

氏名(本籍)	よし 吉	おか 岡	けい 啓	いち 一	(富山県)		
学位の種類	工	学	博	士			
学位記番号	工	博	第	4	5	1	号
学位授与年月日	昭和49年3月26日						
学位授与の要件	学位規測第5条第1項該当						
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属材料工学専攻						
学位論文題目	モリブデン中の炭素原子の析出挙動						
論文審査委員	(主査) 教授 木村 宏 教授 平野 賢一 教授 増本 健 教授 諸住 正太郎						

論文内容要旨

第1章 序 論

高融点金属は、近年耐熱材料として注目されてきている。例えばモリブデン合金としてMo-Ti-Zr-C合金、Mo-Ti-C合金などが開発されてきている。これらの合金を含め、体心立方遷移金属中の侵入型溶質原子すなわち炭素、窒素、酸素及び水素がその強度など材料特性に大きな影響を与えることが、広く知られてきている。

しかし、体心立方遷移金属中の侵入型溶質原子の挙動、わけてもその析出挙動の研究は、金属材料工学上極めて重要でありながら、従来の研究は鉄の場合を除いてはその数が非常に少なく、また断片的である。わずかにモリブデン-窒素ならびにモリブデン-炭素系について、大まかに

全体がとらえられているにすぎない。

しかし、これらの研究においても特に低温側の析出ステージについては単に現象論的研究にとどまっており、侵入型原子の挙動を詳細に把握しているとは言えない。そこで本研究では、このやや詳しく調べられている2つの系のうち、材料学的にもより重要であると思われるモリブデン-炭素系について、特に低温側の2つの析出ステージを主として速度論的に詳しく調べることにした。

第2章 試料作成及び実験方法

Climax Molybdenum社のモリブデン棒を超高真空帯溶融精製装置にて、帯溶融精製を行い単結晶を作成した。作成されたモリブデン単結晶を高純度グラファイト粉末中に埋め、 $1,200^{\circ}\text{C}$ に加熱し、試料表面に炭化物の層を形成させ、つづいて $1,800^{\circ}\text{C}$ で拡散焼鈍した。このように作成されたモリブデン-炭素合金を溝ロール加工及び線引、又は圧延にて電気抵抗測定用試料として直径 70 、 50 及び 40μ の線を作成した。一方電子顕微鏡試料としては巾 $0.3\sim 0.4\text{mm}$ 厚さ 0.04mm の薄膜を作成した。又析出挙動に対する炭素濃度依存性を調べるために乾水素処理を行い、炭素濃度をかえた。こうして得られた線及び薄膜に対し、 10^{-3}torr の真空中 $2,000^{\circ}\text{C}$ で $5\sim 10$ 時間拡散焼鈍及び脱ガス処理を行い焼入れ用試料とした。用いた電気抵抗測定用試料は主に 50μ の線であり、他に 40 及び 70μ の線を焼入れ速度を変える実験に対して用いた。焼入れは液体ヘリウムⅡを用いる焼入れ方法によった。電気抵抗測定は 4.2K で行った。

第3章 250°C ステージにおける炭素原子の析出挙動

Kötheらが行ったモリブデン中の炭素原子の析出挙動に関する研究によれば、浸炭したモリブデンを焼入れ、等時焼鈍を行うと 250 、 380 、 610 及び 870°C に炭素の析出に対応した4の電気抵抗回復のステージがあらわれる。電子顕微鏡観察の結果から 610 及び 870°C では、それぞれfcc構造の Mo_2C 及びhcp構造の Mo_2C が析出することが明らかになっている。又、 380°C ステージでは大きさ約 50Å の小さな析出物が $10^{15}\sim 10^{16}/\text{cm}^3$ の密度で母格子中に均一に析出しているのが観察されている。 250°C ステージにおいては電子顕微鏡観察では黒点さえ観察されていない。更に彼等は 250°C ステージについて調べ、2本の等温焼鈍曲線に対してクロスカット法を適用して、このステージの析出の活性化エネルギーの値として(1.64 ± 0.1) eVを得た。そしてこの値は高温で得られているモリブデン中の炭素の拡散の活性化エネルギー($1.7\sim 1.8$) eVとよく一致しているといっている。故に彼等は 250°C 析出ステージにおいては単一炭素原子が移動し、電子顕微鏡では観察されないような小さなクラスターを形成すると考えた。しかしながら彼等の結果には、次のような問題がある。 250°C ステージの温度での炭素の

移動の活性化エネルギーを 1.6 eV と仮定し、頻度因子として $10^{14}/\text{sec}$ を用い、250℃で20分間における炭素原子のジャンプ数を計算すると約60となる。これでは炭素原子相互の衝突すらおこらないことになり、炭素原子が析出するとは考えられない。要するに彼等が求めた炭素原子の移動の活性化エネルギーの値は大きすぎると思われる。この章では250℃ステージにおける炭素原子の移動の活性化エネルギーを求め、またこのステージの析出のkineticsに注目し、析出の律速機構について調べた。

種々の炭素濃度の試料を焼入れ、等時焼鈍を行ったときの電気抵抗変化を調べた。250℃ステージにおいては、焼入れ時の電気抵抗値すなわち炭素濃度が減少するにつれて析出温度が高温に移行し、そしてステージの温度範囲が狭くなることがわかった。また規格化された電気抵抗減少量は炭素濃度によらずほとんど一定である。次に析出のkineticsの炭素濃度依存性を調べた。焼入れ時の電気抵抗値が $6 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{-cm}$ (炭素濃度200 at, ppm) 以上の領域(高炭素濃度領域)においては、反応次数はほぼ2、Johnson-Mehl指数は約 $\frac{2}{3}$ であり、またそれ以上の炭素濃度領域(低炭素濃度領域)では反応次数は2から1、またJohnson-Mehl指数 m は $\frac{2}{3}$ から1に急激に変化する。このように炭素濃度により析出のkineticsが異なるので炭素濃度に従って2つの領域にわけて実験結果を考察した。析出の活性化エネルギーは高炭素濃度領域ではクロスカット法及び勾配変化法、低炭素濃度領域では勾配変化法を用いて決定した。その結果高炭素濃度領域及び低炭素濃度領域共に析出の活性化エネルギーは1.2 eV程度であり実験誤差内で一致することがわかった。このことは、この2つの領域では析出のkineticsは異なるがこの析出ステージの律速機構は同じであることを示唆している。次にこのステージの析出の律速機構を調べるために、析出挙動に及ぼす焼入れ温度、焼入れ速度及び炭素濃度の影響について調べた。その結果全炭素濃度領域においては析出挙動は焼入れ温度によらず同一であり、また焼入れ速度が大きくなるにつれてこのステージで回復する全電気抵抗変化量が大きくなることわかった。さらに、高炭素濃度領域においては、炭素濃度が減少するにつれて等温焼鈍曲線が長時間側に移行することがわかった。この析出反応の半減時間と焼入れ時の電気抵抗値の逆数とは比例関係にあることがわかった。

析出速度は溶質原子の拡散速度の他に析出物の数、析出物の大きさの分布及び溶質原子の過飽和度によるが、それらの温度依存性を考察し、得られた析出の活性化エネルギー1.2 eVは炭素原子の移動の活性化エネルギーと考えてよいことがわかった。この活性化エネルギーの値を用い、頻度因子を $10^{13}/\text{sec}$ とすると245℃での半減時間20分間におこる炭素原子のジャンプ数は 4×10^4 となり、炭素濃度の逆数(約 10^4)よりも大きくなり析出物を形成するには十分である。次にこのステージの炭素の拡散の活性化エネルギー1.2 eVは今までに報告されている高温(1500℃以上)での炭素の拡散の活性化エネルギー(1.7~1.8) eVとかなり異なる

ので、250℃ステージの炭素原子の移動の機構について検討した。その結果高温でも低温でも単一炭素原子として移動し、その活性化エネルギーに本質的な温度依存性が存在すると考えるのが妥当であると結論した。

第4章 250℃ステージでの析出の電子顕微鏡観察

透過電子顕微鏡観察法を用いて、250℃ステージの析出挙動について調べた。このステージにおいては析出物が観察され析出物の周囲には歪コントラスト特有の白黒のコントラストがあらわれる。このような歪コントラストの為に析出物の大きさは、はっきりしないが析出物のコントラストの大きさは、約130Å程度であり約 $6 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ の密度の析出物が母格子中に均一に分布していることがわかった。また炭素濃度が高くなると焼入れ中に形成されたと思われる円板状の析出物が観察されたが、これらの析出物は250℃析出ステージの速さには影響を与えないことがわかった。

次に250℃ステージで形成される析出物と平衡する炭素原子濃度について第3章の実験結果とあわせて検討した。その結果、このステージが終わった時の電気抵抗は残存する固溶炭素によるものではなく析出物そのものによることがわかった。また、250℃ステージにおける炭素原子の析出過程について検討し、律速過程に対して2つの可能性を指摘した。1つは単一炭素原子が炭素原子対を形成し、出来た炭素原子対がより速く移動して析出物を形成するという可能性であり、第2は単一炭素原子が移動集合して析出するが、見掛上このステージの反応次数が2という値になったという可能性である。

このうちいずれが正しいかは本研究の範囲では決定できなかった。

第5章 380℃析出ステージ

250℃ステージで形成された析出物が380℃ステージで形成される析出物に移行する過程を電気抵抗測定及び電子顕微鏡観察によって調べた。

250℃ステージを完全に終えた後、380℃ステージの種々の温度で等温焼鈍を行った。クロスカット法を用い析出の活性化エネルギーとして約2.2 eV、また反応次数は約1という値を得た。また予備時効の影響について調べ、その結果、焼入れ後直接380℃ステージで時効させた場合の方が、250℃ステージを完全に終えた後時効した場合よりもこのステージにおける全電気抵抗回復量が大きいことがわかった。また250℃での予備時効を行った方が行わない場合に比べて析出物の数が多いことがわかった。しかしながら、その数は250℃ステージで形成される析出物の数とはほぼ同程度である。また380℃ステージで形成される析出物の晶癖面は母格子の{114}であることがわかった。

これらの実験結果から250℃ステージで形成された析出物のうちある大きさ以上のものが変態し、380℃ステージで形成される析出物となり、残った250℃析出物を吸収するという過程がもっともたしからしいことを示した。

第6章は総括である。

審 査 結 果 の 要 旨

鉄中の炭素，窒素に見られるように，体心立方遷移金属の材料学的特性は侵入型不純物によって大きな影響をうける。また，この種の金属のうち，高融点金属と称せられるもの（W，Mo，Ta，Nb，V）は，原子炉材料を主とした耐熱材料として将来利用されることが期待されている。したがって，これら金属の材料特性を支配する侵入型不純物原子の挙動を明らかにすることは新しい材料開発の基礎研究としてきわめて重要である。しかし，現在までに行われたこの分野の研究は，鉄中の炭素，窒素の研究に比べれば，その数が少なく，とくに侵入型不純物の析出挙動については，従来の研究成果はきわめて貧弱である。本論文は高純度のモリブデン中の炭素の析出を電気抵抗測定と透過電子顕微鏡観察によって調べ，とくに250℃附近と380℃附近に見られる析出過程における炭素原子の挙動を解明したもので，全編6章よりなる。

第1章は序論である。高融点体心立方金属中の侵入型不純物の析出についての従来の研究を概括し，モリブデン-炭素系に着目した理由を述べ，解明されるべき問題点を明らかにしている。

第2章では，実験方法について述べている。高純度モリブデンを精製し，炭素量の等しい試料を多数得るため固体浸炭法を採用したことは本研究の特色である。

第3章では，250℃附近での炭素原子の析出挙動を電気抵抗測定法によって調べた結果を述べている。炭素の析出の速度論的特性が炭素濃度に依存することをまず明らかにし，炭素濃度の大きい場合と小さい場合についてさらに詳しく調べている。析出過程の焼入温度依存性などを調べ，この析出過程では単一炭原子が1.2 eVという活性化エネルギーで移動し，析出していることを明らかにした。

第4章は，250℃析出過程の透過電子顕微鏡観察の結果である。整合歪をもった小さな析出物が均一に分布していることを明らかにし，また電気抵抗測定の結果と比較してこの析出物と平衡にある固溶炭素濃度は1 at. ppm以下であろうことを示している。

第5章は，380℃附近の析出過程を電気抵抗測定ならびに透過電子顕微鏡観察によって調べた結果である。この過程での電気抵抗変化は250℃析出過程で形成された析出物のうちある大きさ以上のものがより安定な析出物に変態し，変態しないで残ったものを消費して成長することによると論じ，析出物の晶癖面を決定している。

第6章は総括である。

以上，要するに，本論文はモリブデン中の炭素原子の比較的低温における析出挙動について詳細な研究を行い，多くの新しい知見を得たもので，その成果はモリブデン合金の基礎研究として重要な知識を提供するのみならず，高融点金属中の侵入型不純物の拡散，析出挙動を総合的に理解する上に重要な問題をも明らかにしており，金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。