

Mo-Re 合金の微細組織の特徴と材料特性向上に関する研究

森 藤 文 雄

記号表

AES	オージェ電子分光法	Rec	再結晶(材)
AM	アーク溶解	RIE	照射誘起脆化
As-r	圧延材	RIH	照射誘起硬化
As-w	圧延後溶接(材)	RIP	照射誘起析出
BM	母材部	RIS	照射誘起偏析
DBTT	延性・脆性遷移温度	SEM	走査電子顕微鏡
EB	電子ビーム	SR	応力除去焼鈍(材)
EBW	電子ビーム溶接	t	厚さ
EDX	エネルギー分散型 X 線回折	T _A	焼鈍温度
HAZ	熱影響部	T _{Rec}	再結晶温度
H _v	ビッカース硬さ	TEM	透過電子顕微鏡
IM	溶解法	TIG	TIG 溶接(法)
LB	レーザービーム	WM	溶融部
LBW	レーザービーム溶接	XRD	X 線回折
PM	粉末冶金(法)	α	曲げ角
PostIA	照射後焼鈍(材)	σ _C	臨界降伏応力
PostWC	溶接後浸炭(材)	σ _{YS}	降伏応力
PostWA	溶接後焼鈍(材)	σ _{TS}	引張強さ
PreWA	溶接前焼鈍(材)	σ _{FS}	破断応力
PreWC	溶接前浸炭(材)	ε _F	破断伸び

概要

粗粒化した Mo 材料は室温近傍で粒界破壊を生じ易く、構造材料としての信頼性を欠くという大きな課題を有している。これらの問題を実用的な立場から解決するため、本論文では、先ず、種々の多結晶 Mo 材料の電子ビーム溶接 (EBW)材を中心に、粒界破壊の抑制について検討し、溶接性の改善、材料特性の向上を試みた。次に、Re 添加効果によって簡単には粒界破壊を生じなくなり、機械的性質の向上、特に低温域での延性増加が顕著であり、生産コスト的にもメリットがある PM-Mo-Re 合金に関して、微細組織、機械的性質、破面状態などのキャラクタリゼーションを詳細に行った。さらに、Re 添加効果の溶接性、中性子照射特性に及ぼす影響などに関して総合的に検討した。

第 1 章において、Mo 材料の歴史、現状、用途および課題について概観するとともに、Mo 材料の粒界脆化、溶接性に関してまとめた。Mo-Re 合金は将来有望な先端的高融点材料として期待されているため、是非とも実用化の具体的検討が必要であることを示した。

第 2 章において、本研究における各種 Mo 材料の特徴と作製および実験方法について述べた。

第 3 章において、種々の Mo 材料の特徴を概観し、多結晶 Mo および Mo 合金の EBW 材について、溶接性の向上、粒界脆性の改善を図るため、微細組織、破面状態などのキャラクタリゼーション、機械的特性、粒界破壊の機構解明について議論するとともに、従来の Mo 材料の研究・開発に関するまとめを行った。

第 4 章において、室温での固溶範囲内とされている 41 wt% Re 以下の固溶型 Mo-Re 合金 EBW 材の機械的、組織的特徴について検討した。さらに、固溶型 Mo-Re 合金 EBW 材の Re 添加効果についてまとめた。

第 5 章において、 σ 相や χ 相のような第 2 相が存在する、析出型 Mo-Re 合金についての結果をまとめた。Mo-47 wt% Re、Mo-50 wt% Re 合金 EBW 材において、77 K までの機械的特性、微細組織について検討するとともに、溶接後の温間加工と高温熱処理の影響も議論した。さらに、析出型 Mo-Re 合金 EBW 材の Re 添加効果について考察した。

第 6 章において、数種の Mo 材料の特性に及ぼす中性子照射による影響について議論するとともに Mo 材料の耐照射性の特徴を概観した。

第 7 章において、固溶型および析出型 Mo-Re 合金の中性子照射による機械的性質、組織変化について議論した。さらに、Re 添加効果の観点から、固溶型および析出型の Mo-Re 合金 EBW 材の組織と特性を比較検討するとともに、中性子照射による影響について検討した。

第 8 章において、各種の Mo 材料および Mo-Re 合金の健全な EBW 材の開発・研究についてまとめ、微細組織に及ぼす不純物の影響、加工熱処理、中性子照射特性、Re の添加効果などについて総括を行った。さらに、今後の Mo 材料の研究・開発課題に関して提言を行った。

目次

第1章 序論	1
1-1 Mo 材料の現状と用途	1
1-2 Mo 材料の課題	4
1-3 粒界脆化	6
1-4 Mo 材料の溶接	10
1-5 本研究の特徴と目的	13
参考文献	16
第2章 材料と実験方法	19
2-1 材料	19
2-2 実験方法	24
参考文献	27
第3章 Mo 材料の溶接性と特徴	28
3-1 PM法による Mo 材料の溶接性	28
3-2 IM法による Mo 材料の溶接性	33
3-3 Mo 材料の溶接性と AES による粒界特性のキャラクタリゼーション	34
参考文献	43
第4章 固溶型 Mo-Re 合金の特徴	44
4-1 Plansee 社の Mo-Re 合金 (5、13、41 wt% Re 合金)	44
4-1-1 Plansee 社の Mo-Re 合金の電子ビーム溶接性	44
4-1-2 考察	47
4-1-3 まとめ	48
4-2 Mo-Re 合金 (東タン-1 : 2、4、10、13、40 Re 合金)	49
4-2-1 Mo-Re 合金 (東タン-1 合金)の溶接組織と機械的挙動	49
4-2-2 考察	53
4-2-3 まとめ	53
4-3 Mo-Re 合金 (東タン-2 : 15、20、25、30 Re 合金)	54
4-3-1 Mo-Re 合金 (東タン-2 合金) 溶接材の微細組織と機械的特性	54
4-3-2 考察	60
4-3-3 まとめ	61
4-4 固溶型 Mo-Re 合金における Re 添加効果	62
参考文献	64
第5章 析出型 Mo-Re 合金の組織と特性	66
5-1 析出型 Mo-47 wt% Re 合金	66
5-1-1 Mo-47 wt% Re 合金の組織と機械的性質	66

5-1-2 Mo-47 wt% Re 合金の微細組織の特徴-----	71
5-1-3 Mo-47 wt% Re 合金のまとめ-----	74
5-2 析出型 Mo-50 wt% Re 合金-----	75
5-2-1 Mo-50 wt% Re 合金母材の特徴-----	75
5-2-2 Mo-50 wt% Re 合金の溶接性と組織の特徴-----	79
5-2-3 Mo-50 wt% Re 合金 EBW 材の温間加工熱処理-----	82
5-2-4 Mo-50 wt% Re 合金のまとめ-----	86
5-3 析出型 Mo-Re 合金における Re 添加効果-----	87
参考文献-----	88
第 6 章 Mo 材料の耐中性子照射特性-----	89
6-1 Mo 材料 EBW 材の中性子照射の特徴-----	89
6-1-1 非照射 Mo 材料 EBW 材の機械的性質-----	89
6-1-2 Mo 材料における照射誘起効果-----	93
6-2 中性子照射した Mo 材料 EBW 材の機械的性質-----	94
6-3 まとめ-----	99
参考文献-----	100
第 7 章 Mo-Re 合金 EBW 材の中性子照射挙動-----	101
7-1 高温中性子照射挙動-----	101
7-1-1 結果-----	106
7-1-2 考察-----	115
7-1-3 結論-----	117
7-2 低温中性子照射挙動-----	118
7-2-1 結果-----	118
7-2-2 考察-----	125
7-2-3 結論-----	126
7-3 Mo-Re 合金 EBW 材の Re 効果に及ぼす中性子照射の影響-----	127
7-4 まとめ-----	129
参考文献-----	130
第 8 章 結論-----	131
8-1 本研究のまとめと結論-----	131
8-2 今後の Mo 材料の研究・開発の課題と指針-----	134
謝辞-----	135
発表論文-----	136

第1章 序論

1-1 Mo 材料の現状と用途

Mo は原子番号 42、周期律表において VIa 族、第 2 長周期に位置する体心立方格子 (bcc) の遷移金属であり、293 K における格子定数は $a = 3.150 \times 10^{-10} \text{ m}$ である。融点が 2896 K と極めて高く、金属元素中では W、Re、Ta、Os に次いでおり、代表的な高融点金属である。Mo の同位体は原子量 83 から 117 の範囲にあり、4 種類の核異性体も存在する。 ^{92}Mo 、 ^{94}Mo 、 ^{95}Mo 、 ^{96}Mo 、 ^{97}Mo 、 ^{98}Mo 、 ^{100}Mo の 7 種類の同位体が天然に生成するが、 ^{98}Mo は天然存在比が最も多く、地球上の Mo の 24.14% を占める¹。Mo の金属学的特性として第 1 に挙げられる性質は、非酸化性雰囲気中で 1000 K 以上の高温における優れた高温強度である。第 2 に物理・化学的特性の点では、熱膨張係数 ($5.3 \times 10^{-6}/\text{K}$) が小さく、熱伝導度 ($0.35 \text{ cal/sec}\cdot\text{cm}\cdot\text{K}$) が大きく、また、熔融金属に対する耐食性が非常に優れていることである。そのため、Mo 材料の特性を十分に活用し、機能材料および耐熱材料への実用化に向けての研究開発が強く期待されている。

2009 年における全世界の Mo の産出量は約 20 万トンで、中国が約 40%、アメリカが 25%、チリが 6%、ペルーが 7%、メキシコ、カナダが 4% 程度となっている²。一方、世界における Mo の総需要は 2006 年に 16.3 万トン、10 年前の 1996 年に比べると 50% 強の増加であるが、年率では、平均 4% 程度の伸びに留まっていた。しかし最近では、鉄鋼生産の大幅な増加により、中国における Mo 消費が大きく伸びて、世界の Mo 需要の実数を押し上げている模様である。すなわち、2007 年の Mo の世界総消費量は 20.4 万トンで、欧州が 30%、アメリカが 23%、日本が 15% を占めている。一方、中国の総需要量は 4.2 万トンで、世界総消費量の約 21% に達している³。Mo は構造用合金鋼、ステンレス鋼など鉄鋼材料の合金元素としての需要が量的には著しく多い。例えば、超合金も含めて、日本における全 Mo 需要の約 88% が特殊鋼の合金元素としての利用で占められ、自動車産業などの分野には欠かせないものとなっている。そのほか、石油精製、石油化学、顔料などの触媒、無機薬品向けは 10% 前後となっている。したがって、Mo 材料として利用されているのは、残り 2% 程度でしかない^{4,5}。Mo 材料は、線、棒、板、あるいは機械加工品などの形態に加工され、照明用では、自動車のハロゲンランプの線や板、加工品では、マグネトロンや半導体、電子管用などの部品、高温炉用の発熱体、支持材、反射板などとして利用されている⁶。このように、世界的な視野から工業製品としての Mo の全需要を見ると、最近では増加しているというものの、Mo 材料自体としての割合は決して多くなく、現在でも数% 以下と考えられる。したがって、Mo 材料の需要をより一層増加させるためには、特性を向上させた Mo 材料の研究・開発を進めるとともに、新しい耐熱材料および機能材料への用途を探索し、実用化に向けての技術・開発を活性化させることが必要である。

Mo および Mo 合金の母材を対象にして、機械的性質の改善を主体にした研究が、第 2 次大戦後から 60 年以上にわたって行われてきている。作製法としては、粉末冶金法 (PM)、溶解法 (IM) とがあるが、市販されているものでは、純 Mo が主体であり、したがって、PM 製品が大きな割合を占めている。IM には、アーク溶解 (AM)、電子ビーム (EB) 溶解、レーザービーム (LB) 溶解、プラズマビーム (PB) 溶解などの各種の方法が試みられている。Mo 材料の開発の歴史の中で、置換型元素添加による Mo 合金の開発・研究は、主としてヨーロッパとアメリカで精力的に行われてきた。Mo および Mo 合金の主な研究・開発のメルクマールとして、それらを以下に示す^{6,9}。

- 1778 Scheele によって、Mo 元素として確立。
- 1893 ドイツで Mo 元素として初めて分離成功。
- 1908 ドイツ、アメリカで Mo 焼結体の線引き加工。
- 1917 アメリカ、コロラド州で Climax 社が Mo 鉱石の採掘を開始。
- 1946 AM、鑄造に初めて成功。
- 1950 Mo-Mn のセラミック-金属の brazing technology を確立。
- 1954 TZM (Mo-0.5 wt% Ti-0.01 wt% Zr) 合金を開発。
- 1955 Re 添加による Mo の延性効果を発見。
- 1959 液体アルカリ金属に対する Mo の優れた耐食性を報告。

- 1960 Mo の表面窒化による大きな硬化作用の報告。
1966 HfN を含む Mo 合金を開発。
1970 1 ton 超の TZM ビレットを GTE Sylvania が PM で製造。
1980 年代前半 Plansee 社が 5 ton 超 TZM の大型化に成功。

以上のような長年の研究開発の努力の結果、高温における機械的特性に優れた様々な Mo 合金が開発されている。例えば、Mo-Ti 合金、TZM 合金、Mo-W 合金などが代表的なものである。Mo 材料の用途としては、高温特性に優れているため、耐熱材料が主体であったが、高温用電子工業材料、レーザー用光学材料、半導体基板材料、セラミック焼成用材料などの、高性能高機能材料としても注目されている。また、核融合炉や高速増殖炉などのエネルギー分野、化学薬品産業の構造材として有望である。1000 K 以上の高温、液体金属などの腐食性の媒体、さらには、宇宙における放射線や中性子照射下のような非常に厳しい環境において使用される装置を構成する材料には溶接を含む構造が不可欠であり、構造物全体の損傷を抑制し、劣化を防止するような観点からの研究が是非とも必要である。

医療分野では、Mo の同位体のうちで、⁹⁹Mo は、様々な医療用に使われる放射性同位体 ⁹⁹Tc の原料として使われ、乳癌、前立腺癌の転移、アルツハイマー病の検査などに需要が伸び、国産化が進んでいる¹⁰。また、歯科用インプラント材として、Mo-Re 合金の特許が認められている¹¹。自然エネルギー利用技術に関する研究として、太陽電池の開発が推進されている。その中でも次世代薄膜太陽電池として期待されている CIGS (CuInGaSe₂) 薄膜太陽電池では、Mo 基板が用いられており、Mo 裏面電極に CIGS 層を形成し、さらに CdS バッファ層、ZnO 透明電極が形成されて、高性能太陽電池の開発に利用されている¹²⁻¹⁶。以上のように、Mo 材料は、将来の核融合炉材料、原子炉材料、宇宙航空機材料として多くの関心が持たれている。さらに近年では、とりわけ、現用の耐熱材料から、次世代薄膜太陽電池、医療分野の材料などのより新しい耐熱構造材料、要求される高性能化に対応した先端的金属材料としての研究開発が行われている。以下において、Mo 材料の主な用途を概観する。

(1) 宇宙用原子力システム

宇宙用原子力システムとして、放射性同位元素 (RI)を用いる電源 (主に ²³⁸Pu の崩壊で発生する熱を熱電変換素子によって電気に変換する装置)があるが、アメリカのボイジャー、ガリレオ、ユリシーズなどの探査機に搭載された。これらの構造材料として Mo が採用され、1300 K までの耐熱性を確保するとともに耐衝撃性を高めている¹⁷⁻²⁰。また、1983 年に始まったアメリカの宇宙ロケットに利用される原子炉の開発計画、SP-100 プロジェクトでは、Mo 材料も候補になり、システムのコンポーネントとして、各種の開発および試験が行われた¹⁷⁻²⁰。さらに、旧ソ連でも RI 電源を開発し、プロト、ルナービークルなどに搭載している。ロマーシュカ、トパーズのような、原子炉を用いた宇宙発電システムも多数打ち上げられている¹⁷⁻²⁰。

(2) 船舶用原子力システム

日本でも、原子力エネルギーを深海の科学調査、資源開発に利用する計画が進められており、深海科学調査船用原子炉 DRX の設計検討が行われた²¹。また、アメリカ海軍の調査船 NR-1 には原子炉が利用されている。その他にも、フランスの COMEX 社の SAGA-1 に搭載することを目的に、カナダの原子炉 AMPS を開発する計画があったが、資金難のため中止となった²¹。

(3) 核融合炉の研究・開発

核融合炉の研究・開発が進んでいるが、プラズマ閉じ込め材料としての構造材料は、W や Mo などの高 Z 材料 (Z: 原子番号)が候補材となっている。一方、Be、B、C のような低 Z 材料は、アーマー、保護タイルなどのプラズマ耐衝撃コンポーネントとして、高温プラズマ特性を保持するために非常に効果的な手法である。日本原子力研究所 (原研 (JAERI)、現在、日本原子力研究開発機構 (JAEA))、電子技術総合研究所 (現在、産業技術総合研究所 (AIST))、核融合科学研究所

(NIFS)などでは、それぞれの装置を用いて、大容量の中性粒子照射による各種 Mo 材料の耐高熱負荷特性を調べている。その結果、EB 溶解した高純度単結晶 Mo が、焼結多結晶 Mo や EB 溶解多結晶 Mo よりも優れたプラズマ対抗材料 (PFM)としての性質を示したことが確認されている²²。また、Mo, TZM, Mo-Re などの Mo 材料は、国際核融合実験炉 (ITER)、発電実証炉 (DEMO)、ヨーロッパトラス装置 (NET)の候補材料、航空あるいは宇宙用原子炉などの材料として有望と考えられていた。ろう付けして組み立てた、カーボンアーマーを装着した TZM や Mo-Re 合金などの NET/ITER 用のダイバーター部品について、MARION (Jülich)、JUDITH (Jülich)、JEBIS (JAERI)の装置を使って、EB、中性ビームの大容量熱衝撃試験を行った結果が、1993 年に開催された 13th Plansee Seminar で報告されている²³。フランスの宇宙用原子炉材料として試験された報告によると、Mo-Re 合金は 1473 K においても短時間クリープ抵抗特性は優れていた²⁴。しかし、長時間保持すると再結晶が生じてしまい、高温クリープが加速される結果となった。また、TZM や Mo-Re 合金において、973 K 以上では、著しい照射硬化が認められている。すなわち、973 ~ 1073 K で、5 ~ 20 dpa の中性子照射を受けると、顕著な硬化と脆化が生じたことが報告されている。また、1473 K のような高温での中性子照射結果は、顕著なキャビテーションも照射硬化もほとんどなく、材料の危険性は認められていない。しかしながら、組織変化が高温では促進されるばかりでなく、特に、高濃度 Re を含む合金では、Re リッチ相の相変化が生じてしまうことを考慮しなければならない。Mo 合金の使用上限温度は、クリープの場合には 1273 ~ 1473 K であるから、照射も含めての使用上限温度は、1073 ~ 1473 K と考えられる。さらに、当時の Mo 材料では、溶融法によっても健全な溶接材を作製することが困難であり、Mo-Re 合金では Re の偏析による脆化が生じて、溶接性に劣ることが報告されている²⁵。

(4) 医療分野への応用

Mo は人を含むすべての生物種に必須な元素でもある。人体には体重 1kg あたり、約 0.1mg 含まれていると見積もられ、骨、皮膚、肝臓、腎臓などに多く分布している。マメ科植物では、根に共生する根粒菌の菌体に含まれ、空気から取り入れられた分子状窒素をアンモニアに変換する触媒の役割を果たしているとされている¹。このように、微量の Mo は人体にも必要であり、無害、有用である。例えば、Mo 材料の医療分野への応用として、Mo の同位体のうちで、⁹⁹Mo は、様々な医療用に使われる放射性同位体 ⁹⁹Tc の原料として使われ、乳癌、前立腺癌の転移、アルツハイマー病の検査などに需要が伸び、国産化が進展している¹⁰。また、Mo 材料はステント材料として取り上げられ、Mo- (45 ~ 50) wt% Re は医療用の有望なステント材料であり、米国特許が取得されている¹¹。

(5) 薄膜太陽電池の基板材料

CIS 系 (カルコパイライト系)太陽電池は、新型の薄膜多結晶太陽電池。光吸収層の材料として、Si の代わりに、Cu、In、Ga、Al、Se、S などから成るカルコパイライト系と呼ばれる I-III-VI 族化合物を用いる。代表的なものは Cu (In, Ga)Se₂ や Cu (In, Ga)(Se,S)₂、CuInS₂ など、それぞれ CIGS、CIGSS、CIS などと略称される。製造法や材料のバリエーションが豊富で、低コスト品から高性能品まで対応できるのが特長で、また、多結晶であるため大面積化や量産化に向く。フレキシブルなものやカスタマイズ品も作りやすい。Si 太陽電池が苦手とする分野から実用化が始まっているほか、禁制帯幅が材料次第で自由に変えられることから将来の多接合型太陽電池への応用も期待され、日本でも量産化が始まっている^{12, 13}。その中で、CIGS 太陽電池は Cu (In, Ga)Se₂ という化合物からなる太陽電池で、携帯電話で搭載できる程度に面積が小さくて軽いこともあり、大量の電力を生み出す高効率の太陽電池として注目される¹⁴。その基板に用いられる Mo の裏面電極に CIGS 層が形成されており、2010 年に AIST が開発した CIGS 薄膜型太陽電池は 19.4%の光電変換効率を実現した¹⁵。この技術の応用により、セラミックス、金属箔、ポリマーなど様々なフレキシブル基板を用いた高性能な太陽電池の作製に成功している¹⁶。

1-2 Mo 材料の課題

Mo 材料の利用・開発を具体的に考えるとき最も障害となっている点は、高温時での使用に際して、再結晶後粗粒化することによって、粒界脆化を生じやすいこと、溶接後の結晶粒粗大化によって、粒界破壊を起こしやすくなること、さらには、中性子照射によって、材料が劣化し粒界脆化を著しく促進することである。特に、粒界脆化は室温付近において顕著に認められる傾向にあり、したがって、材料の信頼性の観点からすると十分とは言えず、大きな課題となっている。このように、粒界脆化を生じやすいことが、Mo および Mo 合金の実用化への道を大きく制約しているといっても過言ではない。それ故、Mo 材料の粒界脆化の改善、抑制を実現するために、系統的な粒界脆性の研究およびそのメカニズムの解明は大変重要であると考えられる。格子間型元素の影響について、O は特に極微量で脆化を促進する、N は O ほどではないが、同様に微量で延性を低下させることが通説となっている。また、C については、適量の添加によりむしろ脆化を抑制することが認められている。しかしながら、定量的なデータに関しては、組成や試験方法などの実験パラメーターが相互に異なることもあり、なかなか定説となることは難しい。例えば、材料の脆化の指標となる、延性・脆性遷移温度 (DBTT) に影響をおよぼすパラメーターとして、以下のものが考えられる。材料中の格子間型元素の種類と濃度、置換型元素の種類と濃度、粒径、再結晶化の程度、試験温度、歪速度、冷間加工度などと多数である。また、製造方法や分析技術の進歩によって、いわゆる純 Mo として分類される材料の延性ひとつを取り上げてみても、不純物濃度や加工度が異なっているため、データの単純な比較・検討は難しい。体系的、系統的な実験や研究がさらに必要であることはもちろんである。表 1-1 に、2010 年の Plansee 社の製品カタログ²⁶ から引用した純 Mo (純度 99.99 wt% 以上) の分析値と、第 4 章で使用した 1985 年当時の純 Mo の分析値とを比較して示した。Ca、Cu、Mg、Ni、Si、C は同レベルであるが、N、O と同様に、Al、Cr、Fe、Mn、Pb、Na、K については純度が向上している。また、S、Ag、As、Ba、Cd、Co、Nb、Ta、Ti、Zn、Zr、W、H、P についても、非常に低いレベルに抑えられている。このように、分析方法、分析技術、精度の発展とともに、最近の工業製品の品質は大きく進展しており、信頼性も改善されている。例えば、2009 年 5 月にオーストリアで開催された 17th International Plansee Seminar において、最近の工業技術レベルの純 Mo と従来の純 Mo との、再結晶挙動、機械的特性などの比較がなされており、現在の技術レベルの Mo 材料の方がより優れた挙動や特性が認められ、Mo および Mo 合金の材料レベルおよび製品自体の最近の発展が大きいことが、再確認されている²⁷。一方、粒界脆化の問題が生じない状態である、加工組織や応力除去組織などの未再結晶組織における Mo および Mo 合金の利用は、材料本来の特徴を生かして大に行われている。例えば、電気炉部材などの耐熱材料として用いられている Mo 材料は、高温使用時に金属組織が等軸で粗大化する結晶成長を抑制し、繊維状組織を維持するように制御・作製されている。そのためには、さらに、耐変形特性を有する材料として利用することを目的として、希土類酸化物またはその原料となる希土類塩などを少量添加して、 La_2O_3 、 Y_2O_3 などの均一分散を図ることにより、Mo の結晶粒変形抑制を行っている^{28, 29}。瀧田、五十嵐らは、メカニカルアロイング法および熱間等方加圧法 (HIP) などの先進 PM を併用して、TiC、HfC、ZrC、TaC などを微細分散させた、強靱な PM-Mo 合金を開発している^{9, 30-33}。また、栗下らは上述の先進的手法を応用して、ナノ炭化物分散組織を有した、微細結晶粒 (粒径 < 数 100 nm) の Mo-0.2 wt% TiC 合金を作製し、573 ~ 773 K および 473 ~ 673 K において 0.1 ~ 0.15 dpa の中性子照射挙動を調べたところ、1 サイクルの照射よりも 4 サイクル照射の方が DBTT は低下し、照射誘起脆化 (RIE) は抑制されることを明らかにした³⁴⁻³⁶。さらに、加工度が低い試料の方が、高加工度のものよりも RIE が一層抑制できることを確認している。このような照射誘起延性向上、高靱化のメカニズムが詳細に検討されており、加工度、結晶粒度、粒子性状・分散度をコントロールして、構造材料最大の課題である RIE を抑制・克服するためのシナリオが得られるものと期待されている³⁷。粒界脆化を避けるもう一つ別の手法は、粒界を作らない、持たない材料、すなわち、単結晶を利用することである。藤井らは微量の Ca や Mg 添加により、2 次再結晶法を利用して PM-Mo の単結晶化に成功した³⁸⁻⁴⁰。この単結晶は純 Mo の特性を有しているが、材料自体の高強度化や高機能化には限界があるとされている。また、特殊な用途などには需要があり得るが、応用サイズの制約も当然考えられる。前項で示したように、

Mo 材料は、近年では、従来からの耐熱材料としてはもちろん、さらに、将来の核融合炉材料、原子炉材料、宇宙航空機材料などにおいて多くの関心が持たれてきた。また、太陽電池の部品、医療用の材料などのように、より新しい高性能耐熱構造材料のみならず、要求される性能に対応した先端的金属材料としての Mo 材料の研究開発が行われている。Mo-41 Re、Mo-47 Re などの Mo-Re 合金は、純 Mo、TZM などよりも機械的性質が優れているが、延性や靱性に大きな影響を及ぼすと考えられる、高温クリープ特性、照射誘起相変態などの、特に、長時間におけるパフォーマンスに関してはデータベースとしても不十分である。このような、特に長時間のデータ取得、研究・開発はまだまだ今後の課題として残されている。

表 1-1 純 Mo の分析値の比較 (Plansee 社、1985、2010)。空欄は分析なしを示す。

Element (wt.ppm)	Typical (1985)	Guaranteed (1985)	Typical (2010)	Guaranteed (2010)
Al	10	<20	<5	10
Ca	5	<20	5	20
Cr	10	<20	3	20
Cu	5	<20	5	20
Fe	50	<100	30	60
Mg	<5	<10	<5	10
Mn	<5	<5	<1	2
Ni	<5	<10	5	10
Pb	<5	<10	3	10
Si	5	<30	5	30
S			<2	10
Na	<5	<10	<2	10
K	<5	<10	3	10
C	15	<30	15	30
N	<5	<10	<2	5
O	20	<50	15	40
Ag			<5	10
As			1	5
Ba			<1	5
Cd			<2	5
Co			<2	10
Nb			<5	10
Ta			<10	20
Ti			2	10
Zn			<5	10
Zr			<2	10
W			100	250
H			3	10
P			<10	20

1-3 粒界脆化

ここでは、金属材料における固体・固体界面のうち、結晶粒界に特に着目して話を進めることにする。金属材料の諸性質に、粒界の存在が大きな影響を与えることは、よく知られた事実であり、粒界構造の解明の取組みは、材料の新しい性質や機能の発現に重要な鍵を与えている。また粒界の影響についても、次第に粒界の性格や構造に注目した研究が行われてきており、ひいては、好ましい粒界のみを含む材料の開発、粒界制御への道が開かれつつある⁴¹。金属材料の粒界研究は、固体・固体界面の研究の一部であり、最近では表面・界面現象について、理論的研究の発展はもちろんのこと、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)による組織観察を始め、新しい解析方法である、メスバウアー分光法、オージェ電子分光法 (AES)、X線光電子分光法 (XPS)、電子エネルギー損失分光法 (EELS)、低速電子回折法 (LEED)、3次元アトムプローブ分析法 (3DAP)など多くの手法を駆使しての研究が進められている。不純物または合金元素が材料の結晶粒界に偏析すると、しばしば材料の性質が大きく変化する。例えば、低合金鋼の高温焼き戻し脆性、市販の高純度鉄、電解鉄の粒界破壊はいずれも不純物の粒界偏析によって生じる。また、MoおよびMo合金のDBTT以下においては、粒界破壊の傾向が大きくなり、Mo材料としての機械的性質の信頼性を失ってしまうため、粒界破壊を抑制するための研究が非常に多い。しかし、この不純物の粒界偏析も弊害・悪作用をもたらすばかりではない。Cの偏析はFeのみならず、Moにおいても粒界を強化する作用がある⁴²⁻⁴⁵。また、低合金鋼の焼き戻し脆性の主因とされているPですら、Cr-Mo鋼の高温クリープ寿命を延ばす効果があることが知られている⁴⁶。したがって、不純物または合金元素の粒界偏析は、これをうまく利用すれば、優れた材料開発の手段ともなり得るのであって、現在においてもなお、重要な研究分野であることに変わりない⁴⁷。結晶粒界の強さを与える粒界結合力は、それだけを取り出して独立に測定できる量ではない。しかし、粒界破壊を生じる材料を取り出して、不純物の偏析によるDBTTの変化などから、相対的な半定量的な評価は可能である。すなわち、DBTTが高いほど粒界結合力が低下していると考えてよい。ところが、従来の多くの研究成果からしても、なぜ不純物によって、粒界結合力が変化するのか、どのような機構によって生じているのかは未解決の問題である。今までに提案されているモデルを大別すると2つになる。ひとつは、不純物原子とその周囲の金属原子との結合様式は、不純物が粒界にあっても粒内にあっても変わらないとし、不純物原子と金属原子との結合が金属原子どうしの結合よりも弱いから、不純物と金属原子との間で破壊しやすくなるというものである⁴⁸。もうひとつは、偏析した不純物原子は周囲の金属原子と共有結合的な強い結合をするため、その周りの金属原子どうしの結合が弱められ、そこから破壊すると考えるものである^{49, 50}。このようなモデルの妥当性を確かめ、新しいモデルを提案するためには、偏析した不純物の化学結合状態を調べることが不可欠であり、基本的な課題である。例えば、メスバウアー効果を利用して、Feの粒界に偏析したSnが周囲のFe原子と強い結合をしていることが報告されている⁵¹。またXPSにより、Feの粒界に偏析したPの化学結合状態はFe₃Pと同じ結合状態にあることが示唆されている⁵²。AESとEELSにより、Mo双結晶に粒界偏析したOは酸化物を形成せず、吸着したかのように結合しており、したがって、MoとOとの結合力が強化された結果、Moどうしの粒界での結合力が相当に弱まり破壊を生じたと考えられている⁵³。これらはいずれも先に述べた第2のモデルを支持するようと思われる。しかしながら、粒内に固溶したままでも、不純物の濃度が高くなれば偏析したと同じような結合状態になるかも知れず⁴⁷、詳細の確定までにはさらにいろいろな観点からの検討を必要とする。

(1) Mo材料の粒界の状態分析

不純物を取り除き、できるだけ純化された材料を用いて、材料そのものの固有な性質を調べることは長年の重要な研究課題であり、今後とも追求されるべき大きなテーマであることはいまでもない。Moの高純度化は通常の場合、還元性雰囲気下あるいは高真空下での帯融精製を繰り返すことによって行われている。これにより4.2 Kと室温との比抵抗として、数千から数万という超高純度レベルの材料が得られている。しかしながらこのような材料は、通常、77 Kにおいて既に脆性破壊を生じてしまう。例外的な場合として、4.2 Kにおいても延性を有する高純度多結晶の報

告があるが、不純物の影響については詳しい議論は行われていない⁵⁴。一般的には、帯融精製された高純度 Mo においても、W は除去し切れないし、C が 8 at.ppm 以下と極めて低濃度であっても、固溶し得る C は 1 at.ppm 以下であり、大部分の C は析出してしまふとされている⁵⁵。MOS 型 LSI の高集積化に伴い、高融点金属ゲート材料として、Mo や W の適用が試みられた。薄膜素材としての Mo ターゲットの高純度化が図られ、99.999 wt%以上の純度が得られている⁵⁶。すなわち、素子の安定性を阻害する Na、K、Fe、Ni、Cr などは 100 ppb 以下、また LSI 回路の誤動作を生じさせる α 線の発生を抑えるために、U、Th、Pb などは 1 ppb 以下というように、不純物の極低減化がなされている。ただしこの場合には、Mo は機能材料として使用されるため、材料の機械的性質はほとんど問題にならない。以上述べてきたように、Mo およびその合金の粒界構造、状態分析などの結晶粒界・界面研究は、主として、AES の発展とともに進展してきた。以下では、Mo およびその合金を取り上げ、粒界の破壊挙動に重大な影響を与える不純物、特に、O、C、N、H に関して、実用材である多結晶 Mo とその合金の超高真空中破断による AES の結果を中心に、単結晶および双結晶などの成果を参考にしながら述べる。

(2) O の影響

Olds と Rengstorff は、1956 年、鑄造 Mo の DBTT におよぼす侵入型不純物の影響を総合的に調べている⁵⁷。AM-Mo (O ~ 1.9, N ~ 0.9, C ~ 20, H ~ 0.2 wt.ppm) を基準にして、曲げ試験による DBTT を求め、これらの侵入型元素はいずれも DBTT を増加させることを明らかにした。特に、O はわずか数 wt.ppm の添加によって急激に DBTT を上昇させ、粒界脆化を生じることを最初に報告した。しかし、粒界上の濃度解析などはなされていない。高純度双結晶における不純物の影響を AES により解析した報告によると、粒界破面上には如何なる元素の偏析も析出も観察されていない⁵⁸。したがって、ここでも Mo は本来的に粒界脆化を示すと考えられているが、どうしても検出限界以下の不純物の存在の可能性は否定しきれない。同様に、高純度の材料から作製した bamboo タイプの双結晶では、明らかに O の偏析による粒界脆化の促進が認められている⁵⁹。多結晶の PM-Mo を用いて、粒界上に O を濃化させたとき、室温における粒界の破断強度は粒界 O 量が約 3 at% のとき最小になり、約 20 at% までは次第に増加する傾向があることが指摘されている⁶⁰。この場合には、ステップを有する粒界構造が形成されて、粒界クラックの進展に対する抵抗力が増加するといった考えが示されている。しかし、双結晶の結果からは、粒界の性格により O 偏析の影響が異なり、少量の O によりむしろ粒界破壊強度が増加する場合もあることが認められている⁶¹。また、既に引用したように、AES と EELS による解析によると、Mo 双結晶に粒界偏析した O は、Mo 表面で形成されるような酸化物を形成せず、Mo と O とが吸着したかのように、約 0.6 モノレイヤーの O 濃度で結合している状態にあると評価されている。したがって、Mo と O との粒界偏析が進展した結果、Mo どちらの粒界での結合力が相当に弱まり、粒界破壊を生じさせたと考えられている⁴⁷。以上みてきたように、O の粒界破壊挙動に対する影響についても、単純に脆化を促進するといわれていた従来の定説すら再考の必要に迫られており、粒界構造自体のみならず、粒界における O の構造、状態、濃度の定量分析などについて、詳細に検討しなければならない。今後、さらに、結晶粒界の価電子分布などの電子状態を詳細に調べることによって、O の結合状態の粒界破壊におよぼす影響が明らかにされると考えられる。

(3) C の影響

Mo 高純度結晶による詳細な研究が、フランスの金属化学研究所 (Centre d'Etude de Chimie et de Métallurgie) のグループによって行われてきた。高純度 Mo の精製、製造を行い、これらに微量の C、O を添加して機械的特性、粒界脆性に及ぼす影響を明らかにしている^{43, 62, 63}。また、高純度 Mo 双結晶を用いた一連の研究が、フランスのサンティエヌ国立高等鉱業大学 (École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne) のグループによって行われてきた。高純度 Mo の精製、製造を行い、主に、粒界制御した $\Sigma 3 <001>$ 双結晶粒界を作製して、これらに微量の C、O を添加して機械的特性、粒界脆性に及ぼす影響を明らかにしている^{58, 64, 65}。また、粒界破壊に及ぼす C の効果は粒界の構造に依存することが、Mo の $\Sigma 5 <110>$ 双結晶の研究によって報告されている^{66, 67}。

双結晶粒界に固溶あるいは析出した C は、本来的に弱い粒界の結合力を増加させ、本来的に強い粒界の結合力を減少させる結果が得られている。しかし既述したように、多結晶を用いた場合には、浸炭焼鈍（ガス中あるいは表面上の炭素を、粒界拡散によって粒内に侵入、添加するために高温で一定時間保持する熱処理）が特殊な粒界を弱めることは特に観察されず、全体として粒界の結合力を増加させ、母材のみならず溶接材においても延性改善に極めて効果的であった。さらに、C の効果として、高純度 Mo 双結晶の AES 解析より、O の粒界偏析を抑制することが認められている⁵⁹。炭化物の析出効果に関して、TEM による詳細な解析の結果、マトリックスと Mo₂C との界面に約 2 nm の準安定な中間相の存在が推測されている⁶⁸。したがって、このような中間相が粒界エネルギーを減少させていると考えられており、炭化物が転位の増殖源となって延性増加に寄与することとあわせて、粒界結合力の強化に役立っていると予想されている^{59, 69}。C のオージェ電子スペクトルの形状から、金属表面における化学状態についての情報を得ることができる。Mo の (100)、(110) および (112) 面上に偏析した C のオージェ電子スペクトルは、お互いにそれほどの違いはなく、また、Mo 炭化物のそれとも大差ないことから、これらの Mo 表面の C は炭化物を形成していると報告されている^{70, 71}。一方、グラファイトのオージェ電子スペクトルは、Mo 上の CO ガスあるいは炭化物とは全く異なることも認められている。すなわち、グラファイトの主ピークは非対称性が強く、かつ、ピークは一つであるのに対し、炭化物のピークは 3 個となっている。SEM および TEM のいずれにおいても、滑らかな粒界面上には、通常では、炭化物は認められていない。また、オージェ電子スペクトルで認められる炭化物のピークは、非常に薄い層の存在を示しており、SEM や TEM で観察できる炭化物とは一般には異なるものと考えられる。粒界における C の状態変化として、炭化物を形成する前の初期偏析相（グラファイト相のオージェ電子スペクトルに似ている）、炭化物構造を持つ偏析相、および通常認められる炭化物の 3 種類が存在することが確認されている。また、C を添加した Mo の (110) 面上への C の表面偏析の研究において、C の平衡状態として 3 種類あることが報告されている⁷²。すなわち、高温側での希薄相、中間温度での単層のグラファイト相および低温側での 3 次元的なグラファイト析出物である。したがって、初期偏析相が単層あるいは 3 次元的なグラファイト相に、炭化物偏析相が希薄相にそれぞれ対応していると考えられる。しかし、他の手法を用いて解析していないため、C の粒界での構造、結合状態、組成の定量などの詳細は今後の検討を待つしかない。過飽和固溶 C を含む Mo を、高温から急冷すると炭化物が形成される。制限視野回折によると、Mo と炭化物の界面に小さなストリークが観察された。これは界面に存在する薄い結晶相から生じており、Mo の格子間隔の 9 倍以下の厚さであることが明らかになっている⁷³。また、高分解能 TEM 観察によって、 $\Sigma = 5$ [001] (310) Mo 双結晶粒界に新しい炭化物相が発見されている。ひとつは、従来から認められていた六方晶の Mo₂C であり、他方は、粒界面に約 1 nm の厚さで形成された四面体炭化物である⁷⁴。また、C が析出物として Mo 中にあるとき、N をトラップする効果があることも報告されている^{75, 76}。しかし、そのようなカーボナイトライド（炭窒化物）を AES によって見つけることはできていない。同様な複合化合物であるオキシカーバイド（酸炭化物）の検出についても報告されていない^{77, 78}。

(4) N の影響

Mo 表面の N の状態分析について、高分解 AES によれば、83 K における Mo 表面上への N₂ の吸着は非解離的吸着（undissociative chemisorption）であり、分子を形成した γ 状態に対応すると考えられている。ところが室温では、Mo の表面への N₂ の吸着は高温で形成される窒化物の構造に似ており、解離的（dissociative）吸着が主になることが観察されている。この状態は NH₂ の室温における化学吸着状態によく似ており、723 K 以上では、窒化物の Mo₂N が表面に形成される^{79, 80}。別の報告によると、Mo 表面への N の被覆率が低いときには、NO および N₂ は解離的に吸着しており、被覆率が高くなると主に分子の形態となって、非解離的に吸着することが認められている⁸¹。LEED を用いて Mo (100) 表面への N₂ ガスの吸着を調べると、C (2x2) の構造となっている場合が観察されているが、他の構造などの詳しい解析はなされていない⁸²。したがって、粒界における詳細な N の状態分析、構造解析、組成分析がさらに必要であることは明白である。Mo<110> 対

称傾角双結晶の中で、粒界強度が最も弱い $\Sigma = 33^\circ$ のミスオリエンテーション粒界について、N添加の影響が調べられている^{83, 84}。曲げ試験による破壊挙動は、含有N量によって変化した。すなわち、15 ~ 30 wt.ppmの添加では粒界脆化を促進したが、55 ~ 130 wt.ppmの添加では粒界脆化を抑制することが明らかになっている。N量が55 wt.ppmのとき、破面は粒内破面となり、延性はピークを示し、強度も1335 MPaと最大となった。以上のように、 $\Sigma = 33^\circ$ 双結晶粒界においては、適切な大きさを持ち、かつ、適量の窒化物の析出が効果的であることが確認されている。

(5) Hの影響

Mo中のHは降伏応力(σ_{YS})には余り影響を及ぼさないが、引張強さ(σ_{TS})と延性には相当な低下を引き起こすことが示されている⁸⁵。粒界脆化を生じさせる原因として、Hイオンが粒界を拡散して再結合してできた、 H_2 ガスがボイド中の静水圧を増加させており、応力が付加されるときに、粒界破壊を促進するという説と、Sn、Sbのような元素が粒界近傍に存在するとき、Hの粒界への吸着が優先的に生じ脆化を引き起こすとする説とが考えられている。しかし、さらに粒界構造、Hの粒界でのより詳細な状態分析がなされなければ、結論を出すのは難しい。また、Ar- H_2 ガス雰囲気中でMoをAMするとき、H濃度が10 vol%を越えると、IM材のDBTTは急激に上昇し、脆化が大きくなることが報告されている^{60, 86}。これはMo中に2 wt.ppm以上と多量に残存したHが粒界結合力を弱めたためと考えられている。Mo中のHの溶解度は固体状態では、融点近くでも1 wt.ppm程度であるから、上述の多量の残存HはMo中に強制固溶されているか、粒界上でガス状の気泡、あるいは水素化物になっているかなどと推測される。しかしながら、Hの存在状態を明らかにすることは未解決のままである。適量のCやBを含むMo合金では、機械的性質が改善されること、また純Mo中のHの拡散速度が遅くなることから、Hのトラップ効果が大きいことが認められている⁸⁷⁻⁹¹。このようなHの粒界現象におよぼす影響については、Hのみの効果、あるいは他の元素との相互作用を含めて、Hの測定手段の難しさもあって、今後の課題として残されている。

1-4 Mo 材料の溶接

広義の溶接性とは、溶接の難易を表しており、溶接施工の溶接性と使用性能上の溶接性とに大別される。前者はある溶接法によって溶接施工する場合、満足な溶接が得られるかどうかの程度を示すもので、材料の熱的性質や各種溶接欠陥の発生などが関連する因子である。後者は溶接された溶接継手が、その使用目的を満足するかどうかの程度を示すもので、材料の機械的、物理的、化学的性質、組織特性、溶接変形、残留応力などが関連する因子である。ある材料の溶接性に関する研究、溶接性の改善というように、母材の種類によって、最適の溶接法や溶接材料、溶接施工法などが異なるので、溶接材と母材との比較検討はこれらの諸条件を同一にする必要がある。ここでは Mo 材料の溶接性を限定し、後者のなかでも、材料の金属学的組織特性と機械的性質の解明という狭義の意味で用いた。すなわち、溶接した Mo 材料の金属学的組織変化と機械的性質の特徴を母材のそれらと比較検討することによって、Mo 材料の粒界脆性の改善に対する基礎的な知見を得ることとした。

Mo の再結晶脆性の問題は、Mo の製作加工、溶接施工に密接に関係している。すなわち、Mo 母材の熔融溶接を行うと、母材部 (BM) は溶接の影響を受けないが、熱影響部 (HAZ) では溶接時の入熱の影響によって、再結晶化、再結晶組織が起こり、転位密度の低い粗大な結晶粒組織が生じて脆化の問題は避けられない。溶融部 (WM) では溶融凝固が生じ、最終的には凝固組織となり、中央部に溶接方向に沿って長く伸びた粒界を形成しやすい。このような形状の粒界は、偏析による脆化に対して特に敏感である。また、溶接雰囲気中の不純物が増加すれば、溶接中およびそれ以後の過程で粒界破壊を起こしやすくなってしまふ。したがって、Mo を実際に利用するとき、Mo 母材の固有の挙動のみならず、溶接材の挙動に対する理解が是非とも必要である。Mo 材料の溶接性に関しても、母材の研究と表裏一体となって進展してきている。第 2 次大戦以降、数多くの Mo 材料の溶接挙動に関する研究がなされてきた。主体はいろいろな溶接方法の開発と、Mo および Mo 合金の溶接材の機械的性質の評価であった。溶接方法、施工の研究・開発、熔融溶接法、拡散接合、摩擦圧接などの固相接合法、各種ろう材を用いるろう付法などが利用されている。以下に、Mo および Mo 合金に利用されている、いろいろな溶接方法および主要な成果について簡単に述べる。

(1) TIG 溶接

熔融溶接法として、代表的な手法である TIG (Tungsten Inert Gas) 溶接は、溶接跡が非常に綺麗に仕上がるので、多くの用途で用いられている。溶接時に大気から母材を遮断する目的でアルゴン、ヘリウム、アルゴン・ヘリウム混合ガスなどを吹き付けて、W 電極と母材との間にアークを発生させ、そのアーク熱によって溶加材および母材を溶融して溶接する方法である。PM-Mo および AM-Mo の TIG 溶接材におよぼす O の影響を、Platte が体系的に調べている^{92,93}。母材および溶接雰囲気中に含まれる O が、溶接割れ、ポロシティ (溶融金属中の H₂、CO₂ ガスなどが凝固して生じる空洞状の溶接欠陥) の発生、低延性の原因となることを明らかにした。脱酸剤としていくつかの添加元素が試みられたが、Ti が最も効果的であることが見出されている。彼は Mo の溶接性におよぼす N の影響も調べており、雰囲気中の成分も含めて、N はポロシティやセンターライン割れの主因ではなく、低温度での延性に有害であることを明らかにしている。また、Mo 合金のヘリウムガスを用いた TIG 溶接について、一連の研究が Nedrenko らによって行われている^{94,95}。各種 Mo 材料の溶接性を検討した結果、ヘリウムガス雰囲気中の O 量を 0.1 ~ 1000 wt.ppm の間で変えると、O 量の増加とともに曲げ試験による DBTT は増加した。また、Al-B 添加合金のほうが Zr-B 添加合金よりも延性に富むことを明らかにした。N の影響に関しては、O 量を 1 wt.ppm と一定として、N 量を 10 wt.ppm ~ 65 wt% と変化させて調べている。しかし、この条件範囲内では溶接欠陥は認められなかった。Al-B 添加合金の DBTT は N 量の増加とともに減少し、最適 N 量は 1.2 wt% にも達している。N 添加による延性増加効果を確認したのはこの報告が最初である。また、Bryhan は、Mo 材料の TIG 溶接および EBW 材の諸特性と破壊に関する動向を詳細にまとめ、溶接材の応用および実用化について検討している⁹⁶。

(2) レーザービーム溶接 (LBW)

レーザーは単一波長で位相差の無い光であるため、光学系のレンズで極めて小さな点に集光して高い密度のエネルギーが得られる。LBW では、EBW と同様に、集光された高エネルギー密度の熱源を利用するため、高エネルギー密度の熔融溶接であり、従来の溶接法に比較して、高速深溶込み溶接が可能、溶接熱影響が非常に少ない、溶接変形が少ない等の大きな特徴があり、多くの注目を引くと共に実用化が進みつつある。Jellison は、LBW による Mo 溶接材の破壊靱性に対する溶接パラメーターと、溶接中における Ti 添加の影響について報告した⁹⁷。Mo の LBW 材の破壊靱性は、WM の粗大な柱状晶組織の微細化によって、改善されることを明らかにしている。また、連続的な LB よりも、パルス的な LB が効果的であることを確かめた。溶接前に Ti を蒸着させた後、LBW を行うその場 Ti 添加法は、PM-Mo の破壊靱性の増加に役立ったが、AM-Mo では、わずかながら破壊靱性は低下した。破壊形態はいずれの Mo 材料でも、Ti の添加量が増加するにつれて粒内壁界破壊へと変化した。1975 ~ 76 年頃、NRIM において、国産の市販の PM-Mo を用いて LBW を試みたが、大気中でもあり、素材の不純物も比較的多かったため、ポロシティなどの溶接欠陥が多数出現してしまい、健全な溶接継手は得られなかった。

(3) 拡散接合、摩擦圧接などの固相接合

上述の熔融溶接法のほかに、母材を密着させ、母材の融点以下の温度条件で、塑性変形をできるだけ生じない程度に加圧して、接合面間に生じる原子の拡散を利用して接合する拡散接合、素材どうしを突き合わせ加圧、発生した摩擦熱を利用して接合する摩擦攪拌圧接などの固相接合法がある。これらは材料の熔融を伴わない、したがって、結晶粒成長、粗大化による粒界脆化を避けることができる接合法で、最近注目されている。実際、自動車のシャフト類をはじめ、機械、医療などの分野で、様々な部品製造に利用されている。高融点材料の Mo 合金でも応用が試みられており、PM で作製した Mo、TZM、Mo-41 wt% Re、MHC (Mo-Hf-C)合金の溶接性を比較するとともに、摩擦攪拌圧接法を用いて、TZM と MHC 合金の細かいパイプの接合に成功し、粒成長を生じない比較的低温状態では、母材の特性に劣らない機械的性質を示すことが明らかになっている⁹⁸。さらに、どの溶接方法でも、全般的には、Mo-41 wt% Re が優れた溶接性を示したことを確認している。

(4) EBW

EBW は、W などの高融点金属フィラメントを加熱して、発生させた熱電子に 50 ~ 100 KV の高電圧をかけて加速し、溶接対象物に衝突させる。このときに発生する熱エネルギーで行う溶接法である。溶け込みの幅が狭く、深いことが特徴で、熔融溶接としては最も精密な接合が可能である。ただし、この方法での基本的な溶接法は真空中の溶接であるため、真空チャンバーを必要とし、溶接可能製品の形状や寸法に制限が入る場合があり、溶接作業性の面で制約される。Matsuda らは EB-Mo、AM-TZM 合金、PM-TZM 合金の溶接性と機械的性質を調べている⁹⁹。IM 材では EBW、TIG 溶接ともにポロシティのない健全な溶接材が得られた。しかし、PM-TZM 合金ではポロシティが数多く発生し、健全な溶接材は得られなかった。これは材料中に含まれる O 濃度が高いためであることを指摘している。また、IM 材の溶接材の延性はいずれも母材に比べて低下し、溶接後の応力除去処理は延性を増加させたことを確認している。非酸化性雰囲気における高温特性が優れた Mo 材料を、構造材料として利用するためには、溶接性の改善が是非とも必要であった。Eck は PM-Mo-Re 合金板の溶接性について検討し、2073 K までの引張性質、クリープ抵抗などの高温特性を調べ、その得失について議論している¹⁰⁰。Kishore と Kumar は、Mo の溶接挙動におよぼす C 添加の効果について調べた¹⁰¹。溶接前に C 添加した PM-Mo の EBW 材では、低温度において延性改善の効果が認められた。この効果は母材の場合と同様であった。さらに、効果的な C 量は母材の場合よりも比較的多く必要であった。これは溶接中に O が C によってピックアップされるためであると考えた。最適の C 量は 250 wt.ppm であり、溶接材の延性は最大となった。C 添加による延性改善は粒界割れ発生応力の増大によるものであり、粒界割れ発生応力が劈開割れ発生応力より大きくなったためであると指摘した。Hiraoka らも C 添加効果について調べているが、彼

らは延性増加の主因は粒界割れの進展応力が増加したためであると考えている^{102, 103}。Robino は市販の PM-Mo から H によって純化、精製して、O と C を除去した材料を使って、侵入型元素の粒界偏析による Mo の粒界破壊は本質的ではないことを明らかにした¹⁰⁴。また、PM-Mo の溶接材の延性が一般的に低い理由として、化学的な効果のみでないことも指摘し、O を含む介在物がポロシティ形成や WM の中心ラインの割れを引き起こす主因であると主張した。さらに、Mo 溶接中に酸化物形成元素を添加することにより、PM-Mo の溶接性を顕著に改善させている。Igata らは AM および EB-Mo 材料の溶接性を調査している^{105, 106}。Re の添加効果は母材および溶接材ともに、固溶硬化による強化と延性増加に寄与し、EB 溶解材の機械的性質改善のためには、130 wt.ppm 以下の C 添加が効果的であることを明らかにした。Wadsworth らは TZM の引張変形において、WM に生じる局所的な高歪速度が脆化を引き起こすことを説明した¹⁰⁷。すなわち、この高歪速度は BM と WM との強度差によるものであり、Mo 合金の σ_{YS} の粒径依存性によって生じることを明らかにした。多結晶 Mo の破壊形態に関して、双結晶のときと同様に、高純度 Mo では粒界破壊が支配的であるとの報告⁵⁸もあるが、一方では、劈開破壊が主体であるとの報告⁵⁹もなされており、化学的な要因がそれぞれ異なるためであるとされている。粒界破壊の問題は、溶接材の場合にとりわけ厳しくなってくる。したがって、C や Ti などの添加元素効果は、粒界破壊の傾向を軽減するように、再結晶脆性、粒界脆化と溶接材の挙動とは密接な関係がある。すなわち、粒界脆性、再結晶脆化の検討は、Mo 溶接材の特性を理解するために不可欠の課題である。

1-5 本研究の特徴と目的

前節で見てきたように、長年の研究開発の努力の結果、高温における機械的特性に優れた様々な Mo 合金が開発されている。例えば、Mo-Ti 合金、TZM 合金、Mo-W 合金などが代表的である。高温特性に優れた Mo 合金の中でも、特に魅力的な合金は Mo-Re 合金で、低温における機械的性質も良好である¹⁰⁸⁻¹¹⁰。このような特徴を生かして、Mo-Re 合金は ITER のダイバーターの熱防護材として候補材料となっていた。また、NET や日本の臨界プラズマ試験装置 (JT-60) のダイバーター材料として評価試験もなされてきた^{22,23}。さらに、Mo 合金は液体金属との共存性が優れているため、電磁流体発電システム (MHD) や高速増殖炉 (FBR) の主要な構造材料として評価試験が続けられてきた¹¹¹⁻¹¹³。Mo-47.5 wt% Re 合金はアメリカの宇宙往還機 (NASP) 計画のなかで取り上げられ、宇宙基地原子炉 (SP-10) 用の材料として開発が進められた¹⁹⁻²³。上述の Mo-Re 合金の研究は、IM 法によって作製された材料の機械的性質に主眼が置かれていた⁵⁻⁷。しかしながら、実用的な観点からは、材料のコストをできるだけ低減することも重要なポイントである。構造材料として Mo 材料の応用を考えると、溶接性が非常に大切な要因となる。また、コストパフォーマンスの面からも、PM-Mo 材料の作製および利用が望ましいことは言うまでもない。前節で既に述べたように、Mo 材料の溶接性や機械的性質の研究は、EBW、TIG 溶接、LBW を用いて、いろいろとなされてきている。しかし、機械的性質に優れ、かつ、経済的メリットの多い PM-Mo-Re 合金についての研究は比較的少ない上に、溶接材についての報告はほとんど見当たらない。

以下に、合金元素の Re について概観する。Re は原子番号 75 の元素、Mn 族元素の遷移金属で、比重は 21.0、融点は 3459 K、沸点は 6073 K、常温、常圧で安定な結晶構造は、六方最密充填構造 (hcp) であり、格子定数 $a = 2.760 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $c = 4.458 \times 10^{-10} \text{ m}$ である。フッ酸、塩酸には不溶であり、酸化力のある酸 (硝酸、熱濃硫酸) には溶ける。過酸化水素や臭素水溶液にも溶ける。原子価は、+2 価～+7 価。単体では最も硬い金属である。有用な金属のなかでも、特に希少な金属であり、年間の生産量は極めてわずかである (2002 年推定生産量: 31 ton)。チリ、ペルー、アメリカ合衆国とカザフスタンで主に生産され、択捉島では、ほぼ純粋な二硫化レニウム (ReS_2) が発見されており、火山の噴出ガスからも回収されて生産されている。用途としては、フィラメント、熱電対 (W-Re、Mo-Re 合金)、水素化触媒などに利用される。W-Re、Mo-Re 合金は航空宇宙用などにも用いられる。Re には安定同位体 Re^{185} があるが、最も多いのは 62.6% を占める Re^{187} で、半減期 435 億年の放射性同位体である¹。

図 1-1 の 2 元系 Mo-Re 合金状態図によると、973 K で約 26 at% Re (45 wt% Re) 以上の高濃度 Re を含む Mo-Re 合金では、金属間化合物である σ 相 (hcp) や χ 相 (bcc) の析出相が現れる¹¹⁴。高温同素変態 (ht) である σ 相の存在領域は、1398 K で 59 at% Re、2798 K で 53 at% Re、2918 K で 69 at% Re、2273 K で 70 at% Re のようにならかなり広がりを持っている。これに対して、 χ 相の出現領域は、1398 K で 75 at% Re、2273 K で 77 at% Re、室温の同素体 (rt) で約 76 at% Re として狭い範囲に存在している。表 1-2 に Mo-Re 合金の結晶構造、格子定数、空間群、各種パラメーターなどの結晶データを示す。

材料の良好な特性を維持するための Re の上限の濃度は、固くて脆化を招き易い金属間化合物の、 σ 相や χ 相の形成や増加と関連している。このような観点から、本研究では、構造材料として不可欠な Mo-Re 合金の作製から溶接性を検討し、さらには、核融合炉などの極限的な環境で使用される場合を想定して、Mo-Re 合金 EBW 材の耐中性子照射特性を調べることを主な目的とした。すなわち、Mo-Re 合金の材料作製から、組織のキャラクタリゼーション、機械的性質、溶接性、耐中性子照射性などの材料特性を一貫して調べるとともに、Mo 材料への Re 添加効果を検討して、Mo 材料の材料特性向上を図るために、広範かつ統一的な視点から議論を行うことがこの研究のテーマである。以下のように、Mo-Re 合金の微細組織の特徴と材料特性向上に関する研究を概観するとともに、本研究の特徴および目的を議論した。

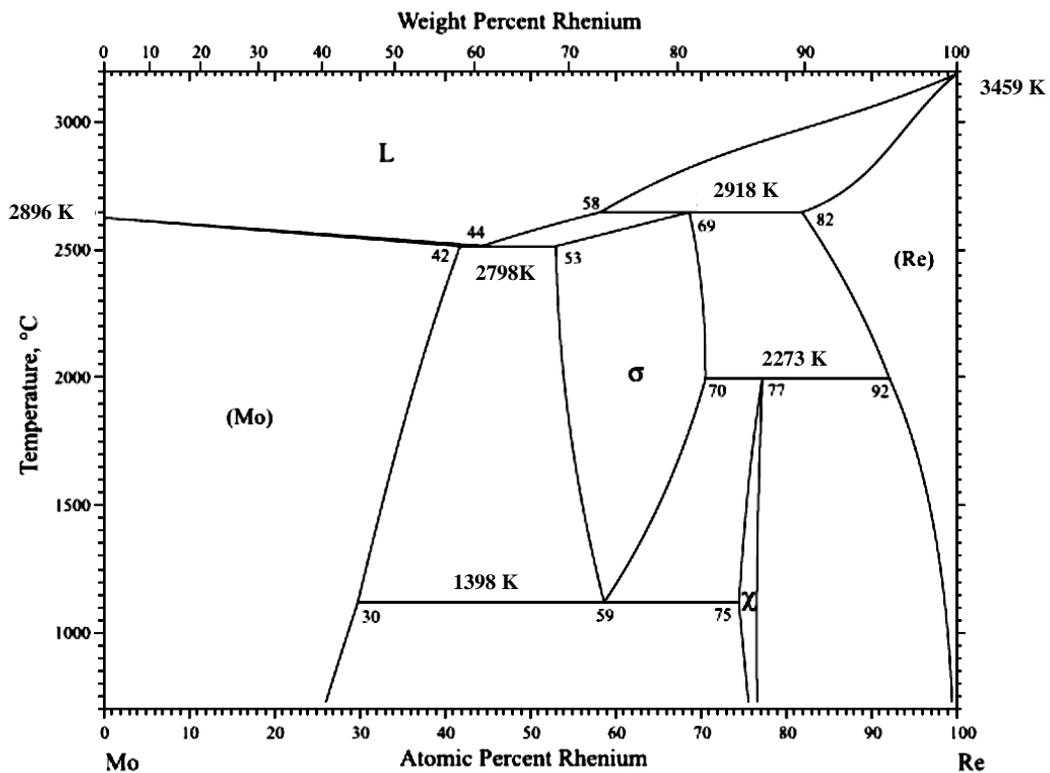


図 1-1 Mo-Re 2 元系状態図¹¹⁴。

表 1-2 Mo-Re 合金の結晶データ¹¹⁴。

(a) 結晶構造、空間群、格子定数および各種パラメーター。

Phase label		Prototype	Pearson symbol	Density, Mg/m ³	Cell parameters	
Published phase label					Space group	Volume, nm ³
(Mo)		W	cI2	14.6	a=0.313	α=90
(Mo)			Im-3m	0.0307	b=0.313 c=0.313	β=90 γ=90
Mo _{0.4} Re _{0.6}	ht	(Cr _{0.49} Fe _{0.51})	tP30	15.78	a=0.9601	α=90
σ			P4 ₂ /mm	0.45951	b=0.9601 c=0.4985	β=90 γ=90
Mo _{0.2} Re _{0.8}	rt	Mn	cI58	18.06	a=0.9591	α=90
χ			I-43m	0.88225	b=0.9591 c=0.9591	β=90 γ=90
(Re)		Mg	hP2	20.26	a=0.27572	α=90
(Re)			P6 ₃ /mmc	0.02934	b=0.27572 c=0.4456	β=90 γ=120

(b) 固液反応、変態各パラメーター。

Reaction	%A	%B	%C	Temperature, K	Reaction type
$L = (\text{Mo}) + \text{Mo}_{0.4}\text{Re}_{0.6} \text{ ht}$	44	42	53	2798	Eutectic
$L + (\text{Re}) = \text{Mo}_{0.4}\text{Re}_{0.6} \text{ ht}$	58	82	69	2918	Peritectic
$\text{Mo}_{0.4}\text{Re}_{0.6} \text{ ht} = (\text{Mo}) + \text{Mo}_{0.2}\text{Re}_{0.8} \text{ rt}$	59	30	75	1398	Eutectoid
$\text{Mo}_{0.4}\text{Re}_{0.6} \text{ ht} + (\text{Re}) = \text{Mo}_{0.2}\text{Re}_{0.8} \text{ rt}$	70	92	77	2273	Peritectoid

参考文献

1. 元素の百科事典、John Emsley、山崎昶(訳)、丸善、2003.7
2. 南博志、レアメタル 2006 (4)、モリブデンの需要・供給・価格動向等、2006.11、金属資源レポート、71
3. 児玉敬義、石油天然ガス・金属鉱物資源機構、ニッケル、コバルト、タングステン、モリブデンの需給状況等 (平成 20 年度非鉄金属関連成果発表会、平成 21 年 3 月 4 日)
4. 特殊金属備蓄協会、平成 17 年度特殊金属プロジェクト報告書
5. 田中良平、金属、81(2011)681
6. Plansee Holding AG, <http://www.plansee.com/molybdenum.htm>
7. J. W. Blossom, "Annual Report 1990", U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, April 1992
8. J. Wadsworth and J. P. Wittenauer, LLNL Report, 1993
9. 五十嵐廉、まてりあ、41(2002)362
10. J. G. Furst *et al.* US Patent 7452501, 2005
11. OECD report, NEA No. 696, 2010
12. 市場調査レポート、エレクトロニクス/ソーラー産業向けモリブデン市場、NanoMarkets、2011
13. P. Bommersbach *et al.* Prog. Photovolt. (2011), <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1193>
14. 菊池利雄、田中禎造、岩手県工業技術センター研究報告、10(1993)5
15. M. A Green, K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta, Prog. Photovolt. 19(2011)84
16. B. H. Hamadani *et al.* Prog. Photovolt. (2011), <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1231>
17. M. S. El-Genk and J. M. Tournier, J. Nucl. Mater. 340(2005)93
18. M. S. El-Genk, Nucl. Eng. Design, 238(2008)2245
19. J. T. Busby, K. J. Leonard and S. J. Jinkle, J. Nucl. Mater. 366(2007)388
20. J. T. Busby and K. J. Leonard, JOM. 59(2007)20
21. 安田秀志、飯田浩正、日本原子力学会誌、35(1993)37
22. T. Tanabe, M. Fujine, H. Noguchi, Y. Yagi, Y. Hirano, H. Shimizu, M. Akiba, M. Araki, Y. Kubota and A. Miyahara, J. Nucl. Mater. 200(1993)120
23. S. Deschka, M. Akiba, G. Breitbach, H. Hoven, G. Kneringer, J. Linke, H. Nickel, N. Reheis and E. Wallura, Int. J. Ref. Met. Hard Mat. 11(1992)367
24. A. A. F. Tavassoli, J. Nucl. Mater. 302(2002)73
25. A. A. F. Tavassoli, B. Vrillon and G. Robert, L. H. Larsson, eds. High Temperature Structural Design, International Conference Venice, 24-26 October 1990, EISS12, Mechanical Eng., London, 1992, p. 127
26. Plansee 社製品カタログ、モリブデンの特性と用途、2010
27. S. Primig, H. Leitner, A. Rodriguez-Chavez, H. Clemens, A. Lorich, W. Knabl, R. Stickler, Proc. 17th Int. Plansee Seminar, G. Kneringer *et al.* eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(2009)RM15
28. M. Endo, K. Kimura, T. Udagawa and H. Seto, Proc. 12th Int. Plansee Seminar, G. Kneringer and H. M. Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1989)37
29. C. Stallybrasse, G. Leichtfried and A. Kneissl, Proc. 15th Int. Plansee Seminar, G. Kneringer *et al.* eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(2001)267
30. 瀧田朋広、五十嵐廉、土肥義治、粉体および粉末冶金、45(1998)969
31. 瀧田朋広、五十嵐廉、馬淵守、中村守、土肥義治、長柄毅、粉体および粉末冶金、46(1999)1031
32. 瀧田朋広、五十嵐廉、斎藤尚文、中村守、粉体および粉末冶金、46(1999)1261
33. 五十嵐廉、粉体および粉末冶金、49(2002)163
34. Y. Kitsunai, H. Kurishita, M. Narui, H. Kayano, Y. Hiraoka, J. Nucl. Mater. 239(1996)253
35. H. Kurishita, Y. Kitsunai, T. Kuwabara, M. Hasegawa, Y. Hiraoka, T. Takida and T. Igarashi, J. Nucl. Mater. 75(1999)594
36. Y. Kitsunai, H. Kurishita, T. Kuwabara, M. Narui, M. Hasegawa, T. Takida and K. Takebe, J. Nucl. Mater. 346(2005)233

37. H. Kurishita, S. Satou, H. Arakawa, T. Hirai, J. Linke, M. Kawai and N. Yoshida, *Adv. Mater. Res.* 59(2009)18
38. 藤井忠行、北海道大学学位論文、1984
39. T. Fujii, R. Watanabe, Y. Hiraoka and M. Okada, *J. Less-Common Met.* 96(1984)297
40. T. Fujii, R. Watanabe, Y. Hiraoka and M. Okada, *J. Less-Common Met.* 97(1984)163
41. H. Kokawa, W. Z. Jin, Z. J. Wang, M. Michiuchi, Y. S. Sato, W. Dong and Y. Katada, *Mater. Sci. Forum*, 539-543(2007)4962
42. K. Tsuya and N. Aritomi, *J. Less-Common Met.* 15(1968)245
43. J. P. Touboul, L. Minel and J. P. Langeron, *J. Less-Common Met.* 30(1973)279
44. Y. Hiraoka, F. Morito, M. Okada and R. Watanabe, *J. Nucl. Mater.* 78(1978)192
45. S. Suzuki, H. Matsui and H. Kimura, *Mater. Sci. Eng.* 47(1981)209
46. D. S. Wilkinson, K. Abiko, N. Thyagarajan and O. P. Pope, *Met. Trans.* 11A(1980)1827
47. 木村宏、*日本金属学会報*、22(1983)85
48. M. P. Seah, *Acta Met.* 28(1980)955
49. W. Losch, *Acta Met.* 27(1979)1885
50. C. L. Briant and R. P. Messmer, *Philos. Mag.* B42(1980)569
51. 小川孝好、石田洋一、*日本金属学会誌*、43(1979)1048
52. 安彦兼次、木村宏、鈴木茂、*鉄と鋼*、69(1983)625
53. M. Oku, S. Suzuki H. Kurishita and H. Yoshinaga, *Appl. Surf. Sci.* 26(1986)42
54. A. Lawlay, J. Van den Sype and R. Maddin, *J. Inst. Metals*, 23(1962-63)23
55. D. J. Capp, H. W. Evans and B. L. Eyre, *J. Less-Common Met.* 40(1975)9
56. 及川秀男、*材料科学*、20(1984)36
57. L. E. Olds and G. W. P. Rengstorff, *J. Metals*, 8(1956)150
58. J. B. Brosse, R. Fillet and M. Biscondi, *Scr. Met.* 15(1981)619
59. A. Kumar and B. L. Eyre, *Proc. Roy. Soc. Lond.* A370(1980)431
60. 野田哲二、貝沼紀夫、岡田雅年、*日本金属学会誌*、48(1984)604
61. H. Kurishita, H. Yoshinaga, K. Abiko, S. Suzuki and H. Kimura, *Proc. 4th Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena, Supplement to Trans. JIM*, 27(1986)739
62. G. Lorang, *These Doctorat d'Etat, Orsay, Dec.* 1980
63. G. Lorang, P. Ailloud, L. Debove, J. C. Rouchaud, M. Fedoroff and J. P. Langeron, *Z. Metallkde.* 74(1983)458
64. A. Kobylanski et C. Goux, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 272C(1971)1937
65. J. M. Jardin, A. Kobylanski et C. Goux, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 280C(1975)717
66. 栗下裕明、久芳俊一、久保晴義、吉永日出男、*日本金属学会誌*、7(1983)539
67. 栗下裕明、大石朗、久保晴義、吉永日出男、*日本金属学会誌*、7(1983)546
68. J. M. Vitek and M. Rühle, *Acta Met.* 34(1986)2085
69. A. Kumar and B. L. Eyre, *Acta Met.* 26(1978)569
70. T. W. Haas and J. T. Grant: *Appl. Phys. Lett.* 16(1970)172
71. J. T. Grant and T. W. Haas, *Surf. Sci.* 24(1971)332
72. E. Gillet, *J. Less-Common Met.* 71(1980)277
73. M. Frorjancic, M. Rühle and S. L. Saas, *Proc. 10th Int. Congr. Electron Microscopy*, 2(1982)359
74. J. M. Penisson, M. Bacia and M. Biscondi, *Philos. Mag. A*, 73(1996)859
75. I. F. Ferguson, J. B. Ainscough, D. Morse and A. W. Miller, *Nature*, 02(1964)1327
76. H. Lux and A. Ignatowicz, *Chem. Ber.* 101(1968)809
77. V. I. Arkharov, V. N. Koney and A. F. Gerasimov, *Fiz. Met. Metalloved.* 9(1960)695
78. P. Ettmayer, *Monatsh. Chem.* 101(1970)127
79. K. Kunimori, T. Kawai, T. Kondow, T. Onishi and K. Tamaru, *Surf. Sci.* 54(1976)525
80. T. Kawai, K. Kunimori, T. Kondow, T. Onishi and K. Tamaru, *Phy. Rev. Lett.* 33(1974)533

81. H. Miki, K. Kato, A. Kawana, T. Kioka, S. Sugai and K. Kawasaki, Surf. Sci. 161(1985)446
82. A. Ignatiev, F. Jona, D. W. Jepsen and P. M. Marcus, Surf. Sci. 49(1975)189
83. H. Kurishita, H. Yoshinaga, K. Abiko, S. Suzuki and H. Kimura, Trans. JIM, 27(1986)739
84. H. Kurishita, O. Tokunaga and H. Yoshinaga, Mater. Trans. JIM, 31(1990)190
85. M. Taheri, Mater. Sci. Eng. 32(1978)221
86. T. Noda and M. Okada, Trans. JIM. 28(1987)517
87. M. K. Miller, E. A. Kenik, M. S. Mousa, K. F. Russel and A. J. Bryhan, Scr. Met. 46(2002)299
88. 斎藤秀雄、森藤文雄、鐵と鋼、89(2003)750
90. 斎藤秀雄、森藤文雄、材料工学領域における最新オートラジオグラフィーの解析とその応用、編著：斎藤秀雄、うらべ書房、千葉、(2008)101
91. F. Morito, V. P. Chakin, H. Saito, A. V. Krajnikov and M. I. Danylenko, Proc. 17th Int. Plansee Seminar, G. Kneringer *et al.* eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(2009)RM63
92. W. N. Platte, Weld. J. 35(1956)369s
93. W. N. Platte, Weld. J. 36(1957)301s
94. M. M. Nerodenko, E. P. Polishchuk and T. D. Galinzovskays, Autom. Weld. 32(1979)39
95. M. M. Nerodenko, E. P. Polishchuk and T. D. Galinzovskays, Autom. Weld. 32(1979)42
96. A. J. Bryhan, Welding Research Council, Bulletin-312, 1986
97. J. L. Jellison, Sandia National Laboratories Report SAND79-0193, 1979
98. B. Tabering and N. Reheis, Int. J. Ref. Met. Hard Mat. 28(2010)728
99. F. Matsuda, M. Ushio, K. Nakata and Y. Edo, Trans. JWRI. 8(1979)217
100. R. Eck, Proc. 11th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and H. M. Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1985)39
101. R. Kishore and A. Kumar, J. Nucl. Mater. 101(1981)16
102. Y. Hiraoka, M. Okada and H. Irie, J. Nucl. Mater. 155-157(1988)381
103. Y. Hiraoka, Mater. Trans. JIM, 31(1990)861
104. C. V. Robino, PhD dissertation, Lehigh Univ. 1988
105. N. Igata, A. Kohyama and K. Itadani, J. Nucl. Mater. 85-86(1979)895
106. A. Kohyama and N. Igata, J. Nucl. Mater. 122(1984)767
107. J. Wadsworth, G. R. Morse and P. M. Chewey, Mater. Sci. Eng. 59(1983)257
108. G. A. Geach and J. R. Hughes, Proc. 2nd Int. Plansee Seminar, Pergamon Press, London, (1956)245
109. Von. I. Glass and G. Bohm, Planseeberichte. 10(1962)144
110. A. Lawlay and R. Maddin, Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962)573
111. T. Flament and J. Sannier, Proc. 4th Int. Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology, Societe Francaise d'Energie Nucleaire and Commissariat a l'Energie Atomique, Avignon, France, 2(1988)520/1
112. T. Suzuki and I. Mutoh, J. Nucl. Mater. 184(1991)81
113. T. Suzuki and I. Mutoh, Proc. Workshop on High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings, eds. Y. Saito *et al.* Elsevier Sci. Pub. B. V. Tokyo, (1992)227
114. P. R. Subramanian, Alloy Phase Diagrams, T.B. Massalski, eds. vol. 3, ASM International, Metals Park, OH, (1990)2656

第2章 材料と実験方法

2-1 材料

実験に用いた材料は、金属材料技術研究所 (NRIM) で作製した小規模なものから、製造会社によって作製されたものまで、多種多様である。PM 法、AM、EB 溶解、PB 溶解、PB 溶解後に EB 再溶解 (PE) によって作製した。(株) 東京タングステン (東タン社) の PM による Mo-Re 合金の製造工程の一例を図 2-1 に示す。合金混合用の素粉末の純度は Mo、Re とともに 99.99 wt% 以上である。粉末試料の作製工程は圧縮成形、焼結、熱間加工、冷間加工を順次施した。熱間圧延、冷間圧延の工程においても、極力 O の汚染を避ける工夫を行った。水素ガス中の一次焼結、真空中 ($< 10^{-4}$ Pa) での焼結工程および高純度水素ガス (露点 < 213 K) 中での焼結工程を組み合わせた、2 段階焼結工程が特徴である^{1,2}。

代表的な Mo 材料の重量比による化学組成を表 2-1 (a) ~ (c) に示す。PM 材と AM 材は全て製造会社から入手したものである。表 2-1 (a) は種々 PM-Mo 及び PM-Mo-Re の分析値を示すが、Re 濃度は 0 ~ 50.1 wt% の範囲である。Plansee 社で作製された PM-5 Re*、PM-13 Re*、PM-41 Re* の不純物は典型値で示されている。表 2-1 (b) の中で、EB-1 ~ 9 は会社製、表 2-1 (c) の中で、EB-11 ~ 16 は NRIM で作製したものである。PB 材、PE 材は全て NRIM で作製したものである。なお、**は分析してないため、公称値 (添加量) を示している。PE-1 ~ PE-11 は PB 溶解した PB-1 ~ PB-11 をそれぞれ EB 再溶解したものに対応している。PB-4 (B = 11 wt.ppm)、PB-5 (B = 140 wt.ppm)、PB-7 (B = 160 wt.ppm) から PE-4 (B < 0.02 wt.ppm)、PE-5 (B = 2.5 wt.ppm)、PE-7 (B = 1.3 wt.ppm) のように、EB 溶解によって B 濃度は飛散して減少した。一方 Re に関しては、PB-4 (Re = 0.36 wt%)、PB-5 (Re = 1.09 wt%) から PE-4 (Re = 0.49 wt%)、PE-5 (Re = 1.31 wt%) のように、EB 溶解によって濃縮され

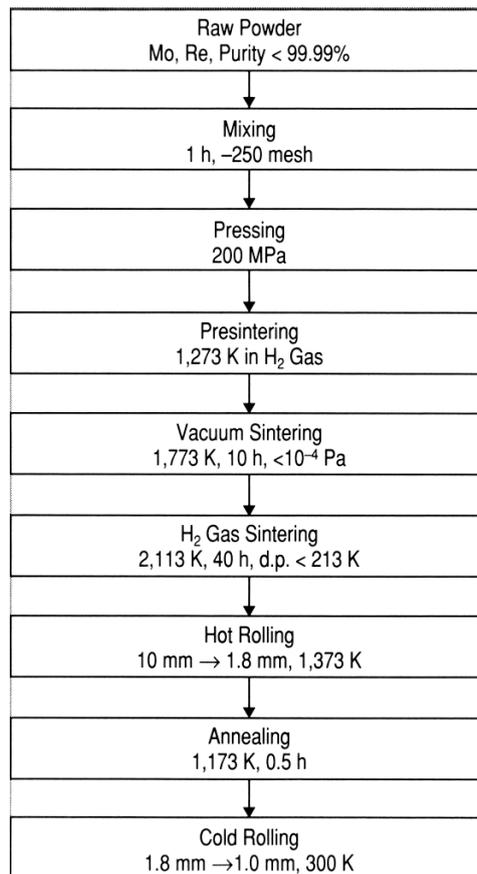


図2-1 PM法による板厚1 mmのMo-Re合金の製造工程。

ており、これは Mo が飛散減少したためである。PM-1、PM-2、PM-3 には、Al、Mg、Ca、Cu がいずれも約 10 ~ 数 wt.ppm 程度含まれている。PM-1 には、Fe < 100 wt.ppm、Cr、Mn、Ni < 40 ~ 50 wt.ppm、Si = 15 wt.ppm 含まれている。一方、PM-2 には、Fe = 20 wt.ppm、Mn < 3 wt.ppm、Ni = 5 wt.ppm、Si = 15 wt.ppm となっている。また、PM-3 では分析されていないため、これらの値については不明である。PM-1、PM-2、PM-3 における C と O の原子比 (C/O) は、それぞれ 0.58、0.37、0.35 である。EB 溶解で作製された EB-1 では、Cr = 2.1、Fe = 2.4、Mn = 0.9、Ni = 0.6、Si = 66、Zr = 1.6、Ta = 22、Nb = 39 wt.ppm であり、EB-2 では、Cr = 8、Fe = 11、Mn = 0.4、Ni = 31、Si = 90、Zr = 25、Ta = 22、Nb = 21 wt.ppm である。また、Mo-0.56 wt% Nb では、Cr = 5、Fe = 3、Ni = 2、Nb = 5600 wt.ppm である。一方、C/O はそれぞれ 1.42、0.70、7.60 となる。AM 法で作製された TZM では、Ni = 20、Si = 10、Ti = 4500、Zr = 940、W < 10 wt.ppm である。また、その C/O は 180 であり、炭化物が粒内粒界に微細に分散していた。AM-1、AM-2 については、これらの金属元素や O 量が測定されていないため、C/O 値は不明である。AM-1 は C = 1980 wt.ppm と多量に C 添加しており、比較的大きな炭化物が SEM 観察で認められている。AM-2 については、C = 7 wt.ppm と C 添加は少量であり、炭化物は観察されていない。上述のように、通常の場合、EB 溶解材では C/O は 1 以上であり、C が添加され、炭化物を形成することによって強化を図っている。一方、PM 材では C 添加による強化は行われていない。EBW 可能な PM-Mo、Mo-Re 合金の作製に関しては、東タン社の製造各工程における整備、制御と我々の溶接性の結果を踏まえて、何回にもわたる検討を重ねた成果であり、材料中の不純物の汚染の排除、特に O の低減化 (< 20 wt.ppm) について再現性を確立することができた^{1,2}。

Specimen	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Sn	Nb	K	B	C	N	O	Re	Ti	Zr	Ta	W	Nb	V
PM-1			<40		<100		<50	<50		15					7	6	16							
PM-2					20		<3	5		15					5	6	18							
PM-3															7	6	27							
2 Re	11	5	9	<3	50	2	<3	11	<3	30	<3	1	1	12	4	23	1.7							
4 Re	7	4	8	<3	30	2	<3	10	<3	30	<3	1	1	7	2	15	3.3							
10Re	9	7	9	<3	50	3	<3	13	<3	30	<3	1	1	4	1	14	8.8							
13Re	11	7	9	<3	60	3	<3	11	<3	60	<3	1	1	4	1	20	12.0							
15Re	<10	<1	<5	<5	10	<1	<1	<5	<10	<10	<10	<1	<1	10	<1	11	15.9							
20Re	<10	<1	<5	<5	10	<1	<1	<5	<10	<10	<10	<1	<1	10	<1	10	21.4							
25Re	<10	<1	<5	<5	10	<1	<1	<5	<10	<10	<10	<1	<1	10	<1	7	25.6							
30Re	<10	<1	<5	<5	10	1	<1	<5	<10	<10	<10	<1	<1	10	<1	8	31.7							
40Re	83	14	10	<3	150	2	<3	20	<3	40	<3	1	1	12	1	66	37.0							
41 Re			<5		38			<5		<10				10			43.6							
47Re	<5	<1	2	1	5	<1	<1	3		<20	<10			10	<10	<10	47.1							
50Re	<10	<1	<5	<5	10	<1	<1	<5	<10	<10	<10	<1	<1	<10	6	12	50.1							
5 Re*																	5							
13 Re*	10	5	10	5	50	<5	<5	<5	<5	5		<5	<5	15	<5	20	13							
41 Re*																	41							

表 2-1 各種 Mo 材料の化学組成 (Re は wt%、その他は wt.ppm)。

(a) PM による Mo および Mo-Re 合金 (メーカーで作製および分析)。5 Re*、13 Re*、41 Re* は Plansee 社から提供され、典型的な分析値を示す。空欄は化学分析していない。

Specimen	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Sn	Na	K	B	C	N	O	Re	Ti	Zr	Ta	W	Nb	V
EB-1			2.1		2.4		0.9	0.6		66										1.6	22		39	
EB-2			8		11		0.4	31		90										25	22		21	
EB-3			1		2			1		88													12	
EB-4															169	4	25							
EB-5															105	10	10						1500	
EB-6			5		3			2							57	2	10						5600	
EB-7															37	<3	13	0.41						
EB-8															37	<3	14	1.1						
EB-9															37	<3	13	1.9						
AM-1															1890									
AM-2															7									
AM-3								40		10					34	2	21					<10		
AM-4														69	387		8							1500
AM-5														39	322		4							10800
AM-6								20		10					119	6	14		4500	940				<10

(b) EB および AM による各種 IM 材 (メーカーで作製および分析)。EB-1 ~ EB-4、AM-1 ~ AM-3 は純 Mo レベルであり、EB-5 (0.15 wt% Nb)、EB-6 (0.56 wt% Nb)、EB-7 (0.41 wt% Re)、EB-8 (1.10 wt% Re)、EB-9 (1.90 wt% Re)、AM-4 (0.15 wt% V)、AM-5 (1.08 wt% V)、AM-6 (TZM) はそれぞれ合金である。空欄は化学分析していない。

Specimen	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Sn	Na	K	B	C	N	O	Re	Ti	Zr	Ta	W	Nb	V
PB-1															20	2	3							
PB-2															9	<1	2							
PB-3															35	3	6							
PB-4														1.1	20	3	26							
PB-5														140	43	1	25							
PB-6														160	5	2	22							
PB-7															10	1	12	0.36						
PB-8															9	<1	8	1.09						2000**
PB-9															10	<1	2							
PB-10															6	1	20		4000**					
PB-11															10	<1	6							
PB-12															4	1	4							
PE-1															8	<1	4							
PE-2															6	<1	7							
PE-3															4	<1	5							
PE-4														<0.02	11	1	8							
PE-5														2.5	12	1	8							
PE-6														1.3	9	2	7							
PE-7															15	1	5	0.49						
PE-8															6	1	5	1.31						2000**
PE-9															15	<1	4							
PE-10															11	<1	7		4000**					
PE-11															8									
EB-11															3	<1	7							
EB-12															12	<1	7							
EB-13															11	<1	10							
EB-14														0.23	10		<1							
EB-15																								
EB-16														0.15	6	<1	12							

(c) PB、PE、EBによる各種IM材。全てのPBおよびPEとEB-11～EB-16はNIRMで作製し、分析を行った。PB-7 (0.36 wt% Re)、PE-7 (0.49 wt% Re)、PE-8 (1.31 wt% Re)は溶解Mo-Re合金である。PB-9 (0.2 wt% V)**、PB-10 (0.4 wt% Ti)**、PE-10 (0.4 wt% Ti)**は分析してないため、公称値 (添加量)を示している。空欄は化学分析していない。

2-2 実験方法³⁻⁸

機械的性質は、引張試験、曲げ試験、マイクロビッカース硬さ(H_v)試験によって調べた。組織観察、破面観察は、光顕、SEM、TEM、AESを用いて材料の特徴を調べた。また、必要に応じて、XRD (X線回折)、EPMA (WDX、波長分散型X線回折)、EDX (エネルギー分散型X線回折)による分析も併用した。真空熱処理は、 6.7×10^{-4} Pa以下の真空度で、1173 K ~ 2273 Kの範囲で所定の時間行った。浸炭処理は、研磨した試料を用いて真空蒸着装置内で高純度Cを試料表面に蒸着させた後、通常、1773 K、0.5 hの真空熱処理を行い、試料両面を再度研磨して炭化相を除去した。溶接方法はEBによるビードオンプレート方式 (母材にEBを走らせて溶融し、実際の突き合わせ溶接のシミュレーションを行う方法)を用いた。MoおよびMo合金の1 mm厚板の代表的なEBW条件としては、表2-2に示すように、加速電圧 50 kV、EB電流 50 mA、溶接速度 30 mm s^{-1} で 6.7×10^{-2} Pa以下の真空中で実施した。溶接ビードが試験片中央に位置するように、2.5 ~ 4 mm幅、約30 mm長の短冊状に切り出し、機械研磨により試料表面を平滑にした後、曲げ特性を中心にして調べた。図2-1に示すように、3点曲げ装置は R = 2.5 mmのアンビルを用い、支点間距離は16 mmであった。試験温度範囲は 77 Kから333 Kであり、クロスヘッド速度は 1 mm/minとした。曲げ試験の荷重 (P, N) - 変位 (d, mm)曲線より、曲げ応力 (σ)、曲げ角 (α °)は以下のようにして求められる。 σ_{YS} は降伏の際の曲げ応力である。 σ および α は、ポンチ径 r (mm)、試料の幅 w (mm)、厚さ t (mm)、ポンチ間距離 l (mm)として以下のように求めることができる。

$$\sigma = 3rP/wt^2$$

$$\alpha = 2 (90^\circ - (\cos^{-1} (r / (r^2 + (l + t - d)^2)^{1/2}) + (\cos^{-1} ((l + t) / (r^2 + (l + t - d)^2)^{1/2})))$$

図2-2にEBW材の (a)曲げ試験片、(b)引張試験片 (引張平行部長さ = 14 mm、幅 = 4 mm)の例を示すが、EBWによるWMが試験片中央部となるように切り出した。溶接前後におけるEBW材の熱処理も母材と同様に行った。なお、中性子照射の実験法に関しては、第6章および第7章において記述した。原研で使用した照射用の引張試験片は引張平行部長さ = 30 mm、幅 = 4 mmであり、図2-2 (b)の通常の引張試験片よりも一回りサイズが大きいものであった。また、ロシア国立原子炉研究所 (RIAR)の照射用引張試験片は引張平行部長さ = 7.6 mm程度、幅 = 1.5 mmであり、いわゆるミニサイズ引張試験片であった。AESには、 10^{-9} Pa以下の真空下において、その場破断装置を備えた、Physical Electronics Industries社のAES測定装置を主に用いた。典型的な測定条件は、加速電圧 5 kV、ビーム電流 50 μ A、ビーム径 0.5 μ mであり、試料表面の汚染を避けるため、その場破断後30分以内に測定を行った。Mo (196 eV)とC (272 eV)、N (410 eV)とO (510 eV)などのAESピーク高さ比の変化から、破面近傍における相対的な濃度変化を測定した。各元素 (i)のオーージェ電子に対する感度係数を α_i として、表面における元素の原子濃度 C_i (at%)はGuttmannの提唱した計算法に基づいた。すなわち、 I_i 、 h_i を元素 iのAES強度、ピーク高さとする、以下のようにして求められる。

$$h_i = I_i / \alpha_i$$

$$C_i = (h_i / \sum h_i) \times 100 \%, \quad i = 1 \sim n$$

表 2-2 代表的な Mo および Mo 合金の EBW 条件。

Accelerating voltage	50 kV
Beam current	50 mA
Welding speed	30 mm s ⁻¹
Work distance	175 mm
Focus	surface
Joint type	bead on plate
Vacuum	< 6.7 x 10 ⁻² Pa

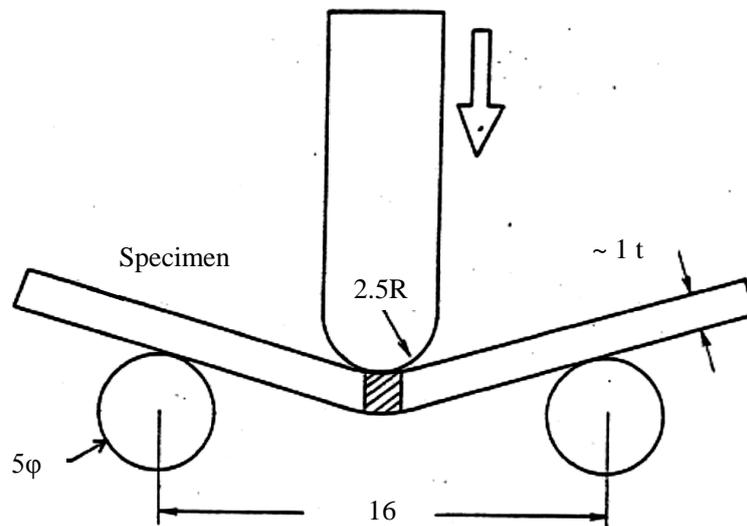


図 2-1 3点曲げ試験装置、ピン間距離 $l = 16$ mm、アンビル半径 $r = 2.5$ mm。

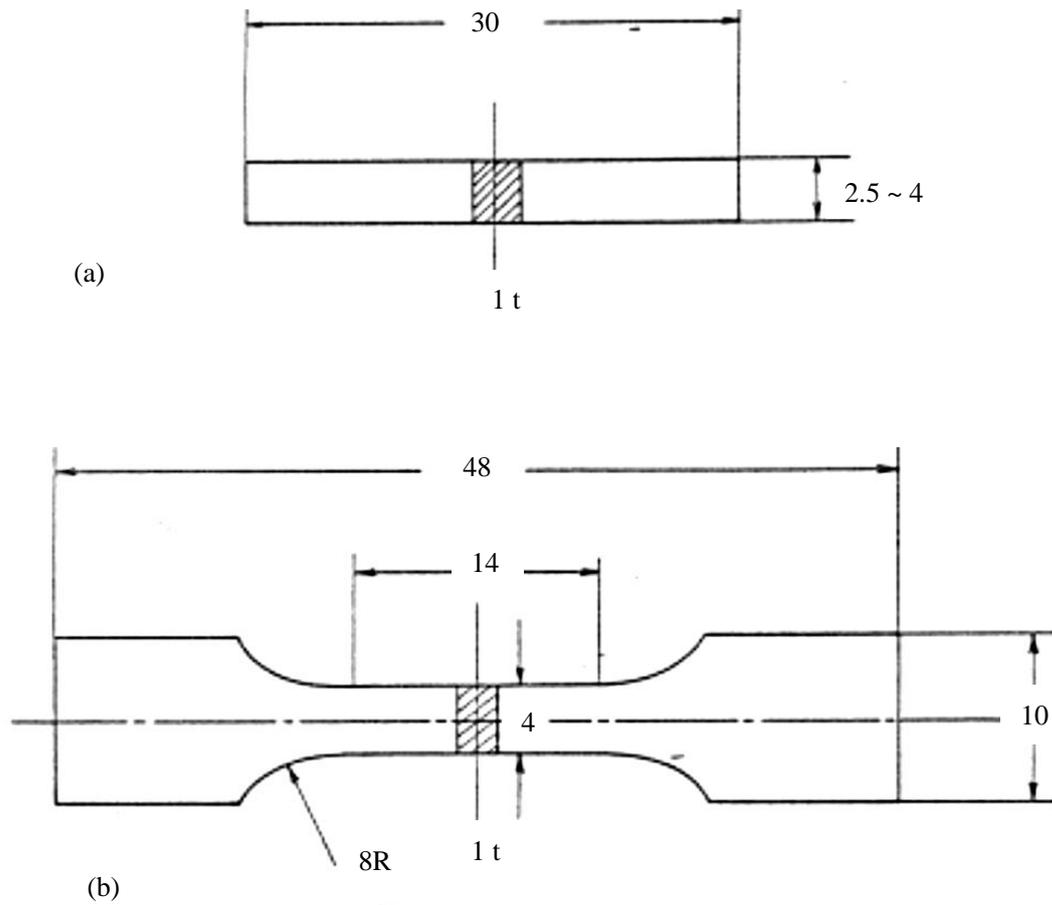


図 2-2 (a) EBW 材の曲げ試験片、(b) 引張試験片、斜線部は WM を示す。

参考文献

1. F. Morito, JOM. 45(1993)54
2. F. Morito, J. Phys. IV. 1(1993)553
3. Y. Hiraoka, F. Morito, M. Okada and R. Watanabe, J. Nucl. Mater. 78(1978)192
4. F. Morito, Proc. 12th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and H. M. Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1989)313
5. F. Morito, J. Less-Common Met. 146(1989)337
6. F. Morito, J. Mat. Sci. 24(1989)3403
7. F. Morito, J. Nucl. Mater. 165(1989)142
8. F. Morito, Surf. Interface Anal. 15(1990)427

第3章 Mo材料の溶接性と特徴

第1章において、再結晶化によるMo材料の母材の粒界脆化の問題を指摘した。融溶溶接法によるMo材料の溶接性を議論する際にも同様であり、BMのみならず、WMやHAZの粗大化した溶接組織の粒界の挙動や粒界特性を把握することが重要な課題となってくる。ここでは、各種Mo材料の溶接性に及ぼす不純物の影響について、AESによるキャラクタリゼーションを中心としてまとめた。

3-1 PM法によるMo材料の溶接性

図3-1に純Mo母材(PM-2)の機械的性質の例を示す。図3-1(a)は焼鈍温度(T_A)による H_v 変化である。 $T_A = 1073\text{ K} \sim 1273\text{ K}$ では、圧延した状態 $H_v = 215$ と大差は生じていない。 $T_A = 1373\text{ K}$ 以上の焼鈍で H_v は次第に減少し、 $T_A = 1573\text{ K} \sim 1623\text{ K}$ によって、 $H_v = 180$ 前後となって再結晶状態となる。図3-1(b)は T_A に対して歪速度 $= 2.4 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ による引張特性の変化を示す。 H_v 変化に対応して、 $T_A = 1273\text{ K}$ では圧延状態よりも微減して、それぞれ σ_{YS} 、 σ_{TS} はともに560 MPa前後となった。 $T_A = 1473\text{ K}$ では、 $\sigma_{YS} = 490\text{ MPa}$ とかなりの軟化を示したが、 $\sigma_{TS} = 560\text{ MPa}$ 前後と強度の低下は少なかった。 $T_A = 1573\text{ K}$ では、 $\sigma_{YS} = 300\text{ MPa}$ と大きな軟化を示したが、 $\sigma_{TS} = 450\text{ MPa}$ 程度と依然としてかなり高い強度となった。一方、圧延状態でも伸び(ϵ_F)は35%以上の大きな延性を示した。 $T_A = 1473\text{ K}$ までは $\epsilon_F = 38\%$ と微増したが、 $T_A = 1573\text{ K}$ では、 $\epsilon_F = 44\%$ と大きな延性増加となった。すなわち、 $T_A = 1573\text{ K}$ による再結晶状態においては、いわゆる粒界脆化の兆候は全く認められず、本条件下ではMo材料として十分な強度・延性を有していることが判明した。図3-2はPM-3のEBW材の光顕による観察組織で、溶接欠陥の例を示す。図3-2(a)では溶接ビードの乱れや矢印で示すスパッターホール(EBW時に飛び散らされてできた粒状の凝固体)、図3-2(b)では溶接ビードの乱れや矢印で示すようなポロシティが観察される。図3-2(c)はEBW材を表面研削、研磨後に腐食した光顕による観察組織である。粗大かつ配向した結晶粒からなるWMおよび溶接入力を受けて粒成長したHAZにかけての溶接組織で、100 μm サイズのポロシティが認められる¹。

図3-3は1 mm厚板PM-1のEBW材の光顕によるマクロ観察組織で、中央部の粗大化したWM、溶接入力を受けて粒成長したHAZ、BMを示している。ポロシティなどの溶接欠陥は観察されない健全な溶接組織であった²。

図3-4は1 mm厚板PM-2のEBW材断面の光顕によるマクロ観察組織で、中央部の粗大に配向したWMはEBを受けて上部表面より下部表面まで熔融貫通している。また、溶接入熱勾配を反映して、下部($\sim 1.4\text{ mm}$)は上部($\sim 2.0\text{ mm}$)より熔融幅が狭くなっている。WMの両側のHAZ($\sim 1.5\text{ mm}$)は溶接入力を受けて粒成長しており、BMは加工組織を残したままである²。

図3-5にPM-2母材のSEM観察による引張破面の例を示す³。図3-5(a)は主に粒界破面であり、延性の乏しい場合に特徴的に観察される。また、一部には矢印で示すように劈開破面が認められ、多数の筋状のリバーパターンが観察された。図3-5(b)は破断面が良く絞れて断面減少率が大きく、良好な延性を示す粒内破面であり、ディンプル模様が認められる。通常の場合、IM材のEBW材では、粒界破面上にはブローホール(熔融金属中のガスなどが凝固して生じる比較的サイズの大きい空洞状の溶接欠陥)やポロシティは観察されない。しかし場合によっては、IM材のMo-Re、TZMなどのEBW材のなかにもブローホールやポロシティが観察される場合があった。

図3-6にPM-Mo-Re合金のEBW材を、77 Kにおいて曲げ破断して得たSEMによる観察破面を示す⁴。Mo-13% Reの粒界破面上には、図3-6(a)に矢印で示すような比較的サイズの大きなポロシティ、小さなサイズのマイクロポロシティが多数観察された。図3-6(b)は、Mo-20% Reの粒界破面であり、ブローホール、ポロシティ、マイクロポロシティなどの溶接欠陥は認められない滑らかなものであった。また、ポロシティは粒界破面上のみならず、劈開破面上にも認められることがあった。ブローホールやサイズの大きなポロシティは、材料の機械的性質を劣化させる要因となる。しかし、マイクロポロシティは非常に小さい球状をしており、密度も低い場合では、機械的性質に及ぼす影響は大きいものとは考えられない。次節で詳述するように、PM-Moの健全なEBW材および母材の、滑らかな粒界上からのオージェ電子スペクトルを取ると、Mo以外のピー

クは通常観察されない。しかし、圧延後溶接(As-w)した PM-Mo の粒界上にみられる酸化物やポロシティからオージェ電子スペクトルを取ると、O の他に、しばしば Al, P, S, K および Ca などが認められた。他の焼結した Mo や Mo-Re 合金の EBW 材からも同様な酸化物やポロシティが認められたが、IM 法で作製した Mo や TZM などの材料からは、そのような酸化物やポロシティを観察することはなかなか難しかった¹⁻³。ポロシティと同様に、このような酸化物の密度はきわめて低く、大きさも小さいものであるから、機械的性質に大きな影響を与えるとは考えられない。一般的には、PM 材には IM 材よりも O と N が多く含まれていた。

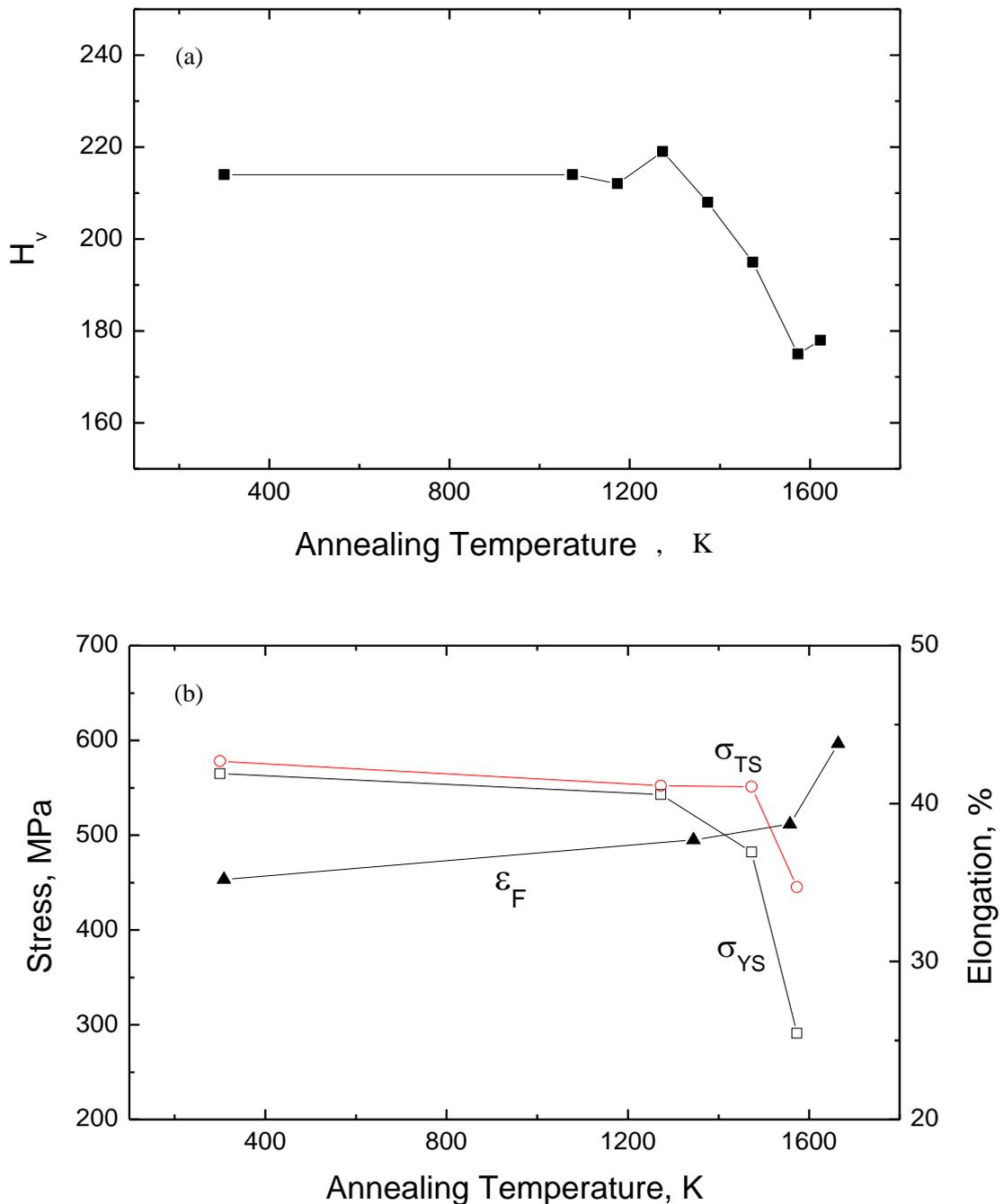


図 3-1 PM-2 の機械的性質。(a)は T_A による H_v 変化、(b)は T_A による引張特性の変化。

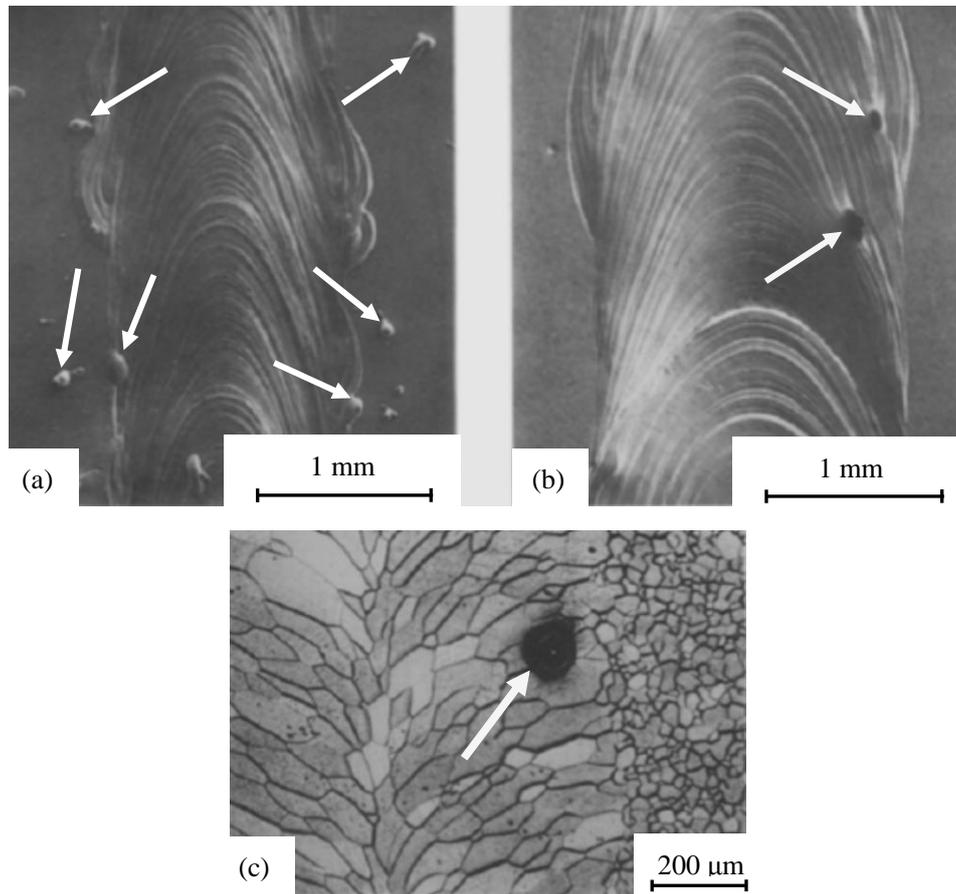


図 3-2 PM-3 の EBW 材を光顕によって観察した組織。(a) 溶接ビードの乱れやスパッターホール (矢印)、(b)溶接ビードの乱れやポロシティ (矢印)、(c)WM から HAZ の研磨組織、WM 内にポロシティ (矢印)が認められる。

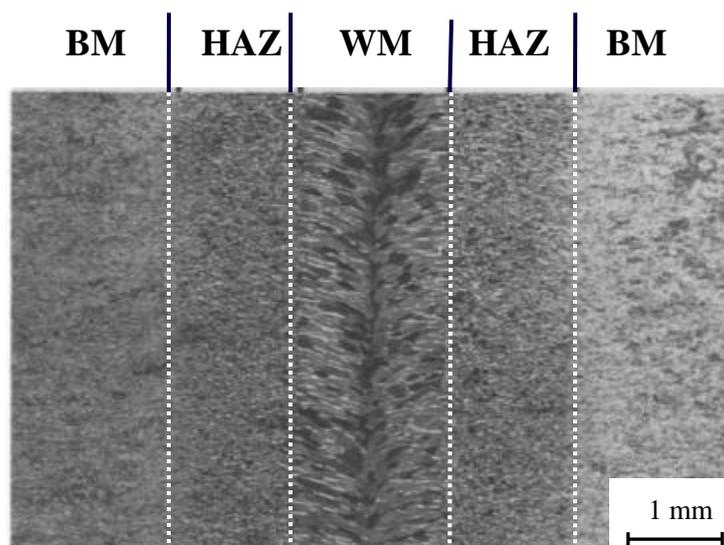


図 3-3 PM-1 の EBW 材の光顕によるマクロ観察組織。点線は溶接各部の境界を示す。

以上のように、滑らかな粒界破面上には滅多に O のピークは認められなかったもので、もし O が存在したとしても、その偏析量はオージェ電子の検出限界以下であると考えられた。粒界における O 量を制御した試料で比較していないこともあり、溶接欠陥としてのブローホールやポロシティの発生問題もあり、EBW 材において、O のみによる粒界脆化については報告されていない。TZM 合金の EBW 材の AES 観察でも、O や他の不純物は粒界破面上に検出されていない^{5,6}。一方、C 含有量は、IM 材では通常 50 wt.ppm 以上添加してあり、PM 材では特に添加することなく、10 wt.ppm 以下と比較的少量であった。C/O 比に関して、適正な C/O を有しない Mo 材料は、適切な組織的特徴、機械的性質を発現しないことに注意する必要がある。4 章で述べるように、Mo-Re 合金 (Plansee 社) の溶接欠陥に関して、Mo-41 wt% Re 合金ではほぼ健全といえる場合が認められた

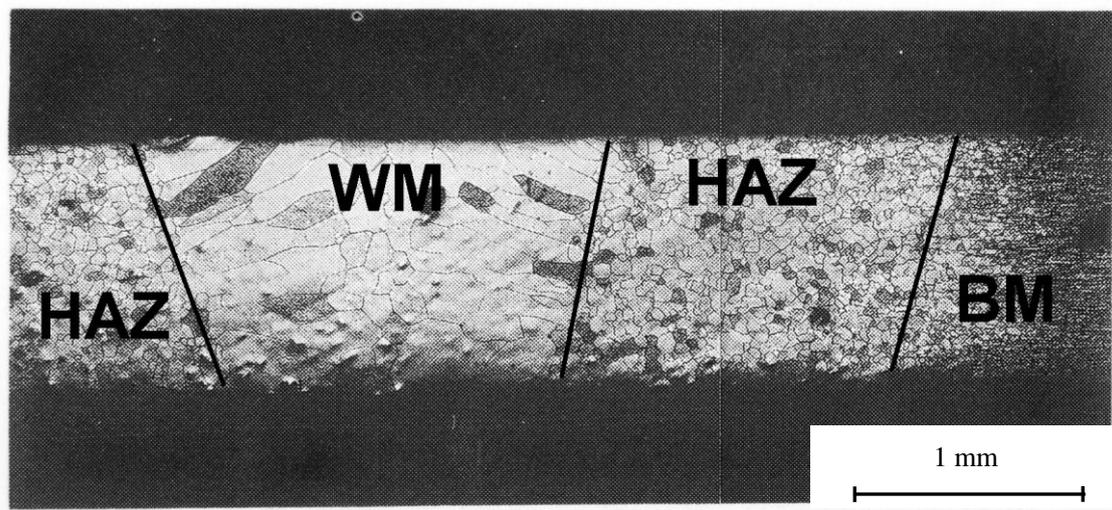


図 3-4 PM-2 の EBW 材 (1 mm 厚)断面の光頭によるマクロ観察組織。実線は溶接各部の境界を示す。

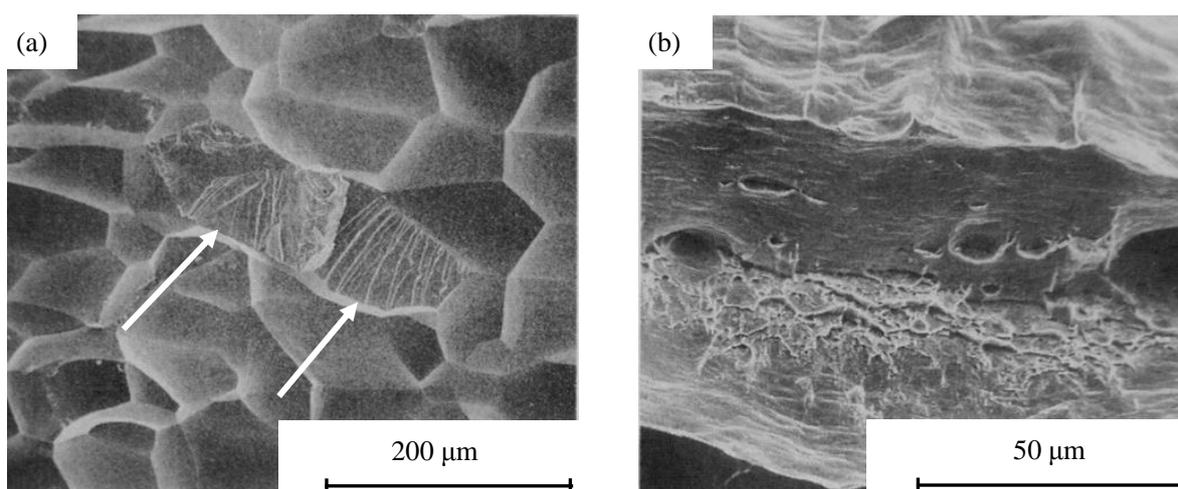


図 3-5 PM-2 母材の SEM 観察による引張破面。(a)延性の乏しい場合に観察される粒界破面、一部には劈開破面 (矢印)。(b)良好な延性を示す、断面減少率が大きな粒内破面。

が、Mo-5 wt% Re 合金および Mo-13 wt% Re 合金では、多数のポロシティが出現し、欠陥の多いものしか得られていない⁷。これは、素材の吟味、製作工程中の汚染の除去などが残された課題であった。しかしながら、次章以降で詳述するように、我々の開発した PM-Mo-Re 合金 (東タン社) においては、素材の O 含有量を低減するための工夫や工程管理が功を奏し、再現性が良い健全な溶接継手を得ることができた⁸⁻¹⁰。

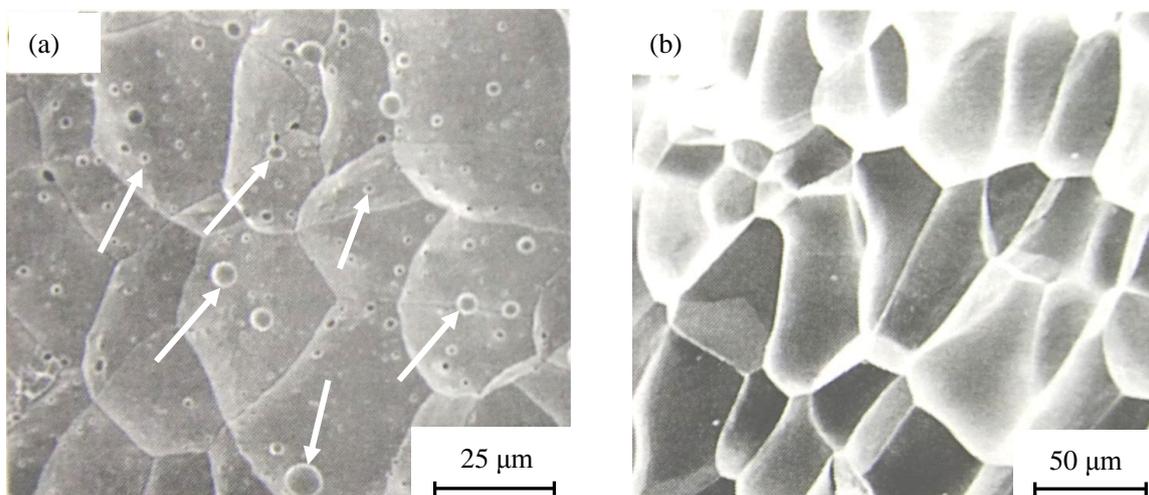


図 3-6 77 K で曲げ試験後の EBW 材の SEM による観察破面。(a)の Mo-13 wt% Re の粒界破面上には、矢印のように、比較的サイズの大きなポロシティ、小さなサイズのマイクロポロシティが多数観察された。(b)は Mo-20% Re の粒界破面であり、ブローホール、ポロシティ、マイクロポロシティなどの溶接欠陥は認められなかった。

3-2 IM 法による Mo 材料の溶接性

AM-Mo および TZM 合金などにおいて、TIG、LB、EB を用いた溶接材の組織や機械的性質に関しては、従来からいろいろな研究がなされている。通常の場合、IM 材の溶接材では、粒界破面上にはブローホール、ポロシティ、酸化物などは観察されない。しかし場合によって、IM 材の Mo-Re、TZM などの溶接材のなかにもブローホール、ポロシティ、酸化物などが観察される場合があった。しかし、ポロシティと同様に、このような酸化物の密度はきわめて低く、サイズも小さいものであるので、機械的性質に大きな影響を与えるとは考えられない。EB-Mo-Re 合金の溶接特性に関しては、C 含有量が比較的高い材料では、溶接中や冷却過程において、微細な炭化物の析出が特徴的であり、Re の効果と炭化物による析出強化とがともに有効に作用して、延性増加に寄与したと考えられている¹¹⁻¹³。EB 溶解した比較的少量の Re を含む Mo-Re 合金の場合、熱処理によって延性が著しく改善されたことが報告されている¹⁴。溶接前の再結晶焼鈍および浸炭処理が、粒界強度を増加させて延性の改善に効果的であった。これらの熱処理は AM-TZM、EB-Mo、EB-Mo-0.56 wt% Nb 合金のような IM 材においても同様に効果的であった^{1,3,15}。C 添加効果は PM-Mo 合金の場合にも、既に述べたように非常に効果的であった^{2,16,17}。Zatolokin は、Mo 合金の溶接材の WM の C の効果を強調している¹⁸。すなわち、WM では C 濃度の減少領域が認められるが、この領域が狭いほど溶接材の延性は大きくなることを明らかにしている。放射化分析法によると、V を含む合金が C の減少領域が広く、C の濃度変化も大きくなっていた。また、Zr-B 添加合金では C の減少領域が狭くなった。一方、Al-B 添加合金では C の減少領域が観察されず、均一な C 濃度分布であった。母材中の C 量が比較的多い V を含む合金と Zr-B 添加合金では、いずれも炭化物が観察されるように、炭化物の熱力学的安定性が関連していることを示唆している。Milman は Mo 合金の EBW 材を AES で観察し、HAZ の粒界に、Ca、P、N、O の富化を認めている。しかし、WM の粒界ではそのような偏析は観察されなかったと報告している¹⁹。これは、Mo 合金の EBW 材に AES を適用した最初のものと考えられる。しかし、破面を直接観察していないこともあり、延性とこれらの不純物との関連については調べられていない。

3-3 Mo 材料の溶接性と AES による粒界特性のキャラクタリゼーション

(1) 結晶粒界破面の AES マップ

図 3-7 は PM-3 の EBW 材の AES マップである¹。(a) SEM 像、(b) Ca 像、(c) O 像、(d) P 像をそれぞれ表わす。図 3-7 (a) SEM 像上に矢印で例示するように、滑らかな粒界破面上に観察される 3 個の 10 ~ 20 μm 径のポロシティ表面に、Ca、O、P が濃化していることが明らかである。右端と中央のポロシティは球形であるが、左端のポロシティはちょうど粒界を挟んで成長していた。

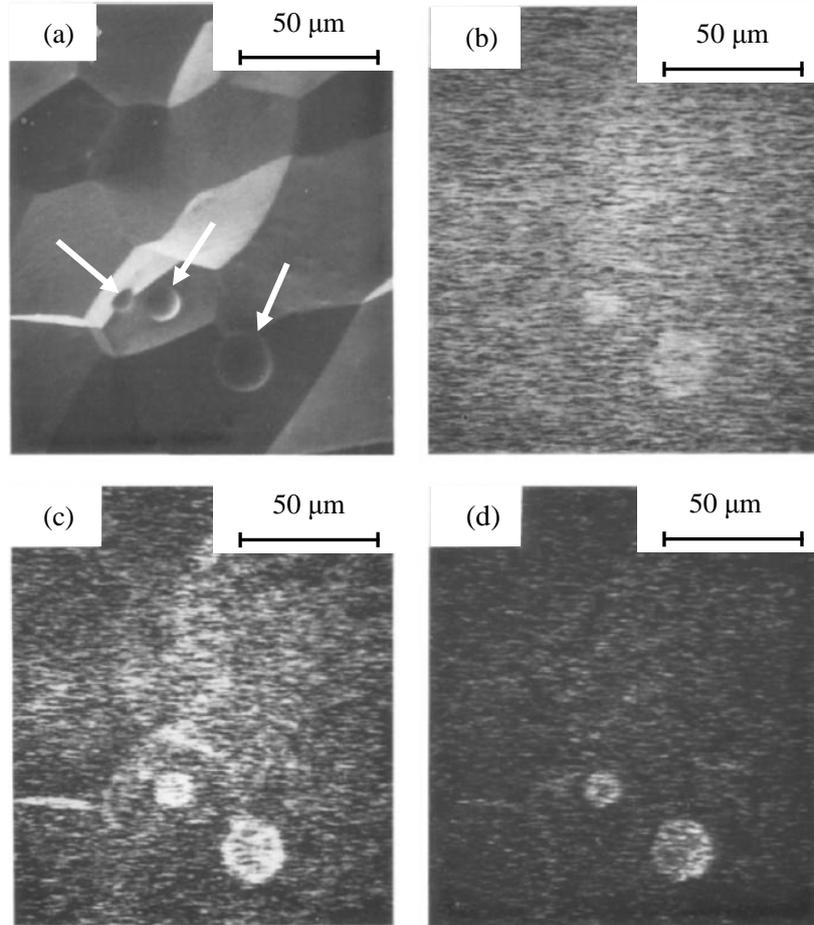


図 3-7 PM-3 の EBW 材の AES マップ、(a) SEM 像、(b) Ca 像、(c) O 像、(d) P 像。矢印はポロシティを示す。

図 3-8 に PM-1 における入射電子線エネルギー 200 ~ 600 eV 範囲の AES スペクトルを示す¹。As-w 材には、図 3-8 (a) のように、N が観察されることが多かった。これを溶接後焼鈍 (PostWA、 $T_A = 1473 \text{ K}$ 、1 h) すると、図 3-8 (b) のように、N ピークは認められなくなり、Mo ピークのみとなった。また、溶接後浸炭処理 (PostWC、 $T_A = 1773 \text{ K}$ 、0.5 h) すると、図 3-8 (c) のように、C ピークは炭化物特有のトリプルピーク (3 本の矢印) として出現した。ところが、溶接前浸炭処理 (PreWC、 $T_A = 1773 \text{ K}$ 、0.5 h) した EBW 材では、図 3-8 (d) のように、小さな C ピーク (矢印) が出現したが、炭化物特有のものでなく、濃度も低下していた。オージェスペクトルの形状変化から Mo 及び Mo 合金の場合は、粒界における C 濃度 (C_{gb}) が約 10 at% 以下においては、C のピークは単純なグラファイト相と同様な形状を示すことが報告されている¹⁴。一方、 C_{gb} が 10 at% 以上では、図 3-8 (c) のよ

うに、炭化物特有のスペクトルとなることを見出された^{14, 20, 21}。炭化物による微細分散強化した TZM 合金の粒界面の AES スペクトルにおいても、同様な炭化物特有のトリプルピークが確認されている。このような炭化物微細分散や浸炭効果は、PM 法や IM 法によって作製した Mo 合金や Mo-Re 合金などにおいても、粗大化した再結晶粒組織や溶接組織の粒界面脆性を抑制することが明らかとなっている³⁻⁸。ただし、Mo 双結晶における C 添加の結果によると、特殊な粒界面では、粒界面 C は必ずしも粒界面強化に作用するとは限らず、むしろ、粒界面弱化的原因となる場合もあることが報告されている^{22, 23}。しかし、多結晶による実験では、粒界面 C による粒界面弱化的を示す特殊な粒界面は存在していたとしても少なく、総合的に強化の役割を果たす浸炭効果が顕著に認められた。

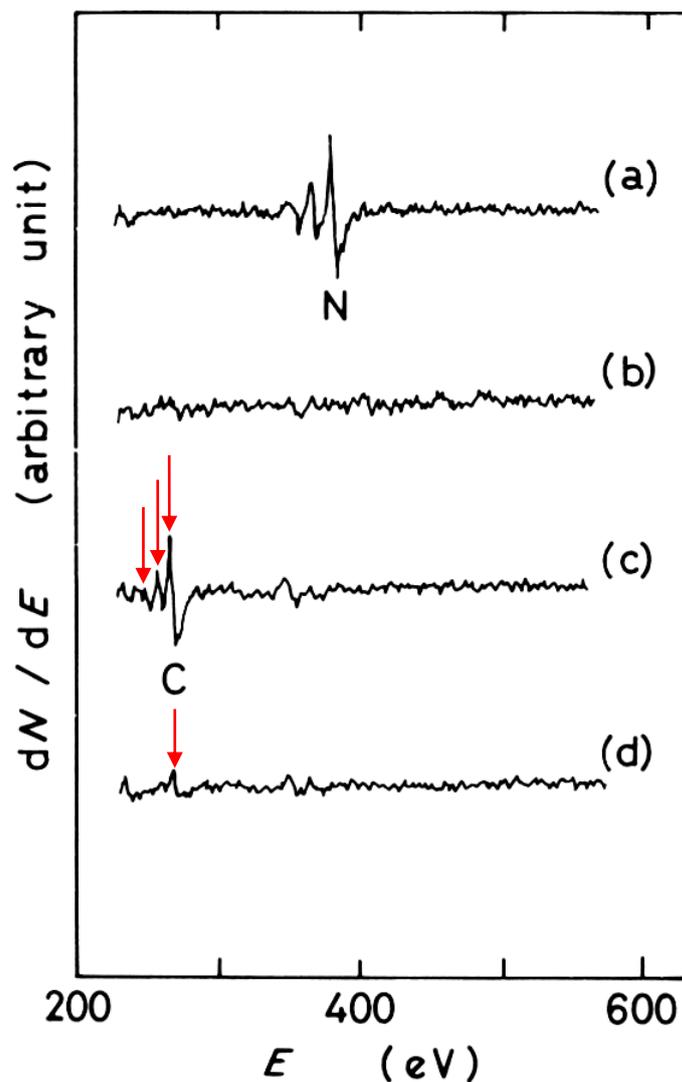


図 3-8 PM-1 の入射エネルギー200 ~ 600 eV 範囲の AES スペクトル。(a)As-w、(b) PostWA ($T_A = 1473$ K、1 h)、(c)PostWC ($T_A = 1773$ K、0.5 h)、(d)PreWC ($T_A = 1773$ K、0.5 h)。矢印は C ピークを示す。

(2) Mo 材料の C/O 原子比と C_{gb} との関係

各種の Mo および Mo 合金を用いて、超高真空中においてその場破断実験して得た破面を、AES によって解析し、 C_{gb} と試料中の C 含有量と O 含有量との C/O 原子比の関係を調べた結果を図 3-9 に示す¹⁴。 C_{gb} は試料中の C/O に依存して次第に増加傾向を示した。増加の割合は C/O が 2~3 でほぼ飽和傾向となり、 C_{gb} は 17~25 at% の範囲に収まった。飽和傾向が認められる C/O が 2~3 近傍は、C = 50 wt.ppm 以上となっていた。また、飽和を示す C_{gb} は約 25 at% であり、母材、EBW 材のいずれも安定な Mo 炭化物 Mo_2C の値に接近していた。

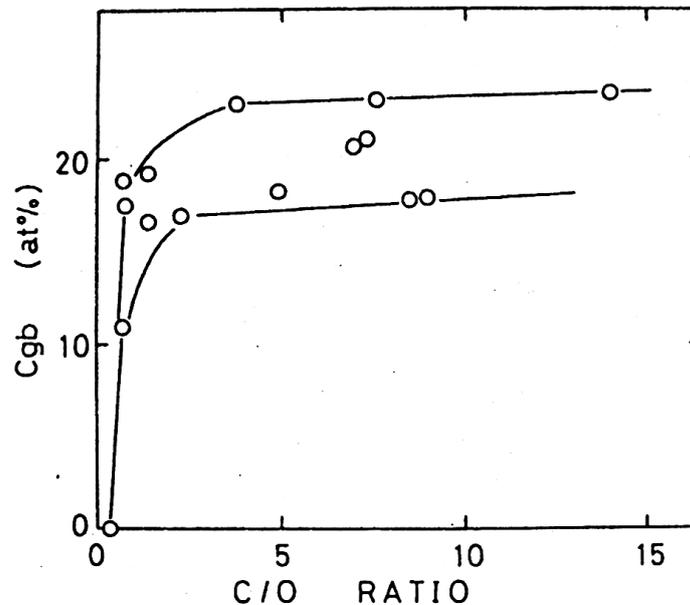


図 3-9 各種の Mo および Mo 合金中の C/O と C_{gb} との関係。

(3) Mo 材料の作製法による C/O、DBTT、 σ_c 、 C_{gb} への影響

各種 IM 材および EB 溶解した EB-1、EB-2、EB-0.56 wt% Nb の C 含有量に対する C_{gb} の関係を図 3-10 に示す¹⁵。EB-2 (C = 11 wt.ppm) の EBW 材では平均すると $C_{gb} = 10.9$ at% となった。EB-1 (C = 17 wt.ppm) および EB-0.56 wt% Nb (C = 57 wt.ppm) の EBW 材では、それぞれ $C_{gb} = 17$ および 23 at% となった。各種の AM 材と EB 溶解材を含めると、C が約 200 wt.ppm まで増加するに連れて、 C_{gb} は 15 ~ 25 at% へと増加し、次第に飽和する傾向を示している。PM-Mo、41 wt% Re より低濃度の PM-Mo-Re 合金では母材、EBW 材ともに粒界、粒内のいずれにおいても、AES によって C のピークは観察されていない。同様に、SEM および TEM のいずれにおいても、粒界面上には炭化物は認められなかった。Re の固溶強化作用によって、Mo-Re 合金母材および EBW 材ともに、強度と延性の増加が報告されている⁷⁻¹³。20 wt.ppm 以上の C 添加によって EBW 材の破面は粒界主体型から劈開主体型へと変化した。また、5 wt% 以上の Re を含む合金に 100 wt.ppm の C を添加すると WM の強度は BM および HAZ の強度よりも大きくなり、WM 以外の場所から破断したと報告されている^{11,12}。純 Mo の EBW 材では通常の場合には WM において破断する事実と対照的である。室温において歪速度 = $1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のとき、5 ~ 50 wt% Re の範囲で破面は主としてディンプルな延性破面であった。これは、Re と C の添加効果によって、結晶粒微細化と粒界結合力の増加したためであると考えられた。室温において、44 wt% Re より高濃度の PM-Mo-Re 合金では σ 相の析出が認められた。この σ 相の析出作用については、析出硬化がいたずらに延性低下につながらず、

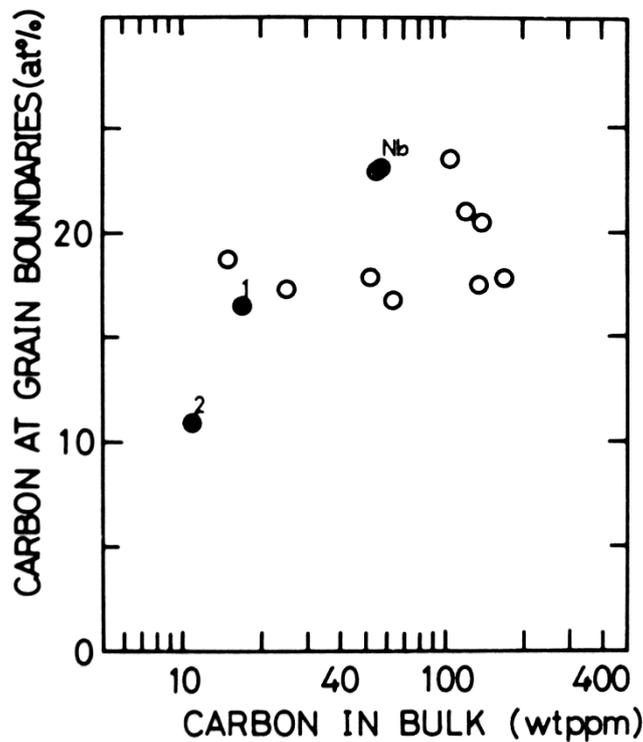


図 3-10 各種 IM 材 (○: 表 2-1 (b))および EB 溶解した EB-1 (1)、EB-2 (2)、EB-0.56 wt% Nb (Nb) の C 含有量 (横軸)に対する C_{gb} (縦軸)の関係。

適切な組織制御を図ることによって機械的性質および溶接特性を改善できることを第 5 章で詳述する。一方、IM 材の Mo (実際は Mo-C 合金)、TZM ではいずれの場合にも、粒界および粒内に炭化物の析出が認められた。また EB のみならず、TIG や LB を用いた TZM 溶接材の粒界破面上に、微細な炭化物の析出が多数観察されたことが報告されている¹³。これは既に述べたように、C 含有量の差によるものである。PM-Mo の PostWC 材の滑らかな粒界破面には、C のオージェピークの増加がはっきりと認められる。また、溶解した Mo とその合金の滑らかな粒界破面上にも、同様な C のピークが認められており、C の偏析が生じていた。PM 材への浸炭焼鈍では、C の含有量は 20 ~ 30 wt.ppm へと増加し、約 20 wt.ppm の C が粒界近傍に集中して偏析を生じたり、あるいは、小さな炭化物を形成したりして、粒界結合力の改善に寄与していた。

Wronski *et al.* によると、多結晶 Mo の DBTT における破断応力 (σ_{FS})は、歪速度 = $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ の範囲において、約 64 kg/mm^2 と一定になった。DBTT 以上の温度では、クラックの発生が伝播よりも容易になり、脆性破壊がこのクラックの発生応力で生じることを示しており、DBTT においては、 σ_{YS} 、 σ_{FS} 、クラック発生応力、クラック伝播応力が等しくなると考えられ、この DBTT における σ_{YS} を臨界降伏応力 (σ_c)と定義した。すなわち、 σ_c はほぼ割れの発生および伝播に要する応力に等しいとみなすことができる²⁴。この手法を用いて、PM-Mo および Mo 合金の EBW 材において σ_c を求めた。図 3-11 に示すように、 C_{gb} の増加とともに、 σ_c は母材では 900 MPa から 1200 MPa へと上昇している¹。EBW 材では 10 at% 以下の C_{gb} のとき、 σ_c は 500 ~ 800 MPa であるのに対し、浸炭すると C_{gb} は 15 ~ 30 at% 程度となり、 σ_c は矢印で示すように、1000 MPa 以上へと増加した。これに対応して、 $C_{gb} = 10 \text{ at\%}$ 以下では母材、EBW 材の DBTT は 230 ~ 270 K であったのに対し、浸炭するといずれも矢印で示すように、183 K 以下へと大きく低下した。溶解した試料における滑らかな粒界破面上での C_{gb} は 15 ~ 30 at% であり、 σ_c は母材で 1400 MPa 以上、EBW 材で約

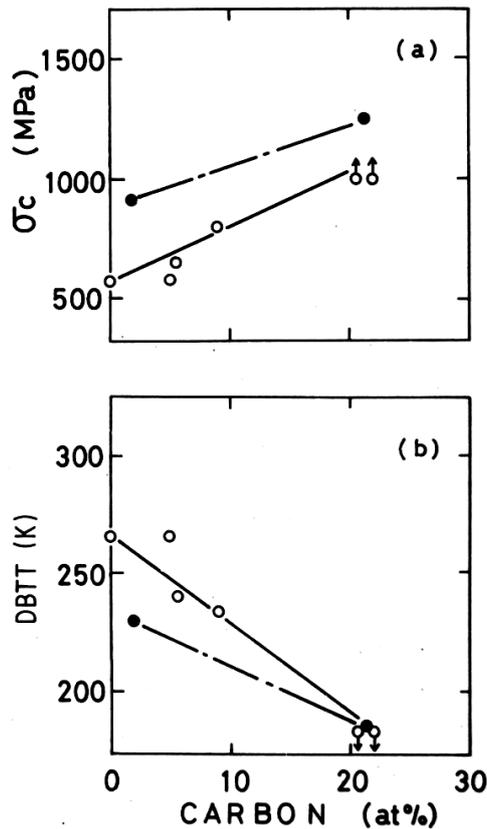


図3-11 PM-Mo (●)およびMo合金 (○)のEBW材の C_{gb} (横軸)と(a) σ_c および (b) DBTTとの関係。矢印はそれ以上あるいはそれ以下の値であることを示す。

1000 MPaであった^{1,14}。溶接による炭化物の微細化と再分布の効果と併せて、EBW材の浸炭処理はここでも有効で、DBTTの低下と延性の増加が認められ、粒界結合力の増加に役立つことが示された。SEMによる破面観察によれば、PM材、IM材ともに、浸炭によってEBW材の破壊様式は粒界破面を主体としたものから、劈開破面が増加した混在破面へと変化したことも、上述の粒界結合力の増加を示すものである^{1-3,8,14}。

(4) Mo材料の母材およびEBW材におけるDBTTおよび σ_c と C_{gb} との関係

図3-12には、IM法で作製したEB-1(△)、EB-2(□)、TZM(○)、Mo-0.56 wt% Nb(▽)における C_{gb} と σ_c との関係を示す¹。PM法の場合と同様に、IM法によるMo材料においても、 C_{gb} が15~25 at%以上に増加すると、 σ_c はEBW材では1000 Mpa前後、母材では矢印で示すように、1400 MPa以上へと上昇することが明らかとなった。これに対応して、DBTTはEBW材では通常250 K以下、母材では一般的に200 K以下へと低下した。このように、 σ_c の増加は、 C_{gb} およびCの粒界での結合状態に密接に関連しており、Cの偏析および析出のいずれの状態も粒界強化の役割を果たすことが確認された^{1,14}。EB溶解された母材に関して、Mo双結晶におけるC添加の影響を調べた結果によると、特殊な粒界では、粒界Cは必ずしも、粒界強化を示さず、むしろ粒界弱化的原因となる場合もあることが報告されている^{22,23}。このような浸炭効果は、PM法やIM法によって作製したTZM合金やMo-Re合金などにおいても、粗大化した再結晶粒組織や溶接組織の粒界脆性を抑制することが明らかとなっている³⁻⁸。しかしながら、浸炭による粒界脆性抑制作用も一定の改善効果を示すけれども、これらの合金の機械的性質の信頼性を取り戻すにはまだ十分とは言えない。また、EB-Mo (C = 50 wt.ppm, O = 6 wt.ppm, N = 5 wt.ppm) およびAM-Mo-0.1 wt% Zr合金 (C

= 80wt.ppm, O = 50 wt.ppm, N = 6 wt.ppm)の強度、変形特性、破壊モード、粒界偏析などの特徴を、機械的試験、SEM、AES、コンピューターシミュレーションを用いて調べた²⁵。急速急冷熱処理によって、結晶粒界に過剰な過飽和状態が出現し、粒界偏析の濃縮度は焼鈍材の約2倍となることを見出すとともに、種々の熱処理状態の焼鈍材、急冷材の偏析挙動および機械的性質に、本質的な差異が現れることを確認した。さらに、いくつかの脆化した粒界には、マイクロクラックが瞬時に発生することを明らかにした。コンピューターシミュレーションによって、高速加熱・急冷処理が、Mo合金のEBW材のHAZの挙動を予測できることを明らかにするとともに、不純物による粒界脆化のメカニズムを議論した。

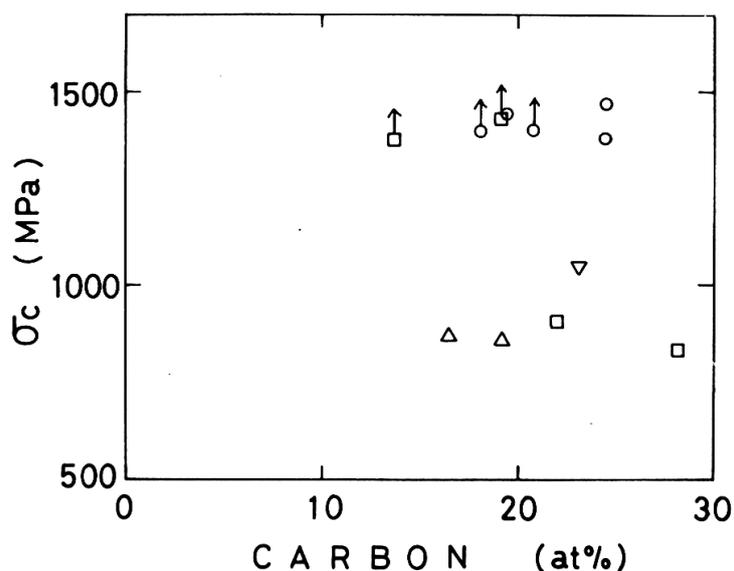


図 3-12 IM 法で作製した EB-1 (△)、EB-2 (□)、TZM (○)、Mo-0.56 wt% Nb (▽)の C_{gb} (横軸)と σ_c との関係。矢印はそれ以上の値となったことを示す。

(5) AES キャラクターゼーションによる Mo 材料中の C の偏析・析出の検出

以上みてきたように、ある元素の含有量 (粒内濃度)は数 ~ 数 100 wt.ppm でも、結晶粒界濃度は数 ~ 数 10 at% といったような、局所的な偏在が実際の材料ではよく生じている。そのような偏析・析出の状態は、結晶粒界近傍の材料の性質を変えるのみならず、実際の材料の特性を決定してしまうことが多い。したがって、偏析・析出の状態が、粒界強度を弱める場合は、非常に容易に粒界からの破壊が生じてしまう。例えば、Mo および Mo 合金の場合、粗大化した結晶粒界の強度は低下し、粒界破壊を生じやすい。また、Mo 合金中の O や N の粒界濃度が増加するにつれて、単結晶の場合には、方位によって脆化の程度に差異が認められるが、一般的には、粒界脆化は加速される。また、脆化を促進する程度も元素によってそれぞれ異なっている。C に関して、母材の粒界脆化を抑制する改善効果が著しいことは、いろいろな報告が既になされている。しかしながら、Mo および Mo 合金 EBW 材の結晶粒界脆性の向上を企図して実験を行った報告は少ない。微量の C を添加するために、真空蒸着法で表面に極薄膜の C コーティングを施した後、真空中で高温熱処理を行って、試料内部に C を拡散させた。この方法では、C は主として、粒界に沿って優先的に拡散することが認められている¹⁶。このようにして EBW 材へ浸炭させた効果として、C の偏析および析出による特性向上を確認した。

(6) Mo 材料の EBW 材中の O および N の影響

PM-Mo の EBW 材への O の影響に関しては、健全な溶接継手が得られかどうかは、O の含有量が 20 wt.ppm 以下であれば可能であることを既に述べた。図 3-8 で示したように、As-w の PM-Mo の粒界破面上の AES スペクトルに、はっきりと N の偏析が認められる場合があった。これを 1473 K で PostWA すると、不純物のピークは全く認められず、再結晶した母材のスペクトルと同様のもものとなった。WM の化学分析を行っても、N の含有量は母材のそれと差が認められなかったし、IM 法で作製した Mo およびその合金を溶接した場合にも、通常 N の偏析は存在しなかったので、溶接雰囲気からの混入はほとんどないものと考えられる。したがって、PM-Mo 中の N の再分布が溶接時に生じて、粒界破面上に濃化したためにこのような偏析が認められたと考えられる。図 3-13 に示すように、As-w の PM-Mo では、10~25 at% 程度に粒界窒素量 (N_{gb}) の増加が生じており、このため σ_c を減少させ DBTT を増加させている¹。しかし、1673 K で PostWA すると N は消失し、DBTT および σ_c はそれぞれ 250 K、500 MPa あたりに近づいてくる。再結晶した母材でも、As-w の継手と同様に、N の増加とともに、 σ_c は減少し、DBTT は増加してくるが、微細組織および粒径が異なるため絶対値は改善されている。いずれにせよ、N の偏析は As-w の PM-Mo の粒界結合力を大きく低下させている。また、AES では N の粒界偏析が認められない程度の母材の場合、DBTT は 230~270 K の範囲であり、 σ_c は 400 MPa から 1000 MPa 程度であった。一方、EBW 材の N_{gb}

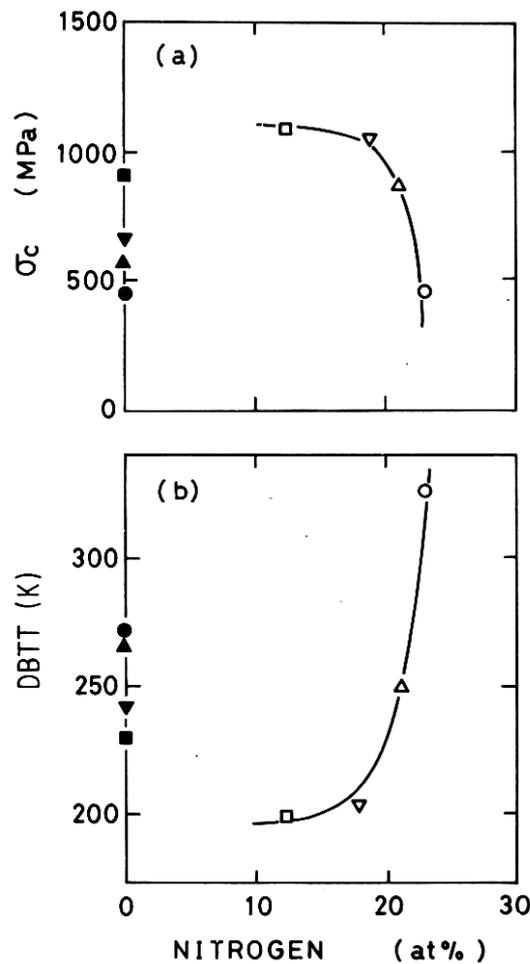


図 3-13 PM-Mo 中の N_{gb} (横軸) と (a) σ_c および (b) DBTT との関係。白マークの ○、△、▽、□ は As-w 材、黒マークの ●、▲、▼、■ は PostWA 材 ($T_A = 1473$ K、1 h) であり、それぞれ同一の試料に対応している。

が 10 ~ 20 at% の時は、DBTT は 200 K 前後であったが、 $N_{gb} > 20$ at% の時は、DBTT は 250 ~ 350 K へと急増した。それとともに、 σ_c は 1000 MPa 程度から 500 MPa 前後へと大きく低下した。母材に関しては、Mo <110> 対称傾角粒界双結晶の中で、粒界強度が最も弱い 33° のミスオリエンテーション粒界について、N 添加の影響が報告されている^{26, 27}。すなわち、33° のミスオリエンテーション粒界の曲げ破壊挙動は N 量によって変化し、15 ~ 30 wt.ppm の N 添加では粒界脆化を促進したが、55 ~ 130 wt.ppm の N 添加では粒界脆化を抑制することが明らかにされている。N 添加量が 55 wt.ppm のとき、破面は粒内破面となり、延性はピークを示し、強度も 1335 MPa と最大となった。このように、適切な大きさを持ち適量の窒化物の析出が効果的であることが確認されている。

(7) Mo 材料の σ_c および DBTT

既述したように、DBTT における σ_{YS} は、ほぼ割れの発生および進展に要する応力に相当する σ_c に等しいと考えられる²⁴。図 3-14 に、各種 Mo 材料の曲げ試験の結果より σ_c を求め、DBTT との関係を示す¹⁴。白マークは母材、黒マークは EBW 材である。IM 法、PM 法の作製方法によらず、EBW 材よりも母材の DBTT が低く、しかも σ_c は高い値となっている。PM 法で作製した比較的低濃度の Re を含む Mo-Re (PM) 合金は DBTT が 100 K 以下となり、 σ_c も EBW 材としては比較的高い。実験に使用した各種 Mo 材料の化学組成は、表 2-1 (a)、(b)、(c) に示したように、Mo 材料の作製法によって、各種の PM 材、EB 材、AM 材を表記している。矢印はそれ以上の DBTT であることを示す。

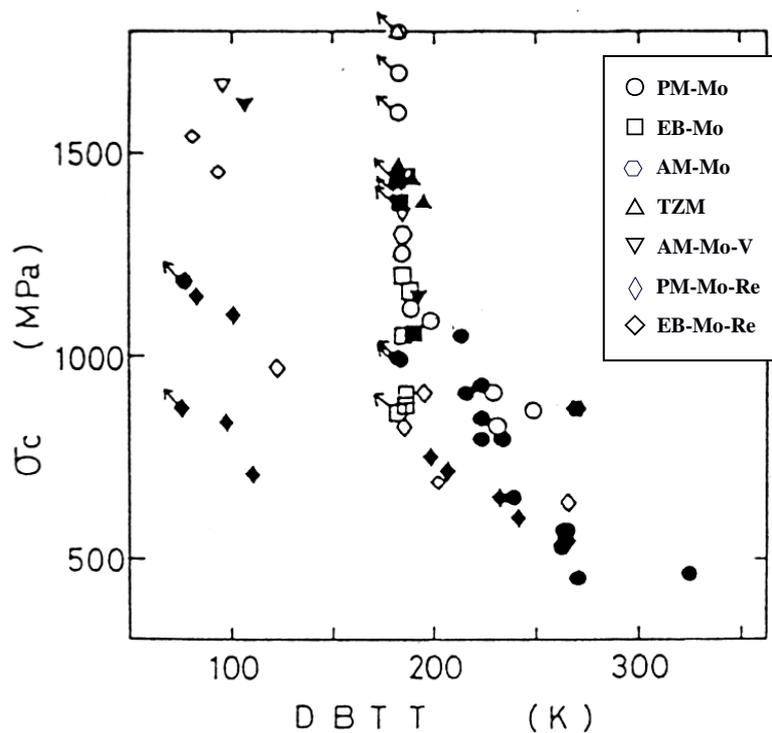


図 3-14 各種 Mo 材料の曲げ試験による DBTT と σ_c との関係。白マークは母材、黒マークは EBW 材、矢印はそれ以上の値であることを示す。

図 3-15 に、Mo の母材および EBW 材において、C/O に対する σ_c と C_{gb} との関係を示した⁸。ここで、白マークは母材、黒マークは EBW 材を示す。母材、EBW 材を問わず、C/O の増加につれて、 σ_c は 800 MPa から 1350 MPa 程度まで単調に増加している。また、C/O の増加につれて C_{gb} は増加をし、C/O > 1 になると、 $C_{gb} = 10 \sim 25$ at% 程度に漸増し、次第に飽和傾向を示した。以上述べてきたように、Mo 材料の溶接性に及ぼす C、O、N などの侵入型不純物元素の影響は非常に大きい。したがって、これらの挙動を明らかにし、粒界状態のコントロールを行うことによって、Mo 材料の溶接性の向上を図ることが期待される。

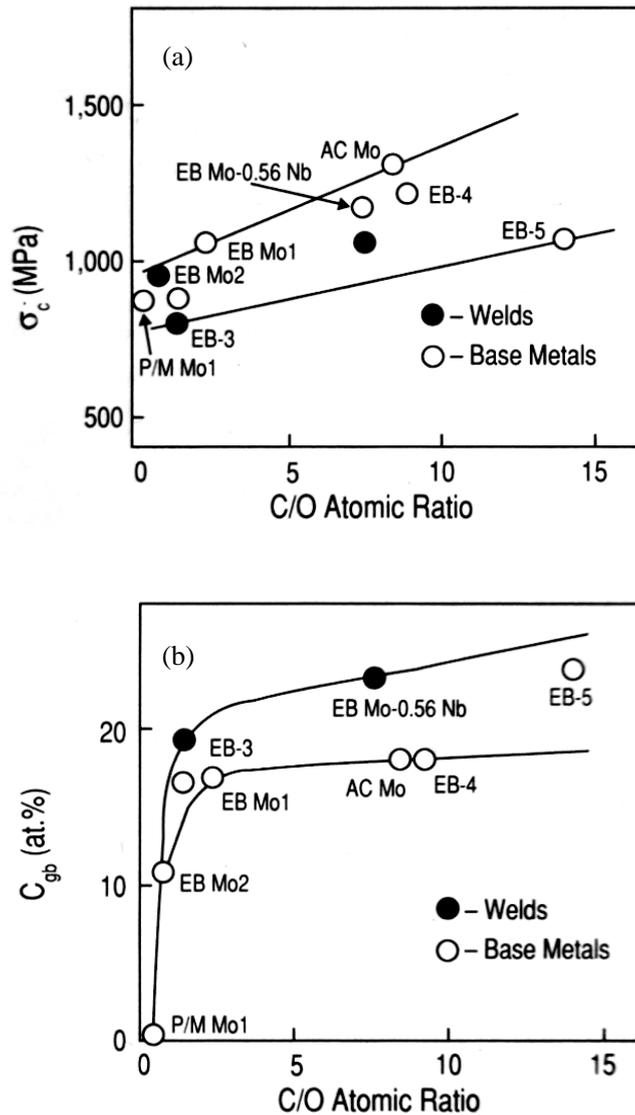


図 3-15 Mo の母材および EBW 材における C/O に対する (a) σ_c と (b) C_{gb} との関係。白マークは母材、黒マークは EBW 材、実線は上限、下限の範囲を示す。

参考文献

1. F. Morito, *J. Mat. Sci.* 24(1989)3403
2. F. Morito, *J. Nucl. Mater.* 165(1989)142
3. F. Morito, *J. Less Common Met.* 146(1989)337
4. F. Morito, *J. Phys. IV.* 1(1993)553
5. F. Morito, Klaus Schulze Symp. on Processing and Applications of High Purity Refractory Metals and Alloys, P. Kumar, H. A. Jehn and M. Uz, eds. Pittsburgh, Pennsylvania, TMS, (1993)197
6. F. Morito, *J. Nucl. Mater.* 212-215(1994)1608
7. F. Morito, Proc. 12th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and H. M. Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1989)417
8. F. Morito, *JOM.* 45(1993)54
9. F. Morito, Proc. 13th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and H. M. Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1993)585
10. F. Morito, *High Temp. - High Pressures.* 26(1994)101
11. N. Igata, A. Kohyama and K. Itadani, *J. Nucl. Mater.* 85-86(1979)895
12. A. Kohyama and N. Igata, *J. Nucl. Mater.* 122(1984)767
13. J. Wadsworth, G. R. Morse and P. M. Chewey, *Mater. Sci. Eng.* 59(1983)257
14. F. Morito, *Coll. Phys. C1-51*(1990)281
15. F. Morito, *Vacuum.* 41(1990)1743
16. Y. Hiraoka, F. Morito, M. Okada and R. Watanabe, *J. Nucl. Mater.* 78(1978)192
17. F. Morito, Proc. 12th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and H. M. Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1989)313
18. B. V. Zatulokin, *Weld. Prod.* 26(1979)7
19. Y. V. Milman, *Auto. Weld.* 33(1980)68
20. L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riech and R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd Ed. Physical Electronics Industries Inc. Eden Prairie, Minnesota, 1976
21. E. Gillet, *J. Less-Common Met.* 71(1980)277
22. 栗下裕明、久芳俊一、久保晴義、吉永日出男、*日本金属学会誌*、7(1983)539
23. 栗下裕明、大石朗、久保晴義、吉永日出男、*日本金属学会誌*、7(1983)546
24. A. S. Wronski, A. C. Chilton and E. M. Capron, *Acta Met.* 17(1969)751
25. A. V. Krajsnikov, F. Morito and V. N. Slyunyaev, *Int. J. Ref. Met. Hard Mat.* 15(1997)325
26. H. Kurishita, H. Yoshinaga, K. Abiko, S. Suzuki and H. Kimura, *Trans. JIM*, 27(1986)739
27. H. Kurishita, O. Tokunaga and H. Yoshinaga, *Mater. Trans. JIM*, 31(1990)190

第4章 固溶型 Mo-Re 合金の特徴

高温特性に優れた Mo 合金の中でも、Mo-Re 合金は低温特性も良好であり、魅力を有する材料として知られている。従来、Mo-Re 合金は IM 材による機械的性質を中心に研究されており、1985 年当時において、PM 材に関してはオーストリアの Plansee 社の報告以外にはほとんど見当たらなかった。Plansee 社では、PM-Mo-Re 合金の EBW 材を用いて溶接欠陥のない健全な溶接継手の研究・開発に成功している¹。すなわち、50 wt% Re までの高濃度 Mo-Re 合金の引張性質、DBTT などについて調べ、2073 K 以下の高温強度、クリープ特性についても検討している。さらに、EBW した 41 wt% Re 以下の Mo-Re 合金の板と管の高温における構造材料としての可能性を検討するとともに、各種の溶接方法の得失を議論している。実際に Mo-Re 合金を使用する場合、部品を溶接して組合せた複雑な形状の構造材料となるため、溶接特性が非常に重要となってくる。また、コスト面でも比較的安価であることが実用上大切であり、IM 材よりも PM 材の開発はメリットがある。供試材は Plansee 社が PM で製造した板厚 1 mm の 3 種類の Mo-Re 合金、5 wt% Re、13 wt% Re、41 wt% Re 合金である (表 2-1 (a))。これらの EBW 継手の機械的性質や組織的特徴について検討した。

4-1 Plansee 社の Mo-Re 合金 (5、13、41 wt% Re 合金)

4-1-1 Plansee 社の Mo-Re 合金の電子ビーム溶接性

図 4-1 に Mo-Re 合金溶接材の曲げ試験温度に対する曲げ角 (α) の変化を示す。As-w の 5 wt% Re と 13 wt% Re 合金は、298 K の試験温度で、 $\alpha = 20 \sim 30^\circ$ で破断した。とりわけ、著しい劣化を示したのが As-w の 13 wt% Re 合金で、333 K においてさえ $\alpha = 47^\circ$ で破断してしまった。しかし、As-w の 41 wt% Re 合金は室温以下でも相当な延性を示している。 $T_A = 1673$ K、1 h の PostWA の効果は図から明らかなように、どの合金も一般に延性は顕著に回復した。 $\alpha = 50^\circ$ で DBTT を定義すると、表 4-1 のようになった。13 wt% Re 合金は As-w で 333 K 以上の DBTT から、PostWA により DBTT = 268 K へと低下した。5 wt% Re 合金は比較的良好な延性を示し、As-w 材で DBTT = 307 K、PostWA 材で DBTT = 239 K となった。41 wt% Re 合金は低温で非常に優れた延性を示している。すなわち、As-w では DBTT = 213 K、PostWA 材では DBTT = 119 K へと低下した。PostWA による DBTT の低下の割合をみると、5 wt% Re 合金の場合は 68 K、13 wt% Re 合金の場合は 65 K 以上、41 wt% Re 合金の場合は 104 K となり、その効果が大きいことは明白である。これらの結果から、曲げ延性は PostWA によって大きく増加することが明らかとなった。

図 4-2 は溶接材の曲げ σ_{YS} の温度依存性を示す。試験温度の低下とともに σ_{YS} は上昇している。いずれの場合にも、PostWA による σ_{YS} の大幅な低下が認められる。263 K 以上では、 σ_{YS} は Re 量が多いほど高くなっている。なお、77 K では 41 wt% Re 合金は降伏後破断するのに対し、5 wt% Re 合金と 13 wt% Re 合金は降伏前に脆性破断してしまった。したがって、曲げ延性が非常に低い、5 wt% Re 合金と 13 wt% Re 合金の場合は、77 K と 183 K においては σ_{FS} を表している。また、13 wt% Re 合金は 183 K と 223 K において、5 wt% Re 合金よりも σ_{YS} が低く、従来から報告されているように、固溶軟化が認められた。41 wt% Re 合金は σ_{YS} が非常に高く、300 K 以下で 1000 ~ 1500 MPa の値を示した。

5 wt% Re 合金溶接材の破面の SEM による観察組織を図 4-3 に示す。As-w の試料では、77 K において破断は WM の中で階段状に進行した。図 4-3 (a) のように粒界破面が支配的な場合と、図 4-3 (b) のように、劈開破面が主な場合とが観察された。後者では一部に矢印で示すように、約 100 μm 径の大きなポロシティが含まれていた。PostWA によって、図 4-3 (c) のように、223 K で 10° の曲げ角を示す粒界破壊を主体とする破面となった。クラックは WM から HAZ との境界であるボンド部の方へと進行していた。図 4-3 (c) の一部を拡大した図 4-3 (d) にみられるように、粒界破面上にはすべり線 (矢印) が観察されており、WM における局所変形が相当に生じていることが示唆され、また、クラックは WM の中心部分の表面で発生したように思われた。

図 4-4 に 13 wt% Re 合金と 41 wt% Re 合金溶接材を SEM によって観察した破面が示されている。これらはいずれも 77 K において WM の中央付近で脆性破壊している。図 4-4 (a)、(b) にみられるように、PostWA ($T_A = 1673$ K、1 h) した 13 wt% Re 合金では、大部分が WM 内で粒界破壊を生じ

ており、矢印で示されるように、1～10 μm 径の多数のポロシティが滑らかな粒界破面上に観察された。これらのポロシティは図 4-3 (b)の約 100 μm 径の 5 wt% Re 合金の場合よりも、かなり小さなものであった。多数のポロシティの存在は O の含有量が多いためと考えられる。しかしながら、As-w の 41 wt% Re 合金は図 4-4 (c)と図 4-4 (d)にみられるように、WM で主として粒内破断を生じていた。本実験の範囲内では、Mo-41 wt% Re 合金溶接材においてポロシティは全く観察されず、健全で良好な溶接材が得られた。析出物についても SEM による観察では認められなかった。

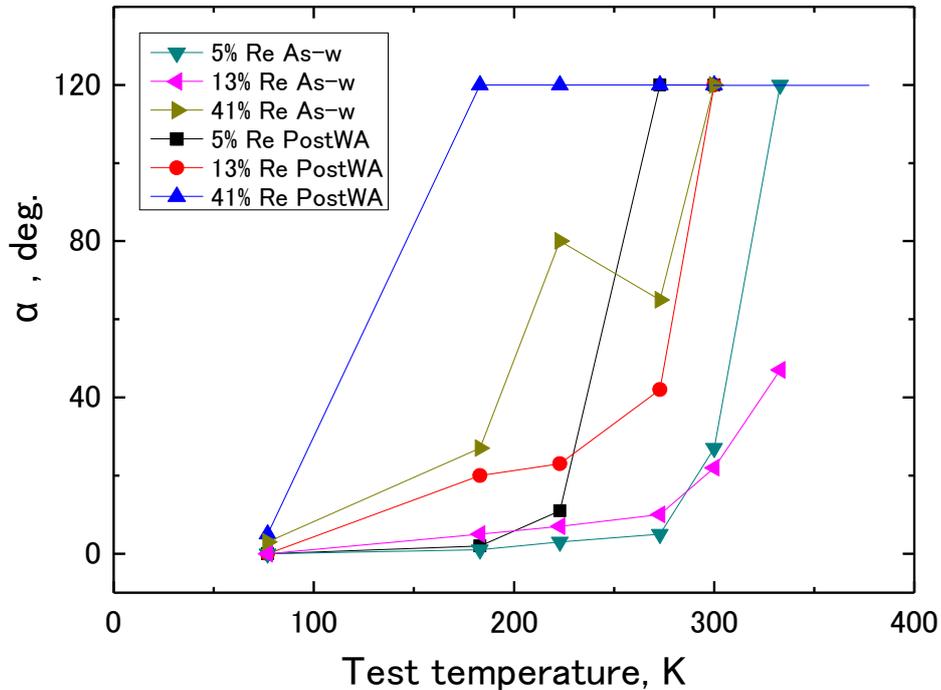


図 4-1 Mo-Re 合金溶接材(As-w および PostWA ($T_A = 1673$ K, 1 h)の試験温度に対する曲げ角の変化。

表 4-1 Mo-Re 合金の DBTT (曲げ角 50° で定義)。

Sample	DBTT (K)
5 wt% Re (As-w)	307
5 wt% Re (PostWA, $T_A = 1673$ K, 1 h)	239
13 wt% Re (As-w)	> 333
13 wt% Re (PostWA, $T_A = 1673$ K, 1 h)	268
41 wt% Re (As-w)	213
41 wt% Re (PostWA, $T_A = 1673$ K, 1 h)	119

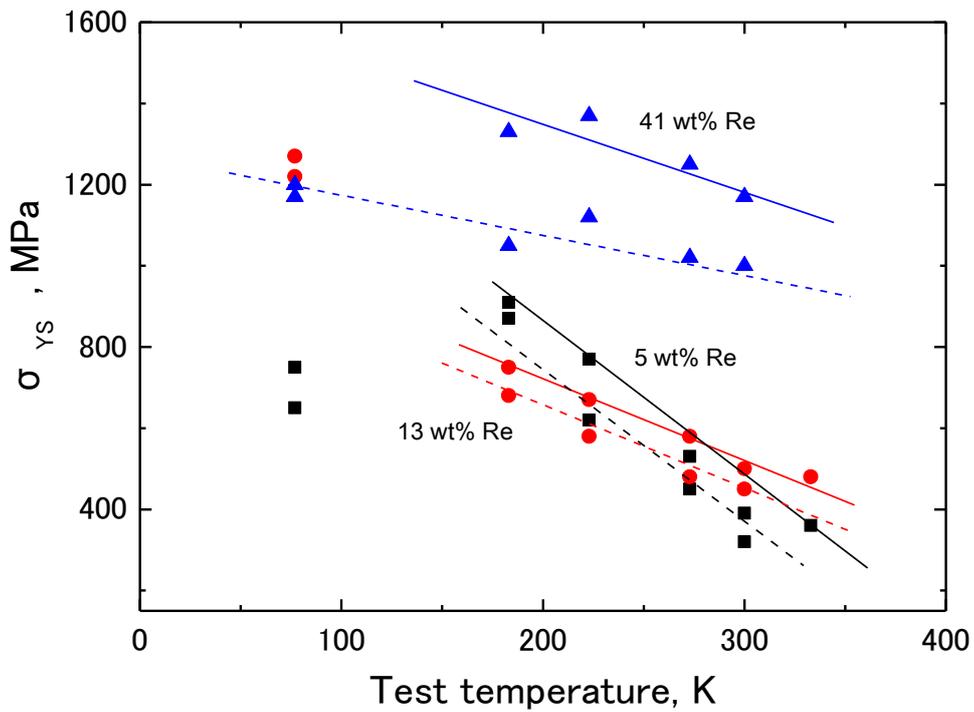


図 4-2 Mo-Re 合金溶接材の曲げ σ_{YS} の温度変化。実線は As-w、破線は PostWA ($T_A = 1673$ K、1 h) を示す。77 K では 41 wt% Re 以外は降伏前脆性破壊となった。

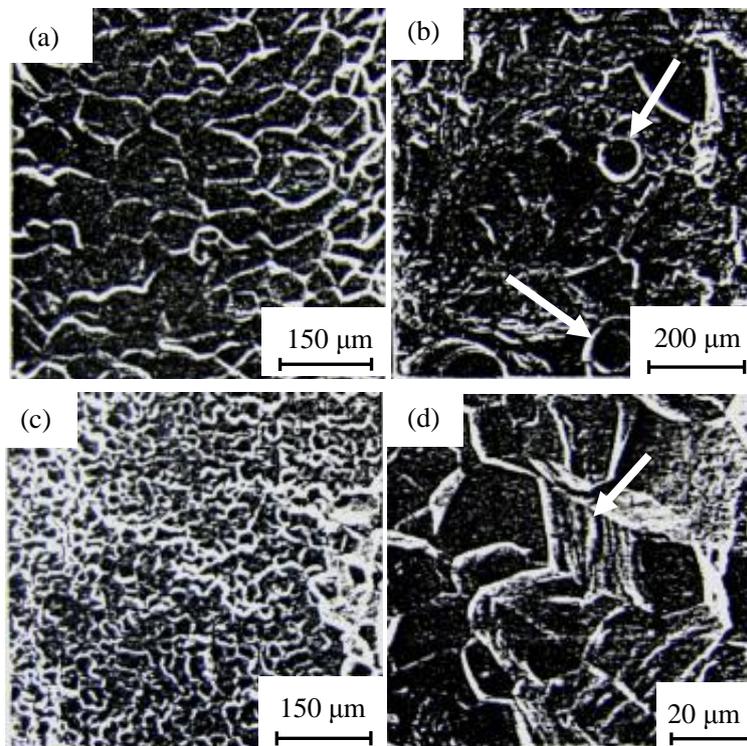


図 4-3 Mo-5 wt% Re 合金溶接材の破面組織。(a)、(b)は As-w で試験温度は 77 K、(c)は PostWA ($T_A = 1673$ K、1 h) で試験温度は 223 K、(d)は (c)の一部を拡大した組織。

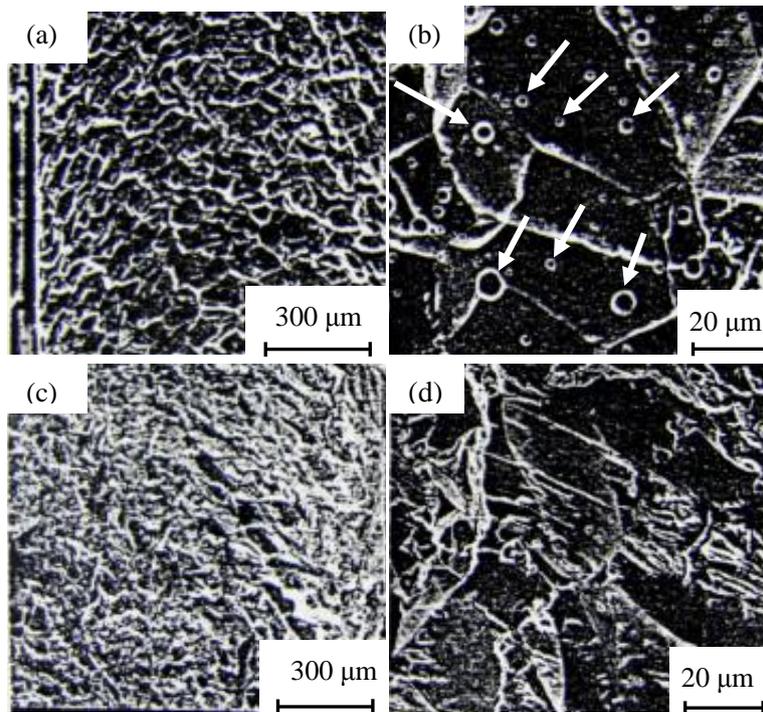


図 4-4 溶接材を SEM によって観察した破面組織 (77 K)。(a)は PostWA ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h) した Mo-13 wt% Re 合金、(b)は (a)の一部を拡大した組織。(c)は As-w の Mo-41 wt% Re 合金、(d)は (c)の一部を拡大した組織。

4-1-2 考察

As-w 材では、BM は圧延加工組織のままなので、変形可能領域は WM と HAZ とに限定される。溶接前焼鈍 (PreWA)材は、 T_A によって特有の組織となる。すなわち、応力除去焼鈍では BM は加工時の残留歪が緩和され、再結晶焼鈍では BM は再結晶組織となる。また、溶接材には溶接による残留歪のため、変形能、加工硬化能も制約される場合もある。一方、PostWA のうち、応力除去焼鈍では溶接材の加工時の残留歪や溶接による歪が緩和され、再結晶焼鈍では WM、HAZ の組織が回復、再結晶し、さらに、BM も再結晶組織へと変化し、変形可能領域も拡大するとともに、材料の強度レベルが全体的に低下する。例えば、 σ_{YS} の軟化はこのことを反映しており、それによって、さらに延性増加が認められる結果となった。したがって、再結晶焼鈍処理による延性改善効果は、このような組織変化に関連する変形、破壊挙動に対応して生じたものである。13 wt% Re では、223 K、183 K において、5 wt% Re よりも固溶軟化が認められ、固溶軟化量は低温ほど増加した。図 4-1 で見たように、13 wt% Re の PostWA は、223 K、183 K のいずれの温度でも 20° 程度の曲げ角を示しており、固溶軟化現象がさらに延性維持に寄与していると考えられた。また、77 K において、13 wt% Re の σ_{FS} が 41 wt% Re の σ_{YS} よりも高くなっている。これは低温において、13 wt% Re のすべり変形の σ_{YS} の温度依存性が、41 wt% Re の双晶変形応力の温度依存性よりも高く、しかも、5 wt% Re のように、非常に低い応力で破断することがなかったためと考えられる。溶接組織の特徴としては、5 wt% Re と 13 wt% Re にはポロシティが出現し、健全な溶接継手が得られなかったのに対し、41 wt% Re では、ほぼ健全な継手を得ることができた。EBW 装置内の真空度は 10^{-2} Pa 程度であるから、ポロシティの原因としては、材料中のガス不純物の影響が考えられる。EBW は、TIG 溶接などと比較して、WM が急冷凝固されるので、熔融ビード中に形成されたポロシティは、抜け出せないで残存してしまうためである。特に、Mo 合金では、O の影響が大

大きく、15~20 wt.ppm を限界値として、それ以上ではポロシティが出現しやすくなった。したがって、酸化物を形成しやすい元素である、Al、Mg、Si、Ca などの金属不純物が多く含まれる場合にも、O の含有量が増える原因となり得る。同様に、N が多く含まれる場合も、ポロシティの成因と考えられるので、窒化物を形成しやすい元素の混入も極力控えたほうがよい。供試材のカタログ値によれば、これらの金属不純物元素、O、N はいずれも低レベルであるが、化学分析はなされていないため、おそらく、5 wt% Re と 13 wt% Re には 41 wt% Re よりも O、N の含有量が比較的高かった可能性がある。曲げ変形では、外表面に引張りによる応力集中が生じ、表面あるいは表面近傍からクラックが発生し、変形の進行とともに結合力の弱い粒界、劈開面あるいはポロシティなどの欠陥を通してクラックが進展し、最終的に σ_{FS} に達すると材料は破壊する。ここで用いた Mo-Re 固溶合金においては、炭化物、酸化物などの析出物は認められないので、クラックの起点としては析出物ではあり得ない。5 wt% Re と 13 wt% Re では、表面あるいは近傍の WM 内の粒界またはポロシティがクラックの起点となっていた。その結果、粒界破壊を主体として、一部に劈開破壊を含む破壊様式を示している。5 wt% Re のように結晶粒径よりも大きな 100 μm 以上のポロシティが存在すると、材料の強度レベルは低下するのみならず、クラックの経路ともなりやすく、材料の信頼性からも大きな問題となる。13 wt% Re では WM 中央が特に破断しやすかったが、粗大化した粒界面上に存在する、多数の比較的小さなポロシティ、マイクロポロシティが脆化を促進させていた。333 K においても延性低下が著しかったのは、これらが主因と考えられた。一方、41 wt% Re では、粒界破面も一部に観察されたが、クラックの主体は劈開破壊であった。また、クラックの起点は破面の構造が微細なため同定が難しかった。さらに、41 wt% Re の低温変形においては、双晶変形も生じており、塑性変形様式の相違もあることを考慮する必要がある。

4-1-3 まとめ

EBW した Mo-Re 合金のうち、5 wt% Re と 13 wt% Re にはポロシティが出現し、健全な溶接継手が得られなかったのに対し、41 wt% Re では、ほぼ健全な継手を得ることができた。このようなポロシティの存在は、溶接継手の信頼性を低下させてしまうため、極力避ける必要がある。そのためには、より一層、素材の精製、高純度化を図り、焼結、加工、熱処理工程の厳密な管理、EBW 時の雰囲気コントロールを十分に行わねばならない。溶接欠陥としてのポロシティは無いほうがよいが、もしあったとしても、サブミクロン程度のマイクロポロシティで、密度を低く抑えることが望ましい。そうすれば、IM 材の溶接性のレベルにまでは信頼性を回復できると思われる。低温においては、粒界破壊、劈開破壊ともに脆性的な破壊であり、さらに、ポロシティの存在は、WM の脆化を促進してしまう。そのため、Mo-Re 合金の溶接性を改善し、信頼性を向上させるためには、低温において、脆性破壊でなく延性破壊をするような材料を開発することができれば理想的であるが、現実的には非常に難しい問題である。

41 wt% Re で認められたように、破壊様式として、粒界破壊よりは劈開破壊が主体となるような合金探索が必要と考えられる。このような観点からは、41 wt% Re の低温において出現した双晶変形もこれらへの解決策となるかもしれない。したがって、5 wt% Re、13 wt% Re においても、他の元素添加によって、双晶変形を促進させ、粒界破壊を抑制することが可能となれば、溶接性をさらに改善、向上させることができる。今後ともそのような観点からの研究・開発が望まれる。

4-2 Mo-Re 合金 (東タン-1:2、4、10、13、40 Re 合金)

4-2-1 Mo-Re 合金 (東タン-1 合金)の溶接組織と機械的挙動

前節において、5、13、41 wt% Re (Plansee 社)を含む PM-Mo-Re 合金の EBW 特性を調べたが、溶接組織中にポロシティやブローホールなどの溶接欠陥が観察されて、健全な溶接材を得ることは困難であった。そこで、作製工程の大幅な見直しを行い、素材の吟味や作製工程中の厳重な管理を行うことによって、Mo-Re 合金中に含まれる O 含有量を低減することが可能となり、再現性の良い EBW 可能な材料を作製することに成功した²⁻⁶。ここでは、以上のような観点から作製された、表 2-1 (a)に示すような 1.7 wt% Re、3.3 wt% Re、8.8 wt% Re、12.0 wt% Re、37.6 wt% Re を含む 5 種の Mo-Re 合金 (東タン-1:2、4、10、13、40 Re 合金)の微細組織と溶接性について検討した。なお、Mo-Re 合金の区別を簡単に表わすため、2 Re ~ 40 Re のように公称値で示した。

$T_A = 1923$ K、1h の焼鈍を行った Mo-Re 合金母材と EBW 前後にそれぞれ $T_A = 1923$ K、1h の焼鈍を行った溶接材の曲げ試験の結果を図 4-5 に示す。

図 4-5 (a)は焼鈍 ($T_A = 1923$ K、1 h)した母材の結果であり、183 K 以上では全体的に、 σ_{YS} は試験温度の上昇とともに減少した。40 Re 合金は 183 K での約 1200 MPa から 298 K での約 950 MPa へと低下した。同様に、2 Re ~ 13 Re 合金は 183 K での 900 MPa 前後から 298 K での 450 MPa 前後へと低下した。しかし、2 Re 合金は 263 K 以上では、4 Re ~ 13 Re 合金よりも比較的大きな σ_{YS} を示した。ただし、降伏前に脆性破壊を示した 223 K 以下の 2 Re、183 K 以下の 4 Re、77 K の 10 Re と 13 Re の場合は σ_{YS} でなく σ_{FS} を示している。

図 4-5 (b)は曲げ延性の結果であるが、2 Re 合金は 223 K 以下で脆性破壊し、4 Re 合金は 263 K では $\alpha = 37^\circ$ 、223 K では $\alpha = 16^\circ$ であり、183 K 以下では脆化破断してしまった。ただし、2 Re 合金は 298 K 以上では十分な延性を示した。10 Re 合金は 263 K で $\alpha = 51^\circ$ 程度とかなりの延性を示したが、183 K では $\alpha = 3^\circ$ 前後の延性しか示さず、77 K では脆性破壊してしまった。13 Re 合金は 263 K で $\alpha = 50^\circ$ で破断し、223 K 以下ではバラツキがあるが、試験温度の低下とともに曲げ角が減少する傾向は、他の合金と同様であった。40 Re 合金は 183 K 以上では優れた延性を示しているが、77 K では $\alpha = 17^\circ$ となり脆化傾向が認められた。

図 4-5 (c)は PreWA ($T_A = 1923$ K、1 h)した溶接材を PostWA ($T_A = 1923$ K、1 h)した結果である。40 Re 合金の σ_{YS} は 183 K での約 900 MPa から 263 K での 550 MPa 程度へと低下した。同様に、2 Re ~ 13 Re 合金の σ_{YS} は 183 K での 700 MPa 前後から 292 K での 400 MPa 前後へと減少した。このように、試験温度の上昇とともに、183 K 以上では全体的に σ_{YS} は低下しており、PostWA による軟化効果が明らかである。ここでも同様に、降伏前に脆性破壊を示した 183 K 以下の 2 Re および 4 Re 合金、77 K での 10 Re および 13 Re 合金の場合は、 σ_{YS} でなく σ_{FS} を示している。

図 4-5 (d)においては、40 Re 合金は 183 K では $\alpha = 30^\circ$ 、77 K では $\alpha = 10^\circ$ であり、試験温度の低下とともに次第に脆化傾向が認められた。しかし、PostWA により 223 K 以上で $\alpha = 120^\circ$ の優れた延性を示した。また、2 Re および 10 Re 合金は 292 K で $\alpha = 120^\circ$ と延性回復したが、4 Re および 13 Re 合金は 333 K まで $\alpha = 120^\circ$ 延性の回復が認められなかった。

$\alpha = 50^\circ$ で DBTT を定義すると、表 4-2 のようになった。 $T_A = 1923$ K で焼鈍した 2 Re と 10 Re 合金の溶接材では、焼鈍した母材よりも高い DBTT を示した。しかし、他の合金の溶接材は、すべて焼鈍した母材よりも低い DBTT となった。また、母材、溶接材ともに、DBTT は Re 含有量の増加に伴って、大きく低下することが明らかとなった。 σ_{YS} の試験温度依存性 (直線の傾き)は、13 Re 以下の合金と 40 Re 合金とで大きく異なっていた。また、溶接前後の焼鈍によって、それぞれの σ_{YS} の試験温度依存性には大きな変化は認められないが、全体的に σ_{YS} が回復、上昇しており、とりわけ、40 Re 合金の場合には PostWA の効果が顕著であった。

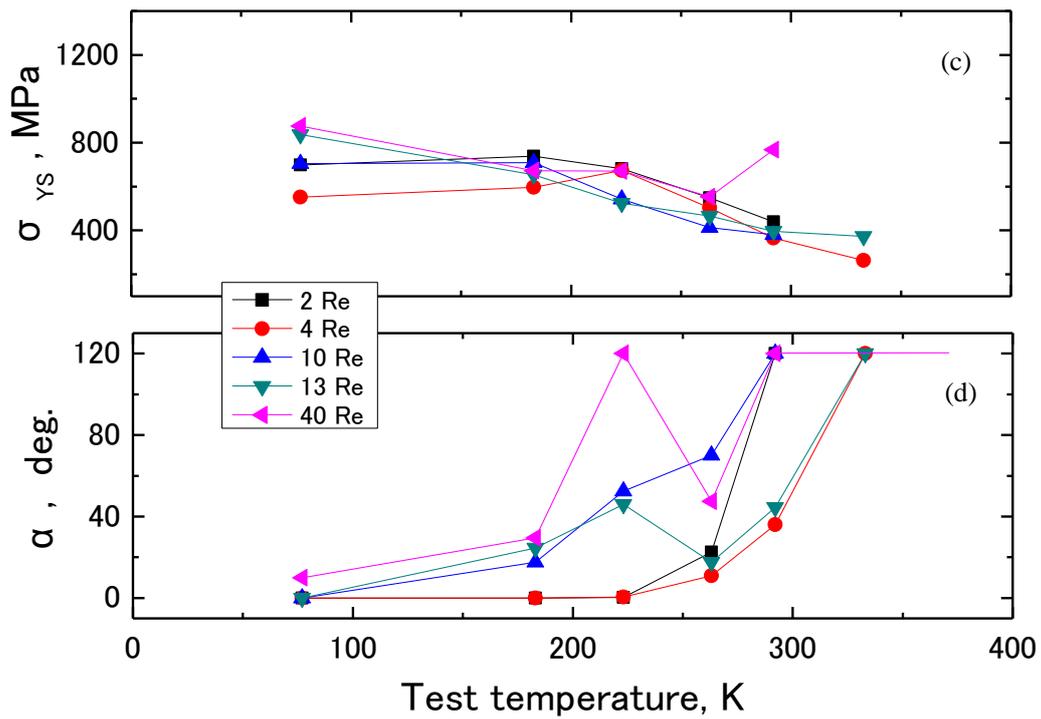
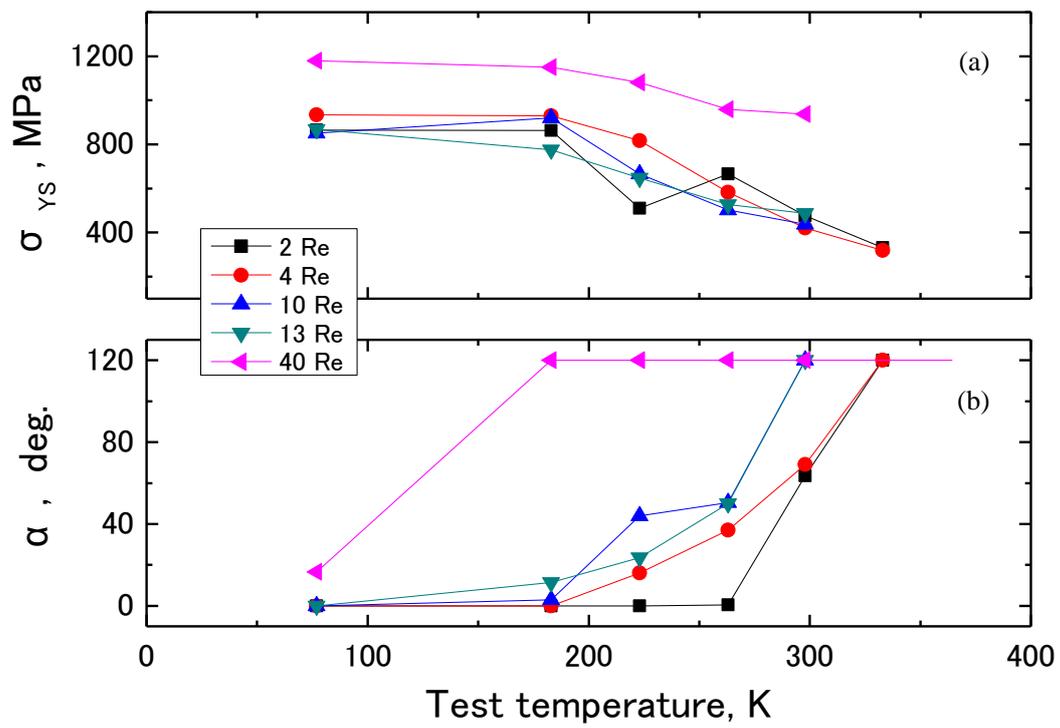


図 4-5 Mo-Re 合金の曲げ特性。(a)、(b) 母材 ($T_A = 1923 \text{ K}$ 、1 h)、(c)、(d) PreWA 材を PostWA ($T_A = 1923 \text{ K}$ 、1 h) した溶接材。

表 4-2 Mo-Re 合金母材 ($T_A = 1923 \text{ K}$, 1 h)と溶接材 (PreWA ($T_A = 1923 \text{ K}$, 1 h) & PostWA ($T_A = 1923 \text{ K}$, 1 h))の DBTT (曲げ角 50° で定義)

Re (wt%)	Annealed	PreWA & PostWA
	$T_A = 1923 \text{ K}$, 1 h	$T_A = 1923 \text{ K}$, 1 h
2	274	293
4	306	278
10	220	263
13	303	263
40	193	111

図 4-6 は Mo-Re 合金溶接材の σ_{YS} の試験温度および Re 濃度依存性を示している。図 4-6 (a) は PreWA 材 ($T_A = 1923 \text{ K}$, 1 h)、図 4-6 (b) は PreWA 材を PostWA ($T_A = 1923 \text{ K}$, 1 h) した場合である。図 4-6 (a) では 223 ~ 293 K において、4 Re 合金より 10 Re および 13 Re 合金の σ_{YS} が低下しており、固溶軟化現象が明らかに認められる。ただし、223 K の 4 Re、183 K 以下の 2 Re と 4 Re、77 K の 10 Re と 13 Re の場合は降伏前に脆性破壊を示し、 σ_{YS} でなく σ_{FS} で示している。図 4-6 (b) は特に低温において、比較的低濃度の Re を含む Mo-Re 合金は降伏前に脆性的に破断した。223 ~ 293 K において、固溶軟化現象が明らかに認められる。降伏前に脆性破壊を示した 263 K 以下の 2 Re、183 K 以下の 4 Re、77 K の 10 Re と 13 Re の場合は、 σ_{YS} でなく σ_{FS} で示している。223 K では、10 Re、13 Re 合金溶接材は、2 Re、4 Re 合金溶接材よりも大きな固溶軟化、183 K では、40 Re 合金溶接材の方が 10 Re、13 Re 合金溶接材よりも大きな固溶軟化を示している。これらの結果は、IM 法による Mo-Re 合金の報告と良い一致を見せており、低温になるにつれて、高濃度 Re を含む Mo-Re 合金においても固溶軟化が生じ易くなる傾向が認められた。図 4-7 に、超高真空中で衝撃的にその場破断させた溶接材の AES スペクトルを示す。図 4-7 (a) と図 4-7 (b) にみられるように、As-w の 2 Re 合金と 13 Re 合金では Mo のピーク以外に、比較的大きな O のピーク (510 eV) が認められる。しかし、C や N は通常の場合には認められなかった。As-w の 40 Re 合金では、図 4-7 (c) のように、O ピークはわずかながら存在し、Re ピーク (176 eV、矢印) がはっきりと認められるようになった。ポロシティ表面には、図 4-7 (d) のように K、Ca、O が濃縮していた。

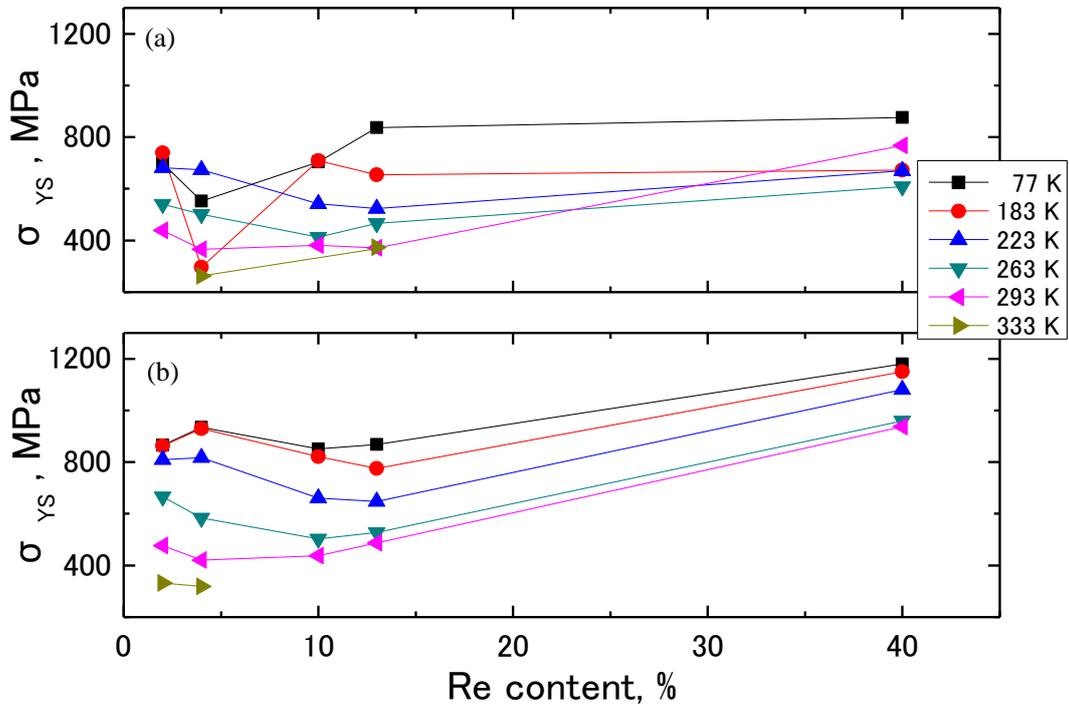


図 4-6 Mo-Re 合金溶接材の曲げの試験温度および Re 濃度依存性。(a) PreWA 材 ($T_A = 1923$ K、1 h)、(b) PreWA 材を PostWA ($T_A = 1923$ K、1 h)。

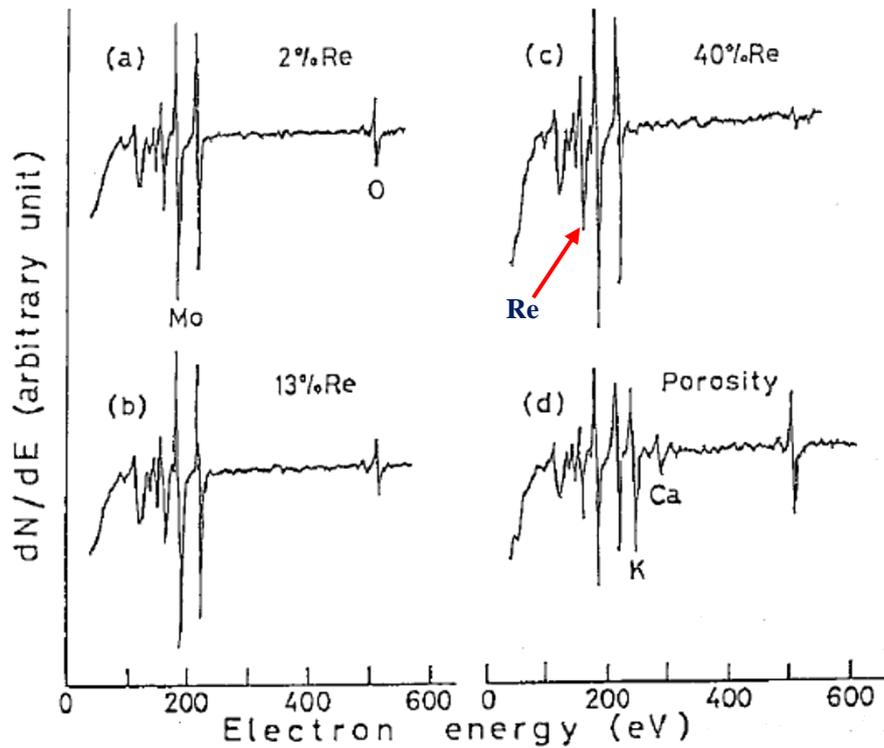


図 4-7 超高真空チャンバー内でその場破断した破面のオージェスペクトル。(a) Mo-2 wt% Re 合金 (As-w)、(b) Mo-13 wt% Re 合金 (As-w)、(c) Mo-40 wt% Re 合金 (As-w)、(d) ポロシティ。

4-2-2 考察

Mo-Re 合金の特色のなかで、Re 効果については以前より注目され、高融点金属の機械的性質を改善する方法として多くの研究が行われてきた。Mo-Re 合金は、Mo 合金の中でも特に期待されている材料であるが、耐熱材料としては Re を比較的多く含む必要があった。このため比重が大きくなる、さらにコストがかさむ、強度が高くなるため、加工性が低下することなどが材料としてのデメリットである。したがって、Re 量をより少なくした合金を開発することは興味深いし、非常に重要である。EB 溶解 Mo-Re 合金は、優れた諸特性を有していることが示されており、良好な延性を示す最適な Re 量は 11~13 wt% とされていた⁷。PM によっても、優れた特性をもつ Mo-Re 合金を開発できれば、そのメリットは大きいと考えられる。しかしながら、この Re 量に対して C/O 比の観点から批判がなされ、材料の作製法や組成の欠陥によることが指摘されている⁸。ここで使用した Mo-Re 合金の C/O は <2.0 であり、炭化物を生成する組成ではない。O については、表 2-1 にみられるように、Ca、Fe、Ni、Cr のような酸化物を形成し易い金属元素が多くなると、試料中に残存する O 量の増加を招き易い。それ故、高性能で健全な PM-Mo-Re 合金を作製するためには、原料の不純物レベルをできるだけ低下させ、材料の加工や溶接中に、できるだけ不純物の混入が少ないプロセスを作らなければならない。さらに、コスト面からも溶接性の観点からも、最適な Re 量の決定、効果的な添加元素の選択がなされねば成らない。PM-Mo-Re 合金の溶接組織の特徴として、EBW 中に、溶接欠陥のスパッターホールやポロシティの発生がしばしば観察された。WM の方向性凝固組織の粒径は、再結晶時のそれよりも相当に粗大化していた。40 Re 合金以外では、通常、ポロシティの発生が認められた。ポロシティは C、O、N のような不純物が金属元素と反応して、凝固組織中に閉じ込められたために生じるとされている。他方、Mo 材料の機械的性質を改善するために、少量の Al、Si、K などを添加すると効果的であるとされている^{9,10}。例えば、W フィラメントのように高温に長時間さらされると、W 線は重力によるクリープ変形 (サグ: sag) を起こして劣化する。したがって、通常、耐サグ特性改善のため微量の K を添加したドーブ W 線が用いられる。W 中の K は加工されて長く伸び、さらに分断されて線軸方向に整列し、高温で 0.1 μm またはそれ以下の微細なバブル (気泡) の列を形成する。バブルは粒の線径方向への成長を抑制し、長大で入り組んだ粒界をもつ再結晶粒を形成して高温で線のサグを防止する。通常、W 線の K 量は 50~80 wt.ppm で、K が多くなるほど線の耐サグ性は良くなる。また線の加工度の大きくなるほどバブルの微細化と整列が進み、耐サグ性が向上する。サグ特性は再結晶時の加熱条件にも影響され、加熱速度の遅いほど耐サグ性は良くなる。以上のように、この手法は W フィラメントの耐サグ性を増加させて寿命の向上を図るために用いられる。工業的規模で生産される純 Mo において、直接加熱によって K の局所的濃化によるバブルスウェリングが起こったことが報告されている¹¹。しかしながら、これは溶接欠陥としてのバブルとは異なったものであり、一般的には、比較的多量の酸化物の添加は溶接性に悪影響を及ぼすと考えられる。

4-2-3 まとめ

2 Re ~ 13 Re および 40 Re を含む PM-Mo-Re 合金の EBW 材において、WM の方向性凝固組織の粒径は、再結晶時のそれよりも相当に粗大化していた。40 Re 合金以外では、溶接欠陥のポロシティの発生がしばしば観察された。超高真空チャンバー内でその場破断した破面の AES 測定によれば、As-w 材では比較的大きな O ピークが認められる場合があった。しかし、C や N は通常の場合には認められなかった。また、ポロシティ表面には、K、Ca、O が濃縮していることを明らかにした。Mo-Re 合金材料への溶接前後の焼鈍処理は機械的性質の改善、とりわけ、延性の回復に効果的であった。

4-3 Mo-Re 合金 (東タン-2: 15、20、25、30 Re 合金)

4-3-1 Mo-Re 合金 (東タン-2 合金) 溶接材の微細組織と機械的特性

表 2-1 (a) に示すような 15.9 wt% Re、2.4 wt% Re、25.6 wt% Re、31.7 wt% Re を含む 4 種の Mo-Re 合金 (東タン-2: 15、20、25、30 Re 合金) の微細組織と溶接性について検討した結果を報告する。なお、Mo-Re 合金の表記を簡単にするため、15 Re ~ 30 Re のように公称値で示した。

図 4-8 は各種 Mo-Re 合金の 1 h 焼鈍による H_V 変化である。圧延状態では 15 Re と 20 Re では $H_V = 360$ 前後、25 Re と 30 Re では $H_V = 410$ 程度と後者が高く、焼鈍後も Re 量の増加とともに H_V は硬化する傾向を示した。 $T_A = 1173 \text{ K} \sim 1473 \text{ K}$ へと上昇するにつれて、 H_V は次第に減少している。さらに、 $T_A = 1573 \text{ K}$ によって、 H_V の相当な低下が生じているが、未再結晶組織をまだ残していた。 $T_A = 1673 \text{ K}$ 、1 h により十分な軟化が生じ、15 Re で $H_V = 200$ 、20 Re で $H_V = 220$ 前後、25 Re で $H_V = 240$ 、30 Re で $H_V = 250$ の硬さとなった。Mo (0 Re) の As-r 材の $H_V = 270$ 、Rec 材の $H_V = 175$ 程度であるから、Re 添加量の増加につれて、固溶硬化作用の大きいことが明らかである。組織観察の結果と併せて、全ての Mo-Re 合金の T_{Rec} は 1673 K であることが判明した。この場合、平均粒径は 15 Re、20 Re に対して $40 \mu\text{m}$ 、25 Re、30 Re に対して $35 \mu\text{m}$ であった。コントロール材として用いた Mo の平均粒径は $30 \mu\text{m}$ であったが、これは作製工程の差異、加工履歴の相違などによるものである。図 4-9 は Mo-30 Re 合金の溶接材を顕微鏡によって観察した組織である。図 4-9 (a) に Mo-30 Re 合金 (As-w) の顕微鏡による観察組織を示す。WM は溶接方向に沿って粗大な粒が伸びており、表面から裏面に対しては柱状晶の凝固組織となっていた。BM は圧延集合組織となっており、中間に位置する HAZ は、溶接中の熱履歴によって再結晶および回復状態であり、BM 側から WM に向かって次第に粒径が増大して、はっきりと組織的な差異が観察された。ポロシティやブローホールのようなマクロな溶接欠陥は観察されなかった。図 4-9 (b) に、As-w 材を PostWA ($T_A = 1723 \text{ K}$ 、1 h) した後に顕微鏡によって観察した組織を示す。BM は均一に再結晶しており、WM と HAZ は PostWA によって再配列し直していた。HAZ の端部が等軸的に連続して BM から伸びているように観察できた。したがって、BM と HAZ の境界ははっきりとは見分けにくくなるが、HAZ の端部での粒径は、BM の再結晶粒径よりもむしろ小さいように見受けられた。

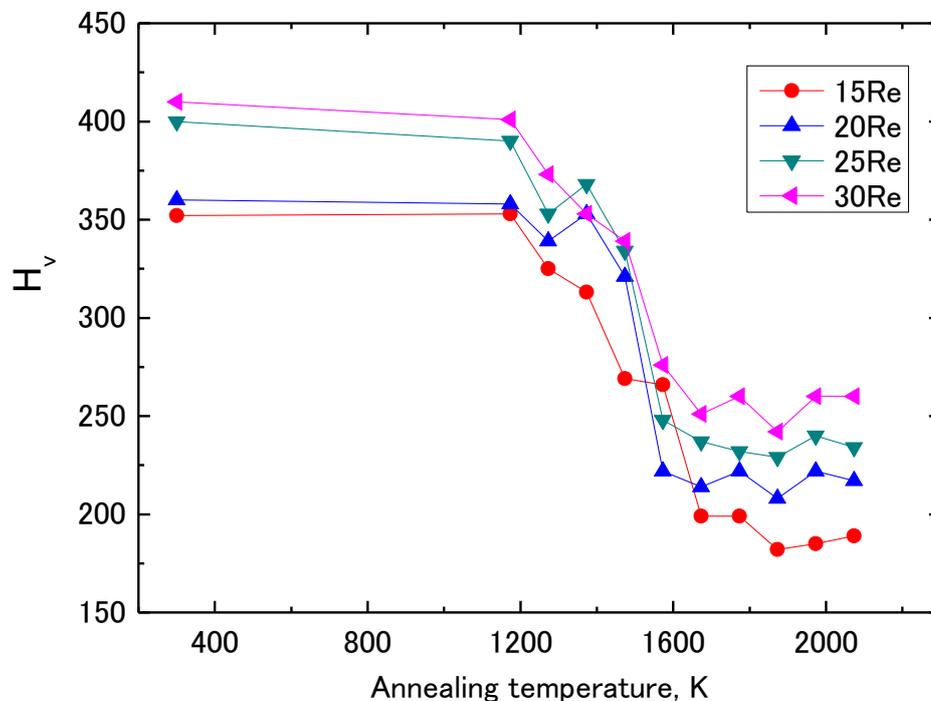


図 4-8 各種 Mo-Re 合金の 1 h 焼鈍による H_V 変化。

このように、前節で述べた 2 Re ~ 40 Re 合金と同様に、15 Re ~ 30 Re の PM-Mo-Re 合金においても、EBW 法による健全な溶接材を得ることができた。表 2-1 から明らかなように、材料に含まれる O 量は、Mo で 16 wt.ppm、Mo-Re 合金で 11 wt.ppm 以下であった。また、N 量は Mo で 7 wt.ppm、Mo-Re 合金で 2 wt.ppm 以下であった。これは素材を吟味し、材料の作製工程の厳重な管理を行って、溶接欠陥の主因である O 含有量を 11 wt.ppm 以下に低減できたことが大きい。

図 4-10 は Mo-15 Re 合金の 77 ~ 333 K における曲げ特性を示す。図 4-10 (a) に見るように、As-r の母材は $\sigma_{YS} = 1400 \sim 2200$ MPa と非常に高い値となっており、図 4-10 (b) に示されるように、77 K においても 20° 以上の曲げ延性を有していた。Rec 母材では $\sigma_{YS} = 450 \sim 750$ MPa であり、As-r の半分以下に減少していた。また、183 K において $\alpha = 70^\circ$ と相当な延性を示したが、77 K では延性を示すことなく粒界破壊してしまった。As-w 材および PostWA 材の σ_{YS} はいずれも Rec 母材のそれとほぼ同等であった。溶接材の破断場所は通常の場合、最終凝固位置に相当する溶融ビードの中央部であり、 α は Rec 母材のそれと比べてかなり低下した。例えば、図 4-10 (b) に見られるように、333 K においてさえ、Mo-15 Re 合金の As-w 材では $\alpha = 30^\circ$ 程度でしかなく、PostWA 材ではわずか $\alpha =$ 数 $^\circ$ 程度しか認められなかった。全般的には、試験温度の上昇とともに As-w 材の方が PostWA 材よりも延性的である傾向が認められた。図 4-11 は各種溶接材の曲げ特性を比較して示している。図 4-11 (a) は As-w 材の σ_{YS} の比較である。Re 含有量の増加につれて σ_{YS} は増加している。図 4-11 (b) に示すように、Mo 以外のいずれの Mo-Re 合金も $\alpha = 50^\circ$ 以下の比較的低い曲げ延性しか示さなかった。その中では、25 Re、30 Re 合金のように、77 K においても降伏後に破壊したように、Re 含有量の多い方が低温側においても延性の低下は少ない傾向が認められ、脆化の程度は軽減していると考えられた。

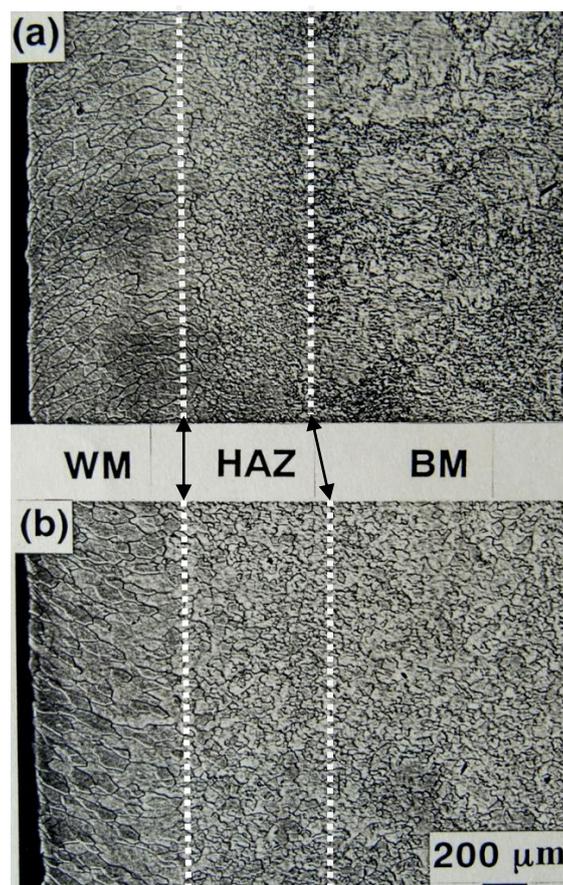


図 4-9 Mo-30 Re 合金の (a)As-w、(b)PostWA ($T_A = 1773$ K、1 h)の光顕による観察組織。

一方、Moは333 Kで $\alpha = 90^\circ$ 以上の最大曲げ延性を示し、Mo-Re合金よりも優れていたが、233 K以下ではほとんど延性は認められず、脆性的に破壊した。この原因は材料の作製工程の差異によるものであり、特にMoでは、Mo-Re合金に対してよりも冷間加工度が大きいためであると考えられた。図4-11(c)、図4-11(d)にPreWA ($T_A = 1773$ K、1 h)材の曲げ特性を示す試験温度の低下につれて、PreWA材では $\sigma_{YS} = 500 \sim 1500$ MPaと変化した。また、 σ_{YS} はRe量の増加とともに上昇していた。Moと15 Reおよび20 Re合金の延性は $\alpha = 10^\circ$ 以下と相当に低いものとなった。しかし、25 Re、30 Re合金では、183 K以上において $\alpha = 10^\circ$ 以上の延性が認められ、低温側においてAs-w材と同様に、脆化の程度は軽減していた。例えば、Mo-30 Re合金では、183 K以上において $\alpha = 20^\circ$ 以上であり、333 Kでは $\alpha = 90^\circ$ 以上の最大曲げ延性を有していた。

図4-12に77 Kで曲げ破断したMo-Re合金のAs-w材の破面を示す。図4-12(a)の15 Re合金における曲げ破面には、矢印で示すように劈開破面も散見されるが、主体は粒界破面であった。図4-12(b)に示すように、20 Re合金のAs-w材では、全体的に滑らかな粒界に沿った粒界破壊であった。図4-12(c)、図4-12(d)に示すように、25 Re、30 Re合金のAs-w材の破面でも同様に、WMの凝固方向に長く伸びた粒界に沿った粒界破壊が主体であったが、一部には等軸的な比較的細粒も観察されるように、破壊経路がWM中央部からボンド部あるいはHAZへと広がっていることを意味していた。

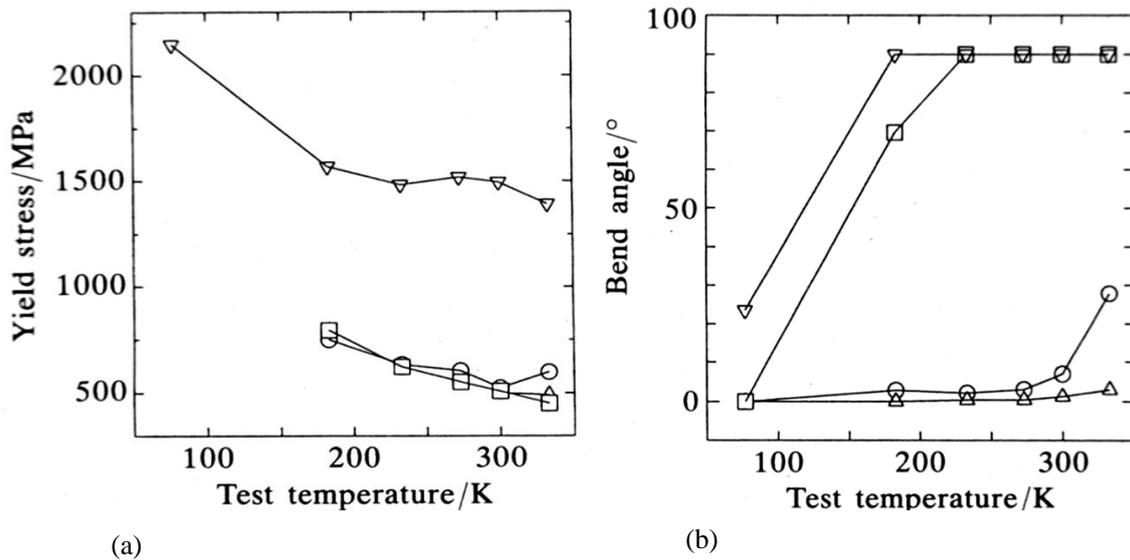
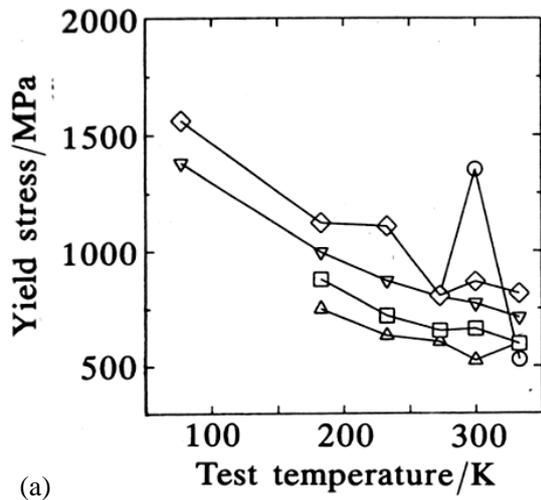
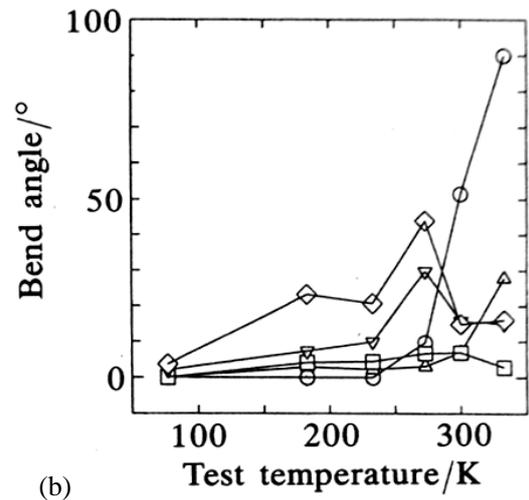


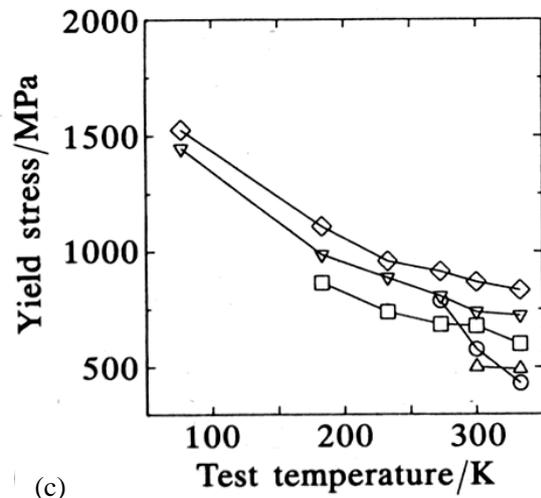
図4-10 Mo-15 Re合金の77~333 Kにおける曲げ特性。▽: As-r母材、□: Rec母材 ($T_A = 1673$ K、1 h)、○: As-w材、△: PostWA材 ($T_A = 1773$ K、1 h)。



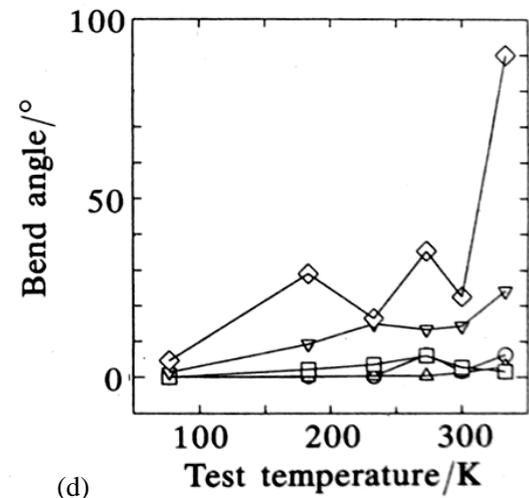
(a)



(b)



(c)



(d)

図 4-11 (a)、(b) As-w 材、(c)、(d) PreWA 材 ($T_A = 1773$ K、1 h) の曲げ特性。○: Mo、△: 15 Re、□: 20 Re、▽: 25 Re、◇: 30 Re。

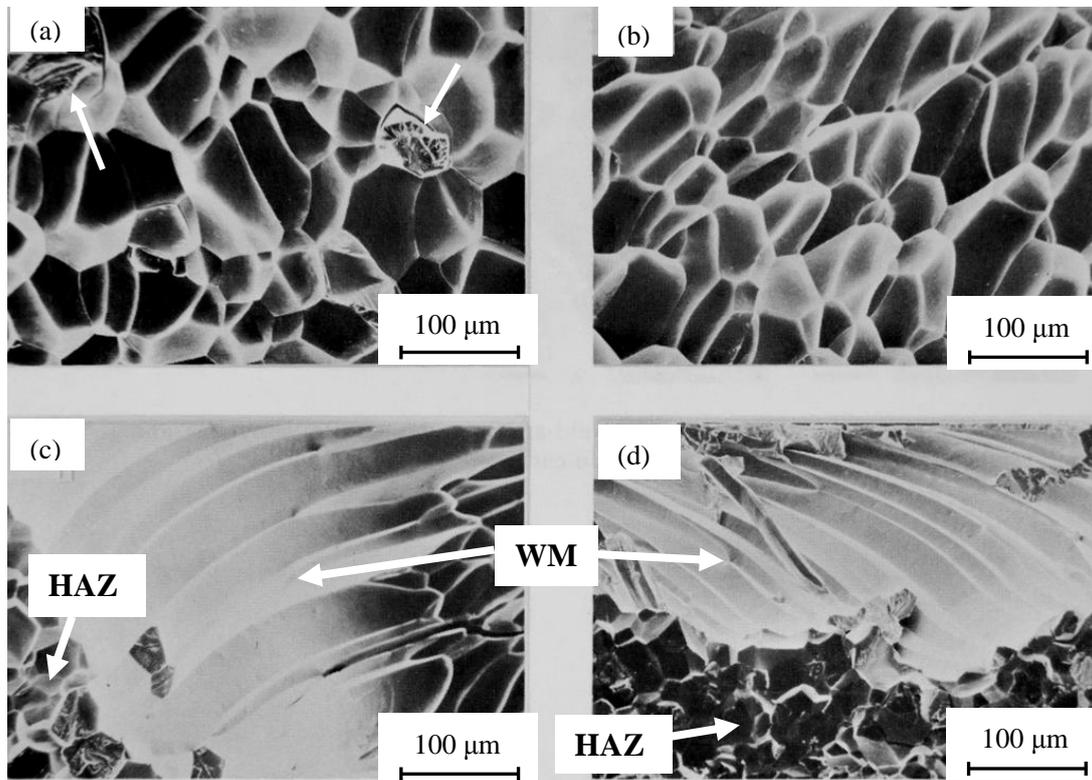


図 4-12 Mo-Re 合金の As-w 材の破面 (曲げ試験温度 77 K)。 (a) 15 Re、 (b) 20 Re、 (c) 25 Re、 (d) 30 Re。

図 4-13 (a)、(b)に Mo-25 Re 合金の PostWA 材 ($T_A = 16773 \text{ K}$, 1 h)の 77 Kにおける曲げ破面を示す。一部に劈開破面が観察されるが、主体は粒界破壊であった。図 4-13 (c)、(d) に示すように、PostWC ($T_A = 1773 \text{ K}$, 0.5 h)した Mo-25 Re 合金では、相当多くの破面が劈開破面であり、粒界破面の割合はむしろ少なくなった。300 Kにおいて、Mo-25 Re 合金の PostWA 材の曲げ延性は 10 数 $^\circ$ と非常に劣っていたのに対して、PostWC 材では 100 $^\circ$ 以上の最大曲げ延性を有していた。このことは、Mo-25 Re 合金の PostWA 材の DBTT は 183 K であるのに対して、PostWC 材のそれは 77 K 以下であることから理解されるように、破面観察においても C 添加効果を明らかに裏付けていた。図 4-14 に EBW 材の破面上を AES によって解析したときの Mo (196 eV)に対する C (272 eV)のピーク高さ比 (PHR)を示す。C 添加しない場合の Mo-Re 合金の PHR は 0.06 以下であった。しかし、C 添加した場合、Mo-Re 合金の PHR は 0.1 ~ 0.3 へと増加しており、C が粒界面上に富化していることが明らかになった。浸炭された C 量はこれまでの結果¹²⁻¹⁵ から約 15 wt.ppm と推定されるが、SEM/EDAX による観察では炭化物を検出することはできなかった。C ピークの形状から判断すると、粒界 C の結合状態は炭化物のものとは明らかに異なっており、粒界 C は粒界に偏析していると考えられる¹⁶⁻¹⁹。他の Mo および Mo 合金と同様に、Mo-Re 合金 EBW 材中でも O の偏析は時々検出された。TIG 法を用いた 6.35 mm 厚板 Mo 合金の溶接材の引張試験によると、WM と HAZ の範囲が広いことから、均一な変形が報告されている²⁰。しかしこの実験のような、1 mm 厚程度の EBW 材の曲げ試験では、変形が WM に集中して破断場所もそこから生じており、引張試験におけるような WM と HAZ を主体とする局所変形の差異は現れにくかった^{15,17}。

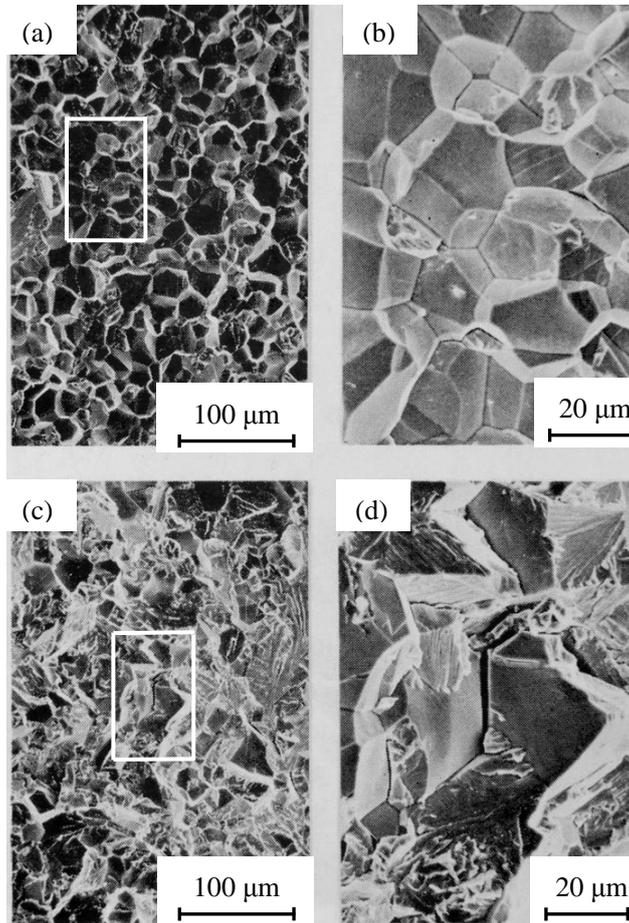


図 4-13 Mo-25 Re 合金の破面 (曲げ試験温度 77 K)。(a) PostWA 材 ($T_A = 1673$ K、1 h)、(b)は (a)の白砕部の拡大組織、(c)PostWC 材 ($T_A = 1773$ K、0.5 h)、(d)は (c)の白砕部の拡大組織。

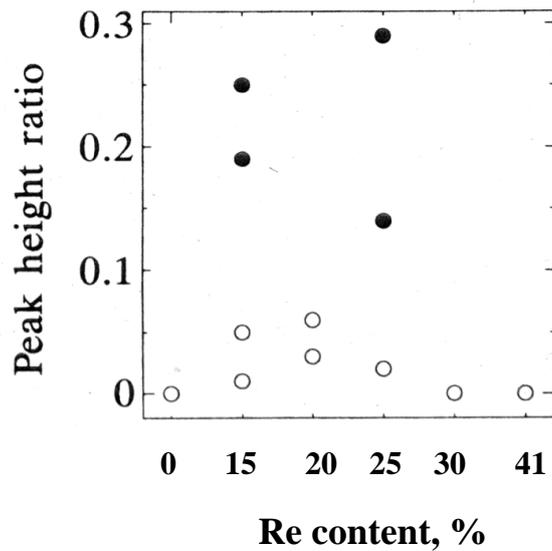


図 4-14 Mo-Re 合金の EBW 材破面上の Mo (196 eV) に対する C (272 eV) のオージェ電子ピーク高さ比 (PHR)。黒マークは浸炭材、白マークは C 無添加材。

4-3-2 考察

溶接前の試料の状態は As-r のままと Rec ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h) との 2 種類であった。溶接前ならびに溶接後の T_A が増加するにつれて、通常の場合には強度は減少する。しかし、延性については材料の特性により、差異が生じることが明らかにされている。例えば、PM-Mo において、再結晶 PreWA は脆化を促進させたことは既に報告した^{4, 13-19}。図 4-11 (d) に明らかなように、再結晶 PreWA させた Mo-30 Re 合金溶接材は、333 K で 100° 以上の最大曲げ延性を有していた。また、Mo-25 Re 合金でもほぼ同程度の延性を示した。ところが、Mo および 15 Re、20 Re 合金では、再結晶 PreWA は延性をむしろ劣化させていた。これは WM または HAZ の強度が再結晶した BM のそれと比較して大差なく、脆性的な粒界破壊が生じたためであると考えられた。しかしながら、TZM 合金や Mo-0.56 wt% Nb 合金では PreWA は効果的であり、脆化を促進しないことが認められている^{4, 13-19}。しかし、一般的には、PostWA および浸炭焼鈍は延性の増加に効果的であった。これは BM の延性を引き出すのみならず、組織の回復や再配列などにより、WM や HAZ の粒界結合力を上昇させることができ、粒界破壊を抑制したためである。曲げ試験の場合は、変形は WM 中央に集中して生じるが、PostWA による局所変形の緩和作用は極めて有効であることが明らかになった。図 4-15 に示すように、PostWC した Mo-25 Re 合金は 300 K において 100° 以上の大きな曲げ延性を示した。この浸炭効果は、TZM 合金、Mo-0.56 wt% Nb、EB-Mo、AM-Mo などの IM 法で作製した母材および EBW 材のいずれにおいても認められている^{4, 13-19}。また、IM 法で作製した Mo-Re 合金中の C 含有量は 100 wt.ppm あるいはそれ以上であり、炭化物が形成による強化作用の役割を果たしている^{21, 22}。したがって、この場合の C/O 原子比は、PM-Mo およびその合金の C/O 比よりも、数倍あるいはそれ以上となっている。C/O 比にこのような大差がありながら、浸炭効果が認められることは、浸炭により付加された実効的な粒界 C 量が作用したためであると考えられた^{4, 13-19}。また、Mo-20 Re 合金の室温以下における延性は、Mo-25 Re、Mo-30 Re 合金に比べて、あまり大きなものではなかった。したがって、EBW 材の機械的特性を改善するための最適な Re 量は 25 wt% 以上であることが判明した。以上により、PM-Mo-Re 合金およびその EBW 材は、高温構造材料として有望であることが明らかになった。

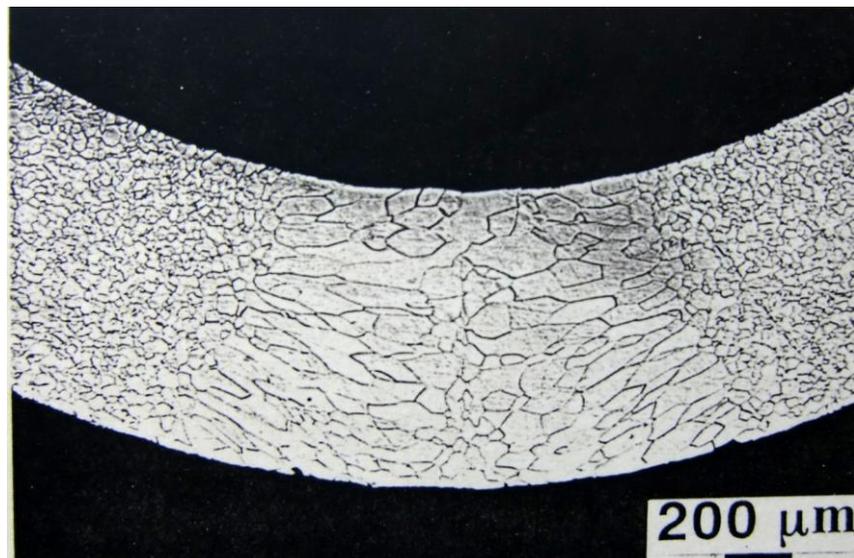


図 4-15 100° 曲げ可能な Mo-25 Re 合金の PostWC 材 ($T_A = 1773 \text{ K}$, 0.5 h) のマクロ組織。

4-3-3 まとめ

15～40 Re を含む PM-Mo-Re 合金の EBW 材には、ポロシティなどの溶接欠陥は認められず、極めて健全な材料であることを明らかにし、PM-Mo-Re 合金材料の健全な EBW 材を得るための作製加工工程を確立することができた。

PM-Mo-Re 合金材料への C 添加および溶接前後の焼鈍処理は機械的特性の改善、とりわけ、延性の回復に効果的であった。これの主因は C の結晶粒界偏析による結晶粒界結合力の増加によると考えられた。

PM-Mo-Re 合金の EBW 材の機械的特性を改善するための最適な Re 量は 25 wt% 以上であることが明らかとなった。

PM-Mo-Re 合金の EBW 材は高温構造材料として有望であることを確かめた。

4-4 固溶型 Mo-Re 合金における Re 添加効果

Mo 材料の構造と特性に対する Re 添加効果については、長年にわたって研究が続けられているが、その詳細はまだ解明されたとは言えない。従来からの Mo 材料母材および EBW 材も考慮して、固溶型 Mo-Re 合金における Re 添加効果について以下にまとめた。

(1) 固溶軟化と固溶硬化

Mo における固溶軟化作用は Os、Ir、Ru などの添加の場合にも報告されているが、Re による添加効果が最も大きい。図 4-6 に示すように、固溶軟化現象は 263 K では 2 Re ~ 13 Re 合金においてはっきりと確認されている。293 K においては、その後、Re 量の増加とともにほぼ単調に固溶硬化を示し、Mo-41 wt% Re で最大の固溶硬化量となった。 σ_{YS} の最低値は、試験温度の低下とともに、5 wt% Re から 13 wt% Re へと移動している。この固溶軟化現象のメカニズムはまだよく分かっていない。大別すると、二つのメカニズムが提案されている。一方では、s+d 電子濃度効果理論である²³。他方では、Re 濃度の増加によるパイエルス応力の低下に基づくものである²⁴。

固溶硬化については、Fleischer モデル²⁵によれば、 δ (paraelastic interaction)は a: 格子定数、c: 濃度として、

$$\delta = (1/a) (da/dc) \quad (1)$$

η (dielastic interaction)、G: 剛性率として、

$$\eta' = \eta / (1+1/2(\eta)) \quad (2)$$

$$\eta = (1/G) (dG/dc) \quad (3)$$

この時、 τ_c : 固溶硬化の寄与は、p: exponent、q: exponent、 ϵ : 硬化パラメーターとして、

$$\tau_c \sim \text{const} \cdot G(\tau) \cdot \epsilon^p \cdot c^q \quad (4)$$

固溶硬化は剛性率、硬化パラメーター、濃度などで (4)のように表わされる。他の固溶硬化メカニズムとして、鈴木効果²⁶、Labusch モデル²⁷などが提案されている。PM-Mo-X 合金 (X = Ti (<4.0 at%), Ta (<3.0 at%), W (<18.4 at%), Cr (<3.0 at%), Re (<5.0 at%))のような W 以外は比較的低濃度固溶合金を用いた最近の報告²⁸では、室温と 773 K の Hv 測定において、Labusch モデルと (4)の諸パラメーターとの間に良い相関が得られている。しかし、比較的高濃度の場合に対応する固溶硬化メカニズムは見当たらない。参考までに、Mo-Re 合金の場合は 3 at% Re (5.7 wt% Re)で最大の固溶軟化を生じたことが確認されている。中性子照射による硬化も当然生じるが、Nemoto *et al.*によれば、母材で出現する固溶軟化傾向はそのまま維持されている²⁹。

(2) 結晶粒微細化

母材のみならず EBW 材においても、Re 量の増加とともに、結晶粒径の微細化が明らかに生じていた。既述したように、15 Re および 20 Re 合金 Rec 材の粒径は 40 μm 、25 Re および 30 Re 合金 Rec 材では 35 μm であった。また、図 4-3 と図 4-4 を比較すると、5 Re 合金の WM の粒径は 13 Re 合金のそれよりも大きくなっており、WM の方向性凝固組織の粒径の微細化が明らかに生じていた。Re 量の増加による結晶粒微細化 HAZ、BM においても同様であった。

(3) 変形挙動の変化

Mo 材料では室温以上の温度ではすべり変形が主体である。双晶変形では流動応力の急激な低下を生じることが特徴的である。41 Re 合金の場合、As-w 材では 183 K 以下において、PostWA した場合はすべての試験温度において、双晶変形が観察された。一方、5 Re と 13 Re 合金においては、

いずれの温度においても双晶変形は認められなかった²⁻⁶。77 K では、5 Re 合金は弾性限内の低応力で破断した。As-w の 13 Re 合金は同様に著しい脆化を生じたが、PostWA によって回復が認められ、弾性限を越えたが、 σ_{YS} に達する前に破断してしまった。このときの σ_{FS} は約 1200 MPa で、41 Re 合金の σ_{YS} よりもわずかに高い値となった。41 Re 合金では 77 K においても、降伏後に数 ° の曲げ延性が認められた。このように、Mo-Re 合金の低温での機械的特性が良好であることが確認された。

(4) 破壊様式

Mo 材料の Rec 材や溶接材では、しばしば脆性破壊が生じることは第 3 章で既述した。これは変形挙動の変化と関連するが、破壊様式も同様である。脆化の理由はいろいろな観点から議論され、いくつかのメカニズムが提案されている。例えば、不純物の粒界偏析による強度の低下³⁰、VIa 金属における本質的な脆性³¹のメカニズムが代表的な脆性破壊機構である。しかし、Mo-Re 合金では、Re 量の増加とともに、粒界破壊から劈開破壊へと破壊様式の変化が著しかった。細粒化の効果、粒界強度の上昇により粒界が強化されたためと考えられる。例えば、高濃度 Re を含む Mo-Re 合金では粒界強度が上昇し、AES による高真空中その場破断実験では、液体 N₂ による試料冷却をして、十分な衝撃的打撃を加えても、変形するのみで破壊を生じないこともあった。また、破壊しても粒界破壊を示さず、粒内破壊となってしまった。

(5) C の効果

IM 法で作製した Mo 材料は、通常、50 ~ 200 wt.ppm 程度の C 添加により、Mo 炭化物を形成して機械的特性を維持している。また、B のような第三添加元素によって、小さな析出物を粒内に均一に形成することが可能であり、炭化物と同様に、強度や延性に寄与していることが認められている。C による効果は Mo 材料の機械的性質を評価する場合にとりわけ重要な因子である。第 3 章において、Mo 材料の粒界 C 量の効果について議論した。Re と C の相互作用に関して、Savitskiy らによる Re 添加による C の固容量の増加機構³⁸についても、詳しい検討を行う必要がある。例えば、Korotaev らは Mo-Re 中で C の固容量の増加は確認できなかったと報告している³⁹。

(6) O の効果

C 添加の場合は機械的性質の改善にメリットであったが、O は特に結晶粒界に偏析しやすく、粒界特性に対して有害であるとの見解が一般的である。しかし、Re と O の相互作用に関して、内部酸化させた Mo-Re 合金において、O の固容量の増加を確認し、機械的性質の向上を図ることができたことが報告されている⁴⁰。特に Mo 溶接材料においては、O 含有量が溶接性に支配的であり、ポロシティ、バブルなどの溶接欠陥の主因となる。4-1 節で述べたように、溶接組織の特徴としては、5 wt% Re と 13 wt% Re にはポロシティが出現し、健全な溶接継手が得られなかったのに対し、41 wt% Re では、ほぼ健全な継手を得ることができた。EBW 装置内の真空度は 10⁻² Pa 程度であるから、ポロシティの原因としては、材料中のガス不純物の影響が考えられる。EBW は、TIG 溶接などと比較して WM が急冷凝固されるので、溶融ビード中に形成されたポロシティは抜け出せないうで残存してしまうためである。特に、Mo 合金では、O の影響が大きく、15~20 wt.ppm を限界値として、それ以上ではポロシティが出現しやすくなった。したがって、酸化物を形成しやすい元素である、Al、Mg、Si、Ca などの金属不純物が多く含まれる場合にも、O の含有量が増える原因となり得る。同様に、N が多く含まれる場合も、ポロシティの成因と考えられるので、窒化物を形成しやすい元素の混入も極力控えたほうがよいと考えられた。溶接性に優れた PM-Mo 材料中のガス不純物を制御することは非常に大切な工程であり、溶接欠陥の出現を防ぐためにも金属不純物の低減化とともに重要であった。4-2 および 4-3 節で述べたように、東タン社の不純物コントロールの技術、工程管理の協力を得て、2 Re ~ 40 Re を含む Mo-Re 合金に関して、再現性良く、マクロな溶接欠陥を含まない健全な EBW 材の開発に成功した。

参考文献

1. R. Eck, Proc. 11th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and H. M. Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1985)310
2. F. Morito, Proc. 12th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and H. M. Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1989)417
3. F. Morito, J. Phys. IV. 1(1993)553
4. F. Morito, JOM. 45(1993)54
5. F. Morito, Proc. 13th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and R. Eck, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1993)585
6. F. Morito, High Temp. - High Pressures. 26(1994)101
7. L. B. Lundberg, E. K. Ohriner, S. M. Tuominen, E. P. Whelan and J. A. Shields, Jr. Physical Metallurgy and Technology of Molybdenum and Its Alloys, eds. K. H. Miska *et al.* AMAX, Ann Arbor, MI, (1985)71
8. J. Wadsworth, C. M. Packer, P. M. Chewey and W. C. Coons, Mater. Sci. Eng. 510(1983)257
9. T. Takebe, T. Akiyama, K. Shimatani and M. Endoh, Physical Metallurgy and Technology of Molybdenum and Its Alloys, eds. K.H.Miska *et al.* AMAX, Ann Arbor, MI, (1985)41
10. C. M. McNally, W. H. Kao and T. G. Nieh, Scr. Met. 22(1988)1847
11. J. Schrank and M. Kuhlein, Int. J. Ref. Hard Met. 6(1987)106
12. Y. Hiraoka, F. Morito, M. Okada and R. Watanabe, J. Nucl. Mater. 78(1978)192
13. F. Morito, J. Less-Comm. Met. 146(1989)337
14. F. Morito, J. Nucl. Mater. 165(1989)142
15. F. Morito, J. Mat. Sci. 24(1989)3403
16. F. Morito, Proc.12th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and H. M. Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1989)313
17. F. Morito, Vacuum. 41(1990)1743
18. F. Morito, Coll. Phys. C1-51(1990)281
19. F. Morito, Surf. Interf. Analysis, 15(1990)427
20. J. Wadsworth, T. G. Nieh and J. J. Stephens, Scr. Met. 20(1986)637
21. N. Igata, A. Kohyama and K. Itadani, J. Nucl. Mater. 85-86(1979)895
22. A. Kohyama and N. Igata, J. Nucl. Mater. 122(1984)767
23. D. L. Davidson and F. R. Brotzen, Acta Met. 18(1970)463
24. W. D. Klopp and W. R. Witzke, Met.Trans. 4 (1973)2006
25. R. L. Fleischer, Acta Met. 9(1963)203
26. H. Suzuki, Nachr. Acad. Wiss. Gottingen, Math. Phys. K1-2(1971)113
27. R. Labusch, Phys. Status Solidi B. 41(1970)659
28. I. Wesemann, A. Hoffmann, T. Mrotzek and U. Martin, Int. J. Ref. Met. Hard Mat. 28(2010)709
29. Y. Nemoto, A. Hasegawa, M. Satou, K. Abe and Y. Hiraoka, J. Nucl. Mater. 324(2004)62
30. A. Kumar and B. L. Eyre, Proc. Roy. Soc. Lond. A370(1980)431
31. J. B. Brosse, R. Fillet and M. Biscondi, Scr. Met. 15(1981)619
32. M. Endo, K. Kimura, T. Udagawa and H. Seto, Proc. 12th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and H. M. Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1989)37
33. C. Stallybrasse, G. Leichtfried and A. Kneissl, Proc. 15th Int. Plansee Seminar, G. Kneringer *et al.* eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(2001)267
34. 瀧田朋広、五十嵐廉、土肥義治、粉体および粉末冶金、45(1998)969
35. 五十嵐廉、粉体および粉末冶金、49(2002)163
36. Y. Kitsunai, H. Kurishita, M. Narui, H. Kayano, Y. Hiraoka, J. Nucl. Mater. 239(1996)253
37. H. Kurishita, S. Satou, H. Arakawa, T. Hirai, J. Linke, M. Kawai and N. Yoshida, Adv. Mater. Res. 59(2009)18

38. E. M. Savitskiy, L. Z. Konieva, M. A. Tylkina and N. N. Morgunova, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*. 1(1972)17
39. A. D. Korotaev, A. N. Tyumentsev and Yu. I. Pochivalovl, *Rhenium and Rhenium Alloys*, B.D. Bryskin, ed. TMS, (1997)661
40. A. D. Korotaev, A. N. Tyumentsev, V. V. Manako and Yu. P. Pinzhin, *Rhenium and Rhenium Alloys*, B.D. Bryskin, ed. TMS, (1997)671

第5章 析出型 Mo-Re 合金の組織と特性

第4章でみたように、Mo-Re 合金は室温近傍において、10 wt% Re 以下の低濃度 Re 範囲では固溶軟化を生じており、それ以上の Re 濃度から 41 wt% Re までの固溶範囲においては、固溶硬化が起きることを確認した。Re 添加効果として、強度および塑性の改善、特に固溶範囲内において、顕著な DBTT の低下を引き起こすことが認められている^{1,2}。Re 添加効果の機構としては、温間および冷間加工中の変形機構を、すべり変形のみから双晶変形とすべり変形の混合型に変化させること³や、O や N の脆化効果を抑制すること⁴が報告されている。一方では、Re を含む第2相析出物による Mo 合金の析出強化に強い関心が持たれ、 σ 相や χ 相が存在する2相領域においても、これらの第2相は機械的性質の向上や DBTT の改善に役立つという報告がなされている⁵⁻⁷。しかしながら我々の知る限りでは、VIa 族金属に対する Re 添加効果は、未だに十分に理解されているとはいえない。特に、Mo-Re 合金の溶接材に関して、良好な溶接性を維持するための Re の上限の濃度、 σ 相や χ 相との関連、溶接性と諸特性の関係についての研究は非常に少ない。この章では、析出型 Mo-Re 合金を対象に、まず、圧延したままの Mo-47 wt% Re 合金板の組織と特性を詳しく調べた。次に、Mo-50 wt% Re 合金 EBW 材の組織の特徴について議論するとともに、Mo-50 wt% Re 合金 EBW 材の溶接後の温間加工と高温熱処理の効果や影響について検討した。さらに、種々の固溶型および析出型の Mo-Re 合金の組織と特性を議論するなかで、高濃度 Re 添加の効果について考察した。

5-1 析出型 Mo-47 wt% Re 合金

5-1-1 Mo-47 wt% Re 合金の組織と機械的性質

PM で作製した Mo-47 wt% Re 合金の焼結体と 1 mm 厚板 (表 2-1 に既出) の不純物の比較を表 5-1 に示す。高温および低温での加工、熱処理において、Cr が約 10 分の 1 の 2 wt.ppm に減少し、C は 10 wt.ppm と半減した。それ以外の元素に関しては、汚染もなく、ほぼ同様で変化は認められなかった。

図 5-1 に Mo-47 wt% Re 合金 (0.3 mm 厚板) の光顕による観察組織写真を示す。(a) As-r、(b) 焼鈍材で $T_A = 1873$ K、焼鈍時間は 1 h である。(a) の As-r では、圧延方向 (RD) に平行な圧延面 (ND 面) は RD 方向に長く伸びた繊維状の加工組織であり、圧延方向に平行な断面 (TD 面)、圧延方向に垂直な断面 (RD 面) はともに、厚さ方向に積層した加工組織となっている。(b) $T_A = 1873$ K では、再結晶が十分に進展して、RD 面は比較的結晶粒の揃った組織となっている。一方、ND 面、TD 面はともに RD 方向に長く伸びた再結晶粒となっており、加工組織を反映した結果となっている。

表 5-1 Mo-47 wt% Re の焼結材と板材の不純物の比較。

Element (wt.ppm)	C	O	N	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	Sn	W
As-sintered	20	<10	<10	<5	<1	23	<1	6	<1	<1	<3	<20	<10	10
Sheet (As-r)	10	<10	<10	<5	<1	2	1	5	<1	<1	3	<20	<10	10

図 5-2 は焼鈍材 ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h) の光顕による観察組織写真で、(a) ND 面、(b) RD 面の拡大組織であるが、いずれの面にもまだ加工組織が多く残っているが、矢印で示したように、 1673 K 焼鈍処理により線維状組織が回復して一部では既に再結晶が始まっており、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ サイズの初期再結晶組織が確認できた。

図 5-3 は Mo-47 wt% Re 合金 ($t = 1.0 \sim 0.3 \text{ mm}$) の 1 h 焼鈍後の H_V (荷重 $P = 98 \text{ N}$) 変化を示す。 $t = 1 \text{ mm}$ 板では圧延後には $H_V = 540$ 程度と比較的低い値を示した。一方、 $t = 0.3 \text{ mm}$ 板では圧延後には $H_V = 620$ 程度と比較的に高く、 $0.9 \sim 0.5 \text{ mm}$ 板では、圧延後では $H_V = 575$ 程度となっており、加工度を反映したものであった。 $T_A = 1173 \text{ K}$ の焼鈍によって、 $t = 0.3 \text{ mm}$ 板では $H_V = 440$ 程度と急激に減少したのに対して、 $t = 1 \sim 0.5 \text{ mm}$ 板では、比較的単調な減少を示した。 $T_A = 1273 \text{ K}$ より高温側での焼鈍によって、 $t = 1 \sim 0.5 \text{ mm}$ 板ではほぼ同様な硬さの減少を生じ、 $T_A = 2073 \text{ K}$ において $H_V = 310$ 前後まで軟化した。 $t = 0.3 \text{ mm}$ 板の硬さは $T_A = 1573 \text{ K}$ 以上の高温焼鈍によってさらに大きく減少し、 $T_A = 2073 \text{ K}$ 焼鈍において $H_V = 240$ 程度までの軟化を示した。

図 5-4 は各種 Mo-47 wt% Re 合金 (As-r) に対するナノインデンター ($P = 39.2 \text{ mN}$) による硬さ測定結果を示す。圧延加工度、熱処理工程はそれぞれ異なっているが、 $t = 1.0 \text{ mm}$ 、 $t = 0.9 \text{ mm}$ 、 $t = 0.8 \text{ mm}$ ではそれぞれ、 $H_V = 620$ 、 $H_V = 650$ 、 $H_V = 670$ 程度となって、やや低い硬さを示した。これに対して、 $t = 0.4 \text{ mm}$ および $t = 0.27 \text{ mm}$ では、低硬度相と高硬度相の 2 つのレベルの H_V に対応する組織に区別できた。特に、 $t = 0.4 \text{ mm}$ では、中間の H_V のレベルの組織も認められた。この低硬度相は $H_V = 660$ 程度であり、 $t = 0.8 \text{ mm}$ での $H_V = 670$ 程度とほぼ同様な値であった。しかし、高硬度相では、 $H_V = 720 \sim 725$ と硬さの増加が明らかであった。ナノインデンターの荷重が析出物に直接に付加されれば、高硬度相として測定でき、析出物から離れたマトリックスに荷重が付加されれば、低硬度相を示すと考えられる。したがって、これらは、ナノインデンターのサイズ効果であり、微細な析出物の存在の有無を確認することが可能である。

図 5-5 は Mo-47 wt% Re 合金 (As-r, 1 mm 厚板) の引張特性を示す。 σ_{YS} 、 σ_{TS} ともに、試験温度 (T) = RT で $1750 \sim 1850 \text{ MPa}$ 前後であり、 $T = 773 \text{ K}$ では $1200 \sim 1400 \text{ MPa}$ 、 $T = 1273 \text{ K}$ では $600 \sim 700 \text{ MPa}$ のように、試験温度の上昇につれて、大きく減少している。一方、延性に関しては、均一伸び (ϵ_{UNI}) はいずれの試験温度でも数%以下であった。しかし、破断伸び (ϵ_F) は $T = \text{RT}$ で $\epsilon_F = 13 \%$ 、 $T = 773 \text{ K}$ で $\epsilon_F = 7 \%$ と十分な延性を示しており、 $T = 1273 \text{ K}$ では $\epsilon_F = 38 \%$ と大きく増加した。これは応力除去焼鈍による組織変化に対応しており、強度の低下を伴うとともに、図 5-3 に示した硬さの低下と合致して機械的性質の回復を示していた。

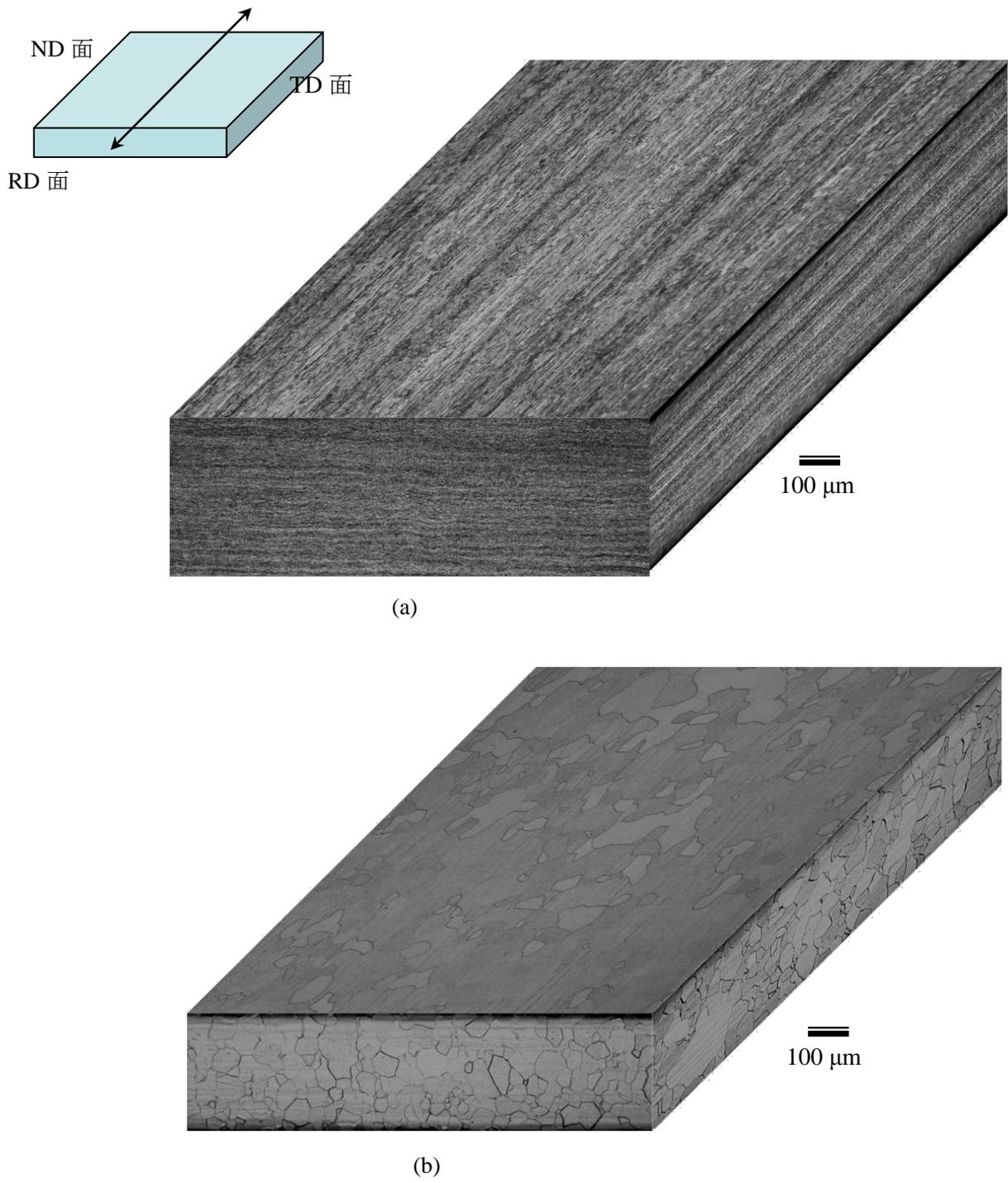


図 5-1 Mo-47 wt% Re 合金 (0.3 mm 厚板)の光顕による観察組織写真。(a) As-r 材、(b)焼鈍材 ($T_A=1873$ K、1 h)。

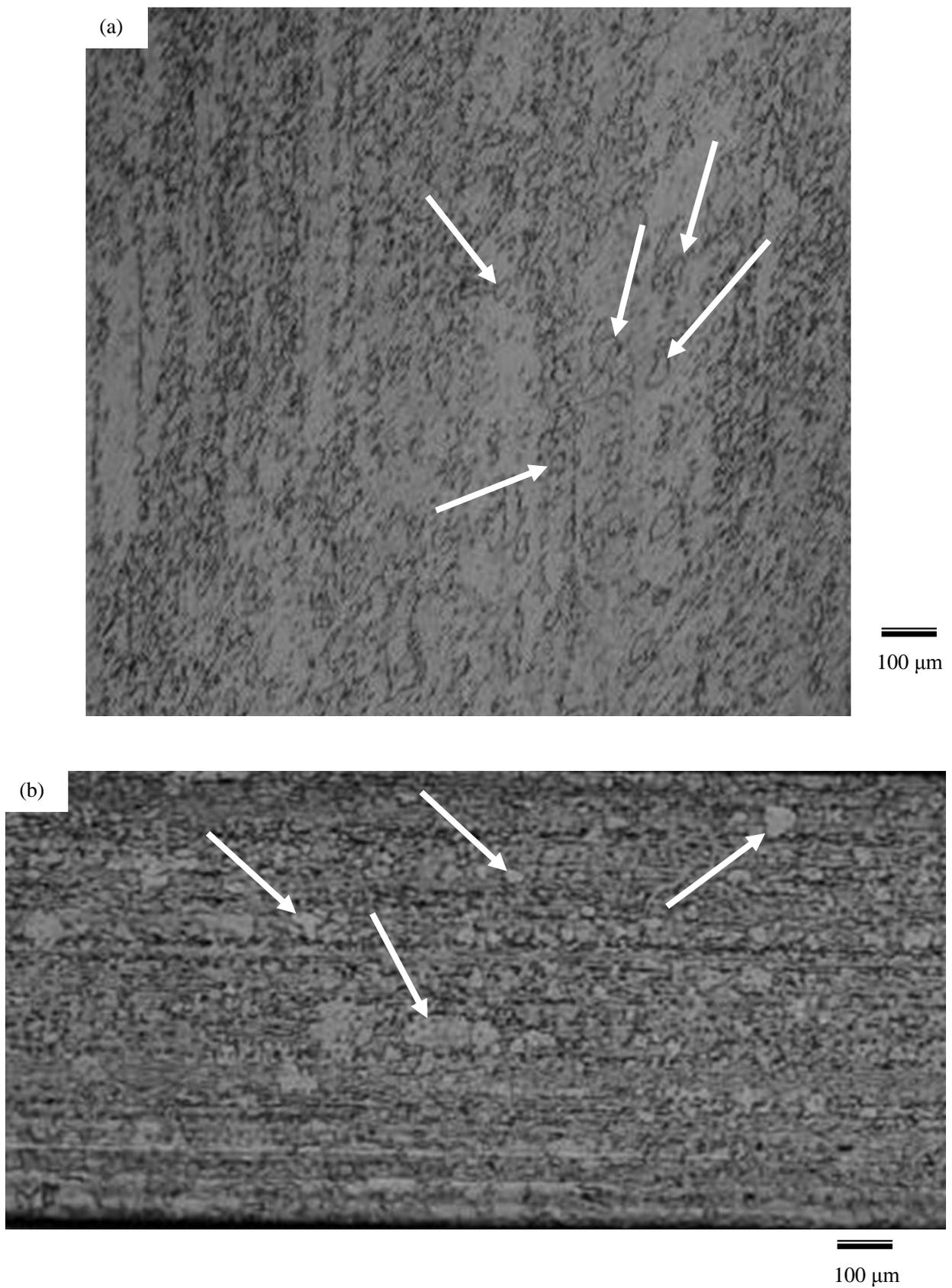


図 5-2 $T_A=1673\text{ K}$ 、1 h 焼鈍した Mo-47 wt% Re 合金 (0.3 mm 厚板)の光顕による観察組織。(a) ND 面、(b) RD 面の組織、矢印は初期再結晶組織を例示している。

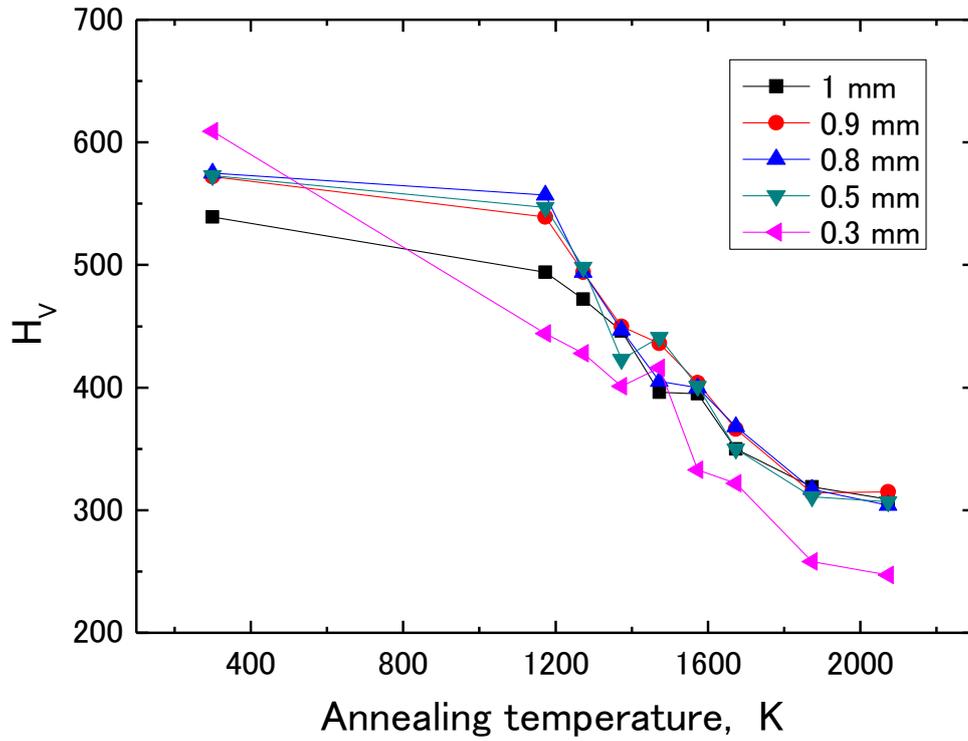


図 5-3 Mo-47 wt% Re 合金 (As-r)の 1 h 焼鈍による硬さ変化 (P = 98 N)。

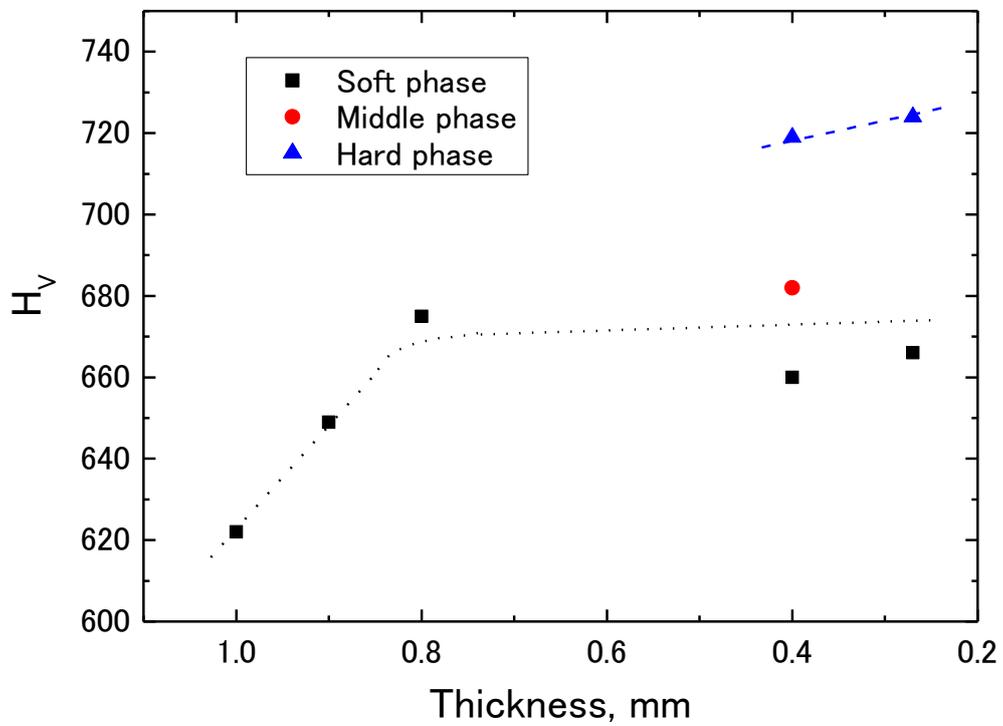


図 5-4 Mo-47 wt% Re 合金 (As-r)のナノインデンター (P = 39.2 mN)による硬さ測定。

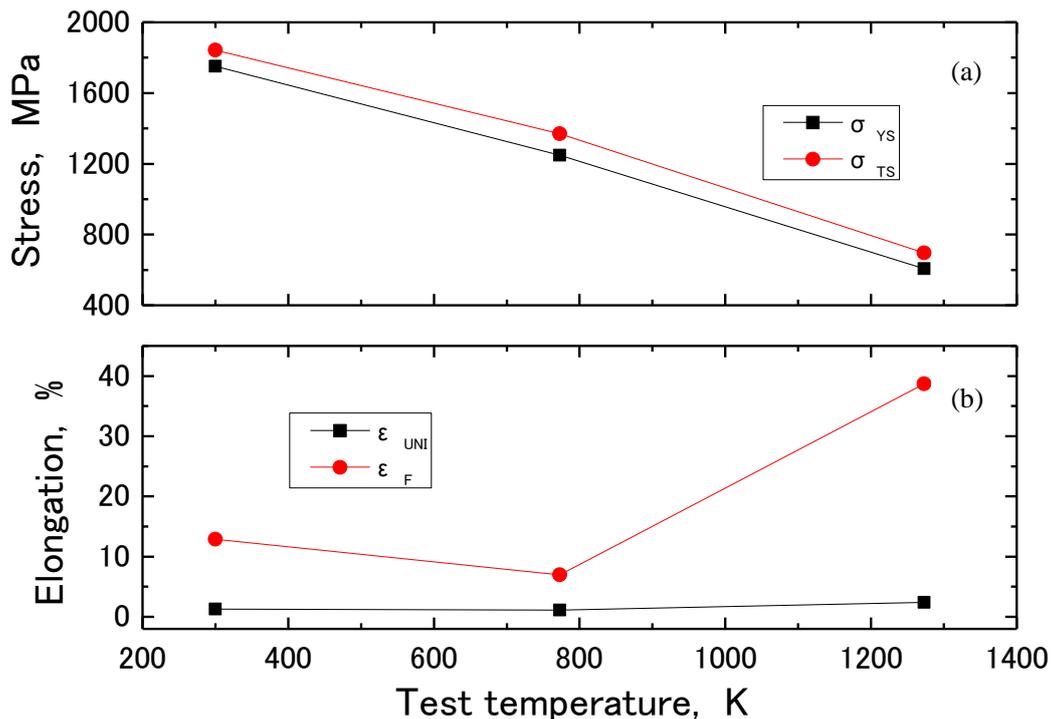


図 5-5 Mo-47 wt% Re 合金 (As-r、1 mm 厚板)の引張特性。(a)強度、(b)伸び。

5-1-2 Mo-47% Re 合金の微細組織の特徴

図 5-6 は Mo-47 wt% Re 合金 (As-r、1 mm 厚板)の ND 面の TEM 像である。図 5-6 (a)は圧延加工状態を反映しており、結晶粒内には、変形によるひずみ組織、多数の転位やサブ粒組織 (転位は内部応力あるいは歪エネルギーを低下させるために、結晶粒内で無秩序に分布するよりも再配列して小角粒界を形成する。この小角粒界で囲まれた領域を指す)が観察される。さらに高倍率で観察すると、図 5-6 (b)のように、結晶粒内には転位の絡み合いによるタングルが認められ、Spectrum 3、Spectrum 4 で示すような σ 相析出物もはっきりと観察され、それぞれ、長さ 190 nm、幅 150 nm と、長さ 400 nm、幅 160 nm 程度のサイズであった。Spectrum 1、Spectrum 2 の粒内の TEM/EDX 分析結果も併せて、表 5-2 に示した。 σ 相の Re 濃度は 53 ~ 63 at% Re (69 ~ 78 wt% Re)程度であった。典型的な σ 相は Mo-60 at% Re (Mo_2Re_3) の組成に、ほぼ一致する。しかし、マトリックスの Re 濃度は 38 ~ 39 at% Re (55 ~ 56 wt% Re)であり、化学分析によるこの合金の組成である 47 wt% Re と大きな差異が認められた。TEM 試料作成時の電解研磨によって優先的に Mo が溶出することや、析出物を含めた周辺の Re 濃度の高い領域の影響を受けた結果と考えられる。

図 5-7 は Mo-47 wt% Re 合金 (As-r、1 mm 厚板)の TD 面の TEM 像を示す。図 5-7 (a)では、圧延方向に長く伸びた 100 nm ~ 1000 nm の長方棒形状の結晶粒が多数認められ、粒界上には比較的サイズが大きな σ 相が先在して析出していた。さらに、粒内には多数の微細な σ 相の析出が観察される。図 5-7 (b)には、圧延方向に約 100 nm あるいはそれ以下の厚さで積層した組織となっており、粒界上に σ 相が連なって観察されることもあった。レンズ状の長さ 100 nm、幅 30 nm 程度の析出物が散見され、さらに小さいサイズのものも認められた。以上のように、Mo-47 wt% Re 合金 (As-r) は十分な機械的性質を示すばかりでなく、焼鈍によってもさらに機械的特性が向上することが確認された。これは σ 相が粒内および粒界上に微細に析出して、厚さ方向に積層組織となっており、強度・延性を阻害することは認められなかった。特に、粒界上に微細に分散したレンズ状の σ 相析

出物は、変形抵抗を増加させるようなピン止め効果の役割を担って、材料特性向上に寄与していると考えられた。

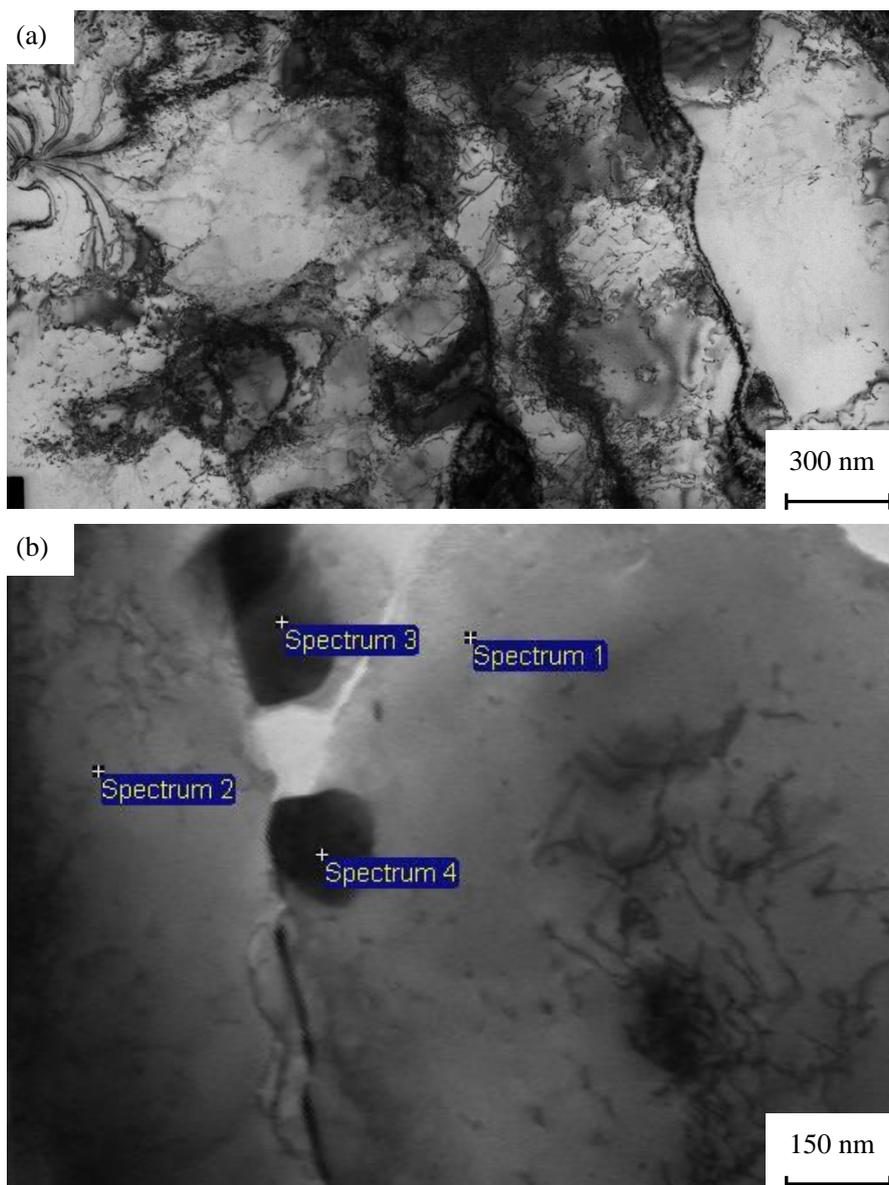


図 5-6 Mo-47 wt% Re 合金 (As-r、1 mm 厚板)の ND 面の TEM 像。

表 5-2 図 5-4 中の TEM/EDX 分析

	Re at% (wt%)	Mo at% (wt%)
Spectrum 1	38.89 (56.1)	60.29 (43.9)
Spectrum 2	37.74 (54.6)	61.74 (45.4)
Spectrum 3	63.33 (77.7)	35.82 (22.3)
Spectrum 4	53.27 (69.4)	46.07 (30.6)

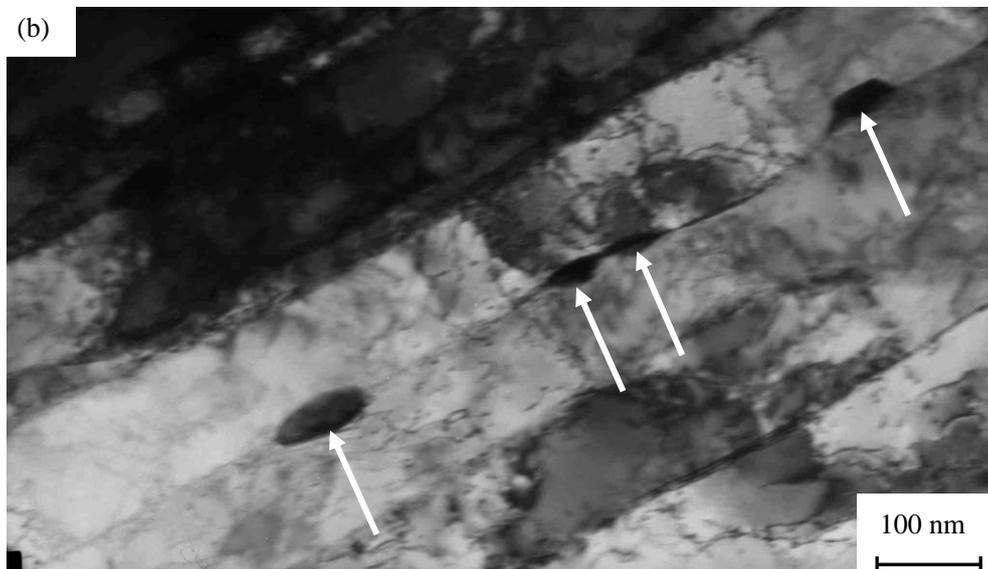
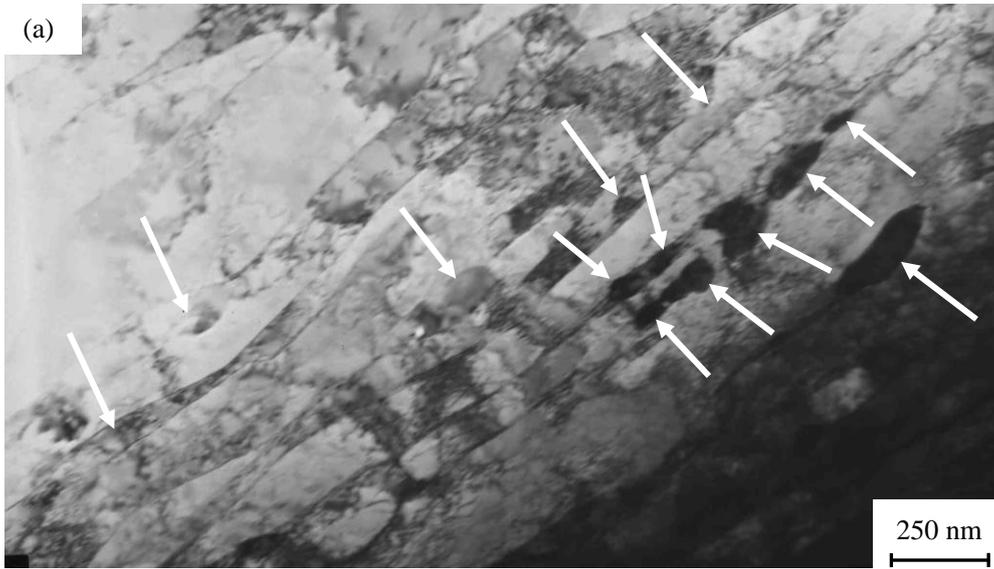


図 5-7 Mo-47 wt% Re 合金 (As-r、1 mm 厚板)の TD 面の TEM 像。σ相を矢印で示す。

5-1-3 Mo-47 wt% Re 合金のまとめ

析出型 PM-Mo-47 wt% Re 合金 (As-r)の組織の特徴と機械的特性について、以下のように明らかにした。

圧延加工組織では、圧延方向に垂直な TD 面では、約 100 nm あるいはそれ以下の厚さで積層した組織となっており、圧延方向に長く伸びた 100 nm ~ 1000 nm の長方棒形状の結晶粒が多数認められた。結晶粒内には、既に σ 相の微細な析出が観察され、粒界上には比較的サイズが大きな σ 相が先在していた。ND 面の粒内には、大きなもので長さ 190 nm ~ 400 nm、幅 150 nm 程度の σ 相、TD 面の粒界上には、レンズ状の長さ 100 nm、幅 30 nm 程度の σ 相析出物が散見された。

これらの微細分散した σ 相析出物は、機械的特性を低下させることなく、むしろ向上させる効果があることが確認された。

$T_A = 1273 \text{ K}$ では、まだ応力除去状態であるが、引張強さ 700 MPa、延性約 40%程度に回復していた。 $T_A = 1473 \text{ K}$ では一部に初期再結晶粒が認められたが、多くは加工組織を残していた。したがって、 T_{Rec} は 1873 K となり、ND 面と TD 面では RD 方向に長く伸びた特徴的な組織であり、RD 面は比較的均一な再結晶組織になっていた。

5-2 析出型 Mo-50 wt% Re 合金

5-2-1 Mo-50 wt% Re 合金母材の特徴

ここで使用した析出型 Mo-50 wt% Re 合金も、PM によって作製された材料であり、表 2-1 に示したように、O、C、N はそれぞれ 12、<10、6 wt.ppm と含有量も低くコントロールされ、製造プロセスの厳密な管理・制御に努めた結果、再現性よく作製に成功したものである。また、他の金属不純物も非常に低いレベルに収まっていることが明らかである。C/O 原子比の観点からは、0 ~ 13 Re と 40 Re 合金では $0.4 < C/O < 0.7$ 、15 ~ 50 Re 合金では $1.1 < C/O < 1.9$ であり、いずれも C 含有量が低く、炭化物は形成されない範囲であった。

図 5-8 は、Mo-50 wt% Re 合金および種々の Re 濃度を含む Mo-Re 合金について、各温度で 1 h 焼鈍後に室温で測定した H_V 変化を示している。ここで用いた純 Mo (0 Re) は $T_A = 1373$ K 焼鈍後でも応力除去状態を維持していたが、 $T_A = 1473$ K 焼鈍後にかなりの軟化を生じ、 $T_A = 1573$ K 焼鈍後に再結晶状態に達した。しかし、10 Re は $T_A = 1373$ K 焼鈍によって急激な軟化を示し、それ以上の焼鈍によって少しずつ軟化量が増加した。0 Re と 10 Re の硬さは $T_A = 1573$ K から 1873 K の間でほぼ同様の变化を示した。しかし、 $T_A = 1473$ K 焼鈍のなかで最小硬さを示した 5 Re では、それ以上の $T_A = 1973$ K までの焼鈍後にも同様な硬さを維持していた。すなわち、5 Re 添加による固溶軟化が明らかに認められたことを示している。20 Re と 25 Re においては $T_A = 1373$ K 以上の焼鈍によって、軟化、再結晶が進行した。各材料の作製履歴は同一ではないが、15 Re ~ 40 Re 合金は $T_A = 1573$ K 焼鈍によって大きな軟化を示し、それ以上の高温焼鈍によって、さらに、少しずつ軟化する傾向が認められた。このように、析出型 Mo-50 wt% Re 合金は、 $T_A = 1873$ K、1 h によって完全に再結晶を示した。表 5-3 は顕微鏡による組織観察と併せて求めた各材料の T_{Rec} である。すなわち、0 Re は 1573 K、5 Re と 10 Re は 1473 K、15 ~ 40 Re は 1673 K、50 Re は 1873 K であった。すなわち、固溶型 Mo-Re 合金の T_{Rec} は 1673 K あるいはそれ以下であったが、この析出型 Mo-50 wt% Re 合金の T_{Rec} は、200 K もの大きな増加となった。また、再結晶状態において、Mo-40 Re 合金の $H_V = 310$ 、Mo-30 Re 合金の $H_V = 260$ 程度、Mo-0 Re ~ Mo-10 Re 合金の $H_V = 160 \sim 180$ であるのに対して、Mo-50 wt% Re 合金では $H_V = 340$ と大きく上昇し、析出硬化が明らかに認められた。

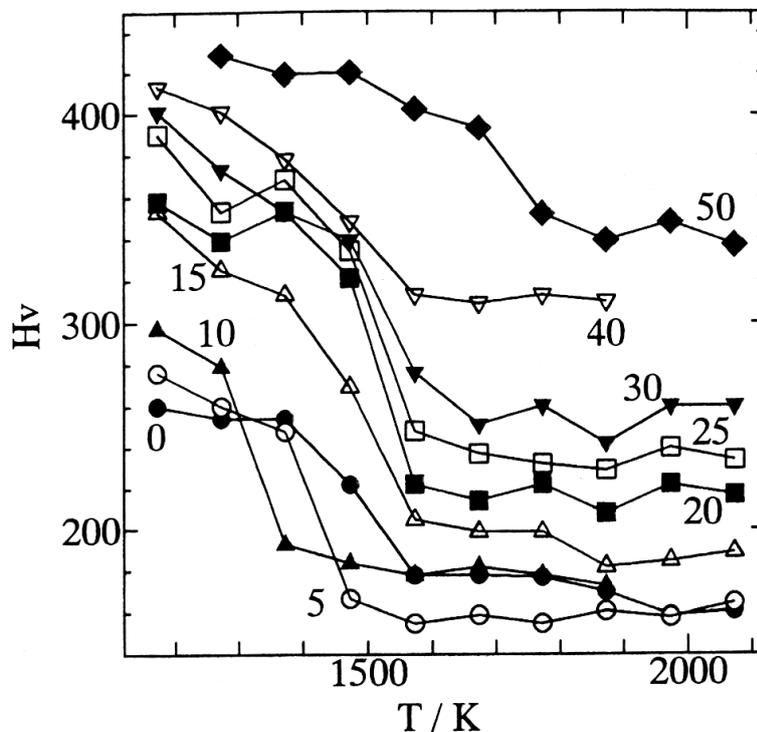


図5-8 各温度で1 h焼鈍後に、室温で測定したMo-Re合金の H_V 変化。数値はRe濃度を示す。

表 5-3 Mo-Re 合金の再結晶温度。

Re content, %	0	5	10	15	20	25	30	40	50
T_{Rec} , K	1573	1473	1673	1673	1673	1673	1673	1673	1873

図5-9にMo-50 wt% Re合金および種々のMo-Re合金において、 $T_A = 1873$ K、1 h 焼鈍による H_V をRe濃度に対して示す。図5-9 (a)は0 ~ 50 wt% Reの範囲での軟化および硬化の傾向を示している。このうちの0 ~ 12 wt% Reの部分を拡大したものが図5-9 (b)である。すなわち、純MoからRe量の増加につれて、硬さはゆっくりと単調減少し、7 wt% Reの添加で最小値 $H_V = 158$ を示した。さらにRe量の増加とともに硬さは次第に増加し、8.8 wt% Reでは純Moよりもやや硬化となる $H_V = 173$ になった。12 wt% Reでさらに硬化が大きくなり、 $H_V = 189$ になった。その後は、15 ~ 50 wt% Re範囲では単調に増加し、50 wt% Reでは $H_V = 340$ となった。このように室温では、約8 wt% Re以下のRe添加によって固溶軟化現象が生じていることは明らかである。Re量が15 ~ 40 Re 以下の領域では固溶硬化によって硬さは単調に増加した。さらに、50 wt% Re までの析出硬化範囲においても、硬さの増加の割合は同様な傾向であることを確認した。

図5-10に、Mo-50 wt% Re合金の $T_A = 1473$ Kにおける1 h焼鈍材 (図5-10 (a)) と2 h焼鈍材 (図5-10 (b)) のXRDスペクトルを示す。図5-10 (a)の1 h焼鈍材では (110)主ピークの周りに非常に小さなピークしか認められない。これはMo-50 wt% Re合金 (As-r)の場合にも同様であった。これに対して図5-10 (b)に示すように、2 h焼鈍材ではこれらの小さなピークは成長して増加し、 σ 相のピークとよい一致を示した。このような σ 相の増加は $T_A = 1373$ Kの場合にも同様に認められた。すなわち、 $T_A = 1373$ K、1 hでは (110)主ピークの周りに非常に小さなピークしか認められなかったが、 $T_A = 1373$ K、10 hでは、 σ 相のピークはさらに顕著に増加した。これらの事実は焼鈍時間が長くなるほど、 σ 相が成長するとともに σ 相の体積増加が生じることを示している。Ar + 10% H_2 中ガスで $T_A = 2023$ K、3 h 後、比較的速い冷却速度 (約4 K/min)で急冷したPM-Mo-Re合金の場合、Mo-25 wt% Reにおいては、既に σ 相が析出したことが報告されている⁸。さらに、Mo-50 wt% Reにおいては χ 相の存在も認められている。しかし、このXRD実験では χ 相の存在を確認することはできなかった。もし存在したとしても、XRD実験では検出困難なほど χ 相の体積は非常に少ないと考えられる。

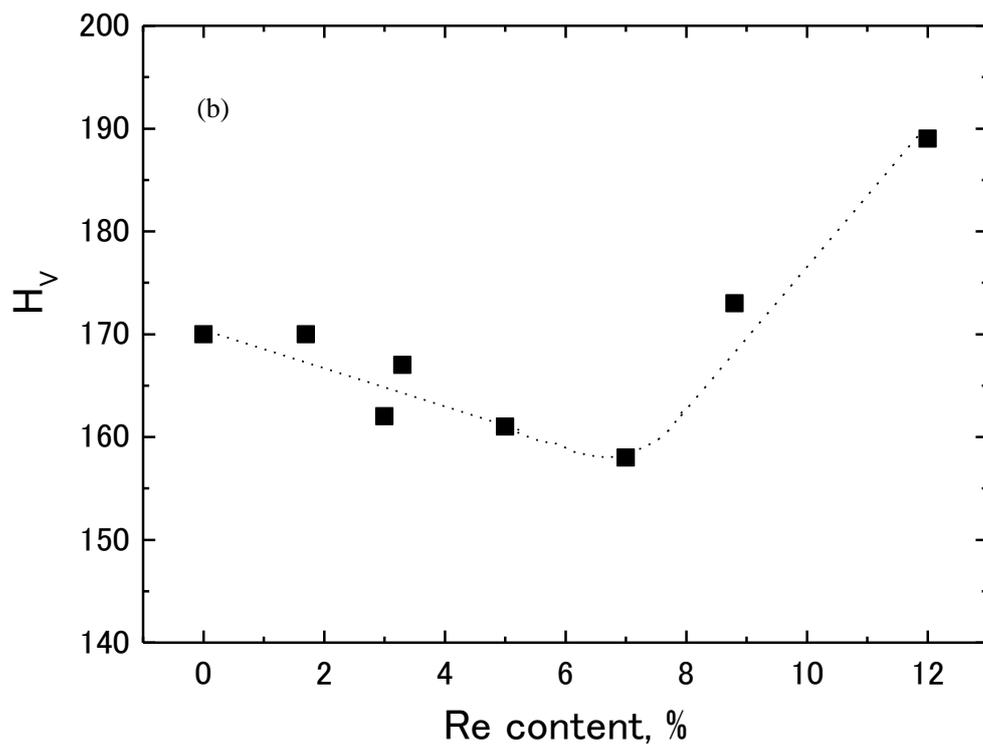
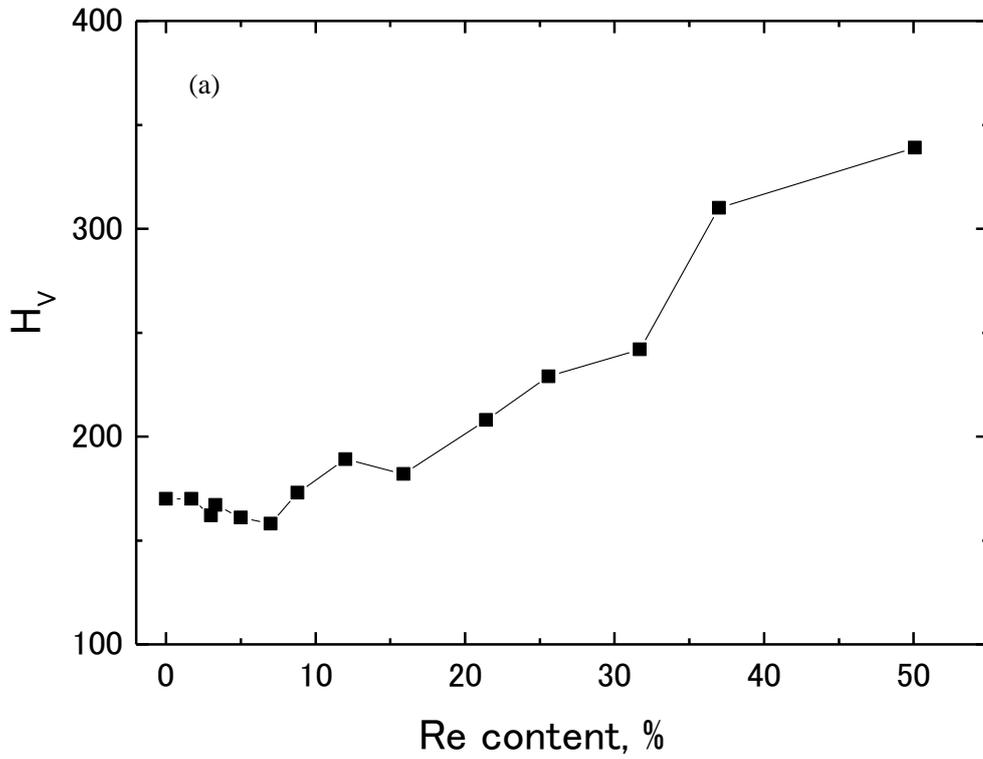


図 5-9 Mo-Re 合金の $T_A = 1873$ K、1 h による室温における H_v と Re 濃度の関係。(b)は (a)の一部を拡大したもので、固溶軟化域を示す。

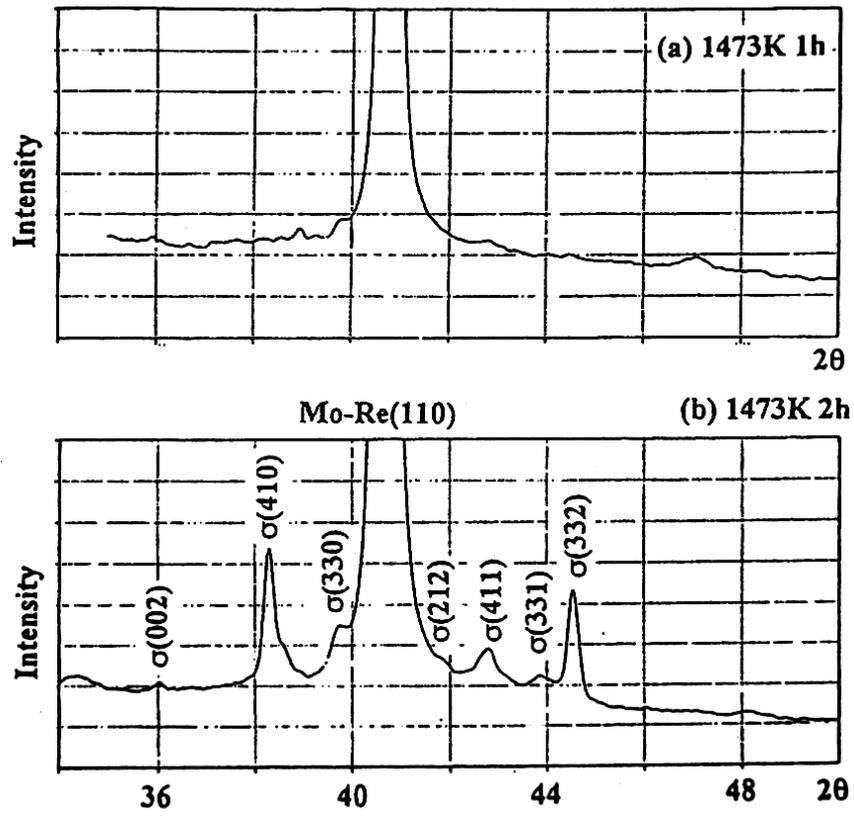


図5-10 Mo-50 wt% Re合金の $T_A = 1473$ K焼鈍によるXRDスペクトル変化。(a) 1 h焼鈍材、(b) 2 h焼鈍材。

5-2-2 Mo-50 wt% Re 合金の溶接性と組織の特徴

図5-11は77 KにおけるMo-50 wt% Re合金 (As-w)の曲げ特性を示す。クロスヘッド速度 (v) が1、10、100 mm/minに対して、EBW材の α はそれぞれ 56° 、 46° 、 16° であった。曲げ σ_{YS} は、 $v = 10$ mm/minの方が $v = 1$ mm/minよりも低い値となったが、 v の増加につれて1000 ~ 1300 MPaへと増加する傾向となった。注目すべきは、Mo-50 wt% Re合金 (As-w)は77 Kにおいても完全には脆化していないということである。良好な特性を維持するためのReの上限の濃度は、固くて脆化を招く σ 相や χ 相などの第2相析出物の増加と関連していることが明らかにされている⁵⁻⁷。例えば、Mo-44.5 wt% Re合金母材の低温における引張特性は、144 Kで $\sigma_{YS} = 1120$ MPa、 $\sigma_{TS} = 1350$ MPa、 $\epsilon_F = 25\%$ 、77 Kで $\sigma_{YS} = 190$ MPa、 $\sigma_{TS} = 1250$ MPa、 $\epsilon_F = 4\%$ となっている⁸。したがって、50 wt%以上のRe添加によって、低温における機械的性質がさらに改善される可能性が示唆されている。

図5-12はMo-50 wt% Re合金のAs-w材の断面マクロ組織であり、WM、HAZ、BMと明瞭に組織的差異が認められる。WMは粗大な凝固組織が溶接方向に配向するとともに、長い層状の結晶粒がWMの中心からHAZに向かって重なっており、HAZに向かって次第に結晶粒径が減少している。また、試料の裏面から表面に向かって長く伸びた結晶粒が配向した組織となっている。WMの中心部には溶接方向に垂直に非常に長く伸びた結晶粒が認められ、最終凝固線を形成している。HAZは比較的等軸晶となっており、EBW時の熱勾配によって、比較的粗粒から細粒まで変化している。一方、BMは圧延加工組織のままである。約90 μm の直径を持つ大きなポロシティがWMとHAZの境界近傍に観察されている。ポロシティはEBW中に、Mo-50 wt% Re合金自体および溶接チャンバーから発生するガス成分によって形成されたと考えられた。

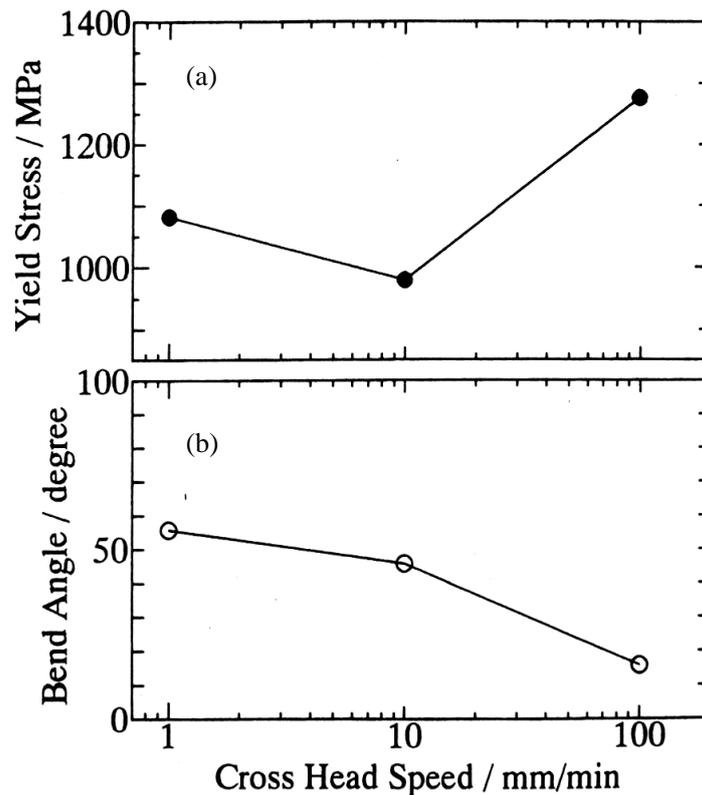


図5-11 Mo-50 wt% Re合金のAs-w材の77 Kにおける(a) σ_{YS} 、(b) α のクロスヘッド速度依存性。

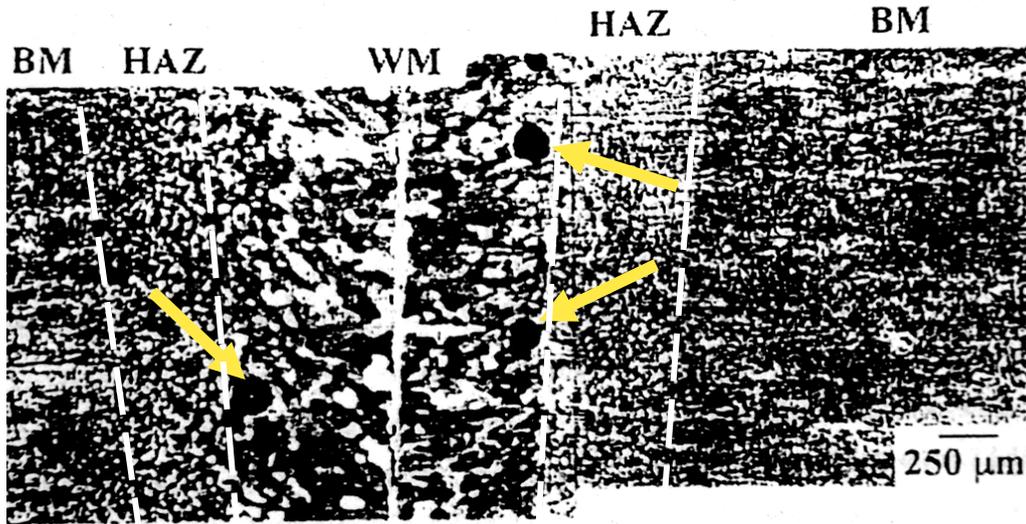


図 5-12 Mo-50 wt% Re の As-w 材 ($t = 1 \text{ mm}$)断面の光顕によって観察した断面マクロ組織。矢印はポロシティを示す。

既に述べたように、Mo-50 wt% Re合金中のNやCの含有量は、PM法によって作製された種々のEBW可能なMoとその合金と同様なレベルであった⁹⁻¹⁶。また、O含有量に関しては、健全なEBWが作製可能な20 wt.ppm以下の許容レベルであった。容易に酸化物や窒化物のガスを形成しやすいFe、Ni、Cr、Siなどの金属不純物量も、PM法によって作製された種々の固溶型Mo-Re合金よりも低いかまたは同様なレベルであった。Mo-50 wt% Re合金の加工組織では、圧延方向によく発達した集合組織が形成されていた。前節で述べたように、 $T_A = 1673 \text{ K}$ 以下の焼鈍によって徐々に軟化し、 $T_A = 1773 \text{ K}$ によって比較的大きな軟化を示したが、再結晶していない加工組織が一部に残存しており、まだ再結晶には至っていなかった。 $T_A = 1873 \text{ K}$ 、1 h 焼鈍により、均一な再結晶粒を持つ組織となり、 $T_A = 2073 \text{ K}$ 焼鈍後の組織では全体的に均一な粒成長が生じていた。したがって、組織変化と硬さの結果と併せると、1873 Kが T_{Rec} であることが明らかになった。また、Mo-47.5 wt% Re合金の再結晶の際に、 σ 相の析出が生じた結果、マトリックス中のRe濃度の低下が起これ、そのため硬さの低下が生じたことが報告されている¹⁷。しかし、この実験では確認できなかった。図5-13には、Mo-50 wt% Re合金 (As-w)を、77 Kにおいて $v = 10 \text{ mm/min}$ で変形破断させた後、SEM観察した破面組織を示す。いくつかのポロシティが破面上に観察されるが、直径は100 μm 以下であった。図5-12の光顕による観察組織とよく対応しており、下部の破面組織にはWMの長く伸びて凝固した粒界破面が認められるが、上部の組織はポロシティを含んだ粒内破面を主体としている。この事実からもポロシティが存在していても、相当な延性を有することが明らかである。すなわち、このようなポロシティは、脆性的なクラックの発生場所とはならないことが確認できた。さらに、延性を阻害すると考えられる σ 相の存在は顕著でなく、その影響も少ないと考えられた。Mo-50 wt% Re合金 (As-w)を、77 Kにおいて $v = 1 \sim 100 \text{ mm/min}$ で変形させた破面組織でも同様であった。粒界破面が一部にのみ認められたが、ほとんどの破面は粒内破壊を示していた。すなわち、高濃度Re添加によって粒界の結合力が増加したために粒界脆化は抑制され、 σ 相の存在による有害な影響がほとんど現れていないことが確認できた。このように、 $v = 100 \text{ mm/min}$ といった比較的高速変形の時にも、大きな脆化を示さないことも明らかとなった。非常に低速の変形時に、Mo-50 wt% Re合金が延性低下を示すことが最近報告されている^{18, 19}。しかし、この実験の範囲ではそのようなことは確認されていない。以前に報告したように、比較的低濃度の固溶領域のRe添加によるEBW材では、Re効果としての粒界脆化の抑制作用は十分には認められていない⁹⁻¹²。この

ように、Mo-50 wt% Re合金 (As-r)のEBW材は、Moとその合金のなかで非常に優れた溶接性を示すことが明らかになった。

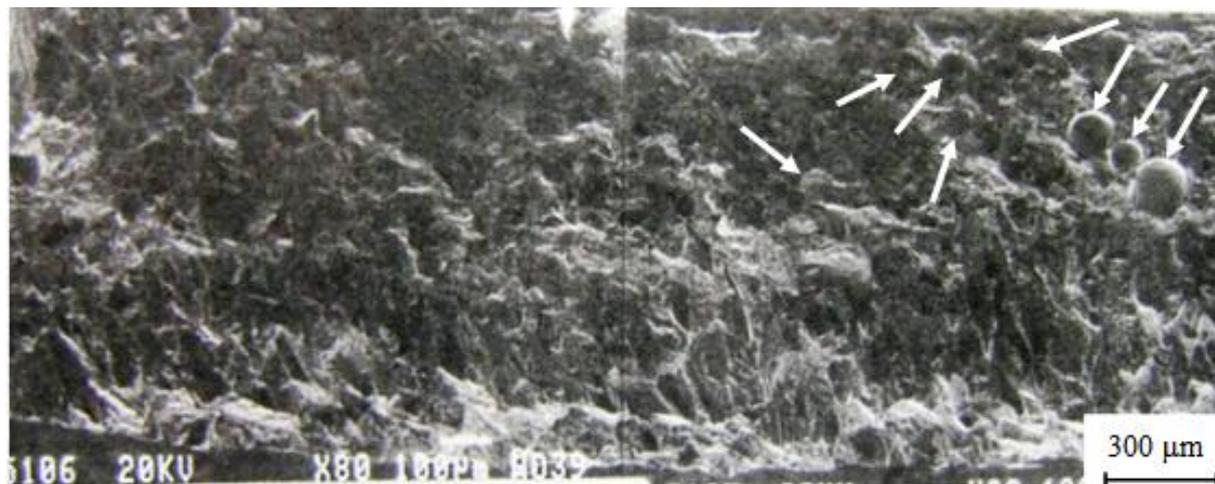


図 5-13 Mo-50 wt% Re の As-w 材を 77 K で破断後に SEM 観察した破面組織、 $v = 10 \text{ mm/min}$ 。矢印はポロシティを示す。

5-2-3 Mo-50 wt% Re 合金 EBW 材の温間加工熱処理

Mo-50 wt% Re合金のEBW材に、PostWA ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)を施した後に、さらに、シリコンオイル浴(約600 K)を用いた温間圧延加工と高温熱処理を行った。図5-14 (a)は温間圧延加工なしで、焼鈍 ($T_A = 1573 \text{ K}$, 1 h)を加えた材料の光顕による観察組織であり、WM、HAZ、BMが溶接のままとほぼ同様に残存している。図5-14 (b)はシリコンオイル浴を用いて41%の温間圧延加工を施し、焼鈍 ($T_A = 1473 \text{ K}$, 1 h)した材料の光顕による観察組織である。EBW材の温間圧延加工に加えて焼鈍したことによって、WMとHAZが拡がり、BMとHAZとの境界の変化が緩やかになっている。このように、Mo-50 wt% Re合金のEBW材において、シリコンオイル浴を用いた温間圧延加工が、クラックの発生もなく可能であることが確認できた。また、図5-12のようなポロシティが存在していても、この条件では圧延可能であり、クラックの発生、進展のサイトとして有害な役割を果たさないことが明らかになった。適切な加工熱処理を施すことによって、析出サイトが増加するとともに、HAZからBMにかけて回復、粒成長が促進されていた。さらに、WMやHAZには変形帯や双晶変形のトレースも多数観察された。高濃度のRe添加効果は、温間加工中の変形機構を、すべり変形のみから双晶変形とすべり変形の混合型に変化させたためと考えられた。

図5-15は60%の温間圧延加工を施した後に、焼鈍 ($T_A = 1573 \text{ K}$, 1 h)を行った材料のSEMによる観察組織を示す。図5-15 (a)では、第2相が粒内および粒界に沿って不均一に析出分布した様子を表している。矢印で示すように、多数の第2相析出物は粒界に沿って発生し、その周囲にバンド状に成長したと考えられた。図5-15 (a)の破線枠の部分拡大した図5-15 (b)において明らかなように、析出物の長さは1~2 μm 、幅は1 μm 以下のものが連なっている。粒内の析出物も観察されるが、粒界に沿って析出したものより小さい。このような不均一なバンド状の第2相析出物が粒内に形成されやすい傾向は、以前の報告とよい一致を示している^{5,6}。

図5-15 (b)においてSEM/EDX解析を行ったが、Re濃度は、析出物では54 wt% Reであったのに対し、マトリックスでは44 wt% Reであった。前者の値は σ 相のものよりも低くなった。また、後者も化学分析による50 wt% Reに対してよりも低い値となっていた。これはSEM/EDX解析の際に、ビーム径が析出物よりも拡がっており、周囲のマトリックスからの信号を収集したため、また、電解研磨中に優先的な溶出が生じたためと考えられた。

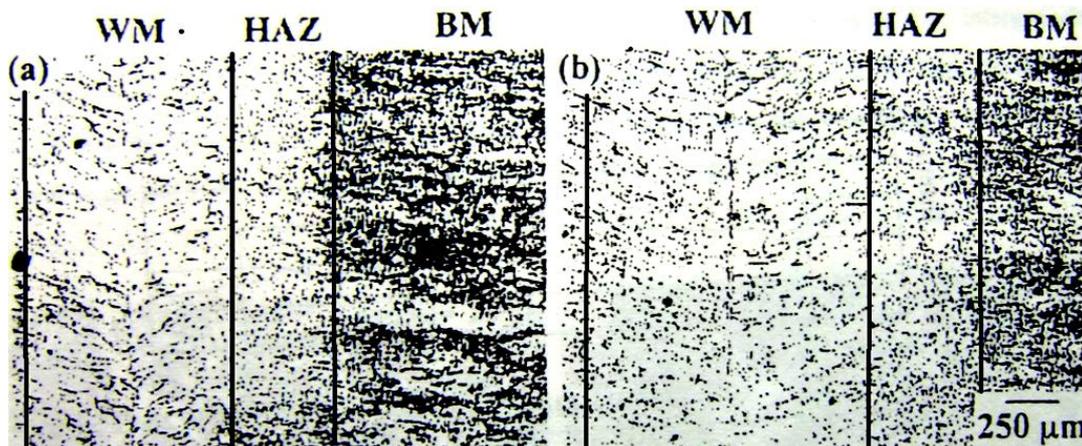


図5-14 PostWA ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)したMo-50 wt% Re EBW材の光顕による観察組織。(a)温間圧延加工なしで焼鈍 ($T_A = 1573 \text{ K}$, 1 h)を施した試料、(b)41%の温間圧延加工後に焼鈍 ($T_A = 1473 \text{ K}$, 1 h)を施した試料。

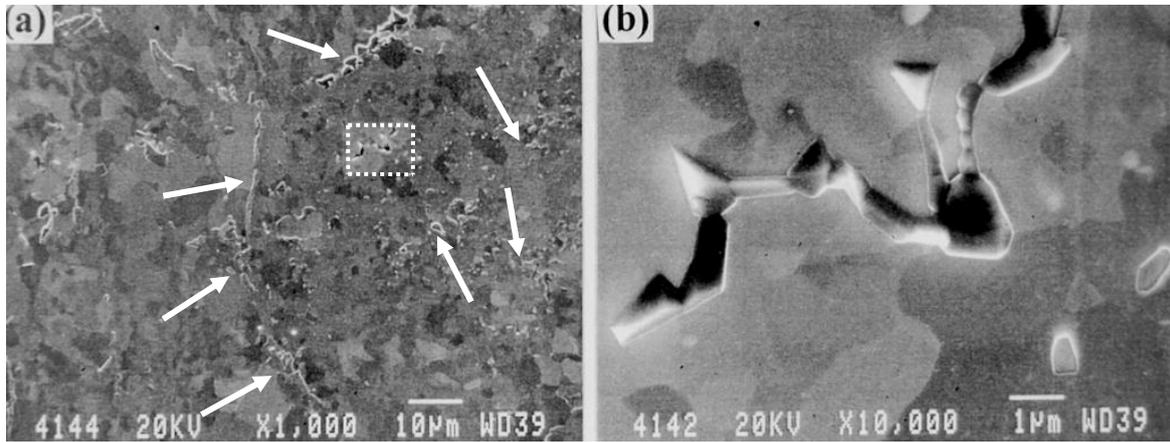


図5-15 60%の温間圧延加工後、焼鈍 ($T_A = 1573 \text{ K}$ 、1 h)を行ったMo-50 wt% Re EBW材のSEMによる観察組織。多数の第2相析出物は粒界に沿って発生し、矢印のように、その周囲にバンド状に成長した。(b)は (a)の破線枠の部分を拡大したもの。

図5-16はMo-50 wt% Re合金のEBW材をPostWA ($T_A = 1673 \text{ K}$ 、1 h)し、温間加工後、さらに、 $T_A = 1473 \text{ K}$ および 1573 K で1 h焼鈍した場合の H_V 変化である。 $T_A = 1673 \text{ K}$ 、1 h焼鈍した母材の硬さは図5-16 (a)、図5-16 (b)に破線で示してある。図5-16 (a)にみられるように、温間圧延加工をしないで焼鈍($T_A = 1473 \text{ K}$ 、1 h)した試料には、WM、HAZ、BMのいずれにも硬さ変化はほとんど認められない。しかし、41%の温間圧延加工を行うと、大きな硬化が生じた。それぞれ、15%および 28%、25%のように著しいものであり、特に、HAZおよびBMの硬化の割合が大きくなる傾向が認められた。このように $T_A = 1473 \text{ K}$ では、温間圧延加工量が大きいほど硬さの増加は大きくなった。温間圧延加工量が24%から41%へと増加しても、 H_V のレベルは維持した状態でほぼ同様に变化した。この硬さの増加は、温間圧延加工による硬化と σ 相の析出促進による硬化によると考えられた。図5-16 (b)に示すように、温間圧延加工をしないで $T_A = 1573 \text{ K}$ で焼鈍した試料のHAZの硬さ増加は $H_V = 30$ 程度であるが、 $T_A = 1673 \text{ K}$ 焼鈍材よりも硬化が大きいことが認められた。また、この場合は24%および41%の温間圧延加工量による H_V には大きな差異は認められず、同様な変化を示した。硬さ増加の主因は焼鈍による σ 相の析出であり、EBWによる残留応力によって、 σ 相の析出が促進されたためであると考えられた。WM、BMにおける硬さの増加分はいずれも $H_V = 30 \sim 40$ となった。この硬化の原因も、温間圧延加工による硬化と σ 相の析出促進による相乗効果によるものと考えられた。

図5-17は65%の温間圧延加工を施し、 $T_A = 1473 \text{ K}$ で焼鈍を行ったEBW材のTEM像である。図5-15と同様に、 σ 相析出物のバンド状集合体が観察される。マトリックスおよびサブ粒界や粒界に沿っての σ 相析出物の集合体の分布は均一でなく、従来の報告と一致している^{5,6}。大きめの σ 相の長さは $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であり、幅は $0.2 \mu\text{m}$ 以下であった。このような不均一な σ 相析出物の分布は、60%の温間圧延加工を施し、 $T_A = 1573 \text{ K}$ で焼鈍を行ったEBW材においても同様であった。この時には、 σ 相の長さは $1 \mu\text{m}$ 以下であり、幅は $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であった。 σ 相の析出は転位密度が高い場所、サブ粒界、粒界などに多数観察され、析出物の発生場所としての役割を担っていた。さらに、 σ 相の析出はバンド状に生じることが従来の報告と同様に確認できた^{5,6}。

図5-18はMo-50 wt% Re合金のEBW材のTEM/EDXスペクトルの例である。Re濃度は析出物中 (図5-18 (a))において86 wt%であり、マトリックス (図5-18(b))では47 wt%であった。前者の値は σ 相の組成とよい一致を示したが、後者では化学分析値 (50.1 wt%)よりやや低い値となった。SEM/EDX、TEM/EDXともに析出物とマトリックスとの濃度差は明白であったが、定量濃度に関しては不一致が認められた。以上見てきたように、Mo-50 wt% Re合金のEBW材は77 Kにおいても脆化すること

なく、相当な延性を有していた。また、溶接後の温間圧延加工と焼鈍処理によって、粒内および粒界に沿って σ 相の形成、微細分散が促進されたため、従来指摘されてきたような σ 相の延性に有害な影響は除外することができたと考えられる。 $T_A = 1473$ Kで焼鈍を行ったHAZでは、 σ 相の析出による硬化が顕著であった。

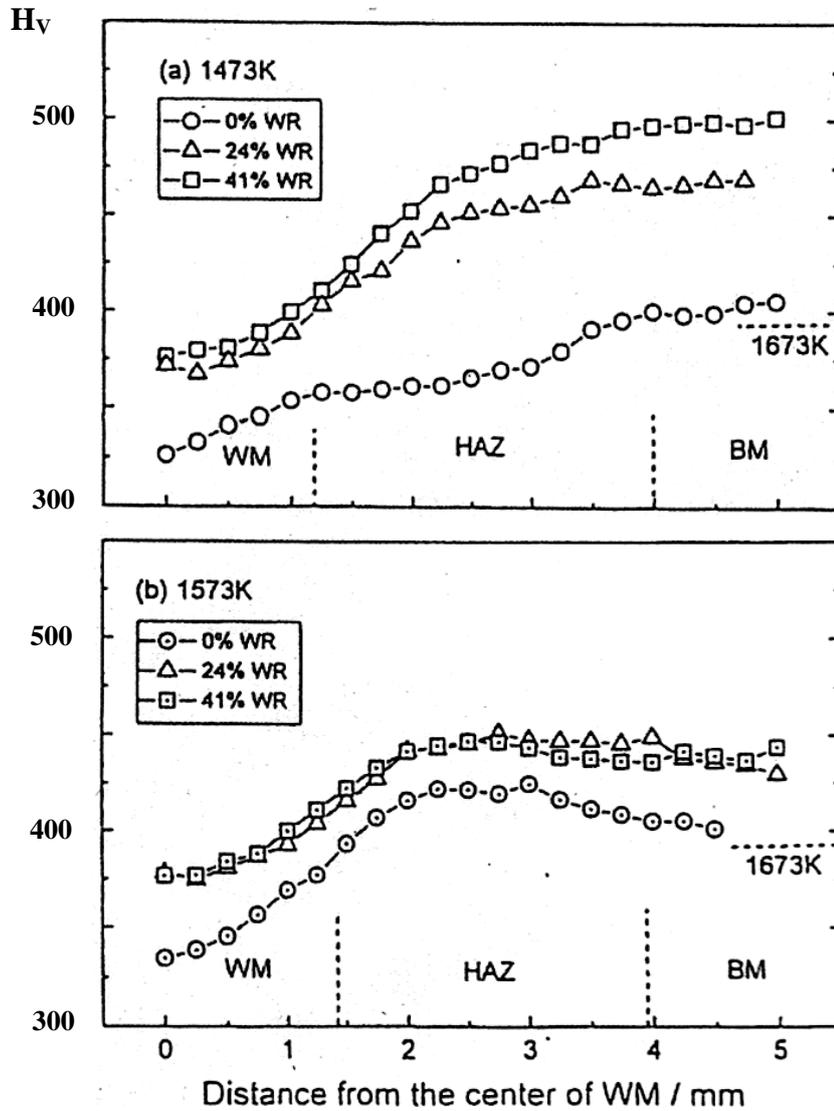


図5-16 PostWA ($T_A = 1673$ K、1 h)後に、温間圧延加工を施し、(a) $T_A = 1473$ Kで焼鈍、(b) $T_A = 1573$ Kで焼鈍したMo-50 wt% Re合金のEBW材の H_v 変化。

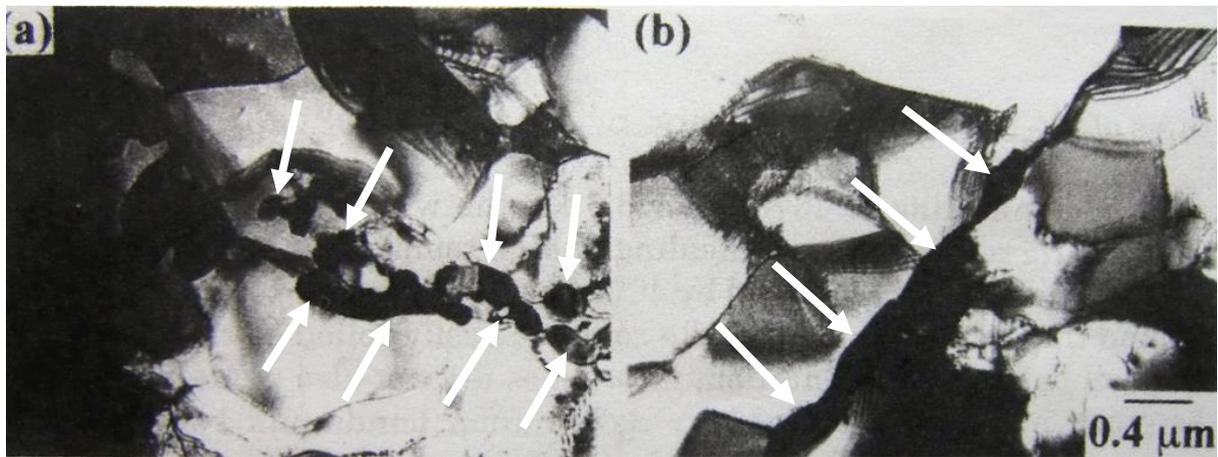


図5-17 65%の温間圧延加工後、 $T_A = 1473$ Kの焼鈍を行ったMo-50 wt% Re EBW材のTEM像。(a)、(b)は観察場所が異なっており、 σ 相を矢印で示す。

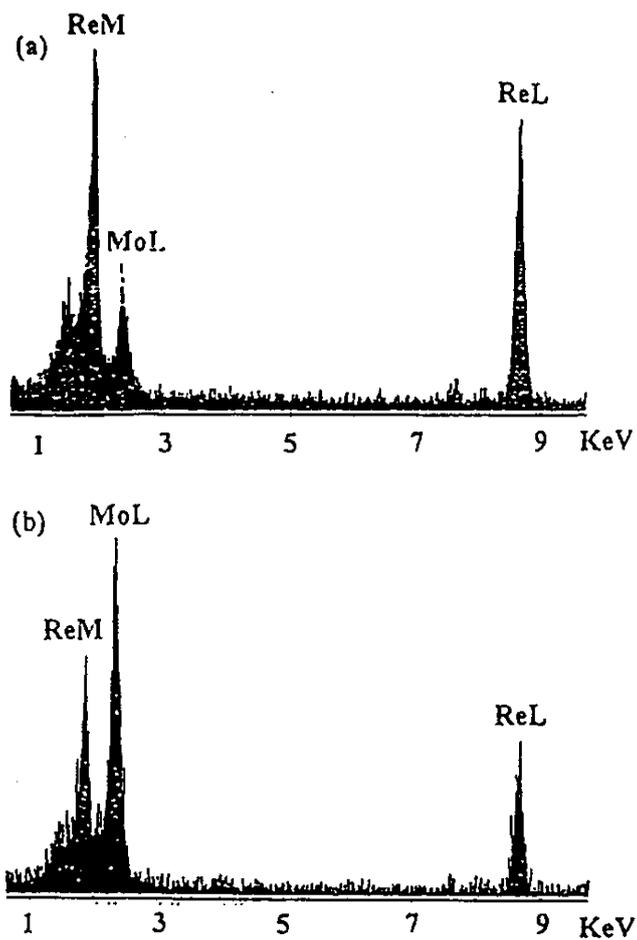


図5-18 Mo-50 wt% Re合金のEBW材のTEM/EDXスペクトル。(a)は析出物、(b)はマトリックス。

5-2-4 Mo-50 wt% Re合金のまとめ

Mo合金のなかで、Mo-Re合金は優れた特性を示すことはよく知られている。しかし、Moの組織と特性に対するReの添加効果は十分に理解されているとは言えない。Mo-50 wt% ReのEBW材の組織と特性を調べ、Mo中のRe濃度の効果に関して検討するため、As-w材の曲げ特性を77 Kで調べた。さらに、EDXを兼備したSEMおよびTEMによって、Mo-50 wt% ReのEBW材の微細組織や破面の特徴、第2相の形成と分布を詳しく調べ、以下のような特徴を明らかにした。

室温のH_v測定により、固溶軟化効果が明らかに認められた。7 wt% Reのときに、硬さは最小となった。その後、Re量の増加とともに固溶硬化は直線的に増加した。さらに、析出硬化で硬さは増加したが、その増加の割合は固溶硬化の場合と連続的であった。

Mo-50 wt% Re合金EBW材は77 Kにおいて優れた曲げ特性を示した。WMにはいくつかのポロシティが観察されたが、脆性的な破壊の起点とはならないことを明らかにした。

溶接後の温間加工と熱処理によって、σ相の形成が促進された。σ相の析出は転位密度の高い場所、サブ粒界、粒界などにおいて容易に生じた。また、これらのσ相析出はバンド状に固まって起きる傾向が認められた。

Mo-50 wt% ReのEBW材に、適当な変形加工と熱処理を組み合わせる、いわゆる、加工熱処理を施してσ相の分布を制御し、EBW材の機械的性質を向上させることができた。

5-3 析出型Mo-Re合金におけるRe添加効果

47 wt% Reおよび50 wt% ReのMo-Re合金では、第2相である σ 相の析出が認められた。厚さが1 mm以下の板材において、 σ 相は結晶粒内、サブ粒界、結晶粒界などにバンド状に析出していた。 χ 相に関しては、この実験の範囲内においては確認できなかった。

図5-9の硬さ変化で見るように、析出硬化による硬さの増加は、見かけ上は単調に固溶硬化の延長上に位置していた。すなわち、析出硬化領域での H_V の変化の割合は、固溶硬化域と同様であり、連続的に単調増加した。また同様に、機械的特性の変化は固溶から析出によって連続性を失っていない。

Mo-47 wt% Re合金の圧延加工状態では、圧延方向に垂直なTD面では、約100 nmあるいはそれ以下の厚さで積層した組織となっており、圧延方向に長く伸びた100 nm ~ 1000 nmの長方棒形状の結晶粒が多数認められた。結晶粒内には、既に σ 相の微細な析出が観察され、粒界上には比較的サイズが大きな σ 相が先在していた。ND面の粒内には、大きなもので長さ190 nm ~ 400 nm、幅150 nm程度の σ 相、TD面の粒界上には、レンズ状の長さ100 nm、幅30 nm程度の σ 相析出物が散見された。 $T_A = 1273$ KのSR焼鈍では、引張強さ700 MPa、延性約40%程度に回復した。 $T_A = 1473$ K焼鈍では一部に再結晶粒が認められたが、多くは加工組織を残していた。したがって、 $T_{Rec} = 1873$ Kとなり、ND面とTD面ではRD方向に長く伸びた特徴的な組織であり、RD面は比較的均一な再結晶組織になっていた。

同様な圧延組織を有するMo-50 wt% Re合金のEBW材は、77 Kにおいて優れた曲げ特性を示した。WMにはいくつかのポロシティが観察されたが、脆性的な破壊の起点とはならないことを明らかにした。このように、微細分散した σ 相析出物は、機械的特性を低下させることなく、むしろ向上させる効果があることを確認した。さらに、溶接後の温間加工と熱処理によって、 σ 相の形成が促進され、 σ 相の析出は転位密度の高い場所、サブ粒界、粒界などにおいて容易に生じた。この場合、 σ 相の析出はバンド状に固まって起きる傾向が認められた。このように、Mo-50 wt% ReのEBW材に、適当な変形加工と熱処理を組み合わせる加工熱処理を施すことによって、 σ 相のサイズや分布を制御し、EBW材の機械的性質を向上させることができた。したがって、Re濃度が50 wt% Re以下の析出型Mo-Re合金では、従来の報告で危惧されていた σ 相の析出による機械的性質の低下を生じさせることなく、むしろ、加工熱処理を施して微細 σ 相の形成、分布を制御できることを確認し、EBW材の機械的性質を向上させることを明らかにした。

参考文献

1. G. A. Geach and J. R. Hughes, Proc. 2nd Int. Plansee Seminar, Pergamon Press, London, (1956)245
2. Von. I. Glass and G. Bohm, Planseeberichte. 9(1962)144
3. M. S. Duesbery, Dislocation in Solids, Elsevier Science Publishers, Netherlands, (1989)69
4. A. D. Korotaev, A. N. Tyumentsev and Yu. I. Pochivalovl, Rhenium and Rhenium Alloys, B.D. Bryskin, ed. TMS, (1997)661
5. J. A. Shields Jr, Proc. 1992 Powder Metallurgy World Congress, Metal Powder Federation, Princeton, NJ, 8(1992)199
6. J. A. Shields Jr, Adv. Mat. Proc. 1421(1992)28
7. R. L. Mannhrein and J. L. Garin, J. Materials Processing Techrnology, 143-144(2003)533
8. J. C. Carlen and B. D. Bryskin, J. Materials Engineering and Performance, 3(1994)282
9. F. Morito, Proc. 12th Int. Plansee Seminar, G. Kneringer and H. M.Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1989)417
10. F. Morito, Coll. Phys. C1-51(1990)281
11. F. Morito, J. Phys. IV. 1(1993)553
12. F. Morito, JOM. 45(1993)54
13. F. Morito, Proc. 13th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and R. EcK, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1993)585
14. F. Morito, High Temp. - High Pressures. 26(1994)101
15. F. Morito, Pr0.oc.0 .Int. Sym.p.o.s.ium on Rhenium and Rhenium Alloys, B.D. Bryskin, ed. TMS, (1997)559
16. F. Morito, Proc. 14th Int. Plansee Seminar, H. Kneringer *et al.* eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1997)1037
17. K. J. Leonard, J. T. Busby and S. J. Zinkle, J. Nucl. Mater. 366(2007)369
18. J. Xu, E. A. Kenik and T. Zhai, Philos. Mag. 88(2008)1543
19. J. Xu, E. A. Kenik and T. Zhai, Mater. Sci. Eng. A(2008)76

第6章 Mo材料の耐中性子照射特性

Mo材料の耐中性子照射特性は、まだ十分に明らかになっていない。特に、Mo材料の溶接材の中性子照射に関してはほとんど報告されていない。ここでは、我々の行ったMo材料のEBW材の機械的性質に及ぼす中性子照射の影響についてまとめて報告する。PM-Mo、TZM合金、Mo-0.56 wt% Nb合金を用いて、原研のJRR-2およびJRR-4炉により、348 ~ 1073 Kにおいて、 $10^{21} \sim 10^{24} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$)の中性子照射を施した¹。これらのMo材料のEBW材の照射による特徴や耐中性子照射特性について比較・検討した。

6-1 Mo材料EBW材の中性子照射の特徴

6-1-1 非照射Mo材料EBW材の機械的性質

PM-Mo非照射母材の T_A に対する H_V および歪速度 $= 2.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の室温引張特性 (σ_{YS} 、 σ_{TS} 、 ϵ_F)の変化について図3-1 (a)、(b)に示した。 σ_{YS} 、 σ_{TS} に関して、 $T_A = 1273 \text{ K}$ 焼鈍によって圧延状態よりも微減し、それぞれ σ_{YS} 、 σ_{TS} はともに560 MPa前後となった。 $T_A = 1473 \text{ K}$ 焼鈍では、 $\sigma_{YS} = 490 \text{ MPa}$ とかなりの軟化を示したが、 $\sigma_{TS} = 560 \text{ MPa}$ 前後と強度の低下は少なかった。 $T_A = 1573 \text{ K}$ 焼鈍では、 $\sigma_{YS} = 300 \text{ MPa}$ と大きな軟化を示したが、 $\sigma_{TS} = 450 \text{ MPa}$ 程度と依然としてかなり高い強度となった。一方、圧延状態でも $\epsilon_F = 35 \%$ 以上の大きな延性を示したが、 $T_A = 1473 \text{ K}$ 焼鈍までは $\epsilon_F = 38 \%$ と微増し、 $T_A = 1573 \text{ K}$ 焼鈍では $\epsilon_F = 44 \%$ と大きな延性増加となった。すなわち、 $T_A = 1573 \text{ K}$ 焼鈍による再結晶状態において、いわゆる粒界脆化の兆候は全く認められず、PM-Moは十分な強度・延性を有していることを確認した。 H_V に関して、 $T_A = 1073 \text{ K} \sim 1273 \text{ K}$ 焼鈍では圧延した状態の $H_V = 215$ と大差は生じていない。 $T_A = 1373 \text{ K}$ 以上の焼鈍で硬さは次第に減少し、 $T_A = 1573 \text{ K} \sim 1623 \text{ K}$ 焼鈍によって、 $H_V = 180$ 前後となって再結晶状態となった。

図6-1はPM-Mo、TZM合金、Mo-0.56 wt% Nb合金の非照射EBW材の歪速度 $= 2.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の場合の試験温度による引張特性の変化を示す。図6-1 (a)ではEBW材の ϵ_F 、図6-1 (b) EBW材の σ_{TS} を試験温度に対して比較した。573 K以上では、全てのEBW材は十分な断面減少が認められ、延性破壊した。その中でも、PostWAしたTZMが ϵ_F 、 σ_{TS} ともに高い値を示した。293 Kにおける ϵ_F はEBW材によって、4 ~ 35%のように大きく異なった。特に、PostWAしたMo-0.56 wt% NbおよびPostWCしたPM-Moでは、延性低下が認められなかった。一方、As-wのPM-Mo、PostWAしたPM-Moでは $\epsilon_F = 6\%$ 以下、PostWAしたTZMでは $\epsilon_F = 11\%$ 程度と低下した。PostWAしたMo-0.56 wt% Nbでは、223 Kにおいても $\epsilon_F = 15\%$ と相当な延性が認められたが、173 K以下では $\epsilon_F \sim 0\%$ と脆性破壊した。EBW材の σ_{TS} は試験温度とともに減少したが、焼鈍材はTZM、Mo-0.56 wt% Nb、PM-Moの順に σ_{TS} レベルが低くなっていた。ただし、As-wのPM-Moの σ_{TS} は比較的高いレベルとなり、973 Kおよび1173 Kにおいて、PostWAしたTZMと同等であった。

図6-2はPM-Mo、Mo-4 wt% Re、TZM、AM-Moの非照射母材の77 Kにおける歪速度 $= 2.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の引張特性、(a) σ_{YS} および(b) ϵ_F を示す。 $\sigma_{YS} > 1000 \text{ MP}$ を示したのは、 $T_A = 1237 \text{ K}$ 焼鈍のPM-Moと $T_A = 1373 \text{ K}$ 焼鈍のTZMであり、応力除去処理に相当するもので、それぞれ、 $\epsilon_F = 4.7\%$ 、 $\epsilon_F = 0.8\%$ などといずれも $\epsilon_F = 5\%$ 以下であるが、77 Kにおいても延性を示した。また、1873 K焼鈍したMo-4 wt% Reは再結晶組織であるが、 $\sigma_{YS} = 420 \text{ MPa}$ 、 $\epsilon_F = 2.3\%$ のように比較的良好な低温特性を示している。一方、 $\epsilon_F = 0\%$ 脆性破壊をしたものは、 $T_A = 1498 \text{ K}$ 焼鈍のPM-Mo、 $T_A = 2073 \text{ K}$ 焼鈍のMo-4 wt% Re、 $T_A = 1873 \text{ K}$ 焼鈍のTZMであり、 $T_A = 1498 \text{ K}$ 焼鈍のAM-Moは $\epsilon_F = 0.2\%$ とわずかの延性しか示さなかった。

図6-3は非照射のPM-Mo、TZM、Mo-0.56 wt% NbのRec母材とPostWA材の曲げ試験によるDBTT (曲げ角 $= 50^\circ$ で定義)を示す。Rec材とPostWA材のPM-Mo、TZM、Mo-0.56 wt% Nbの曲げ試験によるDBTTは、それぞれ、229 Kから265 K、183 K 以下から183 K、189 Kから191 Kへと変化している。すなわち、Rec母材よりもPostWA材の方がDBTTは上昇を示している。ただし、PM-Moを除けば、その増加の程度はTZM、Mo-0.56 wt% Nb ともにわずかである。TZM、Mo-0.56 wt% Nbに比べて、PM-MoはDBTTもかなり高く、溶接によるDBTTの上昇も大きかった。

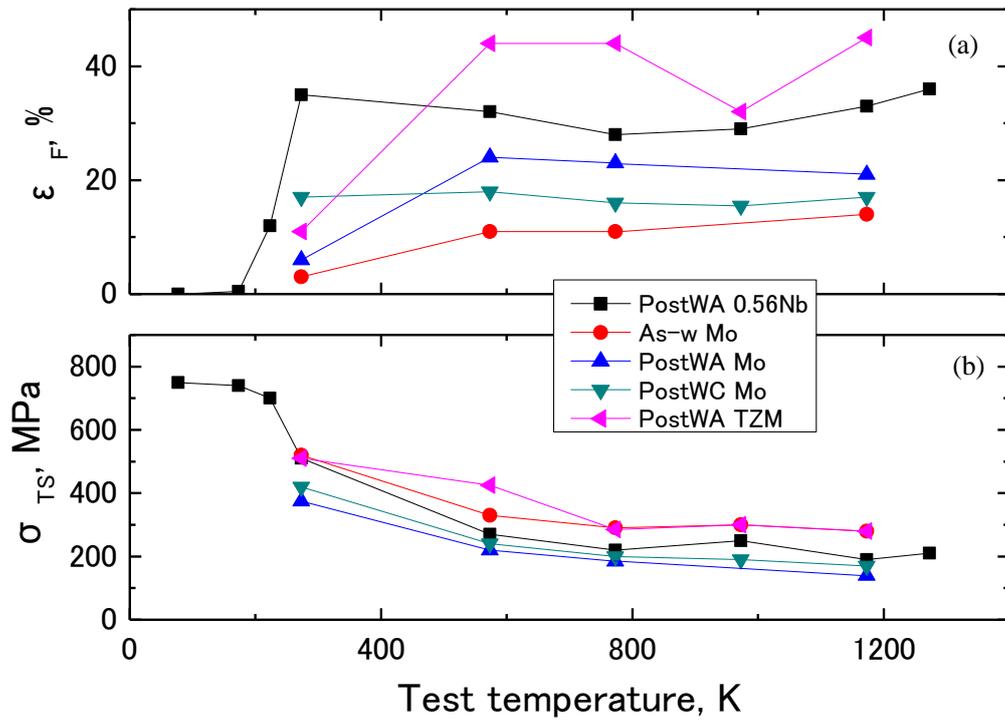


図6-1 Mo材料の非照射EBW材(PostWAしたMo-0.56 wt% Nb、As-wのPM-Mo、PostWAしたPM-Mo、PostWCしたPM-Mo、PostWAしたTZM)の引張特性、(a)破断伸び、(b)引張強さ。

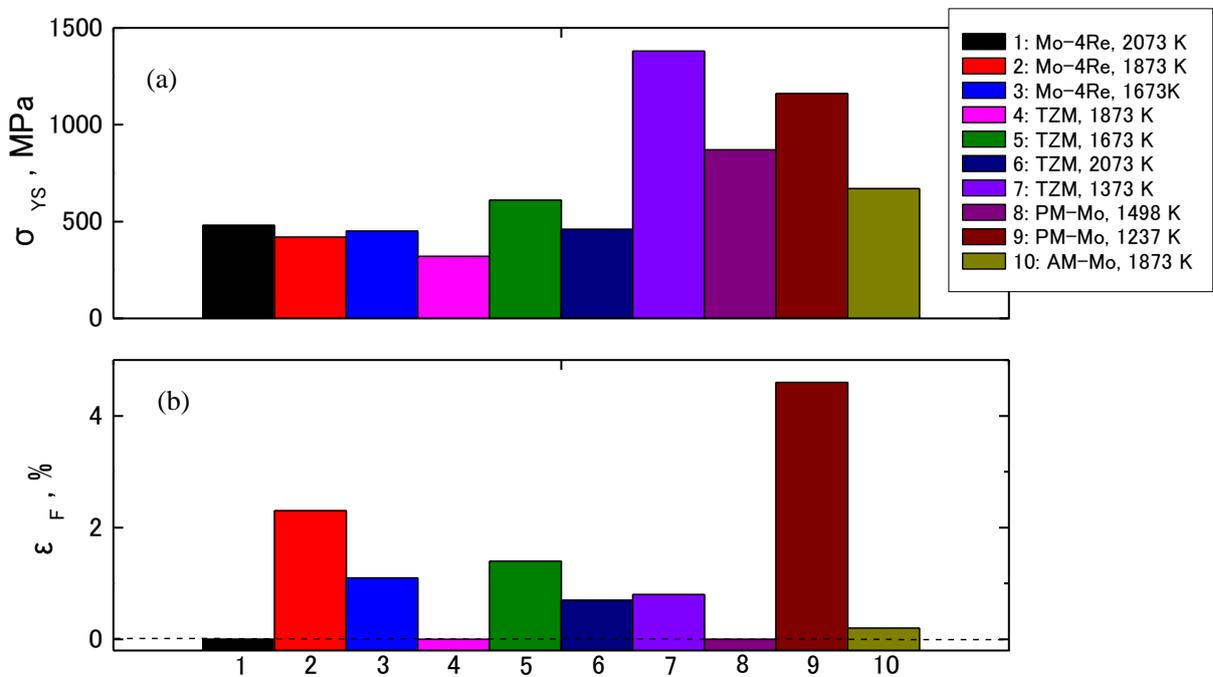


図 6-2 非照射 Mo-4 wt% Re、TZM、PM-Mo、AM-Mo の焼鈍した母材の 77 K における引張特性(横軸は試料番号、枠内の数値は T_A である)。(a) σ_{YS} および (b) ϵ_F 、破線は $\epsilon_F = 0\%$ を示す。

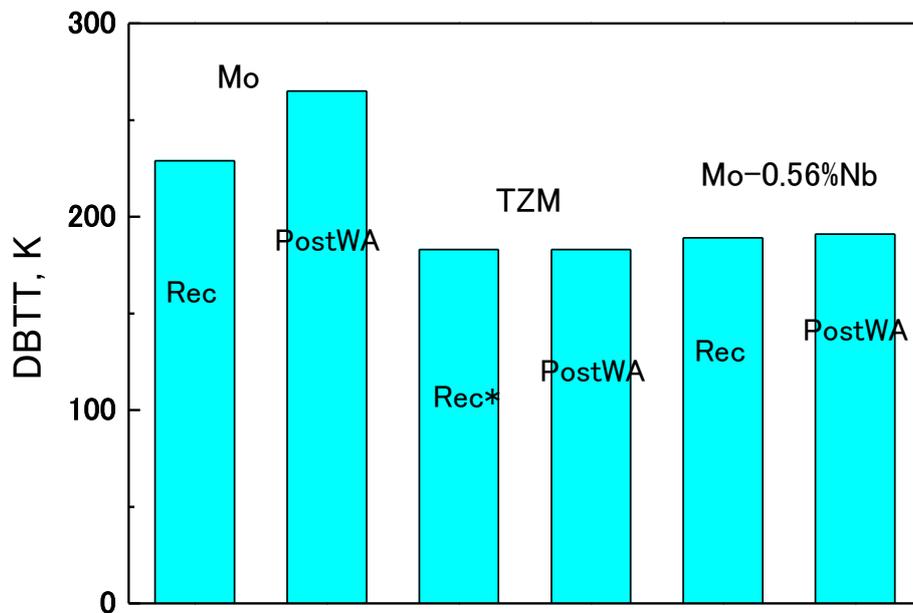


図6-3 非照射PM-Mo、TZM、Mo-0.56 wt% NbのRec母材とPostWA材の曲げ試験によるDBTT。但し、TZMの場合、Rec* はDBTT < 183 Kを示す。

表6-1は非照射の各種PM-Mo、EB-Mo、AM-Mo、TZM、Mo-0.56 wt% Nbの母材とEBW材の曲げ試験によるDBTTをまとめたものである。一般に、加工材の方が焼鈍材よりもDBTTが低下している。また、 T_A の上昇とともにDBTTが上昇し、母材よりもEBW材のDBTTが増加した。浸炭焼鈍は母材およびEBW材のいずれにおいても、DBTT低下に効果的であることが明らかになった。

表 6-1 非照射の各種 PM-Mo、EB-Mo、AM-Mo、Mo-0.56 wt% Nb、TZM の母材と EBW 材の曲げ試験による DBTT。

Alloy	Condition	Heat treatment	DBTT, K
PM-1	Base metal	As-rolled	< 183
		Annealed, 1173 K	< 183
		Annealed, 1473 K	199
		Annealed, 1673 K	229
		Carburized	185
	Weld	As-welded	249
		Postweld annealed, 1673 K	265
		Preweld carburized, 1473 K	< 183
		As-welded	223
		Postweld annealed, 1173 K	223
PM-2	Base metal	As-rolled	< 183
		Annealed, 1173 K	< 183
		Annealed, 1473 K	189
		Annealed, 1673 K	231
Weld	As-welded	203	
	Postweld annealed, 1173 K	216	
	Postweld annealed, 1473 K	264	
	Postweld annealed, 1673 K	239	
PM-3	Weld	As-welded	325
		Postweld annealed, 1673 K	271
EB-1	Base metal	Annealed, 1673 K	187
	Weld	Postweld annealed, 1673 K	183
EB-2	Weld	As-welded	< 183
		Postweld annealed, 1673 K	< 183
		Carburized	187
		Preweld carburized, 1473 K	< 183
AM-1	Weld	As-welded	270
AM-2	Weld	As-welded	>343
Mo-0.56 wt% Nb	Base metal	Annealed, 1673 K	189
	Weld	Postweld annealed, 1673 K	191
TZM	Base metal	As-rolled	< 183
		Annealed, 1173 K	< 183
		Carburized	< 183
	Weld	As-welded	187
		Postweld annealed, 1773 K	163
		Carburized	195

6-1-2 Mo 材料における照射誘起効果

Mo材料における照射損傷として、低温照射では、原子空孔の移動、原子空孔集合体などの再結合が生じる。一方、高温照射では、原子空孔集合体の解離、消滅が頻繁に生じる。照射欠陥の過剰集積によって、材料の σ_{YS} が増加して加工硬化率が減少し、 ϵ_F が減少する。この照射誘起硬化 (RIH)、RIEを引き起こす要因としての欠陥には以下のようなものがある²。

- a. 点欠陥 (格子間原子、原子空孔)
- b. 不純物原子 (中性子との核変換反応物 (HやHe)が主)
- c. 積層欠陥、不完全転位、転位ループ (格子間原子型、原子空孔型)
- d. 析出物 (照射誘起析出 (RIP)も含む)
- e. 照射誘起偏析 (RIS)

これらの欠陥によるRIHは固溶硬化と同様の現象と考えられる。金属結晶中に固溶原子が存在すると、その溶質原子周辺に生じる歪み場が転位の運動を妨げるため、破断までの伸びが減少することに類似している。それ以外にも、転位が発達し過ぎたことによる絡み合いによる転位運動の妨げなども考えられる。中性子照射を受けた材料はDBTTが高温側に上昇するが、これはRIEによる材料の硬化現象と本質的に同じといえる。

ボイドは通常 $0.2 \sim 0.5 T_m$ (T_m = 融点)において、照射損傷を過剰に与えると形成される。したがって、Moの場合、 $T_m = 2896 \text{ K}$ だから、 $580\text{K} \sim 1450 \text{ K}$ の温度範囲では点欠陥が結晶格子中を動くことができ、ボイドが解離しないためである。さらに照射損傷が進行し、ボイドが過剰に形成されると体積増加 (ボイドスウェリング)が生じる。原子炉で使用される燃料被覆管など設計上許容寸法が求められる材料では、ボイドスウェリングが激しくなると応力集中による破損、冷却材による冷却効果の低下などの危険性が高まるため、ボイドの成長過程を調べることは大切な課題である。ボイドの形成メカニズムとしては、先ず、空孔よりも動き易い格子間原子が結晶中で転位ループなどの集合体を形成する。転位は格子間原子をより選択的に吸収し易いバイアス効果を持っているため、ループが転位に成長する。過度に転位密度が増加すると、空孔が過剰に滞留するようになり、空孔は3次的に集中してボイドを形成する。ボイドは格子間原子や空孔に関して、優先的に吸収するような性質を持たないため、高い照射損傷を与えた材料には大きなボイドが残存することになる。高密度、高エネルギーの中性子照射を受け続けると、材料中にボイドが過剰に形成され、ボイドスウェリングが生じる。とりわけ、原子空孔が結晶中で自由に動ける温度は格子間原子に比べてはるかに高いため、原子空孔が十分に動ける温度になると、格子間原子による転位ループは過剰に成長してしまっているので、過飽和に残留した空孔が多量なボイド形成を引き起こす。原子炉内の燃料被覆管が局所的に不均一なボイドスウェリングを引き起こすと大きな変形をもたらすため、材料の脆化や冷却材の流路を狭めて局所的な出力上昇などの悪影響を及ぼしてしまう。このため、材料がどの温度、どういった中性子スペクトル場でボイド成長が活発になるかを調べるのが、照射損傷においては重要である。

6-2 中性子照射したMo材料EBW材の機械的性質

図6-4にJRR-2炉を用いて、358 Kで $8.8 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ および1073 Kで $1.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ の中性子照射したMo材料の曲げ特性を示す¹。358 Kで $8.8 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ 照射した再結晶PM-Mo母材は310 Kで $\alpha = 120^\circ$ 以上の延性を示した。1073 Kで $1.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ の中性子照射した場合、再結晶TZM母材は350 K以下で脆性破壊した。As-wのPM-Moは著しい脆化を示し、400 K以下でわずかの延性しか示さなかった。PostWAしたPM-MoおよびAs-wのTZMは、それぞれ、430 K、470 K以下で脆性破壊した。しかし、PostWCしたPM-Moは、353 K以上で十分な延性を示し、300 K以下まで脆化を示さなかった。358 Kで $8.8 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ 照射した場合、浸炭効果は再結晶したPM-Moにおいても有効であり、273 Kにおいて十分な延性が認められた。

表6-2にPM-Mo、TZMの母材およびEBW材の曲げ試験によるDBTT ($\alpha = 50^\circ$)を比較して示した。PM-Moの場合、As-r材および1173 KのSR材ではDBTT < 183 K、1473 KのRec材ではDBTT = 237 K、1673 KのRec材ではDBTT = 268 K、1773 Kの浸炭材ではDBTT = 200 K、As-w材ではDBTT = 317 K、1673 KのPostWA材ではDBTT = 280 Kのように変化している。一方、TZMの場合、As-r材ではDBTT < 183 K、1773 KのRec材ではDBTT = 228 K、1773 Kの浸炭材ではDBTT = 196 K、As-w材ではDBTT = 238 K、1773 KのPostWA材ではDBTT = 230 K、1773 KのPostWC材ではDBTT = 254 Kのように変化している。非照射PM-Moの1673 KのRec材のDBTT = 256 Kであったが、348 K、 1.0×10^{21} および358 K、 $1.0 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ の中性子照射によって照射脆化は認められなかった。すなわち、DBTTはそれぞれ 250 K、256 Kとなり、非照射材とほぼ同様であった。414 K、 $8.0 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ および487 K、 $2.0 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ の中性子照射の場合、照射前1673 KのRec材のDBTTはそれぞれ 291 K、315 Kとなり、非照射材のDBTT = 256 Kよりも、35 K ~ 59 Kと上昇した。非照射PM-Moの1773 Kの浸炭材ではDBTT = 200 Kであったが、1073 K、 $1.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ の中性子照射によって、DBTT = 268 Kと増加した。

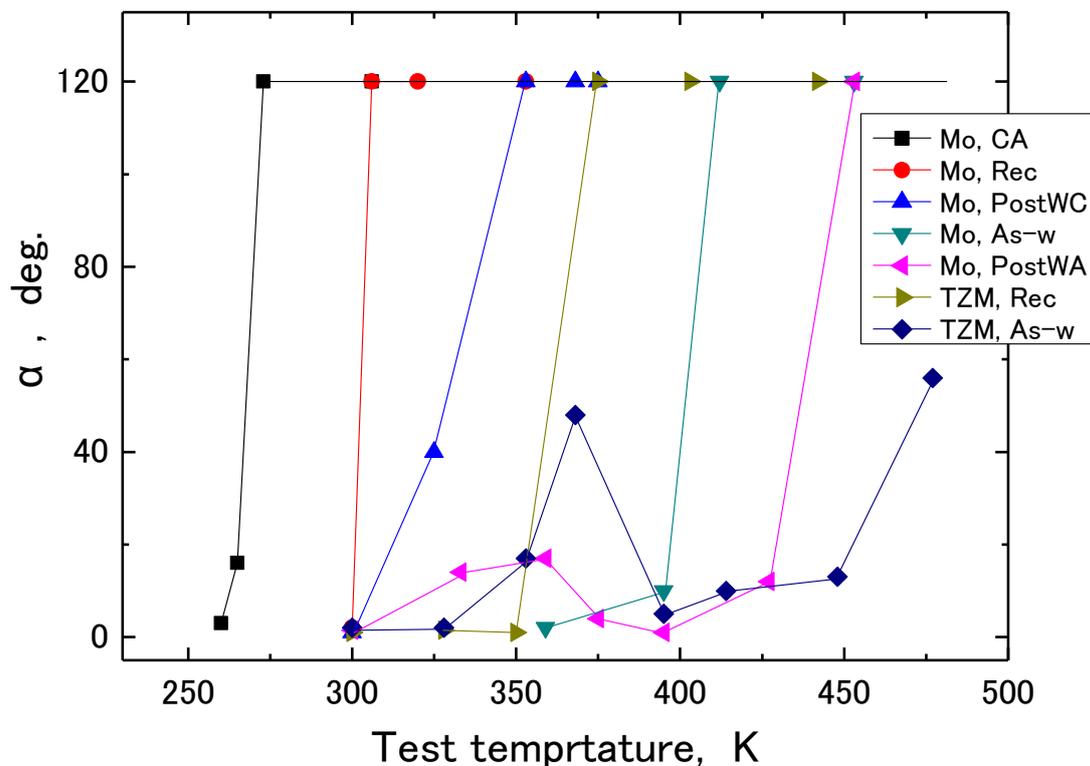


図6-4 中性子照射したMo材料の曲げ特性。再結晶PM-Mo母材、再結晶TZM母材、As-wのPM-Mo；照射： $8.8 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ 、358 K。浸炭したPM-Mo (Mo, CA)、PostWAしたPM-Mo、PostWCしたPM-Mo、As-wのTZM；照射： $1.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 、1073 K。

図 6-5 は JRR-4 炉を用いて、1073 K、 $1.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ の中性子照射を施した、As-w および照射後焼鈍 (PostIA、 $T_A = 1273 \text{ K}$ 、1 h) した PM-Mo と TZM EBW 材の歪速度 $= 1.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の引張特性を示す。図 6-1 の非照射材の機械的特性と比較すると、照射によって σ_{YS} 、 σ_{TS} ともに増加しており、照射による硬化が明らかである。293 K において、As-w した PM-Mo および PostWA した TZM ともに、照射したままでは RIE が著しく、降伏前に破断してしまっただ。293 K において、As-w の PM-Mo、PostWA した TZM の破断強さは、それぞれ、 $\sigma_{TS} = 530 \text{ MPa}$ 、 $\sigma_{TS} = 580 \text{ MPa}$ であった。しかし、673 K において、PM-Mo EBW 材は $\epsilon_F = 2\%$ 程度に回復した。さらに高温においても、 $\epsilon_F < 5\%$ を維持しており、1473 K では $\epsilon_F \sim 8\%$ を示した。PM-Mo EBW 材を PostIA すると、 σ_{YS} および σ_{TS} ともに減少し、 ϵ_F は増加した。673 K において、PM-Mo EBW 材は $\epsilon_F = 5\%$ 程度に回復した。一方、PostIA した TZM の PostWA 材は 673 K において、 $\epsilon_F > 20\%$ へと大きく増加した。さらに、 σ_{TS} は 673 K において硬化を示し、773 K では照射材とほぼ同レベルに軟化していた。また、PM-Mo EBW 材の場合には、このような PostIA 後の硬化は認められなかった。

Shiraishi *et al.* によれば、IM 材の純 Mo の場合、873 K で $8.0 \times 10^{19} \text{ n/m}^2$ ($E_n > 1 \text{ MeV}$) の高速中性子照射を行うと RIH が起きるが、さらに、照射後に温度を上げて焼鈍すると、 $T_A = 1073 \sim 1273 \text{ K}$ において、硬化が生じるとともに、延性が低下することが報告されている³。それより高温では軟化が始まり、1473 K では照射直後の硬さレベルに戻ることが認められている。照射によって形成された転位ループが焼鈍によって再結合して成長し、密度も低下した。一方、低温焼鈍では観察されなかった原子空孔集合体は、 $T_A = 1073 \sim 1273 \text{ K}$ において出現した。その大きさは 40 nm 以下で、密度は約 $10^{16} / \text{cm}^3$ と高いものであった。RIH は転位ループによるものであり、照射後の焼鈍による硬化の原因は、これらの原子空孔集合体の存在にあることを明らかにしている。また、AM によって作製した 2 種類の低 C 含有純 Mo (LCAC Mo (90 wt.ppm C と 140 wt.ppm C)) および TZM 合金、PM によって作製した La_2O_3 分散 Mo 合金 (ODS Mo) の場合、353 ~ 1273 K、13.1 dpa までの照射条件では、353 ~ 882 K では照射硬化が著しく、最大 170% に達したが、1057 ~ 1209 K では大きな硬化は認められなかった。この中で、高い破壊強度を示したのは SR 材 ODS Mo であり、最も強い RIE 抵抗性を有していることが確認されている⁴。しかしながら、いずれにせよ、このような PostIA による回復効果も、転位ループ、原子空孔集合体などの照射欠陥がらせん転位の運動を妨げて生じる RIE を補償するには十分とは言えない。

一方、栗下らは先進的 PM によって、ナノ炭化物分散組織を有した微細結晶粒 (粒径 < 数 100 nm) の Mo-0.2 wt% TiC 合金を作製し、573 - 773 K および 473 - 673 K において 0.1 ~ 0.15 dpa の中性子照射挙動を調べたところ、1 サイクルの照射よりも 4 サイクル照射の方が DBTT は低下し、RIE は抑制されることを明らかにしている⁵⁻⁷。さらに、加工度が低い試料の方が、高加工度のものよりも RIE が一層抑制できることを確認している。このような照射誘起延性向上、高靱化のメカニズムが確立されれば、加工度、結晶粒度、粒子性状・分散度などをコントロールして、Mo 材料のみならず、構造材料最大の課題である RIE を抑制・克服するためのシナリオが得られると期待されている⁸。

図 6-6 は Mo-0.56 wt% Nb の引張試験による ϵ_F を示す。JRR-4 炉を用いて、1073 K、 $6.0 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) 照射した As-w の Mo-0.56 wt% Nb は、1073 K 以下では $\epsilon_F < 5\%$ であり、1273 K において $\epsilon_F = 8.5\%$ に増加した。非照射の EBW 材でも、293 K では $\epsilon_F = 9\%$ であり、573 K では $\epsilon_F = 12\%$ であったが、延性領域が WM と HAZ に限定されているためである⁹⁻¹²。これに対して、Rec 材および PostWA 材では、293 K 以上では $\epsilon_F > 30\%$ であり、十分な延性を示していた。特に後者では、BM が再結晶組織となって、延性増加に寄与したためである。この PostWA 材は、1073 K、 $6.0 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射後においても、293 K 以上では、 $\epsilon_F > 30\%$ と比較的大きな伸びを示した。

表 6-3 は Mo-0.56 wt% Nb の引張試験による DBTT ($\epsilon_F = 1.0\%$) を示す。Rec の DBTT = 181 K、As-w 材の DBTT = 235 K であった。しかし、 $6.0 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 、1073 K の照射によって、PostWA 材の DBTT は < 200 K、As-w の照射材の DBTT は < 200 K、PostWA した照射材の DBTT は < 273 K のように変化した。照射条件にも依存するが、この場合には非照射の EBW 材よりも DBTT は低下しており、RIE が抑制されていた。以上のような条件における Mo-0.56 wt% Nb 合金の照射の場合、全体的に伸びは減少傾向であったが、293 K 以上では、顕著な RIE は認められなかった。この場合、非照射の良好な機械

的性質が、1073 K、 $6.0 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ の照射では依然と維持されていると考えられる。さらに、中性子照射量が増加した場合や低温側の照射温度における挙動については今後の課題である。

表 6-2 PM-Mo、TZM の母材および EBW 材の曲げ試験による DBTT の比較。

* はポンチ径 $R = 2.5 \text{ mm}$ 、その他は $R = 1.58 \text{ mm}$ を用いた。(1) は PostWA ($T_A = 1673 \text{ K}$ 、1 h)、(2) は PostWA ($T_A = 1773 \text{ K}$ 、1 h)、(3) は PostWC ($T_A = 1773 \text{ K}$ 、0.5h)を示す。

Alloy	Condition	Heat treatment	Neutron irradiation	DBTT, K
PM-Mo	Base metal	As-rolled		< 183*
		Annealed, 1173 K		< 183*
		Annealed, 1473 K		237*
		Annealed, 1673 K		256
		Annealed, 1673 K		268*
		C-doped		200*
		Annealed, 1673 K	348 K, $1.0 \times 10^{21} \text{ n/m}^2$	250
		Annealed, 1673 K	358 K, $1.0 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$	256
		Annealed, 1673 K	358 K, $8.8 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$	300
		Annealed, 1673 K	414 K, $8.0 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$	291
		Annealed, 1673 K	487 K, $1.0 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$	315
	C-doped	1073 K, $1.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$	268	
	Weld	As-rolled		317*
		As-rolled(1)		280*
As-rolled		348 K, $1.0 \times 10^{21} \text{ n/m}^2$	307	
As-rolled		358 K, $8.8 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$	400	
As-rolled(1)		1073 K, $1.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$	436	
As-rolled(3)		1073 K, $1.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$	328	
TZM	Base metal	As-rolled		< 183*
		Annealed, 1773 K		228*
		C-doped		196*
	Weld	Annealed, 1873 K		360
		As-rolled		238*
		As-rolled(2)		230*
		As-rolled(3)		254*
Annealed, 1873 K	1073 K, $1.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$	474		

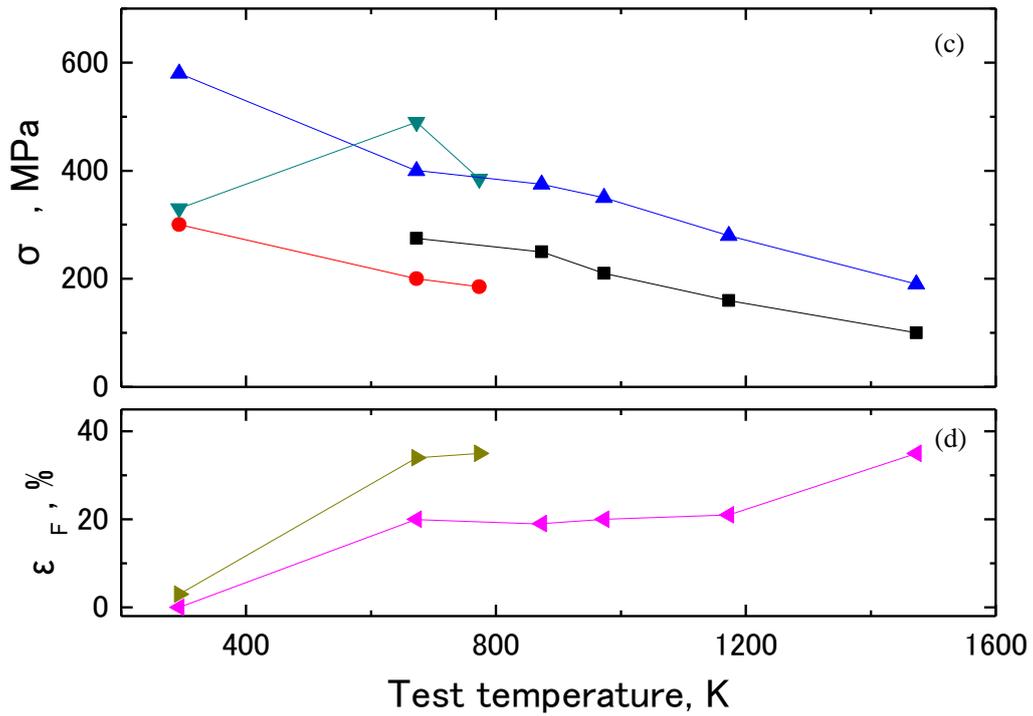
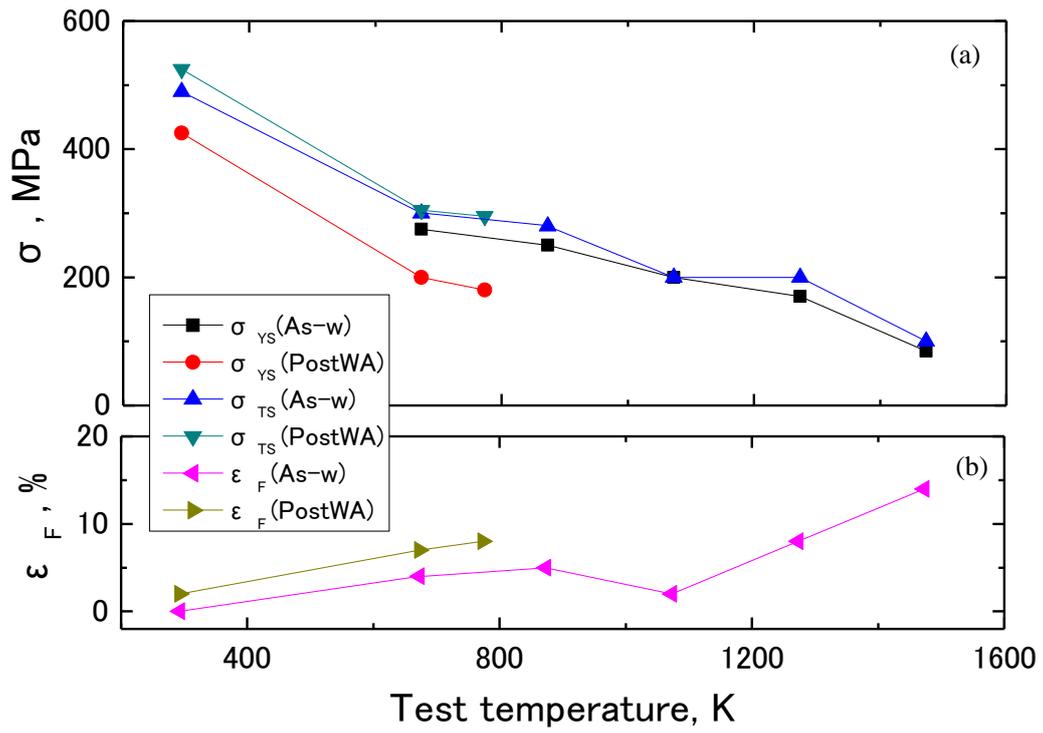


図6-5 1073 K、 $1.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$)まで中性子照射したAs-wおよびPostIAしたPM-Mo EBW材の (a) σ_{YS} 、 σ_{TS} 、(b) ϵ_F とTZM EBW材の (c) σ_{YS} 、 σ_{TS} 、(d) ϵ_F

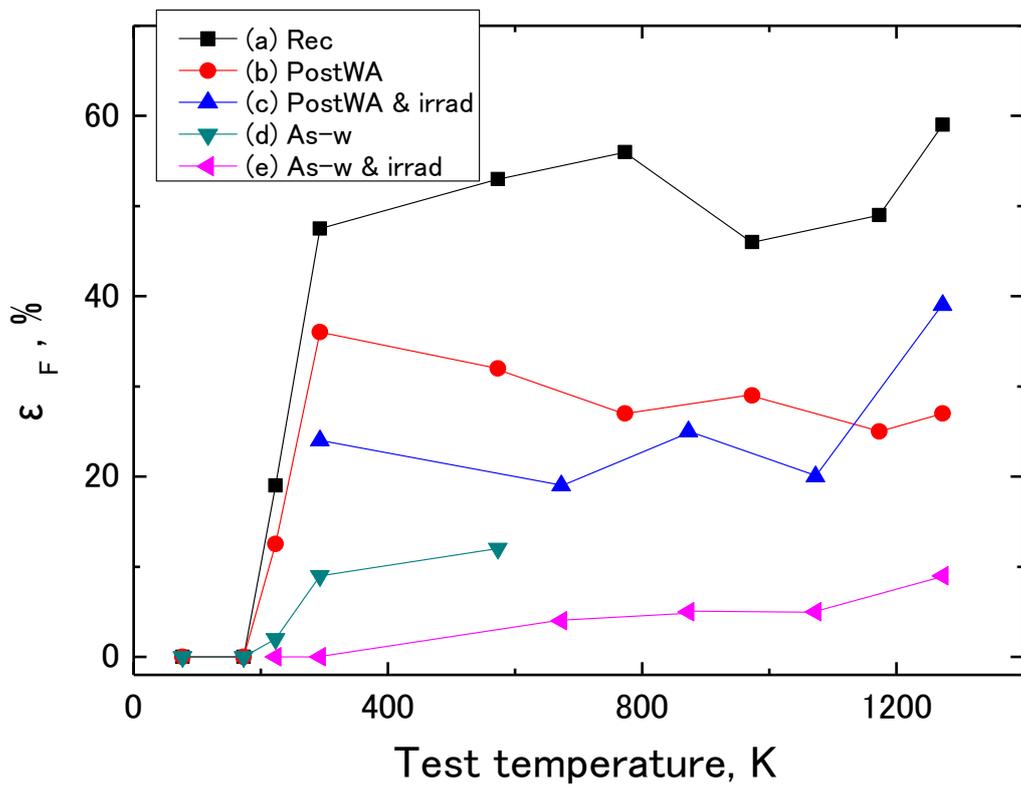


図6-6 Mo-0.56 wt% Nbの引張試験による ϵ_F 。(a)Rec、(b) As-w、(c) PostWA、(d) As-wの照射材、(e) PostWAの照射材。照射は1073 K、 $6.0 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$)。

表6-3 Mo-0.56 wt% Nbの引張試験によるDBTT。

Mo-0.56 wt% Nb	Irradiation Condition	DBTT, K
BM annealed at 1673 K, 1 h	Non-irradiated	181
As-welded	Non-irradiated	235
Postweld annealed at 1673 K, 1 h	1073 K, $6.0 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$)	< 200
As-welded & irradiated	1073 K, $6.0 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$)	< 200
Postweld annealed & irradiated	1073 K, $6.0 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$)	< 273

6-3 まとめ

中性子照射の影響により、Mo材料の母材、EBW材ともに機械的特性に関して、DBTTの上昇、 σ_{YS} 、 σ_{TS} 、 H_V の増加が出現した。また、各種PM-Mo、EB-Mo、AM-Mo、TZM、Mo-0.56 wt% Nbの母材とEBW材の曲げ試験によるDBTTについて、加工材の方が焼鈍材よりもDBTTが低下した。 T_A の上昇とともにDBTTが上昇し、母材よりもEBW材のDBTTが増加した。浸炭焼鈍は母材およびEBW材いずれもDBTT低下に効果的であることが明らかになった。このように、各種の加工、熱処理を施した母材、EBW材の特性は照射後にも反映され、非照射時の特性が良好なものは照射後の特性にも持続される傾向が認められた。

参考文献

1. F. Morito and K. Shiraishi, *J. Nucl. Mater.* 179-181(1991)592
2. Home page of Yoshiie Lab, <http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/mre/research/research.html>
3. K. Shiraishi, K. Fukaya and Y. Katano, *J. Nucl. Mater.* 57(1975)361
4. T. S. Byun, M. Li, B. V. Cockeram and L. L. Snead, *J. Nucl. Mater.* 376(2008)240
5. Y. Kitsunai, H. Kurishita, M. Narui, H. Kayano, Y. Hiraoka, *J. Nucl. Mater.* 239(1996)253
6. H. Kurishita, Y. Kitsunai, T. Kuwabara, M. Hasegawa, Y. Hiraoka, T. Takida and T. Igarashi, *J. Nucl. Mater.* 75(1999)594
7. Y. Kitsunai, H. Kurishita, T. Kuwabara, M. Narui, M. Hasegawa, T. Takida and K. Takebe, *J. Nucl. Mater.* 346(2005)233
8. H. Kurishita, S. Satou, H. Arakawa, T. Hirai, J. Linke, M. Kawai and N. Yoshida, *Adv. Mater. Res.* 59(2009)18
9. F. Morito, *J. Less-Common Met.* 146(1989)337
10. F. Morito, *J. Mat. Sci.* 24(1989)3403
11. F. Morito, *J. Nucl. Mater.* 165(1989)142
12. F. Morito, *Proc. 12th Int. Plansee Seminar*, H. Bildstein and H. M. Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1989)313

第7章 Mo-Re 合金 EBW 材の中性子照射挙動

前章までに見てきたように、熱的安定性と化学的抵抗性に優れているMo-Re合金は、耐熱用の構造材料として期待されており、既に、化学プラントの高温耐食部品として利用され、核融合炉のような将来のエネルギー関連装置の高温部材として研究開発の対象となっている。溶接継手は実際に用いられる複雑な構造材に不可欠であり、Mo合金の実用化の拡大を図るためには、低温における脆化傾向を抑制し、さらに、溶接と照射による機械的性質の劣化を防ぐ必要がある。したがって、Mo-Re合金の溶接性や中性子照射による影響を明らかにすることは、Mo-Re合金EBW材の耐中性子照射性を検証し、材料の利用、応用環境を拡大するためにも極めて有意義なことと考えられる。

中性子照射の実験に用いたMo-Re合金の化学組成は既に表2-1に示した。この章では、まず、高温中性子照射実験として、15～50Re合金 (15.9、21.4、31.7、43.6、50.1 wt% Reを含む5種類のMo-Re合金)のEBW材を作製し、約1073 Kで概略 $5 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$)の照射を施し、それらの機械的特性、組織変化を検討するとともに高温中性子照射によるMo-Re合金のEBW材の照射誘起強化について考察した。次に、低温中性子照射として、15～41Re (15.9～43.6 wt% Reの4種類のMo-Re合金)のMo-Re合金のEBW材に、約323 K で概略 $5 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) の中性子照射し、その機械的性質、組織変化を調べた。

7-1 高温中性子照射挙動

高温照射実験に用いたのは公称値、15 Re、20 Re、30 Re、41 Re、50 Re のそれぞれ 15.9、21.4、31.7、43.6、50.1 wt% Re を含む 5 種類の PM-Mo-Re 合金であった。約 1 mm 厚の Mo-Re 合金圧延板から、ワンパスの EBW によって WM を試料中央に作製して模擬溶接材とした。EBW 条件は第 2 章で述べたとおりである。表面研磨を済まし、溶接後の熱処理としては、1173 K、1 h および 1673 K、1 h 真空中で保持後、炉冷した。図 7-1 に示すように、引張試験片の全長は 25 mm で、平行部は 1.5 mm 幅、7.6 mm 長、0.8～0.9 mm 厚であった。TEM 試験片は 3 mm 径、0.2 mm 厚であり、WM、HAZ、BM の組織観察、 H_v 測定に用いた。中性子照射実験は RIAR の SM 原子炉 (High-Flux Research Reactor SM) を用いて、He ガス雰囲気中、1023～1073 K において、 $5.5 \sim 7.3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) の中性子照射を施した^{1,2}。SM 原子炉の主要諸元を表 7-1 に示す。参考のため、図 7-2～7-4 に Mo-Re 合金の中性子照射用のキャプセル、試料ホルダー、温度および中性子照射量モニターを示す。中性子照射実験後、十分に冷却を施してから、機械的特性、組織変化を比較検討した。

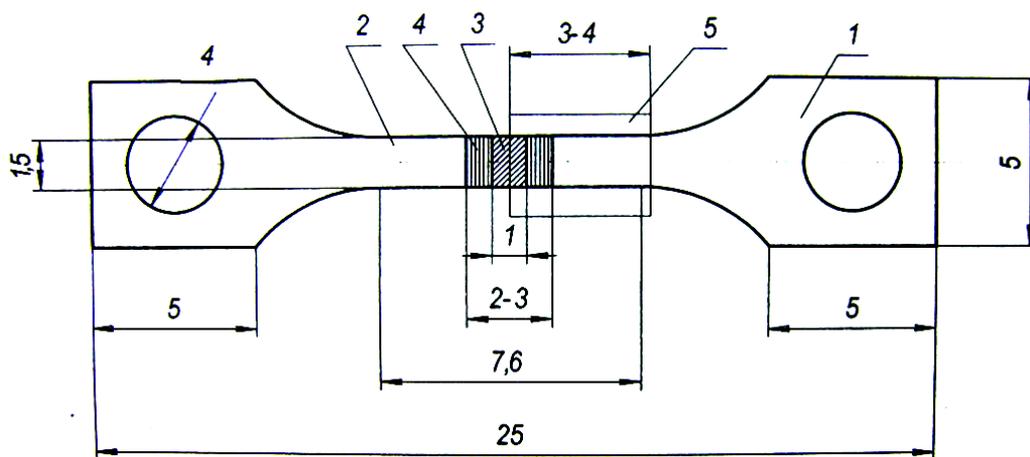


図7-1 中性子照射用引張試験片 (mm)、1: ホルダー部、2: BM、3: WM、4: HAZ、5: 平行部 (1/2長)。

表 7-1 SM 原子炉の主要諸元。

臨界	1961
炉型	圧力タンク型
最大熱出力	100 MW
最大熱中性子束	$5 \cdot 10^{19} \text{ n/m}^2 \cdot \text{s}$
最大高速中性子束	$2 \cdot 10^{19} \text{ n/m}^2 \cdot \text{s}$
燃料	90 wt%濃縮ウラン

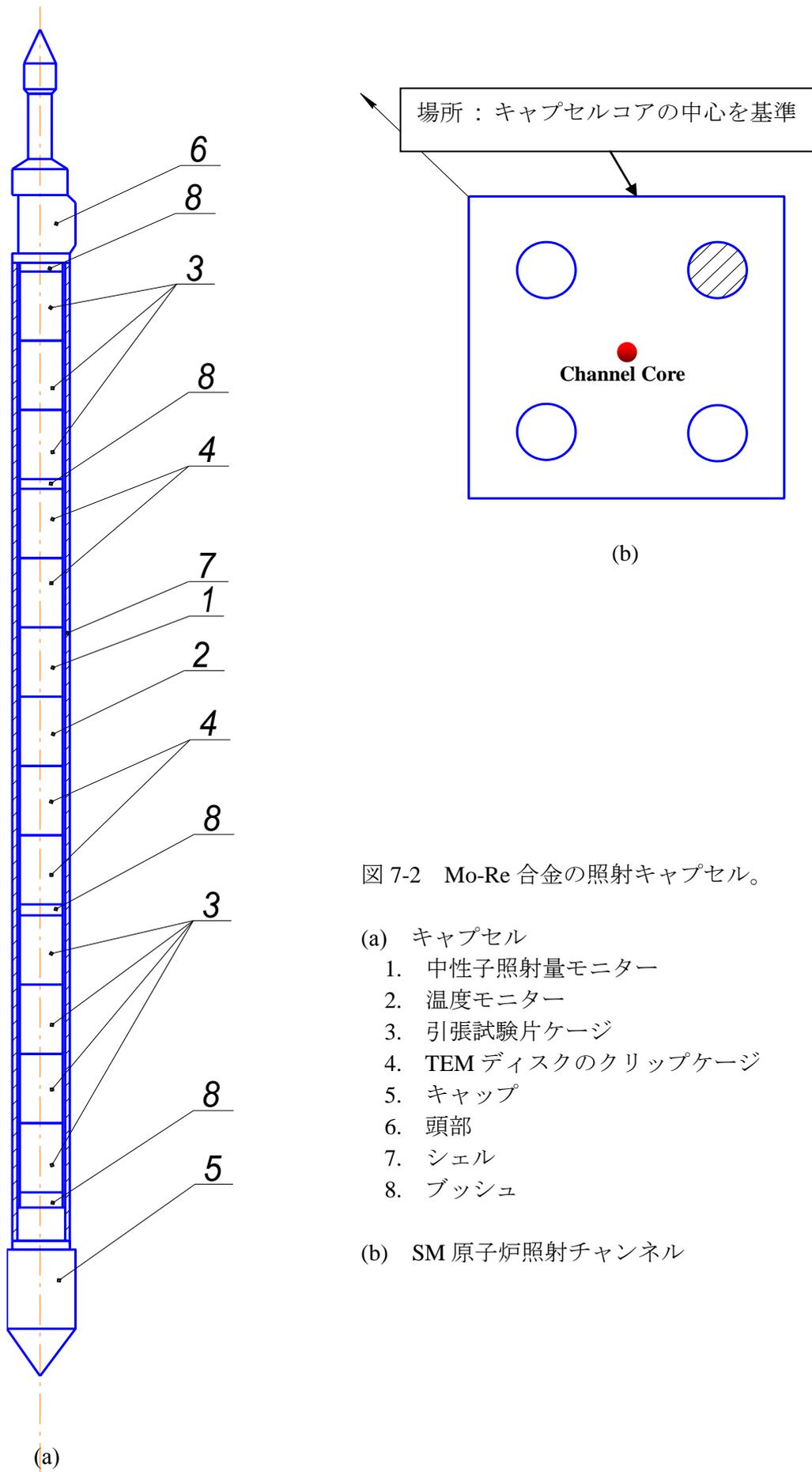


図 7-2 Mo-Re 合金の照射キャプセル。

(a) キャプセル

1. 中性子照射量モニター
2. 温度モニター
3. 引張試験片ケージ
4. TEM ディスクのクリップケージ
5. キャップ
6. 頭部
7. シェル
8. ブッシュ

(b) SM 原子炉照射チャンネル

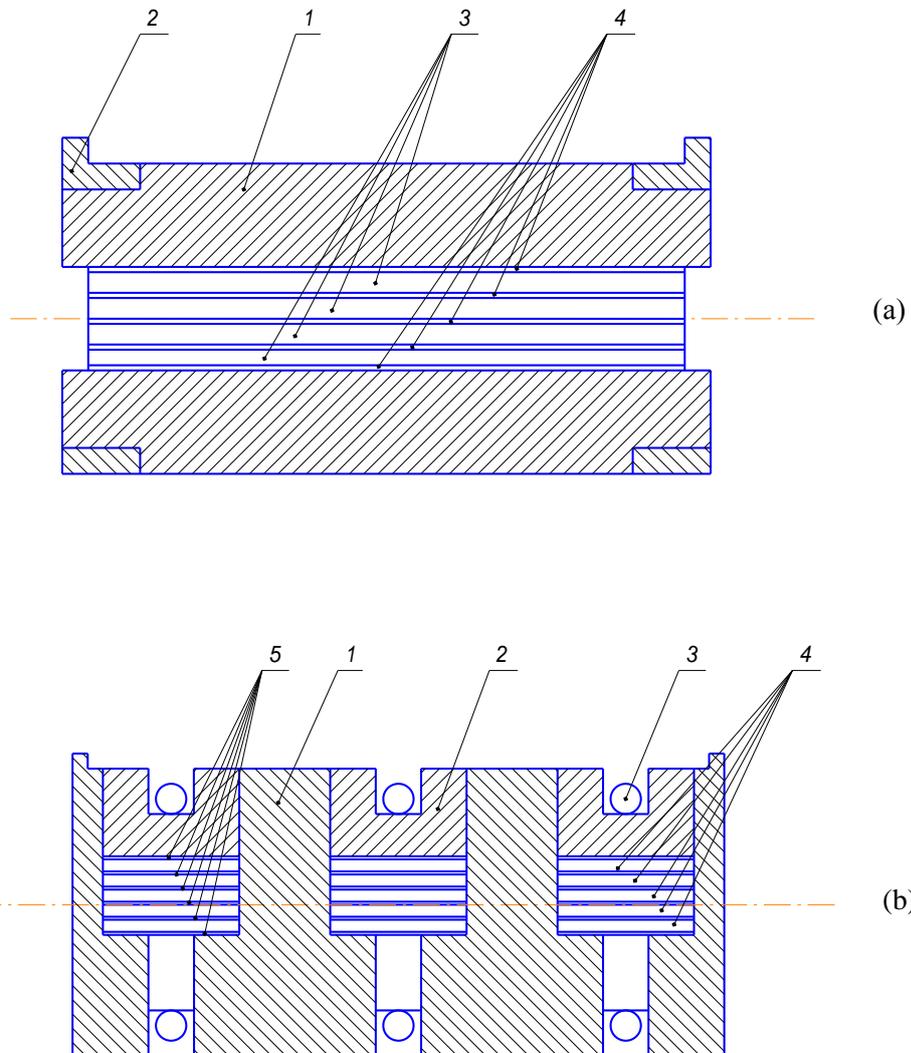


図 7-3 キャプセルにサンプルを配置するためのホルダー。

(a) 引張試験片ホルダー

1. 二つの部分から構成される筒状体
2. スペーサーリング
3. 引張試験片
4. ゲッター (ニオブ箔)

(b) TEM ディスクホルダー

1. 円筒体
2. ストッパー
3. ニクロム線
4. TEM ディスク
5. ゲッター (ニオブ箔)

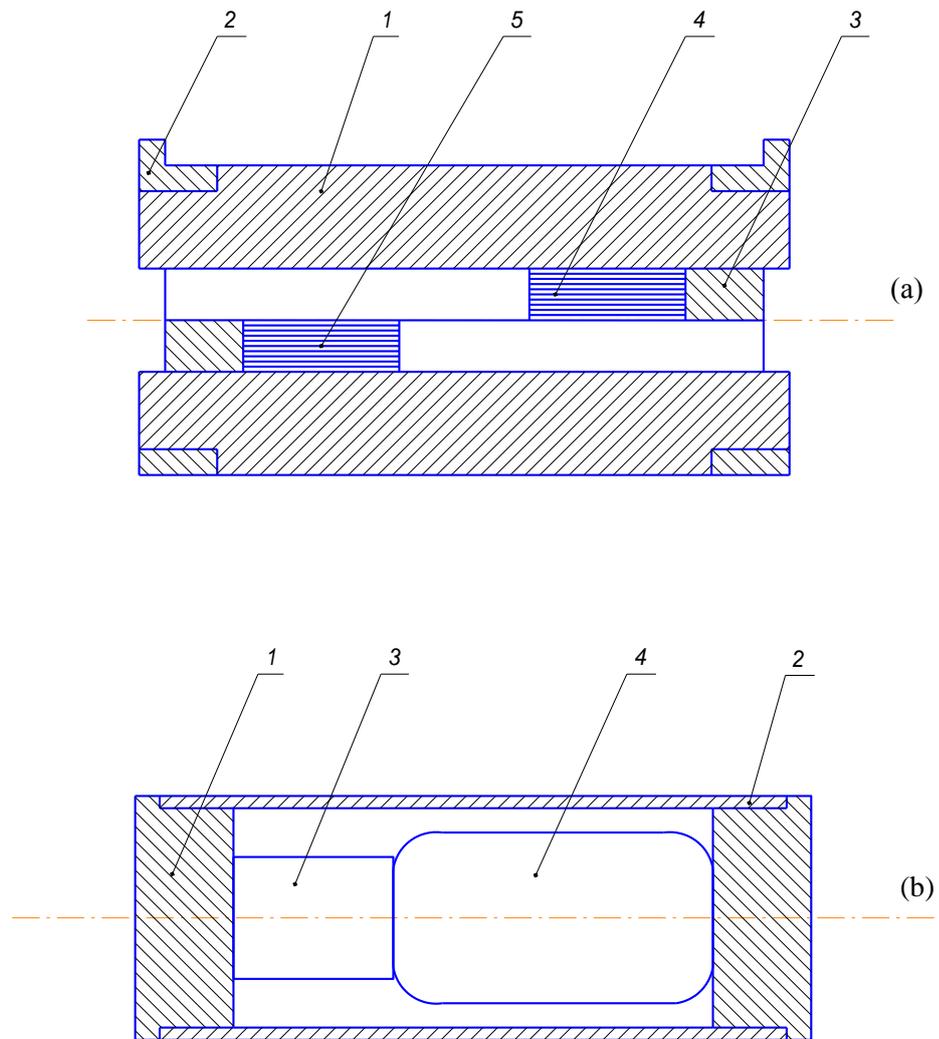


図 7-4 温度モニターと中性子照射量モニター。

(a) 温度モニター

1. 二つの部分から構成される筒状体
2. スパースーリング
3. プレート
4. 1023 K 温度モニター
5. 1073 K 温度モニター

(b) 中性子照射量モニター

1. ストッパー
2. カートリッジチューブ
3. プラグ
4. キャプセルモニター

7-1-1 結果

高温中性子照射後にキャプセルを解体して試料を取り出したところ、22個の引張試験片の中で、4個は既に破壊していたため、残りの18個を利用することができた。図7-5にMo-Re合金EBW材の室温での歪速度 = $2.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の引張試験による ϵ_F (非照射材: 実線、照射材: 破線)を示す。室温では非照射の場合、Re量の増加につれて ϵ_F も増加し、20 Re以上において、Rec溶接材では $\epsilon_F = 2 \sim 15\%$ 、SR溶接材では $\epsilon_F = 0.5 \sim 2\%$ の延性を示した。しかし、15 Reでは、いずれも $\epsilon_F = 0.1\%$ 以下となり、延性は認められなかった。一方、照射したほぼすべての溶接材では $\epsilon_F = 0.1\%$ 以下であり、著しいRIEを示した。41 Re合金Rec溶接材でさえ $\epsilon_F = 1.4\%$ 程度の伸びしか認められないほど、乏しい延性であった。図7-6に高温での ϵ_F を示すが、非照射材は1023 K、照射材は1073 Kにおいて引張試験を行っている。15 Re ~ 41 Reの範囲内で、多少のバラツキはあるものの、非照射材、照射材ともに、 $\epsilon_F = 15 \sim 30\%$ と高い延性を示し、室温におけるようなRIEは認められなかった。照射材と非照射材とを比較すると、15 ReのRec材はほぼ同程度の $\epsilon_F > 23\%$ であったが、20 ReのRec材は $\epsilon_F = 27\%$ から $\epsilon_F = 17\%$ のように照射後に減少していた。一方、20 Reおよび30 ReのSR材、41 ReのRec材では、照射後に $\epsilon_F = 23 \sim 29\%$ を示し、6 ~ 10%の延性増加が認められた。

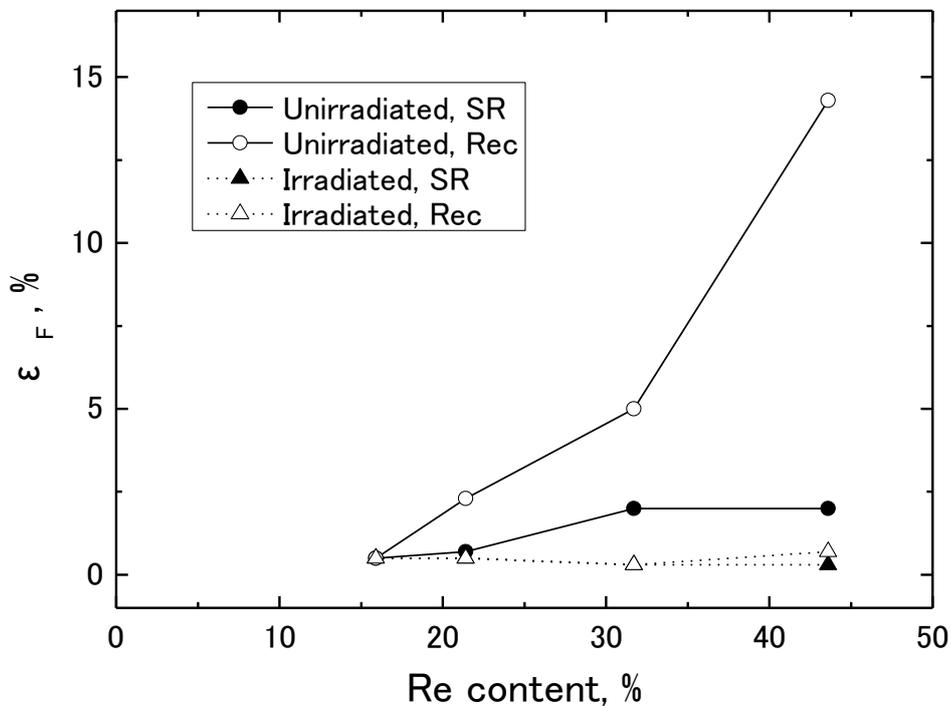


図7-5 Mo-Re合金溶接材の室温での引張試験による ϵ_F 、実線は非照射材、点線は照射材、白マークはRec溶接材、黒マークはSR溶接材を示す。

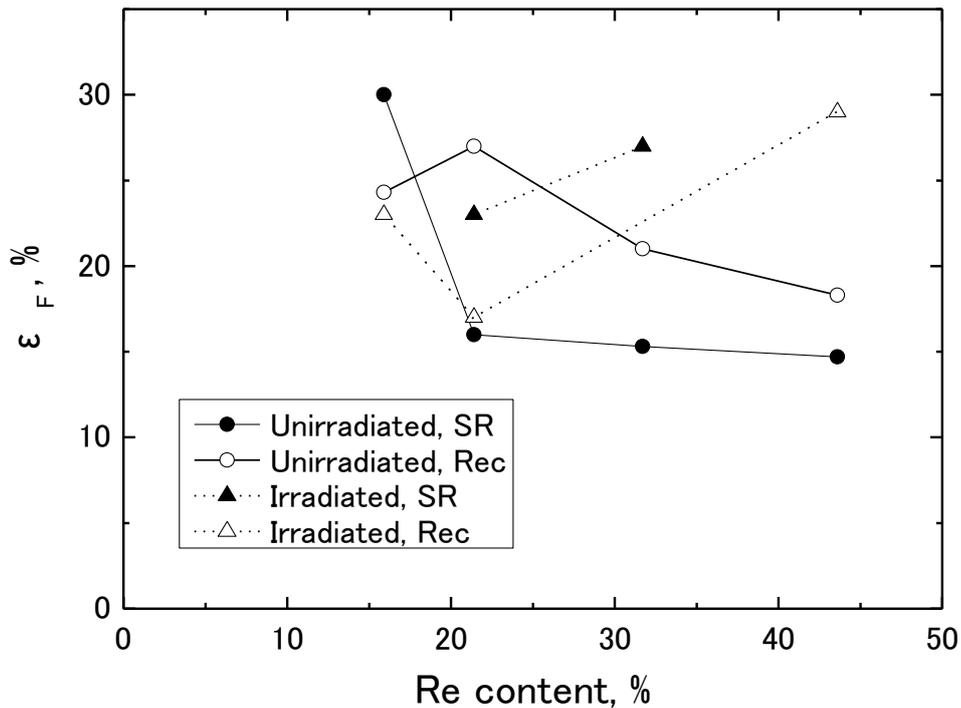


図 7-6 Mo-Re 合金溶接材の高温引張試験による ϵ_F 。試験温度は非照射材では 1023 K、照射材では 1073 K。実線は非照射材、点線は照射材、白マークは Rec 溶接材、黒マークは SR 溶接材を示す。

図 7-7 に非照射および照射した Mo-Re 合金の母材と溶接材の (a) 室温と (b) 高温における σ_{TS} を示す。ただし、高温試験温度は非照射材では 1023 K、照射材では 1073 K である。室温引張試験では、非照射の SR 材と Rec 材の σ_{TS} は同様に Re 量の増加とともに増加した。これらとほぼ同様に、SR 照射材の σ_{TS} も Re 量の増加とともに増加を示した。Rec 照射材にはバラツキが認められるが、15 Re および 41 Re の σ_{TS} は 600 MPa から 1000 MPa へと増加した。高温試験では、非照射材の σ_{TS} は同様に、Re 量の増加とともに 200 MPa から 400 MPa へと増加した。これらとほぼ同様に、SR および Rec 照射材にはバラツキが認められるが、15 Re ~ 41 Re の σ_{TS} は 800 MPa から 1300 MPa へと増加した。一方、50 Re 照射材の σ_{TS} はいずれも 850 MPa 程度とやや低下傾向を示した。このように、室温と高温において、全般的には Re 量の増加とともに σ_{TS} は増加した。高温試験では、15 Re および 41 Re の Rec 材と 30 Re の SR 材は、それぞれ 210 MPa から 980 MPa、400 MPa から 1100 MPa、350 MPa から 1300 MPa へと大きな照射強化を示した。20 Re の Rec 材と SR 材は、それぞれ 240 MPa から 980 MPa、400 MPa から 1100 MPa、350 MPa から 1300 MPa へと大きな照射強化を示した。すなわち、高温試験における Mo-Re 合金の σ_{TS} の増加量は、450 ~ 900 MPa となり、照射誘起強化が明らかに認められた。図 7-8 に Mo-Re 合金照射材の室温で測定した H_V の変化を示す。溶接各部の硬さは一般的には Re 量とともに増加した。非照射材では、第 5 章で示したように、加工組織の BM の硬さが高く、HAZ、WM と次第に低下傾向となった。照射材では、溶接各部の固さの相違は比較的少ないが、いずれも照射によって大きな硬化を示し、Re 量に依存するが、SR および Rec で約 300 ~ 750 のように大きな照射硬化となった。

高温照射後の Mo-Re 合金の密度変化 ($\Delta d/d_{ini}$) を図 7-9 に示す。ここで $\Delta d = d_{irr} - d_{ini}$ 、 d_{ini} : 照射前の密度、 d_{irr} : 照射後の密度である。照射材の密度 ($d_{irr} = d_{ini} + \Delta d$) は、 d_{ini} に比べると 3.1 ~ 9.2 % の増加となった。密度変化は図に示すように、15 ~ 20 Re 合金の時はほぼ一定の約 9 % となった。さらに Re 量が増加するにつれて、密度変化は単調に減少し、50 Re 合金では約 3 % となっている。

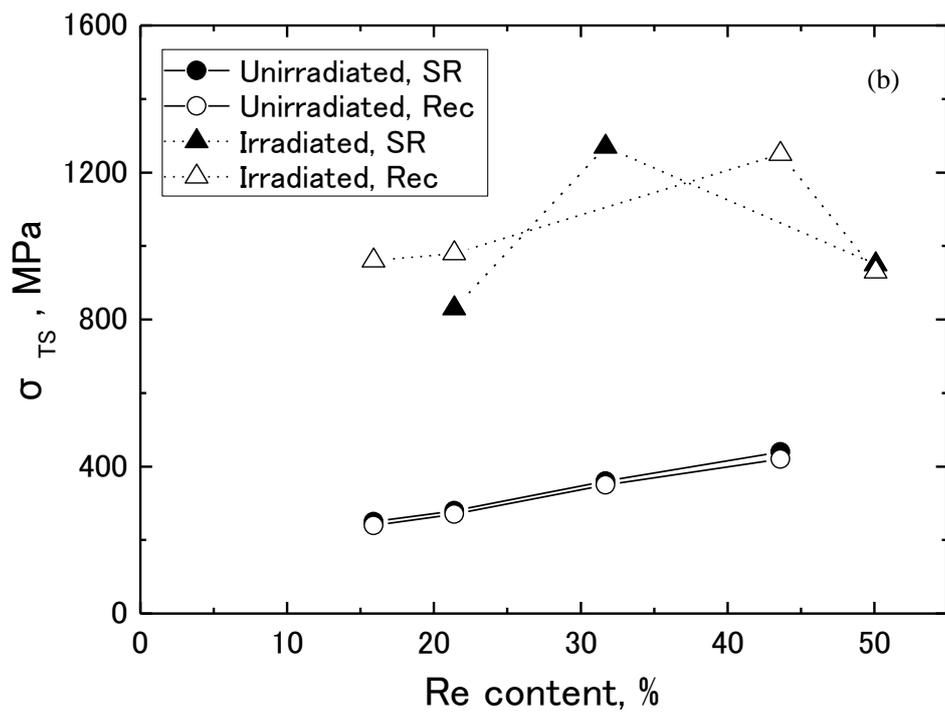
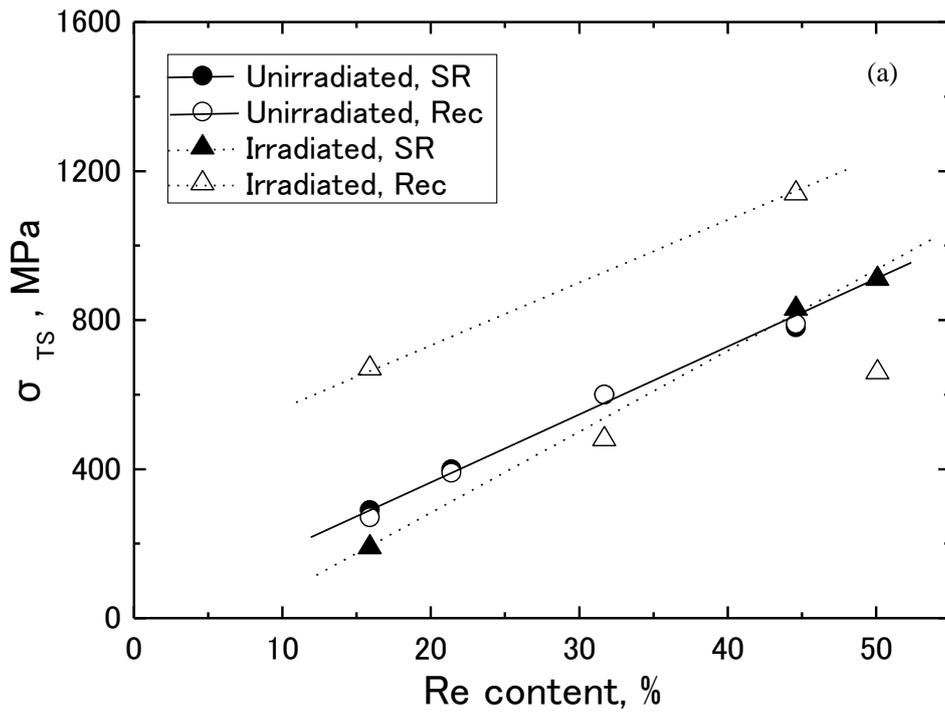


図 7-7 高温照射前後の Mo-Re 合金の σ_{TS} 、(a)室温引張試験、(b) 高温引張試験 (非照射材 1023 K、照射材 1073 K)。実線は非照射材、点線は照射材、白マークは Rec 材、黒マークは SR 材を示す。

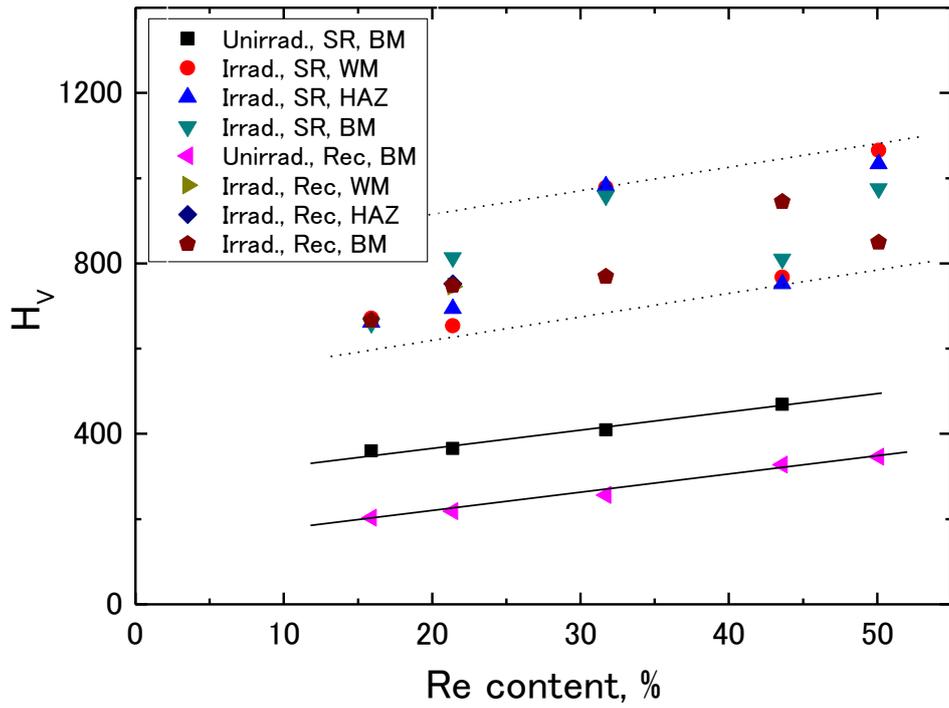


図 7-8 Mo-Re 合金照射材の Hv 変化。点線は照射した溶接材の範囲、実線は非照射の SR 母材および Rec 母材を示す。

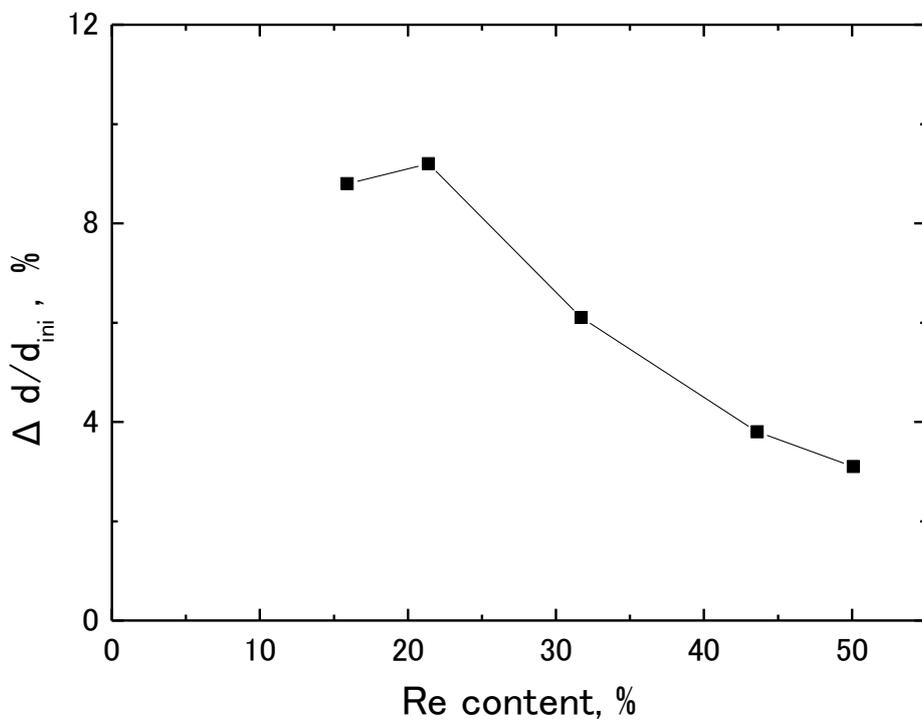


図7-9 高温照射後のMo-Re合金の密度変化。 $\Delta d/d_{ini}$ (%), $\Delta d = d_{irr} - d_{ini}$, d_{ini} : 照射前の密度、 d_{irr} : 照射後の密度)。

図7-10は中性子照射したSR材の溶接各部の光顕による観察組織で、それぞれ、Mo-30 Reの (a) BM、(b) HAZ、(c) WMであり、Mo-50 Reの (d) BM、(e) HAZ、(f) WMである。いずれの部位でも Mo-30 Reの結晶粒径は Mo-50 Reよりも大きくなっている。図7-11は中性子照射したMo-20 ReのRec溶接材の光顕による観察組織 (a) BM、(b) HAZ、(c) WMである。拡大して示したのは、各部で観察できた μm サイズの照射誘起 σ 相析出物の例である。

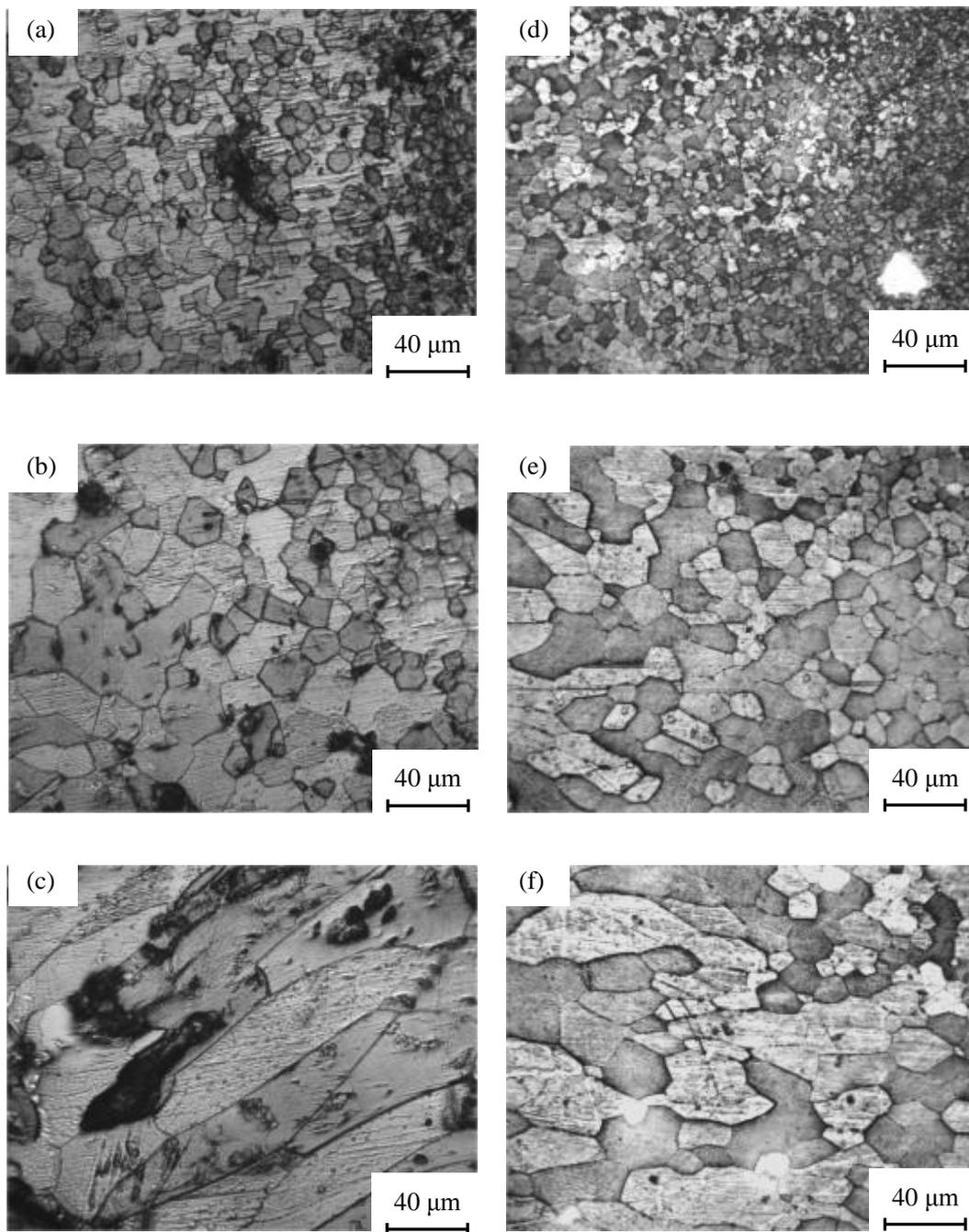


図 7-10 中性子照射した SR 溶接材の各部の光顕による観察組織。Mo-30 Re ($T_A = 1173 \text{ K}$, 1 h) : (a) BM、(b) HAZ、(c) WM、Mo-50 Re ($T_A = 1173 \text{ K}$, 1 h) : (d) BM、(e) HAZ、(f) WM。

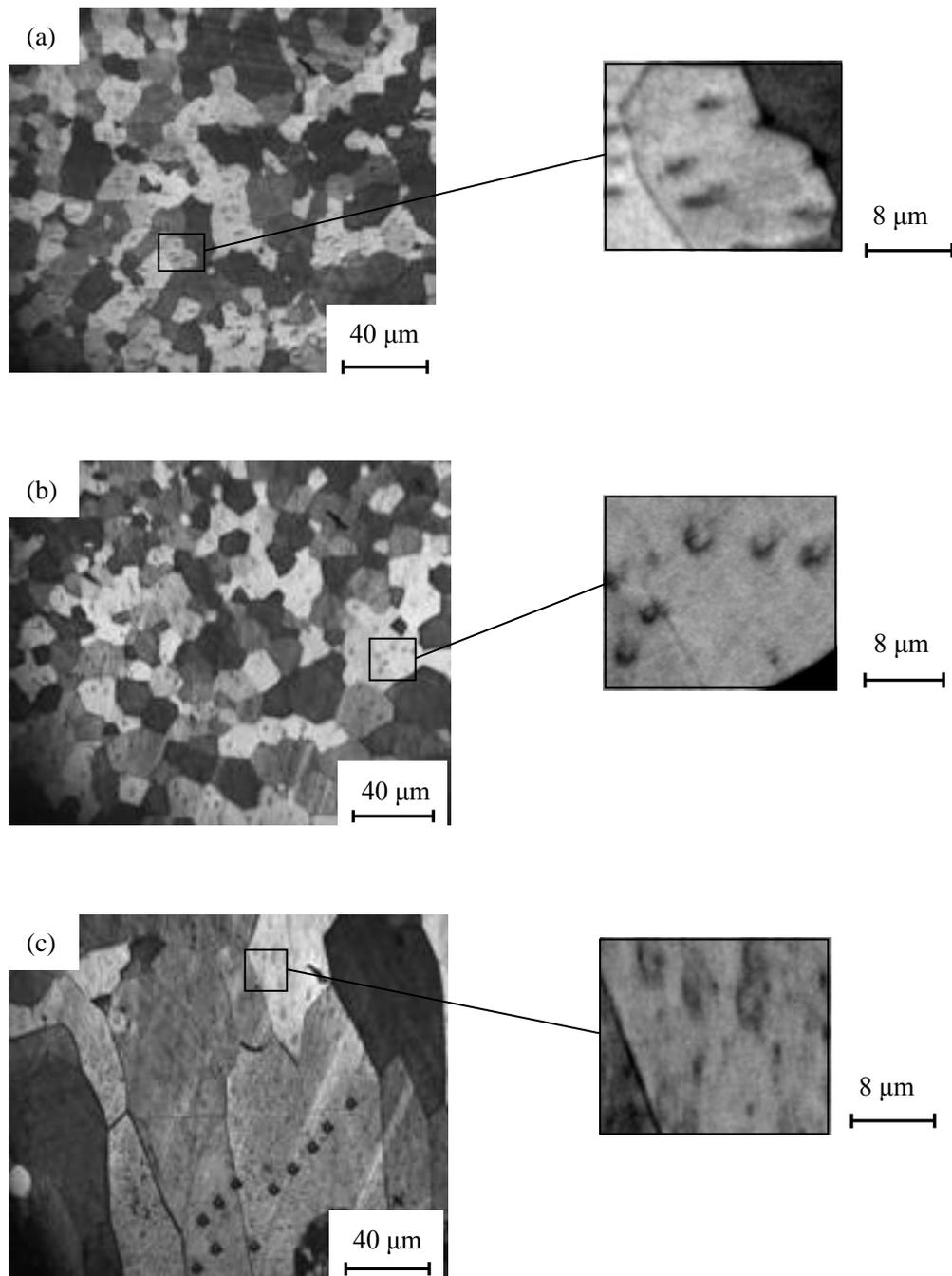


図 7-11 中性子照射した Mo-20 Re の Rec 溶接材 ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h) の光顕による観察組織。(a) BM、(b) HAZ、(c) WM。

図 7-12 は中性子照射した Rec 溶接材の室温における破面組織で、(a) Mo-15 Re ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)、(b) Mo-20 Re ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)、(c) Mo-30 Re ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)、(d) Mo-41 Re ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)、(e) Mo-50 Re ($T_A = 1873 \text{ K}$, 1 h) のように、いずれも粒界破壊でなく、劈開破壊となった。その劈開破壊のサイズは結晶粒径の微細化を反映して、Re 量の増加とともに減少していた。図 7-13 は中性子照射した Mo-Re の Rec 溶接材をより高倍率で SEM 観察した破面組織で、(a) Mo-15 Re ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)、(b) Mo-20 Re ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)、(c) Mo-30 Re ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)、(d) Mo-41 Re ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h) である。矢印で示したのは、劈開破面上で観察できた μm サイズの照射誘起 σ 相析

出物の例である。また、引張試験では多くはすべり変形が主体であったが、室温において、双晶変形帯が観察される場合もあった。

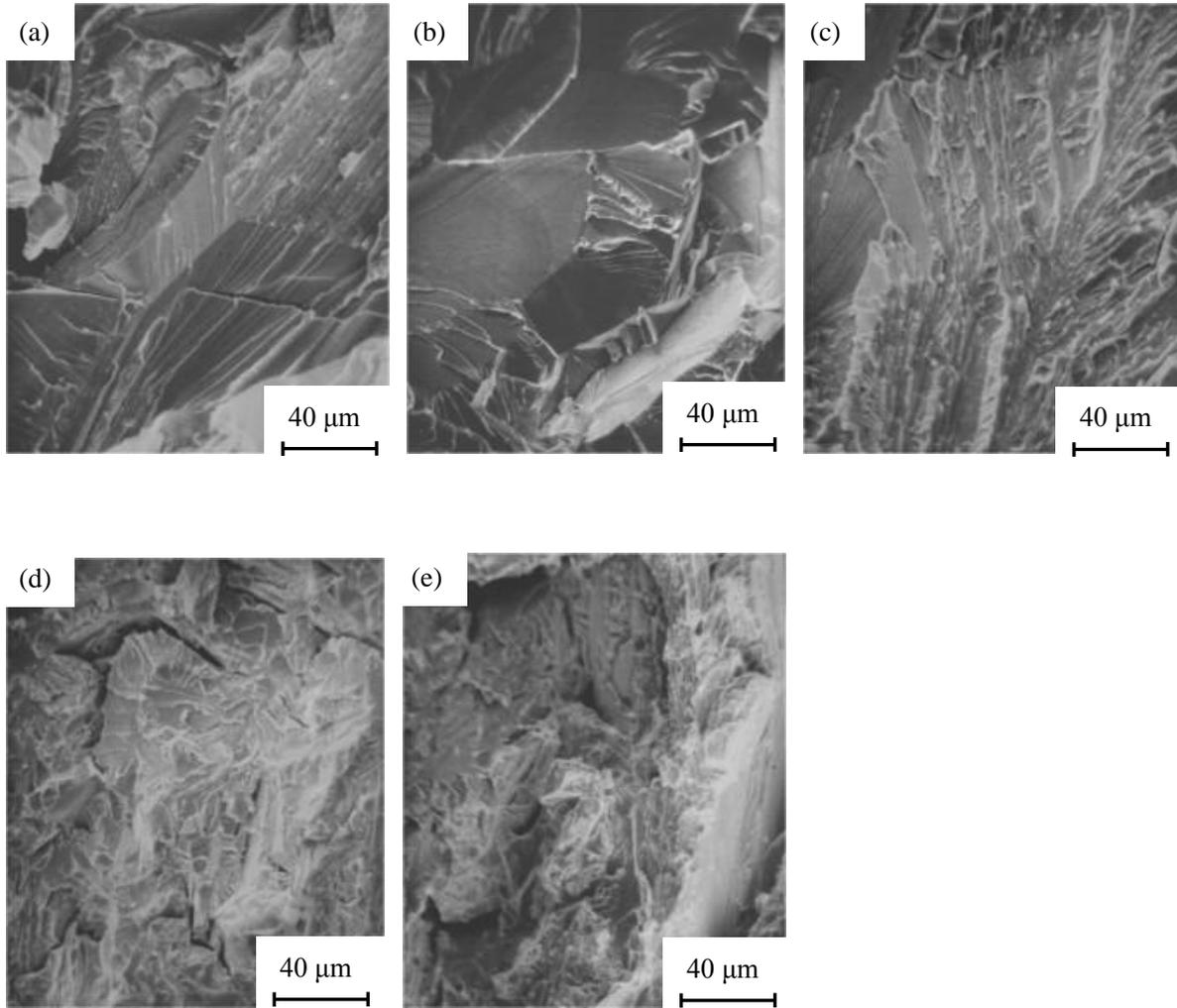


図 7-12 中性子照射した Rec 溶接材の室温引張試験後の SEM 観察による破面組織。(a) Mo-15 Re ($T_A = 1673$ K、1 h)、(b) Mo-20 Re ($T_A = 1673$ K、1 h)、(c) Mo-30 Re ($T_A = 1673$ K、1 h)、(d) Mo-41 Re ($T_A = 1673$ K、1 h)、(e) Mo-50 Re ($T_A = 1873$ K、1 h)。

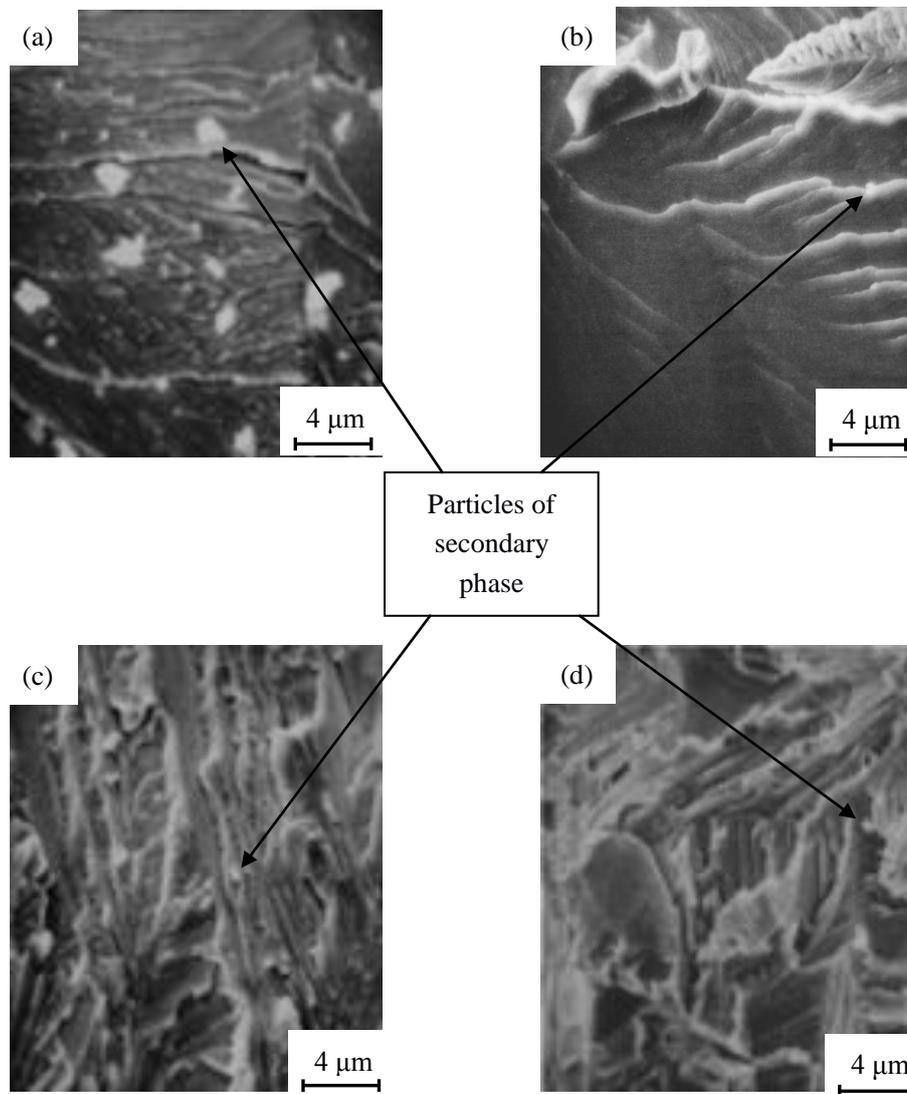


図 7-13 中性子照射後に室温引張試験した Rec 溶接材の SEM 観察による破面組織。(a) Mo-15 Re : BM ($T_A = 1673$ K、1 h)、(b) Mo-20 Re : WM ($T_A = 1673$ K、1 h)、(c) Mo-30 Re : BM ($T_A = 1673$ K、1 h)、(d) Mo-41 Re : BM ($T_A = 1673$ K、1 h)。

図 7-14 は中性子照射した Mo-Re 合金 Rec 溶接材の TEM 像である。(a) ~ (c) Mo-15 Re ($T_A = 1673$ K、1 h)、(d) ~ (f) Mo-41 Re ($T_A = 1673$ K、1 h) の照射微細組織であり、大量の 50 ~ 200 nm 長さの σ 相と考えられる薄い平面状の析出物が観察された。Mo-Re 合金溶接材の非照射材に比べ、照射材の微細組織には、このような照射誘起の析出物が高密度に形成されることが特徴的であった。

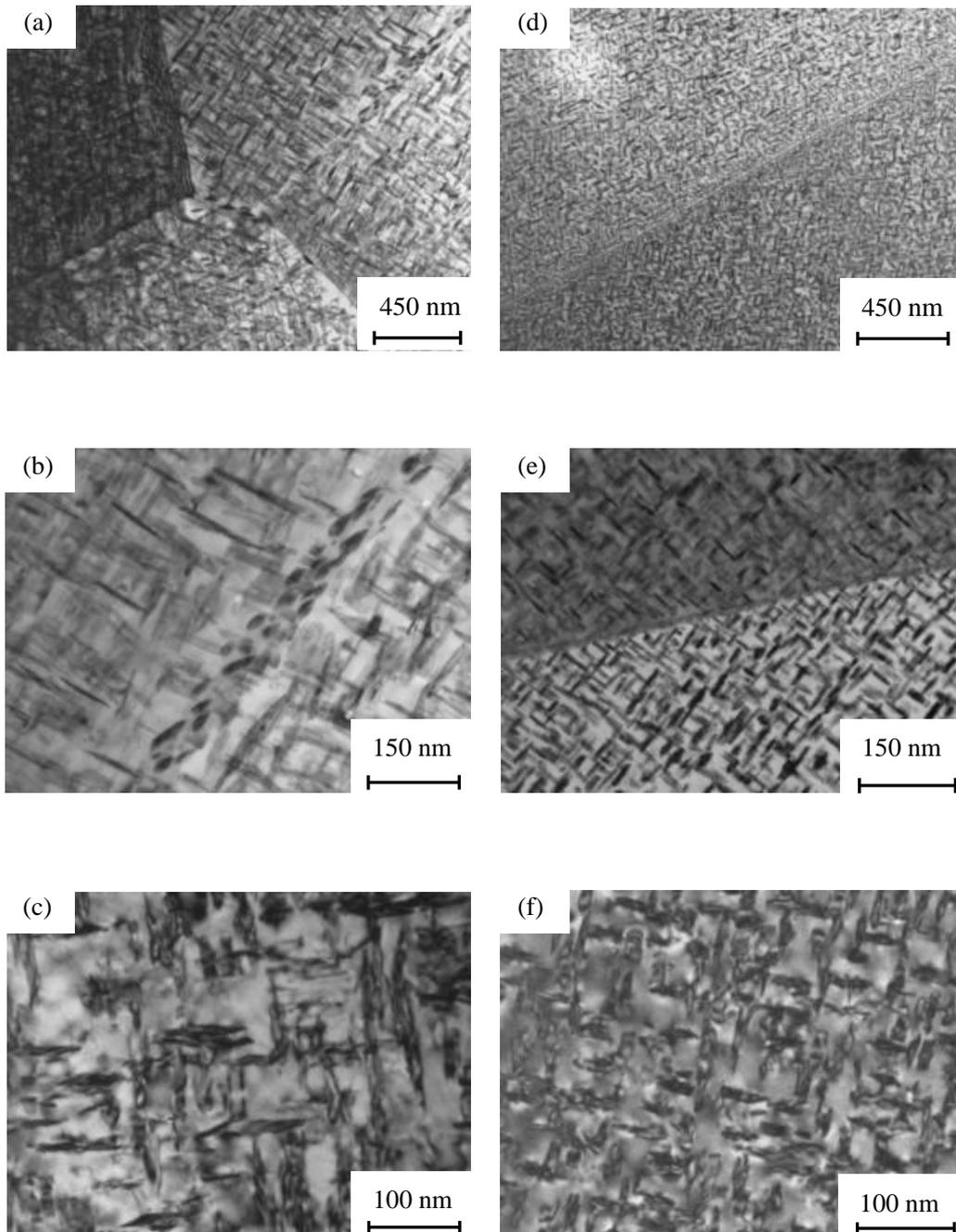


図 7-14 中性子照射した Mo-Re 合金の Rec 溶接材の TEM 観察による組織。(a) ~ (c) Mo-15 Re ($T_A = 1673$ K、1 h)、(d) ~ (f) Mo-41 Re ($T_A = 1673$ K、1 h)。

7-1-2 考察

状態図 (図1-1)に示されるように、Mo-Re合金の高濃度Re側では、金属間化合物の σ 相および χ 相の第2相が形成される。Mo-Re固溶体合金に中性子照射すると、拡散と濃度の揺らぎによって、内部のシンクに固溶限以上のReが濃化して析出し、これらの第2相が形成されると考えられる。これらのRIPの結果は、従来の報告³⁻⁵と合致しており、Mo-Re合金溶接材においても同様に薄い平面状の第2相の析出が非常に顕著であることが認められた。

IM材の純Moにおいて、873 Kで $8.0 \times 10^{19} \text{ n/m}^2$ ($E_n > 1 \text{ MeV}$)の高速中性子照射を行うと、照射欠陥の蓄積、増加によって照射誘起硬化 (RIH)が起きるが、さらに、照射後に温度を上げて焼鈍すると、 $T_A = 1073 \sim 1273 \text{ K}$ において、硬化が生じるとともに、延性が低下することが報告されている⁶。一方、低温焼鈍では観察されなかったボイドは、 $T_A = 1073 \sim 1273 \text{ K}$ において出現した。その大きさは4 nm以下で、密度は約 $10^{16} / \text{cm}^3$ と高いものであった。すなわち、RIHは転位ループによるものであり、照射後の焼鈍による硬化の原因は、これらのボイドの存在にあることを明らかにしている。さらに高温の焼鈍では軟化が始まり、 $T_A = 1473 \text{ K}$ では照射直後の硬さレベルに戻ることが確認されている。これは照射によって形成された転位ループが焼鈍によって再結合して成長し、密度も低下したためである。

AM法で作製した2種類の低C含有純Mo (LCAC Mo (90 wt.ppm C と140 wt.ppm C))およびTZM合金、PM材の La_2O_3 分散Mo合金 (ODS Mo)を用いた、353 ~ 1273 K、13.1 dpa までの照射条件下においては、353 ~ 882 KでRIHが著しく、最大170%に達したが、1057 ~ 1209 Kでは大きな硬化は認められなかった。この中で、高い破壊強度を示したのはSR焼鈍したODS Moであり、最も強いRIE抵抗性を有していることが確認されている⁷。

Mo-Re合金溶接材中の第2相の性状および形成される割合はRe量にも依らず、また、溶接各部において、それらの形状、分布には大きな差異は認められなかった。 χ 相は通常、球状に析出すると報告されており³、薄い平面状の第2相が特定の結晶方向に析出している、図7-14のような針状の析出物は σ 相と考えたほうが妥当である。このような第2相が高密度に形成され、バルク全体にわたって均一な分布をし、結晶粒界近傍には無析出帯も認められないので、これらの第2相は、拡散と濃度の揺らぎによる均一な核生成メカニズムによって生じたと考えられる⁸。この場合、安定な析出核はボイドや転位、結晶粒界などの格子欠陥に優先的に析出することなく、溶接各部の欠陥がない領域に形成され、核生成と成長が粒内に均一に進行したためである。中性子照射条件下において、MoとRe原子とは分離が容易となり、形成された析出核は十分安定して成長し、その結果、RIPが生じる。Re量にあまり依存しないで、相形成、成長、析出が進行する結果は、照射によって大量の原子空孔が生成し、Mo-Re合金溶接材中のそれぞれの原子が、非常に速い速度で拡散することを示している。したがって、Mo-Re合金溶接材では、照射組織が材料組成に影響される効果は弱く、形成される微細組織は、Re量によらず多量の第2相が出現したと符合する。最近の報告では、 σ 相を含む二相のMo-47.5 wt% Re合金を998 K、1248 Kで時効すると、結晶粒界に沿って χ 相が析出することが確認されている⁹。また、FFTFにおいて大量に中性子照射されたMo-41 wt% Re合金では、RISによって、非平衡的な相分離とReからOsへの核変換が生じるため、顕著な密度変化が起きることが報告されている¹⁰。照射量、試料の加工度、焼鈍などによって、密度増加、密度減少が生じているが、密度の変化量は最大2.26%であった。また、Mo-41 wt% Re合金は本来、単相の固溶体合金であるが、743 K ~ 1003 K、28 ~ 96 dpaという多量の中性子照射を受けた結果、 σ 相でなく、薄い平面状のReとOsを主体とするhcp析出相が高密度に形成されたことが見出されている。結晶粒界にもこのhcp相が観察されたが、マトリックス中のものと比べて大きく、より等軸晶的な形状であった。一方、照射量が低い場合は形成されなかったが、1003 Kでの長時間照射によって、 χ 相も出現した。これは平衡相であり、先在しているhcp相と共存していた。本実験の場合は比較的低い中性子照射量であるが、高温照射後のMo-Re合金溶接材の密度変化は、図7-9で示したように、15 ~ 20 Re合金の時はほぼ一定の約10%となった。さらにRe量が増加するにつれて、密度変化は単調に減少し、50 Re合金では約3%の増加となっている。Cr-Fe合金の高温照射 (873 ~ 1023 K、 $2.8 \sim 4.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$)) の結果によると、 σ 相の成長、組成変化による密度増加が指摘されている¹¹。同様な現象が、Mo-Re合金の場合も生じていると考えられ、図7-9のよう

にRe量の増加とともに、RIPによって σ 相の成長、組成変化による密度増加が認められた。また、FFTFを利用して、681 ~ 1072 Kにおいて20dpa以下の中性子照射実験の場合、Plansee製の0 Re、5 Re、41 Reの他に、第4章で用いた試料と作製履歴が同じものである、東タン社製のMo-2 Re、4 Re、10 Re、13 Re 合金 (SR材、 $T_A = 1173$ K、15 minおよびRec材、 $T_A = 1523$ K、1 h)が照射されている⁵。このような非常に多量の高温中性子照射条件に曝されると、結晶粒内には高密度に σ 相と χ 相の析出が生じていた。また、ポイドは全ての照射試料で観察されたが、転位ループや転位は比較的低温照射材にのみ認められている。さらに、Re量の増加によってRIEが促進された結果、2 ~ 5 wt% Reの比較的低濃度Mo-Re合金が最適組成であるとの報告がなされている。Mo-Re合金溶接材の破壊様式は室温において、いずれも粒界破壊でなく、劈開破壊となった。その劈開破壊のサイズは結晶粒径の微細化を反映して、Re量の増加とともに減少した。次節で述べるように、Mo-Re合金溶接材の低温照射の場合、破断部は主としてWM部になったが、これは溶接各部の中でWMが最も強度が低かったためである¹¹。また、第6章で既に述べたように、Mo、TZM、Mo-0.56 wt% Nbの溶接材の照射結果でも同様に、破断部は主としてWM部になった。特に、Re量が低い場合、Mo-Re合金溶接材は粒界破壊を生じ易かった。これに対して、高温照射では、溶接各部は同様な強度レベルとなったため、室温試験における破断部は、WMに限らず、いずれの個所でも出現し、粒界脆性破面ではなく、劈開破面が主体となった。また、劈開面上および粒内に多数の第2相析出物が観察されたが、これら析出物の数と形態はRe量にほとんど依存していなかった。このように、Mo-Re合金の溶接各部において、微細かつ多数の第2相が同様に形成され、WM、HAZ、BMの機械的性質は大きな相違はない結果と一致した。したがって、溶接材各部が比較的均質な組織構造を有しているため、高温照射の場合も十分な延性が保持されていた。すなわち、高温試験においては、 $\varepsilon_F = 15 \sim 30 \%$ と高い延性を示し、室温におけるようなRIEは認められず、Mo-Re合金溶接材の破壊様式は溶接各部での粒内延性破壊であった。それゆえ、低温照射に比べて、Mo-Re合金溶接材の高温照射による損傷は少ないことが明らかになった。その結果、Mo-Re合金溶接材を用いた構造体は、高温照射による影響が母材と同様であるため、寿命の低下を生じないという特徴を確認した。

7-1-3 結論

Mo-Re合金の σ_{TS} は、母材、溶接材ともに、非照射または照射に依らず、Re量の増加とともに増大した。室温引張試験では、ほとんどの溶接材は脆化を示したが、粒界破壊でなく劈開破壊が主体であった。高温試験では、すべての溶接材で $\epsilon_F = 15 \sim 30\%$ となり、十分な延性が認められた。高温中性子照射によって、Mo-Re合金溶接材の σ_{TS} は非照射材に比べて大きな強度増加を示した。この照射誘起強化効果は、特に高温試験で著しく、Re量に依存しないで、その強度は700 ~ 900 MPaに達した。一方、室温においては、溶接材の延性が乏しいため、強度増加は十分に認められなかった。Mo-Re合金溶接材の硬さは、非照射材、照射材ともにRe量の増加とともに増加した。WM、HAZ、BMの溶接各部ともに非常に大きなRIHを示し、SR材で300 MPa、Rec材で400 ~ 600 MPaとなった。Mo-Re合金溶接材中には、照射誘起による析出物が高密度に形成され、バルク全体にわたって比較的均一な分布をし、結晶粒界近傍には無析出帯も認められなかった。したがって、これらの析出物は原子の拡散と濃度の揺らぎ、RIPによる均一な核生成メカニズムによって生じた σ 相であると考えられた。高温照射されたMo-Re合金溶接材中の照射損傷は低温照射に比べて少ないため、機械的特性の劣化は少なく、溶接各部の損傷もほぼ均等であった。したがって、高温照射時には、Mo-Re合金溶接材を用いた構造体の寿命は低下しないという特徴が明らかになった。

7-2 低温中性子照射挙動

中性子照射には、前節と同様に、RIARのSM原子炉を使用した。低温照射に用いたのは、公称値、15 Re、20 Re、30 Re、41 Reのそれぞれ15.9、21.4、31.7、43.6 wt% Reを含む4種類のMo-Re合金溶接材であった。これらの試料に、393 ~ 433 Kにおいて、 $3.6 \sim 6.0 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$)の中性子照射を施した後、機械的特性、組織変化を比較検討した^{1,12}。

7-2-1 結果

照射後にキャプセルを解体して試料を取り出したところ、照射キャプセルに挿入した28ヶの引張試験片の中で、Mo-30 Re合金とMo-41 Re合金の4試料のみが健全であった。しかしながら、RIEがそれほど大きくない場合、試料の破損状態は壊滅的というほどでもなかった。外観検査によると、破損は試験片の中央部であるWMで生じていた。図7-15は、室温と673 Kにおける引張試験によって得られた σ_{YS} 、 ϵ_F をRe量に対して表したものである。室温での引張試験の結果、非照射のMo-41 Re合金溶接材の σ_{YS} はMo-15 Re合金のそれよりも約2.5倍となっており、Re量の増加につれて ϵ_F も増加した。しかし、673 Kにおける引張試験では、 $T_A = 1173 \text{ K}$ および1673 Kの焼鈍材のいずれも $\epsilon_F = 15 \sim 23\%$ の延性が認められ、差異はそれほど大きくなかった。Mo-41 Re合金溶接材は室温で $\epsilon_F = 12\%$ の延性を有し、ネッキングを示した唯一の材料であった。一方、Mo-15 Re合金溶接材は、室温において著しい脆化を起こして破断した。Mo-20 ReおよびMo-30 Re合金溶接材は均一伸び (ϵ_{UNI})として、それぞれ、1 ~ 3.5%を示した。一般的傾向として、1673 K PostWA材は1173 K PostWA材に比べて、強度は減少したが、延性を増加させた。また、照射によっていずれの試料も著しい脆化を示し、WMで破壊した。室温での σ_{YS} は35 ~ 110 MPa程度と極めて低いものであった。しかし673 Kにおいて、Mo-30 ReおよびMo-41 Re合金溶接材では $\sigma_{YS} = 270 \sim 350 \text{ MP}$ のように、非照射材のレベルに近づく傾向が認められた。すなわち、30%以上のReを含むMo-Re合金溶接材は、それ以下のRe量のMo-Re合金溶接材よりも、RIEに対して少なからず抵抗力を有していることを確認した。図7-16は光顕によって観察した破断組織である。図7-16 (a)に、キャプセル解体中に破損したMo-15 Reの破断組織を示す。BMは平均粒径30 μm であり、HAZは平均粒径60 μm まで増加し、WMでは、溶接方向に直角な方向に伸びた粒は最大500 μm の長さになっていた。WMの幅は1.4 ~ 2.0 mmであり、HAZの幅は0.4 ~ 0.5 mmであった。他のMo-Re合金溶接材の組織も同様であり、キャプセル解体中に破損したMo-20 Re合金(図7-16 (b))および引張試験で破壊したMo-30 Re合金(図7-16 (c))とで明らかなように、破断部はいずれの場合もWMであった。Mo-30 Re合金とMo-41 Re合金のBMの粒径は15 μm へと減少していたが、破断部はすべてWMであり、非照射材と照射材、キャプセル解体中に破損したもの、および引張試験で破壊した試料に差異は認められなかった。

図7-17にSR焼鈍したMo-Re合金溶接材の中性子照射による H_V 変化を示した。照射前においても、Re量の増加とともに H_V は上昇し、Mo-15 Re合金で $H_V = 360$ 、Mo-41 Re合金で $H_V = 460$ のようにRe量の増加とともに硬化した。中性子照射後には、Mo-15 Re合金で $H_V = 660$ 、Mo-20 Re合金で $H_V = 740$ 、Mo-30 Re合金で $H_V = 760$ 、Mo-41 Re合金で $H_V = 970$ のように、Re量の増加とともに大きく硬化した。すなわち、 ΔH_V (照射による硬化)は、300 ~ 500の範囲であった。

図7-18にPostWA ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)したMo-20 Re合金のPostIAによる H_V 変化を示した。照射材は溶接部位により、 $H_V = 580 \sim 710$ とバラツキが認められた。PostIA ($T_A = 773 \text{ K}$, 1 h)によって、 $H_V = 500$ 程度とかなりの硬さの回復が生じていた。溶接したMo-20 Re合金照射材は、 $T_A = 1073 \sim 1273 \text{ K}$ 、1 hの焼鈍により、非照射材の硬さのレベル $H_V = 370 \sim 400$ (破線)まで回復しており、機械的性質の回復には照射後の焼鈍処理が有効であることが確認された。また、破面観察によって、破壊の様式が粒界破壊から劈開破壊に変化することが明らかになった。これは粒界強度とマトリックス強度とのバランスによって生じると考えられた。

図7-19は引張試験によってWMで破断したSEM観察による破面組織を示した。図7-19 (a)Mo-15 Re、図7-19 (b)Mo-20 Re、図7-19 (c)Mo-30 Re、図7-19 (d)Mo-41 Reは、それぞれPostWA ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)した非照射溶接材の破面である。図7-19 (e)はPreWA ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)したMo-41 Re照射材の破面であり、図7-19 (f)はその拡大破面である。200 nm程度の微細な析出物が破面上に観察されるが、これは照射によって出現した σ 相と考えられる。写真では示していないが、Mo-15 ReのPostWA

($T_A = 1173$ K, 1 h)材の破面は粒界脆性破面であった。しかし、Mo-20 ReのPostWA ($T_A = 1173$ K, 1 h)材の破面は、粒界脆性破面ではなく、脆性的に破断した粒内破面が増加し、Mo-30 ReのPostWA ($T_A = 1173$ K, 1 h)材の破面では、粒界脆性破面と粒内脆性破面とが混合していた。さらに、Mo-41 ReのPostWA ($T_A = 1173$ K, 1 h)材の破面では一部に粒界破面も観察されたが、ほぼ全体的に粒内破面となっていた。したがって、1173 K PostWA材ではRe量の増加につれて、破壊のメカニズムは粒界破壊から粒界破壊と粒内破壊の混合破壊へと次第に変化していることが明らかになった。図7-20にPostWA ($T_A = 1673$ K, 1 h)したMo-41 Re合金のPostIAによるSEM破面の変化を示した。図7-20 (a)は照射のまま、図7-20 (b)はPostIA ($T_A = 723$ K, 1 h)、図7-20 (c)はPostIA ($T_A = 1273$ K, 1 h)の破面である。いずれにおいても、一部に粒界破面も観察されたが、主として粒内劈開破面となっており、照射後の T_A の上昇とともに、劈開破面の割合が増加していた。この事実は引張試験チャート上でネッキングが出現したことと良い対応を示している。また、SIMS、AESによって、PostWA ($T_A = 1673$ K, 1 h)したMo-41 Re合金照射材のWMの粒界近傍のRe分布を調べたが、粒界上から約1 μm までの粒界近傍において、Re濃度に変化は認められなかった。図7-21 (a)、(b)にみられるように、中性子照射前のMo-15 Re合金PostWA材には、BM、WMともに転位、転位ネットワーク、絡み合った転位 (タングル) が観察されている。このように、一般的に非照射材では、WMの転位密度のほうがBMのそれよりも低い傾向が確認されており、例えば、Mo-15 Re合金ではWMの転位密度 $1.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であったが、BMでは $2.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ となった。

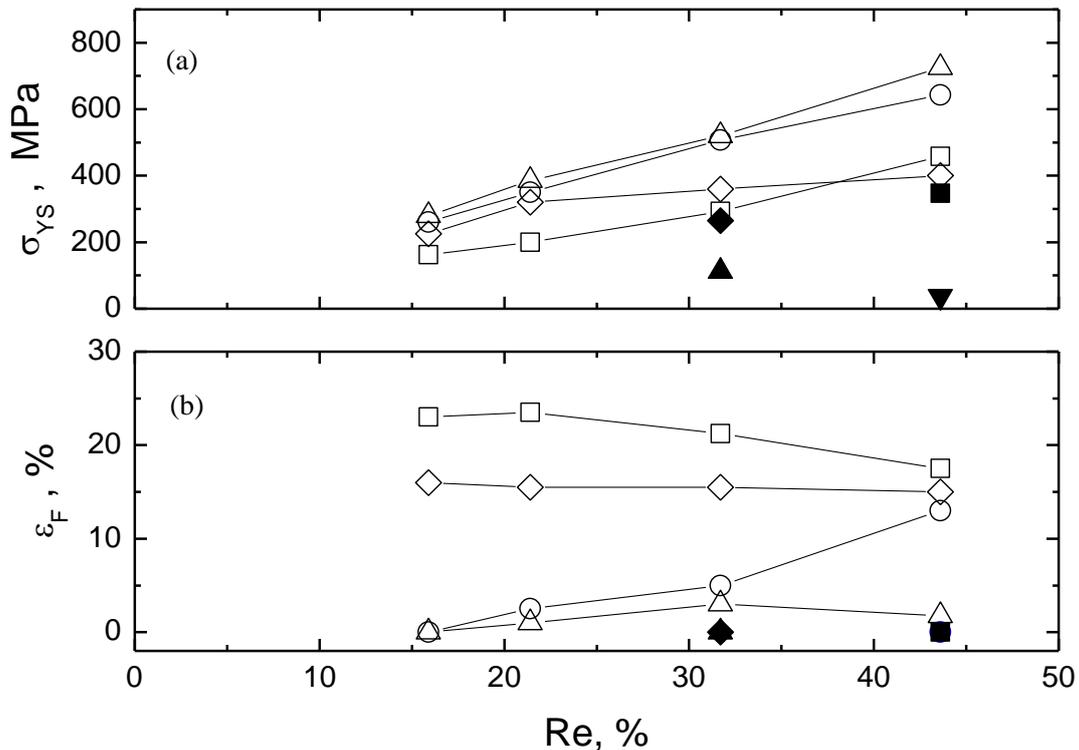


図7-15 室温と673 Kでの引張試験によるRe量と (a) σ_{YS} 、(b) ϵ_F の関係。 Δ : PostWA ($T_A = 1173$ K, 1 h)の非照射材(試験温度 室温)、 \circ : PostWA ($T_A = 1673$ K, 1 h)の非照射材 (試験温度 室温)、 \diamond : PostWA ($T_A = 1173$ K, 1 h)の非照射材 (試験温度 673 K)、 \square : PostWA ($T_A = 1673$ K, 1 h)の非照射材 (試験温度 673 K)、黒マークは照射材で全て脆性破壊を示した。

Mo-Re合金溶接材のTEM観察による組織を図7-21に示す。図7-21 (a)および図7-21 (b)は、それぞれPostWA ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)したMo-15 Re非照射のBM、WMのTEM組織であり、粒内には転位やサブ粒界、さらに、粒界に絡まった転位が観察される。Mo-Re合金の照射材の結果が図7-21 (c) ~ (h)と図7-22にまとめられている。PostWA ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)した、Mo-20 ReのBM (図7-21 (c))、Mo-20 ReのWM(図7-21 (d))である。PostWA ($T_A = 1173 \text{ K}$, 1 h)した、Mo-30 ReのBM (図7-21 (e))、図7-21 (f)はMo-30 ReのWM (図7-21 (f))であり、Mo-41 ReのBM (図7-21 (g))、Mo-41 ReのWM (図7-21 (h))を示している。いずれのMo-Re合金溶接材でも、中性子照射によって多数の点状欠陥が観察された。これらは中性子照射によって溶接各部に形成された転位ループである。転位ループは鉄鋼材料などの低温照射においてもよく観察されるが、Mo-Re合金溶接材においても、中性子照射によって転位ループの形成が促進された。図7-22から明らかのように、転位ループの平均サイズは7.5 ~ 10 nmであり、Re量の増加とともに減少する傾向が認められた。また、転位ループ密度は溶接各部で特に差異は認められず、 $4.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の範囲であり、Re量の増加とともに減少した。ここで特記しなければならないこととしては、PostWA ($T_A = 1173 \text{ K}$, 1 h)したMo-41 Re合金照射材において、BM (図7-21 (g))の転位ループの分布が極端に不規則となり、WM (図7-21 (h))において転位ループが全く観察されなかったことである。この場合、 σ 相としてはまだ析出してないが、Reが濃化した状態が出現しているのかもしれない。これらのまだ析出物を形成してないReの濃化した領域が、点欠陥のシンクとしてポイドの形成を抑制していることも十分に起こり得る。この照射条件では、Mo-Re合金をPostWAした照射材は单相を維持していた。前節で述べた高温照射において顕著に認められたような第2相析出物は観察されなかった。

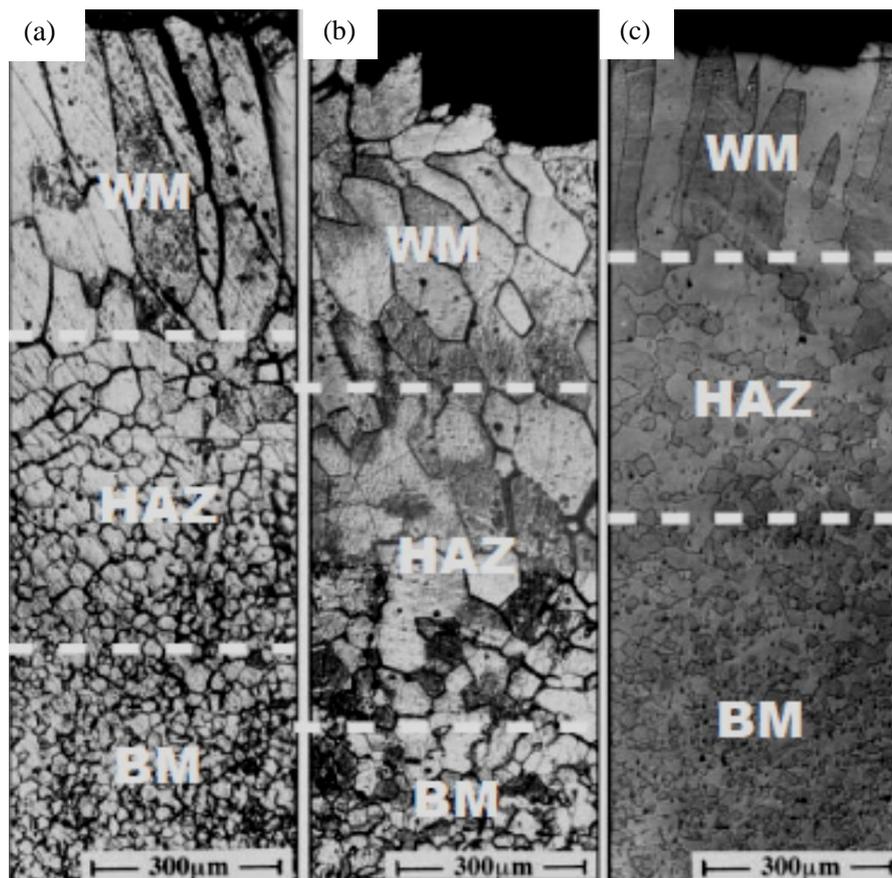


図7-16 光顕で観察した破断組織 : (a)キャプセル解体中に破損したMo-15 Re合金の組織、(b)キャプセル解体中に破損したMo-20 Re合金の組織、(c)引張試験で破壊したMo-30 Re合金。

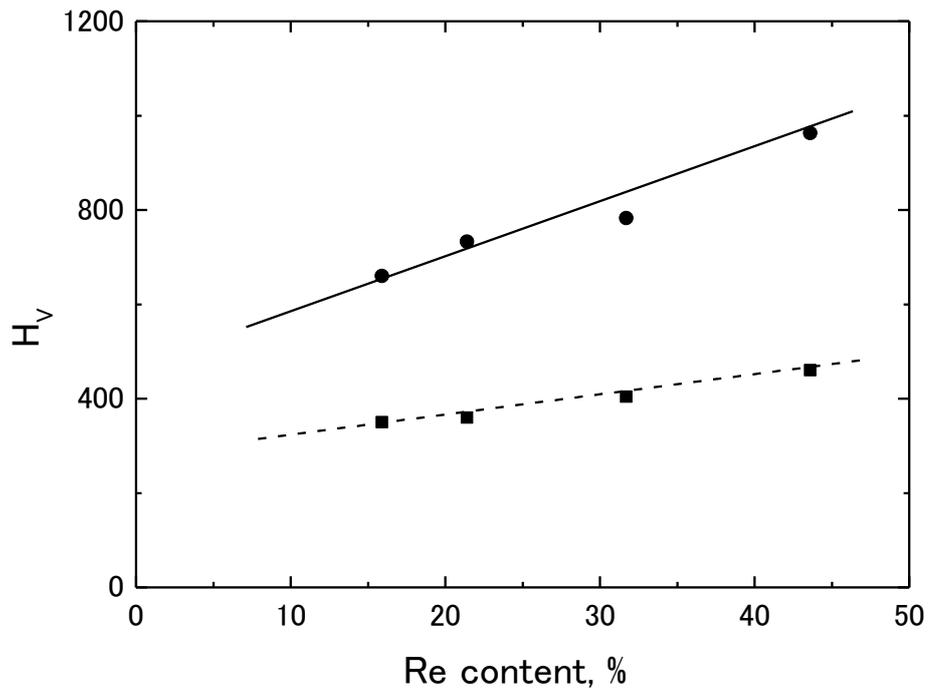


図 7-17 SR 焼鈍した Mo-Re 合金溶接材の中性子照射による H_V 変化。照射前 (■)、照射後 (●)。

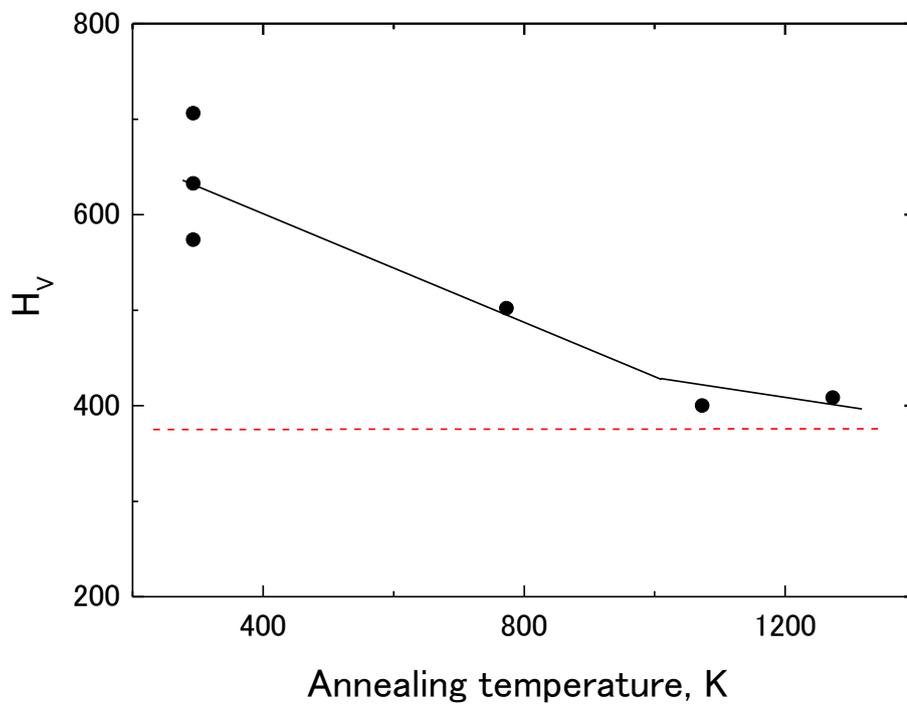


図7-18 PostWA ($T_A = 1673$ K、1 h)したMo-20 Re合金のPostIAによる H_V 変化。破線は非照射材の H_V を示す。

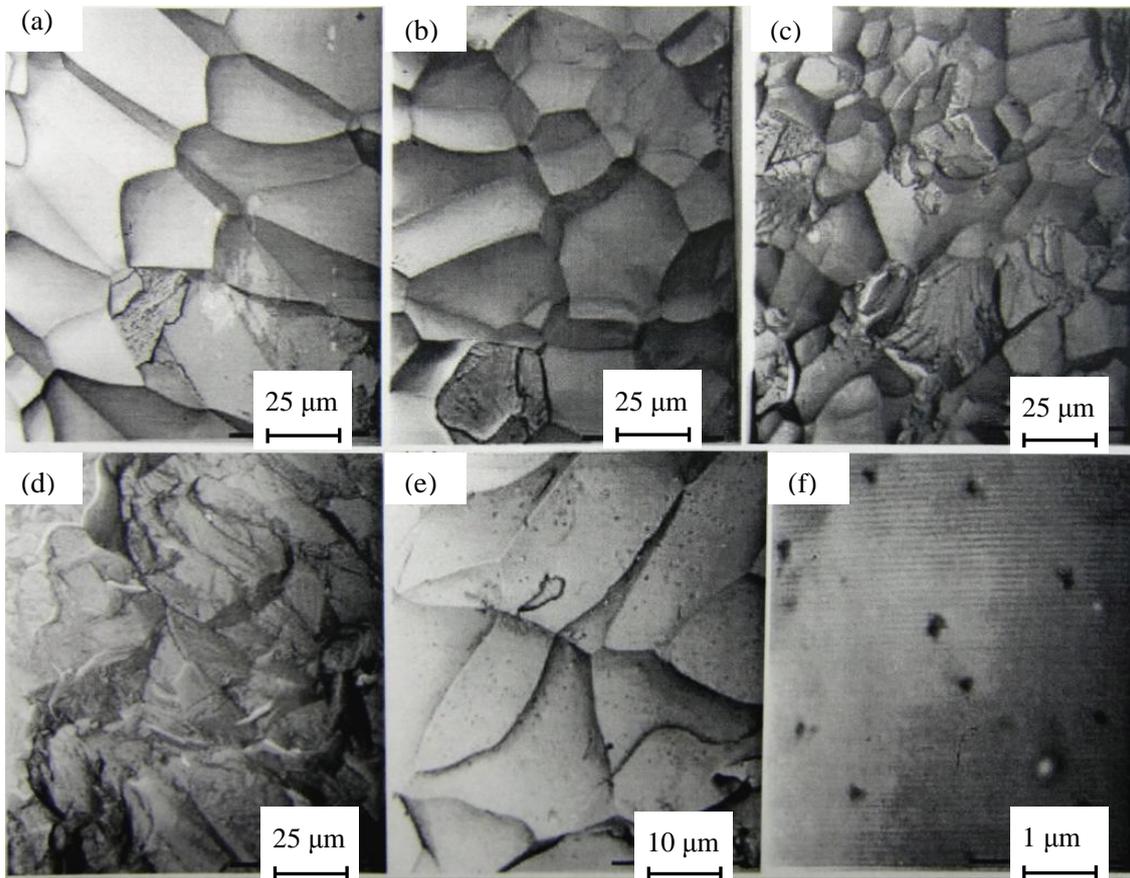


図7-19 引張試験によって破断したWMのSEM観察による破面。PostWA ($T_A = 1673$ K、1 h)した非照射材 (a) Mo-15 Re、(b) Mo-20 Re、(c) Mo-30 Re、(d) Mo-41 Re。PreWA ($T_A = 1673$ K、1 h)したMo-41 Re照射材 (e)、(f)。

0

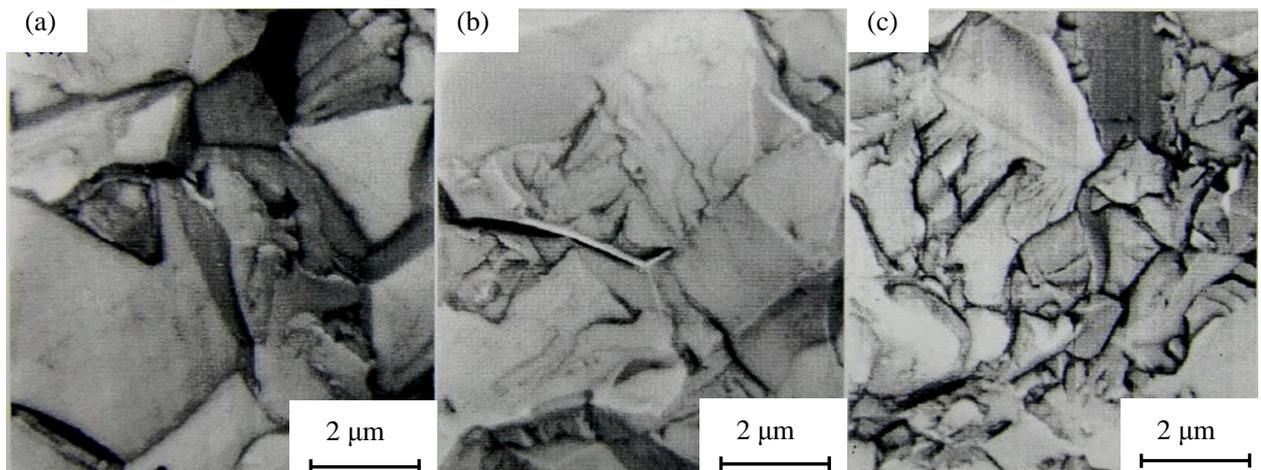


図7-20 PostWA ($T_A = 1673$ K、1 h)したMo-41 Re合金照射材のSEM観察による破面。(a)照射のまま、(b) PostIA ($T_A = 723$ K、1 h)、(c) PostIA ($T_A = 1273$ K、1 h)。

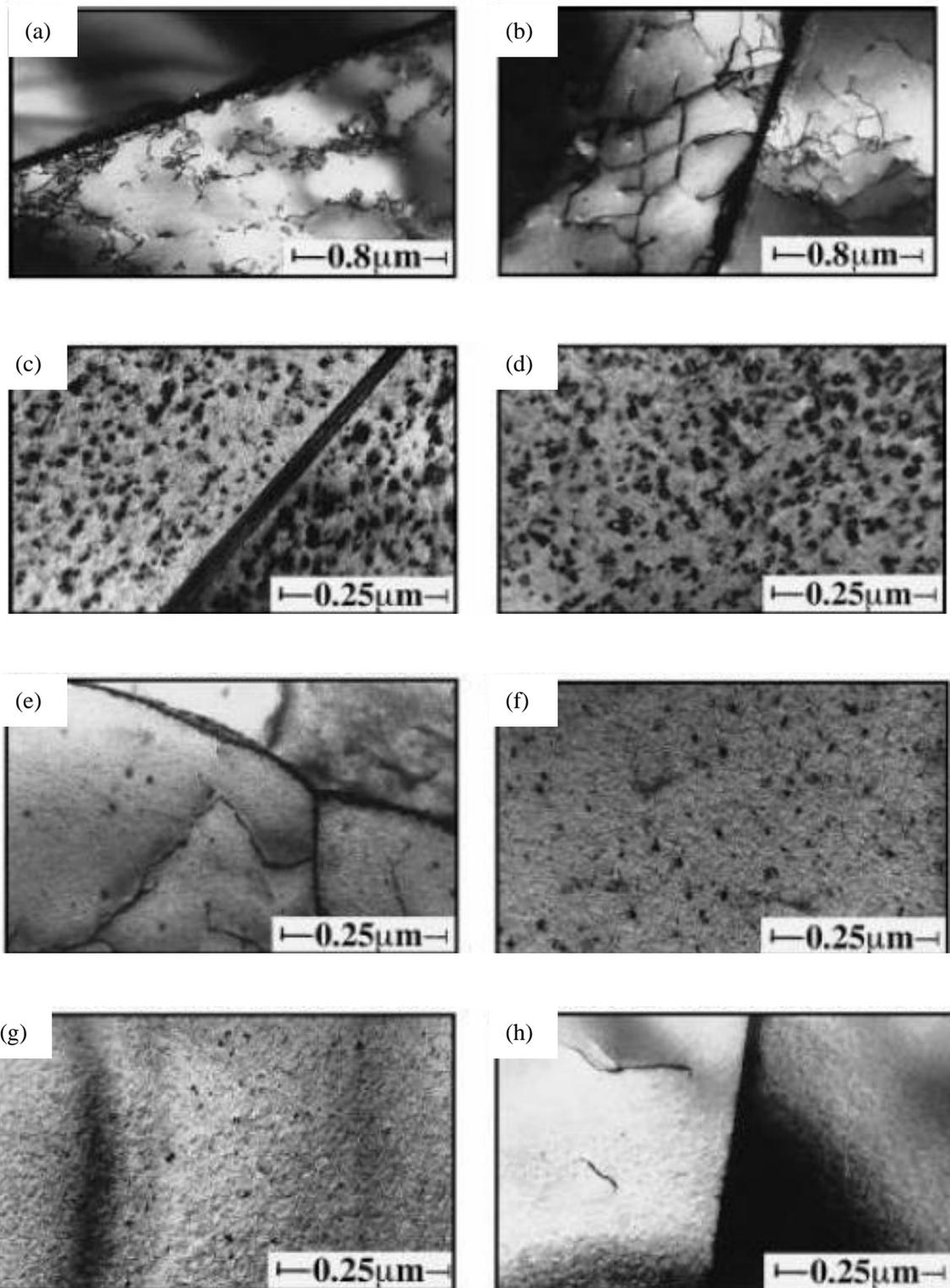


図7-21 Mo-Re合金のTEM観察による組織。PostWA ($T_A = 1673 \text{ K}$, 1 h)した、(a)Mo-15 Re非照射のBM、(b)Mo-15 Re非照射のWM、(c)Mo-20 Re照射したBM、(d) Mo-20 Re照射したWM。PostWA ($T_A = 1173 \text{ K}$, 1 h)した、(e) Mo-30 Re照射したBM、(f) Mo-30 Re照射したWM、(g) Mo-41 Re照射したBM、(h) Mo-41 Re照射したWM。

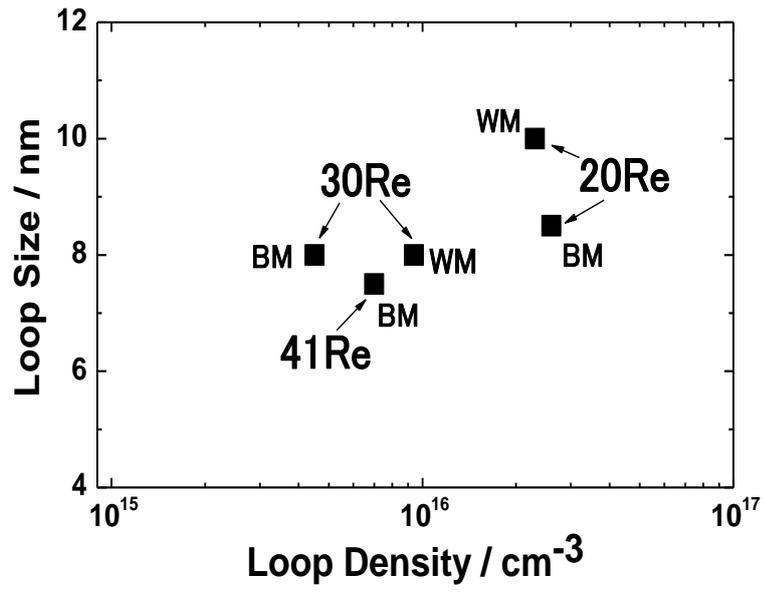


図7-22 中性子照射したMo-Re合金の転位ループ密度とサイズの関係。

7-2-2 考察

EBWによって、試験片の中央部に特に強度の弱い部分、すなわち、WMの出現により、Mo-Re合金の機械的性質は相当に低下した。Re量の増加によって、脆性的な粒界破壊の割合は減少し、粒内破壊の割合が増加した。これは文献¹³⁻¹⁶の結果ともよく一致していた。機械的特性、破壊、照射による組織などの変化の特徴は、Mo-Re合金の従来³⁻⁵の報告結果と全体的によい一致を示していた。溶接材の破壊は照射の有無を問わずWMのみで生じていた。この理由として、WMではBMよりも6～8%も硬さが低下しており、強度が低くなったためである。また、WMでは、微細な溶接欠陥が形成され、変形中にクラックの発生が容易になり、少なくとも、EBWの影響を受けないBMよりは、マイクロポロシティなどのミクロな溶接欠陥が増加しているためであると考えられる。Mo-41 Re合金のPostWA材を低温中性子照射した結果、とりわけWMにおいて、転位ループの形成が抑制されたことは全く予想できなかったことである。WMの硬さは最大となっており、Hv = 900程度にも達していたことを考慮すると、この材料において、移動エネルギーに変化が生じたためと考えられる。 σ 相としてはまだ析出してないが、Reが濃縮した状態が出現しているのかもしれない。拡散と濃度の揺らぎによって、これらのまだ析出物を形成していないReの濃縮した領域が点欠陥のシンクとして作用し、ボイドの形成を抑制していることも十分に起こり得る。そのため、転位ループは形成されないが、TEMで観察されない程度の微小な照射欠陥集合体として存在すると推測される。

前節で示したように、高温中性子照射したMo-Re合金では、室温において同様に脆化が生じたが、図7-13に示すように、針状の第2相が一定の結晶方向に沿って析出したためと考えられた。実験で用いたMo-41 Re合金は単相合金であるが、状態図によると2相領域に極めて接近している。したがって、高温中性子照射中に、Reの偏析が生じることが予想され、その結果、針状の析出物の生成と成長が起きることが可能である。他の論文でもこのような結果が報告されている¹⁻³。しかし、本実験のような照射量が比較的少ない低温照射の場合、溶接材中に第2相の析出は検出されなかった。

一般的には溶接後照射材の破断部は必ずしもWMであるとは限らない。814～1003 Kで43～57 dpa照射したV基合金 (V-2.5 wt% Zr-0.35 wt% C)の溶接材の場合には、BMでしか破断を生じなかったと報告されている¹⁷。これは5 nm以下の高密度なVCおよびZrC微細炭化物によって、WMの高強度化が著しかったためである。

Cr-10 wt% FeおよびCr-35 wt% Fe合金の高温照射 (873～1023 K、 $2.8 \sim 4.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$))の結果によると、拡散と濃度の揺らぎによって、粒内のシンクにFeが濃縮し、固溶限を超えると、そのシンクが核となって、 σ 相が形成される。 σ 相の周りには、析出物のない領域が認められるが、これは σ 相が点欠陥のシンクとして、ボイドの形成を抑制していると考えられる。他方ではもちろん、 σ 相はRIEを促進する¹¹。

Mo-Re合金の場合も、同様に、高温照射 ($1023 \sim 1073 \text{ K}$ 、 $5.5 \sim 7.3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$))によって、拡散と濃度の揺らぎが生じて粒内のシンクにReが濃縮する。やがて、固溶限を超えるとそのシンクが核となって σ 相が形成されると考えられる。また高温照射では、溶接各部は同様な強度レベルとなったため、室温試験における破断部は、WMに限らず、いずれの個所でも出現し、粒界脆性破面ではなく、劈開破面が主体となった。また、劈開面上および粒内に多数の第2相析出物が観察されたが、これら析出物の数と形態はRe量にほとんど依存していなかった。このように、Mo-Re合金の溶接各部において、微細かつ多数の第2相が同様に形成され、WM、HAZ、BMの機械的性質は大きな相違はない結果と一致した。

ただし、照射欠陥の微細構造、生成、移動、消滅などの詳細に関しては、この実験では調べていない。そこで、Mo材料の中性子照射による動向を以下にまとめて示す。

IM材の純Moの場合、223～523 Kで、 $6.3 \times 10^{21} \sim 5.0 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ ($E_n > 1 \text{ MeV}$)の低温中性子照射を施すと、 $6.3 \times 10^{21} \sim 1.0 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ の範囲の照射材で、室温で歪速度 = $2.3 \times 10^{-4} / \text{s}$ 以下の引張試験時に照射軟化が認められた¹⁸。これは、歪んだ微細な欠陥クラスターによって生じることを見出している。さらに、780 K以下におけるPostIAによる硬化は、歪み場のない欠陥クラスターによることを報告している。

高純度Mo単結晶 (残留抵抗比 ~8000)を用いて、室温で10 時間の中性子照射 ($\sim 10^5$ dpa)による照射欠陥の回復ステージを、中性子小角散乱法 (SANS)、熱解析法 (DTA)、電気抵抗法 (ER)などを併用して調べた結果、照射後の空孔量は約 5×10^{14} 、空孔濃度は5 wt.ppm程度であり、(1) Stage III の ~ 343 Kで空孔が動き出す、(2) ~ 553 Kで欠陥集合体のサイズが最大となる、(3) ~ 1023 Kで空孔の減少、欠陥集合体の分解が始まることなどが明らかになっている¹⁹。また、オークリッジ研究所 (ORNL)のグループの一連の報告²⁰⁻²⁵によると、 ~ 1 dpa 照射したAMした低C含有純Mo (LCAC Mo)のRec材 (平均粒径 70 μm)では、照射による σ_{YS} の増加は約300 MPa であり、DBTTが $0.09 T_m$ (261 K)から $0.14 T_m$ (303 K)と、約40 Kも上昇することが明らかになっている。また、353 Kで 0.001 dpa以上の照射では、 σ_{YS} は顕著に増加したが、温度依存性はあまり変化しなかった。一方、0.001 dpa以下の照射においては、 σ_{YS} の温度依存性は減少し、低温側で照射軟化、高温側で照射硬化を示し、その遷移温度は323 ~ 343 Kであった。Mo中の照射誘起欠陥は転位ループ、ラフト(網目状照射損傷組織)、キャビティが主であった。ポジトロン消滅分光法 (PAS)を併用した場合、 1×10^{-4} dpa の極少量照射において、3次元のキャビティを見出している。TEMでは、 ~ 0.001 dpaで照射欠陥が観察可能となった。また、観察可能な転位ループの形成は核生成と成長プロセスによっており、Mo中ではカスケード中の原子空孔のクラスターリングが顕著であることを指摘している。さらに、AMによる低C含有純Mo (LCAC Mo (90 wt.ppm C と140 wt.ppm C))およびTZM合金、PM-La₂O₃分散Mo合金 (ODS Mo)を用いて、353 ~ 1273 K、13.1 dpa まで照射した場合は、353 ~ 882 Kでは照射硬化が著しく、最大170%に達したが、1057 ~ 1209 Kでは大きな硬化は認められなかった。この中で、高い破壊強度を示したのはSR材のODS Moであり、最も強いRIE抵抗性を有していることが確認されている。

7-2-3 結論

RIARのSM原子炉を用いて、393 ~ 433 Kで、 $3.6 \sim 6.0 \times 10^{25}$ n/m² ($E > 0.1$ MeV)の中性子照射を行った、15 ~ 41 Reの範囲のMo-Re合金EBW材では著しいRIEを生じた。また、破壊は試験片中央部のWMのみにおいて発生した。Re量の増加につれて、破壊の形式は脆性的な粒界破壊から粒内破壊へと変化した。Re量の増加につれて、中性子照射によって形成された7.5 ~ 10 nmのサイズを持つ溶接各部の転位ループ密度は 1/4 ~ 1/6へと減少した。また、Mo-41 Re合金のWMでは、転位ループの形成が全く観察されない場合があった。これは照射欠陥がTEMで観察されない程度の微小な照射欠陥集合体として存在すると推測された。

7-3 Mo-Re合金EBW材のRe効果に及ぼす中性子照射の影響

本節では、Mo-Re合金EBW材におけるRe添加効果を、中性子照射によるRIS、RIP、RIEなどに関して考察を行った。

(1) RIS、RIPに対するRe添加効果

50 wt%以下のReを含むMo-Re合金の照射した母材、EBW材の場合、Re量の増加とともに、RISを伴ってRIPが増加し、 σ 相析出物が高密度に形成される。高温中性子照射では、等軸、針状の σ 相析出物が高密度に観察された。 σ 相析出物はバルク全体にわたって比較的均一な分布をし、結晶粒界近傍には無析出帯も認められないので、これらの析出物は、RISによる均一な核生成メカニズムによって生じたと考えられる⁸。Cr-Fe合金の高温照射 (873 ~ 1023 K、 $2.8 \sim 4.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$)) の結果によると、RISによって、粒内のシンクにFeが濃化してゆく。固溶限を超えると、そのシンクが核となって、 σ 相が形成される。 σ 相の周りには、析出物のない領域が認められるが、これは σ 相が点欠陥のシンクとして、ボイドの形成を抑制していると考えられている¹¹。さらに、 σ 相の成長、組成変化による密度増加が指摘されている。同様な現象が、Mo-Re合金の場合も生じていると考えられ、図7-9のようにRe量の増加とともに、照射によって σ 相の成長、組成変化による密度増加が認められた。Mo-41Re合金の低温中性子照射において、析出物が観察されない場合があったが、 σ 相としてはまだ析出してないが、Reの濃化した状態が出現しているのかもしれない。これらのReの濃化した領域が、ボイドの形成を抑制していることも十分に起こり得る。低温での照射に対しても、それぞれ、 σ 相のサイズ、体積率、密度測定などで定量化する必要があり、これからの検討、解明が望まれる。

(2) RIH、RIEに対するRe添加効果

Re量の増加とともに、 H_V が増加し、高濃度Re合金の場合に、 ΔH_V の増加傾向が認められた。高濃度Re合金の曲げ、引張試験の際に、 $\Delta\sigma$ には増加傾向、 $\Delta\epsilon$ に関しては減少傾向が確認されたが、RIHの増加傾向がそのまま $\Delta\sigma$ 、 $\Delta\epsilon$ の増減に寄与すると考えられた。Re量の増加とともに、RIEが減少或いは増加する。適量の σ 相は機械的性質を低下させないが、適量以上の σ 相はRIEを促進する。室温引張試験ではほぼすべて脆化した。一方、高温引張試験 (1073K)では照射された材料すべて20 ~ 30%の延性を示した。低温、高温での照射損傷はそれぞれが異なる過程で律速されているが、室温での機械的特性として、RIEとしての現れ方は同様な脆化として生じる。高温での機械的特性はRIEではなく、照射強化と十分な延性を示した。

(3) 破壊様式

Mo-Re合金の破壊様式に関して、低濃度Re合金では粒界破壊、高濃度Re合金では劈開破壊、粒内破壊の傾向が認められた。前項でみたように、Mo-Re合金EBW材の破壊について、低温照射の場合には、破断部は主としてWM部になったが、これは溶接各部の中でWMが最も強度が低かったためである¹²⁻¹⁵。特に、Re量が低い場合、Mo-Re合金EBW材は粒界破壊を生じ易かった。また、第6章でみたように、PM-Mo、TZM、Mo-0.56 wt% NbのEBW材の照射結果でも同様に、破断部は主としてWM部になり、粒界破壊を示す割合が大きかった。これに対して、高温照射の場合では、溶接各部は同様な強度レベルとなったため、室温における破断部は、WMに限らず、いずれの個所でも出現し、粒界脆性破面ではなく、劈開破面が主体となった。また、劈開面上および粒内に多数の σ 相析出物が観察されたが、これら σ 相の数と形態はRe量にほとんど依存していなかった。これらは既述のように、Mo-Re合金EBW材各部において、微細かつ多数の σ 相が同様に形成され、WM、HAZ、BMの機械的性質は大きな相違はない結果と一致した。このように、EBW材各部が比較的均質な組織構造を有しているため、高温照射の場合も十分な延性が保持されていた。それゆえ、低温照射に比べて、Mo-Re合金EBW材の高温照射による損傷は少ないことが明らかになった。その結果、Mo-Re合金EBW材を用いた構造体は、高温照射による影響が母材と同様であるため、寿命の低下を生じないという特徴を確認した。

(4) 析出相に及ぼす中性子照射および時効処理の影響

Mo-Re 合金への中性子照射の影響は、析出相の形成、相の同定、相変化、核変換などについて調べられている^{3, 4, 9, 10, 26, 27}。第5章で述べたように、 σ 相析出物を含む Mo-50 wt% Re 合金の組織や溶接性を検討した結果、Mo-50 wt% Re 合金の EBW 材に熱加工処理を加えることによって、 σ 相析出物の結晶粒界や粒内における分散状態やサイズをコントロールできることを示し、Mo-50 Re 合金 EBW 材の機械的特性を改善することに成功した。また、ここで得られた照射組織の特徴は以前に報告された結果とよく合致している。東北大の研究グループは、十分に固溶範囲内の Mo-5 wt% Re 合金においてさえ、RIP が出現することを確認している。また、Mo-5 wt% Re 合金においては、Rec 材では RIE が顕著であったが、SR 材では延性が低下したが、まだ脆化にまでは達していなかったことを認められている^{4, 5}。彼らの以前の報告において、熱処理に関して、Mo-Re 合金の RIE を抑制するには、SR 処理が効果的であった事実と合致する^{28, 29}。すなわち、Rec 処理のように再結晶を起こさず、SR 処理は変形組織を維持して粒径を大きく成長させないので、粒界脆化を防ぐために有効であると考えられた。Nemoto *et al.* は、681K ~ 1072K において、18 ~ 21 dpa の大量中性子照射の場合、0 ~ 41 wt% Re 合金にはすべて大量の照射欠陥が出現したことを報告している⁵。その結果、特に、874K 以下の照射において、41wt% Re 合金では RIP が著しく、 σ 相の成長、高密度化、粗大化が起り、極めて顕著な RIH と RIE を確認している。以前の報告の多くは 1 dpa 以下の照射量の結果であることを指摘し、13 ~ 41 wt% Re 合金の結果がないけれども、このような比較的少量の中性子照射条件では、2 ~ 5 wt% Re 合金が最適であるとの提言を行っている。しかし、RIP に関して、Re 含有量、熱処理、照射温度、照射量などの観点から詳しく、系統的に調べられていない。また、Mo-Re 合金母材の Re 効果として、Re 添加によって粒界強化が生じ、 T_{Rec} が上昇するため、中性子照射による RIE を抑制することが可能であると考えられている。本研究における Mo-Re 合金 EBW 材の Re 効果として、Re 量の増加につれて、粒界破壊から劈開破壊へと破壊様式が変化することを明らかにした。他グループの報告および結果では、非照射の場合に、 σ 相を含む析出型 Mo-47.5 wt% Re 合金を 998 K、1248 K で時効すると、結晶粒界に沿って χ 相が析出することが確認されている⁹。また、FFTF において大量に中性子照射された Mo-41 wt% Re 合金では、RIS によって、非平衡的な相分離と Re から Os への核変換が生じるため、顕著な密度変化が起きることが明らかになっている¹⁰。Mo-41 wt% Re 合金は本来、単相の固溶体合金であるが、743 K ~ 1003 K、28 ~ 96 dpa という多量の中性子照射を受けた結果、RIS によって、照射欠陥の著しくかつ激しい密度変化が生じて、非平衡相分離が起り、Re は次第に Os に核変換をすることが確認されている。さらに、高密度な薄い平面状の Re と Os を主体とする hcp 析出相が見出されている。結晶粒界にも、この hcp 相が観察されたが、マトリックス中のものと比べて、大きく、より等軸晶的な形状であった。一方、照射量が低い時は形成されなかったが、1003 K での長時間照射によって、 χ 相も出現した。これは平衡相であり、先在している hcp 相と共存していたことが認められている。本実験の場合は比較的低い中性子照射量であるが、高温照射後の Mo-Re 合金 EBW 材の密度変化を確認した。図 7-9 で示したように、15 ~ 20 Re 合金の時はほぼ一定の約 9 % となり、さらに Re 量が増加するにつれて、密度変化は単調に減少し、50 Re 合金では約 3 % の増加となった。密度増加は RIP による σ 相の増加、組成変化によると考えられた。Kurishita *et al.* によると、照射損傷の低減・抑制に関しては、ナノ炭化物分散組織を有した微細結晶粒の Mo-0.2 wt% TiC 合金において照射誘起延性化が確認されている³⁰。しかし、固溶、析出型の Mo-Re 合金に適用できるかは今後の研究の進展を待つほかない。

7-4 まとめ

Mo-Re 合金の溶接性や中性子照射による影響を明らかにすることは、**Mo-Re** 合金 **EBW** 材の耐中性子照射性を検証するのみならず、**Mo** 材料の利用、応用範囲を拡大するためにも極めて有意義である。さらに、**Mo** 材料の耐熱性、耐腐食性の向上はもちろんのこと、耐溶接性、耐照射性などの個別的な特性改善に関して重要な知見が得られ、先端的な **Mo** 材料の総合的な開発・研究のためにも大切と考えられる。ここでは、**Mo-Re** 合金 **EBW** 材における **Re** 添加効果を、中性子照射による **RIS**、**RIP**、**RIE**、破壊様式、機械的特性などに関して検討し、**Mo-Re** 合金 **EBW** 材の **Re** 効果に及ぼす中性子照射の影響を明らかにすることが必要不可欠であることを確認した。析出相に及ぼす中性子照射および時効処理の影響の詳細、照射誘起延性化による照射損傷の低減・抑制に関しては、今後さらに検討する必要がある。

参考文献

1. F. Morito, V. P. Chakin, H. Saito, A. V. Krajinikov and M. I. Danylenko, Proc, 17th Int. Plansee Seminar, G. Kneringer *et al.* Reutte, Tirol, Austria, 1(2009)RM63
2. F. Morito, V. P. Chakin, M. I. Danylenko and A. V. Krajinikov, J. Nucl. Mater. 417(2011)976
3. R.A. Erck and L.E. Rehn, Philos. Mag. A62(1990)29
4. A. Hasegawa, K. Ueda, M. Satou and K. Abe, J. Nucl. Mater. 258-263(1998)902
5. Y. Nemoto, A. Hasegawa, M. Satou, K. Abe and Y. Hiraoka, J. Nucl. Mater. 324(2004)62
6. M. Tanaka, K. Fukaya and K. Shiraishi, Trans. JIM. 20(1979)697
7. T. S. Byun, M. Li, B. V. Cockeram and L. L. Snead, J. Nucl. Mater. 376(2008)240
8. Sh. Sh. Ibragimov, V. V. Kirsanov and Yu. S. Pjatiletov, Radiation Damage of Metals and Alloys, Moscow, Energoatomizdat, (1995)210
9. K. J. Leonard, J. T. Busby and S. J. Zinkle, J. Nucl. Mater. 366(2007)369
10. E. J. Edwards, F. A. Garner and D. S. Gelles, J. Nucl. Mater. 375(2008)370
11. V. P. Chakin, V. A. Kazakov, Yu. D. Goncharenko and Z. E. Ostrovsky, J. Nucl. Mater. 233-237(1996)573
12. V. P. Chakin, F. Morito, V. A. Kazakov, Yu. D. Goncharenko and Z. E. Ostrovsky, J. Nucl. Mater. 258-263(1998)883
13. F. Morito, JOM. 45(1993)54
14. F. Morito, J. Phys. IV. 1(1993)553
15. F. Morito, Proc. 13th Int. Plansee Seminar, G. Kneringer *et al.* Reutte, Tirol, Austria, 1(1993)585
16. F. Morito, High Temp. - High Pressures. 26(1994)101
17. V. A. Kazakov, V. P. Chakin and Z. E. Ostrovsky, J. Nucl. Mater. 233-237(1996)364
18. K. Shiraishi, K. Fukaya and Y. Katano, J. Nucl. Mater. 57(1975)361
19. O. A. Lambri, G. I. Zelada-Lambri, G. J. Cuello, P. B. Bozzano and J. A. Garcia, J. Nucl. Mater. 385(2009)552
20. Meimei Li and S. J. Zinkle, J. Nucl. Mater. 361(2007)192
21. Meimei Li, N. Hashimoto, T. S. Byun, L. L. Snead and S. J. Zinkle, J. Nucl. Mater. 367-370(2007)817
22. Meimei Li, T. S. Byun, N. Hashimoto, L. L. Snead and S. J. Zinkle, J. Nucl. Mater. 371(2007)53
23. Meimei Li, M. Eldrup, T. S. Byun, N. Hashimoto, L. L. Snead and S. J. Zinkle, J. Nucl. Mater. 376(2008)11
24. T. S. Byun, M. Li, B. V. Cockeram and L. L. Snead, J. Nucl. Mater. 376(2008)240
25. Meimei Li, T. S. Byun, L. L. Snead and S. J. Zinkle, J. Nucl. Mater. 377(2008)409
26. S. A. Fabritsiev, V. A. Gosudarenkova, V. A. Potapova, V. V. Rybin, L. S. Kosachev, V. P. Chakin, A. S. Pokrovsky and V. R. Barabash, J. Nucl. Mater. 191-194(1992)426
27. S. A. Fabritsiev and A. S. Pokrovsky, J. Nucl. Mater. 252(1998)216
28. K. Abe, M. Kikuchi, K. Tate and S. Morozumi, J. Nucl. Mater. 122-123(1984)671
29. A. Hasegawa, K. Abe, M. Satou and C. Namba, J. Nucl. Mater. 225(1995)259
30. H. Kurishita, S. Satou, H. Arakawa, T. Hirai, J. Linke, M. Kawai and N. Yoshida, Adv. Mater. Res. 59(2009)18

第8章 結論

8-1 本研究のまとめと結論

Mo 材料は、耐熱材料、電子管部品などの利用に加えて、さらに、核融合炉や高速増殖炉などのエネルギー分野、化学薬品産業の構造材として有望である。1000 K 以上の高温、液体金属などの腐食性の媒体、さらには、宇宙における放射線や中性子照射下のような、非常に厳しい環境において使用される装置を構成する材料には溶接を含む構造が不可欠であり、構造物全体の損傷を抑制し、劣化を防止するような観点からの研究が是非とも必要である。Mo 材料の利用・開発を具体的に考えるとき最も障害となっている点は、高温時での使用に際して、再結晶後粗粒化することによって、粒界脆化を生じやすいこと、溶接後の結晶粒粗大化によって、粒界破壊を起こしやすくなること、さらには、中性子照射によって、材料が劣化し粒界脆化を著しく促進することなどである。特に、粒界脆化は、室温付近において顕著に認められる傾向にあり、したがって、Mo 材料の信頼性を欠くという大きな課題を有している。これらの問題を実用的な立場から解決するため、本論文では、種々の多結晶 Mo および Mo 合金の EBW 材について、粒界破壊の抑制について考察し、溶接性の向上、機械的性質の改善を図るため、微細組織、破面状態などのキャラクタリゼーションによって詳細に検討した。次に、Mo 材料のうちでも、特に、有望な先端的高融点材料として期待されており、生産コスト的にもメリットがある PM-Mo-Re 合金を取り上げ、実験に供した。すなわち、高濃度 Re を含む PM-Mo-Re 合金は粒界強度が増加し、簡単には粒界破壊を生じなくなること、Re 添加効果として機械的性質の向上、特に、低温域での延性増加に寄与することなどの大きなメリットを持っているためである。

本論文は、以下のように、第1章から第8章にわたって構成されており、PM-Mo-Re 合金の微細組織の詳細と機械的性質の相関、溶接性向上、中性子照射特性の特徴についての調査、研究を行った結果をまとめたものである。

第1章では、Mo および Mo 合金の材料研究の発展と現状を述べ、Mo の粒界脆性、金属材料の粒界の状態分析に関する従来の研究を概観した。また、Mo 材料に適用される、各種溶接方法についてまとめた。さらに、Mo とその合金の機械的性質と溶接性におよぼす格子間型不純物元素の影響について検討した。

第2章では、本研究に関する Mo 材料と実験法についてまとめを行った。

第3章では、PM 法および IM 法による Mo 材料の溶接性と粒界特性について概観した。さらに、Mo 材料の粒界破壊におよぼす C の偏析と析出の効果について詳細に調べ、C の粒界強化作用と C 添加効果の経験則を見出した。また、O や N などの不純物の粒界強度におよぼす影響について検討し、さらに、Mo 材料における σ_c および DBTT の特徴をまとめた。

第4章では、固溶型の PM-Mo-Re 合金についての結果をまとめた。Plansee 社の Mo-Re 合金の EBW 特性について調査するとともに、国産の東タン社の Mo-Re 合金の溶接性と機械的性質に関して比較検討を行った。さらに、開発した電子ビーム溶接可能な Mo-Re 合金の特徴を明らかにした。

第5章では、析出型の PM-Mo-Re 合金についての結果をまとめた。47 wt% Re および 50 wt% Re を含む析出型の Mo-Re 合金の母材および EBW 材の組織と特性について調査した。さらに、Mo-50 wt% Re 合金の溶接性と機械的性質の特徴を詳しく検討するとともに、微細分散した σ 相を含む Mo-Re 合金の特徴を議論し、加工熱処理による特性改善について明らかにした。

第6章では、各種 Mo とその合金の溶接性と機械的性質におよぼす高温および低温での中性子照射の影響について議論するとともに、Mo 材料の耐中性子照射特性について考察した。また、各種 Mo とその合金の機械的性質におよぼす中性子照射の影響について比較検討した。

第7章では、高温中性子照射によって、PM-Mo-Re 合金の EBW 材において、照射誘起強化が生じる組織的特徴を明らかにした。次に、低温中性子照射によって生じる、PM-Mo-Re 合金 EBW 材の RIE の機構解明のため、溶接性と機械的性質について議論した。さらに、PM-Mo-Re 合金の EBW 材の Re 効果に及ぼす中性子照射の影響に関する考察を行った。

第8章では、本論文「Mo-Re 合金の微細組織の特徴と材料特性向上に関する研究」の総括を行い、Mo-Re 合金の総合的な材料特性の把握、具体的な材料の特性向上に関してまとめを行

った。さらに、Mo-Re 合金 EBW 材の Re 効果に関する研究の取りまとめを行うとともに、今後の Mo 材料の研究・開発の指針を提示した。

以上のように、本研究では、PM-Mo-Re 合金を主な対象に、Mo-Re 合金の健全な EBW 材の開発・研究を行い、Re の添加効果、微細組織に対する不純物の影響、加工熱処理、中性子照射特性を総合的に討論し、新たな知見や結果を導くとともに、以下のような結論を得た。

1. PM-Mo 材料の材料特性の向上

PM-Mo および Mo 合金では、従来、EBW によって健全な溶接継手を作製することは難しかった。主因は Mo 材料中の純度レベルが低く、スパッターやポロシティなどの溶接欠陥が生じてしまうためであった。そこで先ず、溶接性改善のために、素材の吟味、材料作製工程の見直しを行って、材料中の O 含有量を 20wt.ppm 以下に低減させることに成功した。次に、この方法で再現性良く作製された、健全な純 Mo、Mo-Re 合金の溶接性に関して詳細に調査し、議論を行った。さらに、AM、EB などによる IM 法で作製した、各種の Mo 材料の機械的性質、組織的特徴を調べ、PM-Mo 材料と比較・検討した。その結果、PM-Mo 材料は IM-Mo 材料に比べて、まったく遜色ないことを明らかにした。

2. PM-Mo-Re 合金の材料特性の改善

PM-Mo-Re 合金の特性を把握するため、少量から 50 wt% Re 程度、すなわち、固溶型から析出型までの広範囲に Re 濃度を変化させて、それらの溶接性、機械的特性を中心に調べた。Mo 材料の利用・開発を具体的に考えるとき最も障害となっている点は、高温時での使用に際して、再結晶後粗粒化することによって、粒界脆化を生じやすいこと、溶接後の結晶粒粗大化によって、粒界破壊を起こしやすくなることなどであった。ところが、PM-Mo-Re 合金では、Re 含有量の増加とともに粒界破壊から粒内破壊へと破壊様式の変化が生じ、粒界脆化の課題は克服された。一般的に、母材の機械的性質と比べて、溶接材料そのものの特性が低下することは避けられない。それ故、PM-Mo-Re 合金の溶接性の向上を図るため、加工熱処理による強靱化を試みた。温間圧延、熱処理の適当な組み合わせによって、析出相による結晶粒微細化、高強度化が維持されるとともに、溶接性の低下を抑制することに成功した。

3. Mo 材料の耐中性子照射特性

PM-Mo、AM-TZM 合金、EB-Mo-0.56 wt%Nb 合金の中性子照射による機械的性質、微細組織への影響を調べた。さらに、PM-Mo-Re 合金の材料特性を総合的に評価・検討するため、溶接性、耐中性子照射特性を詳細に検討した。すなわち、低温から高温にわたって、Mo-Re 合金 EBW 材の特性におよぼす中性子照射の影響を調べた。室温近傍では、Re 添加による強化効果は、脆化によって制約され不安定なものとなった。しかし、高温では、Re による強化作用は非常に顕著であり、中性子照射による損傷を低温におけるものと比べて大きく軽減させた。Re 濃度の高い σ 相の微細析出を確認し、比較的均一でかつ高密度に出現することを明らかにした。その結果、照射後の溶接各部はほぼ同程度の強度レベルを示した。高温照射の場合、高温延性の減少は認められず、寿命の低下は少ないということが明らかになった。しかしながら、高温照射後の室温における引張試験では、Mo-Re 合金の DBTT が上昇し、材料の劣化が促進され、脆化が顕著に認められた。このように、脆化を抑制し、耐中性子照射性の改善を図ることはすべての材料に共通の課題であるが、Mo-Re 合金を含むすべての Mo 材料においても同様であり、材料の信頼性に対して、ブレークスルーとなる合金材料の設計指針の発展、照射環境に耐えうる新しい材料の研究・開発が大いに望まれる。

4. Mo-Re 合金 EBW 材の Re 効果に及ぼす中性子照射の影響

Mo-Re 固溶合金母材は中性子照射によって、拡散と揺らぎが促進され、RIP による σ 相の析出が生じた。Mo-Re 析出合金母材も照射によって、さらに σ 相の析出が進展した。また、Mo-Re 合金 EBW 材の場合も、中性子照射の影響を受け、母材と同様に、機械的特性はさらに低下する傾向にあった。室温では、Mo-Re の固溶合金および析出合金 EBW 材ともに、照射によって顕著な RIH が生じており、延性は認められず、さらに、RIE の増加傾向が大きくなった。これに対して、高温では、いずれの場合も、RIP による照射強化が進展した。しかし、EBW 材の照射強化の割合は母材よりも低下傾向にあった。照射強化の割合は、もちろん、照射条件、照射量などに依存するが、溶接各部の組織の差異が減少した結果、強度および延性の差異が少なくなった。破断様式について、Mo-Re 合金 EBW 材の低温照射の場合、破断部は主として WM になったが、これは溶接各部の中で WM が最も強度が低かったためである。特に、Re 量が低い場合、Mo-Re 合金 EBW 材は粒界破壊を生じ易かった。これに対して、高温照射では、溶接各部は同様な強度レベルとなったため、室温における破断部は、WM に限らず、いずれの個所でも出現し、粒界脆性破面ではなく、粒内劈開破面が主体となった。また、劈開面上および粒内に多数の第 2 相析出物が観察されたが、これら析出物の数と形態は Re 量にほとんど依存していなかった。このように、EBW 材各部が比較的均質な組織構造を有しているため、高温照射の場合も十分な延性が保持されていた。それゆえ、低温照射に比べて、Mo-Re 合金 EBW 材の高温照射による損傷は少ないことが明らかになった。その結果、Mo-Re 合金 EBW 材を用いた構造体は、高温照射による影響が母材と同様であるため、寿命の低下を生じないという特徴を確認した。

8-2 今後のMo材料の研究・開発の課題と指針

前項において指摘したが、Mo材料の研究・開発の課題は依然として克服されたとはいえない。今後さらに必要とされる、Mo材料の研究・開発の課題について述べるとともに、それらの指針について述べる。

1. 低温、再結晶、溶接、照射における脆性の改善

Mo-Re合金の採用によって、低温、再結晶、溶接における脆性の改善が可能であることをみてきたが、中性子照射材における室温近傍の脆性の改善に関しては、まだ不十分である。耐中性子照射性の改善はすべての材料に共通の課題であるが、Mo-Re合金を含むすべてのMo材料においても同様であり、材料の信頼性に対して、ブレークスルーとなる合金材料の設計指針の発展、照射環境に耐えうる新しい材料の研究・開発が大いに望まれる。例えば、炭化物や酸化物の微細分散組織のコントロールによる照射誘起延性向上、高靱化のメカニズムが詳細に検討されており、構造材料最大の課題であるRIEを抑制・克服するためのシナリオが得られるものと期待されている。

2. 高温特性の改善、強靱化の向上

粒界脆化の問題が生じない状態である、加工組織や応力除去組織などの未再結晶組織でのMoおよびMo合金の利用は、材料本来の特徴を生かして大に行われている。例えば、炉部材などの耐熱材料として用いられているMo材料は、さらに耐変形特性を有する材料として、組織制御が有効に利用されている。すなわち、高温使用時に、金属組織が等軸で粗大化する結晶成長を抑制し、かつ、繊維状組織を維持する目的から、希土類酸化物またはその原料となる希土類塩などを少量添加して均一分散を図り、Moの結晶粒変形抑制を行っている。また、メカニカルアロイング法およびHIPなどの先進PMを併用して、TiC、HfC、ZrC、TaCなどを微細分散させた、強靱なPM-Mo合金の開発も進展している。Mo-Re合金においても、このような先進PMを適用して一層の微細化、強靱化が期待されている。以上のように、Mo材料の高温特性の改善、強靱化の向上に関しても、革新的な発展が望まれており、今後の課題である。

3. 極限的な環境下でのMo-Re合金の挙動の解明

Mo-Re合金のみならず、多くのVIa属の金属材料に効果的な役割を果たす、Re効果のメカニズムは長年の研究によって理解が進んできている。しかし、核融合炉や高速増殖炉などのエネルギー産業や化学薬品工業分野において、1000 K以上の高温、液体金属などの腐食性の媒体、さらには、宇宙における放射線や中性子照射下のような非常に厳しい環境、すなわち、極限的な環境下でのMo-Re合金の挙動の詳細は、まだ十分調べられていないし、Re効果の影響についても今後の興味ある課題となっている。したがって、このような極限的な環境においても利用可能な、新しいMo材料の探索、研究・開発のために、本研究の成果が少しでも役立つことを期待する。

謝辞

本研究の主要な部分は、金属材料技術研究所 (現在、物質・材料研究機構)で行われたものである。数多くの先輩、同僚、友人、スタッフの協力、援助、激励がなければ、長年にわたる研究を進めることは不可能であった。

特に、共同研究者には、ウクライナ科学アカデミー材料科学研究所、ロシア国立原子炉研究所、(株)東京タングステン (現在、(株)アライドマテリアル)、日本原子力研究所 (現在、日本原子力研究開発機構)、東京大学生産技術研究所、千葉工業大学、MSF研究所において、全面的かつ多大な協力を得た。

この研究を発展させ、議論に加わって下さった、Dr. A. V. Krajnikov、Dr. M. I. Danylenko、Dr. V. P. Chakin、Dr. V. A. Kazakov、Prof. M. Gillet、Prof. E. Gillet、Dr. R. Eck、Dr. J. P. Langeron、Dr. G. Lorang、Prof. A. Kobylanski、Prof. M. Biscondi、Prof. V. Matolin、Dr. V. Nehasil、Dr. G. Gergely、Dr. M. Menyhard、Dr. J. A. Shield, Jr、Dr. P. Kumar、Dr. A. J. Bryhan、Dr. R. A. Eck、Dr. K. Shiraishi、Dr. H. Saito、Dr. K. Okamoto、Dr. T. Kadokura には、心からお礼を申し上げます。

本研究を仕上げるため、常に暖かく見守りながら論文の隅々まで目を通して指導していただいた、義家敏正 京都大学原子炉実験所教授に深く感謝致します。論文を査読して、有意義なご意見とアドバイスを下さった、木村健二 京都大学工学系大学院教授、および、今手有里 京都大学工学系大学院教授に衷心より感謝申し上げます。また、論文取りまとめのために、適切なご配慮とともに、終始、激励をして下さった谷脇雅文 高知工科大学教授に厚く感謝致します。

最後に、日頃から叱咤激励して下さる多くの方々、そして、長期間にわたって本研究に取り組むことを可能にし、いつも勇気と元気をくれる家族に心からの謝意を表します。

1. 森藤文雄、石田洋一、"高温における転位運動の透過電顕観察"、生産研究、23(1971), 111-113.
2. 森藤文雄、石田洋一、加藤正夫、"Al-1%Mg合金高温クリープ組織における転位の性格"、生産研究、25(1973), 136-138.
3. 森藤文雄、石田洋一、加藤正夫、"Al-4.4%Mg合金における高温クリープ転位組織とすべり面との関係"、生産研究、25(1973), 346-348.
4. 森藤文雄、石田洋一、加藤正夫、"Al-Mg固溶合金の高温クリープ変形組織の透過電子顕微鏡による解析"、日本金属学会誌、40(1976), 296-305.
5. Y. Hiraoka, F. Morito, M. Okada and R. Watanabe, "Effect of a small amount of additional carbon on the ductility of recrystallized sintered molybdenum sheet", J. Nucl. Mater. 78(1978)192-200.
6. F. Morito, "Tensile properties and microstructures of electron beam welded molybdenum and TZM", J. Less-Common Met. 146(1989), 337-346.
7. F. Morito, "Effect of impurities on the weldability of powder metallurgy, electron-beam melted and arc-melted molybdenum and its alloys", J. Mat. Sci. 24(1989), 3403-3410.
8. F. Morito, "Effect of heat treatment on mechanical behavior of electron beam welded sintered molybdenum", J. Nucl. Mater. 165(1989), 142-148.
9. F. Morito, "Effect of carbon segregation and precipitation on the intergranular fracture of molybdenum", Proc. 12th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and H. M. Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1989), 313-327.
10. F. Morito, "Weldability of sintered Mo-Re alloys", Proc. 12th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and H. M. Ortner, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1989), 417-431.
11. F. Morito, "Effect of alloy addition and impurities to the fracture of welds in molybdenum and its alloys", Coll. Phys. C1-51(1990), 281-286.
12. F. Morito, "AES analysis of grain boundary segregation and precipitation in electron beam welded molybdenum and Mo-0.56% Nb alloy", Vacuum. 41(1990), 1743-1745.
13. F. Morito, "Intergranular fracture surface analysis of molybdenum", Surf. Interface Anal. 15(1990), 427-432.
14. F. Morito and K. Shiraishi, "Mechanical properties and neutron-irradiation effects in the welds of molybdenum and its alloys", J. Nucl. Mater. 179-181(1991), 592-595.
15. F. Morito, "Characteristics of EB weldable molybdenum and Mo-Re alloys", JOM. 45(1993), 54-58.
16. F. Morito, "Microstructures and mechanical behaviors of Mo-Re welds", Proc. 13th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and R. Eck, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1993), 585-598.
17. F. Morito, "Preparation and characterization of sintered Mo-Re alloys", J. Phys. IV. 1(1993), 553-556.
18. S. Muneki, F. Morito, J. Takahashi, T. Kainuma and Y. Kawabe, "High cycle fatigue properties of β -titanium alloys", Proc. 3rd Japan Int. SAMPE Symp. 2(1993), 1784-1789.
19. F. Morito, "Characterization of fracture surfaces in TZM alloys", Klaus Schulze Symp. on Processing and Applications of High Purity Refractory Metals and Alloys, P. Kumar, H. A. Jehn and M. Uz, eds. TMS, (1993), 197-208.
20. F. Morito, "Microstructure and mechanical behaviours of Mo-Re welds", High Temp. - High Pressures. 26(1994), 101-108.
21. F. Morito, "Effect of heat treatment on the microstructure and the mechanical behavior of TZM alloy", J. Nucl. Mater. 212-215(1994), 1608-1612.
22. S. Muneki, F. Morito, J. Takahashi, T. Kainuma and Y. Kawabe, "High cycle fatigue properties of beta titanium alloys", Metallurgy and Technology of Practical Titanium Alloys, eds. S. Fujishiro, D. Eylon and T. Kishi, TMS, (1994), 191-197.
23. F. Morito, S. Muneki, J. Takahashi and T. Kainuma, "The effect of silicon addition on the microstructure and aging behavior of Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr alloy", Titanium '95: Science and

- Technology, (Proc. 8th World Conf. on Titanium), P. A. Blenkinsop, W. J. Evans and H. M. Flower, eds. The Institute of Materials, 3(1996), 2494-2501.
24. F. Morito, "Structures and properties of molybdenum-rhenium alloys", Rhenium and Rhenium Alloys, B. D. Bryskin, ed. TMS, (1997), 559-568.
 25. F. Morito, "Weldability and fracture of Mo-50% Re welds", Proc. 14th Int. Plansee Seminar, H. Kneringer, P. Rödhammer and P. Wilhartitz, eds. Reutte, Tirol, Austria, 1(1997), 1037-1049.
 26. A. V. Krajnikov, F. Morito and V. N. Slyunyaev, "Impurity-induced embrittlement of heat-affected zone in welded Mo-based alloys", Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 15(1997), 325-339.
 27. F. Morito, J. Takahashi, S. Muneki and T. Kainuma, "Fatigue behavior and microstructure of pure titanium", Non-Aerospace Applications of Titanium, eds. F. H. Froes, P. G. Allen and M. Niinomi, TMS, (1998), 29-36.
 28. V. P. Chakin, F. Morito, V. A. Kazakov, Y. D. Goncharenko and Z. E. Ostrovsky, "Radiation embrittlement of Mo-Re welds under low temperature irradiation in the SM reactor", J. Nucl. Mater. 258-263(1998), 883-888.
 29. F. Morito, A. V. Krajnikov and H. Saito, "Visualization of boron distribution in molybdenum alloys by particle-tracking autoradiography", Proceedings of the International Conference on Science for Materials in the Frontier of the Centuries: Advantages and Challenges, IPMS NASU, Kiev, 2(2002)699.
 30. F. Morito, T. Noda and A. V. Krajnikov, "Effect of a small amount of boron on structure and properties in molybdenum alloys", Proceedings of the International Conference on Science for Materials in the Frontier of the Centuries: Advantages and Challenges, IPMS NASU, Kiev, 1(2002)140.
 31. 斎藤秀雄、森藤文雄、" α 線トラック・エッチング法とトリチウムオートグラフィーによる Mo 中の B の可視化"、鉄と鋼、89(2003)、750-757.
 32. F. Morito, N. I. Danylenko, H. Saito and A.V. Krajnikov, "Boron Distribution and Microstructure in Molybdenum-Boron Alloys", Metallic Materials with High Structural Efficiency, O. N. Senkov, D. B. Miracle and S. A. Firstov, eds. Dordrecht, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, (2004), 347-354.
 33. M. Danylenko, V. Gorban, Yu. N. Podrezov, S. A. Firstov, O. Rosenberg, S. Shejkin, F. Morito, Yoko Yamabe-Mitarai, "Gradient Structure Formation by Severe Plastic Deformation", Mater. Sci. Forum, Trans Tech Publications, Switzerland, 503-504(2006), 787-792.
 34. 斎藤秀雄、森藤文雄、"材料工学領域における最新オートラジオグラフィの解析とその応用"、編著：斎藤秀雄、うらべ書房、千葉、2008、p.101-112.
 35. F. Morito, V. P. Chakin, H. Saito, A. V. Krajnikov and M. I. Danylenko, "Effects of Rhenium or Boron Addition on Microstructural Behavior and Mechanical Properties of Molybdenum Alloys", Proc. 17th Int. Plansee Seminar, G. Kneringer *et al.* Reutte, Tirol, Austria, 1(2009), RM63.
 36. F. Morito, V. P. Chakin, M. I. Danylenko and A. V. Krajnikov, "Radiation-Induced Strengthening in EB Welds of Mo-Re Alloys during High Temperature Neutron Irradiation", J. Nucl. Mater. 417(2011), 976-979.