

## モリブデン中の鉄の粒界拡散

Grain Boundary Diffusion of Iron in Molybdenum

井上 健\*・安島辰郎\*・梅山伸二\*・石田洋一\*

Takeshi INOUE, Tatsuro AJIMA, Shinji UMEYAMA and Yoichi ISHIDA

## 1. ま え が き

モリブデンは高融点金属の1つで、耐熱材料や原子力材料として期待されている金属である。とくに核融合炉壁材の有力な候補と考えられており、近年多くの研究が行われるようになった。モリブデンを実用材料として使用する場合の問題点の1つに粒界脆性がある。モリブデンはきわめて粒界がもろく、粒界から破壊しやすい。このため加工性が低下し使用上の安全性にも影響を与える。したがって粒界に関する研究が重要であるが、これまであまり行われていない。

Peart<sup>1)</sup>はモリブデン中で粒界拡散が他の金属よりも高温でおこりやすいことを見出したが、粒界拡散定数は測定していない。粒界拡散は重要な粒界物性の1つであり、高温強度に大きな影響を与えるほか、粒界偏析や粒界構造などの基本的な性質を考える上でも必要なデータを与える。

本報告はこれまで当研究室で開発されてきたオージェ電子マイクロオートラジオグラフィ<sup>2),3)</sup>を用いてモリブデン中の鉄の粒界拡散を測定したものであるが、同時に従来からの残留法による測定も行い比較検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 オートラジオグラフィ用拡散試料の作製

純度99.99%のモリブデン丸棒(約6mmφ, J-M社製)を熱間(約800°C)および冷間圧延によって、おおよそ2.5mm厚の板状にしてから、8~10mmの長さで切り出し表面およびエッジ部分をエミリー紙で平滑に研磨後1250°C~1300°Cで約12時間水素気流中で焼鈍した。次に硫酸・エチルアルコール混液(容量比1:3)で試片表面を鏡面に電解研磨してから、<sup>55</sup>Feを含む塩化物溶液の少量(5~10μCi/0.01ml, 比放射能2.5μCi/10<sup>-4</sup>mg Fe)をなるべく均一になるように研磨面に滴下し蒸発乾燥後、水素気流中で拡散焼鈍した。拡散温度および焼鈍時間は800°C 498時間, 900°C 245時間, 1000°C 187時間

であった。

拡散焼鈍後の試片は表面に残存する大部分の<sup>55</sup>Feを希硫酸および希硝酸で除去した後、樹脂中に試片表面を下側にし一定勾配(表面に対して3/50~4/50の勾配)が得られるように埋め込んだ。次に試片表面から数100μm程度の拡散深さの面までが連続的に得られるようにエミリー紙およびパフによって自動研磨し、平滑な鏡面とした。

## 2.2 オートラジオグラフィ

上記の研磨試料をコロジオン-エーテル-エチルアルコール混液(容量比1:6:6)中に浸漬して、ディップ法によってその表面に0.1μm程度のコロジオン薄膜を塗布した。次にストリッピングタイプの原子核乳剤膜(富士G-OS, 厚さ15μm, 臭化銀粒子の平均径0.15μm)を湿式法によって試料表面に覆い密着させてから乾燥し、暗箱に入れ冷蔵庫中で6~14日間露出した。現像後の乳剤膜はスライドガラス上に密着し乾燥後、高倍率光顕によって粒界近傍の黒化銀粒子密度を測定した。

## 2.3 残留法による放射能測定

残留法による測定試料は拡散焼鈍までは上記のオートラジオグラフィ用試料とほぼ同様にして作製したが、使用した<sup>55</sup>Feの放射能量は2~3μCiとした。

拡散焼鈍後の試片は $\square$ の周りのエッジ部分を0.5~1mm程度削り落した後、表面を平滑に研磨した円柱状樹脂上に接着し、800~1200番の微細な粒度のエミリー紙で試片表面に平行に5μm前後の拡散深さ面が得られるように自動研磨した。研磨後の試片はアセトン、エチルアルコール等で十分に超音波洗浄してから乾燥し、重量変化を測定して研磨面の深さを求めた。次に研磨面の放射能を2πガスフローカウンターで測定したが、この際研磨面の一定面積に存在する<sup>55</sup>Feから放射されるオージェ電子のみを測定できるように工夫した。拡散深さに対する放射能変化は以上の操作を繰り返して行って測定した。

3. <sup>55</sup>Feの核特性

図1に本実験にトレーサとして使用した<sup>55</sup>Feの壊変

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

OUTPUT DATA

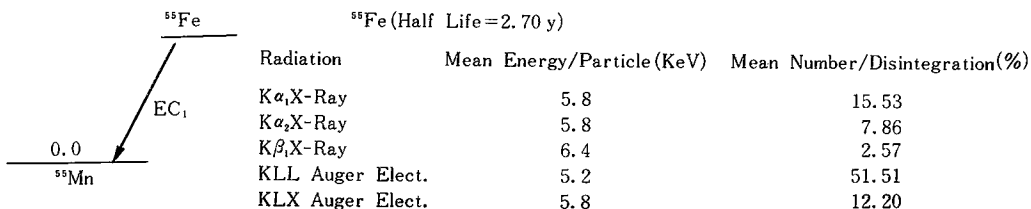


図1  $^{55}\text{Fe}$  の核特性

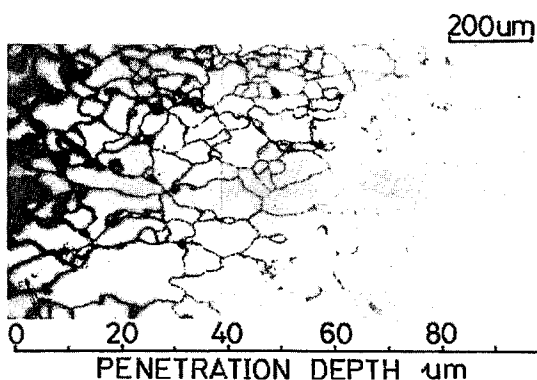


図2  $^{55}\text{Fe}$  によるオージェ電子マイクロオートラジオグラフ (透過法) 900°C×245 hr 拡散焼鈍, 露出時間 6 d

形式と主なアウトプットデータ<sup>4)</sup>を示した。このデータから明らかなように  $^{55}\text{Fe}$  から放射されるオージェ電子のエネルギーは 6 keV 以下で非常に小さく乳剤膜中の飛程は 0.2~0.3  $\mu\text{m}$  程度, モリブデン中でのそれは 0.1  $\mu\text{m}$  以下である。

4. 実験結果

4.1 オートラジオグラフィーによる結果

図2は,  $^{55}\text{Fe}$  を 900°C で 245 時間拡散焼鈍した後, モリブデン試片表面を斜めに研磨した面で作られたオージェ電子マイクロオートラジオグラフである。写真は乳剤膜の黒化分布を比較的低倍率の透過法による光顕観察で得られたものであるが, 拡散した  $^{55}\text{Fe}$  による黒化分布は粒界に沿って帯状に試料表面から 80  $\mu\text{m}$  以上の拡散距離(浸透深さ)におよんでいることがわかる。ただこのような低倍率では, 拡散距離に対する黒化度の濃淡はわかるが, 粒界に沿った黒化銀粒子密度の定量的な測定は不可能であり, さらに高倍率の光顕観察が必要となる。図3は図2のオートラジオグラフ(乳剤膜の黒化)を反射法による高倍率光顕観察で得られたマイクロオートラジオグラフである。写真から  $^{55}\text{Fe}$  による黒化は黒化銀粒子の分布として現れ, 微細な白色点状に見られるが, 粒界に

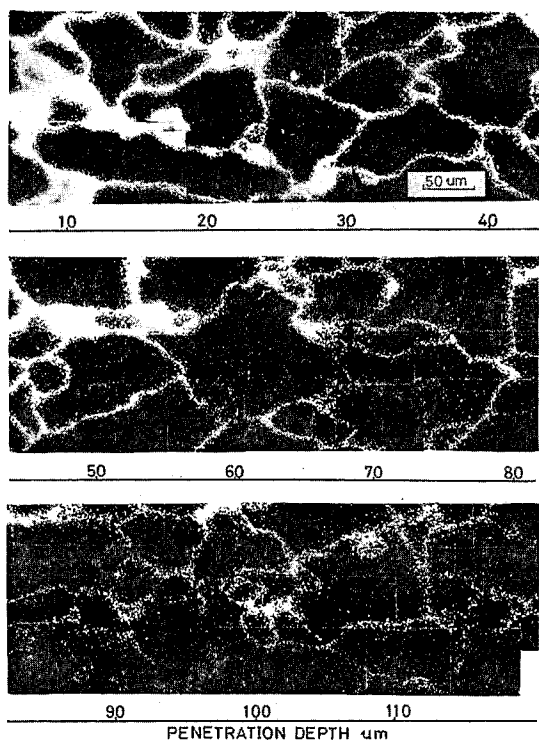


図3  $^{55}\text{Fe}$  によるオージェ電子マイクロオートラジオグラフ (反射法) 900°C×245 hr 拡散焼鈍, 露出時間 6 d

沿った黒化銀粒子密度は明らかに試料表面からの拡散距離に依存していることがわかる。そこで光顕撮影した写真フィルムを引伸機で拡大し(総合倍率 2000~3000 倍), 試料表面から種々の拡散深さにおける粒界の黒化銀粒子数を数え, 拡散距離に対する黒化銀粒子密度の変化を調べた。一般にこのような低温度での粒界拡散方程式が粒内への拡散流失を無視できるものとする, Fick の拡散方程式(第2法則)から

$$\ln C_{\text{Fe}} = \text{const.} - x^2 / 4D_g b t$$

の解が得られる。ここで  $x$  は拡散距離,  $t$  は拡散焼鈍時

研究速報

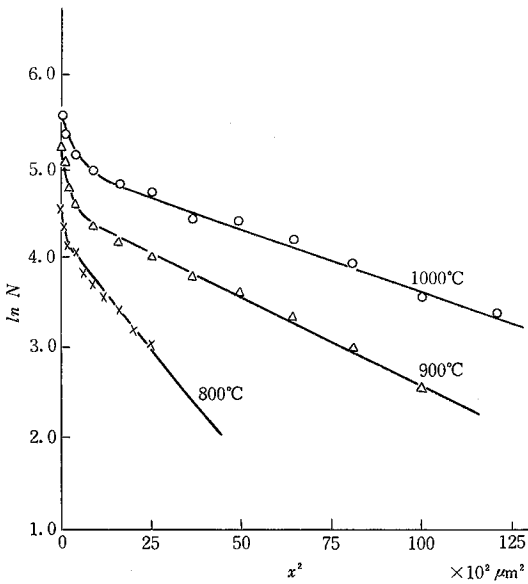


図4 オートラジオグラフによる拡散定数曲線

間、 $D_{g,b}$  は粒界拡散定数、 $C_{Fe}$  は拡散している Fe 濃度であるが、測定された黒化銀粒子密度 ( $N$ ) がこの Fe 濃度に比例するものと考え、 $\ln C_{Fe} = \ln N$  となる。図4は  $\ln N$  を  $x^2$  の関数として表示したものである。図に見られるように拡散距離  $10 \sim 20 \mu\text{m}$  以上では、各拡散温度での直線近似が比較的良く成り立つことから、 $D_{g,b}$  を各直線勾配から求めると、 $800^\circ\text{C}$  では  $2.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $900^\circ\text{C}$  では  $1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  では  $2.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$  が得られた。

4.2 残留法による結果

オートラジオグラフィと同様にして拡散焼鈍したモリブデン試片の表面を少量ずつ研磨して各研磨面での  $^{55}\text{Fe}$  の放射能を  $2\pi$  ガスフローカウンターで測定した。この際研磨面の一定面積におけるごく薄い表面層 ( $0.1 \mu\text{m}$  以下) から放射されるオーグ電子のみを計数したので、この放射能値 ( $A$ ) は各研磨面での粒界における  $C_{Fe}$  に比例するものと考えられる。したがって前項と同様にして  $\ln A$  を  $x^2$  の関数として表示すると図5が得られる。この場合も各温度での直線近似が成り立つことから  $D_{g,b}$  を各直線勾配から求めると、 $800^\circ\text{C}$  では  $1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $900^\circ\text{C}$  では  $4.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  では  $1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$  が得られた。

5. 考 察

(1) 残留法で求めた粒界拡散定数の値はオートラジオグラフィより求めた値より  $2 \sim 3$  程度低い、比較的良好一致を示した。これは実験温度範囲で粒内拡散

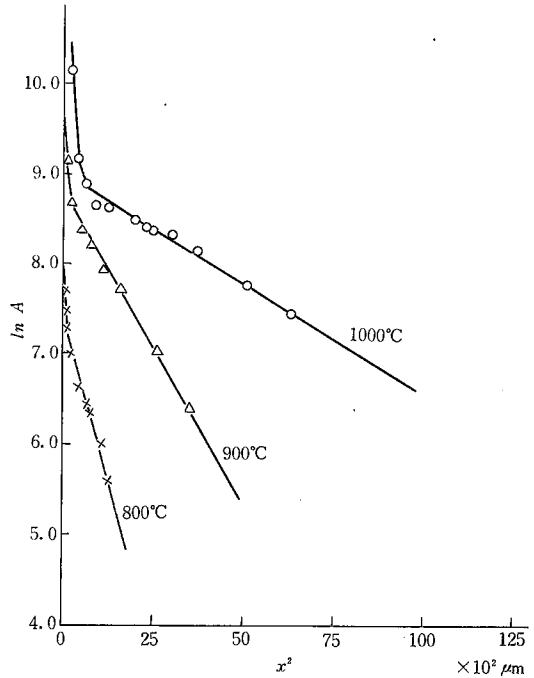


図5 残留法による拡散定数曲線

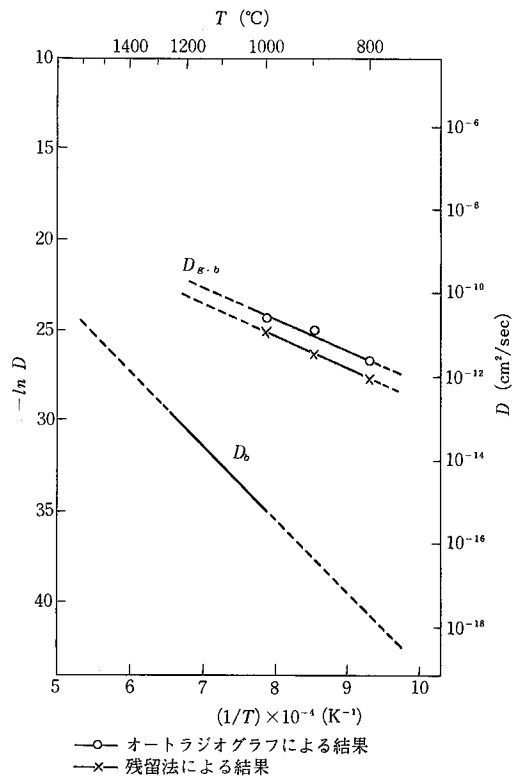


図6 拡散定数の温度依存性

研究速報

が粒界拡散に対して無視できるためと考えられる。

(2) 粒界拡散定数の解析方法としては粒内拡散が無視できるものとして  $x^2$  (拡散距離の2乗) によるプロットで行ったが、 $x$  によるプロットでも比較的直線性は良い。参考までにその勾配から Fisher の近似式<sup>5)</sup>を用いて  $D_{g\cdot b}$  を求めると上述した結果と比較して著しく高く、800°Cでは20倍、900°Cで200倍、1000°Cでは10<sup>3</sup>倍となる。

(3) 得られた粒界拡散定数の温度依存性を図6に示した。比較のため野原・平野等<sup>6)</sup>の測定した粒内拡散定数の温度依存性も付記した。

800°C~1000°Cの範囲で粒界拡散定数はアレニウスの式に良く一致し、振動数項は  $1\sim4 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec、活性化エネルギーは34.9 kcal/molとなる。粒内拡散の振動数項 (0.15 cm<sup>2</sup>/sec)、活性化エネルギー (82.8 kcal/

mol)と比較して妥当な値であると考えられる。

(1980年2月29日受理)

参考文献

- 1) P. F. Peart, D. Graham and D. H. Tomlin: Acta Met., 10 (1962), 519
- 2) 井上 健: 軽金属, 22 (1972), 731
- 3) 石田洋一, 井上健, 佐々敏一, 加藤正夫: 日本金属学会誌, 40 (1976), 1238
- 4) L. T. Dillman and F. C. Von der Lage: "Radio-nuclide Decay Schemes and Nuclear Parameters for use in Radiation-Dose Estimation" nm/mird Pamphlet No. 10, Society of Nuclear Medicine, September (1975)
- 5) J. C. Fisher: J. Appl. Phys., 22 (1951), 74
- 6) 野原清彦, 平野賢一: 日本金属学会誌, 37 (1973), 731

正 誤 表

(4 月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
205	右	↑2	本 文	…行列を計算…	…行列を記算…
219	"	↓2	"	3.0	3.5

(5 月号)

頁	段	行	種別	正	誤
249	右	↓19	数式	$T'_{sl}/T'_{cr} = \dots$	$T'_{sl} = \dots$
"	"	↓22	"	$\times (1 - T'_{sat}/T'_{cr})^{1,2}$	$(1 - T'_{sat}/T'_{cr})^{1,2}$
表3	"	↓8~11	人事	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ 第4部 西川精一教授は55年4月1日限りで停年退官。</li> <li>◆ 通商産業技官 (工業技術院化学技術研究所合成化学部長, 4部併任教授) 新井吉衛は55年4月1日付で本所第4部教授に転任。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ 通商産業技官 (工業技術院化学技術研究所合成化学部長, 4部併任教授) 新井吉衛は55年4月1日付で本所第4部教授に転任。</li> <li>◆ 第4部 西川精一教授は55年4月1日限りで停年退官。</li> </ul>