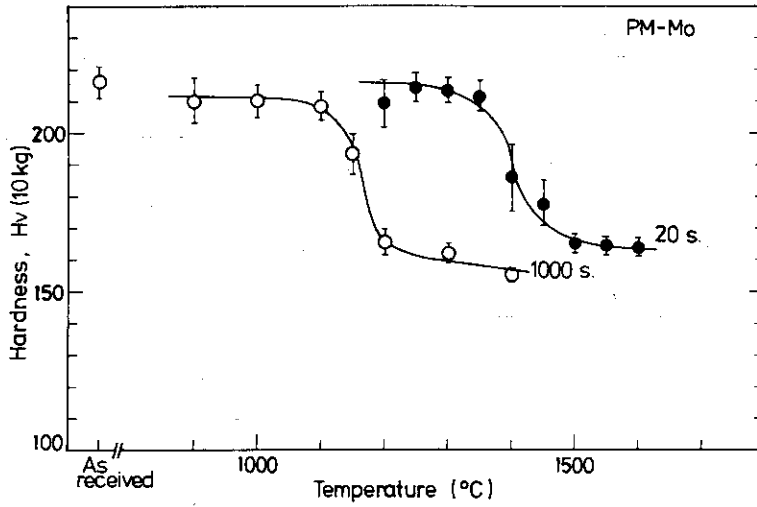


Fig.3 Effect of Annealing Temperature on Hardness of PM-Mo.

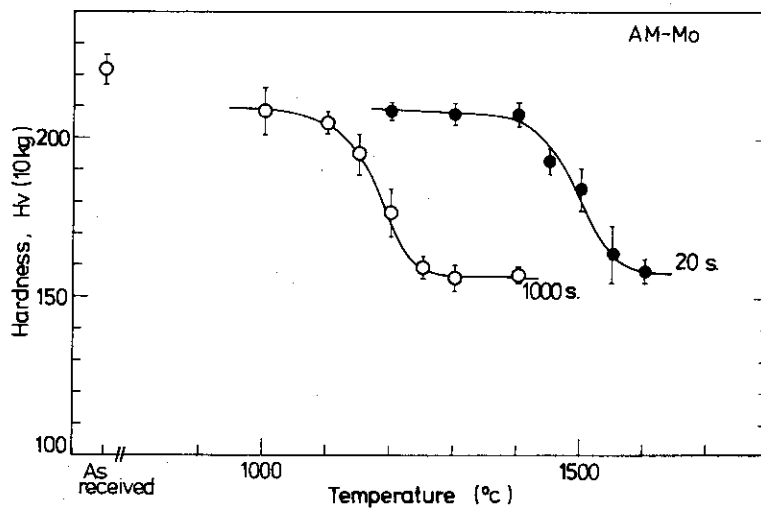


Fig.4 Effect of Annealing Temperature on Hardness of AM-Mo.

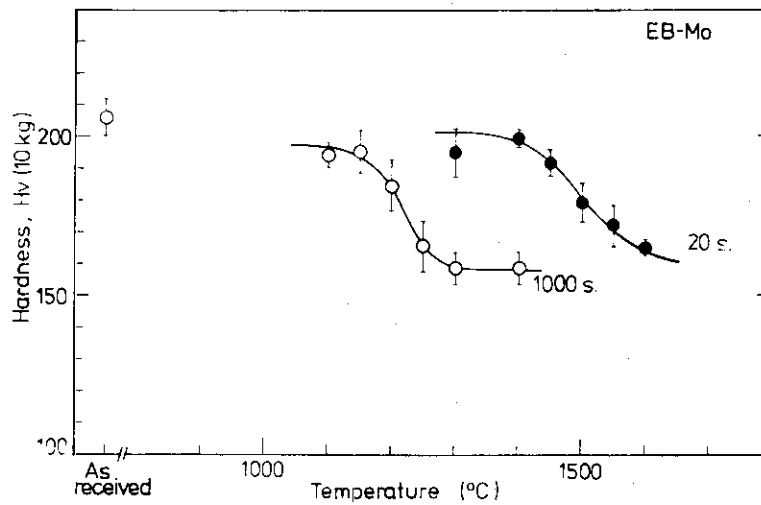


Fig.5 Effect of Annealing Temperature on Hardness of EB-Mo.

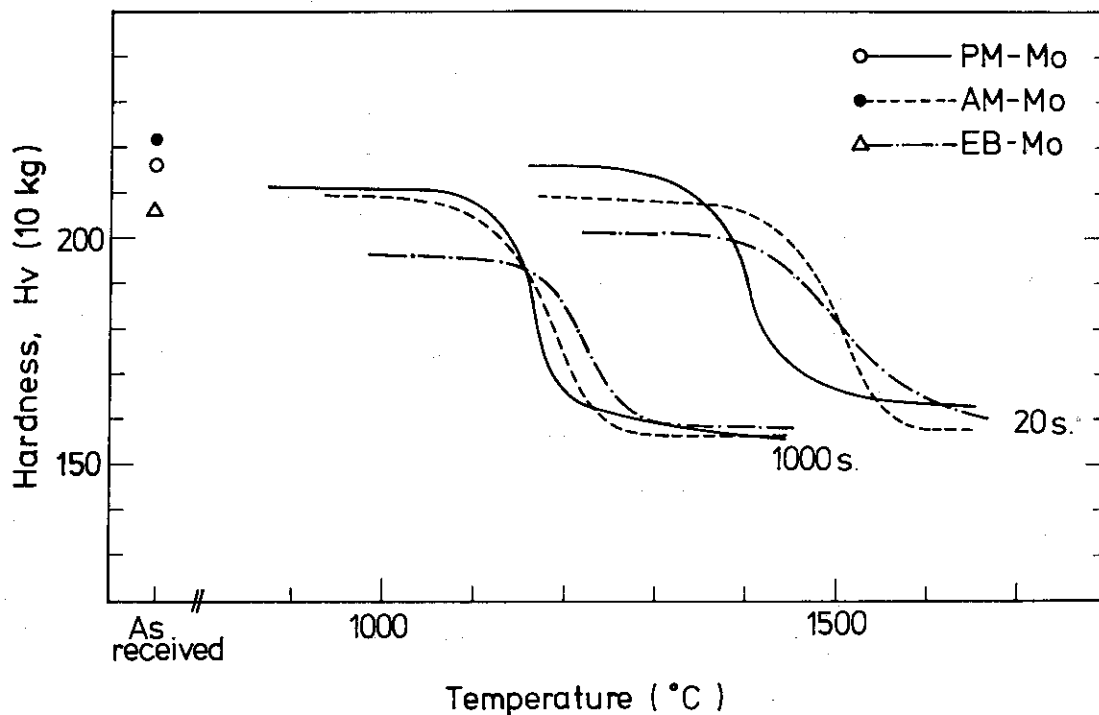


Fig.6 Effect of Annealing Temperature on Hardness of PM, AM, EB-Mo.

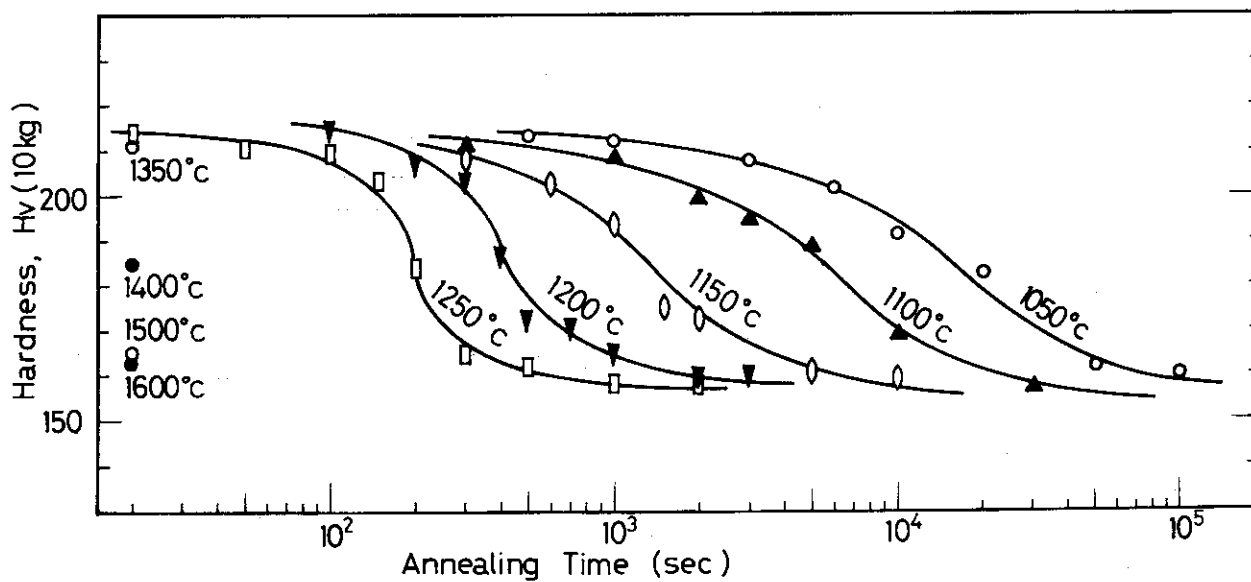


Fig.7 Effect of Annealing Time on Hardness of PM-Mo.

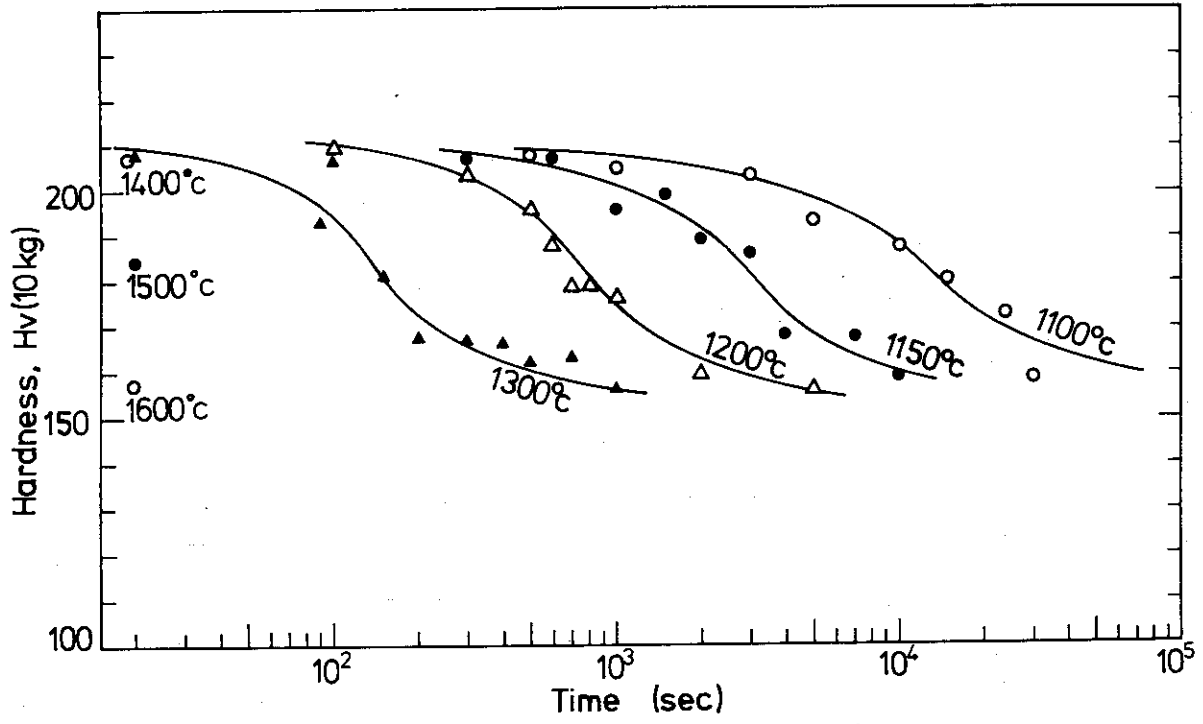


Fig.8 Effect of Annealing Time on Hardness of AM-Mo.

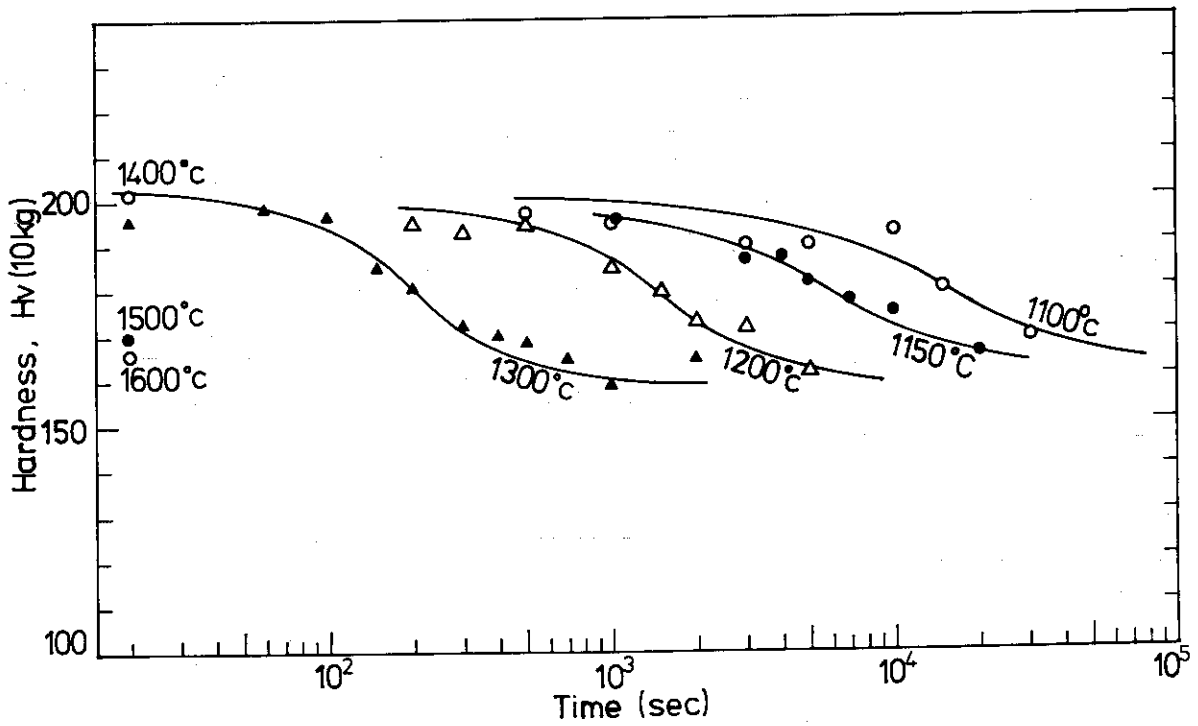


Fig.9 Effect of Annealing Time on Hardness of EB-Mo.

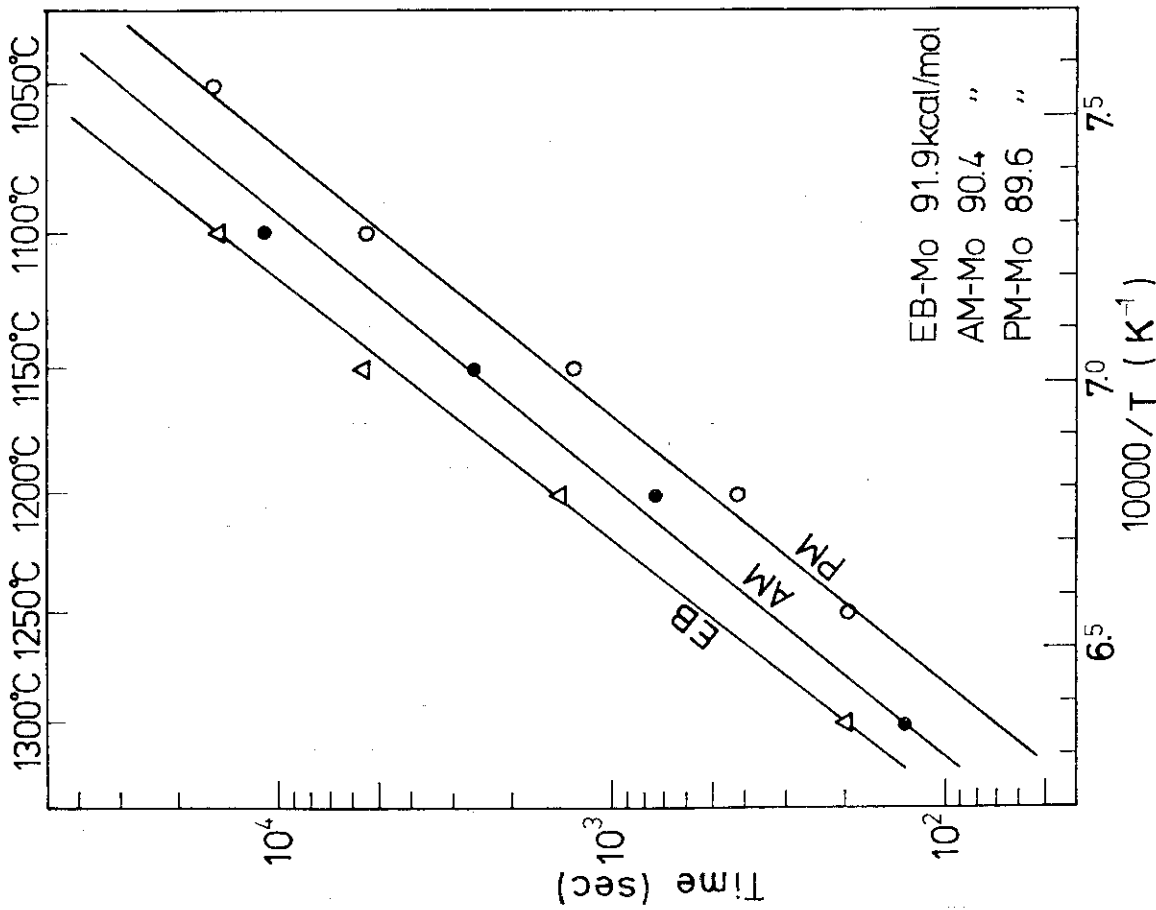


Fig.10 Arrhenius Plots for Half Softening Time at each annealing Temperature.

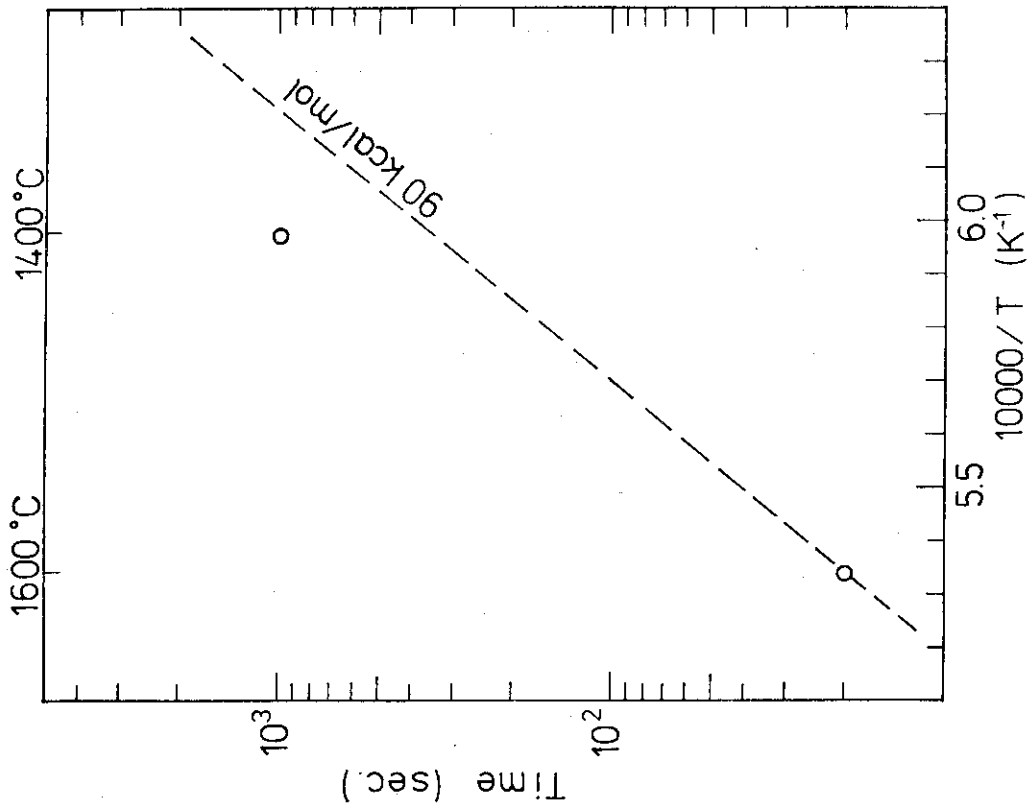


Fig.11 Comparison of 1600°C × 20s and 1400°C × 1000s annealings with the Arrhenius relation.

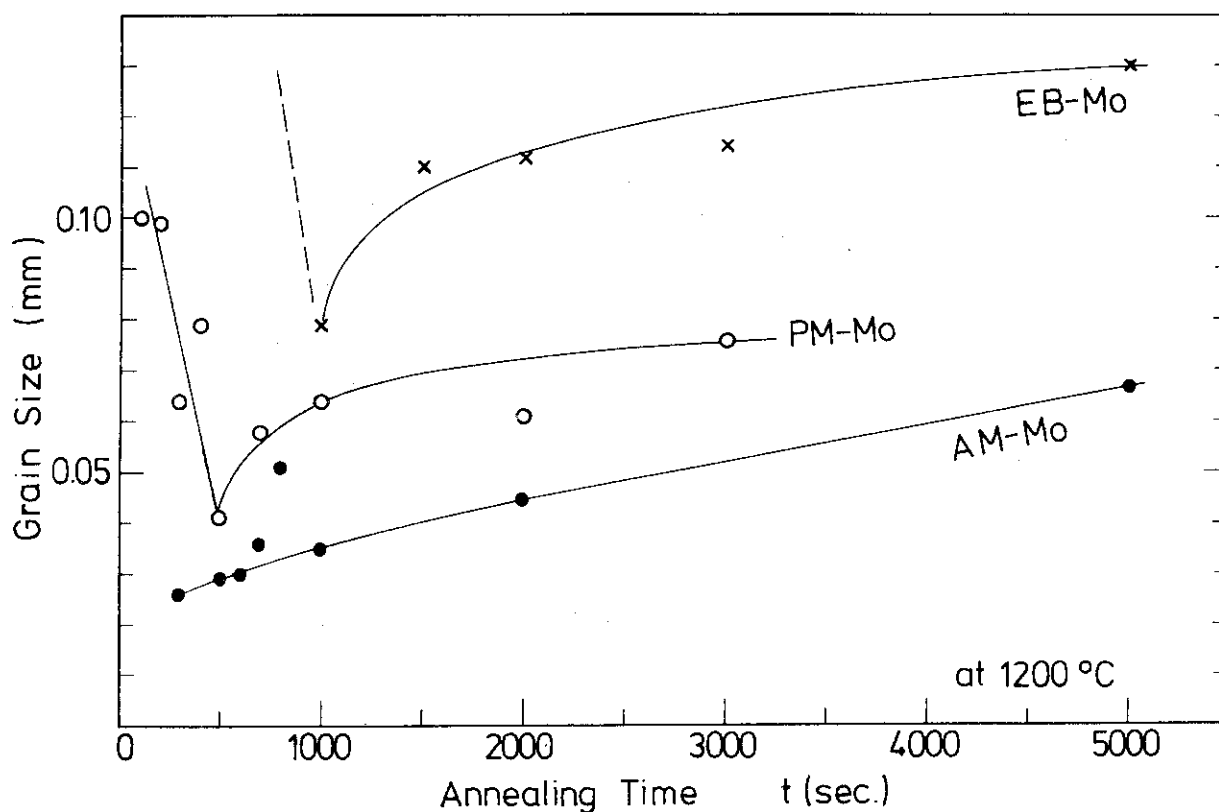


Fig.12 Effect of Annealing Time at 1200°C on the Grain-size of Mo.

Table 2 Grain-size of Annealed Mo.

| | 1400 °C × 1000s | 1600 °C × 20s | 1200 °C | |
|-------|--------------------|------------------|-----------------|------------------|
| | | | 50% Ann. | Full Ann. |
| PM-Mo | 0.091 | 0.052 | 0.041 (500s) | 0.076 (3000s) |
| AM-Mo | 0.054 | 0.049 | 0.036 (700s) | 0.067 (5000s) |
| EB-Mo | 0.12 | 0.12 | 0.11 (1500s) | 0.13 (5000s) |

(mm)

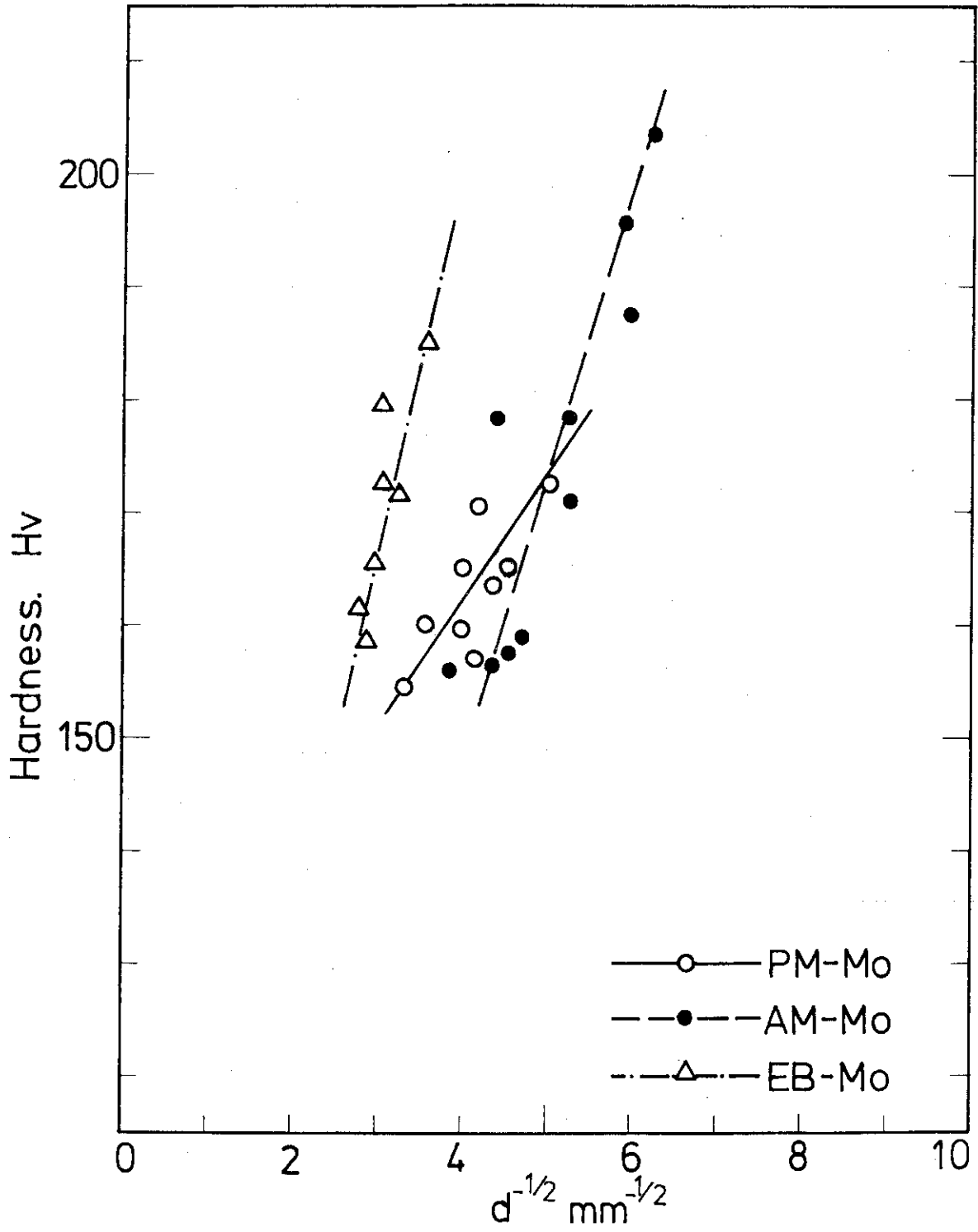


Fig.13 Relationship between Hardness and the Grain-size.

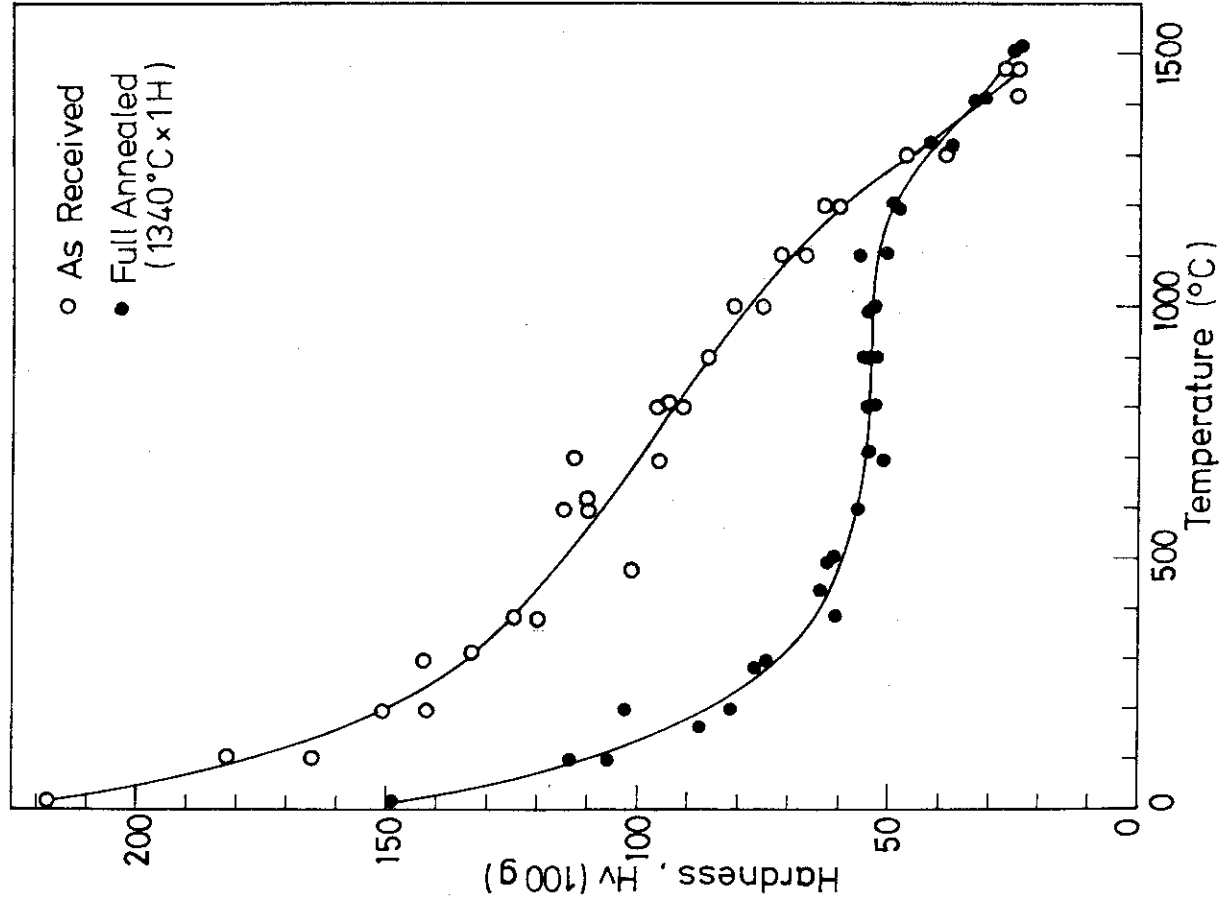


Fig.15 Hot-microhardness of AM-Mo.

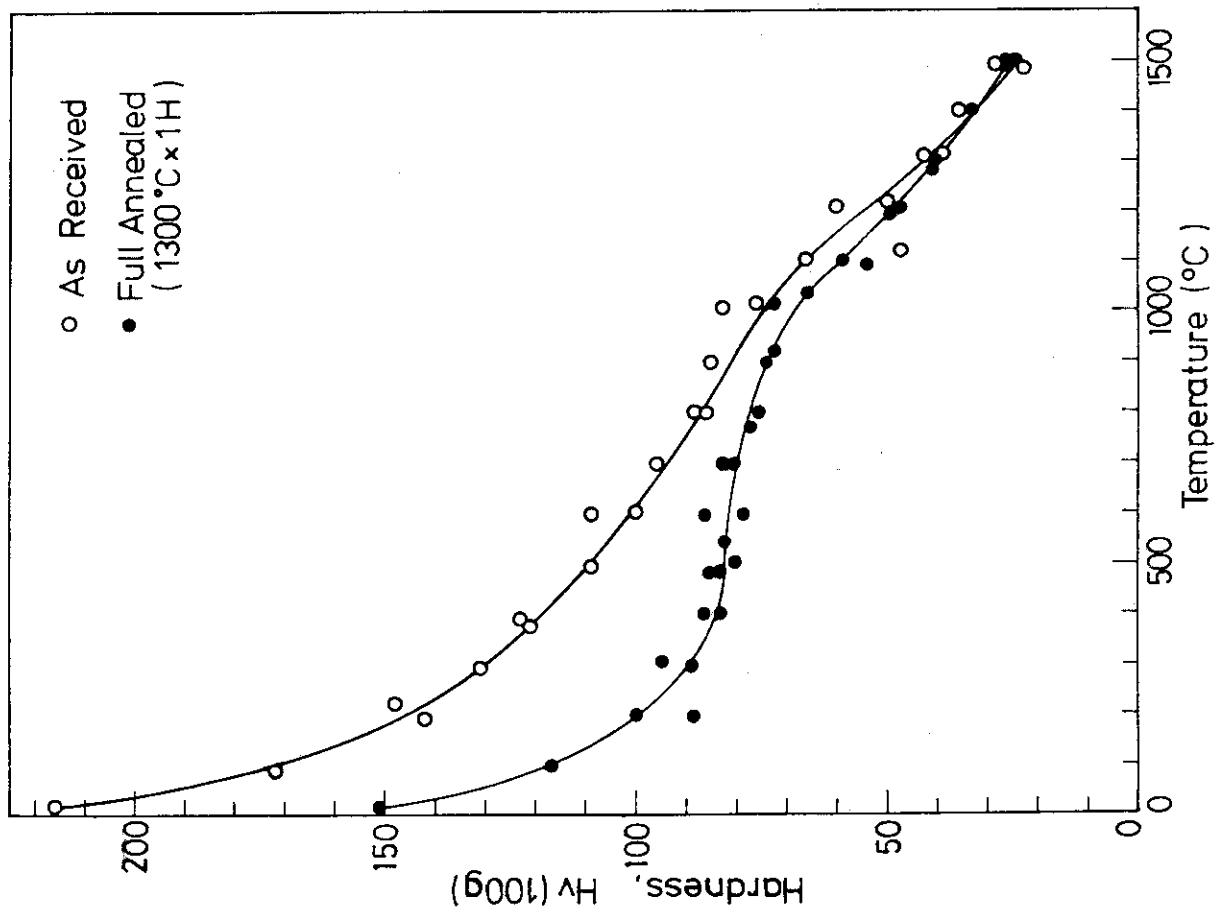


Fig.14 Hot-microhardness of PM-Mo.

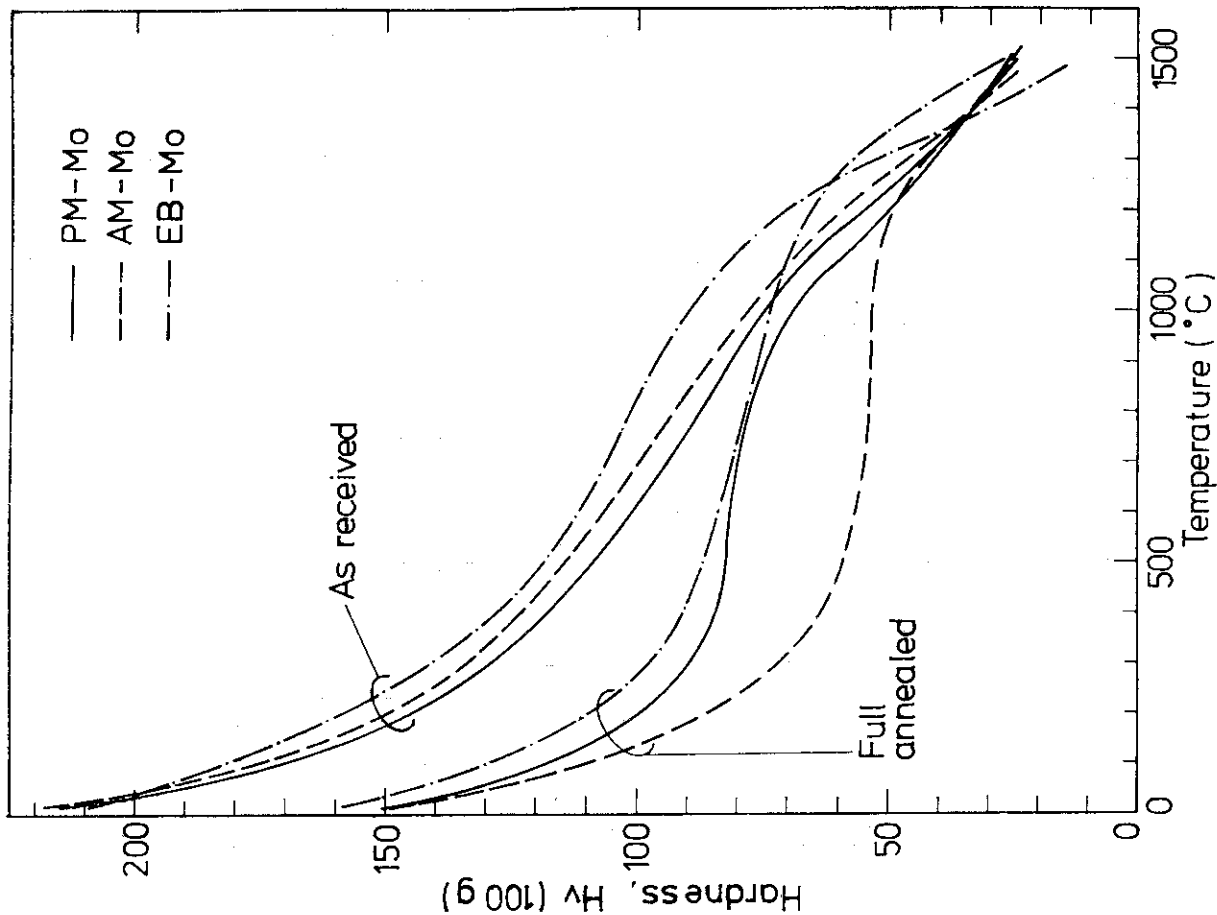


Fig.17 Hot-microhardness of PM, AM, EB-Mo.

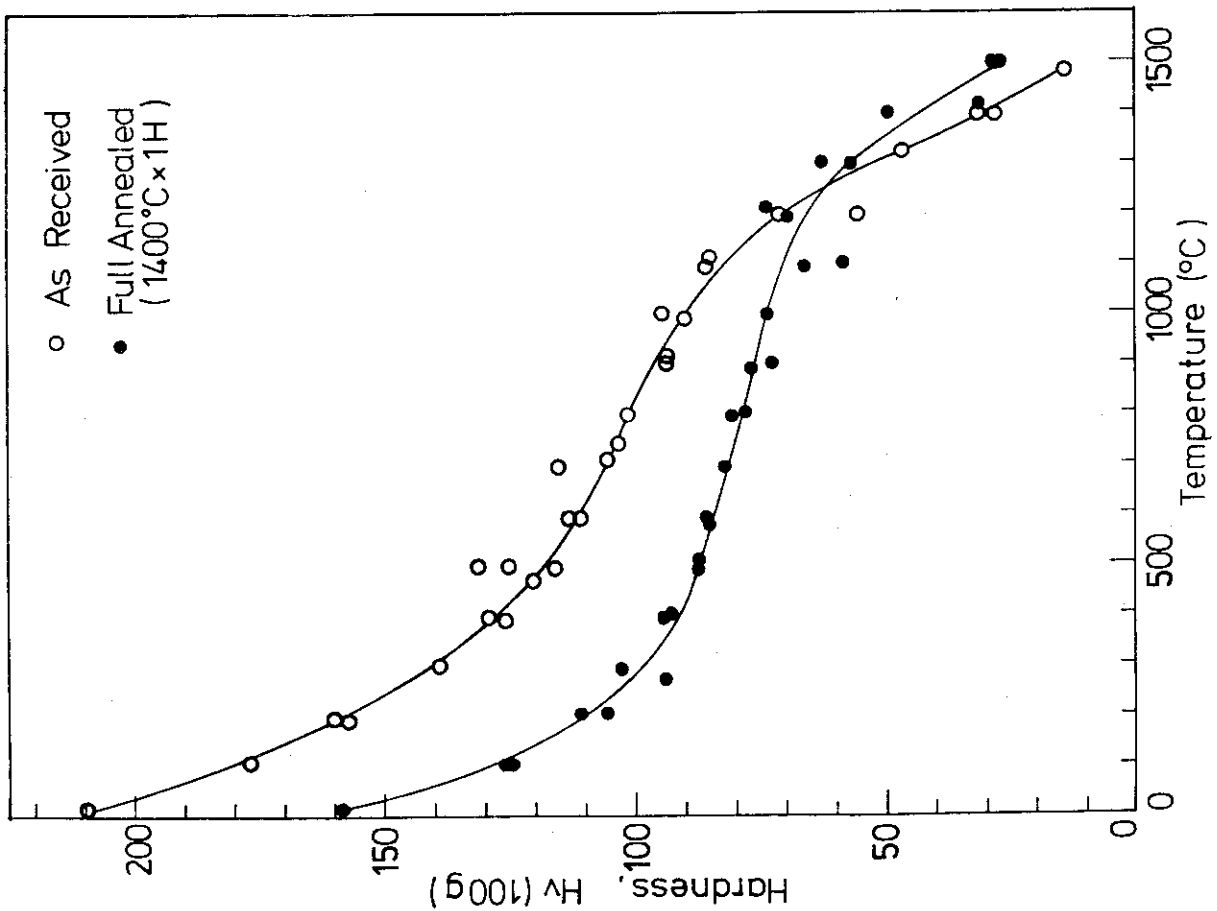


Fig.16 Hot-microhardness of EB-Mo.

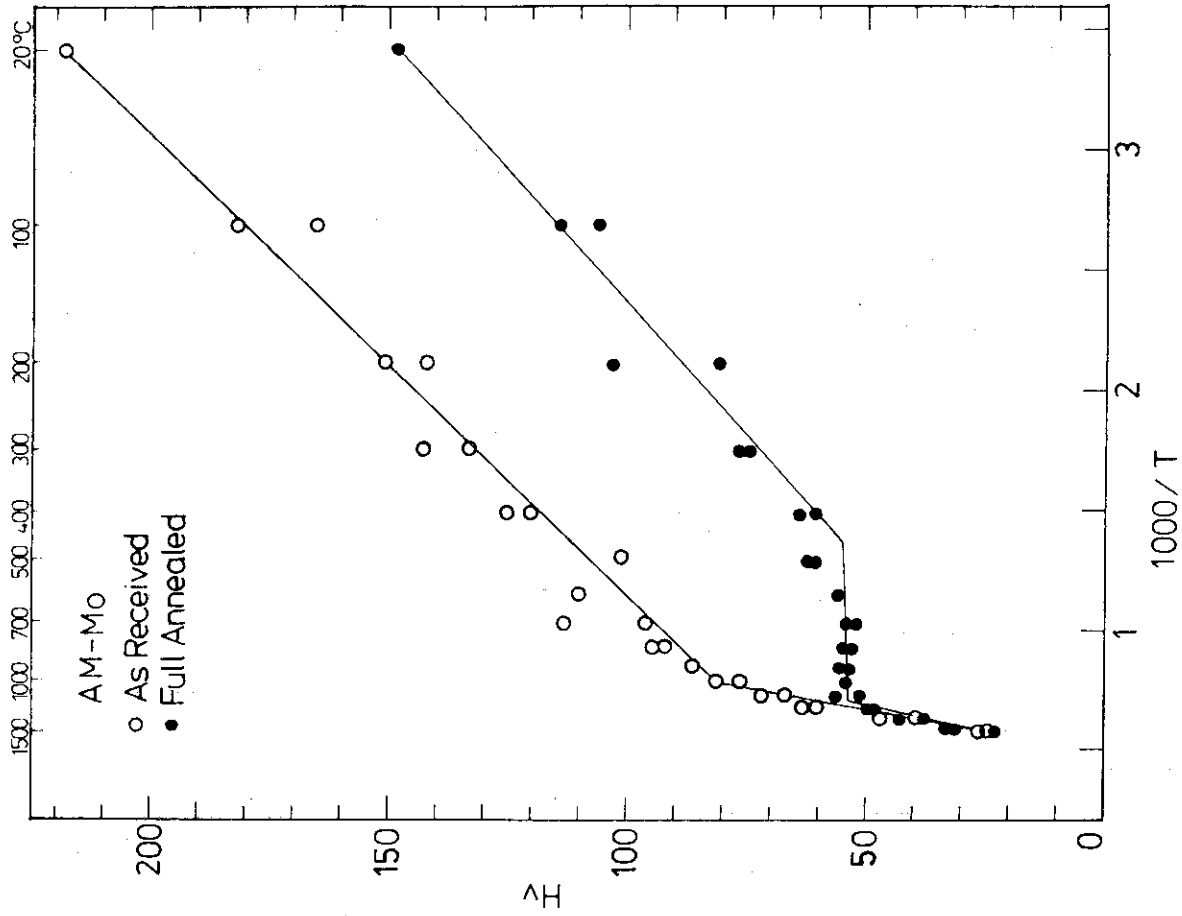


Fig.19 Relationship between Hot-microhardness and Reciprocal Temperature in AM-Mo.

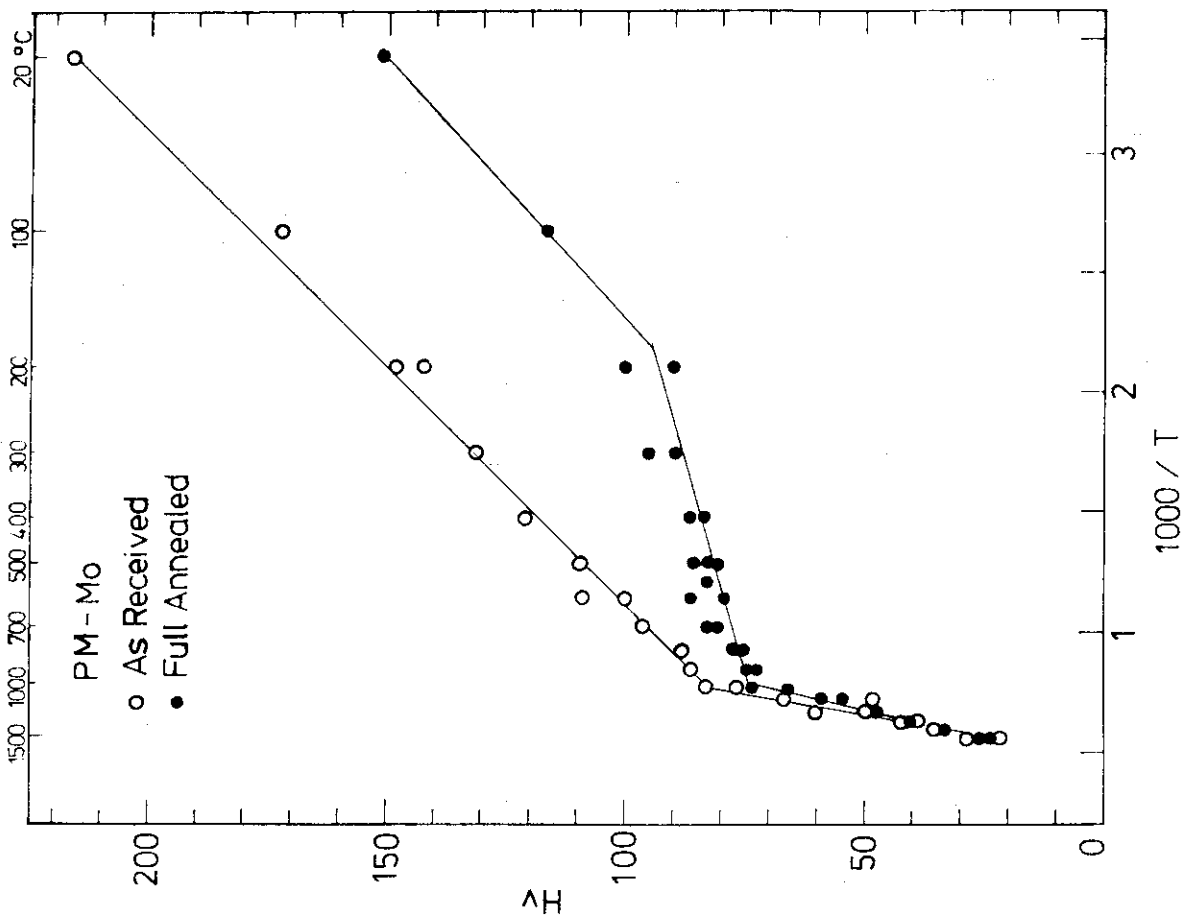


Fig.18 Relationship between Hot-microhardness and Reciprocal Temperature in PM-Mo.

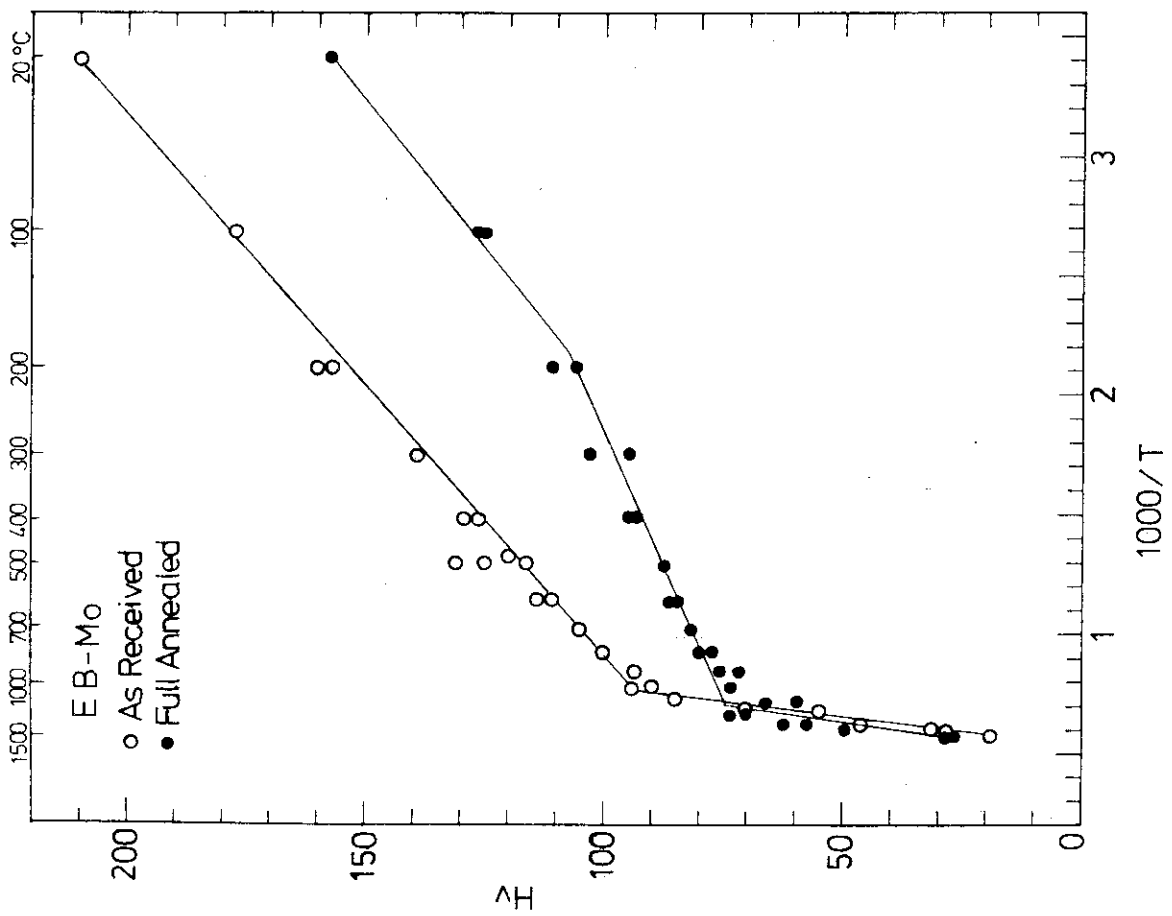
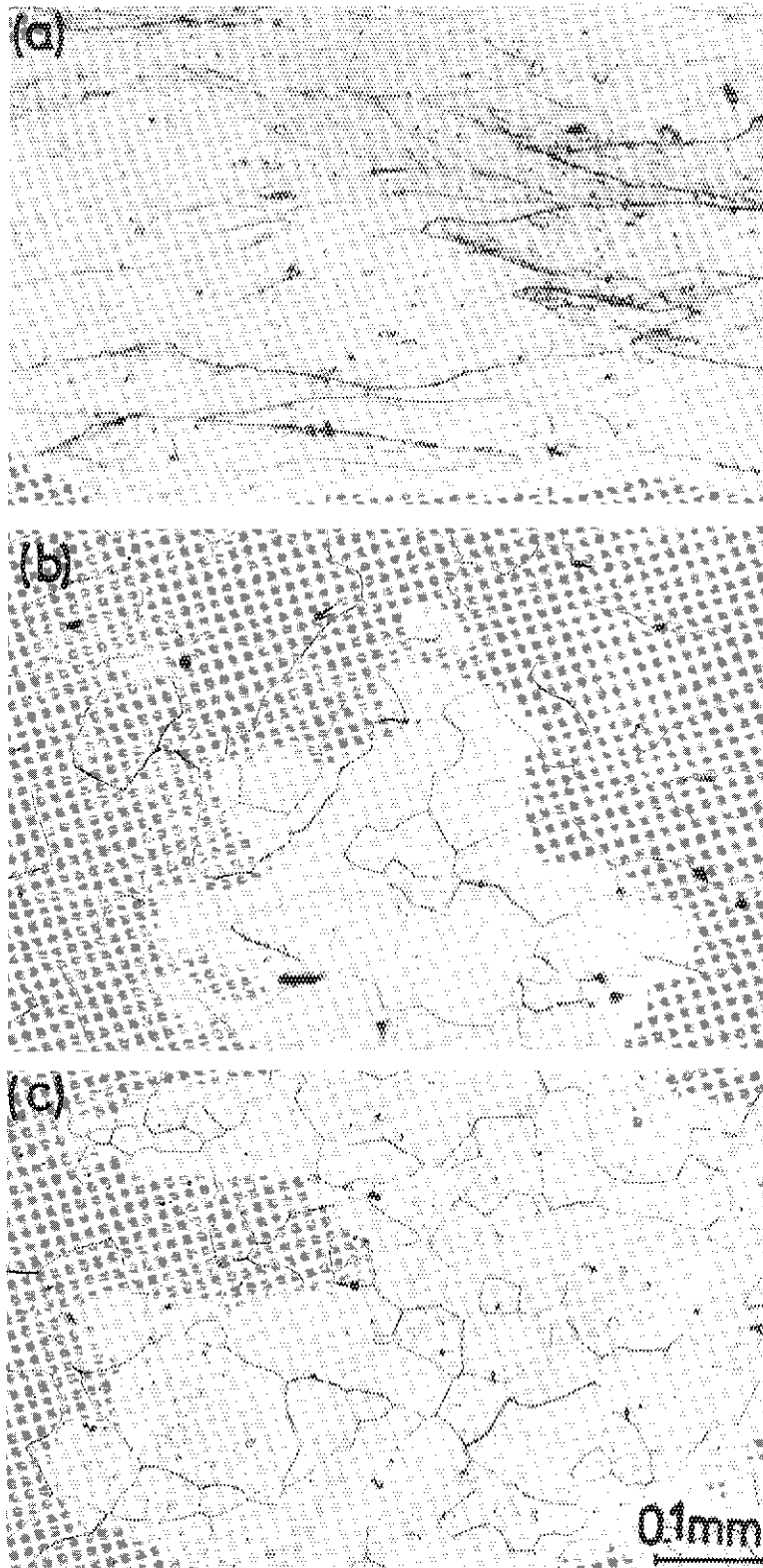


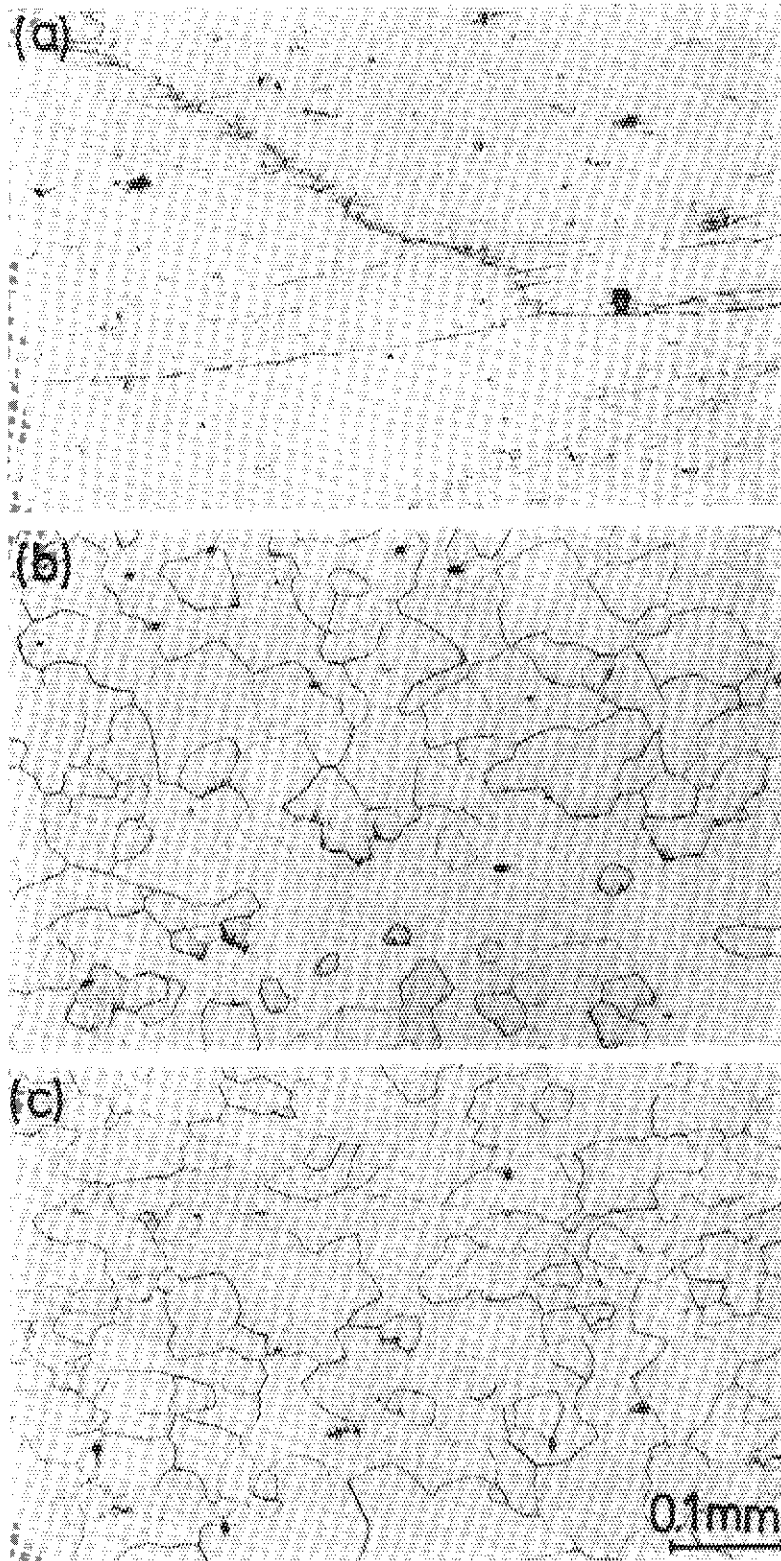
Fig.20 Relationship between Hot-microhardness and Reciprocal Temperature in EB-Mo.



PM-Mo

(a) As received. (b) $1400^{\circ}\text{C} \times 1000\text{s}$. (c) $1600^{\circ}\text{C} \times 20\text{s}$

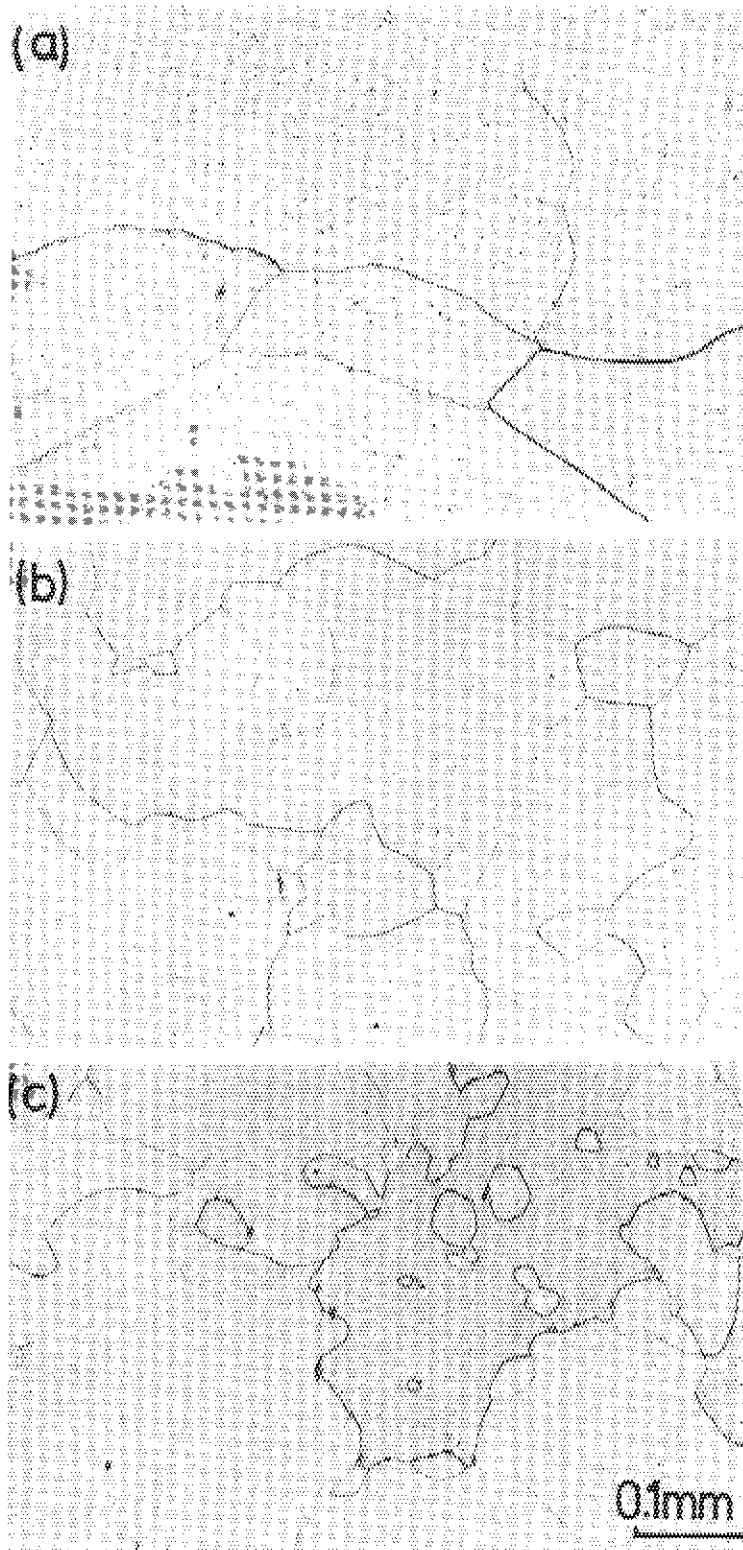
Photo.1 Microstructures of As-received and Fully Annealed PM-Mo.



AM-Mo

(a) As received. (b) $1400^{\circ}\text{C} \times 1000\text{s}$. (c) $1600^{\circ}\text{C} \times 20\text{s}$.

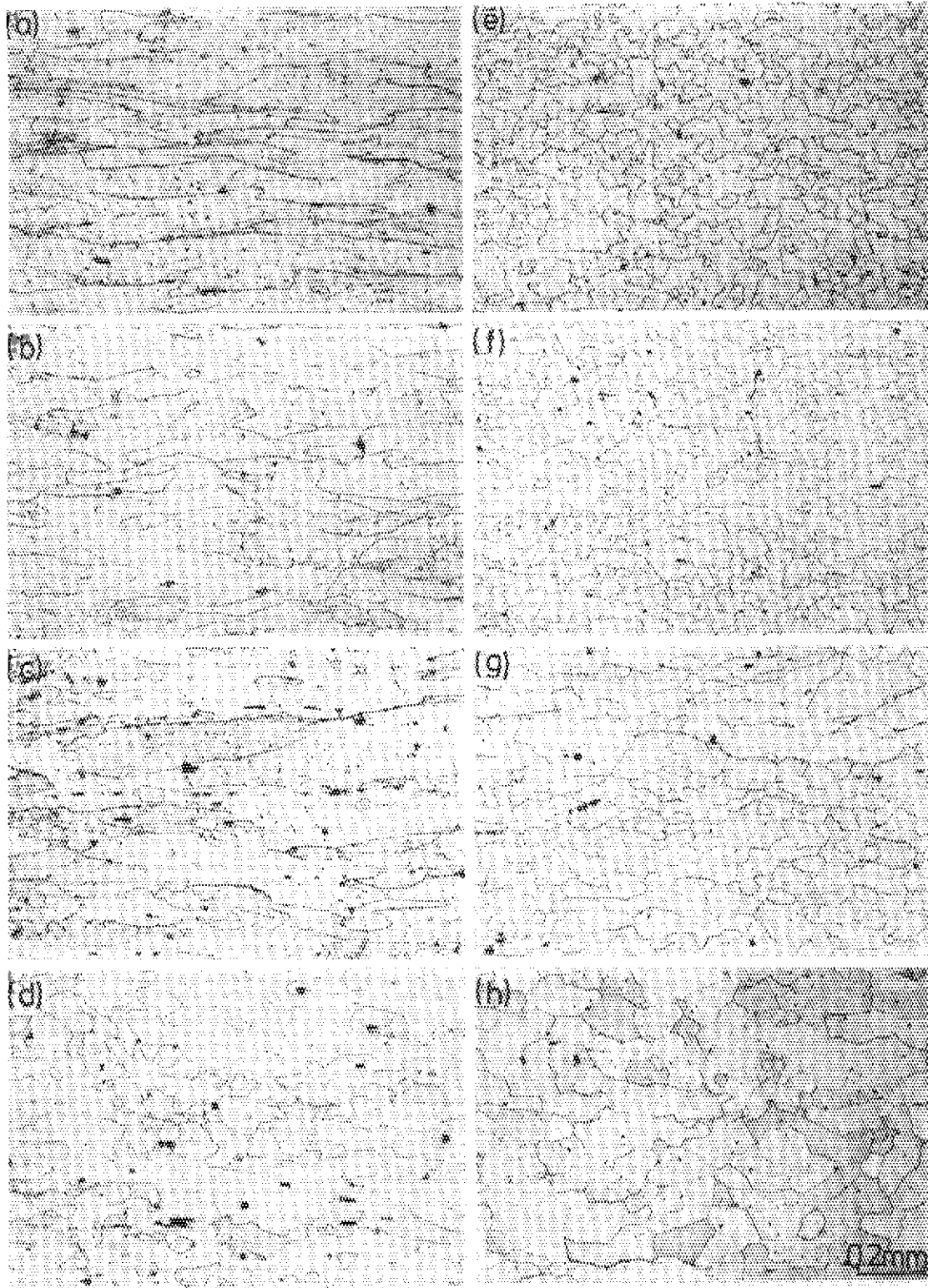
Photo.2 Microstructures of As-received and Fully Annealed AM-Mo.



EB-Mo

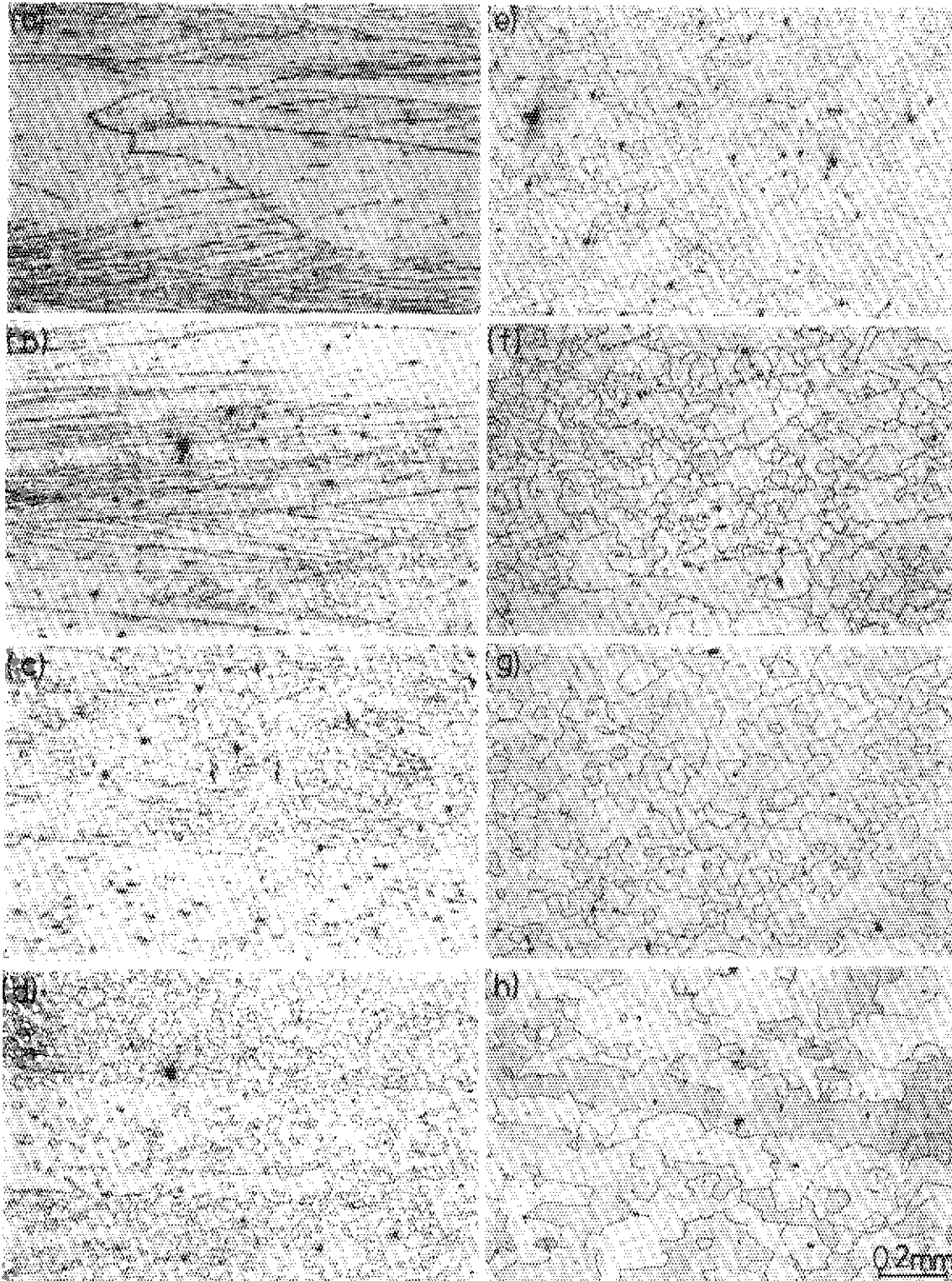
(a) As received. (b) $1400^{\circ}\text{C} \times 1000\text{s}$. (c) $1600^{\circ}\text{C} \times 20\text{s}$.

Photo.3 Microstructures of As-received and Fully Annealed EB-Mo.



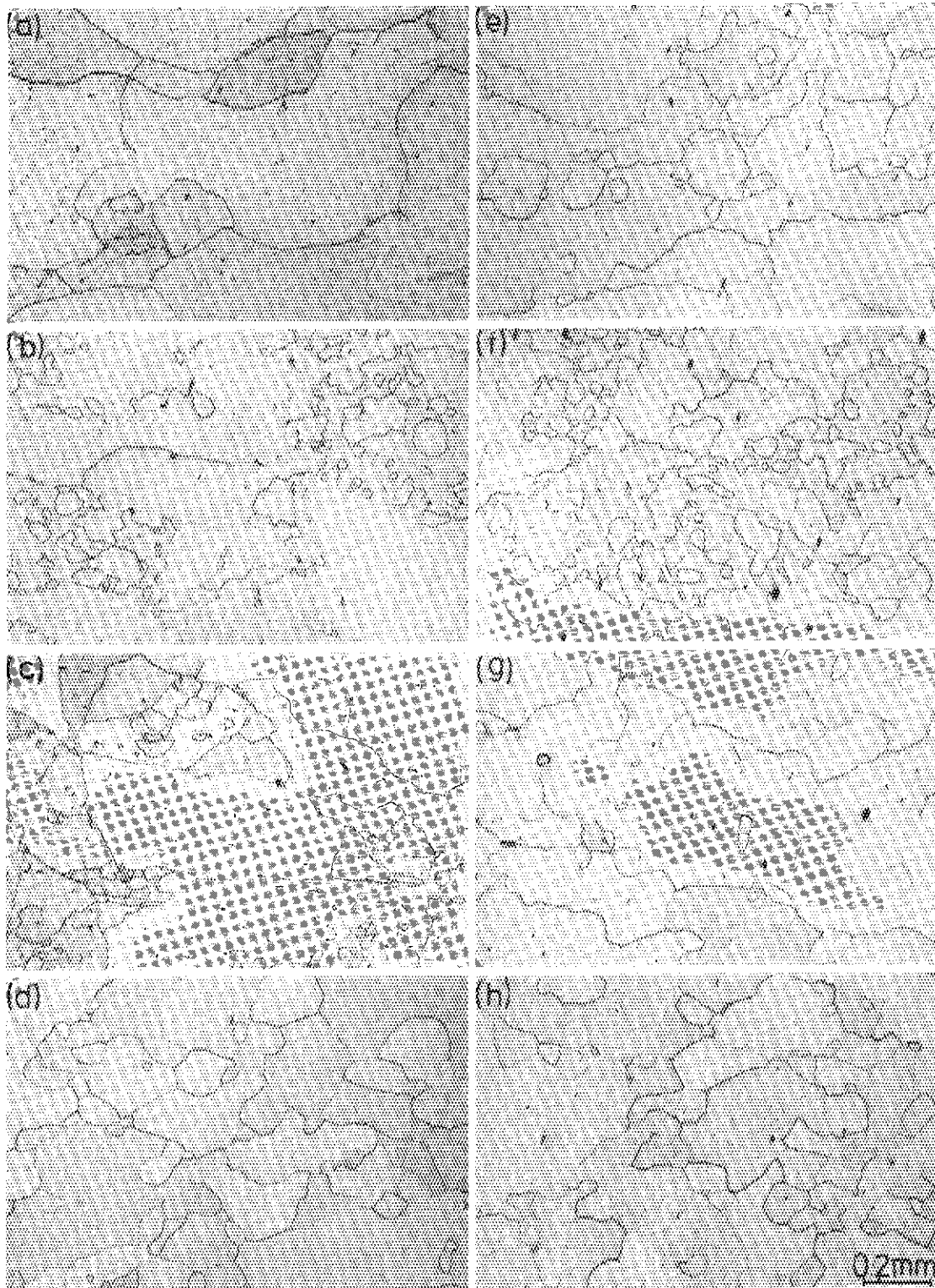
PM-Mo 1200°C × (a) 0 s. (b) 200 s. (c) 300 s.
(d) 400 s. (e) 500 s. (f) 700 s. (g) 1000 s. (h) 3000 s.

Photo.4 Microstructure of Annealed PM-Mo for each Time at 1200°C.



AM-Mo 1200°C × (a) 0 s. (b) 100 s. (c) 300 s.
(d) 500 s. (e) 700 s. (f) 1000 s. (g) 2000 s. (h) 5000 s.

Photo.5 Microstructure of Annealed AM-Mo for each Time at 1200°C.



EB-Mo 1200°C × (a) 0 s. (b) 200 s. (c) 300 s.
 (d) 500 s. (e) 1000 s. (f) 2000 s. (g) 3000 s. (h) 5000 s.

Photo.6 Microstructure of Annealed EB-Mo for each Time at 1200°C.