モリブデン材料における炭素の拡散挙動および
それを利用した粒界強化に関する研究

2014

角倉　孝典

目次

第 1 章　序論 1
1-1　研究の背景 1
1-2　研究の概要 2
参考文献 5

第 2 章　炭素の拡散挙動 7
第 1 節　純モリブデン再結晶材中における炭素の拡散挙動 7
2-1-1　緒言 7
2-1-2　実験方法 8
2-1-2-1　試料準備 8
2-1-2-2　破面観察 13
2-1-2-3　炭素拡散距離の見積もり 13
2-1-3　実験結果 14
2-1-3-1　破断様相 14
2-1-3-2　粒界破面率の変化 14
2-1-3-3　炭素拡散距離 14
2-1-3-4　活性化エネルギー及び定数項 15
2-1-4　考察 21
2-1-5　結言 24
参考文献 25

第 2 節　純モリブデン焼結体中における炭素の拡散挙動 26
2-2-1　緒言 26
2-2-2　実験方法 27
2-2-2-1　試料準備 27
2-2-2-2　破面観察 32
2-2-2-3　炭素拡散距離の見積もり 32
2-2-3　実験結果 33
2-2-3-1　破断様相 33
2-2-3-2　粒界破面率の変化 33
2-2-3-3　炭素拡散距離 33
2-2-3-4　活性化エネルギー及び定数項 34
2-2-4　考察 41
2-2-5　結言 43
参考文献 44

第 3 節　モリブデン合金中における炭素の拡散挙動 45
2-3-1　緒言 45
2-3-2　実験方法 45
2-3-2-1　試料準備 45
2-3-2-2　破面観察 52
2-3-2-3　炭素拡散距離の見積もり 52
2-3-3　実験結果 53
2-3-3-1　破断様相 53
2-3-3-2　粒界破面率の変化 53
2-3-3-3　炭素拡散距離 53
2-3-3-4　活性化エネルギー及び定数項 54
2-3-4　考察 61
2-3-5　結言 63
参考文献 64

第 3 章　モリブデン材料の機械的特性 65
第 1 節　炭素添加した純モリブデン再結晶材の機械的特性 65
3-1-1　緒言 65
3-1-2　実験方法 66
3-1-2-1　試料準備 66
3-1-2-2　三点曲げ試験 69
3-1-2-3　破面観察 69
3-1-3　実験結果 70
3-1-3-1　臨界応力及び臨界温度 70
3-1-3-2　破断様相 70
3-1-4　考察 75
3-1-5　結言 82
参考文献 83

第 2 節　炭素添加した純モリブデン焼結体の機械的特性 84
3-2-1　緒言 84
3-2-2　実験方法 85
3-2-2-1　試料準備 85
3-2-2-2　三点曲げ試験 88
3-2-2-3　破面観察 88
3-2-3　実験結果 89
3-2-3-1　臨界応力及び臨界温度 89

3-2-3-2　破断様相 89
3-2-4　考察 94
3-2-5　結言 101
参考文献 102

第 3 節　モリブデン合金の機械的特性 103
3-3-1　緒言 103
3-3-2　実験方法 103
3-3-2-1　試料準備 103
3-3-2-2　ミクロ組織観察 104
3-3-2-3　三点曲げ試験 104
3-3-2-4　破面観察 105
3-3-3　実験結果 106
3-3-3-1　結晶粒性状 106
3-3-3-2　臨界応力及び臨界温度 106
3-3-3-3　破断様相 107
3-3-4　考察 117
3-3-5　結言 120
参考文献 121

第 4 章　総括 122
参考文献 125

Appendix 1　炭素拡散距離の見積もり 126
A1-1　破断様相及び試料表面からの距離に対する粒界破面率 126
A1-2　炭素拡散距離の定義 126
参考文献 127

Appendix 2　低温域における機械的特性の評価 130
A2-1　低温域での強度特性及びその温度変化 130
A2-2　臨界応力及び臨界温度の定義 130
参考文献 131

謝辞

研究業績一覧

第 1 章　序論

1-1　研究の背景

Pugh[1)]の分類によれば，2200 K 以上の融点を持った金属が“高融点金属”である。その中でもモリブデンは，電気・熱伝導性が良好である，中温度域までの機械的強度が大きい，熱膨張係数が小さい，製造加工性もあまり悪くないといった理由により，現在，幅広い分野で使用されている。具体的な用途[2)]として，照明工業用材料（フィラメントサポート，電極・導入線），高温構造用材料（加熱炉のエレメント・反射板），半導体関連材料（ゲート，放熱基板），電子レンジ部品材料，ガラス溶融電極材料等がある。

強加工を施したモリブデン材料は，通常，常温付近でも高い強度と同時にある程度の延性を示す。しかしながら，高温での長時間に亘った熱履歴を受けて結晶粒が大きくなると，著しい材料ぜい化を起こし，常温あるいはそれ以下の温度域で延性をまったく示さなくなる[3,4)]。これがいわゆる“低温ぜい性”と呼ばれる現象で，このような現象が起こる温度域が“延性－ぜい性遷移温度（DBTT）”である。モリブデン材料における低温ぜい性の主因は結晶粒界のぜい弱さにある。これまで，ミクロ組織と化学組成の両面から，低温ぜい性を改善するためのさまざまな試みがされてきた。まず，ミクロ組織の観点から，ぜい弱な粒界が存在しない組織すなわち単結晶化[5,6)]が究極的な方策である。しかしながら，より実用的な方策は，ぜい弱な粒界が存在してもクラックが粒界を伝播しにくくする，すなわち細長く伸びた粗大粒組織[7-9)]を発達させることである。さらに，微細な第二相粒子を均一分散した組織も有効である。メカニカルアロイング処理と熱間等圧プレスを組み合わせた粉末冶金法[10-14)]あるいは内部窒化を利用した手法[15-20)]により，高温域だけでなく低温域においても優れた機械的特性を発揮した材料を得ることができる。つぎに，化学組成の観点から，侵入型元素だけでなく置換型元素を制御することが大切である。まず，有害な元素である酸素，窒素[21-24)]をできるだけ除去あるいは低減する。なお，炭素の影響は単純ではない[23,25-33)]。低温ぜい性の改善に適量の炭素添加が有効である。しかしながら，過剰の炭素添加は無効かあるいは有害になる。一方，置換型元素について，チタン[34-38)]，レニウム[39-42)]等の添加が有効である。チタン，ジルコニウム及び炭素を含む代表的な合金の一つが TZM 合金[43)]である。

炭素はモリブデン材料の低温ぜい性改善に対して重要な役割を果たす。Hiraoka ら[30,31)]は，市販品純度の純モリブデン再結晶材に対して，粒界強さと低温延性に及ぼす炭素

添加の効果を調べた。そして，10 質量 ppm 程度のひじょうに少ない炭素添加により，低温域での機械的特性を著しく改善することができた。なお，彼らは，試料表面に炭素を真空蒸着後，1673 K 以上の高い温度で熱処理を施して炭素添加を行った。そして，粒界だけでなく局部的に粒内でも微細な析出粒子を確認することができた。したがって，粒界強化が炭素原子によるものか微細な炭化物によるものか，あるいはその両方によるものか，依然として不明のままである。また，TZM 合金はひじょうに優れた機械的特性を示すが，チタン，ジルコニウムの他に相当量の炭素も含んでいる。さらに，ミクロ組織が微細な粒組織であるなど，純モリブデン再結晶材と比べて化学組成だけでなくミクロ組織も大きく異なる。本合金における粒界の強化機構についても，じゅうぶんに解明されているわけではない。

モリブデン材料の粒界強化に及ぼす炭素の影響を明らかにする上で，炭素の振る舞いを知ることはきわめて有効である。これまで，モリブデン中における炭素原子の拡散に関する研究は数多くある [44-50]。炭素の拡散距離を得るため，化学分析，物理分析，放射化分析などを用いて，材料内の炭素量を測定したりあるいは炭素を検出したりしている。また，炭素添加条件は 1673 K 以上のかなり高い温度域である。一方，Hiraoka ら [51]は，固体炭化法を用いて比較的低い温度域で炭素添加を行った。そして，試料表面から中心までの破断様相の変化から，炭素拡散距離を見積もった。なお，炭素拡散のための活性化エネルギーを求める際に，Rudman[45]あるいは Kunze，Reichelt[46]の場合と同様に，拡散距離と処理時間の間に平方根の関係が成立することを仮定している。

1-2　研究の概要

第 2 章第 1 節では，純モリブデン再結晶材に対して，Hiraoka ら [51]と同じ固体炭化法を用いて比較的低い温度で時間を変えて炭素添加を行った。そして，走査型電子顕微鏡を用いて試料表面から中心までの破断様相の変化を詳しく調べた。まず，各処理条件に対して炭素拡散距離を見積もり，拡散距離と処理時間の関係を検討した。さらに，得られたデータのアレニウスプロットから，拡散に関わるパラメータ（活性化エネルギー，定数項）を算出した。最後に，かなり高い温度域で炭素添加を行った Rudman[45]あるいは Kunze，Reichelt[46]および本研究と同じ比較的低い温度域で炭素添加を行った Hiraoka ら [51]の結果と比較検討した。さらに，本材料における炭素の拡散機構についても考察した。

第 2 章第 2 節では，純モリブデン焼結体に対して，固体炭化法を用いて比較的低い温度で時間を変えて炭素添加を行った。そして，走査型電子顕微鏡を用いて，試料表面か

ら中心までの破断様相の変化を詳しく調べた。まず，各処理条件に対して炭素拡散距離を見積もり，拡散距離と処理時間の関係を検討した。さらに，得られたデータのアレニウスプロットから，拡散に関わるパラメータ（活性化エネルギー，定数項）を算出した。最後に，本材料に対する結果を純モリブデン再結晶材と比較検討して，炭素原子の拡散挙動に及ぼすミクロ組織（ポアの存在）あるいは粒界性格の影響について議論した。

第 2 章第 3 節では，炭素脱離処理を施した TZM 合金に対して，固体炭化法を用いて比較的低い温度で時間を変えて炭素添加を行った。そして，走査型電子顕微鏡を用いて試料表面から中心までの破断様相の変化を詳しく調べた。まず，各処理温度に対して炭素拡散距離を見積もり，拡散距離と処理時間の関係を検討した。つづいて，得られたデータのアレニウスプロットから拡散に関わるパラメータ（活性化エネルギー，定数項）を算出した。最後に，本材料に対する結果を純モリブデン再結晶材と比較検討して，炭素原子の拡散挙動に及ぼす化学組成（チタン，ジルコニウム）あるいはミクロ組織（結晶粒径）の影響について議論した。

第 3 章第 1 節では，純モリブデン再結晶に対して，固体炭化法を用いて比較的低い温度で時間を変えて炭素添加を行った。まず，液体窒素温度から室温までの温度範囲で三点曲げ試験を行い，強度特性を調べた。そして，強度の温度変化から二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）を求めた。臨界応力は粒界強さに，また臨界温度の逆数は低温延性に対応する。つづいて，臨界応力と破断様相（粒界破面率）の関係から，見かけの粒内強さを求めた。以上により，まず，低温域における機械的特性を改善するための最適な炭素添加条件（最適炭素量）を決定した。つづいて，比較的高い温度域で炭素添加を行った Hiraoka ら [30,31]の結果と比較検討した。最後に，モリブデン材料に対して，炭素による粒界の強化機構について議論した。

第 3 章第 2 節では，純モリブデン焼結体に対して，固体炭化法を用いて比較的低い処理温度で時間を変えて炭素添加を行った。まず，低温域における強度の温度変化から，二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）を求めた。臨界応力は粒界強さに，また臨界温度の逆数は低温延性に対応する。つづいて，臨界応力と破断様相（粒界破面率）の関係から，見かけの粒内強さを求めた。以上により，まず，本材料の低温域における機械的特性を改善するための最適な炭素添加条件（最適炭素量）を決定した。つづいて，本材料の結果を純モリブデン再結晶材と比較検討し，粒界強さ及び低温延性に及ぼすミクロ組織（ポアの存在）あるいは粒界性格の違いの影響について議論した。

第 3 章第 3 節では，かなり高い温度で再結晶を行った市販の TZM 合金に対して，三点曲げ試験を用いて液体窒素温度から室温までの温度範囲で強度特性を調べた。そして，

低温域における強度の温度変化から二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）を求めた。臨界応力は粒界強さに，また臨界温度の逆数は低温延性に対応する。つづいて，臨界応力と破断様相（粒界破面率）の関係から，見かけの粒内強さを求めた。そして，本材料の結果を純モリブデン再結晶材あるいは最適条件で炭素添加した純モリブデン再結晶材と比較検討した。最後に，各材料における結晶粒径の違いを補正した後，TZM 合金における低温域での優れた機械的特性（粒界強さ，低温延性）について，ミクロ組織（結晶粒径，結晶粒形）あるいは化学組成（炭素，合金元素）の観点から議論した。

参考文献：

1) J.W.Pugh : J. Met., 211 (1958), 335
2) タングステン・モリブデン工業会，改訂第 3 版 (2009)
3) J.H.Bechtold : Trans. ASM, 46 (1954), 1449
4) T.E.Tiez, J.W.Wilson : “Behavior and Properties of Refractory Metals”, Univ. Tokyo Press, (1965)
5) 平岡　裕，藤井忠行：金属, (1986), 4
6) 平岡　裕，藤井忠行：高温学会誌, 13 (1987), 52
7) R.Eck : Planseeber. Pulvermet., 3 (1974), 165
8) Y.Hiraoka, M.Okada : Z. Metallk., 79 (1988), 519
9) Y.Hiraoka, T.Hoshika : Int. J. Refr. Met. & Hard Mater., 71 (1999), 339
10) H.Kurishita, Y.Kitsunai, Y.Hiraoka, T.Shibayama, H.Kayano : Mater. Trans. JIM, 37 (1996), 89
11) M.K.Yoo, Y.Hiraoka, H.Kurishita, H.Kayano, J.Choi : Int. J. Refr. Met. & Hard Mater., 14 (1996), 355
12) H.Kurishita, Y.Kitsunai, T.Shibayama, H.Kayano, Y.Hiraoka : J. Nucl. Mater., 233-237 (1996), 557
13) Y.Kitsunai, H.Kurishita, M.Narui, H.Kayano, Y.Hiraoka : J. Nucl. Mater., 239 (1996), 253
14) H.Kurishita, Y.Kitsunai, H.Kayano, Y.Hiraoka, T.Takida, T.Igarashi : Proc. of the 14th Int. Plansee Sem., Metallwerk Plansee AG, Reutte-in-Tirol (1997), 287
15) M.Nagae, S.Okada, M.Nakanishi, J.Takada, Y.Hiraoka, Y.Takemoto, M.Hida, H.Kuwahara, M.K.Yoo : Int. J. Refr. Met. & Hard Mater., 16 (1998), 127
16) 長江正寛，国定昭宏，高田　潤，平岡　裕，竹元嘉利，飛田守孝，桑原秀行 ：粉体および粉末冶金, 45 (1998), 189
17) 長江正寛，高田　潤，竹元嘉利，平岡　裕，吉尾哲夫 ：日本金属学会誌, 64 (2000), 747
18) 長江正寛，高田　潤，平岡　裕，竹元嘉利，吉尾哲夫 ：日本金属学会誌, 64 (2000), 751
19) M.Nagae, T.Yoshio, J.Takada, Y.Hiraoka : Mater. Trans., 46 (2005), 2129
20) M.Nagae, Y.Takemoto, T.Yoshio, J.Takada, Y.Hiraoka : Mater. Sci. Eng. A, 406 (2005), 50
21) L.E.Olds, G.W.Rengstorff : J. Met., 8 (1956), 150
22) A.Lawley, J. van den Sype, R.Maddin : J. Inst. Met., 91 (1962-63), 23
23) A.Kumar, B.L.Eyre : Proc. R. Soc. London, A370 (1980), 431
24) 平岡　裕, B.C.Edwards, B.L.Eyre : 日本金属学会誌, 54 (1990), 1205

25) 栗下裕明，久芳俊一，久保晴義，吉永日出男 ： 日本金属学会誌, 47 (1983), 539
26) 栗下裕明，大石　朗，久保晴義，吉永日出男 ： 日本金属学会誌, 47 (1983), 546
27) M.Semchyshen, R.Q.Barr : J. Less-Common Met., 11 (1966), 1
28) K.Tsuya, N.Aritomi : J. Less-Common Met., 16 (1968), 245
29) J.P.Touboul, L.Minel, J.P.Langeron : J. Less-Common Met., 30 (1973), 279
30) Y.Hiraoka, F.Morito, M.Okada, R.Watanabe : J. Nucl. Mater., 78 (1978), 192
31) Y.Hiraoka, M.Okada, R.Watanabe : J. Less-Common Met., 75 (1981), 31
32) S.Suzuki, H.Matsui, H.Kimura : Mater. Sci. Eng., 47 (1981), 209
33) J.B.Brosse, R.Fillit, M.Biscondi : Scripta Metall., 15 (1981), 619
34) L.E.Olds, G.W.Rengstorff : J. Met., 9 (1957), 468
35) A.S.Spacil, J.Wulff : “The Metal Molybdenum”, ed. J.J.Harwood, ASM, Metal Park/OH, (1958), 262
36) 津谷和男，有富敬芳 ： 日本金属学会誌, 30 (1966), 952
37) A.Lawley, R.Maddin : Trans. Am. Soc. Min. Eng., 224 (1962), 573
38) 吉村　悟，平岡　裕，武部克嗣 ： 日本金属学会誌, 58 (1994), 734
39) D.L.Davidson, F.R.Brontzen : J. Appl. Phys., 39 (1968), 5768
40) J.R.Stephens, W.R.Witzke : J. Less-Common Met., 29 (1972), 371
41) L.B.Lundberg : J. Met., 37 (1985), 44
42) 平岡　裕：日本金属学会誌，56 (1992), 161
43) B.A.Wilcox, A.Gilbert, B.C.Allen : Proc. of the 6th Plansee Sem., Metallwerk Plansee AG, Reutte-in-Tirol, (1969), 208
44) A.I.Nakonecnikov, L.V.Pavlinov, V.N.Bykov : Fiz. Met. I. Metalloved., 22 (1966), 234
45) P.S.Rudman : Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), 1949
46) J.Kunze, W.Reichelt : J. Less-Common Met., 20 (1970), 327
47) G.V.Samsonov, A.P.Epik : Zb. Pr. Inst. Teploenerg. Akad. Nauk Ukr. R.S.R., 26 (1964), 67
48) A.Shovension, G.Shcherbedinski, A.Minkevich : Proshkovaya, Metall. Akad. Nauk Ukr. S.S.R., 11 (1966), 46
49) C.Rosa : Metall. Trans. A, 14 (1983), 199
50) B.M.Warnes, G.Simkovich : J. Less-Common Met., 106 (1985), 241
51) Y.Hiraoka, H.Iwasawa, T.Inoue, M.Nagae, J.Takada : J. Alloys & Comp., 377 (2004), 127

第 2 章　炭素の拡散挙動

第 1 節　純モリブデン再結晶材中における炭素の拡散挙動

2-1-1　緒言

モリブデン中における炭素の拡散挙動について多数の研究がある[1-7]。従来の研究では，まず，炭素添加を行った試料の表面から一定の距離において炭素量を測定したり，あるいは炭素を検出したりして，炭素拡散距離を決定した。なお，炭素量の測定あるいは炭素の検出は，物理分析，化学分析，放射化分析等により行った。結果として，炭素拡散距離と処理時間の間にいわゆる平方根の関係が成立した。そして，各処理温度で得た拡散係数と温度のアレニウスプロットから，炭素拡散のための活性化エネルギー，定数項といった拡散に関わるパラメータを求めた。なお，上述した炭素量の測定あるいは炭素の検出において，測定精度（検出限界），分析に必要な試料の量，装置の特殊性など技術面だけでなくコスト面でさまざまな制約があった。

再結晶させた純モリブデンの結晶粒界は著しくぜい弱である[8]。しかしながら，本材料に炭素を少量添加すれば，ぜい弱な粒界を効果的に強化することができる[9-21]。また，粒界強化に伴い，破断様相は典型的な粒界破面型から典型的な粒内破面型に変化する。Hiraoka ら[22]は，少量の炭素による粒界強化およびそれに伴う破断様相の変化に着目した。そして，試料表面から中心までの破断様相の変化を詳しく調べて，炭素拡散距離を見積もった。なお，Hiraoka らの場合，従来の研究に比べてかなり低い温度域で炭素添加を行った。なお，処理時間は一定であった。そして，拡散距離と処理時間の間に平方根の関係が成立することを仮定して，炭素拡散のための活性化エネルギーを求めた（179 kJ/mol）。この値は，炭素添加処理の条件（特に温度），炭素添加の手段，炭素拡散距離の決定手法などかなり異なるが，Rudman[2]（172 kJ/mol）あるいは Kunze，Reichelt[3]（164 kJ/mol）の結果と大体一致した。

本研究では，Hiraoka ら[22]と同じ固体炭化法を用いて，純モリブデン再結晶材に対して炭素添加を行った。なお，処理温度は彼らと大体同じであったが，処理時間も変えて炭素添加を行った。そして，走査型電子顕微鏡を用いた破面観察から，試料表面から中心までの破断様相の変化を詳しく調べた。まず，各処理条件に対して炭素拡散距離を見積もり，拡散距離と処理時間の関係を検討した。つぎに，得られたデータのアレニウスプロッ

トから，拡散に関わるパラメータ（活性化エネルギー，定数項）を算出した。最後に，かなり高い温度域で炭素添加を行った Rudman[2)]あるいは Kunze，Reichelt[3)]，および本研究と同じく比較的低い温度域で炭素添加を行った Hiraoka らの結果と比較検討した。また，純モリブデン再結晶材中における炭素原子の拡散機構についても考察した。

2-1-2　実験方法

2-1-2-1　試料準備

本研究で使用した材料は粉末冶金法により製造した市販の純モリブデン（板厚約 1 mm）である。本材料から短冊状試料（幅約 3.5 mm，長さ約 25 mm）を切り出し，エメリー紙（#180～600）を用いて表面と側面を平滑にした。そして，炭素添加を行う前に，真空中（約 5×10^{-6} Torr）で再結晶処理（1773 K-3.6 ks）を行った。以上により得た純モリブデン再結晶材を“RM”と表す。RM の代表的なミクロ組織を Fig.2-1-1 に示したが，等軸粒組織（平均結晶粒径約 25 μm）であった。また，RM の代表的な破面写真を Fig.2-1-2 に示した。破断様相について，全体的に粒界破面の割合が多かった。さらに，RM 中の侵入型不純物の含有量を Table 2-1-1 に示した。

RM に対する炭素添加は固体炭化法を用いて行った。グラファイト粉末中に試料を埋め込んだ状態で，真空中（約 5×10^{-6} Torr)，処理温度（1273～1373 K)および時間（1.2～10.8 ks）を変えて熱処理を行った。なお，炭素添加に用いたグラファイト粉末は国産品のものであった（純度 99%，平均粒度約 20 μm)。本粉末の性状は“フレーク状”に分類されており，Fig.2-1-3 に走査型電子顕微鏡写真を示した。以上の手順で炭素添加した純モリブデン再結晶材を“C-RM”と表す。

各試料に対して，エメリー紙を用いて表面を少しだけ研削後，HORIBA EMIA-810 を用いて炭素量を測定した。各処理温度において，時間に対する炭素量の変化を Fig.2-1-4 に示した。炭素量は時間に対して大体直線的に変化した。また，処理温度に伴い炭素増加量が多くなる傾向を示した。ここで，炭素増加量は炭素添加前後の炭素量の差である。

最後に，以上に述べた試料準備の手順を Fig.2-1-5 に示した。

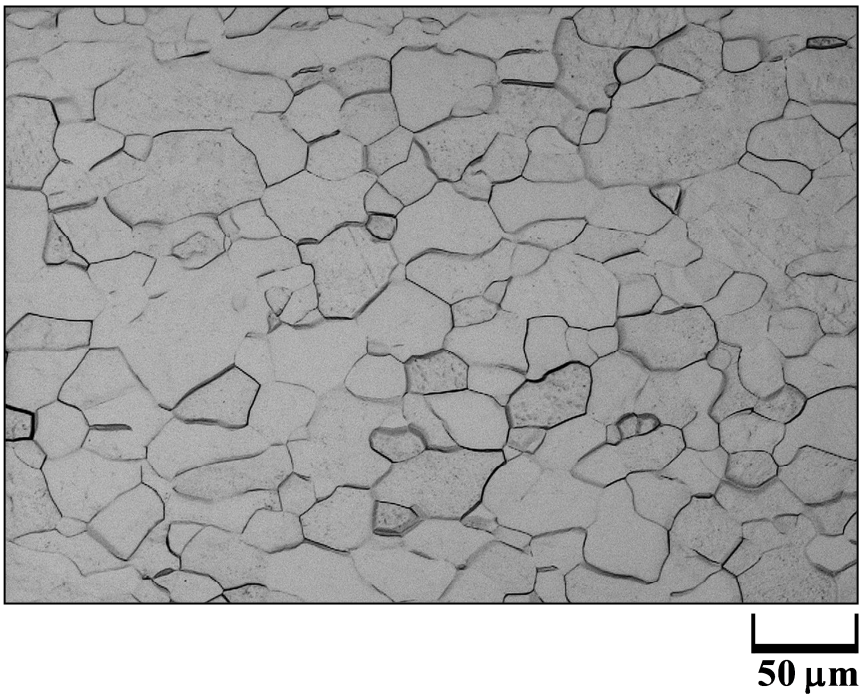


Fig.2-1-1 Typical microstructure of recrystallized pure molybdenum(RM).

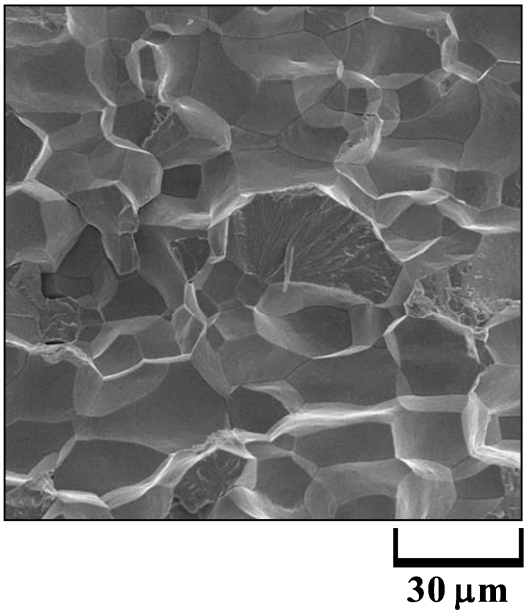


Fig.2-1-2 Typical fractograph of recrystallized pure molybdenum(RM).

Table 2-1-1 Contents of interstitial impurity elements in recrystallized pure molybdenum(RM).

Material	C (mass ppm)	O (mass ppm)	N (mass ppm)
RM	14	<10	<10

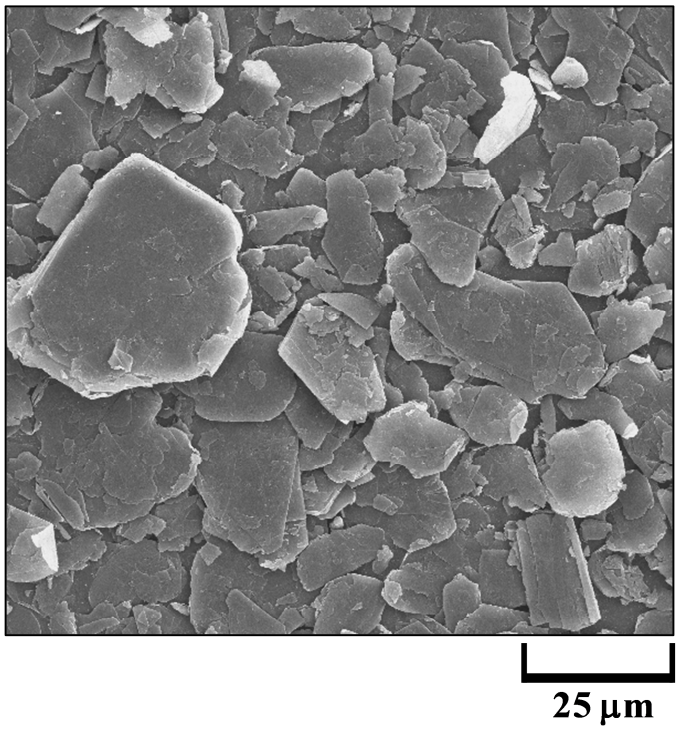


Fig.2-1-3 Typical morphology of graphite powders.

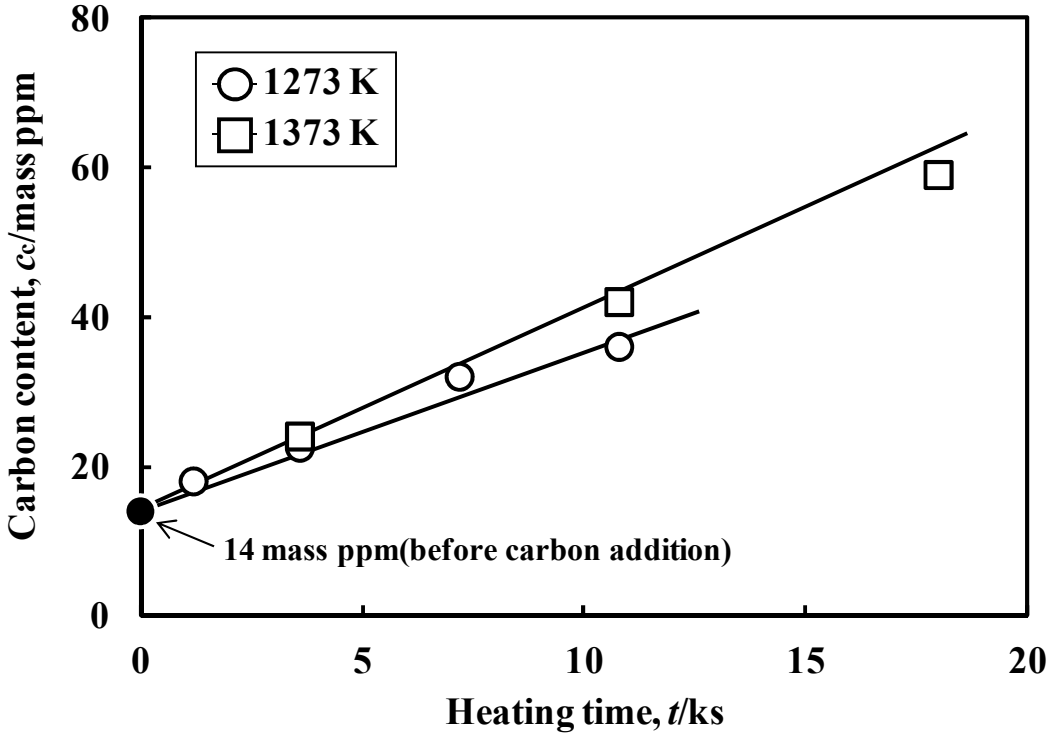


Fig.2-1-4 Change in carbon content with heating time.

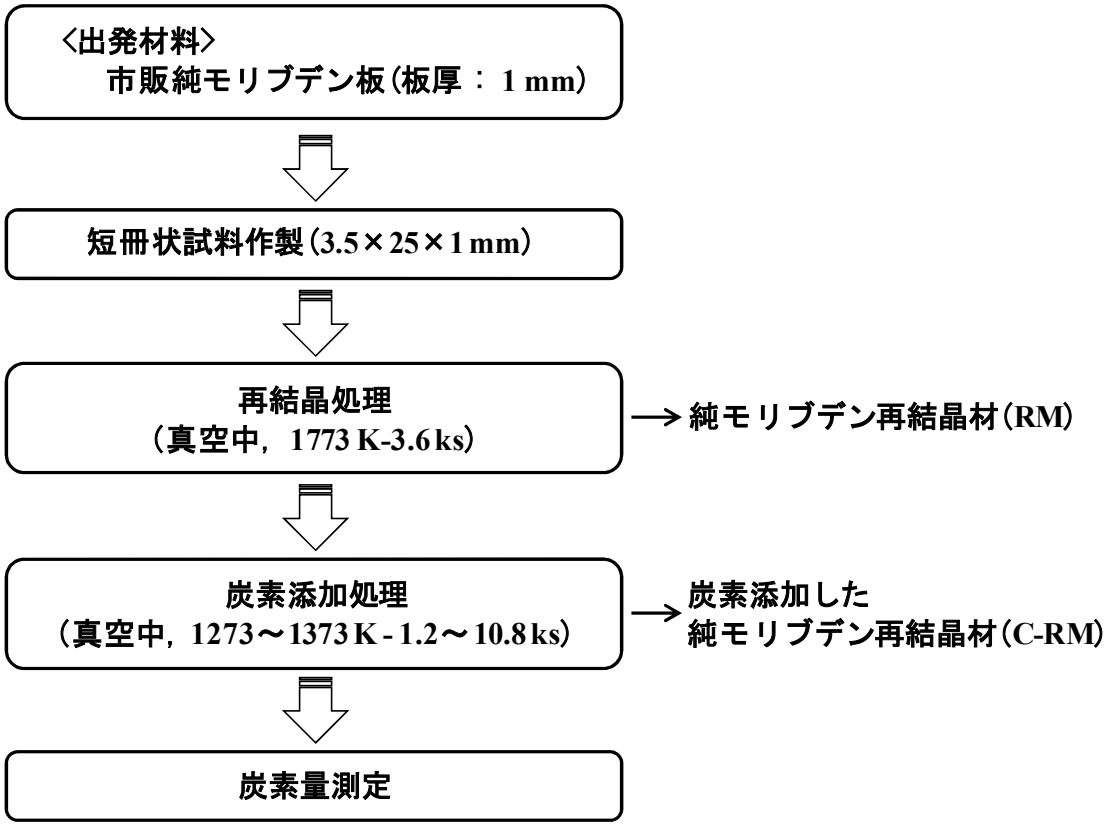


Fig.2-1-5 Procedures of specimen preparation, heat treatment, carbon addition treatment and carbon measurement.

2-1-2-2　破面観察

低温槽付きの三点曲げ試験機（島津製作所 AGS-5kND）を用いて，各試料を液体窒素温度でぜい性破断した。まず，走査型電子顕微鏡（日立 S-3000H）を用いて，試料表面から中央までの全破断面を写真撮影した。つづいて，Appendix 1 に示した手順に従って，試料表面から中心までの破断様相の変化を調べた。本研究では，破断様相を粒界破面率（PIF 値）で代表させた。

2-1-2-3　炭素拡散距離の見積もり

各試料に対する炭素拡散距離は，試料表面からの距離に対する粒界破面率の変化から見積もった。なお，その詳細な手順は Appendix 1 に示している。また，拡散距離を見積もる際に用いた m 値と n 値は，それぞれ，78%と 8%であった。したがって，m 値と n 値の中間値は 43%になる。

2-1-3　実験結果

2-1-3-1　破断様相

RM および C-RM の破面写真を Fig.2-1-6(a)～(d)に示した。まず RM の破断様相は，試料表面から中心まで全体的に粒界破面の割合が多かった(a)。一方, C-RM の破断様相は，試料表面からの距離および炭素添加条件に依存した。処理温度が低くまた時間が短い場合，試料表面近くだけ粒界破面の割合が少なくなり，それ以外の領域では多いままであった(b)。なお，処理温度が同じでも時間が長くなると，粒界破面の割合が少ない領域が試料内部に拡がる傾向を示した(c)。また，時間が同じでも処理温度が高くなると，やはり粒界破面の割合が少ない領域が試料内部に拡がる傾向を示した(d)。

2-1-3-2　粒界破面率の変化

RM および C-RM に対する破面写真から，試料表面からの距離に対する粒界破面率の変化を調べた。なお，粒界破面率（PIF 値）は破断様相を代表したものである。各処理温度における結果を Fig.2-1-7～2-1-9 に示した。まず，RM の粒界破面率は試料表面から中心まで全体的に高かった（約 78%）。一方，C-RM の粒界破面率は試料表面からの距離および炭素添加条件に依存した。特に処理温度の影響が大きかった。処理温度が低くまた時間が短い場合，試料表面近くの粒界破面率は低くなったが，中心近くでは高いままであった（Fig.2-1-7）。しかしながら，時間が長くなると，粒界破面率が低くなる領域は試料内部に拡がる傾向を示した（Fig.2-1-8）。一方，処理温度が高いと，時間が短くても幅広い領域に渡って粒界破面率が低くなった（Fig.2-1-9）。

2-1-3-3　炭素拡散距離

各処理条件に対する試料表面から中心までの粒界破面率の変化から，炭素拡散距離（r^*）を見積もった。各処理温度に対して，拡散距離と処理時間の関係を Fig.2-1-10 に示した。データ数が少ないが，拡散距離と処理時間の間に直線関係が成立した。なお，処理温度が高くなるに伴い, 直線の傾きが大きくなる傾向を示した。このような拡散距離（r^*）と処理時間（t）の関係は次式で表される。

$$r^*=Kt \qquad -(1)$$

K は直線の傾きで，次式のように処理温度（T）に依存する定数である。

$$K=K_0 \exp(-Q/RT) \qquad -(2)$$

K_0 は温度に依存しない定数項，R は気体定数（=8.314510 J/mol･K），Q は炭素拡散のための活性化エネルギーである。

2-1-3-4　活性化エネルギー及び定数項

式(2)から，定数 K の常用対数を処理温度の逆数に対してプロットすると，活性化エネルギー及び定数項を求めることができる。Fig.2-1-11 は定数 K と処理温度をアレニウスプロットしたものである。データ点は近似的に 1 本の直線に載った。直線の傾きから活性化エネルギー（155 kJ/mol）が，また切片から定数項 K_0（9×10^{-4} mm/s）が求められた。炭素添加条件(特に温度),炭素添加の手段,拡散距離の決定手順など多くの相違点があるが，本研究の結果を従来の研究と比較した。まず, Rudman[2)] は 172 kJ/mol（処理温度 1783～2243 K），Kunze，Reichelt [3)]は 164 kJ/mol（1618～2033 K）という値を報告している。また，本研究と同様の温度域で炭素添加を行いまた同様の手順で拡散距離を決定した Hiraoka ら [18)] は 179 kJ/mol という値を報告している。本研究で得た値は，従来の研究に比べて少し低い値であった。一方，定数項については，炭素原子の拡散機構が異なるため，本研究と従来の研究を比較することができない。

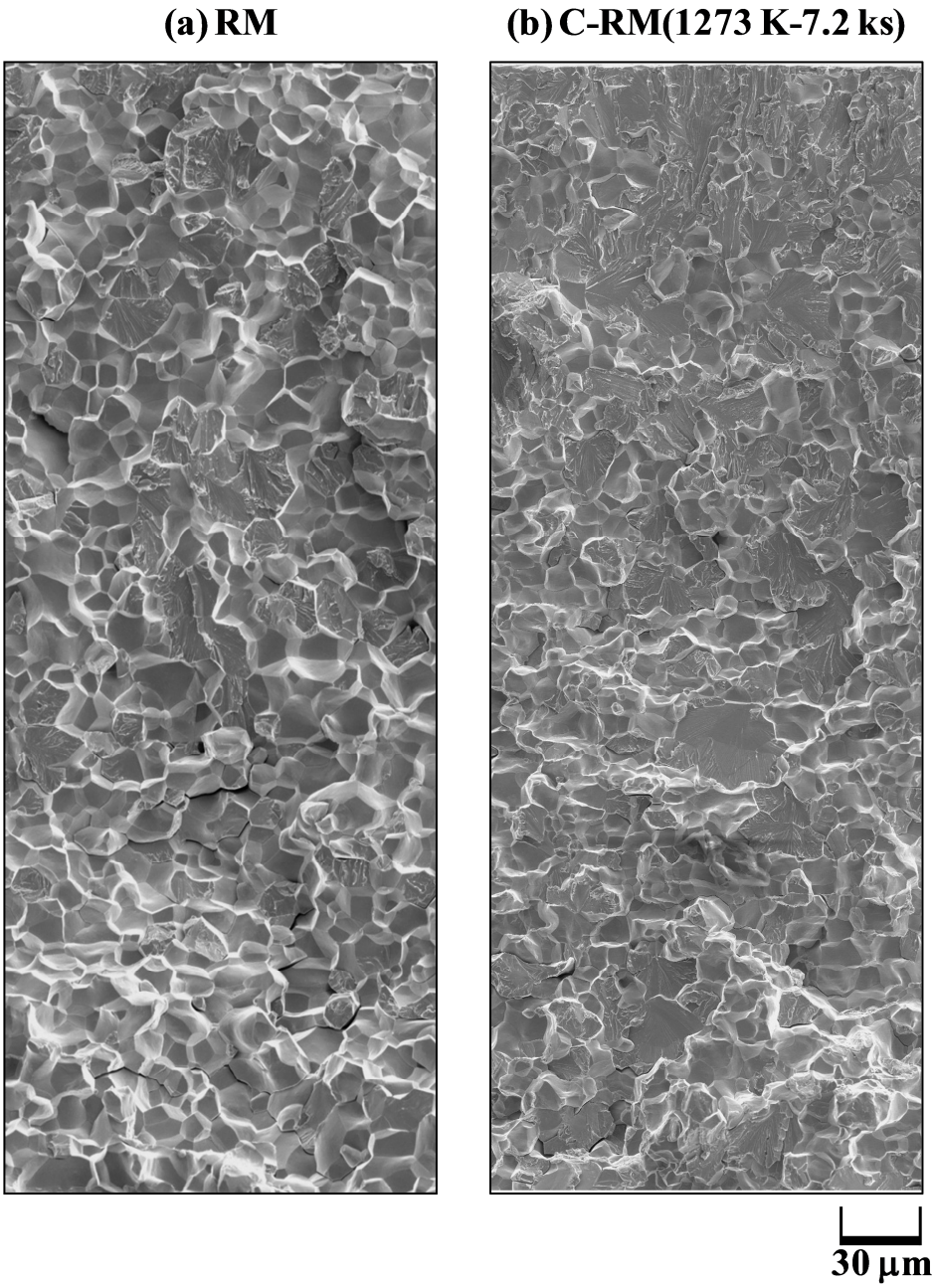


Fig.2-1-6 Typical fractographs of RM(a) and C-RM(1273 K-7.2 ks)(b).

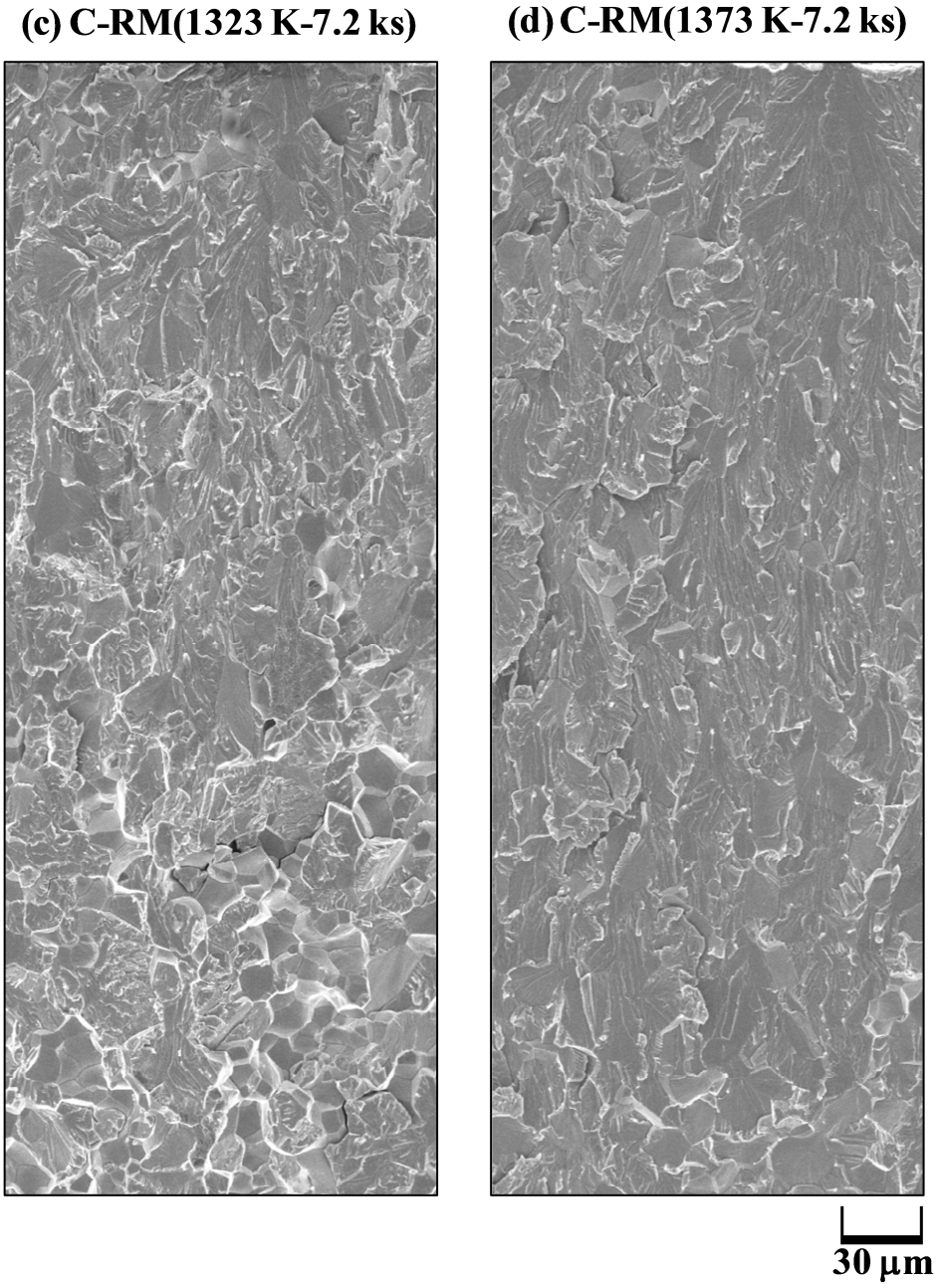


Fig.2-1-6 Typical fractographs of C-RM(1323 K-7.2 ks) (c) and C-RM(1373 K-7.2 ks)(d).

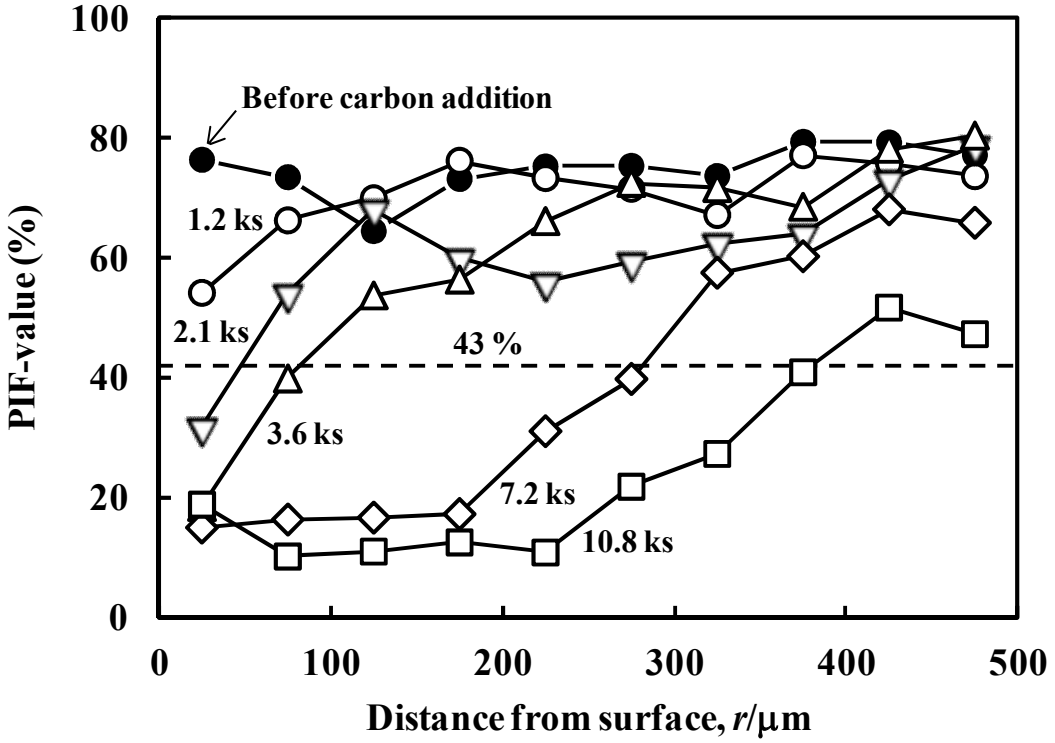


Fig.2-1-7 Change in PIF-value with distance from the specimen surface for the specimen after carbon addition at 1273 K.

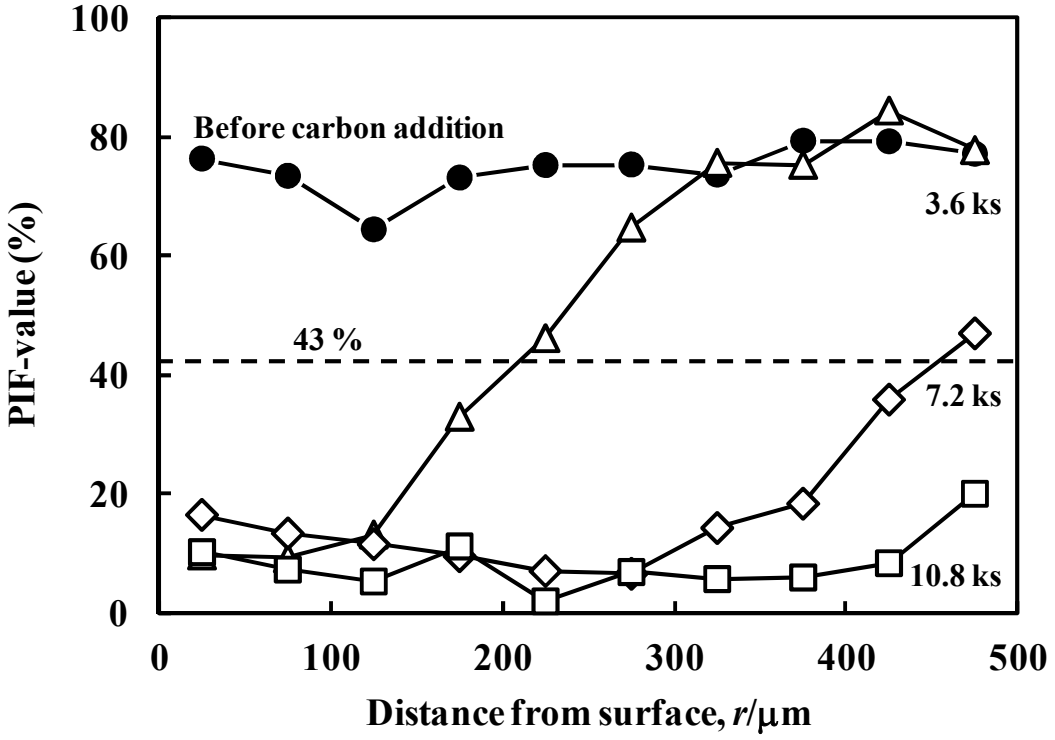


Fig.2-1-8 Change in PIF-value with distance from the specimen surface for the specimen after carbon addition at 1323 K.

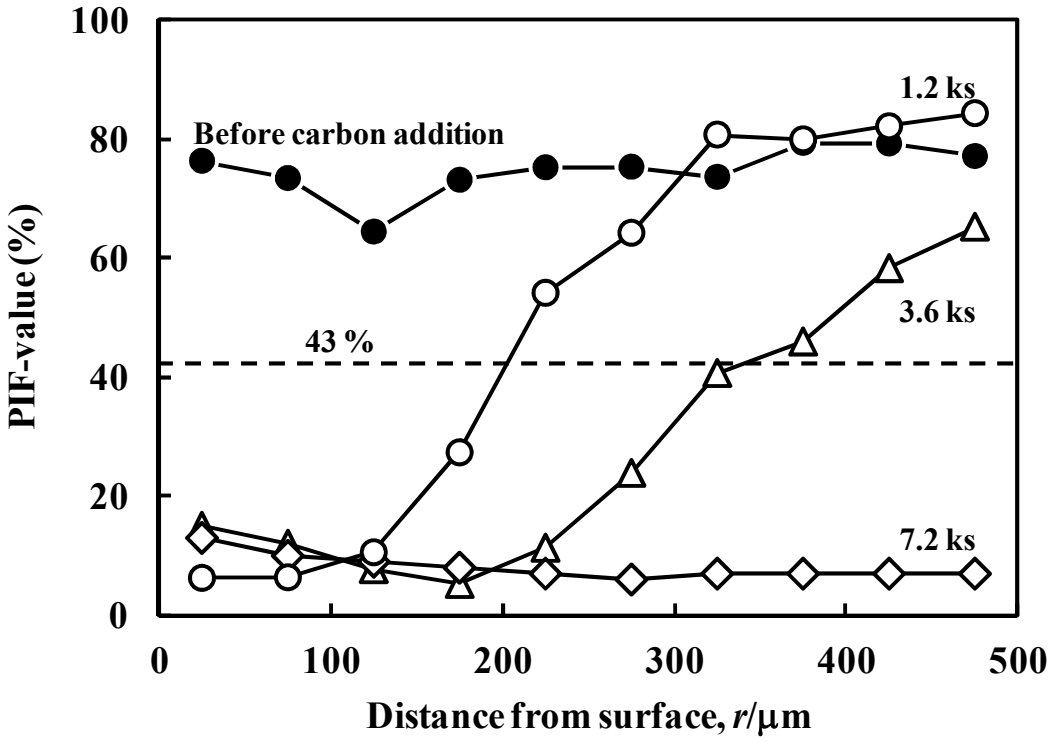


Fig.2-1-9 Change in PIF-value with distance from the specimen surface for the specimen after carbon addition at 1373 K.

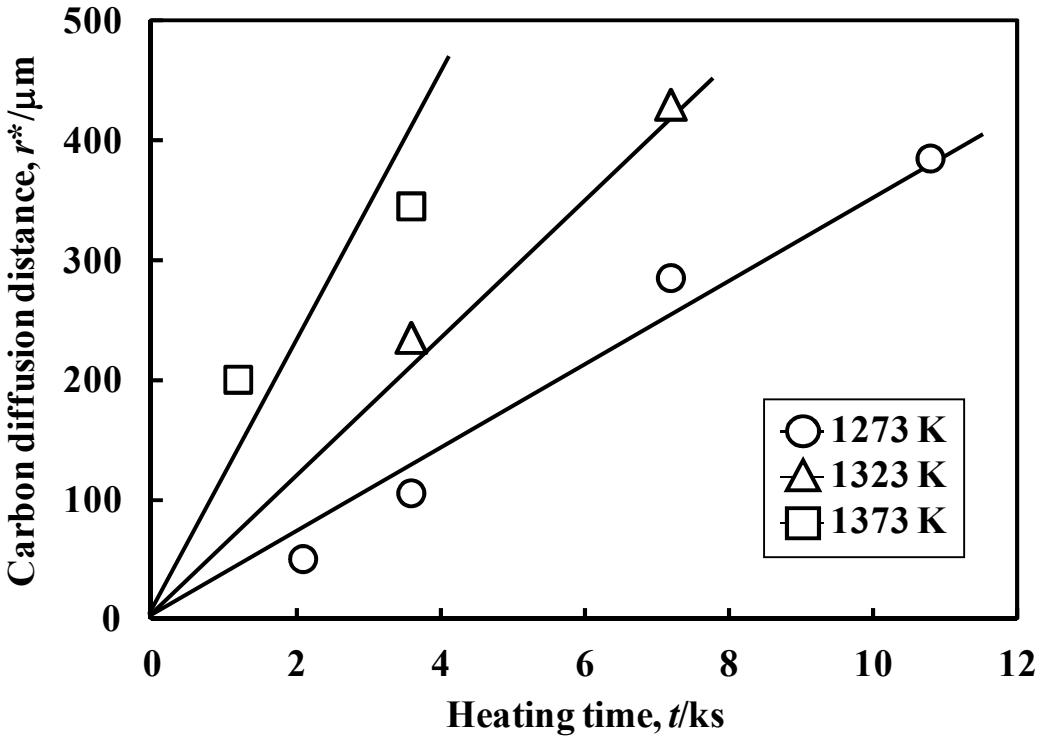


Fig.2-1-10 Plots of carbon diffusion distance as a function of heating time.

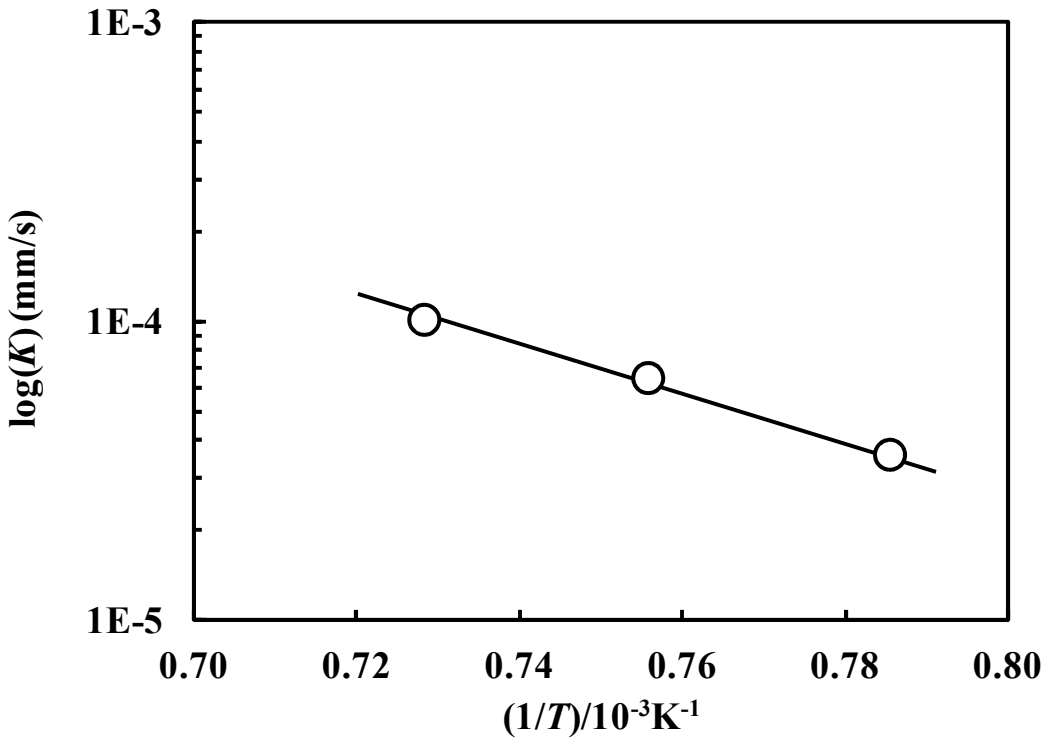


Fig.2-1-11 Arrhenius plots of the slope, *K* and temperature.

2-1-4　考察

Rudman[2)]あるいは Kunze，Reichelt[3)]の場合，各処理温度において，拡散距離と処理時間の間に平方根の関係が成立する。すなわち，拡散距離（r^*）と処理時間（t）の関係は次式で表される。

$$r^* = \sqrt{4Dt} \qquad -(3)$$

D は拡散定数で，本研究では直線の傾き（K）に相当する。ここで，拡散定数は処理温度に依存し，次式で表される。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \qquad -(4)$$

D_0 は温度に依存しない定数項，Q は炭素拡散のための活性化エネルギーである。Rudman[2)]あるいは Kunze，Reichelt[3)]の場合，炭素添加処理の温度は 1618 K 以上であった。このように高い温度域では，外部雰囲気と接する試料表面に Mo_2C から成る反応層が形成されやすい。このため，炭素原子はこのような反応層を介して試料外から内部へ供給される。また，試料内部における炭素原子の主たる移動経路は母相である(“体拡散”)。一方,本研究の場合，拡散距離と処理時間の間に直線関係が成立した。その他，従来の研究と比べていくつか相違点がある。本研究の場合，まず，走査型電子顕微鏡観察により試料表面近くで反応層の形成を認めることができなかった。さらに，粒界あるいは粒内に炭化物らしき粒子も確認できなかった。以上の結果は，炭素添加処理の温度がかなり低かったことで説明できる。本研究の場合，試料外から内部への炭素原子の供給は，グラファイト粉末と試料が接触した部分からの直接的な侵入によるものと推察される。そして，試料内における炭素原子の移動経路は，母相（体拡散）でなくて，粒界を介したもの（粒界拡散）と推察される。本研究と従来の研究を比べて,炭素原子の拡散挙動,特に活性化エネルギーに差が見られた。その理由の一つは，上述した炭素原子の拡散機構の違いによるものと推察される。一般に粒界拡散に対する活性化エネルギーは,体拡散に対する値に比べて低くなると予測できる。

一方，本研究と Hiraoka ら [22)]の研究を比べて，炭素添加条件（特に温度），炭素添加手段，拡散距離の決定手順等は本研究と同じである。しかしながら，本研究で得た活性化エネルギーは Hiraoka らの値に比べて低かった。このような不一致の一因は，活性化エネルギーを求めるために用いた式（拡散距離と処理時間の関係）が異なるためであると推察

される。本研究の場合，拡散距離と処理時間の間に直線関係が成立した。一方，Hiraokaらの場合，Rudman あるいは Kunze, Reichelt と同様に，拡散距離と処理時間の間に平方根の関係が成立すると仮定した。

最後に，拡散機構の違いが拡散距離に及ぼす影響について考察した。まず，Rudman[2)]が得た拡散に関わるパラメータ（D_0=3.4，Q=172 kJ/mol）を式(3)，(4)に代入して，低温域における拡散距離（推定値）を求めた。Fig.2-1-12 は，本研究で得た 1273 K における拡散距離（実験値）と拡散距離（推定値）を比較したものである。処理時間が非常に短い場合，両者にあまり大きな差がなかった。しかしながら，処理時間が長くなると，両者の差が大きくなった。本研究で得た拡散距離は推定値に比べてかなり長くなった。

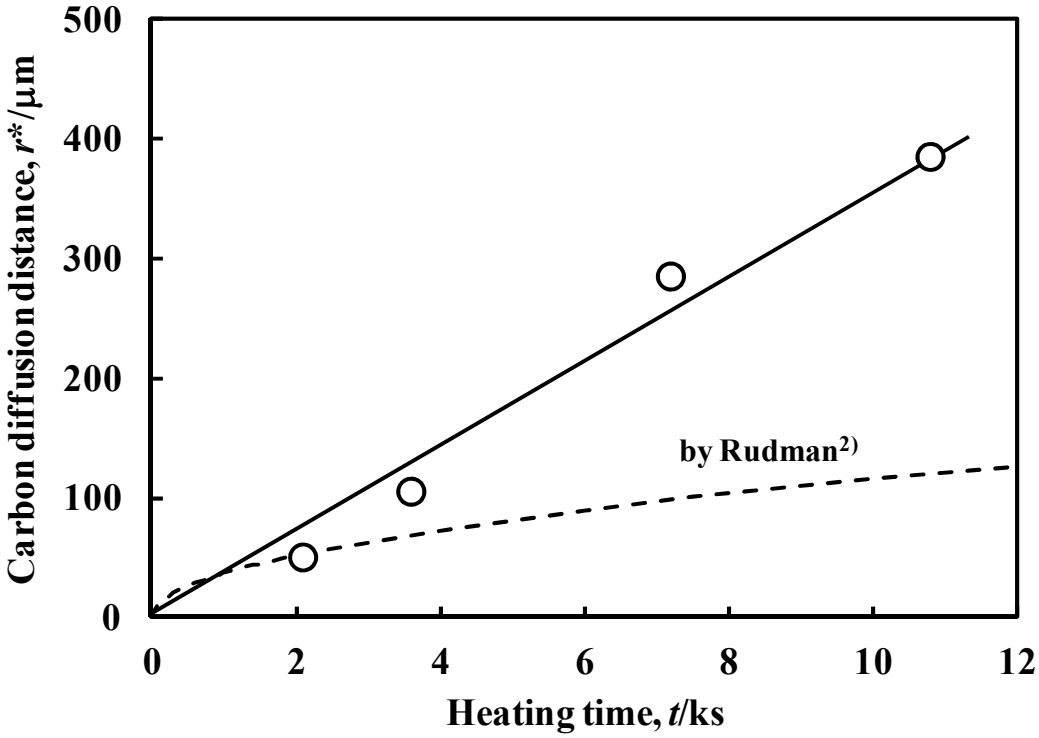


Fig.2-1-12 Comparison of carbon diffusion distance at 1273 K between experimental value in this study and simulated value using data of Rudman.

2-1-5　結言

純モリブデン再結晶材に対して，比較的低い温度で時間を変えて炭素添加を行った。そして，試料表面からの距離に対する破断様相の変化から，低い温度域における炭素原子の拡散挙動を詳しく調べた。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

（1）炭素拡散距離と処理時間の関係

各処理温度において，拡散距離と処理時間の間に直線関係が成立した。本結果は，Rudman あるいは Kunze，Reichelt の結果と一致しなかった。かなり高い温度域で炭素添加を行った従来の研究では，拡散距離と処理時間の間に平方根の関係が成立した。

（2）活性化エネルギー及び定数項

炭素拡散のための活性化エネルギーとして 155 kJ/mol を，また定数項 K_0 として 9×10^{-4} mm/s を得た。本研究で得た活性化エネルギーは，Rudman（172 kJ/mol）あるいは Kunze，Reichelt（164 kJ/mol），さらには Hiraoka ら（179 kJ/mol）に比べて少し低い値であった。

（3）炭素原子の拡散機構

比較的低い温度域における炭素原子の拡散機構は粒界を介した移動（粒界拡散）が主体で，かなり高い温度域における拡散機構と異なるものと推察された。かなり高い温度域における炭素原子の拡散機構は体拡散が主体である。

参考文献：

1) A.I.Nakonecnikov, L.V.Pavlinov, V.N.Bykov : Fiz. Met. I. Metalloved., 22 (1966), 234
2) P.S.Rudman : Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), 1949
3) J.Kunze, W.Reichelt : J. Less-Common Met., 20 (1970), 327
4) G.V.Samsonov, A.P.Epik : Zb. Pr. Inst. Teploenerg. Akad. Nauka Ukr. R.S.R., 26 (1964), 67
5) A.Shovension, G.Shcherbedinski, A.Minkevich : Proshkovaya, Metall. Akad. Nauka Ukr. S.S.R., 11 (1966), 46
6) C.Rosa : Metall. Trans. A, 14 (1983), 199
7) B.M.Warnes, G.Simkovich : J. Less-Common Met., 106 (1985), 241
8) T.E.Tiez, J.W.Wilson : “Behavior and Properties of Refractory Metals”, Univ. Tokyo Press, (1955)
9) M.Semichyshen, R.Q.Barr : J.Less-Common Met., 11 (1966), 1
10) K.Tsuya, N.Aritomi : J. Less-Common Met., 15 (1968), 245
11) J.P.Touboul, L.Minel, J.P.Langeron : J. Less-Common Met., 30 (1973), 279
12) Y.Hiraoka, F.Morito, M.Okada, R.Watanabe : J. Nucl. Mater., 78 (1978), 192
13) A.Kumar, B.L.Eyre : Proc. Roy. Soc. London, A370 (1980), 431
14) Y.Hiraoka, M.Okada, R.Watanabe : J. Less-Common Met., 75 (1981), 31
15) S.Suzuki, H.Matsui, H.Kimura : Mater. Sci. Eng., 47 (1981), 209
16) J.B.Brosse, R.Fillit, M.Biscondi : Scripta Metall., 15 (1981), 619
17) 栗下裕明, 久芳俊一, 久保晴義, 吉永日出男 : 日本金属学会誌, 47 (1983), 539
18) 栗下裕明, 久芳俊一, 久保晴義, 吉永日出男 : 日本金属学会誌, 47 (1983), 546
19) 栗下裕明, 吉永日出男 : 日本金属学会会報, 22 (1983), 944
20) H.Kurishita, H.Yoshinaga : Mater. Forum, 13 (1989), 161
21) Y.Hiraoka : Mater. Trans., JIM, 31 (1990), 861
22) Y.Hiraoka, H.Iwasawa, T.Inoue, M.Nagae, J.Takada : J. Alloys & Comp., 377 (2004), 127

第 2 節　純モリブデン焼結体中における炭素の拡散挙動

2-2-1　緒言

工業的に使用するモリブデン材料の大部分は粉末冶金法によって製造されたものである。そして，特に高い塑性加工を付与した二次元形状の材料は，照明工業用材料，高温構造用材料，半導体関連材料などに用いられている [1)]。しかしながら，近年，圧延板や線材・棒材で対応できない三次元形状の材料に対する要望が強くなってきた。このため，焼結体に対して，塑性加工せずに形状加工したままで製品に用いる必要がある。しかしながら，純モリブデン焼結体中にはポアが多数存在して，密度が理論密度に比べて小さくなる。また，焼結体の強度は，圧延材あるいは再結晶した材料に比べてかなり劣る。

第 1 章および第 2 章第 1 節で述べたように，少量の炭素によってモリブデン材料のぜい弱な粒界を効果的に強化できる [2-12)]。また，粒界強化に伴い，破断様相は粒界破面型から粒内破面型に大きく変化する。これまで，モリブデン中における炭素原子の拡散挙動に関する研究は多数ある [13-19)]。しかしながら，焼結体のようにポアが多数存在する材料についての研究はほとんどない。本研究では，純モリブデン焼結体に対して，固体炭化法を用いて比較的低い温度で時間を変えて炭素添加を行った。そして，走査型電子顕微鏡を用いた破面観察により，試料表面から中心までの破断様相の変化を詳しく調べた。まず，各処理条件に対して炭素拡散距離を見積もり，拡散距離と処理時間の関係を検討した。つぎに，得られたデータのアレニウスプロットから，拡散に関わるパラメータ（活性化エネルギー，定数項）を算出した。最後に，本材料に対する結果を純モリブデン再結晶材と比較検討して，炭素原子の拡散挙動に及ぼすミクロ組織（ポアの存在）あるいは粒界性格の影響について議論した。

2-2-2　実験方法

2-2-2-1　試料準備

まず，モリブデン粉末（酸素量約 1000 質量 ppm，平均粒径約 4.0 μm）を出発材料にして，静水圧プレスを用いてプレス体（相対密度約 63%）を作製した。つづいて，このプレス体から幅 40 mm, 長さ 40 mm, 厚さ 20 mm の試料を切り出して, 焼結処理に供した。焼結処理は水素ガス（露点約-50 ℃）の気流中で行った。なお，前節で用いた純モリブデン再結晶材（平均粒径約 25 μm）に類似した粒組織を得るため，焼結時の加熱速度と処理温度を調節した。得られた焼結体から短冊状試料（幅 3.5 mm，長さ 25 mm，厚さ約 1 mm）を切り出し，表面と側面をエメリー紙（#180～600）で平滑にした。以上により得た純モリブデン焼結体を“SM”と表す。SM の代表的なミクロ組織（断面）を Fig.2-2-1 に示した。SM の粒組織は純モリブデン再結晶材（“RM”）に類似していた。ただし，焼結体では微細なポアが多数確認できた。そして，焼結体の密度は理論密度（10.2 g/cm^3）の約 94%であった。Fig.2-2-2 は SM の代表的な破面写真である。全体的に粒界破面の割合がひじょうに多く，粒内破面はほとんど観察されなかった。したがって，SM の粒界はきわめてぜい弱であると推察できる。また，破面（粒界破面）上に平均直径約 3.0 μm の微細なポアが多数確認できた。焼結体中の主な侵入型不純物の含有量を Table 2-2-1 に示した。いずれの不純物元素も純モリブデン再結晶材と同程度の量であった。

SM に対する炭素添加は，RM の場合と同様に，固体炭化法を用いて行った。グラファイト粉末中に試料を埋め込んだ状態で，真空中（約 5×10^{-6} Torr），処理温度（1273～1373 K）および時間（1.2～10.8 ks）を変えて熱処理を行った。なお，炭素添加に用いたグラファイト粉末は国産品のものであった（純度 99%，平均粒度約 20 μm）。以上の手順で炭素添加した純モリブデン焼結体を“C-SM”と表す。

各試料に対して，エメリー紙を用いて表面を少し研磨した後，炭素量を測定した。各処理温度において，時間に対する炭素量の変化を Fig.2-2-3 に示した。炭素量は時間に対して大体直線的に変化した。また，処理温度に伴い炭素増加量が多くなる傾向を示した。なお，Fig.2-2-4 で示したように，同じ条件で炭素添加を行った場合，SM と RM における炭素増加量は同程度で差がなかった。

最後に，以上に述べた試料準備の手順を Fig.2-2-5 に示した。

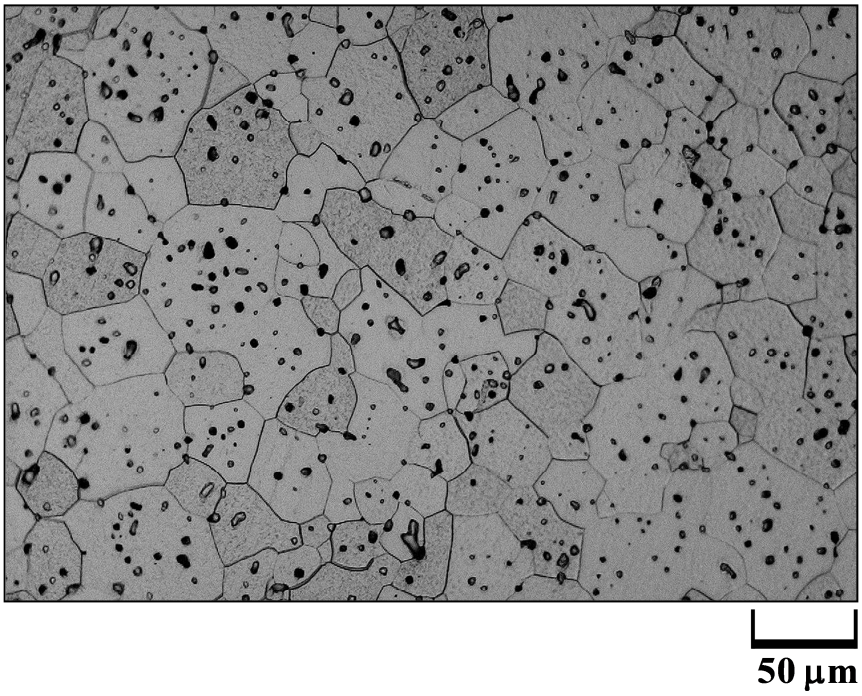


Fig.2-2-1 Typical microstructure of sintered pure molybdenum(SM).

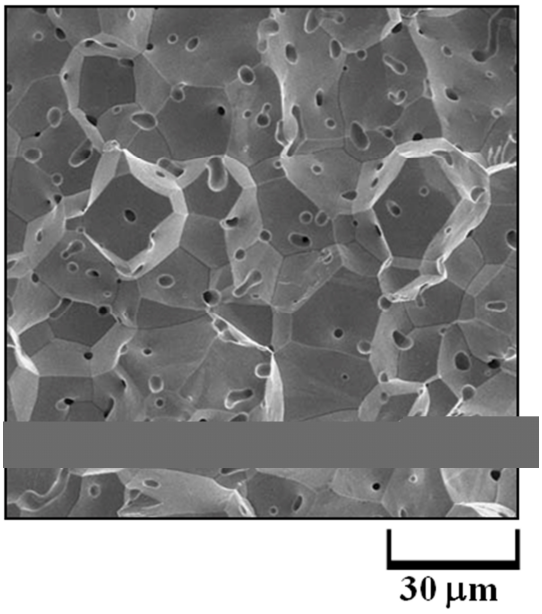


Fig.2-2-2 Typical fractograph of sintered pure molybdenum(SM).

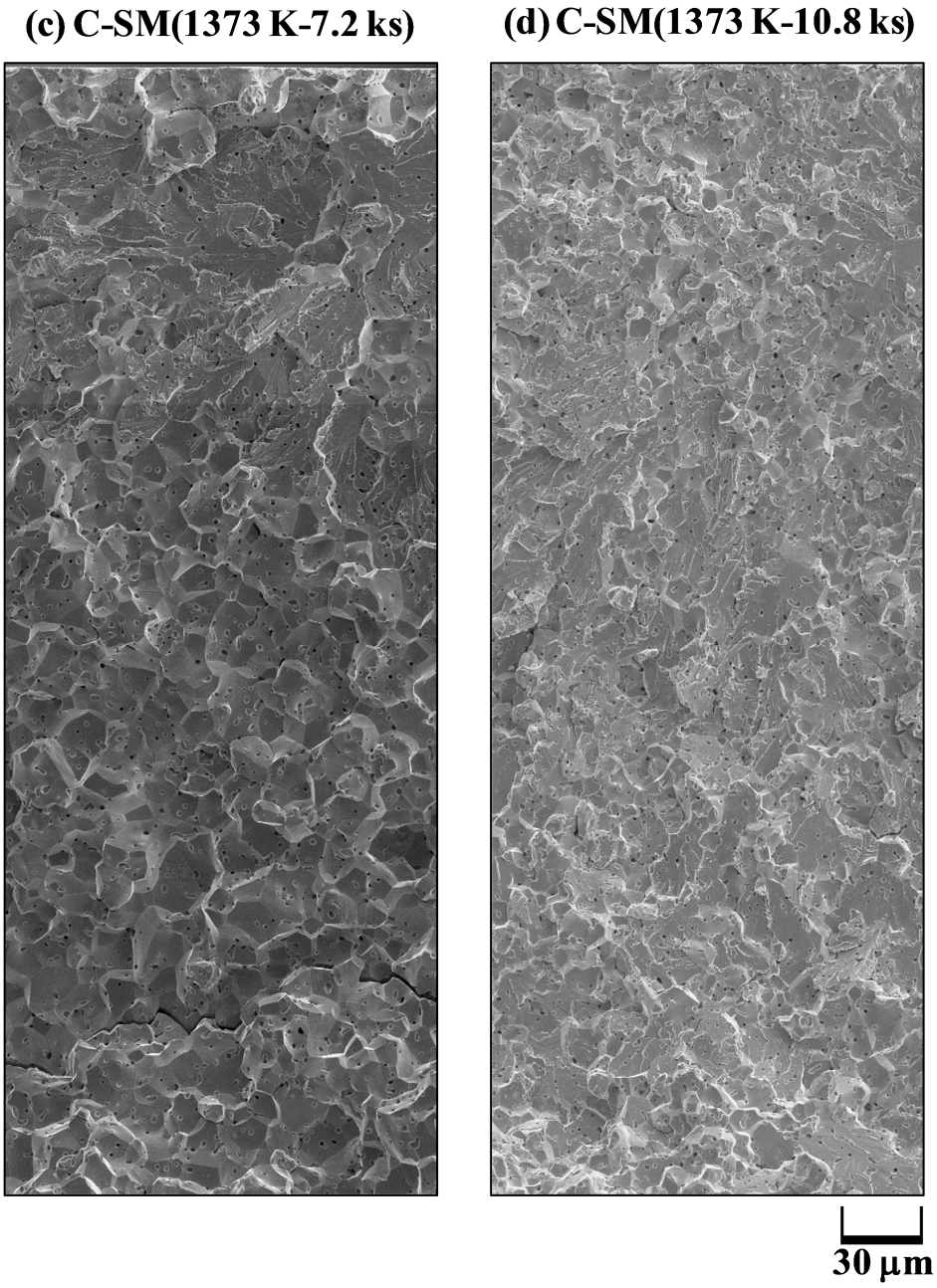


Fig.2-2-6 Typical fractographs of C-SM(1373 K-3.6 ks) (c) and C-SM(1373 K-10.8 ks)(d).

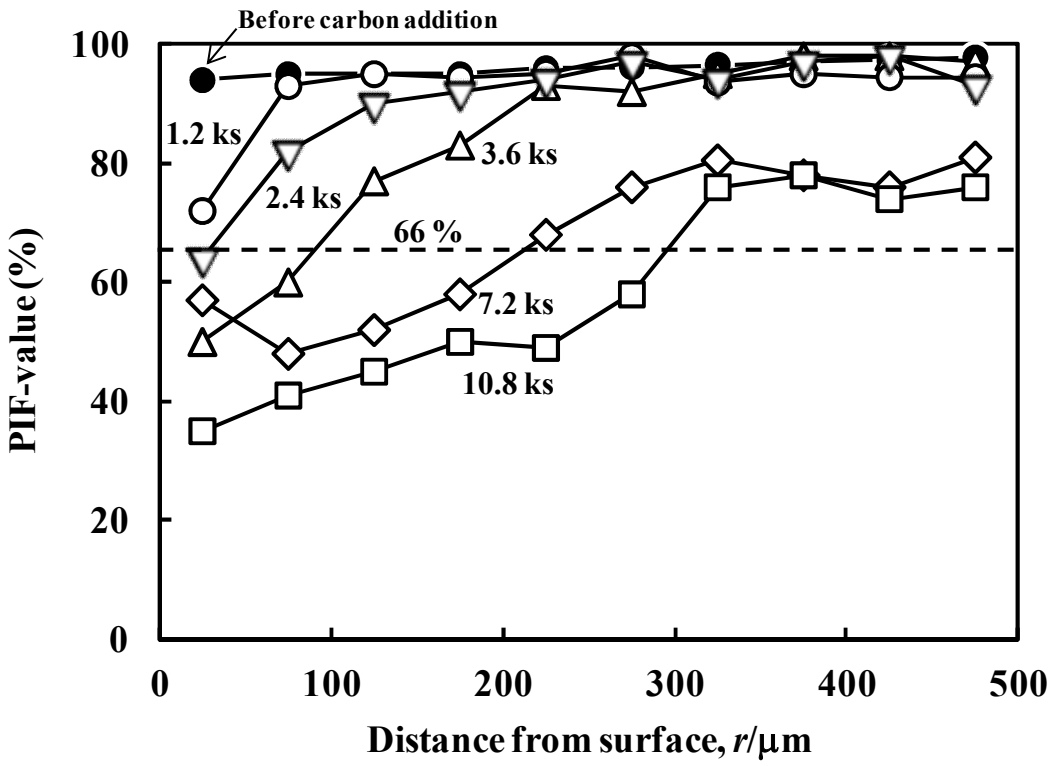


Fig.2-2-7 Change in PIF-value with distance from the specimen surface for the specimen after carbon addition at 1273 K.

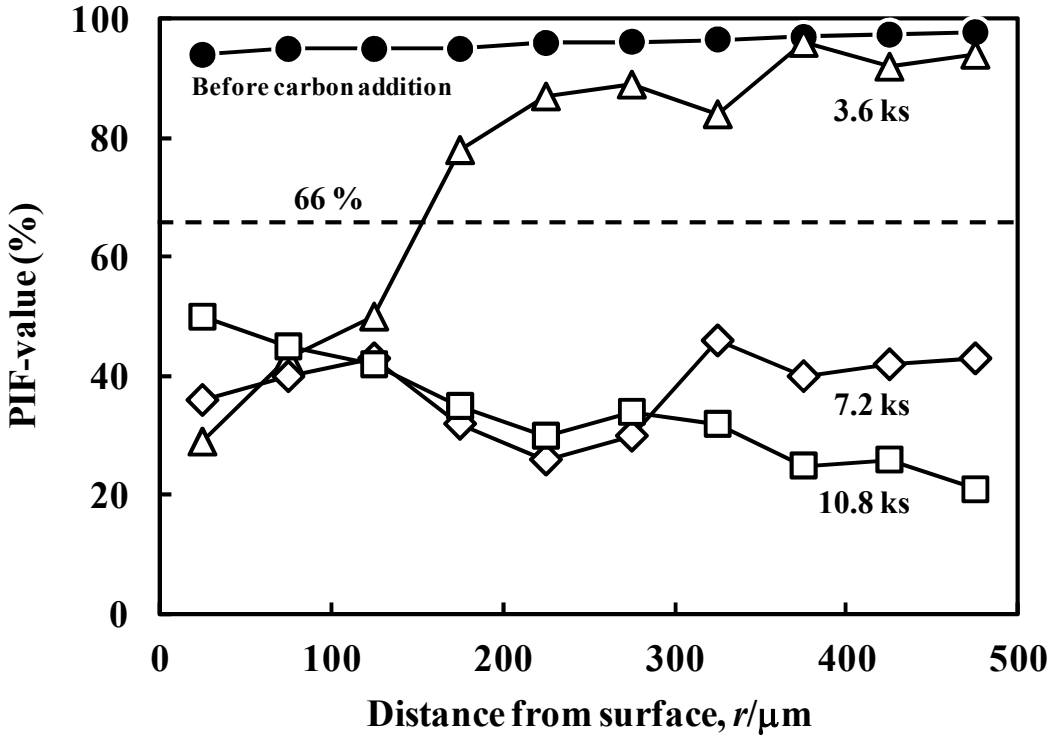


Fig.2-2-8 Change in PIF-value with distance from the specimen surface for the specimen after carbon addition at 1323 K.

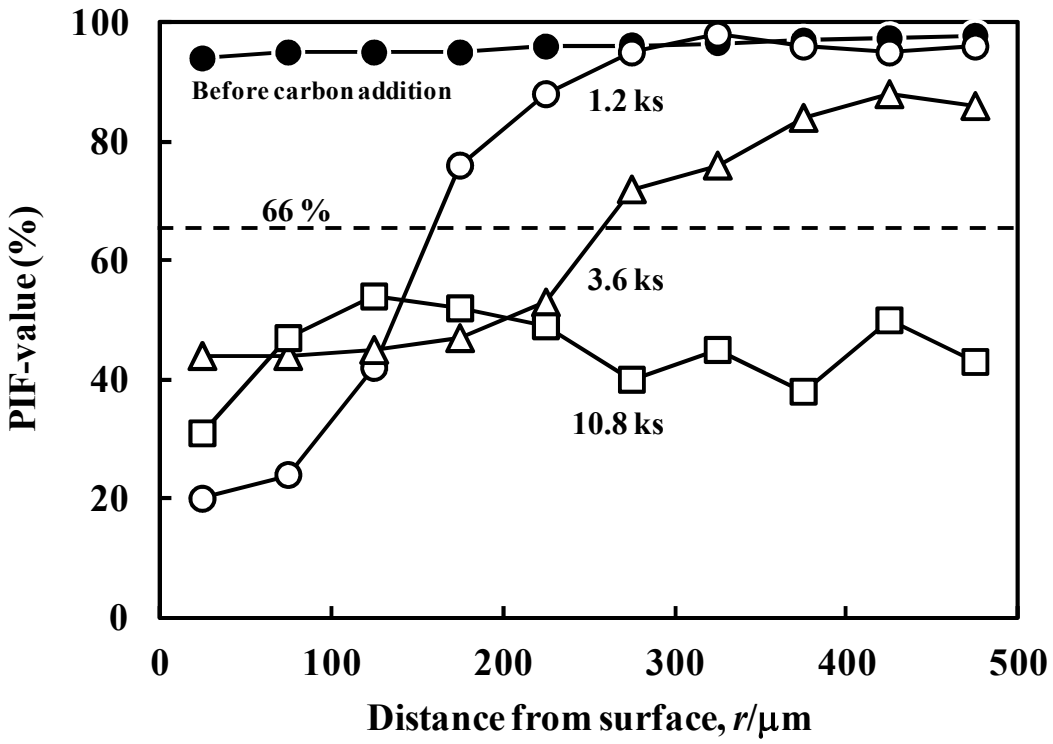


Fig.2-2-9 Change in PIF-value with distance from the specimen surface for the specimen after carbon addition at 1373 K.

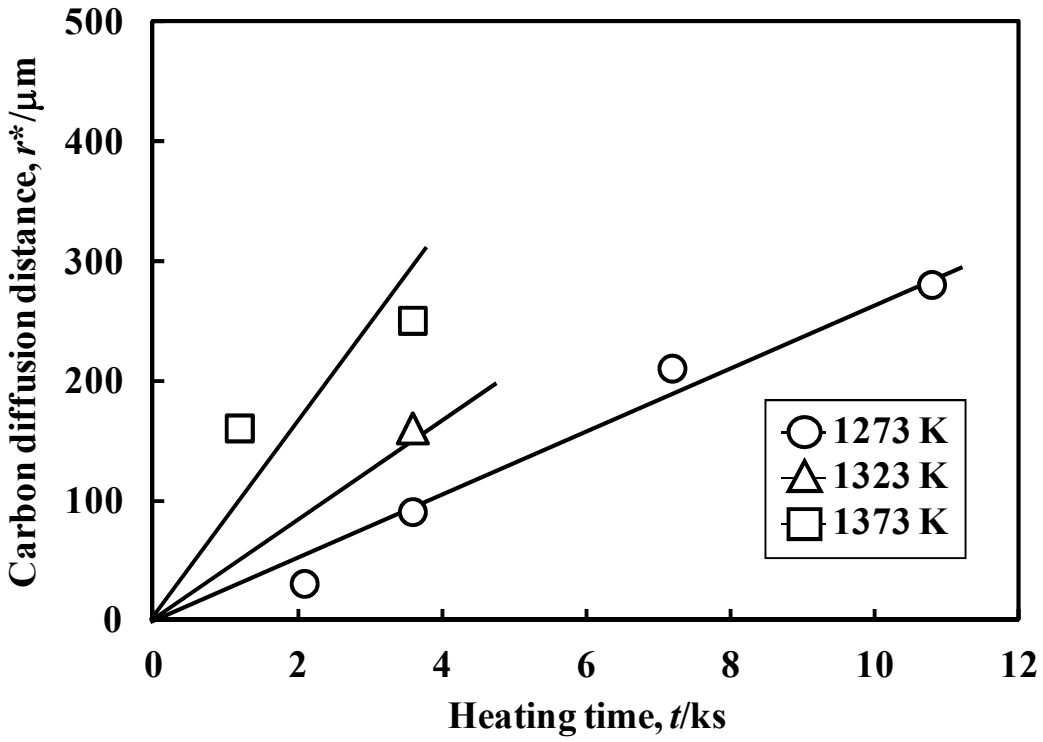


Fig.2-2-10 Plots of carbon diffusion distance as a function of heating time.

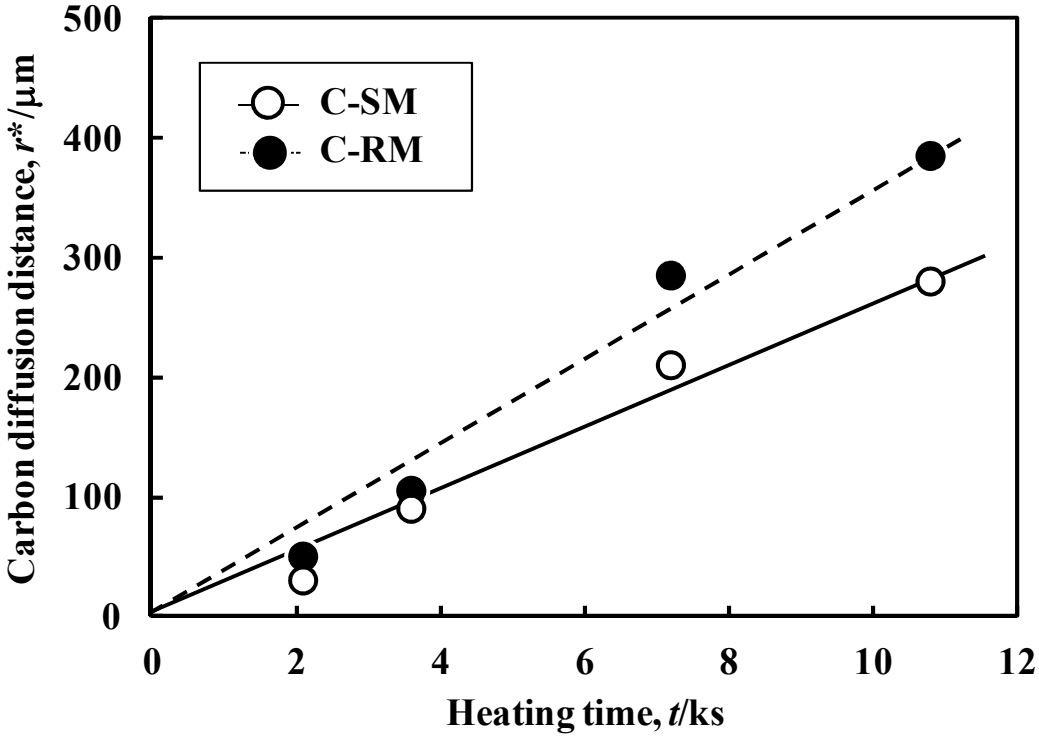


Fig.2-2-11 Comparison of carbon diffusion distance between C-SM and C-RM after carbon addition at 1273 K.

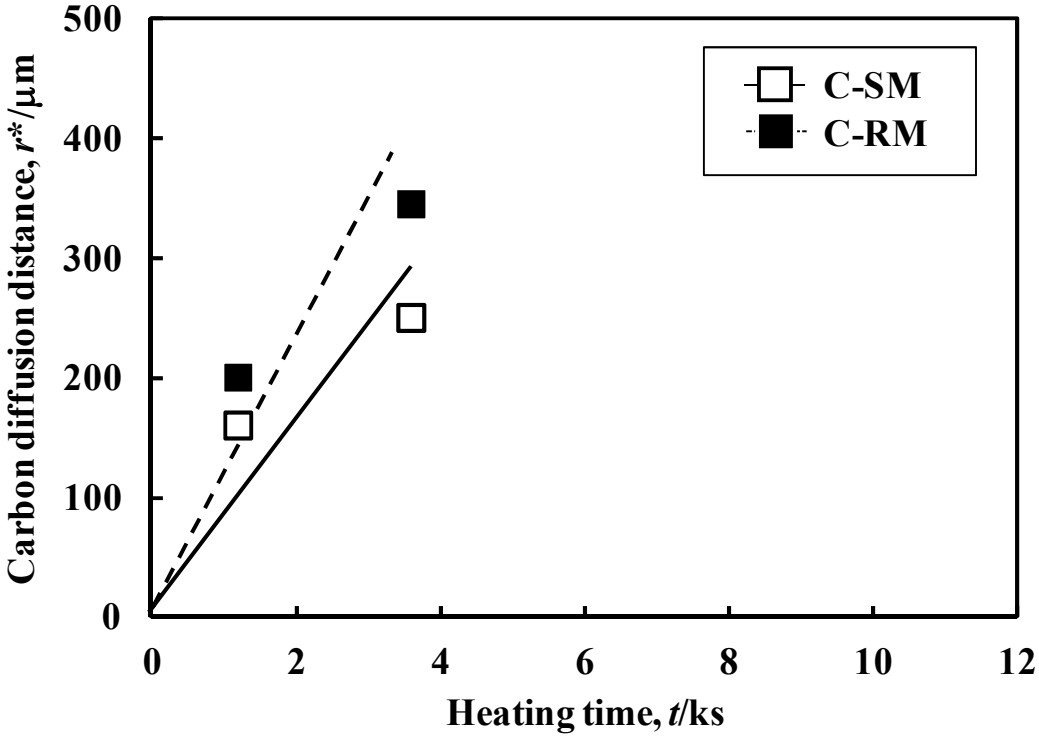


Fig.2-2-12 Comparison of carbon diffusion distance between C-SM and C-RM after carbon addition at 1373 K.

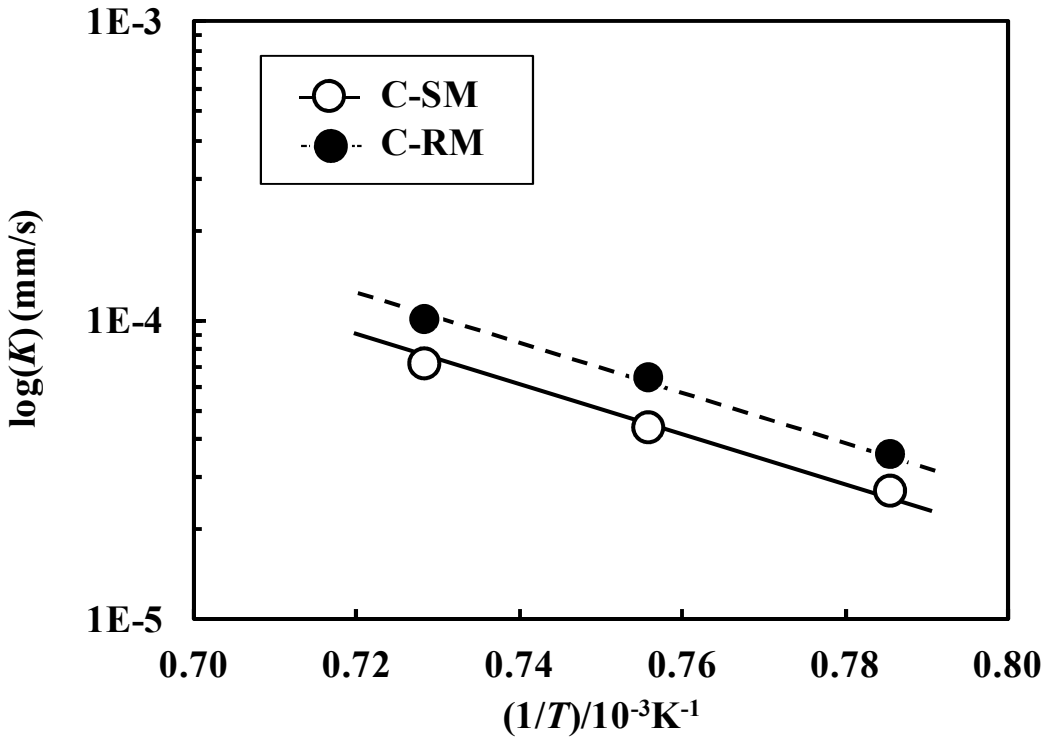


Fig.2-2-13 Arrhenius plots of the slope, *K* and temperature.

2-2-4　考察

本研究において，拡散距離と処理時間の間に直線関係が成立した。本結果は第 2 章第 1 節の純モリブデン再結晶材に対する結果と定性的に一致した。したがって，両材料における炭素原子の拡散機構は本質的に同じもので，材料中における炭素原子の主たる移動経路は粒界を介したもの（粒界拡散）と推察される。

炭素原子の拡散挙動における違いを，両材料におけるミクロ組織あるいは粒界性格の観点から議論する。まず，活性化エネルギーは材料中における原子の動きやすさを表す量で，ミクロ組織，化学組成といった特に試料内部の状態を反映したものである。一方，定数項は試料表面近くにおける炭素の供給量に関係があり，特に外部の雰囲気と試料の境界状態を反映したものである。ここで，純モリブデン焼結体と純モリブデン再結晶材において，ミクロ組織あるいは粒界性格の違いは以下のとおりである。まず，ミクロ組織について，両材料の粒組織は類似していたが，純モリブデン焼結体の粒界及び粒内には微細なポアが多数存在していた。一方，純モリブデン再結晶材の場合，このようなポアはほとんど確認できなかった。つぎに，粒界性格については以下のとおりである。便宜上，粒界性格を低角粒界($\theta \leqq 15°$，$\Sigma 1$)，対応粒界($\theta > 15°$，$\Sigma 3 \sim \Sigma 29$)およびランダム粒界の三つに分類する。低角粒界と対応粒界はいわゆる“強い”粒界で，ランダム粒界は“弱い”粒界である。Table 2-2-2 で示したように，両材料で差が認められた。純モリブデン焼結体は純モリブデン再結晶材に比べて，低角粒界の割合が少なくまたランダム粒界の割合が多かった。

まず，活性化エネルギーについて考察した。純モリブデン焼結体（147 kJ/mol）と純モリブデン再結晶材（155 kJ/mol）では大きな差がなかった。したがって，多数のポアの存在あるいは粒界性格の違いは，炭素原子の“真”の動きやすさに対してほとんど影響がないものと推察できる。

つぎに，定数項について考察した。焼結体に多数存在するポアとか粒界性格の違いはいわば試料内部の問題であり，本来的に定数項に対して影響を及ぼさないものと考えられる。そこで，このような試料内部の状態が定数項に影響を及ぼす仕組みについて考察した。まず，炭素原子は粒界に偏析しやすい元素である [6,21]。したがって，粒界に存在する多数のポアは粒界の有効表面積を大きくするため，粒界強化のために余分な量の炭素を必要とする。一方，粒界性格についても，強化すべき弱い粒界の割合が多いことは，やはり粒界強化のために余分な量の炭素を必要とする [10,11]。本研究の場合，破断様相の変化から拡散距離を見積もるという手法を適用した。このため，余分な量の炭素を必要とすることは,同量の炭素に対して破断様相が変化しにくくなる。このような効果は,炭素原子の“真”

の動きやすさに影響を及ぼすのではなくて，試料表面近くにおける炭素の供給量が，見かけ上，低減するものと解釈できる。すなわち，定数項が小さくなるものと見なすことができる。なお，現段階で，多数のポアの存在あるいは粒界性格の違いが定数項に対してそれぞれどの程度の影響を及ぼすかについては不明である。

Table 2-2-2　Comparison of grain-boundary character distributions between SM and RM.

Material	% with $\theta < 15°$ (low angle grain boundary, Σ1)	% with $\theta > 15°$ and CLS* (Σ3～Σ29)	% with $\theta > 15°$ and random
SM	5.4	17.0	77.6
RM	14.2	14.8	71.0

***CLS : Coincident site lattice (boundaries)**

2-2-5　結言

純モリブデン焼結体に対して，比較的低い温度で時間を変えて炭素添加を行った。そして，試料表面から中心までの破断様相の変化から，炭素原子の拡散挙動を詳しく調べた。結果をまとめると以下のとおりである。

（1）炭素拡散距離と処理時間の関係

各処理温度において，炭素拡散距離と処理時間の間に直線関係が成立した。本結果は純モリブデン再結晶に対する結果と定性的に一致した。したがって，両材料における炭素原子の拡散機構は本来的に同じものであると推察される。

同じ処理条件で比較すると，本材料に対する拡散距離は純モリブデン再結晶材に比べて全体的に短くなった。

（2）活性化エネルギー及び定数項

活性化エネルギーとして 147 kJ/mol を，また定数項 K_0 として 2×10^{-4} mm/s を得た。本材料に対する活性化エネルギーは純モリブデン再結晶材（155 kJ/mol）と同程度であった。一方，本材料に対する定数項は純モリブデン再結晶材（9×10^{-4} mm/s）に比べてかなり小さくなった。

多数のポアの存在あるいは粒界性格の違いが活性化エネルギーに及ぼす影響はほとんど無視できる。一方，純モリブデン焼結体における多数のポアあるいは粒界性格は共に，見かけ上，定数項を小さくする効果があるものと解釈される。

参考文献：

1) タングステン・モリブデン工業会，改訂第 3 版 (2009)

2) M.Semichyshen, R.Q.Barr : J. Less-Common Met., 11 (1966), 1

3) K.Tsuya, N.Aritomi : J. Less-Common Met., 15 (1968), 245

4) J.P.Touboul, L.Minel, J.P.Langeron : J. Less-Common Met., 30 (1973), 279

5) Y.Hiraoka, F.Morito, M.Okada, R.Watanabe : J. Nucl. Mater., 78 (1978), 192

6) A.Kumar, B.L.Eyre : Proc. Roy. Soc. London, A370 (1980), 431

7) Y.Hiraoka, M.Okada, R.Watanabe : J. Less-Common Met., 75 (1981), 31

8) S.Suzuki, H.Matsui, H.Kimura : Mater. Sci. Eng., 47 (1981), 209

9) J.B.Brosse, R.Fillit, M.Biscondi : Scripta Metall., 15 (1981), 619

10) 栗下裕明, 久芳俊一, 久保晴義, 吉永日出男 : 日本金属学会誌, 47 (1983), 539

11) 栗下裕明, 久芳俊一, 久保晴義, 吉永日出男 : 日本金属学会誌, 47 (1983), 546

12) Y.Hiraoka : Mater. Trans., JIM, 31 (1990), 861

13) A.I.Nakonecnikov, L.V.Pavlinov, V.N.Bykov : Fiz. Met. I. Metalloved., 22 (1966), 234

14) P.S.Rudman : Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), 1949

15) J.Kunze, W.Reichelt : J. Less-Common Met., 20 (1970), 327

16) G.V.Samsonov, A.P.Epik : Zb. Pr. Inst. Teploenerg. Akad. Nauka Ukr. R.S.R., 26 (1964), 67

17) A.Shovension, G.Shcherbedinski, A.Minkevich : Proshkovaya Metall. Akad. Nauka Ukr. S.S.R., 11 (1966), 46

18) C.Rosa : Metall. Trans. A, 14 (1983), 199

19) B.M.Warnes, G.Simkovich : J. Less-Common Met., 106 (1985), 241

20) 吉村　悟 : “多結晶モリブデン合金の低温破断特性に関する研究”, 岡山理科大学 博士学位論文, (1995)

21) Y.Hiraoka, T.Noda, M.Okada : J. Less-Common Met., 91 (1983), 167

第 3 節　モリブデン合金中における炭素の拡散挙動

2-3-1　緒言

モリブデン材料の耐熱性を改善するための添加元素として，周期表Ⅳ族の遷移金属がある [1~3]。例えば，モリブデンに適量のチタンあるいはジルコニウムを固溶させると，再結晶温度が上がりまた高温強度も増加する。さらに，これら二つの元素と炭素を複合的に添加すると，TiC や ZrC といった炭化物による析出強化（あるいは分散強化）による機械的特性の更なる改善を期待することができる [4~9]。このようなモリブデン合金の代表格が TZM 合金で，現在，幅広い用途で使用されている。

Inoue ら [10,11]は，少量のチタンあるいはタンタルを添加したモリブデン合金に対して，固体炭化法を用いて比較的低い温度（時間は一定）で炭素添加を行った。そして，各試料に対する炭素の拡散挙動を調べた。まず，チタンを 1.0～1.5 質量%添加したモリブデン合金における炭素拡散距離は，純モリブデン再結晶材に比べて短くなった。また，炭素拡散のための活性化エネルギーも低くなった。ただし，彼らは拡散距離と処理時間の間に平方根の関係が成立することを仮定した。しかしながら，第 2 章第 1 節及び第 2 節で示したように，比較的低い温度域において拡散距離と処理時間の間には直線関係が成立する。

本研究では少量のチタンとジルコニウムを含有する TZM 合金を用いた。ただし，本材料は相当量の炭素も含有しているので，炭素添加前にかなり高い温度で炭素脱離処理を行った。炭素添加は，固体炭化法を用いて比較的低い温度で時間を変えて行った。そして，走査型電子顕微鏡を用いて試料表面から中心までの破断様相の変化から拡散距離を見積もった。まず，本材料における拡散距離と処理時間の関係を検討した。つづいて，得られたデータのアレニウスプロットから，拡散に関わるパラメータ（活性化エネルギー，定数項）を算出した。最後に，本材料に対する結果を純モリブデン再結晶材と比較検討して，炭素原子の拡散挙動に及ぼす化学組成（チタン，ジルコニウム）あるいはミクロ組織（結晶粒径）の影響について議論した。

2-3-2　実験方法

2-3-2-1　試料準備

本研究で使用した材料は市販の TZM 合金（板厚約 1 mm）である。本材料から幅 3.5

mm，長さ 25 mm の短冊状試料を切り出し，その表面及び側面をエメリー紙（#180～600）で平滑にした。

本材料はチタン，ジルコニウムの他に相当量の炭素も含んでいる。そこで，炭素添加を行う前に，真空中（約 5×10^{-6} Torr），かなり高い温度（2173 K-3.6 ks）で炭素脱離処理を行った。以上により得た TZM 合金を“RTZM”と表す。RTZM の代表的なミクロ組織を Fig.2-3-1 に示した。RTZM の粒組織は等軸粒組織であるが，結晶粒径は純モリブデン再結晶材（“RM”）に比べてかなり大きかった（約 63 μm）。また，二通りの熱処理を施した TZM 合金の代表的な破面写真を Fig.2-3-2 に示した。1973 K で熱処理を行った場合(a)，破断様相は全体的に粒界破面の割合が少なかった。しかしながら，2173 K で熱処理を行った場合(b)，試料表面から中央まで粒界破面の割合が多くなった。後者の結果は，炭素をじゅうぶんに除去でき，粒界がぜい化したことを示唆する。なお，後者材料の粒界破面について走査型電子顕微鏡を用いて高倍率で観察したが，チタン及びジルコニウムの化合物などの粒子を確認できなかった。Table 2-3-1 に，TZM 合金，RTZM および RM の化学組成を示した。炭素脱離処理により，TZM 合金中の炭素量は 180 ppm から 20 ppm に激減したことがわかる。なお，本処理の前後で，チタン，ジルコニウムおよび酸素，窒素の含有量はほとんど変化しなかった。したがって，炭素脱離処理により，大部分の炭素は除去されたが，チタン及びジルコニウムは固溶していることが推察できる。

RTZM に対する炭素添加は固体炭化法を用いて行った。グラファイト粉末中に試料を埋め込んだ状態で，真空中（約 5×10^{-6} Torr），温度（1273，1373 K）および時間（1.8～7.2 ks）を変えて熱処理を行った。なお，炭素添加に用いたグラファイト粉末は国産品のものであった（純度 99%，平均粒度約 20 μm）。以上の手順で炭素添加した RTZM を“C-RTZM”と表す。

各試料に対して，エメリー紙を用いて表面を少しだけ研削後，炭素量を測定した。各処理温度において，時間に対する炭素量の変化を Fig.2-3-3 に示した。炭素量は処理時間に対して大体直線的に変化した。また，処理温度が高くなるに伴い炭素増加量が多くなる傾向を示した。以上の結果は，RM に対する結果と定性的に一致した。なお，TZM 合金と純モリブデン再結晶材における炭素増加量を比較したが，両材料の違いは単純でなかった（Fig.2-3-4）。1273 K の温度では，TZM 合金の炭素増加量は純モリブデン再結晶材に比べて多かった。しかしながら，1373 K の温度では，両材料間の差がほとんどなくなった。

最後に，以上に述べた試料準備の手順を Fig.2-2-5 に示した。

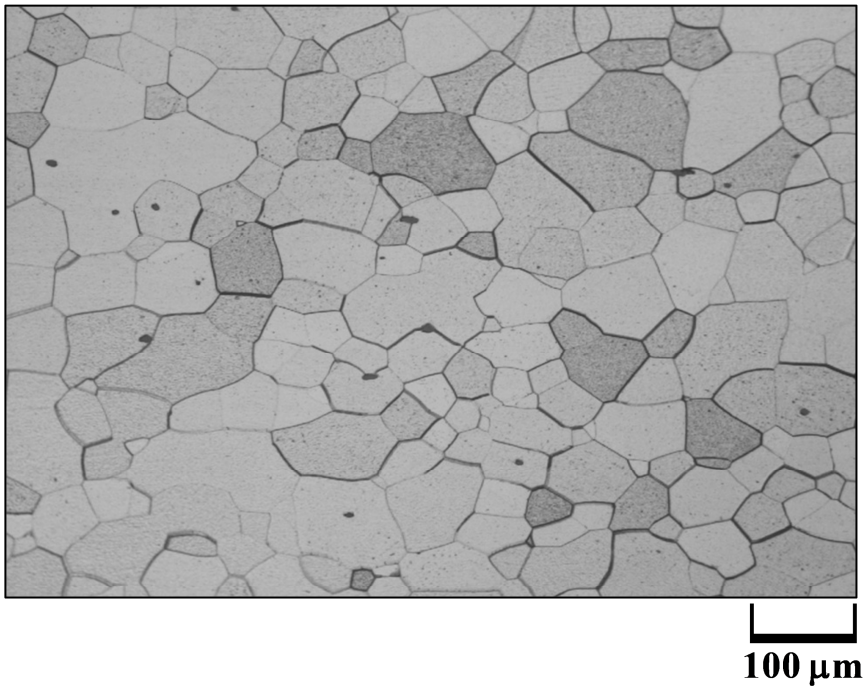


Fig.2-3-1 Typical microstructure of RTZM.

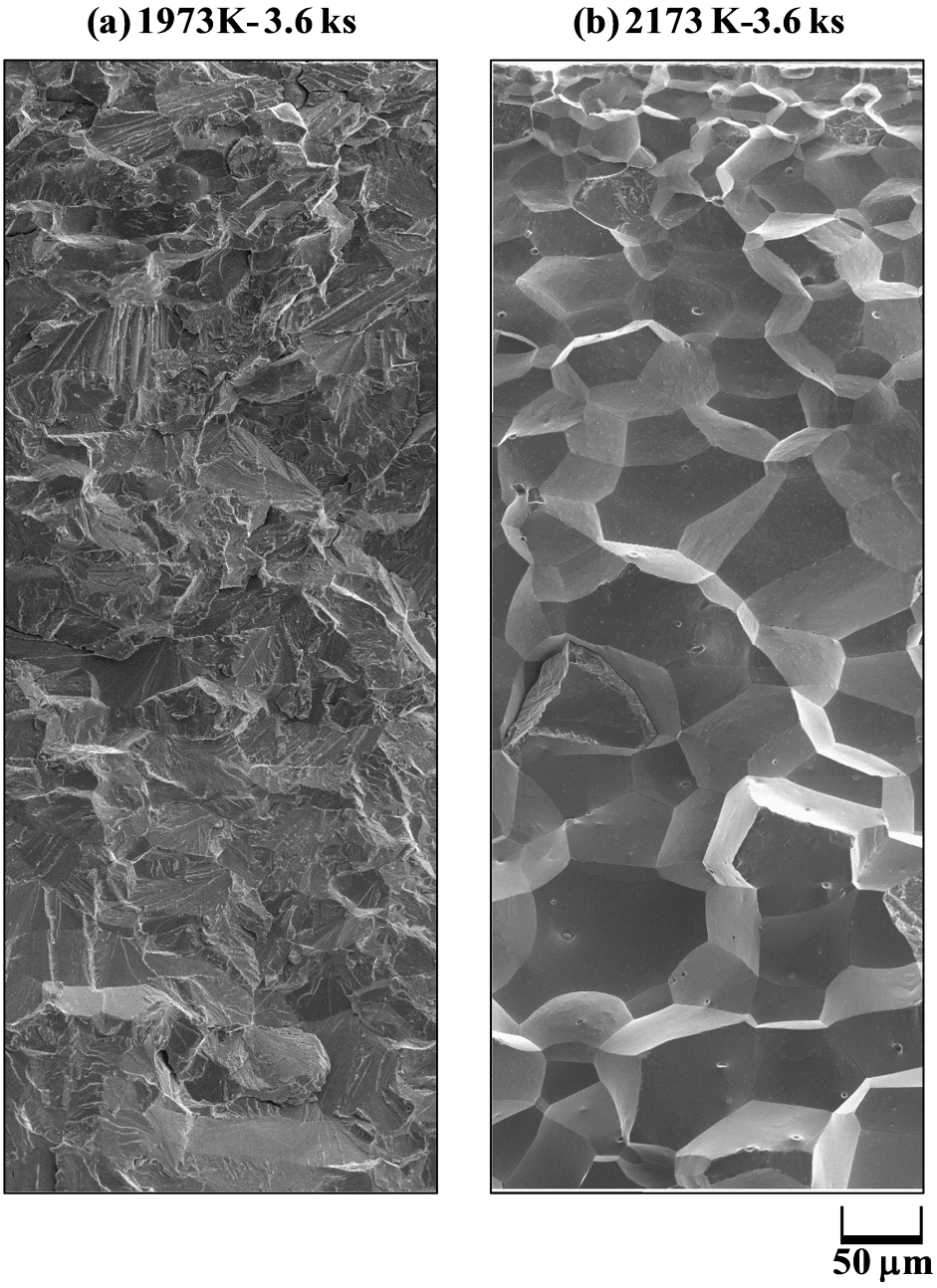


Fig.2-3-2 Typical fractographs of TZM alloy after heat treatment at 1973 K(a) and 2173 K(b).

Table 2-3-1 Chemical composition of TZM alloy, RTZM and RM.

Material	Ti (%)	Zr (%)	C (mass ppm)	O (mass ppm)	N (mass ppm)
TZM alloy	0.49	0.07	180	230	10
RTZM	0.49	0.07	20	210	10
RM	-	-	14	<10	<10

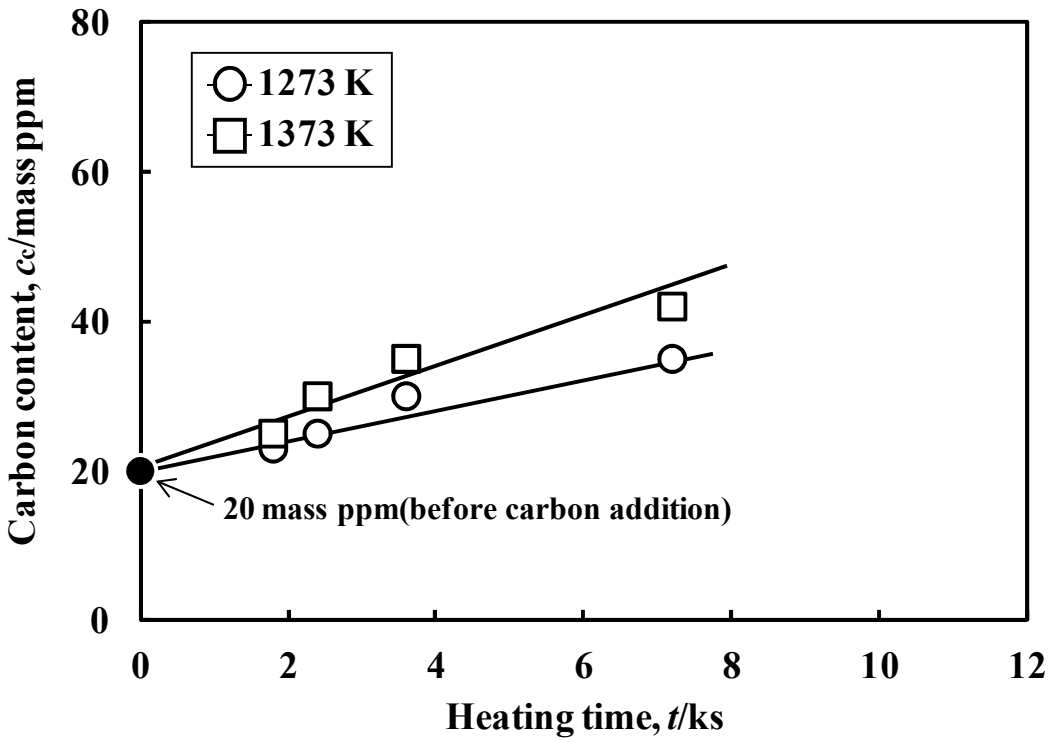


Fig.2-3-3 Change in carbon content with heating time.

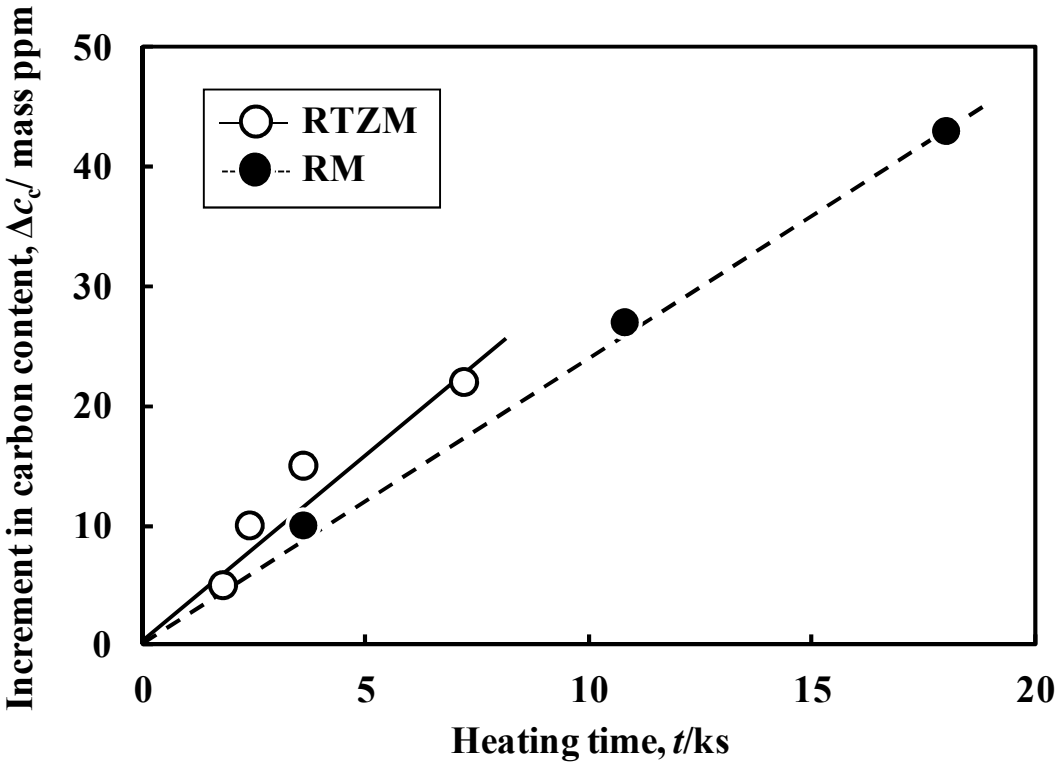


Fig.2-3-4(a) Comparison of increment in carbon content between RTZM and RM after carbon addition at 1273 K.

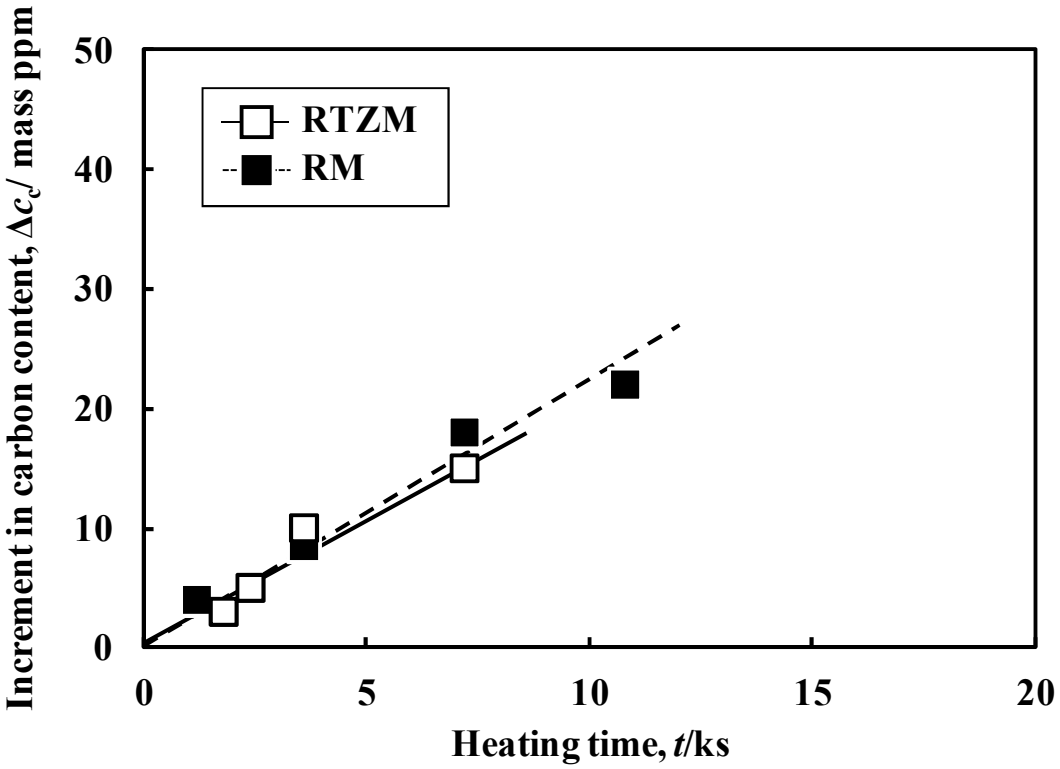


Fig.2-3-4(b) Comparison of increment in carbon content between RTZM and RM after carbon addition at 1373 K.

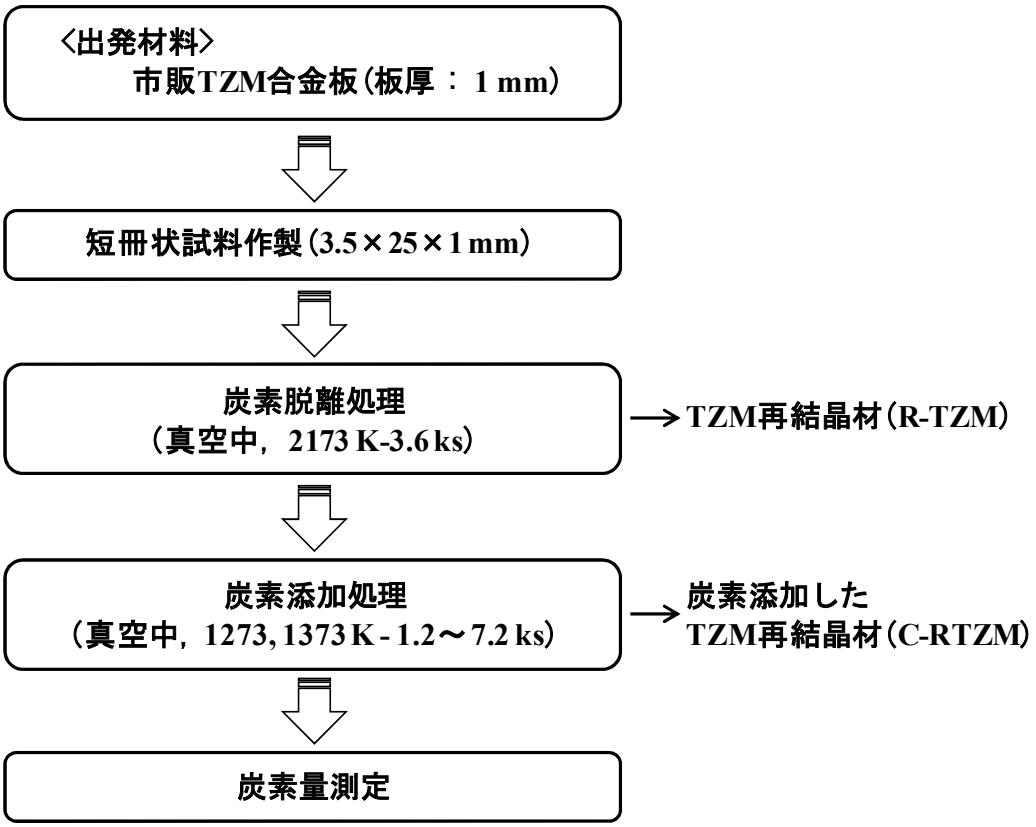


Fig.2-3-5 Procedures of specimen preparation, heat treatment, carbon addition treatment and carbon measurement.

2-3-2-2　破面観察

低温槽付きの三点曲げ試験機（島津製作所 AGS-5kND）を用いて，各試料を液体窒素温度でぜい性破断した。まず，走査型電子顕微鏡（日立 S-3000H）を用いて，試料表面から中央までの全破断面を写真撮影した。つづいて，Appendix 1 に示した手順に従って，試料表面から中心までの破断様相の変化を調べた。本研究では破断様相を粒界破面率（PIF 値）で代表させた。

2-3-2-3　炭素拡散距離の見積もり

各試料に対する炭素拡散距離は，試料表面からの距離に対する粒界破面率の変化から見積もった。なお，その詳細な手順は Appendix 1 に示している。また，拡散距離を見積もる際に用いた m 値と n 値は，それぞれ，96%と 12%であった。したがって，m 値と n 値の中間値は 54%になる。

TZM 合金に対する m 値及び n 値は，純モリブデン再結晶材（m=78%，n=8%）と少しだけ違った。材料の破断様相（粒界破面率）は，粒内の強さと粒界の強さの相対的な差によって決定される [12)]。したがって，m 値及び n 値が違った理由は，両材料間で粒内と粒界の強さが違ったことによる。

2-3-3　実験結果

2-3-3-1　破断様相

RTZM および C-RTZM の代表的な破面写真を Fig.2-3-6(a)～(d)に示した。まず RTZM の破断様相は，試料表面から中心までほぼ全面的に粒界破面の割合が多かった(a)。一方，C-RTZM の破断様相は，純モリブデン再結晶材あるいは純モリブデン焼結体と同様に，試料表面からの距離および炭素添加条件に依存した。処理温度が低くまた時間が短い場合，試料表面近くでは粒界破面の割合が少なくなったが，それ以外の領域では粒界破面の割合が多いままであった(b)。しかしながら，時間が同じでも温度が高くなると，粒界破面の割合が少なくなる領域が試料内部に拡がる傾向を示した(c)。そして，温度が高くまた時間が長くなると，試料表面から中心まで全体的に粒界破面の割合が少なくなった(d)。

2-3-3-2　粒界破面率の変化

RTZM および C-RTZM に対する破面写真から，試料表面からの距離に対する粒界破面率の変化を調べた。各処理温度における結果を Fig.2-3-7（1273 K）と Fig.2-3-8（1373 K）に示した。まず，RTZM の粒界破面率は試料表面から中心まで全体的に高かった。一方，C-RTZM の粒界破面率は，試料表面からの距離および炭素添加条件に依存した。特に処理温度の影響は大きかった。温度が低くまた時間が短い場合，試料表面近くだけ粒界破面率が低くなったが，中心近くでは高い値を維持した。しかしながら，温度が高くあるいは時間が長くなると,粒界破面率が低くなる領域が試料内部に拡がる傾向を示した。最終的に，温度が高くまた時間が長くなると，粒界破面率は試料表面から中心まで全体的に低い値になった。

2-3-3-3　炭素拡散距離

試料表面からの距離に対する粒界破面率の変化から，炭素拡散距離（r^*）を見積もった。各処理温度に対して，拡散距離と処理時間の関係を Fig.2-3-9 に示した。データ数が少ないが，拡散距離と処理時間の間に直線関係が得られた。なお，処理温度が高くなるに伴い直線の傾きが大きくなる傾向を示した。以上の結果は純モリブデン再結晶材あるいは純モリブデン焼結体と定性的に一致した。すなわち，拡散距離（r^*）と処理時間（t）の関

係は次式で表される。

$$r^*=Kt \qquad -(1)$$

K は直線の傾きで，次式のように処理温度（T）に依存する定数である。

$$K=K_0 \exp(-Q/RT) \qquad -(2)$$

K_0 は温度に依存しない定数項，R は気体定数，Q は炭素拡散のための活性化エネルギーである。

Fig.2-3-10（1273 K）と Fig.2-3-11（1373 K）は，TZM 合金と純モリブデン再結晶材に対して得た炭素拡散距離を比較したものである。両材料間の違いは単純でなかった。まず，1273 K の温度では，TZM 合金の拡散距離が純モリブデン再結晶材に比べて長かった。しかしながら，1373 K の温度では，両材料間に大きな差がなくなった。

2-3-3-4　活性化エネルギー及び定数項

式(2)から，定数 K の常用対数を処理温度の逆数に対してプロットすると，活性化エネルギー及び定数項を求めることができる。Fig.2-3-12 は定数 K と処理温度をアレニウスプロットしたものである。比較のため，純モリブデン再結晶材に対する結果も同図にプロットした。TZM 合金に対する結果は，純モリブデン再結晶材と定性的に一致した。すなわち，各材料に対して近似的にデータ点はそれぞれ別々の直線に載った。直線の傾きから活性化エネルギー（96 kJ/mol）が，また切片から定数項（7×10^{-4} mm/s）が求められた。本材料に対する活性化エネルギーは純モリブデン再結晶材（155 kJ/mol）に比べてかなり低い値であった。一方，定数項については両材料間での差はあまり大きくなかった。本材料に対する定数項は純モリブデン再結晶材（9×10^{-4} mm/s）に比べて少し小さいだけであった。

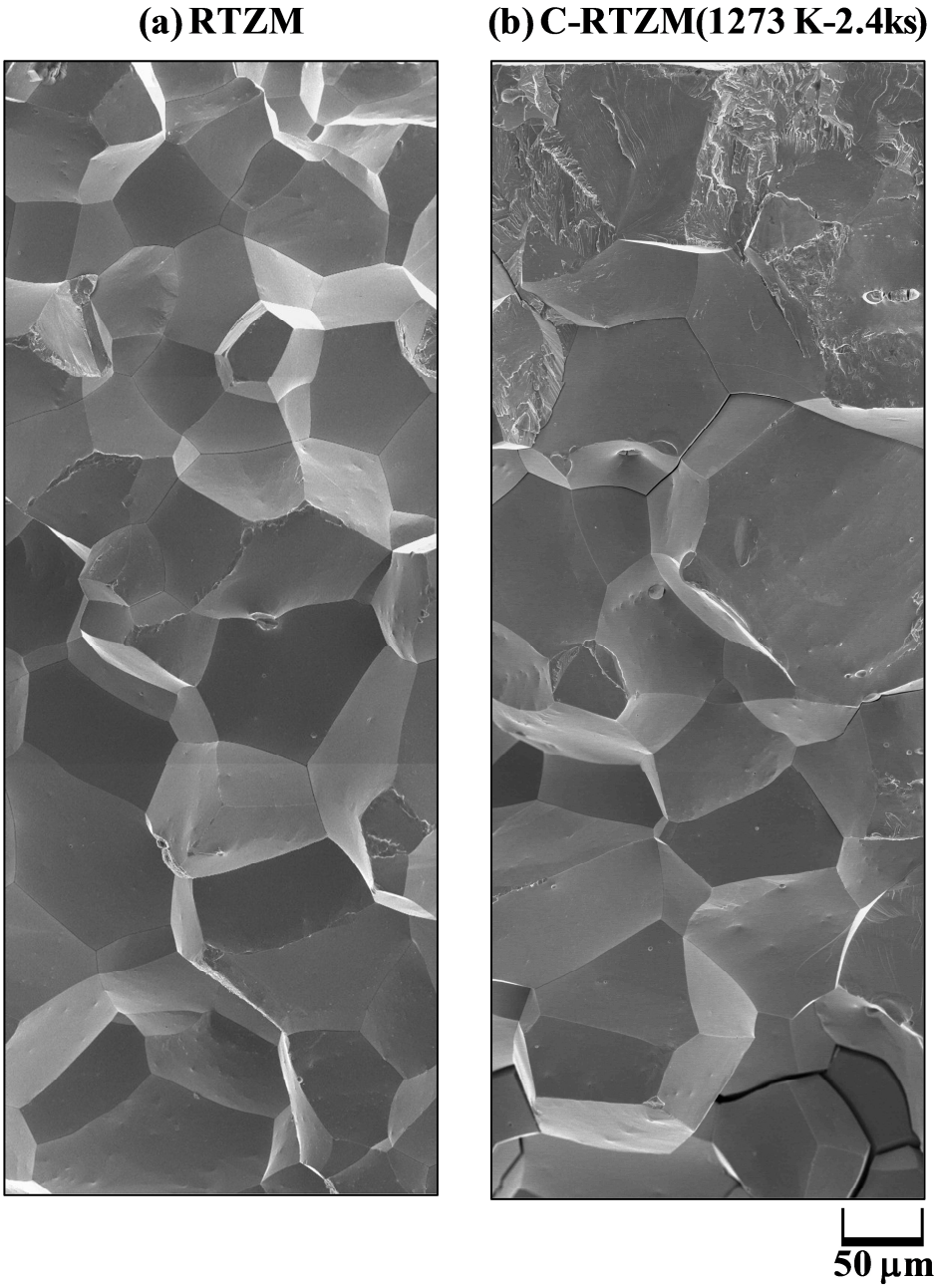


Fig.2-3-6 Typical fractographs of RTZM(a) and C-RTZM(1273 K-2.4 ks)(b).

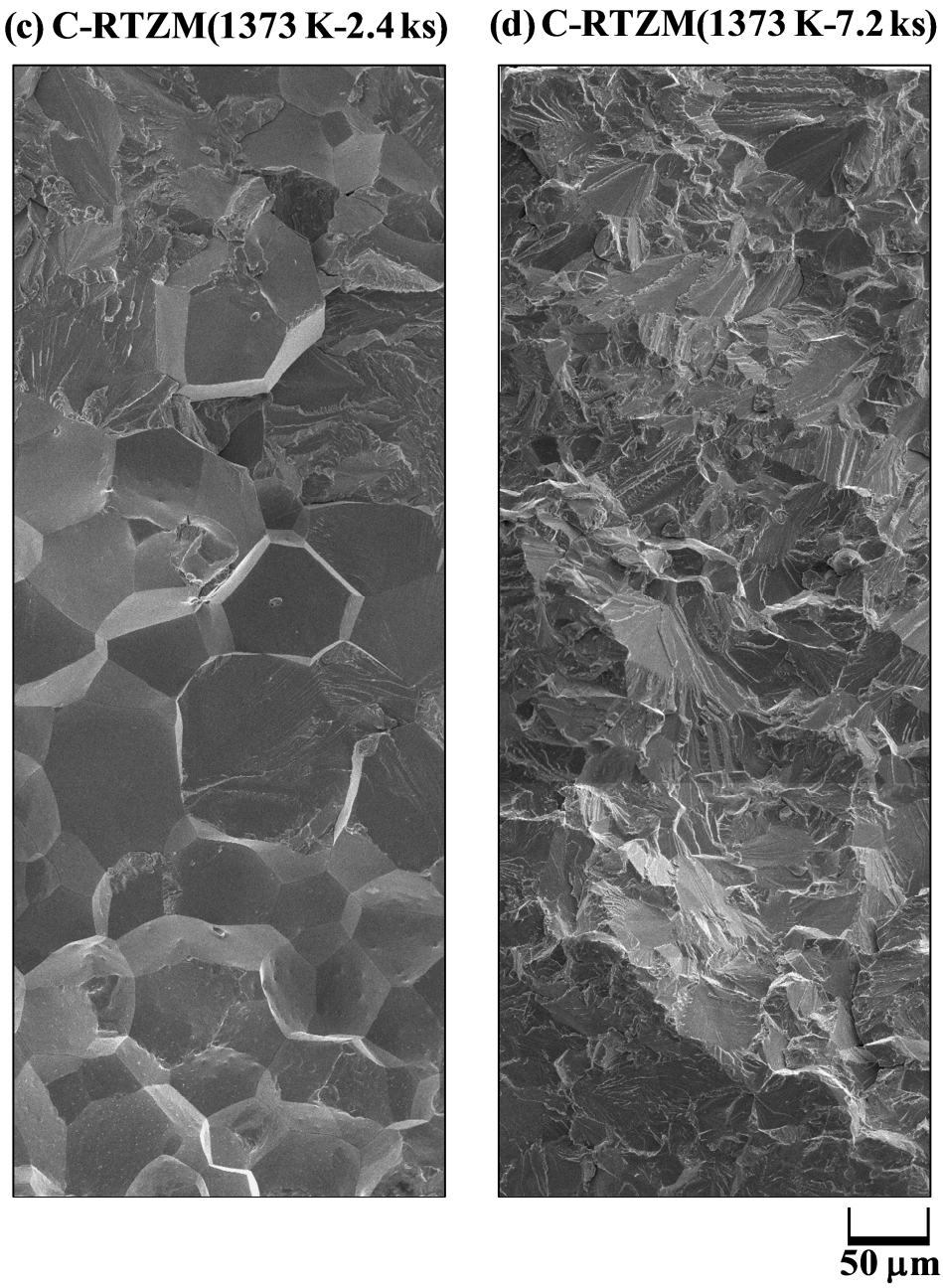


Fig.2-3-6 Typical fractographs of C-RTZM(1373 K-2.4 ks)(c) and C-RTZM(1373 K-7.2 ks)(d).

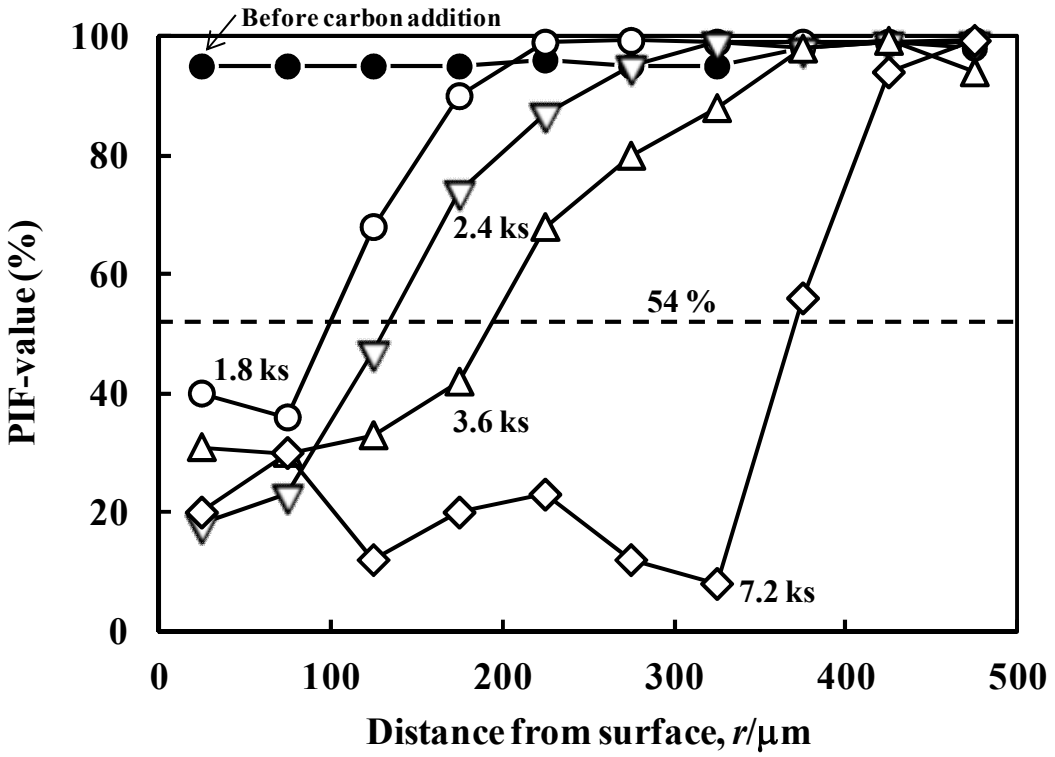


Fig.2-3-7 Change in PIF-value with the distance from the specimen surface after carbon addition at 1273 K.

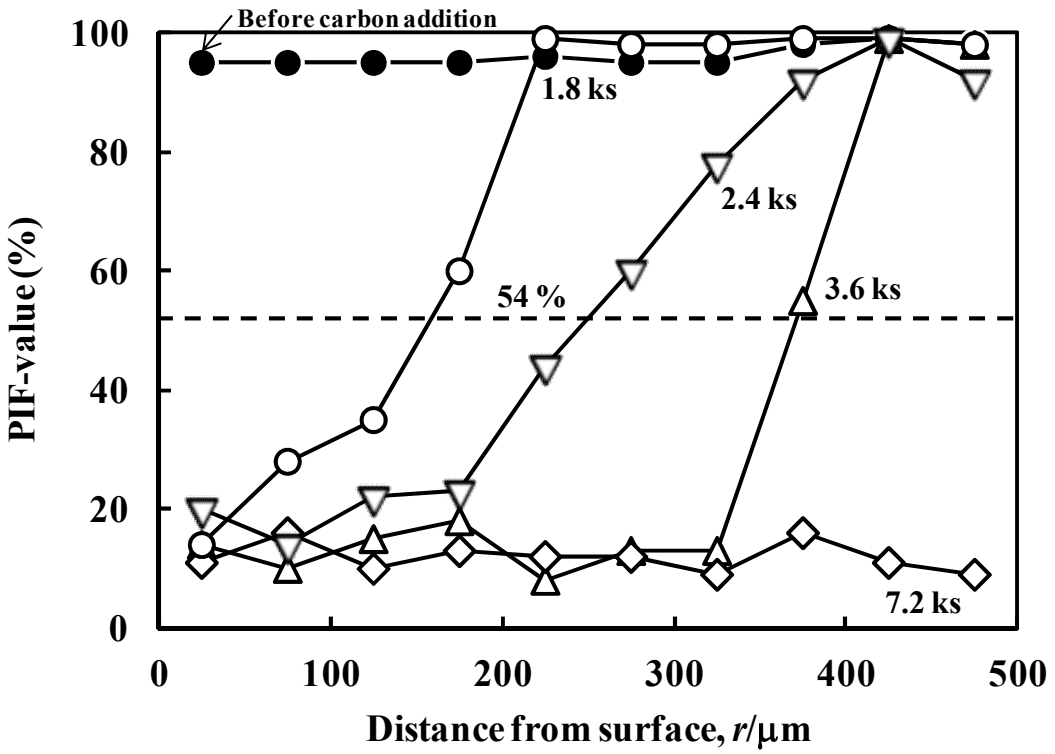


Fig.2-3-8 Change in PIF-value with the distance from the specimen surface after carbon addition at 1373 K.

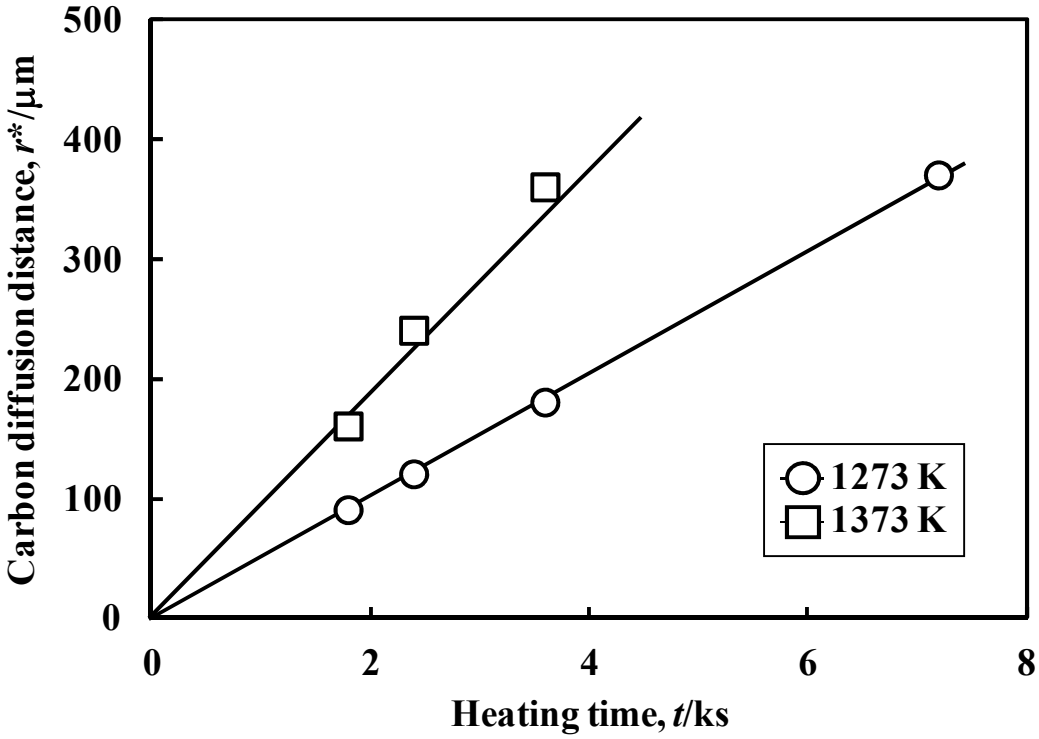


Fig.2-3-9 Plots of carbon diffusion distance as a function of heating time.

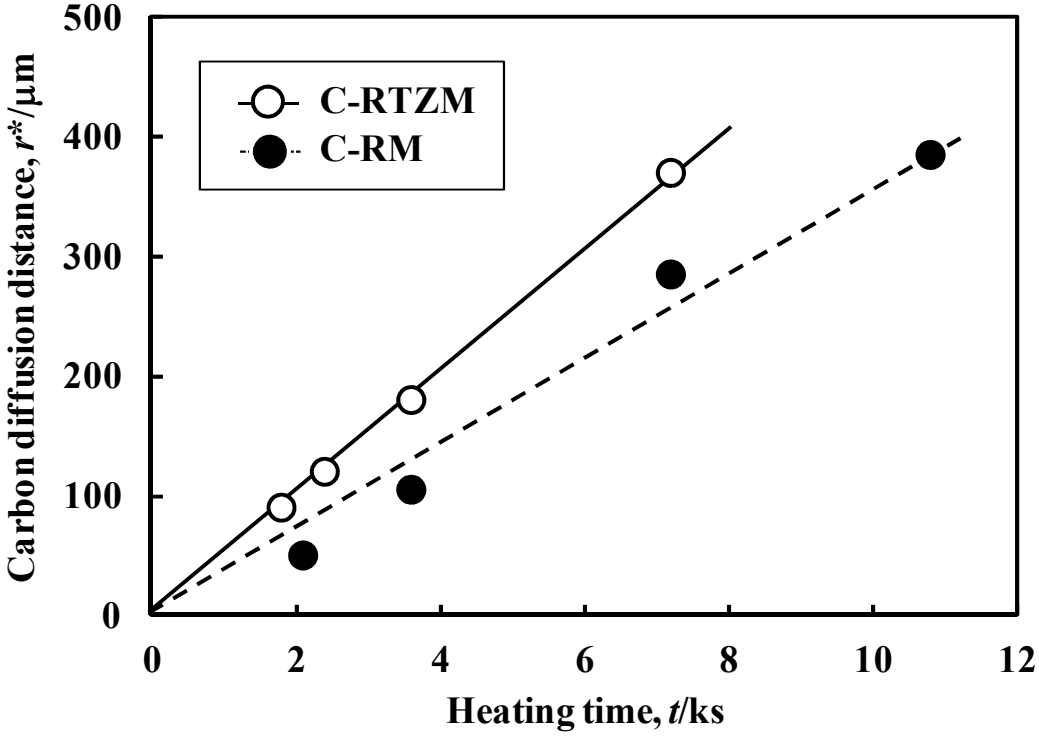


Fig.2-3-10 Comparison of carbon diffusion distance at 1273 K between C-RTZM and C-RM.

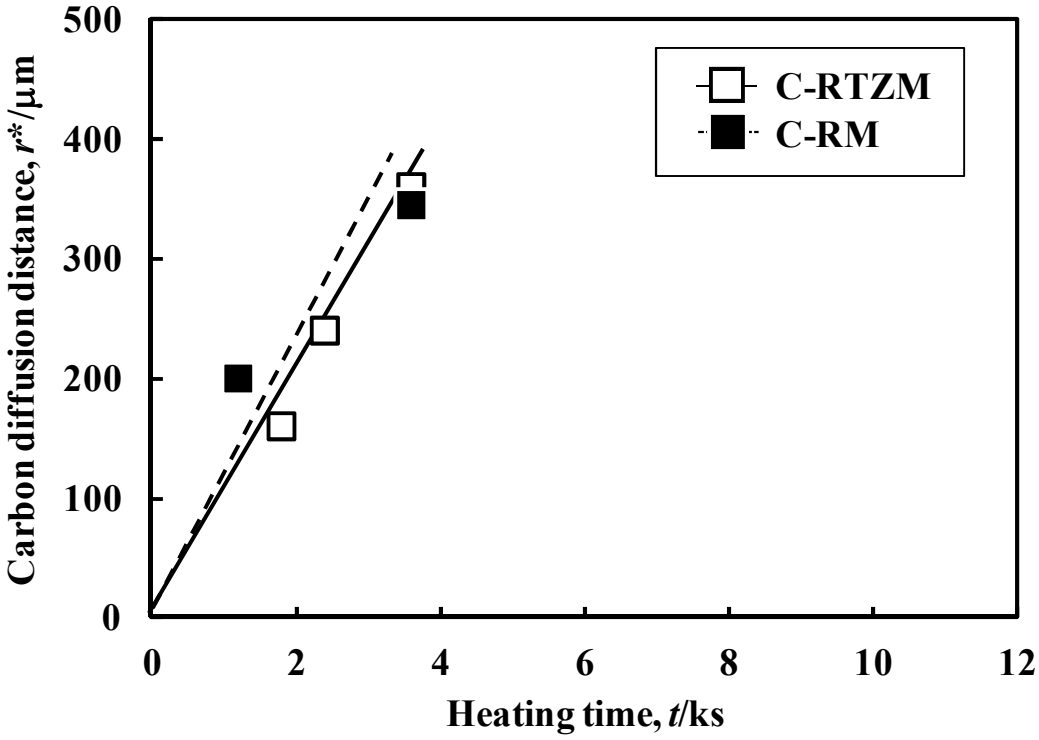


Fig.2-3-11 Comparison of carbon diffusion distance at 1373 K between C-RTZM and C-RM.

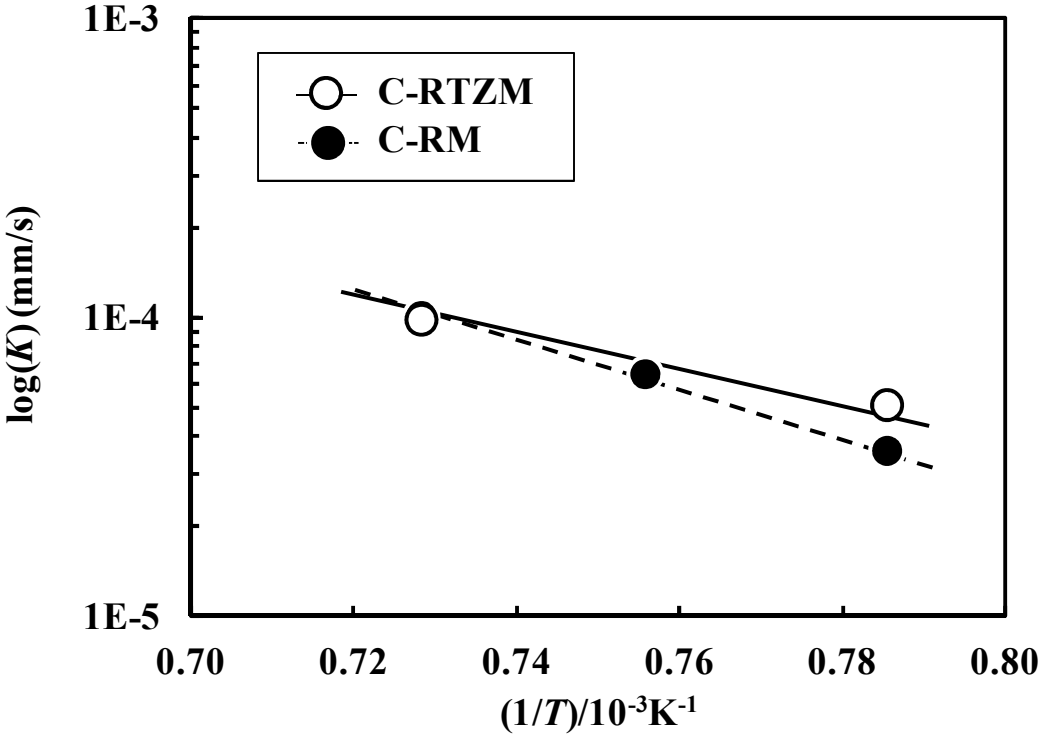


Fig.2-3-12 Arrhenius plots of the slope, *K* and temperature, *T*.

2-3-4　考察

本研究において，拡散距離と処理時間の間に直線関係が成り立った。本結果は，第2章第1節の純モリブデン再結晶材あるいは第2節の純モリブデン焼結体と定性的に一致した。したがって，各材料における炭素原子の拡散機構は本質的に同じもので，炭素原子の主たる移動経路は粒界を介したもの（粒界拡散）と推察される。

両材料における化学組成あるいはミクロ組織の観点から，炭素原子の拡散挙動における違いを議論する。まず，活性化エネルギーは材料中における原子の動きやすさを表す量で，ミクロ組織，化学組成といった特に試料内部の状態を反映したものである。一方，定数項は試料表面近くにおける炭素の供給量に関係があり，特に外部の雰囲気と試料の境界状態を反映したものである。ここで，両材料における化学組成およびミクロ組織の違いは以下のとおりである。まず，化学組成について，純モリブデン再結晶材と異なりTZM合金ではチタン及びジルコニウムが固溶している。また，ミクロ組織について，TZM合金の結晶粒径（約63 μm）は純モリブデン再結晶材（約25 μm）に比べて約2.5倍大きい。

まず，活性化エネルギーについて考察した。チタン及びジルコニウムは炭素原子と結合しやすく，炭素原子の移動に対して障害物になる可能性がある。ただし，炭素原子の主たる移動経路が粒界であることを考慮すれば，母相に固溶している合金元素が大きな影響を及ぼす可能性は低いと言える。一方，粗大な粒組織は，微細な粒組織に比べて炭素原子の移動経路（粒界）がより“動きやすい”場所を提供する可能性がある。そのことは活性化エネルギーが低くなることを意味する。Fig.2-3-4(a)，(b)で示した炭素分析の結果とFig.2-3-10，2-3-11で示した拡散距離の結果が定性的に一致していた。このことは，拡散距離の変化が炭素増加量の変化とよく対応していることを示唆している。すなわち，拡散距離の変化が炭素原子の真の動きやすさの変化に対応していることを示唆している。以上により，TZM合金に対する活性化エネルギーが純モリブデン再結晶材に比べて低くなったのは，合金元素の存在でなく，粗大な粒組織に起因したものと推察された。なお，Inoueら[10,11]も，チタンを少量添加した合金に対する活性化エネルギー（約134 kJ/mol）が，純モリブデン再結晶材に比べてかなり低くなったことを報告している。しかしながら，彼らは本研究と異なった拡散機構を仮定して解析を行っているため，これ以上の議論は行わない。

つぎに，定数項について考察した。すでに述べたように，炭素原子はひじょうに粒界に偏析しやすい[13,14]。このため，炭素原子と結合しやすいチタン及びジルコニウムの存在は，同数の炭素原子に対して粒界強化に寄与する“有効な”炭素原子の数を低減する。すなわち，第2章第2節で述べた純モリブデン焼結体中の多数のポアに類似して，見かけ

上，拡散項を小さくする効果があるものと考えられる。一方，粗大な粒組織は粒界の有効表面積を低減させる。その結果，同数の炭素原子に対して，単位面積当たりの炭素原子の数が増加する。すなわち，粒界強化に寄与する“有効な”炭素原子の数が増加する。すなわち，粗大な粒組織は拡散項を，見かけ上，大きくする効果があるものと考えられる。TZM合金の場合，以上のマイナス効果とプラス効果が重畳した結果，定数項が小さくなったものと解釈される。

2-3-5　結言

炭素脱離処理を施した TZM 合金に対して，比較的低い処理温度で時間を変えて炭素添加を行った。そして，試料表面から中心までの破断様相の変化から，炭素原子の拡散挙動を詳しく調べた。結果をまとめると以下のとおりである。

（1）炭素拡散距離と処理時間の関係

各処理温度において，炭素拡散距離と処理時間の間に直線関係が成立した。本結果は純モリブデン再結晶材と定性的に一致した。したがって，両材料における炭素原子の拡散機構は類似していると推察される。

同じ処理条件で両材料の拡散距離を比較すると，単純でなかった。1273 K の温度では，本材料に対する拡散距離が純モリブデン再結晶材に比べて少しだけ長かった。しかしながら，1373 K の温度では，両材料間で大きな差がなくなった。

（2）活性化エネルギー及び定数項

炭素拡散のための活性化エネルギーとして 96 kJ/mol を，また定数項 K_0 として 7×10^{-4} mm/s を得た。本材料に対する活性化エネルギーは純モリブデン再結晶材（155 kJ/mol）に比べてかなり低かった。一方，本材料に対する定数項は純モリブデン再結晶材（9×10^{-4} mm/s）に比べて少しだけ小さかった。

両材料間での活性化エネルギーの違いは，チタン及びジルコニウムの効果でなくて，結晶粒径の違いに因るものと解釈された。粗大な粒組織は炭素の移動を容易にするものと考えられる。一方，両材料間での定数項の違いは，チタン及びジルコニウムによるマイナス効果と粗大な粒組織によるプラス効果が重畳したものと解釈された。

参考文献：

1) M.Semichyshen : The Metal Molybdenum, edt. By J.J.Harwood, ASM, Cleveland, OH, (1956), 281
2) M.Semichyshen, G.D.McArdle, R.Q.Barr : WADC-TR-58-551, ASTIA Document No.209383, February(1959)
3) L.J.Harwood, M.Semichyshen : High Temperature Metals, (1957), 243
4) R.R.Freeman : Plansee Proceedings 1958, 3rd Plansee Seminar, (1958), 203
5) H.Braun, M.Semichyshen, R.Q.Barr : Metal for the Space Age, Plansee Proceedings 1964, 5th Plansee Seminar, (1964), 351
6) W.D.Klopp : J.Less-Common Met., 42(1975), 261
7) W.H.Chang : Trans. AIME, 218(1960), 254
8) W.H.Chang, I.Perlmutter : High Temperature Materials Ⅱ, Interscience Publishers, New York – London, (1963), 347
9) W.H.Chang : Trans ASM, 57 (1964), 527
10) T.Inoue, Y.Hiraoka, M.Nagae, J.Takada : J. Alloys & Comp., 414 (2006), 82
11) 井上　剛 ： “固体炭化法によるモリブデン合金中の炭素の拡散挙動と硬化挙動に関する研究”, 岡山理科大学 博士学位論文, (2006)
12) 吉村　悟 ： “多結晶モリブデン合金の低温破断特性に関する研究”, 岡山理科大学 博士学位論文, (1995)
13) A.Kumar, B.L.Eyre : Proc. Roy. Soc. (London), A370 (1980), 431
14) Y.Hiraoka, T.Noda, M.Okada : J. Less-Common Met., 91 (1983), 167

第 3 章　モリブデン材料の機械的特性

第 1 節　炭素添加した純モリブデン再結晶材の機械的特性

3-1-1　緒言

炭素はモリブデン材料の特に低温域における機械的特性に対して重要な役割を果たす[1-11]。第 2 章でも以下のことを述べている。再結晶させた純モリブデンの結晶粒界はきわめてぜい弱で，破断様相は典型的な粒界破面型になる。しかしながら，少量の炭素添加により粒界が強化されて，破断様相が粒界破面型から粒内破面型に劇的に変化する。

以上に述べたような炭素が粒界強化に果たす役割について，これまで直接効果[6,7,9,10]と間接効果[5]の二通りの説が唱えられている。前者は，モリブデンの粒界は本来的にぜい弱で,粒界に偏析した炭素原子がこれらの粒界を効果的に強くするという説明である。一方，後者は，ぜい化の犯人は粒界に偏析した酸素原子で，炭素添加はこのような酸素原子の粒界偏析を効果的に抑制するという説明である。なお，Kumar ら[5]は，モリブデン母相との整合性が高いモリブデン炭化物粒子が粒界に析出すれば，クラックの伝播が抑制される効果を指摘している。ただし，炭化物が大きくなり過ぎると，それ自身がクラックの開始点になるためクラックの伝播を助長しかねない。また，Kurishita ら[9,10]は，特にモリブデンの粒界強化に対する粒界性格の重要性を指摘している。すなわち，炭素添加した場合，強くなるのは“本来的に弱い”粒界だけで，“本来的に強い”粒界は反対にぜい化する。ここで，本来的に強い粒界は低角粒界あるいは一部の対応粒界（Σ1）のことで，本来的に弱い粒界はランダム粒界のことである。

Hiraoka ら[4,6,11]は，Kimura ら[7]あるいは Kumar ら[5]が用いた高純度モリブデンでなくて，市販品純度の純モリブデンを研究対象にした。数十質量 ppm 程度の酸素だけでなく炭素も含有している本材料に対して，粒界強さあるいは低温延性に及ぼす炭素添加の効果について検討した。この場合，できるだけ少量の炭素を添加するため，以下の手段を用いた。まず，試料表面に炭素を真空蒸着した後，1673～1873 K の比較的高い温度域で熱処理を施した。そして，ある一定の炭素量（21～25 質量 ppm）で最も大きい粒界強さと最も良好な低温延性を示した。また，炭素添加した試料の破断面，特に粒界破面を走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いて観察した結果，炭素量の増加分（炭素増加量）が 14 質量 ppm 以下では，析出物と思われる粒子はまったく確認できなかった。一方，炭素増加量が 18 質量 ppm 以上では，微細な粒子を確認することができた。ある一定の温度で化合

物が形成されるか否かについて，その化合物の標準生成自由エネルギーが目安になる。熱力学的に，モリブデンの炭化物は温度が高くなるほど形成されやすい[12)]。

本研究では，再結晶させた純モリブデンに対して，固体炭化法を用いて炭素添加を行った。まず，液体窒素温度から室温までの温度範囲で三点曲げ試験を行い，強度特性を調べた。そして，強度の温度変化から二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）[13,14)]を求めた。臨界応力は粒界強さに対応する量である。また，臨界温度は延性－ぜい性遷移温度で，その逆数は低温延性に対応する量である。つづいて，走査型電子顕微鏡を用いてぜい性破断した試料の破断面を観察して，破断様相（粒界破面率）を調べた。そして，臨界応力と破断様相の関係から，見かけの粒内強度[13,14)]を求めた。以上により，まず，低温域における機械的特性を改善するための最適な炭素添加条件あるいは最適炭素量を決定した。つづいて，比較的高い温度域で炭素添加を行った Hiraoka ら[4,6,11)]の結果と比較検討した。最後に，モリブデン材料における炭素による粒界の強化機構について議論した。

3-1-2　実験方法

3-1-2-1　試料準備

本研究で使用した材料は,第 2 章第 1 節で用いた市販の純モリブデン（板厚約 1 mm）である。本材料から短冊状試料（幅 3.5 mm，長さ 25 mm）を切り出し，エメリー紙（#180～600）で表面と側面を平滑にした。そして，真空中（約 5×10^{-6} Torr）で再結晶処理（1773 K-3.6 ks）を施した。以上により得た純モリブデン再結晶材を“RM”と表す。RM の代表的なミクロ組織を Fig.3-1-1 に示すが，等軸粒組織（平均粒径約 25 μm）であった。また，RM 中の侵入型不純物の含有量を Table 3-1-1 に示した。

RM に対する炭素添加は固体炭化法を用いて行った。グラファイト粉末中に試料を埋め込んだ状態で，真空中（約 5×10^{-6} Torr），温度一定（1373，1473 K）の条件で時間（1.2～18.0 ks）を変えて熱処理を行った。なお，炭素添加に用いたグラファイト粉末は国産品のものであった（純度 99%，平均粒度約 20 μm）。以上の手順で炭素添加した純モリブデン再結晶材を“C-RM”と表す。

各試料に対して，エメリー紙を用いて表面を少しだけ研削した後，炭素量を測定した。各処理温度において，時間に対する炭素量の変化を Fig.3-1-2 に示した。まず，炭素量は時間に対して大体直線的に変化した。また，処理温度が高くなるに伴い炭素増加分が多くなる傾向を示した。

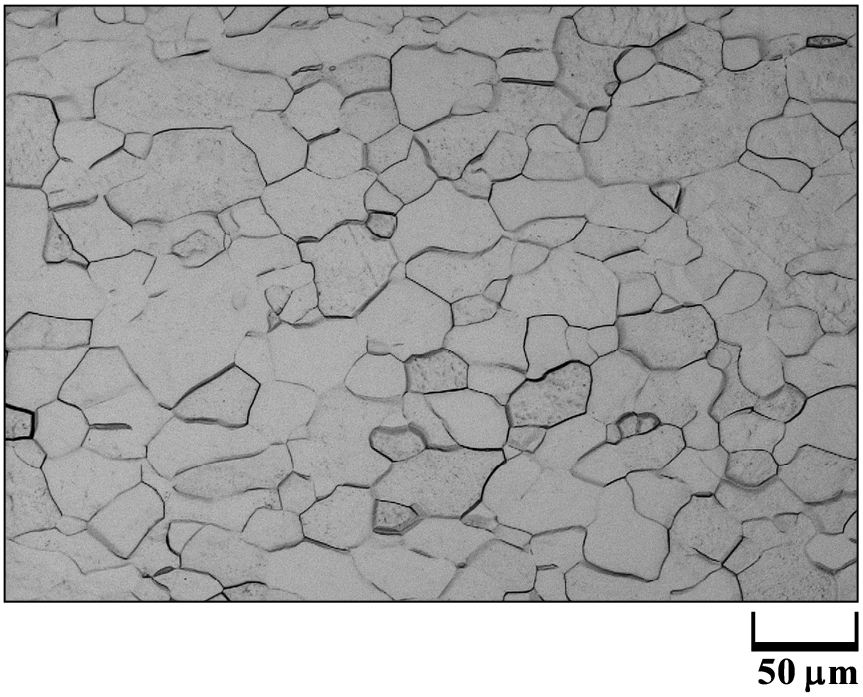


Fig.3-1-1 Typical microstructure of recrystallized pure molybdenum(RM).

Table 3-1-1 Contents of interstitial impurity elements in recrystallized pure molybdenum(RM).

Material	C (mass ppm)	O (mass ppm)	N (mass ppm)
RM	14	<10	<10

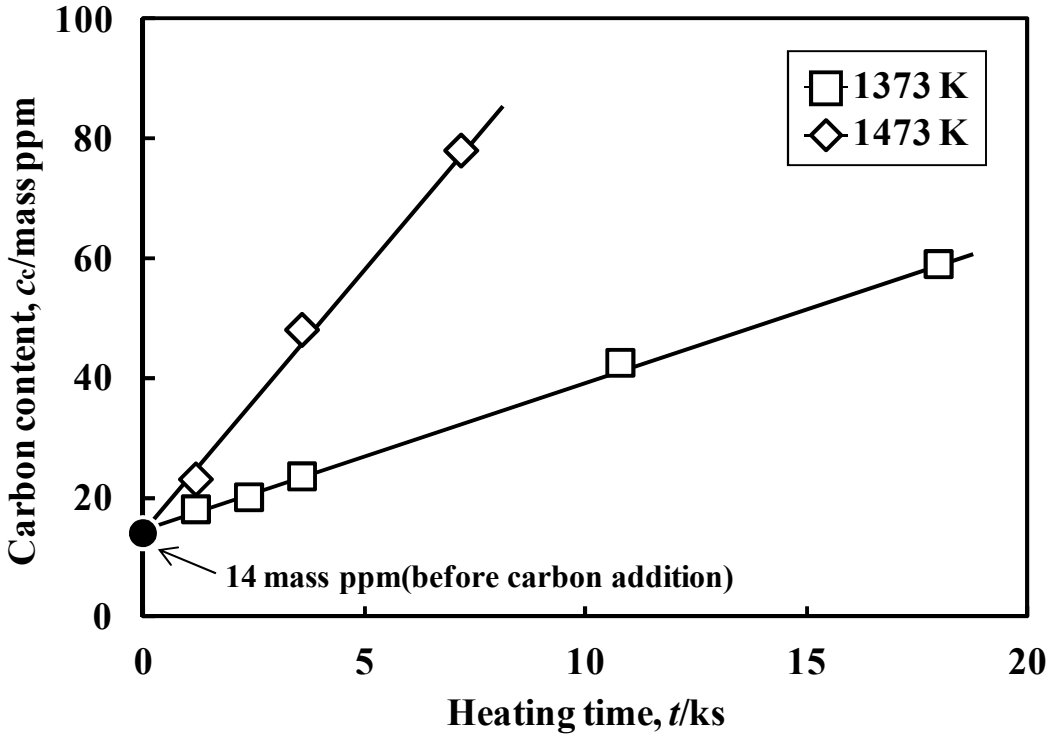


Fig.3-1-2 Change in carbon content with heating time.

3-1-2-2　三点曲げ試験

低温域における強度特性は低温槽付き三点曲げ試験機（島津製作所 AGS-5kND）を用いて調べた。試験は，液体窒素温度（77 K）から室温（約 297 K）までの温度範囲で，0.0083 mm/s のクロスヘッド速度（初期ひずみ速度 1.95×10^{-4} s^{-1}）で行った。三点曲げ試験用治具の荷重ピン及び支持ピンの直径は 5 mm，支持ピン間距離は 16 mm であった。

各試験温度で得た荷重－変位曲線から，降伏点荷重あるいは最大点荷重を得た。そして，これらの値を式に代入して，各試験温度における降伏強度（σ_y）あるいは最大強度（σ_m）を算出した。以上の詳細な手順は Appendix 2 に示している。

強度の温度変化から，二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）[14,15]を見積もった。臨界応力（σ_c）はクラックの開始及び伝播に要する応力を表し，粒界強さに対応する。一方，臨界温度（T_c）は延性－ぜい性遷移温度を表し，その逆数は低温延性に対応する。以上の詳細な手順は Appendix 2 に示している。

3-1-2-3　破面観察

ぜい性破断した試料に対して，走査型電子顕微鏡（日立 S-3000H）を用いて破断面を観察した。そして，試料表面から中央までの破断様相を調べた。本研究では破断様相を粒界破面率（PIF 値）で代表させた。詳細は Appendix 1 に示している。

3-1-3　実験結果

3-1-3-1　臨界応力及び臨界温度

Fig.3-1-3（1373 K），Fig.3-1-4（1473 K）は降伏強度と最大強度を試験温度の逆数に対してプロットしたものである。まず，降伏強度は処理時間と共に全体的に増加したが，その変化はあまり大きくなかった。つぎに，比較的高い温度域における最大強度は定性的に降伏強度に類似していた。一方，比較的低い温度域における最大強度は，ほとんど温度変化を示さず，処理時間と共に全体的に大きく増加した。なお，処理時間がじゅうぶんに長くなると，両強度ともわずかに減少する傾向を示した。

Fig.3-1-5 及び Fig.3-1-6 は，それぞれ臨界応力及び臨界温度を処理時間に対してプロットしたものである。まず，臨界応力は処理時間と共に増加し，ある一定時間で極大値を示した後，わずかに減少する傾向を示した。なお，処理温度が高くなるに伴い，極大値を示す時間は短くなった。つぎに，臨界温度は臨界応力と逆の変化を示した。すなわち，臨界温度はある一定時間で極小値を示した。なお，処理温度が高くなるに伴い，極小値を示す時間は短くなった。興味深い点は，各処理温度において極大値（臨界応力）あるいは極小値（臨界温度）を示す処理時間が大体一致したことである。

3-1-3-2　破断様相

Fig.3-1-7 及び Fig.3-1-8 は，それぞれ 1373 K 及び 1473 K の温度に対して粒界破面率（PIF 値）を試料表面からの距離に対してプロットしたものである。まず，RM の粒界破面率は試料表面からの距離に関係なく全体的に高い値であった（約 78%）。破断様相に及ぼす処理温度の影響は大きかった。処理温度が 1373 K の場合，時間と共に，粒界破面率が低くなる領域が試料内部に拡がる傾向を示した。一方，処理温度が 1473 K の場合，ひじょうに短い時間で（1.2 ks）試料表面から中心まで全体的に粒界破面率が低くなった。

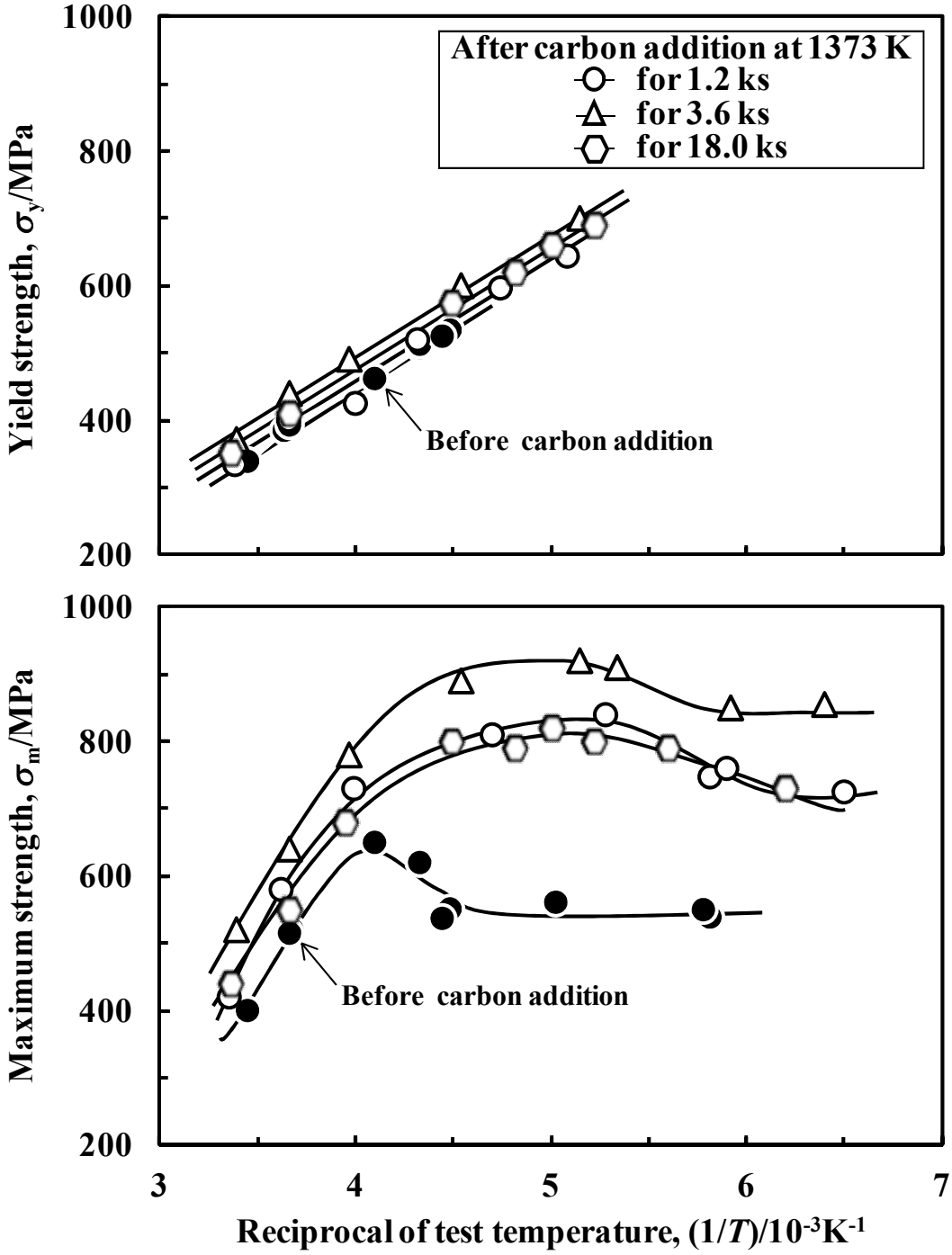


Fig.3-1-3 Plots of yield strength(σ_y) and maximum strength(σ_m) as a function of the reciprocal of test temperature before and after carbon addition at 1373 K.

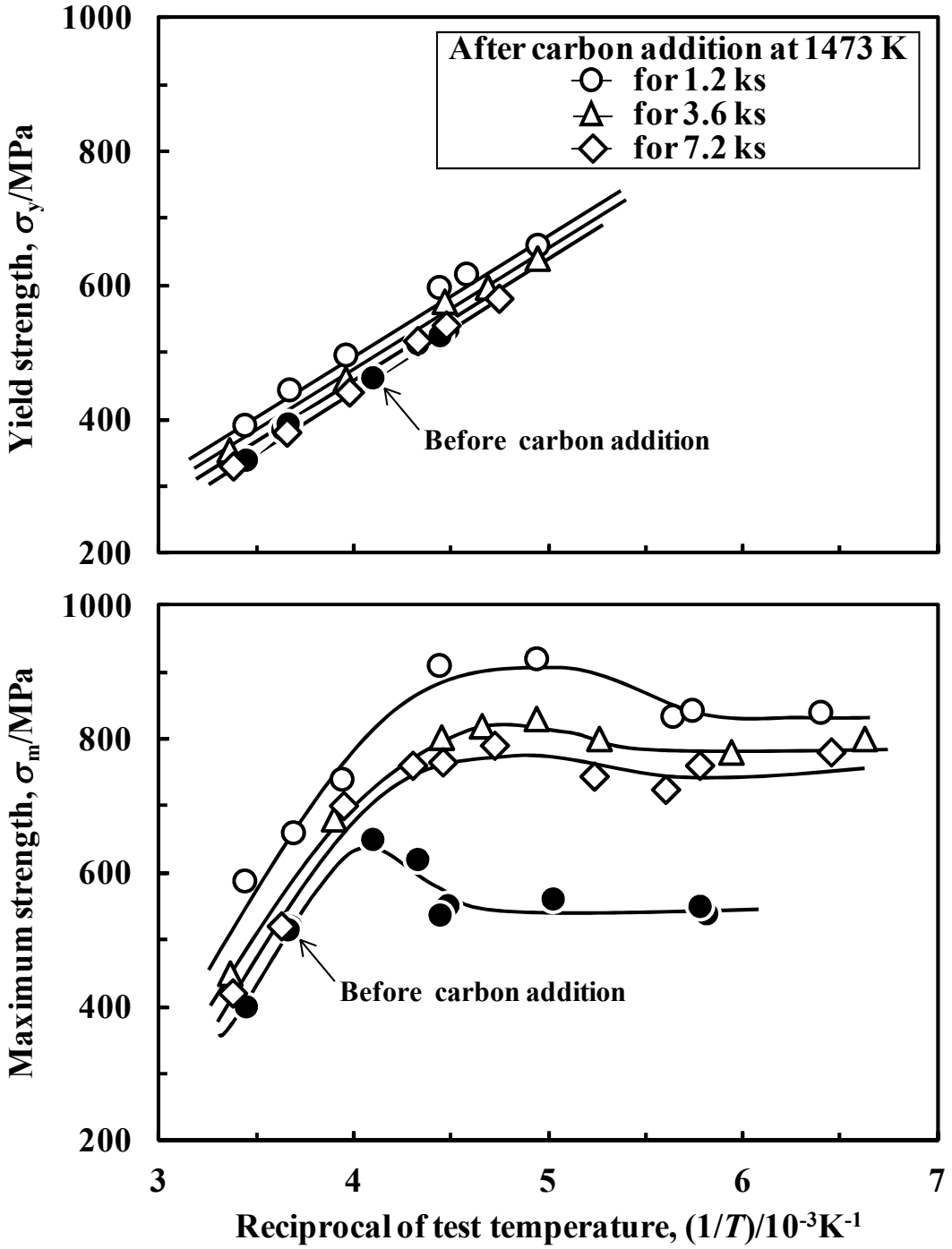


Fig.3-1-4 Plots of yield strength(σ_y) and maximum strength(σ_m) as a function of the reciprocal of test temperature before and after carbon addition at 1473 K.

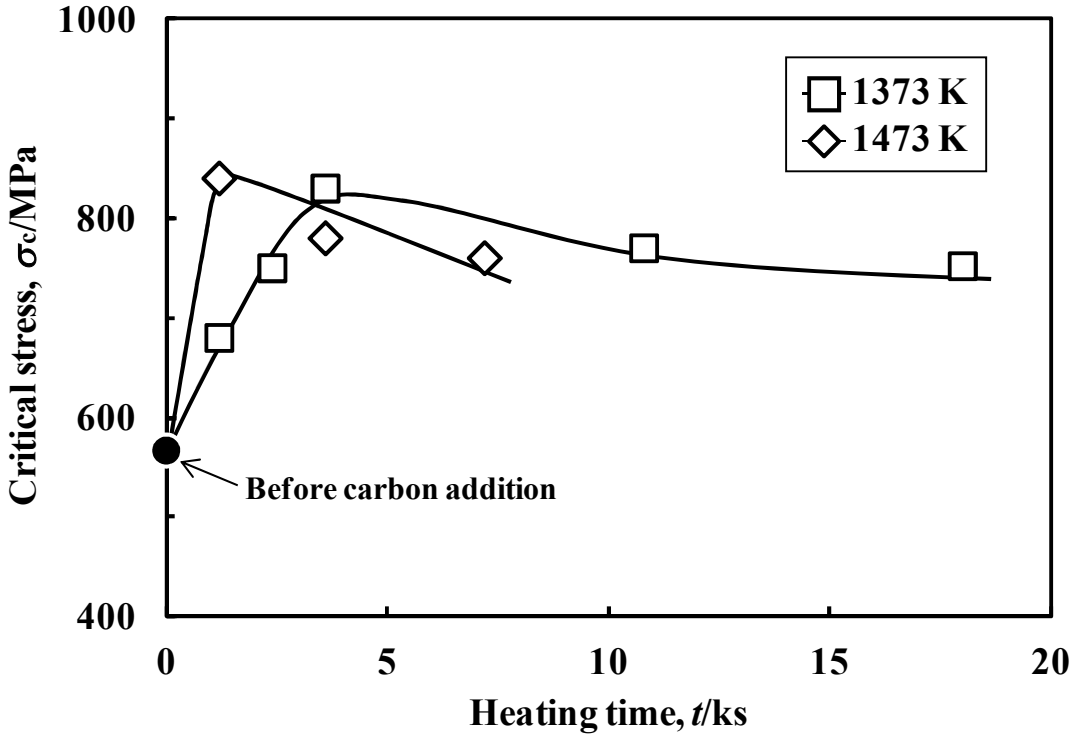


Fig.3-1-5 Change in critical stress(σ_c) with heating time.

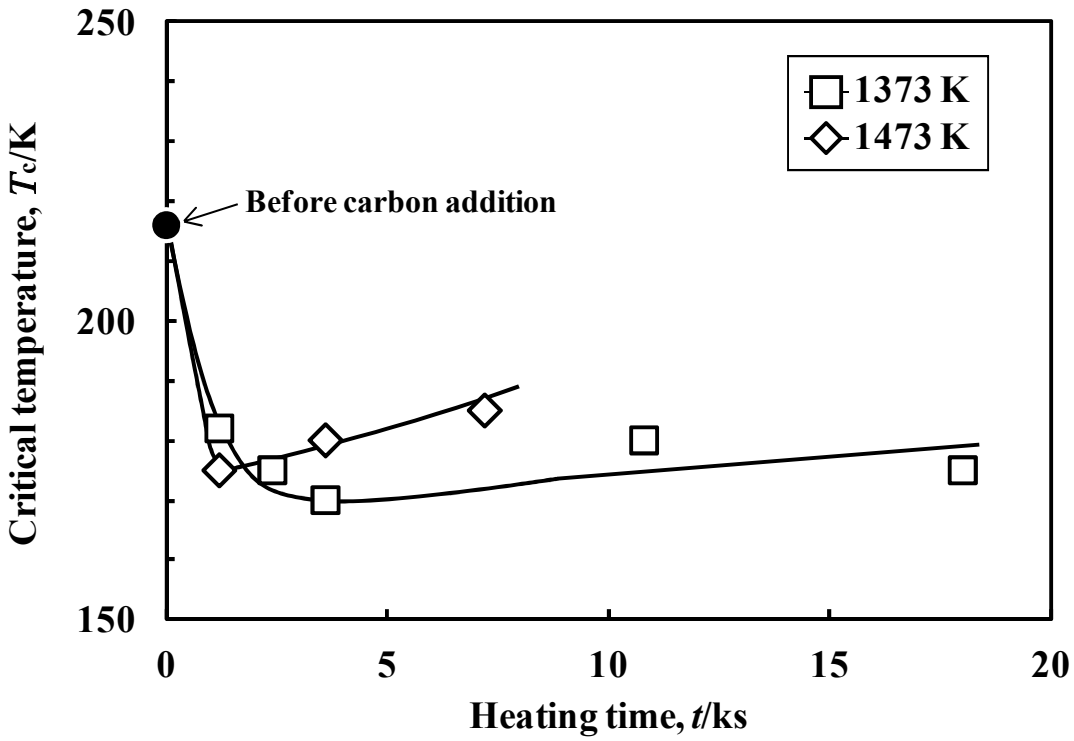


Fig.3-1-6 Change in critical temperature(T_c) with heating time.

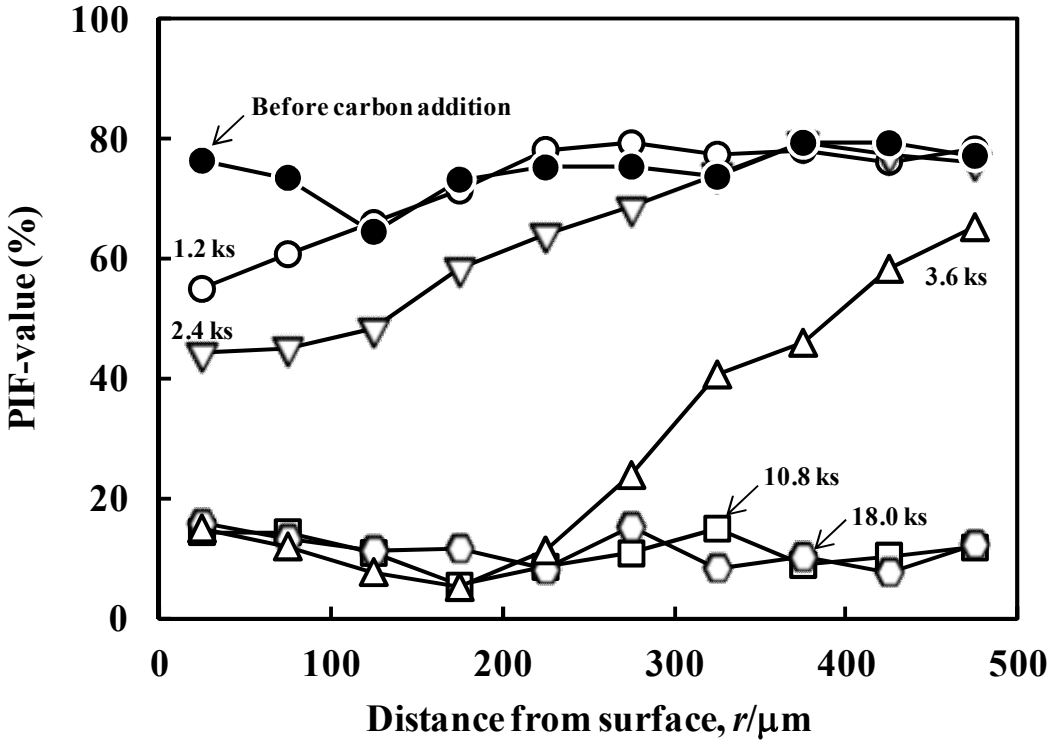


Fig.3-1-7 Change in PIF-value with the distance from the specimen surface for the specimen after carbon addition at 1373 K.

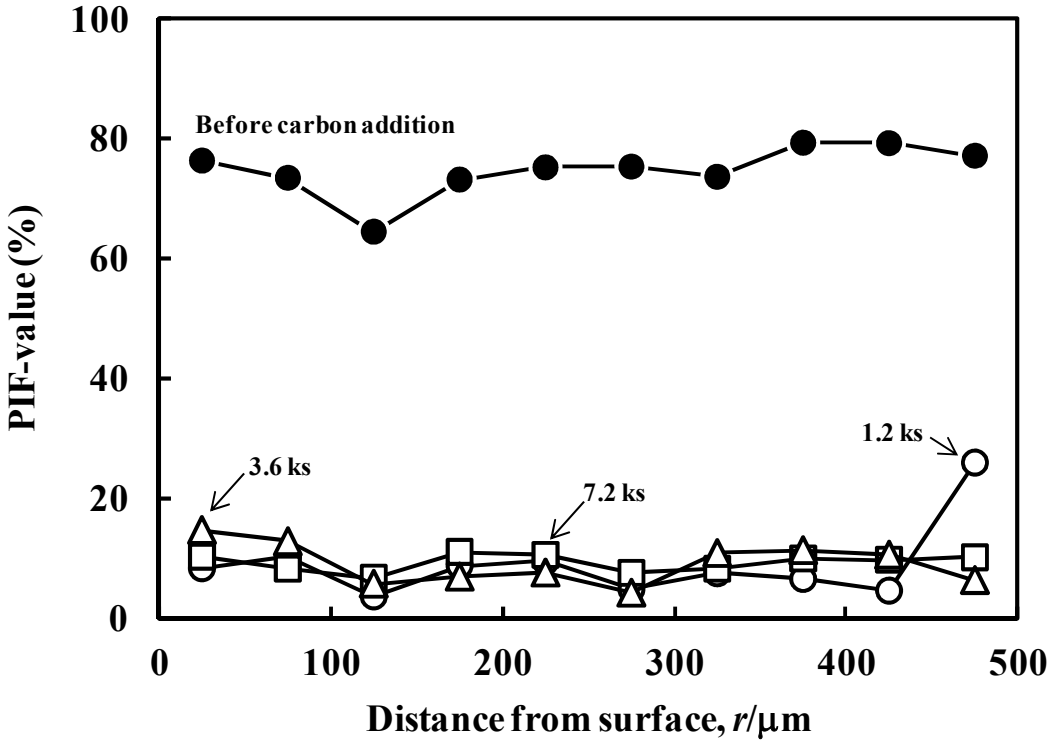


Fig.3-1-8 Change in PIF-value withf the distance from the specimen surface for the specimen after carbon addition at 1473 K.

3-1-4　考察

Fig.3-1-9 は，臨界応力（σ_c）及び臨界温度の逆数（$1/T_c$）を炭素量に対してプロットしたものである。臨界応力及び臨界温度の逆数は，それぞれ，粒界強さ及び低温延性に対応して，材料の低温域における機械的特性の指標となる。比較のため，Hiraoka ら [6]のデータも同図にプロットした。Hiraoka らは，試料表面に炭素を真空蒸着後，1673 K 以上の高い温度で熱処理を施して炭素添加を行った。また，三点曲げ試験でなく引張試験で強度特性の評価を行った。図より，各処理温度に対して機械的特性改善のための最適炭素量が認められた。また，粒界強さ及び低温延性改善のための最適炭素量は大体一致した。なお，本研究で得た粒界強さ及び低温延性改善のための最適炭素量は，Hiraoka らの結果と一致せず，少し多い値であった。本研究と Hiraoka らが用いた材料では，炭素添加前の炭素量が同じではない。本研究で用いた純モリブデン再結晶材中の炭素量は 14 質量 ppm であった。一方，Hiraoka らが用いた材料中の炭素量は 7 質量 ppm であった。そこで，Fig.3-2-10 に臨界応力及び臨界温度の逆数を炭素量ではなく炭素増加量に対してプロットした。ここで，炭素増加量は各試料に対して炭素添加前後の炭素量の差である。図より，炭素添加の手法，処理温度，機械的特性の評価手段等の違いに関係なく，全てのデータ点は 1 本の曲線に大体一致した。そして，粒界強さ及び低温延性の極大値に対応した炭素増加量は約 10 質量 ppm と決定された。

Fig.3-1-11 は，臨界応力を粒界破面率（PIF 値）に対してプロットしたものである。ここで粒界破面率は，曲げ試験において破壊が開始した試料表面側の破面観察から得た値を用いた。また，モリブデン材料に対して臨界応力と粒界破面率の間に，次のような実験式 [14,15]が成立する。

$$\text{PIF-value}=0.2(\sigma_{tg} - \sigma_c) \qquad -(1)$$

ここで，σ_{tg} は“見かけの粒内強さ”を表す。粒内強さは，各試料に対して得た臨界応力と粒界破面率を式(1)に代入すれば求めることができる。Fig.3-2-12 は，このようにして求めた粒内強さを炭素増加量に対してプロットしたものである。図より，まず，炭素増加量が 10 質量 ppm までは，見かけの粒内強さはあまり変わらずに一定のままであった（990 MPa）。一方，炭素増加量がそれ以上になると，粒内強さは減少し始めた。ここで，粒内強さが減少し始める炭素増加量は粒界強さが極大となる値と大体一致したことは大変興味深い。なお，Matsui ら [16]の報告によると，過剰の炭素添加は単結晶の強度を損なう。また，Kurishita

ら[9,10]の指摘によると，本来的に強い粒界に対して炭素添加は必ずしも有益でない。本研究で見積もった見かけの粒内の強さは，単結晶（Matsui ら）あるいは本来的に強い粒界（Kurishita ら）の強度に対応したものと見なすことができる。したがって，上述した結果は Matsui らあるいは Kurishita らの結果と定性的に一致している。以上により，炭素添加による破断様相（粒界破面率）の変化は，粒界強さと粒内強さの両方の変化の兼ね合いにより決定されたものである。炭素増加量が最適値（約 10 質量 ppm）に達するまで，粒内強さ一定で，粒界強さだけが増加する。その結果，粒界破面率は著しく低くなった。一方，炭素増加量がそれ以上になると,粒界強さと粒内強さの両方とも減少し始めた。その結果，粒界破面率がわずかに低下しただけであった。

本研究の場合，低温域での機械的特性改善のための最適な炭素増加量は非常に少ない量であった。そこで, 炭素がどのような状態で存在しているかについて検討した。まず，高倍率の走査型電子顕微鏡観察により，最適条件で炭素添加した試料の破断面を調べた。しかしながら，析出物らしき粒子はまったく確認できなかった。つぎに，透過型電子顕微鏡（日本電子 JEM2010F）を用いてより高い倍率で観察した。用いた試料は，最も良好な機械的特性を示した場合（処理条件 1373 K-3.6 ks）(a)および少しだけ劣化し始めた場合（1473 K-3.6 ks）(b)の 2 試料である。電解研磨法を用いて試料表面部から薄膜を作製し，観察に供した。Fig.3-1-13 は各試料に対する明視野像である。試料(a)の場合，粒界及びその近傍で析出物らしき粒子はまったく確認できなかった。一方，試料(b)の場合，析出物らしき粒子（矢印）が確認できた。当該粒子に対して，EDS（エネルギー分散型 X 線分光法）を用いて炭素の定量分析を行った結果，高い炭素濃度を検出した。以上を総合的に検討した結果，低温域での機械的特性（粒界強さ，低温延性）改善のための最適条件で炭素添加した純モリブデン再結晶材において，炭素は析出粒子（モリブデン炭化物）の状態でなくて，原子の状態で存在しているものと推論できた。

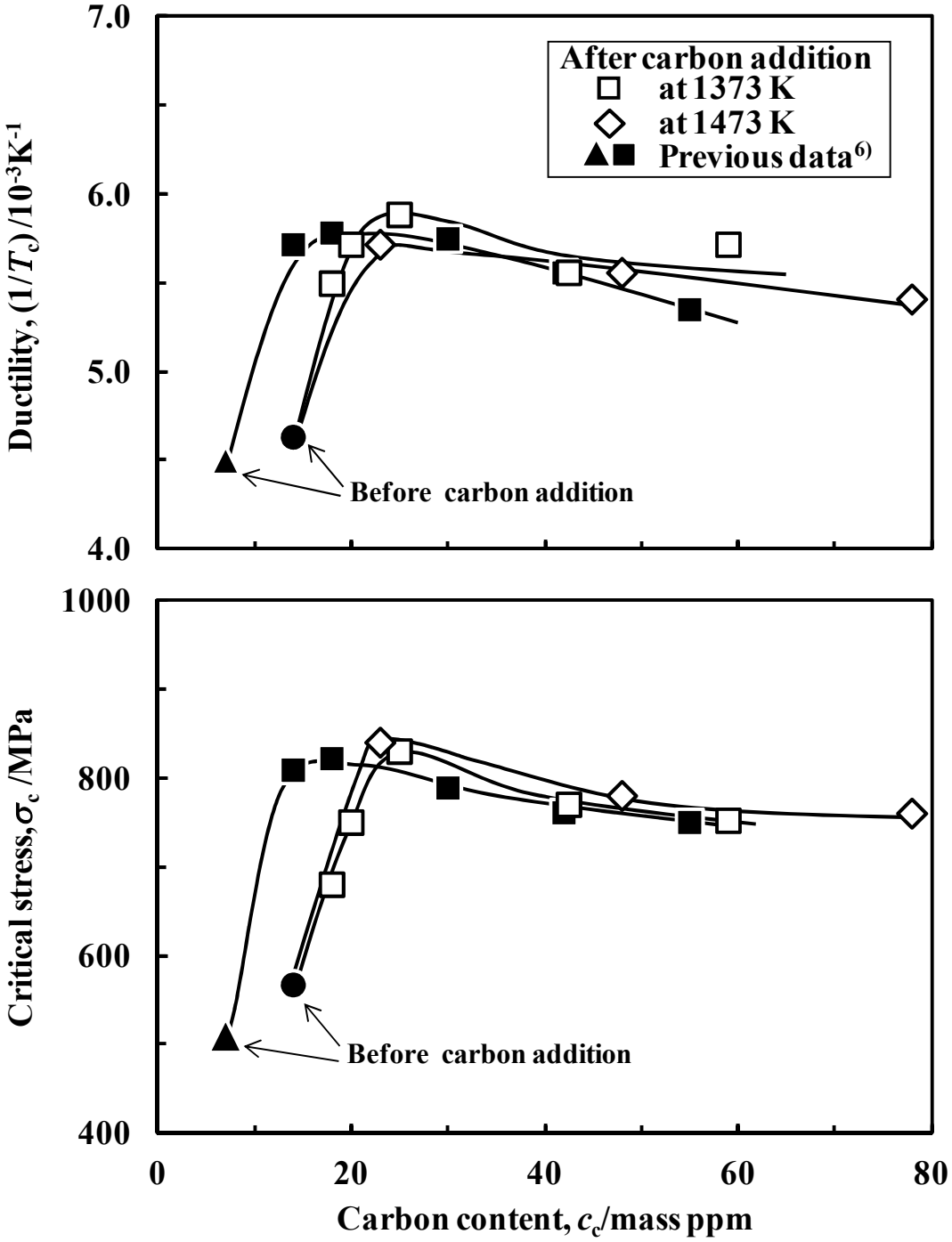


Fig.3-1-9 Change in critical stress(σ_c) and low-temperature ductility($1/T_c$) with carbon content.

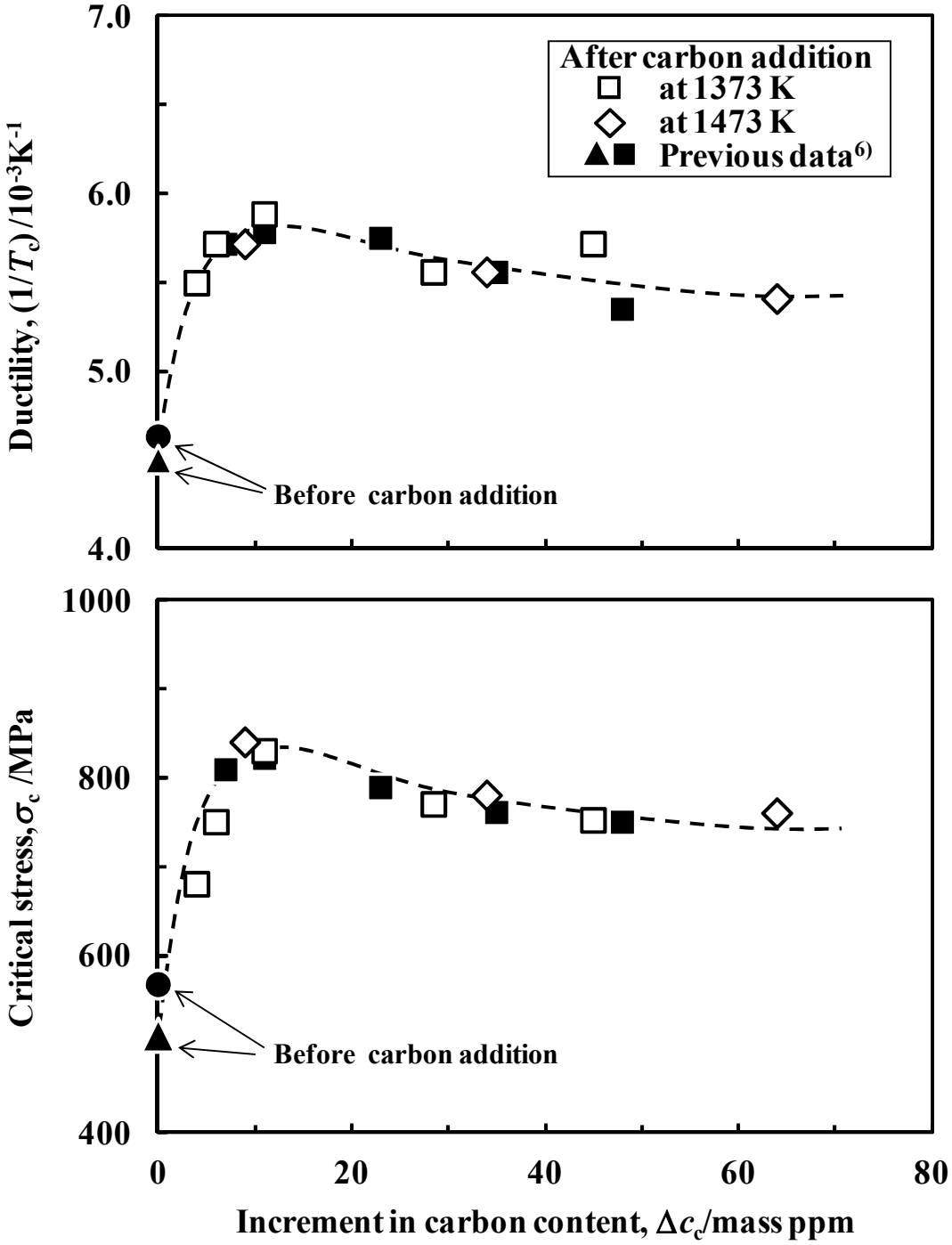


Fig.3-1-10 Change in critical stress(σ_c) and low-temperature ductility($1/T_c$) with increment in carbon content.

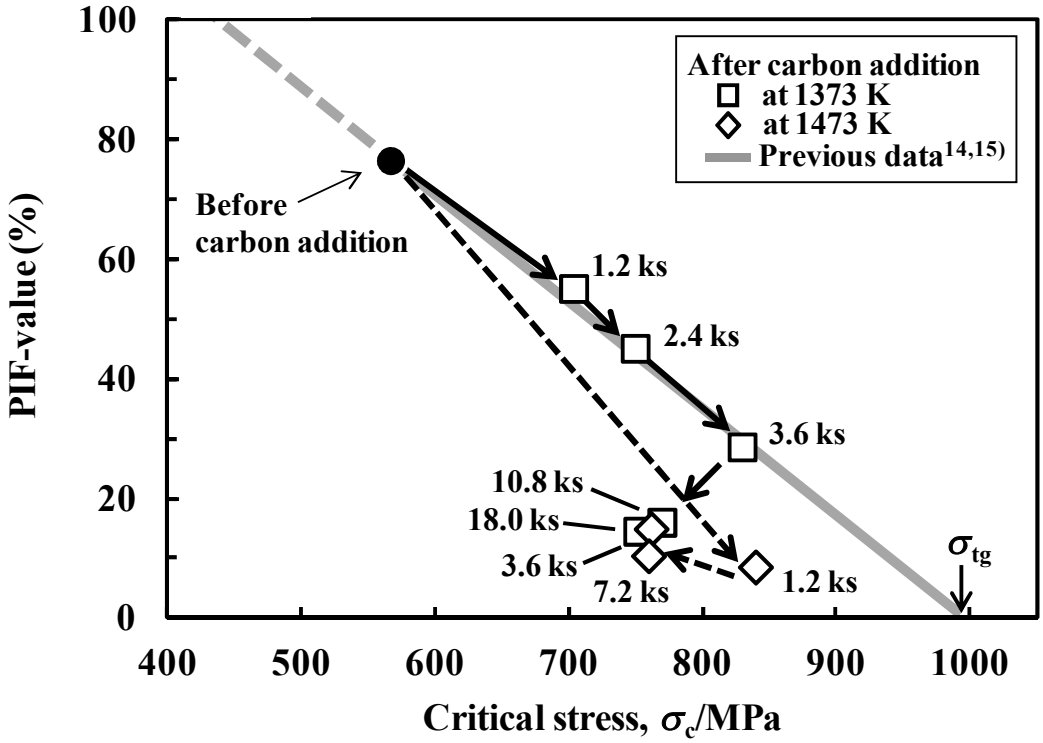


Fig.3-1-11 Plots of PIF-value as a function of critical stress(σ_c) for RM and C-RM.

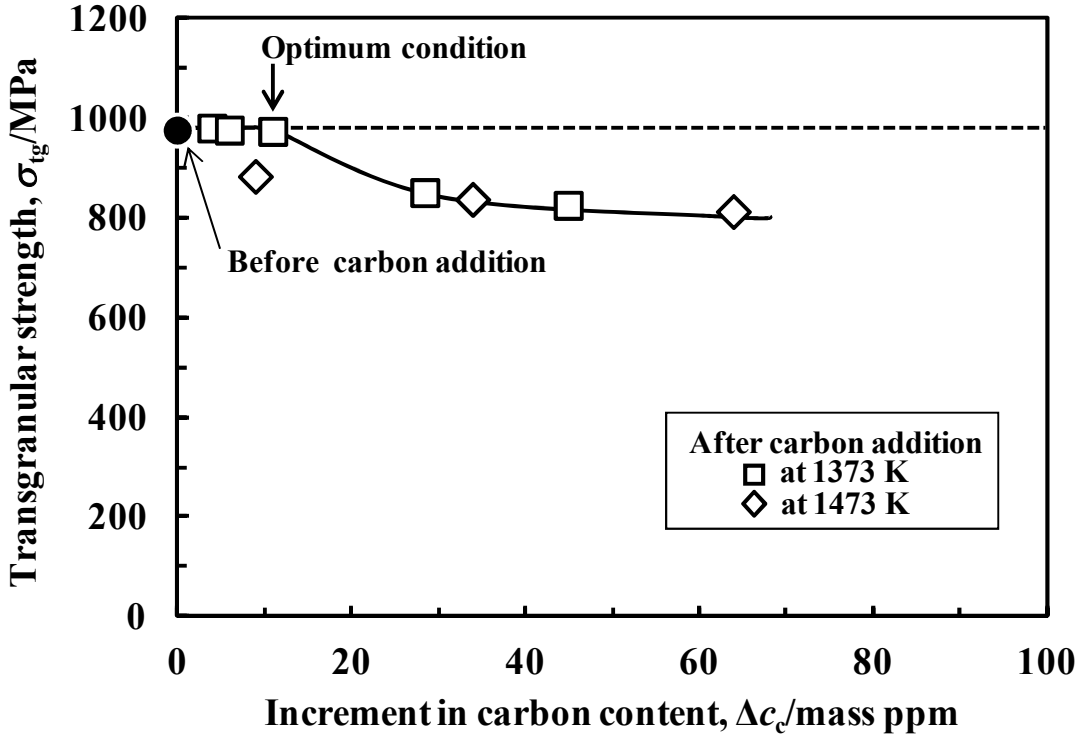


Fig.3-1-12 Change in apparent transgranular strength(σ_{tg}) with increment in carbon content.

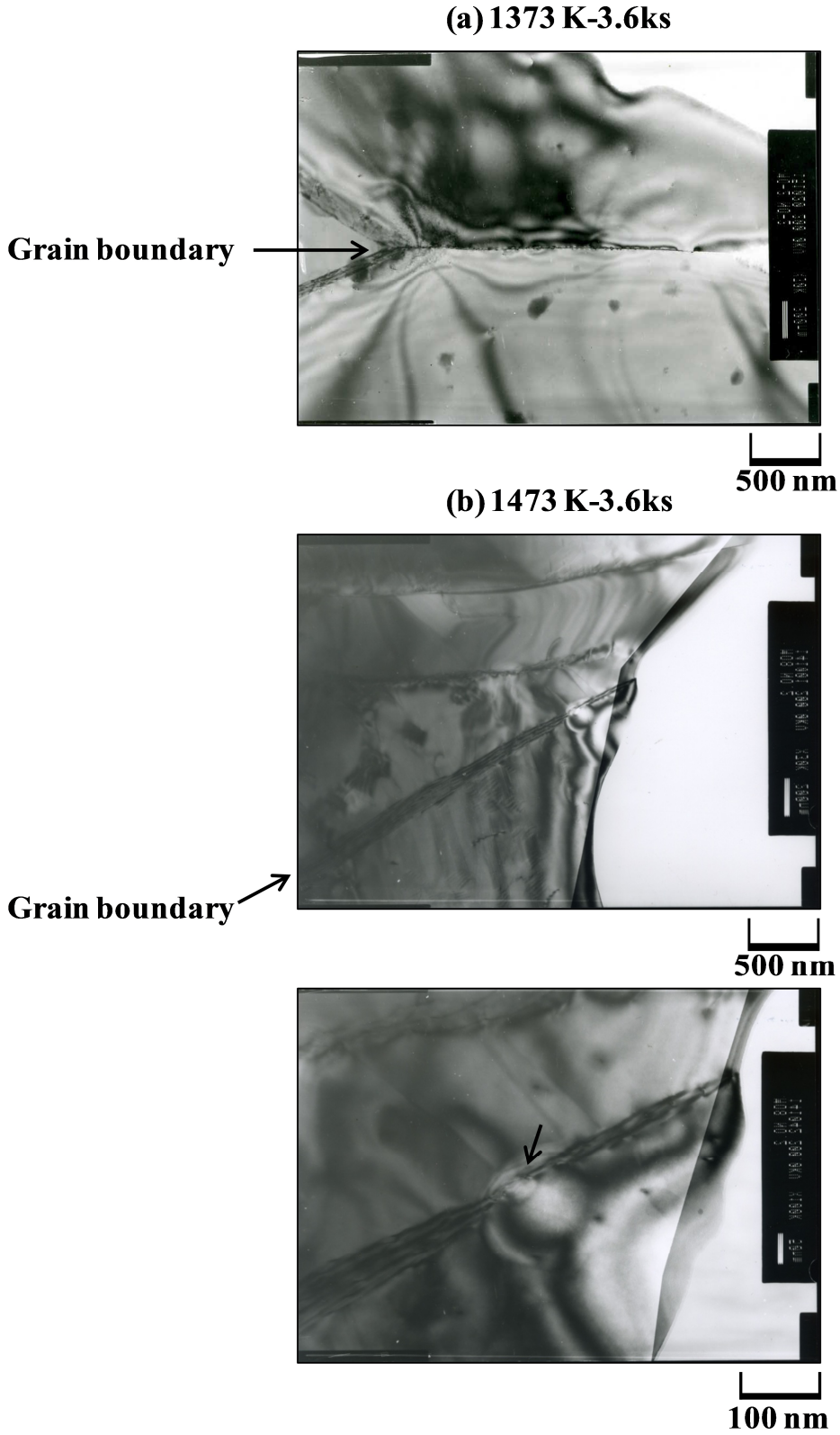


Fig.3-1-13 TEM photographs of the specimen after carbon addition at 1373 K(a) and 1473 K(b).

3-1-5　結言

純モリブデン再結晶材に対して，固体炭化法を用いて炭素添加を行った。そして，三点曲げ試験により低い温度域における機械的特性を調べた。試験温度に対する強度の変化から，二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）を見積もった。また，ぜい性破断した試料の破断様相（粒界破面率）を調べた。結果をまとめると以下のとおりである。

（1）最適処理条件

本材料の低温域における機械的特性改善のための最適な炭素添加条件は 1373 K-3.6 ks あるいは 1473 K-1.2 ks であった。また，それに対応した炭素増加量は約 10 質量 ppm であった。この炭素増加量において，粒界強さ（臨界応力）と低温延性（臨界温度の逆数）は共に極大値を示した。

（2）臨界応力と粒界破面率の関係

臨界応力と粒界破面率の関係から求めた見かけの粒内強さは，ある一定の炭素増加量（約 10 質量 ppm）までほとんど変化しなかった（約 990 MPa)。しかしながら，炭素増加量がそれ以上になると，少しだけ低下した。

炭素添加に伴う粒界破面率の変化は，粒界強さと粒内強さの変化の兼ね合いにより決定されたものである。ある一定の炭素増加量（約 10 質量 ppm）まで，粒内強さ一定で粒界強さが増加したため，粒界破面率が低くなった。しかしながら，炭素増加量がそれ以上になると，粒界強さと粒内強さが共に減少したため，粒界破面率がわずかに低くなった。

（3）粒界強化機構

走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いた観察により，最適条件で炭素添加した試料の粒界及び粒内に析出物らしき粒子を確認できなかった。したがって，モリブデンの粒界強化に寄与しているのは析出粒子でなく炭素原子であるものと推論された。

参考文献：

1) M.Semichyshen, R.Q.Barr : J.Less-Common Met., 11 (1966), 1

2) K.Tsuya, N.Aritomi : J. Less-Common Met., 15 (1968), 245

3) J.P.Touboul, L.Minel, J.P.Langeron : J. Less-Common Met., 30 (1973), 279

4) Y.Hiraoka, F.Morito, M.Okada, R.Watanabe : J. Nucl. Mater., 78 (1978), 192

5) A.Kumar, B.L.Eyre : Proc. Roy. Soc. London, A370 (1980), 431

6) Y.Hiraoka, M.Okada, R.Watanabe : J. Less-Common Met., 75 (1981), 31

7) S.Suzuki, H.Matsui, H.Kimura : Mater. Sci. Eng., 47 (1981), 209

8) J.B.Brosse, R.Fillit, M.Biscondi : Scripta Metall., 15 (1981), 619

9) 栗下裕明, 久芳俊一, 久保晴義, 吉永日出男 : 日本金属学会誌, 47 (1983), 539

10) 栗下裕明, 久芳俊一, 久保晴義, 吉永日出男 : 日本金属学会誌, 47 (1983), 546

11) Y.Hiraoka : Mater. Trans., JIM, 31 (1990), 861

12) J.F.Elliott, M.Gleiser : “Thermochemistry for Steelmaking”, vol.1, Addison-Wesley (1960)

13) Y.Hiraoka, H.Iwasawa, T.Inoue, M.Nagae, J.Takada : J. Alloys & Comp., 377 (2004), 127

14) A.S.Wronski, A.C.Chilton, E.M.Capron : Acta Metall., 17 (1969), 751

15) Y.Hiraoka, S.Yoshimura, K.Takebe : Int. J. Refr. Met. & Hard Mater., 12 (1993-94), 261

16) H.Matsui, H.Kimura, Y.Fukuda : Mater. Sci. Eng., 29 (1977), 241

17) 吉村　悟 :“多結晶モリブデン合金の低温破断特性に関する研究”, 岡山理科大学 博士学位論文, (1995)

第 2 節　炭素添加した純モリブデン焼結体の機械的特性

3-2-1　緒言

第 2 章第 2 節で述べたように，工業用モリブデン材料の大部分は粉末冶金法によって製造されたものである。そして，特に高い塑性加工を付与した二次元形状のモリブデン材料は，照明工業用材料，高温構造用材料，半導体関連材料などに多用されている [1)]。しかしながら，近年，圧延板や線材・棒材で対応できない三次元形状のモリブデン材料を使用したいという期待が強まっている。その場合，焼結体をそのまま形状加工して使用することになる。

一般に，純モリブデンの焼結体には微細なポアが多数存在し，また密度も理論密度に比べてかなり小さい。そして，焼結体の機械的特性は，圧延加工した材料あるいは再結晶処理を施した材料に比べてかなり劣る。Kadokura ら [2)]は，純モリブデン焼結体と純モリブデン再結晶材について，室温以下の温度域での機械的特性を比較した。そして，前者材料の破断強度は後者に比べてかなり低く，また延性－ぜい性遷移温度はかなり高いことを報告している。すなわち，純モリブデン焼結体の粒界は純モリブデン再結晶材に比べてかなりぜい弱であることがわかる。

モリブデン材料の特に低温域における機械的特性に対する炭素の効果については，これまでに多くの研究がある [3-13)]。第 3 章第 1 節で示したように，固体炭化法を用いて炭素添加を行った純モリブデン再結晶材の粒界は著しく強化された。またそれに伴い，低温延性も顕著に改善された。このような炭素添加は純モリブデン焼結体に対しても有効であることが期待されるが，これまで焼結体のように多数のポアを含んだ材料に対する研究はほとんどない。

本研究では，純モリブデン焼結体に対して固体炭化法を用いて炭素添加を行った。まず，液体窒素温度から室温までの温度範囲で三点曲げ試験を行い，強度特性を調べた。そして，強度の温度変化から二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）[13,14)]を求めた。臨界応力は粒界強さに対応する量である。また，臨界温度は延性－ぜい性遷移温度で，その逆数は低温延性に対応する量である。つづいて，走査型電子顕微鏡を用いてぜい性破断した試料の破断面を観察して，破断様相（粒界破面率）を調べた。そして，臨界応力と破断様相の関係から，見かけの粒内強度 [13,14)]を求めた。以上により，まず，本材料の低温域における機械的特性を改善するための最適な炭素添加条件あるいは最適炭素量を決定した。つづいて，本材料の結果を純モリブデン再結晶材と比較検討し，粒界強さ及び低温延性に

及ぼすミクロ組織（ポアの存在）および粒界性格の違いの影響について議論した。

3-2-2　実験方法

3-2-2-1　試料準備

本研究で使用した純モリブデン焼結体（“SM”）は，第 2 章第 2 節で用いた材料と同じものである。本材料中の侵入型不純物の含有量を Table 3-2-1 に示した。いずれの不純物も，純モリブデン再結晶材（“RM”）と大体同じであった。また，SM の代表的なミクロ組織を Fig.3-2-1 に示した。純モリブデン再結晶材と比べて，結晶粒径は同程度であったが（約 25 μm），粒界及び粒内に微細なポアが多数存在した。走査型電子顕微鏡を用いて調べたところ，粒界（破面）に観察できたポアの平均直径は約 3.0 μm であった。三点曲げ試験に用いた試料は幅 3.5 mm，長さ 25 mm，厚さ約 1 mm の短冊状のものであった。炭素添加する前に，エメリー紙（#120～600）を用いて試料の表面と側面を平滑にした。

純モリブデン焼結体に対する炭素添加は，純モリブデン再結晶材の場合と同様に，固体炭化法を用いて行った。グラファイト粉末中に試料を埋め込んだ状態で，真空中（約 5×10^{-6} Torr），温度一定（1373 K）の条件で時間（1.2～18.0 ks）を変えて熱処理を行った。なお，炭素添加に用いたグラファイト粉末は国産品のものであった（純度 99%，平均粒度約 20 μm）。以上の手順で炭素添加した純モリブデン焼結体を“C-SM”と表す。SM と C-SM について，処理時間に対する炭素量の変化を Fig.3-2-2 に示した。炭素量は時間と共にほぼ直線的に増加した。また，Fig.3-2-3 は同じ条件で炭素添加した SM と RM に対する炭素増加量を比較したものである。両材料間で差はほとんどなかった。

Table 3-2-1 Contents of interstitial impurity elements in sintered pure molybdenum(SM) and recrystallized pure molybdenum(RM).

Material	C (mass ppm)	O (mass ppm)	N (mass ppm)
SM	13	<10	<10
RM	14	<10	<10

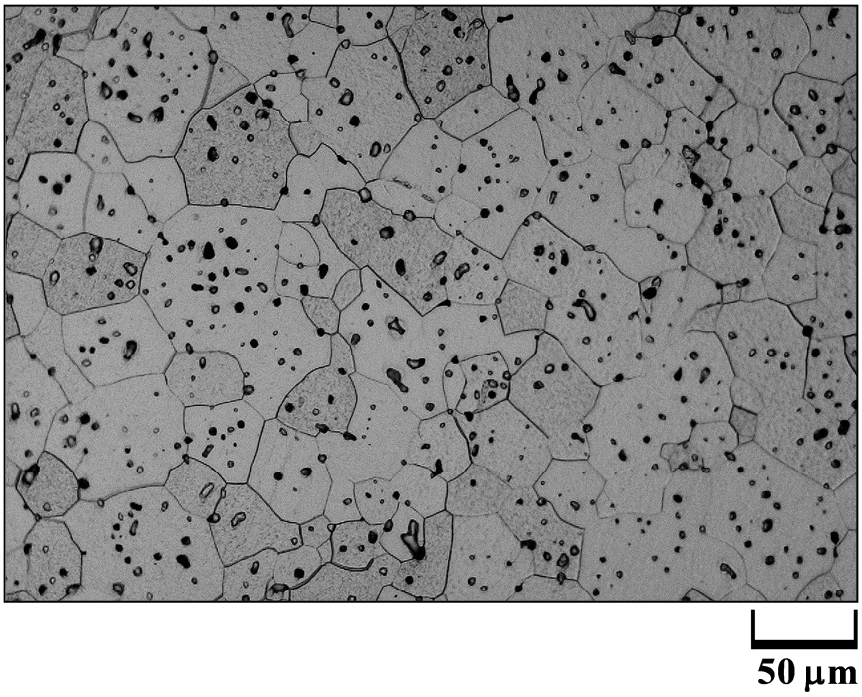


Fig.3-2-1 Typical microstructure of sintered pure molybdenum(SM).

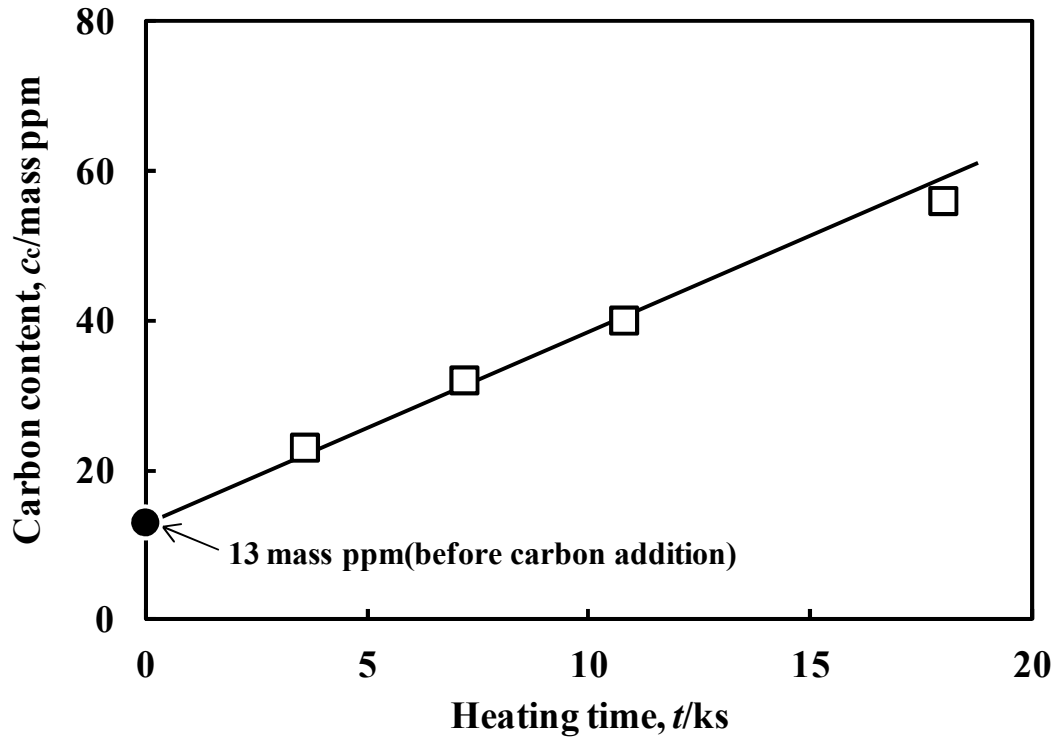


Fig.3-2-2 Change in carbon content with heating time.

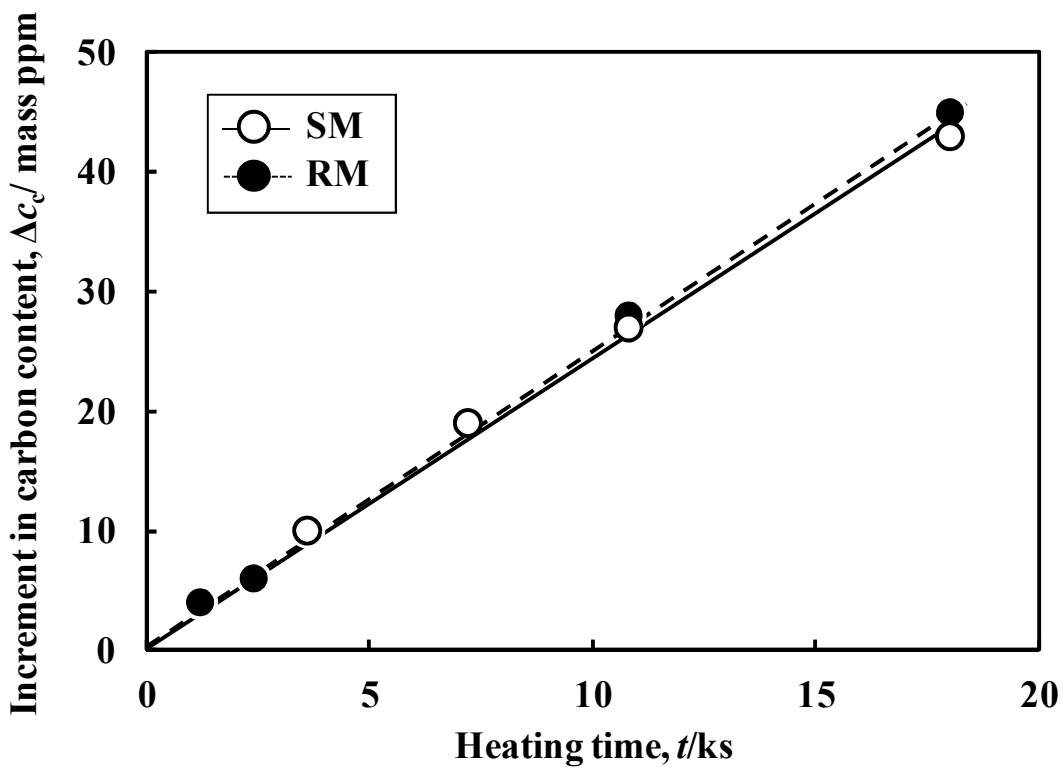


Fig.3-2-3 Comparison of increment in carbon content between SM and RM.

3-2-2-2　三点曲げ試験

低温域における強度特性は低温槽付き三点曲げ試験機（島津製作所 AGS-5kND）を用いて調べた。試験は，液体窒素温度（77 K）から室温（約 297 K）までの温度範囲で，0.0083 mm/s のクロスヘッド速度（初期ひずみ速度 1.95×10^{-4} s^{-1}）で行った。三点曲げ試験用治具の荷重ピン及び支持ピンの直径は 5 mm，支持ピン間距離は 16 mm であった。

各試験温度で得た荷重－変位曲線から，降伏点荷重あるいは最大点荷重を得た。そして，これらの値を式に代入して，各試験温度における降伏強度（σ_y）あるいは最大強度（σ_m）を算出した。以上の詳細な手順は Appendix 2 に示している。

強度の温度変化から，二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）[14,15]を見積もった。臨界応力（σ_c）は粒界強さに対応する。また，臨界温度（T_c）は延性－ぜい性遷移温度で，その逆数は低温延性に対応する。以上の詳細な手順は Appendix 2 に示している。

3-2-2-3　破面観察

ぜい性破断した試料に対して，走査型電子顕微鏡（日立 S-3000H）を用いて破断面を観察した。そして，試料表面から中央までの破断様相を調べた。本研究では破断様相を粒界破面率（PIF 値）で代表させた。詳細は Appendix 1 に示している。

3-2-3　実験結果

3-2-3-1　臨界応力及び臨界温度

Fig.3-2-4 は，降伏強度及び最大強度を試験温度の逆数に対してプロットしたものである。まず，降伏強度は処理時間と共に全体的に増加したが，その変化はあまり大きくなかった。つぎに，比較的高い温度域における最大強度は定性的に降伏強度に類似していた。一方，比較的低い温度域における最大強度は，温度変化をほとんど示さず，処理時間と共に全体的に大きく増加した。なお，処理時間がじゅうぶんに長くなると，両強度ともわずかに減少する傾向を示した。以上の結果は純モリブデン再結晶材の場合と定性的に一致した。

Fig.3-2-5 及び Fig.3-2-6 は，それぞれ臨界応力及び臨界温度を処理時間に対してプロットしたものである。まず，臨界応力は処理時間と共に増加し，ある一定時間で極大値を示した後，わずかに減少する傾向を示した。つぎに，臨界温度は臨界応力と逆の傾向を示した。すなわち，臨界温度はある一定時間で極小値を示した。興味深い点は，各処理温度において極大値（臨界応力）あるいは極小値（臨界温度）を示す処理時間が大体一致したことである。以上の結果は純モリブデン再結晶材と定性的に一致した。なお，極値を示す処理時間に関して，純モリブデン焼結体の方が純モリブデン再結晶材に比べて長かった。

3-2-3-2　破断様相

Fig.3-2-7 は，粒界破面率（PIF 値）を試料表面からの距離に対してプロットしたものである。まず，SM の粒界破面率は，試料表面からの距離に関係なく，ひじょうに高い値であった（約 96%）。しかしながら，炭素添加の処理時間と共に，粒界破面率が低くなる領域は試料内部に拡がる傾向を示した。なお，時間がじゅうぶんに長くなると，粒界破面率は試料表面から中心まで全体的に低い値になった（約 35%）。

Fig.3-2-8 は，本材料と純モリブデン再結晶材について，同じ処理時間（3.6 ks）の炭素添加を行った後の粒界破面率を比較したものである。純モリブデン焼結体は，純モリブデン再結晶材に比べて全体的に高い粒界破面率を示した。

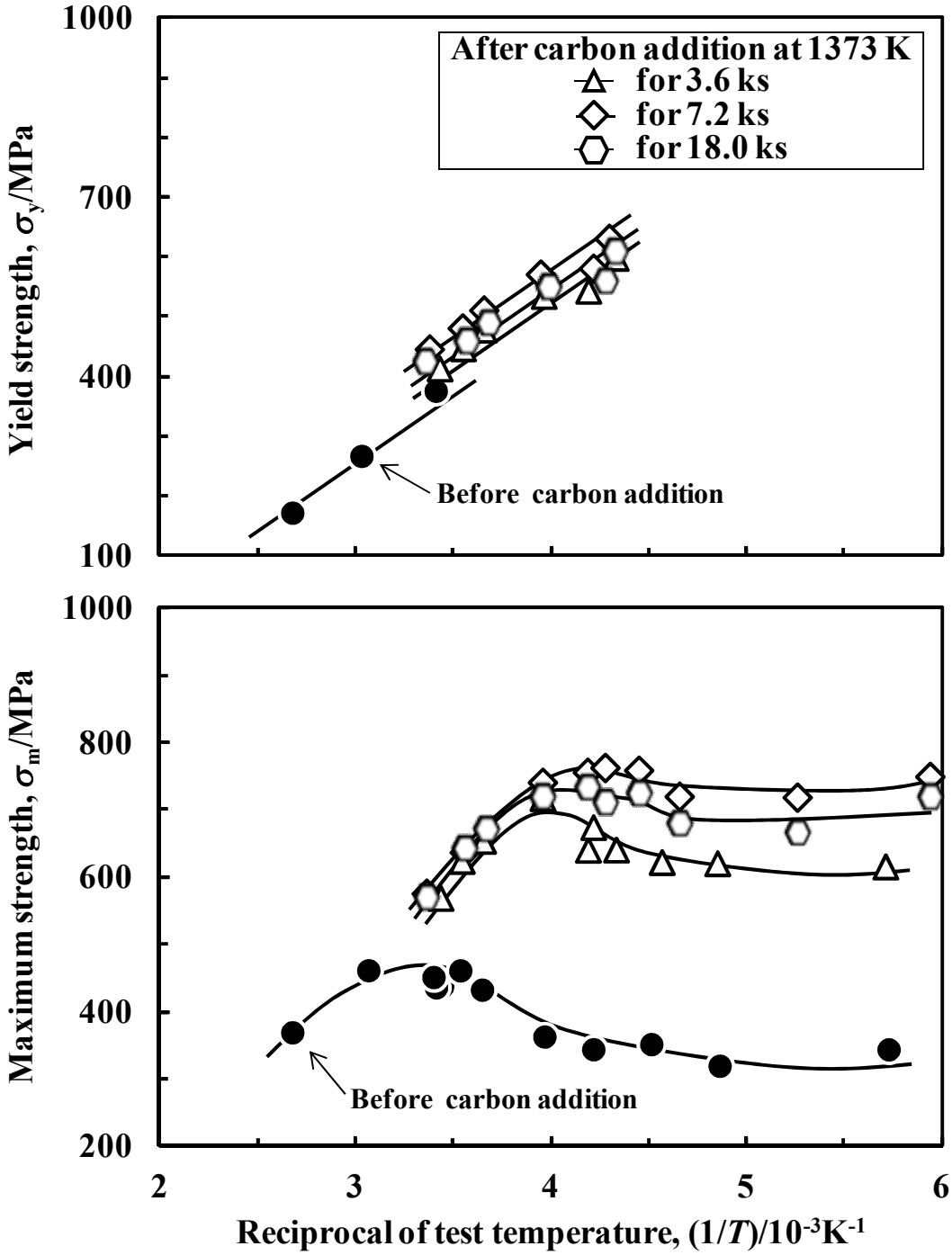


Fig.3-2-4 Change in the yield strength(σ_y) and maximum strength(σ_m) with the reciprocal of test temperature for SM and C-SM.

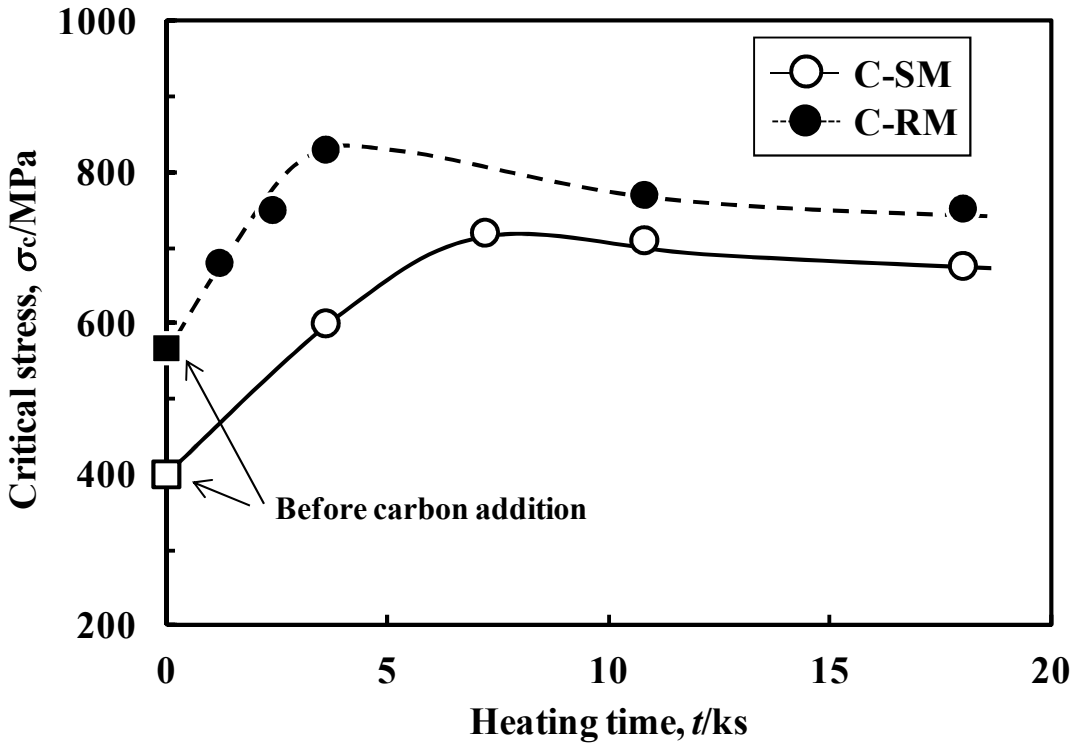


Fig.3-2-5 Change in the critical stress(σ_c) with the heating time for sintered molybdenum and recrystallized pure molybdenumm.

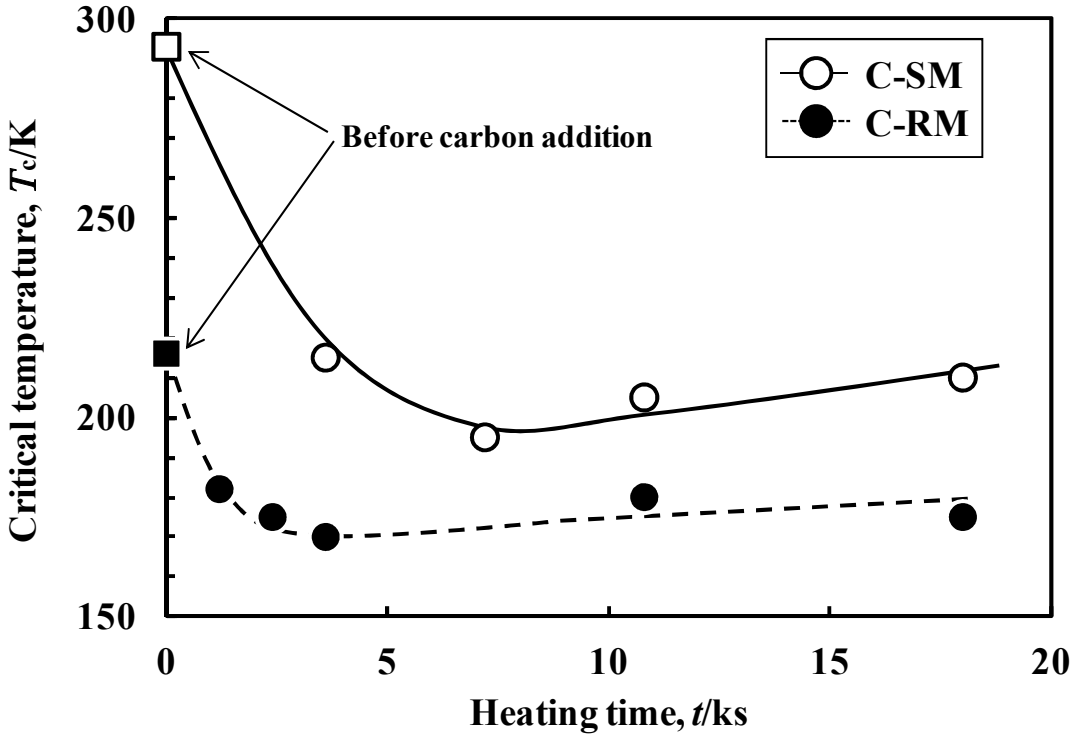


Fig.3-2-6 Change in the critical temperature(T_c) with the heating time for sintered molybdenum and recrystallized pure molybdenum.

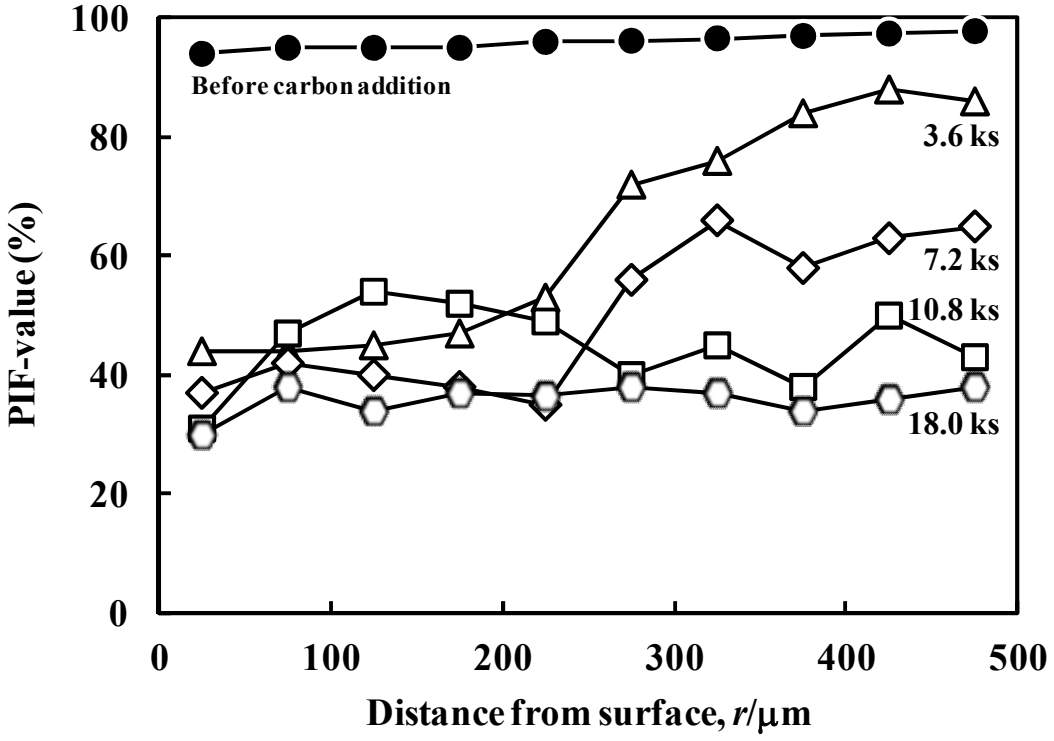


Fig.3-2-7 Change in the PIF-value with the distance from the specimen surface for SM and C-SM.

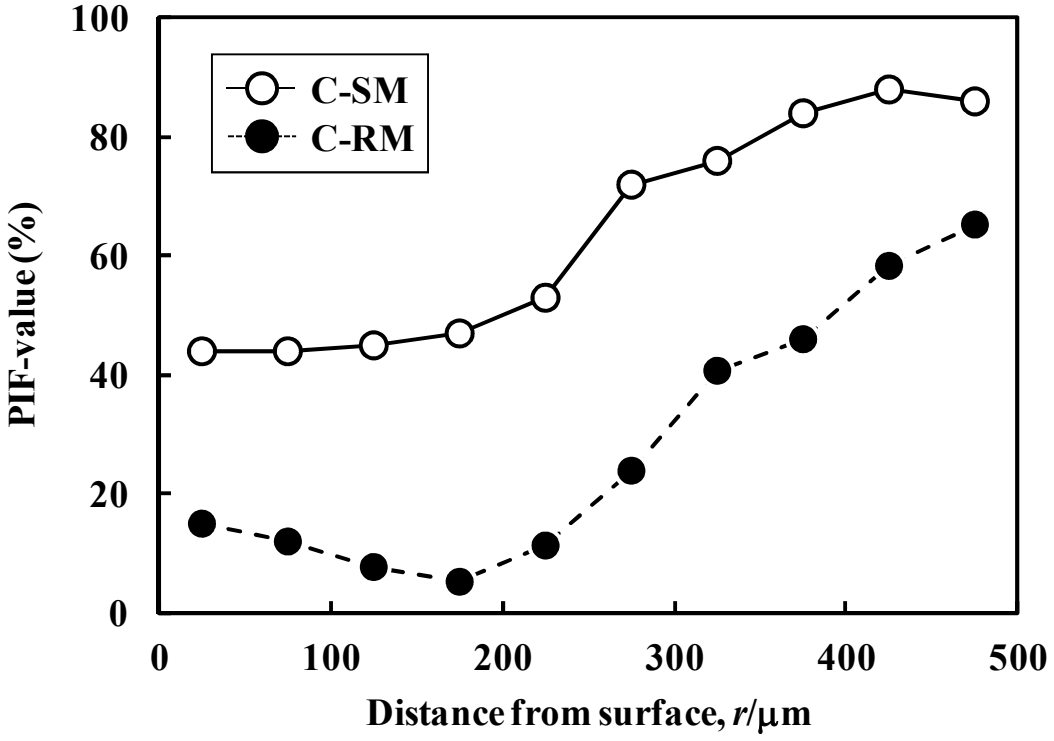


Fig.3-2-8 Comparison of the PIF-value between SM and RM after carbon addition at 1373 K for 3.6 ks.

3-2-4　考察

第 3 章第 1 節で述べたように，実際に粒界強化に関係するのは試料中の炭素量でなくて炭素増加量である。そこで，Fig.3-2-9 では，炭素増加量に対して臨界応力（σ_c）及び臨界温度の逆数（$1/T_c$）をプロットした。比較のため，純モリブデン再結晶の結果も同図に示した。臨界応力及び臨界温度の逆数は，それぞれ粒界強さ及び低温延性に対応して，材料の低温域における機械的特性の指標になる。まず，少量の炭素添加で本材料の粒界を強化できることがわかる。つぎに，機械的特性改善のための最適な炭素増加量は約 18 質量 ppm であった。この値は純モリブデン再結晶材（約 10 質量 ppm）に比べて倍近く多かった。走査型電子顕微鏡を用いて高倍率で観察して，最適条件で炭素添加した試料の破断面を調べた。しかしながら，析出物らしき粒子はまったく確認できなかった。したがって，純モリブデン再結晶材の場合と同じく，本材料においても粒界強化に寄与するのは析出粒子ではなくて，炭素原子であると推察された。

Fig.3-2-10 は，粒界破面率（PIF 値）を臨界応力に対してプロットしたものである。なお，ここで用いた粒界破面率は，曲げ試験において破壊が開始した試料表面近くの破断面写真から得た値である。Hiraoka らは，モリブデンにおいて臨界応力と粒界破面率の間に次の実験式が成立することを報告している [8,17]。

$$\text{PIF 値} = 0.2(\sigma_{tg} - \sigma_c) \qquad -(1)$$

ここで，σ_{tg} は見かけの粒内強さに対応する量である。各試料に対して得た臨界応力と粒界破面率を上式に代入すれば，粒内強さを求めることができる。Fig.3-2-11 は，このようにして求めた粒内強さを炭素増加量に対してプロットしたものである。まず，炭素増加量が 18 質量 ppm 以下では，粒内強さはほとんど変化しなかった（880 MPa）。この値は純モリブデン再結晶材に対する値に比べて約 110 MPa 低かった。一方，炭素増加量がそれ以上になると，粒内強さは少しだけ減少し始めた。ここで興味深い点は，本材料の粒内強さが減少し始める炭素増加量と粒界強さ（あるいは低温延性）が極大値を示す炭素増加量が大体一致したことである。以上により，炭素添加に伴う破断様相（粒界破面率）の変化は，粒界強さと粒内強さの変化の兼ね合いにより説明できる。炭素増加量がある一定値（約 18 質量 ppm）までは，粒内強さ一定で，粒界強さだけが増加する。その結果，粒界破面率が著しく低くなった。しかしながら，炭素増加量がある一定値を越えると，粒界強さと粒内強さが共に減少し始める。その結果，粒界破面率はわずかに低下しただけである。このよ

うな結果は，純モリブデン再結晶材と定性的に一致する。

本材料と純モリブデン再結晶材において，機械的特性改善のための最適な炭素増加量に大きな差があった。そこで，このような不一致をミクロ組織（ポアの存在）および粒界性格の違いの観点から議論することにした。炭素原子が粒界に偏析しやすいことはよく知られている[7, 16]。特に粒界に多数のポアが存在すれば，粒界の有効表面積が大きくなる。また，両材料の粒界性格を比較したところ（Table 3-2-2），大きく違うことが明らかである。ここでは，便宜上，粒界性格を低角粒界（θ≦15°，Σ1），対応粒界（θ＞15°，Σ3～Σ29）およびランダム粒界の三つに分類した。純モリブデン焼結体の場合，低角粒界の割合が少なく，反対にランダム粒界（一般粒界）の割合が多い。すなわち，第 2 章第 2 節でも述べたように，本材料では強化すべきぜい弱な粒界の割合が多いことになる。以上で示した多数のポアの存在あるいは粒界性格の違いは，いずれも粒界強化のために余分な量の炭素が必要になることを示唆している。なお，現段階でこのようなポアの存在あるいは粒界性格の違いが粒界強さに及ぼす影響を定量的に見積もることは不可能である。

Fig.3-2-12 は，臨界応力の“増加分”を炭素増加量に対してプロットしたものである。ここで，臨界応力の増加分は炭素添加前後の臨界応力の差である。臨界応力の増加分を両材料間で比較したところ，純モリブデン焼結体の方が約 50 MPa 大きかった。本結果は両材料間の粒界性格の違いを反映したものと考えられる。すなわち，純モリブデン焼結体ではぜい弱な粒界（ランダム粒界）の割合が多いため，炭素添加によって強化できる余地がそれだけ大きいことが推察される。

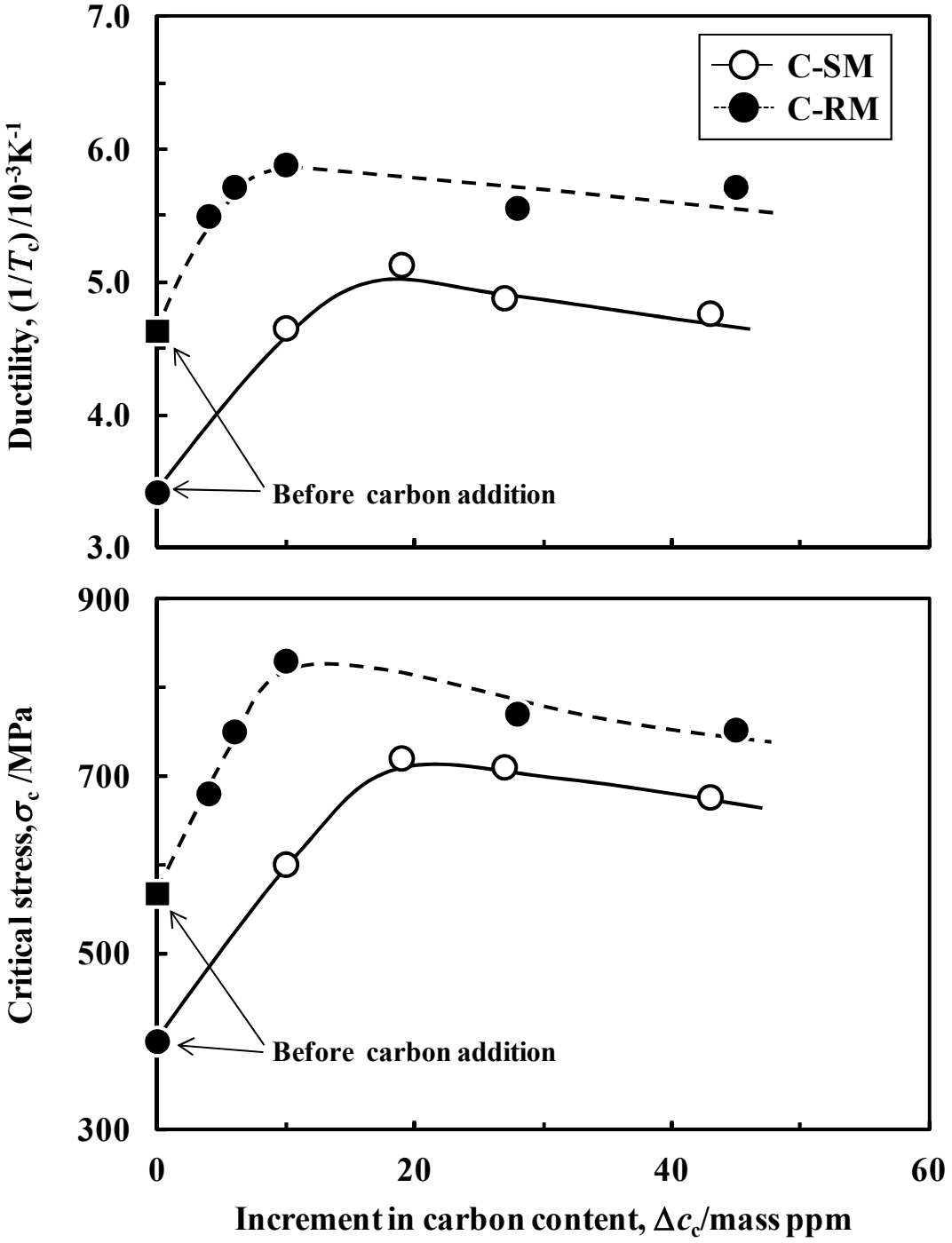


Fig.3-2-9 Change in the critical stress(σ_c) and the reciprocal of critical temperature($1/T_c$) with the increment in carbon content.

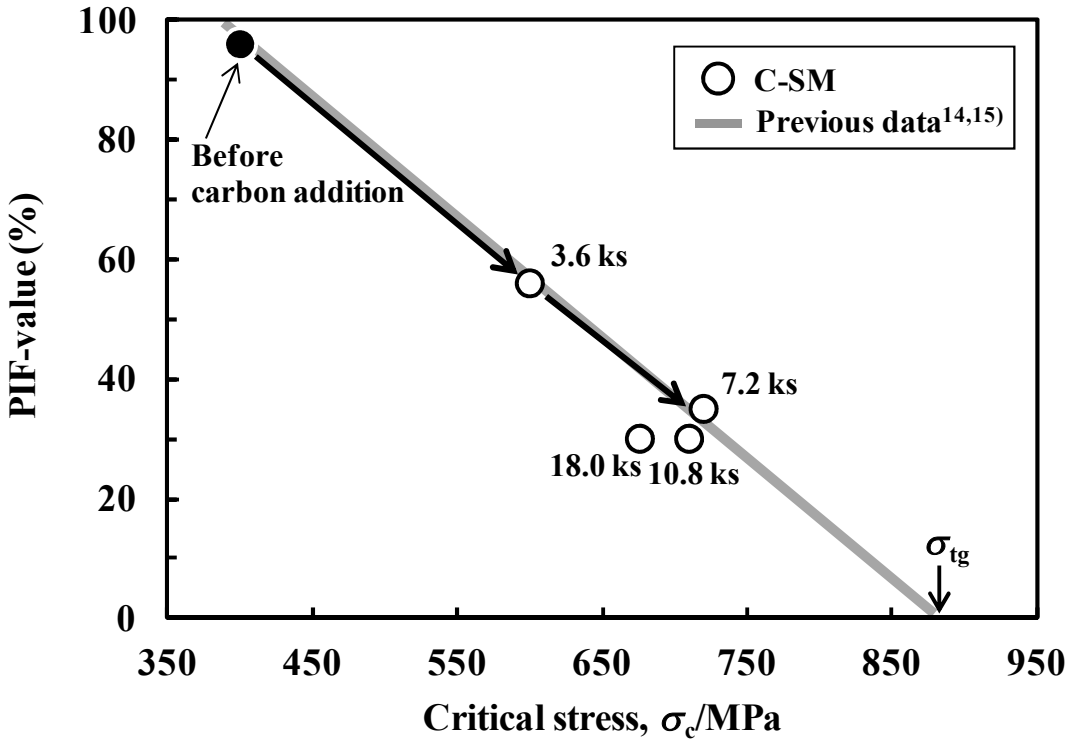


Fig.3-2-10 Plots of the PIF-value as a function of the critical stress(σ_c) for SM and C-SM.

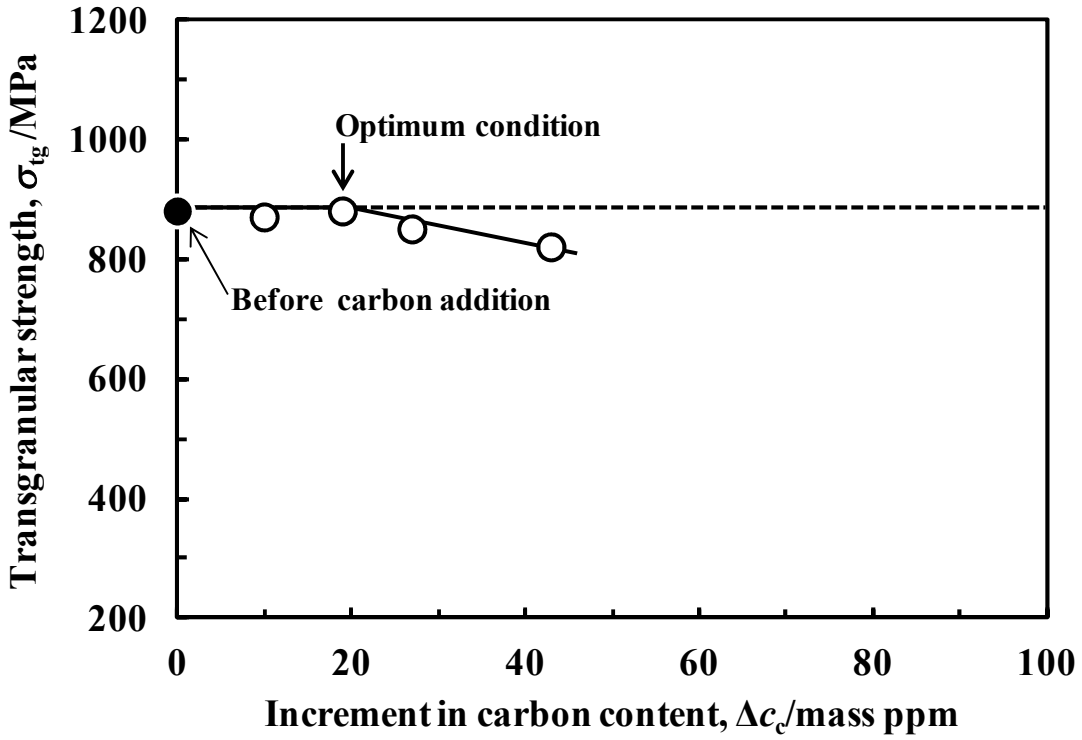


Fig.3-2-11 Change in transgranular strength(σ_{tg}) with increment in carbon content.

Table 3-2-2 Comparison of the grain-boundary character distributions between SM and RM.

Material	% with $\theta < 15°$ (low angle grain boundary, Σ1)	% with $\theta > 15°$ and CLS* (Σ3～Σ29)	% with $\theta > 15°$ and random
SM	5.4	17.0	77.6
RM	14.2	14.8	71.0

*CLS : Coincident site lattice (boundaries)

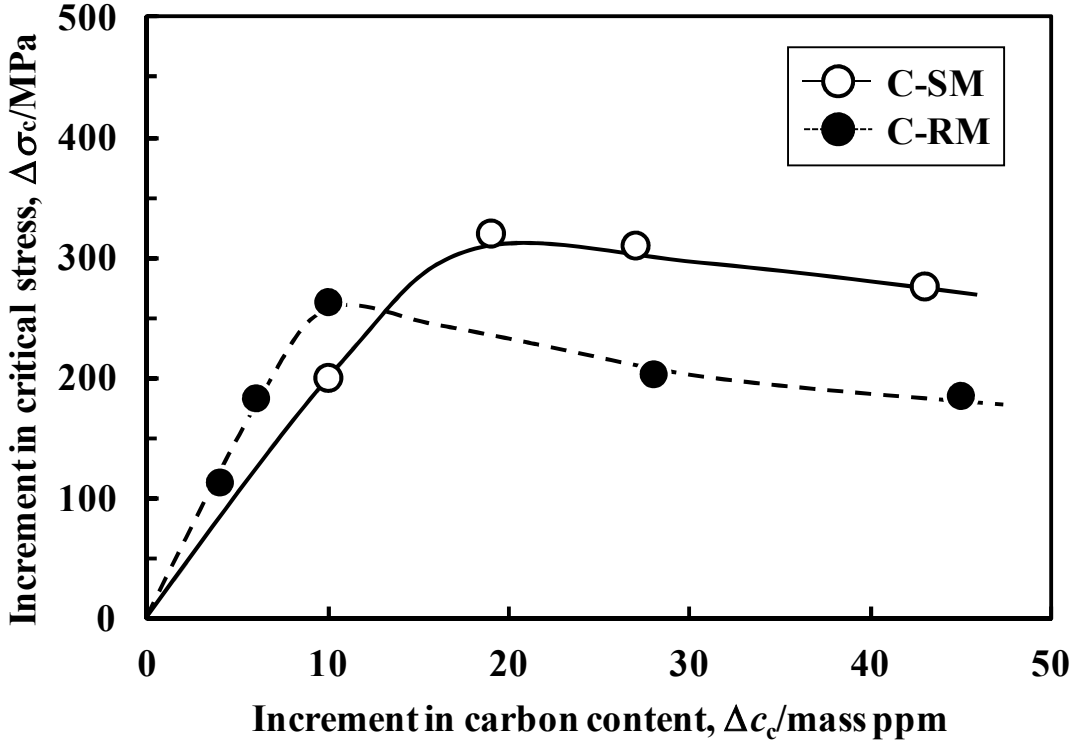


Fig.3-2-12 Change in the increment in critical stress with the increment in carbon content.

3-2-5　結言

純モリブデン焼結体に対して，固体炭化法を用いて炭素添加を行った。そして，三点曲げ試験により低い温度域における機械的特性を調べた。試験温度に対する強度の変化から，二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）を見積もった。また，ぜい性破断した試料の破断様相（粒界破面率）を調べた。結果をまとめると以下の通りである。

（1）最適処理条件

本材料の低温域における機械的特性改善のための最適な炭素添加条件は 1373 K-7.2 ks であった。また，それに対応した炭素増加量は約 18 質量 ppm であった。この炭素増加量において，粒界強さ（臨界応力）と低温延性（臨界温度の逆数）は共に極大値を示した。なお，この値は純モリブデン再結晶材（約 10 質量 ppm）に比べてかなり多かった。このような不一致は，本材料におけるミクロ組織（多数のポアの存在）あるいは粒界性格（高いランダム粒界の割合）の違いに起因したものと考えられる。

（2）臨界応力と粒界破面率の関係

臨界応力と粒界破面率の関係から求めた見かけの粒内強さは，ある一定の炭素増加量（約 18 質量 ppm）までほとんど変化しなかった（約 880 MPa)。この値は純モリブデン再結晶材（約 990 MPa）に比べて約 110 MPa 低かった。しかしながら，炭素増加量がそれ以上になると，少しだけ低下した。

炭素添加に伴う粒界破面率の変化は，粒界強さと粒内強さの変化の兼ね合いにより決定されたものである。ある一定の炭素増加量（約 18 質量 ppm）まで，粒内強さ一定で粒界強さが増加したため，粒界破面率が低くなった。しかしながら，炭素増加量がそれ以上になると，粒界強さと粒内強さが共に減少したため，粒界破面率がわずかに低くなった。

（3）粒界強化機構

走査型電子顕微鏡を用いた高倍率の観察により，最適条件で炭素添加した試料の粒界に析出物らしき粒子を確認できなかった。したがって，純モリブデン再結晶材と同様に，本材料においても粒界強化に寄与しているのは析出粒子でなくて炭素原子であると推論された。

参考文献：

1) タングステン・モリブデン工業会，改訂第 3 版, (2009)

2) T.Kadokura, Y.Hiraoka, S.Nakabayashi, Y.Yamamoto : Extended Abst. of Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, (2006), 1153

3) M.Semichyshen, R.Q.Barr : J. Less-Common Met., 11 (1966), 1

4) K.Tsuya, N.Aritomi : J. Less-Common Met., 15 (1968), 245

5) J.P.Touboul, L.Minel, J.P.Langeron : J. Less-Common Met., 30 (1973), 279

6) Y.Hiraoka, F.Morito, M.Okada, R.Watanabe : J. Nucl. Mater., 78 (1978), 192

7) A.Kumar, B.L.Eyre : Proc. Roy. Soc. London, A370 (1980), 431

8) Y.Hiraoka, M.Okada, R.Watanabe : J. Less-Common Met., 75 (1981), 31

9) S.Suzuki, H.Matsui, H.Kimura : Mater. Sci. Eng., 47 (1981), 209

10) J.B.Brosse, R.Fillit, M.Biscondi : Scripta Metall., 15 (1981), 619

11) 栗下裕明, 久芳俊一, 久保晴義，吉永日出男 ： 日本金属学会誌, 47 (1983), 539

12) 栗下裕明, 久芳俊一, 久保晴義，吉永日出男 ： 日本金属学会誌, 47 (1983), 546

13) Y.Hiraoka : Mater. Trans., JIM, 31 (1990), 861

14) A.S.Wronski, A.C.Chilton, E.M.Capron : Acta Metall., 17 (1969), 751

15) Y.Hiraoka, S.Yoshimura, K.Takebe : Int. J. Refr. Met. & Hard Mater., 12 (1993-94), 261

16) Y.Hiraoka, T.Noda, M.Okada : J. Less-Common Met., 91 (1983), 167

17) 吉村　悟：“多結晶モリブデン合金の低温破断特性に関する研究”，岡山理科大学 博士学位論文，(1995)

第 3 節　モリブデン合金の機械的特性

3-3-1　緒言

第 2 章第 3 節で述べたように,チタン,ジルコニウムと炭素を複合的に添加すると，モリブデン材料の耐熱性が効果的に改善される [1-8]。このようなモリブデン合金の代表格が TZM 合金で，チタンを約 0.5 質量%，ジルコニウムを約 0.08 質量%，炭素を数百質量 ppm 含んでいる。本材料は，1273 K 以上の温度域における強度が高いだけでなく，室温以下の温度域における機械的特性も優れている [9-11]。

一般に，材料の強度特性および延性は化学組成だけでなくミクロ組織の影響も大きく受ける。また，場合によっては粒界性格の影響も考えなければならない。したがって，本研究で用いた市販の TZM 合金の機械的特性を市販の純モリブデンと比較する際に，上述したような材料因子の違いを考察する必要がある。まず，三点曲げ試験により，液体窒素温度から室温までの温度範囲で強度特性を調べた。そして，強度の温度変化から二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）[12,13]を求めた。臨界応力は粒界強さに対応する。また，臨界温度は延性－ぜい性遷移温度で，その逆数は低温延性に対応する。つづいて，走査型電子顕微鏡を用いてぜい性破断した試料の破断面を観察し，破断様相（粒界破面率）を調べた。そして，臨界応力と粒界破断率の関係から見かけの粒内強さを求めた。最後に，本材料の結果を純モリブデン再結晶材あるいは最適条件で炭素添加を行った純モリブデン再結晶材と比較検討した。そして，本材料における低温域での優れた機械的特性について，ミクロ組織（結晶粒径，結晶粒形）および化学組成（炭素，合金元素）の観点から議論した。

3-3-2　実験方法

3-3-2-1　試料準備

本研究で使用した材料は市販の TZM 合金（板厚約 1 mm）である。本材料から短冊状試料（幅 3.5 mm，長さ 25 mm）を切出し，エメリー紙（#180~600）を用いて表面と側面を平滑にした。

上記材料に対して，真空中（約 5×10^{-6} Torr）で 2 通りの再結晶処理を施した。熱処理の温度は 1873 K あるいは 2073 K で，保持時間は 1.8 ks であった。このようにして得た

試料を，熱処理温度によって，それぞれ “TZM1873”，“TZM2073” と表す。比較材として，第 3 章第 1 節で用いた純モリブデン再結晶材（“RM”）および最適条件（1373 K-3.6 ks）で炭素添加した純モリブデン再結晶材（“C-RM”）を用いた。各材料の化学組成を Table 3-3-1 に示した。TZM 合金の場合，かなり高い温度の熱処理により炭素量は著しく減少したが，C-RM と同等以上の量の炭素を含んでいた。なお，熱処理により，酸素と窒素の含有量はほとんど変化しなかった。

3-3-2-2　ミクロ組織観察

光学顕微鏡（オリンパス GX71）および走査型電子顕微鏡（日立 S-3000H）を用いて，TZM1873 と TZM2073 のミクロ組織を観察した。Fig.3-3-1 に各材料の結晶粒性状を調べる手順を示した。ミクロ組織写真から，まず，各結晶粒に対して主たる圧延方向に平行な方向と直交する方向の大きさを測定した。なお，大きさが平均値から大きく外れるような場合（4 μm 以下あるいは 100 μm 以上），便宜上，平均値を求める計算から除外した。つぎに，結晶粒形はアスペクト比で代表した。アスペクト比は，各結晶粒に対して平行方向の大きさ（平均値）を直交方向の大きさ（平均値）で割った値で定義される。

3-3-2-3　三点曲げ試験

低温域における強度特性は低温槽付き三点曲げ試験機（島津製作所 AGS-5kND）を用いて調べた。試験は，液体窒素温度（77 K）から室温（約 297 K）までの温度範囲で，0.0083 mm/s のクロスヘッド速度（初期ひずみ速度 1.95×10^{-4} s^{-1}）で行った。三点曲げ試験用治具の荷重ピン及び支持ピンの直径は 5 mm，支持ピン間距離は 16 mm であった。

各試料に対する荷重－変位曲線から，降伏点荷重あるいは最大点荷重を得た。そして，これらの値を式に代入して，降伏強度（σ_y）あるいは最大強度（σ_m）を算出した。以上の詳細な手順は Appendix 2 に示している。

試験温度に対する強度の変化から，二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）[14,15] を見積もった。臨界応力（σ_c）は粒界強さに対応する量である。また，臨界温度（T_c）は延性－ぜい性遷移温度で，その逆数は低温延性に対応する量である。以上の詳細な手順はやはり Appendix 2 に示している。

3-3-2-4　破面観察

ぜい性破断した試料に対して，走査型電子顕微鏡を用いて破断面を観察した。そして，試料表面から中央までの破断様相を調べた。本研究では破断様相を粒界破面率（PIF値）で代表させた。詳細は Appendix 1 に示している。

Table 3-3-1　Chemical composition of TZM alloy(TZM, TZM1873, TZM2073) and pure molybdenum(RM, C-RM).

Material	Ti (%)	Zr (%)	C (mass ppm)	O (mass ppm)	N (mass ppm)
TZM alloy	0.49	0.07	180	230	10
TZM1873	0.49	0.07	40	210	10
TZM2073	0.49	0.07	30	220	10
RM	-	-	14	<10	<10
C-RM	-	-	42	<10	<10

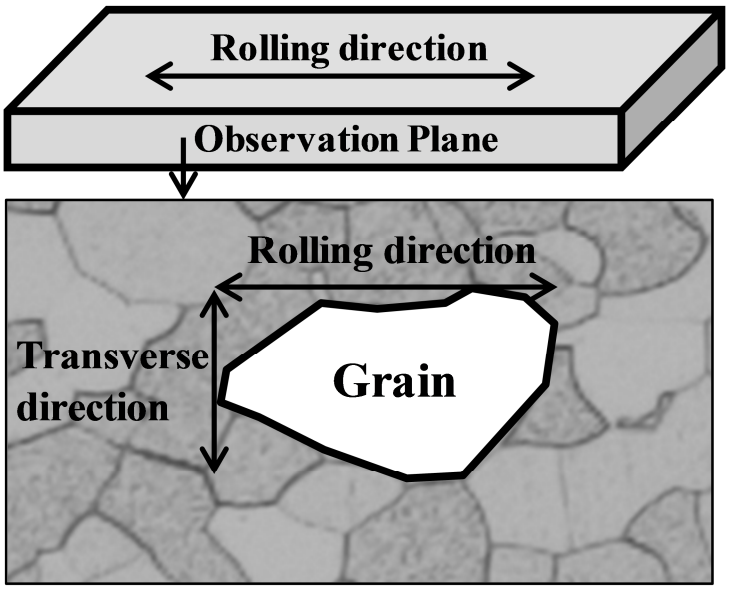


Fig.3-3-2　Measurement of grain morphology (size and shape).

3-3-3　実験結果

3-3-3-1　結晶粒性状

Fig.3-3-2(a)～(c)は各材料の代表的なミクロ組織写真である。なお，C-RM のミクロ組織は RM と酷似していたので示さなかった。また，Fig.3-3-3～3-3-5 は各材料における結晶粒径分布である。本分布から，平行方向と直交方向に対する結晶粒径（平均値）およびアスペクト比を算出した。結果を Table 3-3-2 に示した。

まず，TZM1873 と TZM2073 の結晶粒径は，測定した方向に関係なく，RM（あるいは C-RM）に比べてかなり小さい値であった。また，熱処理温度が高くなるに伴い結晶粒径は大きくなった。一方，アスペクト比について，TZM1873，TZM2073 は共に RM に比べて，それぞれ約 29%，14%大きかった。なお，RM と C-RM の結晶粒性状は大体同じであった。

3-3-3-2　臨界応力及び臨界温度

各材料に対する強度の温度変化を Fig.3-3-6 に示した。なお，各強度は試験温度の逆数に対してプロットした。まず，TZM 合金（TZM1873，TZM2073）は純モリブデン再結晶材（RM，C-RM）に比べて全体的に大きい値を示した。つぎに，比較的高い温度域での最大強度は定性的に降伏強度と類似した傾向を示した。しかしながら，比較的低い温度域での強度は温度変化をほとんど示さなくなった。なお，TZM1873，TZM2073 および C-RM の強度は RM に比べて全体的にかなり大きかった。

Fig.3-3-7 は，各材料に対して臨界温度の逆数を臨界応力に対してプロットしたものである。本図から以下のような情報が得られる。まず，RM に対してある材料のデータ点が右側に位置することは，その材料の粒界強さが大きいことを示唆する。一方，RM に対してある材料のデータ点が上側に位置することは，その材料の低温延性が良好であることを示唆する。さらに，図中の直線（太い実線）は純モリブデン再結晶材に対する降伏強度の温度変化を示したものである。そこで，ある材料のデータ点がこの直線上に載った場合，材料間における低温延性の差は粒界強さの差に因るものと結論される。

まず，RM に比べて，TZM1873 あるいは TZM2073 の粒界強さはかなり大きくまた低温延性は良好であった。つづいて，TZM1873 あるいは TZM2073 と最適条件で炭素添加した材料（C-RM）との比較は以下のとおりである。TZM1873 の粒界強さは C-RM に比べ

て大きかったが，低温延性は同程度であった。一方，TZM2073 と C-RM について，粒界強さ，低温延性共にあまり大きな差はなかった。

3-3-3-3　破断様相

各試料に対して撮影した破面写真を用いて，試料表面から中心までの破断様相を調べた。結果を Fig.3-3-8(a)～(c)に示した。RM および C-RM の破断様相はすでに第 2 章第 1 節で示したとおりである。RM の破断様相は試料表面から中心まで全体的に粒界破面の割合が多かった。また，C-RM の破断様相は試料表面からの距離に依存し，試料表面近くでは粒界破面の割合が少なくなったが，中心近くでは多いままであった。一方，TZM1873 と TZM2073 の破断様相は試料表面から中心まで粒界破面の割合が全体的に低くなった。

走査型電子顕微鏡を用いて，TZM1873 と TZM2073 の破断面を高倍率で観察した。代表的な破面写真を Fig.3-3-9 に示した。粒界破面上に，矢印で示したような粒子が複数確認できた。エネルギー分散型 X 線分光法（EDX）を用いて調べた結果，Ti と Zr のピークが検出された。したがって，この粒子はチタン，ジルコニウムから構成された析出物であると推察される。熱処理温度が高くなるに伴い，粒子が粗大になった。なお，第 3 章第 1 節で述べたように，RM と C-RM の粒界破面上には析出物と思われる粒子はまったく確認されない。

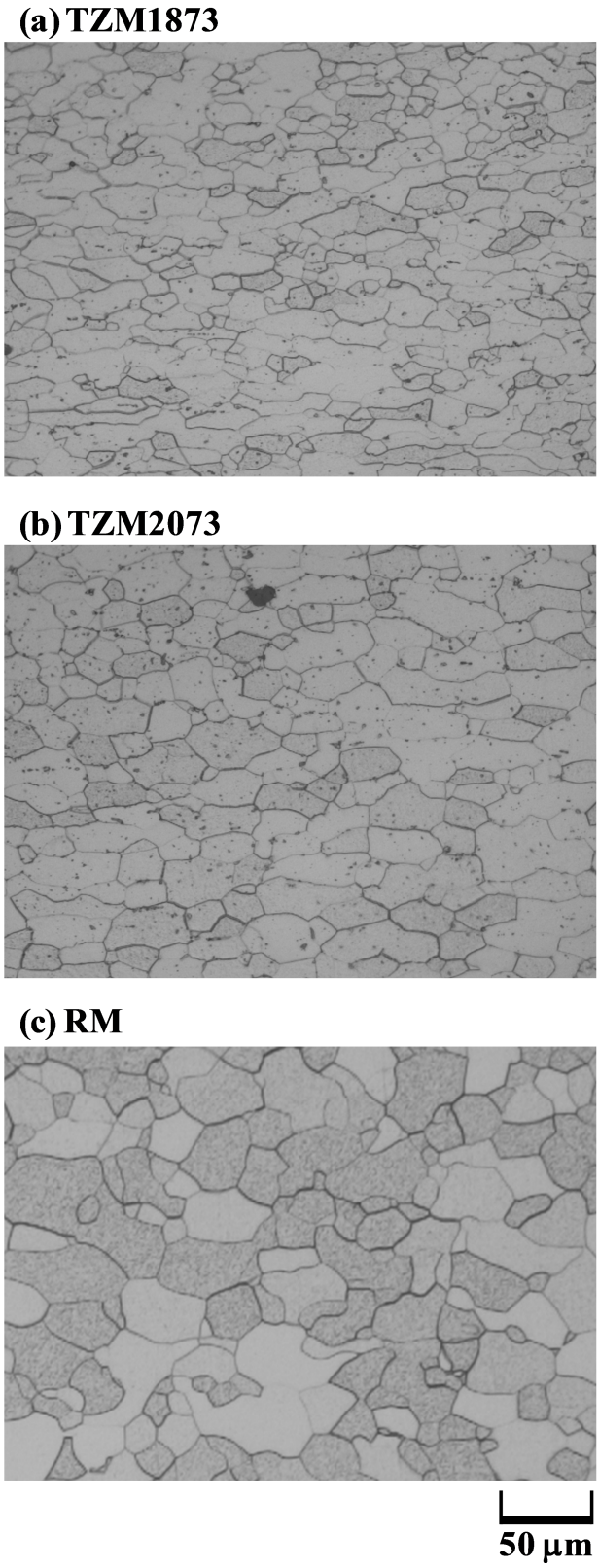


Fig.3-3-2 Typical microstructure of TZM1873, TZM2073 and RM.

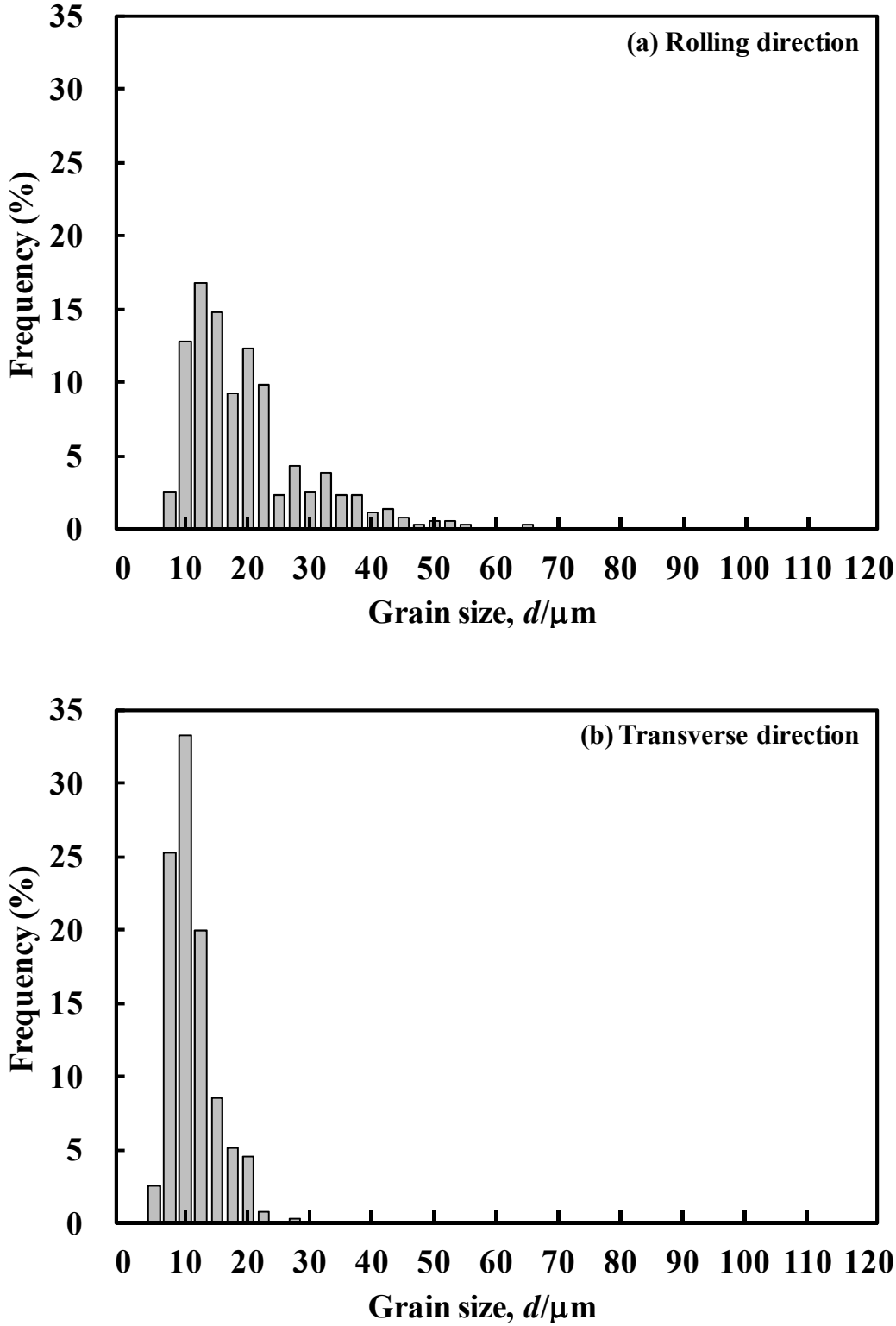
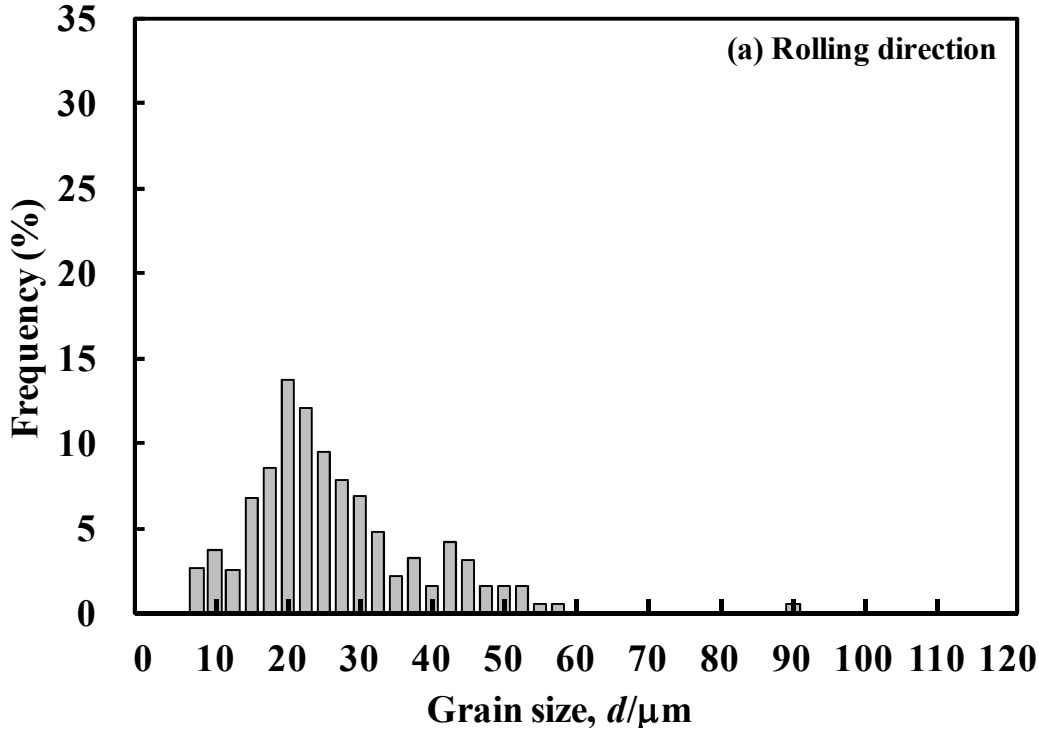


Fig.3-3-3 Grain size distribution of TZM1873.

(a) Rolling direction (b) Transverse direction



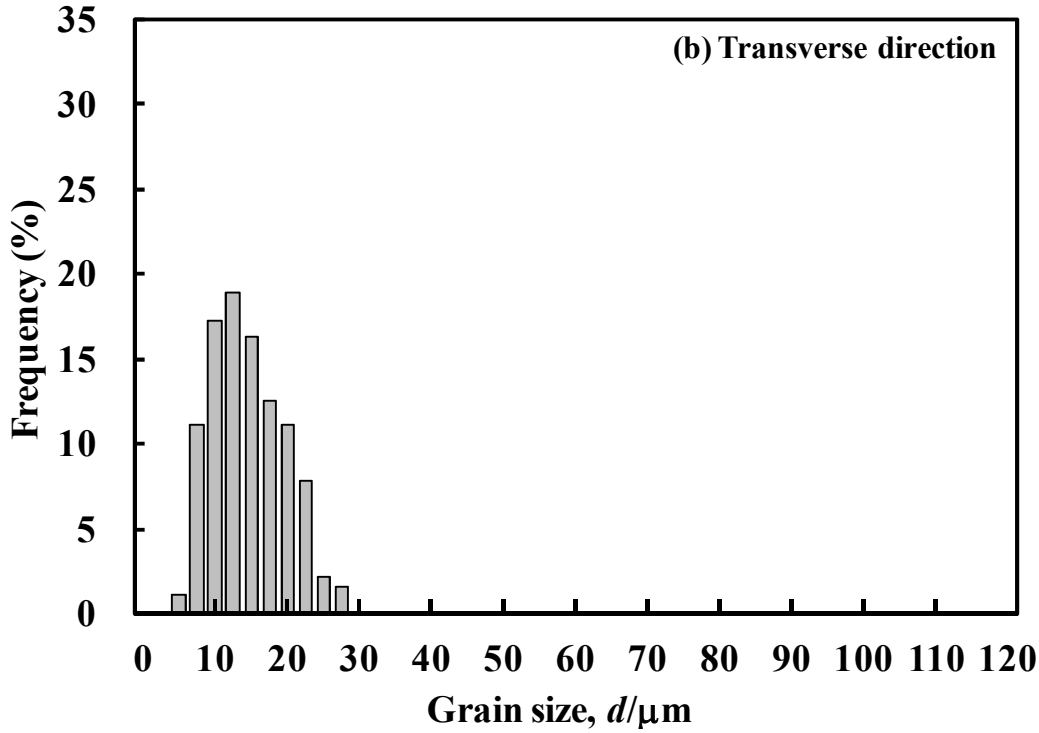


Fig.3-3-4 Grain size distribution of TZM2073.

(a) Rolling direction (b) Transverse direction

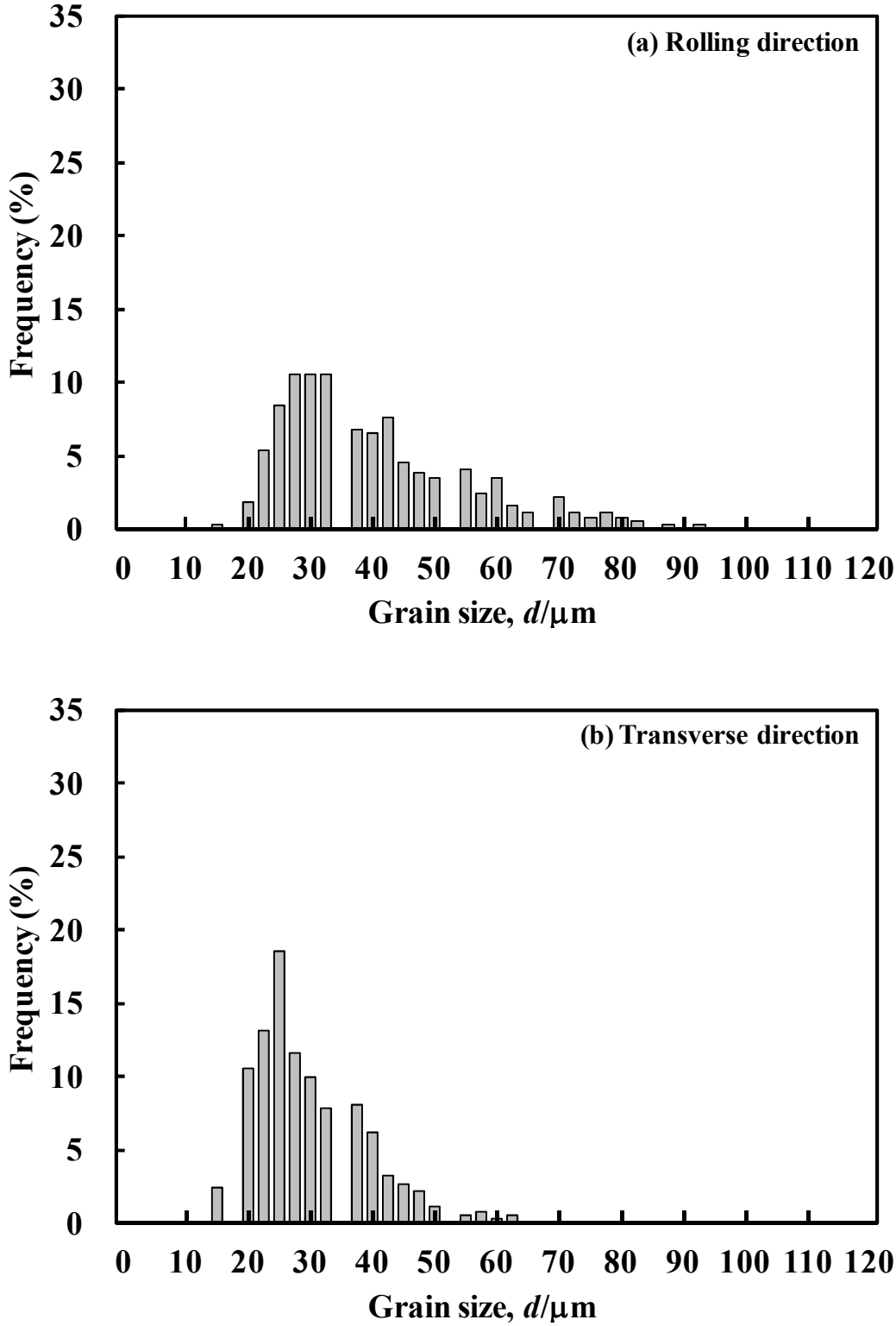


Fig.3-3-5 Grain size distribution of RM.

(a) Rolling direction (b) Transverse direction

Table 3-3-2 Comparison of average grain size and aspect ratio between TZM alloy and pure molybdenum.

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

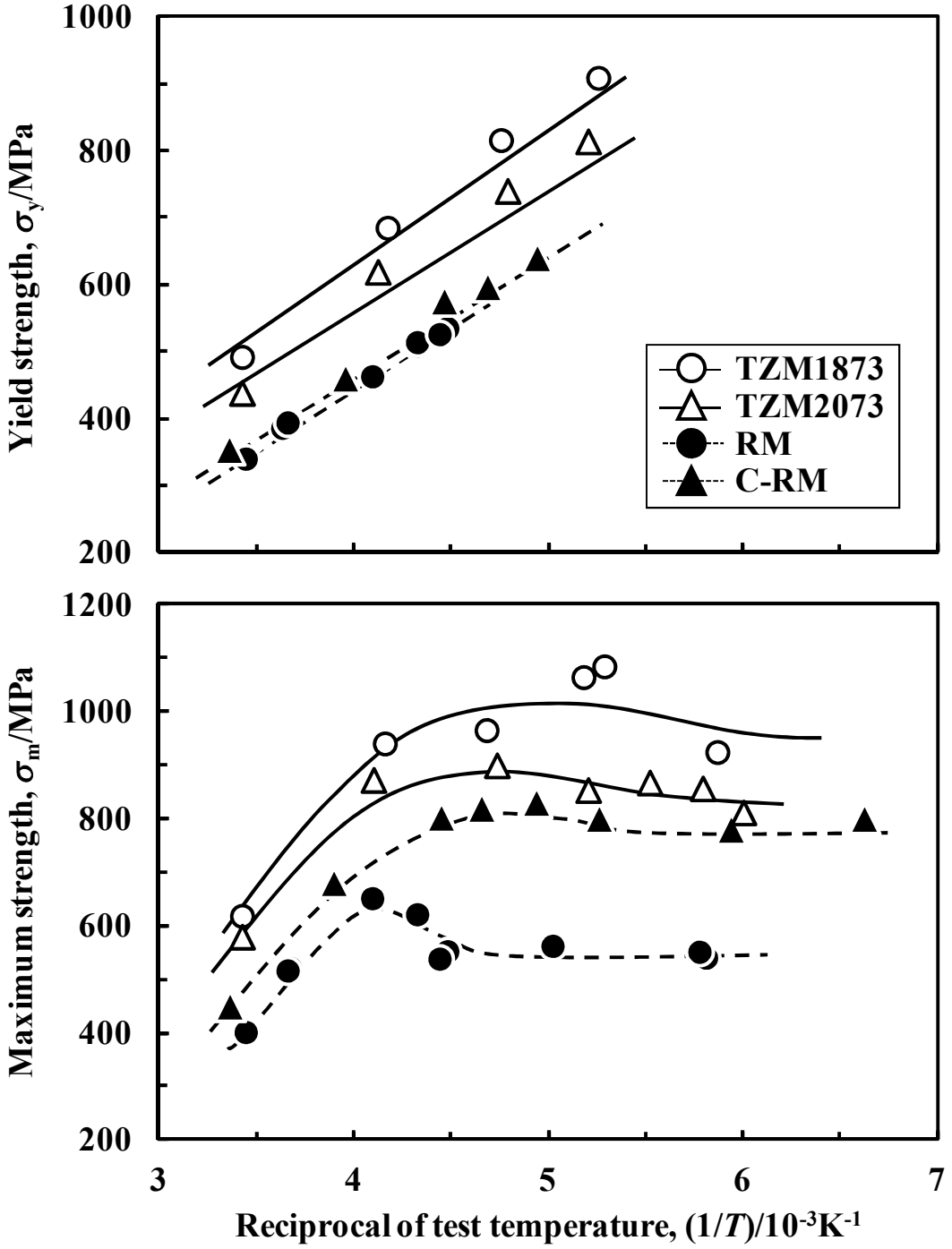


Fig.3-3-6 Change in yield strength(σ_y) and maximum strength(σ_m) as a function of the reciprocal of test temperature.

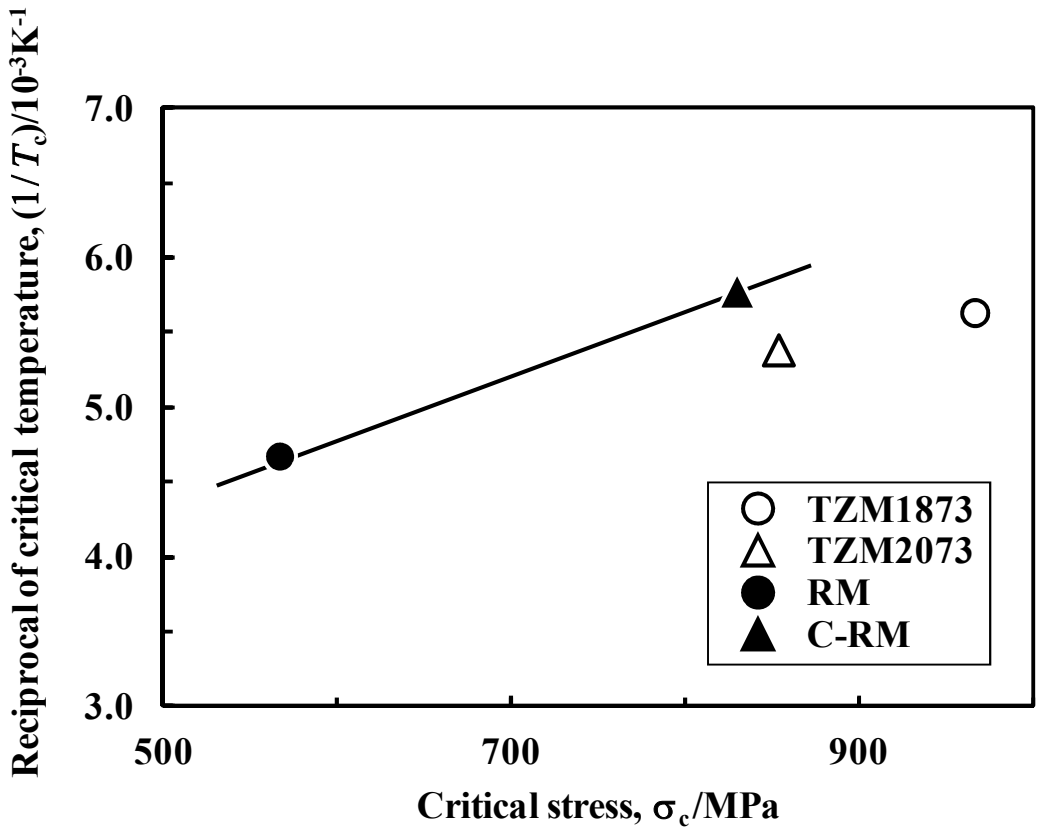


Fig.3-3-7 Plots of reciprocal of critical temperature(1/T_c) as a function of critical stress(σ_c).

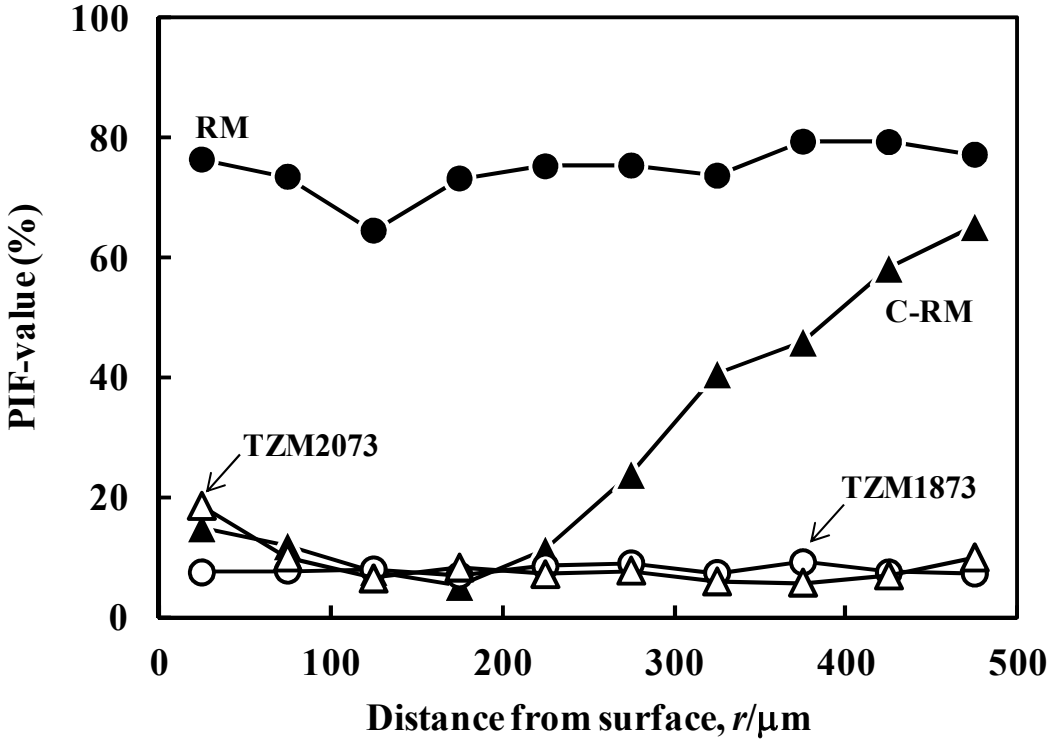


Fig.3-3-8 Change in PIF-value with distance from the specimen surface.

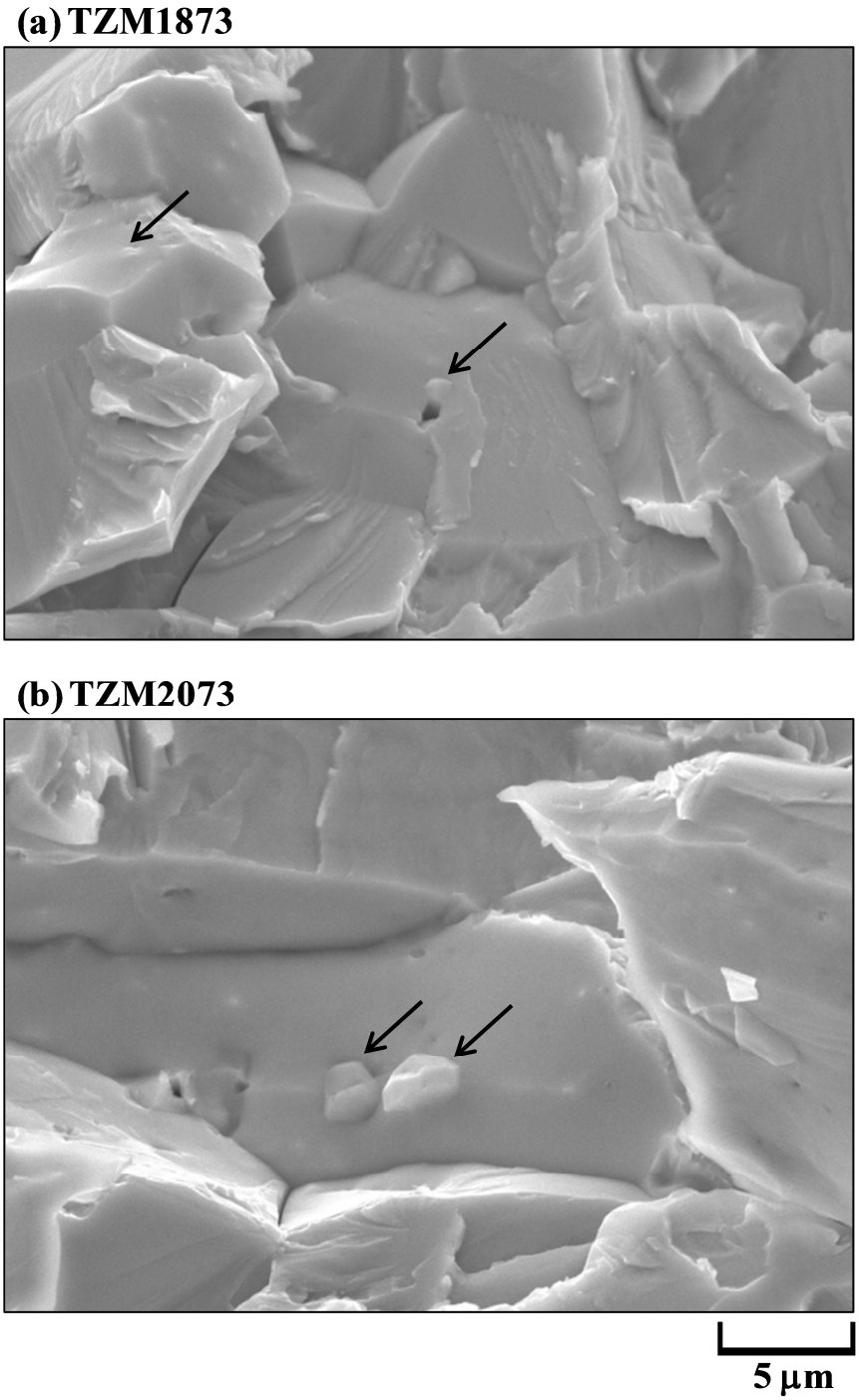


Fig.3-3-9 High-magnification fractogrpahs of TZM1873(a) and TZM2073(b).

3-3-4　考察

Fig.3-3-7 で明らかなように，低温域における機械的特性（粒界強さ，低温延性）について，かなり高い温度で熱処理を施した TZM 合金と純モリブデン再結晶材あるいは炭素添加した純モリブデン再結晶材の間で違いが認められた。そこで，以下のとおり，各材料における粒界強さと低温延性の違いをミクロ組織あるいは化学組成の観点から議論することにした。なお，化学組成として炭素（量）とチタン，ジルコニウムを，またミクロ組織として結晶粒径と結晶粒形を取り上げた。

TZM 合金と純モリブデン再結晶材を比べると，結晶粒性状に違いがあった。特に結晶粒径は，強度特性に対して大きな影響を及ぼすことはよく知られている。そこで，まず結晶粒径について考察することにした。モリブデンの強度と結晶粒径の間に，Hall-Petch の経験式[14]に類似した次式が成立する[15]。

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

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

$$\Delta d^{-1/2} = d_2^{-1/2} - d_1^{-1/2} \qquad -(3)$$

σ_y^+，σ_m^+：それぞれ，結晶粒径の違いを補正した降伏強度，最大強度

d_2，d_1：それぞれ，対象材料（TZM 合金），基準材料（RM）の結晶粒径

k_y，k_m：それぞれ，降伏強度，最大強度に対する結晶粒径の寄与分

まず，式(1)～(3)を用いて，結晶粒径の違いを補正した降伏強度と最大強度を算出した。つづいて，補正した各強度を試験温度の逆数に対してプロットして，両強度に対する 2 本の線の交点から二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）を再度算出した。なお，寄与分 k_y，k_m は本来的に温度に依存する定数である。本研究では，便宜上，臨界応力に対応した温度（臨界温度）にできるだけ近い温度（173 K）における値を用いることにした。k_y は 60 MPa/mm$^{-1/2}$，k_m は 40 MPa/mm$^{-1/2}$ である[15]。

Fig.3-3-10 は，以上の手順に従って求めた臨界温度の逆数を臨界応力に対してプロットしたものである。本図において，結晶粒径の違いを補正した条件で，各試料の機械的特性を比較することができる。まず，各試料に対するデータ点は近似的に一本の直線に載った。なお，すでに述べたように，この直線は RM に対する降伏強度の温度変化を示したものである。したがって，各試料における低温延性の差は粒界強さの差だけに因るものと結論できる。つぎに，TZM1873 と RM の粒界強さを比較して，かなり大きな差が見られ

た。両者の大きな差（約 240 MPa）について，化学組成（炭素；チタン，ジルコニウム）の他にミクロ組織（結晶粒形）の違いも考察しなければならない。まず，結晶粒形の影響について考察する。粒界がひじょうにぜい弱である場合，結晶粒形は以下のように破断強度に影響を及ぼす。例えば一方向に伸びた粒組織を持った材料の場合，クラックはぜい弱な粒界に沿って伝播しにくい。そして，14.3～28.5%程度のアスペクト比の違いが破断強度に及ぼす影響はせいぜい 80 MPa 程度である [16)]。したがって，結晶粒形の違いでは両材料における大きな強度差を説明できない。つぎに，炭素あるいはチタン，ジルコニウムの影響について考察する。ここで，TZM1873 と C-RM の粒界強さが同程度であったことを考慮すれば，TZM1873 と RM における粒界強さの大きな差は炭素（量）の影響が主体的で，チタン，ジルコニウムの影響は副次的であると結論される。また，TZM2023 の粒界強さは TZM1873 に比べて 100 MPa 程度小さかった。両材料で炭素（量），チタン，ジルコニウムなど化学組成に大きな違いがないため，粒界強さの差は粒界上で認められた析出粒子の大きさに関係あるものと考えられる。Kumar と Eyre[17)]は，析出粒子が粒界の強さに及ぼす影響について言及している。炭化物等の粗大な粒子が粒界に存在すると，それ自体がクラックの開始点になりやすくまたクラックの伝播に対する抑制効果もない。したがって，上述した粒子の粗大化は粒界強さに対してマイナス効果を及ぼすものと推察される。

Hiraoka ら [18,19)]によると，モリブデンにおいて臨界応力と粒界破面率の間に次の実験式が成立する。

$$\text{PIF 値} = 0.2(\sigma_{tg} - \sigma_c) \qquad -(1)$$

ここで，σ_{tg} は見かけの粒内強さに対応する量である。各試料に対して得た臨界応力と粒界破面率を上式に代入すれば，粒内強さを求めることができる。TZM1873 と TZM2073 の粒内強さは，それぞれ 845 MPa と 790 MPa になった。これらの値は，純モリブデン再結晶材あるいは最適条件で炭素添加した純モリブデン再結晶材（990 MPa）に比べて 145～200 MPa 程度小さい値であった。

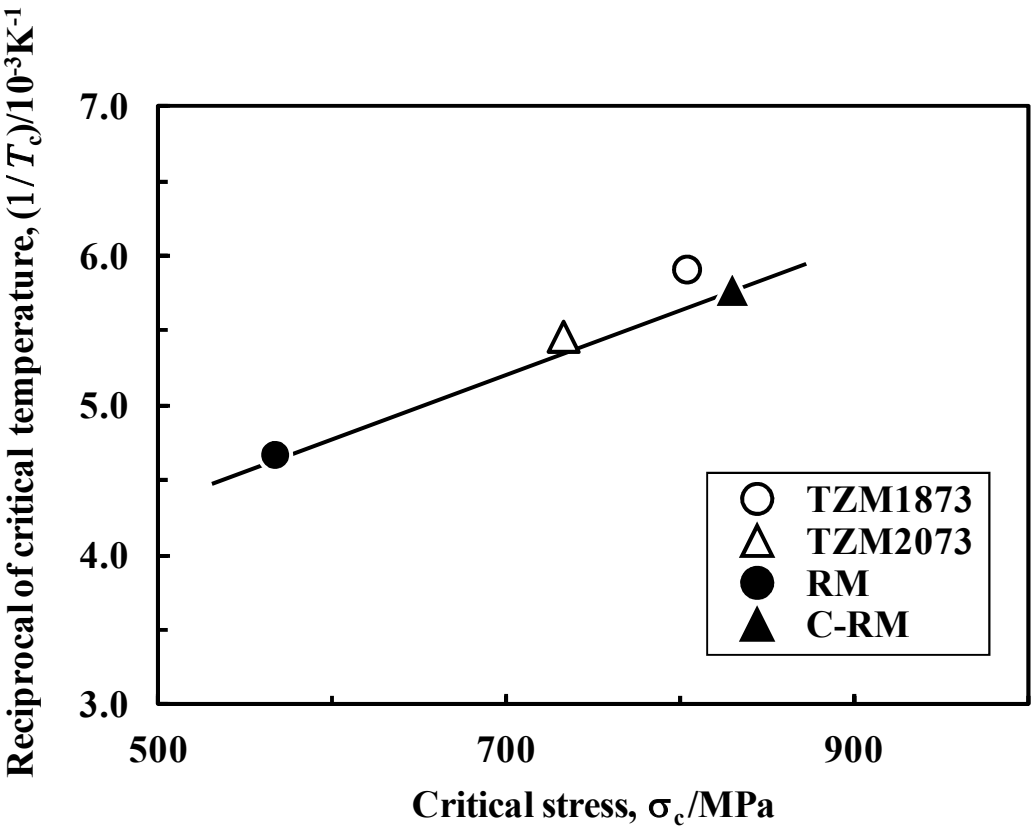


Fig.3-3-10 Plots of critical stress(σ_c) and reciprocal of critical temperature($1/T_c$) after grain size correction.

3-3-5　結言

かなり高い温度で熱処理を施した市販の TZM 合金に対して，三点曲げ試験によって低温域における機械的特性を調べた。そして，試験温度に対する強度の変化から，二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）を見積もった。さらに，ぜい性破断した試料の破断様相（粒界破面率）を調べ，臨界応力と粒界破面率の関係から見かけの粒内強さを見積もった。最後に，本材料に対する結果を純モリブデン再結晶材あるいは最適条件で炭素添加した純モリブデン再結晶材の結果と比較検討した。そして，本材料の大きい粒界強さと良好な低温延性を化学組成（炭素；チタン，ジルコニウム）あるいはミクロ組織（結晶粒性状）の観点から議論した。結果をまとめると以下のとおりである。

（1）結晶粒性状

TZM 合金の結晶粒径は，純モリブデン再結晶材に比べてかなり小さかった。ただし，熱処理温度が高くなるに伴い結晶粒径は大きくなった。

TZM 合金の結晶粒形（アスペクト比）は，純モリブデン再結晶材に比べて 14～29% 程度大きかった。

（2）化学組成とミクロ組織の影響

TZM 合金と純モリブデン再結晶材の結晶粒径に大きな差があった。そこで，このような結晶粒径の違いを補正した後，各材料の粒界強さと低温延性を比較した。

まず，TZM 合金と最適条件で炭素添加した純モリブデン再結晶材を比較して，粒界強さと低温延性は大体同等であった。つぎに，TZM 合金と純モリブデン再結晶材を比較して，粒界強さの大きな差は結晶粒形の違いでは説明できなかった。そして，両材料における粒界強さの差は，炭素（量）の影響が主体的で，チタン，ジルコニウムの影響は副次的であると結論できた。

最後に，TZM 合金の粒界上における析出粒子の粗大化は，粒界強さに対してマイナス効果を及ぼすものと推察された。

以上の結果を整理して，TZM 合金におけるひじょうに優れた低温域での機械的特性は，微細な結晶粒径および炭素（量）の影響が主体的で，結晶粒形（アスペクト比）あるいはチタン，ジルコニウムの影響は副次的であるものと結論された。

参考文献：

1) M.Semchyshen : “The Metal Molybdenum”, ed. J.J.Harwood, ASM, Cleveland/OH, (1956), 281
2) M.Semchyshen, G.D.McArdle, R.Q.Barr : WADC-TR-58-551, ASTIA Document No.209383, February (1959)
3) R.R.Freeman : Plansee Proceedings 1958, 3rd Plansee Seminar, (1958), 203
4) H.Braun, M.Semchyshen, R.Q.Barr : “Metal for the Space Age”, Plansee Proceedings 1964, 5th Plansee Seminar, (1964), 351
5) W.D.Klopp : J. Less-Common Met., 42 (1975), 261
6) W.H.Chang, I.Perlmutter : “High Temperature Materials Ⅱ”, Interscience Publishers, New York - London, (1963), 347
7) W.H.Chang : Trans. ASM, 57 (1964), 52
8) M.Semchyshen, R.Q.Barr : DMIC Report 190, Battelle Memorial Institute, Columbus/Ohio, (1963), 183
9) B.A.Wilcox, A.Gilbert, B.C.Allen : Proc. of the 6th Plansee Sem., Metallwerk Plansee AG, Reutte-in-Tirol, (1969), 208
10) R.Eck, E.Pink : Int. J. Refr. Met. & Hard Met., 11 (1992), 337
11) T.Mrotzek, A.Mrotzek, U.Martin : Int. J. Refr. Met. & Hard Met., 24 (2006), 298
12) A.S.Wronski, A.C.Chilton, E.M.Capron : Acta Metall., 17 (1969), 751
13) Y.Hiraoka, S.Yoshimura, K.Takebe : Int. J. Refr. Met. & Hard Mater., 12 (1993-94), 261
14) Y.Hiraoka : Mater. Trans., JIM, 31 (1990), 861
15) N.J.Petch : J. Iron Steel Inst., 173 (1953), 25
16) 星加哲志：“方向性のある粒組織を有するモリブデンの低温破断特性に関する研究”, 岡山理科大学 博士学位論文, (1999)
17) A.Kumar, B.L.Eyre : Proc. Roy. Soc. London, A370 (1980), 431
18) Y.Hiraoka, M.Okada, R.Watanabe : J. Less-Common Met., 75 (1981), 31
19) 吉村　悟：“多結晶モリブデン合金の低温破断特性に関する研究”，岡山理科大学 博士学位論文，(1995)

第 4 章　総括

再結晶あるいは溶接・接合などにより結晶粒が粗大になると，モリブデン材料は著しくぜい化する。これが低温ぜい性と呼ばれる現象である[1,2]。これまでの研究により，低温ぜい性の主因は結晶粒界自体のぜい弱さにあると考えられている。そのため，ミクロ組織と化学組成の両面から，低温ぜい性改善のためのさまざまな試みがされてきた。特に，化学組成の観点から，侵入型元素だけでなく置換型元素を制御することが重要である。そして，低温ぜい性改善のため，適量の炭素添加[3-12]および少量のチタン，ジルコニウムの添加[13-17]が効果的で，代表的な材料として TZM 合金[18]がある。上述したように，炭素はモリブデンの粒界強化および低温ぜい性改善に対してひじょうに重要な役割を果たす。しかしながら，粒界強化のための最適な炭素量あるいは炭素添加のための最適条件，さらには粒界強化の機構についても完全に解明されたわけでない。ここで，モリブデン材料の粒界強化に対する炭素の影響を解明するために，炭素の振る舞い，例えば拡散挙動を知ることはひじょうに有効である。そのため，第 2 章では，二種類の純モリブデンおよび TZM 合金に対して，固体炭化法を用いて比較的低い温度域で炭素添加を行った。まず，少量の炭素添加による破断様相の変化を利用して，炭素拡散距離を見積もった。つづいて，拡散距離と処理時間の関係を調べた。さらに，拡散に関わるパラメータ（活性化エネルギー，定数項）を求めた。以上により，まず，モリブデン中における炭素原子の拡散機構について考察した。つぎに，炭素原子の拡散挙動に及ぼすミクロ組織（ポア，結晶粒径），化学組成（チタン，ジルコニウム）あるいは粒界性格の影響について考察した。第 3 章では，固体炭化法を用いて炭素添加した二種類の純モリブデンおよび再結晶させた TZM 合金に対して，低温域における強度特性を調べた。そして，試験温度に対する強度の変化から，二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）を求めた。ここで，臨界応力は粒界強さに，また臨界温度の逆数は低温延性に対応する。さらに，臨界応力と破断様相（粒界破面率）の関係から，見かけの粒内強さを求めた。以上により，まず，炭素によるモリブデンの粒界強化機構について考察した。つぎに，粒界強化のための最適な炭素添加条件（あるいは最適炭素量），さらに粒界強さに及ぼすミクロ組織（ポア，結晶粒性状），化学組成（炭素；チタン，ジルコニウム）あるいは粒界性格の影響について検討した。得られた結果を整理すると以下のとおりである。

第 2 章第 1 節では，純モリブデン再結晶材に対して，比較的低い温度域における炭素原子の拡散挙動を詳しく調べた。まず，炭素拡散距離と処理時間の間に直線関係が成立

した。本結果は，Rudman[19)]あるいは Kunze，Reichelt[20)]の結果と一致しなかった。つぎに，本材料に対する拡散のための活性化エネルギー（155 kJ/mol）は，かなり高い温度域で炭素添加を行った従来の研究（164～172 kJ/mol）[19,20)]に比べて少し低い値であった。最後に，炭素原子の拡散機構について，主たる移動経路は粒界を介したもの（粒界拡散）と推察された。

第 2 章第 2 節では，純モリブデン焼結体に対して，比較的低い温度域における炭素原子の拡散挙動を詳しく調べた。まず，炭素拡散距離と処理時間の間に，純モリブデン再結晶材と同様に，直線関係が成立した。ただし，同じ処理条件で比較すると，本材料に対する拡散距離は純モリブデン再結晶材に比べて短かくなった。つぎに，本材料に対する拡散のための活性化エネルギー（147 kJ/mol）は純モリブデン再結晶材（155 kJ/mol）と同程度であった。しかしながら，定数項（2×10^{-4} mm/s）は純モリブデン再結晶材（9×10^{-4} mm/s）に比べてかなり小さい値であった。最後に，本材料における炭素原子の拡散機構は純モリブデン再結晶材と本質的に同じものであると推察された。また，多数のポアの存在あるいは粒界性格の違いが活性化エネルギーに及ぼす影響はほとんど無視できるが，定数項を見かけ上，小さくする効果があるものと解釈された。

第 2 章第 3 節では，炭素脱離処理を施した TZM 合金に対して，比較的低い温度域における炭素原子の拡散挙動を詳しく調べた。まず，炭素拡散距離と処理時間の間に直線関係が成立した。本結果は純モリブデン再結晶材と定性的に一致した。なお，同じ処理条件で両材料の拡散距離を比較したが，違いは単純でなかった。つぎに，本材料に対する拡散のための活性化エネルギー（96 kJ/mol）は純モリブデン再結晶材（155 kJ/mol）に比べてかなり小さい値であった。一方，定数項（7×10^{-4} mm/s）は純モリブデン再結晶材（9×10^{-4} mm/s）に比べて少しだけ小さい値であった。最後に，本材料における炭素原子の拡散機構は純モリブデン再結晶材と本質的に同じものであると推察された。また，両材料における活性化エネルギーの違いは，チタン及びジルコニウムによるものではなくて，結晶粒径の違いによるものと解釈された。一方，両材料における定数項の大きな違いは，チタン及びジルコニウムによるマイナス効果と粗大な粒組織によるプラス効果が重畳したものと解釈された。

第 3 章第 1 節では，固体炭化法を用いて炭素添加した純モリブデン再結晶材に対して，機械的特性を詳しく調べた。まず，本材料の粒界強さ及び低温延性はある一定の炭素増加量（約 10 質量 ppm）で極大値を示した。また，見かけの粒内強さは同じ炭素増加量までほとんど変化しなかった（約 990 MPa）。つぎに，炭素添加に伴う粒界破面率の変化は，粒界強さと粒内強さの変化の兼ね合いにより決定されたものである。最後に，炭素による

モリブデンの粒界強化機構について，析出粒子でなく炭素原子が寄与しているものと推察された。

第 3 章第 2 節では，固体炭化法を用いて炭素添加を行った純モリブデン焼結体に対して，機械的特性を詳しく調べた。まず，本材料の粒界強さ及び低温延性は，ある一定の炭素増加量（約 18 質量 ppm）で極大値を示した。また，見かけの粒内強さは同じ炭素増加量までほとんど変化しなかった。なお，本材料に対する粒界強化のための最適な炭素増加量は純モリブデン再結晶材（約 10 質量 ppm）に比べて 1.8 倍多かった。また，本材料に対する粒内強さ（約 880 MPa）は純モリブデン再結晶材（約 990 MPa）に比べて低い値であった。つぎに，炭素添加に伴う粒界破面率の変化は，粒界強さと粒内強さの変化の兼ね合いにより決定されたものである。最後に，本材料において粒界強化に寄与しているものは，純モリブデン再結晶材と同様に，析出粒子ではなくて炭素原子によるものと推察された。

第 3 章第 3 節では，かなり高い温度で再結晶を行った TZM 合金に対して，機械的特性を詳しく調べた。まず，本材料の粒界強さ及び低温延性は純モリブデン再結晶材に比べてひじょうに優れていた。つぎに，本材料と純モリブデン再結晶材における結晶粒径の違いを補正した粒界強さと低温延性を比較検討した。その結果，本材料と純モリブデン再結晶材における粒界強さの大きな差は，結晶粒形（アスペクト比）の違いでは説明できなかった。そして，両材料における大きな差は，炭素（量）による効果が主体的で，チタン，ジルコニウムの効果は副次的であると結論された。また，粒界上における析出粒子の粗大化は粒界強さに対してマイナス効果を及ぼすものと推察された。

参考文献：

1) J.H.Bechtold : Trans. ASM, 46(1954), 1449

2) T.E.Tiez, J.W.Wilson : “Behavior and Properties of Refractory Metals”, Univ. Tokyo Press, (1965)

3) M.Semchyshen, R.Q.Barr : J. Less-Common Met., 11 (1966), 1

4) K.Tsuya, N.Aritomi : J. Less-Common Met., 16 (1968), 245

5) J.P.Touboul, L.Minel, J.P.Langeron : J. Less-Common Met., 30 (1973), 279

6) Y.Hiraoka, F.Morito, M.Okada, R.Watanabe : J. Nucl. Mater., 78 (1978), 192

7) A.Kumar, B.L.Eyre : Proc. R. Soc. London, A370 (1980), 431

8) Y.Hiraoka, M.Okada, R.Watanabe : J. Less-Common Met., 75 (1981), 31

9) S.Suzuki, H.Matsui, H.Kimura : Mater. Sci. Eng., 47 (1981), 209

10) J.B.Brosse, R.Fillit, M.Biscondi : Scripta Metall., 15 (1981), 619

11) 栗下裕明，久芳俊一，久保晴義，吉永日出男 ：日本金属学会誌, 47 (1983), 539

12) 栗下裕明，大石　朗，久保晴義，吉永日出男 ：日本金属学会誌, 47 (1983), 546

13) L.E.Olds, G.W.Rengstorff : J. Met., 9 (1957), 468

14) A.S.Spacil, J.Wulff : “The Metal Molybdenum”, ed. J.J.Harwood, ASM, Metal Park/Ohio, (1958), 262

15) 津谷和男，有富敬芳：日本金属学会誌, 30 (1966), 952

16) A.Lawley, R.Maddin : Trans. Am. Soc. Min. Eng., 224 (1962), 573

17) 吉村　悟，平岡　裕，武部克嗣：日本金属学会誌, 58 (1994), 734

18) B.A.Wilcox, A.Gilbert, B.C.Allen : Proc. of the 6th Plansee Sem., Metallwerk Plansee AG, Reutte-in-Tirol, (1969), 208

19) P.S.Rudman : Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), 1949

20) J.Kunze, W.Reichelt : J. Less-Common Met., 20 (1970), 327

Appendix 1　炭素拡散距離の見積もり

A1-1　破断様相及び試料表面からの距離に対する粒界破面率

材料の破断様相を表すパラメータとして，粒界破面率（PIF 値：Percentage of Intergranular Fracture surface to total fracture surface）を用いる。粒界破面率は，次式のように，全破断面（A_{Total}）に占める粒界破面（A_{ig}）の面積比である[1,2)]。

$$\text{粒界破面率（\%）} = (A_{\mathrm{ig}} / A_{\mathrm{Total}}) \times 100 \qquad \text{-(1)}$$

再結晶させた純モリブデンの代表的な破面写真を Fig.A1-1 に示す。比較的平坦な部分が粒界破面で，細かいすじ模様が認められる部分が粒内破面である。本写真から，粒界破面が破断面の大部分を占めていることが明らかである。したがって，本材料の破断様相は粒界破面型で，高い粒界破面率を示す。

つぎに，試料表面からの距離に対する粒界破面率の変化を以下の手順で求める。処理温度が比較的低くまた時間が短い条件で炭素添加を行った純モリブデン再結晶材に対して，試料表面から中心までの全破断面を撮影した写真を Fig.A1-2 に示す[3)]。本試料の厚さは約 1 mm であるので，表面から中心までの距離は約 500 μm（0.5 mm）になる。まず，試料表面から中心までの全破断面を，図中に示したように，10 領域に分割する。各領域の幅は約 50 μm になる。つづいて，領域毎に粒界破面率を求める。ちなみに，領域 4 の粒界破面率は 40%で，この値を試料表面からの距離 175 μm に対する粒界破面率とする。以上により，試料表面からの距離に対する粒界破面率の変化が得られる。結果を Fig.A1-3 に示した。Fig.A1-2 に対応して，試料表面近くで低い粒界破面率を示している。しかしながら，試料中心近くでは依然として高い粒界破面率を示している。結果的に，試料表面から一定の距離（100～300 μm）において，粒界破面率の大きな変化いわゆる“S 字曲線”が現れることになる。

A1-2　炭素拡散距離の定義

再結晶させた純モリブデンに対して炭素添加を行った場合，炭素原子は試料表面から侵入する。Fig.A1-3 で示したように，試料表面から一定の距離において粒界破面率が大きく変化する（S 字曲線）。このことは，試料表面から一定の距離まで，粒界をじゅうぶん

に強化するだけの量の炭素が存在することを示唆する。したがって，このように粒界破面率が急激に変化する試料表面からの距離がすなわち“炭素拡散距離”である[3,4]。しかしながら，粒界破面率の測定値におけるバラツキを考慮すれば，このような場所（距離）を一義的に決定することは非常に難しい[4]。そこで，本研究では以下の手順に従って炭素拡散距離を見積もる。まず，粒界がひじょうにぜい弱であることを示唆する高い粒界破面率（*m* 値）と粒界がじゅうぶんに強化されたことを示唆する低い粒界破面率（*n* 値）の中間値（=(*m*+*n*)/2）を求める。つづいて，図に示すように，中間値に対応した試料表面からの距離を求める。この距離を“炭素拡散距離（*r**）”と定義する。なお，Fig.A1-3 において，*m*=78%は純モリブデン再結晶材に対して得た値で，*n*=8%は処理時間が比較的長い条件で炭素添加を行った純モリブデン再結晶材に対して得た値である。そして，中間値 43%に対して求めた炭素拡散距離は“210 μm”になる。

参考文献：

1) Y.Hiraoka, F.Morito, M.Okada, R.Watanabe : J. Nucl. Mater., 78 (1978), 192

2) Y.Hiraoka : Mater. Trans., JIM, 31 (1990), 861

3) 吉村　悟：“多結晶モリブデン合金の低温破断特性に関する研究”，岡山理科大学 博士学位論文，(1995)

4) Y.Hiraoka, H.Iwasawa, T.Inoue, M.Nagae, J.Takada : J. Alloys & Comp., 377 (2004), 127

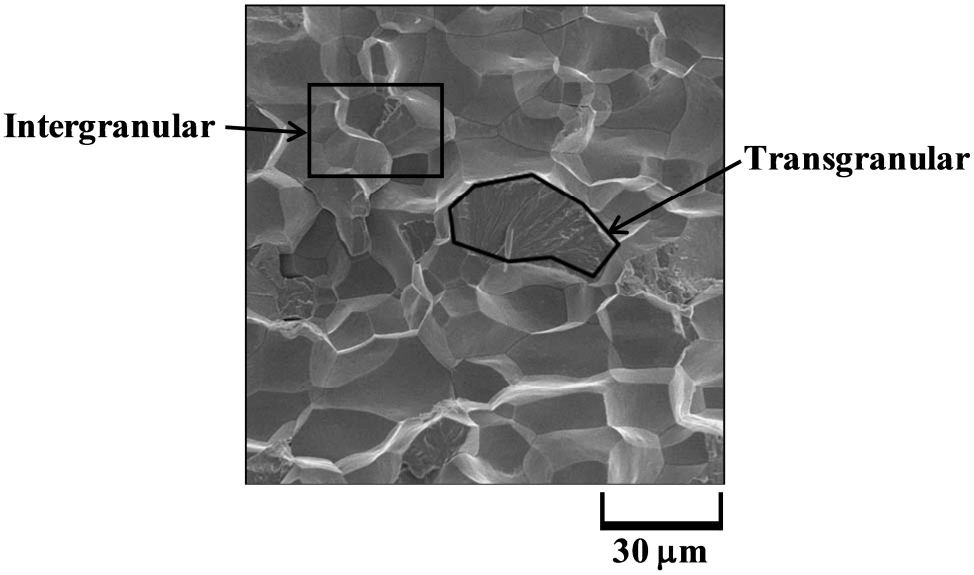


Fig.A1-1 Typical fractograph of recrystallized pure molybdenum.

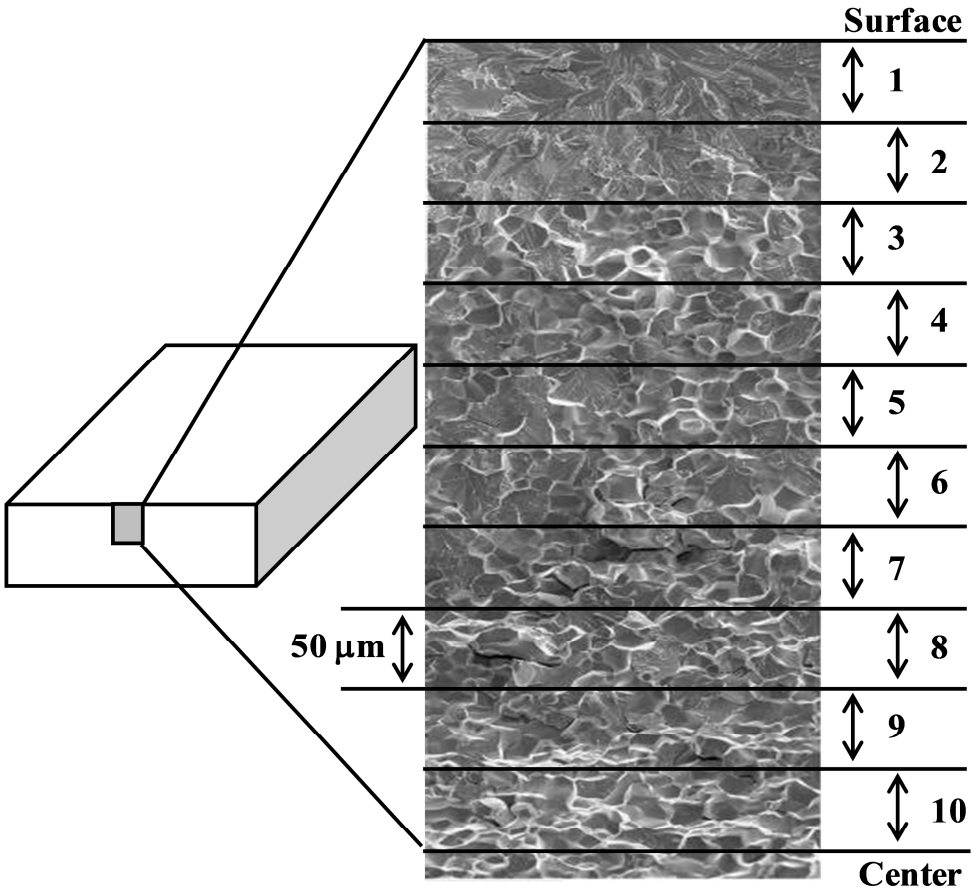


Fig.A1-2 Photograph showing fracture area from the specimen surface to the center. The sample is recrystallized pure molybdenum after carbon addition at a relatively low temperature for short duration. The whole fracture area is divided into ten regions.

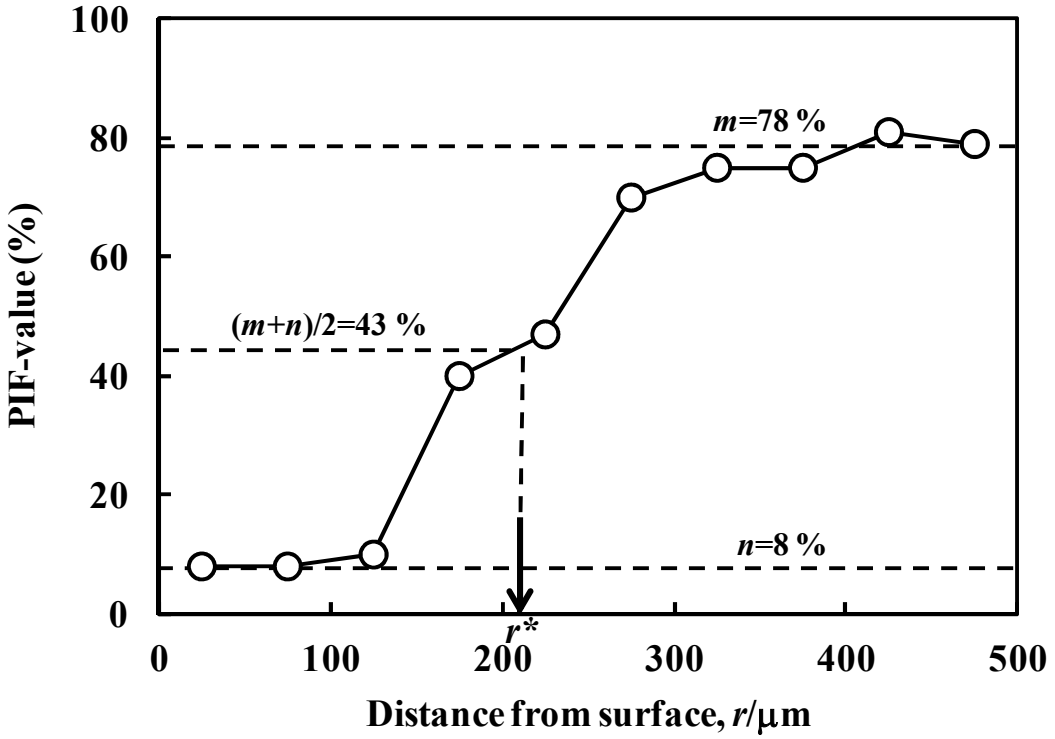


Fig.A1-3 Change in PIF-value with distance from the specimen surface and definition of carbon diffusion distance.

Appendix 2　低温域における機械的特性の評価

A2-1　低温域での強度特性及びその温度変化

各試験温度において三点曲げ試験で得られる荷重－変位曲線（模式図）を Fig.2A-1 に示す。温度が比較的高い場合（T1，T2），最初に降伏点が，つづいて荷重最大点が現れた後，破断点で試料が破断する。この場合，塑性変形量は非常に大きく，降伏点から降伏荷重，P_y（N）また荷重最大点から最大荷重，P_m（N）が得られる。温度が少し低くなると（T4），降伏点は現れるが，荷重最大点を示さず破断点で試料が破断する。この場合，塑性変形量はかなり小さくなり，降伏点から降伏荷重また破断点から最大荷重が得られる。また，温度が比較的低い場合（T5），塑性変形を全く示さずに，破断点で試料がぜい性破断する。この場合，破断点から最大点荷重が得られるだけである。

このようにして得た各荷重を次式に代入して，曲げ降伏強度，σ_y^*（MPa）と曲げ最大強度，σ_m^*（MPa）が求められる。

$$\sigma_{y(m)}^{*}=3aP_{y(m)}/wt^2 \qquad -(1)$$

ここで，w（mm）は試料の幅，t（mm）は試料の厚さである。また，$2a$（=16 mm）は支持ピン間距離である。曲げ試験に比べて，引張試験で得られる値の方が汎用的である。そこで，式(1)で求めた“曲げ強度”（曲げ降伏強度，曲げ最大強度）を次式に代入して，“引張り強度”（降伏強度，σ_y；最大強度，σ_m）に変換する。式(2)は， Hoshika ら [1,2]が各種モリブデン材料に対して得た経験式である。

$$\sigma_{y(m)}=\sigma_{y(m)}^{*}/1.74 \qquad -(2)$$

Fig.A2-2（模式図）は，以上の手順で得られた降伏強度と最大強度を試験温度に対してプロットしたものである。

A2-2　臨界応力及び臨界温度の定義

Fig.A2-2 で示した降伏強度及び最大強度に対する温度変化から，交点として二つのパラメータ（臨界応力，臨界温度）[3,4]が見積もられる。臨界応力（σ_c）はクラックの開始

及び伝播に要する応力で，見かけの“粒界強さ”に対応する量である。一方，臨界温度（T_c）は延性－ぜい性遷移温度を表し，臨界温度の逆数は“低温延性”に対応する量である。臨界応力及び臨界温度の逆数は低温域における機械的特性に対する指標となる。

臨界応力及び臨界温度を実験的に得るため，各強度を試験温度（絶対温度）でなく試験温度の逆数に対してプロットした方が都合がよい。理由は以下のとおりである。モリブデン材料の場合，ある温度範囲において降伏強度が近似的に試験温度の逆数に比例する。曲線と曲線の交点より，曲線と直線の交点を求める方が容易である。

参考文献：

1) T.Hoshika, S.Yoshimura, Y.Hiraoka : Proc. of the 14th Int. Plansee Sem., Metallwerk Plansee AG, Reutte-in-Tirol, (1997), 1018
2) 星加哲志 :“方向性のある粒組織を有するモリブデンの低温破断特性に関する研究”, 岡山理科大学 博士学位論文,（1999）
3) A.S.Wronski, A.C.Chilton, E.M.Capron : Acta Metall., 17 (1969), 751
4) Y.Hiraoka, S.Yoshimura, K.Takebe : Int. J. Refr. Met. & Hard Mater., 12 (1993-94), 261

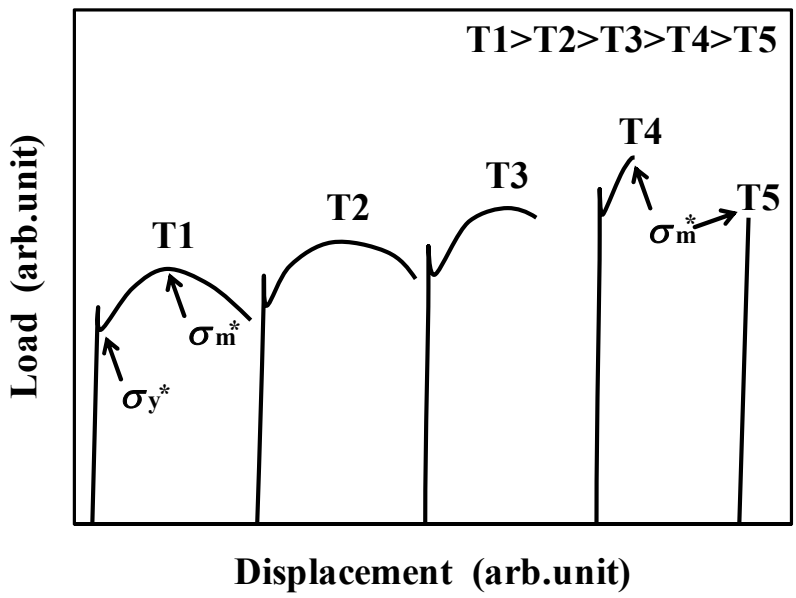


Fig.A2-1 Schematically drawing of bending load – displacement curves.

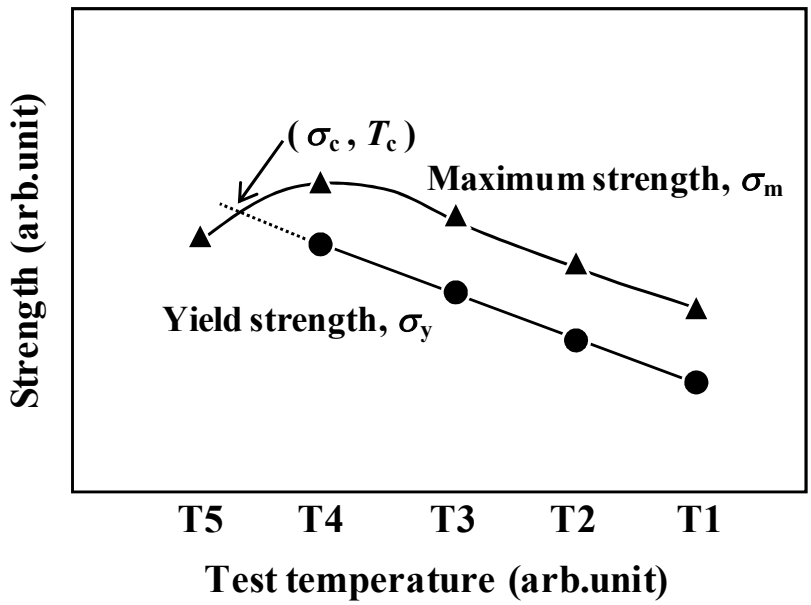


Fig.A2-2 Schematically change in yield strength(σ_y) and maximum strength(σ_m) with the test temperature.

謝辞

本論文をまとめるにあたって，懇篤な御指導と御助言を賜りました岡山理科大学　平岡　裕教授に深甚の感謝の意を表します。

本論文を校閲の労をとっていただき，有益な御助言と御指導を賜りました岡山理科大学　米田　稔教授，蜷川清隆教授，金谷輝人教授，中川惠友准教授，ならびに岡山大学　高田　潤特任教授に衷心より感謝の意を表します。

本研究に関連し，微細粒子の観察を引き受けていただきました岡山理科大学　助台榮一教授と同研究室の皆様に心から感謝の意を表します。また炭素拡散について，懇切丁寧な御助言を賜りました公益財団法人応用科学研究所　長江正寛室長に厚く御礼申し上げます。

本研究は岡山理科大学と株式会社アライドマテリアルにおいて行ったものです。研究成果の発表を許され最大限の御支援をいただいた池ヶ谷明彦常務取締役（現材料研究部長）に厚く御礼申し上げます。さらに，直接御指導いただき本研究に着手する機会を与えていただいた山本良治元材料研究部長ならびに終始，示唆に富んだ御助言と激励を賜りました岡本謙一前材料研究部長に感謝の意を表します。

最後になりましたが,平岡　裕教授とは 2004 年にお会いしてから今日に至るまでタングステン・モリブデン材料の基礎から懇切丁寧に御指導いただきました。実験結果に対する議論や国際会議での発表など全ての経験が，かけがえのない財産となりました。厚く御礼を申し上げるとともに，今後ともよろしくお願い申し上げます。

研究業績一覧

1　学術論文

1-1　研究論文（査読有り）

1) Y.Hiraoka, K.Imamura, T.Kadokura, Y.Yamamoto
Carbon diffusion behavior in molybdenum at relatively low temperatures
Journal of Alloys & Compounds, 489 (2010) 42-46

2) T.Kadokura, Y.Hiraoka, Y.Yamamoto, K.Okamoto
Change of mechanical property and fracture mode of molybdenum by carbon addition
Materials Transactions, 51 (2010) 1296-1301

3) 角倉孝典, 平岡　裕, 池ヶ谷明彦
モリブデン焼結体の密度およびミクロ組織に及ぼす焼結条件の影響
粉体および粉末冶金, 58 (2011) 655-660

4) 角倉孝典, 平岡　裕, 池ヶ谷明彦
モリブデン合金の強度および延性に及ぼす結晶粒性状の影響
粉体および粉末冶金, (2014)（掲載確定）

1-2　国際会議プロシーディング（査読有り）

1) T.Kadokura, Y.Hiraoka, Y.Yamamoto, K.Imamura, K.Matsumoto
Improvement of strength and ductility of molybdenum materials by carbon diffusion
Proceedings of the 7th International Conference on Tungsten, Refractory & Hardmaterials, MPIF, (2008) 8-13～8-20 (8 pages)

2) Y.Hiraoka, K.Matsumoto, K.Imamura, T.Kadokura, Y.Yamamoto
Carbon diffusion behavior of sintered molybdenum
Proceedings of the 7th International Conference on Tungsten, Refractory & Hardmaterials, MPIF, (2008) 8-21～8-29 (9 pages)

3) T.Kadokura, Y.Hiraoka, A.Ikegaya
Effects of heat treatment on the mechanical properties of carbon-added molybdenum
Proceedings of the 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibitions, Yokohama/Japan (2012) 18E-T10-4(6 pages)

1-3　国際会議プロシーディング（査読無し）

1) T.Kadokura, Y.Hiraoka, T.Itohara, A.Ikegaya
The study on high temperature stability of carbon in carbon-added molybdenum and TZM alloy
Proceedings of the 18th Plansee Seminar, Reuttr-in-Tirol/Austria (2013) RM3 (10 pages)

2　研究発表（国際会議のみ）

1) T.Kadokura(+), Y.Yamamoto, Y.Hiraoka　(+)ポスター発表
Effects of sintering conditions on the properties of sintered molybdenum
2006 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (PM2006), September 24-28, 2006, Busan/Korea
2) K.Imamura(+), T.Inoue, Y.Hiraoka, T.Kadokura, Y.Yamamoto　(+)ポスター発表
Fractography study of carbon difffusion behavior in commercial pure molybdenum
European Congress on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2007), September 10-13, 2007, Nurnberg/Germany
3) T.Kadokura(*), Y.Hiraoka, Y.Yamamoto, K.Imamura, K.Matsumoto　(*)口頭発表
Improvement of strength and ductility of molybdenum materials by carbon diffusion
The 7th Internatiopnal Conference on Tungsten, Refractory & Hardmaterials, June 8-12, 2008, Maryland/USA
4) Y.Hiraoka(*), K.Matsumoto, K.Imamura, T.Kadokura, Y.Yamamoto　(*)口頭発表
Carbon diffusion behavior of sintered molybdenum
The 7th Internatiopnal Conference on Tungsten, Refractory & Hardmaterials, June 8-12, 2008, Maryland/USA
5) T.Kadokura(+), Y.Hiraoka, K.Okamoto　(+)ポスター発表
Low-temperature fracture behavior of sintered molybdenum
The 13th International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials　(iib2010) , June 27-July 2, 2010, Shima/Japan
6) Y.Hiraoka(+), K.Fujii, T.Kadokura, K.Okamoto　(+)ポスター発表
Effects of interface conditions on carbon transportation behavior in molybdenum
The 13th International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (iib2010), June 27-July 2, 2010, Shima/Japan
7) T.Kadokura(*), Y.Hiraoka, A.Ikegaya　(*)口頭発表
Effects of heat treatment on the mechanical properties of carbon-added molybdenum
2012 Powder Metallurgy World Congress, October 14-18, 2012, Yokohama/Japan
8) T.Kadokura(*), Y.Hiraoka, T.Itohara, A.Ikegaya　(*)口頭発表
The study on high temperature stability of carbon in carbon-added molybdenum and TZM alloy
18th Plansee Seminar, June 3-7, 2013, Reutte-in-Tirol/Austria
9) M.Nagae(+), N.Ise, T.Kadokura, T.Takida, A.Ikegaya, J.Takada, Y.Hiraoka　(+)ポスター発表
Mechanical properties of molybdenum alloys subjected to dilute carbon monoxide gas heating
18th Plansee Seminar, June 3-7, 2013, Reutte-in-Tirol/Austria

3　特許

1)　角倉孝典, 瀧田朋広
モリブデン焼結体，モリブデン板材，およびそれらの製造方法
特許証　特許第 4108943 号

2)　角倉孝典, 瀧田朋広
酸化物分散型タングステン合金材料およびその製造方法
特許証　特許第 4249454 号

3)　角倉孝典, 瀧田朋広
耐酸化性を有するタングステン合金材料およびその製造方法
特許証　特許第 4276426 号

4)　角倉孝典, 瀧田朋広
耐酸化性を有するタングステン合金とその製造方法
特許証　特許第 4511300 号

5)　角倉孝典, 瀧田朋広
耐酸化性を有するタングステン合金とその製造方法
特許証　特許第 4603841 号

6)　角倉孝典, 瀧田朋広, 岡本謙一
タングステン焼結体およびその製造方法並びにタングステン板材およびその製造方法
特許証　特許第 4659278 号

7)　角倉孝典, 瀧田朋広
モリブデン材
特許証　特許第 5160660 号

8)　角倉孝典, 西野成恒, 辻あゆ里, 山崎繁一, 池ヶ谷明彦
モリブデン耐熱合金
特許証　特許第 5394582 号