

SIMSによるMoの脆化破面の解析

北島正弘* 野田哲二* 岡田雅年*

Brittle Fracture Analysis of Mo by SIMS

Masahiro Kitajima*, Tetsuji Noda* and Masatoshi Okada*

Moの機械的性質は環境中の不純物ガスにより強く影響される。微量の酸素を含む高温不活性ガス中ではMoは酸素を吸収し、その機械的性質は著しく低下する。酸素を含む高温Heガス中に数時間さらされたMoは室温でほとんど延性を失う。その脆性破面が粒界破面を示すことから酸素がMoの粒界の強度を低下させるものと判断される⁽¹⁾。これまでに、走査型電顕、X線マイクロアナライザーおよび化学分析によりMo中の酸素の挙動を調べて来た⁽¹⁾。しかしながら、これらの分析方法は破面元素の表面分析には適さず、現状では脆化に寄与する酸素の挙動は明らかとなっていない。本研究では同位体分析や極表面層の分析に有効な高感度分析手段⁽²⁾⁽³⁾であるSIMS(2次イオン質量分析装置)を用い、Moの脆性破面の解析を行った。試料の破断の際に環境中からの酸素や水分の吸着などによる試料破面の汚染をさけることができないため、通常の¹⁶Oの表面分析に関しては信頼性の高い情報が得にくい。そこで、本研究では¹⁸O₂ガスを用いて、Moの脆化試験を行った。金属の酸化の解析に¹⁸O₂ガスを利用する方法はSheasbyとBrownにより報告されている⁽⁵⁾。

¹⁸O₂ガスには純度99.1%(B.O.C.Limited, U.K.)のものを用いた。Mo試料は東京タングステン社製の大きさ0.8mm×3mm×20mmの焼結Moで1400°Cで1時間再結晶熱処理を施した後、実験に供した。 P_{18O_2} , 10³Paの圧力下、1000°Cで100時間、Mo中に酸素を吸収させた。腐食試験後の脆化は著しく、その破面は典型的な粒界破断を示した(Photo.1(b))。なお、腐食前の引張り破面は延性破断を示した(Photo.1(a))。破面には析出物は認められなかった。SIMS装置には島津-ARLイオンマイクロプロブマスアナライザー(IMMA)を用いた。1次イオンは20keV ¹⁶O₂⁺であり、そのビーム径は10μm、電流は12nAを示した。到達真空度は~10⁻⁶Paであった。1次イオンとして酸素イオンを用いたのは、2次イオンの検出感度および分析値の安定性が高く、有利なためである⁽³⁾。Fig.1(a)は腐食Mo試片の粒界破面の2次イオンスペクトルである。粒界破面には¹⁸O⁺を示す明瞭なマスペークが認められる(¹⁶O⁺は主に照射イオン¹⁶O₂⁺に起因するピークである)。このピーク強度はスパッタ時間と共に減少した。一

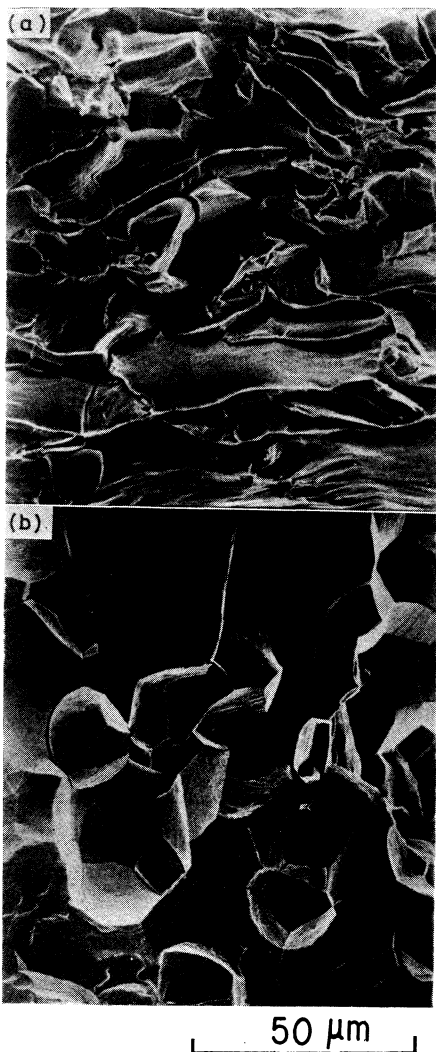


Photo.1 Scanning electron micrographs of the fractured surface of Mo at room temperature. (a) as-annealed, (b) after oxidation in ¹⁸O₂ gas for 100 h at 1000°C.

* 金属材料技術研究所筑波支所(Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, Ibaraki)

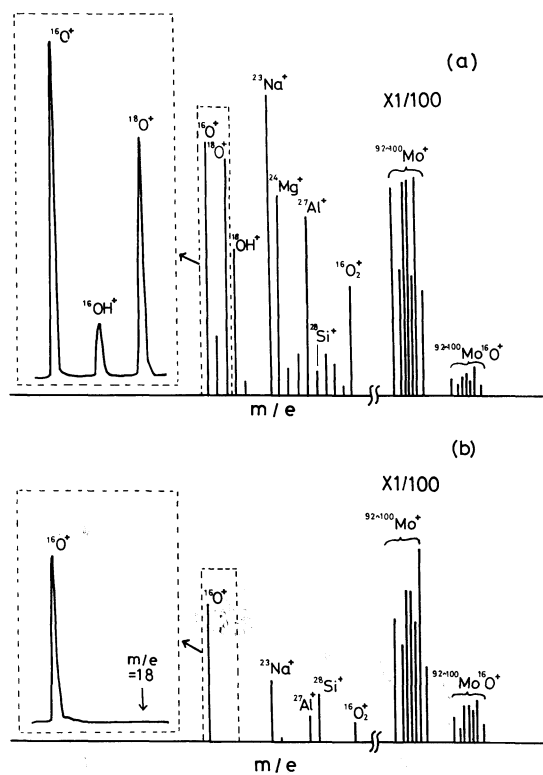


Fig.1 Secondary ion mass spectra of Mo oxidized in $^{18}\text{O}_2$ gas.

(a) intergranular fracture surface
(b) grain interior

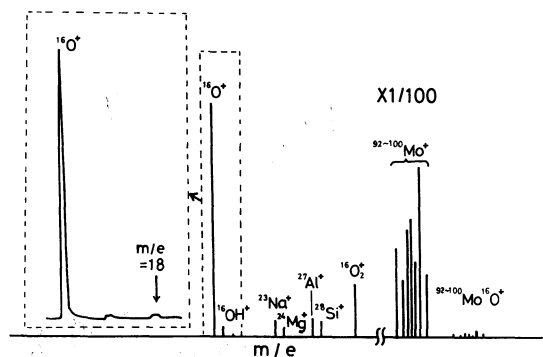


Fig.2 Secondary ion mass spectrum of the intergranular surface of Mo oxidized in He containing $^{16}\text{O}_2$ gas for 100 h at 1000°C .

方、試料断面の粒内部でのスペクトルには $^{18}\text{O}^+$ ピークは殆んど観察されない (Fig.1 (b)). 従って、 ^{18}O は粒内には殆んど存在せず、大部分は粒界に存在することが分かる。Fig.2 に通常の $^{16}\text{O}_2$ を 1.3 Pa 含む He 中⁽¹⁾ で脆化した Mo の粒界破面のスペクトルを併せ示す。当然ながら、 $^{18}\text{O}^+$ ピークは殆んど認められない。Fig.3 は粒界破面上の点分析の結果を示す。 $^{18}\text{O}^+$ の相対的イオン強度 $I^{18}\text{O}^+/I^{16}\text{O}^+$

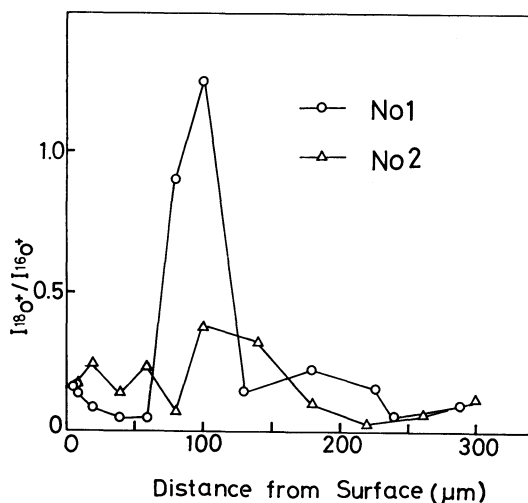


Fig.3 The intensity ratio $I^{18}\text{O}^+/I^{16}\text{O}^+$ on the intergranular fracture surface of Mo as a function of the distance from the exposure surface to $^{18}\text{O}_2$ gas. No.1 and No.2 indicate the different analyzed lines on the fracture surface.

$I^{16}\text{O}^+$ と試料表面からの深さの関係を示したものである。ここで相対イオン強度を用いたのは試料の表面状態の差異に起因するイオン化効率の変化を除去するためであり、さらに、注入酸素 (^{16}O) を基準にとったのはその 2 次イオン強度が試料の相変化に影響されにくく安定したデータが得られるためである⁽⁴⁾。 $^{18}\text{O}^+$ と $^{16}\text{O}^+$ のイオン強度はレシオプレートにより同一の分析箇所でも同一時間に測定した。 ^{18}O は試料中心部の粒界にまで存在することが分かる。 ^{18}O の濃度は $\sim 100 \mu\text{m}$ 付近で高く、表面および中心部でやや低い。粒内での $I^{18}\text{O}^+/I^{16}\text{O}^+$ の値 $\sim 3.7 \times 10^{-3}$ と比べると、粒界での ^{18}O の濃度は一桁から三桁高い。

以上の結果から、酸化性雰囲気中 1000°C 、100 時間で脆化した Mo では酸素が粒界に富化しており、酸素はガス中より粒界を通して厚さ 0.8 mm の試料の中心部まで侵入している事が明らかとなった。

なお、本研究の遂行に当り多大な御援助をいただいた当研究所 渡辺亮治部長に謝意を表する。

文 献

- (1) T.Noda, M.Okada and R.Watanabe : J.Nucl. Mater., **91** (1980), 103.
- (2) 染野 檀, 後藤和弘, 小林睦弘 : 金属物理セミナー, **4** (1980), 195.
- (3) 角山浩三 : 最新の鉄鋼状態分析, 二次イオン質量分析法, 鎌田 仁編, アグネ, (1979), 211.
- (4) 角山浩三, 大橋善治, 鈴木敏子 : 質量分析, **25** (1977), 297.
- (5) J.S.Sheasby and J.D.Brown : *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS II*, ed.s A.Benninghoven *et al.*, Springer-Verlag, (1979), 157.

(1980 年 8 月 21 日受理)