ISSN 0285-7030

研究報告集 4

昭和58年版



科学技術庁
金属材料技術研究所
NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

研 究 報 告 集 4

昭和58年版

目　　次

特 別 研 究

水素反応用金属材料に関する研究…… 1

東南アジア地域の自然環境における金属材料の腐食と防食に関する研究…… 15

原 子 力 研 究

軽水炉用金属材料の腐食と安全性に関する研究…… 28
—高温水中のZr-2被覆管の腐食と
クラッド付着に及ぼす熱流速の影響—

ステンレス鋼強度に及ぼす中性子照射等の影響に関する研究…… 35

材料強さデータシート

クリープデータシートの作成(Ⅰ)…… 50

特 調 費 研 究

極低温における材料疲労に関する総合研究…… 71

生体成分及び細胞成分の分離技術に関する総合研究…… 87

繊維強化型複合材料の健全性・信頼性の向上に関する総合研究…… 97

指 定 研 究

プラズマ炉による粉状還元鉱の溶解に関する基礎研究…… 107

他省庁経費研究

高温還元ガス利用による直接製鉄に関する研究開発…… 121

経 常 研 究

金属表面の物性に関する研究…… 139

三元半導体の結晶作製とその特性評価に関する研究…… 143
ステンレス鋼の耐環境性の向上に関する研究…… 155
高融点金属・合金の集合組織とその応用に関する研究…… 162
チタン及びジルコニウム合金の開発と応用に関する研究…… 172
強力アルミニウム及びマグネシウム合金に関する研究…… 184
磁性材料並びに接点材料に関する研究…… 193
凝固金属中の気孔生因に関する研究…… 204
耐熱合金中の析出物の状態分析…… 212
金属材料等へのアイソトープの利用に関する研究…… 222
製鉄原料の反応性向上に関する基礎的研究…… 231
希薄溶液からのリチウムの抽出に関する研究…… 240
鋼中介在物の低減及び改質に関する研究…… 249
複合加工法による鋳造用金型の製造に関する研究…… 260
高圧下率冷間圧延による複合板材の製造法に関する研究…… 269
難加工性材料の高温高圧押出し加工法の研究…… 280
アーク溶接継手の溶接割れに関する研究…… 290
鉄合金のクラック発生抵抗に関する研究…… 302
疲れ破壊のフラフトグラフィによる研究…… 312

技 術 報 告

材料試験用ナトリウムループの試作…… 324

水素反応用金属材料に関する研究

特別研究
非鉄金属材料研究部（昭和56年4月機能材料研究部に改組）
佐々木靖男，平田俊也，天野宗幸，松本武彦，柴田美智男
金属物理研究部
吉川明静，八木沢孝平，小川恵一，青木晴善
金属化学研究部
中村恵吉
昭和53年度～昭和55年度

要　　約

この研究は水素反応用金属材料の開発のために行われた。すなわち水素吸蔵量が大きく，水素吸放出速度が大きく，更に室温近傍で水素ガスを容易に吸放出できるような材料，換言すれば取扱いの便利な実用性に富む水素吸蔵材料の開発を目的として行われた。

現在多くの水素吸蔵材料は金属間化合物である。これらの金属間化合物は水素を吸蔵して三元金属水素化物を形成するが，それらの水素吸蔵特性が金属間化合物及び水素化物のどのような熱力学的性質，電子構造又は表面構造と関連しているかを明かにすることは，新しい吸蔵材料の発見や既に発見されている材料の改良に是非とも必要な知見である。

以上のような観点から水素吸蔵に伴う反応量（吸蔵量），反応熱，電子構造，結晶構造，材料表面構造の変化，更に表面被覆処理を施した材料の水素吸蔵特性を調べ，それらと水素吸蔵特性との関連を考察した。

実用材料としてコストの点からも有望視される Fe-Ti-O 合金を開発した。本合金を科学技術庁研究調整局主催の“風力－熱エネルギー利用技術に関する特定総合研究”におけるシステム・エンジニアリングに適用することが決定され，更に55年度以降実用化研究を進めることになった。

Mg 系合金については，水素の吸放出温度を室温に近づけるため Al の添加が有効であること，Mg_2Ni の水素化によって形成される水素化物には結晶構造が2種類あることなどを明かにした。

水素吸蔵特性，結晶構造，電子構造の相関関係を $CaNi_5$，Nb-Mo 合金，Mg-Y 合金などの水素化物を用いて解明した。

水素ガスの吸蔵の第一ステップは水素ガス分子の吸蔵材表面で水素原子に解離する機構であると一般に考えられている。したがって水素原子への解離を促進する金属（Pd，Ni，Fe，Cu など）を吸蔵材表面に蒸着被覆し，これらの効果を検討し吸放出速度の大きい材料の開発を試み，経済的な鉄族金属の被覆が充分有効であることを示した。

1　まえがき

水素エネルギーシステムにおける水素ガスの貯蔵や輸送のために，水素ガスと反応し金属水素化物を形成する水素反応用材料の開発を目的とし，所謂実用性に富む水素吸蔵材料の開発研究を行った。

実用性に富む水素吸蔵材料に要求される特性には，(1)水素吸蔵量の大きいこと，(2)水素吸放出速さの大きいこと，(3)コストの低廉なこと，などがある。

これらの諸特性を満足させる材料を開発するために

は，吸蔵材料の結晶構造と材料中に吸蔵された水素原子の位置関係，水素の吸放出速さを左右する材料表面における水素分子の解離と再結合反応速さ及び材料内部への水素の拡散速さの解明，水素吸蔵に伴う電子構造変化，水素の吸収時における熱力学的諸特性の解明などを種々の材料を用いて検討する必要がある。以上の諸因子について検討した結果を総合し，新しい水素吸蔵材料の実用化開発を更にすすめることにした。昭和55年度以降“風力一熱エネルギー利用技術における特定総合研究”に本研究の成果の一部がとりいれられている。

2　水素反応に伴う反応熱と反応量に関する研究

2．1　Fe-Ti-O系材料の反応

昭和50～52年度の水素貯蔵用金属材料に関する研究において，実用化が最も有望視されているFeTi基合金の水素貯蔵特性を系統的に調べた[1]。その結果FeTiのFeの一部をTiあるいはNbで置換した合金の水素貯蔵特性が優れていることが明らかとなった[2]。本研究においては，それらの結果を踏まえ更に特性の優れたFeTi基水素貯蔵用合金を開発することを目的とした。

まず，FeTiのFeをTiで置換した場合の水素貯蔵特性を詳細に検討した[3]。**図1**はTi濃度が増大すれば，β水素化物の解離圧は低下し，FeTi相の格子定数は増大することを示している。Ti濃度が約52at.%以上になるとβTi相が共存するようになるが，FeTi相とβTi相との間に整合性があるためか，β相の増大に伴いFeTi相の格子定数の増大及びβ水素化物相の解離圧が認められる。**表1**はTi濃度の増大に伴ってFeTi$_{1.38}$の組成まではβ水素化物形成のための生成エンタルピーの変化が大きくなる。すなわちβ水素化物はTi濃度が増大するにつれて安定化することを示している。ま

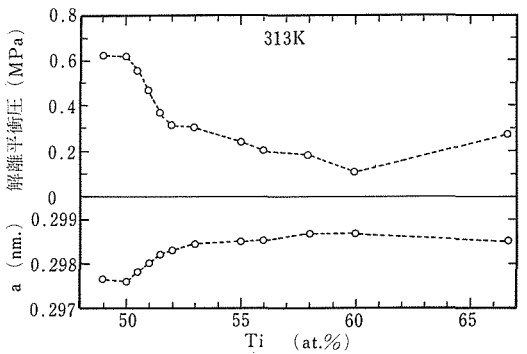


図1　β水素化物相の313Kにおける解離圧およびFeTi相の格子定数とTi濃度との関係

表1　β水素化物生成のためのエンタルピーとエントロピーの変化

合　金	⊿H kJ/molH$_2$	⊿S J/KmolH$_2$
FeTi	−27.2	−102
FeTi 1.04	−27.5	−101
FeTi 1.06	−28.5	−102
FeTi 1.08	−30.5	−107
FeTi 1.13	−30.7	−105
FeTi 1.22	−30.6	−105
FeTi 1.38	−32.1	−108
FeTi 2	−31.8	−110

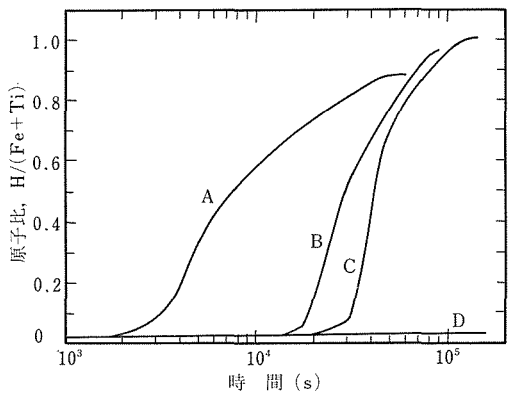


図2　FeTi$_{1.13}$−8.8wt.% $Fe_7Ti_{10}O_3$(A)，FeTi$_{1.13}$−1.9wt.% $Fe_7Ti_{10}O_3$(B)，FeTi$_{1.13}$(C)及びFeTi(D)の298Kにおける初回の水素化速度

た，本研究においてはFeTi相の組成をTi側にずらすと加熱するような活性化処理なしにある潜伏期間の後に水素化すること，βTi相が共存するとその傾向が著しくなることを明らかにした。更に，FeTi相，βTi相及びほぼ$Fe_7Ti_{10}O_3$で示される酸化物相が共存する合金においては，水素化するまでの潜伏期間が短く，水素化速度も著しく高いことを見出した[4)5)]。この合金中のβTi相は，最初に水素化して表面亀裂を発生させ，水素と反応しやすい清浄な面を形成する効果があり[6)]，酸化物相は水素が侵入しやすい界面及び転位を増大させるとともに亀裂の発生を容易にする効果がある[5)]。その典型的な例を以下に示す。

図2はFeTi，FeTi相とβTi相が共存しているFeTi$_{1.13}$及びそれに酸化物相が1.9wt.%及び8.8wt.%共存している試料の298K，6MPaの水素中における初回の水素化速度を示している。これから明らかなようにFeTiは活性化処理なしには水素化しないが，FeTi$_{1.13}$及びそれに酸化物相が共存する試料はある潜伏期間の後に水素化し，酸化物相の量が増大するにつ

れて潜伏期間は短くなっている。

以上のようにFe-Ti-O系合金においては，βTi 相と酸化物相が増大すると水素化速度は増大するが，水素貯蔵量は減少する傾向にあるので，最適な組合せが必要となる。すなわち，酸化物相の量が1～10wt.％で合金相の組成範囲が$FeTi_{1.10\sim1.30}$が最適であることが明らかとなった。

図3にはFeTiと水素貯蔵特性の優れたFe-Ti-O系合金の代表的な例として$FeTi_{1.13}$-1.9wt.％$Fe_7Ti_{10}O_3$の313Kにおける圧力―組成等温曲線を示している。各試料においてβ水素化物の形成及び解離に基づく低濃度側のプラトーとγ水素化物の形成及び解離に基づく高濃度側の傾斜を有するプラトーが認められる。Fe-Ti-O系合金の平衡圧力はFeTiのそれに比較して著しく低い。この特性は実用上大きな長所となる。例えば313Kにおいて1 MPa（約10気圧）の水素圧でFeTiは水素をほとんど吸収しないが，Fe-Ti-O系合金は原子比H/(Fe＋Ti)で0.5以上すなわち70MPa（約700気圧）以上の水素ガスをボンベに詰め込んだ密度まで吸収し，それを数気圧で放出する能力を有している。また，Fe-Ti-O系合金は水素中の不純物に対する耐久性にも優れていることが明らかとなった。

2．2　Mg系水素貯蔵材料の構造変化と反応熱

Mg及びMg_2Ni金属間化合物で代表されるMg合金は軽量で，水素貯蔵量もそれぞれ8.22，3.72wt％と高いので水素貯蔵材料として有望である。しかし，Mgはその表面がMgO，$Mg(OH)_2$などによって汚染されているため，初期の水素吸収過程は緩慢でしかも水素の吸収・放出には高い温度（～400℃）が必要であるなどの欠点がある。Mg_2NiはMgの水素吸収・放出過程において触媒作用をするが，Mg_2Ni水素化物Mg_2NiH_4それ自体の水素分解平衡圧は常温できわめて低い[7]。そのために水素の放出には高い温度（～300℃）が必要である。このように，Mg及びMg合金の水素化物の形成・分解温度を下げ，水素吸収・放出反応をすみやかにするための基礎的・応用的研究が行われてきた。

われわれも金属間化合物Mg_2Niにおける水素化物の形成・分解に関する研究，Mg_2Ni改良合金の開発を行ってきた。以下にこれまでの研究成果のあらましを述べる。

Mg_2Ni水素化物は～240℃で相変態することが知られており，低温相はa＝6.464Å c＝7.033Åのtetragonal[7]，a＝11.36Å，b＝11.16Å，c＝9.12Åのorthorhombic[8]，a＝6.594Å，b＝6.412Å，c＝6.490Å，β＝93.1°のmonoclinic[9]構造と異なる結果が報告されている。一方，高温相はCaF_2構造（a＝6.490Å）[3]とされており，水素原子位置について中性子回折により調べられている。Mg_2Ni改良合金を開発するためには，Mg_2Ni水素化物の相変態についてその詳細を把握しておかなければならない。したがって，1．3で詳細に記述されている高圧水素雰囲下でのX線回折と熱測定（DSC）によりこの点について研究した。

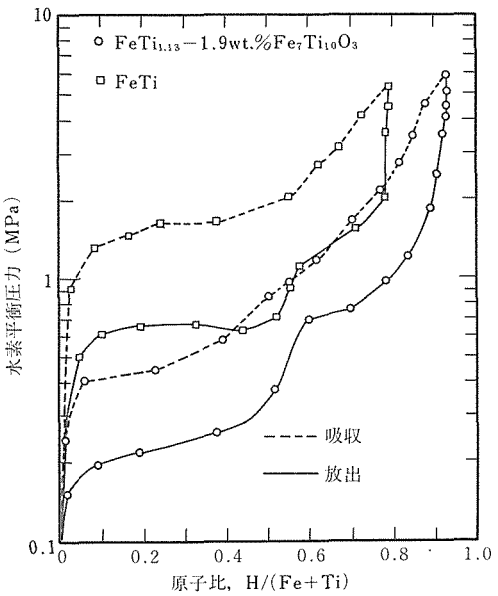


図3　FeTi及び$FeTi_{1.13}$-1.9wt.％$Fe_7Ti_{10}O_3$の313Kにおける圧力―組成等温曲線

図4はMg_2Ni水素化物の低温相，高温相に対応するX線回折パターンを示したもので，水素チャージしないMg_2Niに対するものも比較のために示してある。X線回折の手法に従って，低温相はa＝11.394Å，b＝11.196Å，c＝9.165Åのorthorhombic，高温相はa＝6.533Å，c＝7.499Åのtetragonal構造と決定された[10]。また，水素チャージしないMg_2NiのX線回折パターンは空間群$P6_222$でa＝5.19Å，c＝13.22Åのhcp（Mgは6i，6f，Niは3d，3b位置を占有する。）でよく説明された。低温相⇌高温相の反応は～235℃に変態温度をもつ可逆反応であり，高圧水素雰囲中でのDSC曲線においても，この相変態による吸熱（発熱）ピークが観察された。この相変態によるエンタルピー変化は3.3kJ/molH_2であった[10]。更に，Mg_2Niの水素との反応のさいの反応熱，水素化物の分解のさいの吸熱量をDSCにより測定した。

また，Mg_2Ni水素化物の水素分解平衡圧を高めるために，Mg又はNiの一部を他の金属で置換した改良

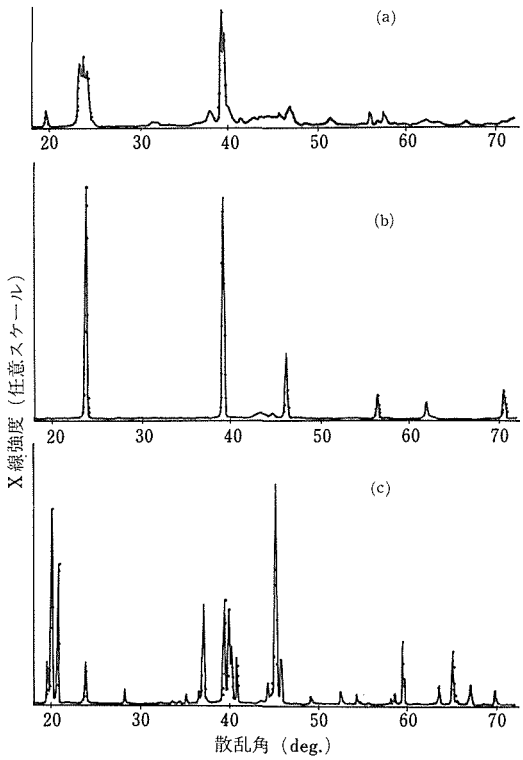


図4　Mg_2Ni 水素化物 Mg_2NiH_4 に対するX線回折プロファイル
ターゲット：CuK_α
散乱角：18～72°（ステップ巾0.05°）
a）室　温　　b）350℃
c）Mg_2Ni 室温

Mg_2Ni 合金についても，その水素吸蔵・脱蔵特性を調べた。その結果，Mgの一部をAlで置換した $Mg_{2-x}Al_xNi$ ($0.05<x<0.1$) 金属間化合物の水素化物は，Mg_2NiH_4 に比べて水素貯蔵量をあまり損なわず，Mg_2Ni 水素化物よりもより不安定で，水素化物の分解のkineticsが改善されることを見い出した[11]。改良 Mg_2Ni 合金における水素化物の低温相 $\rightleftarrows$ 高温相の変態温度は約10℃ Mg_2Ni 金属間化合物におけるそれに比べて低かった。今後はより高濃度のAlで置換した改良合金の水素吸蔵，脱蔵特性を調べること，Al以外の有効な置換金属を見い出すことが必要となろう。

この他 Mg-Ni-Ti-Fe 系合金も水素分解平衡圧が室温近傍でかなり高いことを見出したが，組成均一な合金の作成法を更に検討する必要のあることが明かになった。

2．3　高圧水素雰囲気中X線回折装置

水素の吸収・放出反応を示す水素貯蔵材料の開発や改良にとって，その反応過程での材料挙動の解明は不可欠である。特に，材料の水素吸収における活性化過程での微視的変化や水素の吸収・放出の繰返しにともなう材料の構造変化（材料の物理化学的な性質の安定性），更に，水素化物の構造やその相変態などについての研究は重要である。X線回折はこれらの現象を明らかにする有力な手段のひとつであるが，材料の水素反応圧力が作動温度（室温～300℃）で一般に大気圧より高いために通常のX線回折装置では実験が困難である。主として水素化物の構造解析のための中性子回折実験では，水素化物の表面に薄い酸化物層を形成させる酸化物皮膜法[12]やバナジウムなどの中性子線の吸収の少ない容器中に重水素ガスとともに材料を封入する方法[13,14]がとられている。しかしながら，これらの方法は圧力，温度の広い範囲での実験が必要な我々の所期の研究目的にとって充分でない。そのため，最高50気圧，400℃の条件の下で直接，水素ガスと材料とを反応させて，その場観察ができるX線回折用高圧容器を製作した。容器の概略は**図5**に示されている。

高圧容器は水平ディフラクトメーターの試料台上に設定され，$2\theta=-5°\sim155°$ の角度範囲にある回折線を測定できる。回折角はシリコン粉末を用いて較正されたが，その精度は $\pm2°/1000$ 以内である。

高圧容器の耐圧用X線透過窓は厚さ2mmのベリリウムを使用していて，全体の透過率は MoK_α 線で80%，CuK_α 線で39%である。また，散乱X線の検出部には二次X線を除去するためにグラファイト・モノクロメーターが用いられ，S/N比の良い確度の高い測定データが得られる。

この装置を用いた実験の結果，FeTi 系合金の活性化機構[15,16]，更に Mg_2Ni や $CaNi_5$ 系材料の水素化物の構造や相変態など数多くの成果が得られている。

3　材料の電子構造変化に関する研究

3．1　$CaNi_5$ の物理的諸性質の変化

金属間化合物の水素吸蔵特性がどのような因子によって支配されるかを明らかにするため，金属と合金の電子状態に関する研究においてその優れた水素吸蔵特性を推論した[17] $CaNi_5$ をモデル試料として選び，水素吸蔵に伴う電子構造，結晶構造，表面の各変化を調べ，それらと吸蔵特性との関係を考察した。

3．1．1　水素吸蔵に伴う電子構造の変化[18]

磁化測定により $CaNi_5$ の電子構造の変化を測定した。測定に使った試料は次の方法で作製した。INCO Niのブロックに CERAC Ca 粒を真空下で埋め込んだもの

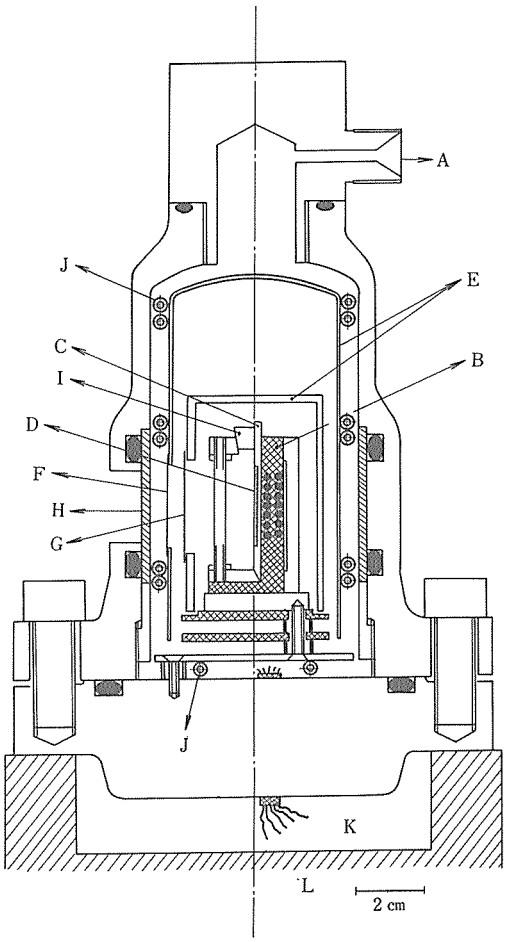


図5　X線回折その場観察用高圧容器（概略図）略図）
A，真空排気／水素ガス導入口；B，モリブデン・ヒーター板；C，試料板；D，試料；E，熱遮蔽筒；F，マイラ・フォイル；G，ベリリウム薄板（0.2mm）；H，X線透過用窓（ベリリウム2mm厚）；I，試料板固定用ブロック；J，水冷パイプ；K，電気的リード線；L，ゴニオメーター回転台

を1230℃で焼鈍，溶融Caと固体Niの反応により，$CaNi_5$金属間化合物を作製した。これを更に1150℃×1日保持し，過剰のNiを母相から析出させた。磁化測定には，300メッシュ以下に粉砕した試料から磁選によりNi析出粒子を除き測定試料とした。この段階での化学分析値はCa：Ni＝1.00：5.00であった。これらの試料の調製はすべてAr中で行った。磁化測定には振動型磁力計を用い6Kから室温の範囲で0～14KOeの磁場下で行った。試料は$CaNi_5$，$CaNi_5H_{2.4}$（中間状態まで水素をチャージ），$CaNi_5H_6$（最終状態までチャージ）の3種類について測定した。

測定された$M-H$曲線には，磁選により除去しきれないNi微粒子による強磁性分が重畳していた。これを差引くことにより磁場に依存しない磁化が求まり，その磁場に対する勾配から試料の帯磁率（χ）を得た。得られた結果を**図6**に示す。低温でχは温度が下がるに従い急激に増加している。この傾向は6K以下で強磁性になる他の相が共存していることを示唆する。60K付近にみられるχのとびは相転移に関係するものと考えられるが詳細は明らかではない。

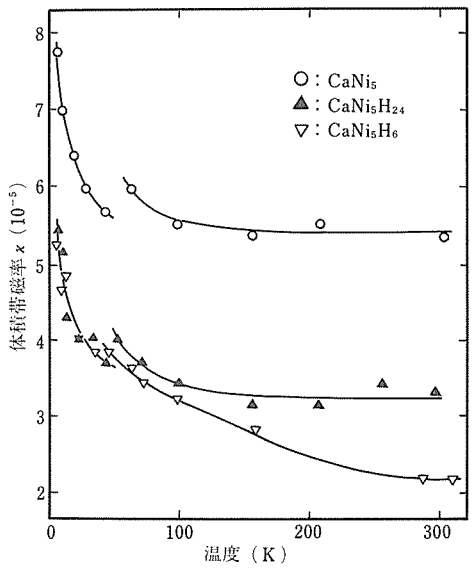


図6　$CaNi_5$，$CaNi_5H_{2.4}$，及び$CaNi_5H_6$の体積帯磁率の温度変化

今我々が求めた室温付近でのχの値は温度によらずほとんど一定である。これは母相がパウリの常磁性をもつことを示している。各試料に対するχの値は体積帯磁率で表わして$(5.1\sim6.0)\times10^{-5}$($CaNi_5$)，$(3.1\sim3.5)\times10^{-5}$($CaNi_5H_{2.4}$)，$(2.1\sim3.3)\times10^{-5}$($CaNi_5H_6$）で水素の吸蔵に伴い減少する。パウリ常磁性の$\chi$はフェルミ面での状態密度に対応する量である。$CaNi_5$の電子のバンドはNiのそれに似てdバンドの上部が一部塡っていない構造をもつと考えられるから，上の結果は一部空いていたバンドが水素の吸蔵に伴い塡められてゆくことを示していると考えられる。

3．1．2　水素の吸蔵―放出の繰返しによる母相と表面の変化[19]

吸蔵は水素圧1.8MPa下で，放出は真空で排気することにより行った。1.8MPa H_2では試料は$CaNi_5H_{5.2}$になっていると思われる。水素の吸蔵―放出により母相の常磁性に新しい生成物による強磁性分が重畳される。この強磁性分の飽和磁化ΔM_Sは繰返し数にほぼ

比例して増大した。生成物による$M-H$曲線をそのΔM_Sで規格化して示すと図7のようになる。この図でみられる特徴的なことは，$H=0$における残留磁化とΔM_Sとの比がどの繰返し数に対しても～0.5になっていることである。0.5という値は，繰返しによって生じた生成物が一軸異方性をもつことを示している。この残留磁化はもっと高温では時間とともに減少し磁気余効を示した。大ざっぱな測定からこの磁気余効はモーメントのゆらぎの緩和時間が50℃で10^2s程度であることが知られた。これから，生成物は最大（28nm）^{3}の大きさをもつ単磁区構造の微粒子であることが推定された。

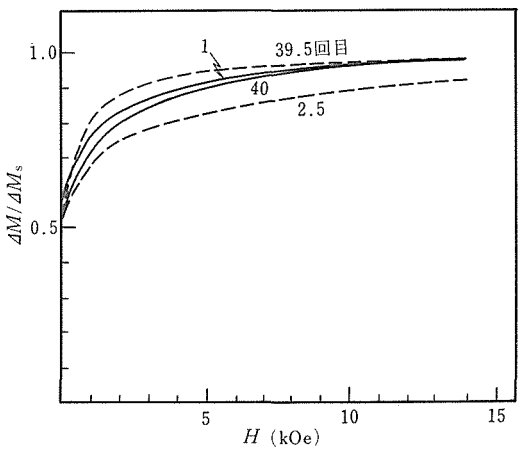


図7　繰返し水素化による磁化の増分対外部磁場の関係。縦軸は各飽和磁化の増分（ΔM_S）で規格化されている。

表面状態の変化がXPSとAESにより調べられた。その結果から，水素の吸蔵—放出を繰返した表面では1）Caが表面に偏析すること，2）表面に25nm以下のOに富んだ層が形成されることが明らかにされた。このような状態では水素の吸蔵—放出は非常に容易であり，表面でのOに富んだ層の形成が直接的又は関接的に水素の母相への侵入を容易にしているものと考えられる。

磁化測定で見出された強磁性的生成物と表面に形成されるOに富んだ層との関連について調べた。高温迄磁化測定を行って生成物のキュリー点T_Cを求めた。その結果，この物質は300℃と330℃にT_Cをもつやや複雑な物質であることがわかった。これらの値はNiのT_C（358℃）とも，またその酸化物のT_Cとも異なる。生成物の同定をX線及び電子回折により試みた。高感度の測定にもかかわらず，生成物による新しい回折線又は回折点は見い出されなかった。これらのことから生成物がNiを主体としたものとは考えにくい。大きさの類似からいって表面に形成されたOに富んだ層というのが最も可能性が大きいがなお検討を必要とする。

3．1．3　$CaNi_5$水素化物の結晶構造と水素吸蔵特性との関連[20]

$CaNi_5$の水素吸蔵量に対する結晶構造の変化をX線回折により調べ，水素占有位置及び占有確率と水素吸蔵量との関連を検討した。

高圧水素下でのX線回折測定により$CaNi_5$（六方晶）は3種類の水素化物相，斜方晶（α'相），斜方晶（β相），及び六方晶（γ相）が形成されることが明らかにされた。これら各相の格子定数の水素濃度に対する変化をα相での格子定数に換算した形で示すと図8のようになる。図8と水素の可能な存在位置において水素のもたらす歪の異方性とを対比することによって次のことが推論された。すなわち，Hはまず母相（六方相）のc面内のf（八面体）位置に無秩序に入る（α相）。水素濃度が増すと3種類のf位置中1種類の位置を秩序的に占める（α'相）。更に濃度が増すと，Hはf位置を全部占めるとともに，m位置（四面体位置の1つ）の中2種類の位置を選択的に占める。更にHがふえγ相では，m位置中3種類を占め元の六方晶対称性を回復する。

以上の結果からえられるH原子の配置から予想され

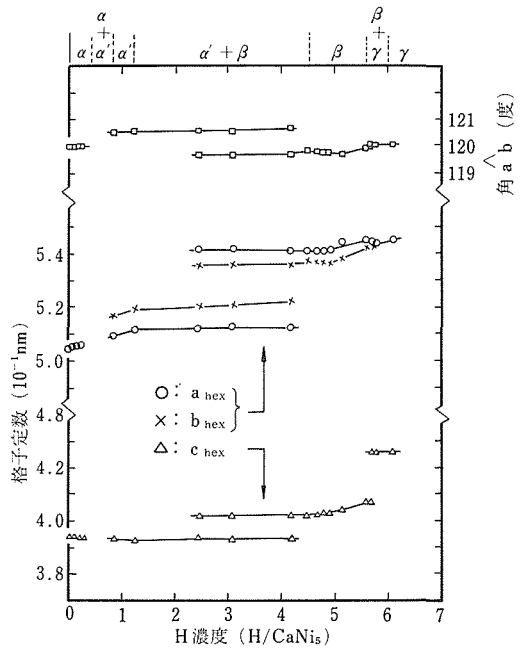


図8　29℃で水素吸蔵した際の格子定数およびa-b軸間の角度の変化。斜方晶のα'，β水素化物相においては，その格子定数は六方晶のそれに換算して示されている。

るように，αとα'相，またβとγ相でのH配置において，電子エネルギー，またエントロピーにはほとんど差がなく，その違いは主に歪エネルギーに現われると考えられる。したがって，上記の各相でのH原子の占有位置，占有数は占有することによって生じる歪エネルギーを最小にするように決められていると考えることができる。かくて，p–c–T曲線のプラトー長さを大きくする，即ち水素吸蔵量を大きくする条件として，最終水素化物相におけるH配置が歪エネルギー最小になるような結晶構造と弾性定数をもった母格子を選ぶことが重要であるといえる。

3．2　ド・ハースーファン・アルフェン効果の測定による電子構造変化に関する研究[21]

金属の電子的性質はフェルミ面によって大きく支配されている。フェルミ面はフェルミエネルギーとよばれる最も高いエネルギーの状態を占めている伝導電子の波数ベクトルによって定義される曲面である。波数ベクトルは電子波の進行方向に向きをもち，その大きさは単位長さ当りの波の数によって定義される。本研究ではド・ハースーファン・アルフェン（dHvA）効果を用いて，フェルミ面を精密に測定すると同時に，フェルミ面上にある電子が合金元素によってどの程度強く散乱されるか，その散乱の強さには方位依存性が存在するかについて調べた。

dHvA 効果は金属単結晶試料に磁場Hを加えていくと，その磁化$\tilde{M}$が振動する現象をいう。その振動数Fがフェルミ面の大きさSを与える。磁場の逆数1/Hとともに振巾Aは減衰するが，その減衰の割合T_D^*が電子の寿命τを与えることになる。その具体的表式はリフシッツとコセヴィッチによって与えられている[22]。振動数Fは，

$$F=(\hbar c/2\pi e)S \quad \cdots\cdots (1)$$

で与えられる。Sは加えた磁場Hの方向に垂直な面で切ったフェルミ面の断面積のうち極値の面積の値である。極値に対応した断面積の輪郭は軌道とよばれる。$\hbar$, c, e は通常の定数である。振巾Aの減衰の割合T_D^*（以下ディングル温度とよぶ）は，

$$A\propto\exp\left\{-\frac{K_0(m^*/m_0)}{H}\cdot(T+T_D^*)\right\} \quad \cdots\cdots (2)$$

で与えられる。ここでm^*は上で定義された軌道にそって運動する電子の有効質量，m_0は電子の静止質量，K_0は定数で146.9kG/K である。Tは試料温度で，通常1～4.2K の範囲にある。T_D^*は軌道上を運動している電子の寿命τと，

$$T_D^*\propto\left\langle\frac{1}{\tau}\right\rangle \quad \cdots\cdots (3)$$

という関係にある。＜　＞は軌道にわたる平均値を意味する。

dHvA 効果の測定方法として磁場変調法を用いた。温度Tはヘリウムの平衡蒸気圧から求めた。外から加えた磁場Hは Mg-Y，Cd_3Mgの場合最高70kG，Nb-Mo では最高120kG であった。

3．2．1　Nb-Mo合金[23,24]

Nb の第3ゾーン・ホール面には，比較的d成分の弱い楕円体（E）とよばれるフェルミ面とd成分の強いジャングルジム（JG）とよばれるフェルミ面とがある。E面上の軌道ν_{3456}(001) のT_D^*をMo濃度に対してプロットしたものが**図9**である。ここで(001)は磁場Hを001方向に加えたことを意味する。図9の直線の傾きから$T_D^*=2.7\pm0.6$K/at.%Mo と求められる。E面上の他の軌道やJG面上のT_D^*(K/at.%Mo) を**表2**にまとめて示す。E面とJG面上でT_D^*に差のあることがわかる。すなわち伝導電子の散乱には異方性が存在する。**表2**のT_D^*は一般に小さいことも特徴である。母金属と合金元素の間の原子価数差$|\Delta Z|$がNb-Mo系

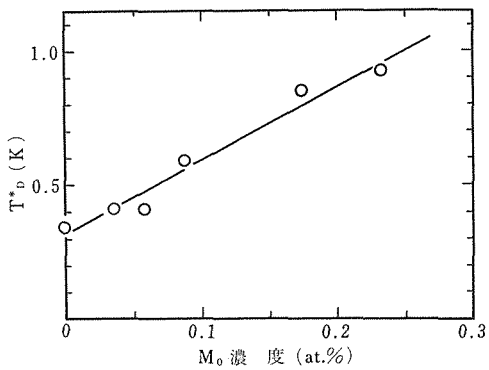


図9　Mo濃度の関数として調べた ν_{3456} 振動のディングル温度T_D^*。実線は実験点を最小2乗法にフィットした直線である。

表2　Mo添加にともなうディングル温度T_D^* の増加の割合　軌道は ν, αとβである。

フェルミ面	dHvA 振動		ΔT_D^*(K/at.%)
楕円体面	⟨100⟩	ν_{12}	2.7±0.3
		ν_{3456}	2.7±0.6
	⟨110⟩	ν_1	3.6±0.4
		ν_2	3.2±0.5
ジャングル・ジム面	⟨100⟩	α	6.5±2.8
	⟨111⟩	η	7.0±0.8

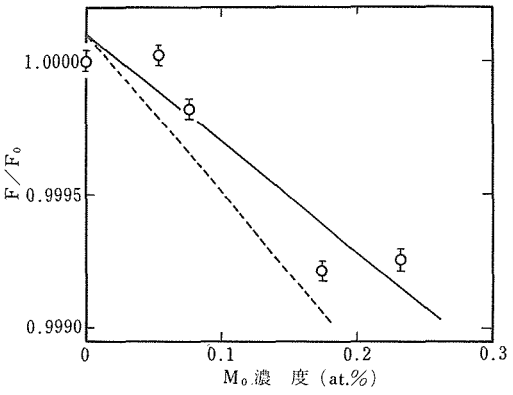


図10 Mo濃度の関数として調べた ν_{3456}振動の周波数。実線は実験点に対して最小2乗フィットした直線である。破線はリジッド・バンド・モデルによる予想を示す。

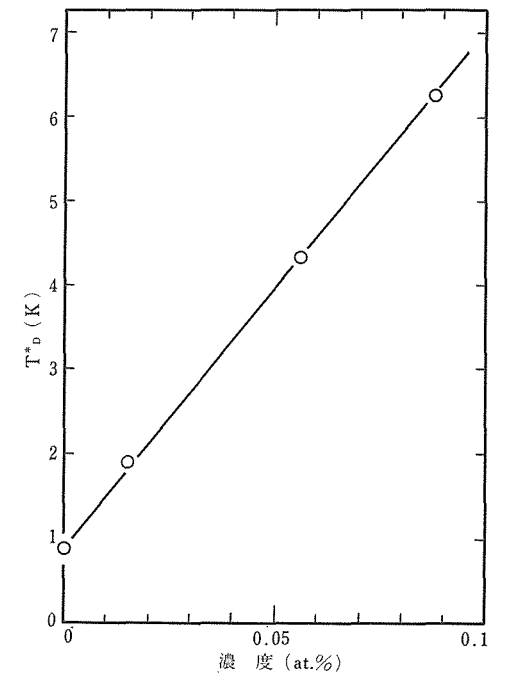


図11 Y濃度の関数として調べた $\mu_1^5(11\bar{2}0)$ 振動のディングル温度 T_D^*。実線は実験点に対して最小2乗フィットした直線である。

と同一(すなわち$|\Delta Z|=1$)である他の合金系と比較して一桁小さい。(表3参照。Mg-Y系も$|\Delta Z|=1$である。)

Mo添加にともなう周波数Fの変化を図10に示す。軌道は$\nu_{3456}(001)$である。F_0は純Nbの場合のFである。図の破線はリジッド・バンド・モデル(RBM)からの予想値を示す。実測値の傾きはRBMの約2/3である。

以上の結果は山下,浅野[25]によって計算された各軌道上のd成分の大きさと密接に関係していることがわかる。すなわち,散乱の異方性やRBMからのずれはNbを特徴づけているd電子に由来している。

3．2．2 Mg-Y合金[24,26-28]

Mgのフェルミ面のうち§3－2と関係があるのはモンスターとよばれる第2ゾーンホール面とシガーとよばれる第3ゾーン電子面とである。モンスター面上の軌道はμとよばれ,シガー面上の軌道はγとよばれている。モンスターのウェイスト上にある軌道$\mu_1^5(11\bar{2}0)$に対するT_D^*をY濃度に対してプロットしたものが図11である。Y濃度1at.%あたりのT_D^*の増加の割合は62K/at.%Yと非常に大きな値を示した。他のμ軌道とγ軌道に対するT_D^*(K/at.%Y)も合せて表3にまとめる。表3ではT_D^*は各軌道であまり差のないことがわかる。すなわち,Mg-Y系ではNb-Mo系と異なって散乱は等方的である。

表3 Y添加にともなうディングル温度の増加の割合,右欄のディングル温度はフェイズ・シフトから計算したディングル温度である。(表4参照)

dHvA 振 動	実 験 値	Pseudo-wave ($Z_d=0.5$)
γ	78 ± 7	78
μ_1^1 (30°)	55 ± 25	64
μ_2^1 (45°)	65 ± 0	61
μ_1^5 ($11\bar{2}0$)	62 ± 4	79
μ_3^2 ($10\bar{1}0$)	56 ± 8	—*

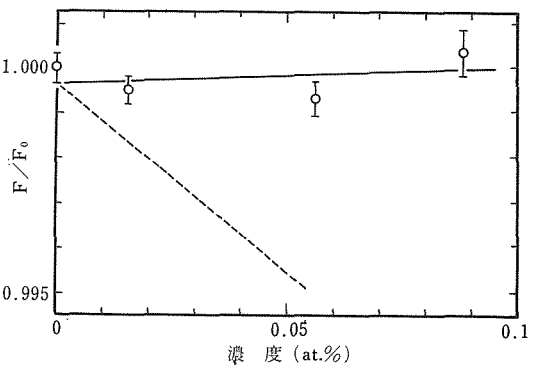


図12 Y濃度の関数として調べた $\mu_1^5(11\bar{2}0)$ 振動の周波数。周波数の値は純Mgの値F_0で規格化されている。実線は実験点に対して最小2乗フットした直線である。破線はリジッド・バンド・モデルによる予想を示す。

図12に軌道$\mu_1^5(11\bar{2}0)$に対する周波数変化を示す。RBMによる予想（図12の破線）とは異なって，周波数にはほとんどY濃度依存性は観察されなかった。Yの外殻電子は$4d^15s^2$で，Mgの$3s^2$に対して価電子数が1個多い。したがってRBMではホール面から生じる軌道の振動数はY添加とともに減少するはずである。

T_D^*とFの実験結果に対してフェイズ・シフト・アナリシス（PSA）を行った。この解析方法は実験結果に最もよく合うように不純物ポテンシャルによる電子波の位相のずれδ_l^iをきめるのである。ここで$l=1.2,3$はそれぞれs，p，d波に対応している。その結果を表4にまとめる。すなわち，Yによってd波は強く散乱されるが，その大きさは外殻電子配置（$Z_0=1$）から期待されるものより小さい。s，p波もYによって強く散乱されることが注目される。またY添加によって周波数がほとんど変化しなかったのはδ_1^iの値が負であるためにδ_2^iの寄子と打ち消し合いかつ$\delta_0^i\sim\pi/2$となったためである。

表4　実験値にもっともよくフィットするフェイズ・シフトδ_lの値。ΔZ^*はフリーデルの総和，Z_dはYによるd電子数

Phase Shift	Pseudo-wave($Z_d=0.5$)
δ_0^i	1.95
δ_1^i	−0.52
δ_2^i	0.16
ΔZ^*	0.75

PSAの結果は基本的にはYによるd成分がMgの中でも比較的多く残されていることを示している。このd成分はMg-Y合金の水素との反応において重要な役割を果すものと考えられる。

3．2．3　Cd_3Mg[29]

図13にCd_3Mgで観察されたdHvA振動数の方位依存性を示す。図13をCd[30]やMg[31]の場合と比べ，考察することによって次の結論を得る。

1）図13のブランチCはその方位依存性の形からMgのバタフライ面に対応している。

2）Cd_3Mgのc/a比からシガー面は存在すると予想される。図13のブランチγはこのシガー面と対応している。

3）Mgに比べてCd_3MgではCdの影響で第2ゾーンと第3ゾーンの間のエネルギギャップは大きいと考えられる。したがって，その分だけホール面であるモンスターは小さくなっていると考えられる。図13のブランチμがそれに対応する。

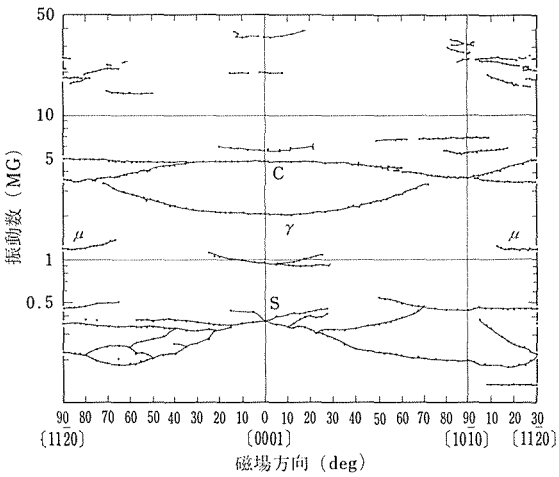


図13　観測されたCd_3MgのdHvA振動周波数の方位依存性，たて軸は対数表示

4）図13の1MG以下で観察される低周波dHvA振動はCd_3Mgの超格子に由来するものと考えられる。

以上の結果からCd_3MgはCdとMgの構成比が3：1にもかかわらず，Mgのフェルミ面の特徴を強く残しているものと結論される。これは陽電子消滅の実験結果とも一致する[32]。

4　材料の表面状態と表面被覆に関する研究

4．1　Pd，Niなどの蒸着被覆効果の検討

4．1．1　理論的側面

本研究においては材料の表面に鉄族，白金族などで被覆することにより水素反応速度を改善することを試みており，前報[33]においてその理論的側面について説明を行った。しかし基板における水素溶解度が大きく，理想溶液からずれる場合は前回報告した取扱いでは不充分である。この場合基板における水素の活量係数が水素濃度，温度及び圧力に依存するため水素拡散の駆動力は，化学ポテンシャルの勾配であるとの立場より解析しなければならない。詳細は論文[34]を参照していただくとして結果のみを記すと，

$$\frac{d(\overline{c}/c_e)}{dt}=r_e\frac{S_f}{S}\frac{D_f}{f\ell}\left(1-\frac{a}{a_e}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

ここでc_e，$\overline{c}$はそれぞれ基板中の水素の平衡（$t\to\infty$）及び時間tにおける濃度，a_e，r_eはそれぞれ平衡状態における活量及び活量係数でc_eと$a_e=r_ec_e$の関係

にある。aは$\bar{c}$と$a=r\bar{c}$なる関係にあり時間tにおける水素の活量である。S, S_fはそれぞれ基板，皮膜における水素溶溶解度係数，D_fは皮膜における水素の拡散係数，2ℓ，fはそれぞれ基板及び皮膜の厚さである。この式において$(1-a/a_e)$は理想溶液の場合の$(1-\bar{c}/c_e)$とのずれを示しており，特に水素溶解度の大きな金属の水素吸収速度の圧力依存性を示している。

4．1．2　実験結果との比較

上述した理論を実証する例として金属皮膜としてNi，基板材料としてNbの例を示す。NbのNi被覆はイオンプレーテング法[34]で行った。図14－aはNi被覆した0.13㎜厚Nb，4 μm Ni皮膜の528Kにおける水素吸収曲線の水素圧力依存性を示している。もしNb中の水素が理想溶液であれば水素圧力に無関係に$\bar{c}/c=1-exp(-Kt)$なる吸収曲線を示すはずである。ここで観測される圧力依存性はNb中の水素の活量係数が著しく濃度（平衡水素圧）に依存するためで，理論吸収曲線は$\bar{c}/c_e$と$(1-a/a_e)$の関係[34]より式(4)を使って計算できる。結果は図14－bに示したが，圧力依存性は両者とも同じ傾向を示す。しかし，P_{H_2}の高いところで不一致がみられるが，詳細に検討した結果[3]，基板Nbの水素吸蔵に伴う体積膨張がNi皮膜の柱状構造のすき間をひろげて水素が吸着解離する活性化表面を大きくすると同時に，すき間を介しての水素分子の拡散が影響していることが解明された。

4．1．3　高真空下においてPd，Ni，Fe，Cu，Agを蒸着したTaの水素吸収速度

我々が従来行ってきたイオンプレーテング法においては被覆後試料を一度大気に曝した後吸収測定を行ってきた。しかしFe，Niなどは10^{-6} torrの残留ガス中でも表面酸化が進行するので，酸化物が水素で還元されるとはいえ酸化の影響は無視できない。そのため高真空中で蒸着後，真空を保ったままその場で水素を導入し，反応を調べる必要がある。実験は高真空槽中で0.5㎜ϕのTa線のまわりにらせん状に巻いた蒸着金属線材を通電加熱することにより Ta線を被覆し直ちに所定圧の水素ガスを導入し電気抵抗変化法によって吸収量を測定した。

図15にFe, Ni, Cu, Ag皮膜をつけたTaの$P_{H_2}=50$mbにおける吸収曲線を示し，無処理の場合と比較した。縦軸は吸収量，横軸は時間を示す。曲線1～4は333～700Kにおける拡散律速としてのTaの理論上限吸収曲線を示す。12，13，16はそれぞれ10^{-5}Paで2400，2000Kで脱ガス処理を行った後水素ガスを導入して測定した吸収曲線で1～4の理論吸収曲線と比較して著しく遅い。このことは脱ガス処理をした直後においても10^{-5}Pa雰囲気下でも直ちに酸素吸着相の形成が起こることを示している。これに反してFe，Ni，Cuなどは12，13，16の条件より温度が低い場合でも被覆により吸収速度が大幅に改善されている。Pd被覆の場合$P_{H_2}=50$mbにおいては瞬間的に水素を吸収すると同時にTa基板が破壊したため図には示さなかったが10^{-3} mb下での実験では，ほぼ理論上限値の速度が観測された。

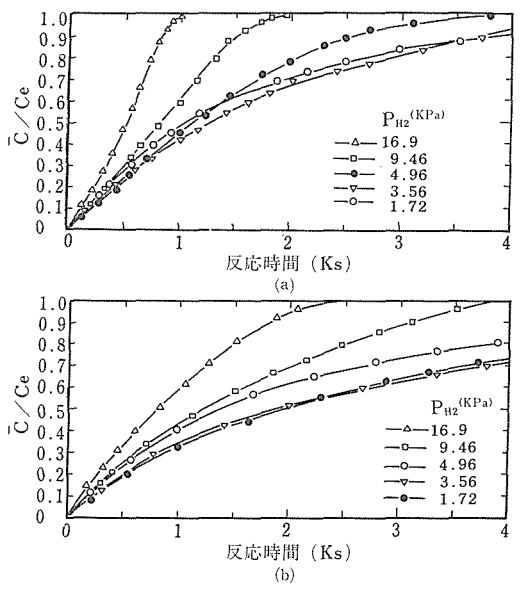


図14　4 μm Ni-0.13㎜Nbの水素吸収曲線の水素圧依存性（T＝528K）
(a) 観測値　(b) 計算値

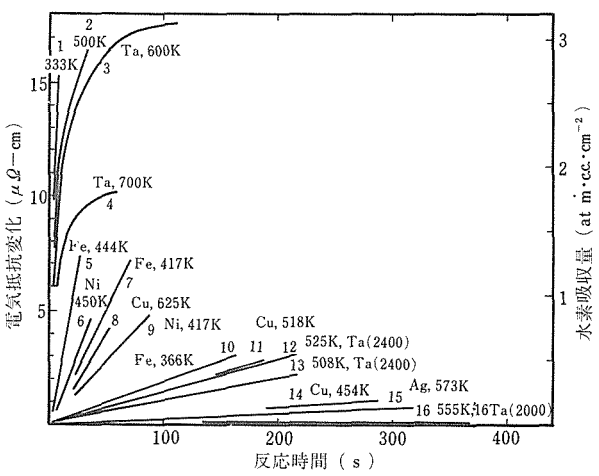


図15　Fe，Ni，Cu，Agを被覆した0.5㎜ϕTa線の水素吸収曲線（$P_{H_2}=50$mb）。Ta(2400)，Ta(2000)は2000及び2400Kで脱ガス後被覆なしで測定した結果

Pd以外のFe, Niなどを被覆した場合は表面被覆の透過が律速しており，半径rの線材に膜厚fの皮膜のある場合の速度は式(4)を導いたと同様な考察により[34]，

$$\frac{d\overline{c}}{dt}=P_{H_2}{}^{1/2}\frac{S_fD_f}{f}\cdot\frac{2}{r}\left(1-\frac{a}{a_e}\right)=V_0\left(1-\frac{a}{a_e}\right) \quad \cdots\cdots (5)$$

となり図15の$t=0$のときの勾配V_0は表面皮膜の水素透過量に等しいことがわかる。**表5**にいくらかの代表的な実験条件下での実測V_0と文献で公表された水素透過係数より算出したV_0の比較及びE_Vの文献値との比較を行った。文献値は溶製材より求めた値であり，本研究における蒸着薄膜の方がいずれの場合も透過係数が大きく，かつE_Vが小さい。特にCu, Ag膜の場合その傾向が著しい。この問題を詳細に検討した結果[34]蒸着薄膜の水素透過の機構として体拡散の他に結晶粒界や転位を介しての拡散が大きな役割をしていることが結論された。

表5 Fe, Ni等を被覆したTaの水素吸収速度定数及び活性化エネルギーの計算値との比較

	速度定数 V_0			E_V(Kj/g·atmH)(b)	
皮膜－基板	温度(K)	膜厚(nm)	$(V_0)_E/(V_0)_C$(a)	観測値	計算値(c)
Fe－Ta	333	17	≃1	34.5	36.0
	333	10	≃1		
	338	50	≃5		
	338	230	≃20		
Ni－Ta	383	50	≃33	50	55
	451	10	≃5		
	451	50	≃10		
Cu－Ta	416	50	≃300	43	78
	500	10	≃33.5		
	500	50	≃150		
Ag－Ta	570	<10	≃180	51	100
Pd－Ta	333	17	≃1	24～17	17.2

(a) $(V_0)_E$, $(V_0)_C$はそれぞれ観測及び計算（文献）値
(b) E_Vは$V=V_0\exp(-E_V/KT)$
(c) 溶製材で実測された値（文献より）からの計算値

4．2 溶製及び粉末冶金法で作製したNiTi合金の表面被覆効果

FeTi, NiTi系の合金は初期活性化が困難であり，かつ吸収速度の改善が望まれている。本研究では1．1で述べたように酸素などの第3元素の添加により初期活性化が大幅に改善された。他の可能性としてはPd, Niなどの表面被覆を施すことで水素の吸収放出を容易にすることである。この研究の対象となったNiTi合金は金属間化合物としては例外的に延性に富み粉化が難しく水素化は特に困難である。そのため我々は粉末冶金法によって多孔質NiTi合金を作成し水素化する方法[35]をとってきたが，この焼結合金も一度大気に晒すと活性を失ってしまう。

NiTi中の水素の拡散係数は室温～100℃でのNMR[35]の実測値があり，水素溶解度の文献値と合わせてPd, Niの被覆の効果を表すパラメターL[34]を算出すれば，

$$\text{Ni被覆}：L_{Ni/NiTi}=44\frac{f}{e}\exp(-11,500/RT) \quad \cdots\cdots (6)$$

$$\text{Pd被覆}：L_{Pd/NiTi}=12.8\frac{f}{e}\exp(-1,850/RT) \quad \cdots (7)$$

となる。膜厚fを基板厚2ℓの1/2000とすれば（1 mm厚の板に0.5μm皮膜）$L_{Pd/NiTi}=1020$(373K), $=2340$(573K）及び$L_{Ni/NiTi}=7.6\cdot10^{-3}$(373K), $=1.74$（573K）となる。このことはNi被覆の場合低温では皮膜中の水素の拡散，高温では基板内拡散が律速することを示している。

図16にPd及びNi被覆したNiTi合金（基板厚1 mm, Pd 2 μm及びNi 3 μm）の水素吸収速度係数の温度依存性を示した。理論計算ではPdの方が大きなKを持つはずであるが，図では大差ない。また被覆のない場合は同条件下において全く水素を吸収しなかったので図16では比較できない。NiTi中の水素の拡散係数より算出した理論上限値を同図に実線で示したが，Pd, Ni被覆とも近い値を持っており被覆の効果が充分ある

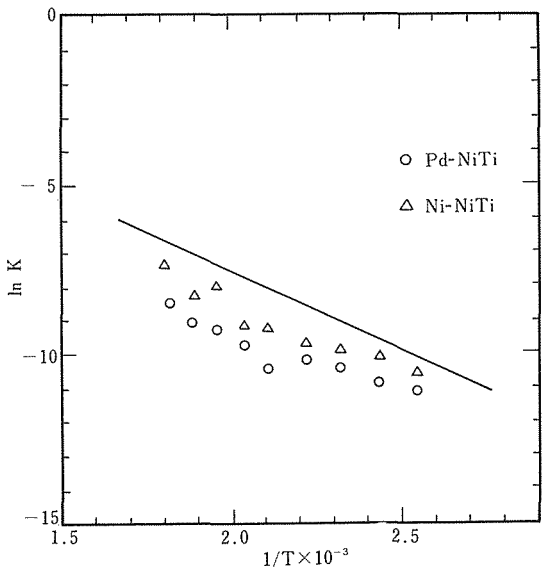


図16 Pd及びNi被覆NiTi合金（溶製圧延材）の水素吸収速度定数の温度依存性

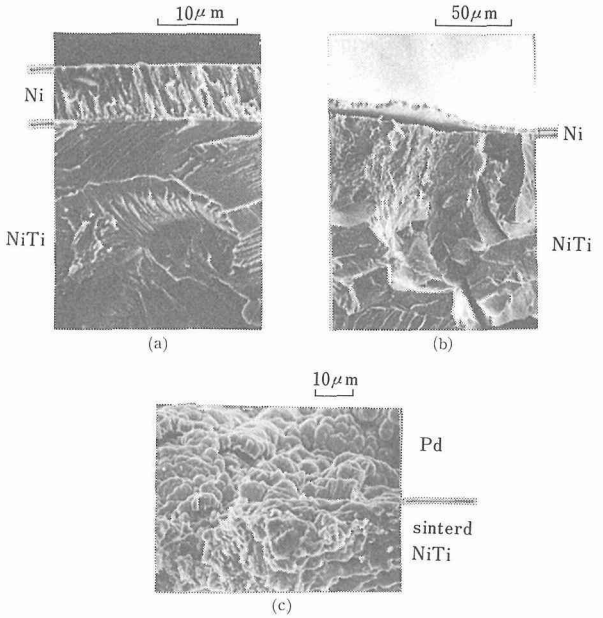


写真1　Ni-NiTi（溶製圧延材）及びPd-NiTi（焼結多孔質材）のSEM像
(a)水素吸収後の破面，NiとNiTi界面を示す
(b)　〃　，Ni膜の剥離と基板の割れを示す
(c)焼結NiTi上のPd膜，Pd膜の柱状構造を示す

ことを示している。しかし**写真1**でみられるように皮膜の剥離や割れが吸収放出過程で生じており計算値と完全に一致しない理由になっている。

また粉末冶金法で作成した多孔質NiTi合金[36]にNi及びPd被覆を施した試料では前述した溶製圧延NiTi合金ほど顕著な効果がなかった。しかしこの場合割れの発生がみられなかったが，これは水素吸収による体積膨張を吸収するだけの隙間が充分あるからであろうと推測された。

5　むすび

水素吸蔵反応特性に優れ，コストも低廉で実用性に富む水素吸蔵材料を見い出した。この材料は常温近傍でかなりの水素解離平衡圧を示し，また水素吸放出速度も大きいので実用材料として期待できる。本材料は，Fe-Ti系をベースとしTi/Fe比＝1.10～1.30で更に$Fe_7Ti_{10}O_3$化合物を生地中に分散させたもので，水素ガスとの反応性に富み活性化処理が不必要である。本材料は水素吸蔵特性に優れるのみならず，構成成分元素のコストも低廉で実用性に優れていると考えられる。したがって55年度から科学技術庁研究調整局の主催する“風力—熱エネルギー利用技術に関する特定総合研究”の蓄熱システムに本材料を組込む計画で，鋭意本材料の量産化研究をひき続き推進している。

軽量なMg系水素反応用材料の研究は，Mg-Ni系水素化物の結晶構造変化，水素吸蔵特性（主としてP－C－T関係），反応熱量の測定及び解析によって水素平衡解離圧の高い材料の開発を目標として進めた。Mg-Ni-Ti-Fe系合金やMg-Pd-Ag系合金などを検討したが，均一組成の材料作製の困難さなどのため上記の目標を満足させる結果は得られなかった。今後の検討課題として更に研究を進めたい。

水素反応用材料の基本的特性にアプローチするため$CaNi_5$を用いて結晶構造変化，水素原子の配置，軟線線スペクトル解析による電子構造変化の測定及び解析によって水素吸蔵量，水素解離平衡圧，P－C－T曲線におけるプラトー部分の長さ，曲線にみられるヒステレシスなどの諸問題の解明，更にド・ハース・ファン・アルフェン効果測定によるNb-Mo系，Mg-Y系などの水素反応用材料の電子構造の直接的な解明を行い，材料中の水素原子の振舞いや材料自身の変化を明かにした。

これら一連の研究を推進するにあたり，高圧水素雰囲気下でX線構造解析が容易である装置を開発し，これら水素反応用金属材料のX線解析の強力な手段として用いている。

また実用性材料の開発に直接役に立つと思われる研究として表面被覆効果を検討した。水素ガスが吸蔵される機構の第一のステップは，水素ガスの材料表面における吸着と水素原子への解離である。したがって吸蔵材料の表面に解離反応を増大させる異種金属を蒸着して水素吸蔵速さを測定した。これらの被覆金属（Pd, Ni, Fe, Cu, Agなど）はいずれも有効であったが吸蔵条件によって最適な組合せがあり，TiNiなどの材料ではNiとの組合せが最も有効であった。今後は多くの実用水素吸蔵材料に適用して更に研究を進めたい。

参考文献

1）佐々木靖男，天野宗幸，松本武彦：金材技研報告集Ⅰ，(1980)，p.71.
2）Sasaki, Y. and Amano, M.：Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf. Tokyo, Japan, (1980), 891.
3）Amano, M. and Sasaki, Y.：Proc. Second JIM Int. Symp. on Hydrogen in Metals, Minakami Spa., Japan, (1979), 329.
4）Sasaki, Y. and Amano, M.：Proc. Miami Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems, Miami, (1981), 551.

5）天野宗幸，佐々木靖男，吉岡孝之：日本金属学会誌，45（1981），957.
6）松本武彦，天野宗幸，佐々木靖男：日本金属学会講演概要，（1980，10月），342.
7）Reilly, J. J. and Wiswall, Jr., R. H.：Inorg. Chem., 7 (1968), 2254.
8）Mintz, M. H., Gavra, Z., Kimmel, G. and Hadari, Z.：J. Less-Common Metals, 74 (1980), 263.
9）Genossor, J. and Rudman, P. S.：J. phys. Chem. Solids, 42 (1981), 611.
10）Hirata, T., Matsumoto, T., Amano., M. and Sasaki, Y.：J. phys. F：Metal phys. 11 (1981), 521.
11）Hirata, T., Matsumoto, T., Amano, M. and Sasaki, Y.：International Symposium on the proporties and Applications of Metal Hydrides－II, May 30-June 4. Toba, Japan., (1982)
12）Johnson, J.J. and Reilly, J. J.：Inorg. Chem. 17 (1978), 3103.
13）Busch, G., Schlapbach, L., Thoeni, W., Waldkirch, Th. V., Fisher, P., Furrer, A. and Haelg, W.：Paper 1D7 in Proc. 2nd Internat'l Congress on Hydrogen in Metals; Pergamon, Oxford, (1977).
14）Kuijpers, F. A. and Loopstra, B. O.：J. Phys. Chem. Solids, 35 (1974), 301.
15）Matsumoto, T. and Amano, M.：Scripta Metall 15 (1981), 879.
16）Matsumoto, T., Amano, M. and Sasaki, Y.：Proc. Internat'l Symposium on the Progerties and Applications of Metal Hydrides－II, Toba, Japan May 30－June 4, (1982).
17）吉川明静ほか：金属材料技術研究所研究報告集3，（昭和57年版），p. 213.
18）Yagisawa, K. and Yoshikawa, A.：Z. Phys. Chem., NF 117 (1979), 79.
19）Yoshikawa, A. and Yagisawa, K.：Trans. JIM, Suppl. 21 (1980), 393.
20）Yoshikawa, A. and Matsumoto, T.：J. Less-Common Metals, 84 (1982), 236.
21）小川恵一，青木晴善：金属物理セミナー，2（1977）63，125.
22）Lifshitz, I. M. and Kosevich, R. M.：J. exp. theor. Phys. 29 (1955), 730 (Soviet Phys. JETP, 2 (1956), 636).
23）小川恵一，青木晴善：文部省綜合研究A 56年度報告書.
24）青木晴善：博士論文“遷移金属元素を含む稀薄合金の電子状態に関するド・ハース－ファン・アルフェン効果による研究”東京大学理学部，(1982).
25）Yamashita, J. and Asano, S.：Prog. Theor. Phys., 48 (1972), 2119.
26）Ogawa, K. and Aoki, H.：Proceedings Yamada Conf. V on Point Defects and Defects Interaction in metals ed. by J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, Univ. of Tokyo Pr., (1982).
27）Ogawa, K., Aoki, H. and Kobayashi, T.: J. Less Comm. Metals, 88 (1982), 283
28）小川恵一，青木晴善：文部省綜合研究A 55年度報告書.
29）Aoki, H. and Ogawa, K.：to be puflished.
30）Tsui, D. C. and Stark, R. W.：Phys. Rev. Letters, 16 (1966), 19.
31）Stark, R. W.：Phys. Rev., 162 (1967), 589.
32）Koike, S., Hasegawa, M., Hirabayashi, M., and Suzuki, T.：J. Phys. Soc Japan, 46 (1979), 1185.
33）金属材料技術研究所研究報告集2，（昭和56年版），p. 185.
34）Nakamura, K.：J. Less-Common Metals, 80 (1981), 65.
35）井本英夫，博士論文，“金属間化合物－水素系に関する研究”東京大学（1977年）.
36）中村恵吉，井本英夫：特許第1034532号

研　究　発　表

（口頭）

1）FeTiの水素貯蔵特性に及ぼす熱処理の影響，天野宗幸，佐々木靖男，松本武彦，日本金属学会春期講演大会，53．4．
2）$Fe_{1-X}Ti_{1-Y}$及びFeTi基三元合金の水素貯蔵特性，天野宗幸，佐々木靖男，日本金属学会秋期講演大会，53．10．
3）$CaNi_5$金属間化合物の酸化，吉川明静，八木沢孝平，日本金属学会春期講演大会，54．4．
4）MgのdHvA効果，青木晴善，小川恵一日本物理学会春期講演大会，54．4．
5）ドハース・ファン・アルフェン効果を通してみた伝導電子の運動状態，小川恵一，日本金属学会表期講演大会，54．4．
6）FeTi 相の水素化特性に及ぼす酸化物の影響，天野宗幸，佐々木靖男，吉岡孝之，日本金属学会春期講演大会，55．4．
7）加圧水素雰囲気中X線回折によるMg_2Niの水素吸蔵と脱水素過程について，松本武彦，天野宗幸，佐々木靖男，平田俊也，日本金属学会春期講演大会，55．4．
8）加圧水素雰囲気中でのX線回折，松本武彦，天野宗幸，佐々木靖男，平田俊也，日本金属学会春期講演大会，55．4．
9）酸化物相を含むFeTiの水素化過程，松本武彦，天野宗幸，佐々木靖男，日本金属学会秋期講演大会，55．10．
10）非化学量論的Mg_2Ni合金における水素化物，平田俊也，松本武彦，佐々木靖男，日本金属学会秋期講演大会，55．10．
11）Mg-Y合金のドハース・ファン・アルフェン効果，青木晴善，小川恵一，小林剛，日本物理学会秋期講演大会，55．10．
12）転位の弾性歪にもとづく水素軟化機構，小川恵一，日本金属学会秋期講演大会，55．10．
13）$CaNi_5$の水素化物と結晶構造，吉川明静，松本武彦，日本金属学会秋期講演大会，55．10．
14）水素貯蔵用合金としての$CaNi_5$の活性化と表面変化，吉川明静，八木沢孝平，日本金属学会春期講演大会，56．4．
15）Mg-Y合金の電子状態，小川恵一，青木晴善，日本金属学会春期講演大会，56．4．
16）Cd_3Mgのドハース・ファン・アルフェン効果，青木晴善，小池修一，小川恵一，平林眞，日本物理学会春期講演大会，56．4．
17）$PrNi_5$の水素化物，松本武彦，佐々木靖男，日本金属学会春期講演大会，56．4．
18）$CaNi_5$の水素吸蔵における同位体効果，吉川明静，八木沢孝平，日本金属学会秋期講演大会，56．11．
19）Nb-Mo合金のドハース・ファン・アルフェン効果，青木晴善，小川恵一，小林剛，日本物理学会秋期講演大会，56．10．
20）De Haas-Van Alphen Study of the Solute Atom Yttrium in Magnessium Host, Ogawa, K. and Aoki, H.：Yamada

Conf. V, on Point Defects and Defect Interaction in Metals, (1981).
21) AB_5型金属間化合物水素化物のP－C－T曲線のプラトー長さと結晶構造の関係，吉川明静，松本武彦，八木沢孝平，日本金属学会春期講演大会，57．4．
22) Nb基Mo合金の電子状態，小川恵一，青木晴善，日本金属学会春期講演大会，57．4．
23) Hydrogen Absorption and Electronic Structure of Magnesium based Y and Sc Dilute Alloys, Ogawa, K., Aoki, H. and Kobayashi, T. :Int. Symp. on the properties and Applications of Metal Hydrides II, (1982, TOBA).

（誌上）

1) Fe-Tiの水素貯蔵特性，佐々木靖男，天野宗幸，第5回水素エネルギーシステム研究発表会，53．11．
2) Fe-Tiの水素貯蔵特性，天野宗幸，佐々木靖男，松本武彦，日本金属学会誌，43 (1979)，809．
3) Effect of Hydrogen Absorption on the Magnetic Properties of the Intermetallic Compound $CaNi_5$, Yagisawa, K. and Yoshikawa, A., Proc. Int. Meetingon Hydrogen in Metals, (1979) 341; Z, Phys. Chem., N.F., 117 S. (1979), 79.
4) Effect of Metallic Films on the Hydrogen Absorption Rate of Niobium and Tanntalum, Nakamura K., Z. phys. Chem., N. F., 116 (1979), 163.
5) Hydrogen Storage Properties of $FeTi_{1+x}$, Amano M. and Sasaki, Y., Proc. JIMIS-2, on Hydrogen in Metals, (1979, Minakami), 329; Trans. JIM. Suppl., 21 (1980), 329.
6) Oxidation and Decomposition of $CaNi_5$ during Hydrogenation Cycles, Yoshikawa, A. and Yagisawa, K., Proc. JIMIS -2 Hydrogen in Metals, (1979 Minakami), 393; Trans. JIM., Suppl., 21 (1980), 393.
7) Isotope Effects of Hydrogen Solubility in the α phase of V, Nb and Ta, Nakamura, K. and Iizumi, M., Trans. J JIM. Suppl., 21 (1980), 149.
8) 金属水素化物とその応用，佐々木靖男，中村恵吉，日本金属学会会報，19 (1980)，494．
9) Pd被覆NbおよびTaの水素吸収の膨張計による測定と応力解析，中村恵吉，檀武弘，日本金属学会誌，45 (1981), 480.
10) Kinetics of Hydrogen Absorption of Tantalum coated with Thin Films of Pd, Fe, Ni, Cu and Ag., Nakamura, K., Uchida, H. and Fromm, E., J. Less-common Metals, 80 (1980), 19.
11) ドハース・ファン・アルフェン効果による金属・合金の電子状態の研究，小川恵一，青木晴善，文部省綜合研究A　55年度報告書．
12) Hydrogen Storage Properties of $Fe_{1-x}Nb_xTi$ Alloys, Sasaki, Y. and Amano, M., Pro. 3rd World Hydrogen Energy Conf., (1980, Tokyo), 891.
13) 水素貯蔵材，佐々木靖男，水曜会誌，19 (1980)，377．
14) Nb-Mo合金の電子状態，小川恵一，青木晴善，文部省綜合研究A　56年度報告書．
15) Hydrogen Absorption Kinetics of Niobium with Ion-plated Nickel Overlayer, Nakamura, K., J. Less-common Metals, 80 (1981), 65.
16) In situ X-ray diffractometry Study of the Hydrides in the intermetallic compound Mg_2Ni, Hirata, T., Matsumoto, T., Amano, M. and Sasaki, Y., J. Phys., F;Metal Phys., 11 (1981), 521.
17) Study of the Crystal Structure of $CaNi_5$ hydrides by In-situ X-ray Diffractometry, Yoshikawa, A. and Matsumoto, T., J. Less-common Metals, 84 (1982), 236.
18) De Haas-van Alphen Study of the Solute Atom Yttrium in Magnesium Host. Ogawa, K. and Aoki, H., "Point Defects and Defect Interactions" ed. by Takamura, J. et al., (Tokyo Univ. Press).
19) Hydrogen Absorption and Electronic Structure of Magnesium Based Y and Sc Dilute Alloys, Ogawa, K., Aoki, H. and Kobayashi, T., J. Less-Comncon Metals, 88 (1982), 283
20) 遷移金属元素を含む稀薄合金の電子状態に関するドハース・ファン・アルフェン効果による研究，青木晴善，東京大学理学部博士論文，(1982)．
21) Pd及びNi被覆したNbの水素吸収放出過程で生じた硬化と割れ，槽武　弘，中村恵吉，日本金属学会誌，46 (1982)，176．
22) On the hardening and topology changes in palladium resulting from hydrogen absrption-desorption eycling carried out above 588K., Nakamura, K., J. Less-Common Metals, 84 (1982), 173.
23) D Haas-van Alphen Effect Study of Electronic Structures of Niobium-based Molybdeuum Alloys, Aoki, H. and Ogawa, K, J. phys., F: Metal phys., (in press, 1983)

（特許）

1) 鉄－チタン－ニオブ系水素貯蔵材，天野宗幸，佐々木靖男，日本特許公開番号　55－100201．
2) 水素貯蔵材料，天野宗幸，佐々木靖男，日本特許公開番号　56－17901．
3) 水素貯蔵材料製造法，天野宗幸，佐々木靖男，日本特許出願番号　55－068425．

東南アジア地域の自然環境における金属材料の腐食と防食に関する研究

特別研究
腐食防食研究部
鈴木正敏，福島敏郎，黒沢勝登志
昭和51年度～昭和55年度

要　約

金属材料の腐食に起因する経済的損失が全世界を通じて巨額なものであることは各国における調査結果から明らかである。しかも，これらの損失のうちで大気中におけるさび発生による額が過半を占めていることにも注目しなければならない。

1973年，国際連合のアジア及び極東経済会議また1975年のアジア科学協力連合（ASCA）の会議においては，腐食問題の重要性が指摘されている。これを受けて科学技術庁から当研究所に対し，ASCA域内の適当な研究機関との間の協同研究設定の要請があった。調査の結果，アジア地域では我が国と並んで大気腐食の研究が最も進んでいるインドとの提携が最適と考えられ，同国のNational Metallurgical Laboratory（NML）を協同研究の相手方に選んだ。

本研究はNMLとの協同研究及び当研究所の独自研究の2つに分類される。

第1部はNMLと協同で実施した金属及び合金の大気腐食の研究であり，13種類の金属材料を用い，同一材料から切りとった共通試験片を日本4箇所及びインド3箇所において大気暴露試験を行った。日本では3箇年暴露が終了し，既に材料選定上有益な資料が作成され，引き続き腐食量と表面状態について詳細な解析が進められている。インドでは暴露が継続中であるが，今までに雨による洗浄効果，海塩粒子と亜硫酸ガスの複合作用など現地に特徴的な現象が見い出された。なお，日本では冷間圧延鋼の月間腐食量と環境因子との重回帰式が得られ，既知の式とは異なり，暴露台上のぬれ時間が腐食の影響因子として重要なことが見い出された。ぬれ測定に関しては新しいwetmeterを開発した。他方，新しく設計した高入力インピーダンスの装置を駆使し，塗装鋼の耐食性を電気化学的に評価した結果，暴露によるさび発生度との間によい相関性が認められた。

本研究の第2部は当研究所で行った鉄鋼の防食方法に関する研究である。すなわち，ホウ酸又はモリブデン酸塩による鉄鋼の化成処理方法を発明し，無公害な処理条件によって優れた耐食性が得られた。この処理法はみがき鋼だけでなくさび鋼にも適用できるので，塗装した鋼構造物の補修などに有効とみなされる。別に，種々の塗装下地処理及び塗装系により作製した構造用鋼試験片を昭和40年より当研究所に暴露しており，その15.5年後の結果をまとめて報告した（後出，研究発表の誌上[1]参照）。これらは今後暴露を継続する予定である。

1　研究の背景と経緯

本研究は国際研究協力の推進という目標のもとに設定されたものである。したがって，その内容について報告するに先立って，その拠ってきたる背景とテーマ設定からの経緯について，概要を記しておく必要があると考える。

金属材料の腐食に起因する経済的損失が，全世界を通じて極めて莫大なものであることは改めて強調するまでもないことである。しかしながら実際には，金属の腐食という現象は，1）いわゆるnegative term(消極的事象）であること，2）腐食による劣化ないし損失は当然のことという考えが強いこと，そして3）この分野が広範な学際的性格を有していることなどから，

その重要性に対する一般の認識は必ずしも深いとはいい難いし，具体的な調査にあたっても損失額の評価はかなり困難である。

英国においては，以前からこの面での関心も深く，既に1922年に最初の大規模な調査結果が公表されている。更に1949年には米国MITのUhlig博士らの調査結果が公表されるに及んで，他の各国，ドイツ，スエーデン，デンマーク，オーストラリヤなどでも同様な調査が行われ，その結果に基づいた対策も講じられつつある。しかし現在，これらの報告書の中でも，最も著名なものは，1971年に公表された，英国のいわゆるHoar 報告である。この報告によれば，同国内の主要工業における腐食損失と防食に要した費用とを合算すれば，それらのいわゆる腐食代価は同国の国民総生産の3.5％にも達するとされている。しかもこれらの損失の評価に当っては，操業停止などによる間接的損失は原則として含まれていないという。更にこの報告のもう一つの重要な点は，かかる莫大な額の腐食損失も，現有の腐食防食についての知識を有効に適用するだけで，即座に約24％もの額が節約できるであろうと指摘していることである。

わが国においても1974年における腐食損失について，通産省から機械振興資金の補助を受けて，腐食防食協会と日本防錆技術協会とが合同調査員会を設けて，我が国初の組織的調査を行った。その結果が1977年に報告されたが，ここでも直接損失額だけで国民総生産の1～2％，これに間接損失額を加えるならばその何倍かに達するであろうといわれている。腐食損失額はその調査方法によってかなりのひらきが出ることは前にも述べたとおりであるが，いずれにしてもその損失が巨額なものであることが浮き彫りにされたといえよう。

しかしながら，これらの報告書の多くでも強調されているように，腐食損失の相当な部分は，既存の知識ないし技術の活用によって軽減できるものであることは，ともかく現実に起こっている現象の認識と理解，そしてそれに対処すべき技術に関する教育とか知識の普及の重要性を示すものである。

一方，国際連合のアジア及び極東経済会議の中の科学技術運営委員会アジア地域グループの1973年の会合（我が国からは向坊隆元東大学長が委員となっており，この年の会合ではChairman に選出されている）において取上げられた議題の中に，金属を始めとする多くの物質の劣化現象とその対策の重要性が含まれており，人工降雨その他の天候調節の問題とともに特に報告書の中に取上げられている。更に上記グループの1974年の会合においては特に金属の腐食が取上げられ，参加各国の実情報告とこの地域における腐食問題に対する重要性が指摘されている。

更に，この研究を実施する動機となったものは，アジア科学協力連合（ASCA）における提案である。ASCAは，アジア地域内の科学技術政策，研究開発計画等についての情報交換，共通関心領域の明確化，域内各国間の科学技術協力プロジェクトの推進方策の検討等を行って，科学技術協力の推進強化を図ることを目的として，1970年10月のアジア科学閣僚会議の合意に基づき，1972年3月に設立された。その後各国が持ち回りで年1回の会議を開催しているが，1975年4月にオーストラリアのキャンベラにおいて開かれた第4回会議において討議された十数項目の中に腐食問題が含まれていた。これを受けた科学技術庁から当研究所に対し，ASCA域内の適当な研究機関との間の協同研究設定の要請があった。そこで取敢えず表題のテーマを設定し，協同研究の相手方機関の選定に入った結果，インドのNational Metallurgical Laboratory との間で具体的な内容の詰めを行った。その理由として，1）インドでは古くから腐食問題に関する研究もかなり行われており，その成果の1つとして国立研究機関の共同プロジェクトによるCorrosion Mapがつくられている。2）同研究所から以前，当研究所に留学してきていた腐食研究者もいて，とりつきやすかったことなどが挙げられる。ご承知のようにインドはいわゆる東南アジアにある国ではないが，以上のごとき経緯からテーマ表題の方が先に決められていたゆえに，そのままの形で話を進めた。（このテーマは実質的には継続の形で昭和58年度迄延長されているが，その際にはテーマ名も「構造用金属材料の大気腐食と防食に関する研究」と改訂されている。）

National Metallurgical Laboratoryはインド北東部のBihar州Jamshedpurにある国立の研究所である。同市は内陸の製鉄都市であり，研究所の規模は当研究所と同程度である。この協同研究の準備から現在までに，当研究所側からは合計延4名の者が2週間ないし5週間，また先方からは合計4名が10日ないし6箇月それぞれ相手側機関を訪問して，討論等を重ねている。

このような種類の研究は本来極めて長期間にわたるものであり，本研究においても真の意味で終了したとはいい難い。したがって，今回の報告も一定期間の結果についての中間報告的なものであり，完結した報告は今後にゆずりたい。

なお，上記の国際研究協力と合わせて，本研究所独

自の計画と実行による研究が行われた。これらを総括すると，本研究の内容は次の項目に分類することができる。

(1) National Metallurgical Laboratoryとの協力による金属及び合金の大気腐食に関する研究

(2) 本研究所で独自に行った鉄鋼の防食方法に関する研究

（2-1） 鉄鋼の化成処理の研究

（2-2） 各種の下地処理を施した塗装鋼の長期暴露試験

これらのうちで，（2-2）の研究は昭和40年度に暴露を開始して以来，継続しているものであり，14.5年暴露後の結果を報告してある。

2 金属及び合金の大気腐食に関する研究

2．1 目 的

一般に，金属の大気腐食の速度と腐食状態は金属材料の種類と性状によって異なるとともに，暴露地における気候や大気汚染などの環境因子により影響を受ける。それゆえ，大気腐食の研究をする場合には，一般に，環境条件の異なる地域に試験片を暴露して腐食試験が行われている。

インドにおける大気腐食の研究はアジア諸国のうちで最も進んでいる。このことは，インドの国立研究機関が共同で各地における腐食速度を測定し，既にCorrosion Map を作成している点からも理解できる。

同様な腐食地図が我国の民間企業によって作られており，更に規模を拡大した活動が(財)日本ウエザリングテストセンターをはじめとする各団体により実施されている。しかし，当然のことながら，これらの実験プロジェクトはそれぞれ個別の材料を用いているため，結果を他の地域で利用する上で問題がある。本研究では，両国の各暴露地に組成と性状の同じ共通試験片を使用したので，各地における腐食速度の目安を示す係数を得ることができる。

このような観点に立って，インド国内3箇所，日本国内4箇所において大気暴露試験を行うことにした。

2．2 実験方法

昭和52年5月から当研究所内（都市）の地上1.5～2.0m及び4階屋上，海洋科学技術センター（神奈川県横須賀市夏島町，海岸地域）及び昭和53年10月から日本ウエザリングテストセンター銚子暴露試験場（千葉県銚子市新町，田園地域）で3年間暴露を行った。

インド国内の大気暴露ステーションは，ジャムシェドプール（内陸部，工業地域），マドラス（東岸部，海岸・工業地域）及びディガ（東岸部，海岸地域）である。共同研究の協約が昭和54年3月に成立したため，昭和54年度になってから試験片を発送し，インドでは，昭和55年2月に暴露を開始した。

同じ一枚の金属板から切り出した大きさ10cm×15cm，厚さ1mm～4mmの板を試験片とし，材種は**表1**に示すとおりであり，ほかに，溶融亜鉛めっき鋼（780），溶融アルミニウムめっき鋼（230），溶射亜鉛鋼（550），溶射アルミニウム鋼（200）及びアルミニウム(JIS A 1100P）を供試した。ここに，（ ）内の数字は被覆金属の付着量（g/m^2）を示す。

一方，気象因子が腐食に及ぼす影響について検討するため，最高最低温度，ぬれ時間，湿度，降下ばいじん，SOx，NOx，NaCl などの測定を継続して行った。

2．3 結果及び考察

2．3．1 炭素鋼の腐食量と環境因子との相関性

炭素鋼（冷間圧延鋼，SPCC）を当研究所の4階屋上及び地上に，約1年間にわたり1箇月ずつ暴露し，月ごとに求めた腐食量と環境因子との相関性を調べた

表1 試験片の材料の種類と組成

材 料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
冷間圧延鋼板	0.030	<0.002	0.22	0.012	0.012	0.030	0.036	0.001	0.006
耐候性鋼	0.091	0.49	0.39	0.11	0.014	0.10	0.58	0.010	0.30
耐海水鋼	0.056	0.69	0.48	0.026	<0.005	5.21	23.28	1.51	1.04
SUS 430	0.069	0.44	0.55	0.034	0.009	0.26	15.91	0.011	0.018
SUS 316 2B	0.053	0.64	1.97	0.033	<0.005	11.44	17.06	2.20	0.21
SUS 304 BA	0.061	0.50	1.11	0.025	0.011	8.83	18.31	0.043	0.040
SUS 304 2B	0.067	0.80	1.60	0.029	0.005	8.74	18.09	0.14	0.11
SUS 304 D	0.067	0.56	1.22	0.030	0.006	8.76	17.94	0.11	0.54

注：SUSの2B，BA，Dは表面仕上の記号を表す

表2 月間腐食量と環境因子との相関係数

環境因子	中目黒（地上）	中目黒（屋上）
NOx	−0.43	−0.25
SOx	−0.48	−0.25
ぬれ時間	0.76	0.74
ぬれ回数	0.65	0.66
降雨時間	0.68	—
平均気温	0.83	0.96
最高気温	0.86	0.81
最低気温	0.77	0.95
平均湿度	0.95	0.97
最高湿度	−0.77	−0.80
最低湿度	−0.27	0.47
日射量	−0.50	—
降下ばいじん	−0.01	—

結果を**表2**に示す。これからわかるとおり，気温（平均，最高，最低），平均湿度，ぬれ回数，ぬれ時間又は降雨時間と月間腐食量との相関性は良かった。逆に，NO_X量，SO_X量，最高及び最低温度，太陽の紫外線照射エネルギー，降下ばいじんとの相関性は悪かった。この結果，回帰式は**図1**の(1)式と(2)式で表すことができた。図1には，これら2つの式により計算した腐食速度（月間腐食量）と実験値は一致することが示されている。そして，予想のとおり冬季（12，1，2月）には気温が低くてぬれ時間が短いために腐食量は少なく，反対に夏季（6，7月）には腐食量が多いことが明らかである。これらの回帰式を用いてインド国内の過去の暴露試験のデータをあてはめたところ，よく合致したという報告を受けている。このことはこれら回帰式の汎用性を示すものとして受けとれよう。

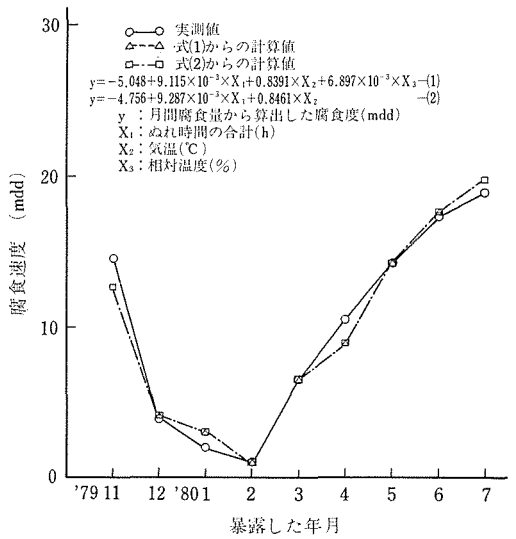


図1 腐食速度の実測値と計算値の比較
中目黒（地上），冷間圧延鋼板

なお，炭素鋼及び耐候性鋼に生成したさびをX線回折で調べたところ，当研究所の地上と屋上で生じたさびからはα-FeOOH，γ-FeOOH，及びFe_3O_4が同定され，海岸地域のそれには上記以外にβ-FeOOHも同定された。これらは，鉄鋼材料に大気中で生成するさびとしてごく一般的に認められる結晶成分である。

一方，大気暴露によって生じたさびの比表面積を液体窒素温度における窒素ガス吸着法によって測定した。その結果，浮きさびの比表面積は鋼種，暴露期間及び暴露場所によって異なり，42.4～62.5m^2/gであった。湿式法で合成した人工さび（γ-FeOOH）の測定値は105m^2/gであった。

これらの値を耐食性と関係づけるために，現在，密着さびの比表面積の測定を行い，かつ細孔分布，表面のぬれ性及びさび層のピンホール試験を継続中である。

2．3．2 ステンレス鋼及び金属被覆鋼のさび発生

次に，ステンレス鋼と耐海水鋼の暴露による耐食性を評価するため，腐食評価と光沢測定を行った。使用上重要視されている装飾的価値及び孔食発生の観点からは外観観察による判定が最も適当とみなされる。それゆえ，赤さびとしみを合わせて子細に観察し，これらの発生面積の大小をASTM B537-70に規定されているRating Numberによって表すことにした。金属被覆鋼の耐食性に関しては，腐食量の測定と併せてさびの発生面積を求め，やはりRating Numberで表した。これによって，金属被覆に存在する有孔度の目安をつけることができた。

以上の実験結果は**表3**に示すとおりであり，各種試験片の耐食性の良否を知ることができた。すなわち，ステンレス鋼の場合，赤さびとしみの発生面積は海岸地域，都市屋上，都市地上の順に多く，また，試験片の表面（空に向いた面）に比較して裏面の腐食の程度が大きかった。最も耐食性の良好な試験片は耐海水鋼，溶融亜鉛めっき鋼であり，最も劣るのはSUS430であった。ステンレス鋼にはさびの初期段階にみられるしみが，いずれの暴露地においても発生しており，耐海水鋼には赤さびの発生がなく，しみもわずかに認められたにすぎなかった。

ステンレス鋼表面の光沢度は，暴露時間とともに減少した。また，光沢度に及ぼす暴露場所の影響が認められ，暴露期間を通じて海岸地域は都市に比較して光

表3　赤さびのレイティングナンバー（3箇年暴露）

試験片＼暴露地・評価個所	目黒地区(地上) 表	目黒地区(地上) 裏	目黒地区(屋上) 表	目黒地区(屋上) 裏	横須賀(海岸) 表	横須賀(海岸) 裏
SUS 430 2B	9.1 (6.5)	9 (4.5)	9.5 (5.7)	8.4 (4.1)	7.4 (1.6)	1.1 (0.1)
SUS 316 2B	9.8 (6.4)	9.8 (3.8)	10 (5.7)	9.6 (3.6)	9.7 (3.7)	6.6 (0.8)
SUS 304 B	8.9 (3.9)	9 (1.4)	9.4 (2.1)	8.9 (1.9)	9.5 (0.9)	3.3 (0)
SUS 304 BA	10 (7.4)	10 (8.9)	10 (7.3)	10 (8.6)	10 (0)	0 (0)
SUS 304 D	9 (5.1)	10 (5.3)	9.8 (3)	9 (3.7)	9.8 (2)	5.7 (0)
耐海水鋼	10 (9)	10 (10)	10 (9)	10 (8.3)	10 (7.7)	10 (3)
溶融Alめっき鋼	9	9.7	8.7	9.7	10	9
溶射Al鋼	8.7	9	7.3	9	8.7	9
溶融Znめっき鋼	10	10	10	10	10	10
溶射Zn鋼	10	10	10	10	9.7	10

ASTM B 537-70 による赤さびの評価(平均値)，カッコ内はしみ＋赤さびの評価（平均値）
NR=10; 欠陥面積0%，RN=9；～0.1%，RN=8；0.1～0.25%，RN=7；0.25～0.5%，RN=6；0.5～1.0%，RN=5；1.0～2.5%，RN=4；2.5～5%，RN=3；5～10%，RN=2；10～25%，RN=1；25～50%，RN=0；＞50%

表4　インドで暴露した試験片の外観（3箇月暴露）

試験片＼暴露地(地帯)	ジャムシェドプール(工業)	ディガ（海岸）	マドラス（海岸工業）
炭素鋼	均一な赤さび	多量の赤さび	密着性悪い赤さび
耐候性鋼	均一な暗褐色さび	暗褐色さびが固着	暗褐色のさび
耐海水鋼	光沢あり	端部に曇り	端部のみに点さび
フェライト系ステンレス鋼	光沢あり	僅かに変色	さび汚れ
オーステナイト系ステンレス鋼	光沢あり	光沢あり	微細な点さび
溶融Al，Znめっき	点さびを生じた試験片あり	点さびとまだら	点さびとまだら
Al，Zn溶射	良好	良好	良好

沢度の低下が大きかった。また，試験片の水洗は光沢度の低下を遅らせるのに僅かに効果があった。

2．3．3　インドにおける暴露試験結果

インドの前記各地での暴露は未だ期間が短いが，その3箇月データによる試験片の外観を**表4**に示す。インドの工業地域と海岸工業地域の大気分析によると，日本に比べて多量の硫酸塩が測定された。また，工業地域の降水量は多かった。これらの事実から，海岸工業地域で耐海水鋼の端部にさびが発生したのは，海塩粒子と亜硫酸ガスの複合作用のためと考えられる。また，工業地域における多量の雨が，試験片の表面に存在する汚れ又は浮きさびを洗浄除去する効果が認められている。特に，ステンレス鋼と耐海水鋼の表面には，他の暴露地と異なり，光沢があった。耐候性鋼のさびは冷間圧延鋼のさびよりも素地との密着がよかった。

2．3．4　塗装鋼の耐食性に関する電気化学的研究

みがき鋼及びさび鋼に防錆塗料（防錆顔料を含む下塗塗料）又は防錆顔料を含まない一般塗料を塗装し，屋外暴露試験と併せて電気化学的測定を行った。電気化学測定装置は入力インピーダンスが10^{14}オーム以上のように高く，この点に関しては内外で比類のない優れた性能であり，塗装鋼のように電気抵抗の高い場合の計測に適している。その結果は**図2**に示すとおりであり，みがき鋼上に防錆塗料を施したものは暴露によ

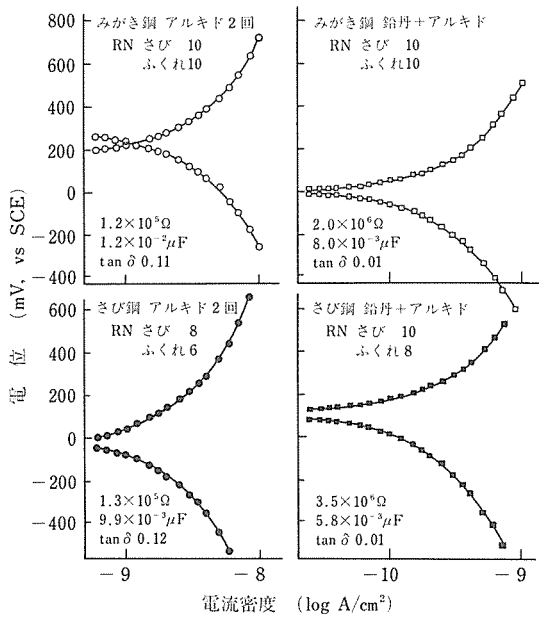


図2　電気化学的計測による塗装鋼の耐食性の評価
図において，RN：レイティングナンバー，Ω：交流抵抗(ohm)，μF：容量，測定面積 40cm²

る耐食性が最も優れ，さび鋼に一般塗料を施したものが最も劣っていた。

電気化学的測定によると，まず，いずれの分極曲線も，鉄のイオン化及び酸素のカソード還元の混合支配型式であった。いうまでもなく，これらのアノード及びカソード反応を抑制することが鉄鋼の防錆に関する電気化学的原理である。結果が示すように，腐食電位と腐食電流密度の高低及びインピーダンスと $\tan\delta$ の値の大小から評価される塗膜の性質の良否の順位は，暴露による耐食性の順位と一致した。換言すれば，電気化学的測定によって塗膜の耐食性の推定が可能な場合のあることが判明した。

2．3．5　Wetmeter の開発

大気腐食の基本的原因に酸素と水があり，金属表面が水でぬれることによって腐食反応が進行する。ぬれた状態において金属表面は薄い水膜によっておおわれており，水膜が薄いほど空気中の酸素が拡散しやすいので腐食速度は増加する。それゆえ，当所ではかねてから，ぬれ時間とぬれ回数の測定器 wetmeter について研究し，純金の薄板を用いたぬれセンサーを製作した。本研究では更に歩を進めて，インドとの共同研究により wetmeter の簡易化を意図して研究した。そして，配電設備のない野外に置いても使用できるように，電源を必要としないセンサーの試作に成功した。

すなわち，純金と純マグネシウムの薄板を一定間隔において硝子板上に張りつけ，2つの電極としたセンサーをつくった。極間がぬれるとAuはカソード，Mgはアノードに分極して両極間に電流が通過するので，電流の通過時間をもってぬれ時間とすることができた。小型電池を電源とする記録計にこのセンサーを接続することによって，交流電源や大型蓄電池を使用しないでも長期間の無人記録ができる。

2．4　小　括

インドとの協同研究の結果を要約すると次のとおりである。

(1)　当研究所における冷間圧延鋼の月間腐食量と環境因子との重回帰式を求めた。これらはインドにおける過去のデータに合致したということである。

(2)　日本の4箇所において全試験片の3年間暴露が終了し，腐食量及び表面状態の変化について調べた。これと合わせて，各種のステンレス鋼，耐海水鋼，金属被覆鋼及びアルミニウムの耐食性が評価され，材料選定上の資料が作製された。

(3)　インドの3箇所における暴露は継続中である。現在までに，多雨季の工業地帯では雨による汚れの洗浄効果が大きく，また，海岸－工業地帯における海塩粒子と亜硫酸ガスの複合作用が我が国ではみられぬほどに大きいことがわかった。

(4)　ぬれ時間とぬれ回数を測定する簡易型のぬれ計 wetmeter を開発した。

(5)　みがき鋼及びさび鋼により塗装した試験片を大気暴露した場合のさび発生度と電気化学的計測による耐食性の評価値との間に相関性が認められた。

3　鉄鋼の防食方法に関する研究

3．1　目　的

さびた鉄鋼に塗装した場合は，清浄な鉄鋼面に塗装した場合と比較して早期に劣化が始まることが知られている。したがって，橋，船，塔，煙突などの鋼構造物の塗装前処理として，ブラストクリーニング法が多く用いられている。しかし，鉄鋼のブラスト面は化学的に活性である[1]から，大気中の水蒸気で容易にさびが発生して，塗膜の付着性が損なわれる場合がある。また，化学プラントのように，複雑な形状の部品が組込まれた装置では，ブラストの実施が不可能な場合もある。

一方，家電製品や自動車に用いられる自動塗装ラインでは，塗装鋼の下地処理として化成処理が広く用いられている。しかし，鉄鋼の化成浴として使用されているリン酸塩水溶液は，pHが低く，環境安全の立場から有害であることが知られている。また，リン酸塩水溶液を用いた化成処理方法は，多くの場合加温して処理しなければならないから，屋外に建設された大型の鉄鋼構造物に応用するのは困難である。その上，長年の使用によってさびた塗装鋼造物の補修には，ブラストや酸によるさびの除去作業ができないので，どうしてもさびの残留する面に塗装せざるを得ない。

そこで，完全な除錆をしないでも塗装効果が優れているような塗装下地処理方法が内外において研究されている。例えば，ウルトラリン酸塩[2]又はタンニン酸[3]を用いたさび面処理剤や，さび層にある水溶性物質を不溶性の物質に転換する方法[4)5)]も提案されている。

一方，さび面に塗装する場合に化成処理を行わないで，さび面に直接塗装しても耐食性が良好であるとうたった「さび面塗料」が市販されている。

著者らは，環境安全上問題がないホウ酸ナトリウム及びモリブデン酸塩水溶液が，溶存酸素の存在下で不動態皮膜を鉄鋼表面に生成し，アノード抑制剤として作用する[6)7)]ことに着目し，この不動態皮膜を塗装下地用化成皮膜に利用できる可能性があると考え，さび

面への適用性について実験的検討を行った。すなわち，ホウ酸及びホウ酸塩，モリブデン酸及びモリブデン酸塩を用い，その種類，濃度，温度，pH 及び酸化剤添加が皮膜生成及び塗装後の耐食性の向上に及ぼす影響を検討した。

一方，さび面塗装としてフェライト，オキシ水酸化鉄及びフェライトスラッジを顔料として塗料を試作した。フェライトを選んだ理由は，スラッジの有効利用という要求もさることながら，フェライトがさび内部に含まれている水分と反応し，さびのFe_2O_3をFe_3O_4に変換して緻密化させるという説を確認したい意図があったからである。また，亜鉛粉末を高濃度に含有する塗料が鋼に対して犠牲陽極作用を有し，耐食性に優れているとされているので，Zn，Al，Mg 粉末及びこれらの混合物を顔料とする塗料を試作した。これらの塗料の一般的性質，さび鋼及びみがき鋼に塗布した場合の付着性及び電気化学的特性について検討した。

3．2　ホウ酸塩による鉄鋼の化成処理

3．2．1　実験方法

試験片には SPCC-SB鋼板(JIS G 3141) を用い，大きさは50×20×1 mmとした。以下，脱脂した試験片をみがき鋼とし，これを都市環境である当研究所4階屋上に3箇月間暴露してさび鋼をつくった。

次に，みがき鋼とさび鋼の化成処理を下記の条件で行った。すなわち，合計11種類のホウ酸及びホウ酸塩を使用し，濃度0.5～10%，温度25～60℃，pH 2 ～ 12，浸漬時間 1 min～24h の範囲で化成処理を行った。必要に応じて，酸化剤を10又は100m mol/ℓ の割合で添加した。処理浴のかくはんは行わなかった。

塗装試験用の試験片は，冷間圧延鋼板（SPCC-SB）で，大きさが 150×50× 1 mm であった。400 番のエメリー紙で表面を研磨した後，脱脂したものをみがき鋼とした。その一部を6箇月間当研究所4階屋上で暴露し，ワイヤーブラシで SIS St 2 までケレンした。化成処理時の水溶液はかくはんしなかった。

化成処理後，下塗りとして鉛丹さび止めペイント(JIS K 5622)，上塗りとして合成樹脂調合ペイント（JIS K 5516）をバーコーターで塗布した。乾燥後の膜厚は 40～60μm であった。

塗膜の付着性は，DIN 法（碁盤目試験）及びトルク法によって測定した。また，耐食性を検討するため，70日間の塩水噴霧試験を行った。

3．2．2　結果及び考察

(1)　化成皮膜の生成

化成皮膜生成に及ぼす濃度の影響を検討したところ，みがき鋼表面に均一皮膜が生成したのは，ホウ酸及びメタホウ酸であった。これらの皮膜は，浴濃度が増加するとともに灰白色から黒味を帯びることが認められた。さび鋼は，化成処理前後において外観の変化が認められなかった。

化成皮膜生成に及ぼす処理時間と温度の影響について検討した結果，ホウ酸及びメタホウ酸中で均一皮膜が生成し，これ以外の試薬ではほとんど皮膜の生成が認められなかった。均一皮膜の生成したホウ酸及びメタホウ酸の場合，浴温が高く，処理時間の長い方が均一皮膜を生成する傾向にあった。また，2%水溶液に比較して，5%水溶液は化成皮膜生成範囲がわずかに大きかった。

化成皮膜生成に及ぼす pH の影響は大きく，pH 2 ～ 7 で化成皮膜が生成した。アルカリ側では皮膜生成が困難であった。pH 調整剤を添加しない場合，皮膜の生成しない水溶液はいずれもアルカリ性であった。アルカリ側で皮膜が生成しないのは，化成皮膜生成反応の第1段階である鉄の溶解反応が起こりにくいためと思われる。

pH 調整剤としてリン酸，硫酸及び塩酸をそれぞれ添加したところ，皮膜生成に及ぼす酸の種類の影響がほとんど認められなかった。

一般に，酸化剤無添加の場合に比較して，酸化剤を添加した場合は皮膜が生成しやすくなり，生成した皮膜はち密であった。酸化剤の添加によって水溶液のpHはほとんど変化しなかったから，酸化剤添加の皮膜生成に及ぼす効果は，pH が酸性側に変化して皮膜が生成しやすくなったためではなく，処理浴の酸化力が強化されたので，皮膜が生成されやすくなったためと考えられる。

化成皮膜が生成するのは酸性側であり，化成処理後の pH はリン酸，硫酸及び塩酸のいずれの pH 調整剤の場合も処理前と比較して上昇した。一方，アルカリ側では化成皮膜の生成が認められず，また，処理浴の pH 変化もほとんどなかった。

写真1に，走査型電子顕微鏡で観察した化成皮膜の一例を示す。皮膜表面には多少の凹凸があり，また皮膜は鋼素地の結晶粒によって分割されているようである。一方，ホウ酸マンガン水溶液中で生成した皮膜のように，明らかに結晶性の皮膜を生成したものがあった。肉眼観察によれば，みがき鋼上に生成した化成皮膜は，灰白色から黒色であり，また光の干渉色を呈した。

25℃のメタホウ酸2%水溶液中において，24 h 浸漬

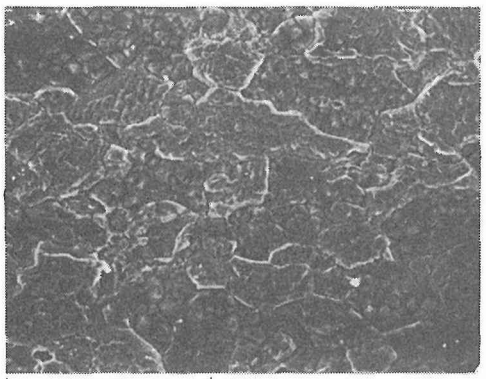


写真1　みがき鋼表面に生成した化成皮膜の走査電子顕微鏡による観察結果（化成処理条件：H_3BO_3 2%＋$NaNO_3$ 100 m mol dm^{-3}，25℃，24 h）

して局部的に生成した干渉皮膜をブロム－メチルアルコール混液で剝離した。この皮膜の透過型電子顕微鏡観察結果及び電子線回折結果を**写真2**に示す。皮膜は

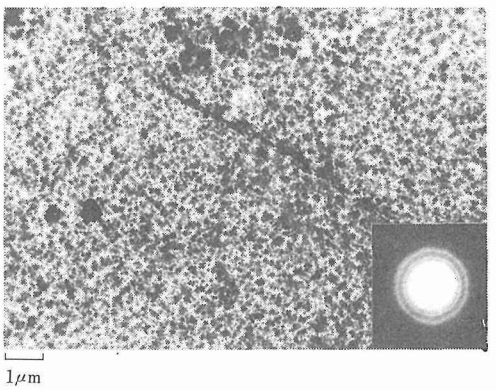


写真2　化成皮膜の透過型電子顕微鏡観察結果及び電子線回折結果（化成処理条件：2%HBO_2，25℃，24 h）

多結晶の$FeBO_3$と同定された。皮膜の厚さは，試験片の断面観察からは確認することができなかったけれども，黄色の干渉色を呈することから，その厚さは数百Å程度と思われる。

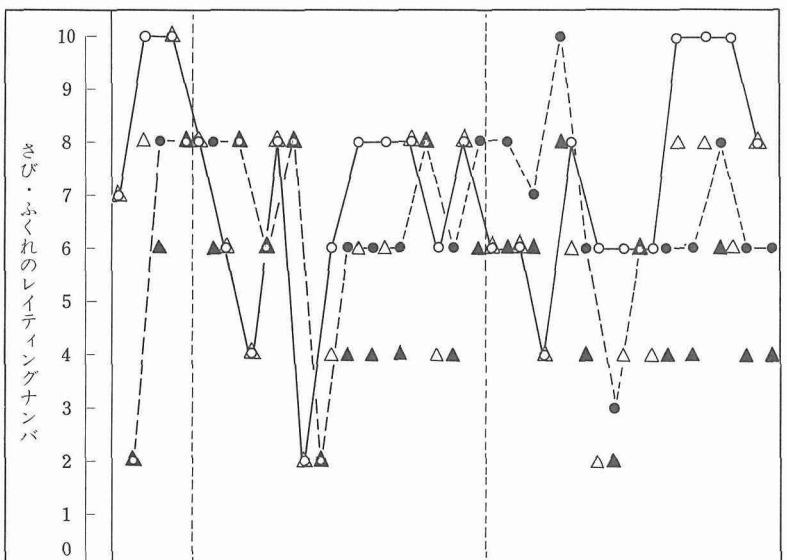
さび鋼は肉眼観察により処理前後の外観変化は認められなかったけれども，pHの低い場合にはさびが溶解した。化成処理前後のさび鋼のさびをX線回折で同定したところ，さびの主成分はα及びγ-FeOOHであり，処理前後でさびの結晶構造の変化は認められなかった。それゆえ，さび層のいわゆるピンホールを通じて薬液が素地の鉄鋼と化学反応を起こし，防食に役立つものと考えられる。

(2)　塗装後の特性

ホウ酸及びメタホウ酸水溶液によって化成処理したみがき鋼及びさび鋼を塗装後，塗膜の付着性試験及び70 dの塩水噴霧試験を行った。その結果，塗膜の付着性は良好であり，市販の化成処理剤（耐食性はよいが公害上問題がある）で処理した場合と同等であった。

70 d塩水噴霧した後の試験片の表面状態を**表5**に示す。市販の化成処理剤で処

表5　ホウ酸及びメタホウ酸で化成処理した塗装鋼の塩水噴霧試験（70 d）結果



試薬	—	Fe	Zn	ホウ酸									メタホウ酸								
添加剤	—	—	—	—	$\bar{P}$	NO_3 100	MnO_4 100	—	NO_3 10		—		—	$\bar{P}$	NO_3 100	MnO_4 100	—	NO_3 10		—	
pH	—	5.4	2.0	5.2	2.1	2.9	4.9	5.2	4.9		4.8		4.7	2.2	3.0	4.7	5.0	4.8	4.7		
温度（℃）	—	60	60	25					40			60	25					40			60
時間（min）	—	4	4	1440				120	300	60	120	300	30	1440				120	300	60	120	300	30

○：みがき鋼　●：さび鋼　さびの評価
△：みがき鋼　▲：さび鋼　ふくれの評価
Fe：リン酸鉄系処理剤　Zn：リン酸亜鉛系処理剤
$\bar{P}$：H_3PO_4　MnO_4：$NaMnO_4$
$NO_3$100：$NaNO_3$ 100m mol/l
レイティングナンバ：ASTM D610（さび）　D714（ふくれ）

理した試験片と比較して，同等の耐食性を示すものがいくつかあった。みがき鋼の場合，メタホウ酸水溶液中に$NaNO_3$の添加は耐食性の向上に効果的であった。さび鋼の場合，メタホウ酸2％＋リン酸，pH 3の条件が最も耐食性が良好であった。

ホウ酸塩化成処理によって塗装鋼の耐食性が向上した理由は，みがき鋼の場合，生成した化成皮膜が，リン酸塩化成皮膜と同様にNaCl，溶存酸素及び水の鋼表面への侵入の障壁層となり，さび発生に対する抵抗となり得たからであろう。さび鋼の場合は，ワイヤーブラッシングで露出した鋼部分，及びさび層を通過して鋼表面に到達したホウ酸塩水溶液が化成皮膜を形成し，これがNaCl，溶存酸素及び水の侵入の障壁層となって耐食性が向上したものと思われる。

3．2．3　小　括

ホウ酸及びホウ酸塩の水溶液で無公害の条件において，みがき鋼及びさび鋼に塗装下地用化成皮膜を生成させることができた。化成皮膜の生成条件及び皮膜の特性，塗装後の塗膜の付着性及び耐食性についてつぎの事実が判明した。

(1)　皮膜生成に及ぼすpH及び酸化剤添加の効果が大きく，塗装下地に適当な化成皮膜の生成条件が明らかにされた。

(2)　メタホウ酸水溶液中においては，厚さ数百Åと思われる多結晶の$FeBO_3$皮膜が生成した。

(3)　さび鋼のさびの結晶構造は，ホウ酸塩化成処理の前後において変化が認められなかった。

(4)　塗装後の塗膜の付着性は良好であり，塗装鋼の耐食性は化成処理によって向上した。

3．3　モリブデン酸塩による鉄鋼の化成処理

3．3．1　実験方法

合計10種類のモリブデン酸及びモリブデン酸塩を用い，濃度0.5～10％の範囲においてみがき鋼及びさび鋼に化成皮膜を施した。実験方法の詳細は，ホウ酸塩の場合と同様であった。

3．3．2　結果及び考察

みがき鋼表面には一部の条件において不均一皮膜が生成し，濃度の皮膜生成に及ぼす影響は認められなかった。そこで，建浴や浴管理を容易にするため，溶解度の大きい試薬については2％，小さい試薬については0.5％として以下の実験を行った。

温度を25～80℃，処理時間を1 min～24 hにおいて皮膜生成の有無を観察した結果，モリブデン酸，モリブデン酸アンモニウム及びケイモリブデン酸の場合には処理時間が短く，低温側で均一な皮膜を生成した。リンモリブデン酸，モリブデン酸亜鉛及びモリブデン酸マンガンの場合は，浸漬時間が長く，高温側で均一皮膜が生成した。他の試薬の場合には，ほとんど皮膜の生成が認められなかった。

処理浴にリン酸，硫酸，塩酸及び水酸化ナトリウムを添加してpHを調整し，pHの皮膜生成に及ぼす影響を検討した。その結果，すべての試薬についてpH 2～6の範囲で皮膜が生成した。この中で特にNa，Mg，K及びLi塩については，pHを調整する前は全く皮膜が生成しなかったにもかかわらず，リン酸を添加したpH 2～6の範囲で均一皮膜が生成した。

図3は，モリブデン酸ナトリウムにリン酸を添加してpHを変化させた場合の自然電位を測定したものである。皮膜の生成したpHは1～6であり，表面は光干渉色を呈した。皮膜が生成した場合の電位はpH－電位図の腐食域にあり，一方，皮膜が生成しない場合は不動態域にあった。したがって，化成皮膜は鋼が処理浴中で腐食しつつ，反応生成物が鋼表面に沈殿して厚くなってゆくものと考えられる。皮膜の生成しない場合は，不動態皮膜によって化成皮膜生成が阻止されると思われる。

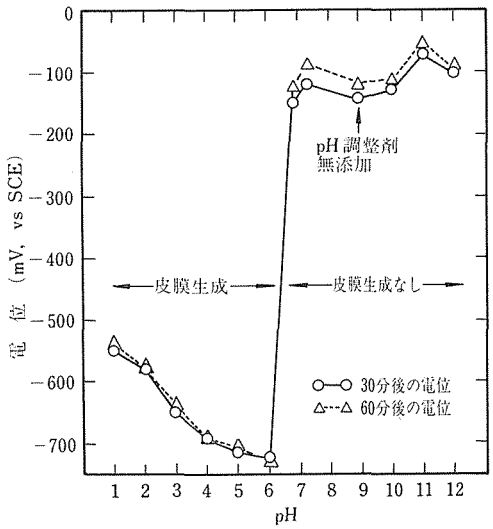


図3　化成処理時のみがき鋼の自然電位に及ぼすpHの影響
（0.1mol/l $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O + H_3PO_4$ またはNaOH）

酸化剤の皮膜生成に及ぼす影響については，$NaNO_3$及び$NaNO_2$が効果的な場合があった。これらの酸化剤の添加によって，化成皮膜は均一でち密になった。

以上の実験により，みがき鋼表面に生じた皮膜は茶褐色，灰黒色，深緑及び光の干渉色を呈した。さび鋼は肉眼観察によってほとんど変化しなかったけれども，

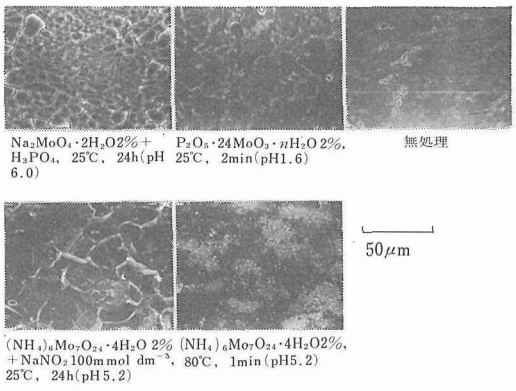


写真3　みがき鋼表面に生成した化成皮膜の走査電子顕微鏡による観察結果

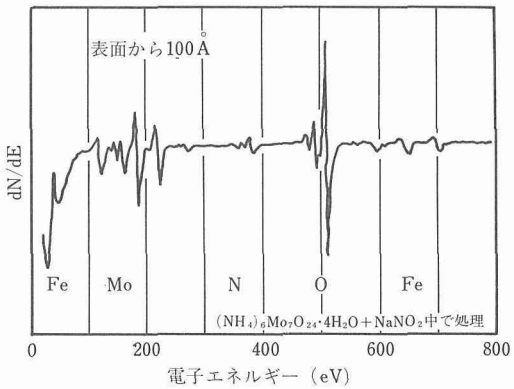


図4　みがき鋼表面に生成した化成皮膜のオージェ電子分光分析結果

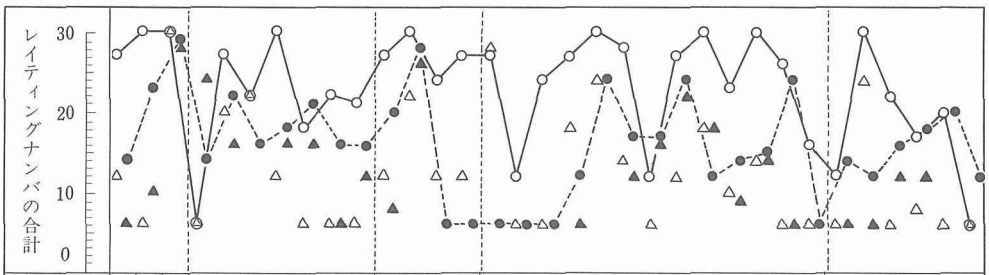
やや黒味を増すものがあった。

みがき鋼に生成した化成皮膜の走査型電子顕微鏡による観察結果を**写真3**に示す。干渉膜の場合にはなめらかな表面であり，他の場合には結晶粒によると思われるパターン，あるいはひび割れの入った皮膜が観察された。さび鋼の場合，化成処理した表面は無処理のものとほとんど変化がなかった。

図4には，モリブデン酸アンモニウム2％水溶液に10m mol/l の$NaNO_2$を添加した25℃の浴中で生じた化成皮膜のオージェ電子分光分析結果を示す。皮膜中にはFe，Mo，O及びNの各元素が認められた。また，表面から100Å程度の深さから皮膜組成は一定となった。KBr法による皮膜の赤外分光分析を行った結果，MoO_4^{2-}の存在が確認された。また，皮膜の生成したみがき鋼試験片のX線回折を行ったところ，α-Fe以外の物質は同定されなかった。したがって，化成皮膜は非晶質か又は極く薄い鉄のモリブデン酸塩及び硝酸塩又は亜硝酸塩であると推定される。

表6は，塗装した化成処理鋼板の塩水噴霧試験結果を示したものである。みがき鋼の耐食性の良好な条件が多数あったけれども，その中で同時にさび鋼の耐食性も著しく向上したのは次の2つであり，これらは市販処理剤（公害問題がある薬剤を使用している）に匹敵する性能を有した。すなわち，モリブデン酸ナトリウム＋H_3PO_4，pH 6，25℃，24 h処理及びモリブデン

表6　モリブデン酸塩で化成処理した塗装鋼の塩水噴霧試験（70 d）結果



試薬	—	Fe	Zn	H							Na				NH₄												P_2O_5					
添加剤	—	—	—	—	NO_3 100	NO_2 100	—				—	P	S	Cl	—	NO_3 10	NO_3 100	NO_2 10	NO_2 100	P	OH	—				NO_3 100 P	NO_3 100 S	—					
pH	—	5.2	2.3	3.6	3.7	4.7	3.6				7.4	6.0			5.2					5.0	6.0	5.2				4.0	2.0	1.6					
温度（℃）	—	60	60	25			25	40	60	80	25				25					25		25	40	60	80	25		25	25	40	60	80	80
時間（min）	—	4	4	1440			5				1440				1440					1440		1				1440		1440		2			30

○：みがき鋼　●：さび鋼　）さびの評価
△：みがき鋼　▲：さび鋼　）ふくれの評価

H：$H_2MoO_4 \cdot H_2O$
Na：$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$
NH_4：$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$
P_2O_5：$P_2O_5 24MoO_3 \cdot nH_2O$
Fe：リン酸鉄系処理剤
Zn：リン酸亜鉛系処理剤
$NO_3$100：$NaNO_3$ 100m mol/l
$NO_2$100：$NaNO_2$ 〃
P：H_3PO_4
S：H_2SO_4
Cl：HCl
OH：NaOH

レイティングナンバ：ASTM D610（さび）　D714（ふくれ）

酸アンモニウム＋$NaNO_2$ 100m mol/l，pH 5.2，25℃，24 h 処理であった。

一方，モリブデン酸及びモリブデン酸塩を用い，非鉄金属について化成皮膜の生成及び塗装後の耐食性について検討した。すなわち，Cu，Pb，Al，Zn及びターンシートのいずれについても化成皮膜を生成する条件が見いだされた。また，塗装後の耐食性を塩水噴霧試験によって検討したところ，無処理の試験片と比較してZn及びターンシートに生成した化成皮膜の耐食性に及ぼす効果が認められた。

3．3．3　小　括

モリブデン酸及びモリブデン酸塩水溶液中においてみがき鋼，さび鋼及び非鉄金属表面に化成皮膜を生成させた。化成皮膜の特性及び塗装後の耐食性について次のことが判明した。

(1)　みがき鋼表面に生成した化成皮膜は，茶褐色，灰黒色，深緑及び光の干渉色を呈した。

(2)　さび鋼の外観は化成処理によってほとんど変化しなかった。

(3)　みがき鋼表面に生成した化成皮膜は，Fe，Mo，O及びNより成っており，MoO_4^{2-}が確認された。

(4)　塗装後の耐食性は化成処理により向上し，市販処理剤と同等のものが見い出された。

3．4　さび止め塗料の顔料に関する研究—金属粉末，フェライト，オキシ水酸化鉄について

3．4．1　実験方法

湿式法で合成したフェライト及びオキシ水酸化鉄についてX線回折を行い，目的の物質が生成したことを確認した上で顔料として用いた。試作塗料の組成は，あまに油50 gに対して顔料25 gであり，ガラスビーズを混入してプロペラかくはんを行い，塗料中に顔料を分散した。乾燥剤は，塗装3日前に添加した。試作塗料の粘度は，47.2～157.0cst であった。ガラス管に塗布した試作塗料の温水・沸騰水試験によると，鉛丹さび止めペイント及び合成樹脂調合ペイントに比較してそん色がなかった。

耐食性を検討するため，エメリー研磨したSPCC-SB鋼板及び大気暴露した後，ワイヤーブラッシングして作製したさび鋼に，バーコーターを用いて試作塗料及びこの上に合成樹脂調合ペイントを塗布した。室内で充分乾燥させた後，14日間の塩水噴霧試験を行った。また，塗装鋼の電気化学的計測を3％食塩水溶液中で行い，定電流電解によって分極曲線を求め，併せてインピーダンスを測定した。

3．4．2　結果及び考察

14日間の塩水噴霧試験を行った結果，金属粉末を用いた塗料は全般的に耐食が優れ，特に，Zn-Al粉末塗料を塗布したさび鋼及びみがき鋼のいずれについても，塩水噴霧試験によってさびがほとんど発生しなかった。これに反して，フェライト及びオキシ水酸化鉄顔料を含有する試作塗料は，耐食性が劣っていた。

最も耐食性が良好であったZn-Al 粉末塗料についての分極測定結果を**図5**に示す。浸漬時間の経過とともに分極が小さくなり，腐食電位が卑方向へ移行した。また，浸漬時間の経過にかかわらず，塗装鋼の分極は混合支配形式であった。

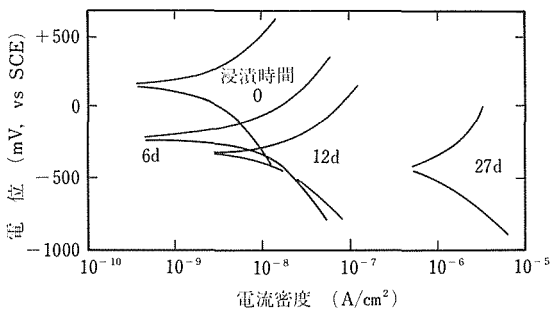


図5　Zn-Al粉末塗装したさび鋼の3％NaCl 水溶液中における分極特性

試作塗料のうちで耐食性の優れたもの，劣るもの及び市販のさび止め塗料を塗布した試験片を分極し，分極曲線のターフェル直線部の外挿から求めた腐食電流密度の経時変化を**図6**に示す。鉛丹—合成樹脂塗装系みがき鋼試験片の腐食電流密度は，浸漬時間が経過してもほとんど変化しなかった。鉛丹—合成樹脂塗装系のさび鋼及びZn-Al粉末塗装系のさび鋼は，浸漬時間とともに腐食電流が増加した。Fe_3O_4塗装系のみがき鋼は，全期間を通じて腐食電流が最も大きかった。

一方，1 kHzにおける塗膜インピーダンスの抵抗成分の経時変化を示したのが**図7**である。すべての試験片は，浸漬時間とともに抵抗成分が低下する傾向にあった。Fe_3O_4塗装系のみがき鋼は，全期間を通じて抵抗が低く，その値は急に低下して10 Ω/40cm²になった。他の試験片の抵抗値は高く，浸漬時間とともにゆっくり低下した。

以上の分極及びインピーダンス測定により，金属粉末を含有する塗料は，形成した塗膜がち密であると推定される。すなわち，金属粉末顔料は，あまに油との結合力が強く，ち密な塗膜が形成したものと思われる。また，Zn，Al及びMgは鋼に対する犠牲陽極作用があるので，これらの防食作用によって耐食性が優れてい

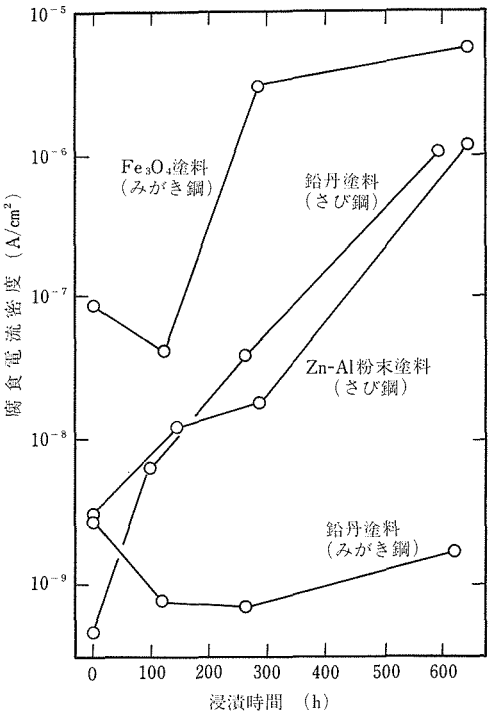


図6　3%NaCl水溶液中における塗装鋼の腐食電流の経時変化

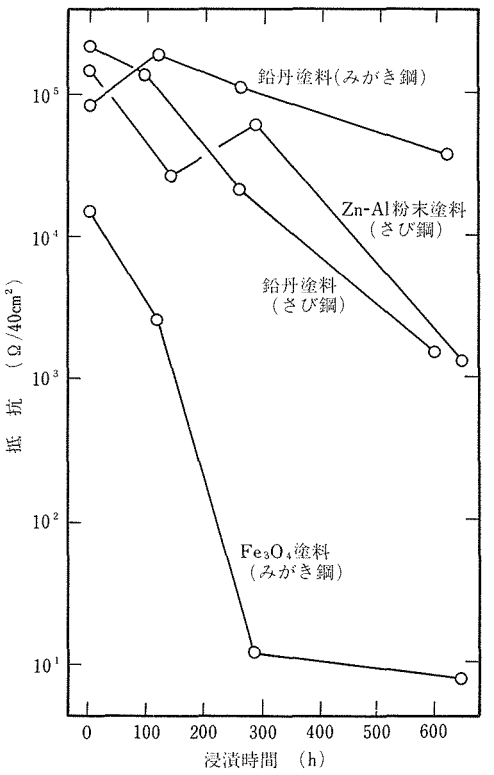


図7　塗装鋼の抵抗成分の経時変化 (1kHz)

たと思われる。

一方，フェライト及びオキシ水酸化鉄顔料はあまに油との結合力が弱いため，顔料とビヒクルの界面に空げきを生じ，水，NaCl及び溶存酸素が透過しやすくなり，耐食性の劣る塗膜になったものと考えられる。また，顔料のインヒビター効果のないことも耐食性の劣る一因と思われる。

3．4．3　小　括

金属粉末，フェライト及びオキシ水酸化鉄を顔料として油性塗料をつくり，これらの塗料の特性，さび鋼及びみがき鋼へ塗装後の耐食性及び電気化学的特性を検討した。その結果，次のことが判明した。

(1)　試作塗料の粘度，耐温水・沸騰水性は，市販塗料と同程度であった。

(2)　フェライト及びオキシ水酸化鉄を含有する塗料の耐食性は劣り，金属粉末を顔料とする塗料は耐食性が優れていた。

(3)　金属粉末を含有する塗料の耐食性が優れていたのは形成した塗膜がち密であり，その上鋼に対する犠牲陽極作用があったためと考えられる。

4　総　括

本研究の第1部はインド国立金属研究所と協同で実施した金属及び合金の大気腐食の研究である。すなわち，同一材料から切りとった共通試験片を日本国内4箇所及びインド国内3箇所において大気暴露試験を行った。供試材料は冷間圧延鋼，耐候性鋼，耐海水鋼，5種類のステンレス鋼，4種類の金属被覆鋼及びアルミニウムの合計13種類である。

まず，日本では冷間圧延鋼の月間腐食量と環境因子との重回帰式が得られ，既知の回帰式とは異なり，暴露架台上のぬれ時間が腐食の影響因子として重要であることが認められた。この式を用いてインドにおける過去の腐食データを計算したところうまくあてはまったと伝えられた。なお，ぬれ時間とぬれ回数を測定するために簡易型の wetmeter を開発し，試作品を完成した。

次に金属材料の需要面で重要視されているさび発生に関して，日本では既に3箇年暴露が終了し，腐食量と表面状態について詳細な解析が進められているが，既に，材料選定上有益な資料が作成された。インドにおける暴露試験は継続中であるが，今までに雨による洗浄効果，海塩粒子と亜硫酸ガスの複合作用など，現地に特徴的な現象が見い出された。

他方，塗装鋼を大気暴露した場合のさび発生度と新

しく設計した高入力インピーダンスの装置を駆使した電気化学的計測による耐食性の評価値との間に良い相関性が認められた。

本研究の第2部は当研究所で独自に行った鉄鋼の防食方法に関する研究である。すなわち，ホウ酸塩及びモリブデン酸塩による鉄鋼の化成処理方法を考案し，この方法において耐食性の良好な処理条件を更に厳密に決めるための実験を行った。化成処理はみがき鋼とさび鋼に施し，引き続いて塗装した試験片の耐食性を大気暴露と塩水噴霧試験によって判定した。その結果，市販のリン酸亜鉛及びリン酸鉄系化成処理剤（酸性水溶液なので公害上問題がある）と比較して，同等以上の良い耐食性を示す無公害な処理条件を見い出すことができた。これらのうちで，処理液の濃度，温度，時間などについて工業的に使用しやすい条件を考慮に入れると，ホウ酸及びモリブデン酸ナトリウムが最も有望であることが判明した。そこで，これらの水溶液中において化成処理時の自然電極電位を測定するなど，電気化学的反応機構を考慮しながら更に詳細な検討を行った。一般に，pH を低く，温度を高く，処理時間を長くすることによって，化成皮膜の生成量は増加する。そして pH 調整剤に硫酸を用いた場合，鉄鋼の自然電極電位はリン酸の場合とほとんど変らないが，生成した皮膜はリン酸に比べて不均一で付着性に乏しかった。

参考文献

1）玉井康勝，村沢正信：防食技術，18（1969），17.
2）酒井康太郎，中村章：色材，40（1967），206.
3）T. K. Ross, R. A. Francis：Corros. Sci., 18（1978），351.
4）U. R. Evans：Nature, 206（1965），980.
5）A. Brasle：Metal Fin., July, 38（1978）.
6）H. H. Uhlig：Corrosion and Corrosion Control, Second Ed., p.260（1971）John Wiley & Son Inc.
7）伊藤伍郎：腐食科学と防食技術，p.381，（1981）コロナ社.

研究発表

（口頭）

1）塗装鋼の耐食性に及ぼす鋼の表面状態の影響について，福島敏郎，黒沢勝登志，金属表面技術協会第53回学術講演大会，51．5．
2）ホウ酸及びホウ酸塩による鉄鋼の化成処理，福島敏郎，黒沢勝登志，金属表面技術協会第53回学術講演大会，51．5．
3）みがき鋼及びさび鋼の化成処理に関する研究，黒沢勝登志，福島敏郎，金属表面技術協会第57回学術講演大会，53．5．
4）塗装鋼の耐候性に及ぼす下地処理の影響，黒沢勝登志，福島敏郎，鈴木正敏，伊藤伍郎，日本鋼構造協会第1回鉄構塗装技術懇談会，53．11．
5）塗装鋼の大気腐食に関する研究，黒沢勝登志，福島敏郎，金属化学研究会，53．12．
6）Prevention of Atmospheric Corrosion of Painted Steels by Various Pretreatment, Kurosawa, K., Fukushima, T., and Suzuki, M., Tenth World Congress on Metal Finishing, Kyoto, 1980．10.

（誌上）

1）Prevention of Atmospheric Corrosion of Painted Steels by Various Pretreatments, Kurosawa, K., Fukushima, T., and Suzuki, M., Proc. of Tenth World Congress on Metal Finishing,（1980），344.

（特許）

1）鉄鋼の塗装下地処理方法，福島敏郎，黒沢勝登志，登録1059241号，56．8．25．
2）さびた鉄鋼の塗装下地形成処理方法，黒沢勝登志，福島敏郎，鈴木正敏，特公昭57—036348，57．8．3．

軽水炉用金属材料の腐食と安全性に関する研究

—高温水中のZr-2被覆管の腐食とクラッド付着に及ぼす熱流束の影響—

原子力研究
腐食防食研究部
清水義彦，佐藤俊司
昭和50年度～昭和54年度

要　約

ジルカロイ－2（Zr-2）燃料被覆管は炉心において核反応によって生じた熱エネルギーを冷却水に伝達する役を果しており，材料としては中性子照射も受けるので厳しい条件下にあるといえる。

燃料体の安全性は大別して通常運転時と冷却材喪失時のような重大事故時とに分けることができる[1]。事故時における被覆管の挙動については多くの研究がなされて安全性が実証されている[2]。最近になって仮想的な事故時よりも，より現実的な通常運転時及び通常運転時より少し外れた程度の条件での燃料及び被覆管の挙動についての研究が見直されてきた[3]。

そこで本研究では通常運転時からコアーメルトのような大事故に至る過程でのZr-2被覆管の腐食挙動を調べるため，冷却水中で被覆管に限界熱流束値前後から次第にその値を増して，最終的には被覆管が溶解焼損（バーンアウト）するまで熱流束を与えたときの被覆管の腐食挙動について検討した。

一方熱流束が与えられた被覆管表面と冷却水の界面で，沸騰を伴うときは素地金属の腐食によるZrO_2被膜の生成ばかりでなく，容器や配管等の腐食生成物（クラッド）が被覆管表面に付着する。その機構は複雑で，まだ定見はないが幾つかの炉についての報告があり[4]，付着速度は熱流束の2乗に比例するという結果があるが，1次に比例するという説もあって明らかでない。本研究ではクラッド付着に最も関係のあると思われる蒸気重量率，流体の溶存酸素，熱流束等の影響について検討した。

これらの調査結果からZr-2被覆管の腐食は熱流束，蒸気重量率及び溶存酸素などにより大きく加速されることはないがバーンアウト熱流束付近になると異常に高い腐食量が認められた。

溶存酸素の多い高温水中ではZrの酸化物以外にCr，Feの酸化物がクラッドとして付着し，気液二相流環境でその傾向が著しい。

本研究により，負荷追従運転時あるいは燃焼度増加時の被覆管の腐食挙動解明及び一次冷却系の放射線量率低減化のためのクラッド挙動解明等の手掛かりが得られるものと考える。

1　緒　　言

Zr-2被覆管の高温水中の耐食性については多くの研究があり，また軽水炉の通常運転時の経験から現在の使用条件下では問題はないとされている[5]。しかしながら長期間低出力で燃焼させた燃料棒の出力を急激に上昇させる（Power Ramping）と被覆管に軸方向の割れを生じる破損事例（PCI）がいくつか報告されている[3]。これは燃料（Pellet）が熱膨張して被覆管内面を押し拡げて軸方向の割れを発生させる現象であり，外面の欠陥との関係は調べられていない。またこの事例も長期間使用の燃料棒に生じやすいことから被覆管と冷却水の反応で生じた水素が素地金属に吸収されたための脆化の促進と関係があるかもしれない。特に水素の局部吸収は管内圧の上昇による割れの伝ぱを促進する可能性がある。

PCIばかりでなく，$2\sim3\times10^5$MWd/tUから$4\sim5\times10^5$MWd/tUに燃焼度を増加させる検討がなされて

おり，国外では高燃焼度にした場合，スペーサー付近の被覆管表面に結節腐食（Nodular Corrosion）[5]が生じたことを報じている。これらは何れも熱流束のある被覆管であり，また熱流束下での腐食についての資料が少ないことなどから本研究では高温高圧環境で，通電加熱によって熱流束を与えたZr-2試料の腐食に及ぼす熱流束，蒸気重量率，溶存酸素及び試験水の純度，温度などの装置の運転条件の影響について検討した。

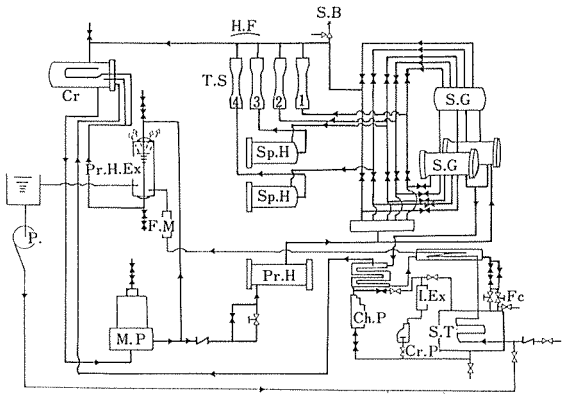
軽水炉の運転時間の増大に伴い機器，構造材料から放出された物質の中性子照射による放射線量増加が炉の運転管理上問題になっており，この二次汚染の除去も既に実施段階に入っている。しかし冷却水中の物質が被覆管表面に付着して中性子照射を受け，再び冷却水中に放出される機構はまだ不明な点が多く残されている。

本研究ではZr-2被覆管の腐食と並行してその表面に付着するこれらのクラッドの挙動も併せて検討して二次汚染による被曝線量の低減に必要な資料を得ることを目的とした。

2　Zr-2の腐食とその評価法

2．1　熱流束と腐食

試験に用いた高温高圧ループのフローダイヤグラムを図1に示す。



Pr.H.	：予　熱　器	Ch.P.	：高圧給水ポンプ
S.G.	：蒸気発生器	Cr.P.	：低圧給水ポンプ
Sp.H.	：過　熱　器	I.Ex.	：イオン交換筒
T.S.	：試験片保持筒	S.T.	：貯水タンク
Cr.	：非再生熱交換器	F.C.	：減圧流量調整バルブ
M.P.	：主循環系ポンプ	P.	：冷却水用ポンプ
Pr.H.Ex	：予冷熱交換器	F.M.	：冷却水用流量計
		S.B.	：安　全　弁

図1　装置のフローダイヤグラム

試料は原子炉級の130mm×10mm×1mmのZr-2板を用い，中心の長さ50mmの部分に通電加熱により熱流束を与えるように両端を図2の試験片ホルダーに取り付けた。

試験部の流体温度は300℃，圧力100kg/cm^2，流速2.7 m/sとし，試験水の水質はpH6.0±0.5，比抵抗$10^6\Omega$·cmを目標とし，これに溶存酸素を〈0.1ppm及び〉20 ppmに調整した試験水に蒸気重量率を0％，8.2％，100％と，それぞれ組合せた環境で100時間試験した。このときの熱流束を0 kcal/m^2·hから次第に増していくと図3のようにバーンアウトするまでの時間は溶存酸素量が多くなると短かくなる傾向があり，また蒸気重量率が増すと写真1に示すようなバーンアウトが早く起こることがわかった。

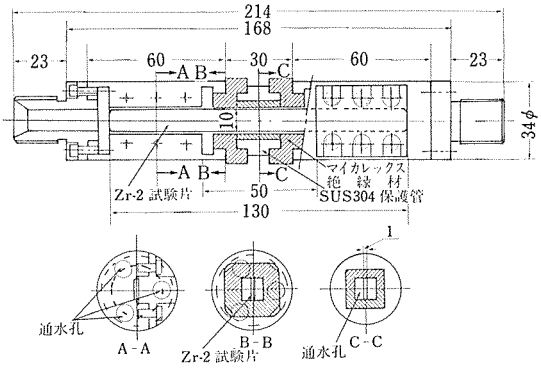


図2　試験片ホルダー及び試験片（単位mm）

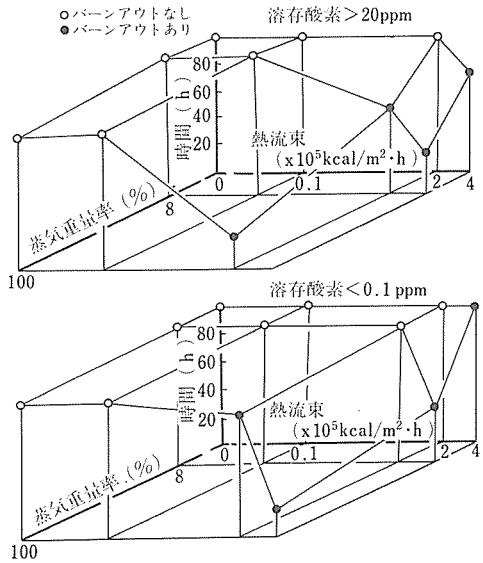
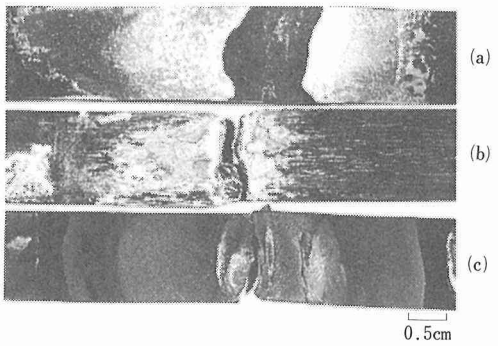


図3　バーンアウト時間に及ぼす熱流束，蒸気重量率及び溶存酸素の影響

これらの試料の重量増加をみると**図4**に示すように溶存酸素が多いと全体にその量が少なくなっている。また蒸気重量率と熱流束の組合せではバーンアウトを起こしやすい熱流束までは両者は被覆管の重量増加に大きな影響はないようである。



(a) 溶存酸素量＞20ppm, 蒸気重量率100%,
熱流束 2×10^5Kcal/m²·h, 15時間でバーンアウト
(b) 溶存酸素量＜0.1ppm, 蒸気重量率100%,
熱流束 2×10^5Kcal/m²·h, 90時間でバーンアウト
(c) 溶存酸素量＞20ppm, 蒸気重量率8.2%
熱流束 4×10^5Kcal/m²·h, 30時間でバーンアウト

写真1 バーンアウトした試験片の表面状況

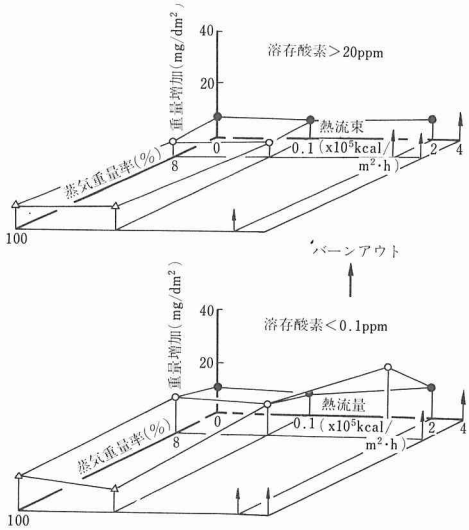


図4 秤量より求めた重量増加に及ぼす熱流束,
蒸気重量率及び溶存酸素の影響

2．2 腐食の評価法

高温水中のZr-2の腐食量を評価する場合は従来から試験前後の重量増加を測定しているが，これはジルコニウム－水反応で生成した被膜が試験水中に放出されないか，あるいは放出されたとしてもごくわずかであるとした場合であり，実機や本実験のように流速やその他の環境の変動があるときは必ずしも被膜の剝離がないとはいいきれない。特に熱流束のある表面で，ボイドの発生や消滅などが繰り返えす沸騰現象を伴うときは，沸騰条件によっては秤量による重量変化のみで腐食量を評価することは難かしい。

そこで試験前後の素地金属中の酸素分析値を(1)式に適用して放出されたZr量を求め，この値を(2)式に適用することによって腐食増量を求め，これを**図5**に示す。

$$W_{Zr}=W_{pr}(1-O_{pr}/100)-W_{po}(1-O_{po}/100) \quad (1)$$

$$W=(W_{po}\cdot O_{po}/100-W_{pr}\cdot O_{pr}/100)+W_{Zr}\cdot 16\times\frac{2}{91} \quad (2)$$

ただし

W ：腐食増量（g）
W_{Zr} ：放出Zr量（g）
W_{pr} ：腐食前重量（g）
W_{po} ：腐食後重量（g）
O_{pr} ：腐食前試料の酸素濃度（%）
O_{po} ：腐食後試料の酸素濃度（%）

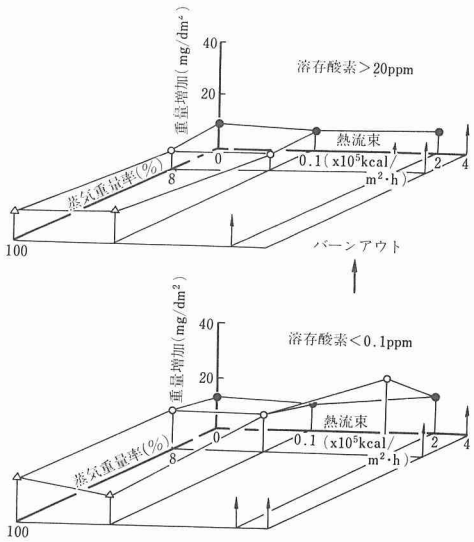


図5 酸素分析法より求めた重量増加に及ぼす熱流束,
蒸気重量率及び溶存酸素の影響

酸素分析法から計算した重量増加（図5）と試料の秤量から求めた重量増加（図4）を比較すると，秤量による重量増加の値より全体にわずかに酸素分析法による重量増加が多い。このことは蒸気重量率や熱流束の大きさによって放出量はあまり変わりないことを示している。これを確めるために(3)式より求めた放出率は**図6**のように溶存酸素が多いほど放出量が大きいことを示している。

$$W_R=\frac{W_1-W_2}{W_1}\times 100 \qquad (3)$$

W_R：放出率（%）

W_1：酸素分析法による重量増加（mg/dm²）

W_2：秤量による重量増加（mg/dm²）

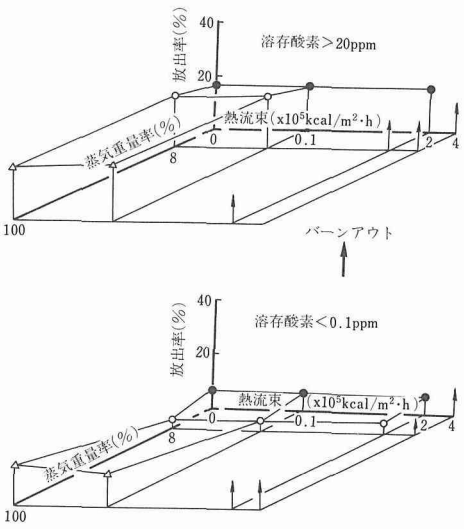


図6　試験中に環境に放出された腐食生成物の放出率

3　クラッドの付着

熱流束の大きさ，水質，温度等の装置の運転条件等による被覆管表面に付着するクラッドの挙動を調べるため前項と同様の高温高圧ループを用い，これに**図7**に示すZr-2被覆管を設置してこれを通電加熱し，高温水及び気液二相流中で100時間の腐食試験を行った。

熱流束のある被覆管表面に付着した成分を分析した結果を**写真2**及び**写真3**に示す。蒸気重量率8.2%の二相流の場合は写真2のように熱流束が増すに従い微粒子の付着した被膜に被われ，CrとZrが均一に付着しているのに対し，10^6kcal/m²·hのようにバーンアウト近くの熱流束になるとCr，Zrの付着はみられなくなり，Fe，Niが認められた。これが蒸気重量率が0%の液相単相流になると，写真3のように熱流束があると局部的にCrの付着がみられ下地はZrの酸化物が明瞭に認められる。これを更に熱流束を増すとほとんどの成分がみられなくなり，かわっておそらく酸素が認められるものと思われる。この傾向は二相流のときも同じ傾向であった。

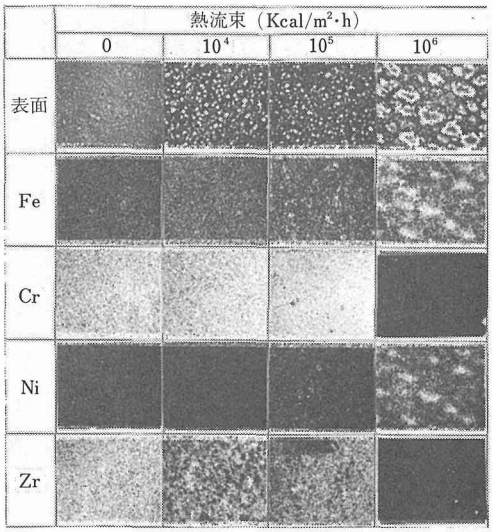


写真2　熱流束の大きさとクラッドの付着状況
（蒸気重量率，8.2%）

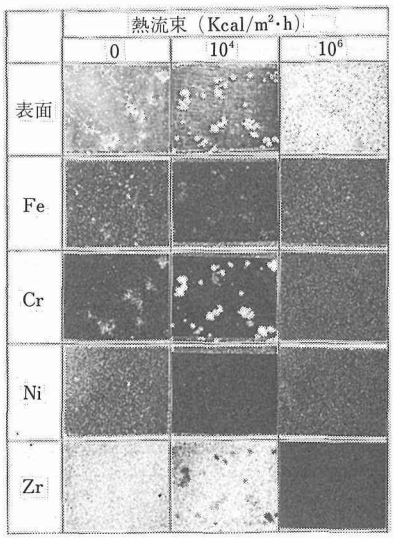


写真3　熱流束の大きさとクラッドの付着状況
（蒸気重量率，0%）

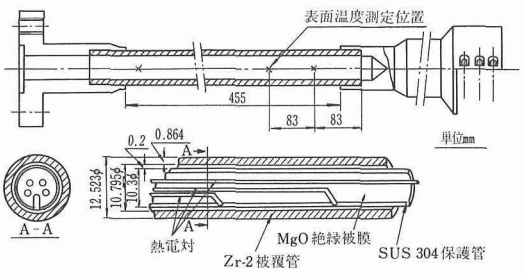


図7　供試Zr-2被覆管の寸法と温度測定方法

二相流中で付着したクラッドを拡大すると**写真4**の

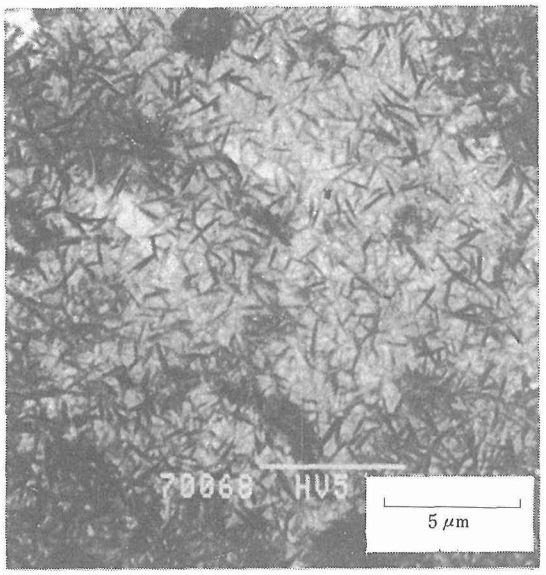


写真4　蒸気重量率8.2%，熱流束10^4kcal/m²·hの環境中の試験片に付着したクラッドの形態

ように針状結晶がみられたのでこれを解析すると**表1**のように試験水中の溶存酸素が20ppmと多いためステンレス鋼配管から放出したCrの酸化物であることがわかった。

これらのクラッドは素地金属のZrO_2被膜の生長過程で付着するのであるから被膜中にもクラッドの存在が考えられる。そこで被膜を表面からオージエで厚さ方向に分析すると**図8**及び**図9**に示すように，表面はZr

表1　クラッドの組成

成　分	重量（%）	酸化物の組成	重量（%）
Fe	5.14	FeO	6.62
Cr	52.91	Cr_2O_3	77.34
Ni	1.10	NiO	1.40
Zr	1.77	ZrO_2	2.39
Mg	2.79	MgO	4.63
Al	2.20	Al_2O_3	4.15
Si	1.62	SiO_2	3.47
O_2	32.46	—	—

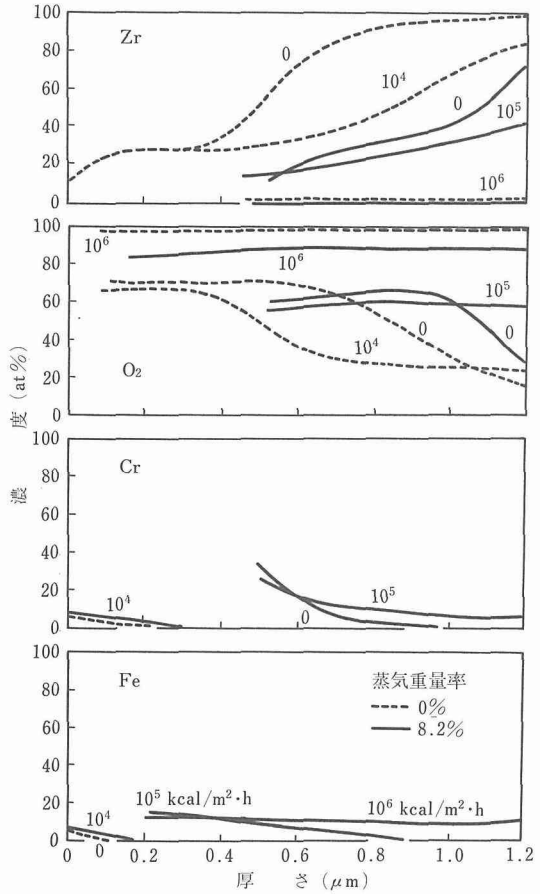


図8　蒸気重量率の大きさとクラッドの成分分布

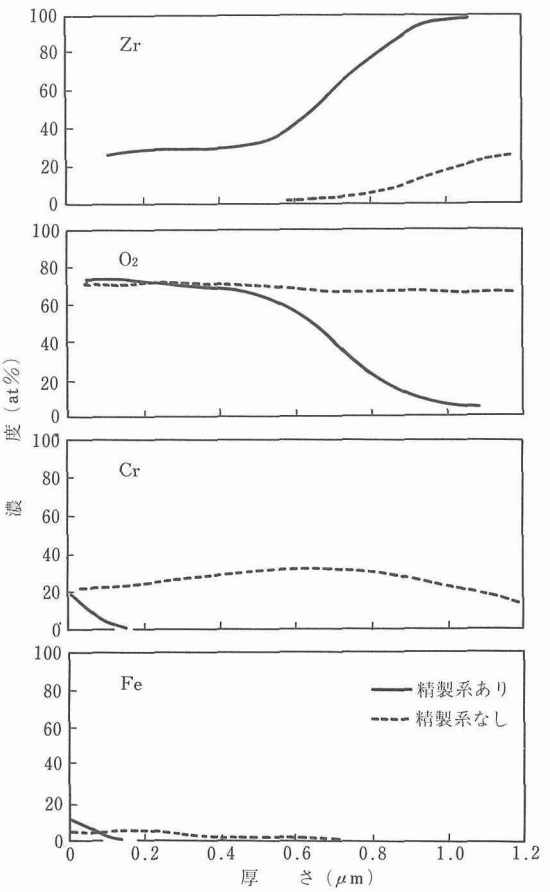


図9　試験水の純度とクラッドの成分分布

あるいはクラッドと結びついた酸素が多く，被膜の内部に入るに従い素地金属であるZrが増している。

この傾向は蒸気重量率と関係があり，図8のように液相単相流では表面にCr，Feの付着量が少ないのに対し，二相流になるとZrO_2被膜の相当内部までCr，Feが拡散しているのが認められる。また水の相変化に関係なく熱流束が増すほどCr，Feの被膜中への拡散は著しい。

このようなZrO_2被膜中へのCr，Feその他のクラッドの拡散と水質の関係を確めるため，試験水の精製系を除いて，接液部材料等の腐食による水質汚染を増すと図9に示すように，汚染物質のZrO_2被膜中への拡散を促進させる傾向が認められた。

4　考察と結論

軽水炉炉心における燃料体のように熱流束の存在するZr-2被覆管の腐食挙動を知るために高温高圧ループにZr-2試料を設置し，通電加熱して試験した結果をまとめると，

(1)　熱流束が10^5kcal/m^2·h以下では熱流束の大きさは腐食に大きな影響を与えない。このことは試験中の試料の表面温度を測定した結果から低負荷から中負荷の核沸騰域であって表面温度もそれほど上昇していないためと思われる。熱流束による腐食の加速因子は表面温度の上昇，ボイドの発生と消滅による被膜の破損及びクラッドの拡散などが考えられる。そのうち流体の伝熱状態による表面温度が上昇することが最も腐食に影響が大きい。したがって沸騰状態があまり変らない低中負荷の核沸騰では腐食は加速されない。しかしフロス流から噴霧流のように流体の伝熱効率が低下すると表面温度が上昇してバーンアウトに至ることは本実験でも認められた。すなわち本実験では蒸気重量率により10^5-10^6kcal/m^2·hでバーンアウトを生じていることはI. H. Dyce[7]（1.08×10^6kcal/m^2·h）やLustman[8]（1.3×10^6kcal/m^2·h）の値に近い。しかしこの値は流体の流量及び圧力其のほかの条件で変ることが予想されるので熱流束のある場合の試験はこれらの熱的条件を含む環境条件を把握する必要がある。

(2)　素地金属の酸素分析によるZr-2試料の腐食量の測定[9]は，流速があり，沸騰現象を伴うような試験環境で被膜の剝離がおこる場合に有効で，本実験に適用した結果，秤量で測定した結果より大きい腐食量を示した。しかし液相流，気液二相流及び気相流で腐食量に差はみられなかったことから腐食反応には水の相変化は影響がないことが確められた。

また試験中に放出されるZr-2の量も酸素分析法で求められ，これによると溶存酸素が多いほどその量が多い。

(3)　試料表面に付着するクラッドの量は液相単相流より気液二相流の場合が多い。これは沸騰によって生じたボイド（気泡）に水中の溶解成分が吸着し，このボイドが次第に発達して試料表面から離脱する際のドライアウトした部分にクラッドが残留するためで，ボイドが表面に付着している時間と単位面積に発生する数に比例する。したがって熱流束が大きくなり，流体がフロス流から噴霧流になると当然クラッド量は減少すると考えてよい。

(4)　本実験におけるクラッドの成分が，BWRの主成分であるヘマタイト（α-Fe_2O_3）に対し，Cr_2O_3が多いことは装置接液部材料がすべてSUS304ステンレス鋼のためであり，また試験水の溶存酸素も20ppmと多く，これによって溶解が促進されたものと考える。

(5)　ZrO_2被膜中に拡散するクラッド量は液相単相流よりボイド率の高い気液二相流の場合に当然多くなり，また熱流束が増すにつれて拡散速度が増して被膜の深層までクラッドが拡散することになる。

以上の結果からZr-2被覆管に熱流束がある場合でも通常運転時より多少はずれた熱流束になっても腐食への影響は少ないものと思われる。また表面のクラッドの付着については定期検査時の被曝線量低下，ひいては稼働率の向上のためにその付着機構及び除染法等に検討すべき点が残されているのでその解明が望まれる。

参　考　文　献

1）原子力施設等安全研究専門部会：原子力施設等安全研究年次計画書，(1981)，8．
2）川崎　了：日本金属学会報，19 (1980)，447．
3）市川達生：原子力工業，24 (1980)，17．
4）石榑顕吉：日本原子力学会誌，22 (1980)，9．
5）Rubright, M. M. and Koch, D. W.：Prep. of 25th Anniversary Conf., NACE, (1969)，2．
6）Sumerling, R.：ND-R-174(W)，(1978)，3．
7）Dyce, I. H.：Nuclear Eng., 7 (1964)，253．
8）Lustman, B., Bleiberg, L., and Byron, E. S.：Nucleonics, 19 (1961)，58．
9）清水義彦，伊藤伍郎，旧杵隆吉：日本原子力学会誌，15 (1973)，255．

研　究　発　表

（口　頭）

1）Zr-2.5%Nb合金の高温水中の耐食性，佐藤俊司，清水義彦，

日本原子力学会，50．4．
2）高温流水中のZr-2の腐食に及ぼす熱流束の影響，佐藤俊司，清水義彦，日本原子力学会，核燃料・炉材料分科会，53．10．
3）高温流水中のZr-2被覆管伝熱面のクラッドについて，佐藤俊司，清水義彦，日本原子力学会，核燃料・炉材料分科会，54．10．

（誌　上）
1）新型転換炉原型炉構造材料の腐食に関する研究，清水義彦，佐藤俊司，動燃受託研究報告書，ZJ355，76-01，(1976)．
2）同上，ZJ355，77-02，(1977)．
3）同上，ZJ355，78-01-(1)，(1978)．
4）同上，ZJ355，78-01-(2)，(1978)．
5）同上，ZJ355，78-02，(1978)．

ステンレス鋼強度に及ぼす中性子照射等の影響に関する研究

特別研究　　原子力研究
原子炉材料研究部
白石春樹，鈴木　正，貝沼紀夫，新野　仁
平野敏幸，岸本直樹，木本高義，山本徳和
渡辺亮治，吉田平太郎
昭和47年度～55年度

要　　約

高速増殖炉及び核融合炉の炉心構造材料への適用を念頭において，Niを12%～40%含むFe-Ni-Crオーステナイト系合金の照射損傷の評価をイオン照射によるシミュレーション試験によって行った。He脆化については，理化学研究所のサイクロトロンによって5～10at. ppmのHeを注入した後，高温引張試験及びクリープ試験を行って評価した。ボイドスエリング，照射下析出などのミクロ組織の変化の評価はプロトン照射によって行った。結論は以下のとおりである。

1）スエリング，照射下クリープの観点からはNi量は高いほどよく，照射脆化，中性子経済の点からはNi量は低いほどよい。当試験の結果，最適Ni量は25%と判断される。

2）スエリングの低下にはTi, Si添加が有効であった。25% Niでは，スエリングの点から不安があるので，Ti，Si，そのほかの添加元素によって，更に低スエリング化を徹底させる必要がある。

3）Cは，スエリング及び照射脆化の双方に著しい影響を及ぼす。今回の試験ではその最適含有量を決定することができなかった。

4）照射脆化，特にHe脆化を改善するためには，TiC, NbCを結晶粒内に微細に分散させることが有効である。

5）TiCなどのMC型炭化物のHe捕捉効果を最大限に発揮させるためには，加工熱処理によってMC型炭化物の分散状態を最適な状態に制御する必要がある。

耐照射性に優れた合金設計の基本方針としては，上記の結果をふまえて，低スエリング，低照射下クリープは，Ni, Ti, Si, C, Nbなどの添加元素の固溶効果によってその実現をはかり，一方，照射脆化（He脆化）の改善は，TiC, NbCなどのMC型炭化物に期待するという考え方が妥当であろう。照射脆化に悪影響を与えない範囲でγ'-Ni_3(Ti, Al)などの金属間化合物の析出による強化にも考慮を払う必要がある。具体的な合金成分及び加工熱処理などの製造条件の最適化は今後の検討課題として残されている。

1　研究目的

高速増殖炉や核融合炉などの新型原子炉の開発がナショナルプロジェクトとして進められている。原子炉の炉心構造材料としてはおもに金属材料が用いられる。これらの材料は原子炉の稼動中に大量の中性子の照射を受け性質が劣化する。そのおもなものは下記の3つである。

1）照射脆化
2）ボイドスエリング
3）照射下クリープ

現在，新型炉の炉心材料の有力な候補材料と目されているものは，例えばアメリカでは次のように考えられている。

第1世代の材料：316鋼の改良
第2世代の材料：フェライト系耐熱鋼

第3世代の材料：Fe-Ni-Cr オーステナイト系合金

我々が研究を始めた当初においては，316鋼が有望視されていて，少なくとも316鋼を改良することによって充分将来の商用炉の使用条件に耐え得るものと予想されていた。したがって，我々もまず316鋼の改良を目標としたわけであるが，その後，諸外国において中性子照射のデータが蓄積されるにつれて，商用炉の照射線量ではスエリングが数十%にも達して，316鋼はとても使用に耐え得ないことが明らかになってきた。これに対して，フェライト鋼やFe-(25-45%) Ni-Cr系合金では，スエリングや照射下クリープが非常に小さく，この点に関しては極めて優れた耐照射性を有している。しかし，これらの材料では照射による脆化が実用化をはばむ主要な因子であることも明らかにされた。我々は316鋼を代替する材料としては，316鋼との連続性，共通性のあるFe-Ni-Cr系合金が将来最も有望であろうと考え，研究期間の中後半期はおもにこの系統の材料を研究対象に選んできた。

本研究は昭和47～55年度の9年間にわたっている。その間の研究内容を研究対象及び研究方法の観点からみて，I，II，III期に分けることができる。(**表1**) 対象材料よりみると，I期は316改良鋼，II，III期はFe-Ni-Cr系合金を取扱った。また，照射の手段という観点からみると，I，II期は中性子照射，III期はイオン照射をおもに用いている。中性子照射試験では，おもに照射脆化の改良について調べた。イオン照射では，プロトン照射によるボイドスエリングの評価を行った。また，サイクロトロンα線照射で材料中にHeを注入し，He脆化の機構及びその改善方法について調べた。前半の中性子照射による照射脆化に関する結果については，既に中間報告においてその詳細を述べた[1]。本報告では，後半のイオン照射による試験結果について述べる。

ここで，イオン照射試験に力を注いできた理由について一言述べておきたい。原子炉では中性子照射を受けるので，新材料の開発及び設計データの獲得のいずれの観点からいっても，最終的には中性子照射による材料評価が必要である。しかし，中性子照射を日常的な試験研究手段として常用するには次のような多くの困難がある。

1）高速増殖炉の商用炉レベルの照射線量の中性子照射を行うためには，例えば「常陽」を使用しても，照射期間のみでも4～5年を要する。前後の試験片の作製，照射後試験，データ解析等を考慮に入れると，1サイクルの試験の完了に7～8年を要する。

2）原子炉では照射条件，試験条件を正確に制御することが難しい。

3）試料が放射化されるので，照射後試験を遠隔操作によらなければならないから，能率が低下するとともに，精密な作業を伴う実験が困難になる。

4）原子炉中で照射に使用できる体積が限られているので，通常はあまり多数の試験片の同時照射はできない。

5）試験実施のための費用が大きい。

これらの中性子照射試験の問題点を回避するために，中性子照射のシミュレーションとしてのイオン照射が国の内外において広く利用されてきた。イオン照射のシミュレーションとしての有効性に関しては，現在いろいろの議論のあるところであり，中性子照射とイオン照射それぞれの試験結果が必ずしも定量的に1対1の対応がつくものではないという，いささか悲観的な状況に今日のところなっている。しかし，イオン照射によって，中性子照射の多くの側面が理解され得ることもまた確かである。すなわち，新材料の開発や中性子照射下での材料挙動の評価に一定の役割を果し得ることも否定できない。特に，イオン照射試験では，中性子照射試験の加速試験が可能なので，新材料開発のように，特定のパラメータの変動の効果を順次調べていくために，試験計画→試験→データ解析のサイクルを繰返す必要のあるような場合には，イオン照射は非常に有効な研究手段になる。また，原子炉におけるよりも，試験条件の変動が容易でかつ，その正確な制御

表1 研究期間の区分と各期の特徴

研究期間（年度）	対象合金	照射手段	研究内容
I 47～49	改良316鋼	JMTR中性子照射	照射脆化の評価及び改良
II 50～52	Fe-Ni-Cr系合金（75シリーズ）	JMTR中性子照射	照射脆化の評価及び改良
III 53～55	Fe-Ni-Cr系合金（78シリーズ）	サイクロトロンによるα線照射 小型加速器によるプロトン照射	He脆化機構の解明及び改良 スエリング量の評価及び低スエリング化

が可能なので，照射損傷理論の検証といった基礎的な試験研究において，適当な研究手段と位置づけられる。

以上のような観点から，当研究では，まずイオン照射の意義と実験上のノウハウを確立することを目指し，ひき続いてこれらの方法を用いて，新材料の照射下における挙動の評価をするという方針の下で研究を進めてきた。実験手段として確立する段階においては，316鋼を標準材として用いた。この目的のための316鋼のボイドスエリングについては本報告のなかで述べるが，316鋼のHe注入によるHe脆化評価法に関する仕事については，既に「核融合炉構造材料に関する基礎的研究」において，その詳細を述べた[2)]。

耐照射性合金を開発するためには，化学組成の決定が基本的重要性を有しているが，結晶粒度，転位組織，炭化物や金属間化合物の分散形態などのミクロ組織も耐照射性に重要な影響を有している。特に，最近，HeをTiC－マトリックス界面に捕捉することによって，Heが結晶粒界に到達することを防止して，He脆化を改善することが可能であることが知られるにいたった。このためには，TiCをマトリクス内にできるかぎり微細均一に分散させる必要があり，このために最適の加工熱処理条件を決める必要がある。また，脆化は一般的に合金の強度レベルに敏感な現象である。したがって，γ'やγ''析出強化型合金では，これらの相の析出状態がHe脆化感受性に著しく影響を及ぼすと予想される。このため，He脆化の研究においては，He注入前後の処理としての冷間加工や時効処理についてその効果を調べた。

実用炉における使用条件では，中性子照射は年単位の長時間にわたる。他方，イオン照射では，通常，照射時間は数時間のオーダーである。中性子照射のように長時間材料が高温にさらされると，時効反応による炭化物や金属間化合物の析出，それらの成長粗大化，冷間加工材では転位組織の回復や再結晶などのミクロ組織の変化が生じる。数時間のイオン照射では，これらの現象の再現はできないと考えられる。この点を改善するために我々は2つの方法を実行した。

1）照射時間をできるだけ長くする。我々は25～30時間の照射を行った。これは従来のイオン照射時間に比べて数倍～10倍長くなっている。

2）プロトン照射前に長時間の時効を行う。我々は最大8000時間までの非照射下時効が照射挙動に及ぼす影響を調べた。

もちろん，照射下では照射特有の偏析・析出現象が生じるので，上の2つの方法は充分満足できるものとはいえない。しかし，これらの方法が，ミクロ組織が照射下挙動に与える影響に対する我々の理解を助けてくれることに役立つことも，また，間違いのないところである。

2　試験方法

2．1　試料の化学組成

試料の化学組成を表2に示す。316鋼は標準材である。ただし，スエリング特性を考えてNiを高めに，

表2　用いた試料の化学組成　（重量%）

合金番号	C	Ni	Cr	Mo	Ti	Si	Mn	Al	Nb	B	O
316	0.043	13.9	16.1	2.50	—	0.44	1.42	—	—	0.0006	※
7506	0.057	35.1	14.7	1.59	—	0.45	1.41	—	—	0.0002	※
7510	0.063	35.6	14.9	1.71	1.79	0.51	0.94	0.24	—	0.0002	※
7801	0.021	25.2	15.1	—	—	—	—	—	—	—	0.0105
7807	0.066	25.7	15.7	—	—	—	—	—	—	—	0.0239
7808	0.020	25.4	15.2	2.99	—	—	—	—	—	—	0.0138
7809	(0.03)	25.5	15.2	9.84	—	—	—	—	—	—	※
7810	0.023	25.8	15.1	—	0.25	—	—	—	—	—	0.0049
7811	0.023	25.2	14.8	—	0.95	—	—	—	—	—	0.0052
7812	0.026	25.5	14.7	—	—	0.97	—	—	—	—	0.0086
7813	0.026	25.7	14.5	—	—	2.85	—	—	—	—	0.0076
7817	0.021	40.2	14.6	3.19	2.01	0.47	0.19	0.87	—	0.0049	0.0051
7818	0.024	39.9	14.7	3.03	0.31	0.48	0.19	—	2.96	0.0048	0.0090

注1）—：添加せず　2）※：分析せず　3）（　）配合値

Crを低めに設定した。75シリーズと78シリーズは試料を溶製した西暦年度を意味している。

75シリーズはIncoloy 800をモデルにしている。ただし，上の316鋼と同じ理由でNiは高め，Crは低めになっている。7506は固溶強化型合金，7510はこれにTi，Alを添加して，γ'-金属間化合物による析出強化をねらったものである。

78シリーズは，75シリーズの試験の結果，35%Ni材はHe脆化しやすいということがわかったので，Ni濃度を10%さげて，Fe-25%Ni-15%Cr-0.03%Cをベース組成とした。7807～7813は，ベース組成合金に対するC，Ti，Si，Mo単独添加の効果を調べるものである。

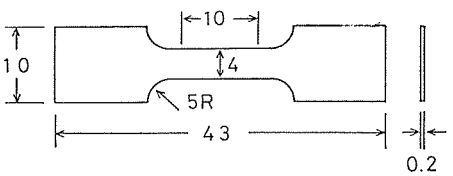
7817合金は，動燃事業団においても新合金開発を行っており，その中にPE-16タイプの合金も含まれていることを考慮して加えた。7818合金はγ'-析出物とγ''-析出物の効果を比較することを目的としている。

2．2　He脆化

He脆化に関する実験手順を**表3**に示す。電解鉄，電解クロム，低コバルトニッケルなどの単体素材を化学組成に応じて秤量し，ルツボに入れた後に高周波真空誘導炉で合金インゴットを溶製した。インゴット重量は17kgである。インゴットはまず熱間鍛造した後，熱間圧延，冷間圧延，再結晶焼鈍を繰返して，最終的に0.2mmの板を作製した。この薄板より表3に示す試験片を打抜きによって作製した。次項で述べるボイドスエリング用試験片も同様な手順で作製された0.2mm厚みの板より打抜きによって作った。この後，He注入前の最終処理として，溶体化処理，溶体化処理後5～10%予歪，更にこれらを焼鈍又は時効する4種類の処理のいずれかを加えた。

表3　He脆化試験の実験手順

1）高周波真空溶解：インゴット重量　17kg
2）熱間鍛造及び熱間圧延温度：～1200℃
3）均質化焼鈍：～1200℃，30分
4）冷間圧延⟷再結晶焼鈍：1050℃，30分
5）最終冷間圧延
6）He注入前処理
　1）溶体化処理，2）予歪，3）焼鈍又は時効
7）サイクロトロンによるHe注入
　1）He濃度：5～10at.ppm He
　2）注入温度：～800℃(316，7807，7810，7506)
　　～650℃(7510，7817，7818)
8）He注入後時効
9）高温引張試験
　1）温　度：650℃及び750℃
　2）歪速度：$5\times10^{-4}s^{-1}$
10）クリープ破断試験：650℃及び700℃
11）透過型及び走査型電子顕微鏡観察
引張試験片及びクリープ試験片形状(mm)



Heの注入は理化学研究所のサイクロトロンを用いて行った。注入法の詳細については，既に述べているので，[2] ここでは要旨のみを述べる。サイクロトロンによるα線照射条件は，α粒子エネルギー：36MeV，電流値：～0.2μA/cm^2，He注入量：5～10at.ppm，注入温度：固溶強化型合金は800℃，γ'及びγ''-析出強化型合金は650℃であった。基板上に試験片を4枚平行に並べて同時に注入した。α線のビームプロフィルは一様でないので，試験片間で最大，ファクター2程度の注入量のばらつきがあるものもみられる。注入後，ある場合はそのままの状態で，他のものは時効処理を行った後に，高温引張試験及びクリープ破断試験を行った。高温引張試験はインストロン型の試験機を用い，10^{-6}Torrの真空中で行った。一方，クリープ破断試験は99.999%純度のAr雰囲気中で実施した。機械強度試験後，破面観察及びHe気泡や析出物の分散形態を調べるために電子顕微鏡による金相試験を行った。

2．3　ボイドスエリング

照射に用いたプロトンの加速には材料表面ガス衝撃試験装置を用いた。プロトンエネルギー：150keV，プロトン電流値≅10μA/cm^2，照射時間：～25hであった。**図1**に試料照射部の構成を示す。透過電顕観察用の直径3mm，厚み0.2mmの円板状試料は，直径50mm，厚

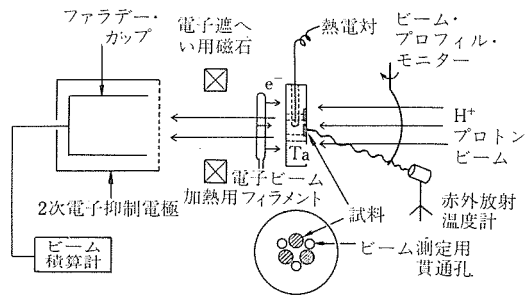


図1　ボイドスエリング試験のためのプロトン照射概念図

み10mmのTa基板上に3個が取付けられ，同時に照射される。Ta基板には，直径2mmの貫通孔が3個あいていて，プロトンビームはこの孔を通過した後にファラデーカップに達して，電流値及び積算電荷量がはかられる。Ta基板及び試料は4kVの電子ビームによって加熱される。温度の測定及び制御はTa基板中に挿入された熱電対によって行われる。ビーム照射中の温度上昇は赤外放射温度計によってモニターされる。ビーム照射による温度上昇は約10℃，照射中の温度変動は±10℃程度であった。ビーム加熱用の4kVの電子及び熱電子がファラデーカップに侵入するのを防ぐために，ファラデーカップの前に磁石が置かれている。試料照射室はターボモレキュラーポンプによって真空にひかれており，照射中の真空度は～1×10^{-7} Torrであった。

中性子照射中には，材料原子と中性子間の(n，α)反応によって，Heが生成される。この効果をシミュレートするために，プロトン照射前に10at. ppmのHeの注入を行った。ボイドスエリングの評価を行う照射損傷領域にHeを均一に注入するために，Heイオンのエネルギーを25～150keVの範囲で変えて4回の注入を行った。実際の試料のHeの濃度分布を図2に示す。

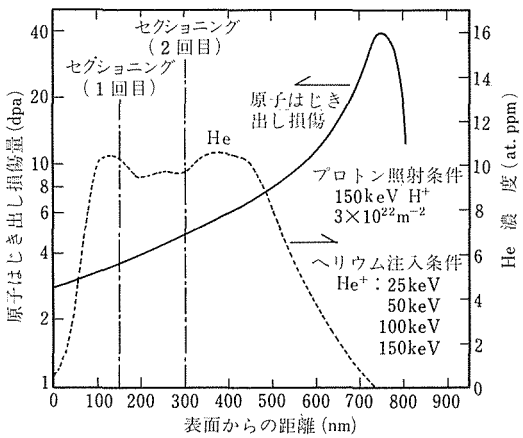


図2　照射した試料における注入He濃度と原子はじき出し損傷量の深さ方向分布

ただし，これは計算値である。100～500nmの間でHeはほぼ均一に注入されている。図2には，プロトン照射による原子はじき出し損傷量の深さ方向分布も示している。原子はじき出し損傷量は表面から内部に入るに従って大きくなり，プロトンの飛程の終端にあたる700～800nmで最大になる。透過電顕観察では，100～300nmの厚みの領域しか観察できない。そこで，以下の手順で透過電顕観察用の試料を作製した。まず，照射された試料表面をエナメルを塗布することによって保護しながら，反対側よりジェットによる電解研磨によって，直径数＋μmの貫通孔を作った。電解研磨液は10%過塩素酸＋90%酢酸である。電解研磨後，エナメルは有機溶媒によって溶解した。

先に述べたように原子はじき出し損傷量は試料表面から内部に向って増加する。これを利用して，1つの試料でいくつかの原子はじき出し損傷量に対するボイドスエリングを評価することができる。このためにセクショニングを行った。セクショニングとは表面層を削りとることだが，具体的には5～7kVのArイオンを用いるイオンミリングによって行った。セクショニングの量は1回目150nm，2回目300nmであった。(図2参照) セクショニングの量は小坂製作所製の精密段差測定器ET-10を用いて行った。電顕観察には，日本電子JEM-200CX及び日立125KV STEM (H-5001) を用いた。

ボイドスエリングの評価は以下のような手続きで行った。まず，試料の数ケ所について，ステレオペアの写真撮影を行う。ネガを印画紙に焼きつけた後に，この写真を用いて，カールツアイス社製のパーティクルアナライザーによってボイドの大きさ分布を測定した。一方，ステレオ観察によって試料の厚みを測定し，視野内のボイド総数と試料体積（観察面積×厚み）よりボイド数密度を算出した。これらの値よりボイドスエリングを下式に従って計算した。

$$\Delta V/V=\sum\rho_i\left(\frac{4}{3}\pi r_i^3\right)$$

ここで，r_i：ボイド半径，ρ_i：半径$(r_i-\Delta/2)$～$(r_1+\Delta/2)$の間のボイド数密度である。ただし，$\Delta=r_{i+1}-r_i=r_i-r_{i-1}$

ボイド組織の評価のほかにも，析出物の電子線回折法による同定，分散状況の観察を行って，ボイドスエリングとの関連を考察した。

3　試験結果及び考察

3．1　He脆化

3．1．1　固溶強化型合金

ここで固溶強化型合金といっているのは，γ'及びγ''金属間化合物による析出強化を含まない合金を指している。したがって，炭化物析出などは生じており，これがHe脆化に大きな影響を及ぼすことは後に述べる。ここで，He脆化とは，材料中にHeを注入することによって，又は，中性子と材料原子との(n，α)反応に

よって，Heが材料中に生成し，特に高温において，全伸びや断面減少率などの延性の大きさを示す指標値が低下する現象を指している。

先ず，標準材としての316鋼の結果を図3に示す。

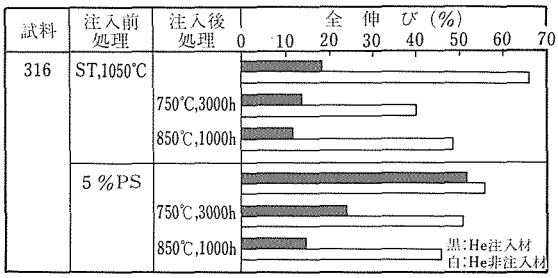
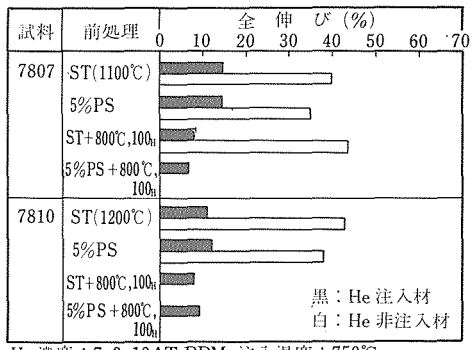


図3　316ステンレス鋼のHe脆化に及ぼすHe注入前及び注入後処理の影響

316鋼は比較的He脆化しにくい材料といわれている。Fe-Ni-Crオーステナイト系材料は，He濃度によっても異なるが，500～600℃でHe脆化が現れ始め，試験温度750℃はHe脆化に関してかなり苛酷な条件になっている。316鋼では，He濃度が5～10at. ppmと低いけれども，溶体化処理状態で750℃の試験温度で～20%の全伸びがあることは注目すべきことである。5%の予歪をHe注入前に与えた材料はほとんどHe脆化しなかった。He脆化は，Heが結晶粒界へ移動して，粒界にHe気泡を形成し，このHe気泡が粒界クラックの形成を促進させることによって，粒界破断を生じせしめると考えられている。冷間加工材の場合，Heが転位線上にトラップされるため，結晶粒界にHe気泡が形成されなくなってHe脆化が防止される。He注入後，高温で長時間の時効を行うと，冷間加工材においてもHe脆化が再現する。特に，850℃，1000 hの時効によって冷間加工の効果はほとんど失われる。これは，時効中に転位そのものが上昇運動によって粒界においてAnneal outするので，転位にトラップされているHe気泡も転位に引張られて同時に粒界へ移動し，再びHe脆化を惹起するものと考えられる。これらの点に関する詳細は前報においてすでに述べた。[2)]

図4はFe-25Ni-15Cr系材料とこれに0.25%のTiを添加した材料とに対するHe注入の影響を示している。いずれの材料においても7%以上の全伸び値は確保されている。316鋼の結果と全く異なって，この系の材料では冷間加工の効果が全く認められない。注入前処理として，800℃，100 hの時効を行うと，僅かではあるがHe脆化しやすくなる。この結果は，特にTi添加材に対して意外であった。



He濃度：7.3-10AT.PPM, 注入温度：750℃,
試験温度：750℃, 歪速度 5×10^{-4}/s
7807：Fe-25Ni-15Cr-0.066C,
7810：Fe-25Ni-15Cr-0.023C-0.25Ti.

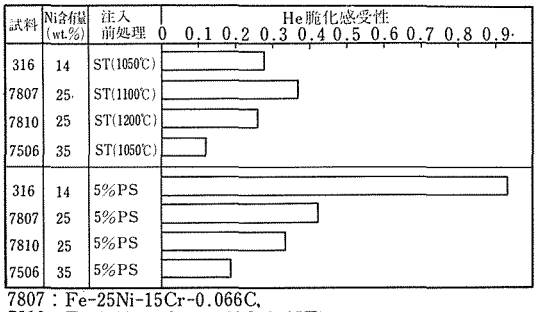
図4　7807合金と7810合金のHe脆化に及ぼすHe注入前処理の影響

最近，いくつかの文献において[3)4)]Ti添加材ではTiCが形成され，そのTiC界面上にHeが捕捉されて，He脆化防止上著しく有効であるとされている。溶体化処理状態の材料でもTiCの効果は認め得るが，特に加工熱処理を適用して，TiCを転位上に微細分散させることが最も有効と考えられている。本研究では，Ti添加の効果がほとんど認められなかったわけであるが，この原因は加工熱処理の条件としては温度が高すぎ，また時間も長すぎたためにTiCが既に成長粗大化したためであろう。当時はTiCによるHe捕捉による脆化の防止という考え方は未だ生れていなかったので，当研究における熱処理条件の選定は，実際に原子炉中で材料が高温(500～700℃)，長時間(10^4～10^5 h)使用される間に生じる材料特性の劣化を更に高温(800℃)において加速試験して評価しようという目的から決めたものであり，このような結果になったのはやむを得ないところである。むしろ，本来の実験目的からみると，仮に最適加工熱処理によってTiCのHe捕捉効果を最大に発揮させるように合金設計を行っても，長時間使用中にTiCが成長粗大化して，その効果が失われるのではないかという一抹の不安を示唆している点で重要な結果になっている。

TiCの高温長時間使用材における有効性の限界は，今後検討すべき最優先テーマであろう。本研究では，He注入前に時効したが，当然，He注入後に時効すべきであろう。また，実際の原子炉における使用温度は，例えば高速炉燃料被覆管の場合，600～700℃と考えられるが，これを例えば800℃に上げて加速試験を行うという考え方の妥当性についても検討する必要がある。

7807合金と7810合金を図4において子細に比較すると，僅かではあるがTiC添加の効果が認められる。すなわち，予歪+800℃，100 h の条件で比較すると，Ti添加の効果は明らかである（全伸び：6.9%→9.0%）。すなわち，このような高温においても，TiC の効果が全く無でないことは注目すべきである。実際の原子炉（HFIR）照射においても，700℃以下ではTiC の顕著なHe捕捉効果が認められている。[5] したがって，今後の研究テーマとしては，TiC 添加によってもHe 脆化が全く生じないということは不可能なので，TiC の添加がどの程度有効であるかを定量的におさえていくこと，特に色々の使用条件の変化に応じて，TiC の有効性がどのように変化するかを把握しておく必要がある。

固溶強化型合金に関してこれまでに得られている結果を合金中の Ni 量で整理して図5に示す。He 注入



7807：Fe-25Ni-15Cr-0.066C,
7810：Fe-25Ni-15Cr-0.023C-0.25Ti
7506：Fe-35Ni-15Cr-0.075C-1.5Mo-0.5Si-1.5Mn

図5　固溶強化型合金のHe脆化感受性に及ぼすニッケル含有量の影響
He 濃　度：5～10at. ppm
試 験 温 度：750℃
歪　速　度：$5\times10^{-4}s^{-1}$

前の全伸びは材料間で異なるので，He脆化に対するその材料固有の感受性を比較するために，He注入材の全伸び値そのものを用いるのは適当でない。ここでは，He脆化感受性を下式で定義した。

$$\text{He 脆化感受性}=\frac{\text{He 注入材の全伸び値}}{\text{He 非注入材の全伸び値}}$$

図5はこの形で整理した結果である。溶体化材では，25% Ni 材では高 Ni 化の影響は認められないが，35% Ni 材では明らかにHe脆化に対する感受性が増す。一方，冷間加工材では，Ni量が高いほど冷間加工による改善効果が小さくなる。この原因については現在のところ不明である。この結果からみると，He脆化の観点からいって，Ni量は最大25%までにとどめるのが好ましいといえる。

3．1．2　析出強化型合金

Fe-Ni-Cr オーステナイト系析出強化型合金では，合金の強度レベルや析出物の種類，分散状態がHe 脆化に大きな影響を与えると予想される。そこで，He注入の前後に種々の加工熱処理を行ってその影響を調べた。

7817及び7818合金について，これまでに得られている650℃引張試験結果における全伸びと引張強度との関係を図6に示す。γ' 及び γ'' 析出強化型合金では，

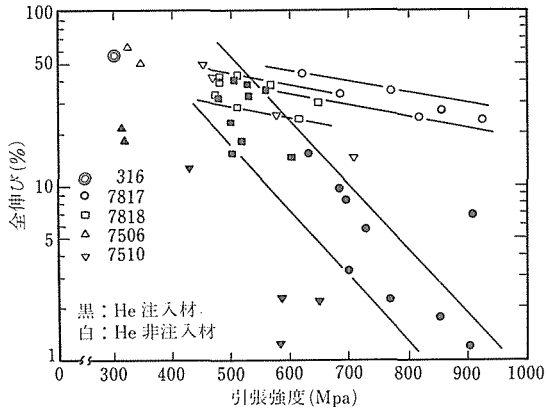


図6　各種の実験用Fe-Ni-Cr 系合金の全伸びに対する He 注入と引張強度の影響
He 濃度：5～10at. ppm
He 注入及び試験温度：650℃
歪速度：$5\times10^{-4}s^{-1}$

He を注入しない場合でも強度が大きくなると全伸び値は減小するが，Heを注入することによってこの減小傾向が著しく促進される。7818合金は7817合金よりHe脆化しにくいという結果になっているが，これは合金固有の性質というよりは強度レベルの高低によってこのような差が生じたものといえる。7818合金では，Nb量を3%と，この種の材料における Nb 添加量としてはやゝ低目におさえたために，γ''-Ni_3Nb の析出が充分に起こらずこのような結果になったものである。ここで注目すべきことは，7818合金は析出強化型合金としては低レベルの強度しか有していないが，316鋼と比較すると約2倍の引張強度を有している点であり，しかもこの強度レベルにおいて～30%の全伸びを有していることである。したがって，7818合金では少なくとも高温引張特性に関する限り，316鋼を基準として考えた場合，He脆化の改善がなされていると結論してよいと思う。

図6において，75シリーズと78シリーズの合金を比

較すると，前者のほうがHe脆化しやすいことがわかる。その原因は必ずしも明らかでないが，7510合金と7817合金を比較すると，化学組成的には，C，Al，B量が異なることが指摘される。また，適用した加工熱処理条件も全く異なっている。この結果より，He脆化は合金組成や加工熱処理に極めて敏感であるといえる。この点を更にはっきりさせるために，図6の7817合金と7818合金のHe注入材について，加工熱処理との関係を調べてみたのが図7である。この結果，7818合金

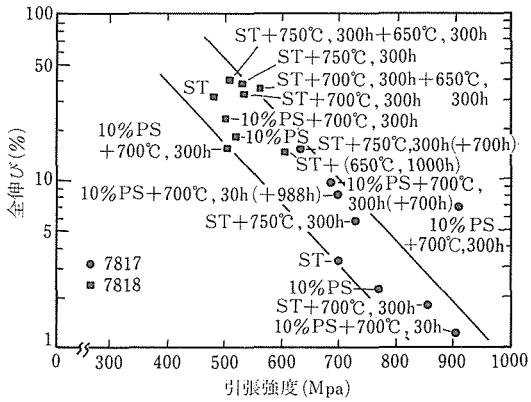


図7　7817合金と7818合金のHe脆化に及ぼすHe注入前及び注入後処理の効果。(　)内は，注入後熱処理条件を示す。この図は図6のHe注入材のデータを再掲したものである。

の10%PS+700℃,300hの1データを例外として，バンドの下側のデータは全てST材及び10%PS材であることがわかる。すなわち，同一強度レベルで比較した場合，He注入の前後に熱処理を受けないものは，注入の前後いずれか及び前後において熱処理を受けたものに比べて，全伸び値は低くなっている。すなわち，平均的にみた場合，バンドの上限と下限でファクター3程度の全伸び値の改善が認められる。この改善は熱処理温度が低く，時効時間が長いほど顕著になるようである。特に，7817合金で，10%PS+700℃，300h処理材はバンドの上に著しくとび出しているのが注目される。

7818合金では，加工材について延性劣化が認められるが，これはHe以外の原因による。すなわち，Heを注入しない材料において，既に長時間時効材において下に示すように全伸び値の低下が認められる。

前処理	全伸び値(%)
10%PS	28.1
10%PS+700℃，30h	29.3
10%PS+700℃，300h	23.9

まだ，データは充分でないが，7817合金と7818合金の前加工処理に対するこのような応答性の差が両合金の優劣をきめる決定的因子になるかもしれない。

加工熱処理によって，He脆化が抑えられるのは，固溶強化型合金の場合と同じく，TiC及びNbCの析出によるHe捕捉効果であろう。すなわち，加工による転位の導入のもとで，より低温で長時間，充分な時効析出をさせることによって，微細で高密度のMC型炭化物分散状態を実現させたときに最大のHe脆化改善効果が得られると期待されるが，本実験における試験結果はまさにこのような予測の正当性を示しているといえる。

以上は，He注入試験の結果であるが，この結果を実際の原子炉照射（中性子照射）の結果と比較するために，文献報告における中性子照射の結果を[6)~16)]図6と同一の型式で整理してみた。図8に結果を示す。こ

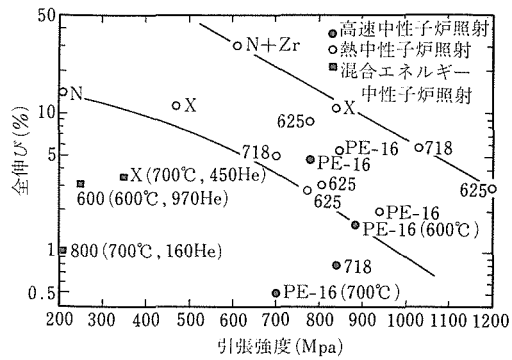


図8　中性子照射された各種商用合金の全伸びと引張強度との関係。試験温度は650℃(他の温度の場合には(　)内に示す)。また，混合エネルギー中性子炉の場合は生成He量をat.ppm値で(　)内に示す。

の図にはNi量25～45%の範囲の商用合金に関する結果のみを載せた。照射の種類としては，図に示しているように3つに分けられる。熱中性子炉では，生成されるHe濃度も数ppm～数+ppmのオーダーと考えられ，当He注入試験の場合と同程度である。図7と図8の結果を比較すると，熱中性子照射の結果とHe注入材との結果の対応は非常によい。この事実は，熱中性子炉における照射脆化は，高Ni量の析出強化型合金においてもおもにHeによる脆化であることを示しているものといえる。高速中性子照射の場合，全伸び値は熱中性子照射の場合のバンドの下側にきており，高速中性子照射特有の効果があることを示しているが，この場合にもHeがやはり大きな影響を有しているこ

とは確かであろう。したがって，ここで示したHe脆化に対するMC添加材の加工熱処理による改善効果は，高速炉照射においても期待してよいであろう。

以上2つの場合は，いずれもHe濃度が数十ppm程度の場合であるが，He濃度がさらに高くなった場合の結果を混合エネルギー中性子炉照射の場合が示している。すなわち，He濃度が100ppmを越すと，強度が低いにもかかわらず，著しいHe脆化を示している。核融合炉では，数百ppmから数千ppmのHeが予想されているので，核融合炉中性子照射環境は，高速中性子照射環境よりも更にいっそう苛酷であることを，このデータは示している。

3．1．3　He注入材のクリープ破断試験

高速増殖炉燃料被覆管は高温クリープ条件下で用いられる。そこでHeがクリープ破断特性に及ぼす影響を調べておく必要がある。

本試験研究においては，サイクロトロンによってHeを材料中に均一に注入しなければならないので，試験片の厚みは0.2mm以下に制限されている。まず，試験の第1段階として，このような薄い試験片を用いてもバルク材と同等の試験結果が得られることを，316鋼を用いて，700℃，1000hまでの試験時間の範囲で確認した。クリープ破断試験はすべて99.999%純度のAr雰囲気中で行っている。

図9及び**10**に溶体化処理された316鋼と7818合金のクリープ破断特性に及ぼすHe注入の影響を示す。316鋼及び7818合金ともに，クリープ破断応力及びクリープ破断伸びはHe注入によって低下する。クリープ破断強度の絶対値は，He注入材においても7818合金が316鋼よりも大きいが，非注入材に比較してどのくらいの割合で強度が低下しているかでみると，7818合金のほうが316鋼よりはるかにその低下の割合が大きい。

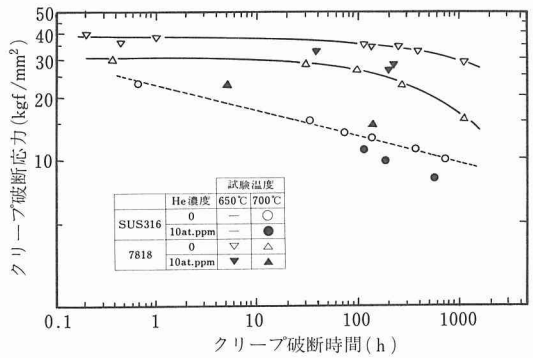


図9　316鋼と7818合金のクリープ破断強度に及ぼすHe注入の影響

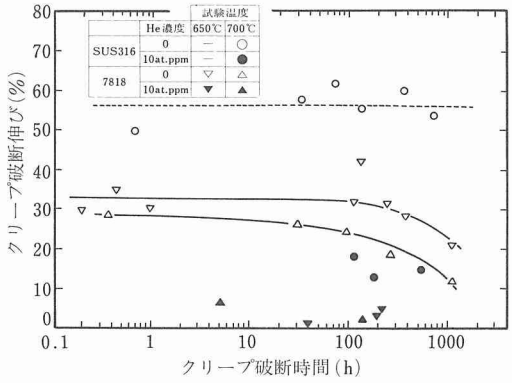


図10　316鋼と7818合金のクリープ破断伸びに及ぼすHe注入の影響

すなわち，7818合金は316鋼よりHe脆化しやすい。この低下の原因は破断伸びの減少に起因している。特に7818合金では，破断伸びが5%以下になっており，これは実用材料として好ましくない結果と思われる。

このようなクリープ破断特性の劣化は，高温引張試験における全伸びの低下の場合と同様にHe脆化によるものであるが，クリープ破断試験の場合のほうが，試験時間が長時間にわたるためにHeの影響をいっそう受けやすい。実際，7818合金の場合には，**写真1**に

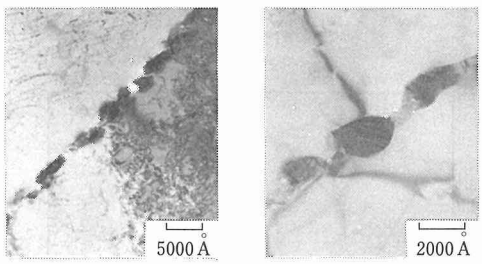


写真1　He注入した7818合金のクリープ破断試験後の粒界におけるNbC析出とNbC-マトリクス界面上のHe気泡の形成
試験応力：22.5kgf/mm²
破断時間：5.2h
試験温度：700℃

示すように粒界上に粗大なNbCが析出し，このNbC界面上にHe気泡が形成されているのが観察された。

先に述べたように，7818合金のHe脆化は，He注入前の時効処理によって著しく改善される。図9及び図10の結果は溶体化処理材についてのものなので，いわば最もHe脆化しやすい状態の材料についてクリープ破断試験を行ったことになる。上に，316鋼に比べて7818合金はHe脆化を受けやすいと述べたが，その一つの原因はこのためであるといえる。したがって，最

適な加工熱処理を行えば，7818合金においてもよりよい結果が得られるものと期待している。

3．2　ボイドスエリング

3．2．1　316鋼のボイドスエリング

我々は本試験研究において初めてスエリングの実験を始めたので，まず実験手法の妥当性を確認する必要があった。第1には直接的な意味での実際の実験上のノウ・ハウの確立ということであり，第2にはより基本的な問題になるが，照射粒子としてプロトン（H^+）を用いることの妥当性の問題であった。従来，イオン照射の場合には，Niを代表とする金属イオン，又は，超高圧電子顕微鏡による電子線が利用されており，プロトンによる照射試験はむしろ例外的な場合に属する。そこで，プロトンによる照射試験による結果を，中性子や重イオン，電子線による照射試験結果と比較し，その妥当性を検証する必要がある。この目的のために実験材料としては，これら各種の照射粒子に関するデータが最も豊富な316鋼を選んだ。

450～700℃照射における316鋼のボイド平均直径と数密度の温度依存性を図11に示す。従来，イオン照射においては，照射温度が高くなるにつれて，ボイドが核生成しにくくなるので，ボイド数密度が減小し，これに対応してボイドの大きさは温度の上昇とともに増大する結果が得られている。本実験の結果では，このような従来の常識に反して，数密度が650℃及び700℃において，600℃照射より大きくなっている。また，ボイドの大きさは，数密度の最低になる600℃でピークを示している。このようなボイド数密度と大きさの挙動に対応して，図12に示すように，スエリングは550

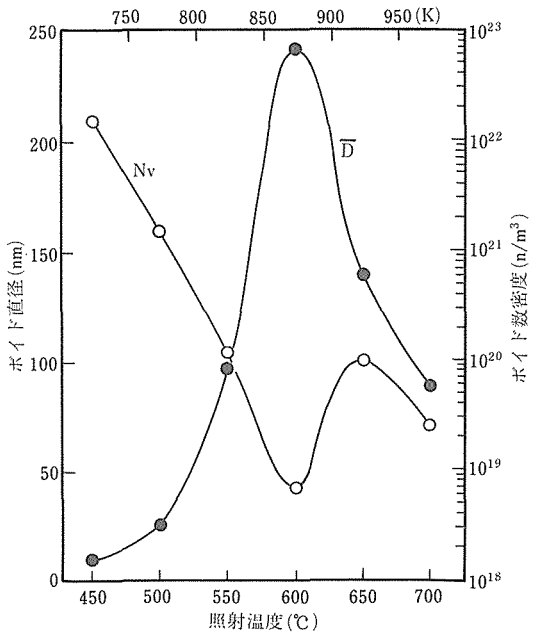


図11　316ステンレス鋼のボイド直径($\bar{D}$)とボイド数密度(Nv)に及ぼす照射温度の影響。照射粒子：150keVプロトン

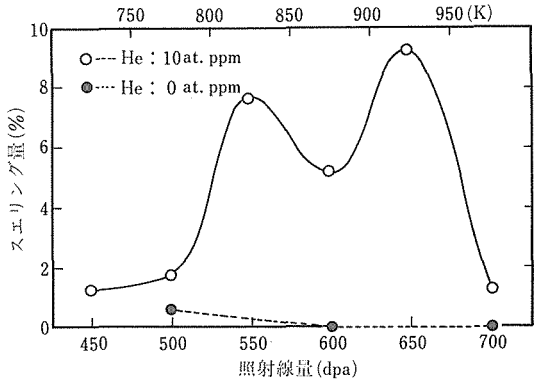


図12　316ステンレス鋼のボイドスエリングに及ぼす照射温度とHe予注入の影響
照射粒子：150keVプロトン

℃と650℃において2つのピークを示す複ピーク挙動を示している。これらの結果はプロトン照射前にHeを10at. ppm予注入した場合についてであるが，Heを予注入しない場合には，図12に示すようにスエリングは小さくなる。特に，600℃及び700℃ではボイドはHeが存在しない場合には形成されない。この結果は，316鋼の場合，高温において，Heがボイドの核形成過程において決定的な役割を演じていることを示しているとともに，同じガス原子でもプロトン，すなわちH原子はこのような作用がないこと，少くともHeにくらべると著しく小さいことを示している。

表4において，従来の各種照射粒子の場合と本試験研究におけるプロトン照射の場合をまとめて比較対照している。特徴的なことは，先にも述べたようにイオン照射，電子線照射では，スエリングの温度変化において単一のピークしか認められていないことである。これに対して，中性子照射では2つのピークが認められており，本試験結果の場合と一致している。すなわち，本実験ではイオン照射であるにもかかわらず，従来の同種の実験結果とは一致せず，中性子照射の結果と一致していることが重要な点である。

本試験において，スエリングピークが2つ存在する理由は以下のように推察される。一般に純金属においてはスエリングピークは1つである。当試験研究において認められた2つのスエリングピークの低温側に現

表4　中性子，各種イオン，電子による316鋼照射結果の相互比較

照射粒子の種類	原子はじき出し損傷速度 (dpa/s)	He予注入量 He (at. ppm)	照射温度 (℃)	照射量 (dpa)	スエリング・ピーク特性 ピーク温度 (℃)	スエリング値 (%)	スエリング速度 (%/dpa)	照射時間 (h)	文献
中性子	$\sim10^{-6}$	※	400—700	25	400 — 600 —	3.0 3.3	0.12 0.13	$\sim7\times10^{3}$	17)
中性子	$\sim10^{-6}$	※	430—740	37—42	470 — 620 —	7.5 4.8	0.19 0.12	$\sim1\times10^{4}$	18)
46.5MeV Ni^{6+}	$1\sim3\times10^{-3}$	10	450—750	40	650 —	6.0	0.15	3.7—11	19)
5 MeV Ni^{+}	$1\sim2\times10^{-2}$	20	500—700	40	650 —	2.0	0.05	0.1—0.6	20)
4.2MeV Fe^{+}	$\sim10^{-3}$	10	450—700	35	600 —	3.5	0.10	$\sim$9.7	21)
0.2MeV C^{+}	?	24	525—700	48	700 —	17	0.35	?	22)
1.0MeV H^{+}	5×10^{-3}	5	400—600	15—16	600 —	20	1.29	0.9	23)
1.0MeV e^{-}	5×10^{-3}	0	500—650	30	650 —	27.5	0.92	1.6	24)
0.15MeV H^{+}	7×10^{-5}	10	450～700	5 — 7	550 — 650 —	7.7 9.3	1.54 1.33	25	本研究

※中性子照射の場合には，～30at. ppm のHeが照射中に生成する。

われるピークは純金属に現れるピークと同一の機構によって生じたものと考えられる。高温側ピークの原因は炭化物の析出による。すなわち，透過電子顕微鏡による観察結果によると，非照射材においても，すなわち，照射しない状態で照射した材料と同一条件の熱履歴を受けた材料においても，$M_{23}C_6$炭化物と思われる粒界析出が認められたが，照射することによってこの粒界析出物の大きさが増し，析出量が増大しているのが認められた。316鋼中の合金成分であるCは固溶状態でスエリングを低下させるのに有効な元素であることが知られている。また，Siなどの置換型溶質原子もスエリングを低下させる。照射することによって，マトリクス中のこれらの有効元素が$M_{23}C_6$の中にとり込まれて析出し，結晶粒内の溶質濃度が低下することによってスエリングが増加し，第2のスエリングピークが現われたものであろう。

それでは，従来，イオン照射ではなぜ単1ピークしか生じなかったのであろうか。この原因は2つ考えられる。

1）原子はじき出し損傷速度を考えると，中性子照射の場合を1とすると，プロトン照射の場合，10^2～10^3倍，重イオン照射の場合10^4～10^5倍になっている。スエリングピーク温度は損傷速度が大きくなるにつれ高温側にシフトすることが知られている。他方，析出現象はある温度でもっとも生じやすいと考えられる。すなわち，$M_{23}C_6$炭化物析出の場合，650℃がこの温度に相当する。重イオン照射では，低温側ピークが高温側にシフトしてきて，この析出領域と重なったために見かけ上，ピークが1つになったと考えられる。

2）重イオン照射の場合，損傷速度が速いということは照射時間が短かいということであり，このため充分な析出反応が生じなかったと考えられる。

中性子照射の場合，本実験のプロトン照射に比べて，照射時間は桁違いに長いので，更に複数個の析出現象が併存していると思われる。したがって，単に複ピーク挙動が認められたから，プロトン照射の場合と中性子照射の場合が同じであるというような結論は下せない。

プロトン照射と他の照射粒子との極だった今一つの相違点は，規格化されたスエリング速度（すなわち，1 dpa当りのスエリング量）の大小の差にある。特に中性子照射とプロトン照射を比較すると，後者のスエリング速度は前者の約10倍になっている。(表4，右から2つ目の欄参照)。すなわち，プロトン1 dpaの照射はスエリングの観点からは中性子10 dpaの照射に対応する。このような結果になるのは，両照射粒子による欠陥構造が本質的に異なることを示唆しているが，他面，プロトン照射では，低い照射線量で高いスエリング値が得られるので，スエリング特性の評価には都合の良い面もある。すなわち，プロトン1 dpa＝中性子10dpaという実効線量を導入することによって，高照射線量域のデータを容易に得ることができる。本試験研究では，すべての結果はプロトンの場合のdpaで示しているので，本試験データを中性子の結果と対比させる場合にはdpa値を10倍する必要がある。

以上述べてきたことを要約すると，プロトン照射は

少なくとも定性的には中性子照射とよく対応する。ただし，絶対値の評価ということに関しては，実効線量というような概念を現時点では導入しなければならないので，設計データの取得の場合のように，スエリング—照射線量間の絶対的関係が必要な場合には注意を要する。しかし，本試験で得られた結果によって，一般的な照射機構の解明といった基礎的な目的のためには，プロトン照射は充分有用であると結論してよいと思う。

3．2．2　Fe-Ni-Cr系合金のスエリング特性

Fe-Ni-Cr系合金においてはNi量の影響が重要である。図13に示すように，Ni量が25%から45%に増加す

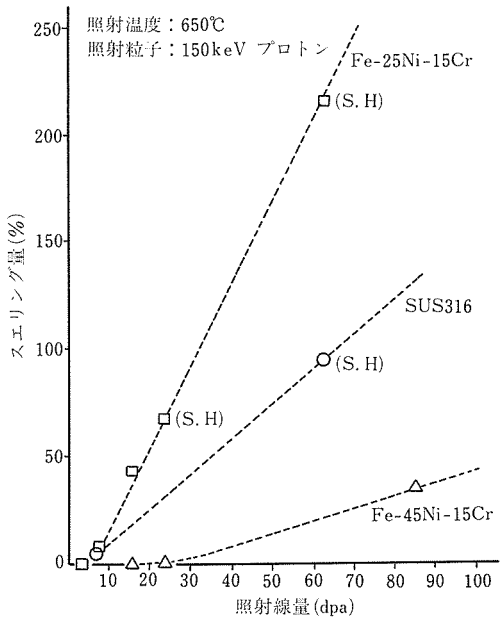


図13　316鋼と実験用Fe-Ni-Cr系合金のスエリング特性の比較。(S. H)のデータはステップ・ハイト法による推定値を示す。

ると，スエリングは著しく低下する。316鋼のNi量は12%であり，それにもかかわらず，Fe-25Ni-15Cr系よりスエリングが低いのは，Si, Mn, P, Moなどの添加合金元素を含むためである。なお，これから以後の照射はすべてプロトン照射によるものであり，先に述べたように，このデータを中性子照射のデータと比較する場合には，プロトン1dpa＝中性子10dpaの割合で換算する必要があることを指摘しておきたい。また，高速増殖炉における目標照射量は中性子照射で100dpaであるから，ここに示すプロトン照射の結果は極めて高線量の中性子照射に対応しているといえる。

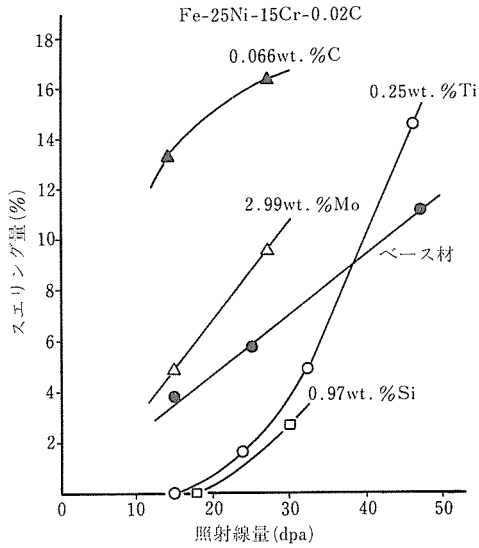


図14　Fe-25Ni-15Cr-0.02Cのスエリング特性に及ぼす添加元素の効果
照射温度：650℃
照射粒子：150keV プロトン

Fe-25Ni-15Cr-0.02C系に1種類の添加元素を加えた場合の効果を図14に示す。Cは添加レベルを高めたことになるが，この場合には添加量の増大によってスエリング量は増大している。Cレベルを高めたことによって炭化物析出が生じやすくなって，スエリングが増大したのではないかと考えられるが，詳細は不明である。Moの添加はボイドスエリングの低下には効果がない。Ti, Siの添加はスエリングの低下に顕著な効果があり，特に20dpa以下ではスエリングはほとんど零におさえられる。しかし，特にTiについて明瞭に示されているが，照射線量の増加とともにスエリング量は急増する。Tiの場合は，TiCとして，スエリング抑制に効果のあるTi, Cがともに析出してその効果を失うためと考えられる。

以上，述べてきたように，合金中における析出反応はスエリング挙動に大きな影響を及ぼす。そこで，プロトン照射前に650℃において最大8000 hまでの時効処理を行い，スエリング挙動に及ぼす影響を調べた。結果を図15，図16，図17及び図18に示す。今までに述べてきたところに従えば，時効材ではスエリングが増大することが予想される。図16及び図18では予想と結果は一致しているが，図15及び図17では単純な変化になっていない。また，析出によって有効元素がマトリクスにおいて枯渇するので，ボイド数密度は時効材のほうが大きくなると思われる。図16及び図18は予想通りの挙動を示すが，図15及び図17では減少が認められ

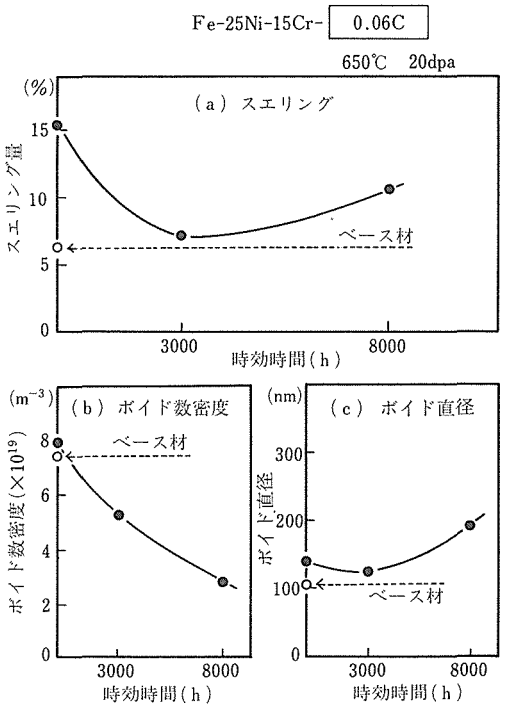


図15 7807合金のスエリング挙動に及ぼす照射前時効の影響

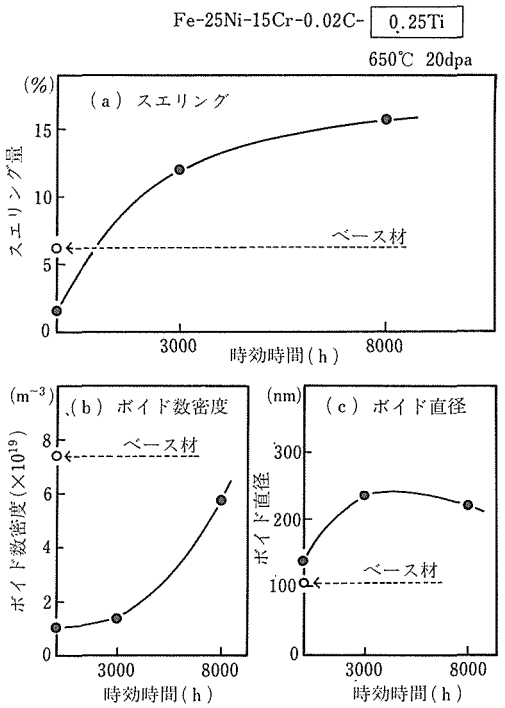


図16 7810合金のスエリング挙動に及ぼす照射前時効の影響

る。

現時点では，合金系においては，そのスエリング挙

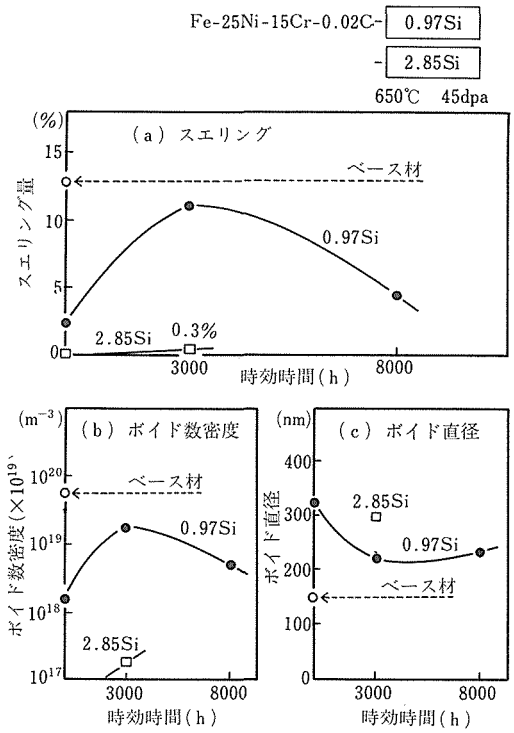


図17 7812合金と7813合金のスエリング挙動に及ぼす照射前時効の影響

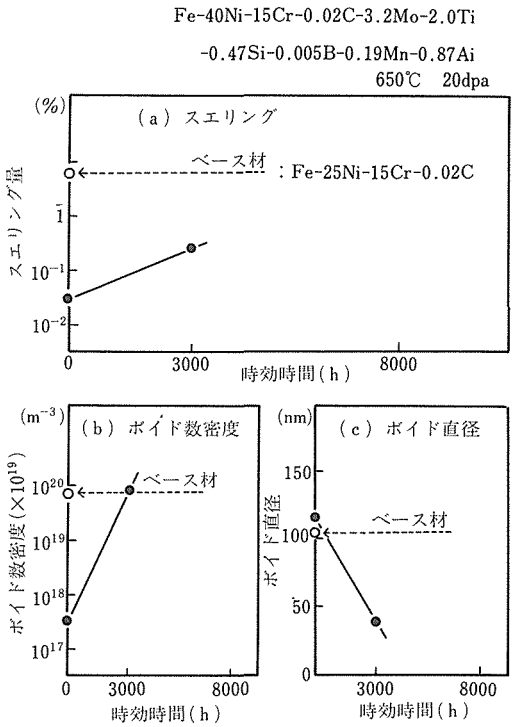


図18 7817合金のスエリング挙動に及ぼす照射前時効の影響

動は極めて複雑であって，添加元素の効果をスエリングの機構にまで立入って，系統だてて説明するにはまだ情報不足の状況であるといえよう。将来，分析電顕などの新しい手段を用いて，合金元素の効果を，マトリクス内に固溶しているものの効果と，析出物として存在しているものの効果とにはっきり分離してとらえていく必要がある。

4 結　論

Fe-Ni-Cr オーステナイト系合金について，JMTR中性子照射試験，サイクロトロンによるHe注入脆化試験，プロトン照射によるスエリング評価試験などを行った。高速炉及び核融合炉の炉心材料としては，多くの材料特性を考慮に入れて，化学組成や製造条件の最適化をはかる必要がある。照射特性として，スエリング，照射クリープ，照射脆化，中性子経済，及びナトリウムとの共存性を考慮に入れて以下の結論を得た。

1）ベースの基本組成としてはFe-25%Ni-15%Cr系が好ましい。

2）スエリングの低下には，Ti, Siの添加が有効である。

3）Cのレベルの最適化をはかる必要がある。

4）照射脆化（特にHe脆化）を改善するためには，TiCなどのMC型炭化物の利用が有望である。

5）MC型炭化物のHe捕捉効果を最大限に発揮させるためには，適当な加工熱処理を施す必要がある。

今後の課題としては，

6）これまでに欠けていた照射下クリープ特性の評価と，スエリング—照射下クリープ相関々係の確立，

7）長時間照射効果の評価，

8）MC型炭化物複合添加による更にいっそうのHe脆化の改善，

9）照射下偏析・析出と照射下における材料特性劣化との関係の把握，

などをあげておきたい。

なお，He注入脆化試験は理化学研究所との共同研究のもとに行ったものである。

参考文献

1）白石春樹，ほか：金属材料技術研究所研究報告集2，昭和56年版，p. 51.

2）永田徳雄，ほか：同上，p. 69.

3）Maziasz, P. J. and Roche, T. K.: J. Nucl. Mater., 103 & 104 (1981), 797.

4）Kesternich, W. and Rothout, J.: ibid., 845.

5）Horak., J. A., et al.: Proc. Int. Conf. on Irradiation Behaviour of Metallic Materials for Fast Reactor Core Components, p. 325, June 1979, Ajaccio, France.

6）Böhm, H., Hauck, H. and Laue, H. J.: Metall., 22 (1968), 1192.

7）Broomfield, G. H.: ASTM STP, 457 (1968), 38.

8）Garzarolli, F., Francke, K. P. and Fisher, J.: J. Nucl. Mater., 30 (1969), 242.

9）McCoy, H. E.: J. Nucl. Mater., 31 (1969), 67.

10）McCoy, H. E. and Gehlbach, R. E.: J. Nucl. Mater., 40 (1971), 151.

11）Brinkmann, C. R.: ASTM STP, 529 (1972), 473.

12）Sklad, P. S., Clausing, R. E. and Bloom, E. E.: ASTM STP 611 (1976), 139.

13）Ward, A. L., Steichen, J. M. and Knecht, R. L.: ibid., 156.

14）Barnaby, J., et al.: Proc. Int. Conf. on Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, p. 159, June 1977, Scottsdale, Arizona, USA.

15）Böhm, H. and Closs, K. D.: ibid., p. 347.

16）Wiffen, F. W.: ASTM STP, 683 (1978), 88.

17）Watkin, J. S., Gittus, J. H. and Standring, J.: Radiation Behaviour of Fuel Cladding and Core Components, p. 467 (1974), Karlsruhe.

18）Bramman, J. I., et al.: Ref. (14), p. 479.

19）Hudson, J. A.: J. Nucl. Mater., 60 (1976), 89.

20）Johnston, W. G., et al.: (a) ASTM STP, 529 (1973), 213; (b) CERD-Rep. 72 CRD, p. 262 (1972).

21）Blamires, N. G. and Worth, J. H.: AERE-R-7974, (1975).

22）Terasawa, M., et al.: Ref. (14), p. 509.

23）Keefer, D. W., Pard, A. G. and Kramer, D.: AI-AEC-13033, (1972), p. 1.

24）Makin M. J. and Walters, G. P.: Proc. Consultant Symp. on Phys. Irradiation Produced Voids, (Harwell Sep. 1974), AERE-Rep. R 7934, (1975).

研究発表

（口頭）

1）オーステナイト系ステンレス鋼の中性子照射脆化に関する研究，白石春樹，永田徳雄，渡辺亮治，日本原子力学会年会，50. 4.

2）オーステナイト系ステンレス鋼の中性子照射脆化に及ぼす前処理の影響，白石春樹，永田徳雄，渡辺亮治，日本原子力学会　秋の分科会，50. 11.

3）SUS316ステンレス鋼のヘリウム脆化に及ぼす照射温度と予歪の影響，新野　仁，白石春樹，渡辺亮治，上坪宏道*，河野功*，四方隆史*，日本金属学会，52. 10.

4）SUS316鋼のHe脆化，白石春樹，渡辺亮治，核融合連合講演会，53. 2.

5）SUS316ステンレス鋼のヘリウム脆化に及ぼす照射後時効処理の影響，新野　仁，白石春樹，渡辺亮治，上坪宏道*，河野功*，四方隆史*，日本金属学会，53. 10.

6）金属材料のHeイオン照射，白石春樹，新野　仁，木本高義，渡辺亮治，京都大学原子炉実験所「原子力材料と照射損傷」短期研究会，53. 2.

7）高Niステンレス鋼の中性子照射脆化，白石春樹，新野　仁，渡辺亮治，日本原子力学会年会，53. 3.

8）316鋼のHe脆化，白石春樹，新野　仁，渡辺亮治，日本原子力研究所材料照射研究会，53. 4.

9) 高Niオーステナイト系合金のHe脆化，白石春樹，新野　仁，渡辺亮治，上坪宏道*，河野　功*，四方隆史*，日本原子力学会年会，54．3．
10) 長時間プロトン照射したSUS316ST材におけるボイドスエリング，木本高義，白石春樹，渡辺亮治，日本原子力学会　秋の分科会，54．10．
10) プロトン照射したFe-Ni-Cr合金のボイドスエリング，木本高義，白石春樹，山本徳和，渡辺亮治，日本原子力学会年会，55．3．
12) 析出強化型Fe-Ni-Cr系合金のHe脆化に及ぼす時効処理の影響，白石春樹，新野　仁，山本徳和，貝沼紀夫，渡辺亮治，上坪宏道*，河野　功*，四方隆史*，日本原子力学会年会，55．3．
13) He注入したFe-Ni-Cr系合金の脆化に及ぼす化学組成と前処理の影響，白石春樹，新野　仁，山本徳和，吉田平太郎，上坪宏道*，河野　功*，四方隆史*，日米セミナー，日本原子力研東海研，55．10．
14) Fe-Ni-Crオーステナイト系合金のHe脆化，白石春樹，山本徳和，新野　仁，吉田平太郎，上坪宏道*，河野　功*，四方隆史*，日本金属学会，56．4．
15) Heを注入したSUS316及びγ″析出強化型合金のクリープ特性，山本徳和，白石春樹，吉田平太郎，上坪宏道*，河野　功*，四方隆史*，日本金属学会，56．4．
16) Fe-25Ni-15Cr-0.02C-X(Ti, Si, Mo, C)合金のボイドスエリングに及ぼす長時間時効の影響，木本高義，白石春樹，吉田平太郎，日本金属学会，56．11．
17) 金材技研における第1壁材料及び低原子番号被覆材のイオンシミュレーション試験，白石春樹，木本高義，山本徳和，岸本直樹，吉田平太郎，ほか，日米セミナー，オークリッジ国立研究所，57．2．

（誌上）

1) Helium Embrittlement of CTR Materials Simulated by α-particle Bombardment，渡辺亮治，白石春樹，新野　仁，上坪宏道*，河野　功*，四方隆史*，The Institute of Physical and Chemical Research, Cyclotron Progress Report, 10 (1976), 104.
2) Effects of Irradiation Temperature, Prestrain, and Helium Concentration on The Helium Embrittlement of Type 316 Stainless Steel，新野　仁，白石春樹，渡辺亮治，上坪宏道*，河野　功*，四方隆史*，ibid., 11 (1977), 114.
3) Helium Embrittlement of First Wall Materials of Fusion Reactor，白石春樹，新野　仁，渡辺亮治，上坪宏道*，河野　功*，四方隆史*，ibid., 12 (1978), 96.
4) Effects of Strain Rate on High Temperature Mechanical Properties of Helium-Injected Fe-Ni-Cr Austenitic Alloys，白石春樹，新野　仁，渡辺亮治，上坪宏道*，河野　功*，四方隆史*，ibid., 13 (1979), 89.
5) プロトン照射したSUS316ST材におけるボイドスエリング，白石春樹，木本高義，昭年53年度科学研究費，総合研究(A)「高中速中性子による材料の照射損傷」に関する研究報告，p. 59, 1979年3月．
6) Irradiation Embrittlement of High Nickel Precipitation-Hardened Austenitic Alloys，白石春樹，新野　仁，渡辺亮治，International Conf. on "Irradiation Behavior of Metallic Materials for Fast Reactor Core Components" June 5—8, 1979, Ajaccio, Corse, France.
7) Effects of Pre-Irradiation Treatments and Minor Composition Modification on Neutron Irradiation Embrittlement of 316 Stainless Steel，白石春樹，永田徳雄，渡辺亮治，J. of Nuclear Materialls 87, No. 1 (1979), 157.
8) プロトン照射したFe-Ni-Cr合金のボイドスエリング，木本高義，白石春樹，昭和55年度科学研究費特別研究「重照射効果によるボイドスエリングに及ぼす合金元素の影響」に関する報告書．
9) Void Swelling of Solution-Annealed Type 316 Stainless Steel under Long Time Proton Irradiation，木本高義，白石春樹，渡辺亮治，J. of Nuclear Science and Technology 19, No. 3 (1982), 202.

---

*理化学研究研

クリープデータシートの作成（Ⅰ）

材料強さデータシート
クリープ試験部（昭和47年5月材料試験部より改組）
横井　信，　田中千秋，　門馬義雄，　新谷紀雄，
池田定雄，　伊藤　弘，　馬場栄次，　清水　勝，
宮崎昭光，　山崎政義，　田中秀雄，　京野純郎，
坂本正雄，　横川賢二，　金丸　修，　貝瀬正次，
今井義雄，　永井秀雄，　坂井義和，　村田正治，
金子隆一，　江頭　満，　森下　弘，　松崎恵子，
九島秀昭，　本郷宏通，　宮崎秀子，　渡部　隆，
長島伸夫，　河田和美[*1]　吉田　進[*2]　吉村　浩[*3]
依田連平[*4]　鎌倉将英[*5]　小山利子[*6]　竹内武志[*6]
米谷隆治[*7]　倉持　貢[*8]　小椋重人[*9]　揚山克治[*6]
鈴木富雄[*10]　対馬鉄雄[*11]　田原寿明[*6]　吉水正義[*12]
小野寺満[*6]　佐藤　栄[*6]　山崎寿郎[*13]　北沢義昭[*6]
鯰江紘子[*14]　小林　章[*6]　加藤　隆[*6]　竹岡敏雄[*6]
水野雅夫[*15]　煤田伸由[*16]　益山美知子[*6]　大倉義衛[*17]
鈴木恒雄[*18]　益山正次[*19]　坂原　聡[*6]　吉水麗子[*6]
森　修[*6]　堀内　斉[*6]　吉田吉栄[*20]　米山由美[*21]
村田　保[*22]
昭和41年度～昭和55年度

要　約

火力発電プラント，原子炉，石油及び合成化学反応装置などの高温構造機器は10～30年にわたって，高温・高圧下で運転される。したがって，これらの高温構造材料の長時間クリープ特性を正確に把握することが，設計，建設，運転及び保守における装置の安全性と信頼性を確保するために必要である。

当研究所は昭和41年度より，産業界の強い要望と支持を受けて，約40種類もの国産高温用金属材料について，設計許容応力値の実証に必要な最長10万時間（約11年半）目標のクリープ及びクリープ破断試験を行い，その結果をクリープデータシートとして内外に公表している。本計画では，現実の高温プラントなどで使用されている耐熱鋼及び耐熱合金と同一チャージの市販材料合計約350チャージをサンプリングし，本計画の実施のために設置した1,000台を超えるクリープ試験設備により計画的，組織的に試験を進めている。そして，これまでに32種類の材料について，54部（改訂版を含む）のデータシートを刊行した。当所のクリープデータシートは，一般の試験研究機関では，その取得が非常に困難な長時間データを大量に含んでいるため，

＊1　現在当所客員
＊2　現在東洋大学
＊3　現在日本工業大学
＊4　現在千葉工業大学
＊5　現在㈱東陶サービス
＊6　退職
＊7　現在神奈川学園
＊8　現在清水建設㈱
＊9　現在オンワード樫山
＊10　現在㈱神戸製鋼所
＊11　現在信和産業㈱
＊12　現在無機材質研究所
＊13　現在㈱マグネットリング
＊14　現在東京理科大学大学院
＊15　現在コスモ企業㈱
＊16　現在防衛庁技術研究本部
＊17　現在㈱アマダ
＊18　現在㈱日本電気協会
＊19　現在東新通商㈱
＊20　現在新庄市立新庄中学校
＊21　現在信濃特機㈱
＊22　現在神奈川県立荏田高校

今や国際的にも基準的な高温強度データ集の一つとみなされている。

実用材料の長時間クリープ破断データはチャージ間で大きなばらつきを示しており，その要因を統計的方法や微細組織の面から検討し，破断データを統一的に表現する時間・温度パラメータ法の検証やクリープ破壊機構領域図の作成などの研究を進め，微量不純物のクリープ特性に及ぼす効果など多くの新しい知見を得たばかりでなく，一部の鋼種（チャージ）については現行の設計許容引張応力値は必ずしも控え目ではないことを実証した。

高温引張，クリープ破断及びクリープ試験により得られた大量のデータ（延べ試験時間で約9,000年)は，材料ごとにデータファイルとして，計算機によるアクセスが可能な形式で蓄積されている。今後は，ASME設計コードで新しく要求され，高速炉などの設計解析に必要とされているが，信頼性のあるデータが非常に不足しているクリープ伸びデータを取上げ，高温用機器のより合理的な設計データを提供するとともに，材料の高温強度の信頼性向上に寄与するような研究を更に進めようとしている。

1 緒　言

火力発電用蒸気タービンの入口最高温度及び圧力は，戦前戦後を通じて長い間，450℃-45kgf/cm^2 であったが[1] 1950年代に入り，数年のうちに亜臨界圧（例えば566℃-169kgf/cm^2），そして超臨界圧（例えば，566℃-246kgf/cm^2）へと急速な発展をみせた。また，ほぼ同年代にいわゆる高度成長産業として，石油化学工業やガスタービンなども著しく進歩した。これらの高温構造物の製造，建設に当っては，より苛酷な高温・高圧に耐える高温用金属材料（耐熱鋼及び合金）の開発が前提条件であった。そして，高温用金属材料の強度特性に対しては，これまでの短期荷重に対する強さのみならず，新たに高温において時間に依存する長時間強さ，すなわち，クリープ強度が要求されるようになった。このように，熱効率向上のために運転温度を上昇させた結果，熱機関類の設計に当っては，10～30年間の長期にわたるクリープ強度特性の把握が必要になり，それらの構造材料特性評価に，大きな質的変化をもたらした。

一方，これらの高温構造物は公共性の立場から，その安全性の確保のため，各国とも法令などにより，材料のクリープ強度に基づいた許容引張応力値を定め，設計上の制限を行っている。我が国においても，電気事業法や高圧ガス取締法などに基づき，これらの数値を規定している[2] しかし，国産の高温用金属材料の高温強度特性に関する信頼すべき長時間データの蓄積が乏しかったため，許容応力値は米国など諸外国の例を参考に決められており，安全性の確保と信頼性の向上のために国産材料に関する長時間クリープデータの取得が強く望まれていた[3]

金属材料技術研究所では，このような背景のもとで産業界及び学協界の協力を得て，国内で製造，市販されている各種の代表的な高温用金属材料を対象に，中立的な立場で，高温強度特性を求める材料試験を系統的に行うこととし，これをクリープデータシート作成計画と名付けた。本計画の具体化に先立って，有識者による懇談会やアンケート調査に基づいて，1961年，所内にクリープ委員会を作り，クリープデータシート作成のための予備的な試験に着手した。そして，本研究所に隣接する約5,200m^2 の現在地がクリープ試験庁舎建設のため防衛庁から移管され，1964年から1968年にかけて，後述のようなクリープ試験設備が整備された。この間，1966年にクリープデータシート作成のための試験を開始した。

本計画は，設計に必要な10万時間（約11年半）強度などの基準的データを，短時間からの外挿ではなく，一般の民間企業体では系統的に求めることが不可能と思われる10万時間にわたる試験を実施して求め，その結果を広く公表することによって，これら高温用材料の適正な使用，高温機器類の安全性確保と信頼性の向上に寄与することを目的としている。

本計画の実施に当っては，産業界のニーズを充分に反映させるため，日本鉄鋼協会・高温強度研究委員会(旧クリープ委員会)〔委員長：田村今男(京大教授)〕及びその下部組織である金材技研クリープデータシート連絡分科会〔主査：田中良平(東工大教授)〕の要請に基づいて，試験材料や試験条件の選定を行っている。

本報告は，第1期（1966～1980年）クリープデータシート作成計画とその成果について，総合的に述べたものである。

2 計画の策定と試験設備の整備

2．1 クリープデータシート作成計画

クリープデータシート試験では10年を超える長期間の連続試験を多数の鋼種について，計画的に実施する

必要があった。そこで，計画の策定に当り，まず高温機器・構造物に使用される金属材料の中で，長時間クリープデータの必要な鋼種の数を調査したところ，少くとも数十種類に達することがわかった。クリープデータシート作成のための予備試験の結果から，クリープ破断データはチャージ間で大きなばらつきを示すことが予想された。したがって，設計上意味のある実用材のデータは，同一鋼種について製造履歴の異なる複数チャージによるものでなければならない。一方，産業界においては，1962年にクリープ試験技術研究組合が発足し，クリープ試験技術の標準化について研究が進められた。引続き1963年にはクリープセンター設立準備委員会が設立され，クリープに関する国立試験機関設置の要望が高まっていた。

このような情勢のもとに，1964年から本研究所にクリープ試験庁舎の建設が認められ，1965年には新しい組織として材料試験部が発足した。そして1966年から国産高温用金属材料のクリープデータシート作成に関する試験研究を開始した。その間，長時間クリープ試験の実施に必要な設備及び施設の整備が進められ，1969年3月に当初計画による完成をみた。

クリープデータシートの対象材料は，国産の実用金属材料であり，下記の基準[4]により選択している。

(1)事業用火力発電，原子力発電，石油及び合成化学，ガスタービンなどの高温装置，機器用材料として一般に使用されている標準的規格材料

(2)原則として市販材料

(3)2社以上で製造実績があり，特許などの問題がない材料

(4)近い将来，実用化が期待され，かつ重要と思われる材料

このような選択基準のもとに，これまでに**表1**に示す43種類，340チャージの試験材料を，延べ143社の製造業者(溶接継手の施工業者を含む，1982年1月現在)からサンプリングした。

試験内容としては，高温構造設計データとしてのニーズの高い長時間クリープ破断試験を中心として，室温及び高温引張試験と一部の鋼種についてはクリープ(伸び)試験も行うこととした。このほか，化学分析(材料製造者によるミルシートに示されていない元素を含む)，結晶粒度試験，硬さ試験及び顕微鏡組織観察なども加えた。なお，化学分析については，当所，化学分析室の協力を得た。具体的な試験手順などについては，当時の英国規格[5]やクリープ試験研究組合での成果などを参考に，金材技研クリープデータシート連絡分科会での検討に基づいた作業方案を定めた。

最長試験時間は，米国機械学会のボイラ，圧力容器コード(ASME Boiler and Pressure Vessel Code)で規定している許容応力値の設定基準に基づき，火力や原子力発電設備に関係する材料については10万時間を目標としたが，化学工業やガスタービン関係は3万時間を超えるデータの取得を目標とした。クリープ及びクリープ破断試験の温度は，試験材料が実際に使用される温度域で50℃又は100℃間隔で3～5水準とした。高温引張試験は室温からクリープ破断試験温度の最高プラス50℃まで，100℃間隔を原則とし，かつクリープ破断試験温度付近では50℃間隔とした。

得られたデータは，材料の種類ごとに，なるべく生の形で表と図にまとめ，金材技研クリープデータシート(NRIM Creep Data Sheet)として発表している。最長試験時間が10万時間の場合，材料のサンプリングから，データの取得，整理までは，約15年もの月日を要する。そこで，後述のようにそれぞれのデータシートは最終版に至るまでに，途中結果をいくつかの段階に分けて刊行することにした。これと並行して，クリープデータの整理解析方法，金属組織学的検討などの関連研究も積極的に行うこととした。

2．2　クリープ試験設備及び施設

上記のような長期間試験を安定して行うように特別に配慮した付帯施設の建設が1964年から1968年にかけて進められた。すなわち，クリープ試験庁舎(5,508m^2)，特高受変電(20kV，3,000kVA)，空気調和(220冷凍トン×3基)及び停電にそなえた自家発電(1,250kVA×2基，1分以内に切換送電可能)などの諸設備である。クリープ試験設備は**表2**のように，現在でも一箇所の設備としては世界一の規模である。更に1978年には，これらのクリープ試験機の運用管理と約2,400点の温度測定を自動化したクリープ試験温度監視装置を導入した[6]。

3　試験材料

3．1　試験材料のサンプリング

表1に示した試験材料は，国内で製造され，原則として内外の発電用ボイラ，タービン，熱交換器，圧力容器，反応容器及びガスタービンなどで実際に使用されるものと同じ溶解材の中から無作為に，1製造者あたり1～3チャージずつサンプリングしたものである。なお，一部の耐熱合金については，精密鋳造により直接試験片を製作した。更に，高温構造物における溶接部のクリープ強度は，構造健全性の立場から特に重要

表1　クリープデータシート作成のために採取した試験材料

材料名	主要成分	用途	試験温度 (℃)	製造者数	チャージ数	採取年度
板材						
SB 49	0.25～0.30C	ボイラ・圧力容器	400 450 500	3	8	41
SBV 2	1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni	ボイラ・圧力容器	450 500 550	2	5	41
SPV 50	(60キロ級高張力鋼)	圧力容器	400 450 500 550	6	21	44～46
SCMV 2-NT	1 Cr-0.5Mo	圧力容器・反応容器	450 500 550 600 650	5	8	47～49
SCMV 3-NT	1.25Cr-0.5Mo-Si	圧力容器・反応容器	500 550 600 650	5	14	44～46
SCMV 4-NT	2.25Cr-1 Mo	圧力容器・反応容器	500 550 600 650	3	7	42
ASTM A542	2.25Cr-1 Mo	圧力容器・反応容器	450 500 550 600 650	4	9	47, 48
SUS 304-HP	18Cr-8 Ni	原子炉構造材	500 550 600 650 700	2	7	49, 50, 53
SUS 316-HP	18Cr-12Ni-Mo	反応容器	600 650 700 750 800 850	1	2	42
管材						
STB 42	0.2C	ボイラ・熱交換器	400 450 500	3	9	41
STBA 12	0.5Mo	ボイラ・熱交換器	450 500 550	4	12	42
STBA 20	0.5Cr-0.5Mo	ボイラ・熱交換器	450 500 550 600	3	9	44
STBA 22	1 Cr-0.5Mo	ボイラ・熱交換器	500 550 600 650	4	11	41
STBA 23	1.25Cr-0.5Mo-Si	ボイラ・熱交換器	500 550 600 650	4	10	41
STBA 24	2.25Cr-1 Mo	ボイラ・熱交換器	500 550 600 650	4	12	41
STBA 25	5 Cr-0.5Mo	ボイラ・熱交換器	500 550 600 650	3	9	42
STBA 26	9 Cr-1 Mo	ボイラ・熱交換器	550 600 650 700	4	11	43
SUS 304H TB	18Cr-8 Ni	ボイラ・熱交換器	600 650 700 750	3	9	41
SUS 321H TB	18Cr-8 Ni-Ti	ボイラ・熱交換器	600 650 700 750	3	9	41
SUS 316H TB	18Cr-12Ni-Mo	ボイラ・熱交換器	600 650 700 750	3	9	41
SUS 347H TB	18Cr-12Ni-Nb	ボイラ・熱交換器	600 650 700 750	3	9	46
鍛圧材						
ASTM A470-8	1 Cr-1 Mo-0.25V	タービンロータ	500 550 600 650	4	11	41
SUS 403-B	12Cr-0.1C-low Si	タービンブレード	450 500 550 600	3	9	42
SUH 616	12Cr-1 Mo-1 W-0.3V	タービンブレード	500 550 600 650	3	9	41
SUS 316-B	18Cr-12Ni-Mo	高温用棒	600 650 700 750 800 850	3	6	42
鋳造品						
ASTM A447 II (HH)	25Cr-12Ni	高温用鋳鋼品	700 800 900 950	5	5	47～49
SCH 22-CF(HK40)	25Cr-20Ni-0.4C	石油化学工業用遠鋳管	800 900 1,000 1,050 1,100	7	14	42
ACI HP	25Cr-35Ni	化学工業用鋳鋼管	900 1,000 1,100	6	7	47～49
ASTM A356-9	1 Cr-1 Mo-0.25V	タービンケーシング	450 500 550 600	3	9	44, 45
耐熱合金						
A286	15Cr-26Ni-Mo-Ti-Al-V-bal Fe	ガスタービン用ディスク	550 600 650 700	3	3	43
NCF 800H TB	21Cr-32Ni-Ti-Al-bal Fe	化学工業用管	600 700 800 900 1,000	2	6	44
NCF 800H P	21Cr-32Ni-Ti-Al-bal Fe	化学工業用板	600 700 800 900 1,000	2	6	44, 45
S590	20Cr-20Ni-20Co-Mo-W-Nb-bal Fe	ガスタービン用ブレード	650 700 750 800	3	3	43
N155 (鍛造)	21Cr-20Ni-20Co-Mo-W-Nb-bal Fe	ガスタービン用ブレード	550 650 750 850	3	3	46
N155 (精鋳)	21Cr-20Ni-20Co-Mo-W-Nb-bal Fe	ガスタービン用ブレード	550 650 750 850	3	6	46
Inconel 700	15Cr-29Co-Mo-Ti-Al-bal Ni	ガスタービン用ブレード	700 750 800 850	2	2	43
Inconel 713C	12Cr-Mo-Nb-Ti-Al-Zr-B-bal Ni	ガスタービン用ブレード	850 900 950 1,000	4	8	43
U500 (鍛造)	18Cr-17Co-4 Mo-Ti-Al-Fe-B-bal Ni	ガスタービン用ブレード	700 800 900 1,000	3	3	46
U500 (精鋳)	18Cr-17Co-4 Mo-Ti-Al-Fe-B-bal Ni	ガスタービン用ブレード	700 800 900 1,000	3	6	46
X45 (精鋳)	25Cr-10Ni-8 W-Fe-bal Co	ガスタービン用ブレード	750 800 850 900 950	2	4	43
溶接継手						
SUS 304-HP(サブマージアーク溶接)	18Cr-8 Ni	原子炉構造材	500 550 600 650 700	5*	17**	50, 53
SUS 304-HP(電子ビーム溶接)	18Cr-8 Ni	原子炉構造材	500 550 600 650 700	1*	2**	55
SUS 304-HP(狭開先TIG溶接)	18Cr-8 Ni	原子炉構造材	500 550 600 650 700	1*	1**	55
計(43種類)				143	340	

*溶接施工者数, **溶接条件

表2　クリープ試験設備

形　　式	荷重容量(kgf)	最高試験温度(℃)	台　数	試験片本数
単式クリープ試験機			878※1	878
	5,000	800	24	24
	3,000	800	240	240
	3,000	1,050	41	41
	1,500	800	296	296
	1,500	1,050	52	52
	750	800	78	78
	750	1,050	27	27
	300	1,100	120	120
複式クリープ試験機			144	2,472
12本吊	3,000	900	20	240
18本吊	1,500	800	124	2,232
特殊型クリープ試験機※2			46	62
大　　型	50 tf	800	10	10
内圧円筒	1,500 atm	800	4	4
	500 atm	800	8	24
変動荷重※3	3,000	800	2	2
クリープ疲れ※4	3,000 ±5,000	800	2	2
リラクセーション	10 tf	800	20	20
計			1,068	3,412

※1　この中の300台は受託試験専用
※2　関連研究に使用
※3　昭和50年度（改造）
※4　昭和51年度

であることから，1975年には新たに溶接継手のクリープデータシート試験[4]に着手した。

3．2　試験片の切出し加工

高温引張，クリープ及びクリープ破断試験片の寸法は直径6mm又は10mmで，標点距離は直径の5倍である。なお，高温引張及びクリープ試験片には伸び測定用のつば（突起）を標点に付けた。試験片の軸方向は，素材が板，管及び棒の場合は圧延方向又は軸方向と，タービンのロータやディスクではその半径方向と，それぞれ一致するように採取した。また溶接継手試験片は，溶接金属部及び母材部の変形に対する拘束の影響を少なくするために，直径10mmに対して標点距離を100mmとし，標点中央部に溶接部が位置するようにした。溶接継手については，溶接線に沿って溶接金属試験片も採取した。

4　クリープ試験技術

4．1　クリープ試験技術の確立

本計画のような大規模な試験の実施に当っては，比較的少数の作業者による多数の試験機群の取扱いや管理を効率的に行う必要があった。すなわち，試験片を試験機に取付けるためのプルロッドやコネクターなどの材質及び寸法標準化やデジタル電圧計と切換スイッチによる温度測定，温度モニター用の24点式記録計の導入などに加えて，温度計としてのＰＲ熱電対の集中的な校正管理によるトレーサブルな温度測定システム作り[7]などを行い，高度の試験技術の確立に努め，内部的な作業標準を作成した。

1978年に導入したクリープ試験温度監視装置は，1日2回，全試験機の温度を自動測定するとともに，約1,000台の試験機（表2）の運用管理を行っている。このほか，後述のように，得られたデータの統計的な整理・解析方法についても種々の試みを行い[8),9)]高温用材料のクリープ特性の評価技術の確立に努めている。

4．2　当所のクリープ試験機の特徴

ほとんどすべての試験機は自立型で，単テコ荷重式

である。単式クリープ試験機は2階試験室に設置するため基底を広くして，床への集中荷重を避け，重錘受けにはジャッキ付オイルダンパーを用いた。直接荷重式クリープ試験機はスラストベアリングと球面座を使用して偏心荷重の影響を少なくした。試験機の最高使用温度は標準型が800℃であるが，表2に示すように直荷重式及び一部の単式クリープ試験機は1,050～1,100℃まで使用できるようにした。

クリープ試験においては，温度の調節精度が特に重要である。そのためには高精度の温度測定及び制御を長期間にわたって，安定に維持できるような工夫がなされている。クリープ試験片の温度測定は，JIS Z 8704のA級測定方式（精度±1℃）を採用し，温度許容範囲の目標値を，クリープ試験方法のJIS規定値の半分となるようにしている。

このほか，下記のような独自の改良を行っている。

(1)試験片表面へのPR熱電対の取付を工夫し，特にクリープ伸び計による悪影響をなくした。

(2)温度調節器内に，突発的な回路上の故障により生ずる試験温度の急上昇を阻止するための温度上昇防止回路を組込んだ。

(3)クリープ伸び計の下部機構を改良して，伸び取出し棒に曲げがかからないようにした。

(4)加熱炉の耐火煉瓦や断熱材の材質を検討し，電力消費量を従来のものに比べて，約50%減少させた（図1）。

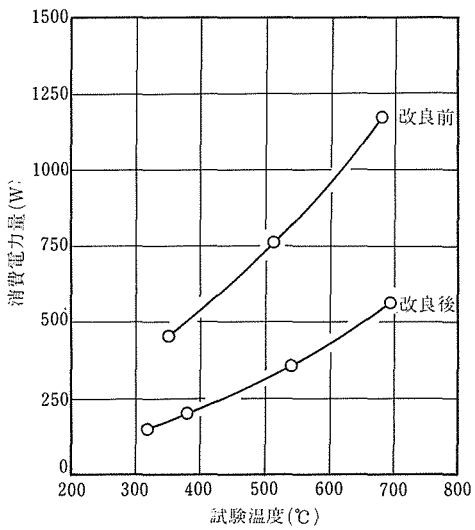


図1　省エネルギー型加熱炉による電力節減効果

4．3　温度管理

クリープ試験温度の測定・制御については，温度標準のトレーサビリティについて，充分な配慮が必要である。本計画では当初より，温度測定精度の重要性に留意して，1966年には工業技術院計量研究所の指導のもとに，熱電対の目盛定め及び校正技術を修得した。現在は，図2に示すような国際実用温度目盛（IPTS-68）による熱電対の校正に行っている。校正作業はASTM E220の比較試験法に準拠して行っており，目標校正精度（試験に使用する熱電対のIPTSに対するトレーサビリティ）は±1℃以内である。

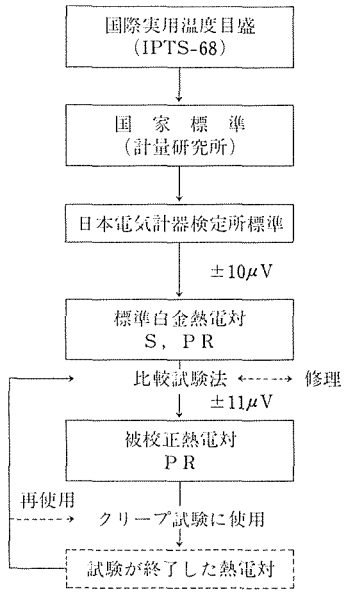


図2　温度標準のトレーサビリティ

5　クリープデータシートの刊行と影響

5．1　クリープデータシートの内容

クリープデータシートは原則として，JISの規格鋼種ごとに1分冊とし，発行順の通し番号（NRIM/CDS/No.）を与えている。JISに規定されていない材料についてはASTMなどの外国規格に準拠した。当所のクリープデータは国際的にも貴重なデータソースであるので，データシートは英文とした。なお，CDS/No. 0 (1972) は本計画の概要を述べたものである。

データシートは，それぞれの鋼種について，おおよそ1～2万時間（初版），3～5万時間（A版），及び7～10万時間（B版）のクリープ破断データが得られた時点で，とりまとめて発行するようにしている。初版及び改訂版（A版）では，次のようなデータが表及び

図により，各チャージ別に示されている。

Table 1：試験材料の製造履歴の詳細（溶解法，鋼塊重量，製品の寸法形状，加工法，熱処理，結晶粒度，硬さなど）

Table 2：化学分析値（規格などに規定されていない成分を含む）

Table 3：室温及び高温引張性質（降伏点又は0.2%耐力，引張強さ，伸び，絞り）

Table 4：クリープ破断性質（温度，応力，破断時間，伸び，絞り）

Fig. 1：室温及び高温引張性質(Table 3の図示)

Fig. 2：等温クリープ破断データプロット(Table 4の図示)

Fig. 3：クリープ破断性質(Table 4の図示)

増補改訂のA版には，上記に関する追加データと次のものが加えられる。

Table 5：標準的な外挿法による10万時間破断強さの推定値

表3　クリープデータシートの刊行一覧

データシートNo.	材料名	チャージ数	高温引張試験		クリープ破断試験			データシート発刊年
			温度水準	試験片本数（本）	温度水準	試験片本数（本）	延試験時間（$\times 10^3$h）	
0	試験計画	—	—	—	—	—	—	1972
1A	1Cr-0.5Mo (T)	11	10	110	4	213	1,912	1976
2A	1.25Cr-0.5Mo-Si (T)	10	10	100	4	197	1,476	1976
3A	2.25Cr-1Mo (T)	12	10	120	4	217	1,946	1976
4A	18Cr-8Ni (T)	9	11	99	4	192	2,543	1976
5A	18Cr-8Ni-Ti (T)	9	11	99	4	193	2,235	1978
6A	18Cr-12Ni-Mo (T)	9	11	99	4	208	2,704	1978
7A	0.2C (T)	9	9	81	3	143	1,580	1978
8A	0.5Mo (T)	12	9	108	3	182	2,067	1979
9A	1Cr-1Mo-0.25V (F)	9	10	90	4	182	2,217	1979
10A	12Cr-1Mo-1W-0.3V (B)	9	10	90	4	215	2,476	1979
11A	2.25Cr-1Mo (P)	6	10	60	4	137	1,984	1980
12A	5Cr-0.5Mo (T)	9	11	99	4	199	2,625	1980
13A	12Cr (B)	9	9	81	4	196	2,014	1980
14A	18Cr-12Ni-Mo (P)	2	12	24	4	48	383	1982
15A	18Cr-12Ni-Mo (B)	6	12	72	4	149	999	1982
16A	25Cr-20Ni-0.4C (CT)	14	12	168	5	226	2,033	1980
17A	0.3C (P)	8	9	72	3	107	1,322	1981
18A	1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni (P)	5	10	50	3	88	1,343	1981
19A	9Cr-1Mo (T)	11	10	110	4	249	2,347	1981
20A	0.5Cr-0.5Mo (T)	9	9	81	4	194	1,824	1981
21A	1.25Cr-0.5Mo-Si (P)	13	10	130	4	278	2,912	1981
22	A286 (D)	2	11	22	4	45	256	1977
23	S590 (B)	3	12	36	4	65	336	1977
24	Inconel 700 (B)	2	12	24	4	41	152	1977
25	60キロ級高張力鋼 (P)	21	10	210	4	279	1,449	1978
26	Incoloy 800 (T)	6	11	66	4	68	165	1978
27	Incoloy 800 (P)	6	11	66	3	66	234	1978
28	18Cr-12Ni-Nb (T)	9	11	99	4	148	618	1979
29	Inconel 713C (C)	8	6	48	4	144	448	1979
30	X45 (C)	4	10	40	4	86	378	1979
31	1Cr-1Mo-0.25V (C)	9	10	90	4	132	489	1980
32	18Cr-8Ni (BM, WM, WJ)	9	11	107	5	151	628	1982
計		270		2,751		5,038	46,095 (5,261年間)	

注：　T：管，F：鍛造品，B：棒，P：板，D：ディスク，CT：遠心鋳造管，C：鋳造品，BM：母材，WM：溶接金属，WJ：溶接継手

Fig. 4 ：強度(0.2%耐力，引張強さ，10^2，10^3，10^4及び10^5 h 破断強さ)の温度依存性

Fig. 5 ：試験前の光学顕微鏡組織（鋳造品や溶接継手についてはマクロ組織）

Supplement：試験材料のサンプリング，試験片，高温引張及びクリープ破断試験方法，破断データの整理方法

5．2　クリープデータシートの刊行

クリープデータシートは1972年以来，毎年，数鋼種ずつ，これまでにNo.32まで刊行してきた。この間，増補改訂A版は1976年以降，No.21Aまで出版しており，初版と併せると54冊になる。これらは，**表3**に示すように，ボイラ及び圧力容器用鋼板6種類，ボイラ・熱交換器用鋼管12種類，タービンブレードなどの鍛圧材4種類，石油化学用遠心鋳造管とタービンケーシング用鋳造品2種類，ガスタービンや化学工業用の耐熱合金7種類，及び溶接継手1種類となっている。これらの試験片本数を合せると，引張試験は2,751本，クリープ破断試験は5,038本で，延べ試験時間は，5,261年分にも達する。当所のクリープデータの特徴は，他の機関では取得が非常に困難な多数チャージに関する長時間データが大量に含まれていることである。

5．3　クリープデータシートの送付先と反響

クリープデータシートは，同種の技術情報の交換を原則として，金属材料の高温特性に関心を持つ国内約180の大学，研究機関，及び関連企業などに，また，海外33ヶ国約190の研究機関などに送付している。これらの中には，ISO, ASME, ASTM など国際的に強い影響力を持つ団体が含まれている。これまで入手した交換文献は273点である。当所のクリープデータシートは，今や国際的にも基準的なデータ集の一つとみなされており，[10] 1978年ASME主催の高温強度特性評価に関するシンポジウム[11]でも共通的な検討データとして多数の高温強度研究者が取上げている。

国内においても，主として産業界の研究者が，材料開発[12]や発電プラントの寿命予測[13),14)]などに際し

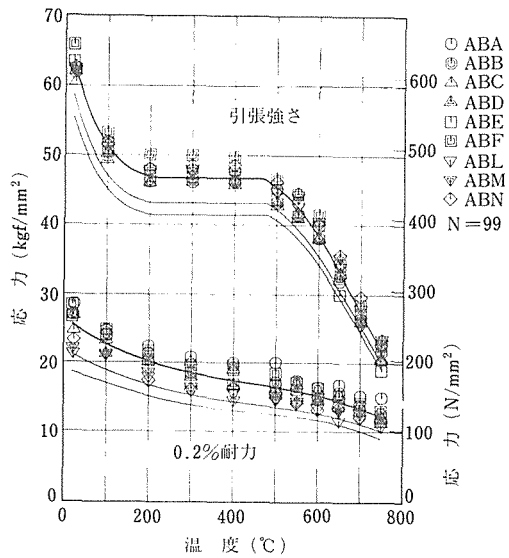


図3　NRIM高温引張データとその整理例(SUS 304 HTB)

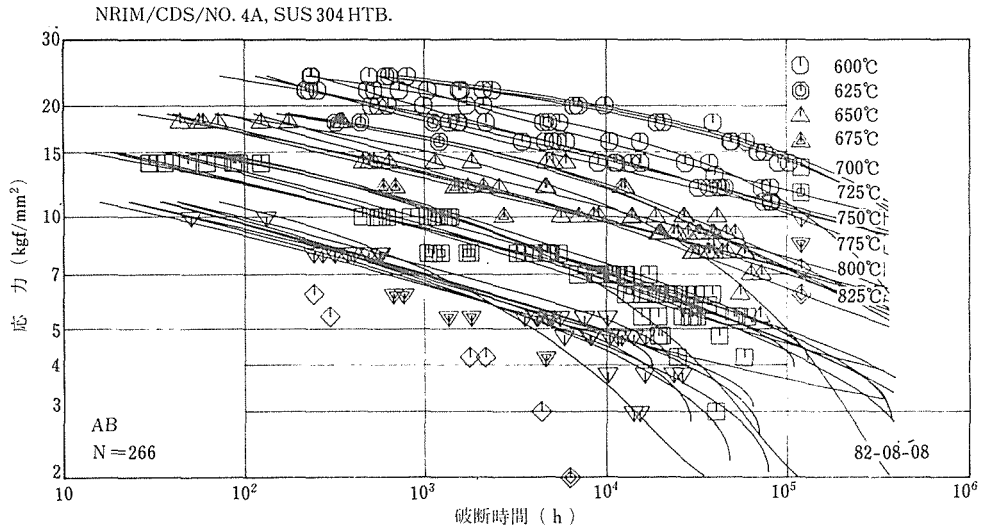


図4　NRIMクリープ破断データとその整理例

て，標準的なデータとして用いている。

6　高温強度データ解析法と組織の検討

6．1　高温引張及び破断データの統計的解析

6．1．1　高温強度データのばらつき要因[15]

図3及び図4は，304Hステンレス鋼の高温引張及びクリープ破断データとその整理例である。これらは，いずれも同じ規格に準拠した製造履歴の異なる9チャージによるデータである。このように，規格上は同一鋼種であっても，実用材料の高温強度特性は大きくばらつく。したがって，実用材料の高温強度特性の評価は，単に平均値のみではなく，チャージ間のばらつきを含めることが必要である。クリープデータのばらつき要因としては，試験技術に関するものと，材料が応力下で長時間加熱されることによるミクロ組織変化などのように材料固有の内部因子に基づくものとがある。クリープ試験技術に関しては，前述のように，熱電対による温度標準の管理を厳密に行い，例えば，国際共通クリープ破断試験[16]に参加し，当所は日本におけるControl Lab. を勤めた。クリープ破断データのばらつきの大部分は材料固有の問題であると考えられる。本研究では，これを二つの側面から検討した。一つは，高温強度データを表現する解析的な近似式を仮定し，主成分分析や回帰分析などの多変量解析の手法を用いた統計的な整理であり，もう一つは，材料のクリープによる微視的組織変化を調べ，クリープ変形及び破壊機構を明らかにすることにより，寿命予測に結びつくような材料パラメータを見い出すことである。

6．1．2　温度に対する高温引張特性の多項式回帰[17]

図3に示したような高温引張性質の温度依存性は，温度に対する強度あるいは延性の多項式回帰により近似できる。

$$Y=b_0+b_1T+b_2T^2+\cdots\cdots+b_kT^k+e \quad \cdots\cdots (1)$$

ただし，T＝温度(℃)，k＝次数，e＝誤差項で，$b_0, b_1, b_2\cdots$，b_k＝回帰係数。

(1)式の回帰模型は説明変数が温度の多項式で表されていることを除き，通常の線型重回帰模型と全く同じである。したがって，誤差項が多変量正規分布N（0，$\sigma^2 I$）に従うことを仮定すれば，回帰曲線（平均推定値）に加えて，任意の説明変数（温度）値に対応する目的変数Y（強度あるいは延性）の予測区間(PI)や同時許容区間(STI)のような信頼限界[18]の下限値（LPL）を求めることができる。それをもって，統計的に保証可能な「最小値」としたとき，この方法は，引張強さの⅓という現行の許容応力設定基準と比較的良く一致した(図5)。

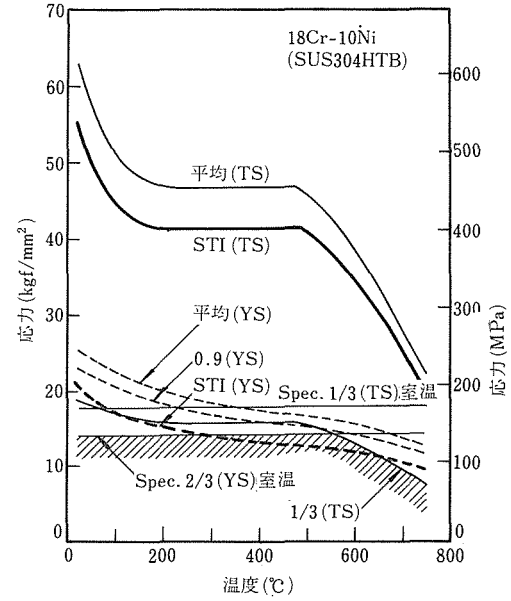


図5　耐力(YS)及び引張強さ(TS)の平均値及び同時許容区間(STI)下限値とASME CC N-47に基づく最小値との比較

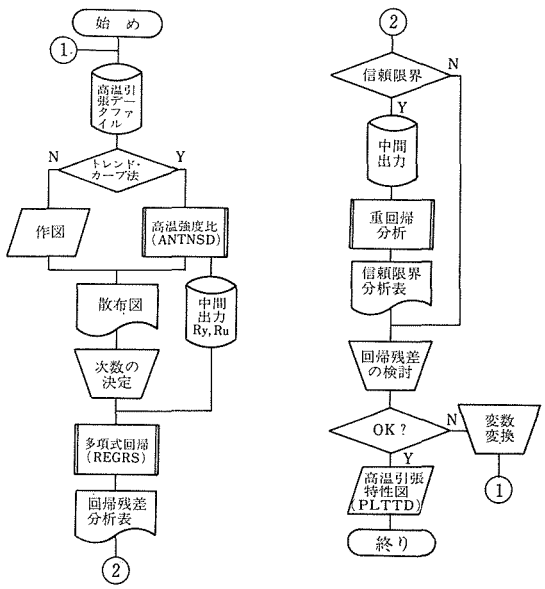


図6　高温引張データの解析流れ図

図6に，この方法による高温引張データの解析手順を示す。高温引張データファイルCDSTDを用いて，必要に応じてプログラムANTNSDによりトレンドカ

ープ法[19]の適用も可能であるが，本研究では作図プログラムPLTTDにより強度（対数）あるいは延性と温度の散布図から，(1)式の次数k（ここでは，$k=3$又は$k=4$）を決定する。多項式回帰により得られたPIあるいはSTIの下限値は説明変数の実測値(温度)ごとに得られるが，これを再び多項式回帰の入力データとすることにより，PIあるいはSTIの下限値(信頼度及び確率は95又は99%を用いる）を近似する温度の多項式が求められる。残差分析（Analysis of Residuals)の結果，問題があれば変数変換（Transformation of Variables)や次数kを再検討する。

6．1．3　クリープ破断データのTTPによる整理[20),21)]

クリープ破断データ（温度，応力，破断時間）を統一的に表現する方法として，次のような時間・温度パラメータ(TTP)，Pに対する対数応力の多項式近似を用いた。

$$P(t,T,C)=b_0+b_1X+b_2X^2+\cdots\cdots+b_kX^k\cdots \quad (2)$$

ただし，t＝破断時間(h)，T＝温度(K)，$X=\log\sigma$，C＝パラメータ定数，$b_0,b_1,b_2,\cdots,b_k$＝回帰係数。

TTPとして，これまで提唱されたものの中から，次の6種類を組入れたクリープ破断データ解析のためのプログラムパッケージを開発した。

$$\left.\begin{array}{l}\text{Larson-Miller(LM)}：P=T(C+Y)\\ \text{Orr-Sherby-Dorn(OSD)}：P=Y-Q/(4.57293T)\\ \text{Manson-Succop(MS)}：P=Y+BT\\ \text{Manson-Haferd(MH)}：P=(Y-Y_a)/(T-T_a)\\ \text{Goldhoff-Sherby(GS)}：P=(Y-Y_b)/(1/T-1/T_b)\\ \text{Manson-Brown(MB)}：P=(Y-Y_a)/(T-T_a)^r\end{array}\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

ただし，$Y=\log t$，C，Q，B，Y_a，T_a，Y_b，T_b及びr＝パラメータ定数。

(2)式の右辺は対数応力の直交多項式を用い，(3)式の各パラメータ定数は対数破断時間Yの残差平方和が最小となるように最適化した。主破断曲線の(2)式の次数kは危険率5%のF検定によった。

図7は，当所におけるクリープ破断データの解析手順を示す[20]。クリープ破断データファイルCDSRDを用いて，まず単純なTTP(LM, OSD及びMS）を検討(プログラムCMTTP)する。パラメータ定数(PC)や分散分析表が出力され，対数破断時間の標準誤差(SEE）をあてはめ性の尺度として参照する。もし，各チャージごとのSEEが0.1より大きい場合は，プログラムOPCNPやNLTTPを用いて更に複雑な非線型TTPを適用する。こうして得られた最良パラメータ定数を用いて，プログラムCFTTPにより主破断曲線，残差表，指定温度・時間に対応する推定破断応力（平均値）や予測区間下限値などを求める。残差の分析を行い，必要ならばデータの層別(Data Stratification)を行った後に，再びTTPを適用する。結果はプログラムPLTXYにより等温クリープ破断曲線や主破断曲線のグラフ出力が可能である。

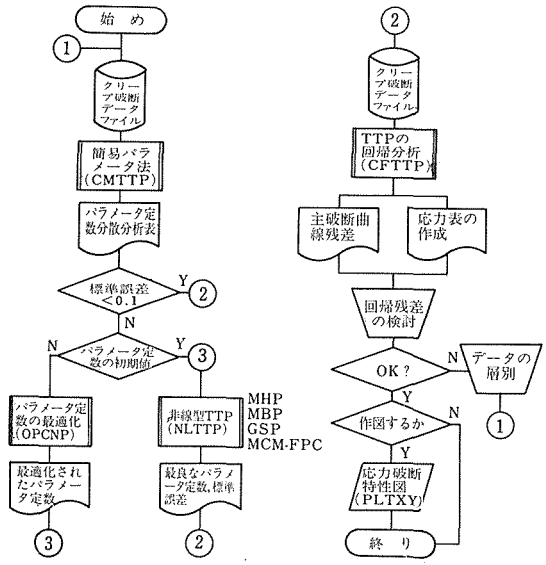


図7　クリープ破断データの解析流れ図

これらのプログラムは，TTPを用いて外挿を行ったときの精度や鋼種ごとの適合性など広範囲な検討に用いている。

6．2　組織の検討

6．2．1　クリープ挙動と破断性質

2¼Cr-1Mo鋼のクリープ曲線に二つの定常域を持つ屈曲が認められた(図8)[22]。この屈曲の出現は，試験前に加熱すると，加熱時間に対応して，短時間側に移行する。この屈曲の前後の透過電顕組織観察から，屈曲前の定常クリープ域では，CやNが弾性的相互作用により転位のまわりに集まり，これらと親和力の強いCr及びMoなどが引き寄せられて，転位運動の引きずり抵抗となるような雰囲気が形成されるIS効果[23]が主な強化機構と考えられる。屈曲後の定常クリープ域ではCやNの侵入型固溶元素及びCrやMoの置換型固溶元素の固溶量がともに減少していることから，この領域ではM_2C炭化物などの微細析出による分散強化がおもに寄与しているものと思われる。屈曲までの時間は応力にかかわらず，温度にのみ依存している。

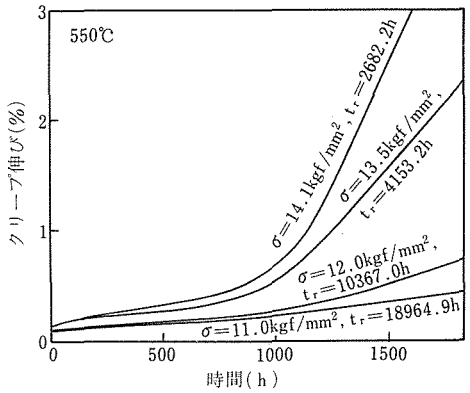


図8　クリープ曲線の屈曲(2¼Cr-1Mo鋼)

この屈曲に対応して，クリープ破断曲線にも折れ曲がりが現れ，折れ曲がりの前は屈曲のない通常のクリープ曲線が，折れ曲がりの後はクリープ曲線に屈曲が生じていた。試験前に充分に加熱するとクリープ曲線の屈曲が消えるのと対応して応力ー破断時間曲線にも折れ曲がりがみられなくなる。

同様な屈曲は，炭素鋼でN量の多いチャージにおいて認められた。固溶N量の変化がクリープ性質に関与していると考え，H_2気流中で試料を加熱して，固溶NをNH_3として測定する水素抽出法を用いて検討した[24]。その結果，クリープ屈曲開始点は固溶Nの減少速度の急激な低下，すなわち窒化物の析出速度の急減する時間と対応していた(図9)。したがって，転位上への窒化物の新しい析出の急減，あるいは終了によってクリープ速度が上昇し，クリープ曲線に屈曲が生ずると結論された。

6．2．2　クリープ破断性質のばらつき

クリープ破断強度に著しいチャージ間のばらつきを示した鋼種の中から，炭素鋼(STB42)[25]，12Cr鋼(SUS 403B)[26]及び12Cr-Mo-W-V鋼(SUH616)[27]について検討した(図10)。

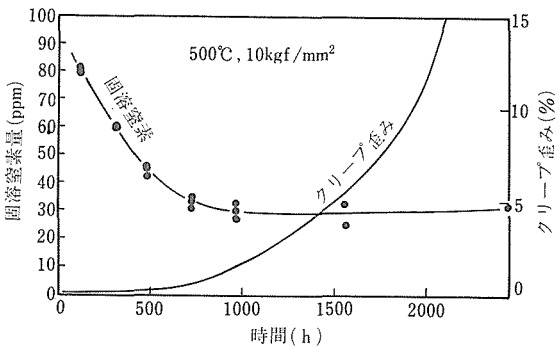


図9　炭素鋼におけるクリープ中の固溶窒素量変化とクリープ変形過程

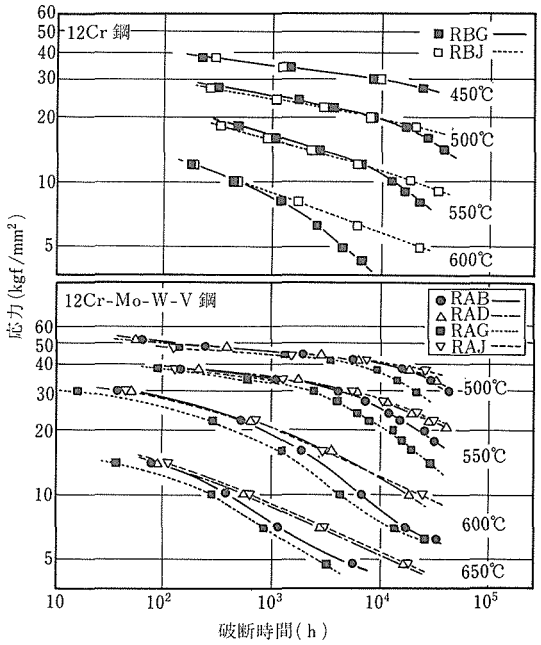


図10　12Cr系鋼の応力ー破断時間曲線におけるチャージ間のばらつき

炭素鋼においては，Mo及びN含有量の多いチャージが高いクリープ破断強度を示している。Moは主として高温長時間側のクリープ抵抗に寄与している。Nは前述のように，比較的低温の短時間強度に強い効果がある。Moは極めて微量でも有効であり，炭素鋼におけるチャージ間のばらつきの大部分はMo量によって説明できる。このことは，化学成分や室温の機械的性質を説明変数としたクリープ破断強度の変数選択法による回帰分析によっても確認された[28]。

12Cr及び12Cr-Mo-W-V鋼では，長時間側で破断強度が低下しているチャージのAl含有量が多いことがわかった。例えば図10のRBGは0.044%AlでRBJは0.007%Alである。そこで炭化物の析出形態及び長時間加熱によるMoとWの固溶量の変化を調べた結果，いずれもチャージ間に差異あるいは破断強度に対応する変化は認められなかった。また，長時間側で破断強度が低下するチャージでは，いずれも破断延性の低下が認められた。これらのことから，長時間破断強度の低下のおもな原因としては，Alの窒化物AlNが粒界へ優先的に偏析することによる粒界脆化であると思われる。

6．2．3　クリープ破断延性低下と粒界キャビティ

½Mo鋼は，クリープ破断強度は1 Cr-½Mo 鋼とほぼ同水準にあるが，破断延性は低く，特に長時間側では著しく脆化する(**図11**)[29]。この破断延性の低下は破壊様式が粒内破壊から粒界破壊へ移行するのと対応している。長時間側で破断した試験片には，よく発達したクリープキャビティが認められた。

タービンロータ用Cr-Mo-V 鋼におけるクリープキャビティについては，密度変化及びクリープ損傷後の疲れ試験によって定量化を試みた。密度の減少が著しい領域では粒界キャビティの成長も著しく，同時に延性低下につながっていることがわかった(**図12**)[30]。

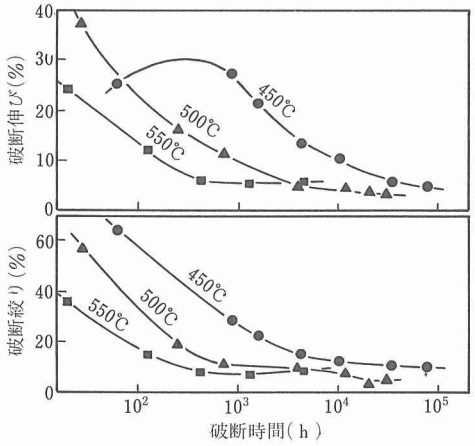


図11　½Mo鋼のクリープ脆化

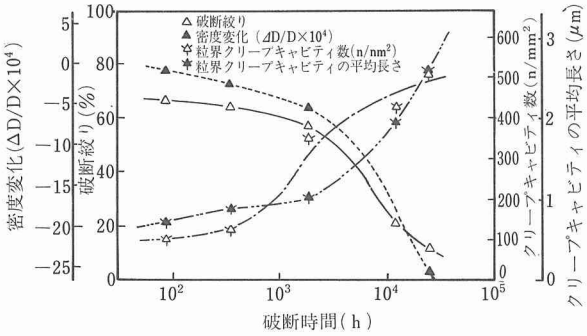


図12　1 Cr-1 Mo-¼V 鋼の密度減少，キャビティ成長と延性低下との関係

6．2．4　クリープ破壊機構領域図

近年，クリープ破断データを破壊様式の面から統一的に図示するクリープ破壊機構領域図 (Creep Fracture Mechanism Map)が考案され，クリープ破断寿命や長時間延性の予測などに用いられるようになった。当所では，長時間試験後の試験片の組織観察を広範囲に行い，破壊機構の分類整理を行っている。これまでにCr-Mo-V 鋼[31]，Mn-Mo-Ni 鋼[32]及び304H鋼などについての破壊機構領域図を発表している。

304Hステンレス鋼の場合[33]を例にとって述べると，長時間側で破断強度が著しく低下するチャージAと平均的な強度を示すチャージBとを対比して，それぞれのクリープ破断試験片の組織観察に基づき，破壊様式を4種類に分類した。これら4つの破壊様式は一般に低温高応力側の粒内破断(T)から高温低応力側での粒界破壊へと順に移行する。粒界破壊は，粒界三重点でのくさび型き裂の成長によるもの(W)，粒界炭化物界面に生成したキャビティの成長，合体によるもの(C)，更に粒界に粗大に成長したσ相とマトリックスの界面クラックによるもの(σ)とに分類された(**写真1**)。これらの結果を，横軸に温度の逆数，縦軸に応力をヤング率で除したものをとり，各領域を区別したものが**図13**

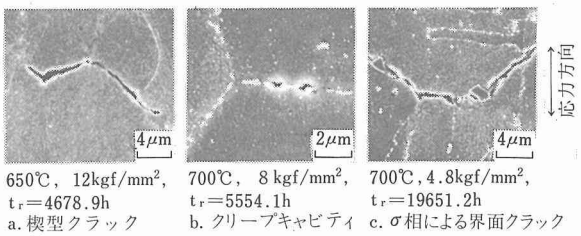


写真1　304H 鋼のクリープによる粒界破壊様式の分類

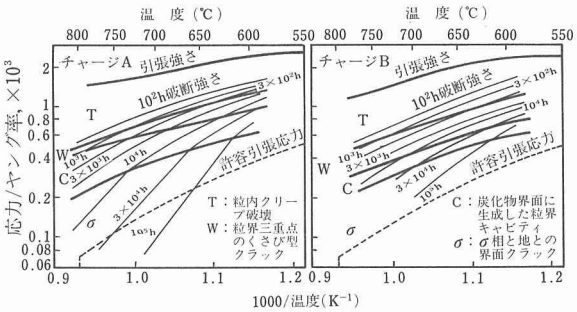


図13　304H鋼のクリープ破壊機構領域図(チャージA：劣化材，チャージB：正常材)

のクリープ破壊機構領域図である。これらの図中には現行の許容引張応力（発電用火力設備の技術基準）も破線で示してあるが，チャージAでは10万時間破断応力が約650℃以上で許容応力値を下まわる。また，平均的なクリープ強度を示すチャージBでも，10万時間ではσ相界面割れによる非常に脆性的な破壊が起こることが推定される。

7　10万時間データの取得

1980年11月に，本計画における当初の目標であった10万時間を超す実測のクリープデータ1本が初めて得られた。本計画の着手以来，約15年の歳月を費した。その後も10万時間を超すクリープ又はクリープ破断データが引続き取得できており，設計コードにおける許容応力値を実際の試験データから保障するデータの蓄積を進めている。このようなデータの量と質は我が国はもちろん世界的にも類のないものである。

図14は，その一例で，ボイラ及び圧力容器用炭素鋼板（SB49，板厚90mm）についての結果である。約11年半にわたる試験データは，図中に半年間隔でプロットされている。この図から，定常クリープ領域に達するまでに，約8年間を要していることがわかる。

クリープ破断試験では，10万時間に達した時点で，予想破断時間が約15万時間を超す場合は，原則としてその試験を中止することとしている。伸びを測定するクリープ試験では，第3期クリープ開始時間，最小クリープ速度到達時間，及び全伸び1％到達時間などを一応の目安として総合的に判断し，中止あるいは継続を決めている。

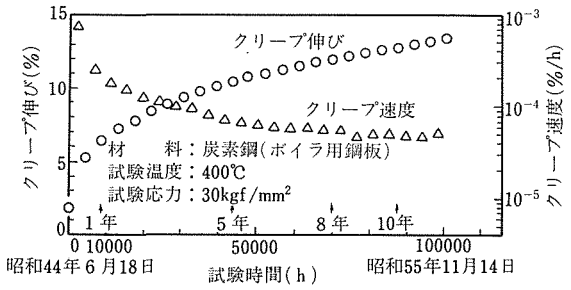


図14　10万時間クリープ試験データの例

8　NRIM/CDSデータファイル

8．1　目的と種類

NRIM/CDS データファイルは，データシート改訂版の発行に際して必要な，前述のような計算機によるデータ解析（破断データの外挿など）を円滑に行うため1978年以降，作成，更新している。

データファイルの種類は製造履歴（CDSCC），高温引張データ（CDSTD），クリープ破断データ（CDSRD），及びクリープ伸びデータ（CDSCD）の4種類であり，それぞれ下記のような原始データ項目を80欄カードイメージで保存している。

CDSCC：製品形状，熱処理，結晶粒度，硬さ，化学成分など。

CDSTD：試験温度，0.1，0.2，0.5及び1％耐力，降伏点，引張強さ，一様伸び，破断伸び，破断絞りなど。

CDSRD：試験温度，応力，試験(破断)時間，破断伸び，破断絞りなど。

CDSCD：試験温度，応力，クリープ曲線の形状，クリープ曲線の主要パラメータ，時間ー伸びデータなど。

各データファイルの先頭にはCDS/No.やCDS鋼種記号，チャージ数，仕様規格などが付加されており，鋼種ごとにあるいはチャージごとに呼出しが可能な編成となっている。

8．2　現状と今後の発展

これまでに，作成したデータファイルの規模は予備試験なども含めて次のとおりである。

CDSCC：38鋼種，359チャージ

CDSTD：36鋼種，338チャージ

CDSRD：38鋼種，372チャージ，試験片7,005本，延べ試験時間78,954,030 h（9,013年）

CDSCD：3鋼種，5チャージ，試験片55本

データの追加，更新は年4回程度行い，厳重なチェックシステムにより，データの信頼性を高めるように配慮している。

9　長時間クリープ破断データの解析結果

9．1　緒　言

クリープデータシート試験により得られた高温引張及びクリープ破断データは，なるべく生の形で発表しているが，ここでは，長時間クリープ破断データの特徴とデータを前述の解析法によって整理し，10万時間を超える外挿を行うことにより，現行の許容引張応力値の妥当性，安全性などについて鋼種グループごとに検討した結果の概要を述べる。

9．2　クリープ破断特性とTTP法による整理結果

9．2．1　炭素鋼

炭素鋼のクリープ破断強度は，前述のように微量なMo含有量（0.02～0.36％）と固溶窒素量に大きく依存する。Mo含有量が0.05％以下の管（STB42）及び板（SB49）のデータはLMやOSDのような単純なTTP法でよく整理できるが，それ以上のMo量を含む板は，高強度のために低温側の試験温度（400℃）では，クリープ域に達せず，破断時間の応力依存性が大きいので，パラメータによる整理の精度はよくない。

9．2．2　Mo及びMn-Mo鋼

½Mo鋼は450℃でチャージ間のばらつきが大きいが，試験温度が高くなると，破断時間の差は小さくなる。これは，一般に他のフェライト系鋼についても認められ，600℃以上ではチャージ間のばらつきはかなり小さくなる。½Mo鋼は，また450及び500℃で長時間のクリープ破断延性が低下し，クリープ破断曲線にも屈曲が現れるため，ＴＴＰによるあてはめ性はよくない。Al含有量の多い Mn-Mo 鋼のクリープ破断延性は長時間側で低下する。

9．2．3　Cr-Mo系低合金鋼

本計画では，½Cr-½Mo から 9Cr-1Mo 鋼まで，一連の Cr-Mo 系鋼が取上げられており，これらの鋼種の相互比較を行うのに都合がよい。これらの中で，½Cr-½Mo 鋼(STBA20)を除き，ほとんどすべてのチャージについて，ＴＴＰ法の適用が有効であった。図15は，500℃10万時間強度を比較したもので，この温度では Cr 含有量の小さな鋼種ほど高強度であることが，長時間試験データから，実証できる。

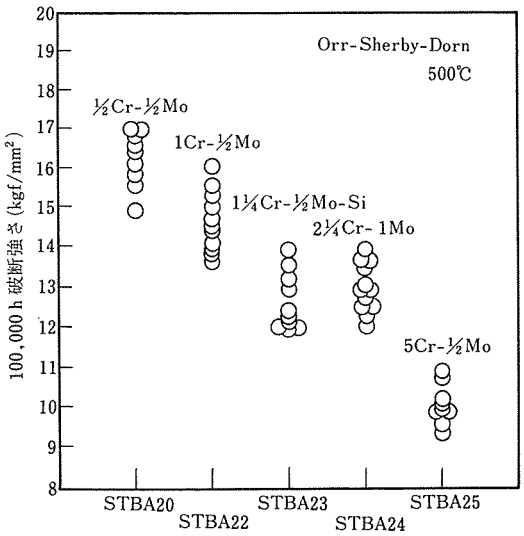


図15　Cr-Mo 系鋼管の500℃，10万時間破断強さの比較

9．2．4　Cr-Mo-V鋼

鍛造品と鋳造品が試験に供されている。Cr-Mo-V鋼は一部の温度域でクリープ破断延性が低下するが，クリープ破断曲線はＴＴＰ法でよく整理できる。これらの鋼種では低温（450，500℃）のクリープ破断寿命は熱処理に強く依存している。鋳造品のクリープ破断強さは鍛造品と比べて，僅かに低目である。

9．2．5　12Cr系合金鋼

これらは蒸気タービンブレード材で，基本となる12Cr鋼(SUS403)と，その改良鋼(SUH616, 12Cr-1Mo-1W-⅓V鋼）とである。この種の鋼では，Al量の多いチャージで，長時間クリープ破断強度が低下し，クリープ破断曲線にも大きな展曲が現れる(図10)。このため，一般に1つの熱活性化過程をモデル化した単純なＴＴＰ法では，あてはめ性が悪く，まったく見当はずれな外挿値が得られることがある。したがって，外挿値も図16のように，ＴＴＰ法の種類に強く依存する。このようなケースに対しては，非線型性の強いManson-Brownパラメータ法の適用が有効である。

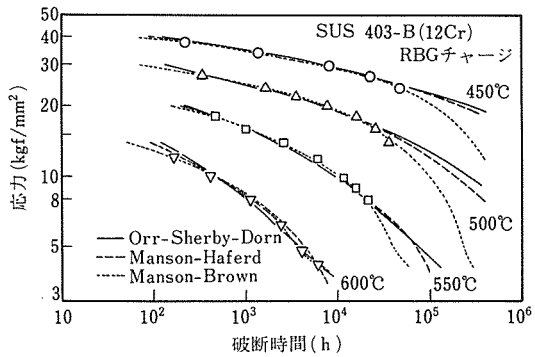


図16　12Cr鋼(SUS403-B，チャージＲＢＧ)のクリープ破断データに対するＴＴＰ法の比較

9．2．6　18－8系ステンレス鋼

これらの鋼種の中には，10万時間を超えた破断データが数点含まれている。これらはともに炭化物析出により，そのクリープ抵抗を高めているが，$M_{23}C_6$型を主体とする304H及び316鋼とＭＣ型の321H及び347Hとに大別できる。前者では一部のチャージについて，σ相析出によるクリープ破断強度の劣化が認められ，それらのチャージについては，単純なＴＴＰ法の適用による外挿は不可能であった。347H鋼の破断データに対する単純なＴＴＰの適用も，一般によい結果を与えなかった。これは，この鋼種に特有の低延性のため，短時間側と長時間側でクリープ破断時間の応力依存性が異なっているためである。

9．2．7　耐熱オーステナイト鋳鋼

14チャージのSCH22-CF(HK-40, 25Cr-20Ni-0.4C遠心鋳造管）について，最長約5万時間までのデータが得られている。この鋼種については，これまでのEstruchバンド[34]に代って，当所の破断データに基づいたばらつき帯が標準データとして参照されている。[12] ＬＭパラメータ定数についても，これまで一般に使われていた$C=15$ではなく，$C=10$付近であることを示

した。

9．3　10～30万時間破断強度の推定値と安全率

以上のようにして，各チャージごとに得られた長時間強度を現行の許容引張応力値（発電用火力設備の技術基準，通産省告示第90号，昭和50年3月）と比較し，安全率（時間強度／許容引張応力）を求め，10万時間を超す長時間側での安全性を検討した。

図17に炭素鋼（STB42）の安全率の温度及び時間依存性を示す。強度の推定はすべてチャージごとに行っている。許容応力の算出規準から判断して，安全率が1.25以上は安全領域，1.25～1.0 の範囲は危険領域，そして1.0未満は破壊領域とした。

図18は，これまでに検討された18種類の耐熱鋼の安全率の領域分布である。この図では，試験された全チャージ中で1チャージでも危険あるいは破壊領域にある場合は，その鋼種は危険あるいは破壊領域にあると判断している。一般に，高温長時間になるほど，危険あるいは破壊領域に入る鋼種が多くなっている。厳密な意味での破壊領域，すなわち10万時間で破壊するおそれのあるものはSTBA 24の600℃，304Hの700℃，316Hの650℃以上，316Bの700℃であったが，いずれの鋼種においても，特定の1～2チャージについて，長時間のクリープ破断強度が劣化することによるもの

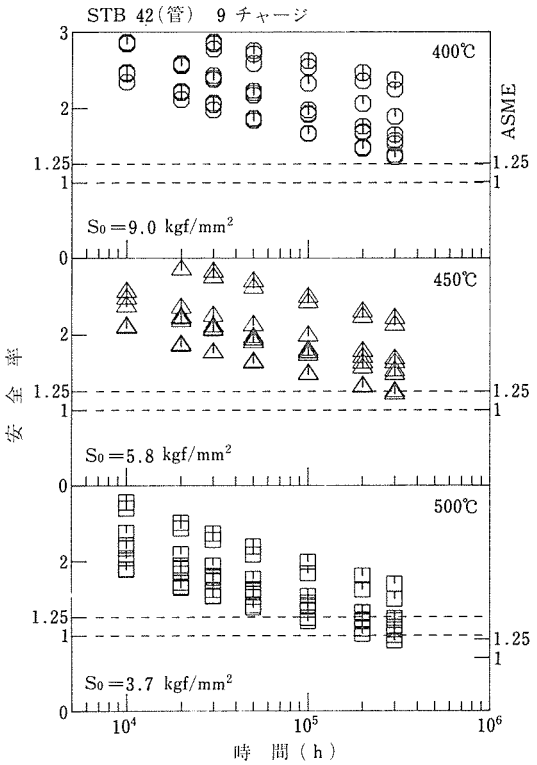


図17　炭素鋼(STB 42, 9チャージ)の安全率の時間依存性

図18　安全率の領域分布

鋼種名	温度 / 時間(×10⁵h) / チャージ数	400℃			450℃			500℃			550℃			600℃			650℃			700℃		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
STB42	9	○	○	○	○	○	△															
SB49	8	○	○	○	○	○	○															
STBA12	12				○	○	○	△	×													
SBV2	5				○	△	△	△														
STBA20	9				○	○	○	○	○	△												
STBA22	11							○	△	△	○	△	×									
STBA23	10							○	△	△	○	○	△									
SCMV3NT	13							○	△	×	○	△	×									
STBA24	12							○	○	△	○	○	△	×								
SCMV4NT	6							○	△	△	○	△	△	△								
STBA25	9							○	△	△	△	△	×									
STBA26	11										○	○	△	○	○	○						
SUS304HTB	9													○	○	○	○	×		×		
SUS316HTB	9													○	△	△	×			×		
SUS316B	6													○	○	○	△	×		×		
SUS316HP	2													○	○	△	○	○	△	△	×	
SUS321HTB	9													△	×		○	△	×	○		
SUS347HTB	9													△	×		○	△	×	○		

○：安全領域(安全率：1.25以上)　△：危険領域(安全率：1.25～1.0)　×：破壊領域(安全率：1.0未満)

である。10万時間における安全率が1.0未満の場合は，許容引張応力値（S_0）の見直しが必要であろう。

10 結　言

本計画の第一の目標である10万時間クリープ破断データの取得は，計画初期に試験材料として採取したボイラ用管材6鋼種（STBA22, 23, 24, SUS304HTB, 316HTB, 及び321HTB)についてはほぼ当初の予定どおり終了しつつある。しかし大多数の鋼種については，未だ試験継続中であり，今後もかなりの年月を要するものと思われる。当所のクリープデータは，国立研究機関という中立的な立場から取得されているため，材料製造者及び使用者の両者から標準的な参照データとして国内はもちろん，海外においても高い評価を受けてきた。すなわち，JISやISOのような国家あるいは国際規格の基準データ，ASMEボイラ・圧力容器規程における材料評価[35]，高速炉や高温ガス炉開発などのナショナルプロジェクトの推進，重要構造物の設計及び安全審査規準などに活用されている。近年，高温で使用される構造材料の信頼性向上が大きな社会的要請となっており，これまで長時間クリープデータの不足のために，構造健全性の解析や実証が非常に困難であったが，データシートは今後この分野においての利用が期待される。また，最近，省資源，省エネルギーの視点から，本文冒頭で述べた発電プラントの高温・高圧化による熱効率向上の実現化の機運が我が国で高まっている。これは，これまでの米国依存型の材料及び設計技術の脱却を指向するもので，USC(Ultra Super Critical）プラントの研究開発として進められており，そのための材料開発のまず第一にクリープ破断強度の確保があげられている[36]。一方，2010年頃に本格的な実用化が予定されている高速増殖炉においては，高温構造部の非弾性解析を行うためのクリープひずみデータが極端に不足しており，当所における計画的なデータの取得とその整理が内外から強く求められている。

現在，進行中の第2期計画は，ＵＳＣプラントや高速炉のような新しい要請に対応して，高温において長期間運転される構造物であって，その構造健全性が特に重視されるものに使用される材料について，設計，運転，及び保守に必要なクリープ破断及びクリープひずみデータの取得とそのクリープ挙動の評価を行うものである。

謝　辞

クリープデータシート計画が発足し，既に15年間経過した。この間，学協界や産業界を始めとし，各方面から賜わった御指導，御協力に対して感謝したい。特に，材料試験部（現クリープ試験部）の設立や全体計画について有意義な御意見をいただいた日本鉄鋼協会・クリープ委員会（現高温強度研究委員会）の各位，種々御指導下さった橋本宇一初代所長，材料採取に御協力下さった日本鉄鋼協会・高温強度研究委員会・金材技研クリープデータシート連絡分科会委員の各位及び材料製造者に心から謝意を表したい。また所内にあっては，金属化学研究部化学分析室，金属物理研究部物理分析室及び電子計算機室，管理部材料試験業務課の協力が，本計画の推進に大きな力となったことを記し，感謝する。

各種高温材料について系統的に10万時間を超すクリープ破断データを取得するという遠大な計画を遂行できたのも関係各位の御理解と御支援によるものと重ねて感謝するとともに，データシートプロジェクトが第2期計画として継続されるにあたり，更にいっそうの御協力，御支持を賜わるようにお願いしたい。

参 考 文 献

1）科学技術庁資源調査会勧告第14号：超臨界圧火力発電の開発に関する勧告，昭和39年1月21日.
2）通商産業省資源エネルギー庁公益事業部火力課：発電用火力設備の技術基準，(1979)，火力発電技術協会.
3）クリープ試験技術研究組合：材料試験所設置に関する要望書，昭和38年9月20日.
4）横井　信，池田定雄，伊藤　弘，馬場栄次：鉄と鋼，65 (1979)，2076.
5）BS 3228, Part 2 and 3, Procedures for Obtaining Properties of Steel at Elevated Temperatures, (1960).
6）門馬義雄：1979コンピュータ白書，p. 304.
7）横井　信：産業計測機器管理基準研究報告書，(1979)，計量管理協会.
8）河田和美，横井　信，田中千秋，門馬義雄，新谷紀雄：鉄と鋼，56(1970)，1034.
9）横井　信，門馬義雄：鉄と鋼，65(1979)，831.
10）Gavert, R. B., Moore, R. L. and Westbrook, J. H.: Critical Surveys of Data Sources, Mechanical Properties of Metals, NBS Spec. Publ., 396-1, (1974).
11）Smith, G. V. (Ed.): Characterization of Materials for Service at Elevated Temperatures, 1978 ASME/CSME Montreal Pressure Vessel & Piping Conf., MPC-7, ASME.
12）Kawai, T., Takemura, K., Shibasaki, T. and Mohri, T.: AICHE Symposium on Safety in Ammonia Plants and Related Facilities, San Francisco, 1979, Chiyoda Chem. Eng. & Const.
13）後藤　徹，佐近淑郎：材料，30(1981)，434.
14）藤野宗昭，石川　浩：材料，31(1982)，403.
15）横井　信，門馬義雄：材料科学，17(1980)，3.

16) BSC Research Report, PROD/A/7891/-/76/B, International Collaborative Creep Rupture Programme, 4th Progress Report, (1976).
17) 門馬義雄，坂本正雄，宮崎昭光，永井秀雄，横井　信：学振第123委員会研究報告，23(1982)，111.
18) 佐和隆光：回帰分析，朝倉書店，(1979).
19) 田中良平：ステンレス，1979年12月号，1.
20) 門馬義雄，池田定雄，馬場栄次，宮崎昭光，森下　弘，横井　信：学振第123委員会研究報告，18(1977)，149.
21) Monma, Y., Kanazawa, K. and Yokoi, S.: PNC/DOE Specialist Meeting on Structural Materials Data, Paper D-3.
22) 横井　信，新谷紀雄，田中秀雄：学振123委員会研究報告，15(1974)，113.
23) Suto, H.: Proc. Japan-US Seminar on Physical Metallurgy of Heat Resisting Alloys, 13(1972), 1.
24) 横井　信，新谷紀雄，九島秀昭，田中秀雄：鉄と鋼，68(1982)，982.
25) 横井　信，新谷紀雄，郡　宗幸，田中秀雄：材料，25(1976)，249.
26) 横井　信，池田定雄，新谷紀雄，馬場栄次，宮崎昭光，渡部隆：鉄と鋼，65(1979)，S508.
27) 横井　信，新谷紀雄，田中秀雄：材料，26(1977)，241.
28) 横井　信，門馬義雄，宮崎昭光，馬場栄次，村田　保，松崎恵子：鉄と鋼，66(1980)，S1097.
29) 新谷紀雄，横井　信，京野純郎：鉄と鋼，65(1979)，S413.
30) Shin-ya, N. and Keown, S. R.: Metal Science, 13(1979), 89.
31) 新谷紀雄，横井　信，京野純郎：鉄と鋼，66(1980)，S26.
32) 新谷紀雄，横井　信，京野純郎，九島秀昭：学振123委員会研究報告，21(1980)，263.
33) 新谷紀雄，横井　信，京野純郎，村田正治，田中秀雄：学振123委員会研究報告，22(1981)，189.
34) Estruch, B. and Lyth, C.: Materials Technology in Steam Reforming Processes, 1966, Pergamon Press.
35) Brinkman, C. R., Strizak, J. P. and Booker, M. K.: PNC/DOE Specialists Meeting on Structural Materials Data, Paper US-4, 1982.
36) 中村恭之：蒸気動力プラントの超高温・超高圧化と材料に関する技術展望，1982年6月，日本機械学会.

研　究　発　表

（口頭）

1) 2¼Cr-1 Mo, 1 Cr-1 Mo-¼V, 18Cr-10Ni-Tiおよび16Cr-13Ni-3 Mo鋼のクリープ破断データの統計的解析について，河田和美，横井　信，田中千秋，門馬義雄，伊藤　弘，日本鉄鋼協会第73回講演大会，42. 4.
2) 2¼Cr-1 Mo, 1 Cr-1 Mo-¼V, 18Cr-10Ni-Ti および16Cr-3 Mo鋼のクリープ破断データのLarson-Millerパラメータ法による検討，河田和美，横井　信，田中千秋，門馬義雄，伊藤　弘，日本鉄鋼協会，第73回講演大会，42. 4.
3) 2¼Cr-1 Mo鋼のクリープ破断特性について，横井　信，田中千秋，門馬義雄，伊藤　弘，日本鉄鋼協会第73回講演大会，42. 4.
4) 2¼Cr-1 Mo, 1 Cr-1 Mo-¼V, 18Cr-1 Ni-Ti および16Cr-13Ni-3 Mo鋼の最小クリープ速度と分布特性について，河田和美，横井　信，田中千秋，門馬義雄，新谷紀雄，伊藤　弘，日本鉄鋼協会第75回講演大会，43. 4.
5) パラメータ法によるクリープ破断強さの外挿値の比較，横井　信，田中千秋，門馬義雄，新谷紀雄，伊藤　弘，日本鉄鋼協会第77回講演大会，44. 3.
6) 1Cr-½Mo, 1¼Cr-½Moおよび2¼Cr-1Mo鋼管材のクリープ破断特性（国産ボイラ熱交換器用合金鋼鋼管材の長時間クリープ破断特性について-Ⅰ），吉田　進，横井　信，新谷紀雄，伊藤　弘，日本鉄鋼協会第78回講演大会，44. 10.
7) 18Cr-8 Ni, 18Cr-10Ni-Tiおよび16Cr-13Ni-3 Mo鋼管材のクリープ破断特性（国産ボイラ熱交換器用ステンレス鋼管材の長時間クリープ破断特性について-Ⅰ），吉田　進，横井　信，門馬義雄，馬場栄次，日本鉄鋼協会第78回講演大会，44. 10.
8) 複式試験機によるクリープ破断データの検討，横井　信，新谷紀雄，宮崎昭光，北沢義昭，日本鉄鋼協会第79回講演大会，45. 4.
9) 2¼Cr-1 Mo鋼管材のクリープ破断特性と硬さおよび組織，横井　信，新谷紀雄，日本鉄鋼協会第80回講演大会，45. 10.
10) 製造履歴の異なるSUS321HTBのクリープ破断強さ，横井　信，門馬義雄，日本鉄鋼協会第80回講演大会，45. 10.
11) 金材技研における長時間クリープ試験について（金材技研における長時間クリープ試験データ-Ⅰ），河田和美，吉田　進，横井　信，田中千秋，日本鉄鋼協会第81回講演大会，46. 4.
12) STBA22, 23, 24, およびSUS27, 29, 32HTBのクリープ破断データ（金材技研における長時間クリープ試験データ-Ⅱ），吉田　進，横井　信，日本鉄鋼協会第81回講演大会，46. 4.
13) STB42およびSTBA12のクリープ破断データ（金材技研における長時間クリープ試験データ-Ⅲ），吉田　進，横井　信，池田定雄，馬場栄次，清水　勝，門馬義雄，日本鉄鋼協会第83回講演大会，47. 4.
14) 1Cr-1Mo-¼V鋼および12Cr-Mo-W-V鋼のクリープ破断データ（金材技研における長時間クリープ試験データ-Ⅳ），吉田　進，横井　信，伊藤　弘，宮崎昭光，山崎政義，新谷紀雄，日本鉄鋼協会第83回講演大会，47. 4.
15) 2¼Cr-1 Mo鋼の定常クリープ速度の応力依存性の変化と組織，横井　信，新谷紀雄，田中秀雄，日本鉄鋼協会第84回講演大会，47. 10.
16) ボイラ鋼管材304Hおよび316Hのクリープ破断性に及ぼす固溶化熱処理と冷間加工の影響，横井　信，門馬義雄，京野純郎，日本鉄鋼協会第84回講演大会，47. 10.
17) 金材技研におけるクリープ及び破断試験について，横井　信，第一試験室，日本材料学会第11回高温強度シンポジウム，47. 10.
18) ボイラ用炭素鋼鋼管（STB42）のクリープ破断特性のバラツキ，横井　信，新谷紀雄，田中秀雄，日本鉄鋼協会第85回講演大会，48. 4.
19) 5Cr-½Mo鋼（管）および2¼Cr-1Mo鋼（板）のクリープ破断データ（金材技研における長時間クリープ試験データ-Ⅴ），横井　信，伊藤　弘，新谷紀雄，清水　勝，山崎政義，益山政治，日本鉄鋼協会第85回講演大会，48. 4.
20) HK40遠心鋳造管のクリープ破断データ（金材技研における長時間クリープ試験データ-Ⅵ），横井　信，池田定雄，門馬義雄，馬場栄次，宮崎昭光，坂本正雄，日本鉄鋼協会第85回講演大会，48. 4.
21) 12Cr-Mo-W-V鋼の長時間クリープ破断性質のバラツキ，横井　信，新谷紀雄，田中秀雄，中村佳右，日本鉄鋼協会第86回講演大会，48. 10.

22) タービンブレード用12Cr鋼（ＳＵＳ403Ｂ）のクリープ破断データ（金材技研における長時間クリープ試験データ-Ⅶ），横井　信，池田定雄，新谷紀雄，馬場栄次，清水　勝，宮崎昭光，日本鉄鋼協会第87回講演大会，49．4．

23) 2¼Cr-1Mo鋼のクリープ挙動と組織，横井　信，新谷紀雄，田中秀雄，日本鉄鋼協会第87回講演大会，49．4．

24) 304Hおよび316H鋼における長時間クリープ破断強さの劣化，横井　信，門馬義雄，京野純郎，日本鉄鋼協会第87回講演大会，49．4．

25) Cr-Mo系低合金鋼鋼管材の長時間クリープ破断データの整理法と10万時間破断応力の推定値，横井　信，新谷紀雄，田中秀雄，日本鉄鋼協会第88回講演大会，49．11．

26) 304ステンレス鋼溶接継手のクリープ破断特性，横井　信，門馬義雄，金丸　修，坂井義和，日本鉄鋼協会第88回講演大会，49．11．

27) SB49, SBV1B, およびSTBA26のクリープ破断データ（金材技研における長時間クリープ試験データ-Ⅷ），横井　信，池田定雄，新谷紀雄，馬場栄次，清水　勝，宮崎昭光，日本鉄鋼協会第89回講演大会，50．4．

28) 12Cr鋼および12Cr-Mo-W-V鋼の長時間クリープ破断特性，横井　信，新谷紀雄，須藤恵美子，郡　宗幸，日本鉄鋼協会第90回講演大会，50．10．

29) ボイラ管用炭素鋼のクリープ破断強さとばらつき要因，横井信，新谷紀雄，郡　宗幸，田中秀雄，日本材料学会第13回高温強度シンポジウム，50．10．

30) STBA20およびASTMA387Cのクリープ破断データ（金材技研における長時間クリープ試験データ-Ⅸ），横井　信，池田定雄，新谷紀雄，宮崎昭光，馬場栄次，山崎政義，日本鉄鋼協会第91回講演大会，51．4．

31) ボイラ管用0.5Mo鋼(STBA12)のクリープ破断延性について，横井　信，新谷紀雄，日本鉄鋼協会第91回講演大会，51．4．

32) ひずみ速度急変試験による304ステンレス鋼の高温流動応力の変化，門馬義雄，Sherby, Oleg D.，日本鉄鋼協会第92回講演大会，51．10．

33) 1Cr-1Mo-0.3V鋼および16Cr-13Ni-3Mo鋼のクリープ変形による高温短時間引張特性の変化，篠田隆之，松尾　孝，田中良平，清水　勝，日本鉄鋼協会第92回講演大会，51．10．

34) SUS304, 316および321HTBの長時間クリープ破断データの評価（金材技研における長時間クリープ試験データ-Ⅹ），横井　信，門馬義雄，馬場栄次，京野純郎，横川賢二，坂本正雄，日本鉄鋼協会第93回講演大会，52．4．

35) A286, S590, およびInconel 700のクリープ破断データ（金材技研における長時間クリープ試験データ-Ⅺ），横井　信，池田定雄，今井義雄，貝瀬正次，村田正治，田中秀雄，日本鉄鋼協会第93回講演大会，52．4．

36) 10Cr-2Mo系耐熱鋼のクリープ破断強度に及ぼす合金元素の影響，藤田利夫，山下圭介，土山友博，宮崎昭光，乙黒靖男，日本鉄鋼協会第93回講演大会，52．4．

37) 713Cプルロット材に発生した異常高温腐食，池田定雄，横井信，馬場栄次，貝瀬正次，田中秀雄，日本鉄鋼協会第94回講演大会，52．10．

38) 304H, 316Hおよび321H鋼のクリープ破断データの外挿について，門馬義雄，横井　信，池田定雄，馬場栄次，宮崎昭光，森下　弘，日本鉄鋼協会第94回講演大会，52．10．

39) STB42およびSTBA12の長時間クリープ破断データの評価（金材技研における長時間クリープ試験データ-Ⅻ），横井信，宮崎昭光，門馬義雄，馬場栄次，坂本正雄，村田正治，日本鉄鋼協会第95回講演大会，53．4．

40) ＳＰＶ50（60キロ級高張力鋼）のクリープ破断データ（金材技研における長時間クリープ試験データ-ⅩⅢ），横井　信，馬場栄次，池田定雄，新谷紀雄，清水　勝，金丸　修，日本鉄鋼協会第95回講演大会，53．4．

41) 1Cr-1Mo-¼V鋼および12Cr-Mo-W-V鋼の長時間クリープ破断データの評価（金材研における長時間クリープ試験データ-ⅩⅣ），横井　信，清水　勝，池田定雄，宮崎昭光，九島秀昭，渡部　隆，日本鉄鋼協会第95回講演大会，53．4．

42) 21Cr-32Ni-Ti-Al合金鋼（管，板）のクリープ破断データ（金材技研における長時間クリープ試験データ-ⅩⅤ），横井　信，池田定雄，門馬義雄，伊藤　弘，今井義雄，貝瀬正次，日本鉄鋼協会第95回講演大会，53．4．

43) タービン・ロータ用Cr-Mo-V鋼のクリープキャビティ，新谷紀雄，Keown, S. R.，日本鉄鋼協会第95回講演大会，53．4．

44) 25Cr-32Ni鋼およびNimonic75合金の高温クリープ変形に伴う静的強度特性の変化について，山崎政義，古屋宣明，田中良平，松尾　孝，日本鉄鋼協会第95回講演大会，53．4．

45) 炭素鋼のクリープ破断強さに及ぼすMoの影響，横井　信，池田定雄，馬場栄次，新谷紀雄，清水　勝，宮崎昭光，日本鉄鋼協会第96回講演大会，53．10．

46) ボイラ用炭素鋼の固溶窒素とクリープ性質，新谷紀雄，横井信，日本鉄鋼協会第96回講演大会，53．10．

47) 12Cr耐熱鋼のクリープ回復過程の電顕観察，朴　翩旻，藤田利夫，京野純郎，日本鉄鋼協会第97回講演大会，54．4．

48) ボイラ管用0.5Mo鋼の粒界キャビティと破断延性，新谷紀雄，横井　信，京野純郎，日本鉄鋼協会第97回講演大会，54．4．

49) タービンブレード用12Cr鋼(SUS403B)のクリープ破断データの評価と冶金的検討（金材技研における長時間クリープ試験データ-ⅩⅥ），横井　信，池田定雄，新谷紀雄，馬場栄次，宮崎昭光，渡部　隆，日本鉄鋼協会第97回講演大会，54．4．

50) SUS347HTBのクリープ破断データ（金材技研における長時間クリープ試験データ-ⅩⅦ），横井　信，清水　勝，池田定雄，門馬義雄，伊藤　弘，坂本正雄，日本鉄鋼協会第97回講演大会，54．4．

51) ＨＫ40遠心鋳造管の長時間クリープ破断データの評価（金材技研における長時間クリープ試験データ-ⅩⅧ），横井　信，門馬義雄，池田定雄，馬場栄次，宮崎昭光，坂本正雄，日本鉄鋼協会第97回講演大会，54．4．

52) インコネル713CおよびＸ45のクリープ破断データ（金材技研における長時間クリープ試験データ-ⅩⅨ），横井　信，池田定雄，伊藤　弘，清水　勝，永井秀雄，金子隆一，日本鉄鋼協会第97回講演大会，54．4．

53) ボイラ管用炭素鋼のクリープ中の固溶窒素量変化と長時間クリープ性質，新谷紀雄，横井　信，九島秀昭，日本鉄鋼協会第97回講演大会，54．4．

54) SUS304溶接継手の高温短時間引張およびクリープ性質，横井　信，池田定雄，山崎政義，門馬義雄，日本鉄鋼協会第98回講演大会，54．10．

55) クリープ試験における白金熱電対の劣化について，横井　信，伊藤　弘，村田　保，江頭　満，宮崎秀子，日本鉄鋼協会第98回講演大会，54．10．

56) 数種の耐熱鋼のクリープ強さの比較，横井　信，池田定雄，宮崎昭光，渡部　隆，日本鉄鋼協会第98回講演大会，54．10．

57) SCH22-CF(HK40)のクリープ破断強さの要因解析，横井

信，門馬義雄，坂本正雄，永井秀雄，吉田吉栄，日本鉄鋼協会第98回講演大会，54．10．

58) Cr-Mo-V鋼におけるクリープキャビティの生成と成長，新谷紀雄，横井　信，京野純郎，日本鉄鋼協会第98回講演大会，54．10．

59) SB49, STB42, SCMV4NT, STBA25および26の長時間クリープ破断データの評価（金材技研における長時間試験データ-XX），横井　信，新谷紀雄，九島秀昭，金子隆一，森下　弘，吉田吉栄，依田連平，日本鉄鋼協会第99回講演大会，55．4．

60) タービンブレード用1Cr-1Mo-¼V鋳鋼のクリープ破断データ（金材技研における長時間試験データ-XXI），横井　信，新谷紀雄，池田定雄，馬場栄次，清水　勝，京野純郎，依田連平，日本鉄鋼協会第99回講演大会，55．4．

61) NRIMクリープデータシート試験における温度監視およびクリープ伸び測定システム，門馬義雄，宮崎昭光，永井秀雄，森下　弘，伊藤　弘，横井　信，日本鉄鋼協会第99回講演大会，55．4．

62) NRIMクリープ破断データ解析のためのプログラムパッケージの開発，門馬義雄，宮崎昭光，吉田吉栄，永井秀雄，森下　弘，横井　信，日本鉄鋼協会第99回講演大会，55．4．

63) 1.3Mn-0.5Mo-Ni鋼(SBV2)のクリープ破断性質と破壊機構，新谷紀雄，横井　信，京野純郎，九島秀昭，日本鉄鋼協会第99回講演大会，55．4．

64) Cr-Mo-V鋼の高温破壊機構領域図，新谷紀雄，横井　信，京野純郎，日本鉄鋼協会第99回講演大会，55．4．

65) NRIMクリープデータシート試験における304鋼溶接継手の高温引張特性，横井　信，池田定雄，門馬義雄，山崎政義，日本鉄鋼協会第99回講演大会，55．4．

66) 25Cr-35Ni鋼の高温クリープ変形に伴う空泡および割れの形態変化，松尾　孝，田中良平，田中秀雄，日本鉄鋼協会第99回講演大会，55．4．

67) 炭素鋼およびMo鋼のクリープ破断強さの要因解析，横井　信，門馬義雄，宮崎昭光，馬場栄次，村田　保，松崎恵子，日本鉄鋼協会第100回講演大会，55．10．

68) 炭素鋼およびMo鋼の10万～30万時間破断強さの推定値と安全係数，横井　信，新谷紀雄，伊藤　弘，金子隆一，九島秀昭，依田連平，日本鉄鋼協会第100回講演大会，55．10．

69) 308溶接金属のクリープおよびクリープ破断性質，横井　信，池田定雄，山崎政義，門馬義雄，依田連平，日本鉄鋼協会第100回講演大会，55．10．

70) TTP法によるステンレス鋼の破断データのあてはめと外挿の精度，門馬義雄，宮崎昭光，永井秀雄，森下　弘，村田正治，横井　信，日本鉄鋼協会第100回講演大会，55．10．

71) SUS304ステンレス鋼のクリープ破壊機構領域図，新谷紀雄，横井　信，京野純郎，村田正治，日本鉄鋼協会第100回講演大会，55．10．

72) 炭素鋼の400℃における10万時間までのクリープ曲線（金材技研における長時間クリープ試験データ-XXII），横井　信，伊藤　弘，馬場栄次，村田　保，池田定雄，依田連平，日本鉄鋼協会第101回講演大会，56．4．

73) Cr-Mo鋼の10万～30万時間破断強さの推定値と安全係数（金材技研における長時間クリープ試験データ-XXIII），横井　信，馬場栄次，宮崎昭光，金子隆一，本郷宏通，依田連平，日本鉄鋼協会第101回講演大会，56．4．

74) 炭素鋼およびMo鋼の高温強さデータの主成分分析，門馬義雄，宮崎昭光，永井秀雄，森下　弘，横井　信，日本鉄鋼協会第101回講演大会，56．4．

75) 炭素鋼および低合金鋼における窒素の状態分析とそのクリープ性質への影響，新谷紀雄，横井　信，九島秀昭，今井義雄，日本鉄鋼協会第101回講演大会，56．4．

76) SUS304ステンレス鋼の破断強度とクリープ破壊機構領域図，新谷紀雄，横井　信，京野純郎，田中秀雄，村田正治，日本鉄鋼協会第101回講演大会，56．4．

77) SUS304ステンレス鋼のクリープ破壊機構変化と微細組織，新谷紀雄，横井　信，田中秀雄，京野純郎，日本鉄鋼協会第101回講演大会，56．4．

78) 複雑な形状を持つクリープ破断曲線へのTTP法の適用，門馬義雄，坂本正雄，永井秀雄，金丸　修，森下　弘，横井　信，日本鉄鋼協会第102回講演大会，56．11．

79) 潜弧溶接法による304厚板溶接継手のクリープ破断性質，横井　信，山崎政義，池田定雄，門馬義雄，日本鉄鋼協会第102回講演大会，56．11．

80) SUS304ステンレス鋼の粒界析出物とクリープ破壊挙動，新谷紀雄，横井　信，田中秀雄，貝瀬正次，日本鉄鋼協会第102回講演大会，56．11．

81) SUS321ステンレス鋼の破断性質とクリープ破壊機構領域図，新谷紀雄，横井　信，今井義雄，京野純郎，日本鉄鋼協会第102回講演大会，56．11．

82) 18－8系ステンレス鋼の10万～30万時間破断強さの推定値と安全係数，横井　信，伊藤　弘，宮崎昭光，村田正治，今井義雄，門馬義雄，日本鉄鋼協会第102回講演大会，56．11．

83) クリープ損傷を与えたSUS316鋼の高温強度，八木晃一，田中千秋，久保　清，田中秀雄，日本材料学会第19回高温強度シンポジウム，56．12．

84) 耐熱鋼の高温引張特性と温度の多項式回帰，門馬義雄，坂本正雄，宮崎昭光，永井秀雄，森下　弘，横井　信，日本鉄鋼協会第103回講演大会，57．4．

85) クリープ破断時間とクリープ破断強さの確率分布，門馬義雄，宮崎昭光，横川賢二，永井秀雄，森下　弘，横井　信，日本鉄鋼協会第103回講演大会，57．4．

86) 炭素鋼（SB49）の長時間クリープデータと10万時間クリープ強度，横井　信，伊藤　弘，村田　保，門馬義雄，日本鉄鋼協会第103回講演大会，57．4．

87) Cr-Mo-V鋼におけるクリープ損傷の高温疲れ寿命に及ぼす影響，新谷紀雄，京野純郎，今井義雄，横井　信，日本鉄鋼協会第103回講演大会，57．4．

88) サブマージアーク溶接法による304厚板溶接継手のクリープ性質，横井　信，山崎政義，池田定雄，門馬義雄，日本鉄鋼協会第103回講演大会，57．4．

89) SUS316ステンレス鋼のクリープ破壊機構領域図，新谷紀雄，田中秀雄，村田正治，貝瀬正次，今井義雄，横井　信，日本鉄鋼協会第103回講演大会，57．4．

90) NCF800H鋼のクリープ破断強度とクリープひずみ特性，門馬義雄，宮崎昭光，伊藤　弘，坂本正雄，金丸　修，横井　信，日本鉄鋼協会第103回講演大会，57．4．

91) 18Cr-10Ni鋼の高温クリープ特性に及ぼすP，MoおよびNの影響，松尾　孝，近藤　義宏，横川賢二，日本鉄鋼協会第103回講演大会，57．4．

92) 簡易TTP法によるオーステナイトステンレス鋼クリープ破断データの外挿精度と最適化パラメータ定数，門馬義雄，坂本正雄，宮崎昭光，永井秀雄，森下　弘，横井　信，日本鉄

鋼協会第104回講演大会, 57. 9.
93) Cr-Mo-V鋳鋼の長時間クリープ破壊挙動と破断性質のばらつきの検討, 新谷紀雄, 京野純郎, 今井義雄, 池田定雄, 横井信, 日本鉄鋼協会第104回講演大会, 57. 9.
94) 316ステンレス鋼のクリープ破断性質と微細組織変化, 新谷紀雄, 田中秀雄, 貝瀬正次, 村田正治, 横井信, 日本鉄鋼協会第104回講演大会, 57. 9.
(誌上)
1) Creep and Rupture Data for Domestic Materials, Kawada, T., Proc. of 10th Anniv. NRIM, (1966), 191.
2) Creep-Rupture Properties of Some Ferrttic and Austenitic Steels, Yokoi, S., Tanaka, C. and Itoh, H., Proc. of 10th Anniv. NRIM, (1966), 195.
3) 鋼のクリープ特性について, 河田和美, 第11回技術講座, 鋼の高温強度特性, (1967), 35.
4) 2¼Cr-1Mo鋼のクリープ破断特性と破断後の硬さについて, 横井信, 田中千秋, 門馬義雄, 伊藤弘, 鉄と鋼, 53 (1967), 1245.
5) 応力とクリープ破断時間との関係への曲線のあてはめ, 田中千秋, 横井信, 門馬義雄, 新谷紀雄, 学振123委員会研究報告, 11 (1970), 97.
6) 応力と最小クリープ速度との関係への曲線のあてはめ, 田中千秋, 横井信, 門馬義雄, 新谷紀雄, 学振123委員会研究報告, 11 (1970), 115.
7) 各種外挿法によるクリープ破断データの外挿の精度, 田中千秋, 横井信, 門馬義雄, 新谷紀雄, 学振123委員会研究報告, 11 (1970), 307.
8) クリープ試験データの統計的解析について, 河田和美, 横井信, 田中千秋, 門馬義雄, 新谷紀雄, 鉄と鋼, 56(1970), 1034.
9) 高速炉用ステンレス鋼厚板(SUS32)のクリープ試験(昭和42～44年度共同研究報告), 横井信, 門馬義雄, 藤村理人*, 生田目宏*, 古平恒夫*(*原研) JAERI-memo, (1970), 4097.
10) Statistical Analysis of Creep Data, Kawada, T., Yokoi, S., Tanaka, C., Monma, Y. and Shinya, N., Trans. ISIJ 11 (1971), 167.
11) Relation between Creep-rupture Properties and Microstructures of 1Cr-½Mo, 1¼Cr-½Mo and 2¼Cr-1Mo steels for Boiler Tubes, Yokoi, S., Shinya, N., Monma, Y., Machanical Behavior of Materials, 3 (1972), 87.
12) Creep Rupture Properties of Austenitic 304H, 316H and 321H Steel Tubes of Different Comuercial Heats, Yokoi, S., Monma, Y., Shinya, N., 3 (1972), 105.
13) Present Situation of Japanese Research on the Long-time Creep and Creep Rupture Properties of Steels, Kawada, T., Proc. of the 1971 International Conf. on Mechanical Behanior or Materials, 3 (1972), 142.
14) 高速実験炉構造材料のクリープ試験に関する研究(昭和45年度共同研究報告書), 吉村浩, 横井信, 門馬義雄, 市野市郎*, 植松邦彦*, 岡林邦夫*(*動燃事業団), 金材技研・動燃, N241, (1972).
15) 金材技研における長時間クリープ破断試験, 横井信, 第一試験室, 材料, 22 (1973), 188.
16) 高速炉用ステンレス鋼厚板(SUS316HP)のクリープ試験(金材技研-原研共同研究報告書), 横井信, 新谷紀雄, 藤村理人*, 古平恒夫*(*原研), JAERI-M 5269, (1973).
17) 1Cr-½Mo, 1¼Cr-½Mo および2¼Cr-1Mo鋼管材のクリープ破断特性と組織, 横井信, 新谷紀雄, 門馬義雄, 金材技研所報, 16 (1973), 162.
18) 製造履歴の異なるオーステナイト系鋼管材SUS 304H, 316H, および321H鋼のクリープ破断特性, 横井信, 門馬義雄, 新谷紀雄, 金材技研所報, 16 (1973), 168.
19) 耐熱金属材料(ハステロイ-X)のクリープ試験研究(OGL-1内壁管用ハイステロイ-Xのクリープ破断特性-そのI), 横井信, 門馬義雄, 藤村理人*, 菊山紀彦*, 伊丹宏治*(*原研), JAERI-M5651, (1974).
20) 2¼Cr-1Mo鋼のクリープ挙動と破断特性, 横井信, 新谷紀雄, 田中秀雄, 学振第123委員会研究報告, 15(1974), 113.
21) 高速実験炉構造材料の切欠きクリープ破断試験に関する研究-SUS 304母材, 溶接部の切欠クリープ破断強度, 吉村浩, 横井信, 門馬義雄, 市野市郎*, 植松邦彦*, 岡林邦夫*(*動燃) 昭和46年度金材技研-動燃事業団共同研究報告書N241, 74-13, (1974).
22) 耐熱金属材料(ハステロイ-X)のクリープ試験研究(OGL-1内壁管用ハイステロイ-Xのクリープ破断特性), 吉田進, 吉村浩, 横井信, 門馬義雄, 野村末雄*, 近藤達男*(*原研), 金材技研-原研共同研究成果報告書 Part 1. (1975).
23) ボイラ管用炭素鋼のクリープ破断強さとそのばらつき要因, 横井信, 新谷紀雄, 郡宗幸, 田中秀雄, 学振第123委員会研究報告, 16(1975), 107.
24) ボイラ管用炭素鋼のクリープ破断強さとばらつき要因, 横井信, 新谷紀雄, 郡宗幸, 田中秀雄, 材料, 25(1976), 249.
25) ボイラ管用Cr-Mo系合金鋼の長時間クリープ破断データと10万時間外挿値, 横井信, 宮崎昭光, 池田定雄, 新谷紀雄, 馬場栄次, 学振第123委員会研究報告, 17 (1976), 69.
26) 高温強度フェライト系耐熱鋼の研究, 藤田利夫, 佐藤隆樹, 土山友博, 宮崎昭光, 学振第123委員会研究報告, 18(1977), 35.
27) 数種のパラメータ法による304H, 316H, および321H鋼のクリープ破断強さの外挿, 横井信, 門馬義雄, 池田定雄, 馬場栄次, 宮崎昭光, 森下弘, 学振第123委員会研究報告, 18 (1977), 149.
28タービンブレード用12Cr-Mo-W-V鋼の長時間クリープ破断性質, 横井信, 新谷紀雄, 郡宗幸, 材料, 26(1977), 241.
29) Correlation between Rupture Ductility and Cavitation in Cr-Mo-V Steels, Shinya, N., Keown, S. R., Metal Science, 13(1979), 89.
30) クリープ破壊と熱処理, 新谷紀雄, 熱処理, 19 (1979), 65.
31) 耐熱鋼・耐熱合金の現状と将来の展望, 依田連平, 鉄と鋼, 65 (1979), 725.
32) ボイラ管用炭素鋼のクリープ中の固溶窒素量変化と長時間クリープ性質, 新谷紀雄, 横井信, 九島秀昭, 学振第123委員会研究報告, 20 (1979), 115.
33) 1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni鋼のクリープ破壊機構領域図と寿命予測, 新谷紀雄, 横井信, 京野純郎, 九島秀昭, 学振第123委員会研究報告, 21 (1980), 263.
34) Cr-Mo-V鋼におけるクリープキャビティの定量化と残存寿命予測, 新谷紀雄, 横井信, 京野純郎, 学振第123委員会研究報告, 22 (1981), 69.
35) 304ステンレス鋼の長時間クリープ破断性質とクリープ破壊機構領域図, 新谷紀雄, 横井信, 京野純郎, 村田正治, 田

中秀雄，学振第123委員会研究報告，22 (1981)，189.
36) NRIM Creep and Fatigue Data Sheet son 2¼Cr-1 Mo Steel and Their Assessment, Monma, Y., Kanazawa, K. and Yokoi, S., DOE/PNC Specialists Meeting on Structual Matenals Data, 1982.
37) 0.5Mo鋼のクリープ破壊挙動と破断延性に影響する冶金的因子，新谷紀雄，横井　信，京野純郎，九島秀昭，鉄と鋼，68 (1982)，819.
38) 炭素鋼における窒化物の析出挙動とクリープ性質，新谷紀雄，横井　信，九島秀昭，田中秀雄，鉄と鋼，68(1982)，982.
39) Background and Status of Creep-Rupture Data on 304 SS Weldments in NRIM Creep Data Sheet Programs, Yokoi, S., Yamazaki, M. and Monma, Y., IIW Doc. IX-1233-82.
40) NCF800H合金の高温強度特性評価とその問題点，門馬義雄，坂本正雄，宮崎昭光，永井秀雄，横井　信，学振第123委員会研究報告，23(1982)，111.

極低温における材料疲労に関する総合研究

特別研究促進調整費研究
科学研究官
津谷和男
電気磁気材料研究部（昭和56年４月極低温機器材料研究グループに改組）
石川圭介，平賀啓二郎，緒形俊夫
強力材料研究部
内山　郁
昭和52年度～昭和55年度

要　　約

本研究で対象とする構造材料の選択並びに試験条件を策定するに当り，極低温機器部材として使用される材料について，現状と問題点とを具体的に把握しておく必要がある。このため，種々の極低温機器の製作に実際携わる立場にあるメーカー等の技術者を研究検討会の委員として依頼し，極低温機器の材料疲労に関しアンケート調査を実施した。その結果によると，各種の金属材料が磁気浮上列車，超電導発電機，超電導加速器，核融合炉，熱交換器，宇宙機器その他の極低温機器に使用されていることが明らかにされた。そのなかでもオーステナイトステンレス鋼が，現状においては経済的にもまた多くの経験実績からも信頼できる材料であるといえる。しかし将来においては極低温機器の本格的な実用化あるいは大型化に伴って使用材料の強度向上や軽量化が求められた場合，これに応ずるには限界があるとの指摘がなされた。また材料の疲労は部材の寿命を決定する重要な因子となる。

極低温下における疲労特性の優れた金属材料の開発に当って，新材料の組成的検討を行った。極低温下における構造用金属材料の熱的特性を測定した例は我が国にないため，測定技術を確立する必要があり，液体ヘリウム温度（４K）近くまでの熱伝導率及び熱膨張を測定できる装置を製作し，極低温下における温度の精密測定，微熱侵入の阻止，断熱高真空の保持技術を確立した。

現在，極低温用金属材料として広く使われているSUS304L，SUS316L，SUS310Sについて極低温における強度と靱性について調べた。これらの材料を冷間圧延によって強化した場合の極低温下の強度と靱性を調べた。40%の圧延を加えることによって強度については２倍上昇させることができ，伸び，絞りのような延性は極低温でもそこなわれることはなかった。また切欠強度についても組織上も劣化の傾向はみられなかった。

オーステナイト鋼を強化する別の方法として固溶体強化と析出強化について実験を行った。固溶体強化としては，高マンガンを含む非磁性オーステナイト鋼にモリブデンを添加して強化した材料を選び，極低温下の強度と靱性について検討した。モリブデン５%程度添加したFe-Cr-Ni-Mnオーステナイト鋼はSUS304Lに比べ降伏強度を２倍程度向上でき，延性，靱性はほとんど差がないことを明らかにした。析出強化については，Fe-Cr-Ni系オーステナイト鋼にチタンを添加することによってニッケルとチタンの化合物γ'相を粒内に析出させることを試みた。析出物は粒内に現れず粒界に沿って不均一に析出し，靱性を損なう結果となった。それらを阻止するために添加元素を検討したところマンガンとモリブデンが有効であることをつきとめた。そこでそれらの元素を添加して均一析出した材料について強度を調べた結果，４Kの降伏強度についてはSUS304の２～３倍の高いものが得られることを明らかにした。また靱性についても著しい低下はみられなかった。

1 研究の概要

エネルギー技術や輸送技術などの発展に伴い，それらの基礎となる材料に期待される性能は，将来ますます苛酷なものとなり，これに耐える材料の実現が将来の科学技術の発展に極めて大きな影響を与える。特に今後の技術革新の中心的役割を果すであろう超電導現象の利用・応用において－260℃ 以下の極低温下更に8テスラ以上の強磁界下で使用可能な材料の開発は重要な課題の一つである。

極低温用材料の開発は，特殊環境を確実に実現し時間のかかる試験を行わなければならないが，極低温科学技術が開発途上の技術であることもあり，短期的試験による開発にとどまっている。超電導利用機器の信頼性や安全性にとって極めて重要な耐疲労材の開発並びに疲労特性の確認をするために，材料試験装置を試作するなど，機械工学，金属工学，真空工学等各分野の協力が必要である。

このため，本研究は各分野の協力のもとに要求される疲労特性の検討，極低温疲労試験装置の開発を行うとともに，材料の基礎試験及び疲労特性の測定など材料疲労について，他の機関* との総合的な研究を行い，信頼性，安全性の高い極低温機器の開発に資することを目的としている。

当研究所で担当した研究について以下に記す。

1．1 極低温機器部材の疲労特性に関する調査研究

本研究では，各種極低温機器部材に要求される疲労特性を調査し明らかにした。更に疲労試験を実施する際の材料選定及び疲労試験条件について調査・検討し疲労試験機の設計に資した。

1．2 極低温用耐疲労材の開発に関する研究

1．2．1 既存オーステナイト鋼の極低温特性の研究

極低温機器に広く使用されているSUS304L，316L，310S材について強度，靱性，熱伝導率，熱収縮及び磁気的特性について調べた。強靱性と磁気的特性については組成の影響の大きいことを明らかにした。更にオーステナイト鋼の強化法の一つである冷間圧延の効果について実験を行った結果，強靱性については4Kにおいても充分保証されることを明らかにした。

1．2．2 析出強化型オーステナイト鉄合金の研究

極低温下で熱的にも力学的にも安定なオーステナイト相をもつFe-Ni-Cr合金にTiを添加し，析出強化の基礎的研究を行った。更に上記合金に現れる粒界反応析出相を阻止し，かつ極低温下における磁気変態による強磁性体化を抑制するならば，極低温用高強度非磁性鋼の開発への手がかりが得られる。上記の主旨に基づいてFe-Ni-Cr-Mn-Mo-Ti合金を新たに溶製し，諸特性について調べた。通常使用されているSUS304L，316L，に比べ常温における耐力で約3倍，4Kにおいても316Lの5割増程度と高い。また伸び，絞り，衝撃値についても極低温下で劣化することはない。

組織は析出相が微細にかつ均一に分散していることが認められ，それらはγ'相（Ni_3Ti）と推定されている。更に本合金を6Kにおいて5テスラまでの磁化挙動を調べた。磁化率においては，オーステナイト相安定のSUS310Sに比べ3－10分の1と減少していた。

2 極低温機器部材の疲労特性に関する調査研究

2．1 目 的

本研究で対象とする材料の選択並びに試験条件を策定するにあたり，極低温機器部材として使用される材料について，現状と問題点とを具体的に把握しておく必要がある。このため，種々の極低温機器の製作に実際に携わる立場にある研究検討会委員を対象に，極低温機器の材料疲労に関しアンケート調査を行った。更に，研究検討会において，アンケートの集計結果をもとに，当面する諸問題につき討議を行った。

2．2 調査方法

調査項目として，(1)極低温機器の種類，(2)使用材料と使用部位及び材料選択の根拠，(3)極低温での材料疲労に関する問題，(4)本研究への要望，を取上げた。

2．3 調査結果

表1に調査項目毎に整理した集計結果を一括して示す。

2．3．1 使用材料と使用部位及び材料選択の根拠

極低温機器用の構造材料として，(i)オーステナイトステンレス(ii)アルミニウム合金(iii)チタン(iv)ニッケル基超合金(v)繊維強化型樹脂(FRP) が回答に上げられた。これらの材料の強度(比強度)，物性（熱伝導率，電気磁気的特性，熱膨張率)，適用技術（接合の難易，経験と実績)，法規上の問題が材料選択の根拠となっている。以下，材料別に解説する。

(1) オーステナイトステンレス

SUS304，SUS316，及びこれらのL材（低炭素材)，SUS310が極低温用の構造材料として対象となる。起電導回転機及び発電機(トルクチューブ，巻線取付枠，巻線締付け材，ヘリウム外筒，ダンパーシールド)，各

＊通産省工業技術院，大阪工業技術試験所，株式会社神戸製鋼所と研究を分担。

表1　極低温機器部材の疲労特性に関する調査研究検討会アンケートの集計結果

極低温機器名	材料（国産 A／輸入 B）	部材形状（溶接材A／母材B）	温度範囲	疲労条件				
				荷重形式	応力波形	(MPa) 応力範囲	(cycles/min) 周波数	(cycles) 寿命
熱交換器	Al合金(3003)（A）	b（A）	c	c	c	10～	0.5～1	10^7
磁気浮上列車（クライオスタット，冷凍液化材）	SUS304L Ti合金，Al合金 GFRP CFRP	a，b c（管状）（A）	a	c	a	100～300	100～6000	10^9～10^{10}
航空宇宙機器（ロケット，エンジン，機体）	Al合金 Ti合金 ステンレス（A，B）	b c（パイプ）（A）	a，b	a	b，c	——	各部で異なる	100～10^6
超電導回転機（回転子，ヘリウム外筒，巻線取付枠，タンパーシールド）	SUS304 SUS304L SUS316 純チタン チタン合金(5Al-2.5Sn-ELI)（A）	a，b c（肉薄円筒）（A）	a d（4～20K）	c，d	a，b，c	−150～150 50～300（Ti合金） 50～180（SUS304L）	3600 負荷変動によるくり返し 5 起動停止のくり返し 1c/hr	10^{10}以上
核融合炉（電磁力補強材，極低温容器支持材，極低温部配管）	SUS304 SUS304L SUS310 SUS316 インコネル ハステロイ CFRP GFRP Al001（A，B）	b．薄板 c．パイプ（A）	a	c	c	50～300	0.1c/min，～1c/hr	10^6～10^8
		a．棒状 b．板状 c．その他	a．4～300K b．4～80K c．80～300K d．その他	a．引張のみ b．圧縮のみ c．引張と圧縮 d．回転曲げ	a．正弦波形 b．ランダム〃 c．ノコギリ歯状〃 d．その他			

種超電導マグネットの液体ヘリウム内槽容器，極低温機器配管など，極低温機器の構造材料として広く使用されている。

次の各項目が材料選択の根拠とされる。

1）現段階で要求される強度水準を満たしていること。
2）いわゆる非磁性材料であること。
3）熱伝導特性（断熱性）のよいこと。
4）異種金属との接合に際し，接合材料が容易に入手できること。
5）法規上の問題（高圧ガス取締法）を満たすこと。
6）長期にわたる経験と実績のある材料であること。

以上のように，現時点では極低温材料として要求される条件を多くを満たしている材料である。しかし，将来，極低温機器の本格的な実用化あるいは大型化に伴って使用材料の強度の向上や軽量化が求められた場合，これに応ずるには限界があるとの指摘がなされた。

(2)　アルミニウム合金

A2024，A3003，A1001などが回答にあげられた。クライオスタットの輻射シールド板，ロケットの液体燃料タンク，プレートフィン型熱交換器等に使用されている。

材料選択の根拠は，

1）熱伝導率が高いこと。
2）電気的特性（ACロス遮断）がよい。
3）比強度が高い（ジュラルミン）。
4）ロウ付けの容易さ（A3003など）。

であった。

(3) チタン及びチタン合金

Ti-5Al-2.5Sn とTi-6Al-4V のELI材，純Tiが極低温材料としての適性を持つとされる。

超電導回転機や発電機のトルクチューブ，超電導マグネットの液体ヘリウム内槽容器，ロケットの気蓄器等に使用，ないし将来使用することが検討されている。比強度と熱伝導特性（断熱性）において，オーステナイトステンレスに勝ることが選択の根拠としてあげられた。材料に要求される性能が将来SUS300番系統のオーステナイトステンレスの限界を越すことが予想されるが，このような場合にチタン合金は可能性に富む有力な材料であろうとの見解が出された。

(4) ニッケル基超合金（インコロイ，ハステロイなどの耐熱合金）

特に強度を要求される極低温機器部材への使用が検討されている。SUS材に代るものとして，チタン合金とならんで有力な材料であるとされる。諸特性は，SUS系統のオーステナイトステンレスの延長上に立つものとしてとらえられている。

(5) 繊維強化型樹脂（CFRP，GFRP）

断熱支持部材，超電導回転機の巻線締付け材，クライオスタットなどに使用，ないしその可能性が検討されている。高い比強度と金属材料では得られない優れた断熱性が材料選択の根拠である。しかしながら現状では，製造条件による品質や性能のばらつきが大きく，極低温における使用実績やデータが充分とはいえず，信頼性や安全率のとり方に問題を残している。

このような現状に対して次のような要望が出された。

1）信頼性を向上させ，現状の設計安全率（現状で$\frac{1}{10}$位）をより大きく（$\frac{1}{3}$程度まで）とれる保証が欲しい。

2）FRPと金属材料との接合法の研究が望まれる。

3）圧縮－引張の両方に使用できる接合が可能となれば極めて有用である。

2．3．2 極低温における材料疲労

(1) 極低温機器の材料疲労

極低温機器内に可動部分を含んでいる場合，通常の機器類と同様に，材料の疲労は部材の寿命を決定する重要な因子となる。極低温機器の種類によっては，現状では疲労が特に問題となっていないものもある。しかしながら大部分の機器では，現在のところ機器の容量が小さいことや試作段階にあることから材料疲労の問題が顕在化していないのであって，将来本格的に実用化ないし大型化される場合には，設計基準や材料選択を左右する重要な問題となるであろうことが指摘された。

極低温機器で生ずる疲労としては，極低温で可動部や振動部の受ける疲労，熱サイクルによる疲労，起動－停止に伴う疲労などがあげられた。これらの疲労条件に対応した部材の母材部分，溶接部及び切欠部の疲労特性が問題となる。FRPと金属材料の接合部など，異種材料間の接合部の疲労特性も重要である。

(2) 極低温での材料疲労の条件

アンケートで回答された具体的な疲労条件について，以下に概要を述べる。

1）部材形状：主として棒状，薄板，パイプ薄内円筒である。

2）温度：疲労を受ける部材の温度範囲は，多くの場合4Kを中心に300Kまで，広い温度領域にわたっている。

以下の疲労条件については，材料疲労の問題が現状では前記のように顕在化していない場合が多く，おもに近い将来の問題として推定ないし想定した条件値となっている。

3）荷重状態：引張－圧縮が主体を占め，他に回転曲げ，引張または圧縮を想定している。

4）応力範囲：引張－圧縮で±150MPa程度，一方向荷重で最大300MPa程度が想定されている。

5）周波数：比較的高いもの（20～100Hz）と低いもの（5 cycle/min～1 cycle/hr）の2つに大別できる。磁気浮上列車，超電導発電機及び超電導回転機等は前者に，熱交換器，核融合炉関係，超電導発電機及び回転機の負荷変動や起動－停止の繰返しによるものは後者に属している。なお液体ヘリウム中の材料試験では，試験中に材料が発熱するため，50Hz以下の周波数でないと難しい。

6）疲労寿命：周波数の高いものでおよそ10^9～10^{10} cyclesないしそれ以上，周波数の低いもので10^6～10^8cycles程度が想定されている。

7）応力波形：ノコギリ歯状が多く，ほかにランダム波形，正弦波形が推定されている。

2．3．3 本研究への要望

極低温材料の疲労特性が明らかにされ，データが完備されることによって，極低温機器の設計製作上，材料選択や安全率のとり方に非常に大きな利益を与え，信頼性の向上や軽量化及び大型化の達成が可能となろう。

しかしながら，現状では材料のユーザー各自によるデータ並びに外国のデータを参考にしている状況にあり，国産材の4～20Kにおける特性に関する情報やデータが極めて不足している。

このような事情のもとで望ましい材料試験データとして以下の項目があげられた。

1）国産材料の4～20Kにおける疲労特性のデータで，外国のデータと比較対照させることができ，かつ常温での特性と関連させたもの。

2）各種母材と溶接部，及び高強度材料の切欠部の疲労特性。

3）金属材料と非金属材料の接合部の疲労特性。

また，材料試験の方向として，必ずしも一致した見解は得られなかったが，次のような意見が提出された。

4）米国の方法を参考にし，委託試験などの形を含めて長期にわたりデータを出すことが望ましい。

5）必ずしも広範囲の材料や試験条件にわたらずとも，使用頻度の高い材料の信頼性の高いデータが望ましい。

6）5)とは逆に，材料試験法の標準化の問題（特に溶接部）はあるが，国産材の疲労特性のデータをまず求めることに意義を置いて試験を行うことが先決問題である。

7）ある特定の目的にのみかなったデータを集約していく形ではなく，各々のケースに応じて必要なデータを広範囲に積み上げていくことが望ましい。

3　極低温用耐疲労材の開発に関する研究

3．1　極低温における熱伝導率測定に関する研究

3．1．1　目　的

極低温機器においては低温容器を何らかの形式によって支えなければならないため，低温部と高温部をつなぐ構造になっている。このような支持部からの熱侵入は，致命的なものとなり時には全体の設計を変更せざるをえないこともある。またこのような支持材は相当重量の物を支えているため，高い強度が要求されるため金属材料及び複合材料が候補材料とされている。特に極低温における熱伝導は，その機構が複雑でありまた金属，合金の種類によって異なって多種多様である。極低温機器の冷却効率を高めるためには，そこに使用される構造材料の熱伝導率を正しく把握しておくことが必要である。したがって本実験においては極低温域（4～77K）における各種金属材料の熱伝導率の測定技術を確立することが目的である。

3．1．2　実験方法

固体の中の熱は非金属ではフォノン（格子振動の量子），金属では伝導電子とフォノンによって運ばれる。Cを電子（elで示す）又はフォノン（gで示す）の比熱，vをこれらの粒子の速度，lを平均自由行程とすれば，熱伝導率λは次のように表される。

$$\lambda=\lambda_{el}+\lambda_g=\frac{1}{3}\left(C_{el}\cdot v_{el}\cdot l_{el}+C_g\cdot v_g\cdot l_g\right) \quad (1)$$

純金属ではλの大部分をλ_{el}が占める。

断面積Aを通って熱伝導によってx方向に毎秒流れる熱量は

$$\dot{Q}=-\lambda(T)\cdot A\cdot dT/dx \quad (2)$$

によって求められる。したがって試験片において一定距離Lの間の温度勾配を測定することによって熱伝導率λ(T)を求めることができる。

3．1．3　実験結果

以上の原理によって，現在極低温機に最も多く使用されている典型的なオーステナイトステンレス鋼であるSUS304L材について液体窒素温度（77K）及び液体ヘリウム温度（常圧のもとでは4.2Kであるが，本実験においては強制冷却しなかったため試験片の平均温度は6Kであった。）における熱伝導率を測定した。

3．1．4　考　察

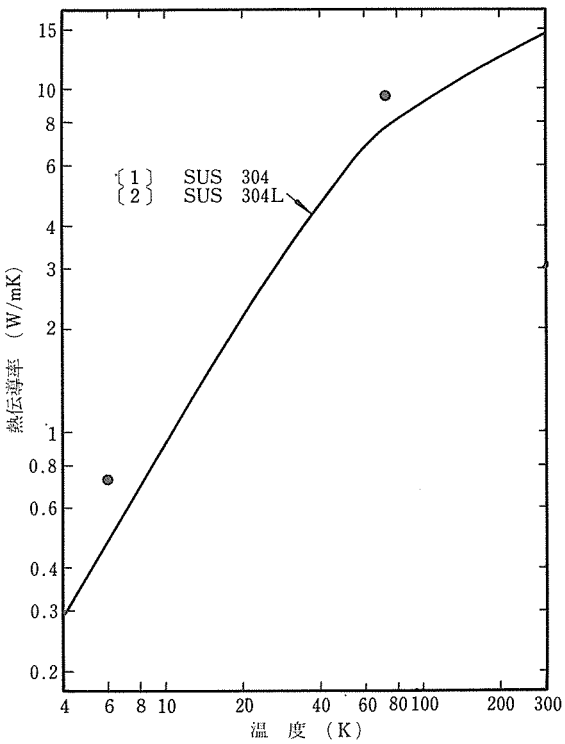


図1　NBSで測定されたSUS304及び304Lの熱伝導率との比較

図1はNBSで測定されたSUS304及び304Lの熱伝導率の図である。6Kで38%，77Kで30%高めであった。その理由としては以下のことが考えられる。

1）輻射による熱侵入がある。
2）熱電対，ヒーターからの熱伝導による熱侵入がある。

したがってそれらの対策としては
1）真空断熱を充分に行い輻射による熱侵入を極力小さくする。
2）熱電対及びヒーターの線径を細くし，かつ試験片の近くにサーマルアンカを取付け熱伝導による熱侵入を防ぐことが考えられる。

3．2　極低温における熱膨張特性測定に関する研究

3．2．1　目　的

極低温機器に使われる構造材料は，使用環境の極低温にさらされることは勿論のこと，定期点検等の際には常温にもさらされる。したがって極低温－高温との繰返しによる熱サイクルを経験する。また支持材として使われる構造材は一端は極低温に他端は常温に近い温度になっている場合が多い。そのため材料中にはその温度勾配に依存する伸び，収縮が起こり，剛体構造物においては不均一な応力が発生する。したがって大型構造物においては，大きな応力が熱膨張（収縮）によって内部に発生し，更にその他の応力が重畳することによる破壊の危険性は大きくなることが予想される。また極低温機器は熱効率上安全係数を極力小さくするため比較的薄板構造となっている。そのため熱収縮が大きくなると座屈による破損が起こりやすくなるため材料の熱収縮量は小さいことが望ましい。したがって本研究においては極低温下における金属材料の熱収縮量を測定する技術を確立するための基礎実験を行った。

3．2．2　実験結果

試料としては，極低温用構造材料としてSUS304L材に代って今後多く使用されると考えられるSUS316L材を用いた。この結果をSUS316材と比較したのが**図2**である[1]。両者の差は含まれている炭素量が異なっている。このように含まれている合金元素による効果がみられる。特に低温に変態を起こすような組成については今まで調べられた例はなく今後の課題である。

3．2．3　考　察

金属材料の熱膨張（収縮）を決めている因子については，先に触れたが，実用材料のような複雑な組成を有するものについては，特に極低温においては予測することは難かしい。また格子，磁気等の変態を起こすようなものについては，現在のところ実測するしかない。したがって今後，開発される材料について本装置の測定が有力なデータとなろう。またこれらのデータの集積によって，更に複雑な組成の金属材料についての予測も可能となるものといえる。

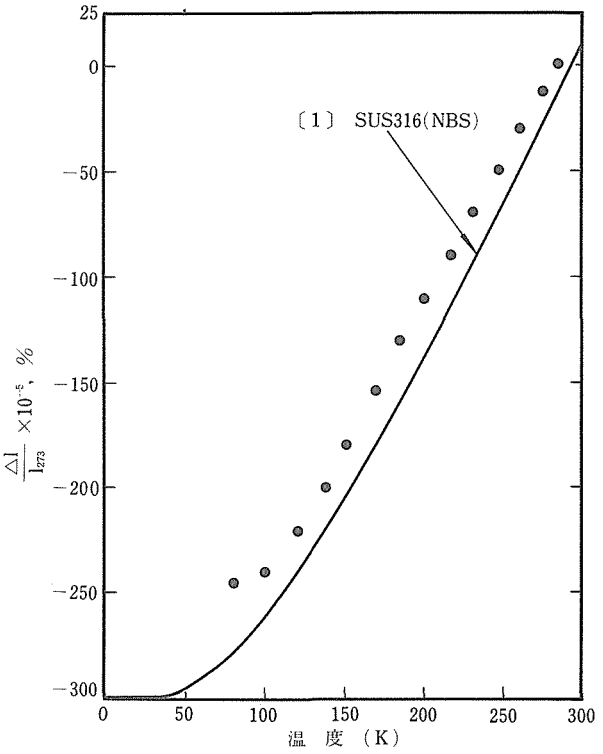


図2　NBSで測定されたSUS316材の長さ変化との比較

3．3　市販オーステナイトステンレス鋼の極低温における強度と靱性に関する研究

3．3．1　目　的

オーステナイトステンレス鋼は，低温においてもかなりの靱性を持ちかつ適当な強度を有しているため，極低温利用機器用構造材料として冷間圧延及び溶接をともなって，広く使われている。オーステナイトステンレス鋼の研究は，その難点である低い強度を上げる研究をはじめとして，数多く行われており[2)~7)]その低温及び極低温における機械的性質，物理的性質も，個々にはかなり明らかになってきているが，冷間加工，切欠強度，オーステナイトの安定性などの基礎データを組合せ，整理された報告は少ない。

本研究では，代表的なオーステナイトステンレス鋼である，SUS304L，SUS310S，SUS316Lの3鋼種をとり上げ，常温から液体ヘリウム温度までの引張試験を行い，組織観察及び破面観察等の結果を合せて，極低温用構造材料をも含むこれらの鋼の基礎的データを得るとともに，極低温における引張挙動と切欠強度

表2　供試材の化学成分

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ni当量
304L	.012	.69	1.69	.034	.026	10.24	18.10	—	11.5
310S	.07	.77	1.65	.021	.003	19.76	24.50	—	22.7
316L	.019	.52	.86	.031	.004	12.75	16.55	2.15	13.8

比または切欠耐力比に及ぼす冷間圧延とNi当量の影響を明らかにし，今後の極低温利用機器構造材料開発の指針を示す。

3．3．2　実験方法

供試材は市販のSUS304L，310S，316L，の板厚25mmの熱間圧延板で，固溶化処理済のものである。表2に，本研究で用いた各ステンレス鋼の化学成分を示す。また，低温におけるオーステナイトの安定度の目安として，Ni当量をShaefflerの状態図に基づきNi%＋0.5Mn%＋30･C%で計算し，それぞれについて示す。

更に，冷間圧延の影響をみるため，各鋼とも圧延率20%と40%の冷間圧延を行った。圧延方向による異方性をみるため圧延方向に平行な方向及び垂直な方向とから各試験片を採取した。

3．3．3　実験結果

(1)　引張試験

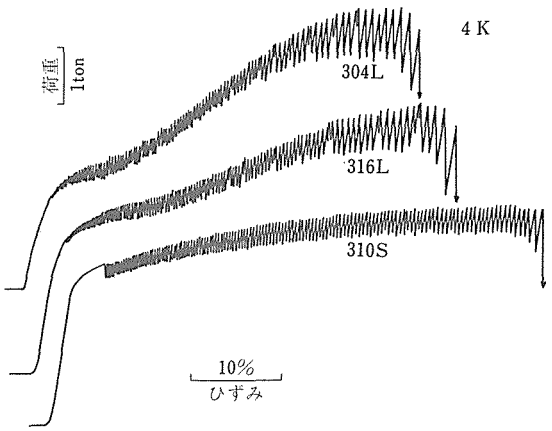


図3　オーステナイトステンレス鋼の荷重－のび曲線

図3に，液体ヘリウム温度におけるSUS304L，310S，316Lの0%圧延材の荷重と伸びのチャートを示す。各曲線とも極低温における引張試験特有のセレーションを有している。310Sは降伏点を持たず，一様な放物線状を描いていく典型的オーステナイトの様相を示しているが，304Lは荷重が段階的に上昇しており，また立ち上がり部も荷重の低い所で曲がり始めているため，0.2%耐力が低い。この様相は，常温，液体窒素温度でもみられる。SUS316Lは，304Lと310Sの中間である。図4は，横軸に鋼種の差をNi当量に変えてとり，各試験温度ごとに示したものである。常温においては，304L，310S，316Lの差すなわちNi当量による差は小さいが，液体窒素温度，液体ヘリウム温度では，Ni当量とともに引張強さは減少し，0.2%耐力は増加している。また，40%冷間圧延により，0.2%耐力は低温においても，Ni当量によらず，ほぼ一定になっている。この0.2%耐力と引張強さには，圧延方向の異方性はみられなかった。

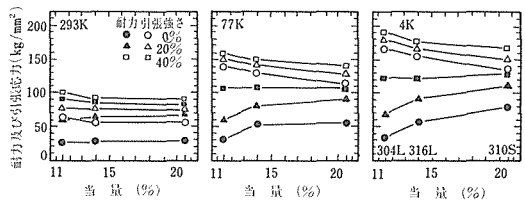


図4　0.2%耐力，引張強さとNi当量

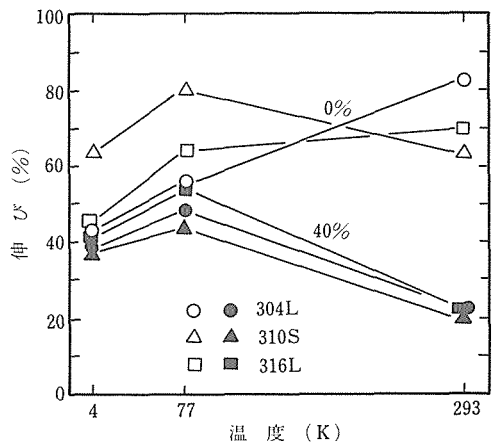


図5　伸びの温度依存性

図5は，伸びの結果で，各鋼種の0%と40%冷間圧延材のものを温度について示したものである。20%冷間圧延材の伸びは，0%と40%のほぼ中間にある。この伸びの全体の傾向として，液体窒素温度付近にピー

クを示している。またNi当量の伸びへの影響として0%冷間圧延においては，常温ではNi当量が増えるにつれて減少しているが，低温になると逆に増加している。切欠強度比は各温度とも冷間圧延率とともに増加し，（図6）また鋼種による差は常温では小さいが低温になるにつれて大きくなり，液体ヘリウム温度において304Lの0%と20%冷間圧延材では1以下になっている。

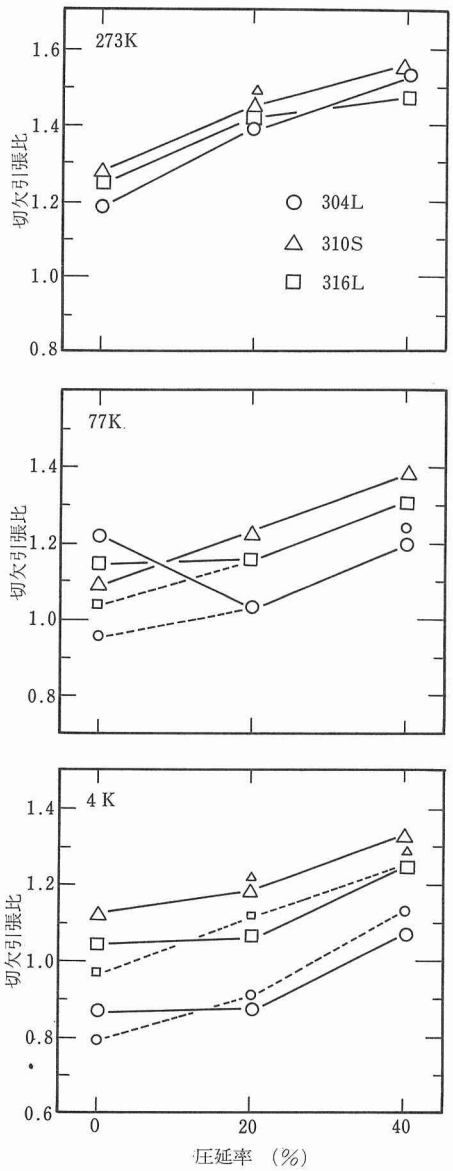


図6　切欠強度比と冷間圧延率による変化

図7は，温度に対する切欠耐力比（切欠引張強さ／平滑0.2%耐力）の変化を各冷間圧延率ごとに示したグラフである。冷間圧延率0%では，低温において鋼種による差が大きいが，冷間圧延率の増加とともに切欠耐力比が下がり，鋼種による差も小さくなり，冷間圧延率40%になると，鋼種すなわちNi当量の差及び温度に関係なく，ほぼ一定でありかつ1.6という値を有している。

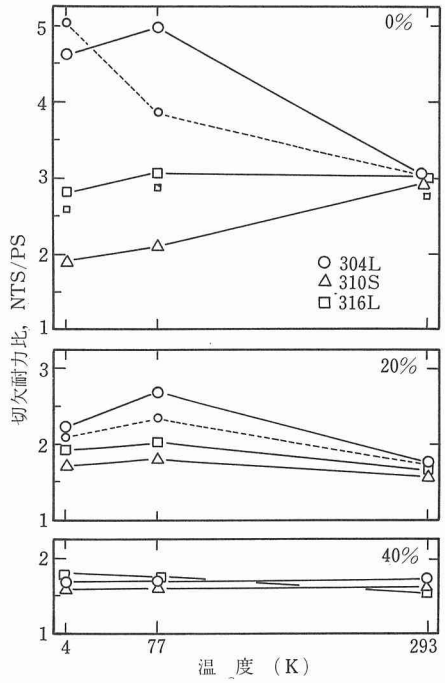


図7　切欠耐力比の温度依存性

写真1に，各鋼種の冷間圧延率0%の圧延面に平行な面S，圧延方向に平行な面L，垂直な面Tのミクロ組織を示す。各面とも再結晶組織で，双晶を含む組織を呈している。平均粒径は，316Lが他の2つよりも小さくなっている。また304LのL面とT面には，介在物が延びたすじが，316LのL面とT面には熱間圧延の影響による腐食のゆらぎがみられる。

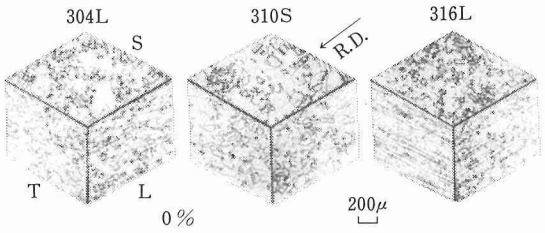


写真1　0%冷間圧延材のミクロ組織

写真2に，304L，310S，316Lの冷間圧延量40%のS面とL面の組織を示す。

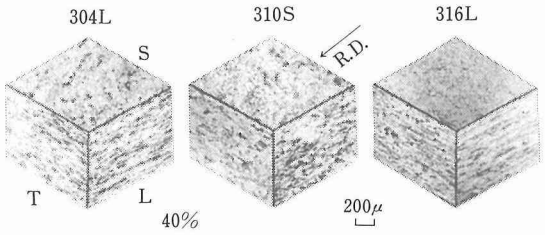


写真2　40%冷間圧延材のミクロ組織

(2)　走査電顕による破面観察

写真3に，304L，310S，316L各鋼の0%冷間圧延材の，液体ヘリウム温度における引張試験後の破面を示す。破面はマクロ的には，ディラミネーションや割れも観察されるが，液体ヘリウム温度においても延性破壊を示すディンプルがすべての破面で観察された。

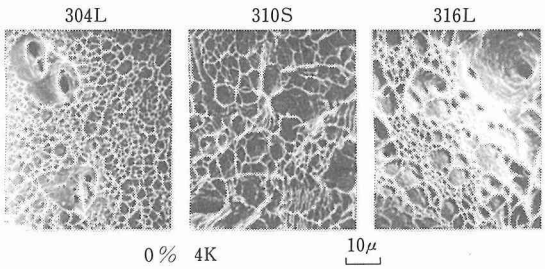


写真3　引張試験後の破面

3．3．4　考　察

(1)　オーステナイトの安定性と引張強度について

オーステナイトの安定度の目安として，Ni当量がある。3鋼種のうち310Sが最も安定で304LについてはGunterとReed[5)6)]らによって，また316については，SheetharamanとKrishnan[7)]らによって行われた報告によると，304Lは，76K及び4Kにおいて初期状態では，ε相が約3%，α相が約5%あり，応力がかかるとともに，ε相は降伏後急激に増加し，数%のひずみ量で最大となりα相に変態し，($\varepsilon+\alpha$)の量は応力とともに増加し90%以上となる。常温では10%程度のε相が生じる。また316では，初期状態においてはε相，α相とも0%であるが，ひずみ量とともにα相は40%程度まで増加する。

以上のことを考慮すると，まず写真2の304LのL方向のミクロ組織で観察される相は，冷間圧延によって生じたεマルテンサイトといえる。次に図3の引張試験のチャートにおいて，304Lの荷重が伸びに対して段階的に上昇するのは，誘起によって生じたマルテンサイトにより加工硬化が進むためである。また，低い応力でこの変態が生じ，伸びを生じ始めるため，0.2%耐力が低くなる。これに対して，低温でもオーステナイト相が安定な310Sは，このようなことが起きず，304Lに比べて降伏応力は高いが，304Lより引張強さは低い。

3．3．5　小　括

(1)　極低温における0.2%耐力，引張強さはNi当量とともにそれぞれ増加，減少し，また冷間圧延により0.2%耐力，引張強さとも上昇するが，40%の冷間圧延で0.2%耐力のNi当量による差はなくなる。

(2)　極低温における伸び及び絞りは，Ni当量及び冷間圧延にあまり影響されず，双方とも40～50%値を有する。

(3)　極低温における切欠強度比は，Ni当量によるオーステナイト安定性の影響を受ける一方，冷間圧延によって上昇する。

(4)　切欠耐力比は40%の冷間圧延によって，温度及びNi当量に関係なく，ほぼ1.6付近で一定である。

(5)　Ni当量の影響は低温における加工誘起マルテンサイト変態が始まる時期及びその量それに続く加工硬化量に現われ，また冷間加工は転位の導入による硬化をもたらす。

(6)　SUS304L，310S，316Lの各鋼に20～40%の冷間加工を加えることにより，0.2%耐力をかなり高めることができ，引張強さも上昇させ，これらの鋼の難点であった機械的強度を，伸び，絞り，切欠の影響を低下させることなく，上昇させることができる。しかしその反面，オーステナイトの安定性の低い304Lにおいては，加工誘起のマルテンサイトが生じ，さらにそれが進行しやすい状態になっており，靱性の面で，また透磁率の面で難点は残る。このことから，極低温用構造材料の選択にあっては，SUS316L程度以上のNi当量を有し，それを強化した材料が望まれる。

3．4　高マンガン系固溶強化オーステナイト鉄合金の極低温における強度と靱性に関する研究

3．4．1　目　的

オーステナイトステンレス鋼のNiをMnに一部または全てを置換する試みは，経済的，資源的問題から端を発しているといわれている。しかしMn鋼は古くから存在しているもののステンレス鋼と比べ使用量も少なく実績も少ないように見受けられる[8)]。最近，極限科

表3　本研究に使われた試料の化学分析値

試料番号	Mn	Cr	Ni	Mo	C	Fe	Ni当量	Cr当量
1	13.36	15.30	5.23	—	0.006	残	11.85	15.30
2	17.79	15.54	5.20	—	0.005	残	14.14	15.54
3	23.41	15.10	5.29	—	0.008	残	17.00	15.10
4	28.61	15.12	5.26	—	0.008	残	19.57	15.12
5	19.97	15.02	9.96	—	0.003	残	19.95	15.02
6	20.34	14.59	10.52	3.05	0.005	残	20.73	17.64
7	10.07	15.59	14.94	5.18	0.011	残	19.99	20.77
8	9.85	10.18	15.45	9.19	0.009	残	20.41	19.37
9	20.00	14.77	15.38	5.00	0.007	残	25.38	19.77

学技術の実用化の一部に強磁界の利用があり，特に超電導利用技術の周辺においては非磁性材料への関心が高まっている[9]。

常温における非磁性高Mn鋼の組成範囲が検討されており，それぞれに優れた特性を有する合金が提案されている[10]。また中には極低温（4K）においても試験が行われ，本研究においても，強磁界のとくに極低温で使用を想定した構造材料としてオーステナイト非磁性鉄合金をとりあげた。なかでも低炭素鉄合金におけるMnの効果及びそれを含む合金の強化法について検討することを目的とした。

3．4．2　実験方法

本実験において用いられた試料の化学組成は**表3**に示すものである。Fe-Ni-Cr-Mn-(Mo) 合金の相の状態を示すためにシェフラーの状態図が使われる。

したがってそれぞれの試料をシェフラーの状態図の上に描いたものが**図8**である。

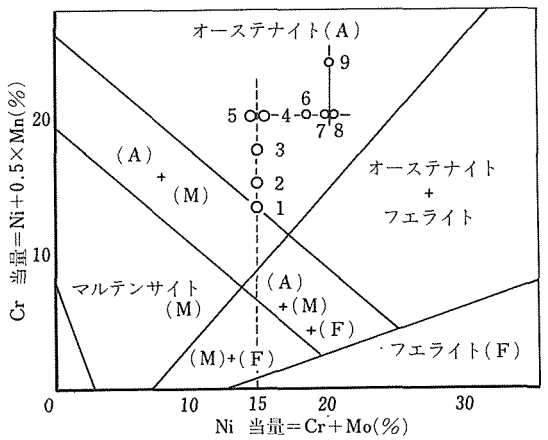


図8　シェフラーの状態図と使用した試料

3．4．3　実験結果

強度に及ぼすMnの影響は小さく，10～30%のMn量に降伏応力も引張応力もほとんど変化していない。[11] しかし温度の変化による効果は認められ，300Kより77Kにおいて降伏応力で10%，引張応力で45%程度増加するが77Kと4Kの間ではほとんど増加は認められない。したがってMnの添加による強化は低炭素オーステナイト鋼においては非常に小さくほとんど認められないことを明らかにした。衝撃値（CVN）に及ぼすMnの影響については一部報告してあるが，新たに6Kのデータを追加した結果を**図9**に示す。

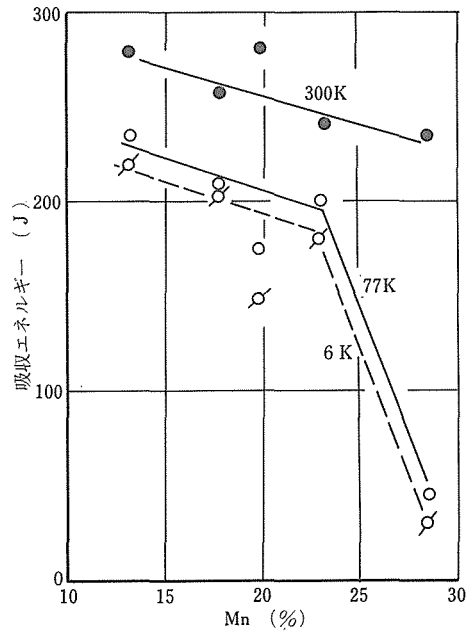


図9　300K，77K及び6Kにおける吸収エネルギーに及ぼすMnの影響

Mnの添加は単調にCVNを低下させる。25%までは，試験温度によらず，その減少率は一定である。また強度の温度依存性と同様に77Kから6Kの間でCV

Nの減少は少ない。30%近くMn添加すると低温でCVNが極端に減少する原因については明らかでないが，新しく開発されているいくつかの高Mn鋼のMn量が30%以下にほとんど抑えられていることとも一致する[12]。したがってオーステナイト鉄合金においてMnの添加量は25%程度までならば（Niの代替としては2倍のMnがNiに相当する）強度及び極低温靱性に対してほとんど影響を及ぼさないことが明らかになった。

オーステナイト鉄合金におけるMn添加の効用は，非磁性状態を維持するために高価なNiの代替元素であるとみなすことができる。しかしMnの添加によってオーステナイト相の強化は望めないため，高強度化には別の元素を添加しなければならない。Moの強度に及ぼす影響については**図10**に示す。明らかにMoはオーステナイト鉄合金を強化する。降伏応力への効果は低温になるほど大きくなるが，濃度依存性はマトリックスの組成によらないようである。引張応力への効果は降伏応力のそれより小さくなるが各温度で同様な傾向を示している。以上の結果からFe-15% Ni-10%Mn-15% Cr-5%Mo合金においては4Kで降伏応力500 MPaを示す。

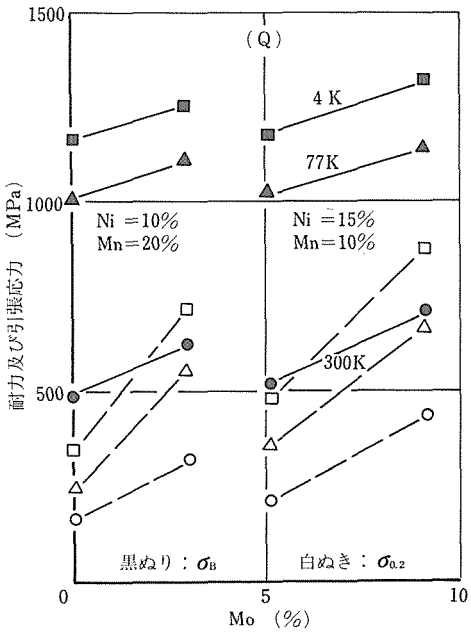


図10 Fe-Cr-Ni-Mn合金の降伏応力及び引張応力に及ぼすMoの効果

Moの靱性に及ぼす影響について調べた結果が**図11**である。Moが強度を増加させることに対応してCVNは低下している。Moの効果はマトリックスの組成に影響されていることが示される。しかしマトリックスの組成が多少変動しても5%程度のMoの添加は靱性の著しい低下は招かないことが明らかである。したがって強化元素としてのMoの添加量はFe-(10～15%) Ni-(10～20%) Mn-15%Crにおいては5%が目安となる。

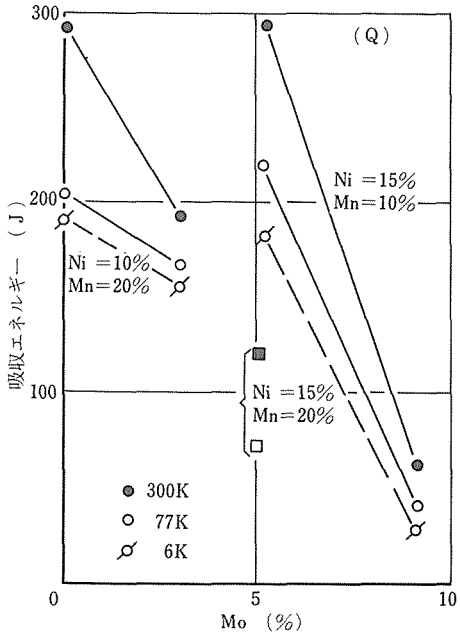


図11 Fe-Cr-Ni-Mn合金の吸収エネルギーに及ぼすMoの効果

3．4．4 考 察

極低温において高い強さと靱性を有しかつ非磁性であることは，特に超電導利用技術において強い磁界のもとで使用される構造材料として要求が高い。ここで得られた基本組成そのものが将来極低温用構造材料として実用に供するためには，多くの改良と仕様を満たすための各種の試験が繰返されなければならない。またこの種の合金を更に強化することも近い将来，超強磁界の発生装置等の開発とあいまって必要となってこよう[13]。

極低温における磁化挙動についても従来のステンレス鋼に比べ特性がよく，特に精密な磁界を必要とする高エネルギー物理学で使用されるマグネットの支持材としての見込みもある。したがって更に溶接性，疲れ特性等の重要な特性を調べデータの蓄積を急がねばならない。

3．5　高強度オーステナイト鉄合金の極低温における強度と靱性に関する研究

3．5．1　目　的

Fe-Ni-Cr オーステナイト合金は，極低温における靱性に優れ，いわゆる非磁性材料であることから，極低温機器用の構造材料として有望視されている。しかし一般にフェライト系鉄鋼材料に比べて強度水準の低いのが欠点である。極低温機の開発推進や大型化にともない，今後高強度で高靱性，かつ安定なオーステナイト相を持つ材料への要求が高まると考えられる。

オーステナイト鉄合金の強化法としては，(1) Mo などの置換型元素[14]，又はN，Cなどの侵入型元素[15]による固溶強化，(2)冷間加工，(3)金属間化合物や炭化物による析出強化があげられる。(1)，(2)については最近多くの例が見受けられる。しかしNやCによる固溶強化材や冷間加工材には，極低温で靱性が低下する傾向を示す欠点がある[16]。

(3)は Fe 基超合金などの耐熱材料の分野でおもに用いられてきた方法である。特に金属間化合物による析出強化材は，元来が耐熱鋼であるにもかかわらず，極低温で優れた強靱性を有することが報告されている[17]。金属間化合物による析出強化が，極低温用構造材料の強化法としても優れていることを示すといえよう。しかしながら，既存の耐熱合金はあくまで高温環境下での使用を目的に開発されてきたものであるため，相当量の炭化物を含むなど，母相の組成や添加元素，及び熱処理などの点で必ずしも極低温用構造材料として適当とはいえない。

本研究では以上のような状況に着目し，極低温用の析出強化型オーステナイト合金を得るための基礎的研究として，次の2項目について研究を行うことにした。

(1)) 析出強化元素としてのTi量と熱処理が，Fe-Ni-Cr オーステナイト合金の組織と極低温における強靱性に及ぼす影響を調べる。

2) 極低温における磁気的性質に優れるとされる Fe-23Ni-16Cr-10Mn 合金[18]の析出による強化の可能性と，極低温における強靱性について検討する。

3．5．2　F-Ni-Crオーステナイト合金の組織と極低温における強靱性に及ぼすTi量と熱処理の影響[19]

(1)　実験方法

液体ヘリウム温度(4.2K) でもオーステナイト相が安定な低炭素の Fe-25Ni-15Cr 合金と Fe-30Ni-15Cr 合金を基本系として選び，硬化元素としてTiを1～5 wt%加え，高周波真空溶解炉で17kg 鋳塊に溶製した。各合金の化学分析値を**表4**に示す。

(2)　実験結果

1) 時効硬化特性

973 K でいずれの合金も最大の硬化量が得られた。**図12**に 973 K における等温時効曲線を示す。硬化速度はTi量とともに増大し，またNi量の増加により時効初期の硬化速度と過時効による硬度低下が促進される。

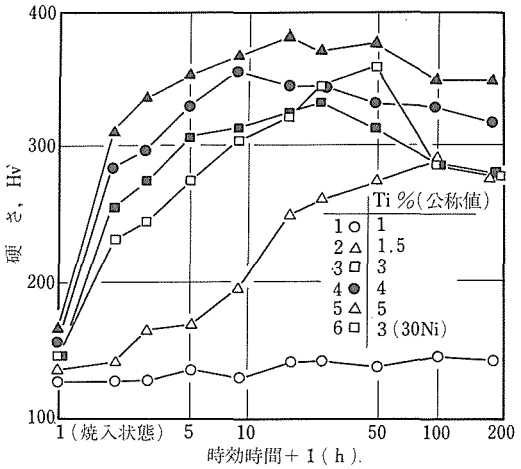


図12　973K における等温時効曲線

Fe-Ni-Cr-Ti 合金は Ni_3Ti ($L1_2$型 α と Do_{24}型の η) の析出によって硬化する[28)~30)]。1.35%以上の Ti を含む

表4　供試材の化学組成(Wt%)

試料番号	Ni	Cr	Ti	C	Si	Al	P	S	Fe
1	25.24	14.93	0.93	0.010	0.30	0.075	0.003	0.004	Bal.
2	25.17	14.90	1.35	0.008	0.29	0.069	0.005	0.004	Bal.
3	25.25	14.96	2.87	0.014	0.32	0.080	0.003	0.004	Bal.
4	24.98	14.96	3.92	0.012	0.30	0.093	0.003	0.004	Bal.
5	25.34	14.75	4.78	0.010	0.28	0.100	0.002	0.004	Bal.
6	30.05	14.92	2.97	0.010	0.29	0.068	0.003	0.004	Bal.

ものでは時効進行とともに，η相が粒界反応型析出によって析出してくるのが観察された(**写真４**)。時効時間と粒界反応型析出が生じた部分の面積率 η_s との関係を**図13**に示す。Ti及びNiの増量はη_sの増加速度を大きくさせる効果を持つ。図12と図13との比較から，η_sがおよそ0.8に達すると過時効に至り軟化しはじめることがわかる。

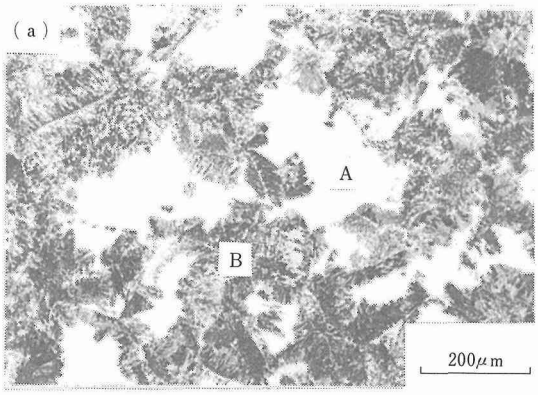


写真４　時効組織例（NO6．973K×４に時効）

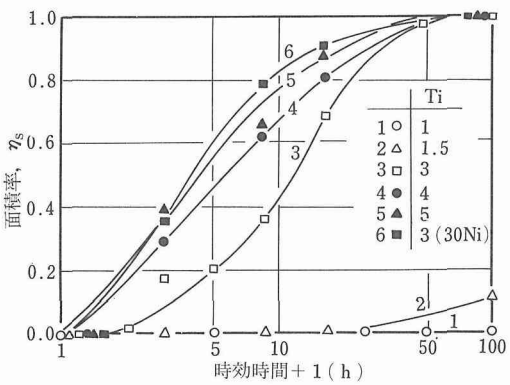
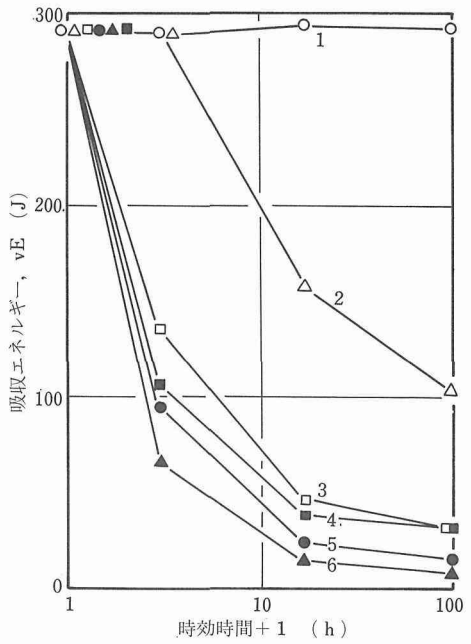


図13　時効にともなう粒界反応型析出の生じた部分の面積率（η_S）の変化



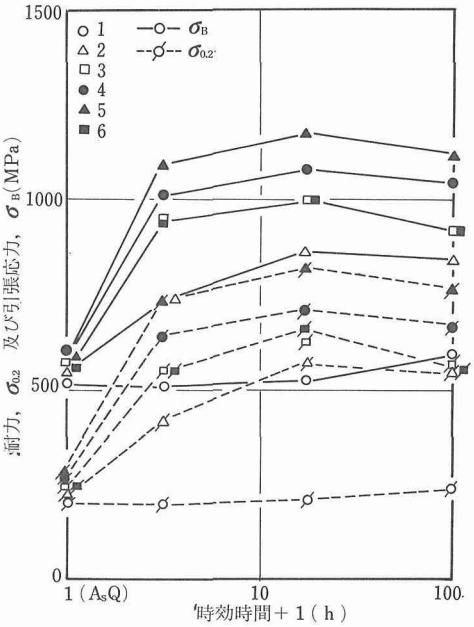


図14(a，b)　時効にともなう耐力(σ0.2)及び引張強さ(σ_B)の変化

２）時効にともなう機械的性質の変化

焼入れ材と937Kで２h，16h，96h時効した材料の300Kにおける引張試験及びシャルピー試験の結果を**図14（a，b）**に示す。

写真５に４Kにおける引張破断面のSEM像を示す。ディンプル状のパターンとラメラ状のパターンが混在した破面を呈している。後者は粒界反応型析出の生じた部分に対応していると考えられる。衝撃破断面もほぼ同様の破面形態を呈する。300K，77K，４Kでこのような破面パターンに質的な差異は観察されず，これはいずれの合金でも温度低下により延性や靱性に大きな変化があらわれないことと対応する。

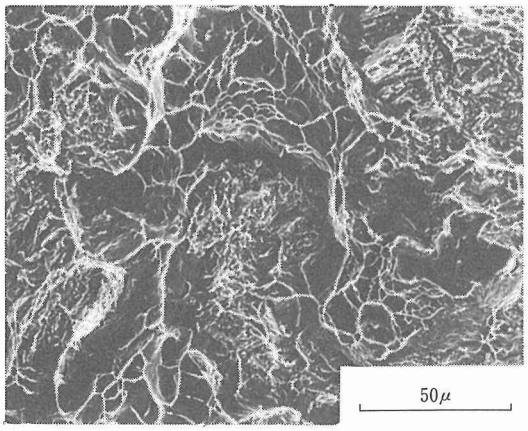


写真5　4Kにおける引張破断面例（No3，973K×2h時効材）

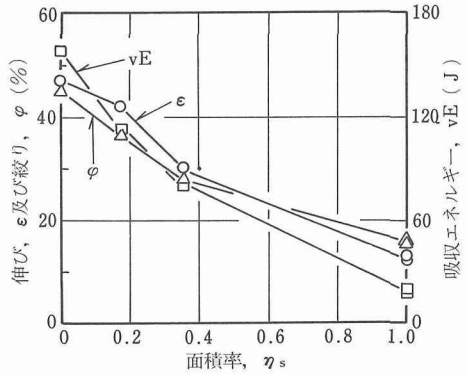


図16　4Kにおける延性及び吸収エネルギーとηsとの関係

(3) 考　察

Fe-Ni-Cr-Ti合金時効材の極低温における延性と靱性に影響を与える因子として，時効組織と変形にともなう相変態をとり上げて検討を加えた。

時効材の組織は(a)：$\gamma+\gamma'$（$\eta_S=0$），(b)：$\gamma+\eta$（$\eta_S=100$），(c)：$\gamma+\gamma'+\eta$（$0<\eta_S<100$）の3種に区分できる。各試験温度における引張性質及び吸収エネルギーを耐力$\sigma_{0.2}$に対してプロットすると**図15**が得られる。強度水準が類似しており，かつ粒界反応型析出物の量（η_S）のことなる時効材間の4Kにおける延・靱性を比較したものを**図16**に示す。延・靱性はη_Sの増加とともに単調に減少しており，同一強度の時効材では，粒界反応型析出物の量が延性と靱性を強く支配しているといえよう。したがって，(c)の組織を有する時効材の延性と靱性は，(c)が(a)と(b)の混合組織であることを考慮し，第一次近似として混合則的関係を仮定することによって，時効組織と強靱性の関係が理解できる。

(4) 小　括

極低温における強度と延性・靱性及びオーステナイト相の安定性とのバランスから，3%以上のTi添加は極低温用構造材料として不適当である。すなわち，Tiが3%を越えると時効硬化量はほとんど飽和してしまうにもかかわらず，粒界反応型析出物が急激に増加して延性と靱性が低下する**(図17)**。更に析出反応による母相中のNiの消費量が大きくなり，極低温におけるオーステナイト相の安定性が損なわれる。Niを30%とすることにより，母相中のNiを補なっても粒界反応型析出が促進されるため延性や靱性の点から好ましくない。

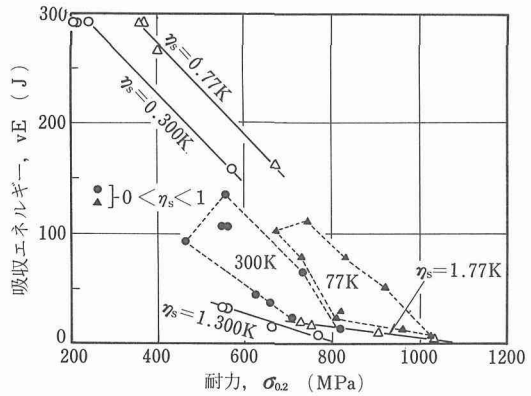


図15　吸収エネルギー(vE)と耐力(σ0.2)との関係

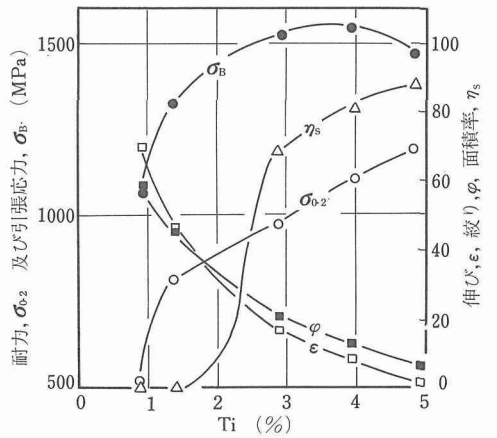


図17　16h時効した時効材のTi量とηs及び4Kにおける引張特性との関係

3．5．3　Fe-Ni-Cr-Mn オーステナイト合金の析出による強化と極低温における強靱性

(1)　実験結果及び考察

図18に極低温における強靱性に及ぼすMoの効果を，24h時効材を例にとって示した。本合金系でも粒界反応型析出が延性・靱性に与える影響はFe-25Ni-15Crと同様と考えられるが，2.2%のMo添加によって反応が抑制されても本合金の延性・靱性は必ずしも向上しない。

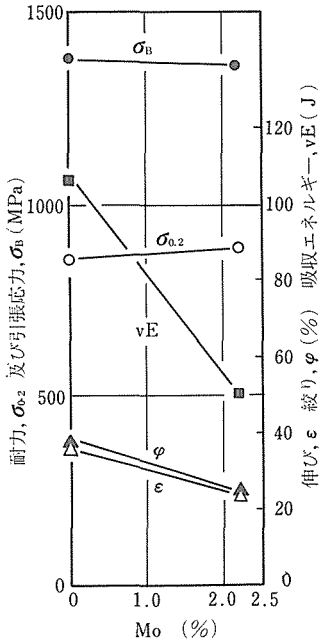


図18　4Kにおける引張性質と77Kにおける吸収エネルギーに及ぼすMoの影響

(2)　小　括

Fe-23Ni-16Cr-10Mn合金にTiを加えて時効析出させることにより，3.5.2.で調べたFe-25Ni-15Cr系と同程度の延性と靱性を保って強化させることが可能である。Fe-25Ni-15Cr系と同様，Tiを多量に添加すると粒界反応型析出が促進され，また母相のNi濃度が析出によって著しく低下することが考えられ，極低温における延性や靱性にとって好ましくない。また25%のMn添加により，粒界反応型析出は抑制されるが延性と靱性は必ずしも向上しない。

3．5．4　本研究の総括

Fe-Ni-Cr及びFe-Ni-Cr-Mn合金を時効析出によって強化した材料の極低温における強靱性について以下の知見を得た。

(1)　析出型合金のvE，φ，εで評価した延性や靱性は4Kへの温度低下によっても300Kでの値から大きく変化することはなく，低温脆化現象はあらわれない。

(2)　時効組織，母相オーステナイトの安定性，組織調整に用いる添加元素と添加量が極低温での強靱性を支配する。

(3)　粒界反応型析出の生ずる合金では，その析出量が延性と靱性を強く支配する。

(4)　粒界反応型析出物はTi量とともに増加する。また，Tiが増加すると強度上昇分は飽和するにもかかわらず母相のオーステナイト相の安定性が損われるので好ましくない。すなわちTi量には，適量が存在する。

(5)　Fe-Ni-Cr-Mn合金でも，Tiを加え時効析出によって強化させることが可能である。2.2%Moを添加すると粒界反応型析出は抑制されるが，延性や靱性は向上しない。

(6)　**図19**に今回の研究で対象とした合金の析出強化材について，常温強度（$\sigma_{0.2}$）と極低温における靱性（vE）との関係[20]を他の材料と比較して示した。図上右上の方向（高強度，高靱性）に性能を向上させるとともに，極低温でも安定なオーステナイト母相を得るための組成の検討や，極低温での物理的性質をも考慮し，研究を行うことが今後の課題であろう。

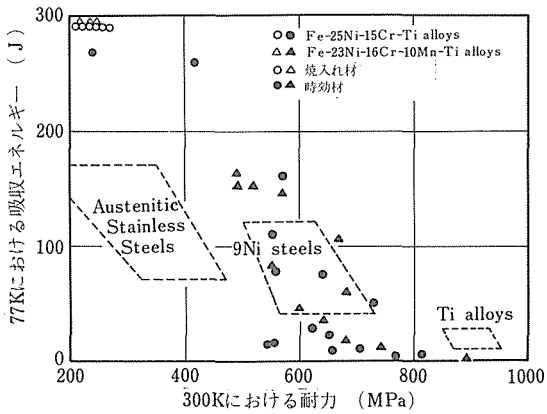


図19　常温強度（$\sigma_{0.2}$）と極低温における吸収エネルギー（vE）との関係

参考文献

1) 極低温度金属材料データ集，昭和56年，低温工学協会.
2) Semi-Annual, Report on Materials Reseach in Support of Superconducting Machinery-Ⅰ, (1974) NBS.
3) Materials Reseach in Support of Superconducting Machinery-Ⅱ, (1974) NBS.
4) Semi-Annual Report on Materials Reseach in Suppot of Superconducting Machinery-Ⅲ, (1975), NBS.
5) Gunter, C. J. and Reed, R. P.: Trans ASM, **55**(1962), 399.
6) Reed, R. P. and Gunter, C. T.: Trans, Met. Soc. AIME, **230** (1964), 1713.
7) Seetharaman, V. and Krishman, R.: J. Mater. Sci., **16** (1981), 523.
8) Handbook of Stainless Steels, (1969), Mc Graw-Hill N. Y.
9) Kato, T. et. al.: Trans. I. S. I. J., **16** (1976), 673.
10) ステンレス鋼の特殊用途について，(1979)，日本機械工業会.
11) 石川圭介，丸山典夫：鉄と鋼，**65** (1979)，219.
12) 熱処理，**28** (1979)，11.
Metal Progress, **82** (1975), 80.
13) 奥田喜一，伊達宗行：ISSN, 0387−4419, No35, (1981), 6.
14) 石川圭介他：鉄と鋼，**65** (1979)，S375.
15) 例えば Franks, R. et. al.: Trans. ASM, **47** (1977), 231.
16) Meterials, Studies for Magnetic Fusion Enegy Application at Low Temperature-Ⅰ, (1973), NBS.
17) Reed, R. P. et. al.: Advances in Cryogenic Engineering, **22** (1975), 68.
18) Lessman, G. G. et. al.: Structural Material for Cryogenic Application, Semi-annual Report on Materials Research in Support of Superconducting Machinery-Ⅱ, (1974), NBS.
19) 平賀啓二郎他：日本金属学会第85回大会講演概要集，(1979)，160.
20) 石川圭介他：鉄と鋼，**64** (1978)，203.

研究発表

（口　頭）

1) ＭＩＧ溶接したFe-13%Ni-３%Mo合金の強靱性，石川圭介，津谷和男，日本鉄鋼協会，53.4
2) 高マンガン，オーステナイト鉄合金の強度と低温靱性，石川圭介，津谷和男，日本鉄鋼協会，53. 4.
3) 極低温用Fe-13%Ni-３%Mo合金の強度と靱性値，石川圭介，津谷和男，日本鉄鋼協会，53. 4.
4) 極低温におけるFe-13%Ni-３%Mn合金の破壊特性，石川圭介，津谷和男，丸山典夫，低温工学協会，53. 5.
5) 加工熱処理を施したFe-13%Ni-３%Mo合金の低温靱性，石川圭介，丸山典夫，津谷和男，平賀啓二郎，日本鉄鋼協会，53. 10.
6) マルテンサイトFe-Ni合金の４Ｋにおける平連続変形(Ⅱ)，石川圭介，平賀啓二郎，丸山典夫，日本金属学会，53. 10.
7) 高マンガン極低温用オーステナイト鉄合金における Mo の強靱性に及ぼす影響，平賀啓二郎，石川圭介，日本鉄鋼協会，54. 4.
8) Fe-Ni-Cr オーステナイト合金の極低温における強靱性に及ぼすTi添加と時効処理の影響，石川圭介，平賀啓二郎，日本金属学会，54. 10.
9) 極低温用構造材料としての高マンガンオーステナイト合金について，石川圭介，平賀啓二郎，緒形俊夫，日本鉄鋼協会，56. 4.
10) オーステナイトステンレス鋼の極低温における引張挙動に及ぼす冷間圧延とNi当量の影響，緒形俊夫，平賀啓二郎，石川圭介，内山　郁，56. 4.

（誌　上）

1) Fe-13%Ni合金の強度と低温靱性に及ぼす圧延温度の影響，石川圭介，津谷和男，鉄と鋼，**64** (1978)，1730.
2) 極低温用高Mn-Cr-Niオーステナイト鋼の強度と低温靱性，石川圭介，丸山典夫，鉄と鋼，**65** (1979)，219.
3) Franeture and Stregth of migweld Fe-13%Ni-3%Mo alloy for Cryogenicuse, 石川圭介，丸山典夫，Cryongenise, **58**(1978), 585.
4) 低温用構造材料，石川圭介，平賀啓二郎，真空，**24** (1981) 100.
5) 極低温用構造材料，石川圭介，平賀啓二郎，日本金属学会報，**20** (1981)，629.
6) 極低温用Fe-Ni-Crオーステナイト合金の強靱性に及ぼすTiと時効処理の影響，平賀啓二郎，石川圭介，日本金属学会誌，**46** (1982)，892.

生体成分及び細胞成分の分離技術に関する総合研究

科学技術庁特調費研究
非鉄金属材料研究部（昭和56年4月
機能材料研究部に改組）
渡辺　治，冨塚　功，塩田一路
昭和54年度～昭和55年度

要　約

医学治療で行われる除去療法に，除去剤として用いられる通常の活性炭の改良に着目し，有機繊維を原料にし，細孔構造の異なる繊維状の活性炭を作り，これを用いて人体の代謝液に関係した水溶液から溶質を除去する際の挙動と，活性炭素繊維の細孔構造との関係について検討した。

1）カイノール繊維とケブラー繊維の炭ガス中での賦活から得られた活性炭素繊維は，それぞれ異なった細孔構造及び細孔の分布状態を有するものであった。なおこの細孔の構造と分布状態は，原料繊維の構造並びに賦活条件によって変化することを認めた。

2）活性炭素繊維を用いた各種溶液からの溶質物質の除去挙動については，クレアチニン，ビタミンB_{12}は比較的容易に除去され得ることを認めたが，イヌリンは，いったんはある程度除去されるが，時間の経過とともに再溶解してくるという特異な除去挙動を示すことを認めた。

3）活性炭素繊維を適当に組合せることによって，2種類以上の溶質を含む水溶液から溶質物質を選択的に除去し得る可能性についての提案を行った。

1　緒　　言

人体の代謝老廃物や事故によって体内に入った有害物質を血液などから直接取り除いて疾患の回復をはかる療法を除去療法というが，この除去療法に用いられる除去剤に活性炭を利用する試みが以前から行われている。しかしその現状は，必ずしも満足すべきものではなく，有害物質と同時に有用物質も除去されるのを防ぐことができず，不本意に除去された有用物質は，再度補給しなければならない。本研究はこの点の改善に資することを目的として，有機繊維を出発原料とし，これを種々の条件で炭化と賦活を行って，細孔構造の異なる繊維状の活性炭を作り，これを用いて各種の水溶液から溶質を除去する際の挙動と，活性炭の細孔構造との関係を調べ，要求に適した分離材として有用な活性炭を得る条件を検討した。なお活性炭は種々の形態から作ることができるが，本実験では上記のように除去速度が大きいと予想され，かつ品質と形状がよく管理されていることを考慮するとともに，繊維状形態では吸着速度が大きく，しかも対流体抵抗が小さくなることも考えられるので，炭素繊維を活性炭の原料として使用することとした。

2　原料炭素繊維

炭素繊維は有機化合物の繊維を制御された雰囲気下で加熱して製造するが，得られる炭素繊維の構造は，有機繊維及び加熱の際の条件によって異なることが知られている。また炭素繊維の構造の差は，これを賦活して得られるACF（活性炭素繊維）の細孔構造にも影響するものと推定される。今回は細孔構造の異なったACFを得るための第一段階として，構造が極端に異なっていることが知られている2種類の有機繊維，すなわちカイノール及びケブラーを原料有機繊維として使用することとし，これら2種類の有機繊維から得られる炭素繊維の構造について検討した。

2．1　カイノール繊維からの炭素繊維の構造

カイノール繊維はフェノール樹脂を紡糸して作製された繊維であり，非結晶性で，弾性率の低い有機繊維である。この繊維は加熱によって，軟化や脆化及び大きな変形などを起こさないので，この繊維からは容易に炭素繊維を得るということが知られている。筆者らの研究から，この繊維から得られた炭素繊維は非晶質

で，小さい細孔を相当量含んでいることが知られたが，このことは従来から報じられているもの[1]と大同小異であるので本報告では詳述しない。

2．2　ケブラー繊維からの炭素繊維の構造[2]

ケブラー（Kevler）繊維は，ジュポン社の開発した芳香族ポリアミド繊維であって，カイノール繊維とは異なって，結晶性の高い，ほぼ一軸配向性の高弾性有機繊維である。今回はこの繊維から次に述べるような方法で炭素繊維を作り，その構造を検討した。

2．2．1　炭素繊維の製法とその構造解析手法

(1)炭素繊維の作製方法　　平均径13μの繊維を，長さ20cmに切断し，その約260mgを，深さ9mmの白金製の坩鍋に入れ，熱天秤中で毎分1000ccのアルゴンを流しながら，1000℃を越えないような種々の温度まで加熱した。このようにして得られた炭素繊維を低温炭素繊維と呼ぶこととする。

800℃で得られた低温炭素繊維の一部を黒鉛製の坩堝に入れ，ちっ素雰囲気中で2000℃（30分保持）もしくは2800℃（10分保持）まで加熱して一連の炭素繊維を作製した。このようにして得られた炭素繊維を高温炭素繊維と呼ぶこととする。

(2)繊維の構造解析方法　　広角X線測定は繊維束もしくは繊維の粉末を用いて常法によりCu K_α線で測定した。小角X線測定は通常のカメラを用いてCuK_α線により，また定量的な測定はUスリット付きのカメラによりCoK_α線で行った。光顕観察は繊維をまずシアノアクリレート系の接着剤で固定した後，これをエポキシ樹脂に埋め込んで研摩して試料を作り，これについて偏光顕微鏡観察を行った。

透過電顕観察は，試料の粉末を市販のマイクロメッシュに載せたものについて行い，走査電顕観察は金を蒸着した後これを行った。

2．2．2　測定観察の結果と推定される微構造

(1)加熱重量変化　　加熱速度を変えて測定した加熱重量変化を**図1**に示す。図から明らかなように加熱速度0.5℃/minの場合は，5℃，55℃/minに比べ，約50℃低いが，550℃を中心とした温度域で急激な重量減が認められた。急速な重量減の後にも若干の重量減が連続的に生じているが，その様子は加熱速度によって異なり，加熱速度が小さい程重量減も少い結果となっている。**表1**には高温炭素繊維の場合の収率を示したが，この場合も低温領域での加熱速度（2000℃もしくは2800℃まで再加熱したときの両者の加熱速度は同一）が収率に影響を及ぼしている。

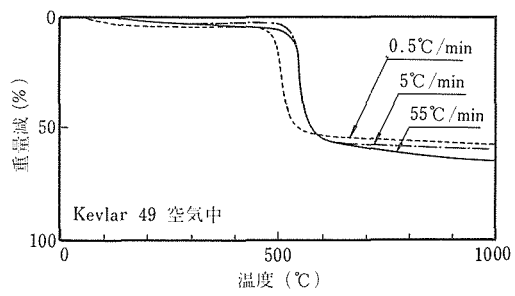


図1　1000℃までの加熱重量変化

表1　炭素収率（%）

加熱温度 (℃/min)	加熱温度（℃） 800	2000	2800
0.5 *	47	40**	40**
20*	41	34**	34**

*　800℃までの昇温速度

**　800℃での収率とその後の熱処理による収率との積

(2)X線回折の結果　　赤道方向に測定した広角X線回折像（**図2**）によって次の2つの事実を知ることができる。第1はケブラー繊維は図1の急激な重量減少を示す直前まで，その結晶構造を維持していることであり，第2は得られた炭素繊維は，難黒鉛化性炭素に属するものであるということである。なお回折像は省略するが，この繊維はかなり高い結晶の配向性をもっている。

一方得られた炭素繊維はいずれの条件で作製した

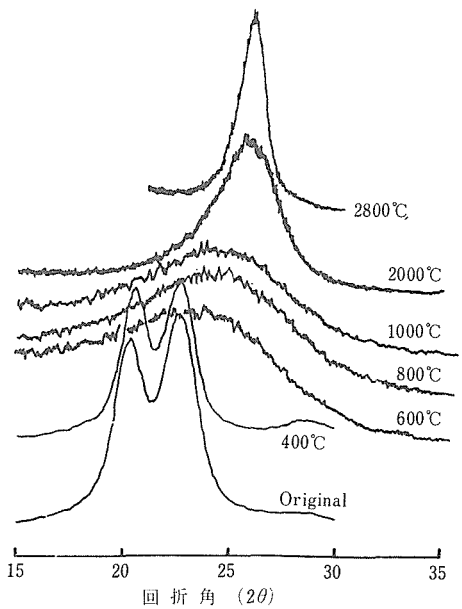


図2　加熱測度0.5℃/minの試料の広角X線回折像

ものも相当強い小角X線散乱を示した。その強度が相当大きいので，その原因は繊維中の炭素原子のわずかな密度差よりも，むしろ繊維中の細孔にあるものと考えられる。繊維軸と垂直方向からX線を照射したときに観察される小角X線回折像は，赤道方向に長手方向のある菱形であり，この回折像形から繊維中の細孔は統計的にみて繊維軸方向に長手方向のある長方形と考えられる。一連の試料についてPorodの法則が成立するかどうかを調べた結果，試料もしくは方向によってPorodの法則が成立する場合と，しない場合とがあることが判明した（**図3**）。一般に高温炭素繊維では細孔の壁面は明確であるが，低温炭素繊維では加熱速度が極端に小さい場合を除いて，細孔の壁面は明確でない模様である。一方回折強度をI，散乱角をεとするとき，$I^{-1/2}$対ε^2のプロット（ギニエプロット）は直線にならないが，この事実はこの炭素繊維中には，2種類もしくはそれ以上のタイプの細孔群が存在することを意味しているものと思われる。また**図4**に示したようにPorodの特性関数は，単一の指数関数で近似する

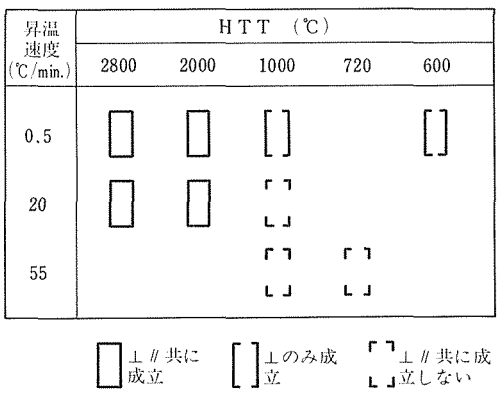


図3 Porodの法則の成立の有無を示す図

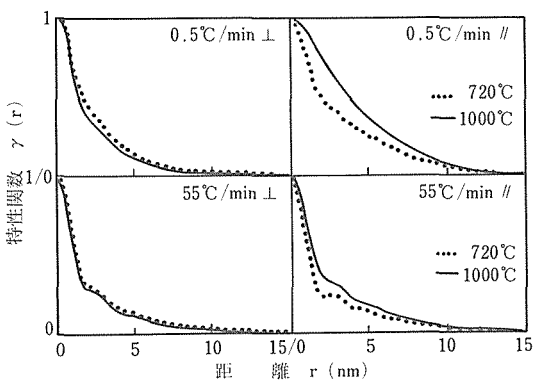


図4 Porodの特性関数の例

ことができず，更に15nm近くまで伸びている事実から判断しても，この炭素繊維は，マイクロボイド域の細孔と，トランジショナル域の細孔の少くとも2種類の細孔を含んでいるものと推定される。なおこの特性関数にみられるピークの幅の変化からみて加熱速度を減少させたり，加熱温度を増加させたりすると子午線方向の細孔の大きさに，ばらつきが増加する傾向がある。

(3)光学顕微鏡観察の結果　　炭素繊維を繊維軸に平行に研磨した面を偏光顕微鏡で観察すると，繊維軸を含む面でも，繊維軸を含まない面でも縞模様が観察される。この縞模様は600℃から2800℃までの広い範囲の熱処理温度で得られた炭素繊維に認められ，試料台の面内で繊維軸の方向を変化させると，縞のコントラストが変化し，ある角度ではほとんど消滅することから，その原因は，炭素網面が特定の様式で配列していることによるものと思われる。縞模様の間隔は試料によって若干異なるがおおむね500nmで，詳細に観察すると，2種類の型が存在する。その一つは，**図5 a**に示したもので，縞模様は繊維の全幅について平行であり，応々にして中央部の方がコントラストが強くなっているものである。他の一つは，**図5 b**に示したもので，繊維の中心線でコントラストが反転するものである。この第2のものは，例が少なく，幅の広い繊維にしかみられないことから，おそらく繊維の中心軸を含む縦断面でのみ観察されるものと思われる。

一方繊維軸に垂直な研磨面を観察すると，低温炭素繊維では，断面は常に円形で，均質かつ等方的であったが，高温炭素繊維では，特に2800℃処理の場合には，断面形状に様々な形がみられ，あるものはほとんど，円形を示したが，あるものでは周の一部に直線状の部分があったり，極端な場合には，周の一部に角状の突起がみられたりした。検板を入れて高温炭素繊維を調べた結果では，直線状の周，もしくは角状の突起の部分では，黒鉛網面は，それぞれ直線状の周，もしくは突起の方向に平行になっている。しかし滑かな周の部分では，黒鉛層の配列に特別な傾向はない模様であるので，断面がポリゴナイズする理由は，繊維内部で，黒鉛層の配列のバランスが崩れ，ある特定の方向に偏るため起こるものと考えられる。

(4)電子顕微鏡観察結果　　低温炭素繊維をSEMで観察すると，表面が滑らかであるが，長手方向に繊維を割った面では，図5 bによく対応した波状の面が認められる（**図6**）。一方高温炭素繊維の表面は，低温炭素繊維に比べると非常に粗い面で極端な場合には，表

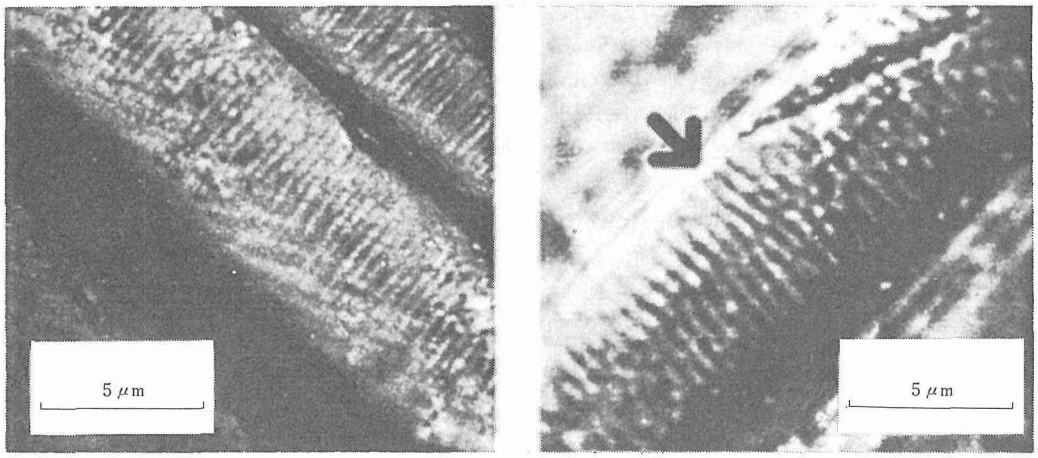


図5 偏光顕微鏡で観察された500nm周期のバンド
a. 繊維の全幅にわたってコントラストの変化しない例
(1000℃-0.5℃/分の繊維)
b. 繊維の中央部でコントラストの反転する例
(2800℃-20℃/分の繊維)

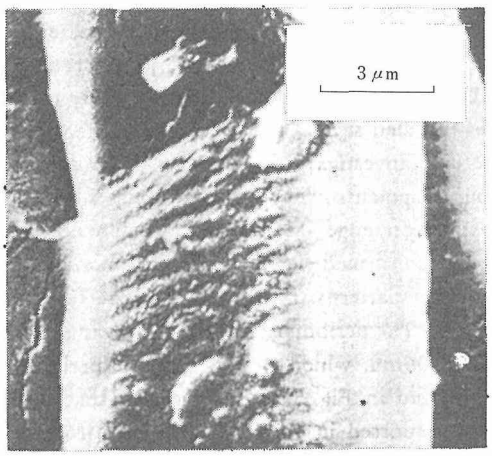


図6 1000℃-0.5℃/分の繊維の縦方向の破断面
(SEM像)

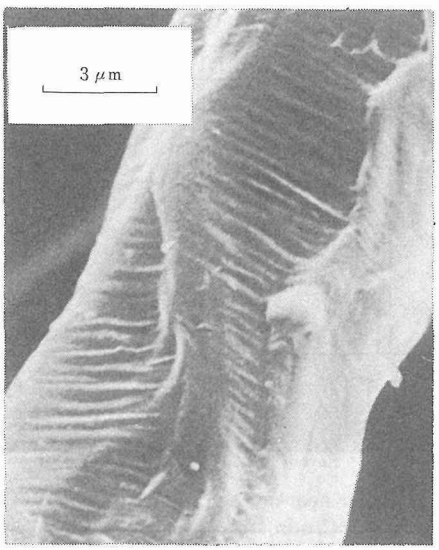


図7 2000℃-0.5℃/分の繊維にみられた極端な粗表面の例
(SEM像)

面に畝状のものが繊維軸方向に走っているのがみられるが，これが(**図7**)光学顕微鏡で観察された角状の突起に対応するものであろう。これとは別に繊維の表面には，周方向に走る周期約500nmの波状の構造もみられる。なお炭素繊維を軽く粉砕したものについてSEM観察を行ったところ(**図8**)，繊維内では互に直交する2つの面の双方に波状の面が存在するような構造であろうことが示唆された。

炭素繊維を粉砕したものについてTEM観察を行った結果，低温炭素繊維ではその制限視野回折像が，異方性的であるということ以外は，その構造の解明につながるような知見が得られなかった。しかし高温炭素繊維では，構造を知るうえで，有益な若干の手がかりを得た。すなわち低倍では，長手方向の縁が波状であり，回折像との対応からみて，その長手方向が繊維軸に平行であったと考えられる細長い繊維の断片が非常にしばしば観察された(**図9** a)。縁の波の周期は，約500nmであって，これは図5の縞模様の周期や，伝えられるケブラー繊維の周期にほぼ一致している[3]。な

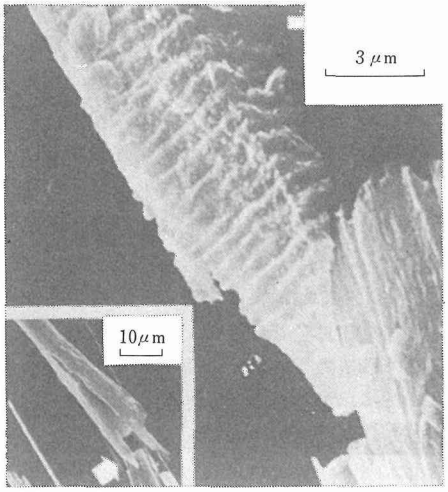


図8　軽く粉砕した2800℃-0.5℃/分繊維の互に直交する2つの面で同時にみられる波状構造
本図は左下の挿入図の矢印の部分を拡大したもの

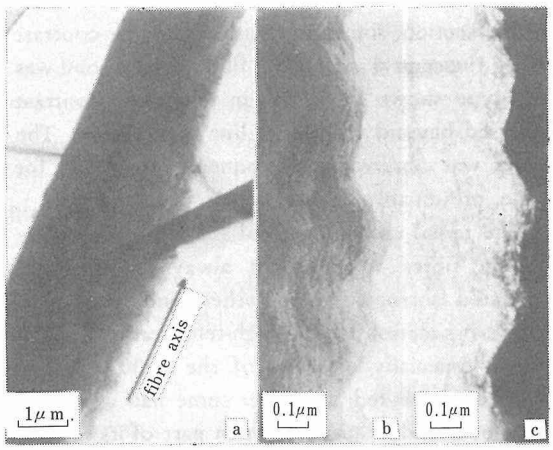


図9　粉砕した2800℃-0.5℃/分の繊維にみられる波状の縁のある断片とその一部の明視野及び暗視野TEM像
a．明視野像
b．　〃
c．(002) スポットによる暗視野像

お波状構造の波の高さは場所によって差があるもののおおむね25～100nmであった。図9の中央の図にあるように通常は，波状の縁と平行に多くの平行線がみられ（図9b），暗視野像からは（図9c），この平行線に沿って，断続的に黒鉛層が伸びていることがわかる。この模様は繊維の断片の長手方向を軸として，電子顕微鏡の中で90°回転しても，定性的には変化しないことからして，黒鉛層面の配向性は，繊維断片の中，長手方向に強く配向しているが，長手方向の周りには，あまり配向していないものと考えられる。一方高倍で観察すると，高温炭素繊維では，かなりの長さに渡って連続している格子像を認めることができる（図10）。この格子像は延伸を加えない繊維としては非常に強く配向しており，例えば2800℃で作製した繊維の格子像は，延伸下で作製したピッチ系繊維の格子像と大差ない。なお，今回の繊維は，格子像中に格子の無い部分（図10b，10cで矢印で示した部分）があるが，これは

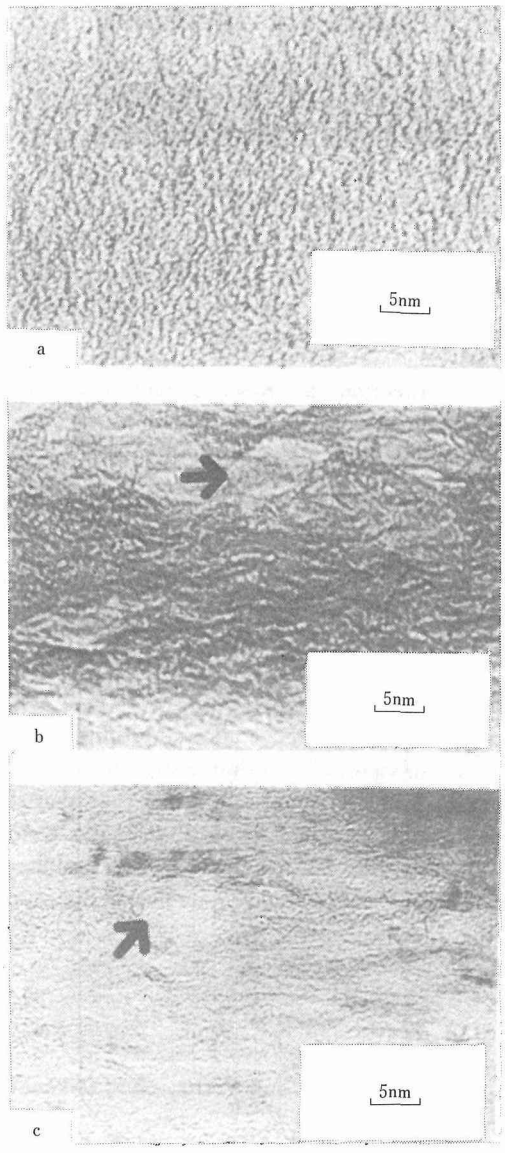


図10　高分解能透過電顕像
a．1000℃-0.5℃/分繊維
b．2000℃-0.5℃/分繊維
c．2800℃-0.5℃/分繊維

おそらく細孔によるものであろう。

(5)推定される微構造　　上述の観察結果を基にして作製したケブラーからの炭素繊維の理想的な場合の構造モデルを図11に示す。このモデルでは，炭素繊維は仮想的には波状のフィブリルから成り立っているものと考えることができ，このフィブリルは，これもまた仮想的な平面上にあるものと理解するとよい。各フィブリルの全体としての軸は，言うまでもなく，繊維軸の方向に伸びているが，ここで特に注意すべき点は，フィブリルの載っている面が，繊維軸と繊維径とで作る面に対してある角（図中では α）だけ傾いており，この角度が繊維の中心部から周辺部に向うにつれて少しずつ変化していること，具体的には繊維の周辺部は中心部に比べて半径方向に近くなっているということである（ただし，ごく中心部では構造が異なり，ここでは構造にあまり規則性が無いものと思われる)。このような構造は上記で得られた所見をすべて矛盾なく説明するために特に考えられたもので，このような構造によって初めて図6にみられる波状のレリーフが繊維の周辺部で徐々に消滅すること，及び図8にみられる互に垂直な2つの面上にみられる波状のレリーフを合理的に説明することができる。

このフィブリル構造の中で黒鉛層は，大略フィブリルに沿って波状に伸びているとともに，細長い黒鉛層のリボンは相互に燃り合されるように捩れているため，黒鉛層のc軸はフィブリルの載っている仮想的な面に対しあるときは垂直になり，あるときは平行になっていると考えているが，このような発想により，図9cにみられる暗視野像中にみられる不連続な002バンドや，繊維断片の長手方向の軸のまわりに黒鉛層の配向性があまり強くないことなどをよく説明することができる。

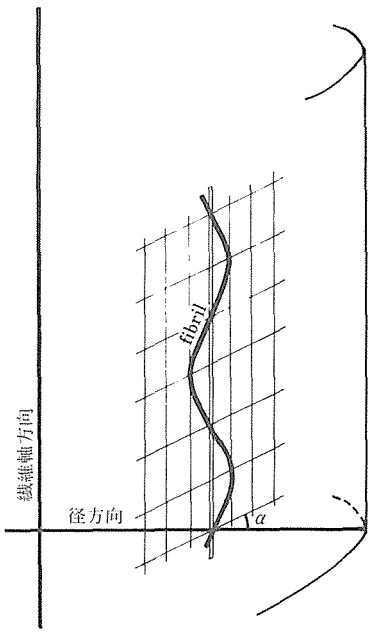


図11　繊維の構造のモデル図　波状のフィブリルが繊維軸に対して或る角度(α)だけ傾いた面に載っている

以上のモデル構造は実は主として高温炭素繊維について得られた知見を基にしているものであって，低温炭素繊維の構造については，具体的な証拠はあまり多くない。しかしながら図5aや図6などの低温炭素繊維の構造は，黒鉛層の大きさの小さいことと，積層数が少い事を除けば，高温炭素繊維の構造と同様であろうと考えられる。

3　炭素繊維の賦活条件と細孔構造の関係

活性炭を得るには炭素を水蒸気，空気，炭酸ガスなどを用いて高温で賦活する。今回は種々の事情を考慮して炭酸ガス賦活を採用した。

3．1　実験方法

炭素繊維の原料となる有機繊維200mgを炭酸ガス中で，定められた昇温速度（0.5℃，6℃，20℃/min）で定められた温度（700～1000℃）まで加熱後，所定の時間保持（0～1週間）して酸化を行い，予備実験用試料を作製した。

この試料を用いてX線小角散乱，及びアルコール吸着の試験を行い，酸化条件と細孔構造の関係を検討した。

3．2　実験結果

カイノール及びケブラーの原繊維を炭酸ガス中で，0.5℃/minで昇温加熱したところ，図12にみられるように，カイノールの場合は300℃附近から熱分解に伴う減量が認められ，有機繊維は徐々に炭素繊維に転化して行く。そしてこの減量が終了する750℃付近から生成した炭素繊維と，炭酸ガスとの反応による減量が認められるようになる。一方ケブラーの場合には，熱分解の開始温度が約450℃，炭酸ガスとの反応開始温度が約700℃と，カイノールに比較して熱分解温度が高いが，炭酸ガスとの反応開始温度が，逆に低いということが認められた。更にこの結果は，一般に昇温速度を速くすると熱分解の開始温度，炭酸ガスとの反応開始温度はともに見掛け上高温側に移行する。

上記の結果にしたがって原料繊維の処理を，昇温速度，保持温度及び保持時間などの因子を変化させるこ

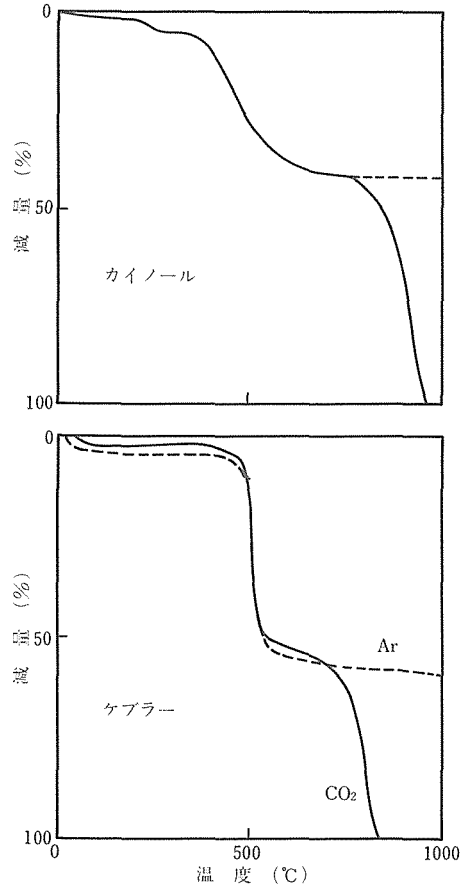


図12　炭酸ガス中及びアルコールで0.5℃/分で昇温した際の減量曲線

表2　主な賦活条件で得られたACFの内部表面積及びマイクロポアの割合

原　料	昇温速度（℃/min）	保持温度（℃）	減　量（%）	内部表面積*1（m^2/g）	マイクロポア*2の割合(%)
カイノール	20	1000	80	3519	83
カイノール	20	1000	50	1383	92
カイノール	20	800	80	2498	91
カイノール	20	800	50	893	93
カイノール	0.5	900	80	3726	84
カイノール	0.5	800	80	3177	89
カイノール	0.5	800	50	1057	92
ケブラー	20	800	80	848	78
ケブラー	20	800	65	587	83
ケブラー	20	700	80	868	81
ケブラー	20	700	65	343	78
ケブラー	0.5	800	80	1351	84
ケブラー	0.5	800	65	612	73
ケブラー	0.5	700	80	1147	79
ケブラー	0.5	700	55	404	65

＊1　アルコールの吸着量に基づいて半径10Å以下の細孔の半径は全て5Åとして算出した値（細孔は円筒と仮定）

＊2　細孔半径100Åに相当するアルコール吸着量に対する細孔半径10Å未満に相当するアルコール吸着量の割合

とによって得られる各種のACFのうち代表的なものの細孔構造を図13と表2に示した。これらの結果から認められるように，カイノール繊維では低い酸化度で内部表面積の大きいACFが得られ，ACF中の細孔径の分布の形は高温時を除き，あまり変化しなかった。また細孔の大部分はマイクロポア領域のものであった。一方ケブラー繊維から得られるACFでは，賦活温度，保持温度及び昇温速度の変化によって内部表面積のみならず，細孔の形状や細孔径の分布も変化することが認められた。なお細孔には，常にかなりの量のトランジショナルポアが含まれている。

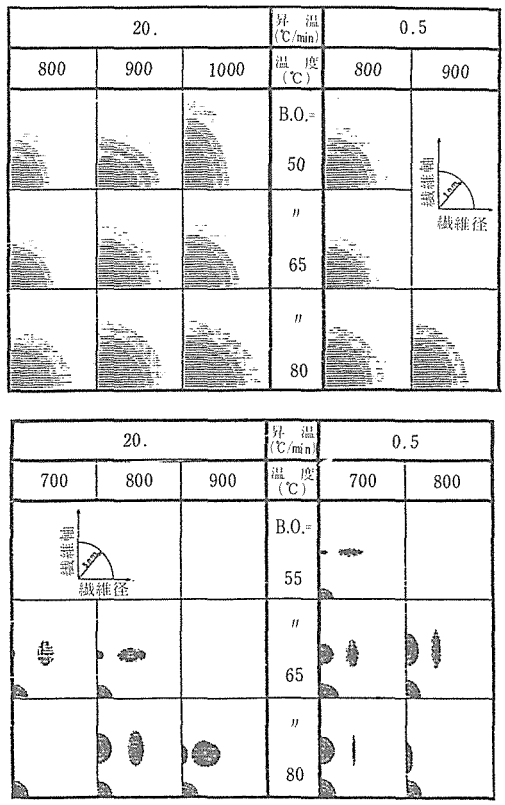


図13　X線小角散乱から求めた各ACFの二次元細孔径分布
上：カイノール　　下：ケブラー
（カイノールのスケールがケブラーの5倍であるのに注意）

4　除去性能試験

4．1　試料及び実験方法

上記の検討の結果によって代表的なACF 10種類を選び，これらを約25 gずつ作製して，その約200mgをクレアチニン，ビタミンB_{12}及びイヌリンの水溶液(初濃度各10mg/100ml) 5 mlの入ったアンプル中に入れ，

37℃の水浴中で最高2時間撹拌保持してから取り出して，水溶液中の溶質の濃度を比色法で測定し，各ACFの各溶質に対する除去特性を検討した。これらの試料の細孔構造上の特性を**表3**に示す。

表3　除去特性試験に用いた試料

番号	原　料	昇温速度(℃/分)	保持温度(℃)	減　量(%)	内部表面積(m^2/g)
1	カイノール	6	850	63	1349
2	カイノール	6	800	48	942
3	ケブラー	0.5	800	75	890
4	ケブラー	0.5	800	65	25
5	ケブラー	0.5	720	70	312
6	ケブラー	0.5	700	57	14
7	ケブラー	6	800	73	631
8	ケブラー	6	800	64	51
9	ケブラー	6	730	73	380
10	ケブラー	6	725	63	26

4．2　除去特性試験の結果

本実験の結果によれば，時間に対する除去の進行模様は**図14**に示すように5つのタイプに分類することができた。各々のタイプの特徴は次のようになる。

タイプⅠ：ほとんど除去が行われないもの

タイプⅡ：残留量が時間に対してexp(-kt)の型で減少するもの

タイプⅢ：残留量が初期に急速に減少した後タイプⅡの型で減少するもの

タイプⅣ：残留量がいったん減少した後再度増大するもの

タイプⅤ：短時間のうちにほとんど完全に除去が終了するもの

なおここでは各ACFの除去特性の詳細は省略するが，各ACFの2時間後及び5～10分後の除去量は，それぞれ**図15**及び**図16**に示されるような結果となった。

5　結果の考察

除去療法用の活性炭の除去能に関する重要な特性としては，次の事柄が挙げられる。

1）目的とするものをなるべく多く除去すること（除

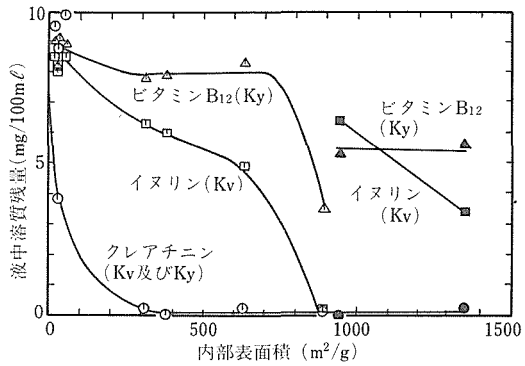


図15　120分後の溶液中の溶質残量
Kv：ケブラー
Ky：カイノール

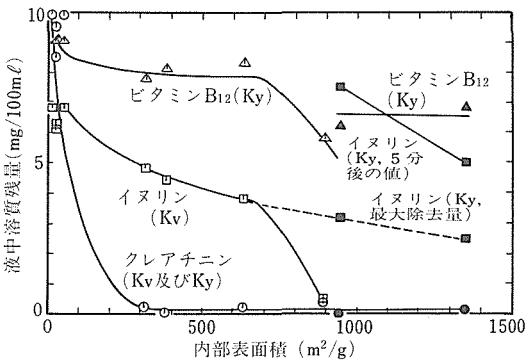


図16　5～10分後の溶液中の溶質残量
Kv：ケブラー
Ky：カイノール

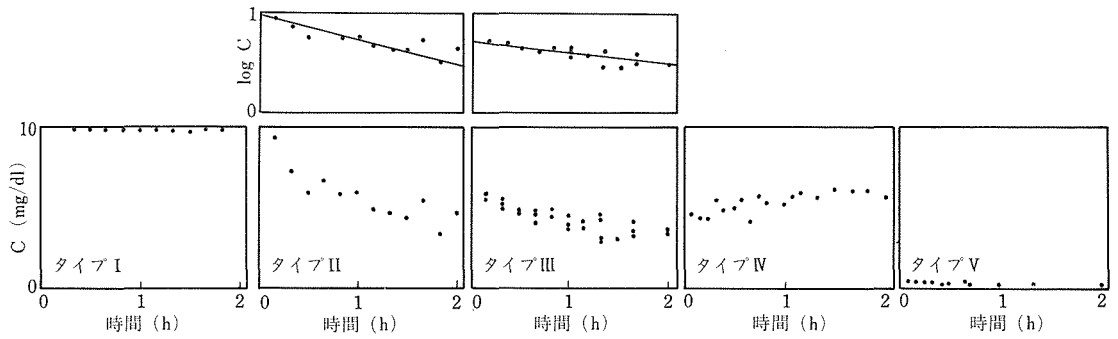


図14　浸漬時間に対する除去の進行状態における5つのタイプ

去量）

2）目的とするものをなるべく短時間のうちに除去すること（除去速度）

3）目的とするもの以外をなるべく除去しないこと（選択性）

このうち除去量については，活性炭の場合同じ溶質に対し，内部表面積とともに増大するのが通例であるが，本実験の場合も120分後の除去量をもってこれを表示すると図15のようになり，ほぼ通説の通りの結果が得られた。ただし同一ACFの除去する溶質の量は（重量規準），溶質によって異なり，クレアチニンが一番除去されやすく，イヌリンがこれに次ぎ，ビタミンB_{12}が一番除去されにくい結果となった。このうちクレアチニンについては，内部表面積が$300m^2/g$という比較的小さいACFでさえも完全に除去が行われることが認められた。このことはクレアチニン分子の大きさが小さく（分子量113），マイクロポアの奥深くまで侵入できるために，活性炭素繊維の内部の全表面積が有効に除去作用するのではないかと考えられる。しかしイヌリンの場合には，その分子量（約5200）はビタミンB_{12}の分子量（1355）より大きいにもかかわらず，B_{12}より除去されやすいことから，除去の難易度は，たんに分子量の大小のみでは決まらないようである。イヌリンは，鎖状の高分子化合物であることから，確認はないが，分子の形状の差がその原因となっている可能性が考えられる。なお除去量と内部表面積の関係は，完全に一律ではなく，ビタミンB_{12}及びイヌリンの除去量について，同一表面積を有するものでは，カイノール系よりもケブラー系のACFの方が除去量が多くなると予想される結果が得られた。細孔径分布曲線（図17）によれば，カイノール系とケブラー系のACFでは，後者の方が大きい細孔，特に半径10～40Åの細孔の含有量が多いことから，ケブラー系のACFの方が，内部表面積中でビタミンB_{12}及びイヌリンの除去に，実際に寄与できる有効部分の割合が多いためであろうと考えられる。

次に除去速度についてであるが，これを単純かつ適切な方法で表すことは，上述のように時間の経過とともに溶質の除去される様子が単純でないので困難である。しかしこれを活性炭素繊維が，溶液と接触した後5～10分後にすでに120分後と，ほぼ同じ量の除去が行われていた。ビタミンB_{12}について内部表面積の小さい試料では，クレアチニンの場合と同様5～10分後にはほぼ120分後と同じ除去量となるような速い除去速度であったが，一方内部表面積の大きい試料では，5～10分の間に溶質の一部を急速に除去した後，残りの溶質をゆっくりと除去するという二段階の除去速度を示した。このように除去速度が二段階に表れるようなACFでは，ビタミンB_{12}を吸着するサイトに2種類の状態の異なるものがあることを示唆するもので，これに対する最も単純なモデルとしては，繊維の表面近くの吸着サイトと，適当な径の細長いポアの奥にある吸着サイトを考えることができる。イヌリンの場合には，除去速度が一層複雑で，活性炭素繊維と接触後5分以内（ただし賦活度の低いカイノール系試料では，1時間程度）で最高の除去量を示した後，いったん除去された溶質が，逆に少しずつ溶液に戻るという負の除去速度を示した。このような挙動を示す理由は，現在のところ明らかでないが，考えられる一つの可能性としては，イヌリンの分子が活性炭素繊維に吸着されると，少しずつ変形して占有面積を増し，その結果イヌリン分子のうち相対的に弱く吸着しているものが追出されて，溶液中に放出されるということが考えられる。なおイヌリンは，クレアチニンやビタミンB_{12}をほとんど除去し得ないような賦活度の小さいACFの場合にも除去できるので，イヌリンの除去機構は，他の2つの化合物とは異なるものと推定される。

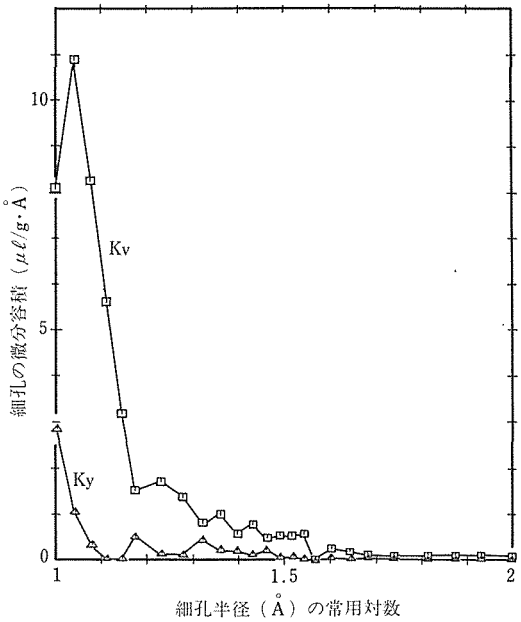


図17　約$900m^2/g$の内部表面積をもつ2種類のACFの細孔径分布の比較
Ky：カイノール系　内部表面積　$942m^2/g$
Kv：ケブラー系　内部表面積　$890m^2/g$

なお本研究では，二種類以上の溶質が共存する溶液中での除去実験を行っていないので，除去の選択性については，確定的なことは言えない。しかし図15及び図17の結果から推論するとすれば，大きい分子と小さい分子の溶質が共存した水溶液を用いた場合，a）大きい分子がイヌリンのような特殊な物質であるとき，賦活のほとんどしていないようなACFを用いることによって，大きい溶質を選択的に除去し得る。b）クレアチニンのように小さい分子を選択的に除去するためには，内部表面積の大きいACFを用いるよりは，ケブラーのような特殊な原料を用いた内部表面積の小さいACFを用いる方が，選択性がよい場合があるという，選択性について，これまでに知られていない事実が，存在する可能性が強い。

6 結　　論

除去療法に用いる活性炭素繊維（ACF）に関する知見を得るために，ACFの細孔の特性と，3種類の化合物の水溶液からACFによって溶質化合物を除去する際の挙動との関係を検討した。

1）炭素繊維として得られることが認められている有機繊維のうちで，最も結晶化度の低いカイノール繊維と，結晶化度並びに配向性の最も高い，ケブラー繊維を出発物質として用い，炭酸ガス中での加熱によってACFを作り，加熱条件とACFの細孔構造との関係を検討した。その結果カイノール繊維から得られるACF中の細孔は小さい径のものが，大部分を占めていることを認めるとともに，その細孔径の分布状態の形は，賦活の際の昇温速度や保持温度との関係があまりないことが明らかとなった。一方ケブラー繊維から得られたACF中の細孔径分布状態は，大きい径のものの占める割合が比較的大きく，しかもその分布状態は，酸化の際の昇温速度及び保持温度によって異なることが明らかになった。

2）上記で得られた結果に基づいて選定した10種類のACFを用いて，分子量の小さな化合物（クレアチニン），分子量が中程度で球形の化合物（ビタミンB_{12}）及び分子量が大きくて鎖状の化合物（イヌリン）の3種類の化合物の各水溶液（初濃度各10mg/100ml）から，ACF（使用量約200mg）によって各溶質が除去される際の挙動と，ACFの細孔構造との関係を検討した。その結果クレアチニンは，内部表面積が300m^2/g以上あるすべてのACFによって迅速かつ完全に除去される。ビタミンB_{12}は，一般的に短時間のうちに少量除去され，その後の浸漬時間による除去量の変化はあまりない。しかしカイノール系のACF及び大きい径の細孔を有するケブラー系のACFでは，除去量が他のものに比べてやや多く，しかも時間の経過とともに除去量がわずかに増加する傾向がある。一方イヌリンは，ほとんど賦活されていないACFでもある程度の除去量が得られ，いったん除去された溶質が，時間の経過とともに再放出されるというほかの化合物の場合にはみられない特異な除去挙動を示す。また最大除去量は大きい細孔の多い一部のACFを除いてほぼ内部表面積とともに増大することが明らかになった。

3）上記の結果から，ある種の混合水溶液では，ACFを適当に使い分けることによって溶質物質を選択的に除去し得るものと推定された。

参 考 文 献

1）日本カイノールの技術資料による。
2）冨塚　功，磯田幸宏，雨宮洋一：炭素，No. 106，(1981)，93.
3）Dobb, et al.: J. Polymer Sym., 58 (1977), 237.

繊維強化型複合材料の健全性・信頼性の向上に関する総合研究

特調費研究
非鉄金属材料研究部（昭和56年4月
機能材料研究部に改組）
渡辺　治，小沢英一，塩田一路
昭和54年度～昭和55年度

要　約

近年，節エネルギー・省資源が叫ばれるようになり，それに伴って材料の軽量化，高強度化に対する要求が苛酷となってきた。これら材料に対する要求は従来の単一材料で満すことが困難となり，それに応える材料として複合材料が脚光をあびるようになってきた。複合材料はガラス繊維強化プラスチックを中心として発展してきたが，強化材がガラス繊維であるゆえ弾性率が低く，また母材がプラスチックであるゆえ耐熱性，耐候性に乏しいという欠点を持つ。そこで強化繊維に炭素繊維，セラミック繊維など，母材に金属・合金などを用いた繊維強化金属基複合材料に対する研究が進められるようになった。しかし金属基複合材料は高温，高圧などを用いて製造されることが多く，そのため，プラスチック基複合材料と異なり，実用化には製法上の問題を多く残している。すなわち現在のところ金属基複合材料中の繊維配列の制御技術，並びに繊維配列が複合材料特性に与える影響について充分に明らかにし，また高温で製造，使用される場合の繊維と母材との異相界面の状態についても明らかにされねばならない。

本研究ではまず直径100μm程度以上の繊維の間隔を制御して配列することのできる巻線機，及び直径10μm程度以下の単繊維が多数（数千本以上）寄り集まった繊維束を開繊し得る開繊機を試作した。そしてそれらを用いて繊維配列を制御した複合材料を得，繊維の配列状態と複合材料特性との関係を調べた。その結果，繊維間隔を制御して得たW-Al系複合材料ではV_f 0.6程度まで複合則で表される強度を得ることができた。また開繊し，マトリックスの融点直下で成形した緻密なC繊維—バビット基複合材料では耐摩耗性を1～2桁以上も向上することができた。

更に繊維とマトリックス金属との界面における高温適合性の向上のための中間層についての検討を目的として，ステンレス製被着物及び熱分解炭素被着物上にTiNの被覆を行った。それらを真空加熱した後の被覆層近傍の元素分析を行ったところ，1000℃，3時間の加熱でも反応はみられず，中間層として安定であることが判明した。

1　研究の背景

繊維強化型複合材料は，従来の単一材料では不可能な比強度，比弾性の高い，優れた力学的特性を持ったものが得られることから，工業材料として急速に発展してきた。その代表的なものがガラス繊維強化プラスチック（GFRP）である。GFRPは現在では工業用分野のみでなく，住宅産業，レジャー関連分野など広範囲の分野においてこれまでの材料にとって代って使用されるようになってきた。

GFRPは優れた材料特性を持っているが，反面強化繊維がガラス繊維であるゆえ弾性率が低く，またマトリックスがプラスチックであるので耐熱性，耐候性に乏しいなどの欠点がある。そこで強化繊維に軽量・高強度，高弾性，高耐熱性である炭素繊維，セラミックス繊維を用い，マトリックスを金属又はセラミックスに置き替えて使用範囲を広げた金属系，セラミックス系の複合材料の開発が期待されるようになってきた。これらのうち金属系の複合材料は工業材料として重要なじん性を持ち得ることから特に着目されている。し

かし一般に金属系複合材料は，FRPに比較して製造プロセスが非常に複雑となる。すなわち脆性と延性の相反する素材が共存するゆえ，要求する特性を満す複合材料を得るには高温で成形を行うことが必要であり，更に繊維の配列，配向を制御した状態での複雑な形状のものは製造し難いなどの製法上に多くの問題をかかえている。また製造技術に起因する複合材料中の欠陥と材料特性との関係なども明らかにされていない。現在エネルギーや資源の節減が叫ばれ，あらゆる産業分野でその努力がなされているが，材料科学の分野では上述の問題を解決することによって繊維強化金属基複合材料を実用化し，部材の軽量化を行い，節エネルギー，省資源などの目的を果すべく多大の努力が払われている。以上のような背景のもとに本研究では繊維の配列状態の制御技術の検討，及び繊維配列と複合材料特性の検討を行った。また複合材料中の繊維とマトリックス間の適合性向上を目的として窒化クロム，窒化チタンの被覆層についての被覆条件及び被着物との反応性について検討を行った。

2　研究の経過

2．1　FRMの作製における繊維の整列化の制御に関する研究

FRMはそれに対する大きな期待にもかかわらず，未だその信頼性が確立されていない原因は，異種材料を人為的に複合化する際に生ずる欠陥や，異相界面の熱的・強度的安定性の制御技術が充分確立されていないことに一因がある。したがって繊維の配向，配列や製造条件と欠陥の生成の関係を検討するとともに，製造過程での繊維の損傷，反応劣化を抑制するための製造条件の最適化を求めることが不可欠である。

本研究では，まず繊維の整列化と得られた複合材料の特性の関係に着目し，繊維の整列化装置を試作した。そしてその装置を用いて繊維の配列状態を制御し，その配列状態と得られた複合材料中に含まれる欠陥との関係を顕微鏡組織的に検討を加えた。

なおFRMに用いられる強化繊維には直径10μmの極細繊維が数千本集まった繊維束状のものと，直径100μm以上の太い単繊維状のものの2種類があり，取扱い方法が異なるので，それぞれの繊維形態に対し繊維整列化装置を試作した。

複合材料中の繊維は，まず正確に配向していることが必要であり，次いで繊維の間隔が均一であることが理想的であると考えられる。そこで直径100μm以上の単繊維に対して**写真1**のような配列装置を試作した。

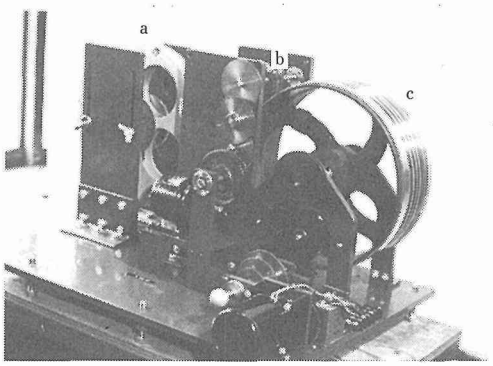


写真1　繊維材配列装置
a：繊維送り出しスプール
b：繊維ガイド
c：繊維巻取りドラム

写真中aは繊維送り出しのスプールである。cは繊維配列を行うステンレス円筒であり，aとcの間に，cの回転に伴って設定した距離だけ移動するbのガイドが設けられている。設定距離は歯車の組み合せによって変化させることができる。なおaにはブレーキを設け繊維張力を制御した。

直径10μm程度の繊維束の場合は，繊維の均一分布配列が極めて困難である。すなわち繊維束をそのまま用いると繊維分布に著しい不均一性を生じ，繊維間に気孔が多く残存し，機械的性質の劣化を惹起する。それゆえ可能な限り繊維束の開繊により，複合材料中の繊維の均一分布をはからねばならない。本研究では繊維表面の汚染を小さくするため乾式法を採用した。試作した装置を**写真2**に示す。aは繊維束送り出しドラム，eは開繊された繊維の巻き取りドラムである。b，dは開繊巾を規定する繊維たるみ量を一定にするためのピンチローラーである。cは開繊を行うための圧縮空気のノズルである。

以上の2種の装置によって得られた繊維の整列化状態のものと，開繊した状態のものとのそれぞれについて金属との複合成形体を作製するため，本実験では溶射とホットプレス法の併用を行った。溶射は酸素—アセチレン炎で溶融したマトリックスとなる金属を圧縮アルゴンガスで霧状にして繊維表面に吹きつけることにより行い，シート状のものを得た。ホットプレスは溶射によって得られた繊維—金属のシートを積層し，黒鉛ダイス中で真空高温加圧により行った。加圧時の真空度は～10^{-4}Torr，温度はマトリックス金属の融点直下である650℃，加圧力は300kgf/cm^2，加圧時間は15min.で行った。

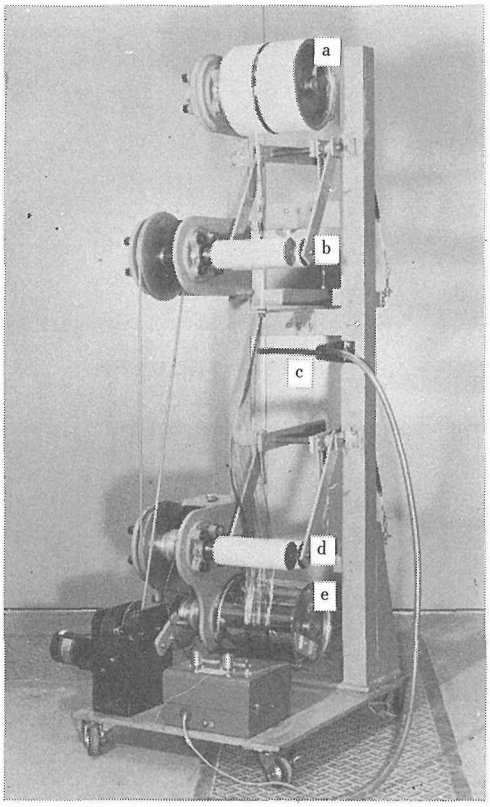


写真２　繊維束開繊機

a：繊維束送り出しドラム
b：繊維束送りピンチローラー
c：圧縮空気噴射ノズル
d：繊維束送りピンチローラー
e：開繊繊維巻取りドラム

FRMに用いられる直径100μm程度以上の繊維にはW，B，SiC，B_4Cなどがあるが，本実験では繊維整列化と成形条件の問題を中心としているので，取扱いの比較的容易な直径100μmのW繊維を用いた。

この繊維を複合材料の断面において正方配列となるような間隔で外径200mm，巾150mmのステンレス円筒に試作した巻線機を用いて整列化した。繊維中心間距離は0.1V_fの280μmから0.6V_fの114.4μmまで繊維含有量に応じて変えた。なお比較のため巻線装置を用いないで手作業でドラムに繊維を巻いた物についても複合材料を作った。手作業でドラムに巻く場合は，機械を用いる場合と異なり繊維の間隔をμmのオーダーで正確に整列化することはできない。それゆえ手作業で繊維の整列化を行うには必然的に隣り合う繊維が接する密着巻きとなり，複合材料中の繊維含有量は溶射金属量で制御しなければならない。

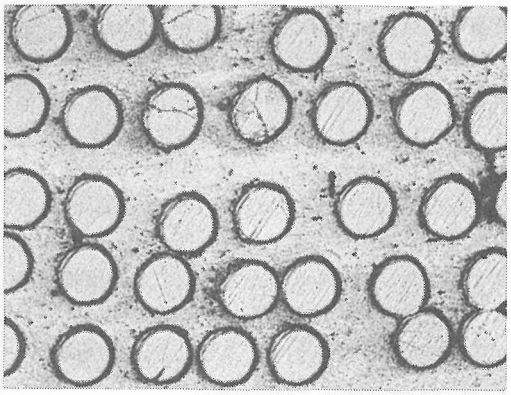


写真３－ａ　巻線機を用いて得たW-Al複合材料
（W直径：100μm）

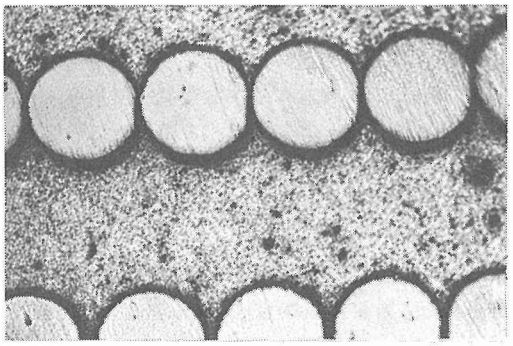


写真３－ｂ　手作業配列によって得たW-Al複合材料
（W直径：100μm）

得られた複合材料の断面を**写真３－ａ，－ｂ**に示す。手作業による配列化で得られた複合材料は隣り合う繊維が密着しているため，繊維の隙間にマトリックス金属が入り難く，空隙が残りやすい。本実験の成形条件では，繊維含有量によらずその空隙率は約10％であった。これに対し試作巻線機を用いて得た複合材料では隣接繊維間距離を制御することができるゆえ，その繊維の隙間に充分マトリックス金属を充填することができる。この試料では空隙率を５％以下に抑制することができた。

これらの試料の機械的特性については，手作業による試料ではV_fが30％を超えない範囲では繊維含有率の増加とともに強度が増大する傾向を示したが，その強度は複合則からの期待値の80％程度であった。V_fが30％を超えると強度の増加は認められず，これは空隙の残存，界面の接合の不完全性によると考えられる。なおこの手作業による繊維の配列を行って得た複合材料では，特にマトリックス金属の溶射量が少ない場合，

W線からアルミニウムの剝離が生じやすく，高繊維含有量の複合材料を得ることが困難であった。

以上に対し巻線機を用いて繊維の配列を待って得た複合材料では繊維の隙間によくマトリックス金属が入り込んでいるゆえ，手作業による密着巻きによって得た複合材料の場合のようなW-Al間の剝離はほとんど起こらなかった。またこの試料の機械的特性としては繊維含有量が55%程度まで複合則で期待される強度をほぼ100%満足することができた。この繊維間隔の制御による機械的特性の向上は，繊維の間に充分マトリックスを充填することができること，及び繊維とマトリックスの密着性によるものと考えられる。

FRMに用いられる直径10μm程度の繊維束にはC，SiC，Al_2O_3などがあるが，本研究では素材として最も重要であり，かつ入手容易なPAN系の単繊維が6000本寄り集った炭素繊維束を用いた。この炭素繊維束を試作した写真2の装置に装着し，1）噴射空気流量(30～50ℓ/min)，2）繊維に対する空気噴射角度，（水平0°～下方90°），3）繊維束に当る噴射空気の位置をサポーターからの距離で測定して(150～250mm)，4）繊維のたるみ量を垂直に下った0から最大離れ距離30mmまで種々の因子を変えて開繊状態を検討した。その結果，噴射空気量が40ℓ/min，噴射角度45°，噴射位置200mm，たるみ量10mmの場合，50mm程度の幅にほぼ均一に開繊することができた。その結果を**図1**に示す。この条件以外では繊維を均一に開繊することが困難であったり，部分的なよれ（縒れ）や，開繊幅が充分でないなどの欠陥を示した。

上記の開繊装置を用いて得た複合材料と，比較のため手作業によって開繊して得た複合材料の断面を**写4**

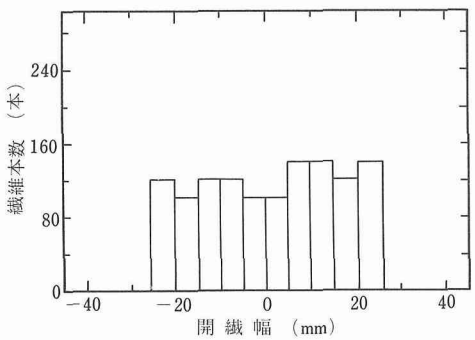
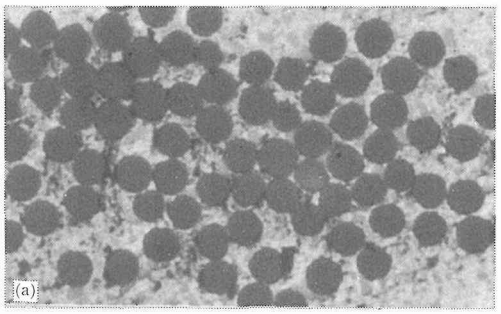
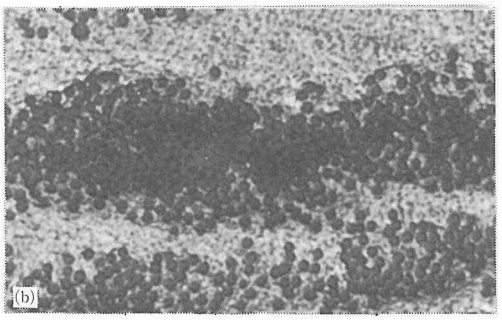


図1　開繊機により開繊した繊維の分布状態

（噴射空気量：40ℓ/min
噴射角度：45°
噴射ノズル位置：200mm
繊維たるみ量：10mm）



a：開繊機を用いて得た複合材料



b：手作業によって得た複合材料

写真4　C-Al複合材料中の炭素繊維分布（繊維径：7μm）

－a，－bに示す。これらの結果にみられるように開繊機による複合材料では隣り合う繊維の隙間にも充分マトリックス金属が充填されているのに対し，手作業による複合材料では繊維の集合部分が多く，そのような部位では繊維間にマトリックス金属の充填が行われていない。

2．2　界面状態の耐摩耗性への影響に関する研究

複合材料を利用しようとする際，その利用しようとする特性に対し界面状態の健全性がどのように影響を与えるかを検討することは重要である。炭素は従来から固体潤滑性に富むことは周知の事実である。そこでこの特性の利用を考えるとともに，炭素繊維を用いたFRMの耐摩耗特性と界面の健全性との関係を調べた。

強化繊維にはPAN系高強度炭素繊維を用い，また母相金属としては摺動材料として汎用されているバビットを用いた。試料の作製にはまず炭素繊維束を1．1で述べた開繊機を用いて均一に開繊し，それにガス溶射でバビットを吹きつけ，シート状複合材料を作った。次いでそのシート状複合材料を積層し，高温加圧法によって塊状複合材料を得た。この高温加圧の条件は加圧力300kgf/cm^2，～10^{-5}Torrの真空中で，加圧

時間は15分間とした。加圧温度はバビットの融解開始温度228℃直下の225℃と，180℃の２種類について行った。

比摩耗率の測定は大越式摩耗試験機によった。この試験機では，荷重が摩擦距離の平方根に比例して加えられる機構になっており，したがって圧力は試験の間ほぼ一定に保たれる。スライダーには軸材として汎用されている S45C（中炭素鋼）を用いた。

得られた複合材料の稠密化の程度の指標として気孔率を測定した。その結果 180 ℃で成形した複合材料の場合はバビットのみの時，気孔率が10%，繊維含有V_fが 0.3 の場合15%の気孔率であった。これに対し 225 ℃で成形した複合材料ではバビットのみの時気孔率が２%，V_f0.15では３%，V_f0.3 では４%，V_f0.5 では５%であった。この結果にみられるように繊維含有量が多いほど，また加圧温度が低い程気孔率が大きいことが認められる。一方繊維の分布，整列状態及び損傷については，いずれの試料の場合も一応満足すべき結果が得られた。したがって一般的に繊維と母相界面に残存しやすい気孔が摩耗特性に及ぼす影響について次に検討した。

バビット並びにそれを母相として 180 ℃で成形した複合材料の摩擦速度と比摩耗量の関係を**図２**に示す。バビットのみの場合の比摩耗量は最終荷重2.1kg，6.4 kgの場合とも摩擦速度の増大とともに増加している。それらの摩耗痕を観察すると１m/sec以下の摩擦速度

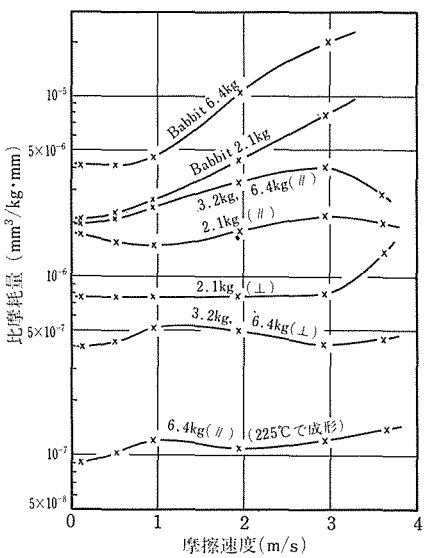


図２　180℃で成形したバビット合金及び180℃で成成形した30 vol％炭素繊維含有量の複合材料の摩耗特性（最下部に225℃で成形した30vol％複合材料の結果を比較のため示す）

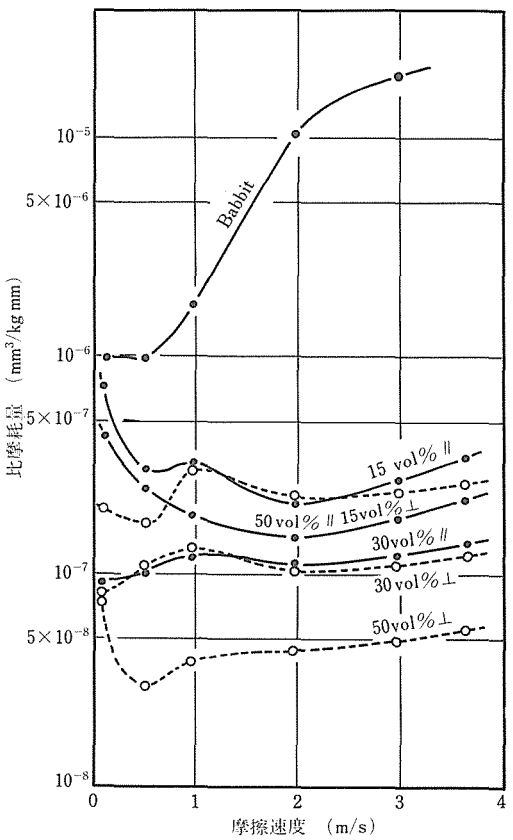


図３　225℃で成形したバビット合金及び225℃で成形した15～50vol％ 炭素繊維含有量の複合材料の摩耗特性（最終試験荷重：6.4kg）

では両荷重の場合とも輝面摩耗が主であり，２m/sec 以上では溶融摩耗が主であった。これに対しV_f0.3 の複合材料の場合の比摩耗量は低摩擦速度ではバビットのみの値と大差がないが，高速度域での比摩耗量の増加が小さく，速度依存性が小さいことが認められる。同じ複合材料で繊維の平行方向（//）と断面方向（⊥）の比摩耗量を比較すると断面方向の方が全速度域にわたって比摩耗量が小さく，また荷重が3.2，6.4kgの場合にはその減少が著しい。

以上に対し 225 ℃で成形した稠密性の高い複合材料の比摩耗量の測定結果を**図３**に示す。試験荷重は前記実験条件で最も厳しい条件の6.4kgを採用した。

バビットのみの場合は，２m/sec 以上では 180 ℃成形のものとほぼ同じ比摩耗量であったが，１m/sec 以下では180℃の試料の1/4程度に小さくなっている。

一方V_f0.15の複合材料の比摩耗量は極めて低速度域を除いて全速度域でほぼ一定であった。そして摩擦速度が２m/sec 以上になると複合材料の比摩耗量はバビ

ットのみの場合より2桁も小さくなる。炭素繊維方向に対する摩擦方向の比摩耗量に対する影響は低速度域を除いてあまり大きくはない。

0.3V_fの複合材料においては比摩耗量は0.15V_fの場合より小さくなり，また炭素繊維方向に対する2つの摩擦方向の間の比摩耗量の差はほとんど認められなくなる。また比摩耗量に対する摩擦速度の影響も本実験の試験速度域内でほとんど認められなかった。

V_fが0.5と更に大きくなると，炭素繊維に対して直角方向に摩擦した場合，V_f0.3の場合より比摩耗量は更に小さくなる。

以上の2種の温度で成形した複合材料のV_f0.3で繊維と平行に摩擦した場合，気孔率の高い180℃成形の試料は225℃成形のものに比較して15倍も比摩耗量が高い。

摩耗痕は摩耗機構と密接な関係を持つので，この面からの検討を試みた。まずバビットのみの場合，摩擦速度が0.1m/secのように小さいときには摩耗痕底前半部近傍に焼きつきがみられる。摩擦速度が0.51m/secになるとその焼きつきがなくなる。更に摩擦速度が大きくなり1m/sec以上になるとバビットの摩擦面が溶融し，それがスライダー後部より押し出され，薄片になる。

以上に対し0.15V_fの複合材料を繊維方向に摩擦した場合，摩擦速度が0.1m/secと小さいときにはバビットのみの場合と同様に摩耗痕に焼きつきがみられた。しかし，0.94m/secのように高速で摩擦した場合には，焼きつきも，押し出された薄片もみられない。0.3V_fの複合材料では低速から高速まで焼きつきも薄片もみられない。また摩耗痕には炭素繊維が摩擦によって脱落した跡の細い溝がみられる。

繊維断面方向に摩擦した場合の摩耗痕を観察した場合，円形断面の炭素繊維が多数分散しているのがみられる。この場合の摩耗痕には焼きつき，薄片，もしくは繊維の脱落などが一切みられない。

2．3　繊維—母相間の界面状態の改質に関する研究

複合材料の諸特性は繊維とマトリックスの間の界面における接合性，反応性などの健全性に大いに影響される。これらの接合性と反応性は一面相矛盾する要因である。すなわち強固に接合するためには二つの物質の親和性が大きいことが有利であるが，一方親和性が大きいと反応性も大きくなる傾向にあり，劣化を惹起しやすい。これらの相矛盾する要求を同時に満足させるために，これまでにも母相物質を主体とした窒化物，炭化物，ホウ化物などを中間層とする試みが，CVD，PVDの手法によって検討されている。これらの手法のうちCVDは，基材を加熱する必要があり，ガスの取扱いに困難があるとともに，得られる被覆層の種類も限定されるきらいがある。一方通常のPVDでは基材の加熱は必ずしも要しないが，化合物被覆層を得ることが困難である。

そこで本研究ではPVDの一種ではあるが，新しいHCDガンを用いて化合物被覆層を得るための条件に対する基礎的研究を行うとともに，その被覆の性状並びに反応性についての検討を行った。

本研究で用いたHCD(Hollow Cathode Discharge)型のPVD装置は，加熱した中空陰極よりArガスを導入し，プラズマ化したArにより金属を蒸発させることを目的とした装置である。本装置の内部構造を**図4**に示す。

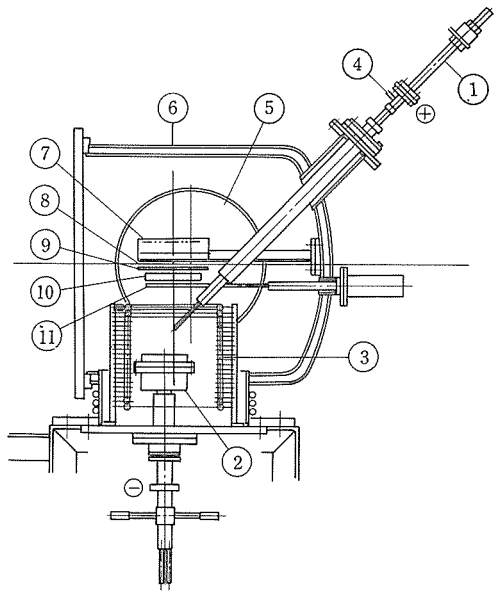


図4　HCD型　蒸着装置内部構造

①HCD電極	②水冷銅ルツボ	③集束コイル
④Ar導入口	⑤DP口	⑥真空容器
⑦試料加熱体	⑧被着物設定位置	⑨反応ガス導入管
⑩シャッター	⑪ボンバード電極	

このHCD型PVD装置の特徴は，まず従来の電子ビーム(E.B)型と異なり，低電圧，大電流でプラズマビームを作ることである。それゆえ蒸発した金属は，アルゴンプラズマにより25～30%程度もイオン化される。このイオン化率は，EB型やそのほかの従来の蒸着装置に比較して1桁以上も高い。イオン化した金属は活性であるので，N_2，CH_4ガスの直接導入により容

易に窒化物，炭化物などを形成する。またイオンは電荷を持っているので，被着物との間に電場を与えることにより，密着性や回り込みなどの向上が期待できる。

本研究では被着物として，B，SiC などの繊維，熱分解炭素，ステンレス板などを用いた。また蒸発金属としては安定な窒化物を形成する Cr，Ti を用い，反応ガスとして窒素ガスを使用した。

一般に被覆を行う場合には被着物の表面状態が被覆状態に大きく影響を与える。それゆえ被覆物質を装置内に装着する前に表面を充分清浄にしたものを試料とした。

一般に金属を蒸発させて被覆しようとする場合の被着速度は，蒸発源金属の表面温度における蒸気圧と被着物の表面状態に依存する。まず本装置における蒸着性能を検討するため，被覆速度を調べた。純クロム金属に対するその結果を**図5**に示した。被着物の温度は，被覆の時間中に HCD ガンや，溶融金属よりの熱放射

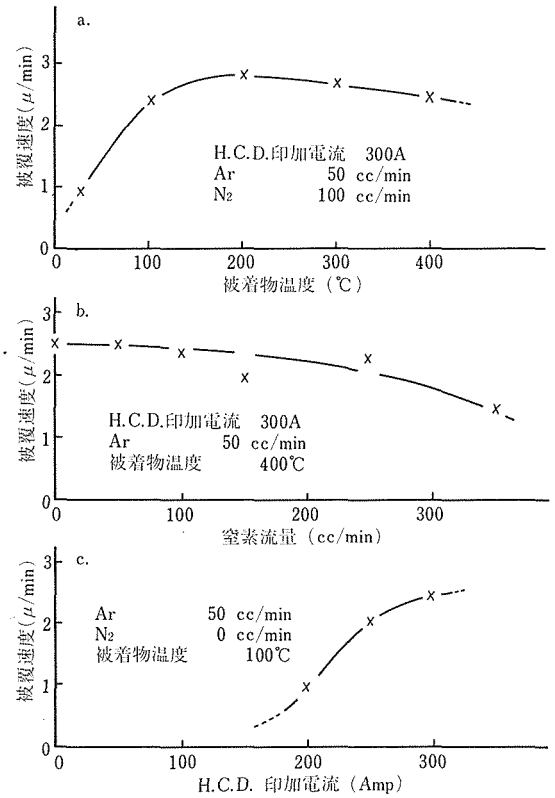


図5 Cr 系の被覆速度

a．被着物温度に対する被覆速度
b．窒素ガス流量に対する被覆速度
c．H.C.D.ガンに印加する電流に対する被覆速度

により上昇する傾向がみられるが，図5－a では被覆開始時の温度のみを変化させ，他の条件を一定にした場合の被覆速度を示した。この結果にみられるように被着物の温度が室温から 100 ℃になると急激に被覆速度が増加し，200～300℃でほぼ一定になる。300 ℃を超えると再び若干減少する傾向がみられる。図5－b は Cr-N 系被覆について，導入N_2量を変え，他の条件を一定にした場合の被覆速度の結果である。この結果にみられるように Cr-N 系の被覆速度は N_2 ガス流量の増加とともに，若干減少している。これは被着物直近に導入される N_2 ガスが金属蒸気と反応して被覆するのみでなく，流量の増加とともに金属蒸気を吹き飛ばして被覆を妨げる働きをするゆえと考えられる。図5－c は HCD ガンへの投入電力のみを変化させた場合の純クロム金属の被覆速度の結果である。この測定では，図5－b の結果にみられるように N_2 ガス流量が少ない方が被覆速度が大きく，測定精度が高くなることが期待できるゆえ，N_2 ガス導入量を 0 とし，純クロムのみの被覆速度を求めた。本装置ではプラズマ投入電力の最小電流は約 100Amp であり，この電流では被覆速度は極めて小さく，測定が困難である。200Amp を超えると被覆速度は大きくなるが，250～300Ampにかけて，被覆速度の増加は再びゆるやかになる。これは大電流の投入により蒸発速度は大きくなるが，それとともに HCD ガンや溶融金属の熱放射が大きくなり，被着物の温度が上がる。それゆえ図5－a から推測されるように被覆速度の増加が小さくなったと考えられる。

Ti-N 系の場合は，Ti の蒸気圧が同温度では Cr より2桁程小さいにもかかわらず，Ti 系の被覆速度は Cr 系の約 1/4 であった。これは Ti の熱伝導が Cr より小さいので水冷銅ルツボに熱が散逸し難く，表面温度が高くなりやすいゆえと考えられる。Cr-N 系の場合について述べた諸要因に対する影響については，Ti 系の場合も Cr 系の場合とほぼ同様の傾向を示した。

得られた窒化物被覆層が始めに述べた目的に適合するためには，組織的に緻密であること，及び被着物との密着性のよいことが要求される。そこでそれらの検討のため繊維強化型耐熱複合材料を考慮し，耐熱材料の一種であるステンレス板に Cr-N，TiN 系を被覆した場合について被覆層に直角に切断した断面を SEM 観察した。その結果いずれの系についても緻密性，密着性ともに良好な被覆が得られることがわかった。それらの一例として Cr-N 系の被覆層の様相を**写真5**に示す。

また**写真6**は B 繊維に TiN を被覆した場合の断面で

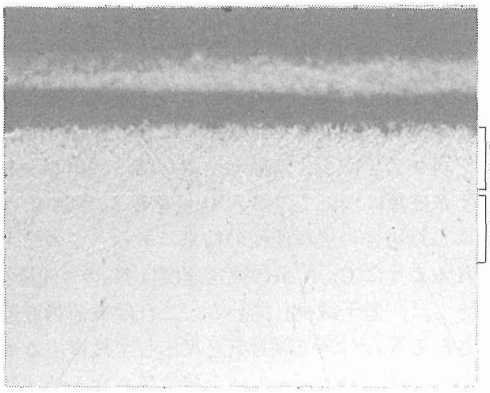


写真5　ステンレス製被着物へのCrN被覆層

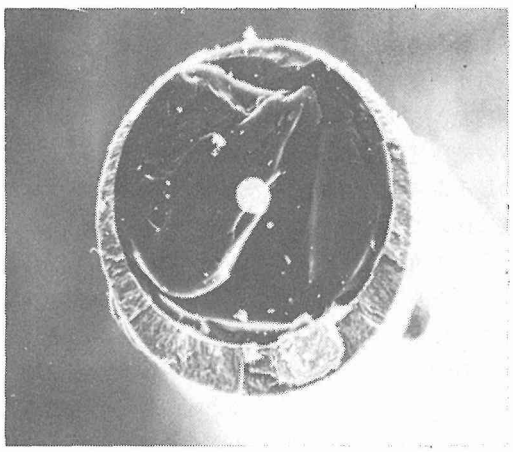


写真6　B繊維上のTiN被覆層

ある。この写真にみられるように蒸発源に向いた側と，その反対側では被覆層の厚さに差があるが，通常のPVDと異なり反対側にも被覆層が回り込んでいることがわかる。しかし厚い側は緻密な被覆層であるのに対し，薄い側はやや粗く，結晶生長を起こしているのが認められた。このことは被覆速度と雰囲気ガス圧（N_2ガス流量を一定にした場合のArガス流量によって制御）によるものと考えられる。

得られた被覆層が複合材料中で果す重要な役割に反応性の抑制がある。この反応性を検討するためにはまず被覆層の特性を同定することが重要である。この特性は主として結晶構造に関係する。そこでX線回折によって被覆条件に対する被覆層の構造変化を調べた。

まず，Cr-N系については被着物温度をRT～550℃，N_2ガス流量0～350cc./minの範囲で変化させた場合の生成物について調べた。その結果を**図6**に示す。

純クロム金属では(110)に強く配向した被覆層が得られた。

この純Crに対し，N_2ガス流量を次第に増加して行くとCr→Cr_2N→CrNと析出化合物が移行して行くが，途中の過程ではそれぞれの共存状態のものが得られる。被着物の温度が高い場合は，特に異相共存の場合，Cr＋Cr_2NではCr_2Nの回折線が，またCr_2N＋CrNではCrNの回折線が強くなる傾向がみられる。蒸着条件によってCr_2NとCrNの共存状態が出現するのは，これらの化合物の生成の自由エネルギーが比較的接近しているゆえと考えられる。また被覆層化合物の結晶配向性についてはCr_2Nでは(111)または(221)に配向する傾向が，CrNでは(111)に強く配向する傾向が認められる。

一方Ti-N系では，基体温度依存性が小さいので，N_2ガス流量50～350cc./minの範囲でRTで行った結果のみを**図7**に示す。N_2が125cc./min以上で配向性の小さい結晶性TiNが得られる。これに対しN_2が100～125cc/minの範囲ではTiNが(311)に配向する。N_2が50cc/minではTiNが消失しTi_2Nが現われる。なおこの系ではCr-N系と異なり，本実験の範囲において，Ti_2NとTiNの共存状態はみい出されず，まだTi_2Nの析出もN_2がこの流量の極めて小さい範囲でしか認め

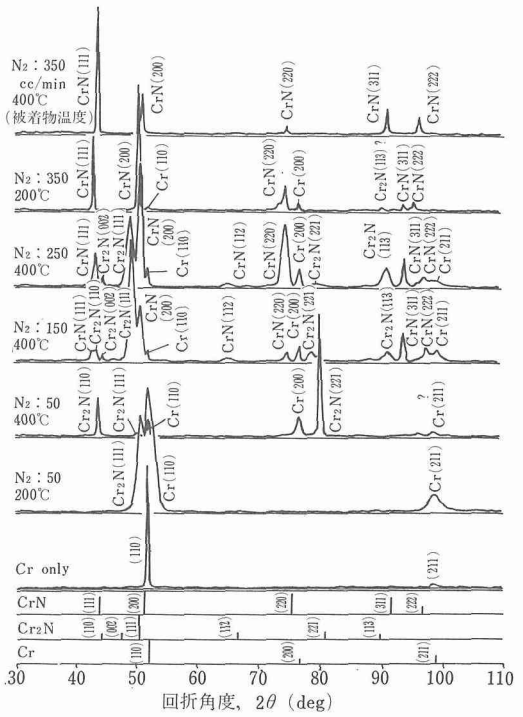


図6　Cr-N系被覆層のX線回折プロフィール(Co-K_αによる)

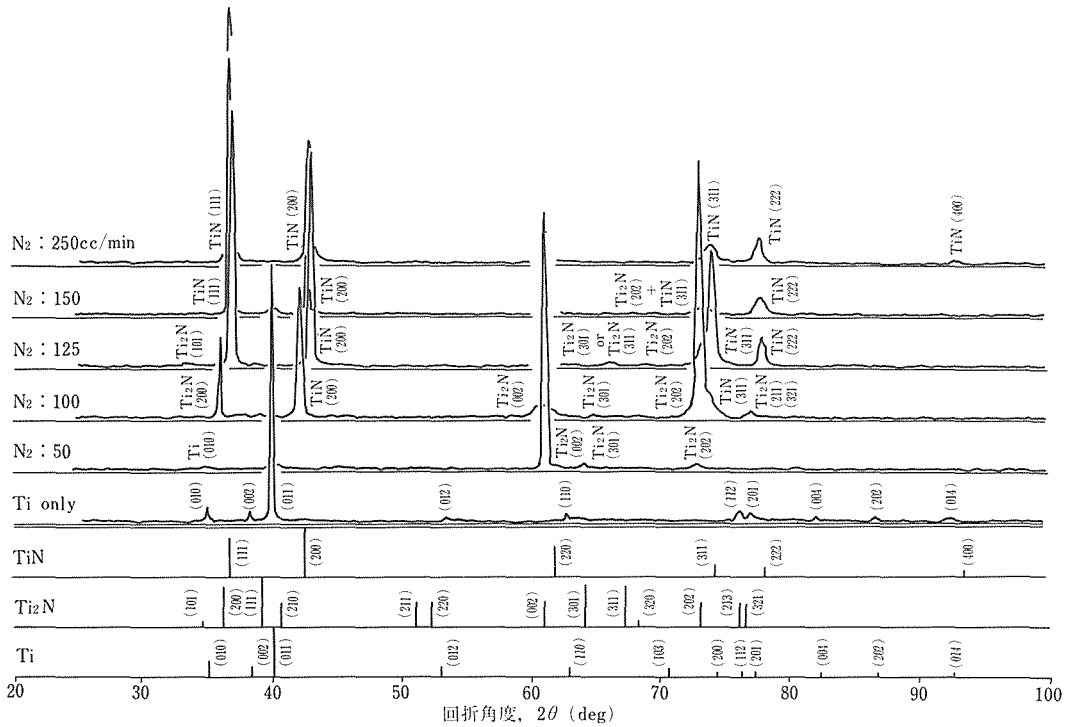


図7　Ti-N系被覆層のX線回折プロフィール（Cu-K_αによる）

られない。これはTiNの安定性が非常に高いことによるものと考えられる。

前述のごとく複合材料を高温で用いようとする場合，繊維材と母材との間の界面が充分に接合しており，しかも繊維が劣化しない，もしくは劣化の小さいことが重要である。複合材料の高温劣化は単一材料における結晶粒の粗大化などの機構によるのではなく，主として異相界面における強化材と母材との間の反応に依存することが知られている。それゆえその反応を抑制するには，1）強化繊維に母材と反応性の小さい物質を用いる。2）母材に強化繊維との反応を抑制するような元素を添加するなどの方法により改質を行い，繊維に対する活性度を下げる。3）強化繊維と母材との間に，それら両者に対し接合性が高く，しかも反応性の小さい中間層を設ける。などの方法を実施しなければならない。

これらの方法のうち，1）は繊維の製法自体の問題であり，2）は母材金属に対する有効な添加元素の種類，量などに制約を受ける。これらに対し，3）は現在の技術を応用し，改良することによって繊維と母材の組み合せに制約のない広範囲の適用を行い得る新しい界面を設けることができると考えられる。

そこで本研究ではそのような新しい界面として期待し得るニューセラミックであるTiNを取上げた。被着材としては耐熱複合材料を考えて，汎用されている18-8ステンレス鋼，及びFRM用強化繊維として工業的に最も可能性の高い炭素繊維を念頭において熱分解炭素を用いた。TiNを被覆したステンレス鋼及び熱分解炭素を800℃と1000℃で各1 hr，3 hr 1×10^{-5} Torrの真空中で加熱保持した後の試料断面の元素分析を，EPMAを用いて行った。

その結果を図8及び図9に示す。図8はTiN被覆ステンレス鋼を加熱し，樹脂に埋込んで研磨した断面の元素分布である。ステンレス鋼にはCr18%-Ni8%-Feが含まれるが，これらのうち酸素に対しても窒素に対しても反応性の最も高いCrに着目し，それをステンレスの代表元素として検出を行った。酸素は加熱処理時の真空中に残存する微量酸素を考慮したものである。この結果にみられるようにTi及びNは被覆層のみに検出され，Crは母材ステンレスのみに検出される。また酸素は被覆層にもステンレスにも検出されない。すなわちTiNは1000℃においてもステンレスと反応しないことが明らかとなった。

図9は熱分解炭素とTiNについて前記と同様の断面の元素分布を検出した結果である。この場合もTiNと炭素との反応は認められない。

以上の結果よりTiNのような中間層は繊維と母材との高温反応による劣化の防止に有効であると結論され

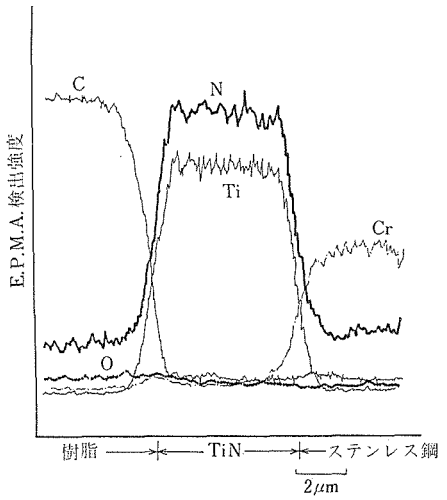


図8　ステンレス上に被覆したTiNの1000℃，3h加熱処理後の元素分布

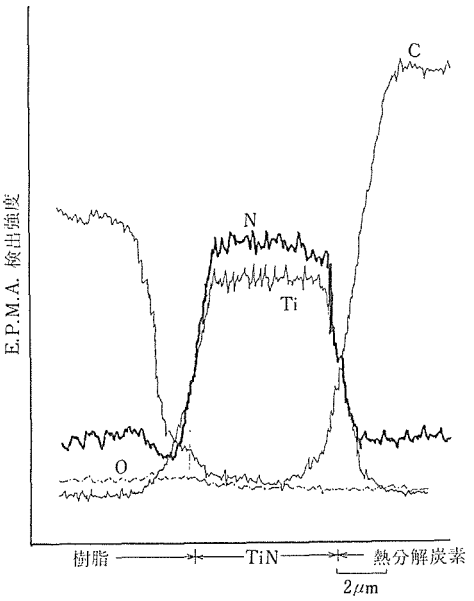


図9　熱分解炭素上に被覆したTiNの1000℃，3h加熱処理後の元素分布

た。

4　ま　と　め

本研究では複合材料中の繊維配列状態と複合材料特性との関係，及び繊維ーマトリックス間の高温適合性の向上を目的として，窒化クロム，窒化チタンについての検討を行った。得られた結果は次のとおりである。

(1)試作した巻線機を用いることにより，直径数十μm以上の繊維の間隔をミクオンオーダーまで制御することができ，繊維間への母相金属を充分充填することができるようになった。また従来の複合材料では0.3V_f程度までしか繊維増加の効果が得られなかったのに対し，本研究で得た複合材料では0.6V_f程度まで複合則値に一致する強度が得られた。

(2)直径10μm程度の単繊維の集合体である繊維束のための開繊装置では良好な開繊条件が検討された。その結果，空気噴射量40ℓ/min，噴射位置200mm，噴射角度45°，たるみ量5～20mmの条件で均一な開繊を行うことができた。またこの装置によって開繊した繊維を用いた場合，繊維の間にマトリックス金属を充分充填することができた。

(3)試作した開繊機を用いて得た炭素繊維ーバビット系複合材料では，225℃で成形され界面欠陥の少ない場合は0.15V_fのように少量の炭素繊維でもその効果は大きく，6.4kgのような高荷重においても繊維に対する摺動方向による比摩耗量の差は小さい。特に3m/sec以上の高速においては2.5桁程度の耐摩耗性の向上が認められた。

(4)複合材料の異相界面の改質を目的としてCr，Tiの窒化物被覆についての検討を行った。導入窒素量の増加に伴い，得られた被覆は$Cr \rightarrow Cr_2N \rightarrow CrN$，$Ti \rightarrow Ti_2N \rightarrow TiN$と変化した。Cr系では各相の間で混合相が容易に得られたが，Ti系の場合では混合相の得られるN_2流量の幅が狭かった。TiNとステンレス及び熱分解炭素の間では，1000℃，3hrの加熱では顕著な反応は認められなかった。

研　究　発　表

（口頭）

1）グリーンテープを用いたB-Al複合材料の製造と2・3の性質，小沢英一，塩田一路，渡辺　治，日本金属学会，56．11．

2）HCD法によるCr，Tiの窒化被膜について，塩田一路，小沢英一，渡辺　治，日本金属学会，56．11．

（誌上）

1）The Role of the Workhardening in the Mechanical Behavior of Metal Fiber-Metal Composite, Ozawa, E. and Watanabe, O., Composite Materials, Mechanics, Mechanical Properties and Fabrication (Proceedings of the Japan-US Conference), 1981．1．

2）Wear Properties of Graphite Fibre Reinforced Metals, Shiota, I. and Watanabe, O., Composite Materials, Mechanics, Mechanical Properties and Fabricatior (Proceedings of the Japan-US Conference), 1981．1．

プラズマ炉による粉状還元鉱の溶解に関する基礎研究

指定研究
製錬研究部
田中　稔，尾沢正也，神谷垉司，森中　功
桜谷和之，北原宣泰
昭和53年～昭和55年度

要　　約

流動還元法によって製造された粉状の還元鉱をブリケット化することなく，粉状のままプラズマ炉に連続的に装入，溶解するプロセスを検討するため，まず，還元鉱に伴って混入される未還元酸化鉄の還元挙動を追求する基礎実験を行った。小型の水冷銅るつぼを用い，これに酸化鉄又は試薬類を混合して所定の含FeOスラグ組成としたブリケットを載せ，Arプラズマで溶融均一化した後，H_2-Arプラズマで所定時間還元を行い，還元率の時間的変化を求めた。その結果，溶融酸化鉄においては還元は時間に対して直線的に進行し，還元速度はガス中H_2の完全解離を仮定した原子状水素の分圧P_Hに比例し，化学反応律速と考えられた。またガス利用率は分子状水素では考えられない高い値（44%）を示した。これらのことからプラズマ還元反応には解離水素が関与するものと推測された。含FeOスラグの還元においては還元曲線は直線とならず，還元速度は溶融酸化鉄より低く，FeO濃度と比例する。水素濃度を変えて行った一連の実験より，反応が界面化学反応とスラグ側境膜物質移動との混合律速であると推論された。H_2-Arプラズマによる溶融還元反応は融液の自由表面ではなく，主としてプラズマ直下のキャビティで進行するものと考えられた。

次に炉底電極を有する耐火るつぼ内にあらかじめ鋼浴と溶融スラグ層を作っておき，H_2-Arプラズマによって浴温を一定に保ちながら，粉状の流動還元鉱を定量的にこの浴面に吹き込み，連装溶解を試みた。その結果粉状還元鉱の捕集率は，装入条件及びプラズマ条件を選ぶことにより極めて良好であり，順調な連装溶解が可能であった。また，連装溶解時における還元鉱中末還元酸化鉄のH_2-Arプラズマによる還元は，含FeO溶融スラグの還元に関する基礎実験結果を基とし，給鉱によるFeOと脈石分の増加を考慮したモデルによって還元速度を求め得，また与えられた条件での還元挙動を推測しうることがわかった。

1　緒　　言

金材技研においては昭和44年度より昭和52年度にわたって粉鉄鉱石のガス還元に関する研究[1]を実施し，最終的に内径25cmの高温加圧流動還元実験プラントを設計，製作して連続操業を行い，それまでの流動還元法では達成できなかった良好な操業成績を収めることができた。流動還元法の大きな特徴の一つは原料として粉鉄鉱石を塊成化せずに用いる点にあるが，製品もまた粉状で得られる。在来のプロセスではこれをブリケット化して電炉溶解に供していたが[2]，ブリケット化の工程はエネルギー消費，コストいずれも高く，原料段階で塊成化工程を省いた利点が失われる。しかしプラズマ炉のようなエネルギー集中度の高い炉を用いることにより粉状の還元鉱を急速溶解して浴面に捕集し，製品段階での塊成化工程を省くことが可能であると考えられる。

プラズマ技術では高温，高エネルギー密度が得られるため，既に1950年代後半より製錬への応用が試みられており[3]，金属の溶解，精錬，加工の各分野に広く利用されつつあるが[3~8]，特殊合金，合金鋼においては既に実用域に達しており[9,10]，そのスケールも東独において35 t炉が稼動している[11]。鉄鉱石などの溶融還元炉としても開発が進められ，U. S. Steel社[12]において1 MW規模でH_2及びCH_4を用いて鉄鉱石の還元が行われたのをはじめ，Limoges大学[13]でも同様の

実験が行われ，スウェーデンではＳＫＦ社がPlasmasmelt 法を発表している[14]。

プラズマ炉はエルー炉の一つの発展型とも考えられ多くの特徴を持っている。還元鉱の溶解と関連してその幾つかを挙げると，

1）エネルギー集中度が高く，生産性を高めることが容易である。また粉状原料の連続装入，溶解が可能である。

2）雰囲気の調整が容易である。還元性ガスのプラズマを用いることができ，未還元鉱の溶融還元を行うことが可能である。

3）フリッカーが少なく，電気的な安定性が高い。

4）低C，低Sの製品を溶製することが可能である。

などがあり，更に技術的な進歩によって非消耗電極の利点が活かされるであろう。

酸化鉄のプラズマ還元に関する基礎的な研究としてはGilles[15]がH_2プラズマジェット中に滞留する酸化鉄粒子の還元を行い，還元反応は粒子への熱移動が律速であり，還元率70%に 10ms 以内で達することを報告している。岡部ら[16]も同様の実験を行い，やや高い還元率のものを得ている。中村ら[17]は鉄製水冷るつぼを用いて，H_2-Arガスによる Whyalla 鉱石ペレットのプラズマ還元を行い，還元は H_2 使用量の増加に伴って直線的に進行し，還元率に無関係であると報告している。

本研究はプラズマ炉による粉状還元鉱の溶解に関する基礎研究として，粉状還元鉱に伴って不可避的に炉内に導入される未還元酸化鉄のプラズマガスによる還元挙動を小型水冷銅るつぼを用いて追求するとともに，耐火るつぼ内にあらかじめ鋼浴と溶融スラグ層を作り，この表面に粉状還元鉱を定量的に吹き込んで連装溶解を行い，その補集歩留りと連装溶解時の未還元酸化鉄の還元挙動を調べたものである。

2　H_2-Ar プラズマによる溶融酸化鉄及び含FeOスラグの還元

2．1　実験試料

溶融酸化鉄の還元には試薬Fe_2O_3を1150℃で3 h 焼成した後，2 t/cm^2 でプレスして1個25 g から75 g のブリケットを作り，プラズマ還元に供した。含FeOスラグの場合は試薬 Fe_2O_3 とヘガネス鉄粉を FeO の化学量論的な割合に混合したものに試薬CaO 及びSiO_2を所定の割合に混合し，FeO80wt%で塩基度を0から2まで変化させた重量25 g から75 g のブリケットを作り，これをArプラズマにより一定入力(約10kW)で完全に溶解した後2 min 保持し，Ar 気流中で急冷させた。この試料のX線回折を行ったところ，佐々木ら[18]の実験と同じく，Fe 及びFe_3O_4 のピークは認められなかった。この試料を再びるつぼ上に反転して置き，プラズマによる還元に供した。なお試料重量は，試料重量の影響を知るための実験以外は，すべて50 g であった。

2．2　実験装置及び実験方法

実験装置は図1に示すような，直流プラズマトーチと水冷銅るつぼから成る。トーチ先端部と水冷銅るつぼはアルミナ製スリーブにより外気と遮断される。プラズマトーチは外径100mm で，直径10mm のトリウム入りタングステン製カソードとノズル口径10mm の水冷銅アノードより成る。水冷銅るつぼは直径 60mm で，上部が凹面状をなしており，内容積約25ml である。

実験方法は，水冷銅るつぼ上に試料ブリケットを置き，はじめ高周波スターターによりトーチのタングステンカソードと水冷銅るつぼとの間に Ar ガスプラズマジェットを発生させ，非移行状態のプラズマによりブリケットの一部を溶融してからカソードと試料間の移行状態のプラズマに切換えて溶解し，Arプラズマに

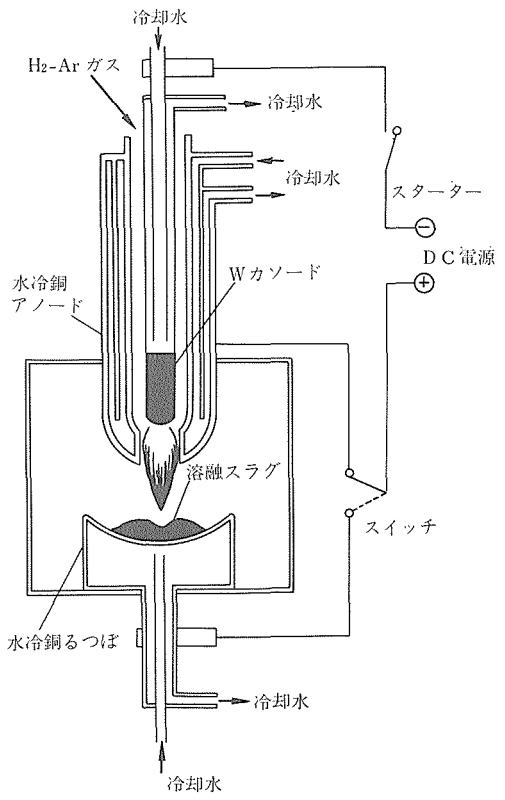


図1　スラグ還元実験装置

て引き続き2 min一定入力に保持した。その後所定H_2濃度のH_2-Ar混合ガスプラズマに切り換え，一定入力（主として8.3kW）にて所定時間還元を行った。還元終了後Arガス気流中で冷却し，得られた試料を粉砕して金属鉄を分離した後，化学分析及び再酸化法により，純Fe_2O_3を基準とした還元率を求めた。なお，アーク長（トーチと融体表面との間隔）は54mm一定に保った。

2．3　実験結果

2．3．1　溶融酸化鉄の還元

1）還元速度に及ぼすガス流量の影響

溶融酸化鉄の還元に及ぼす還元ガス流量の影響をみるため，入力8.3kW一定とし，7％H_2-Ar混合ガスプラズマにより，溶融酸化鉄の還元を行った。混合ガス流量は10ℓ/min, 20ℓ/min, 30ℓ/minと変化させた。この結果を図2に示す。図から明らかなように，還元率は時間に対して直線的であり，還元速度は還元率に依存せず一定であった。また，還元率へのガス流量の影響は20ℓ/min以上では認められなかった。したがって，今後の実験はガス流量20ℓ/minとして，還元速度にガス流量が影響しない条件で行った。

2）還元速度に及ぼすH_2濃度の影響

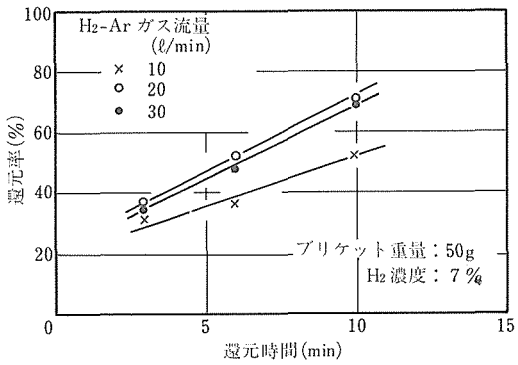


図2　溶融酸化鉄のプラズマ還元に及ぼすガス流量の影響

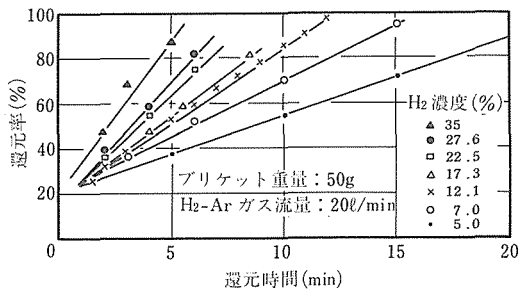


図3　溶融酸化鉄のプラズマ還元に及ぼすH_2濃度の影響

入力8.3kW，ガス流量20ℓ/minにおいて，H_2濃度を変化させた場合の還元率と還元時間との関係を図3に示す。図から明らかなように，一定H_2濃度において直線関係があり，還元速度は還元率に関係なく一定である。また，還元速度はH_2濃度の増加とともに大となる傾向を示した。なお，この図において各直線が原点を通らなかったのは，Arガスのみでブリケットを溶解したとき，すなわちH_2-Arプラズマに切り換える前に溶融酸化鉄の還元率が約14％であったこと，また，Arプラズマ中へH_2ガスを混入する際に生ずる過渡的な初期混合比の変化等による不安定領域が避けられなかったためである。

次にH_2ガス利用率とH_2濃度との関係を図4に示す。図にみられるようにH_2濃度の低い場合は還元速度の影響が大きく現われてばらつきが大きいが，H_2濃度10％以上ではH_2ガス利用率は約44％と一定値を示した。

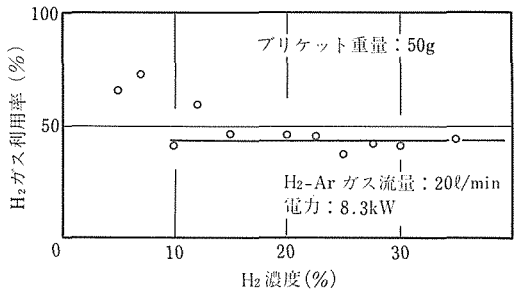


図4　溶融酸化鉄のプラズマ還元におけるH_2ガス利用率とH_2濃度との関係

3）還元速度に及ぼす溶融酸化鉄量の影響

本実験のように還元ガスを上方から溶融酸化鉄に吹きつけて還元を行わせる場合，溶融物表面に還元ガス流による凹部が生成する。還元反応が溶融物の自由表面全体において行われるか，このキャビティのみで行われるかを知ることは，このプロセスをスケールアップする場合に重要である。そこで試料重量を25 g，50 g，75 gと変化させ，そのほかは全く同一条件下で還元実験を行った。その結果を図5に示す。

図5は脱酸素速度と試料重量との関係を示したものであるが，この図から試料重量により溶融物の自由表面は大きく変化しているにもかかわらず，脱酸素速度は約1.2g/minと，ほぼ一定であることがわかる。

2．3．2　含FeO溶融スラグの還元

1）還元速度に及ぼすガス流量の影響

溶融酸化鉄の場合と同じように，還元速度に及ぼすガス流量の影響について調べた。FeO-CaO-SiO_2スラグにおいて，CaO/SiO_2＝1.5についての実験結果

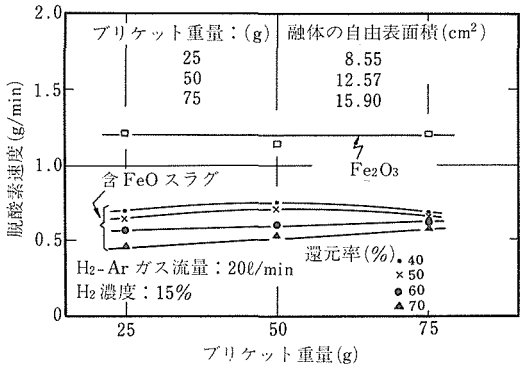


図5　溶融酸化鉄及び含FeOスラグのプラズマ還元における脱酸素速度と試料ブリケット重量との関係

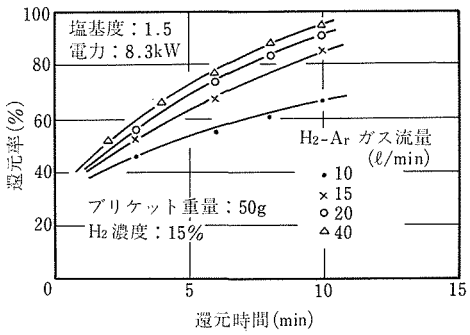


図6　含FeO溶融スラグのプラズマ還元に及ぼすガス流量の影響

を図6に示す。

この図から，含FeOスラグの場合は溶融酸化鉄の場合と異なり，還元時間とともに還元速度が低下する傾向を示す，すなわち還元速度が還元率に依存することを示している。しかし還元速度に及ぼすガス流量の影響は溶融酸化鉄と全く同じく，20ℓ/min以上で認められなくなった。したがって，以後の実験は還元速度にガス流量の影響のない範囲としてガス流量20ℓ/minで行った。

2）還元速度に及ぼすスラグ塩基度の影響

含FeOスラグの還元における律速過程を明らかにするために，スラグ塩基度を0から2まで変化させて還元を行った。この結果を図7に示す。この図から明らかなように還元速度に及ぼす塩基度の影響はほとんど認められなかった。FeO-SiO_2に関しては還元曲線が少し下方にずれているが，還元速度としてはほとんど差が認められなかった。

図8はスラグ塩基度1.5の試料の還元過程における組成変化を示す。この図に見られるように還元過程における塩基度(CaO/SiO_2)はほぼ一定に保たれることがわかる。

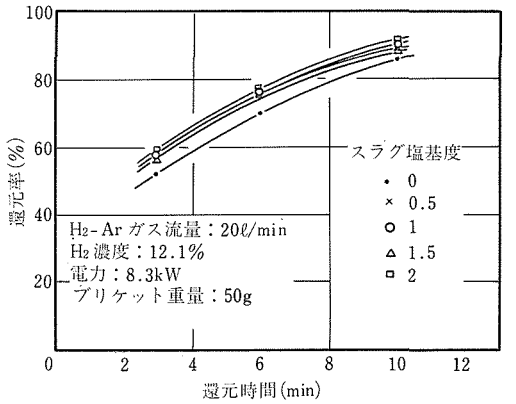


図7　含FeO溶融スラグのプラズマ還元に及ぼすスラグ塩基度の影響

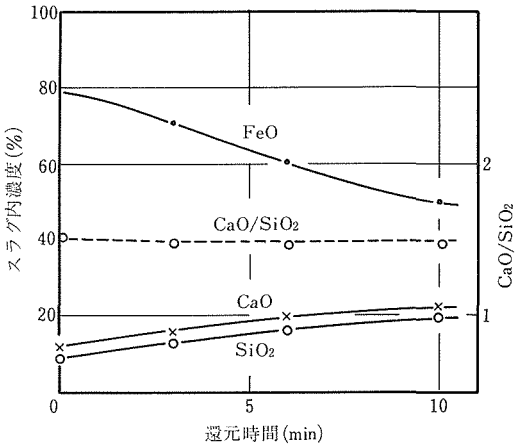


図8　含FeO溶融スラグのプラズマ還元過程におけるスラグ組成の変化

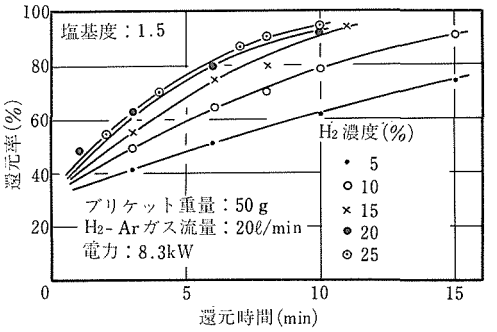


図9　含FeO溶融スラグのプラズマ還元に及ぼすガス中のH_2濃度の影響

また一定時間還元後の試料の還元率はCaO，SiO_2の量が反応中不変であるとして計算した計算値とほぼ

一致した。

3）還元速度に及ぼす H_2 濃度の影響

図9は試料スラグ塩基度1.5，入力8.3kW，ガス流量20ℓ/minと一定にし，H_2 濃度を5％から25％まで変化させた場合の還元曲線を示す。溶融酸化鉄の場合はH_2濃度の増加とともに還元速度がほぼ比例して大となっていく傾向があったが，この図から，含FeO溶融スラグの場合，還元速度は，H_2 濃度20％以上では，H_2 濃度の還元速度に及ぼす影響が小さくなることが知れる。

次に，各還元率におけるガス利用率を示すと，**図10**のようであり，この図から H_2 濃度15％以下のガス利用率の低下は比較的少ないが，H_2 濃度20％以上では利用率低下は大きくなっている。また還元率が高くなるほど利用率低下も大きくなっていることが知れる。

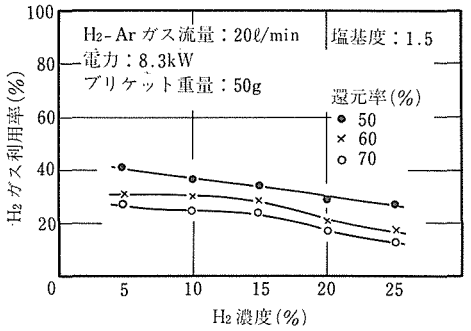


図10　含FeO溶融スラグのプラズマ還元における H_2 ガス利用率と H_2 濃度との関係

4）還元速度に及ぼす含FeOスラグ量の影響

含FeOスラグのH_2-Arプラズマ還元においても溶融酸化鉄の場合と同様な検討を試みた。この結果は前掲の図5に示されている。この図から還元率の上昇とともに H_2 ガス利用率は低下することがわかる。含FeOスラグでは溶融酸化鉄の脱酸素速度の約½となり，低い値であった。また脱酸素速度の試料重量による変化は少ないことから，前述の溶融酸化鉄の場合と同じく，還元反応は主としてプラズマジェットのキャビティで行われているものと考えられた。

2．4　考　察

2．4．1　反応機構および速度式

本実験における還元反応は次の過程で行われるものと思われる。

(a)　バルク相から反応界面へのガス側境膜を通しての水素の移動

(b)　バルク溶融酸化鉄（含FeOスラグ）相から反応界面へ液側境膜を通しての酸素の移動

(c)　反応界面での分子状または原子状水素の吸着

(d)　反応界面での FeO の解離吸着

(e)　反応界面での化学反応

(f)　反応界面での H_2O の脱着

(g)　反応界面からバルク相へのガス側境膜を通しての H_2O の移動

ここで(a)，(b)，(g)は物質移動過程であり，(c)，(d)，(e)，(f)は界面化学反応の素過程である。本実験で，ガス流量が20ℓ/min以上では図2及び図6に示されるように(a)及び(g)は律速過程とならず，また純酸化鉄の還元では反応界面の O^{2-} 濃度がバルクのそれと等しく，液側境膜の存在を無視し得る。

溶融酸化鉄の場合，この限界流量以上において，還元反応が0次反応であったことは，反応界面積が一定かつ融液中で反応界面における酸素濃度が一定であることによると推定される。このことは図5に示されたように，試料重量を変えて溶融酸化鉄の自由表面積を変化させた場合の実験において，脱酸素速度が一定であったことより，反応界面は還元ガスのジェットで生ずるキャビティであるという推論とも一致する。なお，このくぼみはプラズマガスの運動エネルギーによって形成されるものと思われるが，本実験の場合はアークプラズマの入力を一定にしたため，実験範囲内のガス流量では，くぼみの形状は目測では溶融還元鉄の場合と含 FeO 溶融スラグの場合でもほとんど変化することはなかった。

界面化学反応の過程については，次の2つの場合に分けて考察することにする。

1）プラズマ中で H_2 分子は原子状に解離せず，ガスと液相の界面で解離吸着されると考える場合。

2）プラズマ中で H_2 分子は原子状に解離していると考える場合。

1）の場合の反応の素過程を次のように記述することができる。

$H_2(g) + 2\square = 2\boxed{H}$ ……(1)　界面での H_2 の解離吸着

$\theta_H^2 = K_1 \cdot P_{H_2} \cdot \theta_V^2$ ……(1)′

$(FeO)_i + \square \rightleftarrows Fe + \boxed{O}$ …(2)　界面でのFeOの解離吸着

$\theta_0 = K_2 a_{FeO} \cdot \theta_V$ ……(2)′

$\boxed{H} + \boxed{O} \rightarrow \boxed{OH} + \square$ ……(3)　律速反応（逆反応は無視）

$v = k\,\theta_H \cdot \theta_O$ ……(3)′

$\boxed{OH} + \boxed{H} \rightleftarrows H_2O(g) + 2\square$ ……(4)　H_2O の脱着

$$\theta_V^2 = K_4 \frac{\theta_{OH} \cdot \theta_H}{P_{H_2O}} \quad \cdots\cdots(4)'$$

$$\theta_H + \theta_O + \theta_{OH} + \theta_V = 1.0 \quad \cdots\cdots(5)$$

□：空活性点，[H]，[O]，[OH]：吸着されたH，O，OH。θ_V，θ_H，θ_O，θ_{OH}：空，H，O，OHの各活性点の全活性点に対する比率。K_1, K_2, K_3：各反応の平衡定数，k：反応速度定数

以上の関係からθを消去してv（反応速度）〔$mol \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$〕を求めると，

$$v = \frac{k \cdot \sqrt{K_1} \cdot K_2 \cdot \sqrt{P_{H_2}} \cdot a_{FeOi}}{\{1 + K_2 \cdot a_{FeOi} + \sqrt{K_1 \cdot P_{H_2}} + P_{H_2O}/(K_4 \cdot \sqrt{K_1 \cdot P_{H_2}})\}^2} \quad \cdots\cdots(6)$$

を得る。この式の分母の第2項以下が1よりはるかに小さいとすれば（すなわち$\theta_V \fallingdotseq 1$）反応速度は$\sqrt{P_{H_2}}$と$a_{FeOi}$に比例することとなる。

溶融酸化鉄の場合は$a_{FeOi} = a_{FeO} = 1$とみなせるので$v \propto \sqrt{P_{H_2}}$となり，片山ら[19]の報告と同じ結果となる筈である。しかし本実験の場合は，**図11**に示すように，還元速度と$\sqrt{P_{H_2}}$との間には直線関係は得られず，分子状水素の解離吸着を仮定した1）の反応機構は考え難い。

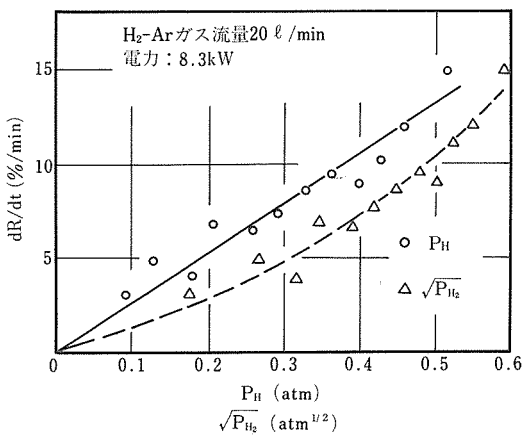


図11 溶融酸化鉄のプラズマ還元における還元速度とプラズマガス中のP_H及び$\sqrt{P_{H_2}}$との関係

2）の場合は(1)式の代わりに

$$H(g) + □ \rightleftarrows [H] \quad \cdots\cdots(7)$$

$$K_7 = \frac{\theta_H}{P_H \cdot \theta_V} \quad \cdots\cdots(7)'$$

前回と同じくvを求め

$$v = \frac{k \cdot K_2 \cdot K_7 \cdot P_H \cdot a_{FeOi}}{\{1 + K_7 \cdot P_H + K_2 \cdot a_{FeOi} + P_{H_2O}/(K_4 \cdot K_7 \cdot P_H)\}^2} \quad \cdots\cdots(8)$$

を得る。いま分母の第2項以下を(6)と同様に無視すれば(9)が得られ，vは$P_H \cdot a_{FeOi}$に比例する。

$$v = k_c \cdot P_H \cdot a_{FeOi} \quad \cdots\cdots(9)$$

ただし，$k_c = k \cdot K_2 \cdot K_7$

H_2の完全解離を仮定すると

$$P_H = \left(\frac{2F_{H_2}}{F_{Ar} + 2F_{H_2}}\right) P_T \quad \cdots\cdots(10)$$

F_{H_2}：H_2流量，F_{Ar}：Ar流量，P_T：全圧

$P_T = 1$とすれば，

$$P_H = \frac{2(\%H_2)}{100 - (\%H_2) + 2(\%H_2)} = \frac{2(\%H_2)}{100 + (\%H_2)} \quad \cdots\cdots(11)$$

次に図3で得られた還元直線の勾配から求めた還元速度とP_Hとの関係が図11に示されている。この図から還元速度はP_Hに比例し，直線関係を得る。これより完全解離の仮定が妥当と思われる。

また還元平衡関係における分子状水素の平衡水蒸気圧を考察してみると$FeO + H_2 = Fe + H_2O$の還元平衡において，2000Kから3000Kまでの平衡水蒸気圧，P_{H_2O}は0.313～0.325atmと算出され，これが理論最大利用率と考えられるものである。

一方，水素分子が原子状に完全解離していると仮定した場合の還元平衡は，

$$FeO + 2H = Fe + H_2O \quad \cdots\cdots(12)$$

で，同様に2000Kから3000Kまでの原子状水素による理論最大利用効率は0.999～0.887と算出される。本実験において，図4の水素利用率で示したように水素利用率が44%であったことは，分子状水素の理論最大利用効率以上であり，また原子状水素への完全解離を仮定した場合の値より低いことにより，原子状水素の寄与が考えられる。

溶融酸化鉄の場合は，液側の撹拌状態は入力が一定であるためほぼ同じであり，バルクの溶融酸化鉄濃度もほとんど変化せず，原子状に解離した水素により反応が行われ，還元速度がP_Hに比例することから界面化学反応律速であると推定された。

以上のように，溶融酸化鉄ではa_{FeOi}はほぼ1と考えられ，バルクから反応界面への物質移動は考慮する必要はないが，含FeO溶融スラグの場合には，この点を考慮しなければならない。本実験においては，前述したように，気相側での拡散抵抗を無視できる条件で実験を行っているので，液相側の抵抗のみを考慮する。

バルクから反応界面へのFeOの物質移動速度(V)〔$mol \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$〕は次の式で示される。

$$V = k_d (a_{FeO} - a_{FeOi}) \quad \cdots\cdots(13)$$

a_{FeO}：バルクのFeOの活量。a_{FeOi}：界面におけるFeOの活量。k_d：スラグ側境膜物質移動定数〔mol・$cm^{-2}\cdot min^{-1}$〕

定常状態において(9)式と(13)式より $v=V$ とおいて，

$$V=\frac{a_{FeO}\cdot k_d}{1+\frac{k_d}{k_c\cdot P_H}}=\frac{a_{FeO}}{\frac{1}{k_c\cdot P_H}+\frac{1}{k_d}} \quad \cdots\cdots (14)$$

を得る。

以上の結果，総括反応速度式として，単位時間当たりのFeO量変化として示せば，(9)式及び(14)式は下記のように表される。

$$-\frac{dn_{FeO}}{dt}=k_c\cdot A\cdot P_H \quad \cdots\cdots (15) \quad (溶融酸化鉄)$$

$$-\frac{dn_{FeO}}{dt}=\frac{A\cdot a_{FeO}}{\frac{1}{k_c P_H}+\frac{1}{k_d}} \quad \cdots\cdots (16) \quad (含FeO溶融スラグ)$$

ここで，n_{FeO}：FeO量〔mol〕，A：反応界面積〔cm^2〕，P_H：原子状水素圧力〔atm〕，k_c：界面化学反応速度定数〔$mol\cdot cm^{-2}\cdot atm^{-1}\cdot min^{-1}$〕，$k_d$：スラグ側境膜物質移動係数〔$mol\cdot cm^{-2}\cdot min^{-1}$〕，t：時間〔min〕，$a_{FeO}$：スラグ中FeOの活量。

2．4．2　反応定数の検討

2．4．1で総括反応速度式として，溶融酸化鉄に対しては(15)式，含FeO溶融スラグに対しては(16)式が得られたが，それぞれの場合の反応定数の検討を行った。

1）溶融酸化鉄の反応定数について

試料重量50gの純Fe_2O_3の場合，R＝0における被還元結合酸素量は，

$$50\times\frac{3}{159.7}=0.939〔mol\cdot O〕$$

すなわち，0.939mol-FeOに相当する。したがってn_{FeO}とRとの関係は，

$$n_{FeO}=0.939(1-R) \quad \cdots\cdots (17)$$

したがって(15)式は，

$$-\frac{dn_{FeO}}{dt}=0.939\frac{dR}{dt}=k_c\cdot A\cdot P_H \quad \cdots\cdots (18)$$

となり，$A=2.26cm^2$，図11の勾配から $\frac{dR}{dt}=0.264\cdot P_H$ の関係を入れれば，$k_c=0.110〔mol\cdot cm^{-2}\cdot atm^{-1}\cdot min^{-1}〕$ となる。

2）含FeO溶融スラグの反応定数について

いま，$A\cdot P_H$が一定で，FeOの活量係数，γ_{FeO}が反応中変化しないと仮定すると(16)式は，

$$-\frac{dn_{FeO}}{dt}=k'\cdot N_{FeO} \quad \cdots\cdots (19)$$

ただし，$k'=\frac{A\cdot\gamma_{FeO}}{\frac{1}{k_c\cdot P_H}+\frac{1}{k_d}}$

また，

$$N_{FeO}=\frac{n_{FeO}}{n_{FeO}+n_{CaO}+n_{SiO_2}}$$

であり，反応中にCaO及びSiO_2量は変化しないとみられるので，

$$-\frac{dn_{FeO}}{dt}=-\frac{n_{CaO}+n_{SiO_2}}{(1-N_{FeO})^2}\frac{dN_{FeO}}{dt} \quad \cdots\cdots (20)$$

(19)と(20)より，

$$-\frac{dN_{FeO}}{dt}=\frac{k'N_{FeO}(1-N_{FeO})^2}{n_{CaO}+n_{SiO_2}}$$

(21)を $t=0$ のとき $N_{FeO}=N^\circ_{FeO}$ の初期条件で解けば，

$$\ln\frac{N^\circ_{FeO}(1-N_{FeO})}{N_{FeO}(1-N^\circ_{FeO})}+\frac{N^\circ_{FeO}-N_{FeO}}{(1-N^\circ_{FeO})(1-N_{FeO})}=\frac{k't}{n_{CaO}+n_{SiO_2}} \quad \cdots\cdots (22)$$

となる。N°_{FeO}は実験条件で定まるので，(22)式の左辺をtに対してプロットすれば原点を通り勾配 $\frac{k'}{n_{CaO}+n_{SiO_2}}$ の直線となるはずである。

そこで$(\%FeO)_0=80$として，B＝1.5，$\%H_2=5$，10，15，20，25の図9のデータを用いて検討してみる。

還元前のスラグは50gで%FeO＝80，%CaO＝12，$\%SiO_2=8$であり，Fe_2O_3基準の還元率R＝1/3としてN_{FeO}とRとの関係は，

$$N_{FeO}=\frac{n_{FeO}}{n_{FeO}+n_{CaO}+n_{SiO_2}}=\frac{3/2\cdot n^\circ_{FeO}(1-R)}{3/2\cdot n^\circ_{FeO}(1-R)+n_{CaO}+n_{SiO_2}} \quad \cdots\cdots (23)$$

$n^\circ_{FeO}=50\times0.80/71.85=0.557$〔mol〕

$n_{CaO}=50\times0.12/56.08=0.107$〔mol〕

$n_{SiO_2}=50\times0.08/60.09=0.067$〔mol〕

したがって，

$$N_{FeO}=\frac{1-R}{(1-R)+0.208} \quad \cdots\cdots (24)$$

図9の各$\%H_2$に対する曲線と(24)式より，N_{FeO}を求め，(22)式のプロットを行ったものが**図12**である。(22)式から求められるこれら直線の勾配は $\frac{k'}{n_{CaO}+n_{SiO_2}}$ であるから，$n_{CaO}+n_{SiO_2}=0.174$ よりk'は，**表1**のようになる。

また(19)式より，

表1 反応定数k′とH₂濃度との関係

%H₂	5	10	15	20	25
k′〔mol·min⁻¹〕	0.035	0.056	0.082	0.096	0.097

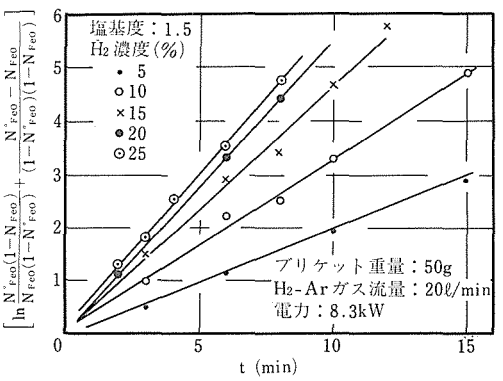


図12 含FeO溶融スラグのプラズマ還元における，$\ln\frac{N^{\circ}_{FeO}(1-N_{FeO})}{N_{FeO}(1-N^{\circ}_{FeO})}+\frac{N^{\circ}_{FeO}-N_{FeO}}{(1-N^{\circ}_{FeO})(1-N_{FeO})}$と時間tとの関係

$$k'=\frac{A\cdot\gamma_{FeO}}{\frac{1}{k_c P_H}+\frac{1}{k_d}}$$ すなわち，

$$\frac{A\,\gamma_{FeO}}{k'}=\frac{1}{k_c}\left(\frac{1}{P_H}\right)+\frac{1}{k_d} \quad \cdots\cdots (25)$$

であるから，$\frac{A\cdot\gamma_{FeO}}{k'}$ を $\frac{1}{P_H}$ に対してプロットすれば，直線の勾配と縦軸との切片から k_c 及び k_d が求められるはずである。**図13**は(25)式の関係をA＝2.26cm²，

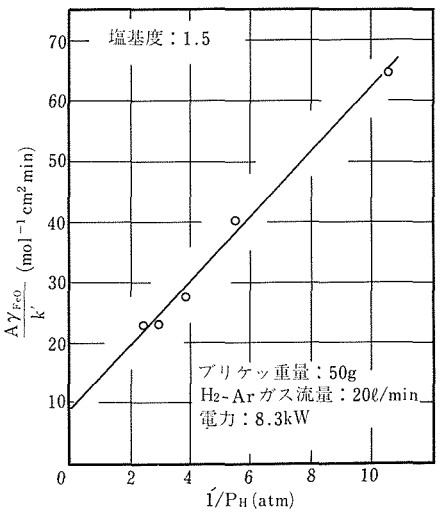


図13 含FeO溶融スラグのプラズマ還元における $A\cdot\gamma_{FeO}/k'$ と $1/P_H$ との関係

$\gamma_{FeO}=1$ としてプロットしたものである。図13より，

$$\frac{2.26}{k'}=5.35\left(\frac{1}{P_H}\right)+8.66$$ となり，

これらの値から $k_c=0.187$〔mol·cm⁻²·atm⁻¹min⁻¹〕および $k_d=0.115$〔mol·cm⁻²·min⁻¹〕が得られた。このk_cの値はさきに純酸化鉄について得られた値0.110〔mol·cm⁻²·atm⁻¹·min⁻¹〕の約1.7～1.8倍の値である。その理由としては $\gamma_{FeO}=1$ としたことが考えられる。本実験のプラズマ直下温度での γ_{FeO} の値は不明であるが，J. F. Elliott[20]の図から，1600℃，B＝1.5の本実験の N_{FeO} に対する γ_{FeO} の値を求めると約1.3から3まで変化しており，その平均的な値を採用して k_c を算出すればかなりよい一致が得られるであろう。

一方，k_d については，スラグ中のFeOの拡散係数〔D〕及び有効境膜厚さ〔δ〕の正確な値がないので厳密な検討はできないが，k_d は $-\frac{dn_{FeO}}{Adt}=k_d(a_{FeO}-a_{FeO_i})$ で定義しているので，Cをスラグのモル濃度〔mol·cm⁻³〕とすれば，$\frac{k_d\cdot\gamma_{FeO}}{60\cdot C}=\frac{D}{\delta}$（D：スラグ中FeOの拡散係数〔cm²·s⁻¹〕，δ：有効境膜厚さ〔cm〕となり，前記の計算で求められたk_dの γ_{FeO} による影響はキャンセルされたことになる。

スラグ組成を反応の中間での値 $N_{FeO}=0.6$，スラグ密度を3.9〔g·cm⁻³〕とすれば[21]，

$$C=3.9\times\left(\frac{0.6}{71.85}+\frac{0.24}{56.08}+\frac{0.16}{60.09}\right)\fallingdotseq 0.06\text{〔mol·cm}^{-3}\text{〕}$$

Dを森ら[22]の $Fe^{3+}/\sum Fe=0.12$ に対する式で，2000Kの値を求めると約4.5×10^{-4}〔cm²·s⁻¹〕となるが，森らの値は純溶融酸化鉄に対する値で，珪酸塩系スラグでは1600℃で10^{-5}〔cm²·s⁻¹〕のオーダーである。しかし本反応でのスラグはFeOの高い組成であり，高温ということも考慮し1×10^{-4}〔cm²·s⁻¹〕として実験値から得た$k_d\fallingdotseq0.1$〔mol·cm⁻²·min⁻¹〕からδを計算すると，

$$\delta=\frac{60\times0.06\times1\times10^{-4}}{0.1}\fallingdotseq3.6\times10^{-3}\text{〔cm〕}$$

となり，オーダーとしては妥当な値と思われる。

2．4．3 脱酸素速度について他のプロセスとの比較

次に H_2-Ar プラズマ還元の脱酸素速度を他のプロセスと比較してみると次のようである。

本実験においては，溶融酸化鉄表面におけるプラズマジェットのキャビティの直径は約12mm，くぼみ深さは約6mmで反応界面積としては約2.26cm²であった。

表2　プラズマ還元と他の還元プロセスの脱酸素速度の比較

方　　法	試　　料	還元条件	脱酸素速度 〔g/cm²·min〕	文　　献
炭素による溶融還元	10%SiO_2-FeOスラグ	1600℃	0.064	佐々木康ほか[18]
回転炭素棒による溶融還元	30%SiO_2-FeOスラグ	1450℃	0.0128	須賀田正泰ほか[23]
高圧水素還元	酸化鉄ブリケット	1000℃，30atm	0.1	W.M.Mckewan[24]
加圧流動還元	粉鉄鉱石	900℃，RD<80% RD>80%	3×10^{-3} 1×10^{-4}	金材技研における研究[1]
H_2-Arプラズマ	試薬 Fe_2O_3 含FeOスラグ	15%H_2-Arプラズマ	0.53 0.27	本報告

表3　試料の化学分析値(%)と還元率

T.Fe	M.Fe	MgO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	P	S
87.70	75.10	0.064	0.075	4.38	2.80	0.073	0.012

粒度範囲：24～60mesh，平均還元率：86.6%

図5の結果より，H_2 濃度15%における脱酸素速度は平均1.2g/min，単位反応面積当たりの脱酸素速度は0.53 g/cm²·minであり，またFeOスラグの場合は 0.27g/cm²·minであった。これを**表2**に見られるような他の還元方法における脱酸素速度と比較すると，佐々木ら[18]及び須賀田ら[23]の結果よりは一桁高く，W.M.McKewan[24]の場合よりも高いことが知られる。流動還元[1]は，そもそも粉体の比表面積の大きいことを利用して還元する方法であるが，単位反応面積当たりの脱酸素速度はかなり低い値であることが知れる。

以上のことより，プラズマ還元においては，単位反応面積当たりの反応速度は他のプロセスに比較して高く，したがって，何らかの手段によって反応界面積を拡大することにより有効なプロセスとすることができる。

3　プラズマ炉を用いた粉状還元鉱の溶解還元

3．1　実験試料

実験に用いた試料は高温加圧流動還元法の研究[1]において，内径25cmの流動還元炉を用いて製造した粉状還元鉱より，還元率約90%のものを選び，定量給鉱機の安定な作動のため，篩分して得た24～60meshの粒度区分のものである。試料の分析値及び還元率を**表3**に示す。

3．2　実験装置及び実験方法

実験装置は**図14**に示すようなノズル径8mm，外径65mmの円筒型の直流プラズマトーチ，炉底電極を備えた内径12cmのMgOるつぼ及び耐火煉瓦製の壁から成っている。電源及びガス，冷却水系は前章の実験に用いたものと同一である。ほかに水冷ジャケットを備えたステンレス鋼管製の給鉱管，定量給鉱機を備えている。

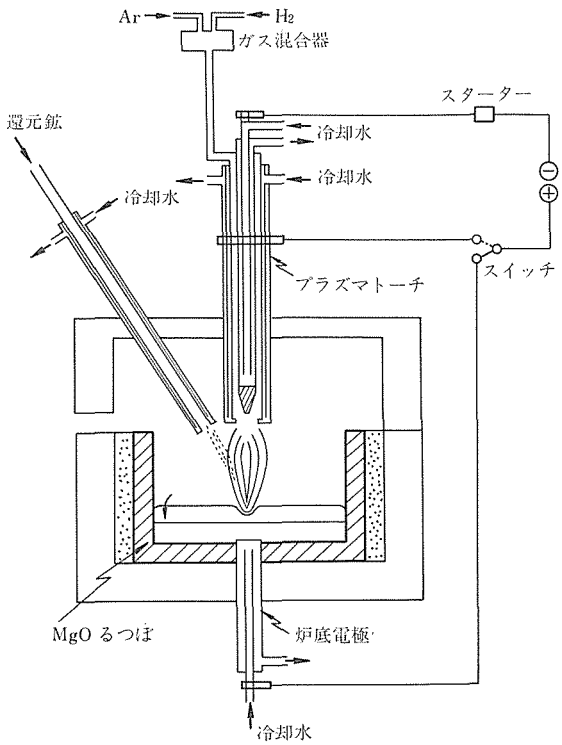


図14　連装溶解の実験装置

連続装入溶解実験は主として次のような方法により

行った。まず電解鉄1.1kgをArアークプラズマにより溶融し，これに500gのCaO，SiO_2，Al_2O_3（Al_2O_3 20%を含みCaO/SiO_2＝2となるよう配合したもの）を投入溶融し，所定温度になってからH_2-Arプラズマに切替え，直ちに給鉱を開始した。

実験の代表的な経過を図15に示す。温度は炉底に埋

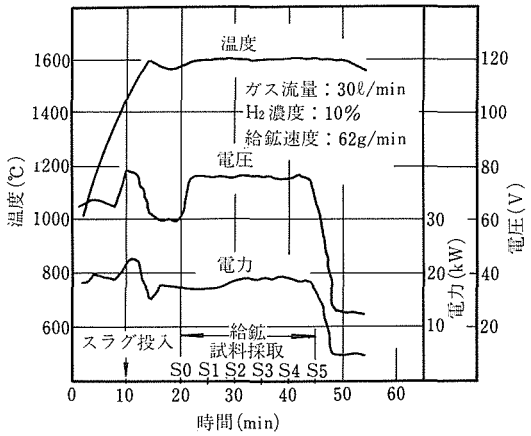


図15　実験経過の代表例

めこんだ熱電対により連続的に測定するとともに浸漬温度計でチェックし，溶湯を約1600℃に保持した。電圧はガス組成により大きく変わり，また他の条件でも変わるので電力計の指示を読みながら，電力が一定となるよう電流を調整した。給鉱による湯面の上昇はあらかじめ予測してトーチ高さを上げて行き，アーク長が80mm一定となるよう調節した。

3．3　実験結果

3．3．1　給鉱条件の選定

まず，給鉱条件の選定のため，MgOるつぼとほぼ同一寸法の水冷銅るつぼを用い，Arアークプラズマを用いてあらかじめ1kgの電解鉄を溶融し，これに条件を変えて粉状の還元鉱を定量的に1.5kg送入溶解し，還元鉱の捕集率を測定した。なお連装溶解期間中電力は20kW一定に保持した。

図16にArガス流量30ℓ/min，鉱石の輸送用Arガス流量4ℓ/minにおいて還元鉱の捕集率に及ぼす給鉱管そう入位置の影響を調べた結果を示す。A，B両位置の間には約4cmの間隔があるが，その影響はほとんどなかった。このため以降の実験では給鉱位置をA位置に固定した。

次に同様の条件において，給鉱速度を25～100g/minの範囲で変えて連装溶解実験を行い，還元鉱の捕集率を調べたところ，実験範囲内で捕集率はほとんど変わらず，いずれも100%近い値であった。

更に，還元鉱の捕集率に及ぼすプラズマガス流量の影響を調べた，プラズマガス流量30ℓ/minまではほとんど影響がなく，100%近い捕集率が得られたが，40ℓ/minとすると捕集率が約90%に下がった。このためプラズマガス流量は30ℓ/min一定とした。

以上のような予備実験に基づいて，連装溶解に関する基本的な実験条件を定めた。

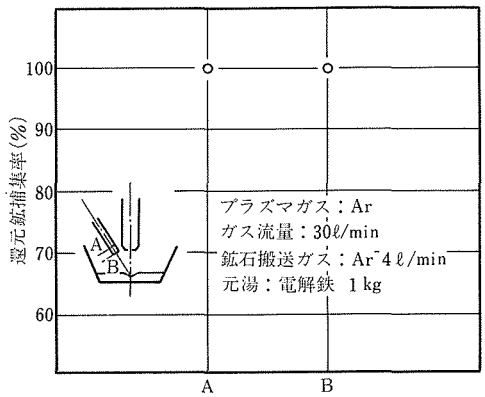


図16　還元鉱の捕集率に及ぼす給鉱管そう入位置の影響

3．3．2　粉状還元鉱の溶解還元におけるFeの捕集

MgO耐火るつぼを用い，Arアークプラズマで電解鉄とスラグをあらかじめ溶解してから20%H_2-Arプラズマに切替え，粉状還元鉱の給鉱速度を30，60，90g/minの3水準選んでおのおの50，25，20min連装溶解し，還元を行ったときの粉状還元鉱中のFeの融体中への捕集率を図17に示す。給鉱速度30g/min給鉱時間

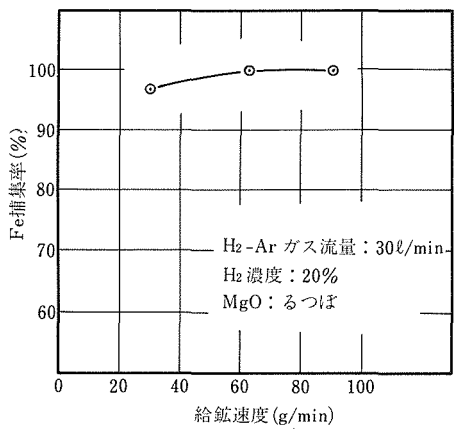


図17　Fe捕集率に及ぼす給鉱速度の影響

50min のとき捕集率96%とやや低いが，他はほぼ100%近い捕集率で，良好な値が得られた。

次に給鉱時のプラズマガスの水素濃度を変えたときの，粉状還元鉱中 Fe の捕集率を図18に示す。H_2：10～40%の範囲にわたって，ほぼ100%の捕集率であった。

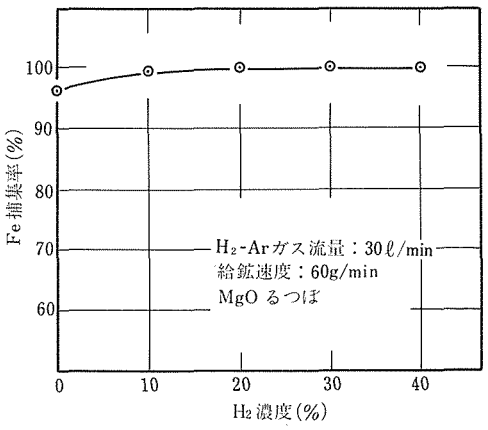


図18　Fe捕集率に及ぼすプラズマガスの H_2 濃度の影響

以上の結果より，粉状還元鉱の吹き込み条件を選ぶことにより，還元鉱中Feの捕集率を100%近い値に保持することが可能で，プラズマ溶解において，高温のスラグ層表面における粉状粒子の捕集率はかなり高いということができる。

3．3．3　スラグ相内酸素量の変化

MgO 耐火るつぼ内に電解鉄とスラグを溶融して一定温度に保持したブランク実験，及びこれに粉状還元鉱を連装溶解したときの物質精算を基として実験中採取したスラグ試料の分析値より，スラグ相内の未還元酸化鉄と結合した酸素量を算出した。このようにして算出したスラグ相内の酸素量の時間経過を，給鉱速度62g/min の場合について，プラズマガス中の H_2 ガス濃度をパラメーターとしてプロットしたものを図19に示す。

水素濃度0，すなわち還元を伴わないときは給鉱による未還元酸素の累積値とほぼ一致している。H_2 ガス濃度が10，20%と増加するにつれて脱酸素速度を増しスラグ相内酸素量の増加は鈍化するが，水素濃度20%を超えるとその濃度は小さくなる。

前章において含FeOスラグの還元速度がスラグ相内のFeO濃度に比例することを述べているが，このようにスラグ内酸素量が時間に対して直線的に増加せず，わん曲することから同様の現象を生じていることがうかがわれる。ちなみに酸素の供給量と増加量とのギャップが還元による酸素除去量である。

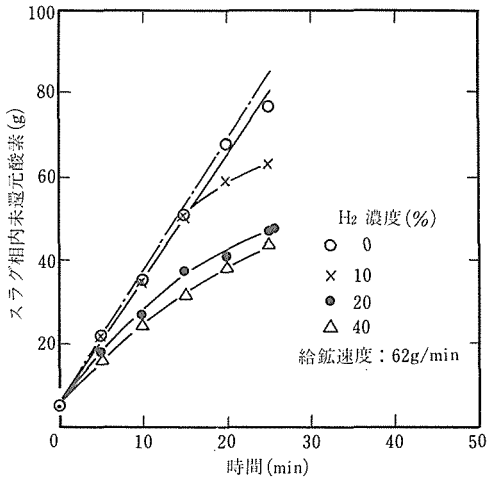


図19　スラグ相中未還元酸素の変化

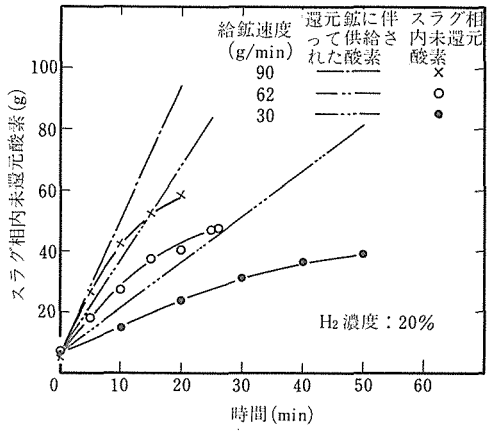


図20　給鉱速度とスラグ相内未還元酸素

プラズマガス中 H_2 濃度を20%一定とし，給鉱速度を30，60，90g/min と変えたときのスラグ相内酸素の変化を時間に対して示したのが図20である。図中鎖線は給鉱による酸素の累積量である。

3．3．4　実験結果の検討

以上の実験結果について，簡単なモデルを設定してデータの検討を行った。

図21は連装溶解の系を模式的に示したものである。系は溶融スラグ相と溶融鉄相及びプラズマガス相から成り，ガス－スラグ界面において還元反応を生じ，生成した鉄は下方の溶融鉄相に移行する。

水素プラズマによる含FeOスラグの還元速度は前章(19)式のように与えられる。

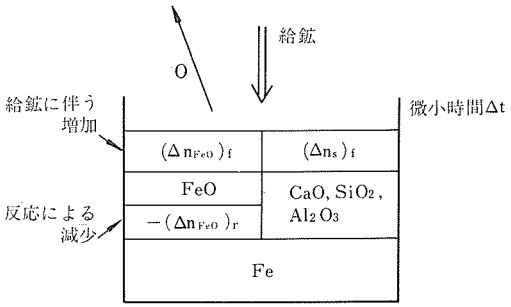


図21　連装溶解のモデル

$$-\frac{dn_{FeO}}{dt}=k'N_{FeO} \qquad \cdots\cdots (19)$$

$$k'=\frac{A\gamma_{FeO}}{\frac{1}{k_c P_H}+\frac{1}{k_d}}$$

ただし,

$$N_{FeO}=\frac{n_{FeO}}{n_{FeO}+\underbrace{n_{CaO}+n_{SiO_2}+n_{Al_2O_3}+n_{MgO}}_{ns}} \qquad \cdots\cdots (26)$$

スラグ相には定量的に還元鉱が供給され，これに伴ってスラグ相内の FeO モル数と脈石による CaO, SiO_2, Al_2O_3 などのモル数は(27)式のように増大する。

$$\left.\begin{aligned}(\Delta n_{FeO})_f&=\alpha F\Delta t\\(\Delta n_s)_f&=\beta F\Delta t\end{aligned}\right\} \qquad \cdots\cdots (27)$$

F：給鉱速度，α, β：給鉱中FeO，脈石の分率

還元鉄はスラグ相内には止らず直ちに溶融鉄相に移行すると考えられるので，ここでは考慮しない。

還元反応によるスラグ相からの FeO の消失は(28)式で表される。

$$-(\Delta n_{FeO})_r=k'\frac{n_{FeO}}{n_{FeO}+n_s}\Delta t \qquad \cdots\cdots (28)$$

初期条件として　t＝0　のとき,

$$n_{FeO}=(n_{FeO})_0 \qquad \cdots\cdots (29)$$

とおくと，はじめの微小時間 Δt におけるスラグ相内からの FeO の消失量 $-(\Delta n_{FeO})_{r1}$，還元鉱からの FeO の増加量 $(\Delta n_{FeO})_{f1}$，脈石類の増加量 $(\Delta n_s)_{f1}$ は(30)式のように表される。

$$\left.\begin{aligned}-(\Delta n_{FeO})_{r1}&=k'\frac{(n_{FeO})_0}{(n_{FeO})_0+(n_s)_0}\Delta t\\(\Delta n_{FeO})_{f1}&=\alpha F\Delta t\\(\Delta n_s)_{f1}&=\beta F\Delta t\end{aligned}\right\} \qquad \cdots\cdots (30)$$

次の時間 Δt 間における各成分の増減は(31)式で表される。

$$-(\Delta n_{FeO})_{r2}=k'\frac{(n_{FeO})_0-(\Delta n_{FeO})_{r1}+(\Delta n_{FeO})_{f1}}{(n_{FeO})_0-(\Delta n_{FeO})_{r1}+(\Delta n_{FeO})_{f1}+(\Delta n_s)_{f1}}\Delta t \qquad \cdots\cdots (31)$$

反応定数k′が与えられればΔtを細かくとって，このような逐次計算を行うことにより相内の FeO 量を算出することが可能であり，これからスラグ相内の未還元酸素量を知ることができる。

給鉱速度62g/min, H_2 ガス濃度20%の場合のスラグ相内の未還元酸素量の変化を時間に対してプロットしたものを図22に示す。ここでk′＝0.2～0.6と変えて上述の計算を試みると，図中実線で示すようにk′＝0.42のとき実測値とよく一致することがわかる。

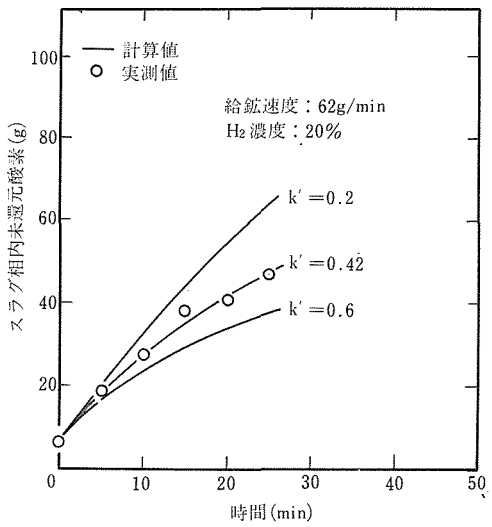


図22　連装溶解時のスラグ相内未還元酸素の変化（計算値と実測値の比較）

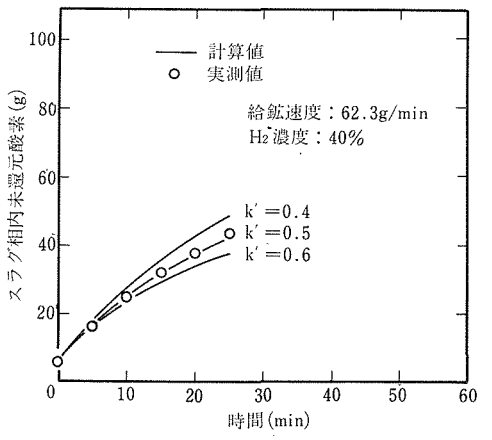


図23　連装溶解時のスラグ相内未還元酸素の変化

表4　総括反応定数k′と反応面積の推算

H_2 濃度(%)	10	20	40	50
P_H (atm)	0.18	0.333	0.5714	0.666
k′ ($mol \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$)	0.13	0.42	0.50	(0.55)
A (cm^2)	6.3	10.4	9.0	9.2

第2章　含FeO溶融酸化鉄の還元実験で得られた値

$k_c = 0.187\ (mol \cdot cm^{-2} \cdot atm^{-1} \cdot min^{-1})$

$k_d = 0.115\ (mol \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1})$

$A = 2.26\ (cm^2)$

給鉱速度62g/min, H_2 ガス濃度40%の場合のスラグ相内の未還元酸素量の変化を同様に実測値と計算値とを併せて図23に示す。この場合は k′ =0.5 で計算値と実測値がよく一致することがわかる。

このような試行錯誤法によって求めた各条件における総括反応定数k′をプラズマガスの水素濃度についてまとめると表4のようになる。ここで化学反応速度定数 k_c と物質移動係数 k_d とを前章で得られた値で与えると，見掛けの反応界面積Aが算出され，これが約9～10cm^2 でほぼ一定であることがわかる。これは基礎実験における反応界面積2.26cm^2 に比べて，キャビティの径が1.6～2倍になったことに対応する。しかし連装溶解時は粉体吹き込みにより融体表面が乱れてキャビティの観察は充分には行えなかったが，見掛け上の反応界面積の拡大には幾何学的な形状以外の要因も加わっているのではないかと思われる。

3．3．5　炭素還元の関与する場合

連装溶解時のH_2-Arプラズマ還元に対するFe-C添加の影響を調べた。Fe-C 添加によりスラグ－メタル界面でCOガスが発生し，これによるスラグ層の撹拌効果が期待できるのではないかと考えられたからである。

給鉱速度 62g/min, 40%H_2-Arプラズマを用いた実験において，13 gのFe-C(C：4.5%)の小塊を2.5minごとに投入し，スラグ相の還元挙動を追跡した。この実験結果をFe-Cの投入を行わなかったものと比較して図24に示す。

各々の条件に対応したモデル計算により，試行錯誤法によって総括反応定数k′を求めると，両者ともk′＝0.5 で一致した。ただしFe-C投入の場合，Cとスラグ中 FeO との反応は速やかなため，添加したCと当量分の供給酸素を減じて計算した。

この実験結果より，Cの反応効率が良いこと，COの発生による撹拌はこの程度では総括反応速度には影響を及ぼさないことがわかった。

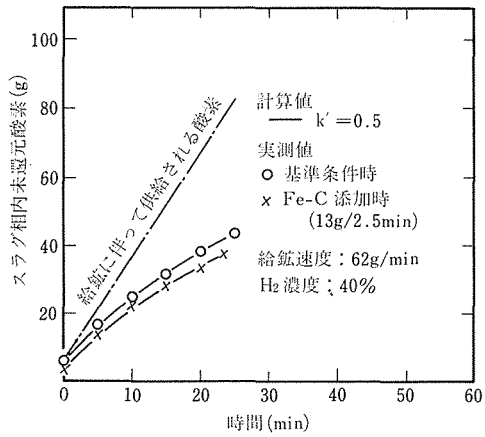


図24　連装溶解時のスラグ相内未還元酸素の変化（炭素還元を伴ったときとの比較）

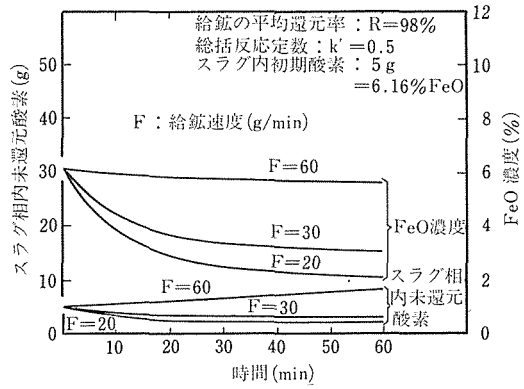


図25　連装溶解時の還元挙動の推測

3．3．6　連装溶解時の還元挙動の推測

反応定数k′がわかっているときは，3．3．4のモデルを利用して，給鉱の平均還元率，給鉱速度を変えたときの炉内の還元挙動を推測することができる。図25は3．3．3と同様の実験条件で H_2 濃度40%のとき，給鉱の平均還元率を98%まで高めた場合の還元挙動を推算したものである。給鉱速度60g/min 程度でスラグ中FeO濃度がほぼ定常化することが推測される。

4　結　　言

粉状還元鉱の連続装入溶解において重要な基礎反応である含FeO溶融スラグのプラズマ還元挙動を明らかにするため，重量25 gから75 gの溶融酸化鉄及び含FeO溶融スラグを水冷銅るつぼを用いて，ガス流量20 ℓ/min，入力8.3kWのH_2-Arプラズマにより還元を行い，次のような結果を得た。

(1) 溶融酸化鉄のH_2-Arプラズマによる還元では，原子状に解離した水素の反応への寄与が大きく，還元は時間に対して直線的に進行し，還元速度はP_Hに比例し，化学反応律速と推定された。

(2) 含FeOスラグの場合は，還元速度は溶融酸化鉄の場合よりも低下し，FeO濃度に比例する。還元速度について検討を加え，反応が界面化学反応とスラグ側境膜物質移動との混合律速であると推論した。

(3) H_2-Arプラズマによる溶融還元反応は，融液の自由表面ではなく，主としてプラズマ直下のキャビティで進行するものと推測される。

また流動還元によって得た粉状還元鉱のプラズマ炉による連装溶解を試み，

(4) プラズマ炉浴面における粉状還元鉱の捕集率は，装入条件及びプラズマ条件を選ぶことにより，極めて良好であった。

(5) 連装溶解時における還元鉱中未還元酸化鉄のH_2-Arプラズマによる還元は，含FeO溶融スラグの還元に関する基礎実験結果を基とし，給鉱によるFeOと脈石成分の供給があることを考慮してモデル化し得，これにより連装溶解時の還元速度を求め得ることを示した。

参考文献

1) 森中　功，神谷埰司，桜谷和之，北原宣泰，尾沢正也，田中　稔：鉄と鋼，65(1979)，185.
2) 尾沢正也：流動層製鉄法の進歩，「最近の化学工学」(1981)〔化学工学協会〕.
3) 武田紘一：金属，48(1978)，6.
4) 明石和夫，石塚隆一，六戸部豊信：日本鉱業会，昭和49年合同秋季大会資料 (1974).
5) Sayce, I. G.: Proc. Int. Symp. on Advances in Extractive Metallurgy and Refining. London. (1971), p. 241.
6) 武田紘一，中村　泰：鉄と鋼，63(1977)，227.
7) 金子恭二郎，佐野信雄，松下幸雄：鉄と鋼，62(1976)，43.
8) 金子恭二郎，佐野信雄，松下幸雄：鉄と鋼，63(1977)，1244.
9) 椙山太郎，小野清雄：鉄と鋼，63(1977)，2010.
10) 藤原達雄，加藤剛志，小野清雄，山田博之：鉄と鋼，63 (1977)，2224.
11) Iron and Steel Engineer : (1980), Oct., 81.
12) Gold, R. G., Sandall, W. G., Cheplick, P. G. and MacRae, D. R.: Ironmaking & Steelmaking, 4 (1977), 10.
13) Kassabji, F., Pateyron, B., Aubreton, J., Fauchais, P., Amouroux, J. and Morvan, D.: Conf. Proc. 4 th Int. Symp. on Plasma Chemistry, (1979), p. 236.
14) Metals and Materials, Mar. (1981), 27.
15) Gilles, H. L.: Ind. Eng. Chem. Process., 9 (1970), 194.
16) 斎藤健志，森岡恭昭，岡部侠児，三木本貢治：鉄と鋼，63 (1977)，S 10.
17) 中村　泰，井藤三千寿，石川英毅：鉄と鋼，66(1980)，2100.
18) 佐々木康，岡本恭典，相馬胤和：鉄と鋼，64(1978)，367.
19) 片山英司，田口整司，槌谷暢男，岡部侠児：鉄と鋼，64(1978)，S 466.
20) Elliott, J. F.: Trans. AIME, 203 (1955), 485.
21) 溶鉄溶滓の物性値便覧（日本鉄鋼協会編)(1972)，p. 28，〔日本鉄鋼協会〕.
22) 森　一美，鈴木　鼎：鉄と鋼，54(1968)，1199.
23) 須賀田正泰，杉山　喬，近藤真一：鉄と鋼，58(1972)，1363.
24) McKewan, W. M.: Proc. 5 th Int. Sym. on the Reactivity of Solid., (1965), p. 623.

研究発表

（口　頭）

1) 水素プラズマジェットによる粉鉄鉱石の還元，尾沢正也，北原宣泰，森中　功，田中　稔，日本鉄鋼協会，52. 4.
2) 水素ーアルゴンプラズマアークによる溶融スラグ中の酸化鉄の還元，神谷埰司，北原宣泰，尾沢正也，田中　稔，日本鉄鋼協会，54. 10
3) H_2-ArプラズマによるCaO-SiO_2-FeO (80%) 系溶融スラグ中のFeOの還元，神谷埰司，北原宣泰，森中　功，桜谷和之，尾沢正也，田中　稔，日本鉄鋼協会，55. 4.
4) プラズマ炉を用いた粉状還元鉱の溶解還元，北原宣泰，神谷埰司，森中　功，桜谷和之，尾沢正也，田中　稔，日本鉄鋼協会，56. 10.

（誌　上）

1) H_2-Arプラズマによる溶融酸化鉄および含FeOスラグの還元，神谷埰司，北原宣泰，森中　功，桜谷和之，尾沢正也，田中　稔，鉄と鋼，68(1982)，956.
2) Reduction of Molten Iron Oxide and FeO Bearing Slag with H_2-Ar Plasma, Kamiya, K., Kitahara, N., Morinaka, I Sakuraya, K., Ozawa, M. and Tanaka, M.: Trans. ISIJ. 投稿中.

（特　許）

1) プラズマ還元装置，尾沢正也，田中　稔，北原宣泰，伊野口育雄，北原　繁，登録1075944号，56. 12. 25.

高温還元ガス利用による直接製鉄に関する研究開発

他省庁経費研究*1
鉄鋼材料研究部（昭和56年4月エネルギー
機器材料研究グループに改組）
依田連平,*2渡辺　亨，新井　隆，新妻主計，
㈱佐藤有一，板垣　孟，小池喜三郎，小林敏治
原子炉材料研究部
渡辺亮治，吉田平太郎，鈴木　正，岡田雅年，
貝沼紀夫，田辺龍彦，野田哲二，平野敏幸，
北島正弘，四竈樹男，岸本直樹，阿部冨士夫，
古屋一夫，藤塚正和，坂井義和，荒木　弘
材料強さ研究部
吉田秀彦,*3岩尾暢彦，中沢静夫，古屋宣明，
本郷宏通
昭和48年度～昭和55年度

要　　約

昭和48年度から昭和55年度にわたり，大型プロジェクト研究の一つである「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」が，通商産業省工業技術院のもとで，国立研究機関と多数の民間企業の協力により進められた。これは高温ガス炉の核熱エネルギーを利用し，得られる高温還元ガスを用い，直接製鉄を行う場合の利用系におけるシステム，高温熱交換器，超耐熱合金などの開発を目指すものである。

金属材料技術研究所は，超耐熱合金の研究開発の一部を担当し，開発目標に対して民間企業で開発された候補合金につき，中立的立場から各種確性試験を実施し，評価を行ったが，これらの試験過程において種々の有用な知見を得た。

これらの合金は，微量の H_2, CO, CO_2, CH_4などを含むHe，及び CO, CO_2 などを含む H_2 並びに高温水蒸気中での使用が予定されていた。

そこで，1000℃のHe，900℃の還元ガス及び800℃の水蒸気中における腐食挙動を検討するとともに，1000℃を中心とする大気中，He中及び900℃における還元ガス中のクリープ破断特性について調べ，酸化，窒化及び脱浸炭などの表面反応とクリープ破断強さとの相関関係について検討した。更に H_2 及び還元ガス中における水素透過性と表面生成物との関連について明らかにした。その他安全性の面から応力時効による材料劣化挙動，還元ガス中加熱による脱浸炭，組織変化などとガス組成及び圧力との関係，更にHe雰囲気中における疲労及び疲労・クリープ重畳特性などについても検討した。

これらの各種試験研究の結果，2つのNi-Cr-W系合金，すなわち113MAとKSNの両合金は，開発目標の重要な項目の一つとして挙げられている「He雰囲気中，1000℃，5万時間のクリープ破断強さとして1 kgf/mm^{2}以上を有する合金を開発する」という所期の目標を達成する可能性がきわめて大きいことを明らかにした。

1　緒　　言

高温ガス炉の核熱エネルギーを用い，得られる高温のHeの顕熱を利用して，高温還元ガスを製造し，鉄

＊1 通産省大型工業技術研究開発費による
＊2 現在千葉工業大学　　＊3 現在職業訓練大学

鉱石を還元して製鉄を行わんとする，いわゆる原子力製鉄の構想は，昭和40年の初め頃既にたてられていた。この構想の実現のため，開発に伴う問題点につき種々検討がなされた。その結果昭和48年，通産省工業技術院のもとに，「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」が大型プロジェクト研究の一つとして発足した。この研究はそのシステム上，超耐熱合金，熱交換器，断熱材料などに関する研究項目があり，超耐熱合金の研究開発目標は，

(1) 1000℃のHe雰囲気中5万時間のクリープ破断強さが1 kgf/mm² 以上の合金を開発する。

(2) この合金は，外径25mm，肉厚5mmで長さ7m以上の管に加工でき，また，熱交換器の製作に必要な二次加工及び溶接が可能であること。

(3) この合金は，そのまま，あるいは適当な表面処理を施すことによって，実際の使用条件下でのクリープ破断強さとして上記の性能をもつこと

とされ，その開発がシステムの成否を決定する重要な項目として挙げられた。

その開発方式は，上記目標性能を満足する可能性ありとして，各企業で開発され，候補合金として提案された合金につき，

(1) 溶解，鍛造，製管に関する製造試験

(2) 二次曲げ加工，溶接の加工試験

(3) 各種確性試験

を実施し，合金を選定する方式が採られた。

上記(1)及び(2)については，提案企業で実施されたが，昭和48年度提案合金5種，昭和50年度提案合金6種計11合金のうち，1合金の溶接の点を除き，すべて所定の性能を満足した。

(3)の確性試験には，提案企業と金属材料技術研究所の担当する項目があり，金材技研で実施した各種確性試験結果は，合金選定上重要な役割を果した。

本報告は，昭和48年度から昭和55年度までの8年間に金材技研で実施された試験の結果と，それに関して得られた知見について述べる。

なお原子力製鉄の構想の背景，予算規模などについては，文献[1]を参照されたい。

2 合金の組成，製造履歴及び合金選定の経緯

昭和48年度提案5合金の公称組成を**表1**に示す。SA及びSBはFe基超耐熱合金，SSS 410は固溶強化型，R4286は析出強化型のNi基合金で，CNFもNi基と見なし得よう。

昭和50年度提案6合金の公称組成は**表2**にみられるように，いずれもCoは添加されていない。RS513のみFe基で他の5合金はNi基合金であり，これらの合金は，提案企業独自の方針に基き開発されたもので，表1及び表2にみられるように，かなりの量のAl, Ti, 多量のWを含む合金があり，必要に応じ，シースを施し，加工温度を選定するなど，各企業が最適加工条件を選定することにより，所定の形状に加工することに成功した。熱処理についても最適条件を追求し，その結果に基いて熱処理を行った。これらに関しては文献[1),2)]を参照されたい。

なお昭和48年度提案5合金については，大気中クリープ破断試験結果と，企業で実施された製造試験のうち溶接性試験結果などから49年度末に1合金を選定した。昭和50年度に新たに提案された6合金と併せ計7合金について，昭和50年度から各種確性試験を行ったが，昭和52年度末に，主として大気中，He雰囲気中のクリープ破断試験結果から5合金を選定した。したがって昭和53年度からは前述の5合金について試験を続行し，昭和54年度末には，各種確性試験結果の総合的評価から2合金が選定された。

なおこれら試験実施に際しては，比較のための在来合金1種あるいは2種を選定し，提案合金と併せて試験を行った。合金の化学組成を**表3**に示す。

昭和55年度は，主として選定2合金の再溶製材について各種試験を実施した。これら再溶製材の化学組成

表1 昭和48年度提案合金の公称組成

(wt.%)

合金	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Co	Fe	Al	Ti	その他
SA	0.25	0.3	1.0	25.0	25.0				Bal.	0.30	0.35	B
SB	0.25	0.3	1.0	31.0	25.0		1.7		Bal.	0.10	0.10	B
CNF	0.40	0.8	1.3	35.0	26.0		7.0	15.0	Bal.			
SSS 410	0.05	LAP	LAP	Bal.	16.0		20.0	30.0			0.50	Zr
R 4286	0.05	LAP	LAP	Bal.	18.0	4.0	6.0	10.0		2.00	2.50	B, Zr

註 LAP; 極微量 Bal.; 残

表2　昭和50年度提案合金の公称組成（wt.%）

（wt.%）

合　金	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Ti	Nb	その他
NSC-1	0.06	LAP	LAP	Bal.	18.0	0.50	15.0		0.3		B, Zr, Y
SZ	0.03	LAP	0.2	Bal.	27.0	5.5	5.5				B, Zr
KSN	0.02	LAP	LAP	Bal.	16.0		26.0			0.5	Zr
SSS 113MA	0.02	LAP	LAP	Bal.	23.0		18.0		0.45		Zr
RS 513	0.20	0.15	0.25	30.0	20.0	3.0	1.0	Bal.		1.0	
MA-X70	0.07	LAP	0.20	Bal.	20.0		20.0				B, Zr, Mg

表3　在来合金の化学組成

（wt.%）

合　金	C	Cr	W	Mo	Ni	Al	Ti	Fe	Co	S	Si	Mn	P
Incoloy 800	0.089	20.65			30.87	0.46	0.42	Bal.			0.30	1.02	
Hastelloy XR51	0.06	21.99	0.54	8.92	Bal.	<0.02	0.01	18.5	0.50	<0.005	<0.10	0.66	<0.05
Inconel 617	0.069	20.31		8.64	Bal.	0.72	0.57	1.02	11.71	0.03	0.19	0.05	0.005

表4　昭和55年度再溶製2合金の化学組成

（wt.%）

合　金	C	Cr	W	Ni	Ti	Zr	S	Si	Mn	P	Nb	Cu	Fe
KSN	0.036	14.94	25.20	Bal.		0.051	0.001	0.035	0.002	0.001	0.30	0.002	
113MA	0.05	23.60	18.40	Bal.	0.54	0.030	0.002	0.05	0.01	0.002			0.09

を表4に示す。

3　クリープ破断特性

3．1　大気中

3．1．1　まえがき

大気中でのクリープ破断特性は各種雰囲気中での特性を検討する際，比較のために必要である。本節では昭和50年度提案合金，48年度提案合金1種及び在来合金1種に対して行った大気中クリープ破断試験につき述べる。(本節で述べる昭和48年度提案合金以外の合金については参考文献[1]を参照)。試験はサーマル・ラチェット試験の代りに行った温度・応力変動下のクリープ破断試験をも含む。

3．1．2　実験方法

(1)　クリープ破断試験（静的）　昭和50年度提案合金（NSC-1，SZ，KSN，113MA，RS-513及びMA-X70），48年度提案R4286合金及びインコネル617の計8合金について，900℃，1000℃及び1050℃でクリープ破断試験を実施し，破断後の試料につき破断伸び，絞り，硬さ，光学顕微鏡による組織観察及び析出相の解析（EPMAあるいはX線回折）を行った。また1000℃，1 kgf/mm^{2}の条件下でのクリープ伸び測定を目的としたクリープ試験も行った。

(2)　温度・応力変動下クリープ破断試験　中間熱交換器など実機構成部材には，起動，停止などによる温度変動からサーマル・ラチェット現象が生ずることが予想される。しかし，サーマル・ラチェット試験機による実験は種々の事情で困難であったため，代りに温度・応力変動下でのクリープ破断試験による特性の比較が行われた。

供試材は上記8合金よりRS-513とMA-X70の2合金を除いた6合金とした。試験条件を決定するための予備試験を数種行った結果，図1に示すサイクルを採用し，上限温度を900℃，1000℃及び1050℃，目標破断時間を200，1000及び5000時間以下となるように，静的クリープ下でこれらの破断時間に対応する応力値を求めて用いた。また，このサイクルでは，上限温度に達した後約20時間の保持が行われてから負荷される。各サイクルごとの負荷時間は24時間もしくは125時間とし，破断時間はこの時間を積算したものである。

3．1．3　実験結果と考察

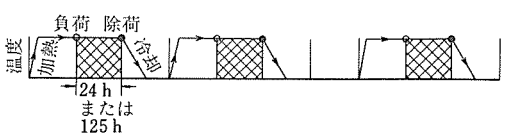


図1　温度・応力変動下クリープ破断試験のサイクル

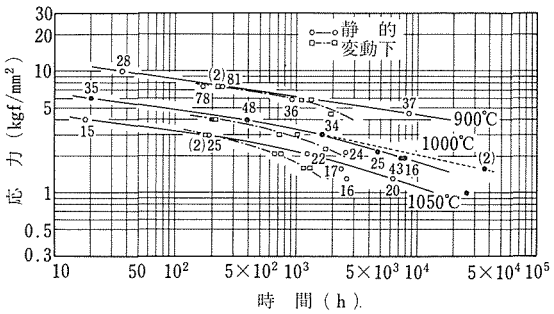


図2　KSN合金の応力—破断時間曲線（大気中）

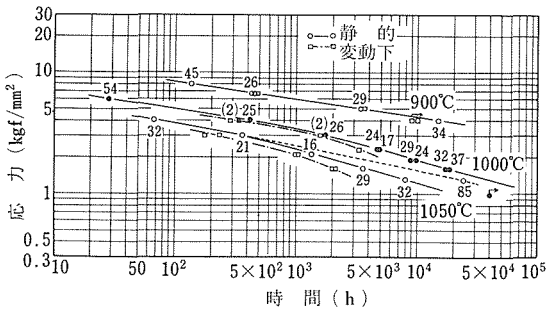


図3　113MA 合金の応力—破断時間曲線（大気中）

(1) クリープ破断試験（静的）　KSN 及び 113MA の応力—破断時間曲線を**図2**及び**図3**に示す。すべての合金は1000℃以上では長時間側で強度の低下が大きくなる傾向がみられ，温度の高いほどその傾向は大きい。しかし，低応力で行った最も破断時間の長いデータを用いて曲線（図中点線で示した）を引くと長時間側での強度の低下が非常に小さくなるが，これは高温大気中での長時間クリープにみられるいわゆる“異常クリープ”[3]と呼ばれる現象に起因するものであり，実用上の寿命は実線で示した曲線のようになると考えるほうが妥当であろう。このような考え方により1000℃，5万時間の強さが1 kgf/mm²以上に達する見込みのあるのは KSN，113MA 及び R4286 のみであり，NSC-1 とインコネル617がこれに次ぐ強さを有することがわかった。

また，すべての破断時間を C＝15 と C＝20 としラーソン・ミラーパラメータで整理すると，マスター破断曲線は R4286 の1050℃のデータを除き，すべて同一曲線で表示し得る。

クリープ破断時間と破断伸び，絞り及び硬さとの関係を検討した結果，破断伸び及び絞りは破断時間の長くなるほど減少するが，更に長くなるとまた回復する傾向を示した。硬さの変化はちょうどこれと逆の傾向を示す。これらの現象はクリープ中に時効硬化と過時効軟化が起こったものである。これら時効現象に関与する炭化物は $M_{23}C_6$ 型もしくは M_6C 型であるが，破断後の試料でクラック近傍には Cr を主体とした粗大な窒化物がみられる。また窒化以外にも酸化も当然進み，各合金は時間とともに表面変質層が増加し，これらが長時間側での破断強さの低下の要因となっていると考えられる。

1000℃，1 kgf/mm²で行ったクリープ試験で，1万時間の伸びを大プロ目標強度に達する見込みのある 113MA，KSN，及び R4286 について比較すると，113MA のみが小さく1％に達していないが他は最高4％にもなる。2万時間では 113MA が2％以下，他は10％前後にもなる。

(2) 温度・応力変動下試験　温度・応力変動下のクリープ破断試験を行った結果，KSN と 113MA の場合を前掲の図2と図3中に白四角印を1点鎖線で結んで示した。静的試験結果を示す線との一致の具合をみると，R4286 と SZ は良いが，他は長時間側で変動下の寿命がかなり減少することを示した（インコネル 617 は非常によい一致を示す）。高強度合金である113MA は1050℃で，KSN は 900℃以上ではっきり劣化する。

3．2　ヘリウム及び還元ガス雰囲気中

3．2．1　まえがき

He 雰囲気中試験は，目標性能を有する合金の得られる見込があるか否かを明らかにするため，還元ガス雰囲気中試験は，中間熱交換器としての使用が考えられる合金が利用系において還元ガス雰囲気中での使用も予想されるため実施した。

試験に供した合金は，48年度提案合金1種（R4286）及び50年度提案合金6種であり，比較のための在来合金としては，He雰囲気中試験にはハステロイXR-51，還元ガス雰囲気中試験にはインコネル617を用いた。

試験に用いた He 雰囲気及び還元ガス雰囲気のガス組成を**表5**に示す。ループ He は He 純度特別分科会で検討の結果その組成が決定されたガス，PNP-Heは西独において He 雰囲気中試験に用いられる試験ガスの一種である。なお PNP-He 中の試験は，RS513 及び MA-X70を除く合金について行った。また54年度末に選定された 113MA 及び KSN の両合金については，55年度に再溶製し，ループ He 中において，母材及び溶接材の試験を実施した。

He 雰囲気中試験に際しては，He 雰囲気調整装置と試験機群とを接続し，試験機群からのガスを He 雰囲気調整装置でまず高純 He までに精製後，所定の濃度

表5　ヘリウム及び還元ガス雰囲気中試験用ガス組成（公称組成）

雰囲気	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO	CO_2	H_2O	単位
ループ He	300	ND	ND	4	100	1	3	ppm
PNP-He	500	ND	5	20	20	1	1.5	ppm
R. G.	80				15	5		Vol.%

註　ND：検出限界以下，　R.G.：還元ガス　　○ループHe中のガス含有量は表6のHe-2に同じ

までに H_2，CO などのガスを添加してから試験機群に送った。そして以後そのサイクルを繰返すことにより，常に一定雰囲気中の試験を可能とするとともに，高価な He の節約に務めた。流量及び試験機内の圧力はそれぞれ 300cc/min，0.4atm とした。

還元ガス中の試験を実施するに当っては，安全確保について充分意を払い[4]，ガス流量及びガス圧をそれぞれ 300cc/min.，0.05atm とした。

提案合金の試験片は，管材から製作し，合金選定のためのループ He中試験では，試験温度を 900℃，1000℃及び1050℃，最長破断目標時間をそれぞれ 3000，10000及び3000 時間とした。還元ガス中試験における試験温度及び最長破断目標時間は，それぞれ 900℃及び1500時間とした。なお PNP-He 中試験では1000℃，最長破断目標時間は3000時間，再溶製 KSN 及び 113MA の母材及び溶接継手材のループ He 中試験では，1000℃，最長破断目標時間を1000時間として実施した。

3．2．2　実験結果

113MA のループ He及び還元ガス中における応力―破断時間の関係を**図4**に示す。

(1)　900℃におけるループ He 及び還元ガス中におけるクリープ破断強さはほぼ同等である。

(2)　1000℃，5万時間のクリープ破断強さは，1kgf/mm² 以上を有するものと考えられる。

(3)　1050℃の応力―破断時間曲線の勾配は1000℃における勾配に比べて大きい。

試験に供した他の合金について，113MA と比較して次に述べる。

(4)　上記1で述べた挙動はすべての合金に適用し得る。

(5)　KSN は 113MA と同様，1000℃，5万時間のクリープ破断強さは，優に 1 kgf/mm² 以上あるものと考えられる。また NSC-1 の1000℃における応力―破断時間の関係から得られる勾配は，900℃において得られる勾配に比べ著しく大きい。1000℃破断材の炭素分析から顕著な脱炭を生じていることが知られた。

(6)　上記(3)で述べた挙動は，KSN を除くすべての合金に認められ，1050℃における破断材はすべて脱炭が認められた。

図5に 113MA のマスター・破断曲線を示す。脱炭が顕著に生ずる1050℃のデータは，900℃及び1000℃に比べ低応力側に移行することが知られる。同様の挙動は，他の合金にも認められ，NSC-1 では 1000℃においてすでに 900℃に比べ明らかに低応力側に移行する。

図6は R4286 のループ He及び PNP-He 中それぞれ3.7及び 3.0kgf/mm² の応力で破断した試料の炭素量，内部酸化深さ及び γ′ 欠乏層深さを示したもので，表面反応が関与する破断寿命劣化の因子として，脱炭のほかに内部酸化，γ′ 欠乏層の形成が挙げられる。なお 113MA は PNP-He 中ではループ He 中に比べ破断寿命が劣化するが，PNP-He 中ではループ He 中に比

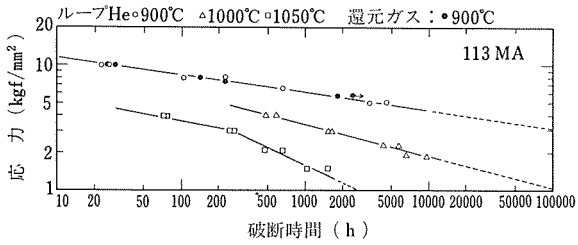


図4　ループ He 及び還元ガス中における 113MA 合金の応力と破断時間との関係

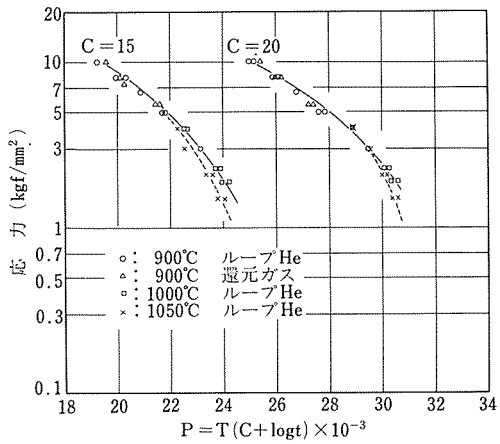


図5　113MA 合金のマスター・破断曲線

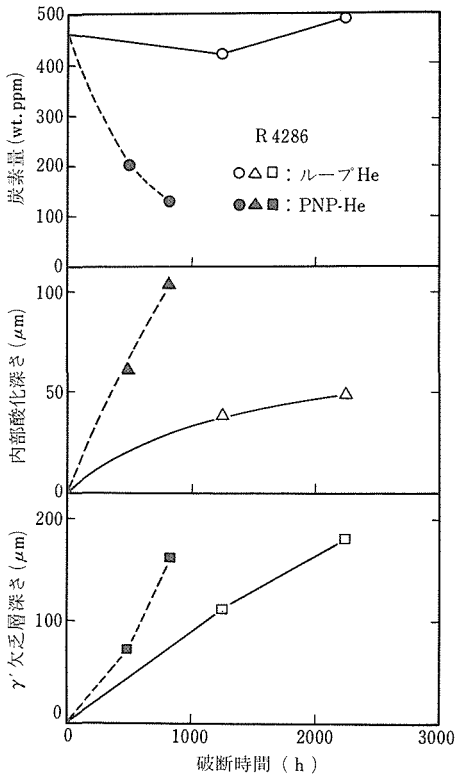


図6　R4286合金のループHe及びPNP-He中クリープ破断試料の炭素量，内部酸化深さ及びγ′欠乏層深さ

べ α-W 欠乏層の形成が顕著に進行する[5]。またKSNは，PNP-He 中で著しい脱炭を生ずるが，両雰囲気中の破断寿命はほとんど変らない。このことからKSNについては脱炭が破断寿命の低下をもたらさないことが知られた。これは析出炭化物が，クリープ破断強度に対しさほど有効でない M_6C であることが一因と考えられる。

再溶製 KSN 及び 113MA の母材のクリープ破断寿命は50年度溶製合金に比べ，それぞれほぼ同じかあるいは若干の低下がみられた。再溶製合金の溶接断手材と母材のクリープ破断寿命の比較から継手効率は，113 MA では良好，KSN では余り良好とはいえない。

次にクリープ破断特性について，大気，ループ He 及び還元ガス中との関連に関し述べる。

(1) 900℃のクリープ破断強さは，ほとんどすべての合金に若干の浸炭が認められるループHe，概して脱炭の生じない還元ガス中及び大気中とではほぼ同じである。

(2) 1000℃のクリープ破断強さは，ループ He 中顕著な脱炭を生ずる NSC-1 は大気中に比べ著しく低下する。R4286 も大気中に比べ劣化の傾向が認められる。113MA及びKSNは，大気中に比べループHe中でほぼ同じであり，SZのみはループHe中で大気中に比べ長時間側で強化の傾向がみられる。

(3) 1050℃において，すべての合金はループ He 中で脱炭し KSN を除き大気中に比べクリープ破断強さは劣化の傾向が認められるが，KSN のみは，大気中とほぼ同じである。

(4) クリープ破断伸びの試験温度，試験時間依存性はこれら3雰囲気でほぼ同じである。

3．3　小　括

1）大気中の 900 ℃，1000℃及び1050℃ の破断時間をC＝15あるいはC＝20でラーソン・ミラーパラメーターで整理すると，マスター破断曲線は，R 4286を除きすべて同一の曲線で表示し得る。大気中1000℃，5万時間のクリープ破断強さが 1 kgf/mm² 以上になると考えられるのは R4286，SSS410，KSN 及び 113MA である。低応力，長時間の試験では“異常クリープ現象”が現われる場合が多いが，これは大気中で起る現象である。

2）温度・応力変動下でのクリープ破断寿命は，一定温度・応力下に比べ，NSC-1，KSN 及び 113 MA では劣化，SZ，R4286 及びインコネル 617 ではほとんど変化がみられない。この寿命変化は高温での材質安定性に関係し，これはサーマル・ラチェット特性の尺度の一つと考えられる。

3）ループ He 中，900℃，1000℃，1050℃ 及び還元ガス中，900℃ の破断データから1）と同様にして得られるマスター破断曲線は，KSN を除き同一の曲線では整理し得ない。

4）ループ He 雰囲気中1050℃の応力ー破断時間曲線の勾配は，KSN 及び NSC-1 を除き，1000℃ における勾配に比べて大きい。NSC-1 合金では1000℃ の勾配は 900 ℃のそれに比べて大きく，これがマスター破断曲線が同一の曲線で表示出来ない原因であり，脱炭が主要因と考えられる。

5）ループ HeとPNP-He 中のクリープ破断寿命の比較から，クリープ破断寿命に影響を及ぼす表面反応の因子として，脱炭のほかに内部酸化，γ′欠乏相，α-W 欠乏層の形成も挙げられる。

6）900℃の大気，ループ He 及び還元ガス中のクリープ破断強さはほぼ同じであり，試験過程中における少量の浸炭は，クリープ破断強さに余り影響しない。

7）1050℃におりるループ He 中のクリープ破断強さは，大気中に比べ，KSN を除き劣化する。KSN が脱炭するにもかかわらず，大気中に比べ劣化しないのは，α-W が析出し，析出炭化物が $M_{23}C_6$ でなく，ク

リープ破断強さの面から余り有効でない M_6C であることによるものと考えられる。

8）1000℃におけるループ He 中のクリープ破断強さは大気中に比べ，113MA 及び KSN ではほぼ同等，NSC-1 及び R4286 では劣化，SZ では長時間で強化の傾向がみられる。

9）ループ He 中，1000℃，5万時間のクリープ破断強さとして，113MA 及び KSN 両合金は 1 kgf/mm² 以上を有する可能性がきわめて大きい。

4 腐食挙動

4．1 ヘリウム雰囲気中

高温ガス炉一次系 He 中に混入する微量不純物 H_2，H_2O，CO，CO_2，CH_4 は炉構成材料を腐食し，材料特性を劣化させる。本研究の目的は中間熱交換器用に開発された提案合金の高温ガス炉一次系 He 中における耐食性の評価をすることである。

腐食試験は目的により3種の装置を用い，(1)各種 He 雰囲気中腐食試験，(2) He 雰囲気調整装置を用いた He 雰囲気中腐食試験，(3)高圧 He 雰囲気中腐食試験を行った。(1)の各種 He 雰囲気中腐食試験では，あらかじめ所定組成に混合された He ガスを用い，He 中不純物濃度の腐食に及ぼす影響を調べた。(2)の He 雰囲気調整装置を用いた He 雰囲気中腐食試験では，ループ He を用いて長時間後の腐食挙動，西独高温ガス炉 He（PNP-He）中における腐食挙動との比較，及び再溶製した KSN，113M 合金の腐食挙動を調べた。(3)の高圧 He 雰囲気中腐食試験では，あらかじめ所定組成に混合された He ガスを用いて腐食に及ぼす He 圧力の影響を調べた。

用いた試料は昭和48年度提案合金，昭和50年度提案合金のほかに比較材としてインコロイ 800，ハステロ

表6 各種 He 雰囲気中の含有ガス量（公称組成，ppm）

ガス	雰囲気 He-1	He-2	He-3	He-4	He-5
H_2O	8	3	3	3	3
H_2	80	300	30	300	600
CO_2	4	1	10	1	1
CO	80	100	100	100	100
CH_4	8	4	4	50	4
N_2	8	< 5	< 5	< 5	< 5
O_2	ND	ND	ND	ND	ND

註 ND：検出限界以下

表7 He 雰囲気中腐食試験に用いた合金と試験条件

試験No.	合金	雰囲気	加熱時間（h）	流量(cc/min.cm²)	ガス圧力
1	昭和48年度提案合金5種及び Incoloy 800 (6)	He-1	70	25	0.5atm
2	同　上	He-1	70	75	〃
3	同　上	He-1	500	50	〃
4	昭和48年度提案合金1種，R4286，昭和50年度提案合金6種及び Hastelloy XR51，Inconel 617・(9)	He-2	1000	50	〃
5	同　上	He-3	1000	50	〃
6	同　上	He-4	1000	50	〃
7	同　上	He-5	1000	50	〃
8	*Incoloy 800*，R4286，*Hastelloy X*(3)	ループHe	115	50	〃
9	昭和48年度提案合金1種，R4286，昭和50年度提案合金6種及び Hastelloy XR51，Inconel 617・(9)	ループHe	1000	50	〃
10	同　上	ループHe	3000	50	〃
11	RS513，MA-X70 を除く昭和50年度提案合金4種及び Hastelloy XR51，Inconel 617・(7)	ループHe	5000	50	〃
12	同　上	He-2	900	10	40 atm
13	同　上	He-2	900	10	20 atm
14	同　上	PNP-He	3000	50	0.5 atm
15	昭和55年再溶製の KSN 及び 113M (2)	ループHe	1000	50	〃

註：試験温度：1000℃
合金欄の最後の（　）中の数は使用合金数を示す

イXR-51，インコネル617である。He 雰囲気は**表6**及び表5（R.G.を除く）に示す各種のガスを含む（公称組成）。表中，He-2 は高温ガス炉正常運転時の一次系 He 中の不純物分圧を近似したガスであり，He- 3 は He-2 よりも酸化ポテンシャルを高めたガス，He-4 は He-2 よりも浸炭ポテンシャルを高めたガスである。He-5 は He-2 よりも H_2 濃度を高くしたガスである。腐食試験は予備試験も含めて15回行った。これら試験に供した合金と試験条件を**表7**に示す。

耐熱合金は高温ガス炉 He 中で次のような特徴ある腐食挙動を示した。

(1)腐食生成物：表面には Cr，Ti，Mn を主とする酸化物を，表面下には Al，Si が内部酸化物を形成する。表面酸化物はウィスカー状の形状を示すことが多く，また一般に剝離しやすい。合金，He 雰囲気によっては浸炭され，Cr，Mo，Si などの炭化物を形成する。

(2)変質層の形成：高温ガス炉 He は低酸化雰囲気で，Fe，Ni，Co，Ni，Mo，W などは酸化されず，Cr，Ti，Mn，Al，Si など酸素との親和力が強い元素のみ選択的に酸化される。このため，表面近傍では元素の再分布が起こり，γ'，α-W，炭化物など析出物が消滅することがある。

(3)脱浸炭：高温ガス炉 He 雰囲気中では保護的な酸化膜が形成されにくいため，合金は脱炭または浸炭される。

したがって合金の耐食性の評価には重量増加，内部酸化深さ，Cr 欠乏層深さ，及び炭素濃度の変化の5項目をとりあげた。

各種 He 雰囲気（He-2～He-5）中腐食試験結果を**表8**に示す。内部酸化は R4286，インコネル617に，変質層は SZ，KSN，113M，RS513，MA-X70，R 4286に顕著に認められる。多くの合金は Cr 欠乏層を形成するが，R4286，He-4 中のインコネル617は他の合金と異なり，逆に Cr 富化層を形成する。Cr の酸化は合金，He 雰囲気により著しく異なることがわかる。脱浸炭も同様に，合金，He雰囲気に強く依存する。NSC-1 はすべての雰囲気で脱炭し，SZ，KSN，113M，R，ハステロイXR-51はすべての雰囲気で浸炭する。RS

表8　各種He雰囲気（He-2～He-5）中腐食試験結果

合金	重量増加 (mg/cm²)				内部酸化深さ (μm)				変質層深さ (μm)			
	He-2	He-3	He-4	He-5	He-2	He-3	He-4	He-5	He-2	He-3	He-4	He-5
NSC-1	0.283	0.748	0.885	0.738	0	0	0	0	0	0	0	0
SZ	0.853	0.904	0.474	0.884	0	0	0	0	132	95	92	115
KSN	0.993	1.393	0.471	1.501	0	33.8	0	0	0	55	0	55
113M	1.127	1.938	0.567	1.601	0	0	0	0	84	80	0	65
RS513	0.535	1.666	0.570	1.066	0	0	0	0	0	0	60	0
MA-X70	0.792	1.130	1.089	1.106	0	0	0	0	15	50	0	60
R4286	1.782	2.191	0.643	3.061	70	95.7	0	84.5	176	185	110	180
Hastelloy XR51	1.212	1.188	0.999	1.171	0	6.2	0	0	0	0	0	0
Inconel 617	0.797	1.313	1.704	1.234	51	79	17	57	0	0	0	0

合金	Cr欠乏層深さ (μm)				炭素量 (ppm)					炭素量の変化 ΔC (ppm)			
	He-2	He-3	He-4	He-5	試験前	He-2	He-3	He-4	He-5	He-2	He-3	He-4	He-5
NSC-1	56	65	37	59	615	21	36	150	21	−594	−579	−465	−594
SZ	71	83	62	73	383	554	471	586	479	171	83	203	96
KSN	84	122	80	82	121	151	160	121	123	30	39	0	2
113M	85	97	50	59	381	460	431	569	431	79	50	188	50
RS513	65	125	58	74	1922	1410	2051	1892	1986	−512	129	− 30	64
MA-X70	54	95	64	70	550	541	563	653	584	− 9	13	103	34
R4286	66*	102*	63*	85*	558	716	775	639	799	158	217	81	241
Hastelloy XR51	94	142	69	114	754	1121	1090	1619	996	367	336	865	242
Inconel 617	59	123	71*	85	707	88	101	712	98	−619	−606	5	−609

*：Cr 富化層

表9　ループHe中腐食試験結果

合　金	重量増加（mg/cm²）			内部酸化深さ（μm）			変質層深さ（μm）			Cr欠乏層深さ（μm）		
	1000h	3000h	5000h	1000h	3000h	5000h	1000h	3000h	5000h	1000h	3000h	5000h
NSC-1	0.393	1.654	2.083	0	75	110	0	0	0	45	100	206
SZ	0.676	1.203	1.909	0	0	0	94	140	220	55	126	176
KSN	0.521	3.172	4.883	0	0	0	50	85	160	72	125	256
113M	1.193	2.991	0.651	0	0	0	53	50	210	66	140	184
RS513	0.938	1.666		0	0		0	0		68	123	
MA-X70	0.775	2.548		0	0		10	80		55	159	
R4286	1.992	1.245	0.215	70	70	130	130	90	250	58*	96*	281
Hastelloy XR51	1.110	1.655	1.832	0	0	0	0	0	0	82	127	174
Inconel 617	0.588	2.229	2.515	34	75	140	0	0	0	30	187	277

＊Cr富化層

合　金	炭　素　量（ppm）				炭素量の変化⊿C（ppm）		
	試験前	1000h	3000h	5000h	1000h	3000h	5000h
NSC-1	593	23	64	21	−570	−529	−572
SZ	385	487	451	439	102	66	54
KSN	120	32	24	16	− 88	− 96	−104
113M	385	450	437	388	65	52	3
RS513	1880	1739	1865		−141	− 15	
MA-X70	454	481	521		27	67	
R4286	558	621	641	284	63	83	−274
Hastelloy XR51	727	1038	898	930	311	171	203
Inconel 617	732	77	118	51	−655	−614	−681

表10　ループHe中の腐食挙動の時間依存性（$Y=kt^n$）における指数nと定数k

合　金	指　数			定　数　k		
	重量増加	変質層深さ	Cr欠乏層深さ	重量増加 ($mg.h^{1/n}/cm^2$)	変質層深さ ($\mu m.h^{1/n}$)	Cr欠乏層深さ ($\mu m.h^{1/n}$)
NSC-1	1.10	—	0.89	2.1×10^{-4}	—	9.4×10^{-2}
SZ	0.68	0.49	0.73	5.7×10^{-3}	3.1	4.5×10^{-1}
KSN	1.30	0.69	0.81	7.1×10^{-5}	0.4	2.5×10^{-1}
113M	0.84	?	0.64	3.6×10^{-3}	?	8.1×10^{-1}
R4286	?	?	?	?	?	—
Hastelloy XR51	0.32	—	0.45	1.2×10^{-1}	—	3.6
Inconel 617	0.95	—	1.43	9.0×10^{-4}	—	1.6×10^{-3}

註　Y：重量増加，変質層深さ，Cr欠乏層深さ　　t：加熱時間（h）　　k：定数　　—：検出せず又は算出不能

513，MA-X70，インコネル617は雰囲気により脱炭または浸炭する。本研究に用いた合金のうちNSC-1，SZはHe雰囲気の影響が小さく，腐食はHe中含有ガス濃度にあまり依存しない。しかし，RS513，R4286，ハステロイXR-51，インコネル617の腐食はHe中含有ガス濃度に敏感で，強い依存性を示す。

ループHe中腐食試験結果を**表9**に示す。重量増加，Cr欠乏層は時間に対してほぼ指数関数的に増加する。**表10**に結果をまとめる。重量増加，Cr欠乏層深さの時間依存性（$Y=kt^n$）における指数nはハステロイXR-51を除き0.5より大きい。これはHe雰囲気中では保護的酸化被膜が形成され難いことを意味している。

表11　ループHe中とPNP-He中における腐食挙動の比較

合　金	重量増 (mg/cm²) PNP-He	ループHe	内部酸化深さ(μm) PNP-He	ループHe	変質層深さ (μm) PNP-He	ループHe	Cr欠乏層深さ (μm) PNP-He	ループHe	炭素量 (ppm) 試験前	PNP-He	ループHe
NSC-1	1.722	1.654	35	75	0	0	150	100	593	13	64
SZ	1.462	1.203	0	0	120	140	132	126	385	417	451
KSN	3.002	3.172	110	0	95	85	218	125	120	21	24
113M	3.795	2.991	0	0	105	50	156	140	385	413	437
R4286	7.932	1.245	180	70	210	90	254	96*	558	346	641
Hastelloy XR51	5.418	1.655	150	0	250	0	231	127	727	536	898
Inconel 617	4.479	2.229	75	75	0	0	233	187	732	64	118

＊Cr富化層

表12　昭和50年度及び55年度溶製のKSN及び113M合金の腐食挙動の比較

合　金	重量増 (mg/cm²) 50年度溶製材	55年度溶製材	内部酸化深さ (μm) 50年度溶製材	55年度溶製材	変質層深さ (μm) 50年度溶製材	55年度溶製材	Cr欠乏層深さ (μm) 50年度溶製材	55年度溶製材
KSN	0.521	1.583	0	130	50	65	72	89
113M	1.193	2.149	0	130	53	130	66	86

指数nが小さいほど，腐食速度は遅い。SZ，113M，ハステロイXR-51は腐食速度の遅い合金であると考えられる。

ループHe中とPNP-He中との試験結果の比較を**表11**に示す。PNP-Heはループ Heよりも低酸化，強浸炭性が期待されたが，結果は逆であった。PNP-He中では重量増加，内部酸化深さ，変質層深さのいずれも大きな値を示し，炭素の移行も脱炭傾向にあった。

再溶製したKSNと113Mのループ He中における試験結果を**表12**に示す。両合金とも再溶製材は激しい腐食を示した。腐食に関しては溶製間の差は無視できないと考えられる。

高圧He雰囲気中腐食試験結果を**表13**に示す。He圧力の増加にともなって腐食は激しくなる。脱浸炭は起こりにくくなる。He圧力の増加とともに酸化が激しくなり，生成した酸化物が脱浸炭を抑制すると考えられる。SZはHe圧力に対して影響を受けにくい合金である。

以上の試験結果から提案合金の耐食性を評価すると次のとおりである。脱浸炭挙動を除外するとNSC-1，SZ，113M，ハステロイXR-51は良好な耐食性を示す。しかし，このうちNSC-1は脱炭しやすく，逆にハステロイXR-51は浸炭しやすい合金であるため，使用には注意する必要がある。

4．2　還元ガス雰囲気中

4．2．1　実験方法

4．1．項のヘリウム雰囲気中腐食試験に用いたのと同じ9種の合金について還元ガス（80％H_2＋15％CO＋5％CO_2）中腐食試験を行った。試験片形状は20㎜×10㎜×5㎜の短冊状で，エメリー紙1200番まで研磨後，アセトン中で超音波洗滌し，重量測定を行った後，腐食試験に供した。試験温度は900℃，ガス流量300cc/minで，60，200及び1500時間（RS513及びMA-X70については200時間まで）の試験を実施した。

試験後試料につき，重量変化測定，組織検査，表面生成物の解析，表面近傍でのビッカース硬度測定，及び表面近傍（表面から約0.5㎜深さまで）の炭素分析を行った。

4．2．2　実験結果及び考察

EPMA分析から酸化される合金成分はCr，Mn，Si，Al，Tiであることが知られる。Gurry法[6]による熱力学計算から還元ガス中900℃ではCr_2O_3，TiO_2，SiO_2，Al_2O_3などの酸化物の生成が予想されるが，これは上記実験事実と一致する。X線回折・EPMA分析からいずれの合金にもCr_2O_3の酸化皮膜が形成されることがわかる。インコネル617の場合はCr_2O_3皮膜中にTiの濃縮が認められ，またハステロイXR-51ではCr_2O_3皮膜の外側に$MnCr_2O_4$皮膜が形成する。これら皮膜はハステロイXR-51が針状であるのを除きいずれも層状皮膜である。1500時間試験で113Mに若干の表面皮膜剝離が認められた以外，剝離は認められなかった。R4286及びインコネル617には，Ti，Alの内

表13　高圧He雰囲気中の腐食試験結果

合金	重量増（mg/cm²）			内部酸化深さ（μm）			変質層深さ（μm）		
	40atm	20atm	0.5atm*	40atm	20atm	0.5atm*	40atm	20atm	0.5atm*
NSC-1	1.886	1.674	0.283	50	0	0	154	115	0
SZ	1.188	1.129	0.853	0	0	0	153	145	132
KSN	−6.173	1.966	0.993	117	0	0	117	85	0
113M	2.249	2.185	1.127	113	0	0	77	0	84
R4286	6.238	3.750	1.782	75	89	70	278	260	176
Hastelloy XR51	1.927	1.331	1.212	39	0	0	126	0	0
Inconel 617	2.774	2.105	0.797	73	84	48	236	195	0

合金	Cr欠乏層深さ（μm）			炭素量（ppm）				炭素量の変化 ΔC（ppm）		
	40atm	20atm	0.5atm*	試験前	40atm	20atm	0.5atm*	40atm	20atm	0.5atm*
NSC-1	154	62	56	593	597	630	21	4	37	−572
SZ	150	60	71	385	389	392	554	4	7	169
KSN	195	66	84	120	302	287	151	182	167	31
113M	131	57	85	385	397	401	460	12	16	75
R4286	276	116	66#	558	661	777	716	103	219	158
Hastelloy XR51	164	76	94	727	831	1685	1121	104	958	394
Inconel 617	209	84	59	737	728	838	88	− 9	101	−649

Cr富化層　　* 試験 No 4 の結果

部酸化が明りょうに認められる。

酸化に伴う重量増はハステロイ XR-51 が 1/3 乗に比例する以外はいずれも加熱時間の 1/2 乗に比例する。更に NSC-1 及び SZ は重量増が少なく，内部酸化を伴う R4286，インコネル 617 で大きい。Cr_2O_3 生成により表面近傍に Cr 欠乏層が形成されるがその成長はインコネル 617，R4286 では加熱時間の 1/2 乗，他の合金はほぼ 1/3 乗で進行する。重量増加，Cr 欠乏層形成の時間依存性から，本実験条件下では保護的酸化膜が形成される傾向のあることが知られる。

炭素分析，ビッカース硬度測定，IMMA 分析などから，KSN，113M，R4286 及びインコネル 617 では表面近傍への浸炭の傾向が認められる。SZ，ハステロイ XR-51 では脱浸炭の傾向は認められず NSC-1 は若干脱炭する傾向にある。これら脱浸炭は応力下で促進される傾向のあることが知られる。

以上の結果から，還元ガス中腐食挙動では SZ，ハステロイ XR-51が最も優れ，続いて NSC-1，KSN，113M となり，内部酸化を伴うインコネル 617，R4286 がこれに続くと考えられる。

4．3　水蒸気中

提案合金 5 種（NSC-1，SZ，KSN，113M，R4286）及び在来合金 1 種（インコネル 617）の計 6 合金について，800℃，40atm，流量 3 ℓ/h の水蒸気中で 300，1000，3000時間の腐食試験を行った。前述の不純ヘリウムや還元ガスと比較して水蒸気の特徴は，第 1 に強酸化性であり水蒸気分子の解離により生じる酸素の分圧が計算上 10^{-5}atm にもなること，第 2 に炭素が含まれていないので浸炭が起こらないことである。各合金の腐食特性を評価するために，重量増加，Cr 欠乏層深さ，内部酸化深さ，酸化皮膜の密着性，炭素含有量の変化を調べた。

重量増加は，R4286 が最も大きく（3000時間で 1.5 mg/cm²）ほかの合金の間には大きな差はなかった（3000時間で 0.3～0.7mg/cm²）。後述するように水蒸気中では脱浸炭が起こらないので，重量増加は酸化に基づいている。各合金とも生成酸化物は主として Cr_2O_3 であり，合金表面に数 μm 厚さの皮膜が生じた。ただし，R4286 では Al と Ti の内部酸化物が母相中に，Ti のブロック状酸化物が Cr_2O_3 皮膜の上に生じた。インコネル 617 では，Al の内部酸化物のほかに，1000時間以後で外層が NiO，内層が Cr 主体の酸化物より成るノジュール状酸化物が合金表面に生じた。

Cr 欠乏層深さは，重量増加とほぼ相関があり，R4286が最も大きく（3000時間で40μm），次いでKSN，インコネル 617，113M，SZ，NSC-1 の順であった。

内部酸化は，Alを含有するR4286，インコネル617，NSC-1の3合金に認められ，Cr_2O_3皮膜直下から母相中に木の根状に成長した。内部酸化の深さはAl含有量と相関があり，R4286が最も大きく，NSC-1ではごくわずかであった。なお，これら酸化増量，Cr欠乏層深さ及び内部酸化深さはいずれも加熱時間の平方根に比例して増大する。

Cr_2O_3皮膜の密着性は，KSNとSZでは劣り，皮膜の一部が試験後の冷却中に剝離した。試料の断面を観察したところ，KSNとSZではCr_2O_3皮膜が数10μmにわたって母相から遊離してドーム状に盛り上がった所が数ヶ所認められた。皮膜の遊離は，密着性が劣っていて剝離し易いことを示している。

炭素含有量は，各合金とも3000時間まで変化しなかった。水蒸気が強酸化性であるにもかかわらず脱炭しないのは，合金表面にCr_2O_3の保護皮膜が生成するためであると考えられる。

以上より各合金の腐食特性は次のようになる。NSC-1とSZの腐食量は6合金のうちで最も少なかった。ただし，SZのCr_2O_3皮膜は剝離しやすい。KSNと113Mの腐食量は中程度であった。KSNの皮膜は，SZと同様剝離し易い。R4286は腐食量が最も大きいが，皮膜の密着性は良好である。インコネル617は，1000時間以後で腐食挙動が変化しNiの酸化物も生じた。このため，長時間における腐食量を予測することは困難である。

4．4 小　括

1）He雰囲気，還元ガス，水蒸気の3雰囲気の腐食試験は，雰囲気のほかに温度，圧力，流量などの試験条件が異なるので，腐食挙動は一様でなく，したがって雰囲気間の腐食挙動の比較は容易ではない。ここではいずれの雰囲気においても認められる重量増加及びCr欠乏層の2項目の比較を行い，次の結果を得た。指数nは，He雰囲気中ではハステロイXR-51を除き0.5以上の値を，還元ガス中では0.5(Cr欠乏層は0.5より小さい)，水蒸気中では0.5の値を示す。すなわち，He雰囲気中では腐食速度が他の2雰囲気より大きく，かつ保護的な表面腐食生成物が形成され難く，脱浸炭は合金組成により定まる。還元ガス及び水蒸気中では保護的な表面腐食生成物（主としてCr_2O_3）が形成され，還元ガス中では数種の合金に浸炭が認められるが，水蒸気中では脱浸炭は生じない。

2）3雰囲気における耐食性を総括して評価すると，NSC-1，SZ，ハステロイXR-51の3合金はいずれの雰囲気においても優れた耐食性を示し，KSN及び113Mはそれに続く耐食性を示す。R4286及びインコネル617の耐食性は劣る。

ただし，どの合金も内部酸化，剝離，ウィスカー生成，脱浸炭などの克服すべき問題を抱えていることを付記しておく。

5　水素透過

5．1 まえがき

高温ガス炉の利用系のうち，水蒸気改質器や還元ガス加熱器の伝熱管などでは，材料が高温還元ガスにさらされるため，水素が金属壁を透過する。この水素は，ヘリウム冷却系や炉心部分に侵入し，燃料体や構造材料に悪影響を及ぼす。そこで，熱交換器用候補材料の水素透過特性を把握しておく必要がある。実機条件での水素透過は，材料そのものの特性だけでなく，環境因子によって左右され，しかも時間的に変動し，一見把えどころがない。この複雑な現象を，できる限り系統的に理解することは，応用上も重要である。その際の前提として，雰囲気の条件を熱力学的に一定に保つことが肝要と考え，温度，ガス流量などを一定にして，水素透過量の時間依存性を測定した。そして，その結果と，表面生成物の成長との相関について考察した。

5．2 実験方法

候補材料，R4286，NSC-1，SZ，KSN，113M，ハステロイXR-51の6種及び純Niを試料として用いた。図7中に示すような円筒型のものを，電子ビーム溶接により作成した。中央円筒部以外の部分からの透過を防ぐため，予備酸化処理（普通水素中1050℃，30 min）を施し，中央部のみ研磨して用いた。円筒の内側にヘリウムガス（露点−75℃，1.06ℓ/min），外側は純水素（1ℓ/min）又は還元ガス（0.5ℓ/min）を流した。内側のHeガスは，円筒部を透過したH_2を含んだままガスクロマトグラフに導入され，更に，四重極質量分析器によって，その水素が検出される。

純H_2中の試験では，H_2透過量の温度依存性及び圧力依存性（600℃～1000℃，1～10atm）を調べ，還元ガス中では，温度800℃，900℃，1000℃について，1 atmで，50時間までの測定を行った。この試験後の試料表面の生成物は，X線回折及びEPMAによって同定した。

5．3 実験結果

5．3．1 純水素中の水素透過

全ての候補材料及び純NiのH_2透過量は，圧力の1/2乗に比例した。候補材料の透過度は，純Niより小さい値を示した。透過度の序列は，1000℃，1 atmで，

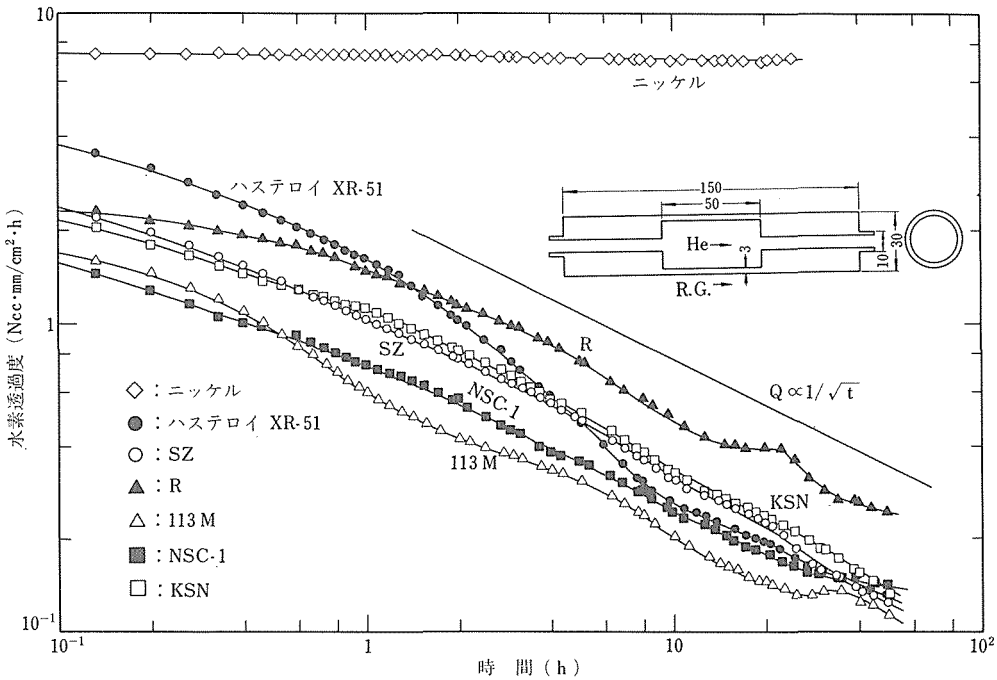


図7　還元ガス中1000℃における水素透過度の時間依存性及び試料形状

ハステロイ XR-51＞SZ＞R 4286＞NSC-1＞KSN ＞113Mの順序であった。水素透過度の温度依存性は，すべて，単一の活性化エネルギーで表され，純Niの値（12.4kcal/mol）より大きく，15～16kcal/mol の範囲で似通っていた。

高純 H_2中（露点－70℃）であっても，R 4286のみは，酸化の影響を避けられなかった。活性化エネルギーは，やや大きく，結果が，露点に依存し，試験後の表面は，褐色に酸化されていた。

5．3．2　還元ガス中の水素透過

候補合金のH_2透過量は，還元ガス中では，時間とともに減少するという一般的傾向を示す。図7に見られるように，長時間側で，透過量は$t^{-1/2}$に比例する。この傾向は，高温になるほど，顕著になり，より短時間から，$t^{-1/2}$に従った。

一方，900℃，1000℃においては，50時間付近で，単調な時間依存性からはずれて，時間依存曲線に“こぶ”を示すものも認められた。50時間後の透過量で比較すると，ハステロイXR-51，113M，KSN，SZは高温になるほど，透過量は減少し，NSC-1については変化がなく，R 4286はむしろ増加した。

腐食増量（50時間）の温度変化と，透過量の温度依存性を比較した結果，ハステロイXR-51においては，透過量は，腐食増量の逆数にほぼ比例した。

50時間後のH_2透過量（表面生成物律速）も，圧力の1/2乗に比例した。また，活性化エネルギーは純 H_2中の値（合金地に対する値）と似通っていた。

試料表面の生成物は，すべての候補合金について，CrO_3が主であり，特にハステロイX-51及びSZは，$MnCr_2O_4$，Rは Ti 酸化物が含まれていた。

5．4　考　察

純 H_2中の透過量の圧力依存性より，これらの合金中では，H_2は原子状に解離して存在し，拡散律速によってH_2透過が行われていると考えられる。透過度の合金による大小関係は，正の因子 Ni[7),8)]，Fe[9)]，Co[10)] 及び負の因子，W，Mo[11)]によって，当量的な考え方が成り立つと考えられる。純H_2であっても，微量の水分を含んでいるため，Al，Tiなど，酸化物の生成自由エネルギーの低い元素に関しては、酸化は避けられないので，R 4286では，Ti酸化物による影響がみられた。

還元ガス中では，表面酸化物によって透過量が減少するが，その過程は，二層モデルによって記述された。透過量の時間依存性は，合金地に，酸化物が生成し，その厚みが放物線則（$\propto t^{1/2}$）に従って成長する過程を反映していると説明される。その結果，表面生成物の透過阻止能が定義され，合金による序列は，1000℃

において，113M＞NSC－1＞ハステロイXR-51＞SZ＞KSN＞R4286となった。Tiを含むCr_2O_3は，透過阻止能が良くなく，更に，長時間側で，クラックが発生して，透過の時間依存性に“こぶ”が現れた。

従来，表面酸化物層が生成した場合，H_2透過量が圧力に比例するといわれているが[12]，本実験の結果は圧力の1/2乗に比例し，酸化物中において，H_2が解離している場合もあることが示された。

6　ヘリウム及び水素中高温短時間引張特性

ハステロイXR-51，インコネル617，提案合金7種（表7，試験No.9参照）及び提案合金5種（同表，試験No.11参照）についてそれぞれ高純He中及び高純H_2中，900℃，1000℃及び1050℃での短時間引張特性を求めた。引張速度はJIS規格に準じた。

高純He中提案合金の引張強さ及び0.2%耐力は，インコネル617に比べいずれの温度においても同等あるいは優れている。破断伸びは炭化物析出型合金(NSC-1，SZ）及びインコネル617が大きく，α-W析出型合金（KSN，113MA）及びR4286は小さい。断面減少率も破断伸びと同様の傾向であった。H_2中の引張強さ及び0.2%耐力は，He中の両特性とほぼ同じであるが，H_2中の破断伸び及び断面減少率は，He中の両特性に比べ減少の傾向がみられた。

7　材料劣化

7．1　まえがき

オーステナイト型耐熱合金を高温に保持すると，炭化物をはじめとする析出物の生成，あるいは粗大化が起こる。これらは材料の機械的性質に大きな影響を及ぼし，時効脆化の原因となる。更に応力の作用下で変形が起こっているクリープ過程では析出，粗大化は促進されることが当然予想され，いわゆる応力時効脆化の原因となる。本章では応力時効をクリープ試験を中断することにより与えた試料を引張試験し，クリープ中の材料劣化現象を検討した。

7．2　実験方法

NSC-1，SZ，KSN，113MA，R4286及びインコネル617について，1000℃で1000時間と3000時間に各1%のクリープ伸びを生ぜしめる応力によりクリープ試験を行い，上記時間経過後試験を中断し，スケールは研削せずそのまま室温と1000℃で引張試験した。

7．3　実験結果と考察

1000℃，1000時間及び3000時間の応力下時効材の短時間引張強さ及び0.2%耐力は，同一条件下の無応力材に比べ概して劣る。これは応力により組織変化が促進されるためで，特に粒界炭化物が粗大化した場合などは顕著である。また劣化現象は破断伸びあるいは絞りにより顕著に現れる。

8　疲労・クリープ重畳特性

高温ガス炉中間熱交換器用材料ではクリープ強度の改善のほかに炉の起動停止に伴なう熱サイクルに起因した疲労損傷を加味して検討する必要がある。ここでは提案合金の高温強度特性を疲労とクリープの相関の面から検討する。

疲労試験機はHeガス環境用のチャンバーと加熱炉を取りつけた油圧サーボ型試験機（±5 ton）で，6.6×10^{-12}atmまで真空引した後ガス置換し，高周波誘導加熱により試験片（図8）を加熱することができる。

選定された提案2合金の55年度溶製材（KSN及び113MA）について，ループHe（表5参照）中，1000℃，ひずみ速度6%/min，全ひずみ幅2.0～0.3%の三角波の疲労試験及び引張保持時間1，6，60分を導入した台形波の疲労・クリープ重畳試験を行った。

三角波の場合には，ループHe中での疲労寿命は大気中での結果と比較し，KSNでは大差なく，113MAでは長寿命側にずれている。引張側に保持時間を導入した台形波の場合には（図9）両合金とも，引張保持時間の増加とともに疲労寿命は低下し，ひずみ幅の小さいほどこの効果は大きい。また113MAはKSNに比べこの減少の割合が小さいことなどが判明した。

疲労破断後の破面組織観察によると，両合金ともに粒界破面が主流であった。保持時間の導入によりKSNでは破壊様式に変化がなかったが113MAでは粒界が複雑になり，界面が不鮮明になった。き裂面生成物を分析した結果，KSNではクロム酸化物であり，113MAでもクロム酸化物であるが，き裂に先行してTiの内部酸化物が粒界に観察された。

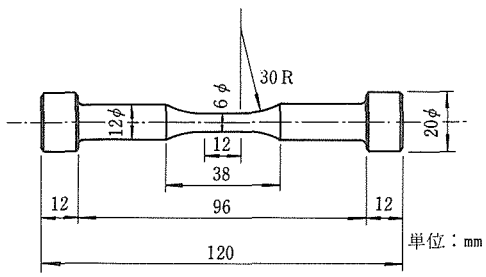


図8　疲労試験片の形状

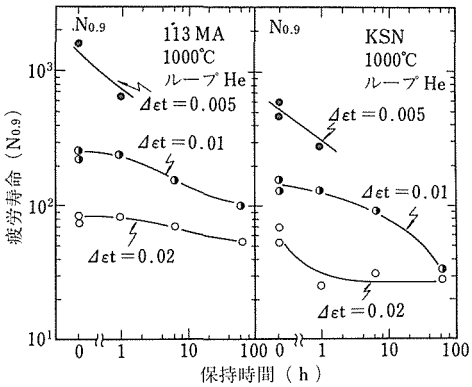


図9　113MA と KSN 合金の疲労寿命と保持時間の関係

9　熱伝導率及び線膨張係数

9．1　まえがき

材料のサーマル・ラチェット特性を比較するには，発生応力に影響を与える材料定数の比較が必要である。本章では，熱応力に影響する材料定数のうち，熱伝導率及び線膨張係数を測定した。

9．2　実験方法

9．2．1　熱伝導率

10mm×10mm×1mmt の板状試験片（表面仕上▽▽▽）を用い，レーザ・フラッシュ方式熱定数測定装置により熱拡散率を求め，次式により熱伝導率を算出した。

熱伝導度＝熱拡散率×密度×比熱

なお，測定は室温，700℃，800℃，900℃ 及び1000℃の5点とした。熱拡散率は各測定温度における値を用い，比熱はインコネル 617 のカタログ値から求めた各温度における値を他合金に対しても代用した。また密度もインコネル 617 の室温値を他合金に対しても代用した。

9．2．2　線膨張係数

3mmφ×10mmℓの円柱状試験片を用い，変態測定装置により室温から 700℃，800℃，900℃ 及び1000℃ までの平均線膨張係数及び上記温度における瞬間値を±25℃と±50℃の平均により求めた。

9．3　実験結果と考察

提案合金（NSC-1，SZ，KSN，113MA 及び R4286）とインコネル 617につき測定した結果は次のとおりである。

提案合金の熱伝導率はインコネル 617 より若干小さい程度であるが，900℃以上になると KSN と 113MA が急に増加する。また，提案合金の線膨張係数はインコネル 617 とほぼ同等であるが，とくに瞬間値で，温度が上がるに従い差が現れるようになり，1000℃ では R4286が極端に大きくなる。これはγ′の線膨張係数の温度係数が高温側で急増する[13]ためと考えられる。

10　還元ガス雰囲気試験供試体の分析

10．1　まえがき

還元ガス加熱器内における炭素の析出現象並びに伝熱管金属材料の受ける影響を加圧下において実験的に確認することを目的とし，更に還元ガス圧力・組成の最適範囲の選択に指針を与えるために実施されたものである。

10．2　実験方法

供試体は NSC-1，SZ，KSN，113MA，R4286及びインコネル 617 の計6合金であり，図10に供試体の形

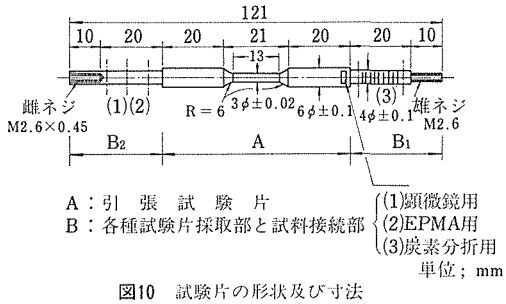


図10　試験片の形状及び寸法

表14　還元ガス雰囲気加熱試験のガス圧・ガス組成及び試験条件

Run	ガス圧 kg/cm²G	試験温度 ℃	水素比 H_2/H_2+CO [VOL/VOL]	酸化度 H_2O+CO_2/H_2+CO [MOL%]	酸化剤 CO_2 or H_2O	試験時間 hr
0	6	650	0.77	0.05	CO_2	78
1	2	650	0.85	0.05	CO_2	181
2	2	900	0.85	0.05	CO_2	240
3	4	650	0.95	0.05	CO_2	240
4	4	900	0.95	0.05	CO_2	240
5	4	650	0.85	0.05	CO_2	240
6	4	900	0.85	0.05	CO_2	93
7	4	650	0.77	0.05	CO_2	90
8	4	900	0.77	0.05	CO_2	27
9	6	650	0.85	0.05	CO_2	72
10	6	900	0.85	0.05	CO_2	99
11	4	650	0.85	0.05	H_2O	226
12	4	900	0.85	0.05	H_2O	120

状，寸法及び各種分析試験用の試料採取位置を示す。これらの供試体を，千代田インコラス（還元ガス雰囲気加熱試験装置）により，表14に示す条件で試験を行った。試験前後の試料について，(1)炭素分析，(2)組織検査，(3)硬度分布測定，(4)引張試験，(5)元素分布側定（EPMA）を行った。また，インコラス反応炉内部の位置による各種特性のばらつきを調べるための予備実験（Run No.O）を行った。

10．3　実験結果及び考察

試験中に炭素の折出が多く，目標時間の240時間を完了できたのはRun No.2からNo.5までの4つのRunのみであった。この点を考慮して各分析試験結果を要約する。

全炭素量の分析結果は次のとおりである。各Run別に素材に対するCの増減をみると，Run 1ではKSNが，Run 2とRun 5ではKSNとR4286がそれぞれ増加している以外はすべてのRunで若干減少の傾向がみられる。

一方，EPMAにより試料表面より内部へのCの濃度分布を分析した結果，NSC-1，SZ，KSN及び113MAの表面近傍にC濃度の高くなったRunがみられた。試験温度は900℃より650℃の場合にC濃度の高くなる傾向がみられた。R4286とインコネル617はほとんどすべてのRunで表面C濃度が高くなっていた。これらのC量の増減は一応，浸炭と脱炭に対応すると考えられる。

試料表面近傍の顕微鏡組織を観察すると，900℃のRunではすべての合金に変質層がみられ，R4286とインコネル617には内部酸化層が観察された。650℃の場合は変質層及び内部酸化層ともに認められなかった。

試料表面硬度は，650℃のRunではほとんど変化がみられないが，900℃のRunではいずれも軟化している。そしてKSNとR4286では表面より数百μm入ったところで硬度の上昇が認められた。これは内部酸化層の内側に浸炭が生じているためである。

還元ガス雰囲気加熱後の試料の引張試験の結果，引張性質に対する各Runの影響は判然としなかった。また，C分析，顕微鏡組織及び硬度分布との関連性も明らかにされなかった。

11　総　　括

昭和48年度提案5合金，昭和50年度提案6合金及び比較のための在来合金として，1～2種の合金について各種の確性試験を実施した。

得られた結論について要約する。

1）大気中1000℃，5万時間のクリープ破断強さとして1kgf/mm^{2}以上を有すると考えられる合金は，SSS 410，R4286，KSN及び113MAの4合金である。これら合金のうちSSS410を除く3合金の温度・応力変動下のクリープ破断強さは，静的クリープ破断強さに比べ，R4286合金では大差なく，KSN及び113MAの両合金においては劣化する。

2）酸化，窒化及び脱浸炭などの表面反応が関与するクリープ破断強さの影響としては，脱炭が劣化の重要な因子として挙げられ，若干の浸炭はあまり影響のないこと，そのほかCr欠乏層の生成に伴うα-W欠乏層，及びγ'欠乏層，内部酸化の生成も劣化の一因と考えられる。

3）800℃の水蒸気中では，保護的酸化皮膜が生成されやすく，脱浸炭は生じない。1000℃のHe中においては，保護的酸化皮膜が生成し難く，脱浸炭は合金組成と含有不純ガス量により影響される。900℃の還元ガス中においては，概して保護的酸化皮膜を生成するが，合金によっては若干の脱炭または浸炭を生ずるものもある。また脱浸炭は応力により促進される。これら雰囲気中での耐食性については，NSC-1，SZ及びハステロイXRは概して優れている。

4）還元ガス中における水素透過度は，表面酸化物の生成により著しく減少するが，初期を除きその時間依存性は，酸化物の生成速度と密接な関連を有する。

5）純ヘリウム中1000℃近辺における短時間引張強さ，0.2%耐力については，インコネル617に比べ提案合金は，同等ないし優れている。また純水素中の両特性は純ヘリウム中に比べほぼ同じであり，両特性の優れているものは，破断伸び，断面減少率は小さく，純水素中では純ヘリウム中に比べ低下の傾向がみられる。

6）1000℃，1000時間及び3000時間の応力下時効材の短時間引張強さ及び0.2%耐力は，同条件下の無応力材に比べ概して劣る。これは応力により組織変化が促進されるためで，特に粒界炭化物が粗大化した場合に顕著である。

7）1000℃のHe雰囲気中における疲労寿命（三角波）は，KSNでは大気中に比べほぼ同等であるが，113MAでは長寿命で，更に台形波，引張保持の場合，両合金とも保持の導入により寿命は短かくなるが，この傾向はKSNが113MAに比べ大きい。

8）提案合金の熱伝導率は，インコネル617より若干小さいが，KSNと113Mは900℃以上で急激に増加する。また提案合金の熱膨張係数は，900℃まではインコネル617と同等であるが，R4286は高温で急激に増加する。しかし室温からの平均値ではほかの合金と

大差ない。

9）酸化度（H_2O+CO_2/H_2+CO）0.05で種々の水素比（H_2/H_2+CO），圧力下の還元ガス雰囲気中加熱試料につき検討した。脱浸炭，内部酸化などの腐食挙動は合金によりかなり異なることが知られた。しかし650℃では浸炭，900℃では表面の内部酸化層の内側に浸炭の傾向がみられた。

10）113MAとKSNの両合金のHe雰囲気中，1000℃，5万時間のクリープ破断強さは，1 kgf/mm²以上と推定され，所期の目標性能を充分満足する可能性がきわめて大きい。

最後に，研究開発のアレンジをされた工業技術院の方々，委員会で助言と激励を賜った耐熱合金の専門家の皆様，実務の点でお世話になった研究組合の方々，及びその他関係各位の皆様に深く感謝致します。

参考文献

1）小池喜三郎，小林敏治，新井　隆，渡辺　亨，依田連平：研究報告集3，(昭和57年版)，184.
2）高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発（超耐熱合金の研究開発）最終成果報告書（金材技研），1981. 3.
3）板垣孟彦，渡辺　亨，依田連平：日本金属学会誌，40 (1976)，914.
4）四竈樹男，田辺龍彦，藤塚正和，吉田平太郎，渡辺亮治：鉄と鋼，66 (1980)，112.
5）阿部冨士雄，坂井義和，荒木　弘，鈴木　正，吉田平太郎，渡辺亮治：鉄と鋼，68 (1982)，2531.
6）Gurry, R. W.：Trans. AIME, 188 (1950), 671.
7）Smialowski, M.："Hydrogen in Steel", Pergamon Press, (1962).
8）Lange, K. W. and Schenck, H.：Z. Metallk., 60 (1969), 62.
9）Schenck, H. and Lange, K. W.：Arch. Eisenhuttenw., 37 (1966), 69.
10）Caskey Jr., G. R., Derrick, R. G. and Louthan Jr., M. R. R.：Scripta Met., 8 (1974), 481.
11）Frauenfelder, R.：J. Chem. Phys., 48 (1968), 3955.
12）Strehlow, R. A. and Savage, H. C.：Nucl. Technol., 10 (1974), 127.
13）福地正明，渡辺勝也：私信

研究発表

（口頭）

1）インコネル617合金の大気中における高温長時間クリープ破断特性，小池喜三郎，新井　隆，古屋宣明，小林敏治，渡辺亨，依田連平，日本鉄鋼協会，55. 10.
2）原子力製鉄用耐熱合金の大気中クリープ破断特性，小池喜三郎，新井　隆，渡辺　亨，小林敏治，中沢静夫，依田連平，日本鉄鋼協会，56. 4.
3）原子力製鉄用耐熱合金の大気中クリープ過程中における材料劣化，新井　隆，小池喜三郎，渡辺　亨，小林敏治，古屋宣明，依田連平，日本鉄鋼協会，56. 4.
4）インコネル617の真空中クリープ破断特性，阿部冨士雄，坂井義和，田辺龍彦，鈴木　正，吉田平太郎，日本鉄鋼協会，55. 10.
5）原子力製鉄用耐熱合金の不純ヘリウム中及び還元ガス中のクリープ破断特性，田辺龍彦，坂井義和，四竈樹男，藤塚正和，吉田平太郎，渡辺亮治，日本鉄鋼協会，56. 4.
6）原子力製鉄用耐熱合金の不純組成の異なるヘリウム中のクリープ破断特性，阿部冨士雄，坂井義和，鈴木　正，田辺龍彦，荒木　弘，吉田平太郎，日本鉄鋼協会，56. 4.
7）種々の高温ガス炉ヘリウム雰囲気におけるインコネル617の腐食，平野敏幸，岡田雅年，荒木　弘，吉田平太郎，渡辺亮治，日本金属学会，53. 10.
8）高温ガス炉ヘリウム雰囲気中における耐熱合金の腐食，平野敏幸，荒木　弘，岡田雅年，吉田平太郎，渡辺亮治，日本鉄鋼協会，54. 4.
9）高温ガス炉近似ヘリウム雰囲気中における耐熱合金の脱浸炭特性について，平野敏幸，荒木　弘，岡田雅年，吉田平太郎，渡辺亮治，日本鉄鋼協会，54. 10.
10）インコネル617の不純ヘリウム中における脱炭及び浸炭，坂井義和，田辺龍彦，鈴木　正，吉田平太郎，日本鉄鋼協会，55. 10.
11）高温ガス炉近似ヘリウム雰囲気中における耐熱合金の酸化，平野敏幸，荒木　弘，吉田平太郎，日本金属学会，55. 10.
12）原子力製鉄用耐熱合金のヘリウム及び高温水蒸気中における腐食，平野敏幸，阿部冨士雄，岡田雅年，野田哲二，吉田平太郎，渡辺亮治，日本鉄鋼協会，56. 4.
13）15%CO+5%CO_2/H_2ガス中におけるインコネル617の腐食，四竈樹男，田辺龍彦，藤塚正和，吉田平太郎，渡辺亮治，日本金属学会，53. 10.
14）還元ガス雰囲気中材料試験の諸問題，四竈樹男，藤塚正和，田辺龍彦，吉田平太郎，渡辺亮治，日本鉄鋼協会，54. 4.
15）還元ガス雰囲気中での鉄基合金の腐食挙動，四竈樹男，坂井義和，田辺龍彦，藤塚正和，吉田平太郎，渡辺亮治，日本鉄鋼協会，54. 4.
16）還元ガス中でのアルメルークロメル熱電対の劣化，四竈樹男，田辺龍彦，藤塚正和，吉田平太郎，渡辺亮治，日本鉄鋼協会，54. 10.
17）原子力製鉄用耐熱合金の還元ガス中における高温特性，四竈樹男，藤塚正和，田辺龍彦，北島正弘，吉田平太郎，渡辺亮治，日本鉄鋼協会，56. 4.
18）ハステロイXRの還元ガス中における水素透過，岸本直樹，田辺龍彦，吉田平太郎，渡辺亮治，日本鉄鋼協会，55. 4.
19）原子力製鉄用耐熱合金の水素透過，岸本直樹，田辺龍彦，荒木　弘，平野敏幸，吉田平太郎，渡辺亮治，日本鉄鋼協会，56. 4.
20）Correlation Between Corrosion and low Cycle Fatigue Behavior of Ni-Cr-W Alloys in Simulated HTGR Helium, Furuya, K., Hirano, T., Kainuma, T. and Yoshida, H., 第3回JIM国際シンポジウム「耐熱金属材料の高温腐食」，57. 11.

（誌上）

1）Ni-20Cr-3W合金の高温クリープにおける異常性と雰囲気の関係，板垣孟彦，渡辺　亨，依田連平，日本金属学会誌，40 (1976)，914.
2）高温還元ガス中材料試験の問題点とその対策，四竈樹男，田

辺龍彦，藤塚正和，吉田平太郎，渡辺亮治，鉄と鋼，66 (1980)，418.
3) 二種類の高温ガス炉用不純ヘリウム中における耐熱合金のクリープ破断特性，阿部冨士雄，坂井義和，荒木　弘，鈴木　正，吉田平太郎，渡辺亮治，鉄と鋼，68 (1982)，2531.
4) インコネル617の雰囲気中クリープ破断特性，田辺龍彦他，耐熱金属材料研究委員会報告，20 (1979)，273.
5) Corrosion of Inconel 617 in Simulated HTGR Helium Environments, Hirano, T., Okada, M., Araki, H., Yoshida, H. and Watanabe, R., Proc. 2nd. US-Japan Semiror on HTGR Safety Technology, 1978年11月, vol. II.
6) Thermodynamic Analysis of Impure Helium of HTGR Materials Testing, Noda, T., Okada, M., Hirano, T., Yoshida, H. and Watanabe, R., Proc. 2nd. US-Japan Seminor on HTGR Safety Technology, 1978年11月, vol II.
7) Corrosion of Inconel 617 in HTGR Grade Helium, Hirano, T., Okada, M., Araki, H., Yoshida, H. and Watanabe, R., Met. Trans., 12A (1981), 451.
8) Carburization and Decarburization of Superalloys in the Simulated HTGR Helium. Hirano, T., Araki, H. and Yoshida, H., J. Nucl. Mater., 97 (1981), 272.
9) Corrosion Behaviors of Inconel 617 in Hydrogen Base Gas Mixture, Shikama, T., Tanabe, T., Fujitsuka, M., Kitajima, M., Yoshida, H. and Watanabe, R., Met. Trans. A, 11A (1980), 1589.
10) Problems with Material Tests in the High-Temperature Gas Mixture 80%H_2+15%CO+5%CO_2, Shikama, T., Tanabe, T., Hirano, T., Fujitsuka, M., Sakai, Y., Araki, H. and Yoshida, H., Z. Metallkde, 72 (1981), 30.
11) Corrosion Behavior of Iron-Base Alloys in the High-Temperature Hydrogen-Base Gas Mixture 80%H_2+15% CO+5%CO_2, Shikama, T., Tanabe, T., Sakai, Y., Fujitsuka, M., Yoshida, H. and Watanabe, R., Z. Metallkde, 72 (1981), 137.
12) The Corrosion Behavior of Chromel and Alumel in the Hydrogen Base Gas Mixture of 80%H_2+15%CO+5% CO_2 at Elevated Temperatures, Shikama, T., Tanabe, T., Fujitsuka, M., Araki, H., Yoshida, H. and Watanabe, R., Trans. JIM, 22 (1981), 291.
13) Deterioration of Electromotive Force of Chromel-Alumel Thermocouples in Reducing Atmospheres at High Temperatures, Shikama, T., Tanabe, T., Fujitsuka, M., Yoshida, H. and Watanabe, R., Met. Trans. A, 13A (1982), 167.
14) 耐熱合金の高温水蒸気中腐食，阿部冨士雄，荒木　弘，吉田平太郎，耐熱金属材料研究委員会報告，22 (1981)，393.
15) The Effect of Grain Size on the Corrosion Behaviour of Inconel 600 in High Temperature Steam, Abe, F., Araki, H., Yoshida, H., and Watanabe, R., Corros. Sci., 21 (1981), 819.

金属表面の物性に関する研究

経常研究
金属物理研究部
能勢　宏，浅田雄司，坂田君子
昭和53年度～昭和55年度

要　約

Co蒸着膜の強磁性共鳴を測定して表面スピンの拘束状態を調べた。表面スピンの拘束力を決めるのは表面磁気異方性であると考えると実験結果はよく説明される。

Pb—Ni二重膜の超伝導特性を測定し，近接効果を調べた。強磁性Ni薄膜をPb膜上に蒸着すると近接効果によりTcは低下するがHcはPb膜のものより高くなる。Ni膜が磁束量子の強いピン止め力として作用することがわかった。油拡散ポンプを用いた真空装置でPb膜を作製するとPb膜表面に炭素が吸着してPb膜の酸化の進行を防止することがわかった。

Ti/TiSi接合材をホットプレス法で作製し，その界面をX線マイクロアナライザー，及び走査型電顕によって観察した。界面では約7μmの領域にわたってSi及びTiが相互拡散し，組成比が徐々に変化する中間化合物を形成している。この中間化合物の組成比中には共晶点を含むため，焼結状態は緻密で，強固な接合をしていることが判明した。

1　緒　言

固体の表面が関与する現象は非常に多い。光の吸収及び反射，電子の放出など，光や電子に関する現象，摩擦や潤滑などの機械的性質に関する現象，腐食，接着，吸着，触媒作用などの化学的な現象は，それぞれ固体表面が関与する問題である。既に固体表面あるいは界面はいろいろの工業において重要な役割を果していることが認識されており，それぞれの分野で研究が進んでいる。本研究では金属表面及び界面が関与する問題で，まだ研究が進んでいない分野での表面の役割を研究することを目的とした。ここで取り上げたのは表面磁性の問題及び超伝導の近接効果の問題である。また，高融点金属の表面加工法と関連して窒化物の接合界面における密着性の問題も取り上げて研究を行った。

2　表面磁性

表面分析法の発達により表面磁性を研究する方法はいくつかあるが，ここでは強磁性共鳴を用いてCo薄膜のスピン波共鳴を調べた。試料はガラス下地の上に真空蒸着法によりCoを蒸着したものである。スピン波共鳴の結果は蒸着速度や下地温度などの蒸着条件によって変化するが，Co膜の片面又は両面をAgで被覆すると，共鳴現象はより複雑になる。これはスピン波共鳴の起因が表面スピンの拘束にあり，その拘束状態がAg膜で被覆することにより変化するためと結論された。表面スピンの拘束状態の変化は共鳴点の間隔，半値巾及び吸収強度の変化として測定される。表面スピンの拘束力を決めるのは表面磁気異方性と考えられるから，異方性の符号，大きさが自由表面側と下地側とで異なることを考慮して計算すると，スピン波共鳴の結果を定量的に，かつ統一的に説明することができた。

3　超伝導の近接効果

超伝導体と他の固体を接触させると超伝導を生ずる電子が接触している固体の中にしみ出し，そこでの相互作用によって超伝導の性質が変化する。これを超伝導の近接効果という。超伝導体がバルクの場合はこの効果は小さく，無視できる。金属薄膜の超伝導遷移温度T_c及び臨界磁場H_cの値を表面，界面の問題としてとらえるならば，従来の値は表面が絶縁体（空気，真空，ヘリウムガスなど）と接触している場合の値ということができる。ただし，この場合は近接効果としては無視できるほど小さい。近接効果が大きくなるのは

超伝導体の電子に相互作用を及ぼす金属，特に超伝導と反対の作用を及ぼす強磁性金属を接触させた場合である。これまでに近接効果の測定は多くなされてきたが[1]，おもに T_c の変化を調べたものである。実験結果は de Gennes の理論[2]でおおよそ説明される。しかし，H_c については理論も実験も検討に値するものはない。本研究では超伝導体として鉛（Pb）を用いた。鉛についてはバルク及び薄膜についてすでに多くの実験があり，その超伝導特性は確立されている。この鉛膜上に強磁性金属である Ni を蒸着して H_c を測定した。

鉛薄膜の超伝導は既に研究しつくされているが，ここでは近接効果を研究するためにイオンポンプ（IP）を用いた超高真空中で真空蒸着法により Pb 膜を作製した。加熱源としてはタングステンのボートを用いた。Pb 薄膜は真空中から取り出すと，かなりの速度で酸化が進行する。50nm 以下の Pb 膜は酸化のために超伝導特性を測定することができなかった。一方，従来行われていた拡散ポンプを用いた真空装置で Pb 膜を作製すると，酸化速度は遅く，超伝導特性を調べるのに支障はなかった。この原因を調べるためにオージェ電子分光(AES)を用いて Pb 膜の表面状態を調べた。AES によれば，拡散ポンプ系を用いて作製した Pb 膜の表面には炭素の吸着が認められたが，IP 系を用いて作製した Pb 膜の表面には炭素の吸着は認められなかった。この結果は，Pb膜の表面が炭素でおおわれていると酸化は内部にまでは進行しにくいことを示している。従来の Pb 膜の超伝導研究で酸化による悪影響が現われなかったのは，拡散ポンプを用いた真空装置で Pb 膜を作製していたために，表面に炭素が吸着して酸化を防いでいたためであることがわかった。

超伝導の近接効果を調べるためには界面が大きな部分を占めるように鉛膜の厚さは d_{Pb}～100nm 程度が望ましい。また，Ni 膜が厚過ぎると Pb 膜の T_c が低下して超伝導特性が測定しにくくなる。上に述べた酸化の問題も考慮して，試料は拡散ポンプを用いた真空系で作製した。**図1**はガラス下地の上に 120nm の Pb を蒸着し，その上に 8 nm の Ni を蒸着した二重膜について H_c を測定した結果である。ここで H_c は温度一定で磁場を変えたとき，電気抵抗が残留抵抗の½まで回復した点をもって定義した。$H_{c//}$ と $H_{c\perp}$ は磁場の方向が膜面に対してそれぞれ平行，垂直の場合の H_c を表している。参考のために Pb 膜の H_c の値も図に示した。Pb-Ni 二重膜は Pb 膜に比べ T_c は少し低いが H_c は高い値を示した。これは一例であるが，定性的には T_c を大きく低下させない程度に超伝導 Pb 膜上に強磁性

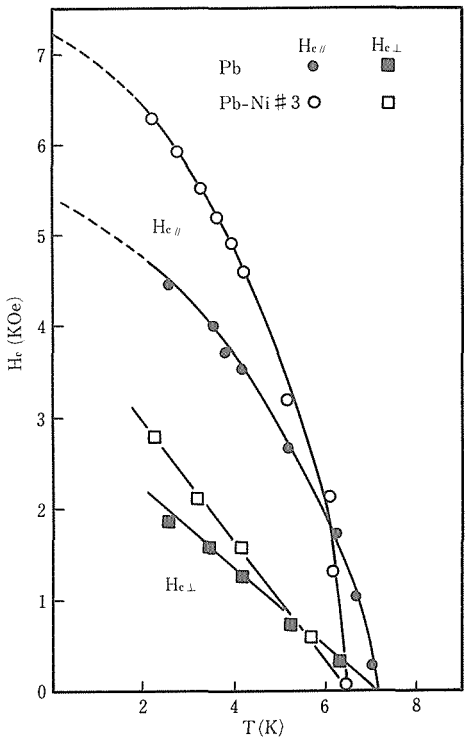


図1 Pb 膜（d_{Pb}～120nm），及び Pb-Ni 膜（d_{Pb}～120nm, d_{Ni}～8 nm）の H_c

金属を蒸着すると H_c は Pb 膜のそれより高くなるといえる。強磁性金属を粒子あるいは薄膜として超伝導体と接触させたとき，磁性原子を超伝導体中に固溶させたときのようには T_c を急激に低下させないが，磁束量子のピン止め力としては効力を発揮すると考えられる。

すでに述べたように，拡散ポンプ系を用いて蒸着したとき，蒸着膜の表面には炭素が吸着している。したがって，Pb 膜と Ni 膜の二重膜をつくるとき，その界面に炭素が介在していることも考えられる。超伝導鉛膜上に強磁性 Ni 薄膜を蒸着したとき，近接効果によって H_c がどのように変化するかを詳細に議論するためには，超高真空中で二重膜を作製し，空気中に取り出すことなく，その場で超伝導特性を測定する必要があろう。

4　金属／セラミックス界面の密着性

4．1　緒　言

金属をセラミックスで被覆して，耐摩耗性及び耐食性等を向上させようとするとき，相互の密着性が重要な課題になる。この研究は，界面の密着性の機構と破

断強度の関係を解明することを目的とした。それに適応する金属／セラミックス接合材をホットプレス法で作製した。最終的には，Ti/Si_3N_4 接合材の作製が目標であるが，第一段階として，Ti/TiSi 接合材を作製し，その界面についての観察を行った。

4．2　Ti/TiSi 接合

4．2．1　試料作製

Ti 粉末を900℃の H_2 気流中で5時間水素化して，表面酸化を除去するとともに，微粉末にするために硬化させた。この粉末にエチルアルコールを加えながら，粒径が10μm 以下になるように粉砕した。

TiSi 粉末は，Ti と Si を原子比で1対1に秤量してよく混合させた後，金型プレスで約 30mmϕ の混合圧粉体に成型した。この圧粉体をホットプレス用カーボンダイス内に設置し，その上に Ti 粉末を入れた。Ti，Si 及び TiSi の融点はそれぞれ約1725℃，1415℃及び約1900℃である。現状では，1200℃以下でしかホットプレスは使用不能であるため，この実験では，1200℃，圧力300kg/cm^2，真空度1×10^{-5}Torr 及び焼結時間30分という条件で，同時反応焼結を行った。Ti/TiSi は強固な接合界面を形成した。この接合焼結体をダイヤモンドブレードで切断して，X線マイクロアナライザー及び走査型電顕用試料を作製した。

4．2．2　Ti/TiSi 接合界面の観察

混合圧粉体を用いて反応焼結させた TiSi について X線回折を行った。TiSiは斜方晶系で，空間群はPnma に属すると考えられている[3]。測定結果は，格子常数 a＝6.562±0.005，b＝3.647±0.003，c＝5.007±0.003Aをもつ斜方晶系と同定された。X線回折線中には遊離した Si の線は全くみられなかったが，Ti のピークらしいものが僅かに観測された。

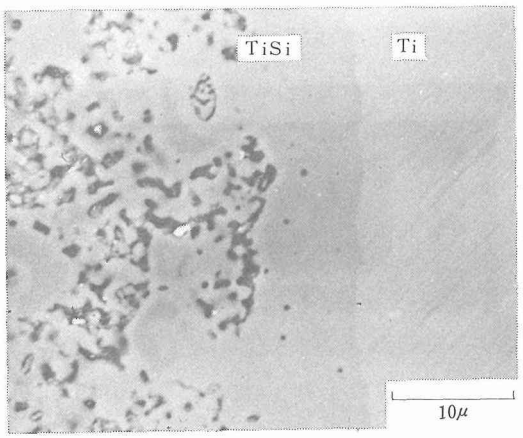


写真1　Ti/TiSi 接合界面

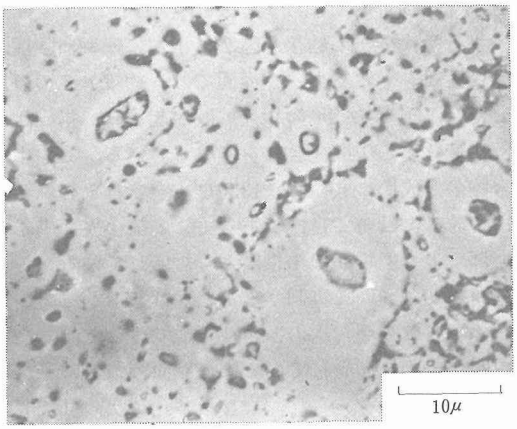


写真2　ホットプレス法で反応焼結させた TiSi

Ti/TiSi 接合界面を走査型電顕で観察した結果を**写真1**に示す。写真にみられるように，Ti の焼結体は非常に緻密でほとんど孔をもたないが，TiSi は多孔質である。**写真2**にみられるように，空孔のところどころに光ってみえるのは SiO_2 である。SiO_2 は Si 原料紛末中にも僅かに含まれている。X線回折線中に遊離したTi に対応する Si がみられなかったのは，SiO_2 が存在するためであろうと考えられる。ガラス状 SiO_2 は，X線回折では測定しにくい。

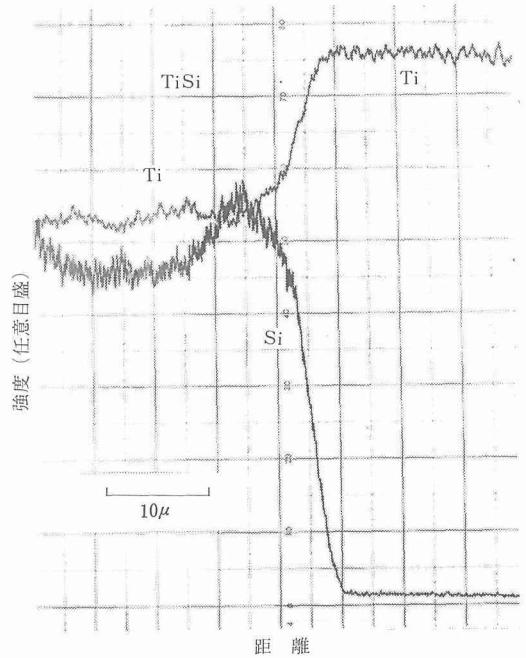


図2　Ti/TiSi 接合界面。X線マイクロアナライザーによる元素分析。

Ti/TiSi接合界面に対するX線マイクロアナライザーによる元素分析の結果を図2に示す。縦軸に強度，横軸に距離をとってある。界面では，約7μmの領域にわたり，Si及びTiの相互拡散が起こり，組成比が徐々に変化する中間化合物を形成している。この中間化合物の組成中に共晶点（1330℃）を含むため焼結状態は，非常に緻密で良好である。この接合界面のふるまいは，走査型電顕の結果によく対応している。

破断強度について実測することができなかったが，上記の観察結果から次のとおり類推することができる：中間化合物を形成している接合界面の強度は見かけ上かなり強いと考えられ，むしろ多孔質状のTiSiの強度が弱いであろうと考えられる。

融点の異なる何種類かの材料を，緻密に焼結させて同時に接合させるためには，粉末の性質，圧力下での焼結温度及び焼結助剤について，更に検討することが必要であろうと考えられる。

参考文献

1）Hilsch, P. and Hilsch, R., : Z. Physik, **180** (1964), 225.
2）de Gennes, P. G., : Rev. Mod. Phys., **36** (1964), 225.
3）Brukl, C., Nowotny, H., Schob, O. and Benesovsky, F. : Monatsh. Chem., **92** (1961), 781.

研究発表

（誌上）

1）Structural Features of $Nb_{1-x}Ti_xO_2$, Sakata, K., Acta Cryst., **1335** (1979), 2836.
2）Ferromagnetic Resonance of Amorphous $Gd_{1-x}Fe_x$ Alloy Thin Films, Sato, T., Sakata, M. and Nosé, H., J. Phys. Soc. Japan, **50** (1981), 2246.

三元半導体の結晶作製とその特性評価に関する研究

経常研究
金属物理研究部
増本　剛，西田勲夫，清沢昭雄，中谷　功
小口信行，高橋　聡
昭和52年度～昭和55年度

要　約

スピネル型クロムカルコゲナイド強磁性半導体，黄銅鉱型II-IV-V_2及びI-III-VI_2族化合物半導体，並びに遷移金属珪化物半導体について，各種電子素子への応用の指針を得るために，それらの結晶成長及び特性評価の研究を行い，下記の結果を得た。

1）スピネル型クロムカルコゲナイド

$CdCr_2Se_4$について，Se蒸気圧－CdSe活量状態図，及びSe蒸気圧とCdSe活量を制御した雰囲気処理による諸性質への影響を明らかにし，その支配的固有欠陥はCr位置に置換したCdであると推定した。

$HgCr_2Se_4$について，電気輸送特性，ショットキー接合の電気的性質，$CdIn_2S_4$との異質接合における光起電力スペクトル，及び分子線法で作製した薄膜における光吸収スペクトルを測定した。その結果，スピネル型強磁性半導体に特有な光学吸収端の赤方偏移現象及びキュリー点付近における電気的性質の異常は，狭い伝導帯電子とCrイオンとのs-d相互作用で説明できることを明らかにし，波長可変半導体レーザの可能性を指摘した。

2価金属イオンを3価金属イオンで置換して得られる欠陥スピネル型クロムカルコゲナイド$M_{2/3+x}Cr_{2-x}S_4$（M：Al, Ga, In, $1/3 \leqq x \leqq 5/3$）について，結晶構造及び磁気的性質を測定し，置換によって生じた空格子点の分布を決定すると共に，空格子点の磁気的性質への影響を定性的に明らかにした。

2）黄銅鉱型化合物半導体

$CdGeAs_2$のエピタキシャル膜を得るために，$CdGeAs_2$-Bi溶液を用いGe基板上への液相エピタキシャル成長実験を行い，$CdGeAs_2$単相多結晶膜が得られる溶液組成を明らかにした。

$CuInSe_2$多結晶膜を真空蒸着法及びスパッター法で作製し，その膜構造及び半導体特性を調べた結果，スパッター膜は単純繊維構造をもつこと，一方半導体特性では真空蒸着膜が優れていることを見い出した。

3）遷移金属珪化物半導体

$MnSi_{1.73}$近傍の各種組成について，ブリッジマン法によって得た結晶の金相学的構造，相の解析及び輸送現象を調べた。その結果，MnSi相と$Mn_{15}Si_{26}$相による特異な金相学的構造，並びに$Mn_{15}Si_{26}$相の禁制帯幅及び伝導機構を明らかにした。

$FeSi_2$を用いた熱発電素子の開発研究を行い，最適素子材料として，p型$Fe_{0.9}Mn_{0.1}Si_2$及びn型$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$を見い出した。更にその素子の量産可能な製造工程も確立した。

1　緒　言

三元化合物あるいは三元混晶の半導体のなかには，広く実用されている元素半導体及び化合物二元半導体に比べ，発光・受光特性，非線型光学特性，熱電特性などにおいて，優れた特性をもつものが種々存在する。しかし，これらの半導体材料には，良質結晶の作製や特性の制御において困難を伴うものも多い。本研究の目的は，以下の特徴ある性質を示す物質について，結晶成長及び特性評価の研究を行い，素子応用への指針

を得ようとするものである。

スピネル型クロムカルコゲナイドMCr_2X_4(M：IIb族及びFe^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}の2価金属イオン，X：VIb族カルコゲンイオン）は，その多くが強磁性半導体として知られ，それらの磁性及び半導体的性質について広く研究されてきた。しかし，状態図や固有欠陥の影響など基本的問題をはじめ，もっとも特徴的な現象である光学吸収端の赤方偏移現象及び負の磁気抵抗効果などについても未解明である。素子への応用の面からも，これらに関する研究が必要である。またその周辺化合物，特に2価金属イオンを3価金属イオンで置換した欠陥スピネル型の化合物は，その結晶構造及び磁性を明らかにすることによって，Crの磁気相互作用に関する知見が得られ，また欠陥の存在による新奇な物性が期待されるものである。

黄銅鉱型II-IV-V_2及びI-III-VI_2族化合物のなかには，電子構造が光起電力素子や発光素子に適しているもの，また大きな非線型光学定数をもち光高調波発生に有望なものなどが見い出されている。本研究では，良質結晶の作製が困難な$CdGeAs_2$の薄膜結晶成長実験及び太陽電池に適した$CuInSe_2$薄膜多結晶の製法と特性の関係を調べた。

遷移金属珪化物半導体は，金属－半導体遷移など興味ある物性を示すとともに，耐熱性・耐酸化性に優れ，高温用熱電材料として有望であることをこれまで明らかにしてきた。本研究期間では，$MnSi_{1.73}$近傍の結晶構造や伝導機構の解明及びCoあるいは，Mnと$FeSi_2$との混晶を用いた実用的熱発電素子の開発を行った。

2 スピネル型クロムカルコゲナイドに関する研究

2．1 $CdCr_2Se_4$の諸性質に及ぼす雰囲気処理の影響

2．1．1 序

スピネル型クロムカルコゲナイドの磁気的性質及び半導体的性質は種々の雰囲気中での熱処理（雰囲気処理）によって変化する。例えば，Se蒸気中で雰囲気処理した$CdCr_2Se_4$はp型電導を示し，一方真空中で熱処理したものは高抵抗のn型半導体となることが報告されている。これらの事実は，CdやSeの空格子点など構成元素に関する格子欠陥（固有欠陥）が，これら化合物の諸性質に大きく影響することを示唆している。スピネル型クロムカルコゲナイドの特異な物性を理解するために，また様々な素子への応用を図る上で，その固有欠陥のふるまいを把握し，諸性質を制御することは必要かつ重要な問題である。

スピネル型クロムカルコゲナイドの固有欠陥を制御するためには，三元化合物の状態が2つの成分元素又は成分化合物の組成によって規定されることに対応して，2つの成分を制御した雰囲気中で熱処理することが必要である。このような雰囲気の制御は従来の研究では行われておらず，雰囲気処理条件と諸性質の関係，更に固有欠陥の種類や濃度について明確な知見が得られていない。

本研究では；$CdCr_2Se_4$について，Se_2蒸気圧－CdSe活量(P_{Se_2}－a_{CdSe})状態図を決定し，これを基礎として，P_{Se_2}及びa_{CdSe}を制御して雰囲気処理した$CdCr_2Se_4$の室温での電気的性質及びX線回折相対強度を調べ，それらの結果から固有欠陥の種類と濃度を推定した。

2．1．2 実験方法及び結果

(1) P_{Se_2}－a_{CdSe}状態図の法定　$CdCr_2Se_4$と共存しうる固相はCdSe, Cr_2Se_3及びCr_3Se_4である。Cr_2Se_3と$CdCr_2Se_4$の二相共存試料と気相の平衡は次の式で表される。

$$CdSe\,(\text{in } CdCr_2Se_4 \text{ saturated by } Cr_2Se_3) \rightleftarrows Cd\,(g)+\frac{1}{2}Se_2\,(g)$$

$$K_p\,(T_s)=P_{Cd}\cdot P_{Se_2}^{1/2}/a'_{CdSe}$$

ここでT_sは試料温度，a'_{CdSe}はCr_2Se_3で飽和された$CdCr_2Se_4$中のa_{CdSe}であり，K_pは純粋なCdSeの固相－気相平衡定数である。この平衡蒸気相は，$K_p(T_c')=P_{Cd}\cdot P_{Se_2}$　なるある温度T_c'($<T_s$)でCdSeを凝縮し始める。すなわち，種々の温度差を有する封管中で低温部へのCdSeの凝縮を観測してT_c'を決定した。そして，$a'_{CdSe}=K_p(T_c)/K_p(T_s)$の関係から$a'_{CdSe}$を求めた。このような実験を$P_{Se_2}$を変えて，またほかの二相共存状態についても行い，$CdCr_2Se_4$に関する$P_{Se_2}$－$a_{CdSe}$状態図を得た。

T_s＝1084Kの結果を**図1**に示す。横軸はT_sと封管の低温部温度T_cとの温度差ΔT及びΔTに対応するa_{CdSe}を示す。P_{Se_2max}及びP_{Se_2min}はそれぞれ1084Kで$CdCr_2Se_4$が安定に存在するP_{Se_2}の最大値と最小値を，P''_{Se_2}は$CdCr_2Se_4$がそれより高いP_{Se_2}でCr_2Se_3と低いP_{Se_2}でCr_3Se_4と共存することを示す。○及び×印はそれぞれ，Cr_2Se_3またはCr_3Se_4と$CdCr_2Se_4$の二相共存試料を用いたとき，CdSeが凝縮しなかった条件及び凝縮した条件を示している。●印は，CdSeと$CdCr_2Se_4$の二相共存試料を用いたときCdSe

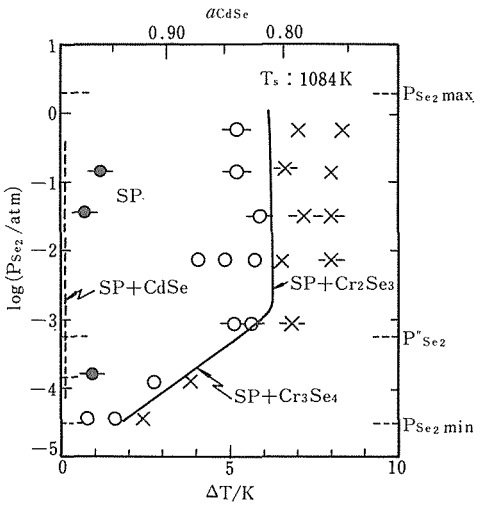


図1　Se_2 蒸気圧，温度差と CdSe の凝縮の関係，及び Se_2 蒸気圧－CdSe 活量状態図（図中　SP：$CdCr_2Se_4$）

が凝縮した条件を示す。これらの結果から状態図は次のように理解される。○と×の境界である実線は Cr_2Se_3 と $CdCr_2Se_4$ 二相共存状態（$>P''_{Se_2}$）及び Cr_3Se_4 と $CdCr_2Se_4$ 二相共存状態（$<P''_{Se_2}$）を表し，破線は CdSe と $CdCr_2Se_4$ 二相共存状態を表す。これらの線で囲まれた領域は $CdCr_2Se_4$ 単相領域を表す。

T_s＝1138及び982K についても同様の状態図を得た。また Cr_2Se_3 と共存する $CdCr_2Se_4$ における a_{CdSe} の温度変化から，$CdSe(s)+Cr_2Se_3(s)\rightarrow CdCr_2Se_4$ なる反応の自由エネルギーを評価し，$\Delta G=-19700+17T$ (J/mol) を得た。

(2)　雰囲気処理の諸性質への影響　　図1から明らかなように，$CdCr_2Se_4$ 中の a_{CdSe} は，$CdCr_2Se_4$ が CdSe と共存するとき $a_{CdSe}=1.0$，また Cr_2Se_3 と共存するとき $a_{CdSe}=0.81$ で，それぞれほぼ一定である。したがって，CdSe または Cr_2Se_3 と共存させながら種々の P_{Se_2} 中で雰囲気処理した $CdCr_2Se_4$ の性質を測定することによって P_{Se_2} 及び a_{CdSe} の諸性質への影響を分離して知ることができる。

雰囲気処理法を図2に示す。第1段階として，Se 溜めをつけた石英封管中で短時間雰囲気処理した後水焼入れする。ついで破線部で封じ，Se溜め部分を切り離して第2段階の雰囲気処理を行う。2段階に分けて処理することは試料中の CdSe 成分が Se 溜め側の低温部へ気相を通じて移動するのを防ぐために必要である。

雰囲気処理の影響を知るために，電子欠陥と関連する比抵抗及びホール係数，また原子欠陥と関連するX線回折強度をそれぞれ室温で測定した。比抵抗及びホール係数の測定には熱間プレスで作製した多結晶試料を，またX線回折強度の測定には粉末試料を用いた。

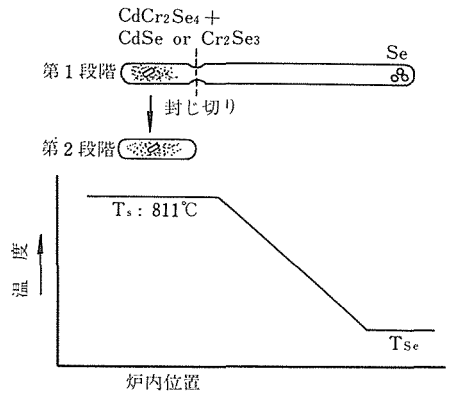


図2　雰囲気処理実験法

比抵抗及びホール係数の結果を図3に，また粉末X線回折の相対強度 I_{220}/I_{311} 及び I_{222}/I_{311} の結果を図4に示す。各図の横軸は最初の雰囲気処理の Se 溜め温

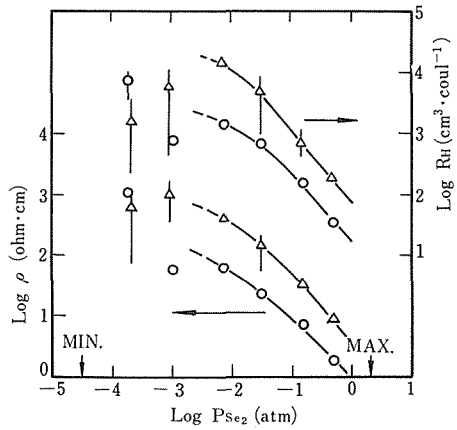


図3　雰囲気処理条件と室温における比抵抗（ρ）及びホール係数（R_H）との関係

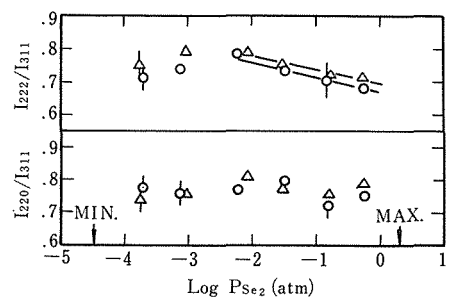


図4　雰囲気処理条件と粉末X線回折相対強度との関係

度に対応する P_{Se_2} である。また○印は $CdCr_2Se_4$ と CdSe 共存処理，△印は $CdCr_2Se_4$ と Cr_2Se_3 共存処理の結果を表す。約 5×10^{-3} 気圧より高い P_{Se_2} 領域で次の結果が得られた。ホール係数から求めた正孔濃度は P_{Se_2} の約1乗に，また a_{CdSe} の約7乗に比例して増加する。またX線回折相対強度 I_{222}/I_{311} は P_{Se_2} の増加とともに減少する。

(3) 固有欠陥の検討　　各種格子欠陥及び電子欠陥の濃度と雰囲気条件 P_{Se_2} 及び a_{CdSe} との関係は，Se_2 蒸気又は CdSe とこれら欠陥の間の，また各種欠陥同志の化学平衡及び結晶の電気的中性条件を考慮して理論的に導かれる。これらの結果と正孔の P_{Se_2} 及び a_{CdSe} 依存性の実験結果を定性的に比較し，固有欠陥は Cr 位置に置換した Cd と推定された。各種アクセプター型欠陥のX線回折強度に対する影響を計算し，またそれら欠陥の P_{Se_2} 依存性の理論値を考慮して，I_{222}/I_{311} の P_{Se_2} 依存性を予測した。その結果，固有欠陥として，正孔濃度の場合と同じく，Cr 位置を置換した Cd を仮定することによって実験結果を説明することができ，その濃度は数%であると評価できた。

本研究で用いた2段階の雰囲気処理法は，三元化合物半導体一般の固有欠陥制御に有効である。また $CdCr_2Se_4$ の固有欠陥に関して得られた知見は $CdCr_2Se_4$ の物性解明に寄与するであろう。

2．2　$HgCr_2Se_4$ の電子的及び光学的性質

2．2．1　序

スピネル型クロムカルコゲナイド磁性半導体の電子的及び光学的性質の特徴は次の2点である。

i）n 型伝導性を示す試料の磁気変態温度近傍における電気抵抗率の急激な温度変化及び大きな負の磁気抵抗効果，

ii）磁気変態温度近傍における温度の低下あるいは外部磁場の増加による光学的吸収端の大きな赤方偏移現象。

これらの特徴は通常の半導体にはみられない性質であり，磁性半導体の電子エネルギー状態の特異性を反映しているものと考えられており，その原因についていくつかのモデルが提案されている。

本研究においては，スピネル型クロムカルコゲナイド磁性半導体のなかで，上記効果が最も大きく，またキュリー温度も約120Kと $CdCr_2Se_4$ についで高いため，実用上使いやすいと思われる強磁性半導体 $HgCr_2Se_4$ について，その特異な電子的及び光学的性質の原因を解明し，これらの結果より，上述した光学的吸収端の赤方偏移現象を利用して，温度あるいは磁場により発振波長を大幅に変化できる，$HgCr_2Se_4$ を用いた波長可変半導体レーザを初めて提案し，その実現の可能性について検討した。

2．2．2　実験結果及び考察

$HgCr_2Se_4$ の大きな赤方偏移現象を示す光学的吸収端に対応する電子遷移に荷電担体が関与しているかどうかを調べるため，$HgCr_2Se_4$ と同じスピネル型の結晶構造をもち，格子定数もほぼ等しい通常半導体 $CdIn_2S_4$ 単結晶エピタキシャル薄膜を，$HgCr_2Se_4$ 単結晶基板上に成長させて，$HgCr_2Se_4$-$CdIn_2S_4$ 異質接合を作製し，この接合の光起電力スペクトルの温度依存性を測定した。この接合の $HgCr_2Se_4$ 側に起因する波長1 μm 以上の光起電力スペクトルの温度依存性を**図5**に示す。297Kで 0.9eV 付近に存在する極大値は温度の低下にともない赤方偏移現象を示し，この偏移量は $HgCr_2Se_4$ の光学的吸収端の赤方偏移量とほぼ一致することがわかった。したがって，この大きな赤方偏移現象を示す光学的吸収端に対応する電子遷移の始状態あるいは終状態に，荷電担体が関与していることが明らかになった。

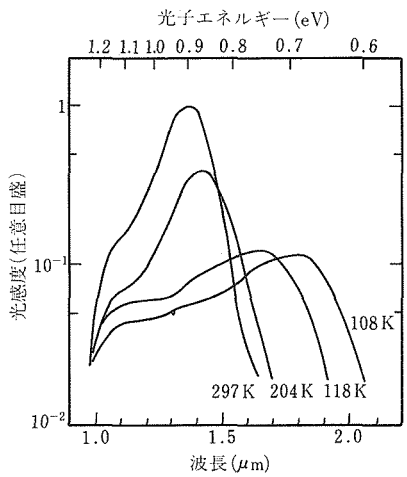


図5　$HgCr_2Se_4$-$CdIn_2S_4$ 異質接合の光起電力スペクトル

次に，この光起電力スペクトルの形状から，赤方偏移現象を示す電子遷移の終状態は伝導帯であると想像されるが，これを確認するため，$HgCr_2Se_4$ 単結晶に Ag を蒸着してショットキー接合を作製し，その電気的特性を調べた。このショットキー接合の障壁高さの温度依存性を**図6**に示す。これは $HgCr_2Se_4$ の光学的吸収端の赤方偏移量と良い一致を示す。したがって，このショットキー接合の障壁高さの変化は，伝導帯下

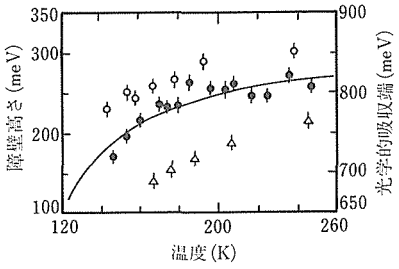


図 6　$HgCr_{1.9}In_{0.1}Se_4$/Ag ショットキー接合の障壁高さの温度依存性，異なった印は異なった試料に対応する。また，$HgCr_{1.9}In_{0.1}Se_4$ 単結晶の光学的吸収端は実線で示してある。

端の電子エネルギーがキュリー点近傍で温度の低下にともない低下するというモデルにより，ほぼ定量的に説明できることが明らかになった。

この結果を更に直接的に確認するため，透明な絶縁体であるスピネル($MgAl_2O_4$)単結晶基板上に，分子線法により，$HgCr_2Se_4$ の単相多結晶薄膜を初めて作製し，その吸収スペクトルを，従来の $HgCr_2Se_4$ バルク単結晶を用いては測定不可能な高エネルギー側まで測定した。295 K におけるこの光吸収スペクトルを図 7 に示す。0.9eV，1.2eV 及び 1.9eV に顕著な電子遷移が存在し，0.9eV 付近の遷移は温度の低下にともない赤方偏移現象を示すが，1.2及び1.9eVの遷移は赤方偏

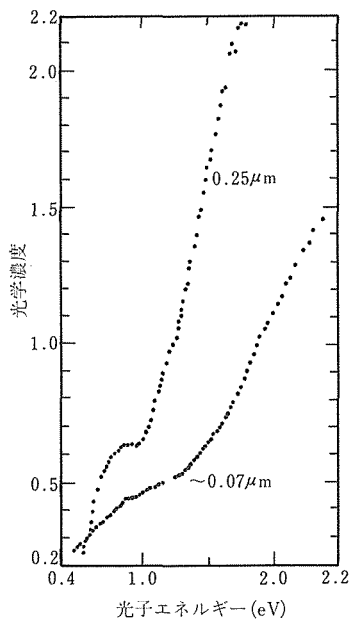


図 7　$HgCr_2Se_4$ 薄膜の295 Kにおける光吸収スペクトル，厚さ 0.25μm 及び約 0.07μm の 2 つの薄膜について示してある。

移現象を示さないことがわかった。また，0.9eV 付近の遷移は比較的幅の狭い遷移であること，及びその強度が強いことより，$HgCr_2Se_4$ の大きな赤方偏移現象を示す光学的遷移は，価電子帯から狭い伝導帯への直接遷移に対応していることが明らかになった。

次に，この伝導帯下端の電子エネルギーは，前述したように，キュリー点近傍で温度の低下にともない低下するが，この原因を確かめるため，In を添加した n 型の伝導性を示す $HgCr_2Se_4$ 単結晶の電気輸送特性をホール効果により調べた。$HgCr_2Se_4$ の伝導電子の移動度の温度依存性を図 8 に示す。伝導電子の濃度は温

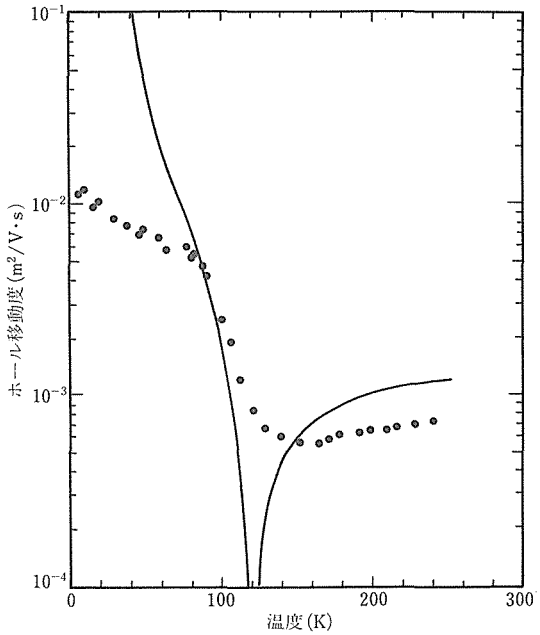


図 8　$HgCr_{1.9}In_{0.1}Se_4$ 単結晶の伝導電子移動度の温度依存性，実線は，伝導電子と Cr イオン間の s-d 相互作用に基づく移動度の理論値である。

度に依らずほぼ一定であるのに対し，この移動度はキュリー点近傍に顕著な極小値をもつことがわかる。この結果は，伝導電子がCr イオンと s-d 相互作用をするという理論により説明でき，伝導帯下端の電子エネルギーの温度依存性はこの s-d 相互作用に起因するものと思われる。また，$HgCr_2Se_4$ の電気的性質の異常，すなわち，n 型試料のキュリー点近傍における電気抵抗率の急激な温度変化及び大きな負の磁気抵抗効果は，伝導電子の移動度の温度及び磁場依存性に起因することが明らかになった。

2．2．3　小括及び今後の発展性

以上より，$HgCr_2Se_4$ の大きな赤方偏移現象を示す光学的吸収端は，価電子帯から，その下端の電子エネルギーが Cr イオンとの s-d 相互作用により，キュリー点近傍で温度の低下にともない低エネルギー側へ移動する狭い伝導帯への直接遷移に対応していることが明らかになった。

したがって，この逆の遷移，すなわち伝導帯から価電子帯への遷移を利用し，伝導帯と価電子帯の間に電子濃度の逆転分布を作ることができれば，$HgCr_2Se_4$ をもちいて発振波長を温度あるいは磁場により大きく変化させることのできる波長可変半導体レーザができるであろう。それには，$HgCr_2Se_4$ と同じ結晶構造をもち，ほぼ等しい格子定数をもち，更に $HgCr_2Se_4$ より大きな禁制帯幅をもつ通常半導体 $HgIn_2S_4$, $CdIn_2S_4$ あるいは $Cu_{x/2}In_{x/2}Cd_{1-x}In_2S_4$ などとの間の異質接合を利用した電流注入法が有望と考えられる。

2．3　欠陥スピネル型クロムカルコゲナイドの結晶構造及び磁性

2．3．1　序

スピネル型クロムカルコゲナイドは空間群 Fd3m を持ち，カルコゲンイオンはほぼ立方最密詰込み構造(32 e 位置）をとっており，M^{2+} イオンはカルコゲンイオンがつくる四面体的すきま(8 a 位置)に位置し，Cr^{3+} イオンは八面体的すきま（16 d 位置）に存在する。陰イオンの最密詰込み構造はそのままにして，2価陽イオンは他の陽イオンで広く置換が可能なため，特異な性質を持ついくつかの新しいスピネル型化合物が誘導されている。その中で3価陽イオン(Al^{3+}, Ga^{3+} 及び In^{3+}) の置換による陽イオン空孔をもつ欠陥スピネル型化合物の存在が知られている。これらの物質について，イオン配置などの結晶構造や磁性などは不明である。しかし，スピネル構造中の空孔の配置や分布の仕方などの構造化学的な問題や Cr イオン間の強磁性相互作用の問題などに関する多くの知見が得られるほかスピネル型のγアルミナのような空孔の化学的活性を利用したガス吸着特性や光照射により透磁率が変化する光誘導磁気効果など，空孔を持つという特殊な結晶構造に起因する新奇な物性が期待される。

本研究では新物質探索の立場から，これらの欠陥スピネル型化合物 $M_{2/3+x}Cr_{2-x}S_4$ (M＝Al, Ga, In) について更に詳しい研究を行った。すなわちX線解析により金属イオンと空格子点の配置を決定し，空格子点の規則配列についても明らかにした。またこれらの磁気的性質の特徴を明らかにし，空格子点の分布という観点から解釈を行った。

2．3．2　実験方法及び結果

(1)　試料の合成　これらの試料は次のようにして合成した。各組成に対応して化学量論比に秤量した各構成元素を，熱分解黒鉛で内面を被覆した透明石英管に真空封入し，750℃ で20時間第1回目の熱処理をし，反応生成物を粉砕混合をしながら，同様な熱処理を更に2回繰返した後，4回目の熱処理として，600°～1170℃の種々の温度で焼鈍した後水焼入れを行った。なお代表的な試料については化学分析を行った。以上のようにして $Al_{2/3+x}Cr_{2-x}S_4$ ($\frac{1}{3} \leqq X \leqq \frac{5}{3}$)，$Ga_{2/3}Gr_2S_4$，及び $InCr_{5/3}S_4$ がスピネル相あるいはスピネル型規則相の単一相として得られた。

(2)　結晶構造　粉末X線回折においてスピネル消滅則を満足する試料については，粉末X線回折計で CuK_α 線により，31個の回折線についてステップスキャニング法で積分反射強度を測定し，一方イオン及び空格子点の配置の異なる4種類のモデルについて，種々のデバイワラー因子と陰イオンの座標 u を変数とし，回折強度を計算し，測定積分反射強度と比較した。またスピネル消滅則を満足しないスピネル型規則相については，電子線による単結晶回折を併用して解析した。その結果次のことが明らかになった。

$Al_{2/3+x}Cr_{2-x}S_4$ は $\frac{1}{3} \leqq X \leqq \frac{5}{3}$ の範囲で，焼鈍温度(600°～1100℃)にかかわらずスピネル構造をとる。また，Ga を含む系では $Ga_{2/3}Cr_2S_4$ が1150℃ 以上がスピネル構造をとる(これを以下 $Ga_{2/3}Cr_2S_4$ 高温相という)。それらのイオン配置はそれぞれ次のとうりである。

$$\begin{cases} Al_{2/3}\ \square_{1/3}\ [AlxCr_{2-x}]S_4, & \frac{1}{3} \leqq X \leqq \frac{5}{3} \\ Ga_{2/3}\ \square_{1/3}\ [Gr_2]S_4 \end{cases}$$

ただし □ は空格子点を，〔 〕の左側は 8 a 位置，〔 〕内は16 d 位置を意味している。また u 変数の値は両者とも0.3825である。すなわち両者とも，空格子点は 8 a 位置に，Cr イオンは16 d 位置に存在しており，残りの席を Al イオンあるいは Ga イオンが占有している。更に Al イオンが16 d 位置を広い範囲で置換するのに対して，Gaイオンは16 d 位置を置換しない。このように，それぞれのイオン及び空格子点には位置に対する固有の嗜好性があることがわかる。また，8 a 位置の平均の価数は常に2価で，その意味で正スピネルであり，スピネル型クロム化合物は常に正スピネルであるという Verwey の規則が成り立っている。

他方，1100℃以下の温度から焼入れした $Ga_{2/3}Cr_2S_4$ は対称性が $F\bar{4}3m$ に低下し，空格子点の規則配列が生

じる(これを以下 $Ga_{2/3}Cr_2S_4$ 低温相という。) また $InCr_{5/3}S_4$ では600℃からこの物質の分解温度1100℃の範囲で常に前者と同様に空格子点が規則配列した構造をとる。これらの構造は次のとおりである。

$$\begin{cases} (Ga_{1/2})^{4a}(Ga_{1/6}\ \square_{1/3})^{4c}[Cr_2]S_4 \\ (In_{1/2})^{4a}(In_{1/6}\ \square_{1/3})^{4c}[Cr_{5/3}In_{1/3}]S_4 \end{cases}$$

すなわちスピネル構造の8a位置は4a位置と4c位置の2つに分かれ，4個のGaイオン又はInイオンが4a位置を占有し，残りのGaイオン又はInイオンと空格子点が不規則に4c位置を占める。更に，Inイオンは16d位置のCrイオンの一部を置換している。ここに現われる空格子規則配列は，同じく陽イオン対陰イオン比が2：3であるγアルミナ(γ-Al_2O_3)及びマグヘマイト(γ-Fe_2O_3)に見られるスピネル類似の空格子規則配列とは本質的に異っている。

(3) 磁気的性質 $Al_{2/3+x}Cr_{2-x}S_4$ ($X=\frac{1}{3}$ 及び $\frac{5}{3}$)，$Ga_{2/3}Cr_2S_4$ 高温相並びに低温相及び $InCr_{5/3}S_4$ の磁気的性質について述べる。これら各粉末を冷間プレスし，焼結させた直径約 3 mm の球状試料を用い，振動試料型磁力計により，液体ヘリウム温度から室温まで磁化及び磁化率を測定した。

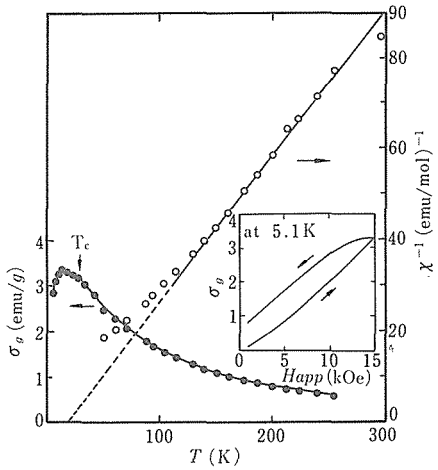


図9 13kOe の磁界中で測定した $Ga_{2/3}Cr_2S_4$ 高温相の磁化及び逆磁化率の温度変化。ただし，挿入図は5.1Kにおける磁化曲線

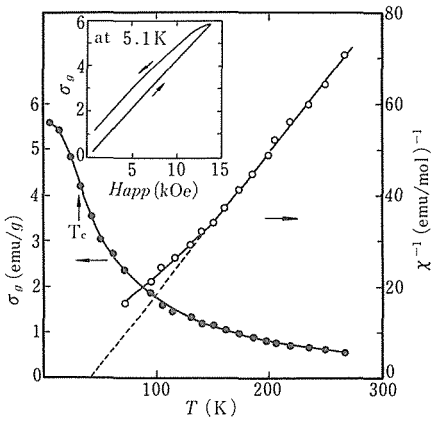


図10 13kOe の磁界中で測定した $InCr_{5/3}S_4$ の磁化及び逆磁化率の温度変化。そう入図は5.1Kにおける磁化曲線

測定結果を図9及び図10に示す。$Ga_{2/3}Cr_2S_4$ 高温相及び $InCr_{5/3}S_4$ は強磁性体であり，強磁性キュリー点 T_c は約30Kである。低温(5.1K)における磁化曲線は強磁性の特徴としてのヒステリシスを示す。しかし磁化の大きさは極めて小さく，また磁界に対してほぼ直線的に増大し，極めて飽和し難いという共通した特異性を示す。T_c 以上の高温では，磁化率はその逆数 χ^{-1} が温度に対して直線的に変化しキュリー・ワイス則に従い，常磁性キュリー点 θ は正でそれぞれ20K及び42Kである。他方，$Ga_{2/3}Cr_2S_4$ 低温相及び $Al_{2/3+x}Gr_{2-x}S_4$ は低温で磁化がヒステリシスを示さず，θ は負であり反強磁性体である。これらの物質はいづれも，キュリー・ワイス則から求めた Cr イオン1個当りの磁気モーメントが，Cr^{3+} イオンのスピン量子数 2/3 から計算される磁気モーメントの値3.87に近いことから，Crイオンは3価イオンとして存在していることがわかる。

先に述べた特異な強磁性の発現は，定性的には8a席に分布した空格子点が磁気モーメントを担っているCrイオンに及ぼす不規則なひずみ場を考慮することにより理解することができる。定量的な解釈はきわめて

表1 欠陥スピネル型化合物 $M_{2/3+x}Cr_{2-x}S_4$ (M：Al, Ga, In) の格子定数と磁性

Compound	a (A)	T_c (K)	θ (K)	n_{eff}/Cr	
$Al_{7/3}Cr_{1/3}S_4$	9.933	—	−6	3.59	Spinel structure
$AlCr_{5/3}S_4$	9.893 (u=0.3825)	—	−66	3.39	
$Ga_{2/3}Cr_2S_4$	9.895 (u=0.3825)	~30	20	3.53	
$Ga_{2/3}Cr_2S_4$	9.888	T_n~10	−95	3.60	Vacancy-ordered spinel structure
$InCr_{5/3}S_4$	10.234	~30	42	3.92	

困難であるが，高濃度の結晶欠陥をもつ不完全系の磁性という新しい問題を含んでいる。

3　黄銅鉱型化合物半導体に関する研究

3．1　$CdGeAs_2$ 薄膜の液相エピタキシャル成長

3．1．1　序

II-IV-V_2 族化合物の中でも特に大きな非線型光学定数を有している $CdGeAs_2$ 化合物については，これまで多くの研究がなされてきたが，その結晶成長が困難なこと，得られた結晶は亀裂を生じやすく，化学量論的組成が不均一であることなどのために諸性質の詳細について明らかにされていない。これらの問題を解決し，良質の単結晶を作製して光学的性質を調べ，素子応用への指針を得るためには，低温での薄膜成長によって結晶を得るのが適当と考えられる。本研究では $CdGeAs_2$-Bi 溶液を用いた液相エピタキシャル結晶成長法により，Ge 単結晶基板上に $CdGeAs_2$ 薄膜の成長を行いその最適条件について調べた。

3．1．2　実験方法及び結果

ネルソン法及びスライドボート法による液相エピタキシャル結晶成長を行うため，予め合成した $CdGeAs_2$ 化合物濃度が0.2～20mol．%の種々の $CdGeAs_2$-Bi 合金の溶液を用いた。また基板としては，(100)，(111)及び(210)面をもつ Ge 単結晶を用いた。まず，ネルソン法においては，基板方位，基板に対する溶液の接触温度(T_c=300～640℃)，降温速度(0.2～4.5℃/min)及び溶質濃度を因子として，それぞれの薄膜結晶成長への影響を調べ，それらの最適条件を検討した。なお，これらの得られた薄膜の組成及び結晶性は光学顕微鏡，X線回折及びX線マイクロアナライザーで調べた。

基板方位及び溶液の接触温度は成長薄膜の組成や結晶性にほとんど影響せず，溶液組成が最も重要な因子であった。すなわち，4.07～5.425mol．%$CdGeAs_2$ の条件で $CdGeAs_2$ 単相の p 型多結晶薄膜が得られ，これより溶質濃度が小さいとき $CdGeAs_2$ が基板上に部分的に堆積し，これより大きい溶質濃度では GeAs が異相として現われた。得られた $CdGeAs_2$ 多結晶薄膜の厚さは約1～5μm であり，結晶成長速度は7～15μm/min であった。また降温速度の低下と共に結晶粒径は小さくなり滑らかな表面が得られた。

次に単結晶薄膜を得るために，以上より求めた最適条件に加えて基板処理及び降温速度を変えながら，スライドボード法による水素ガス雰囲気中で結晶成長を行ったが，ネルソン法の場合と同様にいずれも $CdGeAs_2$ 単相多結晶薄膜を得るにとどまった。

液相エピタキシャル結晶成長法を用いて，$CdGeAs_2$ 単相多結晶薄膜を得るための Bi 中の $CdGeAs_2$ 化合物の濃度及びそれに伴う最適条件を初めて明らかにしたことにより，単結晶薄膜作製への手がかりが得られた。

3．2　$CuInSe_2$ 薄膜の作製法とその特性

3．2．1　序

黄銅鉱型化合物半導体のなかには電子構造が太陽電池などの光起電力素子材料として向いているものがいくつかある。$CuInSe_2$ もその一つであり，従来バルク単結晶を用いて，光起電力特性及び光導電性の研究が多くなされている。しかし，そのような素子としては薄膜多結晶の形態が重要であるのにもかかわらず，$CuInSe_2$ の多結晶薄膜については，その作製法を含めごくわずかしか研究されていない現状にある。

そこで，本研究において $CuInSe_2$ 薄膜のスパッター法及び真空蒸着法による作製法を検討し，得られた薄膜について，X線及び電子線回折により膜構造を研究したほか，光吸収スペクトル及び電気的性質を検討した。

3．2．2　実験方法及び結果

まず Cu, In 及び Se の各単体から溶融法により $CuInSe_2$ 多結晶インゴットを作製し，これをスパッター法の場合のターゲットとして，また真空蒸着法の場合はタングステン線の抵抗加熱によるアルミナルツボの中に入れる蒸発源として使用した。両方法とも基板としては顕微鏡用のスライドガラスを用い，基板温度は室温から380℃の範囲で薄膜の作製を行った。

両方法により作製した薄膜は，いづれもその透過電子線回折図形はカルコパイライト構造（a=5.78A，c=11.6A）で指数付けされ，目的の $CuInSe_2$ 薄膜であることがわかった。更に，X線解析により，真空蒸着膜は無配向の多結晶組織を持っており，他方，スパッター薄膜は(112)面が膜表面と平行に配向した多結晶集合組織，すなわち〔112〕軸単純繊維構造をもっていることがわかった。なお結晶粒径は真空蒸着薄膜については300～800nm，スパッター薄膜については100～300nm で，いずれも基板温度の上昇に伴い増大する。

真空蒸着薄膜では，その電気的性質は薄膜作製時の基板温度(T_{sub})に大きく依存し，T_{sub}<200℃ で作製した薄膜は p 型伝導を，$T_{sub}\geqq$200℃ で作製した薄膜は n 型伝導を示す。また室温における電荷移動度(μ)は T_{sub} の上昇に伴い増大し，T_{sub}=350℃ で 100cm^2/V·s に達する。また高い電荷移動度を示す n 型試料の比抵抗(ρ)及び μ の温度変化について測定した結果，ρ は温度の逆数 $(1/T)$ に対して指数関数的に増大し，μ は指数関数的に減少する特徴を持つことがわかった。

これらの事実から薄膜を構成する微小結晶粒が何らかの高抵抗層を粒界として接しており，電気伝導は電子のその粒界散乱により支配されていると考えることができる。他方，スパッター薄膜は室温におけるρ，μともに小さく($\rho\sim10^{-2}\Omega\cdot$cm, $\mu<\sim1$ cm^2/V·s)，詳細な電気的性質の検討を行うことができなかった。

太陽電池などの光起電力素子への利用を考えると，スパッター膜は結晶粒が強い配向性を持ち，膜構造の点では適しているが，電気的性質が劣っているほか，光吸収スペクトルに明確な基礎吸収端を示さないなど，問題が多く，根本的な作製法の改善が必要である。一方，真空蒸着膜については光導電性の測定及び，p-n接合の作製とその光起電力の検討などが今後に残された問題である。

4　遷移金属珪化物半導体に関する研究

4．1　序

熱電材料は物質に固有な熱電能(α)，比抵抗(ρ)及び熱伝導(κ)によって表される性能指数$Z=\alpha^2/(\kappa\rho)$が大きいことが要求される。温度差が100 K 以下の範囲で使用する電子冷却素子や低温用発電素子の場合は，$Z\geqq10^{-3}$K^{-1} であることが熱電材料としての性能の目標にされる。しかし高温用発電材料の場合は温度差を700K以上にもすることができるので，$Z<10^{-3}$K^{-1} であっても一応利用し得る電力を取り出すことができるが，この素子の一端が高温になるために耐熱性及び耐酸化性に富むという条件を満たさなければならない。このような要求を満たすことのできる材料として，遷移金属珪化物を取り上げることができる。この珪化物の中で$CrSi_2$，$MnSi_{1.73}$及び$FeSi_2$は半導性を示し，αが大きくρが小さいので，高温用熱電材料として興味ある物質である。

本研究では，$MnSi_{\sim1.73}$ の結晶構造及び伝導機構を明らかにし，実用的な$FeSi_2$熱発電素子の製造法を確立した。

4．2　$MnSi_{\sim1.73}$ の結晶構造及び伝導機構

Mn の最高珪化物は Borén 及び Hansen により提案された化学量論組成 $MnSi_2$ でなく，$MnSi_{\sim1.73}$の組成をもつ $Mn_{11}Si_{19}$，$Mn_{26}Si_{45}$，$Mn_{15}Si_{26}$，$Mn_{27}Si_{47}$ 及び Mn_4Si_7 の5種類の化合物であると報告されている。しかし本研究においてブリッジマン法により育成した結晶中には，**写真1**に示すように MnSi が板状に析出し，また遊離 Si が存在する溶成試料の $MnSi_{\sim1.73}$ 相の結晶粒中にも成長結晶と同様な板状 MnSi が存在することを確認した。そこで出発組成62.96～63.64at％

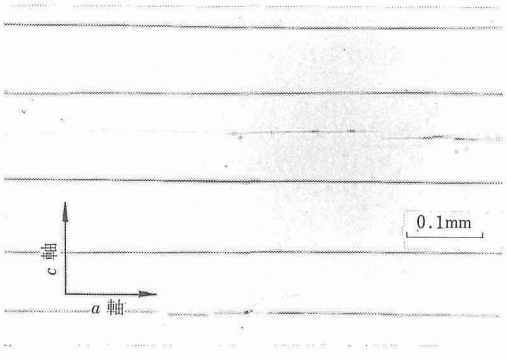


写真1　$MnSi_{\sim1.73}$ 結晶の a 面上の偏光顕微鏡写真。黒い線は板状 MnSi の断面

Si の $MnSi_{1.73}$ 結晶を成長速度を変えて育成し，板状 MnSi 析出物の分布状態及び母相の結晶構造を調べた。更に，成長結晶の比抵抗(ρ)，ホール係数(R)及び熱電能(α)を77～1200Kの温度領域にわたって測定し，$MnSi_{\sim1.73}$ の伝導機構を明らかにした。

出発組成62.96～63.64at％ Si の成長結晶は次の3種類である。(i)63.2at％ Si の成長結晶は立方晶 MnSi が析出した正方晶 $Mn_{15}Si_{26}$結晶である。

(ii)63.2at％より Si が少ない成長結晶は成長開始端に小さなMnSi 単結晶が成長し，他の部分は(i)と同様に MnSi 析出物のある $Mn_{15}Si_{26}$ 結晶である。

(iii)63.2at％より Si が多い成長結晶は(i)と同様な MnSi 析出物が存在する $Mn_{15}Si_{26}$ の大きな結晶の上部に，MnSi の析出した $Mn_{15}Si_{26}$ 微結晶と Si からなる円板状の多結晶が形成されている。これらの成長結晶中の MnSi 析出物は板状で，$Mn_{15}Si_{26}$ 母相の c 面に沿って存在し，MnSi と $Mn_{15}Si_{26}$ との間には特定な方位関係は認められず，MnSi と $Mn_{15}Si_{26}$ の体積比 f は0.02一定である。この MnSi 析出物は1373K で 200 時間熱処理した後でも変化が認められず，$Mn_{15}Si_{26}$ 中の MnSi の存在は出発原料の組成や成長速度に関係なく $MnSi_{\sim1.73}$成長結晶の固有な性質であると考えられる。

$MnSi_{\sim1.73}$結晶の ρ，R 及び α は $Mn_{15}Si_{26}$ 母相の異方性が大きく影響し，$Mn_{15}Si_{26}$ の c 軸方向の ρ 及び α は a 軸方向のそれらの5.1及び1.3倍であった。　$MnSi_{\sim1.73}$ 結晶は半導体の $Mn_{15}Si_{26}$ 母相の c 面（c 軸に垂直）に金属的な板状 MnSi が分布しているので，$Mn_{15}Si_{26}$ 半導体相の c 軸に平行な比抵抗 $\rho_{/\!/}$，ホール係数 $R_{/\!/}$ 及び熱電能 $\alpha_{/\!/}$ はそれぞれ，

$$\rho_{/\!/}=(\rho_c-f\rho_m)/(1-f), \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

$$R_{/\!/}=\left\{R_c-\frac{R_m}{1+\rho_m(1-f)/f\rho_\perp}\right\}\times\{1+f\rho_\perp/\rho_m(1-f)\}, \quad \cdots\cdots (2)$$

$$\alpha_{//}=(\alpha_c-f\alpha_m)/(1-f), \quad \cdots\cdots (3)$$

またc軸に垂直なそれらはそれぞれ,

$$\rho_{\perp}=\rho_a\rho_m(1-f)(\rho_m-f\rho_a), \quad \cdots\cdots (4)$$

$$R_{\perp}=\frac{R_aR_m\{1+\rho_{//}(1-f)/f\rho_m\}}{R_m\rho_{//}(1-f)/f\rho_m-(R_a-R_m)} \times\frac{1}{1+f\rho_m/\rho_{//}(1-f)}, \quad \cdots\cdots (5)$$

$$\alpha_{\perp}=\frac{f\rho\ (\alpha_a-\alpha_m)+\alpha_a\rho_m(1-f)}{\rho_m(1-f)} \quad \cdots\cdots (6)$$

で表される。ここで添字a, c及びmはそれぞれMn$Si_{\sim 1.73}$結晶のa軸, c軸方向及びMnSi金属相の測定値である。式(1)~(6)を用いて, (i)c軸に平行及び垂直なエネルギーギャップはともに一致し, 0.0112±0.0001aJ(0.702±0.005eV)であること, (ii)$Mn_{15}Si_{26}$の伝導機構は正孔に支配され, c及びa軸方向の移動度はそれぞれ$\mu_{p//}=0.62T^{-1.5}$及び$\mu_{p\perp}=1.2T^{-1.5}$で表されること, (iii)c軸に平行及び垂直な方向の正孔有効質量はそれぞれ自由電子の15及び11倍であることを明らかにした。

4．3　$FeSi_2$熱発電素子

$FeSi_2$は1233Kに金属・半導体遷移をもつもので, 熱発電素子としてはこの温度以下で使用しなければならない。したがって, $FeSi_2$素子は他の珪化物より使用温度が低く, 最大変換効率は3％ほどである。しかし, $FeSi_2$は原料であるFe及びSiが資源的に豊富で, 安価であることと, その製造法がきわめて簡単であるという2点を考えると, 経済的な熱発電素子であるといえる。

$FeSi_2$はCoを添加するとn型に, Mn又はAlを添加するとp型になり, p型もn型も同一結晶構造なので, $p-n$接合を簡単に直接接合することができる。また$FeSi_2$素子の性能はMn又はCoの添加量によって大きく変り, 経済性及び合成の容易さを考慮して, 最適な組合せはMnを添加したp型$Fe_{0.9}Mn_{0.1}Si_2$とCoを添加したn型$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$であることを見い出した。このp型及びn型の最大出力は, 温度差が800Kのとき単位重量当りそれぞれ140W/kg及び200W/kgである。$FeSi_2$の$p-n$接合素子の製作は, 熱間プレス, スリップ鋳造及び冷間プレス法を用いて行なった。その結果, いずれの方法でも$FeSi_2$の$p-n$接合素子を製作することができるが, 量産性に優れているのは冷間プレス法であることがわかった。この方法では, まずp型及びn型の溶製材料をスタンプミルとボールミルを用いて, 粒径1～2μmの粉末にし, 各粉末に結合剤としてポリビニールアルコールを加え, 良く混合した後, 仮プレスを行って再粉砕して平均粒径250μmの団粒にした。次に, $FeSi_2$の$p-n$接合素子はp型及びn型の団粒をそれぞれU字型の各枝になるように冷間プレスし, 1423Kにおいて3時間焼結した後, 1073Kにおいて50時間熱処理をすることによって得た。この製造法は, フェライト焼結技術に良く似ているので非常に量産性の高い製造法である。

当研究所の公開日に行われる「中学生のための金属教室」の教材用に試作した熱発電素子を**写真2**に, これを6対使用した熱発電器を**写真3**に示す。写真2の

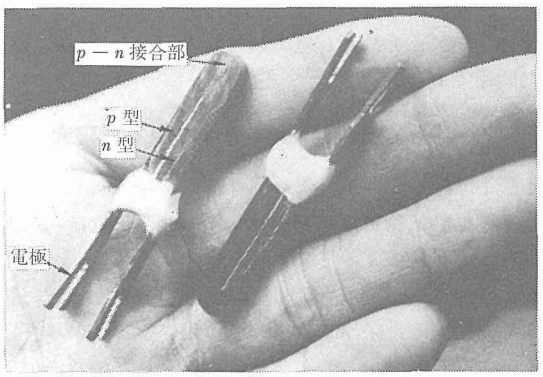


写真2　$FeSi_2$熱発電素子

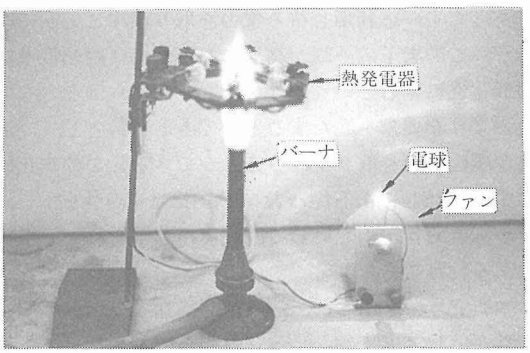


写真3　教材用0.5W熱発電器

素子の大きさは4×7×20mm^3で, 冷却端には厚さ1.0mm, 面積250mm^2の銅板が電極として取付けてある。写真3の熱発電器は, ブンゼン・バーナーで加熱することによって$p-n$接合部は1073K, 冷却端は373Kになり, 開放電圧2.2V及び最大出力0.5Wを得ることができた。またこの発電器に使用した熱発電素子の$p-n$接合部を大気中で1073Kに加熱し, 5000時間の耐久試験を行った結果, 出力の変化は認められず, 耐熱性, 耐酸化性ともに優れていることがわかった。

研 究 発 表

（口頭）

1）$HgCr_2Se_4$-$CdIn_2S_4$ 異質接合の作製と光起電力特性，増本 剛，小口信行，第3回三元化合物国際会議，52. 4.

2）3d遷移金属珪化物の熱電特性，西田勲夫，日本材料学会，52. 5.

3）陽イオン空孔を持つカルコゲンスピネル化合物の磁性と結晶構造，中谷 功，増本 剛，能勢 宏，日本物理学会第32回年会，52. 10.

4）On the Mutnal Structure between Fe_2Si_5 and FeSi in the Eutectic Solidified Unidirectionally, Nishida, I. and Sakata, T., 5 th International Conference on Crystal Growth, Boston, 52. 10.

5）$MnSi_{\sim 1.73}$ 組成をもつ化合物の結晶構造について，西田勲夫，増本 剛，川澄岩雄，日本物理学会第32回年会，52. 10.

6）$Mn_{1-x}Fe_xSi_{1.8}$ の熱電特性，西田勲夫，増本 剛，川澄岩雄，日本金属学会第81回大会，52. 10.

7）$MnSi_{\sim 1.73}$ 化合物の安定性について，西田勲夫，増本 剛，川澄岩雄，日本金属学会第81回大会，52. 10.

8）Fe_2Si_5（α）-Fesi（ε）ラメラ構造の$FeSi_2$（β）への変態，西田勲夫，坂田民雄，日本金属学会第81回大会，52. 10.

9）強磁性半導体 $CdCr_2Se_4$ の Se_2 蒸気圧－CdSe 活量状態図，清沢昭雄，増本 剛，日本金属学会第82回大会，53. 4.

10）$Hg_xCd_{1-x}Cr_2Se_4$ 薄膜の等温エピタキシャル成長，小口信行，増本 剛，第24回応用物理学関係連合講演会，53. 4.

11）陽イオン空孔をもつカルコゲナイト・スピネルの磁性と結晶構造，中谷 功，増本 剛，能勢 宏，日本物理学会昭和53年度分科会，53. 10.

12）$FeSi_2$ 熱電素子の熱電特性と耐熱性，増本 剛，西田勲夫，鎌田浩二，日本金属学会第84回大会，54. 4.

13）$FeSi_2$ 熱電変換素子の熱処理，増本 剛，西田勲夫，奥村和彦，日本金属学会第85回大会，54. 10.

14）Influence of Nonstoichiometry on the Properties of Undoped $CdCr_2Se_4$, Kiyosawa, T. and Masumoto, K., Ⅳth International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Tokyo, 55. 8.

15）Electrical Properties of the N-type Ferromagnetic Sem Semiconductor Hg $Cr_{0.9}$ $In_{0.1}Se_4$/Ag Schottky-Barrier Diode, Koguchi, N. and Masumoto, K., Ⅳth International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Tokyo. 55. 8.

16）Properties of $CuInSe_2$ Thin Film Semiconducfors, Nakatani, I., Masumoto, K., et al., Ⅳth International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Tokyo, 55. 8.

17）N型 $HgCr_{2-x}In_xSe_4$（$\times$＝0.100）単結晶の電気輸送特性，小口信行，増本 剛，第41回応用物理学講演会，55. 10.

18）欠陥スピネル型化合物 $Fe_{1+x}Cr_{2-y}S_4$ の磁性と電気的性質，中谷 功，増本 剛，能勢 宏，日本物理学会第36回年会，56. 3.

（誌上）

1）$P-T$ Phase Diagram for Ferromagnetic Semiconductor $CdCr_2Se_4$, Kiyosawa, T. and Masumoto, K., J. Phys. Chem. Solids, 38 (1977), 609.

2）$CuCr_2Se_4$ 単結晶の磁気的性質，中谷 功，能勢 宏，増本 剛，日本金属学会誌，41 (1977), 939.

3）Electric and Optical Properties of $CdGeAs_2$, Takahashi S. and Masumoto, K. *et al.*, Japan. J. Appl. Phys., 16 (1977), 1723.

4）On the Orientational Relationships between Eutectic α-Fe_2Si_5 and ε-FeSi, Nishida, I., Sakata, T., Sasaki, Y. and Fujii, H., J. Crystal Growth, 42 (1977), 540.

5）Preparation and Photovoltaic Properties of $HgCr_2Se_4$/$CdIn_2S_4$ Heterojunctions, Masumoto, K. and Koguchi, N., Inst. of Physics Conf., Series No. 35, (1977), 181.

6）異質接合 $HgCr_2Se_4$/$CdIn_2S_4$ の作製と光起電力特性，増本 剛，小口信行，日本金属学会誌，42 (1978), 25.

7）Semiconducting Properties of Pure and Mn-doped Chromium disilicides, Nishida, I. and Sakata, T., J. Phys. Chem. Solids, 39 (1978), 499.

8）Magnetic Properties of $CuCr_2Se_4$ Single Crystals, Nakatani, I., Nose, H. and Masumoto, K., J. Phys. Chem. Solids, 39 (1978), 743.

9）Vapor-Phase Growth of Epitaxial $Ga_{1-x}In_xSb$ by the Open Tube Method, Nakatani, I. and Masumoto, K., Trans. Japan Inst. Metals, 19 (1978), 454.

10）3元化合物半導体における化学量論的ずれの制御，清沢昭雄，増本 剛他，日本金属学会報，17 (1988), 739.

11）Studies on the Formation of $FeSi_2$ from the FeSi-Fe_2Si_5 Eutectic, Sakata, T., Sasaki, Y., Yoshino, H., Fujii, H. and Nishida, I., J. Less-Common Metals, 61 (1978), 301.

12）けい化物熱電材料とその応用例，西田勲夫，材料科学，15 (1978), 449.

13）マンガンけい化物 $MnSi_{1.73}$ 近傍組成の Mn-Si 合金の相解析と結晶構造，増本 剛，川澄岩雄，坂田 亮，日本金属学会誌，43 (1979), 1013.

14）Crystal Growth of $Mn_{15}Si_{26}$, Kojima, T., Nishida, I. and Sakata, T., J. Crystal Growth, 47 (1979), 589.

15）Ternary Chalcopyrite Compounds, Kiyosawa, T., Masumoto, K., et al, Prog. Crystal Growth Charact., 1 (1979), 331.

16）Polarized Neutron Diffraction Study of $CuCr_2Se_4$ Single Crystal, Nakatani, I., Masumoto, K., et al., J. Phys Soc. Japan, 46 (1979), 1145.

17）Vapor-Phase Growth of Epitaxial $Ga_{1-x}In_xSb$ by the Open-Tube Flow System, Nakatani, I. and Masumoto, K., J. Crystal Growth, 46 (1979), 205.

18）Crystallographic and Magnetic Studies of Cation Deficinet Spinels $M_{2/3+x}Cr_{2-x}S_4$ (M＝Al, Ga, In), Nakatani, I., J. Solid State Chem., 35 (1980), 50.

19）Electrical Properties of the N-type Ferromagnetic Semiconductor $HgCr_{1.9}In_{0.1}Se_4$/Ag Schottky-barrier Diodes, Koguchi, N. and Masumoto, K., Japan. J. Appl. Phys. Suppl., 19-3 (1980), 273.

20）Influence of Nonstoichiometry on the Properties of Undoped $CdCr_2Se_4$, Kiyosawa, T. and Masumoto, K., ibid, Suppl., 19-3 (1980), 203.

21）Properties of $CuInSe_2$ Thin Film Semiconductors, Nakatani, I., Masumoto, K., et al., ibid, Suppl., 19-3 (1980), 23.

22）Transport Properties of *n*-type Ferromagnetic Semiconductor $HgCr_{2-x}In_xSe_4$（x＝0.0100), Koguchi, N. and Masumoto, K., J. Phys. Chem. Solids, 41 (1980), 1279.

23) 高温の大気中で使用可能な熱電材料，増本　剛，西田勲夫，日本金属学会報，19(1980)，665.
24) Striations and Crystal Structure of the Matrix in the MnSi-Si Alloy System, Nishida, I., Masumoto, K., Kamata, I. and Sakata, M., J. Less-Common Metals, 71(1980), 293.
25) Crystal Growth and Characterization of $MnSi_{\sim 1.73}$, Kawasumi, I., Sakata, M., Nishida, I. and Masumoto, K., J. Crystal Growth, 49(1980), 651.

（特許）

1) 磁性半導体装置，小口信行，増本　剛，特許第922618号，53. 9. 22.
2) 強磁性半導体単結晶の製造法，小口信行，増本　剛，特許第984744号，55. 1. 29.
3) 光起電力素子，小口信行，増本　剛，特許第1005494号，55. 7. 24；米国特許登録第4176370号，54. 11. 27.
4) 化合物半導体の気相エピタキシャル成長層の製造法，中谷功，増本　剛，特許第1024536号，55. 12. 18.
5) 異質接合物の製造法，小口信行，増本　剛，特許第1028546号，56. 1. 22.
6) 異質半導体接合物および製造法，小口信行，増本　剛，特許第1049706号，56. 6. 26.
7) 高温用 p 型熱電素子，西田勲夫，特許第930733号，53. 11. 7.
8) ガス安全器用熱電対，西田勲夫，増本　剛，市田俊司，実用新案第1252187号，53. 10. 31.
9) 熱電素子の製造法，西田勲夫，増本　剛，特許第1013097号，55. 9. 25.
10) 熱電素子の成形法(I)，西田勲夫，増本　剛，市田俊司，特許第1013101号，55. 9. 25.
11) 熱電素子の成形法(II)，西田勲夫，増本　剛，市田俊司，特許第1013102号，55. 9. 25.
12) 熱電材料；西田勲夫，増本　剛，特願55－068424，55. 5. 24.

ステンレス鋼の耐環境性の向上に関する研究

経常研究
鉄鋼材料研究部（昭和56年４月エネルギー機器材料研究グループに改組）
青木孝夫，星野明彦，沼田英夫，宮地博文
昭和53年度～昭和55年度

要　約

ステンレス鋼の性能向上とその使用限界条件の明確化を目的とし，(1)２相ステンレス鋼の性能向上，(2)オーステナイトステンレス鋼の耐応力腐食割れ性の改善，(3)フェライトステンレス鋼の性能向上の３つの問題について研究した。

まず，２相ステンレスの性能向上に関しては，窒素を添加した２相ステンレス鋼の耐孔食性の温度依存性を電気化学的に検討し，高温海水環境中における耐孔食性の向上を図った。オーステナイトステンレス鋼の耐応力腐食割れ性の改善に対しては，まず応力腐食割れ感受性を定量的に評価するため，き裂の伝ぱ挙動を破壊力学的に解析する試験方法を確立し，応力腐食割れき裂伝ぱに及ぼす添加元素Ｐの影響について検討した。フェライトステンレス鋼の性能向上に対しては，18Cr－１Mo鋼にオーステナイト生成元素であるNiを添加してγループを拡張してγ－α変態を導入し，フェライト・マルテンサイトの微細混合組織として靱性の向上を図った。

１　緒　言

最近，各種装置の構成材料としてステンレス鋼の使用頻度が増大しているが，その反面，装置の複雑化，大型化，使用環境の多様化に伴って材料面での種々のトラブルも多発している。装置の安全性，信頼性及び経済性の面から，使用環境に適応した材料の開発を図るとともに，適正材料を正しく経済的に選択するためにその環境適応性，すなわち，使用可能限界条件を明確化することが要望されている。本研究は，２相ステンレス鋼，オーステナイトステンレス鋼及びフェライトステンレス鋼について，それぞれの問題点を取上げて改善を図り，耐環境性を明確にすることを目的として行ったものである。

２　相ステンレス鋼の性能向上

ステンレス鋼は各種の腐食性水溶液環境下において広範囲に活用されているが，海水のような塩化物水溶液中においては孔食及び応力腐食割れ感受性が高いので，通常このような環境へのステンレス鋼の利用は限定されていた。

ここで，耐応力腐食割れ性の優れた材料として実用化されたのが２相ステンレス鋼であり[1]，この鋼種の電気化学特性[2]及び強度と靱性[3)~5)]には多くの学術的関心が払われてきた。実用面においても，熱間加工性の改善と耐孔食性の向上[6]のための努力が払われてきた。

２相ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす合金元素の効果について検討した結果，合金元素としての窒素添加は，オーステナイト生成元素としてのNi添加節減効果以外に，むしろ耐孔食性を向上させる効果に対して重要な働きをしていることが明らかとなった[7]。

海水熱交換器に利用される２相ステンレス鋼には，高温海水環境下での耐孔食性が要求され，この場合，従来の50℃以下で実施されてきた浸漬法等による耐孔食性の試験結果から高温海水中での耐孔食性を評価するのは不都合であった。

本研究においては，２相ステンレス鋼の耐孔食性を検討するため，２相ステンレス鋼を構成するフェライト（α）及びオーステナイト（γ）相組成を模擬した単相合金の電気化学的挙動を調べることにより，高温海水環境下での２相ステンレス鋼の耐孔食性の向上を図った。

２．１　実験方法

２．１．１　供試材

供試材の溶製には真空溶解炉を使用し，脱酸後に窒素添加の必要ある鋼種には窒化フェロクロム（Ｎ＝約

表1　供試材の化学組成（重量%）

合金名	Cr	Ni	Mn	Mo	N
2相鋼	25	5	2	2	0.15
γ合金	19	10	3	1	0.16
α合金	26	3	1	2	<0.01

7%）として添加した。これらの合金の組成を**表1**に示した。

これらの鋼塊を1200℃で均熱後，まず12.7mm角材に熱間圧延し，ついで表面欠陥を研削除去し，1150℃で2mm厚の板材に熱間圧延した。

2．1．2　耐孔食性試験

上述の2mm厚板材より，浸漬試験用としては20×20mmの試験片を，一方電気化学的測定用としては，腐食防食協会孔食分科会の規定[8]に準じた20×30mmの試験片を作成して実験に供した。両試験片とも最終表面仕上げは耐水エメリペーパー600番とし，後者の場合には30%硝酸水溶液による不動態化処理[8]を施した。浸漬試験においては，50g/l $FeCl_3$+0.05NHCl水溶液中に48h浸漬後の腐食度（g/m^2h）を測定し，一方，電気化学的測定法においては，3.5% NaCl水溶液を用いて孔食電位（mV，SCE）を測定した。この場合の電位走査速度は20mV/minであり，100$\mu A/cm^2$に達する電位をもって孔食電位とした[8]。

2．2　実験結果と考察

2．2．1　耐孔食性の温度依存性

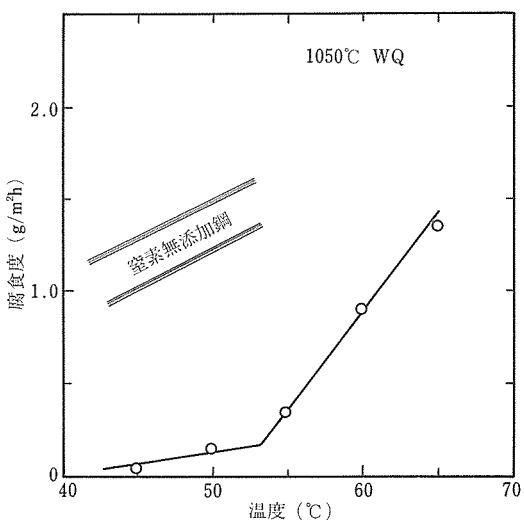


図1　窒素添加2相ステンレス鋼の耐孔食性の温度依存性（50g/L $FeCl_3$+0.05N HCl水溶液）

Cr当量（Cr+2Mo）=29の窒素添加2相ステンレス鋼の浸漬法による孔食試験結果を**図1**に示した。50℃までの温度域における孔食に基づく腐食度はC+N≦0.15%[9]の鋼においては極めて低く，図1にも示したCr当量が同一の窒素無添加鋼での値[9]に比べて1/10となり，耐孔食性向上への窒素添加の効果が明らかであった。窒素無添加2相ステンレス鋼においてはオーステナイト相の優先溶解が認められているが，窒素固溶によって電位差が接近することによって腐食度が低下する。

しかしながら，50℃を超えると窒素添加鋼でも腐食度が急激に上昇し始め，耐孔食性の温度依存性の認識が実用上重要であることを示唆している。

図2は，浸漬法に用いた2相鋼と2種類の単相合金の3.5%NaCl水溶液中におけるアノード分極曲線である。50℃以下の温度域では，これら合金の分極曲線は安定不働態領域を経過してから孔食発生を示すが，図2のように，52.5℃ではオーステナイト系合金の不働態被膜の不安定性が認められ，更に高温になると分極曲線は活性溶解的挙動を示すようになる。52.5℃における2相鋼及びフェライト系合金の分極曲線には安定な不働態領域が現れ，フェライト系合金は2相鋼よりも貴な電位側で孔食が発生する。

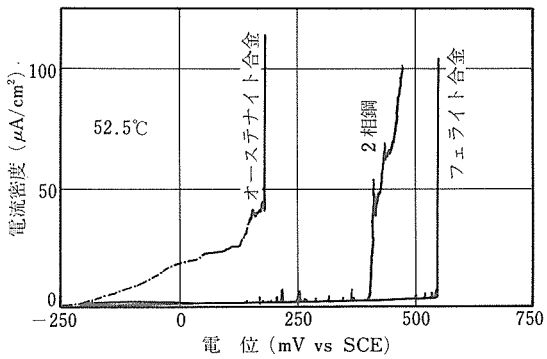


図2　3.5%NaCl水溶液中における分極曲線

図2に示したような電気化学的測定によって求めた各合金の孔食電位を総括したのが**図3**であり，温度依存性に関しては高Cr−Moのフェライト系合金が有利であり，2相鋼がそれに続くが，オーステナイト系合金は低Cr含有量のために不働態被膜の安定性が高温海水中で保証されず，結果として図1に示したように50℃以上での腐食量の増大をもたらしたものと考えられる。

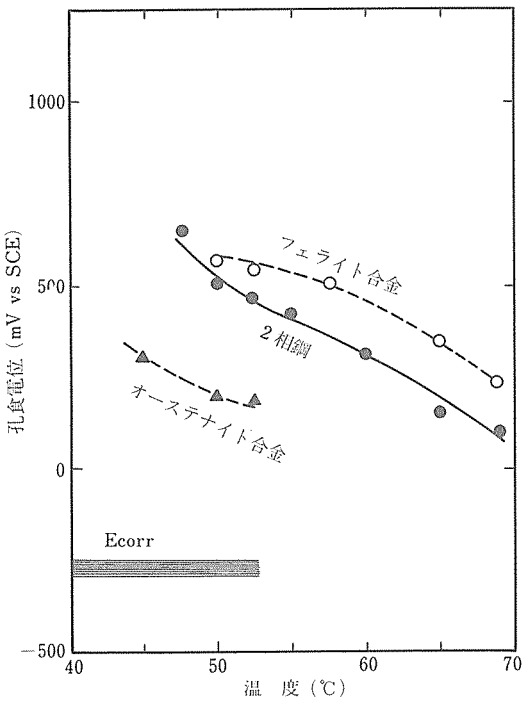


図3　各種合金の孔食電位の温度依存性

図1に示した浸漬法による耐孔食性の温度依存性の評価法においては，明りょうな臨界温度が認められるが，図3の孔食電位測定に基づく評価法においては2相鋼の孔食電位は臨界点を示すことなく低下する傾向があった。このような傾向の差は試験水溶液のpH及び酸化還元電位にもよるが，主として孔食発生－成長過程に依存している。すなわち，後者の電気化学的測定法では孔食の核生成に対する抵抗性を表すのに対し，一方の浸漬法においては核生成に続く成長，すなわち活性溶解での過程を包含していることによる[6]。

ところで，50℃までの領域では窒素固溶による耐孔食性の向上効果が認められたが，従来この耐孔食性向上の機構は食孔内のpH低下抑制説[10]及びオーステナイトの安定化説[11]によって説明されてきた。現在市販の耐孔食性オーステナイト系ステンレス鋼のA－SUS 317J2及びJ3鋼は高窒素，高Cr鋼である点より，窒素にはCrやMoほどの不働態被膜の安定性への効果はなく，食孔内のpH低下抑制等の作用によって活性溶解度を低下させるのが窒素の耐孔食性への寄与と考えられる。また50℃を超えると不働態被膜の不安定化が起こるので，CrやMoのような合金元素の効果が顕著になる。

2．2．2　焼なまし温度と耐孔食性との関係

上述の結果によれば，高温における耐孔食性の向上には不働態被膜の安定化が要求され，これに対してはオーステナイト相中のCr濃度が重要な因子となる。表2はCr－Ni－Mo－N系2相ステンレス鋼の焼なまし温度に伴う組織と関連特性の挙動に関するまとめであり，焼なまし温度の上昇に伴ってオーステナイト中のCr濃度がわずかながら上昇する傾向がある。

表2　窒素添加2相ステンレス鋼の諸特性に及ぼす焼なまし温度の影響[7),9)]

	低温焼なまし	高温焼なまし
組　織	(1) 結晶粒微細化 (2) γ量増大 (3) γ相中のCr%低下 (4) (5) σ相生成 (6)	結晶粒粗大化 α量増大 γ相中のCr%上昇 α相中のN%上昇 α/γ共存による熱応力
靱　性	衝撃遷移温度低下 (1) (2)	衝撃遷移温度上昇 (1) (2) (4) (6)
耐食性 （耐孔食性）	孔食電位低下(3) (5)	孔食電位上昇 (3)

窒素添加2相ステンレス鋼について900～1100℃の温度域において焼なまし処理を行って耐孔食性の評価を実施した結果，浸漬法の場合には0.08～0.40g/m^{2}hの変化がみられ，焼なまし温度を上昇させると耐孔食性の向上する傾向が認められた。一方，電気化学的測定結果を図4に示したが，浸漬法と同様な結果が得られ，この孔食感受性の低下はオーステナイト量の低下にも関連したγ相中のCr濃度の上昇によるものと推察された。

これらの結果は，耐孔食性向上への高温焼なましの有利性を示唆し，また2相ステンレス鋳鋼[12]においては炭化物等の完全固溶の面より同様な結果をもたらしている。焼なまし温度に伴う窒素の挙動については，検出精度の点より明確にはいえないがEPMA等によると，1100℃付近よりフェライト相への分配固溶量が上昇する傾向があり，一方オーステナイト相中には焼なまし温度に伴う相比の変化に応じて窒素濃度が上昇することが知られている[13]。

高温における耐孔食性の向上には高温焼なましが有効であるが，靱性への効果については表2の組織挙動の(1) (2) (4) (6)の各現象は衝撃遷移温度の上昇を促すので好ましくない。2相ステンレス鋼へのCr含有量

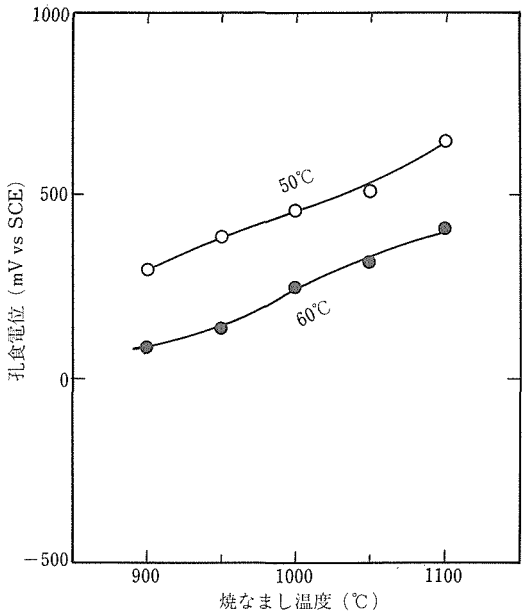


図4 窒素添加2相ステンレス鋼の孔食電位に及ぼす焼なまし温度の影響

の増加は，当然Ni量増加につながり，各相間の分配比の点よりフェライト相の高Cr化となり，この場合σ相生成，475℃脆性及び窒化物析出等の靱性への悪影響をもたらすので，2相ステンレス鋼ではCr当量＜30として合金設計すべきであろう。

3 オーステナイトステンレス鋼の耐応力腐食割れ性の改善

オーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れの過程は，発生と伝ぱの2つに分けられる。発生の過程を定量的に把握することは，使用限界条件を確定するために重要と考えられる。一方，機器の安全性の確保，予寿命予測などの観点から，割れの伝ぱ挙動を破壊力学的パラメタを用いて定量的に把握することが必要条件であり，オーステナイトステンレス鋼のような低強度材についても応力拡大係数とき裂伝ぱ速度の関係を求めようとする試みが最近多くなってきた。

ここでは，まずき裂の伝ぱ速度を求める試験方法を確立するため，き裂伝ぱ挙動に及ぼす試験片形状の影響，き裂伝ぱ速度に及ぼす試験片板厚の効果などについて検討した。次に応力腐食割れに及ぼす添加元素Pの影響を破壊力学パラメタを用いて定量的に調べた。

3．1 実験方法

供試材は市販のSUS 304ステンレス鋼で，その化学組成を**表3**に示す。幅23mm，長さ240mmの中央部にVノッチを付け，その先端に約3mmの疲労き裂を導入した。1150℃で1h溶体化処理して水冷した。板厚は15，10，8mmとした。試験環境としては，30±3℃の5 NH_2SO_4＋0.5MNaCl水溶液と90±2℃の35% $MgCl_2$水溶液を用いた。応力付加は片持ちはり曲げ試験機を用い，き裂長さは移動測微計を用いて測定した。

3．2 実験結果

き裂伝ぱ速度の応力拡大係数依存性を平滑板状試験片を用いて，5 NH_2SO_4＋0.5MNaCl水溶液中で試験した場合，主き裂の先端に多数の微細なき裂が分岐し，き裂長さの正確な測定と応力拡大係数の計算が不可能であった。そこで，試験片の両側にV形のサイドクルーブを付けたところ，き裂の分岐が制限されて巨視的に単一き裂とみなすことができ，測定も容易になったので，以後すべての試験にサイドグルーブを付けた試験片を用いた。

次に，き裂伝ぱ速度の応力拡大係数依存性に及ぼす試験片板厚の影響について調べた結果を**図5**に示す。き裂伝ぱ下限界応力拡大係数K_{ISCC}とその直上の領域では板厚の影響は認められなかったが，応力拡大係数が高くなると板厚の薄いほどき裂伝ぱ速度が大きくなった。ここで板厚と側溝底正味厚さの幾何平均を実効板厚とした。

応力腐食割れ感受性に及ぼす合金元素の影響を定量的に評価する試みとして，Pを0.023%(Ni)と0.15%(N4)を含む2鋼種について，90±2℃に保持した35% $MgCl_2$水溶液中でき裂伝ぱ速度と応力拡大係数の関係を求めた。応力拡大係数の低い領域でのき裂伝ぱ速度は，応力拡大係数にきわめて強く依存し，応力拡大係数のわずかの増加で100倍以上も増加した。き裂伝ぱ速度が10^{-4}mm/hとなる応力拡大係数をK_{ISCC}と規定すると，N1は30kg·$mm^{-3/2}$，N4では10kg·$mm^{-3/2}$の値が得られ，Pの応力腐食割れ感受性を増大させる効

表3 供試材の化学分析結果（Wt%）

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	N
0.054	0.62	1.1	0.024	0.005	9.21	18.41	0.15	0.023	0.026

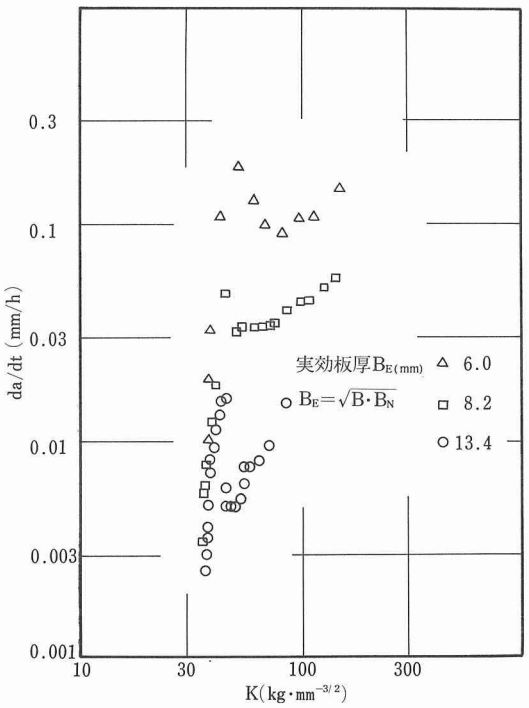


図5　き裂伝ば速度に及ぼす応力拡大係数と板厚の影響

果が定量的に評価された。

4　フェライトステンレス鋼の性能向上

低C，Nを特徴とする高純度フェライトステンレス鋼においては，結晶粒の粗大化や炭窒化物の析出などにより，じん性が低下する現象がある[14]。同鋼種のうち18Crステンレス鋼は，オーステナイト生成元素の添加によりγループを拡張し$\gamma-\alpha$変態を導入すれば，フェライト＋マルテンサイトの微細混合組織が得られ，じん性の向上が期待される。そこで本報においては，18Cr－1Mo鋼にオーステナイト生成元素としてNiを添加したときの組織変化がじん性に及ぼす影響を調べ，合わせて固溶Niの効果を検討した。

4．2　試料及び実験方法

試料は18Cr－1Moを基本成分とし，これにNiを0～4％添加した。原料には電解鉄，電解Cr，電解Mo及び電解Niを使用し，真空溶解により60mm角の鋼塊を溶製した。化学組成を**表4**に示す。これらを1150℃×1h加熱後7mm厚に熱延した。次いで850℃×1h加熱後水冷及び空冷の各冷却速度で冷却した。マルテンサイトを含む試料については，600℃×1hの焼もどしを行った。

じん性の評価は，ハーフサイズのVノッチ衝撃試験片を用いて，シャルピー衝撃試験によって行った。衝撃試験における遷移温度は，エネルギー遷移温度を採用した。

4．3　実験結果と考察

写真1に示すように，Niが2％以下のときは，粒径が約100μmのフェライト単相であるが，3％以上ではフェライト＋マルテンサイトの混合組織になる。Niを4％含むときは，それぞれが10μm程度の微細混合組織となった。

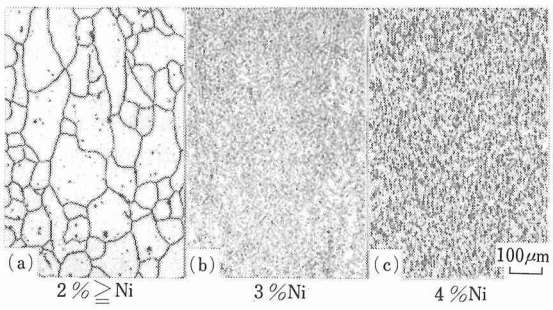


写真1　Ni量による組織変化
（熱延板→850℃×1hW.Q.）

各処理材の遷移温度をNi量の関数としてプロットすると**図6**のようになる。まずNiを2％まで添加したフェライト単相の場合は，水冷材では1～2％のNi添加により遷移温度は大きく下がり，固溶Niの効果が明り

表4　試料の化学組成

鋼種No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
1	<0.005	0.004	0.002	0.003	0.007	17.97	0.010	1.00	0.0048
2	<0.005	—	—	—	0.006	18.39	0.98	0.99	0.0045
3	<0.005	—	—	—	0.006	17.96	2.02	0.98	0.0048
4	<0.005	—	—	—	0.007	18.24	2.84	0.99	0.0049
5	<0.005	0.007	0.003	0.003	0.006	18.45	3.92	1.00	0.0048

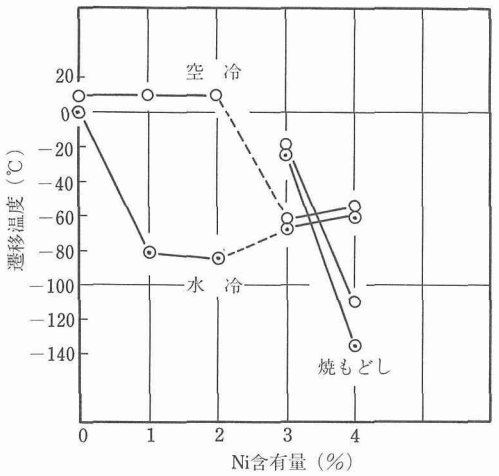


図6 遷移温度に及ぼす熱処理条件とNi量の影響

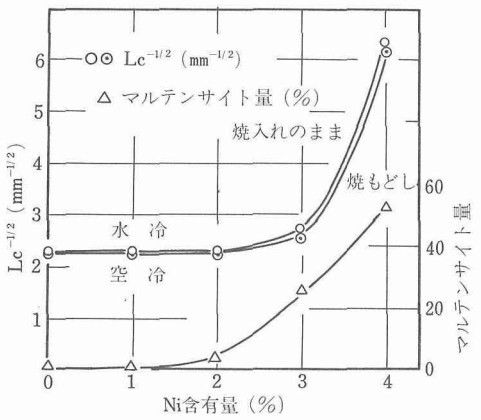


図7 マルテンサイト量と$Lc^{-\frac{1}{2}}$の関係
(Ni量パラメータ)

ょうに現われた。しかし空冷材ではNi添加の効果はまったく認められなかった。次にNiが3%以上のフェライト+マルテンサイト組織の場合，水冷のままでは，フェライト単相の場合以下には下がらなかった。空冷のままでは，フェライト単相のときより明らかに低くなったが，そのレベルは水冷のままと同じであり，この場合には冷却速度の影響は認められなかった。一方焼もどし材の遷移温度は，Niが4%のときは著しく低くなったが，3%のときは逆に焼入れのままより高くなった。

SEM写真から破面単位Lcを測定し，$Lc^{-1/2}$とマルテンサイト量の関係をNi量をパラメータとしてプロットすると**図7**のようになる。同図によると，$Lc^{-1/2}$は溶体化処理温度からの冷却速度の違いや焼もどし処理によってはほとんど変らず，マルテンサイト量に対応して変化しているのがわかる。**写真2**はこのときの破面写真であるが，マルテンサイトにはクラックの伝ぱ阻止効果があり，これにより破面単位が小さくなったと考えられる。

フェライト単相の場合，$Lc^{-1/2}$には冷却速度による変化が認められないにもかかわらず，遷移温度がその影響を強くうけるのは，炭窒化物の析出と関係があるものと考えられる。一方フェライト+マルテンサイト混合組織の場合，この炭窒化物のほかに，マルテンサイト量に応じた破面単位の大きさと強度水準に基づく因子が重畳して遷移温度が定まるものと考えられる。焼もどしによる遷移温度の変化は，これら因子の寄与の程度が変化することから理解できる。

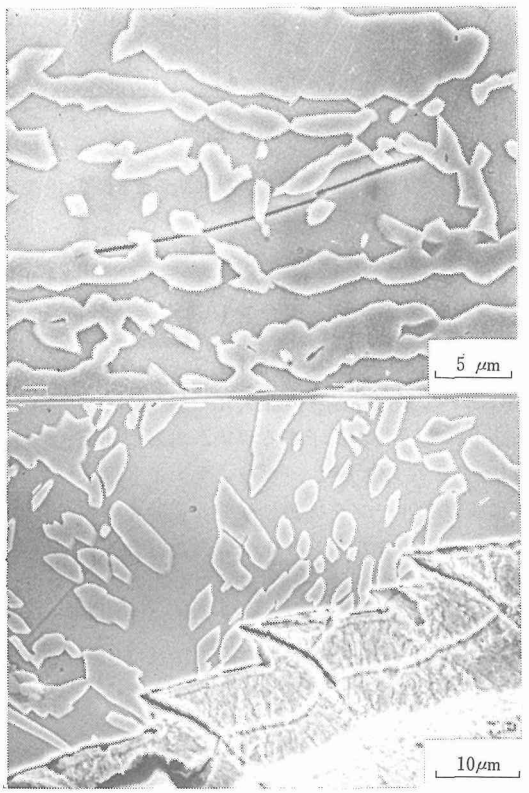


写真2 フェライト+マルテンサイト組織中のクラック伝ぱ

5 結 言

各種ステンレス鋼の性能向上と使用限界条件の明確化を目的として研究を行い次のような結論が得られた。

(1) 2相ステンレス鋼へ窒素を添加した場合，50℃以下の温度域で耐孔食性を増加させる効果が著しい。しかし，50℃を超えるとこの効果は減少する。これはオーステナイト相の不働態被膜が50℃を超えると不安定になることに起因していた。窒素にはCrやMoのような不働態被膜の安定性への寄与はないと考えられる。

(2) 窒素を添加した2相ステンレス鋼の焼なまし温度を上げると孔食電位が上昇し耐孔食性が向上する傾向が認められた。これはγ相の減少に関連した同相中のCr濃度の上昇によるものと考えられる。

(3) SUS304ステンレス鋼の応力腐食割れ伝ぱ速度を試験片の板厚を変え測定した。板厚の薄いほど速くなったが，K_{ISCC}とその直上の領域では差は認められなかった。

(4) SUS304ステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼすPの影響を90℃の35%$MgCl_2$水溶液中でK_{ISCC}値を測定して比較した場合，P 0.023%の試料で30kg·$mm^{-3/2}$，0.15%の試料で10kg·$mm^{-3/2}$の値が得られた。

(5) 18%Cr－1Mo鋼にNiを添加した場合，Niが2%以下では粒径が約10μmの単相であったが，3%以上になるとフェライト＋マルテンサイトの混合組織が得られ，Niを4%含むときは，それぞれが10μm程度の微細混合組織が得られた。

(6) フェライト単相の場合，衝撃遷移温度は焼なまし冷却速度によって大きな影響を受け，冷却途中に炭窒化物が析出するか否かによって定まると考えられた。一方，フェライト＋マルテンサイト混合組織では，更にマルテンサイト量に応じた破面単位の大きさと，強度水準に基づく因子が重畳して遷移温度が定まると思われる。

参考文献

1) 鈴木隆志，長谷川博一，渡辺三雄：日本金属学会誌，**32** (1968)，1171.
2) Hoclmann, J., Desestret, A., Jolly, P. and Mayoud, R.: Métaux, No. 593 (1975), 1.
3) 田村今男，友田　陽，山岡幸男，金谷三郎，小沢正俊，赤尾　明：鉄と鋼，**59** (1973)，454.
4) Floreen, S., Hayden, H. W.: Trans. ASM, **61** (1968), 489.
5) 星野明彦，中野恵司，金尾正雄：鉄と鋼，**65** (1979)，70.
6) 安保秀雄，野口　栄，林　巨幸：金属材料，**13** (1973)11，74.
7) 星野明彦，金尾正雄：鉄と鋼，**64** (1978)，S 387.
8) 孔食分科会：防食技術，**26** (1977)，539.
9) 星野明彦，金尾正雄：鉄と鋼，**60** (1980)，S 535.
10) 遅沢浩一郎，岡発信義，深瀬幸重，横田孝三：防食技術，**24** (1975)，1.
11) Streicher, M. A.: J. Electrochem. Soc., **103** (1965), 375.
12) 阿部直弘，河野富夫，藤倉正国，寺井和人：電気製鋼，**47** (1976) 2，105.
13) 石崎哲郎，小野　健：日本金属学会誌，**42** (1978)，981.
14) Steigerwald, R. F., Dundes, H. J., Redmond, J. D. and Darison, R. M.: Stainless Steel, **77** (1977), 57.

研究発表

（口　頭）

1) 窒素添加2相ステンレス鋼について，星野明彦，金尾正雄，日本鉄鋼協会第95回講演大会，53. 4.
2) 2相ステンレス鋼の靱性と耐孔食性におよぼす低温焼なましの影響，星野明彦，金尾正雄，日本鉄鋼協会第97回講演大会，54. 4.
3) 2相ステンレス鋼におけるσ相生成及び耐孔食性におよぼすMoの影響，星野明彦，金尾正雄，日本鉄鋼協会第99回講演大会，55. 4.
4) SUS304ステンレス鋼の硫酸食塩水溶液における応力腐食割れ伝播，沼田英夫，腐食防食協会80年度春期大会，55. 5.
5) 18Cr－1Mo系ステンレス鋼のじん性に及ぼすNi添加の影響，宮地博文，日本熱処理技術協会，55. 12.

（誌　上）

1) 2相ステンレス鋼の靱性におよぼすオーステナイトの影響，星野明彦，中野恵司，金尾正雄，鉄と鋼，**65** (1979)，70; Trans. NRIM, **22** (1980)，185.

高融点金属・合金の集合組織とその応用に関する研究

経常研究
非鉄金属材料研究部（昭和56年4月
機能材料研究部に改組）
大庭幸夫，藤井忠行，川原浩司
昭和51年度～昭和54年度

要　約

将来，Moのような高融点金属・合金を核融合炉や原子炉材料，あるいは他の耐熱構造用材料として利用することを考えると，材料強度の異方性や，あるいはMo, W特有の粒界脆性に直接関連している集合組織や再結晶挙動についての基礎的資料は充分に蓄積しておく必要があることはいうまでもない。本研究は以上のような観点から行われたもので，主として次の3テーマよりなっている。

(1) 焼結Mo丸棒を真空中で，ゾーン精製した試料を圧延し，再結晶させると，ゾーン精製のパス回数に応じて再結晶集合組織は異なる。この効果を調べて，それが圧延加工前に試料中に分散した微細析出物によることを認め，微細析出物による再結晶集合組織の制御機構について考察した。

(2) 純Mo及びTZM・Mo合金の冷間圧延集合組織は両者とも鮮鋭な{100}〈011〉が主成分である。一方，圧延試料を再結晶させる場合，急熱焼鈍によって得られる再結晶集合組織は圧延集合組織に類似したものとなる。しかし徐熱焼鈍した場合は，強い{111}〈112〉集合組織が得られた。この研究によって純Mo及び合金の集合組織制御の目途がついたといえる。

(3) 純Mo及びNbの多結晶試料の冷間圧延集合組織の主成分は{100}〈011〉であるが，同じ結晶格子型を持つ電解鉄や軟鋼のそれは，{111}〈uvw〉が主成分であって，{100}〈011〉は副成分に過ぎない。

このように，同じＢＣＣ多結晶金属の冷間圧延集合組織の間に生じる相違を追求するため，電解鉄を脱炭処理した後，冷延して集合組織を調べると，試料の初期結晶粒径が大きい場合は，強い{100}〈011〉成分が形成されることがわかった。この原因は，粒界強度が脱炭処理によって低下し，圧延中において粒界拘束作用が弱められることによると考えた。

1　圧延した(111)〔$\bar{1}\bar{1}2$〕方位Mo単結晶の再結晶集合組織に及ぼす微細析出物の効果

1．1　緒　言

ゾーン精製法によって得られた(111)〔$\bar{1}\bar{1}2$〕Mo単結晶を圧延し，再結晶させた場合，形成される再結晶集合組織に及ぼす純度の影響（ゾーンパスの回数）については，一部分既に報告した[1]。3ゾーンパス以上の精製処理が与えられた試料を圧延し，焼鈍した場合できる再結晶粒の方位は，ほとんどが鮮鋭な（110）〔001〕方位(ゴス方位)を持っていた。しかし1ゾーンパス試料において生じた再結晶粒の方位は{310}〈001〉あるいは{210}〈001〉であって，かなり分散していた。この報告では，ゾーン精製のパス回数によって，その後の再結晶集合組織が大きく変る原因を検討した。

1．2　実験方法

焼結Mo丸棒を10^{-6}～10^{-5}Torrの真空中で，ゾーン精製を行い，種付け操作によって〈112〉方位軸を持った単結晶丸棒を溶製し，これらより(111)〔$\bar{1}\bar{1}2$〕方位を持った短冊型試料を切り出した。試料を圧延前に真空中で2000℃，1時間保持した後，あるものは室温まで徐冷し，あるものは油浴の中に投入し急冷した。その後，試料を室温で60%圧延し，焼鈍して完全に再結晶させた。最後の焼鈍のさいの昇温速度は，徐熱及び急熱と極端に変化させた。1及び3ゾーンパス後の試料の分析値は**表1**に示した。

表1　Mo単結晶の不純分組成

ゾーンパス数	C	N	wt ppm O	抵抗比	R290K /R4.2K
1	30	13	5	850	
3	20	13	5	7000	

1．3　実験結果

1．3．1　圧延前後の試料の透過電顕観察

1及び3ゾーンパス試料を2000℃，1時間の均一焼鈍を行って後徐冷した試料の組織を透過電顕によって観察した。3ゾーンパス試料では，**写真1**に示すような清浄なマトリクスが観察された。一方1ゾーンパス試料では**写真2**に示すような微細な析出物の分散が観察された。析出物の大部分は同定出来なかったが，一部は$M_{O2}C$であった。

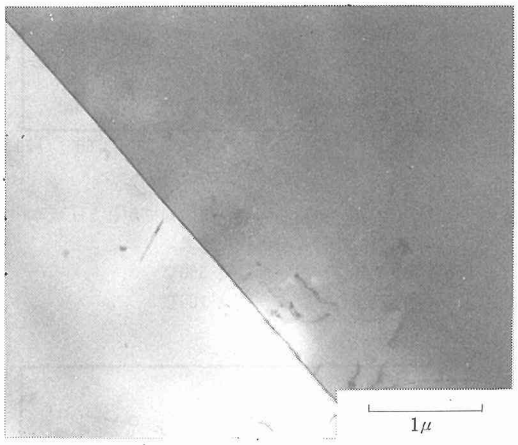


写真1　3ゾーンパスされた後，2000℃から炉冷されたMo単結晶の清浄なマトリクス

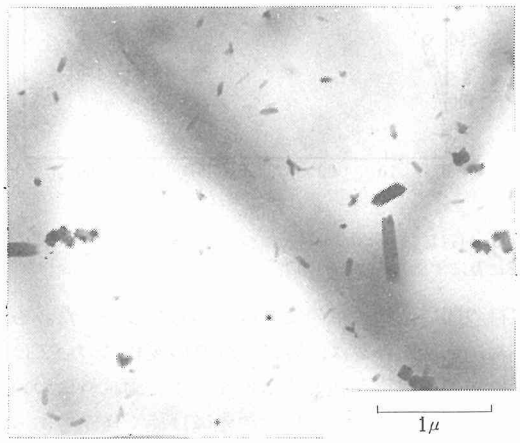


写真2　1ゾーンパスされた後2000℃から炉冷されたMo単結晶中の微細析出物

また圧延試料の組織観察も行った。通常は(111)〔$\bar{1}\bar{1}2$〕圧延安定方位を持つセル群が観察されるのであるが，時折，その中に歪勾配の大きい微細組織が観察された。それらの方位は，(111)〔$\bar{1}\bar{1}2$〕から(001)〔110〕又は(110)〔001〕の範囲にわたっていた。もう一つの特徴は，TaやNb単結晶の場合もそうであったが，Moの場合，同じ方位のFe-3%Si合金の圧延微細組織の観察でみられたような明確なゴス方位を含む変形帯は観察されなかった[2]。時折，ゴス方位微細組織は単独で存在する場合もみられた(**写真3**及び**写真4**参照)。しかし一般的には微細組織はTD軸に沿って存在し，またゴス方位微細組織は観察数の点では，他の方位の微細組織をはるかに引き離していた。

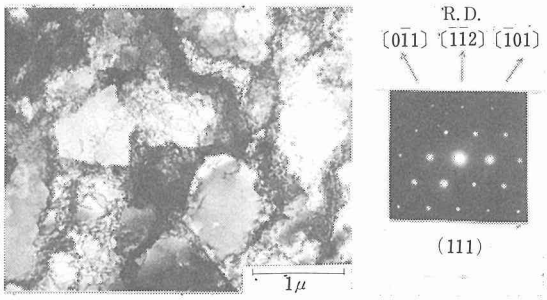


写真3　300℃で60%圧延された(111)〔$\bar{1}\bar{1}$2〕Mo単結晶中に見られる典型的なセル群，圧延安定方位を示している。

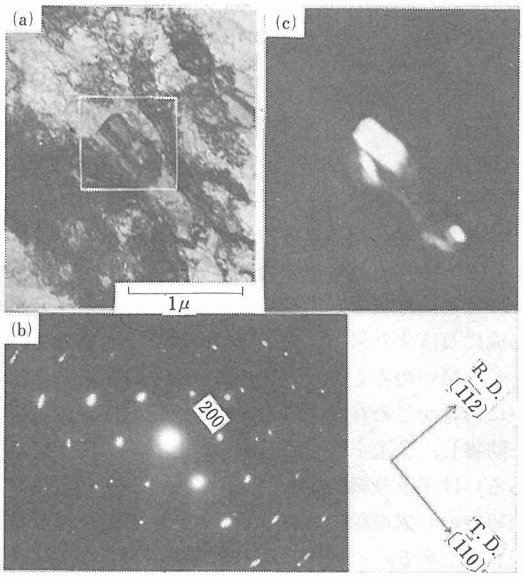


写真4　室温で60%圧延された(111)〔$\bar{1}\bar{1}$2〕Nb単結晶中に見られるゴス方位微細組織

以上の観察を綜合すると，少なくとも60%圧延試料においては，圧延微細組織の観察において，1及び3ゾーンパス試料の間に差は見い出せなかった。しかし質的な面（歪分布など）における観察は本実験のそれは充分とはいえないと思われる。

1．3．2　再結晶集合組織に及ぼす熱処理の影響

再結晶集合組織に及ぼす析出物の効果をより詳しく調べるために，1ゾーンパス試料について，圧延前後において条件の異なった熱処理を加え，最終的に出現した再結晶粒の方位を測定して，図1(a)~(d)にまとめた。図1から明らかなように，圧延前に存在している微細析出物はゴス方位再結晶粒の形成を抑制している。しかし焼鈍時の昇温速度も効果を持っていることがわかる。

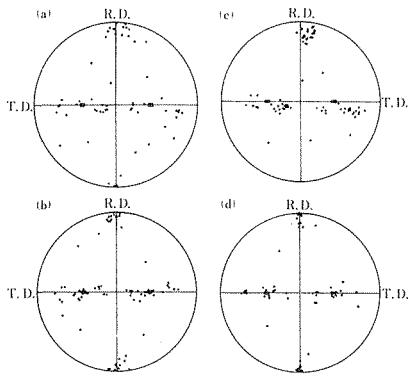


図1　(a)~(d)　1ゾーンパス後，圧延→焼鈍された(111)〔$\bar{1}\bar{1}2$〕Mo単結晶に生じた再結晶粒の(100)極点図。
(a)　徐冷→徐熱　{310}〈001〉＋その他
(b)　徐冷→急熱　{310}〈001〉＋ゴス＋その他
(c)　急冷→徐熱　{310}〈001〉＋その他
(d)　急冷→急熱　ゴス＋{310}〈001〉＋その他

1．4　考　察

1．4．1　再結晶ゴス方位集合組織の形成に及ぼす微細析出物の抑制効果

圧延前に存在する微細析出物による再結晶集合組織形成に及ぼす効果は，次の二つの観点から議論される。

その第一の考え方は，次のようなものである。試料中にあらかじめ存在する析出物は，圧延中転位の運動を防害し，多重上りを誘起する。したがって圧延組織あるいは圧延微細組織の形式に影響を与える。特に微細組織の形成過程において，それらの方位や歪分布に変化を与える。それが，次の焼鈍中において再結晶集合組織の形成に大きな影響を与える。

第二の考え方は，次のようなものである。析出物は非常に微細である。したがって，圧延中微細組織の方位や歪分布の形成は実質的影響を受けない。再結晶集合組織の変化は，再結晶過程における析出物の効果によって生ずる。

微細粒子が圧延中微細組織に及ぼす効果を確かめるため，透過電顕による圧延微細組織の観察及び圧延の課程で試料の幅拡がりと硬度変化を調べた（図2及び図3参照）。電顕観察については，1及び3ゾーンパス

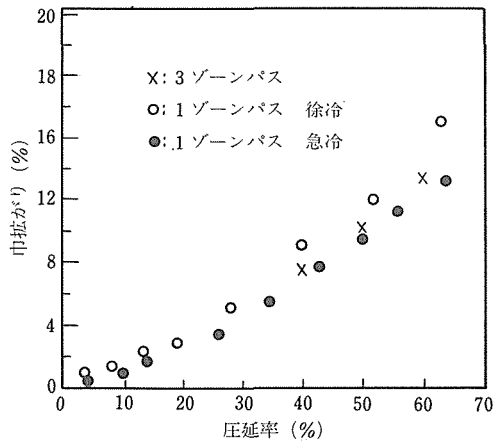


図2　(111)〔$\bar{1}\bar{1}2$〕Mo単結晶についての幅拡がりと圧延率の間の関係に及ぼす微細析出物の効果
圧延温度：3ゾーンパス試料　300℃
1　〃　100℃

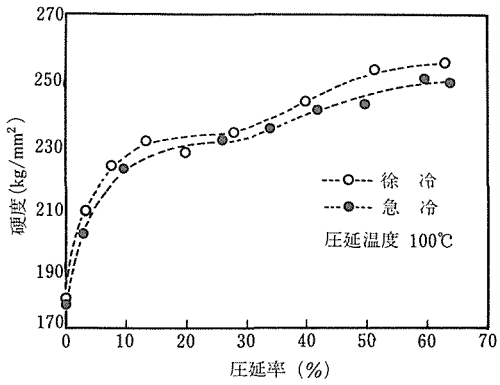


図3　(111)〔$\bar{1}\bar{1}2$〕Mo単結晶についての硬度と圧延率の間の関係に及ぼす微細析出物の効果

試料の間に微細組織の変化は認められなかった。もちろん，厳密にいえば，特に歪分布の変化については，更に詳細な観察が必要であろう。また両試料について測定された幅拡がりと硬度の差違は極く僅かであった。したがって，1及び3ゾーンパス試料間の再結晶集合組織の変化は，主として，圧延前に存在した微細粒子

が再結晶過程においてなんらかの効果をもたらしたもので，多少の影響はあるにしろ，圧延変形中に生じた微細組織そのものの変化に基づくものと考える必要はないように思われた。

急冷試料と徐冷試料の再結晶集合組織の成分は種類(方位)という点では同等とみなされるので，析出物の存在によって，他方位を持つ微細組織の形成は顕著には起きていないと思われる。したがって，1ゾーンパス試料では再結晶集合組織は，主として核形成の段階において，析出物によってなんらかの影響を受けているのであろう。急冷・急熱試料がゴス＋(310)〈001〉方位再結晶粒から成るのも，そのことを示唆している。

この問題をもう少し考えてみよう。微細組織は一般に強く歪んだ領域で，特にゴス方位微細組織は歪勾配も大きく隣接したセル間の方位差も大きい。一方{310}〈001〉方位微細組織は，他方位の微細組織と共存していて，比較的ゆるやかな歪勾配を持った領域と考えられる。写真4に Nb 中で観察されたゴス方位微細組織を示した。これはいささか極端な例かもしれないが，大きな歪勾配を示唆している。類似した例は鋼においても報告されている[3]。

次に，このような試料の再結晶の進行課程について考えてみよう。

(1) 核形成の第一段階

焼鈍されると，まづ微細組織の内部において，優先的な回復が始まる。そして歪エネルギーを解放しつつ転位の再配列，消滅によってセル境界の鮮鋭化が進む。微細組織と圧延マトリクスの間の残留歪エネルギーの水準は，この段階の末期において逆転する。鋼の実験データによると，試料の圧延面と垂直な{110}面変形領域（ゴス方位領域が含まれている）の回復速度は，圧延前に存在した微細粒子によって，あまり大きな影響を受けていないようにみえる。[4]

(2) 核形成の第二段階

もしも，核形成の第一段階において，E recov. — Esub. b＞0 の自由エネルギーの関係が満足され，駆動エネルギーが周辺マトリクスから供給されるなら，亜粒界は移動拡大し始める。ここで E recov. は微細組織の内部において解放された歪エネルギーである。E sub. b は微細組織の周辺に新しい粒界を作るために要するエネルギーである。

ゴス方位微細組織の核形成においても，微細組織内部の解放された歪エネルギー量は，この段階で形成される粒界エネルギーに比較すると，通常考えられている程，充分な余裕があるとはいえないかもしれない。なぜならば，この実験の場合は核形成の第一段階において，直接的に大傾角粒界が形成されるからである。しかも，もしも上式が満足され，粒界の移動が始まっても，それは微細析出物の分散によって生じる back stress によって阻止されるであろう[5]。核形成のこの段階における微細析出物による遅帯作用は，充分に効果的であると思われる。なぜなら析出物による back stress に加えて，粒界移動のための駆動力はそれほど大きくないからである。

1．4．2 {310}〈001〉方位微細組織の核形成

この場合の核形成機構は，より複雑であると考えられる。核形成の第一段階において，{310}〈001〉方位微細組織にできる亜粒界と隣接亜結晶との角度差は小さい。したがって微細析出物による遅帯効果も小さい。あるいは析出物の効果を避けるため，いわゆる合体機構が働いている可能性もある。とにかく，この方位の亜結晶が隣接する亜結晶より大きくなれば，Hillert の理論によって[6]，Dillamore が指摘したように[7]，その亜粒界は容易に成長を始めるであろう。微細析出物の存在によって，結果的に，{310}〈001〉方位核はゴス方位核より優位にたつこととなる。

参考のため示せば，微細析出物が存在しない場合の核形成過程は，図4に示したようになるかも知れない。

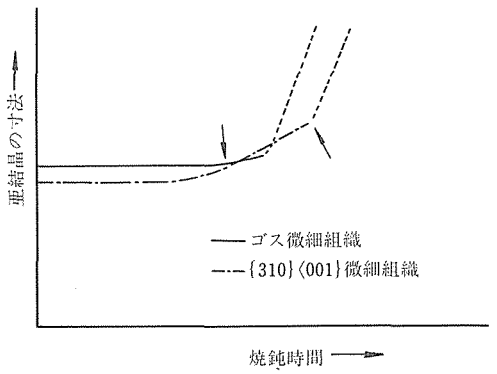


図4 再結晶初期におけるゴス及び{310}〈001〉微細組織（亜結晶）の寸法変化。ただし，析出物は存在しない場合矢印は核形成完成期を示す。

古林は(111)〔$\bar{1}\bar{1}2$〕方位 Fe-3%Si 合金の核形成を透過電顕で詳しく追跡した[2]。それによると，核形成の初期において，亜結晶群が0.5～1μm の寸法のときは，ゴス方位亜結晶は他方位亜結晶に比較して特に優位な成長を示さず，むしろ亜結晶寸法が上記の寸法を越えるあたりから，潜伏期を経て急速な成長が観察されたとしている。この観察は上述の議論とよく一致している。

1．4．3　急熱処理によるゴス方位再結晶粒の出現

図1に示したように，再結晶の際の急熱処理は析出物の分散の有無にかかわらず，ゴス方位再結晶粒の出現を促進させる。この理由は，急熱処理の場合は，加工組織は高温までもちこされ，そこで回復が急激に進行する。一般的には，そのような場合，核形成能の低い微細組織も核になり得る可能性が増加するようであるが，ゴス微細組織は高歪を持っているので，局部的回復が顕著に進み，微細組織内外の残留歪エネルギー差が大となり，障害を乗りこえて核形成が進行するためであろう。

2　純Mo及びTZM・Mo合金板の再結晶集合組織の形成に及ぼす加熱速度の影響

2．1　緒　言

Moの圧延及び再結晶集合組織についての従来の報告によると，[8)~10)] Mo多結晶板の圧延集合組織と再結晶集合組織は類似しており，ほかの高融点BCC多結晶金属の場合と基本的には一致している。しかし，純鉄や低炭素鋼の場合は，結晶粒寸法や圧延及び熱処理条件などを制御することによって，種々の型の再結晶集合組織が得られている[11) 12)] 本研究では，従来Moについては研究されてなかった熱処理条件の変化によって，同じ圧延集合組織から出発し，異なった再結晶集合組織を得ることを試みた。

2．2　実験方法

素材は東京タングクテン社及び米国Amax社から供給された厚さ2mmの純Mo及びTZM・Mo合金熱延板を素材とした。試料の成分は**表2**に示した。熱延板は真空中で1500℃，1時間の焼鈍（急速加熱）され，ほぼランダムに近い再結晶集合組織を持った試料を得た。平均結晶粒径は30～35μmであった。これらの試料の組織を透過電顕によって観察したところ，TZM合金には僅かのMo_2C, TiC及びZrCらしき析出物が粒内や粒界に観察された。両試料は200℃において，1パス当り2％の圧下率をもって合計80％の圧延を行った。再結晶させるため急熱及び徐熱焼鈍を行った。急熱処理は試料を石英管中に真空封じし，1300℃の炉中に急速に挿入して行った。徐熱処理は一定の昇温速度で1300℃まで加熱して行った。また(110)，(200)及び(211)極点図を作製し，それからODF(Orientation Distribution Function)を作製した。透過電顕で再結晶の初期段階を観察した。更に焼鈍時における回復の各段階をX Ray Line broadening法によって測定した。

2．3　結果と考察

2．3．1　純Mo及びTZM合金の圧延集合組織

図5は純MoとTZM合金の圧延率に対応した相対

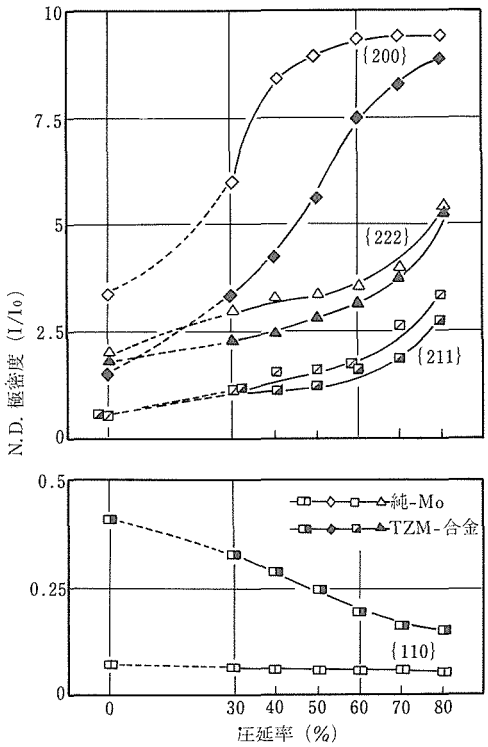


図5　200℃で圧延された純Mo及びTZM合金板の圧延率と相対的極密度の関係

的ND極密度の変化を示している。両試料とも，{200}〈uvw〉成分（この成分の大部分は{100}〈011〉に相当する）は圧延初期から著しく増加する。一方，{222}～{211}〈uvw〉成分はかなりの高圧率まで増加率は小さい。

図6には圧下率80％の純Mo及びTZM合金の圧延集合組織をODFで示した。このように，純Mo及び

表2　純MoとTZM合金の組成　（重量 PPM）

	C	H	O	N	Ti	Zr	Fe	Si	Ni	W	Co	Nb	Ta	密　度
純-Mo	7	—	10	5	—	—	18	71	12	210	11	5.5	1	10.2g/cm^3
TZM-合金	140	1	6	1	5500	910	40	20	10	—	—	—	—	

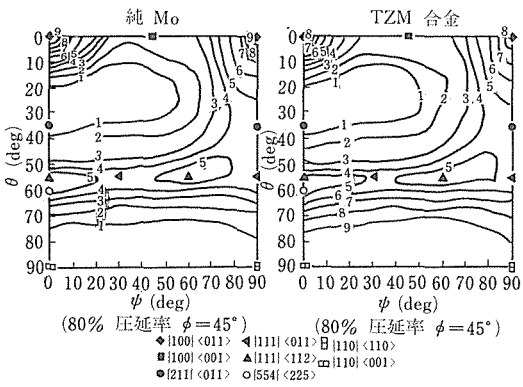


図6　80%圧延した純 Mo 及び TZM 合金板の集合組織のODF

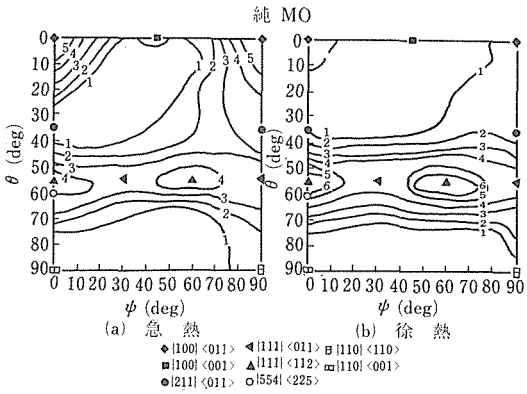


図8　純 Mo の再結晶集合組織形成に対する昇温速度の効果
(a) 急熱　(b) 徐熱 (50℃/時)

TZM 合金のθ (deg)
ψ (deg)
(a) 急 熱
(b) 徐 熱
{100}〈011〉 {111}〈011〉 {110}〈110〉
{100}〈001〉 {111}〈112〉 {110}〈001〉
{211}〈011〉 {554}〈225〉

図9　TZM合金の再結晶集合組織形成に対する昇温速度の効果。(a) 急熱　(b) 徐熱 (50℃/時)

TZM合金の冷間圧延集合組織の主成分は強い {100}〈011〉 であるが，後節に詳しく述べるように電解鉄や軟鋼の冷間圧延集合組織の主成分が {111}〈uvw〉 であるのと全く対照的である。

2．3．2　再結晶集合組織に及ぼす昇温速度の影響

図7は1300℃，1時間の最終焼鈍した場合，昇温速度の函数として，{222}，{200}，{112}と{110}の各極密度がいかに変化するかを示した。図8及び図9には，

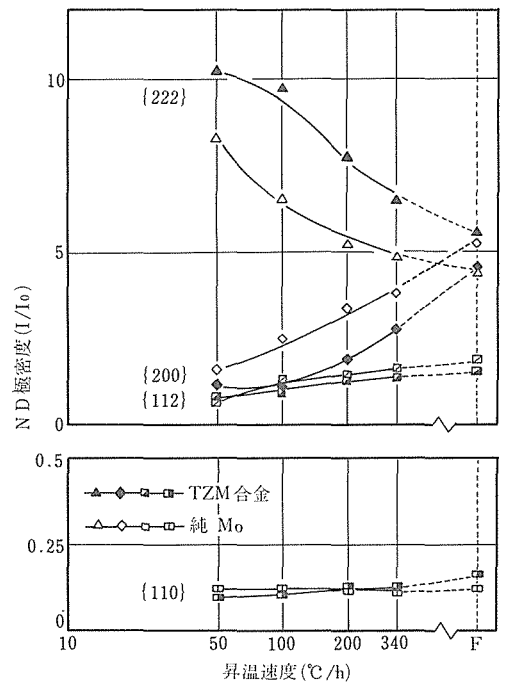


図7　純 Mo 及び TZM 合金の再結晶集合組織の形成に対する昇温速度の効果。最終焼鈍：1300℃30分保持。

純 Mo 及び TZM 合金について急熱と徐熱の場合の再結晶集合組織をＯＤＦ（$\varphi=45°$）で示した。

図7～9によると，純 Mo 及び TZM 合金の再結晶集合組織は，昇温速度によって大きく変る。急熱の場合は，({100}〈011〉+{111}〈112〉+{211}〈011〉)型の集合組織を生じ，これは圧延集合組織と類似している。一方，徐冷の場合は強い{111}〈112〉型の集合組線が得られた。またTZM合金の{111}〈uvw〉成分の強度は常に純 Mo のそれよりも大きかった。

これらの結果は，次のように説明できる。軟鋼の実験でも認められているように，一般に急熱処理すると試料がいったん高温に達してから回復が急速に進むため，比較的加工歪の小さい微細組織も再結晶核となりやすいためである[13]。また徐冷処理の場合は，{111}〈uvw〉成分が発達しやすい傾向を持っているが，これ

は，一義的にいえば，微細組織の方位によって，それらの加工歪の状態が異なっており，徐熱焼鈍の場合は，微細組織の方位，すなわち，この場合は加工歪の状態に応じて，回復の進行度に差ができる，したがって核形成の段階で選択が起こなわれるからと考えられる。

図10には80%圧延した純 Mo と TZM 合金の内部歪を主要方位別に X-Ray Line Broadening 法によって測定した結果を示した。また図11には，それらの内部歪の回復の状況を急熱と徐熱処理別に測定し，その結果を示した。上述の測定結果は，各方位の微細組織の歪分布なり，その回復の程度を直接的に示すものではないけれど，また核形成にはほかの要因が介在するとされているけれど，定性的には前記の議論と一致している。

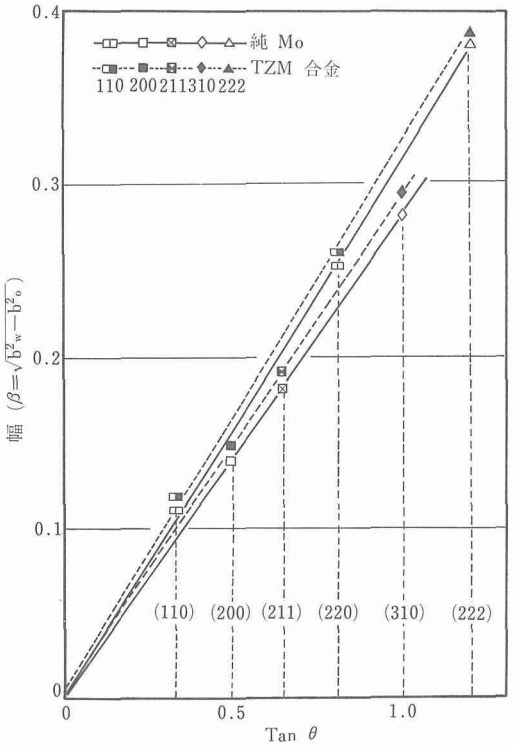


図10 80%圧延された純 Mo 及び TZM 合金の X-Ray Line Broadening（残留歪の尺度）の方位依存性
b_w：圧延試料の半価巾
b_0：再結晶試料の半価巾

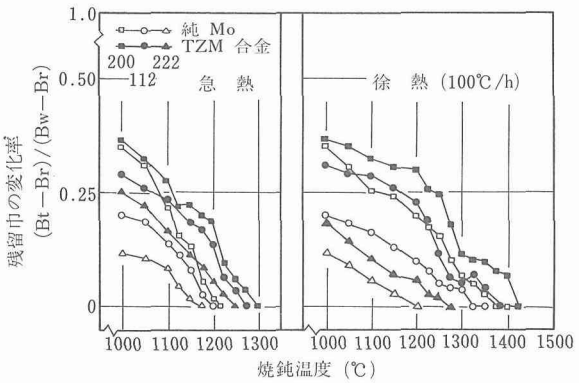


図11 80%圧延された純 Mo 及び TZM 合金の加熱による X-Ray Line Broadening の変化。急熱及び徐熱(100℃/時間)

2．3．3 {111}〈112〉方位再結晶集合組織の発達

鮮鋭な{111}〈112〉方位再結晶集合組織の発達の過程を探るため，再結晶初期段階の透過電顕観察を行った。僅かに成長した{111}〈112〉方位小再結晶粒または核の周辺のセル群の方位は，写真5に示すように，{112}

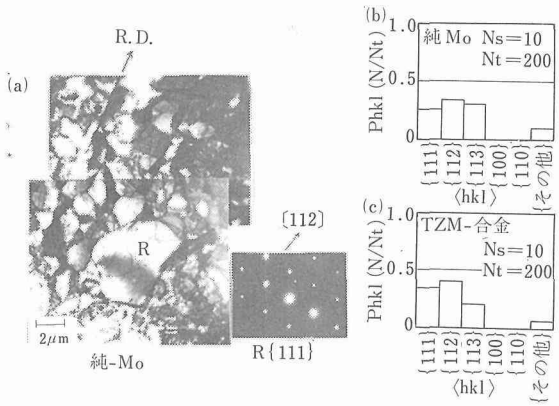


写真5 (a) {111}〈112〉方位小再結晶粒と周辺の亜結晶粒を示す。
(b)及び(c)は再結晶初期段階における{111}〈112〉方位再結晶粒とその周辺の亜結晶粒の数を方位別に分類したものである。
Ns：再結晶粒の数，Nt：亜結晶粒の数

または{113}方位などが多かった。つまり概略的な表現をすれば，{111}〈112〉方位核は{111}〈uvw〉や{211}〈011〉方位などのセル群の中で形成され，一方{100}〈011〉方位核は{100}〈011〉方位セル群もしくはその周辺部において形成されているとの観察結果を得た。

一般に，軟鋼では{111}〈112〉方位核の微細組織は，{112}〈110〉方位粒の粒界近傍に[4]，また{111}〈110〉方位微細組織は{111}〈112〉方位粒中で形成されるとの報告があるが[13]，Mo の場合は後節のような理由で，複雑な粒界近傍での結晶回転は，少なくとも高圧延率までは起こり難い事情にあるので，圧延集合組織において{111}〈112〉成分が{111}〈110〉成分より優位にたっていることが，そのまま再結晶集合組織における{111}〈112〉成分の優位につながっているとの説明もあり得

るかもしれない。

3　純多結晶金属の冷間圧延集合組織

3．1　緒　言

一般に軟鋼や真空溶解された電解鉄の冷間圧延集合組織は{111}〈uvw〉を主成分とし，{100}〈011〉及び{211}〈011〉は副成分として形成されることはよく知られている[4)14)15)]。しかし最近の筆者らの純Moの研究によると，純Mo多結晶板の冷間圧延集合組織（圧延温度200～300℃）は，圧延初期から{100}〈011〉成分の発達が著しいが，{111}〈uvw〉及び{211}〈011〉成分は高圧下率に達するまで発達が認められない。このようなMo型の冷間圧延集合組織は純Nbやゾーン精製高純度鉄またはカーボニル純鉄についても報告されている[16)17)]。

この研究のおもな目的は，同じＢＣＣ多結晶金属の間で，なぜ異なった冷間圧延集合組織が形成されるのかという疑問に答えるために行われた。

3．2　実験方法

(1)　純Mo：厚さ2mmの焼結熱延板を種々の温度（急熱処理）で再結晶させ，異なった平均結晶粒径をもち，ほぼランダム方位分布の試料を作製し，圧延に用いた（**表3**参照）。不純物組成は表2を参照されたい。

(2)　脱炭鉄：真空溶解した電解鉄を熱間加工して，厚さ3mmの試料とし，これを湿水素中で750℃において10日焼鈍し，更にZrH_2ゲッターを用いて純化された水素中で850℃において2～3週間以上焼鈍して充分に脱炭，脱窒した[18)]。試料中の残留不純物量と松尾らによって製作された電解鉄試料の純度を併せて**表4**に示した[4)]。

次に種々の大きさの平均結晶粒径を持ち，方位分布はランダム，かつ結晶粒径は一様に揃っている試料を製作するため，$\alpha-\gamma$変態，圧延加工及び焼鈍の組合せ処理を行った。熱処理は真空封じした石英管中で行った。しかしながら，試料の純度が向上するにつれて上述したような理想的な試料を得ることは難しくなった。脱炭鉄の圧延は室温と200℃で行った。圧延及び再結晶集合組織は通常の方法で測定した。特に本実験で用いた試料の平均結晶粒は大きい場合が多いので，極点図測定のさい導入されやすい誤差には注意した。

表3　純Mo板の初期条件

初期結晶粒径	相対的ＮＤ極密度 {200}	{110}	{211}	(I/Io) {222}
31μm	3.2	0.05	0.5	2.1
63	2.2	0.04	0.5	1.0
83	3.1	0.05	0.4	2.0
150	3.5	0.06	1.2	1.5
302	4.0	0.07	0.8	1.2

（整粒）

表4　脱炭純鉄と真空溶解された電解鉄の組成

	C	O	N	Si	S	Mn	重量ppm
脱炭純鉄	12	140	2				
電解鉄	20	30	6	30	30	20	

3．3　実験結果

(1)　純Mo：純Moの冷間圧延集合組織から，相対的ＮＤ極密度と圧下率の関係を改めて**図12**に示し，比較のため松尾らによって得られた真空溶解された電解鉄

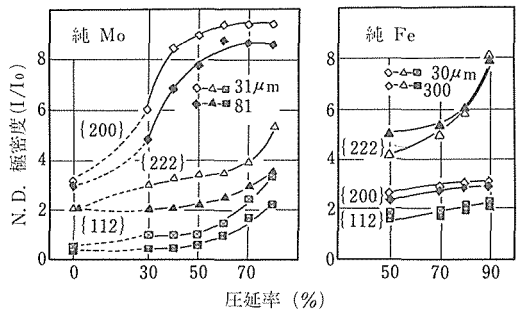


図12　純Moと純鉄の相対的ND極密度と圧延率の関係（純鉄のデータは松尾による[4)]）

(純鉄)の同じ相対的極密度を併せて示した[4)]。この図からわかるように，純Moの場合，圧延の初期から{100}成分の著しい増加がみられるが，一方{111}成分の増加は圧延後期において始まっている。一方，これと対照的に，純鉄の結果では，初期結晶粒径が300μmの試料の場合でさえ，{111}と{100}成分の増加率は純Moの場合と全く逆転しているのが特徴である。

(2)　脱炭鉄：種々の初期結晶粒径を持った脱炭鉄を室温及び200℃で60～70%圧延し，それらの相対的極密度を**表5**に示した。また，試料の初期結晶粒方位分布をも併せて示した。

まず，試料が370μmの初期平均結晶粒径（大結晶粒）を持つ場合は，室温圧延した試料の集合組織には，著しい{100}成分の発達が認められ，一方，{111}成分の発達は小さかった。初期平均結晶粒径が120μmの試料（中結晶粒）では，{100}と{111}成分は，ほぼ同程度に発達した。更に，初期結晶粒径が60μmの試料（小結晶粒）の場合も，{100}成分のかなりの発達がみられたが，この試料はかなりの混粒を示していたので，結果は参考として止めておきたい。

表5　室温及び200℃で圧延された脱炭鉄の相対的極密度

初期結晶粒径 370μm	相対的ND極密度 {200}	{110}	{211}	{222}	(I/Io)
圧延前	3.0	0.5	0.5	0.5	整粒
圧延率70%室温	13.5	0.5	2.0	2.5	
〃 200℃	7.5	0.5	1.5	2.5	
初期結晶粒径 120μm					
圧延前	5.0	0.5	1.5	2.0	僅かに混粒
圧延率57%室温	7.0	0.5	2.0	5.5	
〃 200℃	4.0	0.5	1.5	4.0	
圧延前	4.0	0.5	2.5	2.5	
圧延率60%室温	7.0	0.5	2.0	6.0	
初期結晶粒径 60μm					
圧延前	1.0	1.5	1.0	5.0	混粒
圧延率60%室温	6.5	0.5	2.0	8.0	

大結晶粒試料はMo型，中結晶粒試料は軟鋼とMoの中間型冷間圧延集合組織を持つといえる。

3．4　考　察

一般的に，純BCC多結晶金属の冷間圧延集合組織は，もしも析出物のような第二相が存在しなければ，主として{100}〈011〉及び{111}〈uvw〉成分によって構成され，両成分は量的に相補的関係にあるように思える。冷間圧延集合組織の形成を支配する二つの主要な因子があるが，一つは，多結晶金属の塑性変形の際，応力と歪の連続性を保つために，粒界近傍で必然的誘起される多重辷りの状態であり，他の一つは，粒内マトリックスの変形を支配する辷り様式である。

実際の多結晶金属の塑性変形は，これら二つの因子が相互に影響を及ぼしつつ進行すると思われるので，これら両者は，元来，分離して議論できる性質のものではないが，議論を単純化するため，ある場合は両者を分離しつつ，ある場合は両者の関連を考えて議論を進めるところにする。

(1)　粒内の辷り様式

370μm粒径の脱炭鉄の冷間圧延集合組織は非常に強い{100}〈011〉成分で構成される。ほぼ同じ結晶粒径の純鉄のそれは，対照的に{111}〈uvw〉を主成分とする。ここで当然かもしれないが，脱炭鉄の冷間圧延集合組織はSachsモデルに基づいて計算された圧延集合組織に一致していることは興味深い[19]。

炭脱鉄と純鉄とではマトリックスの純度は，除去されたC，Nなどの量だけ異なるが，それが室温において粒内の辷り様式を大幅に変えるとは考えられず*，やはり，粒界の性質（この場合，強度）の変化が上述の集合組織の変化をもたらしたと考えるべきであろう。この問題は後節で議論する。

粒内辷り様式が圧延集合組織を変化させた例として，Fe-3%Si合金の冷間圧延集合組織があげられる[20]。この合金では，Siの添加によって単一辷り傾向が促進されることはよく知られており，それが圧延の際，{100}〈011〉成分の発達の原因のなったものと思われる。そのほか，マトリクスの強度が粒界強度に比較して著しく上昇していることなども原因の一つとなっている可能性はあるが，おそらく，小因子に過ぎないであろう[21]。

また，大結晶粒の脱炭鉄試料を200℃で圧延した場合，{100}〈011〉成分の発達は若干減少した。これは，この圧延温度においては，マトリクス中の多重辷り傾向が促進されたためである。

(2)　粒界の役割

多結晶体が塑性変形する場合は，粒界の近傍において，必然的に多重辷りが誘起され，応力集中が生ずる。軟鋼の場合，粒界強度が大きいため，粒界拘束が強く応力集中も大きいため，粒界近傍における異常結晶回転領域形成が生じやすく，ひいては{111}〈uvw〉方位領域形成のきつかけとなると考えるのである。脱炭鉄の場合は，勿論この逆である**。実際に，二三の研究者によってなされた圧延された軟鋼の変形様式のエッチピット観察によると，粒界の近傍（時折，粒内においても）にマトリクスの方位とは異った方位の微小領域の形成が観察されている[13]。それは結晶粒の方位や大きさや形状に依存する復雑な現象であろうが，彼等はそのような微小領域の形成は，圧延過程における{111}〈uvw〉成分の発達と関連していると考えているようである。

一方，純MoやNbの冷間圧延集合組織の形成機構も，上述の二因子の作用，特に粒界の性質によって説明できると思われるが，詳細は今後の研究にまちたい。なお，純MoやNbのいわゆるPetchのk値は，この圧延条件の下では小さいと報告されていることは興味深い[22][23]。

＊純度の向上は多重辷り傾向を促進すると考えられている。

＊＊純度の向上は加工硬化の緩和に関連して[19]，粒界近辺の応力集中を緩和する効果も持っているかもしれない。ある場合は純度の向上は，辷り様式にも効果を持つので，特定成分の形成に対してプラスとマイナスの二面性を持つこともあり得る。

参 考 文 献

1) Fujii, T., Ohba, Y. and Tamura, Y. : J. Less-Common Metals, 39 (1975), 161.
2) Furubayashi, E. : Trans. Iron and Steel Inst. Japan, 9 (1967). 222.
3) Abe, H. and Suzuki, T., J. Iron and Steel Inst. Japan, 59 (1973), 241.
4) Matsuo, M., Hayami, S. and Nagashima, S. : Proc. ICSTIS Supp. Trans. Iron and Steel Inst. Japan, 11 (1971), 867.
5) Zener, C. : Trans. AIME, 175 (1949), 15.
6) Hillert, M. : Acta Met., 13 (1965), 227.
7) Dillamamore, I. L. and Hutchinson, W. B. : Proc. ICSTIS Supp. 1., Trans Iron and Steel Inst. Japan. 11 (1971), 877.
8) Semchyshen, M. and Timmons, G. A. : Trans. AIME, 194 (1952), 279.
9) Kanevskaya, TS. A., Milman, Yu. V., Pachek, A. P. and Trefilov : Fiz. Metal. Metalloved., 36 (1973), 1278.
10) Gnesin, B. A., Karpov, M. I., Fedyeva L. G., and Yashinikov, V. P. : Fiz. Metal. Metalloved., 47 (1979), 1016.
11) Matsuo, M., Hayami, S. and Nagashima, S. : Advances in X-ray Analysis., 14 (1971), 214.
12) M. Abe, , Kokabu, Y., Hayashi, Y. and Satohiro, H. : J. Metal Inst. Japan., 44 (1980), 84.
13) 稲垣裕輔：鉄と鋼, 8 (1976), 1000.
14) Tackechi, H., Kato, H. and Nagashima S : Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), 56.
15) Nomura, S., Yutori, T. and Fukutsuka, T. : J. Iron and Steel Inst., 61 (1975), 3092.
16) Spcektor, E. N., Gorelik, S. S., Rakhshadt, A. G. and Novikova, M. B. : Fig. Metal. Metalloved, 19 (1965), 424.
17) 中村峻之, 福塚淑郎, 八木芳郎：鉄と鋼, 58 (1972), 2025.
18) 大庭幸夫：日本金属学会誌, 30 (1966), 958.
19) Dillamore, I. L., and Kato, H. : Metal Science, 8 (1974), 21.
20) Möller, H. and Stablein, H. : Arch. Eisenh., 29 (1958), 377.
21) Hull, D. : Acta Met., 9 (1961), 191.
22) 田上耕司, 松田日出彦：日本金属学会誌, 45 (1981), 559.
23) Evans, P. R. V. : J. Inst. Met., 92 (1963/64), 57.

研 究 発 表

（口頭）

1) 圧延された(111)〔$\bar{1}\bar{1}2$〕Mo 単結晶の再結晶集合組織におよぼす熱処理効果, 藤井忠行, 大庭幸夫, 金属学会第51回大会, 52. 10.
2) ゴス方位再結晶核形成におよぼす微細析出物の抑制効果, 大庭幸夫, 藤井忠行, 金属学会第51回大会, 52, 10.
3) P/M-Moの再結晶集合組織の制御, 藤井忠行, 大庭幸夫, 金属学会第83回大会, 53. 10.
4) P/M-Moの圧延及び再結晶集合組織におよぼす結晶粒度の影響, 藤井忠行, 大庭幸夫, 金属学会第８６回大会, 55. 4.

（誌上）

1) Effeet of Fine Precipitates on the Recrystallization Textures of Mo Single Crystals Rolled in the (111) 〔$\bar{1}\bar{1}2$〕 Orientation, Fujii, T. and Ohba, Y. JIM 19 (1978), 4 413.
2) 高純度ＢＣＣ多結晶金属の冷間圧延集合組織についてのコメント, 大庭幸夫, 藤井忠行, 金属学会誌, 44 (1980), 1200.
3) Cold Rolling Taxturnes of Pure BCC Polycrystal Metals, Ohba, Y. and Fujii, T., ICOTOM 6, The Iron and Steel Inst. Japan, 1 (1981), 291.
4) Effeet of Heating Rate on Recrystallization Textures in Pure and TZM-alloy Mo Sheets, Fujii, T. and Ohba, Y. ICOTOM 6, The Iron and Steel Inst. Japan, 1 (1981), 628.

チタン及びジルコニウム合金の開発と応用に関する研究

経常研究
非鉄金属材料研究部（昭和56年4月機能材料研究部に改組）
鈴木敏之，笹野久興，上原重昭，中野　理
柴田美智男
筑波支所長
木村啓造*
昭和53年度～昭和55年度

要　約

金属材料の歴史という観点からみるとき，チタン及びジルコニウム合金は極めて新しい金属材料ということができる。しかし，今や両合金とも，近代産業を支える金属材料にまで成長し，チタン合金は航空宇宙と海洋開発の分野で，ジルコニウムは原子力応用の分野でそれぞれ重要な役割りを担っている。ところが，両合金とも，製造と使用の歴史の浅いこともあって，その性質が完全に解明されたとはいえず，未だ多くの問題点を残している。そこで本研究では，

1）TiNiの合成と性質
2）析出硬化型チタン合金
3）機械的性質に及ぼす酸素の影響

という3つのサブテーマの下に研究を進めた。

すなわち，チタンやジルコニウムを含む金属間化合物の中には，これまでの金属材料にはみられない特異な性質を示すものが続々と見い出されつつあり，その代表的なものがTiNiである。このTiNiの性質の解明と用途の開拓を図るべく，拡散による合成法に取組み，チタン合金が構造材料のみならず，機能材料の分野でも有用なことを明らかにした。

また，歴史の古い金属では，強力合金といえば，大部分が金属間化合物の析出を利用した析出硬化型合金であるにもかかわらず，チタン合金では未だ析出硬化型合金は開発されていない。強力チタン合金の開発という点からすれば，析出硬化型チタン合金は未開の分野であるということができる。本研究ではこの問題をとりあげ，いくつかの合金系で可能性のあることを見い出した。

更に，チタン，ジルコニウムともに酸素との親和力が大きく，製造過程でいったん吸収した酸素は，その後のいかなる処理によっても低減させることは不可能である。したがって，酸素がこれらの合金の性質に及ぼす影響を正確に把握し，悪影響を及ぼさぬよう常に注意をはらうことがどうしても必要となる。そこで，チタン及びジルコニウム合金の引張り性質を広い温度範囲において測定し，酸素の影響を明らかにした。

1　TiNiの合成と性質

1．1　緒　言

化学量論的組成のTiNiが，室温で大きな振動減衰能を示すことはよく知られている。[1] しかし，TiNiを従来の溶解，圧延によって製造するのは非常に困難である。それは，溶解がアーク溶解か，特殊な耐火物を使用した高周波溶解によらなければならないことと，加工性が極端に悪いことに起因している。一方，TiNiを多層板とすれば，本来の振動減衰能に加えて，異相

＊現在工学院大学

界面での反射に基づく振動減衰も期待される。そこで，チタン及びニッケル板を原料とする複合拡散法により，振動減衰能の大きい TiNi 相を内在させた多層板の製作を試み，防振材料としての応用の可能性を検討した。

また，化学量論的組成からずれて，Ni を過剰に含む TiNi は急冷すると著しく硬化する[2]。この急冷硬化性のある TiNi をチタンの表面に生成させることができれば，本来熱処理によって硬化することのないチタンの表面硬化法として利用することができる。そこで，チタンとニッケルの相互拡散によって，チタンの表面に TiNi を生成させる方法と，生成した TiNi 相の機械的性質について検討した。

1．2　実験方法

まず，チタンとニッケルの相互拡散によって生ずる中間相の種類，成長速度，硬さなどの基本的な性質を明らかにするため，チタンとニッケルを接合した拡散対を用い，相互拡散を行った。すなわち，スポンジチタンをアーク溶解して作った純チタン棒と，モンドニッケルを真空高周波炉にて溶解して得た純ニッケル棒とから，10mmϕ 長さ30mm の円柱状の試料を作製した。これを高周波加熱圧接機を用い，923～1123 K に加熱しながら 10～20 MPa の圧力で圧接した。拡散熱処理は，973～1173K で最大 720ks 行った。測定は，X 線マイクロアナライザーによる拡散生成相の解析，光学顕微鏡による熱処理に伴う中間相の厚さの変化，マイクロビッカース硬さ計による拡散層を中心とした試料の硬さについて行った。

次に，複合拡散法により多層板を作り，振動減衰能の測定を行った。すなわち，0.8mm のチタン板と 0.13 mm のニッケル板を交互に，それぞれ10枚宛重ねたものを，内径 50mm の鋼製のシースにつめ，ふたを溶接し密封した。これを1073～1173 K で熱間プレス鍛造した後，1300 K で 14.4 ks の拡散焼鈍を施し，TiNi 相を形成させた。更に，1073～1173 K で再びプレス鍛造し，発生が予想されるボイドの圧着を図った。試料は鍛造後シースを機械加工で取り除くことによって取出し，光学顕微鏡による拡散層の観察と振動減衰能の測定に供した。振動減衰能の測定は，パルス反射式の超音波探傷器を用い，周波数10MHz で行った。

表面硬化の基礎実験としては，チタンに有限量のニッケルを付着させた拡散対を用いて相互拡散を行った。すなわち，厚さ 1 mm，幅10mm，長さ900mm の純チタン板を直径300mmのドラムの外周に固定した後，回転させながら空気中でニッケルを溶射付着させた。溶射時間は 30 s，溶着ニッケル量は最大200μm であった。これから試験片を採取し，真空中で石英管に封入した後拡散熱処理を施した。測定については，前述の単一無限拡散対の場合と同様である。

1．3　実験結果

1．3．1　拡散によって生ずる中間相

理論的に無限大として取扱える，充分な量のチタンとニッケルを接合して拡散対とし，1173 K で 720 ks 加熱して相互拡散させた場合の，拡散層の光学顕微鏡写真を**写真 1** に示す。拡散層は一見 6 相より成っているようにみえるが，ニッケル側の黒い部分はボイドであり，その他の部分は X 線マイクロアナライザーの結果から，ニッケル側から $TiNi_3$，TiNi そして Ti_2Ni である。生成した中間相のうちでは TiNi の生長が最も速く，他の相に比較して著しく厚くなっていることがわかる。1173 K で72～108 ks の加熱では，観察される中間相は TiNi のみで，Ti_2Ni と $TiNi_3$ は全く認められない。

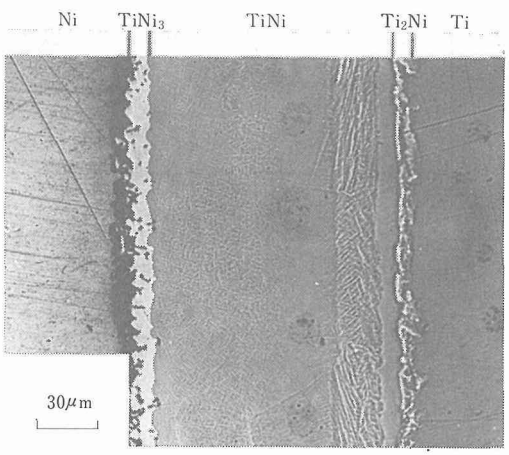


写真 1　Ti と Ni の相互拡散によって生じた中間相。

1．3．2　複合拡散

複合拡散法によれば，1300 K，14.4 ks の拡散処理によって，チタンとニッケルの界面に40μm程度の TiNi 相が生成した。この多層板と，寸法は同じだが拡散処理のみ省略した多層板とについて，超音波探傷器による振動減衰の測定を試みたが，試料の厚さが薄いこと，多層から成っていることなど，試験片側の制約のため，パルス－エコー法によっては振動減衰能を定量的に測定することは不可能であった。

そこで，拡散処理を施した多層板と，拡散処理を省略した同じ寸法の多層板について，板の中心を軽く支持して板の端をたたいたところ，拡散処理を省略した

ものは金属的な響きが余韻長く聞えるのに対して，TiNiの生成しているものはにぶい音がして，明らかに減衰が著しく早くなっていることが確かめられた。

1．3．3　チタン表面のTiNi相

図1は有限量のニッケルをチタンの表面に付着させた拡散対について，相互拡散させた場合のニッケルとTiNi相の厚さの時間による変化を示したものである。溶射で平均90μmのニッケルを付着させた場合，1173Kで拡散させると，TiNi相の厚さは90 ksで70μmに達するが，同時にニッケルは減少して供給が停止するので，これ以上加熱するとTiNi相の厚さは減少に転ずる。図2は図1に示した1173K，90 ks拡散処理を施した拡散対における表面からの距離と硬さとの関係を示したものである。ここで黒丸は1273Kから水焼入れした場合，白丸は同温度から炉冷した場合の硬さである。水焼入れを施した場合，最外殻の硬さはHV700に達しているとみられるが，内部に入るにしたがって硬さは徐々に低下する。徐冷した場合は硬化しない。

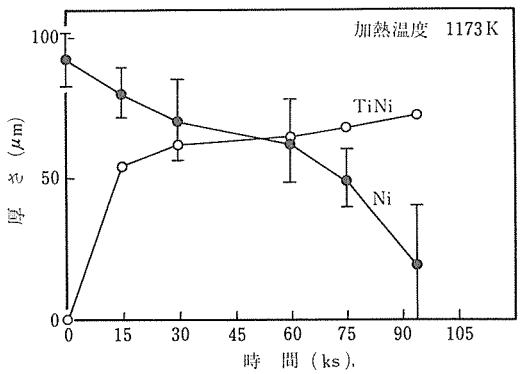


図1　熱処理に伴うNi並びにNiTi相の厚さの変化

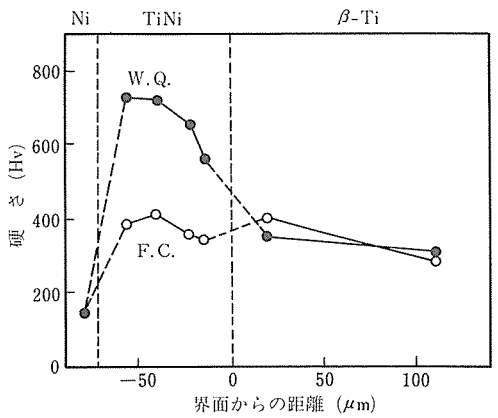


図2　拡散熱処理後の拡散対の硬さ（溶射後1173K，90KS加熱）

1．4　考　察

1．4．1　拡散によって生ずる中間相

単一無限拡散対による拡散実験によって，Ti-Ni系にはニッケル側から$TiNi_3$，TiNi，Ti_2Niの3つの金属間化合物が生成することがわかった。これは平衡状態図[3]から予測されたものと全く同様の結果である。

更に，同拡散対にはニッケルと$TiNi_3$との界面に多量のボイドが発生することが明らかにされた。これはニッケル中のチタンの拡散速度に比較してチタン中のニッケルの拡散速度が桁違いに大きいことによるもの，すなわちカーケンダール効果によるものと思われる[4]。したがって，ボイドはニッケルとチタンの接触する界面には必ず発生するものであり，拡散法による多層板の製造においては，どうしても避けられない欠陥である。いったん発生したボイドを完全に消失させることは非常に難かしいが，多層板の場合，拡散処理後再びプレス鍛造することによって大部分のボイドを消失させ得ることがわかった。多層板の実用化にあたっては，この問題の解決が大きな課題である。

1．4．2　複合拡散

TiNiは金属材料としては大きな振動減衰能を有している。この振動減衰能は振動の1サイクル当り50%程度であり[1]，音波等の比較的長い波長の振動を吸収させるためには，厚く大きな材料を必要とする。しかしながら，TiNiは振動減衰能と同時に室温付近で弾性定数が著しく低くなるという特徴がある[5]。弾性定数が異なる2つの材料の一方から他方へ弾性波が伝播する場合に，その境界で反射される弾性波の反射率は，2つの材料の弾性定数の違いが大きいほど大きくなる[6]。したがって，他の材料の間に層状にTiNiを挿入すればその境界で弾性波の一部が反射され，TiNi層を波が数回通過することになり，比較的薄いTiNi層でもその振動吸収能を有効に利用できるものと考えられる。

この考えに基づけば，拡散によって薄いTiNiが多層にわたって生成している多層板が，著しい振動減衰能を示すことは充分理解できる。本法による多層板の防振材料への応用にあたっては，更に詳細な基礎データの収集と製造法の確立のための実験が必要であることはいうまでもない。

1．4．3　チタン表面のTiNi相

チタンの表面にニッケルを付着させた後拡散処理を施すと，付着させたニッケル量にもよるが，比較的短

時間の熱処理で100μm以上のTiNi相を形成させることができることがわかった。このようにして形成させたTiNi相はニッケルの濃度勾配を持つため，表面の部分にニッケルを多く含む焼入硬化性のあるもの，下地のチタンとの界面近くには化学量論的組成の焼入硬化性のないものとなる。したがって，その方法のいかんを問わず，チタンの表面に拡散によってTiNi相を形成させることができれば，表面硬化法として利用することが可能である。

この表面硬化法の特徴は，実験結果から明らかなように，表面硬さがHV700程度にまで達すること，焼入温度や焼入焼戻しによって硬さを自由に調節できることにある。更に，ボイドの影響は全く受けない。

1．5　小　括

特異な性質を示すことで知られる金属間化合物TiNiを，防振材料やチタンの表面硬化に利用することを目的として，拡散法による合成の可能性と生成した拡散層の性質を調べた。その結果，未だ多くの問題は残るものの防振材料としての応用の可能性が示された。一方，チタンの表面硬化法としては，製造上避けることのできないボイドの問題もなく，多くの優れた特徴を持つ表面硬化法として，窒化法やほう化法と充分対抗し得ることが明らかにされた。

2　析出硬化型チタン合金

2．1　緒　言

チタンは比強度が高いという特徴を有している。この特徴を更に際立たせるために，これまで多くの合金が開発されてきた。しかし，実用チタン合金においては強化法として，固溶強化とチタン合金に特有のω相の析出による強化が主に利用されているだけで，金属間化合物の析出による強化は，Ti_2Cu[8]，Ti_2Co[9]，チタンとクロムの化合物[10]，チタンまたはモリブデンのけい化物[11)12)]等の析出を利用する極く僅かの例しかない。

本実験では(1)チタン合金において金属間化合物の析出による強化を利用した強力チタン合金の開発の可能性を探るために，Ti-Mo及びTi-V合金を基本として，チタンまたはモリブデンのけい化物，チタンと銀，チタンとレニウムそしてチタンとボロンの化合物の析出をもたらす合金系を設計試作し，時効に伴う析出挙動と機械的性質の変化を検討した。(2)これらの金属間化合物の中で，特にチタンとボロンの化合物については，その性質がよくわかっていなかったので，チタン表面よりボロンを拡散によって浸透させ，この際に表面に厚く形成されるTiBやTiB_2相の形成条件，形態，硬さなどについて調べた。

2．2　実験方法

2．2．1　析出硬化

原料は純度99.8%以上のELI品位のスポンジチタン，99.7%以上の板状モリブデン，99.8%以上のフレーク状のバナジウム，99.99%以上の金属ケイ素，99.9%以上の粒状の銀，99.9%以上の粉末のレニウムそして99.5%以上の金属ボロンを用いた。これらを用いて，Ti-Mo及びTi-V合金を基本とするTi-Mo-Si，Ti-Mo-Ag，Ti-V-Ag，Ti-Mo-Re，Ti-V-Re，Ti-B，Ti-Mo-Bそれに Ti-V-B合金を非消耗電極式のアーク炉により溶製した。インゴットは均質化焼鈍の後熱間圧延し，更に冷間圧延と焼鈍を繰返して行い，薄板を作製して機械的性質の測定並びに組織観察に用いた。試料の溶体化処理及び時効処理はすべて高真空の石英管に封入して行った。硬さはビッカース硬さ計を，引張り性質はインストロン型の試験機を用いて測定した。組織観察は主として光学顕微鏡，一部電子顕微鏡を用いて行った。

2．2．2　チタンのホウ化物

チタンの表面に厚いホウ化物層を形成させる方法として，非晶質ボロンの粉末とチタンとを接触させ，これを1073K～1473Kで長時間加熱する方法を採用した。すなわち，JIS 2種の直径10mmの純チタン棒を30mmの長さに切断し，これに直径6.5mm，深さ25mmの穴をあけた。この穴に非晶質ボロンの粉末を充填したものを試料とした。試料はアルゴンガスとともに石英管に封入し熱処理した。

拡散層の観察は光学顕微鏡により行った。硬さの測定はマイクロビッカース硬さ計を用い，拡散層の直角断面について行った。拡散層の組成分析にはX線マイクロアナライザーを用い，分析X線はB-Kα及びTi-Kαによった。

2．3　実験結果

2．3．1　析出硬化

Ti-15Mo合金に2.5%のケイ素を添加した合金の時効挙動を図3に示す。試料は1273，1373及び1473Kから溶体化処理後823Kで時効した。図から明らかなように，ケイ素を含まない合金は全く時効硬化しないが，ケイ素を2.5%添加したものは明らかに時効硬化性を示す。更に，時効硬化は溶体化処理温度が高いほど著しい。なお，けい素の時効硬さに及ぼす影響は2.5%までの範囲では添加量が多ければ多いほど著しい。

銀を5%添加したTi-15Mo合金の時効時間—硬さ

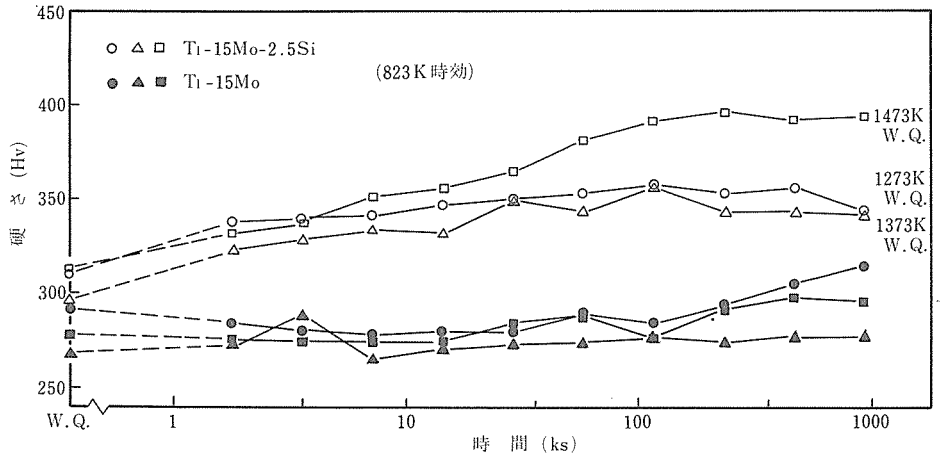


図3　Ti-15Mo%-2.5%Si 合金の時効時間—硬さ曲線

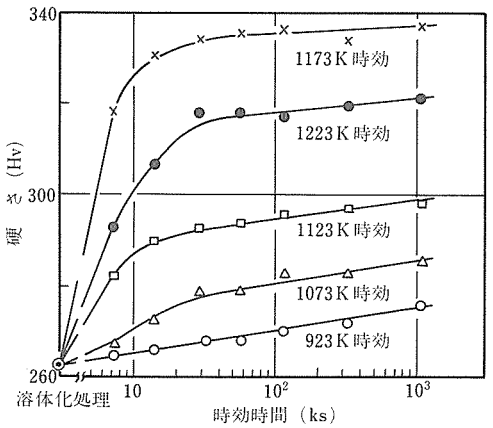


図4　Ti-15%Mo-5%Ag 合金の時効時間—硬さ曲線

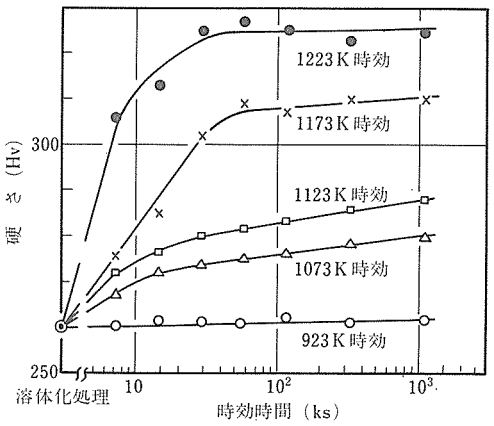


図5　Ti-30%V-1%Re 合金の時効時間—硬さ曲線

曲線を図4に示す。本合金系は顕著な時効硬化性を示すことがわかる。すなわち，873～1223K時効では1 Msまでの時効処理でもなお硬さは増加を続ける。最も顕著な硬化を示した1173K時効においては，36 ksの時効により硬さはHV340に達した。しかし，10%以上銀を添加した合金では，もはや5%銀でみられたような時効硬化性は示さなかった。一方，レニウムを添加したTi-15Mo合金では，時効硬化は全く認められなかった。

レニウムを1%添加したTi-30V合金の時効に伴う硬さの変化を図5に示す。図から，1073～1223K時効においては，時効時間とともに著しい硬さの増加を示すことがわかる。これらの時効温度範囲では1223K時効の場合が最も硬化が著しく，29 ks時効の硬さは溶体化処理状態のHV260からHV330に上昇する。しかし，レニウムを5及び10%添加した場合は，時効に伴う硬さの増加は僅かで，短時間の時効ではむしろ軟化現象を示した。一方，銀を5，10及び15%添加したTi-30V合金においては，溶体化処理後873～1223Kで1 Msまでの時効を行っても，硬さの増加は認められなかった。

ボロンを添加した合金については，まずボロンを0.1%まで添加したTi-B合金を溶製し，時効に伴う引張り性質の変化を測定した。図6はTi-B合金の時効時間と0.2%耐力との関係を示したものである。図からボロンを含むTi合金の0.2%耐力は，溶体化処理状態で既にボロン添加量により異なり，更に86.4 ksの時効によって，若干ではあるが皆上昇することがわかる。

引続き，Ti-Mo及びTi-V合金に対するボロンの添加効果を，Ti-15MoとTi-15V合金に2%までのボロンを添加して調べたが，時効に伴う硬さの変化はほとんど認められなかった。

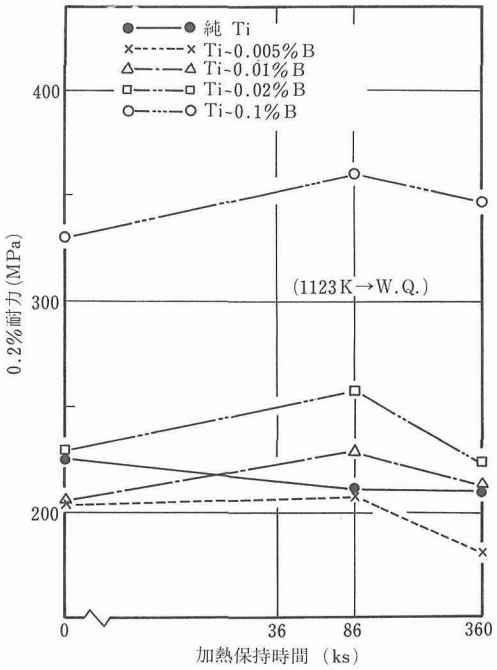


図 6　Ti-B 合金の0.2%耐力に及す加熱保持時間の影響

2．3．2　チタンのホウ化物

Ti-B　2 元系平衡状態図には，チタンのホウ化物として TiB_2 と TiB が存在している[3]。またチタンの α 相（1055K 以下）はボロンをほとんど固溶せず，β 相（1055K 以上）は極く少量のボロンを固溶することが知られている。したがって，1073～1473K でチタンにボロンを拡散させた場合に形成される表面の化合物層は，TiB_2 と TiB の 2 種類であり，下地のチタンにはほとんどボロンが固溶しないことが予想される。

写真 2 はチタンの表面からボロンを拡散させた時にみられる，表面付近断面の典型的な組織である。表面

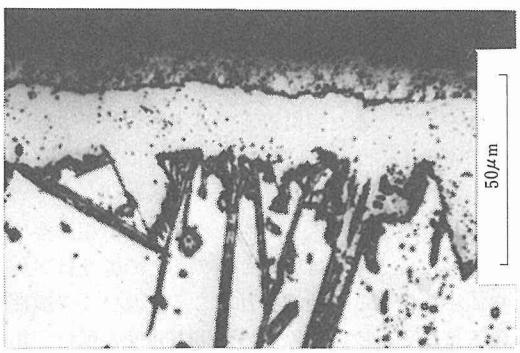


写真 2　1373K で173 ks 熱処理した試料表面に形成されたホウ化物層

には均一な厚さの一つの層があり，その下にもほぼ均一な厚さのもう一つの層がある。この下の層から下地のチタン中にスパイク状の化合物が形成されている。これらの層の組成の分析をX線マイクロアナライザーによって行った結果，表面の層は TiB_2 の組成であり，2 番目の化合物層とスパイク状に伸びた化合物は TiB の組成であった。

熱処理温度がそれぞれ1273，1373，1473K において形成される化合物層の厚さと熱処理時間の関係を**図 7** に示す。1473K で長時間拡散させた試料の表面には，TiB_2 と TiB のほかに，チタンが僅かに固溶したと思われるボロンの層が形成された。スパイク状の TiB 相は，高温よりも低温で形成されたもののほうが細く深く下地のチタン中に入っている。

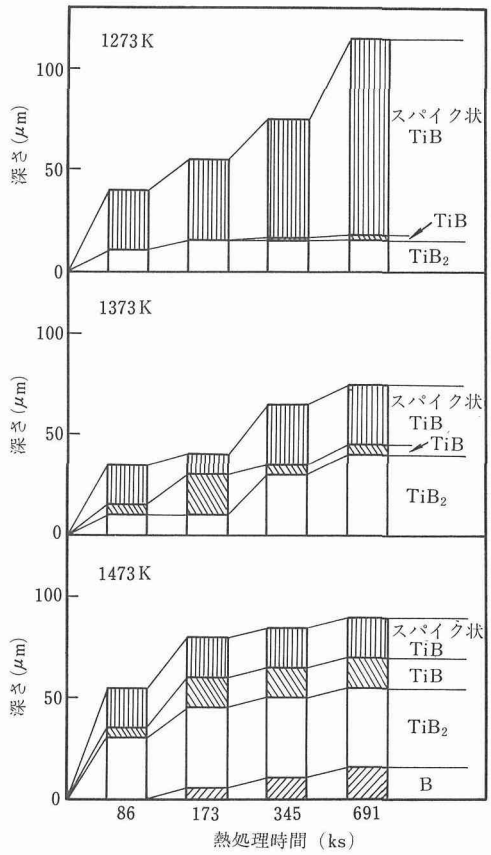


図 7　チタン表面に形成される化合物層の厚さと熱処理時間の関係

形成された各化合物層の硬さは，TiB_2 で HV2500，TiB 相で HV1000，チタンを固溶したボロン固溶体層で HV1500であった。

2．4　考　察

2．4．1　析出硬化

金属間化合物の析出を利用して強化を図った析出硬化型のチタン合金は，既に述べたようにほとんど開発されておらず，研究報告も少ない[8)~12)]。特にβ型チタン合金を基本としたものは，僅かにTi-40V合金とTi-45V合金にケイ素を添加した場合の時効挙動についての報告があるのみである[11),12)]。Ti-40V 合金にケイ素を1％添加した結果では，時効の初期において急激な硬さの上昇があり，その後時間の経過に伴って最大硬さに達したのちゆるやかに低下する時効硬化特性を示す。そしてこの時効初期における急激な硬さの増加は，バナジウムとケイ素を含むbccゾーン，すなわち，クラスターの形成並びに成長，最大硬さについては$(Ti,V)_xSi_y$ なる中間相の形成，その後の過時効現象については，平衡相の形成と成長によるものと推論している[11)]。

本実験において顕著な時効硬化を示したTi-15Mo-2.5Si，Ti-15Mo-5Ag及びTi-30V-1Re合金においても，Ti-V-Si 系合金と非常によく似た時効挙動を示すことから，時効初期の硬さの急激な増加はクラスターの形成と成長，その後の硬さの増加は非平衡な化合物の形成によるものと考えている。

なお，Ti-15Mo-2.5Si 合金の透過電子顕微鏡観察を行ったところ，硬化が最も著しい状態では，細かいしま状の組織が観察された。この組織は非常に微細なチタンのケイ化物か，ケイ化物析出の前段階によるものと考えられることから，これはこの考えを支持する有力な証拠であるとみてよいであろう。

ボロンを添加した合金では，いずれも時効に伴う顕著な強化効果は認められなかった。これはβチタンに対するボロンの固溶量が極端に少ないためと考えており，温度の上昇に伴い固溶量を変化させる第3元素の発見が，この問題を解決するカギとなると考える。

2．4．2　チタンのほう化物

本実験の結果1373K以下の温度で最表面に厚く形成される TiB_2 相の硬さはHV2500で著しく硬いことは，例えばチタンの表面硬化法としてボライディングを適用する場合に極めて有利であることを示している。また，TiB_2 と下地のチタンの間に形成されるTiB相の形態は，チタン中にスパイク状に侵入しており，このことはTiBが剝離し難いことを予想させる。更に，これらのチタンのホウ化物の熱伝導度は，金属チタンと同程度でこの種の金属間化合物としては極めて高い[14)]。このことは，耐摩耗性を要求される機械部品に使用する場合，摩擦熱の逸散が容易であるという大きな利点となる。

2．5　小　括

2．5．1　析出硬化

析出硬化型チタン合金の開発を目的として，Ti-Mo及びTi-V 合金を基本系とし，これにケイ素，銀，レニウムそしてボロンを添加した合金を試作し，時効に伴う機械的性質の変化を調べたところ，Ti-15Mo-2.5Si，Ti-15Mo-5Ag とそれにTi-30V-1Re 系合金で顕著な時効硬化性を示すことを見い出した。これは，析出硬化型チタン合金の開発の可能性が示されたと考えるべきであろう。しかし，当然のことながら硬化は同時に伸びの減少を伴っているはずである。

本実験で見い出された合金の実用化にあたっては，徹底的な引張り性質の測定や破壊靱性，耐食性更には加工性の検討を必要とすることはいうまでもない。

2．5．2　チタンのホウ化物

本実験では摩耗試験，表面層の耐剝離性試験を行っていないが，耐摩耗性が表面層の硬さと厚さに，耐剝離性がスパイク状に形成されるTiB相の侵入深さと化合物層中の割れの有無に支配されるとすると，1373Kで173～346 ksの拡散熱処理が，チタンの表面にチタンのホウ化物を形成させる場合の最適条件であると考えられる。

3　機械的性質におよぼす酸素の影響

3．1　緒　言

工業用の純チタンと純ジルコニウムは，500ppm 以上の酸素を固溶している。この酸素量はほかの金属材料に較べて多く，その量を低減させることは難かしい。また合金化や今後ますます増加すると思われるスクラップの使用によっても，固溶する酸素量は増加するが，構造材料としてのチタンとジルコニウム及びこれらの合金に及ぼす酸素の影響の詳細については必ずしも明らかにされていない。

チタンは473～773Kの温度範囲で鋼の青熱脆性に似た脆性を示し，また室温以下では温度の低下に伴って伸びが増大する。473～773Kの脆性には，酸素等の侵入型不純物による動的ひずみ時効現象が関与しているといわれている[15)~18)]。我々はチタンのα相固溶体の性質に関する一連の研究によって，この脆性はアルミニウム添加によって軽減されること，及びこの脆性には侵入型原子—置換型原子のペアとらせん転位の相互作用に基づく動的ひずみ時効が関与していることを明らかにした[19),20)]。また，低温の伸びの増大は $\{11\bar{2}2\}$

双晶の発生と密接な関係があることを明らかにした[21]。これらの結果から，チタンおよびジルコニウム合金の機械的性質を向上させるためには，室温及び高温での使用に対しては，酸素と置換型原子の結合の強さ，低温での使用に対しては，双晶変形の挙動について調べることが重要と考えられる。

本実験では，(1)酸素量が異なるジルコニウム合金の低温における引張り性質を調べるとともに，(2)粉末チタン中に分散させた各種酸化物の高温における溶解速度を測定し，酸素と置換型原子の結合力についての知見を得ることを試みた。

3．2　実験方法

3．2．1　ジルコニウム合金

ジルコニウムに 870～5000ppm の酸素を含む合金とこれらに 1～2 at％のチタン又は 1 at％のアルミニウムを添加した合金のボタンインゴットを熱間圧延し，その後冷間圧延と焼なましを繰返して0.5mm厚の板を作った。これらの板から平行部長さ15mm，幅 4 mm の引張り試験片を圧延方向に平行に打抜いた。各試験片の結晶粒径を35μmにそろえるために873～1073 K の温度で真空中で焼なました。

引張り試験は室温と77 K で行った。引張り試験後に光学顕微鏡 (Nomarski 法) 及び電子顕微鏡観察を行った。

3．2．2　酸化物の溶解

三種類の酸化物 (Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2)の直径105 ～125μm の粉末を，チタン粉末に体積で 1 パーセントの量を混合した。これを油圧プレスで340MPa の圧力により固めた後，1073～1373 K で 0 ～1.84 Ms の時間の熱処理を施した。酸化物粉末の観察には光学顕微鏡を用いて，13mm^2 の視野中に観察される粉末の直径と個数を測定した。

3．3　実験結果

3．3．1　ジルコニウム合金

純ジルコニウムに77 K で10％及び30％の引張りひずみを加えた時の光学顕微鏡組織を**写真 3** に示す。ひずみ量が増すにしたがって双晶の量は多くなり，30％のひずみを加えると双晶の占める面積率は約11％になる。ジルコニウム及びジルコニウム合金に酸素を添加すると，変形に伴って発生する双晶の量は酸素量の少ない合金に比較して少なくなり，5000ppm の酸素を含む合金では試験片の破断部付近でも双晶は観察されなかった。チタンを添加した合金の双晶発生量は純ジルコニウムの場合と変らないが，アルミニウムを添加した合金では双晶の量は少なくなる。室温で変形を加えた場合は，いずれの合金も極く僅かな双晶しか観察されなかった。本実験で観察された双晶は，$\{11\bar{2}2\}$ 及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶であった。

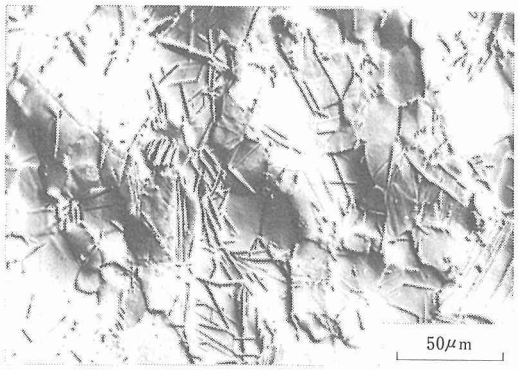


写真 3　77 K で30％塑性変形したジルコニウムの光学顕微鏡組織

純ジルコニウム及び Zr-1 Al 合金に酸素を添加した場合の室温と77 K における引張り試験結果を**図 8** に示す。いずれの温度でも酸素を添加すると強さは増すが伸びは低下する。純ジルコニウムでは 5000ppm，Zr-1 Al 合金では 3000ppm の酸素を加えると77 K における伸びは零になっている。Zr-1 Ti に酸素を加えた場合は，純ジルコニウムと同様な変化を示す。ジルコニウムに酸素，アルミニウム，チタンを添加した場合の強さの上昇は，酸素を添加した場合が最も著しく，次いでアルミニウム，チタンの順になる。

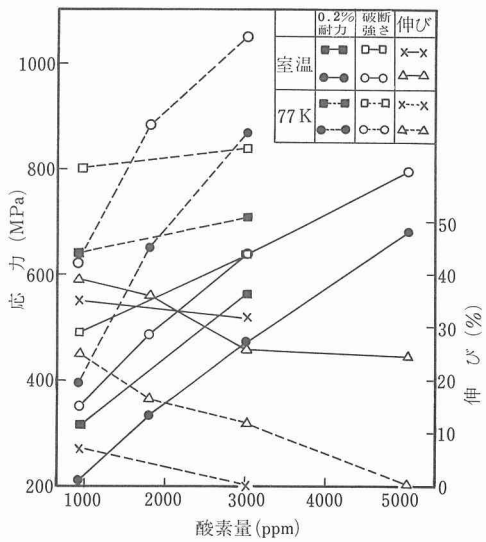


図 8　ジルコニウム及びジルコニウム合金の機械的性質に及ぼす酸素の影響

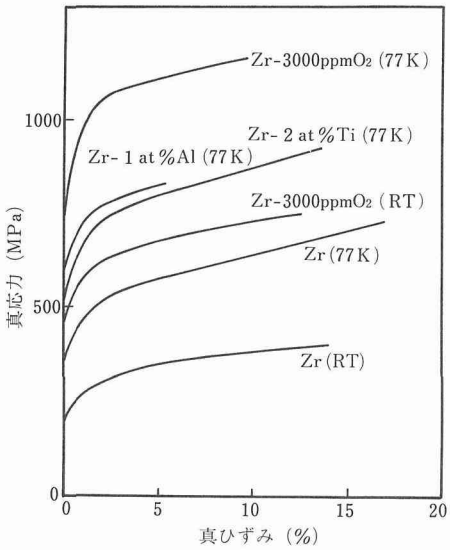


図9　数種のジルコニウム合金の真応力—真ひずみ線図

純ジルコニウム，Zr-3000ppmO_2，Zr-1 at%Al 及び Zr-2 at%Ti の室温と77Kでの真応力—真ひずみ曲線を**図9**に示す。いずれの合金も77Kでは変形に伴ってほぼ直線的な加工硬化を示す。一方，室温ではひずみ量が増すと加工硬化率は減少する。全伸びに対する均一伸びの割合は室温に比較して77Kの方が大きい。アルミニウムの添加と酸素の添加はこの割合を高くする傾向がある。

3．3．2　酸化物の溶解

チタンに分散させた各酸化物，Al_2O_3，TiO_2，ZrO_2は，1073～1373Kの温度での熱処理時間の増大に伴って，しだいにその粒径が減少し消失する。この例を**写真4**に示す。

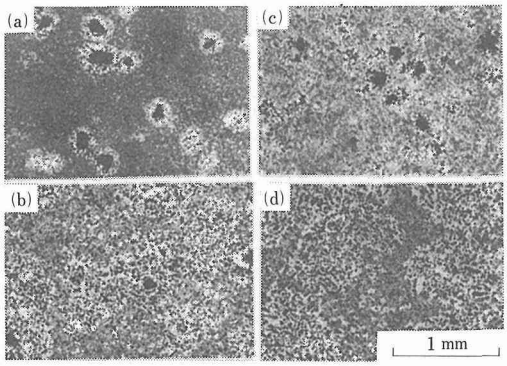


写真4　チタン中の酸化物の溶解過程(×30)
(a)　Al_2O_3，1173K×28.8ks
(b)　Al_2O_3，1173K×115.2ks
(c)　ZrO_2，1173K×3.6ks
(d)　ZrO_2，1173K×28.8ks

熱処理時間と平均粒径の関係を**図10**及び**図11**に示す。

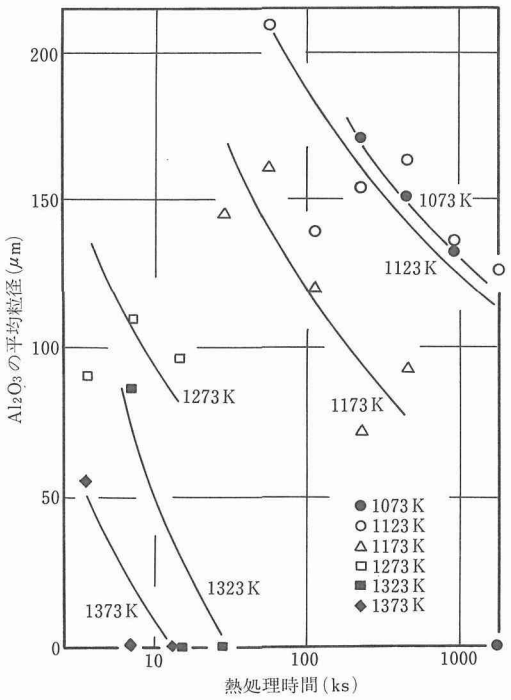


図10　Ti-Al_2O_3の平均粒径と各温度における熱処理時間の関係

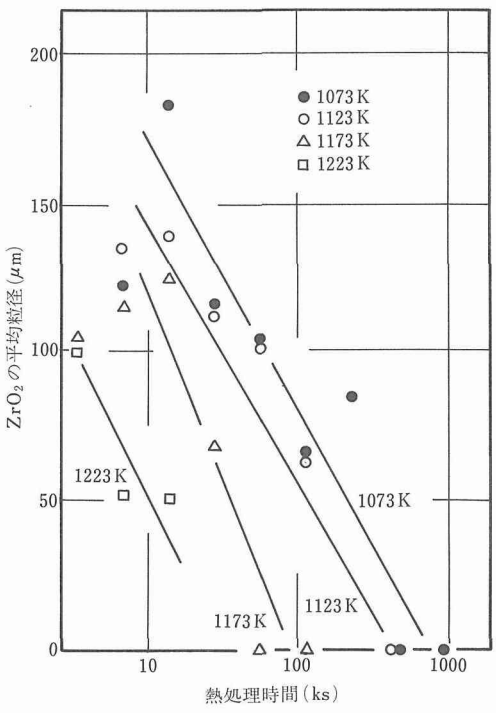


図11　Ti-ZrO_2の平均粒径と各温度における熱処理時間の関係

横軸の時間軸を対数でとったこれらのグラフでは，温度ごとの曲線はほぼ平行に並ぶ右下りの曲線となる。純チタンの$\alpha-\beta$変態点以下の温度である1073Kと，1123Kにおいては，TiO_2とZrO_2の溶解速度はほぼ同程度であるがAl_2O_3の溶解速度はこれらよりはるかに遅い。変態点以上の温度では，ZrO_2が最も速く溶解し；TiO_2がこれに次ぎ，Al_2O_3の溶解が最も遅い。

3．4　考　察

3．4．1　ジルコニウム合金

ジルコニウム[22]，チタン及びチタン合金[21]の全引張りひずみ量に対する双晶変形によるひずみ量の寄与は少ないと報告されている。本実験のジルコニウム及びジルコニウム合金の低温での引張り変形においても，双晶の量は少なく，変形はほとんどすべり変形によるものと考えられる。

図9に示される室温と77Kにおけるひずみ量の増加に伴う加工硬化率の違いは，チタン合金の場合[21]と同様に，77Kで多く発生する双晶の境界が結晶粒界のように転位の動きに対する障害となることによると考えられる。しかしながら，本実験のジルコニウムとジルコニウム合金では，チタン合金の場合と異なって，双晶が多く発生する77Kの伸びが室温の伸びよりも大となることはなかった。チタン合金では$\{11\bar{2}2\}$双晶の発生が伸びの増大に影響を与えているが[21]，ジルコニウム合金の場合は変形双晶の量が少なく[22]，また$\{10\bar{1}2\}$双晶が観察されるなど，異なった双晶系の影響もあると考えられる。

3．4．2　酸化物の溶解

固溶体からの第2相の析出を律速する機構を調べる場合には，反応速度論的な検討が一般に行われる。ここでは，溶解現象を析出現象の逆の過程と考えて，通常の析出物の成長速度についての理論との類似で考えてみる。

析出現象において析出粒子の成長を律速するものは，界面反応かマトリックス中の溶質原子の拡散のいずれかによるものと考えられている。

界面反応が境界の移動を律速する場合は，Christianによって検討されている[23]。境界面の移動速度Vは次式で表わされる。

$$V \propto \frac{\Delta F^{AB}}{T} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

ここでΔF^{AB}は酸化物相とチタン間の自由エネルギー差，ΔF^*は酸化物を構成している酸素または他の金属原子が境界を通して移動する際の活性化エネルギーである。酸素とジルコニウムまたはアルミニウムを少量固溶したチタンの自由エネルギーが一定であるとすると，ΔF^{AB}の大小は酸化物の生成エネルギーの大小によって決まるはずである。Al_2O_3の生成エネルギーはZrO_2のそれに比較して絶対値が小さい[24]にもかかわらず，本実験におけるAl_2O_3の溶解速度の方が著しく遅い。したがってΔF^{AB}は溶解速度を決定しているおもな要因とは考え難い。もし酸化物の溶解過程が界面反応によって律速されるとするとΔF^*の大きさに支配されるものと考えられる。

酸化物の溶解過程がチタン中の酸素または金属原子の拡散によって律速される場合を考えてみる。チタン中の酸素の拡散係数[24)~26)]は，いずれの温度においてもアルミニウムとジルコニウム原子の拡散係数[27),28)]よりも大きい。1173Kで14.4 ksの熱処理を施した試料のAl_2O_3とZrO_2の周りのX線マイクロアナライザーによる分析結果では，酸化物の周囲のアルミニウムとジルコニウムは酸化物から離れるに従ってしだいに濃度が減少しているのに対して，酸素は酸化物の外のマトリックス中ではほぼ一定の値を示した。これらの結果は，チタン中の酸素の拡散がアルミニウムやジルコニウムに較べて著しく速いことを示している。チタン中の酸化物の溶解は酸化物を構成している原子のいずれかが酸化物からチタン中に移動する速度に支配されるはずである。マトリックス中の酸素濃度勾配がないことは，酸化物の溶解過程がマトリックス中の酸素の拡散に支配されないことを示している。

以上の考察から，酸化物の溶解過程は酸化物とマトリックスの間の界面を酸素が通過する際の活性化エネルギーΔF^*に律速されると考えざるを得ない。この活性化状態についての詳細は不明であるが，アルミニウムやジルコニウムの濃度勾配がある領域まで含めて界面と考えれば，この界面を酸素が通過する速度によって酸化物の溶解過程が律速されるであろう。この領域の酸素の通過速度には，酸素とアルミニウム，ジルコニウム及びチタンとの間に形成される低級酸化物，または固溶状態での酸素とこれらの金属原子との間の結合エネルギーが大きな影響を与えるものと推察される。

3．5　小　括

3．5．1　ジルコニウム合金

ジルコニウムにアルミニウム又はチタンを添加し，更に酸素を添加した合金の低温の引張り試験を行い，これらの添加元素の引張り性質への影響を検討した。その結果は次のとおりである。

(1)　ジルコニウム及びジルコニウム合金に酸素を添加すると，低温での強さは急激な上昇を示すが，伸びは

減少する。ジルコニウム及びZr-Ti合金では酸素を，5000ppm，Zr-Al合金では酸素を3000ppm 添加すると伸びは零となる。

(2) ジルコニウム及びジルコニウム合金は，酸素含有量が増すと変形に伴う双晶の発生量が少なくなる。

(3) いずれの合金の加工硬化率も77Kの方が室温の場合よりも高い。

3．5．2 酸化物の溶解

チタン中の分散させた酸化物，Al_2O_3，TiO_2，ZrO_2の熱処理に伴う溶解過程について実験を行い，溶解過程を律速する機構について考察した結果，以下のことが明らかになった。

(1) 溶解速度が最も遅いものはAl_2O_3，最も速いものはZrO_2であった。

(2) 酸化物の溶解速度は，酸化物とチタンの界面及び界面近傍のジルコニウムとアルミニウム濃度が高い領域を酸素が通過する速度によって決まると考えられる。この領域での酸素の移動速度は，酸素とジルコニウム，アルミニウムまたはチタンとの間に形成される低級酸化物，又は固溶状態での酸素とこれらの金属原子との結合エネルギーが大きな影響を与えるものと推察される。

参 考 文 献

1) 杉本孝一：日本金属学会会報，14(1975)，491.
2) Buehler, W. J. and Wiley, R. C.: Trans. ASM, 55(1962), 269.
3) Hansen, M. and Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958).
4) Bastin, G. F. and Rieck, G. D.: Met. Trans., 5 (1974), 1817.
5) Wasilewski, R. J.: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), 1691.
6) 例えば，日本学術振興会編：超音波探傷法，丸善，(1956).
7) 鈴木敏之：日本金属学会誌，34(1970)，337.
8) Blenkinsop, P. A. and Goosey, R. E.: The Science, Technology and Application of Titanium, Pergamon, (1970), 783.
9) 足立正雄，辻本得蔵：日本金属学会誌，26(1962)，224.
10) Wood, R. A.: Beta Titanium Alloys, MCIC Report, (1972).
11) Tuominen, S. M., Franti, G. W. and Koss, D. A.: Met. Trans., 8A(1977), 457.
12) Godden, M. J.: Materials Sci. and Eng., 28(1977), 275.
13) Von Matuschka, A. G.（岸本浩訳）：ボライディング，新日本鋳鍛造協会，(1975).
14) 阿刀田徹三：チタニウムジルコニウム，21(1973)，145.
15) Rosi, F. D. and Perkins, F. C.: Trans. ASM, 45(1953), 972.
16) Kiessel, W. R. and Sinnot, M. J.: Trans. Met. Soc. AIME, 197(1953), 331.
17) Garde, A. M., Santhanam, A. T. and Reed-Hill, R. E.: Acta Met., 20(1972), 215.
18) 箕西靖秀，吉永日出男，諸住正太郎：日本金属学会誌，40(1976)，1000.
19) 笹野久興，木村啓造：日本金属学会誌，39(1975)，142.
20) Sasano, H. and Kimura, H.: Titanium and Titanium Alloys, Scientific and Technological Aspects, Ed. by Williams, J. C. and Belov, A. F., Plenum, (1982), 539.
21) 笹野久興，木村啓造：日本金属学会誌，41(1977)，933.
22) Garde, A. M., Algeltiger, E. and Reed-Hill, R. E.: Met. Trans., 4 (1973), 2461.
23) Christian, J. W.: The Theory of Transformation in Metals and Alloys, Pergamon, (1965), 433.
24) Handbook of Chemistry and Physics, Ed. by Weast, R. C., 52nd edition, Chemical Rubber, (1971—1972).
25) Roe, W. P., Palmer, H. R. and Opie, W. P.: Trans. ASM, 52 (1960), 191.
26) Claisse, D. and Weinig, S.: WADC TR57-420, ASTIA AD 142145, (1957).
27) Goold, D.: J. Inst. Metals, 27(1960), 444.
28) Martens, H. E.: DMIC Report 136B, (1962), 62.

研 究 発 表

（口頭）

1) α型チタン合金の固溶強化，笹野久興，木村啓造，日本金属学会，53．4．
2) Ti-Mo合金の時効硬化におよぼすSiの影響，鈴木敏之，笹野久興，柴田美智男，木村啓造，日本金属学会，53．10．
3) Zr-Nb系合金におけるβ相の分解，上原重昭，木村啓造，鈴木敏之，日本金属学会，53．10．
4) チタン合金のマルテンサイトの結晶構造，笹野久興，鈴木敏之，中野　理，木村啓造，日本金属学会，54．10．
5) β型チタン合金におけるβ相の分解，中野　理，笹野久興，鈴木敏之，木村啓造，日本金属学会，54．10．
6) Crystal Structures of Martensites in Ti-Mo-Al Alloys, Sasano, H., Suzuki, T., Nakano, O. and Kimura, H., 4 th International Conference on Titanium, Kyoto, 55. 5.
7) Solid-Solution Strengthening of Alpha Titanium Alloys, Sasano, H. and Kimura, H., 4 th International Conference on Titanium, Kyoto, 55. 5.
8) Mechanical Properties of FeTi, CoTi and NiTi at Elevated Temperatures, Suzuki, T. and Uehara, S., 4 th International Conference on Titanium, Kyoto, 55. 5.
9) Phase Separation in Ti-V Alloys, Nakano, O., Sasano, H., Suzuki, T. and Kimura, H., 4 th International Conference on Titanium, Kyoto, 55. 5.
10) チタンのボライディング，中野　理，笹野久興，鈴木敏之，日本熱処理技術協会，56．11．
11) TiNi皮膜によるチタンの表面硬化，鈴木敏之，笹野久興，日本熱処理技術協会，56．11．

（誌上）

1) Mechanical Properties and Structures of the Heat-Treated Zr-Pd Alloys, Kimura, H. and Uehara, S., Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 20(1978), 161.
2) Crystal Structures of Martensites in Ti-Mo-Al Alloys, Sasano, H., Suzuki, T., Nakano, O. and Kimura, H., Proceedings of the 4 th Int. Conf. on Titanium, AIME, (1980), 717.
3) Solid-Solution Strengthening of Alpha Titanium Alloys, Sasano, H. and Kimura, H., Procedings of the 4 th Int. Conf. on Titanium, AIME, (1980), 1147.
4) Mechanical Properties of FeTi, CoTi and NiTi at

Elevated Temperatures, Suzuki, T. and Uehara, S., Proceedings of the 4 th Int. Conf. on Titanium, AIME, (1980), 1255.
5) Phase Separation in Ti-V Alloys, Nakano, O., Sasano, H., Suzuki, T. and Kimura, H., Proceedings of the 4 th Int. Conf. on Titanium, AIME, (1980), 2889.
6) Ti-V 系における2相分離, 中野 理, 笹野久興, 鈴木敏之, 木村啓造, 日本金属学会誌, **45**(1981), 653.
7) Microstructures and Mechanical Properties of Quenched Zr-2.5%Nb-Ru Alloys, Uehara, S. and Kimura, H., Trans. Nat. Res. Inst. Metals, **23**(1981), 236.
8) Serrated Flow in Alpha-Titanium Alloys, Sasano, H. and Kimura H., Proceedings of the 3 rd Int. Conf. on *Titanium*, Plenum, (1982) ; 539.
9) TiNi皮膜によるチタンの表面硬化, 鈴木敏之, 笹野久興, チタニウムジルコニウム, **30**(1982), 127.

(特許)
1) チタンの表面硬化法, 鈴木敏之, 笹野久興, 出願番号 54-156414, 54. 12.

強力アルミニウム及びマグネシウム合金に関する研究

経常研究
非鉄金属材料研究部（昭和56年4月機能材料研究部に改組）
松尾　茂，大森梧郎，平田俊也
昭和54年度～昭和55年度

要　約

アルミニウム及びマグネシウムは軽量化を必要とする分野では常に考慮の対象となっている材料である。実用Al合金では系列化も進み，その使途も広くなってきているが，Mg合金も含めて，工業材料への潜在需要はまだまだ大きいといえよう。いずれの金属も，その特性を活かすとともに，よりよい材質が得られるよう種々の方策による改良はつづけられている。一方，その用途の面では航空機あるいは車両用部材などにみられるように大型化，一体構造化の傾向にある。こういった背景を考慮して，本研究では低温並びに高温に強いMg合金及び比較的に大きな寸法をもつAl合金系超微細粒材作製の可能性を探究することを目的とした。

強力Mg合金については，その開発の可能性を探るため，Mgの機械的性質を改善する効果が大きいといわれる添加元素としての希土類元素から，ジジム（Didymium）の主要成分となっているPr及びNdをとりあげ，その詳細を検討した。引張試験における応力の対数と試験温度との関係の整理より，低濃度合金では明りょうな折線となる。この折点の示す温度はMgに対するこれら添加元素の最大固溶限まで，その濃度が増すにつれて高温側に移る。低温においては，いずれの合金系も，～0.2wt％の濃度で延性が改善される。本系合金は析出硬化型合金であり，高濃度合金での時効硬化能は大きい。更に，高温におけるMgの強化に及ぼすこれら添加元素の影響については速度論的に取扱った結果に基づいて考察する。

非晶質Al合金（Al－Si，Al－Ge）の形成の可能性を探るため，単ロール法によるスプラットクエンチングを試みた。また，METGLAS® 2204（$Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$）の結晶化挙動について，示差走査熱測定，X線回折，X線小角散乱法により調べ，非常質合金の安定性についても考察した。更にMETGLAS® 2826A（$Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$）について，ガラス遷移温度$T_g$近傍の予備時効がその後の結晶化に及ぼす影響について調べた。

1　強力マグネシウム合金

1．1　序

希土類元素を～3％と多量に含むMg合金は高温における機械的性質が優れるとされている。一方～0.2%と微量の場合には展延性が改善されるといわれている。しかし，通常用いられる希土類元素は，その混合物であるミッシュメタル（Ce 48～55, La 22～27, Nd 14～17, Pr 5～10, Sm 2～3, Fe 0.2～0.5wt%）あるいはジジム（Nd 72.1, Pr 27.2, La 0.85, Ce 0.20wt%）であるため，個々の元素のMgの機械的性質に及ぼす影響の詳細については必ずしも明らかにされていない。著者らは，これまでミッシュメタルの主要成分であるLa及びCeをとりあげ，Mgの機械的性質などに及ぼす影響を調べてきたが[1)~4)]，ここでは，更に改善効果が大きいといわれるジジムをとりあげることにし，その詳細を検討するため，主要成分となっているPr及びNdのMgの機械的性質に及ぼす影響を調べ，従来の結果との比較検討も加えて，強力Mg合金開発の資とすることを目的とした。

1．2　実験方法

実験に用いた試料の化学組成を**表1**に示す。用いた素材の純度は99.9%以上のMgと99.9%のPr及びNdである。合金の溶製には，まずMg約2kgを軟鋼製ルツボに入れて六弗化イオウ（SF_6）の雰囲気のもとで，ニクロム抵抗炉を用いて溶解した。PrあるいはNdの添加にあたっては，Pr及びNdの融点がMgの923Kに対し，それぞれ1208K及び1297Kであるところから，

表1　試料の化学組成

試　料	分析結果(wt%)	
	Pr	Nd
Mg-Pr	0.13	—
	0.26	—
	0.43	—
	2.41	—
Mg-Nd	—	0.069
	—	0.12
	—	0.16
	—	1.21

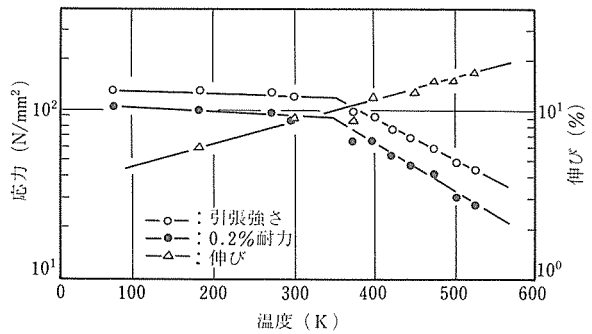


図1　焼入れた純 Mg の引張性質と温度との関係

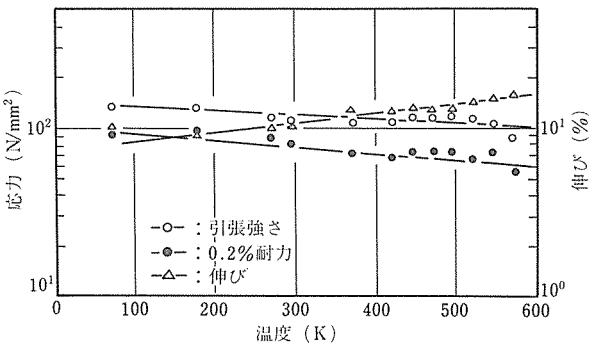


図2　焼入れた Mg—2.41wt%Pr 合金の引張性質と温度との関係

計算量の Pr あるいは Nd を Mg の溶湯中に装入し，時々撹拌をするようにして溶湯を1223～1273 K に過熱し，添加元素が Mg 溶湯中に溶け込むのを見極めるようにして，10～30min 保持した後，鋳込温度の 973 K まで除冷し，そこで10min 鎮静保持した後，SF_6 雰囲気のもとで金型に鋳込み，65mmφ の円柱状ビレットを作製した。

鋳造したビレットは熱間押出し[2]によって20mmφ の丸棒とした後，更に熱間及び冷間圧延によって所要の材板とした。硬さ測定及び光学顕微鏡組織観察用には10×50mm，厚さ 3 mm，電顕観察用には20×20mm，厚さ0.5mm の試片を準備した。引張試験片は平行部の幅 4 mm，厚さ～1 mm，標点距離15mm の板状試験片を打抜き法によって作製した。溶体化処理はすべての試料で結晶粒度が一様に揃うように各試料ごとに熱処理条件を決めて行った。焼なましは573 K まではシリコン油浴，それ以上の温度の場合には Ar 雰囲気炉で行った。硬さはビッカース微小硬さ計を用い，荷重500g で測定した。引張試験はインストロン型の試験機を用いた。光学顕微鏡観察のための試料の腐食液には 6 % ピクリン酸アルコール溶液100ml，氷酢酸 5 ml，水10 ml の混合液を用いた。電顕観察用薄膜試料は窓枠法[2]により作製した。

1．3　実験結果

1．3．1　機械的性質

Mg—Pr 系及び Mg—Nd 系の各合金焼入れ材と比較のため，純 Mg の焼入れ材も準備し，これらの機械的性質を引張試験により 77～573 K の温度範囲で求めた。なお，試験には各温度で 10min 保持した後 行うようにした。

縦軸に応力と伸びの対数そして横軸に試験温度をとって得られた結果を整理してみると，純 Mg は図1のようになり，各合金では，その代表例として示した図2の Mg—2.41%Pr 合金の結果のようになる。図1の純 Mg における0.2%耐力及び引張強さは～350 K を境として折線となる。このような折点は Mg—Pr 系及び Mg—Nd 系のいずれも，添加元素の濃度が低い合金では明りょうに認められるが，高濃度合金になると，図2の410 K より500 K にかけて認められるような析出にともなうと考えられる硬化を生じ，折点の存在が不鮮明となる。

純 Mg 及び低濃度の各合金で認められた折点の示す温度は，加工材の焼もどし軟化過程と併せて検討したところ，見掛けの再結晶温度に相当するようであり，この見掛けの再結晶温度は状態図[5)7)]における Mg に対する Pr あるいは Nd の最大固溶限まで，その濃度が増すにつれて高くなる。

図1の折点以下の温度範囲における変形は結晶塑性に基づくもので，それ以上の温度での変形は拡散が関与すると考えられる。

1．3．2　低温側における変形挙動

極く微量の希土類元素を含む合金は展伸材として注目されているところから，本系合金についても，低温における変形挙動に，添加元素がいかなる影響を及ぼ

すかについて検討を加えてみることにした。

伸び特性を評価する手段に応力—ひずみ曲線を $\sigma = K\varepsilon^n$（σ：真応力，ε：真ひずみ，K，nは定数）で近似し，塑性力学的に，最大荷重では $\bar{\varepsilon} = n$ となることの原理を利用することがあり，多くの場合，金属材料の伸び特性を，この n 値で表していることは周知である。実験により得られた各試料の n 値は，Mg—Pr Mg—Nd 系及び純 Mg でそれぞれ0.24，0.17及び0.23であり，各合金系におけるこの n 値は，濃度にほとんど依存しないことを示した。こういった結果を通して，伸び特性が優れているのはMg—Pr系合金ということになり，事実，1パス1％の圧延率で一方向圧延を繰返すことによる圧延加工試験においても，このMg—Pr系の低濃度合金が最も加工性の優れたものとなっており，この伸び特性とよい対応を示した。一方，応力—ひずみ曲線より求めた強度係数，K，の値は各合金で，濃度の低い範囲ではほとんど変らないが，高濃度合金では，濃度が高くなるにともなって高くなる傾向を示した。本系合金も低濃度の範囲では加工性はよいが，前報で述べたMg—Ce系，Mg—La系[8]のそれと比較して若干劣るようである。

ジジムを～3％含むMg合金は，諸外国では耐熱材としてあるいは強力Mg合金として嘱望されている。その基合金については，前述したように，応力—ひずみ曲線の整理により求めた強度係数，K，にもみられるように，高濃度合金になると固溶体硬化が認められ，それによる強化の一面も覗かせている。一方，本系合金は状態図[5)~7)]からして析出型の合金とうけとめられる。そこで，Mg—Pr系及びMg—Nd系の各合金について，時効性を検討することにした。

Mg—Pr系及びMg—Nd系合金の各焼入れ材を各試験温度で1hrの等時時効をした場合，いずれの合金系も398Kより顕著な硬化が認められ，473Kで最大の硬さに到達し，それより温度の上昇にともなって除々に軟化する。等温時効による硬化の状況を図3にMg—2.41wt％Pr合金を例にとって示したが，Mg—Nd系についても傾向は類似しており，本系合金の時効硬化能は大きいといえる。

1．2．3　高温における変形挙動

高温における機械的性質は図1に示した引張試験における折点以上の温度での引張性質と変形挙動との対応及び加工材の焼なましにともなう軟化曲線と組織の対応などから高温側におけるMgの機械的性質に及ぼすPr，Ndの影響を検討した。

再結晶温度が高くなるのは低温側の変形様式を高温側に移行させることで，転位の移動を阻止させているといった証拠の組織が電顕観察によって認められたところから，析出による硬化と，転位と溶質原子との相互作用の強いこともその要因となっているものと考えられる。

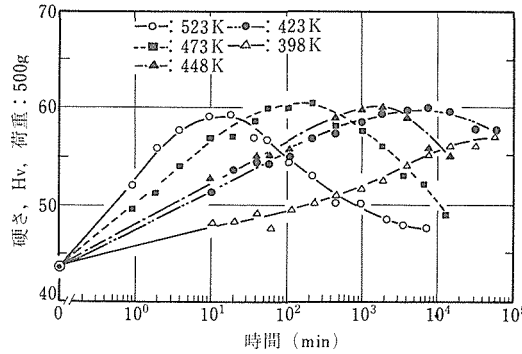


図3　Mg—2.41wt％Pr合金の等温時効曲線

1．4　考察

1．4．1　低温における機械的性質

Mg多結晶体の強化に及ぼすPrあるいはNdの影響として，その濃度が～0.2wt％以上では固溶体硬化を示すが，それ以下の濃度の範囲で，優れた延性を示すという特長がある。Mg及びその合金の変形機構としては，まず底面すべり，(0001)〈11$\bar{2}$0〉[9]，{10$\bar{1}$2}双晶があげられる。加工度が増してくると非底面すべり，{10$\bar{1}$0}〈11$\bar{2}$0〉[10]，{10$\bar{1}$1}〈11$\bar{2}$0〉や屈曲[11]あるいは圧縮変形帯(Compression band)[12]を生じやがて破断する。本系合金では延性の優れた合金ほど，変形はその初期より後期の全体を通じて比較的均一に進行する。したがって，Mgに微量の希土類元素を添加することによって，非底面すべりが活性化されるのではないかと推察されるが，詳細についてはなお検討を要するところである。強加工により圧縮変形帯を生ずるがこの発生は局部的であり，せん断方向に帯状に大きく発生するのが特徴的である。この発生機構については，圧延などにより，圧延面に底面，(0001)，が平行となるような集合組織をもった後に発生するところから，Mg単結晶のc軸圧縮に関連させて検討されており[8)12)]現象的にも双晶によっている。圧縮変形帯の生成は加工による局部的な内部応力の緩和機構として発生するものと考えられ，加工性を支配する重要な変形機構の1つである[13)]。

Mgに対するNdあるいはPrの濃度が高くなると固溶体硬化をする。また，本系合金は状態図[5)~7)]から予測されるとおり，時効硬化型合金であり，その時効硬化能も大きいといえる。析出過程を薄膜によって透過

電顕観察を行った。それによると，本系合金では，析出過程が粒内への連続析出と粒界あるいは焼入れ時に導入されたと考えられる転位線上などへの不連続析出があり，時効温度が低い場合，例えば498 K よりも低い時効処理においては，不連続析出が優先し，それより遅れて連続析出をする。この現象は時効温度が低いほど顕著であった。組織観察のうえでは，時効温度が低い場合，粒界あるいは転位線に沿って無析出帯が認められた。こういった現象を通して，本系合金の析出には空孔が寄与していることがわかった。不連続析出による析出物は塊状を呈した安定相とみられる。この不連続析出の段階では硬化への寄与はほとんどないといえる。一方，連続析出の初期の段階では，基地と整合ひずみをもった微細な析出物が，粒内に一様に現れる。この段階では規則的な結晶構造をもたない中間相の段階と断定した。やがて成長して一軸方向に長く伸びたりボン状もしくは板状と認められる析出物となるが，この状態では安定相になっているものと考えられる。最大強さが得られるのは連続析出の状態で，ひずみをもった中間相が多く存在し，一部安定相も認められるといった段階に相当した。

1．4．2　高温における機械的性質

図1に，低温変形領域と高温変形領域があることを示したが，ここでの折点は，PrあるいはNdの濃度が高くなるにつれて高温側に移行する。つまり低温側の変形様式を高温側に移すことになる。こういった現象を再結晶過程を通して検討した。

再結晶の核の生成機構には，熱のゆらぎによるとする説と再結晶核となるべき局部的な箇所が潜在すると考える2つの流れがある。本系合金の場合，そのいずれが支配的であるかは，必ずしも明らかではないが，再結晶集合組織をもつMg合金も多くあるという報告[14]もあり，また本実験においても組織観察を通して，再結晶核となるべき潜在的箇所が存在すると考えたほうが妥当と思われる。組織観察により，加工状態のなかから，再結晶核が現れ，その粒界が，その曲率の中心から遠ざかる方向に，加工ひずみを残した結晶粒を食って成長しており，Orowan[15]の転位の張力あるいは粒界の界面エネルギーによって成長する過程によっていると考えられる。そして再結晶粒内には成長した塊状の安定相が不規則に残された状態となって観察された。回復の過程は，加工によって導入された転位の異符号間での合体消滅，転位の上昇運動，再配列による転位網の形成，ポリゴン化，亜粒界の形成など，そして一次再結晶の過程では，亜粒界の消滅あるいは大傾角化，亜結晶粒への発達とその合体成長[16)~18)]がそれに相当するが，本系合金については回復と一次再結晶など区別しにくく，むしろ連続した過程で生じているようにみうけられた。

高温においては，粒界，亜粒界，転位線上などへ優先析出した析出物によって，それらの移動が阻止され，機械的性質が改善されるのも一因であり，事実，こういった証拠となる組織を電顕により観察している。一方，高温において，基地中には熱平衡に存在するPrあるいはNdの各原子が固溶しているが，本系合金の場合，転位とPrあるいはNdの各原子との弾性的相互作用は強いと考えられる。そこで，転位線上へ溶質原子が偏析すれば，その転位が移動するためには溶質原子の雰囲気を引きずって動かなければならず，そのためには大きなエネルギーが必要となり，転位の易動度を低下させる。こういった機構が高温機械的性質を向上させている原因となっているものと考えられる。

1．5　小　括

強力Mg合金といわれるなかに，Mg－ミッシュメタル系あるいはMg－ジジム系を基にしたものがあるが，その性質は後者の合金系の方が優れているといわれている。本研究では，このジジムの主要成分となっているPr及びNdをとりあげ，Mgの機械的性質に及ぼすこれらの元素の影響を引張試験を通して検討し，下記の点を明らかにした。

(1)　引張試験によって得られた結果を応力の対数と試験温度とによって整理すると，低濃度合金では明りょうな折線となる。この折点の温度は，Mgに対するこれらの添加元素の最大固溶限まで，その濃度の増加にともなって高くなり，この折点の温度は，見掛け上の再結晶温度とよい対応を示した。

(2)　Mg—Pr系，Mg—Nd系において，濃度が～0.2 wt%の各合金は低温における延性が優れる。

(3)　本系合金は析出硬化型合金であり，高濃度合金における時効硬化能は大きい。本系合金の析出過程については，粒界などへの不連続析出が優先し，それより遅れて粒内への連続析出をする。顕著な硬化が得られるのは，粒内への連続析出におけるひずみをともなった微細な析出物が一様に析出する状態と，一部安定相も介在する段階である。

高温における強化は転位線上，粒界などに析出した析出物によるこれらの移動の阻止と，固溶している溶質原子の転位線上への偏析により，転位の易動度を低下せしめることによるものと考えられる。

2　Al合金の liquid-quenching

非晶質 Al 合金の形成が可能であるか否かを調べるため，Al-Si (Al-Ge) 合金について，単ロール法によるスプラットークウエンチッグを試みた。黒鉛ノズルを作製し銅の単ロールにメルトを溶射したが，結果的には非晶質 Al 合金を得ることができなかった。急冷の際の雰囲気コントロール，急冷速度の増大が必要であると結論された。一方，本サブテーマにおいては，非晶質合金の結晶化挙動，安定性についても併行して調べることになっており，ここでは主にその成果について記述する。

2．1　非晶質 $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ 合金の結晶化挙動[19)]

2．1．1　まえがき

非晶質合金の結晶化挙動は一連の分解反応によって複雑であることが知られている。たとえば，メタロイドを含む非晶質合金の結晶化挙動は温度$T > T_g$か$T < T_g$ (T_g：ガラス遷移温度）によって著しく異なり非晶質合金の組成によっても左右される，メタロイドが非晶質合金の結晶化によって形成される結晶相のタイプ，形状，構造を決定することがある。更にT_gより低い温度での焼鈍により非晶質合金の相分離が起こったり，結晶化以前にクラスタリングが観察されるなどの興味ある現象が見い出されている。ところで，結晶化過程は非晶質合金における短範囲構造と非常に関連しているが，X線小角散乱法はそのような散乱体のサイズ，分布，構造について定量的な情報を得る有効な実験手段である。この点から，ここではMETGLAS® 2204, $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$非晶質合金の結晶化挙動について，X線小角散乱法により詳細に調べた。

2．1．2　実験方法

非晶質合金 $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ を 0.266mPa の真空中で焼鈍した。示差走査熱量測定(DSC)は Ar 雰囲気中で加熱速度160～2.5K/minで行った。X線回折は CuK_α で散乱角 $20° < 2\theta < 140°$ の範囲を連続スキャンした。X線小角散乱(SAXS)の測定は Kratky カメラで行い，強度は0.18～1°の間を0.01°ごとに，1°～6°の間を0.05°ごとにステップスキャンモードで40 s 間測定した。

2．1．3　実験結果

図4は加熱速度20K/minで測定した本非晶質合金のDSC曲線である。2つの発熱ピーク(A，B)とより高温でブロードな発熱ピークCが観察されている。結晶化ピークAの前にみられる inflection はガラス遷移に相当している。図5はガラス遷移温度T_g，結晶化温度T_{C1}，T_{C2}を加熱速度βの対数に対してプロットしたものである。図からわかるように，これらの温度Tは$T = a + b\log\beta$（a，bは定数）で記述されることがわかる。表2にはT_g，T_{C1}，T_{C2} の値がまとめられている。ここでT_gはDSC曲線において，ベースラインのスロープが変化する温度として定義した。

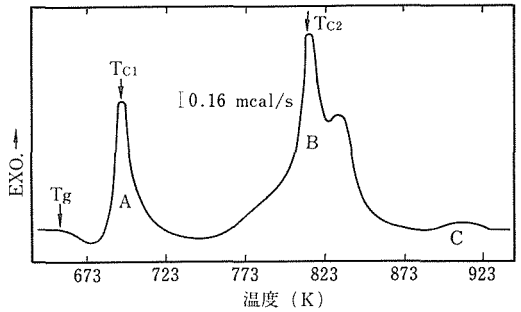


図4　非晶質合金 $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ について加熱速度20K/min で得られたDSC曲線。ガラス遷移温度T_g，結晶化温度T_{C1}，T_{C2} が示されている。

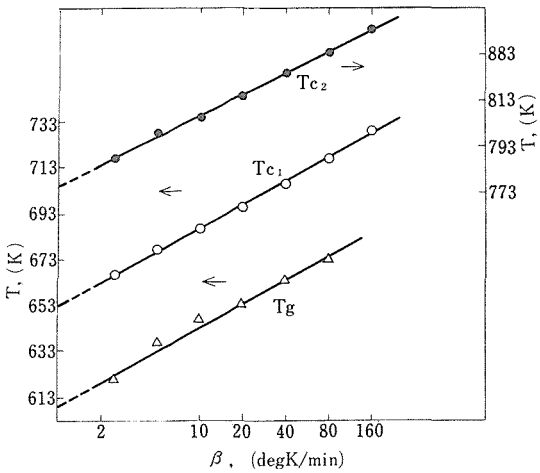


図5　非晶質合金 $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ のT_g，T_{C1}，T_{C2} の加熱速度βの対数に対するプロット

表2　非晶質合金 $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ のT_g，T_{C1}，T_{C2} の実験値

β(K/min)	2.5	5	10	20	40	80	160
T_g, (K)	621	637	648	654	665	674	730
T_{C1}, (K)	667	678	687	697	707	718	730
T_{C2}, (K)	788	799	806	815	825	834	844

DSCによって反応の活性化エネルギーをKissingerの方法に従って求めることができる。図6は$\log T_p^2/\beta$の$1/T_p$に対するプロット(Kissingerプロット）を示す。ここでT_pはピーク温度，βは加熱速度である。第1，第2のピークに対して，その勾配は (E/n) を与え，それぞれ269kJ/mol，413kJ/mol であった。Eは

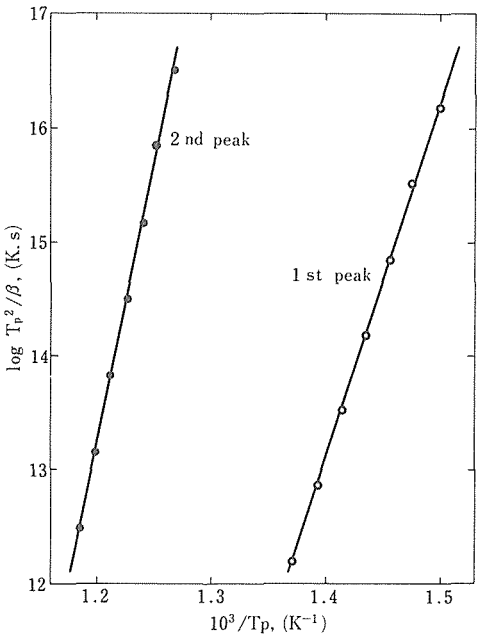


図6　DSC曲線の第1，第2のピークに対する $\log T_p^2/\beta$ の $1/T_p$ に対するプロット

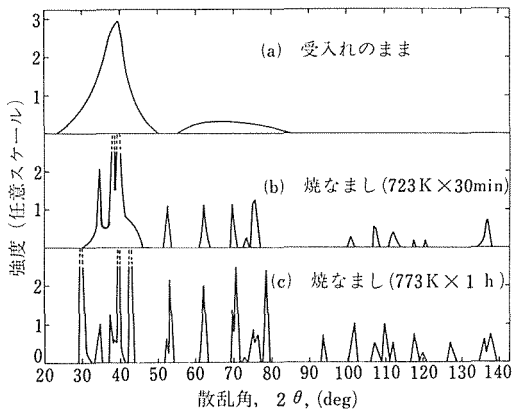


図7　非晶質 $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ 合金と，それをそれぞれ723Kで30 min，793Kで1h時効した試料のX線回折ダイヤグラム

反応の活性化エネルギー，nは反応次数である。また，第1，第2のピークに相当する結晶化熱はそれぞれ1.04，4.39kJ/molであった。

図7は非晶質 $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ 合金及びそれをそれぞれ723K 30min，793K 1h焼鈍した試料のX線回析パターンを示す。非晶質合金のX線回折パターンは $4\pi\sin\theta/\lambda$（λ：X線波長，2θ：散乱角）=27.07，47.09nm^{-1} に中心をもつ2つのハローを示す。最初のハローのピークの最大強度の半分における line 幅は $\Delta(2\theta°=6°$ で，Ehrenfest の関係式を用いると最近隣接距離0.285 nmが得られ，結晶Ti (hcp) のそれ0.289nm に一致している (Be=0.222nm，Zr=0.317nm)。723Kで焼鈍すると，いくつかの結晶相による回折線が観察され，その格子定数（a=0.298nm，c=0.474nm）は，純粋のTiのそれに（a=0.285nm，c=0.468nm）に比較して若干大きく，TiにBeはほとんど固溶しないのでZrとTiの固溶体の形成を意味している。753K以上の温度で焼鈍すると，Ti結晶に加えて他の結晶相による回折線が観察された。これらの回折線の強度は更に温度を上げると増加した。773Kで1h焼鈍した試料で観察される結晶相は a_0=0.2994nm の格子定数をもつ metastable cubic相と同定された。このように，図4の最初の発熱と第2の発熱A，Bはそれぞれhcp Ti微結晶(MSI)の形成と metastable cubic 相(MS II)の形成に対応している。

図8(a)と(b)は653Kと723Kで色々な時間焼鈍した試

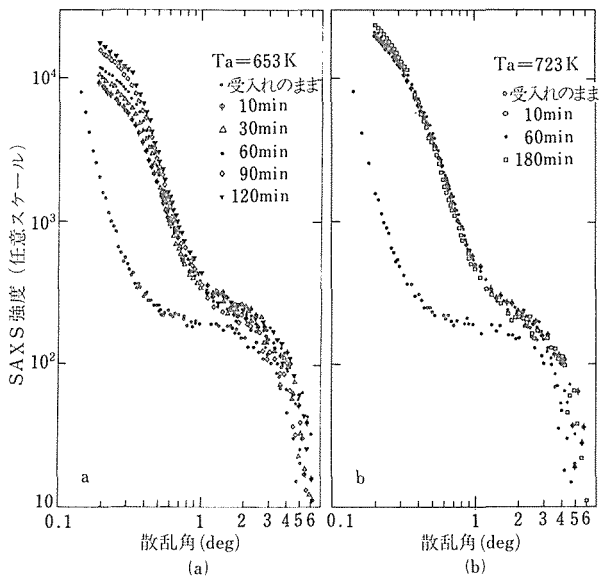


図8(a)，(b)　653K(a)と723K(b)で色々の時間焼鈍した試料の散乱角（対数プロット）に対するSAXS（任意スケール）のプロット。
比較のために，非晶質合金のプロットも示してある。

料の散乱角（対数プロット）に対するSAXS強度をプロットしたものである。比較のために焼鈍しない非晶質合金の結果も示してある。SAXS強度は時効とともに増加することが明らかである。更に，～2°ぐらいに“こぶ”が観察されている。似たような“こぶ”がFe-P-C非晶質合金においても観察され，結晶化温度より低い温度での焼鈍において，時効時間とともにその“こぶ”が顕著になり，非晶質金属中の原子配列の局部的オーダーによると説明されている。

ＳＡＸＳ強度が各温度で増加したとき，Ｘ線回折によって hcp Ti 結晶が形成されていることが確認された。また，Ti結晶による以外の回折線が観察されたときは，ＳＡＸＳ強度は Ti 結晶だけを含む試料に比べてむしろ減少した。Guiner プロットすなわち $\log\varphi(h)$ の h^2 ($h=4\pi\sin\theta/\lambda$) に対するプロットはすべての試料について直線を示さなかったので，Ti結晶の平均サイズ l は次式によって求めた。

$$l=2\pi\int_0^\infty\varphi(h)\,d(h)/\int_0^\infty h\varphi(h)\,dh, \quad \cdots\cdots(1)$$

表3　非晶質 $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ 合金の653Kと723Kにおける時効に伴う Ti 粒子直径の平均値。

時効時間 (min)	10	30	60	90	120	125	180
温度(K)							
653	3.91	4.11	4.53	4.68	4.94	—	5.15
723	5.05	5.05	5.22	5.31	—	5.42	5.59

(単位：nm)

表3は式1で計算した非晶質合金 $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ の温度653Kと723Kにおける Ti 粒子の平均サイズを時効時間の関数として示す。時効前の非晶質合金における“heterogeneity”の距離の平均値は1.8nmである。この値は図7の第1のハローに対してSherrerの式より求めた値1.4nmによく一致している。表から明らかなように結晶粒子は時効初期に核生成し，時効時間とともにあまり著しくそのサイズが変らない。Ti結晶粒子のサイズの時間依存性はほぼ直線的で，それより成長速度は $G\cong10^{-5}$ (nm/s)であった。

2．1．4　考　察

本実験では等温焼鈍によって反応機構の指針を与える定数nを決定する試みはしなかった。しかし，一般に非晶質合金の結晶化過程についてnはほぼ1.5である。得られた活性化エネルギー269kJ/molと413kJ/molは METGLAS® 2826A の結晶化について電子顕微鏡観察によって得られた，ＭＳＩ核形成に対する270kJ/mol，ＭＳII形成に対する456kJ/molと非常によく一致している。また，Ti粒子の成長速度 $G\cong10^{-5}$ (nm/s)は $(Ni_5Pd_5)_{82}P_{18}$ 非晶質合金において，583KでＭＳＩ反応の初期過程について電子顕微鏡観察によって決定した値に対応している。これより有効拡散係数Dを $l^2=2Dt$ より求めると，$D=10^{-20}m^2/s$ となる。本非晶質合金において拡散係数Dの値は報告されていないけれども，多くの非晶質合金においてＭＳＩ形成の温度において得られた値は妥当なオーダである。更に，683，723Kの温度で焼鈍した試料のＳＡＸＳ曲線によりPorodの法則が成立することがわかった。これは Ti 粒子と非晶質マトリックス間にするどい界面が形成されることを意味し，核生成機構による Ti 粒子の成長に対して期待できることである。本非晶質合金は次の3段階で結晶化していく。

(1)微細な Ti 結晶の析出→(2)中間段階(ＭＳＩ)→(3)最終段階(ＭＳII及びＳIII)

これらの結晶化過程は $Pd_{80}Si_{20}$ 非晶質合金の結晶化過程に非常に類似している。

2．2　非晶質合金の安定性[20)21)]

液体の空孔理論が金属ガラスの挙動を説明できることが最近示された。ここでは空孔形成のエネルギーをガラス遷移温度 T_g の函数として与える式を導き，金属ガラスの安定性を簡単に考察する。液体の空孔理論によれば Δv を自由体積，V_0 をＴ＝ＯＫにおける体積，空孔形式エネルギーをＵ，Ｎを原子数，k.をボルツマン定数とすれば全体の体積 V_T は $V_T=V_0+N\exp(-U/kT)\Delta v$ で与えられる。相対自由体積 f_T ($=(V_T-V_0)/V_0$)について T_g 以下の温度で $f_T\cong0.025$ を仮定すれば次式を得ることができる。

$$U=(3.688+\ln N\Delta v/V_0)RTg, \quad \cdots\cdots\cdots(1)$$

図9は空孔形式のエネルギーを T_g に対してプロットしたものである。図にはRamachandrararaoらによってPd, Pt, Auベースの合金に対して決められたUと T_g の実験値が示してある。彼らの実験データは次式で与えられている。

$$U=(3.83T_g-1400(\pm290)\,cal/mol, \quad \cdots\cdots(2)$$

式(1)と(2)を比較すると $N\Delta v/V_0=\exp(3.275-1400/$

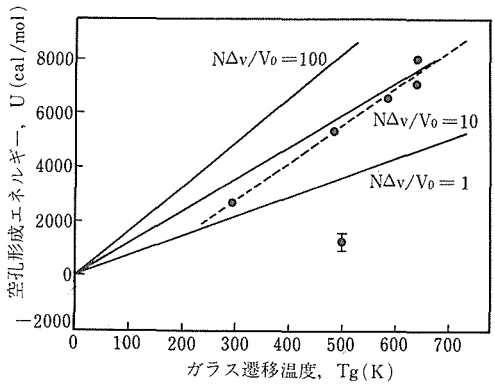


図9　空孔形成エネルギーUのガラス遷移温度 T_g に対するプロット。図にはRamuchandrarao らによってPd, Pt. Auベースの合金に対して決められた実験値も示す。

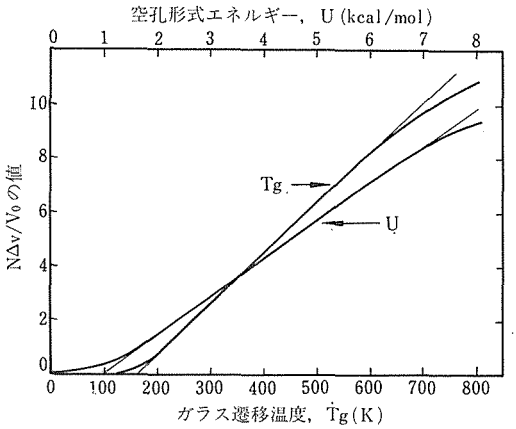


図10　NΔu/V₀ の T_g 又はUに対するプロット

RT_g)を得る。図10は $N\Delta v/V_0$ の値を T_g もしくはUに対してプロットしたものである。図9及び図10により，金属ガラスの安定性の尺度を与えるパラメータ T_g は，空孔の自由体積に密接に関係していることがわかる。すなわち大きな空孔体積もしくは大きな空孔形成エネルギーをもつ液体を Splat-quenching することによって，金属ガラスを得ることができれば，それはより高い T_g すなわちより安定な金属ガラスの形成につながるであろう。

2．3　Fe-Niベース非晶質合金の結晶化に及ぼす T_g 近傍での予備時効の影響

非晶質合金は metastable 相であるので温度($\approx T_g$)で充分長時間加熱すれば，最終的にエネルギーのより低い平衡状態に移行していく。したがって，$T=T_g$ での時効は次の結晶化に影響を及ぼすことが期待できる。そこで，ここでは METGLAS® 2826A ($Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$)について，異なる温度領域 $T<T_g$，$T\cong T_g$，$T>T_g$ まで10K/minの加熱速度でDSC中で加熱し一定時間(60min)時効した後の結晶化について調べた。図11にはDSC曲線を示したものでガラス遷移温度 T_g，結晶化温度 T_{C1}，T_{C2} が示してある。比較のために T_g ($\approx$642K) で予備時効した後測定した試料の結果も示す。$T=T_g$ の予備時効によりほとんど最初のピークが消失している。図12は結晶化に伴うエンタルピー変化を予備時効温度に対してプロットしたもので，エンタルピー変化は as-received した合金のそれで規格化してある。これにより $T\cong T_g$ の予備時効がその後の結晶化に顕著な影響を与えることがわかる。$T_g<T<T_c$ の時効では時効中に既に結晶化が起こり，この際の結晶化に伴うエンタルピー変化も図のデータには加えてある。

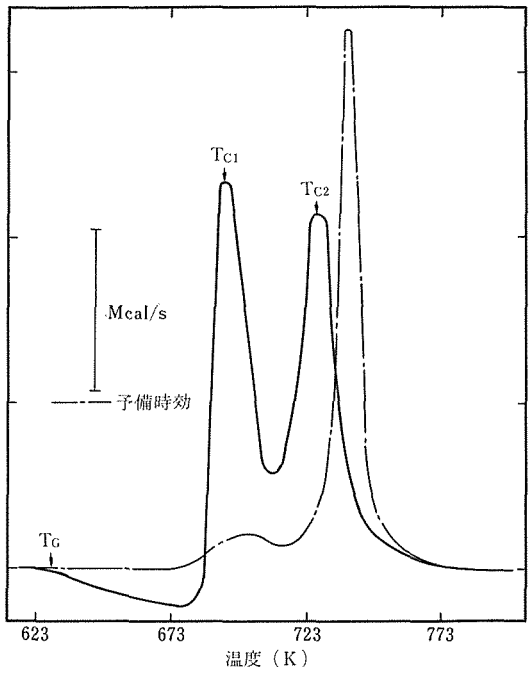


図11　非晶質合金 $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$ の加熱速度10K/minで測定したDSC曲線。ガラス遷移温度 T_g，結晶化温度 T_{C1}，T_{C2} が示されている。図には T_g=642 K で予備時効した後のDSC曲線も示す。

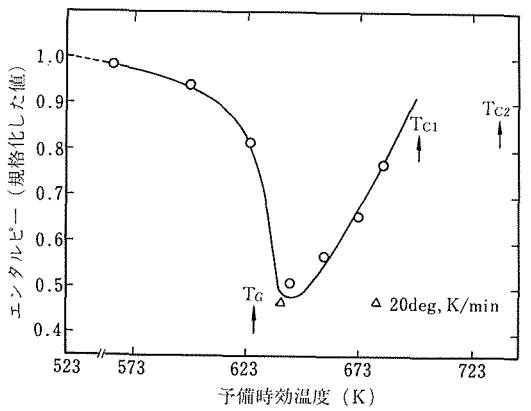


図12　結晶化に伴うエンタルピーの予備時効温度に対する曲線　エンタルピーは As-received した非晶質合金のそれで規格してある。

参　考　文　献

1）大森梧郎，松尾　茂，麻田　宏：軽金属，20(1970)，490.
2）大森梧郎，松尾　茂，麻田　宏：金属学会誌，36(1972)，1002.
3）大森梧郎，松尾　茂，麻田　宏：金属学会誌 37(1973)，677.

4) 大森梧郎, 松尾　茂：金属学会誌, 39(1975), 444.
5) Hansen, M.: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958).
6) Elliot, R. P.: *Constitution of Binary Alloys, First Supplement* McGraw-Hill, (1965).
7) Shunk, F. A.: *Constitution of Binary Alloys, Second Supplement* McGraw-Hill, (1969).
8) 大森梧郎：軽金屋, 26(1976), 336.
9) Schmid, E. and Boas, W.: *Plasticity of Crystals* Hughes and Co., London, (1950), 148.
10) Reed-Hill, R. E. and Robertson, W. D.: Trans. AIME, 209 (1957), 496.
11) Yoshinaga, H. and Horiuchi, R.: Trans. Japan Inst. Metals, 3 (1962), 220.
12) Yoshinaga, H., Obara, T. and Morozumi, S.: Materials Science and Eng., 12(1973), 225.
13) 大森梧郎, 松尾　茂, 麻田　宏：軽金属, 17(1967), 34.
14) Roberts, C. S.: *Magnesium and Its Alloys* John Wiley and Sons Inc., (1960), 182.
15) Orowan, E.: Dislocation in Metals, 3 (1954), 69.
16) Hu, H.: Trans, Met. Soc. AIME, 224 (1962) 72.
17) Fujita, H.: J. Phys. Soc. Japan, 16 (1961), 397.
18) Li, J. C. M.: J. Appl. Phys., 33 (1962), 2958.
19) Hirata, T.: J. Nom-Cryst. Solids, 41 (1980), 225.
20) Hirata, T.: J. Mat. Sci. Letters, 15 (1980), 1864.
21) Hirata, T.: Scripta Met., 13 (1979), 555.
22) Hirata, T.: Physica stat, Sol., (a) 60 (1980), K 83.

研　究　発　表

（口　頭）

1) 非晶質 $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ 合金の結晶化挙動, 平田俊也, 日本金属学会, 55. 4.
2) パラジュウム, 白金, 金ベースの金属合金におけるガラス遷移について, 平田俊也, 日本金属学会, 54. 4.

（誌　上）

1) Hirata, T., Crystallization Behaviour of an Amorphous $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ Alloy, J, Non-Cryst, Solids, 41 (1980), 225.
2) Hirata, T., On the Glass Transition Temperature in Some Metallic Glasses, Scripta Met., 13 (1979), 555.
3) Hirata, T., Application of the Hole Theory of Liquids to the Stability of Some Metallic Glasses, J. Mat. Sci. Letters, 15 (1980), 1864.
4) Hirata, T., Effeet of Pre-Ageing around the Glass Transition Temperature on the Subsequent Devitrification of an Fe-Ni Based Metallic Glass, Physica Stat. sol. (a), 60 (1980), K 83.

磁性材料並びに接点材料に関する研究

経常研究
電気磁気材料研究部（昭和56年4月極低温機器材料研究グループに改組）
前田　弘，佐藤充典，上原　満，土方政行
昭和52年度～昭和55年度

要　約

電子機器の小型化，高精度化及びその信頼性の向上に必要な磁性材料並びに接点材料について，それらの性質を基礎的に調べ，性能の優れた新材料の開発を目的に研究を行った。

1）磁気記録用薄膜材料

記録密度を高めるためには記録媒体の薄層化，高保磁力化が要求される。本研究ではNを含む厚さ50～400nmのCo及び50at%までのNiを含むCo-Ni合金薄膜をN_2とArの混合雰囲気中でスパッター法により石英，ガラス基板上に作製し，それを550K以上で熱処理する新しい法法により角型性の良い高保磁力膜を作ることに成功した（$H_c>80\,kAm^{-1}$，$Br=0.6T$，$S^*=0.95$）。この高保磁力は膜の結晶配向性と密接な関係をもち，H_cはc軸が膜面に平行に配向するとき最も大きい。面内c軸配向性はスパッター中に膜中に含有されるN，Ni量に強く依存し，N=13～15at%，Ni=30at%で最も著しい。

2）希土類コバルト磁石の磁化反転機構

希土類コバルト磁石の磁化機構を明らかにするために，$SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$単結晶の磁区の振舞いを磁場，温度，時間を変えて調べた。磁区の成長は磁壁に沿った部分的な磁区の反転の繰返しによって進行する。磁気余効の測定によれば，磁場の逆数に比例する活性化エネルギーを持つ熱活性化過程が見い出される。これは，熱活性化過程によって反転磁区の芽が生じ，それが律速過程となって磁化の反転が進行することを強く示唆している。このような振舞いは，希土類コバルト磁石だけではなくて，Tb-Fe非晶質体等にも見い出されており，希土類金属を含む多くの磁性材料に共通する一般的な性質と思われる。

3）電気接点材料

AgとZnの他にSn，In，Teなどを含む多元合金を内部酸化させることによって，その酸化層組織と，合金の組成，内部酸化条件との関連を調べ，Ag地中に酸化物を分散析出させることに成功した。更に，酸化物が結晶粒内に分散析出する組成範囲の試料について，主要接点特性である耐溶着性，耐消耗性，接触抵抗を調べ，Ag-Zn系内部酸化合金接点を開発した。

内部酸化によって析出する酸化物粒子の大きさを，雰囲気酸素圧の連続的変化によって，内部酸化層全域にわたって制御する条件を求め，Ag-Cd系及びAg-Zn系合金の内部酸化によって実証した。

開離アークの波形解析を行い，直流と交流のアークの長さ，電圧，電流，エネルギーを，熱電子放射と電界放射のすべての電極材料のもとで適用できる式によって表した。

1　磁気記録用薄膜材料

1．1　緒　言

最近の急速な情報処理システムの発展に伴い，磁気記録の分野においても高密度記録が強く要望され，記録方式，記録媒体，薄膜ヘッド等種々の面で盛んに研究されている。従来，磁気記録媒体として，おもに針状鉄酸化物γ-Fe_2O_3塗布膜が用いられ，種々の改良がなされてきた。更に，よりいっそうの高密度化を達成するためには，極端な薄層化，高保磁力化が必要になり，現在の塗布膜ではすでに限界に達していると言われている。金属薄膜は飽和磁化が大きいため，薄層化

が可能で，優れた磁気記録材料として注目され，電着法，無電解メッキ法，真空蒸着法，イオンプレーテング法，スパッタリング法等で，角型性の良い高保磁力の薄膜を作製する試みがなされている[1]。

この研究では，Co及びCo-Ni合金膜の作製とその磁性について検討し，N_2とArの混合雰囲気中でスパッター法によりNを含むCo-Ni膜を作製し，553K以上で熱処理する新しい方法によって，角型性の良い高保磁力膜を作製することに成功した[2]。更に高保磁力を得るためのNの役割について調べ，これらの膜の高保磁力化機構について検討した[3]。

1．2　実験方法

高周波2極スパッター法によって，厚さ50～400 nmの種々のNを含むCo-(0～50at%)Ni膜を液体窒素で冷却した基板上に作製した。ターゲットとしてCo及びCo-Ni合金板（80mmφ），基板には石英（14φ×1 mm）及びガラス板（Corning 7059，18×18×1mm）を用いた。スパッターはArガス中に45 vol%までのN_2ガスを含む混合雰囲気中，圧力，P_T＝5.3～13.3Pa，極間電圧，E_P＝0.6～1.9kVの条件のもとで行った。膜の成長速度はE_Pに強く依存し，13.3～283nm/ks（8～170 Å/min）で，また基板温度はE_Pとともに上昇し，180～273Kに変化した。これらの膜を真空中（1.33mPa），553K以上で熱処理した。

膜の組成はX線マイクロアナライザー及びオージェ分光法により決定した。特にNについては，オージェ分光で得られた値を標準にして，X線マイクロアナライザーの結果と併用してその含有量を決定した。膜の結晶構造や配向性はX線回折法，表面構造や微細組織は走査型電顕及び透過電顕で調べ，磁性は試料振動型磁力計で測定した。

1．3　実験結果

1．3．1　スパッターしたままの膜

スパッターしたままの膜はすべて1相組織で，**図1**(a)に示すように，かなり多量のN，Oが固溶される。O固溶量は約10at%で，スパッター条件に関係なく一定であるが，N固溶量C_{nf}は雰囲気中のN_2ガス濃度とともに単調に増加し，また圧力，極間電圧に対してP_T/E_Pに比例する形で増加する。膜中の金属イオンNiとCo量との比はターゲットのそれに等しい。膜は平滑な表面をもち，C_{nf}＜10at%で，hcp構造の強磁性体であるが，保磁力H_Cは極めて低い（24kAm^{-1}）。一方，C_{nf}＞11at%では，非晶質相を示し，非磁性となる。

1．3．2　熱処理した膜

これらの膜を553K以上で熱処理すると，熱処理前に固溶していたN，Oはほとんど膜外に放散し，**図1**(b)に示すように，N，Oはわずか2～3 at%しか残留しない。この残留N，O量は熱処理前のN，O，Niなどの固溶量に関係なく，すべての膜でほぼ同じである。一方，Cが約10at%熱処理中に膜中に侵入拡散している。**写真1**に示すように，熱処理膜は島状構造を示し，その島の大きさは熱処理前のN固溶量C_{nf}の増加とともに減少し，17at%で島の直径は約150nmに達する。また島径は膜厚とともに増加する。膜の結晶粒の大きさは直径約25nmで島の大きさに比べて極めて小さい。

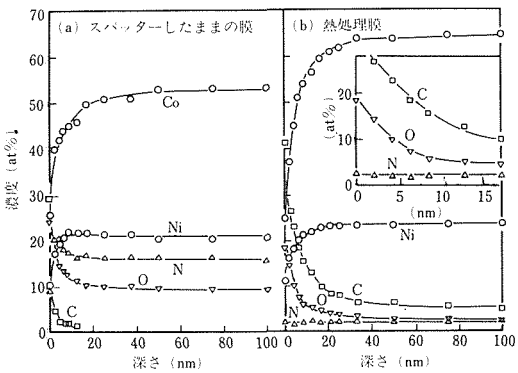


図1　オージェ分光法によって決定した$Co_{70}Ni_{30}$膜の組成と表面からの深さとの関係
(a)　スパッターしたままの膜
(b)　熱処理した膜（563K×72ks）
挿入図は表面近傍でのN，O，C組成を示す。

熱処理すると，膜は全て結晶化してhcp構造を示し（C_{nf}＞18at%，Ni/Co＞40at%でfcc相がわずか混在する），**図2，3**に示すように，膜面に平行にc軸が優先配向する。この面内c軸配向率RはNi組成及び熱処理前のN量C_{nf}に強く依存し，Ni30at%，C_{nf}13～15 at%で最もよい。

熱処理膜は全て強磁性となり，非常に角型性のよい高保磁力を示す（H_C＞80kAm^{-1}，保磁力角型性S^*＞0.95）。磁化曲線の1例を**図4**に示す。H_Cは熱処理前のN量C_{nf}に強く依存し，C_{nf}が13～15at%で90kAm^{-1}以上の高い値を示す（図3）。更にH_CはNi量にも依存し，Niが30at%で最大を示す（図2）。一方，S^*は主にNi量に依存して20at%以上ならばほぼ一定の0.94以上のよい値を示す。飽和磁化MsはC_{nf}量の増加とともに漸次減少するが，H_C，S^*の大きい範囲で70mTとかなり大きい。

1．4　考　察

図2，3にみられるように，H_Cはc軸配向性と密接

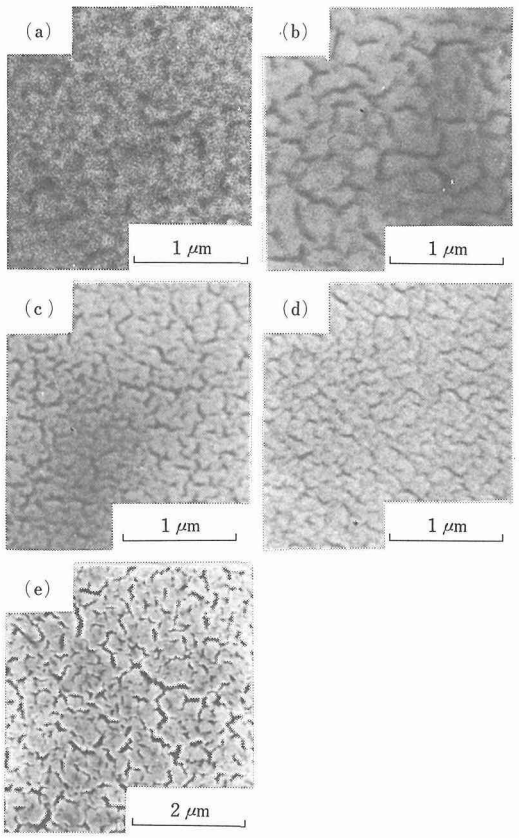


写真1　走査電顕による$Co_{70}Ni_{30}$熱処理膜の表面観察

(a)熱処理前のN量C_{nf}=10.0at%　膜厚 t =100nm
(b)　〃　C_{nf}=13.8at%　〃　t =100nm
(c)　〃　C_{nf}=15.5at%　〃　t =100nm
(d)　〃　C_{nf}=16.2at%　〃　t =100nm
(e)　〃　C_{nf}=16.2at%　〃　t =400nm

に関係し，Rが小さい，すなわち，c軸が面内に配向するとき大きい。図3のH_CをRに対してプロットすると，**図5**に示すように，直線(1)式で記述される。

$$H_C=H_{C_0}\left(1-\frac{R}{R_0}\right) \qquad \cdots\cdots(1)$$

ここでH_{C_0}はR＝0（c軸が面内に完全に配向する）での保磁力，R_0はH_C＝0でのR値で無配向性のときのR＝3に近い2.4を示す。H_C－R直線は膜厚に依存するが，H_{C_0}で規格化された保磁力は膜厚に依存しない。バルクのデータによれば，hcp構造をもつCo-Ni合金は非常に大きな結晶磁気異方性（K_1＝4～5×10^6 erg/cm^3）をもち，その磁化容易軸はc軸に平行である[4]。このような磁気異方性の大きなhcp Co-Ni膜においては，H_Cは面内方向における磁気異方性の大きさKに比例する。Kはc軸が面内に配向するほど，すなわちR

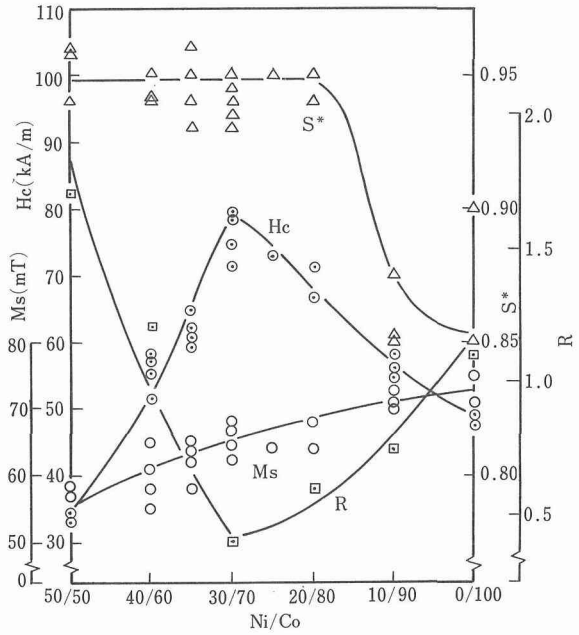


図2　Co-Ni熱処理膜の結晶配向率R，飽和磁化M_S，保磁力H_C及び保磁力角形比S*とNi/Co組成比との関係。
t ＝100nm，C_{nf}＝15.5%，熱処理；563K×72ks，
R＝I(00.2)/I(10.0)，I(hk·l)はhcpの(hk·l)回折線の強度を示す。
c軸が面内に完全配向するときR＝0，無配向のときR＝3。
S*（図4参照）

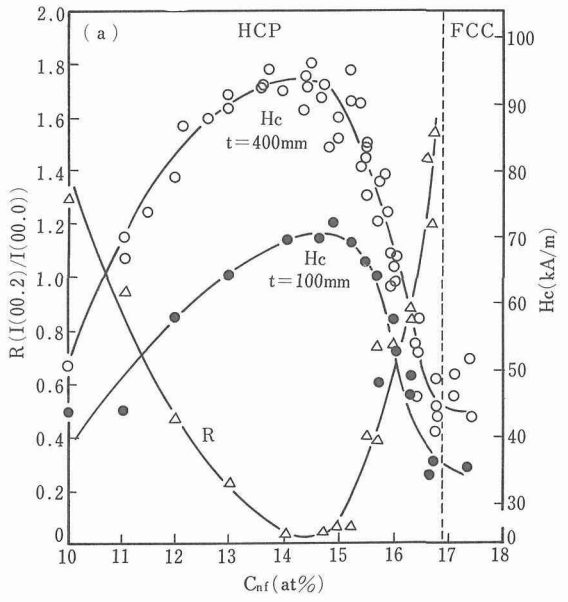


図3　$Co_{70}Ni_{30}$熱処理膜のR及びH_Cと熱処理前のN固溶量C_{nf}との関係
t ＝100，400nm，563K×72ks

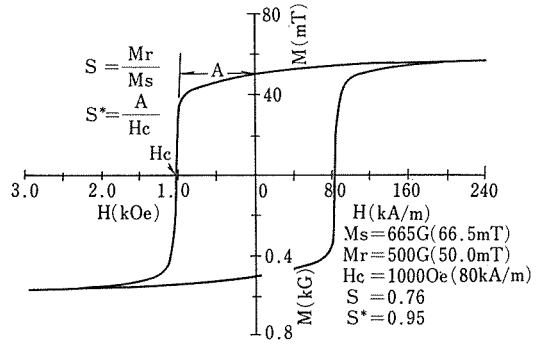


図4　$Co_{70}Ni_{30}$ 熱処理膜の磁化曲線
t =100nm, 563K×72ks

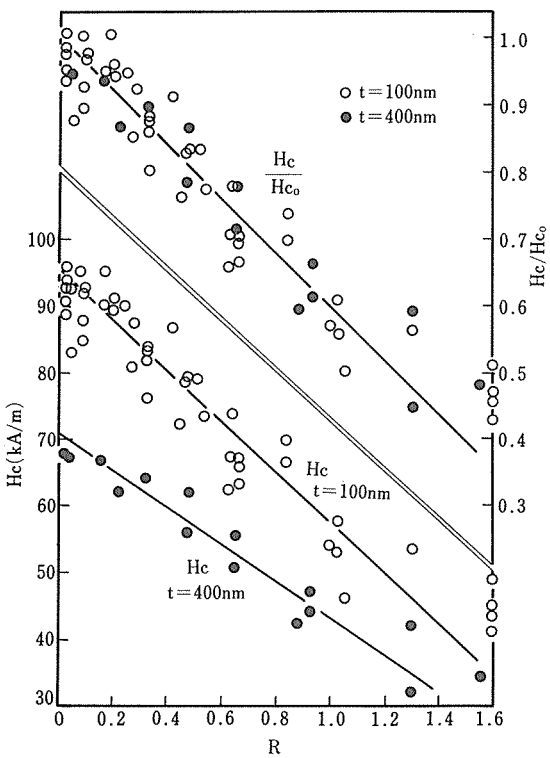


図5　図3から求めた H_c 及び規格化された保磁力 H_c/H_{c_0} と R との関係
t =100, 400nm

に反比例して大きくなることから(1)式は説明される[3]。同様の相関関係が無電解メッキ法で作製した Co-P 膜で報告されている。

H_{c_0} は膜の島状構造，結晶粒の大きさ，介在する非磁性不純物などに影響される。熱処理膜は表面近くの領域でC，Oなどを多く含有している（図1(b)）。これらC，Oはおもに島の周囲や結晶粒界に分布し，非磁性層を形成しているもの考えられる。島や結晶粒の大きさは膜厚とともに増加するので，非磁性の比率は膜が薄いほど大きくなる。したがって H_{c_0} は膜厚の増加とともに減少し，実験結果と一致する。一方，島や結晶粒の形状は等方的であることから，H_c に及ぼす形状異方性の効果は無視されよう。

スパッター中に固溶される N 量 C_{nf} は熱処理後の膜の結晶配向性や島状構造の形成に重要な役割を演じている。スパッターしたままの Co-Ni 膜において，N を含まない膜（$C_{nf}=0$）では c 軸は膜面に垂直に優先配向し，C_{nf} が増すと c 軸は面内方向に傾く傾向が認められ，熱処理結晶化後もこの配向性が残るものと考えられる。更に膜にはかなり多くのC，Oが含まれるが，これらと H_c や結晶配向性の間には相関は認められなく，特にOガスを含む雰囲気中でスパッターした膜は熱処理後もその H_c は極めて低い。

2　希土類コバルト磁石の磁化反転機構

2．1　緒　言

希土類金属(R)と3d遷移金属(T)との金属間化合物のうち，RT_5 及び R_2T_{17} で示される化合物は高性能永久磁石材料として既に実用に供されている。これら磁石材料の製造法，基本的な磁性については多くの研究が報告されているが，磁化機構についてはまだ不明な点が多いように思われる。磁化の反転機構を説明するモデルとして，磁壁の pinning か nucleation かといった議論がなされているが[7]，依然として具体的な描像ははっきりしていない。いずれにしても，従来のこれらの研究では，磁区の動的な振舞いを厳密には考慮していないように思われる。一方，希土類と3d遷移金属との化合物では，大きな磁気余効が見られることが報告されている[8]~[10]したがって，磁化反転機構を正しく理解するためには，磁区の動的な振舞いをはっきりと組み入れたモデルを考えねばならないだろう。ここでは比較的ゆっくりとした変化を示す磁区の振舞い，磁化の変化等について，おもに $SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$ 単結晶の実験結果を中心に報告する。

2．2　実験方法

実験に用いた単結晶は，アーク溶解によって得られた $SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$ 化合物インゴットより，ブリッジマン法によって育成した。結晶が $CaCu_5$ 型の単相になっていることをX線回析と XPMA で確認した。XPMA による分析によれば，Sm の濃度は一定であるが，Co と Cu の濃度はそれぞれ，1－5相を保持しながら，およそ50～40及び16～25 w·t％の範囲で変化している。こ

の濃度ゆらぎの波長はおよそ50～40μmである。種々の温度及び磁場で磁化した試料の磁区構造は，カー効果によって観察した。磁化測定は，2㎜の径を持つ球状試料を用いて試料振動型磁力計によって行った。

2．3　実験結果と考察

2．3．1　磁区の振舞い

磁区反転の様子は，磁場，温度，時間によって大きく変化する。**写真2**は，$SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$単結晶の種々の温度で磁化したときの磁区模様を示している。磁区の発生はCo濃度の高いところで起こりやすく，磁場が増加するに従ってCu濃度の高い領域へと徐々に進行していく。低温で磁化した場合には，ほぼ組成の分布域に対応した磁区模様が得られる。一方，熱消磁状態ではほぼ一様な迷路状磁区がみられ，組成のゆらぎによる内部構造の変化は磁区模様には反映していない。このような温度による磁区構造の変化は，磁化反転が熱ゆらぎの影響を受けていることを端的に示しているものと言えよう。

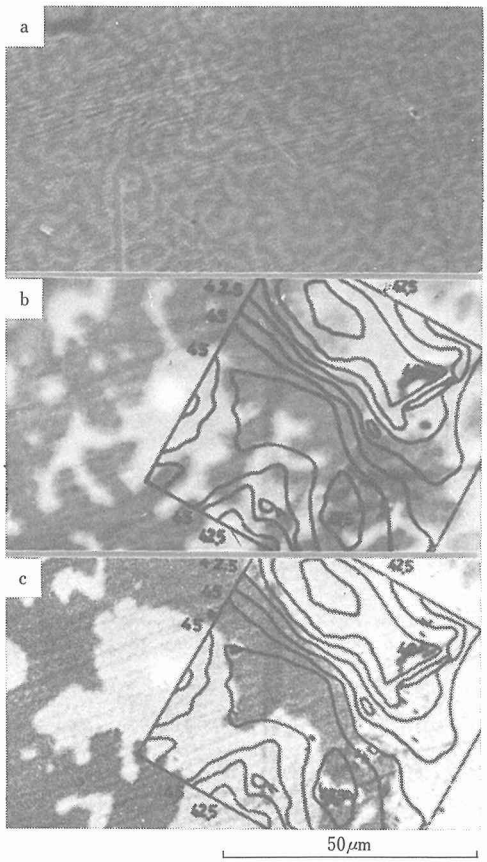


写真2　$SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$単結晶の（0001）面でみられる消磁状態の磁区模様。(a)　熱消磁　(b)　295K，$-0.28MAm^{-1}$　(c)　4.2K，$-2.9MAm^{-1}$

一定の逆磁場のもとで試料を放置したときにみられる磁気余効は，磁区観察からも直接確かめられる。磁区の形成が熱活性化過程によって起こることを示す直接的な検証も得られている。[11]

2．3．2　磁化反転モデル

いくつかの素過程が組合されて進行する現象がある場合，その律速過程は最も遅い素過程の起こる速さに支配される。$SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$単結晶の磁化反転は，反転磁区の核発生とその成長という二つの素過程によって進行するものと思われる。通常の実験条件においては，磁化反転の律速過程は核発生の頻度であり，磁区の成長過程は非常に速く，その速度は無限大であるとして取扱えるだろう。もし，反転磁区の核発生が熱的に励起されて起こるとするならば，その待時間τはアレニウス形の次の式で与えられる。

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{\tau_0}\exp\frac{-E(H,T)}{kT} \qquad \cdots\cdots(2)$$

ここでτ_0は臨界制動の下における磁化反転の最小緩和時間であり，およそ10^{-11}sの値を持っているものと思われる。Eは反転磁区の核が障壁を超えて生じるための活性化エネルギーであり，磁気余効の実験結果より次の式で示される。[10,12]

$$E(H,T)=\alpha\gamma^2\left(\frac{1}{M_sH}-\frac{1}{M_sH_0}\right) \qquad \cdots\cdots(3)$$

ここで，γは平均的な単位面積当りの磁壁エネルギーである。αは磁化反転の核が生じた場所における局所的な磁壁エネルギーを規定するパラメーターであり，$(\alpha\gamma^2)^{1/2}$は核における局所的な磁壁エネルギーを意味している。H_0は0Kにおける核発生磁場であり，いわばintrinsicな保磁力に対応している。もし結晶が充分に一様であるならば，αとH_0は試料によってただひとつの値に定まり，全試料の磁化反転はひとつの反転磁区の核発生とその成長で完了するであろう。このような現象は実際に$GdCo_5$単結晶において見い出されている。[13,14]　$SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$単結晶の場合には，$Sm(CoCu)_5$の結晶形を保持しながらCoとCuの濃度が周期的に変化するような変調構造を持っている。磁化反転の起こりやすさを決定するパラメーターαとH_0はこの濃度ゆらぎに対応して変化している。したがって，この結晶はそれぞれ異なったαとH_0の組を持つ多くの領域から構成されている複合材料と考えることができる。あるひとつの領域における磁化反転は一回の反転磁区の核発生と成長によって完了する。このようにしてある領域の磁化が反転した後，次々に隣接した領域の磁化が反転していくものとする。各領域における核発生磁場

は，(2)式及び(3)式により次のように与えられる。

$$\frac{1}{H_n}=\frac{1}{H_{0n}}+\frac{Ms}{\alpha_n\gamma^2}\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)kT \qquad \cdots\cdots(4)$$

ここで，nは各領域を示す添字であり，その数は部分的な磁化反転において，ひとつの反転磁区の支配領域の広さによって決まる。磁化曲線を計算するためには，(4)式における各パラメーターを決めるとともに磁場の加え方を考慮しなければならない。

2．3．3　減磁曲線の温度及び時間依存性

既に述べたように，$SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$単結晶では，α及びH_0の値は広く分布している。したがって磁化反転も広い磁場の範囲で起こることになる。**図6**はグルノーブル高磁場センターにおける高磁場発生装置による測定結果と，領域の数が$n=10^3$に分けられている場合の計算曲線を示した。減磁曲線の形状ならびに温度変化の様子ともよく合っている，特に低温での一致はよい。

減磁曲線は一般に，有限のスイープ速度で磁場を変化しながら記録される。**図7**(a)は磁場のスイープ速度を$26\,Am^{-1}s^{-1}$から$26kAm^{-1}s^{-1}$に変化したときに得られる減磁曲線を示している。[12](b)は295Kにおける減磁曲線を緩和時間τを変えて計算した結果を示している。

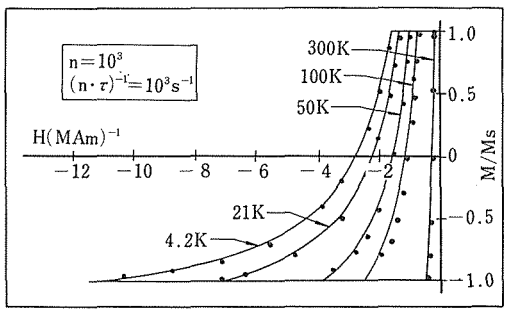


図6　$SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$単結晶の測定値，実線は計算曲線を示す。

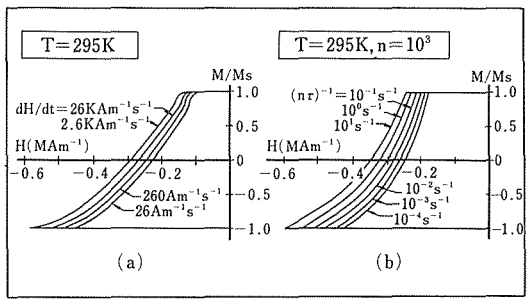


図7(a)　種々の磁場スイープ速度で測定した$SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$単結晶の減磁曲線。
(b)　緩和時間τを変化したときの計算曲線。

実験曲線と計算曲線の形が一致していないが，これは減磁曲線の傾斜が一定でなく，dM/dHの値が変化しているためである。

2．3．4　希土類コバルト磁石の磁化反転

磁化反転曲線の温度依存性を計算するためには磁壁エネルギーγの温度変化を求めておかなくてはならない。γは異方性エネルギーと交換エネルギーとに関連しているが，ここでは簡単に

$$\gamma^2\propto K_eNM_S^2 \qquad \cdots\cdots(5)$$

の関係があるとする。[12]ここでK_eは1原子あるいは1分子あたりの有効異方性エネルギーであり，N_{Ms}は分子磁場を意味している。したがってγの温度依存性はK_eと飽和磁化M_Sの温度変化より求めることができる。**図8**はBenzとMartinによる$SmCo_5$焼結磁石[15]と，Nesbitt達による$Ce_{1.09}Co_{3.5}Fe_{0.3}Cu_{1.0}$単結晶[16]の保磁力の温度変化を示している。彼等はM_SとK_eの温度依存性も測定しているので，その値を用いると図に示した計算曲線が得られる。$SmCo_5$磁石の曲線は$SmCo_5$単結晶の値いを用いて計算した。**表1**には計算に用いたαk_eNM_S及びH_0の値をまとめて示した。ここには，Inomata達によって開発された$Sm(Co\text{-}Fe\text{-}Cu\text{-}Ti)_{6.8}$及び$Ce(Co\text{-}Cu\text{-}Fe\text{-}Ti)_{6.25}$磁石[17]の値も同時に示した。[18]

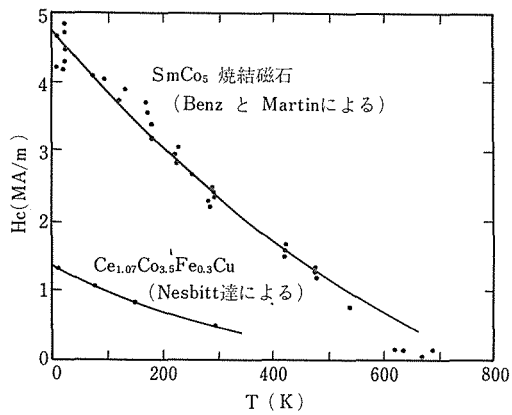


図8　$Ce_{1.09}Co_{3.5}Fe_{0.5}Cu_{1.0}$単結晶と$SmCo_5$焼結磁石の保磁力の温度変化。実線は計算曲線を示す。

以上の結果をまとめると，それぞれの化合物により また同じ結晶でも組成のゆらぎに応じてαとH_0の値は異なっている。ここで，$\alpha k_eNM_S/H_0$は磁場によるポテンシャル障壁の高さの増加率を表している。H_0は障壁の高さを零にする磁場の値に対応しており，もしH_0の磁場の下では，反転磁区の核発生は最小緩和時間τ_0の間で起こることになる。**図9**は種々の化合物において

表1　保磁力に対応するM/Ms＝0における値。ただしSmCo$_{3.5}$Cu$_{1.5}$ではM/Ms＝±1における値をそれぞれH$_n$及びH$_r$で示した。

	$N\alpha$ NM_SK_e(GAm^{-1}K)	α	H_o(MAm^{-1})	$\alpha NM_SK_e/H_o$(K)
SmCo$_{3.5}$Cu$_{1.5}$(H_n)	5.0	0.054	1.80	2,770
(H_c)	6.83	0.074	2.90	2,360
(H_r)	12.7	0.138	18.90	670
SmCo$_5$(single)	0.04	0.0003	0.006	61,400
SmCo$_5$(sintered)	84.3	0.644	4.78	17,600
Ce$_{1.09}$Co$_{3.5}$Fe$_{0.5}$Cu$_{1.0}$	19.5	—	1.33	14,600
Sm(Co-Cu-Fe-Ti)$_{6.8}$	13.5	—	1.23	11,000
Ce(Co-Cu-Fe-Ti)$_{6.25}$	15.1	—	0.57	26,000

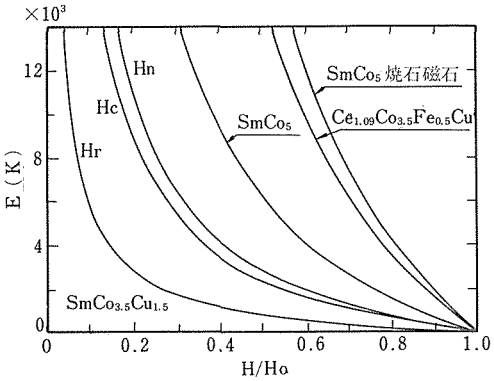


図9　磁場の減少に伴って障壁の高さが増加していく様子を示す。磁場はそれぞれのH_oで規格化してある。

ポテンシャル障壁の高さが磁場によってどのように変化していくかを示している。磁場はH_oで規格化してある。磁場が減少すれば障壁の高さは増大し，H＝0で無限大になる。Ce-Co-Fe-Cu単結晶あるいはSmCo$_5$焼結磁石では，磁場のわずかな変動に対して障壁の高さは大きく変化する。このような磁石では熱ゆらぎによる磁気余効は見かけ上あまり大きくないかもしれない。しかし，この効果が小さいから熱活性化過程が無視できるということではない。あくまでも磁化反転機構の本質は熱活性化過程によって反転磁区の芽が生じ，それが律速過程となって磁化の反転が進行していくものと思われる。TbFe非晶質膜，TbAg非晶質体の磁気余効の測定によれば，(3)式で示したような磁場の逆数に比例する活性化エネルギーをもつ熱活性化過程による磁化の振舞いが見い出されている。[19,20] したがってここで提出した磁化反転モデルは，希土類コバルト磁石だけではなく，希土類金属を含む多くの磁性材料に適用できる一般的な性質を持っていると思われる。

3　電気接点材料

3．1　緒　言

電気接点は，電力用，自動制御用，情報伝達用の開閉器などの接触機器として広く用いられ，他の電子部品との対応から小形化，高精度化とともに信頼性の向上が要求されている。接触機器は電気回路の中で数少ない機械的な可動部分であり，機器の障害の多くがこの部分に起因していることを我々は日常数多く経験している。この接触機器の性能及び寿命を決定するものは，接点であるといわれている。接点には，接触抵抗の安定性，耐溶着性，耐アーク性などに優れていることが要求される。

本研究においては，Ag-Zn系内部酸化合金接点を開発し，その接点性能と信頼性の向上をはかった。更に，接点の過渡アークの波形解析を行い，開閉器の設計などに必要な諸因子を明らかにした。

3．2　Ag-Zn系合金の内部酸化について

負荷が大きく，寸法の大きな接点には，内部酸化によるAg-酸化物系接点が注目され，Ag-CdO系接点が広い範囲で実用され，Ni，Snなどの第3元素の添加によって更に性能が改善されている。[21,22] 接点性能の改善によって接点の寸法を小さくする要望と，Cdの人体への影響が問題視されることから，Cdを含まないAg-酸化物系接点合金の開発が望まれている。Ag-酸化物系接点の性能は，酸化物の種類とその分散状態に支配される。ここで，酸化物には次のような諸性質が要求される。(a) Agとかなり広い組成範囲にわたって，溶解法によって合金ができる元素の酸化物である。(b) 酸化物になる元素の広い合金組成範囲で，内部酸化が可能である。(c) Agとの親和力が小さく反応しにくい。(d) 水溶性でなく，吸湿性が小さい。(e) 接触面への酸化物の推積を防ぐため，蒸気圧が高く昇華しやすい。(f) 熱電子の放出量が増加して再点弧を起こさないために，融

解温度あるいは昇華温度が低い。以上の条件をほぼ満たすのは，Cd，Zn，Sn，In，Teなどの酸化物である。[23] これらの酸化物がAg地中に均一に分散すれば，その合金は優れた接点性能を示すことが期待される。しかし，Cdを除くこれらの元素とAgとの2元合金を内部酸化させた試料は，広い組成範囲にわたってAg地中に酸化物が分散する組織が得られず，針状，層状あるいは粒界に酸化物が析出し，要求される接点性能を発揮し得ない。

本研究では，AgとZnの他にSn，In，Teなどを含む多元合金を内部酸化させることによって，その酸化層組織と，合金の組成，内部酸化温度，雰囲気酸素圧との関連を調べ，Ag地中に酸化物を分散析出させることを試みた。[24]

写真3には，Ag-6Zn-1Sn-0.5Teを1123K，大気中で内部酸化した組織を示す。析出酸化物はAg地中に分散されている。Ag-Zn-Te，Ag-Zn-Sn-Te，Ag-Zn-In-Te，Ag-Zn-Sn-In-Teの各系において，酸化物の均一な分散の得られる組成範囲を明確にした。ここで，Teが含まれることによって，酸化物の分散が得られるとともに，内部酸化の可能な組成範囲が広くなる。次に，TeをCuあるいはLiで置換しても酸化物の分散が得られ，CuおよびLiはTeと同様の効果を示す。更にSnが含まれることによって，析出酸化物が微細化される。

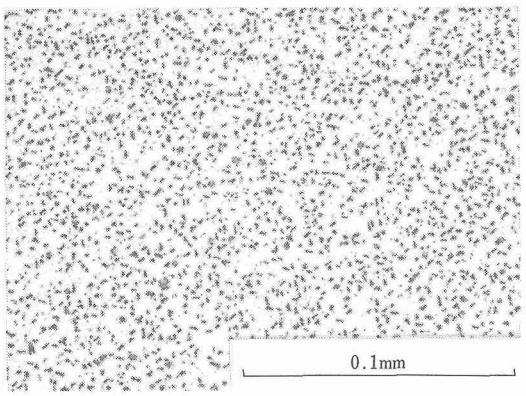


写真3　大気中1123Kで内部酸化したAg-6Zn-1Sn-0.5Te試料の金属顕微鏡組織

3．3　Ag-Zn系内部酸化合金の接点特性

本研究では，AgとZnの他にSn，In，Te，Cu，Liを含む多元合金の内部酸化において，酸化物が結晶粒内に分散析出する組成範囲の試料について，主要接点特性である耐溶着性，耐消耗性，接触抵抗を調べた。[25]

(1)　耐溶着性

Ag-酸化物系接点が使われるような開閉器においては，耐溶着性に優れていることが特に要求されるが，Ag-酸化物系接点の耐溶着性は，試験条件によってしばしば異なった結果を示す。これらについて，接点の閉成時にアーク放電が発生する場合とこれが発生しない場合に着目した。**図10**には，アーク放電の発生する条件での溶着試験結果を示す。耐溶着性は，酸化物含有量の増加とともに向上している。一方，アーク放電の発生しない場合の耐溶着性は，酸化物含有量の増加とともに低下する。

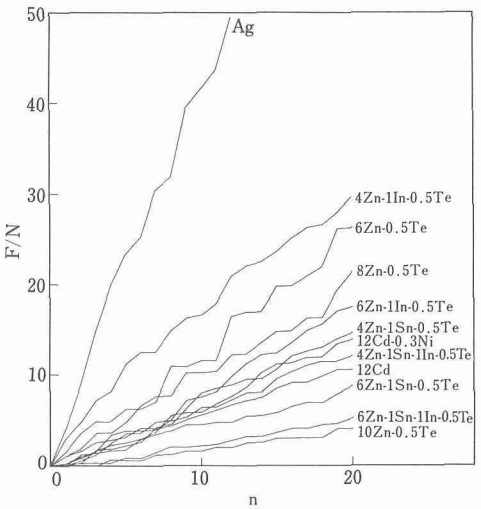


図10　溶着力Fと試験回数nの関係。
接触力を2Nとし，コンデンサから電流の最大値2460Aを時定数0.96msで減衰させた。

(2)　耐消耗性

Ag-Zn-Te系試料においては，8％Znの消耗量が最も少ない。更にSnあるいはSnとInの含有によって耐消耗性が向上している。Teの代りにCuを含有させた試料においては，耐消耗性に優れる。一方，Teの代りにLiを含有させた試料においては，消耗量が非常に多い。再点弧の発生する場合には，Znの他にSnとInの両方が含まれる試料において優れた耐消耗性を示す。

(3)　接触抵抗

測定値はかなりのばらつきを示すが，その平均値の傾向をみると，接触抵抗は酸化物含有量の増加とともに高くなる傾向にある。また，SnとInの含有によってこれが高くなる。Ag-CdO系試料との比較においては，実用的にほとんど相違がないと思われる。

3．4　銀基内部酸化合金の酸素圧による粒子制御

内部酸化によって析出する酸化物粒子の大きさは，酸化が内部に進むに従って粗大化する。接点においては，酸化物粒子の分散状態が内部酸化層内の場所によって異なると，開閉による消耗の進行とともに接触個所の酸化物粒子の分散状態が変化し，耐溶着性などの特性に影響を与える。

本研究では，Ag-Cd系及びAg-Zn系合金の内部酸化について調べ，析出する酸化物粒子の大きさを雰囲気酸素圧を連続的に変化させることによって，内部酸化層全域にわたって制御することを試みた。[26]

温度を定めて，酸素圧 $P=P_a$ 一定で内部酸化したときの表面からの距離 $X=X_a$ の位置における酸化物粒子の分散状態に内部酸化層全域が制御されるためには，酸素圧を

$$P=\frac{K^4 P_a^{\,2}}{4\,X_a^{\,4}}\,t^2 \qquad \cdots\cdots(6)$$

のように時間 t とともに変化させればよい。ここで，K は P_a で内部酸化したときの速度定数で，その値は組成及び内部酸化温度によって定まる。[27] **写真4** (a)に矢印で示した位置における酸化物粒子の分散状態に内部酸化層全域がなるような条件を式(6)から求めて，酸素圧Pを時間 t とともに連続的に変化させて内部酸化した試料の金属顕微鏡組織を**写真4**(b)に示す。析出酸化物粒子は，表面から10数μmを除く内部酸化層全域にわたって，(a)に矢印で示した近傍の分散状態に制御されている。

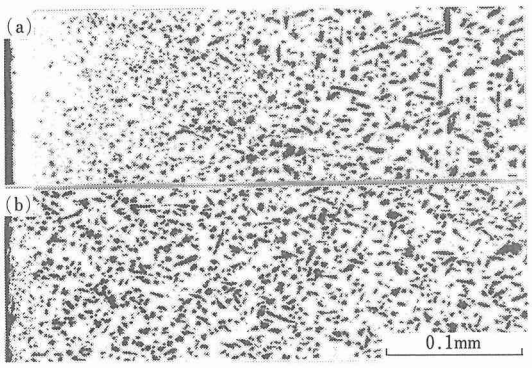


写真4　Ag-12Cd合金を大気中で内部酸化した(a)と酸素圧を制御して内部酸化した(b)の金属顕微鏡組織。
内部酸化温度1123K

3．5　開離アークの波形解析

電気接点の開離アークは，移転，消耗，溶着の主要接点特性に影響を与えるとともに，開閉器の設計に対しても重要な因子である。[28]

本研究では，開離アークの波形解析を行い，アークの長さ，電圧，電流，エネルギーを，直流と交流で，熱電子放射と電界放射のすべての材料に適用できる式によって表した。[29]

アーク電圧 e は

$$e=E_m+\frac{v}{K}\left\{E\sin(\omega t+\theta)-E_m-\frac{E}{I}I_m\right\}^{-1/2}\times\left\{I\sin(\omega t+\theta)\right\}^{-1/2}t \qquad \cdots\cdots(7)$$
$$E_m \leqq e \leqq E\sin(\omega t+\theta)-\frac{E}{I}I_m$$

アーク電流 i は

$$i=I\sin(\omega t+\theta)-\frac{I}{E}e\cos\phi \qquad \cdots\cdots(8)$$
$$I\sin(\omega t+\theta)-\frac{I}{E}E_m\cos\phi \geqq i \geqq I_m$$

によって与えられる。ここで，K：定数，E：試験電圧，I：試験電流，E_m：持続アークの限界電圧，I_m：持続アークの限界電流，v：開離速度，ω：角速度，θ：開離位相，t：時間，ϕ：試験電圧と電流間の位相，直流アークの場合 $\sin(\omega t+\theta)=1$ である。**図11**に示すように，観察波形と式(7)，(8)とはよい対応をしている。これらの式からアークエネルギーも求められる。更に，直流回路のアーク長さLは

$$L=vt=K(E-E_m-\frac{E}{I}I_m)^{3/2}I^{1/2} \qquad \cdots\cdots(9)$$

T：アーク継続時間，によって与えられる。

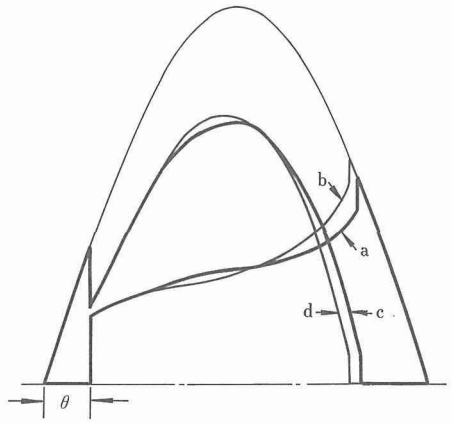


図11　アークの観察波形と計算波形の比較
a：アーク電圧の観察波形
b：式(7)から計算したアーク電圧波形
c：アーク電流の観察波形
d：式(8)から計算したアーク電流波形
Ag接点，K：1.5×10^{-3}，E：70V，I：7A，
E_m：12V，I_m：0.5A，v：63mm/s，
θ：0.377rad，ϕ：1，50Hz.

参考文献

1) Bate, G. : Recording Materials in Ferromagnetic Materials edited by Wohlfarth, E. P. (North-Holland, 1980) Vol 2, P. 381.
2) Maeda, H. : J. Appl. Phys., 53 (1982), 3735.
3) Maeda, H. : J. Appl. Phys., 53 (1982), 6941.
4) Takahashi, M., Kadowaki, S., Wakiyama, J., Anayama. T. and Takahashi, M. : J. Phys. Soc. Japan, 44 (1978), 825.
5) Bate, G., Speliotis, D. E., Alstad, J. K. and Morrison, J. M. : Proc. Intern. Conf. Magnetism, Nottingham (Institute of Physics, Lnndon, 1965) p. 916.
6) Couhhlin, T. M., Wunri, E. R. and Judy, J. H. : J. Vac. Sci Technnol., 20(1882 : 171.
7) Gaunt, P. and Mylvaganam, K. : Phil. Mag., B44 (1981), 569.
8) Taylor, K. N. R. : Phys. Lett., 35A (1971), 153.
9) Hahn, A. and Paulus, M. : Phys. Lett., 44A (1973).
10) Uehara, M. :J. These Grenobe, (1975).
11) Uehara, M. :J. Appl. Phys. 48 (1977), 5197.
12) Uehara, M. :J. Appl. Phys. 49 (1978), 4155
13) Uehara, M. :J. Appl. Phys. 51 (1980), 5495.
14) Uehara. M. :J. Appl. Phys. Phys. 53 (1982), 3730.
15) Benz, M. G. and Martin D.L. : J. Appl. Phys., 43 (1972), 4733.
16) Nesbitt, E. A., Chin, G. Y., Hull, G. W., Green, M. L. and J. H. Wernick, : Proc. Conf. M. M. M.,(1972) ,593.
17) Inomata, K., Oshima, T., Ido, To, T. and Yamada, M. Appl. Phys. Lett., 30 (1977), 669.
18) Uehara, M. : Proc. Intern-Workshop R-Co Magnets 4 (1979), 251.
19) 上原 満, 藤巻 正：金属学会概要集, 55年春, p. 220
20) Boucher, B. and Barbara, B. : J. Phys. F : Metal Phys.l Phys., 9 (1979) 151.
21) ASM Committee on Electrical Contact Materials : Metals Handbook, (1959), 801.
22) 五十嵐庸他：日本金属学会誌, 44 (1980), 1217, 1224.
23) Sato, M., Hijikata, M. and Morimoto, I. : Proc. 8th Intern'l Conf. Electrical Contact Phenomena, (1976), 19.
24) 佐藤充典, 土方政行：日本金属学会誌, 43 (1979), 1095.
25) 土方政行, 佐藤充典：日本金属学会誌, 44 (1980), 569.
26) 佐藤充典：日本金属学会誌, 44 (1980), 576.
27) Wagner, C. :Elektrochem., Z., 63 (1959), 772.
28) Holm, R. : Electric Contacts Handbook, Berlin, (1958), 290.
29) Sato, M. : J. Appl. Phys., 53 (1982), 3824.

研究発表

（口頭）

1) 高保磁力 Co 及び Co-Ni 薄膜の新しい作製法, 前田 弘, 日本金属学会, 55.10.
2) N を含む高保磁力 Co 及び Co-Ni 薄膜の作製法とその磁性, 前田 弘, 日本応用磁気学会, 55.11.
3) 高保磁力 Co-Ni 合金薄膜の構造と磁性, 前田 弘, 日本応用磁気学会, 56.10.
4) Co-Ni 薄膜の高保磁力化と構造との相関, 前田 弘, 日本金属学会, 56.11.
5) Co-Ni 薄膜の磁気特性と構造に及ぼす添加元素の影響, 前田弘, 佐藤充典, 日本金属学会, 56.11.
6) Coercive Force of Pseudobinary $R(Co_{1-x}Cu_x)_5$ Compounds, Maeda, H., American Inst. Phys. 24th Anneal Conf. on Magnetism and Magnetic Materials (Cleveland. Ohio, November, 1978).
7) Coercive Force of Highly Anisotropic Materials Containing Composition Fluctuation, Maeda, H., 4th Intern. Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and Thier Applications (Hakone, May, 1979).
8) $SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$ 化合物における磁区反転の直接観察, 上原 満, 日本金属学会, 52.4.
9) RCo_5 系化合物における磁化反転の時間依存性, 上原 満, 日本金属学会シンポジューム53.1.
10) Magnetization Reversal and 1/H law in Highly Anisotropic Materials, Barbara, B. and Uehara, M., International Conference on Rare Earths and Actinides, (Durham, July 1977).
11) RCo_5 系化合物の減磁曲線と磁気クリープ曲線, 上原 満, 日本金属学会, 53.4.
12) RCo_5 系化合物における磁化反転の温度依存性, 上原 満, 日本金属学会, 53.10.
13) $GdCo_5$ 単結晶の磁化反転, 上原 満, 日本物理学会53.10.
14) Magnetic After-Effects in Some Copper Contained Rare Earth Cobalt Magnet Alloys, Uehara, M.,4th Intern Workshop on Rare Earth Cobalt Magnets and Their Applications, (Hakone May 1979).
15) $GdCo_5$ 単結晶における磁区の振舞, 上原 満, 日本金属学会, 54.1.
16) R-Co-Cu 磁石合金の磁化反転に及ぼす磁場変化速度の影響, 上原 満, 土方政行, 日本金属学会, 54.10.
17) Tb-Fe 非晶質膜における磁気不安定性, 上原 満, 藤巻 正, 日本金属学会, 55.4.
18) $GeCo_5$ 単結晶における磁化反転, 上原 満, 日本応用磁気学会, 55.11.
19) 希土類磁石の減磁曲線と磁気クリープ曲線, 上原 満, 電気学会マグネティクス研究会, 57.1.
20) Magnetization Reversal in $SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$ Single Crystal and $Sm(Co\text{-}Cu\text{-}Fe\text{-}Ti)_{6.8}$ Sintered Magnet at Very Low Temperatures, Uehara, M., International Conference on Magnetism, (Kyoto, September 1982).
21) 希土類コバルト磁石における低温異常, 上原 満, 日本応用磁気学会, 57.11.
22) 極低温における $SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$ 単結晶の不連続磁化反転, 上原満, 日本応用磁気学会, 57.11.
23) Ag-Zn 系合金の内部酸化について, 佐藤充典, 土方政行, 日本金属学会, 53.10.
24) Ag-Zn 酸化物系内部酸化合金の接点特性, 土方政行, 佐藤充典, 日本金属学会, 53.10.
25) 銀基内部酸化合金の酸素圧による粒子制御, 佐藤充典, 日本金属学会, 54.10.

（誌上）

1) High Coercivity Co and Co-Ni Alloy Films, Maeda, H.,

J. Appl. Phys., 53 (1982), 3735.
2) Effect of Nitrogen on the High Coercivity and Microstructures of Co-Ni Alloy Films, Maeda, H., J. Appl. Phys. 53 (1982), 6941.
3) Coercive Force of Pseudobinary R $(Co_{1-x}Cu_x)_5$ Compounds. Maeda, H., J. Appl. Phys., 50(1979), 2346.
4) Coerciye Force of Highly Anisotropic Materials Containing Composition Fluctuation, Maeda, H., Proc. 4th Intern. Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and their Applications, p. 293.
5) Magnetocrystalline Anisotropy of Pr $(Co_{1-x}Cu_x)_5$ Compounds, Maeda, H., Phys. Stat. Sol., a45(1978), 445.
6) Anisotropy of Saturation Magnetization in Pr $(Co_{1-x}Cu_x)_5$ Compounds, Maeda, H., Phys. Stat. Sol., a46 (1978), 233.
7) Anomalous Magnetization Curves in Pr $(Cn_{0.7}Cu_{0.3})_5$ Compounds, Maeda, H., Japan. J. Appl. Phys., 18 (1979), 2163.
8) Domain Behavior in $SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$ Single Crystal, Uehara, M., J. Appl. Phys., 48 (1977), 5197.
9) Spontaneous Cell Distrtion due to the Crystal Field in some Rare Earth-Al_2 Laves Phases, Barbara, B., Rossignol, M. and Uehara, M.,Physica, 86 (1977), 183.
10) Magnetic After Effects in Highly Anisotropic Materials, Barbara, B. and M. Uehara, Physica, 86 (1977), 1481.
11) Time Dependent Magnetization in $SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$ Single Crystal, Uehara, M., J. Appl. Phys., 49 (1978), 4155.
12) Magnetization Reversal and 1/H law in Highly Anisotropic Materials, Barbara, B. and Uehara, M., Intern. Phys. Conf. Ser., 7 (1978), 203.
13) Magnetic After-Effects in Some Copper Contained Rare Earth Cobalt Magnet Alloys, Uehara, M., Proc. Intern. Workshop on Rare Earth Cobalt Magnets, 4 (1979), 251.
14) Direct Observation of Domain Nucleation in $GdCo_5$ Single Crystals, Uehara, M., J. Appl. Phys., 51(1980), 5495.
15) 希土類磁石の減磁曲線と磁気クリープ曲線, 上原 満, 電気学会磁性材料研究会資料, MAG (1982), 7.
16) Temperature Dependence of Magnetization Reversal in $GdCo_5$ Single Crystal, Uehara, M., J. Appl. Phys., 53(1982), 3725.
17) Magnetization Reversal in $SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$ Single Crystal and Sm(Co-Cu-Fe-$Ti_{6.8}$ Sintered Magnet at Very Low Temperatures, Uehara, M., J. Magn. Mat., 30(1983) (in press).
18) Ag-Zn系合金の内部酸化について, 佐藤充典, 土方政行, 日本金属学会誌, 43 (1979), 1095.
19) Ag-Zn系内部酸化合金の接点特性, 土方政行, 佐藤充典, 日本金属学会誌, 44 (1980), 569.
20) 銀基内部酸化合金の酸素圧による粒子制御, 佐藤充典, 日本金属学会誌, 44 (1980), 576.
21) 接点材料の最近の動向, 佐藤充典, 日本金属学会会報, 20 (1981), 838.
22) Analysis on the Wave Forms of Breaking Arc of Electrical Contacts in Air, Sato, M., J. Appl. Phys., 53 (1982), 3824.
23) Internal Oxidation of Silver - Zinc Alloys Containing Several Elements, Sato, M. and Hijikata, M., Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 24 (1982), 67.
24) Characteristics of Electrical Contact of Internally Oxidized Silver - Zinc Alloys Containing Several Additional Elements, Sato, M. and Hijikata, M., Trans. Japan Inst. Metals, 23 (1982), 267.
25) Control of Oxide Particle Size by Oxygen Pressure for Internally Oxidized Silver Base Alloys, Sato, M., Trans. Japan Inst. Metals, 23 (1982), 480.

(特許)

1) 磁気記録用合金薄膜材料及びその製造法, 前田 弘, 特願55－147636号, 55.10.23.
2) Electrical Contact Material of Silver Base Alloy, Sato, M., Hijikata, M., Maeda, H. and Morimoto, I., U. S. Patent 4131458, 1978, 12.26.
3) 電気接点材料, 森本一郎, 佐藤充典, 土方政行, 平山尚志 (日本タングステン), 早川正治 (日本タングステン), 岡部正 (日本タングステン), 特許第967719号, 54.7.26.
4) 電気接点材料, 森本一郎, 佐藤充典, 土方政行, 阪本睦夫 (古河電気工業), 鳥海秀行 (古河電気工業), 根本 満 (古河電気工業), 特許第974555号, 54.10.19.
5) 電気接点材料, 森本一郎, 佐藤充典, 土方政行, 阪本睦夫 (古河電気工業), 鳥海秀行 (古河電気工業), 根岸 満 (古河電気工業), 特許第974556号, 54.10.19.
6) 電気接点材料, 森本一郎, 佐藤充典, 土方政行, 杉崎 健 (古河電気工業), 木曽徳義 (古河徳気工業), 阪本睦夫 (古河電気工業), 根岸 満 (古河電気工業), 特許第974557号, 54.10.19.
7) 電気接点材料, 佐藤充典, 土方政行, 前田 弘, 森本一郎, 特許第1028527号, 56.1.22.
8) テルルの酸化物を含む銀基合金接点材料, 佐藤充典, 土方政行, 森本一郎, 特許第1036984号, 56.3.24.
9) 電気接点材料, 佐藤充典, 土方政行, 前田 弘, 特許第1116431号, 57. 10. 15.
10) 銀－酸化物系接点材料, 佐藤充典, 土方政行, 森本一郎, 山本博信 (徳力本店), 奈良 喬 (徳力本店), 井手憲博 (徳力本店), 特願昭56－126497号, 56.8.12.
11) 銀－酸化物系接点材料, 佐藤充典, 土方政行, 森本一郎, 山本博信 (徳力本店), 奈良 喬 (徳力本店), 井手憲博 (徳力本店), 特願昭56－126498号, 56.8.12.

凝固金属の気孔生因に関する研究

経常研究
金属化学研究部
宇田雅広，大野　悟
昭和55年度

要　約

凝固金属中に発生する気孔は，溶融金属中に溶解したガス成分（水素，窒素，酸素など）が直接的に関与して生ずる欠陥であり，鋳造や溶接などのように，金属を溶融・凝固させた際にみられる最も一般的な欠陥の一つである。

本研究では，アーク溶解及びレビテーション溶解（非アーク溶解）の2つの異なった溶解法によって得られた雰囲気ガスの溶融金属への溶解にともなう気孔生成現象を総合的に比較検討した。その結果，非アーク溶解時における気孔生成挙動は，「金属－ガス」の組み合せによって定まる平衡ガス溶解度曲線の形によって5つのタイプに分類できるとともに，その平衡ガス溶解度曲線の形から，健全な凝固金属を得るための雰囲気組成等を予測できることが判明した。

一方，アークを熱源とした溶解・溶接時における気孔生成挙動は，非アーク溶解の場合と著しく異なった挙動を示す場合があり，その原因が主としてアーク気相から溶融金属へのガス溶解機構の差異にあることが判明した。

また，市販ステンレス鋼（SUS304）のアーク溶解及びTIG溶接時における窒素による気孔生成現象について検討した。その結果，SUS304鋼のアーク溶解・溶接時における窒素による気孔は，アーク気相から溶融金属中へ急速に溶解した窒素が，非アーク溶解時の $P_{N_2}=1$ atm における平衡窒素溶解量以上となった際に，その過飽和の窒素が溶融金属中に気泡となって放出され，その気泡がそのまま凝固金属中に残留することによって生成することが明らかになった。

1　緒　言

凝固金属に発生する気孔は，主として溶融金属中に溶解したガス成分（N，H，C，O等）が溶融金属の冷却・凝固過程において過飽和となり，その過飽和に相当するガス成分を気泡として溶融金属中に放出し，その気泡がそのまま凝固金属中に残留することにより生じるものである。

したがって，凝固金属の気孔生成傾向は対象とする金属－ガス間の反応挙動（金属に対するガス成分の溶解・放出挙動）に強く依存することになる。またそれとともに，温度，圧力，溶融金属の物性，冷却・凝固速度及び溶質であるガス成分の拡散速度など，種々の物理化学的因子もまた溶融金属内での気泡生成に関与するものであり，気孔生成現象を理解するためにはそれら各因子の影響を明らかにすることが重要であろう。

これまでの研究により，溶接のように凝固速度が比較的速い場合における気孔生成現象は，金属の溶解方法（アーク溶解及び高周波溶解等の非アーク溶解）によって著しく異なった挙動を示す場合があり，その原因が両溶解法における雰囲気ガスと溶融金属間の反応挙動の差異によるものであることが明らかになった。

本研究期間では，これまでの研究結果を総合的に検討するとともに，代表的な実用ステンレス鋼であるSUS304鋼について，ボタンアーク溶解並びにガスシールドアーク溶接時における窒素による気孔生成現象について検討を行った。

2　平衡ガス溶解度曲線と気孔生成現象の関係

金属の平衡論的ガス溶解量は，一般にガス溶解反応が吸熱反応であれば温度上昇とともに増大し，発熱反応であれば温度上昇とともに減少する傾向を有し，融点においてはいずれの場合も固相よりも液相の方が多量のガスを溶解する。また，この平衡ガス溶解度曲線

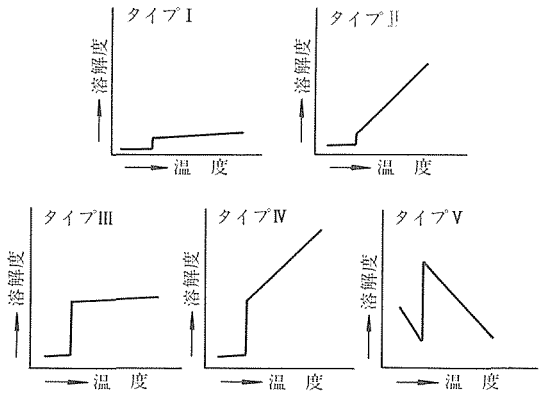


図1　平衡ガス溶解度曲線の5つのタイプ

は金属－ガスの組み合せによって種々異なった溶解度及び温度依存性を示すことが知られている。

いまここで気孔生成の観点からこの平衡ガス溶解度曲線を整理すると図1に示すような5つの型に分類することができる。すなわち，

第I型：融点における固相と液相間(以下固液相間)の溶解度差が小さく，液相のガス溶解度が温度によってほとんど変化しないもの（例：Ni-N系)。

この第I型は溶融金属のガス溶解量がその圧力下における平衡ガス溶解度曲線上にあれば，凝固時に気孔を生成しない系と考えられる。レビテーション溶解法(非アーク溶解法)により溶融した金属を銅モールド中に鋳込み，急冷凝固させた場合における気孔生成の臨界雰囲気ガス組成と金属の関係を表1[1)~4)]に示す。表1にみられるように，第I型に属するNi-N系は，100％N_2雰囲気中で溶融凝固した場合においても気孔の発生は認められなかった。

第II型：固液相間の溶解度差は小さいが，液相のガス溶解度が温度上昇に対して急激に増大するもの（例：Al-H系)。

本系は高温でガスを溶解した溶融金属の冷却過程において溶解ガス濃度が過飽和となり，その過飽和のガスが融液中に気泡として放出されて，気孔を形成する系と考えられる。またこの系では，固液相間の溶解度差は気孔生成に対してほとんど影響を与えないものと考えられる。本系に属するAl-H系の結果（表1）によれば，気孔生成の臨界雰囲気水素濃度は溶融温度の上昇とともに低下している。また同一水素分圧の場合，溶融温度の上昇とともに気孔発生量の増加することが観察された。

第III型：固液相間の溶解度差が大きく，液相の溶解度は温度に対してほとんど変化しないもの。

本系に属するFe-N系の場合，その気孔生成の臨界雰囲気窒素濃度は約40％H_2-Ar（溶融温度2,500℃)，その際における窒素溶解量は約24cc/100g Feであった(表1)。この溶解量は融点における液相の平衡窒素溶解量(P_{N_2}＝1 atm)約34cc/100g Feよりも小さく，同温度における固相の平衡窒素溶解量約12cc/100g Feよりも大きい。このことは，本系における気孔生成が凝固時における溶質の固液界面液相側への濃化現象（前面濃化現象）によって生じるものであることを示している。

第IV型：固液相間の溶解度差が大きく，液相の溶解度も温度上昇とともに急激に増大するもの(例：Fe-H系，Ni-H系，Cu-H系)。

本系は固液相間の溶解度差に関しては第III型，液相間の溶解度差に関しては第II型のガス溶解度曲線を有するものである。したがって，気孔生成傾向はII型及びIII型の両者を組み合せたものとなり，最も気孔を生成しやすい系と考えられる。しかしながら，最終的な

表1　各タイプにおける気孔生成の臨界雰囲気組成
（レビテーション溶解）

タイプ	系	溶解温度 (℃)	気孔生成の臨界雰囲気	ガス溶解度 (cc/100g)
I	Ni-N	2000	100％N_2　（気孔なし）	1.5
II	Al-H	1230	1％H_2-Ar	0.9
		700	100％H_2　（気孔なし）	0.8
III	Fe-N	2500	40％N_2-Ar	24
IV	Fe-H	2100	10％H_2-Ar	13
		2500	3％H_2-Ar	
V	Ti-H	2500	100％H_2　（気孔なし）	150 (P_{H_2}＝0.033atm)

気孔生成の臨界ガス溶解量は，第Ⅲ型と同様に固液相間の溶解度差によって決定されることになる。表1に示したように，本系に属するFe-H系の気孔生成の臨界水素溶解量(13cc/100g Fe)は，Ⅲ型に属するFe-N系と同様に，融点における液相及び固相の平衡水素溶解量(P_{H_2}＝1 atm)25.2cc/100g Fe及び7.8cc/100g Feの中間の値である。なお本系において，液相のガス溶解量が融点における液相の平衡ガス溶解度よりも高い，すなわち第Ⅱ型と同様に，液相間の溶解度差によって気孔が形成されるような場合，気孔発生量は極めて大となることが認められた。

第Ⅴ型：固相及び液相のガス溶解度が温度の上昇とともに減少するもの（例：Ti-H系，V-H系）。

本系はそのガス溶解度の温度依存性からわかるように，融液の冷却・凝固過程において溶解ガスが過飽和となることが困難であり，最も気孔を形成し難い系と考えられる。本系に属するTi-H系の場合，Tiそれ自身の水素溶解度は他の4つのタイプに比べて著しく大きい（表1）にもかかわらず，P_{H_2}＝1 atmでの溶解に際しても気孔の発生は認められなかった。

以上のように，平衡論的観点からみた場合における気孔生成現象は，金属－ガスの組み合せによって決定される平衡ガス溶解度曲線の形と密接な関係を有している。したがって，対象とする金属の平衡ガス溶解度曲線を知ることにより，気孔発生のない健全な凝固金属を得るための雰囲気組成等を予測することが可能である。

3　アーク溶解・溶接時のガス溶解挙動と気孔生成の関係

前章で述べたように，非アーク溶解時における気孔生成現象は，金属の平衡ガス溶解度曲線と密接な関係を有している。一方，アーク溶解・溶接のように，アークを熱源として金属を溶解した場合，溶解金属中への雰囲気ガスの溶解挙動は前述の非アーク溶解（平衡論的ガス溶解挙動）と著しく異なった挙動を示す。

図2に，純鉄（260ppm O）のアーク溶解時における窒素溶解量と雰囲気窒素濃度の関係[5]を示す。同図にみられるように，アーク溶解した純鉄の窒素溶解量(図中実線）は，雰囲気中の窒素濃度が約0.2％付近においてすでに非アーク溶解時の100％N_2雰囲気における平衡窒素溶解度に相当する溶解量が与えられている。この窒素溶解量は雰囲気窒素濃度の増大とともに更に増加するが，雰囲気窒素濃度が約0.4％以上においてはほぼ一定の値（約0.07％N）となっている。また同

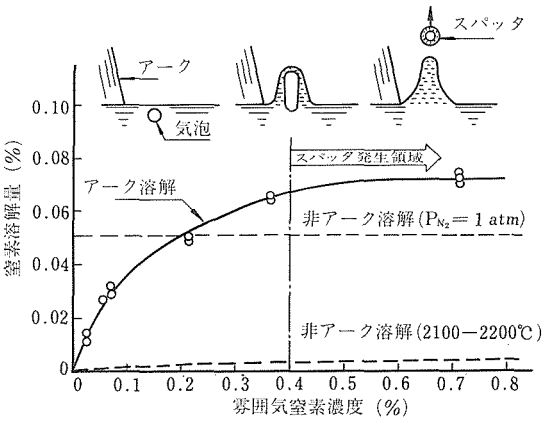


図2　アーク溶解時における純鉄の窒素溶解量とスパッタ発生の関係

図に示したように，この窒素溶解量が一定となる雰囲気窒素濃度以上においては，アーク溶解時に溶鉄表面からスパッタの発生が観察された。

このスパッタリング現象は，同図中に模式的に示したように，アーク気相から溶鉄中へ急速に溶解した窒素がその溶鉄の温度におけるP_{N_2}＝1 atmでの平衡論的窒素溶解量以上の過飽和濃度となり，この過剰に溶解した窒素が溶鉄中に窒素ガス気泡となって放出され，その気泡が溶鉄から離脱する際に溶鉄を伴って放出する現象である。

このように，アーク溶解時における溶鉄の窒素溶解量が同一雰囲気窒素濃度の非アーク溶解（平衡論的窒素溶解量）の場合に比べて著しく高い値を示す原因は，アーク柱内で原子状あるいはイオン状に解離(活性化)した窒素が溶融金属と極めて活発に反応するためと考えられる。また，アーク溶解時における溶鉄の窒素溶解量は溶鉄中に微量に存在する表面活性成分（酸素，硫黄，セレンなど）によっても著しく影響されることが見い出されている[6]。更に，アーク溶解時における溶融金属の水素溶解量もまた平衡論的水素溶解挙動と著しく異なる場合のあることも明らかとなった[7]。

なおここで，アーク溶解時における溶融金属のガス溶解量は，アーク気相－溶融金属間の平衡に対する値ではなく，アーク気相からのガス溶解と溶融金属から非アーク気相へのガス逃散が釣合った一種の定常状態濃度である。またその結果，アーク溶解時の溶融金属には，常にその雰囲気ガス分圧に対応する平衡論的溶解量よりも高いガス成分が溶解していることになる。

そこで，このようなアークを熱源として金属を溶融した場合における気孔生成現象を前章で記述した非ア

ーク溶解時の気孔生成現象と対比しつつ考えてみよう。

表2　各種金属のアーク溶解・溶接時における気孔生成の臨界雰囲気組成

系	気孔生成の臨界雰囲気	ガス溶解量(cc/100g)
Ni-N	0.025%N_2-Ar	3.2
Al-H	0.02%H_2-Ar	1.0
Fe-N	0.5%N_2-Ar	24—32
Fe-H	2.3%H_2-Ar	——
Ti-H	60%H_2-Ar	——

表2には，アーク溶解あるいは溶接時における気孔生成の臨界雰囲気組成及びガス溶解量の測定結果を示す。同表より，まず第Ⅰ型に属するNi-N系についてみると，その臨界雰囲気窒素濃度は0.025％と極めて低く，著しく気孔を生成しやすい系であることがわかる。この原因は，Niの平衡論的窒素溶解量が極めて低い（P_{N_2}＝1 atm, 2000℃において1.5cc/100g Ni）ために，アーク気相から溶解した窒素が容易に過飽和溶解量に達するためと考えられる。事実，0.025%N_2-Ar雰囲気中でNiをTIGビードオンプレート溶解した場合における溶接金属の窒素含量は，同表に示したように3.2cc/100g Niと上記平衡窒素溶解量よりも極めて高い値となっている。

次に，第Ⅱ型に属するAl-H系の場合，気孔生成の臨界雰囲気水素濃度は0.02%以下であり，本系も非アーク溶解の場合に比べて著しく低い臨界値となっている。この原因もまた，アーク溶解時における溶融アルミニウムの水素溶解量が上記のような低い雰囲気水素濃度においても約1 cc/100g Al（P_{H_2}＝1 atm, 730℃における平衡水素溶解量に相当）に達し，融液中で水素気泡を形成するに充分な過飽和濃度となるためと考えられる。

第Ⅲ型であるFe-N系もまた，気孔生成の臨界雰囲気窒素濃度は非アーク溶解の場合に比べて極めて低い値となっている。このことは，本系も上記の2つの系と同様に，アーク気相からの窒素の溶解が急速であるため，溶鉄の窒素溶解量が容易に過飽和溶解量に達し，気孔生成の臨界雰囲気窒素濃度を低下させたものと解釈することができる（図2参照）。

一方，第Ⅳ型のFe-H系では，気孔生成の臨界雰囲気水素濃度は約2.3％であり，大略非アーク溶解時の臨界値（2500℃，3％H_2-Ar）と一致している。これは，アーク溶解時における溶鉄の水素溶解量が，その溶鉄の温度に対応する平衡論的水素溶解量とほぼ一致する傾向を有するためと考えられる。なお，アーク溶解時における溶鉄の水素溶解挙動が，前述の窒素の溶解挙動と異なる原因は，溶鉄内における水素の拡散移動速度が速く，かつ水素の還元作用によって溶鉄表面が清浄となるため，溶鉄からの水素の逃散が極めて容易に行われるためと推定される。

最後に第Ⅴ型であるが，本系に属するTi-H系の気孔生成の臨界雰囲気水素濃度は約60％であった。なお，この臨界雰囲気水素濃度以上では，アーク溶解時に溶融チタンの表面からスパッタの発生が観察された。前章で述べたように，本系はその水素溶解度が温度に対して負の勾配を有しているため，平衡論的観点からは最も気孔を生成し難い系である。しかしながら，アークを熱源とする溶融においては，このような系においても凝固金属に気孔を生成するようになる。このことは，アークを用いた溶解・溶接時における気孔生成現象が，そのガス溶解挙動と密接な関係を有することを示すものであるとともに，前述のアーク溶解時におけるガス溶解機構のモデルを説明する一つの証左ともなっている。なお，本系における気孔生成機構は，アーク気相から過飽和に溶解した水素が溶融チタン中に水素気泡として放出され，その気泡が溶融チタンに再溶解することなく凝固金属中に閉込められて生じたものと考えられる。

以上のように，アークを熱源とする溶解・溶接時における気孔生成現象は，非アーク溶解の場合と著しく異なった挙動を示すものであり，その原因は主としてアーク気相から溶融金属へのガス溶解挙動が非アーク溶解時のそれと著しく相違しているためであることが判明した。またこれらの結果は，凝固金属の気孔生成現象を検討する場合，「金属－ガス－溶解方法」の組み合せにおける雰囲気ガスの溶融金属への溶解挙動を充分に考慮しなければならないことを示すものである。

4　SUS304鋼溶接金属の窒素による気孔生成

近年，溶接合理化の一環として，ステンレス鋼のガスシールドメタルアーク溶接が広く適用されつつある。気孔は，このガスメタルアーク溶接金属に生じる代表的な欠陥の一つであり，その発生原因，防止対策等について各方面で研究が進められている。

本研究は，上記気孔生因研究の一環として，代表的なオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304鋼溶接金属の気孔生成に及ぼす窒素の影響について，TIGビードオンプレート溶接及びボタンアーク溶解法を用

表3 供試SUS304鋼の化学成分

元素，%									
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0.068	0.66	1.64	0.033	0.011	18.26	9.15	0.38	0.09	0.024

表4 TIGビードオンプレート溶接条件及びアーク溶解条件

		TIG溶接	アーク溶解*
アーク電流		170A	170A
アーク電圧		14−24V	15−22V
シールドガス	組成	0−50%N_2-Ar	1−46%N_2-Ar
	流量	20L/min	20L/min
溶接速度		25cm/min	——
溶解時間		——	60−180s

＊試料重量：3g

いて検討を行った。

本実験に使用したSUS304鋼(日本ステンレス製)は板厚5mmであり，その化学成分を**表3**に示す。また，TIGビードオンプレート溶接条件及びボタンアーク溶解条件を**表4**に示す。

試験板の溶接は，溶着金属ガス定量測定装置内で所定のN_2-Ar混合ガスをシールドガスとしてTIGビードオンプレート溶接により行った。なお，シールドガス中への大気の巻込みを防ぐため，系内雰囲気をあらかじめ純Arにより置換した。また，ボタンアーク溶解は，上記のSUS304鋼母材約3gを水冷銅ハース上に設置し，所定のN_2-Ar混合ガス雰囲気中で溶解を行った。

溶接金属及び凝固金属の気孔検査は，X線透過試験及び断面検査により行った。また，これら溶接金属及び凝固金属の窒素含量は，不活性ガス溶融−ガスクロマトグラフ分析法により定量した。

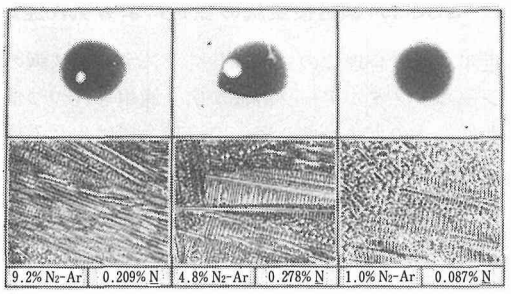


写真1 種々の窒素雰囲気中でアーク溶解したSUS304鋼のX線透過写真(上段)と凝固組織(下段)

4．1 ボタンアーク溶解

写真1に，種々のN_2-Ar雰囲気中でボタンアーク溶解したSUS304鋼のX線透過写真（上段）及び凝固組織（下段）を示す。

写真にみられるように，凝固金属の組織は，雰囲気窒素濃度の高い4.8%N_2-Arあるいは9.2%N_2-Arの場合完全なオーステナイト組織となっているが，雰囲気窒素濃度が1%N_2-Arの場合にはδ−フェライトの晶出が認められる。これは，同写真中に示した凝固試料の窒素分析結果からわかるように，アーク溶解時における窒素溶解量の差異に起因するものである。なお，この窒素含量を考慮した場合のNi当量は，9.2%N_2，4.8%N_2及び1%N_2-Ar雰囲気の場合，それぞれ18.28，20.35及び14.62%であり（Cr当量はいづれも19.63%），上記の組織はいずれも組織図法で求めた組織範囲と一致している。

また，同写真のX線写真にみられるように，凝固試料に発生する気孔は，いずれも球形であり，その発生位置は凝固金属底部に多く認められた。なお，気孔生成の臨界雰囲気窒素濃度は約4%N_2-Arであった。更に興味のあることは，雰囲気窒素濃度が上記の臨界濃度以上の場合，アーク溶解時に溶融金属表面からスパッタの発生が観察されたことであり，しかも凝固金属の気孔は，このスパッタが観察された場合にのみ発生した点にある。

このスパッタリング現象は，前章で述べたように，アーク気相から溶解したガス成分が過飽和となった際に，融液中にガス気泡として放出され，その気泡の逃散時に溶融金属を伴って放出する現象である。したがって，このスパッタリング現象が観察される際には，その融液中には既にガス気泡が形成されていることを示すものである。

ところで，本実験に使用したSUS304鋼のアーク直下（約2000℃以上）のような高温領域における平衡窒素溶解量は知られていない。そこで，レビテーション溶解法を用い，供試SUS304鋼の2050℃付近における平衡窒素解量(P_{N_2}=1 atm)の測定を行った。

図3に，供試SUS304鋼の平衡窒素溶解量の測定結果(図中黒三角印)を示す。なお図中の破線は，Wadaら[8]

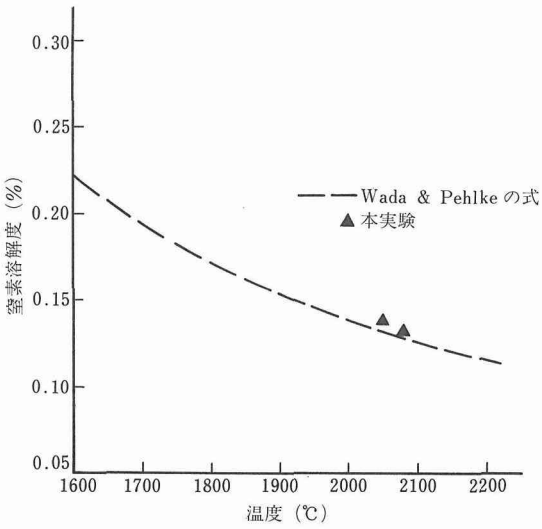


図3　供試SUS304鋼の窒素溶解度と温度の関係（P_{N_2}＝1 atm）

が実験的に求めた合金鋼中の窒素溶解量の推定式（(1)式）を用い，供試SUS304鋼の高温における窒素溶解量を推算したものである。

$$\log(\text{wt. pct N})_T = (-247/T - 1.22) - (4780/T - 1.51)(\log f_{N,1873K}) - (1760/T - 0.91)(\log f_{N,1873K})^2 \quad \cdots\cdots(1)$$

ここで，Tは絶対温度及び$f_{N,1873K}$は1600℃における相互作用係数である。

同曲線からわかるように，供試SUS304鋼の平衡窒素溶解度は温度上昇とともに低下する傾向を有し，平衡論的には最も気孔の生成し難い第Ⅴ型に属している。なお，レビテーション溶解法により測定した供試SUS304鋼の2050℃付近の平衡窒素溶解量は約0.14%であり，(1)式による推定値とほぼ一致している。

図4には，アーク溶解後におけるSUS304鋼の窒素溶解量と雰囲気窒素濃度の関係を示した。同図中の黒丸は凝固試料に気孔の生成が認められなかったものであり，白丸は気孔生成が認められなかったものである。ここにみられるように，凝固金属の気孔生成は雰囲気窒素濃度が約4 %N_2-Ar以上で生じているが，気孔生成に直接影響を及ぼす因子は溶融SUS304鋼の窒素溶解量であることがわかる。なおここで，気孔生成の臨界窒素含量は約0.21%Nとなっているが，この濃度は図4に示した供試鋼の2050℃，P_{N_2}＝1 atmにおける平衡窒素溶解量（約0.14N）よりも約1.5倍大きい値であり，平衡論的観点よりすれば，窒素分圧が2.3気圧に相当する溶解量である。また，この臨界窒素含量以上の場合，アーク溶解時にスパッタの発生が観察されているが，そのスパッタの駆動力は上記のように過飽和に溶解した窒素であると考えられる。

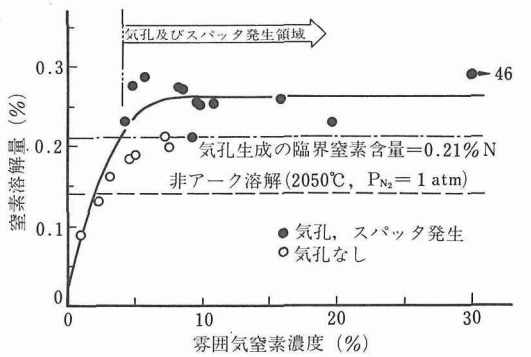


図4　アーク溶解時におけるSUS304鋼の窒素溶解量と雰囲気窒素濃度の関係

以上の結果より，アーク溶解したSUS304鋼の窒素による気孔生成は，アーク気相から過飽和に溶解した窒素が融液中で気泡を形成し，その気泡がそのまゝ凝固金属中に残留して生じたものと考えられる。このことはまた，発生した気孔が球形であり，凝固過程の前面濃化現象による気孔生成でみられる円錐状気孔などの発生が全く観察されないことからも推定される。

4．2　TIGビードオンプレート溶接

写真2に，2，3のN_2—Ar混合ガスをシールドガスとしたSUS304鋼のTIGビードオンプレート溶接金属のX線透過写真及び溶接金属中央部付近の凝固組織を示す。

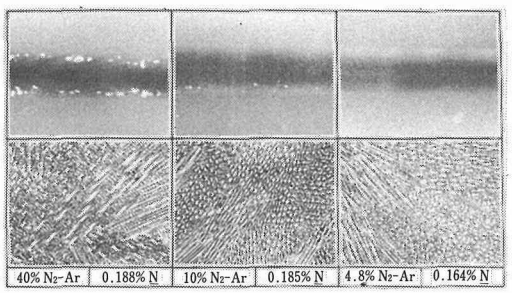


写真2　種々の窒素雰囲気でTIG溶接したSUS304鋼溶接部のX線透過写真（上段）と溶接金属の組織（下段）

同写真のX線透過写真にみられるように，TIG溶接金属に発生する気孔は球形あるいは楕円形であり，その発生数及び気孔径はシールドガスの窒素濃度の増加とともに増大する傾向が認められた。また，気孔発生の特徴は気孔の発生位置がビード周辺部（溶融線近傍）に集中しており，ビード中央部にほとんど認められない点である。

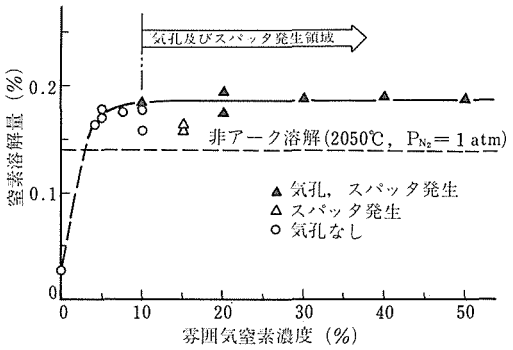


図5 TIG溶接時におけるSUS304鋼溶接金属の窒素含量と雰囲気窒素濃度の関係

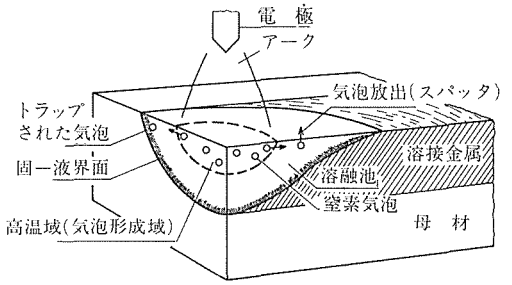


図6 SUS304鋼のTIG溶接時の窒素による気孔生成過程の模式図

図5には，TIG溶接金属の窒素含量とシールドガス中の窒素濃度の関係を示す。これより，気孔生成及びスパッタ発生の両者とも，雰囲気窒素濃度が約10%N_2以上，溶接金属の窒素含量が約0.18%N以上においてのみ観察されていることがわかる。この気孔生成並びにスパッタ発生の臨界窒素含量は，前述のボタンアーク溶解の場合と同様に，非アーク溶解時（2050℃, P_{N_2}=1 atm）における平衡窒素溶解量（0.14%N）よりも高い値となっている。また，気孔生成はスパッタリング現象と密接な関係を有しており，TIG溶接金属の気孔生成現象はアーク溶解時の気孔生成現象と同一の機構で生じるものであることを示している。

なお，TIG溶接金属の気孔生成の臨界窒素含量が，ボタンアーク溶解時の臨界窒素含量よりも低い値を示す原因は，アーク直下に生じた高窒素濃度領域が，母材の二次溶融によって希釈されたためと考えられる。したがって，溶接時にスパッタの発生する雰囲気窒素濃度の場合，アーク直下の溶融池内の窒素濃度は前述のボタンアーク溶解においてスパッタの発生の観察された窒素含量とほぼ一致する値となっているものと考えられる。また，気孔生成の臨界雰囲気窒素濃度が約10%N_2-Arとボタンアーク溶解の場合（約4 %N_2-Ar）よりも高い原因は，母材の二次溶融による溶解窒素の希釈とともに，溶接時はアークが移動するためアーク気相ー溶融金属間の反応が充分な定常状態に達していないためと考えられる。

以上の結果を基に，SUS304鋼のTIGビードオンプレート溶接時の窒素による気孔生成過程を模式的に表すと**図6**のようになる。図中の溶融池内において，破線で囲まれた領域はアークによって直接溶融される高温領域であり，その周囲は二次溶融の領域である。

いまここで，アーク気相から溶融池への窒素溶解についてみると，窒素溶解はアーク直下の高温領域でのみ生じることになる。したがって，アーク気相からの窒素溶解速度が増し，この領域の窒素濃度がボタンアーク溶解時の気孔生成（＝スパッタ発生）の臨界窒素含量に達すると融池内に窒素ガス気泡が形成されるようになる。このようにして形成された気泡は溶融池の流動によってアーク直下からその周囲へ移動して行くが，一部はアーク直下近傍の溶融池表面からスパッタ粒子を伴って放出されてしまう。しかしながら，溶接進行方向に直角なビード周辺部についてみると，アーク直下の気泡形成域から凝固界面までの距離が小さいために，気泡の一部はその固液界面まで到達してトラップされ，そのまま凝固金属中に残留し，気孔を形成するようになる。

一方，溶接進行方向の後方の溶融池では，アーク直下の高温領域から固液界面までの距離が大きいために，後方に移動した気泡は固液界面に到達する以前にその大部分が溶融池表面から逃散してしまうものと考えられる。このように，アーク直下の溶融池内で生じた気泡の凝固界面におけるトラップの機会は，アーク直下の高温領域から凝固界面までの距離によって異なり，その結果として写真2にみられるようにビード周辺部に気孔が多く発生したものと考えられる。

以上，SUS304鋼TIG溶接金属の気孔生成に及ぼす窒素の影響について検討したが，その気孔形成現象はアーク気相から溶融池への窒素溶解挙動と密接な関係を有することが明らかとなった。また，本実験の結果より，供試SUS304鋼のガスシールドアーク溶接においては，窒素溶解（大気巻込み）にともなう気孔生成の可能性が極めて小さいことが推定される。

参 考 文 献

1）大野　悟，宇田雅広：溶接学会誌，48（1979），223.
2）宇田雅広，大野　悟：溶接学会誌，42（1973），225.
3）宇田雅広，檀　武弘，大野　悟：鉄と鋼，62（1976），62.
4）大野　悟，宇田雅広：鉄と鋼，65（1979），1561.
5）宇田雅広，大野　悟：溶接学会誌，44（1975），799.
6）宇田雅広，大野　悟：溶接学会誌，41（1972），772.
7）宇田雅広，大野　悟：軽金属溶接，No.125(1973)，215.
8）Wada, H. and Phelke, R.D.：Met. Trans., 8B(1977)，675.

研 究 発 表

（口頭）

1）ステンレス鋼および鉄鋼材料の気孔生成について，宇田雅広，大野　悟，ステンレス鋼協会，55. 4.
2）鉄鋼電子ビーム溶接金属の気孔生成におよぼすC，Oの影響，大野　悟，宇田雅広，溶接学会全国大会，55. 10.
3）Effects of Hydrogen and Nitrogen on Blowhole Formation in pure Nickel at Arc Welding and Non-Arc Melting，大野　悟，宇田雅広，国際溶接会議(IIW)，IIW Doc. II-925-80，55. 7.

（誌上）

1）真空抽出式拡散性水素測定装置の開発—JIS 拡散性水素試片からの水素放出挙動の検討—，大野　悟，宇田雅広，溶接学会誌，49（1980），11.
2）An Examination of Collecting Mediums for Determination of Diffusible Hydrogen in Welded Metal，大野　悟，宇田雅広，Trans. NRIM，22（1980），88.

耐熱合金中の析出物の状態分析

経常研究
金属化学研究部
森本一郎，千葉　実，高橋　務，大野勝美，
藤原　純，清川政義，松島忠久
鉄鋼材料研究部（昭和56年4月エネルギー
機器材料研究グループに改組）
山崎道夫，渡辺　亨
昭和53年度～昭和55年度

要　約

合金の状態分析においては，その材料中のすべての析出物について種類，組成，析出量を常に把握しなければならない。

本研究は，析出物の変化をとらえるなるべく普遍的な技術の開発を目指し，次のような点を明らかにした。

1）析出物の抽出にあたって，従来は析出量の把握を重視するあまり，抽出ロスの多い手法はややもすると軽視する例がみられたが，そのような抽出手法も必ずチェックを行い，析出物の全種類を確認することが肝要である。その一例としてインコネル617中の析出物として，これまでM_6Cの存在を主張する説とそれはないとする説とがあったが，それらはいずれも抽出方法の差異によるものであり，M_6Cはインコネル617中に主析出物として存在することを明らかにした。

2）析出物の同定法として，抽出物については（混合物のまま）X線回析，電子線回析を行うことはもちろん，適当な手法を用いて単離を行うことが有効であることを示した。また抽出試料は一般に極めて微量であり，それらの定量（元素）分析に，蛍光X線分析法を適用し，かつその補正計算法に大幅な改良を行い，充分な精度で実用できるようになった。

大型析出物については，抽出せずにEPMAにより分析することも有効であり，この場合も蛍光X線分析で用いたのとほぼ同様な補正計算により，精度よく定量分析が行えた。

3）抽出法によっては抽出過程での損失が多く，定量的な抽出が不可能な析出物もある。そこで析出物を抽出せずに組織写真の画像解析により同定と析出量を知り，EPMAにより定量分析を行うことがどの程度に可能かを検討した。その結果，2 μm以上の析出物については，EPMAで誤差5％以内で定量が可能，また光学顕微鏡では同一物と判定されるものが，EPMA/SEMの組成像の画像処理により区別でき，かつ析出量を誤差5％以内で求められるようになった。

1　まえがき

耐熱合金は航空機エンジン，原子力及び火力発電用ガスタービン並びにその周辺機器材料として用いられてきたが，近年それら機器の高効率化が叫ばれ，使用条件は次第に苛酷となり，それに伴い安全性も要求されている。そこでそれらの材料の使用環境下での変化，特に析出物の挙動を時系列でとらえることがますます重要となってきた。

本研究は，そのような要請に応えて，耐熱合金中の析出物の諸変化をなるべく普遍的にとらえる技術の開発を目指して行ったものである。

本テーマでとりあげた合金は次のようなものである。

小径長尺チューブに成形加工でき，1000℃で最強の在来ニッケル基固溶強化合金としてインコネル617。高温ガス炉の構造材料としての加工性のよさ，高温強度と耐高温腐食性で注目されているハステロイX及びその改良品のハステロイXR。ジェットエンジンの動翼材として当研究所開発の鋳造合金の64BC-5MW。これら供試材の化学組成は**表1**のようである。

表1　供試材の化学組成（重量%）

合　金	Cr	Mo	Fe	Co	Al	Ti	B	Mn	Si	C	S	P	N	W	Ni
インコネル617	20.25	8.55	1.06	11.68	0.72	0.60	0.003	0.05	0.20	0.071	0.003	0.003	0.02	—	残
ハステロイX	20.82	8.50	22.90	1.65	—	—	0.013	0.46	0.32	0.12	0.007	0.012	—	0.19	残
ハステロイXR	21.68	8.43	18.21	0.028	—	—	<0.002	0.064	0.014	0.071	0.004	—	—	0.54	残
64BC－5MW	6.97	4.51	—	20.04	5.62	3.96	0.34	—	—	0.22	—	—	—	5.10	残

表2　試料の熱処理

合　金	溶体化処理	時　効
インコネル617	1177℃×1h 空冷	1000℃×1，10，100，1000h，800℃×1000h， 900℃×1000h，1050℃×1000h，すべて空冷
ハステロイX ハステロイXR	1150℃×15min 水冷	800℃×1000h，900℃×1000h，1000℃×1000h， 1050℃×1000h，すべて水冷
64BC－5MW	鋳放し	900℃×500，1500，5000h，すべて水冷

2　試料の調整

耐熱合金中の析出物は単一でなく，しかもその組成，量，大きさが熱履歴などにより変化する。それら一連の析出物の状態分析を行うため，試料は**表2**に示すような熱処理を行った。

以上の熱処理によって生成した各種析出物を抽出し，あるいは抽出せずに組織観察により，同定あるいは定量を行った。

3　析出物の抽出法の検討

3．1　目　的

合金中の析出物の同定の最も直接的な方法は，析出物を抽出（できれば単離）して分析することである。このため金属材料中の析出物の抽出に関して極めて多くの研究[1]が行われ，特にその中でも炭化物は材料の諸性質を大きく左右するため，これについての研究[2]が最も多い。しかしそれにもかかわらず，合金中の析出物の一般的な抽出法はいまだ確立されていない。そこで本研究ではニッケル基耐熱合金中の炭化物についてのみでも，一般的な抽出法を見い出すことを目標とした。

3．2　実験方法

試料はいずれも15mmφあるいは13mm角で長さは70～100mmほどのものである。化学的抽出法にはこれらの棒を約2mm厚のディスクに切り出し，電解抽出法には棒のまま用いた。化学的抽出法としては，おもにハロゲン溶解法（10%臭素・メタノール溶液あるいは10%ヨウ素・メタノール溶液）を用いそれらの溶液中で超音波溶解し，ポアサイズ0.1μmのニュークリポアフィルターで不溶解残渣を捕集した。電解抽出法としては，おもに**表3**に示す電解液を用い，**図1**のような構成で，電解電位，電解時間を種々変えて行い，電解終了後試料を充分超音波洗浄し，試料表面の抽出残渣を電解液中に移し，先の化学溶解の際と同様にして捕集した。ただし電解液は調製時にあらかじめポアサ

表3　用いたおもな電解液

水溶液系	10%塩酸・1%クエン酸（または酒石酸）-水	①
	1%硫酸アンモニウム・1%クエン酸（または酒石酸）-水	②
	10%塩酸・メタノール	③
	10%塩酸・1%クエン酸（または酒石酸）-メタノール	④
非水溶液系	10%アセチルアセトン・1%テトラメチルアンモニウムクロライド・メタノール	⑤
	1%スルホサリチル酸・1%テトラメチルアンモニウムクロライド・メタノール	⑥

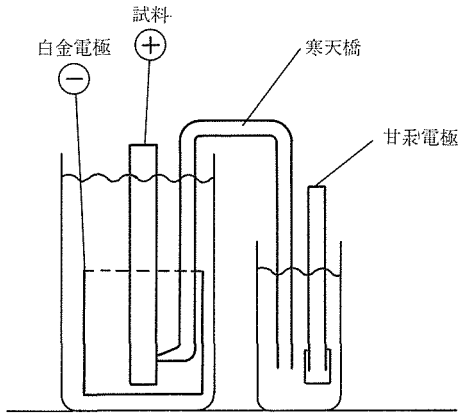


図1　電解装置

イズ0.1μmのミクロフィルターで沪過し，誤差の原因となる溶液中の不溶解物を取り除いた。

沪紙上に捕集された抽出残渣を乾燥後秤量し，析出物の〝みかけの含有率〟（抽出残渣量/試量溶解量）を求めた。この抽出残渣を用いて粉末法X線回析を行い相の同定を行い，また蛍光X線分析あるいは化学分析を行い組成を求めた。更に必要ならば抽出レプリカにより析出物を抽出し電子線回析を行い，組織写真上の析出物との対応づけを行った。

3．3　実験結果と考察

3．3．1　インコネル617

従来，本合金中の主析出物は$M_{23}C_6$タイプの炭化物であるとするMankinsら[3]の報告とM_6Cであるとする学振[4]の報告とがある。Mankinsらはインコネル617中の析出物の定量的抽出を狙い，電解液①及び②を用いている。ただしその電解条件は一切不明である。他方学振の報告は，臭素・メタノールによる化学溶解による結果である。

そこでまずこれらの報告にある3種類の抽出法により何が抽出されるかを調べた。電解条件は耐熱材料中の析出物の抽出として一般的な条件で行った。その結果を**表4**に示す。

表4から明らかなように，2種類の電解法では，みかけの含有率は同じとみてよく，得られた抽出物も同じで，ともに$M_{23}C_6$が主成分であり，M_6Cは認められなかった。これに反し，臭素・メタノールでの化学溶解では，みかけの含有率は電解法の場合の半分以下であり，定量的抽出法としては全く問題にならないことがわかる。しかし抽出物は，電解法では全く認められなかったM_6Cが得られ，しかもそれが主成分である。このように，析出物の状態分析として他の方法より定量的で厳密な手法とされている電解法で，特定の析出物が完全に失われてしまう場合があることが判明した。状態分析において，析出物の確認はその後のすべての研究の基礎となるものである。そこでこれ以降は，先にあげた化学的抽出法と電解抽出法のほかに，定量性が劣るため現在は重要視されていない各種の抽出法約15種も用いて，含有率にこだわらず，まず全析出物の確認を行った。その結果を**表5**に示す。

表5　インコネル617中の析出物

	析　出　物
ST材	M_6C, $M_{23}C_6$ Ti(C, N), MoC
1000℃ 1h	M_6C, $M_{23}C_6$ Ti(C, N), MoC
1000℃ 10h	M_6C, $M_{23}C_6$ Ti(C, N), γ′, MoC
1000℃ 100h	M_6C, $M_{23}C_6$ Ti(C, N), γ′, MoC
1000℃ 1000h	M_6C, $M_{23}C_6$ Ti(C, N), γ′, MoC

これら析出物のうちM_6C～γ′は組織観察との対応が付いたが，MoCは組織観察で認められなかった。これ

表4　抽出方法による抽出物の差

抽　出　方　法	抽　　出　　物	含有率(%)
電解液① 400mV vs SCE 電解液② 900mV vs SCE	$M_{23}C_6$, Ti(C, N), γ′, Mo～C	3.2 3.3
臭素・メタノール	M_6C, $M_{23}C_6$, Ti(C, N), γ′, Mo～C	1.4

(1000℃×1000h 時効材)

表6　抽出物の粒度とX線相対強度

サイズ(μm)	M_6C	$M_{23}C_6$	Ti(C,N)	γ′	MoC
分級前	vS	S	M	W	M
＞15	vS	W	S	vW	vW
15～10	vS	M	S	W	W
10～2	vS	S	M	W	M
2～0.1	vS	S	W	W	S

（1000℃×1000h 時効材）

$M_{23}C_6$とMoCは微細，Ti(C,N)は粗大析出物であることがわかる。M_6Cも粗大析出物であるが，抽出過程で砕けたものと推定される。

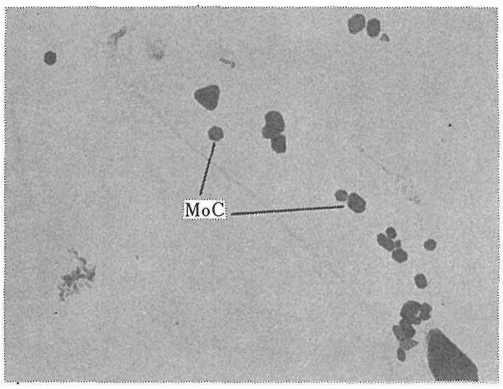


写真1　MoCの析出の一例。粗大析出物内にあるため，EPMAなどでは確認しにくい。

はMoCが極めて微細なためと考えられたので，抽出物を粒度別に分級し，そのX線強度を調べたところ**表6**のようであった。また抽出レプリカにより電子線回析を行ったところ，MoCは**写真1**のように粗大析出物の内部に存在することがわかった。これらのことより，MoCは本合金中に早い時期に微細粒子として析出し，これが核になって他の析出物が成長すると推定されるが，本題から外れるのでこれ以上の検討は行わなかった。

先に述べたように電解液①及び②ではM_6Cの抽出は不可能であるが，種々の電解液で電位を変えて抽出を行った場合，抽出量がどのようになるかの検討を1000℃×1000h材について行った。その結果，電解液④で1000mV vs. SCEの場合に抽出量が最大（5.1%）となったが，この場合もM_6Cは得られなかった。このように抽出量が多くても特定の析出物が完全に失われており，定量的抽出は不可能であった。そこで析出量の決定は後の組織観察によることとした。

3．3．2　ハステロイX及びハステロイXR

インコネル617の場合と同様に定量的抽出は不可能であったが，析出物を**表7**に示す。

ハステロイX及びXRとも，析出物の種類は同じであった。この場合の主析出物はインコネル617の場合と異なり，$M_{23}C_6$であった。

表7　ハステロイX及びハステロイXR中の析出物

	析出物
ST材	$M_{23}C_6$，M_6C，γ′
800℃ 1000h	$M_{23}C_6$，M_6C
900℃ 1000h	$M_{23}C_6$，M_6C，γ′ TiC，σ
1000℃ 1000h	$M_{23}C_6$，M_6C，γ′
1050℃ 1000h	$M_{23}C_6$，M_6C，γ′

3．3．3　64BC-5MW

64BC-5MWも定量的抽出はできなかった。析出物は**表8**のようで，主析出物はγ′であり，それと特異な形態をしたM_3B_2の析出が注目された。合金組織を**写真2**に示す。

表8　64BC-5MW中の析出物

	析出物
鋳放し材	γ′，M_3B_2，TiC
900℃ 500h	γ′，M_3B_2 TiC，Al_2O_3
900℃ 1500h	γ′，M_3B_2 TiC，Al_2O_3
900℃ 5000h	γ′，M_3B_2 TiC，Al_2O_3

3．4　小　括

いずれの合金についても，当初目標とした定量的抽出はもちろん，単離抽出も行えなかった。このため析出物の金属成分の分析は意味がないので行わなかった。しかし定量的抽出を重視し過ぎるとインコネル617中のM_6Cを見落したような例が起こり，スタートで重大

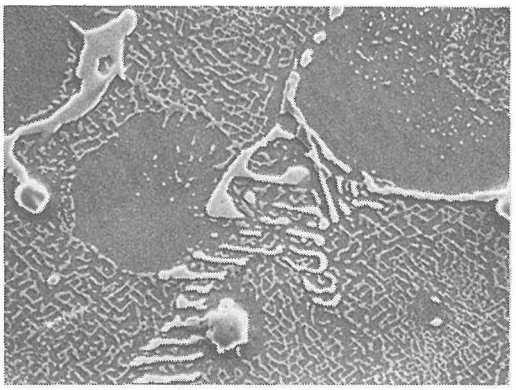


写真2　64BC−5MW中のM_3B_2

な誤りをおかすことを明らかにした。このインコネル617中の主析出物が，研究者により異なる報告がなされた理由を本研究で解明した結果，現在ではM_6Cが主析出物であることが広く認められるようになった[5]。

このように抽出による析出物の確認は，状態分析にとって不可欠であるが，定量的抽出特に複数の析出物の完全抽出は一般的に極めて困難であることが明らかとなり，この問題は抽出法による析出物の同定と，組織観察による析出量の測定及びEPMAなどによる組成分析との総合判断の必要が明確になった。

4　抽出した析出物の種類別確認及び定量

4．1　目　的

上述のように合金中の複数の析出物を定量的に単離して抽出することは困難である。定量性を無視すれば単離可能なものもある。また混合物として抽出し，その後それに対して化学的処理を行えば，これも定量性を考えなければ分離可能の析出物がある。他方耐熱合金の耐酸化性の向上に伴い，合金の耐薬品性も格段に向上し，試料の化学溶解あるいは電解が困難となり，したがって分析用試料として多量の抽出物を得ることは容易ではない。そこでなるべく微量の抽出物を用いて種類別の確認及び定量をすることが要求されてきた。

このためこれらの分析手法は貴重な分析試料を消費しない非破壊的な手法が望ましい。まず同定のためには，X線回析あるいは電子線回析などにより，微量の試料を用い非破壊的に行う手法が確立されているのでここではとりあげず，主として組成分析の手法を検討した。

蛍光X線分析法は平均組成を求める分析法であり，EPMAは局所の組成を求める分析法であるが，両者ともに固有X線の発光を利用する相対分析法であり，分析試料と類似の組成及び形態の標準試料系列が得られるならば，極めて正確な分析結果が得られることはよく知られている。

しかし，新しい合金の開発過程における合金の分析や抽出された析出物の分析の場合には標準試料を調製することは経費，時間を考慮すると不可能に近い。そこで，標準試料の代わりにX線に関する基本的なパラメータから数値計算により検量線を求める方法の検討を行った。

4．2　蛍光X線分析における数式モデルの検討

数式モデルはSherman[6]，白岩[7]及びLaguittton[8]などにより提案されているが，これらのモデルが実用分析への応用の可能性を調べるために，X線源に単色X線を用いて検討を行った。その典型的な例を**図2**，**図3**及び**図4**に示す。

このようにFe-Cr系試料においてCuK_α線をX線源，FeK_α線を分析線に選定すれば図2に示すような励起効果（第2次の蛍光X線強度）を考慮しなくてもよいが，CrK_α線を分析線とする場合には図3に示すように，実測値（・印）と計算値（曲線(a)）に大きな差を生ずる。しかし励起効果を考慮してこれを計算に入れると曲線(b)のようになって，実測値と計算曲線とが一致することが明らかとなった。

図4は第2次の蛍光X線が発生しないような条件，（X線源にFeK_α線を使用）で求めた曲線と実測値を示したものである。このことから測定条件の厳しい選択を行えば励起効果を考慮しないで済むが，X線光学系が複雑になり汎用性に欠けるので，計算は複雑になるが励起効果を含めた数式モデルを採用して汎用性を持たせることにした。

以上の結果からバルク状試料については，X線に関する基本パラメータから検量線を計算によって求めることが可能であることが明らかとなった。

そこで合金中から析出された析出物の分析にも上述の手法が応用できると考えられるのでこれについて検討を行った。炭化物，窒化物，硼化物，金属間化合物などの析出物は合金の耐食性の向上とともに抽出は困難になり，100mg程度の抽出物で全元素の分析のほかX線回析などの分析にも使用されるので非破壊分析でなければならない。そこで抽出物をメンブランタイプのフィルター上に捕集して分析する方法について検討を行った。

この方法においては，フィルター上の析出物の量が$100\mu g/cm^2$以下で，かつX線源が一定であれば検量線

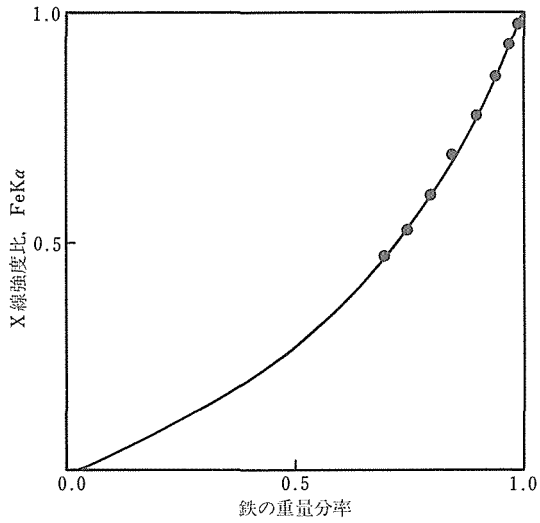


図2　鉄クロム系試料のFeK_α線強度と鉄濃度との関係
X線源：CuK_α線
・：実測値

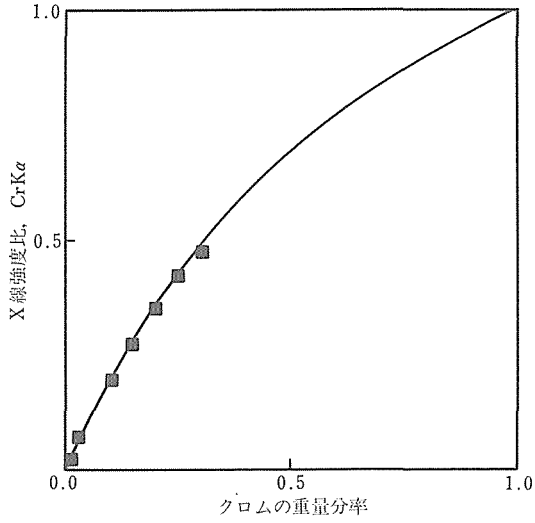


図4　鉄クロム系試料のCrK_α線強度とクロム濃度との関係
X線源：FeK_α線
・：実測値

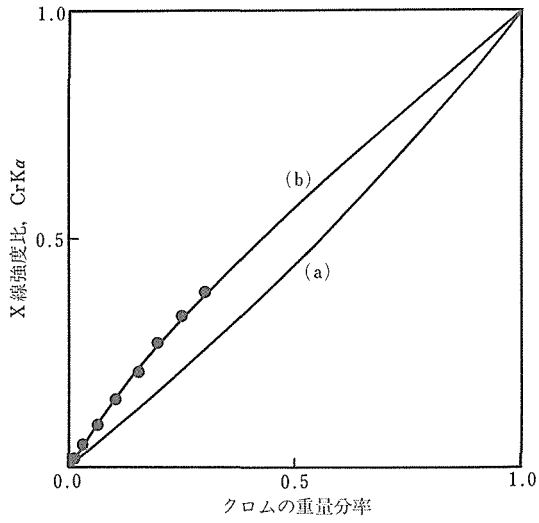


図3　鉄クロム系試料のCrK_α線強度とクロム濃度との関係
X線源：CuK_α線
・：実測値

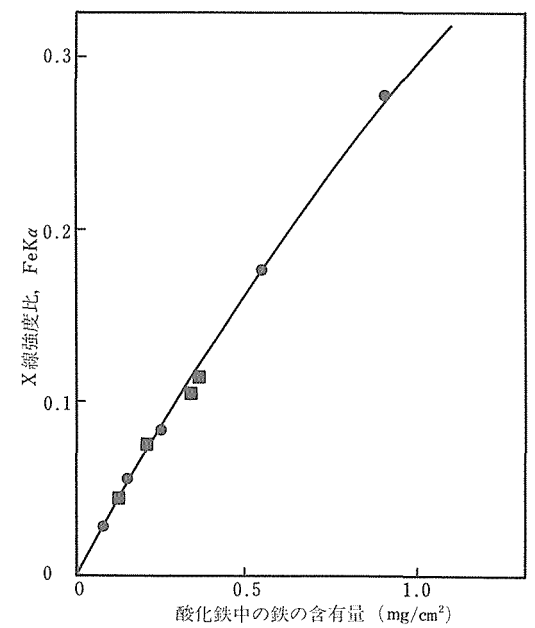


図5　酸化鉄のFeK_α線強度と鉄濃度との関係
X線源：Auターゲット
• Fe_2O_3系
▪ $0.5NiO\text{-}0.5Fe_2O_3$系

の勾配はマトリックスに独立であることが明らかとなった。この方法により求めた検量線の一例と抽出された析出物の分析結果の一例を**図5**及び**表9**に示す。

以上の結果から，検量線の算出に用いる数式モデルとしては第2次の蛍光X線強度まで考慮すれば充分であり，厳選されたパラメータを用いれば，標準試料を用いることなく，蛍光X線分析が可能なことがわかった。

表9　電解抽出した析出物の分析結果

試料番号	元素	X線強度比	分析結果(mg/cm²)		誤差
			X線	化学	
A－1	Ni	0.02348	0.073	0.076	−0.003
	Cr	0.00092	0.0023	0.0024	−0.0001
	Co	0.00183	0.0059	0.0056	0.0003
	Ti	0.00343	0.0074	0.0069	0.0005
	Al	0.00345	0.0060	0.0067	−0.0007
	Ta	0.00269	0.0053	0.0048	0.0005
	W	0.00318	0.0067	0.0068	−0.0001
A－2	Ni	0.04816	0.15	0.15	0.00
	Cr	0.00181	0.0046	0.0048	−0.0002
	Co	0.00375	0.012	0.011	0.001
	Ti	0.00664	0.015	0.014	0.001
	Al	0.00851	0.015	0.014	0.001
	Ta	0.00539	0.010_8	0.009_7	0.001_1
	W	0.00619	0.014	0.014	0.000

4．3　蛍光X線分析用プログラムの開発

蛍光X線分析装置にはEDX型とWDX型のいずれの型でも標準的な装置ではX線源にX線管を用いているので，X線源として連続X線を考えねばならない。したがって分析元素に関するパラメータはX線分析の全エネルギー領域にわたって必要になる。このような大量のデータを計算のたびにインプットすることは，実用上非常に不便であるから，基本パラメータに関するデータベースを構築し，必要に応じて内外挿により計算に利用できるようにした。その結果インプット・データはX線管の種類，印加電圧，X線光学系に関する装置定数，分析線の名称及びそれらの相対強度だけに減少した。

このプログラムによりパーマロイ・フィルムの厚さと組成の同時分析を行った結果を表10に示す。

表10　鉄ニッケル合金薄膜の分析結果

	元素		Fe	Ni
	測定線		Kα	Kα
X線強度比	測定値		0.3853	0.2247
	計算値	一次X線のみ	0.3478	0.2261
		二次X線のみ	0.0394	0
		合計	0.3872	0.2261
含有量(%)	標準値		49.8	50.2
	計算値		49.6_7	50.3_2
厚さ(mg/cm²)	標準値		3.18	
	計算値		3.26	

このプログラム（MACXF1）により耐熱鋼及びそれから抽出された析出物の組成が迅速に求められるようになった。

4．4　EPMAによる析出物の直接分析

この分析法も前述の蛍光X線分析法のX線源の代わりに細く絞った電子線を励起源として使用するX線分析法の一種であるから，分析線強度から分析元素の濃度を求めるためには蛍光X線分析法と同様に検量線が必要である。しかしこのように微小部分析用の標準試料を用意することは蛍光X線分析よりも更に困難であるから，基本パラメータを用いる検量線作成法（ZAF補正法）を検討した。

Beaman[9]らは種々のZAF補正法を検討して「重元素領域の分析には問題はないが，軽元素領域には問題が多い」と指摘している。ところが耐熱合金中の析出物の分析においてはO，N，C，Bなどの超軽元素の分析が極めて重要である。そこで析出物として炭化物と硼化物をとりあげ，補正法におけるモデル及び分析条件の検討を行った。

ZAF補正の立場からは，過大なover voltage ratioで測定を行うことは好ましくないが，装置上の制約から10kV以下では測定不可能であった。種々のZAF補正モデルを検討した結果，析出物の分析には表11のものが好結果を与えた。

表11　採用したモデル

補正項	モデル名
ストッピング・パワー	Philibert & Tixier[10]
平均イオン電圧	Dumcumb[11] & Reed
後方散乱損失	Dumcumb[12]
吸収	Simple Philibert[13][14]
蛍光	Reed[15]

表12　ホウ化クロム（CrB）の分析結果

元素	分析線	加速電圧(kV)	K比	重量(%)	原子(%)
Cr	Kα	20	0.8318	83.4_6	51.1_9
B	Kα	20	0.0391	16.5_5	48.9_2
		10	0.0710	16.7_2	49.1_6

ただし，加速電圧を20kV以下に設定すれば連続X線による蛍光補正の効果は非常に小さいので無視することにした。上述のモデルと4.3で述べたデータベースを利用して硼化クロム（CrB）を分析した結果を表12に示す。この結果はクロム対硼素の原子比が1：1

になるべきところが1：0.96となった。試みに広く利用されているMAGIC Ⅳにより求めたこれの原子比は1：0.85であった。このように硼化物中の硼素の定量においてMAGIC Ⅳの分析誤差が15%もあったものが本法では誤差が5%以下に改善され，実用上大きな進歩といえるであろう。

同様に炭化物の分析結果の一例を**写真3**及び**表13**に示す。表13の分析結果は写真3中の□印の所を分析したもので，この結果から□印の析出物はMC型の炭化物であると同定できた。同様にしてM_6C，$M_{23}C_6$などの炭化物が正確に組織内で同定可能となった。

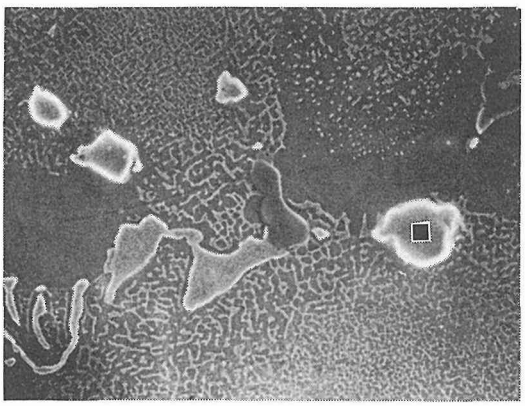


写真3　分析部の組織写真（2次電子線像）
□印：分析部分

表13　炭化物分析の一例

元素	重量（%）	原子（%）
Mo	8.24±0.44	3.57±0.12
Cr	0.47±0.03	0.37±0.02
Al	0.06±0.01	0.09±0.02
Ni	2.77±0.17	1.96±0.16
W	32.11±1.81	7.26±0.55
Ti	40.78±1.20	35.40±0.37
Co	0.94±0.01	0.66±0.02
C	14.64±0.34	50.69±0.23

±X.XX; 2σ限界（64BC-5MW, 900℃×5000h）

4．5　小　括

数mgオーダーの抽出物でもフィルター上に捕集し，蛍光X線分析をすることにより，かなり精度よく定量分析が行えるようになった。更に進んで，析出物を抽出することなく，蛍光X線分析とほぼ同様の補正計算を用いて，EPMAにより析出物の組成分析を行えることを明らかにした。ただしこの場合は装置上の制約及び分析結果の信頼性から，析出物の粒子サイズとして約2μmが下限であった。

5　組織観察による析出物の定性及び定量

5．1　目　的

これまで述べてきたように，状態分析においては各析出物の析出量を知ることが要求されているが，合金の高性能化につれ析出物の定量的抽出は次第に困難になっている。そこで析出物を抽出することなく，組織観察により各析出物ごとの析出量を求めることを検討した。このようなことが可能となるためには，組織写真上の〝もの〟と析出物の種類との対応付けが何らかの方法でできていることが前提となる。従来から析出物の形態，エッチングした場合の光沢，濃淡などにより判別することは行われていた。先のインコネル617の場合光学顕微鏡観察でTi（C，N）はその形態，光沢とから判別できたが，M_6Cと$M_{23}C_6$両者を区別することはできなかった。

5．2　析出物の判別

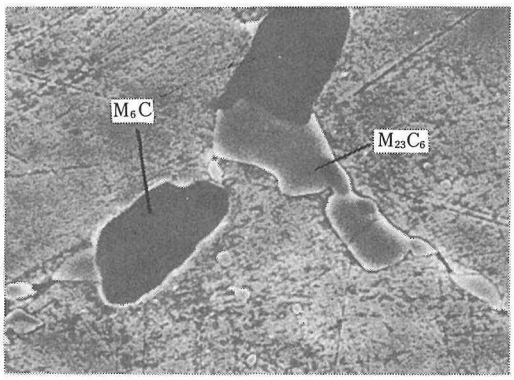


写真4　インコネル617の析出物（二次電子線像）

カーリング液で腐食したインコネル617の析出物のEPMAによる特性X線像の解析により，光学顕微鏡観察では全く同一と判定されるにもかかわらず元素組成が大幅に違う析出物が存在することが判明した。この析出物の二次電子線像は**写真4**に示すように明暗2種類のものが混在している。この析出物はEPMAによる分析の結果，明るい部分はM_6C，暗い部分は$M_{23}C_6$であることがわかった。このようにインコネル617中のおもな析出物は組織観察により区別することが可能となった。他の析出物，γ'とMoCは極めて微細なため，上記3種類の主要析出物と同拡大率では認められず，

高倍率の写真により初めて識別できた。しかしこれについては次項に述べるような別の問題が生じた。ハステロイX，XR及び64BC-5MWについても同様にして，それぞれの主析出物を区別することができた。

5．3　析出量の測定

インコネル617中のTi(C,N)についてはノーエッチング試料の光学顕微鏡写真を，M_6Cと$M_{23}C_6$はカーリング液で腐食した試料の走査型電子顕微鏡（SEM）の二次電子線写真を用いて，日本レギュレーター㈱製の画像解析装置によりその析出物の面積率を測定し，それと組成分析より得られたデータを用いて析出量（重量%）を求めた。その結果を**表14**に示す。この値の信頼性については次のように考えられる。まずM_6Cと，$M_{23}C_6$測定のためにエッチング試料を用いている。カーリング液によりマトリックスあるいは炭化物のいずれが多く腐食されるか不明であるが，これにより炭化物の面積が減少している可能性が考えられる。次に面積率から重量率を求めるために，各析出物の組成とその理論密度を用いており，その値がどの程度確かかが不明である。このような手法で重量率を求める場合，抽出結果との照合により，その手法の評価をすべきものであるが，先に述べたように定量的抽出が不可能であったためその比較はできなかった。そこで次のような仮定を置いてM_6Cと$M_{23}C_6$の理論的な析出量を求め，それとの比較を行った。Ti(C,N)はTiNとする。合金中の炭素はすべてM_6Cと$M_{23}C_6$になる。M_6C，$M_{23}C_6$の組成はこの時効温度，時間範囲内ですべて同じで，M_6Cは$Mo_{2.26}Cr_{1.30}Fe_{0.03}Ni_{1.90}Co_{0.52}C$であり，$M_{23}C_6$は$Mo_{2.46}Cr_{15.04}Fe_{0.06}Ni_{4.25}Co_{1.19}C_6$である。このようにして求めた計算値と実測値とを比べたものを**表15**に示す。

表14　インコネル617中の析出物の量（重量%）

処理条件	M_6C	$M_{23}C_6$	Ti(C,N)
900℃ 1000 h	1.33	0.63	0.43
1000℃ 1000 h	1.38	0.33	0.41
1050℃ 1000 h	1.10	0.47	0.32

実際には炭素はマトリックス中にも固溶し，TiC，MoCともなるので計算で得られた炭化物量は多めに見積もられている。このことを考慮すると，この実測値はそれほど大きな誤差はないものと考えられる。しかし状態分析としては到底満足できる値ではない。そこで今後精度を向上させるために次のようなことが考えられる。a）各析出物の面積率測定精度向上のため，ノーエッチング試料についての測定，b）炭素の存在率の正確な測定，c）密度などの物理データの検討，などである。

表15　インコネル617中のM_6C及び$M_{23}C_6$の計算値（重量%）

処理条件	M_6C	$M_{23}C_6$	合計(a)	測定値(b)	b/a
900℃×1000 h	1.41	0.67	2.08	1.93	0.94
1000℃×1000 h	1.85	0.44	2.29	1.71	0.75
1050℃×1000 h	1.48	0.63	2.11	1.57	0.74

他方γ'，MoCなどの微細析出物についての析出量の測定は高倍率の写真により識別は可能であるが，写真の解像力，画像解析装置の分解能の制約から，数値を求めることはできなかった。現段階では実寸で2 μm以下のものについての析出量の測定は不可能である。

6　まとめ

ニッケル基耐熱合金中の析出物の状態分析のための分析手法の開発を行い次のような結論を得た。

(1) 合金中の析出物の同定のためには各種の異なる抽出手法を用いて確認を行うことが必要である。これを行わないと，ある特定の析出物を見落す場合がある。

(2) 析出物の定量的抽出は極めて困難であり，場合によっては可能という程度である。抽出法は全析出物の確認のための手段と考えるべきである。

(3) 定量的抽出は困難であるが，単離抽出は可能である。抽出物を蛍光X線分析し，各種の補正計算をすることにより，標準試料を用いることなく析出物の組成を精度よく求めることができるようになった。

(4) 析出物を抽出せず，EPMAの測定から上の蛍光X線分析の場合と同様な補正計算を行うことにより迅速に組成分析が行えるようになった。この場合の粒子サイズの下限は2 μmである。

(5) 組織写真の画像解析によって析出量（面積率）を求めることは可能である。しかしこれより重量率を求めるためには更に研究が必要である。画像解析で測定可能な粒子サイズの下限は2 μmである。

なおこの研究途上で明らかとなった諸問題点は，ノーエッチング試料の組成像が観察撮影できるようなSEMの改造，画像解析装置及びEPMAの設置などとして具体化され，「高効率ガスタービンの研究開発」「耐熱合金中の析出物の状態分析に関する研究」へと引継

がれて発展しつつあることを付記しておく。

謝　辞

本研究を遂行するにあたり，画像解析装置の使用に便宜をはかって下さった東洋インキ製造㈱，稲葉公誌氏，SEM改造のため努力して下さった当所物理分析室，田村良雄室長に深甚の謝意を表します。

参考文献

1) 例えば Collins, H. E.: Trans. ASM., 62 (1969), 82., 若松茂雄：鉄と鋼，57 (1971), 656.
2) 最新のもの一つだけ示すと，成田貴一：鉄と鋼，66(1980), 2119.
3) Mankins, W. L., Hosier, J. C. and Bassford, T. H.: Met. Trans., 5 (1974), 2579.
4) 日本学術振興会：第122，123委員会合同，高温ガス炉耐熱材料研究会，調査報告書，第2集 (1974)；第3集(1976).
5) Mankins, W. L.: Private communication, (1978). Kihara, S., Newkirk, J., Ohtomo, A. and Saiga, Y.: Met. Trans. A, 11A (1980), 1019.
6) Sherman, J.: Spectrochim. Acta, 11 (1959), 466.
7) Shiraiwa, T. and Fujino, N.: Japan. J. Appl. Phys., 5 (1966), 886.
8) Laguitton, D. and Mantler, M.: Advan. X-ray Anal., 20 (1977), 515.
9) Beaman, D. R. and Isosi, J. A.: Anal. Chem., 42 (1970), 1540.
10) Philibert, J. and Tixier, T.: Brit. J. Appl, Phys., D 1 (1968), 685.
11) Duncumb, P. and da Casa: X-ray Optics and Microanalysis, Springer-verlag, Berlin (1969) P. 146.
12) Duncumb, P. and Shields, P. K.: Brit. J. Appl. Phys. 14 (1963), 617.
13) Philibert, J.: X-Ray Optics and Microanalysis, Academic Press, New York, (1963), P. 379.
14) Heinrich, K. F. J.: The 2nd Conference on EPMA Extended Abstract, (1967).
15) Read, S. J. B.: Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965), 913.

研究発表

（口　頭）

1) 標準試料を用いない合金類の蛍光X線分析，大野勝美，第15回X線分析討論会，53.9.
2) 鋳造Ni基耐熱合金中の炭化物，ホウ化物の組織観察による分析，清川政義，高橋　務，松島忠久，渡辺　亨，森本一郎，日本金属学会，53. 10.
3) 蛍光X線分析における Fundamental Parameter 法プログラム，大野勝美，応用スペクトロメトリー東京討論会，53. 9.
4) 蛍光X線分析法によるフィルター上の微量金属の定量，大野勝美，藤原　純，森本一郎，日本金属学会，53. 10.
5) Standardless Determination of Some Heavy Metals in Particulate Matters by X-Ray Fluorescence Spectrometry, Ohno, K., 30th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1979. 3. Pittsburgh, U. S. A.
6) 鋳造耐熱合金中の析出物の電解抽出，松島忠久，高橋　務，清川政義，森本一郎，渡辺　亨，日本金属学会，54. 4.
7) 耐熱合金中析出物の定量分析における ZAF 補正法について，清川政義，大野勝美，松島忠久，森本一郎，日本金属学会，54. 10.
8) ファンダメンタル・パラメーター法による耐熱合金中の抽出物の蛍光X線分析，大野勝美，藤原　純，松島忠久，森本一郎，日本金属学会，54. 10.
9) ニッケル基合金中析出物の組織観察法と抽出法による定量，高橋　務，松島忠久，森本一郎，日本金属学会，54. 10.
10) Fundamental Parameter 法による補正係数の計算法，大野勝美，藤原　純，第16回X線分析討論会，54. 9.
11) ZAF 補正法とその適用性，大野勝美，第17回X線分析討論会，55. 9.
12) 標準試料を用いないNi基耐熱合金中のHf，Ta など重元素の蛍光X線分析，大野勝美，藤原　純，森本一郎，日本金属学会，55. 10.
13) Fundameutal Parameter 法による補正係数の計算とその応用，大野勝美，応用スペクトロメトリー東京討論会，55. 10.

（誌　上）

1) Analysis of Precipitated Phase in Heat Treated Inconel Alloy 617, Takahashi, T., Fujiwara, J., Matsushima, T., Kiyokawa, M., Morimoto, I. and Watanabe, T., Trans. ISIJ. 18 (1978), 221.
2) Determination Without Standards of Small Amounts of Melal Compounds on Microfilters by X-Ray Fluorescence Spectrometry, Ohno, K., Fujiwara, J. and Morimoto, I., X-Ray Spectrometry, 8 (1979), 76.
3) X-Ray Fluorescence Analysis Without Standards of Small Particulates Extracted from Super Alloys, Ohno, K., X-Ray Spectrometry, 9 (1980), 138.

金属材料等へのアイソトープの利用に関する研究

経常研究
金属化学研究部
前橋陽一*，加賀屋　豊
製錬研究部
亀谷　博
昭和50年度～昭和55年度

要　約

非密封ラジオアイソトープの金属材料への利用に関する研究として，当研究所で既に施行されている非鉄金属の製錬のうち硫化銅の製錬反応を採りあげた。

本製錬反応においては硫化銅中の硫黄の酸化挙動を知ることが製錬方法の改善を進めて行く上で重要である。しかし，硫黄の酸化は生成する酸化物の化学種が多く，また硫化銅製錬のように銅・鉄イオンが共存する場合，その分離・分析は極めて困難である。更にまた，硫化銅製錬の場合，硫化銅が製錬される際に生じる硫黄中間酸化生成物と硫化銅を溶解する溶液中の成分化学種が同一の場合，一般の手法では識別が困難であり，ラジオアイソトープの利用を必要とする。

次に製錬過程で逐次試料を採取し，少量の試料で分析を行う方法として薄層クロマトグラフィを用いることとした。薄層クロマトグラフィにおいても，呈色反応では検出不能な化合物イオン，例えばCl^-存在下の$S_2O_3^{2-}$，$S_3O_6^{2-}$，などもラジオアイソトープを用いることにより識別できた。

研究としては，まず硫化銅の製錬過程で生成すると予測される各種硫黄酸イオンに対する薄層クロマトグラフィ用展開溶媒の選定であり，エタノール・ブタノール・水系が比較的良好であることを見出し，各種硫黄酸イオンのシリカゲル薄層上の移動率及び濃度・共存元素の及ぼす効果について明らかにした。

硫化銅の無電源懸濁反応においては，反応の極めて初期より$S_2O_3^{2-}$が一貫して生じることを明らかにし，反応式を予測した。

また，陽極酸化反応においては，反応時の硫黄の溶解状況を明らかにし，硫黄酸化における中間生成物の生成状況を明らかにし，生成物が$S_3O_6^{2-}$又は$S_4O_6^{2-}$であることが推定できたが，これの同定は現在検討中である。また，この反応で生ずるS^0の析出には溶解したCuSのみが移行し，当初液中に存在したSO_4^{2-}よりの移行のないことを明らかにした。

1　緒　言

ラジオアイソトープの有する特性を利用し，他の手法では実施困難な金属材料等の研究開発の推進を行うのが本研究の目的である。本趣旨にのっとり，当研究所において研究推進中の非鉄金属，特に硫化銅の懸濁電解法に関し製錬時の反応過程の究明への適用を試みた。

硫化銅の製錬においては硫黄の酸化が検討すべき重要な反応の一つであるが，硫黄は多種の酸化形態を有しており，反応過程でいずれが生じたかを分離し，同定することは一般の方法では極めて困難である。黄らによる精力的な研究[1]があるが，筆者らが対象とした硫化銅の製錬のように銅・鉄イオンを含む場合には適用できない。また，硫化銅の湿式製錬においては，一般に硫黄の最終酸化物である硫酸イオンを含む液中で行われるため，反応過程において生成した硫黄中間生成物が原料の硫化銅に起因するものか，あるいは反応

＊現在検査技術コンサルタンツ

溶液中に当初存在した硫酸イオンからのものかを区別することができない。

筆者らは放射性硫黄^{35}Sを用いることにより，硫化銅の製錬反応過程でのこれらの事項の解明を試みた。すなわち，硫化銅又は反応溶液中の硫酸イオンを放射性硫黄でラベリングし，反応過程で生じる硫黄中間酸化生成物（以下中間生成物という）の放射能を測定することにより，この中間生成物の出所を明らかにした。

また，この中間生成物は銅・鉄イオンなどと共存するため，湿式分析により直接分離同定はできず，また反応過程での変化を逐次知るため，採取試料の量が少ないことを必要としたので，薄層クロマトグラフィによる分離を行い，酸化化学種を展開時の移動率及び呈色反応により推定した。薄層クロマトグラフィを行うためには1回10μl程度以下の採取でよいが，硫黄の溶解度測定その他の試験のため1回2～4 mℓを採取した。これは反応液全量の約1％以下である。分離した生成物を直接同定するため蛍光X線分析法の適用も試みているが感度不足のため充分な結果を得られていない。

更に，放射性硫黄を用いることにより，他法では測定困難な硫化銅の反応初期における溶液中への微量の溶解及び反応過程中の溶液中での溶解量の変化を知ることができた。

なお，本研究の遂行に当りまず問題となる薄層クロマトグラフィにおける展開溶媒の選定を行い，次いで生成を予測される各種硫黄酸化物イオンの展開挙動，共存元素の効果を調べ，硫化銅製錬反応への適用を試みた。取り扱った硫化銅製錬反応は塩基性溶液における無電源懸濁電解及び酸性溶液中での陽極酸化反応である。

2　硫黄酸素酸イオンの薄層クロマトグラフィによる分離

2．1　装置及び方法

薄層シリカゲルプレートはシリカゲルリプレート(ヤマト科学製，層厚0.2mm）を用い，20℃における上昇法により行った。本シリカゲルプレートは活性化の効果が認められない型であるので，温度20℃湿度40％の室内に1週間以上保持したものを用いることとした。使用プレート間の性能の均一さを知るため標準試料の同時展開を行った。標準試料としては0.3mol/l$Na_2S_2O_3$及び0.35mol/l$Na_2S_4O_6$を用いた。

展開槽はガラス製円筒型（直径80mm，高さ300mm）を用い，その中に試料を滴下したシリカゲルプレートを吊し，溶媒溶液で飽和したAr中で展開を行わせた。シリカゲルプレート上への試料の滴下・乾燥はAr雰囲気中で行った。展開位置及び形状の検出は，呈色反応，薄層用2 πガスフロカウンター（アロカ製）及びオートラジオグラムによった。

2．2　展開溶媒の選定

硫化銅の製錬反応において生成が予測される中間生成物は横須賀[2]，田坂[3]らの報告に見られるように，チオ硫酸，ポリチオン酸及び硫酸イオンである。筆者らはこれら各イオンを対象として展開溶媒の選定を行った。

硫黄酸素酸イオンについて提示されている展開溶媒は極めて多い。[4)~11)] 筆者らはこれらの各溶媒を含め，シリカゲルプレート上で適当な移動率（R_f）及び展開形状を与えるものを選定した。試験した溶媒のうち良い結果の得られたもの及び代表的なものを**表1**に示す。同表より推定されるように本研究で生成が予測されるポリチオン酸イオンは一般にチオ硫酸イオンより移動率が大きいので，チオ硫酸イオンのR_fが低目に，かつR_f上下限間の狭いものがよく，No.44溶媒を使用することとした。**写真1**は^{35}Sを含むチオ硫酸イオンの展開時のオートラジオグラムの例である。まとまりは，No. 43溶媒がよいが，移動の位置はNo. 44溶媒がよい。

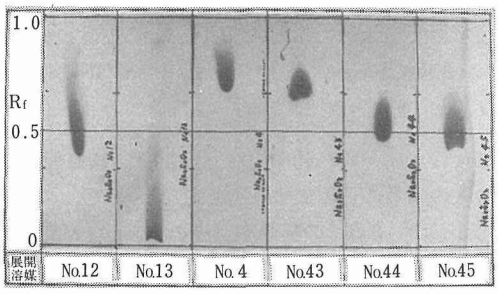


写真1　$^*S_2O_3^{2-}$イオンのオートラジオグラム

2．3　硫黄酸素酸イオンの移動率

反応溶液中に当初存在するイオンはS^{2-}及びSO_4^{2-}であり，反応過程で生成すると思われるイオンは$S_2O_3^{2-}$，$S_3O_6^{2-}$，$S_4O_6^{2-}$，SO_3^{2-}，HSO_3^-，及びSO_4^{2-}である。これらのうち$S_3O_6^{2-}$以外はいずれも市販特級試薬のナトリウム塩を使用した。$S_3O_6^{2-}$は市販の$KHSO_3$とSCl_2とより作成した[12)]。滴下量は1～10μlについて行った。また，放射性硫黄を有する化合物としては$^*S^{2-}$，$^*S_2O_3^{2-}$（outer, inner），$^*SO_3^{2-}$，$H^*SO_3^-$及び$^*SO_4^{2-}$のナトリウム塩を使用した。

表1　展開溶媒と展開結果

展開溶媒No.	展開溶媒組成(容量比) アセトン	メタノール	エタノール	イソプロパノール	ノルマルブタノール	酢酸カリW%	H_2O	pH	展開時間(min)*	移動率 Rf SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	** $S_nO_6^{2-}$
12	13	—	—	—	3	—	4	7.5	120－130	—	—	.38－.60	—
13	13	—	—	—	3	0.5	4	9.3	110－120	0	0	.05－.50	—
9	13	—	—	3	—	0.5	4	9.5	100－110	—	0	.00－.60	—
4	—	12	—	—	4	—	4	7.2	100－130	—	0	.67－.80	—
41	—	8	—	—	4	—	4	7.2	110－120	—	0	.50－.80	—
42	—	4	—	—	4	—	4	6.9	180－190	—	—	.67－.85	—
43	—	4	—	—	4	0.5	4	8.5	190－200	.65－.73	.70－.75	.65－.80	.00－.93
44	—	—	4	—	4	0.5	4	8.3	220－240	.32－.50	.43－.53	.47－.65	.50－.90
48	—	—	4	—	4	—	2	8.1	190－210	—	0	.05－.40	—
49	—	—	4	—	4	0.5	2	9.0	210－220	—	—	.05－.40	—
50	—	—	4	—	4	1	2	9.0	220－240	—	—	.05－.40	—
45	—	4	—	—	4	—	1	7.6	130－140	—	—	.42－.70	—
47	—	—	4	—	4	—	1	7.8	180－190	—	—	.00－.25	—
46	—	—	—	4	4	—	1	8.2	240－250	—	—	.00－.15	—
	アセトン	アンモニア	ジオキサン		ブタノール	酢酸							
2	16	4	—	—	—	—	—	9	60－90	—	0－.05	.05－.10	—
7	3	1	6	—	—	—	1	10.8	90－100	—	—	.40－.50	—
3	—	—	—	—	1	1	1	—	150－160	0－.05	—	—	—
6	2	—	—	—	1	—	1	—	110－120	—	0	.50－.80	—

＊展開距離15cm　　＊＊$S_nO_6^{2-}$はH^+，他はNa^+共存時でRf数値中－は展開の上限下限を示す。

これらイオンの移動率の確認は呈色，放射能測定またはその両者の併用により行った。

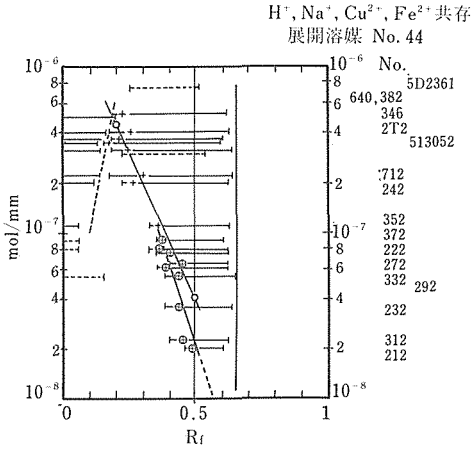
2．3．1　SO_4^{2-}の移動率（Rf）

展開時のSO_4^{2-}の確認はロジゾン酸バリウムの噴霧による脱色反応を利用した。また最高濃度位置はオートラジオグラムの濃度測定によった。

結果は図1に示すように上限はほぼ一定でRf 0.65であるが下限は濃度とともに下方に下がる。放射能測定による濃度最高位置（図中＋印）は下寄りに生じる。これに銅あるいは鉄イオンが共存する場合Rf 0～0.2の間に銅あるいは鉄イオンが分布し，これと共存してSO_4^{2-}の存在も認められた。これらは$CuSO_4$あるいは$FeSO_4$の形で展開したものと思われる。このことは，H_2SO_4の展開の場合にも同様の現象が認められた。

2．3．2　$S_2O_3^{2-}$の移動率（Rf）

展開時の$S_2O_3^{2-}$の検出は$AgNO_3$水溶液噴霧による着色反応により，最高濃度位置はオートラジオグラム



⊕　濃度最高位置1 μl
＋　〃　10μl
…　呈色反応またはイオン色による斜線共存時のSO_4^{2-}の上限(概略)

図1　SO_4^{2-}濃度と展開範囲

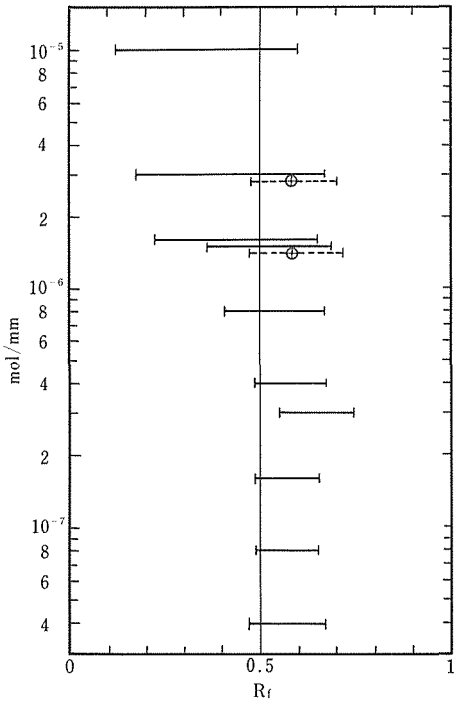


図2　$S_2O_3^{2-}$濃度と展開範囲

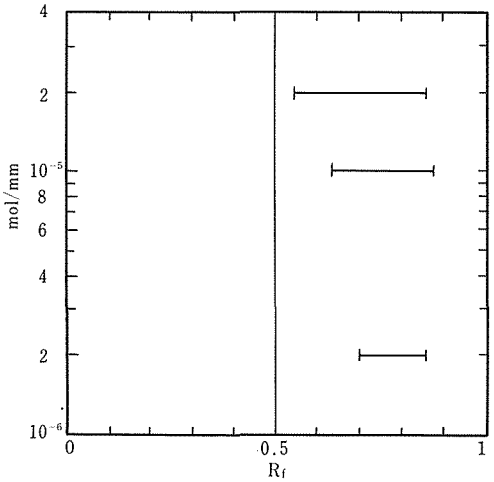


図3　Cl^-濃度と展開範囲

の濃度測定によった。

図2に濃度による影響を示す。上限はRf0.65～0.7で一定であり，濃度の増加とともに下限は下がるが，最高濃度位置はほぼRf0.6を示している。銅・鉄イオンの存在による原点近傍の展開は認められないが，$S_2O_3^{2-}$の呈色検出法の特徴としてCl^-の存在により呈色障害を受ける。Cl^-の展開域は図3に示すようにRf 0.7～0.9であり，濃度の増加とともに下方に広がるため，$S_2O_3^{2-}$の呈色の上端が隠されることとなる。したがって$S_2O_3^{2-}$の検出は放射性同位元素の使用を必要とする。

2．3．3　$S_3O_6^{2-}$，$S_4O_6^{2-}$の移動率（Rf）

$S_4O_6^{2-}$はナトリウム塩として入手可能であるが，$S_3O_6^{2-}$は各自調製をしなければならず，また，作製の原料であるSCl_2の取り扱いが極めて面倒であるため，濃度変化の影響を知る試験は$S_4O_6^{2-}$によった。$S_3O_6^{2-}$及び$S_4O_6^{2-}$の検出は$S_2O_3^{2-}$と同じ$AgNO_3$溶液噴霧によった。

$S_4O_6^{2-}$の展開域は図4に示すように濃度に関係せず，Rf0.75～0.85位である。$S_3O_6^{2-}$は同一濃度の場合わずかに下がるが大部分$S_4O_6^{2-}$と重なるので本法のみでは識別困難である。蛍光X線法も利用したが展開後の試料の充分な量が得られないため検知できなかった。その後試料の多量採取法を開発し解析計画中である。

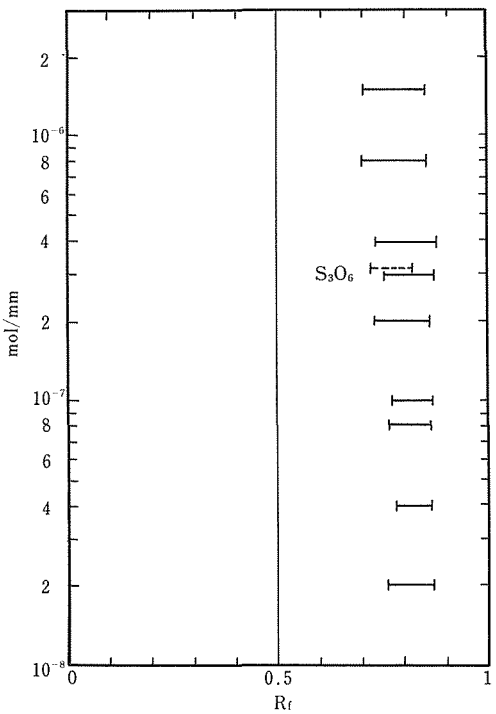


図4　$S_4O_6^{2-}$濃度と展開範囲

$S_4O_6^{2-}$の放射性硫黄を含むものは市販されていないので筆者らは放射性$Na_2{}^*S_2O_3$を用いヨード酸化によ

りNa$_2$*S$_4$O$_6$を作製し，*S$_4$O$_6^{2-}$のオートラジオグラムから非放射性S$_4$O$_6^{2-}$と同じ展開をすることを確認した。

2．3．4　その他

以上のほかに反応系に存在するおそれのあるものとしてS^{2-}，HSO$_3^-$，SO$_3^{2-}$などがある。

SO$_3^{2-}$は1.5×10^{-6}mol程度存在すればK$_2$Cr$_2$O$_7$溶液噴霧により検出でき，Rf0.3～0.6に展開するのが認められたが，ロジゾン酸バリウム呈色によりSO$_4^{2-}$の混入も認められている。低濃度の場合は検出困難であった。HSO$_3^-$もまた展開中にSO$_4^{2-}$化するようである。S^{2-}は呈色検出法がなく放射能測定により展開位置の調べを行ったが試料溶液のpH値により展開位置は異なり，かつAgNO$_3$溶液噴霧により着色するため，展開中にS$_2$O$_3^{2-}$～S$_4$O$_6^{2-}$等へ変化したとも考えられ，本法ではS^{2-}本来のRf値の確認はできなかった。

3　硫化第1銅の無電源電解反応

筆者らの1人である亀谷により，硫化銅の無電源電解反応の研究がすすめられている。本研究はこの無電源電解反応時に生成する硫黄中間酸化生成物について知ることである。

3．1　放射性硫化第1銅の作成

CuCl$_2$塩酸酸性溶液をAr雰囲気中でCu粉末(－150 mesh)により還元しCuClとし，放射性硫黄^{35}Sを含むNa$_2^*$Sを添加してCu$_2^*$Sとし，水及びアルコールで洗浄後Ar中で乾燥・磨鉱して原料とした。試験に用いたCu$_2^*$Sは比放射能0.1mCi/g，重量17 gを標準とした。

3．2　無電源電解装置及び反応

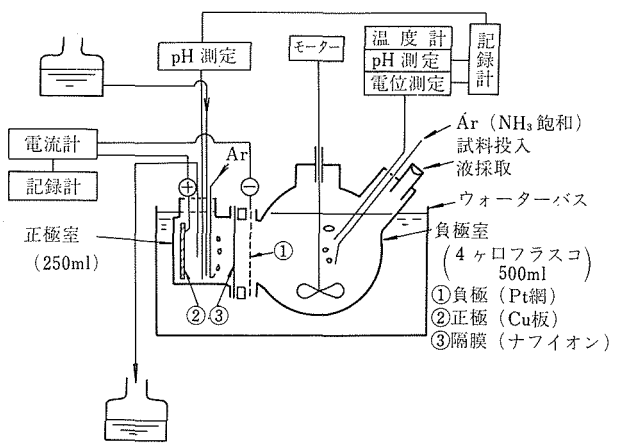


図5　無電源電解装置

装置は図5に示すごとく，反応容器は陽イオン交換膜③（デュポン製ナフイオン＃170）で2分されている。

右側負極液室にはNH$_4$OH2.9mol/l，NH$_4$Cl 2 mol/l，(NH$_4$)$_2$SO$_4$0.75mol/lの水溶液500mlを入れる。pH値は60℃において約8.5～8.75に保った。左側正極液室にはCuSO$_4$，H$_2$SO$_4$及び(NH$_4$)$_2$SO$_4$各0.5mol/lの水溶液250mlが入るようになっている。反応中は新液を200ml/hで補給し60℃においてpH0.3～0.75に保つ。

負極液室にはPt網電極①を入れ，正極室には純銅板②を入れて電流計及び記録計に接続する。負極室にはNH$_3$飽和のArを吹き込み（2気泡/秒）液面での酸化を防ぎ，石英製プロペラで撹拌を行っている。正極室の撹拌はAr吹き込みによった。また，負極室では懸濁電位とpHを，正極室ではpHを連続測定し，記録した。

溶液を60℃に昇温し，負極液中にCu$_2^*$Sを添加すると負極液中では

$$Cu_2^*S + 4H_2O + 8NH_3 \rightarrow 2Cu(NH_3)_4^{2+} + {}^*SO_4^{2-} + 8H^+ + 10e^- \quad (1)$$

の反応が起こり，e$^-$は電流計を通じて正極に行き，H$^+$はイオン交換膜を通じて正極室に行き，正極室においては

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cu^0 + H_2SO_4 \quad (2)$$

の反応が電圧を加えないでも進行し，Cu$_2$Sの溶解と金属Cuが析出する反応である。この反応の(1)式において*Sがどのような酸素酸イオンになるかを知ることが本研究の目的である。

3．3　実験結果

反応時における懸濁電位，短絡電流及び全電流量は図6に示すとおりである。交換膜における電流密度は反応初期に0.75A/dm^{2}であり，全反応時間は89h，発生した全電気量は約14 Ahであった。本実験の反応は電位－pH図（図7）に○→○で示す位置である。途中で随時試料を採取し，一部を薄層クロマトグラフィにより展開し，ミクロオートラジオグラム及び呈色反応により化学種の推定を行った。ミクロオートラジオグラム（写真2）において，反応時間31 h以前はCu$_2$Sの溶解量が少ないため，クロマトグラフィの滴下量を5 μlとし，31 h以後は1 μlとした。また，溶液中の放射能量は液体シンチレーションカウンターにより測定した。

図9のオートラジオグラムにおいて，5 μlでRf0.55～0.75，1 μlでRf0.65～0.8の位置に存在するのは，Cu$_2^*$Sの溶解により生じた*S$_2$O$_3^{2-}$と推定され，その下方にSO$_4^{2-}$が呈色反応により認められた。放射性*S$_2$O$_3^{2-}$

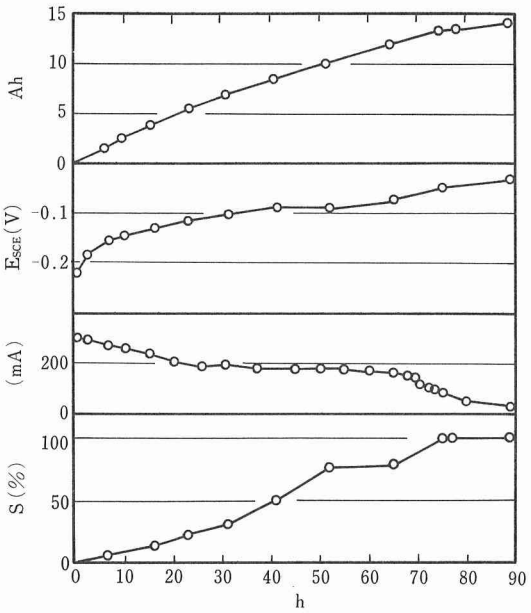


図6　無電源電解の反応経過

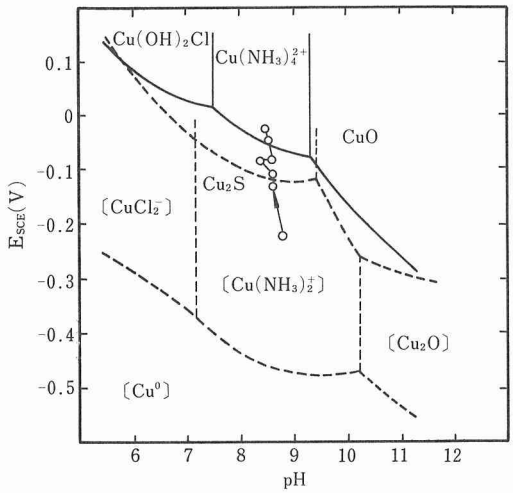
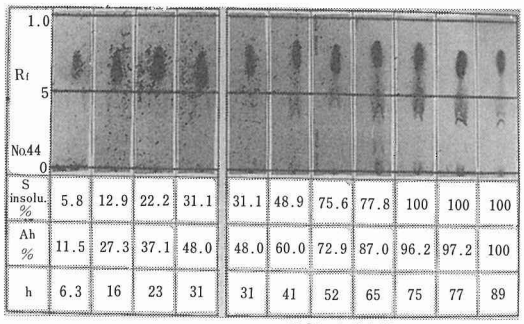


図7　CuS-NH_3-Cl-H_2O懸濁系の電位-pH図

も呈色反応により同一位置に認められたので，放射性$*SO_4^{2-}$であるかどうかは明らかではない。R_f0.4近傍にある細線は呈色反応の結果から$*S_2O_3^{2-}$の尾部が他のイオンにより押し上げられたものと思われる。この押し上げたイオンは放射能を有さず，$AgNO_3$溶液による呈色反応にも着色しないため確認できないが，いずれにしても$Cu_2{}^*S$の硫黄に関係したイオンではない。すなわち，本反応においては$Cu_2{}^*S$より$*S_2O_3^{2-}$が生



S insolu. %	5.8	12.9	22.2	31.1	31.1	48.9	75.6	77.8	100	100	100
Ah %	11.5	27.3	37.1	48.0	48.0	60.0	72.9	87.0	96.2	97.2	100
h	6.3	16	23	31	31	41	52	65	75	77	89

Ah%：全電気量14Ahに対する割合
h：反応時間

写真2　無電源電解反応生成物のミクロオートラジオグラム

成しているものと推定された。

3．4　考　察

以上の結果を総合すると，本実験では反応が次のように進行していると考えられる。

第Ⅰ段：約10 hぐらいまでは表2(3)式の反応が進行し，約2.8Ahの電気量が発生する。$Cu_2{}^*S$の溶解はわずかであり，溶解した*Sは$*S_2O_3^{2-}$となった。

第Ⅱ段：第Ⅰ段反応後，30～45 hまでの間に(4)式の反応が進行するが，溶解した*Sの量から反応率60%（図7において45hのところ）を仮定すると，計算上の電気量は約7.9Ahとなり，実測値9Ahより低くなる。これは実験では確定できなかったが，$*SO_4^{2-}$の生成のためと推察される。

第Ⅲ段：30～45 h後より，次第に溶液の色が濃くなり$Cu(NH_3)_4^{2-}$の生成を推察させた。すなわち(6)式の反応が進み，同時に未溶解であったCuSの溶解(7)式が進んでいると推定された。

表2　無電源電解反応の反応過程

		Cu_2S 16.7g当り
(3)	$Cu_2S+2NH_3=CuS+Cu(NH_3)_2^+ + e^-$	2.81Ah
(4)	$2CuS+4NH_3+3H_2O=2Cu(NH_3)_2^+ + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 6e^-$	8.42Ah
(5)	$4CuS+3H_2O=2Cu_2S+S_2O_3^{2-}+6H^+ + 4e^-$	2.81Ah
(6)	$Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+} + e^-$	2.81Ah
(7)	$2CuS+8NH_3+3H_2O=2Cu(NH_3)_4^{2-}+S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^-$	11.24Ah

4　硫化銅の陽極酸化反応

硫化銅の懸濁電解製錬においては硫化銅の酸性溶液中での陽極酸化が行われる。本研究においては陽極酸

化時の中間酸化物の生成について検討を行った。

4．1　放射性硫化銅の作成

放射性硫化第1銅Cu_2^*Sは3.1に述べた方法により作成した。放射性硫化第2銅Cu^*Sは$CuSO_4$に放射性硫黄^{35}Sを含むNa_2^*Sを添加して作成した。試験に用いたCu_2^*Sは比放射能0.2mCi/g，重量20 gを標準とした。

4．2　陽極酸化反応装置及び反応

装置は**図8**に示す。無電源電解反応の装置（**図5**）とほぼ同じであり，陽極－陰極間に定電流を流すようにしてある点が異なる。

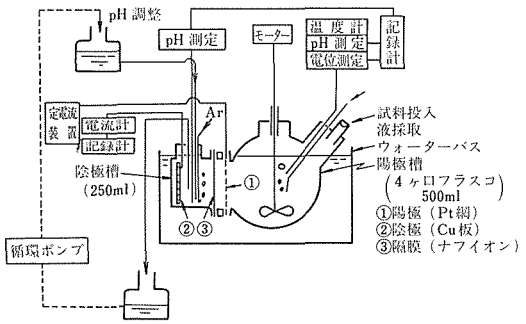


図8　陽極酸化反応装置

陽極槽には$CuSO_4$0.08mol/l，$H_2SO_4$0.14mol/l，$FeSO_4$0.11mol/lの水溶液を入れ，陰極槽には$CuSO_4$0.08 mol/l，$H_2SO_4$0.14mol/lの水溶液を250mlを入れ，陰極液10lを200ml/minで循環させた。陰陽面槽間の隔膜は陽イオン交換膜（ナフイオン＃170）である。

また，陽極はPt網，陰極はCu板である。反応温度は60±2℃とし，Cu_2^*SまたはCu^*Sを装入後，定電流を流した。交換膜における電流密度は2.6A/dm^{2}に一定した。

4．3　反応実験

実験は次の事項に関して行った。

1）CuS及びCu_2Sの陽極酸化

2）CuSの反復装入時の陽極酸化

3）陽極液中SO_4^{2-}の挙動

4．3．1　CuS及びCu_2Sの陽極酸化

図9に反応過程における陽極液の懸濁電位の変化を示す。図中の○印はCuS，△印はCu_2Sの反応過程であり，また，■印はCuSの反応終了後に再び同量のCuSを添加した反復装入時の懸濁電位の変化である。

Cu_2Sの反応はA～Eの5段階の領域で反応が進んでいることが認められる。すなわち，A領域はCu_2S，B領域は$Cu_{1.85}S$（ダイジェナイト），C領域はCuSに対応し，D領域以後はFe^{2+}の反応が主となっている。

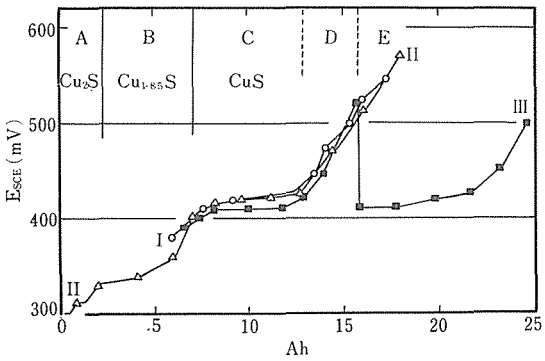


図9　懸濁電位の変化

放射性Cu_2^*Sの反応について各過程での溶液中の放射能測定を行った結果を**図10**に示す。図よりわかるようにA，B領域での溶解はわずかであり，C領域において急速に溶解しはじめる。D領域以後，液中の溶解度は変らず単体硫黄が浮遊物として浮遊しはじめる。

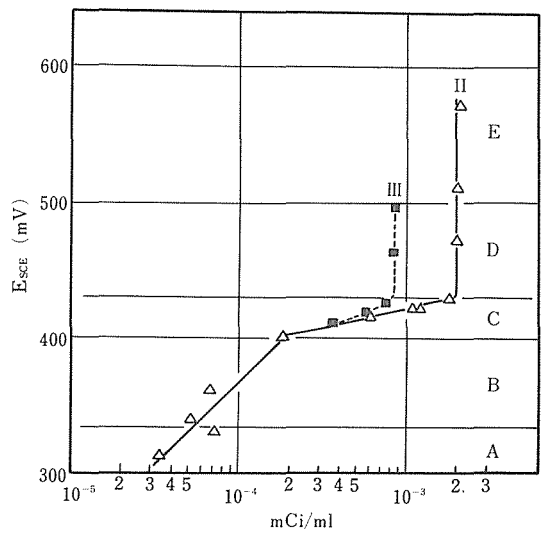


図10　反応過程での硫化銅の溶解状況

反応過程で溶液を採取し，薄層クロマトグラフィにより展開分離後オートラジオグラムをとり，黒化濃度測定を行ったものが**図11**である。反応当初より終了時点までに液中に生じる硫黄中間生成物はR_f0.82に最高点を有している。試料No.6，7においてR_f値のわずかな上昇が認められるが，再実験の結果この電位の近傍において最高点位置の変動があり，まだ明確な結果は得られていないが，生成物としては$S_3O_6^{2-}$と$S_4O_6^{2-}$

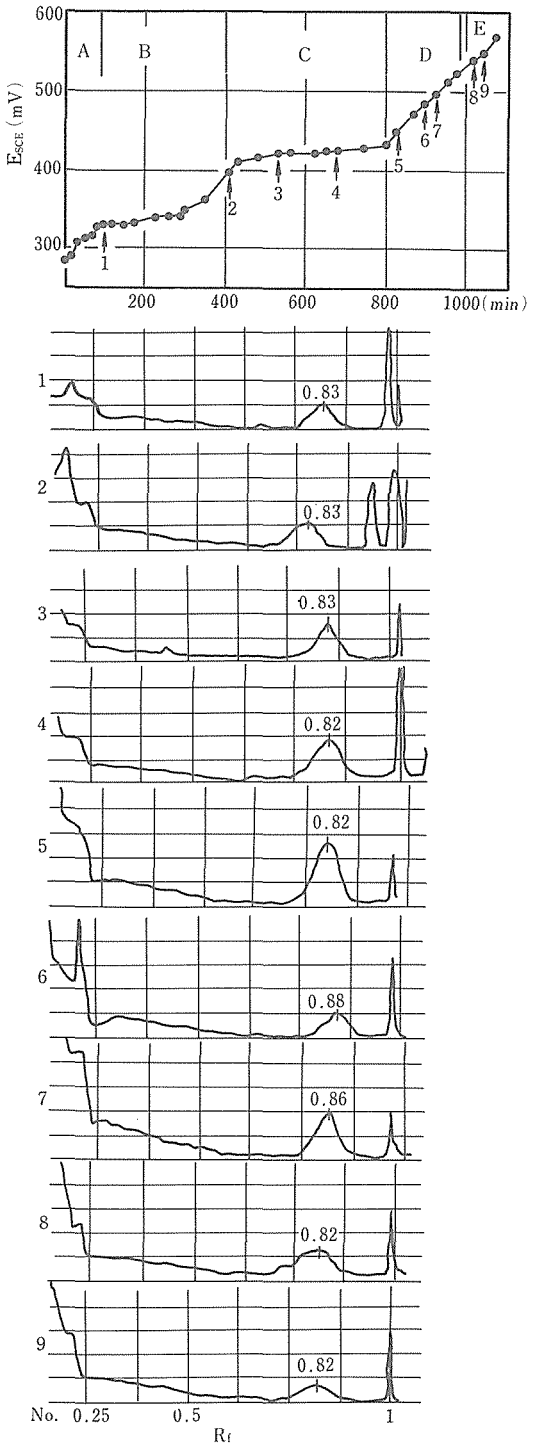


図11　薄層ラジオクロマトグラムの黒化濃度

が考えられ，横須賀[2]などよりみて$S_3O_6^{2-}$と推定される。

4．3．2　CuSの反復装入時の陽極酸化

反復装入実験は図10の■印（Ⅲの線）であり，初回装入には非放射性CuSを用い，ほぼD領域の反応終了した時点で初回と同量の放射性Cu^*Sを装入し反応を行わせた。反応終了に要した電気量はほぼ等しかった。すなわち，初回の反応時の生成物が反復装入時に影響のないことが推定される。また，この際の放射性$C\overset{*}{u}S$の溶解も図10のⅢの破線で示されるようにC領域において溶解が進みD領域においては一定となり，放射性単体硫黄$^*S^0$の析出が認められた。

4．3．3　陽極液中SO_4^{2-}の挙動

陽極液中に装入した硫化銅は前述のように溶解し，$^*S_3O_6^{2-}$及び$^*S^0$となる。しかし，展開の結果よりみると放射性$^*SO_4^{2-}$の存在も認められる。この$^*SO_4^{2-}$が陽極酸化反応によるものか同位体交換反応によるものかを知るため，陽極液中のSO_4^{2-}を放射能でラベルをして$^*SO_4^{2-}$とし，非放射性CuSを装入して生成物中の放射能測定を行った。

実験の結果，未反応CuS及びS^0浮遊物中には放射能は認められず，また，薄層クロマトグラフィ展開によっても$^*S_3O_6^{2-}$の存在は認められなかった。

4．4　考　察

Cu_2Sの陽極酸化反応では次の5領域に分かれており，

〔A，B領域〕

A領域（懸濁電位 SCE280～320mV）では

$$Cu_2S \rightarrow Cu_{1.85}S + 0.15Cu^{2+} + 0.30e^- \quad (8)$$

B領域（懸濁電位 SCE320～400mV）では

$$Cu_{1.85}S \rightarrow CuS + 0.85Cu^{2+} + 1.70e^- \quad (9)$$

であり，この間わずかであるが硫化銅は溶解し，溶解したSが$S_3O_6^{2-}$及びSO_4^{2-}になっていることがクロマトグラムで認められる。

〔C領域〕（懸濁電位 SCE400～430mV）

この領域ではCuSの溶解は急増し，クロマトグラムによりSO_4^{2-}及び$S_3O_6^{2-}$が認められた。注意して調べたが$S_2O_3^{2-}$あるいはSO_3^{2-}は認められなかった。おそらく

$$2CuS + 3H_2O \rightarrow 2Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^- \quad (10)$$

が生じても，

$$3S_2O_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2S_3O_6^{2-} + 6H^+ + 8e^- \quad (11)$$

$$S_2O_3^{2-} + 5H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \quad (12)$$

となるかあるいはまた

$$3CuS + 6H_2O \rightarrow 3Cu^{2+} + S_3O_6^{2-} + 12H^+ + 16e^- \quad (13)$$

$$S_3O_6^{2-} + 6H_2O \rightarrow 3SO_4^{2-} + 12H^+ + 8e^- \quad (14)$$

が生じているかもしれない。これらについては本実験では明らかにできなかった。

〔D領域〕(懸濁電位 SCE430～500mV)

本領域では

$$CuS \rightarrow Cu^{2+}+S^0+2e^- \quad (15)$$

すなわち，本反応は下図の経路をとると予測されたが，

$$CuS \rightarrow \begin{cases} \nearrow (S_4O_6^{2-}) \searrow \\ (S_2O_3^{2-}) \rightarrow S_3O_6^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} \\ \searrow S^0 \quad \searrow (HSO_3^-) \nearrow \end{cases}$$

図中（　）の部分は確認されなかった。

5．結　言

1）硫黄酸素酸イオンの分離・同定について

SO_4^{2-}，$S_2O_3^{2-}$及び$S_3O_6^{2-}$又は$S_4O_6^{2-}$のシリカゲル薄層上の分離用展開溶媒としてNo.44溶媒を見出し，これによる各種硫黄酸イオンの移動率（R_f）及び共存イオンによる影響を明らかにし，薄層クロマトグラフィ評価への指針を示した。なお，ラジオアイソトープにより化合物をラベリングすることにより，いっそう識別力が向上することが明らかとなった。なお，$S_3O_6^{2-}$及び$S_4O_6^{2-}$の識別は本展開溶媒では分離不充分であり，螢光X線分析を行うためクロマトグラフィの展開薄層上よりの試料の多量採取法を開発し，現在螢光X線分析の図形解析を検討している。

2）懸濁電解法に関して

薄層ラジオクロマトグラフィにより硫黄中間生成物が反応初期より発生し，それが$S_2O_3^{2-}$であることを移動率及び呈色反応より推定した。また，反応過程でのCu_2Sの溶解を放射能測定により明らかにし，反応過程を推定する資料を得た。

3）陽極酸化反応に関して

反応過程において生成する硫黄中間生成物は反応初期より生成すること及び中間生成物は$S_3O_6^{2-}$または，$S_4O_6^{2-}$であることを明らかにした。また，反応過程でのCu_2S及びCuSの溶解状況を明らかにし，S^0析出の機構を明らかにした。なお，この反応には当初より溶液中に存在したSO_4^{2-}からのS^0への移行はないことが明らかとなった。

参考文献

1) Koh, T. and Taniguchi, K.: Anal. Chim. Acta, 71 (1974), 367.
2) 横須賀太志，奥脇昭嗣，岡崎泰二郎：日本化学会誌，96 (1975)，1722.
3) Tasaka, A., Takahashi, O. and Shimizu, K.: Denki-Kagaku, 47 (1979), 311.
4) Blasius, E.: Z. Fresenius' Anal. Ch., 168 (1951), 1.
5) 川鍋康治，滝谷昭司，宮崎元一，田村善蔵：分析化学，13 (1964)，976.
6) 伸野尚一：日本化学会誌，75 (1954)，328.
7) 奥村　保，西川泰治：分析化学，25 (1976)，419.
8) Pollard, F. H., McOnie, J. S. W. and Jones, D. J.: Fresenius Z. Anal. Chem., 157 (1957), 369.
9) Seiler, H. and Erlenmeyer, H.: Helv. Chim. Acta, 47 (1964), 264.
10) 田村善蔵：分析化学，5 (1956)，566.
11) Lederer, M. and Moscatelli, V.: J. Chromatography, 84 (1973), 379.
12) Schmidt, M. and Sand, T.: J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964), 1165.

研究発表

（口　頭）

1) Cu_2Sの無電源電解における硫黄中間生成物の薄層ラジオクロマトグラフィによる検出，前橋陽一，加賀屋　豊，亀谷　博，日本鉱業会，53．4．
2) イオウ酸素酸イオンの薄層クロマトグラフィへのＲＩの利用，加賀屋　豊，前橋陽一，理工学における同位元素研究発表会，53．6．
3) アンモニア溶液中の硫化第１銅の酸化による硫黄中間生成物の薄層クロマトグラフィによる検出，前橋陽一，加賀屋豊，亀谷　博，理工学における同位元素研究発表会，53.6.
3) アンモニア溶液中の硫化第１銅の酸化による硫黄中間生成物の薄層クロマトグラフィによる検出，前橋陽一，加賀屋豊，亀谷　博，理工学における同位元素研究発表会，53.6.
4) 硫化銅の陽極酸化における硫黄中間生成物の薄層ラジオクロマトグラフィによる検出，前橋陽一，加賀屋　豊，亀谷博，日本鉱業会，55．4．
5) 硫化銅陽極酸化反応解明のためのＲＩの利用，前橋陽一，加賀屋　豊，亀谷　博，理工学における同位元素研究発表会，56．7．

製鉄原料の反応性向上に関する基礎的研究

経常研究
製錬研究部
大場　章，清水治郎*
昭和53年度～昭和55年度

要　約

現在の高炉製鉄法において生産性向上，コスト低減のために原料処理，高炉操業の改善等の技術の進歩はめざましいものがある。

一方省資源，省エネルギーの見地から，原料炭に依存しない製鉄法として，一般炭，天然ガスあるいは核熱利用などエネルギー源の多様化を目指して，直接製鉄法の研究開発が進められている。

このような背景をふまえ，本研究においてはガス還元による直接製鉄法における反応性向上策の1つとして，還元に及ぼす磁場の影響をとりあげ検討することとした。

酸化鉄の還元反応に及ぼす温度，圧力，ガス組成などの影響は既によく知られているが，磁場が鉄鉱石の還元に対して及ぼす影響に関してはほとんど知られておらず，ただR. Skorskiが回分実験により，磁場の作用する下で赤鉄鉱の水素ガス還元を行い，顕著な効果のあることを報告しているに過ぎない。

本実験では，磁場を与え連続的に還元過程の経時変化が求められる磁気熱天秤や熱天秤，あるいは強磁場で試料を比較的多量に用いられる回分式ボート実験装置などを使用した。磁気的性質の異なる各種鉄鉱物を選び，試料の粒度，磁場の強さ及びその与え方，水素ガス流量及び濃度などの影響について，昇温しながらの還元反応開始温度と等温還元での還元反応速度について検討を行った。

その結果，磁場を与えての還元と通常の還元との間には，還元反応開始温度及び還元反応速度について明瞭な差異は認められず，ただ強磁性試料粉末が磁場により連鎖状に林立し，ガスの流通が良好になった場合にのみ若干磁場還元の効果が認められた。

以上のごとく鉄鉱石の水素還元において，磁場の効果に期待はもてないことが明らかとなった。

1　緒　　言

ガス還元による直接製鉄法が注目されている昨今，磁場がガス還元の反応速度に影響を及ぼすか否かは興味あることである。

しかし本問題に関する報文は少なく，僅かにR. Skorski[1]が回分式実験を行い，**表1**に示したように磁場の効果があると報告しているに過ぎない。すなわちR. Skorskiによれば，酸化鉄の水素還元において磁場還元時の還元率が通常還元時のそれにくらべ遙かに高く，また還元速度は磁場の強さが増すとともに増大した。この注目すべき磁場の影響を還元ガスの性質から，磁性を有するオルソ水素が還元の際，磁化した鉱石粉末に引き寄せられ酸化鉄表面の水素圧が上昇し還元速度は速くなると説明している。

表1　R. Skorskiのデータ

還元温度 (℃)	還元率 (%)	
	通常還元	磁場還元
180	0	10
300	19	65
330	21	100

試　　料：高純度赤鉄鉱，微粉末約3g
還元ガス：高純度水素ガス99.9%
還元時間：30min
磁　　場：500Oe

※現在杉並区役所

本研究においては，ガス還元における反応性向上の見地から，酸化鉄の水素還元反応に磁場が寄与するか否かを検討するとともに，磁場の最も効果的な活用を図る目的で，鉱石の種類，試料の形状，磁場の強さ及び与え方，ガス濃度及び流量，還元温度などの影響を知るための各種の実験並びに若干の理論的考察を行った。

2 供試試料

供試試料は酸化鉄鉱物の磁気的性質や磁場内における挙動などを考慮して，成因の異なる天然産や人工の磁鉄鉱(Fe_3O_4)，磁赤鉄鉱(γ-Fe_2O_3)，赤鉄鉱(α-Fe_2O_3)の粉状，粒状及び塊状タブレットを用いた。また磁束収斂の補助剤として電解鉄粉を使用した。これら試料の化学分析値，粒度などを**表2～6**に示した。

表2 磁鉄鉱粉末の化学分析値(%)

T.Fe	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	P	S
62.70	27.10	5.43	1.62	2.69	0.011	0.29

ニムキッシュ産(天然)，粒度48～100mesh

表3 磁鉄鉱(人工)粉末の化学分析値(%)

Fe_2O_3	FeO	硫酸塩
73.55	24.87	0.73

微粉

表4 赤鉄鉱(人工)粉末の化学分析値(%)

Fe_2O_3	SiO_2	MnO	硫酸塩
99.24	0.04	0.29	0.18

微粉

表5 赤鉄鉱(天然)ペレットの化学分析値(%)

Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	S	As
99.10	0.35	0.06	0.05	0.01

粒度 0.59～1.41mm

表6 電解鉄粉の化学分析値(%)

Fe	C	S	P	As	Sn
99.5 (min)	0.010 (max)	0.020 (max)	0.010 (max)	0.010 (max)	0.010 (max)

Cu	Mn	不溶解物	水素減量
0.010 (max)	0.010 (max)	0.050 (max)	0.2 (max)

粒度10～20mesh

なおこれらの表に示した試料以外に，タッス産磁鉄鉱(天然)，磁赤鉄鉱(人工)及び特級酸化第二鉄(人工)なども実験に供した。

3 実験装置及び方法

実験装置には磁気熱天秤，熱天秤及びボートによる回分実験装置等を磁場との組合せにより用い，磁場の強さ，磁束方向と還元ガス流れの方向，還元温度，還元ガス濃度及び流量，昇温及び等温還元等の組合せ実験を試みた。また磁束をより密に収斂させるために試料中に細かい粒鉄を混入させた実験も試みた。

磁界内で還元を行ったものを“磁場還元”，磁場を与えず，他の還元条件を同一として行ったものを“通常還元”と呼ぶことにし，その両者を比較検討した。なお通常還元の試料には還元に先だち，予め消磁処理を行ったものを用いた。

3．1 磁気熱天秤

磁気熱天秤の磁気モーメント検出系を熱天秤としての重量検出系に用いられるよう改造し，磁界内で還元反応を進行させ，その時々の重量変化を測定した。すなわち磁場を与えない通常還元の場合には，還元反応に伴う試料の重量変化は連続的に記録計により記録されるが，磁界内で還元を行う磁場還元の場合には，強磁性鉱物試料あるいは還元の進行に伴い生じた磁性を帯びた試料が，磁極に吸引されて重量の記録が不可能になる。そこで一定時間反応させた後，励磁電流を切り，マグネットを試料から遠ざけ磁場の影響をなくしてから速やかに重量の変化を記録するようにしたものである。したがって反応時に磁場を与える時間は連続的ではないが，磁場の影響の経時変化を求めることが可能である。

なお装置ではマグネットの移動に伴う天秤系への振動を防ぐために，マグネット系と天秤系のそれぞれの架台は独立とした。また吊皿式の石英製試料容器は，反応及び生成ガスの流通を良好にするため容器の側面及び底面に小孔をあけ，更に粉状試料の流失を防ぐために非磁性のステンレス製金網を容器内に入れ，この中に試料を投入した。

加熱用電気炉も通電時に磁界を生じないようにニクロム線の巻き方を工夫し，また与える磁束を遮らないようニクロム線第1種を使用した。

3．2 熱天秤

上皿式熱天秤の試料皿の上に鋳造磁石（表面上の磁力1000Oe）又は全く同型の鋳造鉄片（磁力0）をのせ，その上に粉末試料を非磁性のステンレス金網に入れて

置くか，又はタブレット試料を直接置いて両者の比較実験を行った。

また磁鉄鉱や磁赤鉄鉱のような強磁性鉱物については，磁化及び消磁させた場合についても比較検討した。

3．3　回分式ボート実験

強力なマグネット（約5000 Oe）を使用し，石英ボート（内法：13×60×4 mm）が磁極間中央上部に位置する場合と磁束が上下方向にあるヨーク上に位置する場合について実験を行った。本実験では試料量を比較的多量に使用できることと強磁場を与えられることを特徴とする。

以上の各種実験装置を用いて行った磁束方向と水素ガス流れ方向との関係を**図1**に示した。R. Skorski はマグネティックコイルを用いて，両者が並行の状態で磁場を与えているが，本実験においては両者が直交する場合と並行する場合とについて，還元における磁場の影響を調べたものである。

還元温度設定のため，供試磁鉄鉱のCurie点を測定した。**図2**はその結果で，加熱による磁化の減少を示したものである。還元温度300℃の場合8.5%，400℃で13%，500℃で25%の磁化の減少となることがわかる。これより試料の温度上昇に伴う磁化の減少を考慮し，還元温度を400℃以下とした。

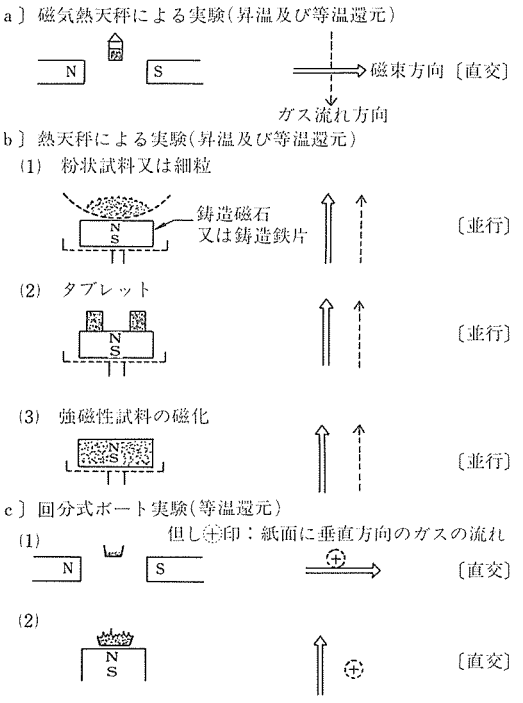


図1　各種実験装置における磁束方向と H_2 ガス流れ方向との関係

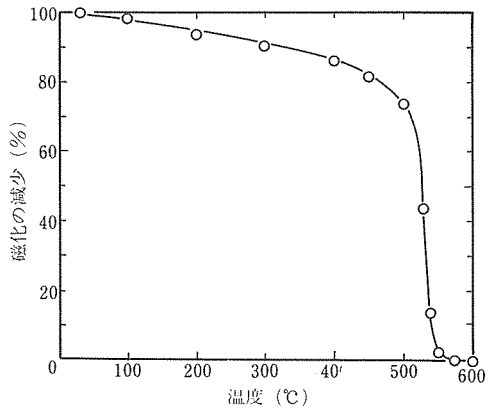


図2　供試磁鉄鉱の温度による磁化の減少（ただし，室温における磁化の大きさを100とする。）

また還元ガス流量については，ガス境膜の影響が無視できる流量，及びガス境膜の影響のある流量範囲で磁場の効果を確かめる実験を行った。

ガス濃度は H_2 100%のほかに H_2 10%—N_2 90%及び H_2 3%—N_2 97%の混合ガスを用いた。

これらの実験条件をまとめると**表7**に示すようである。

表7　実験条件

還元装置	磁気熱天秤，熱天秤，回分式ボート実験装置
還元方法	昇温還元，等温還元
等温還元温度	180～400℃
還元ガス濃度	H_2（100%）
	H_2—N_2 混合ガス（H_2：3，10%）
還元ガス流量	0.15～4.8Nl/min
磁場の強さ	通常還元　0 Oe
	磁場還元　200～5,000 Oe
試料種	磁鉄鉱，磁赤鉄鉱，赤鉄鉱
試料粒度	微粉，細粒，タブレット
試料量	0.3～8 g/回

4　実験結果

4．1　昇温還元実験

R. Skorski は表1に示されているような回分実験を行い，通常還元において実験温度180℃では還元は起こらなかったが，同温度の磁場還元においては10%の還元率に達することを認めている。

本実験では磁気熱天秤及び熱天秤を用い，連続的昇温による還元実験により通常及び磁場還元時の反応開

始温度を調べ，低温領域における磁場の効果を確かめた。

4．1．1　磁気熱天秤による実験

本実験装置における磁束方向とガス流れ方向との関係は，図1-a)に示したように直交の関係にある。昇温速度は試料の温度勾配を小さくするために2℃/minを選んだ。また試料のある位置での磁場の強さは500Oeである。

まづ磁場の影響を受けやすいと思われる強磁性鉱物の磁鉄鉱粉末及びタブレットについて昇温還元実験を試みた。結果をそれぞれ図3及び4に示す。これらよ

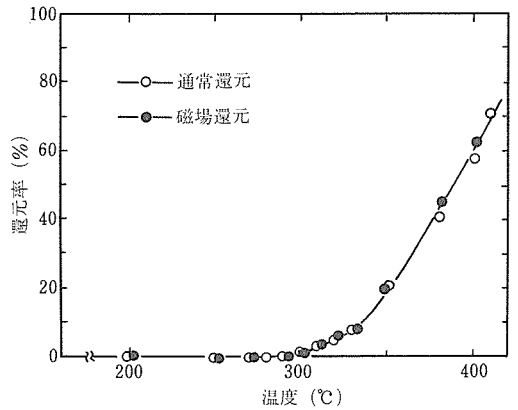


図3　磁鉄鉱粉末の昇温還元
ニムキッシュ産，H_2 ガス流量 1.07Nl/min

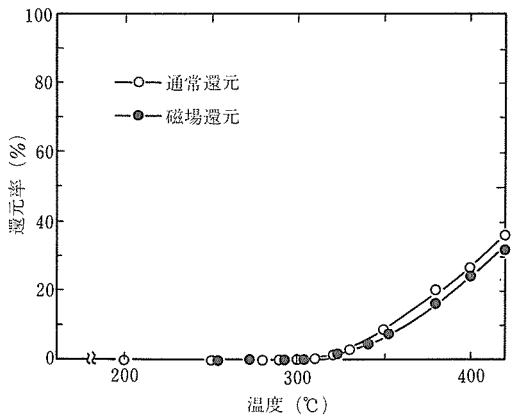


図4　磁鉄鉱タブレットの昇温還元
ニムキッシュ産，H_2 ガス流量 1.07Nl/min

り見掛けの還元反応開始温度は，通常及び磁場還元ともに約290℃で両者に明確な差異は認められなかった。また粉状並びにタブレット状試料では，見掛けの反応開始温度は同じであったが反応速度に違いが生じた。これは粉末試料にあっては化学反応が主体であるのに対し，タブレット試料においては粒子径の増大にともなう気孔内ガス拡散抵抗の割合が増したためと考えられる。

また磁束をより試料に収斂させて磁場の効果を増大させようとする試みで，粉状磁鉄鉱試料の中に電解鉄粉を約30wt%混入して磁場還元を行った結果を図5に示したが，ほとんど通常還元との間に差は認められないことがわかった。

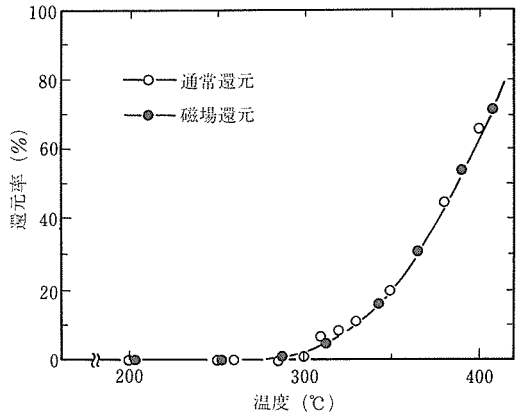


図5　磁鉄鉱粉末に電解鉄粉を加えたときの昇温還元
ニムキッシュ産，H_2 ガス流量 1.07Nl/min

次に，磁性を有する磁鉄鉱試料において，通常還元と磁場還元の両者に明確な差異が認められなかったので，磁鉄鉱よりも反応性の大きい赤鉄鉱を用いて同様の実験を行った。赤鉄鉱(α-Fe_2O_3)は常磁性鉱物であり，還元初期には磁束を収斂させないが，還元が進行しFe_3O_4が生ずる段階で磁場の効果が発生するか興味がもたれた。

この実験結果を図6に示す。これより見掛けの反応開始温度は磁鉄鉱の場合よりもやや低く，通常及び磁場還元ともに約250℃で，両者の間に明確な差異は認められなかった。

4．1．2　熱天秤による実験

磁束方向とガス流れ方向との関係が磁場還元に影響を及ぼす恐れがあることを考え，前述の磁気熱天秤ではこの関係は直交関係にあったが，本装置では上皿天秤の試料皿の上に鋳造磁石を図1-b)のように磁束が上下方向になるように置き，その上に供試試料をおいた。すなわち磁束方向とガス流れ方向とは並行関係にある。昇温速度は3℃/minである。

赤鉄鉱試料を用いて実験を行った結果の一例を図7に示す。すなわち磁束方向と水素ガス流れ方向が並行

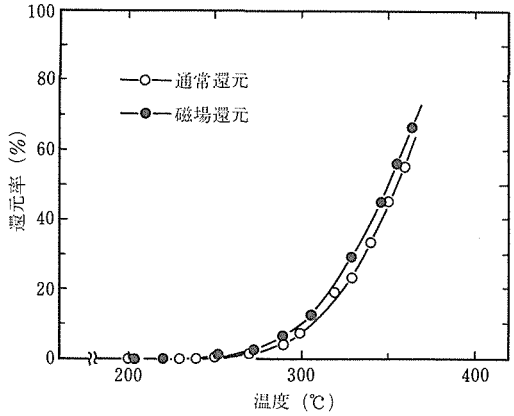


図 6　赤鉄鉱（天然）ペレットの昇温還元
H_2 ガス流量 1.07Nl/min

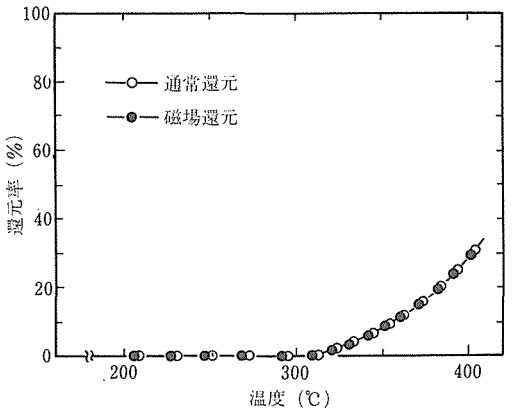


図 7　赤鉄鉱（人工）タブレットの昇温還元
H_2 ガス流量 0.75Nl/min

の場合においても，磁場還元と通常還元との間には見掛けの反応開始温度に充分な差異は認められなかった。

この傾向は粉末試料やタブレット状に整形した場合，鉱物の種類，あるいは磁鉄鉱や磁赤鉄鉱を磁化した場合等についても全く同様であった。

水素は常温において約75%の磁性を有するオルソ水素と，25%の反磁性のパラ水素とからなるが，R. Skorski によれば還元の初期段階において，試料表面に薄い磁鉄鉱層ができた時，与えられている磁場によりこの磁鉄鉱層が磁化される。この磁化した試料表面にオルソ水素が引きつけられ，酸化鉄の還元反応界面における水素分圧が増大し反応速度の著しい増大をもたらす。これに反し反磁性のパラ水素は還元反応界面から反発され，反応性に逆効果をもたらす。しかしこの効果は温度上昇とともにパラ水素／オルソ水素の値が小さくなるのでささいなものとなり，オルソ水素による大きな効果によって反応速度は増大するものとの解釈をとっている。

以上の理由からすれば，水素100%の高濃度では時間当りの必要反応量よりも過剰な水素量であることが予想され，磁場還元の効果を見掛け上減退させていることが懸念される。したがって水素ガス濃度の薄い混合ガスを用いて，還元における磁場の影響を確かめた。図8は磁鉄鉱タブレットを対象にして $H_2$10%—$N_2$90% の還元ガスによる昇温還元実験の結果の一例である。通常と磁場還元との見掛けの反応開始温度はほとんど変らなかった。

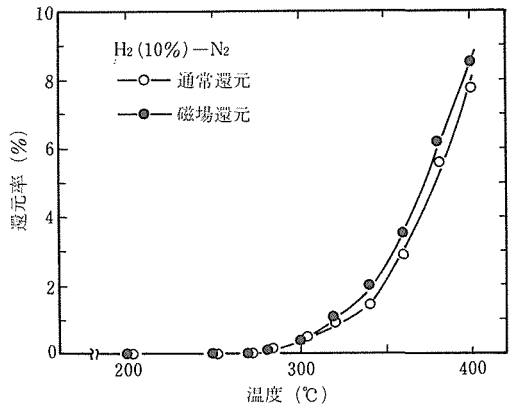


図 8　磁鉄鉱（人工）タブレットの昇温還元
H_2 ガス流量 1.5Nl/min

4．2　等温還元実験

還元反応速度に及ぼす磁場の効果を検討するために等温還元実験を行った。等温還元時における磁場の影響を調べる際，試料の温度上昇に伴う磁化の減少を考慮しなければならない。供試磁鉄鉱試料のCurie点を測定した図2の結果を参考にして，等温還元実験の温度を400℃以下に選定した。

4．2．1　磁気熱天秤による実験

磁束方向と水素ガス流れ方向とが直交する条件の磁気熱天秤を用いて，400℃における等温還元実験を行った。図9は磁鉄鉱，図10は赤鉄鉱ペレットについての結果を示す。これらの図にみられるように磁鉄鉱及び赤鉄鉱試料いずれの還元曲線においても，通常及び磁場還元の両者に差は認められない。この傾向は300℃及び350℃における実験においても同様であった。

図11は赤鉄鉱ペレットに電解鉄粉を混合し，還元温度350℃で実験した結果である。この結果から磁場還元における電解鉄粉の効果は，期待できないと考えられる。

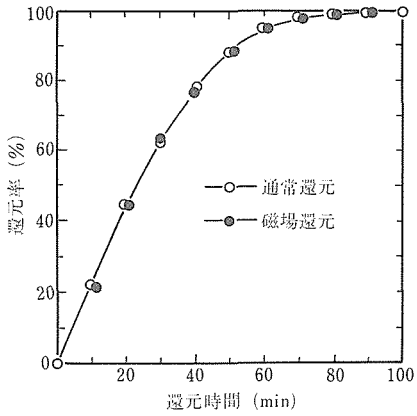


図9　磁鉄鉱粉末の等温還元(400℃)
ニムキッシュ産，H_2 ガス流量 1.07Nl/min

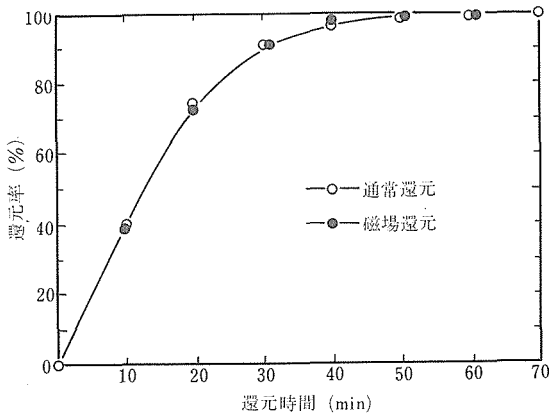


図10　赤鉄鉱（天然）ペレットの等温還元(400℃)
H_2 ガス流量 1.07Nl/min

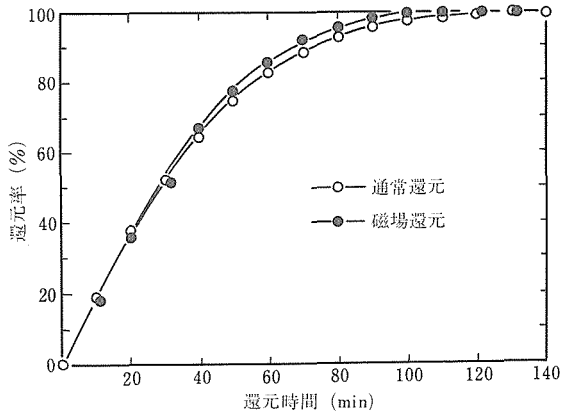


図11　赤鉄鉱（天然）ペレットに電解鉄粉を加えたときの等温還元(350℃)
H_2 ガス流量 1.07Nl/min

4．2．2　熱天秤による実験

熱天秤を用いて磁束方向と水素ガス流れ方向とが並行する条件での等温還元実験を，磁鉄鉱，磁赤鉄鉱，赤鉄鉱等について試みた。実験の一例として磁鉄鉱タブレットを磁化したものと，消磁したものの400℃での等温還元実験結果を図12に，また希薄水素ガス（H_2 10%－$N_2$90%）を用いて還元を行った結果を図13に示す。磁鉄鉱試料を磁化した場合あるいは磁場を与えての還元において，何れも通常還元にくらべて効果ある結果は認められなかった。

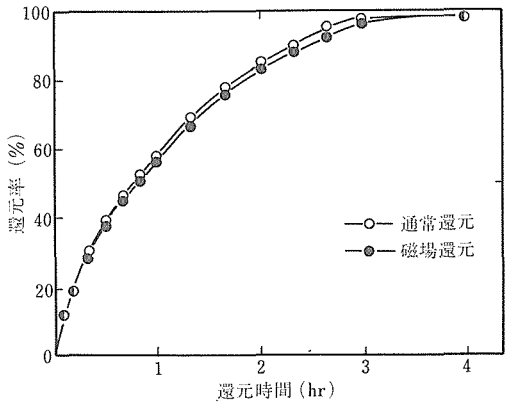


図12　磁鉄鉱（人工）タブレットの磁化還元（400℃）
H_2 ガス流量 3.0Nl/min

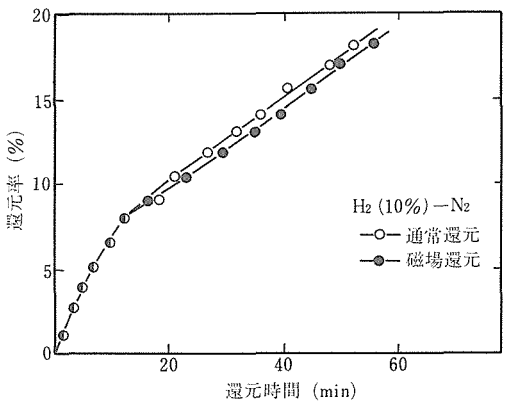


図13　磁鉄鉱タブレットの等温還元（400℃）
ニムキッシュ産，H_2 ガス流量 1.5Nl/min

4．2．3　回転式ボート実験

この実験は回分式であるが，試料量を比較的多量に用いることができることと，磁場の強さを大きく与えることができる利点がある。なお磁束方向と水素ガス流れ方向とは直交関係にある。

まづボートが磁極間中央上部の位置(図1-c-(1))で等温還元を行った。磁鉄鉱粉末2gをボートに採り，磁場の強さ4000Oe，水素ガス流量1.04Nl/min，還元時間60min一定とし，還元温度150，180及び210℃と水準を変えて実験を行った。その結果通常還元と磁場還元とでは，何れの場合も還元は進行していなかった。

前述の通りR. Skorskiのデータによれば，180℃30minの通常還元では反応の進行が認められないが，磁場還元においては還元率が10%に達することを示している。そこで本実験において通常と磁場還元との間に差異が生じないのは，単位時間当りの還元ガス量が反応量よりも過剰なためとも考えられるので，ガス流量及び濃度を変化させて等温還元を行った。

図14は赤鉄鉱ペレットについて，還元温度350℃，

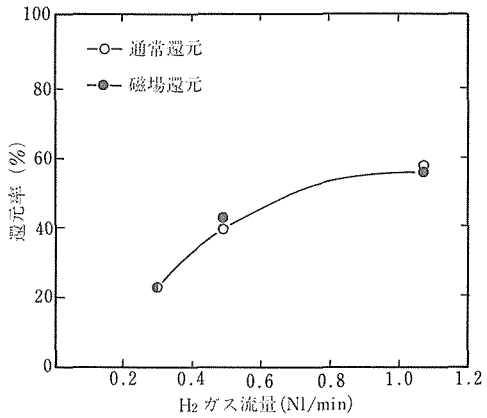


図14　赤鉄鉱ペレットのH_2ガス流量と還元率との関係(350℃)
還元時間60min，磁場の強さ4000Oe

還元時間60min一定とし，水素ガス流量を変えて還元率を調べたものである。通常及び磁場還元との間には差は認められなかった。また他の鉱物種の場合や，ガス濃度を$H_2$10%—$N_2$90%混合ガスに代えての実験においても，両者には差が認められなかった。

次に磁束が上下方向になるよう磁極を設定し，そのヨーク上に試料ボートを置き（図1-c-(2)）等温還元を行った。磁鉄鉱粉末2gを用い還元温度350℃，還元時間30min一定とし，水素ガス流量を変えて通常及び磁場還元との反応量を比較した。結果を図15に示す。各流量ともに通常還元の場合よりも磁場還元の場合の方が，還元率が僅かに向上した。この原因として磁場還元の場合，強磁性試料は磁場をかけることにより磁力線に沿って林立し，反応ガス及び生成ガスの流通をよくするためと考えられる。

そこでボート中の試料量を変えて同様の実験を試み，

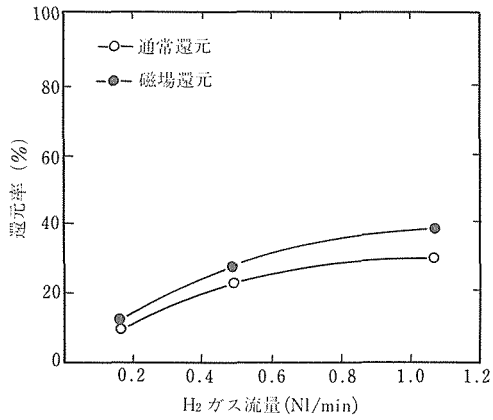


図15　磁鉄鉱粉末のH_2ガス流量と還元率との関係(350℃)
還元時間30min，磁場の強さ4400Oe

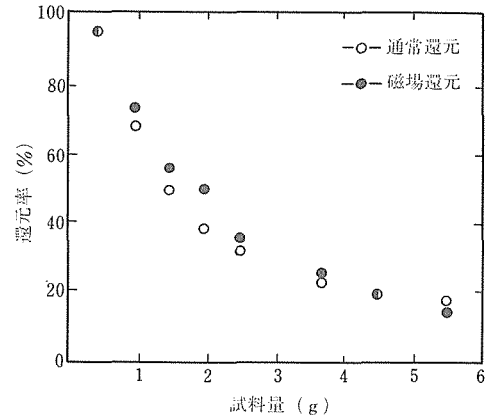


図16　磁鉄鉱粉末の試料量と還元率との関係(400℃)
還元時間30min，磁場の強さ4,400Oe

その結果を図16に示した。この図からわかるように通常及び磁場還元のいずれの場合も，試料量が増すにしたがい還元率は低下する。これは還元ガスの試料層内への拡散抵抗が増すためであろう。

しかし磁場還元の場合には，強磁性試料粉末が磁力により林立する。試料量が極めて少ないうちは通常及び磁場還元とでは還元率に差はないが，試料量の増加とともに磁場還元では林立した分だけ反応表面積の増大，あるいは反応及び生成がスの流通が容易となり還元率は通常還元の場合よりも向上する。本実験条件下では試料量2gの時，磁場の効果が最良であった。更に試料量が多くなるにしたがい，林立する割合は減少するため磁場の効果も減退するので，通常及び磁場還元の間には差が認められなくなる。

5 考　察

R. Skorskiはスピンを有するオルソ水素が強磁性の試料に引きよせられ，水素の分圧が高くなるため還元率に影響を与えるとしている。

いま磁性粒子からなる気体を考え，その濃度が磁場によってどの程度影響を受けるかを考えた。分子のスピンが½の最も単純な系で考えてみる。反応ガスのスピンを½とすると，磁場をかけたときのエネルギー準位は図17のように2つに分裂する。ここで反応ガスを理想気体として扱う。分子は古典分布函数に従う。

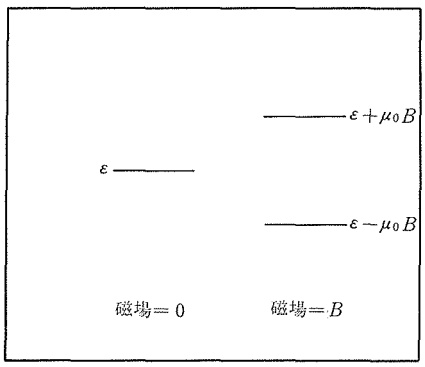


図17　磁場中におけるエネルギー準位

$$f(\varepsilon)=\lambda e^{-\varepsilon/k_BT}$$

ここで$f(\varepsilon)$はエネルギーεの軌道を占める分子数，λは絶対活力，k_BはBoltzmann定数，Tは絶対温度である。

エネルギーεは並進運動によるものと，磁場によるものとに分けられる。後者は$\pm\mu_0B$，ただしμ_0は分子の磁気能率，Bは磁場の強さであり，前者は一辺Lの立方体中にとじこめられた自由粒子に対してSchrödinger方程式を解けばよい。すなわち，

$$-\frac{h^2}{2M}V^2\varphi_n(\boldsymbol{r})=\varepsilon_n\varphi_n(\boldsymbol{r})$$

ここでMは分子の質量，$\boldsymbol{n}$は量子数で，n_x，n_y，n_zの3つの自由数の組である。またhはPlank定数である。

境界条件は立方体の表面上において，$\varphi=0$とする解は

$$\varphi_n(x,y,z)=C\sin\left(\frac{n_x\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{n_y\pi_y}{L}\right)\sin\left(\frac{n_z\pi z}{L}\right)$$

である。このとき

$$\varepsilon_n=\frac{h^2}{2M}\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2$$

となる。ただし $n=\|\boldsymbol{n}\|=\sqrt{n_x^2+n_y^2+n_z^2}$ である。

したがって分子のエネルギーは

$$\varepsilon_n=\frac{h^2\pi^2}{2ML^2}n^2\pm\mu_0B$$

今分子の数Nを考えると

$$N=\sum_l f(\varepsilon_l)$$

である。ただし和はすべての状態についてとる。したがって

$$N=\sum_{\boldsymbol{n}}\lambda\exp\left[-\frac{h^2\pi^2}{2ML^2k_BT}n^2\right](e^{-\mu_0B/k_BT}+e^{\mu_0B/k_BT})$$

$$=2\lambda\cosh\left(\frac{\mu_0B}{k_BT}\right)\sum_{\boldsymbol{n}}\exp\left(-\frac{h^2\pi^2}{2ML^2k_BT}n^2\right)$$

$\boldsymbol{n}$に関する和を積分におきかえる。すなわち

$$\sum_{\boldsymbol{n}}\cong\frac{\pi}{2}\int_0^\infty dnn^2$$

$$\therefore N=\pi\lambda\cosh\left(\frac{\mu_0B}{k_BT}\right)\int_0^\infty dnn^2\exp\left(-\frac{h^2\pi^2}{2ML^2k_BT}n^2\right)$$

$$=2\cosh\left(\frac{\mu_0B}{k_BT}\right)V\lambda/V_Q$$

ここで$V=L^3$は立方体の体積，またV_Qは量子体積

$$V_Q=\left(\frac{2\pi h^2}{Mk_BT}\right)^{\frac{3}{2}}$$

である。濃度cは

$$c=N/V=\frac{2\lambda}{V_Q}\cosh\left(\frac{\mu_0B}{k_BT}\right)$$

これが濃度の磁場依存性を表す式である。

いま温度200℃，磁場10KG，μ_0を核磁子の大きさとすると

$$\cosh(\mu_0B/k_BT)\simeq\cosh\left(\frac{5\times10^{24}\mathrm{erg}G^{-1}\times10^4G}{10^{-16}\mathrm{erg}K^{-1}\times5\times10^2\mathrm{K}}\right)$$

$$=\cosh(10^{-6})\cong1+\frac{1}{2}\times10^{-12}\cong1$$

となって実験範囲内では，濃度は磁場の影響をまったく受けない。

6 結　言

酸化鉄の還元に及ぼす磁場の影響を調べるため，磁気的性質の異なる磁鉄鉱，磁赤鉄鉱及び赤鉄鉱などの各種酸化鉄を選び，磁気熱天秤，熱天秤，回分式ボート実験装置等を磁場と関連させたがら実験を行った。

実験は磁場の強さ，磁束方向とガス流れ方向との関

係，還元温度，水素ガス流量及び濃度などの項目につき，これらの組合せで昇温並びに等温還元実験を行い検討した。

しかしいずれの場合についても，磁場を与えての還元と通常の還元との間には，還元反応開始温度及び還元反応速度に有意な差異は認められなかった。

ただボートを用いた回分式等温還元において，強磁性試料粉末が磁場により連鎖状に林立した場合にのみ，磁場還元の有効性が認められた。この一因としては粉体が磁化することにより堆積状態から林立状態になり，その結果試料中の還元及び生成ガスの流通を良好にさせるためと考えられる。

また還元における磁場の効果を認めているR. Skorski は，この原因を磁性を有するオルソ水素の磁化した酸化鉄表面への吸着によって説明している。そこでオルソ水素が試料表面に引き寄せられるか否かについて，単純なモデルを立てて考察した。その結果本実験条件では，磁場は局所的濃度に影響を及ぼさないことになる。

参考文献

1）Skorski, R.: Nature Plys, Sci., 240 Nov. 6 (1972) 15.

研究発表

（口頭）

1）酸化鉄の還元におよぼす磁場の影響，大場　章，清水治郎，日本鉄鋼協会，54．4．

希薄溶液からのリチウムの抽出に関する研究

経常研究
製錬研究部
武内丈児
昭和53年度～昭和55年度

要　　約

リチウムは従来から空調用冷媒，高性能グリース，アルミニウム製錬の添加剤，触媒，小型電池などに使用されているが，これら既存の用途における需要は年率平均約8.8％で増大しているので，2000年までの累積消費量は0.3×10^9kgと推定されている。一方，新しい用途として電気自動車の電源や発電所の負荷平均に使用する大容量リチウム電池の開発が進められており，この分野での消費が2000年までには累積0.8×10^9kgに達すると推測されている。したがって，2000年までに採取可能と考えられているリチウム資源1×10^9kgは，核融合炉が実用化されるまでに消費し尽くされるという予想すら出されている。

現在研究が進められている核融合炉はトリチウムを生成させるためにリチウムが絶対に必要であるので，将来のエネルギー危機を解決するためにはリチウム資源を確保することが不可欠である。我が国において確実に入手できるリチウム資源は海水しかないが，海水中のリチウム濃度は約$0.2g/m^3$と非常に希薄であるので，大量の海水から効率よくリチウムを抽出する方法を開発する必要がある。

以上の理由から，海水中のリチウムを抽出する方法を検討した結果，その一つの方法として金属アルミニウムの腐食生成物が利用できることを見い出した。すなわち，アルミ箔などの金属アルミニウムを海水中に浸漬するとその表面に腐食生成物が付着するが，この腐食生成物は陽イオン交換的にリチウムを抽出している。海水中には大量のナトリウムやマグネシウムが含まれているが，リチウムはこれらよりも選択的に抽出される。この方法では，金属アルミニウムを天然の海水と接触させるだけで抽出剤として作用する腐食生成物ができるので，抽出剤製造の工程が必要でなく，更に海水側の条件も制御する必要がない。なお，金属アルミニウムの表面に付着している腐食生成物は，リチウムの抽出に繰り返し再使用できる可能性がある。

1　緒　　言

核融合炉は，化石燃料に代るエネルギー源として大いに期待されていて各所において精力的に研究が進められており，当研究所においてもプラズマの閉じ込めに必要な超電導磁石の材料やブランケット第一壁の構造材料などの研究を行っている。

現在計画されている核融合炉はD-T炉といわれ，

$$D+T\rightarrow {}^4He+n+17.59MeV \quad \cdots\cdots(1)$$

によりエネルギーを発生させる方式であるので，燃料としてD（ジューテリウム）とT（トリチウム）とを必要とする。Dは普通のHの中に少量含まれて天然に存在しているがTは天然には存在していないので，

$$^6Li+n\rightarrow T+\alpha+4.78MeV \quad \cdots\cdots(2)$$

又は

$$^7Li+n\rightarrow T+\alpha+n'-2.47MeV \quad \cdots\cdots(3)$$

の原子核反応を利用してLi（リチウム）から生成させなければならない。したがって，Liは核融合炉の実現のために欠くことのできない物質である。一方，電気自動車の動力源や発電所の夜間余剰電力の貯蔵に使用するために，Liを用いた大容量の一次及び二次電池の研究が進められている[1)2)]。大容量Li電池は比エネルギーと比出力がともに優れていて内燃エンジンに匹敵する性能をもっているので，原油価格の高騰と環境規制の強化に伴ってその実用化は比較的早いと期待されている。

以上のように，エネルギー関連分野におけるLiの新用途の開発によりその需要は近い将来相当増大するで

あろうと予想されるが，我が国にはLi資源は全く産出しないので，その安定確保のための対策を早くから準備しておく必要がある。したがって，本研究においてはまず最初にLiの需要と供給の現状並びに将来の予測についての調査を行い，海水中に希薄に含まれているLiを回収することが必要になるとの結論に達したので，海水中のLiを抽出する新規な方法について研究を行った。

2　研究の背景

2．1　Liの需要と供給の現状

現在におけるLiの主要な用途は空調用冷媒，高性能グリース，Al製錬の添加剤，触媒及び還元剤，医薬品，セラミックス，小型電池などである[3]。空調用冷媒はLiBr の濃厚溶液が非常に蒸気圧が低くて水蒸気を吸収する作用が強いことを利用し，蒸発器内の水を気化させることにより冷却するもので，運転に必要なエネルギーは水蒸気を吸収して希薄となった溶液を蒸発濃縮して濃厚溶液と水に戻すための熱が主要なものであるので，安価な燃料が使用できることと，コンプレッサーを使用しないので騒音を発生しないこととにより，ビルなどに使用する大型の吸収式空調装置としてその需要が増えてきている。Liグリースは LiOH を脂肪酸や高級オイルに添加したもので，使用温度範囲が非常に広く，自動車，航空機，圧延機などのベアリング用に需要が増大しており，グリース生産量の約60%がLiグリースであるといわれている。Al 製錬においては，融解塩電解槽に Li 塩を添加すると電力消費量が10%程度減少するので，欧米諸国のおもなAl 生産工場でこの技術が採用されている。しかしながら，我が国においては電力料金が高いために既に種々の方法で操業が限界近くまで合理化されていたので，Li 塩の添加は研究段階にとどまっていた。小型Li電池は，高性能であるため人工衛星や航空機などの特殊な用途に使用されていたが，最近では腕時計や電卓などの長寿命電源として実用化されており，この分野でのLiの需要は急速に増大してきている。

1980年におけるソ連を除く世界のLi消費推定量は金属Liに換算して合計4.6×10^6kgで，このうち日本の消費量は0.5×10^6kg，アメリカの消費量は2.2×10^6 kgである。別に，ソ連は$0.7\sim1.0\times10^6$kg を消費していると推定されている。世界のLi消費量は1971年以来平均8.8 %の年率で増加しているので，この割合で今後も成長を続けると仮定すると，既存の用途において，2000年までに合計約0.3×10^9kgのLiが消費されると推定されている[4]。

これらの需要を満すためのLi資源は，リシア輝石〔spodumene, $LiAlSi_2O_6$〕，アンブリゴナイト〔amblygonite, $LiAl(F, OH)(PO_4)$〕，リシア雲母〔lepidolite, $K_2(Li, Al)_{5\sim6}(Si, Al)_8O_{20}(OH, F)_4$〕，葉長石〔petalite, $LiAl(Si_2O_5)_2$〕などの鉱石（このうちリシア輝石が大部分を占めている）とLiを含むブライン(塩水湖及び地下水)である。全世界のLi資源は，最近のデータによると埋蔵鉱量（確定鉱量＋推定鉱量＋予想鉱量）が2.2×10^9kg で，従来仮想資源量とされていたチリの塩水湖鉱床が埋蔵鉱量(1.2×10^9kg)に繰り入れられたために，Liの埋蔵鉱量の50%以上がチリに集中しており，南北両アメリカに埋蔵鉱量の80%以上が偏在していることになる[5]。

2．2　新開発大容量Li電池における需要予測

現在研究が進められている大容量Li電池のうち，二次電池は負極にLi-Al合金，正極にFeSまたはFeS_2，電解液にLiCl-KCl 共晶融解塩を用いるもの[2]で，重量効率はFeS を用いたものが3.6×10^5J/kg，FeS_2を用いたものが5.4×10^5J/kgであるから，現在の鉛蓄電池（自動車用で$0.9\sim1.1\times10^5$J/kg）の約3～5倍の性能をもっている。アメリカでは2000年には全電気エネルギーの3%に相当する11×10^{17}J が電池によって供給されるようになるであろうと考えられており，この目的に上記の電池を使用するとすると，必要な電池に含まれるLiの総量は0.52×10^9kgとなる。電池の寿命を10年としてそのLiの90%がリサイクルされると仮定しても，年間53×10^6kgのLiの新規生産が必要となると計算されている。一方，電気自動車は1980年代の中頃から急激に生産が増えだして，2000年にはアメリカの総自動車台数の12%（1800万台）が電気自動車になるであろうという考えで，そのために必要なLi（1台当り約15kg）の総量は0.27×10^9kg，電池寿命及びリサイクル率を上の場合と同じと仮定して，年間31×10^6kgの新規Li生産が必要となると計算されている。これらの結果から，大電力電池の分野において2000年までに消費されるLiの累積必要量は，電池寿命を10年，リサイクル率を90%として，0.81×10^9kgに達すると考えられている。

自動車用の一次電池はアノードに金属Li，電解液にLiOH 溶液，カソードに触媒付き多孔質空気電極を使用する$Li\text{-}H_2O\text{-}O_2$電池[1]で，一次電池ではあるが比較的容易に再生できる。自動車1台を約320 km走行させるのに必要なLiの量は約7 kgであるが，別にこれと同量程度のLiが再処理工場にあると考えられるので，必

要なLiの総量は先に示した場合と同じ程度といわれる。

2．3　将来のLi資源

以上のように，2000年までに採取可能と考えられているLi資源は約1×10^9kgであるが，2000年までに既存の用途で約0.3×10^9kg，新しく開発される大容量電池に約0.8×10^9kgのリチウムが消費されるとアメリカでは考えられている。一方，核融合炉におけるLiの需要に関しては不確定要素が非常に多いが，核融合炉が実用化される2000年以後の時点においては，核融合炉用にはLiが残っていないということもあり得るという警告[4]すらある。

したがって，Liの新しい資源を開発することが極めて重要な課題となってくる。従来の陸上資源に代る新資源として注目されるのは，リチウムを0.18～0.20g/m^3含んでいる海水である。この濃度は非常に希薄ではあるが海水中に含まれるLiの総量は0.25×10^{15}kgという膨大な量であって，しかも世界中どこの海水をとっても組成がほとんど均一である[6]ということは，資源として極めて魅力的である。陸上にLi資源をもっていない我が国は幸いに周囲を海によって囲まれており，しかも水温が比較的高くて流量の多い黒潮が沿岸近くを流れているので，その中のLiを回収する技術の確立が将来のLi資源，ひいてはエネルギー資源の確保のために非常に重要な研究課題であって，このことは本研究開始後に出された海洋開発審議会第一次答申「長期的展望にたつ海洋開発の基本的構想について――21世紀の海洋の開発と保全――（昭和54年8月15日）」の中でも指摘されている。

3　金属Alによる海水中Liの抽出

3．1　序

海水中のLi濃度は既に述べたように約0.18～0.20g/m^3であるが，このほかにNaやKなどのLiと同じアルカリ金属，及びLiと化学的性質が類似しているMgやCaなどのアルカリ土類金属が大量に含まれているので，これらの元素に対してLiを選択的に抽出できる方法を開発する必要がある。このような方法として，Liをアルミン酸リチウムの形で沈殿させる方法[7]が古くからLiの定量法として知られており，またLiを水酸化アルミニウムによって吸着させる方法[8]が提案されている。Li濃度の高い死海のブライン（約18gLi/m^3）や地熱水（約240gLi/m^3）からは$AlCl_3$を溶解した後pHを調節してLiを水酸化アルミニウムと共沈させる研究[9][10]が発表されているが，海水はこれらのブラインに比べてLi濃度がはるかに低いために膨大な量の海水を処理しなければならないので，海水中において水酸化物を沈殿させるのは固一液分離の点で実用的ではない。一方，あらかじめ調製した水酸化アルミニウムのゲル（無定形含水酸化アルミニウム）を使用して海水中のLiを抽出する研究[11]があるが，水酸化物を作る際の条件（主として温度）が適切でないと，Liを抽出する作用が全くない水酸化アルミニウムが生成するといわれる。

これらのことから，海水中のLiを抽出するためには水酸化アルミニウム系の抽出剤が有効であることは明らかであるが，海水中のUの抽出に有望とされている水酸化チタン（チタン酸）の場合においても，水酸化物の抽出特性がその製造方法によって著しく異なることが知られている[12]。したがって，製造に際して特別な条件の制御や特殊な試薬を必要とせず，Liを抽出する特性が優れていて，しかも大量の海水との接触及び分離が容易に行えるような水酸化アルミニウムを製造する新しい方法を検討した。その結果，金属Alを海水に浸漬したときにその表面に付着するAlの腐食生成物が，海水中のLiを抽出する作用をもつことを見い出した。

3．2　実　　験

3．2．1　海　　水

Liの抽出実験には，相模湾の沿岸表面水を採取して使用した。通常，孔径0.45μmのメンブランフィルターを通過した成分を海水中の溶存成分という[13]ので，この実験でも上記のメンブランフィルターで濾過した海水を使用した。濾過海水の分析結果の一例は**表1**に示すごとくで，種々の文献に発表されている数値とほぼ一致しており，沿岸の表面水ではあるが，とくに希釈はされていなかった。また，pHは8.1～8.4，30℃における比重は1.02で，これらも文献の値とほぼ一致していた。なお，実験には天然の濾過海水を使用したが，ある種の実験においてはこれにLiCl，HCl，あるいはNaOHを添加し，Li濃度あるいはpHを変えて使用した。

表1　濾過海水の分析例

成　　分	濃　度　(g/m^3)
Na	9450
Mg	946
Ca	412
K	404
Li	0.192

3．2．2　金属Al

初期の予備実験においてはAl粉末を使用したが，粉末は表面積を把握しにくいことや粉末の沈降を防ぐためには激しい撹拌が必要なので多数のビーカーを同時に使用するバッチ実験では扱いにくいことなどの理由から，本実験では市販の家庭用Al箔（厚さ17μm，幅250mm）を使用した。この箔を通常200mmの長さ（全表面積0.1m^2）に切り取り，更に幅2～3mmの細いリボン状に切断し，適当に丸めてビーカーに入れると0.3×10^{-3}m^{3}程度の見掛容積を保っているので，あまり激しく撹拌しないでも海水と効率よく接触させることができた。また，実験終了後の海水との分離も極めて容易に行えた。なお，Al箔の表面をトリクロロエチレンや硝酸で洗浄しても抽出特性にはほとんど差異が認められなかったので，本実験においては市販のAl箔をそのまま使用した。

3．2．3　分析法

Li，Na，Kは炎光光度法により，またMg，Ca，Alは原子吸光光度法により，それぞれ標準添加法を用いて測定した。海水中のLiは非常に微量であるためにイオン交換によって濃縮してから測定する方法[6]もあるが，標準添加法を用いれば前処理せずに直接海水中のLiを定量することができる[14)15)]ので，本実験においても前処理を施さずに直接測定した。なお，抽出曲線の作成には濃度の絶対値は必要でなく，濃度の相対的変化がわかれば充分であるので，実験中に採取した海水試料の光度測定の読みを比較して濃度の相対的変化を求め，これから抽出曲線を作成するという簡便な方法を用いた。その結果は，標準添加法によってそれぞれの海水試料中の濃度の絶対値を求めて作った抽出曲線と，実験誤差の範囲内でよく一致していた。

3．2．4　実験方法

海水をガラス製ビーカーに入れて約1ヶ月間放置しても海水中のLi濃度には変化が認められず，ビーカー壁へのLiの吸着などの現象は存在しないと判断されたので，実験にはガラス製ビーカーを使用した。0.5×10^{-3}m^{3}の海水を入れた容量0.5×10^{-3}m^{3}のコニカル・ビーカーにあらかじめ秤量しておいたリボン状Al箔を加え，水分の蒸発を防ぐためにサランラップでその口を覆い，所定温度（通常30℃）に保った振盪式恒温水槽中で所定期間（通常10日間）静かにゆり動かして，この間の海水中のLi及びその他の主要成分の濃度変化，すなわち抽出挙動を調べた。海水と接触させた後のAl箔は純水とアルコールで洗浄後自然乾燥して秤量し，更に（1＋2）硝酸に室温で10min浸漬して表面の腐食生成物を溶解してから純水とアルコールで洗浄後自然乾燥して秤量し，この結果から金属Alの腐食量及びLi抽出剤として作用する腐食生成物の重量を求めた。また，腐食生成物を溶解した硝酸と洗浄水を合わせてその中のLi及び主要成分の含有量を分析し，腐食生成物による抽出量を求めた。

3．3　実験結果及び考察

3．3．1　抽出挙動

表面積0.1m^{2}のAl箔を30℃に保った0.5×10^{-3}m^{3}の海水中に浸漬した場合のLi及びその他の主要成分の挙動を図1に示す。海水中のLiの濃度は最初の1日で急激に低下し，以後も引続き減少して10日後には最初の濃度の約66%になっている。既に述べたごとく海水中にAl箔を浸漬しなければ約1ヵ月後でもLi濃度は変化しないので，この場合のLi濃度の低下はAlの腐食生成物によってLiが抽出されたためと判断される。すなわち，海水中に存在していたLiの約34%がAlの腐食生成物によって抽出されたことになる。

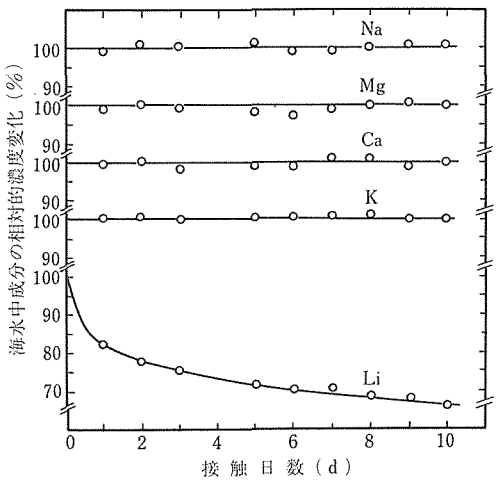


図1　Al箔を海水に浸漬したときの各成分の相対的濃度変化（$C/C_0\times100\%$）

これに対して，その他の主要成分の濃度は実験誤差の範囲で一定に保たれているので，Liの抽出が選択的であることがわかる。しかしながら，これらの主要成分はLiに比べてはるかに多量存在しているので，抽出率は低くても抽出量はかなり多くなり得る。したがって，選択性の正しい評価は腐食生成物中に実際に抽出されている成分の分析結果を用いて後で論じる。

図2は，海水の液量は0.5×10^{-3}m^{3}一定とし，使用するAl箔の表面積を変えた場合に10日後のLi抽出率

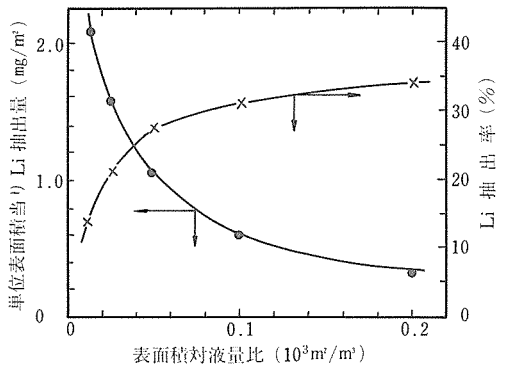


図2　Al箔表面積対海水液量比がLiの抽出に及ぼす影響

がどのように変るかを調べた結果で，使用Al箔の表面積を減少させると当然Li抽出率は低下するが，その低下は表面積に対して直線的ではない。したがって，Al箔単位面積当りのLi抽出量は，海水$1\times10^{-3}m^3$に対して$0.2m^2$のAl箔を用いた場合（抽出率約30%）に約$0.3mg/m^2$であるが，$0.0125m^2$のAl箔を用いた場合（抽出率約13%）には約$2\ mg/m^2$になる。後者の場合，Alの腐食量は6.8mg，Liの抽出量は0.013mgであったので，この結果をそのまま拡大できると仮定すると，1×10^3kgのAlを含んでいる腐食生成物によって約2kgのLiが抽出されることになる。核融合炉において1gの天然Liが発生する熱エネルギーは約$3.2\sim9.7\times10^{10}$Jであるといわれている[16]ので，1×10^3kgの金属Alを電解で作るために必要な電気エネルギー約7.2×10^{10}Jは抽出したLiのわずか数g以下を消費するだけで発生できる。海水は安価に大量に利用できるので抽出率をもう少し下げてもよいとすると，1×10^3kgのAlを含む腐食生成物で，8kg程度のLiを抽出することも可能と考えられる。本研究では海水中のLi濃度の変化を追跡してLiの抽出挙動を調べるために，Li抽出率の高い$0.2m^2/10^{-3}m^3$の一定条件で以後の実験を行った。

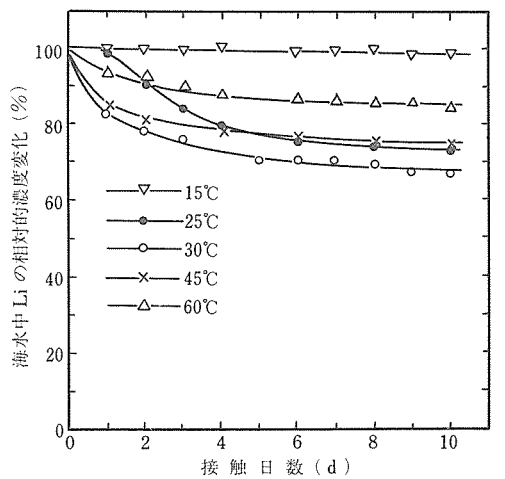


図3　海水温度がLiの抽出に及ぼす影響

3．3．2　海水初期条件の影響

海水の初期条件の中で，比較的容易に変化するのは温度である。一般に，海水の表面温度は地域及び季節によって変化して約－2～＋35℃の範囲[17]であるが，海水は冷却水として発電所や化学プラントで大量に使用されているので，更に温度の高い海水も利用が可能である。図3にはLiの抽出に及ぼす温度の影響を示したが，10日後の抽出率は30℃の場合が最高で，これより温度が高くなっても低くなっても抽出率が低下する。特に，15℃ではLiはほとんど抽出されていない。表2は各温度における10日後のLiの抽出量とAlの腐食量を調べた結果で，15℃ではAlはほとんど腐食されていない。このような低温においては，Alの表面を覆っている自然に生成した酸化物保護皮膜が海水によって破壊されず，その結果Li抽出剤として作用する腐食生成物が存在していないので，Liは抽出されなかったということがわかる。25℃の場合に誘導期間が認められるのも，この温度では保護皮膜の破壊に時間を要したということで説明できよう。15℃の場合を除いてAlの腐食量には大きな差がないが，Liの抽出率は60℃の場合に著しく低くなっているので，このような高温はLiの抽出に適さないことがわかる。以後の実験は，Alの腐食量単位重量当りLi抽出量が最大となる30℃において行った。

表2　種々の温度におけるLi抽出量とAl腐食量

温　度（℃）	15.0	25.0	30.0	45.0	60.0
Li抽出率（%）	1.3	27.5	34.1	24.8	6.5
Li抽出量（μg）	1.4	26.5	32.9	23.9	7.1
Al腐食量（mg）	0.0	52.1	37.1	60.1	49.1
表面析出物重量(mg)	0.0	168.1	144.6	168.4	261.5
Li抽出量/Al腐食量(mg/g)	—	0.509	0.887	0.398	0.144

海水のpHは一般に8.1～8.3の狭い範囲内で変化するが，硫化水素が発生するような場所では7.0位に低下することがある[17]。また，海水からマグネシヤを生産する工場ではpH 10～11の廃海水が大量に生成し，海水から臭素を回収している工場ではpH 3～4の廃

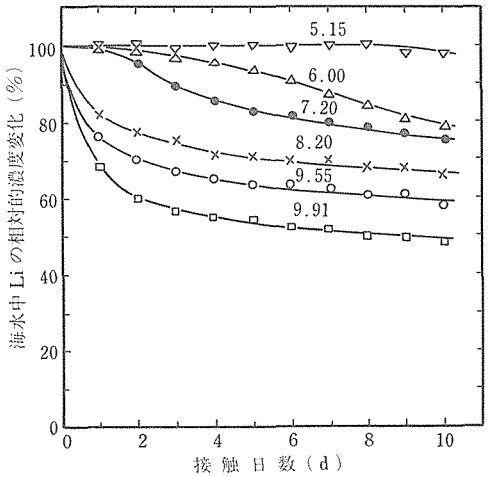


図4　海水の初期pHがLiの抽出に及ぼす影響

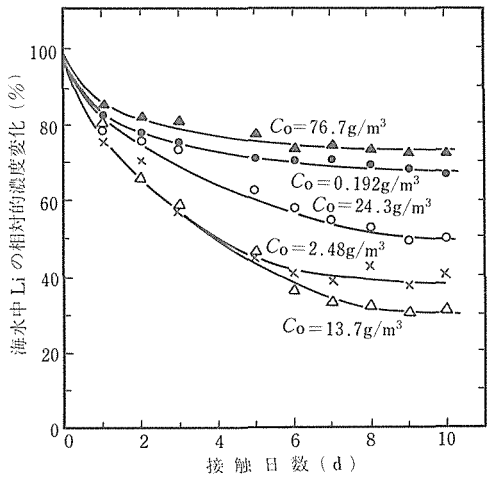


図5　海水の初期Li濃度がLiの抽出に及ぼす影響

海水が大量に生成するので，それぞれ中和してから排出されている。図4は，海水の初期pHがLiの抽出に及ぼす影響を調べた結果である。pH約5ではLiはほとんど抽出されていないが，Alもほとんど腐食されていなかったので，このような低いpHでは金属Alが酸化物皮膜によって保護されていて，抽出剤として作用する腐食生成物ができなかったためと考えられる。pHが増大するとLiの抽出率も増大するが，Alの腐食量はpH約6以上では大差がないので，Al腐食量単位重量当りのLi抽出量はpHが高いほど大きくなる。したがって，天然海水のpHはLiの抽出に対して最適ではないが，海水のpHを調節するのは実用的ではないので，高pHの廃海水が利用できる場合以外は天然の海水をそのまま使用することになる。

既に述べたごとく，海水中のLi濃度はどこの海水をとってもほとんど一定であるので，Li濃度の高い海水を利用し得る機会は全くない。しかしながら，湖水や地下水などでLi濃度が海水よりも高いものは存在している。例えば，海水とは主要成分の組成がかなり異なるが死海のブラインは約18g/m³，アメリカのグレート・ソルト・レークのブラインは約60g/m³，それぞれLiを含んでいる。我が国においても，有馬温泉には約50g/m³[18]，大分県の地熱発電所の地熱水には約4～13g/m³[19]のLiがそれぞれ含まれている。また，イオン製塩の際のかん水，生苦汁，及び濃厚苦汁には，それぞれ約0.9g/m³，約18g/m³，及び約43g/m³のLiが含まれている[14]。したがって天然の海水にLiClを添加してLi濃度を増大させ，Liの初期濃度がLiの抽出特性にどのような影響を及ぼすかを調べた。結果は図5に示したごとくで，いずれの場合にも約10日の接触で抽出反応はほぼ平衡に達している。このときの抽出率をとってみると，初期Li濃度の増大とともに抽出率は最初増大し，約14g/m³において最大の約69%となる。初期Li濃度を更に増大させると抽出率は逆に低下し，約77g/m³では約28%になった。抽出率のこの低下は常に一定表面積のAl箔を使用したことによるものであって，Liの抽出量は極大を示さずに初期Li濃度の増大とともに常に増加している。図6は10日後のLi抽出量の対数と初期Li濃度の対数の関係を示したもので，抽出率が最大となる約14g/m³以下においては両者の関係は直線的であって，その勾配は1.2である。これ以上の初期濃度において直線からずれてくるのは，存在して

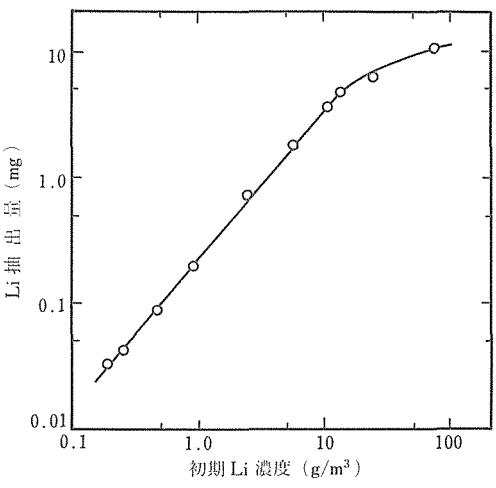


図6　海水の初期Li濃度とLi抽出量の関係

いるLiの量に対してAl箔の表面積が充分でなくなってきたことを示している。

3．3．3　抽出の反応機構

金属Alを海水に浸漬してLiを抽出する反応を

$$2Al + 4H_2O \rightarrow 2HAlO_2 + 3H_2 \quad \cdots\cdots(4)$$

$$HAlO_2 + Li^+ \rightarrow LiAlO_2 + H^+ \quad \cdots\cdots(5)$$

と仮定すると，抽出剤として作用する腐食生成物中のAlの量とLiの抽出量との間には原子比で1：1の関係が存在することになる。Li初期濃度を変えた場合のLiの抽出量，Alの腐食量，及びこの二つの量の原子比を**表3**に示した。Li濃度の低い天然の海水からの抽出の場合にはAl/Liの原子比は約290であって，(5)式と同様な陽イオン交換反応によってLi以外の陽イオンも相当量共抽出されていることが予想される。Li初期濃度を増大させるとAl/Li原子比は1に近付くので，(5)式の仮定が正しいことが推定できる。

表3　Al腐食量とLi抽出量の原子比

初期Li濃度 (g/m^3)	Li抽出量 (mg)	Al腐食量 (mg)	Al/Li (原子比)
0.192	0.0327	37.1	292
0.262	0.0394	35.9	234
0.474	0.0870	38.6	114
0.926	0.204	36.9	46.5
2.48	0.734	37.1	13.0
5.91	1.88	54.5	7.5
11.08	3.67	72.9	5.1
13.7	4.73	58.6	3.2
24.3	6.15	53.6	2.2
76.7	10.78	55.2	1.3

Li抽出量の経時変化は海水中のLi濃度の分析によって知ることができたが，Alの腐食量は海水と接触させた後のAl箔を硝酸で処理して初めて測定できるために，単一の実験ではAl腐食量の経時変化を知ることはできなかった。したがって，海水とAl箔を同じ条件でビーカーに入れたものを5個用意し，2日目ごとに1個ずつ実験を打切ってそのときのAlの腐食量とLiの抽出量の関係を調べた。結果は**図7**に示したごとくで，過渡的影響の大きい実験初期を除けばLi抽出量とAl腐食量の比はほぼ一定であった。この抽出反応は(4)式に示した腐食反応と(5)式に示した陽イオン交換反応とからなっているが，Li抽出量とAl腐食量の比がほぼ一定であるということから(5)式の陽イオン交換反応が律速ではないと考えられるので，(4)式の腐食反応を促進する手段を講じれば全体的な抽出速度を増大することができると思われる。また，腐食生成物を陽イオン交換体として繰返し再使用することが可能であるならば，抽出速度は更に促進されよう。

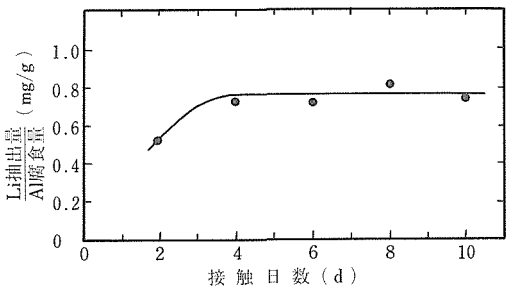


図7　海水にAl箔を浸漬したときのAlの腐食量とLiの抽出量の関係

3．3．4　Li抽出の選択性

これまでに使用してきた抽出率あるいは抽出量は，すべて実験前後の海水の分析結果から間接的に計算したものであったので，Al箔の腐食で生成した表面析出物中に実際にLiその他の成分が存在していることを直接確認するために，腐食生成物を3．2．4項に述べた方法で溶解して分析した。この硝酸処理の条件では金属Alの溶解量は0.2mg以下であったので，溶解されたAlは表面析出物中に含まれていたもの，すなわちAlの腐食量を表しているとしてよい。表面析出物中に含まれるLiその他の成分とAlの分析結果を**表4**に示す。

表4　表面析出物の分析値とイオン交換に必要なAlの計算値

初期Li濃度 (g/m^3)	0.192	2.48	13.7	24.3	76.7
Li 含有量 (mg)	0.0105	0.418	3.06	4.60	5.27
Na 含有量 (mg)	0.526	0.240	0.107	0.095	0.114
Mg 含有量 (mg)	4.66	3.91	3.89	3.48	2.32
Ca 含有量 (mg)	0.502	0.439	0.378	0.439	0.418
K 含有量 (mg)	0.0506	0.0491	0.0164	0.0123	0.0133
Al 含有量 (mg)	21.9	n.d.	51.6	n.d.	47.8
イオン交換に要するAl計算量 (mg)	11.8	11.2	21.2	26.4	26.4

n.d.：分析せず

天然海水からの抽出の場合，NaはLiの約50倍も腐食生成物中に含まれているが，最初の海水中にはNaはLiの約5×10^4倍も含まれているので，Liの抽出はNaの抽出よりもはるかに選択的であるということができる。海水中のLi初期濃度を増大させると腐食生成物中のLi含有量は急激に増加し，逆にNa含有量は低下し，

Li濃度を約10g/m³以上とした海水からの抽出の場合には，LiはNaの約30～50倍も抽出されている。海水中のMg濃度はNa濃度の1/10であるが，腐食生成物中にはMgはNaの約10～40倍も含まれており，MgはNaよりもはるかに抽出されやすいことがわかる。

表面析出物中に存在していたLiその他の主要成分がすべて$M(I)AlO_2 \cdot nH_2O$及び$M(II)(AlO_2 \cdot nH_2O)_2$の形となっていると仮定して，(5)式と同様な陽イオン交換に必要なAlの量を計算した結果も表4に示した。このように計算したAlの量は，表面析出物中に実際に含まれていたAlの量の1/2程度にしかならず，かなりの量の腐食生成物が(5)式に示したような陽イオン交換をしていない遊離形で存在していることになる。表3と表4の結果を比べると，表面析出物の分析で求めたLiの抽出量は海水の分析値から計算したLiの抽出量よりもかなり低い。これらの現象は本研究の段階においては充分に説明し得なかったが，本研究終了後に引続き行っている研究によれば，海水と接触させた後のAl箔を純水で洗浄する際にLiその他の成分がかなり洗浄水中に移ることがわかった[20]。したがって，純水洗浄によって表面析出物中のLiその他の成分が洗浄水中に逃げてしまっていたので，表面析出物の分析では抽出量が少なくなり，陽イオン交換していない遊離形の腐食生成物が存在していたということで説明されるであろう。

Alの腐食生成物による海水からの抽出において，Liが他の成分よりもどの程度抽出されやすいかを示すために，

$$K_B^A = \left(\frac{\text{腐食生成物中のA成分の重量}}{\text{腐食成生物中のB成分の重量}}\right) \Big/ \left(\frac{\text{海水中のA成分の重量}}{\text{海水中のB成分の重量}}\right) \cdots (6)$$

で定義した選択性K_B^Aを，表4の結果から計算して表5に示した。K_{Na}^{Li}及びK_K^{Li}の値は$10^3 \sim 10^4$程度であって充分大きな値であり，天然の海水からの抽出の場合でもLiはNa及びKよりも非常に選択的に抽出されることがわかった。これに対してK_{Mg}^{Li}及びK_{Ca}^{Li}は10～10^2程度であまり大きくないが，それでもLiの抽出はMg及びCaの抽出よりも選択的であることがわかる。

3．3．5 小　括

金属Alを海水に浸漬するとその表面に腐食生成物が付着し，このものによって陽イオン交換的に海水中のLiを他の主要な成分よりも選択的に抽出できることがわかった。この際の最適温度は約30℃で，pHは高いほうがよいが天然海水のpHのままでもよく，1×10^3kgのAlを含んでいる腐食生成物によって数kg程度のLiを海水から抽出することもできる。1×10^3kgのAlの電解に必要な電力は核融合炉においては数g以下の天然Liを消費するだけで発電できるので，エネルギー収支は充分とれるものと思われる。この抽出反応はAlの腐食反応と腐食生成物の陽イオン交換反応とからなっていて前者が律速であると考えられるので，腐食生成物を繰返し使用することにより金属Alの消耗を少なくし，抽出速度を増大させることが可能と思われる。表面析出物の分析値から計算すると，Liは濃度の非常に低い天然海水からでも選択的に抽出され，Liの抽出されやすさを表す選択性K_{Na}^{Li}，K_{Mg}^{Li}，K_{Ca}^{Li}，及びK_K^{Li}は，それぞれ9.9×10^2，1.1×10，4.5×10，及び4.4×10^2であった。

4 結　言

核融合発電が実現すればエネルギー危機は解決すると考えられていて，我が国を始め世界各国において核融合炉の研究が精力的に進められている。しかしながら，現在研究されている核融合炉にとって燃料として絶対に必要なLiは，資源的にみて必ずしも潤沢ではなくてしかも偏在しており，将来入手困難となることを予想しておかなければならない。

本研究においては，まずLiの現在の需要と供給の状況について調べ，更に将来の需要と供給の予測について調べた。その結果，現在知られているLi資源は既存の用途と新しい大容量電池のために，核融合炉が実用化に入る2000年頃までに消費し尽されるという予想すらあることがわかった。

周囲を海によって囲まれている我が国にとって，将来のLi資源を確実に確保する手段は，海水中に微量

表5　Al箔によるLi抽出の際の選択性

初期Li濃度 (g/m³)	0.192	2.48	13.7	24.3	76.7
K_{Na}^{Li}	9.9×10^2	6.6×10^3	2.0×10^4	1.9×10^4	5.7×10^3
K_{Mg}^{Li}	1.1×10	4.1×10	5.4×10^2	5.1×10	2.8×10
K_{Ca}^{Li}	4.5×10	1.6×10^2	2.4×10^2	1.8×10^2	6.8×10
K_K^{Li}	4.4×10^2	1.4×10^4	5.5×10^3	6.2×10^3	2.1×10^3

(約0.2g/m^3)に含まれているLiを回収すること以外にはない。したがって，海水中のLiを効率よく抽出する方法を検討した結果，一つの方法として金属Alの海水中における腐食生成物がLiを選択的に抽出する作用をもっていることを見い出した。これらの腐食生成物は金属Alを天然のままの海水に浸漬するだけでその表面に付着するので，抽出剤を製造する特別な工程が必要でなく，また大量の海水との接触及び分離も容易に行える。なお，Liの抽出は選択的ではあるがNa，Mg，Ca，K なども相当大量に共抽出されるので，再精製の研究が必要である。

最後に，このような微量のLiを海水から抽出するためのコストの問題であるが，燃料費が発電コストのほぼ半分を占める火力発電や原子力(核分裂)発電とは異なって，核融合発電では燃料費(D_2の価格を含む)が発電コストの中で占める割合は1%程度である[21]といわれているので，核融合炉の燃料としてはLiの価格が現在の数十倍程度になってもあまり問題はないと考えられる。

参考文献

1) Cooper, J. F., Borg, I. Y., O'Connell, L. G., Behrin, E., Rubin, B. and Wiesner, H. J. : "Lithium Resources and Requirements by the Year 2000 (Vine, J. D., ed.)", U. S. Geological Survey Professional Paper 1005, (1976) p.9－12.
2) Chilenskas, A. A., Bernstein, G. J. and Ivins, R. O. : "Lithium Resources and Requirements by the Year 2000 (Vine, J. D., ed.)", U. S. Geological Survey Proffessional Paper 1005, (1976) p. 5－9.
3) 北岸元良，平尾一彦：新金属工業，20 (1975)，263.
4) Vine, J. D. : "Lithium Resources and Requirements by the Year 2000 (Vine, J. D., ed.)", U. S. Geological Survey Proffesional Paper 1005, (1976) p. 35－37.
5) "Mineral Facts and Problems, 1980 Ed.", U.S. Bureau of Mines Bulletin 671, p.521－534.
6) Riley, J. P. and Tongudai, M. : Deep-Sea Res., 11 (1964), 563.
7) Grothe, H. and Savelsberg, W. : Z. Anal. Chem., 110 (1937), 81.
8) Goodenough, R. D. : U. S. Pat. 2,964,381, (1960).
9) Pelly, I. : J. Appl. Chem. Biotechnol., 28 (1978), 469.
10) Berthold, C. E. and Baker, D. H., Jr. : "Lithium Resources anc Requirements by the Year 2000 (Vine, J. D., ed.)", U. S. Geological Survey Professional Paper 1005, (1976) p. 61－66.
11) 北村孝雄，和田英男：海水誌，32 (1978)，78.
12) 尾方昇：原子力誌，13 (1971)，121.
13) 小山忠四郎，半田暢彦，杉村行勇：湖水・海水の分析，講談社，(1973)，p. 226.
14) 藤井綾子，菅坡和彦，宮崎秀甫：海水誌，27 (1973)，96.
15) Soldan, A. L. and Curtius, A. J. : Mikrochimica Acta [Wien], 1 (1977), 167.
16) Lee, J. D. : "Tritium Breeding and Energy Generation in Liquid Lithium Blankets", Proc. BNES Conf. on Nuclear Fusion Reactors (1969), p. 471.
17) Shreir, L. L. (Ed) : "Corrosion", George Newnes, London, Vol. 1 (1963), p. 2.27－2.36.
18) 逸見吉之助，草地功：岡山大温泉研報告，36号 (1966)，15.
19) 上野利美：燃料協会誌，51 (1972)，291.
20) 武内丈児：日本海水学会第33年会講演要旨集，p. 33.
21) Mills, R. G. : Nuclear Fusion, 7 (1967), 223.

研究発表

(口頭)

1) 金属アルミニウムを用いた海水中リチウムの抽出，武内丈児，日本原子力学会，54．10．

(誌上)

1) Extraction of Lithium from Sea Water with Metallic Aluminum, Takeuchi, T., J. Nucl. Sci. Technol. 17 (1980), 922.

(特許)

1) リチウム抽出材の製造方法，武内丈児，特願昭53－013575，53．3．6．

鋼中介在物の低減及び改質に関する研究

経常研究
製錬研究部
郡司好喜*，有冨敬芳，新妻主計，檀　武弘
中村博昭
昭和53年度～昭和55年度

要　約

鋼中に残留する酸化物あるいは硫化物などの非金属介在物の低減及び改質に関連する広範囲な研究を行い，次のような結果を得た。

1）脱酸能力の異なる金属を合金として溶鉄に添加すると複合酸化物が生成しやすくなる。この複合酸化物の融点が溶鉄より低い場合には球状介在物となるが，溶鉄温度より非常に高い場合（過冷度が非常に大きい）にはクラスター状介在物となり，過冷度が小さくなるにつれて塊状化の傾向が強くなる。脱酸速度及び脱酸限は生成する介在物の物理化学的性質で決まる。

2）凝固過程に生成する二次脱酸生成物の生成機構を一方向凝固鋳塊を用いて検討した。Si脱酸鋳塊では凝固条件によって特徴ある樹枝状脱酸生成物が生成し，Al脱酸鋳塊では凝固過程で主として鉄アルミネートが形成されることが明らかとなった。またMn脱酸鋳塊の場合には，脱酸生成物中に多量のSや数%のSi，Alなどが存在していた。

3）これまでに，その凝固組織を顕出することができなかった17% Cr鋼にトレーサーとして^{35}Sを添加し，オートラジオグラフィーによって凝固組織の顕出を試みた。その結果，17%Cr鋼の凝固組織はデンドライト組織であることが明らかになった。

4）固体電解質となる硫化物を得るため2，3の硫化物の電導特性を検討した。IIa族元素の硫化物MgS及びSrSは低Ps_2領域でイオン伝導性を示すが，IIIa族元素の硫化物Sc_2S_3及びY_2S_3はPs_2の全領域にわたって半導体であることがわかった。

1　複合脱酸剤による溶鉄の脱酸と生成する非金属介在物の性質

1．1　緒　言

鋼材の品質は精錬終了後の溶鋼の脱酸工程によって大きく支配されるため，古くから脱酸剤や脱酸法に多くの注意が払われてきた。その中で複合脱酸剤も多く使われているが，その脱酸機構や効果などについて系統的に検討されているわけではなく不明な点が多く残されている。この研究は，実際に使用されている脱酸能力の異なる2，3の金属の合金によって溶鉄を脱酸し，複合脱酸剤の効果や脱酸の機構を系統的に検討したものである。

1．2　実験方法

酸素量を0.06～0.08%に調整した電解鉄1kgをAr気流中アルミナるつぼに溶解し，1873Kにおいて必要最小限の脱酸剤を添加し，所定の間隔で試料を採取した。この試料を用い，酸素含有量の経時変化及び初期に生成する非金属介在物の特性を明らかにした。

1．3　実験結果と考察

1．3．1　Al-Ce及びAl-Y合金による脱酸

一例として図1にAl-Ce合金投入後の溶鉄中の全酸素量の経時変化を示し，写真1に生成した非金属介在物の走査電子線像を示す。合金は0.15%Alのもつ脱酸力に相当する量を添加した。図1から，脱酸速度及び到達脱酸限とも合金中のCeの増加とともに若干悪くなる傾向のあることがわかる。写真1から，合金中のCeの増加とともに介在物はクラスター状から球状へと変化することがわかり，XMAの結果から介在物中のCe濃度の増加することがわかった。

以上の結果から，投入されたAl-Ce合金が溶解する過程でAlとCeの高濃度域が生じ，脱酸反応によって

＊現在住友金属工業㈱

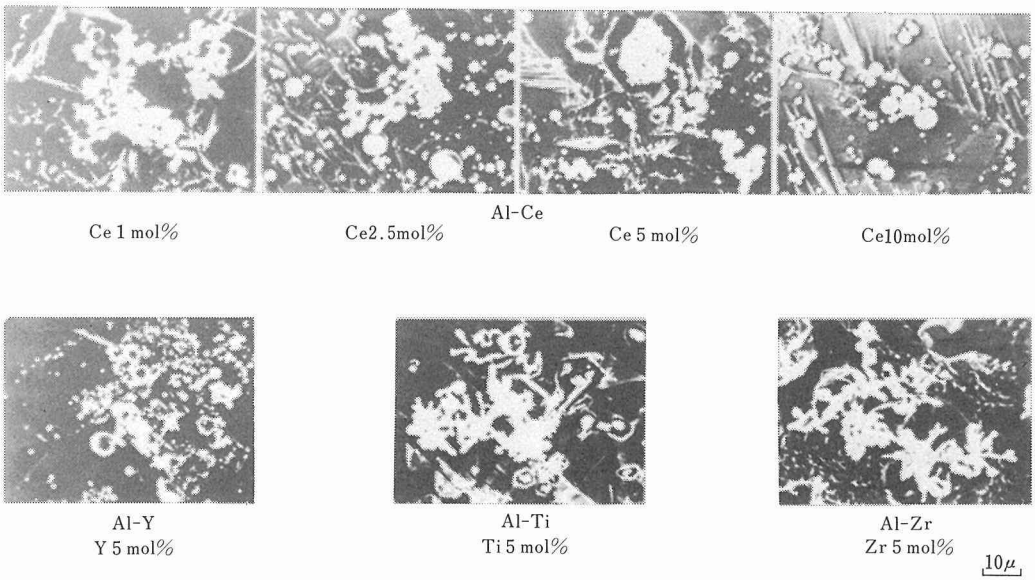


写真1　脱酸剤添加30秒後の溶鉄中の介在物の走査電子線像

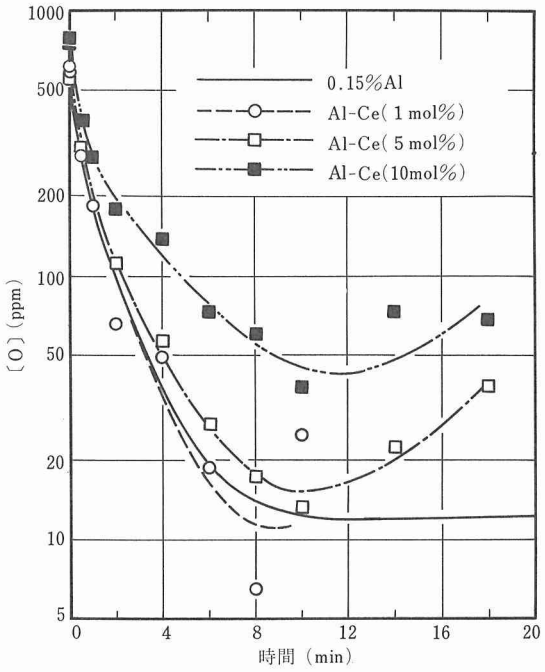


図1　1873KにおいてAl-Ce合金を添加したあとの溶鉄の全酸素量の変化

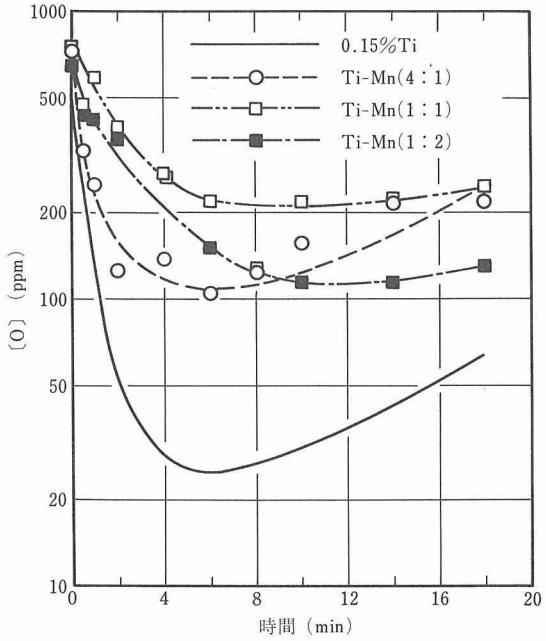


図2　1873KにおいてTi-Mn合金を添加したあとの溶鉄の全酸素量の変化（括弧内の数字は重量比を示す）

複合酸化物が生成し，その融点が低い（溶鉄温度よりは高い）ために過冷度（酸化物融点と溶鉄温度の差）が低下して非クラスター状介在物になると考えられる。写真1に同時に示したAl-Y合金により生成する介在物も同じ傾向を示したが，Al-Ti合金及びAl-Zr合金により生成する介在物は融点が高くて過冷度が大きい

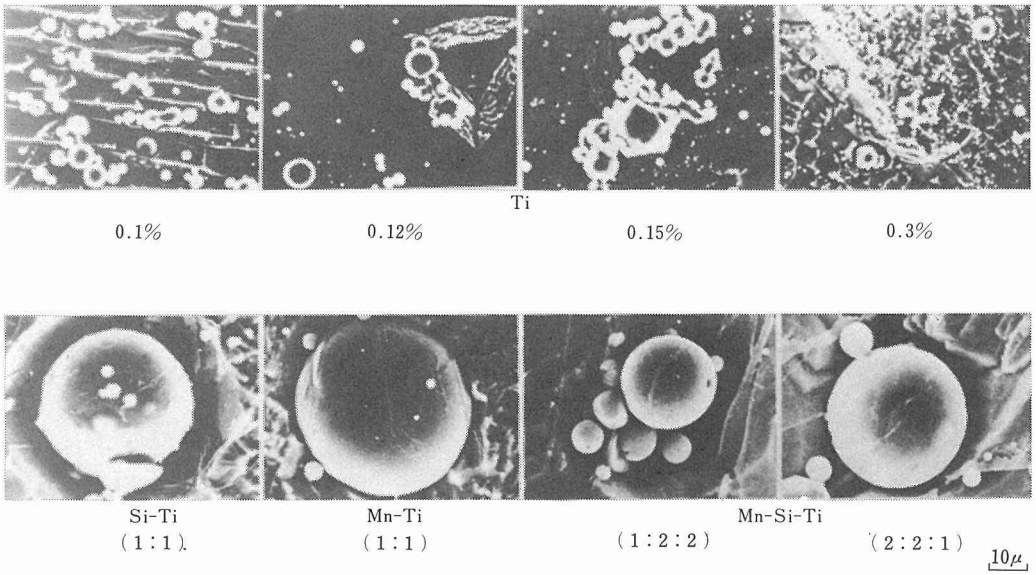


写真2　脱酸剤添加30秒後の溶鉄中の介在物の走査電子線像（括弧内の数字は重量比を示す）

ためにクラスター状介在物となった。

1．3．2　Ti及びTi-(Mn, Si)合金による脱酸

一例として**図2**にTi-Mn合金添加後の溶鉄中の全酸素量の経時変化を示し，**写真2**にTi及びいろいろな合金の脱酸により生成した走査電子線像を示す。Ti単独脱酸の場合はTi添加量によって生成する酸化物の組成及び形状が変化した。合金による脱酸の特徴は，低融点の球状複合酸化物が生成すること（写真2）と，特にMnを含む合金の脱酸速度及び脱酸限が非常に悪くなることである（図2）。

Ti-Si合金の脱酸によって生成する介在物には球状のものが多いが，含有されるSiO_2は非常に少なかった。また脱酸速度及び脱酸限も一部を除き，Ti単独脱酸のそれらと大きな差はなかった。

これに対し，Ti-Mn合金の脱酸によって生成する液状介在物中には多量のMnが含まれ，脱酸速度及び脱酸限も著しく悪くなっている。おそらくこの原因は，TiO_2に溶解するMnOの密度が大きくかつその表面張力が著しく小さいので介在物と溶鉄の界面張力が非常に減少するためであろうと推定される。

1．3．3　Al-Ti-(Mn, Si, Ce, B)合金による脱酸

Al-Ti合金の脱酸により生成する介在物は，合金のTiが30mol％以下ではクラスター状であるが，それ以上のTi含有量では塊状であり，脱酸速度及び脱酸限も改善された。

Al-Ti合金へのMn，Siの添加は，生成物中のMnO，SiO_2が微量であるにもかかわらず生成する介在物の塊状化に有効である（**写真3**）。合金へのMnの添加は脱酸速度及び脱酸限を劣化させ，Siはそれを向上するがその影響はあまり大きくない。

これに対し，Al-Ti合金へのCeの添加の効果は大きく，Ti 5 mol％，Ce 1 mol％の合金で既に塊状の介在物を生成したが，Ceの添加は脱酸速度及び脱酸限を多少低下させる。Al-Ti合金へのBの添加は生成する介在物の塊状化に大きな効果がある。

1．3．4　Al-Zr-(Mn, Si, Ti, Ce)合金による脱酸

Alよりも大きな脱酸能力をもつZrとAlの合金の脱酸によって生成する介在物は融点が高いために合金の全組成についてクラスター状介在物となった。しかし，Al-Zr合金にTi，Mn，Si，Ceを単独あるいは2種以上加えた合金の脱酸により生成する介在物は，これらの元素の濃度の増加とともにクラスター状から塊状へと変化することがわかった。

この系の合金による脱酸速度及び脱酸限は複雑に変化して系統的に説明できないが，それらの脱酸速度はAl単独脱酸より小さく，Zr単独脱酸より大きいことがわかった。

1．4　小　括

脱酸能力の異なる金属を合金として溶鉄に添加すると，合金が溶解する過程で金属の高濃度領域が生ずるため脱酸反応によって複合酸化物が生成しやすくなる。

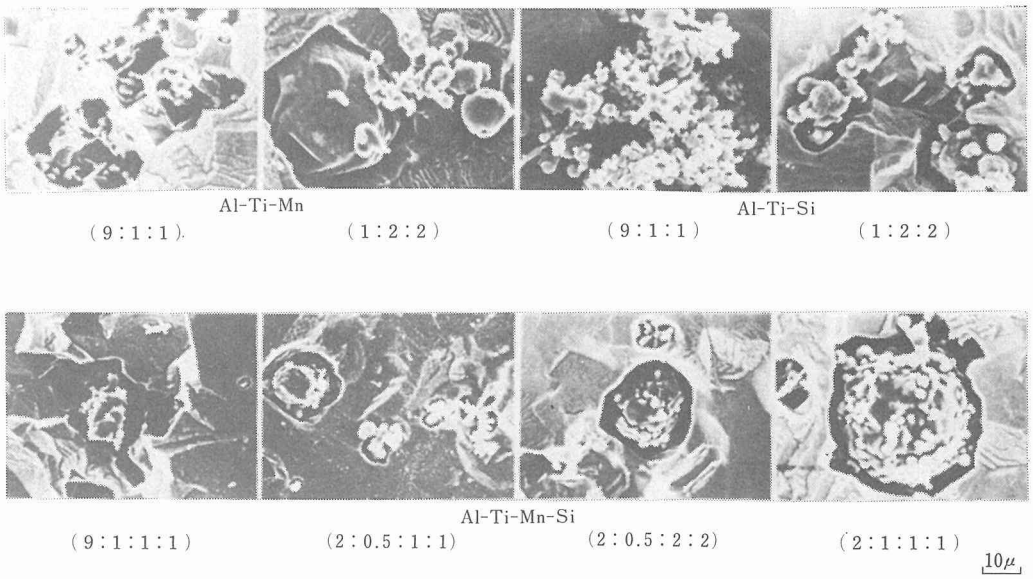


写真3　脱酸剤添加30秒後の溶鉄中の介在物の走査電子線像（括弧内の数字はモル比を示す）

この複合酸化物の融点が溶鉄温度より低い場合には球状介在物となるが，溶鉄温度より非常に高い場合（過冷度が非常に大きい）にはクラスター状介在物となり，過冷度が小さくなるにつれて塊状化の傾向が強くなってくる。

合金による脱酸速度及び脱酸限は生成する介在物の物理化学的性質によって決まる。

2　鋼の凝固過程における脱酸反応

2．1　緒　言

溶鉄中の脱酸反応については多くの研究が行われており得られている知見が多い反面，凝固する際の脱酸反応及び介在物の形成過程などは明確にされていない。この研究は，あらかじめSi，Al，Mnで脱酸し一方向凝固させた鋼塊中の介在物の特性を調べ，凝固過程での脱酸生成物の生成機構を検討したものである。

2．2　実験方法

被脱酸材料として，数100ppmの酸素を含む鉄及び凝固組織と冷却速度の関係が明らかなFe-10%Ni合金[1]を主として用いた。**図3**のように被脱酸材料の下端を水冷銅にはんだ付けし，上部に脱酸剤を置いて高純度アルミナ管中で高周波溶解し，液相線温度より120K高くして600s保持してから，加熱コイルを28.3 μm/sの速度で引上げ一方向凝固させた。溶鋼温度をできるだけ一定に保つよう電力を調節しながらコイルを引上げる方法（T.C.）と電力を一定にしてコイルを引

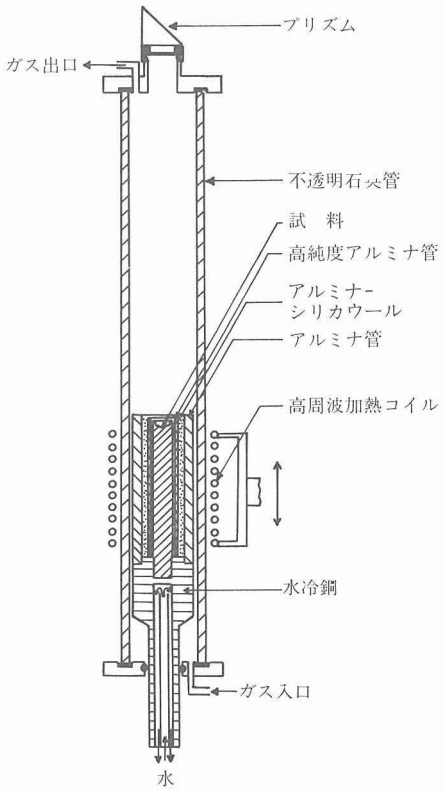


図3　一方向凝固装置の概略図

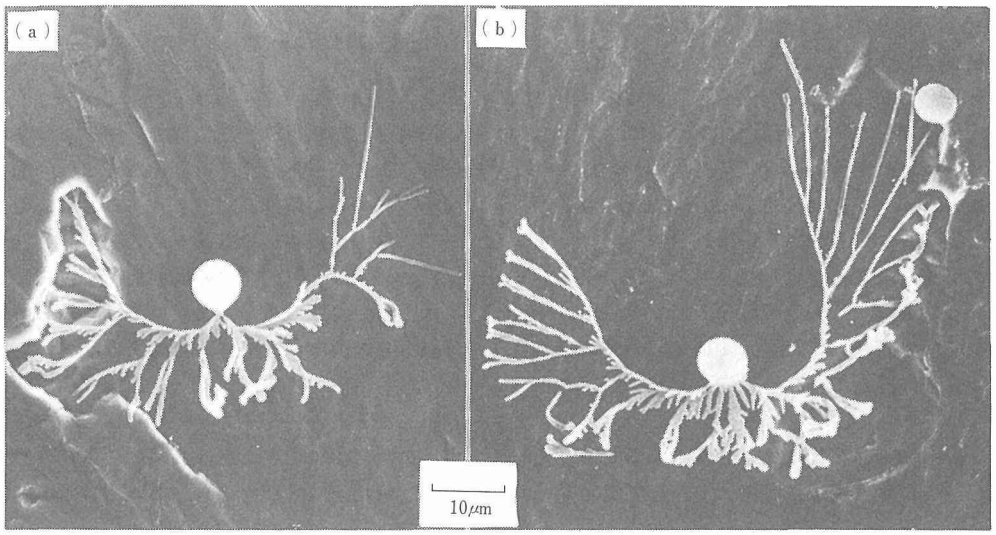


写真4　球状の一次脱酸生成物から成長した樹枝状介在物（走査電顕写真）

上げる方法（P.C.）を採用した。溶解はAr-3％H_2混合ガス中で行い，2色温度計で測温した。

凝固速度はタングステン片の投入により決定し，冷却速度は一次デンドライト・アーム間隔[1]から推定した。凝固鋳塊中の介在物は走査電顕，XMA，分析電顕などにより分布，組成，結晶構造などを調べた。

2．3　実験結果及び考察

2．3．1　Siによる脱酸

Si添加量は0.1％である。脱酸生成物の形態は被脱酸材料の組成や凝固条件によって異なっており，8種類に分類できた。

T.C.の条件で凝固させた鉄の最初の固液界面から5mm以上の柱状晶部では棒状あるいは樹枝状の介在物が多数存在しており，同じ条件で凝固させたFe-10％Ni合金の最初の固液界面から5mm以上の柱状晶部の典型的な介在物は，**写真4**に示すような，球状のシリカから成長した樹枝状のものであった。P.C.凝固では，鉄，Fe-10％Ni合金とも樹枝状介在物は全くみられなかった。これら樹枝状介在物はシリカあるいは数％のFeOを含むシリケートであり，また電子回折から非晶質であることがわかった。鋳塊のSi，O量を<u>Si</u>-<u>O</u>平衡曲線と比較した結果，これら樹枝状介在物は液相線温度で<u>Si</u>と平衡する<u>O</u>量より<u>O</u>が多い場合生成すると考えられた。

写真4に示すような樹枝状介在物の形成過程を考察するため，移動しつつある固液界面前方の融液中での脱酸生成物生成のための過飽和度をいくつかの仮定のもとに算出した。この際，固液界面前方の融液中の溶質濃度C_lは次式で計算した[2]

$$C_l = Ci\left[1 + \frac{1-k}{k} e^{-(R/D)X}\right] \qquad (1)$$

ここでCiは最初の溶質濃度，kは平衡分配係数，Rは凝固速度，Dは拡散係数，Xは固液界面からの距離である。計算の結果から，樹枝状介在物は一次脱酸生成物の下部で鉄シリケートとして核生成し，<u>Si</u>によって還元されながら過飽和度の高い領域に向って成長したものと考えられた。その過程を**図4**に模式的に示した。

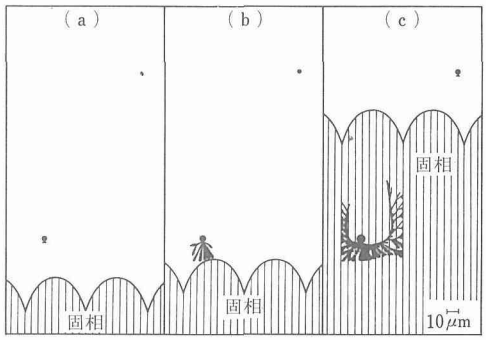


図4　写真4の樹枝状介在物の形成過程の模型図。(a)球状介在物下部表面での核生成，(b)過飽和度の高い領域への成長，(c)樹枝状介在物の完成と他の樹枝状介在物の核生成

2．3．2　Alによる脱酸

Alの添加量を0.1%と2%とし，前者を低Al鋳塊，後者を高Al鋳塊とした。両鋳塊ともT.C.とP.C.で介在物の分布や形態がほとんど変化せず，最初の固液界面近傍には樹枝状アルミナ，円周部や上部にはクラスター状アルミナが高密度に存在していた。

両鋳塊ともコアー部には2 μm以下のα-アルミナ，シリカ，鉄アルミネートあるいは鉄アルミノシリケートなどの微細な介在物が存在していた。高Al鋳塊ではこれら介在物のほか，大型の板状，羽状あるいは棒状のAlNが随所に点在しており，鋳塊頭部の最終凝固部付近には充分に同定できない微細な介在物が存在していた。

コアー部の微細介在物はデンドライト樹間に優先的に存在し，これらの脱酸生成物は主として他元素を含む鉄アルミネートやアルミノシリケートであることがわかった。コアー部の分析値を用い，アルミナとハーシナイトの核生成の容易さを解析した結果，凝固過程ではアルミナよりハーシナイトの方が生成しやすいと結論された。

2．3．3　Mnによる脱酸

介在物の分布や形態は凝固条件（T.C.とP.C.）によって大差なく，大部分は球形であり一部楕円形に伸びたものもあった。特徴的なことは，最初の固液界面の近傍では直径2 μm以下の球形介在物がセル境界に配列していたことで，これは未脱酸鋳塊中のFeOの分布によく似ている。

介在物からはほとんどの場合MnとOのほかに多量のS及び数%のSi，Alなどが検出され，更に凝固後析出したとみられる板状のMnSも存在していた。

2．4　小　括

(1)　Si脱酸した鋳塊中に生ずる樹枝状の脱酸生成物は非晶質のシリカまたはシリケートであり，凝固過程での偏析によって，過剰なOが存在ししかも融液中に適当な過飽和度の勾配が形成される場合に，生成，成長したと考えられる。

(2)　Al脱酸した鋳塊の凝固過程で生成する脱酸生成物は量的には少なく，主として鉄アルミネートあるいは，これにSiなど他の元素が含まれるものであった。このことは，凝固過程ではアルミナよりハーシナイトの方が生成しやすいという解析結果と一致した。

(3)　Mn脱酸した鋳塊中の脱酸生成物は，ほとんどの場合Sや数%のSi，Alなどを含んでおり，その生成過程は更に検討を要する。

3　オートラジオグラフィーによる17Cr鋼の凝固組織について

3．1　緒　言

鋼塊の凝固組織は一般に成分，固体と融液の溶質の分布の割合，鋳込温度，凝固速度や温度勾配などの諸因子の複合した条件によって定まると考えられている。

このため凝固組織に影響をあたえる諸条件を明らかにすることは，目的とする凝固組織を自由に得るためには重要な課題である。また凝固にさいして生ずる成分偏析の起因については，分配係数などから論じられることが多いが，凝固組織と凝固速度が影響することを示した著者[3]やその他の報告[4]がある。このため凝固組織を明らかにすることは，凝固の研究や偏析の問題の解決のために必要なことである。もし凝固組織が明らかでないと誤った結論を導き出すおそれがある。

いままで17Cr鋼の凝固組織については，デンドライト組織を示すかどうか明らかでなかった。本実験でもMetals Hand Bookに記載されている数種のエッチング液を用いて顕出を試みたが，デンドライト組織は確認されなかった。またその他の報告[5]でもデンドライト組織が認められなかったと述べている。17Cr鋼の凝固組織を明らかにすることは，凝固に関する研究やフェライト系ステンレス鋼のリジングの防止の研究のためにも必要なことである。

本研究では放射性硫黄^{35}Sをトレーサーとして用い，オートラジオグラフィーにより17Cr鋼のデンドライト組織の顕出を試みた。

3．2　実験方法

凝固組織をエッチングによって顕出するとき，エッチング液の種類や合金元素によってエッチング効果が異なるという報告[6]がある。

本実験ではエッチング液の種類と合金元素による凝固組織顕出への影響と効果をオートラジオグラフィーをもとに，検討することを試みたため**表1**に示したような成分の試料を調製した。溶解は真空高周波誘導炉を用い，表1に示したような母合金を完全に溶解してからカプセルに封入した^{35}S約500μCiをFe^{35}Sに調製したものを投入した。溶融点より100℃高い温度で10

表1　試料の化学成分（重量%）

試料番号	C	S	Si	Mn	Cr	S-35(μCi)
1	0.005	0.008			16.82	500
2	0.005	0.009	0.78	0.71	16.76	500

分間保持したのち，凝固条件を一定にするためるつぼ中で冷却凝固させた。凝固したのちるつぼから試料を取り出し，縦軸方向に切断しその断面を鏡面仕上げした。研磨したのち試料表面に付着した ^{35}S を除去するため，超音波洗滌器で洗滌したのち乾燥した。乾燥後工業用微粒子X線フィルムを用いてオートラジオグラフをとった。オートラジオグラフの露出中試料は乾燥剤の入った暗箱の中に入れ約5℃に保った恒温槽で保管した。露出日数は約20日間であった。露出したのちX線フィルム用現像液を用いて現像処理を行った。

3．3　実験結果及び考察

オートラジオグラフの密着したものを**写真5**に示した。(A)の写真は表1中のNo.1の試料で，(B)の写真はNo.2の試料のものである。(C)の写真は熱分析した試料のものであり，(D)は(C)の写真の右側のほぼ中央のところを5倍に拡大したものである。写真の中で白いところや，灰色の部分は放射能の存在を示し，黒色の部分は放射能のないところである。もとのオートラジオグラフを反転して印画紙に焼付けたので，黒と白が逆になっている。

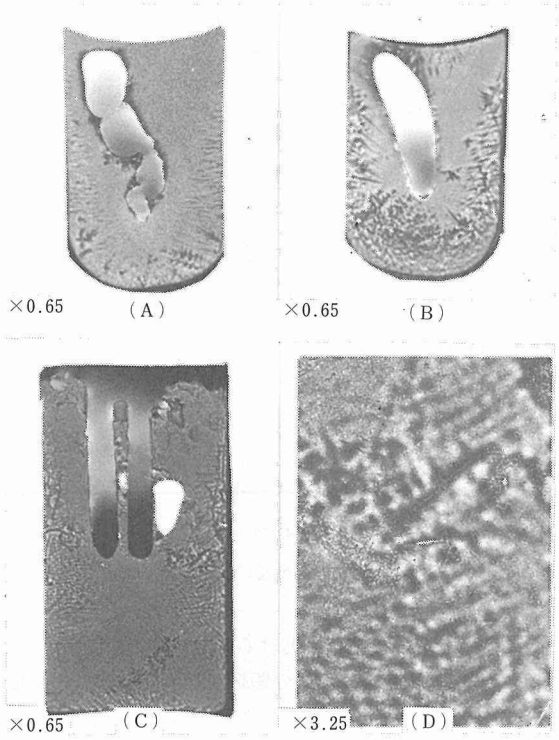


写真5　(A)，(B)：表1のNo.1とNo.2試料のオートラジオグラフ
(C)：表1のNo.1の試料で熱分析を行ったもののオートラジオグラフ
(D)：(C)のオートラジオグラフを5倍に拡大

本実験では，17Cr鋼の凝固組織がデンドライト組織を示すかどうかをオートラジオグラフィーで解明することを目的としているため写真1にはCrだけの17Cr鋼の写真と，これにMn，Siを添加した市販材成分の試料の写真を示した。

写真5の3枚のオートラジオグラフから，一次と二次のデンドライトの枝が肉眼でも識別できるぐらい大きいデンドライト組織が確認された。オートラジオグラフの中での黒化濃度の差は，そこに濃縮する ^{35}S の差を示している。写真5の(A)と(B)のオートラジオグラフを検討すると，デンドライトの大きさに相違が認められたがこれが合金元素の影響によるかどうか確認しがたい。

エッチングによって17Cr鋼のデンドライト組織が顕出されなかったのは凝固温度範囲が非常に狭いため，徐冷しても最初に晶出した結晶と，最後に凝固した結晶との間の溶質の濃度差が極めて小さいうえ，Crの濃度差によるフェライトの腐食のされ方に差が生じないためエッチングによって識別されなかったものと考えられる。

以上の実験結果から明らかなようにオートラジオグラフィーによる方法は，極めて微量な溶質でも精度よく検出できることを示している。

この方法の検出精度についてエッチングによる場合と比較して検討すると，一般に条件によって異なるがフィルムの黒化濃度を肉眼で観察したときD＝0.003ぐらい低い黒化濃度を識別できるとされている。仮に溶質の量の変化に対応してエッチングによって試料表面が着色され，その着色の感度が写真乳剤に対する放射線の感光作用と同じとすると，D＝0.003の着色を示すに必要な溶質の量は著者が求めた放射性核種の量と黒化濃度との関係を示す実験式[7]にあてはめるとおおよそ $1.88\times10^{-7}g/cm^2$ である。

これに対しオートラジオグラフィーで上記の黒化濃度を得るに必要な溶質の量は，露出日数を20日間として計算すると，$1.08\times10^{-13}g/cm^2$ となり約10^6ぐらい精度が高い。またEPMAと比較するとEPMAでは軽元素の検出感度は100分の数%，それより重い元素については，1000分の数%であるとされている。本実験で使用した ^{35}S の重量は $3\sim5\times10^{-5}$% であった。この量はEPMAと比較しても検出感度がかなり高いことを示している。

3．4　小　括

オートラジオグラフィーは極めて微量な溶質でも精度よく検出することができるので，エッチングによっ

て顕出できなかった17Cr鋼のデンドライト組織がこの方法で明らかにされた。このことは同時に凝固組織の顕出困難な金属に対して利用の可能性を示したものである。

4　硫化物の電導特性

4．1　緒　言

近年生産プロセスの中で，プロセスの制御や製品の品質向上のために各種のセンサーが使用されるようになってきた。その中で，酸化物固体電解質を利用し，ガスあるいは溶融金属中の酸素ポテンシャルを直接測定する酸素センサーは広い範囲で多量に利用され，著しい成果をあげている。酸化物と類似したイオン結晶構造の硫化物も固体電解質になり得る可能性があり，したがって硫黄センサーとして利用できる期待も大きい。この研究は，2，3の硫化物の製法とその電導特性を明らかにし，固体電解質としての可能性を検討したものである。

4．2　硫化物の調製と電導率の測定

広い硫黄分圧範囲にわたってイオン伝導体の性質を示したCaS[8]につづき，IIa族元素の硫化物MgS, SrS, IIIa族元素の硫化物Sc_2S_3, Y_2S_3 の製法と電導特性を検討した。

SrS粉末は高純度の$SrSO_4$をH_2-H_2S混合ガスにより高温で還元して作った。MgS, Sc_2S_3 及び Y_2S_3 粉末は，それぞれの純金属小片と高純度硫黄を必要なモル比に混合して透明石英管に真空封入し，必要な時間だけ高温に加熱して作った。

以上のようにして作られた純粋な硫化物粉末を296～686MPaの圧力によって圧縮成形し，面積(1～3)×$10^{-4}m^2$，厚さ2～4mmの円板を得た。これらの硫化物円板は，酸化あるいは不純物侵入を防止するために細心の注意をはらって焼成された。SrS円板はSrS粉末でくるんだSrSるつぼに入れ，He気流中で焼成した。MgS, Sc_2S_3及びY_2S_3の円板は，透明石英管中に真空封入し，それぞれの硫化物の特性に応じ，所定の温度に所定の時間保持して焼成し，気孔率の低い焼結円板を得た。

各硫化物の焼結円板の導電率は，図5に示す導電率測定セルを用い，H_2-H_2S混合ガスによって硫黄分圧Ps_2を10^{-10}～10^{4}Paの範囲に変化し，交流ブリッジ法によって測定した。なお，導電率の測定には1kHzの周波数を用いた。

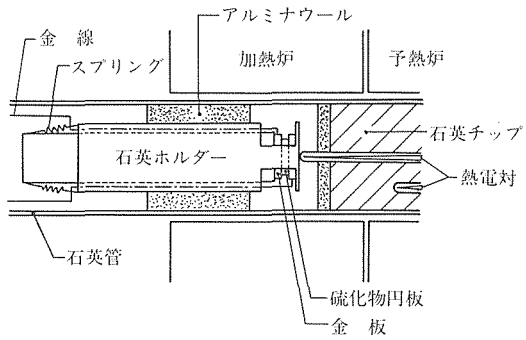


図5　導電率測定用セルの概略図

4．3　実験結果と考察

4．3．1　硫化マグネシウムの導電率

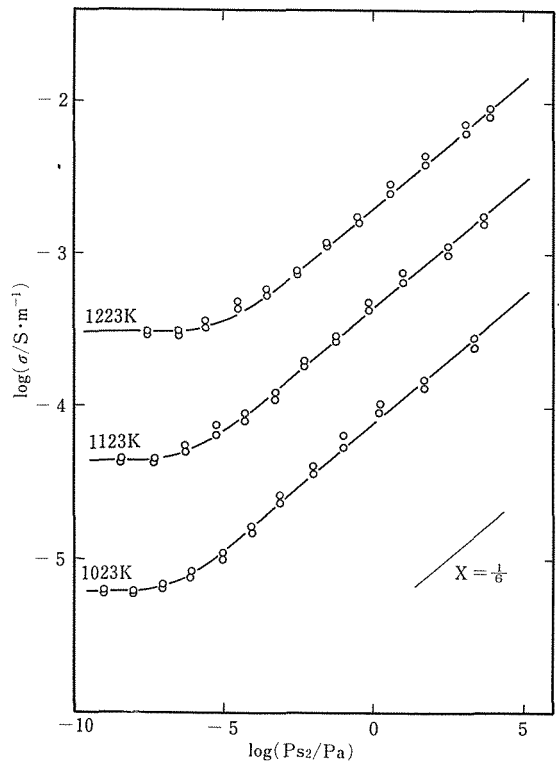


図6　MgSの導電率と温度及び硫黄分圧の関係

図6は1048～1223KにおけるMgSの導電率（σ）とPs_2の関係を示す。低Ps_2の領域ではσはPs_2に依存せず一定であることから，この領域ではMgSはイオン伝導体であることがわかった。この領域でのMgSのσとPs_2の関係は次式で表された。

$$\log\left(\sigma/S\cdot m^{-1}\right)=-\frac{1.14\times10^{4}}{T}+5.82 \qquad (2)$$

電導の見かけの活性化エネルギーは218 kJ/molとなった。高Ps_2の領域ではσは$Ps_2^{\frac{1}{6}}$に比例し，Mgの空孔(V''_{Mg})がpredominant speciesのp型半導体であることが明らかになった。

4．3．2　SrSの導電率

図7は993～1223KにおけるSrSのσとPs_2の関係を示す。低Ps_2の領域ではMgSと同じくイオン伝導体であり，σとPs_2の関係は次式で表された。

$$\log\left(\sigma/\mathrm{S\cdot m^{-1}}\right)=-\frac{9.42\times10^3}{T}+4.53 \qquad (3)$$

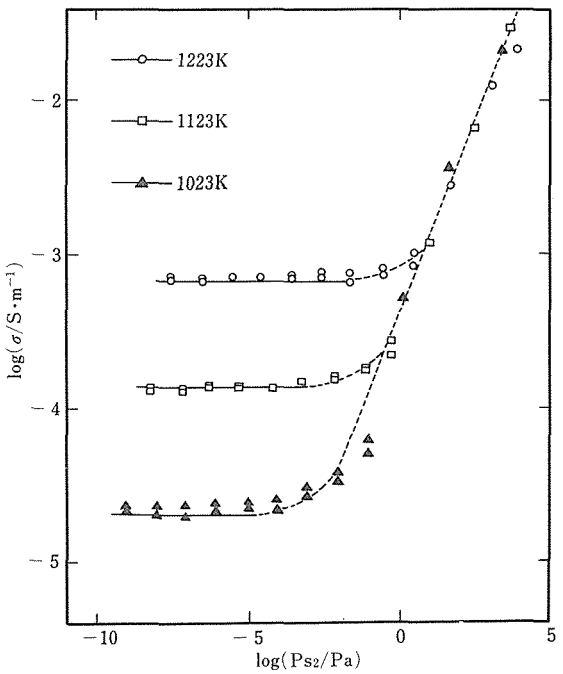


図7　SrSの導電率と温度及び硫黄分圧の関係

電導の見かけの活性化エネルギーは180 kJ/molとなった。高Ps_2の領域では，SrSのσはPs_2の増加とともに増加し，p型半導体の性質を示したが，その点欠陥反応を明らかにすることはできなかった。

図8は測定したアルカリ土類金属硫化物のイオン伝導領域での導電率の温度依存性を比較したものである。MgSには1048Kに，SrSには993 Kに折点が表れているが，CaS[8]の場合と同様にこの温度以上は構造敏感領域，以下は構造不敏感領域と考えられる。

導電率を比較すると，MgSのそれはCaSのそれに近く，SrSは両者より若干高いことがわかるが，いずれも固体電解質として利用するには小さ過ぎるように思われる。一方，電導の活性化エネルギーはCaSとSrS

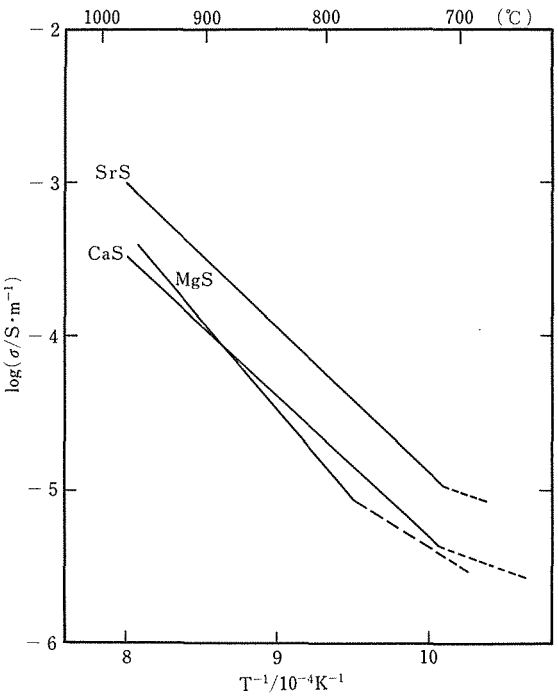


図8　イオン伝導領域におけるMgS，CaS及びSrSの導電率の温度依存性

が類似した値であるが，MgSのそれは若干大きい値となっている。これらの硫化物はNaClの結晶構造を有し，かつcationとanionの半径比及び格子定数に対するイオン半径の比が類似した値をもっている。したがって，拡散や伝導の機構は類似していると考えられる。MgSの活性化エネルギーは若干高くて今後検討を要する問題ではあるが，CaS[8]について確められたように，これら硫化物の電導の活性化エネルギーの値からそのチャージキャリアはcation（Mg^{2+}，Sr^{2+}）であろうと推定される。

4．3．3　Sc_2S_3の導電率

773～1223 Kの温度範囲で測定されたSc_2S_3の導電率はPs_2の全領域にわたってPs_2の増加とともに減少するn型半導体であり，そのσとPs_2の関係は次式で表された。

$$\sigma/\mathrm{S\cdot m^{-1}}=7.94\times10^5\,Ps_2^{-\frac{1}{6}}\exp\left(-\frac{1.14\times10^5}{RT}\right) \qquad (4)$$

(1023～1223K)

$$\sigma/\mathrm{S\cdot m^{-1}}=1.44\times10^7\,Ps_2^{-\frac{1}{4}}\exp\left(-\frac{1.38\times10^5}{RT}\right) \qquad (5)$$

(773～973K)

このように，Sc_2S_3の点欠陥反応は温度によって異なることがわかった。σが$Ps_2^{-\frac{3}{16}}$に比例する1023～1223Kの領域のpredominant speciesは格子間に侵入したScイオン（Sc_i^{3+}），σが$Ps_2^{-\frac{1}{4}}$に比例する773～973Kの領域のpredominant speciesはSの空孔（V_S）あるいはSc格子点を占有した不純物原子であると推定された。

4．3．4　Y_2S_3の導電率

各温度における導電率とPs_2の間には極小値をもった直線関係が得られた。この極小値より低いPs_2領域ではn型半導体，高いPs_2ではp型半導体であり，そのσは次式で表された。

n型領域：

$$\sigma_n = 1.22\times10^{7}\, Ps_2^{-\frac{3}{16}} \exp\left(-\frac{2.07\times10^{5}}{RT}\right) \qquad (6)$$

p型領域

$$\sigma_P = 2.40\times10\, Ps_2^{\frac{3}{16}} \exp\left(-\frac{6.65\times10^{4}}{RT}\right) \qquad (7)$$

これらの結果から，低Ps_2領域においては格子点の間に侵入したYイオン（Y_i^{3+}）がpredominant speciesであり，高Ps_2領域ではイオン化したYの空孔（V_Y^{3-}）がpredominant speciesであると推定される。

4．4　小　括

MgS，SrS，Sc_2S_3及びY_2S_3の調製法と電導特性を検討し次のような結果を得た。

(1)　IIa族元素の硫化物MgS及びSrSは低Ps_2領域でイオン伝導性を示すが，その導電率が小さいので単体のまま固体電解質とすることは困難であろう。

(2)　IIIa族元素の硫化物Sc_2S_3はPs_2の全領域にわたってn型半導体，Y_2S_3は低Ps_2領域でn型半導体，高Ps_2領域でp型半導体である。

参　考　文　献

1）岸武勝彦，岡本　平：鉄と鋼，63（1977），425.
2）例えば，Flemings, M. C. : "Solidification Processing," McGraw-Hill Inc., New York, (1958).
3）新妻主計，荒木　透，坂口好弘：Radioisotopes, 23, No.3 (1974), 25.
4）Smith, T. B. : Iron Steel, 37 (1964), 536.
5）鉄鋼基礎共同研究会凝固部会：鉄と鋼，61（1975），110.
6）Buhr, R. K. and Weinberg, F. : J. Iron Steel Inst., 205 (1967), 1161.
7）新妻主計，荒木　透，坂口好弘：Radioisotopes, 18, No.10 (1969), 34.
8）中村博昭，郡司好喜：日本金属学会誌，42（1978），635.

研　究　発　表

（口　頭）

1）Al-Ti-（Mn，Si）合金による溶鉄の脱酸と生成する介在物の性質，檀　武弘，郡司好喜，日本鉄鋼協会，53．4．
2）IIIa族及びBを含むAl-Ti系合金による溶鉄の脱酸と生成する非金属介在物の性質，檀　武弘，郡司好喜，日本鉄鋼協会，53．10．
3）一方向凝固させた鉄及び鉄－ニッケル合金中の樹枝状のシリコン脱酸生成物の形態とその生成機構について，有富敬芳，郡司好喜，日本鉄鋼協会，53．10．
4）Al-Zr-Ce合金による溶鉄の脱酸と生成する非金属介在物の性質，檀　武弘，郡司好喜，日本鉄鋼協会，54．4．
5）硫化イットリウムの製法とその電気伝導度，中村博昭，後藤和弘，郡司好喜，日本金属学会，54．4．
6）Al-Zr-（Ti，Mn，Si）系合金による溶鉄の脱酸と生成する非金属介在物の性質，檀　武弘，郡司好喜，日本鉄鋼協会，54．10．
7）アルミ脱酸した鋼塊中のAlNの形態と成長方向，有富敬芳，郡司好喜，日本金属学会，54．10．
8）硫化マグネシウムの製法とその電気伝導度，中村博昭，郡司好喜，日本金属学会，55．10．
9）硫化スカンジウムの製法とその電気伝導度，中村博昭，郡司好喜，日本金属学会，55．10．
10）Formation Mechanism of Dendritic Inclusions in Iron and Iron-Nickel Alloys Deoxidized with Silicon, Aritomi, N. and Gunji, K.,　第4回日独セミナー，55．11．

（誌　上）

1）純粋な固体CaSのイオン伝導性，中村博昭，郡司好喜，日本金属学会誌，42（1978），635.
2）Morphology and Formation Mechanism of Dendritic Inclusions in Iron and Iron-Nickel Alloys Deoxidized with Silicon and Solidified Unidirectionally, Aritomi, N. and Gunji, K., Trans. Iron Steel Inst. Japan, 19 (1979), 152.
3）オートラジオグラフィーによる17Cr鋼の凝固組織について，新妻主計，郡司好喜，鉄と鋼，65（1979），1457.
4）On the Formation of Dendritic Inclusion from a Spherical Primary Silica in Iron-10% Nickel Alloy Deoxidized with Silicon, Aritomi, N. and Gunji, K., Trans. Iron Steel Inst. Japan, 20 (1980), 26.
5）Ionic Conductivity of Pure Solid Calcium Sulfide, Nakamura, H. and Gunji, K., Trans. Japan Inst. Metals, 21 (1980), 375.
6）Inclusions in Iron Ingots Deoxidized with Aluminum and Solidified Unidirectionally, Aritomi, N. and Gunji, K., Trans. Japan Inst. Metals, 22 (1981), 43.
7）オートラジオグラフィーによる17Crステンレス鋼中の放射性^{51}Crの分布状態について，新妻主計，郡司好喜，Radioisotopes, 30 (1981), 425.
8）Al-Ce，Al-Y系複合脱酸剤による溶鉄の脱酸特性と脱酸生成物の形態，檀　武弘，郡司好喜，鉄と鋼，68（1982），1915.
9）Ti及びTi-Si，Ti-Mn，Ti-Mn-Si系複合脱酸剤による溶

鉄の脱酸特性と脱酸生成物の形態，檀　武弘，郡司好喜，鉄と鋼，69（1983），(印刷中)。
10）固体の硫化マグネシウム及び硫化ストロンチウムの導電率，中村博昭，郡司好喜，日本金属学会誌，47（1983），21.

（特　許）
1）溶鋼用脱酸合金，郡司好喜，檀　武弘，特願昭53－022851，53．3．2.
2）溶鋼用脱酸合金，郡司好喜，檀　武弘，登録第1134376号，58．2．14
3）純粋な硫黄の製造法，中村博昭，郡司好喜，登録第1099459号，57．6．18.
4）Deoxidizing Alloy for Molten Steel, Gunji, K. and Dan, T., 米国登録第4289533号，56．9．15.
5）溶鋼用脱酸合金，郡司好喜，檀　武弘，登録第1111934号，57．9．16.

複合加工法による鋳造用金型の製造に関する研究

経常研究
金属加工研究部
菊地政郎，生井　亨，大沢嘉昭，武田　徹
昭和53年度～昭和55年度

要　　約

鋳造用の鋳型は，一般に，けい砂と少量の粘結剤で造られている。このけい砂は繰返し再利用され，これにより環境上種々の問題が派生している。このため金型鋳造法の開発が要望されるにいたっている。

そこで本研究では，鋳造用金型（以下，金型と略す）の開発を目的として，下記項目の研究を行い，基盤的技術開発を試みた。

(1)　表面部の塑性変形能を高くした鋳造用金型材の熱変形挙動

金型の表面は鋳込みにより急熱され，裏側は徐熱される。この温度差により熱ひずみが発生し，これが金型の寿命を短くする原因となる。そこで金型の表，裏材に剛性の異なる材料を使うことを検討した。すなわち，金型材（ＦＣ25，ＦＣＤ40，Ｓ10Ｃ，ＳＫ５）の表面に強度の低い材料を存在させるか，あるいは切込みをつけるかして，金型表面の剛性を低下させることにより，金型の熱変形特性を改善できることを明らかにした。

(2)　表面条件の異なる鋳造用金型材の熱変形特性に関する研究

金型の熱変形には金型材の材料特性が複雑な形で影響する。この熱変形特性を総合的に検討するための指針を得るための方法を検討した。すなわち，表裏で材質の異なる試片の熱変形に，組み合せはりの曲がりの考え方を適用し，その妥当性を表裏で材質（弾性係数あるいは熱膨張係数）の異なる試片について検討した。その結果，表面条件の異なる金型について，その構成材料の基本的性質（弾性係数及び熱膨張係数）から，その熱変形特性を推定し得ることを明らかにした。

(3)　鉄焼結体の鋳造用金型表面への適用

鋳鉄を金型鋳造する場合，金型による鋳物の冷却速度が大きいため，チル欠陥が発生しやすい。そこで，金型による鋳物の冷却速度を遅くするために，金型の熱伝導度特に表面部の熱伝導度を低下させるために，金型の表面部に熱伝導度の低い多孔質材を利用することを検討した。すなわち，多孔質材として鉄焼結体を選び，これをねずみ鋳鉄で鋳ぐるむことにより合せ板を製作し，金型材としての適性を検討した。その結果，鉄焼結体の表面状態と空げきの存在から，鋳物の冷却速度を遅くし，かつ塗型のはげ落ち防止及び通気性の点からも，金型材として有効であることを明らかにした。

1　表面部の塑性変形能を高くした鋳造用金型材の熱変形挙動

1．1　緒　言

金型では，鋳込みに際して，その表面は溶湯により急熱されるのに対して，その裏側は表面からの熱伝導により徐熱されるので，この表裏の温度差に基づく熱ひずみが発生する。そして，その表面の熱ひずみが裏側の部分で充分に拘束され，注湯ごとに表面で塑性変形が繰返されたときには，金型の表面にクレージング[1]が生成し，裏側の拘束が不充分であるときには，金型が反りかえる現象[2]すなわち熱変形が起こる。これらの現象は金型の寿命に大きく影響するので，これらに対する抵抗性のある金型材料の開発が望まれている。しかし，クレージングに対してはすでに指針が得られている[3]ので，ここでは熱変形の問題について検討す

ることにした。

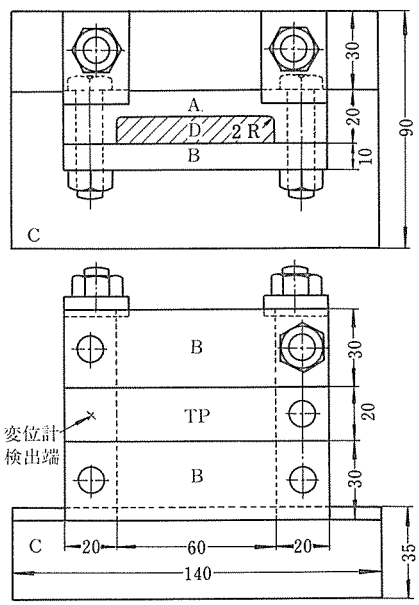
金型の熱変形は製品の寸法精度の低下，鋳張りの発生などをもたらし，金型鋳造の特徴を阻害することになる。そして，特に注湯温度の高い鋳鉄の金型鋳造の場合には，これに対する対策が必要とされる[4]。

このような熱ひずみによる金型の変形は上述の力学的条件から，金型の表裏の剛性によって大きく影響されると考えられる。すなわち，金型の表面部の剛性が低いか，あるいは裏側部の剛性が著しく高ければ，その金型の熱変形は起こり難いと思われる。そこで本研究では，金型の表裏の剛性の差異がその熱変形現象にどのような影響を及ぼすかを，実験室的に検討することにした。この場合，表裏で剛性の異なる試片を作製しなければならないが，本研究では

(1) 機械的強度の異なる4種類の材料（FC25，FCD 40，S10C，SK5）の表面部を，鋳ぐるみ法により強度の低いねずみ鋳鉄とする。

(2) 強度の異なる2種類の鋼材（S10C，SK5）の表面部に切込みをつけて，その部分の剛性を低下させる。両方法により試片を作製して，熱変形試験を行い，熱変形特性を比較した。また，鋳鉄の金型鋳造用金型を対象とし，その熱変形現象を実験室的に再現させて，金型材料の熱変形特性を比較する目的で単純化させた金型により試験を行った。

1．2　熱変形試験装置及び実験方法



A,B,C：金型，TP：試片，D：注湯部　単位：mm

図1　試験用金型の構成

図1は，試験用金型の構成を示したもので，金型（A，B），試片及び定盤（C）から成っており，金型及び定盤は鋳鉄（FC25）製のものである。これらに囲まれた部分（D）に，1,350℃の鋳鉄溶湯300gを鋳込み，試片の片面を急熱した。この場合，金型及び定盤には黒鉛系の塗型を施したが，試片表面は裸のままとした。金型（B）は試片と同様の平板で，その両端はボルトで金型（A）に固定されているが，試片はその一端をボルトで金型（A）に固定されており，他端は試片の反りぐあいに応じて自由に変位できる。その変位量を変位計で検出し，アンプで増幅してX－Tレコーダにより記録した。そして，このようにして得られた変位量が試片の熱変形の程度を表していると考えて，本研究では便宜的に，それを試片の熱変形量と呼ぶことにした。なお，試片の形状，寸法を図2に示す。

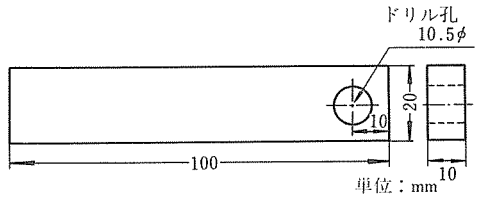


図2　試片の形状，寸法

1．3　鋳ぐるみ材の熱変形試験

2種類の材料を接合させる方法としては，種々考えられるが，広い面を均一に接合させねばならないので，本研究では，裏側になる材料を鋳造性のよいねずみ鋳鉄（表側）で鋳ぐるむことにより，試料を調製した。

鋳ぐるまれる前記4種類の材料については，30mm×120mm×10mmの平板の被鋳ぐるみ材に加工し，鋳ぐるみが良好に行われるように，その全面に無電解ニッケル・メッキを施した。図3は，鋳ぐるみ用鋳型の形状を示す。表1は，鋳ぐるんだねずみ鋳鉄の溶解原料である木炭銑の化学組成を示す。鋳ぐるみ試料の接合部について顕微鏡観察，EPMAによる線分析及びマイクロビッカースによる硬さ試験を行った結果，接合が完全に行われていることが確認された。試片は，鋳ぐるみ試料の中央部から採取されたが，その厚さ10mmについては，表裏の厚さ比が5：5（A系列）及び3：7（B系列）の二とおりになるようにした。なお，加工後の試片にはすべて，550℃-2hのひずみ取り焼鈍を施し

表1　木炭銑の化学組成（%）

C	Si	Mn	P	S
4.00	1.76	0.18	0.073	0.031

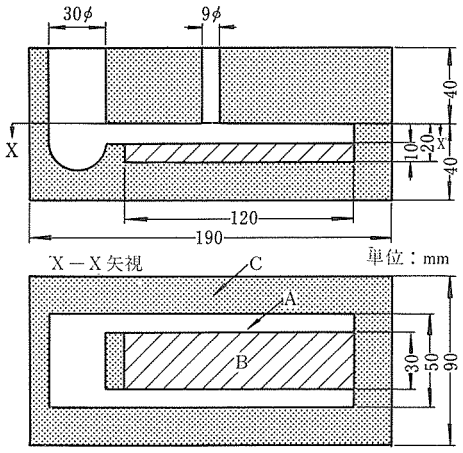


図3　鋳ぐるみ用鋳型の形状，寸法
A：鋳ぐるみ材，B：被鋳ぐるみ材，C：CO_2型

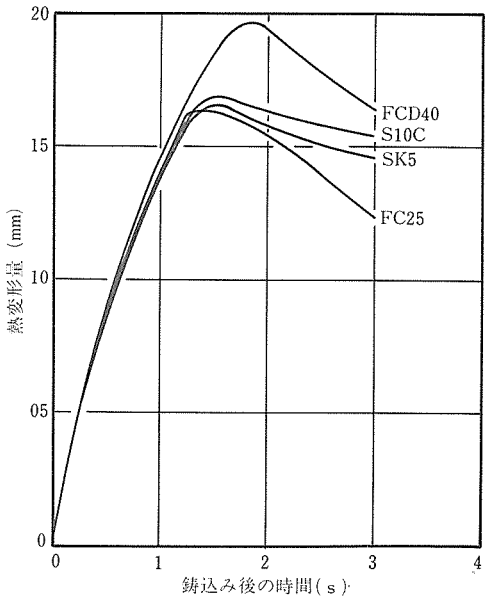


図4　熱変形曲線

た。

図4は熱変形試験の結果で，注湯後の時間に対する熱変形量の関係である。熱変形量は注湯後1.5～1.8secで最大に達し，ただちに減少する。ついで，この熱変形曲線の最大熱変形量で材料の熱変形特性を比較することにした。図5は鋳ぐるみ材の熱変形特性を比較したものである。被鋳ぐるみ材が球状黒鉛鋳鉄の場合には，全体的に最大熱変形量は大きくなる傾向があるが，これは，球状黒鉛鋳鉄の熱伝導度が他より低く，表面の温度が他の場合よりも高くなるためと思われる。

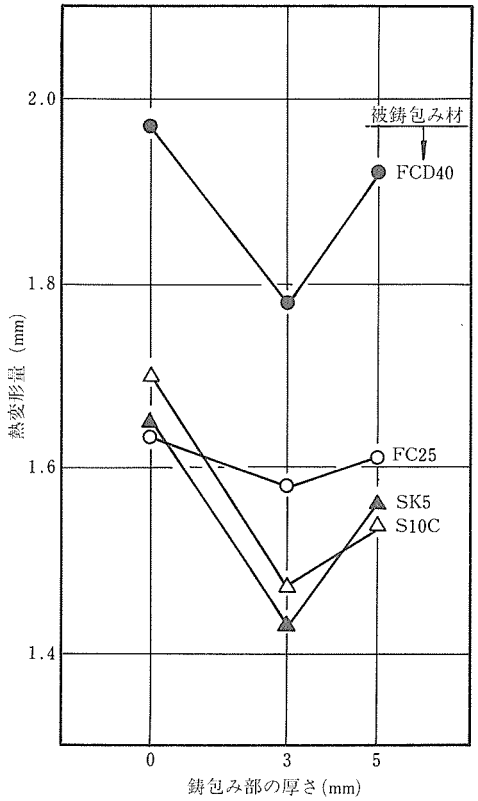
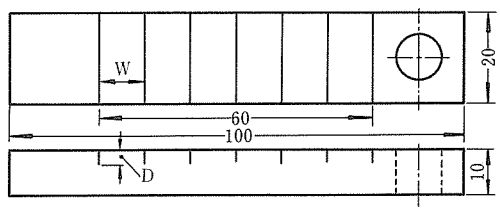


図5　鋳ぐるみ条件と最大熱変形量との関係

以上の結果から，表裏で材質の大きく異なる場合には，表面部の厚さが全体の約⅓であるあたりに熱変形の最も少なくなる点があると考えられる。

1．4　切込み材の熱変形試験

S10CとSK5の2種類の鋼材について，図6に示す形状の試片を作製した。そして，切込み（幅0.3mm）の条件（間隔及び深さ）は，図6に示す組み合せで変化させ，加工後，前述のひずみ取り焼鈍をした。



W	5	10	10
D	1	1	3

単位：mm

図6　切込み試片の形状

図7は熱変形試験の結果で，横軸は切込み量の大き

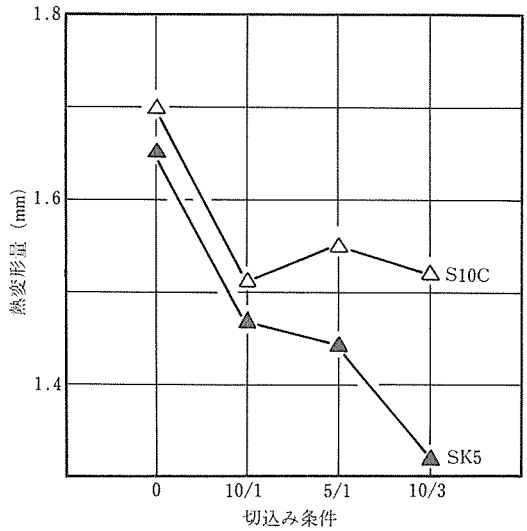


図7　切込み条件と最大熱変形量との関係
（切込み条件：切込み間隔，mm／切込み深さ，mm）

さを表す。熱変形量は，切込みをつけることにより減少する。塑性変形しやすいS10Cでは，切込みの大きさによる影響は小さく，剛性の高いSK5では切込み量が大きくなり，特に切込み深さが深くなるほど最大熱変形量は少なくなる傾向が認められる。

1．5　小　括

鋳造用金型特に鋳鉄鋳造用金型を対象とし，金型に現れる熱変形現象を観察して，鋳ぐるみ及び切込みによる金型表面条件の変化と熱変形特性との関連を検討した結果，次の結論を得た。

(1)　鋳ぐるみ試片の場合，強度の低い表面部を試片肉厚の約⅓としたとき，最大熱変形量は最も少なくなった。

(2)　切込み試片の場合，試片表面部に切込みをつけることにより，最大熱変形量は少なくなった。特に，強度の高い材料の場合に，切込み量の影響が顕著に認められ，切込み量が増大すると，最大熱変形量は減少した。

(3)　金型の表面に強度の低い材料を存在させるか，あるいは切込みをつけるかして，金型表面の剛性を低下させることにより，金型の熱変形特性を改善することができた。

2　表面条件の異なる鋳造用金型材の熱変形特性に関する研究

2．1　緒　言

前項では，金型表面に強度の低い材料を存在させるか，あるいは切込みをつけるかして金型表面の強度を低下させることは，金型の熱変形を少なくする有効な手段であることを明らかにした。しかし，金型の熱変形には金型材料の熱的，力学的性質が複雑な形で影響を及ぼすので，これらの個々の性質だけで熱変形特性を比較するのは充分でないと思われた。したがって，何らかの方法により材料の容易に知り得る性質から総合的に熱変形特性を推定できれば，熱変形に対して抵抗性のある金型材料を選定するための指針を得る上で大いに役立つと思われる。

そこで，金型の熱変形を単純なはりの曲がりの問題に置き換え，また，表面条件の異なる材料については組み合せはりの考え方を適用し，金型の熱変形量を金型材料の熱的，力学的性質から求める式を導き出した。

このとき，表面条件を変化させる方法には，a)　表面部の強度を低下させる，b)　表面部の熱膨張量を減少させる，の二とおりがある。a)については前項において研究したので，本項ではb)について表面部に低膨張材を適用して実験を行った。すなわち，低膨張材としてインバー，インバー型鋳鉄及びミノーバ鋳鉄の3種類を選び，鋳ぐるみ法によりこれらの低膨張材がねずみ鋳鉄の表面に所定の厚さになるように試片を調製し，前項と同様に熱変形試験を行った。

2．2　熱変形量の計算について

前項で明らかにしたように，最大熱変形時の試片断面の温度分布は，図8(a)に示すように，表面から裏側へ急勾配に変化している。そこで，この温度分布を考慮して図8(b)に示すように試片断面を四つに層別して，各層内では温度及び材料特性は均一と仮定し，試片をこれら4層の材料で構成されている組み合せはりの曲げの問題と考えた。

試片の熱変形量（D_c）は，次式より計算によって求められる。

$$D_C=\frac{3l^2\sum_{i=1}^{4}\left\{(\alpha_i T_i-\varepsilon_0)E_i\left[y^2\right]_{y_{i-1}}^{y_i}\right\}}{4(1-\nu^2)\sum_{i=1}^{4}\left\{E_i\left[y^3\right]_{y_{i-1}}^{y_i}\right\}} \quad \cdots\cdots\cdots(1)$$

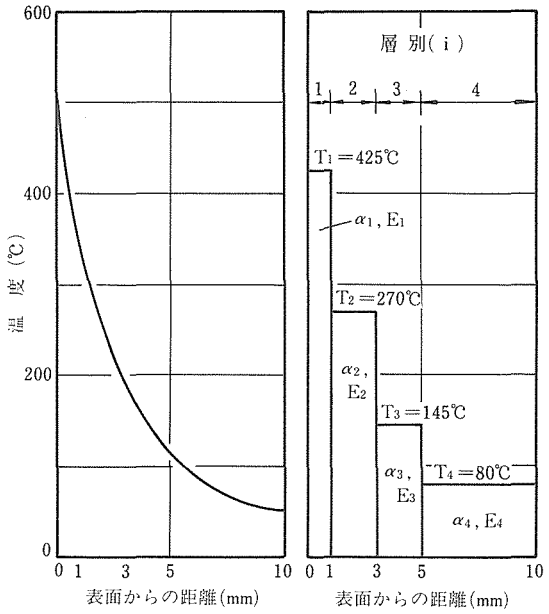
ただし，l，ε_0，y，ν，α，T，Eは試片の長さ，中立軸の伸び，中立軸からの距離，ポアソン比，熱膨張係数，温度，弾性係数である。

なお，計算の過程で$\nu=0.3$，$l=80$mmとした。

2．3　実験方法

各低膨張材の鋳造試料（16mm×65mm×123mm）から，それぞれ10mm×25mm×120mmの被鋳ぐるみ材を加工し，前項と同様の方法によりねずみ鋳鉄で鋳ぐるんだ。

図9は，鋳ぐるみ試料における熱変形試片の採取位



(a) 試片断面の温度分布 (注湯後1.5s)　(b) 試片断面の層別 (層内温度の平均化)

図8 試片断面の温度分布と層別

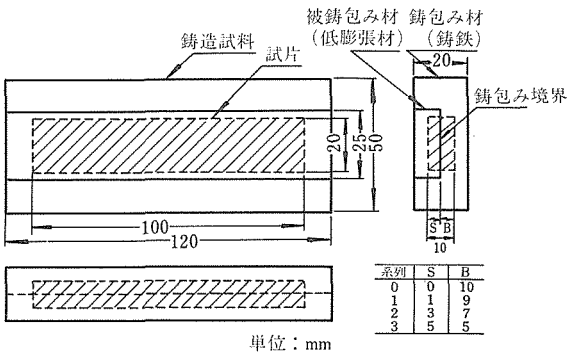


図9 試片の採取位置，形状及び寸法

置及び形状，寸法を示したものである。熱変形試験は前項と同じにした。

2．4 実験結果と考察

表2は，鋳ぐるみ材のねずみ鋳鉄及び溶製された3種類の低膨張材の化学組成を示す。

図10は，本実験で用いた3種類の低膨張材と鋳ぐるみ材のねずみ鋳鉄の室温から600℃までの熱膨張曲線である。熱膨張量を比較すると，熱膨張量はねずみ鋳鉄が最も大きく，インバー型鋳鉄，ミノーバ鋳鉄，インバーの順に小さくなり，インバーはねずみ鋳鉄の約70%になっている。

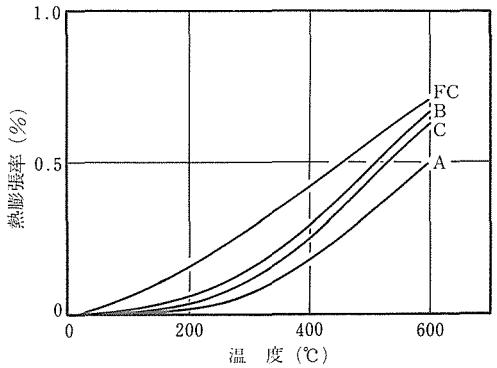


図10 試料の熱膨張曲線

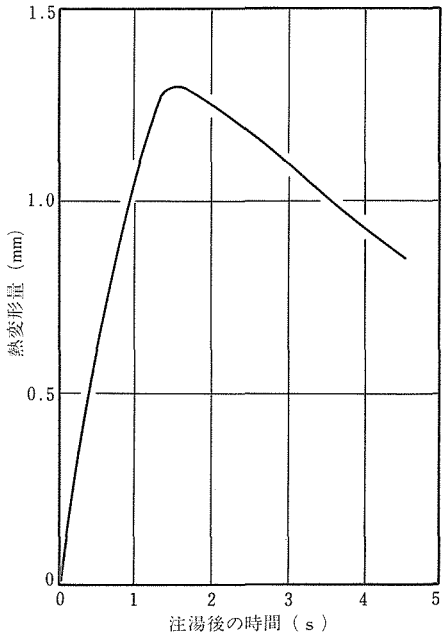


図11 熱変形曲線(FC)

表2 試料の化学組成(%)

試料記号	C	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	備　　考
FC	3.15	1.81	0.50	—	—	残　部	鋳ぐるみ材：ねずみ鋳鉄
A	—	—	—	37.4	—	〃	低膨張材：インバー
B	2.62	1.24	1.00	35.9	3.65	〃	〃　：インバー型鋳鉄
C	2.28	1.31	0.62	34.7	—	〃	〃　：ミノーバ鋳鉄

図11は，熱変形試験で得られた熱変形曲線の一例で，熱変形量は注湯後1.5 sec 前後で最大に達し，その後減少する。各試片について得られた熱変形曲線の最大熱変形量(D_A)で熱変形特性を比較した。

図12は，試片表面部の低膨張材の厚さと熱変形量との関係を示す。熱変形量は，試片の表面に低膨張材が存在することにより減少し，その低膨張材の厚さが厚くなるほど減少する傾向が認められる。

図13は，本研究及び前項で使用した試片について，(1)式により算出された熱変形量(D_C)と，熱変形試験により測定された熱変形量(D_A)との関係で，両者の間には直線関係が認められる（相関係数　$r=0.88$)。そして，その回帰式は

$$D_A=0.995D_C+0.284 \quad \cdots\cdots(2)$$

と計算され，分散分析を行った結果は**表3**のとおりで，(2)式は高度に有意であると判定される。

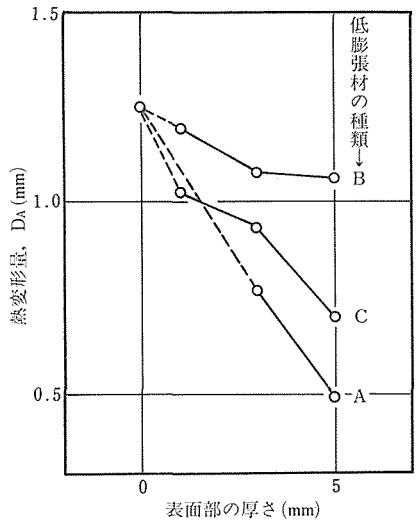


図12　表面部の低膨張材の厚さと熱変形量(D_A)との関係

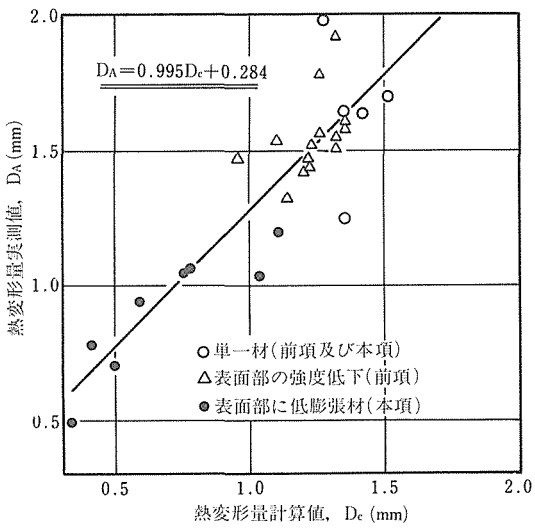


図13　熱変形量の計算値と実測値との関係

表3　分散分析表

要　因	S	ϕ	V	F_0	$F_{(0.01)}$
R	2.699	1	2.699	86.3**	7.77
e	0.782	25	0.0313		
T	3.481	26	—		

2．5　小　括

鋳造用金型を対象とし，表裏で材質の異なる試片の熱変形現象を究明する目的で研究を行った。ここでは試片の熱変形に組み合せはりの曲がりの考え方を適用して，その妥当性を表裏で材質（弾性係数あるいは熱膨張係数）の異なる試片について検討した。その結果，次の結論を得た。

(1)　試片を構成する材料の基本的な性質から計算された熱変形量と実際の熱変形試験で得られた熱変形量との間に関係が認められた。これにより，表面条件の異なる金型について，その構成材料の基本的な性質からその熱変形特性を推定し得る。

(2)　試片表面部に低膨張材を適用することにより，熱変形特性を改善した。

3　鉄焼結体の鋳造用金型表面への適用

3．1　緒　言

鋳鉄を金型鋳造する場合の問題点の一つは，金型による鋳物の冷却速度が大きいために，チル生成の可能性が高いことである。従来，このチル生成を防止するために鋳物の冷却速度を遅くする方法として，(a)塗型をする，(b)金型温度を高くする，等の対策が考えられてきた[5]が，まだ充分なものではない。

そこで本研究では，金型による鋳物の冷却速度を遅くするために，金型の熱伝導度特に表面部の熱伝導度を低下させる目的で，金型の表面部に熱伝導度の低い多孔質材を利用することを検討した。一般に多孔質材の熱伝導度は，空げき率が高くなると反比例的に低下する[6]ので，空げき率が高いほどチル生成防止には有利である。しかし，空げき率が高くなると熱伝導度が悪くなることにより，注湯時に金型断面に急傾斜の温度勾配を生じ，金型の熱変形特性に影響を与えることが考えられる。

ここでは，比較的鋳込み温度の高い鋳鉄を対象とす

るため，多孔質材として鉄焼結体を選び，製造条件を変化させて空げき率の異なる鉄焼結体を調製し，それをねずみ鋳鉄で鋳ぐるむことにより，表面部が鉄焼結体で裏側部がねずみ鋳鉄である合わせ材を作製した。そして，この合わせ材の熱変形試験並びに温度分布を測定して，金型材としての適性を検討した。

3．2　実験方法

鉄焼結体を調製するために，**表4**に示す2種類の原料鉄粉を使用した。ヘガネス鉄粉についてはそのまま用いたが，溶接棒用鉄粉については，鉄粉の粒度の差異による影響を知る目的で，この鉄粉を70メッシュ以上と325メッシュ以下の二つの粒度に篩(し)分して使用した。鉄粉275 g を水素気流中で1,100℃－30min 焼結し，50mm×180mm×10mmの鉄焼結体を作製した。これを，圧下率約0，25，50%で常温圧縮し，空げき率の異なる鉄焼結体を得た。これより5～10.5mm(厚さ)×120mm×30mm の平板を機械加工により製作し，被鋳ぐるみ材とした。更に，鋳ぐるみが良好に行われるように，被鋳ぐるみ材の表面にニッケル・メッキを施した。鋳ぐるみは，[7] 鋳ぐるみ用CO_2鋳型の底部に被鋳ぐるみ材の鉄焼結体を置き，全体を電気炉中で400℃に予熱してから，ねずみ鋳鉄溶湯(FC25相当)を1550℃で注湯して，接合させた。

鋳ぐるみ試料の中央部より，**表5**の熱変形試片を採取した。熱変形試験は，前項と同様に行った。

表4　原料鉄粉の性状

種類	ヘガネス NC-100-24鉄粉		溶接棒用鉄粉	
製造法	還元法		還元法	
見かけ密度	2.4g/cm³		2.7g/cm³	
形状	不規則，スポンジ状		不規則，スポンジ状	
粒度分布	粒度，メッシュ	分布 %	粒度，メッシュ	分布 %
	100～150	12.1	70 以上	12.3
	150～200	31.4	70～80	20.3
	200～250	24.4	80～100	14.8
	250～325	12.5	100～325	42.1
	325 以下	19.6	325 以下	8.6

表5　熱変形試片の調製条件

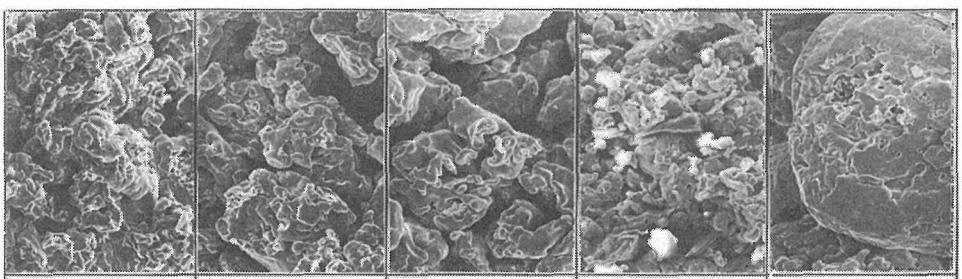
記号	表面部 (3mm)	裏側 (7mm)
〔FC〕*	ねずみ鋳鉄(FC)	ねずみ鋳鉄(FC)
〔A〕	鉄焼結体 (A)	〃
〔B〕	〃 (B)	〃
〔C〕	〃 (C)	〃
〔D〕	〃 (D)	〃
〔E〕	〃 (E)	〃

＊鋳ぐるみせず

3．3　実験結果及び考察

表6は，鉄焼結体の製造条件と空げき率との関係で，空げき率は29.7～62.8%の間で変化している。

写真1は，圧下率と鉄粉の凝集状態との関係を示し



a. 鉄焼結体A　b. 同　左B　c. 同　左C　d. 同　左D　e. 同　左E

写真1　鉄焼結体破面の走査型電子顕微鏡写真(×450×1/2)

表6　鉄焼結体の製造条件と空げき率

記号	鉄粉	圧縮応力 kg/cm²	圧縮後厚さ mm	圧縮後密度 g/cm³	圧下率 %	空げき率 %
A	ヘガネス鉄粉	2,000	5.04	5.48	52.0	29.7
B	〃	359	7.85	3.85	25.2	50.6
C	〃	0	10.50	2.93	0	62.8
D	溶接棒用鉄粉(325メッシュ以下)	545	7.62	3.99	27.4	48.9
E	〃(70メッシュ以上)	333	7.68	3.60	26.9	53.9

たものである。ヘガネス鉄粉の場合(A，B，C)，圧下率が高くなるほど，空げき率が減少している。一方，溶接棒用鉄粉をふるい分けた場合(D，E)は，圧下率は同程度であるのに鉄粉粒度の大きい(E)の方が空げき率は大きい。

写真2は，鋳ぐるみ試料の切断面の写真と，その鋳ぐるみ境界部の顕微鏡写真で，鋳ぐるみは完全に行われている。

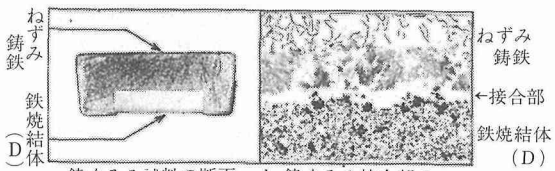


写真2　鋳ぐるみ試料の断面とその接合部

図14は，注湯後の時間に対する熱変形量の変化で，曲線の形状は試片の作製条件によって大きく影響されている。そこで，各試片について最大熱変形量で熱変形特性を比較すると**図15**のようになる。熱変形特性は，試片の表面に鉄焼結体が存在することにより改善されている。

図16(a)は，試片〔A〕と〔B〕の表面から1，3，10 mmの各点の注湯後の時間に対する温度上昇曲線で，温

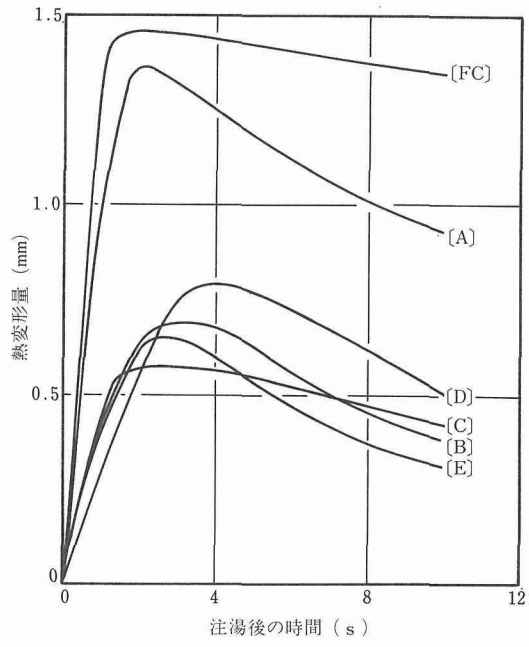


図14　熱変形曲線

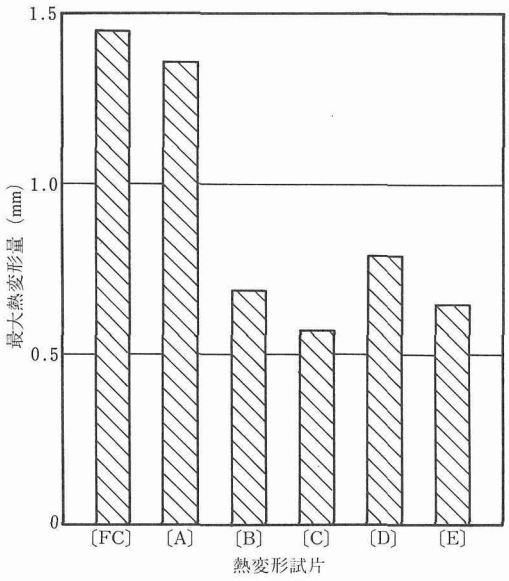


図15　熱変形試片の調製条件と熱変形特性

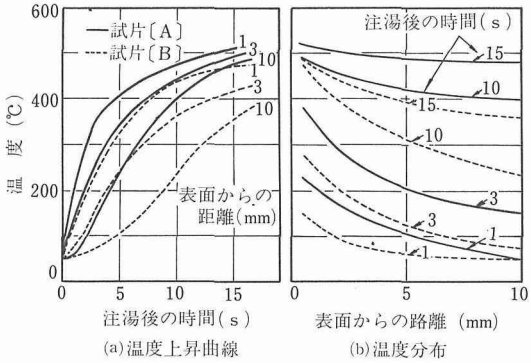


図16　温度上昇曲線と温度分布(試片〔A〕と〔B〕との比較)

度は注湯後10 secくらいまでは急上昇し，それ以後はゆるやかになっている。この温度上昇の傾向は，空げき率の大きい試片〔B〕のほうが小さい試片〔A〕の場合よりもゆるやかで，最高温度も低くなっている。**図16(b)**は，温度上昇曲線から求めた試片断面の温度分布の変化で，注湯後の時間が同じ場合には，空げき率の大きい試片〔B〕のほうが温度分布は常に低い。

3．4　小　括

鋳ぐるみ法により，表面部を空げき率の異なる鉄焼結体，裏側部をねずみ鋳鉄とした合わせ材を作製し，それらについて金型としての適性を検討した結果，次の点を明らかにした。

(1)　鉄焼結体の表面にニッケル・メッキを施し，鋳型とともに400℃に予熱して，ねずみ鋳鉄溶湯を鋳込む

ことにより，良好な鋳ぐるみ合せ材が得られた。

(2) 表面部3mmが鉄焼結体で，その裏側部7mmがねずみ鋳鉄である合わせ材の場合，その熱変形特性は鉄焼結体の空げき率に影響され，空げき率30%以下ではあまり変化はないが，48%以上では著しく改善された。

(3) 多孔質体の熱伝導特性と，測定された温度変化から，表面部を鉄焼結体とした合わせ材を金型とした場合，鋳物の冷却速度を遅くし，鋳鉄のチル生成の防止に役立つことが期待できる。

(4) 鉄焼結体の表面状態と空げきの存在から考えて，塗型のはげ落ち防止及び通気性の点からも，金型材として有効である。

文　献

1) 生井　亨：鋳物，43 (1971)，11，970.
2) 日本鋳物協会編：鋳鉄の金型鋳造，(1976)，137.
3) 生井　亨：鋳物，44 (1972)，11，967.
4) 土田正信：金属材料，17 (1977)，3，33.
5) 奥本武臣，岡田千里，相沢達志：鋳物，45(1973)，1，31.
6) 武田　徹：粉末冶金研究会資料，(52. 6. 25)
7) 生井　亨，菊地政郎，大沢嘉昭：鋳物，51(1979)，3，142.

研　究　発　表

(口頭)

1) 表面部を低膨張材とした鋳造用金型材の熱変形試験，生井亨，菊地政郎，大沢嘉昭，日本鋳物協会，53. 10.
2) 表面部を鉄焼結体とした鋳造用金型材について，菊地政郎，生井　亨，大沢嘉昭，日本鋳物協会，54. 5.
3) 鋳造用金型の熱ひずみ，生井　亨，菊地政郎，大沢嘉昭，日本鋳物協会，54. 10.
4) 表面部を鉄焼結体とした金型に鋳造した鋳鉄のチル生成，大沢嘉昭，生井　亨，菊地政郎，日本鋳物協会，55. 11.

(誌上)

1) 表面部の塑性変形能を高くした鋳造用金型材の熱変形挙動，生井　亨，菊地政郎，大沢嘉昭，鋳物，51 (1979)，142.
2) 表面条件の異なる鋳造用金型材の熱変形特性に関する研究，生井　亨，菊地政郎，大沢嘉昭，鋳物，52 (1980)，3.
3) 鉄焼結体の鋳造用金型表面への適用，大沢嘉昭，皆川和己，鋳物，52 (1980)，281.
4) Thermal Deformation Characteristics of Permanent Mold Materials with Various Surface Layer Conditions, Namai, T. Kikuchi, M, and Osawa, Y., Trans. of The Japan Foundrymen's Society, 1 (1982), 2.

(特許)

1) ねずみ鋳鉄の鋳造法，菊地政郎，生井　亨，日本特許1111822
2) ねずみ鋳鉄の鋳造法(A)，菊地政郎，生井　亨，特許願昭56−097484，56. 6. 25.
3) ねずみ鋳鉄の鋳造法(B)，菊地政郎，生井　亨，特許願昭56−097485，56. 6. 25.

高圧下率冷間圧延による複合板材の製造法に関する研究

経常研究
金属加工研究部
田頭　扶，城田　透
昭和53年度～昭和55年度

要　約

現在，工業材料に対する要求の多様化とともに2種以上の材料で構成される複合材料が注目されている。

複合材料のうち，構成材料を層状に接合・一体化させた板材をクラッド板と呼ぶが，その製造法は熱間圧延あるいは爆着によるのが一般的である。しかし，これを冷間圧延で行えば製造工程の連続化，省エネルギー化が期待できる。本研究は，遊星圧延機による高圧下率圧延を利用した複合板材の新しい製造法の可能性を検討することを目的として行われたものである。実験としては，まず接合圧延の基本的な条件である構成材の重ね合せ方式の検討から始めた。ここでは，銅とアルミニウムの組み合せで圧延中心面に対称な3種類の重ね合せ方式について，プラッツア式遊星圧延機による冷間接合圧延を試みた。その結果，Al-C_u/C_u-Al の方式で接合圧延が可能であり，この方式でAl-C_u 2重の複合板材を同時に2枚製造できた。一方，得られた複合板材の接合性を評価するため，界面のせん断試験を行ったところ，本複合材は充分な接合強度を示した。また，2次圧延及び絞り加工を加えても接合界面での剥離は起こらず良好な接合状態にあることがわかった。これらの実験により，遊星圧延機による冷間接合の可能性を確めることができた。つづいて，重ね合せ方式を上記のAl-C_u/C_u-Alに限定し，接合挙動に及ぼす圧延条件因子の影響について検討した。ここでは接合界面の前処理条件，板厚比，圧下条件及び速度条件の影響効果が明らかになった。更に構成金属として，上記Al-C_u以外の組み合せについて接合圧延を試みたが，変形抵抗，変形能の差異が大き過ぎるような組み合せでは必ずしも満足な結果は得られなかった。以上のように，本研究は，遊星圧延機による冷間接合圧延の可能性について実験的に検討を行ったものであるが，接合条件は限定されるものの冷間接合圧延の可能性が確められ，複合板材の新しい製造法の見とおしを得ることができた。

1　緒　　言

2種以上の材料を層状に接合させた複合材料はクラッド材とも呼ばれ，その組合せにより，単体の材料では得られない特性や機能を持たすことができ，近年工業材料に対する要求の多様化に伴い，その種類と生産量は増大しつつある。その製造法は熱間圧延あるいは爆着[1]によるのが一般的であるが，冷間圧延でも不可能ではなく，[2] むしろ，冷間圧延法は，加熱をともなわないので界面の酸化防止が不要であること，多くの場合有害となる金属間化合物の生成がないこと，製造工程の連続化が容易であることなどメリットが多い。しかし，冷間圧延で製造するには，界面圧力の増大，豊富な新生面の発生を促すために，高圧下率圧延が必要であり，これは圧延荷重の増大，ロールの温度上昇による膨張[2]など，通常の圧延機にとっては厳しい条件となる。その点で，遊星圧延機は，その特異な圧延メカニズム[3]により1パスで90%以上の高圧下率圧延が可能であることから，冷間接合圧延のいくつかの要件を満足し得る。しかしながら，遊星圧延機による接合圧延に関しては，わずかに低炭素鋼とステンレス鋼との熱間接合圧延の例があるのみで，[4] 冷間接合圧延の可能性については，これまで全く確められていない。本研究は，遊星圧延機を用いた冷間高圧下率圧延による複合板材の製造法の可能性を検討し，その技術的な基盤の確立を指向するものである。本研究では，まず，冷間接合圧延における基本的な条件である構成材の重ね合せ方式の検討から始め，つづいて各種条件因子の

影響も調べ，接合条件を明かにする。更に，各種金属の組み合せによる接合圧延の可能性についても検討を行う。

2　構成材の重ね合せ方式の検討

2．1　まえがき

すでに述べたように遊星圧延機の最大の特徴は，冷間接合に極めて有利な高圧下率圧延が可能である点である。しかし，その反面，小径ワークロールによる特異な圧延メカニズムは，接合圧延にとって必ずしも肯定的にとらえられない側面をもち合せている。そこで，まず問題となるのは，どのような重ね合せ方式をとれば冷間接合が可能となるかである。本実験では，材料の組合せとして，他の方法でも比較的接合が容易とされるAl-C_uの組合せを選び，3種類の重ね合せ方式について接合圧延実験を試み，接合の可否を調べた。同時に圧延中の材料の変形挙動との関連も検討した。

2．2　実験方法

金属の組合せはAl-C_uとし，**図1**に示すような3種類の重ね合せ方式のスラブを用意した。同図に示す各重ね合せ方式は，いずれも圧延中心面に対称なもので，(a)及び(b)は3重の複合材を，(c)は2重の複合材を同時に2組製造しようとするものである。非対称の重ね合せについては，圧延中の材料変形が上下で非対称になり，圧延が不安定になると予想されたため，とりあげなかった。供試材は99.6%純アルミニウム及び99.9%純銅板で，それぞれ450℃×3 h，300℃×1 hの軟化焼鈍を行った。スラブの寸法は長さ1000mm，幅180mmである。接合界面の前処理はトリクロルエチレンによる脱脂及びワイヤブラッシングによった。実験に使用した圧延機はプラッツア式の遊星圧延機で，遊星ロール公転包絡直径838mm，ワークロール直径70mm，1軸当りのワークロール数24本のものである。

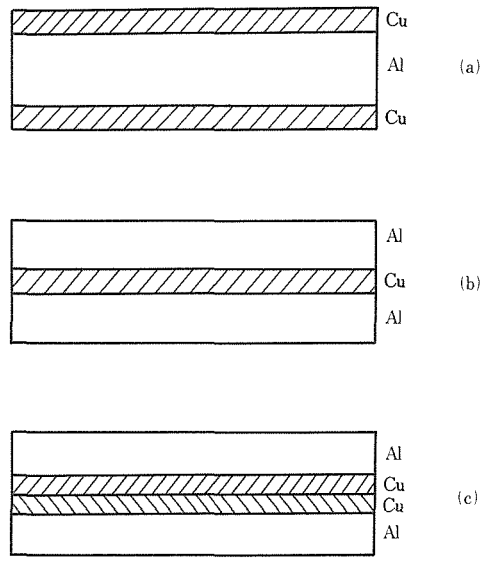


図1　構成材の重ね合せ方式

2．3　実験結果及び考察

2．3．1　構成材の重ね合せ方式と接合の可否

表1に接合圧延実験の結果を，その圧延条件とともに示す。方式(a)は厚目のアルミニウム(以下単にAlとする)を薄目の銅(以下C_uとする)で挟み込んだものであるが，この方式では80%とかなり高い圧下率でもAlの方が大きく伸び，接合には至らなかった。方式(b)は薄目のC_uを厚目のAlで挟み込んだものであるが，この方式では，中心材のC_uがかなり伸びるようにはなったが，接合は起こらなかった。しかし，表1にも示

表1　構成材の重ね合せ方式と接合の可否

重ね合せ方式	入側総板厚* h_o (mm)	板厚比** (K)	送り速度 v (m/min)	公転速度 n (rpm)	圧下率 r_p (%)	接合の可否
(a)	12	0.23	0.5	40	60	接合せず
	23	0.23	0.5	40	80	接合せず
(b)	21	0.13	1.6	40	82	接合せず
	37	0.04	1.0	60	80	片面のみ接合
(c)	20	0.13	1.6	40	60	接合せず
	20	0.13	1.6	40	70	接　合
	20	0.13	1.6	40	82	接　合
	32	0.17	1.0	40	80	接　合

＊入側総板厚(h_o)は，送り込みロールによる圧下後(圧下率10%)の板厚である。

＊＊板厚比(K)は，総板厚に対する銅板厚の割合である。

したように，入側総板厚を大きく，板厚比を小さくした条件では接合の可能性があらわれ，目的とする3重の複合材は得られなかったが，2つの界面のうち，一方の界面で接合が起こった。方式(c)は厚目の Al を外側とし，薄目のC_uを内側とする4枚重ねであるが，この方式では，70%以上の圧下率で圧延を行うと上下独立に Al とC_uの接合が起こり，所期の目標どおり2重の複合材を得ることに成功した。このとき内側のC_u同士の接合は起こらなかった。**写真1**に方式(c)で得られたAl-C_u複合材の一例を示す。以上の実験により，構成材の重ね合せ方式を適切に選らぶことにより，遊星圧延でも冷間接合が可能であることが確められた。

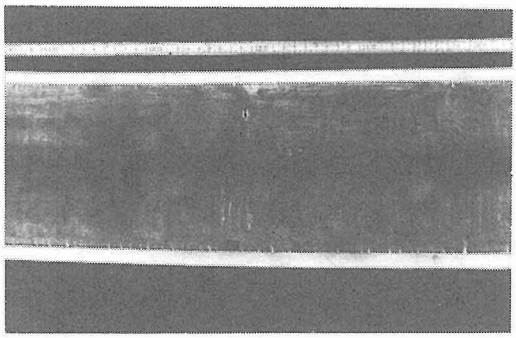


写真1　Al-C_u複合板材(Cu側の表面をみたもの)

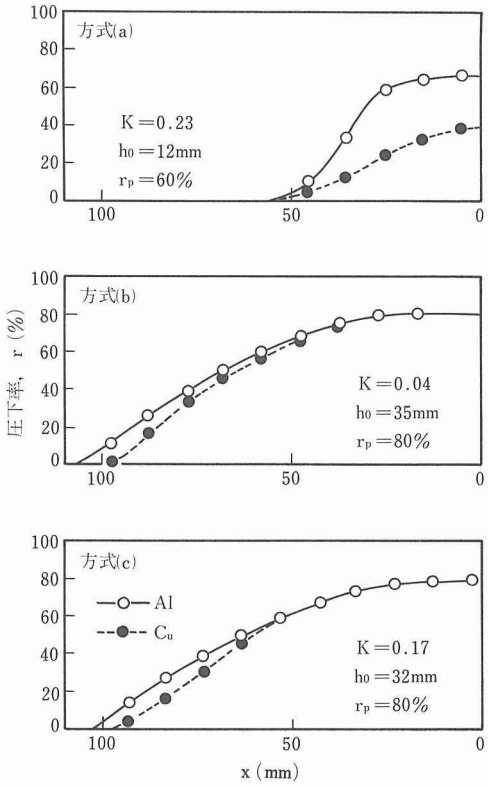
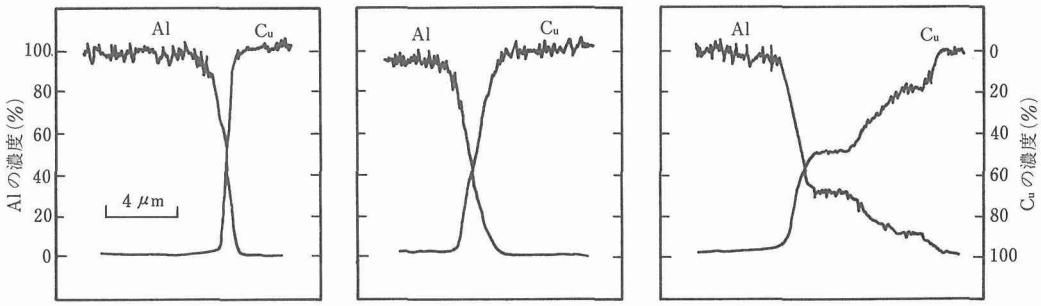


図2　圧延行程に沿う圧下率の変化

2．3．2　圧延中の両材料の変形挙動

遊星圧延機では，両材料は送り込みロールで拘束されているため両材料の入側速度は等しい。したがって，接合のひとつの条件として，両材料の変形量(圧下率)が圧延終了までに等しくなっていなければならない。そこで，これを検討するため，圧延中の両材料の変形過程を調べた。**図2**は，各々の材料の圧延行程に沿う圧下率の変化を示したもので，これは押し残りのスラブにおける噛込部を切り出し測定したものである。図中，横軸の原点は，上下の遊星ロール公転円の中心線の位置（出口）であり，x軸は入口に向ってとる。まず，接合が不可能であった方式(a)の例でみると，外側材のC_uの圧下に遅れが生じ，圧延の進行とともに大きくなり，出口に至っても大きな差がある。これに対し，方式(b)の場合で，片面のみ接合が起こった例についてみると，圧延初期に内側材のC_uに圧下の遅れがあるものの，圧延とともにその差は解消されていることがわかる。また，方式(c)の場合で，接合可能であった例をみると，やはり圧延初期の C_u の遅れは解消されている。以上のように，接合が起こっている例では，両材料の変形量の整合は満足されており，このことが可能となる重ね合せ方式は(b)及び(c)であることがわかった。ただし，方式(b)の場合，片面しか接合しなかったのは，上下ワークロールの微小な同期のずれ，あるいは遊星ロールに噛み込まれるスラブの中心面と遊星ロール圧延中心面との不一致による上下の材料変形の対称性に乱れが生じるためと思われる。方式(b)及び(c)でみられた硬質材である C_u の遅れの解消は，界面圧力及び界面せん断拘束に基づく圧延方向引張応力によって起こるものであり，圧延後半ではこれらの応力が更に大きくなるためである。方式(a)の場合，C_uの遅れが解消できないのは，外側材であるC_uの板厚が薄く，界面と反対の面は自由面であるため界面圧力が高まりにくいことと，界面せん断拘束が大きくなりにくいためと思われる。ところで，方式(b)と(c)の変形過程でみられるC_uの圧下の遅れとその解消は，界面での相対すべりを意味している。

これは冷間接合を促進する効果があるが，これは同時に接合開始が圧延行程の後半になることを意味している。接合に要する圧下率が高いのはこのためと思わ



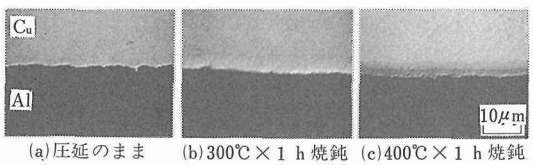
(a) 圧延のまま　(b) 300℃×1 h 焼鈍　(c) 400℃×1 h 焼鈍

図3 接合部のEPMA分析

れる。

2．3．3 複合板材の接合性

得られた複合板材の接合性を評価するため，接合界面の組織，接合強度及び二次加工性を調べた。**図3**にEPMAによる接合界面近傍のAl及びC_u元素の拡散状況の測定結果を示す。接合圧延のままでは，拡散はほとんど起こっていないが，300℃×1 h 焼鈍では拡散が若干起こっている。しかし，まだ金属間化合物の生成には至らない。400℃×1 h 焼鈍では金属間化合物の生成を示している。これらの化合物は極めて脆いC_uAl_2などと思われる。**写真2**は上記と同じ試料の接合界面の電顕写真である。圧延のまま及び300℃×1 h 焼鈍では明りょうな拡散層はみられないが，400℃×1 h 焼鈍では複数の層から成る拡散層がみられる。次に，圧延のままの試料について接合強度を測定した結果を**図4**に示す。同図に示す接合強度は，接合界面でのせん断により求めたものである。同図よりせん断強度にして5 kgf/mm^{2}以上の値が得られたが，この値がAlのせん断変形抵抗の値に近いことを考慮すると，接合は極めて強固なものといえる。また，圧延のままの試料について図1の(c)と同じ重ね合せで，通常圧延機で更に冷延を行ったが，接合界面の剥離は起こらなかった。更に，300℃×1 h 焼鈍材についてコニカルカップ試験を行った結果，破断に至るまで接合面の剥離はなく，正常に絞ることができた。以上の結果から，得られた複合板材の接合状態は極めて良好なものであることが確められた。



(a)圧延のまま　(b)300℃×1 h 焼鈍　(c)400℃×1 h 焼鈍

写真2 接合部の断面

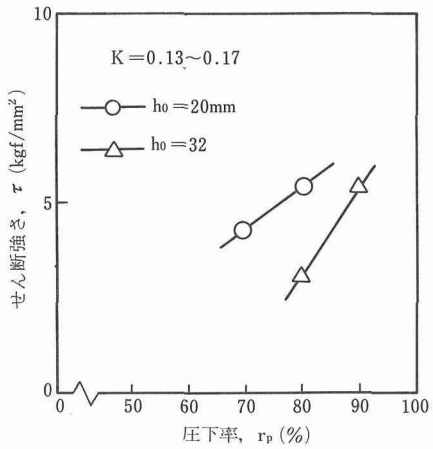


図4 接合界面の接合強さ

2．4 小　括

遊星圧延機による冷間接合圧延の可能性を確める目的で，まずAl-C_uの材料組合せで，重ね合せ方式の検討を行った。その結果，特定の重ね合せ方式のスラブを用いれば，接合圧延は可能であることが確められた。すなわち，比較的厚目の2枚のAl板に2板のC_u板を挟み込んで4枚重ねで接合圧延を行えば，Al-C_uの2重の複合板材を2組同時に製造できた。また，得られた複合板材の接合性は極めて良好であった。

3 接合挙動におよぼす圧延条件因子の影響

3．1 まえがき

前述の接合圧延実験では，構成材の重ね合せ方式の検討が行われたが，それによれば，特定の重ね合せ方式を選ぶことにより，遊星圧延機での冷間接合圧延は可能であることが確められた。しかし，このように重ね合せ方式を限定しても，接合挙動は，他の圧延条件

因子に依存することが予想される。そこで，本実験では，遊星圧延における接合条件を明かにする目的で，前述の実験と同じAl-C_uの組合せで，重ね合せ方式を前述の実験で接合圧延に成功した Al-C_u/C_u-Al に限定し，種々の圧延条件で接合圧延実験を行った。そして，接合挙動に及ぼす圧延条件因子の影響を調べると同時に，圧延中の材料の変形挙動との関連も検討した。

3．2　実験方法

構成材は，前節と同様Al-C_uの組合せであり，その重ね合せ方式はAlを外側とするAl-C_u/C_u-Al の4枚重ね（図1の(c)）である。これは前節の接合圧延実験で接合に成功した方式である。供試料は99.6% Al板及び99.9%C_u板である。これらの焼鈍条件は前節2．2と同様である。圧延用スラブの作成及び寸法は，前節2．2と全く同様である。本実験でとりあげた圧延条件因子は，板厚比(K, $K=h_{Cu}/(h_{Cu}+h_{Al})$, h_{Cu}, h_{Al}はそれぞれC_u及びAlの板厚)，入側総板厚(h_o)，圧下率(r_p)，そして速度条件として，スラブの送り速度(v)と遊星ロール公転速度(n)との比で決まるワークロール1対当りのスラブの水平送り量（s_o，以下単にスラブの水平送り量と呼ぶ，$s_o=v/nz$，zは1軸当りのワークロール数）である。また，上記のほかに，接合界面の前処理条件として，次の2種類をとりあげた。すなわち，(1)トリクロルエチレン脱脂のみのもの，(2)同脱脂後，ワイヤブラッシングを加えたものである。圧延実験には前節と同様プラッツア式遊星圧延機を用いた。

3．3　実験結果

3．3．1　接合の可否と圧延条件

まず，界面の前処理条件の影響を調べた。トリクロルエチレン脱脂のみでは接合は不可能であり，同脱脂後ワイヤブラッシングの場合のみ接合可能という結果が得られ，ワイヤブラッシングの効果が極めて顕著であることがわかった。次に，板厚比(K)の影響を**図5**に示す。同図から，Kが小さい条件すなわち中心材のC_uの板厚が相対的に小さい条件では接合可能であることがわかる。Kが大きくなるにつれ，接合可能なr_pの下限は高くなり，Kがある値以上になると接合は困難となる。一方，Kが極端に小さくなるとC_u材にエッジクラックあるいは破断が生じるため，良好な接合を得るには，Kの範囲はかなり限られる。**図6**は，入側総板厚(h_o)の影響を示したものである。h_oについては，r_pさえ高ければ，広い範囲にわたって接合可能である。ただし，h_oの増大とともに接合可能なr_pの下限が高くなる傾向がある。**図7**はスラブの水平送り量

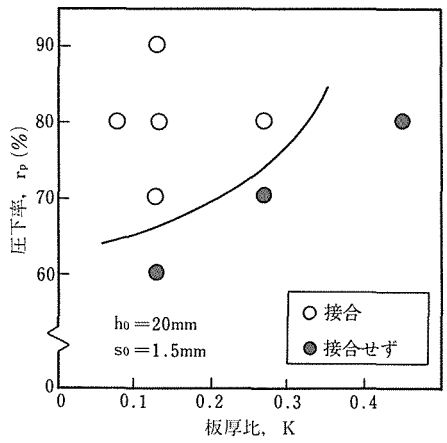


図5　接合の可否に及ぼす板厚比Kの影響

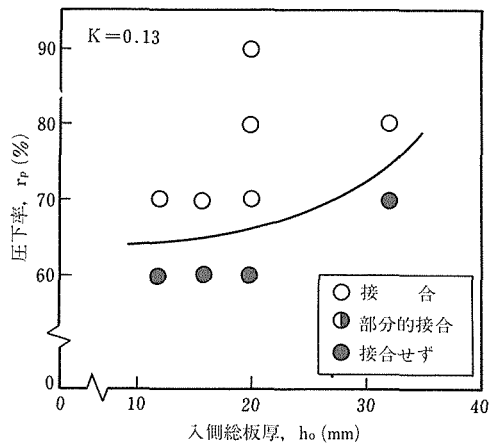


図6　接合の可否に及ぼす入側総板厚h_oの影響

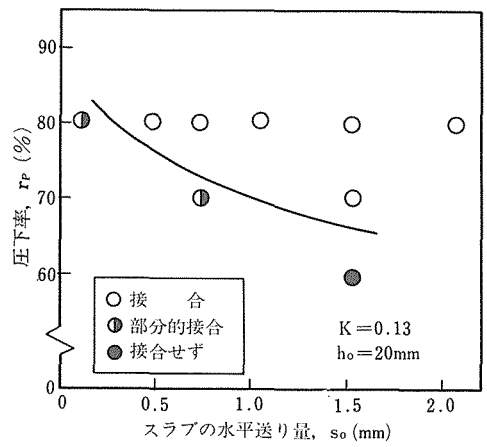


図7　接合の可否に及ぼすスラブの水平送り量s_oの影響

(s_0)の影響をみたもので，r_p さえ高ければ，かなり広い範囲にわたって接合可能である。しかし，s_0が極端に小さな条件になると良好な接合は得られない。図5から図7までのデータから圧下率(r_p)と接合の可否の関係をみてみると，最も条件のよい場合でも，接合には70%以上が必要であることがわかる。

3．3．2　圧延中の両材料の変形挙動

接合の可否は，その材料の圧延中の変形挙動と深く係っているものと思われる。そこで，次に圧延中の変形過程に及ぼす圧延条件因子の影響を調べた。その測定方法は前節2．3．2と同様である。**図8**は接合が可能であった場合の一例であり，(a)は噛込開始から圧延終了までの両材料の圧下率(r)の変化で，(b)はAlとCuの圧下率の差($d=r_{Al}-r_{Cu}$，r_{Al}, r_{Cu} はそれぞれAl, Cuの圧下率である）の変化である。ここにあげた例は接合した場合であるが，その特徴として，圧延初期では中心材のCuに圧下の遅れがあり，圧延とともにそれは小さくなり，出口に至るまでには解消されている。しかし条件によっては，遅れが解消され得ない場合もあり，接合は起こらない。これは遊星圧延機では，材料は送り込みロールで圧延方向に拘束されており，両材料の入側速度が等しいため，接合可能な必要条件として，両者の圧下率が出口までには等しくなっていなければならないからである。そこで，ここでは，とくに両材料の圧下率の差(d)に注目し，これに及ぼす圧延条件因子の影響を調べた。まず，界面の前処理条件の影響をみると**図9**に示すように，ワイヤブラッシングの効果がきわめて大きいことがわかった。すなわち，ワイヤブラッシング処理の場合には，dが小さく，圧延後半には零になるのに対し，ワイヤブラッシング処理なしの場合ではdが大きくなり，出口に至っても零にはならない。**図10**は板厚比(K)の影響である。Kの影響も顕著であり，Kが増加する程，dの最大値は大きくなり，Kがある値以上になるとdは解消しきれ

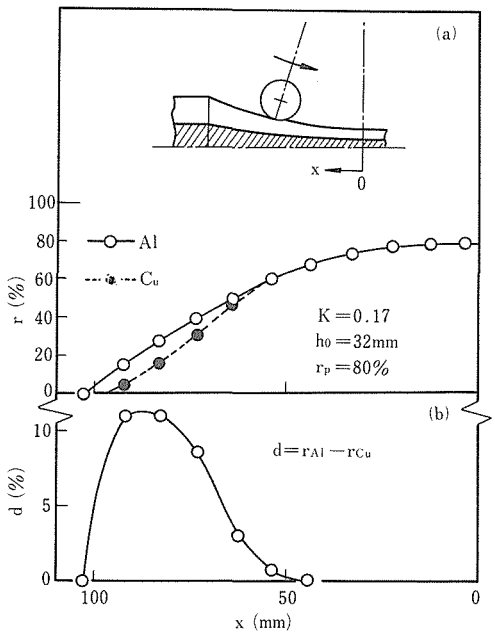


図8　遊星ロール噛込部における圧下率rの変化

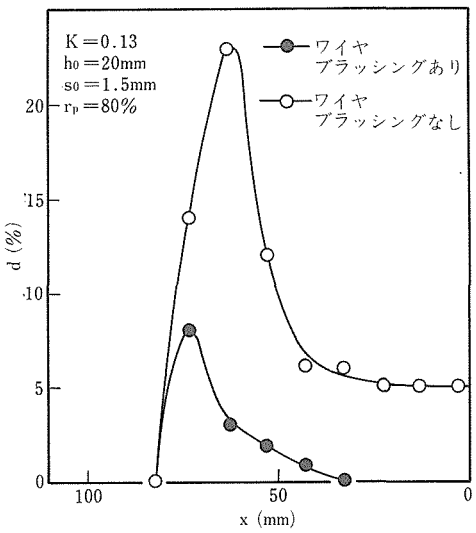


図9　dに及ぼすワイヤブラッシングの影響

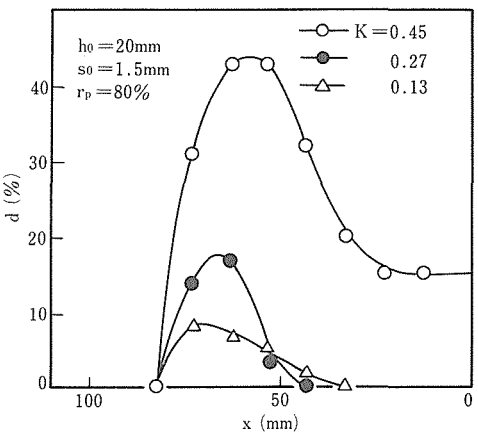


図10　dに及ぼす板厚比Kの影響

なくなる。図11は入側総板厚(h_o)の影響であるが，h_oの増大とともにdの最大値は大きくなる。圧延後半においてdが零になる位置をみると，h_oによる影響は小さい。図12はスラブの水平送り量（s_o）の影響である。s_oについては，これが小さくなるほど，dの最大値は大きくなり，しかも，dが零になる位置は出口側に寄ってくる。図13は，h_o一定で圧下率(r_p)の影響を示したものである。同図より，dの最大値はr_pによらず，ほぼ一定となっているのがわかる。しかし，圧延後半の解消過程をみると，r_pがある値以下になると，dが解消しきれないまま圧延終了となる。r_pが60%以下でdは零にならなくなる。以上，dに及ぼす圧延条件因子の影響をみたわけであるが，これらの結果と前項3．3．1の接合可否の結果とをみくらべてみると，接合を有利にする条件はdを小さくする条件であることが明らかである。そこで，本実験の全体にわたって，

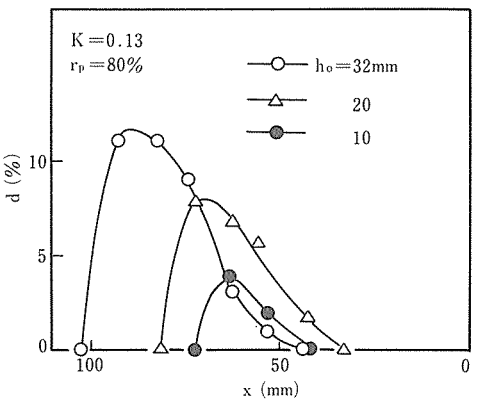


図11　dに及ぼす入側総板厚h_oの影響

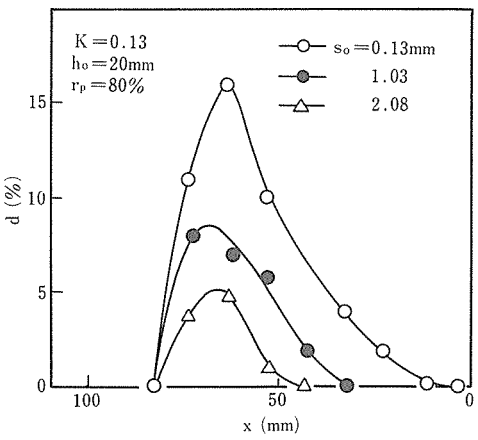


図12　dに及ぼすスラブの水平送り量s_oの影響

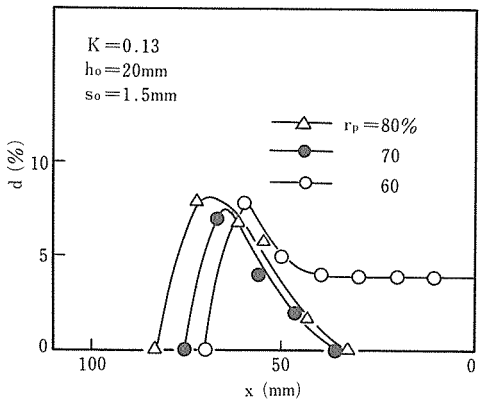


図13　dに及ぼす圧下率r_pの影響

dの最大値(d_{max})とr_pとの関係で接合の可否を整理したものが図14であるが，これより，上記の傾向のあることが確められる。

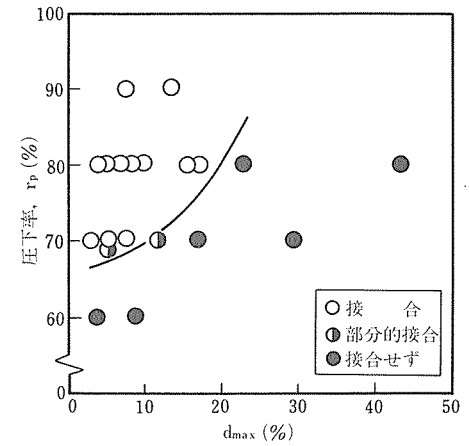


図14　dの最大値と接合の可否との関係

3．4　考　察

前項までの結果によれば，接合の可否は両材料の圧延中の変形挙動と深く係っていることが明らかになった。すなわち，圧延過程で生ずる中心材のC_uの圧下の遅れ(d)が小さいほど，接合は容易となる。このdの圧延条件因子との関係については前項で述べたとおりであるが，ここでは，それらの関係を明らかにするため変形過程及びそれに及ぼす圧延条件因子の影響について考察する。接合が可能であった例について変形挙動をみると，圧延初期にC_uの圧下の遅れが生じる過程があり，それが最大になった後，圧延後半で解消される過程のあることがわかる。まず，圧延の初期段階の

変形挙動について考えてみると，この段階では，ロール間隙比（ℓ/h，ℓ，hはそれぞれ接触弧長，板厚である）が極めて小さく，塑性浸透が不充分であるため，その塑性流動は表面部が先行し，中心部が遅れる形となる。本実験のように，薄い硬質材(C_u)が中心材として挟み込まれている場合では，更に顕著となる。また，このとき両材料の界面には変形量の差により，せん断力が生じるが，これは，C_u材の圧延方向に引張応力を生じさせる。この応力が大きいほど，C_uの変形は容易となるが，この段階では，まだC_uの板厚(h_{Cu})が厚いため，応力としては大きくなり得ず，変形は進みにくい状態といえる。以上が圧延初期にC_uの圧下が遅れる理由である。このときの圧延条件因子の影響を考えてみると，界面のワイヤブラッシングは界面のせん断力の増大につながり，またKを小さくすることはh_{Cu}の減少をもたらす。したがって，これらの条件はC_u材に生ずる引張応力を大きくさせる。一方，h_oを大きくすること，あるいはs_oを小さくすることはℓ/hの減少をもたらし，上記の塑性流動の不均一を大きくさせる。

次に，圧延後半にC_uの遅れが解消する理由を考える。この段階になると，ℓ/hが大きくなり，塑性浸透は一様となる。このとき，ロール直下の応力状態は図15

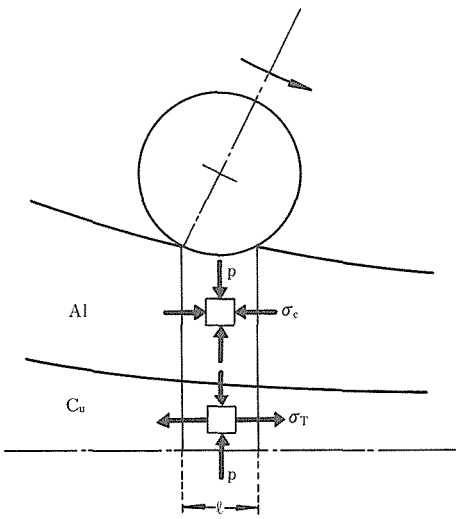


図15　圧延中の応力状態

に示すように，垂直方向に圧縮応力(p)が生じ，圧延方向にはAl側で圧縮応力(σ_c)，C_u側で引張応力(σ_T)がそれぞれ生じていると考えられる。いま，簡単のため，ロールとの接触弧を直線とみなし，かつロールと材料間の摩擦が両金属の界面の摩擦(μ)に較べて充分小さいものと考え，これを無視するとして，σ_Tを近似的に計算すると次式のようになる。

$$\sigma_T=\mu\cdot p\cdot\left(\frac{\ell}{h_{Cu}}\right) \quad \cdots\cdots(1)$$

ここで，ℓは圧延の進行とともに変化するものである。その変化の様子を図16に示す。同図は単一の金属

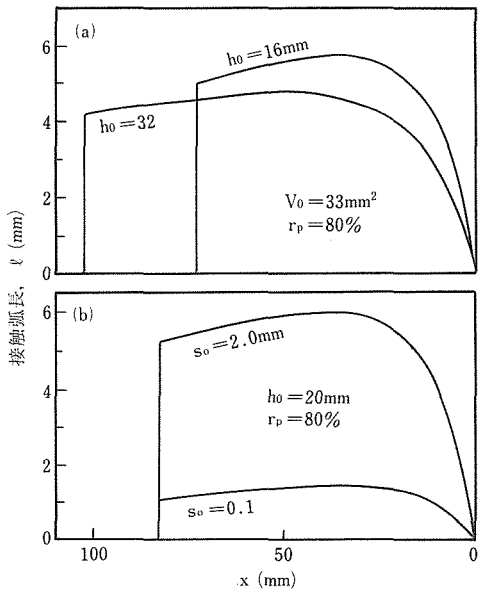


図16　ワークロールの位置と接触弧長との関係(理論計算値)

のスラブを圧延する場合であり，理論計算[5]によって求めたものである。図中(a)はスラブの送り体積[5](V_o，$V_o=s_o h_o$)及びr_pを一定にしてh_oの影響を，(b)はs_oの影響を示す。本実験のような接合圧延の場合，状況は異なるが，これと同じ傾向を示すものと考えられる。さて，同図より，圧延の進行とともにℓは圧延後半の最大値に向って増加するものであることがわかる。一方，圧延の進行とともに，μとpは増加し，h_{Cu}は減少するものであることを考慮すると，σ_Tは圧延とともに増加するものであることが理解できる。これが圧延後半にC_uの遅れが解消される理由である。このときの圧延条件因子の影響を考えてみると，界面に対するワイヤブラッシングはμの増加を，またKを小さくすることはh_{Cu}の減少を，そしてh_oを小さくすること，あるいはs_oを大きくすることは，ともにℓの増加をもたらす（図16参照）ので，(1)式に従いσ_Tを増加させることがわかる。したがって，これらの条件ではdが小さくなる。ところで，以上のように，圧延中の変形

挙動並びにそれに及ぼす圧延条件因子の影響について，C_u 材の圧下の遅れの発生過程とその解消過程に分けて検討を行ってみると，前者では ℓ/h，後者では ℓ/hc_u が幾何学的パラメータとして重要な意味をもっていることがわかる。このことは，s_o/h_o なるパラメータで h_o と s_o の影響を整理できることを示唆している。そこで，接合の可否を，s_o/h_o と r_p との関係で整理したものが**図17**である。同図において，s_o/h_o が小さくなる条件で，接合可能な r_p の下限が高くなる傾向がみとめられるが，それは上記の示唆を裏付けるものと考えられる。

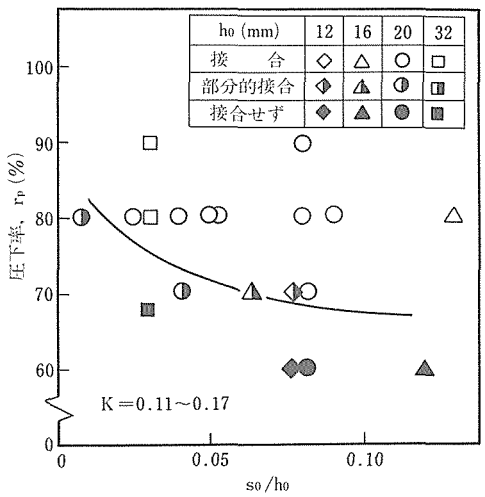


図17　s_o/h_o と接合の可否との関係

3．5　小　括

重ね合せ方式を Al-C_u/C_u-Al とした4枚重ねに限定し，プラッツア式遊星圧延機を用いて，冷間接合圧延の実験を行い，接合の可否に及ぼす圧延条件因子の影響を調べた。また，圧延中の両材料の変形挙動との関連を調べた。おもな結果は次のとおりである。

(1)　圧延中の変形挙動として，圧延初期に C_u の圧下の遅れ(d)と圧延後半におけるその解消がみられる。このdが大きいほど，接合は困難となる。

(2)　界面の前処理としてのワイヤブラッシングは，金属表面の清浄化以外に界面のせん断力を大きくさせる効果があり，dの解消にきわめて有効である。したがって，これは接合に必要な処理である。

(3)　板厚比すなわち C_u の割合が大きくなるほど，dが大きくなり，接合は困難となる。良好な接合を得る板厚比の条件範囲は比較的せまい。

(4)　入側総板厚の増加あるいはスラブの水平送り量の減少は，dを大きくし，接合可能な圧下率の下限を高くする。ただし，その影響の程度は比較的小さく，接合のための条件範囲は広い。

4　構成材の組み合せと接合の可能性

4．1・まえがき

前節までは，構成材の組合せとして，冷間接合が比較的容易とされるAl-C_u の組合せで実験を進めた。その理由は，遊星圧延という特異な加工様式で冷間接合が起こり得るかを確かめることに主眼が置かれたためである。実験の結果，Al-C_u の組合せでは，一応冷間接合が可能であったことは前述のとおりである。そこで，本実験では，中心材に C_u 以外の金属を組合せ，接合圧延の可能性があるかどうかを検討した。

4．2　実験方法及び実験結果

重ね合せ方式は，前節の実験と同じで，外側材をAlとする4枚重ねである。中心材には，C_u 以外の金属としてAl，Ti，18Cr ステンレス鋼(SUS430)，18-8ステ

表2　各種金属の組合せと接合の可否

金属の組み合せ	硬さの比*	板厚比 K	入側総板厚 h_o (mm)	圧下率 r_p (%)	接合の可否	備　考
Al-Al	1.0	0.17	20	80	接　合	コバ割れなし
Al-C_u	2.0	0.13	20	80	接　合	内側材に若干のコバ割れ発生
Al-Ti	3.6	0.08	20	80	接合せず	内側材が破断
Al-SUS430	4.4	0.13	20	70	接合せず	
		0.13	20	80	接合せず	
		0.06	28	80	接合せず	内側材が破断
Al-SUS304	4.4	0.08	20	80	接合せず	

送り速度 v＝1.6m/min，公転速度 n＝40rpm

＊硬さの比は，Al(焼鈍材)に対する比で表わす。

ンレス鋼(SUS 304)をとりあげた。スラブの寸法及び界面の前処理は前節2．2と同様である。

表2に各種材料の組合せによる接合圧延実験の結果を示す。結局，本実験において，接合可能であった材料組合せは，前節までの結果を含めれば，Al-Al及びAl-C_uであった。Al-T_iの場合は，圧延途中で中心材のT_iが破断し，接合に至らなかった。また，Al-SUS430及びAl-SUS304の場合はともに中心材がほとんど伸びず，接合には至らなかった。Al-SUS430の場合，中心材をとくに薄くし，圧下率を高めた条件では，中心材はかなり圧下されるようにはなったが，上記のAl-T_iの場合と同様，圧延途中で中心材の破断が起きた。このとき，中心材は幅方向にこまかく破断したまま外側材のAlに接着していた**(写真3)**。

図18は，圧延中の材料の変形過程である。いずれの組合せも，硬質材である中心材に圧下の遅れがみられるが，この遅れは中心材の硬さ（変形抵抗）の順に大きくなっているのがわかる。すなわち，接合可能であったAl-Al，Al-C_uの場合では，中心材の遅れは小さく，圧延終了までには解消されているのに対し，接合不可であったAl-T_i，Al-SUS430，Al-SUS304の場合では，その遅れは大きい。このように，両材料間の変形抵抗差が大きすぎる組合せでは，圧延後半の遅れの解消は困難となってくる。これは，中心材の変形に係わる界面圧力及び界面せん断拘束に基づく圧延方向引張応力（σ_T）が，軟質材の変形抵抗で決まるためである。ところで，中心材に生ずるσ_Tは，その材料の変形能とのかね合いにより，エッジクラックや破断の発生を促すことがある。Al-T_i，Al-SUS430の場合にみられたT_i及びSUS430の破断は，このためと思われる。

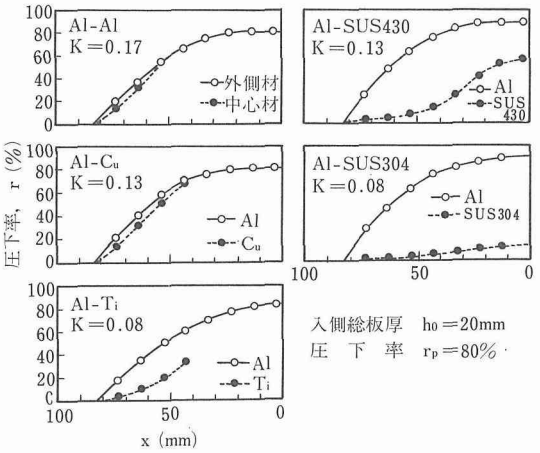


図18 各種金属の組合せにおける圧延行程に沿う圧下率rの変化

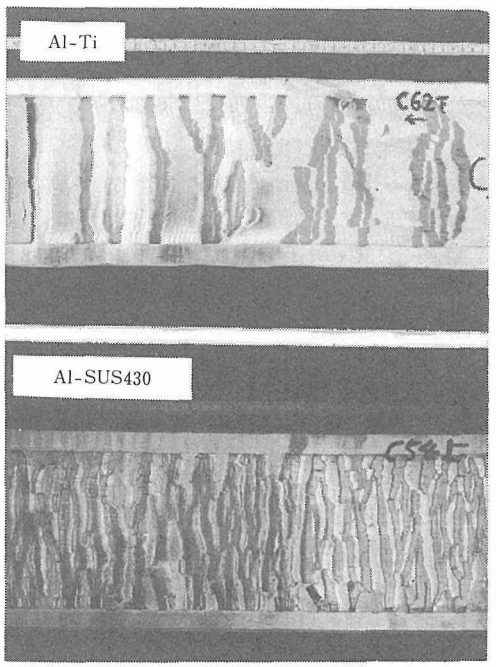


写真3 Al-Ti及びAl-SUS430の圧延材におけるTi及びSUS430の破断

4．3 小 括

ここでは，各種金属の組合せについて，接合圧延の可能性を検討したが，構成金属の組合せのうち，変形抵抗差が大きすぎる組合せでは，両材料の変形量に大きな差が生じ，接合圧延は困難となる。また，外側材に較べ，中心材の変形能が小さい組合せでは，圧延中に中心材の破断が生じ，接合圧延は困難である。

5 結 言

本研究は，材料の複合化及びその製造技術に大きな関心が寄せられている今日の加工技術の動向を背景として，遊星圧延機による高圧下率冷間圧延を利用した複合板材の製造法の可能性について検討を行ったものである。その結果，特定の重ね合せ方式を選ぶことにより，冷間での接合圧延は可能であることが確められた。このことは，複合板材の新しい製造法の見とおしを与えると同時に，遊星圧延機に新たな用途を加えるものである。また，本実験では，接合挙動に及ぼす圧延条件因子の影響効果が明らかにされたが，それらのデータは，実操業への技術的な指針を与えるものと考えられる。一方，本実験結果によると，例えば，重ね合せ方式をはじめとし，板厚比，圧下率，材料の組

合せなど，接合可能な条件範囲はかなり限定されたものであることが明らかになったが，これは，遊星圧延機の構造上の制約及び加工様式の特異性からくるものであり，実操業に向けては，更にノウハウを含む接合圧延固有の技術的検討が必要と思われる。

終りに本研究を遂行するにあたり，協力いただいた金属物理研究部物理分析室及び金属加工研究部塑性加工第2研究室の方々に厚く感謝いたします。

参考文献

1）福山郁生：金属，1970年，3月号，53.
2）田中英八郎，福田武司，山路賢吉，吉田善一，角川清夫：塑性と加工，6(1965)，202.
3）田頭　扶，城田　透：塑性と加工，19(1978)，329.
4）Garrett, M.T.P. and Giles, J.L.: Sheet Metal Ind., 50 (1973), 514.
5）田頭　扶，大久保　透，鈴木正敏：塑性と加工，14(1973)，211.

研究発表

（口頭）

1）遊星圧延機による圧延について（第5報．冷間クラッド圧延の可能性），城田　透，田頭　扶，第30回塑性加工連合講演会，54. 11.
2）遊星圧延機による圧延について（第6報．冷間クラッド圧延における接合条件について），城田　透，田頭　扶，56年度塑性加工春期講演会，56. 5.

（誌上）

1）遊星圧延機による冷間クラッド圧延に関する2，3の実験，城田　透，田頭　扶，塑性と加工，24（1983），53.
2）遊星圧延機を用いた冷間クラッド圧延の接合挙動におよぼす圧延条件因子の影響，城田　透，田頭　扶，塑性と加工，投稿中.

（特許）

1）金属の複合加工法，田頭　扶，城田　透，牧口利貞，特公昭53－130229，53. 11. 14.
2）超塑性金属の複合加工法，田頭　扶，城田　透，牧口利貞，特公昭54－28262，54. 3. 2.

難加工性材料の高温高圧押出し加工法の研究

経常研究
金属加工研究部
小口　醇，信木　稔，海江田義也，太田口　稔，
田頭　扶
昭和53年度～昭和55年度

要　約

優れた機能特性を持ちながら通常の塑性加工法では希望する形状に加工することができないいわゆる難加工性材料について，今まで破壊や変形の挙動に対する温度と圧力（静水圧）の影響を調べてきた。それによると静水圧は特に高温における材料の破壊の阻止に顕著な効果を示した。

これらの基本的な知見を基に，本研究は難加工性材料の塑性加工を行うための新加工法の開発を目標とし，その一つの試みとして高温高圧押出し加工法の基盤技術の確立をはかったものである。このためまず広範囲の加工条件の下で，材料の加工性及び加工材の材料特性を調査し，具備すべき材料特性を損うことなく健全な加工ができる条件を求めた。すなわち代表的な難加工材の一つであるアルニコ５及びセンダスト合金について，従来行って来た温度，圧力の条件の他にひずみ速度の条件を変えた場合の加工性と加工材の特性を調べた。そしてこの条件を満たす具体的な方法として新しく側圧付加押出し加工法を提案し，その可能性を実験的に明らかにした。すなわち本加工法によりアルニコ５及びセンダスト合金の丸棒，四角棒及び異形棒の押出しを行ったところ最高25の押出し比まで容易に加工することができた。

なお本研究の成果については，新加工法の工業化をめざし，現在新技術開発事業団によって開発の計画が進められている。

1　緒　言

物理的あるいは化学的に優れた物性を持ちながら通常の条件下ではきわめてもろく，塑性変形による成形加工が不可能な材料は多数ある。むろんこのような材料でも，充分温度を高くすれば延性の増加が期待できる。しかしこの延性が大きくなる温度が，材料の融点や結晶粒界の強さの低下温度に近いと，大きな延性を得られる温度範囲が狭く，また一般に延性の大きさそのものも充分でないため，塑性加工は著しく困難である。

筆者らは既にいくつかの難加工性材料について延性に及ぼす静水圧の影響を調べて報告したが，これによれば静水圧は特に高温における粒界破壊の阻止に顕著な効果を示す[1]。またこの粒界破壊を抑止するために必要な静水圧の値は，材料の変形応力の値と同程度である。したがって適当な方法によって変形応力と同程度の静水圧応力成分を発生させて塑性加工を行うことができれば加工可能な温度範囲が広がりまた延性も大きくなって，各種の難加工性材料の加工が可能になると考えられる。更に材料の組織との関連において加工温度及びひずみ速度の最適条件をこれに加味することにより，いっそうこれらの材料の加工を容易にできる可能性がある。

本報では主として難加工性の磁性材料を対象とし，加工性に対する温度，ひずみ速度の影響を調べ，更に元来圧縮応力下での加工方法の一つである押出し加工を利用し，ビレットに静水圧応力を加えると同時にビレットの温度低下を防いで押出しを行うという加工方法について実験検討を行った結果について報告する。

2　アルニコ５及びセンダスト合金の熱間加工性

まずアルニコ５及びセンダスト合金の鋳造材を用い，圧縮試験を行って変形能に及ぼす各種加工因子の影響を調べた。

2．1　試料及び実験方法

実験に用いた素材は大気溶解した直径45mm 長さ60mm のアルニコ５合金鋳塊及び真空溶解した40mm × 100mm×150mmのセンダスト合金鋳塊である。両材料の化学組成を**表１**に示す。また**写真１**に鋳造材の組織を示す。アルニコ５合金は柱状晶を示し，平均結晶粒径は約1.3mmである。センダスト合金は結晶粒安定化のためにTiを含み，微細等軸晶で平均結晶粒径は約0.12mmである。

圧縮試験片は８mm角，高さ15mm及び直径10mm，高さ15mmとした。これらは鋳塊から切り出しあるいは研削加工により作製した。また，二相分離による効果を調べるためにアルニコ５については鋳塊に1370K，7.2ks（２h）の加熱処理を行い α，γの二相に分離した状態の圧縮試験片も作製した。

表１　供試材の化学組成（重量%）

	Al	Ni	Co	Cu	Si	Ti	Fe
アルニコ５	8.59	14.97	23.0	3.28	—	—	bal
センダスト	5.91	—	—	—	9.71	0.84	bal

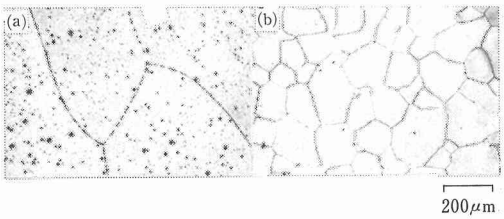


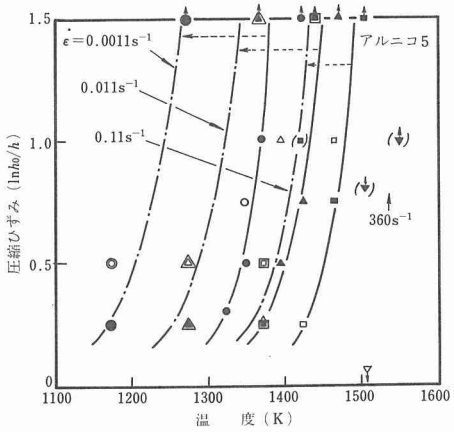
写真１　アルニコ５(a)及びセンダスト(b)鋳造材の顕微鏡組織

低ひずみ速度の圧縮試験はインストロン型試験機にセットした加熱炉及びアルミナ製圧縮工具により一定の温度を保持して行った。高ひずみ速度の圧縮試験は相打式の衝撃圧縮試験機で行った。シース付加の場合には直径10mmの円柱状試料の外側に外径20mmのＳＵＳ304材のシースを付加して行った。圧縮を行った試料は空冷し組織観察に供した。潤滑はソーダガラス粉末あるいはＢＮ粉末（デンカボロンナイトライドＧＰ）であるが，いずれの試験においても潤滑は良好で焼付などの支障を生ずることはなかった。

圧縮試験における変形能は試験片のバレリング変形部にき裂が生ずる限界の圧縮ひずみで評価した。

2．2　実験結果及び検討

2．2．1　変形能



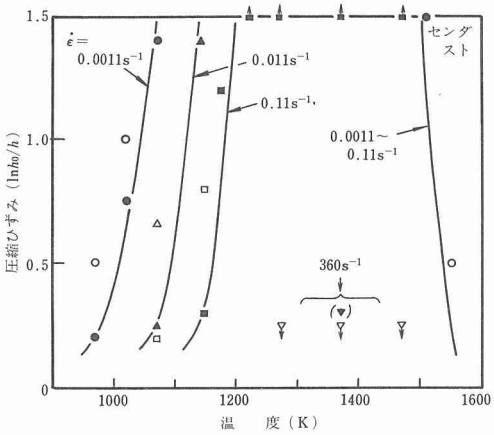


図１　変形能に及ぼす温度，ひずみ速度の影響
健全な加工は各線の下側で得られる。アルニコ５の２相分離材の例は鎖線で，シース付加材の例はカッコ付で示す。

図１はアルニコ５及びセンダストの変形能をひずみ速度をパラメータとして表したものである。アルニコ５については鋳造材及び二相分離材の結果を示した。なおアルニコ５は1500K以上の高温では表面の酸化が激しく，表面きれつの様相を明りょうに見い出せなかった。しかしこの材料の融解点は約1610Kであるから，高温側の変形能低下を示す温度はこれ以下である。

それぞれの曲線の下側がき裂等の損傷を生ずることなく健全な圧縮変形が可能な領域である。まずAlnico５では，鋳造材で健全な圧縮変形が可能な最大対数ひ

ずみ（$\ln h_0/h$；h_0：試験前の試料高さ，以後ひずみという）1.0以上を示す温度はひずみ速度0.0011s^{-1}で1370Kであるが，ひずみ速度の増加とともに同じひずみを示す温度は高温側へ移り，0.011s^{-1}で1420K，0.11s^{-1}では1480Kとなり，更に高ひずみ速度の360s^{-1}ではもはや延性は消失しほとんど塑性変形することなしに破壊する。この材料をα，γの二相に分離した場合，大きな変形能を示す温度範囲はα単相の場合に比べて70～120K低温側へ拡大する。この際ことに低ひずみ速度において二相分離の効果は大きかった。また，鋳造材の場合1420K，0.11s^{-1}ではひずみ0.2以下で破壊するが，同条件でシース付加材を圧縮するとひずみ1.0以上の変形能を示した。更に1500K及び1550Kにおける高ひずみ速度360s^{-1}の場合でも，シース付加圧縮の場合にはひずみ1.0以上の変形能を示し，シース付加による効果が顕著に現れた。

次にセンダストの場合，ひずみ1.0以上の変形能を示す温度はひずみ速度0.011s^{-1}では1050Kであるが，アルニコ5と同様同じ変形能を示す温度はひずみ速度の増加とともに高温側へ移り，0.011s^{-1}で1120K，0.11s^{-1}では1170Kである。更に高いひずみ速度の360s^{-1}ではまったく延性を示さない。また，センダストでは高温側の粒界の局部的溶解による変形能低下を示す温度は実験の範囲ではひずみ速度にはほとんど影響されず約1500Kである。また，1370Kにおいて高ひずみ速度360s^{-1}でシース付加を圧縮した場合，アルニコ5にみられるほどのシース付加の効果はなかった。しかし若干の変形能は認められた。

2．2．2　変形及び破壊の様相

アルニコ5の圧縮は柱状晶に対してほぼ直角な方向で行ったが，試料形状寸法に対する平均結晶粒径が1.3mmと比較的小さいために，大部分の実験で試料はほぼ均一に変形し，一様変形の後にバレリング変形に推移した。センダストは鋳造材の結晶粒が微細なためにアルニコ5よりも変形は均一であった。

アルニコ5の高温変形及びき裂の様相の微視観察例を**写真2**に示す。アルニコ5の鋳造のままの場合，1350K，ひずみ0.5以下の短時間加熱材(a)ではα，γの二相分離は僅かに認められるのみで，高温変形挙動に及ぼす影響はこの程度ではほとんどないと考えられる。粒界すべりと粒内の変形により粒界は複雑にわん曲し，粒界近傍には再結晶粒がみられる。更に高温の1370Kでは加熱中及び加工により二相分離が進行し，再結晶も認められる(b)。更に1370K，0.011s^{-1}でひずみ1.6まで変形した場合は二相化と微細な再結晶粒が全面にみられる(d)。しかし同じ温度でもひずみ速度が高く（0.11s^{-1}）二相分離が生ずる時間がない状態で圧縮を行った場合には，変形した粒界近傍では再結晶が進行しているものの粒界三重点から発生したクラックによる割れがみられる(c)。なお同条件でシース付加材を圧縮した場合，ひずみ1.0でも割れ発生はなく，微細なサブグレインが全面にみられる(f)。1520K，ひずみ速度0.011s^{-1}の場合，ひずみ1.2では完全にα単相で圧縮加工後は粗大な結晶粒が認められる(e)。更に，1520Kで高ひずみ速度360s^{-1}ではほとんど変形せず粒界破壊を生ずるが，同条件でシース付加材を圧縮した場合には再結晶は認められるが粗大化(e)に比べて小さい。

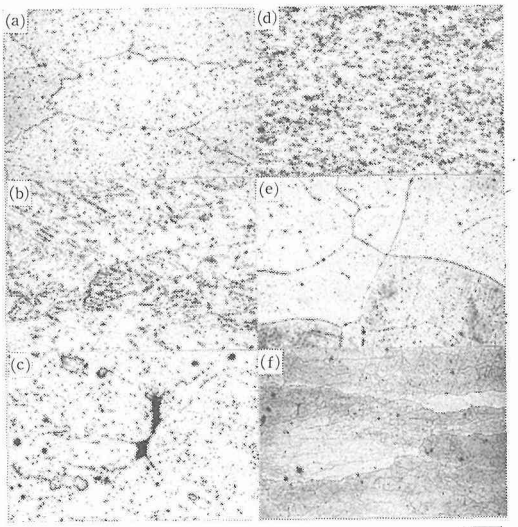


写真2　アルニコ5合金の高温圧縮変形後の微細組織

(a)1350K，	ひずみ速度 0.011s^{-1}，	対数圧縮ひずみ	0.5
(b)1370K，	〃 0.0011s^{-1}，	〃	0.5
(c)1370K，	〃 0.11s^{-1}，	〃	0.6
(d)1370K，	〃 0.011s^{-1}，	〃	1.6
(e)1520K，	〃 0.011s^{-1}，	〃	1.2
(f)1370K，	〃 0.11s^{-1}，	〃	1.0

シース付加圧縮材

次に，あらかじめ二相化処理を行った試料において1170K，ひずみ速度0.0011s^{-1}でひずみ1.0の場合，粒界及び粒内の変形は進行したが粒界の三重点からクラックが発生した。更に二相化材の1270Kでひずみ1.0の場合は，鋳造材の結晶粒界の付近に微細な再結晶粒が認められた。さらに二相化材を1500K以上で加工するとγ相は完全に分解してα単相となるために，この場合には変形の様相は鋳造材の場合と同様である。

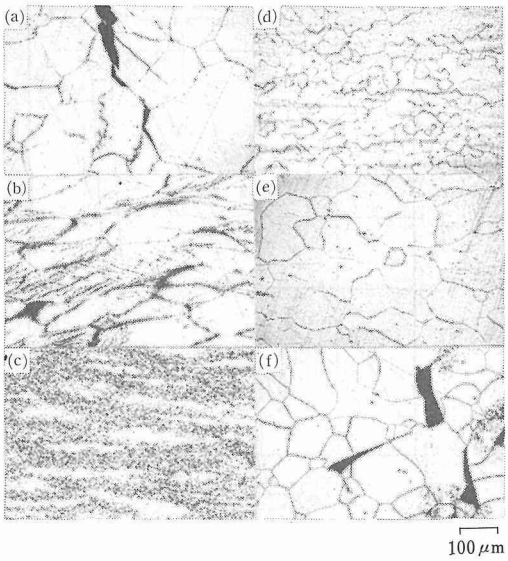


写真3　センダスト合金の高温圧縮変形後の微視組織
(a) 970K，ひずみ速度 0.0011s^{-1}，対数圧縮ひずみ 0.5
(b)1020K，〃〃 0.011s^{-1}，〃 0.5
(c)1170K，〃 0.011s^{-1}，〃 1.0
(d)1270K，〃 0.11s^{-1}，〃 0.3
(e)1370K，〃 0.11s^{-1}，〃 1.0
(f)1370K，〃 360s^{-1}，〃 0.3

次にセンダストの高温変形及びき裂の様相を**写真3**に示す。970K，ひずみ速度0.0011s^{-1}の場合，ひずみ0.5では局部的な変形を生じており，変形の進行した結晶粒の幅広く観察される粒界三重点からクラックが発生し，このクラックは粒内にも伝ぱしていてぜい性な様相を示している(a)。1020K，ひずみ速度0.011s^{-1}でひずみ0.5の場合には粒内に粗大なすべり帯模様が現われ，結晶粒界は幅広く観察される(b)。この温度，ひずみ速度で更にひずみが大きくなると，粒界及び粒内のクラックは巨視的なき裂に発達する。1170K，ひずみ速度0.011s^{-1}では，鋳造材の結晶粒界は明りょうに認められず全面微細なサブグレインが発達しており，部分的に微細な再結晶粒が認められる(c)。1270K，ひずみ速度0.11s^{-1}，ひずみ0.3ではほぼ完全に再結晶しており，部分的にはサブグレインもみられる(d)。更に高温の1370Kでは再結晶粒の粗大化が進行している(e)。1370Kで高ひずみ速度360s^{-1}で圧縮した場合，粒界三重点から発生したクラックが多数みられる(f)。1550Kで圧縮した場合には，粒界の局部的な融解による粒界分離が生じ，多数のキャビティが発生した。

2．2．3　変形応力

アルニコ5及びセンダストの圧縮試験における真応力－ひずみ線図の例を**図2**に示す。アルニコ5は1323K以上では明りょうな応力の最大値を示し，ひずみとともに変形応力は減少し更に大きなひずみでほぼ一定の変形応力となる。

センダストにおいても試験温度1173K以上ではアルニコ5と同様に応力の最大値が認められる。

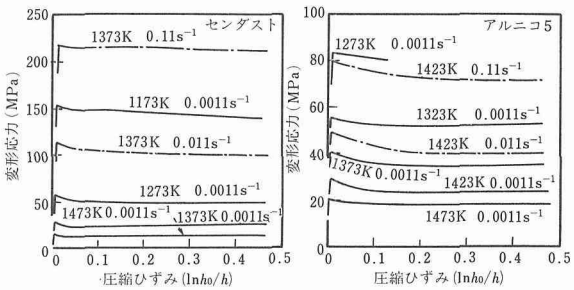


図2　アルニコ5及びセンダストの変形応力と圧縮ひずみの関係

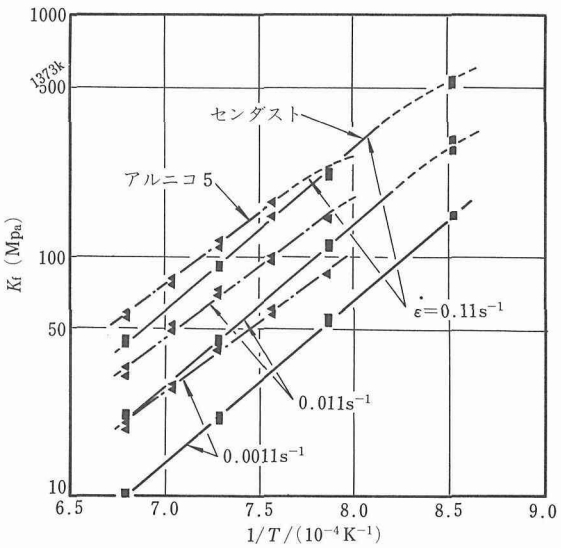


図3　アルニコ5及びセンダストの変形のピーク応力K_fと1/T（T；試験温度）の関係

図2に応力－ひずみ線図の例を示した温度の範囲における最大応力（K_f）と試験温度の逆数（T^{-1}）の関係をひずみ速度をパラメータに表示したのが**図3**である。図にみられるとおり両材共それぞれのひずみ速度で1本の直線によくのっているが，高応力の場合にはやや直線からずれる。

高温変形における変形応力と温度，ひずみ速度の関係はSellarsとTegart[2]が提案した次式が成立することが知られている。

$$\dot{\varepsilon}\exp\frac{Q}{RT}=A\ (\sinh\alpha\sigma)^n \qquad (1)$$

ここで低応力の場合には式(1)の右辺は$A'\sigma^n$と書くことができ，これをかきかえると

$$\ln\sigma=\frac{1}{n}(\ln\dot{\varepsilon}-\ln A'+\frac{Q}{RT}) \qquad (2)$$

となる。むろん式(1)は高応力の場合も含めて表示するために提案されたものであるが，図3にみられるように本実験の範囲では$\ln K_f-1/T$の関係がほぼ直線で表されることから，今回の結果はこの式(2)で表すことができる。結局変形応力(σ)は$1/n=C_1$，$\ln A'=C_2$，$Q/R=C_3$を材料定数として，ひずみ速度($\dot{\varepsilon}$)と温度(T)の関数で表されるが，ここで取扱っている最大応力K_fにもこれをあてはめることができよう。図3で高応力側の直線関係から外れる範囲では式(2)を適用できないが，この限界の応力はアルニコ5で約200MPa，センダストで約300MPaである。この応力以下で各定数を求めた結果は**表2**のとおりである。この定数と式(2)を用いて温度，ひずみ速度を設定すれば最大応力が推定できる。

表2　材料定数

	C_1	C_2	C_3
アルニコ5	0.24	19.4	5.69×10^4
センダスト	0.32	19.5	4.93×10^4

2．2．4　材料の組織に及ぼす加工の影響

加工後の材料の微視的組織は機能特性にも影響を及ぼすので，高温圧縮をした場合及び再結晶温度以下で圧縮した材料を再加熱した場合の再結晶について調べた。ひずみ1.0～1.5に高温圧縮したまま及び高温圧縮加工後再加熱した場合の平均結晶粒径と温度の関係を**図4**に示す。

アルニコ5の場合，二相分離範囲1370K～1470Kで圧縮加工したものは約13～25μmの微細粒となるが，α単相となる1500Kでは再結晶粒径は急激に大きくなり1520Kで約0.8mmとなる。なお，同温度で高ひずみ速度圧縮した場合は0.15mmとひずみ速度の効果がみられる。再結晶粒径に対する圧縮ひずみの影響はひずみ1.0～1.5の範囲ではそれほど大きくないが，ひずみの大きい方がわずかに粒径が小さい。

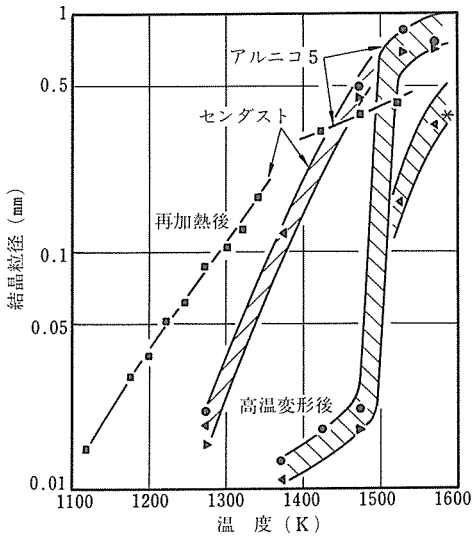


図4　アルニコ5及びセンダストを種々の温度で圧縮対数ひずみ1.0～1.5（斜線範囲）まで変形した後の平均結晶粒径及びアルニコ5を1370K，センダストを1070Kで圧縮対数ひずみ0.8まで変形し，種々の温度で1.8ks（30min）再加熱した後の平均結晶粒径と温度の関係

センダストの場合，1270Kで圧縮加工したものでは約20μmの等軸晶がみられるが，温度の上昇と共に単調に結晶粒径の粗大化が進行する。1470Kでは0.5mmに達し鋳造材よりも粗大化した。再結晶粒径に対する圧縮ひずみの影響はアルニコ5と同様にひずみ1.0以上ではほぼ同程度の結晶粒となる。

次にアルニコ5に1370Kで0.8のひずみを与えた試料及びセンダストに1070Kで0.8のひずみを与えた試料を種々の温度で1.8ks（30min）加熱後空冷して再結晶温度と再結晶粒径を調べた結果について述べる（図4）。アルニコ5は1350Kで加熱すると変形材の結晶粒界付近に島状の再結晶粒が現れはじめ，1370Kでは変形材の結晶粒内でも再結晶を開始した。1420Kでは全体が再結晶を完了し（粒径約0.3mm），これ以上の温度で結晶粒の粗大化がみられる。センダストは1070Kの加熱で変形材の結晶粒界ですでに再結晶を開始しており，1090Kでは変形材の結晶粒内にも再結晶が現れ始める。1120Kでは再結晶を完了し全面に等軸晶がみられる（粒径約15μm）。これ以上の温度では加熱温度の上昇とともに再結晶粒の粗大化がみられる。

2．2．5　変形能増加について

図1に示すように両材料共温度，ひずみ速度のある条件下では大きな変形能を示すが，アルニコ5ではα，γ二相分離によって大きな変形能を示す領域が拡大

した。

アルニコ合金の α, γ 二相分離については角尾と日口[3]によって詳しく研究されているが，それによると他の成分の組成の比率が一定の場合 Al 10mass %でほぼ1270 K で α, γ の二相分離を生じ，Alがこれより減少するに従い二相化温度範囲が拡大し，アルニコ5合金では 970 ～1470 K の範囲になる。そしてこの温度範囲は熱履歴に依存し，高温から低温へ冷却保持した場合はその逆よりも二相分離温度範囲は低温側へ拡大することを示している。したがって高温再結晶領域で加工し，温度を下げて二相分離を行い引き続き加工する場合，二相化領域は低温側へ拡大するため更に低温でも変形能が保持できることが期待される。

田中ら[4]は真空溶解したアルニコ5合金ビレットの側面に軟鋼を溶接し，高温で熱間圧延を開始し，加熱と圧延を繰返して最終的には室温で圧延を行った。このように圧延が可能になった理由として加工繊維組織の発達による効果が指摘されている。再結晶温度以下での加工繊維組織の発達と動的回復による加工性向上の効果はWやMoなどの高融点金属の加工で利用されており，アルニコ5についても再結晶温度以下の加工ではその効果が期待されるであろう。しかし本実験の結果にみられるような二相分離による変形能向上の効果も極めて大きいことが考えられる。

3　アルニコ5及びセンダスト合金の熱間押出し

以上述べたように，アルニコ5及びセンダスト合金でも適当な温度，ひずみ速度の組合せのもとでは極めて大きな延性が得られ，また前述したように静水圧応力成分が存在すると更に延性の増大が期待される。そこでこれらの材料の押出し加工を試みた結果を以下に述べる。

3．1　押出し加工の原理

ここで用いた押出し法の概念図を**図5**に示す。通常の押出し法と異なるところは，コンテナーとビレットの間に固体の中間材を挿入し，この中間材とビレットをそれぞれ独立に加圧できるように押出しステムがインナーステムとアウターステムに同心円状に分割されていることである。押出しに際してはまずアウターステムによって中間材を圧縮する。中間材は圧縮され変形して圧力媒体として働き，ビレットには側方より圧力が加わる。このアウターステムの押込み力を一定に保った状態でインナーステムを押込んでビレットのみをダイスを通して押出す。高温で押出しを行う際には中間材ごとビレットを外部の炉で加熱しておいて同様

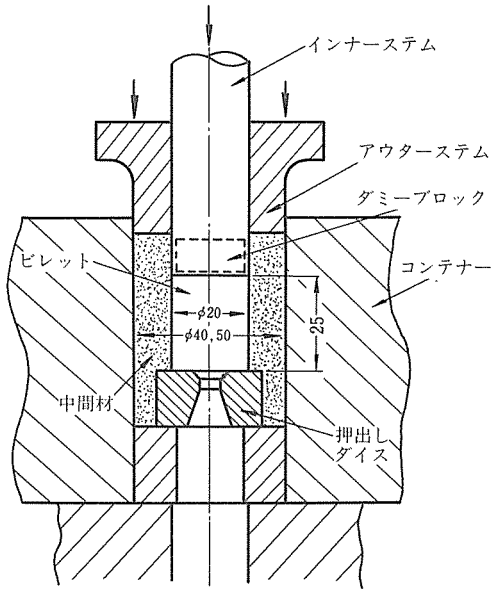


図5　側圧付加押出し加工法

な手順で行う。この時には中間材は圧力媒体として働くと同時に，ビレットの温度低下を防ぐ役割もする。

ところで，ごく簡単に考えれば通常の押出しにおいても材料は圧縮の応力状態にあり，その押出し圧力 P は

$$P = \sigma \ln R \tag{3}$$

で与えられる。ここで σ は材料の変形応力，R は押出し比（R＝押出し前の断面積／押出し後の断面積）である。

先にも述べたように，材料の高温における粒界破壊を押えて大きな延性が得られる静水圧の値は，その温度における材料の変形応力の程度であるから，上の式において $\ln R > 1$ であれば $P > \sigma$ となってこの条件は満足され良好な押出しが期待できる。すなわち R としては約3以上でよいことになる。むろん上式の P の値は押出し方向で考えた圧力で，実際の静水圧として働くわけではないが，本報ではここで提案する方法の可能性を実験的に確かめようとするものであるから，一応の目安としてこの値で取扱うことにする。

この限界の押出し比の値はそれほど大きな値ではないから，もし押出しに先立って材料がつぶされてコンテナー内に充満する際に破壊することがなければ，すなわちその程度の変形に耐える変形能を持っていれば，必ずしも本方法によらなくても押出しは可能になるであろう。しかし先に述べたように，この中間材は押出

しに先立って圧縮され，変形してビレットの周囲に充満する。したがって理想的な状態ではビレットは押出し前には元のままの形状を保ち，変形してコンテナーに充満する必要はない。更にここで加工の対象として考えている材料は第2章で述べた通り極めてもろく，高温で加工せざるを得ないものであり，また加工可能な温度範囲が狭いものであるから材料の温度をある範囲を保持する必要があり，本方法の中間材は高温のビレットが直接コンテナーに接することを防ぎ，温度保持の役目も果す。

しかし押出しの過程では中間材中の圧力が不充分であると，先に述べた粒界破壊を押えるための圧力が得られないと同時にビレットは中間材中でふくらみ押出しが不可能になる。そこでビレットを押出すときの押出し圧力が式(3)で与えられるとすれば，これと同程度以上の圧力を中間材中に発生させておけばビレットのふくらみをおさえられるであろう。なお先にもふれたように，式(3)のPの値はビレット中の静水圧の値ではなく，押出し方向の圧力である。工藤[5]によればそれと直角方向の圧力P_cは，$P_c \simeq P-\sigma$の程度と考えてよいということである。したがって厳密には中間材中の圧力はPよりも小さくてもよいことになる。しかし中間材も固体であり1軸方向に圧縮して圧力を発生させるのでその圧力の状態はビレットの場合と類似と考えられ，横方向圧力の減少分は相殺されてアウターステムの軸方向圧力で考えればおおよそP以上の圧力が必要であると考えてよいであろう。

3．2　供試材及び実験条件

実験に用いたビレットの寸法は，室温及び高温押出しともに外径20mm，長さ25mmで，室温でのモデル実験には市販の鉛及び亜鉛を用いた。鉛は溶解し内径20mmのパイレックスガラスに吸い込み，冷却後所定の寸法に切り出した。また亜鉛は市販の鋳造材を同寸法に削り出してビレットとした。

高温押出しには，第2章で述べたのと同じセンダスト合金と，アルニコ5合金を直径20mmに鋳造したものを用いた。

実験に用いた装置は図5に示したものと同じである。これを縦型の油圧式複動プレスに取付けて押出しを行った。プレスの容量は，アウターステム加圧力約300kN，インナーステム加圧力約500kNである。

室温でのモデル実験の中間材には，外径40mm，内径20mmのパイロフィライトを用い，潤滑剤として二硫化モリブデン・グリスを塗布した。鉛の押出し条件は，押出し比R；16，インナーステム速度；約2mm/s，アウターステム圧力；0～112MPaで行った。亜鉛の場合はR；5，インナーステム速度；約0.25mm/s，アウターステム圧力；28～196MPaとした。またこれらの実験に用いたダイスは丸孔の直角ダイスで，入口の2mmの範囲を45°に両取りし，ベアリング部は3mmとしたものである。なお室温での実験では図5に破線で示したダミーブロックは使用せず，インナーステムで直接ビレットを押出した。

高温押出しの中間材は，外径50mm，内径20mmのパイロフィライトと，外径40mm，内径20mmのパイロフィライトの周囲に厚さ5mmの断熱キャスタブル・レンガを巻きビレットの保温効果を高めたものの二種類を用いた。また潤滑剤にはソーダガラス粉末を用い，インナーステム速度；約5mm/sとした。押出しダイスは丸孔（R；5，8，16，17，25），角孔（R；5，9，17），L字孔（R；7.5）及びコの字孔（R；21）を用いた。押出しダイスは超硬合金製で基本的な仕様は上記の室温のモデル実験に用いたものと同じである。なお高温での実験では，加熱されたビレットが直接低温のインナーステムに接して温度低下が生ずることを防ぐため，図5に破線で示したように耐熱材料で作った長さ約10mmのダミーブロックをビレットとインナーステムの間にはさんで押出しを行った。

高温押出しは，まずコンテナーを約700 Kに加熱しておき，次に外部の炉で中間材中にあらかじめセットしておいたダイス，ビレット，ダミーブロック及び潤滑剤を約1500 Kにアルゴンガス流気中で加熱し，これをコンテナーに挿入して室温の時と同じ手順で行った。

3．3　実験結果及び検討

3．3．1　室温でのモデル実験

まずこの方法の可能性を調べるため，ビレットに変形応力の低い材料として鉛，高い材料として亜鉛を用い室温でモデル実験を行った。その結果を**図6**及び**写真4**に示す。これは中間材中の圧力によって押出し状態がどのように変化するかを示したものである。

図6の横軸のP_sは，アウターステム圧力(先に述べたようにこの圧力は厳密にはビレットの側面に垂直に働くものではないが，簡単なため以降側圧P_sと呼ぶ)で，F_vはインナーステムの押込みによって押出されるべきビレットの体積に対して実際に押出された体積の比をとって押出し効率を示したものである。F_vは理想的には1となるべきであるが，これが1に達していない場合はP_sが低いため写真4に示すようにビレットが中間材中でふくらみ，この分が一種の押し残りとなっている。図6及び写真4にみられるように，両材料

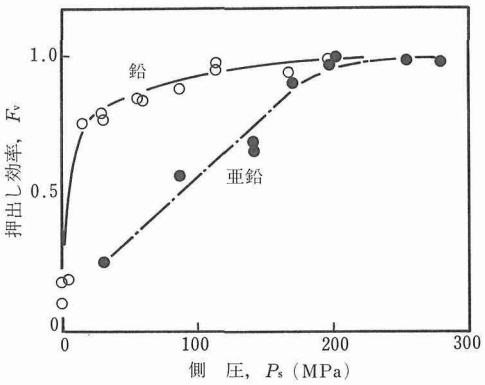


図6　押出し効率に対する側圧の影響

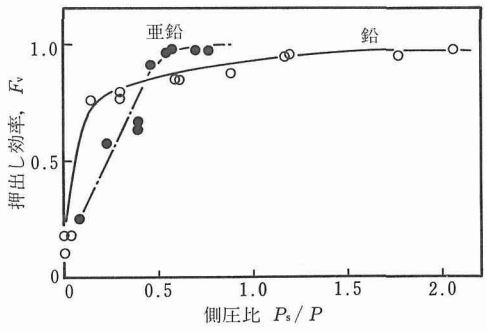


図7　図6を側圧比 P_s/P で整理し直して一般化した結果
Pは通常押出しにおける押出し圧力。

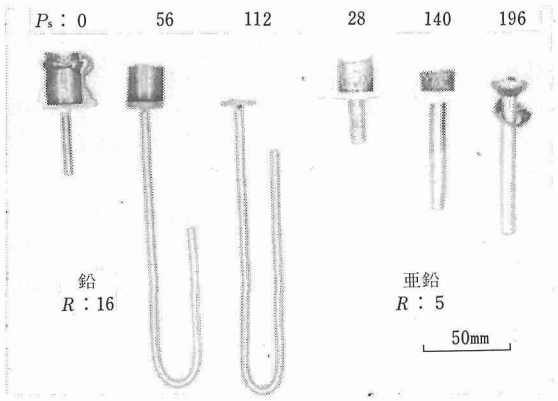


写真4　鉛及び亜鉛の室温における押出しの結果
P_sは側圧（MPa）

共 P_s を上げるに従い F_V が1に近づき，押し残りも少なくなっている。図6によれば，鉛の場合でP_sが約110MPa以上，亜鉛では約200MPa以上になるとF_Vはほぼ1に近く，両材料とも良好な押出しが行われている。

図7は図6の結果をP_s/Pで整理してみた結果である。ただし押出し圧力Pは次のようにして求めた。まずこれらの材料を内径20mmのコンテナーにより通常の方法で前方押出しを行い，ステムのストロークと押出し荷重の関係を求めた。押出し比，ステム速度，潤滑方法等の条件は図6の場合と同じである。両材料共前方押出しに特有の挙動を示し，押出し荷重はストロークとともに低下し押出し終了時に再び上昇した。この最小となったところの荷重をコンテナー内径の断面積で除したものを押出し圧力Pとした。このPの値は鉛の場合約96MPa，亜鉛の場合約360MPaであった。むろん押出し荷重が最小となったところでもビレットとコンテナーの間の摩擦は0ではなく，したがってこれらのPの値は厳密なものではないがここではP_sを与える条件の目安とするため便宜的にこの値を用いた。

図7にみられるように，鉛ではP_s/Pが約1.2，亜鉛の場合では約0.6以上でF_Vは0.95以上となった。このことから，P_s/Pはおよそ1以上で大体良好な押出しが可能となるといえよう。

なお写真4の亜鉛の場合，P_sが充分高く良好な押出しが行われた時にはデッドメタルの部分がリング状に残った。そこでビレットの先端をその分だけ45°に削り，その部分にはあらかじめ中間材のリングを入れておいて押出しを行ったところ，中間材のリングはそのまま残り，デッドメタルの発生がなく良好に押出しが行われた。

3．3．2　熱間押出し実験

上記のモデル実験の結果から写真4及び図7に示すようにこの方法での可能性が確かめられ，また良好な押出しが行われるのに必要な側圧P_sの値を推定することができたので，次にセンダスト合金とアルニコ5合金を用いて高温での押出し実験を行った。

これらの材料の熱間押出しの結果の例を**写真5**に示す。いずれも押出し材は健全で内部にも欠陥はみられなかった。ただし使用したプレスの最高能力を用いてもP_s/Pを1以上にできなかったため，F_Vも1には達していない。これらの場合のF_VとP_s/Pの関係を**図8**に示す。

センダストの場合で中間材に断熱キャスタブルレンガを巻いたもの（□印）は，レンガの部分の圧縮が不充分のため見掛けのP_sは同じであってもF_Vはやや劣っており押残りも多いが，パイロフィライトだけの中間材

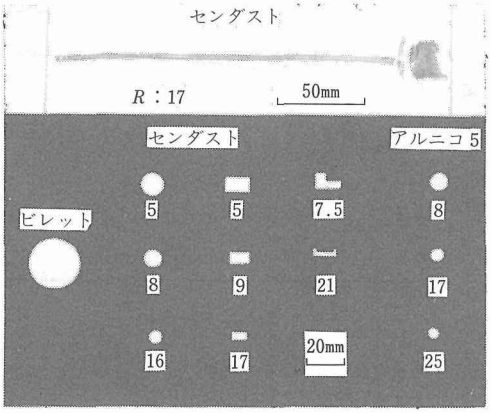


写真5　センダスト及びアルニコ5の1500Kにおける押出し材の例（断面）図中の数字は押出し比（R）

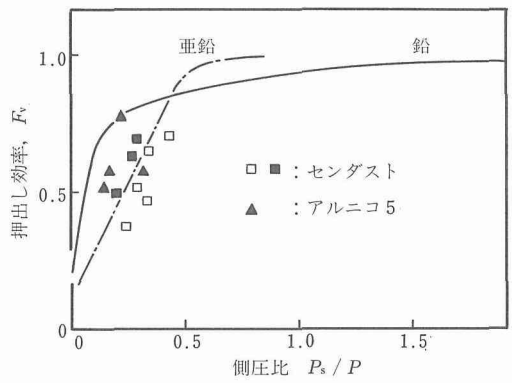


図8　センダスト及びアルニコ5についての押出し効率と側圧比の関係。
実線及び1点鎖線は図7に示した鉛及び亜鉛の結果である。

で押出したもの（■印）は押し残りも少なく大分改善されており，大体モデル実験の結果と近い値が得られた。アルニコ5の場合にはパイロフィライトだけの中間材を用いた。F_VとP_S/Pの関係は図8に示してあるが，この場合もモデル実験の結果に近い。

なおセンダストやアルニコ5の場合には通常の押出しを行うことができないので，P_S/Pの値を求めるためのPの値は次のようにして式(3)より推定した。第2章に示した式(2)及び表2から，センダスト及びアルニコ5の変形応力σは，それぞれ次の式(4)及び式(5)で与えられる。

$$\sigma=\exp\left\{0.32\left(\ln\dot{\varepsilon}-19.5+\frac{4.93\times10^4}{T}\right)\right\} \tag{4}$$

$$\sigma=\exp\left\{0.24\left(\ln\dot{\varepsilon}-19.4+\frac{5.69\times10^4}{T}\right)\right\} \tag{5}$$

通常の押出しにおける平均ひずみ速度$\dot{\varepsilon}$はMcQueen[6]によれば

$$\dot{\varepsilon}=\frac{6V\ln R}{D}\tan\theta \tag{6}$$

で与えられる。Vはステム速度，Dはコンテナー直径，θはダイス半角である。いま用いているダイスは直角ダイスであるから，$\theta=45°$のデッドメタルを想定して$\theta=45°$とする。式(6)を用いて前記の押出し条件から$\dot{\varepsilon}$を求め，これを式(4)及び式(5)に用いる。また温度Tには，約1500Kに加熱したビレットも押出し時には若干温度が低下していると考え，1400K位であろうとしてこの値を用いた。このようにして式(4)，(5)で得られたσから式(3)によって押出し圧力Pを推定した。

次にインナーステムに実際にかかった押出し圧力と，通常の方法による押出し圧力の比較を**表3**に示す。これらの押出し圧力は最大値をとっているが，本法の場合通常の押出しにくらべて，鉛の場合で約3倍，亜鉛では約1.5倍ほど押出し圧力が高くなっている。センダスト及びアルニコ5の場合には通常の押出しができないので直接比較することはできないが，通常の押出しを想定すればこれに比べてやはり2～3倍高い押出し圧力と推定される。

表3　最大押出し圧力

	通常押出し圧力（MPa）	側圧付加押出し圧力（MPa）
鉛	103	375
亜　鉛	530	780
センダスト	—	719
アルニコ5	—	719

以上述べたように，本法によりセンダスト合金等の押出し加工が可能となったが，今後検討すべき問題として次のようなことがあげられる。まず今回は実験の容易さからダイスをあらかじめ中間材中にセットしてビレットと同時に加熱したが，これはダイスの寿命にとって得策ではない。室温における予備実験の項で述べたように，ビレットのデッドメタルに相当する部分を中間材で置きかえることができるから，これをダイス・ビレット間の断熱層として利用すれば，ダイスをビレットと同温度まで加熱する必要はないであろう。この場合ビレット先端の温度保持を確実にする方法としては，ビレットの前に軟鋼などの延性材を挿入して

おくことも考えられる。またダイスに関しては材質や最適な形状などにも検討の余地がある。次に中間材は非圧縮性，断熱性をもち成形が容易なことが必要であるが，単なる補助材料であるからできるだけ安価な材料を選択すること及び再利用する方法を検討する必要がある。更に，対象とする材料は押出し後もぜい性であり矯正は極めて困難であるから，押出しに際して曲りを生じないようにすることが望ましい。そのための方策も今後の課題である。

4 結　言

センダスト及びアルニコ5合金の鋳造材を用いて圧縮試験を行い熱間加工性を調べた結果，(1)低ひずみ速度では両材料共に大きな変形能を示す温度範囲があり，アルニコ5合金では α，γの二相化によって延性温度範囲は低温側へ拡大すること，また(2)両材料共高温で応力の最大値を示し，そのピーク応力は低応力範囲では $A\sigma^n = \dot{\varepsilon} \exp Q/RT$ の関係で表すことができることが明らかとなり，A，n，Q/Rなどの材料定数を決定することができた。

次いで上記の結果を基にこれらの材料の塑性加工を実現する試みとして，コンテナー内のビレットの周囲に固体の中間材を挿入し，これを圧縮してビレットに側方圧力を加えると同時にビレットの温度保持を行わせながらビレットのみをダイスを通して押出すという側圧付加押出し加工法を提案し，この方法の可能性を確めた。その結果両材共約1500 Kにおいて良好な押出しが可能であった。

本研究を遂行するに当り御協力いただきました当研究所技術課魚津良雄氏並びに同工業化研究部渡辺敏昭氏に感謝いたします。

参 考 文 献

1） 小口　醇，信木　稔，海江田義也，太田口　稔：金属材料技術研究所報告集，1（1980），120.
2） Sellars, C. M. and McG Tegart, W. J. : Inst. Metall. Reviews, 17 (1972), No. 158, 1.
3） 角尾彦敏，日口　章：住友金属，10（1958），31；12(1960)，31，
4） 田中英八郎，福田武司，渡辺貞夫，林　英雄，杉浦重道：塑性と加工，8（1967），317.
5） 工藤英明：塑性と加工，1（1960），219.
6） McQueen, H. J., Wong, W. A. and Jonas, J. S. : Can. J. Phys., 45 (1967), 1225.

研 究 発 表

（口　頭）

1） Inconel 713C, Mo-re 2 の高温加工性，信木　稔，小口　醇，日本金属学会第83回大会，53.10.
2） センダスト及びアルニコの熱間加工性，信木　稔，小口　醇，日本金属学会第84回大会，54.4.
3） 高速引張試験による熱間加工性評価について，信木　稔，小口　醇，日本金属学会第86回大会，55.4.
4） Al-Mg 合金の熱間加工性，信木　稔，小口　醇，日本金属学会第88回大会，56.4.
5） 側圧付加押出し加工法について，太田口　稔，小口　醇，第32回塑性加工連合講演会，56.11.

（誌　上）

1） Inconel 713 C 及び More 2 の熱間加工性，信木　稔，小口　醇，日本金属学会誌，44（1980），1321.
2） Alnico 5 および Sendust 合金の熱間加工性，信木　稔，小口　醇，日本金属学会誌，45（1981），711.
3） 側圧付加押出し加工法，太田口　稔，信木　稔，海江田義也，小口　醇，塑性と加工，23（1982），892.

（特　許）

1） 押出し装置，小口　醇，太田口　稔，信木　稔，海江田義也，特許第1034498号，56.2.20.

アーク溶接継手の溶接割れに関する研究

経常研究
溶接研究部
岡田　明，稲垣道夫，春日井孝昌，頴娃一夫
村松由樹，平岡和雄
昭和53年度～昭和55年度

要　約

アーク溶接継手の低温割れについて，各種溶接割れ試験法により構造用鋼材の溶接割れ感受性の評価及び割れ防止の基本となる溶接部の熱サイクル冷却過程に関して検討を行い次のような結果を得た。

1）溶接熱応力を非金属介在物の分布状態が異なる鋼材の各々の方向に負荷できるクランフィールド形割れ試験片を用い，割れ伝ぱ挙動に及ぼす非金属介在物の形状分布効果をマクロ的な割れ破面パターン及び伝ぱの方向特性の両面から系統的に整理し，その特性を明らかにした。

2）溶接シミュレート試験装置を用いて圧延鋼板の板厚方向の丸棒試片に水素添加後一定応力負荷による遅れ割れ試験を行った結果，割れ感受性は破面観察による擬へき開破面率により評価できることを明らかにするとともに，フェライト・パーライト帯状組織がMnS系介在物と合せて板厚方向の割れに大きく影響することを明らかにした。

3）更に20tonTRC試験（引張拘束割れ試験）による割れ破面観察を行い引張拘束応力及び拡散性水素による割れ発生と伝ぱ径路が5つのパターンに分類できることを明らかにした。

4）溶接継手の形状の影響を考慮した溶接部の冷却過程を，電算機による差分法の計算結果を基にして検討した結果，この冷却曲線の実用的な近似推定式を得ることができた。

1　緒　　言

溶接における構造用鋼材の選択の指針を得るために，溶接継手の割れを各種溶接割れ試験法により再現し構造用鋼材の溶接割れ感受性を調べるとともに，その防止法の検討を行った。

一般構造用鋼，特にSM50級の多層溶接継手においては，ラメラテアと呼ばれる層状非金属介在物（Mn-S系）に沿う階段状の割れが発生しやすい。ラメラテアの割れ感受性を評価する試験法として，既にZ方向クランフィールド形割れ試験を提案し，ルートから発生した割れの伝ぱする方向が，非金属介在物のためにどれだけ変化するかを評価してきた。しかし，従来のクランフィールド形割れ試験及びZ方向クランフィールド形割れ試験においては，伸長された非金属介在物が，溶接線方向に配列する場合と，溶接線に垂直な方向に配列する場合とでは割れの伝ぱ挙動が異なる。本研究では，溶接熱応力を非金属介在物に対して，種々の方向で負荷できるクランフィールド形割れ試験片を用い，割れ伝ぱ挙動に及ぼす非金属介在物の形状効果をマクロ的な割れ破面パターン及び伝ぱの方向特性の両面から系統的に検討した。

非金属介在物の影響以外に，溶接熱影響部の組織や水素も充分に関与するものと考えられる。従来S量が多い鋼材ほどラメラテアが発生しやすいことが報告[1]されているが，これだけでは定められないように思われる。そこで溶接時の熱サイクル・応力・歪を小試片にシミュレートできる溶接シミュレート試験装置により圧延鋼板の板厚方向の割れ感受性を熱サイクルの最高到達温度を種々変えて調べ，組織に及ぼす影響を検討した。

次に初層溶接における低温割れの発生・伝ぱ径路は開先形状及び試験条件に影響される，[2] という報告があるが，TRC試験装置により引張拘束応力及び水素量を変えて試験を行い，その割れ破面観察の結果から，割れの発生・伝ぱ径路を検討した。

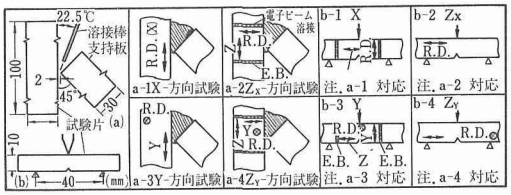
割れの防止のためには，組織，応力，水素の挙動を検討する上で基本となる溶接部の熱サイクル冷却過程が極めて重要である。ここでは従来ほとんど検討がなされていない溶接継手の形状を考慮した冷却過程の推定方法について検討した。

2　各種溶接割れ試験法による低温割れの解析

2．1　多層溶接継手のクランフィールド形割れ試験による割れ感受性の評価

2．1．1　供試材料及び実験方法

表1は，供試鋼板の化学成分と各鋼板に含有されるMn-S系非金属介在物（以下介在物と略記）を圧延面に垂直な二面（X-Z断面及びY-Z断面）で測定したときの介在物個数 n 及び平均長さ l と標準偏差値を示したものである(研究報告集1．p.189参照)。表1の結果から本研究に供試した三鋼板の介在物は以下のように特徴づけられる。鋼板Aには，圧延方向に長く伸びた幅の狭いひも状の介在物が数多く含まれている。鋼板Sには，長くかつ幅のある楕円板状の介在物が多く含まれている。鋼板Hには，円板状の小さい介在物が散在している。**図1**-aは，試験部の圧延方向が異なる4種のクランフィールド形割れ試験片とその呼称を定義したものである。また溶接施工条件は前報(研究報告集1．p.189第4節)に準じた標準条件である。なお，図1-bには図1-aに対応する母材部分の三点曲げ試験方法を示し，母材の基本的特性を得た。



（注1）　三点曲げ試験片におけるVノッチデータ：ノッチ深さ2mm，ノッチ角度45°

（注2）　試片幅　(a)120mm　(b)10mm

図1　各方向クランフィールド形割れ試験片とその呼称と対応する母材部分の三点曲げ試験

2．1．2　X方向及びY方向試験における割れ伝ぱの形態パターンの特徴

写真1はX方向及びY方向クランフィールド形割れ試験における割れの横断面マクロ写真である。X方向試験における鋼板A及びSにのみ，明確なテラスアンドウォールと呼ばれる階段状のラメラテアが観察される。これに対し，Y方向試験及び鋼板Hにおいては，マクロ的には，テラスアンドウォール部分が見当らない。そこで，割れを立体的に把握するため，**写真2**に各鋼板における割れ破面のマクロ写真を示した。鋼板A及びSの割れ破面では縞状の方向性を持つ破面パターンを呈している。又，縞の方向は鋼板の圧延方向と一致する特徴がある。一方鋼板Hでは方向性のない破面パターンを示している。**写真3**は三点曲げ試験によって得られた破面写真である。その破面パターンは，

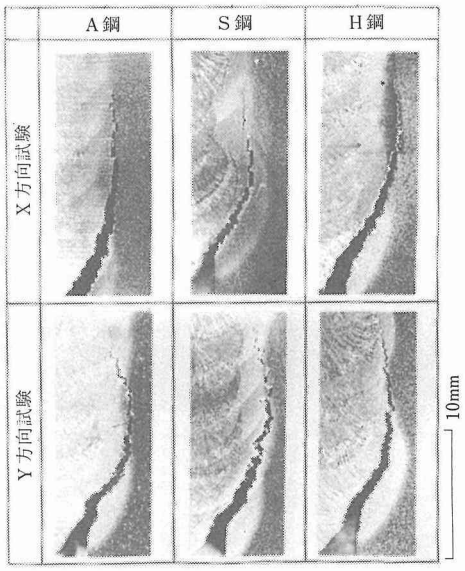


写真1　X方向及びY方向クランフィールド形割れ試験における割れ伝ぱ形態

表1　供試鋼板の化学成分及びMn-S系非金属介在物のデータ

							X-Z 断面				Y-Z 断面			
		C	Si	Mn	P	S	$\underline{n}$	$s_{\underline{n}}$	$\underline{\ell}$	$s_{\underline{\ell}}$	$\underline{n}$	$s_{\underline{n}}$	$\underline{\ell}$	$s_{\underline{\ell}}$
A	SM50A	0.17	0.34	1.31	0.027	0.027	40.0	8.3	0.044	0.036	83.2	20.2	0.010	0.006
S	SM50B	0.16	0.48	1.42	0.007	0.016	30.3	13.4	0.041	0.062	45.1	23.0	0.021	0.022
H	SM50B	0.13	0.32	1.39	0.015	0.018	44.2	9.4	0.019	0.016	40.0	15.0	0.018	0.017

$\underline{n}$：0.004mm長以上の介在物数　　$s_{\underline{n}}$ or $s_{\underline{\ell}}$：標準偏差

$\underline{\ell}$：介在物の平均長さ

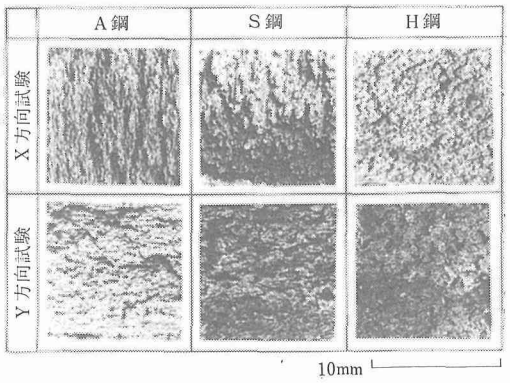


写真2　X方向及びY方向クランフィールド形割れ試験における割れ破面パターン

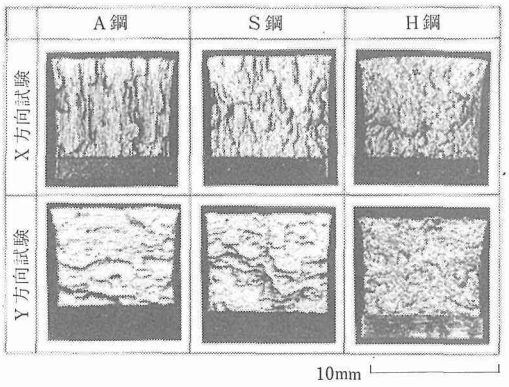


写真3　三点曲げ試験における母材の割れ破面パターン

写真2の結果と同一の傾向を示している。すなわち，鋼板Aでは縞間隙の細い方向性の強いパターン，鋼板Sでは鋼板Aに比し縞間隙がやや広い方向性のあるパターン，鋼板Hは方向性のないパターンとなっている。以上のように典型的なラメラテアが観察される鋼板の割れ破面は，方向性のある縞状破面パターンとなり，縞の方向に沿う横断面で割れを観察するときにのみ典型的なラメラテア形態を示す。また写真2，3の各鋼板の破面パターンの比較から，方向性の強い伸長された介在物形状を有する母材鋼板ほど破面に縞状のパターンが現れることがわかった。

2．1．3　Zx方向及びZy方向試験における割れ伝ぱの方向特性

写真4は，Z_X方向及びZ_Y方向試験における割れの横断面マクロ写真である。鋼板Sでは，両方向試験とも割れ伝ぱ中に圧延面に大きく分岐している。鋼板Hの場合は，両方向試験とも圧延面とは無関係にボンド近傍を伝ぱしている。しかし鋼板Aの場合には，Z_X方向試験では鋼板Sと同様に圧延面で大きく分岐するのに対し，Z_Y方向試験では，局部的に圧延面で分岐するものの鋼板Hと同様にボンド近傍を割れ伝ぱするという特徴的な結果となる。このことは，鋼板Aに含まれる介在物がひも状の細長いものであり，溶接線方向に介在物が配列するZ_Y方向試験の横断面でみれば鋼板Hの小さい介在物が散在しているのと等価の役割しか果さなかったものと考えられる。以上のことから割れの伝ぱ方向が曲折する場合には，その方向へ介在物が伸長していることが条件となり，鋼板Sのように幅のある楕円状の介在物を有するものでは，両試験とも割れ伝ぱが大きく曲折したものと考えられる。

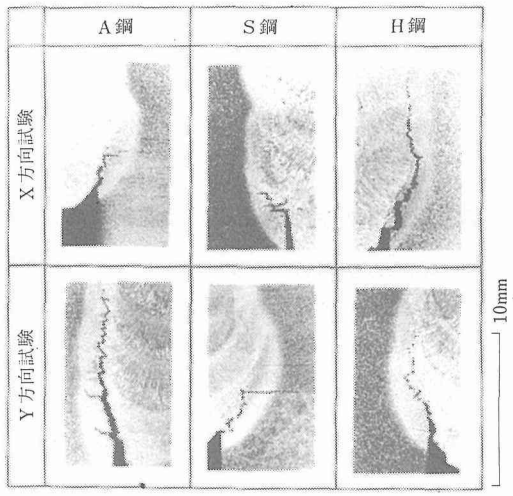


写真4　Z_X方向及びZ_Y方向クランフィールド形割れ試験における割れ伝ぱ方向特性

2．1．4　小　括

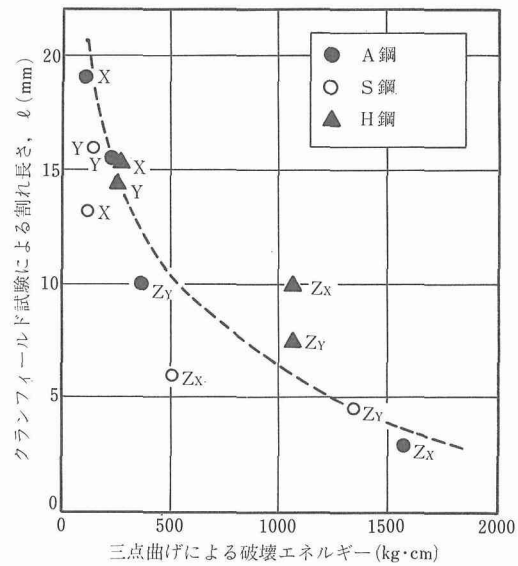


図2　各方向クランフィールド形割れ試験における割れ長さと三点曲げ試験における破壊エネルギーの関係

介在物の形状によって，割れ破面及び割れ伝ぱ方向特性は大いに影響を受けることがわかった。この結果，介在物を比較的多量に含有する三鋼板の割れ伝ぱ挙動を立体的に検討することにより，更に詳細にラメラテア感受性を評価することができた。

図2は，各鋼板での各方向のクランフィールド形割れ試験結果における割れ長さと，三点曲げ試験における破壊エネルギーとの関係を示したものである。鋼板AのZx試験及び鋼板SのZ方向両試験では割れが伝ぱしにくいことを示している。このような鋼板の異方性を活用した溶接継手を採用すれば割れ伝ぱを抑制することができる。

2．2　溶接シミュレート試験装置による遅れ割れ感受性の評価

2．2．1　実験方法

供試鋼はSM50鋼を使用し，化学成分及び機械的性質を**表2**に，母材の組織を**写真5**に示す。鋼種Ⅰとしてフエライト・パーライトの帯状組織が比較的無い0.018％Sと，鋼種Ⅱとしてフエライト・パーライトの帯状組織をもつ0.009％Sの2鋼種とした。試験片形状は**図3**に示すような丸棒平滑試験片とした。溶接熱サイクル及び拘束応力は，Thermorestor-Wを使用しプログラム制御によって試験片にシミュレートした。**図4**にシミュレートした溶接熱・拘束応力・変位サイクルを示す。熱サイクルの最高加熱温度は，溶接熱影響部の各位置に相当する600，800，1000及び1350℃の4種類とした。この各最高加熱温度で試験片を完全拘束し，冷却

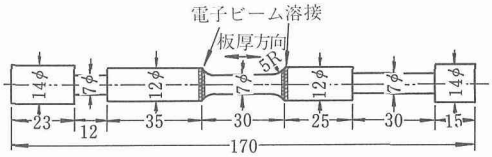


図3　試験片形状

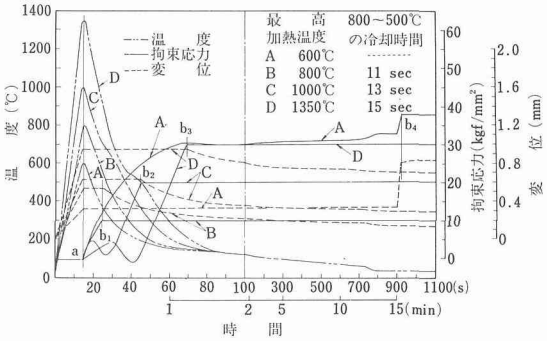
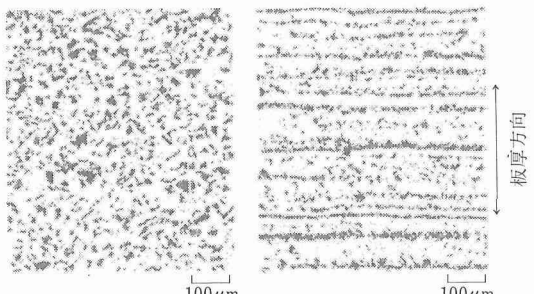


図4　再現溶接熱・拘束応力・変位サイクル

に伴い上昇する拘束応力を所定の応力(b_1, b_2, b_3)に達したとき，一定応力保持制御を行った。また拘束応力が所定の応力まで上昇しない場合は，室温で所定の応力(b_4)まで強制引張負荷した。この拘束応力をいったん室温で解放し，試験片に陰極電解法（5％H_2SO_4，1.68mA, 120min）によって水素添加した後，再び元の所定の応力を24h負荷し水素による遅れ割れ試験を行った。24h経過して破断しない試験片は，150℃，30hの加熱を行い残留水素を放出した後，強制引張破断させ遅れ割れによって破断した試験片と合せて走査型電子顕微鏡を使用して破面観察を行った。

2．2．2　実験結果及び考察

切欠きのない丸棒平滑試験片において応力負荷後，ある潜伏時間を要した後，破断が起こり水素による遅れ割れが認められた。この遅れ割れは，圧延方向に長く延ばされたMnS系介在物より発生しているのが認められた。遅れ割れ試験片の破面は擬へき開破面が広範囲に観察された。この擬へき開破面は，水素添加しないで強制引張破断した試験片の破面には観察されないことから水素による遅れ割れが伝ぱした破面である



(a)　鋼種Ⅰ　　(b)　鋼種Ⅱ

写真5　母材の組織

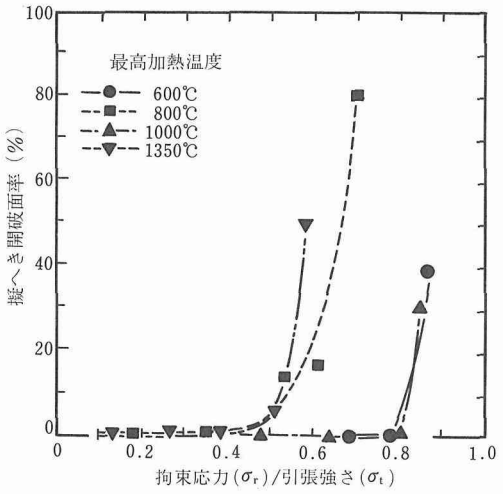
表2　供試鋼の化学成分と機械的性質

鋼種	板厚 (mm)	化学成分（%）						機械的性質		
		C	Si	Mn	P	S	V	降伏強さ (kgf/mm²)	引張強さ (kgf/mm²)	伸び (%)
SM50BⅠ	30	0.16	0.48	1.42	0.017	0.018	------	35	51	28
SM50BⅡ	40	0.16	0.34	1.45	0.019	0.009	0.03	36	53	32

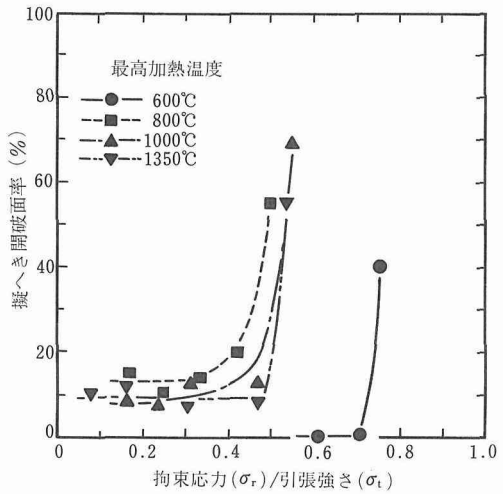
と考える。

そこで破断した試験片及び水素放出後，強制引張破断した試験片の破面から擬へき開破面領域を測定し，擬へき開破面率を求めて遅れ割れ感受性を示したのが**図5**である。この図の横軸は，拘束応力(σ_r)と各最高加熱温度の熱サイクルを与えた試験片(水素添加なし)の引張強さ(σ_t)との比 σ_r/σ_t である。σ_r/σ_t が小さい値で高い擬へき開破面率を示すほど遅れ割れ感受性が高いことを示す。この図から鋼材の水素による遅れ割れ感受性を評価できることが判明した。

最高加熱温度800及び1350℃は，鋼種Ⅰ及び鋼種Ⅱとも遅れ割れ感受性が高いことを示した。最高加熱温



(a) 鋼種Ⅰ



(b) 鋼種Ⅱ

図5 鋼材の水素による遅れ割れ感受性

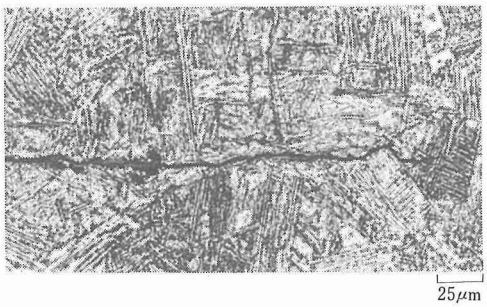


写真6 鋼種Ⅱの最高加熱温度1350℃におけるミクロ割れ

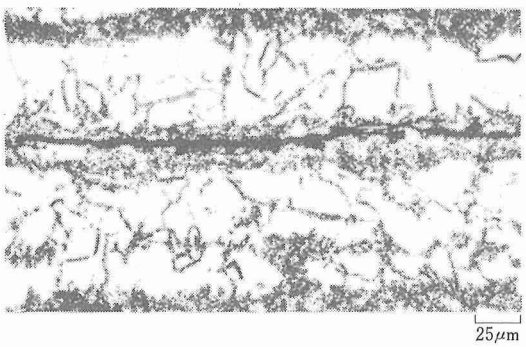


写真7 鋼種Ⅱの最高加熱温度800℃におけるミクロ割れ

度1350℃は，**写真6**に示すようにMnS系介在物より発生した割れが，フエライト及びマルテンサイトのラス交差部及びラス境界に沿って伝ぱするため遅れ割れ感受性が高くなったものと考える。また最高加熱温度800℃は，母材のパーライト部が熱サイクルによってパーライト＋中間段階組織＋少量のマルテンサイトの組織に変化し，この硬化した組織内を割れが伝ぱするため遅れ割れ感受性が高くなったものと考える。特に鋼種Ⅱの最高加熱温度800℃の割れは，**写真7**に示すように硬化したバンド内をMnS系介在物を伝わるようにストレートに伝ぱするため最も遅れ割れ感受性が高くなったものと考えられる。最高加熱温度1000℃の遅れ割れ感受性は，鋼種Ⅰで低く鋼種Ⅱではかなり高くなっている。鋼種Ⅱの最高加熱温度1000℃の割れは，鋼種Ⅱの800℃と同様，中間段階組織及び少量のマルテンサイトが存在する硬化したバンド内をストレートに伝ぱするため遅れ割れ感受性が高くなったものと考えられる。一方鋼種Ⅰで遅れ割れ感受性が低くなった原因は，鋼種Ⅱと異なり母材のパーライトバンドが不明確であり，硬化組織が分散しているためであると考えられる。最高加熱温度600℃は，両鋼種とも硬化組織に変化していないため遅れ割れ感受性が低いことを示した。更に鋼種Ⅱが鋼種ⅠよりもS量が少ないにもか

かわらず遅れ割れ感受性が高いことを示した。この原因は，母材のパーライトバンド内に圧延方向に長く延ばされたMnS系介在物が多量に存在し，しかもこのパーライトバンドが熱サイクルによって硬化したバンドに変化し，MnS系介在物より発生した割れが硬化したバンド内を伝ぱするためであると考える。

2．2．3　小　括

フエライト・パーライト帯状組織のパーライトバンド部は，熱サイクルによって硬化組織のバンドに変化する傾向があり，また割れの発生点となるMnS系介在物は，パーライトバンド内に多量に存在している。水素による遅れ割れは，この硬化組織のバンド内をストレートに伝ぱし，S量が少ない鋼材にもかかわらず遅れ割れ感受性を高くした。

以上の結果フエライト・パーライト帯状組織は，MnS系介在物と合せて板厚方向の溶接割れに大きく影響を及ぼすものと考える。

2．3　TRC試験による初層溶接の割れ発生・伝ぱ径路の検討

2．3．1　実験方法

供試鋼の化学成分及び機械的性質を**表3**に示す。SM50鋼にはHT50級低水素系溶接棒（4 mmφ）を，またHT80鋼にはHT80級低水素系溶接棒（4 mmφ）を使用した。溶接割れ試験片は幅120mm，長さ210mmであり，y形及び45°レ形開先の中央部に約60mmの試験ビードを置いた。溶接条件はいずれも予熱なし，26V，170A，15cm/minである。溶接終了後水冷銅板で溶接部を冷却し，約50℃で所定の引張拘束応力を加えた。48h経過後に破断しなかった試験片は水素放出後に強制引張破断した。溶接部の水素量は2段階に変化させた。高拡散性水素量の場合は溶接棒を受け入れのままで，しかも絶対湿度2.34%の雰囲気で溶接した。低拡散性水素量の場合，メーカー指定の条件で溶接棒を乾燥し，しかも溶接部に**写真8**のようなトーチをとりつけ，乾燥ガス（N_2：20ℓ/min，O_2：5ℓ/min，絶対湿度：0.05%）でシールドした。真空抽出法による溶着金属の拡散性水素量を**表4**に示す。

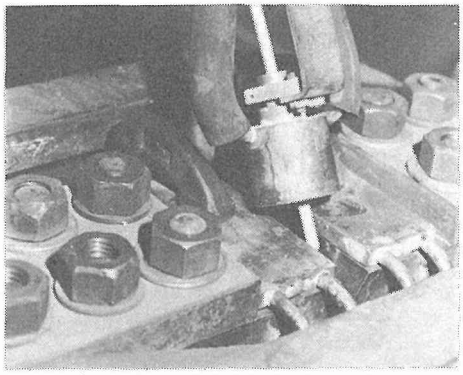


写真8　トーチと水冷銅板の取り付け状態

2．3．2　結果及び考察

溶接低温割れの伝ぱ径路は3つに大別された。

1）溶接熱影響部中を伝ぱする場合

48h以内に破断しなかったものはいずれも低温割れがルート部からトウ部に向って伝ぱし，溶接熱影響部

表3　供試鋼の化学成分及び機械的性質

鋼種	板厚 (mm)	化学成分 (%)										機械的性質		
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Mo	V	B	降伏強さ (kgf/mm²)	引張強さ (kgf/mm²)	伸び (%)
SM50	20	0.14	0.32	1.32	0.018	0.007	——	——	——	0.03	——	33	51	30
HT80	30	0.12	0.27	0.86	0.007	0.006	0.25	0.94	0.41	0.004	0.0012	83	87	24

表4　溶着金属の拡散性水素量

鋼種	溶接棒	溶接棒乾燥条件	雰囲気	拡散性水素量 (cc/100g)
SM50	SK-76	350℃×1h	N_2：20ℓ/min，O_2：5ℓ/min 絶対湿度：0.05%	7.38
		乾燥なし	大気中 絶対湿度：2.34%	22.7
HT80	L-80	450℃×1h．	N_2：20ℓ/min，O_2：5ℓ/min 絶対湿度：0.05%	2.65
		乾燥なし	大気中 絶対湿度：2.34%	8.65

中で割れが止っていた。一方，48 h 以内に破断したものではレ形開先をもつＳＭ50鋼の引張拘束応力が低い場合である。この破断面には粒界割れ破面(ＩＧ)，擬へき開破面(ＱＣ)，ＱＣとディンプル(Ｄ)との中間の形態をもつ破面(ＣＤ)がルート部からトウ部にかけて連続して存在し，これらの破面領域内にはＤが観察されなかった。Ｄはトウ部付近に観察されたが，このＤ領域は最終破断時に生じたものと考えられる。この結果から，低温割れはルート部付近で発生し，溶接熱影響部中をルートからトウ部へ向って次第に伝ぱしたものと考えられる。

2）溶接熱影響部と溶接金属を伝ぱする場合

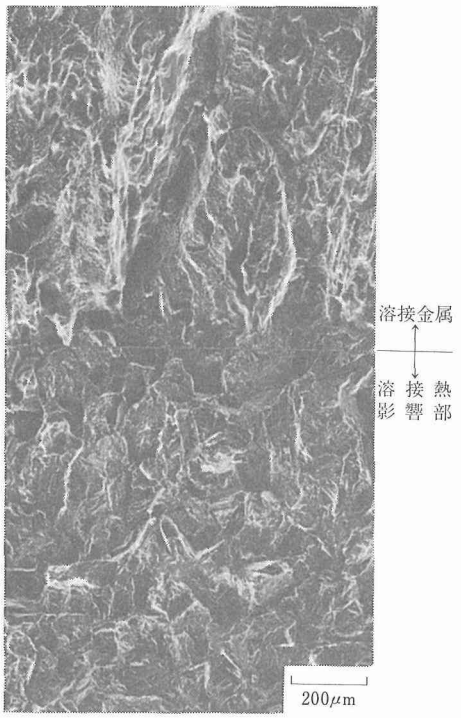


写真9　ＨＴ80鋼の溶接熱影響部・溶接金属割れ
(20.9kgf/mm², 8.65cc/100g)

ＳＭ50鋼では引張拘束応力が高い場合であり，ＨＴ80鋼では引張拘束応力が低い場合であった。破断面を観察すると次の２つに大別される。その１つは**写真9**に示すように，溶接熱影響部から溶接金属にかけてＩＧ，ＱＣ，ＣＤの領域が連続して存在する場合であった。この場合，低温割れはルート部付近で発生し，ほぼ連続的にＨＡＺ中を伝ぱして溶接金属中へ伝ぱ方向を変えたものと考えられる。もう１つは溶接熱影響部中のＩＧ，ＱＣ，ＣＤ領域と溶接金属中のＩＧ，ＱＣ，ＣＤ領域との間にＤの領域が存在し，溶接熱影響部及び溶接金属のＩＧ，ＱＣ，ＣＤ領域は不連続であった。しかも，溶接熱影響部及び溶接金属中には**写真10**のよ

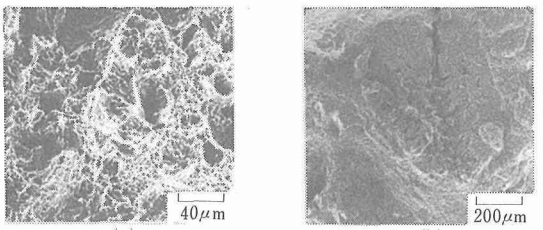


写真10　溶接熱影響部割れの例
(a)　SM50鋼, 45.3kgf/mm², 22.7cc/100g
(b)　HT80鋼, 43.6kgf/mm², 2.65cc/100g

うにＤの領域中にＩＧ，ＱＣ及びＣＤの小領域あるいはＩＧ，ＱＣ及びＣＤ領域中にＤの小領域が観察された。このような破面は先の場合よりも水素量が高く，しかも引張拘束応力が大きい試験条件のものに多く観察された。これらのことから，低温割れはルート部付近で発生するとともにこの割れ先端部で新たな割れを生じ，両者が互いに合体するという過程を繰返しながら断続的に伝ぱしたものと考えられる。

3）溶接金属中を伝ぱする場合

ＨＴ80鋼の拡散性水素量が1)，2)より高く，しかも拘束応力が高い場合に低温割れが溶接金属中を伝ぱした。破断面上には**写真11**(a)のようにＩＧ，ＱＣ及びＣ

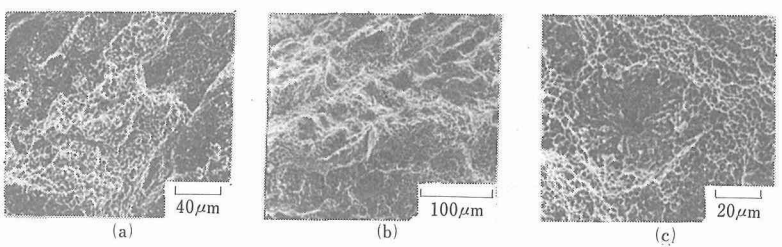


写真11　ＨＴ80鋼の高引張拘束応力・高拡散性水素量における溶接金属割れの例
(a), (c)　41.7kgf/mm², 8.65cc/100g
(b)　30.0kgf/mm², 8.65cc/100g

Dに囲まれたDの小領域，あるいは(b)のDに囲まれたＩＧ，ＱＣ及びＣＤの小領域が多数観察されるとともに，(c)のようなD領域中に微細なＱＣも数多く観察された。したがってこの場合には低温割れが溶接金属で多数発生し，互に成長合体を繰返して伝ぱしたものと考えられる。

松田らはＡＥ(アコースティック・エミッション)を用いて低温割れの伝ぱ状況を調べ，割れが溶接金属中を伝ぱする場合，ルート部に発生した低温割れが溶接金属中をビード表面へ向って伝ぱすると述べている。3)で述べた低温割れの発生・伝ぱ形態と松田らの結果との間には相違があるが，この相違はＴＲＣ試験の負荷開始時における溶接金属内の拡散性水素量の差によるものと考えられる。すなわち，本研究では水冷銅板によって溶接部を強制冷却しており，溶接部の温度が室温に達する冷却時間は溶接終了後数分以内であった。負荷は溶接部の温度が50℃に達したときに開始した。したがって負荷時における溶接金属内の拡散性水素量は松田らの放冷した場合よりかなり多いものと考えられる。このため，低温割れは溶接金属内で多数発生したと思われる。

以上の結果から，低温割れの発生・伝ぱ径路は図6

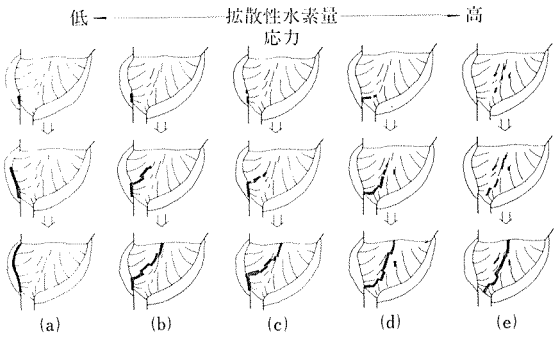


図6　溶接低温割れの発生・伝ぱ径路

のようにまとめることができるものと考えられる。(a)はルート部付近に発生した低温割れが溶接熱影響部中を伝ぱするもの，(b)はルート部に発生した割れが溶接熱影響部から溶接金属中を伝ぱしたものであり，ほぼ連続的に割れが伝ぱするものである。(c)は(b)と類似した伝ぱ径路をもつが，割れの発生と伝ぱが断続的に進行するものである。(d)は松田らの報告による割れ発生・伝ぱ径路であり，次の(e)の場合よりも溶接金属中の拡散性水素量が多い場合である。(e)は溶接金属中の各所で割れが発生し，これらの割れが互に成長と合体を繰返しながら伝ぱするものである。これら5つの割れ発生・伝ぱ径路と試験条件との関係は図6の上部に示すように，引張拘束応力あるいは拡散性水素量の多いほど(a)よりも(b)，(b)よりも(c)というように(e)へ近づく発生・伝ぱ径路を示すものと考えられる。

2．3．3　小　括

ＳＭ50鋼及びＨＴ80鋼の20 tonＴＲＣ試験を行い，その破断面を走査形電子顕微鏡で観察した。その結果，引張拘束応力及び拡散性水素により，低温割れの発生・伝ぱ径路を図6のように5つに分類した。

3　溶接継手の形状を考慮した冷却過程の推定式

3．1　溶接部の冷却過程の定性的考察

図7に示すようにレ開先の先端部に紙面に垂直方向

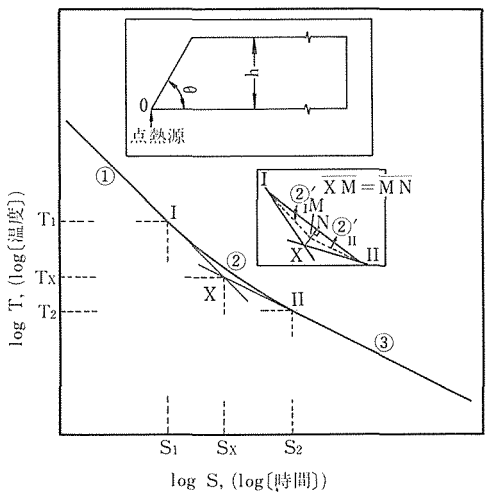


図7　突合せ溶接継手ボンド部の冷却過程

に移動点熱源を与え，点0の冷却過程を考えると，熱源通過後短時間内は三次元熱流で冷却し，やがて板厚方向の温度分布がなくなり二次元熱流で冷却し，両対数グラフ上でいずれも直線で表され（図中①，③）その間に過渡期②が存在する（熱放散，材料定数の温度依存性は無視)。熱源を与えた線上では移動点熱源による三次元熱伝導は瞬間線熱源による二次元熱伝導におきかえられ，移動線熱源による二次元熱伝導は瞬間面熱源による一次元熱伝導におきかえられ，溶接線方向の熱流は考えなくてよい。そこである特定の入熱や板厚について種々の開先角度に対して冷却過程をコンピュータを用い瞬間熱源による差分法で算出して過渡領域を決定し，後述するように板厚の変化に対しては，相似則により，入熱の変化に対しては図上入熱量に応

じて上下にシフトさせてそれぞれの場合の過渡領域を求める。そして図7中に示すように過渡領域を表し，分岐点Ⅰ，Ⅱを開先条件，板厚，入熱量から求める近似式を作れば図のM点は幾何学的に求まり，近似的に過渡期を表し得る。

今図8に示すように平板に四角のメッシュを切り，

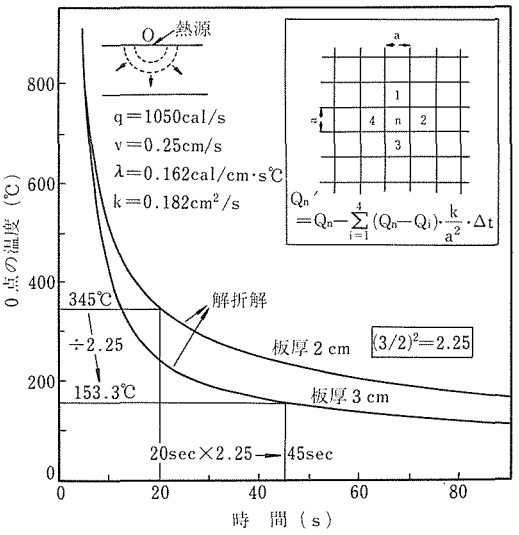


図8　熱伝導の相似則

その一部に要素n及び1，2，3，4を考える。熱は辺で接する要素間で移動するものとみなし，時間tでの各要素の熱量を Q_n, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 とすると，Δt秒後のnの熱量 Q_n' は図中の式のようになる。式より要素の一辺aをm倍するとΔtを m^2 倍すれば要素間の熱の移動量は変らず(温度は $1/m^2$ になる)，幾何学的に相似な試験片では板厚が変っても一例だけ数値計算を行えば他は相似則から容易に推定できる。図8中の曲線は平板上の移動点熱源の例(解折解)で，これが確められる。

図7で分岐点Ⅰ，Ⅱ及び①と③の交点Xの時間，温度を S_1, S_2, S_X 及び T_1, T_2, T_X とする。開先角度θ一定で板厚をh→h′(h/h′=m)と変えると S_1, S_2, S_X は S_1/m^2, S_2/m^2, S_X/m^2 となり両対数グラフ上で，

$\log S_2-\log S_1=\log S_2/m^2-\log S_1/m^2=\log S_2/S_1$

また

$\log S_2-\log S_X=\log S_2/m^2-\log S_X/m^2=\log S_2/S_X$

であり，θが同じなら板厚によらず両対数グラフ上で S_1, S_2, S_X 相互の間隔も一定であり，同様にして T_1, T_2, T_X 相互の間隔も一定でありⅠⅡ，ⅠⅩ，ⅩⅡで囲まれた部分の寸法形状は変らない。入熱量QがQ→m′Qと変化すると冷却曲線は両数グラフ上でlogm′だけ上下にシフトすればよい。

3．2　差分による計算結果と近似式の作成

ここでは板厚2 cm，θ=45～90°について二次元の三角形差分法で数値計算を行った。図9にそのメッシュ分割例(θ=45°)を示す。また熱放散は無視した。図10はその結果の一部である。図中に材料定数の値と入

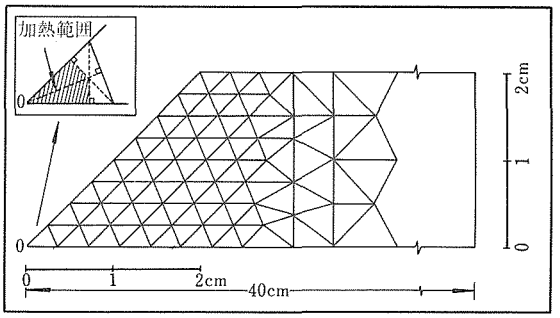


図9　メッシュ分割例

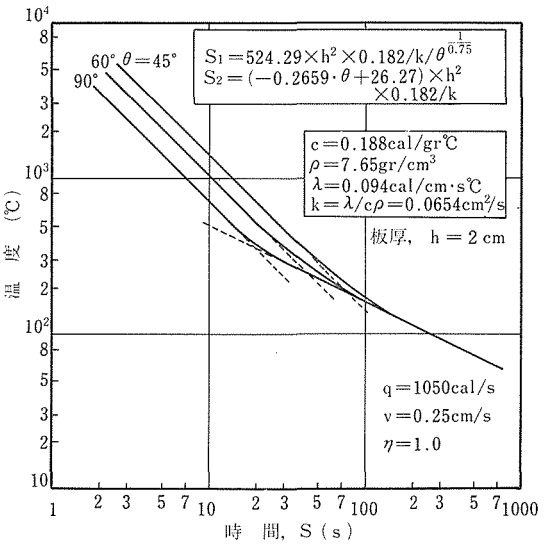


図10　差分による計算結果

熱条件を示す。冷却曲線には先に述べた傾向が表れている。また，材料定数が変ると曲線は両対数グラフ上で平行移動する。

差分による計算結果から各開先角度に対するⅠ，Ⅱ点(時間 S_1, S_2)の関係を求めてそれと前述の相似則と材料定数の取扱いを含めると図中10に示すような簡単な式で近似できることがわかった。S_1, S_2 に対応した温度 T_1, T_2 は入熱Qと図9の①，③の式より直ちに求められる。図7において $\overline{XN}$ の中点Mをとり $\overline{IM}$ と

表5　冷却過程推定のための近似式

① $S=\frac{Q\cdot\eta}{2\pi\lambda\cdot v}\cdot\frac{90}{\theta}\cdot\frac{1}{T}$, $T=\frac{Q\cdot\eta}{2\pi\lambda\cdot v}\cdot\frac{90}{\theta}\cdot\frac{1}{S}$ …… (1)

②′I $S=10^{A1}\times S_1$, $T=10^{B1}\times T_1$ …… (2)

②′II $S=10^{A2}\times S_M$, $T=10^{B2}\times T_M$ …… (3)

③ $S=\left(\frac{Q\cdot\eta}{2c\rho\sqrt{\pi k}\,v\cdot h\cdot T}\right)^2$, $T=\frac{Q\cdot\eta}{2c\rho\sqrt{\pi k}\cdot v\cdot h\sqrt{S}}$ …… (4)

$A1=\frac{\log(S_M/S_1)}{\log(T_M/T_1)}\cdot\log(T/T_1)$, $B1=\frac{\log(T_M/T_1)}{\log(S_M/S_1)}\cdot\log(S/S_1)$ …… (a)

$A2=\frac{\log(S_2/S_M)}{\log(T_2/T_M)}\cdot\log(T/T_M)$, $B2=\frac{\log(T_2/T_M)}{\log(S_2/S_M)}\cdot\log(S/S_M)$ …… (b)

$\log S_M=\frac{1}{2}\cdot\left\{\log S_X+\frac{\log(T_2/T_1)\cdot\log S_1-\log(S_2/S_1)\cdot\log(S_X{}^G\cdot T_1/T_X)}{\log(T_2/T_1)-G\cdot\log(S_2/S_1)}\right\}$ …… (c)

$\log T_M=\frac{1}{2}\cdot\{2\cdot\log T_X+G(\log S_N-\log S_X)\}$, $G=\log(S_1/S_2)/\log(T_2/T_1)$ …… (d)

$\log S_N$＝式(c)の{　}内第2項

$T_1=Q\cdot\eta\cdot 90/(2\pi\lambda\cdot v\cdot\theta\cdot S_1)$, $T_2=Q\cdot\eta/(2c\rho\sqrt{\pi k}\cdot v\cdot h\cdot\sqrt{S_2})$ …… (e)

$S_X=\left(\frac{90\cdot h}{\theta\sqrt{\pi}}\right)^2\cdot\frac{1}{k}$, $T_X=\frac{Q\cdot\eta\cdot\theta}{180\cdot c\rho\cdot v\cdot h^2}$ …… (f)

S_1, S_2：図4中に示す。　　η：熱効率

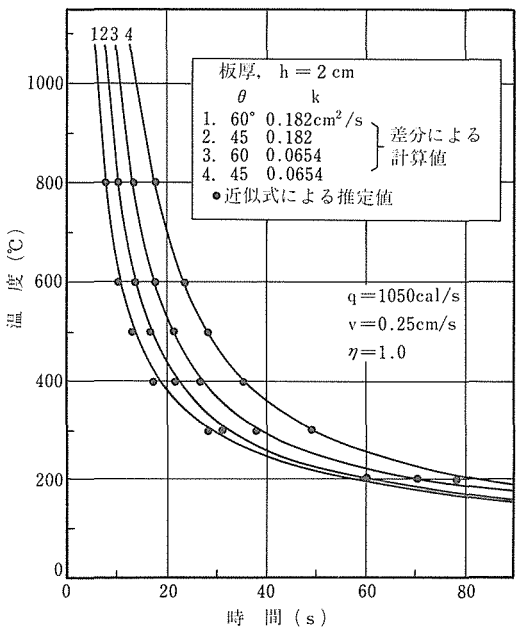


図11　差分による計算結果と近似式による推定値の比較

$\overline{MII}$で②を近似し，それを②′I，②′IIとする。M点の時間，温度をS_M，T_MとするとV開先突合せ溶接における溶接部の冷却時間又は温度は**表5**に示すような近似式で表される。**図11**は近似式による計算結果と差分による計算結果を比較したもので両者は極めてよく一致している。

3．3　実験結果との比較

実験は被覆アーク溶接でV開先突合せ継手について行った。試験片は板厚2 cmと3 cmのSM50鋼であり溶接長15cm，試験片長は片側15cmである。実験条件を**図12**中に示す。実験結果を近似式から求めた結果と比較して図12に示す。瞬間線熱源として計算すると初期には熱が集中しているため高温部で実測とずれが生

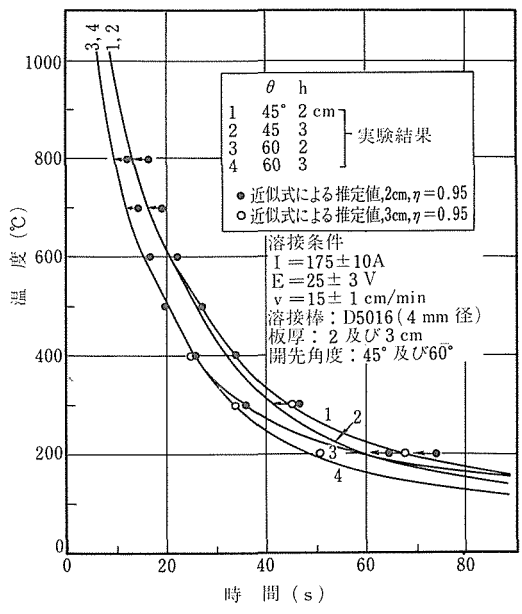


図12　実験結果と近似式による推定値との比較

表6　実験値，差分及び近似式による推定値の比較

板　厚	開先角度		熱効率	P→500℃	P→300℃	800→500℃	800→300℃
2 cm	45°	実験値	—	27.2	45.2	13.2	31.2
		差　分	1.0	28.5	49.5	10.7	31.7
		近似式	1.0	28.4	49.3	10.7	31.5
		近似式	0.95	27.0	46.5	10.1	29.6
2	60	実験値	—	20.8	36.4	10.8	26.4
		差　分	1.0	21.5	38.5	8.2	25.2
		近似式	1.0	21.3	38.2	8.0	24.9
		近似式	0.95	20.3	35.9	7.6	23.3
3	45	実験値	—	26.3	42.2	12.3	28.2
		差　分	—	—	—	—	—
		近似式	1.0	28.4	47.4	10.7	29.6
		近似式	0.95	27.0	45.0	10.1	28.2
3	60	実験値	—	20.8	34.0	10.8	24.0
		差　分	—	—	—	—	—
		近似式	1.0	21.3	35.6	8.0	22.2
		近似式	0.95	20.3	33.8	7.6	21.1

$k = 0.0645 cm^2/s$　　（秒）

じる。また200℃以下の低温部では計算の場合熱放散と材料定数の温度依存性を無視しているので実測とずれてくる。表6に最高温度から500及び300℃までの冷却時間を，実値験，差分及び近似式の結果について示した。いずれも全体としてほぼ一致している。

3．4　小　括

(1)溶接部ボンドの冷却曲線を両対数グラフ上に表示すると三次元及び二次元熱流の場合は直線となり，また次元の変化に伴う過渡領域が存在する。

(2)特定の板厚及び入熱に対して，各開先形状について二次元差分法により三次元及び二次元熱流の冷却曲線を推定し，これから過渡領域を求め，板厚の変化に対しては相似則により，また入熱の変化に対しては比例関係から任意の条件における過渡領域を推定する方法を提案した。

(3)更に開先角度，板厚，入熱などから直接に冷却過程を求めるための近似式を得た。

(4)この近似式から得た値は，別に行った被覆アーク溶接による実験値とほぼ一致した。

参　考　文　献

1）伊藤慶典，池田允彦，中西睦夫，勝本憲夫，小溝裕一：溶接学会誌，46(1977)，62.

2）Matsuda. F, Nakagawa. H, and Moritomi. Y ; Trans. JWRI. 9 (1980), 93.

研　究　発　表

（口頭）

1）溶接割れ伝ば挙動に及ぼす非金属介在物の形状の影響，村松由樹，平岡和雄，稲垣道夫，溶接学会全国大会，53．10.

2）アークによる溶融の変動現象と溶融池表面上の斑点の挙動，岡田　明，溶接学会全国大会，53．10.

3）溶接割れ伝ば挙動に及ぼす非金属介在物の影響(第2報)，村松由樹，平岡和雄，稲垣道夫，溶接学会全国大会，54．9.

4）溶接割れ伝ば挙動に及ぼす非金属介在物の影響(第3報)，平岡和雄，村松由樹，稲垣道夫，溶接学会全国大会，54．9.

5）SM50鋼アーク溶接熱影響部の金属組織学的検討，春日井孝昌，岡田　明，稲垣道夫，日本鉄鋼協会講演大会，54．10.

6）鋼板Z方向再現試験片の溶接熱サイクル最高加熱温度と水素による遅れ割れ感受性について，頴娃一夫，春日井孝昌，稲垣道夫，溶接学会全国大会，55．10.

7）溶接低温割れの破面観察による発生・伝ば径路について，春日井孝昌，頴娃一夫，稲垣道夫，溶接学会全国大会，55．10.

8）ティグ溶接熱影響部の組織変化におよぼすウィービングの影響について，春日井孝昌，岡田　明，小林志希男，溶接学会全国大会，55．10.

9）溶接継手におけるボンド部の冷却過程の検討(第1報)，村松由樹，岡田　明，溶接学会全国大会，55．10.

10）溶接継手におけるボンド部の冷却過程の検討(第2報)，村松由樹，岡田　明，溶接学会全国大会，55．10.

11）溶接継手におけるボンド部の冷却過程の検討(第3報)，村松由樹，岡田　明，溶接学会全国大会，56．10.

12）MIG溶接熱影響部の組織におよぼすウィービングの影響，春日井孝昌，岡田　明，小林志希男，日本鉄鋼協会講演大会，56．11.

（誌上）
1）Z方向クランフィールド形試験によるラメラテア感受性の評価について，稲垣道夫，村松由樹，平岡和雄，溶接学会誌，48(1979)，833.
2）SM50鋼溶接熱影響部の金属組織学的検討と最高到達温度の推定，春日井孝昌，岡田　明，稲垣道夫，鉄と鋼，67(1981)，2201.
3）溶接継手の形状を考慮した冷却過程の検討（第1報　熱源を移動点熱源と見なした場合），村松由樹，岡田　明，溶接学会誌，50(1981)，982.
4）Effect of Mn on Transformation Behaviors of Synthetic Weld Heat-Affected Zone of Steels, Kasugai. T. and Inagaki. M, Trans. NRIM, 22(1980), 258.
5）Effect of Si on Transformation Behaviors of Synthetic Weld Heat-Affected Zone of Steels, Kasugai. T. and Inagaki. M, Trans. NRIM. 23(1981), 44.
6）Effect of Mo on Transformation Behaviors of Synthetic Weld Heat-Atfected Zone of Steels, Kasugai. T, and Inagaki. M, Trans. NRIM, 23(1981), 109.
7）Effect of Cr on Transformation Behaviors of Synthetic Weld Heat-Atfected Zone of Steels, Kasugai. T, and Inagaki. M, Trans. NRIM, 23(1981), 191.
8）Evaluation of Sensitivity of Lamellar Tearing with X-direction and Z-direction Modified Cranfield-Type Tests, Inagaki. M, Muramatsu. Y, and Hiraoka. K, Trans. NRIM, 23(1981), 249.
9）Effect of Ni on Transformation Behaviors of Synthetic Weld Heat-Atfected Zone of Steels, Kasugai. T, and Inagaki. M, Trans. NRIM, 24(1982), 22.
10）Estimation and Consideration of Cooling Time to Low Temperatures of Thermal Cycle Produced by Preheating with a Gas Flame and Arc Welding, Inagaki. M, Muramatsu. Y, Fujishiro. Y, Ogasawara. S, and Kosaka. Y, Trans. NRIM, 24(1982), 36.

鉄合金のクラック発生抵抗に関する研究

経常研究
材料強さ研究部
安中　嵩，岩尾暢彦，星本健一，武藤　功，
木村勝美，福原熙明，松本庄次郎，吉田秀彦
昭和53年度～昭和55年度

要　約

超音波反射法及びアコースティックエミッション（ＡＥ）法によりコンパクトテンション試験片中のき裂伝ぱ開始点の検出について研究した。材料は超音波反射法には60キロ級高張力鋼HT60，ＡＥ法にはそれに加えて一部溶接構造用鋼SM50を用いた。

超音波反射法ではエコー高さは負荷初期に急増したのち，ゆるやかな変化をへて再び急増した。エコー高さ急増開始点はき裂面方位Ｔ－Ｌの試験片では局部的な微小き裂の伝ぱ，Ｌ－Ｔ方位の場合は予き裂先端のボイドの発生に対応していた。なお超音波探触子として点集束と通常の探触子を用いたときの測定上の差異についても明らかにした。SM50鋼はＡＥの活動度が小さくＡＥによるき裂伝ぱ開始点の測定はできなかった。HT60鋼ではＡＥエネルギーの突発的増加がみられた。これは介在物などによる局部的なき裂の急速な拡大によるものと思われる。

超音波反射法及びＡＥ法はミクロ的な変化を敏感に検出するので本研究では，これらの方法による測定結果から得られたき裂が伝ぱを開始するときのＪ値，J_{in} は多試験片法であるＲ曲線法やストレッチゾーン法によって求めた J_{in} より小さく，安全側の値を与えた。なおHT60鋼の靱性の低いき裂面方位であるＴ－Ｌ方位の試験片の J_{in} はＬ－Ｔ方位のものより小さい。局部き裂の伝ぱや大きなボイドの発生を伴わない破壊過程をとる材料では，超音波反射法は単一の試験片によって J_{in} を測定できる方法として有効な方法であることが示唆できる。

1　緒　言

線型破壊力学に基づく平面ひずみ破壊靱性 K_{IC} は脆性破壊に対する抵抗を表す材料特性として，設計，検査，材料評価基準などに用いられる重要なパラメータである。しかし一般に構造用材料として用いられている比較的高靱性の材料について，K_{IC} を測定するためには大きな寸法の試験片を必要とし，現実的には測定が困難である。そこでＪ積分理論[1]に基づく弾塑性破壊靱性 J_{IC} が小さな寸法の試験片でも測定できる破壊靱性値として注目され，破壊のパラメータとして使用されようとしている。

なお J_{IC} は鋭い切欠（疲れ予き裂）を入れた試験片からき裂が発生し，伝ぱし始めるまでに要したエネルギーから求められ，き裂の発生抵抗を表すともいえよう。

J_{IC} の測定法としては，ASTM規格Ｅ813－81と日本機械学会基準JSME，Ｓ001－1981があるが，その基本はＲ曲線法である。J_{IC} の測定にはき裂伝ぱ開始点を測定することが必要で，そのときのＪ積分値 J_{in} が有効性条件を満足すれば J_{IC} とみなされる。Ｒ曲線法はき裂の伝ぱ長さを実測し，Ｒ曲線とき裂の鈍化直線との交点から J_{in} を求めるので，信頼性の高い試験方法ではある。しかしながら少くとも数個の試験片を必要とするので試験費が高いほかに，材料によってはＲ曲線と鈍化直線の交点が求めにくいものもある。また局部割れが発生する材料では測定値がばらついて，精度のよい測定はできない。試験中に予き裂からのき裂の伝ぱ開始点が検出できれば，単一の試験片で J_{in} が決定でき試験が簡単になるほかに，測定値がばらつきやすい場合でも多数のデータを求めやすくなる。

単一の試験片におけるき裂の伝ぱ開始点の検出方法には，電位差やコンプライアンスの変化から求める方法などのほかに超音波やアコースティックエミッション（ＡＥ）を用いる方法がある。超音波法は材料内部の変化を検出できるので，試験片厚さ中央部の平面ひ

ずみ状態にある部分で最初におこるであろうき裂の伝ぱを検出するのに適している方法といえよう。そしてき裂面からのエコーの大きさの変化から，き裂の伝ぱ開始点が測定できると報告されている[2)3)]。しかし実際のき裂面は平滑ではなく，大きな凹凸や段差を伴うものもあり，またミクロ的にはき裂の伝ぱ過程に差があるものもある。これらのことに超音波特性は大きな影響をうけることも考えられ，超音波のエコー変化から検出される点がき裂伝ぱ過程のどの状態に対応するかを明らかにする必要がある。このことはＡＥ法についても同様である。すなわちＡＥは破壊挙動を表すよいパラメータであり[4)]，き裂の伝ぱ開始点を決定できるとの報告もある[5)]。しかしＡＥ発生特性は材料の種類や破壊様式によって大きく異なり，データのばらつきも大きい。ＡＥ法を信頼性のある試験法として確立するためには，ＡＥ特性と破壊過程との関係を明らかにする必要がある。

これらのことから本研究では60キロ級調質高張力鋼HT60及び溶接構造用鋼SM50について，超音波エコー高さの変化とき裂伝ぱとの関係及びＡＥの発生特性を調べた。そして超音波法及びＡＥ法により決定されるき裂伝ぱ開始点の意義を明らかにし，これらの方法によって求められたき裂伝ぱ開始の際のＪ積分値 J_{in} と多試験片法であるＲ曲線法やストレッチゾーン法による J_{in} とを比較して，単一の試験法としてのこれらの方法を評価した。

2　実験方法

供試材は調質高張力鋼 HT60 と溶接構造用鋼 SM50 で，その化学成分及び機械的性質を**表１**に示す。用いた試験片を**図１**に示す。(a)は超音波探触子の特性を調べるために用いた矩形切欠試験片，(b)，(c)はそれぞれ超音波及びＡＥ法で用いたコンパクトテンション（ＣＴ）試験片で，(b)の機械切欠はシェブロン形の切欠である。機械切欠の先端には約5mmの疲労き裂を導入した。このときの疲労最大繰返し荷重は HT60 鋼の場合26kN以下，SM50鋼の場合13kN以下である。試験片のき裂面方位は HT60 鋼がＴ－Ｌ及びＬ－Ｔ，SM50鋼がＬ－Ｔである（図１(d)）。

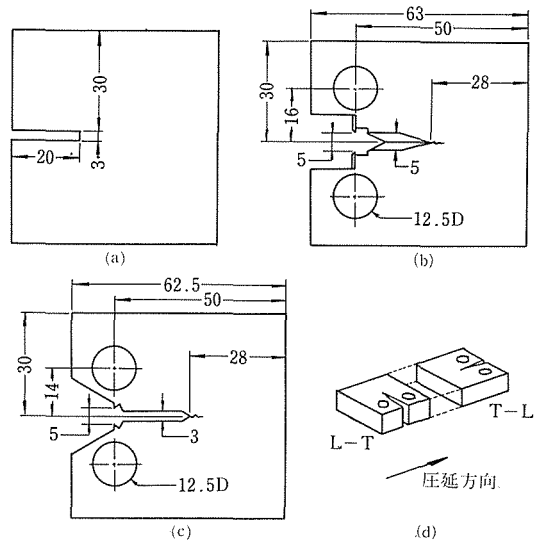


図１　試験片形状とき裂面方位
（単位mm，試験片厚さ25mm）
(a) 超音波矩形切欠試験片
(b) 超音波ＣＴ試験片
(c) ＡＥ，ＣＴ試験片
(d) き裂面方位

２．１　超音波反射法

超音波探触子は点集束垂直探触子（PFNP）と通常の垂直探触子（ＮＰ）の２種類を用いた。PFNPは深さ30mmのところにおいて，ビーム太さ（中心部の最大ビーム強度を基準にしたとき強度が－6dB以上のビームの太さ）が３mmのもので，一方NPは振動子の直径12.7mmのものである。使用周波数はいずれも５MHzで，接触媒質は白色ワセリンを用いた。

探触子の特性を比較するために試験片の上端面で探触子を移動させて切欠からのエコー高さの変化を調べた。試験片は図１(a)の矩形切欠試験片及び予き裂先端に実際のき裂を4.6mm（中央部の最大き裂長さ7.2mm）まで導入したＴ－Ｌ方位のＣＴ試験片を用いた。探触子の移動距離を移動台のハンドルに取付けたポテンシ

表１　試料の化学成分（重量%）と機械的性質

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cr	0.2%耐力(MPa)	引張強さ(MPa)	伸び(%)
HT60	0.13	0.44	1.15	0.018	0.014	0.18	568	666	22
SM50	0.17	0.35	1.35	0.013	0.011	—	353	529	23

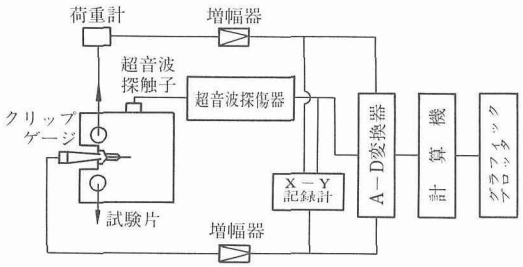


図2　超音波反射法のブロック図

オメーターの出力として，超音波探傷器のエコー高さ出力とともにX－Y記録計に入力記録した。

CT試験片を用いた疲労予き裂からのき裂伝ば開始点の検出のブロック図を**図2**に示す。探触子は試験片上端面に取付けたが，その位置は疲労予き裂面からの最大エコー高さより30dB低下したエコー高さが得られるまで荷重点から遠ざけた位置である。荷重線変位は試験片に接着した5mm間隔のブレードに取付けたクリップゲージにより測定した。荷重，荷重線変位及び超音波エコー高さ出力の信号をAD変換して計算機にいったん記憶させたのち磁気テープに記録した。そして必要に応じてグラフィックプロッターでグラフ化した。X－Y記録計はモニターとして用いた。引張速度は大部分0.5mm/minで，3試験片のみ0.2mm/minで行ったが，その影響は認められなかった。試験片は適当な荷重線変位まで負荷したのち除荷し，更に疲労き裂を入れて低温で脆性破壊させた。

き裂長さは工具顕微鏡により16点測定し，平均値をとった。予き裂先端のストレッチゾーン幅(SZW)は走査型電子顕微鏡を用いて，試験片厚さの中央とその両側3mmの距離のところを予き裂面から垂直方向からとった顕微鏡写真から測定し，その平均値をとった。J積分値は初期き裂長さを用い日本機械学会基準 JSME S001にしたがって計算した。

2．2　AE法

AE変換子は150kHzの共振周波数をもつ圧電セラミックを用いた差動型である。CT試験片のピン穴とピンとの間には冶具を用いて予荷重をかけ，カイザー効果を利用してピン付近の変形によるAEの発生をできるだけ抑制した。AE変換子はCT試験片の上下両面に取付けて2チャンネル同時計測法により予き裂先端近傍からのAE信号のみを記録した。AE変換子の接触媒質はシリコングリースを用いた。AE測定装置はDUNEGAN－ENDEVCO社3000シリーズである。しきい値は100μV以下とした。荷重，荷重線変位とともにAE信号電圧の尖頭値の分布をあらかじめ定めたサンプリング時間ごとに測定し，超音波測定の場合と同じように計算機及びグラフィックプロッタによってデータ処理を行った。

3　実験結果及び考察

3．1　ミクロ組織と破面

3．1．1　TH60鋼

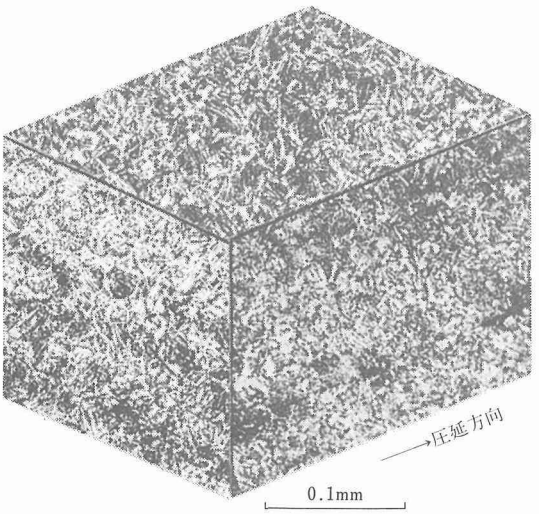


写真1　HT60鋼の顕微鏡組織

ミクロ組織を**写真1**に示す。典型的な焼入れ，焼戻し組織を呈しているが，圧延方向に介在物や縞状組織がのび，圧延異方性の大きい組織である。

き裂面方位がT－LとL－Tの場合の破面をそれぞれ**写真2**(a)及び(b)に示す。き裂面方位により破面の形態は異なっている。T－L方位の破面は主き裂面に垂直な多くのき裂とその間にあるディンプル破面からなる。そしてき裂の先端では主き裂に垂直なき裂がディンプルのみられる領域に先行していた。したがってT－L方位の試験片では，まず主き裂面に垂直なき裂が多数発生し，次いでそのき裂がディンプル破壊によってつながることにより，き裂面が拡大する破壊過程をとる。これに対して，L－T方位の試験片の破面には大きなボイドとディンプルがみられるが，ボイドはディンプルのある領域の先端にもみられる。この方位の試験片ではき裂先端に比較的少数の大きなボイドが発生し，それらがディンプル破壊によってつながること

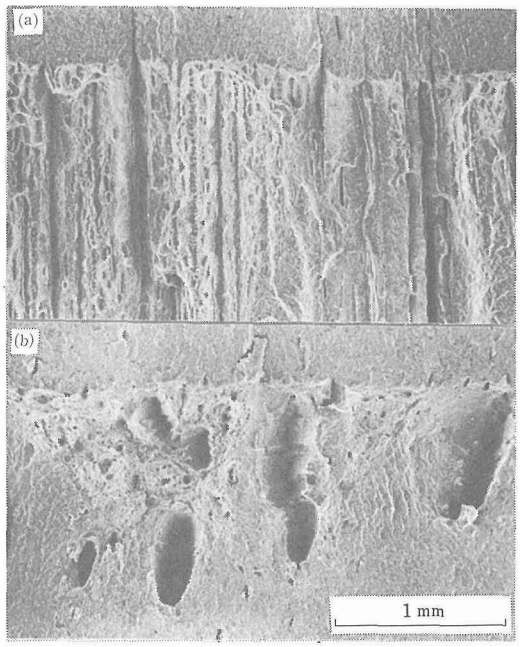


写真2　HT60鋼の試験片破面
(a) T－L方位 (b) L－T方位

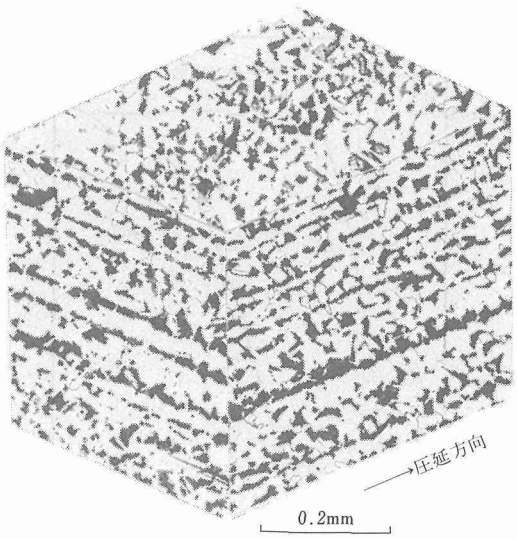


写真3　SM50鋼の顕微鏡組織

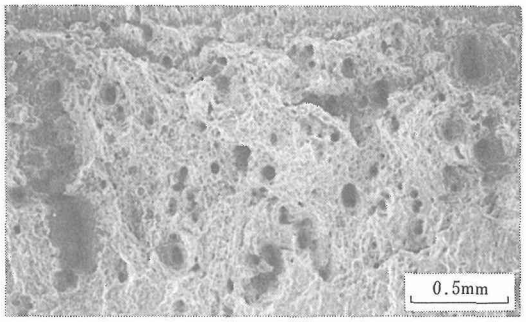


写真4　SM50鋼の試験片破面（L－T方位）

によってき裂面が拡大するという破壊過程をとる。L－T方位の主き裂面は圧延方向に垂直であるが，T－L方位の場合は平行で一般に靱性の低いき裂面方位である[6]。この方位による靱性の差によって破壊過程，ひいては破面形態が異なったものと思われる。

3．1．2　SM50鋼

ミクロ組織は**写真3**に示すように圧延方向に層状になったフェライトパーライト組織である。破面（L－T方位）を**写真4**に示す。ボイドとその間にディンプルがみられ，き裂先端にボイドが発生したのちその間がディンプル破壊によってつながるという破壊過程をとることを示している。発生するボイドの大きさは同じき裂面方位のHT60鋼の場合よりもかなり小さい。

3．2　超音波反射法

3．2．1　探触子の特性

矩形切欠試験片の上端面で探触子を移動させ，移動距離とエコー高さの関係を調べた結果を**図3**に示す。エコー高さは切欠面からのエコー高さを基準として%で表示してある。また便宜上エコー高さが1%まで増加した点を重ね合せて示した。PFNPの場合はNPに比べてエコー高さの変化が大きい。図3は矩形状の模擬き裂が伝ぱするとみなすと，伝ぱしたき裂長さとエコー高さの関係を表していて模擬き裂伝ぱのシミュレーションともなっている。

次に実際のき裂を入れたCT試験片を用いた場合の結果を**図4**に示す。実際の延性破面は凹凸がはげしく，エコー高さは予き裂面からのものに比べて小さい。移動距離が小さいときはPFNPを用いたほうがエコー高さ変化は大きい。エコー高さは超音波反射面積の増大によって増加し最大値に達したのちは減少している。用いた試験片を破断し，破面を観察すると，き裂面には大きな凹凸があった。PFNPのビーム太さが細いために，この試験片の場合はき裂面の局部的な形状に敏感に影響され減少したものと思われる。PFNPを用いた場合の特徴は大きなエコー変化が得られることと，

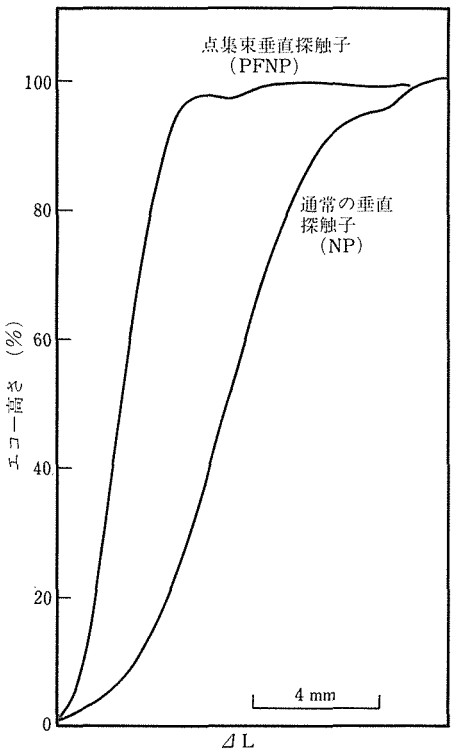


図3　探触子の移動距離⊿Lと切欠面からのエコー高さの関係，矩形切欠試験片

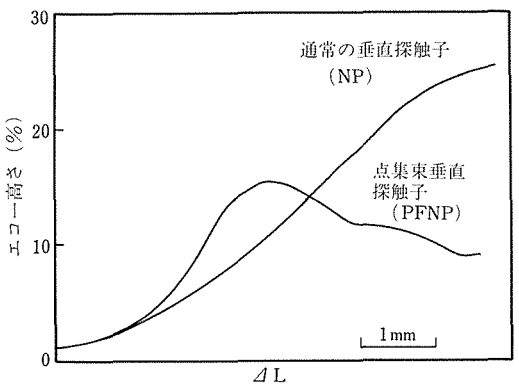


図4　探触子の移動距離⊿Lとき裂面からのエコー高さの関係，実際のき裂を入れたCT試験片

き裂の局部的な変化に敏感であることである。疲労予き裂からのき裂の伝ぱ開始点の検出においても，局部き裂が検出可能領域中に含まれるかどうかというビーム太さの大小に関する問題がなければ，PFNPを用いたほうが大きなエコー高さ変化を期待できる。

3．2．2　エコー高さの変化とき裂の伝ぱ

超音波法はHT60鋼についてのみ行った。T－L方位のCT試験片について，PFNPを用いて得られるエコー高さの代表的な変化を図5に示す。エコー高さは負荷初期に急増（第一次）し，次いでゆるやかに変化したあとで再び急増（第二次）する。また同じT－L方位の試験片でNPを用いた場合，エコー高さの変化量は異なるが曲線の形は同じであった。第一次のエコー高さ急増の主原因は，お互いに接触している疲労予き裂面が荷重を加えることによって離れて超音波反射量が多くなることによると思われる[2]。エコー高さの第一次と第二次の急増の間ではエコー高さは二，三の例外を除いてはゆるやかに僅かに減少した。この範囲でもエコー高さは増加すると報告されている例[2),3)]もあるが，ここでは探触子の位置を予き裂からの最大エコー高さより30dB低下した位置としており，予き裂先端の鈍化，試験片の変形に伴うビームの移動，応力分布の変化などの影響を大きくうけ，異なった変化を示したとも考えられる。エコー高さの変化を測定するという観点からみると，T－L方位の試験片では両探触子とも充分なエコー高さの変化が得られた。しかしL－T方位の試験片については，第二次エコー高さ増加の変化は小さかった。このことは図6に示すように，NPを用いた場合に顕著で，第二次急増開始点は明りょうに現れにくい場合があった。PFNPを用いた場合はNPの場合よりも変化が大きく，また曲線は多くの凹凸を示し，局部的な変化を敏感に示している。この傾向は前述の3.2.1 で示した結果と一致している。

第二次のエコー高さ急増がまだ現れない試験片の予き裂先端には，き裂やボイドは観察されず，き裂はまだ鈍化領域にあり伝ぱしていなかった。写真5(a)はT－L方位の試験片を図7に示す第二次エコー高さ急増

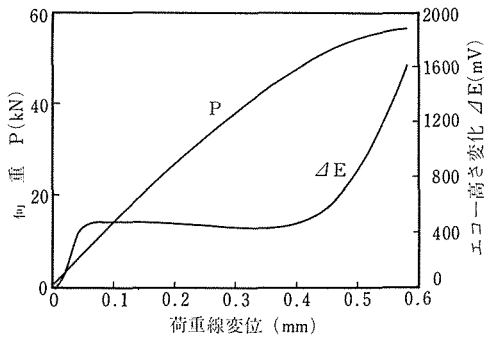


図5　荷重，エコー高さ変化と荷重線変位の関係，T－L方位，PFNP，き裂長さ増分⊿a＝0.89mm

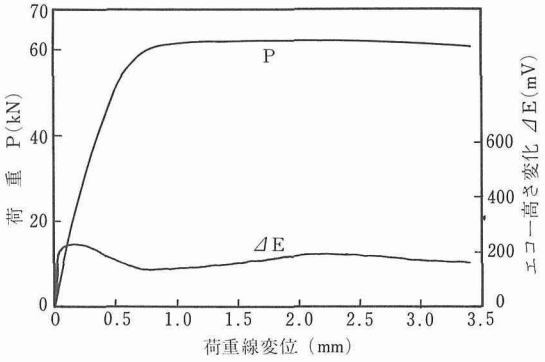


図6　荷重，エコー高さ変化と荷重線変位の関係，L－T方位，NP，⊿a＝2.3mm

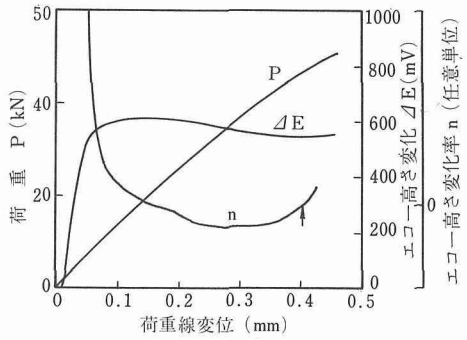


図7　超音波エコー高さの第二次急増開始点（矢印）の測定，T－L方位，NP，⊿a＝0.16mm

開始直後まで引張ったのち除荷し、再び疲労き裂を入れて破壊した試験片の破面である。予き裂先端には局部的に微小なき裂が発生している。一方写真5(b)はL－T方位の試験片を同様に第二次エコー高さ急増開始直後まで負荷した試験片破面である。予き裂先端にボイドがみられる。したがって第二次エコー高さ増加は予き裂先端の微小なき裂，又はボイドの発生に対応した変化である。なおき裂面方位による第二次エコー高さ急増量の差は破面の形態によるものと思われる。すなわちT－L方位の破面は超音波ビームに垂直な面がL－T方位のものに比べて比較的多く探触子方向への反射量が多いので第二次エコー高さ急増が顕著に現れるものと考えられる。

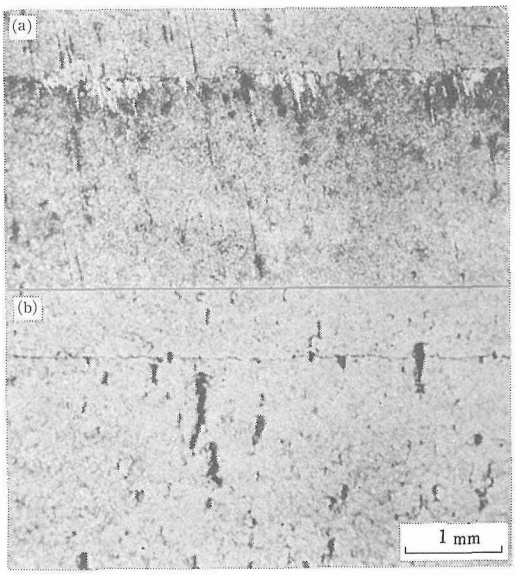


写真5　第二次エコー高さ急増開始直後まで負荷したとき疲労予き裂先端に発生したき裂又はボイド
(a) T－L方位，(b) L－T方位

3．2．3　超音波法によるき裂伝ぱ開始点の検出

第二次エコー高さの増加は試験片により小さいものもあり，また荷重線変位－エコー高さ曲線は2直線近似しにくいものもあった。そこでエコー高さ変化率n＝0に対応する点をもって超音波により検出されるき裂伝ぱ開始点とすることが提案される。$n(=dE/dL)$は計算機によって計算されプロットされる。ここにEはエコー高さ，Lは荷重線変位である。図7には$n=0$の点が矢印で示されている。このようなき裂伝ぱ開始点から求めたJ_{in}はボイドの発生または微小き裂の伝ぱに対応するJ_{in}となる。

3．3　AE法

3．3．1　AE発生特性

HT60鋼のT－L方位及びL－T方位の試験片のAE発生特性をそれぞれ**図8**及び**図9**に示す。荷重線変位の増加にしたがってAEが発生するが，しばしば大振幅のAEが発生した。これは図のAEエネルギー(電圧の2乗で定義）の急増であらわされている。き裂面方位によるAE活動度の差は認められなかった。SM

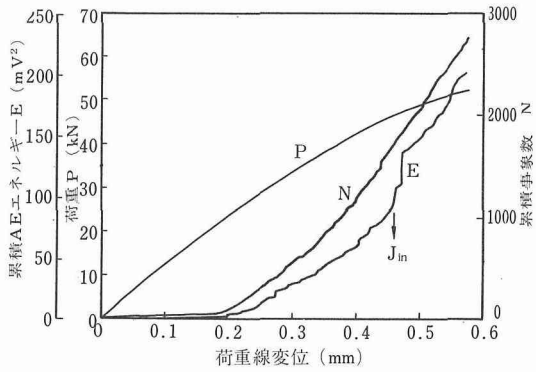


図8　HT60鋼（T－L方位）のAE発生特性

50鋼のＡＥ活動度は図10にみられるように小さく，負荷初期に比較的少数のＡＥ発生をみたのちはほとんどＡＥは発生しなくなった。

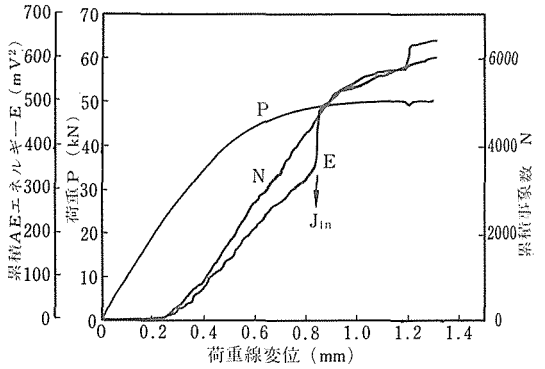


図9　HT60鋼（Ｌ－Ｔ方位）のＡＥ発生特性

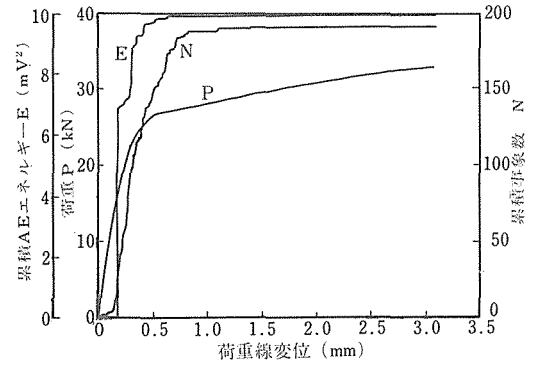


図10　SM50鋼（Ｌ－Ｔ方位）のＡＥ発生特性

3．3．2　ＡＥ法によるき裂伝ぱ開始点

SM50鋼ではＡＥの活動度が小さくＡＥによるき裂伝ぱ開始点の決定は不可能であった。HT60鋼についてみると図8，9にみられるように事象数については著しい変化はないがエネルギーには大振幅のＡＥの発生による突発的な増加がみられる。図11は図9と同一のデータでＡＥ振幅の分布状態を3次元で表したものである。ＡＥ振幅は0.1mVを基準にdB表示してある。前述の大振幅のＡＥの発生がみられるほかは振幅の分布の上で特に著しい変化はないことがわかる。材料によってはＡＥエネルギーとＪ値を対数プロットすると2直線であらわされ，その交点がき裂伝ぱ開始点であるとする報告[5]もあるが，ここでは図12のようにＡＥネルギーとＪ値の関係は2直線では近似できなかった。結局ＡＥによりき裂伝ぱ開始点を求めるとすればＡＥエネルギーが突発的に増加する点が本研究では妥当と考えられる。ＡＥの発生特性はＡＥエネルギーの突発的増加を除いてはき裂面方位による破壊過程の差によって影響されないことから，予き裂先端近傍の介在物などの欠陥による急速な局部的なき裂の拡大によって大振幅のＡＥが発生するものと考えられる。

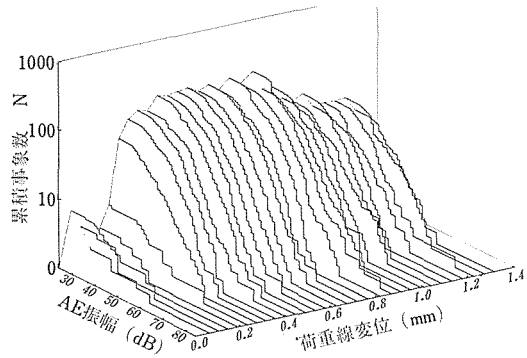


図11　HT60鋼（Ｌ－Ｔ方位）のＡＥ振幅と事象数の荷重線変位による変化

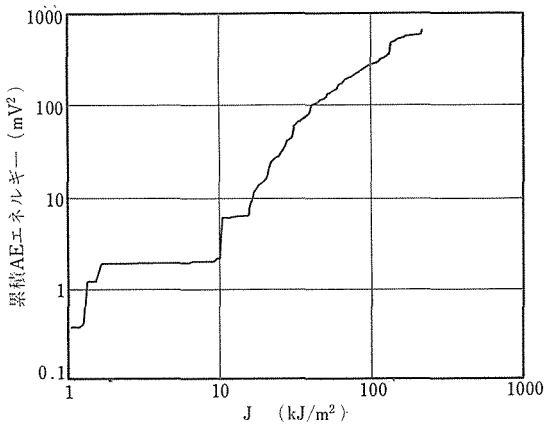


図12　HT60鋼（Ｌ－Ｔ方位）のＡＥエネルギーとＪ値の対数プロット

3．4　Ｒ曲線法及びストレッチゾーン法によるJ_{in}

図13はHT60鋼のＴ－Ｌ方位の試験片のＲ曲線である。Ｔ－Ｌ方位の試験片の場合，き裂は局部的に発生しやすく，データのばらつきは大きい。これに対しＬ－Ｔ方位のものは図14に示すようにデータのばらつきは小さい。また図15にストレッチゾーン幅（SZW）とＪ値との関係を示す。Ｔ－Ｌ方位の試験片でき裂が局部的に伝ぱしている状態では，SZWの測定場所が問題になる。き裂の鈍化域のSZWの測定は局部き裂の

近傍で，しかもき裂がまだ伝ばしていない部分で測定した。SM50鋼のR曲線とSZW－J曲線をそれぞれ図16及び図17に示す。SM50鋼では測定の範囲内ではR曲線は直線で近似できない。図13～17に示す2直線の交点のJ値がJ_{in}となる。

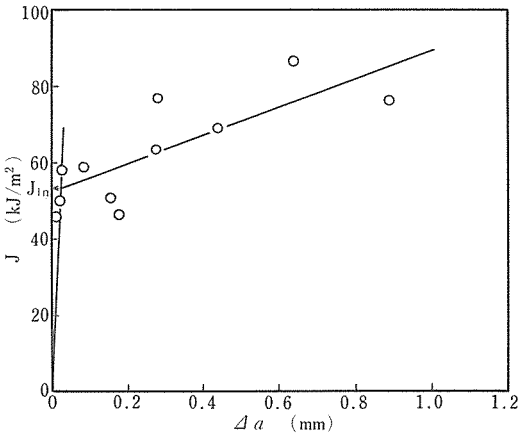


図13　HT60鋼（T－L方位）のR曲線

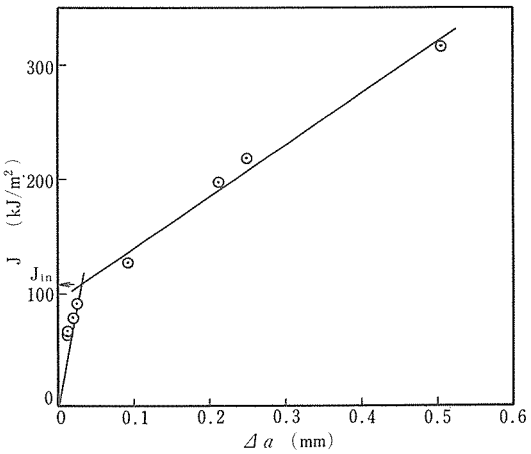


図14　HT60鋼（L－T方位）のR曲線

3．5　J_{in}の比較

超音波反射法，AE法，R曲線法，ストレッチゾーン法によるHT60鋼のJ_{in}をまとめて図18に示す。L－T方位に比べて靱性の低いき裂面方位であるT－L方位の試験片のJ_{in}は小さい。き裂の伝ぱはまず割れ又はボイドが予き裂先端に生じそれがつながってゆくことで生じる。したがってミクロ的にみれば，予き裂全体にわたってき裂が均一に同時に伝ぱすることはなく，

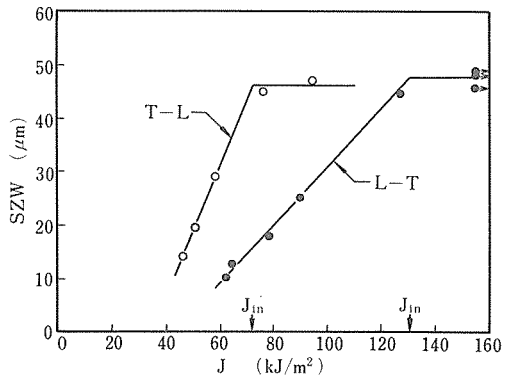


図15　HT60鋼のSZWとJ値の関係

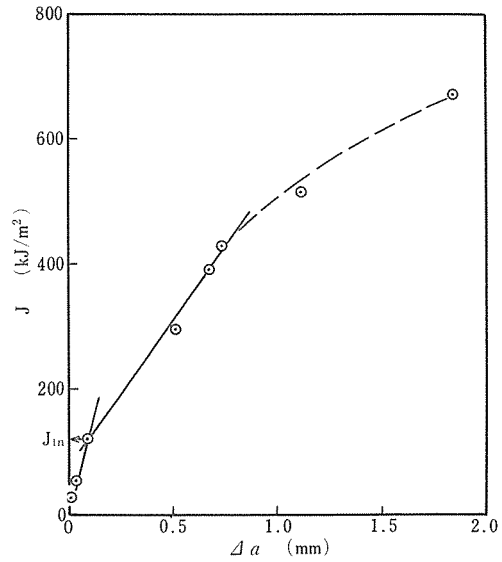


図16　SM50鋼（L－T方位）のR曲線

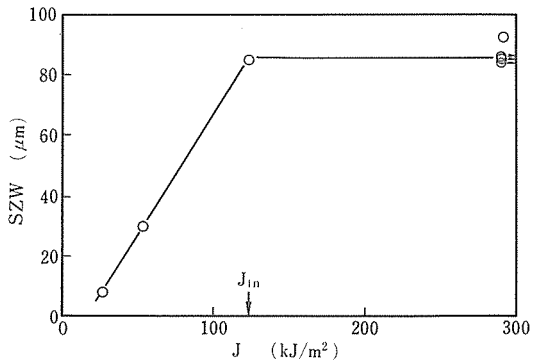


図17　SM50鋼（L－T方位）のSZWとJ値の関係

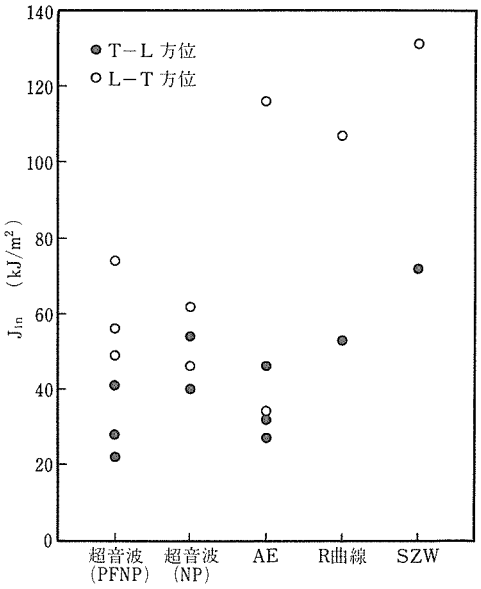


図18 各種の測定方法によるHT60鋼のJ_{in}

程度の差はあるにしても局部的，断続的にき裂は伝ぱする。

ストレッチゾーン法によるJ_{in}はここでは局部的にはむしろき裂伝ぱの遅れた部分について求めた値になるので最も大きい。R曲線法によるJ_{in}は測定範囲内での平均値的な部分のJ_{in}ともいえる。超音波反射法によるJ_{in}は比較的小さい値となった。超音波法はミクロ的な変化をよく検出するので，HT60，L－T方位のもののように予き裂先端に大きなボイドが発生するとエコー高さが増加し，それが見掛け上のJ_{in}を与える。このような局部的なボイドや割れの発生するJ_{in}であるから小さな値となる。また割れのときは割れの発生そのものがばらつくのでJ_{in}もばらついたものになると思われる。2種類の探触子によるJ_{in}の差はこの研究では認められたかった。測定範囲を考慮し適当なビーム太さの探触子を選択すべきである。

AE法によるJ_{in}は超音波反射法によるJ_{in}と同等な小さな値を示し，局部き裂の急速な拡大が超音波法によって検出されるき裂またはボイドの発生時期と同じ時期に起こっていることがわかる。AEの発生特性は材料の種類や強度による差が大きく[7)~9)]，再現性のよい測定法としてはAE法は問題があるといえる。超音波反射法やAE法は材料によってはかなり安全側の値を与えることもあるので注意しなければならない。

4 結 論

60キロ級調質高張力鋼，溶接構造用鋼SM50について超音波エコー高さの変化及びAEの発生特性とき裂伝ぱとの関係を調べ，次の結論を得た。

(1) き裂伝ぱに伴う超音波エコー高さ変化は通常の探触子よりも点集束探触子を用いたほうが大きく，かつき裂面の局部的状態に敏感である。しかし計算機を利用すればいずれもき裂伝ぱ開始点の検出に支障なく使用できる。

(2) 超音波エコー高さは負荷の増加に伴い，急増後比較的ゆるやかな変化をへて再び急増する。この第二次の急増は，予き裂先端においてHT60鋼，き裂面方位T－Lの試験片では微小な局部き裂の伝ぱ，L－T方位の試験片ではボイドの発生に対応していた。

(3) AEによるき裂伝ぱ開始点の検出はSM50鋼ではAEの活動度が小さく不可能であった。HT60鋼の場合にはAEエネルギーの突発的な増加があらわれるが，これは介在物などによる局部的で急速なき裂の拡大によるものと思われる。

(4) 超音波反射法，AE法はミクロ的な変化に敏感であるので本研究ではこれらの方法から求めたJ_{in}は局部的な微小き裂の伝ぱ，ボイドの発生，急速な局部き裂の拡大などに対応するJ_{in}となり，R曲線法やストレッチゾーン法によって求めたJ_{in}より低い値となった。ボイドなどのき裂伝ぱ前段階や局部的なき裂の伝ぱが比較的問題にならず，き裂が単純に伝ぱするとみなされる材料においては，超音波反射法はJ_{in}の測定に有用であろう。

参 考 文 献

1) Rice, J. R.: J. Appl Mech., 35 (1968), 379.
2) Klima, S. J.,: Fisher, D. M. and Buzzard, R. J.: J. Test. Eval., 4 (1976), 397.
3) 平野一美，小林英男，中澤 一：非破壊検査，29 (1980), 198.
4) Williams, R. S.: J. Metals, 31 (1979), 21.
5) Kahn, M. A., Shoji, T., and Takahashi, H.: Proc. 5th Acoustic Emission Symposium, (1980), 395.
6) Salmon Cox, P. H., Reisdorf, B. G. and Pellissier, G. E.: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), 1809.
7) 北川英夫他：AE法による弾塑性破壊靱性試験法の確立，昭和54・55年度文部省科学研究費綜合研究(A)報告書，(1981).
8) 小林英男，安中 嵩ほか：非破壊検査，30 (1981), 853.
9) 布村成具，安中 嵩ほか：非破壊検査，30 (1981), 865.

研　究　発　表

（口　頭）

1）　超音波点集束探触子の弾塑性破壊靱性への適用，安中　嘉，岩尾暢彦，木村勝美，星本健一，武藤　功，福原熙明，松本庄次郎，吉田秀彦，日本非破壊検査協会講演大会，55．10．

（誌　上）

1）　超音波による破壊靱性試験片のき裂伝播開始点の検出，安中　嘉，岩尾暢彦，木村勝美，星本健一，武藤　功，福原熙明，松本庄次郎，吉田秀彦，非破壊検査，31（1982），455．

疲れ破壊のフラクトグラフィによる研究

経常研究
疲れ試験部
西島　敏，増田千利，下平益夫，田中紘一*
昭和53年度～昭和55年度

要　約

機械や構造物が使用中に破壊事故を起こすと，その対策に多大の費用が必要なだけでなく，人命を失ったり，あるいは環境の汚染を生じて大きな社会問題となることも少なくない。このため破壊事故が起こると，その事故原因を解明し，二度と同様な事故が生じないように安全対策が立てられる。

破壊事故調査によく利用される方法の一つにミクロフラクトグラフィがある。これは破断面を電子顕微鏡的尺度で観察し，破面上に残された特徴から破壊機構を調べたり，破壊原因を明らかにする方法である。

実際の機械や構造物が破壊する原因の大半を占めるといわれている疲れ破壊機構，特に環境下における破壊機構をミクロフラクトグラフィ的に明らかにしておくことは破壊事故調査にも役立つと考えられる。

従来，疲れ破面をフラクトグラフィ的に検討した研究は疲れの代表的な破壊機構であるストライエーションに関するものが多く，ほかの破壊機構，特に環境中の破壊機構に関しては，ほとんど実施されていない。

本研究においては，環境中の疲れ破壊機構をフラクトグラフィ的に検討するための第一段階として，まず湿潤大気中の影響について検討した。その結果，作用応力が比較的小さく疲れき裂の伝ぱ速度が小さい，いわゆる低速度領域において特に大気湿度の影響が大きいことを明らかにした。

1　緒　　言

機械や構造物が供用中に破損事故を起こすと，その対策に多大の費用が必要であるばかりでなく，人命を損なったり，あるいは環境汚染を生じて大きな社会問題となることも少なくない。このため破損事故が起こると，その原因を解明し二度と同様な事故が生じないように安全対策が立てられる。

破損事故の原因を調査する手法の中で，よく利用されるものにミクロフラクトグラフィがある。これは材料の破断面を電子顕微鏡的尺度で詳細に観察し，破面に残された特徴から破壊機構を検討したり，破壊原因を推定する手法である。

一般に機械などが破損事故を起こす原因の約80％を疲れ破壊が占めているといわれる[1]が，最近では特に使用環境の影響を受けた疲れ破壊が問題であると認識されている。すなわち，環境下における疲れ破壊機構をミクロフラクトグラフィ的に明らかにしておくことは，機械や構造物の安全性，信頼性にとって重要であるばかりでなく，破壊事故原因調査にも大いに役立つと考えられる。

金属材料において疲れ破壊の最も代表的な機構はストライエーションである。これは応力繰返し1回ごとにき裂が進展した跡で，電子顕微鏡的尺度の縞模様を意味し，その間隔は微視的にみたき裂伝ぱ速度を表わす。ストライエーション間隔 s と巨視的き裂伝ぱ速度 da/dN とは da/dN が0.1～1.0μm/回の範囲ではよく一致する[2]ため，作用応力と da/dN の関係がわかっていれば，破壊事故原因調査の場合に s を調べ，作用応力を推定することが可能である。

da/dN が約0.1μm/回以下及び1.0μm/回以上の範囲では s と da/dN とは通常一致しないが，これは粒

* 現在長岡技術科学大学

界破壊，へき開破壊，ディンプル破壊などのほかの破壊機構が介入するためである。またこれらの破壊機構が起こる力学的条件は，金属組織や環境条件により種々に異なる。このため工学的見地からは各種実用材料の組織や環境条件について破壊機構を調べ，各種フラクトグラフィ的特徴の現われる条件を定量的に明らかにしておくことが重要となる[3]。しかし現状ではこのような意味での定量的検討に利用できるようなフラクトグラフィデータはほとんど整備されていないため，破壊事故の原因調査においてフラクトグラフィは定性的評価の補助手段として利用されているに過ぎない。

本研究では環境中における疲れ破壊機構をフラクトグラフィ的に検討する第一段階として，まず大気湿度の影響について検討した。同時に，環境下の疲れ破壊機構を検討する出発点として，通常の大気環境下における疲れ破壊機構について充分な知見を得ておく必要があるため，これも併行して検討した。

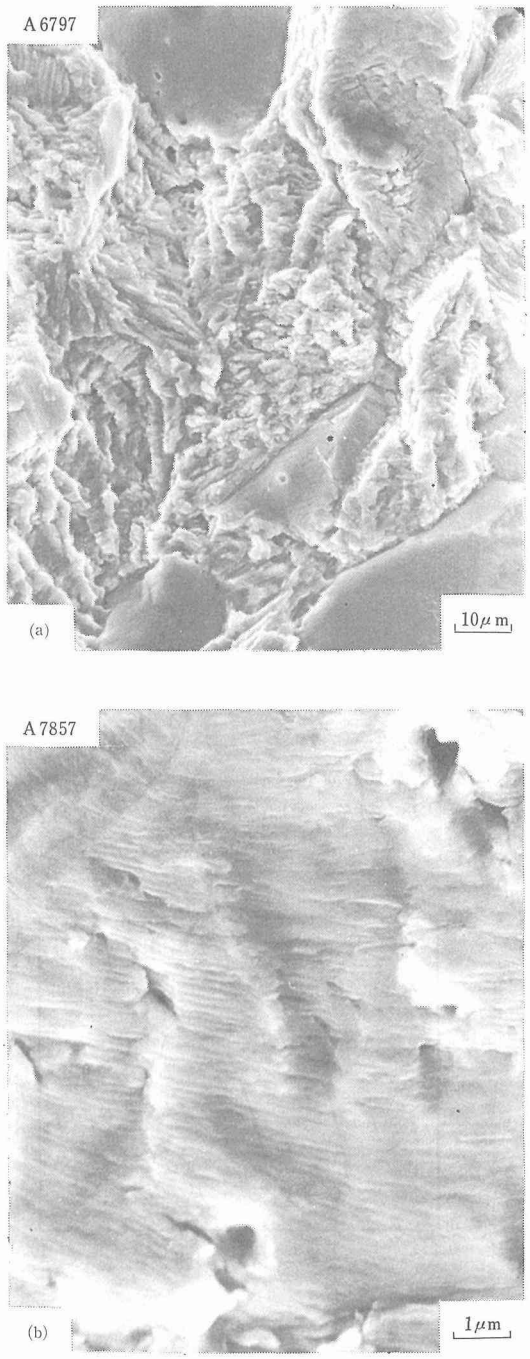
2　鉄鋼材料における疲れフラクトグラフィの一般的傾向

疲れフラクトグラフィの定量化は疲れの代表的な破壊機構であるストライエーションの間隔について行われているものが多く，そのほかの特徴である粒界破面，へき開，ディンプルなどの破面に占める割合（以下破面率と呼ぶ）を調べ，材料の強度レベルとの関連について検討した例は少ない。各特徴の破面率を定量的に求めておくことは，ストライエーション間隔とき裂伝ぱ速度との対応関係及び支配的な破壊機構を検討する上で重要である。

本章においてはまず疲れフラクトグラフィを主に破面率に着目して定量的に取扱い，破壊力学的パラメータとの関係に及ぼす材料の強度レベルの影響について著者らがこれまでに明らかにした結果[4)~6)]を整理する。

2．1　鉄鋼材料の疲れフラクトグラフィ

まず鉄鋼材料における疲れ破面のフラクトグラフィ的特徴について，S25C 鋼焼ならし材を例にとって述べる。**写真1**に示すように疲れ破壊させた破面には粒界破面，ストライエーション，ディンプルなど，破壊機構を異にする特徴が認められる。これらの特徴が現われる力学的条件は材料の組織，応力拡大係数範囲により異なる[4)]。点算法により各特徴の破面率を求め，応力拡大係数範囲ΔKとの関係を調べてみると，ΔKの増加に伴いはじめに粒界破面の破面率は大きいが，やがて減少し，ストライエーションの破面率fsが入れ代りに大きくなる。ΔKが更に増加して不安定破壊条件に近づくとfsが減少し，代りにディンプルの破面率が増加する。すなわちΔKの大きさにより，それぞれの破壊機構が最も支配的な領域があることがわかる。ΔKは巨視的なき裂伝ぱ速度da/dNと対応づけられるが，実際にはこのような各種の破壊機構に対応して



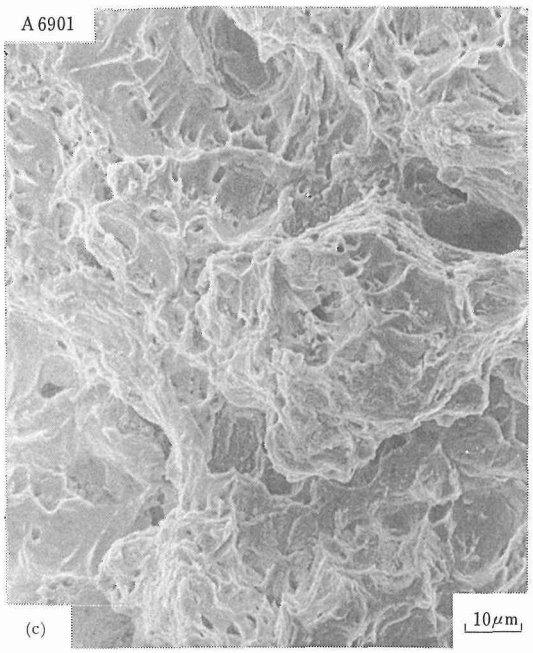


写真1　S25C鋼の疲れフラクトグラフ
(き裂伝ぱ方向は写真上から下)
a) 粒界破面
b) ストライエーション
c) ディンプル

da/dNが定まってくるものと考えるべきである。

2．2　低速度領域における疲れ破壊機構

一般に靱性の高い鉄鋼材料においては疲れき裂伝ぱ速度 $da/dN \leqq 10^{-8}$m/回 の低速度領域では粒界破面が現われる[5]が，ΔKの増加に伴ってda/dNが大きくなるにつれ，ストライエーションにとってかわる。この場合，粒界破面は**図1**に示す疲れき裂先端に形成される繰返し塑性域の寸法ω_cが材料の結晶粒寸法 ρ と同程度のときに，その破面率f_iが最大となる[5]。すなわち，$\omega_c \ll \rho$ ではき裂は材料の微視的な組織の影響を受けつつ伝ぱするが，$\omega_c \gg \rho$ ではもはやその影響は小さく，ρよりもずっと大きな範囲に及ぶ塑性変形を繰返しながらき裂が伝ぱするためで，両者の破壊機構の遷移が生ずる条件の目安として $\omega_c \approx \rho$ と考えられる。

靱性の小さい脆性的な鋼の場合にはf_iがΔKに対し，単調に増加し，$\omega_c < \rho$でも急速破壊へ遷移する場合があった[5]。

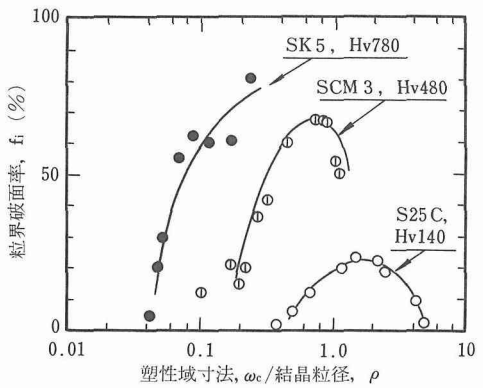


図1　粒界破面率f_iと塑性変形域寸法と結晶粒径との比との関係

2．3　高速度領域における疲れ破壊機構

ΔKが大きく，疲れき裂伝ぱ速度 da/dNが大きくなると，ディンプルやへき開などの不安定破壊の特徴が現われ，$da/dN > s$となりやすいことが知られている[7]。しかしき裂先端の小規模降伏条件が充分に満されるならば，da/dN と s は基本的に一致すると考えてよい。**図2**は幅400mmのSM58Q鋼大型試験片によるデータ[6]であるが，従来より約100倍の高速度領域においても写真1(b)と同じ機構により形成されたストライエーションが確認され，da/dN と s は良く一致している。なお図中，破線は従来報告されているデータの範囲で，大型試験片による今回のデータはその延長上にある。

2．4　小　　括

第2章では鉄鋼材料の疲れフラクトグラフィに関する定量的なデータの取扱いと，破壊機構及び巨視的き裂伝ぱ特性との関連について簡単にまとめた。フラクトグラフィの定量的データとしては，ストライエーション間隔のほかに各特徴の面積率を取扱うのが適当で

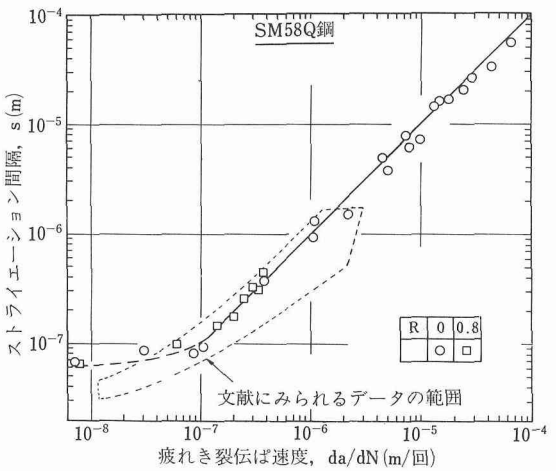


図2　SM58Q鋼のストライエーション間隔とda/dNとの関係

あることが明らかになったが，実際にはこれらの量は不可避的にかなりのばらつきを伴うものである。この意味で，今後フラクトグラフィデータの定量的取扱いが普及するためには，ある程度多量のデータの統計的取扱いが前提となろうし，そのためには電算機などによる画像処理も取入れるなど，破面解析の自動化を推進する必要があると考えている。

3　疲れき裂伝ぱ特性と破壊機構との関連

航空機，橋梁，原子炉など安全性が特に要求される構造物では部材中にすでにき裂が存在すると仮定して寿命設計を行ったり，保守，点検期間を決定したりする。このため疲れき裂伝ぱ特性データの必要性が増しており，種々の報告がある。材料の疲れき裂伝ぱ特性はもちろん破壊機構と密接に関連するものであるが，破壊機構はまた金属組織によっても異なるため，入手できる限りの文献から材種，金属組織別にデータを抽出して，フラクトグラフィの立場から整理を試みた[8)9)]。

3．1　疲れき裂伝ぱ曲線の枢軸点

フラクトグラフィ的情報を含んだ疲れき裂伝ぱ特性に関する報告は，調べてみるとあまり多くない。その中でも比較的データの多い鉄鋼材料の場合をとりあげて，疲れき裂伝ぱ特性と破壊機構との関連について説明する。

一般に疲れき裂伝ぱ速度 da/dN は応力拡大係数範囲 ΔK に関し，

$$\frac{da}{dN}=C(\Delta K)^m \quad \cdots\cdots (1)$$

なる Paris 則で表わされる関係をもつ。ここでCとmは定数であるが，多くのデータを整理してみるとCとmの間には，

$$C=\frac{A}{(\Delta K_0)^m} \quad \cdots\cdots (2)$$

なる関係のある[10)]ことが知られている（A，ΔK_0 は定数）。図3は応力比 $R\approx 0$ におけるフェライト・パーライト組織及び高温焼もどしマルテンサイト組織をもつ延性的な鋼について式(2)の関係を調べたものである。このような関係は材種や金属組織により少しずつ異なり，例えば低温焼もどしマルテンサイト組織の鋼では A，ΔK_0 ともに図3の値より，やや小さめの値をとる。式(1)，(2)から

$$\frac{da}{dN}=A\left(\frac{\Delta K}{\Delta K_0}\right)^m \quad \cdots\cdots (3)$$

となるが，これからわかるようにき裂伝ぱ速度は，$\Delta K=\Delta K_0$ において $da/dN=A$ なる値をとる。すなわちParis 則の式(1)は両対数紙上で勾配mの直線を表わしているが，それは常に（ΔK_0，A）なる点を通る性質をもっている。この場合，この点（ΔK_0，A）を枢軸点と呼ぶことにする。

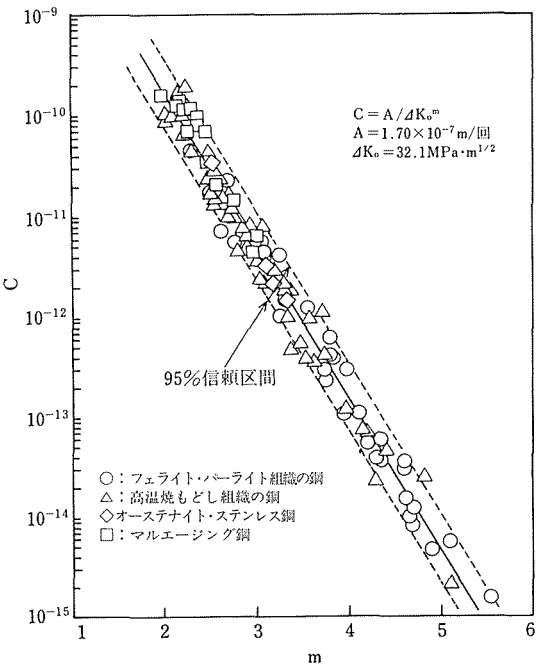


図3　フェライト・パーライト組織及び高温焼もどし組織の鋼のC-m関係

3．2　疲れき裂伝ぱ曲線と支配的な破壊機構

図4に高温焼もどしマルテンサイト組織の鋼について，支配的な破壊機構がストライエーションであることが明らかなき裂伝ぱ曲線の範囲を示す。各曲線とも図示の範囲より低速度側では粒界破壊，高速度側ではディンプルなど別の破壊機構に遷移するため，ストライエーション機構が支配するき裂伝ぱは，全体としてほぼ点線の領域内に集中している。そして前述の枢軸点（ΔK_0，A）はちょうどその中心に位置することがわかる（⊗印）。

図5は同じく高温焼もどしマルテンサイト組織の鋼について，支配的な破壊機構が粒界破壊の場合のき裂伝ぱ曲線の範囲[8)]を示す。各曲線上の記号は粒界破面の破面率 f_i が最大となる点と，その程度を表わしており，▽は5～20%，○は20～30%，△は30～40%，□は40～50%を示している。図4と比較すれば，この場合，粒界破壊によるき裂伝ぱは，ストライエーションによる伝ぱより明らかに低速度側で主として起こって

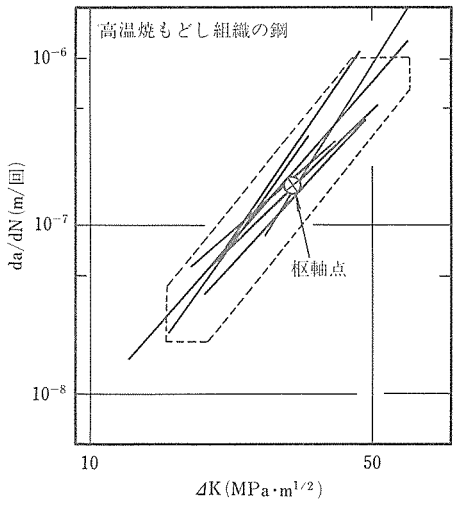


図4　ストライエーション機構によるき裂伝ぱ曲線の範囲
（高温焼もどし組織の鋼の場合）

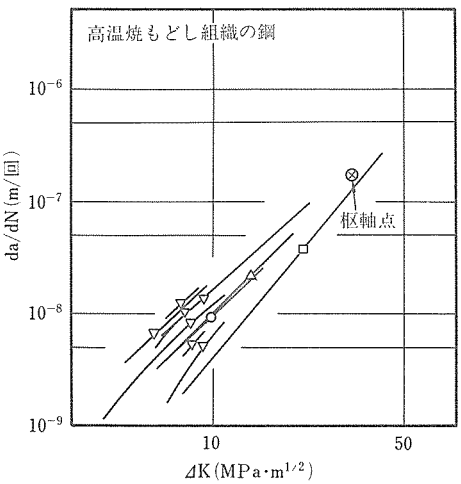


図5　粒界破壊機構によるき裂伝ぱ曲線の範囲
（高温焼もどし組織の鋼の場合）

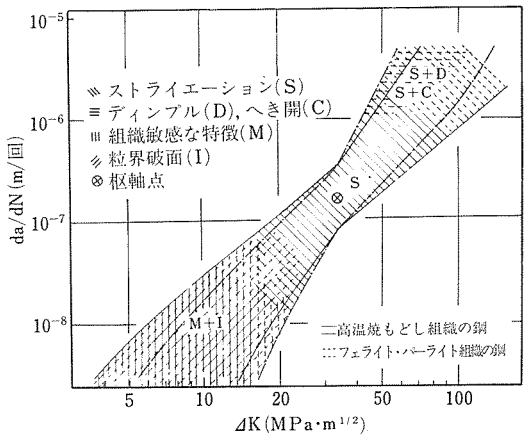
いることがわかる。

同様な検討を更に多くの材料の種類について行ってみると，アルミニウム及びチタン合金の場合，枢軸点を中心とする伝ぱ速度領域では，高温焼もどしマルテンサイト組織の鋼と同様，支配的な破壊機構はストライエーションであるが，それ以下の低速度領域ではそれぞれ結晶学的特徴またはへき開破壊であって，鉄鋼材料の場合と異なる[9]。また低温焼もどしマルテンサイト組織の鋼では，枢軸点より速い伝ぱ速度領域でも粒界破壊が支配的な場合があり，き裂の伝ぱ速度はストライエーション機構の場合より速くなる[8]。

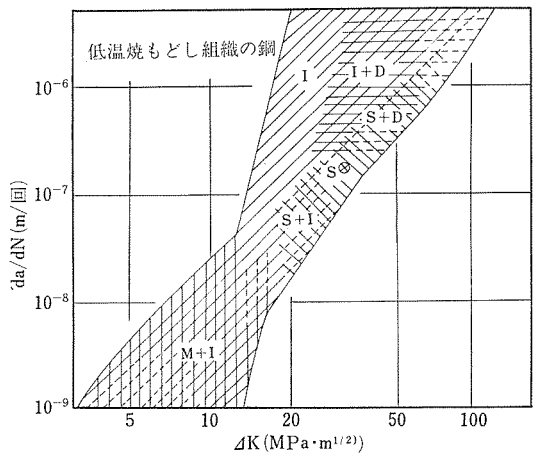
3．3　疲れ破壊機構図

前節において検討した各疲れ破壊機構の支配的な領域を，疲れき裂伝ぱ曲線のもつ一般的傾向と関連づけて示すと図6のようになる。この様な表示は疲れき裂伝ぱ特性の比較や材料特性の理解に役立つと考えられる。この意味でAshby[11]の提案にならい，これを疲れ破壊機構図と呼ぶことにした。

ここで図6を作った過程を説明しておく。まず，図3のような解析から枢軸点（ΔK_0，A）におけるAの95%信頼区間を求めて，統計的なき裂伝ぱ曲線の範囲を決める。そして図4，5のような支配的な破壊機構の分析結果を基にして各破壊機構の現われる領域を区

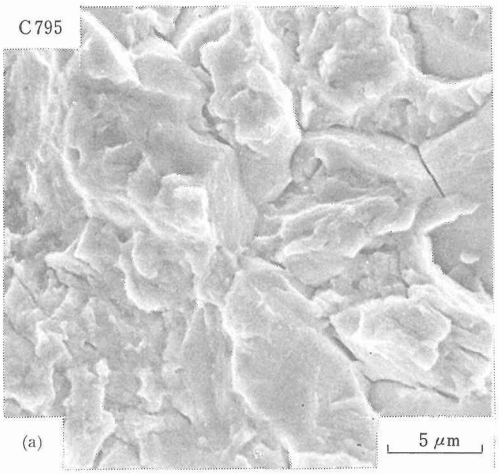


a）フェライト・パーライト組織，高温焼もどし組織の鋼

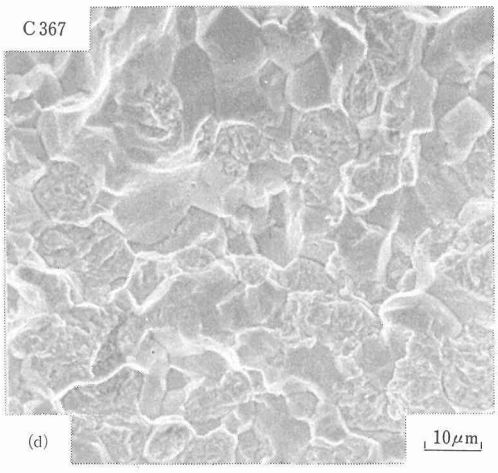


b）低温焼もどし組織の鋼

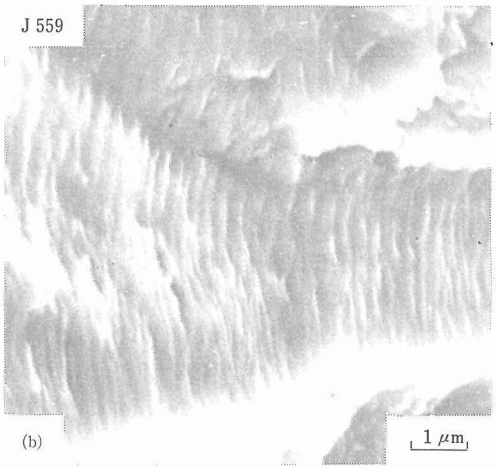
図6　疲れ破壊機構図



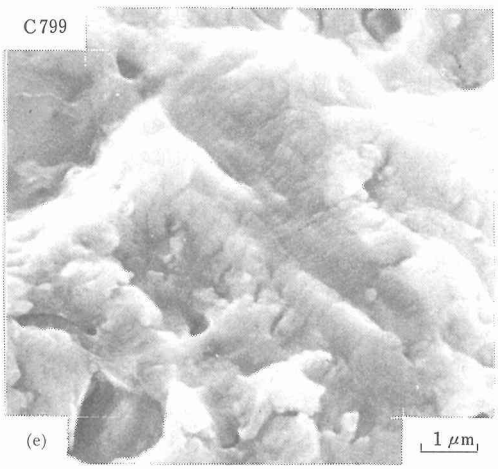
a）粒界破面（高温焼もどし組織の鋼，低da/dN）



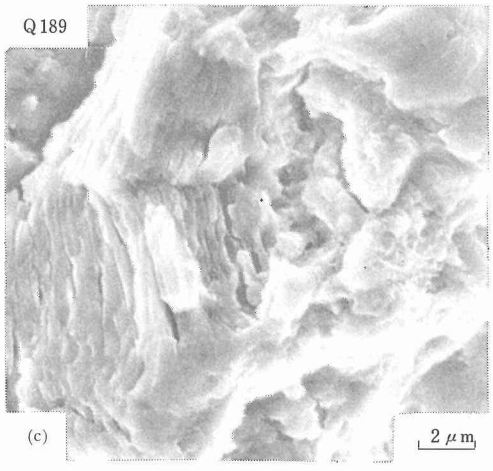
d）粒界破面（低温焼もどし組織の鋼，低da/dN）



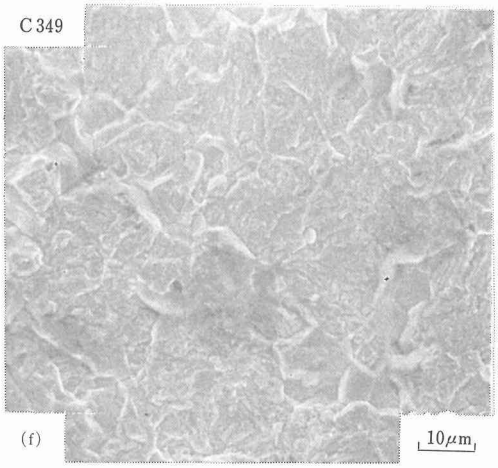
b）ストライエーション（高温焼もどし組織の鋼，中da/dN）



e）ストライエーション（低温焼もどし組織の鋼，中da/dN）



c）ディンプル（高温焼もどし組織の鋼，高da/dN）



f）粒界破面（低温焼もどし組織の鋼，高da/dN）

写真2　疲れ破壊機構図における代表的なフラクトグラフィ的特徴

分した。図6で実線は対応するフラクトグラフィ的特徴の破面率が20%以上の領域を示し，それ以下か単にその特徴が存在するとしか言えない領域を破線で示した。図中には代表的な破壊機構の別を記号で示してあるが，それらの例を**写真2**に示す。

これからわかることをまとめると以下のようになる。

(1) 広範囲の材料について疲れき裂伝ぱ曲線の枢軸点を中心とする領域では，ストライエーションが最も支配的な破壊機構で，き裂伝ぱ曲線のばらつきは最も小さい。鋼においてはこの枢軸点はほぼ（$32MPa\cdot m^{1/2}$, 1.7×10^{-7}m/回）付近である。

(2) しかし特に脆性的な低温焼もどしマルテンサイト組織の鋼で，破壊靱性の小さい場合には，枢軸点でも粒界破壊が混入するため，き裂伝ぱが著しく加速され，式(1)におけるmの値は大きくなる。このような材料のき裂伝ぱ曲線は前記の枢軸点は通らない。

(3) 枢軸点以下の低速度領域では，粒界破面及び金属組織に対応した特徴などの組織敏感な破壊機構が支配的となり，き裂伝ぱ曲線は組織の影響を受けて変化する。この領域では4節で述べる環境の影響も重要と考えられる。

(4) 枢軸点以上の高伝ぱ速度領域では，延性材料では不安定破壊に近づくにつれ，ディンプルないしへき開破壊が，また脆性材料では粒界破壊が支配的となり，き裂伝ぱは加速される。

アルミニウム合金やチタン合金も加えて検討してみると，ストライエーション破壊が最も優勢に作用する枢軸点においては材料によらず，き裂伝ぱ速度 da/dN は原子間隔b（ここではバーガース・ベクトルの大きさ）の約10^3倍となっており，応力拡大係数範囲 ΔK は基準値 $E\sqrt{b}$（E：ヤング率）の約10倍に相当するようであった。またこの結果から，ストライエーション形成機構の物理的側面についても考察を行った[9]。

3．4 小　括

疲れ破面に残されるフラクトグラフィ的情報を，主としてその破面率に注目し，文献に報告された広範囲の材料，力学的条件について検討した。そして各条件における支配的な破壊機構を求めると共に，疲れき裂伝ぱ曲線のもつ一般的傾向と破壊機構を関連づけ，金属組織の異なる材料区分ごとに疲れ破壊機構図を作製した。

この結果は材料により差異のある疲れき裂伝ぱ特性の理解を深めることに効果があり，また今後の事故原因調査にも役立つと考えられる。現段階ではこの解析に環境効果を考慮するまでに至らなかったが，今後データの蓄積によっては同様の検討を行うことも有意義と考えられる。

4　疲れ破壊機構におよぼす大気湿度の影響

一般に材料の疲れき裂伝ぱ特性は環境の影響を受け，特に破壊までの時間が長い低速度領域において，その影響が大きいと考えられる。鉄鋼材料の低速度領域では大気中の疲れにおいても粒界破壊が現われることはすでに述べたが，この意味では粒界破壊機構に対する環境の影響を考慮する必要があると思われる。しかし粒界破壊機構に及ぼす大気環境の影響についても，まだほとんど検討されていないため，まず環境効果の検討の基礎として，大気中の湿度をとりあげ，実験的検討を行った。

4．1 実験方法

供試材としては，前章の結果から粒界破面の現われ方に組織や強度の依存性があることにも留意して，組織，強度レベルの異なる炭素鋼及び低合金鋼を用いることとした。また環境としては相対湿度95%以上の湿潤大気，及び約3 ppmの乾燥大気を用い，これを一定流速で流した槽内にCT型試験片を入れて疲れき裂伝ぱ試験を行い，破面をフラクトグラフィ的に調べた。

4．2 疲れき裂伝ぱ特性

図7にSNCM439鋼600℃調質材の疲れき裂伝ぱ特性を示す。き裂伝ぱ速度 da/dN が10^{-8}m/回以下の領域では，応力比Rによらず，湿潤大気中のほうがき裂伝ぱが遅くなる傾向がある。しかし $da/dN>10^{-8}$m/回の領域では逆に湿潤大気中のほうが速い。

いま，図7の結果から $da/dN=10^{-10}$m/回における ΔK 値を下限値 ΔK_{th} とみなすことにし，R比に対する変化を調べると，**図8**のようになる。本実験の範囲では，材料，環境によらず高R比側で ΔK_{th} が小さくなる傾向がある。また環境の影響についてみると，ΔK_{th} は材料によらず湿潤大気中のほうが全体に高めであるが，S15C鋼のほうがSNCM439鋼に比べ一般に大きいことがわかる。

4．2 フラクトグラフィ

SNCM439鋼600℃調質材の疲れフラクトグラフィについて述べる。$da/dN\lesssim5\times10^{-8}$m/回の範囲では，湿潤大気のR＝0.1の場合，**写真3**(a)に示すように粒界破面と，上下部分に黒い酸化物がみられる。高倍率で観察すると，写真(b)に示すように粒界破面上には微細な凹凸ないしは付着物が認められることがあった。R＝0.5の場合写真(c)に示すように組織敏感な特徴がみられ，粒界破面は認められなかった。この他に酸化物

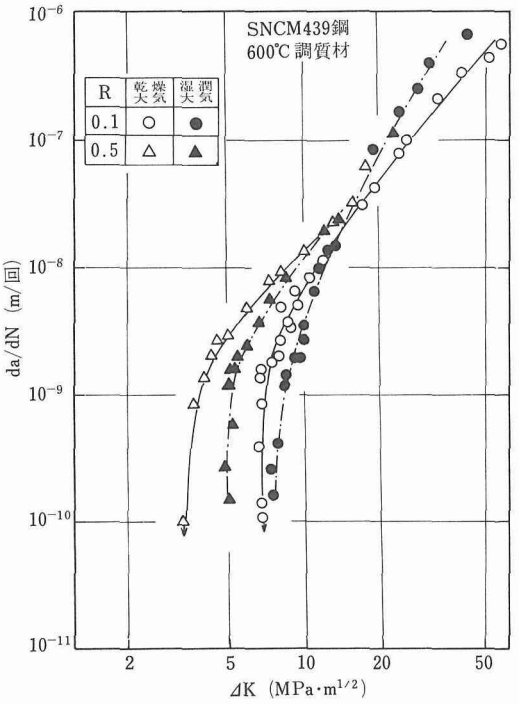


図7　SNCM 439鋼600℃調質材の疲れき裂伝ぱ特性

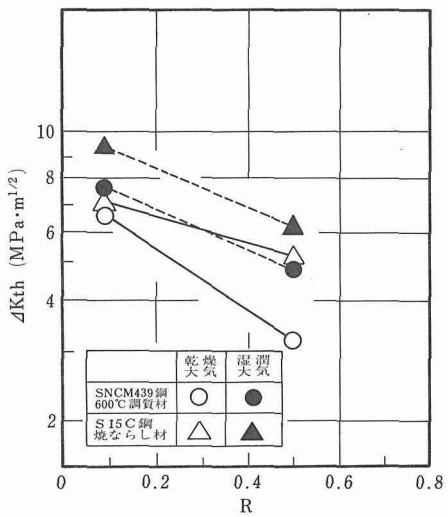
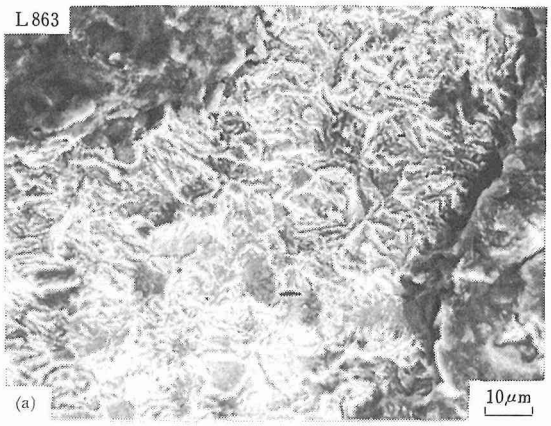


図8　下界限応力拡大係数範囲ΔK_{th}の応力比依存性

が認められた。

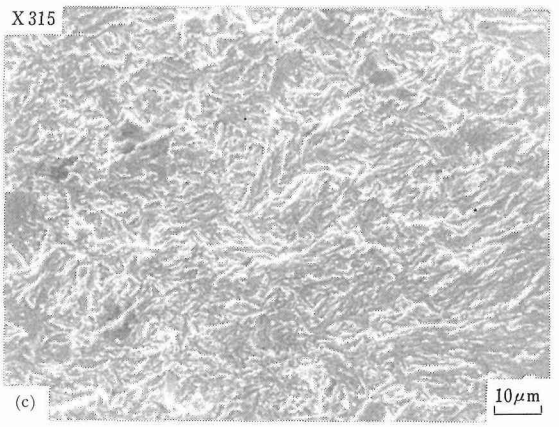
乾燥大気のR＝0.1の場合，写真(d)に示すように組織敏感な特徴が支配的で，酸化物はほとんどみられなかった。この傾向はR＝0.5の場合も同様であった。



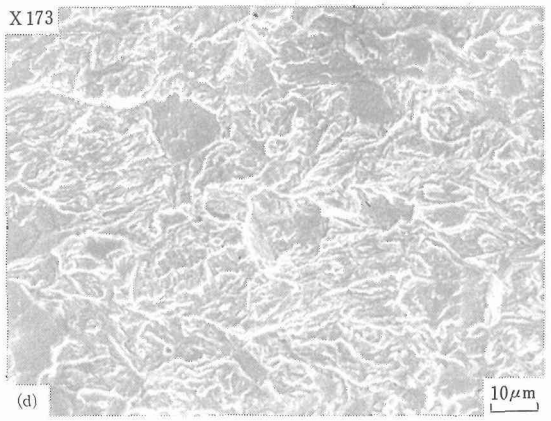
a）湿潤大気中，R＝0.1，$da/dN=2\times10^{-9}$m/回



b）湿潤大気中，R＝0.1，$da/dN=5\times10^{-9}$m/回



c）湿潤大気中，R＝0.5，$da/dN=6.5\times10^{-9}$m/回



d）乾燥大気中，R=0.1，$da/dN=6.5\times10^{-9}$m/回

写真3　SNCM439鋼600℃調質材の疲れフラクトグラフ

$da/dN>5\times10^{-8}$m/回の範囲では試験条件によらずストライエーションがみられた。

以上の疲れ破面のフラクトグラフィ的特徴の現われるda/dNの範囲，試験条件に対する傾向は，S15C鋼の場合もほぼ同様であった。

実験範囲における粒界破面率f_iの応力拡大係数範囲ΔKに対する変化を**図9**に示す。S15C鋼及びSNCM439鋼600℃調質材の湿潤大気，R=0.1の場合にのみf_iがΔKに対し最大値を示す傾向があるが，その他の試験条件の場合にはf_iは小さく，ΔK依存性は明りょうではない。

f_iが最大となるΔK値について，塑性域寸法と結晶粒径との比を求めると，S15C鋼，SNCM鋼でそれぞれ約1.2，0.3となっていた。

4．3　疲れき裂伝ぱ特性に及ぼす大気湿度の影響

一般に応力比の異なる場合の疲れき裂伝ぱ速度da/dNはき裂先端が開いているときの応力拡大係数範囲ΔK_{eff}によって一律に整理され，両対数紙上でda/dN-ΔK_{eff}関係は試験条件によらず一本の直線で表わすことが可能であるといわれている[12]。ここで$\Delta K_{eff}=K_{max}-K_{closure}$で，$K_{max}$，$K_{closure}$はそれぞれ最大荷重またはき裂が開口を開始する時の荷重から求まる応力拡大係数である。$K_{closure}$はき裂先端における材料の塑性変形や環境の影響により異なり，この場合，降伏点の低いS15C鋼はSNCM鋼より$K_{closure}$が高く，また破面に著しい酸化物を生ずれば$K_{closure}$が上昇すると考えられる。すなわち，乾燥大気中では破面に酸化物を生じないので，$K_{closure}$は材料の塑性変形のみによって決まり，S15C鋼のほうがSNCM鋼より高い$K_{closure}$となるためき裂伝ぱ速度も遅くなる。しかし湿潤大気中では塑性変形のほかに酸化物の生成によっても$K_{closure}$は上昇するため，乾燥大気中に比べ，き裂伝ぱ速度は更に遅くなる。また応力比を高めて機械的に$K_{closure}$を下げれば，当然ΔK_{eff}は大きくなり，き裂伝ぱ速度は速くなると考え得る。

鉄鋼材料についてはガス環境[13]，水環境[14]及び高温環境中[15]においても破面に形成される酸化物により$K_{closure}$が上昇し，き裂伝ぱ速度が遅くなる現象が報告されているが，フラクトグラフィの詳細については不明の点が多く，今後の問題と考えられる。

4．4　粒界破壊機構の検討

粒界破壊は湿潤大気中の応力比Rが0.1の場合にのみ顕著に認められるが，そのほかの試験条件の場合はほとんどみられなかった。そこで，S15C鋼でf_iが最大となる条件$\Delta K=10.8$MPa·m$^{1/2}$のときに試験を中断し，試験片を液体窒素中で強制的に破断させ，フラクトグラフィ的に調べた。

この場合，$da/dN\cong2\times10^{-9}$m/回から，き裂が0.1mm伝ぱした後，$da/dN\cong1\times10^{-11}$m/回のほとんど伝ぱしない状態まで試験されているが，き裂はパーライトとフェライトの境界あるいはフェライト内をジグザ

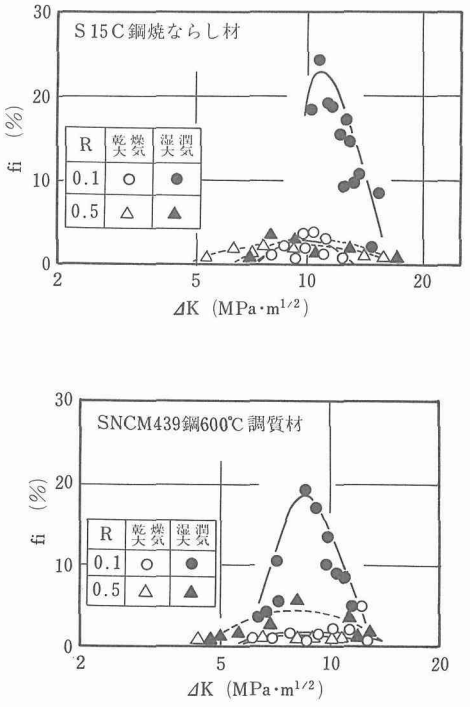


図9　粒界破面率f_iの応力拡大係数範囲ΔK依存性

グに伝ぱしていた。破面を観察すると，**写真4**に示すように細かい酸化物でおおわれており，き裂の前縁はかなり不規則であって，へき開破壊の状況からすると，それは結晶粒ごとのき裂伝ぱの遅速によって生じているようである。更に断面観察の結果，環境の影響下で形成された疲れき裂先端には，結晶の境界の割れが見い出される場合があった[16]。

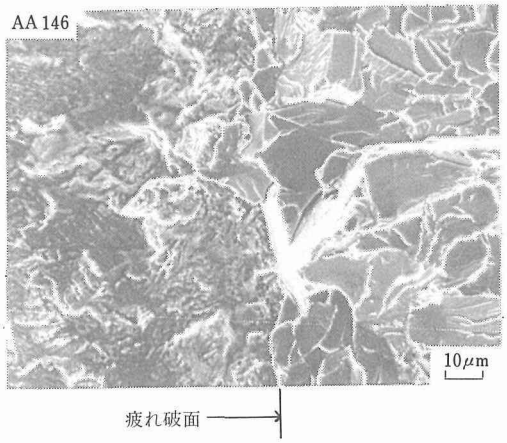


写真4　疲れき裂の前縁の観察（S15C鋼の湿潤大気，R＝0.1の場合）

き裂伝ぱ速度が非常に遅いき裂の先端部では，辷り面の酸化が起こりやすいと考えられるが，これがき裂の経路を支配するものとすれば，特に辷りが結晶境界に集中する場合に粒界破壊を生じやすいと思われる。き裂先端の塑性変形域の寸法が結晶粒オーダとなるときに粒界破壊が最も現われやすいという事実は，このような考えと矛循しない。また高R比の下では粒界破面がほとんど認められなかったが，塑性変形域寸法が結晶粒オーダとなるときの da/dN がはるかに大きいため，酸化に必要な時間が充分でないと考えれば理解できる。辷りの酸化がき裂進展経路に影響するというこの仮説は腐食疲れき裂の形態を説明するのにも有効[17]であるが，今後更に広範囲の検討が必要と考えられる。

4．5　小　括

材料の組織，強度レベルの異なる鉄鋼材料を用いて，低き裂伝ぱ速度領域における疲れ破壊機構に及ぼす大気湿度の影響について検討し，疲れき裂伝ぱ速度に対する $K_{closure}$ の重要性と，新しい粒界破壊機構の考え方を提案した。

5　結　　論

本研究は疲れ破面をフラクトグラフィ的に調べ，特に環境の影響下における材料の破壊機構を明らかにすることを目的とした。

このため環境の影響を調べる第一段階として，まず湿潤大気を選び，鉄鋼材料の低速度領域における疲れ破壊機構をフラクトグラフィ的に調べた。また環境中における疲れ破壊機構を検討する際の基礎資料として，大気中における疲れ破壊機構を定量的なフラクトグラフィデータに基づいて検討し，疲れき裂伝ぱ曲線のもつ一般的傾向を破壊機構と関連づけて調べた。

湿潤環境中の疲れ破壊機構を検討した結果，湿潤大気中の場合，破面上に形成される酸化物により，き裂先端の開口を開始するときの $K_{closure}$ が上昇するため，乾燥大気中に比べ，疲れき裂伝ぱ速度が遅くなり，ΔK_{th} 値も大きくなることを明らかにした。破面の詳細な観察結果から，湿潤大気中のR＝0.1の場合にのみ粒界破壊が認められ，その破面率は ΔK に対し最大値を示すことがわかった。更に粒界破壊機構について検討した結果，き裂伝ぱ速度が遅いき裂先端部では辷りの酸化が起こりやすいと考え，特に辷りが結晶境界に集中する場合に粒界破壊を生じるという，新しい粒界破壊機構の考え方を提案した。

大気中で試験された疲れ破面の定量的なフラクトグラフィデータを基にストライエーションから粒界破壊へ機構が遷移する力学的条件および高速度領域におけるストライエーション形成機構を明らかにした。これらの結果と文献から得られたデータを併せて鉄鋼材料，アルミニウム合金及びチタン合金について，疲れき裂伝ぱ曲線のもつ一般的傾向を破壊機構と関連づけた疲れ破壊機構図を作製し，材料の組織及び材種間で比較検討した。靱性が大きい材料の場合，き裂伝ぱ曲線が交差する枢軸点が存在し，それを中心とする速度領域ではストライエーションが，それ以下では粒界破壊などの組織敏感な特徴が，またそれ以上では不安定破壊が支配的であった。靱性が小さい場合には上記の枢軸点を中心とする伝ぱ速度領域でも粒界破壊が支配的となる場合があるが，この場合Parisの則の m 値は大きくなる。

疲れ寿命の大部分を占める低き裂伝ぱ速度領域において現われる微視組織に敏感な特徴に関する定量的なフラクトグラフィデータが不足していることがわかった。この速度領域における疲れき裂伝ぱ特性及び破壊機構に環境の影響があるため，今後環境を制御した条件で，材料，組織を変えて試験を行い，破面をフラクトグラフィ的に検討し，破壊機構を明らかにすることが重要と考えられた。特に破壊事故調査への応用を考

えると，環境を考慮した疲れ破壊機構図の作製が有益となろう。

疲れ破壊機構を検討する場合，フラクトグラフィデータを定量的に取扱うのが適当であることが明らかとなったが，実際にはこれらの量には不可避的なばらつきを伴い，フラクトグラフィデータの定量的取扱いが普及するためには，ある程度多量データの統計的な取扱いが前提となろうし，そのためには電算機などによる画像処理も取り入れるなど，破面解析の自動化を推進する必要があると考えられる。

疲れ破壊のフラクトグラフィによる研究を行ううえで，実際の破壊事故破面を研究することは，非常に有意義である。この見地から著者らは公式要請による事故調査などには積極的に応じており，本テーマの範囲においても8件の受託鑑定を行い，公式報告[18)~23)]したことを付記する。

参考文献

1）喜多　清，清重正典，富永昌武：第1回フラクトグラフィと事故解析に関するシンポジウム論文集，(1974)，第18章，1，日本高圧力技術協会．
2）「フラクトグラフィ分科会成果報告集」，日本機械学会編，(1973)，4．
3）西島　敏，下平益夫，増田千利：金属材料技術研究所報告集，1(1981)，238．
4）増田千利，西島　敏：材料，27 (1978)，569．
5）増田千利，西島　敏：材料，27 (1978)，59．
6）Masuda, C., Ohta, A., Nishijima, S. and Sasaki, E. : J. Mat. Sci., 15 (1980), 1663.
7）Broke, D. : Proc. 2nd Int. Conf. in Fracture, (1969), 754.
8）増田千利，田中紘一，西島　敏：日本機械学会論文集，46－403，(1980)，247．
9）増田千利，田中紘一，西島　敏：日本機械学会論文集，48－429，(1982)，548．
10）北川英夫：日本機械学会誌，75 (1972) 70.
11）Ashby, M. F. : Proc. ICF4 Fracture, Waterloo, 1 (1977), 1.
12）Elber, W. : ASTM STP, 486, (1971), 230.
13）Suresh, S., Zamiski, C. F. and Ritchie, R. O. : Met. Trans., 12A, (1981), 1435.
14）遠藤吉郎，駒井謙治郎，大西一男：材料，17 (1968)，160．
15）金沢健二，山口弘二，鈴木直之，佐藤守夫；第20回シンポジウム「材料及び構造物の破壊と強度評価」日本機械学会講演論文集，810－7，(1981)，225．
16）増田千利，西島　敏：未発表データ．
17）増田千利，西島　敏，住吉英志，金尾正雄：昭和57年11月，日本材料学会第16回疲労シンポジウムで発表．
18）西島　敏，下平益夫：NRIM－C－52－4，(昭53.4)，13p.
19）西島　敏，下平益夫：NRIM－C－53－1，(昭53.8)，11p.
20）西島　敏，下平益夫：NRIM－C－53－2，(昭54.2)，12p.
21）青木孝夫，須藤恵美子，石原只雄，岩尾暢彦，西島　敏：NRIM－C－54－2，(昭54.6)，14p
22）西島　敏，下平益夫：NRIM－C－54－3，(昭54.8)，11p.
23）西島　敏，下平益夫：NRIM－C－54－4，(昭54.10)，9p.

研究発表

（口頭）

1）SB49鋼のき裂伝ぱ特性に及ぼす異方性の影響，増田千利，西島　敏，日本鉄鋼協会第96回講演大会，53．10．
2）疲労破壊機構図，第1報－鋼の疲れき裂伝ぱ式の一般的な傾向，田中紘一，日本機械学会第56回全国大会学術講演会，53．10．
3）疲労破壊機構図作製の試み，第2報－破面と指数mとの関係，増田千利，田中紘一，西島　敏，日本機械学会第56回全国大会学術講演会，53．10．
4）疲労破壊機構図作成の試み，第3報－鋼の疲労き裂伝ぱ特性の破壊機構と冶金学的組織による分類，増田千利，田中紘一，西島　敏，日本機械学会第57期全国大会学術講演会，54．4．
5）疲労破壊機構図作製の試み，第4報－枢軸点Pdに対する検討，増田千利，田中紘一，西島　敏，日本機械学会第57期全国大会学術講演会，54．4．
6）疲労破壊機械図作製の試み，第5報－応力比の影響，増田千利，田中紘一，西島　敏，日本機械学会第58期全国大会学術講演会，54．10．
7）疲れき裂伝ぱ線図における枢軸点の意味，第1報－鋼の疲れき裂伝ぱ特性と破壊機構との関連，田中紘一，増田千利，西島　敏，日本鉄鋼協会第97回講演大会，54．4．
8）疲れき裂伝ぱ特性に及ぼす冶金学的組織の影響，第2報－鋼の疲れき裂伝ぱ特性と破壊機構との関連，増田千利，田中紘一，西島　敏，日本鉄鋼協会第97回講演大会，54．4．
9）疲れき裂伝ぱ特性に及ぼす応力比の影響，第3報－鋼の疲れき裂伝ぱ特性と破壊機構との関連，増田千利，田中紘一，西島　敏，日本鉄鋼協会第97回講演大会，54．4．
10）Analysis of Fatigue Crack Growth Data for Various Steels with Special Reference to Fracture Mechanics and Mctullugical Structures, Tanaka, K., Masuda, C., and Nishijima, S., Pro. Int. Conf. Fatigue '81, (1981), 450.
11）アルミニウム合金，チタン合金における疲れき裂伝ぱ特性と破壊機構との関連，増田千利，田中紘一，西島　敏，日本機械学会開西支部第56期定時総会講演会，56．3．
12）浸炭材の疲れ破壊のフラクトグラフィ的検討，増田千利，下平益夫，西島　敏，日本鉄鋼協会第101回講演大会，56．4．
13）浸炭材のフィッシュアイ破面の破壊力学的検討，増田千利，西島　敏，石井　明，住吉英志，日本鉄鋼協会第102回講演大会，56．11．
14）湿潤大気中における鋼の疲れき裂伝ぱのフラクトグラフィ的検討，増田千利，西島　敏，日本機械学会第59期全国大会講演会，56.10．
15）累積損傷則に基づいて予測した鋼の疲労き裂伝ぱ速度，田中紘一，増田千利，日本機械学会第59期全国大会講演会，56．10．
16）鋼の疲れき裂伝ぱとフラクトグラフに及ぼす試験雰囲気の影響」，増田千利，西島　敏，住吉英志，日本鉄鋼協会第103

回講演大会，57．4．及び日本材料学会第3回フラクトグラフィシンポジウム，57．5．
17）浸炭材の疲労におけるフィッシュアイ形成について，増田千利，西島　敏，下平益夫，日本機械学会関西支部第57期定時総会講演会，57．3．

（誌上）

1）熱処理鋼における疲れフラクトグラフの定量的検討，増田千利，西島　敏，材料，27（1978），569．
2）鋼の疲労破壊機構の冶金学的組織による分類，増田千利，田中紘一，西島　敏，日本機械学論文集，46－403,(1980)，247．
3）Fatigue Striation in a Wide Range of Crack Propagation Rates up to 70μm in a Ductile Structural Steel, Masuda, C., Ohta, A., Nishijima, S. and Sasaki, E., J. Mat. Sci., 15 (1980), 1663.
4）アルミニウム合金A5083溶接継手の疲れフラクトグラフ，増田千利，西島　敏，下平益夫，材料，30（1981），816．
5）The Generalized Relationship between the Parameters C and m of Paris' Law for Fatique Crack Growths, Tanaka, K., Masuda, C., and Nishijima, S., Scripta Met, 15 (1981), 259.
6）アルミニウム合金，チタン合金における疲労き裂伝ぱ特性とと破壊機構との関連，増田千利，田中紘一，西島　敏，日本機械学会論文集，48－429，(1982)，548．
7）Quantitative Arabysis of Fatigue Fractographs for Some Heat Treated Steels, Masuda, C., and Nishijima, C., Trans NRIM, 24 (1982) 10
8）Fractographic Study on Fatigue fracture of Low da/dN values for Some Heat Treated Steels, Masuda, C., and Nishijima, S., Trans. NRIM 投稿中．
9）フラクトグラフィによる重要破壊事故の原因調査，西島　敏，下平益夫，増田千利，金属材料技術研究所告集，(1981)，238．
10）浸炭材の疲労におけるフィッシュアイ形成について，増田千利，西島　敏，下平益夫，日本機械学会論文集，49(1983)．

材料試験用ナトリウムループの試作

原子炉材料研究部
鈴木　正，平野敏幸，武藤　功，
材料強さ研究部
吉田平太郎
動力炉・核燃料開発事業団　高速増殖炉開発本部
小林大機*，石田泰一**

要　約

高速増殖炉燃料被覆管及びダクト用の新しい合金の炉心を模擬した流動ナトリウム中での腐食及び質量移行を評価し，その結果をもとに合金の組成，処理条件などを改善するための基礎資料を得る目的でナトリウムループを試作した。ナトリウムの環境について炉心をできるだけ模擬すること及びループの構成材料に用いた316ステンレス鋼の腐食による影響をできるだけ少なくすることを主な目標にして，温度，ナトリウム中の酸素濃度，加熱方法，加熱勾配，下流効果，流速，温度差，時間及び異種金属の影響を考察して設計方針，特に直接通電式の主ヒータを用いたこと，を述べた後，設計詳細，製作及び運転結果に分けて説明した。燃料被覆管用合金のためのループの運転条件は温度700℃，流速4 m/s 及びナトリウム中の酸素濃度 1－2 ppm である。

1　緒　　言

高速増殖炉の構造用金属材料のうちで，現在特に問題にされているものに炉心の燃料被覆管及びダクト用の材料，水蒸気発生器管用の材料がある。燃料被覆管及びダクト用には冷間加工した316ステンレス鋼が用いられてきたが，中性子の照射によるスエリング及びクリープのため，燃料の燃焼率を充分に達成させるような使用がむずかしいとされている[1]。このため，燃料被覆管及びダクト用の新合金の開発が必要とされ，それに伴ってこれら合金の液体ナトリウム中の腐食及び質量移行が重要な研究課題になっている。また，一般に，燃料被覆管から放射性腐食生成物がナトリウム中へ溶出して一次ナトリウム系が放射化することの抑制も炉の保守を安全に行うために重要な検討課題である[2]。

このナトリウムループは高速増殖炉の炉心をできるだけ模擬したナトリウムの環境をつくり，この中に浸せきした試作合金の試験片についてナトリウム中の腐食及び質量移行を評価するものである。また，この結果から合金の組成，処理条件の改善のための基礎的及び実用的な資料を提供する予定である。以下，このループの設計方針，設計詳細，製作及び運転結果を述べる。なお，このループを用いて行った合金の評価は別に報告する。

2　設計方針

固体金属の液体ナトリウム中の腐食には，固体中の拡散，固体と液体との界面現象，質量移行，液体ナトリウム中の化学的及び物理的な相互作用などが複雑に関係しているため，新しい合金について腐食及び質量移行の実用的評価を行うには個々の現象の追究よりも模擬環境下での実験が重要になる。

新しい合金は，燃料被覆管用に316ステンレス鋼と組成が近いオーステナイト系ステンレス鋼及びNi濃度が大きい析出強化型鋼，またダクト用にCr濃度が大きいフェライト鋼などである。ループの構成材料にはナトリウムとの相互作用ができるだけ少ないもの

*現在住友金属工業株式会社，**現在財団法人原子力工学試験センター原子力安全解析所

を選択するのが好ましいが，実用的な点からSUS316鋼を採用した。316ステンレス鋼のナトリウム中の腐食は，主にNi，Mnなどのナトリウム中への直接溶解，及びFe，Crなどと Na中に含まれる微量の酸素並びにNaとによる三成分酸化物の生成，溶解によって進むと考えられている[3]。試験片にする新合金はいずれも似た腐食挙動を示すためループの構成材料の影響を受けやすい。

ナトリウムについて炉心の模擬環境をつくること及びループの構成材料の影響をできるだけ少なくすることを主な目標にして，Keeton ら[3] の考え方を参考にし，ループの設計に必要な基本的事項を試験温度，ナトリウム中の酸素濃度，ナトリウムの加熱方法及び加熱勾配，下流効果，ナトリウムの流速，ループの温度差，試験時間，並びに異種合金の影響に分けて考察する。

(1) 温度　316ステンレス鋼の腐食速度と温度との関係はArrhenius 式で表される[3]。温度を高くすれば加速試験になる。しかし，極端に高くすると腐食及び質量移行の機構が変ることをきらって，燃料被覆管用合金ではそのホットスポット温度とされている700℃に，またダクト用合金ではその性質に応じて700℃以下の温度にした。なお，700℃は金材技研において従来用いてきた温度であり[4)-7)]，米国でも広く採用されている[3),9),10)]。

(2) ナトリウム中の酸素濃度　図1[3]に316ステンレス鋼の700℃における腐食速度とNa中のO濃度との関係を示す。O濃度が著しく小さい場合を除いて，腐食速度はV線平衡法[8),11)] により求めたO濃度に比例すること，また真空蒸留法により求めたO濃度はV線平衡法による値よりも大きくなり，しかもこれらの値は比例関係にならないことがわかる。

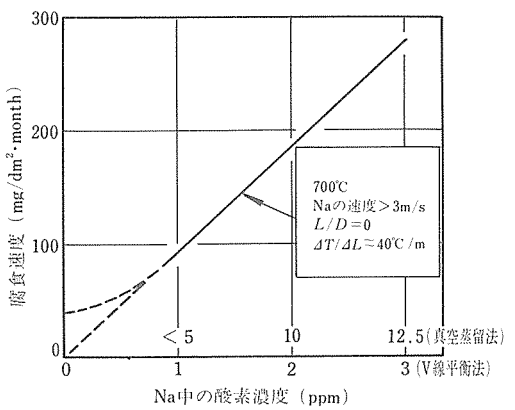


図1　700℃における316ステンレス鋼の腐食速度とNa中の酸素濃度との関係[3]

V線平衡法によるOの定量は，従来金材技研において用いてきたため，[4)-7)] また米国における標準法とされ，[3),9),10),12)] しかも操作が簡単，確実であるため，この方法を採用してO濃度の目標値を1.0ppm[3)-7),9),10),12)]にした。

(3) ナトリウムの加熱方法及び加熱勾配　ループの配管の外側からナトリウムを加熱すれば，この配管の腐食が試験片の腐食に影響する。燃料被覆管をできるだけ模擬するには試作合金をシーズ材料にしたシーズヒータを用いるのが好ましいが，実用的でない。そこで，Naを直接加熱するため，ループの配管に大電流の交流を通電する3電極直接通電式の主ヒータを採用し，試験片をこれにできるだけ近い所に配置した。

また，特定温度における固体合金の腐食速度は，沖合のNa中における腐食種の活量による影響を受け，その活量が小さいほど腐食速度が大きくなるので，主ヒータにおける軸方向の加熱勾配，温度上昇の軸方向の加熱距離に対する比，$\Delta T/\Delta L$，をできるだけ大きくとるようにした。

(4) 下流効果　沖合のNa中における腐食種の活量が大きくなれば腐食速度は小さくなる。したがって，主ヒータに続く等温度部の下流側では腐食速度が小さくなり，このような現象は一般に「下流効果」と呼ばれている。等温度部の上流端，いいかえれば主ヒータの出口における腐食速度を R_0，また上流端からの軸方向の距離を L とし，その位置における腐食速度を R で表せば，

$$\log R = \log R_0 - K(L/D)$$

になる[3]。ここで，D はNa流路の相当直径，$4\times$（流路の断面積）／（浸辺長），であり，または K は下流係数と呼ばれ，ループの構造及び運転条件によって決まる定数である。実際の燃料被覆管の環境は主ヒータの出口に近いため，また他の装置及び運転条件で求めた値と比較するため，試験片の L/D 値を広い範囲にとって R 値との関係から R_0 値を外挿によって求めた。

(5) ナトリウムの流速　燃料被覆管の表面のNaの流速は5m/s以上になる。Fe基合金の腐食速度はNaの流速～3－4m/s まで流速の増加とともに増加し，さらに流速が大きくなると定常値を示すことが経験的に明らかにされている[3]。この現象は固体金属とNaとの界面にある境界層の厚さの大小によって説明され，腐食速度が定常になる流速の下限値以下では境界層が厚くなるため，腐食速度は境界層中の腐食種の拡散に律速されると考えられている[3),13)]一方，Ni及びNi基合

金では，NiのNa中の溶解度が大きいため腐食速度は流速とともに増加し，定常値になる流速の下限値は求められていない[3]。

このループでは，Fe基合金について求められた流速の下限値を参考にしてNaの流速目標値を4 m/sにした。

(6) ループの温度差　温度勾配による腐食を明らかにするためループの温度差は100℃以上が必要とされる[3]。このループでは，主ヒータでNaを急速に加熱すると同時に，主熱交換器によりループを高温部と低温部とに分け，ポンプ，流量計及びバルブの寿命延長も考えて低温部を550℃以下に決めたため，温度差は150℃以上になって充分である。

(7) 時間　腐食速度と時間との関係から，Fe基合金の腐食速度は最初に最大値を示し，時間の経過とともに減少して合金表面の変質層が定常になると定常値を示すようになるとされている[3]。また，定常になる時間は700℃で，Naの流速が大きい場合に～500－1000h，したがって腐食を調べるために最少2000 hが必要とされている[3]。このループでは，多数の合金について実験したいため，当面は1000 hの浸せきを行い，必要に応じていったん取出した試験片の再浸せきも行って腐食速度の定常値を求める予定である。

(8) 異種合金の影響　オーステナイト系ステンレス鋼を構成材料としたNaループを用いてフェライト鋼の試験片の腐食を調べた結果，試験片の表面にNiが沈せきして見かけの腐食速度が求めにくかったことが報告されている[14]。したがって，このループによるフェライト鋼の腐食実験はループを約3000 h以上運転して主ヒータ及び試験片挿入部のNaにふれる部分のオーステナイト相がフェライト相に変わってから行う予定である。また，組成が違う試験片を同時にNa中へ浸せきする場合には，Ni濃度の大きいものをできるだけ下流側に配置し，しかも試験片のNi濃度の平均値が極端に大きくならないようにする。

3　設計詳細

2章に述べた設計方針，及び昭和48年度から6年間，700℃以上の温度で累計約17000 h運転した材料試験用小型ナトリウムループの試作及び運転の実績[4)-7)]をもとにこのループの設計を行った。

図2にこのループの構成を示す。電磁ポンプで押し出されたNaはNa-Naの二重管式主熱交換器の内側を通って加熱された後，直接通電式の主ヒータで加熱し，試験片を入れた高速試験部に入り，主熱交換器の外側

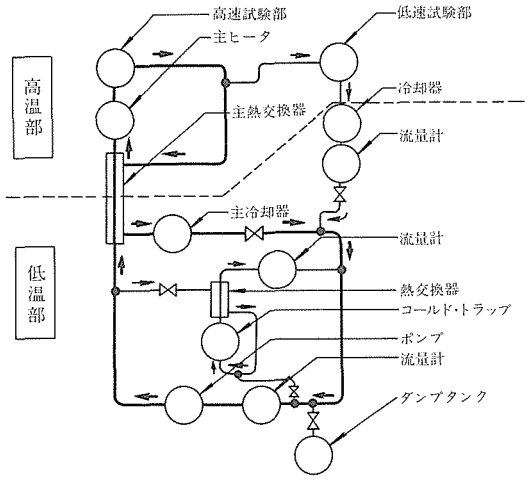


図2　ナトリウムループの構成

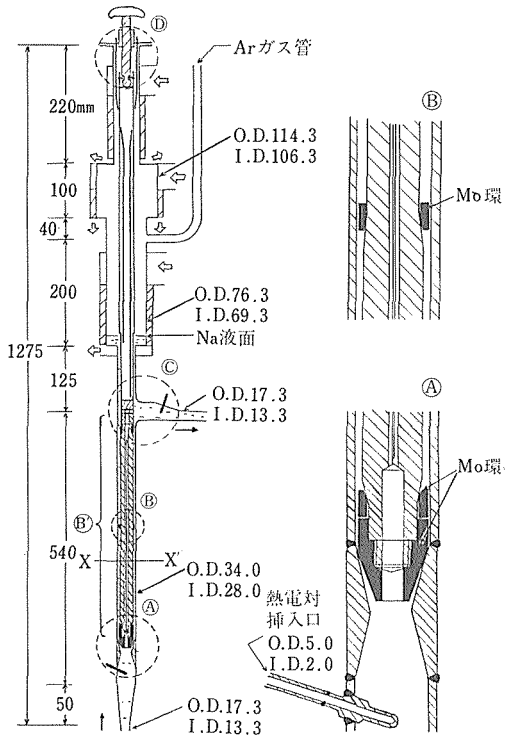
を通って冷却され，更に主冷却器で冷却し，電磁流量計を経てポンプにもどる。高速試験部を出たNaの一部は分岐しておもにNa中のO及びCの分析用の試験片を入れる低速試験部に入り，冷却器で冷却し，電磁流量計を経て主流にもどる。また，ポンプを出たNaの一部は分岐してバイパスの二重管式熱交換器の外側を通って冷却された後，コールド・トラップで純度を調整した後，熱交換器の内側を通って加熱され，電磁流量計を経て主流にもどる。以下，このループを各構成部に分けて設計の詳細を述べる。

(1) 高速試験部　試験片を高流速のNa中に浸せきする部分で，Naを流動させたまま試験片を出し入れできるように縦型にした。**図3**にその詳細を示す。

試験片ホルダーはSUS316鋼製の二分割構造のもので薄肉の試験片（≲0.5×10×～40mm）10枚を長さ400 mmの部分に配置した後，Mo製の環により締付け，ねじには潤滑材の窒化ホウ素をつけて接続し，更に上部のハンドルをつなぎ，高速試験部のフランジに固定した後，ハンドルをまわして下部のMo環を配管内側の突起に押え付けて内側の試験片の表面にNaが流れるようにした。

試験片ホルダーの構造を決定するため，当初，透明なアクリル樹脂を用いて実物大の模型を製作し，水模型実験を行った。その結果，上部のフランジ部を固定してハンドルにより配管内側の突起に押し付けること，及び二分割部がたわみやすいため，少くとも上下端のほか，中間も環で締めることが必要なことがわかった。

(2) 低速試験部　主にV線平衡法によりNa中のO濃度を，また鋼箔平衡法によりNa中のC活量を調べる



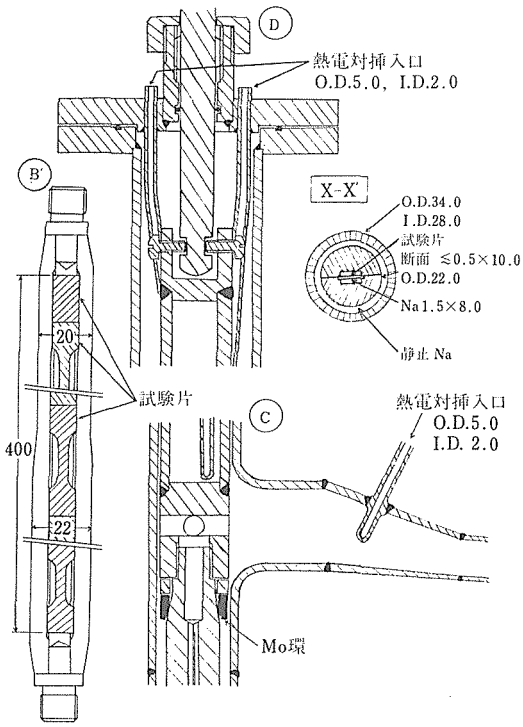


図3　高速試験部

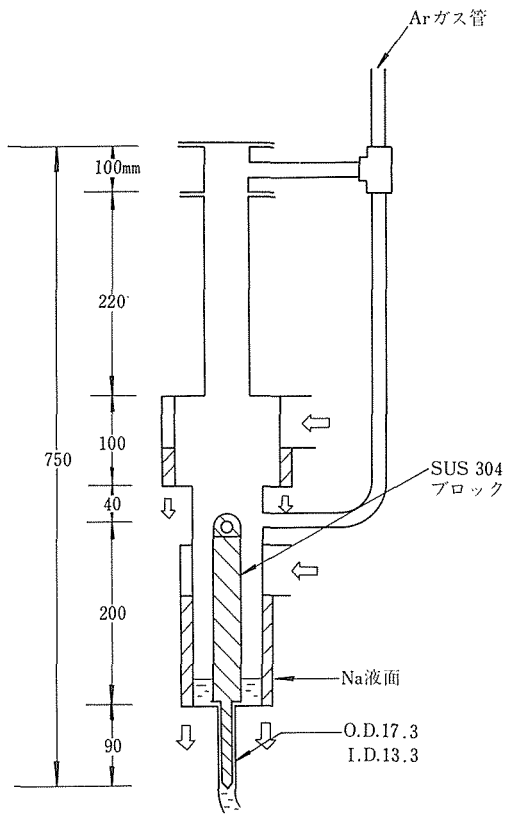


図4　液面部

ための試験片を浸せきする部分で，温度を700℃にし，Naを低速にする必要があるため高速試験部から独立させた。構造は高速試験部とほぼ同様であるが，Naが側管から入って下端に出る点及び試験片ホルダーがはしご型の簡単な構造である点が違っている。

(3) 液面部　　ループを設置する建屋の高さ制限のため，配管が上に凸になる主熱交換器と主ヒータとの中間にガス抜き用にこれを設けた（図4）。Naを高速で流動させる時は主ヒータ及び高速試験部におけるNaの流動抵抗によりNaの液面が非常に高くなったので，図4のようにSUS316鋼のブロックを入れ，さらに液面及びその下側をそれぞれ独立の電源に接続したファン3台で冷却してNaを凍結した。

(4) 主ヒータ　　図5のように，SUS316鋼の板を電極にした3電極直接通電方式にして，両端の電極を接地した。主ヒータの配管の腐食による下流効果をできるだけ少なくするため電流を大きくするのが好ましいが，無人運転を原則にするループの安全上，最大電流値を2000Aにした。電極間の配管はらせん状にして熱膨張

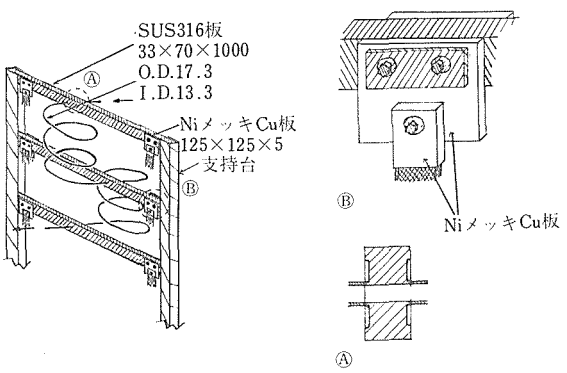


図5　主ヒータ

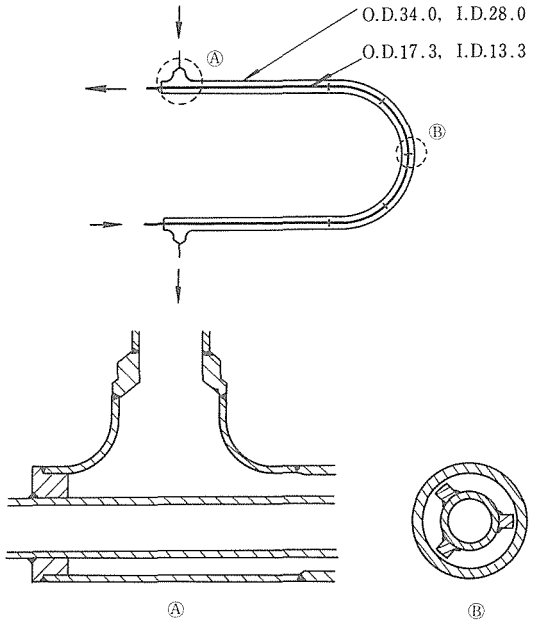


図6　主熱交換器

による無理がかからぬようにし，しかもNaをドレインしやすいようにした。

主ヒータの熱収支の条件，計算による長さ及び採用した長さを**表1**に示す。計算ではNa[15]及び316ステンレス鋼[16]の物理定数を用い，熱損失は無視した。

(5) 主熱交換器　熱経済，及び流量計などの保護を目的に低温部をつくるためにこれを用いた。**図6**のように，Na-Naの向流二重管構造にし，熱膨張による無理がかからぬようにU字型にした。表1に計算結果などを示す。

(6) 主冷却器　Na-空気の向流二重管構造にした。

表1　主ヒータ，主熱交換器などの熱収支の条件，計算による長さ，及び採用した長さ

		主ヒータ	主熱交換器	主冷却器	コールド・トラップ	同熱交換器
Na	配管 (mm)	17.3（外径） 13.3（内径）	内側 17.3（外径） 13.3（内径） 外側 34.0（外径） 28.0（内径）	17.3（外径） 13.3（内径）	76.3（外径） 69.3（内径）	内側 17.3（外径） 13.3（内径） 外側 34.0（外径） 28.0（内径）
	流量(ℓ/min)	8.0	内側 8.0 外側 8.0	8.0	0.8	0.8
	温度 (℃)	675（入口） 725（出口）	内側 530（入口） 650（出口） 外側 700（入口） 580（出口）	580（入口） 530（出口）	190（入口） 120（出口）	内側 530（入口） 190（出口） 外側 120（入口） 455（出口）
冷却用空気	流量 (ℓ/min)	———	———	1,800	1,800	———
	入口温度	———	———	室温	室温	———
計算による長さ (mm)		2,500	1,250	800	350	300
実際の長さ (mm)		5,000	1,570	1,600（800のもの2組）	500（250のもの2組）	600

表1に計算結果などを示す。

(7) コールド・トラップ及び熱交換器　コールド・トラップはNa中の不純物，特にNa中のNa_2O，を析出させてその濃度を制御するため，Naを低速で流動させたまま Na の融点より少し高い温度に精度良く制御する必要がある。このため，Na－空気の向流二重管構造のコールド・トラップと Na-Na の向流二重管構造の熱交換器とを組合せた。

図7のように，コールド・トラップの Na 側には円形の SUS304 鋼の網（メッシュ20）を積み，空気側には熱伝導を良くするためフィンを溶接し，空気の入口付近にはシーズ・ヒータを置いてその電流を制御して冷却風の温度を調節した[17]。また，熱交換器は主熱交換器と同様の構造にしたが，長さが短いためL字型にした。表1に計算結果などを示す。

(8) ダンプ・タンク及びNaのコンテナ　図8のように，上部にフランジをつけて Na 液面の高さが調べられる構造にした。表1に計算結果などを示す。また，ダンプ・タンクと Na のコンテナとの間には接続を容易にするため SUS304 鋼のベローズ及びフランジ，Ni メッキした Cu 製ガスケットを用いた。また，Naのコンテナは消防法で定められた指定数量（5 kg）未満の Na を輸送するもので，輸送時には Na の上に Ar カバーガスを満たし，配管を盲フランジで閉じ，更に鋼製カバーを全体にかぶせた。

(9) Naのポンプ，流量計及びバルブ　ファラディ型電磁ポンプ（最大流量20 ℓ/min，最高使用温度600℃）[18]，永久磁石式電磁流量計（最大流量10 ℓ/min，最高使用温度600℃）[18]及びベローズバルブ（最大使用圧力 3.3 atm，最高使用温度815℃）[19]を用いた。いずれも Na にふれる部分は 316 ステンレス鋼製である。

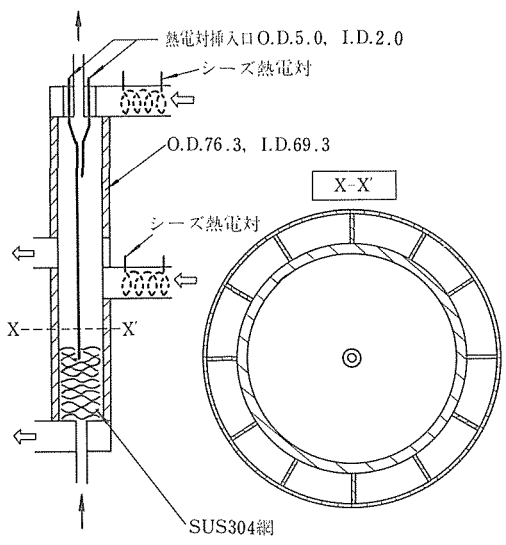


図7　コールド・トラップ

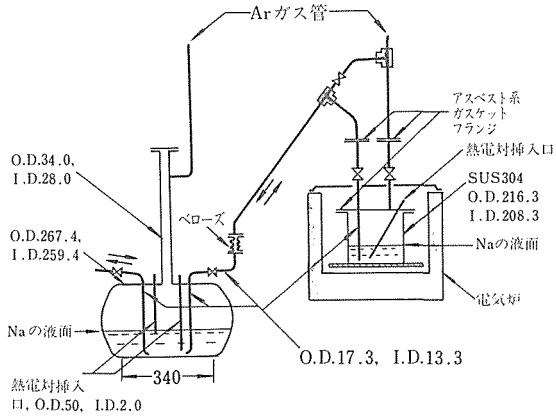


図8　ダンプ・タンク(左)及びNaのコンテナ(右)

4 製　作

(1) Na配管及び溶接　ループの概念図を図9に示す。3章に述べた各構成部を SUS316 鋼管（外径17.3mm，厚さ2.0mm）を用いて TIG 溶接により接続した。

配管には5°の勾配をつけて Na をドレインしやすくし，また曲率半径を 150mm 以上にして Na の流動抵抗をできるだけ小さくした．600℃ 以上の Na に触れる溶接部はできるだけつき合せ溶接にしてX線により欠陥検査を行い，600 ℃未満の温度の溶接部には SUS316鋼のソケットを用いて溶接しやすい構造にした。

(2) 加熱　ループの高温部におもにニクロム線を，またそのほかの部分にシーズ・ヒータを用いた。ニクロム線は直径 1.0 mmのものをアルミナ質の碍子に通し，長さ 2 m を単位にして石英布を巻いた SUS316鋼管の外側にコイル状に巻き，出力密度 2 W/cm^{2}以下で用い，またシーズ・ヒータは外径 2.3mm の 316 ステンレス鋼管で被覆したニクロム製のものを鋼管の軸方向に沿って 316 ステンレス鋼細線で固定し，出力密度1 W/cm^{2}以下で用いた。

(3) 測温　外径1.6及び1.2mmの316ステンレス鋼管で被覆したクロメル・アルメル製のシーズ熱電対を用いた。正確な温度の制御及び測定を必要とする所では Na の中央部にすえたシースに熱電対を挿入し，そのほかの個所では配管の外側に固定して Na の流動を乱さないようにした。

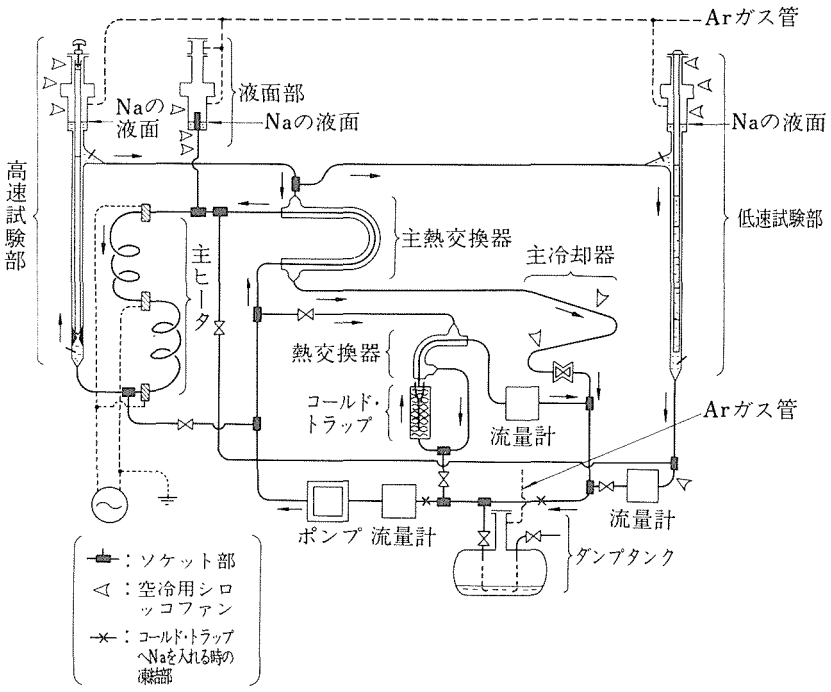


図9　ループの概念図

(4) 保温　　保温材にブランケット状のカオウール[20]を用いた。高温部ではヒータの上に厚さ12.5及び25mmのものを順に巻き，その外側にガラステープを巻いた。また，低温部では25mmのもの及びガラステープを巻いた。しかし，熱損失が大きかったため，全体に12.5mmのカオウールを巻き足した。

(5) 安全対策　　配管の破断などの不測の事故に備えてループ全体を鉄製の格納箱内に設置した(図10)。この格納箱はループの架台も兼ねるもので，床上高さ約2mの作業台の前に高速試験部，低速試験部及び液面部を配置し，Naの液面の高さも約2mにした。そのほかの各構成部は作業台よりも下側の空間に配置し，また上側の空間は試験片ホルダーの出し入れに用い，排気扇，煙感知器センサなども配置した。煙感知器は万一の火災発生時に警報を発し，同時に電源を遮断するものである。また，底には四分割した受皿を置いてNaの漏えい事故に備えた。

(6) 電気系　　主ヒータの入力は熱電対の信号により

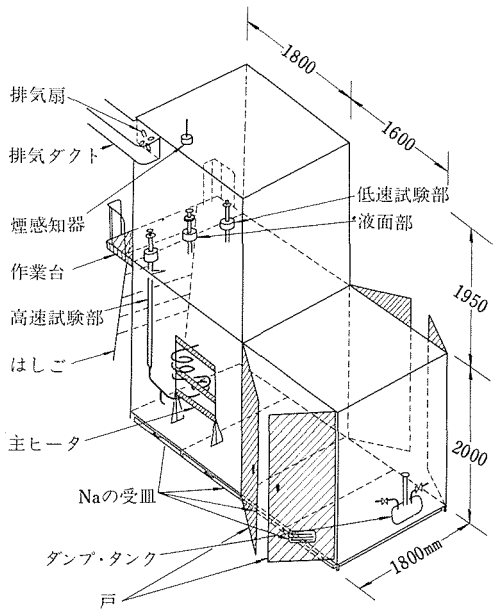


図10　ループの格納箱の概要

表2　使用したNaの化学分析値（単位：ppm）[21]

C	H	O	Cl	B	K	Ca	Fe	Mn	Cr	Ni	Si	Na
<10	1.2	5.9	<10	<0.5	<50	<7	<3	<1	<0.7	<0.7	<7	>99.95%

PID 方式で制御し，抵抗損を少なくするためその電源は主ヒータにできるだけ近いところに置いた。そのほかのヒータのうち，正確な温度制御が必要なものは熱電対の信号により電圧の High-Low 制御にした。また，危険が予想されるヒータについては温度調節機構を 2 系統にして安全性を高めた。

温度の記録は36個所について各 1 min ごとに，また Na の流量の記録は 3 個所について各15 s ごとに行った。

(7) カバーガス系　カバーガスにはアルゴンを用いた。配管に外径12.7mmの Cu 管を用い，その接続には 10^{-6} atm に耐える機械式継手を用いた。

5 運転結果

(1) 使用したNa　塩化カリウムの含有量を減らした塩化ナトリウムの溶融塩電解により製造した Na から不純物として混入する Ca を除いたものを用いた。この Na は「特殊精製品」と呼ばれるものである(**表2**[21])。

(2) ダンプ・タンクへのNaの導入　図10で管内を充分に排気した後，Ar を満たし，Naが接触する部分を約200℃ に加熱し，Arガス圧の調節により Na をダンプ・タンクへ導入した。コンテナの Na含有量は約 4.9 kg であるから，この操作を 3 回繰り返した。

(3) ループへのNaの導入　ダンプ・タンクへの導入と同様に加熱及びガス圧の調節により行った。Naの液面を調節するため，Arガスをパージしながら試験部及び液面部のフランジを 1 個ずつ開口し，液面計を挿入してブザの信号により Na の液面を調べた。

(4) コールド・トラップ支流のガス抜き　建屋の高さ制限のため，配管が上に凸になってガス抜きがむずかしい構造になった。そこで，図 9 に示した 2 個所を凍結して Na を導入し，以後ループ内の Na をドレインする場合にもコールド・トラップの支流はできるだけドレインしないようにした。

(5) 試験片ホルダーの取り扱い　ループにNaを導入した後，液面部の Na を凍結させて各部に Na を循環させ，コールド・トラップは徐々に所定温度まで冷却して Na 中の不純物の濃度を定常にした。その後，Na の温度を300℃以下，また流速を約 1 ℓ/min にした後，試験片を入れて真空脱気した試験片ホルダーを定滑車を介して同重量の分銅と吊り合せ，試験部のフランジを開けて Ar ガスをパージしながら徐々に挿入した。また，試験片ホルダーを出す場合は，Naの温度を300℃以下，また流速を約 1 ℓ/min にした後，Ar ガスをパージし，ホルダーに付着した Na が空気にふれて着火しないようにシロッコファンで冷却しながら徐々に引き上げた。なお，高速試験部の試料ホルダーは温度が平衡に近くなった状態で下端を押し付け，熱膨張の差に起因する圧縮力により下端が配管に固着しないようにした。

(6) 消費電力　ループの運転条件，各構成部の消費電力及び電力効率，ループの消費電力などを**表3**に示す。主ヒータの電力効率は流速が大きいほど大きくなるが，主熱交換器の電力効率は小さくなること，ループの消費電力は Na を低温度及び低流速で循環する場合に10 kW 程度，また高温度では 20kW 程度で，流速を大きくしてもさほど変らないこと，保温の強化により電力が若干節約されたことなどがわかる。

(7) Na中の酸素濃度及び炭素活量　低速試験部を用い，700℃の Na 中に直径0.5mmのV線を浸せきして求めた Na 中のO濃度と，コールド・トラップ中の熱電対の温度との関係を Smith ら[11] の Na 中のOの溶解度とともに**図11**に示す。この図から，Na 中のO濃度を 1.0ppm にするにはコールド・トラップの温度を約126℃ に制御する必要があること，また溶解度との比較から熱電対はコールド・トラップ中の Na の最低温度を示さないことがわかる。

また，低速試験部を用い，700℃の Na 中に厚さ約60 μm の SUS304 鋼の箔を浸せきする平衡法[5)-7),22)]により Na 中のC活量を求めた。SUS304 鋼の箔はあらかじめ真空電気炉中で1050℃において 30min 溶体化処理を行った。この鋼箔中のC濃度は約120h以上の Na 浸

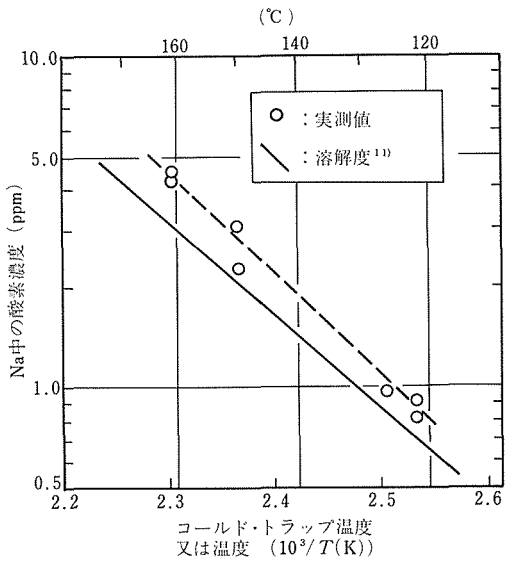


図11 Na中の酸素濃度とコールド・トラップ中のNaの温度との関係及びNa中の酸素の溶解度[11]

表3　ループの運転条件，各構成部の消費電力及び電力効率，ループの消費電力，主ヒータにおける加熱勾配など

			実　測　1	実　測　2	実　測　3
高速試験部及び低速試験部の温度 (℃)			700	700	700
高速試験部の試料ホルダー内のNaの流速 (cm/s)			～208	～360	～510
主ヒータ	Naの流量 (ℓ/min)*		～3.0	～5.2	～7.3
	直接通電	電流 (A)	～650－1500	～1400－1700	～650－1850
		電力 (kW)	～5.1	～7.7	～8.6
	外巻ヒータ電力 (kW)		～0.5	～0.5	～0.5
	供給電力 (kW)		～5.6	～8.2	～9.1
	Naの温度上昇 (℃)		～84 (～616→700)	～82 (～618→700)	～68 (～632→700)
	Naが得た電力 (kW)		～4.1	～6.9	～8.1
	電力効率 (%)		～73	～84	～89
主熱交換器	Naの流量 (ℓ/min)*	内側	～3.0	～5.2	～7.3
		外側	～2.8	～4.5	～6.6
	Naの温度変化 (℃)	内側	～326 (～290→～616)	～194 (～424→～618)	～165 (～467→～632)
		外側	～381 (～684→～313)	～263 (～687→～424)	～217 (～690→～473)
	内側のNaの吸収電力 (kW)		～16.0	～16.4	～19.7
	外側のNaの放出電力 (kW)		～17.7	～19.0	～23.2
	電力効率 (%)		～90	～86	～85
主冷却器	Na	流量 (ℓ/min)	～2.8	～4.5	～6.6
		温度変化(℃)	――	――	――
	空気の流量 (ℓ/min)		0	0	0
	放出電力 (kW)		0	0	0
コールド・トラップ	Na	流量 (ℓ/min)**	～0.3	～0.3	～0.3
		温度変化(℃)	―― (― →146)	―― (― →145)	―― (― →143)
	シロッコファン	空気の流量 (ℓ/min)	1800	1800	1800
		数 (台)	1	1	1
	放出電力 (kW)		――	――	――
コールド・トラップ付属の熱交換器	Naの流量 (ℓ/min)	外側	～0.3	～0.3	～0.3
		内側	～0.3	～0.3	～0.3	～0.3
	Naの温度変化 (℃)	外側	―― (～290 →―)	―― (～424 →―)	―― (～467 →―)
		内側	～124 (146 →～270)	～221 (145 →～366)	～254 (143 →～397)
	外側のNaの放出電力 (kW)		――	――	――
	内側のNaの吸収電力 (kW)		～0.7	～1.1	～1.3
低速試験部の下流の冷却器	Na	流量 (ℓ/min)*	0.2	0.8	0.8
		温度変化(℃)	～400 (700 →～300)	～170 (700 →～530)	～165 (700 →～535)
	空気の流量 (ℓ/min)		1800	1800	1800
	放出電力 (kW)		～1.3	～2.2	～2.2
ループの消費電力 (kW)	保温の強化前		～19	～20	～22
	保温の強化後		～19	～21	～21
Naのポンプの消費電力 (kW)			～1.1	～1.2	～1.3
主ヒータにおける $\Delta T/\Delta L$ (℃/m)			～17	～16	～14
高速試験部	Reynolds 数		～2.3×10^4	～3.9×10^4	～5.5×10^4
	L/D		～63－223		

注）*：700℃基準の値，**：400℃基準の値

表4　材料試験用ナトリウムループの仕様，性能，及び燃料被覆管用合金のための運転条件

		最大値	運転条件
配管材料			SUS 316 鋼
Naインベントリー			～13kg
高速試験部	試験片の寸法		≲0.5×10×～10－400mm
	温度	750 ℃	700 ℃
	試験片のL/D		～63－223
	Naの流速	≳5 m/s	4.0m/s
	試験片上のNaのReynolds数	———	～4×10^4
主ヒータ方式			3電極直接通電
	電流	～2000 A	～1750 A
	$\Delta T/\Delta L$	———	～16℃/m
低速試験部（おもにNa中の酸素濃度，炭素活量のモニタ用）	温度	750 ℃	700 ℃
コールド・トラップの温度		———	～126 ℃
Na中の酸素濃度		———	1－2ppm
Na中の炭素活量		———	700℃で溶体化したSUS 304鋼が脱炭
消費電力		———	～20kW

せきにより 680ppm から 430－530 ppmに変化したことから，700℃の Na 中の炭素活量は SUS 304 鋼について脱炭性であり，また試験部の累積使用時間の増加とともに Na 中の炭素活量が減少したことから試験部の内面も時間の経過とともに脱炭していることがわかる。

(8)　主ヒータにおける加熱勾配　主ヒータにおける軸方向の加熱勾配$\Delta T/\Delta L$の実測による概略値を表3に示す。米国で行われた研究では $\Delta T/\Delta L$ 値が30及び400℃の装置が用いられ，316 ステンレス鋼を含む鉄合金の腐食速度は $\Delta T/\Delta L$ 値が大きいほど大きいが，その差は合金の組成によって変らず，ほぼ一定値になるとされている[3]。このため，表3の $\Delta T/\Delta L$ 値は 20℃/m 以下で30及び 400℃/m に比べれば著しく小さいが，鉄合金の組成による腐食速度の差は $\Delta T/\Delta L$ 値が大きい場合と同様に明らかになると思われる。

(9)　高速試験部の試験片のReynolds数及びL/D 値　高速試験部の試験片のReynolds 数及び L/D 値を表3に示す。Reynolds 数は ～$2.3-5.5\times10^4$ で，流速が遅い実測1の場合にも Na が乱流になることがわかる。また，L/D値は～63－223 で，値の範囲が広いため外挿により $L/D=0$ における腐食速度 R_0 を求めるのが容易なことがわかる。

(10)　ループの性能，運転条件など　ループの仕様，性能及び燃料被覆管用合金を調べるための運転条件をまとめて表4に示す。運転条件のおもなものは，高速及び低速試験部における Na の温度が 700℃，高速試験部の試験片表面の Na の流速が 4 m/s，また Na 中の O 濃度が 1－2ppmである。

6　結　　言

高速増殖炉の燃料被覆管及びダクト用の新しい合金の液体 Na 中の腐食及び質量移行を評価し，更に合金の組成及び処理条件の改善の基礎資料を得るため本ループを試作した。

1）ループに必要な条件8項目に考察を加えて設計方針を示し，ナトリウムの配管に直接通電する主ヒータを採用する理由などを述べた。

2）ループの構成及び各構成部を図解し，主ヒータ，熱交換器などについて熱収支をもとにした寸法決定の根拠などを示した。

3）ループの概念図及び製作法を示し，安全上の対策も述べた。

4）使用したナトリウム，ループの取扱方法，電力収支及び消費電力，ナトリウム中の酸素濃度及び炭素活量，燃料被覆管用合金の腐食を調べるための運転条件などを示した。

謝　辞

このループの大半は科学技術庁原子力平和利用研究費を用いて金材技研が，また主ヒータ及び高速試験部は金材技研と動・燃事業団との共同研究契約に基づいて動・燃事業団が試作し，金材技研筑波支所でループを完成させた。ご尽力をいただいた関係各位に厚くお礼申し上げる。特に，この推進にご尽力いただいた動・燃事業団の小松純治氏，金材技研の渡辺亮治部長及び白石春樹室長，主ヒータの設計にご助言いただいた動・燃事業団の高橋克郎氏に深く感謝する。また，試験片ホルダーの模型実験について金材技研の上田卓彌元室長（現在，富士スタンダードリサーチ株式会社），運転方法について金材技研の亀谷　博室長，試験片ホルダーについて金材技研の貝沼紀夫主任研究官にご助言いただいたことを感謝し，更に模型の製作及び実験を担当された金材技研の故信田茂雄氏，模型実験に協力された金材技研の古山貞夫，魚津良雄及び鈴木俊一の諸氏にお礼申し上げる。

参考文献

1) Bennett, J. W. and Horton, K. E. : *Metal. Trans.,* 9A (1978), 143.
2) Brehm, W. F., McGuire, J. C., Colburn, R. P. and Maffei, H. P. : *Proc. Second Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production,* April 20-24, 1980, Richland, WA., Ed. Dahlke, J. M., U. S. AEC Report CONF-800401-P2, National Technical Information Service, U. S. Dept. of Commerce, Springfield, VA, (1980), p. 17-1.
3) Keeton, A. R., and Bagnall, C. : 2) と同じ, U. S. AEC Report CONF-800401-P1, (1980), p. 7-18.
4) Suzuki, T., Noda, T., Iwao, N., Kainuma, T. and Watanabe, R., : *J. Nucl. Mat.,* 62 (1976), 205.
5) Suzuki, T., Iwao, N., Noda, T., Ohno, K. and Watanabe, R. : *J. Nucl. Mat.,* 78 (1978), 257.
6) Suzuki, T., Iwao, N., Kainuma, T. and Watanabe, R. : 3) と同じ, p. 2-66.
7) Iwao, N., Suzuki, T., Fukutomi, M., Kainuma, T., Okada, M. and Watanabe, R. : 3) と同じ, p. 7-72.
8) 鈴木　正, 野田哲二：防食技術, 24 (1975), 593.
9.) Brehm, W. F. and Anantatmula, R. P. : *Proc. Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production,* May 3-6, 1976, Sevensprings, PA, Ed. Cooper, M. H., U. S. AEC Report CONF-760503-P2, National Technical Information Service, U. S. Dept. of Commerce, Springfield, VA, (1976), p. 738.
10) Shiels, S. A., Bagnall, C., Keeton, A. R., Witkowski, R. E. and Anantatmula, R. P. : 3) と同じ, p. 7-11.
11) Smith, D. L. and Lee, R. H. : U. S. AEC Report ANL-7891, (1972).
12) Holmes, J. T., Smith, C. R. F. and Olson, W. H. : 9) と同じ, CONF-760503-P1 (1976), p.12.
13) Roy, P. and Schad, M. K. : *J. Nucl. Mat.,* 47 (1973), 129.
14) Casteels, F., Tas, H., Cools, A. and Fevery-de Meyer, M. J., : *Proc. Int. Conf. on Liquid Alkali Metals,* Ed. Monro, M., British Nuclear Energy Soc., (1973), p. 245.
15) Foust, O. J., *Sodium-NaK Engineering Handbook* Vol. 1, *Sodium Chemistry and Physical Properties,* Gordon and Breach, (1972).
16) 長谷川正義（監修）：ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞社 (1974).
17) Chulos, L. E. : *Nucl. Tech.,* 34 (1977), 306.
18) 三菱原子力工業株式会社カタログ：「交流ファラディ型電磁ポンプ, 永久磁石式電磁流量計」(1979).
19) Nupro Company カタログ：*Manually Operated Bellows Valves,* (1973).
20) イソライト工業株式会社カタログ：*Kaowool,* (1971).
21) 日本曹達株式会社：販売製品出荷分析表, (1980) 12月.
22) Schrock, S. L., Shiels, S. A. and Bagnall, C. : 9) と同じ, p.809.

科学技術庁金属材料技術研究所
編集委員会研究報告集小委員会

編集委員長	横井	信
研究報告集小委員長	田中	千秋
委員	伊藤	喜久男
〃	坂田	君子
〃	佐藤	彰
〃	城田	透
〃	高田	裕昭
〃	武内	丈児
〃	星本	健一
〃	松本	武彦
事務局	管理部企画課普及係	

研究報告集 4

(昭和58年版)

昭和58年3月1日 印刷
昭和58年3月20日 発行

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
本所 〒153 東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
TEL (03) 719−2271(代)
筑波支所 〒305 茨城県新治郡桜村千現1丁目2番1号
TEL (0298)51−6311(代)

印刷所 株式会社 三興印刷
〒160 東京都新宿区信濃町12
TEL (03)359−3841(代)