Mo の粒界破壊と侵入型不純物の効果

栗 下 裕 明* 吉 永 日出男**

1. は じ め に

Mo は融点が 2880 K と高く数多くの優れた高温特性を有するにもかかわらず、耐酸化性が悪く、室温付近で脆化するという欠点のためにその構造材料としての用途が著しく制約されている。ここでは低温脆性の問題に絞って、その主因である粒界破壊とそれに及ぼす侵入型不純物の効果について解説する。

図 1 は Bechtold と Wessel⁽¹⁾ の解説から引用したものであるが、いくつかの重要な高融点金属について断面収縮率と温度との関係が示されている。V_a 族の Ta は Mo と同じく bcc 金属で、しかも融点が Mo より約 400 K も高いにもかかわらずかなりの低温まで延性に富む。これに対して V_a 族の Mo の延性-脆性の遷移温度(以下、遷移温度と略称する)は高く、室温付近にある。同じ V_a 族で Mo よりも融点の高い W の遷移温度はさらに高い。これらのことから、低温脆性は V_a 族遷移金属で特に著しいことが知られる。

これらの低温脆性の主因は粒界破壊しやすいためであることが知られている。Maringer と Schwope⁽²⁾ は、O をドーブすると多結晶材は著しく脆化するが単結晶はあまり脆化せずかなり良い延性を有することを示し、脆化の主因が粒界破壊にあることを明示した。このように、低温での粒界破壊が V_a 族遷移金属で特に著しいのは V_a 族金属の電子構造に由来するものと考えられる。

V_a 族遷移金属では共有結合性が特に大きく、V_a 族、IV_a 族となるにしたがって小さくなる。これを反映して、侵入型不純物である C, O, N の固溶限は V_a 族で最も小さく、V_a 族、IV_a 族となるにしたがって大きくなる。したがって、V_a 族の粒界脆性には 2 つの効果と考えられる。1 つは、共有結合手の強い方向性のために

隣接原子数のみならずその結合手の方向も大きく乱れた結晶粒界が本来高エネルギーの界面であって分離しやすいという効果である。もう 1 つは、固溶限が低いために侵入型不純物が粒界に偏析したり析出したりして粒界破壊を促進するという効果である。

図 1 高融点金属の延性と温度の関係。
(Bechtold と Wessel⁽¹⁾, 1958)

研究の歴史をたどると、不純物効果がまずとりあげられ、一時この効果のみによって脆化を説明でき、高純度化さえすれば脆化を防止できると思われたこともある⁽³⁾。しかし、不純物の C の効果については相反する結果が報告されたり、極めて高純度にしても粒界脆化は防止できないとの報告が出されたりして、この楽観的な見通しは疑問視されるに至っている。本解説では、このような研究の推移を概説するとともに、互いに矛盾する不純物効果が何故得られたのか、Mo の粒界は本質的に割れやすいものなのかどうか、粒界の性格によってどのように変化するのかなど、最近の研究をもとに私見を述べてみたい。

2. 侵入型不純物有害説

侵入型不純物の効果を初めて総合的にかつ定量的に研究したのは Olds と Rengstorff⁽⁴⁾ である。彼らは質量 ppm で O = 1.9 ± 0.5, N = 0.9 ± 0.8, C = 20 ± 10, H = 0.2 ± 0.06 まで少なくした真空アーク溶解材を規準材とし、これに O, N, C を添加して粒界破壊に対する影響を調べた。この規準材の粒界破面は清浄で、2000 倍の

* 九州大学助手；大学院総合理工学研究科

** 九州大学教授；大学院総合理工学研究科

Effects of Interstitial Impurities on Intergranular Brittleness of Molybdenum ; Hiroaki Kurishita, Hideo Yoshinaga (Graduate School of Eng. Sciences, Kyushu Univ., Kasuga)

Keywords: molybdenum, intergranular fracture, interstitial impurities, bicrystals, ductile-brittle-transition temperature
1983 年 6 月 20 日受理

光学顕微鏡観察でいかなる析出物も認められなかった。遷移温度を3点曲げ試験で曲げ角が 4° 以下になる最高温度として求めたのが図2である。図は、O, N, C いずれの不純物も遷移温度を高め、有害であることを示している。ただし、その有害の程度はO, N, Cの順に少なくなる。この研究以前にも不純物効果について数多くの研究がある⁽²⁾⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾が、この研究は正に決定打を与えた感があった。

Lawley ら⁽⁹⁾の研究は、Moの純度を高めることによって4.2 Kでも延性が得られることを示した点で画期的なものであった。彼らは、1.3 mPaの真空下で電子ビーム帯域溶解を6パス行うことによって $C=12\pm 10$, $O<1\pm 5$, $N<1\pm 1$, $H<1\pm 1$ 質量ppmというOldsらの規準材よりさらに不純物濃度(特にC濃度)の低い高純度Mo単結晶を作製し、冷間加工後再結晶させて平均結晶粒径 $0.1\sim 0.5$ mmの多結晶材を得た。図3はその引張試験の結果である。4.2 Kでもかなりの延性を有することが示されている。

一方、Moの遷移温度は結晶粒度にも依存する⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁹⁾から、粒界破壊を考えるとときには不純物効果と結晶粒度の効果を分離しなければならない。同じ純度であっても結晶粒が小さくなれば、転位の堆積による応力集中や破

図2 铸造 Mo の遷移温度に及ぼす不純物濃度の影響 (Olds と Rengstorff⁽⁴⁾, 1956)。

図3 6回帯溶解した多結晶 Mo の種々の温度における応力-ひずみ曲線 (Lawley ら⁽⁹⁾, 1962-63)。

壊の単位が小さくなるため延性が向上するばかりでなく、単位体積中の粒界面積が増すので粒界単位面積当りの不純物量が減少するという効果もある。粒界上の不純物量は熱処理の仕方によっても変化する。Zelenskiy ら⁽¹⁹⁾は、加工と焼鈍の条件を変えることによって同じ純度で結晶粒度の異なるもの、結晶粒度が同じで不純物量の異なるものを作製した。また純度と結晶粒度が同じで粒界上の不純物量が異なる試料を2073 Kからの冷却速度をいろいろ変えることによって作製した。彼らは、これらの材料の引張試験の結果を整理して、粒界単位面積当りのOとCの量によって遷移温度が一義的に決まることを示した。この報告によれば、OとCはいずれも有害で、かつそれらの効果は加算的であるとされている。

この外、定性的ではあるが鷹倉⁽²⁰⁾も粒界に析出した炭化物が粒界脆性の原因となることを報告している。

3. 炭素有益説

商業 Mo の延性の改善にCの添加が有効であることはよく知られた事実である。その点、OとCの有害作用が加算的であるとする Zelenskiy らの解釈は疑わしい。しかし、Olds らや Lawley らの結果はO量が2質量ppm以下であればCもまた有害であることを示している。したがって、商業材に対するCの効果は最も有害な不純物であるOを除くことにあるようにみえる。これに対して、津谷と有富は一連の研究⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽²¹⁾によってCが粒界破壊を抑制する効果をもつことを明らかにし、その効果には脱酸素という間接的な効果のみでなくCそのものの直接的な効果も大きいことを主張した。

津谷ら⁽¹⁷⁾は、Oが2~5質量ppmとほぼ一定で、Cをバルク濃度30~1050質量ppmの範囲で添加した電子ビーム溶解材から粒界が厚さ方向に入るように試験片を切り出し、室温で3点曲げ試験と引張試験を行って延性と粒界破壊強度を求めた。その結果、C無添加材は脆性破壊したのに対してCが50~400質量ppmのものは 100° 以上の曲げ角を示し、明らかな延性の改善がみられた。また粒界破壊強度も増大した。O=2質量ppmはOldsらの試料のO濃度の範囲にあるにもかかわらずC添加の効果が逆転している。

C無添加材は $O=5\pm 3$ 質量ppmであったと記されているが、NとCの分析値が示されていない。しかし、彼らの他の論文⁽¹⁸⁾⁽²¹⁾から $C\leq 10$, $N=17\sim 30$ 質量ppmと推定される。したがって、Oldsらの規準材と比較してO量は大きな差はないが、Cが少なくNが極めて多い。Oldsらと延性の評価法が異なるので比較するのは困難であるが、津谷らの規準材は室温でも曲げ角がほとんど 0° であるのに対して、曲げ角 4° で評価したOldsらの規準材の遷移温度は約170 Kである。したがって、津谷らの規

準材の方が脆いことになり、それはCが少なくNが多かったためではないかと思われる。彼らはCの添加によってO量に変化しなかったことからC自身の有益効果があるとしているが、Oldsらによると20質量ppmのNによって遷移温度は室温付近まで上昇する。したがって、津谷らの上述のCの有益効果はNの有害作用を除いた効果であるのかも知れない。

津谷らは、C自身の直接効果を裏付けるためにさらに次のような実験⁽¹⁸⁾も行っている。用いた試料は電子ビーム溶解材をスエージ、線引き後焼なまし線材(O=10, C=10, N=30 質量ppm)で、その粒界面は一般に非常に清浄で時に炭化物とみられる微細な析出物が認められるだけである。ところが、図4に示すように、真空焼なまし温度から炉冷したものは大きな延性を示したのに対してHe急冷材は著しく脆化した。2273 K-1.8 ks 焼なまし材についても同様の冷却速度の効果が認められている。冷却速度の遅い炉冷材の方が急冷材よりも粒界での不純物偏析が多いと考えられる。したがって、この結果はZelenskiyらの結果とは逆で、粒界偏析量が多い程粒界破壊が抑制されることを示している。また、2273 Kからの炉冷材(炉冷といっても冷却速度はかなり速いので、C, O, N が過飽和に固溶していると考えられる)を773 Kあるいは873 Kというあまり高くない温度で時効すると著しく延性が増したが、これも同様の不純物偏析の効果と考えられる。C, O, Nの拡散の活性化エネルギーはC: 140, O: 200, N: 270 kJ/molであるから、炉冷あるいは時効中の拡散速度はCが最も大きい。したがって、彼らはCが優先的に粒界に偏析したものと推論した。さらに、Cのドーピングによっても延性の向上が認められている。図5は、1773 Kでいろいろの時間浸炭処理すると延性が増し(a)、1773 Kでいろいろの時間H₂中加熱して脱炭処理すると再び延性が低下する(b)ことを示したものである。図4の1773 K 炉冷材(平均結晶粒径 $d=0.2\sim0.3$ mm)より図5の同温度の浸炭材($d\approx 1.1$ mmのパンプー構造)の延性が低いのは結晶粒度の差によるものと思われる。

図4 1773 Kで1.8 ks 焼なましした多結晶Moの応力-ひずみ曲線に及ぼす冷却速度の効果。試験温度298 K, (TsuyaとAritomi⁽¹⁷⁾, 1968)

彼らは以上に例示したように、粒界へのCの偏析や析出を多くしたり少なくしたりするいろいろの処理を行って室温延性との関係を調べる事により、適量のCには粒界破壊を抑制する直接効果があることを結論している。

平岡ら⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾も、微量のCドーピングが遷移温度を著しく低下させることを示し、Cの直接有益効果説を支持している。彼らの用いた試料はC=7, O=20~24, N<5 質量ppmの焼結Mo板を1773 Kで再結晶させた後Cをドーピングしたもので、Cドーピング後もOやNの濃度変化はほとんど認められていない。図6は、炉冷材を3点曲げ試験した際の破断までの最大曲げ角と温度の関係である。C量が増加する程遷移温度は低下している。また彼らの引張試験の結果⁽²⁴⁾によれば、析出物が認められない14 質量ppmまではC量とともに遷移温度が単調に低下するのに対して、粒界に炭化物が生ずるそれ以上のC濃度範囲では遷移温度の変化が小さい。この結果は、微量のCドーピングによる低温延性の増大が析出物とは無関係であることを示しており、彼らはこの低温延性の増大がCの粒界偏析による粒界結合力の増加に起因するものとしている。この外、Cの有益効果を示す実験例には、SemchyshevaとBarr⁽²⁵⁾, Touboulら⁽²⁶⁾の報告もある。

上述の一連の研究は、Cの効果をいろいろの角度から

図5 応力-ひずみ曲線に及ぼす浸炭(a)および脱炭(b)の効果。脱炭処理は、1773 K-0.6 ksの浸炭材をH₂中で加熱。試験温度298 K, (TsuyaとAritomi⁽¹⁷⁾, 1968)

図6 焼結Moの破断までの最大曲げ角と温度の関係。(Hiraokaら⁽²²⁾, 1978)

初めて明らかにした労作であるが、得られた結果が果たしてCの直接効果なのかどうかということになると判然としない点がある。粒界破壊を促進する微量のOやNが津谷らや平岡らのいうようにCの添加により除かれなかったとしても、それらの粒界偏析や析出がC添加によって抑制され、脱炭によって復活するという間接的效果である可能性もあるからである。実際、有富⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾は炭化物がOやNを取り込んでこれらを無害化する可能性を指摘している。また、Kumar と Eyre⁽²⁹⁾はCの有益効果がO偏析の抑制にあるとしている。

4. 最近の研究

これまでに紹介した研究では、C, O, N の共存する試料が用いられ、粒界に偏析した不純物の種類と量も各不純物のバルク濃度や拡散速度からの推定にとどまっている。近年になり精製技術や微量分析および表面分析技術の進歩に伴い、原子 ppm レベルでの不純物制御やオージェ電子分光法(AES)による粒界偏析不純物の種類と量(相対値)の測定が可能となり、注目すべき結果が報告された。

Kumar と Eyre⁽²⁹⁾は、不純物濃度が原子 ppm レベルの高純度材とCドーブ材についてAESにより粒界に偏析している不純物の種類と量を調べるとともに粒界破壊強度を測定した。彼らの用いた試料は津谷らと同様バンパー構造であるが、その粒界はいずれも $\langle 113 \rangle$ 軸を回転軸とする $\Sigma 3$ 対応振れ粒界であった。高純度材中のCとOはそれぞれ0.05質量ppm(0.4原子ppm)および1質量ppm(6原子ppm)である。Nについては報告されていないが、粒界破面のAESスペクトルの結果にNのピークはなく極めて微量であると推定される。この高純度材をもとにCが0.05~40質量ppm(0.4~320原子ppm)の範囲にあるCドーブ材を作製した。その際、O濃度は0.9~1.5質量ppm(5.4~9原子ppm)とほとんど不変であった。2123 K-(6~9) ks, 2.67×10^{-4} Pa の真空焼なまし後、

不純物の粒界濃度を変えるため一部はウッドメタル中に急冷、一部は炉冷された。これらを150 Kの低温で引張試験すると多くの試料は脆性的に粒界破壊した。

図7は彼らの得た結果で、急冷材と炉冷材についてバルクC濃度と粒界破壊応力(a)および粒界O濃度(b)との関係が示されている。Kumar らはAES分析中にOの汚染が認められたので、これを避けるために180 s以内に分析したと述べているが真空度は明記されていない。高純度材について調べたところ、Oピークは7.2~10.8 ks(約2~3 h)で飽和し、その飽和値はMoピークの91%であったという。図7の粒界O濃度はこの飽和値に対する割合で示されている。また、C量の増加とともに粒界O濃度は減少するが、Cピークは最高バルクC濃度40質量ppm(320原子ppm)を除いてまったく認められなかったという。

前章でも述べたようにCの拡散速度はOよりも速い。津谷らはそれを根拠にCが時効に際して優先偏析するものと推定したのであるが、図7(b)の結果はこの推定とは逆にOが優先偏析することを示している。Kumar らはこの問題に関して熱力学的な解析を行い、Cの偏析がAES分析感度(約1原子%)以下で認められなかったのは、O⁽³⁰⁾に比べてC⁽³¹⁾のバルク固溶度が大きいために偏析の駆動力が小さくなるためであると推論した。また、CのドーブによりOの粒界偏析量が減少した理由については、CによるOのトラップの効果とOの偏析駆動力減少の効果を考え、定量的な解析を行ってトラップの効果のみでは実験結果を説明できないことを示し、駆動力減少の効果の可能性を指摘した。図7(c)は粒界破壊応力がOの粒界偏析量によって一義的に決まることを示したものである。このように彼らの結果は大変きれいで、C効果の主因がOの粒界偏析を抑制するという間接効果であることを明示している。問題はこの結果が他の研究者の結果と矛盾していないかということである。

まず、Olds らの結果はOが約2質量ppm程度であっ

図7 バルク炭素濃度と粒界破壊応力(a)および粒界酸素濃度(b)との関係。(c)は(a)と(b)の結果を再プロットしたもの。×:急冷材, ○:炉冷材(Kumar と Eyre⁽²⁹⁾, 1980)

てもC添加で脆化することを示している。ただし、不純物効果をみるのに Kumar らは 150 K での粒界破壊応力を用い、Olds らは曲げ試験での延性を用いているという相違がある。同じ粒界脆性を対象としても、このようにそれを表わす物差しが異なるために一見相反する結果が得られた可能性がある。脆性条件下で得られる粒界破壊応力は粒界結合力を直接反映したものと考えられるのに対して、延性は粒界結合力のみならず構成結晶粒の降伏応力にも依存する。粒界結合力に比べて降伏応力が低ければ低い程延性は増す。したがって、Cの添加によって粒界結合力が増しても同時に粒内の降伏応力が大きくなるならば、必ずしも延性の向上につながらない場合が起こりうる。実際、松井ら⁽³²⁾は高純度 Mo 単結晶についてCをドーブすると降伏応力が増し、延性が低下することを報告している。問題はC添加による粒界結合力和降伏応力の相対的な上昇比率がどうなっているかであり、同一材料について比較しない限り Olds らの結果と Kumar らの結果が矛盾するとは断定できない。延性はまた、粒界に堆積した転位の数によっても応力集中の程度が異なるから影響を受ける。このように延性には複雑な要因がからんでいるので、降伏応力のみでは片付かない点にも注意しなければならない。

次に、図 7 (a) では急冷材の方が炉冷材よりも粒界強度が高い。これは津谷らの冷却速度や時効の効果と逆である。津谷らはCの粒界偏析を推論し、Kumar らはOの優先偏析を実証して互いに自己の結果を合理化している。津谷らのC優先偏析の推論も最近の鈴木ら⁽³³⁾の AES 分析の結果からみると根拠のないことではない。そこで考えられるのは不純物量と粒界の性格の相違である。津谷らの試料は C: 10, O: 10 質量 ppm のほかに 30 質量 ppm もの N を含んでいる。また Kumar らの粒界は前述のように $\langle 113 \rangle$ 軸の $\Sigma 3$ 捩り粒界という特殊な粒界であるのに対して、津谷らの粒界はそのような特定の粒界ではない。したがって、両者の結果が逆転している理由として次の3つの可能性が考えられる。第1は、NがOの粒界偏析を抑制するという可能性である。もしNがCの偏析を抑制しなければ、Nを多量に含む津谷らの試料ではOではなくCが優先偏析することになる。しかし最近の平岡らの報告⁽³⁴⁾によると、NのドーブはOの粒界偏析を促進する効果をもつとされており、この可能性は少ない。第2は、粒界の性格によって偏析元素に選択性がある可能性である。共有結合性の強い Mo では価数の異なる C, N, O に対して特定の粒界に選択性が生ずる可能性はないであろうか。第3は、粒界の性格によってOの偏析の効果が異なる可能性である。Oが粒界脆性を促進することは定説となっているが、粒界の性格との関連性は明らかにされていない。これらの可能性の

検討は今後の重要な研究課題であるが、Olds らの結果との不一致も粒界の性格の相違と関連しているのかも知れない。

以上のように、Kumar らの結果は他の研究者の結果と必ずしも矛盾するとはいえない。しかし、最近の鈴木ら⁽³³⁾や Brosse ら⁽³⁵⁾の研究によってその信憑性に疑義が生じた。

第1の疑義は前述のように汚染環境下で AES 分析を行っていることである。鈴木らは長時間の測定に対してもまったく汚染の恐れのない $(9.3-26) \times 10^{-9}$ Pa の真空中で測定を行っているが、その結果によれば6質量 ppm の O を含む試料でも粒界破面上でまったく O ピークが現われず C ピークのみが現われている。この試料は 30 質量 ppm の C を含み、かつ結晶粒径も論文の写真からみて 0.01~0.02 mm と小さい。このように細粒であることと C 濃度が高かったために O ピークが観察されないほど小さくなった可能性もある。しかし、Brosse らは、O が 0.025~2.5 質量 ppm で C が 0.1~1.8 質量 ppm と Kumar らの試料と同程度の純度でしかも粒界を1個しか含まない双結晶の粒界破面においても C と O いずれの AES ピークも認めていない。Kumar らの結果では、わずか 1 質量 ppm の O しか含まない規準材でしかも 2123 K から急冷して粒界偏析を抑えてもおお Mo ピークの $\frac{1}{4}$ にも達する O ピークが現われたとされているが、これは彼らの 180 s 以内の測定でも汚染があったことを意味しているのではあるまいか。

第2の疑義は、Cドーブ材において微細ではあるが粒界炭化物が認められた時でさえ C のピークが検出されなかったという点である。これは偏析の駆動力が小さいということでは説明できない。析出しているからには当然大きな偏析がなければならないからである。鈴木らの汚染のない測定では、粒界炭化物が認められない時でも C=30 質量 ppm では明瞭な C ピークが認められている。

以上のように、Kumar らの AES の結果には疑わしい点があることに注意したい。

鈴木ら⁽³³⁾は、また上述の Kumar らや Lawley らよりもさらに高純度の多結晶材につて遷移温度を調べている。C, O, N はいずれも数原子 ppm 以下であり、平均粒径 0.2~0.3 mm の冷間加工再結晶材の粒界破面で測定した AES の結果では、再結晶材はもとよりこれを 973 K で 43.2 ks 時効して偏析を促進させても Mo 以外のピークは何も検出されなかったという超高純度材である。したがって、Lawley らの結果にみられるような低温延性の再現が期待されたのは当然であった。図 8 (a) はその3点曲げ試験の結果で、再結晶材(曲線A)と再結晶後 973 K-43.2 ks の時効処理材(曲線B)の破断までの最大曲げ角と温度の関係が示されている。図から明らか

図8 破断までの最大曲げ角と温度の関係。
(a) 高純度材, (b) アーク溶解材
(Suzuki ら⁽³³⁾, 1981)

なように、当初の期待に反し、4.2 Kはおろか 250 K でさえほとんど延性を示すことなく脆性破壊している。時効の効果もまったく認められない。この結果は、Mo の粒界脆性の主因が侵入型不純物の粒界偏析や析出にあるとの不純物主因説によっては説明困難である。

不純物を徹底的に除いても低温延性が改善されないとすると、Lawley らの結果だけがなぜ前述のように大きな低温延性を示したのであろうか。彼らの用いた試料は単結晶を冷間加工後再結晶させたもので、何らかの集合組織を形成していた可能性がある。この集合組織が引張方向に対して強い粒界で構成されているようなのであれば、単結晶並みの延性[†]を示すこともありえよう。

図 8 (a) を不純物効果を含まない Mo 固有の結果とすると、C のみの粒界偏析が認められる試料で遷移温度がどう変わるかを調べるならば、これまで推測の域を出なかった C 自身の直接効果の有無を明らかにすることができる。図 8 (b) は、鈴木らが C のみの AES ピークが認められたアーク溶解材 (C: 30, O: 6, H<1, N<1 質量 ppm) の遷移温度を調べた結果である。H₂ 中 1773 K-3.6 ks の再結晶材 (曲線 A) に比べ、これを 973 K-43.2 ks 時効処理したもの (曲線 B) は遷移温度が約 80 K も低下している。高純度材と比較しても約 50 K 低い。また、時効処理材を 1773 K に加熱して粒界偏析した不純物を再固溶させると、遷移温度は時効前の値にほぼ戻る (曲線 C)。彼らはまたこの 973 K の時効処理によって、粒界破面の C ピークの高さがわずかながら増大することを示している。したがって、鈴木らの結果は、C が粒界に偏析すると粒界の結合力が増すという C の直接効果を示したものとみることができる。

[†] 単結晶の延性については文献 (32) を参照された
い。

以上のように、鈴木らの結果は、Mo の粒界脆性固有説を裏付け、C の直接効果を支持している。しかし、彼らも述べているように、バルク濃度が約 1 原子 ppm 以下で、粒界上の濃度が AES 分析感度 (約 1 原子%) 以下の微量の O が粒界脆性に関与している可能性まで否定されたわけではない。

5. 双結晶による研究

多結晶材はいろいろの性格の粒界を有し、その中で最も割れやすい粒界で脆性が決まるので、もし何らかの集合組織を有していればそれに支配される可能性が大きい。実際、Lawley らの結果は彼らの試料が何か特別に強い粒界で構成されていたと考えない限り、他の研究者との不一致を説明することは困難であろう。また、Kumar らが用いた試料の粒界は $\Sigma 3$ の $\langle 113 \rangle$ 純粋振り粒界という特殊な粒界であった。このようにそれぞれの研究者が用いた多結晶材の集合組織が異なり、研究の対象になった粒界の性格に相違があれば、結果が一致しないのもむしろ当然といえる。したがって、多結晶材の粒界脆性を理解するには、粒界の性格によって粒界の強度とそれに及ぼす不純物効果がどのように変化するかを知らねばならない。

(1) 粒界強度の粒界性格依存性

Mo の粒界強度が粒界の性格に大きく依存することを最初に示したのは Kobylanskiy と Goux⁽³⁶⁾ である。彼らは回転軸が $\langle 100 \rangle$ の対称傾角粒界をもち傾角が 0° から 90° までの双結晶について粒界破壊強度を測定した。図 9 は、彼らの結果も含め $\langle 100 \rangle$ を回転軸とする対称傾角粒界と振り粒界についてこれまでに報告された粒界強度の回転角 (θ) 依存性を示したものである。試験温度はいずれも室温、試験方法は 3 点曲げまたは 4 点曲げ試験である。対称傾角粒界では $\theta = 10^\circ$ 付近で強度が

図9 $\langle 100 \rangle$ を回転軸とする対称傾角粒界および振り粒界をもつ双結晶の粒界破壊応力の回転角依存性。

急激に低下し、 80° 付近で再び上昇している。強度の絶対値は研究者により異なっているが、強度の傾角依存性は、Kobylanskiy らの C: $8 \sim 12$, O: < 5 質量 ppm 材と、Brosse ら⁽³⁵⁾ の C: $0.1 \sim 1.8$, O: $0.025 \sim 2.5$ 質量 ppm の高純度材(粒界破面に C, O, N の AES ピークがみられない)で差ない。一方、Kopetskii と Pashkovskii⁽³⁷⁾ の振り粒界についての結果(C: 50, O: 1, N: 4 質量 ppm)では、強度の急激な低下および上昇の起こる臨界角はそれぞれ 20° と 70° 付近にあり、強い粒界の角度範囲が傾角粒界よりも広い。 $\langle 100 \rangle$ 回転軸の場合、傾角粒界でも振り粒界でも $\theta = 0^\circ$ と $\theta = 90^\circ$ は単結晶であるから、これらの強い粒界は転位模型近似の成立する $\Sigma 1$ の小角粒界である。すなわち、 $\langle 100 \rangle$ を回転軸とする粒界では $\Sigma 1$ の小角粒界のみが強く、 $\Sigma 1$ 以外の $\Sigma 5$, $\Sigma 13a$ および $\Sigma 17a$ の対応粒界は他の大角粒界と同様極めて弱い。

$\Sigma 1$ 以外の強い粒界の存在は、最近 Brosse ら⁽³⁵⁾ および栗下ら⁽³⁸⁾ によって、 $\langle 110 \rangle$ を回転軸とした対称傾角粒界⁽³⁵⁾ と振り粒界⁽³⁸⁾ について見出されている。図 10 に彼らの結果を示すが、Brosse らは室温で、栗下らは塑性変形の効果を抑えるため 77 K で 4 点曲げ試験を行った。Brosse らの試料および栗下らの純化处理材は粒界破面に C, O, N いずれの AES ピークもみられない高純度材である。 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界では、図 10(a) に示すように、 $\Sigma 1$ 以外の $\theta = 109.47^\circ$ 付近と $\theta = 50.48^\circ$ 付近に強い粒界が存在する。この $\theta = 109.47^\circ$ は $\Sigma 3$ 対応粒界で (112) 双晶に対応し、bcc 金属では最もエネルギーが低いと考えられる粒界である。また、 $\theta = 50.48^\circ$ は $\Sigma 11$ 対応粒界で広義の (233) 双晶境界に対応する。なお、Brosse らと栗下らの強度の絶対値にかなり大きな差違が認められるのは主に試験温度の相違のためである。すなわち、試験温度が高い程降伏応力が低く転位による応力集中効果が大きくなるため、77 K よりも室温で破壊強

度が低下したものと考えられる。一方、 $\langle 110 \rangle$ 振り粒界でも図 10(b) に示すように、 $\Sigma 1$ 以外の $\Sigma 3$ 対応粒界近傍に強度のピークが現われており、しかもこれらの強い粒界の存在する角度範囲は傾角粒界よりもかなり広い。

強い粒界の存在する角度範囲が広いことは、強い粒界から成る集合組織をもつ多結晶を作製する場合に重要である。上述のように $\Sigma 1$ 小角粒界の角度範囲は、回転軸が $\langle 100 \rangle$ でも $\langle 110 \rangle$ でも振り粒界の方が傾角粒界よりも広い。Yastrebov と Lakeenkov⁽⁴⁰⁾ はこの振り粒界における $\Sigma 1$ 小角粒界の臨界角を、回転軸が $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ の場合について調べ、bcc 金属の集合組織と関連の深い $\langle 110 \rangle$ が先のものより少し大きいことを示している。

(2) 不純物効果の粒界性格依存性

Jardin ら⁽⁴¹⁾ は、粒界強度に及ぼす炭素添加の効果が粒界の性格によってどのように変化するかを調べた。図 11 はその結果で、C ≤ 10 , O ≤ 10 質量 ppm の規準材に 10~50 質量 ppm の C を含有させ、 $\langle 100 \rangle$ 対称傾角

図 11 種々の傾角を有する双結晶の粒界破壊応力とバルク炭素濃度との関係。 $\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界。(Jardin ら⁽⁴¹⁾, 1975)

図 10 粒界破壊応力と回転角の関係。(a) $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界。傾角 θ は 2 枚の (110) 面のなす角。 Σ 値の上の面指数は広義の双晶面を示し、*印は同じ Σ 値の中でも原子面が稠密でエネルギーが低いと考えられるものである。(b) $\langle 110 \rangle$ 振り粒界。

粒界の双結晶を作製して室温で3点曲げにより粒界破壊強度を測定したものである。この結果は、 $\Sigma 1$ の強い粒界($\theta=3^\circ$, 粒界A)と $\Sigma 1$ 以外の弱い粒界($\theta=20^\circ \sim 50^\circ$, 粒界C)とでC添加の効果が逆転すること(強い粒界は弱く, 弱い粒界は強くなる), 中間の粒界B($\theta=6^\circ$, 10°)では両者の中間の挙動を示しあるC濃度で強度のピークを示すこと, C量が約30質量ppmを越えるといずれの粒界の強度もほとんど同じになることなど重要な事実を明らかにしている。

栗下らも $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界についてJardinらと似たCの効果を明らかにしている。図10(a)の中の彼らの結果をみると, 純化処理材で高い強度を示した $\Sigma 1$ および $\Sigma 3$ の対応粒界は未純化材で強度が低下し, 一方 $\Sigma 1$ や $\Sigma 3$ 以外の弱い粒界は未純化材で強度が上昇している。この純化処理材では粒界破面にC, O, NいずれのAESピークもみられず, 未純化材ではC濃度が支配的に高く(C: 90~120, O: 5, N: 7質量ppm)粒界破面に粗大な炭化物がみられた。したがって, 純化処理材と未純化材の傾角依存性の相違は粒界に偏析あるいは析出したCの効果によるものであり, Cには $\Sigma 1$ や $\Sigma 3$ 以外の本来弱い粒界を強くし, $\Sigma 1$ や $\Sigma 3$ の本来強い粒界を弱くする効果があることが知られる。ただし, Jardinらの $\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界の結果と異なり, 不純物のCが約100質量ppmと多くても強度の傾角依存性は消失していない。一方, $\langle 110 \rangle$ 振り粒界では図10(b)に示したように純化処理材と未純化材とで明瞭な相違は認められない。

以上のJardinらおよび栗下らの結果では粒界に固溶しているCの効果と析出しているCの効果が分離されておらず, 今後それぞれの効果をいろいろの性格の粒界について明らかにすることが必要である。しかし, これらの研究によって, 不純物の効果は粒界の性格に依存して有益となったり有害となったりあるいはあまり影響しなかったりすることが明らかにされた。したがって, これまでのCの有害作用と有益作用という相矛盾する報告は, 各研究者の用いた試料の破壊に関与した粒界の性格が異なったためである可能性が高い。

6. お わ り に

Moの低温脆性は古くから研究されてきたにもかかわらず, 研究結果に統一性がない。これまでこの種の邦文の解説がみうけられなかったのはそのような事情を反映しているのかも知れない。本稿では, Moの粒界破壊と侵入型不純物の効果に関するこれまでの研究の推移を現象論的に概説して, 不純物効果にみられる矛盾点とその理由, あるいは不純物効果によってMoの粒界脆性はどこまで説明されるのか等について私見を述べてみた。

この小稿がMo等のVIa属遷移金属の粒界脆性に対する認識を深めるのに少しでも役立てば幸いである。

文 献

- (1) J.H.Bechtold and E.T.Wessel: *The Metal Molybdenum*, American Society for Metals, Metal Park, (1958), p. 241.
- (2) R.E.Maringer and A.D.Schwope: *J. Metals*, **6** (1954), 365.
- (3) A.S.Tetelman and A.J.McEvily, Jr.: *Fracture of Structural Materials*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1967), p. 554.
- (4) L.E.Olds and G.W.P.Rengstorff: *J. Metals*, **8** (1956), 150.
- (5) R.M.Parke and J.L.Ham: *Trans. AIME*, **171** (1947), 416.
- (6) R.B.Fisher and J.H.Jackson: *Trans. AIME*, **188** (1950), 1149.
- (7) G.W.P.Rengstorff and R.B.Fisher: *J. Metals*, **4** (1952), 157.
- (8) H.S.Spacil and J.Wulff: *The Metal Molybdenum*, American Society for Metals, (1958), p. 262.
- (9) A.Lawley, J.Van den Sype and R.Maddin: *J. Inst. Metals*, **91** (1962-1963), 23.
- (10) J.H.Bechtold: *Trans. ASM*, **46** (1954), 1449.
- (11) A.A.Johnson: *Phil. Mag.*, **4** (1959), 194.
- (12) A.S.Wronski and A.A.Johnson: *Phil. Mag.*, **7** (1962), 213.
- (13) A.G.Imgram, J.W.Spretnak and H.R.Ogden: *Trans. Met. Soc. AIME*, **230** (1964), 1345.
- (14) A.Gilbert, W.R.Warke and B.A.Wilcox: *J. Less-Common Metals*, **7** (1964), 222.
- (15) 鷹合徹也: 日本金属学会誌, **30** (1966), 38.
- (16) J.C.Thornley and A.S.Wronski: *Scripta Met.*, **3** (1969), 935.
- (17) K.Tsuya and N.Aritomi: *J. Less-Common Metals*, **15** (1968), 245.
- (18) 有富敬芳, 津谷和男: 日本金属学会誌, **35** (1971), 662; *Trans. JIM*, **13** (1972), 32.
- (19) G.K.Zelenskiy, V.D.Borodich, S.I.Biryukov and V.K.Korontsevich: *Fiz. Metal. Metalloved.*, **36** (1973), 622.
- (20) 鷹合徹也: 日本金属学会誌, **28** (1964), 670, 676.
- (21) 津谷和男, 有富敬芳: 日本金属学会誌, **30** (1966), 952.
- (22) Y.Hiraoka, F.Morito, M.Okada and R.Watanabe: *J. Nucl. Mater.*, **78** (1978), 192.
- (23) Y.Hiraoka, M.Okada and R.Watanabe: *J. Nucl. Mater.*, **83** (1979), 305.
- (24) Y.Hiraoka, M.Okada and R.Watanabe: *J. Less-Common Metals*, **75** (1980), 31.
- (25) M.Semchyshen and R.Q.Barr: *J. Less-Common Metals*, **11** (1966), 1.
- (26) J.P.Touboul, L.Minel and J.P.Langeron: *J. Less-Common Metals*, **30** (1973), 279.
- (27) 有富敬芳: 日本金属学会誌, **37** (1973), 118.
- (28) N.Aritomi: *Trans. Nat. Res. Inst. Metals*, **21** (1979), 18.
- (29) A.Kumar and B.L.Eyre: *Proc. R.Soc., Lond.*, **A370** (1980), 431.
- (30) S.C.Srivastava and L.L.Seigle: *Met. Trans.*, **5** (1974), 49.

- (31) P.S.Rudman : Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1949.
- (32) H.Matsui, H.Kimura and Y.Fukuda : Mater. Sci. Eng., **29** (1977), 241.
- (33) S.Suzuki, H.Matsui and H.Kimura : Mater. Sci. Eng., **47** (1981), 209.
- (34) 平岡 裕, 岡田雅年, B.C.Edwards and B.L.Eyre : 日本金属学会講演概要, (1981・4月), p. 251.
- (35) J.B.Brosse, R.Fillit and M.Biscondi : Scripta Met., **15** (1981), 619.
- (36) A.Kobylanskiy and C.Goux : Comptes Rendus **272** (1971), 1937.
- (37) Ch.Kopetskii and A.I.Pashkovskii : Sov.Phys. Dokl., **18** (1973), 340.
- (38) 栗下裕明, 久芳俊一, 久保晴義, 吉永日出男 : 日本金属学会誌, **47** (1983), 539.
- (39) 栗下裕明, 大石 朗, 久保晴義, 吉永日出男 : 日本金属学会誌, **47** (1983), 546.
- (40) A.A.Yastrebkov and V.M.Lakeenkov : Problemy Proch. No.1, (1975), 75.
- (41) J.M.Jardin, A.Kobylanski and C.Goux : Comptes Rendus, **280** (1975), 717.

＜新 刊 案 内＞

美 術 鋳 物 の 手 法

鹿 取 一 男 著

著者は昭和10年東京美術学校鋳金部を卒業された美術鋳物の専門家である。その後埼玉県川口鋳物工業試験場, 工芸指導所, 機械試験所, 名古屋工業技術試験所所長, 東京芸術大学講師など公立, 国立の試験研究機関で活躍され, その後総合鋳物センター専務理事として我国の鋳物工業界全体の育成指導に当たられた方である。

さて昭和14年から17年にかけて三省堂から鋳物作業全書14冊が鋳造作業の手引書として刊行され, そのうちの1冊が「美術鋳物」で, 学窓を巣立って間もない若き日の著者がその執筆を担当した。爾來40年あまりを経過してその本はすでに絶版になっているが, 美術鋳物の技術の手引書は類書が極めて少なく再版の希望が多くの人から寄せられ, この間の鋳造技術の進歩も取入れて全部を書きなおして書名も「美術鋳物の手法」と改めてこのたび発刊されたものである。

近代工業を支える数多くの鋳造品が今日製造されているが, これとは別に銅像や梵鐘, 花器, 置物などの美術品や工芸品が鋳造法によって作られ, これらを美術鋳物とよんでいる。その歴史は古く西暦538年の仏教伝来について鋳造技術者も渡来し, 605年には現存最古の鋳造像とされている飛鳥大仏が製造されている。この当時から鋳型材料として真土(まね)が使われた。これは細粒の川砂や山砂に粘土をほぼ2:1くらいに混ぜ, 水を加えてよく混練しこれを橙赤色になる

まで約(800℃)焼成してから粉碎したものである。これには粘結力が無いから粘土を水で溶いた埴汁(はじろまたははじる)を配合して造型し, これを780~790℃まで加熱し乾燥の程度ではなく中子も赤熱するまで焼成するいわゆる焼型法か, あるいは外型と中子を別々に焼成し溶金と接する鋳型表面が焼成された時点で加熱をやめ鋳型を組立てて鋳造する惣型法が用いられ, これらを総称して真土型鋳造法とよび本書では全巻の約40%をこの手法の詳述にあてている。つぎに作家が芸術的構想によって作りあげる原型については主として蠟型と石膏型, とくに後者については挽型法を詳しく紹介している。

本書の後半では戦後発達した新しい造型法的美術鋳物への応用やイタリアの蠟型法など珍しい話題を提供し, ついで美術鋳物に使われる合金の性質や溶解, 鋳造法について平衡状態図を基礎において解説し, 最後に鋳造品の仕上げや加工法について述べている。また付録として合金状態図の解説や主な元素の性質を加えて読者の便宜を図っている。

通読して感ずることは実際に美術鋳物の作家でなければ書くことができないような詳細な手法が随所に画入りで紹介されていることで, 極めて貴重な著作と云うことができる。

(K.I.)

〔A5判 265頁 1983年 4,000円 (株)アグネ〕