

# 異常電子状態を示す金属錯体の合成と性質に関する研究

経常研究

反応研究部

砂金 宏明, 加賀屋 豊

平成6年度～平成8年度

## 要 約

- (1) 5価アンチモンのフタロシアニン (Pc) 錯体の合成・単離に、初めて成功した。出発物質である3価のアンチモンのイオン半径から、アンチモンとPcとが1:2の組成をもつ錯体が生成することを期待したが、実際には5価のアンチモンイオンを中心とする1:1の錯体、 $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  ( $\text{pc}^{2-}$ =フタロシアニンジアニオン)、の塩だけが単離できた。
- (2)  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  錯体の化学的、分光的、及び電気化学的性質を明らかにした。この錯体は酸及び水に対し、同族元素のビスマスの錯体よりはるかに安定であった。この錯体は既知のPc錯体より約1V高い還元電位をもち、容易に還元されてPcのラジカルアニオンを生成する事を見いだした。またこの錯体のQ帯は726nmに位置し、既知のPc錯体の中では最も近赤外側にシフトしていることを明らかにした。
- (3)  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  を電気化学的に還元し、生成した一電子還元体(ラジカルアニオン)の分光的性質を電子吸収分光法及び磁気円偏光二色分散(MCD)分光法により明らかにした。この錯体の一電子還元体の吸収スペクトルは既知のPc錯体のラジカルアニオンとは異なり、550~650nmの領域にシャープな吸収帯を一本だけ示し、その吸収極大波長はMCDスペクトルにおける正のピークの波長と一致した。このことから  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  錯体のラジカルアニオンにおけるPc環は、還元後も  $D_{4h}$  の対称性を保ち、顕著なヤーン・テラー効果を受けていないことを推定した。

## 1 緒言

分子1個が1個の素子として働く分子素子は、現在最も魅力的で挑戦的な研究分野の1つであり、このような素子の実現が可能になれば、単に学術的な興味にとどまらず、理論的限界の見え始めた電子素子の集積度の高度化にも福音をもたらすだろう<sup>1)</sup>。酵素・蛋白質等のある種の生体内物質は分子素子の好例とみなすことができる。その反応中心にはしばしばある種の金属が存在し、その存在が反応中心として機能する上で重要な特異な電子状態をもたらすことが知られている。本研究で特に注目しているのは不對電子が安定化する化合物である。その様な物質は、分子性導電物質、光電変換物質、磁気光学材料、及び分子強磁性体等の候補として関心を集めている。ところが一般に、不對電子は対を作ろうとするために化学的に不安定であり、容易に二量化したり他の化学種(例えば酸素・水)と反応する。本研究の目的は、このような特異な電子状態を示す安定な物質を人為的に作り出すことであり、特に当該研究テーマではアンチモンとフタロシアニン(Pc)との錯体を合成し、その電子状態を探ることを目的としている。

Pcとは平面性の高い大きな共役 $\pi$ 電子系化合物であり、その金属錯体は太陽電池、光記録材料、酸化還元触媒等21世紀の夢の材料とも言われている<sup>2)</sup>。金属Pc錯体は可逆な一電子酸化或いは還元を受け、その結果生じた不對電

子が大きな共役系により安定化することが期待できる。実際当研究室において、Pcと希土類金属とが2:1の組成を持つ金属錯体では、不對電子を持つ状態が最も安定であることを明らかにしてきた<sup>3)</sup>。同様の化合物を作る目的で、希土類金属と同じ価数で同程度のイオン半径を持つビスマスの錯体の合成を試みたが、ビスマス錯体の化学的不安定性の故にこの目的は果たせなかった<sup>4,5)</sup>。そこで本研究ではより安定な化合物を作る目的で、ビスマスよりもイオン半径が一回り小さい(周期表で1周期上の)3価のアンチモンを研究対象として取り上げた。しかしながら実際に得られた錯体ではアンチモンは5価であり、さらに驚くべきことに既知のPc錯体とは著しく異なる物性を示すことが明らかになった。またこれまでにPcの金属錯体については、周期表のほとんど全ての金属元素について研究が行われてきたが<sup>2)</sup>、第15族元素については前述のビスマス錯体を除いて全く知られていない。従ってここで単離されたアンチモン錯体のその特異な性質を明らかにすることは基礎的にも応用面においても極めて有意義なことである。

## 2 実験

### 2.1 試薬

アンチモン塩(無水塩化物( $\text{SbCl}_3$ ))は高純度化学株式会社製99.9%のものをそのまま用いた。その他の試薬は市販の試薬純度のものをそのまま用いた。溶媒に関してはい

ずれも市販の試薬純度のものを既知の方法<sup>6)</sup>により精製して用いた。アセトニトリル (AN) はモレキュラーシーブ (3A) 上で乾燥した後、使用直前に五酸化ニリン上で二度蒸留を繰り返して用いた。電気化学測定に用いたジクロロメタン (DCM) は、アルゴン気流下五酸化ニリン上で還流した後蒸留した。フェロセンについては、市販の試薬特級品を、昇華を3度繰り返して精製した。テトラブチルアンモニウム塩 (過塩素酸塩, TBAP; テトラフルオロホウ酸塩, TBAT; ヘキサフルオロリン酸塩; TBAH) については、既知の方法<sup>7)</sup>により合成・精製した。

## 2. 2 ジクロロ (フタロシアニナト) アンチモン (V) 錯体, $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{X}^-$ ( $\text{X}^- = 1$ 価陰イオン), の合成

### 2. 2. 1 六塩化アンチモン (V) 酸塩, $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{SbCl}_6^-$ , の合成

20.2g のフタロニトリルと6.0g の  $\text{SbCl}_3$  の混合物 (モル比 1 : 6) をフラスコ中に入れ、容器中をアルゴンで置換した後密閉し、攪拌しながら150℃で十時間加熱した。得られた粘性暗緑色組成生物25.7gのうち6gをDCMに懸濁させ、目的の錯体を抽出し、ほぼ等容積のエーテルを加えることにより、緑色の固体を得た。これをさらにDCMから再結晶すると、緑色の結晶性粉末  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{SbCl}_6^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  が収率1% ( $\text{SbCl}_3$  に対して) で得られた。元素分析値; C, 34.24%; H, 1.62%; N, 9.86%; Cl, 29.37%。理論値 ( $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cl}_{10}\text{Sb}_2$  として); C, 35.24%; H, 1.61%; N, 9.97%; Cl, 31.52%。出発原料の混合比を1 : 2とすることにより、収率は13.5%まで改善された (3. 1)。

後述の対陰イオン交換反応については、用いた原料の六塩化アンチモン (V) 酸塩の再結晶を行わず、組成生物を少量のDCMで洗浄することにより可溶性の不純物を取り除いたものを、そのまま用いた。

### 2. 2. 2 過塩素酸塩, $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{ClO}_4^-$ , の合成

2. 2. 1 で合成した六塩化アンチモン酸 (V) の粗生成物のうち10gを精製した350mlのANに懸濁し、不溶性の固体をろ別した後、220mlの過塩素酸を少量の緑色の沈殿ができるまで加えた。(注; この時、市販品のANを精製せずにそのまま用いると、大量の青色の固体が沈殿し、目的とする錯塩の収率は大幅に減少した。この青色の固体は、 $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{X}^-$  (対陰イオンは不明) 及びその一電子還元体、ならびに無金属フタロシアニン,  $\text{H}_2\text{pc}$ , の混合物であることが、電子吸収 (UV) スペクトル及びIRスペクトルから判った)。さらに10mlの過塩素酸を加えて室温で一夜放置すると、黄緑色の結晶性粉末が沈殿した。この固体をろ過して集め、DCM/ヘキサンから再結晶し、96mgの目的の化合物を得た。収率;  $\text{SbCl}_3$  に対し1.0% (六塩化アンチモン (V) 酸塩の収率が13.5%であると仮定して)。元素分析値; C, 47.39%; H, 2.02%; N,

13.73%。理論値 ( $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_3\text{Sb}$  として); C, 47.76%; H, 2.00%; N, 13.93%。

### 2. 2. 3 四フッ化ホウ酸塩, $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{BF}_4^-$ , の合成

過塩素酸塩の場合と同様に六塩化アンチモン酸 (V) のANに四フッ化ホウ酸を加え、40mgの目的の化合物を得た。収率;  $\text{SbCl}_3$  に対し1.0%。元素分析値; C, 48.48%; H, 1.98%; N, 14.08%。理論値 ( $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{BF}_4\text{Cl}_2\text{Sb}$  として); C, 48.52%; H, 2.04%; N, 14.15%。

### 2. 2. 4 六フッ化リン酸塩, $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{PF}_6^-$ , の合成

過塩素酸塩の場合と同様に六塩化アンチモン酸 (V) のANに四フッ化ホウ酸を加え、26mgの目的の化合物を得た。収率;  $\text{SbCl}_3$  に対し1.2%。元素分析値; C, 44.80%; H, 1.92%; N, 13.02%。理論値 ( $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{PF}_6\text{Cl}_2\text{Sb}$  として); C, 45.20%; H, 1.90%; N, 13.18%。

### 2. 2. 5 分光測定

UVスペクトルは、島津UV-160A自記分光光度計または日立U-3500自記分光光度計に記録した。IRスペクトルの測定は臭化カリウムで希釈し、拡散反射法により日本分光JASCO FT/IR-8000型分光計を用いて行った。ESRスペクトルは日本電子JES-PE2XG分光計により測定した。磁気円偏光二色分散 (MCD) スペクトルは、4500 Gauss 永久磁石を装備した日本分光J-720型磁気円偏光二色分散計を用いて行った。すべての測定は、特に断わらない限り、元素分析値が既知の試料について行った。

### 2. 2. 6 電気化学測定

サイクリックボルタンメトリー (CV) は、北斗電工HB-104関数発生器および理化電気RY11A型XY記録計に接続した北斗電工HA-501ポテンショスタット/ガルバノスタットを用い、通常の三電極法により23.0±0.5℃でアルゴン雰囲気下で行った。また回転ディスクボルタンメトリー (RDE) は上記の電解システムにYANACO-P10-RE Mk II 回転ディスクヘッドを接続したものをを用いて行った。作用電極としてグラッシーカーボン電極 (CV) 及び白金網 (定電位電解) を、対向電極として白金線をそれぞれ用いた。銀線/0.01M硝酸銀 (0.1M TBAP AN 溶液) を仮の参照電極とし、0.1Mの適当な支持電解質の溶液を塩橋 (バイコールガラス製) で測定セルから分離した。測定の最後にフェロセンを系内に加え、その酸化還元対の半波電位 ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) を内部標準として用いた。この先、全ての電位は  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  を基準電位として記述する。すべての測定は、特に断わらない限り、元素分析値が既知の試料について行った。

## 3 結果および考察

### 3. 1 合成

フタロニトリルと  $\text{SbCl}_3$  との反応において最初に単離さ



れた化合物は錯陽イオン  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  及び対陰イオン  $\text{SbCl}_6^-$  からなる錯塩であった。前者については生成物の FAB-MS スペクトルと同位体分布に基づいた分子量のシミュレーション結果 (図 1) からその組成を確認したが、後者については元素分析結果からその存在を仮定した (注 ; 合成及び精製の過程では  $\text{SbCl}_6^-$  を含む試薬はいっさい用いていない)。この塩をアセトニトリル中で適当な酸で処理することにより、過塩素酸塩、四フッ化ホウ酸塩、及び六フッ化リン酸塩をそれぞれ単離し、元素分析及び IR スペクトルからその組成を確認した。これら対陰イオンが既知の 3 種の塩を単離することにより、得られたアンチモンの錯体が  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{X}^-$  の組成を持つことが確認できた。

$[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{SbCl}_6^-$  の生成は反応時の温度と出発原料の仕込み比に影響されるようで、種々の条件で反応を行った結果得られた  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{SbCl}_6^-$  の収率を表 1 にまとめた。収率はある程度までは長時間反応させた方が向上するが、あまり長時間反応させても効果は少なかった。反応は  $120^\circ\text{C}$  より低い温度ではほとんど起こらず、また逆に  $180^\circ\text{C}$  以上では、DCM に難溶性の青色の固体が大量に生成し、そのうち DCM に可溶性成分の UV スペクトルは、 $750\text{nm}$  にフタロシアニン錯体に特有の Q 帯の様な吸収帯を示した。また錯体の収率は、 $\text{SbCl}_3$  に対するフタロニトリルのモル比が増大するほどある程度まで増大するが、モル比が 1 : 1 では収率は劇的に減少した。興味深いことにモル比 1 : 1 における反応生成物の UV スペクトルは反応温度  $180^\circ\text{C}$  以上における反応生成物のスペクトルとほとんど同じであった。このことは最初に生成した  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{SbCl}_6^-$  が過剰の  $\text{SbCl}_3$  と好ましくない反応を起こしていることを示唆している。本研究の範囲では、最も収率が高

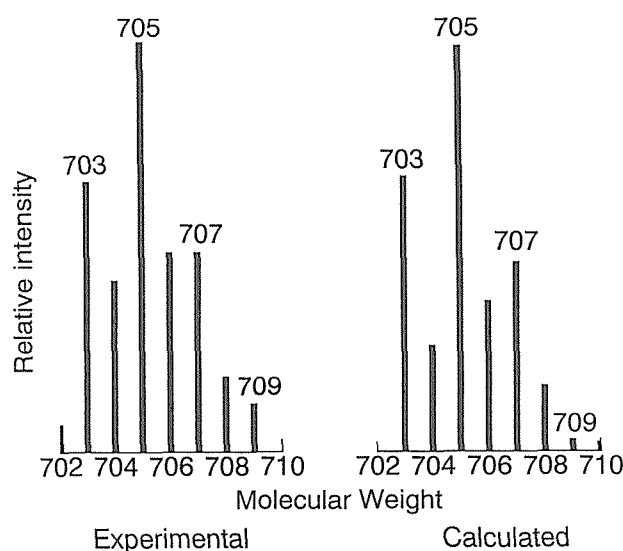


図 1  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  の FAB-MS スペクトルと同位体存在比に基づいた  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  の質量スペクトルのシミュレーション

かった時の条件は、反応温度  $150^\circ\text{C}$ 、仕込み比 2 : 1、反応時間 10 時間であった。

興味深いことに、出発原料として  $\text{SbCl}_3$  を用いているにもかかわらず、生成物中ではアンチモンは 5 価であった。反応はアルゴン中で行ったので、痕跡量の酸素により、これだけ多くのアンチモンイオンが酸化されることは考えにくい。また五塩化アンチモンとフタロニトリルは、同じ条件下で  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{X}^-$  を生成しないので、 $\text{SbCl}_3$  中の不純物としての  $\text{SbCl}_5$  との反応も考えにくい。4 分子のフタロニトリルから  $\text{pc}^{2-}$  が生成するためには、フタロニトリルが環状 4 量化し、かつ二電子還元を受けなければならない。3 価のアンチモンがここで二電子還元剤として作用して自らが 5 価になる可能性は、熱力学的に十分ありうる。(この点についての詳細な議論は論文<sup>8)</sup>を参照)。

### 3. 2 アンチモン錯体の溶解度と反応性

$[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{X}^-$  錯体は、既知の金属 Pc 錯体と同様、一般の有機溶媒にはあまり溶けないが、DCM, AN ( $\text{SbCl}_6^-$  塩以外は不溶), THF ( $\text{SbCl}_6^-$  塩以外は不溶), DMF, DMSO, アセトン, ピリジン等の極性溶媒には比較的よく溶けた。前二者では比較的安定であり、電子スペクトルの形状・強度は長時間 (~数週間) 白色光に晒さない限り変化しなかった。後四者では溶媒に溶かすとすぐに青紫色に変わり、その UV スペクトルから、ラジカルアニオンが生成していることが判った (3. 5)。この錯体は酸、水

表 1 種々の条件における  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]\text{SbCl}_6$  の収率

T / $^\circ\text{C}$	t / h	Molar Ratio <sup>a)</sup>	Yield (vs. $\text{SbCl}_3$ )
120	10	6	0.2
	24	6	2.8
150	6	6	2.3
	10	12	1.8
		6	2.1
		2.3	10.1
		2	13.5
		1	< 0.1 <sup>b)</sup>
	18	6	2.9
	24	6	3.0
180	3	6	< 0.1 <sup>b)</sup>
	10	6	< 0.1 <sup>b)</sup>
200	3	6	< 0.1 <sup>b)</sup>

a) Molar ratios of starting reactants; phthalonitrile /  $\text{SbCl}_3$ .

b) Blue solid formed ( $\lambda_{\text{max}} = 750\text{ nm}$  in DCM).

分、及び酸素に対しては安定であり、この点においては同族元素のビスマス錯体よりはるかに安定であった。一方、還元性の不純物に対しては不安定であり、例えば有機アミンの様な非常に還元力の弱い物質でも容易に還元されてラジカルアニオン及びより高次の還元生成物を生じた。

### 3. 3 アンチモン錯体の分光学的性質

$[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{X}^-$  錯体 ( $\text{SbCl}_6^-$  塩) の DCM 溶液中での UV スペクトルを図 2a に示す。スペクトルの形状・強度は対陰イオンの種類に依存しなかった。非常に強い ( $\epsilon \sim 2 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 吸収帯が 726nm に、またそれよりやや弱い吸収帯が 343nm に現れており、既知の Pc 錯体に特有の吸収スペクトルとなっている<sup>9)</sup>。図 2b は同じ溶媒中における MCD スペクトルである。726nm の吸収極大を中心に、強いファラデーの A 項 (微分型の曲線) が観測された。即ち、この吸収帯は縮退していない軌道から縮退した軌道への電子遷移であり、錯体の HOMO ( $a_{1u}$ ) から LUMO ( $e_g$ ) への遷移 (Q 帯) と帰属できる<sup>9)</sup>。特筆すべきは、この Q 帯の波長が周辺置換基を持たない金属 Pc 錯体としては最も長波長であり、これまで最も長波長シフトが報告されているビスマス錯体<sup>4,5)</sup>よりさらに 10nm シフトしている。また他の 400nm 付近の吸収帯と重なって明瞭ではないが、343nm の吸収極大を中心にファラデーの A 項が観測され、Pc の nextHOMO ( $a_{2u}$ ) から LUMO への遷移 (B 帯, Soret 帯) と帰属できる<sup>14)</sup>。B 帯の長波長側 ( $\sim 400\text{nm}$ ) に弱い吸収帯が観測された。この吸収帯により  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{X}^-$  の色が黄色味を帯していることはビスマス錯体と良く似ている。この吸収帯については、 $\text{pc}^{2-}$  から  $\text{Sb}^{5+}$  への電荷移動 (LMCT) 吸収帯と考えられるが<sup>10)</sup>、詳

しいことはまだわかっていない。

$[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{X}^-$  錯体の IR スペクトルを図 3 に示した。 $\text{SbCl}_6^-$  塩のスペクトルは既知の Pc 錯体に特徴的なスペクトルであった<sup>11-13)</sup>。上でも述べたように  $\text{SbCl}_6^-$  塩の対陰イオンが  $\text{SbCl}_6^-$  であるという仮定はまだ確認されていないが、 $\text{SbCl}_6^-$  イオンはこの領域で透明であるので<sup>14)</sup>、この仮定と実際のスペクトルとは矛盾しない。即ち、観測されたスペクトルには  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  骨格だけが寄与しているといえる。一方他の 3 種の塩のスペクトルには付加的な 1 ないし 2 本のピークが観測され、例えば過塩素酸塩では 1094 及び 623 $\text{cm}^{-1}$  に、 $\text{SbCl}_6^-$  塩には見られなかった吸収帯が観測された (図 3b)。前者は  $\text{ClO}_4^-$  イオンの伸縮振動、後者は変角振動と帰属される<sup>15)</sup>。従って、過塩素酸塩のスペクトルは  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  骨格と  $\text{ClO}_4^-$  イオンの両者のスペクトルの重ね合せであり、 $\text{ClO}_4^-$  がこの塩の対イオンであることを実験的に裏付けた。同様に四フッ化ホウ酸塩及び六フッ化リン酸塩について観測された 1053 (図 3c) 及び 843 $\text{cm}^{-1}$  (図 3d) の吸収帯はそれぞれ  $\text{BF}_4^-$  及び  $\text{PF}_6^-$  イオンの伸縮振動と帰属され、それぞれの対イオンの存在が確認できた<sup>15)</sup>。

### 3. 4 電気化学的性質

$[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{SbCl}_6^-$  塩の DCM 溶液中における CV 及び RDE 曲線 (還元方向) を図 4a 及び b にそれぞれ示した。連続する二段階の還元波が観測された。第 1 還元波 ( $-0.23\text{V}$ ) における還元波と再酸化波の電流値の比は約 1 であり、ピーク電流は電位掃引速度の平方根に比例して増大したことから、第一還元波は拡散律速の完全可逆波で

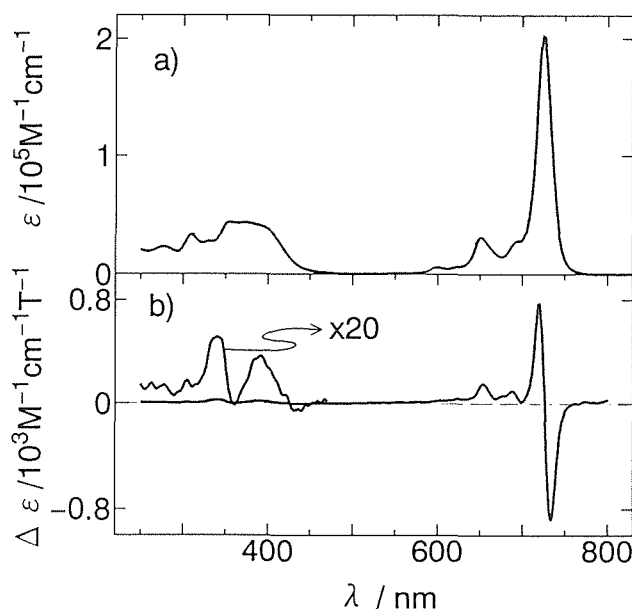


図2  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  錯体の DCM 溶液中における (a) UV 及び (b) MCD スペクトル。

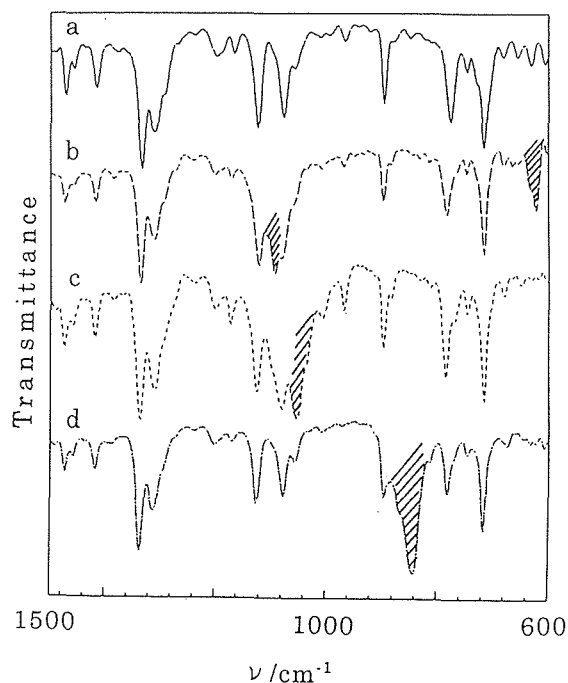


図3  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+\text{X}^-$  錯体の IR スペクトル; (a)  $\text{X}^- = \text{SbCl}_6^-$  (b)  $\text{ClO}_4^-$  (c)  $\text{BF}_4^-$  及び (d)  $\text{PF}_6^-$  塩。

あることが明らかになった。また還元ピークと再酸化ピーク間の電位差は約70mVであり、第1波は一電子過程であるといえる。第2波(−0.65V)は一見可逆に見えるが再酸化波は還元波よりも小さく、第2波の負側まで掃引して電位を折り返すと、もはや第1波の再酸化波の電流値は還

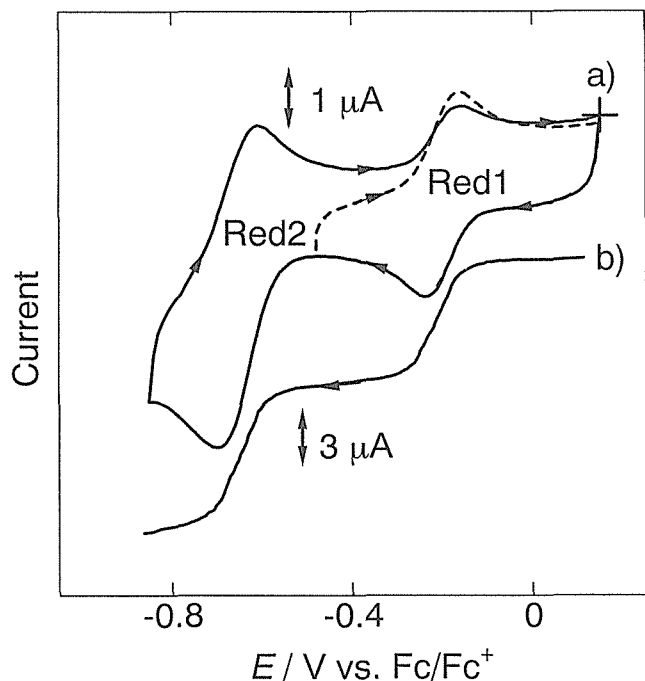


図4  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  錯体の DCM 溶液中での第1還元波近傍における電解還元スペクトル。

元波のそれと1:1ではなかった。従って二電子還元体は化学的に不安定であることを示している。RDEの結果から第1及び第2波について Nernst プロットを行うと、いずれも傾き59mVの直線を与え、第1波のみならず第2波も一電子過程であることが明らかになった。これは RDE 曲線における第1波と第2波の限界電流値の比が1であることから裏付けられた。また第2波の限界電流は第1波と同様、電極の回転数の平方根に比例し、第2波も電気化学的には可逆であることが判った。支持電解質として TBAP の代わりに TBAT または TBAH を用いても、このボルタモグラムの形状(半波電位及び可逆性)には影響を与えなかった。

第1波の近傍で定電位電解を行うと、図5に見られるように錯体の UV スペクトルは大きく変化し、このことから第1波は中心のアンチモンではなく、Pc 環で起こる還元であることが明らかになった。またラジカルアニオンの生成は電解後に強い ESR スペクトル ( $g \approx 2.00$ ) が観測されたことから裏付けられた。二電子還元体が CV 測定時間スケールでさえ不安定であることから、その分光学的な根拠による同定はできなかったが、この電位域におけるアンチモンの可逆な一電子還元波はこれまでに知られていないので、第2波も同様に Pc 環の還元と帰属できる。また第1波と第2波の電位差は0.4Vであり、既知の Pc 錯体のそれと近いことからこの帰属は妥当であると考えてよい。特筆すべきは Pc 環の第1及び第2還元電位の高さである。既知の錯体の第1及び第2還元電位はそれぞれ約-

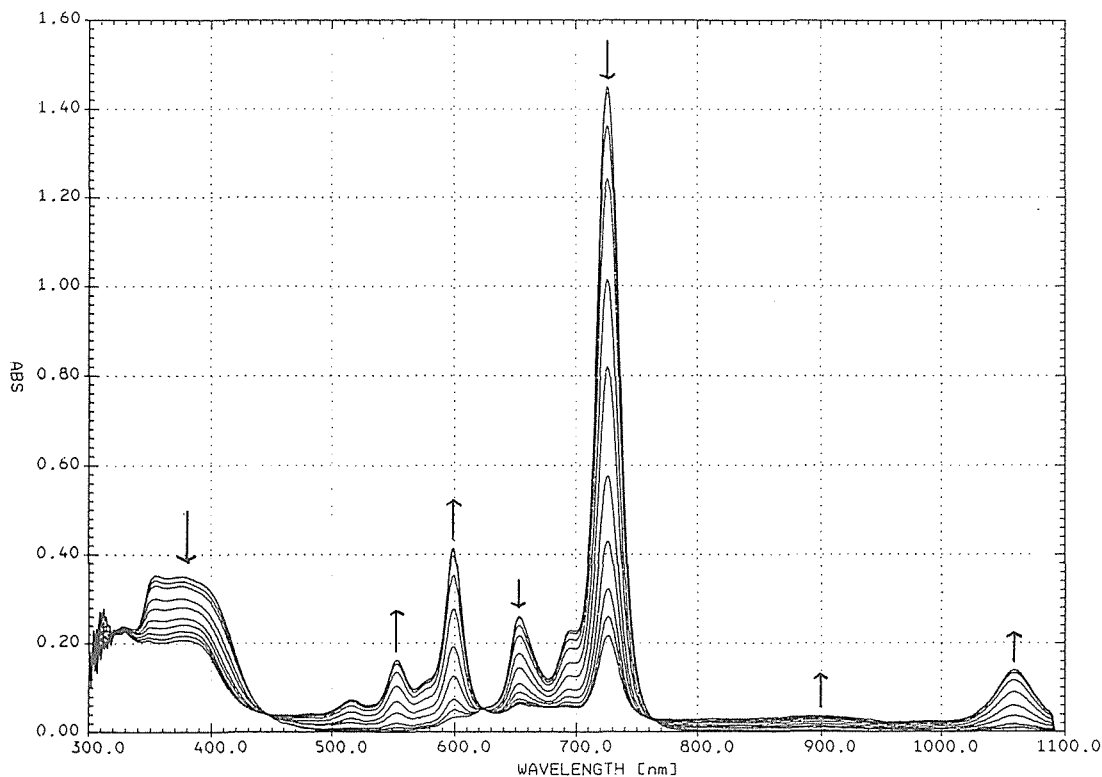


図5  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  錯体のラジカルアニオン DCM 溶液中における (a) UV 及び (b) MCD スペクトル。

1.2及び-1.6Vであり、中心の金属によって大きな変化は受けないことが知られている<sup>16)</sup>。即ちこのアンチモンの錯体は、通常の錯体よりも約1 V程度還元されやすく、強力な酸化剤であることを物語っている。実際に、この錯体がDCM溶液中で金属銀を酸化することを確認した。

### 3. 5 アンチモン錯体ラジカルアニオンの分光学的性質

3. 4で述べたように  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  の第一還元波は完全可逆であり、しかも電位がわずかに-0.23Vであるため、第一波の負側で定電位電解を行うことにより安定なラジカルアニオンを容易に発生することができた。図6に電気化学的に発生させたラジカルアニオンのUV及びMCDスペクトルを示す。前者では328, 382, 553, 599, 及び1059nmに吸収帯を示し、後者では328及び599nmに2本のシャープな吸収帯を示した(1059nmの吸収は分光器の測定可能領域外)。UVスペクトルにおいて726nmに弱い吸収帯が観測され、MCDスペクトルにおいてファラデーのA項が観測されたが、これは電解されずに残った元の錯体による吸収であると考えられる。このことは  $\text{BH}_4^-$  を用いた化学的還元も同様のスペクトル変化を再現し、しかも726nmの吸収帯(及びファラデーのA項)が完全に消失したことから裏付けられた。しかしながら化学的還元では副反応が併発し、800-1000nmの領域に複数のブロードな吸収帯があらわれたので<sup>17)</sup>、ここでは電気化学的に発生させた化学種のスペクトルについて議論する。UVスペクトルに見られる吸収帯はそれぞれB帯, LMCT吸収帯, ( $n \rightarrow \pi^*$ 遷移,  $\pi^* \rightarrow \pi^*$ 遷移, 及びQ帯と帰属された。帰属についての詳細な議論は論文<sup>17)</sup>で行われている。

特筆すべきはここで得られたラジカルアニオンのUV及

びMCDスペクトルの単純さであり、Stillmanらの報告したスペクトル<sup>18,19)</sup>とは大きく異なる。彼らは亜鉛及びマグネシウムのPc錯体ラジカルアニオンのUV及びMCDスペクトルを報告しているが、このスペクトルよりはるかに複雑であり、550-650nmの領域に、強度がほぼ等しくMCDスペクトルの符号だけが異なる1対のガウス型の吸収帯を報告した。これは、MCDスペクトルがファラデーのB項だけからなることを意味している。彼らはこれがPc環が還元後にヤーン・テラー効果により対称性が  $D_{4h}$  から少なくとも  $C_{2v}$  まで低下したことによるものと結論している。既知の金属Pc錯体が、還元後に著しいヤーン・テラー効果により縮退がとけることは良く知られている<sup>20)</sup>。アンチモン錯体の場合、図6より明らかに、MCDスペクトルは328及び599nmの正のピークだけからなり、これらを打ち消すだけの強度の負のピークが存在しない。このことは、このMCDスペクトルがファラデーのC項の寄与が主であることを意味し、基底状態が一電子還元後も著しいヤーン・テラー効果を受けずに二重に縮退していることを示している。中心金属がアンチモンの場合にヤーン・テラー歪みが小さい理由は、論文中でも詳細に議論しているが<sup>17)</sup>、イオン半径が小さく分極能が大きい  $\text{Sb}^{5+}$  がPc環内の空孔に収まりPc面内の振動を抑制していると考えられる。

## 4 結言

アンチモンのPc錯体,  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+ \text{X}^-$ , を初めて合成・単離に成功し、その化学的、分光学的、及び電気化学的性質を明らかにした。原料として3価のアンチモンを用いたにもかかわらず、生成物中のアンチモンは5価であることが明らかになった。この錯体のUVスペクトルにおいて観測されたQ帯(726nm)は、周辺置換基を持たない既知のPc錯体の中では最も近赤外領域まで達していることが判った。このことは近赤外吸収色素の分子設計に大きな示唆を与えると考えられる。特筆すべきは本錯体の異常に高いPc環還元電位であり、既知のPc錯体のそれよりも1 V近くも正電位側にシフトしていることを見出した。即ち、この錯体は非常に強い酸化剤であり、自らが容易に還元されることが判った。さらにこの錯体を電気化学的に還元することにより、安定なラジカルアニオンを発生させ、非配位性非水溶媒中における分光学的性質を初めて明らかにした。その結果、この錯体の骨格はPc環還元後も著しいヤーン・テラー歪みを受けず、その対称性が低下していないことを推定した。

Pc環が一電子還元後も  $D_{4h}$  の対称性を保っているという示唆は大変興味深い。もし更にもう一電子還元後もその対称性を保っていれば、PcのLUMOは二重に縮退しているので、二電子還元体の基底状態は三重項状態(新たに加えられた二電子は対を作らず、スピンを揃えている)となる

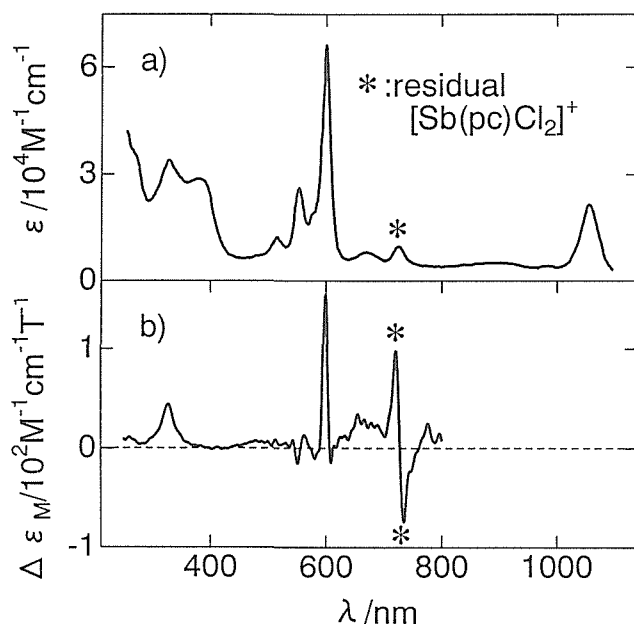


図6  $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$  錯体のラジカルアニオンのDCM溶液中における(a)UV及び(b)MCDスペクトル。

はずである。この仮説は、もし三重項状態が基底状態であるとすれば、この錯体は新しいタイプの分子磁石のユニットとなりうる、という重要な示唆を含んでいる。残念なことに二電子還元体が化学的に不安定であるため、この系においてはこの仮説の分光学的な検証はできなかった。二電子還元体が安定化する新しい化合物の合成の試みは、目下進行中の研究課題の一部として行われている。

## 謝 辞

FAB-MS スペクトルを測定し下さり、また議論に参加して下さい東北大学大学院理学研究科の小林長夫教授に感謝します。またラジカルアニオン種のスペクトルの帰属について有益な助言を賜りましたカナダ国西オンタリオ大学 M. J. Stillman 教授に感謝いたします。

## 参 考 文 献

- 1) 例えば、相澤益男, 応用物理, 64(1995), 974.
- 2) "Phthalocyanines; Properties & Applications," ed by Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., VCH Publications, New York, Vol. 1-4.
- 3) Isago, H. and Hasegawa, R.: Chem. Express, 4(1989), 233.
- 4) Isago, H. and Kagaya, Y.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 67(1994), 383.
- 5) Isago, H. and Kagaya, Y.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 67(1994), 3212.
- 6) Riddick, J. A. Bunger, W. B. and Sakano, T. K.: "Techniques of Chemistry, Vol. II. Organic Solvents-Physical Properties and Methods of Purification." 4th ed., New York, (1986). Wiley-Interscience, New-York (1994).
- 7) Sawyer, D. T. and Roberts, Jr., J. L., "Experimental Electrochemistry for Chemists,"
- 8) Kagaya, Y. and Isago, H.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 70(1997), 2179.
- 9) Stillman, M. J. and Noyokong, T.: "Phthalocyanines; Properties & Applications," ed by Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., VCH Publications, New York, Vol. 1, Chap. 3.
- 10) Stillman, M. J., private communication.
- 11) Sidorov, A. N. and Kotlyar, I. P., Opt. Spektrosk., 11(1961), 175.
- 12) Schurvell, H. F., and Pinzuti, L., Can. J. Chem., 44(1966), 125.
- 13) Kobayashi, T., Kurosawa, F., Uyeda, N., and Suito, E.,

- Spectrochim. Acta, Sect. A, 26(1970), 1305; Keen, I. M. and Malerbi, B. W., J. Inorg. Nucl. Chem., 27(1965), 1311.
- 14) Wynne, K. J. and Tolly, W. L., Inorg. Chem., 6(1967), 107; Brinkmann, F. J., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6(1970), 453.
  - 15) Nyquist, R. A. and Regel, R. O.: "Infra-red Spectra of Inorganic Compounds," Academic Press, New York (1971).
  - 16) Lever, A. B. P., Milaeva, E. R., and Speier, G., "Phthalocyanines; Properties & Applications," ed by Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., VCH Publications, New York, Vol. 3, Chap. 1.
  - 17) Isago, H. and Kagaya, Y.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 69(1996), 1281.
  - 18) Mack, J. and Stillman, M. J.: J. Am. Chem. Soc., 116, (1994), 1292.
  - 19) Mack, J., Kirkby, S., Ough, E., and Stillman, M. J.: Inorg. Chem., 31(1992), 1717.
  - 20) Clack, D. W., Hush, N. S., and Yandle, J. R.: Chem. Phys. Lett., 1(1967), 157.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Electrochemical and Spectroscopic Properties of Dichloro(phthalocyaninato)antimony(V) Cation and Its Radical Anion, Isago, H. and Kagaya, Y., 環太平洋国際化学会議, 1995.12. Honolulu, USA.

他 9 件

(誌上)

- 1) Facile Reduction of Dichloro(phthalocyaninato)antimony(V) Cation, Kagaya, Y. and Isago, H., Chem. Lett., 1994, 1957.
- 2) Spectroscopic Properties of One-Electron-Reduced Species of Dichloro(phthalocyaninato)antimony(V) Cation, Isago, H. and Kagaya, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 69(1994), 1281.
- 3) Synthesis of Dichloro(phthalocyaninato)antimony(V) Perchlorate, Tetrafluoroborate, and Hexafluorophosphate, and Electrochemical Reinvestigation on the New Complex Salts, Kagaya, Y. and Isago, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 70(1997), 2179.

他 2 件

# 結晶成長制御による金属間化合物の機械的性質向上に関する研究

基盤研究

反応制御研究部

平野敏幸\*, 今井基晴\*, 廻 俊夫\*, 出村雅彦\*, 古林英一\*\*

第3研究グループ

竹山雅夫\*\*\*

計測解析研究部

磯田幸宏\*\*\*\*, 田村良雄\*\*\*\*\*

平成4年度～平成8年度

## 要 約

以前に、フローティングゾーン法を用いた一方向凝固によって、金属間化合物延性が飛躍的に改善できることを見いだした(FZ-UDS法と呼んでいる)。本研究では、FZ-UDS法の科学技術基盤の確立を目的として、(1)結晶成長制御技術の開発、(2)凝固組織のキャラクタリゼーション、(3)機械的性質の評価と延性発現機構の解明を行い、次の結果を得た。

(1)凝固組織の化学組成、成長速度依存性を明らかにし、延性の向上には、最適凝固組織を得る条件を決定した。(2)凝固組織の特徴は、 $\Sigma 1$ 、3の対応関係の良い低 $\Sigma$ 粒界の占める割合が非常に高い結晶粒界であり、これが延性発現をもたらすと考えられる。(3)凝固組織と機械的性質との関係、環境特性、加工性を明らかにした。また、この過程でこれまで不可能と言われていた化学量論組成 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 単結晶の育成に成功し、変形機構に関わる新しい知見を得た。

## 1 緒言

金属間化合物は高温強度、耐酸化性に優れたものが多く、有望な耐熱構造材料として期待されているが、延性、韌性に欠けることが実用化の大きな障害である。 $\text{Ni}_3\text{Al}$ もこの範疇に含まれる。通常の金属材料と異なり、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ は温度の上昇に伴って、強度が増大する(強度の逆温度依存性と呼ばれている)<sup>1)</sup>。この異常な機械的性質は耐熱構造材料として好都合であるが、問題は降伏応力程度で簡単に粒界破壊することであった。1979年、東北大学の青木、和泉らは500ppm程度の微量ボロンを添加すると、粒界破壊せず、30%以上の室温引張り延性が得られることを発見した<sup>2)</sup>。この劇的と称された発見によって、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の延性、韌性の欠如は解決されたかのように見えたが、次のような問題が残っている。

第1は微量ボロンの延性改善効果はNi過剰 $\text{Ni}_3\text{Al}$ に限られることである。 $\text{Ni}_3\text{Al}$ は化学量論組成を挟んで約3at%の非化学量論組成が安定に存在する<sup>3)</sup>。このうち、ボロンを添加して、10%以上の室温引張り伸びが得られる

のはNi過剰 $\text{Ni}_3\text{Al}$ だけである<sup>4)</sup>。ボロンは化学量論組成やAl過剰 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の延性を改善できない。化学量論組成やAl過剰 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の方がNi過剰 $\text{Ni}_3\text{Al}$ よりも高温強度が優れていることを考慮すると<sup>5)</sup>、このことは残念である。第2は、ボロン添加材は耐酸化性に欠ける。粒界に偏析したボロンが酸素に選択的に浸食されることが知られている<sup>6)</sup>。

ボロン以外にも、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 中のAlを他の第3元素で置換するmacroalloyingも検討されてきた。Fe、Mnも延性を改善するが、ボロンのような目ざましい効果はない<sup>7)</sup>。我々は本研究に先だって、昭和62～平成3年度に原子力研究「原子力用高性能金属間化合物材料の開発に関する研究」を遂行する中で、フローティングゾーン法を用いた一方向凝固によって $\text{Ni}_3\text{Al}$ の室温延性を飛躍的に改善できることを見いだした(FZ-UDS法と呼んでいる)<sup>8-11)</sup>。この方法によると第3元素を添加することなく、60%以上の室温引張り延性が可能である。しかも、化学量論組成、Al過剰 $\text{Ni}_3\text{Al}$ をも効果的に延性を改善できるという優れた特徴を持っている。本研究ではFZ-UDS法の科学技術的基盤を確立することを目的とする。

FZ-UDS法は凝固組織を制御して延性の向上を図る方法である。最適凝固組織を得る条件、凝固組織の特徴、機械的性質の解明がFZ-UDS法発展の鍵を握ると考えられる。本研究では3つの副課題、(1)結晶成長制御技術の開発、(2)凝固組織のキャラクタリゼーション、(3)機械的性質の評価と延性発現機構の解明を設定し、5年間の

\* 現在：力学機構研究部

\*\* 現在：早稲田大学

\*\*\* 現在：東京工業大学

\*\*\*\* 現在：物性解析研究部

\*\*\*\*\* 現在：退官

研究を行った。なお、単結晶の育成とその機械的性質に関する結果は、この間に得られた副産物である。

## 2 組織制御による延性改善研究の背景

$\text{Ni}_3\text{Al}$  は粒界破壊型の脆性材料であり、結晶粒そのものは十分な延性を持っている<sup>12)</sup>。従って、粒界破壊をいかにして抑制するかが、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  の延性改善の鍵であり、金属組織の制御は有力な手法と考えられている。これまで試されたものでは、加工熱処理を利用する方法と凝固を利用する方法がある。

青木、和泉は Ni 過剰  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶を冷間圧延後の熱処理によって作製した再結晶材が10数%程度の伸びがあることを報告した<sup>12)</sup>。これが2元系  $\text{Ni}_3\text{Al}$  で最初に報告された延性である。花田らは柱状晶組織の多結晶材を出発材として、再結晶によって粒界破壊の抑制、延性改善が可能であることを見いだした<sup>13)</sup>。しかし、いずれの場合も出発材に大きな制限がある。また、延性改善の程度も小さいので魅力的な方法とは言いがたく、研究は進んでいない。

凝固時に形成される柱状晶組織に沿ってある程度の延性があることはかなり以前から知られていた<sup>13-15)</sup>。Liu と Oliver はこの事実注目したのであろう、高周波加熱型フローティングゾーン法を用いて一方向凝固を行ない、柱状晶凝固組織を意図的に作り、柱状晶の方向に延性があることを見いだした<sup>16,17)</sup>。Ni-24at%Al に対しては1.2から14.1%の室温引張り伸び、化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  に対してもほぼ同様の室温引張り伸び、Ni-24at%Al-0.2at%B に対しては600℃で32.7%、700℃で7.3%の引張り伸びが得られたことを報告した。彼らは一方向凝固によって細長い結晶粒が発達するため、延性改善効果が現れると考えた。このような柱状晶組織では結晶粒界を剥離する応力、すなわち結晶粒界の垂直方向の応力成分が小さいために粒界破壊が抑制されると考えたのである。しかし、彼らの結果は凝固条件が最適化されていないためであろうが、我々の結果に比べると延性改善の効果は小さく、また、負荷応力の方向依存性があるので魅力に欠ける。

一方向凝固法は元来、単結晶を育成する方法であり、物性研究を目的としたものである。工業的には Ni 基超合金のクリープ強度の向上を目的としている。本研究のように、延性改善法として検討されたことはない。本研究開始とほぼ同じ時期に金属間化合物  $\text{TiAl}$  の延性改善に研究が始められた<sup>18)</sup>。

## 3 結晶成長制御技術の開発

### 3.1 はじめに

周知のように、凝固組織は固液界面の形態に、そして固液界面の形態は過冷却度に密接に依存する<sup>19)</sup>。過冷却度が小さい時、固液界面は平坦になり、セル構造となる。過冷却度が大きくなるにつれて、固液界面は不規則で乱れ、デ

ンドライト組織、さらに、大きくなると等軸晶となる。過冷却度を支配するものは成長速度、凝固界面の温度勾配、融液の対流などの凝固条件と化学組成である。調和溶融化合物の場合、化学組成とは不純物濃度をさすが、分解溶融化合物である  $\text{Ni}_3\text{Al}$  では (液相 +  $\text{NiAl} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$  の包晶反応によって生成する) Al 濃度が該当する。

ここでは凝固組織におよぼす成長速度と化学組成の影響を調べる。結晶成長制御技術の開発とは延性改善に最適な凝固組織を得る条件を見いだすことである。

また、化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の一方向凝固過程を詳細に調べた。この目的は、同じ化学組成でありながら、成長速度によって凝固組織が単相組織や2相組織となる理由を明らかにするためである。

この章は主に、研究発表(誌上)2, 12, 15をまとめたものである。

### 3.2 実験方法

化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (Ni-25at%Al), Al 過剰  $\text{Ni}_3\text{Al}$  2 種 (Ni-26at%Al, Ni-27at%Al) の計3種の試料を用いた。いずれも意図的には第3元素を含まない Ni-Al 2 元系合金である。アルゴンアーク溶解にて100または150gの棒状インゴット(直径13mm, 長さ150mm)を作製し、一方向凝固の原料棒とした。

一方向凝固はハロゲンランプから発する赤外線を回転楕円面鏡で集光加熱する方式のフローティングゾーン炉を用いて行った<sup>8)</sup>。まず、原料棒の下端、種結晶の上端の一部を溶融して浮遊帯を形成する。原料棒、種結晶を互いに反対方向に回転させながら下方向に移動させて結晶成長させる。原料棒、種結晶を回転させたのは、浮遊帯の温度分布を均一にするためである。

25, 50, 75, 100mm/h の成長速度で上記、3試料の一方向凝固を行い、凝固組織におよぼす化学組成、成長速度の影響を調べた。また、化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  について、一方向凝固途中でハロゲンランプ電源を遮断して浮遊帯を急速冷却し、凝固組織の形成過程を調べた。凝固界面の観察から、この程度の冷却速度で凝固界面を凍結できることがわかった。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 凝固組織におよぼす化学組成、成長速度の影響

Ni-25at%Al, Ni-26at%Al, Ni-27at%Al の成長方向に沿った光学顕微鏡組織を図1-3に示す。凝固組織は化学組成と成長速度に強く依存することがわかる。

化学量論組成では(図1)、25mm/h以下の低成長速度の場合、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  柱状晶の単相組織となる。5. 機械的性質の評価と延性発現機構の解明で詳述するが、この柱状晶単相組織がもっとも大きな室温引張り延性を示す。50mm/h以上の成長速度では、柱状晶  $\text{Ni}_3\text{Al}$  マトリックス中にデンドライト状の相(黒く見える)が析出した2相組織とな

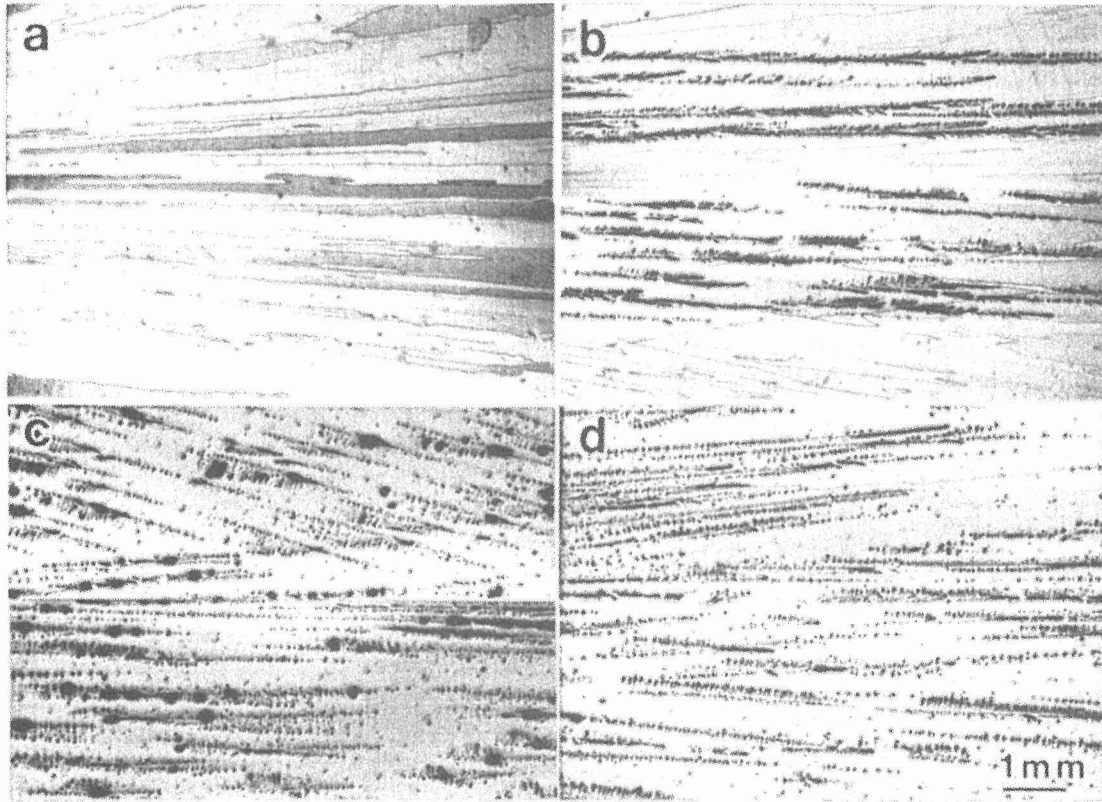


図1 Ni-25at%Alの凝固組織におよぼす成長速度の影響。(a) 25mm/h, (b) 50mm/h, (c) 75mm/h, (d) 100mm/h。

る。このデンドライト相は図4透過電子顕微鏡観察に示すように、積層欠陥を多く含むNiAl ( $L1_0$ 型NiAl)である。3.3.2で述べるが、化学量論組成 $Ni_3Al$ におけるNiAlは凝固時に形成する初晶で、凝固点以下では準安定相である。この2相組織を凝固点直下で長時間、熱処理すると、NiAlは $Ni_3Al$ マトリックス中に固溶して消失する。

Al過剰 $Ni_3Al$ では図2, 3に示すように、成長速度の如何に関わらず、 $Ni_3Al$ とNiAlの2相組織である。マトリックスは柱状晶または粗大結晶の $Ni_3Al$ であり、第2相NiAlはデンドライト状に分散している。従って、50mm/h以上の成長速度で凝固した化学量論組成 $Ni_3Al$ と見かけはほとんど同じである。異なるのはNiAlの熱安定性である。Al過剰 $Ni_3Al$ 中のNiAlは凝固点以下でも安定相である。このような化学量論組成 $Ni_3Al$ とAl過剰 $Ni_3Al$ との差異は状態図に起因するものと考えられる。最新の状態図<sup>3)</sup>によると、 $Ni_3Al$ と $Ni_3Al+NiAl$ 相境界はNi-27.2at%Alと言われているが、本研究結果では、相境界はもう少し低Al濃度側(25.2at%Alと25.7at%Alとの間)にあると考えられる。

### 3.3.2 一方向凝固過程

図5に成長速度25mm/hで凝固中、急速凍結した凝固界面近傍の光学顕微鏡組織を示す。Aは浮遊帯、Bは凝固界面、Cは凝固が終了した部分、DはCよりもさらに冷却した部分である。注目すべきは、この結果、凝固過程とその後の冷却時の固溶反応が明らかなことである。凝固界面、

融解界面はともに非常に明瞭で、浮遊帯に張り出した形状(図では凝固界面は上に凸、融解界面は下に凸)をしている。この形状は、外部から赤外線集光加熱している浮遊帯の等温度曲線に対応している。図6にA~D各部分の拡大写真を示す。浮遊帯であったAは均一な单相組織であり、図7に示すように、 $L1_2$ 型規則構造 $Ni_3Al$ である。凝固界面Bは $L1_0$ 型NiAl(図4と同じ)と $L1_2$ 型規則構造 $Ni_3Al$ (図8)の2相組織となっている。A, Bの組織の明瞭な違いから、一方向凝固中の凝固界面が急冷によって、ほぼ凍結保存されていると考えられる。従って、次のような凝固形態の考察が可能である。凝固界面は平坦で、棒状NiAlと柱状晶 $Ni_3Al$ が規則的な配列をしている。このような凝固形態は共晶合金で2相が同時に成長する場合によく見られる特徴で<sup>20)</sup>、この場合も $Ni_3Al$ とNiAlの2相が同時に成長していると考えられる。包晶凝固でこのように初晶と包晶化合物の2相が同時に成長するのは極めて希である。凝固完了後は図6(c), (d)に示すように、NiAlは冷却中に $Ni_3Al$ マトリックス中に固溶し、ついには柱状晶 $Ni_3Al$ の单相組織となってしまう。

図9に成長速度50mm/hで凝固中、急速凍結した凝固界面近傍の光学顕微鏡組織を示す。成長速度25mm/hの場合と同様に、凝固組織は $Ni_3Al$ とNiAlの2相からなるが、異なるのは凝固界面が平坦ではなく、NiAlが $Ni_3Al$ に先だってデンドライト状に凝固することである。このような凝固形態は包晶凝固では通常、よく見られる。さらに、成



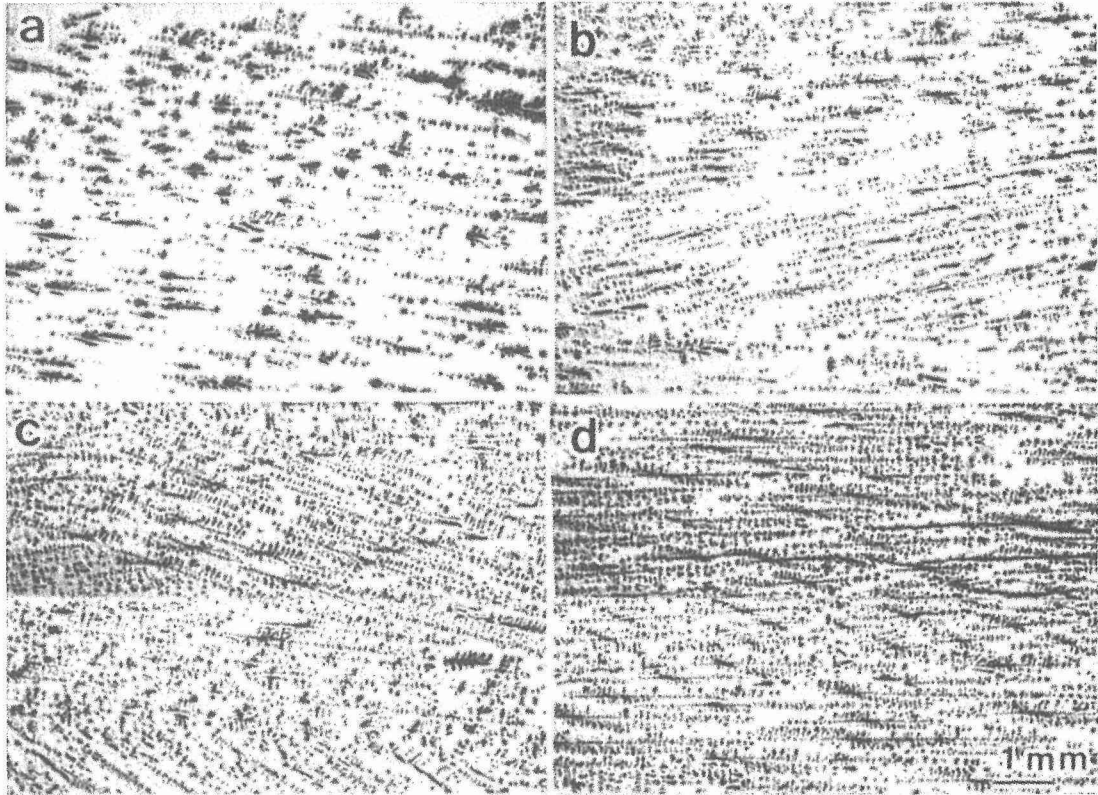


図2 Ni-26at%Alの凝固組織におよぼす成長速度の影響。(a) 25mm/h, (b) 50mm/h, (c) 75mm/h, (d) 100mm/h。

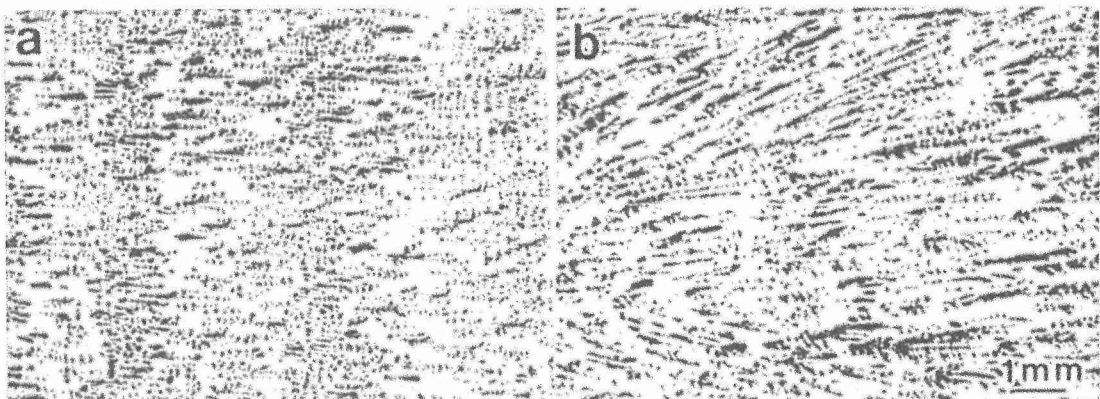


図3 Ni-27at%Alの凝固組織におよぼす成長速度の影響。(a) 25mm/h, (b) 50mm/h。

長速度25mm/hの場合と異なるのは、デンドライトNiAlが十分に冷却された後も存在することである。この原因は、成長速度50mm/hの場合は、NiAlが太いデンドライトとして凝固し、かつ短時間で冷却されるので、NiAlのNi<sub>3</sub>Alマトリックス中への固溶が完了しないためと考えられる。これに比べて、成長速度25mm/hの場合は、NiAlが細い棒状であり、凝固後も長時間、高温に晒されるので完全に固溶してしまう。

実験で確かではないが、Al過剰Ni<sub>3</sub>Alは成長速度に関わらず、図9と同様、NiAlがNi<sub>3</sub>Alに先だってデンドライト状に凝固すると推察される。ただし、3.3.1で述べたように、NiAlは化学量論組成と異なり、凝固点以下でも

安定相である。

### 3.4 考察

Ni<sub>3</sub>Alの凝固組織は成長速度と化学組成に依存して、Ni<sub>3</sub>Al単相からNi<sub>3</sub>Al+NiAlの2相組織に大きく変化することがわかった。これまで包晶凝固の研究は十分でなく、本研究の結果も定性的域を出ないが、実験結果から、次のような推察ができる。

包晶凝固が平衡的に進む場合、液相からまず初晶が固化し、次いで初晶と液相との反応によって包晶化合物が生成する。Ni<sub>3</sub>Alの凝固の場合、初晶NiAlの形態は凝固理論に従うのであろう。初晶NiAlは成長速度が遅い時は棒状の形態で凝固し、成長速度が速い時はデンドライト状に凝固

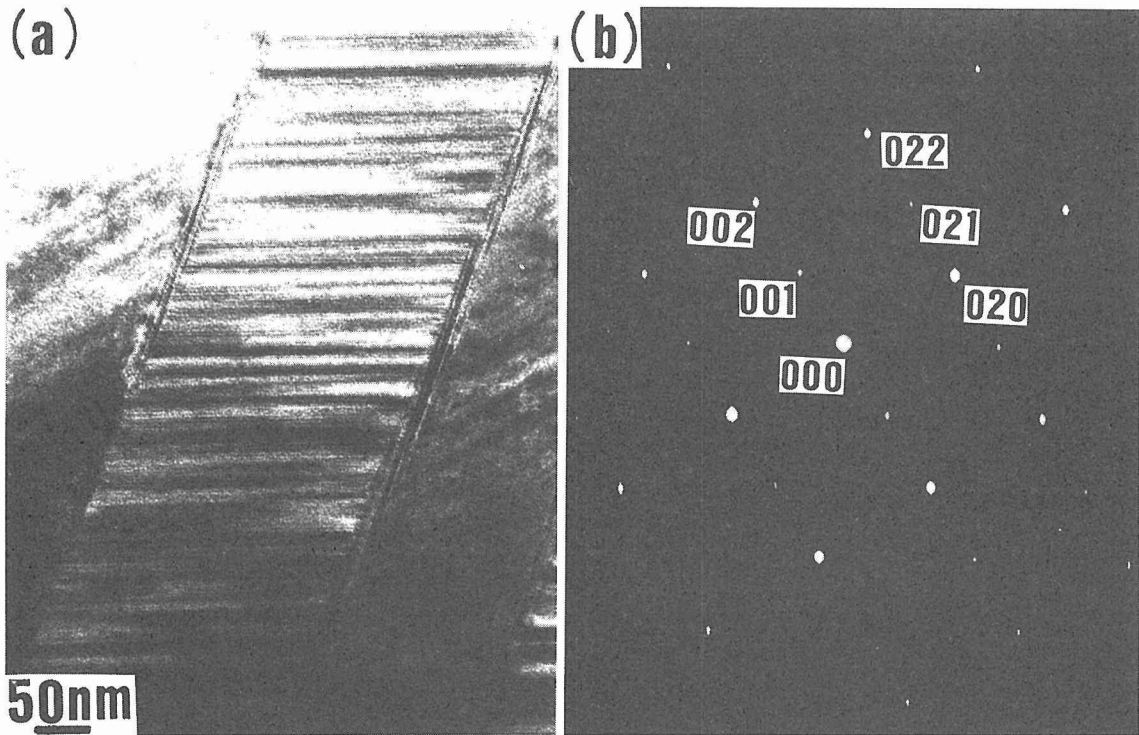


図4 図1 (b) デンドライト状第2相（黒い相）の電子顕微鏡観察結果。(a) 明視野像, (b) 制限視野電子線回折像。

する。この初晶  $\text{NiAl}$  の形態の違いが、その後の凝固組織に大きな影響を与えると考えられる。即ち、低成長速度の場合は、包晶化合物  $\text{Ni}_3\text{Al}$  が初晶  $\text{NiAl}$  とほぼ同時に形成し、2相が規則的な配列をした凝固組織（図6 (b)）となる。このような共晶凝固とよく似た凝固は包晶凝固では過去に報告がないが、可能性は予測できるものであった。

以上のように、凝固過程の解析はまだ不十分な点はあるが、凝固によって組織制御が効果的にできることは明瞭であり、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  の機械的性質改善の有力な方法と言える。

3.3.2 凝固過程の解析結果、従来、化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の大型単結晶の育成は難しいと言われてきた理由が理解できる。この組成では初晶  $\text{NiAl}$  が  $\text{Ni}_3\text{Al}$  結晶粒の核発生サイトとなるからである。

### 3.5 小括

$\text{Ni}_3\text{Al}$  の凝固組織は化学組成と成長速度に依存して、大きく変化する。

- (1) 化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  では、25mm/h の低成長速度の時、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  柱状晶単相組織となり、50mm/h の高成長速度の時、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  マトリックス中に非平衡  $\text{NiAl}$  を含む2相組織となる。
- (2) Al 過剰  $\text{Ni}_3\text{Al}$  では、成長速度に関わらず、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  マトリックス中に平衡  $\text{NiAl}$  を含む2相組織となる。
- (3) このような凝固組織の成長速度の依存性は凝固機構とその後の冷却時の固溶反応によるものであり、化学組成依存性は初晶  $\text{NiAl}$  の安定性によるものと理解できる。

## 4 凝固組織のキャラクタリゼーション

### 4.1 はじめに

前章で化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  では、25mm/h の低成長速度の時、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  柱状晶単相組織となることがわかった。後述するように、この組織は多結晶であるにも関わらず、粒界破壊せず、大きな室温延性を示す。ここでは、柱状晶組織の結晶方位関係、結晶粒界偏析の結晶粒界のキャラクタリゼーションを行う。

この章は主に、研究発表（誌上）7, 8, 16をまとめたものである。

### 4.2 実験方法

一方向凝固組織の結晶方位を電子線チャンネルリング・パターン（ELC）の解析により決定した。この結果から、化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単相組織の2つの結晶粒の対応関係を検討し、結晶粒界性格  $\Sigma$  値を求めた。 $\Sigma$  値の決定は Brandon の定義<sup>21)</sup>に従った。なお、比較のため、一方向凝固材を25%冷間圧延後、真空中、1573K、20min の再結晶熱処理した試料について、同様の測定を行った。この試料は降伏応力で粒界破壊する著しく脆い材料である。

結晶粒界偏析は走査型オージェ電子分光装置 PHI 650を用いて行った。化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (Ni-25.10at%Al) 一方向凝固材（成長速度25mm/h）から、成長方向に直角に棒状試料（ノッチ付き）を切り出した。この試料は、柱状晶粒界が試料長手方向に対して垂直に位置し、ノッチは粒界に沿ってクラックが伝播するように付けた。オージェ電

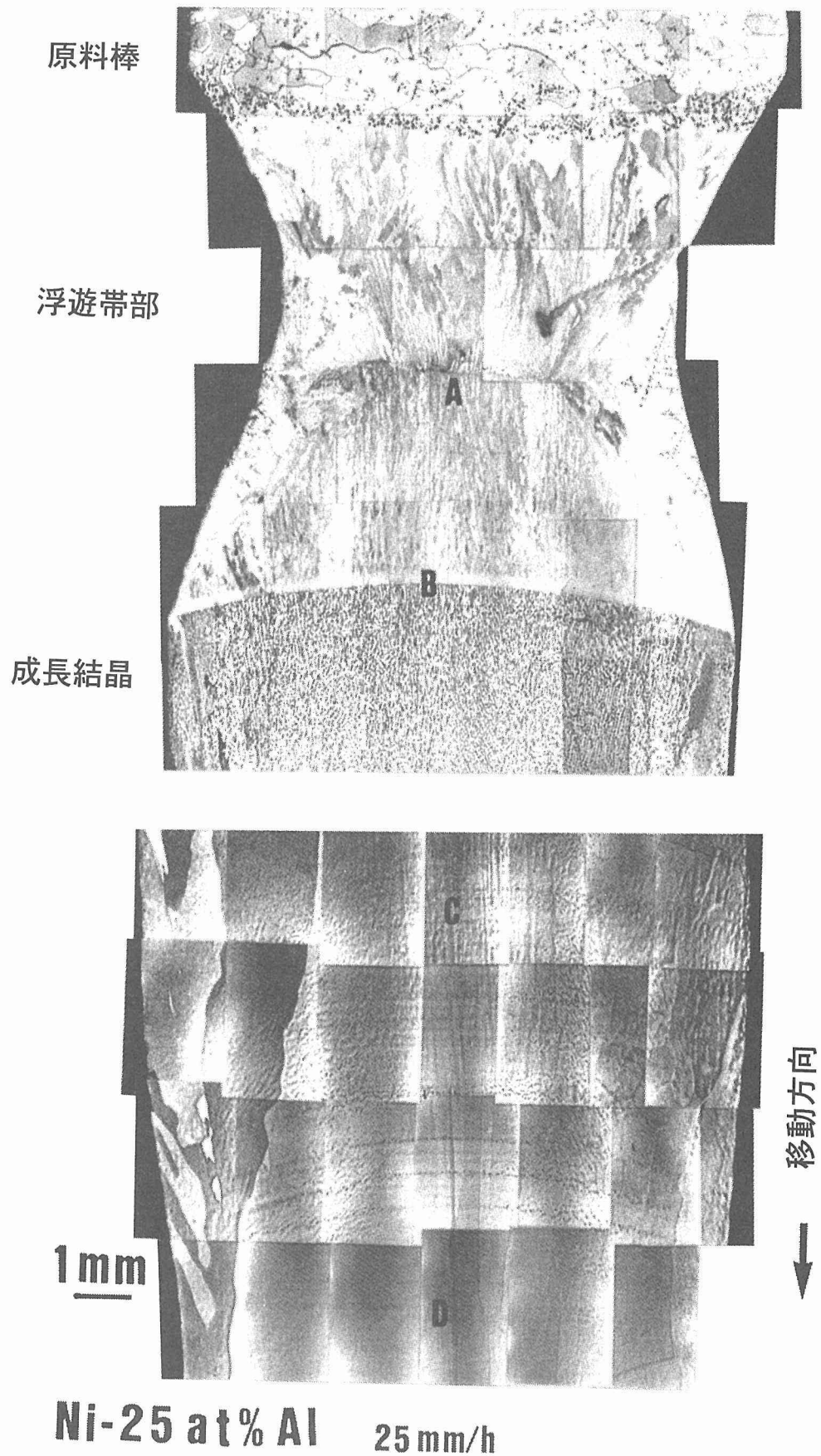


図5 成長速度25mm/h で凝固中の Ni-25at% Al を急速凍結した凝固界面近傍の光学顕微鏡組織。



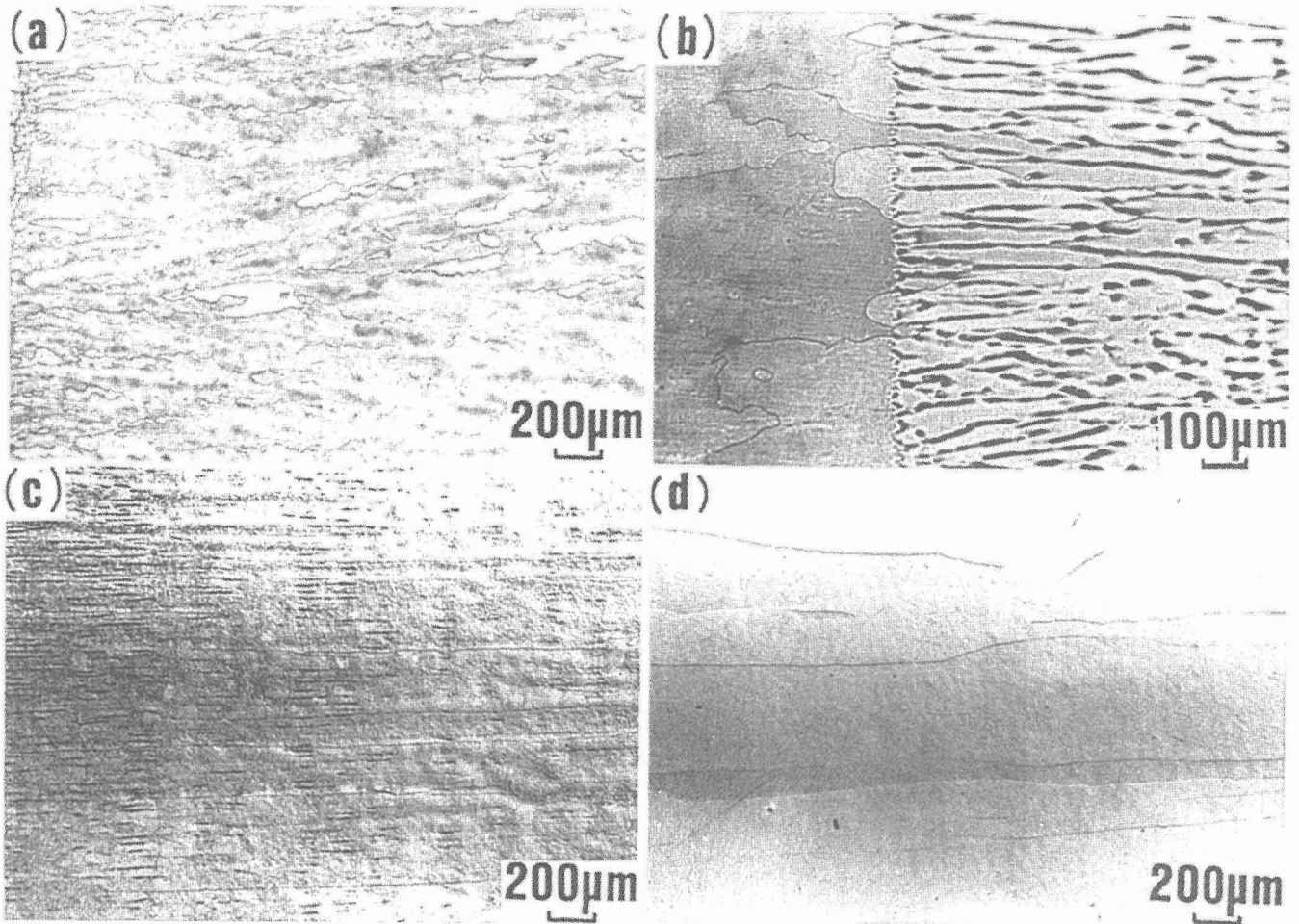


図6 図5を拡大した光学顕微鏡組織。(a) A 浮遊帯部, (b) B 凝固界面, (c) C 凝固部, (d) D 凝固部 (Cよりもさらに冷却が進んだ部分)。

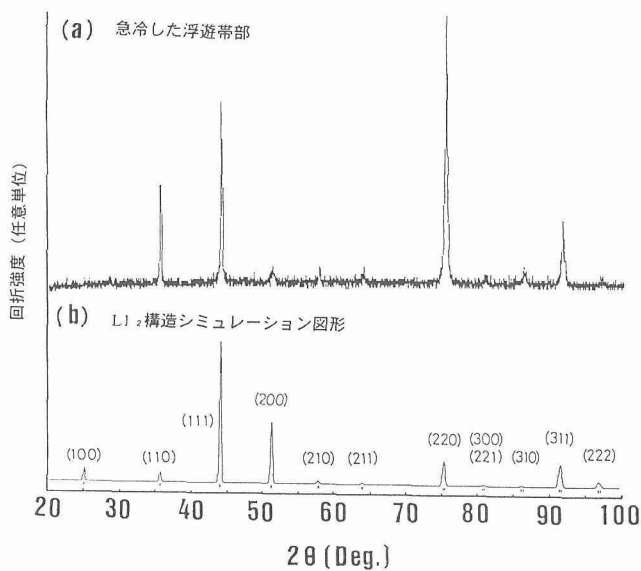


図7 図5 A 浮遊帯部のX線回折図形。

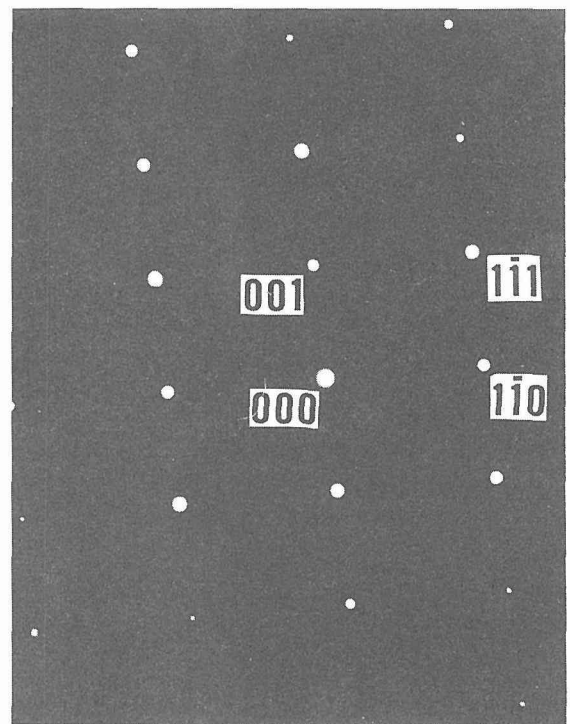


図8 図5 B 凝固界面マトリックスの電子線回折像。

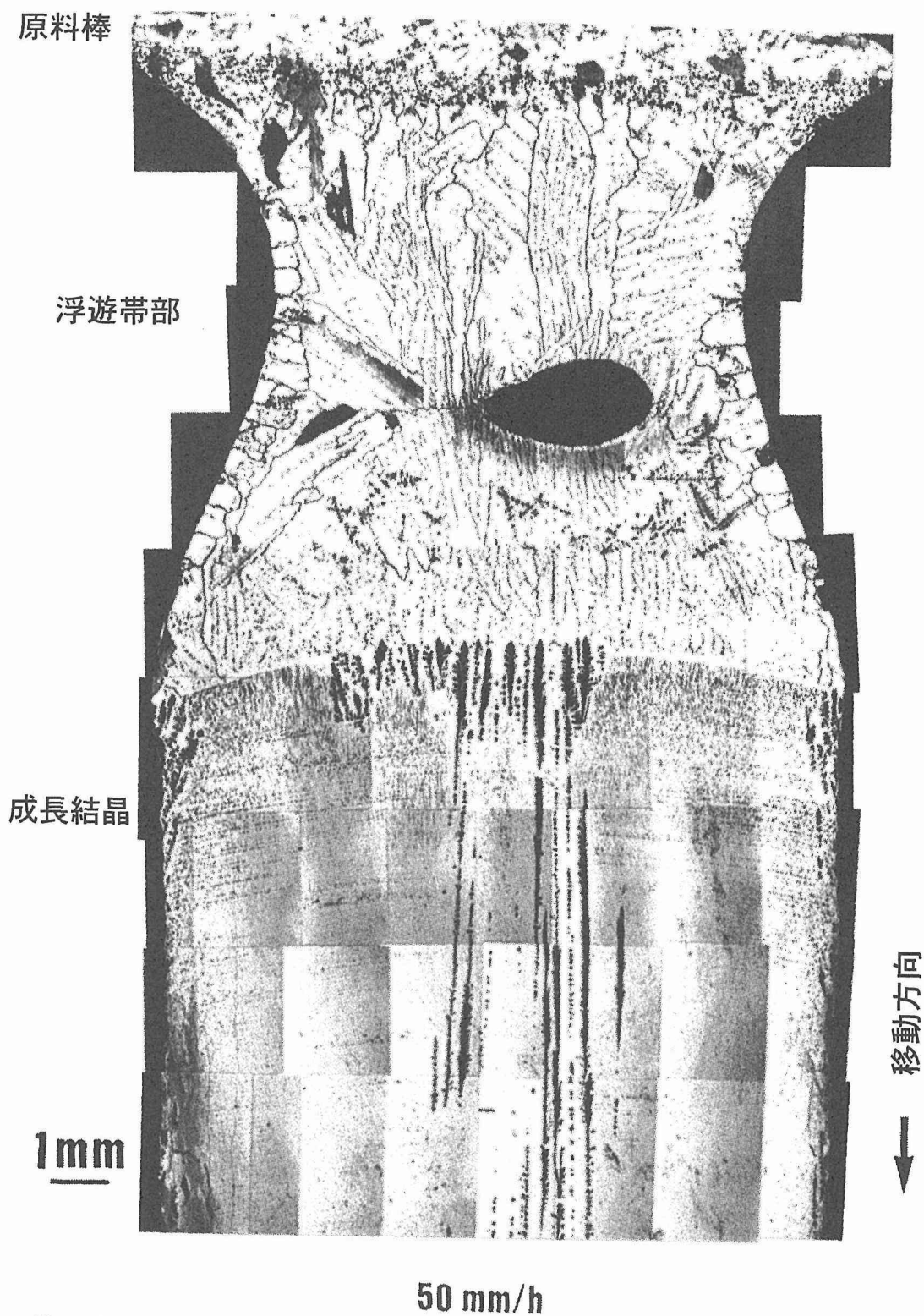


図9 成長速度50mm/hで凝固中のNi-25at%Alを急速凍結した凝固界面近傍の光学顕微鏡組織。

子分光装置内で試料を、 $5 \times 10^{-8}$  Pa 以下の超高真空中、液体窒素温度に冷却し、衝撃破壊によって粒界破壊させた。オージェ電子分光は加速電圧 5 KV、電流 30 nA の条件で行った。

#### 4. 3 結果

##### 4. 3. 1 結晶粒界性格

図10に延性のある一方向凝固材と脆い再結晶材の結晶方位と結晶性格の頻度を示す。結晶性格の頻度図には示していないが、 $\Sigma$ 粒界以外の残りの結晶粒界はすべて対応関係のないランダム粒界である。また、斜線を付けたものは測定値であり、白抜きは集合組織がない場合を仮定した時の粒界性格分布を示す。図で明らかなように、一方向凝固材は凝固の集合組織が発達しており、その粒界性格は大部分が $\Sigma 1$ ,  $\Sigma 3$ の低 $\Sigma$ 粒界である。このように一方向凝固材の特徴は対応関係の良い低 $\Sigma$ 粒界の占める割合が非常に高いことである。これに比べて、脆い再結晶材では集合組織が見られず、従って、低 $\Sigma$ 粒界の占める割合は小さい。

##### 4. 3. 2 結晶粒界偏析

図11に液体窒素温度で衝撃破壊した化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の破面を示す。図11 (a) に示すように破面は粒内破壊と柱状晶粒界の破壊が混在する (図11 (b) は粒界破壊部の拡大図)。図12に破面のオージェ電子スペクトルを示す。

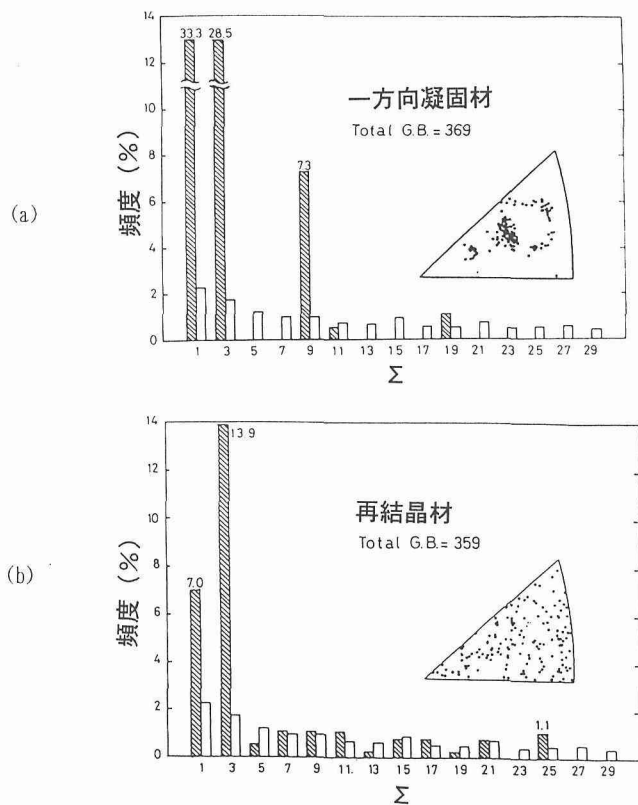


図10 一方向凝固材および再結晶材の結晶方位と結晶性格の頻度。ここに示した $\Sigma$ 粒界以外の残りの結晶粒界はすべてランダム粒界である。斜線付き、白抜きの意味は本文参照。

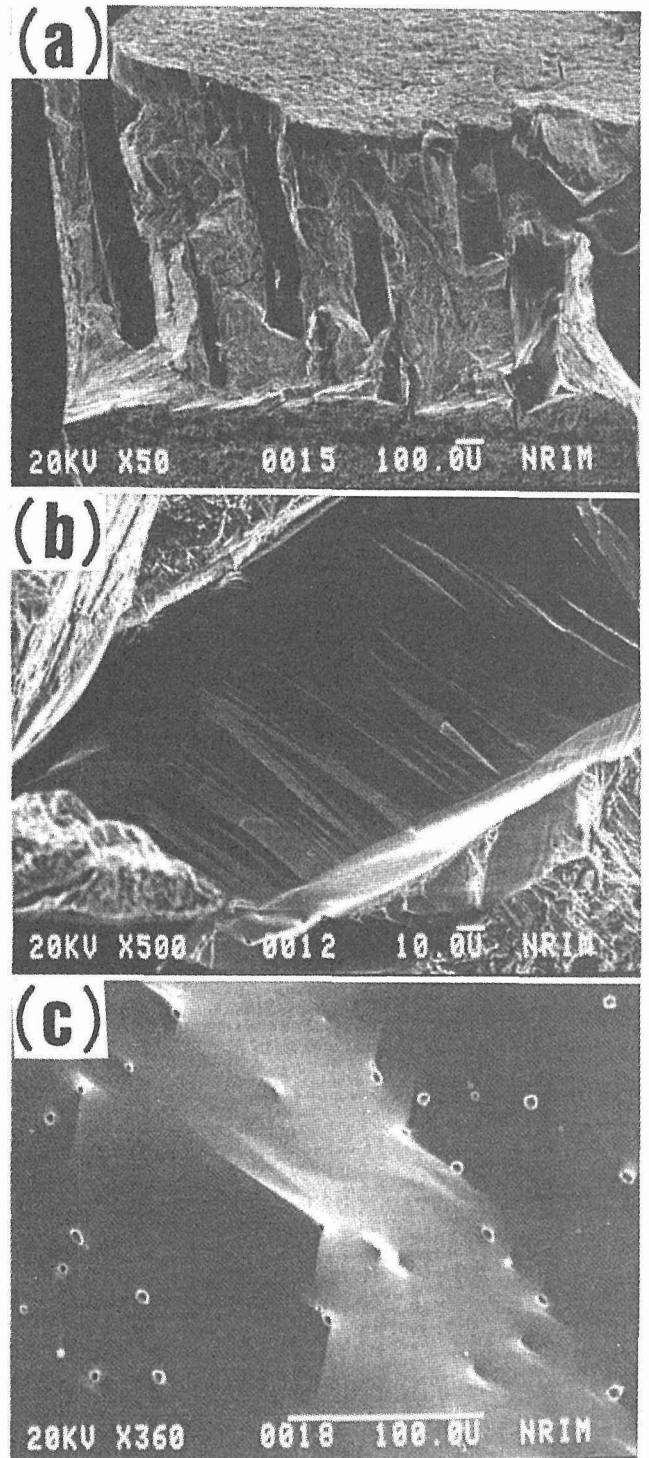


図11 液体窒素温度で衝撃破壊した化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の破面。(b) は (a) 粒界破壊部の拡大図。(c) 粒界面上の微細な析出物。

図中のOは破壊後、測定チェンバーからの汚染によるものである。粒内破壊した部分からは主成分Ni, Alが検出されるだけであるが(図12(a)), 粒界破面には主成分Ni, Al以外にSが検出される(図12(b))。これはSが粒界偏析していることを意味しており、意外な結果である。何故なら、延性にとって有害な作用しかしないSが粒界偏析するにも関わらず、この材料が非常に大きな延性を示すからである。また、粒界には図11(c)に示すように、微細な析出物も観察される。この析出物は図12(c)に示すように、S濃度が高いことから、硫化物(Ni硫化物であろう)と考えられる。即ち、一方向凝固ではSが粒界に濃縮し、硫化物として析出することがあることを示している。熱平衡条件下では、Sは他の活性な元素と同じように、結晶粒界よりも、自由表面に偏析しやすいと言われている。従って、Sの粒界偏析は本一方向凝固時の非平衡現象であろう。

図13に主成分AlとNiのピーク強度比を示す。測定粒界、同じ粒界でも場所によってバラツキはあるが、AlとNiのピーク強度比は粒内破面と粒界破面とで差はほとんど認められない。これは主成分Ni, Alの粒界偏析はないことを示している。ただし、図13のバラツキは本質的な原因(結晶粒界性格、結晶粒界の形態など)と外的な原因(破面の形態など)が考えられるので、慎重な検討を要する。これについては結晶方位が既知の双結晶を用いて、結晶粒界に沿って破壊が伝播するように配慮した試料による測定を別に報告する<sup>22)</sup>。

#### 4. 4 考察

室温延性に富んだ一方向凝固Ni<sub>3</sub>Al単相組織の特徴は集合組織が発達し、対応関係の良い低 $\Sigma$ 粒界の占める割合が非常に高いことであることがわかった。

これまで経験的にNi過剰Ni<sub>3</sub>Alの方は化学量論組成、Al過剰Ni<sub>3</sub>Alほど脆くないので、一方向凝固材の結晶粒界がNi過剰組成になっていることも考えられた。しかし、本実験結果、この可能性はないことが明らかになった。結晶粒界は粒内と同じ組成と考えてよい。意外であったのは、粒界におけるSの偏析、硫化物析出である。脆化を引き起こす作用が強いSが粒界偏析してもなお、粒界破壊せずに大きな延性を示す。

以上のように、結晶粒界の化学組成には、一方向凝固材の延性をもたらすと思われる特徴が見あたらない。観察されたのは低 $\Sigma$ 粒界の占める割合が非常に高いという結晶粒界性格だけであり、これが一方向凝固材の延性の主因と考えられる。

結晶粒界性格と粒界破壊強度との相関性は渡辺が指摘しており<sup>23)</sup>、Ni<sub>3</sub>Alに対しては花田ら<sup>15)</sup>、LinとPopeが<sup>24)</sup>小傾角粒界、低 $\Sigma$ 粒界が粒界破壊しにくいことを報告している。本実験結果はこれらを裏付けたものとも言える。

#### 4. 5 小括

化学量論組成、柱状晶単相組織の結晶粒界のキャラクター化の結果、次のことが明らかになった。

- (1) 粒界性格は大部分が $\Sigma 1, 3$ の対応関係の良い低 $\Sigma$ 粒界の占める割合が非常に高い。
- (2) 主成分Ni, Alが粒界偏析することはない。
- (3) 一方向凝固が原因と考えられるSの粒界偏析、硫化物の粒界析出が認められる。
- (4) 大きな室温延性をもたらすのは(1)の特徴であると考えられる。

### 5 機械的性質の評価と延性発現機構の解明

#### 5. 1 はじめに

ここでは機械的性質、特に延性が凝固組織にどのような依存性を示すのか検討した。また、最近、Ni<sub>3</sub>Al多結晶の脆性は大気中に存在する水分がもたらすもので、材料固有の性質ではないと考えられ<sup>25,26)</sup>。環境脆性と言われるこの現象が一方向凝固材では見られるのかも検討した。さらに、化学量論組成Ni<sub>3</sub>Alの柱状晶単相組織は60%以上の大きな引張り延性があるので、冷間圧延の可能性を検討した。

この章は主に、研究発表(誌上)1, 3, 12をまとめたものである。

#### 5. 2 実験方法

化学量論組成Ni<sub>3</sub>Al(Ni-25at%Al), Al過剰Ni<sub>3</sub>Al2種(Ni-26at%Al, Ni-27at%Al)の計3種の組成の合金を25, 50, 75, 100mm/hの成長速度で一方向凝固した。これから放電加工により、ゲージ部0.8×2.7×8mmの引張り試験片を成長方向に切り出した。引張り試験は室温、初期歪み速度 $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で行った。

柱状晶組織の引張り方向依存性を調べるために、化学量論組成Ni<sub>3</sub>Alについて成長方向に垂直にゲージ部0.7×0.7×2mmの微少試験片を切り出した。引張り試験条件は成長方向に平行な場合と同じである。

環境効果は大気、蒸留水、真空(真空度 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ )の3種類の環境中で引張り試験を行って調べた。試験は成長方向に平行にゲージ部0.9×4.7×10mmの試験片を切り出し、初期歪み速度 $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、室温で行った。

冷間圧延は化学量論組成Ni<sub>3</sub>Alの柱状晶単相組織(成長速度25mm/h)から、 $2 \times 8 \times 100 \text{ mm/h}$ の板状試料を切り出し、ロール径127mm圧延機を用いて、室温にて、 $133 \text{ mms}^{-1}$ の速度で行った。

#### 5. 3 結果

図14に化学量論組成Ni<sub>3</sub>Al(Ni-25at%Al)の成長方向の応力-歪み曲線を示す。柱状晶単相組織(成長速度25mm/h)は降伏後、ほぼ直線的に加工硬化する。ゲージ部はネッキングすることなく、60%以上の均一伸びを示した後、突然、破断する。破壊様式は図15(a)に示すように粒内破壊であり、Ni<sub>3</sub>Al多結晶の脆さの原因である粒界

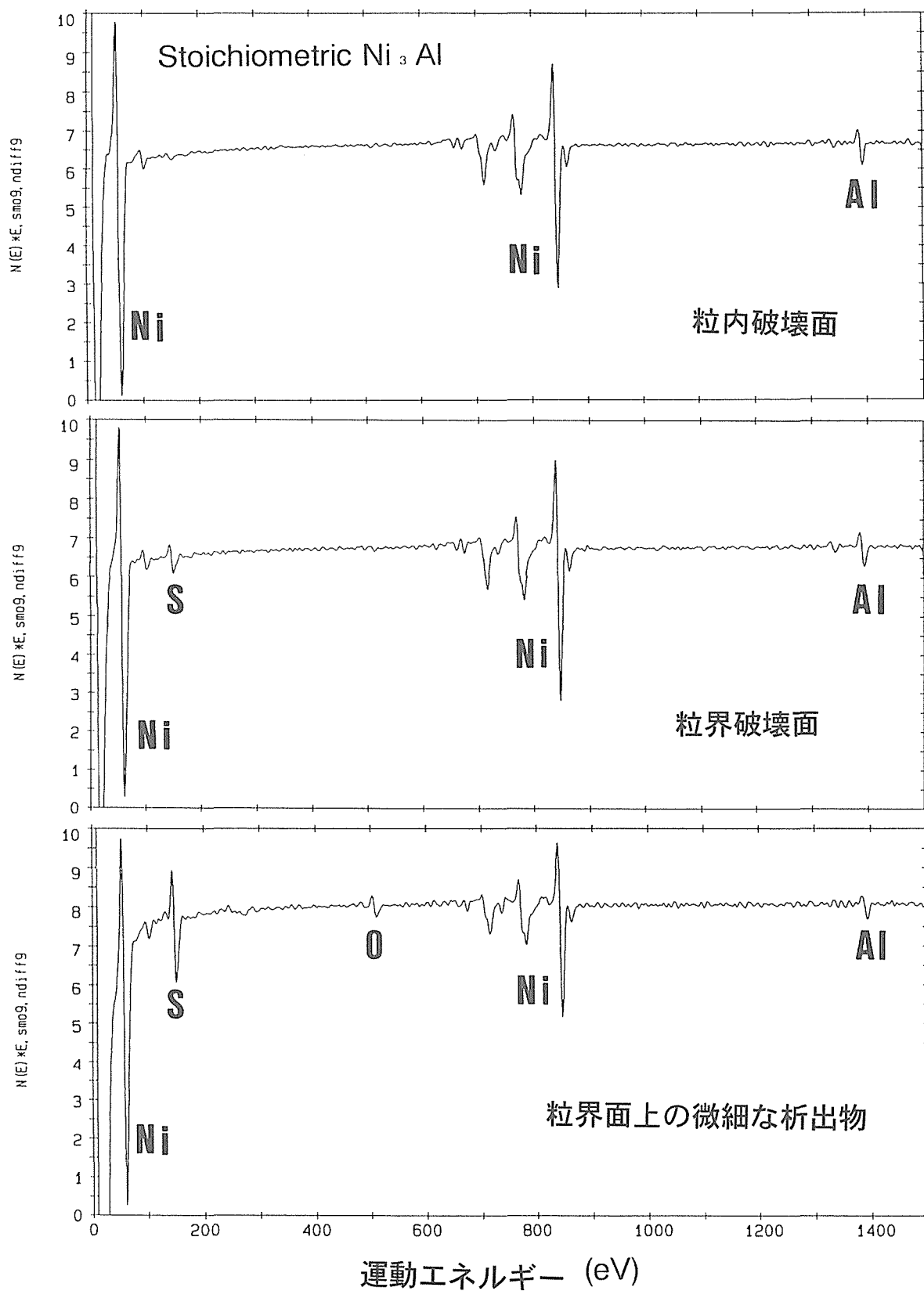


図12 オージェ電子スペクトル。(a) 粒内破壊面、(b) 粒界破壊面、(c) 粒界面上の微細な析出物。



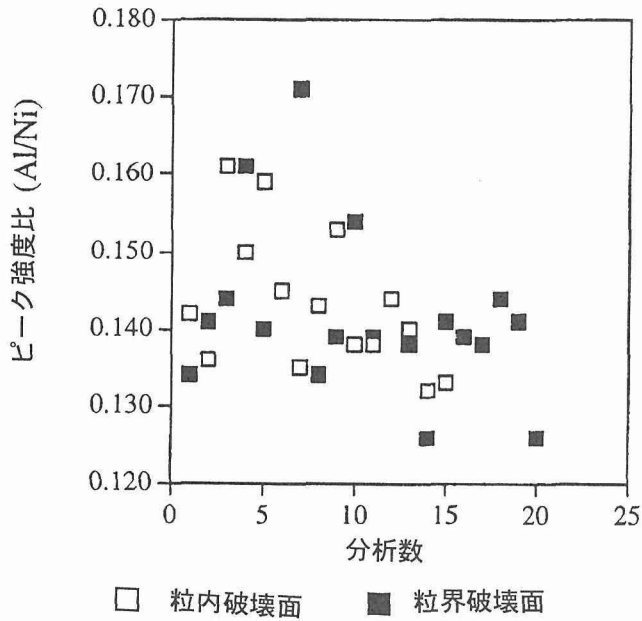


図13 主成分 Al と Ni のオージェ電子ピーク強度比。

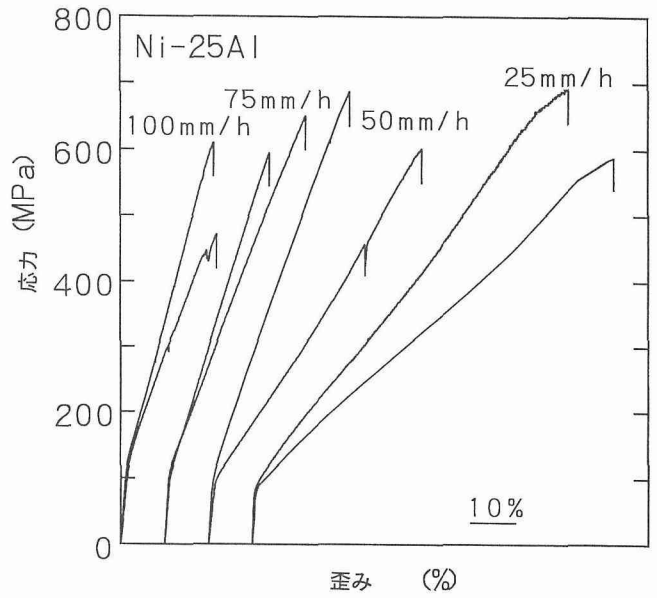


図14 Ni-25at%Al の応力-歪み曲線 (成長方向に平行)。

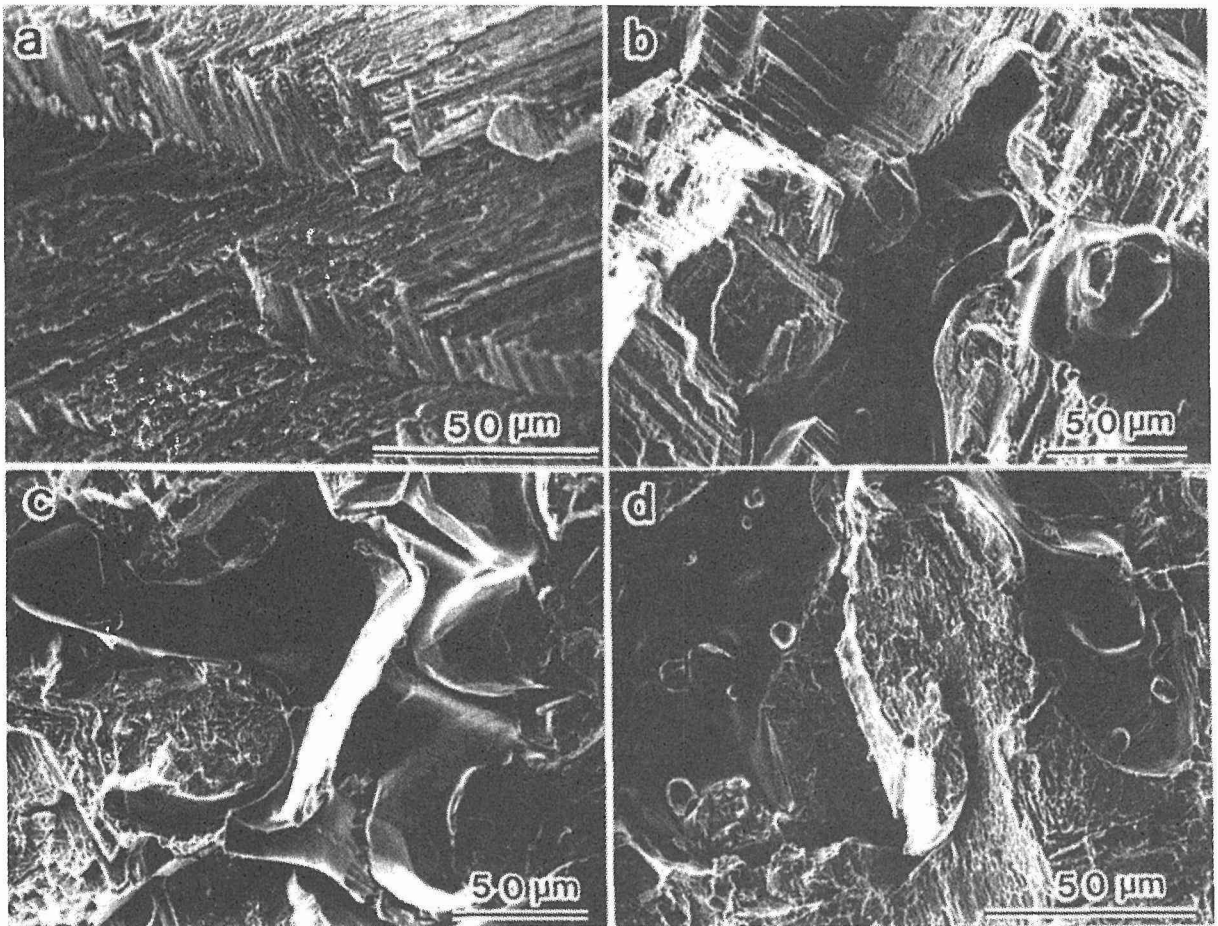


図15 破面の走査電子顕微鏡観察 (引っ張り試験は成長方向に平行) (a) Ni-25at%Al, 成長速度25mm/h, (b) Ni-25at%Al, 成長速度50mm/h, (c) Ni-26at%Al, 成長速度25mm/h, (d) Ni-27at%Al, 成長速度25mm/h。

破壊は抑制されている。試験片表面には図16 (a) に示すように結晶粒界を通過したすべり線が多数観察される。さらに、この柱状晶に垂直に引っ張り試験を行っても、図17 に示すように、降伏後、十分な延性を示し、破面には粒界破壊した形跡が認められない。従って、粒界破壊の抑制、大きな室温延性は柱状晶という結晶粒の形状によるものではなく、この組織の結晶粒界が本質的に破壊しにくい性質を持っているためと考えられる。言い換えれば、転位が結晶粒界で堆積しても、亀裂の発生・成長には至らないことを示している。これは通常の溶解・凝固材の脆い結晶粒界とは全く異なる。同じ化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  でも成長速度が

速くなって2相組織になると、図14に示すように引っ張り伸びは低下し、降伏応力と加工硬化率は逆に増大する。図15 (b) に示すように、マトリックス  $\text{Ni}_3\text{Al}$  は単相組織と同じ粒内破壊をするが、 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{NiAl}$  相境界で破壊する。第2相  $\text{NiAl}$  が劈開破壊する場合もある。

Al 過剰  $\text{Ni}_3\text{Al}$  では、図18, 19に応力-歪み曲線を示すように、Al 濃度の増加とともに、引っ張り伸びは低下し、降伏応力と加工硬化率は逆に増大する。この傾向は化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  において見られる成長速度の影響と同じである。ここで注目すべきは、Al 濃度が増すと延性は低下するとはいえ、Al 過剰  $\text{Ni}_3\text{Al}$  が相当の延性を示すことであ

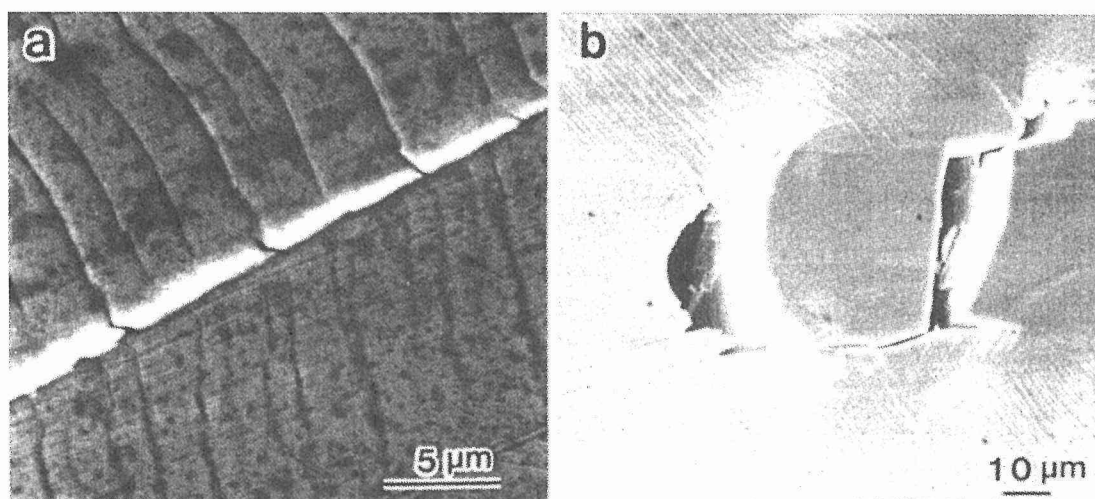


図16 引っ張り試験後の表面の走査電子顕微鏡観察。(a) Ni-25at%Al, 成長速度25mm/h, (b) Ni-25at%Al, 成長速度50mm/h, (c) Ni-26at%Al, 成長速度25mm/h, (d) Ni-27at%Al, 成長速度25mm/h。

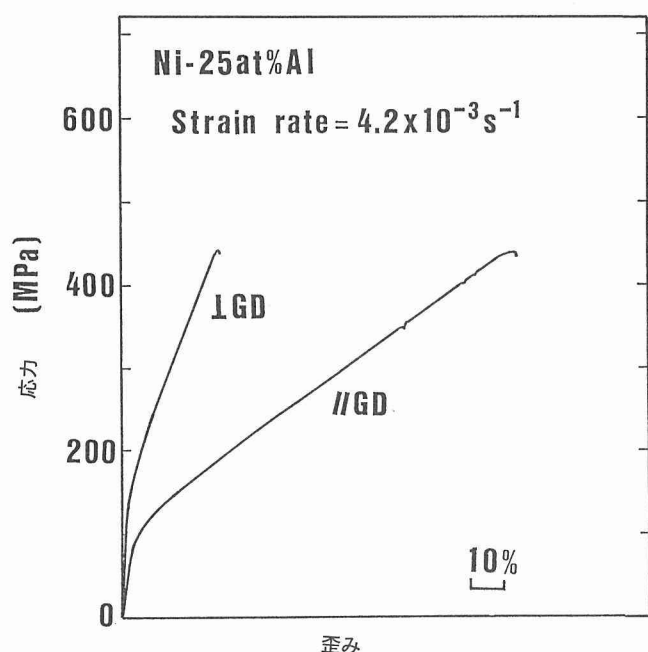


図17 化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  柱状晶単相組織の成長方向に平行 (//GD), 垂直方向にも (⊥GD) の応力-歪み曲線。

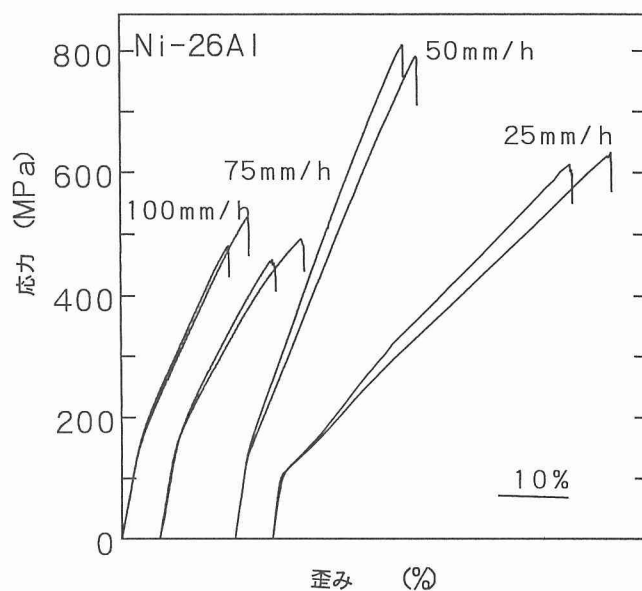


図18 Ni-26at%Al の応力-歪み曲線 (成長方向に平行)。

る。例えば、化学組成 Ni-26.5at% Al が20%の引っ張り伸びを示す。これは、図20に FZ-UDS 法とボロン添加法との比較を示すように微量ボロン添加による延性改善法<sup>2)</sup>にはない特徴である。破壊様式は図15 (c), (d) に示すように、化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の2相組織と同じで、マトリックス  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の粒内破壊と  $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{NiAl}$  相境界破壊が混在する。Al 過剰組成でもマトリックス  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の結晶粒界は大部分が粒界破壊しにくい対応関係の良い低 $\Sigma$ 粒界で占められると

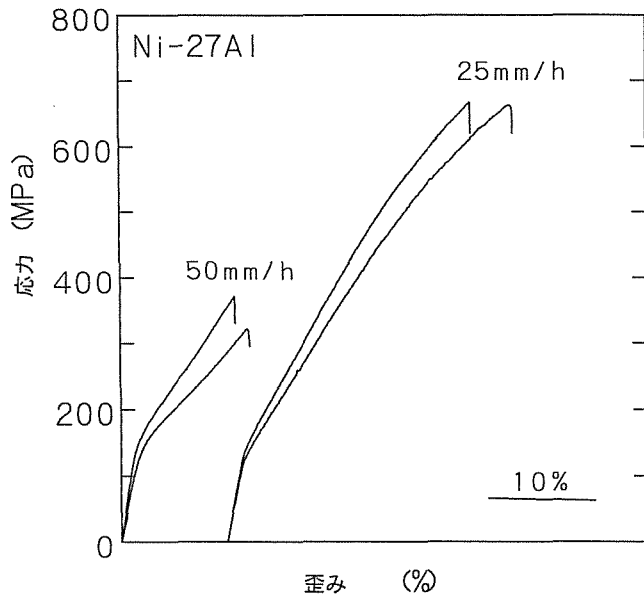


図19 Ni-27at% Al の応力-歪み曲線 (成長方向に平行)。

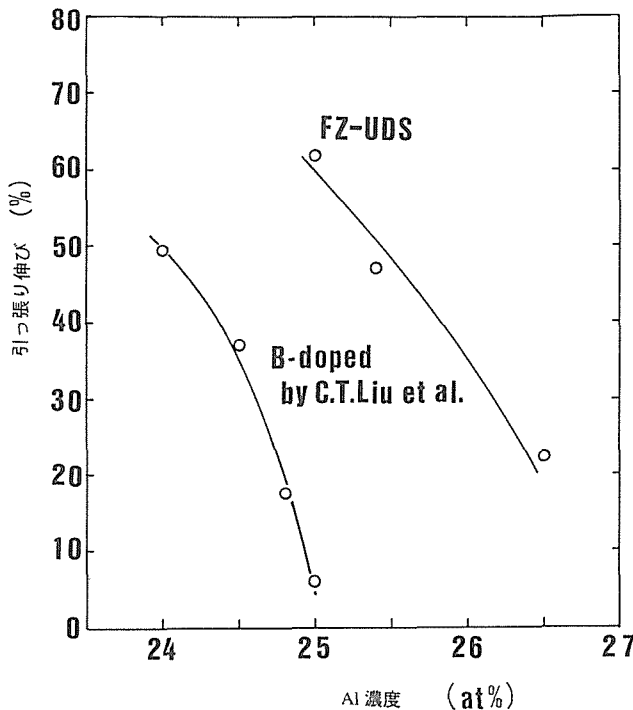


図20 延性改善効果について、FZ-UDS 法とボロン添加法との比較。

考えられる。

図21に化学組成、成長速度と凝固組織、破壊様式、伸び、0.2%変形応力との関係をまとめる。化学組成と成長速度に依存して、凝固組織は  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単相、または  $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{NiAl}$  2相組織となり、それに対応して破壊様式は完全な粒内破壊か、粒内破壊と相境界破壊の混在となる。伸びは単相組織で最大となり、高成長速度、Al 過剰となるにつれて減少する。0.2%変形応力は伸びと全く逆の傾向を示す。このように化学組成、成長速度を変数として、機械的性質を表すマップができた。このマップは組織制御による機械的性質制御の指針となる。

最大の延性を示す化学量論組成柱状晶単相組織を用いて、3種の異なる環境中で行った引っ張り試験結果を図22に示す。応力-歪み曲線はどの環境も同じで、大気中ではもとより、蒸留水中でも環境脆化は認められない。通常の溶解・铸造、加工で作製した  $\text{Ni}_3\text{Al}$  はボロンを添加しても、このような水分を含む環境では、簡単に粒界破壊し、高々3-5%程度の伸びしか示さない<sup>(25,26)</sup>のと大きな差がある。柱状晶単相組織の結晶粒界は水分による水素脆性に対

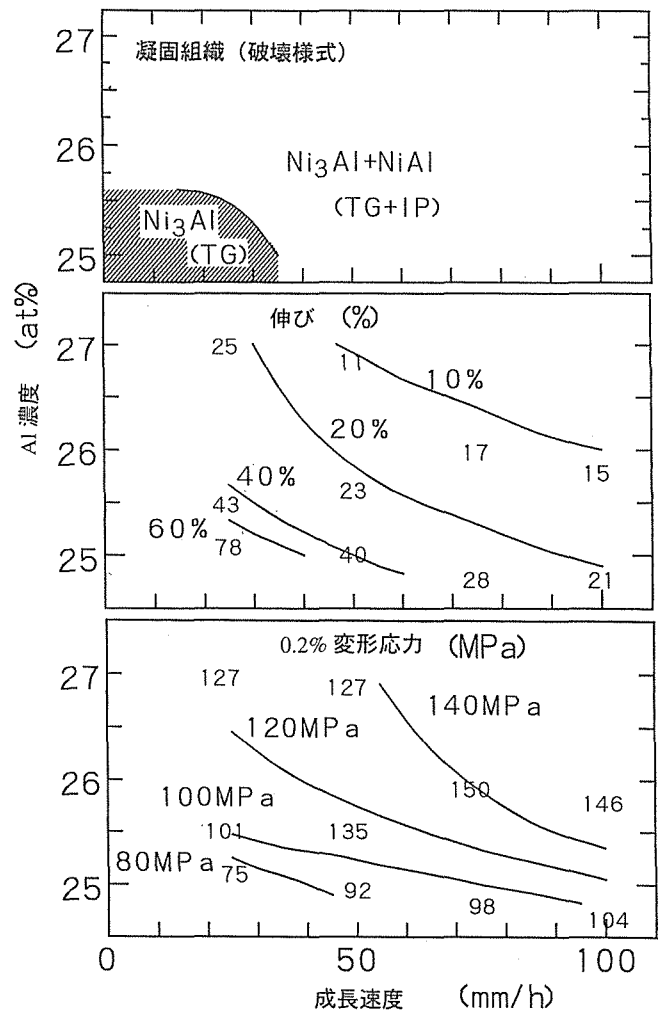


図21 化学組成、成長速度と凝固組織、伸び、0.2%変形応力との関係。TG は粒内破壊、IP は相境界破壊。

しても優れていることが明らかになった。

図23に冷間圧延した試料を示す。約25%程度の圧下率ならば亀裂が発生することなく、室温で冷間圧延できる。化学量論組成で柱状晶単相組織は高い加工性を有していることがわかる。

#### 5. 4 考察

図21に示した一方向凝固  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の機械的性質の Al 濃度、成長速度依存性の理由としては、第2相  $\text{NiAl}$  の存在とマトリックス  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の化学量論性からのずれの2つが考えられる。室温では両者はいずれもマトリックス  $\text{Ni}_3\text{Al}$  を強化する働きをすると考えられる。 $\text{NiAl}$  の室温強度は  $\text{Ni}_3\text{Al}$  よりもかなり高く<sup>27)</sup>、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  を強化するだろう。また、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  においても化学量論性からのずれは格子欠陥を生じ、同じく強化に寄与することが知られている<sup>5)</sup>。どちらの寄与が大きいかはわからないが、強化は延性には負の効果を持つので、単相組織が最も大きい延性を示すのは理に叶っていると思われる。

一方向凝固  $\text{Ni}_3\text{Al}$  が大きな延性を示すのは、4. 凝固組織のキャラクタリゼーションの結果と、ここで述べた破壊

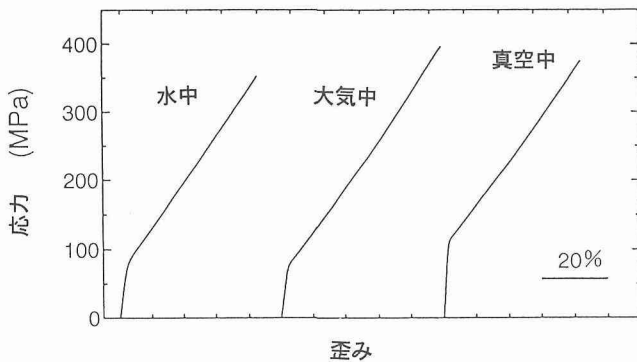


図22 化学量論組成柱状晶単相組織の3種の異なる環境中における応力-歪み曲線（成長方向に平行）。

様式、柱状晶組織に垂直方向の延性などから、結晶粒界性格が一番有力な原因と考えられる。即ち、対応関係の良い低 $\sigma$ 粒界の占める割合が非常に高いからであろう。

#### 5. 5 小括

一方向凝固  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の引っ張り伸び、降伏応力など機械的性質と化学組成、成長速度との関係を調べ、次の結果を得た。

- (1) 化学量論組成の柱状晶単相組織が最も大きな引っ張り伸びを示し、成長速度が速くなるほど、また、Al 過剰になるほど引っ張り伸びは低下する。
- (2) 降伏強度は引っ張り伸びと逆の相関を示す。
- (3) 一方向凝固  $\text{Ni}_3\text{Al}$  が大きな延性を示す理由は、対応関係の良い低 $\sigma$ 粒界の占める割合が非常に高いからと考えられる。
- (4) 一方向凝固  $\text{Ni}_3\text{Al}$  は環境脆性を示さない。
- (5) 一方向凝固  $\text{Ni}_3\text{Al}$  は圧下率25%程度の冷間圧延が可能である。

### 6 単結晶の育成と機械的性質

#### 6. 1 はじめに

3.3.2 一方向凝固過程で述べたように、化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  は包晶反応を伴う凝固をする。このため、機械的性質が測定できる大きさの単結晶は育成できなかった。るつぽを用いるブリッジマン法では、このような分解溶融型物質の単結晶育成は難しく、これまで育成された  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶は化学量論組成から Ni 側に組成をずらせるか、あるいは第3元素を添加することによって包晶反応を避けた非化学量論組成である<sup>28)</sup>。しかし、フローティングゾーン法は分解溶融物質の単結晶育成も可能である。ここでは、機械的性質が測定できる大きさの化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶の育成に成功したので、これについて述べる。

また、この単結晶を用いて  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の塑性変形機構に関わ

#### 冷間圧延前



#### 冷間圧延後



1cm

図23 冷間圧延した化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$ 。

る新しい知見を得た。その中から重要な2点について述べる。第1は変形応力の歪み速度依存性に関するもの、第2は変形応力の結晶方位依存性である。いずれも、これまで提案された塑性変形機構モデルの基礎になった実験結果と異なるものである。

この章は主に、研究発表(誌上)14, 20, 22をまとめたものである。

## 6. 2 実験方法

3.2と全く同じ方法であるが、大きな結晶粒の種結晶を用い、まず、ネッキング操作によって結晶径を細くした後、徐々に結晶径を増大させる。所定の結晶径になってからは変動がないように、ハロゲンランプ出力を制御すると、化学量論組成でも単結晶を育成できる。

変形応力の歪み速度依存性を調べるため、クロスヘッド速度を0.5mm/min から0.05mm/min の間で繰り返し急変する、歪み速度急変試験を行った。各クロスヘッド速度は、それぞれ $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ および $8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の初期歪み速度に対応する。試験片はゲージ部 $1 \times 5 \times 10 \text{ mm}$ の板状引張り試験片である。なお、歪み速度を急変するタイミングは、変形が定常状態に達していることを荷重-変位曲線から確認した後に行った。室温から500Kの温度範囲で、室温においては大気中、室温より高温では $10^{-4} \text{ Pa}$ の真空雰囲気中で試験を行った。

変形応力の結晶方位依存性は大気中、293K から1273Kの範囲で、圧縮試験によって調べた。試験片は $3.7 \times 3.7 \times 7.7 \text{ mm}$ の角柱状のものを用いた。歪み速度は $2.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。

## 6. 3 結果と考察

### 6. 3. 1 単結晶の育成

図24に育成した単結晶のX線背面反射ラウエ回折図形を示す。回折斑点は少しスプリットするが、 $1^\circ$ 以内のわずかな結晶方位差である。この程度の方位差は機械的性質測定では問題にならず、良い単結晶とみなせる。

フローティングゾーン法を用いると、大型、高品位の化学量論組成 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 単結晶を育成できることがわかった。これまで広く使われてきたブリッジマン法では固液界面の温度勾配を大きくすることは難しいので不規則なデンドライト界面となりやすく、また、ろつば壁は核発生サイトとなりやすいので不可能であったと考えられる。

### 6. 3. 2 変形応力の歪み速度依存性

引張り軸方向の結晶方位は、図25に示すように、 $[001]$ 方向に近く、 $(111)$   $[\bar{1}01]$ すべりに対するSchmid因子は0.45であった。変形後の試験片表面のすべり線観察からは、 $(111)$ 面すべりが主に働いていることが確認された。

図26は、断面積一定を仮定し、 $(111)$   $[\bar{1}01]$ すべりの分解せん断応力-せん断歪み曲線図である。図中の矢印は歪み速度を急変したところで、上向きの矢印は歪み速度を

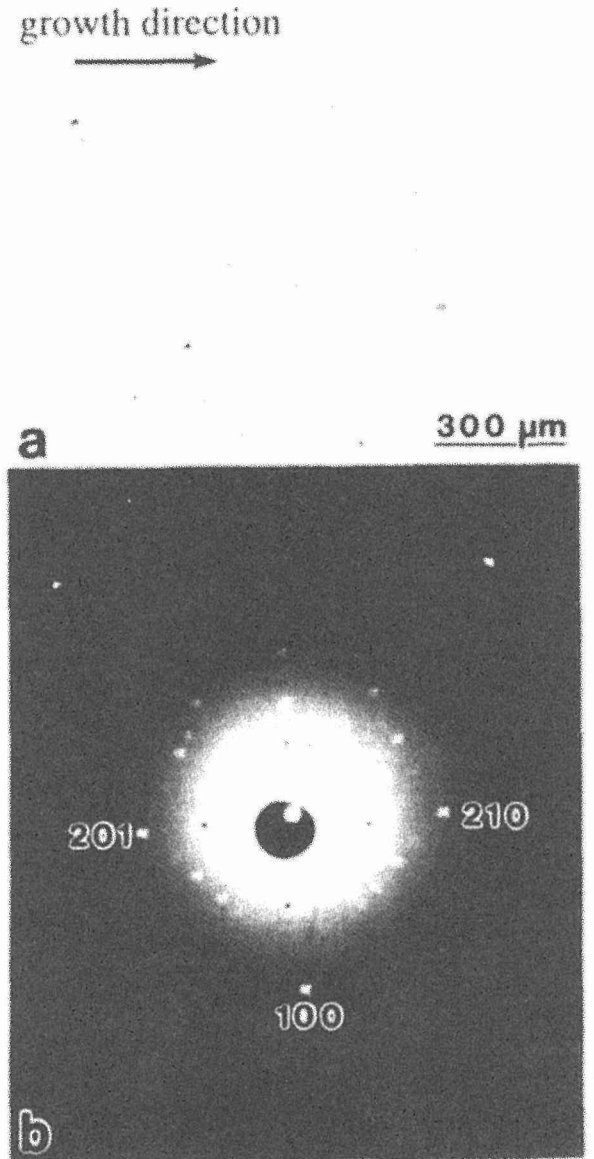


図24 育成した単結晶の(a)光学顕微鏡組織、(b)X線背面反射ラウエ回折図形。

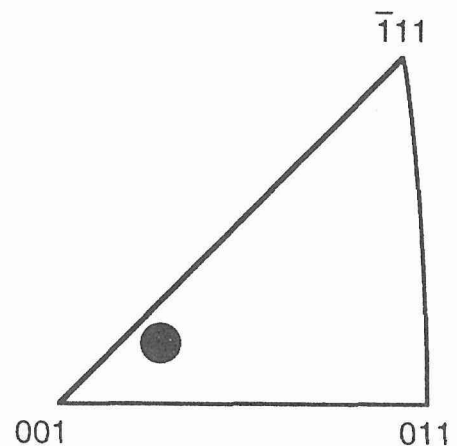


図25 引張り試験方位。

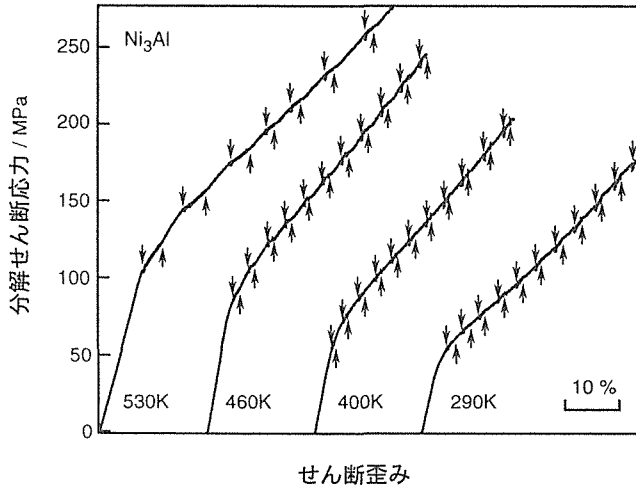


図26 歪み速度急変試験時の、(111)  $\bar{1}01$  すべりの分解せん断応力-せん断歪み曲線図。図中の上向きの矢印は歪み速度を100倍に増加，下向きの矢印は100分の1に減少したことを示す。

100倍に増加，下向きの矢印は100分の1に減少したことを示す。一見，歪み速度を急変したことがほとんどわからないが，拡大した図27に示すように，歪み速度の変化に伴う変形応力の応答が通常の金属には見られない特徴を持っている。

室温では歪み速度急変時に，変形応力の一時的な変化があるものの，自発的に歪み速度急変前の応力-歪み曲線の外挿線（図27 (a) の点線）に戻り，その後はあたかも歪み速度急変がなかったかのように加工硬化する。この挙動は歪みのかなり広い範囲で何度も再現し，図26に示すように歪み速度急変試験を行ったにもかかわらず，応力-歪み曲線図は1本のなめらかな曲線のように見える。この結果，変形応力は歪み速度急変による一時的な変化はあるが，定常状態では歪み速度に依存しないことがわかった。

歪み速度急変に対するこのような特異な応力の応答は，図27 (b) に示すように，400Kでは，より顕著になる。しかし，400Kを越えると，少し異なる応力の応答が見られる。460K以上においても，400K以下と同様，歪み速度の変化に伴って応力は一時的に変化した後，歪み速度急変前の曲線から外挿した値へと自発的に戻っていく。しかし，その後応力は外挿線と異なる傾きで加工硬化する。すなわち，460K以上では定常状態の加工硬化率は歪み速度に対し正の依存性を示す。

最近，強度が逆温度依存性を示す温度領域において，変形応力の歪み速度依存性が， $\text{Ni}_3\text{Al}$ の変形機構の重要な論点となっている<sup>29,30)</sup>。当初， $\text{Ni}_3\text{Al}$ の変形応力は歪み速度にほとんど依存しないと言われていたが<sup>31,32)</sup>，最近になって僅かながら正の依存性を持つことが報告されるようになったからである<sup>33,34)</sup>。しかし，ここで観察された結果はこれらの報告とは異なる特異なものである。我々は，

Kear-Wilsdorf機構による転位の不動化とそれを補う可動転位の増殖機構でこの特異な挙動を定性的に説明できることを提案した。また，この特異な挙動は化学量論組成結晶固有の性質と考えている。詳細は研究発表（誌上）13，14，17を参照されたい。

### 6. 3. 3 変形応力の結晶方位依存性

図28に試験片の圧縮方位を示す。 $[001]$ と $[011]$ の範囲の3方位を用いた。図28に3方位について，(111)  $\bar{1}01$  すべりの分解臨界せん断応力の温度依存性を示す。強度の逆温度依存性のピーク温度は結晶方位に依存せず，1073Kである。注目すべきは，ピーク温度以下で(111)  $\bar{1}01$  すべりの分解臨界せん断応力は結晶方位にほとんど依存しないことである。これまで報告された結果とを図30に比較する。図30 (a) は2元素Ni過剰 $\text{Ni}_3\text{Al}$ <sup>35)</sup>，(b) は第3元素を含む $\text{Ni}_3\text{Al}$ ， $\text{Ni}_3(\text{Al,Ta})$ <sup>32)</sup>， $\text{Ni}_3(\text{Al,W})$ <sup>36)</sup>， $\text{Ni}_3(\text{Al,Nb})$ <sup>37)</sup>との比較である。この結果，(111)  $\bar{1}01$  すべりの分解せん断応力の結晶方位依存性は非化学量論組成または第3元素を含む結晶で見られる挙動であると考えられる。このことはこれまで提案された有名な強度の逆温度依存性機構モデル（Takeuchi-Kuramoto モデル<sup>31)</sup>，Paidar-Pope-Vitek モデル<sup>38)</sup>）を再考する必要があることを意味する。これらのモデルでは結晶方位依存性に基づいて， $\{111\}$   $\langle 110 \rangle$  転位の cube slip が熱活性化過程によって進行し，それ故に強度の逆温度依存性が現れるという変形機構を構築されているからである。この前提は第3元素や点欠陥のような格子欠陥が存在するときに成立するものと考えられる。現在，検討中でもあるが，詳細は研究発表（誌上）20，22を参照されたい。

### 6. 4 小括

フローティングゾーン法を用いて，これまでブリッジマン法では不可能であった化学量論組成 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 単結晶を育成することができた。その機械的性質は，従来，非化学量論組成または第3元素を含む単結晶で得られた結果と異なり，次のような特徴をもつことがわかった。

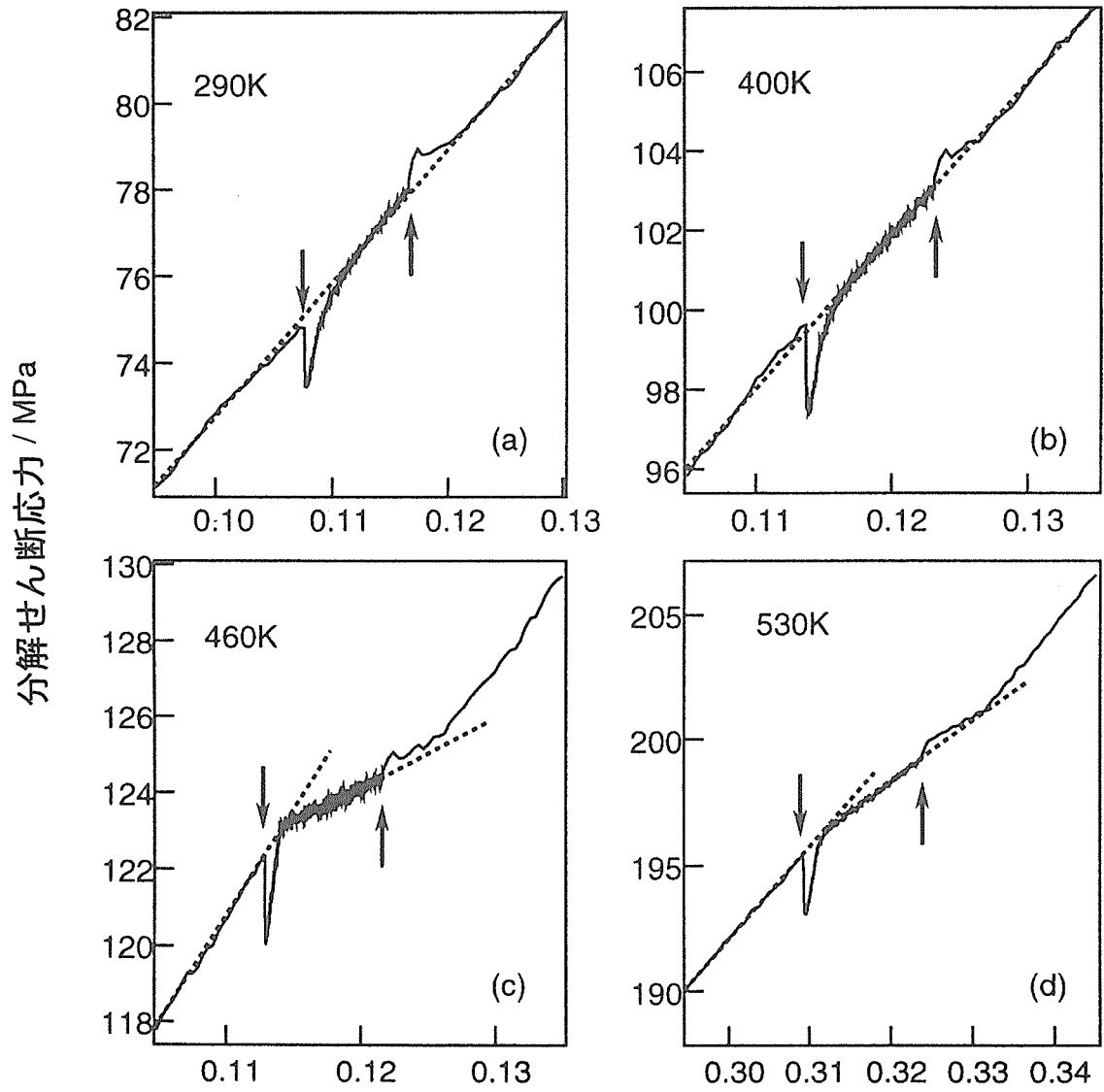
- (1) 歪み速度急変に伴う変形応力の一時的な変化はあるが，定常状態の変形応力は歪み速度に依存しない。
- (2)  $[001]$ と $[011]$ の範囲で，(111)  $\bar{1}01$  すべりの分解臨界せん断応力は結晶方位に依存しない。

この非化学量論組成または第3元素を含む単結晶には見られない特徴は，化学量論性（あるいは規則度）に起因するものと考えている。

## 7 今後の研究

FZ-UDS法は凝固組織を制御するだけで延性改善できるので，粒界破壊型の脆性材料の延性改善には有望な方法である。ボロンのような第3元素添加法とは異なる特色を持つので，今後の発展が期待できる。しかし，凝固材の延性は非常に高いが，残念ながらこの再結晶材は脆く，簡単に





### せん断歪み

図27 歪み速度急変試験結果。図26を拡大したもの。

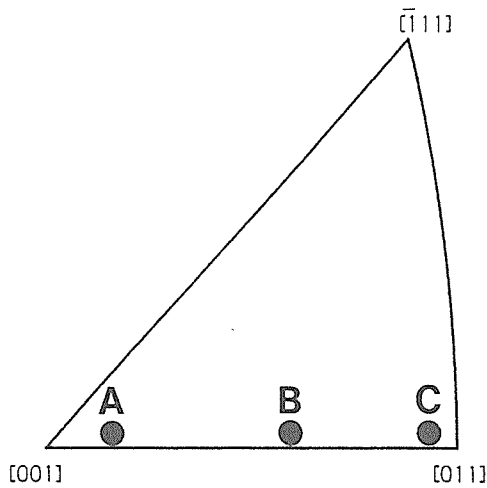


図28 圧縮試験方位。

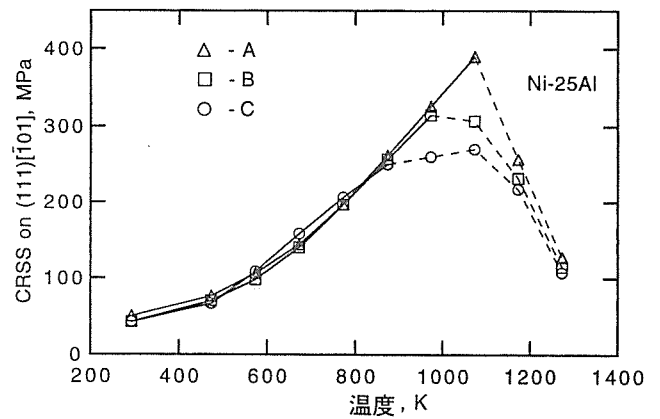


図29  $(111)[101]$  すべりの分解臨界せん断応力 (CRSS) の温度依存性。

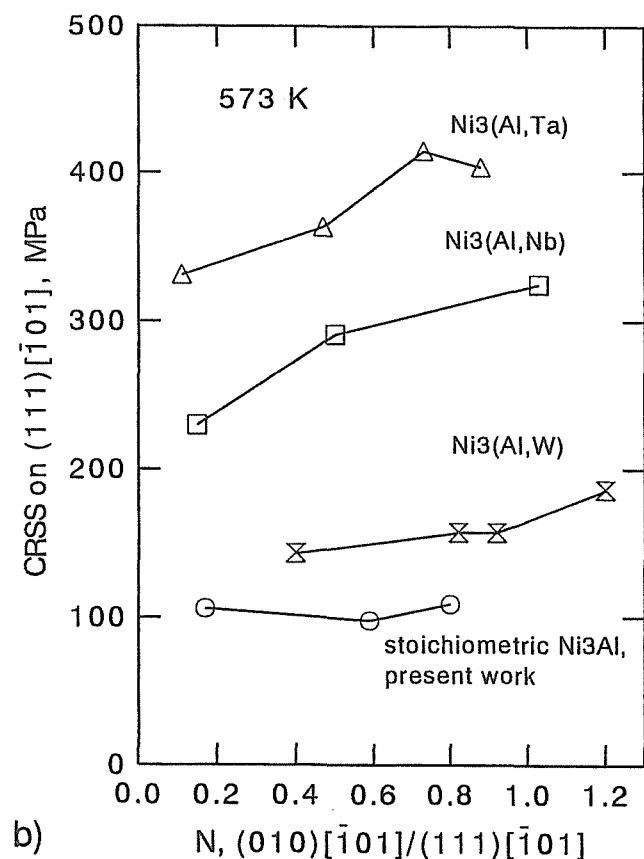
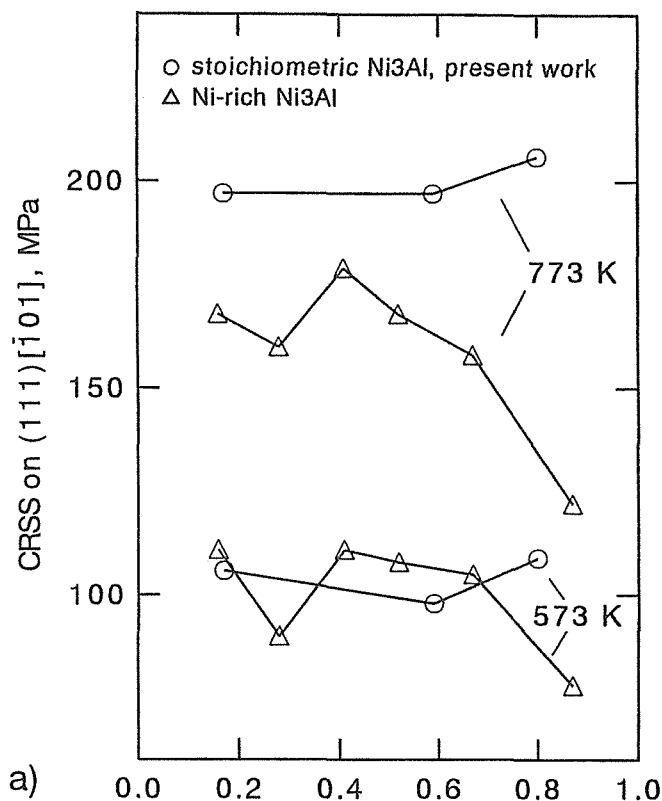


図30 (111)  $[\bar{1}01]$  すべりの分解臨界せん断応力(CRSS)の結晶方位依存性。これまで報告された, (a) 2 元系 Ni 過剰  $Ni_3Al$ , (b) 第 3 元素を含む  $Ni_3Al$  との比較。

粒界破壊を起こしてしまう。対策を講じる必要がある。また,  $Ni_3Al$  の問題としては,  $Ni_3Al$  単体は高温強度, 特にクリープ強度が不十分であると言われており, 今後は延性よりも, 高温特性改善が必要と考えている。

フローティングゾーン法は分解溶融物質の単結晶育成も可能な場合があり, これまでブリッジマン法では諦められていた金属間化合物の単結晶が望めるようになった。本研究の化学量論組成  $Ni_3Al$  単結晶の特異な機械的性質に見るように, 未知の物性が期待できる。有効な研究手段として, さらなる活用を計画している。

## 8 結言

粒界破壊しやすいがために脆い  $Ni_3Al$  多結晶の欠点は FZ-UDS 法によって飛躍的に改善できるが, その科学技術的基盤を確立した。

- (1) 凝固組織の化学組成, 成長速度依存性を明らかにした。
- (2) 凝固組織の特徴を明らかにした。
- (3) 凝固組織と機械的性質との関係を明らかにし, FZ-UDS 法の延性改善機構を考察した。
- (4) 本研究を遂行する過程で, これまで育成不可能であった化学量論組成  $Ni_3Al$  単結晶を育成することができ, 特異な機械的性質を見いだした。

## 謝 辞

本研究遂行にあたり, 西村睦 (第 4 研究グループ), 渡辺忠雄 (東北大学), 猪子富久治 (徳島大学), E.P. George (Oak Ridge National Laboratory), D.V. Golberg (I.P. Bardeen Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, 現在, 無機材研) の諸氏の多大なご協力を頂いた。深く感謝します。

## 参 考 文 献

- 1) 例えば, D.P. Pope and S.S. Ezz, Inter. Metals Rev., 29 (1984), 136.
- 2) 青木, 和泉, 日本金属学会誌, 43(1979), 358, 1190.
- 3) R.W. Cahn, P.A. Siemers, and E.L. Hall, Acta metall., 35 (1987), 2753.
- 4) C.T.Liu, C.L.White, and J.A.Horton, Acta metall., 33 (1985), 213.
- 5) O. Noguchi, Y. Ohya, and T. Suzuki, Met. Trans. A, 12A (1981), 1647.
- 6) T.H. Chuang, Y.C. Pan, and S.E. Hsu, Trans. A, 22A (1991), 1801.
- 7) T. Takasugi, O. Izumi, and N. Masahashi: Acta metall., 33(1985), 1259.
- 8) T. Hirano, Acta metall. mater.: 38(1990), 2667.
- 9) T. Hirano and T. Kainuma: ISIJ International, 31(1991), 1133.



- 10) T. Hirano, S.S. Chung, Y. Mishima, and T. Suzuki: Mat. Res. Symp. 213(1991), 635.
- 11) T. Hirano: Scripta metall. mater., 25(1991), 1747.
- 12) 青木清, 和泉修: 日本金属学会誌, 41(1977), 170.
- 13) S. Hanada, S. Watanabe, and O. Izumi: J. Mater. Sci., 21(1986), 203.
- 14) P.H. Thornton, R.G. Davies, and T.L. Johnston: Metall. Trans., 1(1970), 207.
- 15) S. Hanada, T. Ogura, S. Watanabe, O. Izumi, and T. Masumoto: Acta metall., 34(1986), 13.
- 16) C.T. Liu: Mater. Res. Symp. Proc., 122(1988), 429.
- 17) C.T. Liu and B.F. Oliver: J. Mater. Res., 4(1989), 294.
- 18) 例えば M. Yamaguchi: ISIJ International, 31(1991), 1127.
- 19) M. McLean: Directionally Solidified Materials for High Temperature Service, The Metals Society, OH, (1983), p. 17.
- 20) 19), p.55.
- 21) D.G. Brandon, Acta metall., 14(1966), 1479.
- 22) 金属材料技術研究所研究報告集20, 「一方向凝固金属間化合物の機械的性質に関する研究」
- 23) T. Watanabe: Res. Mech., 11(1984), 47.
- 24) H. Lin and D.P. Pope: Acta metall. mater., 41(1993), 553.
- 25) E.P. George, C.T. Liu, and D.P. Pope, Scripta metall. mater., 28(1993), 857.
- 26) E.P. George, C.T. Liu, and D.P. Pope, Scripta metall. mater., 30(1994), 37.
- 27) R.D. Noebe, R.R. Bowman, and M.V. Nathal, Inter. Mater. Rev., 38(1993), 193.
- 28) T. Suzuki, Y. Mishima, and S. Miura: ISIJ International, 29(1989), 1.
- 29) V. Vitek and Y. Sodani, Scripta metall. mater., 25(1991), 939.
- 30) P.B. Hirsch, Scripta metall. mater., 25(1991), 1725.
- 31) S. Takeuchi and E. Kuramoto: Acta Metall., 21(1973), 415.
- 32) Y. Umakoshi, D.P. Pope and V. Vitek: Acta Metall., 32(1984), 449.
- 33) P. Spatig, J. Bonneville and J.L. Martin: Mater. Sci. Eng., A167(1993), 73.
- 34) S.S. Ezz and P.B. Hirsch: Phi. Mag. A, 69(1994), 105.
- 35) F.E. Heredia and D.P. Pope, Acta metall., 39(1991), 2027.
- 36) E. Kuramoto and D.P. Pope, Acta metall., 26(1978), 207.
- 37) S.S. Ezz, D.P. Pope and V. Paidar, Acta metall., 30(1982), 921.
- 38) V. Paidar, D.P. Pope, V. Vitek, Acta metall., 32(1984), 449.
- 3) 一方向凝固  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の室温変形挙動, 平野敏幸, 廻俊夫, 日本金属学会, 4.10
- 4) Microstructure and Room-temperature Ductility of Unidirectionally Grown  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , T. Hirano and T. Mawari, Mat. Res. Soc. 1992 Fall Meeting, 1992, 11, Boston.
- 5) Improvement of Room-temperature Ductility of Inter-metallic Compounds by Unidirectional Solidification, T. Hirano, Symp. on the Conference on Critical Issues in the development of High Temperature Structural Materials, 1993.3, Kona, Hawaii.
- 6) 一方向凝固 Al-rich  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の成長条件と室温延性, 廻俊夫, 平野敏幸, 日本金属学会, 5.10
- 7) Improvement of Room-temperature Ductility of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  by Unidirectional Solidification, T. Hirano and T. Mawari, First International Symposium on Structural Intermetallics, 1993.9, Champion, Pennsylvania.
- 8) 加工熱処理による  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の延性改善, 平野敏幸, 廻俊夫, 渡辺忠雄, 日本金属学会, 6.3
- 9)  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の変形応力の歪み速度依存性, 平野敏幸, 廻俊夫, 今井基晴, 日本金属学会, 6.10
- 10)  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の室温変形挙動, 平野敏幸, 廻俊夫, 日本金属学会, 7.4
- 11) Suppression of Environmental Embrittlement in Boron-free  $\text{Ni}_3\text{Al}$  by Unidirectional Solidification, C. Nisimura, T. Hirano, M. Komaki, and M. Amano, 日本金属学会, 7.11
- 12) Tensile Properties and Defect Structure of Neutron Irradiated  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , A. Hasegawa, M. L. Hamilton, T. Hirano, and K. Abe, 日本金属学会, 7.11
- 13) 化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶の変形応力に及ぼす歪み速度と温度の影響, 出村雅彦, 平野敏幸, 日本金属学会, 8.3
- 14) 一方向凝固  $\text{Ni}_3\text{Al}$  における粒界偏析と延性, E.P. George, 今井基晴, 平野敏幸, 日本金属学会, 8.3
- 15) 中性子散乱を用いた Ni-13at%Al 及び Ni-17at%Ga の相分離と規則化の研究, 大沢真人, 古坂道弘, 平野敏幸, 浅野肇, 日本金属学会, 8.3
- 16) Ductility Improvement of Al-rich  $\text{Ni}_3\text{Al}$  by Unidirectional Solidification, T. Hirano and T. Mawari, Symp. on Processing and Design Issues in High Temperature Materials, 1996.5, Davos, Switzerland.
- 17)  $\text{L}_{12}$ 型金属間化合物  $(\text{Co,Fe})_3\text{V}$  および  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の環境脆化, 西村睦, 古牧政雄, 天野宗幸, 平野敏幸, 日本金属学会, 8.9
- 18) 一方向凝固  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の延性におよぼす熱処理の影響, 廻俊夫, 出村雅彦, 平野敏幸, 日本金属学会, 8.9
- 19) Stress Response by the Strain-rate Change in Binary, Sotichiometric  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Single Crystal, M. Demura and T. Hirano, Mat. Res. Soc. 1996 Fall Meeting, 1996.12, Boston.
- 20)  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶の歪み速度急変に対する応力の応答, 出村雅彦, 平野敏幸, 日本金属学会, 9.3
- 21) Effect of Directional Growth-rate on the Mechanical Properties of  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , T. Hirano, M. Mawari, M. Demura, and Y. Isoda, 4th International Conference on High-

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 一方向凝固  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の室温変形挙動, 平野敏幸, 廻俊夫, 渡辺忠雄, 日本金属学会, 4.4
- 2)  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の一方向凝固過程, 平野敏幸, 廻俊夫, 渡辺忠雄, 日本金属学会, 4.4

- Temperature Intermetallics, 1997.4, San Diego, California
  - 22) Intrinsic and Extrinsic Factors Affecting the Ductility and Fracture of  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , E.P. Geroge, C.T. liu, D.P. pope, and T. Hirano, 4th International Conference on High-Temperature Intermetallics, 1997.4, San Diego, California
  - 23) High Temperature Yield Strength of Binary Stoichiometric and Al-rich  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Single Crystals, D.V. Golberg, M. Demura, and T. Hirano, 2nd International Symposium on Structural Intermetallics, 1997.9, Champion, Pennsylvania.
  - 24) 化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶における変形応力の歪み速度依存性, 出村雅彦, 平野敏幸, 日本金属学会, 9.9
- (誌上)
- 1) Cold Rolling of Boron-free Polycrystalline  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Grown by Unidirectional Solidification, T. Hirano and T. Mawari, Scripta metall. mater., 26(1992), 597.
  - 2) Unidirectional Solidification of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  by a Floating Zone Method, T. Hirano and T.Mawari, Acta metall. mater., 41(1993), 1783.
  - 3) Suppression of Environmental Embrittlement in Boron-Free  $\text{Ni}_3\text{Al}$  by Unidirectional Solidification, C. Nishimura, T. Hirano, and M. Amano, Scripta metall. mater. 29(1993), 1205.
  - 4) Microstructure and Room-temperature Ductility of Unidirectionally Grown  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , T. Hirano and T. Mawari, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 288(1993), 691.
  - 5) Improvement of Room-temperature Ductility of Intermetallic Compounds by Unidirectional Solidification, T. Hirano, Proc. from the Conference on Critical Issues in the development of High Temperature Structural Materials, Kona, Hawaii, March 7-14, 1993, p.161-170.
  - 6) Improvement of Room-temperature Ductility of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  by Unidirectional Solidification, T.Hirano and T.Mawari, Proc. of the First International Symposium on Structural Intermetallics, Champion, Pennsylvania, Sep.26-30, 1993, p.437.
  - 7) Texture and Grain Boundary Character Distribution (GBCD) in B-Free Ductile Polycrystalline  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , T. Watanabe, T. Hirano, T. Ochiai, and H. Oikawa, Materials Science Forum, 157(1994), 1103.
  - 8) Grain Boundary Design and Control for B-free  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Polycrystals with High Ductility, T.Watanabe and T. Hirano, Proc. IUMRS on Grain Boundaries and Interfaces, Tokyo, Sept.1, 1993. Advanced Materials '93. III/B: Composites, Grain Boundaries and Nanophase Materials, edited by M. Sasaki et al, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 16B(1994), 1457.
  - 9) Preferred Orientations of Recrystallized Grains in  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Single Crystals, D.C. Zhang, F. Inoko, K. Nishioka, and T.Hirano, Mater. Trans. JIM, 35(1994), 851.
  - 10) 引張変形した一方向凝固  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の再結晶, 猪子富久治, 河上一幸, 張東成, 平野敏幸, 秋園幸一, 嶋田美行, 日本金属学会誌, 58(1994), 1007.
  - 11) Fracture Characterization of Recrystallized  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Unidirectionally Solidified by a Floating Zone Method, F. Inoko, D.C. Zhang, M. Tagami, and T. Hirano, Proc. ed. by H. Oikawa et al. (1994), p.427. The Japan Inst. of Metals.
  - 12) Effect of Unidirectional Solidification Conditions on Microstructures and Tensile Properties of  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , T. Mawari and T. Hirano, Intermetallics, 3(1995), 23.
  - 13) 化学量組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶の変形応力に及ぼす歪み速度の影響, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告, 37(1996), 87.
  - 14) Stress Response by the Strain-rate Change in Binary Stoichiometric  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Single Crystal, M.Demura and T. Hirano, Phil. Mag. Lett., 75(1997), 143.
  - 15) Ductility Improvement of Al-rich  $\text{Ni}_3\text{Al}$  by Unidirectional Solidification, T.Hirano and T.Mawari, Proc. in Processing and Design Issues in High Temperature Materials, ed by N.S. Stoloff and R.H. Jones, The Minerals, Metals and Materials Society, p.425, 1977. Davos, Switzerland.
  - 16) Effect of Alloy Stoichiometry on Grain Boundary Chemistry and Fracture Behavior of Directionally Solidified  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , E.P. Geroge, M. Imai, and T. Hirano, Intermetallics, in press.
  - 17) Stress Response by the Strain-rate Change in Binary, Stoichiometric  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Single Crystal, M. Demura and T. Hirano, Mat. Res. Soc. Proc., in press.
  - 18) Effect of Directional Growth-rate on the Mechanical Properties of  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , T. Hirano, M. Mawari, M. Demura, and Y. Isoda, Mater. Sci. Eng., in press.
  - 19) Intrinsic and Extrinsic Factors Affecting the Ductility and Fracture of  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , E.P. Geroge, C.T. liu, D.P. pope, and T. Hirano, Mater. Sci. Eng., in press.
  - 20) High Temperature Yield Strength of Binary Stoichiometric and Al-rich  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Single Crystals, D.V. Golberg, M. Demura, and T.Hirano, Proc. of the 2nd International Symposium on Structural Intermetallics, accepted for publication
  - 21) Single Crystal Growth and Characterization of Binary Stoichiometric and Al-rich  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , D.V. Golberg, M. Demura, and T.Hirano, submitted.
  - 22) Compressive Flow Stress of a Binary Stoichiometric  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Single Crystals, D.V. Golberg, M. Demura, and T. Hirano, Scripta mater., accepted for publication.
- (解説, その他)
- 1) 一方向凝固による金属間化合物の室温延性改善, 平野敏幸, 「金属」, 1992. No.10, p.82-87.
  - 2) 延性化の試み- $\text{Ni}_3\text{Al}$  における一方向凝固効果 - 金属間化合物-新高温構造材料としての可能性-, 平野敏幸, 日本金属学会金属間化合物共同研究会, 1996, p.93-100.
  - 3) 金属間化合物の変形応力の歪み速度依存性, 平野敏幸, まてりあ, 35(1996), 821.
  - 4) 金属間化合物の単結晶育成, 平野敏幸, まてりあ, 36(1997), 印刷中

# 一方向凝固金属間化合物の機械的性質に関する研究

基盤研究  
反応制御研究部  
平野敏幸\*, 出村雅彦\*  
オークリッジ国立研究所  
E. P. Geroge, C. T. Liu  
平成 8 年度

## 要 約

Ni<sub>3</sub>Al は粒界破壊しやすいことが構造材料としての欠点である。本研究では、結晶粒界構造と主成分 Al, 不純物元素の粒界偏析, 粒界破壊強度との関係を調べることを目的として, 化学量論組成 Ni<sub>3</sub>Al の双結晶を再結晶法によって作製する技術を確認した。双結晶試料の引っ張り試験片破面のオージェ電子分光分析から, Al の粒界濃度が結晶粒界構造に依存すると考えられる結果を得た。さらに, 粒界偏析データの集積とでなかった粒界破壊強度測定を行っている。

## 1 緒言

金属間化合物 Ni<sub>3</sub>Al は高温強度に優れているが, 耐熱構造材料としては粒界破壊しやすいのが欠点である。しかし, 結晶粒界すべてが脆いのではなく, 粒界破壊は結晶粒界構造に依存することを示唆する結果が報告されている<sup>1,2)</sup>。最近, 我々はフローティングゾーン法を用いた一方向凝固によって, Ni<sub>3</sub>Al の室温延性を飛躍的に改善できることを見いだした (FZ-UDS 法と呼んでいる)<sup>3-5)</sup>。一方向凝固 Ni<sub>3</sub>Al の特徴は  $\Sigma 1.3$  の対応関係の良い低  $\Sigma$  粒界の占める割合が非常に高いことである<sup>6)</sup>。これは粒界破壊が結晶粒界構造に依存することを示している。しかし, このように間接的ではなく, 直接的に結晶粒界構造と粒界破壊の相関関係を理解したい。その結果は, FZ-UDS 法による延性改善の科学技術的基盤を確認することになる。

この目的には, 結晶方位関係が明らかで, 平坦な粒界面を持つ Ni<sub>3</sub>Al 双結晶が必要である。本研究では, 双結晶を作製し, 結晶粒界構造と主成分 Al, 不純物元素の粒界偏析, 粒界破壊強度との関係を調べた。粒界偏析を調べたのは, 粒界破壊と密接な関係が指摘されているからである。

本研究は, 本報告集に掲載の研究 (参考文献 7) を遂行中, オークリッジ国立研究所と共同 (科学技術振興調整費国際共同研究二国間型) で行ったものである。

## 2 実験方法

双結晶試料は再結晶法によって作製した。FZ-UDS 法を用いて, 成長速度 25mm/h で作製した 2 元系化学量論組成 Ni<sub>3</sub>Al の一方向凝固材を出発材とした。これから, 放電加

工によって, 成長方向に厚さ 1 mm の板状試料を切り出した。冷間圧延率, 熱処理温度, 熱処理時間を変数として, 最も大きな再結晶粒が得られる条件を調べた。再結晶板から, 放電加工によって, ゲージ部中央に単一の結晶粒界を持つ, 双結晶引っ張り試験片を切り出した。ゲージ部寸法は幅 1.0mm, 厚さ 1.0mm, 長さ 2.0mm の微小引っ張り試験片である。2 つの結晶粒の方位は X 線ラウエ背面反射法を用いて測定した。

粒界偏析はオークリッジ国立研究所の走査型オージェ電子分光装置 PHI550 を用いて測定した。オージェ電子分光装置予備チャンバー ( $9 \times 10^{-9}$  Pa 以下の超高真空) 内で, 室温, 歪み速度  $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  の引っ張り試験を行った。破面を加速電圧 5 KV で, オージェ電子スペクトルを分光した。比較のため, FZ-UDS 法で作製した一方向凝固材 (成長速度 25mm/h) から, 成長方向に直角に板状試料を切り出した。この試料は柱状晶粒界が試料長手方向に対して垂直に位置しており, 粒界に沿ってクラックが伝播するようにノッチを付けた。この試料は衝撃破壊すると, 多数の柱状晶粒界破面が現れる。この破面について, 同様のオージェ電子スペクトル分光を行った。

## 3 結果と考察

### 3. 1 双結晶作製

引っ張り試験をするには少なくとも, 5 mm 程度の結晶径の板状試料が必要である。しかし, 化学量論組成 Ni<sub>3</sub>Al でこのような大きさの試料を作製するのは容易でない。通常, 双結晶は結晶方位の異なる 2 つの種結晶を核として, ブリッジマン法で融液から育成されるが, この手法は使えない。化学量論組成 Ni<sub>3</sub>Al は包晶化合物であるため, ブリッジマン法では単結晶を育成することさえできないからである。フローティングゾーン法を用いれば, 化学量論組

\* 現在: 力学機構研究部

成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶を育成できることがわかったが<sup>8)</sup>、この方法は双結晶育成には適用できない。

ここでは再結晶法を試みた。冷間圧延率、熱処理温度、熱処理時間を変数として、最も大きな再結晶粒が得られる条件を調べた。その結果、約5%の冷間圧延後、高真空中、1300℃、10時間の熱処理が最適条件であることがわかった。冷間圧延率が5%以下の時は表面にスリット・トレースが現れるだけで、再結晶を起こさない。5%以上では再結晶粒が小さ過ぎる。図1に示すように、10mm程度の大きな結晶粒の板材（厚さ1mm）が得られた。結晶粒界は直線的で板の長手方向に垂直な竹節状になる傾向がある。図2にX線ラウエ回折図形を示す。各回折斑点はスプリットせず、対称性が良い。この結晶性はフローティングゾーン法で育成した単結晶よりも良い。この板材から、本研究に必要な寸法の引っ張り試験片を切り出すことができた。図3にその外観を示す。

再結晶によって、図1のように大きな結晶粒が成長した

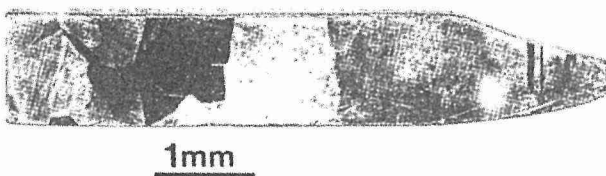


図1 再結晶  $\text{Ni}_3\text{Al}$  板。

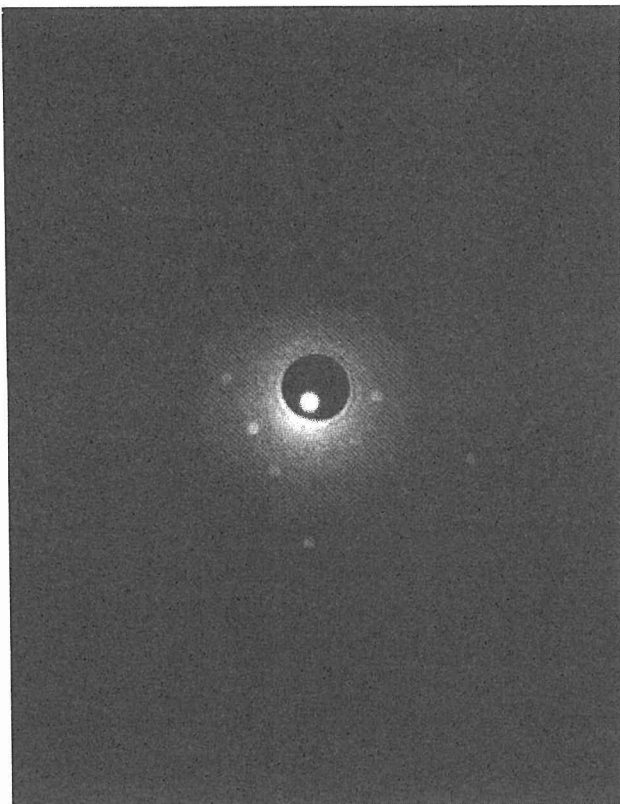


図2 再結晶  $\text{Ni}_3\text{Al}$  のX線ラウエ回折図形。

ことは注目に値する。第1に、金属間化合物  $\text{Ni}_3\text{Al}$  でこれほど大きな結晶粒界移動を伴う再結晶が起こったことである。結晶成長機構に興味を持たれる。粒界エネルギーを駆動力とする再結晶の研究は、従来、Cu, Al, Mo, Wなどの純金属、あるいはケイ素鋼板のような固溶体金属でよく研究されているが、金属間化合物では報告が少ない。 $\text{Ni}_3\text{Al}$  の場合は、2元系化学量論組成は脆く、とても冷間圧延などできなかったからである。本研究では、大きな延性のある一方向凝固材を出発材としたので、冷間圧延ができたのである。なお、微量ボロンを添加した延性のある  $\text{Ni}_3\text{Al}$  でも、再結晶で本結果のように巨大な結晶粒を得たという報告はない。第2は、大きな結晶粒が得られた結果、結晶粒界構造、粒界破壊強度など、本研究の目的である結晶粒界の性質の測定が容易になることである。

### 3. 2 粒界偏析

表1に用いた3試料の結晶方位関係を示す。A, Cは対応関係のないランダム粒界、Bは $\Sigma 19$ の対応粒界である。図4は走査型オージェ電子分光装置 PHI550内で引っ張り試験によって破断した破面の2次電子像である。破面は極めて平坦で、極微細なすべり線が観察されるだけである。また、3.3で述べる理由により、降伏応力よりもかなり

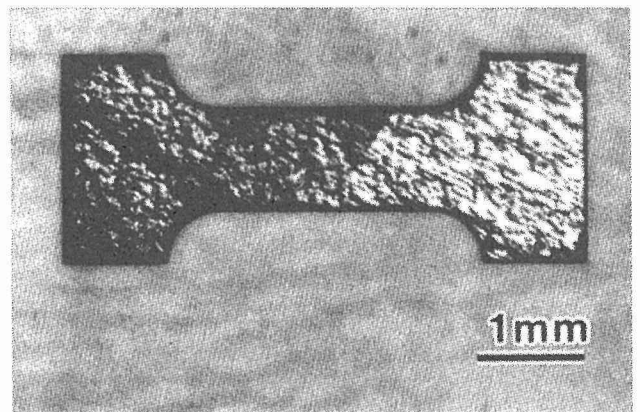


図3 微小引っ張り試験片の外観。

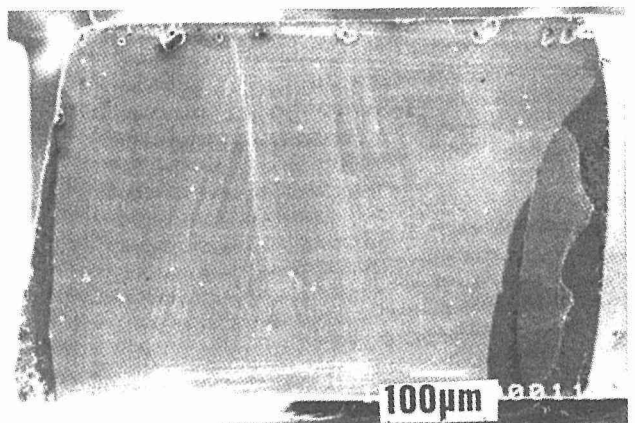


図4 微小引っ張り試験片破面の2次電子像。

小さい応力で破断したことから、亀裂は平坦な結晶粒界に沿って発生・伝播し、破壊に至ったと考えられる。粒界偏析測定には好都合な粒界破面が得られた。

図5 (a) に3試料のAlとNi オージェ電子の強度比を示す。Al/Ni 強度比は試料間で異なるが、同じ試料では測定場所の違いによるバラツキが非常に小さい。これは破面が平坦な結晶粒界であるためと考えられる。A, B はほぼ同じ強度比であるが、C は小さい値を示す。まだ、種々の異なる結晶粒界について十分な測定をしていないので、推論の域を出ないが、このAl/Ni 強度比の差異は結晶粒界構造の違いを反映していると考えている。Alの粒界濃度が結晶粒界構造に依存すると思われる。

Al/Ni 強度比の結晶粒界構造依存性を示唆するものとして、図5 (b) に一方向凝固材の結果を示す。図に明らかなように、柱状晶からなる一方向凝固材では、Al/Ni 強度比が大きなバラツキを示す。これは測定場所、即ち、測定した結晶粒界によって、Al/Ni 強度比が異なることを意味する。結晶粒界構造の違いが原因と考えられる所以である。ただし、一方向凝固材の粒界破面は本再結晶材ほど平

坦ではないこと、破面はオージェ電子励起一次電子ビームに対して垂直ではなく、傾きを持っていることもAl/Ni 強度比に影響するので、検討することが必要である。

いずれにしても、結晶方位が既知の本双結晶試料が粒界偏析を調べるには最適試料であることは明らかであり、データの集積を続けている。

3. 3 粒界破壊強度

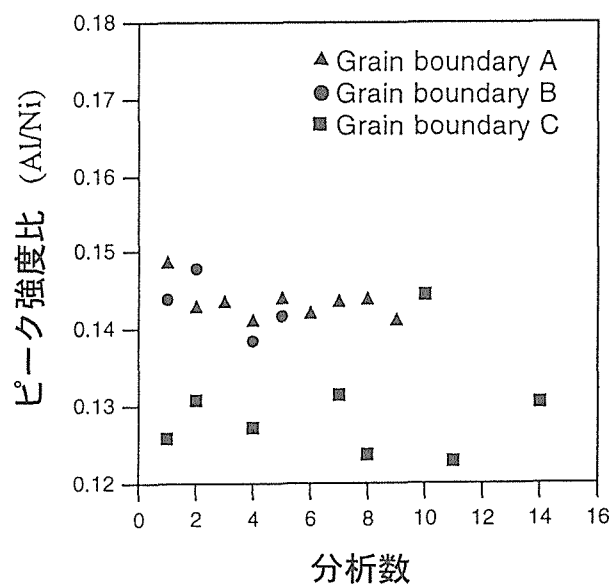
結晶方位関係が既知で、平坦な単一結晶粒界を持つ双結晶の引っ張り試験により、粒界破壊強度と結晶粒界構造との関係を調べる予定であったが、大きな問題に直面した。位置決めし、そこから曲率を持った微小試験片を切り出すには放電加工が最適であるが、この加工時に結晶粒界に沿って、亀裂が発生するからである。結晶粒界は粒内よりもスパークによりアタックされやすく、特に放電加工は水中で行うため、環境脆性も誘発するのか、この傾向が強い。この亀裂が存在するため、降伏応力以前に早期破断してしまった。亀裂発生を抑制する、あるいは取り除くのに手間取り、研究期間内にデータを得ることができなかった。ほぼ、対策の見通しがたったので、結果を得ることができよう。

4 結言

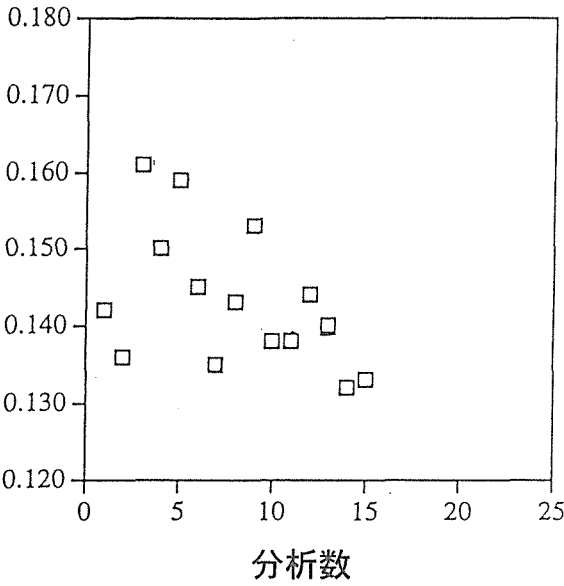
結晶粒界構造と主成分Al、不純物元素の粒界偏析、粒界破壊強度との関係を調べることを目的として、化学量論組成Ni<sub>3</sub>Alの双結晶を再結晶法によって作製する技術を確立した。双結晶試料の引っ張り試験片破面のオージェ電子分光分析から、Alの粒界濃度が結晶粒界構造に依存する

表1 再結晶試料の結晶粒界。

試験片		方位差 (°)
A	ランダム粒界	33.2
B	Σ19	44.3
C	ランダム粒界	44.9



(a) 再結晶材



(b) 一方向凝固材

図5 主成分、AlとNiのオージェ電子ピーク強度比。(a) 再結晶、(b) 一方向凝固材。

と考えられる結果を得た。粒界破壊強度も含めて、まだ、データの集積を続けている。

### 参 考 文 献

- 1) S. Hanada, T. Ogura, S. Watanabe, O. Izumi, and T. Masumoto: *Acta metall.*, **34**(1986), 13.
- 2) H. Lin and D.P. Pope: *Acta metall. mater.*, **41**(1993), 553.
- 3) T. Hirano, *Acta metall. mater.*: **38**(1990), 2667.
- 4) T. Hirano and T. Kainuma: *ISIJ International*, **31**(1991), 1133.
- 5) T. Hirano: *Scripta metall. mater.*, **25**(1991), 1747.
- 6) Texture and Grain Boundary Character Distribution (GBCD) in B-Free Ductile Polycrystalline  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , T. Watanabe, T. Hirano, T. Ochiai, and H. Oikawa, *Materials Science Forum*, **157**(1994), 1103.
- 7) 金属材料技術研究所研究報告集20, 「結晶成長制御による金属間化合物の機械的性質向上に関する研究」
- 8) Stress Response by the Strain-rate Change in Binary Stoichiometric  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Single Crystal, M.Demura and T.

Hirano, *Phil. Mag. Lett.*, **75**(1997), 143.

### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 一方向凝固  $\text{Ni}_3\text{Al}$  における粒界偏析と延性, E.P. Geroge, 今井基晴, 平野敏幸, 日本金属学会, 8.3
- 2) Intrinsic and Extrinsic Factors Affecting the Ductility and Fracture of  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , E.P. Geroge, C.T. liu, D.P. pope, and T. Hirano, 4th International Conference on High-Temperature Intermetallics, 1997.4, San Diego, California

(誌上)

- 1) Effect of Alloy Stoichiometry on Grain Boundary Chemistry and Fracture Behavior of Directionally Solidified  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , E.P. Geroge, M.Imai, and T. Hirano, *Intermetallics*, in press.
- 2) Intrinsic and Extrinsic Factors Affecting the Ductility and Fracture of  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , E.P. Geroge, C.T. liu, D.P. pope, and T. Hirano, *Mater. Sci. Eng.*, in press.

# スラリー沈降プロセスによる高次組織制御に関する基礎研究

基盤研究

プロセス制御研究部

目 義雄, 打越哲郎, 小澤 清, 鈴木 達, 奥山秀男, 大野 悟

平成 8 年度

## 要 約

スラリープロセスの対象として、互いにほとんど固溶しない  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 系を選び、高次組織制御の可能性について検討した。

水溶液中での  $\text{Al}_2\text{O}_3$ と  $\text{ZrO}_2$ 微粒子の分散・凝集特性を評価するため、微粒子の表面電位の pH 依存性および電解質高分子の最適な添加量とそのときの表面電位を測定した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と  $\text{ZrO}_2$ の混合系のスラリーは、電解質高分子を添加することにより、アルカリ側で負の大きな表面電位を持たせることができ、分散したスラリーを作製できた。このとき、凝集粒子を超音波照射し、再分散させることが、微細組織を得るには極めて重要であることを示した。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ および  $\text{ZrO}_2$ 単成分系でのスラリーからの成型体の充填プロセスを知るために、試作したプレッシャーフィルトレーション装置を用いて、圧力を変化させたときのスラリーからの着肉層の時間依存性を測定し解析した。その結果、粒径  $0.2\ \mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ および  $0.07\ \mu\text{m}$  の  $\text{ZrO}_2$ の良く分散したスラリーの固化層内での濾液の流れは層流で、固化機構は粒子の充填が一様に進行する濾過プロセスであることが分かった。

## 1 はじめに

先端セラミックスや粉末冶金製品に新しい機能の付与や性能の向上のためには、組織の微細化のみならず、ナノサイズからミクロンサイズの粒径を持つ組織の階層化、組織の傾斜化を図る必要がある。しかし、粒子の粒径が小さくなるとともに粒子は凝集しやすくなるため、従来の乾式粉末成型では、大きな空隙や不均一な接触面に起因する応力分布を残したまま焼結することになり、微細組織制御が困難である<sup>1,2)</sup>。そのため、微粒子を液中に分散させたスラリーを利用した成型プロセスが注目されてきた<sup>1-4)</sup>。液中の微粒子は、ファンデアワールス力、静電的相互作用、重力、浮力の相互作用を受け、これらの因子を制御することにより、微粒子の分散・凝集が制御できる。本研究は、微粒子の分散・凝集を制御したスラリーを作製し、その固化プロセス解析した。これらの結果を基に、微細組織を作製し、階層化、傾斜化した組織をスラリープロセスで得るための指針を得た。

## 2 分散した混合スラリーの調整

### 2. 1 緒言

粒子を水溶液中で分散する手法として、静電反発力を利用する方法と立体障害を利用する方法が良く知られている<sup>3)</sup>。これらの効果を検討するには、粒子の表面電位、高分子吸着量などを把握しておく必要がある<sup>5)</sup>。一方、微粒子は一般に凝集しているため、分散スラリーを作製するには、超音波照射などにより再分散する必要がある。そこで、使用

した微粒子の表面電位を測定するとともに、超音波照射による再分散の効果を明らかにした。

### 2. 2 実験方法

アルミナとして粒径  $0.2\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子（大明化学工業 TM-DAR）、ジルコニアとして粒径  $70\text{nm}$  の  $\text{ZrO}_2$ -3mol % $\text{Y}_2\text{O}_3$ 微粒子（東ソー TZ-3Y）を用いた。

表面電位は、電気泳動法により測定した。これは、コロイド溶液内に一定の電位をかけ、その電場内を泳動する粒子の速度を測定する手法である。ここでは、10mW の He-Ne レーザー光が運動している粒子に衝突し散乱すると、散乱光の振動数が粒子速度に比例して変化するドプラ効果を利用して移動度を測定し、表面電位を算出した。

粒子を分散させる溶媒として高分子電解質を添加した水溶液を用いた。高分子電解質として、ポリカルボン酸アンモニウム塩（東亜合成化学工業(株)アロン A-6114）を用い、粉体全表面積に対して適量添加した。粒子量の割合は 30vol% と一定にした。溶液への粒子の混合はマグネティックスターラーを使用し、20kHz の超音波照射を10分行なった。照射時の出力を20W～160W に変化させることにより、超音波照射の効果を検討した。これらのスラリーを減圧下で脱泡したのち石膏に流し込んでスリップキャストし、成型体を作成し、さらに  $4 \times 10^3\text{kgf/cm}^2$  の圧力で CIP 処理を行なった。このような種々の超音波照射条件で作成したスラリーのレオロジー測定（東機産業 R 型粘度計）、密度の測定、細孔分布の測定を行ない評価した。成型体は大気中において1400℃で2時間焼結した。焼結後の密度測定、SEM による研磨面の組織観察を行ない微細組織を調べた。

## 2. 3 結果および考察

図1にpHを変化させたときのゼータ電位の測定結果を示す。ここでは、高分子電解質の添加量は、あらかじめ粘度が最小になる量から決定し、アルミナおよびジルコニアに対してそれぞれ0.40および0.65mass%であった。無添加のアルミナおよびジルコニアは、強酸性側では、正の大きな電位を有することが分かる。実際、pH=2.5で両粒子は良く分散したが、アルミナが僅かに溶解するためpHは徐々に上昇し、スラリーは不安定となる<sup>6)</sup>。そこで、本研究では、アルカリ側でスラリーを作製した。高分子電解質の粒子表面への吸着により、カルボキシル基の負電荷が加わり、大きな負の電位が与えられることが分かる。さらに、吸着層の立体障害効果が加味され分散特性は向上する<sup>5)</sup>。しかし、既述したように、微粉末はそのままでは凝集したままであるため、再分散させる必要がある。

図2に、20、80、160Wの出力で超音波照射して作製し

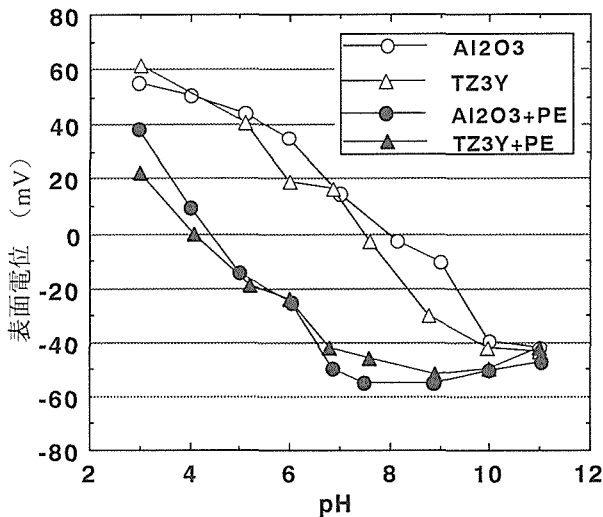


図1 アルミナおよびジルコニア (3Y-TZ) 微粒子におけるゼータ電位と pH の関係  
黒印は、高分子電解質 (PE) を添加、白印は無添加での測定値

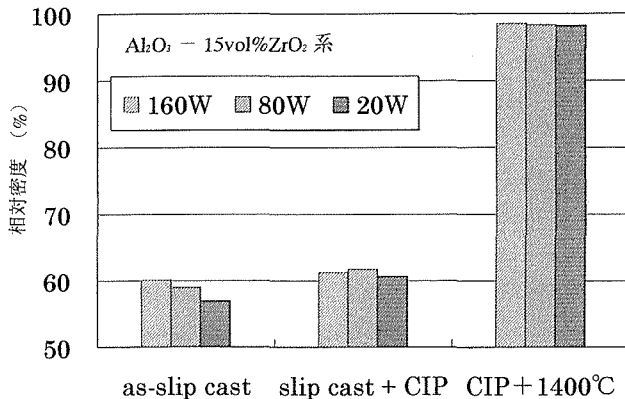


図2 20~160Wの出力で超音波照射したスラリーをスリップキャストしたのち、CIP成型したのち、および大気中1400℃で2時間焼結したのちの相対密度

たスラリーをスリップキャスト、さらにCIP処理した成型体の相対密度、それを1400℃で2時間大気中で加熱後の密度を示した。図3は、成型体の細孔分布を水銀ポロシメーターで測定した結果である。照射出力を変えた場合、160Wと80Wではほぼ細孔分布は同じであるが、20Wまで出力を小さくすると細孔体積が増加し、細孔径も大きくなる。大きな細孔は、凝集粒子が集まった2次および3次粒子間の空隙によるもので、低出力では凝集粒子の分散ができないことを示唆している。CIP処理をした試料を1400℃で焼結するとどの試料も密度が98%以上になり、照射出力による違いは顕著に認められない。しかし、微細組織を観察すると顕著な違いが認められた。

図4に研磨後、サーマルエッチングした試料の高分解能SEM写真を示す。超音波出力160Wと80Wの試料ではレオロジー特性、細孔分布、成形体密度、密度の焼結温度依存性はほぼ同じであったが、組織を観察すると80W照射で作成した試料にはジルコニア粒子の集団とともにアルミナ粒子同士の塊がわずかにあり、そこではアルミナ粒子が粗大化している。さらに出力を下げた20W照射では、組織にはアルミナ粒子凝集部、ジルコニア粒子凝集部ともに多くの箇所を観察され、空隙も多い。

以上の結果から、微粒子系を用いて微細組織を得るためには、凝集粒子の再分散処理が極めて大切であることが分かった。ここで、強く凝集した粒子は再分散できないため、水簸などにより除去することも必要である。

## 3 スラリーの固化過程の解析

### 3. 1 緒言

スラリープロセスによるセラミックスの成形を成功させるポイントは、スラリーの分散・凝集の制御及び適切な固化方法の選択であり、特に後者では固化過程の解明が健全な成型体の作製法を議論する上で重要である。スラリーに外圧を加えながらスリップキャストを行なうプレッシャー

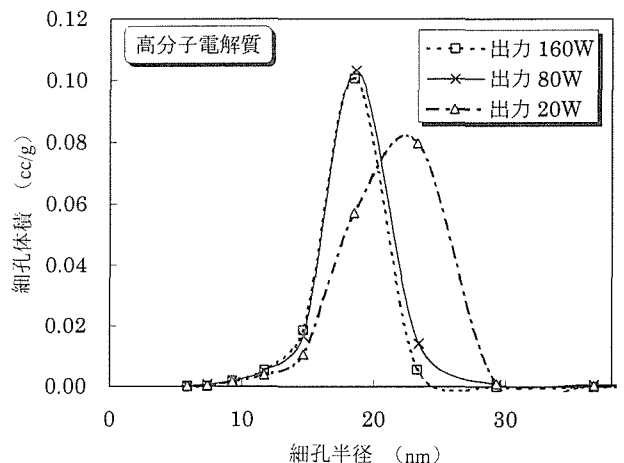


図3 種々の出力で超音波照射したスラリーをスリップキャストしたのちの成型体の細孔分布



フィルトレーション法<sup>7-9)</sup>は、キャスト時間大幅に短縮でき、生産性の向上や偏析の軽減等に有効な方法である。特に、原料粉のより微細化が求められる現在、プレッシャーフィルトレーション法は注目されている。ここでは、アルミナ及びイットリア添加ジルコニア超微粉の水系サスペンションを用い、プレッシャーフィルトレーション成形時の脱水過程及び固化過程を解析した。

### 3. 2 解析と実験方法

スリップキャストによる固化層の形成は、スラリー中の粒子の濾過または沈降により起こる<sup>10)</sup>。通例、粒度分布が

小さくかつ濃厚なスラリーのスリップキャストでは、沈降の影響は小さく、固化過程は主として濾過プロセスに支配される。そして、ごく初期の濾材濾過段階を除けば、固化層の形成はケーキ濾過により進行する。固化層中の濾液の単位時間・単位断面積当りの流量（流速）が小さく層流が仮定できる時、濾液の流れ  $Q$  は以下の Darcy の式に従う<sup>11)</sup>。

$$Q = \frac{kP}{\mu H} \quad (1)$$

ここで、 $P$  は固化層両端の圧力差、 $H$  は固化層の高さ、 $\mu$  は濾液の粘度、 $k$  は透過率と呼ばれ濾液の流れ易さを表す定数である。定圧濾過において、固化層形成中の濾液の温度（すなわち粘度）が変化せず、粒子の充填が均一である場合  $k$  は一定となるが、充填密度が固化の進行に伴い変化する場合  $k$  も変化する。すなわち、透過率  $k$  の固化層高さ（またはフィルトレーション時間）による変化は、成型体密度の高さ方向への変化を示唆する。圧力差  $P$  は、石膏型を用いたスリップキャストでは石膏の毛管吸引圧に等しいが、吸湿性を持たないフィルターを用いたプレッシャーフィルトレーションではスラリーに印加される外部圧に等しい。

スリップキャストにおける濾液の透過率は、固化層を形成する粒子の比表面積とも関係し、次の Kozeny-Carman 式で表される関係にある<sup>11)</sup>。

$$Q = \frac{1}{k_s S_0^2} \cdot \frac{e^3}{(1-e)^2} \cdot \frac{P}{\mu H} \quad (2)$$

ここで、 $S_0$  は単位体積当りの比表面積 ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )、 $e$  は空隙率、 $k_s$  は Kozeny 係数と呼ばれる定数である。上式を(1)式と比較すると、次の関係が得られる。

$$k = \frac{1}{k_s S_0^2} \cdot \frac{e^3}{(1-e)^2} \quad (3)$$

$k_e$  は、固化層高さ  $H$  と真の流路長  $l_e$  の比（ねじれ率）との間に、 $k_0(l_e/H)^2 = k_e$  なる関係で表され、多くの場合、粒子形状の均一・不規則いずれの場合においても  $k_e = 5$  となることが、粒径  $2 \mu\text{m}$  程度の粒子までで実験値として確認されている<sup>18)</sup>。

なお、以上の式は全て固化層中の濾液の流れが層流の過程のもとに導出されており、プレッシャーフィルトレーション法による固化層の形成過程の解析にこれらの式を適用する際には、まず、スラリーへ印加する圧力下で濾液の流れが層流となることの確認が必要である。

2章で示した方法で作成したスラリーの性状をまとめて表1に記載した。スラリーの固化はプレッシャーフィルトレーション法により行った。図5に、試作したプレッシャーフィルトレーション装置の模式図を示す。フィルトレーションは、2.5, 5.0, 10.0MPa のスラリーへの印加圧で行な

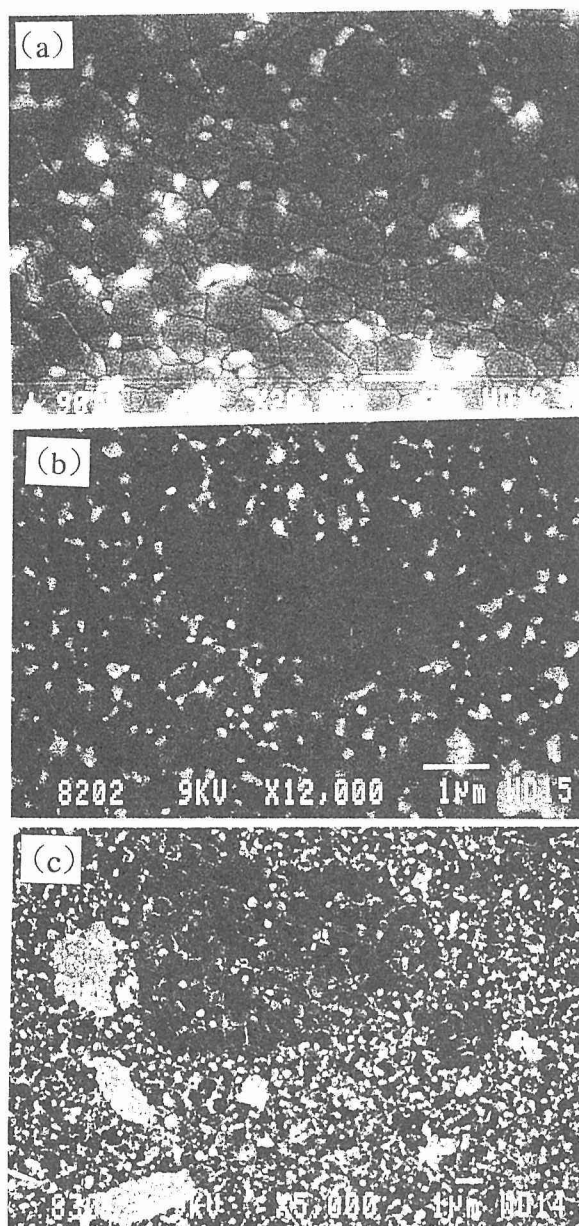


図4 (a)160W, (b)80W および(c)20Wの出力で超音波照射したスラリーから成型した試料を1400℃で焼結した後の微構造  
白く見える部分がジルコニアで、黒く見える部分がアルミナである。

い、この時、ダイス外側から、ピストン/サスペンション（スラリー）界面及びサスペンション（スラリー）/固化層界面の時間変化を観察した。

### 3. 4 結果及び考察

図6に、スリップキャスト時の液面及び固化層高さの時

表1 粉末及びサスペンション（スラリー）の性状

サスペンション	粉末	平均粒径, 比表面積	粉末量	分散剤添加量	粘度*	pH
A	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.15 $\mu\text{m}$ , 15.1 $\text{m}^2/\text{g}$	20 vol%	0.40 mass%	5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$	9.6
B	3Y-ZrO <sub>2</sub>	0.06 $\mu\text{m}$ , 16.2 $\text{m}^2/\text{g}$	28 "	0.65 "	204 "	9.1

\*ずり速度 100  $\text{s}^{-1}$

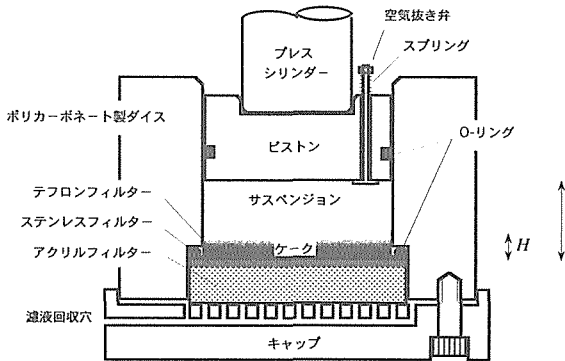


図5 プレッシャーフィルトレーション装置の模式図  
ダイスの内径は50mm

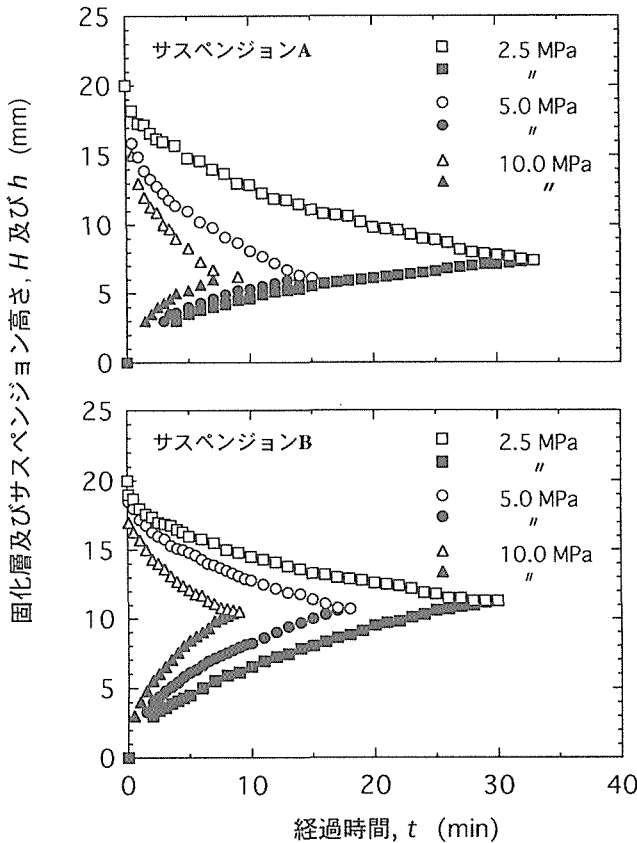


図6 プレッシャーフィルトレーション時のピストン/サスペンション界面高さ  $h$  (白印) 及びサスペンション/固化層界面高さ  $H$  (黒印) の時間変化

間変化を、フィルトレーション圧力を変化させて測定した結果を示す。固化層の形成はフィルトレーション圧力の高いほど短時間に進行し終了した。しかし、成形体密度へのフィルトレーション圧力依存性は特に認められなかった。

固化層中の空隙の濾液の流れを毛細管への液体の流れに見立てたとき、その流速は Reynolds 則に従い、低圧で流速が小さく層流であるとき圧力差  $P$  の1乗に、圧力を増し流速を増加させると乱流に変化し  $P$  の1/2乗に比例する<sup>11)</sup>。そこで、図6に示したスラリー/ピストン界面の時間変化から、ある固化層高さの位置における液面低下速度 ( $-dh/dt$ ) を求め、これを濾液の濾過速度  $Q$  とし、濾過速度とフィルトレーション圧力との関係を  $\log\text{-}\log$  プロットした結果を図7に示す。 $\log P\text{-}\log Q$  の関係は、いずれの固化層高さにおいても直線で示され、その傾きはほぼ1に等しい。すなわち、固化層中の濾液の流れは固化層高さによらず常に層流であると解釈できる。そこで、本実験における固化機構の解析へ(1)式を適用し、透過率と経過時間及び固化層高さの関係を求めた結果を図8に示す。ここで、

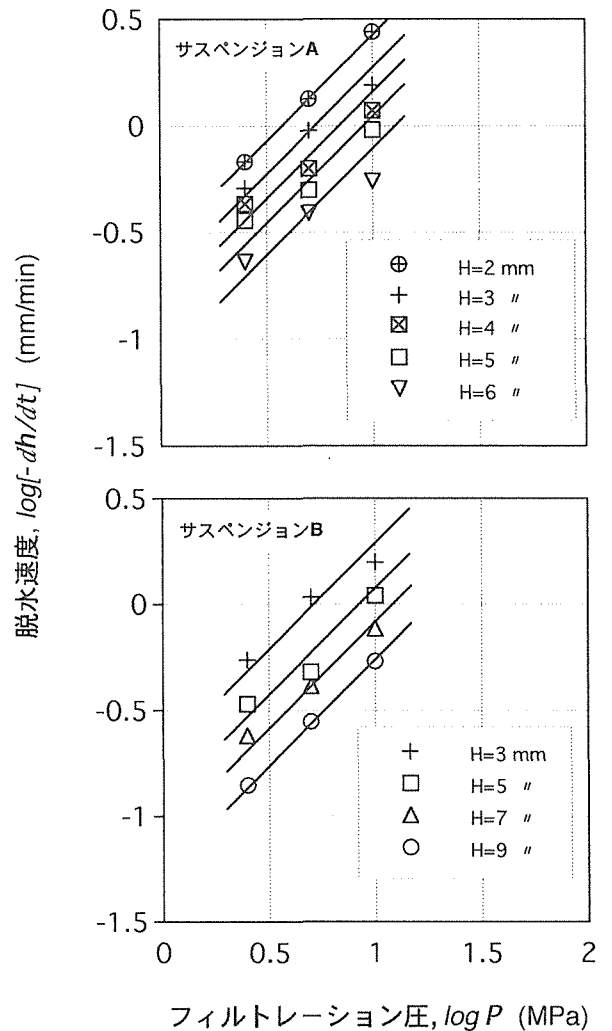


図7 脱水速度  $Q$  ( $=-dh/dt$ ) とフィルトレーション圧力  $P$  の関係

濾液の粘度 $\mu$ は、プレッシャーフィルトレーション装置下部のキャップに設けてある穴より回収した濾液の粘度をR型回転粘度計により測定した値を使用した。いずれのフィルトレーション圧でも透過率はほぼ一定であり、粒子の充填が高さ方向にほぼ均一に進行している様子が示唆される。荒川ら<sup>12)</sup>は、石膏型を用いた粒径 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ粉のスリップキャストにおいて、 $k$ の値に $\sim 10^{-16}\text{m}^2$ を得ているが、本実験の結果は、この値に比べ約1～2桁小さい値であった。この差異は、用いた粉末粒径や分散状態の相違に起因する固化層中の流路の差異によるものと考えられる。

表2に、図8に示した透過率の平均値及び(3)式から求

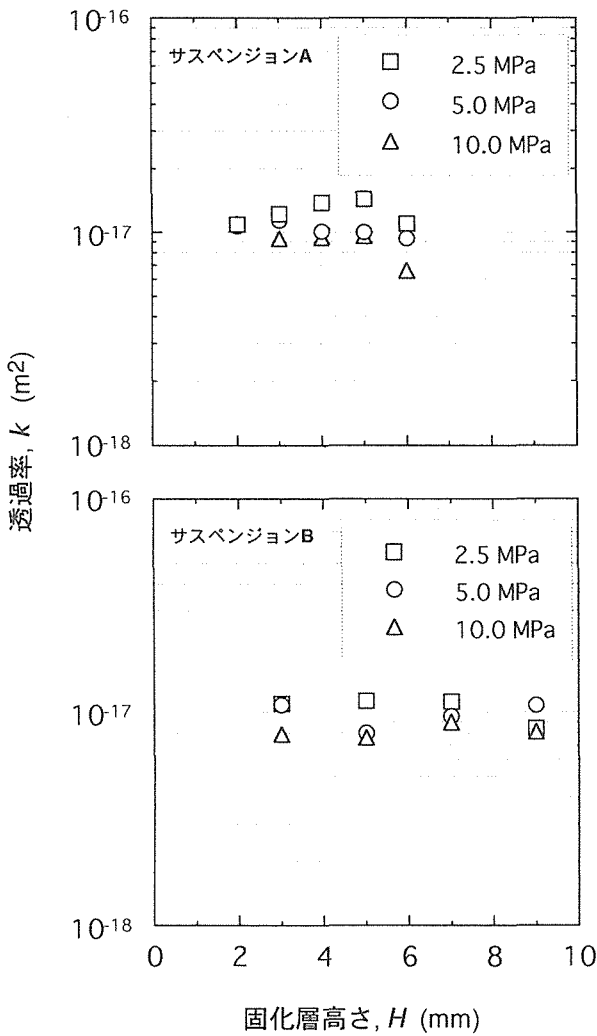


図8 濾液透過率の固化層高さによる変化

表2 成型体の相対密度、空隙率、透過率及びKozeny係数

	フィルトレーション圧 $P$ (MPa)	相対密度	空隙率 $e$	透過率 $k$ (m <sup>2</sup> )	Kozeny係数 $k_c$
A	2.5	0.597	0.403	$1.25 \times 10^{-17}$	4.05
	5.0	0.598	0.402	$1.03 \times 10^{-17}$	4.86
	10.0	0.597	0.403	$8.99 \times 10^{-18}$	5.63
B	2.5	0.485	0.515	$1.05 \times 10^{-17}$	5.76
	5.0	0.493	0.507	$9.79 \times 10^{-18}$	5.70
	10.0	0.485	0.515	$8.14 \times 10^{-18}$	7.43

めたkozeny 係数 $k_c$ を示す。空隙率 $e$ は1より成型体相対密度を差し引いた値、比表面積 $S_0$ は表1に示した値を用いた。アルミナおよびジルコニア微粉のいずれの場合も $k_c$ は5に近い値を示した。従来の研究では、Carmanの仮定、 $k_c=5$ 、の適用は粒径 $>2\text{ }\mu\text{m}$ の粒子までが限界とされており<sup>13)</sup>、 $<1\text{ }\mu\text{m}$ の微細な粒子を用いてその妥当性を示した例は極めて少なく、例えば、石膏型を用いた $\text{Si}_3\text{N}_4$ -15mass% 焼結助剤粉混合粉（平均粒径 $0.52\text{ }\mu\text{m}$ ）の47.9vol%水系スラリーのスリップキャストで $k_c=6.2$ を得たという報告<sup>21)</sup>があるにすぎない。この理由は、微粒子系では、粒子の分散状態に特に注意してスラリーを作製しなければならないこと、スラリーに圧力を印加しない通常のスリップキャスト法では濾過速度が極めて遅いため脱水速度の測定が難しいこと等が考えられる。本研究では、脱水速度及び固化速度を直接観察できるよう、透明なポリカーボネート製のダイスをプレッシャーフィルトレーション装置に適用、試作したことで、分散性の良いスラリーを用いれば、 $k_c=5$ の仮定がナノサイズの微粒子スラリーの濾過でも成り立つことを初めて示すことができた。

4 総合考察と今後の課題

スラリーの安定性は粒子間のファンデアワールス力と静電的相互作用の和で表される粒子間の相互作用エネルギーと粒子間距離の関係で整理できる。そこで、粒子間に働く相互作用をコロイド系の熱力学的安定性を規定する自由エネルギーと等価であると仮定すると、コロイド系の準安定状態図が計算でき、凝集してクラスターを形成した固相状態(c.s.)と分散した液相状態(c.l.)の粒子量の割合と表面電位の関係が図示できる。図9は、平田ら<sup>14)</sup>の手法により計算した直径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ と $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の粒子の1成分コロイド系の準安定状態図である。ここでは、球状荷電粒子の分散構造として単純立方充填を仮定している。c.l.は流動性の高いスラリー、c.s.は、流動性の悪いコロイド状固体である。図から、粒径が小さくなると、同じ表面電位でもc.l.の範囲が狭くなり、スラリーは、低濃度領域から流動性の悪い状態になることがわかる。しかも、c.s.とc.l.の混合領域が狭いため、スリップキャストなどのドレインプロセス中に粒子の再配列を起こすだけの流動性がなくなり、高密度の成型体を得にくくなることを示唆している。これが、微粒子のスラリー制御が困難な原因であり、成型体の密度および細孔分布を制御するためには、加圧する必要がある。

図10は、粒径 $7\text{ nm} \sim 0.15\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子のスuspensionを5 MPaの圧力でプレッシャーフィルトレーションした後の成型体の密度さらにCIP成形を加えた後の密度を示している。粒径 $20\text{ nm}$ 以下の超微粒子では、30%以下の相対密度しか得られない。このような場合、CIP成形によりある程度密度を上げることができる。

このように、サブミクロンサイズ以下の超微粒子では、

スラリーの性質が大きく異なってくる。サブミクロンサイズ以下の超微粉のスラリープロセスとして、(1)強固な凝集を起こす前に微粒子表面を修飾する、(2)固化する際(十分に粘性流動が起こる時)に圧力を加え大きな細孔をなくす、(3)成型体の細孔に微粒子を詰め大きな細孔をなくす、などの技術が必要である。

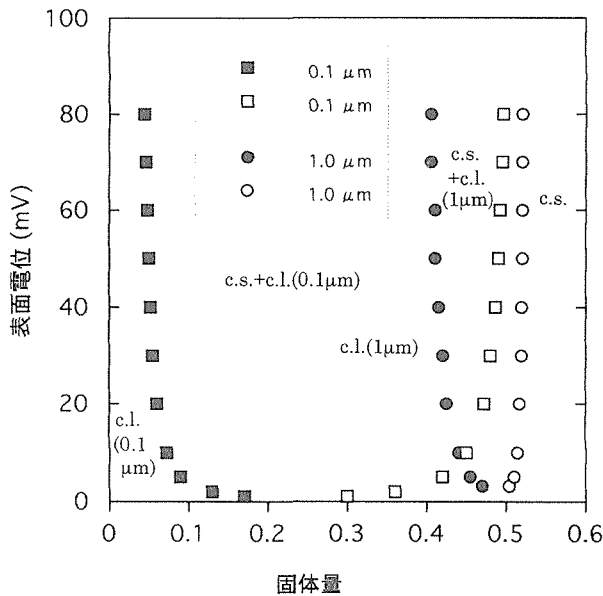


図9 粒径 $1.0\mu\text{m}$ (a)と粒径 $0.1\mu\text{m}$ (b)の粒子の1成分コロイド系の準安定状態図

図11は、 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のスラリーをスリップキャストし、さらにCIP処理した成型体の相対密度を示したものである<sup>15)</sup>。CIP成型後の試料を所定の温度で2時間加熱した後の相対密度を図12に示す<sup>15)</sup>。これらは、粉体量30vol%のスラリーを用いており、微粒子の密度差および粒径差に起因する長距離の偏析は認められず、均一な組織である。ジルコニア

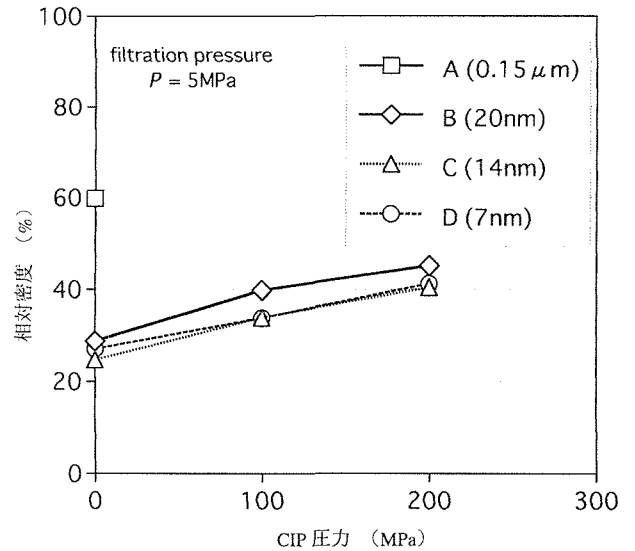


図10 粒径の異なるアルミナ微粒子系スラリーのプレッシャーフィルトレーション成型およびCIP後の相対密度

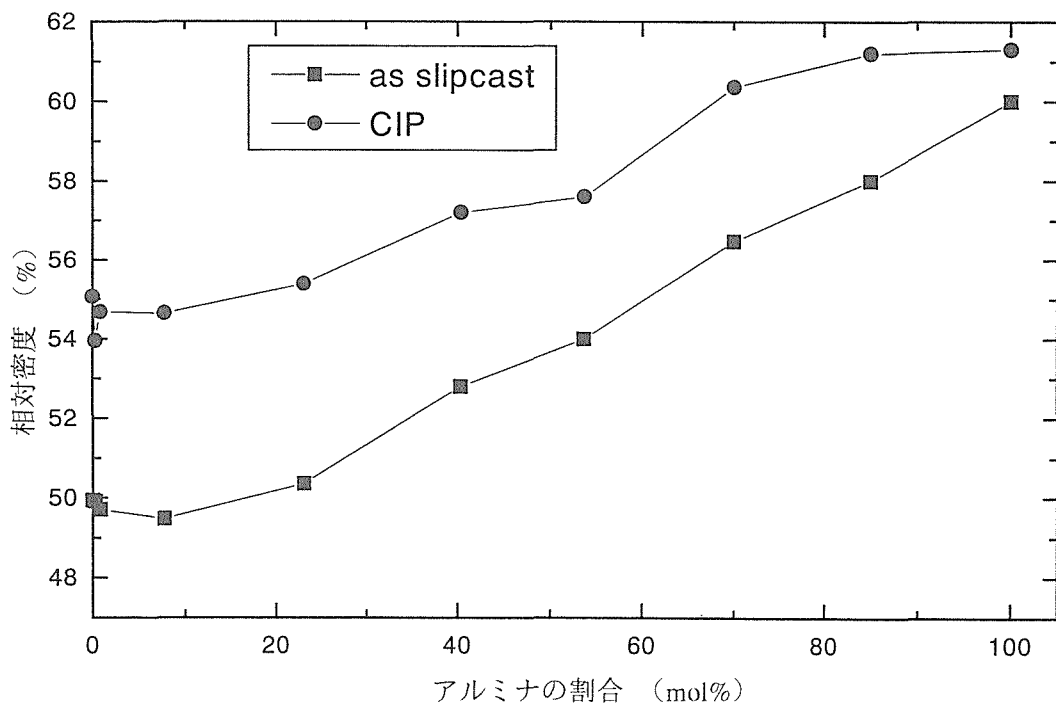


図11  $\text{ZrO}_2$  (3Y-TZ) -  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラリーのスリップキャストおよびCIP処理後の成型体の相対密度

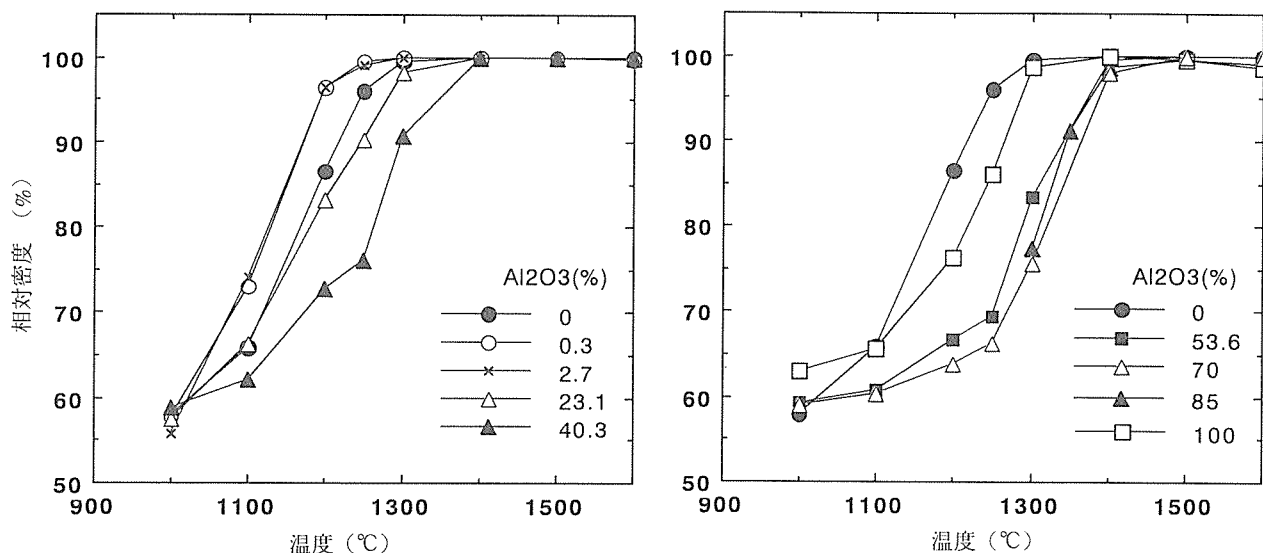


図12 ZrO<sub>2</sub> (3Y-TZ) - α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系成型体を大気中、所定温度、2時間加熱した焼結体の相対密度

にアルミナを10mol%以上添加した試料およびアルミナにジルコニアを添加した試料は、無添加に比べて焼結が阻害され、粒成長も抑制されていた。このような系において、スラリープロセスによる細孔分布の狭い高密度な成型体を作製し、低温で緻密焼結する手法は、微細な焼結体を得る手法として優れている。実際、2章で示した手法で作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10vol%ZrO<sub>2</sub>の成型体を1400℃で焼結した試料は、従来法で作成した試料の半分以下の粒径で、超塑性特性を示すことが示された<sup>16)</sup>。一方、ジルコニアに微量なアルミナを添加すると焼結が促進され、1250℃の加熱で相対密度99%以上で、粒径0.20 μmの微細組織が通常焼結で得られた。

重力場において、t秒後にh[m]沈降する粒子は、式(4)で与えられる沈降速度u[m/s]で沈降する<sup>17)</sup>。

$$u = \frac{D^2 \cdot (\rho_s - \rho_l) \cdot g}{18 \cdot \mu_l} \quad (4)$$

ここで、D[μm]は粒径、gは重力加速度、 $\rho_s$ 、 $\rho_l$ [kg/m<sup>3</sup>]は粒子および液体の密度、 $\mu_l$ [Pa·s]は液体の粘度である。この式より、粒子の密度および粒径を変えることで、粒子の沈降速度を変え、固相の組成を連続的に変化できることが分かる。実際、固相の割合が、30vol%以上では、沈降距離が短い上に粒子同士の衝突のため、組成は均一であったが、固相濃度が、10vol%以下では顕著に組成の傾斜が認められた。遠心力を加えると式(4)のgは $r\omega^2$ になり、回転中心からの距離r[m]と回転角速度 $\omega$ [rad/s]を変化させることで微粒子系の沈降速度を短縮させることができる。

本研究では、微粒子系のスラリーの作製とそれを利用した微細組織の作製を中心に検討した。今後、粒子のサイズを変化させること、さらに、ヘテロ凝集<sup>18)</sup>、表面被覆<sup>19)</sup>な

どのスラリー中での複合粒子作製手段と併用することで傾斜構造のみならず、高次の階層構造物質の創製も可能となろう。

## 参 考 文 献

- 1) F.F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., 72, (1989), 3-15.
- 2) I.A. Aksay, Ceram. Inter. 17, (1991), 267-74.
- 3) C.H. Schilling and I.A. Aksay, "Engineered Materials Handbook Vol.4, CERAMICS AND GLASSES", ASM international, (1991) pp.153-160.
- 4) W.H. Rhodes, J. Am. Ceram. Soc., 64, (1981), 19-22.
- 5) J. Cesarano III and I.A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., 71, (1988), 1062-67.
- 6) 鈴木 達, 目 義雄, 平賀啓二郎, 粉体および粉末冶金, 44, (1997), 356-61.
- 7) F.F. Lange and K.T. Miller, Am. Ceram. Soc. Bull., 66, (1987), 1498-504.
- 8) E.G. Blanchard, Am. Ceram. Soc. Bull., 67, (1988), 1680-83.
- 9) J.C. Chang, F.F. Lange and D.S. Pearson, J. Am. Ceram. Soc., 77, (1994), 1357-60.
- 10) 平田好洋, ニューセラミックス, 4, No.9, 1-8(1991).
- 11) 杉本泰治, "濾過のメカニズム", 地人書館(1978), pp. 89-92, 99-105.
- 12) 荒川正文, 小林秀紀; 粉体および粉末冶金, 35, (1988), 610-13.
- 13) 祖父江昌久, 酒井淳次, 中村浩介, 窯業協会誌, 95, (1987), 309-15.
- 14) Y. Hirata, S. Nakagame and Y. Ishihara, J. Ceram. Soc. Japan, 98, (1990), 316-21.
- 15) 目 義雄, 鈴木 達, 阿久津 智, 平賀啓二郎, 粉体工学会秋期研究発表講演論文集, (1997), 62-65.
- 16) 科学技術振興調整費ニュース, 第161号, (1997).
- 17) T.A. Ring, "Fundamentals of Ceramic Powder Processing

- and Synthesis," Academic Press, (1995), pp.499.
- 18) T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, MRS Symp. Proc., **457**, (1997), 33-38.
- 19) 小澤 清, 目 義雄, 打越哲郎, 平賀啓二郎, J. Ceram. Soc. Jpn., **106**, (1998) 234-36.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Pressure Filtration of Alumina Fine Particles, T. Uchikoshi, Y. Sakka and K. Ozawa, 5th World Congress of Chemical Engineering, 1996. 7.
- 2)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 微粒子系のコロイドプロセス, 鈴木 達, 目 義雄, 平賀啓二郎, 日本金属学会, 1996. 9.
- 3) ジルコニアスラリーの加圧 casting 成型と焼結, 打越哲郎, 目 義雄, 小澤 清, 平賀啓二郎, 日本セラミックス協会, 1996. 10.
- 4) Characterization of Proton Conducting Antimonic Acids with Amorphous, Cubic and Monoclinic Structures, Y. Sakka, K. Sodeyama, T. Uchikoshi and K. Ozawa, MRS Fall Meetings, 1996. 12.
- 5) Preparation and Sintering of Silica-doped Zirconia by Colloidal Processing, T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, MRS Fall Meetings, 1996. 12.
- 6) Preparation and Electrical Conductivity Measurement of  $\text{LiSbO}_3$ , K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, MRS Fall Meetings, 1996. 12.
- 7) コロイドプロセスで作成した  $\text{ZrO}_2$  分散  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温変形, 鈴木 達, 中野恵司, 目 義雄, 平賀啓二郎, 日本金属学会, 1997. 3.
- 8) 配向アンチモン酸の電気伝導度, 小澤 清, 目 義雄, 打越哲郎, 天野宗幸, 日本金属学会, 1997. 3.
- 9) コロイドプロセスによるシリカ添加ジルコニアの作製と電気伝導, 打越哲郎, 目 義雄, 小澤 清, 平賀啓二郎, 日本金属学会, 1997. 3.
- 10) 酸化銅添加ジルコニアのコロイドプロセスと焼結, 目 義雄, 鈴木 達, 打越哲郎, 平賀啓二郎, 日本セラミッ

クス協会, 1997. 3.

- 11) Preparation of Fine-Grained Zirconia Systems Through a Colloidal Processing, Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, T.S. Suzuki and K. Hiraga, Ceramic Processing '97, 1997. 9.
- 12) Preparation of Shirasu/Alumina Lightweight Composites Through a Colloidal Processing, Y. Sakka and K. Sodeyama, Ceramic Processing '97, 1997. 9.

(誌上)

- 1) Pressure Filtration of Alumina Fine Particles, T. Uchikoshi, Y. Sakka and K. Ozawa, 5th World Congress of Chemical Engineering, (1996), 1007-12.
- 2) 微粒シラスバルーンの合成と評価, 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, J. Ceram. Soc. Japan, **104**, (1996), 10, 963-68.
- 3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15Vol% $\text{ZrO}_2$ 微粒子系のコロイドプロセス, 鈴木 達, 目 義雄, 平賀啓二郎, 粉体および粉末冶金, **44**, (1997), 356-61.
- 4) Preparation and Sintering of Silica-doped Zirconia by Colloidal Processing, T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, MRS Symp. Proc., **457**, (1997), 33-38.
- 5) Characterization of Proton Conducting Antimonic Acids with Amorphous, Cubic and Monoclinic Structures, Y. Sakka, K. Sodeyama, T. Uchikoshi and K. Ozawa, MRS Symp. Proc., **453**, (1997), 629-34.
- 6) Preparation and Electrical Conductivity Measurement of  $\text{LiSbO}_3$ , K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, MRS Symp. Proc., **453**, (1997), 617-22.
- 7) Morphology and Hydrogen Desorption Characteristics of Ni-TiN nanocomposite Particle Prepared by RF Plasma, Y. Sakka, H. Okuyama, T. Uchikoshi and S. Ohno, Nanostructured Mater. **8**, (1997), 465-75.
- 8) Pressure Filtration and Sintering of Y-doped Zirconia Fine Powder, T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, J. Europ. Ceram. Soc. (in press).

# 短時間微小重力場を利用した材料生成に関する基盤技術開発（Ⅱ）

## （A）二重燃焼合成装置に関する研究

基盤研究

プロセス制御研究部

海江田義也，小黒信高

平成4年度～平成8年度

### 要 約

10秒間の微小重力を実現できる落下塔を利用した微少重力下（ $\mu\text{G}$ ）と、重力下（1G）で、0.5絶対気圧の純窒素ガス中で直径0.5mmのチタンのワイヤを加熱する実験を行い、両者の光学顕微鏡組織を比較する研究を行った。1G下では、加熱時間の経過とともに、最外層のTiN層の厚さは増加するが、その増加の程度は鈍化していく。内部のミクロ組織は、試料の急熱・急冷によってWidmanstätten組織ができ、加熱時間の経過とともに薄れていき、通電加熱と窒素ガスの対流による冷却がバランスして、一定の温度になり、その結果窒化反応の進行はきわめて遅くなると考えられた。一方、 $\mu\text{G}$ 下では、加熱時間の進行とともに最外層のTiN層の厚さは増加し、常に1GでのTiN層の厚さより厚く、窒素ガスの対流による冷却が抑制される微小重力の影響は顕著である。内部組織は、通電加熱によるDendrite組織が現れ、時間の経過とともに燃焼合成によるデンドライトが現れる。また、最終的には、内部のTiが溶出して穴が開くなど金属組織には微小重力の影響が大きく出る。以上の結果は、微少重力下では気体の対流が抑制されるので、窒素ガスが試料を冷却する効果が薄く、時間の経過とともに試料の温度が上がり、反応が激しくなったことが原因である。

### 1 緒言

従来、微少重力を利用した材料製造の研究は多い。その多くは、材料の構成元素間の重量の差がなくなることを利用して、地上では重力偏析があり不均質にしかできない合金や複合材料を微小重力状態で混合する研究である。無重力状態では比重差のある物質を均質に混合でき、均質な合金やコンポジットが製造できる、と主張されている。しかし、実用になりそうな製造技術はいまだに生まれていない。

本研究では、無重力または微少重力状態では気体の対流が抑制されることに着目して、金属元素と窒素ガスとの反応すなわち窒化物の燃焼合成の基礎に及ぼす重力の影響を調べる。燃焼合成技術の観点からは、一個の金属粒子と窒素ガスがどのような反応をするのかを知ることは重要である。しかし、これを調べることは、実験技術上困難なので、最初の実験段階としては、細い線材を加熱して窒素ガスと反応させ断面を調べることで、燃焼合成の基礎的な部分を明らかにする。本論文では、主としてチタンと窒素ガスの反応について調べた。

### 2 実験方法

#### 2.1 実験条件

1Gと $\mu\text{G}$ の双方の条件で、同一の装置を用いて、同一のチタンの細い線材を用いて試料とし、まったく同じ実験を行った。1Gの実験は、金属材料技術研究所の実験室で、 $\mu\text{G}$ での実験は(株)地下無重力実験センターの落下施設で

行った。実験装置は図1に示すチャンバー（内径：155.2mm，高さ：150mm）を同時に4個用いて行った。この4個のチャンバーの中にそれぞれ1本ずつ試料をセットし、窒素ガスを充填し、図2に示すタイマーを用いたリレー制御を行って、各試料に独立にバッテリーからの電流を所定の時間流すのである。一回の落下実験で4種類の加熱時間の実験を個別に行うためである。実験条件を以下に示す。

- ・ 試料：純Ti（純度＝99.8％）
- ・ 試験片寸法（加熱長さ）：直径＝0.5mm，長さ＝100mm
- ・ ガス導入前真空度： $3 \times 10^{-3}$ Torr 以下

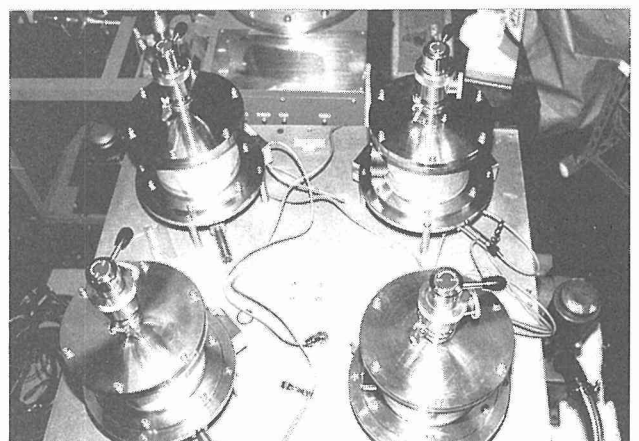


図1 落下実験でTiの窒化反応に用いたチャンバー（内径：155.2mm，高さ150mm）



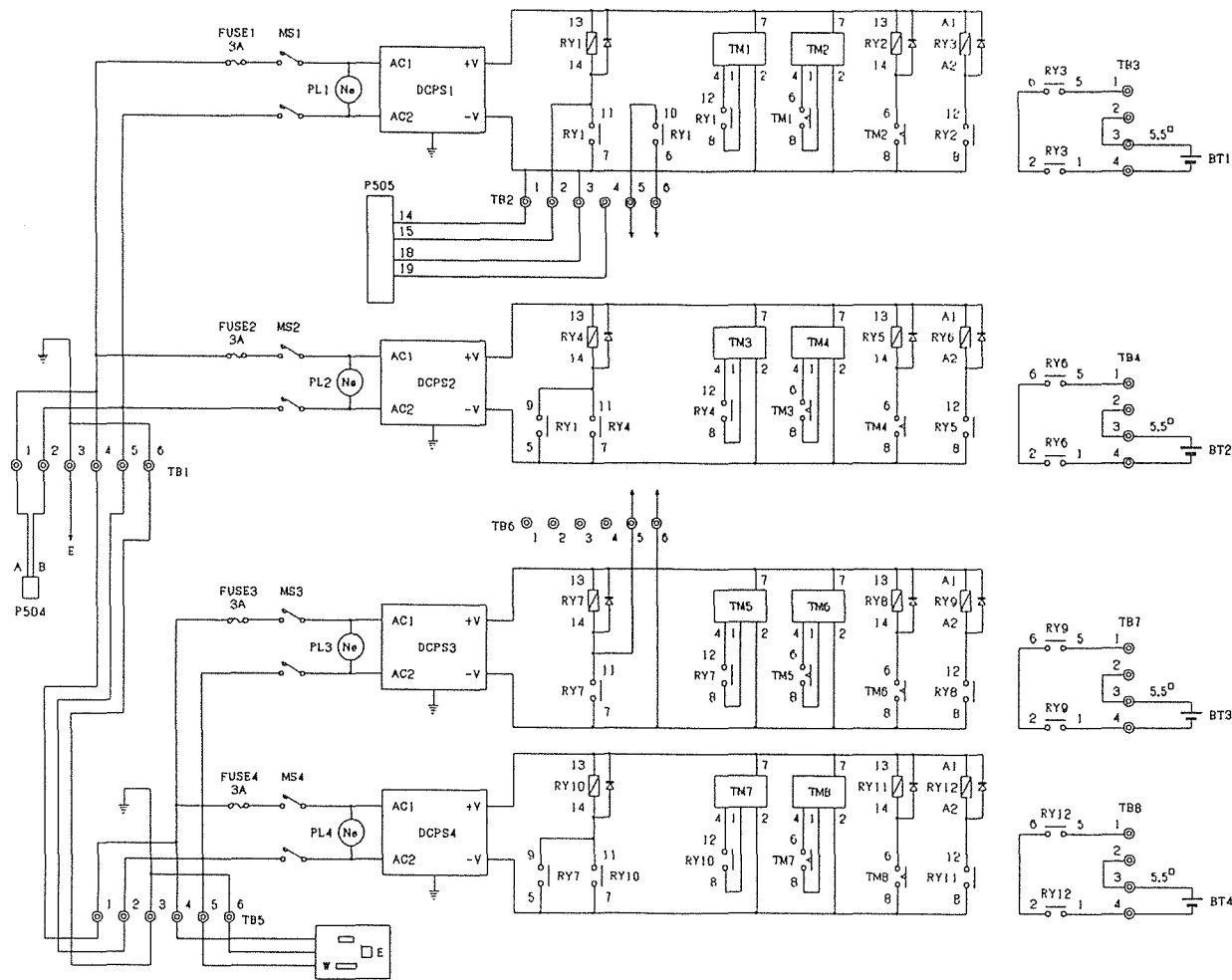


図2 試料を加熱するための制御回路。4チャンバーを独立に制御する。

- ・使用ガス：窒素（純度＝99.999%up），0.5気圧（絶対）
- ・加熱電圧・電流：直流12V，10A
- ・通電加熱時間：1.0秒間，3.0秒間，5.0秒間，7.0秒間，

実験の手順は、まず、各チャンバー内にチタンの試料を1本ずつセットし、 $3 \times 10^{-3}$ Torr以下の真空度まで脱気後、窒素ガスを0.5気圧（絶対）詰めて、所定の時間通電して加熱し、窒素ガスと試料を反応させるのである。反応実験の終了後、試料をカットして断面を研磨し、その光学顕微鏡組織を調べ、反応層の観察及び測定を行った。

微小重力下での実験は重力下での実験とまったく同様に行ったが、今回使用した落下施設の微小重力保持時間が10秒間なので、表1に示す時間の計画で実験を行った。この計画は、限られた微小重力保持時間中にあらかじめ、窒素ガスが安定する時間と冷却の時間をできるだけ長く保つために計画されたのである。この10秒間の $\mu G$ の保持時間の後、最高8G以下のブレーキが数秒間かかり、後は1Gとなる。従って、1Gの重力下と $\mu G$ でまったく同じ条件で実験を行ったが、1G下では実験前の窒素ガスを安定させるための時間と試料の冷却の時間は十分あるが、 $\mu G$ 下で

表1 微小重力状態での待機時間と加熱及び冷却時間

試料番号	待機時間 (s)	加熱時間 (s)	冷却時間 (s)	$\mu G$ での全時間(s)
1	2.0	1.0	7.0	10.0
2	1.5	3.0	5.5	10.0
3	1.0	5.0	4.0	10.0
4	0.5	7.0	2.5	10.0

はその時間に制限があることと、実験の終盤で8Gの重力がかかることは避けられない。

2. 2 微小重力実験施設：

本研究で使用した微小重力実験施設の概要と実験条件は以下の通りである。ただし、重力の単位は簡単のためGを用いることにする。

- ・重力単位：1G＝9.8m/s<sup>2</sup>＝980Gal
- ・施設名称：(株)地下無重力実験センター  
(Japan Microgravity Center)
- ・場所：〒073-02 北海道空知郡上砂川町字上砂川7番地

- ・微小重力レベル： $10^{-4}G$  以下
- ・微小重力持続時間：10秒間
- ・制動時加速度： $-8G$  以下
- ・落下環境：大気中
- ・落下カプセル：二重カプセル構造
- ・空気抗力補償：ガススラスタ方式
- ・制動方式：エアブレーキとメカニカルブレーキの併用
- ・落下カプセル寸法：直径1.8m，長さ7.85m
- ・落下カプセル全重量：5トン

### 2. 3 落下シャフト

本実験に使用した落下シャフトは，図3に示すように，落下実験を行うための地下落下シャフトのほかに，その上部の実験センター（Experimental center building）ではカ

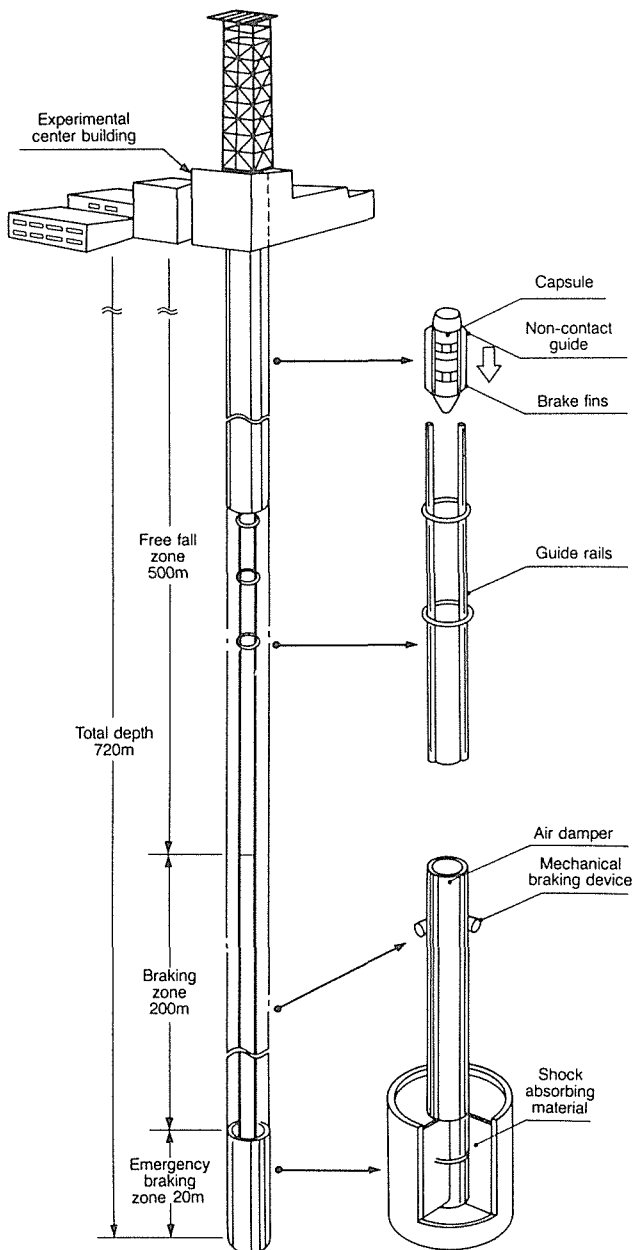


図3 落下塔の構造

プセル組み立て，切り離し，回収装置，等の設備が設置されている。

落下シャフト本体には，自由落下部と制動部および非常用制動部で構成されており，全長は720m，自由落下部が500m，制動部が200m，非常用制動部が20mとなっている。制動部は，エアダンピング機構とメカニカルブレーキ装置との組み合わせ方式で，できるだけ小さな衝撃力で制動できるようにしているが，最大8G程度の重力がかかるのはやむをえない。

### 2. 4 落下カプセル

実験装置を搭載した落下カプセルは，図4にその概要を示すように，内カプセルと外カプセルの2重構造となっており，実験装置は内カプセルに組み込んだ。落下中は内カプセルは外カプセルから切り離され，外カプセルの中で浮いている状態になる。外カプセルは空気中を落下するため空気抵抗を受けるが，後尾にガススラスタを持ち，落下中に圧搾空気を上方に噴射して空気による抵抗力を打ち消し，理論上の自由落下になるように落下速度を制御する構造となっている。内カプセルと外カプセルの間は，真空環境となっており，ガススラスタによる振動が内カプセルに伝わらない仕組みになっている。この内カプセルが外カプセル

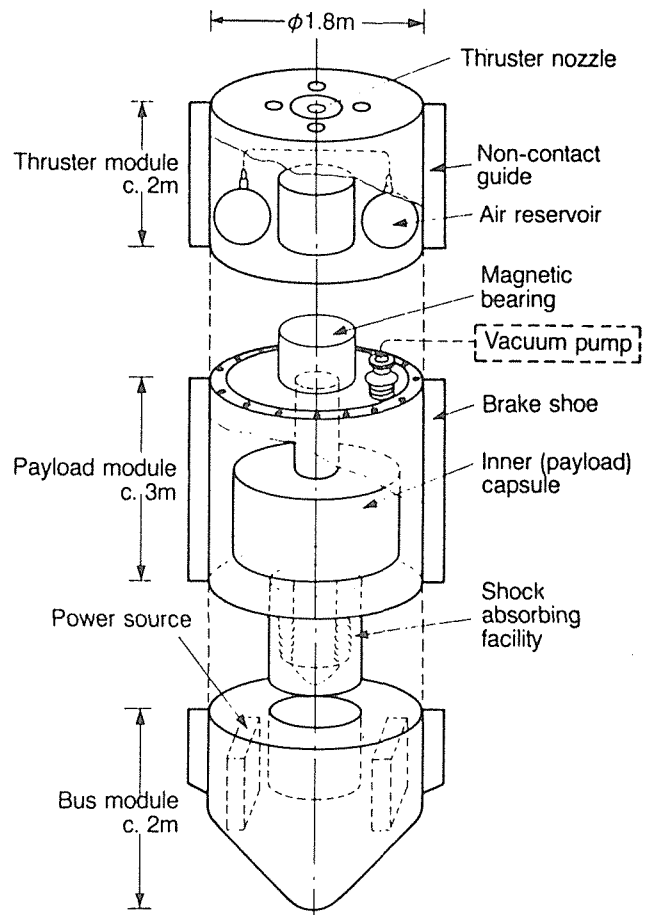


図4 落下カプセルの構造

の中で一定の空間を保つようにガススラストの勢いをコントロールしているので、内カプセルは真空空間に完全に浮かんだ状態で自由落下し、良質な微小重力状態を維持する。なお、落下シャフトにはガイドレールが設置され、外カプセルは磁気を利用した非接触のガイド機構を持ち、レールに接触せずにレールに沿ってまっすぐに、回転せずに落下する。

この落下カプセルに、図1に示す本研究用の装置と電源、データ記録装置、等を組み込んで実験を行った。

### 3 実験結果

#### 3.1 落下塔による微小重力実験の結果

##### 3.1.1 微小実験中の微小重力の測定値

落下塔を用いた微小重力下での実験では、実験用投下カプセルを切り離した時点を実験開始点（0秒）として10秒間落下させ、10秒経過した時点で制動して、カプセルを停止させる。その10秒間の微小重力実験中に微小重力センサーで測定した鉛直方向の微小重力の値を図5に示す。図5に示すように、落下直後は、カプセル切り離しの影響を受けて微小重力の値は乱れるが、実験開始後0.5秒でおよ

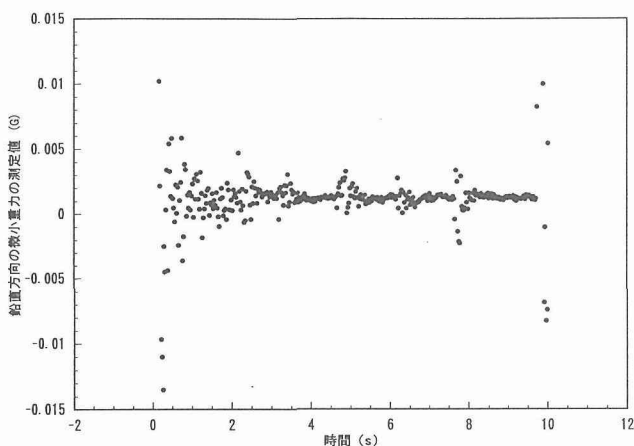


図5 10秒間の微小重力実験中に $\mu\text{G}$ センサーで測定した鉛直方向の微小重力

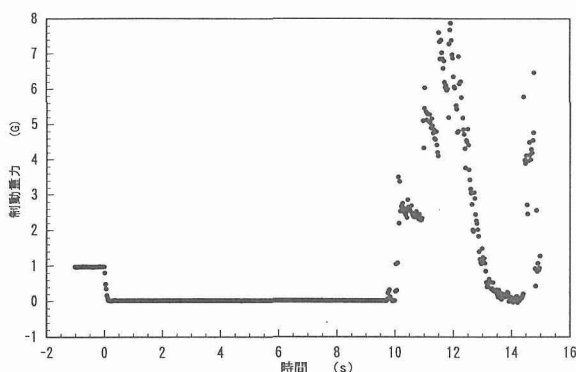


図6 Gセンサーで測定したカプセル停止のための鉛直方向の制動重力

そ $5 \times 10^{-3}\text{G}$ になり、2秒後以降は平均して $1 \times 10^{-4}\text{G}$ の良好な微小重力であった。10秒間経過した時点で制動開始の影響を受け $1 \times 10^{-2}\text{G}$ となった。これらの結果から、表1に示した微小重力実験の時間計画は適当であったことがわかる。

#### 3.1.2 実験後の制動重力

実験終了後のカプセルを停止させる時の制動重力を測定する目的で、実験開始1秒前から実験終了5秒後まで重力センサーで測定した鉛直方向の重力の値を図6に示す。図6から、微小重力実験開始前は1Gであり、微小実験開始直後に急激に重力が下がって、約10秒間0Gの状態が続き、微小重力実験終了直後から制動力の影響で重力が増加し、約2秒後には8Gに達するが、その後は急激に減衰する。従って、表1に示した微小重力実験の時間計画に記載した微小重力状態での試料の冷却時間の直後には約5秒間、最高8Gの制動重力を受けつつ試料は冷却され、その後、1Gの状態で常温まで冷却されることになる。

#### 3.2 試料の光学顕微鏡組織

1Gと $\mu\text{G}$ の両方で窒化の実験を行った全試料の外観を観察すると、加熱時間の差によって色彩の程度と濃度の差はあるが、表面は薄い金色を呈していた。したがって、表面は窒化されていることがわかった。これら全試料を切断して、断面の光学顕微鏡組織を観察した。実験した全試料を磨いた結果、試料のマイクロ組織は腐食無しで明確に識別できる。本論文に示すマイクロ組織の写真はすべて腐食無しの顕微鏡写真である。

図7に供試Ti線材の断面の顕微鏡組織を示す。図8の(a)から(h)に1Gと $\mu\text{G}$ の両方で窒化の実験を行った試料の断面の写真を示す。図8(a)から図8(d)までの4枚の写真は1Gにおけるチタンと窒素ガスの反応によって、反応時間とともに変化していくマイクロ組織の状態が示されている。図8(e)から図8(h)までの4枚の写真は $\mu\text{G}$ におけるチタンと窒素ガスの反応によって、反応時間とともに変化していくマイクロ組織の状態が示されている。

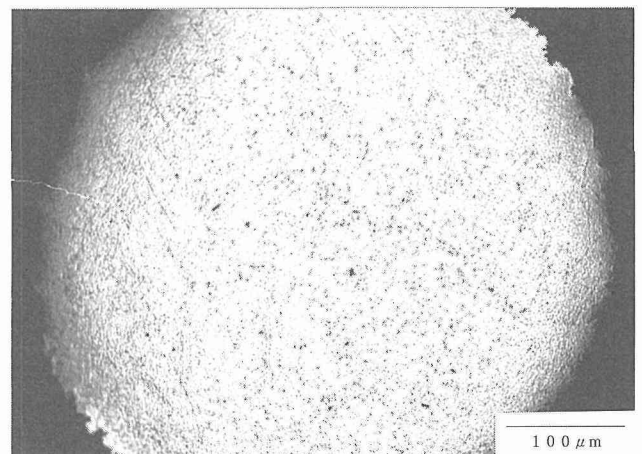


図7 供試Ti試料の実験前の断面の顕微鏡組織

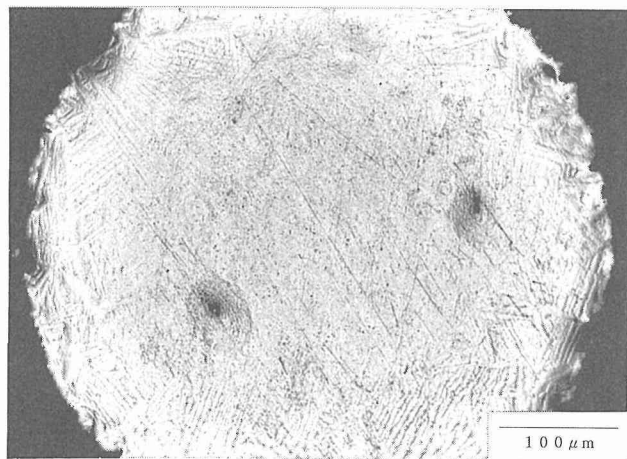


図 8 (a)

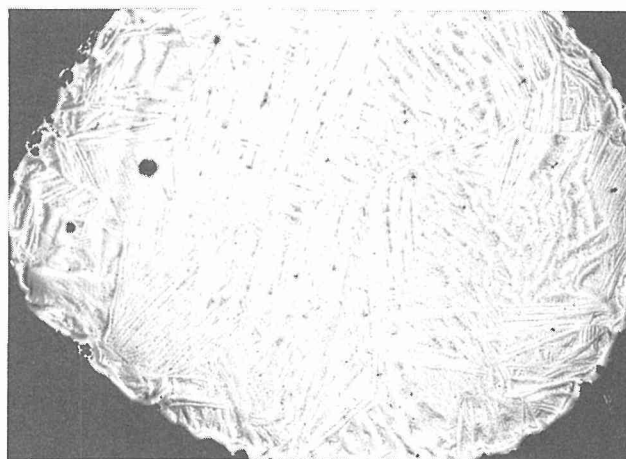


図 8 (b)

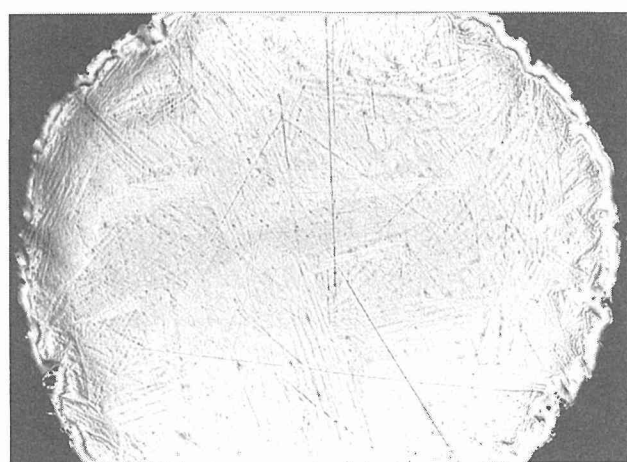


図 8 (c)

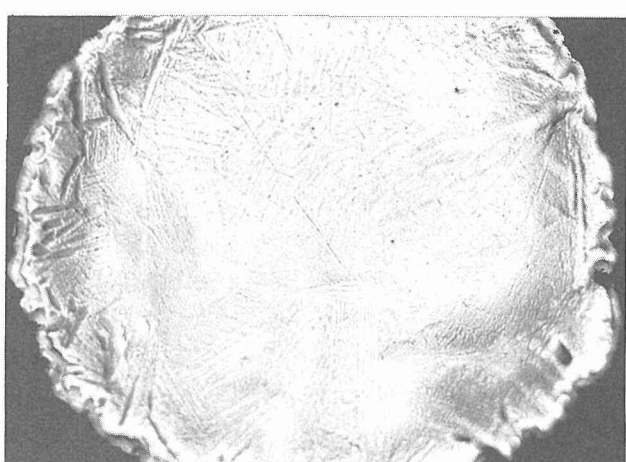


図 8 (d)

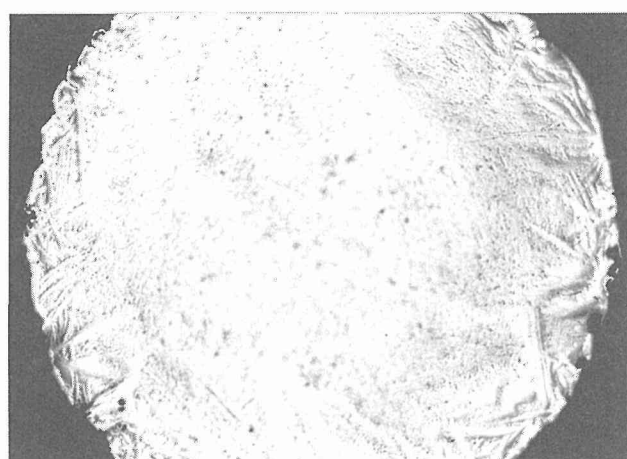


図 8 (e)

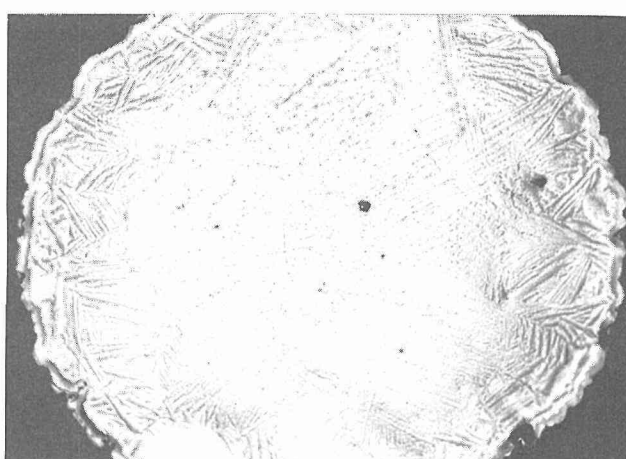


図 8 (f)

図 8 実験を行った Ti 試料の断面の顕微鏡組織。(a)～(d)は 1G でそれぞれ 1, 3, 5, 7 秒間加熱した試料, (e)～(h)は  $\mu$ G でそれぞれ 1, 3, 5, 7 秒間加熱した試料を示す。



図 8 (g)

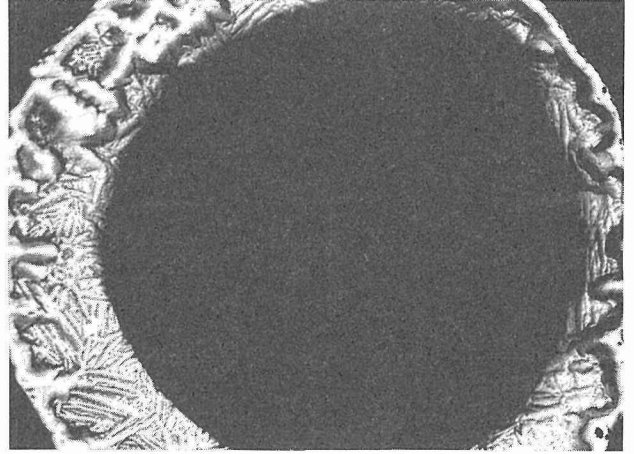


図 8 (h)

### 3. 2. 1 出発試料

供試 Ti 線材の直径は0.5mmであった。この試料の実験前の光学顕微鏡ミクロ組織は、図7に示すように、特徴のない様な組織になっている。

### 3. 2. 2 1 G で 1 秒間加熱した試料

図8(a)に1 Gで1秒間通電加熱した試料の断面の顕微鏡組織を示す。表面から中心までの約半分の距離まで組織が変化している。中心部はまだ組織の変化はない。この組織の変化は、考察の項で後述するように、試料が急速に加熱・冷却された結果 Widmanstätten 組織となっているものである。最外層には薄く TiN 層ができていたのが、高倍率の組織観察からわかる。断面の形状は、円形を保っている。

### 3. 2. 3 1 G で 3 秒間加熱した試料

図8(b)に1 Gで3秒間通電加熱した試料の断面の顕微鏡組織を示す。表面から中心部まで全面に渡って組織が変化していることが観察される。この組織の変化は、試料が急速に加熱・冷却された結果の顕著な Widmanstätten 組織となっているものである。最外層には薄く TiN 層ができていたのが、明確に観察され、1秒間加熱した試料より厚さが増加している。Widmanstätten 組織が現れ、組織の再結晶が起こった結果として、断面の形状は、円形を保てず、変形を起こしている。

### 3. 2. 4 1 G で 5 秒間加熱した試料

図8(c)に1 Gで5秒間通電加熱した試料の断面の顕微鏡組織を示す。図8(b)で3秒間加熱した試料の全面に明確に観察された Widmanstätten 組織は、依然として存在しているが、特徴は薄れてきている。最外層の TiN 層は、明確に観察され、3秒間加熱した試料より厚さが増加している。断面の形状は、円形ではない。

### 3. 2. 5 1 G で 7 秒間加熱した試料

図8(d)に1 Gで7秒間通電加熱した試料の断面の顕微鏡組織を示す。Widmanstätten 組織は、試料全面に依然と

して存在してはいるが、図8(b)と図8(c)で観察された場合よりさらに薄れてきている。最外層の TiN 層は、明確に観察され、その TiN 相から若干のデンドライトが伸びて、試料の内側に進入しているのが観察される。このデンドライトは一次アームである。断面の形状は、円形でなく、多角形になっている。

### 3. 2. 6 微小重力下で1秒間加熱した試料

図8(e)に $\mu$ Gで1秒間通電加熱した試料の断面の顕微鏡組織を示す。表面から中心までの約半分の距離まで組織が変化している。中心部はまだ組織の変化はない。図8(a)で観察された Widmanstätten 組織は、明確には観察されない。その代わり、最外層に TiN 層が明確に観察され、その TiN 層を基点とする形で、デンドライトの一次アームが伸びて、試料の内部に進入している。断面の形状は、円形である。全体的なミクロ組織の特徴は、図8(d)に類似している。

### 3. 2. 7 微小重力下で3秒間加熱した試料

図8(f)に $\mu$ Gで3秒間通電加熱した試料の断面の顕微鏡組織を示す。表面から中心まで組織が変化している。このミクロ組織でも1 Gで実験した試料に観察された Widmanstätten 組織は、明確には観察されない。その代わり、最外層の TiN 層は明確に観察され、その厚さは時間とともに増している。また、図8(b)と比較すると、同一の加熱時間でも1 Gの場合と比べて TiN 層の厚さが増加している。図8(e)と比較すると、デンドライトの一次アームの数が増加している。明確な2次アームは、まだ観察されない。断面の形状は、あまり大きくは変形していない。

### 3. 2. 8 微小重力下で5秒間加熱した試料

図8(g)に $\mu$ Gで5秒間通電加熱した試料の断面の顕微鏡組織を示す。このミクロ組織でも1 Gで実験した試料に観察された Widmanstätten 組織は、観察されない。このミクロ組織全体の特徴は、まず、図8(f)で全面的に観察された細かいデンドライトの上に巨大なデンドライトが乗っ

かっている2種類のデンドライトが共存する組織になっている。しかも、この巨大なデンドライトは、表面のTiNとつながっている。また、デンドライトには大きな2次アームが観察され、3次アームも観察される。断面の形状は、大きく変化し、多角形になっている。

### 3. 2. 9 微小重力下で7秒間加熱した試料

図8(h)に $\mu\text{G}$ で7秒間通電加熱した試料の断面の顕微鏡組織を示す。このマイクロ組織の大きな特徴は、断面の中心が溶解して大きな穴があいてしまっていることである。周囲の残存している部分のマイクロ組織の特徴は、図8(g)に $\mu\text{G}$ で5秒間通電加熱した試料に似ていて、細かいデンドライトの上に巨大なデンドライトが乗っかっている2種類のデンドライトが共存する組織になっている。しかし、この巨大なデンドライトは、図8(g)で観察されたものより形が崩れてしまっている。しかし、最外層のTiNと一体となって、この試料の外壳を形作っている。また、明らかに出発材料に比べて、直径が大きくなっている。

### 3. 3 TiN層の厚さ。

試料の表面には、試料と窒素ガスとの反応によって生じたTiN相ができていることは、前に述べた。ここでは、各試料の断面の光学顕微鏡写真上で最外層のTiN層の厚さを測定した。測定方法は、断面を放射状に16等分して、TiN層の厚さを測定し、平均した。ただし、最外層から断

面の内部にデンドライトが伸びている部分は除いて、その線分部分の最も近い個所を測定した。このようにして測定したTiNの表面層の厚さが、試料の加熱時間と共に変化して行く様子を図9に示す。図9から明瞭に分かることは、1Gの試料も、 $\mu\text{G}$ の試料もどちらも、試料の加熱時間の増加に伴って、その表面のTiN層の厚さが増加することである。また、 $\mu\text{G}$ の試料の方が、常に1Gの試料よりもそのTiN層が厚いということである。また、加熱時間に対するTiN層の増加の傾向は、両者で顕著に異なり、1Gの試料では、TiN層の厚さは最初、加熱時間とともに3秒間の加熱時間まで直線的に増加するが、それ以上の加熱時間では、その増加の程度が鈍化している。一方、 $\mu\text{G}$ の試料では、最初の1秒間の加熱時間ですでにTiN層の増加の傾向は顕著であり、3秒間の加熱時間までにすでに、TiN層の厚さの増加の程度が鈍化する傾向が見られる。しかし、5、7秒間の加熱時間では逆にその増加の傾向は増大している。その結果、7秒間の加熱時間では1Gの試料と $\mu\text{G}$ の試料ではそのTiN層の厚さが大きく異なってしまっている。

### 3. 4 TiN層の透過深さ

図8に示した光学顕微鏡写真からは、表面のTiN層を基点として試料の内部に向かってTiNのデンドライトが伸びていることも観察された。このTiNのデンドライトが試料の加熱時間に伴ってどのように試料の内部に浸透していくのかを測定したものを図10に示す。図10からは、この試料の内部に向かって浸透していくTiNのデンドライトの成長は、1Gと $\mu\text{G}$ で顕著に異なることが分かる。1Gの試料では、5秒間の加熱時間まで、試料の内部に浸透するデンドライトの深さはゼロである。7秒間の加熱で約80 $\mu\text{m}$ の浸透があった。一方、 $\mu\text{G}$ の試料では、まったく傾向が異なり、最初の1秒間の加熱ですでに約90 $\mu\text{m}$ のデンドライトの浸透が有るものの、3秒間の加熱では、約110 $\mu\text{m}$ の深さに留まり、そのデンドライトの成長の速度は鈍化する傾向を見せている。しかし、5秒間の加熱時間で、急激にデンドライトの浸透深さが、約300 $\mu\text{m}$ にも達している。7秒間の加熱時間では、試料の中心部に穴があいたので、図10にはデータを掲載していない。以上のことから、1Gと $\mu\text{G}$ の実験では、異なる反応機構が働いたことと、 $\mu\text{G}$ の実験では3秒間と5秒間の加熱時間の間に、何らかの反応機構の変化があったことを示すものである。

### 3. 5 試料の断面形状の変化

図8に示した光学顕微鏡写真からは、もう1つの情報として、加熱時間と共に、試料の断面の形状が変化することがあげられる。この変化を示すため、断面の最大直径を元の直径(500 $\mu\text{m}$ )からの増加の率であらわして図11に示した。この図からは、まず、 $\mu\text{G}$ の試料では、加熱時間とともに直径の変化率は上昇しているが、子細に観察すると、図9と図10での変化と同様に3秒間までの変化と5秒間に

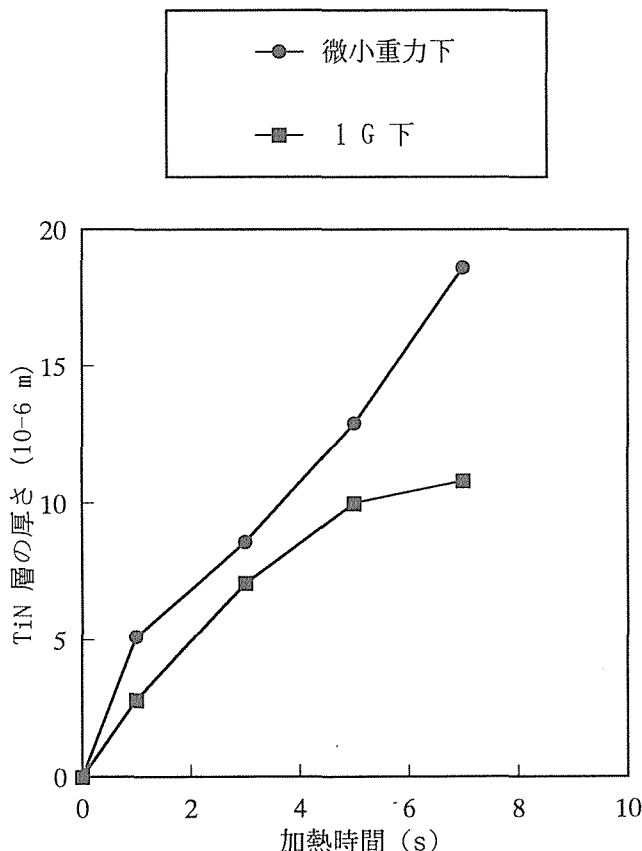


図9 窒素ガス中で加熱された試料表面のTiN層の厚さ



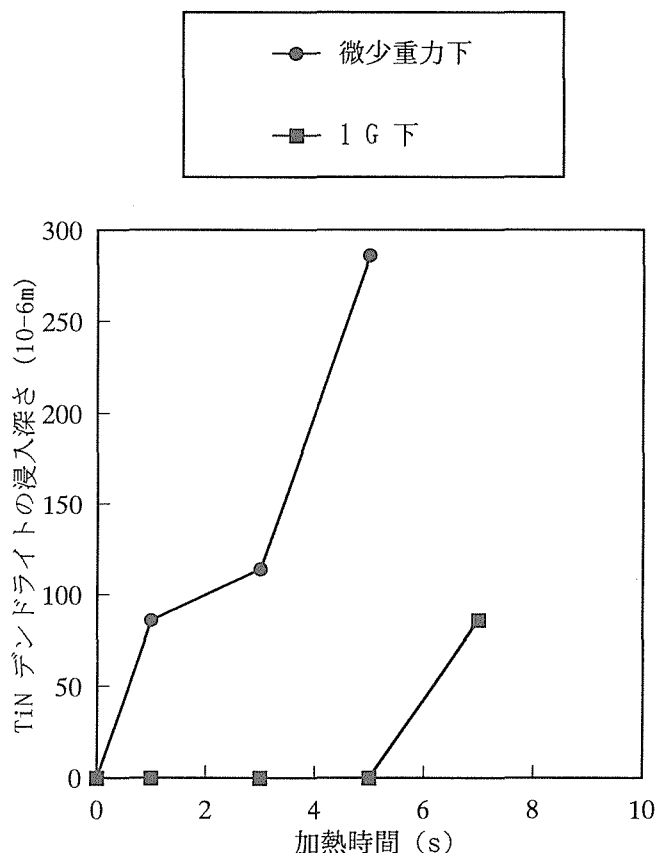


図10 窒素ガス中で加熱された試料の断面のTiN デンドライトの侵入深さ

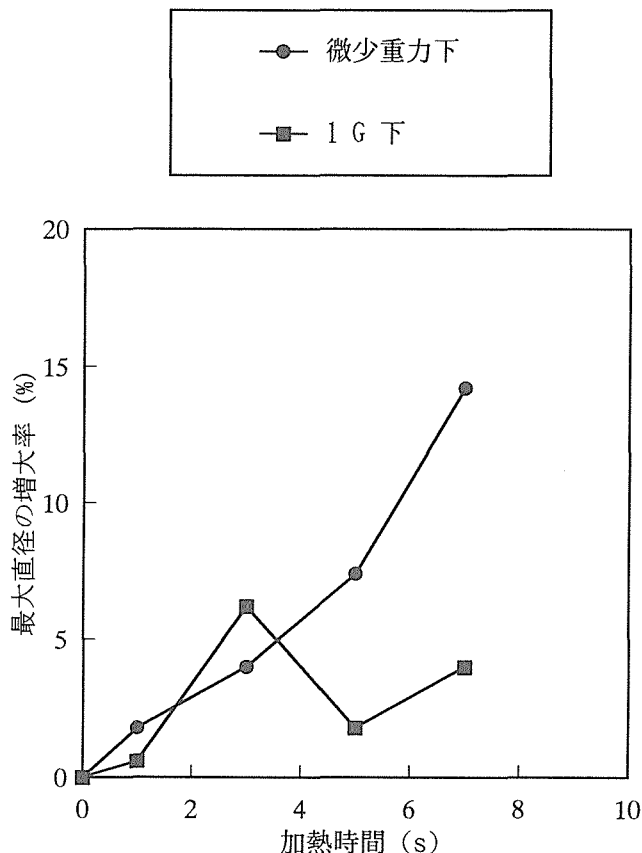


図11 窒素ガス中で加熱された試料の最大直径の増大率

上の変化とは異なり、3秒間までの変化では、増加の割合が鈍化する傾向がみられるのに対し、5秒間以上では逆に増加する傾向が見られる。1Gの試料の場合は、3秒間の加熱時間までに大きく直径の変化率は上昇している。しかし、5秒間以上では、逆に変化率は減少している。

#### 4 考察

1Gと $\mu$ Gの両方の実験で、その金属組織、表面のTiN層の厚さ、試料内部へのTiNのデンドライトの進入深さ、試料の断面形状の変化等が大きく変化する結果が得られた。1Gと $\mu$ Gの実験条件を子細に検討すると、これらの変化が生じた原因は、実験条件の項で示したように、1Gの場合は、実験の待機時間、加熱時間、冷却時間のいずれの場合も重力は1Gで一定である。一方、 $\mu$ Gでの実験は表1に示した待機時間、加熱時間、冷却時間の間だけ微小重力である点だけの違いしかない。この違いによって、実験に影響を与える要因は、 $\mu$ Gの実験では、試料周囲の窒素ガスの重量がなくなるという1点しかない。この要因によって、1G下では試料の加熱および冷却中には、窒素ガスの対流が存在して、試料のTiと反応しつつ、対流によって試料が冷却される。一方、 $\mu$ G下では、1Gの場合と異なり、試料が窒素ガスの対流で冷却されることは無い。しか

し、実験チャンバー内には、十分な量の0.5気圧の窒素ガスが充填してあるので、Tiの試料の表面でTiと窒素ガスの反応が起こって、窒素ガスが試料表面に移動しても、すぐに新たな窒素ガスが試料の周囲に無対流の拡散で集まるので、窒素原料が不足するということにはならない。つまり、条件を単純に整理すると、1G下では、試料の加熱・冷却中は常に窒素ガスの対流で冷却されているが、 $\mu$ G下の実験では、窒素ガスの対流で試料が冷却されることはない。この条件の差が、大きな実験結果の差を生じさせたのである。以下には、この観点から考察を行う。

##### 4. 1 組織がなぜ見えるか。

本実験では、試料は研磨しただけで観察しており、腐食は行っていない。しかし図8に示したように、そのミクロ組織は明瞭に観察されている。図8で観察される組織には、Tiの母相、最外層のTiN、Widmanstätten組織、TiNのデンドライトであった。まず、TiとTiNはその硬さの差が非常に大きい。Tiの場合は、 $H_v \approx 100$ である。TiNは、結晶構造がNaCl型であって、比重が5.43であり、 $H_v \approx 2050$ である。従って、最外層とデンドライト組織のTiNは、母相( $\alpha$ 相)や後述するWidmanstätten組織( $\alpha$ 相と $\beta$ 相の組み合わせ)よりはるかに硬度が高い。従って、図8全体に観察される最外層のTiNや、図8の(d), (f),



(g), (h)などで観察される TiN のデンドライトは、研磨に対して抵抗するのと結晶構造が異なるので結晶の反射面が変わり、軟らかい母相や Widmanstätten 組織の上に浮き上がって観察される。

Widmanstätten 組織がなぜ生じたかは後述するとして、その硬さは母相 ( $\alpha$  相) と同じだが、急速な加熱・冷却で  $\alpha$  相中に  $\beta$  相が生じて再結晶できたものである。切断した断面で見えている結晶の面の方位が異なるため、Widmanstätten 組織として観察されるのである。

#### 4. 2 組織の変化と TiN 層の厚さ、浸透深さ、外形の変化

組織の変化や TiN 層の厚さ等の変化は、前述のように 1 G 下では、試料の加熱・冷却中は常に窒素ガスの対流で冷却されているが、 $\mu$ G 下の実験では、窒素ガスの対流で試料が冷却されることはない。従って、組織の変化等に及ぼす、加熱・冷却の条件の差を 1 G と  $\mu$ G で比較すると、 $\mu$ G 下では、1 G に比較して、温度が上がり、冷却スピードが遅くなる。この要因の差から、以下に実験結果を説明する。

##### 4. 2. 1 1 G の試料

これらの試料には、Widmanstätten 組織が現れている。特に図 8 (b) に示した 3 秒間加熱した試料ではきわめて顕著にその特徴が現れている。この Widmanstätten 組織は、試料が急速に加熱され、母相 ( $\alpha$  相) 中に  $\beta$  相が生じて再結晶した後、直ちに急速に冷却されたために、それが保存されたものである。そして、切断した断面で見えている結晶面の方位が異なるため、Widmanstätten 組織として観察されるのである。この 1 G での急速加熱・急速冷却の条件が、Widmanstätten 組織が現出するのにちょうど良い条件になったのである。図 11 で 3 秒間の加熱試料の変形が異常に高くなっているのは、この Widmanstätten 組織が現出して再結晶したためである。

5 秒間加熱の試料で Widmanstätten 組織が薄れ、7 秒間加熱の試料で明確に観察されなくなったのは、加熱時間が長くなりすぎ、急速加熱・冷却という条件が満たされなくなったためである。

7 秒間加熱された試料にデンドライトが観察されたのは、加熱時間が長くなり、通電加熱の熱と表面付近で Ti と窒素ガスが反応する熱が滞留し、表面付近の温度が Ti の融点 (1,680℃) に達したのである。いったん溶解したデンドライトが現出すれば Ti との反応はすばやく進んで TiN となるのである。そして、図 12 に示すように TiN の融点は 2950℃ で、Ti の融点よりはるかに高いので、これが溶解することはない。すなわち、TiN の強固な外殻を形成してしまうのである。図 10 で、1 G の 7 秒間加熱の試料にデンドライトが生じたのはこのためである。

この、通電加熱の熱と窒素ガスの対流による冷却の関係を明瞭にするために、試しに、Ti の試料を 1 G のもとで

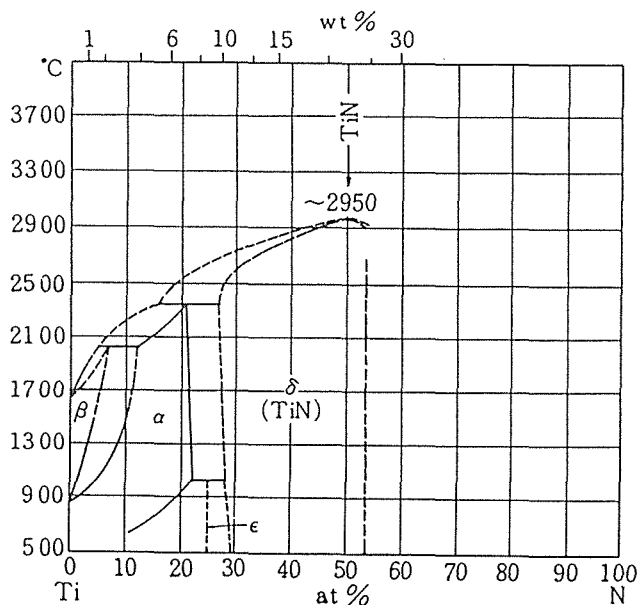


図12 Ti-Nの状態図

今回と同一条件で、さらに長く加熱し続けたところ、20分間の加熱時間でも外観上まったく変化がなく、その断面の組織も図 8 (d) とほとんど同一であった。つまり、7 秒間以上の加熱時間では、通電加熱の熱と窒素ガスの対流による冷却がバランスして、変化がほとんどなくなってしまうのである。図 9 に於いて、加熱時間に対する TiN 層の厚さの増加が時間と共に鈍化するのは、このためである。

##### 4. 2. 2 微小重力実験下の試料

$\mu$ G 下では窒素ガスの対流による冷却がなくなるので、1 G に比較して、試料の温度が上がり、冷却のスピードが遅くなることが容易に推察される。図 9 に示した最外層の TiN 層の厚さが 1 G で実験した試料より常により厚いのは、試料の温度が 1 G で実験した場合より高くなり、それだけ、窒化の程度が進んだからと考えられる。

まず、1 G の短時間加熱の場合に観察された Widmanstätten 組織が、 $\mu$ G では明瞭には観察されなかったのは、1 G の場合に比べて、通電加熱後の冷却速度が遅くなり、Widmanstätten 組織現出の条件を満たさなくなったからと考えられる。

$\mu$ G で 1 秒間加熱した図 8 (e) に示した組織が、1 G で 7 秒間加熱した図 8 (d) に示す組織に類似して、デンドライトが観察されたのは、窒素ガスの対流による冷却がなく、試料は高温になり徐冷されて、ちょうど 1 G で 7 秒間加熱の条件と類似になったと考えられる。 $\mu$ G で 3 秒間加熱した試料の組織の図 8 (f) も図 8 (e) の場合と類似であるが、TiN 層の厚さが増加し、デンドライトの進入深さが増している。これも窒素ガスの冷却の効果が無いので、1 G で見られたような通電加熱の熱と窒素ガスの冷却で奪われる熱がバランスするという現象が起こらず、1 秒間加熱の場合

より試料の温度が高まったためと考えられる。

$\mu\text{G}$  で 5 秒間以上加熱した図 8 (g) と図 8 (h) に示された組織は、今までに考察してきた組織とはまったく異なった異質の組織となっている。また、図 9, 10, 11 の TiN の層の厚さ等のグラフでも 3 秒間と 5 秒間の加熱時間の中間付近に変曲点が認められ、ここで何らかの大きな変化が生じたことが推察される。 $\mu\text{G}$  の実験では、1 G と異なり、通電による熱の蓄積が起こり温度が高まるので、Ti と窒素ガスの燃焼合成開始温度に達し、燃焼合成を起こしてしまったと考えられる。Ti と窒素ガスが反応して、TiN を形成する時の生成熱は、 $\Delta H_f = -337.6 \text{ kJ/mol}$  である。従って約 3 秒と 5 秒の間に燃焼合成が開始したとすると、(通電加熱の熱) + (生成熱) で試料の温度は急激に上昇し、また燃焼合成が進行して Ti と窒素ガスが激しく反応して Ti を溶解しながら巨大な TiN デンドライト組織を現出させ、5 秒間の加熱時間で図 8 (g) に示されるような組織になったものである。ただし、5 秒間で通電を打ち切ったので、通電加熱の熱はなくなり、燃焼合成の生成熱だけになったが、この生成熱だけでは直径 0.5mm の Ti ワイヤの燃焼合成の伝播を起こすに熱が不足して、反応が停止し、図 8 (g) に示されるような組織が得られたと考えられる。

$\mu\text{G}$  で 7 秒間加熱した試料の組織の図 8 (h) も同様の考えが成り立つ。ただし、この場合は、さらに加熱時間が長くなり、通電加熱の熱 + 生成熱がさらに蓄積されて、試料の温度が高まり、試料中心部の温度までが Ti の融点 ( $1,680^\circ\text{C}$ ) に達して、中心部の Ti が溶出してしまったものである。ただし、外周部は高融点 ( $2,950^\circ\text{C}$ ) の強固な TiN 層ができあがっていたために残存したものである。

以上をまとめると、図 8 (a) から図 8 (f) までの 6 枚のマイクロ組織は、通電加熱の熱だけによる変化であって、図 8 (g) と図 8 (h) の 2 枚のマイクロ組織の写真は、(通電加熱による熱) + (生成の熱) による変化である。図 9 ~ 図 11 に示したグラフの  $\mu\text{G}$  での 5 秒間加熱と 7 秒間加熱のデータも同様に (通電加熱による熱) + (生成熱) による変化であるので、それまでのデータの変化からずれているのである。

## 5 結論

無重力または微小重力状態では気体の対流が抑制されることに着目して、金属チタンと窒素ガスとの反応及び窒化物の燃焼合成の基礎に及ぼす重力の影響を調べた。その結果、

1 G 下では、

- ・加熱時間の経過とともに、最外層の TiN 層の厚さは増加するがその増加の程度は鈍化していく。7 秒間の加熱時間で、TiN 層の厚さが約  $10 \mu\text{m}$  になった。
- ・内部のマイクロ組織は、試料の急熱・急冷によって Widmanstätten 組織がができ、加熱時間の経過とともに薄れていった。
- ・7 秒間の加熱時間以降は通電加熱と窒素ガスの対流による冷却がバランスして、一定の温度になり、その結果反応の進行はきわめて遅くなると考えられた。

$\mu\text{G}$  下では

- ・加熱時間の進行とともに最外層の TiN 層の厚さは増加し、7 秒間の加熱で約  $20 \mu\text{m}$  近くまで達した。常に、1 G での TiN 層の厚さより厚く、窒素ガスの対流による冷却が抑制される微小重力の影響は顕著である。
- ・内部組織は、1 秒間の加熱で Dendrite 組織が現れる。5 秒間の加熱では、燃焼合成によるデンドライトが現れる。また、7 秒間の加熱では、内部の Ti が溶出して穴が開くなど金属組織には微小重力の影響が大きく出る。
- ・対流が抑制されるので、窒素ガスが試料を冷却する効果が薄く、時間の経過とともに、温度が上がり、反応が激しくなったと思われる。

本研究結果は、窒素ガスと Ti を反応させるときに、 $\mu\text{G}$  下では窒素ガスの対流が抑制され冷却の効果がなくなることと十分に説明できた。

## 参 考 文 献

- 1) 佐藤 彰：まてりあ, 35 (1996), 3
- 2) 村松祐治, 檀 武弘：ふわっと'92 宇宙実験成果報告, (1994) 552
- 3) 金属データブック：(1993), 日本金属学会編
- 4) 海江田義也：「セラミックスチューブの製造方法」特願平 9-9547

## 特 許

- 1) セラミックスチューブの製造方法, 海江田義也, 特願平 9-9547, 平成 9 年 1 月 22 日

# 短時間微小重力場を利用した材料生成に関する基盤技術開発（Ⅱ）

## （Ｂ）高温超電導体の合成に関する研究

振興調整費，基盤研究

第１研究グループ

北口 仁，戸叶一正，熊倉浩明，藤井宏樹

平成４年度～平成８年度

### 要 約

#### １）酸化物超伝導体融液／金属基板の濡れ性

従来用いられている液滴押出法高精度濡れ性測定装置を静止液適法で使用するにより，濡れ性測定を行った。地上実験および航空機を利用した短時間微小重力実験を行った。酸化物高温超伝導物質／金属界面の接触角は，725℃以上の高温域では約30度程度，また，650～700℃付近では約90度であった。接触角の大きな変化は，酸化物融液と金属基板との反応によるものと考えられる。濡れ性測定試料の微細組織の観察から，酸化物超伝導物質の結晶生成は金属基板との反応界面及び融液表面から進行することが判明した。ここで，融液端部は結晶生成開始時には30度程度の接触角を有して金属基板と接しており，またボイド等融液自由表面も基板表面と平行でない部分がある。そこで，この部分から生成した結晶は，金属基板と平行に酸化物結晶の配列した配向組織を乱し，特性向上の阻害要因となる。

#### ２）酸化物超伝導体融液からの結晶生成に及ぼす重力の影響

配向組織を乱す融液端部からの結晶成長を抑制する手法として，高重力による強制配向が有効である。120Gの高重力を加えることにより融液表面と金属基板との平行度を高め，より高い組織配向度を得ることに成功した。通常重力下で合成したものに比べて，高重力下で合成した試料は優れた超伝導特性を示した。

#### ３）準安定相新超伝導物質の合成

ボロカーバイド系超伝導化合物であるYPd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C（1221）は準安定相であるために単純な熔融凝固法で合成することが困難である。通常のアーク溶解法（水冷銅ハース上での凝固）では超伝導相は得られないが，高圧アルゴンガスを利用したスプラットクエンチ法（水冷銅ハース上の熔融試料に高圧アルゴンガスを瞬時に吹き付けることによりアーク溶解法よりも大きな冷却速度を得ることが可能な方法）では超伝導相の生成が確認された。また，組成を変化させた実験の結果からは，YPd<sub>5</sub>B<sub>3</sub>C<sub>0.5</sub>組成の試料で通常のアーク溶解法でも超伝導相の生成することが確認された。以上の結果から，状態図のモデルをたてた。

### 研究目的

本研究では，将来の微小重力環境下での高温超電導材料の合成を念頭において，酸化物超電導体と他材料との界面反応，酸化物融液の他材料へのぬれ性，酸化物固液界面での反応等の基礎物理化学的知見を得ることを主たる目的とする。また，短時間微小重力実験において目的とする現象を抽出するための，実験基盤技術の検討確立も併せて目的とする。さらに，大過冷却状態や高重力状態における凝固実験を行って，熔融凝固現象に及ぼす重力の影響についての基礎的知見を得ることも目的とする。

具体的には，次の１）～３）の項目についての研究を行う。

#### １）酸化物超伝導体融液／金属基板の濡れ性と重力の影響

（通常重力下での実験，短時間微小重力実験，及び，それらの実験結果の解析）

#### ２）酸化物超伝導体融液からの結晶生成に及ぼす重力の影響

（通常重力下での熔融凝固実験，高重力下での溶融

凝固実験，及び，実験結果の比較検討）

#### ３）準安定相新超伝導物質の合成（大過冷却状態からの凝固を利用した準安定物質の合成）

### 研究方法

#### １）酸化物超伝導体融液／金属基板の濡れ性と重力の影響

Bi-2212系高温超伝導酸化物の熔融凝固熱処理を利用した融液状態からの結晶化過程において結晶化完了直前まで残存する融液組成（カチオン比）はBi：Sr：Ca：Cu＝30：23：10：34であると報告<sup>1)</sup>されている。そこで，本研究では，均一液相状態を比較的低温で得ることが可能であると予想されることから，この最終残存液相組成であるBi：Sr：Ca：Cu＝30：23：10：34の組成をもつ試料を対象とし，以下の手順で作成した。出発原料としては，酸化ビスマス，炭酸ストロンチウム，炭酸カルシウム，酸化銅（各々，99.9％以上の高純度のもの）を使用した。各原料の所定量を秤量し，メノー乳鉢中において十分に乾式混合

した。炭酸基を除去するために、混合粉末を銀製ルツボに入れ、大気中800℃で24時間の仮焼を行った。その後、再びメノウ乳鉢中において乾式混合した。得られた粉末を直径6 mmの棒状に仮成形して静水圧 ( $1000\text{kg/cm}^2$ ) による加圧成形を行った。これを大気中800℃で24時間焼結し、窒素1気圧中、1000℃程度でゾーンメルト処理を行った。これを破碎し、10mg程度に成形して試料とした。

濡れ性測定には高精度濡れ性測定装置 (宇宙開発事業団所有)<sup>2,3)</sup>を使用した。本装置は、短時間微小重力実験飛行に使用することを前提として設計されており、航空機への搭載が可能である。赤外線集光加熱による加熱速度は最大で毎分200℃まで可能である。また、測定雰囲気は窒素ガスフローとした。測定時には、CCDカメラにより試料側方 (x方向) からの試料映像を記録する。ここで得られた映像を画像解析することにより液滴と基板との接触角を求め、試料の基板への濡れ性を評価することができる。本装置は、液滴押し出し法で使用するよう設計されているが、押し出し部の材質は窒化硼素あるいは窒化アルミニウムである。予備実験を行った結果、何れの材質を使用しても、Bi系高温超伝導酸化物試料を溶融させた場合には酸化物融液と反応することが明らかとなった。この結果を踏まえて、濡れ性測定手法としては、静滴法を採用した。

本研究における静滴法の場合には、予めBi系高温超伝導酸化物を金属基板上に固定したものを濡れ性測定用試料として準備した。これを高精度濡れ性測定装置に装着し、加熱溶融して液滴を形成し濡れ性測定を行った。Bi系高温超伝導酸化物の金属基板上への固定は、Bi系高温超伝導酸化物を溶融点直下の状態として基板との界面の一部を極めて限られた領域でポイント状に反応させることによって行った。具体的には、バフ研磨仕上げを行った純銀基板上中央部に、10mg程度に成形した試料片を置き、大気中894℃5分間の熱処理を行った。

高精度濡れ性測定装置の最高昇温速度は毎分200℃であることから、700～800℃の測定を行うためには、4分以上の昇温時間が必要となる。短時間微小重力実験飛行の際には、微小重力状態開始から逆算したタイムコールを、操縦士から受け取ることができる。最初のタイムコールは微小重力状態開始の約2分前であり、正確なタイムコールは微小重力状態開始30秒前からとなる。一方、今回の測定では微小重力状態開始の4分以上前から昇温を開始する必要がある。そこで、時間調整のために、昇温途中で保持する必要がある。保持温度としては、再昇温開始後30秒以内に所定温度への到達が可能であり、かつ、保持中に試料に変化のない温度を選択しなければならない。種々の温度で試料を保持する予備実験を行った結果、710℃以下の温度においては、2分間の保持では、試料に変化のみられないことが明らかとなった。この結果を踏まえた昇降温プログラムとして、300～400℃で保持し、2分前のタイムコールで

昇温、700℃で再度保持した後、30秒前のタイムコールで起算して所定の時間に最終昇温を開始するシーケンスを決定した。短時間微小重力実験飛行の際には、1時間の実験飛行中に複数回のパラボリックフライトを行う。各パラボリックフライトのインターバルで試料交換と次の測定の準備を行うこととなる。今回の実験では、1回の実験飛行中に4回の測定を行うこととした。ここで、パラボリックフライトインターバルでの準備作業としては、試料室の真空排気及び窒素ガス導入を行う必要がある。限られたフライトインターバル時間中に準備作業を完了させるために、5分以内の真空排気で到達可能な真空度を検討した。この結果、目標真空排気到達度を $6 \times 10^{-4}\text{Torr}$ とした。

## 2) 酸化物超伝導体融液からの結晶生成に及ぼす重力の影響

実験装置を図1に示す。電気炉内に設置した回転ローター (内法95mm、電気炉均熱部に位置) に試料を取り付け、毎分1500回転で回転させることにより、120Gの高重力を得た。試料は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ を用い、銀るつぼ中、及び、テープ線材の形状で供試材とした。線材試料は有機酸塩塗布法で酸化物層を両面に成膜した銀テープ3枚を積層して銀テープでラップして準備した。高重力試料については、銀るつぼ試料の場合は溶融時の融液自由表面が、テープ試料の場合は銀との界面が、それぞれ重力軸と垂直となるようにローター内壁に固定した。通常重力試料はローター直下に設置した台 (電気炉均熱部に位置し、回転しない) 上に置いて、高重力試料と同時に熱処理を行った。熱

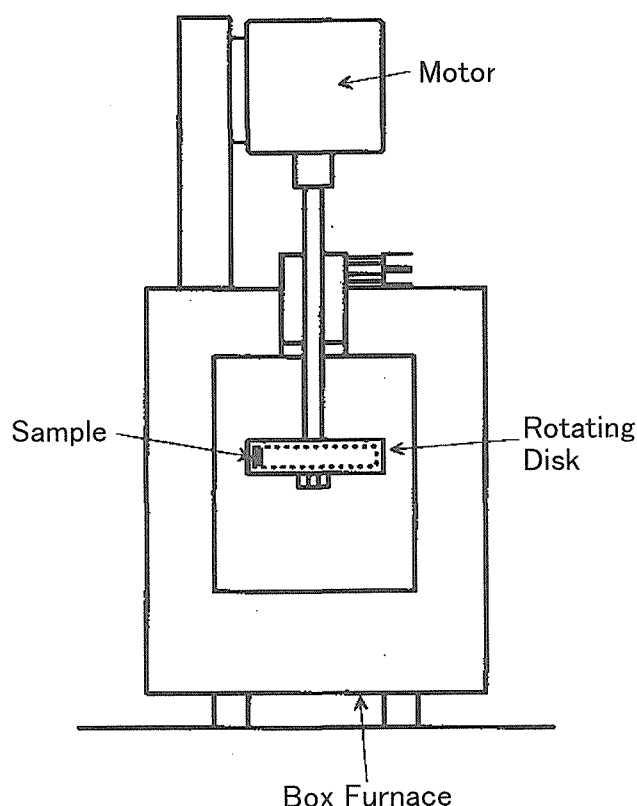


図1 高重力下熱実験装置

処理としては、優れた超伝導特性を持つ試料を合成することの出来る一般的な熔融凝固処理を用いた<sup>4)</sup>。熱処理中、ローターの回転は毎分1500回転で一定とした。

通常重力（回転なし）、及び、高重力試料の微細組織観察と通電臨界電流による超伝導特性評価を行った。

### 3) 準安定相新超伝導物質の合成

ボロカーバイド系超伝導化合物である YPd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C（1221）は準安定相であるために単純な熔融凝固法で合成することが困難である。通常のアーク溶解法（水冷銅ハース上での凝固）では超伝導相は得られない。そこで、超急冷を利用した大過冷却状態からの合成と、原料組成を変化させて通常のアーク溶解を利用した超伝導相合成の双方を行い、それらの結果を比較検討することにより熔融、結晶生成温度領域での状態図について考察した。超急冷法としては、高圧アルゴンガスを利用したスプラットクエンチ法（水冷銅ハース上の熔融試料に高圧アルゴンガスを瞬時に吹き付けることによりアーク溶解法よりも大きな冷却速度を得ることが可能な方法）を行った。実験装置を図2に示す。また、組成を変化させた実験については、YPd<sub>5</sub>B<sub>3</sub>C<sub>x</sub>（x=0.1, 0.5, 1.0）組成について検討した。超伝導相の生成については、電気抵抗、或いは、磁化率の温度依存性測定結果により評価した。

## 結 果

### 1) 酸化物超伝導体融液／金属基板の濡れ性と重力の影響

濡れ性測定結果について、濡れ角（銀基板と融液の接触角）と温度との関係についてまとめたものを図3に示す。図中、白抜き記号は短時間微小重力実験、塗りつぶした記号は通常重力下での実験結果に対応している。650℃以下の熔融開始温度域では、接触角に大きなばらつきが見られる。650℃を越えて昇温すると接触角は約90度となる。さらに昇温を続けると、接触角は急激に減少し、約30度となる。このときの温度は微小重力実験時が750℃、通常重力

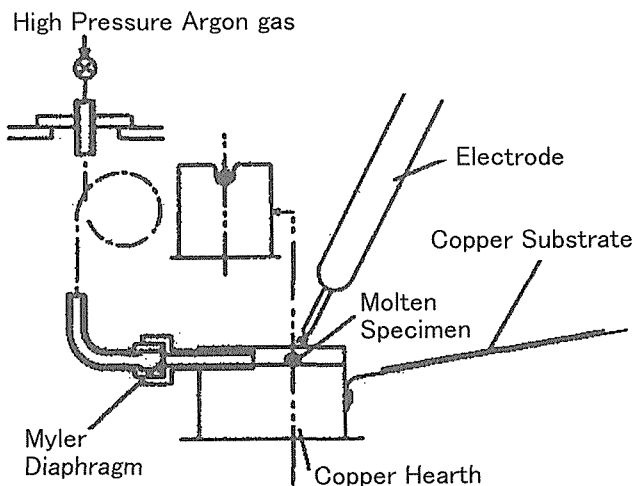


図2 スプラットクエンチ実験装置

下の場合が710℃である。

試料断面微細組織観察結果をまとめて模式的に図4に示す。微少、通常重力による微細組織の大きな相違は見られなかった。熔融時の融液表面に沿って生成した酸化物粒子の結晶が多く見られた。ボイド部分ではボイド表面に沿って配列して様子が観察された。また、銀基板との界面付近では銀基板と平行に生成した結晶が見られた。しかしながら、融液表面、及び、銀基板との界面の双方が近傍に存在する融液端部においては、融液表面に沿って配列した粒子配向が支配的であり、銀基板界面と平行に配列した部分は見られない。

### 2) 酸化物超伝導体融液からの結晶生成に及ぼす重力の影響

銀るつば中で熔融凝固させた試料断面融液端部近傍の微細組織観察結果を図5に示す。通常重力（1G）試料では、融液端部が表面張力、及び、銀との濡れ性の影響により融液端部とるつば壁面は約30度で接し、融液表面は湾曲している。このため、融液表面に沿って成長した結晶が観察され、配向性のよい組織は得られていない。一方、高重力下で熔融凝固させた試料では、重力によって液面が押さえられるために、るつば底面に平行な融液表面が得られている。

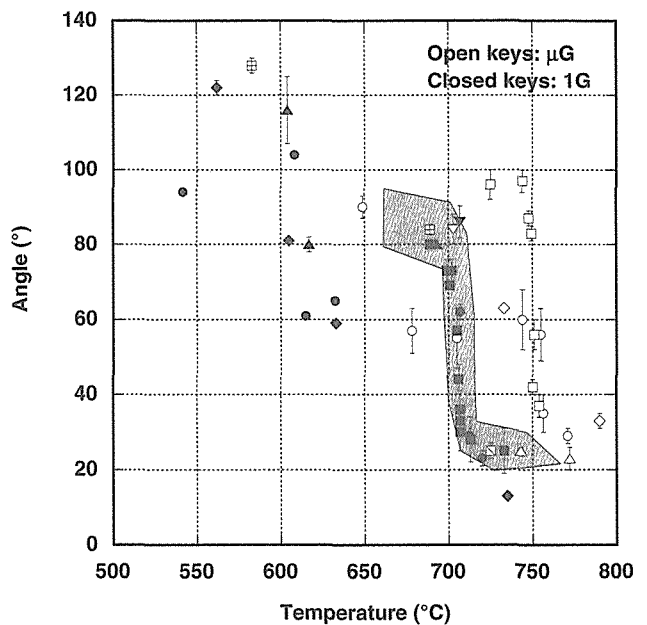


図3 酸化物融液／銀基板の接触角の温度依存性

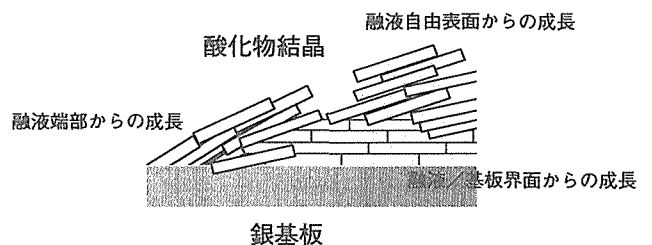


図4 接触角測定試料断面微細組織模式図

テープ線形状で熱処理した場合試料の断面微細組織と液体ヘリウム中10Tの磁界下で測定した臨界電流密度を図6に示す。通常重力で熱処理したものでは、銀との界面と平行に配列していない結晶粒も多く見られている。これに比べ、高重力下で熱処理したものでは、視野内の結晶粒全てが界面と平行に配列している部分が観察され(図中下半部)、より良好な配向組織が得られている。それぞれの臨界電流値としては、通常重力試料が $50,000 \sim 140,000 \text{ A/cm}^2$ 、高重力試料では $200,000 \text{ A/cm}^2$ 以上(測定装置の上限を越えたため、測定不能)が得られた。

### 3) 準安定相新超伝導物質の合成

スプラットクエンチ法、及び、通常のアーク溶解法で作製した YPd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C (1221) 試料の磁化率の温度依存性を図7に示す。スプラットクエンチによる超急冷試料では約20K以下で反磁性シグナルが見られており、超伝導相が生成していることが判る。この試料については、電気抵抗測定においても20Kでの抵抗減少が観測され、超伝導相の生

成が裏付けられた。一方、通常のアーク溶解法で作成した試料では、全く反磁性信号は見られず、超伝導相は生成していないと判断される。

組成を変化させた試料については、YPd<sub>5</sub>B<sub>3</sub>C<sub>x</sub> ( $x=0.1, 0.5, 1.0$ ) のうち  $x=0.5$  の試料について超伝導相の生成が確認された。一方、 $x=0.1$  については超伝導相は検出されず、また、 $x=1.0$  の試料については、磁化率測定において、ごく僅かの反磁性信号が観測されたのみであった。

## 考 察

### 1) 酸化物超伝導体融液/金属基板の濡れ性と重力の影響

700~750℃で見られる、接触角の急激な減少は、微細組織観察結果から、酸化物融液と銀基板との反応がトリガーとなって、融液と基板の濡れが急速に進行するものと推測される。また、接触角に大きな減少の見られる温度が、微少重力と通常重力の場合で異なっている。しかしながら、ここで測定された温度は、銀基板裏面に取り付けられた熱電対によるものであり、試料温度を正確に反映しているかどうかについては慎重な検討が必要である。現時点においては、ここで見いだされた温度の差が、溶融挙動に与える重力の影響であるか、熱伝達に与える重力の影響であるかを判断することは出来ない。溶融開始時の低温領域で接触角に大きなばらつきが見られることについては、機械研磨による銀基板の表面仕上げでは基板表面の平滑度が十分でないことや、溶融前の試料形状の差異の影響、急速加熱による温度不均一など多くの原因が考えられる。予備実験において急速溶融凝固シミュレーション装置によって求めた試料の溶融開始温度が750~760℃であったことと、濡れ性測定時には計測温度が550~600℃で試料の溶融が始まっていることを考えあわせると、溶融開始時の低温領域では試料内に大きな温度分布のあったことが明らかである。また、上記シミュレーション結果と、通常重力下の場合においても試料酸化物が溶融し接触角に大きな変化が見られたのか700℃付近であることとを考えあわせると、濡れ性測

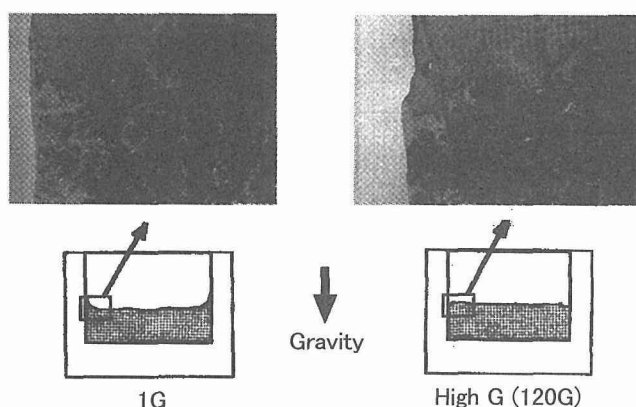


図5 通常重力、及び、高重力下において銀るつぼ中で溶融凝固させた試料断面、銀るつぼ融液表面の微細組織

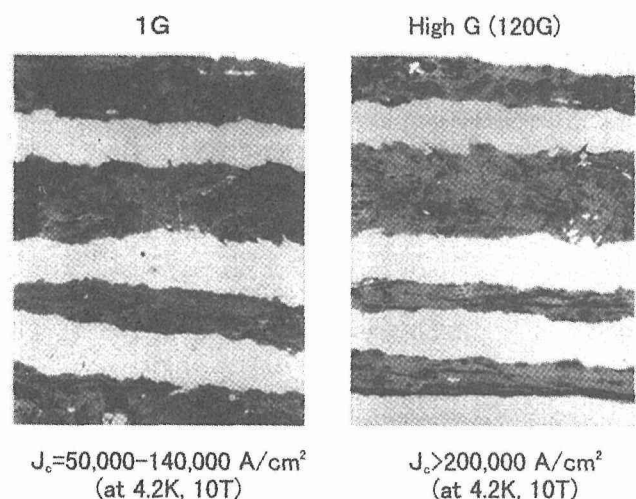


図6 通常重力、及び、高重力下において熱処理したテープ試料断面微細組織と臨界電流密度

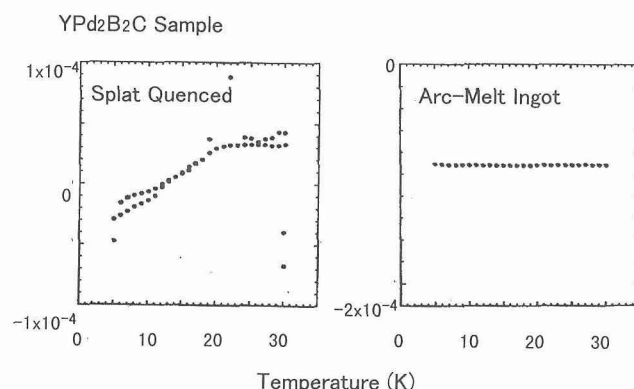


図7 スプラットクエンチ法、及び、通常のアーク溶解法で作製した YPd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C (1221) 試料の磁化率の温度依存性

定装置での計測温度と実際の試料温度との間には数十度以上の温度差があるものと考えられる。種々の重力環境下での急速加熱冷却実験における温度測定技術について、さらなる検討が必要であろう。

試料断面の微細組織観察結果では、酸化物／銀基板界面に平行に結晶が生成する領域は限られており、融液端部や自由表面（ボイド表面などを含む）近傍では、融液表面に沿って生成した結晶が配向を支配することが判明した。特性の優れた材料を得るためには、全体が銀基板に平行に配向した組織が望ましい。本研究の結果から、融液と銀基板との接触角を反映して基板に対して約30度の角度をなして整列する融液端部や、ランダムな配列の核となるボイド等の自由表面からの結晶生成は特性劣化の大きな原因となることが容易に推測される。

## 2) 酸化物超伝導体融液からの結晶生成に及ぼす重力の影響

銀るつぼ中での溶融凝固試料の融液／銀界面の接触角は、通常重力下において約30度を示しており、この値は濡れ性測定で得られた値と一致している。またテープ線材形状の試料において、通常重力試料では配向の乱れた部分が多く見られることは、溶融時のボイド等の自由表面やランダムに配列した固相残存物からの結晶生成が支配的であることを示唆している。この結果も濡れ性測定試料の断面微細組織観察結果と良く一致している。これらの配向組織の乱れは超伝導特性を劣化させるために、大きな臨界電流値が得られないとともに、通常重力試料間での臨界電流の大きなばらつきが生じたものと考えられる。一方、高重力試料では通常重力試料の2倍程度以上の臨界電流が得られた。これは、高重力によりボイドや固相残存物を界面に平行に配列させ良好な配向組織が得られたことに起因する。本研究の結果は、超伝導線材の特性向上において、高重力プロセスが可能性を持つことを示している。

## 3) 準安定相新超伝導物質の合成

超伝導相である YPd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C (1221) は単純な溶融凝固法

では生成しないことは、1221組成の液相からの初晶が1221相でないことを示唆している。また、YPd<sub>5</sub>B<sub>3</sub>C<sub>0.5</sub>組成の試料で通常のアーク溶解法でも超伝導相の生成することが確認されたことから、YPd<sub>5</sub>B<sub>3</sub>C<sub>0.5</sub>近傍の限られた組成域と狭い温度域ではあるが、YPd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C (1221) 超伝導相と液相が共存する領域のあることが推測される。以上の考察に基づき、急冷試験結果、及び、種々の組成の試料の生成相の解析結果から考えられる状態図を図8に示す。

## 引用文献

- 1) T. Hasegawa, et al, Appl. Superconductivity Conference, Boston, '94/10
- 2) 前園ら, 日本機械学会第71期通常総会, 東京, '94/3
- 3) 藤森ら, 日本機械学会第71期通常総会, 東京, '94/3
- 4) J. Kase, et al, IEEE Trans. Magn. 27, 1254, 1991

## 研究発表

(口頭)

- 1) 北口ほか, Melting and Solidification of Oxide Superconductors in Short Durational Microgravity, In Space 95, Tokyo, '95/10
- 2) 戸叶ほか, Gravitational Influence in the Partial Melting and Slow Cooling Process of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor, JASMAC-12, 盛岡 '96/11
- 3) 戸叶ほか, The Effect of Processing on the Microstructure of Bi-2212 Superconductor, 126th TMS Meeting, Orlando, '97/2

(誌上)

- 1) 藤井ほか, Structure and Superconducting properties of Y-Pd-B-C System, Jpn. J. Appl. Phys., 33, L590-593, 1994

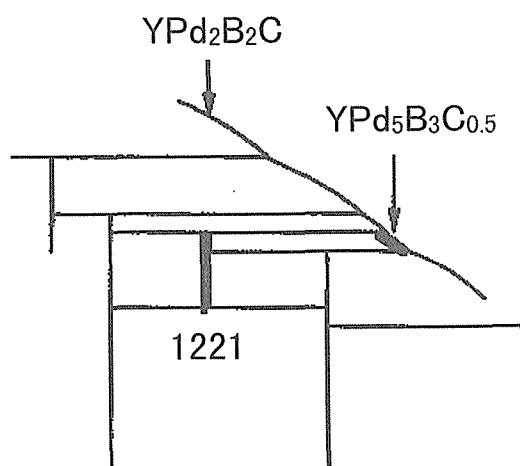


図8 YPd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C (1221) を中心とする Y-Pd-B-C 系状態図



# 粒子分散一方向凝固組織材料の創製に関する研究

基盤研究

組織制御研究部

佐藤 彰\*, 大澤嘉昭\*\*, 荒金吾郎\*\*, 高森 晋\*\*

依田真一\*\*\*

平成6年度～平成8年度

## 要 約

微細な酸化物粒子をマトリックス金属中に均一に分散させることは非常に難しい。市販の粒子分散材は、マトリックス金属と粒子との分散性を向上させるため、第3元素を添加したり粒子の表面処理を行っている。本研究においては、凝固界面での粒子の挙動を解析するにあたりパラメータをできるだけ単純にするため、添加剤や粒子表面処理を行わず、Al粉末と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子のみを用いて、粉末冶金法の一つである遊星ボールミルによるメカニカルアロイング法<sup>1)</sup>で微細粒子均一分散材の作製を試みた。作製は、2種類の方法で行った。一つは機械的混合、成型、焼結、スエーピング加工によって行った。もう一方は、遊星ボールミルによって機械的に合金化させ、Al中に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が均一に分散した造粒ペレットを作製し、Al合金溶湯中に攪拌添加することにより粒子分散材を作製した。これらの粒子分散材を一方向凝固させたところ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子は固相には取り込まれず、液相中に排出された。また、可視化モデル実験によって、サクシノニトリル-アルミナ系で $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の挙動を観察した。

## 1 緒言

タービンの動翼および静止翼では、材料の結晶組織を一方向凝固組織化や単結晶化して高温強度の向上を図っている<sup>2-4)</sup>。また、微細な酸化物粒子を分散させ、転位の進展を微細な酸化物で阻止することによって強度の向上を目指す、酸化物粒子分散材料の研究開発が進められている<sup>5-8)</sup>。本研究では、微細な粒子を均一に分散させた材料を一方向凝固させ、凝固結晶組織を制御した複合材料の開発の基礎的研究を行うことを目的としている。また、凝固界面における粒子の挙動を明らかにすることにより、凝固現象の解明に寄与することを目的とする。マトリックスの金属・合金溶湯の密度とセラミックス粒子の密度には差があり、地上の重力下では、セラミックス粒子が浮上または沈降してしまい、粒子を均一に分散させた一方向凝固組織材料の製造は困難である。微小重力環境下においては、粒子の浮上・沈降が無く、密度差による攪乱が存在しないため、凝固界面における粒子の挙動が明瞭になり、粒子分散一方向凝固組織材料の創製が可能になる。本研究においては、パラメータをできるだけ単純にするため添加剤の使用や粒子表面処理を行わず、マトリックス金属と酸化物粒子のみを用いて、遊星ボールミルによるメカニカルアロイング法<sup>1)</sup>で機械的混合および合金化により粒子分散材を製造し、一方向

凝固実験による凝固界面における酸化物粒子の挙動について検討した。また、可視化モデル実験によって凝固界面における酸化物粒子の挙動について検討した。

また、機会が与えられれば、微小重力下で実験することも考慮している。

## 2 粉末冶金法による粒子均一分散材料の作製

### 2.1 目的

本実験においては、マトリックス金属および添加粒子の種類、性状、大きさ、形状、添加量などが、凝固界面における粒子の挙動を明らかにする上で大きな問題となる。市販の粒子分散材では粒子表面の処理条件や、マトリックス金属への添加剤が不明なため粒子の挙動におよぼす因子の解明が困難と考えられる。このため、マトリックス金属・合金および添加粒子の素性が明らかな粒子分散材を粉末冶金法で作製することとした。マトリックス金属としては、地上実験および微小重力環境下実験での取り扱いの難易を考え、取り扱いが容易である低融点のアルミニウムおよびその合金を用いることにした。添加粒子としては、アルミニウムおよびその溶湯に対して物性値の明らかな $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を選定した。この2種類の粉末をメカニカルアロイング法の遊星ボールミルを用いて混合することにした。添加粒子の添加量は0.2, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0vol%の5種類とした。混合粉末を金型によって圧粉体に成型した後、石英管に真空封入して焼結し、試料の緻密性を向上させるためスエーピング加工を行って一方向凝固実験用の試料とした。一方向凝固実験では、凝固組織におよぼす粉末の粒度、形状、

\* 現在：フロンティア構造材料センター長

\*\* 現在：材料創製ステーション

\*\*\* 客員研究官（NASDA）

添加率および温度勾配，凝固速度等の影響を調べ，固液界面における添加粒子の挙動について検討した。

2. 2 機械的混合による試料作製

メカニカルアロイング法で用いた遊星ボールミルは，市販のものである。ポットとボールの材質は比較的粉末への汚染が少なく，柔らかいことから  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の破壊が少ないステンレス鋼（SUS304）を用いた。ポット容量  $2.5 \times 10^{-4} \text{m}^3$  の 2ヶ掛け，ポット回転数  $0 \sim 70 \text{s}^{-1}$ ，ポット取り付け円盤の回転数  $0 \sim 60 \text{s}^{-1}$ ，粉碎エネルギー約  $0 \sim 10 \text{G}$  の能力を有する。写真 1 に用いた純 Al 粉と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉の SEM 写真を示す。(a) は純 Al 粉末で平均粒径は  $45 \mu\text{m}$  で不規則な形状をしている。(b) は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末で平均粒径は  $2 \mu\text{m}$  で不規則形状である。表 1 にこれら粉末の性状を示す。表 2 に Al 粉末の分析値を表 3 に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の分析値を示す。これらの粉末を遊星ボールミルで均一に混合した。混合条件は内容積  $2.5 \times 10^{-4} \text{m}^3$  のステンレス鋼製ポットに純 Al 粉と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉合わせて  $30 \text{g}$  を入れて混合した。遊星ボールミルでの混合・合金化には，図 1 に示す模式図の (a) のようにマトリックスとなる Al 粉表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉が付着する混合，(b) のように Al 粉の表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉が付着した後 Al 粉が

つぶれて Al 粒界が残り，部分的に合金化した状態の混合・合金化，(c) のようにあたかも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が Al 粉中に存在するような合金化の条件がある。今回の実験では，図 1 (a) の条件により粒子の寸法，形状を変化させることの無いように，合金化させずに機械的混合だけを考え，ステンレス鋼製ボールは  $\phi 5/32$  インチ ( $\phi 3.97 \text{mm}$ ) を重量で  $180 \text{g}$  使用した。ボールと粉末との重量比  $6 : 1$ ，体積比  $2 : 1$  である。ポット回転数は  $17 \text{s}^{-1}$  で処理時間  $3.6 \text{ks}$  で行った。ポット内は Ar で置換した。一方向凝固実験用試料の作製は，遊星ボールミルで混合した粉末を金型を使用して  $12 \times 12 \times 100 \text{mm}$  に圧粉成型した。このとき成型圧力は  $294 \text{MPa}$  の圧力で成型した。この圧粉体を内径  $20 \text{mm}$  の石英管に真空度  $1.33 \times 10^{-6} \text{Pa}$  で封入した。Al の場合，酸化膜が非常に強固であるために焼結温度は融点直下の  $931 \text{K}$  で 1 時間焼結した。この焼結体を  $523 \text{K}$  に加熱し，スエージングにより直径  $10 \text{mm}$  に加工して，一方向凝固実験用の試料とした。Al の場合  $473 \text{K}$  ぐらいから焼結が始まるため，この温度に加熱してスエージング加工を行った。しかし， $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉の添加量が多くなると焼結が不十分となり Al- $10.0 \text{vol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ではスエージング加工の途中で切断し試料にできなかった。表 4 に圧粉体作製条件を示す。

表 1 粉末の性状

粉末	粒度 $\mu\text{m}$	真密度 $\text{Kg}/\text{m}^3$	純度 %	形状	見掛け密度 $\text{Kg}/\text{m}^3$
Al	約 45	$2.70 \times 10^3$	99.7	不規則	$1.05 \times 10^3$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	約 2	$3.96 \times 10^3$	99.8	不規則	$0.82 \times 10^3$

表 2 Al 粉末の化学分析値

化 学 分 析 値 ( % )				
Al	Si	Fe	Cu	$\text{O}_2$
99.978	0.06	0.14	0.002	0.313

表 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の化学分析値

化 学 分 析 値 ( % )			
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
99.91	0.07	0.01	0.01

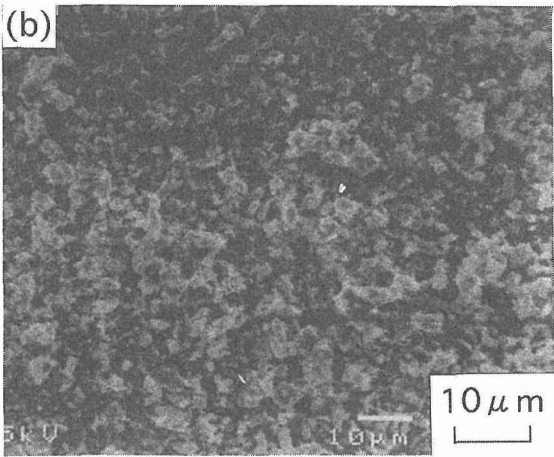
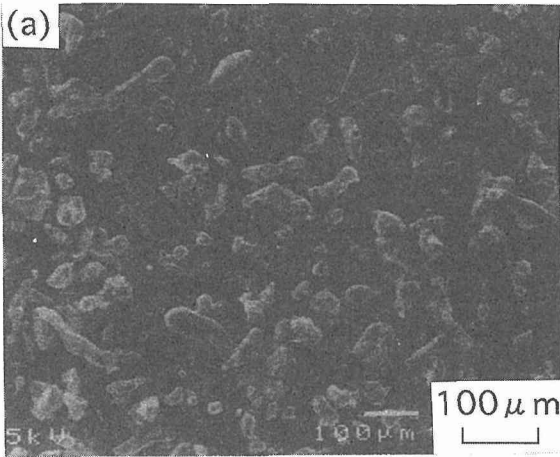
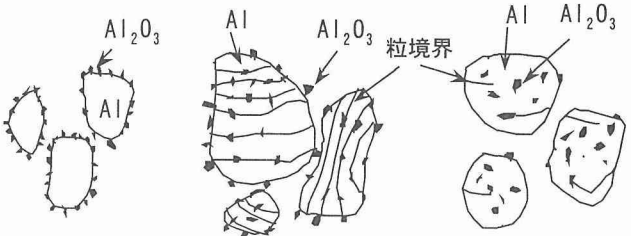


写真 1 粉末の SEM 写真  
(a) 純 Al 粉 (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉



(a) 混合 (b) 混合・合金化 (c) 合金化

図 1 粉末の混合・合金化の模式図

表 4 圧粉体作製条件および焼結条件

圧粉体の形状	12×12×100mm
プレス圧力	294MPa
焼結雰囲気	真空（石英管真空封入） $1.33\times10^{-4}\text{Pa}$
焼結温度	931K
焼結時間	3.6Ks

2. 3 一方向凝固実験方法

図 2 に一方向凝固炉の概略図を示す。一方向凝固炉は、試料の凝固界面への振動の影響を防止するため試料は固定したままで、モーター駆動によって炉を上昇させることにより試料を一方向凝固させる方式とした。炉の移動可能速度は、 $1.6\times10^{-6}\text{m/s}\sim2.3\times10^{-4}\text{m/s}$ 、移動可能距離は、約 150mm である。図 3 は一方向凝固炉内の詳細図である。炉内温度は最高1473K で、温度制御は炉上部より試料直上まで差し込んだ熱電対によって行った。炉底ぶたと試料ホルダーは水冷構造とし、炉下部に設置した水タンクに試料ホルダーごと試料を落下させることにより凝固組織を急冷凍結した。SiC 系発熱体は内径22mm、長さ200mm である。一方向凝固実験は、 $\phi 10\times100\text{mm}$  の試料を内径11mm のアルミナ管に入れ水冷銅試料ホルダーにニュートンメタルで接合した。試料の温度分布を測定するため、試料下端より 60mm と 80mm の 2 ケ所の位置に、試料中央部まで  $\phi 2\text{mm}$  の穴を開け、R 熱電対で試料内温度を測定した。試料ホル

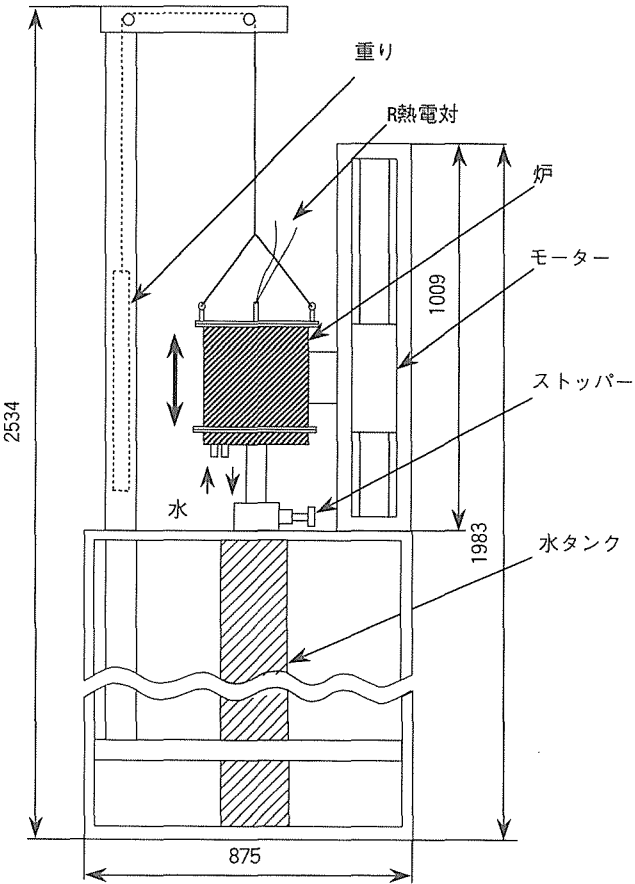


図 2 一方向凝固炉の概略図

ダーは炉下部より挿入し、ストッパーで固定した。炉内は Ar ガスにより置換される。図 4 に炉の昇温条件を示す。炉内温度を1123K まで1時間で昇温し、その温度で1時間保持した後、均一な温度分布とするために、さらに50K を1時間かけて昇温し、最終的に炉内温度を1173K として再び1時間保持し、試料上部約 5 cm を溶解した後に一方向凝固実験を開始した。一方向凝固実験は1時間で、その後水中急冷により組織を凍結した。実験は、温度勾配4.7K/mm 一定として $3.3\times10^{-6}\text{m/s}$  および $6.6\times10^{-6}\text{m/s}$  の凝固速度で実験を行った。また、試料内温度を測定するため熱電対を炉下部から挿入したときは、雰囲気は大気中で行った。

2. 4 実験結果および考察

表 5 に圧粉体の焼結前の充填率 (Al 粉と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉添加量から空隙のない真密度に対する試料密度) を示す。表 6 にスエーピング加工後の充填率を示す。これらの充填率は、JIS 規格による正確な測定方法によるものではなく、試料寸法を測定して計算により求めたものである。表 5 に示す通り 294Mpa の成型圧力で成型した場合の充填率は92～

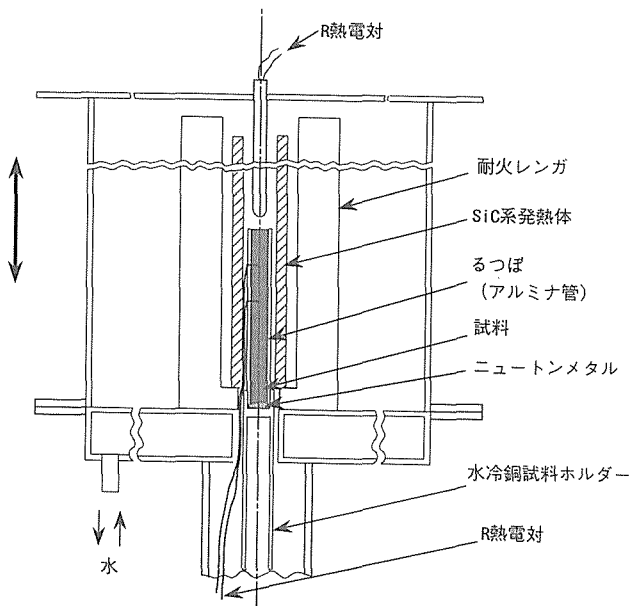


図 3 一方向凝固炉内の詳細図

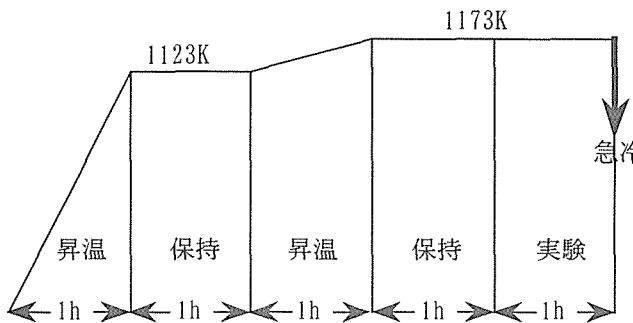


図 4 一方向凝固炉内の昇温条件

95%程度である。さらに、表 6 に示す通りスエーピング加工によってほぼ真密度に近い値まで充填率を上げることができた。写真 2 に得られた一方向凝固実験用試料の組織を示す。研磨途中の研磨剤の試料表面への食い込みは、最終研磨において SiO<sub>2</sub> 研磨剤でバフ研磨することによりほぼ取り除くことができた。添加した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子はスエーピング加工によって扁平した Al 粒の粒界に分布している。写真 3 に得られた試料の一方向凝固組織を示す。凝固速度は  $3.3 \times 10^{-6} \text{m/s}$ , (a) Al-0.2vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Al-0.5vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Al-1.0vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) Al-5.0vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である。(a), (b), (c) は一方向凝固組織になっているが, (d) は添加した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子が多いため Al 粒子が完全には溶け合わず, 一方向凝固組織とはならなかった。また, (a), (b), (c) の組

表 5 圧粉体の焼結前の充填率

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉 添 加 量 vol %	0	0.2	0.5	1.0	5.0	10.0
充 填 率 %	95	95	95	95	93	92

表 6 スエーピング後の試料の充填率

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉 添 加 量 vol %	0	0.2	0.5	1.0	5.0
充 填 率 %	99	99	99	99	98

織を比較すると炉の移動距離が12mm であるにもかかわらず、一方向凝固した距離がまちまちである。これは、水冷銅試料ホルダーに試料を固定しているニュートンメタル（融点、369K）が一方向凝固実験途中で溶けて、試料位置が一定にならないため熱伝導が異なり凝固距離の不ぞろいが生じたものと思われる。また、試料内温度測定にもバラツキがあるため試料と水冷銅試料ホルダーとの固定方法を検討する必要がある。凝固速度  $6.6 \times 10^{-6} \text{m/s}$  の実験においてもほぼ同様な結果が得られたが、凝固速度  $3.3 \times 10^{-6} \text{m/s}$  のものよりセル組織が凝固初期から現れ凝固先端まで延びている。一方向凝固組織は写真 3 の A 部の未溶解の固相の部分、B 部のもとの Al 粒の粒界が少し残り、その粒界に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子が分布している部分、C 部の純 Al だけの部分、D 部のセル組織とその間隙に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子が凝集している部分、E 部の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子が固相によって排出された液相部に分類できる。B 部のような状態ができた理由は、もとの Al 粒表面酸化膜の薄いところは、溶けて隣りの Al 粒とつながり、厚い部分は、未溶解で残ったためと思われる。次に一方向凝固組織の EDS による分析結果の一例を示す。写真 4 は Al-0.5vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料の A 部の組成像とピークプロファイルを示す。ピークプロファイルからわかるようにに写

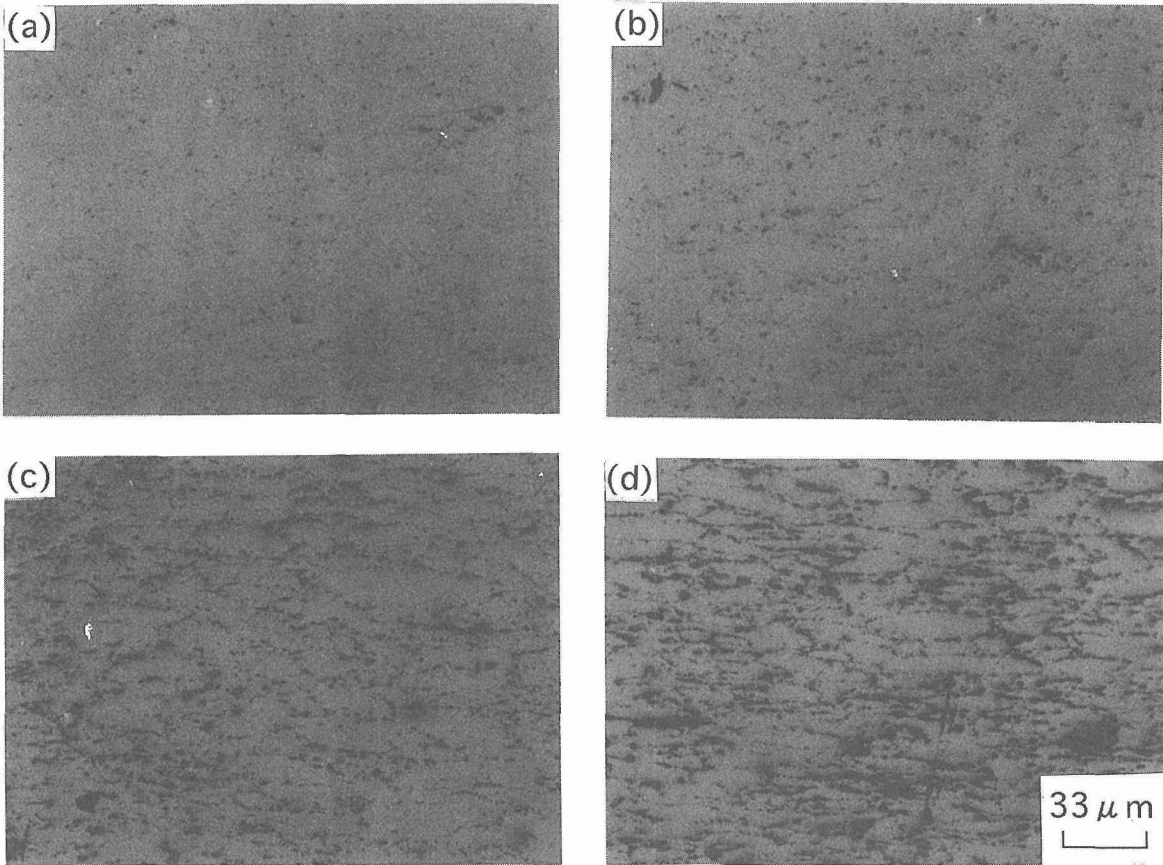


写真 2 スエーピング後の一方向凝固実験用試料の組織  
(a) Al-0.2vol % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) Al-0.5vol % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(c) Al-1.0vol % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d) Al-5.0vol % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

真中の A の針状の組織では Fe が、B では Si が検出された。これは Al 粉末中に含まれる 0.2% の不純物であると思われる。C は添加した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  である。写真 5 に Al-0.5vol% $\text{Al}_2\text{O}_3$  試料の凝固先端付近の組成像を示す。セル間隙に Fe が濃縮され、Cu も観察される。また、添加した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子は少ししか観察されない。これは凝集した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子が研磨途中で脱落したり、その後がピットになって残ったりした結果と思われる。

2. 5 小括

粒子均一分散材を粉末を用いて作製し、一方向凝固実験用の試料に供することができた。添加した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子は、セルの樹間には取り込まれるが、これらの凝固速度では固相内には取り込まれず液相中に排出された。

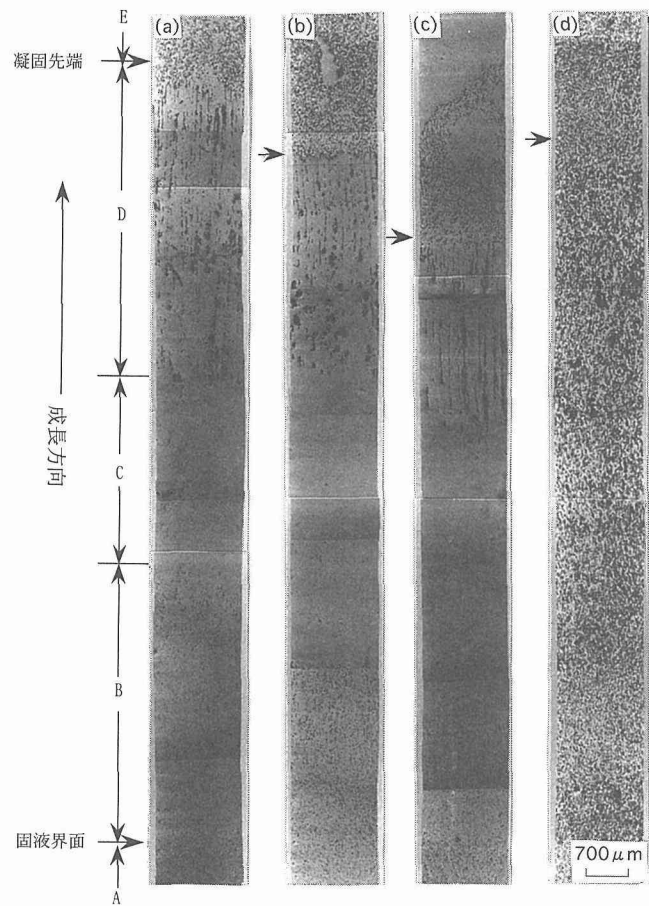


写真 3 一方向凝固組織  
凝固速度： $3.3 \times 10^{-6}$  m/s  
温度勾配：4.7K/mm  
(a) Al-0.2vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
(b) Al-0.5vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
(c) Al-1.0vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
(d) Al-5.0vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

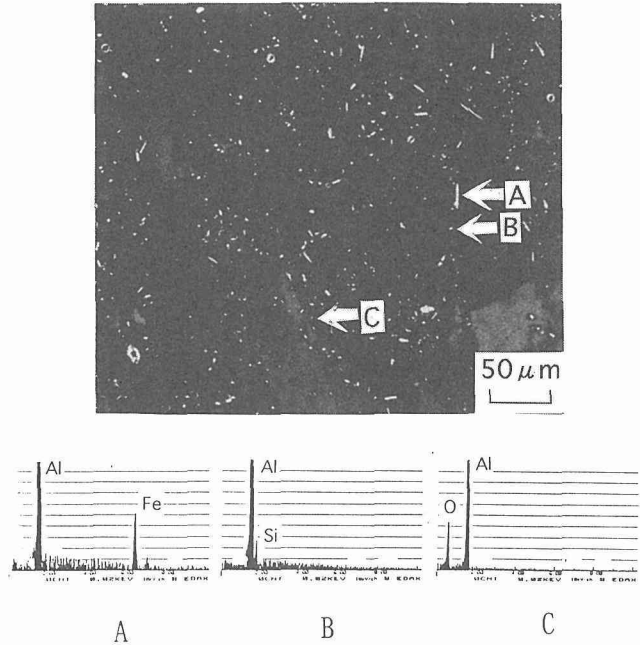


写真 4 Al-0.5vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  試料の固相部の組成像とピークプロフィール

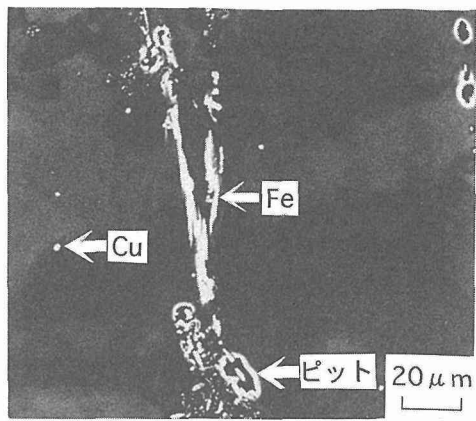


写真 5 Al-0.5vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  試料の凝固先端付近の組成像

3 MA ペレット添加による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子分散 Al 合金の製造

3. 1 目的

溶製法による粒子分散金属基複合材料を製造する場合、溶融金属と粒子との物理的性質、特に濡れ性の改善のため溶融金属に第 3 元素を添加する方法や粒子の表面にメッキを施すこと等が一般に行われてきた。しかし、密度差が極端に大きい場合や粒子径が非常に小さい場合には、分散が困難になる傾向が見られる。そこで、本研究では、遊星ボールミルを用いて微細な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子と Al 粉末をメカニカルアロイング（以下 MA と記す）法によりあらかじめ合金化し、造粒した粒子（以下ペレットと呼ぶ）を Al-4.5mass%Cu 合金溶湯中へ攪拌添加することにより粒子分散材の製造を試

み、このときの粒子の分散状態におよぼす実験条件の影響を検討した。用いた純 Al 粉末と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末は上記 2 のものと同じである。

### 3. 2 MA ペレットの作製方法

MA ペレットは純 Al 粉末と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子をポットに入れ遊星ボールミルを用いて作製した。MA ペレットの製造は、ポットに Al と 5～40mass% $\text{Al}_2\text{O}_3$  となるように調合した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を合わせて 50g 入れ、ボールの直径は 10, 12.7mm の 2 種類を合わせて用いた。ポットは蓋付きの構造とし、蓋に設けたバルブにより粉末、ボールを入れてから Ar ガスで置換した。MA は円盤回転速度  $3.3\text{s}^{-1}$ （ポット回転速度  $3.9\text{s}^{-1}$ ）、合金化時間 1.2ks～9.6ks とした。MA 後、篩により粒度分布を測定した。ペレットの表面を観察すると共に断面を顕微鏡観察した。

Al-4.5mass%Cu 合金溶湯への MA ペレットの添加は、図 5 の装置を用いた。電気炉中の粘土黒鉛るつぽに 1073K で溶解した Al-4.5mass%Cu 合金溶湯中へ、上部から挿入した黒鉛製攪拌子を  $6.67\text{s}^{-1}$  で回転させながら MA で合金化させたペレットを 1～5 vol% 添加した。溶解量は添加ペレットを合わせて 500g とした。その後、溶湯の温度を保持しながら 60～600s 間攪拌後 20φ 金型に casting し、凝固後の粒子の分散状態を顕微鏡で観察した。

### 3. 3 実験結果および考察

遊星ボールミルを用いた MA ペレットの製造では、Al 粉末中に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子が均一に分散した Al 粒子同士が接着し、見掛け上大きなペレットになる造粒現象が見られた。図 6 に純 Al 粉を遊星ボールミルを用いた MA ペレットの篩い分けによる粒子の平均粒径の変化を示す。MA により、

MA 時間が長くなるに従い粒径は増加するが約 1.3mm 一定となる傾向が見られた。Al 粉と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の MA ペレットの平均粒径は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子添加量が増えるに従い減少した。写真 6 に作製した Al-20mass% $\text{Al}_2\text{O}_3$  MA ペレットの外観及び断面の顕微鏡組織を示す。MA ペレットの外観は比較的粒径が揃っていることがわかる。断面の顕微鏡組織は多少層状にはなっているが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子が均一に分散しているのがわかる。

このペレットを Al-4.5mass%Cu 合金溶湯中へ攪拌添加した時、ペレットはスムーズに溶湯中に分散した。その後、攪拌を停止し 20φ の金型に casting した場合、ペレットの分離などは認められなかった。写真 7 に金型に casting した試料の一例を示す。これは 1073K の Al-4.5mass%Cu 合金中に Al-20mass% $\text{Al}_2\text{O}_3$  MA ペレットを攪拌速度  $6.67\text{s}^{-1}$  で 1vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  になるように添加したものである。攪拌時間は 600s である。一部に未溶解のペレットが見られるものの粒子が均一に分散していることが確認できる。しかし、攪拌時間が短い場合や粒子添加量が多い場合はマトリックス中の未溶解のペレットが多く見られた。以上のように本研究の手法を用いることにより微細な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を Al 合金中へ均一に分散できた。これは金属で粒子をコーティングしたことと同じ、濡れ性改善により分散が可能になったものと思われる。

### 3. 4 小括

純 Al 粉末と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子をポットに入れ遊星ボールミルを用いて MA ペレットを作製する事ができた。このペレットを Al-4.5mass%Cu 合金溶湯中へ攪拌添加した時、ペレットはスムーズに溶湯中に分散し、均一に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を分散することができた。しかし攪拌時間が短い場合や粒子添加量

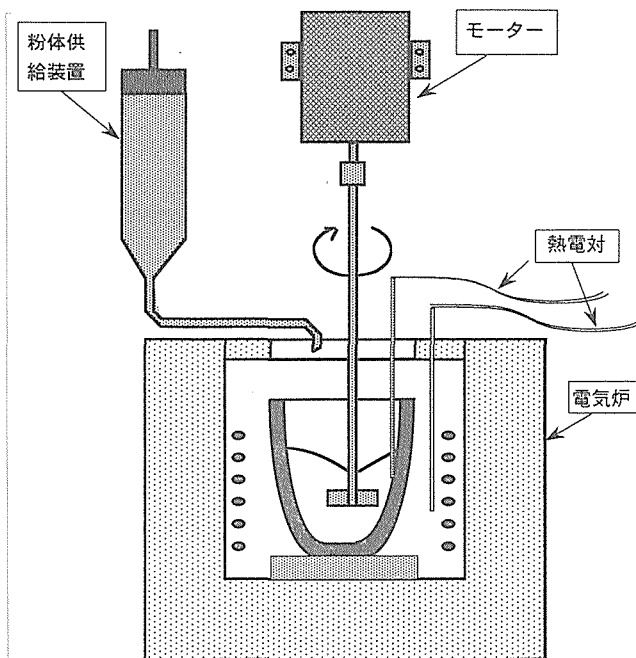


図 5 溶解攪拌炉

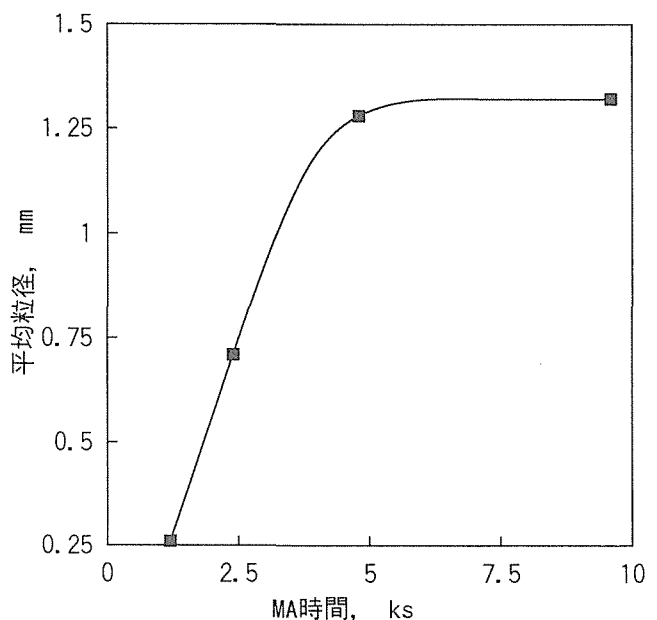
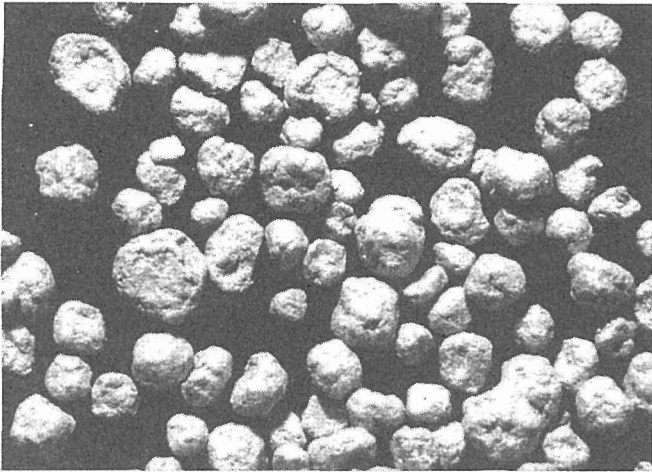
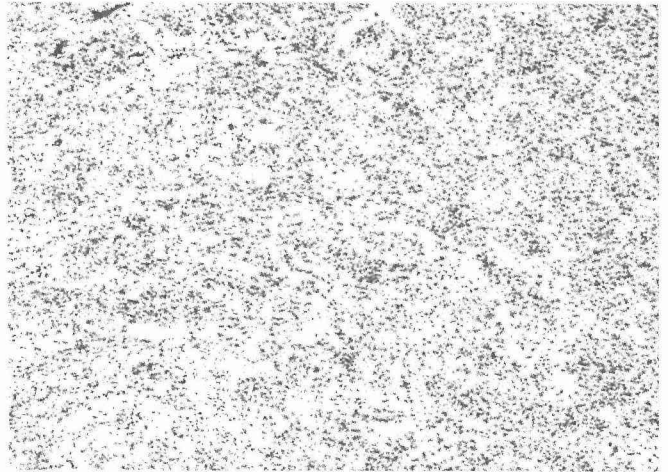


図 6 MA 時間と平均粒径との関係





3mm



200μm

写真6 MAによる Al-20mass%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末のペレット化  
(円盤回転数  $3.3\text{s}^{-1}$ , MA 時間9.6ks)

が多い場合はマトリックス中の未溶解のペレットが多く見られた。

#### 4 可視化モデル実験

##### 4. 1 目的

金属内部で凝固時に粒子がどのように動くかは、金属が不透明なため直接観察できない。そこで、透明有機物質を使うことにより粒子の挙動が直接観察できる。このため、実際の粒子分散材において、粒子が凝固時にどのような挙動をとるか推測することができる。

モデル物質としてはサクシノニトリルを使用した。サクシノニトリルは、界面粗さが金属と似通っており、non-faceted の凝固界面を持つ。よって、デンドライト凝固している界面での粒子の挙動を調べるのに都合が良い。

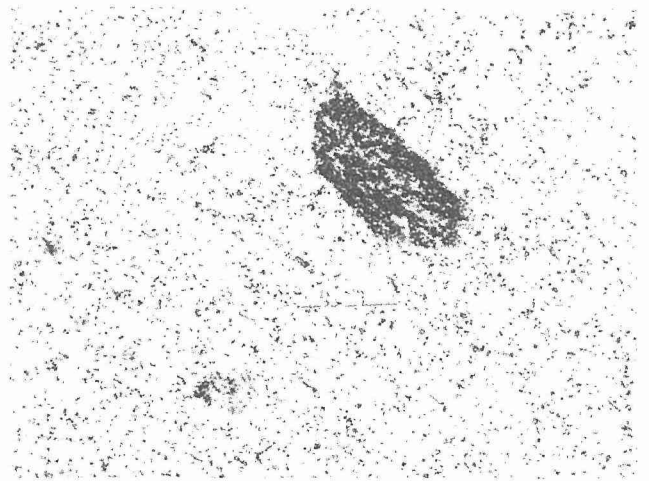
##### 4. 2 実験方法

蒸留したサクシノニトリル3.5g をガラスセルに入れ熱湯で溶解し、平均粒径  $2\mu\text{m}$  のアルミナ粉末(上記2のものと同じ) 0.01g を入れる。これを超音波洗浄器に入れ、攪拌し粒子を均一分散させた。この試料を一方向凝固させる。

図7に装置の概略を示す。ガラスセルの大きさは、 $10\times 10\times 45\text{mm}$  および  $1\times 10\times 45\text{mm}$  である。ここでは、試料は固定された状態で、ヒーターと冷却ブロックが一緒に上昇し一方向凝固を行う仕組みになっている。

##### 4. 3 実験結果および考察

$10\times 10\times 45\text{mm}$  のセルを使って、一方向凝固実験を行った。凝固中は固相部分よりも液相部分の白さが濃く透明度が低かった。このことから今回の条件では、粒子は押し出される確率が高いと推測された。また、表面凝固層にはあまり取り込まれないためか、透明な層ができた。表面のデンドライトの形態と、内部のデンドライトの形態が異なる



200μm

写真7 Al-4.5mass%Cu 合金溶湯へのMA ペレットの添加 (1vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

のではないかと考えられる。

粒子を観察するために  $1\times 10\times 45\text{mm}$  のセルを使って粒子の挙動を観察した。薄型のセルを使うことによりミクロ的な観察をおこなうことができる。

照明のあて方であるが、図7に示すようにセルの前方およびセルの後方からあてた。前方からの光により、固液界面が観察され、後方からの光により、粒子が観察できる。一方からの照明では両方を同時に観察することができない。ヒーターの引上速度は、 $6.6\times 10^{-6}\text{m/s}$  から  $13.3\times 10^{-6}\text{m/s}$  とした。温度勾配は約  $1\text{K/mm}$  である。

写真8に平滑界面での粒子の挙動を示す。ここでは画像を白黒反転した後、画像処理により明るさの補正を行っているため、粒子が黒く大きく写っている。実際は、粒子は



凝集することはほとんど無く、単独で存在しており、写真で見られるよりかなり小さい。右の写真は左の写真の15秒後のものであり、粒子は、界面により取り込まれることなく、界面で押し出されることがわかる。界面に取り込まれるように見える場合もあるが、セルの汚れた部分に引っかかるなどして動かなくなった場合がほとんどである。

写真9はデンドライト状の凝固をした場合の粒子の状態を示したものである。ここでも先程と同じように画像処理

を施してある。

写真ではわかりにくいですが、粒子は界面で取り込まれることなく、2次枝の上に降りたところ他の枝に挟まれるようなかたちになり最終的には、あたかも取り込まれたように見える。観察したかぎりでは、粒子は1次枝の間、すなわち2次枝の先端近傍に偏析しがちであった。

この実験条件の場合のように、固相に取り込まれるより液相中に存在するほうが界面エネルギー的に有利であり、粒子が小さく外力により簡単に移動が可能な場合は、粒子が界面に取り込まれることはまれであり、粒界に偏析すると考えられる。サクシノニトリル-アルミナ系は、アルミニウム-アルミナ系の挙動と似ていると思われる。

#### 4. 4 小括

- 1) 試料の前方および斜め後方から光を当てることにより、固液界面と粒子の両方を観察することができた。
- 2) 直径2  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末は、サクシノニトリル固液界面で極めて取り込まれにくく、押し出され粒界に偏析する。
- 3) セル壁近傍で粒子が無い層が観察されたが、その領域はセル状凝固した部分と考えられる。
- 4) 凝固組織と粉末の偏析が対応することから、凝固組織をコントロールすることにより、粒子の分散状態もコントロールすることが可能となると考えられる。

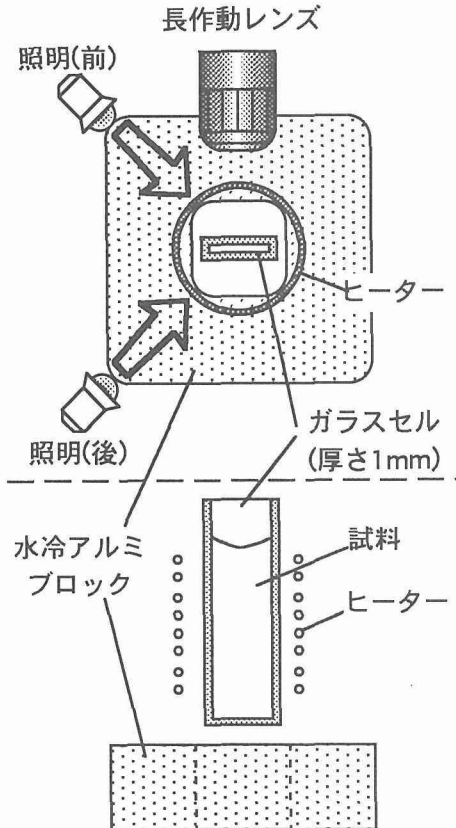


図7 サクシノニトリル-アルミナ粒子の一方向凝固実験装置

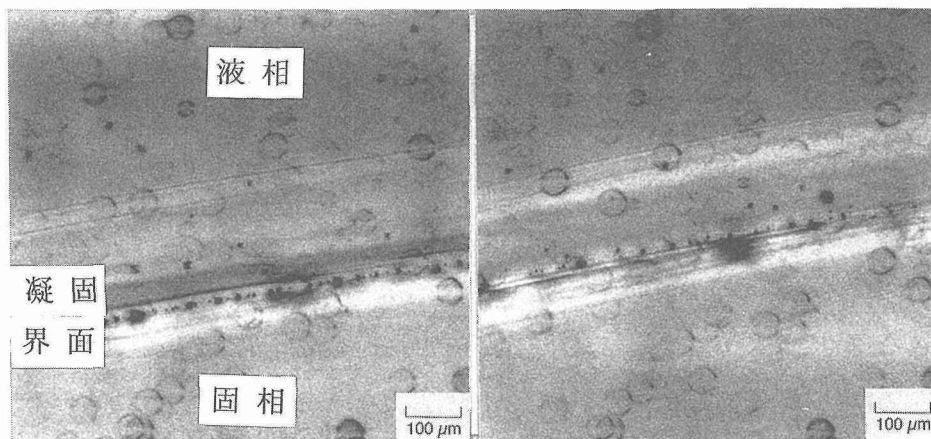


写真8 凝固界面で押し出されるアルミナ粒子

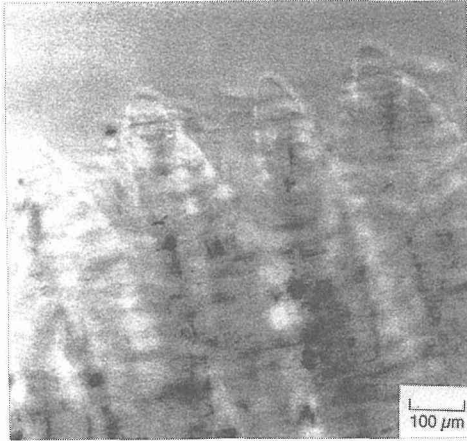


写真9 デンドライト樹枝間に取り込まれたアルミナ粒子

## 5 結言

微細な酸化物粒子を分散させた材料を作製し、一方向凝固させ、凝固界面における粒子の挙動を明らかにすることにより、凝固現象の解明に寄与することを試みた。機械的混合、合金化による粒子分散材の製造および一方向凝固実験、可視化モデル実験について検討した。今後は、マトリックス金属・合金および添加粒子の種類を変えて研究する予定である。

## 参 考 文 献

- 1) W.A. Petersen : Proc. 29th Natl. SAMPE Sympo., (1984), P.791
- 2) 高杉隆幸：金属，1992年1月号，p.79
- 3) J.S. Benjamin : Metall.Trans., 1(1970) 2943
- 4) J.S. Benjamin : UPS-3, 591, 362(1971)
- 5) 河野紀雄，渡辺久藤，武高輝：軽金属，392(1989)，88
- 6) 池野 進，多々静夫：軽金属，61(1987)，419
- 7) F.M. Hosking et al. : J. of Master Sci., 17(1982)，93
- 8) NIKKEI NEW MATERIALS, 6(1989)，32

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Solidification Processing for the Production of Fine Cast Structure Materials, Sato, A., Aragane, G., Osawa, Y. and Takamori, S., MRS Fall Meeting, (1995.11), Boston, USA
- 2) MA ベレット添加による  $Al_2O_3$  粒子分散合金の製造，大澤嘉昭，荒金吾郎，高森 晋，佐藤 彰，日本鋳造工学会第128回全国講演大会 (1996). 5
- 3) Fine Grain Materials made by Solidification Processing, Sato, A., Aragane, G., Osawa, Y. and Takamori, S., Proceedings of MCS-96. (1996.12) Beijing, CHINA.
- 4) Solidification Processing for a Production of Fine Grain Aluminum Alloy Materials, Sato, A., Aragane, G., Osawa, Y. and Takamori, S., TMS Annual Meeting. (1997.2), Orlando, USA.

## 特 許

- 1) 粒子分散材の製造方法，大澤嘉昭，荒金吾郎，高森 晋，佐藤 彰，特願平08-109407，8.4.30

# 先進溶射皮膜の組織・特性評価

二国間型国際共同研究

組織制御研究部

黒田 聖治\*, 福島 孟\*, 平岡 和雄\*

ニューヨーク州立大学

C.C. Berndt, S. Sampath

平成 8 年度

## 要 約

プラズマ溶射、高速ガス炎（HVOF）溶射などの先進溶射プロセスは幅広い材料の厚膜を大面積に形成できるために産業界での応用が各国で活発に進められている。しかし、プロセスの基礎現象や皮膜の組織と特性の評価法などの技術基盤の確立は十分ではなく材料科学的な研究が求められている。溶射プロセスの基礎現象の研究に実績のある当所と皮膜の評価研究に実績のあるニューヨーク州立大学との間で研究者の相互交流を行い、共同研究を実施した。研究の内容は、傾斜組成皮膜のバーナーリグ試験機による熱サイクル特性評価及び高速ガス炎溶射皮膜の残留応力発生機構である。

## 1. 緒 言

プラズマ溶射、高速ガス炎（HVOF）溶射などの先進溶射プロセスは幅広い材料の厚膜を大面積に形成できるために産業界での応用が活発に進められている。しかし、プロセスの基礎現象や皮膜の組織、特性評価などの技術基盤の確立は十分ではなく材料科学的な研究が必要とされている。溶射プロセスの基礎現象の研究に実績のある当所と皮膜の評価研究に実績のあるニューヨーク州立大学との間で研究者の交流を行うと共に傾斜組成皮膜の評価及び溶射皮膜中の残留応力に関する共同研究を行った。

## 2. 研究者の交流

ニューヨーク州立大からは材料工学科・溶射研究センターの Berndt 教授と Sampath 博士が10日間の日程で来日し講演と討論を行った。まず、当所において Berndt 教授が「インフラストラクチャーの溶射皮膜による防食」、Sampath 博士が「溶射における非平衡現象の皮膜組織と摩擦特性に及ぼす影響」の講演を行った。また Berndt 教授は、金属学会平成 9 年度春期大会において「溶射による材料の表面改質」と題する外国人特別講演を行い、米国における溶射研究の現状について報告した。さらに両者は、表面技術協会と溶射協会の合同シンポジウム「溶射皮膜の機械的特性」において「溶射皮膜の破壊過程のアカースティックエミッションによる評価」及び「溶射皮膜の摩擦・磨耗」について講演を行い日本の溶射関係者との交流を深めた。

当所からは 3 名の研究者が渡米し、平岡と福島はそれぞれ

れプラズマ診断、ツインプラズマトーチによる傾斜組成皮膜の形成についてニューヨーク州立大で講演し、ミネソタ州立大で討論を行った。また、当所で開発中の TiC/Mo 系の傾斜組成皮膜の熱サイクル試験をニューヨーク州立大のバーナーリグ装置を用いて行った。黒田は「溶射皮膜の残留応力発生過程と皮膜微視組織」について、GE 社技術研究所、国立アイダホ工学・環境研究所で講演を行い、TAFA 社、Sulzer Metco 社を訪問し耐食溶射技術について調査した。

## 3. TiC/Mo 系溶射皮膜の熱サイクル試験

### 3. 1 背景

宇宙空間で使用する電力源として熱電子発電と熱電発電を組合せた発電システムの研究が進められており、その高効率化の手段として材料組成の傾斜化が注目されている。熱電子発電器の高温集熱部への適用材料として、超高温において優れた耐熱性と高い放射率（熱エネルギー吸収率）を示す TiC 及び熱伝導度が高く熱電子放射性を有する Mo を選定し、約1,700℃と想定される作動温度での安定性や熱サイクル特性について検討を進めている。Mo 基板上に TiC, Mo と TiC の二層及び Mo と TiC から成る傾斜組成の 3 種類の皮膜を作製しバーナーリグ試験によって耐熱サイクル特性を評価する可能性を検討した。

### 3. 2 実験

大気中で図 1 に示すツインプラズマトーチ溶射法によって TiC と Mo から成る傾斜組成皮膜の形成を行った。傾斜皮膜形成に先だって、一台のトーチで両溶射材の付着率を求め、それを基に混合割合の異なる複合皮膜の形成を試みた結果、両溶射材が設定割合でかつ、良く混合した皮膜が得られることがわかった。この知見を基に、基板（Mo）

\*現在：フロンティア構造材料研究センター 構造体化ステーション

上に Mo から TiC へと組成が連続的に変化するよう、粒径 10~44  $\mu\text{m}$  の両溶射材料をそれぞれのトーチから独立に溶射制御しつつ成膜を行った。また、比較のために TiC 単層の皮膜、TiC と Mo を二層溶射した皮膜試料も作製した。得られた皮膜は、基板側の Mo から皮膜表面の TiC へとほぼ連続した傾斜組成皮膜が得られた。

得られた試料を直径10mm の円盤に切り出し、ニューヨーク州立大で試作された酸素アセチレン炎バーナーリグによる熱サイクル試験に供した。写真1 にバーナーリグによる試料の加熱状況を示す。加熱・冷却は、70~1200℃を5回繰り返した。測温は、皮膜表面は放射温度計、基板裏面はR熱電対で行った。

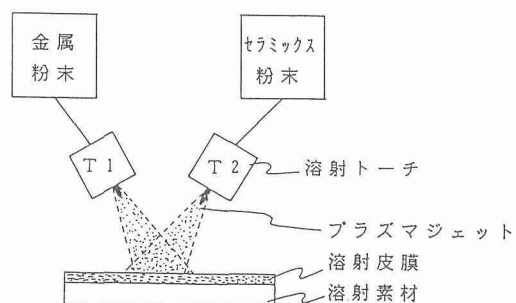


図1 ツインプラズマトーチによる傾斜組成皮膜形成法

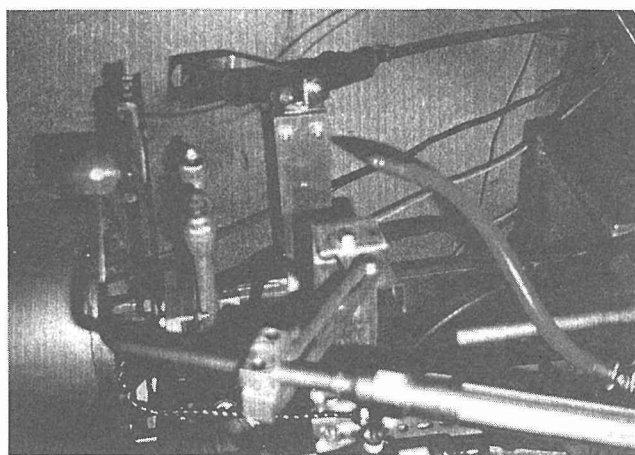


写真1 バーナーリグ試験の外観

### 3. 3 結果

図2 に熱サイクル試験の温度サイクルを示す。熱サイクル試験後、いずれの皮膜も表面及び内部に巨視的な割れは認められなかったが、Mo 基板と皮膜間で剥離がかなり進行していた。加熱サイクルの1回目の曲線に2回目以降には見られない変化が認められることから、熱サイクルのごく初期にはく離が生じたものと推測される。

試験後の皮膜表面についてX線回折とSEM観察を、断面についてはSEM観察を行った。写真2に示したごとく、TiC皮膜表面には溶射のままに比べて緻密な厚さが10  $\mu\text{m}$

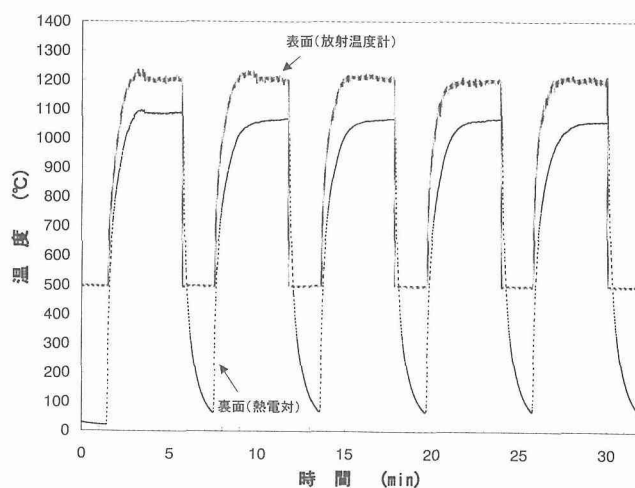


図2 バーナーリグ試験における試料表面と裏面の温度サイクル

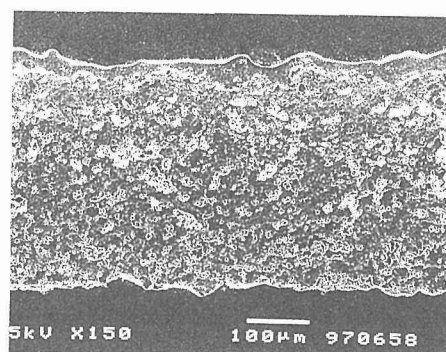


写真2 バーナーリグ試験後のTiC皮膜断面のSEM像

程度の層がSEM観察により認められ、 $\text{TiO}_2$ であることがX線回折により確認された。また、TiCとMo二層皮膜において、TiCとMo境界の多くの部分に両者が反応した $\text{Mo}_2\text{C}$ と思われる生成物が認められた。

### 3. 4 小結

この皮膜の本来の使用環境は真空中であり、大気中でバーナーリグ試験を行うことには酸化等の問題がある。しかし、真空中でバーナーリグに対応するような熱負荷条件で熱サイクル試験を行うのは容易ではない。試験片断面の観察によればTiC溶射皮膜中の表面に緻密な酸化膜が形成されて、内部の酸化はほとんど進行していないこと、また、はく離が熱サイクルのごく初期に始まっていることから、今回の実験における皮膜のはく離の原因が酸化によるものとは考えにくい。これまでの真空中の均熱炉や太陽炉による耐熱試験では今回の試験で観察されたようなはく離形態は観察されておらず、本試験におけるはく離原因について検討が必要である。

4. 高速ガス炎溶射皮膜の残留応力発生過程

4. 1 背景

高速ガス炎（High Velocity Oxy-Fuel：以下 HVOF と略する）溶射は、図 3 に示すように筒状の燃焼室に大量の燃料と酸素を送り込んで燃焼させることによって超音速で温度が3000℃程度の高温ガス流を発生させ、これに溶射材料を粉末として供給する。その結果、基板までの飛行中に溶射粒子は400m/s 以上の高速に加速されるが、熱源の温度がプラズマ溶射に比べて低いために加熱度が少ない<sup>1)</sup>。そのために他の大気中溶射技術と比較すると酸化の少ない緻密な皮膜の作製が可能のために WC-Co などのサーメット系の硬質皮膜を溶射する工業的に重要なプロセスに成りつつある<sup>2,3)</sup>。このような皮膜の特長に着目して、耐食性の皮膜形成法としても近年研究され始めている<sup>4)</sup>。溶射皮膜の残留応力は、皮膜の密着強度、耐食性や耐熱衝撃性のような性能に影響を与える重要な因子であり、形成できる皮膜の最大厚さを制限する場合もある<sup>5-7)</sup>。当所では溶射中に基板の曲率をその場測定することにより、応力発生メカニズムを明瞭にする計測器を開発し<sup>8-11)</sup>、これまでに主として大気中プラズマ溶射法（Atmospheric Plasma Spray: 以下 APS と略す）に適用してきた。Gill らも同様の原理に基づいて減圧プラズマ溶射法（Low Pressure Plasma Spray: 以下 LPPS と略す）に適用可能な装置を開発した。これらの実験手法と計算機シミュレーションを組み合わせることによって溶射皮膜の成膜中の内部応力の変化を計算し、残留応力の厚さ方向分布を得ることが可能である<sup>12)</sup>。プラズマ溶射では、溶射直後の皮膜最表層には常に引張り応力が生じている。これは下地である基板によって溶射粒子の熱収縮が拘束されるためで、この応力は急冷応力と呼ばれる。しかし、皮膜の熱膨張係数が基板より小さく溶射後の冷却過程に生じる応力が急冷応力より大きくなるような場合には、最終的な残留応力が圧縮応力となる。これはセラミックスを溶射する場合にはよくみられる。セラミック溶射粒子は、急冷によってミクロクラックが発生し、応力が解放されるために急冷応力の値は非常に小さく、また一般に熱膨張係数は基板の金属よりも小さいからである<sup>9,10)</sup>。

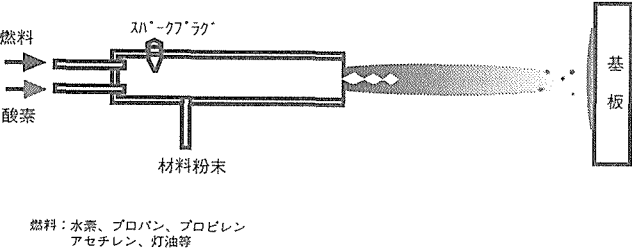


図3 高速ガス炎（HVOF）溶射装置の原理図

HVOF 溶射では WC-Co のようなサーメット材料の厚膜を作製することが可能であり、その理由の一つとして高速溶射粒子の衝撃によって圧縮応力が導入されるためであると言われている。しかし、これまでの報告は溶射後の残留応力の測定だけで、本当に粒子の衝突によって圧縮応力が導入されているのかは明らかにされていない。例えば、Knight と Smith は溶射前と後のバネ鋼基板の曲率変化を測定した<sup>13)</sup>。これは Almen 試験というショットピーニングの強度を評価する工業的手法に準じている。2 種類の HVOF 法によって WC-Co と Ni-Cr 粉末を溶射した結果、WC-Co 皮膜を溶射した時に皮膜中の圧縮応力を示す曲率変化が測定された。しかし、ショットピーニングに比べて溶射は複雑なプロセスであり、後述するようにこれがどのようなメカニズムによるのかは明らかにできない。また、X線残留応力測定法や機械的弛緩法による残留応力測定法も応力発生機構を検討するには不十分である。

そこで、本研究では溶射中に曲率をその場測定する方法を HVOF 溶射に適用し、その応力発生機構をプラズマ溶射法と比較しつつ検討する。

4. 2 材料及び実験方法

表 1 の条件で、SUS316L、ハステロイ C 及び WC-12%Co 粉末を JP-5000（TAFA 社）ガンにより溶射した。比較のために、ハステロイ C 及び WC-12%Co 粉末を SG-100（Miller Thermal 社）ガンによって表 2 の条件にて大気中でプラズマ溶射した。また SUS316L ステンレス鋼を基板として用いた。

図 4 に溶射中における基板の曲率を測定する装置図を示

表 1 高速ガス炎(HVOF)溶射条件

粉末材料	SUS316L	ハステロイC	WC-12%Co(A)	WC-12%Co(B)
製造者及び製品名	SHOWA-DENKO MA31	TAFA 1268F	TAFA 1342V	TAFA 1342V
粒径 (μm)	74-10	63-22	45-10	45-10
酸素流量 (l/min)	861	861	896	943
燃料流量 (l/min)	0.378	0.378	0.322	0.378
等価酸素・燃料比	0.822	0.822	0.673	0.750
バレル長 (mm)	102	102	203	203
ガン横行速度 (mm/s)	700	700	700	700
溶射距離 (mm)	380	380	380	380
粉末供給ガス	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
粉末供給量 (g/min)	70	60	78	78
膜厚 (mm)	0.156	0.124	0.084	0.095
熱膨張計数	19	13	6	6
20-400℃ (10 <sup>-6</sup> /K)				

表 2 大気中プラズマ溶射 (APS) 条件

粉末	ハステロイC	WC-12%Co
プラズマガス、流量 (l/min)	Ar, 45	Ar, 45
アーク電流 (A)、電圧 (V)	700, 30	700, 30
粉末供給ガス	Ar	Ar
粉末供給量 (g/min)	8	11
溶射距離 (mm)	100	100
膜厚 (mm)	0.156	0.194

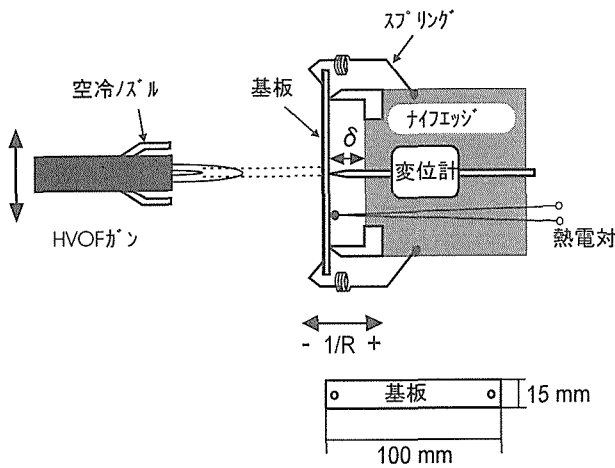


図4 溶射中の基板曲率測定装置の原理

す<sup>8)</sup>。基板 (2t×15×100mm) は、バネによって一對のナイフエッジ上に固定され、その裏面中央付近の変位を分解能 1 μm の変位計によって測定した。基板温度は K 熱電対をスポット溶接して測定した。この計測器は、熱膨張による変位測定誤差を最小にするためナイフエッジの先端とスプリングを除いて水冷銅の箱に納められている。図5に HVOF ガンのスキャンパターンを示す。11回の往復蛇行後、再びその経路を戻るのが 1 サイクルとする。その内、基板に溶射が効率的に行われるのは中心の 3 パスである。実験では基板を 5 サイクル予熱し、続けて粉末を送給し 5 サイクル溶射した。ガンの水平移動速度は 700 mm/sec とし、試料の冷却にはガンにとりつけたノズルから圧縮空気を吹き付けた。

溶射中の曲率 (1/R) の変化を連続的に測定し、その皮膜厚さ (h<sub>d</sub>) に対する変化の割合を計算することによって、溶射中に発生する膜中の平均面内応力を (1) 式によって求めた。

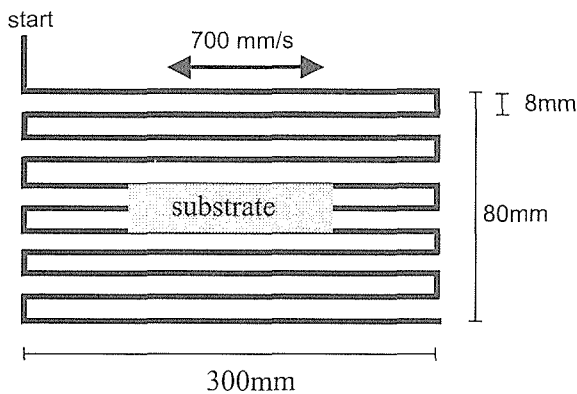


図5 HVOF ガンの走査パターン

$$\sigma_d(T_s) = \frac{E_s(T_s) h_s^2}{6(1-\nu)} \frac{\partial}{\partial h_d} \left( \frac{1}{R} \right) \quad (1)$$

式中の  $T_s$ ,  $E_s$ ,  $h_s$ ,  $\nu$  はそれぞれ基板の温度、ヤング率、ポアソン比である<sup>10)</sup>。計算においては  $\nu=0.3$  とし、ヤング率は温度依存性を考慮した値を用いた。また、曲率は皮膜側が凸になる方を負と定義したので、負曲率は基板上に溶射された皮膜に圧縮応力が働いていることを意味する。基板は、アルミナグリットによりブラストした後、超音波洗浄し、ブラスト処理によって生じる残留応力を除去するために 900℃ で約 1 時間、真空中で熱処理をしてから実験に供した。

皮膜組織は断面を研磨後、光学顕微鏡によって観察した。また、鏡面研磨したステンレス鋼の上に少量の粒子を溶射し、SEM 観察することによって溶射粒子の状態を考察した。また、断面の微小硬度分布測定を行った。

#### 4. 3 結果及び考察

HVOF 炎による基板の加熱と基板に加わる力を調べるために、前処理をしていない基板を曲率計測器に装着し HVOF ガンによって加熱し、その影響を調べた。図6に 5 サイクルの加熱中における曲率と温度の変化を示した。温度信号にはロボットから発生したと思われる電氣的なノイズが重畳されており、これを必要な情報を失わずに完全に除去することは不可能であった。つぎに、曲率の信号ではそれぞれのサイクルでは、HVOF ガンが繰り返し基板前面を往復する度に、ジェットから受ける力によって基板は周期的に弾性的にたわんだ。また、5 サイクルの周期の間に曲率は徐々に負の方向に変化していることがわかる。この曲率変化は、基板の切断や加工時に生じた残留応力が解放されるためである。この曲率の熱ドリフトを取り除くために、試験片をサンドブラスト後、熱処理をして加工による残留応力を除去した。

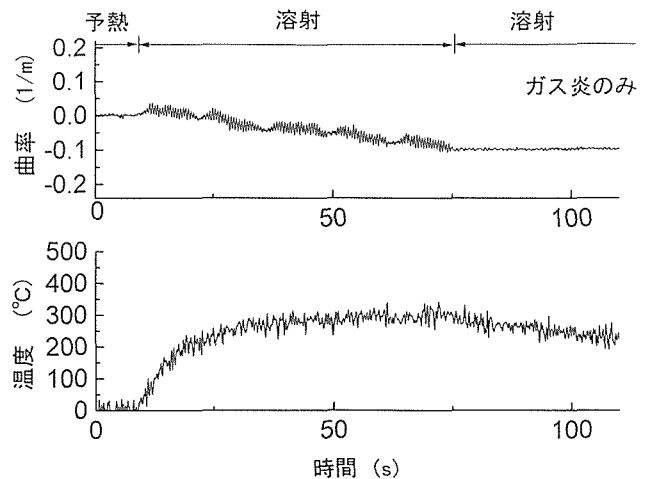


図6 HVOF フレームによる加熱時の基板曲率と温度の変化



図7は、SUS316L粉末をSUS316L基板上にHVOF溶射したときの曲率と温度の時間変化である。基板をガス炎により約400℃に予熱している間は、曲率曲線は周期的な小振幅の振動があるものの、平均値ははじめの値から変化しない。その後、粉末供給を開始するためにガンをスキャンパターンの始点で一時止めたため、溶射直前に僅かに温度は下降する。そして、粉末を供給して溶射を開始し、HVOFガンが基板表面を通過すると同時に曲率は大きく負の方向に変化した。これは、ガンに対して皮膜表面が凸に変形したことを示している。その後、成膜中の5サイクルでは曲率は各サイクル毎に一定量ずつ変化し、さらに冷却過程においては、ほとんど変化していないことがわかる。冷却過程で曲率が変化しないのは、基板と皮膜とが同じ材料であるために熱膨張率が一致していることによる。また、成膜中の各サイクルに観測される曲率の下向きのスパイク状の変化は、粒子が基板に衝突しているHVOFガンの3回の往復(図5参照)において生じている。この原因は、高温の溶射粒子が皮膜最表層に堆積し、その保有熱量によって厚さ方向に一時的に温度勾配が生じるためと考えられる。最後に、図中に直線で示した平均的な曲率変化率と皮膜厚さから求めた曲率の膜厚に対する平均的变化率を(1)式に代入した結果、溶射中に発生する応力は250MPaの圧縮と求められた。

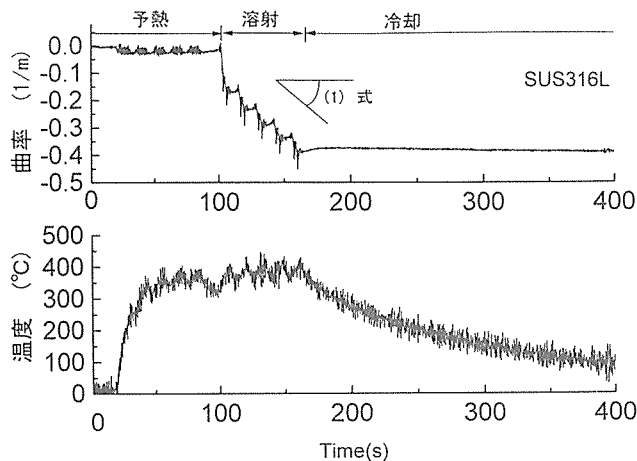


図7 SUS316LをHVOF溶射時の基板曲率と温度の変化

図8は、ハステロイCをSUS316L基板上にHVOF溶射したときの曲率と温度変化である。溶射開始から成膜中の曲率変化は図7のSUS316Lを溶射した際の挙動と類似している。しかし、溶射後の冷却過程では曲率が負に変化していく。これは、皮膜材料の熱膨張係数が基板よりも小さいために、冷却中にさらに皮膜中に圧縮応力が発生するためである。

プロセスによる違いを比較するため、同じハステロイC粉末を大気中プラズマ溶射したときの曲率と温度変化を図9に示す。特筆すべき点は、曲率が溶射開始時に負の方向

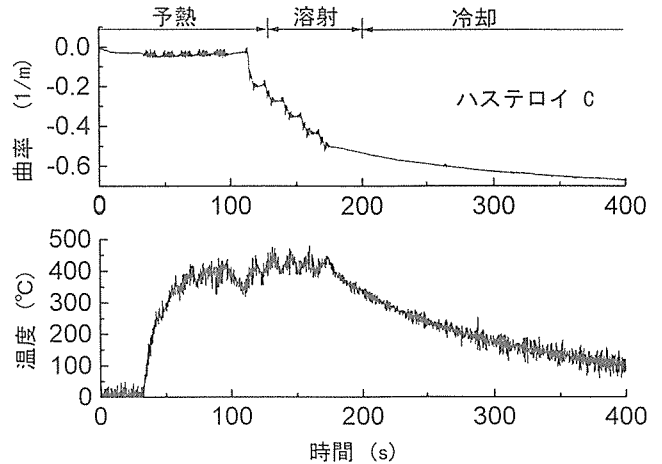


図8 ハステロイCをHVOF溶射時の基板曲率と温度の変化

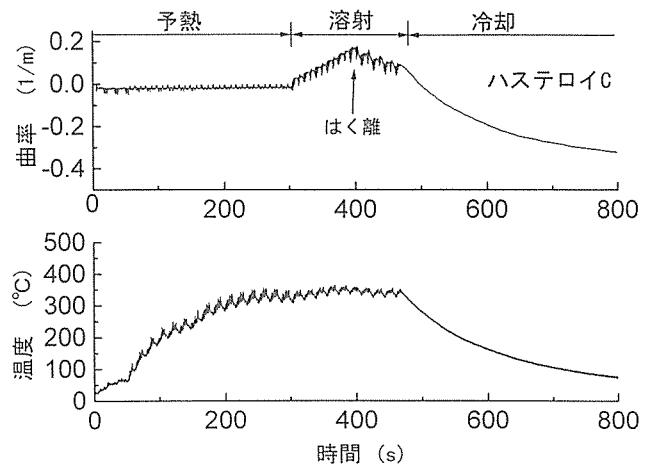


図9 ハステロイCをプラズマ溶射時の基板曲率と温度の変化

には変化せず、逆に約400秒まで正の方向に線形に増加し、その後曲率が減少を始めることである。曲率が線形に増加している状態では、皮膜に引張りの急冷応力が働いていることを示している。そして、曲率が途中( $t=400$ s)から減少したのは皮膜の一部が基板からはく離したため、溶射後の光学顕微鏡による断面観察で皮膜と基板の界面に亀裂が確認された。また、溶射後の冷却中に曲率が負の方向へ変化することは、HVOF溶射の場合と同様にハステロイCとSUS316Lとの熱膨張係数の違いのためである。プラズマ溶射によっても最終的な残留応力が圧縮になったが、そこに至るメカニズムは図8に示したHVOF法と明らかに異なっていることに注意する必要がある。X線応力測定法や機械的弛緩法のように、成膜後の試料を測定する方法からはこうした情報は得られない。

図10と図11はWC-Co粉末を異なるHVOF溶射条件(A)及び(B)で溶射したときの曲率と温度変化である。燃料及び酸素の流量が条件(B)の方が大きいため、より速度の高い粒子が溶射されているものと推測される<sup>1)</sup>。また、溶射中

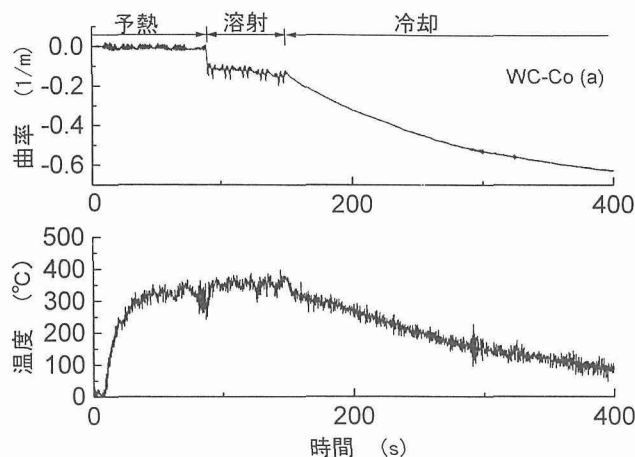


図10 WC-12%Coを条件(A)でHVOF溶射時の基板曲率と温度の変化

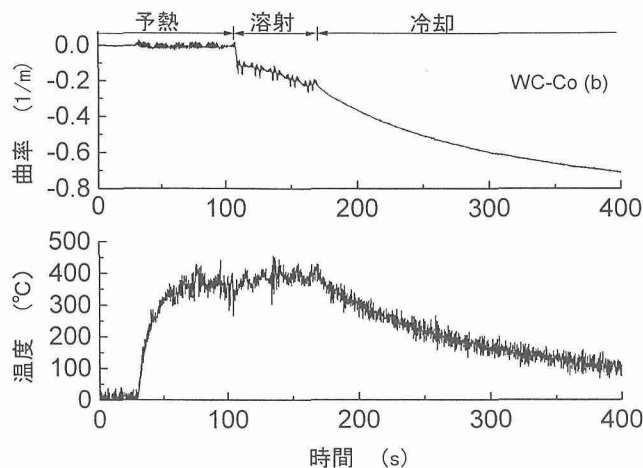


図11 WC-12%Coを条件(B)でHVOF溶射時の基板曲率と温度の変化

の基板温度も条件(B)の方が条件(A)より若干高くなった。両条件ともに溶射開始時に急激な曲率変化がみられ、その後の1, 2サイクルではほとんど変化せず、その後徐々に変化していった。この曲率挙動の理由は今のところ明らかではない。溶射条件の差異は得られた皮膜厚さにも反映され、条件(A)では $h_d=0.084\text{mm}$ 、条件(B)では $0.095\text{mm}$ であった。これらの値から成膜中の応力値を(1)式により求めると条件(A)では $\sigma=-80\text{MPa}$ 、条件(B)では $-220\text{MPa}$ であった。また、両図からどちらの条件でも溶射後の冷却中の曲率変化が非常に大きいことがわかる。すなわち、WC-CoとSUS基板の組み合わせでは熱膨張率の違いから生じる応力が残留応力の最も支配的な因子であることを示している。

図12はWC-CoをSUS316L基板上に溶射した試験片の断面を研磨し、ピッカース微小硬度計によって基板の表面から内部にかけての硬さ分布を測定した結果である。APS法によって作製した試験片では、基板内部の硬度が変化していないことがわかる。それに対しHVOF溶射した試験

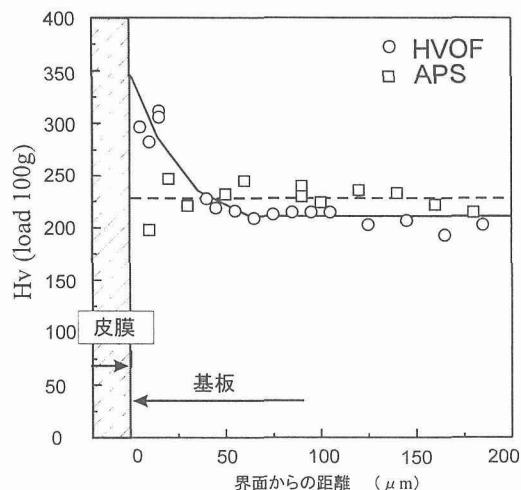


図12 WC-12%Coを溶射した基板内部の微小硬度分布

片では、皮膜と基板界面層付近にて硬度上昇が確認できる。またWC-Co皮膜の硬さはAPS法では $H_v=700$ でありHVOF法では $1500$ であった。

写真3(a)は、HVOF法により作製したハステロイC皮膜断面の光学顕微鏡写真であり、(b1-4)は研磨してあるSUS基板上にハステロイC粒子を溶射したSEM像写真である。写真4は同じ材料をAPS法で作製した皮膜で、(a)が断面写真、(b)は粒子のSEM写真である。まず、粒子のSEM写真を比較すると、APS法では粒子の多くが扁平で衝突前に熔融状態であったことを想像させるのに対し、HVOF法の粒子の多くは厚かったり、鋭くでこぼこしており、衝突前の溶融が不完全であったことを示唆している。皮膜の断面組織からも、APS法では皮膜が薄い粒子が積層したいわゆるラメラ状の組織から形成されているのに対し、HVOF法では大きな厚みを持った塊状の粒子より形成されていることが確認できる。

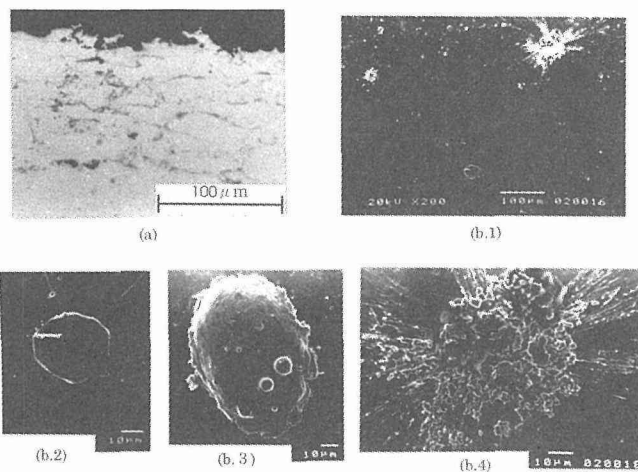


写真3 ハステロイCのHVOF溶射：(a)皮膜断面の光学顕微鏡像、(b1-4)平滑基板上の溶射粒子のSEM像

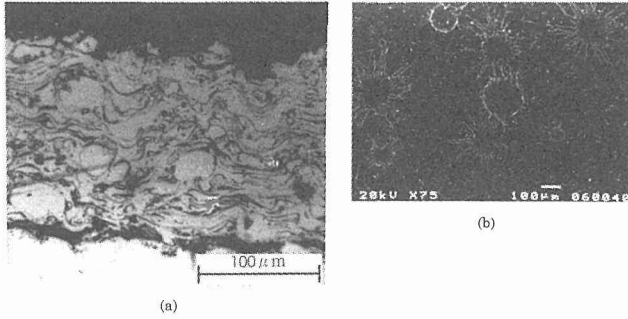


写真4 ハステロイ C の大気中プラズマ溶射：  
(a) 皮膜断面の光学顕微鏡像，(b) 平滑  
基板上的溶射粒子の SEM 像

以上の実験で測定された応力値を図13にまとめた。図中の応力値は溶射過程での粒子の積層によって生じる応力値であり，残留応力の値ではない。応力値はハステロイ C を HVOF 溶射した場合に400MPa 以上の圧縮応力を示している。しかし WC-12%Co の溶射材の場合では溶射条件によっても大きく変化した。プラズマ溶射した時は，ハステロイ C と WC-12%Co の両方ともが引張り応力で，特に WC-12%Co の引張り応力の値が大きく，厚い皮膜を作製する事が困難であることを示している。

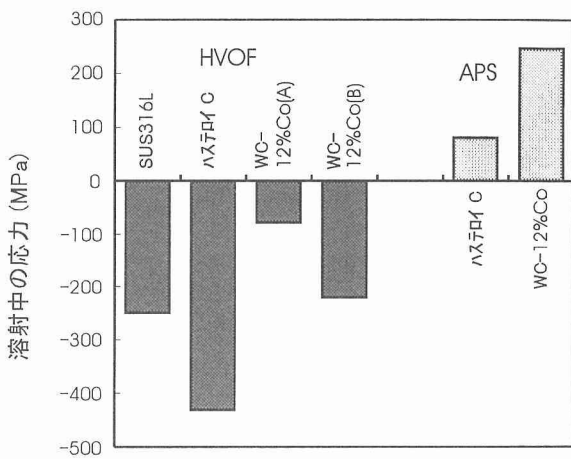


図13 HVOF 及びプラズマ溶射中に発生する応力の値

#### 4. 4 小括

現段階では限られた範囲の溶射条件での実験しか行っていないが，HVOF 溶射では溶射中の圧縮応力の導入を確認できた。基板の曲率変化と膜厚から求めた圧縮応力のレベルは70～400MPa の範囲であった。種々の結果を総合すると，HVOF 法での圧縮応力導入のメカニズムは不完全に溶融している粒子が高い速度で基板や皮膜表面に衝突し，相手を塑性変形させることによるピーニング効果であると考えられる。発生する応力に影響すると考えられる溶射粒子の温度と速度は，HVOF 溶射ガンの燃料と酸素供給量に

よってかなり広範囲に制御可能なため，今後，より体系的な応力測定実験をする必要がある<sup>1,14)</sup>。

#### 5. ま と め

ニューヨーク州立大学と共同研究を行い，研究者が双方の研究サイトを訪問して講演・討論を行った。TiC/Mo 系溶射皮膜の耐熱サイクル試験をバーナリーグ試験器によって行い，若干の知見を得た。高速ガス炎溶射法における残留応力発生メカニズムを基板曲率を溶射中にその場測定する方法によって明らかにした。今回の交流の成果を基に今後も研究協力を進める予定である。

#### 6. 謝 辞

HVOF 溶射による実験では，プラズマ技研工業の深沼博隆，平良進，西山由紀子，集隆行の各氏に大変お世話になった。また，東京理科大・大学院生の田代安彦氏にも熱心に協力頂いた。これらの方々の御厚意と協力に心から感謝します。

#### 参 考 文 献

- 1) Swank, W.D., J.R. Fincke, D.C. Haggard, G. Irons and R. Bullock, Proc. 7th Nat. Thermal Spray Conf., p.319-24, Boston, June 1994.
- 2) Thorpe, M.L. and H.J. Richter, J. Thermal Spray Technol., 1(1992), 161-70.
- 3) Pawlowski, L., "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings," Wiley(1995).
- 4) Krepski, R.P., "Thermal Spray Coating Applications in the Chemical Process Industries," NACE International(1993).
- 5) Clyne, T.W. and S.C. Gill, J. Thermal Spray Technol., 5(1996), 401-18.
- 6) Mullen, R.L., G. McDonald, R.C. Hendricks and M.M. Hofle, Ceramic Eng. Sci. Proc., 4(1983), 810-18.
- 7) Kingswell, R., K.T. Scott, D.T. Gawne, Proc. 1st Int. Conf. on Plasma Surface Eng., p.695-702, Garmisch-Partenkirchen, 1989.
- 8) Kuroda, S., T. Fukushima and S. Kitahara, Thin Solid Films, 164(1988), 157-63.
- 9) Kuroda, S., T. Fukushima and S. Kitahara, J. Vac. Sci. Technol., 41(1990), 1297-99.
- 10) Kuroda, S. and T. W. Clyne, Thin Solid Films, 200(1991), 49-66.
- 11) Kuroda, S., T. Fukushima and S. Kitahara, J. Thermal Spray Technol., 1(1992), 325-32.
- 12) Gill, S.C. and T.W. Clyne, Thin Solid Films, 250(1994), 172-80.
- 13) Knight, R. and R.W. Smith, Proc. 6th Nat. Thermal Spray Conf., p.607-12, Anaheim, June 1993.
- 14) Voggenreiter, H., Huber, H., Beyer, S., and Spies, H.-J., Proc. 8th Nat. Thermal Spray Conf., p.303-308, Houston, September 1995.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 皮膜形成現象, 黒田聖治, 溶接学会 (東京) 1997.4.
- 2) 高速ガス炎溶射における残留応力発生過程の測定, 田代安彦, 黒田聖治, 湯本久美, 平良進, 深沼博隆, 金属学会 (東京) 1997.3.
- 3) 溶射皮膜の残留応力発生過程の測定とモデリング, 黒田聖治, 田代安彦, 福島孟, 溶接学会 (東京) 1997.4.
- 4) Surface Modification by Thermal Spray Processes, C.C. Berndt, 金属学会 (東京) 外国人特別講演1997.3.
- 5) Acoustic Emission Studies for Crack Assessment of Thermal Spray Materials, C.C.Berndt, 表面技術協会・溶射協

会シンポジウム「溶射皮膜の機械的特性」(東京) 1997.3.

- 6) Friction and Wear Studies on Thermal Spray Coatings, S.Sampath, 表面技術協会・溶射協会シンポジウム「溶射皮膜の機械的特性」(東京) 1997.3.

(誌上)

- 1) Measurement and Modeling of Stress Development during Fabrication of FGM Coatings by Thermal Spray, S. Kuroda, Y.Tashiro, T.Fukusihma, to be published in the Proc. 1996 FGM Symp., Tsukuba, Oct., 1996.
- 2) Measurement of Stress Development in HVOF Thermal Spray, S.Kuroda, Y.Tashiro, H.Yumoto, S. Taira, H. Fukanuma, to be published in the Proc. 1997 United Thermal Spray Conf., Indianapolis, Sept., 1997.

# 過冷凝固とシーディングによる準安定材料の創製に関する研究

経常研究

組織制御研究部

塚本 進\*, 入江宏定\*\*

計算材料研究部

原田広史\*\*\*

平成5年度～平成8年度

## 要 約

本研究では、電子ビーム急速凝固法及びレビテーション溶融法を用いて、過冷及び急冷凝固時の相選択過程を明らかにすると共に、相選択制御の可能性を探索することを目的とした。まず、平衡凝固相の異なる2種類のステンレス鋼間で電子ビーム急冷凝固処理を行い、液相周辺に存在する固相の構造が相選択に及ぼす影響について検討した。その結果、液相周辺に準安定相と同じ構造を持つ物質を配置し、ここから準安定相をエピタキシャルに成長させることにより、比較的小さな冷却速度のもとでも準安定相凝固が可能となることを示した。次に、レビテーション溶融法を用いて、種々のNi-Cr合金並びにステンレス鋼の過冷度と相選択の関係性を調べた。その結果、無容器凝固法においては、過冷凝固時の相選択に対して核生成が最も支配的となることを明らかにした。さらに、レビテーションコイル内で過冷却状態にある液相に対して、準安定相と同等の構造を持つ超微粒子を用いてシーディングを行うことにより、準安定相で凝固させることができ、相選択制御の可能性を示した。

## 1 緒言

材料を大過冷却状態から急速凝固すると、非平衡相や種々の準安定相が形成され、これを利用した新機能材料の創製が試みられてきている。過冷却状態から凝固する際の相選択、すなわち安定相もしくは種々の準安定相のいずれで凝固するかは、主に過冷度と核生成並びに結晶成長により決定されるといわれている。本研究では、組成を変えることにより、BCC構造のフェライト相からFCC構造を持つオーステナイト相へと、比較的容易に初晶凝固相を変えることができるNi-Cr系及びFe-Cr-Ni系合金を主に用いて、凝固時の相選択に及ぼす諸因子の影響を調べた。さらに、核生成過程の制御により、準安定相凝固を促進する手法を提案し、その可能性を探索した。

これまでに、多くの合金系で過冷凝固による準安定相の形成が報告されている。Fe-Ni系では<sup>1,2)</sup>、R.E. Cechがドロップチューブ法と類似した手法で準安定フェライト相の形成を確認して以来<sup>3)</sup>、種々のアトマイズ法<sup>4,5)</sup>、ガラススラグ法<sup>6,7)</sup>等で同様な結果が報告されている。注目すべき点は、これらがいずれも周囲に核生成サイトが存在しにくい無容器凝固法で達成されている点にある。

Fe-Cr-Ni系合金では<sup>2)</sup>、主にステンレス鋼を用いて多く

の研究成果が報告されている。高エネルギービームを用いた急速溶融凝固法では、フェライト相で初晶凝固する組成において準安定なオーステナイト相の形成が報告されている<sup>8-12)</sup>。一方、円心噴霧法<sup>13,14)</sup>、ガラススラグ法<sup>15)</sup>、ドロップチューブ法<sup>16)</sup>、レビテーション溶融法<sup>17-21)</sup>等の無容器凝固法では、これとは逆に、オーステナイト相で平衡凝固する組成において、準安定なフェライト相の形成が報告されている。

以上のように、過冷凝固時に形成される準安定相は用いるプロセスによりその種類が異なり、無容器凝固法では準安定フェライト相が形成されるのに対し、高エネルギービーム急速凝固法等では準安定オーステナイト相の形成が報告されている。これは、液相周辺に核生成サイトとなりうる物質が存在するか否かにより、相選択過程が異なるためと考えられるが、その過程は必ずしも明らかにされていない。そこで本研究では、相選択の過程を明らかにするために、まず電子ビーム急速溶融凝固法を用いて、周辺に存在する固相の影響を調べた。次に、レビテーション溶融法により、各種Ni-Cr合金及びステンレス鋼の過冷度と凝固相の関係を調べ、これらを核生成、結晶成長理論により考察した。さらに、過冷却上にある液相に準安定相と同等の構造を持った微粉末でシーディングを行い、凝固時の相選択の制御を試みた。

\* 現在構造化ステーション

\*\* 現在力学特性研究部

\*\*\* 現在第3グループ

2 実験方法

2. 1 電子ビーム急速凝固法

高エネルギービームを用いた急凝固処理部では、溶融池周辺に存在する固相から安定相がエピタキシャルに成長するため、非常に大きな冷却速度が達成されたときにのみ準安定相の核生成並びに成長が起こる。これに対し、溶融池周辺に準安定相と同等の構造を有した固相が存在し、ここから準安定相がエピタキシャルに成長すれば、より容易に準安定相凝固が促進できると予想される<sup>23)</sup>。このような観点から、本研究では $\delta$ フェライト相及び $\gamma$ オーステナイト相で初晶凝固する2種類のステンレス鋼の間で電子ビーム表面溶融を試み、この時の凝固組織を観察することにより、凝固モードに及ぼす核生成の影響を調べた。

表1に本研究で用いた4種類のステンレス鋼の化学組成を示す。一般にステンレス鋼は、Cr当量とNi当量<sup>23,24)</sup>の比により平衡凝固相が決定され、これが大きくなるにしたがい、オーステナイト単相凝固（Aモード）から、オーステナイト初晶+2相凝固（AFモード）、フェライト初晶+2相凝固（FAモード）、フェライト単相凝固（Fモード）へと変化する<sup>25,26)</sup>。このため、次式によりCr等量及びNi等量を算出し、表中に示した。

$$Cr_{eq} = [Cr] + [Mo] + 1.5 [Si] + 0.5 [Nb] \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = [Ni] + 30 [C] + 0.5 [Mn] \quad (2)$$

また平衡状態での凝固モードは、冷却速度10K/minで測定した示差熱分析結果及び状態図計算から求めた<sup>27)</sup>。

図1に、本研究で行った異材継手の形状を模式的に示す。まず図1(a)に示すように、 $\gamma$ 初晶凝固するSUS 310S（板圧：2 mm）と $\delta$ 初晶凝固する種々のステンレス鋼（Steel B、板圧：2 mm）を突合せ、310SからSteel Bへ向って貫通溶接を試みた。溶接後、試験片の水平断面を採取し、310S中で形成された $\gamma$ デンドライトからSteel B溶接金属内に準安定 $\gamma$ 相がエピタキシャルに成長するか否かを検討した。

次に、さらに準安定相凝固を促進することを目的として、図1(b)に示すように、310S上に板圧0.25~0.4mmのSteel Bを重ね、310Sがわずかに溶融する条件下で重ね溶接を行った。いずれの溶接の場合も、加速電圧70kV、焦点位置は試験片表面に固定し、ビーム走査速度を4.2~83.3 mm/sの範囲で変化させた。

2. 2 レビテーション溶融法

上記したように、電子ビーム表面溶融法では、溶融池周辺に存在する固相が過凝固時の相選択に大きく影響することが予想される。これに対してレビテーション溶融法では、溶融金属周辺で不均質核生成サイトの存在確率を極端に抑制することができ、小さな冷却速度のもとでも大きな過冷度が得られる。そこで本研究では図2に示すレビテーション溶融装置を試作し、これを用いて過冷度と相選択の関係を調べた。サンプルには、重さ約700mgの円柱状もしくは立方体試験片を用い、真空排気後Ar-H<sub>2</sub>混合ガスで置換したチャンバー内で浮遊溶融した。溶融サンプルは融点直上150-200℃まで昇温した後、冷却ノズルからHe-H<sub>2</sub>混合ガスを噴霧することにより冷却・凝固させた。サンプルの温度は、サンプリング時間0.1sの放射温度計で計測し、あらかじめコンピュータ上でセットした過冷度が得られたときに、高周波を即座に（凝固後0.2s以内）遮断し、液体金属（Ga-In-Sn合金）中へサンプルを投入することにより、凝固組織を凍結した。また、リカレンセンス時の急激な温度変化をトリガー信号として、高時間分解能放射温度計（サンプリング時間：10 $\mu$ s）を作動し、リカレンセン

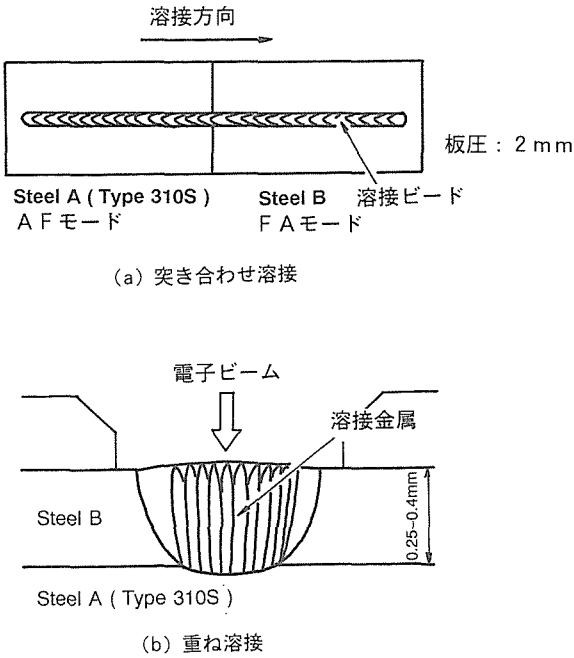


図1 異種ステンレス鋼間での電子ビーム急凝固処理

表1 供試ステンレス鋼の化学組成

材料	Cr	Ni	Mn	C	Si	P	S	Mo	Cr <sub>cq</sub>	Ni <sub>cq</sub>	Cr <sub>cq</sub> /Ni <sub>cq</sub>	凝固モード
304	18.23	8.61	0.83	0.06	0.47	0.031	0.005		18.94	10.83	1.75	FA
316	16.79	10.74	1.34	0.04	0.67	0.034	0.003	2.05	19.85	12.61	1.57	FA
316L	17.31	12.09	1.29	0.01	0.71	0.035	0.002	2.12	20.50	13.07	1.57	FA
310S	25.05	19.02	0.79	0.04	0.73	0.015	0.001		26.15	20.62	1.27	AF



ス前後の高時間分解能温度計測を行った。サンプルには、表 2 に示す 6 種類の Ni-Cr 合金及びフェライト相で平衡凝固するステンレス鋼 SUS316 を用い、過冷度と相選択の関係性を調べた。

2. 3 過冷却液体へのシーディングによる相選択の制御

過冷凝固時の相選択を制御することを目的として、過冷却途上にある材料に対して、準安定相と同じ結晶構造を持つ材料によりシーディングを試みた。このような試みに関しては、ガラススラグ法を用いた Herlach らの実験<sup>7)</sup>があるが、組織等詳細が明らかにされていないため、本研究では、凝固組織と溶質の偏析状況を調べることににより、その可能性を探索した。サンプルには、 $\delta$  相 (BCC 構造) で平衡凝固する SUS 316 を用い、これと格子定数がほぼ等しくかつ FCC 構造を持つ Fe-50at%Ni 合金をシーディング材として使用した。針状のシーディング材を用いて実験を行った結果、溶融サンプルとシーディング材の濡れ性が悪く、期待した効果が得られなかった。そこで、同一チャンバー内でまず Fe-50at%Ni 合金を浮遊溶融し、ここから発生した超微粒子をコイル上方に設置したシーディング用基材の表面に堆積した。その後同じ雰囲気内でサンプルを SUS 316 に

交換し、浮遊溶融・冷却によりこれが所定の過冷度まで達したときに、超微粒子をサンプルに接触させ、シーディングによる相選択制御の可能性を調べた。

3 実験結果及び考察

3. 1 異種ステンレス鋼間の電子ビーム溶接による急冷凝固<sup>28)</sup>

異種ステンレス鋼 316L と 310S の突き合わせ溶接を行った結果、最も遅い溶接速度のもとで ( $v_0 = 4.2\text{mm/s}$ )、316L 溶接金属内に準安定な  $\gamma$  デンドライトの形成が認められた。図 3 にはこの時の水平断面における凝固組織を、また図 4 には図 3 の X-X' ライン上における Ni 及び Cr の分布状況を示す。両ステンレス鋼の混合領域は、突合せ面より後方の 310S 側に位置するにもかかわらず、310S 内で形成された  $\gamma$  デンドライトが 316L 溶接金属の中央部で奥深くまで (突き合わせ面から約 11mm) 成長していることがわかる (図中 (C) の領域)。一方、これ以外の 316L 溶接金属内では、(B) に示すようにすべて  $\delta$  初晶凝固組織を示していた。以上の結果は、溶融池周辺に  $\gamma$  相が存在し、 $\gamma$  相核生成の障壁を取り除けば、より小さな冷却速度のもとでも準安定な  $\gamma$  相で凝固できることを意味している。しかしながら、このような準安定凝固相の形成は溶接金属の中央部のみに限定され、またこれよりも大きな溶接速度のもとでは全く認められなかった。これは、図 5 に示すように、速度の上昇と共に、溶融部両サイドからエピタキシャルに成長した  $\delta$  デンドライトが中央部で衝突し、中央部で溶接方向に伸びたデンドライトが形成されなくなるためである。このため、準安定相凝固を促進するには、凝固組織の成長方向を十分に考慮する必要がある。

そこで、準安定相凝固をさらに促進することを目的として、図 1 (b) に示したように、310S 上に  $\delta$  初晶凝固する種々のステンレス鋼を重ね、310S がわずかに溶融する条件下で電子ビームにより重ね溶接を試みた。図 6 (a), (b) 及び (c) にその結果の一例として、重ね材に 316 を用い、33.3 mm/s で溶接したときの凝固組織を示す。316 の溶融境界部付近 (領域 B) では  $\delta$  相初晶凝固組織を呈しているのに対し、中央部の幅広い領域 (領域 A) で底部 (310S) からエピタキシャルに成長した準安定  $\gamma$  凝固組織が観察された。一方同一条件下で 316 のみを溶接した場合には、図 6 (d) に示すように、溶接金属のほぼ全面が  $\delta$  相で初晶凝固していた。

図 7 には、重ね溶接で得られた  $\gamma$  相初晶凝固領域を斜線で示す。316, 316L いずれの材料においても、速度の増加に伴い  $\gamma$  凝固領域の拡大が認められる。これは、速度の上昇により過冷度が増すと共に、ビーム孔後方の凝固壁が斜め後方へと傾斜するため、デンドライトが 310S の存在する底部から上方へと成長しやすくなったためである。

以上の結果より、溶融池周辺に準安定相と同一の結晶構

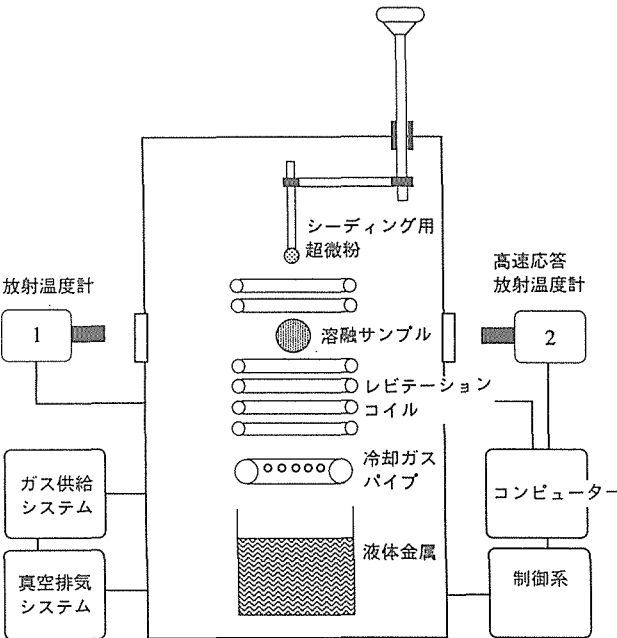


図 2 レビテーション溶融装置概略図

表 2 供試 Ni-Cr 合金の化学組成

合金名	Cr 組成(at%)	Ni 組成(at%)
Ni40Cr	40. 02	59. 54
Ni50Cr	50. 18	49. 59
Ni52Cr	51. 99	47. 98
Ni53Cr	53. 37	46. 34
Ni57Cr	56. 32	42. 99
Ni60Cr	59. 57	39. 98

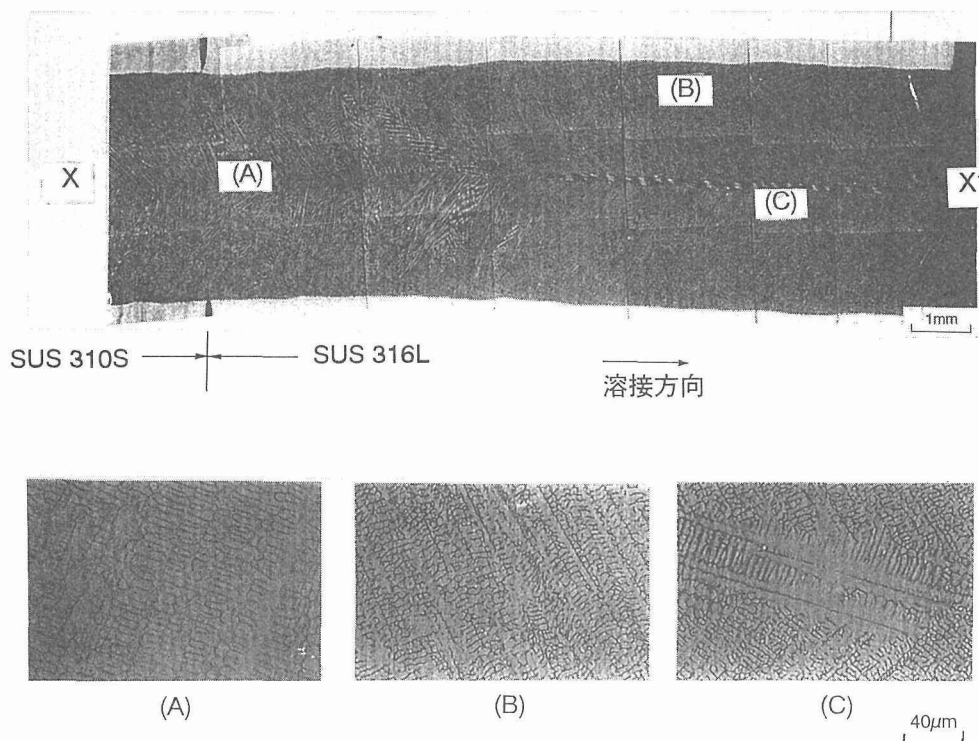


図3 異種ステンレス鋼間での急冷凝固処理部水平断面 (SUS 310S-SUS 316L 突き合わせ溶接, 溶接速度: 4.2mm/s)

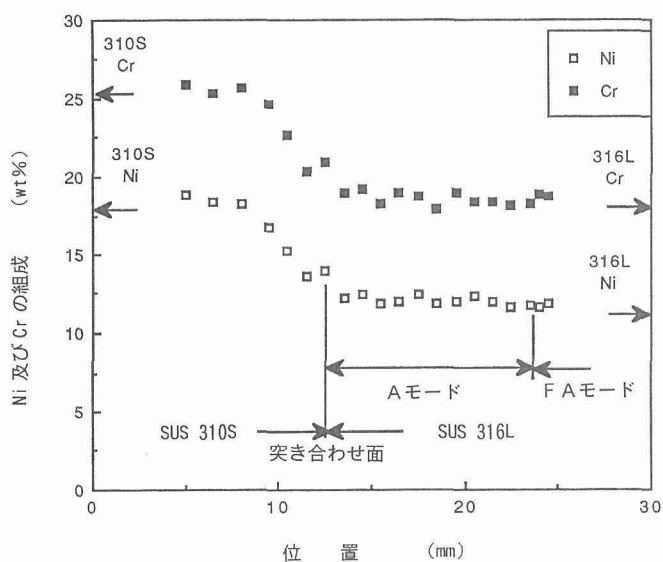


図4 図3 X-X' 線上における Ni 及び Cr の分布

造を持つ材料を配置し、ここからエピタキシャルに結晶を成長させることにより準安定相核生成の障壁を取り除けば、より低い冷却速度のもとでも準安定相凝固を促進することが可能といえる。

### 3. 2 Ni-Cr 合金の過冷度と相選択<sup>29)</sup>

上記したように、電子ビーム急冷凝固処理部では、周辺に存在する固相が凝固時の相選択に大きな影響を及ぼす。しかし急冷凝固を行った際には、凝固時の温度計測が非常に困難なため、過冷度と相選択の関係を明らかにすること

ができない。そこで、小さな冷却速度のもとでも (20-30℃/s) 大きな過冷度が得られるレビテーション溶融法を用いて、過冷度と相選択の関係を調べた。

供試材には、表2に示した6種類の共晶系 Ni-Cr 合金を用いた。図8に Ni-Cr 系平衡状態図を示す。図中には、Thermo-Calc により計算した<sup>27)</sup>  $\gamma$  及び  $\alpha$  相の液相線及び固相線並びに供試した材料の組成を同時に示した。これらの材料を種々の過冷度のもとで凝固させた結果、亜共晶組成の Ni52Cr 及び Ni53Cr において、過冷度 ( $\Delta T$ ) の高い領域で準安定相凝固特有のダブルリカレンス<sup>6,7)</sup>が観察された。Ni52Cr の各過冷度におけるリカレンスの挙動を図9に示す。 $\Delta T$  が70℃以下の領域では、リカレンス時に温度が安定相である  $\gamma$  の液相線 ( $T_{L\gamma}=1351^\circ\text{C}$ ) まで上昇する。一方  $\Delta T$  が150℃以上になると、サンプルは一旦準安定相 ( $\alpha$  相) の液相線 ( $T_{L\alpha}=1328^\circ\text{C}$ ) と  $T_0$  ( $T_{0\alpha}=1309^\circ\text{C}$ ) の間の温度まで上昇し、ここで0.2-0.5ms 停滞した後、再び  $\gamma$  相の液相線まで上昇した。また、1段目のリカレンス時の温度は、図10に示すように、 $\Delta T$  の上昇と共に  $T_{L\alpha}$  から  $T_{0\alpha}$  まで次第に低下する傾向を示した。これは、凝固の初期段階で過飽和に固溶した準安定  $\alpha$  相が形成され、終盤で安定な  $\alpha$  相凝固へと移行していることを示している。また、初期段階で形成される準安定  $\alpha$  相は、 $\Delta T$  の増加と共に過飽和度が大きくなる。

一方、共晶組成からさらに離れた Fe50Cr 及び Fe40Cr では、最大過冷度300℃の領域においてもダブルリカレンスが認められなかった。ただし、 $\Delta T$  の上昇と共にリ

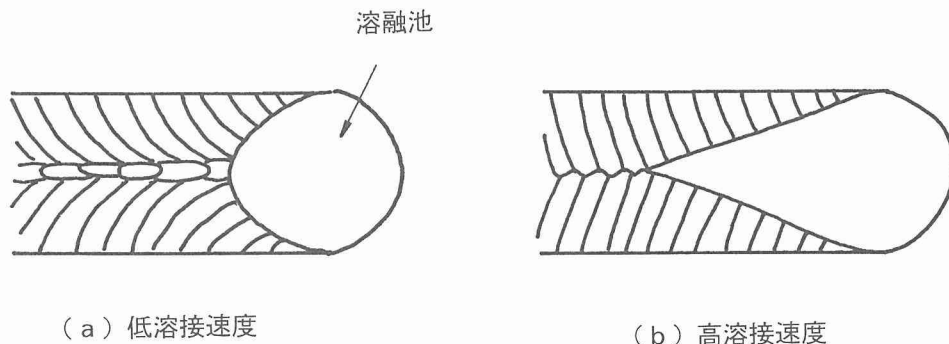
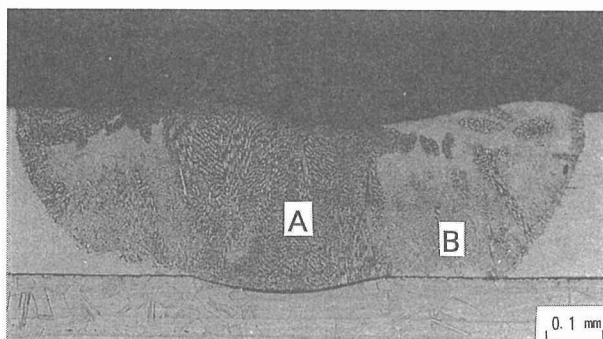
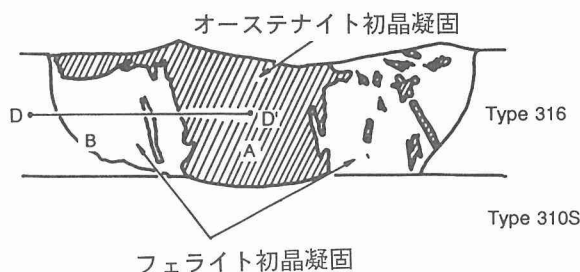


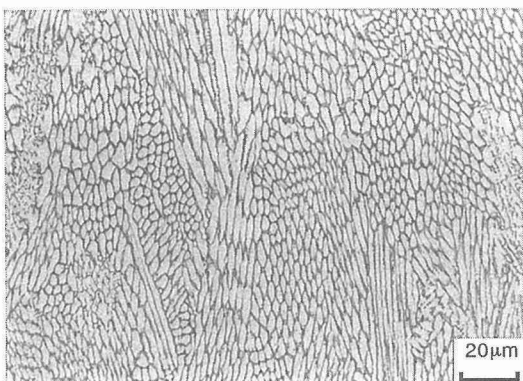
図5 凝固組織の成長方向に及ぼす溶接速度の影響



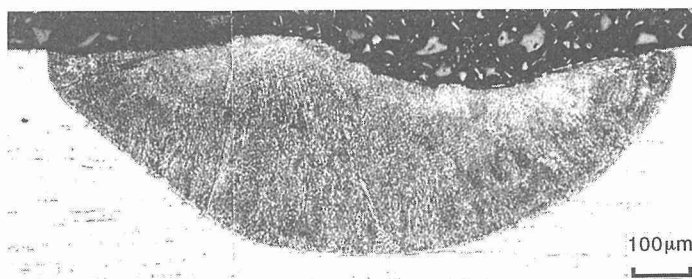
(a) SUS 310S と SUS 316 の重ね溶接部



(b) (a)の模式図



(c) 領域A



(d) SUS 316 の急冷凝固処理部

図6 SUS 310S/SUS 316重ね溶接部における準安定相の成長

カレッセンス温度が  $T_{1\gamma}$  から  $T_{0\gamma}$  まで低下し、溶質が過飽和に固溶する傾向が認められた。 $\alpha$  相で平衡凝固する過共晶領域においてもこれと同様であり、 $\Delta T$  の増加に伴いリカレッセンス温度が低下したが、いずれの場合もシングルリカレッセンスのみが観察された。

図11には、以上の実験結果を平衡状態図上にまとめて示した。また、均質核生成を仮定し、古典的核生成理論により<sup>13)</sup>各組成における  $\alpha$  及び  $\gamma$  相の核生成温度を計算し、その結果を同図に示す。これを見ると、Cr 濃度が46.6at% より低い領域では、 $\gamma$  相の核生成温度が高く、核生成に対して  $\gamma$  相が優位にあるのに対して、46.6at% 以上の領域では

$\alpha$  相が優位となり、しかも両者の核生成温度の差はCr 量の増加に伴い大きくなることがわかる。これは、亜共晶組成の Fe52Cr 及び Fe53Cr において高  $\Delta T$  領域で準安定な  $\alpha$  相が形成されたのに対し、過共晶領域では準安定な  $\gamma$  相の形成が認められなかったこととよく対応しており、相選択に対して核生成の影響が大きいことを示唆している。また、Volkmann らが Fe-Cr-Ni 系で行った解析結果<sup>20)</sup>ともよく一致している。一方結晶成長に関しては、これと逆の傾向を示す。図12には、Ni52Cr の各温度における  $\alpha$  並びに  $\gamma$  相の成長速度を LKT モデル<sup>28,29)</sup>により計算した結果を示す。この場合、いずれの温度においても  $\gamma$  相の成長速度が

大きく、成長に関しては $\gamma$ 相の方が優位にある。

以上の結果は、液体周辺に核生成サイトが存在しにくいレピテーション溶融法の場合には、過冷凝固時の相選択に対して核生成過程が支配的となることを示している。

### 3. 3 シーディングによる過冷凝固時の相選択制御

3. 2 より、無容器凝固法においては、過冷凝固時の相選択に対して、核生成過程が支配的であることがわかった。また、3. 1 より、過冷却液体の周辺に固相が存在する場合には、固相の結晶構造が相選択に大きく影響することが明らかとなった。したがって、核生成に対しては準安定相が不利な状態にあるが、結晶成長に関しては準安定相が優

位となる系において、過冷途上で準安定相と同等の結晶構造を持った物質によりシーディングを行えば、容易に準安定相で凝固することができると予想される。そこで、このような系として $\delta$ 相で初晶凝固する SUS 316 を選択し、これを用いて相選択制御の可能性を調べた。

#### 3. 3. 1 SUS 316の過冷凝固組織<sup>28)</sup>

図13には、SUS 316を種々の $\Delta T$ のもとで凝固したときの組織の一例を示す。 $\Delta T$ が120℃以下の領域では、図13 (a), (b), (c)に示すように、初晶 (P) と液体金属中で急

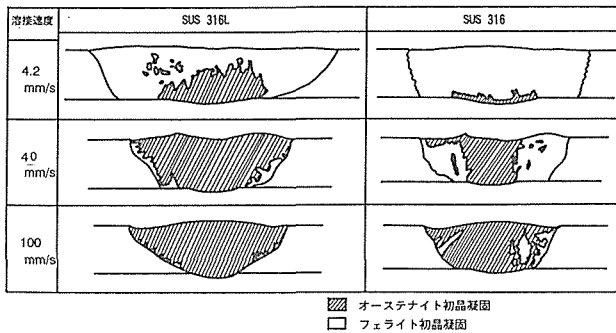


図7 各種溶接速度における準安定相の形成領域

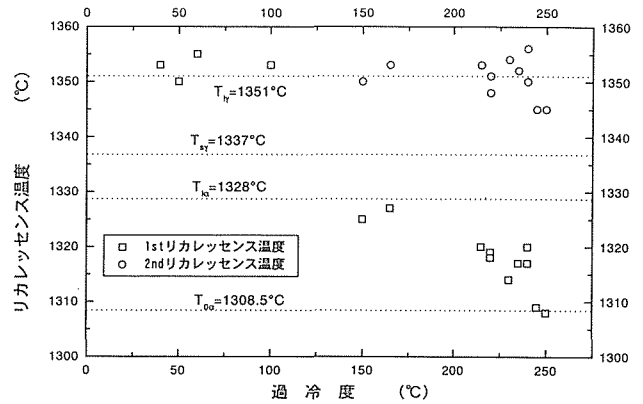


図10 各種過冷度におけるリカレンセンス温度 (Ni52Cr 合金)

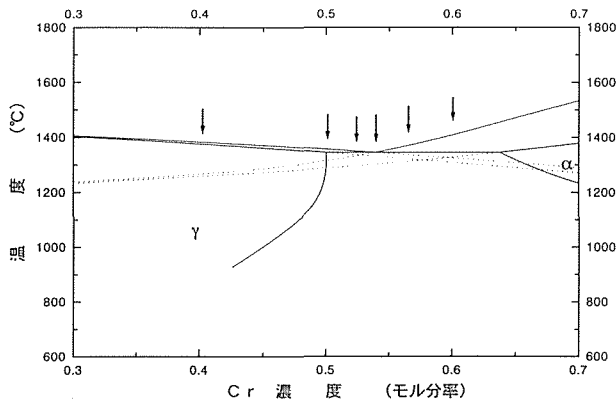


図8 Ni-Cr 平衡状態図と供試材の組成

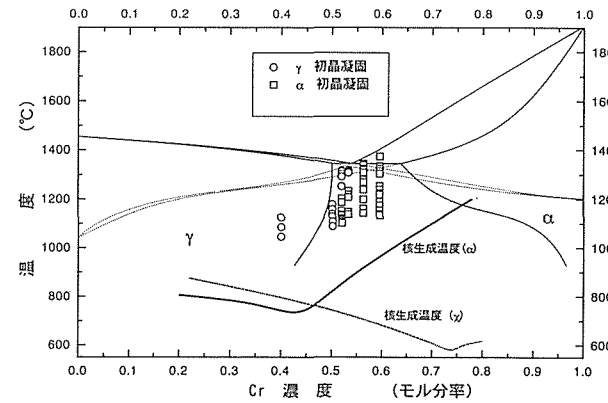


図11 各種 Ni-Cr 合金の過冷却度と凝固時の相選択

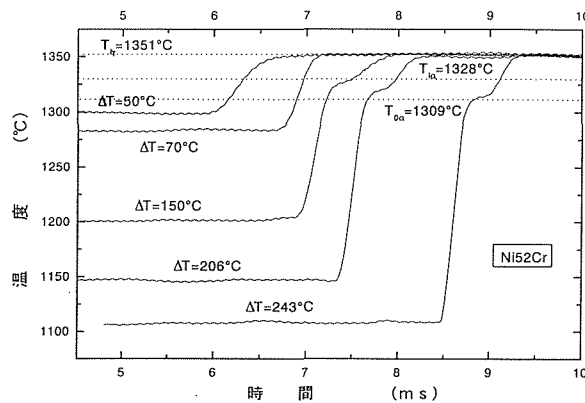


図9 種々の過冷却度におけるリカレンセンスの挙動 (Ni52Cr 合金)

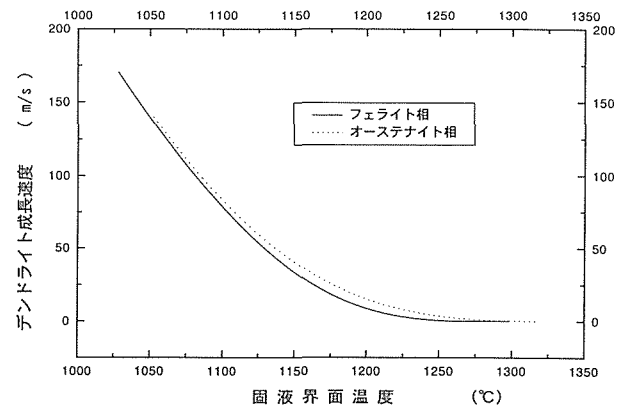


図12 各種温度におけるフェライト及びオーステナイト相のデンドライト成長速度 (Ni52Cr 合金)

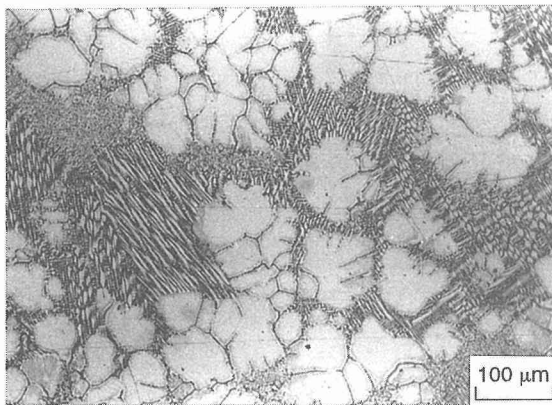
冷された残留液相部分 (L) の混在した組織からなり、 $\Delta T$  の増加にしたがい、初晶サイズが小さくなると共に残留液相領域が狭くなる傾向を示した。X線回折の結果は、これらの組織がオーステナイトと少量のフェライトから構成されていることを示した。またサンプルの中央部付近では、しばしば初晶部分で層状の組織が観察された。これをTEMにより観察した結果、図14に示すように、棒状のフェライトとオーステナイトマトリックスから成っており、かつ両相の間にK-Sの方位関係が認められたことから、いずれかの相で凝固後固相変態が起こったと推定された。

$\Delta T = 56^\circ\text{C}$  で凝固したサンプルをレビテーションコイル内でさらに空冷すると、1663K付近で再び小さな発熱のピークが観察された。図15は、その後即座にサンプルを急冷したときの組織を示す。デンドライトのコア付近でバミキュラー状のフェライトが観察され、フェライト凝固後オーステナイトに固相変態した典型的な組織を呈している。図16は、図13(a)で示した組織のEPMA分析結果を示す。また表3には、SUS 316がフェライトまたはオーステナイトで初晶凝固した場合の分配係数を状態図計算から求めた<sup>27)</sup>結果を示す。図16より、残留液相部分ではNiの濃化とCr

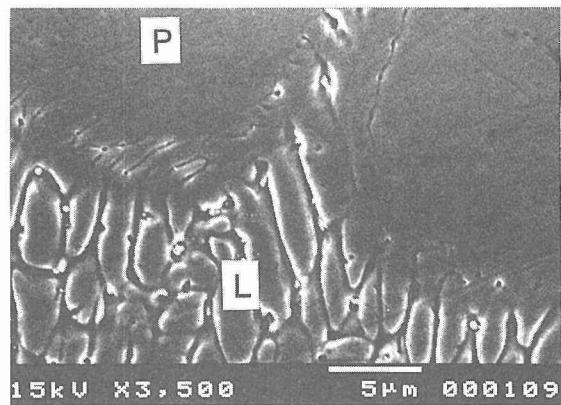
の若干の貧化が認められ、これはフェライト凝固したときの偏析傾向とよく一致する。またこのような偏析傾向は $\Delta T \leq 140^\circ\text{C}$  のすべてのサンプルで認められたことから、この領域においては、安定なフェライト相で初晶凝固したと判定された。

一方 $\Delta T$  が $180^\circ\text{C}$  を越えると ( $180 \leq \Delta T \leq 260^\circ\text{C}$ )、図13(d)に示すように、微細な結晶粒の中央部でサブミクロンの介在物が観察された。X線回折の結果、これらの組織はほぼ完全なオーステナイトであることが判明した。またEPMAの分析結果は、これらの介在物中にS, P, Moが濃化していること、介在物のごく近傍でCrが貧化していること、またこれ以外の領域では全く元素の偏析が認められないことを示していた。本サンプル中では引け巣の発生が認められたが、図17に示すように、その一部は(図中矢印の部分) 結晶粒界と直交して介在物を結ぶように形成されていた。またこれとはほぼ同様な介在物が液体金属中で急冷凝固したセルの境界でも観察された。これらの結果は介在物が最終凝固相で形成されたことを示唆している。

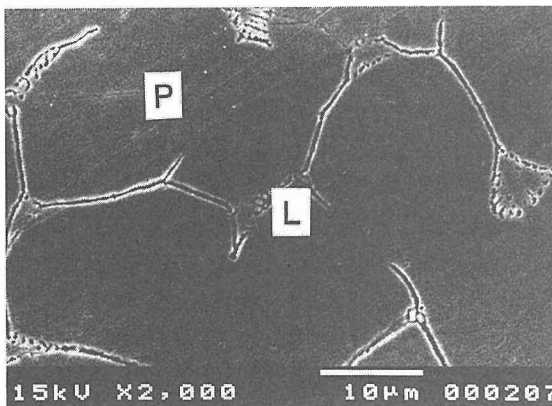
Brooksらは、 $\delta$ 凝固するステンレス鋼の急凝固部で、偏析が存在しないオーステナイト単相組織を観察しており<sup>32)</sup>,



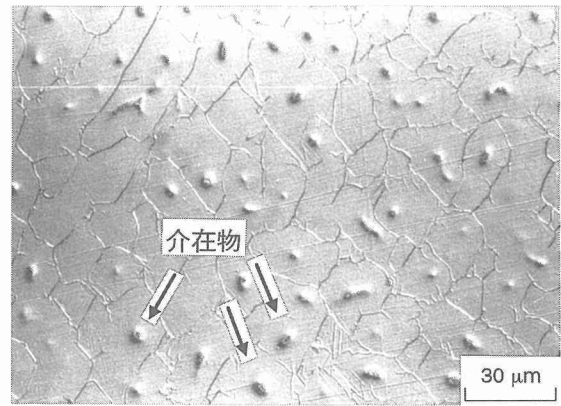
(a)  $\Delta T = 12^\circ\text{C}$



(b)  $\Delta T = 12^\circ\text{C}$ , SEM



(c)  $\Delta T = 96^\circ\text{C}$ , SEM



(d)  $\Delta T = 180^\circ\text{C}$

図13 各種過冷度下における SUS 316の凝固組織



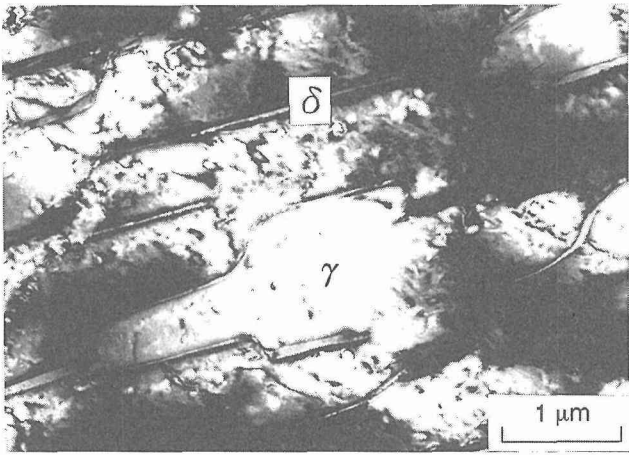


図14 試験片中央部で見られる層状組織のTEM写真  
( $\Delta T=96^{\circ}\text{C}$ )

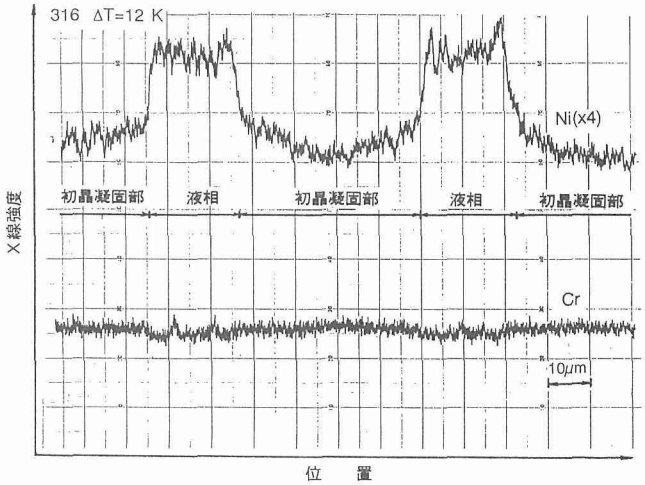


図16 図13(a)試験片中でのNiとCrの分布

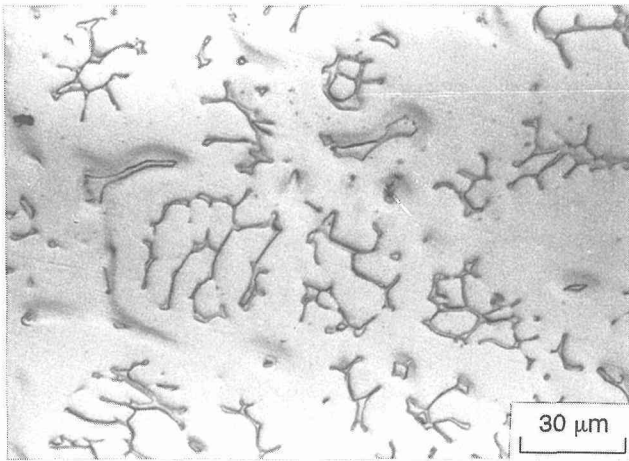


図15 セカンドピーク観察後に急冷した316試験片の組織

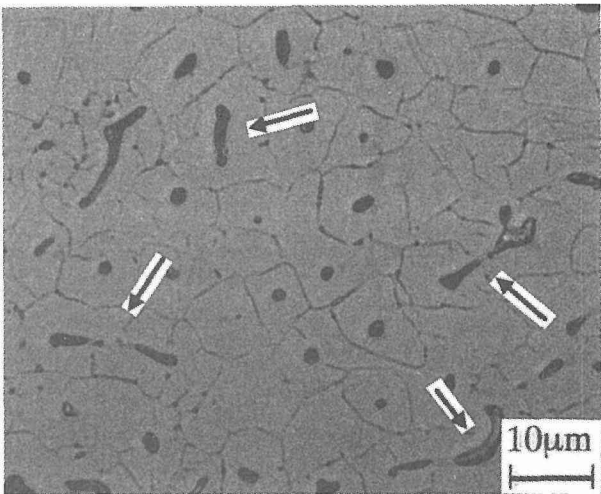


図17 図13(d)試験片で観察された引き巣の形状（矢印の部分）

このような組織が、フェライト凝固相からオーステナイトへのマッシブ変態により形成されると指摘している。図13(d)で示した組織は、ほぼオーステナイト単相であり、介在物以外偏析が認められないこと、介在物が最終凝固相で形成されたと推定されること、マッシブ変態特有のジグザグした結晶粒界が観察された及び凝固時にダブルリカレックスが観察されなかったことから、フェライト相で凝固した後、最終凝固部付近からオーステナイトにマッシブ変態が起こった結果形成されたと考えられた。すなわちSUS 316では、最大260℃まで過冷しても、安定なフェライト相で凝固することが判明した。これは、先に述べたように、本合金では核生成に対して $\delta$ 相が優位にあるためである。

3. 3. 3 シーディングによる相選択制御

3. 3. 2で述べたように、SUS316をレピテーション溶融法により過冷凝固した結果、いずれの過冷度においても $\delta$ 相初晶凝固となることがわかった。そこで、過冷却状態にある同合金に対してBCC構造を持つFe-50at%Ni合金

表3 フェライト及びオーステナイト凝固時のCr、Ni及びMoの分配係数（SUS 316）

凝固モード	分配係数		
	Cr	Ni	Mo
フェライト初晶	1.02	0.78	0.98
オーステナイト初晶	0.86	1.08	0.69

微粉末でシーディングを試み、相選択制御の可能性を調べた。

その結果、シーディングを行ったいずれのサンプルにおいても、図18に示すように、シーディング端面で組織の異なる領域が認められた。これより内部のC領域では、図18(d)に示すように、ラメラ状の組織が観察された。これは $\Delta T$ が140℃以下のサンプルの内部で認められた組織（図14）と同様であり、この部分では $\delta$ 相で凝固したと推定された。図19にはこの位置でのEPMA分析結果を示すが、凝固組織の境界でNiとMoの濃化が認められ、表3に示した平衡分配係数の値から、典型的な $\delta$ 凝固組織であ



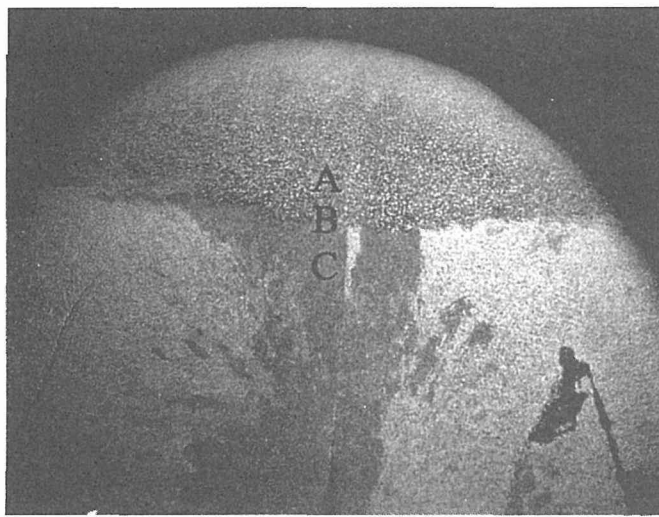
ることが確認された。一方シーディングを行った端面では、図18(c)に示すように、白く見える初晶と思われる領域の周辺にラメラ状の組織が観察された。図20にはこの付近での EPMA 分析結果を示す。ラメラ状組織の存在する部分で Mo の濃化が認められ、平衡分配係数の値から（表 3）、この位置が最終凝固相であることがわかる。したがって白く見える部分が初期に凝固した初晶領域であり、この位置で Ni の濃化と Cr の貧化が観察されることから、この組織が $\gamma$ 初晶凝固により形成されたと結論された。ただし、初晶の周辺ではラメラ組織が観察されるため、凝固の最終段階ではフェライト相が形成されるいわゆる AF モードで凝固したと推定される。

以上の結果より、過冷却液体に準安定相と同じ構造でか

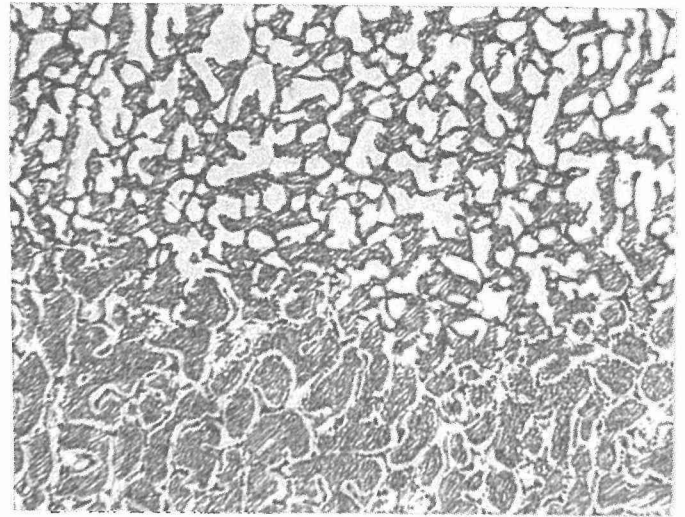
つ格子定数の近い物質によりシーディングを行うことにより、準安定相凝固を促進することが可能であることがわかった。ただし、凝固時の潜熱放出により凝固途上で液体の温度が上昇するため、シーディングの効果はサンプルの局部に限定された。したがって、このような方法を用いて準安定相凝固を促進するには、急冷等により大きな抜熱を行うことが必要である。

#### 4 結論

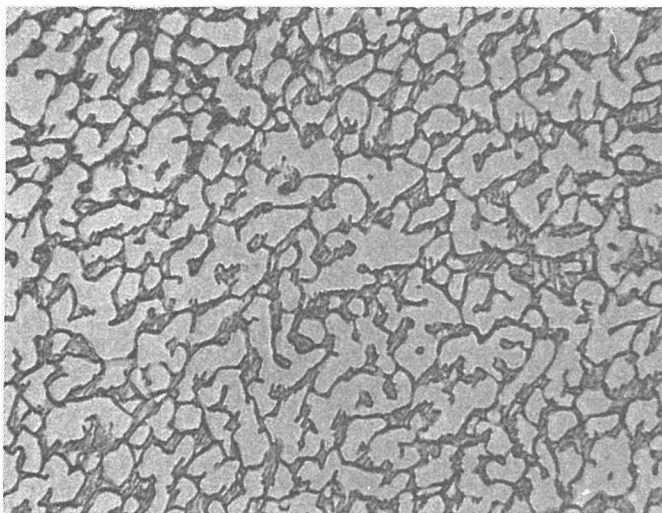
本研究では、過冷凝固時の相選択とその制御による準安定材料創製の可能性について検討を行った。まず電子ビーム急冷凝固法を用いて、急冷凝固時の相選択について検討を行い、準安定相と同じ結晶構造を持った材料を溶融池周



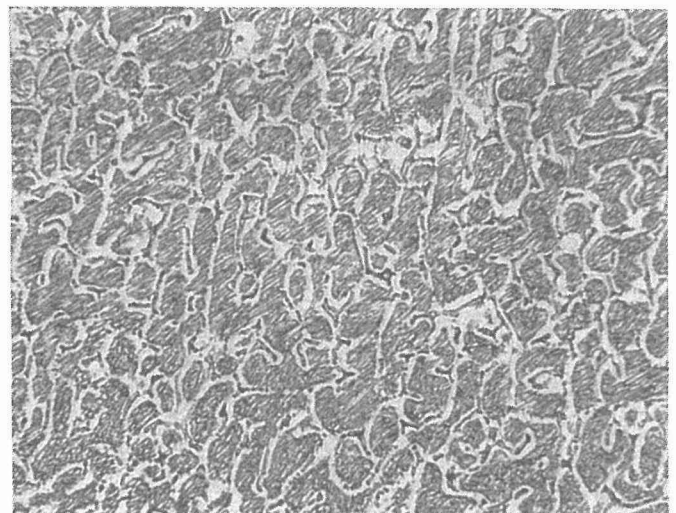
(a) マクロ組織 1mm



(b) 領域 B 25μm



(c) 領域 A 25μm



(d) 領域 C 25μm

図18 過冷却液体へのシーディングによる凝固相の制御 (SUS 316)

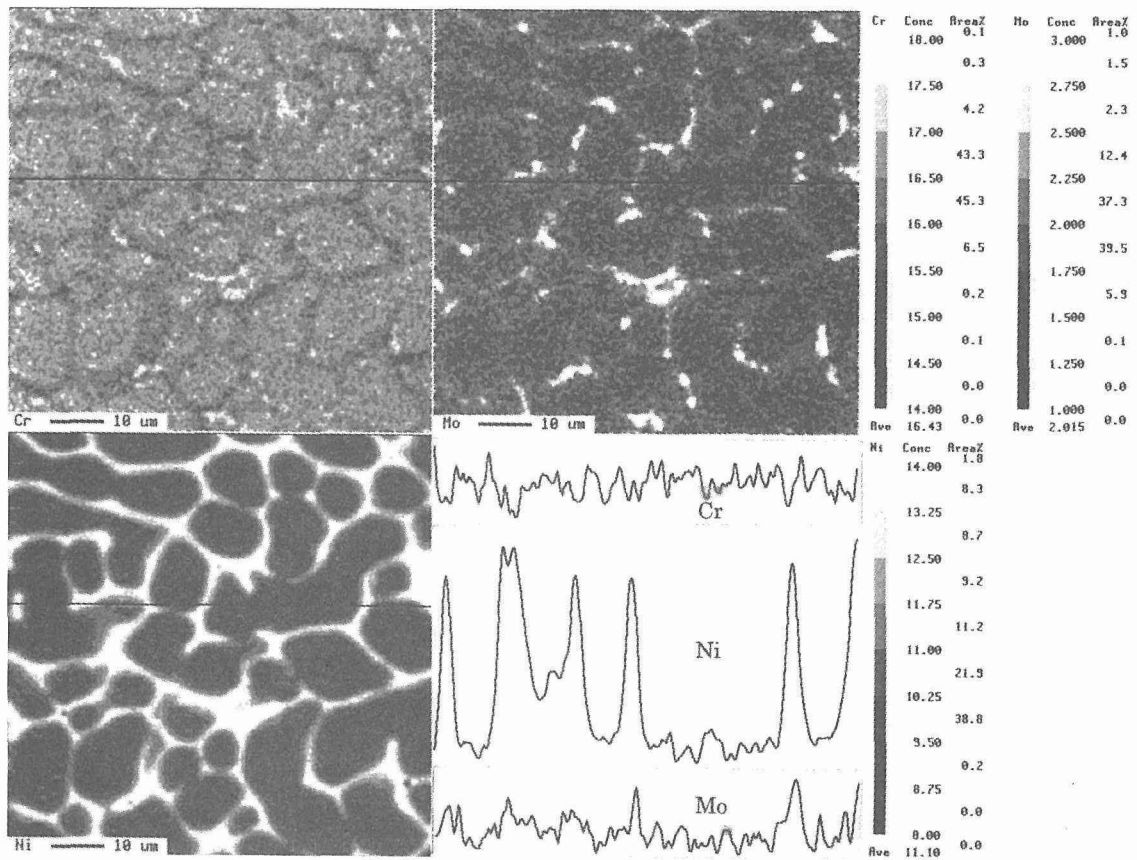


図19 図18領域 C における Ni, Cr 及び Mo の分布

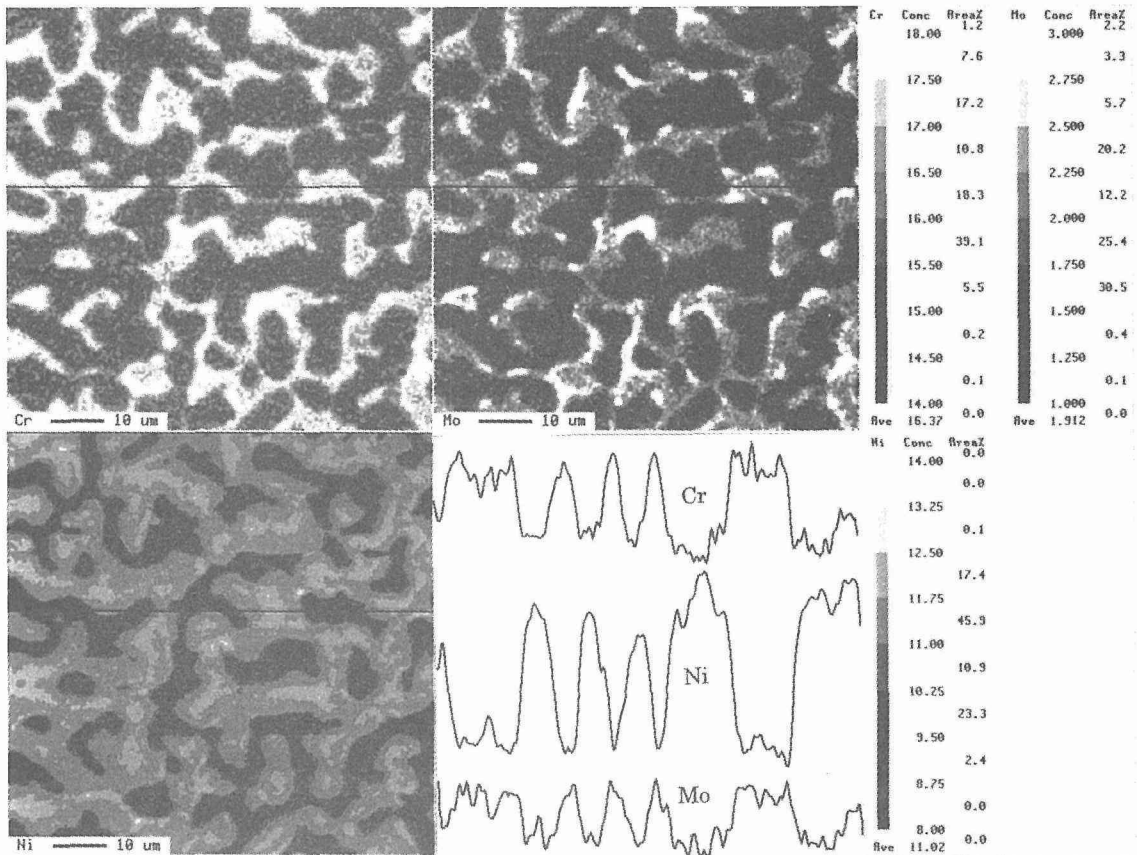


図20 図18領域 A における Ni, Cr 及び Mo の分布

辺に配置し、ここからエピタキシャルな結晶成長を促すことにより、より小さな冷却速度のもとでも準安定相で凝固できることを示した。次に、レビテーション溶融法を用いて過冷凝固時の相選択に及ぼす諸因子の影響を調べ、周囲に核生成サイトの存在しにくい状況では、凝固時の相選択に対して核生成が最も支配的であることを示した。さらに、過冷却状態にある物質に準安定相と同等の構造を持った物質でシーディングを行うことにより、準安定相で凝固させることができ、相選択制御の可能性を示した。

本研究を遂行するに当たり、適切なお助言とご協力をいただきました早稲田大学理工学部中江秀雄教授並びにSTA フェロー郭俊清、張学志の両氏に感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) D.J. Thoma and J.H. Perepezko, Metall. Trans. 23A (1992) 1347-1362
- 2) S. Tsukamoto and O. Umezawa, Mater. Sci. & Eng., A223 (1997) 99-113
- 3) R.E. Cech, Trans. A.I.M.E., 206 (1956) 585-589
- 4) Y. Kim, H. Lin and T.F. Kelly, Acta Metall. 36 (1988) 2525-2536
- 5) H. Lin, Y. Kim and T.F. Kelly, Acta Metall. 36 (1988) 2537-2550
- 6) Q. Zhao, T.J. Piccone, Y. Shiohara and M.C. Flemings, Rapid Quenching and Powder Preparation, Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials (1989) 597-602
- 7) D.M. Herlach, B. Feuerbacher and E. Schleich, Mater. Sci. Eng., A133 (1991) 795-798
- 8) J.M. Vitek, A. Dasgupta and S.A. David, Metall. Trans., 14A (1983) 1833-1841
- 9) S. Katayama and S. Matsunawa, Proc. of ICALAO '84, 44 (1984) 60-67
- 10) S. Katayama and S. Matsunawa, Proc. of ICALAO '85, (1984) 19-25
- 11) S.A. David, J.M. Vitek and T.L. Hebble, Weld. J., 66 (1987) 289s-300s
- 12) 中尾嘉邦, 西本和俊, 張 文平, 溶接学会論文集, 7-3 (1989) 414-421
- 13) T.F. Kelly, M. Cohen and J.B. Vander Sande, Metall. Trans., 15A (1984) 819-833
- 14) R.N. Wright, J.C. Bae, T.F. Kelly, J.A. Flinn and G.E. Korth, Metall. Trans., 19A (1988) 2399-2405
- 15) D.G. MacIsaac, Y. Shiohara, M.G. Chu and M.C. Flemings, Grain Refinement in Castings and Welds, TMS-AIME (1982) 87-95
- 16) T. Volkman, W. Löser, D.M. Herlach and K. Mummert, Proc. of Application of Stainless Steel '92, (1992) 961-970
- 17) W. Löser, T. Volkman and D.M. Herlach, Mater. Sci. Eng., A178 (1994) 163-166
- 18) T. Koseki and M. Flemings, Metall. & Mater. Trans., 26A (1995) 2991-2999
- 19) T. Koseki and M. Flemings, Metall. & Mater. Trans., 27A (1996) 3226-3240
- 20) T. Volkman, W. Löser and D.M. Herlach, Metall. & Mater. Trans., 28A (1997) 453-460
- 21) T. Volkman, W. Löser and D.M. Herlach, Metall. & Mater. Trans., 28A (1997) 461-469
- 22) H.K.D.H. Bhadeshia, S.A. David and J.M. Vitek, Mater. Sci. & Tech., 7 (1991) 50-61
- 23) A.L. Shaeffler, Metal Progress, 56 (1949) 680-688
- 24) W.T. DeLong, Weld. J., 53 (1974) 273s-286s
- 25) N. Suutala, Acta Universitatis Ouluensis, 26 (1985) 53-60
- 26) F. Matsuda, H. Nakagawa & J. Lee, Trans. JWLI, 16 (2) (1987) 343-349
- 27) Thermo-Calc data base system, Royal Institute of Tech., Sweden
- 28) S. Tsukamoto, H. Harada and H.K.D.H. Bhadeshia, Mater. Sci. & Eng., A178 (1994) 189-194
- 29) X. Zhang and S. Tsukamoto, submitted to Acta Mater.
- 30) W. Löser and D.M. Herlach, Metall. Trans., 23A (1992) 1585-1591
- 31) J. Lipton, W. Kurz and R. Trivedi, Acta Metall., 35 (1987) 957-964
- 32) J.A. Brooks, M.I. Baskers and F.A. Greulich, Metall. Trans., 2A (1991) 915-926

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Metastable phase solidification in electron beam welding of dissimilar stainless steels, Tsukamoto S., Harada H. & Bhadeshia H.K.D.H., NATO-Advanced Research Workshop, 1993. 6, Il Ciocco, Italy.
- 2) 異種ステンレス鋼電子ビーム溶接部の凝固組織, 塚本 進, 原田広史, Bhadeshia H.K.D.H., 溶接学会高エネルギービーム研究委員会, 1993. 10
- 3) Metastable phase formation in rapid solidification, Tsukamoto S., Umezawa O. & Fujii H., Symposium on Atomic Arrangement Design & Control for New Materials, 1994. 11, Tsukuba.
- 4) Microstructural study of the beam welds across dissimilar Ti-Al alloys, Umezawa O. & Tsukamoto S., 1996 TMS Annual Meeting, 1996. 2, Anaheim, USA.
- 5) 過冷 Fe-Cr 合金の凝固モード, 張 学志, 塚本 進, 金属学会, 1997. 4
- 6) レビテーション溶融法によるステンレス鋼 SUS316 の過冷却凝固, 郭 俊清, 塚本 進, 木村 隆, 中江秀雄, 金属学会, 1997. 4
- 7) Ni-Cr 合金の過冷凝固 (I), 張 学志, 塚本 進, 金属学会, 1997. 9
- 8) Ni-Cr 合金の過冷凝固 (II), 張 学志, 塚本 進, 金属

学会, 1997.9  
(誌上)

- 1) Metastable phase solidification in electron beam welding of dissimilar stainless steels, Tsukamoto S., Harada H. & Bhadeshia H.K.D.H., Mater. Sci. & Eng., A178 (1994) 189-194.
- 2) Metastable phase formation in rapid solidification, Tsukamoto S., Umezawa O. & Fujii H., Proc. of Symposium on Atomic Arrangement Design & Control for New Materials, (1994) 38-39.
- 3) ステンレス鋼の非平衡凝固, 塚本 進, 新素材の原子配列設計制御, (1996) 134-146.
- 4) Metastable alloy phase formation from undercooled steel and Ti-Al melts, Tsukamoto S., Umezawa O., Mater. Sci. & Eng., A223 (1997) 99-113.
- 5) Phase formation in undercooled Ni-Cr alloys, Zhang X., Tsukamoto S., submitted to Acta Mater.
- 6) Control of phase selection in undercooled type 316 stainless steel, Guo J. Q., Tsukamoto S., submitted to Mater. Sci. & Eng.

# 疲労損傷機構の統一的整理と一般化に関する研究

一般研究  
極限場研究センター  
西島 敏\*  
損傷機構研究部  
山口弘二，下平益夫，小林一夫  
環境性能部  
金澤健二\*\*，太田昭彦，松岡三郎，阿部孝行，竹内悦夫，鈴木直之，  
前田芳夫，木村 恵，蛭川 寿，長島伸夫  
平成7年度～平成8年度

## 要 約

著者らは，昭和50年度から平成6年にかけて金材技研疲労データシートの作成に関する研究を進め，全84冊のデータシートを出版してきた。同時に，疲労データシートの利用に役立ち，かつ，この研究課程で顕在化した，実用金属材料の疲労特性に関する問題点の統一的整理と一般化を図るため，技術資料も出版してきた。本研究では，データシート作成計画が終了した後，平成7，8年度の2ケ年で以下の7冊の技術資料を出版した。

- 1) 高温機器材料の低サイクル疲労特性 (No.11)
- 2) JIS 溶接構造用アルミニウム合金の高サイクル疲労特性 (No.12)
- 3) 圧力容器用鋼突合わせ溶接継手の疲労寿命に及ぼす応力比の効果 (No.13)
- 4) 炭素鋼，低合金鋼の中温疲労特性 (No.14)
- 5) 鋼の弾性係数 (No.15)
- 6) 圧力容器用鋼突合わせ溶接継手の中温疲労試験法と疲労特性 (No.16)
- 7) 機械構造用鋼の疲労に関する指標特性 (No.17)

本報告は，これらの技術資料の内容について概説したものである。

## 1 緒言

金材技研疲労データシートの作成は，疲労が問題となる機械や構造物に使用される主要な材料の，基本的な疲労特性を系統的に明らかにして，いわゆる標準参照データを新たに確立しようとするもので，生のデータだけを記載したデータシートとして公表してきた。これは，試験が一定の標準的方法で行われている限り，試験データそのものは事実として価値が変わることはないが，データを解析して得られる結果は，そこに導入する理論や仮定によって変わり得るからである。しかし，解析を含まないデータの羅列だけでは，利用に不便であり，類似材料の特性値推定などには応用しにくい。そこで，これを補う目的とともに，これまでの研究課程で顕在化した，疲労特性に関する問題点の統一的整理と一般化を目指して，技術資料を作成してきた。

これまでに出版してきた疲労データシートに関わる技術資料は，表1のとおりである。本報告では，データシート作成研究が終了した後，平成7，8年度に出版した No.11

表1 金材技研材料強度データシート資料の出版リスト

No.	表 題
1	JIS 機械構造用炭素鋼，クロム鋼及びクロムモリブデン鋼の機械的性質と疲れ特性，(1981)．93頁
2	溶接構造用高張力鋼溶接継手の疲れ特性，(1983)．74頁
3	各種アーク溶接法による溶接構造用抗張力鋼溶接継手の疲れき裂伝ば特性，(1984)．44頁
4	高温機器用材料の低サイクル疲れ特性に及ぼす温度，ひずみ速度の効果，(1985)．82頁
5	JIS 機械構造用鋼の基準的疲労特性，(1989)．161頁
6	高温機器用材料の高温高サイクル疲労特性，(1990)．71頁
7	JIS 機械構造用はだ焼鋼の基準的疲労特性，(1992)．73頁
8	圧力容器用鋼及び構造用鋼突合わせ溶接継手の疲労き裂伝ば特性，(1995)．67頁
9	高硬度鋼の疲労特性，(1995)．53頁
10	高温機器用材料の低サイクル疲労特性
11	JIS 溶接構造用アルミニウム合金の高サイクル疲労特性
12	圧力容器用鋼突合わせ溶接継手の疲労寿命に及ぼす応力比の効果
13	炭素鋼，低合金鋼の中温疲労特性
14	鋼の弾性係数
15	鋼突合わせ溶接継手の中温疲労試験法と疲労特性
16	機械構造用金属材料の疲労に関する指標特性，(1997)．

\* 川崎重工業  
\*\* 中央大学理工学部

から No.17までの技術資料 7 冊について概説する。

## 2 高温機器用材料の低サイクル疲労特性（No.11）

### 2. 1 はじめに

各種高温材料の低サイクル疲労寿命は、温度や繰り返される変形の大きさに依存し、かつ変形速度により複雑に異なることが問題であった。そこで、本資料では、これらの因子を熱活性化過程に基づいて統一的に評価する新しいパラメータ法を提案し、解析結果を示した。

### 2. 2 供試材

高温疲労データシートの供試材は、表 2 のとおり 9 鋼種 10 材料である。金属組織としては、フェライトパーライト、ベイナイト、マルテンサイト、オーステナイトの各組織から最低 2 鋼種ずつ選択した。

試験は対称三角ひずみ波形を用いて、ひずみ範囲、ひずみ速度、及び試験温度依存性を系統的に調べることを中心に行った。ひずみ範囲は、約 2 % から 0.3 % 程度、ひずみ速度は  $5 \times 10^{-3}/s$ 、 $10^{-3}/s$ 、 $10^{-4}/s$ 、 $10^{-5}/s$  とした。試験温度は、室温を含め 5 温度条件とした。

### 2. 3 解析法と解析結果の例

著者らが提案したパラメータ法<sup>1,2,3)</sup>は、クリープ破断に対するラルソンミラーパラメータを、疲労の場合に置き換えたもので、次式で表す。

$$P = T(\log N_{25} - A_0 \log \dot{\epsilon} + C) \quad (1)$$

パラメータ  $P$  は、疲労寿命  $N_{25}$  とひずみ速度  $\dot{\epsilon}$ 、並びに温度  $T$  の関数とする。 $A_0$ 、 $C$  は定数である。

このパラメータを用いて、各温度、ひずみ速度の疲労寿命データは一括して、次の式で表すことができる。

$$\log N_{25} = [A_1 \log (\Delta \epsilon_i - \Delta \epsilon_0) + A_0] / T + [A \log \dot{\epsilon} - C] \quad (2)$$

ここで、 $\Delta \epsilon_i$  は全ひずみ範囲、 $\Delta \epsilon_0$  は見かけの疲労限のひずみ範囲、 $A_0$ 、 $A_1$  は定数である。

図 1 は、SUS304 鋼のパラメータ解析の結果であり、各温度、ひずみ速度データが一本のマスター曲線で表されて

いることがわかる。

図 2 は、SUS304 鋼の解析結果を式 (2) で表した結果の一部で、実験データ（白抜き印）とよく一致している。また、黒抜き点は長寿命外挿に対する検証実験データで、解析曲線は長寿命域でも実験データと一致した。

表 3 は各材料のパラメータ解析で得られた定数を示した。この定数を式 (2) に代入すれば任意の温度、ひずみ速度、ひずみ範囲の疲労寿命を推定することができる。

図 3 は、疲労寿命のアレニウスプロットとして図示したものである。ここでは、ひずみ範囲 1 %、ひずみ速度  $10^{-3}/s$  の場合について示した。データはオーステナイト組織鋼とベイナイト組織鋼に大きく分かれ、マルテンサイト組織鋼は両者の中間に位置することがわかる。この結果は、各直線の傾きや切片の大きさが拡散速度、酸化特性などを通じて、結晶構造や金属組織などを反映したものであることを示唆している。

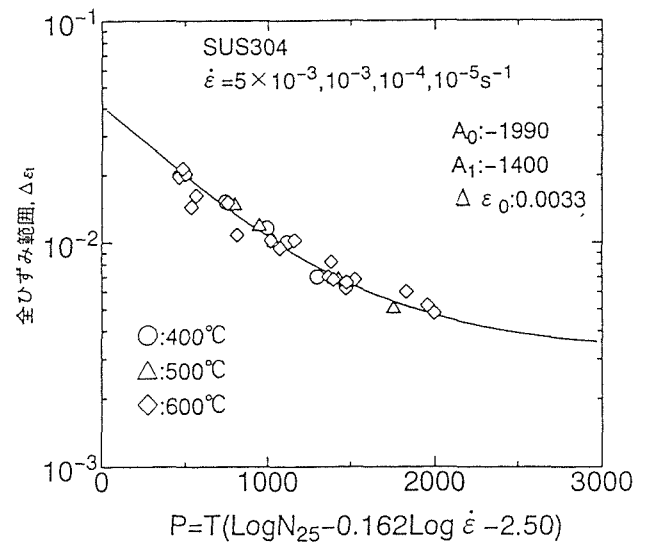


図 1 パラメータ解析におけるマスター曲線（SUS304 鋼）

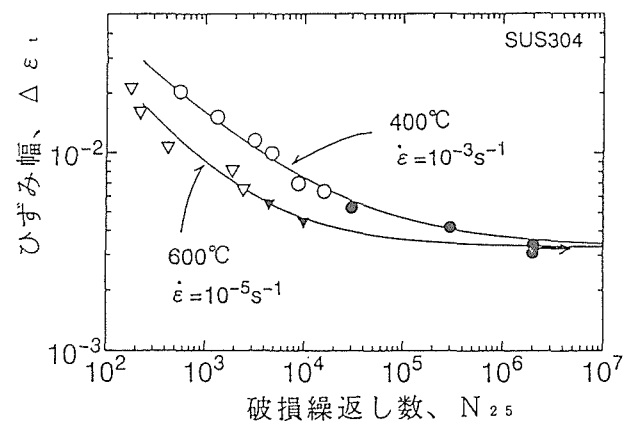


図 2 SUS304 鋼における内外挿 S-N 曲線

表 2 高温疲労データシートの供試材

材 料	化学組織（重量％）	金 属 組 織
SB49	0.2C	フェライトパーライト
A470-8*	1Cr-1Mo-0.25V	ベイナイト
SCMV3	1.25Cr-0.5Mo	フェライトパーライト
SCMV4(I)	2.25Cr-1Mo	ベイナイト
SCMV4(II)	2.25Cr-1Mo	ベイナイト
A387Gr.91*	9Cr-1Mo-0.2V	焼き戻しマルテンサイト
SUH616	12Cr-1Mo-1W-0.3V	焼き戻しマルテンサイト
SUS304	18Cr-8Mi	オーステナイト
SUS316	18Cr-10Mi-2Mo	オーステナイト
NCF800	20Cr-33Mi-0.4Ti-0.5Al	オーステナイト

\*：ASTM 規格，その他は JIS 規格



表3 パラメータ定数

材 種	温度範囲 (°C)	A	C	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	Δε <sub>0</sub> (×10 <sup>-2</sup> )
S B 480	200~400	0.066	-2.25	-1630	-1130	0.24
A470- 8	400~550	0.222	-1.49	- 553	-1070	0.34
S C M V 3	300~500	0.103	-2.20	-1250	- 992	0.32
S C M V 4 (I)	300~500	0.075	-1.60	-1080	-1090	0.29
S C M V 4 (II)	300~500	0.175	-2.37	-1240	- 975	0.39
A387G r. 91	500~600	0.070	-2.43	-1847	-1214	0.29
S U H 616	300~600	0.095	-3.02	-2446	-1289	0.43
S U S 304	400~600	0.162	-2.50	-1990	-1400	0.33
S U S 316	400~600	0.163	-1.75	-1400	-1300	0.48
N C F 800	500~600	0.257	-1.13	- 453	-1270	0.35

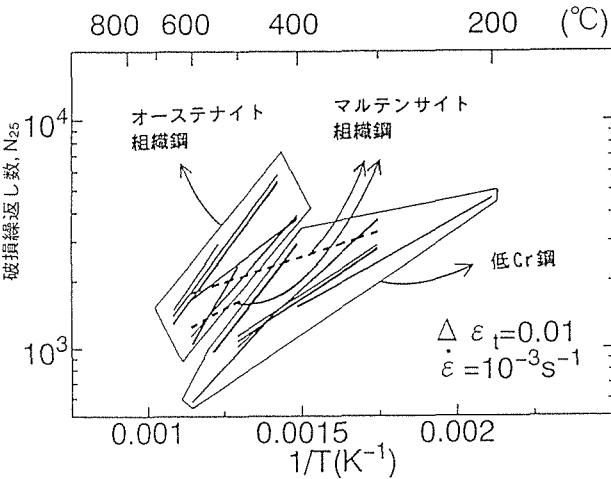


図3 高温低サイクル疲労寿命に対するアレニウスプロット

2. 4 まとめ

各種高温材料の対称三角波の低サイクル疲労寿命の温度、ひずみ速度依存性は、新しいパラメータを用いた解析法で、統一的に評価することができた。その結果、例えば、高温短時間試験の結果から、それより低温の長時間寿命を推定することができるなどの可能性を示した。

3 JIS 溶接構造用アルミニウム合金の高サイクル疲労特性 (No.12)

3. 1 はじめに

アルミ合金の疲労データは、鋼のデータに比べると圧倒的に少なく、溶接継手はほとんど整備されていない。本資料では、代表的溶接構造用アルミ合金の疲労寿命データやき裂伝ばデータについて、鋼のデータを加えて、統一的に整理した。特に、ヤング率で基準化した結果を示した。

3. 2 疲労き裂進展特性

図4に、アルミ合金5083-O、7N01-T5、高張力鋼SM490S、HT80並びに純銅Cuの疲労き裂進展特性を示す<sup>4)</sup>。ここで、da/dNはき裂進展速度、ΔK<sub>eff</sub>は応力拡大係数範

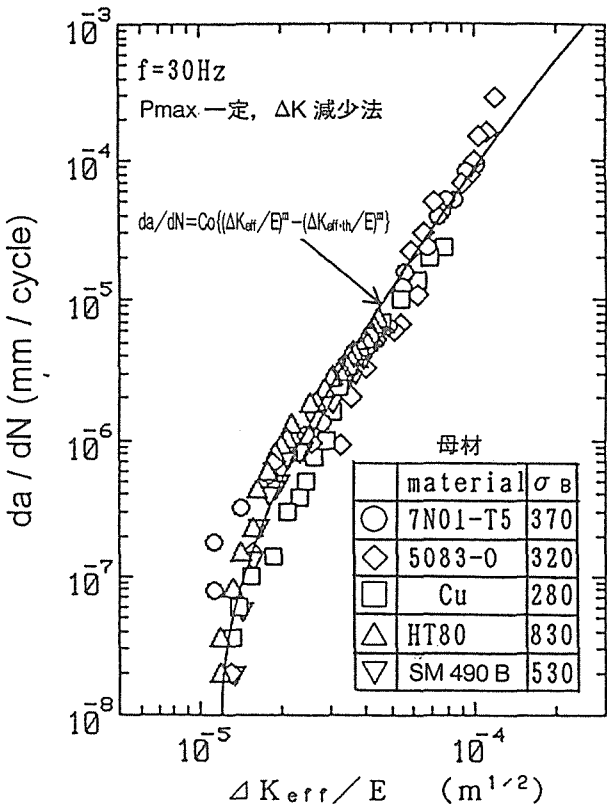


図4 アルミ合金と鋼の母材で得た疲労き裂進展特性

囲の有効成分、Eはヤング率である。試験は図中のP<sub>max</sub>一定ΔK減少法を採用し、き裂閉口を避け、ΔK=ΔK<sub>eff</sub>が満足する条件下で行っている。横軸にΔK<sub>eff</sub>/Eを採用すると、疲労き裂進展速度は材料に依存しないことが知られている。図4も同じ結果となっており、図中に示す式で近似すると、C=1.02×10<sup>5</sup>、m=3、ΔK<sub>eff,th</sub>/E=1.20×10<sup>-5</sup>となる。ここで、ΔK<sub>eff,th</sub>はき裂進展が止まる疲労下限界である。

3. 3 高サイクル疲労特性

図5に、アルミ合金5083-O、7N01-T5とT6、6N01-T5並びに高張力鋼SM490B、HT80の溶接継ぎ手の高サイクル疲労特性を示す<sup>4,5)</sup>。溶接継ぎ手の疲労寿命の大部分は

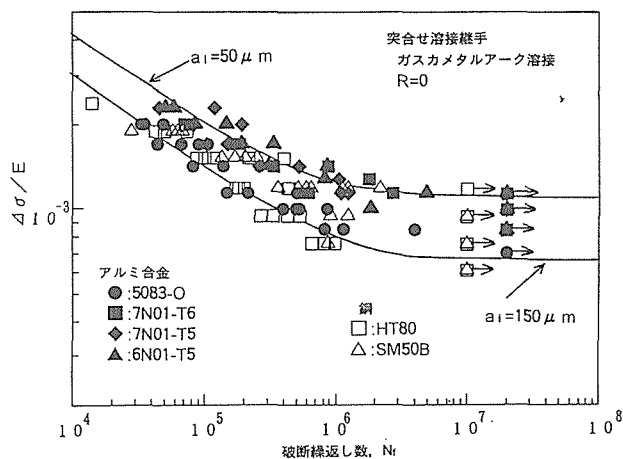


図5 アルミ合金と鋼の溶接継ぎ手で得た高サイクル疲労特性。縦軸は応力範囲 $\Delta\sigma$ をヤング率 $E$ で基準化してある。

き裂進展で占められ、かつ疲労き裂進展はヤング率で支配されることから、縦軸は応力範囲 $\Delta\sigma$ をヤング率 $E$ で基準化している。また、図中の実線は、初期き裂長さ50と150  $\mu\text{m}$ の条件下で、疲労き裂進展特性を積分して求めた計算値である。実験結果は材料に依存せず、ほぼ同じ傾向となり、2本の実線の間に存在した。

#### 3. 4 まとめ

溶接構造用アルミ合金並びに機械構造用と溶接構造用鋼の母材と溶接継手の疲労特性を系統的に整理した結果、アルミ合金と鋼の溶接継手の高サイクル疲労特性はき裂進展に支配され、応力範囲をヤング率で基準化すると、統一的に整理できることを明らかにした。

### 4 压力容器用鋼突合せ溶接継手の疲労寿命に及ぼす応力比の効果 (No.13)

#### 4. 1 はじめに

压力容器などでは、圧力や温度変化に伴う変動応力に重畳して、内圧や残留応力などの静的応力が作用する。本資料では、平均応力の効果、言い換えれば応力比による疲労寿命の変動について、データを整理したものである。

#### 4. 2 試験方法

対象とした鋼は、JIS SB410, SPV490およびSUS304であり、いずれも板厚は20mmとした。そして、板幅50mmの横突合せ溶接継手の寿命特性を、室温大気中で求めた。

試験片の形状を、図6に示す。溶接施工は、標準的な溶接条件の、サブマージアーク溶接である。用いた試験機は、荷重容量200kNから1.5MNのサーボ油圧式の疲労試験機である。試験周波数は、5-30Hzである。

応力比条件は、-1, 0, 0.5を基本とし、一部実溶接構造物には存在する降伏強度規模の引張残留応力の効果を模擬する最大応力を降伏強度に一致させる疲労試験も行った。

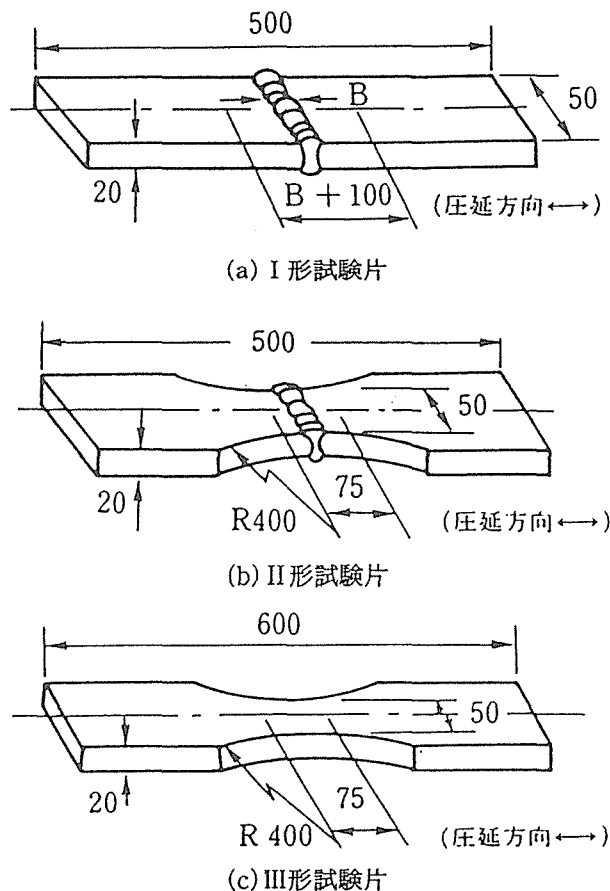


図6 溶接継手の疲労試験片形状

#### 4. 3 結果および検討

代表的なS-N線を図7に示す。S-N特性は、応力比 $R$ の増加と共に低くなることが分かる。

図8は、 $10^7$ 回疲労強度と、 $(1-R)$ の両対数関係を示すもので、直線関係が得られている。これは、任意の応力比の疲労強度 $\Delta\sigma_R$ が応力比0での疲労強度 $\Delta\sigma_0$ と $(1-R)$ の関数として、次式のように表示できることを示している。

$$\Delta\sigma_R = (1-R)^{\gamma} \Delta\sigma_0 \quad (3)$$

#### 4. 4 まとめ

代表的な压力容器鋼3種の母材、突合せ溶接継手の疲労寿命特性に及ぼす応力比効果を定量化することによって、任意の静的な平均応力下の疲労特性や、溶接残量応力下の疲労特性を知ることができるようになった。

### 5 炭素鋼、低合金鋼の中温疲労特性 (No.14)

#### 5. 1 はじめに

常温と高温の中間の温度域は、鉄鋼材料においては青熱脆性温度域であり、時間の経過中にひずみが増加することに伴って強度が徐々に変化するいわゆる動的ひずみ時効現象が起こる。この温度域での疲労データの蓄積は必ずしも十分ではなく、疲労強度、疲労寿命の支配因子について不明

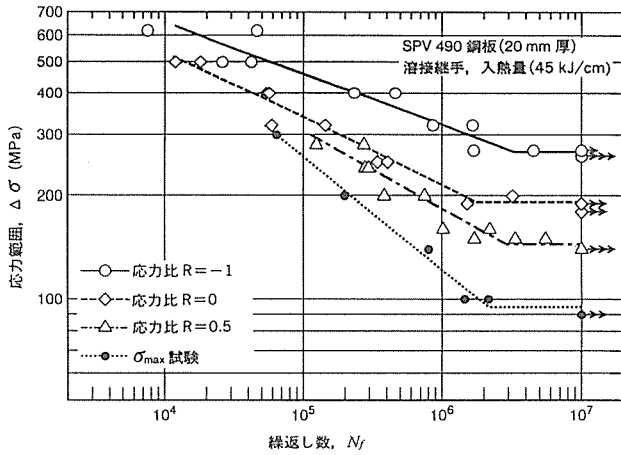


図7 SPV490鋼溶接継手の疲労強度に及ぼす応力比の影響

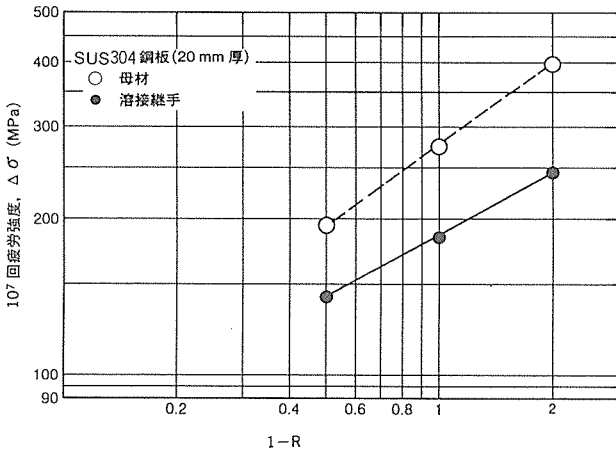


図8 SUS304鋼の $10^7$ 回疲労強度と $1-R$ の関係

な点が残されていた。

本資料では、非調質の炭素鋼（SB450鋼，板厚：20mm）の中温域における回転曲げ疲労強度<sup>6)</sup>を，動的ひずみ時効の効果及び酸化の効果の観点からまとめた。

## 5. 2 S-N 曲線と疲労破壊形態

繰返し速度100Hzの試験によるS-N曲線を図9に示す。このS-N曲線は，疲労データを少標本に対するプロビット法<sup>7)</sup>により解析し，得られた種々の繰返し数に対する疲労強度を滑らかに結んで求めたものである。

室温と200℃では，明瞭な疲労限が認められ， $10^6$ オーダの繰返し数以降は疲労破壊は生じていない。しかし，300℃では $10^6$ オーダの繰返し数で破壊する場合が少なく，疲労限があるように見えるが， $10^7$ オーダの繰返し数で疲労破壊が起こり，S-N曲線は段を有する形になっている。400℃では， $10^6$ から $10^8$ サイクルにかけて破壊が起こり，右下がりの曲線となり， $10^8$ サイクルまでの試験では，疲労限は認められなかった。

300℃で，段を有する曲線の高サイクル側，すなわち $10^7$ から $10^8$ サイクルかけて破壊した試験片においては，その破

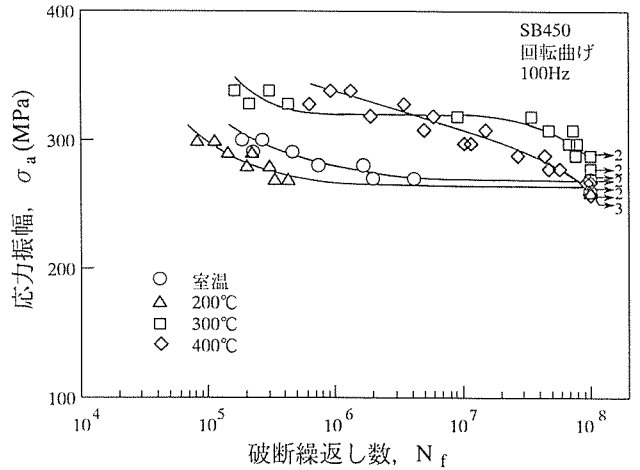


図9 SB450鋼の回転曲げ疲労S-N曲線

面に図10に示すようなフィッシュアイが観察された。400℃では，どの寿命域においてもフィッシュアイは観察されず，き裂は表面から発生し，破面はいずれも厚い酸化物で覆われ，特にき裂発生起点部近くの領域の酸化物は，肉眼で見ると光沢を帯びていた。

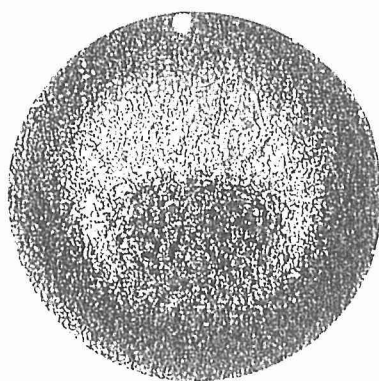
## 5. 3 疲労強度の温度依存性

S-N曲線より得られた $10^6$ サイクル及び $10^8$ サイクルに対する疲労強度の温度依存性を図11に示す。ここで，左側の縦軸は，それぞれの室温における値で基準化した値 $\kappa_{wb}$ を示しているが，右側の縦軸には参考のために， $10^8$ サイクルの疲労強度の値を目盛っている。疲労強度は200℃において室温に比べやや低下するが，300，400℃では室温に比べ高くなる。 $10^8$ サイクル疲労強度は300℃で最大となるが， $10^6$ サイクルの疲労強度は400℃でより高くなる。

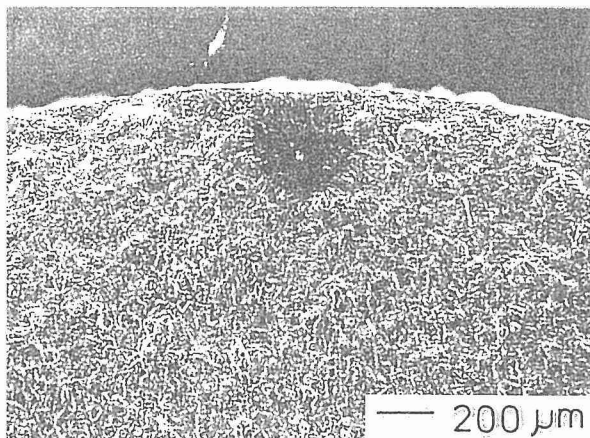
疲労強度はマトリックスの強度に支配されることは，機械構造用の炭素鋼や低合金鋼の室温における引張強度と疲労強度がよく対応することからも<sup>8)</sup>明かである。このことから，高温における疲労強度についても，同じ温度における引張強度と対応することが期待される。しかし，高温における回転曲げ疲労強度は，各試験温度での引張強度の大略1/2となるが，炭素鋼，低合金鋼では，中温域においてそのまとまりは必ずしもよくない<sup>9)</sup>。

疲労強度を支配するマトリックスの強度としては，引張ひずみ時効の効果が示される引張強度より，繰返しひずみ時効の効果が示される繰返し耐力の方がより本質的な特性と考えられる。

しかし，図12に示す応力振幅を繰返し耐力で無次元化して表した $\sigma_a / \sigma_{yc} - N_f$ 曲線において，各温度のS-N曲線は完全には一致しない。その特徴として，(1)400℃の曲線が極端に高 $\sigma_a / \sigma_{yc}$ 側に位置していること，(2)300℃の曲線が低寿命域で低 $\sigma_a / \sigma_{yc}$ 側に位置していること，(3)同じく300℃で内部破壊を起こす領域の曲線が低 $\sigma_a / \sigma_{yc}$ 側にいること，などが挙げられる。



(a) 破面のマクロ写真



(b) フィッシュアイの全体写真

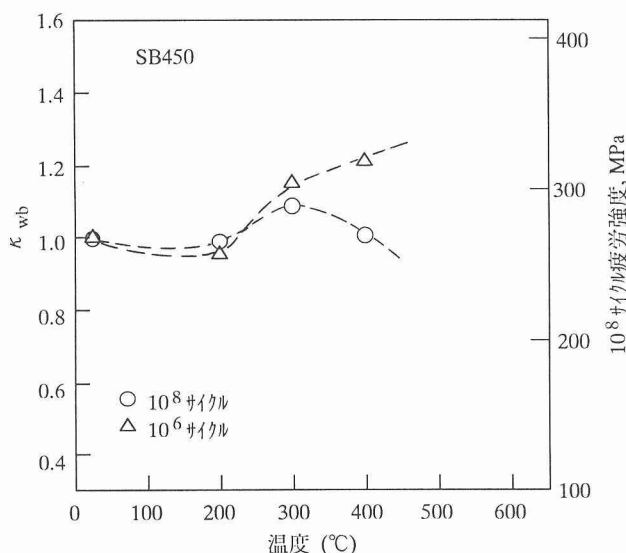
図10 フィッシュアイとその起点の形態  
300℃, 290MPa,  $N_f: 7.55 \times 10^7$ 

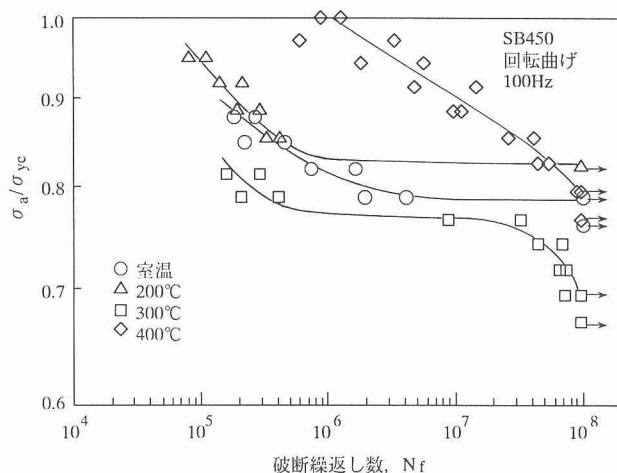
図11 SB450鋼の疲労強度の温度依存性

その原因として、次の2つの影響が考えられる。

#### 5. 4 繰返し速度効果と酸化の効果

同じ供試材について、繰返し速度を10Hz, 1Hzとした疲労試験の結果による $10^6$ サイクル疲労強度の繰返し速度依存性を図13に示す。200℃では疲労強度は繰返し速度にほとんど依存しないが、300℃では速度が遅くなると疲労強度が上昇する負の速度依存性が、また400℃では速度が遅くなると疲労強度が低下する正の速度依存性が認められた。

図12において、300℃の低寿命域の結果が室温、200℃の結果に比べ低 $\sigma_a/\sigma_{yc}$ 側に位置するのは、このような両者のひずみ速度が異なることで定性的な説明を付けることはできる。しかし、同図において、400℃の曲線が極端に高 $\sigma_a/\sigma_{yc}$ 側に位置していることは、疲労試験と繰返し耐力を求めた試験のひずみ速度の差だけで説明できるものでは

図12  $\sigma_a/\sigma_{yc}-N_f$  曲線

ない。このような現象には、300℃の高寿命域で内部破壊を起こす現象と合わせ、酸化の効果が寄与しているものと考えられる。図12において、400℃の曲線が極端に高 $\sigma_a/\sigma_{yc}$ 側に位置していることは、破面観察からも裏付けられるように、き裂面に形成された酸化物によりき裂伝ば速度が低下したことによるものと考えられる。

一方、著者らは、高温高サイクル疲労において、S-N曲線が段を有する曲線となり、高寿命域でフィッシュアイ破壊となる理由として、試験片表面に形成される酸化皮膜により表面からのき裂発生が抑えられ、その間に内部の欠陥を起点としたき裂の発生が独立に起こるためと考えてきた<sup>10)</sup>。本供試材の300℃において見られる結果も、このような酸化の効果により生じたものと考えられる。

#### 5. 5 まとめ

炭素鋼及び低合金鋼の中温域の高サイクル疲労強度の温度依存性は、動的ひずみ時効の効果、繰返し速度の効果、及び、酸化の効果が重量した結果であると整理できた。

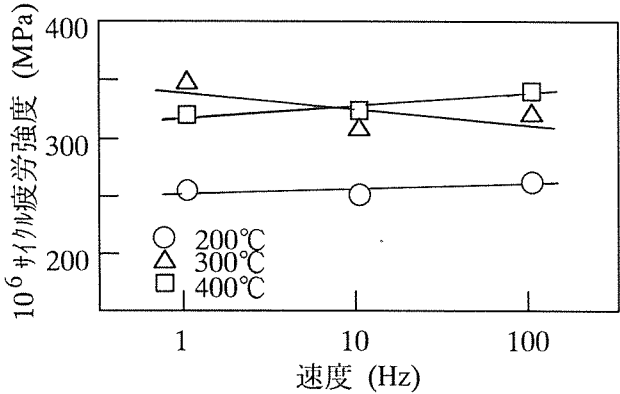


図13 10<sup>6</sup>サイクル疲労強度の繰返し速度依存性

6 鋼の弾性係数 (No.15)

6. 1 はじめに

近年、各種材料の正確な弾性係数の値に対する要求が高まっている。しかし、弾性係数に対する化学組成や熱処理の影響などが定量的にわかる具体的な資料は整備されていない。

ここでは、金材技研疲労データシートで扱った、機械構造用に用いられる代表的な鋼種を取り上げ、ヤング率を系統的に測定し、弾性係数に影響を及ぼす成分元素の含有量や熱処理温度などとの関係を定量的に検討した。

6. 2 実験方法

弾性係数の測定は超音波パルス法により測定し、測定の詳細はJIS Z 2280によった<sup>11)</sup>。超音波機器として周波数帯域幅が1～35MHzのパルスレシーバーを用い、探触子はJIS B5C6.3Nを使用した。これは、広帯域型(B)の周波数5MHzの探触子で、圧電型(C)直径6.3mmの垂直型(N)振動子を表している。

表4は、本研究で対象とした鋼種の一覧を示す。これらは、機械構造用などに用いる材料の中から、通常、熱処理を施して用いる鋼を20種類選んだものである。試料は合計で177ヒートあり、熱処理条件の違いを入れると全部で443条件になる。

試料は直径15mm、高さ12mmの円柱状のもので、測定面の最終仕上げは機械研磨加工により、0.05μmのダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨とした。

6. 3 化学成分と弾性係数の関係

図14は調質機械構造用炭素鋼の炭素量C%によるヤング率の変化の程度を示す。C%が高くなるとヤング率は少し下がる傾向が明らかである。しかし炭素Cは、鋼中でFe原子の隙間に入るいわゆる侵入型の固溶原子であり、Cが直接原子間距離を変えることはない。むしろ、この場合Cは焼入れ性を介して影響を及ぼしている可能性が高い。

図15は全鋼種のヤング率に対するNi含有量の影響を示す。ここではNiだけの影響を単独に調べた訳ではなく、

表4 弾性係数データシートの対象材料

鋼 種		主要化学成分 (質量%)	ヒート 数	条件数
炭 素 鋼	S25C	0. 25C	11	11
	S35C	0. 35C	12	36
	S45C	0. 45C	11	33
	S55C	0. 55C	11	33
低 合 金 鋼	SMn438	0. 38C-1. 5Mn	7	21
	SMn443	0. 43C-1. 5Mn	12	36
	SCr440	0. 40C-1Cr	8	24
	SCM435	0. 35C-1Cr-0. 2Mo	14	42
	SCM440	0. 40C-1Cr-0. 2Mo	15	45
	SNC631	0. 31C-2. 7Ni-0. 8Cr	10	30
	SNCM439	0. 39C-1. 8Ni-0. 8Cr-0. 2Mo	14	42
	SNCM447	0. 47C-1. 8Ni-0. 8Cr-0. 2Mo	6	18
ば ね 鋼	SUP7	2Si-0. 8Mn	3	6
	SUP9A	0. 8Mn-0. 8Cr	3	6
	SUP12	1. 4Si-0. 7Cr	3	6
工 具 鋼	SKD61	0. 36C-5Cr-1. 25Mo-1V	3	6
	SKD11	1. 5C-12Cr-1Mo-0. 35V	3	6
ステンレス鋼	SUS403	12Cr	11	22
	SUS430	17Cr	9	9
	SUS304	18Cr-8Ni	11	11
合 計		20	177	443

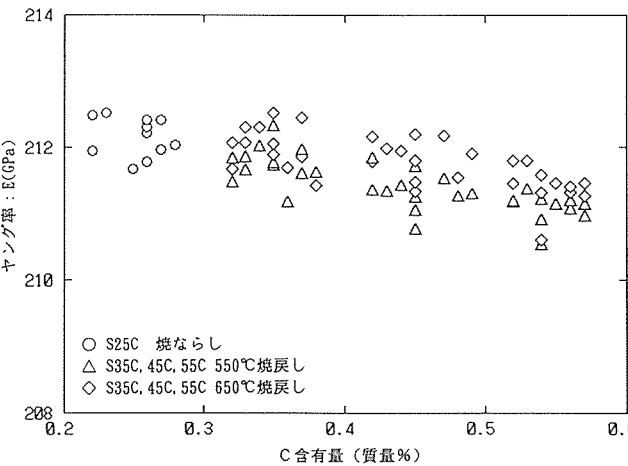


図14 炭素鋼の弾性係数と炭素量の関係

他の成分も同時に変動しているが、それでも図から明らかに、Niが多くなるとヤング率はわずかに低下する傾向にある。

なお、図中フェライト系ステンレス鋼のSUS430、オーステナイト系ステンレス鋼のSUS304では、その他の焼戻しマルテンサイトの鋼とは性質が異なるため注意する必要がある。

Cr含有量の効果は、前図とは逆に、Crが増えるとヤング率が高くなる傾向が明らかであった。この場合もSUS430鋼とSUS304鋼は除いて考えた方が良い。

このようにCやNiがヤング率を低下させ、Crは上昇させるということはこれまでも指摘されている<sup>12-14)</sup>。

6. 4 弾性係数の重回帰分析による検討

ヤング率は合金成分だけではなく、熱処理により硬さを変えても、それらが変化することは明らかである。

そこで、これらの因子による変化の程度を定量的に把握することを目的として、多変量解析を行った。すなわち、弾性係数を目的変数とし、主要化学成分5元素（C, Si, Ni, Cr, Cu）と調質処理温度の逆数1/Tを説明変数とする線形一次結合の6変数モデルによる多変量解析である。

この場合、S25C鋼は焼ならし、SUS430鋼は焼なまし、SUS304鋼は固溶処理を施しており、他の鋼の熱処理条件とは異なるので分析の対象からは除いた。従って分析の対象とした鋼種の範囲は17鋼種になる。

表5は解析結果を示す。ここでは、回帰係数 $a_1, a_2 \cdots a_6$ の他に、偏相関係数 $r_1, r_2 \cdots$ と回帰の寄与率 $R^2$ も合わせて示した。

ヤング率の解析の結果は表中に見るとおり、回帰の寄与率は0.95と大きく、特にNi, Cr, 1/Tの偏相関係数は比較

的高い。この場合、Crの添加はヤング率を高めるが、C, Si, Ni, Cuの元素は逆に低下させること、また、焼戻し温度を高くするとヤング率が大きくなることがわかる。

なお、説明変数間の相互作用は、6変数モデルの場合に、分散の拡大要因が1.03～1.38の範囲であるため、考えなくてもよい<sup>6)</sup>と判断された。

図16は、本解析の対象とした17鋼種の試料全体について、ヤング率の6変数モデルによる回帰推定値と実測値の対応を示したものである。

炭素鋼、低合金鋼の調質材の範囲では、 $\pm 3\%$ のばらつき範囲内に入っており、十分実用に耐える精度で推定できることがわかった。しかし、SUP7鋼、SKD11鋼、SKD61鋼、SUS403鋼の一部は $\pm 3\%$ の範囲から外れている。これは、これらの各鋼種は特異な化学成分が多く含まれていること、材料の焼入れ性や焼戻し抵抗が低合金鋼とは、かなり異なっていることが要因となっていると思われる、これらの鋼種の取扱には十分な注意が必要である。

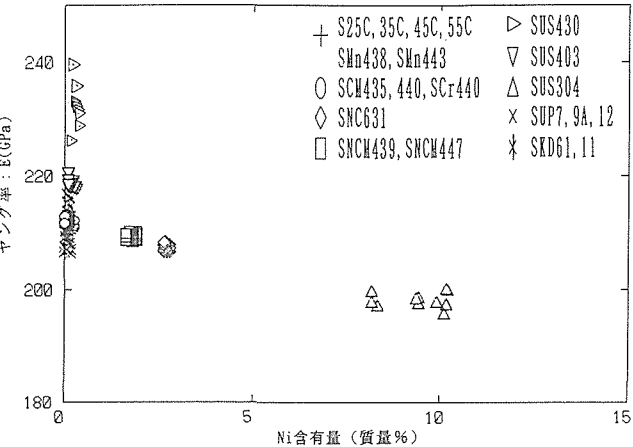


図15 弾性係数とNi含有量の関係

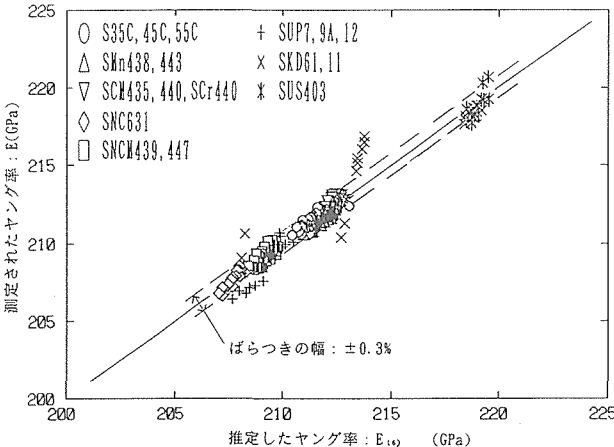


図16 実測弾性係数と回帰推定値の対応  
 $E_{(6)}$ は、6変数モデルによる17鋼種の回帰式による推定値

表5 弾性係数の重回帰分析結果（17鋼種）

		ai：回帰係数      ri：偏相関係数      R <sup>2</sup> ：寄与率						
パラメータ		C	Si	Ni	Cr	Cu	1/T	
$E_{(6)}$	$a_i$	-3.38	-0.74	-1.754	0.473	-2.20	-5924	$a_0=220.18$
	$r_i$	-0.609	-0.349	-0.944	0.935	-0.196	-0.682	$R^2=0.95$
$G_{(6)}$	$a_i$	-1.76	-0.26	-0.741	0.212	-1.22	-2565	$a_0=86.025$
	$r_i$	-0.677	-0.284	-0.941	0.938	-0.247	-0.681	$R^2=0.96$
$\nu_{(6)}$ $\times 10^3$	$a_i$	6.84	-0.45	0.94	-0.43	5.66	4132	$a_0=279.47$
	$r_i$	0.736	-0.156	0.733	-0.858	0.338	0.415	$R^2=0.90$

## 6. 5 まとめ

機械構造用鋼20種について、超音波パルス法により弾性係数を測定した結果、調質炭素鋼及び低合金鋼の弾性係数は、化学成分と、焼き戻し温度の逆数を説明変数とした線形1次のモデル式で表すことができた。

## 7 鋼突合せ溶接継手の中温疲労試験法と疲労特性 (No.16)

### 7. 1 はじめに

溶接継手の中温疲労特性を求めるにあたっては、大型疲労試験片の形状や加熱方法などの試験法の検討が必要となった。本資料では、開発した特殊な試験片形状や、加熱炉などの試験法について述べるとともに、得られた結果について整理した。

### 7. 2 疲労寿命試験法

厚板の溶接継手の場合、試験荷重はMN級となる。したがって、試験片の把持は、油圧チャックで行う必要がある。これは、試験片の一部のみを試験温度にする必要を示唆している。実際に従来の溶接継手試験片形状を保って試験部分のみを加熱した試験を行ったところ、疲労き裂は全てチャック部で生じた。これは、室温より300℃の疲労強度が高くなるのに対して油圧チャック部を室温に保つため、従来の試験部とチャック部の断面積比(1.6)を保ったのでは、チャック分の方が弱いことを意味している。

低強度であるチャック部の幅を漸次増し、結局試験部分の幅の2.7倍にすることでチャック部破断を防止できるようになった。なお、従来のように、試験部からチャック部への遷移を円弧で行うと、試験片全長が試験出来る長さを越えてしまうため、遷移部を楕円形状にすることで始めて試験が実施できるようになった。

供試材としては、板厚20mmと50mmのSB450鋼とSCMV2鋼の横突合せ溶接継手を用いた。

### 7. 3 疲労寿命試験の結果および検討

図17は疲労強度の試験温度に伴う変化を示す一例である。室温に比べ、300℃の疲労強度が向上している様子が明らかである。

図18は板厚に伴う疲労強度の変化を示している。この例では、板厚が厚い方が疲労強度は低くなっている。

図19は溶接後熱処理による疲労強度の変化を示している。疲労強度が、この例では溶接後熱処理によって低下している。この原因は、疲労き裂の発生する溶接止端部付近の残留応力が、溶接のままの状態では圧縮である事に起因する。

### 7. 4 疲労き裂伝ば試験法

中央き裂伝幅試験片を用いて、中温試験を行う場合、試験部分のみを加熱すると、温度分布に基づく熱応力が発生し、き裂先端部の圧縮熱応力がき裂伝ば速度を減速させる。これを防ぐため、均一加熱帯を板幅の2倍とする加熱炉を試作すると同時に図20に示すように板幅中央にスリットを

入れて面内変形を起こさせることによる熱応力の緩和を計った。その結果、板幅中央の熱応力を1MPaに抑えることが可能になり、熱応力の影響のない疲労き裂伝ば特性を求めることが始めて可能となった。

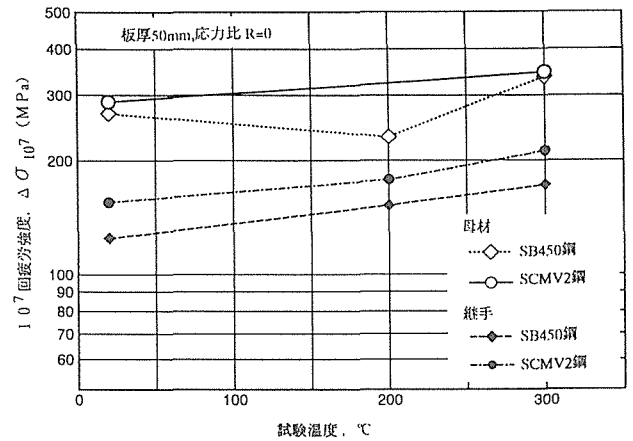


図17 10<sup>7</sup>回疲労強度と温度の関係

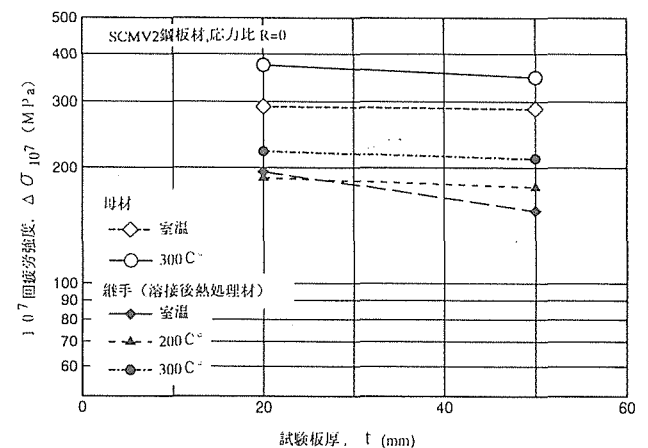


図18 10<sup>7</sup>回疲労強度と板厚の関係

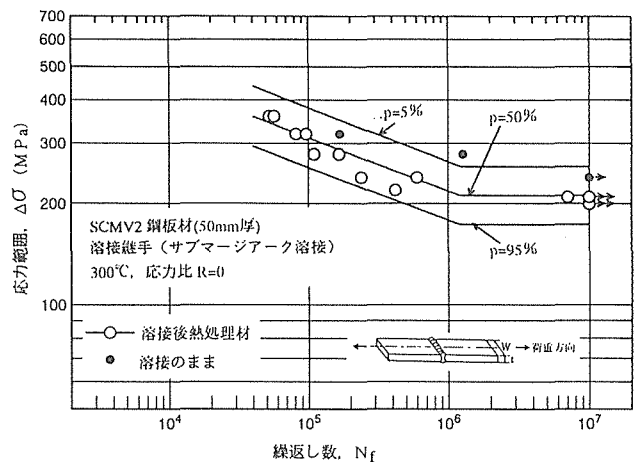


図19 溶接後熱処理の有無による疲労強度の変化



## 7. 5 疲労き裂伝ば試験の結果と検討

図21は得られた結果である。熱応力の影響を排除すれば、室温大気中の溶接継手の疲労き裂伝ば特性と同様な結果が得られ、鋼種の違いによる差異も現れず、疲労き裂開口を阻止した母材の特性とも一致することが明かになった。

したがって、300℃に於ける特性も設計曲線として従来提案してきた次式を用いて良いことが結論づけられた。

$$da/dn = 2.60 \times 10^{-11} (\Delta K^{2.75} - 2.00^{2.75}) \quad (4)$$

なお、上記の結果は試験速度23Hzについて得られたものであるが、一部試験速度を遅くして求めた母材の疲労き裂伝ば特性は、試験速度の低下に伴って疲労き裂伝ば速度が減ずる傾向を示した。

そして、試験速度が遅い場合には疲労き裂開口現象が起ったため疲労き裂伝ば速度の減速が生じたことが、疲労き裂開口挙動の観察から明かとなった。また、疲労き裂が開口している応力拡大係数である有効応力拡大係数範囲を用いた整理では、試験速度によらず特性が統一的に整理可能となることも明らかになった。

## 8 アルミ合金と鋼の疲労特性の統一的整理(No.17)

### 8. 1 はじめに

疲労データシートで使用したアルミ合金と鋼の母材の低・高サイクル疲労特性<sup>16)</sup>について、統一的整理を試みた。

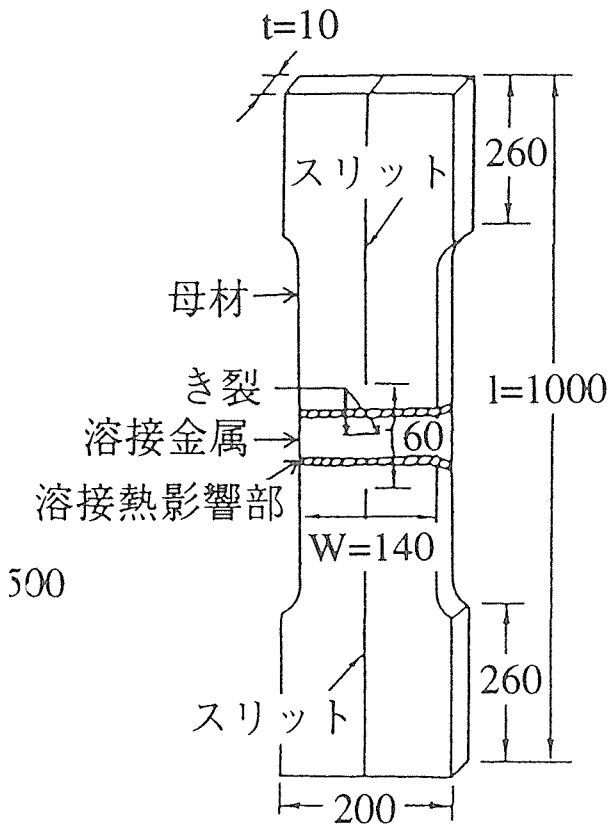


図20 疲労き裂伝ば試験用試験片形状寸法

本資料では、最初に繰返し応力-ひずみ曲線について述べ、次にこの曲線から求まる繰返し降伏応力を用い、低・高サイクル疲労特性を整理した。

### 8. 2 繰返し応力-ひずみ曲線

図22に、ひずみ振幅変動法 (Incremental Step Method) で求めた繰返し応力-ひずみ曲線の例を示す<sup>1)</sup>。引張試験で求めた実線の静的応力-ひずみ曲線に比べ、図(a)の5083-O アルミ合金の繰返し応力-ひずみ曲線は上側にあり、繰返し硬化している。一方、図(b)のSCM435鋼の焼き戻し材の繰返し曲線は下側にあり、繰返し軟化している。また、炭素鋼の焼きならし材では繰返しと静的曲線がほぼ一致し、繰返し安定である。このように材料により繰返し軟・硬化挙動は異なるが、静的曲線の強度順序は繰返し曲線においても保存される。

図23には、静的と繰返し曲線の強度順序の関係を明らかにするため、引張強度と繰返し降伏応力の関係を示す。繰返し降伏応力は繰返し応力-ひずみ曲線上で塑性ひずみ振幅0.2%の時の応力として定めた。図中には、炭素鋼0.25C, 0.35C, 0.45Cの焼きならし材(N)と焼き戻し材(QT)、ステンレス鋼SUS304の固溶体化材(ST)、アルミ合金5083-O, 7N01-T5とT6の結果が示されている。鋼の場合、鋼種と熱処理に関係なく、繰返し降伏応力と引張強度の間には良い相関があり、図中に示す原点を通る直線で近似できる。鋼の関係とは異なるが、アルミ合金においても両者の間には直線関係が成立している。

### 8. 3 低・高サイクル疲労特性

図24に、図23と同じ材料の母材で得られた両振り軸荷重

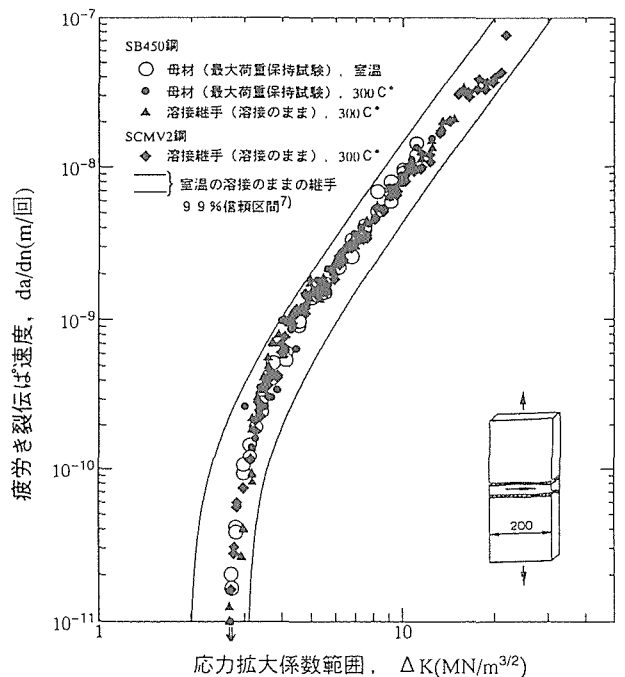
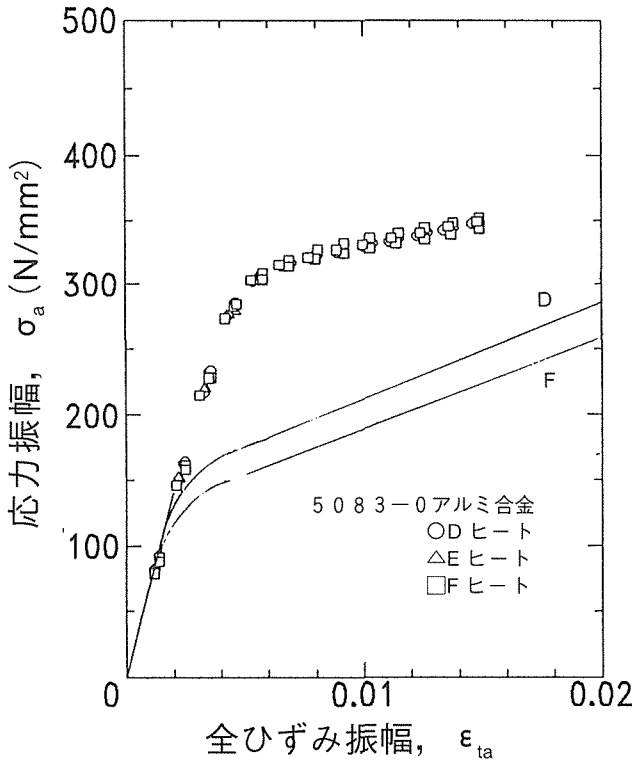
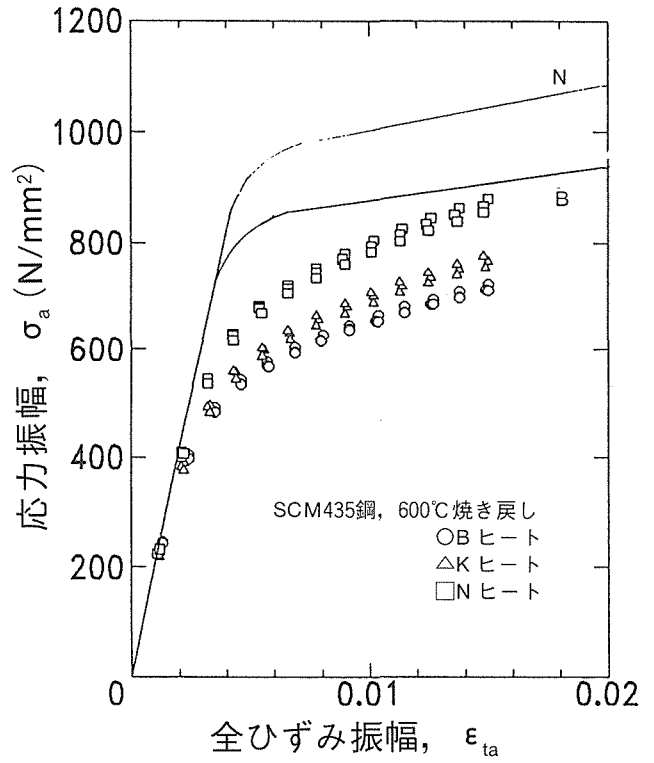


図21 最安全側の疲労き裂伝ば特性



(a) 5083-O アルミ合金



(b) SCM435鋼

図22 アルミ合金と鋼の母材で得た繰り返し応力-ひずみ曲線。

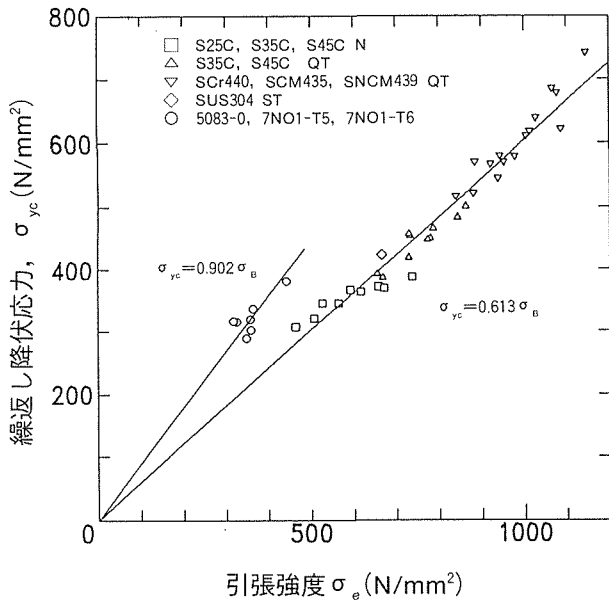


図23 アルミ合金と鋼の母材で得た繰り返し降伏応力と引張強度の関係。

下の低・高サイクル疲労特性を示す。縦軸は応力振幅 $\sigma_a$ を繰り返し降伏応力 $\sigma_{yc}$ で基準化し、横軸に破断繰り返し数 $N_f$ をとって示してある。繰り返し降伏応力で基準化すると、データのまとまりは良くなる。これは、繰り返し

降伏応力が疲労き裂発生と密接に関係する繰り返し変形下の微視組織を反映していることよると考えられる。しかし、 $10^7$ 回での疲労限は炭素鋼と低合金鋼の焼き戻し材 (QT) で最も大きく、次ぎに炭素鋼の焼きならし材 (N)、ステンレス鋼 SUS304の固溶体化材 (ST) とアルミ合金の順番となっている。

図25は、疲労限と繰り返し降伏応力の関係である。図24の結果と対応し、焼き戻し材、焼きならし材、SUS304鋼とアルミ合金に別れ、疲労限と繰り返し降伏応力の間には図25中に示す原点を通る直線関係が存在する。

#### 8. 4 まとめ

アルミ合金と鋼の母材の低・高サイクル疲労特性を応力振幅と破断繰り返し数の関係で表すとき、応力振幅を繰り返し降伏応力で基準化すると、統一的に整理できた。

さらに、低サイクル疲労特性をひずみ振幅と破断繰り返し数の関係で表すときには、破断ひずみが静的ひずみ指標として採用できることも示した。

#### 9 結言

材料データ取得を目的とした疲労データシートの作成計画と、それらのデータを総合的に解析解説を加えた技術資料の出版計画は、昭和50年に開始され、平成8年度で終了した。その間、84冊の疲労データシートと16冊の技術資料を出版し、膨大な疲労データの生産と、それらのデータ

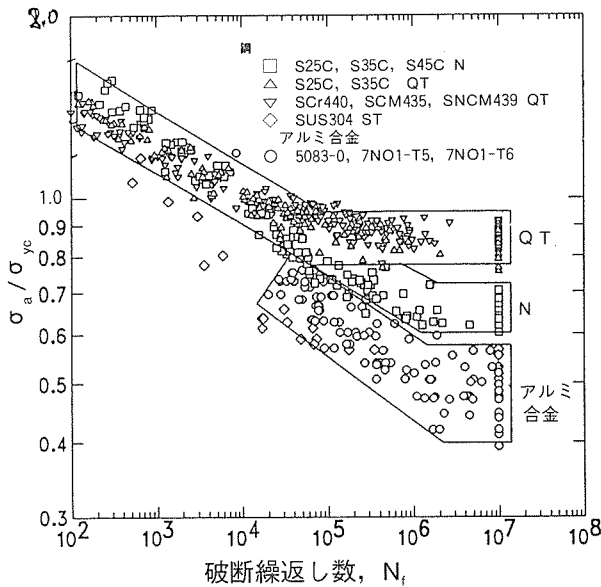


図24 アルミ合金と鋼の母材で得た低・鋼サイクル疲労特性。縦軸は応力振幅 $\sigma_a$ を繰り返し降伏応力 $\sigma_{yc}$ で基準化してある。

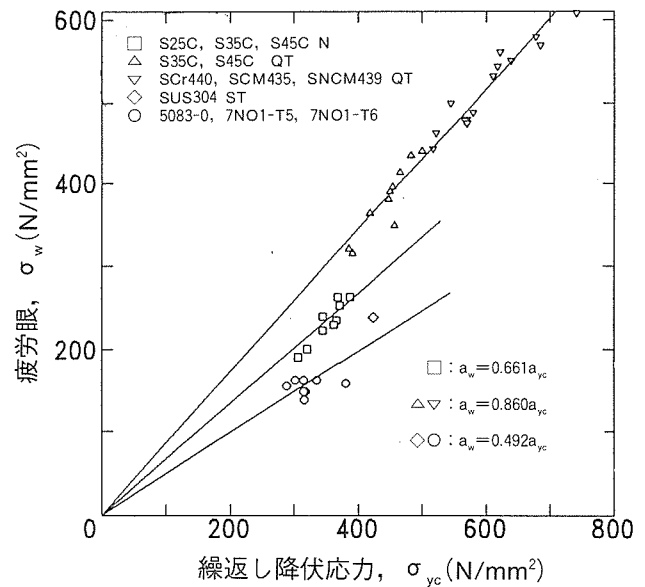


図25 アルミ合金と鋼の母材で得た疲労限と繰り返し降伏応力の関係。

を用いた疲労損傷機構の統一的整理と一般化をはかる目的は、達成した考える。

今後は、データ取得が困難なためデータが不足している超高サイクル域の疲労データ等を中心に取得してゆく計画を考えている。

### 参 考 文 献

- 1) 山口弘二, 小林一夫, 井島 清, 西島 敏: 鉄と鋼, 79 (1993), 1284-1287.
- 2) K.Yamaguchi, K.Kobayashi, K.Ijima and S.Nishijima, Trans.ASME, J.Eng.Mater.Tech., 116(1994), 479-482.
- 3) 小林一夫, 井島 清, 山口弘二, 西島 敏: 鉄と鋼, 79 (1993), 1288-1292.
- 4) 松岡, 蛭川, 竹内, 西島, 金材技研材料強度データシート資料「JIS 溶接構造用アルミニウム合金の高サイクル疲労特性」(1996)
- 5) 金材技研疲労データシート Nos.19(1980), 27(1981), 61 (1989), 64(1990), 70(1992), 71(1992).
- 6) NIRM Fatigue Data Sheet, Nos.66(1990), 67(1991), 72 (1992), 77(1993), 金属材料技術研究所.
- 7) 西島 敏, 日本機械学会論文集, 46(1980), 1314.
- 8) 西島 敏, 石井 明, 金澤健二, 増田千利, 松岡三郎, 金材技研疲労データシート資料5, (1989).
- 9) 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 金材技研材料強度データシート資料6, (1990).
- 10) 金澤健二, 佐藤守夫, 木村 恵, 西島 敏, 材料, 37(1988), 61.
- 11) JIS Z 2280「金属材料の高温ヤング率試験方法」及び「同解説」(1993), 日本規格協会.
- 12) 梅川莊吉, 日本機械学会誌, 72(1967), 1234.

- 13) 渡辺 敏, 日本機械学会誌, 72(1967), 1249.
- 14) Speich, G. R., ほか2名, Metall. Trans., 3(1972), 2031.
- 15) 田中 豊・他2名編, 「パソコン統計解析ハンドブックII」(1986), 45, 丸善.
- 16) 金材技研疲労データシート Nos.38(1984), 39(1984), 44 (1985), 45(1985), 52(1986), 56(1987), 61(1989), 70 (1992), 74(1993).

### 研 究 発 表

#### データシート資料出版

- 1) 高温機器用材料の低サイクル疲労特性, 山口弘二, 小林一夫, 西島 敏, 金材技研材料強度データシート資料, 11, (1996).
- 2) JIS 溶接構造材料用アルミニウム合金の高サイクル疲労特性, 松岡三郎, 蛭川 寿, 竹内悦男, 西島 敏, 金材技研材料強度データシート資料, 12, (1996).
- 3) 圧力容器用突合せ溶接継手の疲労寿命に及ぼす応力比の効果, 太田昭彦, 前田芳夫, 鈴木直之, 西島 敏, 金材技研材料強度データシート資料, 13, (1996).
- 4) 炭素鋼, 低合金鋼の中温疲労特性, 金澤健二, 木村 恵, 西島 敏, 金材技研材料強度データシート資料, 14, (1996).
- 5) 鋼の弾性係数, 阿部孝行, 西島 敏, 金澤健二, 金材技研材料強度データシート資料, 15, (1997).
- 6) 鋼突合せ溶接継手の中温疲労試験法と疲労特性, 太田昭彦, 鈴木直之, 前田芳夫, 西島敏, 金材技研材料強度データシート資料, 16, (1997).
- 7) 機械構造用金属材料の疲労に関する指標特性, 松岡三郎, 長島伸夫, 西島 敏, 金材技研材料強度データシート資料, 17, (1997).

(口頭)

- 1) Fatigue Strength of Butt-Welded Joints under Constant Maximum Stress and Random Minimum Stress Condition, A.Ohta, Y.Maeda, N.Suzuki, Cumulative Damage under Variable Amplitude Loading(1995.4)
- 2) Effective Means for Improving the Fatigue Strength of Welded Structures, A.Ohta, N.Suzuki and Y.Maeda, IIW'95(1995.7)
- 3) 高温疲労のパラメータ解析と疲労限の物理的意味, 小林一夫, 山口弘二, 日本機械学会 M&M'95材料力学部門講演会, 平 7. 8. (盛岡)
- 4) 高温疲労における歪み保持効果, 加藤誠一, 小林一夫, 山口弘二, 日本機械学会 M&M'95材料力学部門講演会, 平 7. 8. (盛岡)
- 5) SCMV2-2NT 鋼母材及び溶接金属の高温低サイクル疲労挙動, 木村 恵, 金澤健二, 日本機械学会材料力学講演会, 平 7. 8.
- 6) 機械構造用鋼の弾性係数に影響を及ぼす諸因子, 阿部孝行, 金澤健二, 西島 敏, 日本機械学会第73期全国大会, 平 7. 9.
- 7) 機械構造用鋼の弾性係数に影響を及ぼす諸因子, 阿部孝行, 金澤健二, 西島 敏, 日本機械学会全国大会講演会, 平 7. 9.
- 8) 横突合せ溶接継手のランダム荷重疲労特性— $\sigma_{\max} = \sigma_y$  試験法におけるマイナー則の適用—, 太田昭彦, 前田芳夫, 鈴木直之, 溶接学会溶接構造シンポジウム, 平 7. 11.
- 9) 中温大気中環境における溶接継手の疲労き裂伝ば, 鈴木直之, 太田昭彦, 前田芳夫, 溶接学会秋季全国大会, 平 7. 10.
- 10) 高温構造材料の疲労寿命予測, 山口弘二, 小林一夫, 西島敏, 日本材料学会第33高温シンポジウム, 平 7. 12.
- 11) 316FR 鋼の高温疲労寿命特性, 山口弘二, 小林一夫, 日本機械学会第73期総会講演会, 平 8. 4. (習志野)
- 12) 高硬度鋼の疲労強度とフィッシュアイ破壊, 金澤健二, 阿部孝行, 西島 敏, 日本機械学会第73期通常総会, 平 8. 4.
- 13) 溶接後熱処理による疲労強度の変化—残留応力の正負で改善と劣化に分かれる—, 前田芳夫, 鈴木直之, 太田昭彦, 溶接学会春季全国大会, 平 8. 4.
- 14) 高速炉用新材料の高温疲労寿命特性, 小林一夫, 山口弘二, 日本鉄鋼協会講演会, 平 8. 9. (札幌)
- 15) Unique Fatigue Threshold and Growth Properties of Welded Joints in Tensile Residual Stress Field, A.Ohta, N.Suzuki and Y.Maeda, Int.Conf.Fatigue Damage Structural Materials (1996.9)
- 16) Fatigue Crack Propagation Properties of Welded Joints at 300°C, A.Ohta, N.Suzuki and Y.Maeda, IIW'96(1996.9)
- 17) 中温大気中における突合せ溶接継手の疲労き裂伝ば特性, 鈴木直之, 太田昭彦, 前田芳夫, 溶接学会秋季全国大会, 平 8. 10.
- 18) 変動応力下における小型角回溶接継手の人工海水中疲労強度, 前田芳夫, 鈴木直之, 太田昭彦, 溶接学会秋季全国大会, 平 8. 10.

- 19) 高温における超高サイクル域の疲労破壊, 金澤健二, 日本材料学会第23回疲労シンポジウム, 平 8. 11.

(誌上)

- 1) 各種高温材料の低サイクル疲労寿命評価, 山口弘二, 西島 敏, 配管材料, (1995), 61-64, 日本工業出版.
- 2) ばね鋼の低サイクル疲労挙動, 金澤健二, 阿部孝行, 木村恵, 植田勇夫, 村松一浩, ばね論文集, 40(1995), 5-14.
- 3) Fatigue Crack Propagation in Welded Joints under Random Loadings in the Splash Zone, A.Ohta, Y.Maeda, S. Machida and H.Yoshinari, Weld. World, 35(1995), 391-394.
- 4) 乾湿繰返し環境におけるランダム荷重下の疲労き裂伝ば, 前田芳夫, 太田昭彦, 町田進, 吉成仁志, 溶論, 13(1995), 289-292.
- 5) 溶接実構造物の疲労寿命をどのように評価するか, 太田昭彦, 造誌, 793(1995), 529-532.
- 6) AFM/STM 複合装置による Pb 粒子分散ステンレス鋼の高温疲労破面の観察, 蛭川 寿, 松岡三郎, 宮原健介, 竹内悦男, 日本機械学会論文集A編, 61(1995), 697-704
- 7) 工具鋼の高サイクル疲労強度に及ぼす介在物, 炭化物の影響, 阿部孝行, 金澤健二, 材料, 45(1996), 9-15.
- 8) Effective Means for Improving the Fatigue Strength of Welded Structures, A.Ohta, N.Suzuki and Y.Maeda, Weld. World, 37(1996), 84-89.
- 9) 疲労データシートの作成(IV), 国産金属材料に関する基準的疲労特性の確立, 西島他26名, 金材技研報告, 18(1996), 269-295.
- 10) Fatigue Strength of Butt-Welded Joints under Constant Maximum Stress and Random Minimum Stress Conditions, A.Ohta, Y.Maeda and N.Suzuki, Fatigue & Fracture Engng.Materials & Structures, 19(1996), 265-275.
- 11) 化学成分と熱処理による機械構造用鋼の弾性係数の変化, 阿部孝行, 金澤健二, 西島 敏, 日本機械学会論文集A編, 62(1996), 2290-2296.
- 12) 溶接構造用 JIS アルミニウム合金の疲労特性, 蛭川 寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 日本機械学会論文集A編, 62(1996), 1966-1971.
- 13) 316FR 鋼の高温疲労寿命特性, 小林一夫, 山口弘二, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 38(1997), p.25.
- 14) 金属材料の高温疲労特性, 山口弘二, 小林一夫, 西島敏, 金澤健二, 検査技術, (1997), p.1.
- 15) Effect of Residual Stress on Fatigue of Weldment, A.Ohta, N.Suzuki and Y.Maeda, Proc. Int. Conf. Performance of Dynamically Loaded Welded Structures, IIW, (1997), 108-122.
- 16) 中温大気環境における溶接継手の疲労き裂伝ば特性, 鈴木直之, 太田昭彦, 前田芳夫, 溶論, 15-2(1997), 365-369.
- 17) 横突合せ溶接継手のランダム荷重疲労特性— $\sigma_{\max} = \sigma_y$  試験法に於けるマイナー則の適用—, 太田昭彦, 前田芳夫, 鈴木直之, 溶論, 15-1(1997), 122-128.
- 18) Fatigue Crack Propagation of Welded Joints at 300°C, A.Ohta, N.Suzuki and Y.Maeda, Int. J. Fatigue, being sub-

mitted.

19) Unique Fatigue Threshold and Growth Properties of

Welded Joints in Tensile Residual Stress Field, A.Ohta,  
N.Suzuki and Y.Maeda, Int.J.Fatigue, in press.

# 特性発現モデルに基づく先端材料の特性解析技術開発に関する国際共同研究

基盤研究  
物性解析研究部  
極限場研究センター長 西島 敏\*  
企画室長 八木晃一  
損傷機構研究部  
山口弘二\*<sup>2</sup>, 下平益夫\*<sup>2</sup>, 小林一夫\*<sup>2</sup>, 加藤誠一\*<sup>8</sup>, 門馬義雄\*<sup>3</sup>,  
芳須 弘\*<sup>4</sup>, T.M. King\*<sup>3</sup>, 増田千利\*<sup>5</sup>, 山脇 寿\*<sup>5</sup>, 田中義久\*<sup>5</sup>  
環境性能研究部  
早川正夫\*<sup>5</sup>, 田淵正明\*<sup>2</sup>, 久保 清\*<sup>2</sup>, 大場敏夫\*<sup>2</sup>, 田辺龍彦\*<sup>6</sup>, 武藤 功\*<sup>6</sup>, 金澤健二\*<sup>9</sup>  
力学特性研究部  
緒形俊夫\*<sup>6</sup>, 長井 寿\*<sup>7</sup>, 由利哲美\*<sup>6</sup>, 梅澤 修\*<sup>7</sup>, 石川圭介\*<sup>10</sup>  
第3研究グループ  
中村森彦, 熊谷達夫, 信木 稔, 橋本健紀  
第1研究グループ  
和田 仁\*<sup>11</sup>, 伊藤喜久男\*<sup>11</sup>, 湯山道也\*<sup>11</sup>, 竹内孝夫\*<sup>11</sup>, 黒田恒生, 北口 仁  
精密励起場ステーション  
岸本直樹, 山内 泰, 倉橋光紀  
極高真空場ステーション  
吉原一紘, 吉武道子  
平成4年度～平成8年度

## 要 約

金属間化合物, 金属基複合材料, セラミックス基複合材料など先端材料の特性発現機構を理解し, 特性発現モデルを構築すると共に, それに基づいて特性評価技術の開発と高度化を図り, 先端材料の合理的利用のための技術基盤を確保することを目的として研究を行った。また, VAMAS プロジェクトの一環として, 外国研究機関との有機的な連携のもとに国際共同研究を行った。

特性発現モデルおよび特性評価技術に関する研究では, (1) TiAl 系金属間化合物の疲労特性モデルに関する研究, (2) TiAl 系金属間化合物の変形破壊モデルに関する研究, (3) Ti/SiC 系金属基複合材料の破壊素過程モデルに関する研究, (4) SiC/SiC 系セラミックス基複合材料の力学損傷モデルに関する研究および(5) X線マイクロビームを利用した解析技術の開発に関する研究を行った。

VAMAS プロジェクトでは内外の研究機関との連携のもとに, 下記の特性評価法確立のためのラウンドロビン試験等を行った。(6)脆性材料のクリープき裂成長評価, (7)金属基複合材料の特性評価, (8)表面深さ方向の成分分析, (9)超電導材料の特性評価, (10)極低温構造材料の特性評価, (11)材料特性データの評価システム。

## I 緒言

本研究では, 先端材料の特性発現機構を, その根源をなす物理化学的現象の解析を通じて理解し, 特性発現モデルを構築すると共に, それに基づき科学的根拠のある特性評価技術の開発と高度化を図り, 先端材料の合理的利用のための技術基盤を確保することを目的とする。また, VAMAS プロジェクトの一環として, 外国研究機関との有機的な連携のもとに国際共同研究を行う。本研究は, 産学官約50機関の参加による科学技術振興調整費総合研究の中核をなすもので, 全体調整と推進の役割も担っている。

\*1 退官  
\*2 現在：評価ステーション  
\*3 現在：高知工科大  
\*4 現在：エコマテリアルチーム  
\*5 現在：構造材料化ステーション  
\*6 現在：力学機構研究部  
\*7 現在：材料創製ステーション  
\*8 現在：機能特性研究部  
\*9 現在：中央大学  
\*10 現在：東洋大  
\*11 現在：強磁場ステーション



特性発現モデルおよび特性評価技術に関する研究では、TiAl系金属間化合物について(1)疲労特性モデルに関する研究、(2)変形破壊モデルに関する研究を行い、Ti/SiC基複合材料について(3)破壊素過程モデルに関する研究、SiC/SiCセラミックス基複合材料について(4)力学損傷モデルに関する研究を行った。さらに(5)X線マイクロビームを利用した解析技術の開発に関する研究も実施した。

VAMASプロジェクトでは内外の研究機関との連携のもとに、下記の特性評価法確立のためのラウンドロビン試験等を行った。\*印のテーマでは国際議長を務めている。

- (1) 脆性材料のクリープき裂成長評価
- (2) 金属基複合材料の特性評価
- (3) 表面深さ方向の成分分析
- (4) 超電導材料の特性評価\*
- (5) 極低温構造材料の特性評価\*
- (6) 材料特性データの評価システム\*

## II TiAl 金属間化合物の疲労特性モデルに関する研究

本研究は、先端材料として注目されているTiAl<sup>1,2)</sup>の疲労特性の発現モデルを構築することを目的とした。そこで、組成調整や熱処理などで金属組織を制御した各種素材を準備して、室温及び800℃における疲労特性を検討した。

### II-1 実験方法

表II-1は供試材の概略の化学成分、熱処理、及び金属組織についてまとめたものである。

図II-1は供試材の金属組織写真を示す。Ti-51Al材は図II-1(f)のように $\gamma$ 相多結晶粒が100%であるが、それ以外は $\gamma$ 相とラメラ組織の混合組織である。Ti-48Al, Ti-50Al, Ti-49Al-1V(at.%)の casting材の $\gamma$ 相は、焼鈍材のような多結晶粒の集合ではなく、ラメラ組織に囲まれ、孤立した島状の単結晶であり、境界があっても双晶境界が主たるものであるにすぎない。

疲労試験は荷重容量1トンの油圧サーボ型試験機を用いて、大気中室温と800℃の条件下で行った。試験は軸ひずみ制御で行い、ひずみ速度 $10^{-3}$ /sの対称三角波、または、0.5 Hzのサイン波を用いて行った。

### II-2 実験結果

図II-2は疲労試験結果を温度ごとにまとめたものである。ひずみで整理した疲労寿命曲線(S-N曲線)は複雑にからみあっていて、材料間比較を説明することは難しい。図II-3はひずみ制御の疲労データを応力振幅で整理したS-N曲線である。すなわち、縦軸には繰り返し加工硬化後の定常応力を用いて書き直したものである。各材料のS-N曲線は比較的平行となっていて、材料間の疲労強度の違いが明確に現れてくる。以下、疲労強度の組織依存性を検討する際には疲労強度の代表値として $10^6$ サイクルの応力を用いることとする。

表II-1 供試材の化学成分、熱処理、及び組織

供試材	熱処理	組織
Ti-48Al	as cast	lamellar+10% $\gamma$ grain
Ti-50Al	as cast	lamellar+15% $\gamma$ grain
Ti-49Al-1V	as cast	lamellar+35% $\gamma$ grain
Ti-49Al-1V	1000℃ / 100h	lamellar+56% $\gamma$ grain
Ti-49Al-1V	1000℃ / 168h	lamellar+89% $\gamma$ grain
Ti-51Al	1200℃ / 10h	100% $\gamma$ grain

## II-3 考察

### II-3-1 疲労強度の特性発現モデル

室温、800℃の疲労強度と $\gamma$ 相の体積率の関係を図II-4に示す。疲労強度は全体的に右下がりの傾向がある。ここでは疲労強度は実線及び点線で示したように、 $\gamma$ 相の体積率が約50%までの範囲Iでは直線的に減少し、50%以上の範囲IIでは水平になると考えた。その根拠について以下に述べる。

範囲Iにおける材料では $\gamma$ 相はラメラ相に囲まれ、島状に単結晶で存在していた。繰返し変形は図II-5(a)のように島状の $\gamma$ 単結晶のなかですべりによって起こる。疲労き裂は図II-5(b)のように2重すべりの交点などの応力集中部やすべり線に沿って島状 $\gamma$ 単結晶の中に発生した。疲労破面は図II-5(c)のように粒内破壊となった。その際の疲労強度はラメラ相と $\gamma$ 単結晶それぞれの強度と体積率の積の和で表される次式のような複合則

$$F = F_{\gamma} \cdot f_{\gamma} + F_L \cdot (1 - f_{\gamma}) \quad (\text{II-1})$$

が成り立つものと考えられる。ここで、 $F$ ,  $F_{\gamma}$ ,  $F_L$ はそれぞれ複合材、100% $\gamma$ 単結晶材、100%ラメラ組織材の疲労強度、 $f_{\gamma}$ は複合材における $\gamma$ 単結晶の体積率である。このような発現モデルを想定すれば、図II-4における範囲Iの右下がりの組織依存性を理解することができる。

一方、範囲IIの材料では $\gamma$ 相は多結晶で存在し、組織の大半を占めていた。繰返しによるすべり変形は図II-6(a)のように $\gamma$ 粒内で生じ、粒内すべりは粒界まで達する。疲労き裂は図II-6(b)のように粒内すべりが阻止された粒界での応力集中によって粒界に発生する。疲労破面は図II-6(c)のように粒界破壊が圧倒的に多くなる。一般的に金属間化合物においては粒界が脆弱であから、 $\gamma$ 粒界がある程度以上になると、その際の疲労強度は $\gamma$ 粒の体積率に依存せず、水平になるというモデルが考えられる。

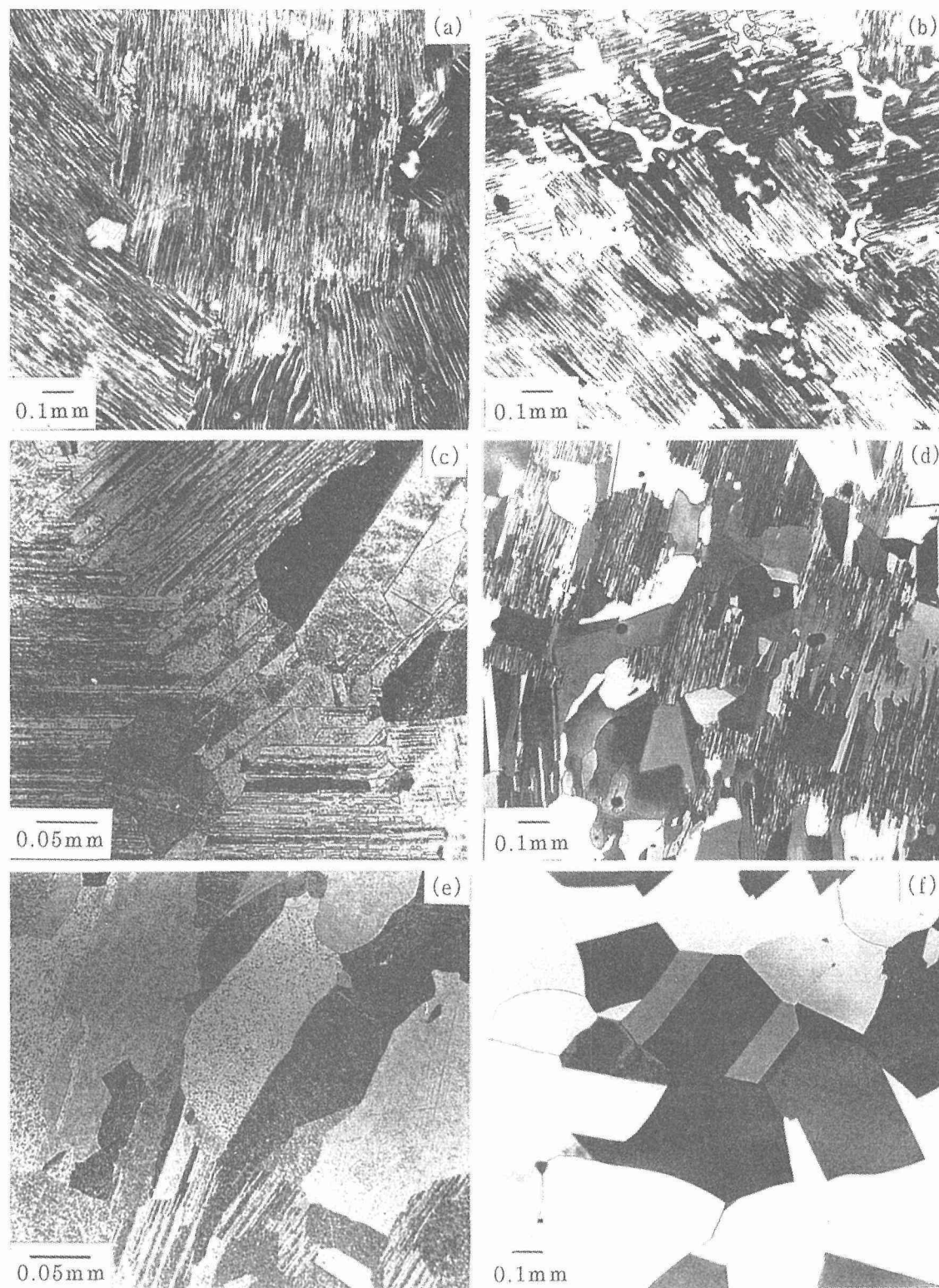
### II-3-2 疲労寿命と引張破断延性の関係

塑性ひずみ振幅 $\epsilon_{pa}$ と疲労寿命 $N_f$ の関係は、次式のManson-Coffin式

$$\epsilon_{pa} N_f^{\alpha} = C \quad (\text{II-2})$$

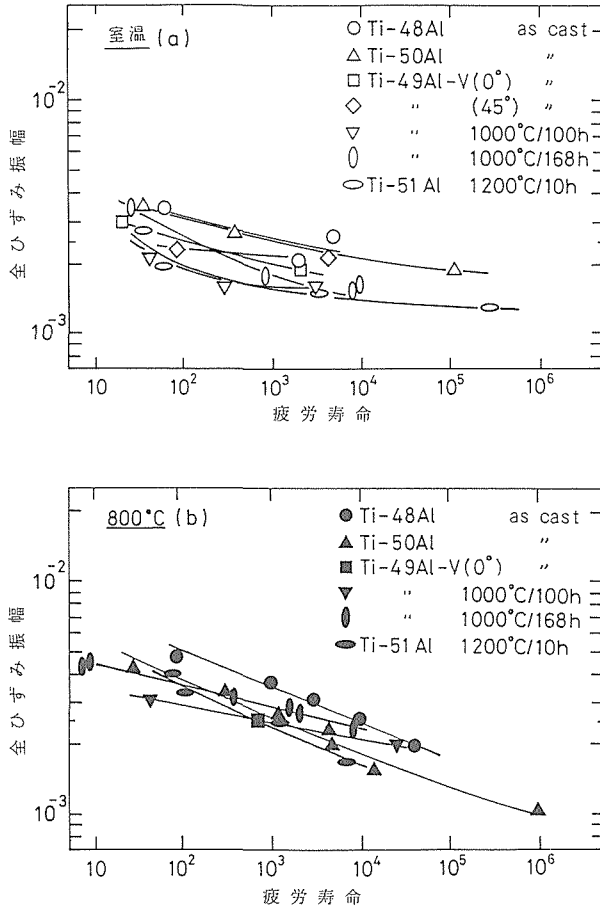
で表される。ここで、指数 $\alpha$ は多くの金属で0.5となる<sup>3)</sup>。また、 $N_f = 1/4$ とおくと引張試験と見なすことができる。そのとき $\epsilon_{pa}$ は引張破断ひずみ $\epsilon_f$ に等しいと置くと、式(II-2)は

$$\epsilon_{pa} N_f^{0.5} = \epsilon_f / 2 \quad (\text{II-3})$$



図II-1 組織写真

- (a) Ti-48Al 鑄造材
- (b) Ti-50Al 鑄造材
- (c) Ti-49Al-1V 鑄造材
- (d) Ti-49Al-1V 1000°C/100h 焼鈍
- (e) Ti-49Al-1V 1000°C/168h 焼鈍
- (f) Ti-51Al 1200°C/10h 焼鈍



図II-2 全ひずみ振幅と疲労寿命の関係 (材料間比較)  
(a) 室温 (b) 800°C

となる。ここで、 $\epsilon_f$ は引張破断絞り $\phi$ (%)から次式

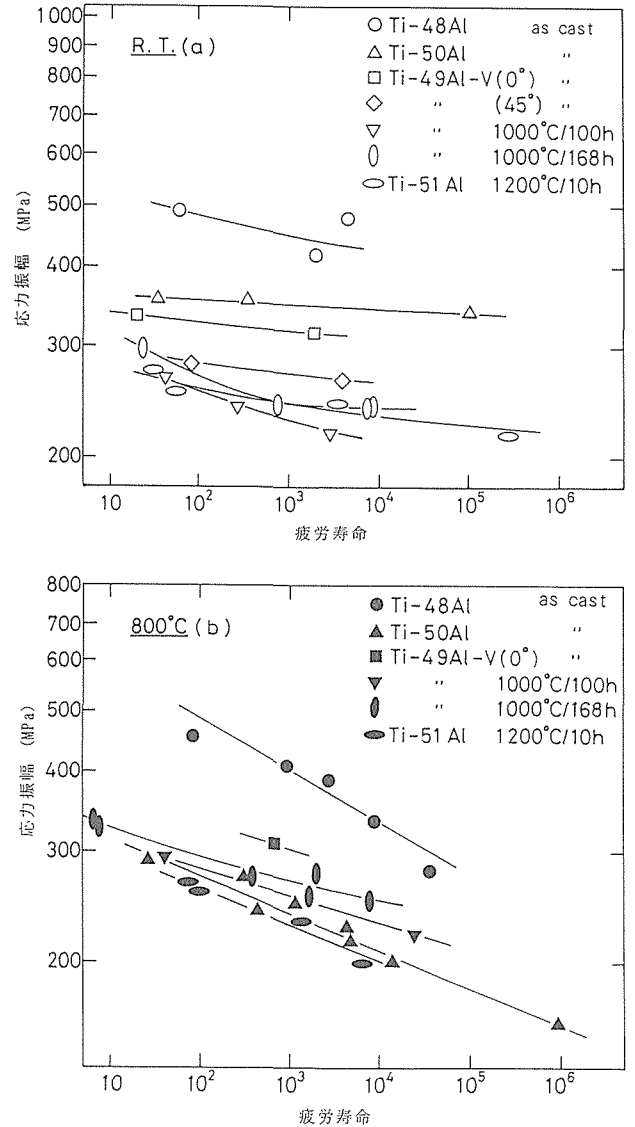
$$\epsilon_f = \ln(100/(100 - \phi)) \quad (\text{II-4})$$

で求まる。

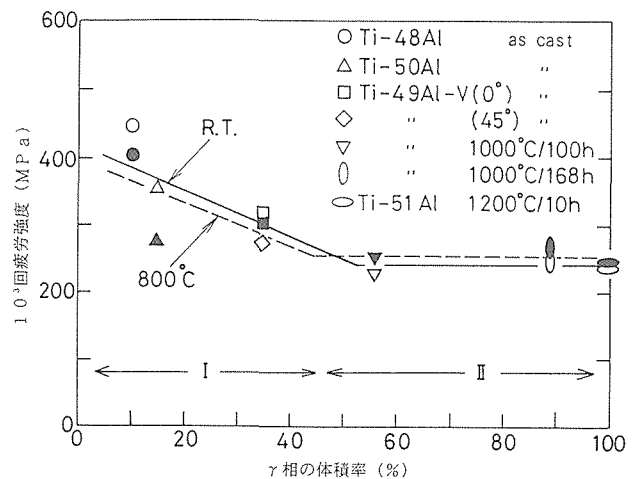
図II-7は各材料の疲労データを $\epsilon_{pa}$ と $N_f$ の関係でプロットしたものである。今回の供試材のなかで引張破断延性が高いのはTi-48Alの800°C, 低いのはTi-50Al, あるいはTi-51Alの室温である。そこで、図II-7にこの2つの条件で式(II-3)を用いた予測線を実線(室温), 点線(800°C)で示した。図II-7において、今回の全疲労データはこの予測線の範囲にほぼ収まる, 黒塗り印(800°Cのデータ)のほうが白抜き印(室温のデータ)より長寿命側に位置している, などが明らかである。その結果, 室温, 800°CともTiAlの疲労寿命は式(II-3)で予測できる, 疲労寿命の逆温度依存性は引張破断延性の大きさから説明することができる, の2点が明らかとなった。

#### II-4 小括

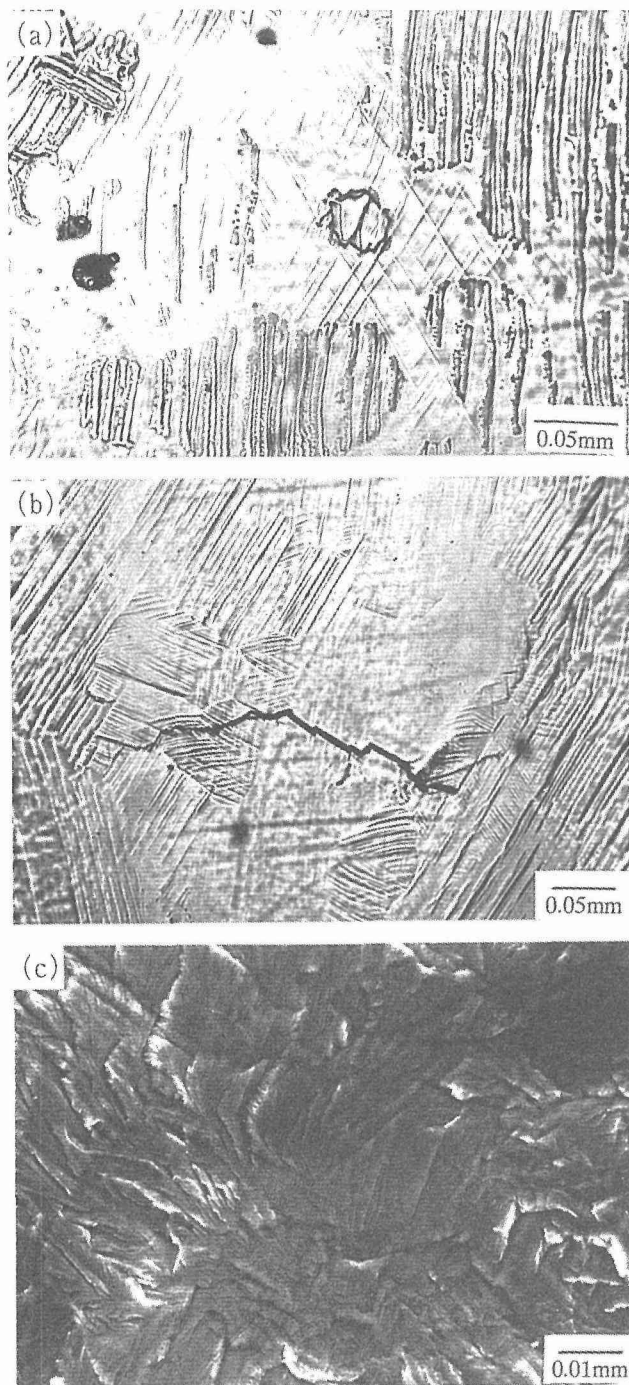
TiAl 金属間化合物の疲労強度は $\gamma$ 相とラメラ相の混合割合に依存した。 $\gamma$ 相の体積率が約50%以下では $\gamma$ 相は島状に単結晶で存在し, 疲労破壊は $\gamma$ 相内のすべりによる粒内破壊が支配的となった。その際の疲労強度特性は複合則か



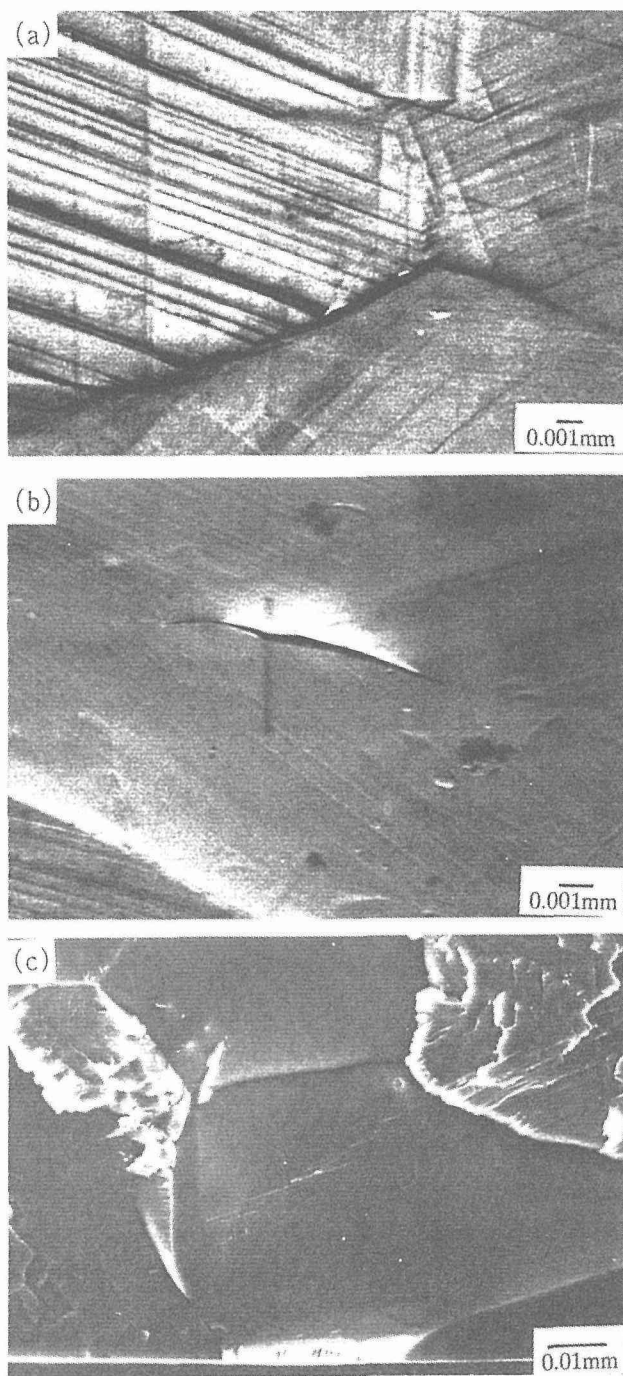
図II-3 応力振幅と疲労寿命の関係  
(a) 室温 (b) 800°C



図II-4 疲労強度の組織依存性



図II-5 Ti-50Al 鋳造材のすべり線と破壊形態（範囲Ⅰ）  
(a)すべり線 (b)粒内き裂 (c)粒内破壊破面



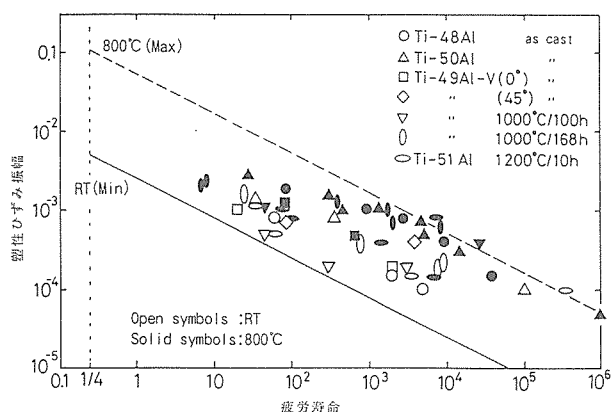
図II-6 Ti-49Al-1V焼鈍材のすべり線と破壊形態（範囲Ⅱ）  
(a)すべり線 (b)粒界き裂 (c)粒界破壊破面

ら評価できるというモデルが考えられた。 $\gamma$ 相の体積率が約50%以上になると $\gamma$ 相は多結晶で存在し、その疲労破壊は $\gamma$ 相の粒界破壊であった。その際の疲労強度特性は $\gamma$ 相の体積率に依存しないというモデルを考えた。

### Ⅲ 金属間化合物の変形破壊モデルに関する研究

軽量耐熱構造用の先端材料として期待されている TiAl 系金属間化合物の実用化には、常温延性と高温強度の改善

が重要である。現在のところ常温延性改善には組織制御<sup>1,2)</sup> および第3元素添加<sup>3)</sup> が有効とされており、特に前者については  $\text{Ti}_3\text{Al}$ - $\alpha_2$  相が少量含まれるような Ti-rich 組成で  $\text{TiAl}$ - $\gamma$  相を均質微細化することにより著しい延性向上がなされている<sup>4)</sup>。しかし、 $\alpha_2$  相が常温延性向上に果たす役割は解明されていない。そこで Ti-49, 51at.% Al の2種類の大規模恒温鍛造 Ti-Al2元系合金を用い、マトリクス $\gamma$ 相の結晶粒径、化学組成および $\alpha_2$ 相の析出形態・体積率を制



図II-7 塑性ひずみ振幅と疲労寿命の関係

御し、引張変形・破壊特性に及ぼす $\alpha_2$ 相の影響について調べ、これらの結果を基に特性発現モデルを構築することを目的とした。また、得られた結果に基づいて上記2種類の合金について高温クリープ変形・破壊特性と微細組織の関係、特性発現モデルについて検討し、これらの結果から室温引張、高温クリープともに良好な特性を発現するTiAl系金属間化合物材料の可能性を明らかにすることとした。

### III-1 実験

#### III-1-1 室温力学特性

Ti-49, 51at.%Al (以下49, 51Alと略称)の2種類の合金組成を持つ鋳造材を真空アーク溶解により作製し、1473K/120MPaのHIP処理および1473K/24hrの均質化熱処理後、1473Kで圧下率約80%の恒温鍛造を施した円板状試料(130mm $\phi$ ×15mm)を供試材とした。化学分析の結果はTi-49Al材は49.0at.%Al, 200wt.ppmOであり、Ti-51Al材は50.9at.%Al, 200wt.ppmOであった。組織制御のための熱処理は雰囲気制御縦型熱処理炉を用い、高純度Ar気流中で行った。組織観察はノマルスキー型微分干渉光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。種々の熱処理を施した試験片(平行部長さ15mm×幅4mm×厚さ1.5mm)は電解研磨後、常温真空中( $<10^{-3}$ Pa), 歪速度 $10^{-4}$ /sで引張試験を行った。破断面観察は走査電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。

#### III-1-2 高温力学特性

スカル溶解(20Kg)した49Al及び51Alの2本のTiAlインゴットを1473K/2h加熱後、熱間押出(押出比6.5)した18mm径(49Al)及び15mm径(51Al)の棒材を供試材料とした。供試材の化学組成は、Ti-48.7at.%Al (O:0.02wt.%, C:0.007wt.%), Ti-50.8at.%Alである。これら供試材のうち49Alでは真空中( $<2\times 10^{-5}$ torr)の熱処理により60, 140, 220, 350 $\mu$ mの平均粒径を持つ4種の単相 $\gamma$ 粒組織、ほぼ完全なラメラ組織、板状 $\alpha_2$ が粒内に析出した $\gamma$ 粒組織及び $\gamma$ 結晶粒界に $\alpha_2$ が析出した $\gamma$ 粒組織の計7種の微細組織を得た。一方、51Alでは同様の熱処理により60, 485

$\mu$ mの平均粒径を持つ単相 $\gamma$ 粒組織及び $\gamma$ 結晶粒界及び粒内に $\alpha_2$ 相を析出した $\gamma$ 粒組織の3種の微細組織を得た。熱処理後の光顕組織の例を写真III-1に示す。受け入れ材の押出方向に多数存在していた微細な $\gamma$ 粒+ $\alpha_2$ 粒の帯状組織は高温・長時間の熱処理によりほぼ完全に消失した。表III-1および2にはこれら微細組織の呼称、熱処理条件、結晶粒径および $\alpha_2$ 相の体積率を示す。それぞれの熱処理後、全長 $\sim$ 65mm, 平行部直径6mm×長さ25mmの肩付丸棒引張クリープ試験片を採取した。クリープデータの比較のためにNi基可鍛性超耐熱合金として有名なInconel 617 (Ni-20Cr-8.6Mo-11.7Co-1Fe-Ti-Al-C(wt.%))合金を選んだ。

49Al及び51Alについて1023, 1173, 1273および1373Kの温度で定荷重引張クリープ破断試験を高純He中( $O_2<2$  ppm, 露点 $<200$ K)で行った。クリープ歪はダイヤルゲージで計測されたブルロッドの変位から求めた。クリープ破断後、試験片縦断面の微細組織を光顕あるいはSEM観察し、 $\gamma$ 粒径あるいは $\alpha_2$ 粒の形態の変化について調べた。

### III-2 実験結果および検討

#### III-2-1 ミクロ組織制御と室温力学特性

##### III-2-1-1 TiAl合金の熱処理組織

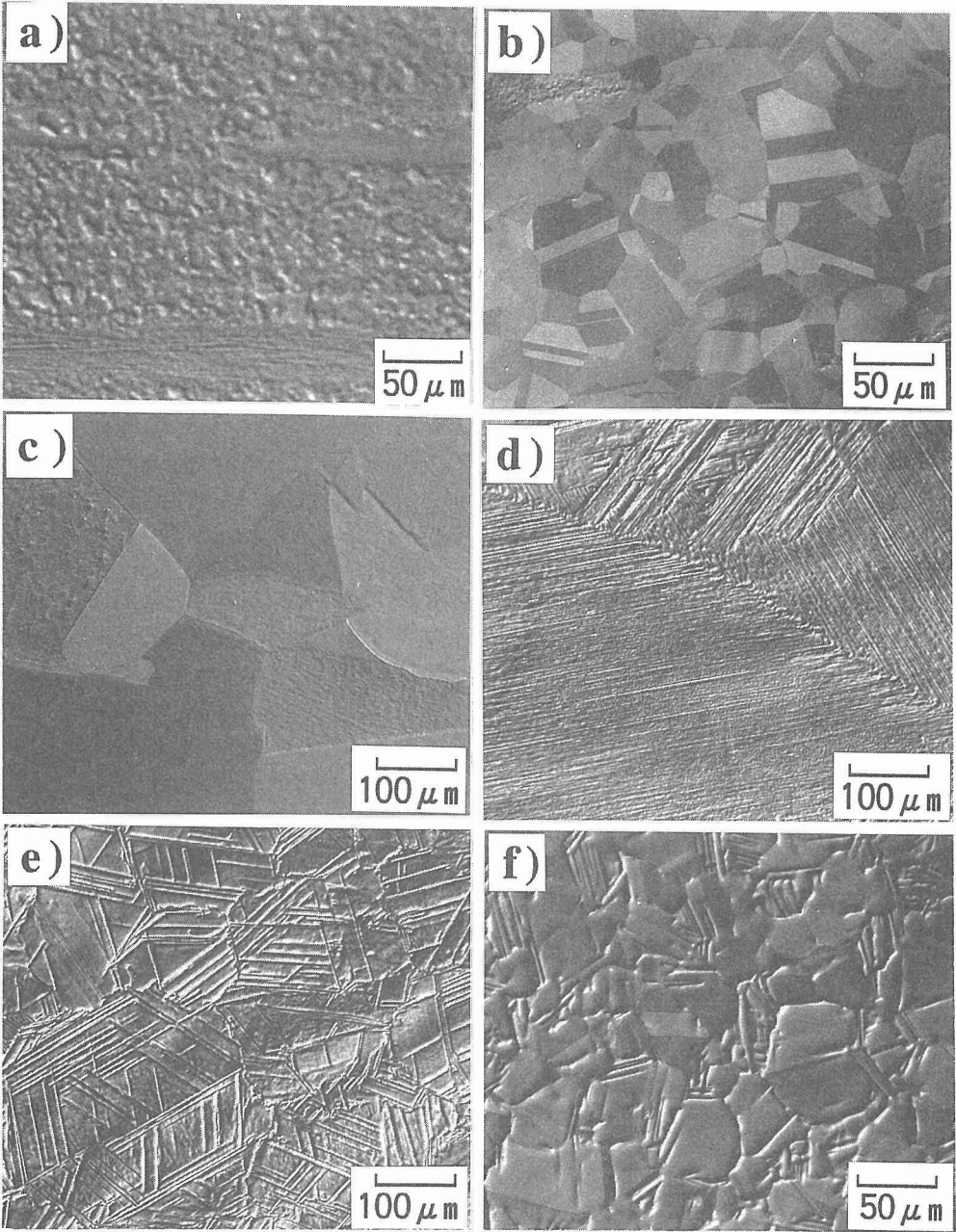
##### 1) 光学顕微鏡組織

49, 51Al恒温鍛造材の熱処理前の組織は湾曲した粒界を持つ粒径約60 $\mu$ mの等軸 $\gamma$ 粒組織であるが、これらに種々の熱処理を施すことで主に4つのタイプの微細組織を得た。第1のタイプは等軸 $\gamma$ 粒組織であり、Ti-Al2元系状態図<sup>5)</sup>から明らかなように $\gamma$ 単相領域および $\gamma$ 単相領域近傍で熱処理を施した場合に形成される。第2のタイプは $\gamma$ 粒中に板状の $\alpha_2$ 相が3～4方向に形成された組織、いわゆるウィドマンステッテン状組織であり、( $\alpha(\alpha_2)+\gamma$ )2相領域で熱処理を施した後、比較的急速に冷却した場合に形成される。第3のタイプは主に $\gamma$ 粒界に $\alpha_2$ 相が形成された組織であり、ウィドマンステッテン状組織と同様に( $\alpha(\alpha_2)+\gamma$ )2相領域で熱処理をした後、空冷ではなく徐冷した場合に得られる。第4のタイプは完全ラメラ組織であり、高温の $\alpha$ 単相領域で熱処理を施した場合に形成される。51Al材の場合は高温に $\alpha$ 単相領域が存在しないことからこのような組織は形成することができない。完全ラメラ組織の場合を除いていずれの組織においても母相 $\gamma$ 粒の結晶粒径は大きく変化することはない。完全ラメラ組織の場合は短時間の熱処理でラメラ粒径は著しく増加し、結晶粒径制御は非常に困難である。

##### 2) 透過電子顕微鏡(TEM)組織

$\gamma$ 粒内および $\gamma$ 粒界に形成された板状・粒状 $\alpha_2$ 相は光顕レベルでは1つの $\alpha_2$ 板、あるいは1つの $\alpha_2$ 粒としか認められないが、TEMを用いて更に高倍の組織観察を行った結果、非常に微細な層状組織となっていることがわかった。写真III-2は51Al材を( $\alpha+\gamma$ )2相領域の1648Kで1.8





写真Ⅲ-1 49A の熱処理後のミクロ組織  
a) 受入材, b)  $\gamma$  粒径60  $\mu\text{m}$ , c)  $\gamma$  粒径350  $\mu\text{m}$   
d) フラメラ組織, e) 板状  $\alpha_2$  析出  $\gamma$  粒組織  
f)  $\gamma$  粒界  $\alpha$  ( $\alpha_2$ ) 析出粒組織

表Ⅲ-1 49Al の熱処理後の組織, 粒径,  $\alpha_2$  相の体積率

金 属 組 織 (呼 称)	熱 処 理 条 件 ( 炉 冷 )	結 晶 粒 径 ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha_2$ 体 積 率 ( % )
$\gamma$ 単 相	1413~1433K× 1~50h	60	0
		140	
		220	
350 $\mu\text{m}$	1708K×1/4h+ 1423K×24h	350	0
フ ル ラ メ ラ	1708K×1/12h	435*	19.5
$\gamma$ 粒内/板状 $\alpha_2$	1623K×1h	150	32.1
$\gamma$ 粒界/ $\alpha_2$	1603K×2h	50	25.8

真空中  $< 2 \times 10^{-5}$  torr

\* ; コロニーサイズ

表Ⅲ-2 51Al の熱処理後の組織, 粒径,  $\alpha_2$  相の体積率

金 属 組 織 (呼 称)	熱 処 理 条 件 ( 炉 冷 )	結 晶 粒 径 ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha_2$ 体 積 率 ( % )
$\gamma$ 単 相	$\gamma$ -S	1423K×1h	60
	$\gamma$ -L	1523K×25h	485
二 相	$\gamma/\alpha_2$	1693K×1/2h → 1493K×2h → 1668K×2h	130
			16.1

真空中  $< 2 \times 10^{-6}$  torr



ks 保持後、空冷した場合のウィドマンステッテン状組織中の板状  $\alpha_2$  相の TEM 像である。これらの層状組織(以後は  $\gamma$  粒内に形成された非常に微細な  $\alpha_2/\gamma$  層状組織を“粒内ラス”と表記する)は母相  $\gamma$  の等価な 4 つの  $\{111\}$  面に沿って形成されている。一方、制御冷却した場合に  $\gamma$  粒界に形成される粒状  $\alpha_2$  相も非常に微細な  $\alpha_2/\gamma$  層状組織となっており(以後は  $\gamma$  粒界に形成された非常に微細な  $\alpha_2/\gamma$  層状組織を“粒界ラス”と表記する)、粒内ラスと同様に  $\alpha_2$  相と  $\gamma$  相の間には同様の結晶学的方位関係が認められる。

Ⅲ-2-1-2 引張変形特性

1) 化学組成および結晶粒径による影響

引張特性に及ぼす  $\gamma$  相の化学組成の影響を調べるためには、引張特性の結晶粒径依存性を把握する必要がある。本実験では1.8～86.4ksの熱処理により結晶粒径を約80～240 $\mu\text{m}$ まで変化させることができた。このようにして粒径制御した49, 51Al 材の常温引張試験の結果を表Ⅲ-3に示す。降伏応力は Hall-Petch の関係を示すが、粒径により大きな変化はない。一方、化学組成には大きく依存し、49Al は51Al よりも高い降伏応力を示し、引張破断伸びは逆に51Al の方が高い値を示す。

表Ⅲ-3 49Al, 51Al における等軸  $\gamma$  粒組織の引張変形特性  
0.2%OS:0.2%耐力, T.S.: 引張強度, T.E.: 伸び

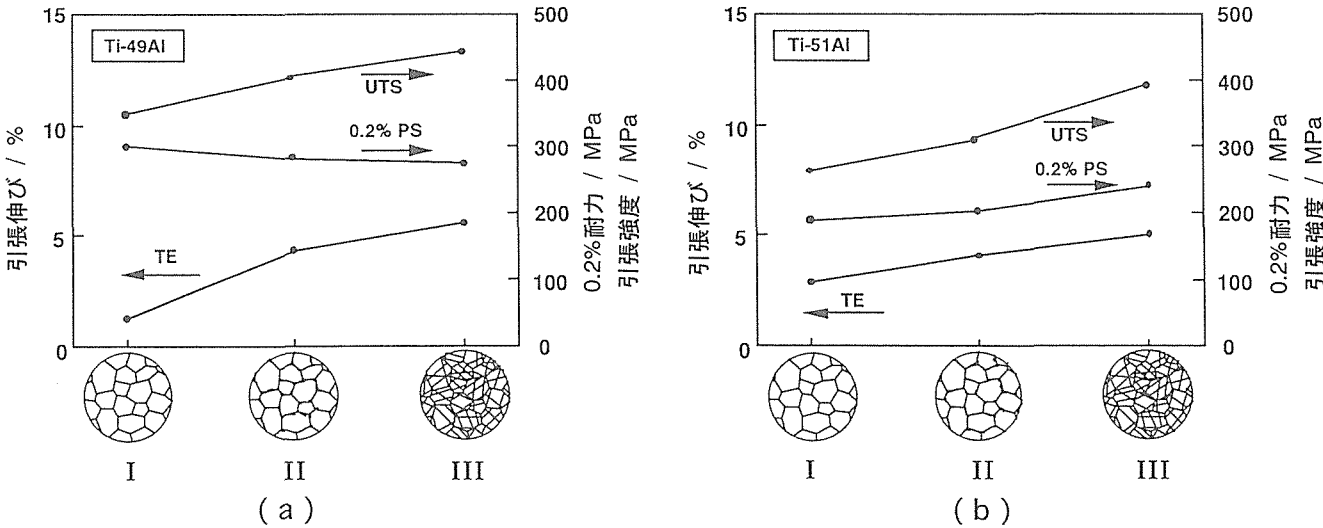
Ti-49Al	0.2% O.S. (kg/mm <sup>2</sup> )	T.S. (kg/mm <sup>2</sup> )	T.E. (%)	$\gamma$ 粒径 ( $\mu\text{m}$ )
1423K×1hr → AC	30.2	35.0	1.24	90
1423K×10hr → AC	29.6	34.9	1.47	130
1423K×24hr → AC	28.5	32.6	0.99	150
Ti-51Al	0.2% O.S. (kg/mm <sup>2</sup> )	T.S. (kg/mm <sup>2</sup> )	T.E. (%)	$\gamma$ 粒径 ( $\mu\text{m}$ )
1473K×0.5hr → AC	18.8	26.6	2.90	80
1473K×1hr → AC	17.9	24.4	2.50	100
1473K×10hr → AC	17.0	23.7	2.82	240

2)  $\alpha_2$  相の形成・形態による影響

49, 51Al 材の等軸  $\gamma$  粒組織中に粒界・粒内ラスを形成させた場合の引張特性をそれぞれ図Ⅲ-1(a), (b)に示す。49Al 材の場合、等軸  $\gamma$  粒組織(タイプⅠ)から  $\gamma$  粒界にラスを形成した組織(タイプⅡ),  $\gamma$  粒内にラスをウィドマンステッテン状に形成させた組織(タイプⅢ)となるに従い、降伏応力はほとんど変化しない、あるいはやや減少傾向を示す。一方、51Al 材の場合、降伏応力はタイプⅠとⅡではそれほど変化しないがタイプⅢでは大きな増加を示す。引張強さは  $\gamma$  相の化学組成に関係なく49Al, 51Al とともにタイプⅠからⅡ, Ⅲとなるに従い、著しい増加傾向を示す。しかしながら降伏強度および引張強さの絶対値は49Al の方が51Al よりも高い値を示す。

引張破断伸びは49Al, 51Al 材ともにラスの形成により向上し、タイプⅢの組織において最も高い値を示す。大変興味深いことに降伏強度、引張強さの絶対値は化学組成に依存するのに対し、引張破断伸びは合金組成によらずタイプⅡ, タイプⅢともに絶対値はほぼ同じ値を示す。TiAl 合金の引張特性を支配する因子として  $\alpha_2$  および  $\gamma$  各相単体の引張特性、 $\gamma$  相の結晶粒径を考慮し、これらの因子が降伏強度、引張破断伸びに及ぼす影響について検討した。

タイプⅠとタイプⅡの降伏強度が49Al および51Al においてほぼ同様の値を示すのは母相  $\gamma$  相の化学組成に大きな変化がない上に、 $\gamma$  粒界のラスの体積率が小さく、強化相として働かなかったためと考えられる。一方、タイプⅠ, Ⅱに対しタイプⅢの降伏強度が49Al においてほとんど変わらないのは、ラス形成による強化と母相  $\gamma$  相の化学組成が Ti-rich 側から Al-rich 側にシフトしたことによる降伏強度の低下がバランスしたためであり、51Al においてタイプⅠ, Ⅱに対しタイプⅢの降伏強度が大きく増加するのは、母相  $\gamma$  の化学組成はほとんど変化していないがラスが



図Ⅲ-1 (a) 49Al および(b) 51Al の粒界・粒内ラス形成による引張特性の変化

強化相として働いたためと考えられる。またタイプⅢの降伏応力がタイプⅠ、Ⅱの降伏応力よりも大きくなる要因として結晶粒の微細化が考えられる。

母相 $\gamma$ 相の化学組成あるいは結晶粒微細化効果ではタイプⅡ、Ⅲの延性向上を説明することができないことから、これら以外の効果、例えばタイプⅡ、Ⅲには $\alpha_2/\gamma$  ( $\gamma/\gamma$ ) 界面が多数存在することから界面転位により母相 $\gamma$ 相の均質変形が容易になった等のミクロ的な効果によるものと推測される。

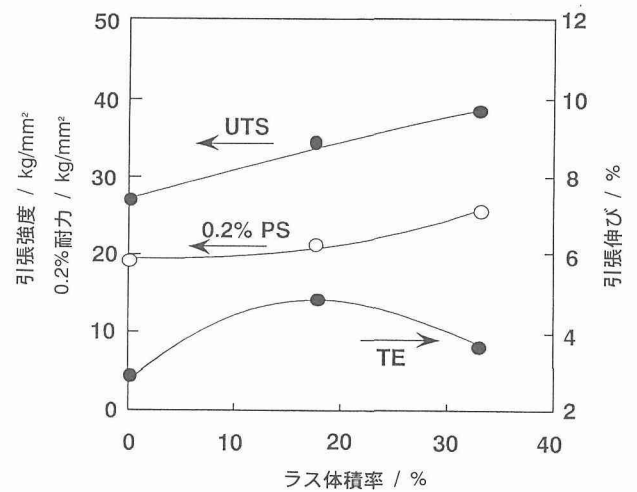
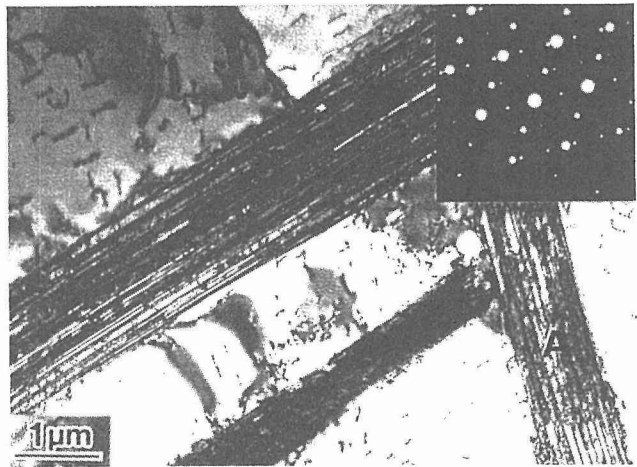
### 3) ラスの体積率の影響

粒内ラスの体積率を変化させたときの引張変形特性変化について調べた結果を以下に示す。51Al材の場合は、母相 $\gamma$ の化学組成をほとんど変化させることなく粒内ラスを形成させることができる。51Al材に( $\alpha+\gamma$ ) 2相領域の1648Kで熱処理時間を変化させて等温時効処理した場合の組織変化を写真Ⅲ-3に示す。熱処理前の供試材は粒径約60 $\mu\text{m}$ の等軸 $\gamma$ 単相組織である(写真Ⅲ-3(a))。熱処理により $\gamma$ 粒内に3～4方向に配向した粒内ラスが形成される

(写真Ⅲ-3(b),(c))。粒内ラスの厚さは時間とともに増加するが長さおよび密度(光顕レベル)はほとんど変化しない。また初期 $\gamma$ 粒径も粒内ラス形成前後で大きな変化は認められない。

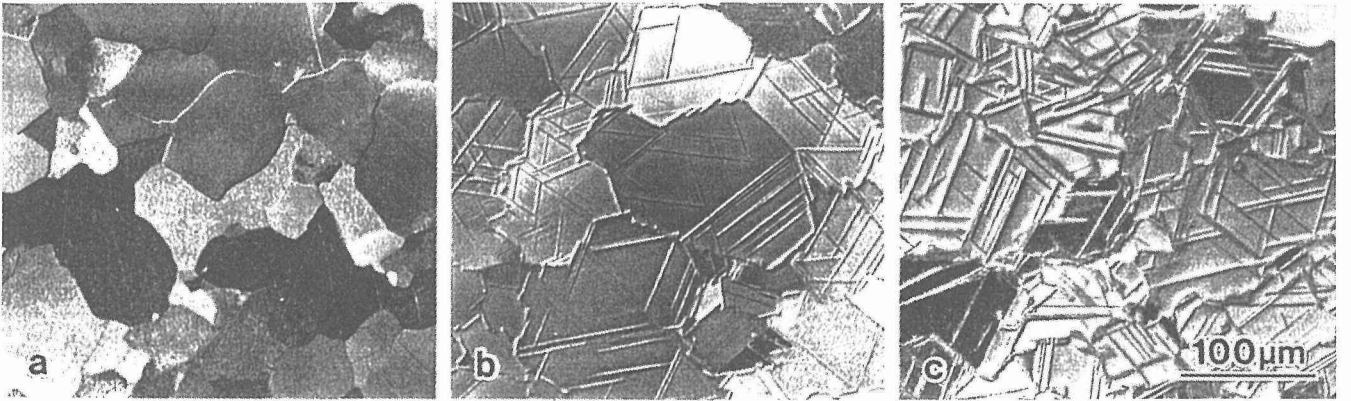
粒内ラスの体積率(ただし粒界ラスも含まれる)と引張変形特性の関係を図Ⅲ-2に示す。粒内ラスの体積率増加とともに降伏強度および引張強さは増加傾向を示すが、引張破断伸びはピークを示し、粒内ラスが17%の場合に最も高い値を示す。

以上の結果から降伏強度は、粒内ラスの体積率の増加に比例して向上し、粒内ラスが強化相として働くことが明かとなった。また、写真Ⅲ-3(b),(c)の組織に示されるように結晶粒径がほとんど同じでも降伏応力は図Ⅲ-2に示すようにラスの体積率増加により大きく上昇していることから、降伏応力の増加に対する結晶粒微細化の効果はラスの形成による効果よりも小さいものと推測される。一方、引張破断伸びも粒内ラスに強く依存するが、ラスの体積率増加に伴いピーク値を示すことがわかった。このことは粒内ラス



写真Ⅲ-2 51AlのTEM組織:1648K/3min/A.C.の熱処理で形成された粒内ラス

図Ⅲ-2 ラスの体積率と引張変形特性の関係(51Al)



写真Ⅲ-3 51Alの熱処理組織  
a) 鍛造まま, b) 1648K/3min, c) 1648K/30min

の形成, つまり  $\alpha_2/\gamma$  界面の導入は引張延性向上に大きく寄与するが,  $\gamma$  相に比べて常温延性の乏しい<sup>6,7)</sup>  $\alpha_2$  相の体積率が大きくなりすぎると逆に延性低下を招くことを示唆している。

### Ⅲ-2-1-3 2 元系 TiAl 金属間化合物の $\alpha_2$ 析出相による室温引張延性発現モデル

本節ではミクロ組織制御による延性改善挙動について, 破壊靱性に基づく伸び改善の定性的なモデルについて考える。室温引張変形による破断は主に劈開割れによって脆性的に生じるから, 破断伸びは先在するきれつ, あるいは同等な欠陥から引張応力の上昇によって不安定破壊を生じることにより決まると考えることは妥当であろう。

TiAl 金属間化合物の引張延性発現モデルを Chan のモデル<sup>8)</sup>に基づいて考える。本合金では先に述べたように  $\gamma$  相中に  $\alpha_2$  相を析出させることにより室温伸びは改善される。そこで, 伸びすなわち破断歪み  $\epsilon_f$  について  $\gamma$  相と  $\alpha_2$  相で複合則が成り立つと仮定する。この仮定は  $\alpha_2$  相と  $\beta$  相からなる  $\alpha_2$  合金で, 各相の間で成り立つことが報告されている<sup>9)</sup>。

$$\epsilon_f = (1 - V_\alpha) \cdot \epsilon_{\gamma f} + V_\alpha \cdot \epsilon_{\alpha f} \quad (Ⅲ-1)$$

ここで,  $V_\alpha$  は  $\alpha_2$  相の体積率,  $\epsilon_{\gamma f}$ ,  $\epsilon_{\alpha f}$  は各々  $\gamma$  相,  $\alpha_2$  相の破断歪みを表す。

NiAl の破断歪みの結晶粒径依存性<sup>9)</sup>と同様な依存性が  $\alpha_2$  相で区切られた  $\gamma$  相に関して成り立つと考えると, 次式が得られる。

$$\epsilon_{\gamma f} = C \cdot (H)^{-n/(n+1)} \quad (Ⅲ-2)$$

ここで,  $H$  は  $\alpha_2$  相で区切られた  $\gamma$  相のサイズ(ラメラ粒では結晶粒径),  $n$  は材料の弾塑性変形  $\epsilon$  が Ramberg-Osgood の式に従うという仮定した場合の定数,  $C$  は弾性係数, 降伏強度, 破壊靱性値  $K_{IC}$  を含む定数で次式で与えられる。

$$C = \{1.65(1 - \nu^2)(1 + 3/n)^{1/2}(\alpha' \epsilon_y)^{1/n} \times K_{IC}^2 / (\pi \sigma_y E)\}^{n/(1+n)} \quad (Ⅲ-3)$$

ここで,  $\nu$  はポアソン比,  $E$  はヤング率,  $\sigma_y$  は降伏応力,  $\epsilon_y$  は降伏ひずみである。

降伏強度について Hall-Petch の関係が成り立つとすると,  $\epsilon_{\alpha f}$  は  $\epsilon_{\gamma f}$  に比べて小さく, また  $V_\alpha$  が小さいとき, (Ⅲ-1) 式は

$$\epsilon_f = C \cdot (1 - V_\alpha) \cdot (H)^{-n/(n+1)} \quad (Ⅲ-4)$$

で与えられる。より一般的には次式で与えられる。

$$\epsilon_f = C \cdot f(V_\alpha) \cdot (H)^{-n/(n+1)} \quad (Ⅲ-5)$$

ここで,  $f(V_\alpha)$  は  $V_\alpha$  と共に単調に減少する関数である。

(Ⅲ-4) あるいは (Ⅲ-5) 式において,  $C$  には  $\sigma_y$  が含まれるから,  $H$  の簡単な関数ではない。しかし  $\sigma_y$  が  $H$  によってほとんど変わらなければ, あるいは線形な歪み硬化 ( $n=1$ ) が成り立つならば,  $\epsilon_f$  と  $H$  の関係は次式で表される。

$$\ln(\epsilon_f) = \ln(C) + \ln\{f(V_\alpha)\} - n/(n+1) \cdot \ln(H) \quad (Ⅲ-6)$$

49Al の場合には, 図Ⅲ-2, 3 からわかるように, 巨視的

には  $\sigma_y$  の  $\gamma$  相粒径依存性は小さく, また  $\alpha_2$  相析出による変化もほとんどみられないから (Ⅲ-6) 式を用いた定性的評価が可能であろう。

(Ⅲ-6) 式で表される破断伸び  $\epsilon_f$  と  $\gamma$  相のサイズ  $H$  の関係を図Ⅲ-3 に模式的に示す。破断歪み  $\epsilon_f$  は  $\alpha_2$  相によって区切られた  $\gamma$  相のサイズが小さいほど大きな値をもつ。

(Ⅲ-6) 式右辺第 2 項  $\ln\{f(V_\alpha)\}$  から  $\alpha_2$  相の増加によって  $\epsilon_f$  は低下するから  $\alpha_2$  相の析出が少ない方が良好な伸びを示す。また第 1 項  $\ln(C)$  には破壊靱性値  $K_{IC}$  が含まれるから,  $H$  の変化に依存しないと考えてきた  $K_{IC}$  の改善が可能ならば  $\epsilon_f$  の向上が可能となろう。 $\gamma/\alpha_2$  相界面の存在が  $\gamma$  相中の転位の発生源になり, あるいは  $\alpha_2$  相の scavenging 効果により塑性変形を容易にすることが考えられる。こうした塑性変形は応力集中の緩和をもたらして先在きれつからの不安定破壊を生じ難くし,  $\gamma$  相の破壊靱性値  $K_{IC}$  の向上に寄与して  $\ln(C)$  の上昇をもたらす可能性がある。単位体積中の  $\gamma/\alpha_2$  相界面の面積は  $H$  が小さいほど大きくなるが,  $\gamma$  相の靱性向上への寄与は明確でないから図Ⅲ-3 では  $H$  に依存しないと考えて模式的に示している。

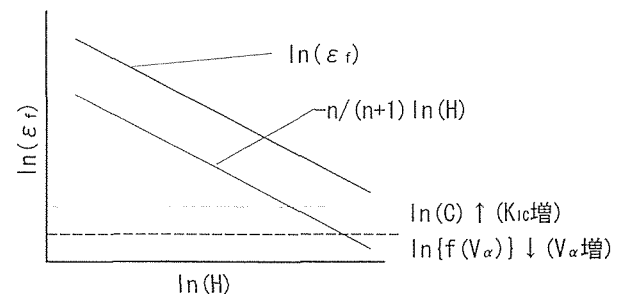
以上の議論から, TiAl 系金属間化合物の室温引張延性の向上には  $\gamma$  相中に  $\alpha_2$  相を析出させ,  $\gamma$  相のサイズを細かくすると共に  $\gamma/\alpha_2$  相界面を導入することが効果をもつことが期待される。ただし  $\alpha_2$  相の体積率は少ない方が良いから, 薄い  $\alpha_2$  相板を多く析出させる方が効果的であろう。

### Ⅲ-2-2 高温クリープ特性とミクロ組織

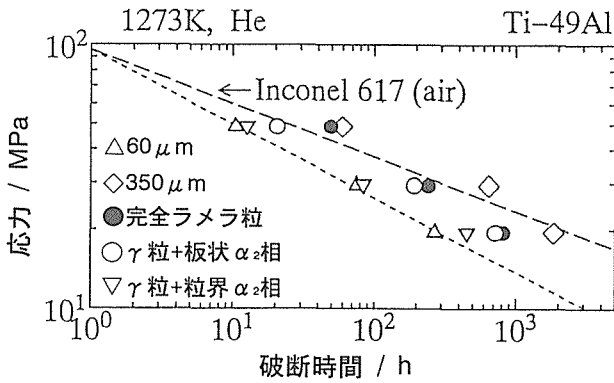
#### Ⅲ-2-2-1 49Al のクリープ試験結果

##### 1) クリープ破断特性

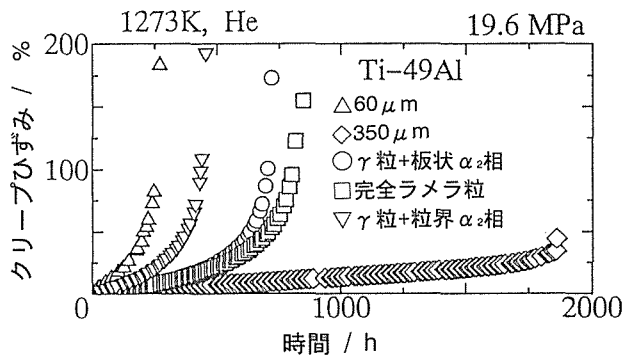
図Ⅲ-4 に He 中 1273K における 5 種類の組織材の応力-破断時間曲線を示す。比較のため Inconel 617 のデータを入れた。同一応力レベルでは最大  $\gamma$  粒径 350  $\mu\text{m}$  の材料の破断寿命が一番長く, 最小  $\gamma$  粒径 60  $\mu\text{m}$  の材料が一番寿命が短い。フルメラ組織材は応力 49MPa では  $\gamma$  粒径最大の材料と同等の寿命を有したが, 低応力側では 617 合金よりも明らかに短くなっている。 $\gamma$  粒組織に  $\alpha_2$  相を有する 2 種類の材料では,  $\gamma$  粒界に  $\alpha_2$  を有する組織材は  $\gamma$  粒径が 50  $\mu\text{m}$  にも係わらず 60  $\mu\text{m}$  の単相  $\gamma$  粒径材よりも破断寿命が長かった。 $\gamma$  粒中に板状  $\alpha_2$  を有する組織材は  $\gamma$  粒径最大と



図Ⅲ-3 破断ひずみ  $\epsilon_f$  と  $\gamma$  相サイズ  $H$  の関係(模式図)



図Ⅲ-4 1273Kでの応力～破断時間曲線



図Ⅲ-5 応力19.6MPa(1273K)でのクリープ曲線の例

最小の中間的な破断寿命であった。49Alの $\gamma$ 粒径350 $\mu\text{m}$ の材料はInconel 617合金とほぼ同等のクリープ破断強度を有し、 $\gamma$ 粒径を大きくすることにより破断寿命の著しい向上が認められた。

応力19.6MPa(1273K)におけるクリープ曲線の例を図Ⅲ-5に示す。いずれの組織も遷移、定常、加速の三段階を経て破断に至っている。ミクロ組織から見ると $\gamma$ 粒径350 $\mu\text{m}$ の材料が最もクリープ抵抗が高く、粒径が最小の60 $\mu\text{m}$ 材料が最もクリープ抵抗が低かった。

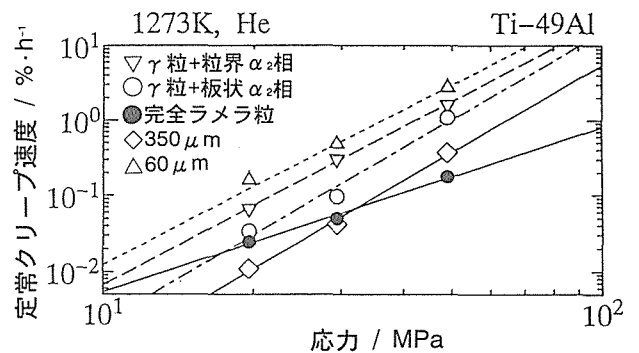
一方、破断伸びは粒径に依存せず、 $\gamma$ 粒径350 $\mu\text{m}$ の材料を除いて破断した材料全てにおいて破断伸びは100%以上であった。また、破断部近傍も十分絞られており破断絞りも全ての材料において概ね90%以上であり、その破面はチゼルポイント破壊を呈していた。 $\gamma$ 粒径350 $\mu\text{m}$ の材料で破断伸びが減少したのは加速クリープ段階で試験機にリークがあり酸化が起こったためと考えている。実際、酸化が起らなかった同材の応力29.4MPaでの破断材(破断時間648h)の破断伸びは99%で十分なクリープ破断延性を有しているからである。

各組織材について負荷応力と定常クリープ速度の関係を求めたものが図Ⅲ-6である。 $\gamma$ 粒径が大きくなるほど定常クリープ速度が低下する。フルメラ組織のデータを除いてほぼ同じ勾配の直線にデータはよく載っている。応力指数 $n$ 値は3.8-4程度の範囲に収まっており、60~350 $\mu\text{m}$ の

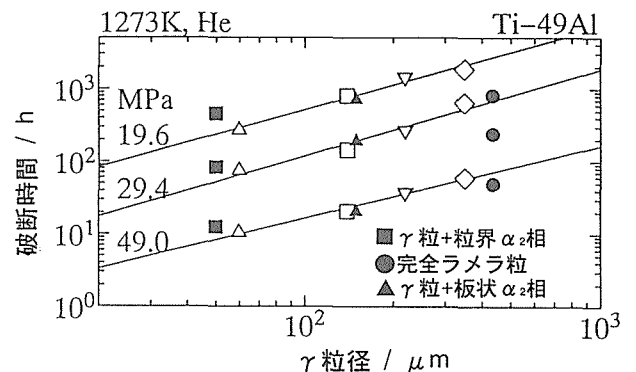
$\gamma$ 粒径および $\gamma$ 粒中に板状 $\alpha_2$ や $\gamma$ 粒界に $\alpha_2$ を持つ $\gamma$ 粒材料ではクリープ試験前の組織が異なっても同じ様な変形機構が働いてると考えられる。一方、フルメラ組織では $n$ 値は2.1となり変形機構が前者と異なっていると考えられる。フルメラ組織材の寿命が低応力側で短くなっているのはここに原因があるかもしれない。

図Ⅲ-7は1273Kの高純He雰囲気中で得られた破断寿命と結晶粒径の関係を示している。 $\triangle$  $\square$  $\nabla$  $\diamond$ を通る実線は単相 $\gamma$ 合金の粒径に対して描かれている。フルメラ組織についてはコロニーサイズを粒径とした。この図から明らかに $\gamma$ 粒径が大きい方が寿命が長く、フルメラ組織材の寿命は同一 $\gamma$ 粒径材と比較して低応力側で短くなり、逆に $\gamma$ 粒界に $\alpha_2$ 相を有する材料ではそれが長くなっていることが分かる。同様の関係は結晶粒径と定常クリープ速度の関係についても得られた。これらの結果から49Alではフルメラ組織よりは $\gamma$ 粒径を粗大にした方がクリープ破断特性の良好な材料が得られること及びその $\gamma$ 粒界に $\alpha_2$ 相を析出させることが出来れば更にクリープ破断特性が向上する可能性があることが明らかとなった。

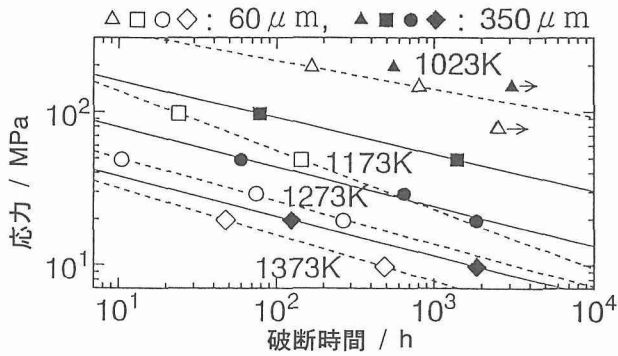
上記の結果からクリープ寿命あるいはクリープ抵抗は $\gamma$ 粒径最大の材料で最大で、最小材料で最小であったので、この2種類の材料について1023~1373Kの温度範囲でクリープ破断試験を行った。Nobuki et al.<sup>10)</sup>によると1073Kを境として0.2%耐力の大きさが粗粒材と細粒材で逆転する



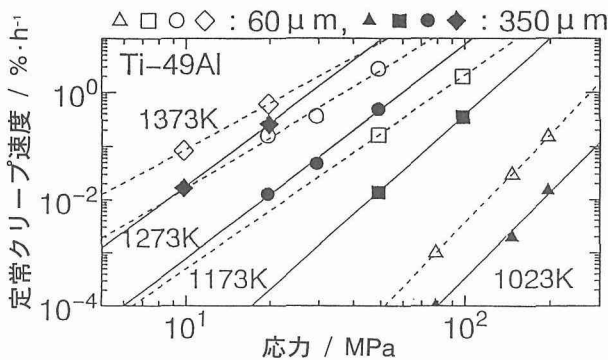
図Ⅲ-6 各組織材の負荷応力と定常クリープ速度の関係



図Ⅲ-7 1273Kで得られた破断寿命と粒径の関係



図Ⅲ-8 1023～1373K での $\gamma$ 粒径350  $\mu\text{m}$ と60  $\mu\text{m}$ の応力～破断時間曲線



図Ⅲ-9 1023～1373K での $\gamma$ 粒径350  $\mu\text{m}$ と60  $\mu\text{m}$ の定常クリープ速度と応力の関係

ので、1023K では細粒材のクリープ抵抗が粗粒材よりも大きくなるのが期待された。

図Ⅲ-8, 9は1023～1373K における $\gamma$ 粒径350  $\mu\text{m}$ と60  $\mu\text{m}$ の応力～破断時間曲線及び定常クリープ速度と応力の関係を示す。 $\gamma$ 粒径の大きい材料はいずれの温度においても粒径の小さい材料よりも破断寿命は長く、また、定常クリープ速度は60  $\mu\text{m}$ 材よりも小さい。細粒材の定常クリープ速度（最小クリープ速度）が粗粒材のそれよりも大きいというデータは1033K においてTi-49Al-1V でも得られている<sup>11)</sup>。これらの結果は本系合金におけるクリープ強度と引張強度の本質的な相違を示唆しているものと思われる。また、本系合金は1023～1373K の広範な温度範囲で $\gamma$ 粒径の粗粒材の方が細粒材よりもクリープ強度が大きいことが明らかとなった。

クリープ強度が最大の $\gamma$ 粒径350  $\mu\text{m}$ の材料と Inconel 617の Larson-Miller パラメータプロットによると、1023～1373K の広範な温度範囲で49Al 粗粒材はNi 基超耐熱合金に匹敵するクリープ強度を有しているということが出来る。

クリープ破断伸びは殆どの材料で広範な温度範囲にわたって90%以上であったが、1023K の低い温度では $\gamma$ 粒径最大の材料は粒径最小材料よりも破断寿命は長い、前者の破断伸びは30%に減少した。30%の破断伸びは高温構造

材料としては十分であるが、この温度での粗粒材の試験はまだ終了していないので低応力長時間側で破断伸びが更に低下するかどうかは不明である。一方、 $\gamma$ 粒径の小さい材料は80～100%近くの破断伸びを維持していた。

## 2) ミクロ組織

写真Ⅲ-4は1273K/817.8h で破断したフルメラ組織を有する材料の縦断面における破断部近傍(2a))と掴み部(2b))の光顕組織を示している。試験前の写真Ⅲ-1(d)の組織と比較して破断後の破断部近傍ではラメラ組織が見られず動的再結晶による細かな $\gamma$ 粒組織が認められた。Worthら<sup>11)</sup>はTi-48Al-1V のラメラ組織においては動的再結晶は生じないと報告しているが、これは試験温度が1088K と低いことが原因と思われる。本研究ではフルメラ組織以外でも試験前の組織に関係なく破断材の破断部近傍に動的再結晶が共通して生じていた。掴み部でも組織変化が起こり、完全なラメラ組織は殆ど認められず、ラメラが消滅し $\gamma$ 相に変化した粒が数多く観察された。

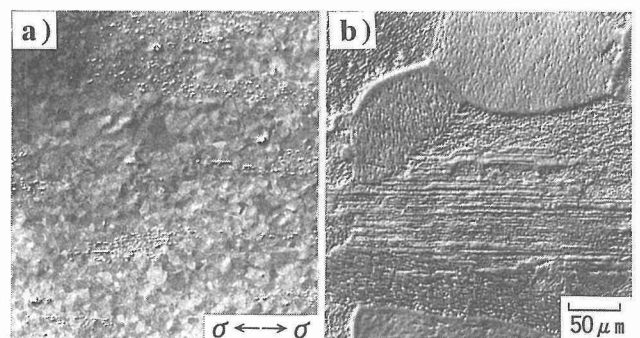
破断部近傍の動的再結晶を起こしている領域は破断面から遠ざかるとその量が減少した。したがって、動的再結晶の生じている領域が大きいとクリープ破断伸び及び破断絞りが大きくなり、酸化等の腐食による表面への影響が小さければ超塑性的な伸び及びチゼルポイント破壊に至ると考えられる。

Ti-Al 金属間化合物の高温クリープ試験における破断材のミクロ組織観察の結果、クリープの進行に従って組織が大きく変化していくということが明らかとなった。そのため、破断材では破断伸びが100%前後の高い値を示すことから分かるように、従来のNi 基超耐熱合金で見られたような粒界ボイドは観察されない。すなわち、本系合金の破壊のモードは粒界ボイドの生成・成長ではなく、粒界近傍の動的回復・再結晶等の組織要因に律せられていると思われる。

## Ⅲ-2-2-2 51Al のクリープ試験結果

### 1) クリープ破断特性

51Al 合金の1273K における応力～破断時間曲線を図Ⅲ



写真Ⅲ-4 49Al のクリープ破断後のフルメラ組織材のミクロ組織  
a) 破断部近傍, b) 掴み部

-10に示す。細粒材の破断寿命は粗粒材より短い、 $\alpha_2$ 相を析出させた130  $\mu\text{m}$ の $\gamma$ 粒径を有する材料（2相材）が粗粒材よりも寿命が長い。2相材の応力19.6MPaでのデータは高応力側からの外挿値からずれているが、これは試料が試験機のリークにより酸化されたためである。

図Ⅲ-11は51Al合金の1273K、19.6MPaにおける3種の材料のクリープ曲線を表している。細粒材及び粗粒材はいずれも100%近くの良い破断延性を有しているが、2相材は40%程度であった。これは先に述べた酸化のためである。実際、酸化を問題にしないで良い同材の高応力側の破断伸びは応力49MPaで94.2%（24h）、29.4MPaで89.9%（209.7h）（括弧内：破断時間）で良好な延性ということが出来る。

クリープ曲線を基にして得られた定常クリープ速度と負荷応力の関係を図Ⅲ-12に示す。従来と同様、クリープ抵抗は細粒材よりも粗粒材の方が大きい。しかし、 $\gamma$ 粒径の小さい2相材が粗粒材と同程度のクリープ抵抗を示すことは注目に値する。49Alでは粒界に $\alpha_2$ 相を析出させるとクリープ抵抗が高くなることを示したが、51Alにおいても恐らく粒界に析出している $\alpha_2$ 相がクリープ抵抗を高めたものと思われる。定常クリープ速度と応力の関係、 $\dot{\epsilon} = A \sigma^n$ における応力指数 $n$ はいずれも4.5~4.8の間にあり、変形機構には3種の材料間に差がないといえる。

図Ⅲ-13は51Alについての1023~1373KにおけるLarson-Millerパラメータプロットを表している。Inconel 617合金に匹敵するのは $\gamma$ 粒界に $\alpha_2$ 相が析出した材料だけである。

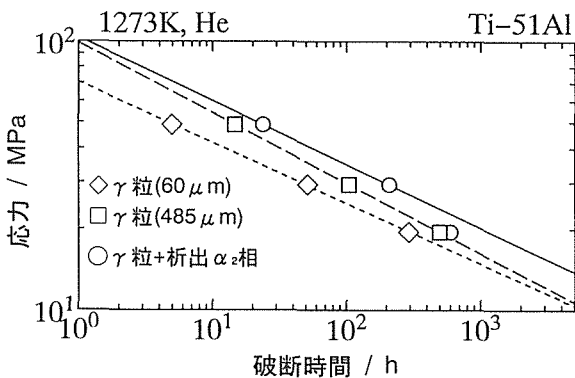
## 2) ミクロ組織

写真Ⅲ-5は1023Kで196MPaの負荷応力のもとで87.5時間（破断伸び：16.8%）で破断した細粒材(a)及び1373Kで19.6MPaの負荷応力のもとで72.3時間（破断伸び：73.1%）で破断した2相材(b)の破断部近傍の顕微鏡写真である。1023Kでは $\gamma$ 粒界に沿ってのクラックが認められ、細粒材はこの温度では粒界破壊をしている。このことは1023Kにおいても結晶粒径の大きい材料の方がクリープ抵抗が高いことを意味している。一方、1373Kにおける2相材の破断部近傍の組織は1173K以上で破断した材料に共通な動的再結晶組織である。動的再結晶が起きるため、析出していた $\alpha_2$ 相は消失し、試験前の組織とは全く異なった組織を呈する。このような組織を持つとチゼルポイント破壊となり、破断伸びが100%近くになるのが普通であるが、この場合も伸びは98.9%であった。

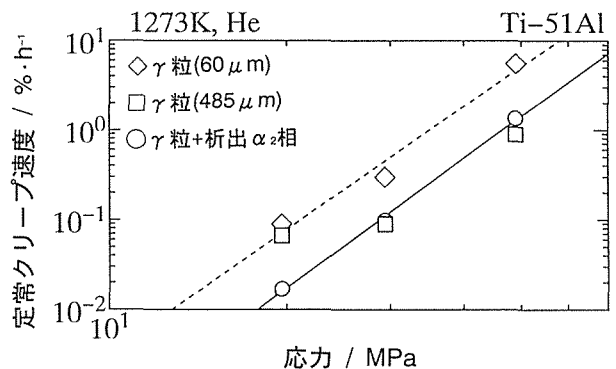
## Ⅲ-2-2-3 49Al合金と51Al合金の比較

### 1) クリープ破断特性

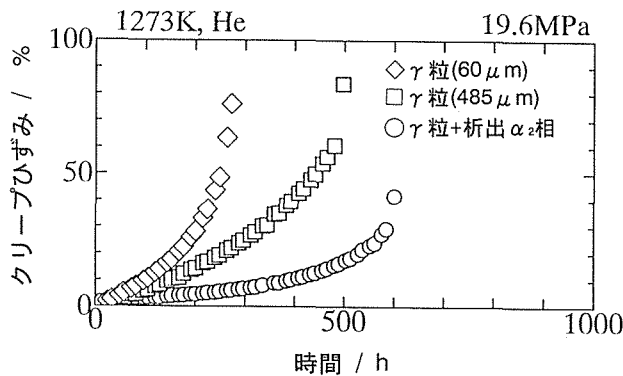
両合金の細粒材は結晶粒径が同じ60  $\mu\text{m}$ であるのでく



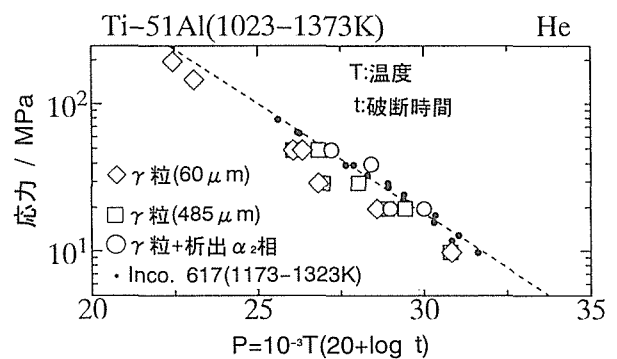
図Ⅲ-10 1273Kでの応力～破断時間曲線



図Ⅲ-12 1273Kでの負荷応力と定常クリープ速度の関係

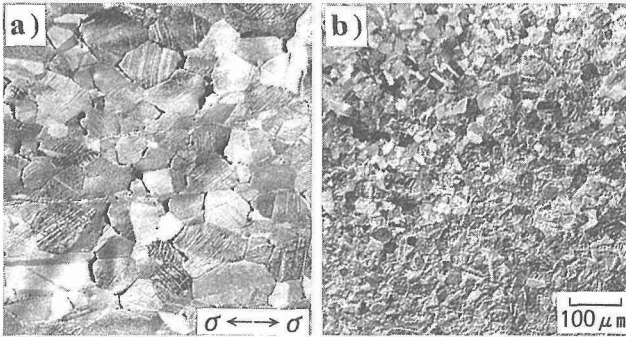


図Ⅲ-11 1273K、応力19.6MPaでのクリープ曲線



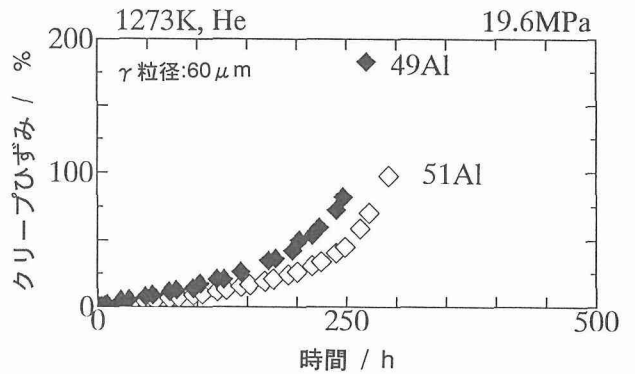
図Ⅲ-13 3種の組織材とInconel 617のLarson-Millerパラメータプロット



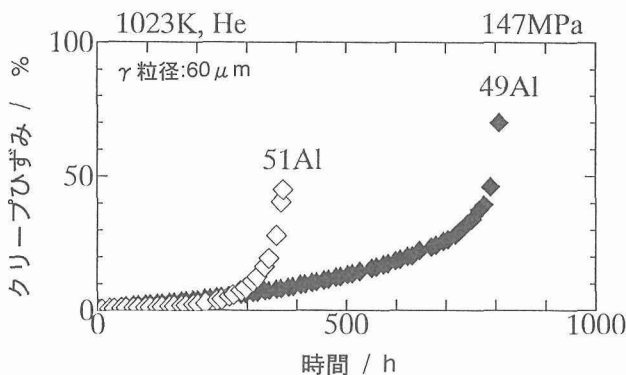


写真Ⅲ-5 51Alのクリープ破断後の破断部近傍の組織

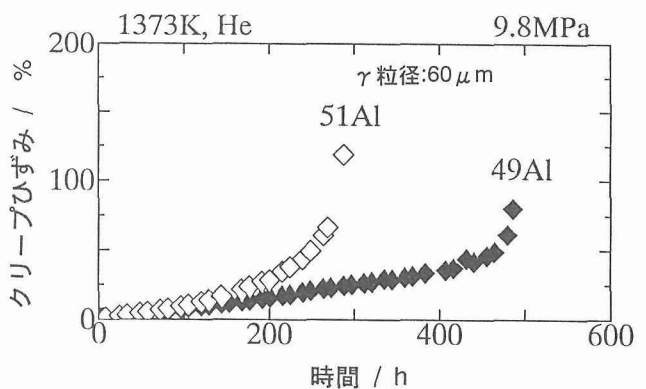
a) 1027K, 87.4hで破断した細粒材  
b) 1373K, 72.3hで破断した2相材



図Ⅲ-15 49Alと51Alのクリープ曲線の比較(1273K, 19.6MPa)



図Ⅲ-14 49Alと51Alのクリープ曲線の比較(1023K, 147MPa)



図Ⅲ-16 49Alと51Alのクリープ曲線の比較(1373K, 147MPa)

リープ曲線の比較を行った。図Ⅲ-14, 15, 16は1023, 1273及び1373Kにおける両合金のクリープ曲線を示している。いずれの場合も49Alの方が51Alよりも破断寿命が長く、51Alのほぼ2倍の寿命を有していることが分かる。定常クリープ速度は、1023Kでは $7.6 \times 10^{-3} \% / \text{h}$  (51Al),  $1.96 \times 10^{-2} \% / \text{h}$  (49Al) であり、1273Kでは $9 \times 10^{-2} \% / \text{h}$  (51Al),  $1.6 \times 10^{-1} \% / \text{h}$  (49Al) となり51Alの方が49Alのほぼ1/2であった。この関係は1273Kまでは保たれていたが、1373Kでは $9.9 \times 10^{-2} \% / \text{h}$  (51Al),  $8.1 \times 10^{-2} \% / \text{h}$  となりほぼ同程度の定常クリープ速度となった。

定常クリープ速度が小さいにも関わらず、51Alの寿命が短いのは早い段階で加速クリープ段階に入るからであり、1023Kでは、これは51Alにおける粒界ボイドの生成・成長速度が49Alのそれよりも大きいためであると考えられ、この本質は51Alの粒界は49Alの粒界よりも弱いということであろう。したがって、動的再結晶が生じる1173K及び1273Kでは加速クリープに入る時間に大差なく破断寿命もほぼ同一になる。一方、1373Kでの破断寿命あるいは加速クリープ段階に入る時間の両合金における相違は動的再結晶では説明がつかない。多分この温度での49Al合金は酸素を吸収することにより強化されたものと思われる。その根

拠としては、まず本質的に49Alは51Alよりもこの温度の低酸素ポテンシャル中での耐酸化性が悪いこと、したがって、49Al中に酸素が入りやすいこと、定常クリープ速度の大小関係が逆転していること、加速域に入ってから伸びが少ないこと等が挙げられる。酸素量が多い合金では高温ほど流動応力が高くなることはMorrisによって示されている<sup>12)</sup>。

以上見てきたように2v.p.m以下の酸素量のHeを試験雰囲気として使用しても、時には、試験機のリークなどによりTi-Al合金のクリープ破断特性が大きく影響されることが明らかとなった。しかし、雰囲気の問題になる1173K以上では、雰囲気の影響を受けなければ両合金は動的再結晶により破断伸び、破断絞りが増大するので、伸び、絞りのデータを試験の善し悪しの目安にすることができよう。

### Ⅲ-3 小括

TiAl合金の引張特性は、 $\gamma$ 相の化学組成、結晶粒径および $\alpha_2$ 相の析出・形態に依存する。高い降伏応力と引張破断伸びを得るには、化学量論組成近傍の微細 $\gamma$ 粒中に $\alpha_2$ 相をウィドマンステッテン状に析出させた組織が有効と考えられる。またTi-51Al材の引張特性に及ぼす $\alpha_2$ 相の影

響について調べた結果以下のことが分かった。 $\alpha_2$ 相をウイドマンステッテン状に形成させることにより降伏強度、引張強さとともに引張破断伸びも向上する。しかし $\alpha_2$ 相の体積率が大きくなり過ぎると引張破断伸びの低下を招く。最後に2元系TiAl系金属間化合物を恒温鍛造および熱処理することによるマイクロ組織変化が常温引張延性に及ぼす効果について、 $\gamma$ 相中への $\alpha_2$ 相の析出による延性向上に着目して定性的なモデル構築を試みた。脆性なTiAl系金属間化合物の引張延性を支配している主な因子として $\gamma$ 相の破壊靱性値 $K_{IC}$ を考え、 $\alpha_2$ 相で囲まれた $\gamma$ 相のサイズを単位とした先在きれつあるいはこれと同等の欠陥から不安定破壊発生するまでの塑性歪みを破断伸びと考えて、NiAlの引張延性に関するChan<sup>8)</sup>のモデルを参考に定性的モデル化を行った。

また、Ti-49at.%Al合金及びTi-51at.%Alのクリープ破断特性におよぼすマイクロ組織の影響について調べるため、熱処理により49Alでは $\gamma$ 粒径を60-350 $\mu\text{m}$ にした組織、フルメラ組織、 $\gamma$ 粒中に $\alpha_2$ を板状に析出させた組織、 $\gamma$ 結晶粒界に $\alpha_2$ 相を析出させた組織を有する7種の材料について、また、51Al合金では $\gamma$ 粒径を60及び485 $\mu\text{m}$ にした組織及び $\gamma$ 粒界及び粒内に $\alpha_2$ 相を析出させた3種の材料について、1023~1373Kの高純ヘリウム中でクリープ破断試験を行い、マイクロ組織とクリープ破断特性の関係について検討した結果、以下の結論を得た。49Al系で $\gamma$ 粒径をできるだけ大きくした材料の粒界に $\alpha_2$ 相を析出させることにより室温引張試験における破断延性及びクリープ破断特性の両方を良好にすることが出来る可能性があるということが明らかとなった。

#### IV 金属基複合材料の破壊素過程モデルに関する研究

SiC繊維強化Ti合金系複合材料はガスタービンあるいはエンジンなどの軽量部材として特に高温環境下での使用が期待されている材料の一つである。この材料の静的特性としては要求を十分に満足していることが確かめられているが、疲労による特性劣化が問題となっている。室温における疲労強度特性は、低寿命側で繊維破断モード、中寿命側ではマトリックスのき裂と繊維破断の混合モード、長寿命側においてはマトリックスのき裂が支配的であると考えられている<sup>1,2)</sup>。また、繊維とマトリックスとの界面せん断滑り抵抗と疲労損傷の関連も検討<sup>3,4)</sup>されているが、高温における疲労強度特性や損傷の発生成長に関する情報は非常に少ない。

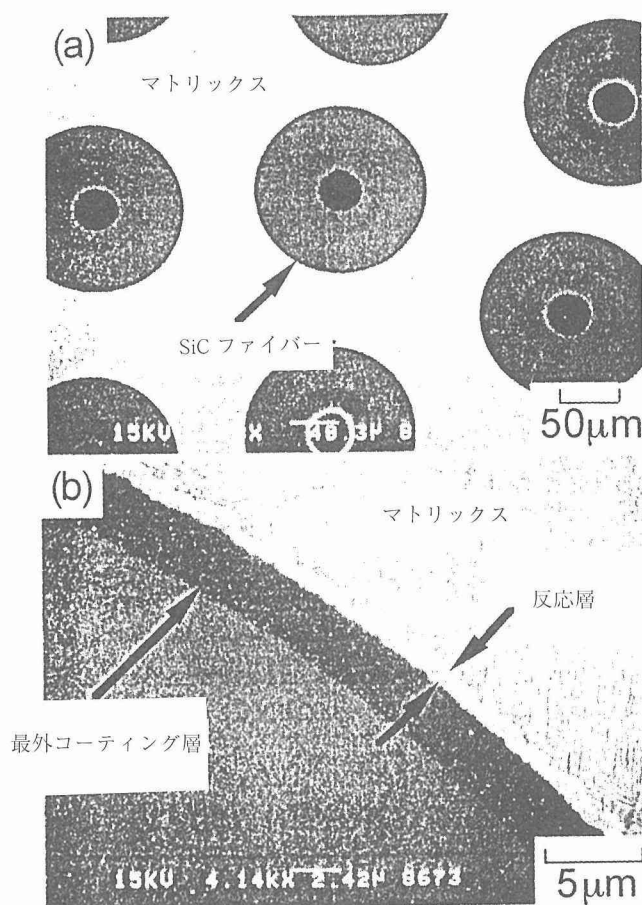
本報告では、ノッチのない試験片を用いて高温における疲労強度特性を求めると共に、疲労損傷の発生および成長過程のその場観察を行い、その破壊機構を調べた。また、室温での結果と相対的に比較検討を行った。

#### IV-1 実験方法

##### IV-1-1 複合材料

強化用SiC繊維は、直径33 $\mu\text{m}$ の炭素コア上にSiCをCVDで蒸着する方法で製造された直径約140 $\mu\text{m}$ のSCS-6繊維(米国, Textron社製)である。SiC繊維表面上にはSCSコーティング層と呼ばれる $\beta$ -SiC粒子分散TC(Turbostratic Carbon)からなるコーティングが約3 $\mu\text{m}$ 施されている。マトリックスには $\beta$ 相であるTi-15V-3Cr-3Al-3Snを用いた。この合金の化学組成はV:15.22wt%, Cr:3.26wt%, Al:3.12wt%, Sn:2.94wt%で、残りはTiである。

複合材料はSiC繊維とマトリックスの箔とを交互に6層積層した後、HIP法により1125K/100MPaの条件下で3.6ks保持して繊維方向長さ210mm、幅300mm、厚さ約2.4mmのシート状の複合材料に形成されたものである。複合化後、1053K/1.8ksの時効処理および755K/60ksの安定化処理が施されている。繊維の体積含有率 $f$ は約0.39である。図IV-1に繊維軸に垂直な方向の代表的な断面組織観察を示す。(a)に示すようにSiC繊維はほぼ等間隔に複合化されている。製造時に、SiC(SCS6)繊維とTi合金との界面に反応が生じ、マトリックスと繊維表面のSCSコーティング層間に厚さ約0.6 $\mu\text{m}$ の反応層が観察される。

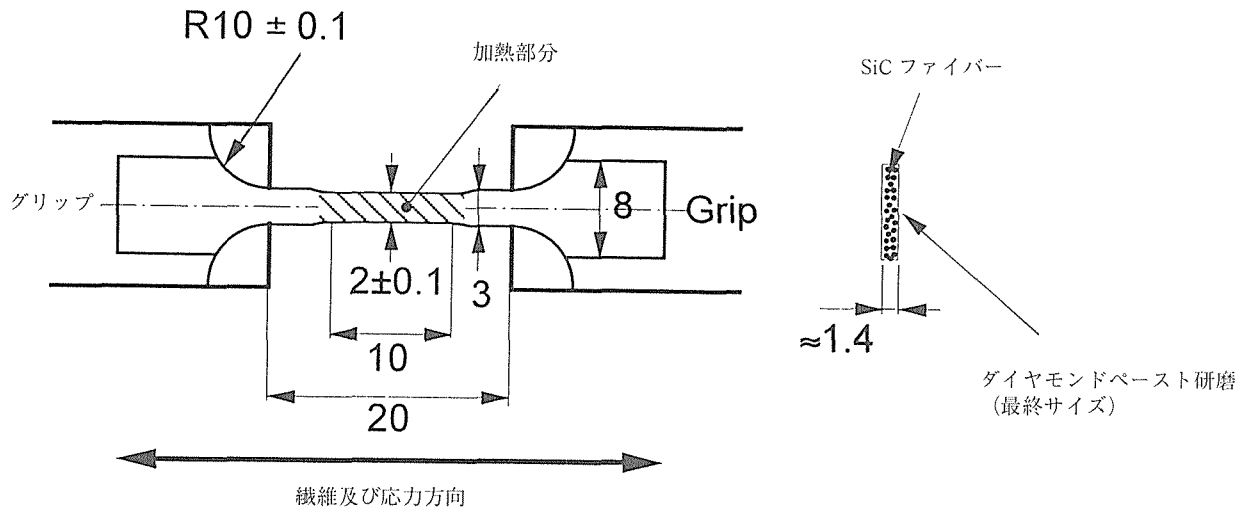


図IV-1 SCS-6/Ti-15-3MMCの断面組織写真

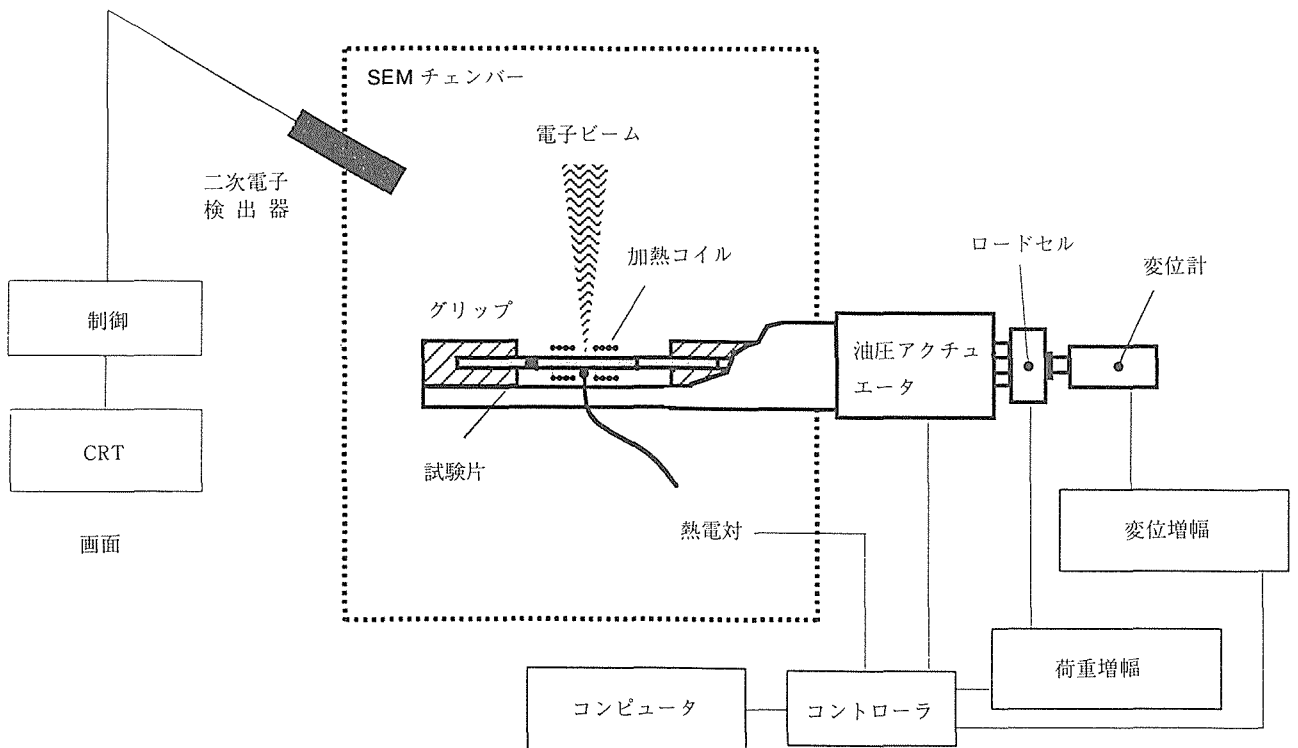
#### IV-1-2 その場観察疲労試験

疲労試験片には図IV-2に示すような平行部長さ10mm 幅2mmの短冊形の試験片を用いた。複合化後の材料から機械加工により試験片を切り出し、最終的に超音波加工により精密加工を行い所定の形状とした。試験片表面は最終的に $0.25\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用いて、繊維が表面に現れるまで慎重に研磨を行い、表面での損傷過程をその場観察できるようにした。つかみ具の部分は、負荷を試験片肩部（半径10mmの部分）で伝達する方法を採用した。

図IV-3は高温環境下におけるその場観察装置の概要を示したものである。本装置は横型の油圧式疲労試験機（島津製作所、最大荷重5kN）と走査型電子顕微鏡（Topcon, sm-510）を組み合わせたもので、高温下で疲労損傷をその場観察するために開発されたものである。SEM 試料室内は約 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ の真空度である。試験片の加熱はWヒータを用いて平行部を加熱し、観察面の裏側に取り付けたKタイプの熱電対により温度制御した。加熱部の温度誤差は $\pm 4\text{K}$ である。ADコンバーターにより取り込み速度1msで荷



図IV-2 試験片形状とグリップ形状



図IV-3 その場高温疲労試験装置の概要

重と変位のヒステリシスデータを記録した。室温での試験では、試験片の観察部分の裏側に歪ゲージ（長さ 2 mm×幅 1 mm、共和電業製、KFG-2 Type）を貼り付け、応力－歪関係を測定した。

疲労試験は荷重制御の条件にて、応力比  $R=0.1$  ( $R$ =最小応力/最大応力) とし、周波数 2 Hz で  $10^6$  回を目標に行った。試験温度は室温 (293K) およびマトリックスの使用温度の上限に近いと考えられる 823K とした。また、図 IV-4 で定義する繰り返し荷重－変位ヒステリシスの除荷過程における傾き調べ、疲労損傷と繰り返し数との関連を求めた。損傷過程の観察は、ある繰り返し数に達したところで負荷を止めてミクロな損傷を観察した。この際、試験片には平均応力が作用している。

## IV-2 実験結果

### IV-2-1 S-N 曲線および除荷弾性率

図 IV-5 に S-N 曲線を示す。図中には繊維体積含有率  $f$  が 0.41 である室温での文献データも併せてプロットした。室

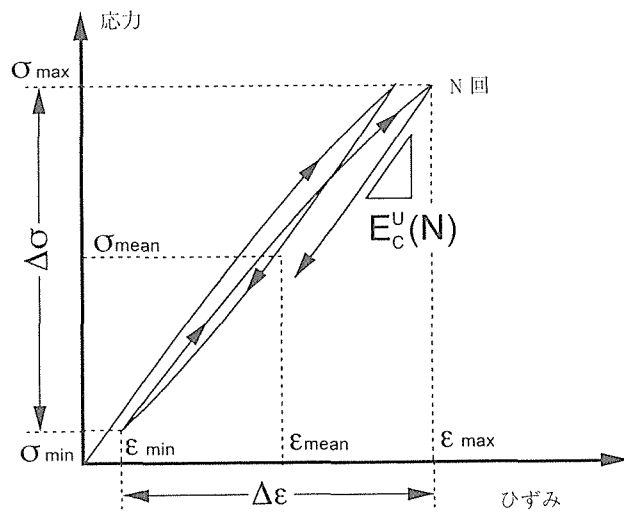


図 IV-4 除荷弾性率の意味

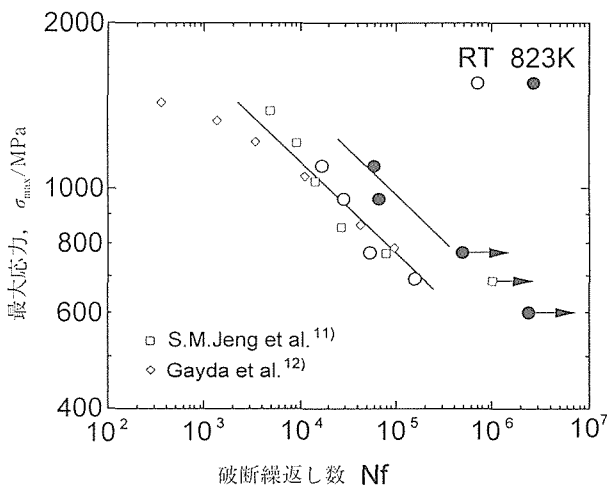


図 IV-5 SCS-6/Ti-15-3MMC の室温及び高温疲労特性

温での疲労強度特性は文献データと同程度の強度特性を示しているが、823K では室温に比べると約 20% の強度上昇、破断寿命では 2 倍以上の向上が認められた。図 IV-6 は最大応力 960MPa でのつかみ具間変位を繰り返し数に対して室温と 823K のそれぞれについてプロットしたものである。変位は室温において繰り返し数に対しほぼ一定で、破断近傍で上昇する傾向がある。823K においては  $H_f=50$  から破断まで徐々に増加し、 $N_f=104$  付近から一定となった。これは高温ではマトリックスの延性が大きくなることによるラッチェティングの影響<sup>5)</sup>と考えられている。図 IV-7 は繰り返しヒステリシスループの除荷過程での傾きを繰り返し数に対してプロットしたものである。室温では  $5 \times 10^3$  回付近まで緩やかに減少する傾向を示し、その後一定となり、破断まで急激に低下した。同様に 823K では、 $2 \times 10^3$  回までは緩やかに減少する傾向を示し、その後一定となり、破断までに急激に低下した。

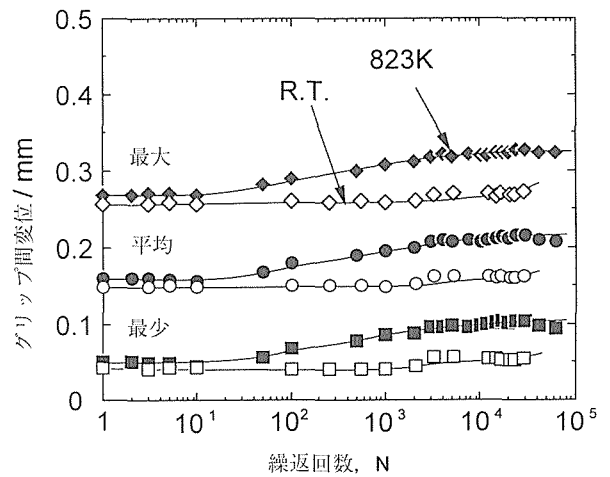


図 IV-6 グリップ間変位の繰返し数に対する変化

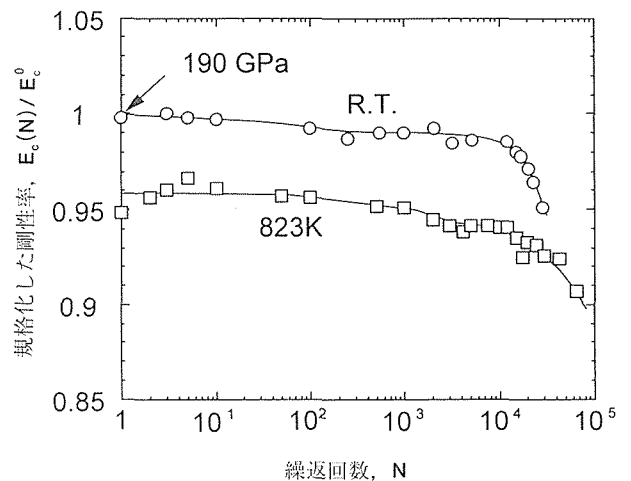


図 IV-7 規格化された除荷弾性定数の繰返し数に対する変化

#### IV-2-2 その場観察結果

室温と823Kにおける最大応力  $\sigma_{\max}=960\text{MPa}$  のときのその場観察結果を以下に示す。

図IV-8は室温でのマクロ観察結果の一例である。図中に矢印で示すように、図IV-8(a)から  $N_f=10$ 回で数カ所において数本の繊維がはやくも破断している。その繊維破断部とマトリックスとの界面の反応層も破断していた。繊維破断の位置関係を見ると、破断した繊維の近傍で隣接繊維が割れているものが多い。さらに割れた反応層のマトリックス側の先端から約45°方向にすべり線が観察され、繰り返し数の増加に伴いき裂先端からマトリックス側にモードⅡ+Ⅲ型き裂で成長し、その後モードⅠ型に遷移して成長しているのが観察された。これらのマトリックス側へのき裂成長は、それぞれ破断した繊維から生じており、単一き裂成長ではなかった。また、マトリックスのき裂が次の繊維にさしかかると、き裂先端の塑性域の影響により反応層が数カ所で割れて、反応層とカーボンコーティング層との界面に剥離を生じた。

図IV-9は823Kにおけるその場観察結果の一例である。高温においても室温と同様に  $N_f=10$ までに数カ所で数本の繊維が破断した。 $N_f=1000$ から図IV-9(a)に示すように、破断した繊維を起点として、繊維とマトリックスとの界面に磨耗によるパウダーが観察された。このパウダーは室温でも  $N_f=7000$ から認められたが、その量は高温に比べ非常に少なかった。さらに同図(b)に示したように、繰り返し数の増加にともないパウダーの量はさらに多くなり、界面方向に磨耗による損傷部が成長した。また、一部マトリックスのき裂が観察されたが、反応層の割れを起点としたマトリックスへのき裂の成長は殆ど観察されなかった。主き裂以外の破断繊維と界面を観察したところ、室温と同様な反応層先端ですべり線が観察され、き裂はマトリックス側に成長せずに反応層とカーボン層、あるいはカーボン層とSiC繊維との界面に進展していた。また界面き裂の先端付近を観察したところ、カーボン層と反応層との界面は不均一反応によるラフネスがあり、一旦剥離を生じて繰り返し変形によりパウダーが形成されるのが観察された。

#### IV-2-3 破面観察結果

室温での観察結果の一例を図IV-10に示す。試験片を電子線ビームに対して15度傾けてマクロ観察した結果であるが、写真上で下側がSEMによりその場観察した試験片表面である。疲労破面は繊維とマトリックスとの界面で段差を生じており、繊維間のマトリックスも凹凸を生じていた。その場観察結果と併せると、数カ所で破断した繊維の反応層の微小き裂からマトリックス側にき裂が進展し、それらのき裂が繊維とマトリックスとの界面あるいはマトリックス側に進展したき裂が連結されて形成されたものと考えられる。き裂は試験片表面から板厚方向に成長し最終破壊に至っている。疲労破面の繊維間には(b)に示すようにスト

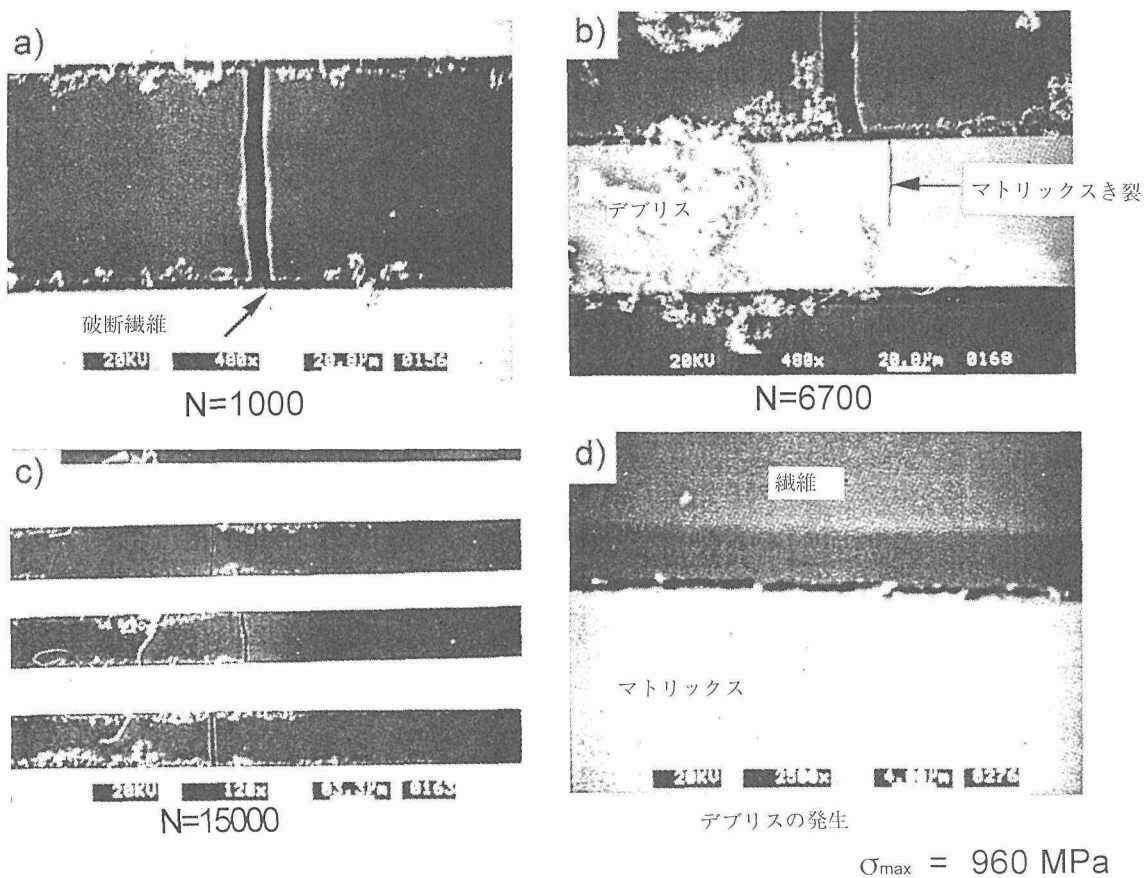
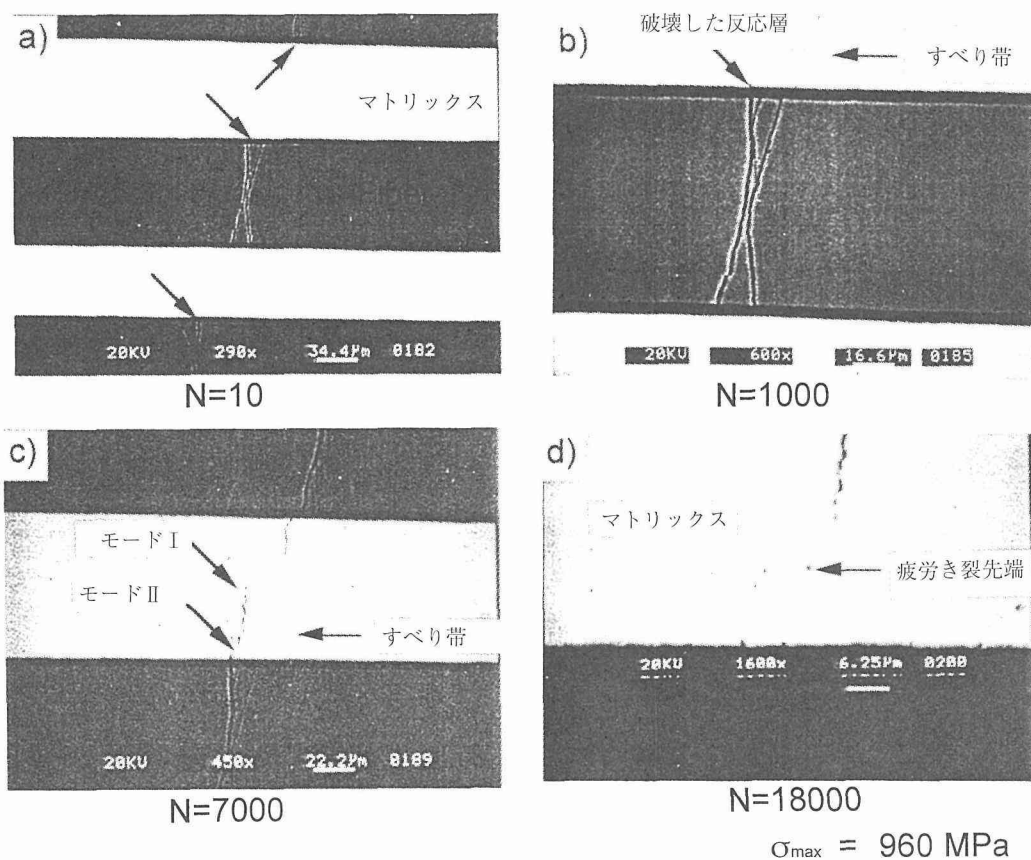
ライエーションが認められ、写真上にき裂進展方向と思われる向きを矢印で示したが、その方向は一方向ではなく幾つかの方向から伝播していることが確認された。また、(c)からわかるように不安定破壊と疲労破面との境界が明瞭に観察され、疲労き裂は繊維を回り込むように成長していた。不安定破壊部のマトリックスは急速破壊に認められているデンプル形態である。(d)に示すように、マトリックスと繊維との界面近傍を観察した結果、剥離がわずかに認められたほか、繊維のカーボン層側に滑りによる痕が認められ、その滑り長さは約3  $\mu\text{m}$ であった。

一方、823Kでの観察結果を図IV-11に示す。マクロ観察から、主き裂は試験片のサイドから中央に向かって安定成長し、材料の疲労破壊靱性に達すると急速にき裂が進展して不安定破壊を生じると考えられる。一部矢印で示した停留き裂も観察された。なお、停留き裂はA繊維を起点としてマトリックスに成長し、それを取り囲んでいる繊維にぶつかって停留していた。疲労破面では繊維間のマトリックスに室温と同様にストライエーションが観察された。しかしながら、ストライエーション間隔は室温に比べ高温の方が大きい傾向にあった。このことは、マトリックスのき裂成長速度は室温に比べ823Kの方が速いものと定性的には考えられる。また、疲労破面には段差があまり認められないことから、一旦マトリックスに成長したき裂が主き裂となって進展し、最終破断に至ると考えられる。界面を観察した結果、(c)で反応層とカーボン層との間に矢印で示したように剥離が認められ、カーボン層側が磨耗により大きく消耗していた。カーボン層側が磨耗により消耗してパウダーが形成される報告<sup>6)</sup>もあり、本実験も同様と考えられる。また、破面上には磨耗により生じたと思われるパウダーは、室温と比べるとかなり多く認められた。

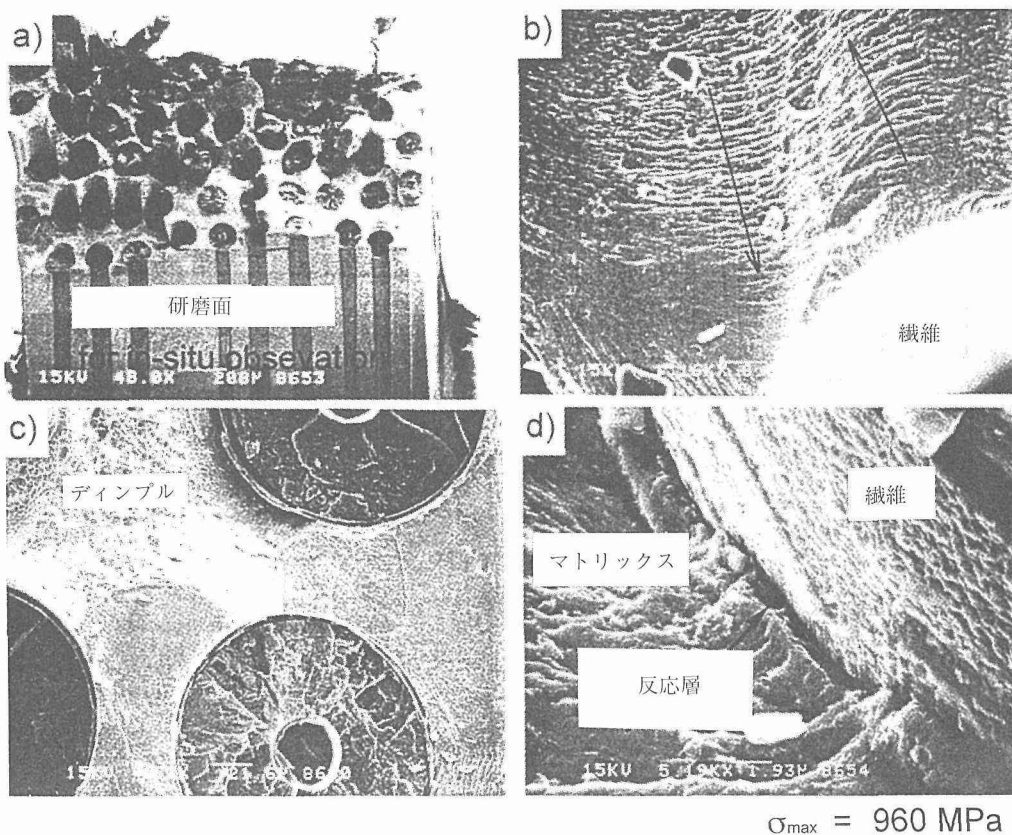
#### IV-3 考察

##### IV-3-1 高温疲労寿命

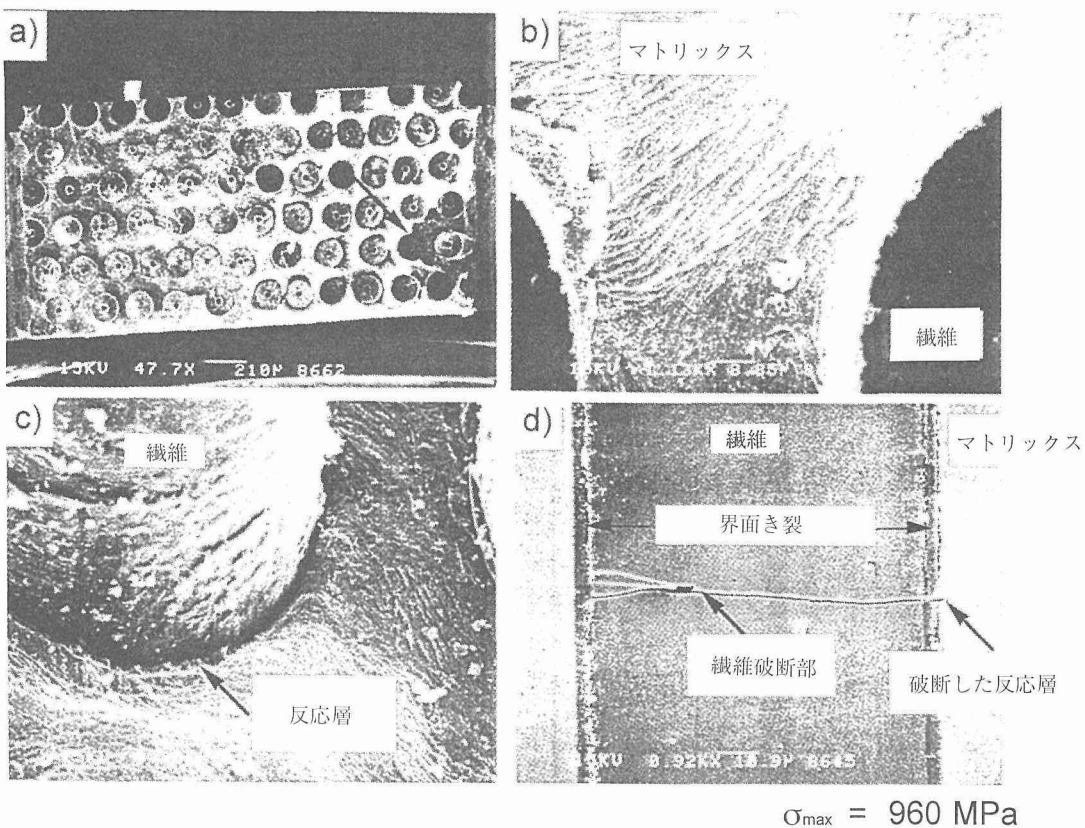
本複合材料は、製造時に高温から室温までの冷却過程において、繊維とマトリックスの熱膨張係数の差により内部に残留応力が存在する。繊維とマトリックスの熱膨張係数はそれぞれ $4.5 \times 10^{-6}$ と $9 \times 10^{-6}$ で約2倍マトリックスの方が大きい。繊維の軸方向には約470MPaの圧縮、半径方向に約160MPaの圧縮、円周方向に約160MPaの圧縮の残留応力が、また、マトリックスには繊維方向と円周方向に約200MPaの引張り、半径方向に約150MPaの圧縮の残留応力が導入されることが報告<sup>7,8)</sup>されている。図IV-12に試験片表面での繊維のマルチプルフラクチャーの繊維破断間隔と剥離長さの関係を最大応力に対してプロットしたものであるが、破断繊維間隔は、同一温度下では、応力依存型で、応力の低下と共に平均破断長さ、ばらつきも大きくなり、破断個数は減少した。同一応力下では高温の方が平均破断長さ、ばらつきが大きく、破断個数は少なくなった。界面せん断すべり応力は次式から得られる。







図IV-10 室温における疲労破面観察例



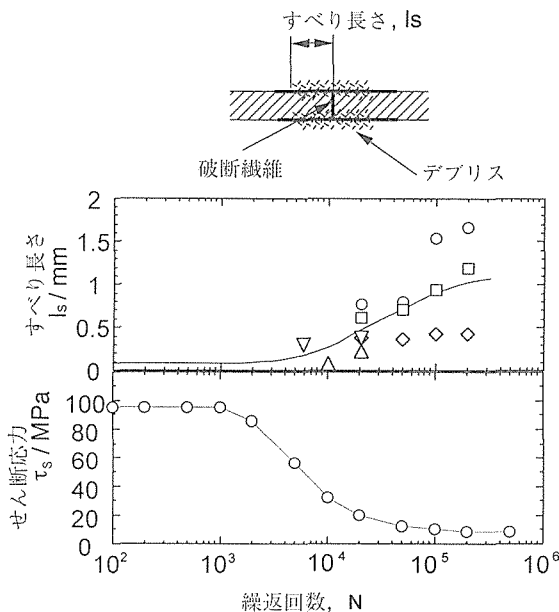
図IV-11 高温における疲労破面観察例



$$\tau_s = R_f \sigma_f / 2l_s \quad (IV-1)$$

ここで $\tau_s$ はせん断滑り応力、 $l_s$ は繊維破断部からの界面滑り長さ、 $\sigma_f$ は繊維が作用する最大応力、 $R_f$ は繊維の半径(70  $\mu\text{m}$ )である。図は $\sigma_{\max}=600\text{MPa}$ 、823Kでの繊維破断部からの界面滑り長さ $l_s$ とせん断滑り応力をNに対してプロットしたものである。ここで、 $l_s$ は表面のその場観察から求め、 $\tau_s$ は滑り部でのせん断応力を一定として、(IV-1)式から求めた。繊維破断時のものを滑り開始時の長さ $l_s=90\mu\text{m}$ から求め、 $\tau_s=95\text{MPa}$ とした。N=10<sup>5</sup>ではこれに対して90%低下を示した。これは、GuoとKagawaが室温で界面の熱応力の緩和と磨耗による定量評価した結果の60%より大きい。この原因は界面の磨耗の影響が本実験では極めて大きいと考えられる。

高温でのプッシュアウトでの報告によると、界面せん断すべり応力は温度の増加にともない低下する傾向にある。一方、界面剥離長さは、同一温度下で応力の低下に伴い平均剥離長さ、またばらつきも大きくなった。同一応力下では、高温側で剥離長さが大きくばらつきも大きい。室温においては反応層の割れを起点としてマトリックス側にき裂が成長しやすいものと考えられる。823Kでは内部の残留応力が室温に比べ緩和されるために、界面剥離あるいは界面せん断すべりに寄与する繊維半径方向の応力が低下したものと考えられる。また、マトリックスは823Kで室温の約4倍以上の延性挙動<sup>9)</sup>を示し、き裂先端での塑性鈍化が生じることと、応力軸方向の引張り残留応力の緩和によりマトリックス側にき裂が進展しにくく、界面にき裂進展が費やされたために高温疲労寿命が室温に比べ大きく延びたものと定性的には考えられる。

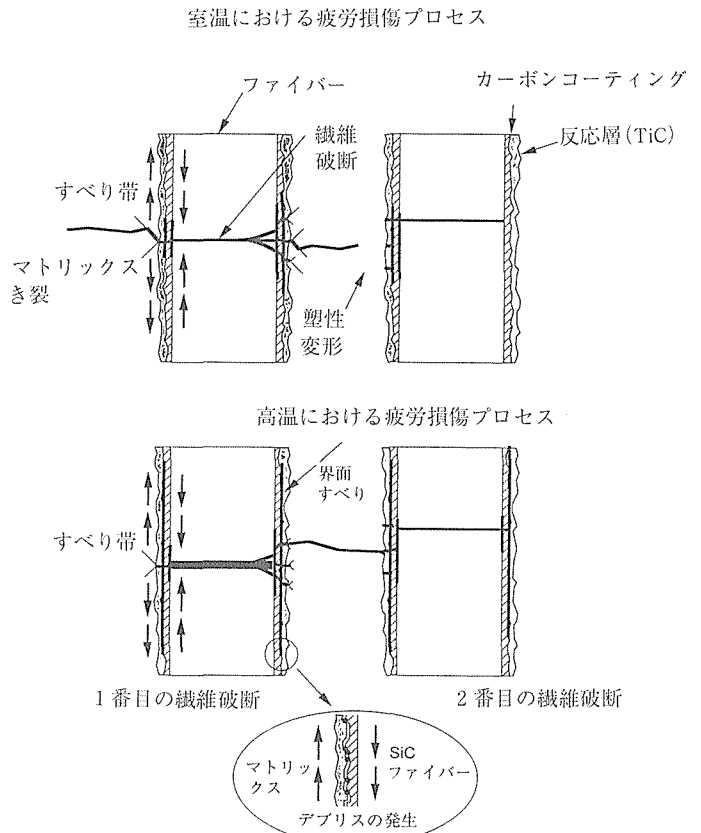


図IV-12 界面におけるすべり長さ及び界面すべり応力の繰返し数依存性

#### IV-3-2 高温疲労損傷機構

その場観察により得られた結果から、ノッチのない試験片での高温疲労損傷機構を既に提案<sup>6)</sup>されている室温でのそれと比較して模式的に図IV-13に示した。SiC/Ti-15-3複合材料では製造時に界面反応を生じるが、繊維自体には影響がないことが明らかになっている<sup>10)</sup>。室温における疲労き裂進展は図に示すように、1) 反応層の破断、反応層とSCSコーティング層の剥離、2) SCSコーティング層の破断、3) SiC繊維とSCSコーティング層との剥離、4) SiC繊維の破断の順に生じる。反応層の破断先端からマトリックス側にスリップバンドが形成され、き裂はモードIIからモードIに遷移する。そしてモードIき裂が隣接繊維に近づくとき、塑性領域の影響により隣接繊維の反応層が数カ所で破断し、SCSコーティング層と反応層との界面で剥離を生じる。そして同様なモードが繰り返されて隣接繊維が破断し、主き裂となって最終破断に至る。

これに対し、高温では、室温の場合の1-4)まで同様な破壊機構により繊維が破断する。その後、マトリックス側にき裂が成長せず、反応層とSCSコーティング層との界面、あるいはSCSコーティング層とSiC繊維との界面にき裂が成長し、SCSコーティング層側に磨耗によるパウダーが生じる。ある限界歪みを越えると、反応層の破断先端からマトリックス側にき裂が進展する。このときのマトリッ



図IV-13 高温疲労き裂発生、成長機構

クスでの進展速度は室温に比べ速いものと考えられる。高温と室温と比べると、同一応力下において高温側では、破断した繊維の開口が大きい、界面での剥離長さが大きい、磨耗によるパウダーが極端に多い、スリップバンド域が小さい、繊維破断間隔が大きいことが言える。

以上のように界面における損傷が疲労の寿命を決めると言っても過言ではない。このようなことをふまえ、界面損傷を防止することを目的として SiC 繊維上に Cu/W をコーティングした後複合材料を作成し、その熱サイクル損傷の影響を調べたところ、同一熱サイクル条件で、1000サイクル後の残存強度を求め、受領材のそれと比較したところ、約0.78であった。コーティングをしない場合の強度比は0.63であった。コーティングにより強度比において0.15の改善が認められた。完全に損傷が防止できるところまでは行かなかったが、いかにすれば劣化を低減させることが可能かの道筋が見えたといえよう。

#### IV-4 小括

室温と823K とで疲労損傷過程をその場観察した結果、以下の点が明らかとなった。

- 1) 823K の疲労特性は室温に比べ約20%の疲労強度の上昇が認められた。また、同一応力における疲労寿命は約2倍以上の向上を示した。
- 2) 室温では  $N_f = 1000$  近傍からマトリックス側にき裂が成長するのに対し、823K では界面に成長し、磨耗によるパウダーが表面に形成された。その量は  $N_f$  の増加に伴い増加した。
- 3) 反応層、繊維が破断して、マトリックス側に割れた反応層先端からスリップバンドが形成された。その大きさは室温の方が大きい。
- 4) マトリックスにストライエーションが観察され、その間隔は室温の方が狭い。破断繊維間隔は、同一温度下では、応力依存型で、応力の低下と共に平均破断長さ、ばらつきも大きくなり、破断個数は減少した。同一応力下では高温の方が平均破断長さ、ばらつきが大きく、破断個数は少なくなった。界面剥離長さは、同一温度下で応力の低下に伴い平均剥離長さまたばらつきも大きくなった。同一応力下では、高温側で剥離長さが大きくばらつきも大きい。
- 5) 界面せん断すべり応力は温度の増加にともない低下し、823K で界面の熱応力の緩和と磨耗により90%の低下を示した。この原因は界面の磨耗の影響が本実験では極めて大きいためと考えられた。
- 6) SiC 繊維表面に Cu/W をコーティングした後、複合材料を作成しその熱サイクル特性を調べた結果、1000サイクル後の残存強度が受領材のそれに比べて0.78であった。コーティングのない場合の強度比は0.63であり、コーティングにより劣化が軽減されたことが分かった。

## V セラミックス基複合材料の力学損傷モデルに関する研究

セラミックス基複合材料（CMC）は耐熱性と破壊靱性に優れており、高温用構造材料として有望視されている<sup>1)</sup>。特に連続炭化けい素（SiC）繊維強化炭化けい素（SiC）母材（織物 SiC/SiC）複合材料は発電用ガスタービンなどの高温機器材料への応用が期待されている<sup>2)</sup>。織物 SiC/SiC 複合材料は単体の炭化けい素（SiC）セラミックスに比較すると、一般に引張破壊強度は小さいが、室温では荷重一ひずみ曲線是非線形挙動を示し、大きな伸びを示す。両者の破壊特性は大きく異なることから、織物 SiC/SiC 複合材料は従来の単体 SiC セラミックスの特性改善ということではなく、大きな破壊抵抗をもつ新しい材料といえることができる。ところが、従来の汎用型 SiC/SiC 複合材料では、1273K 以上になると、強度低下も著しく、脆性的に破壊する。この原因は、繊維と繊維-母材界面の劣化によることを明らかにした。さらに、繊維、繊維/母材界面、母材を改善した先進型 SiC/SiC 複合材料を用いて高温下での破壊特性を明らかにし、耐熱性向上のための最適な材料設計をモデル化を行った。

また、織物 SiC/SiC 複合材料のほか繊維強化型セラミックス基複合材料ではき裂の進展過程が複雑すぎて真の破壊靱性を測定できない場合がある<sup>1)</sup>。これらセラミックス基複合材料では引張破壊強度のノッチ敏感性は小さいことが報告されており<sup>3-6)</sup>、き裂の進展過程は応力集中の影響をあまり受けないとされている。本研究では、切欠き周辺の応力分布に注目して織物 SiC/SiC 複合材料の引張破壊強度のノッチ敏感性及び破壊挙動も調べた。

### V-1 実験方法

#### V-1-1 供試材

供試材の仕様を表V-1に示す。複合材料の繊維には、炭素(C)コーティングを施した直径15 $\mu$ mのSi-C-O三元系の繊維（Nicalon: 日本カーボン社製）に加えて、表面に窒化ほう素(BN)コーティングを施した直径15 $\mu$ mの低酸素Si-C繊維（HiNicalon）を用いた。0°方向と90°方向の繊維束（500本の単繊維の集合体）から構成される二次元織物を積層し、無機ポリマー含浸焼結（PIP: Polymer Infiltration）を行った。

表V-1 供試材仕様

	繊維	繊維-母材界面	母材
汎用型 SiC/ SiC	SiC-O(Nicalon) (57%Si-31%C-12%O) 繊維体積含有率: 35vol%	炭素 (C)	$\beta$ -SiC 気孔率: 23%
先進型 SiC/ SiC	SiC(HiNicalon) (63.7%Si-35.8%C-0.5%O) 繊維体積含有率: 40vol%	窒化ほう素(BN)	$\beta$ -SiC 気孔率: 10% 及び16%

tion Pyrolysis) 法により  $\beta$ -SiC と複合化した。無機ポリマー含浸焼結法とは、あらかじめ連続 SiC 繊維の織物を積層しておき、SiC 前駆体無機ポリマーであるポリカルボシランを繊維の中に含浸させ、焼結して複合材料とするものである<sup>7,8)</sup>。無機ポリマー含浸焼結法では含浸焼結回数を多くすることにより気孔率を低減化させることができる。気孔率は前者の繊維を用いたもので23%，後者の繊維を用いたもので10%，16%とした。図V-1に気孔率10%供試材の素材板断面と素材板表面の光学顕微鏡写真を示す。長径500  $\mu$ m 程度の気孔が繊維束の間に観察された。

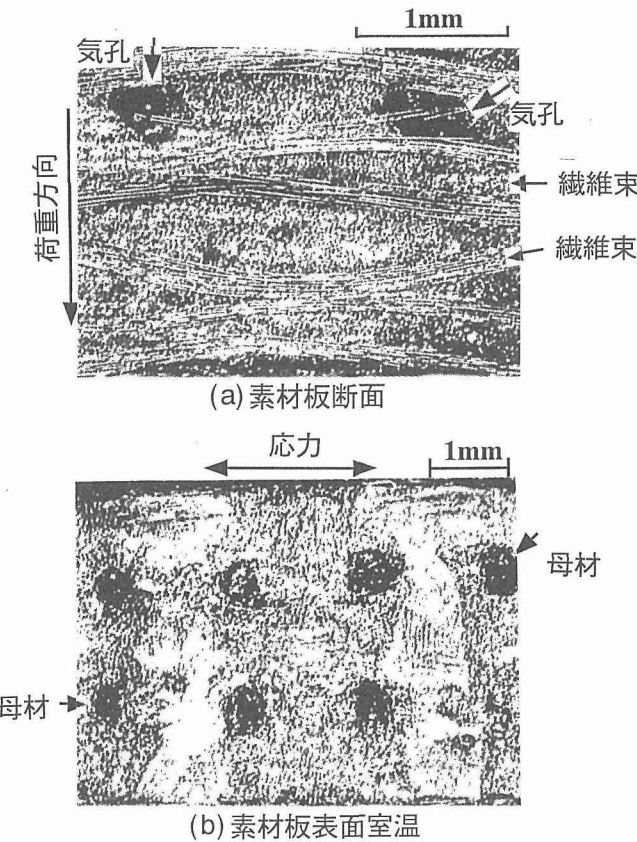
V-1-2 試験方法

1) 高温曲げ特性の解明

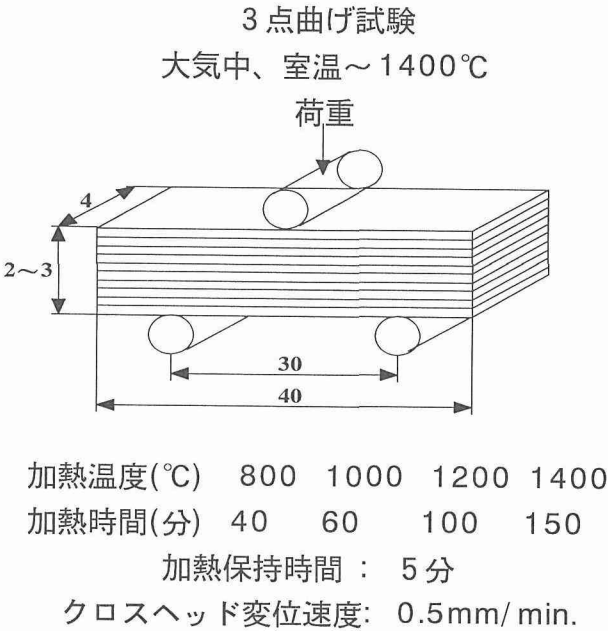
高温特性を調べる試験では、大気中室温から1400℃まで変位制御で曲げ試験を行った。試験条件を図V-2に示す。曲げ試験片の形状は幅4mm長さ40mm厚さ2～4mmとした。昇温時間は40分から最大150分として、5分間一定温度を保持した後、曲げ試験を行った。荷重～たわみ曲線から最大荷重と曲げ弾性率を測定した。試験後破壊の様子を観察した。

2) 引張破壊強度のノッチ敏感性

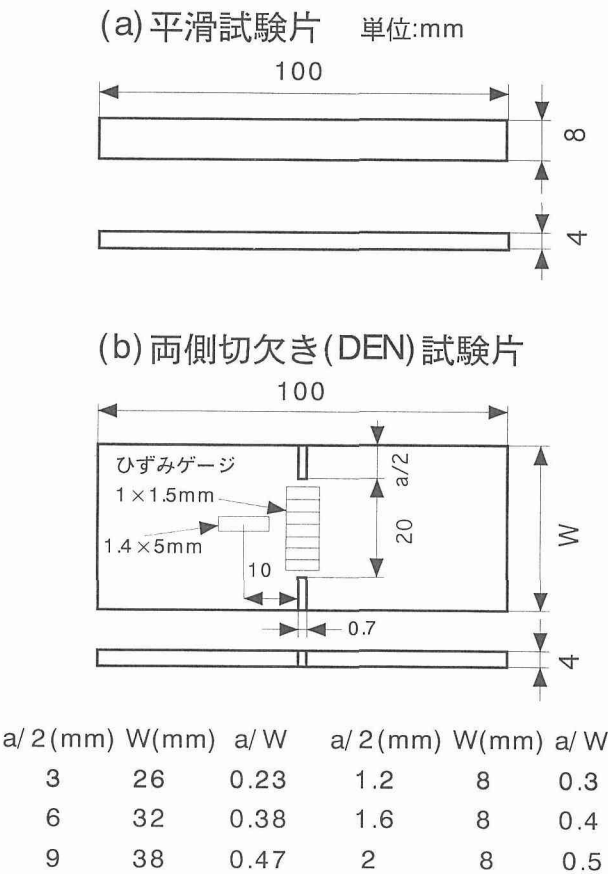
破壊強度のノッチ敏感性を調べる試験では、Si-C-O三元系繊維を用いた汎用型 SiC/SiC 複合材料に対して大気中室温、変位制御で引張試験を行った。用いた試験片形状を



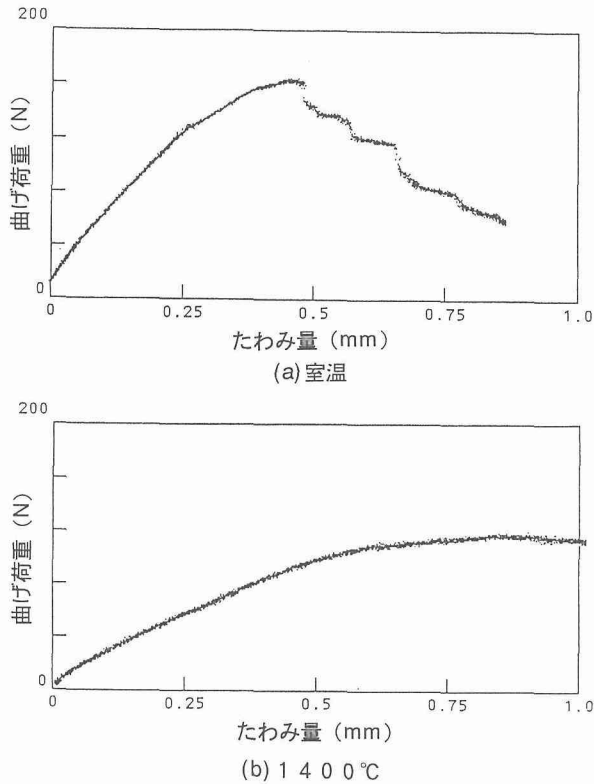
図V-1 供試材の微細構造（先進型 SiC/SiC）



図V-2 曲げ試験条件



図V-3 引張試験片条件



図V-4 曲げ荷重-たわみ曲線 (先進型 SiC/SiC)

図V-3に示す。平滑試験片の形状は幅8mm長さ100mm厚さ4mmとし、引張方向と繊維方向を平行にした。両側切欠き(DEN)試験片では、リガメント幅を20mmで一定とし、切欠き深さ( $a/2$ )と試験片幅( $W$ )を変えて、 $a/W=0.23, 0.38, 0.47$ とした。また、有効寸法 $1 \times 1.5\text{mm}$ のひずみゲージをリガメント部に粘付して、応力作用下のノッチ先端部のひずみ分布を測定した。

## V-2 研究成果

### V-2-1 高温曲げ特性の解明

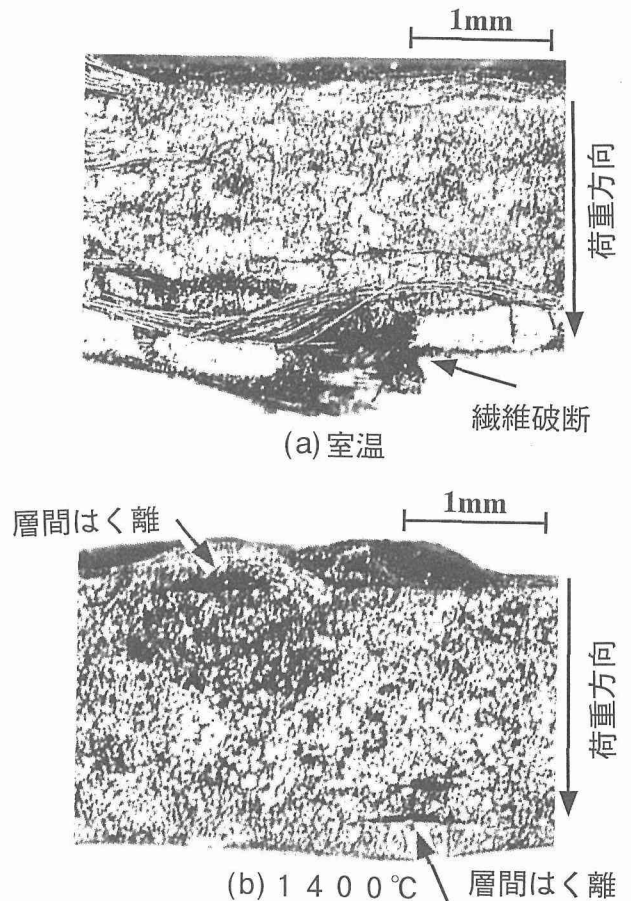
先進型 SiC/SiC 複合材料の室温及び1400℃での曲げ荷重～たわみ曲線の代表例を図V-4に示す。荷重～たわみ曲線は非線形挙動を示した。室温では荷重～たわみ曲線で最大荷重値の明確なピークが認められたのに対して、1400℃では最大荷重値のピークは認められなかった。室温と1400℃での曲げ破壊様相を図V-5に示す。室温では繊維破断が認められたのに対して、1400℃では明確な繊維破断は観察されず、織物層間のはく離が認められた。

最大曲げ応力値(荷重～たわみ曲線の最大荷重値に対応)を加熱温度に対してプロットしたものを図V-6に示す。炭素コーティングを施した Si-C-O 三元系繊維を用いた汎用型 SiC/SiC 複合材料では、500℃までは最大荷重の低下は認められなかったが、600℃になると最大曲げ荷重値は急激に減少し、室温値の70%程度の値となり、1200℃まで単調減少し、室温値の35%の値になった。一方、表面に窒化

ホウ素コーティングを施した低酸素 SiC 繊維を用いた先進型 SiC/SiC 複合材料では、1000℃まで最大荷重の低下は認められず、むしろ気孔率10%供試材の最大曲げ応力の最大値は1000℃、気孔率16%の最大値は800℃であった。先進型 SiC/SiC 複合材料の最大曲げ応力は、汎用型 SiC/SiC 複合材料の3～5倍程度向上した。また、800℃を除いて気孔率10%の最大荷重値は気孔率16%の値より大きかった。母材緻密化による高温特性の向上が図られた。

### V-2-2 引張破壊強度のノッチ敏感性

試験時の最大荷重  $P$  を見かけの断面積(試験片幅  $W \times$  厚み  $t$ )で除して求めた見かけの破壊応力を切欠き深さ比( $a/W$ )に対してプロットしたものを図V-7に示す。図中の□は平滑試験片、○はリガメント20mmの両側切欠き(DEN)試験片、△は  $W=8\text{mm}$  の DEN 試験片を示す。破線上是ノッチ依存性のない場合を示している。リガメント20mmのDEN試験片の見かけの破壊応力は、 $W=8\text{mm}$  のDEN試験片のそれより若干小さかったが、破線近傍にあり、ノッチ依存性は認められなかった。また、図中には文献(6)から引用した化学浸透(CVI)法で作成した SiC/SiC と SiC 母材単体のノッチ依存性を示す。SiC 母材単体については、破壊靱性値  $2\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  から計算してプロットされたものであ



図V-5 破壊様相 (先進型 SiC/SiC)

る。化学浸透法で作成した SiC/SiC 複合材料では、平滑試験片の破壊応力は本供試材の 2 倍程度であるが、ノッチ感受性があるので  $a/W=0.4$  を越えると破壊応力は本供試材に近い値となった。

また、ノッチ底間のひずみ分布と応力の関係を調べた。DEN 試験片 ( $a/W=0.38$ ) のノッチ間リガメント部のひずみ分布を例として図 V-8 に示す。図中には正味の破壊応力 (引張荷重値  $F$  を正味断面積  $\{(W-a) \times t\}$  で除して求めた) が 10MPa から 70MPa (正味の破壊応力 74MPa) までのひずみ分布を示した。ノッチ底から 5 mm 程度内側の領域でひずみの偏りが認められた。

### V-3 考察

#### V-3-1 高温曲げ特性の解明

汎用型 SiC/SiC 複合材料では 600℃ 程度で急激な強度低下が見られた。繊維表面の  $0.04 \mu\text{m}$  の炭素コーティング層の酸素による熱分解により繊維の引抜き効果が低下したことによるものである。繊維の引抜き長さが大きいと破壊エ

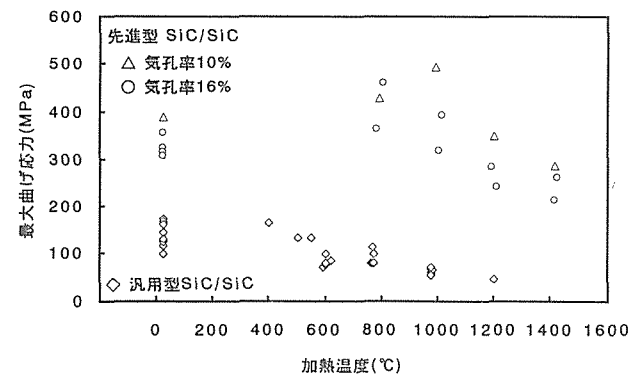


図 V-6 最大曲げ応力の加熱温度依存性

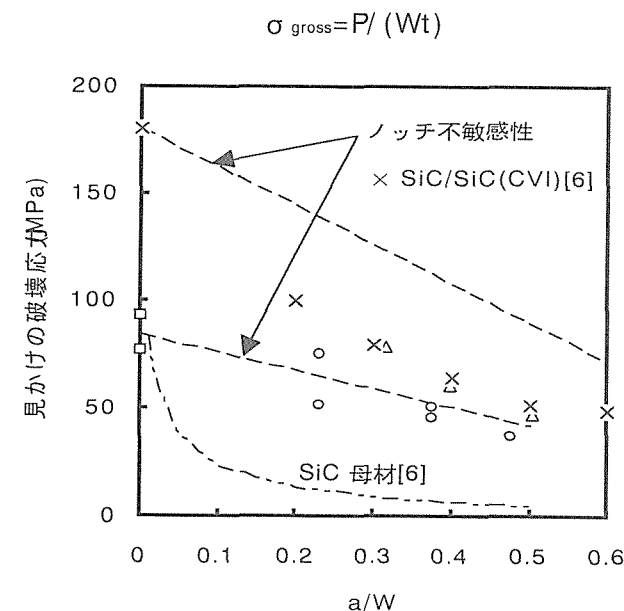


図 V-7 見かけの破壊応力の切欠き深さ依存性

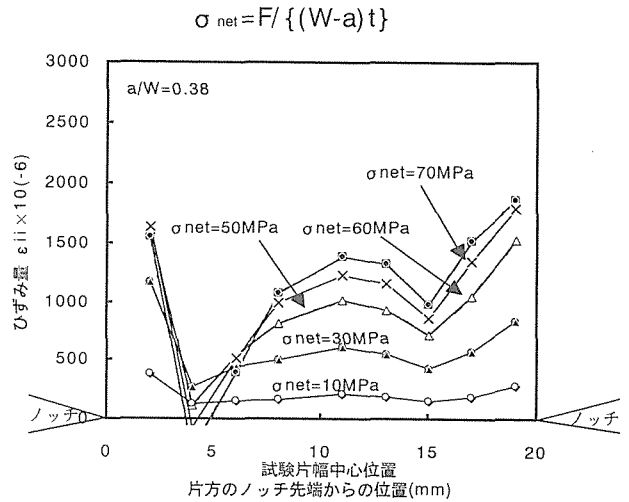
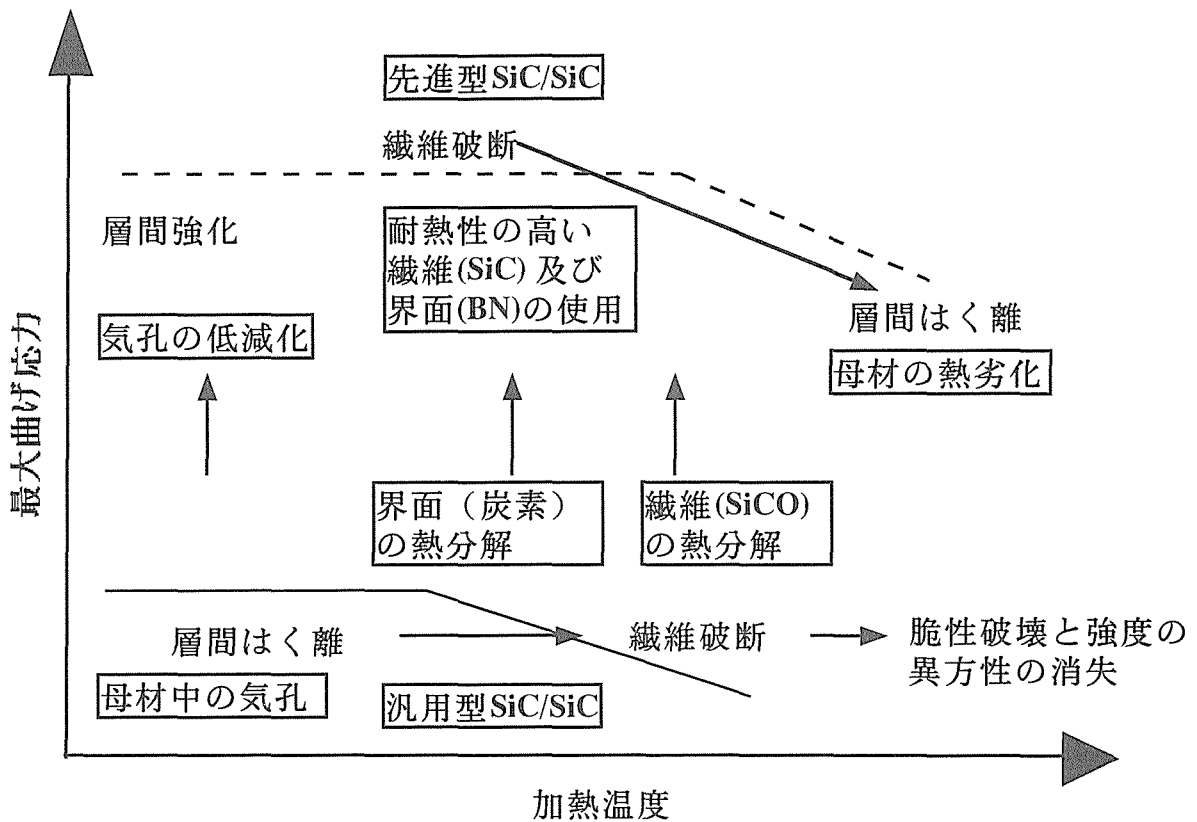


図 V-8 ノッチ底間のひずみ分布

ネルギーを大きくすることができる<sup>1)</sup>。繊維/母材界面の炭素コーティング層の消失によって繊維のすべりが低下したものと考えられる。また、炭素コーティング層の消失によって、加熱による繊維/母材間の SiC 粒子の固体内拡散が活発になり、繊維/母材間の融着が生じたことが破面観察等で明らかにされた。繊維/母材間が融着することにより、母材中の欠陥を起点とした割れが界面を伝播することなく、繊維を破断するため複合材料の強度は低下するものと考えられる。また、800℃ 以上では Si-C-O 三元系繊維は含有酸素のため、熱劣化することから<sup>9)</sup>、1000℃ 以上では繊維は融着した母材と一体化してしまい、著しい強度低下とともに脆性的に破壊するものと考えられる。

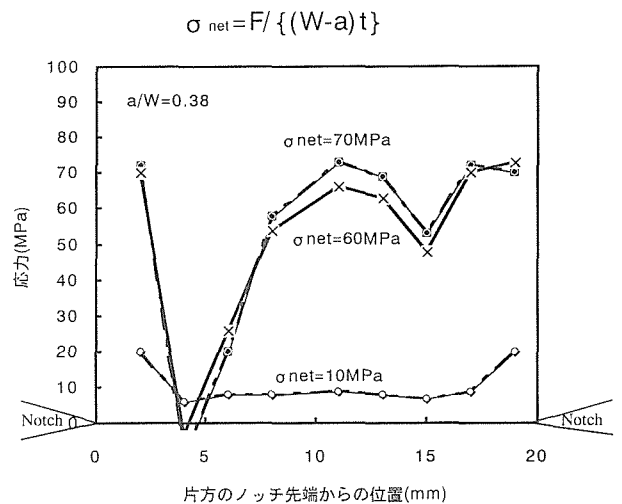
一方、1000℃ まで強度低下の見られなかった先進型 SiC/SiC 複合材料では、繊維の引抜き効果の低下は 1200℃ まで認められず、繊維表面上の  $0.4 \mu\text{m}$  の窒化ほう素コーティング層の耐熱性が高いことが確認された。同様に繊維/母材間の融着していないことが確かめられた。繊維表面のコーティング層の厚みは非常に薄い、繊維の引抜き効果を高め、破壊エネルギーを増大させることと、高温での繊維/母材間の融着を防止するため、非常に重要な役割を担うことがわかる。また、含有酸素量を 0.5% まで低減化した Si-C 繊維を用いることにより<sup>10)</sup>、繊維内含有酸素による繊維の熱劣化から生じる高温下での脆性的な破壊を防止できると考えられる。ただし、母材中の残留酸素の低減化が十分でないため、1400℃ では織物層間の母材劣化のため、層間はく離が支配的破壊因子となり、荷重-たわみ曲線において室温で認められた最大荷重のピークが認められなくなったものと考えられる。より一層の母材の緻密化と残留酸素の低減化が望まれる。曲げ破壊機構の高温特性をまとめたものを図 V-9 に示す。繊維、繊維/母材間界面、母材の熱劣化によって曲げ破壊挙動の支配因子が一定試験条件でも加熱温度に依存して変化することを認識する必要がある。



図V-9 曲げ破壊挙動の温度依存性

#### V-3-2 引張破壊挙動のノッチ敏感性

無機ポリマー含浸焼結法で作成した織物 SiC/SiC 複合材料では、引張破壊応力にノッチ依存性は認められなかった。荷重～ひずみ曲線が非線形挙動を示すことから、荷重が大きくなるに従い、材料全体に繊維／母材界面のはく離や母材の微小な割れ（マイクロクラック）などの損傷が蓄積することによって、ノッチ底近傍の応力集中を緩和するためであると考えられる。図V-8に示したノッチ底間のひずみ分布と、応力～ひずみ（ノッチの影響を受けない位置でのひずみゲージから得られた値）曲線から計算された応力分布をプロットしたものを図V-10に示す。破壊間近の応力レベルでは、ノッチ底近傍と試験片幅中心位置での応力はほぼ等しくなることがわかる。ノッチ底から5mm程度内側の領域で応力分布の偏りが認められるが、これはひずみゲージの有効寸法が1×1.5mmであるのに対して繊維束の幅が2mm程度であるため、高い応力を負担できない荷重方向に垂直の繊維束の上に貼られたゲージに対してまわりの応力を負担できる荷重方向の繊維束の影響を受けて、曲げやせん断などの応力が作用しているものと考えられる。いずれにしても、材料全体に損傷が蓄積され、結果的に破壊応力は応力集中の影響を受けないため実際の設計の段階ではあまり問題にならないものと考えられる。材料中の応力分布が非常に複雑でも、破壊応力が応力集中の影響を受



図V-10 ノッチ底間の応力分布

けないことは実機適用への有効な動機づけの一つになると考えられる。

#### V-4 小括

本研究では連続炭化けい素（SiC）繊維強化炭化けい素（SiC）母材（織物 SiC/SiC）複合材料の破壊特性と高温特性を解明することにより材料開発の指針を得て、改善された織物 SiC/SiC 複合材料を用いて曲げ特性を中心とした高

温特性をモデル化した。基準となる汎用型 SiC/SiC 複合材料の室温における曲げ特性と高温曲げ特性を検討し、以下の結果を得た。

1) 織物層強度と織物層間強度の相違が曲げ強度の異方性をもたらし、応力の作用体積によって強度の寸法効果が説明された。ここでは層間強度の向上が重要であることを明らかにし、層間母材中の気孔率を低減化することを提案した。2) 強度及び破壊機構の温度依存性を検討した結果、加熱による織物層強度の劣化は織物層間強度の劣化より大きく、1000℃以上では曲げ強度の異方性が消失することを明らかにした。そのため、耐熱性の高い繊維を用いること、繊維／母材界面の特性を向上させることを提案した。

上記の提案を受けて、先進型 SiC/SiC 複合材料を用いて高温特性を明らかにし、強度及び破壊機構の温度依存性を明らかにした。その結果、3) 母材中の気孔率を低減化することによって複合材料の強度が3～5倍程度向上した。4) 曲げ強度は1000℃まで低下せず、脆性的な曲げ破壊は起きなかった。また、引張破壊強度のノッチ敏感性が非常に小さいか、ほとんど無いために応力集中の影響を受けないことを明らかにし、織物 SiC/SiC 複合材料を破壊抵抗の大きな材料として位置づけることができた。

## VI X線マイクロビームを利用した解析評価技術の開発に関する研究

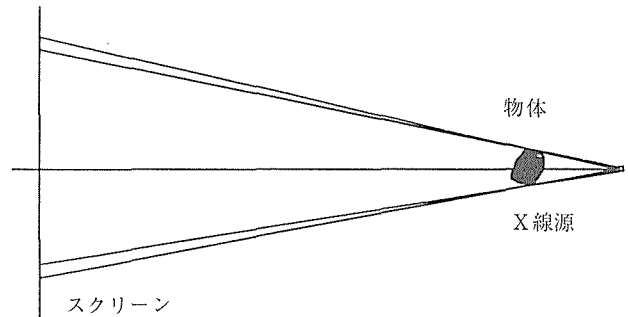
先端材料の特性解析に不可欠な微視的解析手法の中で、顕微断層撮影法は非破壊でバルクを3次元的に観察できるユニークな手段である<sup>1-10)</sup>。現在のレベルは約数10 $\mu\text{m}$ の分解能であるが、サブミクロンのレベルにまで向上できれば、例えば微細な析出物等を薄膜化や表面の影響なしで観察できる等、材料科学を飛躍的に進展させる可能性を持っている。この顕微断層技術を確立するには、まず高輝度の通常X線源を用いた平行ビーム照射装置を試作して基礎的評価実験を行い、高分解能検出器及び高速像再生法の可能性や問題点を具体的に明らかにする必要がある。その成果を踏まえて、白色スペクトルを調整する機能を含めたシステムに発展させ、高機能化を進め、密度の濃淡像にとどまっている通常X線源を用いた3次元マイクロCTによる組成評価の可能性を追及する。

### VI-1 研究方法

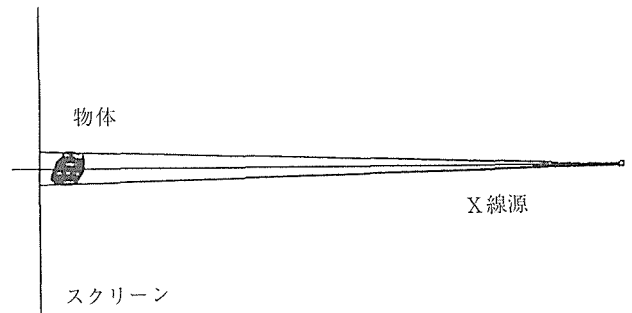
本研究においては、X線断層撮影法技術のなかでも特に高分解能化に向けた高分解能検出器技術および組成推定技術の研究を6つの項目について行った。

#### 1) 高度平行ビームの生成技術

X線透視像の空間分解能を向上させる最よく知られている方法は、図VI-1に示すようにX線源の近くに観察する物体を置き、遠くに検出器を置く。物体の透過像は発散拡大されながら投影される。この方法は分解能がX線源のサイズによって決まる。解像度を上げるには線源を小さくする



図VI-1 発散ビームによる拡大投影



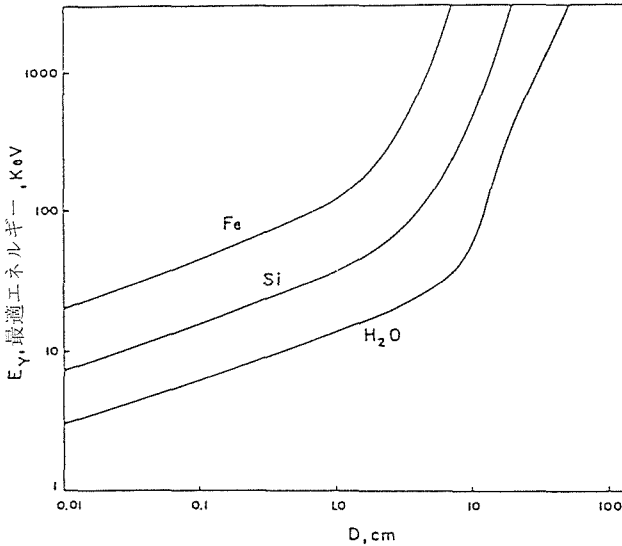
図VI-2 平行ビーム配置による投影

ため、数ミクロンの線源サイズのX線源を使わねばならない。この線源では電子の空間電荷効果のため高々数ワットしか投入できず、測定に要する時間が長くなる。それに対し、この半影のボケは図VI-2に示すように観察する物体をスクリーンの近傍に置いて物体のサイズを1mm程度に制限する、すなわち平行ビーム配置では線源サイズの1/100程度にすることは困難なことではない。そのため、ミクロンレベルの分解能を要求する場合でも数100 $\mu\text{m}$ のサイズのX線源が利用可能である。そこで、平行ビーム配置に適した高度平行ビームを生成する高輝度X線源の開発を目指した。

#### 2) 観察対象物体範囲の拡張

放射光等を利用した顕微断層撮影法の試みは強度が得易く、取り扱いの比較的容易な低エネルギー領域のX線を用いて、セラミクスなどの比較的軽い元素を対象として行われてきたが、材料科学では、金属材料などより重い元素の観察が必要とされる。そこで、図VI-3に示すGrodzings<sup>2)</sup>の考察に基づいたX線の最適エネルギーの関係から、直径1mm程度のシリコン等に対しては10kV程度、鉄等の試料に対しては50kV程度のエネルギーのX線が適当であるため、照射X線の可変範囲を拡大し、汎用性をもたせるための技





図VI-3 CTに使用するX線の最適エネルギーと測定する物体の直径の関係<sup>2)</sup>

術開発を行った。

### 3) X線・可視光変換用蛍光板技術

蛍光板の分解能を向上させて、適切な光学系を併用すればX線検出器としての空間分解能を可視光の像分解限界程度にまで向上させることが可能である<sup>12,13)</sup>。そこで、X線／可視光の量子化効率を落とさずに空間分解能を向上させるための、蛍光板コラム構造制御技術をさらに進めた。

### 4) 高解像度検出・表示技術

3次元CTでは1回の測定データ及び処理後のデータが数10M～数100Mbyteと膨大でこの処理を実用的な時間で行うための処理アルゴリズムの検討や処理ハードウェアの対策を行う必要がある。そのために、X線／可視光変換後の可視光像の検出系と再生処理画像表示システムの開発を行った。

### 5) 高速3次元断層処理技術

計測・測定用に使用した比較的低速のパーソナルコンピュータと再生処理に使用する高速エンジニアリングワークステーションをネットワークで結び、高速処理を実現するための円滑な連携システムの開発を行った。再生処理における投影データの逆投影の際のデータの補間を連続値と同等の平滑度を持ち且つ2値化処理並の高速性を有する多点離散値補間法を開発した。

### 6) 断層撮影による組成解析

単色X線を目的元素の吸収端前後で波長掃引できれば、その差分を取ることで組成評価を行うことができると考えられ、強力なシンクロトロン放射光を分光することにより試みられている。これに対し我々は、適当なフィルターを透過させて照射X線のスペクトルを変調し、透過像は撮る物体の直後に蛍光板を置きX線像を可視光像に変換した後、拡大光学系を通して像を冷却CCDカメラ上に結ばせ

画像信号を蓄積する方法を導入した。

まず、管球線源のX線スペクトルをフィルターで調整して試験サンプルに照射したところ、得られた透視像に透過率の違いを見出し、元素固有のX線吸収端エネルギーの違いを利用した組成推定の可能性を調べた。さらに、異なるフィルターでスペクトルを調整した管球線源のX線を用いて、試験サンプルのCT計測を行い、それぞれのフィルターの透視像データの差分処理と逆投影の順序を変えることにより組成推定と白色X線による疑似単色X線測定を試みた。

## VI-2 研究結果

### VI-2-1 高度平行ビームの生成技術

通常X線源では最も高輝度化が有望な回転対陰極方式の装置を用いて、焦点サイズ1mm程度のノーマルフォーカスで数10kWの負荷を掛けるいわゆる強力X線源としてではなく、負荷は1.2kW程度であるが焦点サイズを100μm以下にまで小さくできるファインフォーカスの高輝度線源を開発した(図VI-4)。これにより従来1mmの試料ならば軽金属程度までしか観察できなかったのが、遷移金属にまで拡大される。また、焦点サイズの調整によってX線像の半影を押さえ、高分解能化が可能になった。

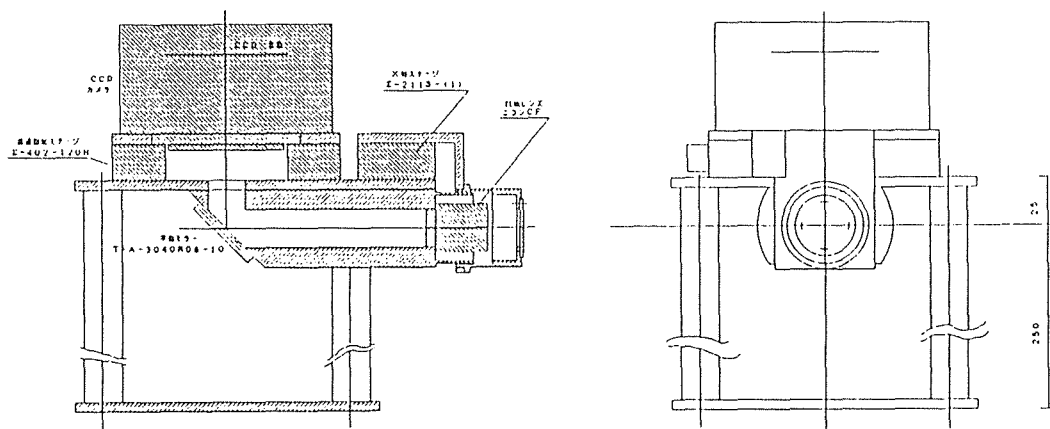
### VI-2-2 観察対象物体範囲の拡張

CT観察を行うためには照射X線の10～30%が透過する条件が適正である。ところが、X線の吸収係数は元素や密度によって大きく変化するため、観察対象を広げるには試料に応じて適切なエネルギーのX線を照射する必要がある。平成4年度に導入した「高輝度照明装置」は直径1mm程度の遷移金属を観察できる120kVでX線を発生するように、40kV以上の高電圧領域で安定動作するが、セラミクスなどではより低エネルギーが適切である。そのため、制御回路を改良し、40kVから逆に20kVまで電圧を下げて安定動作させることに成功し、電流制御を伴う高電圧装置では困難とされる1:6の可変範囲を達成した。

対象範囲の拡大にともない120kV近くの高エネルギー領域では、蛍光膜やその後の光学系を透過するX線が無視できなくなり、CCD撮像素子に飛び込んでノイズとなる。これを防ぐため、透過X線の影響を抑える新しい解像度評価装置を開発した(図VI-5)。

開発した回転対陰極方式を用いたファインフォーカスの高輝度線源は20kVから120kVのかなり硬いX線を発生する。これまで開発してきた微細コラム構造のCsI薄膜蛍光板(数10μm以下)は、数10kV以下の比較的低エネルギーのX線では良く吸収されて可視光への変換効率が高い(～10%)が、100kVでは、膜厚を大きく100μm程度にした高密度の材質の方がX線が良く吸収されるので、遷移金属試料などに観察対象を広げて汎用性を向上させることができる。そこで、ガラスファイバーを使用したγ線用シンチレータプレートを用いることを検討した。その結果、ファイ

本装置は通常の回折実験用X線源にはない新しいタイプの顕微断層撮影専用X線源である。即ち、直結駆動型回転対陰極と120kV 耐圧の電子銃を組み合わせることにより、対陰極の振動をおさえて、20kV から120kV のX線を $12\text{kW}/\text{mm}^2$ の輝度で発生できる。



本装置は120kVの顕微断層撮影専用X線源と組み合わせて、遷移金属試料など高エネルギーX線によるCT撮影の際の透過・散乱X線による画質の劣化を防ぐ。X線像は蛍光板で可視光に変換されたのち顕微鏡用対物レンズでCCD撮像素子上に拡大結像される。CCDはレンズ軸から外して設置され、可視光はミラーで向きを変えてCCDに導かれるが、透過した高エネルギーX線はそのままミラーも透過した後方に抜ける。

バー径 ( $10\text{ }\mu\text{m}$ ) 程度以上の高分解能は望めないが、高エネルギーX線領域での感度の向上が得られた。

#### VI-2-3 X線・可視光変換用蛍光板技術

従来の高分解能X線用蛍光板は蛍光体微粉末を沈澱法によって選別堆積したもので、粒径は高々数ミクロン程度であった。一方、良い蛍光体であるCsIの蒸気圧が比較的低温で高いことから真空蒸着により均一に塗布することができ、蒸着膜は $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の柱状晶になり易いことが知られている<sup>11)</sup>。この性質に注目して、低温での製膜法や基板処理法を開発し、より微細な $200\text{nm}$ 以下のサブミクロン径の柱状組織を成長させることに成功した。

開発に成功したCsIの真空蒸着によって作製したサブミクロンの柱状結晶の蛍光膜をプロトタイプの解像度評価装置に装着して直径 $150\text{ }\mu\text{m}$ のタングステン線の投影像を撮影した。その強度のラインプロファイルは端の部分での強度変化が急峻で、3画素( $1.7\text{ }\mu\text{m}$ /画素)程度で8割以内に収まっており、蛍光板の分解能が $5\text{ }\mu\text{m}$ よりも良い事が分かった。

このシステムを用いてSiC/C複合材試験試料<sup>14,15)</sup>の顕微断層像を撮影し、空間分解能の評価を行ったところ、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の高い性能が得られた。

#### VI-2-4 高解像度検出・表示技術

試料を透過したX線は蛍光板で可視光に変換された後、レンズを通り全反射プリズムで曲げられ冷却型CCDカメラ上に7倍程度の拡大像を結ぶ。測定の際の制御・データ収集および逆投影処理は、パーソナルコンピュータを基にフレームメモリーとGPIBカードを増設しCRTと回転台を駆動するステップモーター制御系とを加えた構成とし、カメラの制御および画像データの収集もGPIB経由で行った。高い解像度での再構成像の十分な信号・雑音比を得るため、長時間信号蓄積の行える冷却型CCDカメラを使用した。また、蛍光板やCCDの感度むらやX線の照度むら、熱雑音や迷光によるバックグラウンド等を除くため、X線源のシャッターを開かない暗レベル露光と試料を置かない白レベル露光を行って各画素毎に補正した。これらの画像検出・表示システムの開発により、CT像の再構成処理を除き、3次元顕微断層撮影の計測・制御を効率的に行えることを示した。

#### VI-2-5 高速3次元断層処理技術

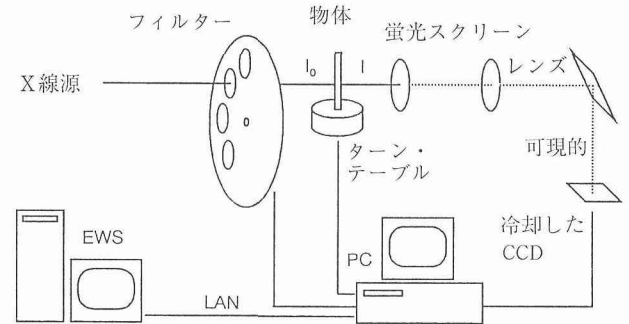
PCを用いて断層像の再構成を試みたところ、計算に要した時間は $256\times 256\times 192$ で45時間程度であった。再構成処理はShepp-Loganフィルターを用いた逆投影法によって行った。

当研究所既設の画像処理用エンジニアリングワークステーションを利用し、図VI-6に示すようにローカルエリアネットワークを用いてCT測定系とを一時的に接続して試験的な3次元CT処理システムの構築を試みたところ30分程度で逆投影処理を完了し、データ転送時間を含めても実

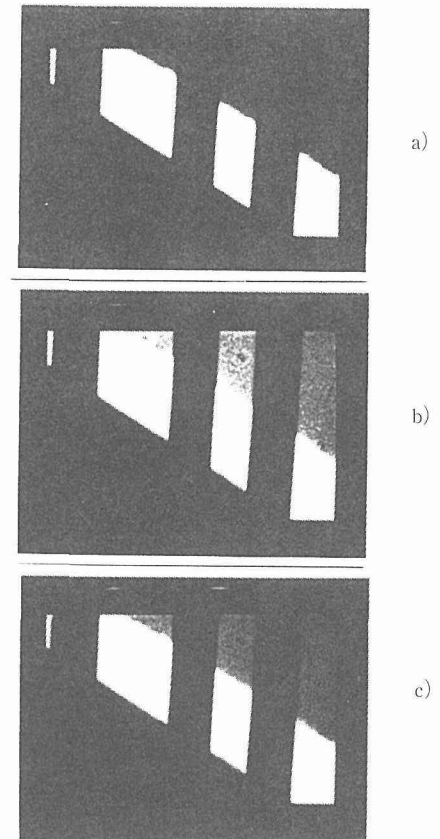
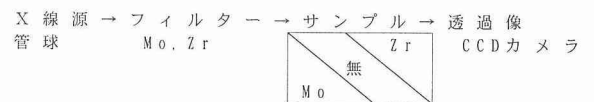
用時間で画像検出・再構成処理・画像表示を行うことができ、ネットワークを用いた高速処理システムの構築が可能なることを確認した。

#### VI-2-6 断層撮影による組成解析

図VI-7に示すとおり、Moターゲットの管球線源からのX線をフィルター(Zr, Mo)を通した後、Zr箔、Mo箔、



図VI-6 ネットワークを援用したX線顕微断層システムの構成



図VI-7 制動輻射X線源のスペクトル変調によって得られた透過像  
a) フィルター無, b) Mo フィルター, c) Zr フィルター

W 線より成る試験サンプルに照射し、そのX線透過像のコントラストを比較したところ、表VI-1の透過率から明らかなように、Mo サンプルのコントラストはMo フィルターの方がZr フィルターよりも高くなるのに対し、Zr サンプルのコントラストは逆にZr フィルターの方がMo フィルターよりも高くなった。サンプルに含まれ元素が先験的に与えられている場合には、適切なフィルターの組み合わせを用いることにより、透過像から元素情報を抽出できることが確認できた。

さらに、これを進めてCT 像から元素情報を得ることを試みた。観察した試験試料は外径0.7mm の同軸 2 重のガラス管より成っている。外側のガラス管と内側のガラス管の間は、CuSO<sub>4</sub>の飽和水溶液で満たされ、内側のガラス管はNiSO<sub>4</sub>の飽和水溶液で満たされ、銅とニッケルの厚さ10 μm の箔を入射X線ビームの変調用フィルターに使用した。それぞれのフィルターの透過率を表VI-2に示す。この試験試料と変調用フィルターの組み合わせは、試料に含まれる元素の吸収端がフィルターの吸収端に等しい特別なものになっている。

フィルター無しの測定の再生処理後の断層像から銅フィルターの断層像を差し引いて得られた像では、硫酸銅溶液部分は硫酸ニッケル溶液部分に較べ暗くなったが、フィルター無しの断層像からニッケルフィルターの断層像を差し引いた像では逆になった。

銅フィルターを用いた測定値からニッケルフィルターを通した測定値を0.93倍して差し引いたものから断層像を得た。これは、銅とニッケルの吸収端に挟まれたスペクトル中の狭いX線を用いた像に対応する。銅の吸収端とニッケルの吸収端の間のエネルギーのX線が硫酸銅溶液よりも硫酸ニッケル溶液で強く吸収されるため、硫酸ニッケルと硫酸銅溶液部の間に高いコントラストが生じているのが確認できた。

また、実効的なスペクトル幅が狭いので、白色光特有のいわゆるX線硬化現象による周辺部の吸収が見かけ上大きくなる偽のコントラストを防止すると考えられる。

Ⅶ-3 小括

X線マイクロビームの高い平行度に着目した顕微断層撮影のための高分解能検出器技術の開発という目的はほぼ達成した。検出器評価のための平行X線ビームを生成する高輝度X線発生装置の開発に成功すると共に、サブミクロン柱状結晶蛍光膜を開発し、その高い空間分解能を確認した。これにより最も困難な検出器の空間分解能の問題を克服することができた。

構築した顕微断層システムは、通常のCT スキャナー同様、白色X線使用しているが、これを更に発展させ、スペクトルを調整したX線を利用したシステムの開発を進めた。その結果、当初の目標であった従来密度の濃淡像にとどまっている3次元マイクロCT による組成評価に成功した

表VI-1 Mo ターゲットからのX線に対する透過率の測定結果

フ ィ ル タ ー	透 過 率	
	M o	Z r
無	0 . 1 3 1	0 . 2 5 4
M o	0 . 2 0 1	0 . 4 2 9
Z r	0 . 2 6 0	0 . 4 0 1

表VI-2 フィルターのX線透過係数

材 質	膜 厚 ( μ m )	透 過 係 数			
		C u	K	α	C u K β
銅	1 0	0 .	6	2 4	0 . 7 0 4
ニッケル	1 0	0 .	6	6 8	0 . 0 8 9

だけでなく、従来より困難とされてきた白色X線の硬化による擬コントラストの問題をも克服し、新たな疑似単色X線測定の道も開くことができた。

Ⅶ 国際共同研究による特性解析技術の研究（脆性材料のクリープき裂成長評価）

高温機器構造部材の安全性評価や余寿命予測のために、高温クリープ条件下でのき裂成長特性評価が重要である。クリープき裂成長試験は高温炉中のき裂長さを計測するなど試験方法が複雑であり、また、き裂成長特性が材料、試験片形状、寸法、荷重、温度条件などに複雑に依存しているため試験方法の標準化が遅れていた。以前にVAMAS TWA11と連携して実施した共同研究の成果を踏まえて、ASTM 規格（ASTM E-14571：金属材料のクリープき裂成長速度の測定方法に関する標準試験方法）が作成された。

一方、高強度で脆性的である近年の高温用先端材料は耐熱鋼とは異なるクリープき裂成長挙動を示すため、従来の方法とは異なった試験方法を適用する必要がある。また、先端材料の高温き裂成長に関する研究は少なく、試験法標準化のための基盤は十分ではない。そのため、脆性材料の高温破壊特性解析技術の高度化や標準化を目的として国際共同研究（VAMAS TWA19）が継続して実施されている。

本研究では、先端耐熱材料のクリープき裂成長試験方法の基盤確立を目的とし、国内研究機関やVAMAS TWA19と連携をとりながら、Ti-Al 金属間化合物についてラウンドロビン試験を実施し、脆性材料のクリープき裂成長試験方法の標準化案の作成を行った。

Ⅶ-1 試験材料

供試材はTi-33.5wt%Al 金属間化合物で、プラズマ溶解、真空処理後1473K でHIP 処理したものである。本供試材はフルメラ組織（α<sub>2</sub> + γ）を有する粗粒な材料で、クリープ強度が高いものである。973K～1123K の温度範囲でクリープ試験及びクリープき裂成長試験を行った。

Ⅶ-2 脆性材料のクリープき裂成長試験方法の提案

ここではTiAl 金属間化合物に対して、標準化を前提と

して VAMAS TWA19 に提案した試験方法について述べる。試験片は CT 試験片で、板幅 50.8mm、板厚 25.4mm を標準とする。試験片はほとんどの部位を放電加工で切り出すが、切欠き先端部は損傷を避けるために超硬バイトなどを用いた機械加工とし、角度は 30 度以内、先端半径は 0.1mm 以内とする。また、サイドグループはクリープき裂のトンネリングや屈曲を防ぐために有効であり、深さを板厚の 25%、先端半径は 0.25mm 以内とする。従来の破壊力学試験法である ASTM E399<sup>2)</sup>、E647<sup>3)</sup>、高温き裂進展試験法である ASTM E1457<sup>1)</sup> などでは初期き裂として疲労予き裂の導入を規定しているが、ここではできるだけ単純化した標準的方法とし、疲労予き裂は導入しない。切欠き材とき裂材の挙動の違いについては次節で議論する。

試験装置は Dead-Weight 式の負荷機構と CT 試験片各部位の温度分布を  $\pm 2^\circ\text{C}$  以内に制御できる加熱炉を有するクリープ試験機または角型クリープき裂進展試験機が適用できる。荷重線変位の計測はき裂成長評価パラメータである  $C^*$  積分の評価のために重要である。脆性材料では変位量が小さいため、できるだけ切欠きに近い部分で計測し、0.01mm 以下の精度を要求する。

クリープき裂長さの計測は直流電気ポテンシャル法により可能である。き裂の成長に伴う電圧変化は H.H. Jhonson の解析式<sup>4)</sup> によってき裂長さに変換され、0.1mm の精度で計測される。高温で長時間安定して電気ポテンシャル法を適用するには、リード線（特に数  $\mu\text{V}$  程度の微小出力電圧計測用）の材質や試験片への取付け方法を試験片材質や試験温度毎に変える実験技術の工夫が必要になる。

### VII-3 切欠き試験片と疲労予き裂試験片の等価性

従来の破壊力学試験方法に従って、本供試材に疲労予き裂を導入すると、き裂は粒内のラメラ層界面に沿って進展する。このため、ほとんどの場合荷重線と直角方向に対し規定以上 (ASTM E647 に従うと 15 度以内) に曲がってしまい、標準的な試験方法として適用することは難しい。シェブロンノッチやサイドグループによって拘束を与えてみたが、疲労き裂はごく短い間のみ直進し、じきに組織に沿って屈曲してしまった。また、本供試材では、疲労き裂は発生すると急速に進展するため、予き裂長さの制御が非常に困難である。

図 VII-1 は 1123K での TiAl 金属間化合物の切欠き試験片と疲労予き裂試験片の応力拡大係数  $K$  とクリープき裂成長速度  $da/dt$  の関係を比較したものである。初期の挙動は異なるものの、寿命の約 6 割をしめる定常域において、両者のき裂成長速度は等しい値となった。従ってクリープき裂成長領域では切欠き試験片が標準的試験法として適用できるものと考えられる。従来の延性材料では予き裂がかなり鈍化した後にクリープき裂が発生するため、切欠き試験片とき裂試験片では寿命に差が現れることが予想される。すなわち、わずかな変形で機械切欠き先端から粒界割れが発

生し、成長する脆性材料特有の挙動がこの種の切欠き材試験法を可能にしたものと考えられる。

図 VII-1 の初期のき裂成長挙動の違いは、室温疲労と高温クリープで破壊機構が異なることと関係すると思われる。1023K 以上の高温クリープでは、粒界にボイドが生じ粒界をき裂進展する。組織観察の結果、疲労予き裂材ではクリープき裂が発生する過程でラメラ粒を横断するような破壊領域がみられ、これが遷移域に対応していた。このような不自然な破壊領域は少ない方がよく、むしろ疲労予き裂を導入しない方がよいと考えられた。

V ノッチ試験片先端の応力特異性を有限要素法解析で調べた結果、セラミック材料の場合には、ノッチ角が 60 度以下であれば理想き裂 (切欠き角 = 零) と同様にき裂先端の応力分布が  $1/r$  の特異性をもつことがわかっている<sup>5)</sup>。同様に、U ノッチの場合も、き裂先端の曲率半径を  $\rho/a < 0.04$  と小さくすれば、き裂と切欠き先端の応力特異性は等価である。

本研究で扱った TiAl 金属間化合物の場合も、切欠き先端角を 30 度以下とし、先端の曲率を極力小さくする (0.1mm 以下) ことで予き裂材と同様の取り扱いができるものと考えられる。工業的に試験方法の簡便化を目指すためにも、切欠き材試験法の適用性は大きいと考えられる。

### VII-4 クリープき裂成長速度の評価結果

ここでは VII-2 節で述べた試験方法に従い、切欠き CT 試

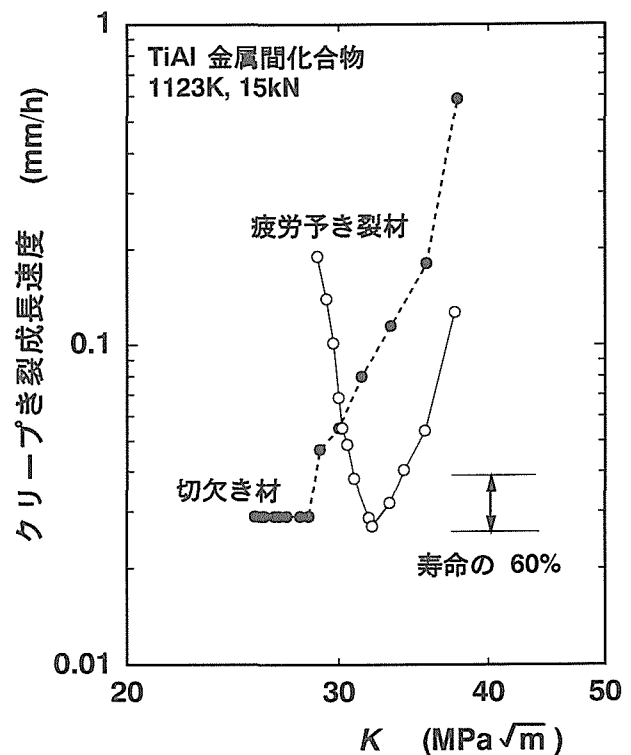
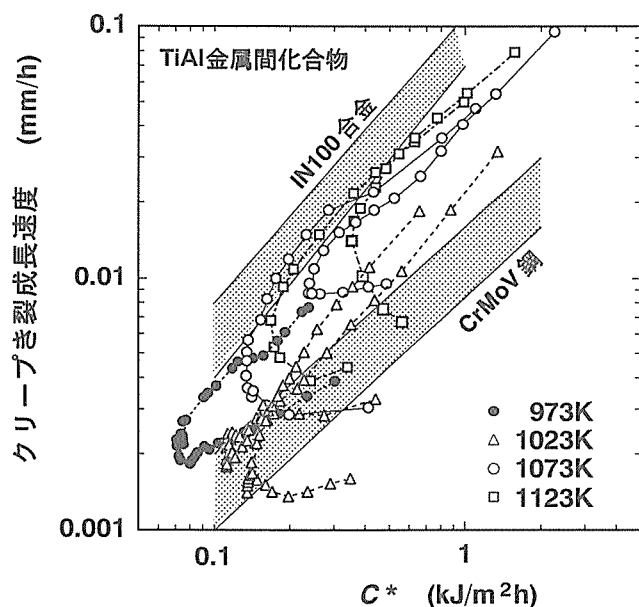


図 VII-1 疲労予き裂と切り欠き材のクリープき裂成長挙動の比較



図Ⅶ-2 TiAl 金属間化合物のクリープき裂成長速度と  $C^*$  パラメータの関係

験片を用いて行った共通試験の結果を示す。図Ⅶ-2は973K～1123Kにおけるクリープき裂成長速度と  $C^*$  パラメータ<sup>6)</sup>の関係である。き裂成長初期に対応するノーズを無視すれば、図Ⅶ-2は約5倍の範囲で整理されている。今までに共通試験を行った他の材料と比較すると、TiAlのき裂成長速度は、延性なCr-Mo鋼と非常に脆性であったNi基超合金の中間の値を示しており、本試験方法により妥当なき裂成長速度の値が得られたと考えられる。またデータの試験機関差も小さかった。

本供試材は、973K以下では粒内ラメラ層界面をクリープき裂成長し、1023K以上では粒界ボイドを伴いながら粒界をき裂成長する。図Ⅶ-2において、前者の場合にはき裂成長速度は速い側にあり（図中●）、後者の場合には著しいボイドを生じる高温側でき裂成長速度が速くなる傾向にあることがわかった。

き裂成長の初期には、 $\log(da/dt) - \log(C^*)$  関係はノーズの形になる。これは、クリープき裂が短いとき、き裂先端が小規模クリープ状態にあるためと解釈されており、延性材料に関する規格では、小規模クリープ状態のデータは除外して評価する<sup>7)</sup>ことになっている。脆性材料な材料ほどき裂先端の変形域は小さく、直線で整理できる部分は小さくなる。TiAlでは寿命の約5割、Ni基超合金では約3割程度が評価できる領域であり、多くのデータを除去することになる点を指摘した。この点はVAMAS TWA19の会議においても今後検討を要する大きな課題とされた。

脆性材料ではき裂成長曲線の定常域の寿命に占める割合が大きい。本供試材について、定常クリープき裂成長速度と破断寿命を熱活性化過程に基づき、温度、荷重条件から簡便に予測する方法についても検討を行った。

## VII-5 小活

脆性材料の高温破壊試験評価法の標準化に関わる国際共同研究（VAMAS TWA19）の中で、TiAl 金属間化合物についてクリープき裂成長試験のラウンドロビン試験を実施した。その結果を踏まえて提案した試験方法の概要を示した。延性材料の場合と大きく異なる点は、疲労予き裂導入の困難を解決するために機械加工ノッチを用い、疲労予き裂を導入しない点である。脆性材料の場合には、切欠き試験片とき裂試験片が等価に扱えることを示した。本試験法により信頼できる機関差の小さいき裂成長速度データを得ることができた。

## VIII 国際共同研究による特性解析技術の研究（金属基複合材料の特性評価）

金属基複合材料は高比強度、高比弾性、耐熱性など非常に優れた特性を有するために、高温用機器などの部材として応用が期待されている材料の一つである。しかし上記特性を得るために強化材を添加しており、組織としては不均質となっている。このために機械的特性も影響を受ける。これまでの鉄鋼材料など均質材料で適用されてきた試験規格がそのまま複合材料に適用できないために、信頼性のあるデータが得られなかった。このような背景をふまえ、複合材料の特性評価法を確立するためには国際的な共同研究を行うことが最も効率的であるとの認識から、1992年から当時NASA、現在Georgia Tech.のProf. W.S. Johnsonを議長、英国のNPLのDr. N. McCartneyを副議長としてVAMAS TWA15としてスタートした。

素材を入手出来た複合材料はSiC ウィスカ強化アルミニウム合金基複合材料で、これをベースに試験法を検討した。

### VIII-1 実験方法

SiC ウィスカ (SiCw) 強化アルミニウム合金基複合材料はSiCw/A2009MMC (USA Title III Program Materials) で、ACMCにおいて製造され、2次加工により板材に加工されたものである。SiC ウィスカの体積含有率は0.20である。それを金属材料技術研究所において図Ⅷ-1に示すような引張り試験片形状に加工した。それを英国NPLに送り、ランダムに参加機関に送付した。なお参加機関としては、米国ではNASA、NIST、英国ではNPL、DRA、ドイツではBMW、TUHH、DLR、日本では金材技研、Honda、フランスではボルドー大学、スペインではInasmetの11機関である。

実験は2回に分けて行われた。第1回はそれぞれの手持ちの試験機をもちいて、各国で行われている条件設定で試験がおこなわれ、そのデータが集積された。取りあえず決められた試験条件は以下の通りである。

- 1) 試験環境：大気環境で10～35℃の温度範囲
- 2) 試験機：Crosshead displacement control か Direct strain control

- 3) 弾性率，比例限：応力速度が $10\text{Nmm}^{-2}\text{s}^{-1}$ を超えてはいけない（弾性範囲），ひずみ速度が $0.0002\text{s}^{-1}$ を超えてはいけない（塑性域から破断まで）
- 4) グリップ：Wedge actionあるいはHydraulic gripsを推奨
- 5) アライメント：曲げひずみが軸ひずみの2%以内等である。

## VII-2 共同試験結果のまとめ

### VII-2-1 引張り強度

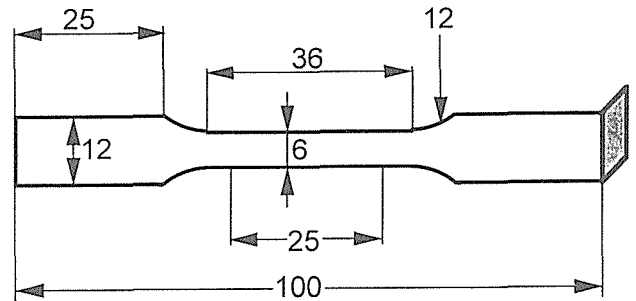
SiCw/A2009MMCの破断強度の各機関におけるデータをまとめて図VII-2に示す。縦軸が引張り強度で横軸が参加機関に配布された試験片番号を表している。約680MPaを最高に，また約580MPaを最低とした範囲でデータがばらついている。同一参加機関のデータではばらつきが見られる場合が3例，また参加機関のデータが全て他に比べて低い場合が2例見られる。データの平均値は666MPaで，標準偏差は19MPaであった。

### VII-2-2 引張り弾性率

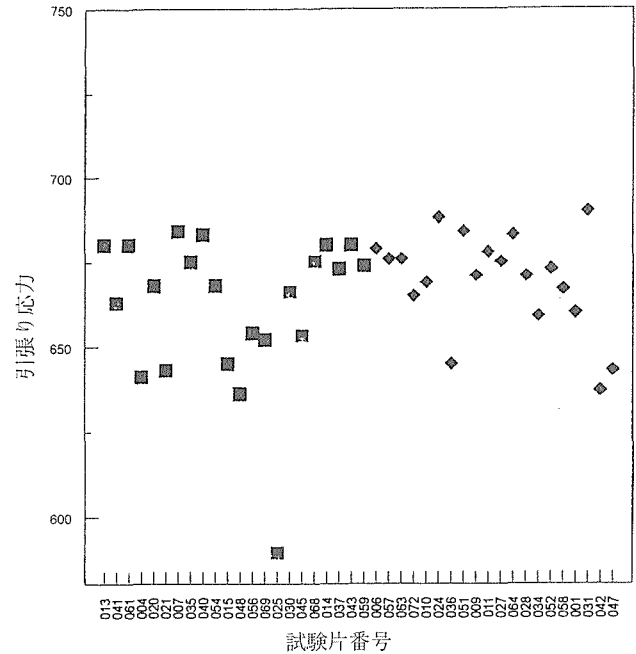
SiCw/A2009MMCについて弾性率のデータを図VII-2と同様な整理を行った結果を図VII-3に示す。最高約120MPa，最低約97MPaでばらつきが非常に大きい。弾性率の決定については，1) 応力～ひずみ曲線に定規をあて，その直線の勾配から求める，2) 応力～ひずみ曲線の直線部分のサンプリングデータを基に直線回帰して，その勾配から求める，3) 応力～ひずみ曲線のサンプリングデータをの微分値から求める方法が試みられた。このためにデータのばらつきが大きい機関は1)の方法，2)，3)の方法を採用した機関ではそれほど大きなばらつきは得られていない。しかし機関毎のばらつきは認められる。平均値としては106.2GPa，標準偏差値は11.8GPaであった。ばらつきの大きい原因としてはひずみの計測法がまちまちであることが大きいと考えられている。ひずみの計測法としてひずみゲージ，伸び計を用いたが，いずれも1個使用した場合，2個使用した場合とで精度に差がでるようである。例えば，2枚のひずみゲージを試験片の表面，裏面に添付した場合，試験機のアライメント不良により導入される曲げ応力成分の除去が可能になり，弾性率を求める精度が向上する可能性が高い。このために，引張試験ではひずみゲージを2枚使用することが推奨されている。

### VII-3 小括

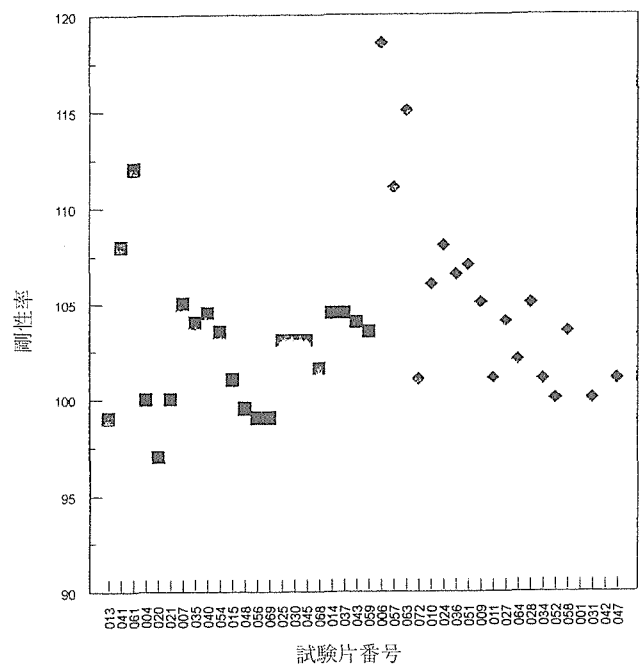
SiC ウィスカ（SiCw）強化アルミニウム合金基複合材料の引張り強度と弾性率に関して簡単にふれたが，この他に比例限，破断ひずみ等に関してもデータを整理し，試験条件の相違によるデータのばらつきの原因などについて検討を加えた。なおここで共同試験を行ったが，これでもデータが少ないために，英国内でこれまでに進めていた金属基複合材料の引張試験結果も併せて総合的に検討を加え，VAMAS Report 20 “Validation of a Draft Tensile Testing



図VII-1 引張り試験片の形状



図VII-2 引張り強度に関する共同試験結果のまとめ



図VII-3 引張り弾性率に関する共同試験結果のまとめ



Standard for Discontinuously Reinforced MMC”として発表し、その後これを基にISOのTechnical Trend Assessment（通称TTA）として提案され、2回目のチェックが終わったところである。

今後同材料の高温における引張試験法、疲労試験法などを検討する計画である。さらに、チタン基複合材料に関しても引張、疲労試験法を検討する計画で進めている。

## IX 表面深さ方向の成分分布評価技術に関する研究 （表面深さ方向の成分分析）

薄膜に代表されるこれからの先端材料は表面数層（数nmの程度）で組成が大きく異なるものが多くなる。このような表面数層の組成分布が先端材料の特性に大きな影響を与えると考えられる。したがって、表面近傍の組成を正確に把握することは先端材料の特性解析に不可欠である。そこで本研究では深さ方向に不均一な組成分布を持つ試料の組成分布をX線光電子分光法やオージェ電子分光法などの表面分析法を用いて定量評価するとともに、表面化学分析法を高精度化する指針を検討し表面化学分析法のAI化を図ることを目的とした。

### IX-1 研究方法および結果

#### IX-1-1 膜の深さ方向分析

薄膜の深さ方向分析法として多用されている方法はArイオンスパッタリングを併用した電子分光法である。そこで、本研究では、まずArイオンスパッタリング速度を再現性よく求める方法を検討した。スパッタリング速度の検討にはSi上に熱酸化により生成させたSiO<sub>2</sub>膜（104nm）を種々のスパッタリング条件でスパッタし、SiO<sub>2</sub>膜が除去されるまでの時間をXPSにより測定することにより行った。イオンの加速電圧は2kVで一定とし、イオン電流とイオンビーム走査範囲を変化させた。電子線照射では酸化シリコン中の酸素が抜けてイオンビームによるスパッタリング以上にスパッタリングが進むことが知られているので、その心配のないX線光電子分光法を用いた。実験は、エミッション電流を25mAにした状態でイオン化室のアルゴン圧力が15mPaと計測される状態までアルゴンを導入して、すべてのスパッタリングを行った。イオン電流の測定は約0.07mm<sup>2</sup>のホールを持つファラデーカップのホールの中にはいったイオンの電流を計測することによって行った。

エミッション電流を25mAから次第に小さくしていくと、あるところでイオン化室で発生しているプラズマが不安定になり、急激にイオン電流が減少する。逆にエミッション電流を小さい方から徐々に大きくしていくときは、あるところで急激にプラズマが立ち、イオン電流が急激に増大する。したがって、エミッション電流を減少させていくときと、増加させていくときとはヒステリシスが見られるが、イオン電流をエミッション電流により制御することができる。イオン電流を50nAと一定とし、イオン走査範囲を変

化させたときの、走査面積とスパッタリング時間との関係を調べた結果、イオン走査範囲とスパッタリング時間との間には良い比例関係がある。このことは、イオン電流密度がイオン走査範囲の逆数に、スパッタリング時間がスパッタリング速度の逆数に比例することから、イオン電流密度とスパッタリング速度との間に良い比例関係が成立していることを示している。

イオン走査範囲を1mm<sup>2</sup>で一定とし、イオン電流を変化させたときのイオン電流とスパッタリング速度との関係から両者の間には良い比例関係があることがわかった。すなわち、スパッタ速度はどのような方法によってもイオン電流密度に比例していることがわかる。また、直線の傾きから、単位イオン電流密度（nA/mm<sup>2</sup>）当たりのスパッタ速度は $1.34 \times 10^{-3}$ （nm/s）であることがわかる。

スパッタリング後のシリコン板を見ると、イオン銃が試料法線に対し40度の角度で入射しているため、スパッタリングクレーターは長方形をしているが、イオン走査範囲に忠実にクレーターが形成されていることがわかる。スパッタリングクレーターは長方形をしており、クレーターの底の深さはかなり広い領域にわたってほぼ均一であることが見て取れる。このように均一にスパッタリングされるので、イオン電流密度とスパッタ速度との間に良い比例関係が得られたと考えられる。平均的には均一な深さのクレーターとなっているが、場所によっては酸化シリコンから成る数μmの不規則な形をした粒子や数百nmの突起が生成していることが、二次電子像及びオージェ点分析によりわかった。

#### IX-1-2 表面分析データの共有化

VAMAS活動の一貫として、スペクトルデータ構造の一応の統一基準が決定されたことを受けて、異なった表面化学分析機種から得られたスペクトルデータでも共通でデータ処理できるソフトウェア（Common Data Processing System）を作製することを目的としたプロジェクトが1990年より開始された。このプロジェクトの目的は、(1)各メーカーの装置から出力されるスペクトルデータを自動的にVAMAS Surface Chemical Analysis Standard Data Transfer Formatに変化すること、(2)今まで多くの研究者から提案されたデータ処理法を検証するための共通のコンピューター環境を提供すること、(3)各人が使用している分光器の特性を決定する指針を与えること、および(4)スペクトルのデータベースを作成すること、を目的としたソフトウェアを作成することである。

Common Data Processing System Version 3.1は、DOS/Vを対象とし、OSはWindowsである。現在、JEOL、KRATOS、PHI、RIGAKU、SCIENTA、SSI、VG、VSWの各社の装置からのデータを共通のデータ構造に変換し、PC上でデータ処理や装置の較正ができるようになっている。さらに、Common Data Processing Systemには、2種類のス

ベクトルデータベースが組み込まれている。一つは、カウント数、エネルギー値が校正されており、それを基準とすることにより、各自の分光器の特性を把握できるもの (Standard Spectra) と、もう一つは、自分の取ったスペクトルと比較することにより定性分析に使えるもの (Reference Spectra) である。Reference Spectra は、現在、委員会の有志の方々の約70元素、450本のスペクトルをテスト用として登録してあるが、今後とも多方面からスペクトルデータを提供いただいて、データベースを充実させていきたいと考えている。Common Data Processing System が開発される前では、このような異機種間、異手法間のデータ比較は不可能であった。

これらの研究により、表面分析ではデータの共有化が可能となってきたという認識が醸成されてきた。そこで、データの共有化が可能ということならば、データの共有化をコンピュータネットワークを通じて行うことになり、オージェ電子スペクトルやX線光電子スペクトル、及び電子やイオンと固体との相互作用に関する物理パラメーター等の収集方策に関する調査が実施され、表面分析データベースの整備を実施することを目的とした研究を開始している。

#### IX-2 小括

(1) スパッタリング条件がスパッタリング速度に及ぼす影響を定量的に把握するため、シリコン上に104nmの熱酸化シリコン膜が形成されている試料を用いて種々のスパッタリング条件でアルゴンイオンスパッタを行った。酸化シリコン膜が除去されるまでの時間をXPSにより測定してスパッタ速度を求め、スパッタクレーターの形状を光学顕微鏡及び段差計により観測した。その結果、イオン走査領域に忠実に均一な深さのスパッタクレーターが形成されており、スパッタ速度はイオン電流密度と良い比例関係にあることが明らかになった。また、実験を行った2kVのアルゴンイオンでは、スパッタ速度は単位イオン電流密度 ( $\text{nA}/\text{mm}^2$ ) 当たり、 $1.34 \times 10^{-3} \text{ (nm/s)}$  であった。この値を用いれば、どんなスパッタリング条件でもイオン電流密度を測定するだけでスパッタ速度を計算することができる。

(2) 本研究を実施していく課程で、表面分析ではデータの共有化が可能となってきたという認識が醸成され、Common Data Processing System が開発された。そこで、データの共有化が可能ということならば、データの共有化をコンピュータネットワークを通じて行うことになり、オージェ電子スペクトルやX線光電子スペクトル、及び電子やイオンと固体との相互作用に関する物理パラメーター等の収集方策に関する調査が実施され、表面分析データベースの整備を実施することを目的とした研究が開始されている。オージェ電子スペクトルやX線光電子スペクトルデータなどの収集には、表面分析に係る業務を実施している約100機関の方々が「表面分析研究会」という任意団体を組織して協力していただいている。

また、スペクトルの収集過程を通じて、試料ごとのデータ取得方法の規格化等も議論されており、これらの成果は成文化されTASSA レポート (Testing and Standards for Surface Analysis Report) して蓄積されつつある。現在ISO (国際標準化機構) では表面化学分析の国際標準化を進めるために我が国を幹事国として、第201技術委員会が組織されている。

### X 超伝導材料の高度解析評価に関する研究 (超伝導材料の特性評価)

高温酸化物超伝導体は100Kを超える臨界温度を有し、液体窒素温度 (77K) でも使える超伝導材料として実用化が図られている。最近では特性の優れた長尺のテープ線材が得られるようになり、それを用いて数Tの磁場を発生できるにいたった。VAMASでは1993年「高温酸化物超伝導材料の解析と評価」をテーマとするTWP (TWA-16) が発足した。酸化物超伝導材料の臨界特性の定義や測定に係わる問題を検討し、標準的な測定法の確立に貢献しようとするもので、国内外から20を超える研究機関が参加した。本研究所は議長機関としてTWP会議を主宰するとともに、研究の企画、調整、共通試料作製を行った。TWP会議では、実用上の重要性から当面臨界電流特性を対象を絞り、ラウンドロビンテスト (RRT) などによりその測定方法の確立を図ること、RRTは日、米、欧ブロック毎に各2回、全体で1回実施することが合意された。

本報告集では、このうち本研究所を中心に前後2回にわたり実施された国内RRTの結果について報告する。本研究ではほかに、上部臨界磁場の測定方法の確立を目標としたRRTを実施し、測定値に影響する要因を抽出したほか、パルス磁場や交流磁場応用で重要な試験特性である交流損失についても、技術課題の一つであった試料寸法効果とその原因を明らかにしたが、ここでは紙面の都合上割愛する。

#### X-1 Bi系高温酸化物超伝導線材の臨界電流測定法

現在開発中の酸化物線材はpowder-in-tube法で作られる銀シーステープ線材が主流であり、その臨界電流 ( $I_c$ ) を評価するには、通常長さ数10mmの短尺試料を用いる場合が多い。そこで国内RRTでは、短尺試料における $I_c$ 測定法を採り上げ、その技術課題を明らかにすることを目的とした。

RRTの実施に当たっては、試料均一性試験や温度サイクル試験の実施、測定試料をG-10基板上に電流、電圧端子とともに取り付けた共通試料の準備、超伝導電流-電圧特性を模擬する超伝導シミュレータの用意など、 $I_c$ 測定値にバラツキを与える要因を分離抽出できるように諸条件を設定した。

第1回RRTには、国内の大学、国立研究機関、企業の計7機関が参加した。測定試料はBi系2212酸化物銀シ-

ステープ線材（1種類）で、表X-1にその仕様を示す。測定温度は4.2K、印加磁場は0T～10Tで、テープ面に平行とした。

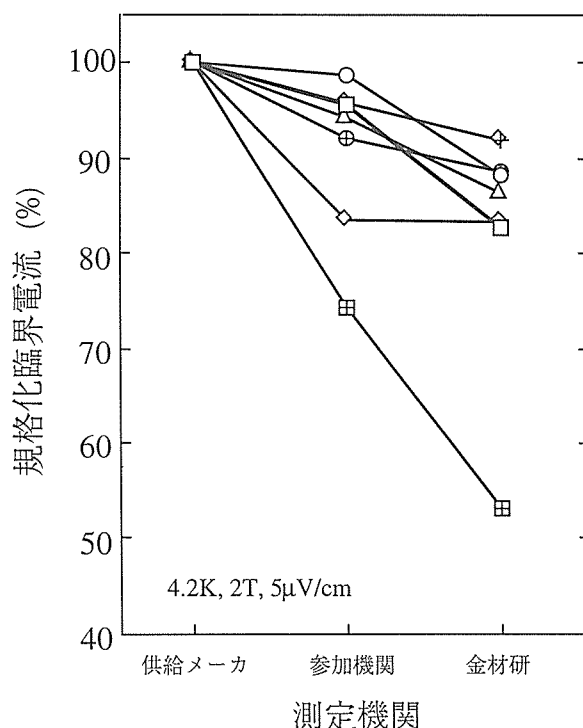
主な結果は以下のとおりである。

- 1) 均一性試験の結果、 $I_c$  のバラツキ係数は50%あり、試料の均一性は良くなかった。
- 2) 超伝導シミュレータの  $I_c$  値のバラツキは1%であり、試料電圧－電流測定系についてはどの機関でも特に問題はなかった。
- 3) 温度サイクル（冷却、測定、加温）試験の結果、 $I_c$  は測定ごとに（平均で約8%づつ）低下した。測定後にテープ表面に膨れ（バブル）が多々観測された。これは試料中に浸潤した液体ヘリウムが加温中にガス化し、逃げ場を失うためと推測された。
- 4) RRTでの各機関での測定値は、当初の値より例外なく低下（低下率は3～10%）しており、金材研での再測定では、測定値はさらに4～8%低下した（図X-1参照）。低下の割合や様子は、温度サイクル試験の場合と同様であることから、測定値が低下したのは、測定装置や方法の問題ではなく、冷却あるいは加温の過程における割れや変形によって、試料が性能劣化を引き起こしたためと推定された。

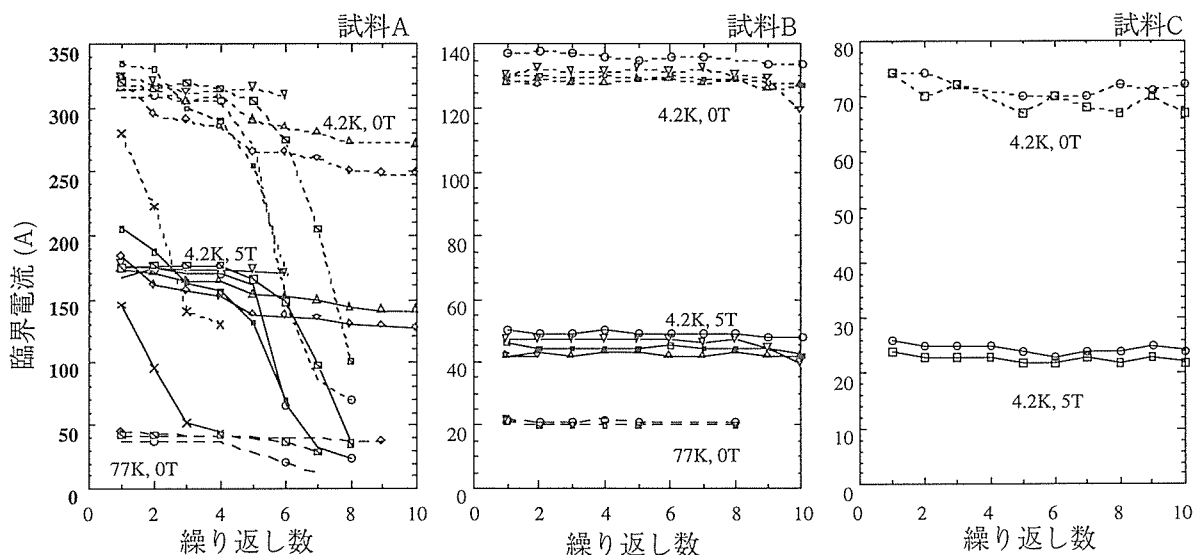
第1回国内RRTでは、このようにRRT試料における  $I_c$  不均一性と温度サイクルによる特性劣化が著しかったために、測定法の標準化に有用な情報を十分に得ることが出来なかった。そこで、第2回国内RRTを実施するにあたって、温度サイクル試験を予め十分に行い、試料の選別にあたるとともに、温度サイクルによる  $I_c$  特性の劣化の少ない測定法の検討を行うこととした。

まず、G-10基板上に電流、電圧タップとともに搭載した測定試料について温度サイクル試験を行った。図X-2には

RRT 試料A、試料B及び試料C（仕様を表X-1に示す）についての温度サイクル試験の結果を示す。試料Aでは1, 2回目または5, 6回目以降急激に  $I_c$  が低下する試料があるが、他は、試料Cと同様に、繰返し数に対して僅かずつ低下した。一方、試料Bではほとんど  $I_c$  の低下が見られなかった。試料Aの  $I_c$  低下が大きいのは、試料が基板から浮き上がる（うねる）現象やバブルの発生頻度などから見て、試料Bや試料Cに比べ、強度的に弱いことや測定時に試料に加わる電磁力が強い（電流密度が高い）ことによると考えられる。



図X-1 Bi系高温酸化物超伝導線材の第1回  $I_c$  RRT結果



図X-2 臨界電流と温度サイクルとの関係（第2回  $I_c$  RRT）

RRTはG-10基板に搭載した試料A、試料B、試料Cの3種類の試料について6機関の参加を得て実施された。4.2 K、5TでのI<sub>c</sub>測定値を金材研、各参加機関、金材研（再測定）の順に比較して図X-3に示す。金材研での最初の測定値（I<sub>c</sub>）を100%とした。また、表X-2には参加機関での測定値と金材研での再測定値の平均値及び標準偏差値を示す。図X-3と表X-2からいずれの試料も測定毎にI<sub>c</sub>が低下する傾向にあることが分かる。I<sub>c</sub>の平均的な低下率は試料Aで大きく、試料Cでは小さい。しかし、第1回国内RRTに比べるといずれも小さくなっており、これは測定法の改善（試料のマウント法等）とともに線材の製法の改良によるところが大きいと考えられる。

表X-1 I<sub>c</sub> RRT用Bi系高温酸化物超伝導線材の仕様

	第1回RRT試料	第2回RRT試料		
		試料A	試料B	試料C
超伝導体	Bi-2212	Bi-2223	Bi-2223	Bi-2212
形状	単芯テープ	多芯テープ	多芯テープ	多芯丸線
電圧タップ間距離	～10mm	～5.2mm	～5.2mm	～7.0mm
寸法(WxTxL, mm)	9.4x0.14x40	3.5x0.24x35	2.8x0.24x35	1.0x35
I <sub>c</sub> (4.2K,5T)	～150A	～165A	～42A	～25A

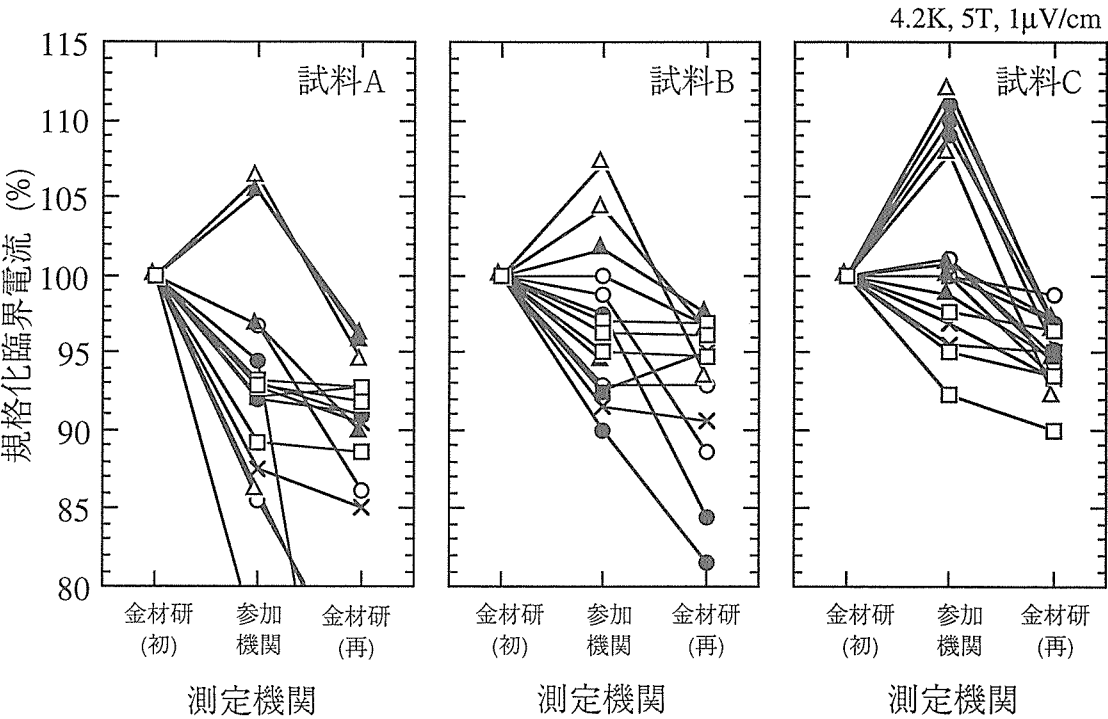
表X-2 Bi系高温酸化物超伝導テープの第2回I<sub>c</sub> RRT統計結果  
初期値I<sub>c1</sub>で規格化した参加機関の測定値I<sub>c2</sub>と金材研の再測定値I<sub>c3</sub>の平均値及び標準偏差

	試料A	試料B	試料C
I <sub>c2</sub> /I <sub>c1</sub>	93.3% ± 7.5%	96.8% ± 4.9%	101.7% ± 9.5%
I <sub>c3</sub> /I <sub>c1</sub>	90.4% ± 10.7%	95.1% ± 2.2%	92.7% ± 5.1%

RRTにおけるI<sub>c</sub>の平均的な低下率およびバブルの発生率は温度サイクル試験（図X-2）の時よりかなり大きい。これは冷却や加温、測定の仕方などにおける機関差、輸送時の損傷、経時変化（測定間隔が約一ヶ月と大きいことによる）など温度サイクル試験では見られない要因が作用したためと考えられる。また、試料Cで参加機関でのバラツキが金材研での再測定値のそれに比べ大きいのはI<sub>c</sub>の判定基準がきびしいためであり、より緩やかな5μV/cmの判定基準で比べるとバラツキははるかに小さくなった。

X-2 小括

VAMASとの連携の下、酸化物超伝導材料の試験評価技術の標準化に関する多くの知見を得ることができた。実用上最も重要な臨界電流測定法では、Bi系銀シース線材を対象に、前後2回にわたるRRTおよび関連研究を実施した結果、電流、電圧、磁場、温度等の測定系については金属系線材で確立した測定法をそのまま適用できること、温度履歴による線材特性劣化の機構の解明が進んだこと、特性劣化の防止策として線材の構造や基板への搭載技術の工夫が有効であること等を明らかにした。残された検討課題としては、試料変形を防止するための基板への接着等の技術、ハンダ加熱を含めた試料の冷却、加温技術、特性劣化を簡便に見極める技術の確立等があげられる。今後は、これらの課題を欧米でのRRTの結果などとあわせて検討し、解決策を取り込んだ統一的な測定ガイドラインを定めた後、その有効性を確認するための国際RRTを実施する計画である。



図X-3 Bi系高温酸化物超伝導線材の第2回I<sub>c</sub> RRT結果

XI 極低温複合材料の高度解析評価に関する研究  
(極低温構造材料の高度解析評価)

超電導・極低温利用技術の発展のためには、各種用途の極低温構造材料の開発とその信頼性評価技術の確立が不可欠である。しかし、それらの材料使用環境は極限的であり、技術および材料の歴史も浅く、極低温構造材料に関わる試験評価法は国際的に未確立の段階にある。そこで、本研究では共通試料を用いた国際的なラウンドロビンテストの実施を通じて、基本的な機械的特性である引張・破壊靱性(アルミ合金)、圧縮・せん断試験(複合材料)を中心とした諸極低温特性の試験評価技術の標準化の国際的共通基盤の確立を図り、高強度ステンレス鋼(YUS170 & SUS 316LN)及び高強度低靱性材料としてのチタン合金(Ti-5Al-2.5Sn ELI)について行われたこれまでの研究成果<sup>1-3)</sup>を生かし、鋼より強度の低いアルミ合金及び極低温用複合材料であるGFRP(ガラス繊維強化プラスチック)についても、試験法の高度化、一般化した試験評価技術を確立することを目的とした。

XI-1 研究方法

XI-1-1 VAMAS 国際ラウンドロビンテスト

XI-1-1-1 Technical Working Party (TWP) 会議の開催

VAMAS プロジェクトの提案、国際ラウンドロビンテストの実施内容の検討、参加機関の調整等を行うため、1年に1回を原則として、以下のようにTWPを召集・開催した。

- 1) 第8回TWP:1993年7月12日、米国ニューメキシコ州アルバカーキ
- 2) 第9回TWP:1994年10月26日、米国ハワイ州ホノルル
- 3) 第10回TWP:1995年7月17日、米国オハイオ州コロンブス
- 4) 第11回TWP:1996年5月20日、日本北九州

XI-1-1-2 国際ラウンドロビンテストの実施

(1)参加研究機関

表 XI-1にアルミ合金、ハンダ合金及び複合材料のプログラムそれぞれの参加機関及びコンタクトパーソンを示す。国際ラウンドロビンテストの参加機関は、各ラウンドロビンテストに対して計7カ国、11機関が参加していた。

(2)共通試験材料

・アルミ合金

用いたアルミ合金は日本のメーカーの製造による2219-T87で、化学成分を表 XI-2に示す。各機関の図面に基づいて試験片を金属材料技術研究所が加工し参加機関に配布した。引張試験片は圧延方向と垂直に切り出された。破壊靱性試験片は厚さ25mm、幅50mmのCT試験片で、ノッチはTL方向である。

・複合材料

国際ラウンドロビンテストに用いる複合材料として、極

表 XI-1 国際ラウンドロビンテストの参加機関及びコンタクトパーソン

Institute	Nation	Contact Person	Al alloy&Solder	Composite
University of Tokyo	Japan	K. Shibata	●	●
Tohoku University	Japan	Y. Shindo	●	●
Osaka University	Japan	S. Nishijima		●
Natio. Res. Inst. Metals	Japan	T. Ogata	●	●
Compo.Tech. Dev. Inc.	USA	N.A. Munshi	●	
NHMFL	USA	L. Summers	●	●
SEP	France	J-P Lecornu	●	
FZK	Germany	A. Nyilas	●	●
Tech. Univ. Wien	Austria	E. Tschegg	●	●
RAL	UK	D. Evans		●

表 XI-2 共通試験材料として用いたアルミ合金の化学組成 (wt%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Zr	V	Al
0.07	0.14	6.0	0.25	0.01	0.01	0.05	0.12	0.10	bal.

低温用として広く用いられ、市販されている標準的な材料として、GFRPが提案され、TWPにおいて合意された。用いた材料は米国のメーカーの製造による極低温用 G-10CRで、圧縮試験とせん断試験用に板厚が25.4, 12.7, 6.35, 2.5 mm のものを金属材料技術研究所が購入し、参加機関の必要量に応じてブロック(シート)を切り出し、送付した。複合材料の第1回目のラウンドロビンテストは、各参加機関独自の手法により試験を行い、得られる結果のバラツキ及び誤差を検証することを主な目的としているため、試験片加工も原則として各参加機関にて行うこととした。第2回のラウンドロビンテストでは、各機関の図面に基づいて試験片を金属材料技術研究所で加工し参加機関に配布した。

・ハンダ合金

低強度低延性材料であるハンダ合金の国際ラウンドロビンテストを行うことにより、極低温引張試験の適用範囲の拡大及び試験誤差の抽出による試験法の高度化を図るものである。さらに、超電導線材とパワーリードの接合に用いられているが、極低温における強度特性が不明であるため、これを把握することをも目的とした。材料は、60Pb-40Snハンダ合金で、ドイツのFZK(カールスルーエ物理研究所)にて、試験片1本ずつ鋳造し、各参加機関の試験片に加工し、配布した。

(3)試験条件

・アルミ合金、ハンダ合金

試験実施細目については、これまでに改善してきた試験法に基づいて行う。引張試験における主な試験条件は、(1)歪み速度は $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 以下とし、現在の試験法 JIS Z 2277 または ASTM E 1450に準拠する。さらに(2)各試験機関の手法に基づき、ロードセルと伸び計の較正試験を行ない、試験結果の報告書に較正試験の結果も添付する。破壊靱性試験においては、ASTM E 399-90に準拠するものとし、変位速度は1 mm/min以下に制限された。試験温度は液体ヘリウム温度(4K)である。

## ・ 複合材料

第1回目のラウンドロビンテストは各参加機関の試験手順に基づいて行われ、試験手順は液体ヘリウム中と同じであるが、試験温度を液体窒素温度とした。そして、第1回のラウンドロビンテストの結果をもとに試験条件を検討し、第2回のラウンドロビンテストは、第1回ラウンドロビンテストと同じガラス繊維強化樹脂（G-10CR）を用い、圧縮試験に関しては、座屈の影響を防ぐため、試験片の高さと断面積の比を0.1～0.3とし、せん断試験に関しては、ショート・ビーム法におけるスパン比（L/t）を4とし、破壊モードの規定及び試験片形状と試験法の影響について評価するため、ショート・ビーム法以外の種々のせん断試験法を各機関ごとに実施した。試験温度は液体ヘリウム温度／液体窒素温度である。なお、圧縮試験は材料の厚さ方向について、せん断試験は層間方向について行った。

## XI-2 研究成果

## XI-2-1 アルミ合金引張、破壊靱性試験国際ラウンドロビンテスト

## (1) 引張試験

図 XI-1 に引張試験の結果を示す。5 機関から報告があり、参加機関ごとに0.2%耐力YSと引張強さUTSがプロットされている。得られた引張強さの平均値は666MPaで標準偏差が平均値の1.4%，耐力の平均値は472MPaで標準偏差が平均値の1.9%とかなりバラツキの小さい結果が得られている。

## (2) 破壊靱性試験

アルミ合金の破壊靱性試験に関しては、3 機関からの報告があり、4Kにおける破壊靱性値は40.3MPa $\sqrt{m}$ で標準偏差は0.6MPa $\sqrt{m}$ であった。

## XI-2-2 複合材料圧縮・せん断国際ラウンドロビンテスト

図 XI-2 に圧縮試験 RRT の結果を示す。白抜きが第1回 RRT の結果で、黒塗りが第2回 RRT の結果である。第2回 RRT では試験温度が4Kであり、試験温度が77Kであった第1回 RRT よりも、温度が下がったこともあり、得られた圧縮強さの平均値が900MPaと第1回 RRT の763MPaより上昇している。また、各機関間のバラツキも少し減少している。図 XI-3 は各機関で得られた圧縮強さのデータを試験片の形状比（試験片の高さ／断面積）でプロットしたものである。白抜きの小さい丸印が第1回 RRT の結果で、白抜きの大きい方の丸印が、第2回 RRT において77Kで得られたもの、黒塗りの丸印が4Kで得られた結果である。第2回 RRT では、試験片の形状比を0.1～0.3に制限したこともあり、77Kでの結果はかなりバラツキが小さくなっているが、4Kではバラツキが大きくなっている。層間せん断試験の結果を図 XI-4 に示す。第2回 RRT で得られた結果においては、ショートビーム法とギロチンタイプの試験法それぞれの中でのバラツキは小さいが、ギロチンタイプの試験法により得られた値は第1回 RRT より低く、その

平均値はショートビーム法により得られたものより約20%低い。また、ショートビーム法においては、スパン比（L/t）を4から5以上に増加させると、得られるせん断強さは減少する。また、破壊の様式は、スパン比が4ではほとんどが曲げ引張破壊が支配的であったが、5以上になると多層せん断破壊が支配的であった。一方、ギロチンタイプ試験法では、溝付き試験片を用いる場合、荷重の荷重方向を圧縮ではなく引張方向にすると、得られるせん断強さが、特に低温において低下する結果が得られた。

## XI-2-3 ハンダ合金の引張試験

ハンダ合金 RRT については、現在のところ3 機関から結果が報告され、結果の集約中である。図 XI-5 にこれまで

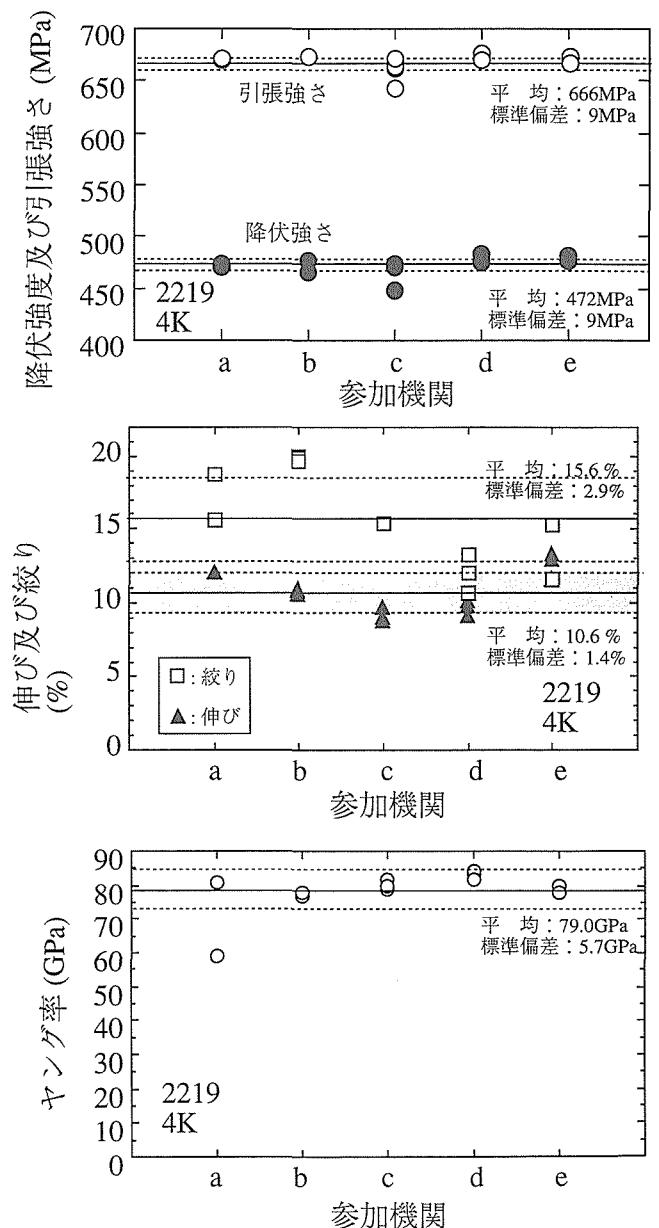


図 XI-1 各参加機関で得られたアルミ合金の4Kにおける降伏強度、引張強さ及び伸び、絞りとヤング率

に得られている結果を示す。引張特性の絶対的なバラツキの大きさはこれまでに実施した強度の高い材料のものとあまりと変わらず、もとなる強度が低い分、相対的なバラツキが大きい結果が得られている。

XI-3 考察

XI-3-1 アルミ合金引張、破壊靱性試験国際ラウンドロビンテスト

アルミ合金の液体ヘリウム温度における引張試験では、得られた引張強さの標準偏差が平均値の1.4%、耐力の標準偏差が平均値の1.9%とかなりバラツキの小さい結果が得られている。これは VAMAS 第 1 期の 2 回目のラウンドロビンテストの結果と同様の結果である。これは今回も改善された試験条件のもとで、各参加機関が伸び計及びロードセルの較正に多大な努力と注意を払ったため得られた特性のバラツキが減少したと考えられる。また、試験機の型や歪み測定法等の他の試験変数の影響が当初指摘されたが、今回の試験では、大部分の試験はモーター駆動型試験機と歪み測定には伸び計が用いられたので、これらの変数の影響はここでははっきりとは論じられないものの、ほぼないと考えられる。伸びの算出法に関しても、「平行部長さ法」と「全体の長さ法」との間に差は見られなかった。

これらの結果から強度・靱性の小さいアルミ合金においても、各試験機関間で同じ値を得る手段として、現行の極低温引張試験法における問題が少ないことを確認した。ただ、ヤング率等の精密な測定に対しては、複数伸び計の採用また試験機剛性の影響が指摘されている。

破壊靱性試験に関しても、前回のチタン合金のラウンドロビンテストの結果と同様に、破壊靱性値の標準偏差は極めて小さく限定された試験条件下ではバラツキが小さいことを確認した。しかし試験機剛性等の問題が依然として

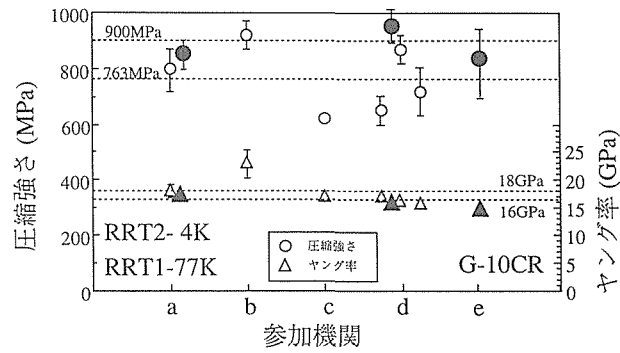


図 XI-2 各参加機関で得られた G-10CR の圧縮強さとヤング率

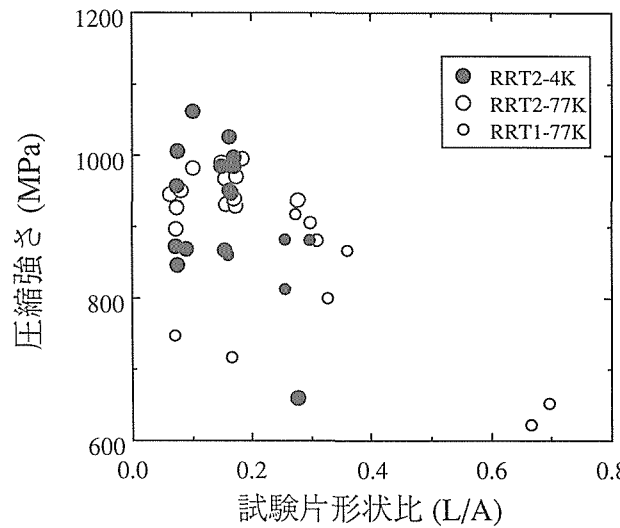


図 XI-3 各参加機関で得られた圧縮強さと試験片形状比 (L/A) の関係

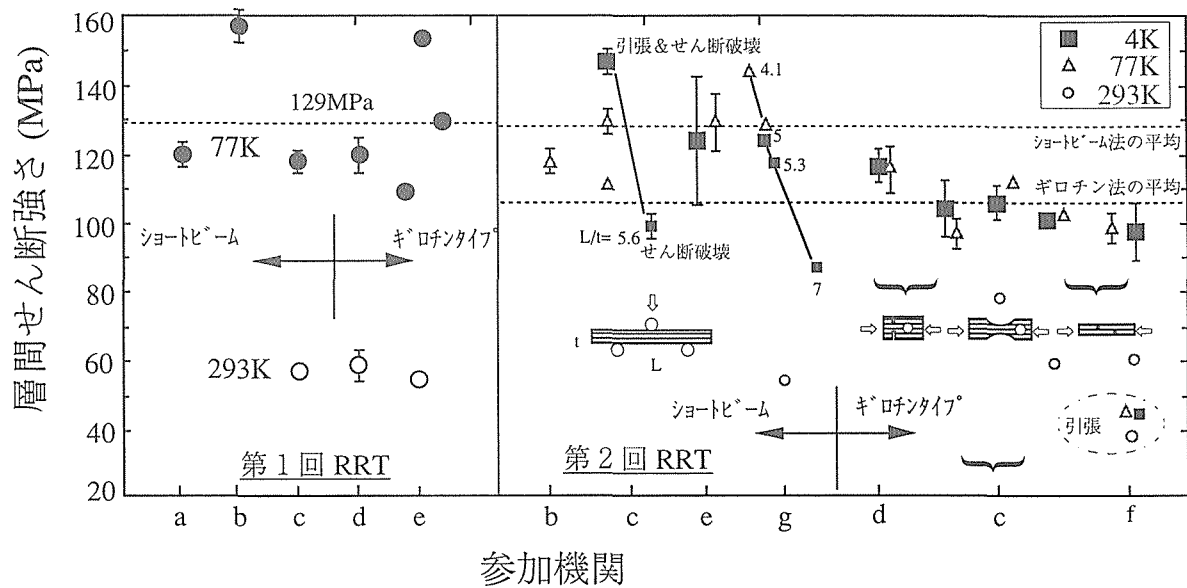


図 XI-4 各参加機関で得られた G-10CR の層間せん断強さの結果



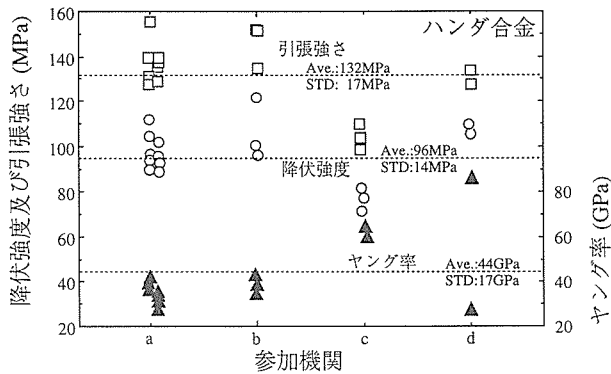


図 XI-5 各参加機関で得られたハンダ合金の4Kにおける降伏強度、引張強さとヤング率

残っているので、より効率的な試験法の標準化のためには、さらにこれらのデータを蓄積する研究が必要である。

#### XI-3-3 複合材料圧縮・せん断国際ラウンドロビンテスト

圧縮試験における試験条件の影響は、予備実験によりほぼ把握できたといえる。せん断試験に関しては、これまでの報告<sup>4)</sup>では、試験手法（たとえばショートビーム法とギロチン法）により得られる値の違いが報告されているが、現在のところショートビーム法による試験がほとんどなので、今後は試験法の妥当性の検討が必要である。

G-10CR の低温における圧縮強さ、せん断強さは、常温よりもバラツキが大きい。これは、試験法による差もあるが、材料自体固有の特性と考えられる。圧縮強さは試験片形状を制限することにより、第1回 RRT よりバラツキは減少した。これは、試験片高さが断面積と比較して大きいと、荷重軸のわずかな狂いでも座屈が生じやすいことと、試験片端面の拘束と試験片の変形による膨らみの影響が大きくなるものと考えられる。従って、断熱真空装置の中で行う極低温における圧縮試験においては、荷重の負荷を上方から行う試験装置の制約の上からも、試験片の形状比の制限はきわめて重要で、今回設定した0.1～0.3はほぼ妥当なものだといえる。

せん断強さは試験法及び試験片形状ごとのバラツキは小さいが、ショートビーム法では破壊様式がよりせん断破壊を呈する、スパン比が4より5の方が今回用いた材料には望ましい。これは、ASTM D 2344にも準拠するものである。ギロチン型試験法では、溝のエッジによる影響の検討が必要である。特に、荷重の負荷が引張方向では、エッジ部における応力集中や試験片の回転による荷重軸の狂いの影響が大きく、得られる値が激減するものと考えられる。また、荷重の負荷が圧縮方向でも、指示治具を用いて荷重軸の狂いの影響をなくすことも必要である。今後は、溝を持たない形状の試験片の検討と、材料のバラツキによらない、真の強度特性を得るための試験法の開発が求められている。

#### XI-4 小括

極低温用高強度軽量材料の特性評価技術について、既存材料試験法の適用範囲の拡大および未確立の試験法標準化のための国際的共通基盤の確立を図るため、極低温用GFRPの液体ヘリウム温度における圧縮試験・せん断試験法の前標準化のための国際ラウンドロビンテストを実施し、試験法の選択と改善を行うとともに、軽量高比強度材料として、アルミ合金の液体ヘリウム温度における引張試験・破壊靱性試験及びその国際ラウンドロビンテストを実施し、強度・靱性の小さいアルミ合金における現行試験法の妥当性と課題を確認した。

#### XII 国際協力による先端材料の特性データ評価法の高度化に関する研究（材料特性データの評価システム）

先端金属材料特性データを評価するモデルの中で国際間で共通的に使用されているものについて、体系的・高度化をはかり、国際的にオープンな材料データ評価システムの原型を開発する。このために必要な通信プロトコル、ハードウェア環境、GUI（グラフィカル利用者インターフェイス）等について概念設計を行い、要求仕様書を作成し、分散型ネットワーク環境で実現させて、相互利用実験を行う。金属系先端材料の強度特性評価において、国際間で共通的に使用されているデータモデルを相互に利用可能な材料データシステムの原型（プロトタイプ）を開発し、相互利用実験を行い、コンピュータ上に蓄積されている材料に関するファクトデータや知識の国際交流を促進するための技術的基盤を明らかにする。

##### XII-1 研究方法

##### XII-1-1 材料特性評価モデルのVAMAS目録作成

各国の材料データシステムで共通的に使用されている特性データモデルを収集し、日米欧の3機関（NRIM, NIST, NPL）が協力して表 XII-1のような国際分担で作業した。

##### XII-1-2 国際的にオープンな材料データシステムの原型開発

国際的にオープンな先端金属材料特性データ評価システムの概念設計を行い、要求される仕様を決定し、まず国内の協力機関（龍谷大学、三菱総研など）との間でクローズドな評価システムを開発して運用実験を行う。また、海外の研究協力機関（NPL, IAM, NIST など）との間でデータ

表 XII-1 材料特性データ評価モデルに関する VAMAS 目録の作業分担。全体調整は日本の NMC が行った。

地域	とりまとめ機関	材料分野
日本	金属材料技術研究所 (NRIM)	金属材料
米国	国立標準技術研究所 (NIST)	セラミックス材料
欧州	国立物理学研究所 (NPL)	高分子材料

ベースのメタデータや評価モジュールの比較などを行い、相互利用のための問題点を具体的に明らかにする。また、Internet 環境でデータやソフトウェアを共有するための仕組みをネットワーク上で実現するための仕組みとして HTML (Hyper Text Markup Language)<sup>1)</sup>によるデータモデル記述を試みる。更に、オブジェクト指向ソフトウェアの概念をとり入れることによりデータモデルの抽象性を高めれば、データモデルの交換・共通がより容易になると考えられるため、国際標準である ISO-STEP に準拠した材料特性データの記述性を検討して問題点を明らかにする。

## XII-2 実験結果

### XII-2-1 材料特性評価モデルの VAMAS 目録作成

11ヶ国から24名の専門家の協力を得て、各国で共通的に使われている材料データ評価のモデルに関する VAMAS 目録 (inventory) を国際協力により収集した。この目録はそれぞれのモデルについて以下のような項目を英語でリストしたものである。

適用される材料分野、材料特性、モデル名、モデル式、決定すべきパラメータ、必要とする材料データ項目、数値あるいは統計計算法、計算式 (独立-従属変数)、原提案者、適用システム例、適用者、参考文献、コンピュータとソフトウェアの情報など

全体で約100種類のデータ評価モデルが集められ、VAMAS 目録として印刷公表するほか、Internet でも一部公開している。

### XII-2-2 国際的にオープンな材料データシステムの原型開発

コンピュータ・ネットワークを通じて誰でもアクセス可能な先端金属材料特性データ評価システムの原型モデルを検討し、国内の協力機関 (龍谷大学、岐阜大学、北海道大学、三菱総研) との間でネットワークを介した相互利用実験の結果を踏まえて、海外の協力機関 (欧州の先端材料研、米国の国立標準技術研究所) との間で研究協力を行うために WWW 上で共通的に利用可能な HTML を CGI スクリプトにより処理する材料データシステムを開発した。図 XII-1はこのシステムにおけるデータ解析のフローを示したもので、ここで用いたメタデータは表 XII-2のリストを用いている。

### XII-3 小括

ネットワークを通じて材料データや評価ソフトウェアを交換・共有する技術は、最近まで各参加機関のネットワークの相互接続が不十分のため実験が困難であったが、各研究機関の LAN が広域ネットワーク (WAN) 対応になったため、本格的な実験が可能となりつつある。しかし、分散型のネットワーク環境で材料データ評価システムを開発するには、用語やメタデータ (レポート項目) ばかりでなく、データ記述についても完全な合意 (コンセンサス) が必要であり、評価モデルの正確な移植には高度の情報交換が不

可欠であることが判明した。

また、近年、盛んな WWW による情報公開ではハイパーテキストによる情報を管理するプロトコルである HTTP を利用すると VAMAS 目録のような静的なデータばかりでなく、特性評価のモデル式をも実装して、遠隔地のコンピュー

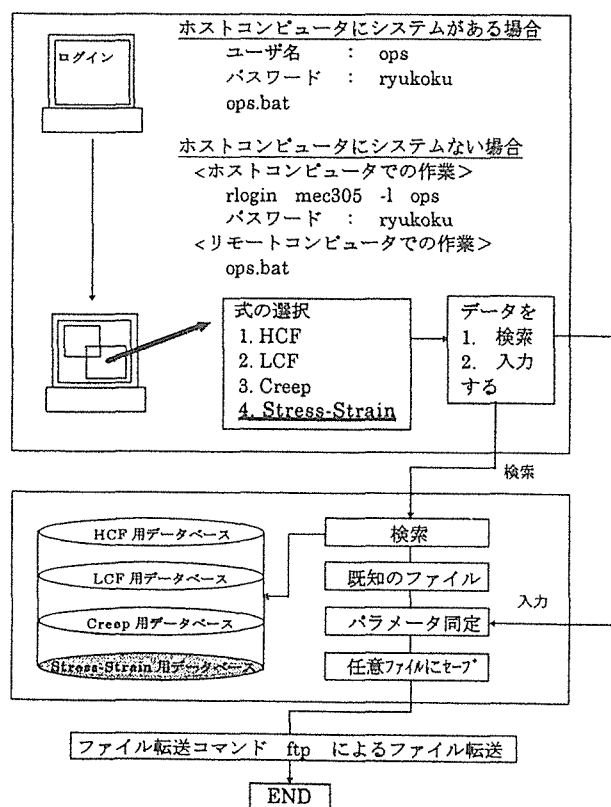


図 XII-1 材料データ評価システムにおける解析のフロー。  
利用者は4種類の材料データベースから数値データを、解析式メニューからモデル式を選択できる。解析結果はftpにより別のコンピュータに転送できる。平成8年度には、この一部をInternet上のWWW機能によりホームページを開設した (<http://mec340.mecsys.ryukoku.ac.jp> (龍谷大学理工学部))

表 XII-2 応力-ひずみ (Stress-Strain) 曲線データに対するメタデータリストの例

文献データ	Id. No., 著者名, 文献名, 巻, 頁, 年, 疲労分類, 出展分類, コメント
材料データ	材料規格, 材料名, 化学成分, 溶解法, 成形法, 素材形状, 素材径, 素材幅, A系介在物, B系介在物, C系介在物
熱処理データ	熱処理1 (温度1, 保持時間1, 冷却法1), 熱処理2 (温度2, 保持時間2, 冷却法2), 熱処理3 (温度3, 保持時間3, 冷却法3), 熱処理4 (温度4, 保持時間4, 冷却法4)
機械的性質データ	降伏応力, 0.2%耐力, 引張強さ, 伸び, 絞り, 硬度計, 硬さ, 衝撃試験機, 衝撃値, 採取方向, 直径, 板厚, 板幅, 標点距離, ヤング率
表面処理データ	表面処理 (処理法, 温度, 時間), 硬さ計, 表面硬さ
試験片形状データ	形状, 採取方向, 種類, Kt, 直径, 板厚, 板幅, 表面仕上げ, 表面粗さ, コメント
試験機/環境データ	応力形式, 応力条件, 応力比率, 平均応力, 試験環境, 試験温度, 制御方式
実験データ	応力, ひずみ (50点)

タでデータ解析を行わせることができる。しかし、これまでに各国で開発されている材料データ評価システムは特定のソフトウェアとハードウェアに依存しているので、今後はOSやコンピュータの機種に独立なりモートコンピューティングのニーズが高まってくるものと考えられる。現在、Internet上ではJava言語を使ってこのような試みが精力的に研究されている。本研究においてもJavaによる取組みを検討し不完全ながら一部、実装実験を行った。Javaによる開発環境は今日、急速に進歩しているので今後は既存の材料データシステムの資産を活用できるグローバルな分散システムへの発展が期待される。

### XIII まとめ

金属間化合物、金属基複合材料、セラミックス基複合材料など先端材料の特性発現機構を理解し、特性発現モデルを構築すると共に、それに基づいて特性評価技術の開発と高度化を図り、先端材料の合理的利用のための技術基盤を確保することを目的として以下の研究を行った。

- (1) TiAl系金属間化合物の疲労特性モデルに関する研究では、疲労強度が $\gamma$ 相と $\lambda$ 相の混合割合に依存することを明らかにし、モデルを考えた。
- (2) TiAl系金属間化合物の変形破壊モデルに関する研究では、 $\gamma$ 粒径を大きくし、粒界に $\alpha_2$ 相を析出させることにより室温引張延性及びクリープ破断特性の両方を良好にする可能性があることが明らかとなった。
- (3) Ti/SiC系金属基複合材料の破壊素過程モデルに関する研究では、SiC/Ti界面における損傷が疲労の寿命を決めることを明らかにした。界面損傷防止のためSiC繊維表面にCu/Wコーティングした複合材料で熱サイクル特性を調べた結果、コーティングにより劣化が軽減されることが確認された。
- (4) SiC/SiC系セラミックス基複合材料の力学損傷モデルに関する研究では、SiC/SiC複合材料を用いて高温特性を明らかにし、強度及び破壊機構の温度依存性を明らかにした。
- (5) X線マイクロビームを利用した解析技術の開発に関する研究では、X線マイクロビームの高い平行度に着目した3次元顕微断層撮影のための高分解能検出器技術開発の目的をほぼ達成した。

また、VAMASプロジェクトの一環として、国内外の研究機関との有機的な連携のもとに下記の特性評価法確立のためのラウンドロビン試験等国際共同研究を行った。

- (6) 脆性材料のクリープき裂成長評価では、TiAl金属間化合物についてクリープき裂成長試験のラウンドロビン試験を実施し、その結果を踏まえて試験方法を提案した。
- (7) 金属基複合材料の特性評価では、SiCウイスカ(SiCw)強化アルミニウム合金基複合材料の引張り強度と弾性率の他に比例限、破断ひずみ等に関して、試験条件の相違によ

るデータのばらつきの原因などについて検討を加えた。

(8) 表面深さ方向の成分分析では、スパッタリング条件がスパッタリング速度に及ぼす影響を定量的に調べ、アルゴンイオンスパッタ速度はイオン電流密度と良い比例関係にあることが明らかになった。

(9) 超電導材料の特性評価では、Bi系酸化物超伝導材料銀シース線材の臨界電流測定法について温度履歴による線材特性劣化の機構解明など標準化に有益な多くの知見を得た。

(10) 極低温構造材料の特性評価では、極低温用GFRPの液体ヘリウム温度における圧縮試験・せん断試験法の前標準化のための国際ラウンドロビンテストを実施し、試験法の選択と改善などを行った。

(11) 材料特性データの評価システムでは、先端金属材料特性データを評価するモデルの中で国際間に共通に利用されているものについて体系化、高度化を図り、国際的にオープンな材料データ評価システムの原型を開発して相互利用実験を行った。

### 参 考 文 献

#### 第II章

- 1) 和泉 修, 日本金属学会報, 28(1989) 371.
- 2) Y-W. Kim, J. Metals, 41(1989) 24.
- 3) L.F. Coffin, Jr., Fatigue at High Temperature, ASTM STP520, ed. by Carden A.E., (1973) p.5.

#### 第III章

- 1) Y-W. Kim, in Y-W. Kim and R.R. Boyer (eds.), Microstructure/Property Relationships in Titanium Aluminides and Alloys, TMS, Detroit, (1991), p.91.
- 2) M. Takeyama, Materials Science and Engineering, A152 (1992) 269.
- 3) T. Tsujimoto and K. Hashimoto, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 133(1989) 391.
- 4) 細見, 前田, 岡田, 鉄と鋼, 80(1994) 66.
- 5) M. Takeyama et al., "Structural Intermetallics", ed. by R. Darolia, et al., TMS, (1993), p.167.
- 6) M. Yamaguchi and H. Inui, "Structural Intermetallics", ed. by R. Darolia, et al., TMS, (1993), p.127.
- 7) F. Appel, P.A. Beaven and R. Wagner, Acta Metall. Mater., 41(1993) 1721.
- 8) K.S. Chan, Scripta Met. Mater., 24(1990) 1725.
- 9) K.S. Chan, Met. Trans., 23A(1992) 183.
- 10) M. Nobuki and T. Tsujimoto, Proc. Int. Sympo. on Intermetallics (JIMIS-6), ed. by O. Izumi, JIM, (1991), p.451.
- 11) B.D. Worth, J.W. Jones and J.E. Allison, Metall. Trans. A, 25A(1995) 2947.
- 12) M.A. Morris, Intermetallics 4(1996) 417.

#### 第IV章

- 1) S.M. Jeng, P. Alasoeur and J.M. Yang, Mat. Sci. Eng., A148(1991) 67.
- 2) W.S. Johnson, Composites, 24(1993) 187.
- 3) S. Jansson, D.J. Dal Bello and F. A. Leckie, Acta Metall.

Mater., 42(1994) 4015.

- 4) S.Q. Gou, Y. Kagawa, Acta Mater., 45(1997) 2257.
- 5) B.S. Majumdar, G. M. Newaz, Mat. Sci. Eng., A200 (1995) 114.
- 6) S.Q. Gou, Y. Kagawa and K. Honda, Met. Mat. Trans., 27A(1996) 2843.
- 7) C.A. Bigelow, J. Composites Technology and Research, 14 (1992) 211.
- 8) J.L. Bobet and C. Masuda, J. Thermal Stresses, 19(1996) 579.
- 9) "Materials Properties Handbook: Titanium Alloys", ed. by ASM International.
- 10) Y. Kagawa, C. Masuda, C. Fujiwara, and A. Fukushima, ASTM STP, 1253(1996) 26.
- 11) S.M. Jeng, P.A. Lassoeur and J.-M. Yang, Mat. Sci. Eng., A148(1991) 67.
- 12) J. Gayda and T.P. Gabb, NASA Rep., No.10104(1992) 51.1.

#### 第V章

- 1) 日本複合材料学会編, "セラミックス系複合材料を知る事典", 第5章(1990), アグネ承風社
- 2) 香川豊, セラミックス, 31(1996) 656.
- 3) A.G. Evans, F.W. Zok, J. Am. Ceram. Soc., 29(1994) 3857.
- 4) F.E. Heredia, A.G. Evans, et al., J. Am. Ceram. Soc., 77 (1994) 2817.
- 5) T.J. Mackin, A.G. Evans, et al., J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996) 65.
- 6) K. Goto & Y. Kagawa, Mater. Sci. Eng., A211(1996) 72.
- 7) B.E. Walker, Jr., R.W. Rice, P.F. Becher, B.A. Bender, and W.S. Coblenz, Ceram. Soc. Bull., 62(1983) 916.
- 8) A.G. Caputo and W.J. Lackey, Cer. Eng. Sci. Proc., 5 (1984) 654.
- 9) D.J. Pyher, K.G. Georetta, R.S. Hodder and R.E. Tresser, J. Am. Ceram. Soc., 72(1989) 284.
- 10) Nippon Carbon Co. Ltd., Tokyo, Japan "HI-NICALON-Silicon Carbide Continuous Fiber for Ultra-high Temperature Applications" Engineering Dara, 1995.

#### 第VI章

- 1) G.N. Hounsfield, Brit. J. Radiol., 46(1973) 1016.
- 2) L. Grodzings, Nucl. Instr. Methods, 206(1983) 541.
- 3) D. A. Chesler, R. S. Rieder and N. J. Pelc, J. Comp. Asst. Tomogr. 1(1977) 61.
- 4) H.H. Barret and W. Swindell, "Radiological Imaging" (Academic Press 1981) Ch. 7.
- 5) D.K. Bowen, "X-Ray Imaging II", ed by L.V. Knight and D.K. Bowen, SPIE, 691(1986) 94.
- 6) J.C. Elliot and S.D. Dover, J. Microscopy, 126(1982) 211.
- 7) P. Boisseau and L. Grodzins, Highperfine Interactions, 33 (1987) 283.
- 8) A.C. Thompson et al., Nucl. Instr. Methods, 222(1984) 319.
- 9) B.P. Flannery, H.W. Deckman, W.G. Roberge and K.L.

D'Amico : Science, 237(1987) 1389.

- 10) J.H. Kinney, Q.C. Jhonson, M.C. Nichols, U. Bonse, R.A. Saroyan, R. Nusshardt and R. Pahl, Rev. Sci. Instrum., 60(1989) 2471.
- 11) A.L.N. Stevels and A.D.M. Schrama-de Pauw, Philips Res. Repts., 29(1974) 340.
- 12) K. Oba, M. Ito, M. Yamaguchi and M. Tanaka, Advs. Electro. Electron Phys., 74(1988) 247.
- 13) H.W. Deckman, J.H. Dunsmuir and Sol M. Gruner, J. Vac. Sci. Technol., B7(1989) 1832.
- 14) Y. Yamauchi and T. Ikuta, "Nondestructive Characterization IV", (Plenum Press (1991) p.115.
- 15) M. Okada, T. Noda and F. Abe, J. Nucle. Material, 169 (1989) 249.

#### 第VII章

- 1) ASTM E1457-92, Standard Test Method for Measurement of Creep Crack Growth Rate in Metals.
- 2) ASTM E399-90, Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness for Metallic Materials.
- 3) ASTM E647-91, Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates.
- 4) H.H. Johnson, Materials Research and Standards, 5(1965) 439.
- 5) 淡路他, 日本機械学会論文集, 56 No.525 (1990) 128.
- 6) H.A. Ernst, ASTM STP791, (1983) I-499.

#### 第XI章

- 1) K. Nagai, T. Ogata, K. Ishikawa, K. Shibata and E. Fukushima, Cryogenic Materials '88, 2(1988) 893.
- 2) T. Ogata, K. Nagai, K. Ishikawa, K. Shibata and E. Fukushima, Advances in Cryogenic Engineering (Materials), 36(1990) 1053.
- 3) T. Ogata, K. Nagai, K. Ishikawa, K. Shibata and S. Murase, Advances in Cryogenic Engineering (Materials), 38(1992) 69.
- 4) M.B. Kasen, G.R. Ma Donald, D.H. Beekman Jr. and R.E. Schramm, Advances in Cryogenic Engineering, 26(1980) 235.

#### 第XII章

- 1) OPEN DESIGN No.13, HTML リファレンス, CQ 出版 (1996).

## 研究発表

#### (口頭発表)

- 1) TiAl 金属間化合物の疲労特性に及ぼす微視組織の影響, 下平益夫, 山口弘二, 日本材料学会第42期学術講演会, 1993. 5.
- 2) TiAl 金属間化合物の低サイクル疲労特性と破壊形態, 下平益夫, 山口弘二, 日本機械学会材料力学部門講演会, 1994. 10.
- 3) TiAl の高温疲労強度に及ぼす組織の影響, 下平益夫, 山口弘二, 日本機械学会材料力学部門講演会, 1995. 8.
- 4) TiAl 金属間化合物の高温疲労特性, 下平益夫, 山口弘二, 日本機械学会学術講演大会, 1996. 10.

- 5) Fatigue Properties of TiAl Intermetallic Compounds, M. Shimodaira and K. Yamaguchi, Int. Conf. Materials and Mechanics '97, 1997. 7.
- 6) TiAl 系金属間化合物の組織と力学的特性, 中村森彦, 熊谷達夫, 日本機械学会, 第72期全国大会, 1994.8.
- 7) TiAl 金属間化合物の引張変形特性に及ぼす  $\alpha_2$  相の影響, 熊谷達夫, 信木 稔, 中村森彦, 日本金属学会講演会, 1994.10.
- 8) TiAl 合金の引張特性に及ぼす組織の影響, 熊谷達夫, 中村森彦, 日本機械学会, 材料力学部門講演会, 1994.10.
- 9) TiAl 合金の引張特性に及ぼす組織の影響(II), 熊谷達夫, 中村森彦, 日本機械学会材料力学部門講演会, 1995.8.
- 10) Ti-49at.% Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす組織の影響, 武藤 功, 川野 豊, 田辺龍彦, 中村森彦, 日本機械学会通常総会講演会, 1996.4.
- 11) Ti-49at.% Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす組織の影響(II), 武藤 功, 川野 豊, 田辺龍彦, 中村森彦, 日本機械学会材料力学部門講演会, 1996.10.
- 12) TiAl 基合金の高温降伏強度におよぼすミクロ組織形態の影響, 信木 稔, 熊谷達夫, 中村森彦, 同上.
- 13) Ti-49at.% Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす金属組織の影響, 武藤 功, 川野 豊, 田辺龍彦, 中村森彦, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 1997.7.
- 14) Effect of Microstructures on the creep rupture properties of Ti-49at.% Al alloy at high temperatures, I. Mutoh, Y. Kawano, T. Tanabe and M. Nakamura, Int. Conf. on Materials and Mechanics '97, 1997. 7.
- 15) In-situ Observation of MMC Under Tensile Loading by Synchrotron X-ray CT, Y. Tanaka, C. Masuda, T. Hirano and T. Usami, S. Nishijima, Proc. 3rd Japan Int. SAMPE Symp., Vol.2, p2141, Dec. 7-10, 1993
- 16) シンクロトロン放射光を用いた X 線 CT による金属基複合材料の応力負荷中における内部損傷のその場観察, 田中義久, 増田千利, 平野辰巳, 宇佐美勝久, 西島敏, 日本金属学会春期講演大会, 1993. 4.
- 17) X 線 CT を用いた応力下における MMC の内部損傷評価, 田中義久, 増田千利, 平野辰巳, 宇佐美勝久, 西島敏, 日本機械学会材料力学講演会, 1994.10.
- 18) SiC/Ti-15-3 複合材料の超音波特性評価, 増田千利, 田中義久, 山脇 寿, 福原照明, 日本機械学会材料力学講演会, 1994.10.
- 19) SiC/Ti-15-3 複合材料の引張強度に及ぼす熱サイクルの影響, 増田千利, 田中義久, 西島 敏, 日本金属学会春期講演大会, 1995. 4.
- 20) SiC 繊維の引張強度に及ぼすチタンコーティングの影響, 増田千利, 田中義久, 日本金属学会春期講演大会, 1996. 3.
- 21) SCS6/Ti-15-3 MMC の超音波伝播特性, 増田千利, 田中義久, 山脇 寿, 福原照明, 日本非破壊検査協会平成 7 年度春期講演大会, 1995. 3.
- 22) Effect of Interfacial Damage on Residual Tensile Strength for SCS6/Ti-15-3 Metal Matrix Composite, C. Masuda, Y. Tanaka and S. Nishijima, 5th Japan-Europe Seminar, Int. Symp. Adv. Mat., Greece, 1995. 9.
- 23) 高度信頼性を要する材料・構造物の定量的・知能的非破壊評価, 齊藤鐵哉, 増田千利, 第 7 回先端材料強度向上と評価シンポジウム, 1995. 4.
- 24) Measurement of Thermal Residual Stresses in SiC/Ti-15-3 Composite Using X-ray Diffraction Method, J.L. Bobet and C. Masuda, 日本機械学会材料力学講演会, 1995. 8.
- 25) Estimation of Residual Stresses in SiC/Ti-15-3 Composite and Their Relaxation during Fatigue Test, J.L. Bobet and C. Masuda, 7th Japan-US Conference on Composite Materials, Kyoto, 1995.6
- 26) SiC/Ti-15-3 MMC の引張り強度に及ぼす熱サイクル損傷の影響, 増田千利, 田中義久, 西島敏, J.L.Bobet, 日本機械学会材料力学講演会, 1995. 8.
- 27) Effect of Thermal Cycling on Tensile Strength for SiC/Ti-15-3 MMC, C. Masuda, Y. Tanaka and S. Nishijima, 日本金属学会秋季大会, Hawaii, 1995.12.
- 28) SiC/Ti 単繊維の引張り特性, 増田千利, 田中義久, 劉玉付, 日本機械学会材料力学講演会, 1996.10.
- 29) 残留応力を考慮したコーティング繊維の軸対称モデルの応力解析, 日本機械学会材料力学講演会, 1996.10.
- 30) SiC/Cu/Ti 単繊維の引張り特性, 増田千利, 田中義久, 劉玉付, 日本金属学会秋季講演大会, 1996. 9.
- 31) Effect of interfacial damage on residual tensile strength for SCS-6/Ti-15-3 MMC, C. Masuda and Y. Tanaka, 11th International Conf. of Composite Materials, Australia, Gold Coast, 1997. 7.
- 32) 複合材料の中間層におけるき裂の直進と偏向, 劉, 増田, 田中, 日本機械学会第74期総会講演大会, 1997. 3.
- 33) 長繊維 SiC 強化 SiC 複合材料の曲げ強度特性, 早川正夫, 金澤健二, 日本材料学会第42期学術講演会, 1993.
- 34) 織物 SiC/SiC 複合材料の曲げ強度特性の寸法効果, 早川正夫, 金澤健二, 日本複合材料学会第18回複合材料シンポ, 1993.
- 35) 織物 SiC/SiC 複合材料の織物構成と曲げ特性の関係, 早川正夫, 金澤健二, 日本機械学会材料力学部門講演会, 1994.
- 36) 織物 SiC/SiC 複合材料の強度特性の繊維方向依存性, 早川正夫, 金澤健二, 日本機械学会材料力学部門講演会, 1995.
- 37) 二次元織物 SiC 繊維強化 SiC 複合材料のノッチ敏感性, 早川正夫, 増田千利, 香川豊, 日本金属学会秋期大会, 1996.
- 38) 織物 SiC/SiC 複合材料の温度加熱損傷, 早川正夫, 金澤健二, 日本機械学会材料力学部門講演会, 1996.
- 39) SiC/SiC 複合材料の破壊挙動とノッチ敏感性, 早川正夫, 増田千利, 香川豊, 日本材料学会 FRP シンポ, 1997.
- 40) Mechanical Properties at Elevated Temperatures for SiC/SiC Composite Fabricated by PIP Process, M. Hayakawa, S. Mitsuno and C. Masuda, Int. Conf. on Materials and Mechanics '97, 1997.
- 41) 真空蒸着によるサブミクロン蛍光膜の作成と顕微 CT への応用, 山内泰, 岸本直樹, 生田孝, 第28回 X 線分析討

- 論会, 1992.11.
- 42) 通常線源を用いたX線顕微断層撮影による組成評価, 山内泰, 岸本直樹, 生田孝, 第40回応用物理学関係連合講演会, 1993.3.
- 43) フィルター変調X線顕微断層法による組成評価, 山内泰, 岸本直樹, 生田孝, 金属学会秋期講演大会, 1993.10.
- 44) 顕微断層撮影用高エネルギーX線発生装置, 山内泰, 岸本直樹, 生田孝, 第41回応用物理学関係連合講演会, 1994.3.
- 45) X線顕微断層撮影法の高エネルギー化とその場観察, 山内泰, 岸本直樹, 斎藤鉄哉, 鉄鋼協会春季講演大会, 1994.4.
- 46) Cr-M-V 鋼大型CT試験片の初期クリープき裂成長挙動, 八木晃一, 田淵正明, 久保清, 日本鉄鋼協会春季講演大会, 1992. 4.
- 47) IN100合金のクリープき裂成長特性, 田淵正明, 八木晃一, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 1992.10.
- 48) Ti-Al 金属間化合物の高温クリープき裂進展試験法に関する検討, 横堀武夫, 富士彰夫, 八木晃一, 田淵正明, 横堀寿光, 日本機械学会 材料力学部門講演会, 1995. 8.
- 49) 超耐熱合金 Inconel713C のクリープき裂成長速度評価, 久保清, 田淵正明, 八木晃一, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 1995.11.
- 50) Creep Crack Growth Properties of Creep Brittle Ni-base Superalloys, M. Tabuchi, K. Kubo and K. Yagi, 3rd VAMAS TWA19 meeting, Geesthacht, Germany, 1995.10.
- 51) Results of Japanese Round Robin Concerning CCG Evaluation Method for Ni-base Superalloys, M. Tabuchi, A.T. Yokobori, Jr and A. Fuji, 4th VAMAS TWA19 meeting, Atlanta, USA, 1996.11.
- 52) TiAl 金属間化合物のクリープき裂成長特性, 田淵正明, 久保清, 八木晃一, 日本金属学会春期講演大会, 1997. 3.
- 53) SiC 粒子強化 Al 基 MMC の引張過程における内部損傷評価, 日本機械学会第72期講演大会, 田中義久, 増田千利, 西島敏, 1995. 3.
- 54) Effect of Defect Size of Fatigue Strength for SiC Whisker Reinforced A6061 Aluminum Alloy Matrix Composite, C. Masuda and Y. Tanaka, 9th Int. Con. Composite Materials, Spain, Madrid. 1993.
- 55) SiCw/A2024複合材料の超音波特性, 増田千利, 田中義久, 山脇 寿, 福原照明, 日本金属学会第116回講演大会, 1995. 4.
- 56) SiC ウィスカ強化 A6061アルミ合金基複合材料の疲労特性に及ぼす欠陥の影響, 増田千利, 田中義久, 竹中秀, 9th Int. Conf. Comp. Mat., Spain, 1993.
- 57) SiC ウィスカ強化アルミ合金基複合材料の超音波伝播特性, 増田千利, 田中義久, 福原照明, 山脇 寿, 西島 敏, 日本非破壊検査協会秋季講演大会, 1993.10.
- 58) SiC ウィスカ強化アルミ合金基複合材料の切り欠き強度, 田中義久, 増田千利, 日本機械学会材料力学講演会, 1995. 8.
- 59) SiC ウィスカ強化 Al 基複合材料の疲労強度に及ぼす強化材寸法と含有率の影響, 日本機械学会第73期講演大会, 田中義久, 増田千利, 1996. 4.
- 60) Notched Strength of SiC Whisker Reinforced Aluminum Composite, Y. Tanaka, C. Masuda, ECCM-7, London, UK. 1996.
- 61) 超音波周波数応答解析による Al 基 SiC ウィスカ複合材料の非破壊評価, 福原照明, 田中義久, 増田千利, 山脇 寿, 日本非破壊検査協会秋季講演大会, 1996.10.
- 62) X線透過法による SiC 繊維強化アルミ合金基複合材料の破壊過程の観察と FEM 解析, 田中義久, 劉玉付, 増田千利, 日本機械学会材料力学講演会, 1996.10.
- 63) SiC ウィスカ強化アルミ基複合材料の損傷プロセスのその場観察, 田中義久, 劉玉付, 増田千利, 日本機械学会材料力学講演会, 1996.10.
- 64) 第2回 VAMAS 臨界電流ラウンドロビンテスト(1), 伊藤喜久男, 和田 仁, 太刀川恭治, 低温工学・超電導学会, 1992.10.
- 65) 第2回 VAMAS 臨界電流ラウンドロビンテスト(2), 伊藤喜久男, 和田 仁, 太刀川恭治, C. Walters, 低温工学・超電導学会, 1992.10.
- 66) VAMAS 臨界磁界測定ラウンドロビンテスト, 太刀川恭治, 小山季彦, 伊藤喜久男, 和田 仁, 低温工学・超電導学会, 1993.5.
- 67) 内部拡散法 Nb3Sn 線材における芯間結合, 伊藤喜久男, 湯山道也, 和田 仁, R.Goldfarb, 低温工学・超電導学会, 1993.11.
- 68) VAMAS 臨界磁界測定ラウンドロビンテスト(第2報), 太刀川恭治, 小山季彦, 伊藤喜久男, 和田 仁, 低温工学・超電導学会, 1993.11.
- 69) Bi 系超伝導テープ線材の臨界電流の磁場角度依存性, 村上幸伸, 毛大立, 湯山道也, 伊藤喜久男, 和田 仁, 低温工学・超電導学会, 1995.11.
- 70) 液体ヘリウム温度におけるシャルピー衝撃試験について, 緒形俊夫, 由利哲美, 梅澤 修, 長井 寿, 石川圭介, 低温工学・超電導学会, 1992.10.
- 71) VAMAS における極低温構造材料の国際ラウンドロビンテスト, 緒形俊夫, 長井 寿, 低温工学・超電導学会, 1993.11.
- 72) VAMAS Tests of Structural Materials at Liquid Helium Temperature, T. Ogata, K. Nagai and K. Ishikawa, International Cryogenic Materials Conference '93, 1993.7.
- 73) 極低温構造材料の試験法の進歩, 緒形俊夫, 低温工学・超電導学会, 6.4.
- 74) VAMAS Tests of Composite Materials at Liquid Helium Temperature, T. Ogata, ICMC Non-metallic Materials and Composites at Low Temperatures VII, 1994.10.
- 75) VAMAS Tests of Structural Materials on Aluminum Alloy and Composite Material at Cryogenic Temperatures, T. Ogata and D. Evans, International Cryogenic Materials Conference '95, 1995.7.
- 76) VAMAS 極低温構造材料の国際ラウンドロビンテスト結果について, 緒形俊夫, 低温工学・超電導学会, 1995.11.
- 77) VAMAS 極低温構造材料の国際ラウンドロビンテスト結果—第Ⅱ期第2回, 緒形俊夫, 由利哲美, 低温工学・超電

- 導学会, 1996.11.
- 78) VAMAS 第 II 期極低温構造材料の第2回国際ラウンドロビンテスト結果, 緒形俊夫, 由利哲美, 低温工学・超電導学会, 1997.5.
  - 79) A VAMAS Inventory of Models and Methods for Materials Data Analysis, Y. Monma, J. Carpenter, G. Dean, T. Horikawa, T. Oda and S. Nishijima, 5th Int. Sym. on the Computerization and Networking of Materials Property Data, 1995.11.
  - 80) An Inventory of Material/Chemical Property Databases, T. M. King and Y. Monma, *ibid*.
  - 81) Promoting Knowledge of Materials and Chemical Property Databases, Y. Monma, T. M. King, K. Kanazawa and S. Nishijima, 15th International CODATA Conference, Tsukuba, 1996.10.
- (誌上)
- 1) TiAl 金属間化合物の低サイクル疲労強度特性, 山口弘二, 下平益夫, 西島 敏, 鉄と鋼, 78(1992) 135.
  - 2) すべり系の差に基づく TiAl の疲労損傷発生機構の変化に関する研究, 山口弘二, 下平益夫, 小林一夫, 信木 稔, 橋本健紀, 金材技研研究報告集, 15(1993) 337.
  - 3) TiAl 金属間化合物の疲労破壊に関する研究, 山口弘二, 下平益夫, 小林一夫, 金材技研研究報告集, 17(1995) 273.
  - 4) 金属間化合物, 中村森彦, 化学経済, 41-13(1994) 124.
  - 5) Effect of tensile properties of TiAl base alloys, K. Hashimoto, S. Kajiwar, T. Kikuchi and M. Nakamura, *Scripta Metall. Mater.*, 32(1995) 417.
  - 6) Fundamental Properties of Intermetallic Compounds, M. Nakamura, *MRS Bulletin*, 20-8(1995) 33.
  - 7) Corrosion behavior of single phase titanium-aluminum alloy in an impure environment, I. Mutoh, K. Honma, T. Tanabe and M. Nakamura, *J. Nucl. Mater.*, 231(1996) 132.
  - 8) The  $\gamma \rightarrow \alpha$  phase transformation in  $\gamma$ -based TiAl alloy, T. Kumagai, E. Abe, T. Kimura and M. Nakamura, *Scripta Mater.*, 34(1996) 235.
  - 9) Effect of aluminum content and microstructure on tensile properties of TiAl alloys, T. Kumagai and M. Nakamura, *Scripta Mater.*, 34(1996) 1147.
  - 10) TiAl 基合金の高温変形と超塑性, 信木 稔, 金属間化合物-新高温構造材料としての可能性-(金属間化合物共同研究会編), p.285, 1996.
  - 11) 金属間化合物の環境脆化, 中村森彦, 同上, p.169, 1996.
  - 12) 軽量耐熱材料としてのチタン・アルミ金属間化合物-ミクロ組織をどのように変えることができるか-, 中村森彦, *Science & Techno news Tsukuba*, 40-10(1996) 2.
  - 13) Ti-49at.% Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす金属組織の影響, 武藤 功, 川野 豊, 田辺龍彦, 中村森彦, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 38(1997) 139.
  - 14) Measurements of Thermal Residual Stresses in SiC/Ti-15-3 Composites, J. L. Bobet and C. Masuda, *J. Thermal Stresses*, 19(1996) 579.
  - 15) Effect of reaction layer on interfacial properties and strength of fiber in SiC fiber reinforced titanium alloy composite, Y. Kagawa, C. Masuda, C. Fujiwara, and A. Fukushima, *ASTM STP*, 1253(1996) 26.
  - 16) Fatigue damage evolution in SiC fiber reinforced Ti-15-3 alloy matrix composite, S.Q. Guo, Y. Kagawa, J.L. Bobet and C. Masuda, *Mat. Sci. Eng.*, A220(1997) 57.
  - 17) 円周き裂を有する繊維-マトリックスの軸対称モデルの解析, 劉, 田中, 増田, 日本機学会論文誌, 印刷中
  - 18) SiC/Ti-15-3複合材料の高温疲労損傷のその場観察, 田中, 香川, 増田, 劉, 金属学会誌, 投稿中
  - 19) SiC/Ti-15-3複合材料の熱サイクル損傷解析, 増田, 田中, 劉, 金属学会誌, 投稿中
  - 20) SiC/Ti-15-3複合材料の熱サイクル損傷に及ぼすCu/W コーティングの影響, 増田, 安, 田中, 劉, 金属学会誌, 投稿中
  - 21) PIP 法 SiC/SiC 複合材料の高温曲げ特性, 早川正夫, 光野司朗, 増田千利, 日本機械学会誌, 投稿中.
  - 22) Notch Sensitivity of Plane Woven Fabric SiC Fiber-reinforced SiC Matrix Composite Fabricated by PIP Process, M. Hayakawa and C. Masuda, *Composite Science and Technology*, 投稿中.
  - 23) 3-D High Resolution X-ray Tomography for Small Objects, Y. Yamauchi, N. Kishimoto and T. Ikuta, *Fourth Int. Symp. on Advanced Nuclear Energy Research*, (1992) p. 285.
  - 24) Three-Dimensional High Resolution Tomography for Small Objects, Y. Yamauchi, N. Kishimoto, T. Ikuta, *Nondestructive Testing and Evaluation*, 7(1992) 309.
  - 25) Evaluation of Composition by Microtomography Using Conventional X-ray Sources, Y. Yamauchi, N. Kishimoto, T. Ikuta and T. Saito, *Int. Symp. on Nondestructive Evaluation, SAMPE* (1993) p.2137.
  - 26) Microtomography Using Conventional X-ray Sources, Y. Yamauchi, N. Kishimoto and T. Ikuta, *Nondestructive Characterization of Materials IV*, Plenum Press (1994) p. 129.
  - 27) CsI 蛍光膜の作製と顕微断層撮影への応用, 山内泰, 岸本直樹, *X線分析の進歩*, 第25巻(1994) 427.
  - 28) 高エネルギーX線顕微断層撮影法の TiN 被覆材への応用, 山内泰, 岸本直樹, 斎藤鉄哉, “気相コーティングによる鉄鋼の表面高機能化”, 鉄鋼協会, (1995) p.41.
  - 29) IN100合金のクリープき裂成長特性, 田淵正明, 久保清, 八木晃一, 耐熱材料第123委員会研究報告, 33(1992) 343.
  - 30) Results of a Intercomparison of Creep Crack Growth Tests Made in Japan, T. Yokobori, C. Tanaka, K. Yagi, M. Kitagawa, A. Fuji, A.T. Yokobori and M. Tabuchi, *Materials at High Temperatures*, 10(1992) 97.
  - 31) Creep Crack Growth Behavior of Creep Brittle Alloy, M. Tabuchi, K. Kubo and K. Yagi, *Proc. of 5th Int. Conf. of Engineering Materials and Structures* (1993) p.449.
  - 32) Crack Growth under Small-Scale and Transition Creep Conditions in Creep-Ductile Materials, A. Saxena, K.



- Yagi and M. Tabuchi, ASTM STP 1207(1995) 481.
- 33) The Master Curve and the Constitutive Equation for Creep Deformation and Fracture for Cr-Mo-V Steel throughout Smooth, Notched and Precracked Specimens, A.T. Yokobori, Jr., T. Yokobori and M. Tabuchi, J. of Materials Science, 31(1996) 4767.
- 34) 1 Cr-Mo-V 鋼のクリープき裂成長特性に及ぼす試験片板厚の影響, 田淵正明, 久保清, 八木晃一, 材料, 46(1997) 53.
- 35) 切欠き材試験法及びき裂材試験法の等価性の提案, 田淵正明, 富士彰夫, 横堀寿光, 久保清, 第42回材料強度と破壊総合シンポジウム論文集, 42(1997) 37.
- 36) Results of a Japanese Round Robin on Creep Crack Growth Evaluation Methods for Ni-base Superalloys, M. Tabuchi, K. Kubo, A.T. Yokobori, Jr. and A. Fuji, Engineering Fracture Mechanics (to be published).
- 37) Method of Creep Crack Growth Testing with Improved Starter Notch for Brittle Materials, A. Fuji, M. Tabuchi, A.T. Yokobori, Jr. and T. Yokobori, Engineering Fracture Mechanics (to be published).
- 38) SiC ウィスカ強化及び粒子強化複合材料の疲労破壊機構, 増田, 田中, 鉄と鋼, 75(1989) 1753.
- 39) SiC ウィスカ及び粒子強化アルミ合金複合材料の疲労強度に及ぼす含有率の影響, 増田, 田中, 日本複合材料学会誌, 17(1991) 63.
- 40) 超音波顕微鏡による金属基複合材料の損傷評価に及ぼす影響因子の検討, 田中, 増田, 材料, 41(1992) 1061.
- 41) Fatigue properties and fatigue fracture mechanism of SiC whisker or SiC particle reinforced aluminum matrix composites, C. Masuda and Y. Tanaka, J. Mat. Sci., 27(1992) 413.
- 42) SiC ウィスカ及び粒子強化アルミ合金基複合材料の下限界近傍の疲労き裂成長機構, 増田, 田中, 日本複合材料学会誌, 20(1994) 116.
- 43) Fatigue crack propagation mechanism for SiC whisker or SiC particle reinforced aluminum matrix composites, C. Masuda, and Y. Tanaka, Adv. Composite Mater. 4(1994) 319.
- 44) Fatigue vibratoire en flexion trois points des composites a matrice aluminium renforces par SiCw, Y. Fan, C. Masuda and C. Bathias, to be published on Revue de Metallurgie.
- 45) Damage process analysis in whisker reinforced A2024 matrix composites, E. Gonias, C. Masuda and Y. Tanaka, submitted on Acta Met. Matter.
- 46) Fatigue properties for SiC whisker reinforced AC4CH and AC8C metal matrix composites, C. Masuda, J.J. Ahn, E. Gonias and Y. Tanaka, submitted to Mat. Sci. Eng.
- 47) 電子分光法による表面定量分析法の進歩, 吉原一紘, 表面科学, 16(1995) 18.
- 48) 正しいスペクトルを得るために, 吉原一紘, J. Surf. Anal., 1(1995) 5.
- 49) 固体中における電子の有効非弾性平均自由行程 (I), 田沼繁夫, 一村信吾, 吉原一紘, J. Surf. Anal., 1(1995) 234.
- 50) Construction of the Surface Analysis Network Database, K. Yoshihara and M. Yoshitake, J. Surf. Anal., 1(1995) 369.
- 51) 共通データ処理環境用 XPS 2 次基準スペクトルのエネルギー特性評価, 吉武道子, 吉原一紘, 表面科学, 16(1995) 434.
- 52) 表面分析の重要性—現状と将来—, 吉原一紘, 表面技術, 47(1996) 286.
- 53) Surface Chemical Analysis-Information Formats, K. Yoshihara, M. Yoshitake, S. Fukushima, Y. Furukawa, H. Kasamura, A. Nisawa, Y. Shichi, and A. Tanaka, J. Surf. Anal., 2(1996) 70.
- 54) XPS において発生分布の非対称性に与える弾性散乱効果の検討, 佐藤仁美, 田中彰博, 一村信吾, 城昌利, 田沼繁夫, 吉原一紘, 表面科学, 17(1996) 480.
- 55) スパッタリング速度の定量的評価とそれを用いた表面組成回復速度の測定, 吉武道子, 吉原一紘, J. Surf. Anal., 2(1996) 368.
- 56) Characteristics of Display-type Spherical Mirror Analyzer, J.I. Jeong, A. Kurokawa, S. Ichimura, J. Toth, K. Yoshihara and Y.P. Lee, J. Korean Vac. Soc., 5(1996) 188.
- 57) Calculations of 'effective' inelastic mean free paths in solids, S. Tanuma, S. Ichimura and K. Yoshihara, Appl. Surf. Sci., 100/101(1996) 47.
- 58) Database for Surface Analysis, M. Yoshitake and K. Yoshihara, J. Korean Vac. Soc. 5(1996) 57.
- 59) Round Robin on Spectrometer Transmission Calibration for AES in the Common Data Processing System, M. Yoshitake and K. Yoshihara, Surf. Interface Anal., 25(1997) 209.
- 60) 金属表面組成のオージェ電子分光分析法, 吉原一紘, まてりあ, 36(1997) 491.
- 61) Results on the First VAMAS Intercomparison of AC Loss Measurements, K. Itoh, H. Wada and K. Tachikawa, Adv. Cryog. Engin., 38(1992) 459.
- 62) AC Susceptibility and Magnetization of Nb-Tube Processed Nb3Al Composite Wires, K. Itoh, M. Yuyama, T. Kuroda and H. Wada, Adv. Cryog. Engin., 38(1992) 805.
- 63) Effects of Strain on Critical Currents in Ag-sheathed BiSrCaCuO Tapes, T. Kuroda, M. Yuyama, K. Itoh and H. Wada, Adv. Cryog. Engin., 38(1992) 1045.
- 64) Toward the International Standardization of Superconducting Materials, H. Wada and K. Itoh, Cryogenics 32(1992) 557.
- 65) Second VAMAS Intercomparison of Ic Measurements, K. Itoh, H. Wada and K. Tachikawa, Proc. 7th US-Japan Workshop on High Field Superconducting Materials, 1992, p.136.
- 66) Magnetization of VAMAS NbTi AC Loss Test Wires, K. Itoh and H. Wada, Proc. ICFA Workshop on AC Super-

- conductivity, KEK Proceedings 92-14(1992) 149.
- 67) 2nd VAMAS AC Loss Intercomparison on NbTi Wires, K. Itoh, H. Wada and K. Tachikawa, Proc. 8th US-Japan Workshop on High Field Superconducting Materials, 1993, p.73.
- 68) Reduction of Interfilament Contact Loss in Nb3Sn Superconductor Wires, R. Goldfarb and K. Itoh, J. Appl. Phys., 75(1994) 2115.
- 69) VAMAS Intercomparison of Critical Current Measurements on Nb3Sn Superconductors:a Summary Report, H. Wada, C.R. Walters, L.F. Goodrich and K. Tachikawa, Cryogenics, 34(1994) 899.
- 70) VAMAS 第1回国際ラウンドロビンテスト結果とその解析ー臨界電流測定法の標準化に向けてー, 伊藤喜久男, 和田仁, 太刀川恭治, 低温工学, 29(1994) 462.
- 71) VAMAS 第2回国際ラウンドロビンテスト結果とその解析ー臨界電流測定法の標準化に向けてー, 伊藤喜久男, 和田仁, 太刀川恭治, 低温工学, 29(1994) 585.
- 72) Critical Current Measurement Method for Nb3Sn Multifilamentary Composite Superconductors, Cryogenics 35, VAMAS Supplement, ed. by H. Wada, L.F. Goodrich, C. Walters and K. Tachikawa, Elsevier Science, UK, 1995.
- 73) The VAMAS Intercomparison on the Upper Critical Field Measurement in Nb-Ti Wire, K. Tachikawa, S. Koyama, S. Takahashi and K. Itoh, IEEE Trans. Appl. Supercond., 5(1995) 536.
- 74) VAMAS Critical Current Round Robin Test on a 2212 BSCCO Ag-sheathed Tape, K. Itoh, M. Yuyama and H. Wada, IEEE Trans. Appl. Superconductivity, 5(1995) 544.
- 75) Report on the Second VAMAS ac Loss Round Robin--Magnetization Measurement of Low-Frequency Hysteresis Loss, E.W. Collings, M.D. Sumption, K. Itoh, H. Wada and K. Tachikawa, IEEE Trans. Appl. Superconduct. 5(1995) 540.
- 76) VAMAS Activities on Establishment of Critical Current Measurement Methods for the Oxide Superconductors, K. Itoh and H. Wada, Proc. 9th US-Japan Workshop on High-Field Superconducting Materials, Wires and Conductors, Kyoto, 1995 p.73.
- 77) Field-Angle Dependence of Critical Current in Ag-sheathed Bi-2212 and Bi-2223 Tapes, Y. Murakami, K. Itoh, M. Yuyama and H. Wada, Adv. Cryog. Engin. Mater., 42(1996) 529.
- 78) Second VAMAS a.c. Loss Measurement Intercomparison; Magnetization Measurement of Low-Frequency a.c. Loss in Nb-Ti Multifilamentary Strands, E.W. Collings, M.D. Sumption, K. Itoh, H. Wada and K. Tachikawa, Cryogenics, 35(1997) 49.
- 79) Second VAMAS a.c. Loss Measurement Intercomparison; a.c. Magnetization Measurement of Hysteresis and Coupling Losses in Nb-Ti Multifilamentary Strands, C. Schmidt, K. Itoh and H. Wada, Cryogenics, 35(1997) 77.
- 80) Field and Temperature Dependences of Critical Current in Direct-Heated Nb-Tube Processed Nb3Al Wires, K. Itoh, T. Kuroda, M. Yuyama, Y. Iijima, H. Wada, Y. Murakami and D. Mao, IEEE Trans. Appl. Supercond., 7 (1997) 1576.
- 81) Exploration of Micro-Bridging Effect in Nb3Sn Superconductors, D. Mao, M. Yuyama, K. Itoh, H. Wada and M. Murakami, Proc. of ICEC16/ICMC, Elsevier Science, 1997, p.1783.
- 82) Round Robin Test for the Method of Critical Current Measurement of Nb3Sn Composite Superconductors, K. Itoh, Y. Tanaka and K. Osamura, Proc. of ICEC16/ICMC, Elsevier Science, 1997, p.1787.
- 83) Standardization of the Test Method for Critical Current Measurement of Cu/Cu-Ni/Nb-Ti Composite Superconductors, R. Ogawa, Y. Kubo, Y. Tanaka, K. Itoh, K. Ohmatsu, T. Kumano, S. Sakai and K. Osamura, Proc. of ICEC16/ICMC, Elsevier Science, 1997, p.1799.
- 84) VAMAS Second Round Robin Test of Structural Materials at Liquid Temperature, T. Ogata, K. Nagai, K. Ishikawa, K. Shibata and S. Murase, Advances in Cryogenic Engineering (Materials), 38(1992) 69.
- 85) VAMAS Tests of Structural Materials at Liquid Helium Temperature, T. Ogata, J. Nagai and K. Ishikawa, Advances in Cryogenic Engineering (Materials), 40B(1994) 1191.
- 86) VAMAS Tests of Structural Materials on Aluminum Alloy and Composite Material at Cryogenic Temperatures, T. Ogata and D. Evans, Advances in Cryogenic Engineering, 42(1996) 277.
- 87) 金属材料のクリーブ破断データ評価の標準化, VAMAS 材料評価研究部会, 日本鉄鋼協会, 1994. 2.
- 88) 金属材料の疲労寿命データの標準的解析法, VAMAS 材料評価研究部会, 日本鉄鋼協会, 1994. 2.
- 89) VAMAS Inventory of Materials Data Evaluation Models, Y. Monma, T. Horikawa, T. Oda, J. Carpenter and G.D. Dean, VAMAS Technical Report 28(in print).

# 電磁気的手法による材料評価に関する基礎研究

経常研究

損傷機構研究部

植竹一蔵\*, 山脇 寿\*

平成6年度～平成8年度

## 要 約

電磁気的手法を用いた材料評価に関する基礎研究として、材料の表面きずを高精度に検出可能な交流漏洩磁束探傷試験法について検討を行った。

交流漏洩磁束探傷試験法においては、従来、センサ信号の振幅のみを用いてきずの評価を行ってきた。微小きずの検出力を向上させる上では、より多くの情報を利用することが有効であるとの考えから、信号の振幅と位相を検出し、漏洩磁束ベクトルとして信号を表示する方法を検討した。これによりきず指示がより明瞭となり、微小きずの評価に有用であることを明らかにした。交流磁化の適用においては、材料内部の表皮効果の現象により、磁界及び磁束がともに指数関数的に減少しており、その様子を定量的に知ることは困難であった。これに対し交流磁化における材料の磁化状態を測定する手順を明らかにし、材料の比透磁率、磁束密度及び浸透深さを測定して示した。また、きずの磁化周波数依存性の検討においては、きず寸法によってそれぞれ適正磁化周波数があり、小さいきずほど高い磁化周波数が適切であることが分かった。きず寸法に対するそれぞれの適正磁化周波数を明らかにした。

## 1 緒言

材料の強度は表面きずによって著しく減少する。したがって表面きずを高精度に検出することは、材料の安全性を確保する上で重要となる。近年、構造物の大型化、材料の高強度化が進み、きずを高精度に検出する要望は益々大きくなっており、特に表面きずの高精度な検出法の開発が望まれている。本研究においては、電磁気的手法における高精度な表面きずの検出及び定量的評価法確立のための基礎的な研究を行った。

本研究では、電磁気的手法として交流漏洩磁束探傷試験法について採り上げた。これまでの漏洩磁束探傷試験においては、センサ出力の振幅からきずの評価、判定を行っていたが、信号の振幅と位相を検出して、きず信号をベクトル表示することにより、きずの高精度評価が可能であることを明らかにした。材料の交流磁化による測定においては、得られたきず信号を考察する上で材料の磁化状態を明らかにすることが重要となる。しかし、これまでに適切な測定手段が見当たらないことから検討を行い、交流磁化状態測定法の手順を導出し、種々の磁化周波数における磁束密度、透磁率、浸透深さ等を明らかにした。また、交流磁化におけるきずの磁化周波数依存性について検討し、きず検出に対し適正磁化周波数があることを明らかにした。

## 2 交流漏洩磁束探傷における磁化周波数と漏洩磁束ベクトルの関係について

### 2. 1 はじめに

鋼材の表面探傷に適用される漏洩磁束探傷試験法は、交流磁化によるものが多い。これは表皮効果によって、表面に集中した磁束が鋼材の表面きずに対して効率よく作用し、微小きずが高感度に検出できるためである<sup>1)</sup>。

漏洩磁束探傷におけるきずの検出においては、通常センサ出力の振幅のみが利用されるが、振幅のみでは微小きずによる信号の判別が困難な場合がある。きずの検出力の向上を図る上で、交流における二つの情報、すなわち振幅と位相で表される漏洩磁束ベクトルにより探傷信号を表示することを試み、漏洩磁束ベクトルと磁化周波数との基礎的な関係について検討を行った。

### 2. 2 試験体及び測定法

試験体は、短冊状(220L×50W×10Tmm)に加工したSM50A 鋼(溶接構造用鋼)を用いた。放電加工による人工きずは、試験体長さ方向のほぼ中央で、幅方向全長にわたる溝状のものを加工した。人工きず寸法は深さ0.21～1.8 mm の範囲で、幅0.29mm 及び長さ50mm である。

図1は測定装置のブロック図を示す。馬蹄形の磁化器は磁極断面が10×20mmで、100ターンの巻き線を施したものをを用いた。磁化器の磁極内側の端面間距離は40mmである。磁化周波数は0.07～10kHzの範囲で、電流値は1A一定とした。

漏洩磁束測定用のセンサには、断面0.9×15mmの樹脂板

\* 現在：フロンティア構造材料研究センター，  
構造化ステーション

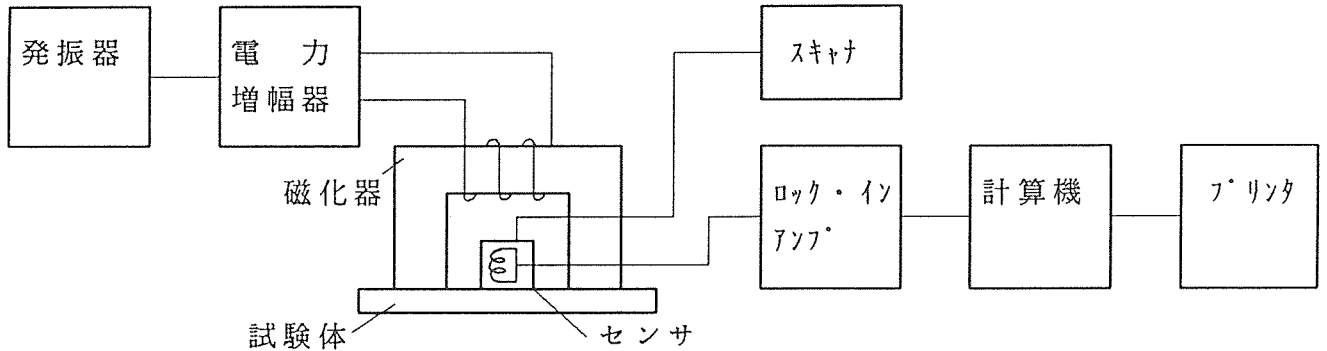


図1 測定ブロックダイアグラム

に $\phi 0.07\text{mm}$ のワイヤを140ターン巻き線したコイルを用いた。

センサの出力はロックインアンプに入力し、漏洩磁束の振幅と位相を測定した。

測定に際しては、きずを磁極間のほぼ中央に置き、磁化器の磁極がきず長さに対して直交するように試験片の長手方向に配置した。センサはリフトオフを $0.7\text{mm}$ 一定にして、磁極間においてきず長さに直交する方向に $20\text{mm}$ 走査させた。漏洩磁束の測定成分は法線成分とした。法線成分によるセンサ出力は各磁化周波数ごとの表面磁界（接線成分）で規準化して整理した。

材料表面の磁界と磁束の位相は、それぞれ表面コイル（ $5\text{L} \times 5\text{W} \times 1\text{Tmm}$ 、250ターン）及び磁束測定用試験片の中央に加工した2個の貫通穴に巻いたコイル（5ターン）によって測定した。

## 2. 3 測定結果及び考察

### 2. 3. 1 磁界と磁束の位相

図2は、磁気回路（図8参照）における磁化電流の位相 $e$ 、磁界による電圧 $e_h$ 及び磁束による電圧 $e_l$ に対する各位相の関係を示す。

磁化電流とそれによって発生する磁束の位相が同相とすると、磁界によってコイルに生じる電圧 $e_h$ は磁化電流の位相よりも $\pi/2$ だけ進相となる<sup>2)</sup>。これはコイル電圧が、コイル断面を通過する磁束の時間微分で表されることによる。コイルによって誘導される電圧は、周波数が高くなるに従って位相遅れが大となる。これはコイルのインピーダンスのインダクタンス成分が周波数とともに増加するためと思われる<sup>3)</sup>。

試験体内では、磁束変化に伴う電磁誘導作用によって渦電流が誘起され、試験体の内部に入るに従って磁束は減少し、位相の遅れが大きくなる。この傾向は磁化周波数が高くなるに従って著しくなり、磁束変化によってコイルに誘導される電圧 $e_l$ の位相も同様に遅れる。作用する磁界に対して試験体内部の磁束は、常に遅れ位相である。

ここではきずから空間に漏洩する磁束をコイルで検知しているため、漏洩磁束の振幅と位相は磁界 $e_h$ をバックグラ

磁化電圧（基準）

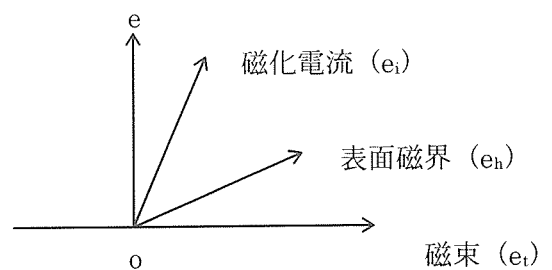


図2 磁界と磁束の位相

ンドとして変化することになる。

### 2. 3. 2 漏洩磁束ベクトル軌跡

図3は、きず深さ $d=0.35\text{mm}$ 、磁化周波数 $f=1\text{kHz}$ におけるセンサの移動距離に対する振幅(a)及び位相角(b)の変化、そしてこれらの振幅と位相角から示されるベクトル軌跡の変化(c)を表したものである。図3(a)の振幅変化より明らかなように、センサの出力振幅のみの表示ではきず位置が明瞭に示されない。しかし図3(b)のセンサ出力の位相はきず位置で大きく変化しており、きず位置の確認が可能である。振幅と位相の変化による図3(c)のベクトル軌跡ではきずの位置で軌跡が大きく変化し、きずの存在が明瞭となる。また、このようにきずによって変化した軌跡の長さがきずの部分の漏洩磁束変化に対応している。

ここでは図4に示すように、きずによって変化したベクトル軌跡のピーク点をベクトル $P_1$ 、 $P_2$ としてそれぞれ表し、漏洩磁束の大きさは $P_1$ 、 $P_2$ 間のベクトル長さ $V_{cc}$ で表すことにする。

図5は、きず深さと磁化周波数による漏洩磁束ベクトル軌跡の変化を表す。図5(a)は磁化周波数 $f=1\text{kHz}$ 一定で、きず深さ $d=0.21\sim 1.8\text{mm}$ の場合における軌跡の変化を表す。ベクトル軌跡の長さ $V_{cc}$ はきず深さに比例して大きくなることが示される。図5(b)はきず深さ $d=0.35\text{mm}$ 一定とし、磁化周波数 $f$ を $0.1\sim 10\text{kHz}$ まで変化した場合の軌跡を表す。磁化周波数が高くなるとともに $V_{cc}$ が大きくなり、同時にベクトル軌跡は時計回りに回転することが示さ

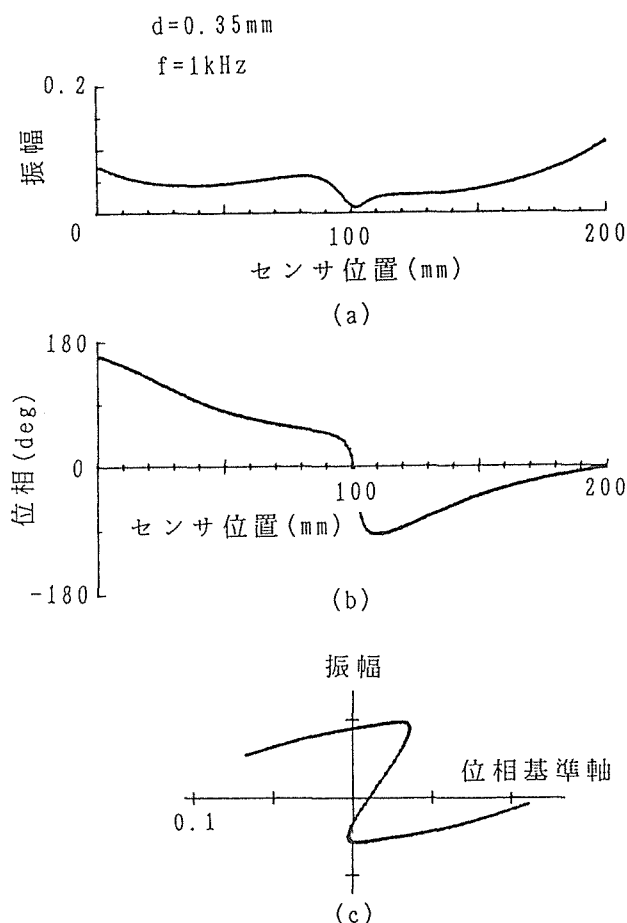


図3 漏洩磁束の振幅(a), 位相角(b), 及びベクトル軌跡(c)

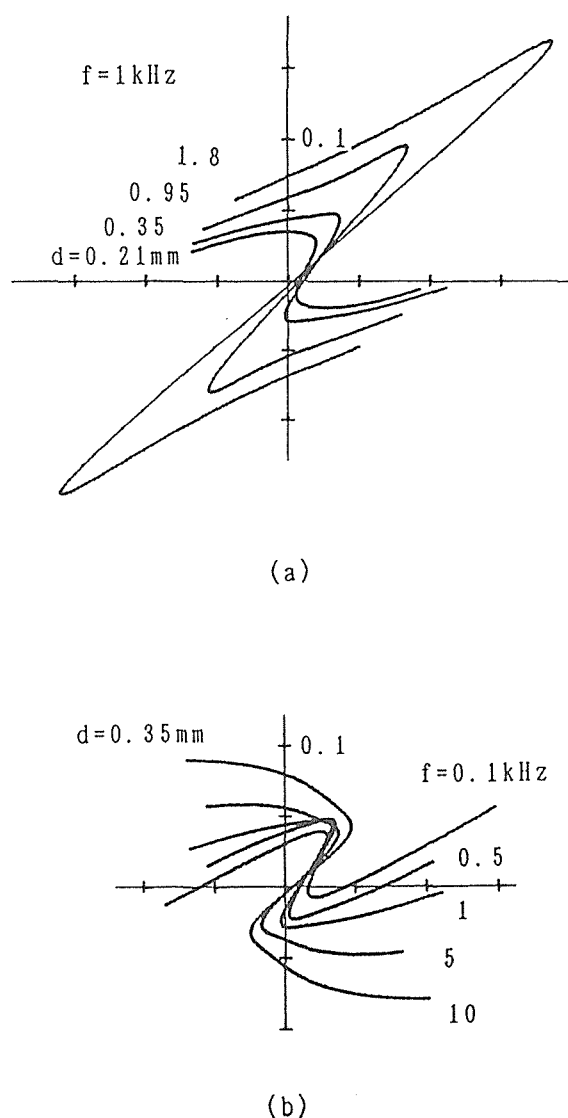


図5 漏洩磁束ベクトル軌跡の変化  
(a) きず深さ変化 ( $f=1\text{kHz}$ )  
(b) 磁化周波数変化 ( $d=0.35\text{mm}$ )

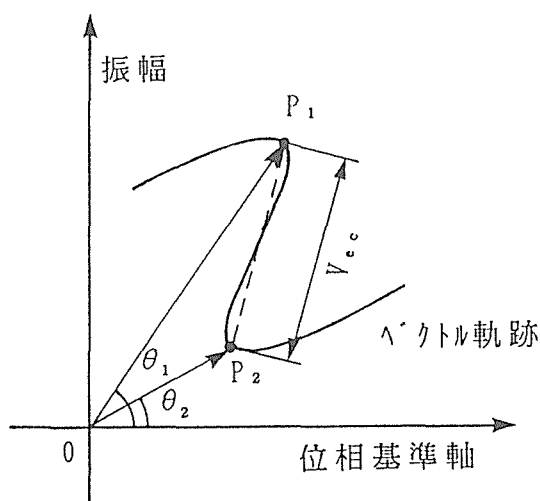
れる。

これらの信号の表示には、CRT によるモニタ表示とするのが適切である。これまでのレコーダ記録の信号振幅のみでは判別が困難な信号も、漏洩磁束ベクトルとして表示することによりきず信号が明瞭となる。しかしレコーダによる時間波形の記録からでも、振幅と位相の2チャンネルの記録を取れば、位相が大きく変化する位置からきず信号の判別が可能である。

### 2. 3. 3 ベクトル軌跡ときず深さの関係

図6は、きず深さと漏洩磁束ベクトル軌跡の長さとの関係を示す。各磁化周波数によるベクトル軌跡の長さは、きず深さとともに大きくなる様子が示され、この範囲ではきず深さにほぼ比例するといえる。

図7は、きず深さ  $d$  と浸透深さ  $\delta$  の比 ( $d/\delta$ ) に対する



$P_1, P_2$  : 漏洩磁束ベクトル軌跡のピーク点  
 $\theta_1, \theta_2$  : 漏洩磁束ベクトル  $P_1, P_2$  の位相  
 $V_{cc}$  :  $P_1-P_2$  間の長さ

図4 漏洩磁束ベクトル軌跡とベクトル軌跡の長さ  $V_{cc}$

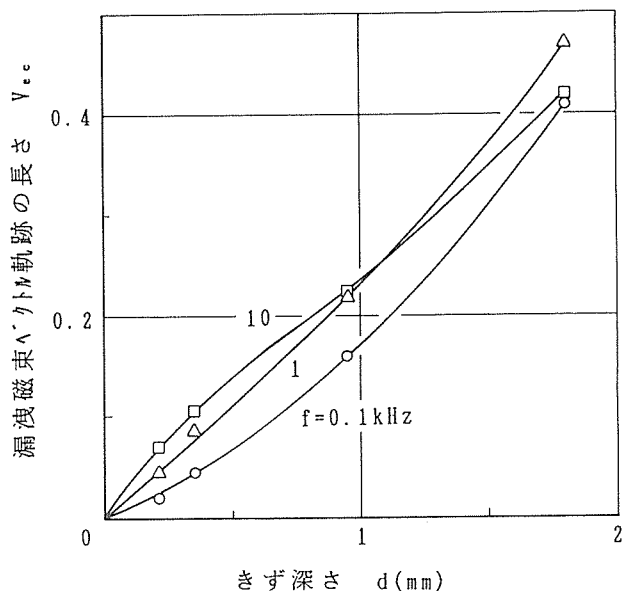


図6 きず深さと漏洩磁束ベクトル軌跡の長さ

ベクトル軌跡の長さ  $V_e$  の関係を表す。きずの大きさにより磁化周波数、すなわち浸透深さの影響が明らかに異なることが示される。浸透深さ  $\delta$  は、 $\delta = 1 / \sqrt{\pi f \mu \sigma}$  で表され<sup>4)</sup>、磁化周波数の平方根に反比例する。ここで、 $f$ : 磁化周波数、 $\mu$ : 透磁率、 $\sigma$ : 導電率である。したがって、浸透深さは周波数が高くなるに伴って小さくなる。例えば、ここで適用した磁化周波数は0.07~10kHzの範囲で、 $d=0.21\text{mm}$ では磁化周波数が高いほど、すなわち  $d/\delta$  が大であるほど  $V_e$  が大きくなり、小さいきずに対しては浸透深さが浅くなる高い磁化周波数の適用が効果的であることが示される。また、 $d=1.8\text{mm}$  のような大きいきずにおいては、小さいきずのように磁化周波数による  $V_e$  に大きな差が示されていないが、 $d=0.21\text{mm}$  に比較して  $d/\delta$  が小さくなる低周波数側にピークが示される。

## 2. 4 小括

漏洩磁束探傷試験法における微小きずの検出力の向上を図る上で、信号の振幅と位相を検出し、漏洩磁束ベクトルに変換してきずを表示する方法を検討して提案した。本手法は、これまでの信号振幅のみの表示に比較して、きず信号がより明瞭となり、微小きず検出に有効であることを示した。また、種々のきず検出においては磁化周波数依存性があり、微小きず検出に対しては高い磁化周波数が適切であることが分かった。

ここで提案したきず信号のベクトル表示は、CRT上でモニタ的に行うのが適切であるが、2チャンネルのレコーダを用いて信号の振幅と位相を記録紙上に表示しても、きず判別が可能である。

きず深さによってベクトル長さがピークを示す磁化周波数の存在が見受けられたが、ここでは磁化周波数が高い方で10kHzまでしか適用できなかったため、微小きずに対し

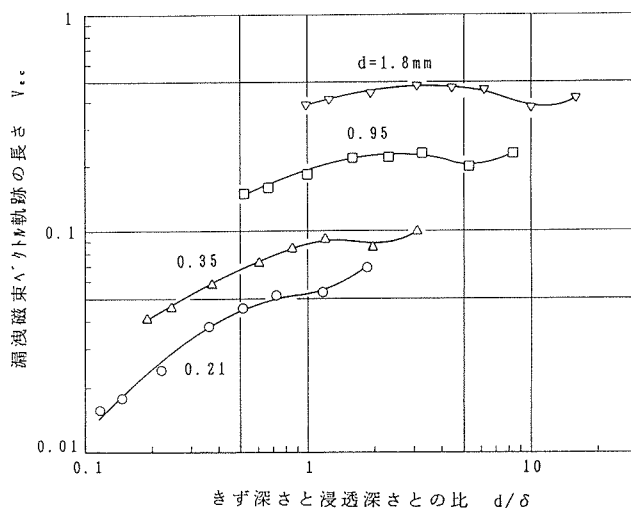


図7 きず深さと浸透深さとの比に対する漏洩磁束ベクトル軌跡の長さ

てはベクトル長さがピークを示す磁化周波数を明瞭に示すことができなかった。今後は、各きず寸法と適正な磁化周波数との関係を定量的に明らかにする必要がある。

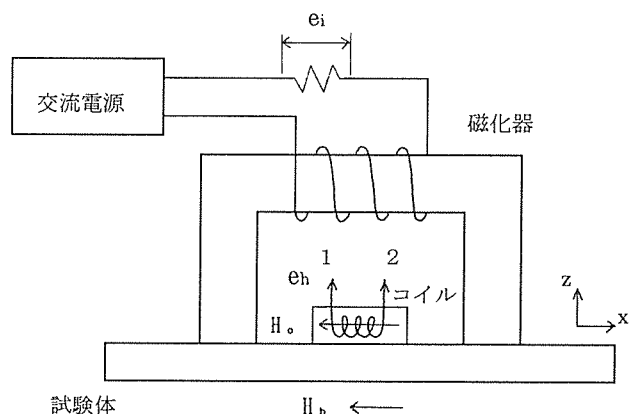
## 3 交流磁化における材料の磁化状態の測定

### 3. 1 はじめに

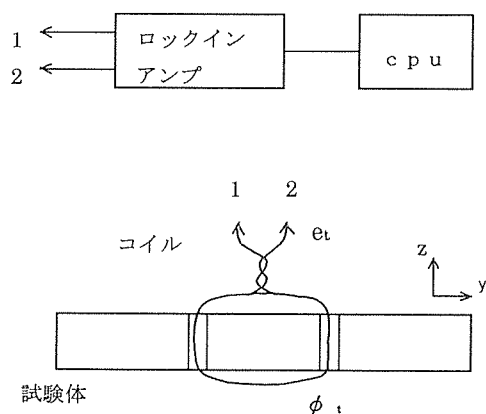
電磁気的手法による非破壊試験では、材料表面きずの検出精度を向上させるため、表皮効果の現象を示す交流が適用されることが多い。特にきずからの漏洩磁束を利用する漏洩磁束探傷試験及び磁粉探傷試験においては、作用させた磁界と材料の磁化状態の関係をj知ることが試験結果の解析を行う上で重要となる。強磁性体においては、交流磁化における透磁率が問題になるが、これまでの簡便な手法としては、作用させた磁界と直流による磁気特性曲線からおよその見当をつけていた。しかし交流による変動磁界の作用の影響を考慮すると、交流現象において直流による磁気特性曲線を適用することは適切ではない。これまでに松田ら<sup>5)</sup>は平板に貫通穴及びこれに繋がる横穴を加工し、これに巻いたコイルによって作られる断面の磁束を測定して浸透深さ及び磁束密度等の測定を行っている。また前田<sup>6)</sup>は磁束の浸透深さについて、透磁率と周波数の影響を採り上げて検討している。本研究においては、試験体の表面、裏面の磁界及び磁束の測定を行い、これらの値を用いた磁化状態測定法の手順を示し、交流磁化における試験体の比透磁率、表面磁束密度及び浸透深さを明らかにした。

### 3. 2 測定方法

磁化器と試験体の関係及び磁束測定断面を図8(a)、(b)にそれぞれ示す。図8(a)に示すように材料の磁化には、極間形磁化器を用いた。磁化器のコア断面は20×15mm、磁極中心間距離は50mm(内側距離40mm)、そしてコイル巻き数は100ターンである。図8(b)は試験体の磁束測定断



(a) 表面磁界の測定



(b) 磁束の測定

図8 表面磁界と磁束の測定方法

面（ $9 \times 10\text{mm}$ ）とコイルの関係を示す。試験体中央に $10\text{mm}$  間隔で二個の貫通穴（ $\phi 1\text{mm}$ ）を開け、そこに5ターンのコイルを巻いて磁束を測定した。

磁化電源は発振器と電力増幅器で構成し、磁化周波数は $0.07 \sim 50\text{kHz}$ の範囲とした。これらの周波数範囲における適用磁界は、 $0.07\text{kHz}$ で $500 \sim 7000\text{A/m}$ 、 $50\text{kHz}$ で $50 \sim 800\text{A/m}$ である。

試験体にはSM50A 銅（溶接構造用銅）で、 $500\text{w} \times 500\text{l} \times 10\text{tmm}$ の平板試験片を用いた。本試験体における抵抗率 $\rho$ の測定値は $23.8 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ であった。

### 3. 3 磁化状態測定法の検討

本測定法においては、次の仮定と条件を適用した。

仮定：(1) 磁界測定コイルによる表面磁界 $H_0$ は、試験体表面近傍において等しい。

(2) 磁極間中央の狭い範囲（磁界測定領域）において、試験面に平行な磁極方向の磁界は試験体幅方向に一樣である。

(3) 適用された磁化周波数における試験体の比透磁率は、試験体内で一樣とする。

条件：(1) 磁界及び磁束測定波形のひずみは考慮しない。

(2) 測定コイルの電圧は実効値とし、ピーク値に変換する。

上記の仮定と条件を導入し、ここでは試験体の表面磁界 $H_0$ 、裏面磁界 $H_b$ 及び試験体の磁束 $\phi_t$ （図8参照）を測定して浸透深さ $\delta$ 、比透磁率 $\mu_r$ 、試験体表面の磁束密度 $B_0$ を求める方法について検討した。

以下に図9に基づいて磁化状態測定のための手順及びそこに導入される演算式について述べる。

#### 3. 3. 1 磁化状態測定の手順と演算式

図9は磁化状態の測定手順を流れ図で示したものである。一番上に並列に並んだ二つの大きなブロックは、左側は表面磁界 $H_0$ の測定により磁束 $\phi_{01}$ の式(1)が導かれ、右側のブロックは試験体に貫通穴を開けて、そこに巻いたコイルによって測定される磁束 $\phi_{02}$ の式(2)が導かれることを示す。式(1)においては、試験体がある磁化周波数で磁化されているときの透磁率 $\mu$ が試験体内で一樣と近似し、浸透深さを考慮した積分を行っている。また右側のブロックにおける磁束の測定では、試験体の表面と裏面の磁界による磁束を同時に測定していることから、裏面の磁束の影響を除去する必要がある。これに対し式(2)においては、測定される磁束 $\phi_t$ に対し表面磁界と裏面磁界の値による比例配分を行うことにより $\phi_{02}$ を求めている。しかし試験体が大きく、裏面の磁界が無視できる場合、式(2)における磁界の項は1となり、比例配分の作用はなくなる。

試験体のある磁化状態における磁界と磁束が同時に測定され、磁界測定コイルによって測定される表面磁界の値から推測される磁束 $\phi_{01}$ （図9における式(1)）と磁束測定コイルによって測定される磁束 $\phi_{02}$ （図9における式(2)）は等しいはずである。このことより式(1)と式(2)が等しいものと置くと、式(3)が導かれる。式(3)においては浸透深さ $\delta$ が明らかになっていないため、この段階で比透磁率 $\mu_r$ を求めることはまだできない。これに対し浸透深さを表す式 $\delta = 1/\sqrt{\pi f \mu \sigma}$ を変形した式(4)と前述の式(3)を等しいと置くことにより式(5)が導かれる。

式(5)における未知数の $\delta$ は、繰り返し演算によって最適値を求めることができる。ここで繰り返し演算を行う場合、 $\delta$ の初期値 $\delta_i$ は式(5)の下に示す $k$ を代入して計算が可能である。式(5)より $\delta$ が得られれば、その値を式(4)に代入して比透磁率 $\mu_r$ が得られる。

試験体の表面磁束密度 $B_0$ は、測定による表面磁界 $H_0$ 及び式(4)より得られる比透磁率 $\mu_r$ から、 $B_0 = \mu H_0 = \mu_0 \mu_r H_0$ として求めるか、あるいは式(1)を変形して求めることが



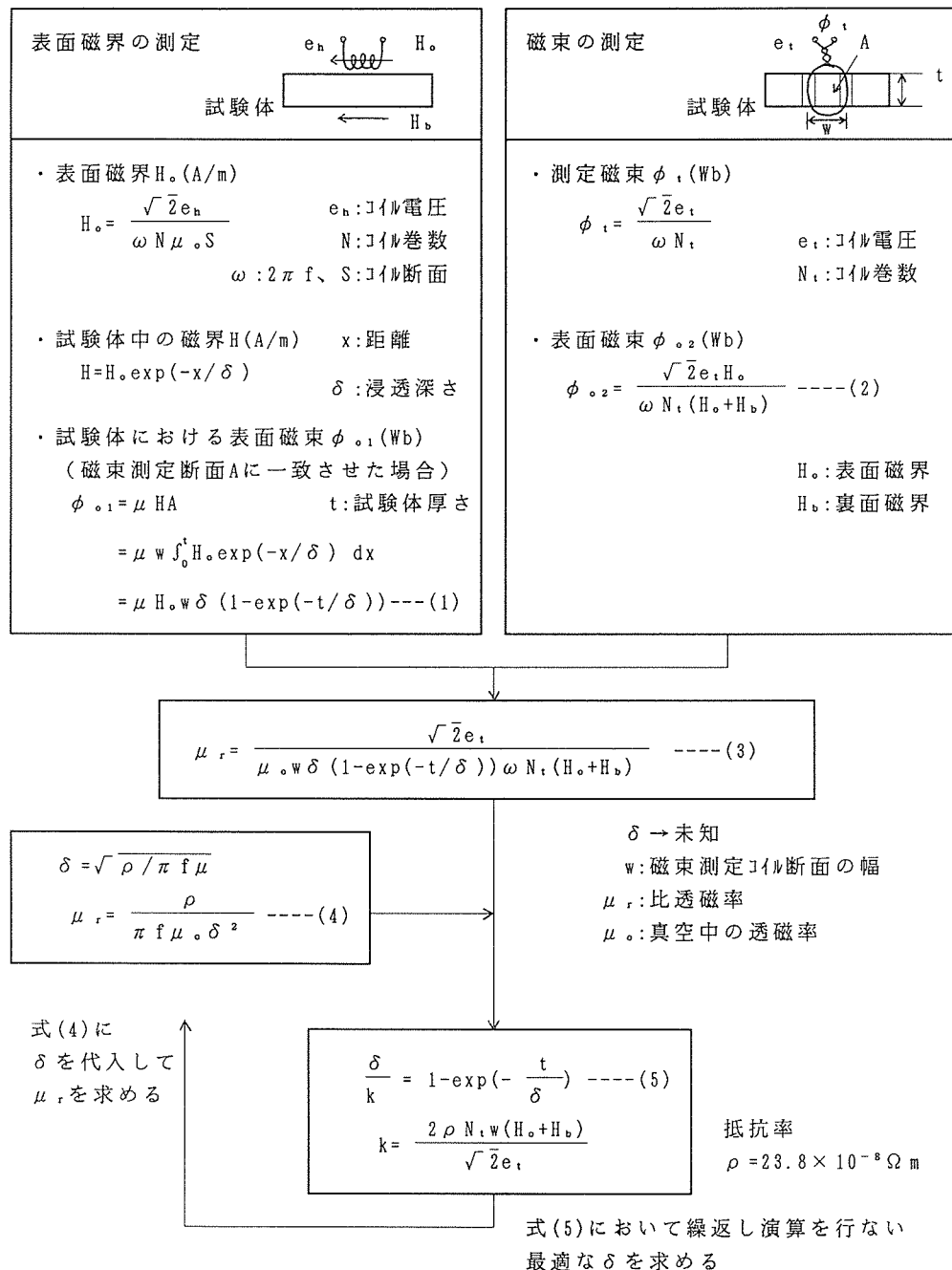


図9 磁化状態の測定手順

できる。

### 3. 4 測定結果及び考察

図10～12は、磁化周波数に対する浸透深さ、表面磁束密度及び比透磁率との各関係であり、磁界  $H_0$  をパラメータとしている。

図10は磁化周波数  $f$  と浸透深さ  $\delta$  の関係であり、いずれの磁界においても、磁化周波数が高くなるとともに浸透深さは減少している。 $\delta$  が最も小さいのは  $H_0=1000$  及び  $1500 \text{ A/m}$  の範囲であり、それより  $H_0$  が大きくても小さくても  $\delta$  は大きいことが示される。これは比透磁率の変化が

影響しているものと思われる。

図11は磁化周波数  $f$  と表面磁束密度  $B_0$  の関係を示す。磁化周波数が高くなるとともに表面磁束密度の減少が見られる。また、 $B_0$  は磁界が大きくなるとともに一定値になる傾向を示す。

図12は磁化周波数  $f$  と比透磁率  $\mu_r$  の関係を示す。磁化周波数が高くなるとともに比透磁率は減少の傾向を示し、磁界が大きくなるとともに  $\mu_r$  は一定になる傾向も見受けられる。磁界が大きい場合、高い周波数での測定点が得られていないが、 $\mu_r$  が一定となる現象は、測定の範囲内に

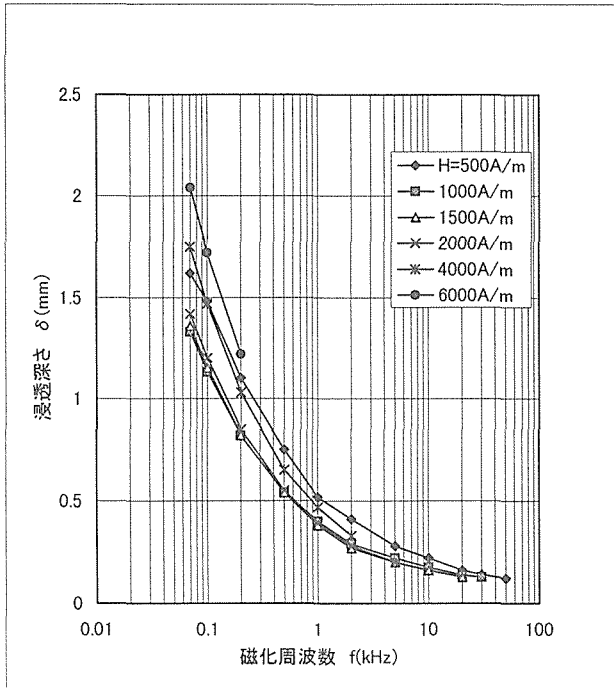


図10 磁化周波数に対する浸透深さ

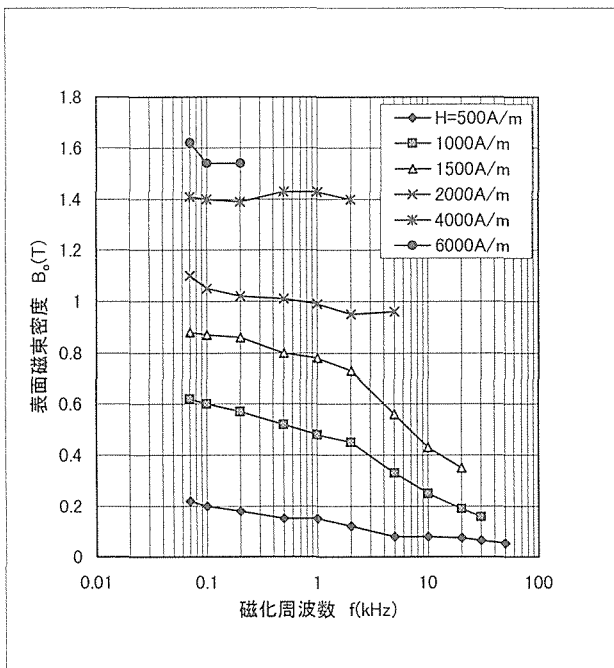


図11 磁化周波数に対する表面磁束密度

において磁束密度がほぼ一定となっていることに起因する。

### 3. 5 小括

交流磁化における試験体の磁化状態測定法について検討した。表面及び裏面磁界と磁束の測定値から試験体の磁化状態を測定する方法について示し、その測定結果を明らかにした。

交流における材料の磁化状態は、材料内部において一様

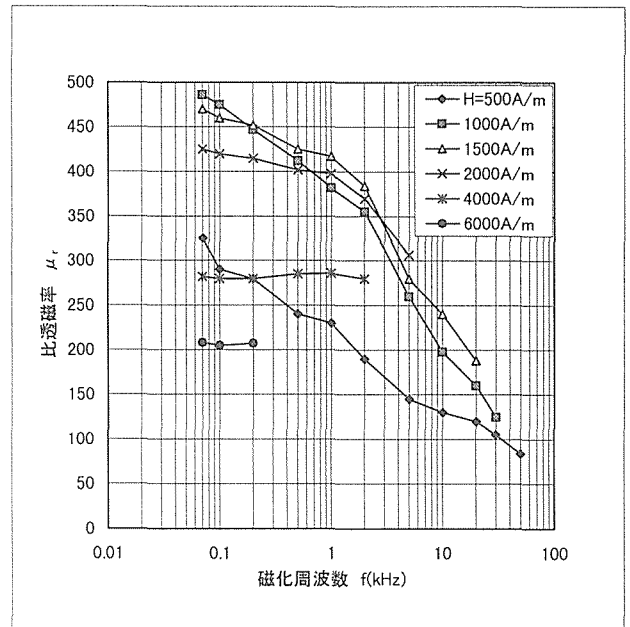


図12 磁化周波数に対する比透磁率

でなく、材料表面の値を最大として指数関数的な変化をしている。この指数関数的な変化は、周波数、透磁率、導電率によって決まってくる。ここで測定が困難なのは透磁率であり、透磁率は磁界の関数であるから材料内部で磁界が指数関数的に変化しているとすれば、透磁率も材料内部で一様になっていない。ここでは適用した磁化周波数において、透磁率は一様であると近似しているが、今後解決すべき問題であろう。また本測定法において小さな試験体を用いる場合、磁界が裏面に回り込むことから、裏面の磁界による磁束の影響を除去する必要がある。このとき磁化器が作用する側の磁束を求める際に、試験体表面と裏面の磁界から求める方法として、それぞれの磁界の大きさによる比例配分をによる方法を採用した。これは表面と裏面の磁界の大きさが比較的近い場合にはそれほど大きな誤差とはならないが、その他の場合には誤差が大きくなる可能性がある。本測定においては、試験体がかかなり大きかったので裏面の磁界は無視できるほど小さくなり、裏面の影響はほとんどなかったものと考えている。

## 4 交流漏洩磁束探傷試験法における漏洩磁束の磁化周波数依存性

### 4. 1 はじめに

構造用材料の表面きず検出法としては、一般に渦流、磁気（磁粉及び漏洩磁束探傷）、浸透探傷試験法等が広く用いられている。これらのうち、材料を磁化して表面の不連続部より漏洩する磁束（漏洩磁束）を磁気センサで検知する漏洩磁束探傷試験法は、きず深さが定量的に評価できる試験法とされ、試験結果の信頼性も比較的高い。試験体の磁化方法として直流法と交流法があり、交流法の適用では

材料中の磁束が表面に集中する表皮効果の現象を示し、表皮効果が表面きず検出に対し有効な働きをするといわれている。Pashagin ら<sup>7)</sup>は、きず寸法により漏洩磁束の磁化周波数依存性があることを述べているが、適切な磁化周波数が明らかにされていない。これまでに交流磁化状態と漏洩磁束及びきず検出力の関係について検討した例はなく、きず検出に適切な磁化周波数も明らかになっていない。

本研究においては、磁化周波数と試験体のきず形状（深さ及び幅）を変えて漏洩磁束を測定し、きずの磁化周波数依存性について検討した。また、漏洩磁束が最大振幅を示す磁化周波数と試験体の磁化状態との関連について検討を行った。

#### 4. 2 測定方法

測定は第1章で示した図1の測定ブロック図によって行い、用いたセンサ及びその走査方法も同一で行った。また試験体の材質（SM50A 鋼）及び形状（220L×50W×10Tmm）も同一のものをを用いた。試験体に加工した人工きず寸法は、深さ0.12～2.05mm、幅0.29～1.64mm、長さ50mmの範囲である。

試験に適用した磁化周波数は0.07～50kHzの範囲とし、このときの電流値は1A一定とした。

漏洩磁束はピーク・ピーク振幅値を測定した。このときの試験面に近い方の、コイル端部までのリフトオフは0.65mmであった。漏洩磁束の測定成分は法線成分とし、各磁化周波数において作用させた表面磁界（接線成分）で規準化して整理した。

#### 4. 3 測定結果

##### 4. 3. 1 試験体の磁化状態

交流における材料の磁化状態の測定は、本研究を遂行するに当たって開発した前章の交流磁化状態測定法による<sup>8)</sup>。

図13は磁化周波数  $f$  に対する磁界  $H_0$ 、比透磁率  $\mu_r$ 、表面磁束密度  $B_0$ （表皮効果の現象を考慮した場合の試験体表面における磁束密度）、浸透深さ  $\delta$  との関係を示す。

磁化電流値を1A一定に調整して磁化しているが、高周波数において磁界の減少が著しい。これは試験体中に生じた渦電流による減磁の作用が影響しているものと考えられる<sup>9)</sup>。この作用は、漏洩磁束に直接影響するのではなく、先ず材料中の磁束に作用し、それによる磁束の変化が漏洩磁束の発生の方に影響を及ぼすものと考えられる。したがって材料中の渦電流の影響は、測定される磁界及び磁束密度の中に包含されているものとして取り扱い、ここでは考慮しないこととする。

磁界は  $f = 1$  kHz あたりまではほぼ一定（約2500A/m）であるが、2 kHz あたりから減少し始め、50kHz では約700 A/m となっている。

比透磁率と表面磁束密度の変化も磁界とほぼ同様な変化を示している。 $f = 0.07 \sim 1$  kHz の範囲で、 $\mu_r$  は約390～370、 $B_0$  は1.2～1.1T であり、 $f = 2$  kHz から減少し始め、 $f$

$= 50$  kHz においてはそれぞれ  $\mu_r = 90$ 、 $B_0 = 0.1$  T である。

また浸透深さ  $\delta$  は、 $\delta = 1 / \sqrt{\pi f \mu \sigma}$  で表せる。ここで、 $f$ ：磁化周波数（Hz）、 $\mu$ ：材料の透磁率（H/m）、 $\sigma$ ：材料の導電率（S/m）である。浸透深さ  $\delta$  は磁化周波数が高くなるとともに減少し、 $f = 0.07$  kHz で1.5mm、50kHz で0.115 mm を示している。 $f = 1$  kHz のあたりまでの浸透深さは  $\mu_r$  がほぼ一定であったため、その減少は  $f$  のみに起因するものであったが、 $f = 2$  kHz を超えて比透磁率が減少傾向を示す範囲では、比透磁率の影響が入ってくる。浸透深さは透磁率の平方根に反比例することから、この領域では比透磁率の減少が浸透深さの減少を抑える働きをし、曲線の勾配が緩やかとなっている。

##### 4. 3. 2 漏洩磁束の周波数特性

図14は磁化周波数と漏洩磁束の関係について示す（以後、漏洩磁束を表面磁界で規準化した規準化漏洩磁束をここでは単に漏洩磁束と呼ぶことにする）。図はきず幅を一定として、深さをパラメータとする漏洩磁束の変化曲線を示す。深さ一定の各曲線はある特定の周波数においてピークを示し、きず深さ毎にピーク位置が異なることが示される。これらの各ピーク位置を示す周波数は、それぞれのきず検出において最大のセンサ出力を示すということができ、これを適正磁化周波数と呼ぶことにする。きず幅が0.4、0.8、1.6 mm の各場合についても同様の図が得られている。

図14における各曲線のピーク点から得られる適正磁化周波数ときず深さとの関係を図15に示す。きず深さが浅い場合には高い周波数が、また、きずが深くなるに従って低い周波数が適切となることが示される<sup>10)</sup>。一方、きず幅と磁

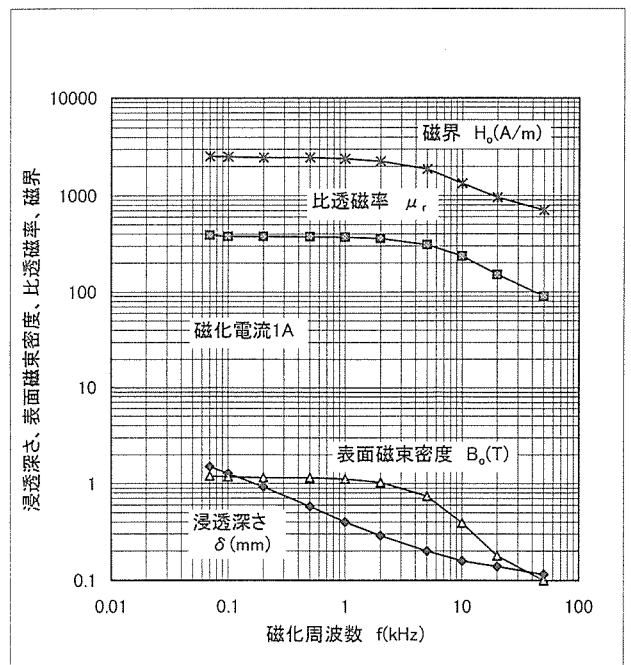


図13 磁化周波数に対する浸透深さ、表面磁束密度、比透磁率及び磁界

化周波数の関係では、きず幅が広くなるに従って適正磁化周波数はより高くなる傾向にあることが示される。この傾向は、きずが深くなる程著しいことを示す。

#### 4. 4 適正磁化周波数における試験体の磁化状態と漏洩磁束との関係についての考察

適正磁化周波数のとき、材料がどのような磁化状態にあ

り、そのときの磁束密度、透磁率、浸透深さがきず寸法とどのような関係になっているかを以下に考察する。

##### 4. 4. 1 表面磁束密度ときず寸法との関係

図16は適正磁化周波数におけるきず深さと表面磁束密度の関係について示す。漏洩磁束に対する一般的な考えは、材料の磁束密度が大きい方がきずからの磁束の漏洩量が多いとされている。図において、適正磁化周波数における材料の表面磁束密度は、浅いきずで小さく、深いきずで大きい、つまり表面磁束密度はきずの大小に比例している。この場合の漏洩磁束量ときず深さが比例的な関係にあるという結果も得られており、きず寸法に応じた表面磁束密度の大きさは、この比例的な関係を作り出す一要因でもあったと考えられる。

##### 4. 4. 2 比透磁率ときず寸法との関係

図17におけるきず深さと比透磁率の関係では、浅いきずにおいて小さな比透磁率が、また深いきずにおいては大きな比透磁率が適切となることを示す。交流磁化における磁気ヒステリシス曲線は、磁化周波数が高くなるに従って磁界H軸側に傾くため、結果として透磁率 $\mu$  ( $=B/H$ ) が磁化周波数の増加とともに小さくなる。透磁率の低下は磁気抵抗の増加となるため試験体内部を磁束が通り難くなり、試験体内の磁束が表面に押し出されることになる。したがって、浅いきずにおいては、低い透磁率であることが漏洩磁束発生に有利になるものと考えられる。

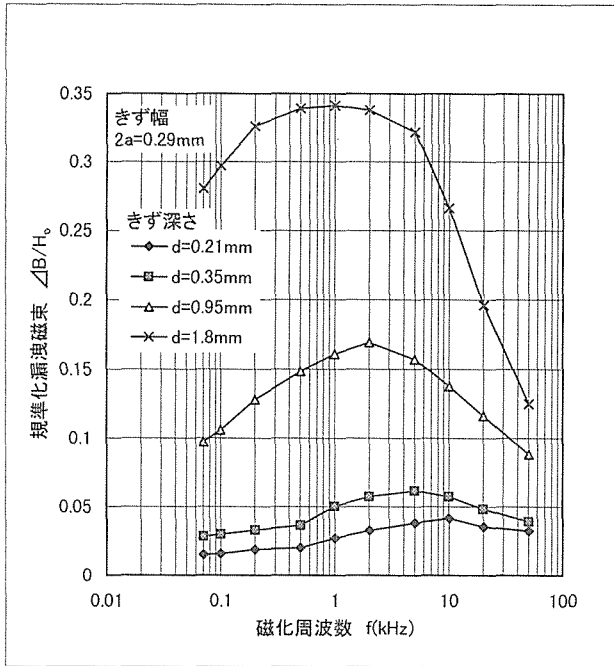


図14 磁化周波数と漏洩磁束

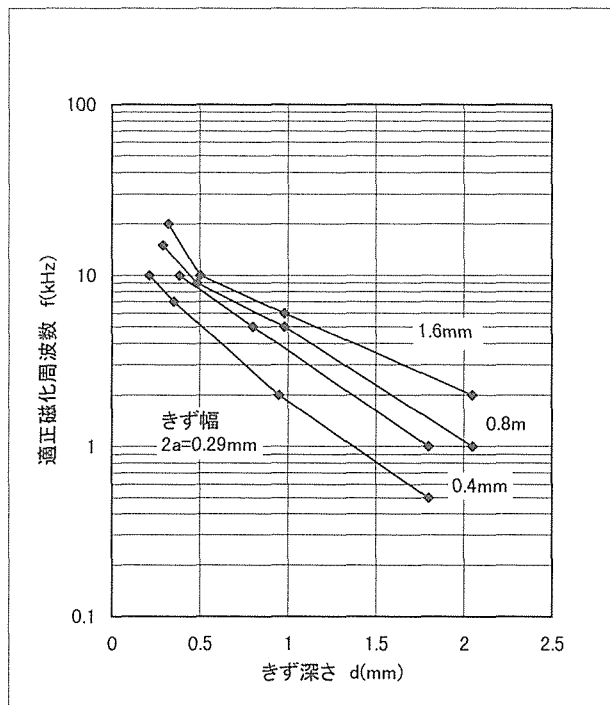


図15 きず深さと適正磁化周波数

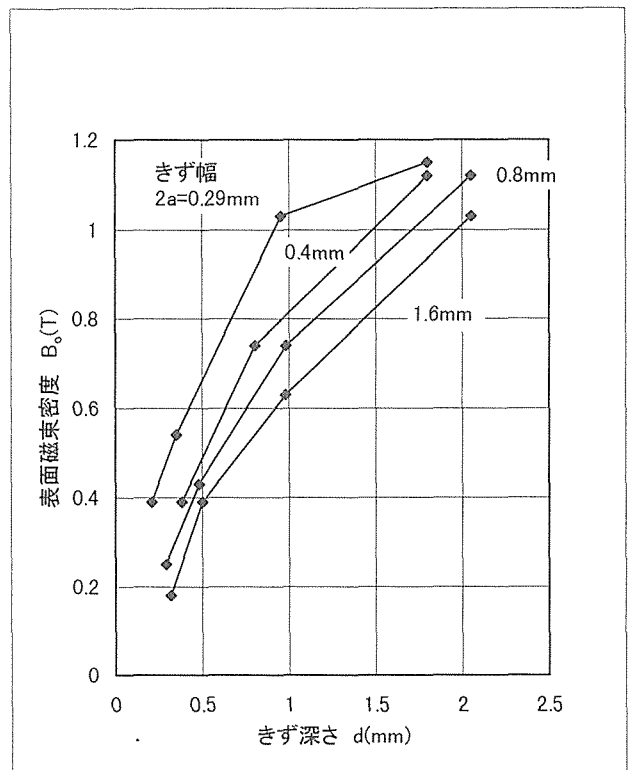


図16 適正磁化周波数におけるきず深さと表面磁束密度

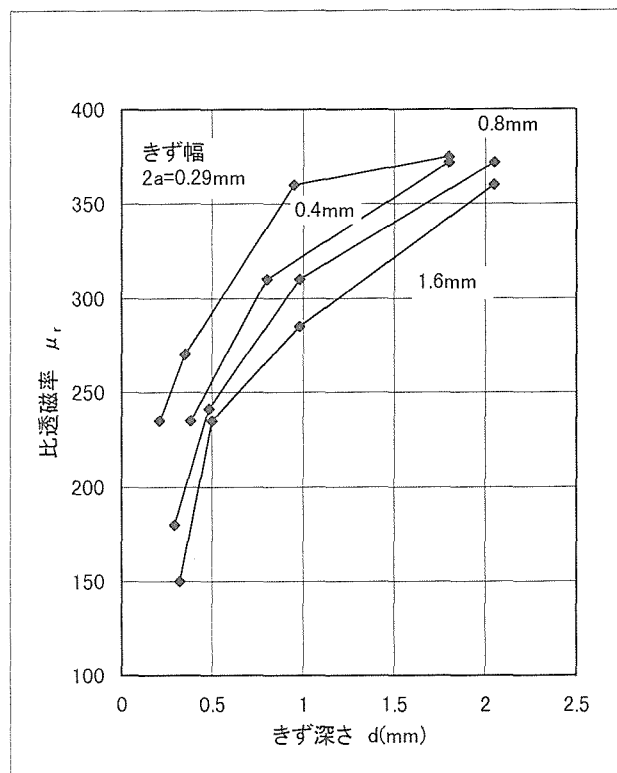


図17 適正磁化周波数におけるきず深さと比透磁率

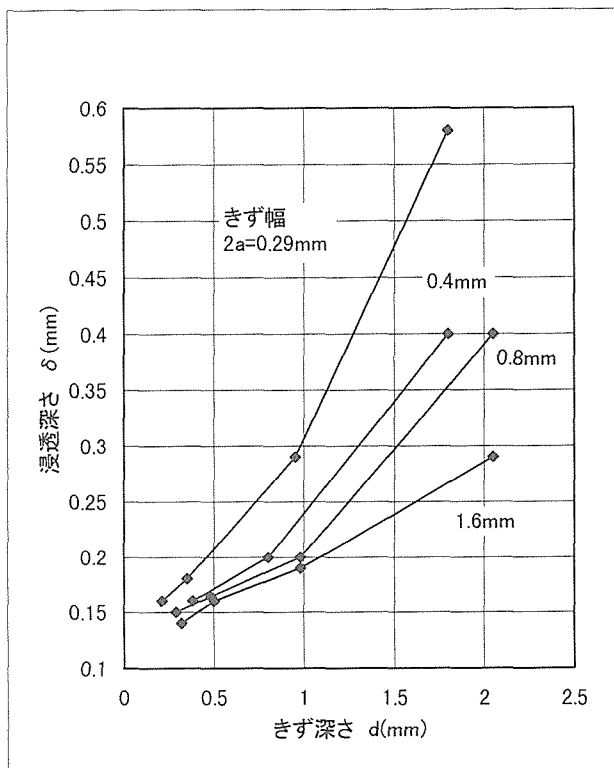


図18 適正磁化周波数におけるきず深さと浸透深さ

#### 4. 4. 3 浸透深さときず寸法との関係

図18はきず寸法と浸透深さの関係について示す。浅いきずにおいては浸透深さを小さくして磁束を表面に集中させ、深いきずにおいては比例的に浸透深さを大きくするのが漏洩磁束発生において適切であることが示される。しかし必要以上に浸透深さを小さくすることは、微小きず検出に対して余り効果がなく、きず深さに応じた適切な浸透深さが存在することがここでは示される。

この浸透深さは、きず深さに対してどのような割合になっているかを示すのが図19である。浅いきずにおいてはきず深さに対する浸透深さの割合は大きく、 $d=0.21\text{mm}$ においては76%である。しかしきずが深くなるに従ってその割合は小さくなり、深さ $d>1\text{mm}$ において20~30%程度となる。つまり深いきずと比較して浅いきずほど相対的に厚みのある磁束が作用していることになる。

#### 4. 5 小括

きず寸法による漏洩磁束の磁化周波数依存性について検討し、振幅がピークを示す適正磁化周波数を明らかにした。きず寸法と適正磁化周波数の関係はそれぞれ下記のようになることが分かった。

$d < 0.5\text{mm}$  の場合:  $f = 5 \sim 20\text{kHz}$

$d \doteq 1\text{mm}$  の場合:  $f = 2 \sim 5\text{kHz}$

$d > 2\text{mm}$  の場合:  $f = 2\text{kHz}$  以下

材料の磁化状態と適正磁化周波数との関係について検討を行い、浅いきずの適正磁化周波数においては、表面磁束密度、比透磁率及び浸透深さのいずれの値も、深いきずに

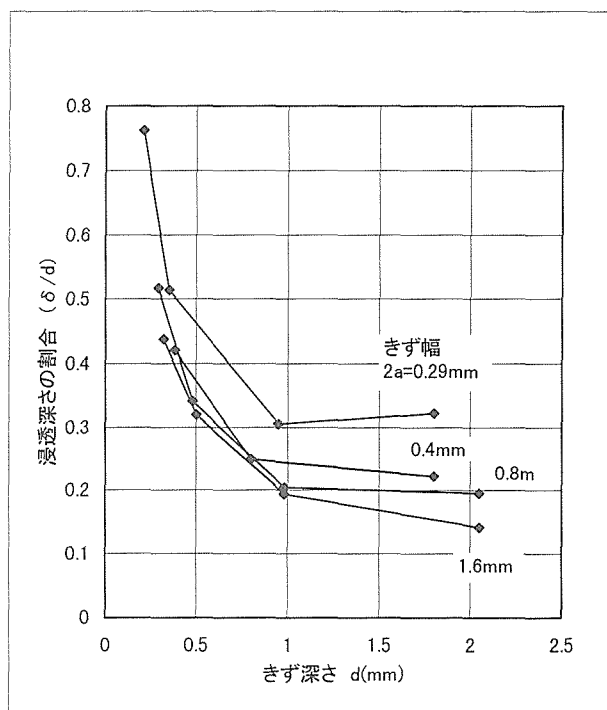


図19 適正磁化周波数におけるきず深さと浸透深さの割合

比較して小さいことが分かった。また、きず深さに対する浸透深さの割合は、浅いきずほど大きいことも明らかになった。今後は表面粗さとの関連について検討し、SN比を考慮した場合の適正磁化周波数についても明らかにする必要がある。

## 5 総括

電磁気的手法による材料評価に関する基礎的研究として、漏洩磁束探傷試験法による高精度な表面きず検出と定量的評価法確立のための基礎的な検討を行った。

きず信号を漏洩磁束ベクトルで表示することにより、きず指示がより明瞭となることを明らかにした。このベクトル信号をCRT表示することにより、きず判別がより容易となることを示した。交流磁化における材料の磁化状態測定手順を導出し、種々の磁化周波数における材料の磁束密度、透磁率、浸透深さ等を明らかにした。また、きずの磁化周波数依存性について検討を行い、きず寸法に応じた適正磁化周波数の存在を明らかにした。今後、磁化状態測定においては材質との関係、適正磁化周波数においては表面粗さとの関係について検討することが重要と考えられる。なお交流磁化におけるこれらの基礎的な検討を基にして、複数周波数磁化法の検討を今後進めたいと考えている。

## 参 考 文 献

- 1) A.I. Pashagin, V.E. Shcherbinin, G.G. Glinskikh and M.K. Balabanova, Ferroprobe Flaw Detection in Alternating Magnetic Fields with Sonic Frequency, Soviet Journal of NDT, 19(1983), 25.
- 2) 電気回路論, 電気学会, P17.
- 3) 渦流探傷試験Ⅱ, 日本非破壊検査協会, (1989), P22.
- 4) 新 非破壊検査便覧, 日本非破壊検査協会編, 日刊工業新聞社, P383.

- 5) 松田弘道: NDI 第3分科会資料, No.3739(1983).
- 6) 前田宣喜: NDI 第3分科会資料, No.3890(1988).
- 7) A.I. Pashagin and B.A. Filippov, Dependence of the Magnetic Field due to a Defect on the Frequency of the Magnetizing Field, Soviet Journal of NDT, 17(1981), 603.
- 8) 植竹一蔵, 交流磁化における材料の磁化状態の推定, 日本非破壊検査協会春季大会講演概要集(1997), P25.
- 9) A.I. Pashagin, V.E. Shcherbinin and N.P. Benklevskaya, Investigation of the Effect of Eddy Current on the Detectability of Surface Flaws in Magnetic Flaw Detection, 24(1988), 223.
- 10) 植竹一蔵, 山脇 寿, 交流漏洩磁束探傷における磁化周波数と漏洩磁束ベクトルの関係について, 日本非破壊検査協会春季大会講演概要集(1996), P83.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 交流漏洩磁束探傷における磁化周波数と漏洩磁束ベクトルの関係について, 植竹一蔵, 山脇 寿, 平成8年度日本非破壊検査協会春季大会 (1996.3).
- 2) 交流磁化における材料の磁化状態の推定, 植竹一蔵, 平成9年度日本非破壊検査協会春季大会 (1997.5).
- 3) 交流漏洩磁束探傷試験における漏洩磁束の磁化周波数依存性, 植竹一蔵, 山脇 寿, 平成9年度日本非破壊検査協会秋季大会 (1997.11).

(誌上)

- 1) Magnetic Flux Leakage by Adjacent Parallel Surface Slots, I. Uetake and T. Saito, NDT & E International, 30(1997), 371.

## 特 許

- 1) 複数周波数磁化による表面傷の非破壊計測法, 植竹, 西島, 特願平 8-66591, 8.3.22.

# ナノスコピック材料損傷評価に関する研究

環境性能研究部  
松岡三郎\*, 宮原健介\*, 大村孝仁\*, 長島伸夫\*, 竹内悦男\*, 蛭川 寿\*  
平成 6 年度～平成 8 年度

## 要 約

原子間力顕微鏡 (AFM) の技術を基に、微小なダイヤモンド三角錐圧子を試料に押しつけ、表面形状と押し込み力-押し込み深さ曲線の両方を  $\mu\text{N}$ ,  $\text{nm}$  の精度で取得することが可能な超微小押込試験機を開発した。本装置は、半導体デバイスにおける薄膜構造や先端構造材料における微細組織の力学特性を評価するのに有用である。この点を実証するため、タングステン単結晶、球状化熱処理をした S25C 鋼, SNCM439 鋼, ガラス Corning#7059, アルミ薄膜などの種々の材料を対象に微小押込試験を行った。タングステン単結晶を対象にした試験では、試料に含まれる転位密度の差による材料の力学挙動の違い, S25C 鋼を対象にした試験では、表面形状の観察能力の有効性, アルミ薄膜を対象にした試験では、超微小押込試験における膜厚の影響についてなどの知見が得られた。

## 1 緒言

硬さ測定は、簡便かつ安定した試験法として、広く用いられている。硬さは降伏応力などと並んで構造材料の基本的な機械的性質の一つであり、また経年劣化などによる材質変化を調べる目的でも多く用いられている。

最近、半導体や金属を始めとする多くの材料において、ナノスケールの微小構造あるいは微細組織の力学特性を評価することが必要になってきている。例えば、2000 年を目標に開発が進められている 1 ギガビットの半導体素子においては、配線の幅と厚さが共に  $0.5\ \mu\text{m}$  となり、そのような微小構造のヤング率や残留応力の測定が必要となってきている。一方、構造材料においては、高強度化などの性能向上を目指し、高度な組織制御が行われ、組織が微細化している。例えば、長大橋や自動車タイヤに使用されるワイヤーは実用材料の内でも最も強度が高く、チャンピオンデータとして  $5.7\text{GPa}$  が得られている。ワイヤーはパーライト鋼を伸線加工して製造されるが、伸線方向に並んだフェライト/セメンタイトのラメラ間隔は  $1\ \mu\text{m}$  以下となっており、フェライトとセメンタイトのそれぞれの強度・変形特性の把握が開発のポイントになっている。このような観点から、 $\mu\text{N}$ ,  $\text{nm}$  の押し込み力と押し込み深さ曲線が取得できる超微小硬さ試験機の開発が進められている<sup>1-5)</sup>。

一方、走査型トンネル顕微鏡 (STM) と原子間力顕微鏡 (AFM) は原子レベルの分解能を有するだけでなく、微細加工能力を持つことが知られている。硬さ試験との関連では、探針先端を試料表面に押し込むと、 $\mu\text{N}$  の力で微小な圧痕を形成でき、かつその圧痕形状を  $\text{nm}$  レベルでその

場観察できる。我々は STM と AFM を硬さ測定に応用する研究を進めてきた<sup>6-7)</sup>。しかし、次章で詳しく述べるように、STM では押し込み力、AFM では押し込み深さが求められないことから、超微小硬さ測定で重要となる押し込み力-押し込み深さ曲線を得ることができない。また、Burnham らは独自の AFM を用いて押し込み力-押し込み深さ曲線を取得したが、圧痕形状は観察していない<sup>8)</sup>。

本研究では、これらの欠点を解消する、AFM を基にした超微小押込試験機を開発したので、それについて報告する。また、同試験機の有用性を明らかにするため、タングステン単結晶、球状化処理をした S25C 鋼, アルミ薄膜などを対象に超微小硬さ試験を行った結果について述べる。

## 2 超微小押込試験機

### 2. 1 硬さ試験機の現状と問題点

硬さ試験はビッカース、ブリネル、ロックウェルなど数種類が実用化され、JIS として規格化されている。ビッカース硬さ  $H_v$  は押し込み力  $F$  (N), 除荷後の圧痕の面積  $S_p$  ( $\text{mm}^2$ ) を用いて、次式で定義される<sup>9)</sup>。

$$H_v = 0.102F/S_p \tag{1}$$

ビッカース試験では対面角  $2\alpha = 136^\circ$ , 対稜角  $\theta = 85.7^\circ$  の四角錐圧子を用いており、図 1 (a) に示すような圧痕の面積  $S_p$  は、対角線長さ  $l_p$  または深さ  $h_p$  から次式で与えられる。

$$\begin{aligned} S_p &= l_p^2 / (2 \sin \alpha) \\ &= 4 h_p^2 \tan^2 (\theta / 2) / \{ 1 - \tan^2 (\theta / 2) \} \end{aligned} \tag{2}$$

\* 現在：フロンティア構造材料研究センター 評価ステーション

超微小硬さ試験においては、四角錐圧子の加工が困難で



あることから、図1（b）に示すような三角錐圧子が用いられる。この場合の圧痕の表面積  $S_p$  は対稜角  $\theta$  を用いて次式で与えられる。 $\theta=115^\circ$  の圧子（Berkovich indenter）が使用されることが多い。

$$\begin{aligned} S_p &= l_p^2 / \tan(\theta/2) \\ &= 9 h_p^2 \tan(\theta/2) / \{3 - \tan^2(\theta/2)\} \end{aligned} \tag{3}$$

通常のピッカース硬さ試験またはマイクロピッカース試験では、 $S_p$  を求めるために光学顕微鏡を用いて四角錐圧痕の対角線長さ  $l_p$  を測定している。そのため、圧痕の大きさは数  $\mu\text{m}$  以上のものに限られ、これより小さな領域で試験を行うのは困難である。

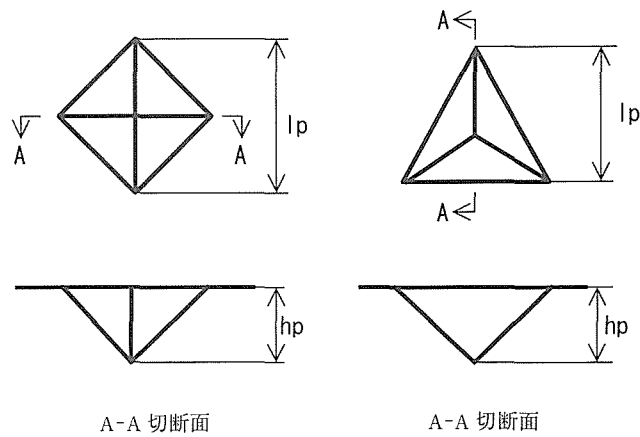
この点を解決するため、圧痕の形状を測定するのではなく、図2に示すような押し込み力－押し込み深さ曲線を取得する超微小硬さ試験機が市販されている。この試験機で

は、押し込み力－押し込み深さ曲線から圧痕深さを求め、式（1）から（3）を用いて硬さを求める。しかし、表面を高倍率で観察する手段を備えていないため、微細構造を持つ試料の場合、測定位置を選択して硬さ試験を行うことができず、また圧痕形状も確認できない。

2. 2 STM と AFM による超微小硬さ試験への試み

市販の超微小硬さ試験が観察能力を有していない欠点を解消するため、我々はSTMとAFMを利用した超微小硬さ試験法を検討した。

STMでは、図3（a）に示すように、トンネル電圧を0Vにし、強制的に探針を試料表面に押しつけることにより圧痕を形成する<sup>6)</sup>。この場合、押し込み力の測定は不可能であるが、トンネル電圧を0Vに保つ時間を一定にする限



(a) 四角錐圧痕 (b) 三角錐圧痕

図1 四角錐圧痕と三角錐圧痕

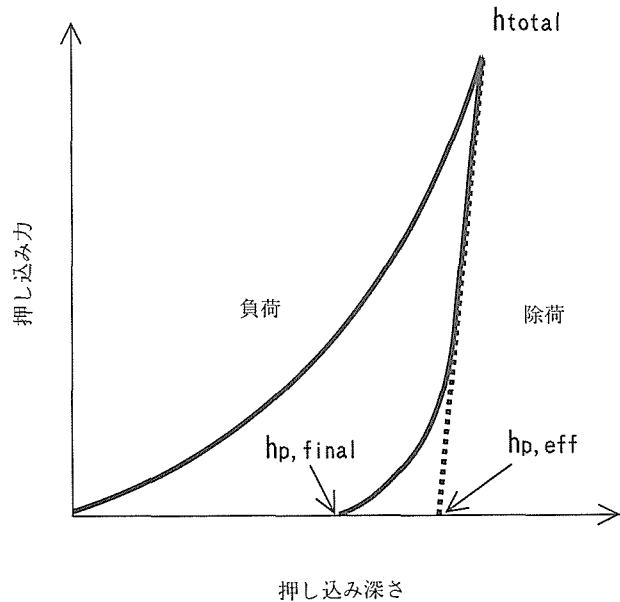
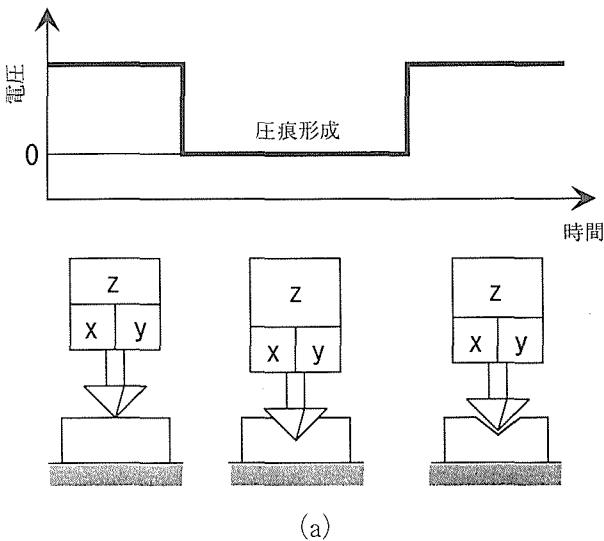
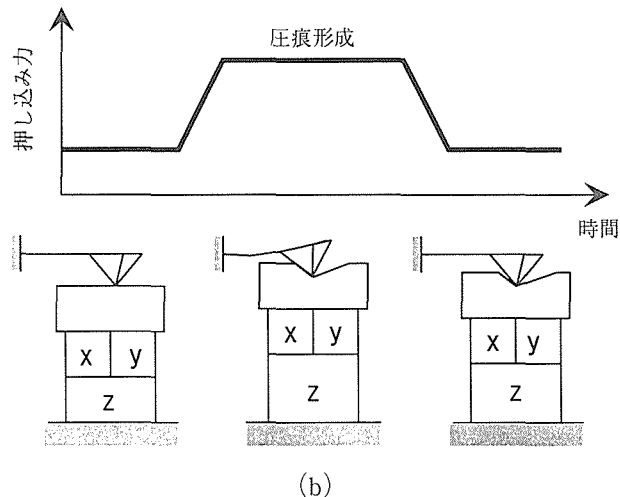


図2 押し込み力－押し込み深さ曲線の模式図



(a)



(b)

図3 STM と AFM による硬さ試験 (a) STM による硬さ試験 (b) AFM による硬さ試験

り、押し込み力は常に同じであると考えられるので、相対的な硬さの違いは判別できる。この方法を用い、我々は、導電性の三角錐ダイヤモンドを探针として、球状化熱処理をした S25C 鋼のバフ研磨面に圧痕を形成し、硬いセメント部には非常に浅い圧痕、軟らかいフェライト母地には深さ 20nm 程度の深い圧痕が形成されることを報告した<sup>6)</sup>。

AFM を用いる場合には、押し込み力が測定できるので、STM の場合よりも定量的な硬さ測定が可能となる。しかし、通常の AFM においては片持ちレバーを使用しているため、図 3 (b) の下側に示すようにレバーがたわむにつれて圧子が試料に対して移動し、細長い圧痕が形成されてしまう。我々は、この欠点を解消するために、力を加えると同時に試料を圧子先端の動きに合わせて移動させる電気回路を追加した<sup>7)</sup>。また、AFM を用いる場合は、押し込み深さを測定するのが非常に困難である。すなわち、走査用 piezo アクチュエータを z 方向に伸ばして試料に力を加えた際の piezo の伸びと片持ちレバーのたわみ量の差が押し込み深さになるが、一般に piezo の伸びに比べて押し込み深さは著しく小さいために、押し込み深さを実験的に精度良く測定できない。

以上、前節および本節で述べた超微小硬さ試験機の特徴をまとめると、表 1 のようになる。押し込み力、押し込み深さ、圧痕深さ、圧痕像につき、得られる情報は○印、得られない情報は×印で示してあるが、どの装置もいずれかの情報が得られない結果となっている。次節では、AFM を改良し、表 1 の全ての情報が得られる超微小押込試験機について述べる。

### 2. 3 AFM 超微小押込試験機

我々の開発した、AFM に基づく超微小押込試験機の概略図を図 4 に示す。通常の AFM に対する変更点は、(1) 圧子が中央にある両持ちくりぬきレバーの使用、(2) 圧子直上の垂直変位の測定、(3) 力制御用の一軸アクチュエータの追加の 3 点である。

このうち、(1) により圧子は試料に垂直に押し込まれる。また、この場合には光てこ方式が使用できないため、

(2) の垂直変位を計測する変位計が必要となる。本装置では、光学式変位計 ZP-01 (オリンパス(株)製)、あるいは光ファイバー変位計 (フォトニクス製)<sup>10)</sup> を使用している。

(3) により押し込み力と押し込み深さが以下に示す手順によって、同時に精度良く求まる。まず、力制御用 piezo ア

クチュエータを下に伸ばして両持ちレバーに力を加え、圧子を試料表面に押し込む。このときに、圧子直上の垂直変位が不変になるように、試料の下にある z アクチュエータを伸ばして制御する。この z アクチュエータの変位が押し込み深さに等しい。また、押し込み力は力制御用アクチュエータの伸びと両持ちくりぬきレバーのばね定数の積として求められる。実際には、力制御用 piezo アクチュエータのヒステリシスの影響を除くために、ひずみゲージを貼り付け、そのひずみ量から伸びを計算している。ひずみ量と伸びの関係はあらかじめ光学顕微鏡で校正してある。

使用した走査用 3 軸アクチュエータの最大変位は x 軸と y 軸については 24  $\mu\text{m}$ 、z 軸については 4.5  $\mu\text{m}$ 、力制御用アクチュエータの最大変位は 10  $\mu\text{m}$  である。AFM 観察と硬さ試験の制御を行うためにパーソナルコンピュータ、AD と DA 変換器を使用し、専用のプログラムを開発した。

図 5 に両持ちレバーを示す。0.5mm 幅の溝が 2 ヶ所設けてあり、中央部が力を測定するためのばね部分である。その両側にレバーをレバーホルダーに接着する際に余分な張力を防ぐための部分を設けてある。中央部のばね定数の計算値は 310N/m である。

### 3 実験方法および結果

図 4 に示した AFM 超微小押込試験機を用い、金属材料として、タングステン単結晶、球状化熱処理をした S25C 鋼、焼き戻し処理した SNCM439 鋼、半導体材料として、シリコンウェハー、ガラス、アルミ薄膜について、超微小

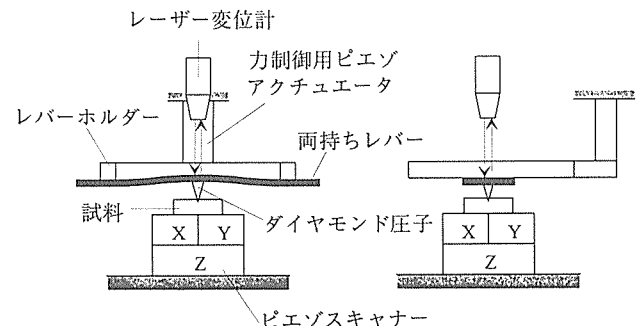


図 4 AFM に基づいた超微小押込試験機の模式図

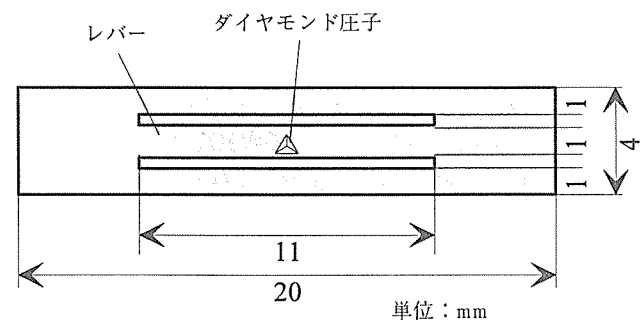


図 5 両持ちレバー

表 1 超微小硬さ試験機の特徴

装置	押し込み力	押し込み深さ	圧痕深さ	圧痕像
超微小硬さ試験機	○	○	○	×
走査型トンネル顕微鏡 (STM)	×	×	○	○
原子間力顕微鏡 (AFM)	○	×	○	○

硬さ試験を行った。

### 3. 1 タングステン単結晶

#### 3. 1. 1 試料および実験方法

測定面はタングステン単結晶 (001) 面である。この単結晶はゾーンメルト法により作成され、残留抵抗比は20000であった。試料は直径4 mm、高さ1 mmの円盤状で、#240、#400、#800、#1200のエメリーペーパーで研磨した後、6  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$ 、0.05  $\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで順にバフ研磨を行った。試料は2つ準備し、うち1つはバフ研磨した試料としてこの時点で表面処理を終了し、もう一方の試料はさらに2 % NaOH 水溶液で50V、20sec.の条件で電解研磨を行った。また、各試料表面における転位密度を評価するために、超微小硬さ試験終了後にエッチピット観察を行った。エッチピットは電解研磨と同じく2 % NaOH 水溶液を用いて、0.5Vで30sec.の条件で行った。エッチピット観察は光学顕微鏡と市販のAFM (ディジタルインスツルメント社製 Nanoscope III) を用いた。AFM 観察はシリコン単結晶の片持ちレバーを用い、タッピングモードで行った。

圧子には、対稜角が $115^\circ$ のもの (No. 1 レバー) と $60^\circ$ のもの (No. 2 レバー) の2つを用いた。硬さ試験は力制御方式で行い、負荷速度、除荷速度ともに10  $\mu\text{N/s}$  で一定とした。また、硬さ試験前には必ずAFM 像により表面の形状を確認し、傷などがない平滑な部分を試験対象とした。試験後は、再びAFM モードにより圧痕形状を観察した。硬さ試験における初期力およびAFM モードでの観察力は、No. 1 レバーで9  $\mu\text{N}$ 、No. 2 レバーで4.5  $\mu\text{N}$  とした。

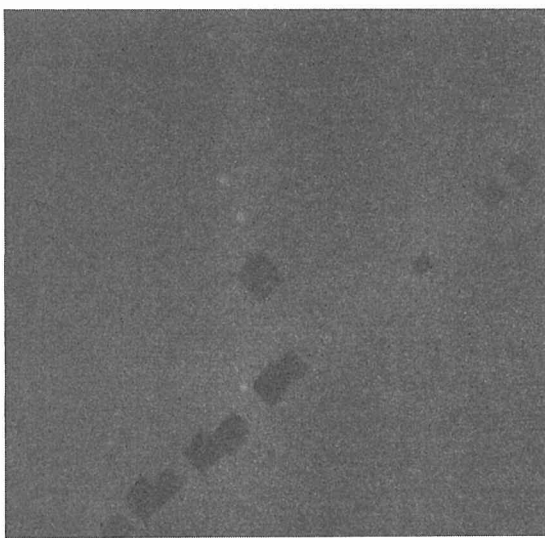
上述の条件の下で、2種類の超微小硬さ試験を行った。一つはJIS規格の硬さ試験法<sup>9)</sup>に準じて、複数回試験を行

う際に相互作用を及ぼさないように、互いに三角錐圧痕の一辺の5倍以上離して硬さ試験を行った。もう一つは、試料に残留している塑性変形が硬さ特性に及ぼす影響を調べるため、電解研磨面において既に形成された圧痕の近くで硬さ試験を行った。前者の試験ではNo. 1 と2の両方のレバー、後者の試験ではNo. 2 レバーのみを用いた。

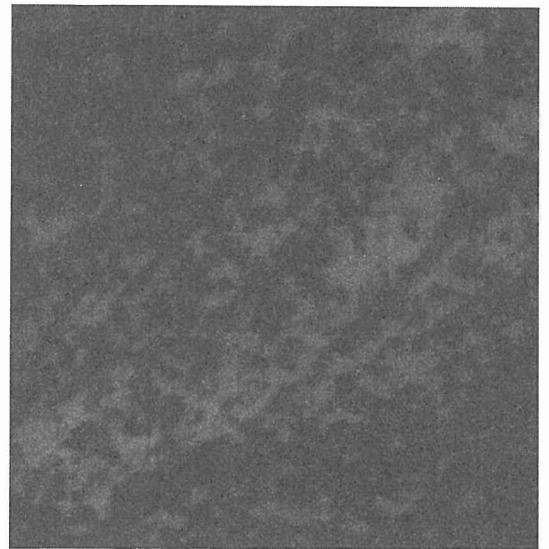
#### 3. 1. 2 実験結果

図6 (a) にタングステン電解研磨面のエッチピットのAFM 像を示す。AFM 像と光学顕微鏡像のエッチピット数から計算した電解研磨表面での見かけの転位密度は、 $4 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ であった。図6 (b) はバフ研磨面のエッチピットのAFM 像であるが、多くの複雑な凹凸が生じ、電解研磨面のような明確なエッチピットは得られなかったが、転位密度は高いことがわかる。電解研磨前後の質量変化から計算した電解研磨量は6  $\mu\text{m}$ であることから、今回準備したタングステンのバフ研磨面については、厚さが6  $\mu\text{m}$ 以下の、転位密度の高い加工層が表面に存在していたことになる。

図7 に、No. 1 レバーを用い、タングステン単結晶 (001) 面の電解研磨面とバフ研磨面で得られた押し込み力Pと押し込み深さhの関係を示す。図7 (a) の電解研磨面の場合、最大押し込み力0.89mNの押し込み曲線は負荷と除荷過程が一致し、弾性挙動を示した。最大押し込み力1.79mNの押し込み曲線においては、負荷過程中的1.19 mNの押し込み力において約50nmの急激な押し込み深さの増加が生じ、不連続点が発生した。不連続点の押し込み力は3回の平均で1.24mNであった。この現象については既にOliver らも、No. 1 レバーと同じ対稜角が $115^\circ$ の圧子で約1.0 mNにおいて急激な押し込み深さの増加を確認している<sup>11)</sup>。硬さ試験後のAFM 観察によると、最大押し込み力0.89mN



(a)



(b)

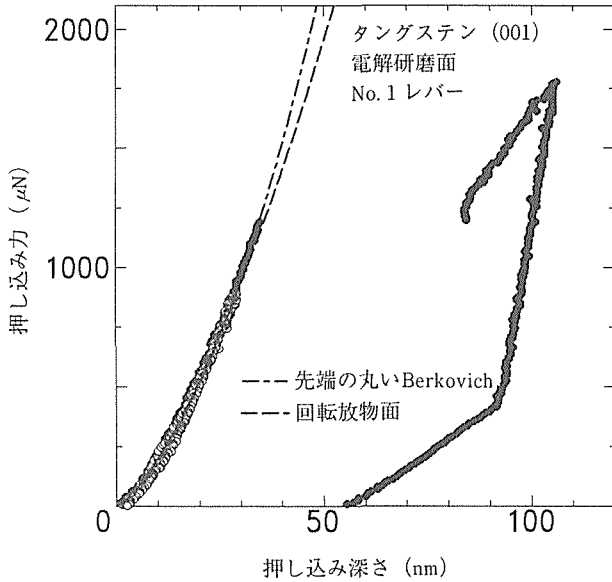
図6 タングステン単結晶 (001) 面のエッチピット像 (a) 電解研磨面 (20mm×20mm) (b) バフ研磨面 (20mm×20mm)

では圧痕が形成されず、1.79mN の場合には形成されていた。このことから、不連続点は降伏点と考えられる。

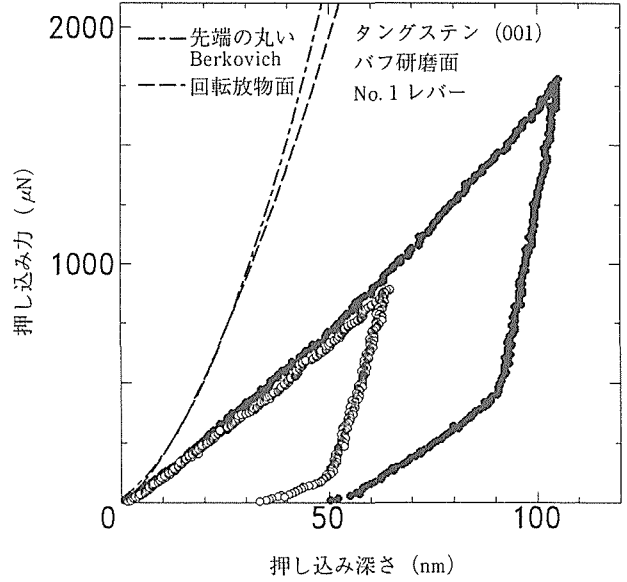
一方、図 7 (b) のバフ研磨面の場合、最大押し込み力 0.89と1.79mN の押し込み曲線は単調に増加し、完全除荷時には残留深さを生じており、どちらも塑性挙動を示した。図中の一点鎖線および破線は後述する Hertz 接触および有限要素法に基づく弾性曲線のフィッティング結果である。これと比較すると、降伏点での押し込み力は 0 ~ 0.1

mN の範囲にあるが、電解研磨面のように明確に決定することはできなかった。また、最大押し込み力1.79mN の塑性挙動は電解研磨面とバフ研磨面ではほぼ一致した。

図 8 は、No. 2 レバーによる電解研磨面とバフ研磨面の押し込み曲線を示す。No. 1 レバーの場合と同様な結果が得られたが、電解研磨面における降伏点の押し込み力はこの場合0.22mN、9 回の平均では0.24mN と No. 1 レバーより小さくなった。また、バフ研磨面の降伏点の押し込みは

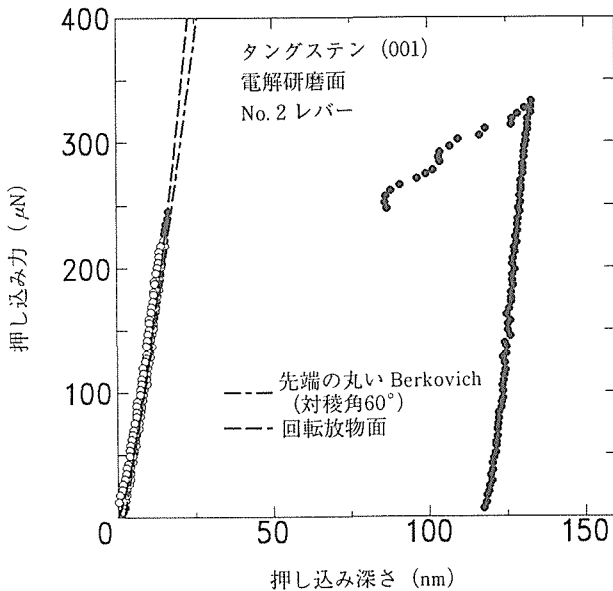


(a)

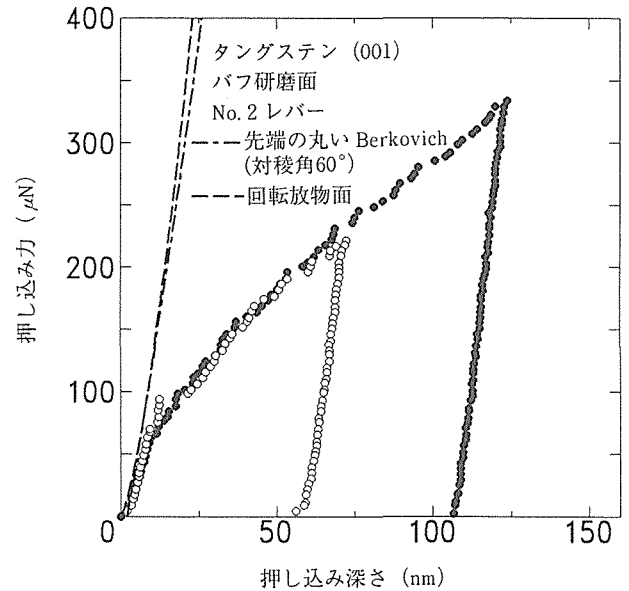


(b)

図 7 No. 1 レバーによるタングステン単結晶 (001) 面の押し込み力ー押し込み深さ曲線 (a) 電解研磨面 (b) バフ研磨面



(a)



(b)

図 8 No. 2 レバーによるタングステン単結晶 (001) 面の押し込み力ー押し込み深さ曲線 (a) 電解研磨面 (b) バフ研磨面

図7 (b) と同様に一点鎖線と破線と比較して求めると、約0.05~0.07mN の範囲にあった。

図9 に図7 と8 の押し込み試験で得られた4つの圧痕のAFM像を反転して示す。図9 (a) と (b) はNo.1 レバーを用いて電解研磨面とバフ研磨面上に最大押し込み力1.79 mN, 図9 (c) と (d) はNo.2 レバーで最大押し込み力0.33mN で形成された圧痕像である。圧痕はすべて三角錐形状をしており、電解研磨面とバフ研磨面で形状に差はなかった。

図10 (a) と (b) はそれぞれ図9 (a) と (c) の圧痕のプロファイルである。破線は理想的な圧子のプロファイルを示す。先端の弾性回復が無視できるとすると、No.1 と2 レバーとも、理想的な圧子に比べて先端が丸まっていることがわかる。

図7 と図8 に示したように、電解研磨面においては不連続降伏が生じるのに対し、バフ研磨面においては不連続降伏が消滅し、かつ降伏点の押し込み力も低下した。このような挙動の差は、図6 に示したエッチピット観察からわかるように、両面における転位密度の差、すなわち塑性変形量の差によって引き起こされると考えられる。

タングステンやモリブデンのような bcc 金属の単結晶においては、引張試験を行うと、上降伏点・下降伏点が生じることが知られている。これは、bcc 金属では転位の動きを阻害するパイエルスポテンシャルが比較的高いために、転位の易動度が小さく、易動度支配の降伏を示すことによる。すなわち、引張試験中の特定の時点における塑性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は、バーガースベクトルの大きさを $b$ 、転位の密度を $d$ 、転位の平均速度を $v$ として、次の式で表され、

$$\dot{\epsilon} = bdv \quad (4)$$

$\dot{\epsilon}$  が外部から与えられるひずみ速度とほぼ同じ値になった時に、降伏が生じる。このような bcc 金属の引張試験における降伏現象を基にすると、図7 と8 の押し込み曲線における降伏現象は次のように説明できる。電解研磨面では転位密度が小さいため、 $\dot{\epsilon}$  も小さく、降伏が起きにくい。しかし、押し込み力が増加し、それに伴い易動度が十分大きな値に達すると、 $\dot{\epsilon}$  が外部のひずみ速度に近い値になって降伏し、上降伏点が生じる。実際には、本試験機は力制御方式のため、上降伏点以降は不連続となる。一方、表面

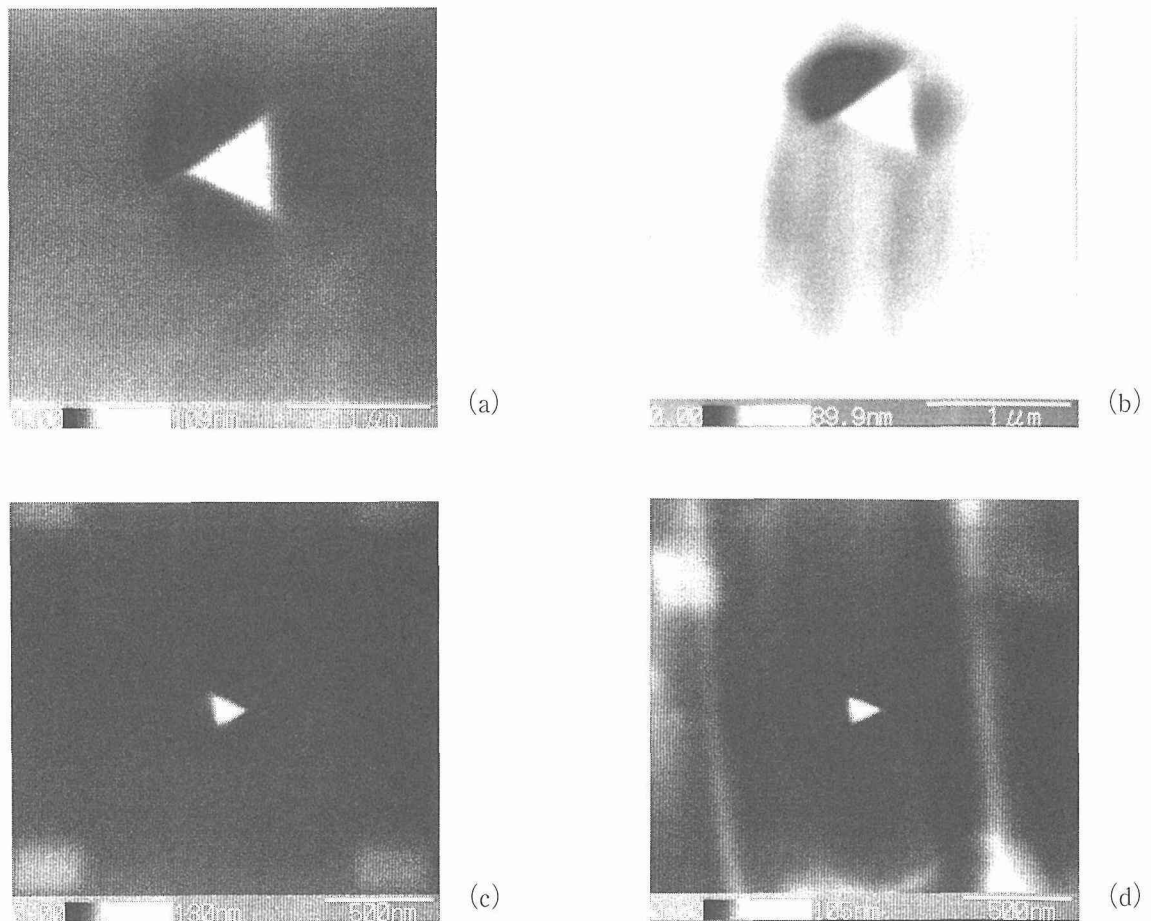


図9 圧痕の反転 AFM 像 (a) No.1 レバー, 電解研磨面, 1.79mN (b) No.1 レバー, バフ研磨面, 1.79mN (c) No.2 レバー, 電解研磨面, 0.33mN (d) No.2 レバー, バフ研磨面, 0.33mN

の加工層の存在により十分な転位密度を持つバフ研磨面では、最初から $\dot{\epsilon}$ が大きい値を持つために、初期に降伏が起きる。この点をより明確にするため、次の試験を行った。圧痕の周囲の塑性域では、多数の転位が存在する。そこで、圧痕の周囲の塑性域内で、再度押し込み試験を行えば、電解研磨面でも最初から降伏を起こすと考えられる。

図11と12に、電解研磨面の $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ の領域において、対稜角 $60^\circ$ の圧子を持つNo.2レバーを用い、3回の

硬さ試験を行った結果を示す。図11中の圧痕のAFM像に付けた番号は硬さ試験の順番を示す。AFM像は反転して示しているため、圧痕周りの黒い部分が塑性域を表す。1, 2番目の圧痕周りの塑性域は重なっていないが、3番目の圧痕は1番目の圧痕の塑性域内に形成されている。これに対応して、図12の1, 2番目の押し込み曲線は、図8(a)に示した同じ押し込み力の押し込み曲線とはほぼ一致し、不連続降伏を示したが、3番目の押し込み曲線では不

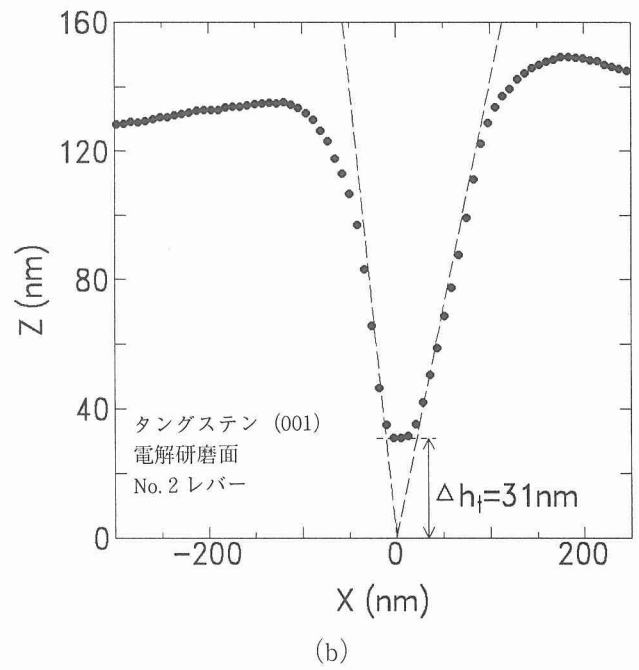
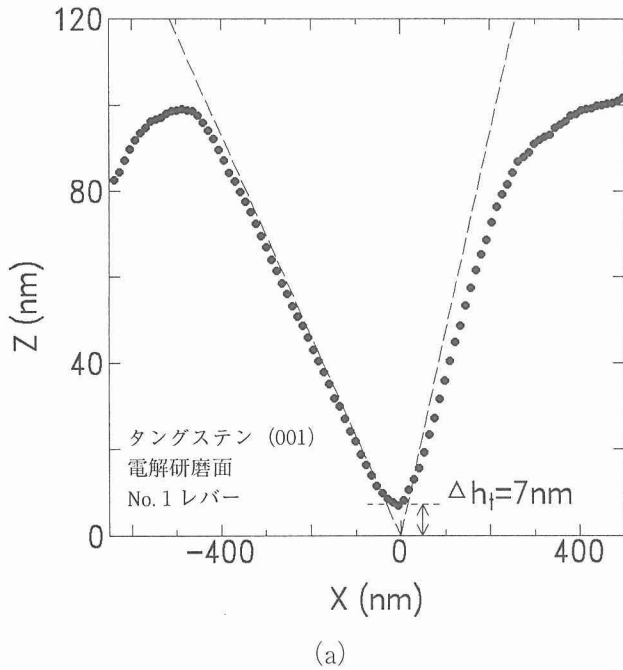


図10 圧痕のプロファイル (a) Fig.9 (a) の圧痕のプロファイル (b) Fig.9 (c) の圧痕のプロファイル

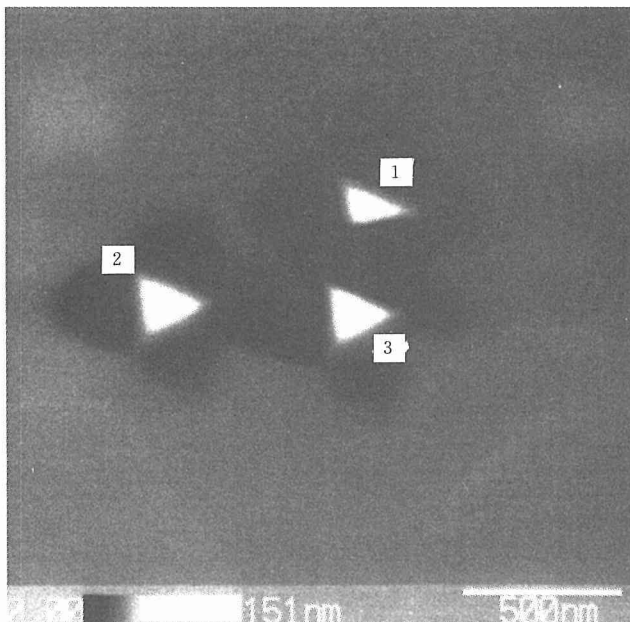


図11 No.2 レバーによるタングステン単結晶 (001) 電解研磨面の圧痕像

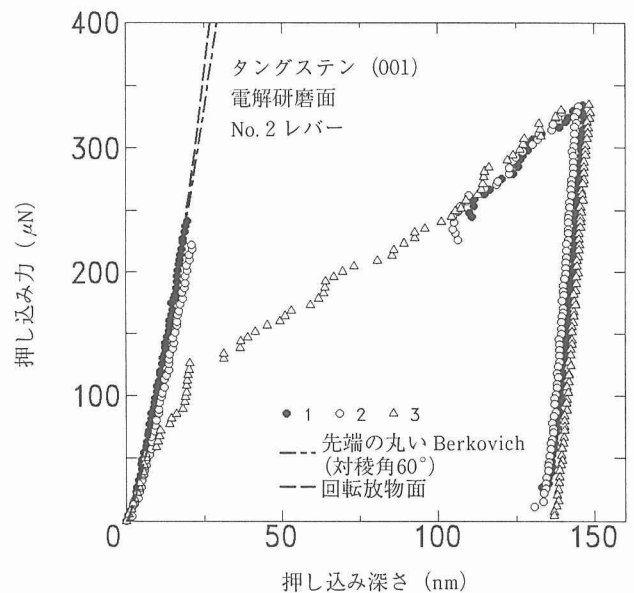


図12 No.2 レバーによるタングステン単結晶 (001) 電解研磨面の押し込み力-押し込み深さ曲線



連続降伏が消滅し、上降伏点での押し込み力も0.05～0.07 mN 程度に低下した。この3番目の曲線は図8 (b) のバフ研磨面の同じ押し込み力の押し込み曲線に近い。このように、超微小硬さ試験、すなわち押し込み曲線は測定面の塑性変形量に影響される場合があるので、表面処理法が重要となる。

### 3. 2 セメンタイト球状化熱処理をした S25C 鋼

#### 3. 2. 1 試料

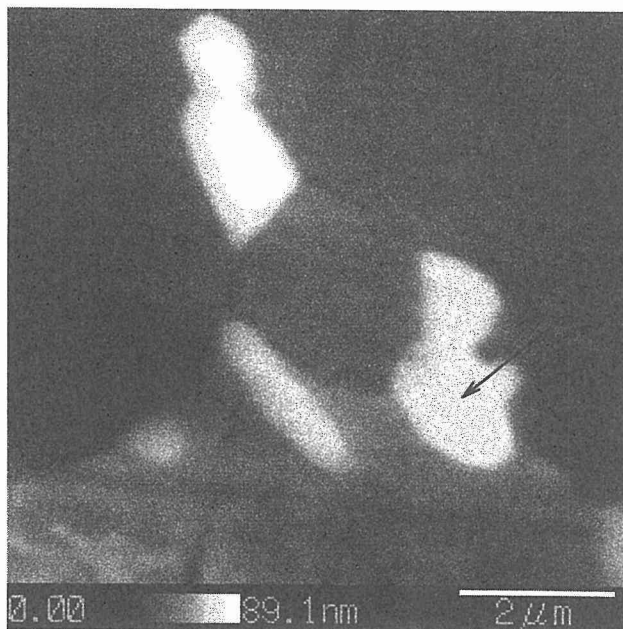
試料はセメンタイト球状化熱処理を施した S25C 鋼である。この他に比較材として、SNM439鋼を用いた。S25C 鋼表面は直径0.04  $\mu\text{m}$  のアルミナで最終バフ研磨し、セメンタイト部とフェライト部の判別がつくようにナイトールでエッチングした。その後、試料をアセトンで洗浄し、測

定に供した。SNM439鋼表面は1.5  $\mu\text{m}$  のアルミナで最終バフ研磨した。市販のビッカース硬さ試験機で測定した硬さ  $H_v$  (10kgf) は S25C 鋼で130, SNM439鋼で527であった。

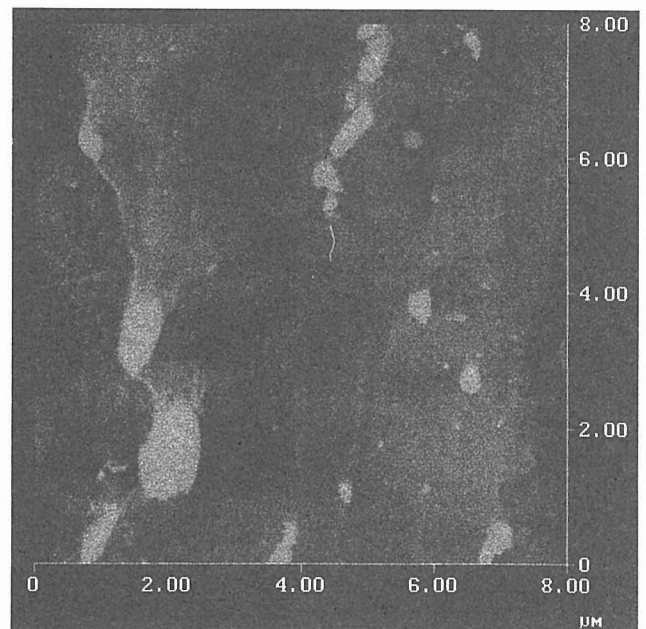
圧子としては対稜角60°の三角錐圧子を用いた。これは、今回の実験では、セメンタイトとフェライト部の区別を行うために AFM 像の取得が必須であり、アスペクト比の高い圧子の方が観察能力に優れていることによる。

#### 3. 2. 2 実験結果

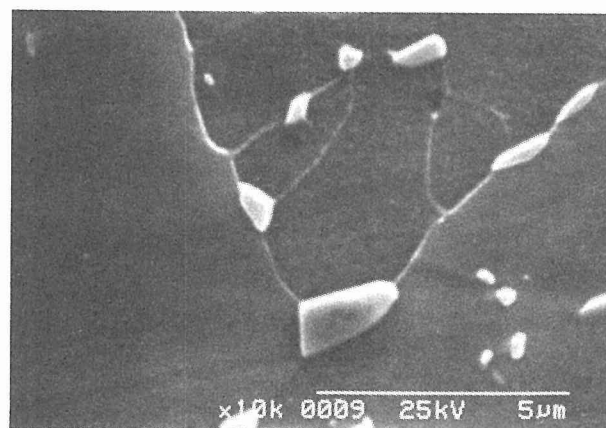
図13にセメンタイト球状化熱処理を施した S25C 鋼のナイトールエッチング面の AFM 像と SEM 像を示す。ただし、SEM では凹凸をはっきりさせるためにエッチングを強めに行っている。図13 (a) は本装置で両持ちレバーを使用して取得した AFM 像であり、図13 (b) は市販の



(a)



(b)



(c)

図13 球状化熱処理をした S25C 鋼のエッチング面の AFM および SEM 像 (a) AFM 超微小押込試験機による AFM 像 (b) 市販の AFM による AFM 像 (c) 市販の SEM による SEM 像



AFMで片持ちレバーを用いて取得したAFM像である。これらのAFM像はお互いに大差なく、また図13(c)のSEM像ともよく似ている。したがって、本装置と両持ちレバーの組み合わせによるAFMモードにおいて、弱いナイタールエッチングで得られるような凹凸の小さい表面に対して、良好なAFM観察ができると結論づけられる。

このAFMモードを利用して、S25C鋼中のセメンタイト粒子のほぼ中央で硬さ試験を行った様子を図14に示す。圧



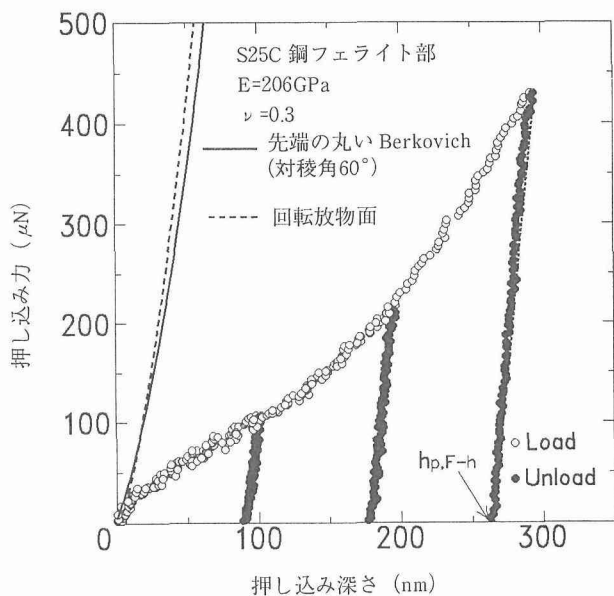
図14 セメンタイト粒子上に作成した圧痕の反転AFM像。  
0.433mN

痕形状を見やすくするために像は反転して示してある。この例からわかるように、本装置は直径1  $\mu\text{m}$  以下の微細組織を対象に硬さ試験を行うことができる。

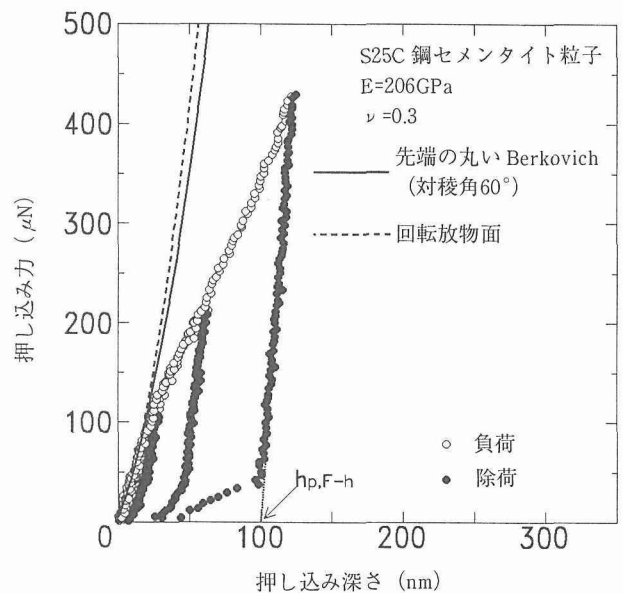
図15は、フェライト部とセメンタイト部で求められた押し込み力-押し込み深さ曲線を示す。それぞれ別の位置で最大押し込み深さを108, 216, 433  $\mu\text{N}$  と変えて測定してある。図15(a)のフェライト部の押し込み曲線は、20  $\mu\text{N}$  付近で折れ曲がり点を示し、その後はなめらかな右上がりとなった。図15(b)のセメンタイト粒子でも同様の折れ曲がり点が観察されたが、その時の押し込み力はフェライト部の押し込み力よりも大きかった。また、その力以下では負荷時と除荷時の曲線が一致し、弾性挙動を示し、また、圧痕は形成されていなかった。これらのことから、折れ曲がり点は降伏点であると考えられる。また、フェライト部とセメンタイト粒子の硬さの差を反映して、完全除荷時の残留深さはセメンタイト粒子において小さくなった。

図16にはS25C鋼の8  $\times$  8  $\mu\text{m}$  の領域において、216  $\mu\text{N}$  のもとで3  $\times$  3回の硬さ試験を実施した後のAFM反転像を示す。図中の数字は硬さ試験の順番を表しているが、2と9番目の硬さ試験はセメンタイト粒子上で行われているので、圧痕はほとんど見えていない。1番目の硬さ試験はセメンタイト粒子とフェライト部の境界、残りの硬さ試験はフェライト部で行われており、圧痕が白く見えている。

図17に1, 2, 3番目の硬さ試験で得られた押し込み曲線を示す。2番目のセメンタイト粒子、3番目のフェライト部で得られた押し込み曲線は図16のそれぞれの場所で行われた押し込み曲線と一致し、1番目のセメンタイト粒子



(a)



(b)

図15 球状化熱処理をしたS25C鋼の押し込み力-押し込み深さ曲線 (a) フェライト母地 (b) セメンタイト粒子

とフェライト部の境界で得られた押し込み曲線は2と3番目の押し込み曲線の中に位置していた。

図18は、式（1）と（3）を基に計算した硬さ値  $H_{60}$  と圧痕深さの関係を示した。図中にはそれぞれの試料のビッカース硬さ値も示した。図中のダッシュ付の記号については、圧痕の AFM 像から求めた圧痕深さに基づいて計算した。ダッシュのついていない記号は、押し込み曲線の除荷過程の  $1/3$  を最小二乗法で直線近似し、その  $x$  切片を押

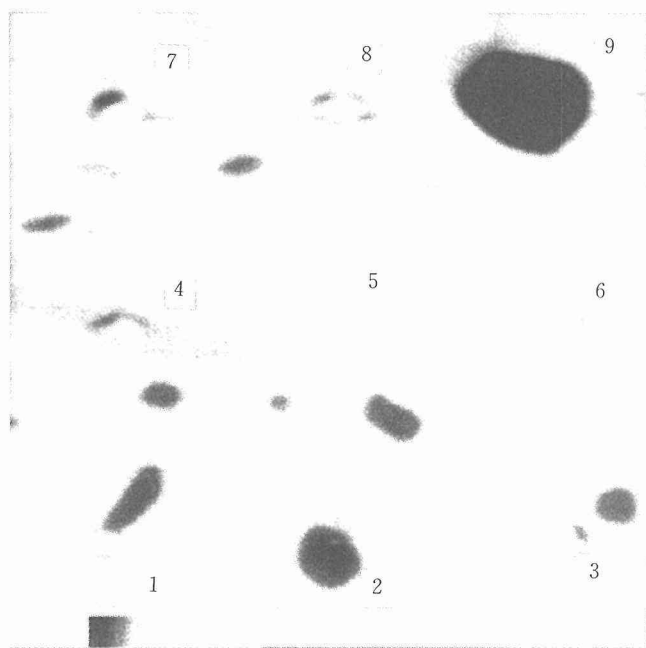


図16 球状化熱処理をしたS25C 鋼上に  $3 \times 3$  の配列に作成した圧痕の反転 AFM 像。0.216mN。0.433mN

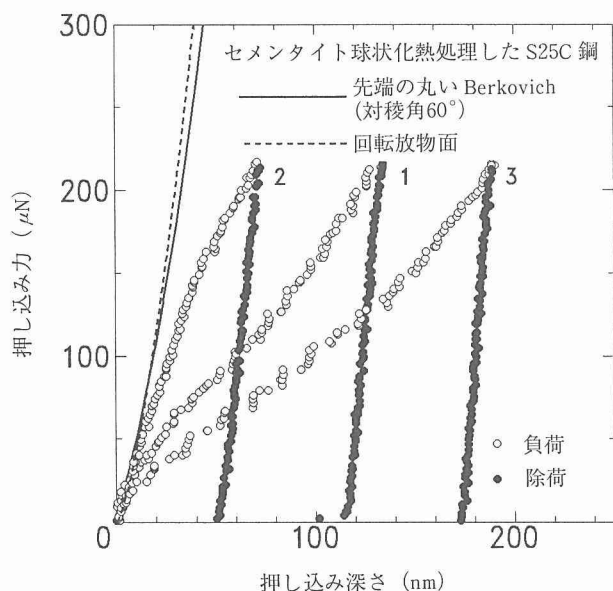


図17 図16の1，2，3番面の圧痕の押し込み力ー押し込み深さ曲線

し込み深さとする方法<sup>11)</sup>によって求めた。なお、S25C 鋼のセメントタイト部のビッカース硬さ値については、文献から引用した値を示した。これらのビッカース硬さ値に比べ、AFM 超微小押し込み試験機で測定した硬さは、圧痕深さの減少に伴い増大した。

このように、我々が開発した AFM に基づく超微小硬さ試験機は、その観察能力を活用することにより、均一でない構造を持つ試料の各組織の力学特性を評価することが可能であることが結論できる。

### 3. 3 シリコンウェハー、ガラス、アルミ薄膜

#### 3. 3. 1 試料

ここでは、半導体材料として、シリコンウェハー、ガラス、アルミ薄膜を対象に超微小押し込み試験を行った。

シリコンウェハー Si (111) およびガラス Corning#7059 は表面処理をせず、納入時のまま使用した。アルミ薄膜は日本真空技術(株)筑波超材料研究所で作製されたもので、サファイア単結晶上に真空蒸着によって成膜したものである。膜厚は0.3, 1.0, 3.0  $\mu\text{m}$  の3種類で、これらの他に表面を電解研磨したバルク材を参照試料とした。

圧子としては対稜角  $115^\circ$  のダイヤモンド三角錐圧子を使用した。

#### 3. 3. 2 実験結果

図19にシリコンとガラスの押し込み曲線の結果を示す。小さい力では、シリコンとガラスは共に負荷と除荷が一致する弾性挙動を示した。大きい力では、シリコンでは明瞭な降伏点が存在したが、ガラスでは必ずしも明瞭でなかった。

図20はアルミ薄膜試料に対して押し込み力0.1mN から 2 mN の範囲で行った試験について、最大押し込み力とその

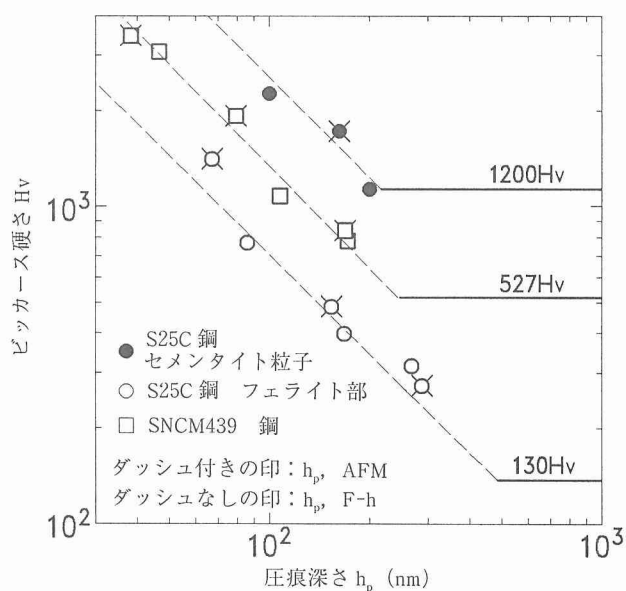


図18 押し込み深さと硬さの関係

時の到達押し込み深さとの関係をプロットしたものである。超微小押し込み試験によって得られる押し込み力－押し込み深さ曲線は、押し込み深さが膜厚に達しない範囲でも明確な膜厚依存性を示す。押し込み深さ50nm程度では試料間に大きな差はないが、それよりも深い範囲では薄い試料ほど到達深さが浅くなる傾向を示す。これは、圧子直下に形成される塑性変形領域が界面まで達したことによって基板の影響を受けるためと考えられる。3.0  $\mu\text{m}$  厚の試料に関しては、バルクの値と全ての範囲で一致しており、今回の試験の力範囲では基板の影響をほとんど受けていないものと考えられる。

## 4 考察

### 4.1 弾性曲線の検討

村上らは有限要素法による弾性解析により、理想的な三角錐圧子の弾性押し込み曲線が近似的に次の形で表されることを示した<sup>3)</sup>。

$$F = 1.70 (2 / \pi) E^* \tan \alpha h^2 \quad (5)$$

$$1 / E^* = (1 - \nu_i^2) / E_i + (1 - \nu_s^2) / E_s \quad (6)$$

ただし、 $F$  (mN) は押し込み力、 $E^*$  (GPa) は合成ヤング率である。また、 $E$  と  $\nu$  はヤング率とポアソン比で、添字の  $I$  と  $S$  はそれぞれ圧子と試料を示す。また、嶋本らは同じく有限要素法による弾性解析により、先端に曲率半径  $R$  を持つ対稜角  $115^\circ$  の三角錐圧子の場合、押し込み曲線は近似的に以下の式で表されることを示した<sup>12)</sup>。

$$F + \Delta F = 0.95 E^* \tan \alpha (h + \Delta h)^2 \quad (7)$$

$$\Delta h = 1.10 \Delta h_i \quad (8)$$

$$\Delta F = 1.16 \Delta F_i \quad (9)$$

$$\Delta h_i = R \cot^2 \Delta / 8 \quad (10)$$

$$\Delta F_i = 0.95 E^* \tan \alpha \Delta h_i^2 \quad (11)$$

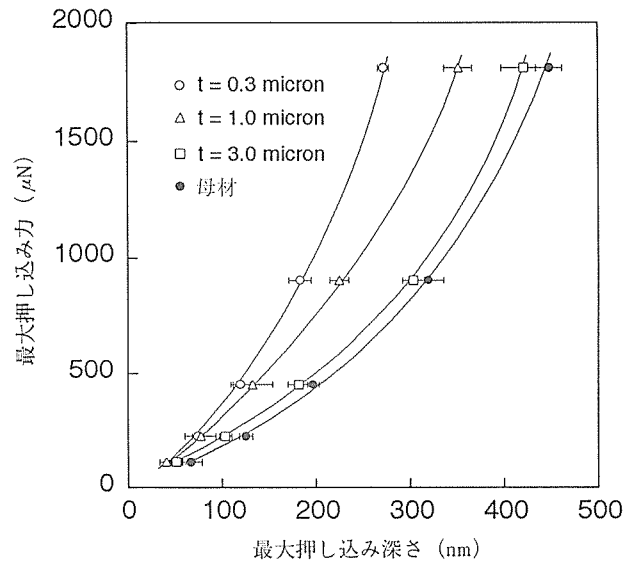
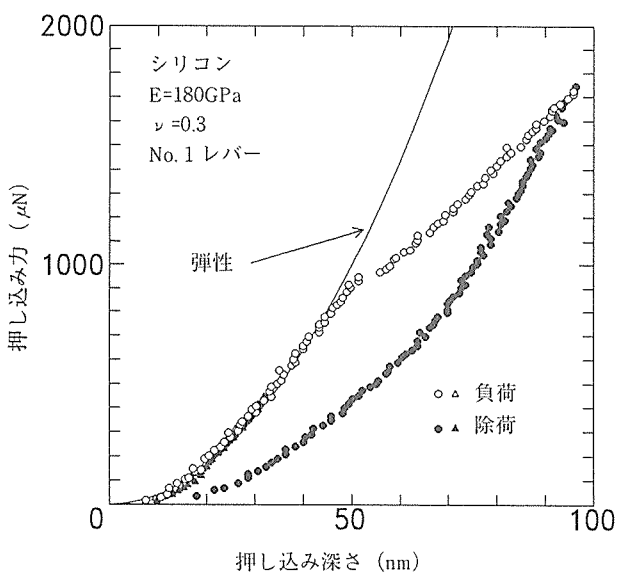
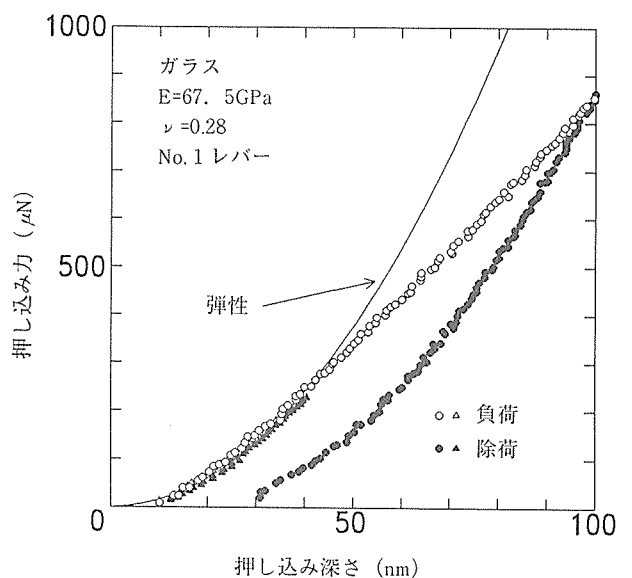


図20 アルミ薄膜の各膜厚試料における最大押し込み力と最大押し込み深さの関係



(a)



(b)

図19 押し込み力－押し込み深さ曲線 (a) シリコン (b) ガラス

ここで、R は圧子先端の曲率半径である。 $\alpha$  は圧子の中心軸と側面のなす角であり、対稜角が $115^\circ$ の場合には $\alpha=65.0^\circ$ 、同じく $60^\circ$ の場合には $\alpha=19.5^\circ$ となる。

一方、Hertz 接触、すなわち圧子が半径 R の球（ただし  $h \ll R$ ）、あるいは先端の曲率半径 R の回転放物面の場合には、解析的に解かれており、弾性押し込み曲線は次式で表される<sup>3)</sup>。

$$F = (4/3) E^* R^{1/2} h^{3/2} \tag{12}$$

式（10）から（12）では、圧子の曲率半径 R が含まれているため、R を決定する必要がある。今回は、R は AFM 像のプロファイルから求め、その結果については表 2 に示した。

以上の弾性曲線については、実験によって得られた押し込み力ー押し込み深さ曲線の図中に参考のために示した。

4. 2 降伏応力の検討

圧子が球あるいは回転放物面の場合、すなわち Hertz 接触により試料が弾性変形する場合、試料中に形成される最大せん断応力  $\tau_{max}$  は次の式で表される<sup>14)</sup>。

$$\tau_{max} = 0.18 (FE^*2/R^2)^{1/3} \tag{13}$$

ただし、F (mN) は押し込み力、E\* (GPa) は合成ヤング率、R ( $\mu$ m) は圧子先端の曲率半径である。この式に基づいて、タングステン単結晶、S25C 鋼、SNCM439 鋼、ガラスについて、せん断降伏応力  $\tau_y$  をせん断弾性係数 G で規格化して示すと、表 2 のようになった。なお、使用したヤング率およびポアソン比も合わせて示した。その結果、 $\tau_y/G$  はタングステン単結晶で 0.22~0.24、S25C 鋼フェライト部では 0.24、S25C 鋼セメンタイト部では 0.46、SNCM439 鋼で 0.24、シリコンウェハで 0.36、ガラスでは 0.38 であった。

4. 3 従来の硬さ試験との比較

硬さは測定が簡便でかつ降伏応力や引張強度などと良い相関関係を持つため、工業的に重要な機械的性質の一つとして位置づけられている。これに対し、4. 1 節で示したように、本研究で求めたタングステン電解研磨面の  $\tau_y/G$  は 0.22~0.24 と非常に大きく、理想強度に近い。このことか

ら明らかなように、AFM 超微小硬さ試験とマクロな硬さ試験では、対象領域の大きさの違いから、材料の挙動が大幅に異なっていると考えられる。AFM 超微小硬さ試験は、特に半導体素子中のアルミ配線や最近の構造材料に見られる 1  $\mu$ m 以下の微細組織を持つ材料の、超微小領域における力学特性を評価するのに有効であると考えられる。また、図 18 で示したマイクロ硬さとマクロ硬さの相違を含め、超微小領域での材料特性値と通常の硬さ試験から求められるマクロな領域での材料特性値との関連を明らかにすることも今後重要である。

4. 4 今後の課題

超微小押し込み試験においては、圧子の先端形状が押し込み曲線に与える影響が指摘されている<sup>13)</sup>。得られた押し込み曲線から、弾性定数、降伏応力、硬さといった力学的特性値の情報を取り出すためには、少なくとも圧子先端の曲率半径を考慮に入れた手法が必要不可欠である。そのためには、超微小硬さ試験における標準試料の決定、あるいは先端に曲率を持つ圧子押し込み過程の弾塑性有限要素法解析などが有効であると考えられる

5 結言

本研究の結論は以下の通りである。

- (1) AFM に基づいた超微小押し込み試験機を開発し、押し込み力ー押し込み深さ曲線と、AFM 像の両方が得られることを確認した。
- (2) タングステン単結晶を対象にした試験では、バフ研磨面では最初から塑性挙動を示したのに対し、電解研磨面では対稜角 $115^\circ$ のレバーで平均 1.3mN、対稜角 $60^\circ$ のレバーで平均 0.24mN までは弾性を示し、その後は押し込み深さが急激に増加し、塑性挙動を示した。この現象は、転位密度による差によって生じ、bcc 金属の単結晶が引張試験において示す上降伏点と下降伏点と本質的に同じ現象、すなわち高いパイエルスポテンシャルによる転位の低易動度によって生じると結論した。
- (3) 球状化熱処理をした S25C 鋼を対象にした試験では、本装置の AFM 像を取得できる利点を生かし、直径 1  $\mu$ m 以下のセメンタイト粒子ならびにその周囲のフェライト部において、それぞれ押し込み力ー押し込み深さ曲線を取得することができた。
- (4) アルミ薄膜を対象にした試験では、膜厚 3.0  $\mu$ m の試料についてはバルク材と同じ挙動を示したのに対し、膜厚 0.3  $\mu$ m および 1.0  $\mu$ m の試料については、押し込み深さ 50nm 以上では基板の影響が見られた。
- (5) 無次元化したせん断降伏応力  $\tau_y/G$  はタングステン単結晶、S25C 鋼フェライト部、SNCM439 鋼では 0.22~0.25 となり、S25C 鋼セメンタイト部およびガラスでは 0.43~0.46 となった。

表 2 各試料のヤング率・ポアソン比と降伏点および使用した圧子の曲率半径

材料	E (GPa)	$\nu$	F (mN)	R (nm)	$\tau_y$ (GPa)	$\tau_y/G$
ダイヤモンド	1141	0.07	-	-	-	-
タングステン単結晶	402	0.28	1.3	140	34	0.22
タングステン単結晶	402	0.28	0.24	50	38	0.24
S25C 鋼フェライト部	206	0.30	0.02	25	19	0.24
S25C 鋼セメンタイト部	206	0.30	0.12	25	34	0.46
SNCM439 鋼	206	0.30	0.02	25	19	0.24
ガラス Corning #7059	67.5	0.28	0.37	100	10	0.38
シリコン単結晶	180	0.30	0.93	100	25	0.36

## 参 考 文 献

- 1) J. B. Pethica, R. Hutchings, and W. C. Oliver: Phil. Mag. 48(1983), 593.
- 2) 稲村, 鈴木: 生産研究, 42(1990), 257.
- 3) Y. Murakami, K. Tanaka, M. Itokazu, and A. Shimamoto: Phil. Mag. 69(1994), 1131.
- 4) 宮奥, 嶋本, 田中: 機械学会講演論文集 No.940-37A (1994), 232.
- 5) 秋山, 田中: 機械学会講演論文集 No.940-37A (1994), 230.
- 6) 長島伸夫, 松岡三郎, 宮原健介, 升田博之: 機械学会論文 A59(1993), 211.
- 7) 長島伸夫, 松岡三郎, 宮原健介: 機械学会論文 A61 (1995), 416.
- 8) N. A. Burnham and R. J. Colton: J. Vac. Sci. Technol. A7(1989), 2906.
- 9) JIS, Z2244-1992, “ピッカース試験法”.
- 10) A. Shimamoto and K. Tanaka: Appl. Opt. 34(1995), 5854.
- 11) W. C. Oliver, G. M. Pharr: J. Mater. Res. 7(1992), 1564.
- 12) A. Shimamoto, K. Tanaka, Y. Akiyama, and H. Yoshizaki: Phil. Mag. A74(1996), 1097.
- 13) タングステン単結晶 (001) 面における超微小硬さ試験, 宮原健介, 松岡三郎, 長島伸夫, 日本機械学会論文 A63 (1997), 2220.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) AFM/STM を用いた平面加工による硬さ特性変化の映像化, 長島伸夫, 宮原健介, 松岡三郎, 日本機械学会, 1994.10. 徳島
- 2) 超高真空 STM/SEM によるモリブデン単結晶のぜい性破面観察, 蛭川寿, 宮原健介, 松岡三郎, 日本機械学会, 1995.3. 東京
- 3) 原子間力顕微鏡を基にした超微小硬さ試験機の開発, 宮原健介, 松岡三郎, 長島伸夫, 三島周三 (オリンパス光学工業), 日本機械学会, 1995.8. 岩手
- 4) AFM 超微小硬さ試験機による弾塑性特性の測定, 松岡三郎, 宮原健介, 長島伸夫, 日本機械学会, 1995.9. 福岡
- 5) 超高真空 STM/SEM によるぜい性破面観察とフラクタル特性, 蛭川寿, 宮原健介, 松岡三郎, 日本機械学会, 1995.9. 福岡
- 6) AFM/STM 複合装置による Pb 粒子分散ステンレス鋼の高温疲労破面の観察, 蛭川寿, 松岡三郎, 宮原健介, 竹内悦男, 日本材料試験技術協会, 第186回材料試験技術シンポジウム, 1996.1. 東京
- 7) AFM 超微小硬さ試験機による析出物の弾塑性測定, 長島伸夫, 松岡三郎, 宮原健介, 日本機械学会, 1996.4. 千葉

- 8) 構造用鋼のぜい性破面のナノフラクトグラフィ, 蛭川寿, 宮原健介, 松岡三郎, 日本機械学会, 1996.4. 千葉
- 9) 金属材料のナノインデンテーション, 宮原健介, 松岡三郎, 長島伸夫, 第40回日本学会材料研究連合講演会, 1996.9. 京都
- 10) 体心立方 (bcc) 金属のナノインデンテーション, 宮原健介, 長島伸夫, 松岡三郎, 日本機械学会, 1996.10. 津
- 11) 構造用鋼 SS41 のぜい性破面のナノフラクトグラフィ, 蛭川寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 日本機械学会, 1996.10. 津
- 12) 破壊解析の新しい手法ーナノインデンテーションとナノフラクトグラフィー, 松岡三郎, 日本鉄鋼協会, 1996.9. 札幌
- 13) 微小セメント粒子の AFM 超微小硬さ試験, 長島伸夫, 宮原健介, 松岡三郎, 日本機械学会, 1997.3. 東京
- 14) 相変態酸化粒子による常温疲労き裂伝ば抑止機能のフラクトグラフィ的検討, 蛭川寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 村松祐治, 日本機械学会, 1997.3. 東京
- 15) 高温超微小押込試験, 大村孝仁, 鈴木敬愛 (東京大学), 日本機械学会, 1997.3. 東京

(誌上)

- 1) AFM 技術による微小硬さ測定, 長島伸夫, 松岡三郎, 宮原健介, 日本機械学会論文 A 編, 61(1995), 416.
- 2) AFM/STM 複合装置による酸化粒子の観察と酸化膜の膜厚測定, 宮原健介, 松岡三郎, 蛭川寿, 長島伸夫, 日本機械学会論文 A 編, 61(1995), 581.
- 3) AFM/STM 複合装置による Pb 粒子分散ステンレス鋼の高温疲労き裂進展抑止機能の解明, 蛭川寿, 松岡三郎, 宮原健介, 竹内悦男, 日本機械学会論文 A 編, 61(1995), 697.
- 4) 原子間力顕微鏡を基にした超微小硬さ試験機の開発, 宮原健介, 松岡三郎, 長島伸夫, 三島周三 (オリンパス光学工業), 日本機械学会論文 A 編, 61(1995), 2321.
- 5) AFM 超微小硬さ試験機による弾性常数と降伏応力の測定, 松岡三郎, 宮原健介, 長島伸夫, 田中紘一, 日本機械学会論文 A 編, 62(1996), 1432.
- 6) Nanoscopic Hardness Measurement by Atomic Force Microscope, N. Nagashima, S. Matsuoka, and K. Miyahara, JSME International Journal A, 39(1996), 456.
- 7) 微小セメント粒子の AFM 超微小硬さ試験, 長島伸夫, 宮原健介, 松岡三郎, 日本機械学会論文 A 編, 64 (1998), 536.
- 8) タングステン単結晶 (001) 面における超微小硬さ試験, 宮原健介, 松岡三郎, 長島伸夫, 日本機械学会論文 A 編, 63 (1997), 2220.

(特許)

- 1) 特許願302560号「微小表面硬度測定装置」1994.12. 松岡, 宮原.

# 高温での変形及び破壊挙動の遷移現象の解明に関する研究

基盤研究

環境性能研究部<sup>\*1</sup>

阿部富士雄<sup>\*2</sup>, 木村一弘<sup>\*3</sup>, 田淵正明<sup>\*2</sup>, 九島秀昭<sup>\*3</sup>, 久保 清<sup>\*2</sup>, 大場敏夫<sup>\*2</sup>

平成6年度～平成8年度

## 要 約

本研究では、クリープ変形及びクリープき裂成長挙動で認められる複雑な現象の機構解明を目的として、マイクロ組織変化と複雑な遷移挙動との関連を調査・検討した。

### (1) 変則的なクリープ変形挙動の機構解明

炭素鋼を用いて、クリープ速度が増加・減少を繰り返し、クリープ速度の極大・極小値が複数認められるという複雑なクリープ変形挙動について高温時効によるマイクロ組織変化と関連させて検討した。マイクロ組織変化に起因した強度低下によりクリープ速度は増大するが、十分にマイクロ組織変化が進行した長時間側ではマイクロ組織形態に依存した強化因子の効果が消滅し、基底クリープ強度に対応したクリープ変形が生ずる。このように、クリープ変形の支配因子が時間とともに変化するため、クリープ変形が複雑な挙動を示す。

クリープ試験中に炭化物や金属間化合物等が析出するオーステナイト系耐熱鋼では、複雑なマイクロ組織変化を反映して、クリープ変形の支配因子も複雑に遷移するため、複雑で変則的なクリープ変形挙動を示す。

長時間のクリープ強度特性を評価する際には、クリープ変形挙動を支配するマイクロ組織の時間変化を的確に把握することが重要である。また、新たな耐熱金属材料の開発に際しては、優れた高温強度を発現させるマイクロ組織の安定性を高め、長時間にわたって強度を安定に維持することが重要である。

### (2) 高温クリープき裂成長挙動の評価

高温で延性な1Cr-Mo-V 鋼について、従来報告例のない大型5T-CT 試験片のクリープき裂成長試験を行い、小型試験片のデータと比較して、クリープき裂成長速度の予測方法について詳細に検討した。 $da/dt$ - $C^*$ 関係では、き裂成長の遷移、定常域に対応する部分がノーズの形となること、この領域では小規模クリープ状態でき裂成長していることを示した。クリープ変形曲線にひずみ硬化則とNorton 則をあてはめクリープ構成式を求め、構成式と有限要素法解析を用いて、CT 試験片の初期変位速度を予測する方法を示した。定常から加速域に対応する部分の $da/dt$ - $C^*$ 関係において、試験片板厚が厚くなるにつれ、 $da/dt$ が速くなることを初めて明らかにした。これが板厚方向の変形拘束の影響によることを示した。

また、高温脆性なNi 基超合金については、クリープき裂成長特性に及ぼす温度、荷重、試験片寸法、材料組織等の影響を詳細に調べ、き裂成長速度予測方法を検討した。脆性なNi 基超合金においては、 $C^*$ 適用可能な大規模クリープ域が、寿命の3 割程度しかなかった。寿命の大きな部分をしめる定常クリープき裂成長速度、及びき裂成長寿命を、熱活性化過程に基づき、 $\gamma-\gamma'$  組織を考慮して予測する方法を示した。

## 1 緒 言

一般にクリープ変形は遷移、定常及び加速クリープの3つの領域から構成されると理解されている<sup>1)</sup>。しかし、実用耐熱金属材料の特に実際の使用条件に近い長時間のクリープ試験条件下では、クリープ速度が増加・減少を繰り返す複雑なクリープ変形現象がしばしば観察される<sup>2-4)</sup>。従来のクリープ変形に関する概念ではこのような複雑な現象を説明することはできない。また、 $C^*$ パラメータはクリープき裂成長速度を最もよく評価できるパラメータとして広く用いられているが、実用構造部材のき裂成長挙動評価に

おいて重要な遷移から定常域にかけての初期状態ではノーズ部が現れるため、 $C^*$ パラメータでき裂成長速度を一義的に評価することができない。

これらのクリープ速度やクリープき裂成長速度の遷移現象は現状では説明できないが、実機プラントで長時間使用される高温構造部材で実際に生じている現象であり、高温構造部材の強度特性を的確に評価して、プラントの安全性、信頼性を確保するためには、このような遷移挙動の機構を解明することが不可欠である。

ところで、マイクロ組織は材料の強度特性に影響を及ぼす重要な因子であるが、高温では時間の経過にともないマイクロ組織形態は徐々に変化する。そのため、材料の強度特性も時間の経過にともない変化する。したがって、クリープ変形やクリープき裂成長挙動等において観察される複雑な現象も高温で生ずるマイクロ組織形態の時間変化と密接に関

<sup>\*1</sup> 研究開始時の組織

<sup>\*2</sup> 現在：フロンティア構造材料研究センター 評価ステーション

<sup>\*3</sup> 現在：フロンティア構造材料研究センター 材料創製ステーション

連することが予想される。そこで本研究では、クリープ変形及びクリープき裂成長挙動で認められる複雑な現象の機構解明を目的として、ミクロ組織変化と複雑な遷移挙動との関連を調査・検討した。

## 2 変則的なクリープ変形挙動の機構解明

### 2. 1 炭素鋼

未使用のボイラ・熱交換器用鋼管から採取した炭素鋼 (JIS STB410) を用いて、673～823K の温度範囲でクリープ試験を行った。高温時効によるミクロ組織変化がクリープ変形挙動に及ぼす影響を調べるため、823K で100h から最長1,000h までの前時効を行った試料について823K、応力68.6MPa の試験条件でクリープ試験を行った。

#### 2. 1. 1 複雑なクリープ変形挙動

供試鋼の673～823K における応力-クリープ破断時間曲線を図1に示す。723Kの結果はS字型の形態を示しており、この形状から応力が約150MPa以下の低応力域でのクリープ破断データは、本供試鋼の基底クリープ強度を反映していると推察される<sup>5-8)</sup>。

供試鋼の823K、応力49.0-107.8MPaでのクリープ速度-時間曲線を図2に示す。析出相で強化されている材料のように、明確な定常クリープ域が観察されない場合もあるが、一般にクリープ変形は遷移、定常及び加速クリープの3つの領域から構成されると理解されている<sup>1)</sup>。しかし、図2では時間の経過に伴いクリープ速度が増加・減少を繰り返す、クリープ速度が複数の極大・極小値を示す複雑なクリープ変形挙動が認められる。また、低応力側ではクリープ速度の極大及び極小が応力の違いによらず、ほぼ同じ時間で観察される。このような複雑なクリープ変形挙動は、クリープ強度特性を表現するために通常用いられるクリープ破断時間や定常 (あるいは最小) クリープ速度等の単純なパラメータで表現することはできない。

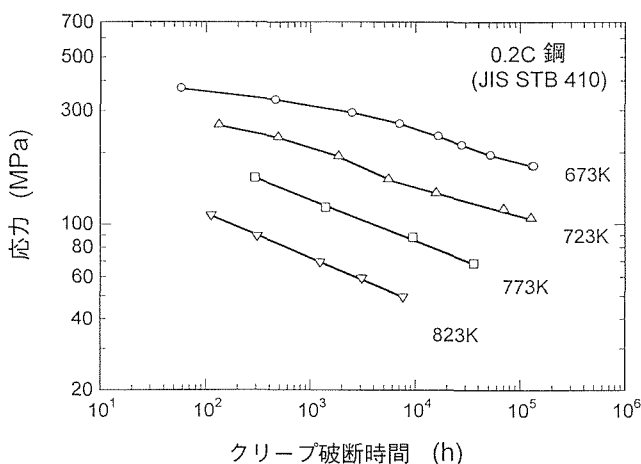


図1 炭素鋼の673, 723, 773及び823Kにおける応力-破断時間曲線

#### 2. 1. 2 クリープ変形挙動に及ぼす前時効の影響

823K で100h から最長1,000h までの時効を行った後、823K-68.6MPa でクリープ試験を行って求めたクリープ破断時間と前時効時間との関係を図3に示す。未時効材のクリープ破断時間は約1,200h であるが、クリープ試験前に時効を行った試料では時効時間の増加に伴いクリープ破断時間は減少する。しかし、前時効によりクリープ破断時間が減少するのは時効時間が約500h 以下の範囲であり、より長時間の時効材では時効時間の長短によらず約800h のクリープ破断時間を示す。

未時効材及び前時効材の823K-68.6MPaでのクリープ速度-時間曲線を図4に示す。未時効材はクリープ速度が増加・減少を繰り返す複雑なクリープ変形挙動を示すが、前時効材のクリープ変形挙動は未時効材と比較して以下の点で大きく異なる。

(1) クリープ試験開始直後の100h 以内の短時間域で、未時効材のクリープ速度は急激に減少し、 $3 \times 10^{-6} \text{h}^{-1}$  程度の最

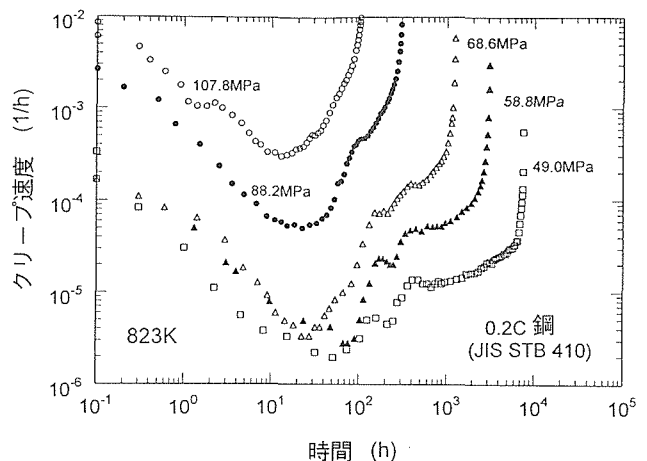


図2 炭素鋼の823K-107.8, 88.2, 68.6, 58.8及び49MPaにおけるクリープ速度-時間曲線

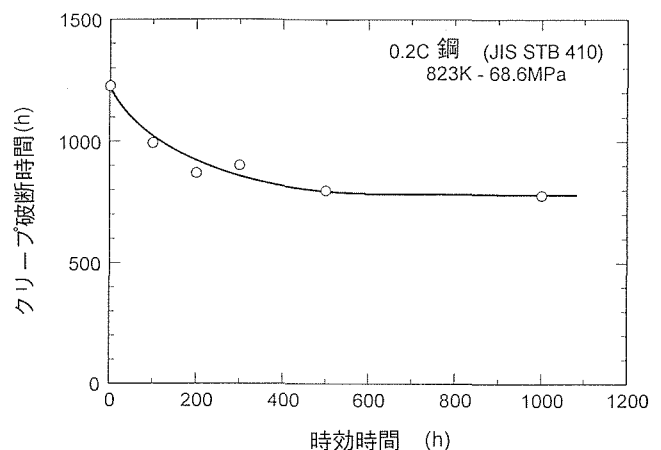


図3 823K-68.6MPaにおける炭素鋼のクリープ破断時間に及ぼす823Kでの前時効時間の影響



小クリープ速度を示すが、前時効材はクリープ速度の急激な減少を示さず、最小クリープ速度は未時効材の値に比べて100倍近く大きい。

(2) 100h 時効材ではクリープ速度—時間曲線に若干の屈曲が認められるが、200h 以上の前時効を行った試料では曲線の屈曲は全く認められない。

(3) 200h 以上の前時効を行った試料は、時効時間の長短によらずほぼ同様のクリープ変形挙動を示す。

なお、500h 以上の長時間側で観察される未時効材のクリープ速度の加速の様子が、時効材の加速現象とよく似ている点も注目すべき特徴である。

### 2. 1. 3 クリープ速度のひずみ依存性

本研究のクリープ試験は定荷重条件であるため、変形に伴う断面減少に起因した応力増加によるクリープ速度の増加を考慮する必要がある。そこで、図4に示した未時効材と前時効材のクリープ速度データをクリープひずみに対して整理して図5に示す。約0.03以下の小さなクリープひずみ範囲ではクリープ速度に大きなばらつきが認められるが、

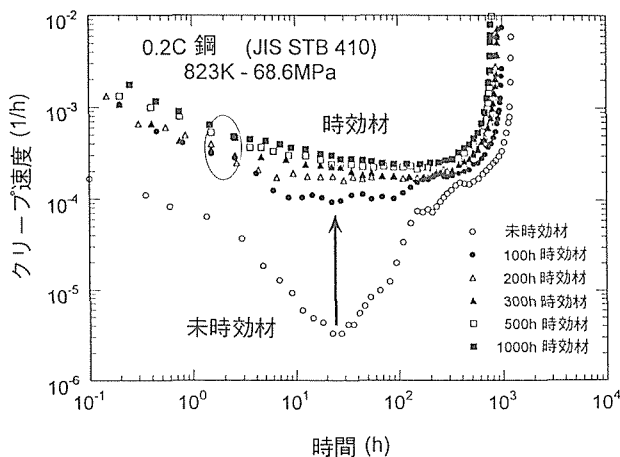


図4 未時効材及び前時効を行った炭素鋼の823K-68.6MPaにおけるクリープ速度—時間曲線

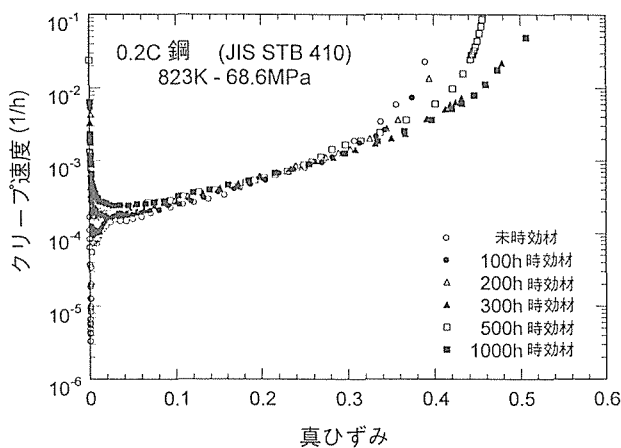


図5 未時効材及び前時効を行った炭素鋼の823K-68.6MPaにおけるクリープ速度—ひずみ曲線

クリープひずみが約0.03から約0.3までの広い範囲にわたって前時効の有無及び時効時間の長短によらず、クリープ速度の対数とクリープひずみとの間には大変良い直線関係が認められる。したがって、前節で示した未時効材と時効材のクリープ変形挙動の大きな違い（図4）は、クリープひずみが極めて小さな範囲内での現象である。また、500h以上の長時間側で認められた未時効材の加速クリープ現象は時効材の加速クリープ現象とよく似ていたが、これらの領域におけるクリープ速度はクリープひずみによって一義的に決定されていると推察される。

供試鋼の823K、応力49.0-107.8MPaにおけるクリープ速度とクリープひずみとの関係を図6に示す。図5の結果と同様、他の試験応力でもクリープ速度の対数とクリープひずみとの間には広いクリープひずみ範囲にわたって良い直線関係が認められる。ところで、クリープ速度は一般に応力の $n$ 乗（ $n$ : 応力指数）に比例する型（指数則あるいはNorton則<sup>9)</sup>）で表現されることから、後述する図7で求めた値（ $n=6$ ）を用いて、クリープ変形が試験片平行部で均一に生じているものと仮定して、クリープ変形に伴う断面減少に起因した応力増加によるクリープ速度の増分を計算により求め、破線で図中に併せて示した。クリープ速度の対数とクリープひずみの間に認められる直線関係はいずれの応力でも同程度の勾配を示し、その勾配は応力指数を6として評価した変形に伴う応力の増分によるクリープ速度の増加を示す直線の勾配とほぼ同じである。

図6で観察された直線領域を外挿し、クリープひずみがゼロでのクリープ速度を求め、最小クリープ速度と併せて応力に対して整理して図7に示す。外挿により求めたクリープひずみがゼロでのクリープ速度は、クリープ変形による断面減少に起因した応力増加の影響を受けないため、初期応力値に対応した特性値であると定義する。最小ク

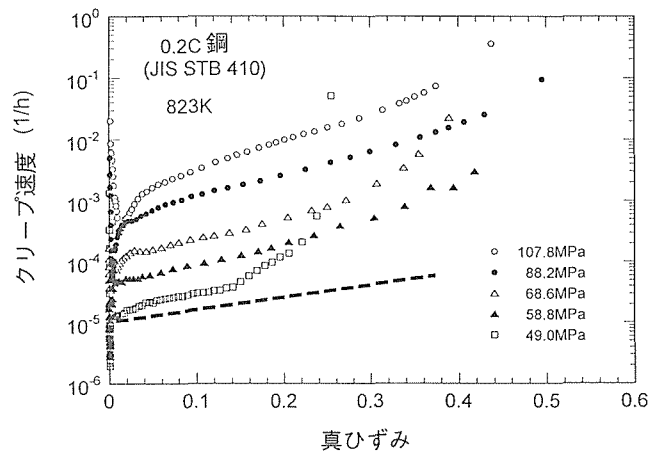


図6 炭素鋼の823K-107.8, 88.2, 68.6, 58.8及び49.0MPaにおけるクリープ速度—ひずみ曲線（破線は、ひずみの増加に伴う断面減少に起因した応力増加によるクリープ速度の増分を示す。）

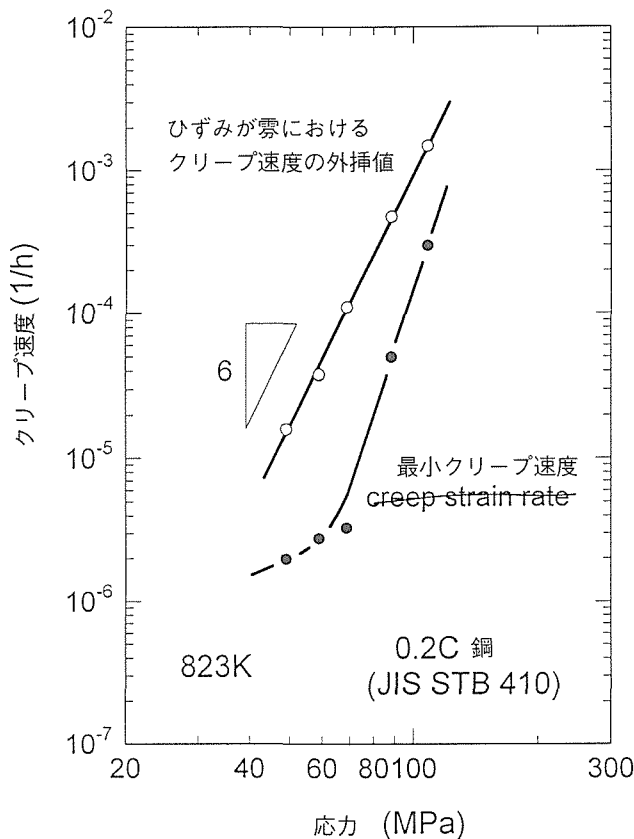


図7 クリープ速度とクリープひずみの直線関係を外挿して求めたクリープひずみがゼロでのクリープ速度と最小クリープ速度の応力依存性

リープ速度の応力指数 ( $n$  値) は、高応力側では10以上の大きな値を示すが、応力の低下に伴い急激に減少し、析出強化された材料に認められる典型的な挙動を示す<sup>10)</sup>。一方、直線領域を外挿して求めたクリープひずみがゼロでのクリープ速度は応力レベルによらず一本の直線で整理することができ、その勾配から求めた応力指数は6である。したがって、クリープ速度の対数とクリープひずみとの間に直線関係が成立する範囲内では、クリープ速度の応力依存性は応力指数6で整理することができる。6という応力指数の値は、クリープ変形が転位の上昇運動（クライム）に支配される領域で観察されると報告されている値に相当する<sup>11)</sup>。

以上のことから、直線領域のクリープ速度の初期応力依存性が応力指数の値、6で整理でき、直線領域の勾配、すなわちクリープひずみの増大に伴うクリープ速度の増加も、変形に伴う断面減少に起因した応力増加と応力指数の値、6で説明できることが明らかとなった。したがって、クリープ速度の対数とクリープひずみとの間に良い直線関係が成立する領域ではクリープ強度は一定であり、クリープ変形に伴う断面減少に起因した応力増加によってクリープ速度が増大しているものと推察される。

## 2. 1. 4 複雑なクリープ変形挙動のメカニズム

前節では、クリープ速度の対数とクリープひずみとの間に直線関係が成立する領域では、クリープ強度は一定であると推察した。ところで、前時効の有無及び時効時間の長短を問わずクリープ速度の対数とクリープひずみとの関係が広いクリープひずみ範囲にわたって一本の直線で整理できた（図5）ことから、このひずみ領域ではすべての試料のクリープ強度が同じ値になっていると考えられる。このことは、前時効中あるいはクリープ試験中にミクロ組織変化が十分に進行し、ミクロ組織形態に依存した強化因子の効果が完全に消滅して、すべての試料のクリープ強度が本供試鋼の基底クリープ強度になっているものとして理解することができる。したがって、クリープ速度の対数とクリープひずみとの間で直線関係が成立する領域は、基底クリープ強度を反映したクリープ変形挙動を表しているものと考えられる。そのため、直線を外挿して求めたクリープひずみがゼロでのクリープ速度は、基底クリープ強度特性を表現するパラメータとして定義することができる。また、前時効を行うことにより未時効材で観察される複雑なクリープ変形挙動が完全に消滅してしまいます（図4）のは、未時効材ではクリープ変形中にミクロ組織変化が生じ、それに対応してクリープ速度が複雑に変化するが、前時効材では時効中にこのようなミクロ組織変化が十分に進行してしまったためであると考えられる。

なお、基底クリープ強度を反映していると考えられるクリープ速度は応力指数、6で整理できたことから、この領域でのクリープ変形は転位の上昇運動（クライム）に律速されていると推察される。さらに、未時効材で観察される複雑なクリープ変形挙動はクリープ変形の律速機構が変化したのではなく、ミクロ組織変化に伴うクリープ強度の低下と基底クリープ強度の出現という、クリープ強度の変化のみに起因するものと考えられる。

以上の結果から、クリープ速度が増加・減少を繰り返し、クリープ速度が複数の極大・極小値を示すという複雑なクリープ変形挙動が生ずるメカニズムを整理して、その模式図を図8に示す。種々の強化因子により高められたクリープ強度あるいは基底クリープ強度（それぞれ上図のA及びA'）が一定に保持された場合、クリープ変形はそれぞれ下図のA-B-CあるいはA'-B'-C'のような単調な挙動を示すと考えられる。しかし、クリープ変形中に生ずるミクロ組織変化によりクリープ強度は基底クリープ強度にまで低下する（上図中B→B'）。そのため、クリープ速度はBからB'へ急速に増大するが、クリープ強度が基底クリープ強度にまで低下した後は、クリープ変形に伴う断面減少に起因した応力増加に対応してクリープ速度は徐々に増大する。このように、クリープ変形の各段階に応じてクリープ速度の支配因子は変化しているものと考えられ、ミクロ組織変化によりクリープ強度が低下するためクリープ速度

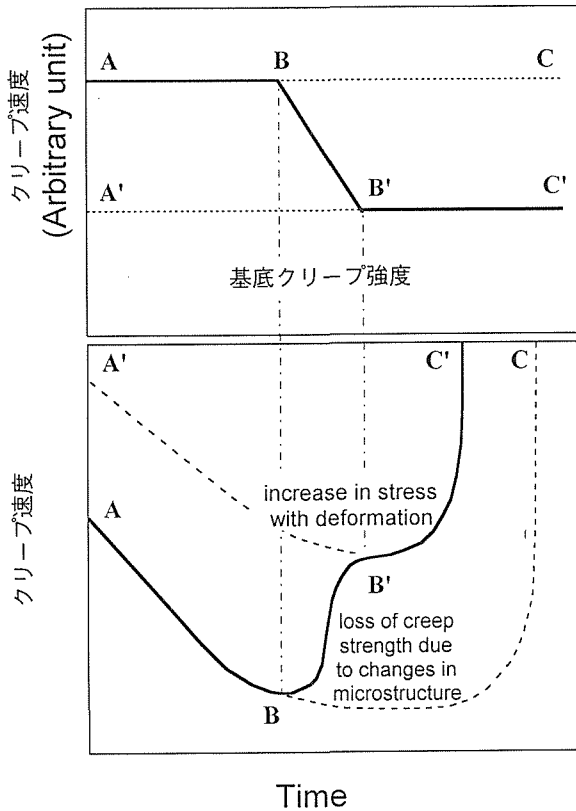


図8 複雑なクリープ変形挙動が生ずる機構の模式図

は急速に増大するが、クリープ強度が基底クリープ強度にまで低下した長時間側ではクリープ変形が一定のクリープ強度である基底クリープ強度に支配され、断面減少による応力増加のみに対応してクリープ速度は増大すると推論した。

なお、本研究で用いた炭素鋼では、図2に示したように加速クリープ域において2カ所で屈曲が認められる。屈曲が2カ所で生じるのは、本供試鋼では少なくとも2種類の異なるミクロ組織形態に依存した強化因子が働いているためであると推察される。すなわち、短時間側（図2の約150h）では安定性の低いミクロ組織形態に依存した強化因子の効果が消滅し、長時間側（図2の約400h）では異なるもう一つのミクロ組織形態に依存した強化因子の効果が消滅したためであると考えられる。このように、クリープ速度-時間曲線の屈曲はミクロ組織変化に起因して生じるため、応力の違いによらずほぼ同じ時間でクリープ速度の極大・極小値が観察されるものと推察される。

## 2. 2 オーステナイト系耐熱鋼

クリープ試験中に炭化物や金属間化合物等が析出するオーステナイト系耐熱鋼の SUS316 鋼を供試鋼とし、773~1073K で最長約4万時間までのクリープ試験データを解析に用いた。また、823K-245MPa で最長15,000h 及び923K-113MPa で最長5,400h までのクリープ試験を行い、クリープ変形に伴うミクロ組織変化を観察し、クリープ変形挙動

との関連について検討を行った。

### 2. 2. 1 複雑なクリープ変形挙動

供試鋼の823K-294, 275, 245MPaにおけるクリープ曲線の一部（短時間側）を図9に示す。いずれの試験応力においても試験時間が約1,000hを超えるとクリープ速度が増大し、曲線の勾配が大きくなるが、その後再びクリープ速度が減少し、曲線の勾配が小さくなるという複雑なクリープ変形挙動を示す。

供試鋼の823Kにおける応力-破断時間曲線とクリープ速度-時間曲線を併せて図10に示す。いずれの試験応力に

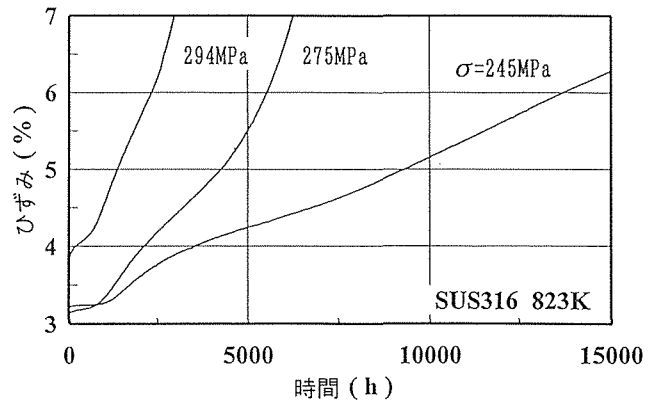


図9 823K-294, 275及び245MPaにおける SUS316鋼のクリープ曲線

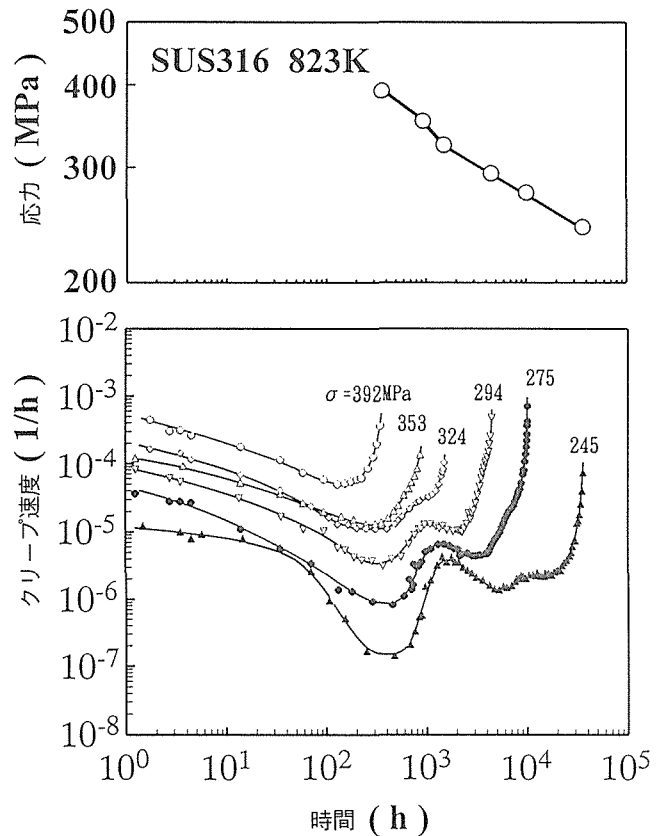


図10 823Kにおける SUS316鋼の応力-破断時間曲線とクリープ速度-時間曲線

においても200h から400h 程度で最小クリープ速度を示した後クリープ速度は急速に増大するが、破断寿命の長い低応力試験条件下では約1000h でクリープ速度が極大を示した後再び減少し、極小値を示した後加速にいたるという大変複雑なクリープ変形挙動を示す。クリープ速度が極大値を示す約1,000h では、応力-破断時間曲線に屈曲が認められる。

供試鋼の923K における応力-破断時間曲線とクリープ速度-時間曲線を併せて図11に示す。923K においても823K の場合と同様、約2,000h でクリープ速度-時間曲線に変則的な屈曲が認められ、これと対応して応力-破断時間曲線にもわずかな折れ曲がりが見られる。

一般に長時間クリープ強度を評価する際には応力-破断時間データに基づいた外挿による評価手法が用いられるが、図10及び図11に認められるように複雑なクリープ変形挙動と密接に関連して応力-破断時間関係は変化することを十分に考慮する必要がある。

## 2. 2. 2 550℃でのクリープ変形とミクロ組織変化との関係

前節で述べた複雑なクリープ変形挙動とクリープ変形中のミクロ組織変化との関連を調べるため、823K-245MPa でのクリープ試験を100, 510, 905, 1,750, 3,000, 4,590, 10,000及び15,000h で中断して、ミクロ組織観察を行った。

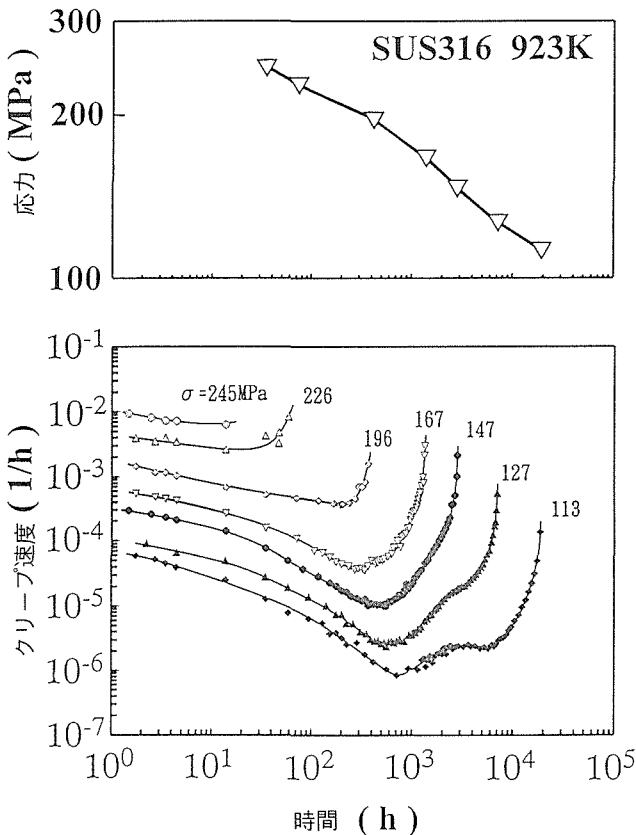


図11 923K における SUS316 鋼の応力-破断時間曲線とクリープ速度-時間曲線

クリープ試験を中断した試料の透過電子顕微鏡組織を図12及び図13に示す。図12に示した写真は、クリープ速度が最小値を示した後急速に加速して、極大値を示すまでの短時間側で中断した試料の透過電顕組織である。クリープ速度が減少過程にある100h 中断材では観察される転位の量は少ないが、クリープ速度が最小値を示す時点で中断した510h 中断材では極めて微細な炭化物粒子と多量の転位が観察される。クリープ速度が加速過程にある905h で中断した試料では転位密度が減少しており、クリープ速度が極大を示す1,750h で中断した試料では、わずかではあるが炭化物粒子が粗大化し、転位密度が著しく低下している。このことから、約1000h 前後でクリープ速度が数十倍にまで増大するのは、微細な粒内炭化物粒子の粗大化により析出分散強化の効果が低下するためであると考えられる。

一方、図13に示した写真は、極大値を示した後再びクリープ速度が減少し、極小値を示した後再度加速を示す長時間側で中断した試料の透過電顕組織である。クリープ速度が減少過程にある3,000h で中断した試料では、粒界に析出した炭化物は粒界の半分程度を占めているにすぎないが、クリープ速度が極小値を示す時間域である4,590h で中断した試料では結晶粒界に炭化物が連なるように析出し、粒界の大半が炭化物で覆われている。また、とくに結晶粒界近傍において粒内の転位密度が著しく増大している。しかし、クリープ速度が再度増大するより長時間側で中断した試料では、析出物の存在しない粒界の割合が増大するとともに粒界近傍の粒内炭化物が粗大化し、4,590h 中断材に比べて転位密度が著しく低下している。約2,000h を超えた長時間側では時間の経過に伴い粒界炭化物の析出量が増大し、クリープ速度が極小値を示す時間域で粒界炭化物による粒界被覆率が最も高くなることはクリープ中断材のSEM 観察によっても確認している。このことから、約2,000h を超えた長時間側でクリープ速度が再度減少するのは、炭化物による粒界析出強化<sup>[2]</sup>の効果によるものと考えられる。

## 2. 2. 3 650℃でのクリープ変形とミクロ組織変化との関係

923K-113MPa でのクリープ試験を720, 2,500及び5,400h で中断した試料の透過電子顕微鏡組織を図14に示す。クリープ速度が最小値を示す時間域である720h で中断した試料では、50nm 以下の微細な炭化物粒子が多量に存在し、それらに絡んだ多くの転位も認められる。しかし、クリープ速度が増大した長時間側で中断した試料では立方体状の炭化物は100nm 程度に粗大化するとともに、数百 nm の棒状の Laves 相の析出も多数観察され、転位の量も減少している。したがって、クリープ速度が最小値を示した後加速するのは、炭化物粒子の粗大化により炭化物粒子の微細分散による析出強化の効果が低下したためであると推察され、炭化物粒子の粗大化と同時に金属間化合物の Laves 相の析出も生じていることが明らかとなった。

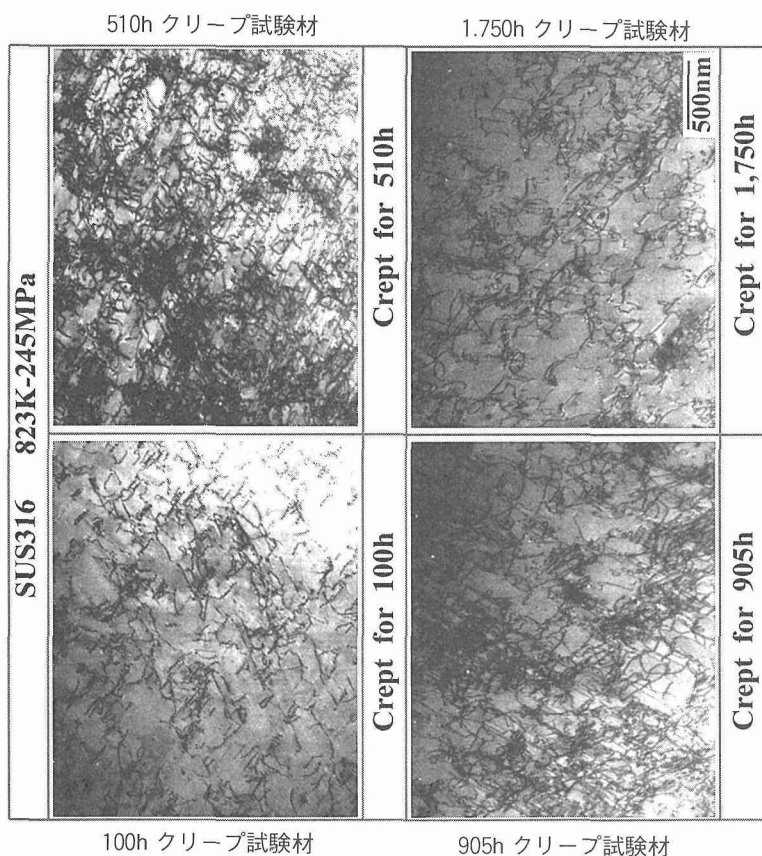


図12 823K-245MPa でのクリープ試験を100, 510, 905及び1,750h で中断した SUS316鋼の透過電子顕微鏡組織

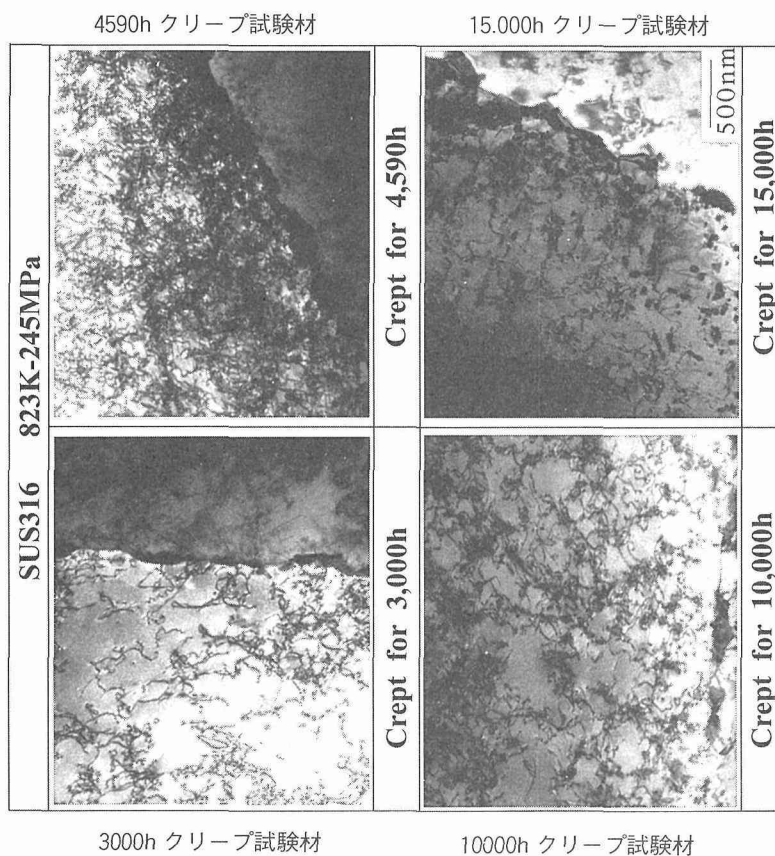


図13 823K-245MPa でのクリープ試験を3,000, 4,590, 10,000及び15,000h で中断した SUS316鋼の透過電子顕微鏡組織

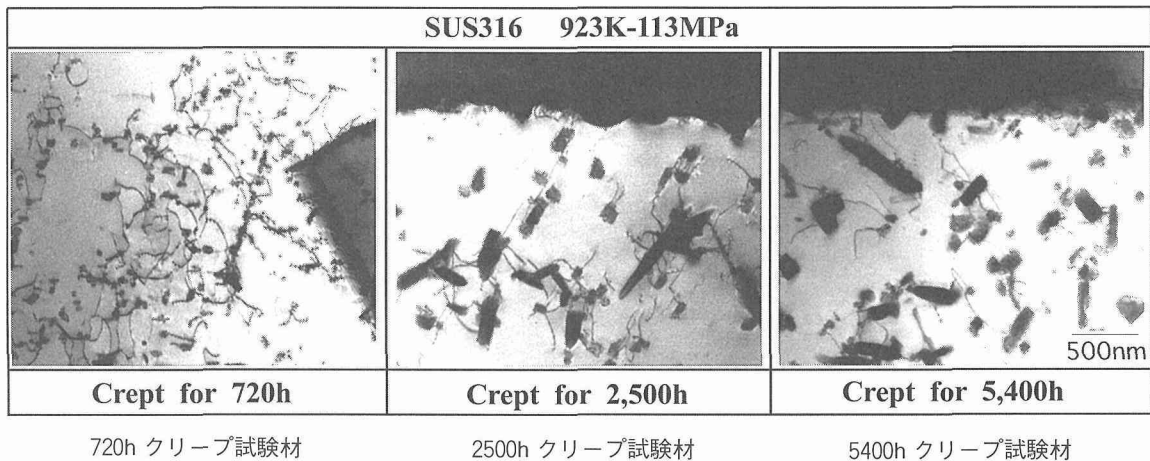


図14 923K-113MPa でのクリープ試験を720, 2,500及び5,400h で中断した SUS316鋼の透過電子顕微鏡組織

## 2. 3 小 括

炭素鋼を用いて、クリープ速度が増加・減少を繰り返し、クリープ速度の極大・極小値が複数認められるという複雑なクリープ変形挙動について高温時効によるミクロ組織変化と関連させて検討した。その結果、ミクロ組織変化に起因した強度低下によりクリープ速度は急速に増大するが、十分にミクロ組織変化が進行した長時間側ではミクロ組織形態に依存した強化因子の効果が消滅し、基底クリープ強度に対応したクリープ変形挙動を示すため、クリープ速度-時間曲線に屈曲が生ずるという複雑なクリープ変形挙動を示すことを明らかにした。

さらに、クリープ試験中に炭化物や金属間化合物等が析出するオーステナイト系耐熱鋼においても炭素鋼と同様に、第2相の析出や粗大化等のミクロ組織変化に対応してクリープ速度は増加・減少することを明らかにするとともに、複雑なミクロ組織変化を反映して、クリープ変形の支配因子も複雑に遷移することが明らかとなった。

長時間クリープ強度特性を評価する際には、一般に応力-破断時間関係をパラメータを用いて長時間側へ外挿する手法が用いられている。しかし、本研究成果で明らかにしたように、クリープ変形挙動を支配するミクロ組織因子は時間の経過に伴い次第に変化しているため、支配因子の異なる複数の領域にわたって単一のパラメータでクリープ強度を外挿により精度良く評価することは極めて困難である。したがって、長時間のクリープ強度特性を評価する際には、クリープ変形挙動を支配するミクロ組織の時間変化を的確に把握することが重要である。また、新たな耐熱金属材料の開発に際しては、優れた高温強度を発現させるミクロ組織の安定性を高め、長時間にわたって強度を安定に維持することが重要である。

## 3 高温クリープき裂成長挙動の評価

### 3. 1 高温延性材料のクリープき裂成長特性評価法の大型試験片による検討

#### 3. 1. 1 緒言

タービンロータなどの大型高温構造物のき裂成長を予測するために、一般に小さい試験片で得られたデータに基づく解析結果が使われている。しかし、クリープき裂成長試験では、破壊靱性試験のような大型試験片を用いた試験片寸法効果の検討は行われておらず、小型試験片で得られた解析の結果を大型構造物へ適用するには問題があると思われる。大型構造物と小型の試験片では以下の2点で異なっていると考えられる。

- (i) 大型構造物の場合には、き裂先端の変形域の大きさに比べ変形域をとりまく弾性域の大きさが大きく、小型試験片とは異なる応力状態（小規模クリープ状態）<sup>13,14)</sup>でき裂が成長する可能性がある。
- (ii) 大型構造物では肉厚が厚いために、き裂先端の変形域やき裂成長挙動に及ぼす変形拘束の影響が考えられる。

ここでは1Cr-Mo-V 鋼について、従来の5倍の大きさの試験片を含む、種々の大きさのCT試験片を用いて、クリープき裂成長試験を行い、試験片寸法の影響について、主として上述の2点について検討を行った。

#### 3. 1. 2 実験方法

供試材は1Cr-Mo-V 鋼で、未使用のタービンロータの端部に取り付けられたテスト用ブロックから切り出したものである。クリープき裂成長試験に用いたCT試験片は、板幅Wが254mmの大型試験片と50.8mmの標準試験片で、板厚Bが6.35mmから63.5mmのものである。疲労予き裂は標準試験片では約3mm、大型試験片では約15mm、室温で導入した。疲労予き裂導入後、板厚の25%のサイドグループ(S.G.)を機械加工した。板厚の最も薄い6.35mmおよび最も厚い63.5mmのものについては、サイドグループを付け

ない試験片についても試験を実施した。

クリープき裂成長試験は811Kで、各々の寸法の試験片について2から3荷重レベルで行った。大型CT試験片は、最大荷重容量が50トンの大型クリープ試験機を用いて試験した。クリープき裂長さは、直流電気ポテンシャル法を用いて計測した。ピン間の荷重線変位を測定した。

### 3. 1. 3 供試材のクリープ特性

供試材のクリープ試験は10mmφ、50G.L.の平滑丸棒試験片を用いて行った。クリープひずみデータに、次式のひずみ硬化則とNorton則をあてはめ、各係数を求めた。

$$\epsilon = \{A_1(1+p)t\}^{1/(1+p)} \sigma^{n_1} + A \sigma^n t \quad (1)$$

あてはめた結果を図15に示す。クリープき裂成長速度評価に必要な材料定数として  $A=2.90 \times 10^{-38}$ ,  $n=13.43$ ,  $A_1=1.49 \times 10^{-31}$ ,  $n_1=3.54$ ,  $p=1.55$  を得た。定数の単位は時間はh, 応力はMPaである。本クリープ試験条件の範囲内では、クリープ破壊モードは全て粒内破壊であり、破断絞りは各応力とも約80%であった。

### 3. 1. 4 初期クリープき裂成長速度の評価

クリープき裂成長速度は、式(2)の  $C^*$  パラメータ<sup>15)</sup>によって評価した。

$$C^* = \frac{n}{n+1} \frac{P \dot{\delta}}{BN(W-a)} \left( \gamma - \frac{\beta}{n} \right) \quad (2)$$

ここで、 $P$ : 荷重,  $\dot{\delta}$ : 荷重線変位速度,  $B_N$ : S.G. 底の板厚,  $a$ : き裂長さ,  $\beta$ ,  $\gamma$ :  $a$  と  $W$  の関数である。

板厚が同じ(12.7mm, S.G. 付き)大型試験片と小型試験片のクリープき裂成長速度  $da/dt$  と  $C^*$  パラメータとの関係を図16に示す。き裂成長の初期の遷移域では、き裂成長速度  $da/dt$  および  $C^*$  値が一度減少し、その後増加しており、遷移から定常に対応する部分で、図中矢印で示すようなノーズの形となる。1Cr-Mo-V 鋼の場合、大型試験片で

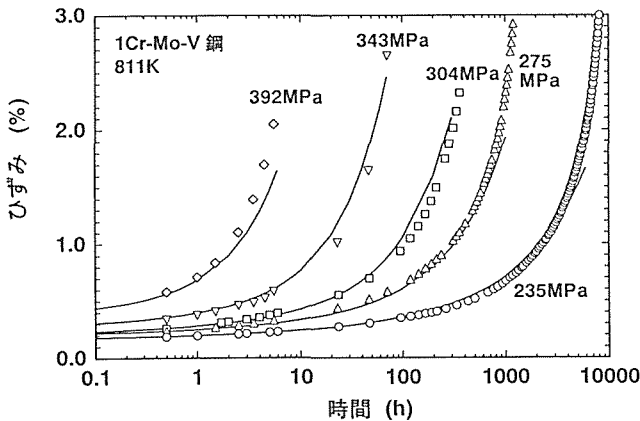


図15 1Cr-Mo-V 鋼のクリープ曲線と構成式(1)のあてはめ結果

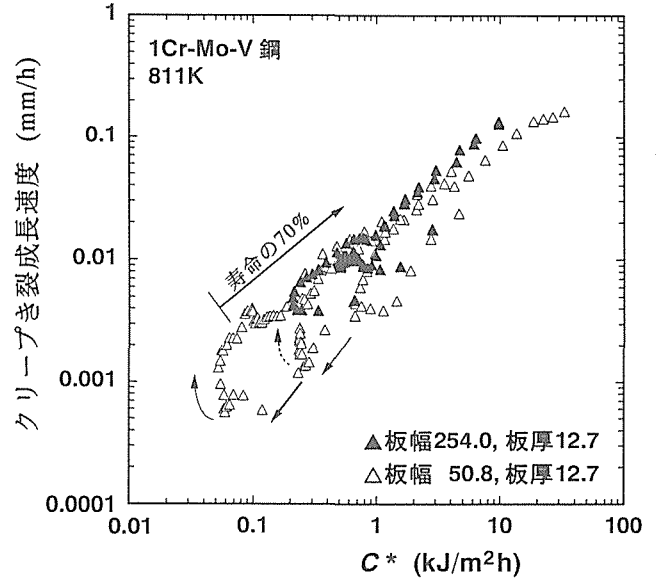


図16 クリープき裂成長速度と  $C^*$  の関係, き裂成長初期のノーズ部

も小型試験片でも寿命の約3割がノーズ部に対応していた。定常から加速域にあたる寿命の約7割では、 $da/dt \propto C^{*-a}$  の関係で整理できた。加速域でのき裂成長速度には、図に示すように試験片板幅の影響はほとんどみられなかった。

き裂成長初期には、き裂先端のクリープ変形域がクリープ変形していない領域に比べて小さい、小規模クリープ状態になっており、それが大規模クリープ状態へ遷移する過程でノーズ部が現れたと考えられる。この場合、小規模クリープ状態から、ひずみ硬化則クリープが支配的な状態への遷移時間は  $t_p$  で、Norton 則クリープが支配的な状態への遷移時間は  $t_r$ <sup>16)</sup> で与えられる。

$$t_p = \frac{1}{n_1 + 1} \left\{ \frac{K^2(1-\nu^2)}{E C_h^*} \right\}^{1+p} \quad (3)$$

$$t_r = \frac{K^2(1-\nu^2)}{E(n+1)C^*} \quad (4)$$

ここで  $E$ : ヤング率 ( $=172.5\text{GPa}$ ),  $\nu$ : ポアソン比 ( $=0.3$ ),  $C_h^*$ : ひずみ硬化則に基づく  $C^*$  である。図17は小型試験片を含む試験結果について、き裂成長速度が最小値を示す時間  $t_{am}$  と、 $t_p=t$  (試験時間) となる時間の関係を示したものである。図の関係はばらついてはいるが、おおよそき裂成長速度が最小となる時間まで、小規模クリープ状態にあったと推測される。遷移時間については、中断試験等の実験的検討も行っているところである。

小規模クリープ状態でのき裂成長速度を特徴づけるパラメータとして、 $C_i$  パラメータ<sup>17)</sup>が提案されている。

$$(C_i)_{scc} = \frac{P \dot{\delta}}{B_N W} F' / F \quad (5)$$



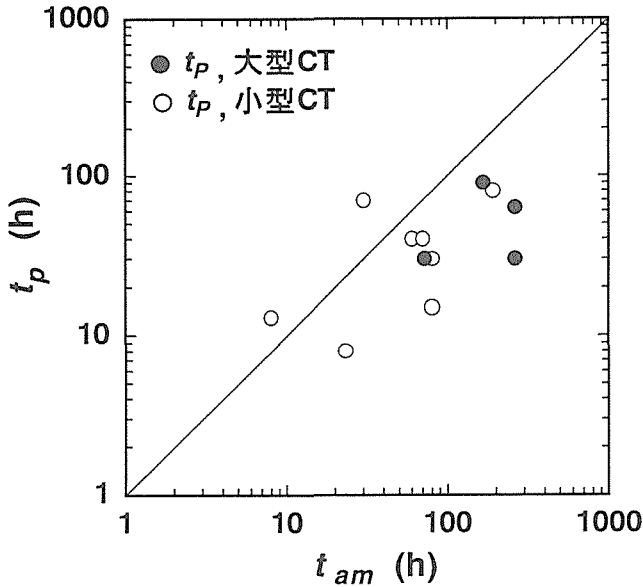


図17 き裂先端の応力状態の遷移時間と実験値の比較

ここで、 $F = K\sqrt{BB_N W/P}$ ,  $F' = dF/d(a/W)$ である。本実験では、 $t < t_p$ の時に  $C_i$  が支配的であり、 $t > t_p$ の時には  $C^*$  支配であったと考え、次式のパラメータにより、き裂成長速度を評価した。

$$C_i(t) = \frac{t_p}{t+t_p} (C_i)_{\text{SCC}} + \frac{t}{t+t_p} C^* \quad (6)$$

大型CT試験片のデータについて、クリープき裂成長速度を  $C_i(t)$  で整理した結果と、 $C^*$  で整理した結果を比較して図18に示す。遷移域と加速域でのき裂成長速度の差（ノーズ部でのデータのばらつき）は  $C_i(t)$  評価  $C^*$  で評価してもわずかしき差がない。ノーズ部でのデータのばらつきは材料によっても異なるため（図23）、遷移域でのき裂成長速度の評価は、クリープ変形域の大きさに関する力学的問題だけでなく、組織変化等の材料学的問題も含む複雑な現象と考えられる。

### 3. 1. 5 クリープき裂成長速度に及ぼす試験片板厚の影響

図19に、板厚の異なる試験片の  $da/dt$  と  $C^*$  パラメータの関係を示す。図ではノーズ部は省略してある。図より、クリープき裂成長速度は試験片板厚が厚くなるにつれて速くなることが明らかになった。また同じ板厚でも、サイドグループを付けることによって  $da/dt$  は速くなった。本実験範囲で、き裂成長速度の最も遅い板厚63.5mm, S.G. なしの試験片（▽）と、最も速い板厚63.5mm, S.G. 付きの試験片（●）では、その差は5～6倍である。

板厚やS.G.の効果は変形の拘束によると考えられる。試験後の板厚の変形率を実測したところ、板厚の減少は、S.G. のない薄い試験片で最も大きく、S.G. を付けた厚い試

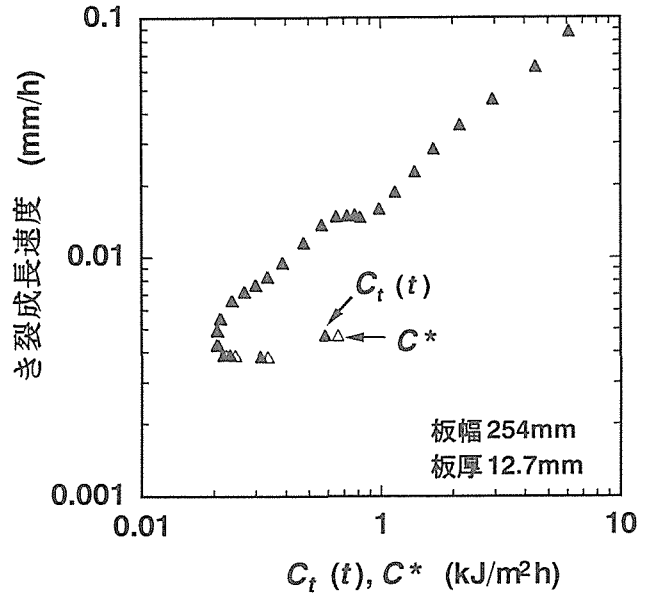
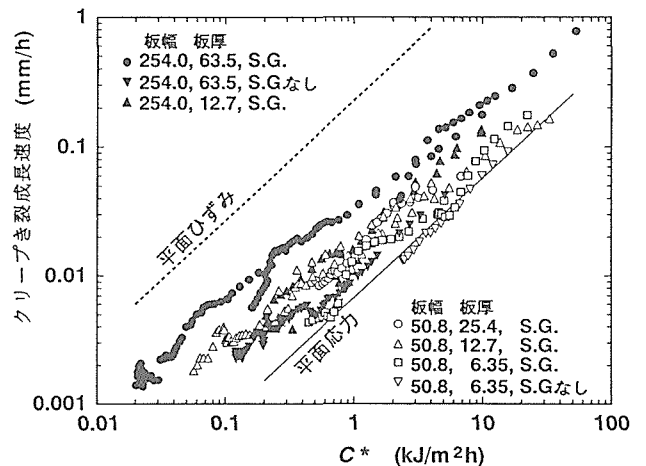
図18 き裂成長速度の  $C_i$  パラメータ評価

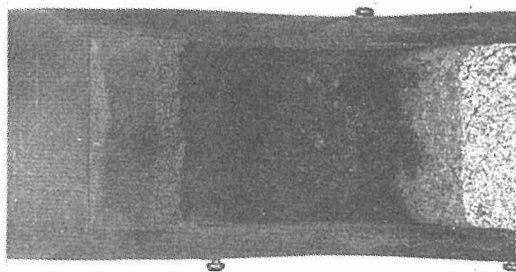
図19 クリープき裂成長速度に及ぼす試験片板厚の影響

験片では非常に小さい。図20は、板厚63.5mmの試験片の試験後の破面である。S.G. を付けた試験片でも板厚方向に変形が観察され、平面ひずみ状態にあるとは言えない。また、S.G. を付けない試験片では、板厚の中心部ではS.G. を付けた試験片と同程度のき裂進展量が見られるが、試験片表面では中心部の1/5しかき裂進展していない。試験片表面では、板厚63.5mmの試験片と同程度のき裂成長速度であり、平面応力状態でき裂が成長したと考えられる。

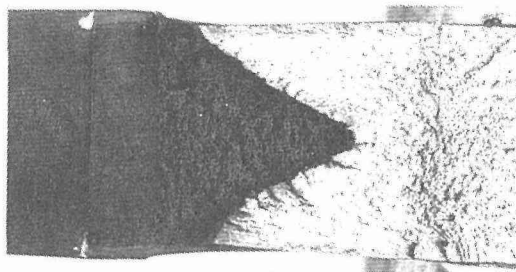
クリープき裂成長速度は次式<sup>18)</sup>により、平滑試験片のクリープデータから予測できる。

$$\frac{da}{dt} = \frac{n+1}{\epsilon_f^*} (Ar_c)^{1/n+1} \left( \frac{C^*}{I_n} \right)^{n/n+1} \quad (7)$$

ここで、 $\epsilon_f^*$ ：クリープ破断延性、 $r_c$ ：結晶粒径（＝50mm）、 $I_n$ ： $n$ と応力状態の関数である。平面応力状態で



板幅 254mm, 板厚 63.5mm, サイドグループ付き



板幅 254mm, 板厚 63.5mm, サイドグループなし

図20 大型 CT 試験片の破面概観

の破断延性値は、平滑丸棒試験片の破断延性と考えられる。これらの値を用いて計算した平面応力状態での予測値を、図19中に実線で示す。この値は、S.G. のない板厚の最も薄い試験片のデータ (▽) と良く一致した。S.G. を導入したり、板厚を厚くすれば、式(7)の  $\epsilon_f^*$  は減少し、き裂成長速度は速くなる。 $da/dt-C^*$  関係にみられる試験片板厚の影響は、変形拘束によるクリープ延性の減少ということで説明できると考えられる。

図20で、板厚63.5mm, S.G. 付きの試験片でも平面ひずみ状態には達していないと考えられたことから、板厚が63.5mm より厚くなれば、更にき裂成長速度は速くなると予測される。しかし、上限である平面ひずみ状態でのクリープき裂成長速度を実験的に得るのは極めて困難である。ここでは、平面ひずみ状態での破断延性は、平面応力状態の1/50であるという Ashby らの解析結果<sup>19)</sup>を用いて、平面ひずみ状態での予測値を求め、その値を図19中に破線で示した。より正確な上限値については更に検討が必要である。また、小型試験片での実験結果を実機大型構造物に適用する場合には、応力状態が異なる点に留意する必要がある。

### 3. 1. 6 初期荷重線変位速度の予測

$C^*$  を求める簡便式(2)は、荷重線変位速度の項  $\dot{\delta}$  を含んでいるため、寿命を予測する場合に直接積分することができない。また実機などでは、変位速度を実測することが困難な場合もあり、有限要素法による予測が極めて重要である。ここでは、Kumar らの有限要素法解析結果<sup>20)</sup>に基づき、平滑材のクリープ変形特性値から、遷移及び定常域の荷重

線変位速度の予測を行った。CT 試験片の場合の定常クリープによる荷重線変位速度は、

$$\dot{\delta}_s = Aah_3[P/ \{1.445B_N(W-a) \alpha \}]^n \text{ (平面ひずみ状態)} \quad (8)$$

$$\dot{\delta}_s = Aah_3[P/ \{1.072B_N(W-a) \alpha \}]^n \text{ (平面応力状態)} \quad (9)$$

で与えられる。ここで  $h_3$  は、 $a/W$ ,  $n$  および応力状態で決まる値で、EPRI ハンドブック<sup>20)</sup>に与えられている。 $\alpha$  は  $a/W$  の関数で与えられる。

Norton 則とひずみ硬化則の比較から、遷移クリープによる荷重線変位速度  $\dot{\delta}_p$  は、式(8), (9)の  $A$  を  $\{A_1(1+p)\}^{1/(1+p)}/\{(1+p)t^{p/(1+p)}\}$  で、 $n$  を  $n_1$  で置き換えたものと仮定した。すなわち平面ひずみ状態では、

$$\dot{\delta}_p = \frac{\{A_1(1+p)\}^{1/(1+p)}}{(1+p)t^{p/(1+p)}} ah_3(n_1) \left\{ \frac{P}{1.445B_N(W+a) \alpha} \right\}^{n_1} \text{ (平面ひずみ状態)} \quad (10)$$

図21は、板厚63.5mm の大型 CT 試験片で実測された荷重線変位速度と、予測値  $\dot{\delta}_p + \dot{\delta}_s$  を比較したものである。S.G. のない試験片では、実験値は平面応力状態の予測値に

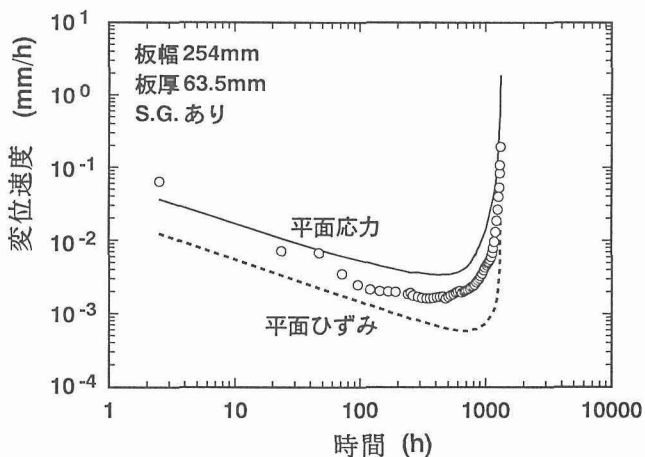
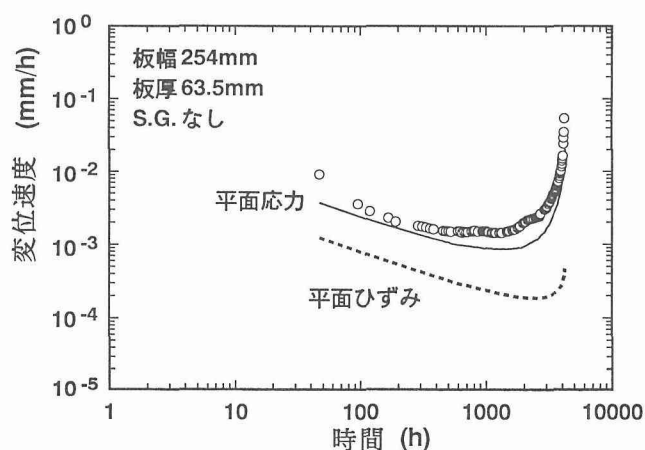


図21 大型 CT 試験片の初期変位速度の予測結果

近い値を示し、S.G.を付けた試験片では実験値が平面ひずみ状態と平面応力状態の予測値の中間にあるので、良い予測結果が得られたと考えられる。更に予測の精度を上げるためには、3次元の板厚方向の変形を考慮した有限要素法解析が必要である。

### 3. 2 高温脆性な Ni 基超合金のクリープき裂成長速度評価

#### 3. 2. 1 緒言

延性材料のクリープき裂成長試験に関しては種々の研究が行われ、試験方法に関する ASTM 規格<sup>21)</sup>も作成された。一方、高温で脆性な材料については、実験データの蓄積が少なく<sup>22,23)</sup>、クリープき裂成長挙動や特性もよくわかっていない。脆性材料の寿命予測では、き裂の挙動評価が特に重要と考えられる。脆性な材料ではき裂先端のクリープ変形域が小さく、クリープき裂成長速度は、応力拡大係数で整理できると考えられている。しかしデータが少ないため、実際の場合のき裂成長に対する力学パラメータ  $K$ 、 $C^*$  の適用範囲は明らかではない。本研究では、Ni 基超耐熱合金のクリープき裂成長特性に及ぼす、温度、荷重、試験片板厚、組織の影響を調べ、脆性材料のき裂成長速度評価方法について検討した。

#### 3. 2. 2 実験方法

供試材は、IN100合金及び Inconel713C 合金の鋳造品である。クリープき裂成長試験は、板幅50.8mm、板厚は3種類 (6.35, 12.7, 25.4mm) の CT 試験片について行った。疲労予き裂は約 3 mm 導入した。クリープき裂長さは、直流電気ポテンシャル法で測定した。試験温度は IN100合金では1005K 及び1123K、713C 合金では1173K 及び1273K とした。

#### 3. 2. 3 き裂成長速度の $C^*$ 評価

クリープき裂長さ ( $a-a_0$ ) の時間変化曲線の一例を図22に示す。き裂成長挙動を比較するため、横軸は破断時間で規格化して示した。脆性な Ni 基超合金では、破断寿命

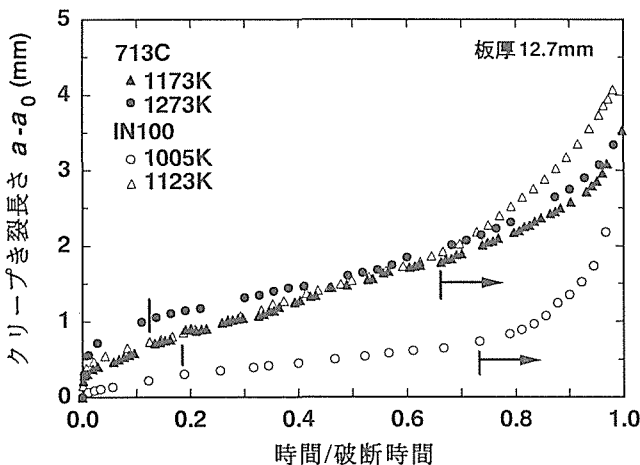


図22 Ni 基超合金のクリープき裂成長挙動

に占める加速域の割合は小さく約 3 割であった。特に低温側 (1005K) では非常に脆性的な挙動を示し、定常域ではほとんどき裂成長せず、加速域で急速に破壊に至る。1123K 以上では、やや延性的な挙動になり、3本の曲線は一致している。これは、低温側と高温側での  $\gamma'$  組織の違いによる。1005K の試験では、 $\gamma'$  相は cubic 状のままであるが、1123K 以上では、 $\gamma'$  相の粗大化、ラフト化がおり、低温側より延性的な破壊挙動を示す。

図23は、クリープき裂成長速度  $da/dt$  を  $C^*$  パラメータで評価した結果を示す。脆性な Ni 基合金においても、加速域におけるき裂成長速度は  $C^*$  によって約 5 倍の範囲内に整理できることがわかる。図は省略するが、脆性材料の場合にはき裂成長速度に及ぼす試験片板厚の影響は見られない。厚さ6.35mm でもすでに平面歪み状態にあるためと考えられた。

き裂成長初期の部分では、延性材料の場合と同様に、図の関係がノーズの形になった。脆性材料では  $\log(da/dt) - \log(C^*)$  が直線関係で表せる部分の寿命に占める割合が約 3 割と延性材料に比べて小さい。これは、脆性材料ではき裂先端の変形域が小さく、寿命にしめる小規模クリープ状態の割合が大きいためと考えられる。式(4)により小規模クリープから大規模クリープへの移行時間を求めたところ、脆性な条件ほど、小規模クリープ状態の寿命に占める割合が大きいことがわかった。そこで、初期き裂成長速度を応力拡大係数で評価する方法について検討した。

#### 3. 2. 4 脆性材料の初期き裂成長速度の予測方法

脆性材料においても、加速域におけるき裂成長速度は  $C^*$  で評価できるが、寿命にしめる  $C^*$  の適用範囲は小さいと考えられる。脆性材料では、定常き裂成長域の割合が約 5

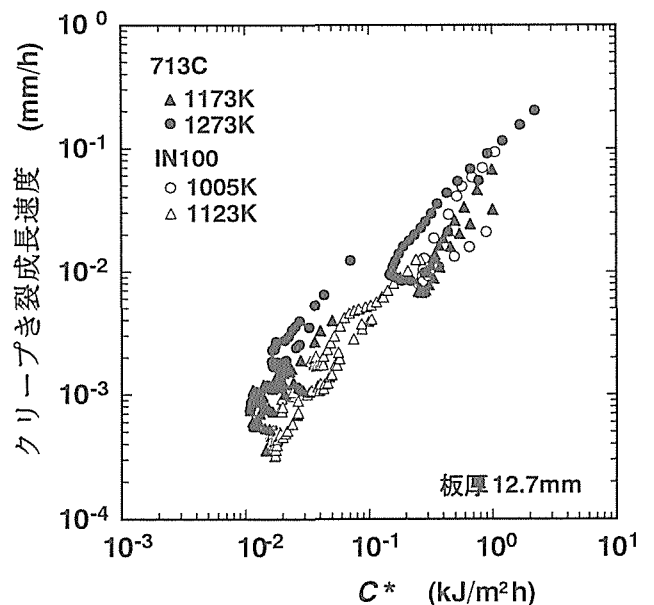


図23 Ni 基超合金のクリープき裂成長速度と  $C^*$  の関係

割と大きいので、定常き裂成長速度評価は重要である。図24に、定常き裂成長速度と初期応力拡大係数  $K_{in}$  の関係を示す。低温短時間側のデータはばらつきが大きいが、不安定破壊が起こっている可能性もある。 $\gamma'$  組織の安定化した高温長時間側では、 $da/dt$  に系統的な  $K$  値依存性、温度依存性が見られ、高温ほどき裂成長速度は速い。図をもとにき裂成長の活性化エネルギーを求めると、低温側では約1100KJ/mol、高温側では約500KJ/molであった。定常き裂成長速度は熱活性化過程に従っており、次式で表すことができた。

$$\frac{da}{dt} = A K_{in}^m \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (11)$$

ここで、 $Q$ ：き裂成長の活性化エネルギー、 $R$ ：気体定数、 $m$ ：定数である。図25は高温長時間側のデータについて、(11)式の関係を両対数プロットしたものであるが、5倍の範囲内で初期き裂成長速度を整理することができた。き裂成長の加速域を無視すると、き裂成長寿命は簡便に求めることができ、

$$t_f = \frac{a_f - a_0}{A K_{in}^m \exp(-Q/RT)} \quad (12)$$

と表すことができる。ここで  $a_f$  は最終き裂長さである。図26は、(12)式を変形した関係をプロットしたものである。 $\gamma'$  組織の異なる領域で関係式は屈曲するが、き裂成長寿命

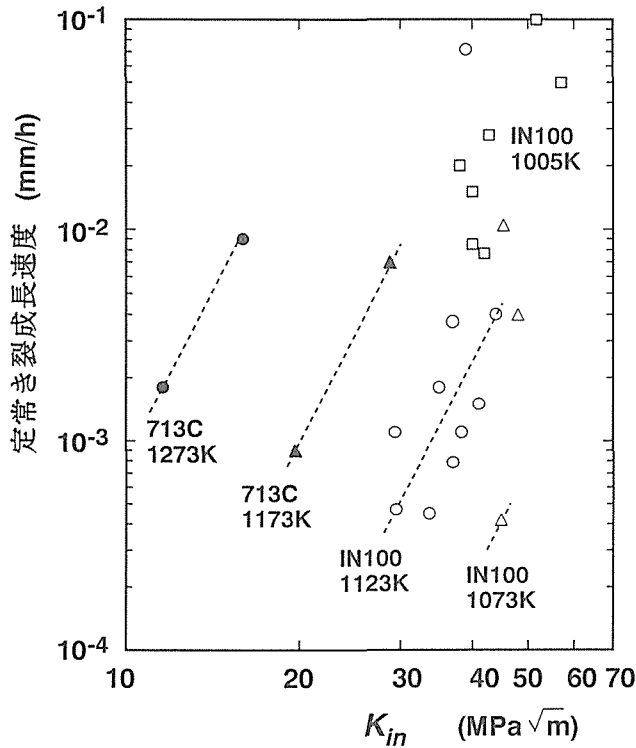


図24 定常き裂成長速度と初期応力拡大係数の関係

命を  $K$  値、温度から予測できることが明らかになった。

3. 3 小活

高温で延性な1Cr-Mo-V 鋼について、今までに報告例のない大型5T-CT 試験片のクリープき裂成長試験を行い、小型1T-CT 試験片のデータと比較して、クリープき裂成長速度に及ぼす試験片板幅、板厚の影響について検討した。初期き裂成長挙動評価、荷重線変位速度の予測方法に関する検討を行った。

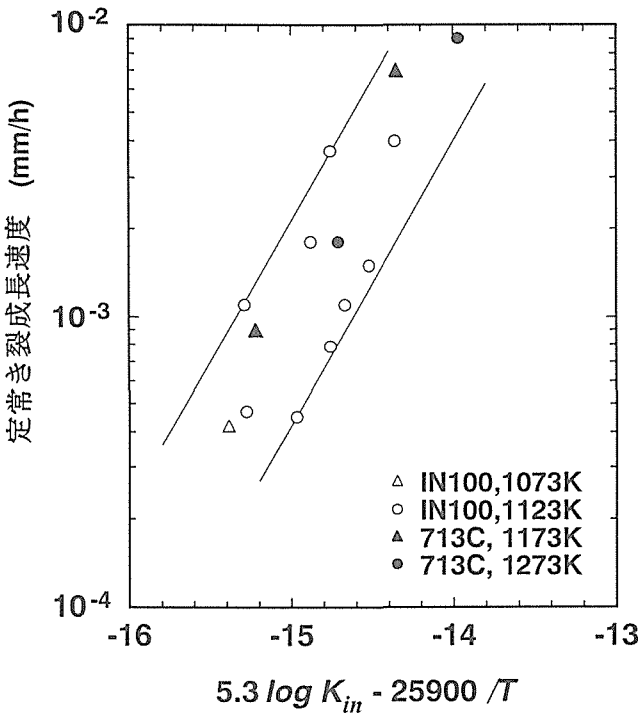


図25 初期き裂成長速度の式(11)による評価結果

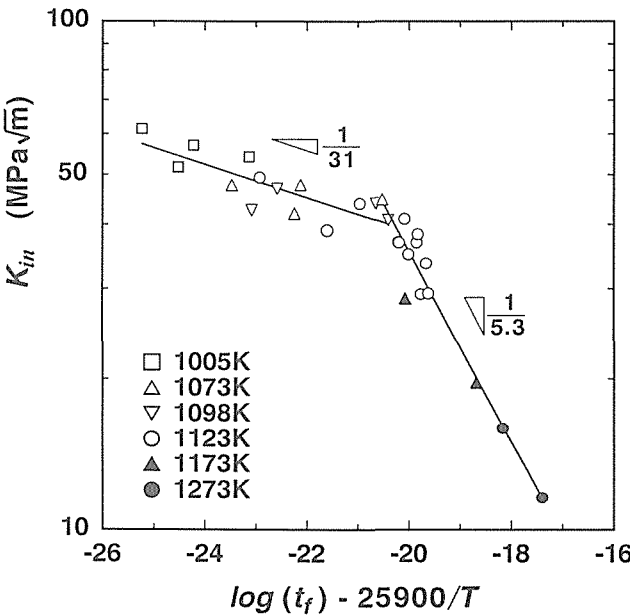


図26 熱活性化過程に基づく Ni 基超合金のき裂成長寿命評価

- (1)  $da/dt$  -  $C^*$ 関係では、き裂成長の遷移から定常域に対応する寿命の約3割がノーズの形となる。ノーズの部分では小規模クリープ状態でき裂成長しているものと推測された。
- (2) 定常から加速域に対応する部分の  $da/dt$  -  $C^*$ 関係には、試験片板幅の影響は見られないが、試験片板厚の影響が見られた。試験片板厚が厚くなるにつれ、 $da/dt$ は速くなることを明らかにした。これは板厚方向の変形拘束の影響によるものと考えられた。
- (3) 丸棒平滑試験片のクリープ曲線にひずみ硬化則とNorton則をあてはめクリープ構成式を得た。この構成式と有限要素法解析結果を用いて、CT試験片の初期変位速度を予測する方法を示した。

また、高温で脆性なNi基超合金IN100, 713Cについて、クリープき裂成長特性に及ぼす温度、荷重、試験片寸法、材料組織等の影響を調べ、き裂成長速度予測方法を検討した。

- (1) クリープき裂成長の挙動、活性化エネルギーは $\gamma-\gamma'$ 組織に依存している。
- (2) 脆性なNi基超合金においても、加速域でのクリープき裂成長速度は $C^*$ パラメータによって、温度、荷重、試験片板厚、材料組織等の影響を小さく整理できるが、加速域の寿命に占める割合は3割程度でしかない。
- (3) 寿命の大きな部分をしめる初期定常クリープき裂成長速度を、熱活性化過程に基づき、応力拡大係数と温度から予測する方法を示した。き裂成長寿命も簡便に予測することができた。

#### 4 結 言

本研究では、クリープ変形挙動及びクリープき裂成長挙動で認められる複雑な現象の機構を解明することを目的として、時間の経過に伴うミクロ組織変化と複雑な遷移挙動との関連を調査・検討した結果、以下の結論を得た。

##### (1) 変則的なクリープ変形挙動

クリープ試験前に時効を行うことにより複雑で変則的なクリープ変形挙動は消滅し、クリープ変形挙動がミクロ組織形態の変化と密接に関連することを明らかにした。ミクロ組織変化によりクリープ強度が低下するためにクリープ速度は増大するが、十分にミクロ組織変化が進行した長時間側ではミクロ組織形態に依存した強化因子の効果が消滅し、クリープ変形が基底クリープ強度に支配されるものと推察した。クリープ変形が複雑な挙動を示すのは、時間の経過とともにクリープ変形を支配する因子が変化するためであり、長時間クリープ強度特性を評価する際には、クリープ強度を支配するミクロ組織が時間の経過とともに変化することを十分に把握することが重要である。また、新たな材料開発に際しては、優れた高温強度を長時間安定に維持するためにミクロ組織の安定性を高めることが重要である

と結論した。

##### (2) 高温クリープき裂成長挙動の評価

高温で延性な1Cr-Mo-V鋼について、従来報告例のない大型5T-CT試験片のクリープき裂成長試験を行い、小型試験片のデータと比較して、クリープき裂成長速度の予測方法について詳細に検討した。 $da/dt$  -  $C^*$ 関係では、き裂成長の遷移、定常域に対応する部分がノーズの形となること、この領域では小規模クリープ状態でき裂成長していることを示した。クリープ変形曲線にひずみ硬化則とNorton則をあてはめクリープ構成式を求め、構成式と有限要素法解析を用いて、CT試験片の初期変位速度を予測する方法を示した。定常から加速域に対応する部分の  $da/dt$  -  $C^*$ 関係において、試験片板厚が厚くなるにつれ、 $da/dt$ が速くなることを初めて明らかにした。これが板厚方向の変形拘束の影響によることを示した。

また、高温脆性なNi基超合金については、クリープき裂成長特性に及ぼす温度、荷重、試験片寸法、材料組織等の影響を詳細に調べ、き裂成長速度予測方法を検討した。脆性なNi基超合金においては、 $C^*$ 適用可能な大規模クリープ域が、寿命の3割程度しかなかった。寿命の大きな部分をしめる定常クリープき裂成長速度、及びき裂成長寿命を、熱活性化過程に基づき、 $\gamma-\gamma'$ 組織を考慮して予測する方法を示した。

#### 参考文献

- 1) たとえば, J. Cadek, Creep in Metallic Materials, Elsevier, (1988) 15.
- 2) R.L.Klueh: Mater. Sci. Eng., 35 (1978) 239.
- 3) R.L.Klueh: Metall. Trans. A, 9 (1978) 1591.
- 4) 坂本正雄, 八木晃一, 森下 弘, 久保 清, 門馬義雄, 田中千秋, 材料, 39 (1990) 674.
- 5) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 鉄と鋼, 77 (1991) 667.
- 6) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 鉄と鋼, 81 (1995) 757.
- 7) 小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 木村一弘, 藤田充苗, 田中千秋, 鉄と鋼, 81 (1995) 821.
- 8) 木村一弘, まてりあ, 35 (1996) 535.
- 9) F.H.Norton, The Creep of Steel at High Temperature, McGraw-Hill, New York, (1929).
- 10) R.W.Evans and B. Wilshire, Creep of Metals and Alloys, The Institute of Metals, London, (1985) 106.
- 11) 同上, 83.
- 12) 竹山雅夫, 川崎 薫, 松尾 孝, 田中良平, 鉄と鋼, 72 (1986) 125.
- 13) 大路清嗣, 小倉敬二, 久保司郎, 材料, 29 (1980) 465.
- 14) H.Riedel and J.R.Rice, ASTM STP700, (1980) 112.
- 15) H.A.Ernst, ASTM STP 791, (1983) I-499.
- 16) H.Riedel, Fracture at High Temperatures, Springer-Verlag, (1986) 332.

- 17) A.Saxena, ASTM STP 905, (1981) 185.
- 18) G.A.Webster and R.A.Ainsworth, High Temperature Component Life Assessment, Chapman and Hall, (1994) 136.
- 19) A.C.F.Cocks and M.F.Ashby, Met. Sci., 14 (1980) 395.
- 20) V.Kumar, M.D.German and C.F.Shih, An Engineering Approach for Elastic-Plastic Fracture Analysis, EPRI NP-1931, Electric Power Research Institute, (1981).
- 21) ASTM E-1457, Standard test method for Measurement of Creep Crack Growth Rates in Metals (1992).
- 22) R.C.Donach, T.Nicholas and L.S.Fu, ASTM STP 743, (1981) 186.
- 23) M.Y.Nazmy and C.Wuthrich, Mater. Sci. Engng., 61 (1983) 119.

## 研究発表

### (口頭発表)

- 1) クリープ変形挙動に基づく炭素鋼の基底クリープ強度特性評価, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, 1994. 10.
- 2) SUS316の複雑なクリープ変形挙動に及ぼす金属組織変化の影響, 久保 清, 大場敏夫, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, 1994. 10.
- 3) フェライト鋼の基底クリープ強度特性, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 小野寺秀博, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, 1995. 11.
- 4) クリープき裂成長速度評価方法の大型 CT 試験片を用いた検討, 田淵正明, 久保 清, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, 1995. 11.
- 5) 超耐熱合金 Inconel713C のクリープき裂成長速度評価, 久保 清, 田淵正明, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, 1995. 11.
- 6) クリープき裂成長特性に及ぼす試験片板厚効果, 田淵正明, 久保清, 八木晃一, 第33回高温強度シンポジウム, 日本材料学会, 1995. 12.
- 7) SUS316の823K 及び923K での複雑なクリープ変形挙動に及ぼす金属組織変化の影響, 久保 清, 大場敏夫, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 日本鉄鋼協会, 1996. 9.

### (誌上発表)

- 1) Abnormal Creep Deformation Behaviour and Inherent Creep Strength of Carbon Steel, K. Kimura, H. Kushima and K. Yagi, Proc. ICSMA 10, Sendai, (1994) 645.
- 2) Creep Deformation Assessment of Aged Steel Based on Inherent Creep Strength Concept, K. Kimura, H. Kushima, F. Abe and K. Yagi, Materials Ageing and Composition LifeExtension, (1995) 459.
- 3) 基底クリープ強度概念による炭素鋼のクリープ変形特性の解析, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 八木晃一, 学振123委研究報告, 37 (1996) 67.
- 4) 炭素鋼の複雑なクリープ変形挙動に及ぼす高温時効の影響と基底クリープ強度, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 八木晃一, 鉄と鋼, 82 (1996) 713.
- 5) 高温クリープき裂成長挙動評価の課題, 八木晃一, 田淵正明, 第39回材料強度と破壊総合シンポジウム論文集, 39 (1994) 95.
- 6) Creep Crack Growth Behavior of 316 Stainless Steel, K. Yagi, M. Tabuchi, K. Kubo, J. J. Kim, Y. H. Huh, Proc. of Asian Pacific Conference for Fracture and Strength'96, (1996)
- 7) Ni 基超合金のクリープき裂成長特性, 田淵正明, 久保清, 八木晃一, 第41回材料強度と破壊総合シンポジウム論文集, 41 (1996) 47.
- 8) 1Cr-Mo-V 鋼のクリープき裂成長特性に及ぼす試験片板厚の影響, 田淵正明, 久保清, 八木晃一, 材料, 46 (1997) 53.
- 9) Creep Crack Growth Behavior of 316 Stainless Steel, K. Yagi, M. Tabuchi, K. Kubo, J. J. Kim, Y. H. Huh, Eng. Fract. Mech. (in press)
- 10) Evaluation of Creep Crack Growth Rate in Terms of Creep Fracture Mechanism for 316 Stainless steel, M. Tabuchi, K. Kubo, K. Yagi, Proc. of 9th Int. Conf. of Fracture, (1997)
- 11) Results of a Japanese Round Robin on Creep Crack Growth Evaluation Methods for Ni-base Superalloys, M. Tabuchi, K. Kubo, A. T. Yokobori and A. Fuji (submitted to Eng. Fract. Mech.)

# 疲労き裂伝ばと小型試験片の変形挙動に関する研究

一般研究

環境性能研究部

太田昭彦，鈴木直之，前田芳夫

平成6年度～平成8年度

## 要 約

疲労特性の向上に結びつけることを指向して，組織の異なる材料の疲労挙動を基礎的に研究した。しかし，研究開始時に得られていたデータと異なる結果が最終的に求められ，所期の方法による疲労特性の向上は実現できないことが判明した。一方，これとは異なる疲労強度向上法，溶接残留応力を通常とは逆の圧縮にする溶接材料等の開発により，従来の角回溶接継手のほぼ2倍の疲労限を実現させた。

## 1 緒言

疲労き裂伝ば特性に及ぼす応力比効果は，溶接継手の場合消失する<sup>1)</sup>。これは，引張溶接残留応力の作用で，疲労き裂閉口現象<sup>2)</sup>が介在しなくなると，作用応力拡大係数範囲が有効応力拡大形数範囲に一致することにある<sup>3)</sup>。このような状況の特性を，基本疲労き裂伝ば特性と命名した<sup>4)</sup>。基本疲労き裂伝ば特性は，鋼種が変わっても一致する<sup>5)</sup>。しかし，アルミニウム合金の様にヤング率が異なる材料と鋼の特性は，応力拡大係数範囲軸に沿って平行移動する関係があり，応力拡大係数範囲をヤング率で除して得られるひずみ拡大係数範囲で整理し直すと，材料が異なってもすべてのデータがほぼ統一されることが明らかになっている<sup>4)</sup>。

本研究では，Ti-6Al-4V チタン合金を対象として基本疲労き裂伝ば特性を研究すると共に，疲労き裂先端に仮想する平滑小型試験片に降伏強度を最大応力とする疲労応力を与えたり，疲労応力に漸増する平均応力を重畳させる応力を与えて，疲労き裂伝ばと平滑材のひずみ挙動の関連を検討した。

これは，焼鈍した Ti-6Al-4V チタン合金の特性の基本疲労き裂伝ば特性が他の材料に比べてわずかに優れるデータが得られたため，その原因が解明されれば疲労き裂伝ば特性の向上に結びつく成果が得られると期待したためである。しかし，最終的には，焼鈍した Ti-6Al-4V 合金の特性も，他と統一されるデータが得られ，所期の方法による疲労特性向上は実現できないことが判明した。しかし，別の方法による疲労強度の向上を実現した。

## 2 実験方法

供試材料は，焼鈍または STA 処理した Ti-6Al-4V チタン合金である。焼鈍したチタン合金は  $\alpha$  相を多く含み，STA 処理したチタン合金は  $\beta$  相を含有する材料である。引張強度，降伏強度はそれぞれ，1016，1188，949，

1075MPa。硬度は330，360であった。疲労き裂伝ば特性は，板幅200mm の中央き裂試験片を主として用いた。また，小型平滑試験片は，10mm 角断面のものである。

疲労き裂伝ば速度の測定は，電気油圧式疲労試験機を用い最大荷重を保持してき裂伝ばに伴い最小荷重を漸増させる応力拡大形数範囲漸減試験である。なお，最大荷重の値は2つ選び，それぞれの伝ば特性が一致すること，すなわち応力比効果が消失することで確認することを原則とした<sup>6)</sup>。

平滑小型試験片には，ひずみゲージを貼り，最大応力を降伏強度に一致させた疲労試験と，平均値を0から漸増させる疲労試験の両者で，ひずみの変化を記録した。後者については，平均値の増加速度を非常に緩やかにし，24時間で降伏強度に達するような実験も行った。

当初の計画にはなかったが，溶接継手の疲労強度が一般的には引張残留応力によって低下していることに着目し，これとは逆符号の圧縮溶接残留応力を溶接部に導入するため，Ni と Cr をそれぞれ10% 含有する溶接ワイヤーを開発し，これを用いて角回溶接継手を制作し，室温大気中で  $R=0$  の疲労試験を実施した。

## 3 結果及び検討

図1に基本疲労き裂伝ば特性を示す。一部，最大荷重を2種類の条件で実施していない鋼のデータもプックとしてあるが，これらのデータは，引張残留応力が存在するために疲労き裂閉口が起こらない条件で求めた溶接継手の特性と一致していることから，1種類の最大応力のみのデータしか求めなかったものである。

+印で示す焼鈍したチタン合金が下限界値付近で信頼区間の外側に位置する以外は，ほぼ統一されていることが分かる。そして，この印のデータをもとに本研究を計画し，疲労強度向上の基礎資料を得ようとした。ところが，焼鈍材及び STA 処理材の平滑小型試験片の疲労に伴う変化に特段の差違が現れないことが，本研究の最終段階で判明し



た。また、焼鈍したチタン合金についても、疲労き裂伝ば試験を再試験したところ○および●印に示すように他の特性と同様に統一されるデータが得られた。

そこで、+印のデータをどのようにして求めたかを見直したところ、最大荷重保持応力拡大係数範囲漸減試験が、1種類の最大荷重についてしか実施されていないことが確認された。これは、従来この試験法を実施した場合、基本疲労き裂伝ば特性が得られるのが一般的であったので、試験方法に記述したような2つの最大荷重条件でデータが一致することを確認することを後回しにしたためである。従って、何等かの荷重履歴効果がこのデータを高強度側に押し上げていたことになる。この誤った情報にもとずいて、いろいろ実験的な検討を遂行したわけであるが、疲労強度向上というポジティブな目標に惑わされ無駄な努力を続けたことになった。最終段階で、この確認試験を行って、○および●印のデータが得られ、この研究は計画時の方法で疲労特性を向上させることは出来ないことを確認することとなった。

一方、溶接継手の疲労特性の向上に圧縮残留応力が効果があることに着目して行った、当初計画にはなかった疲労強度向上法の結果を図2に示す。開発した角回溶接継手と従来法で制作したそのS-N特性を比較して示している<sup>7)</sup>。開発継手は、従来継手の約2倍の疲労強度を達成していることが分かる。

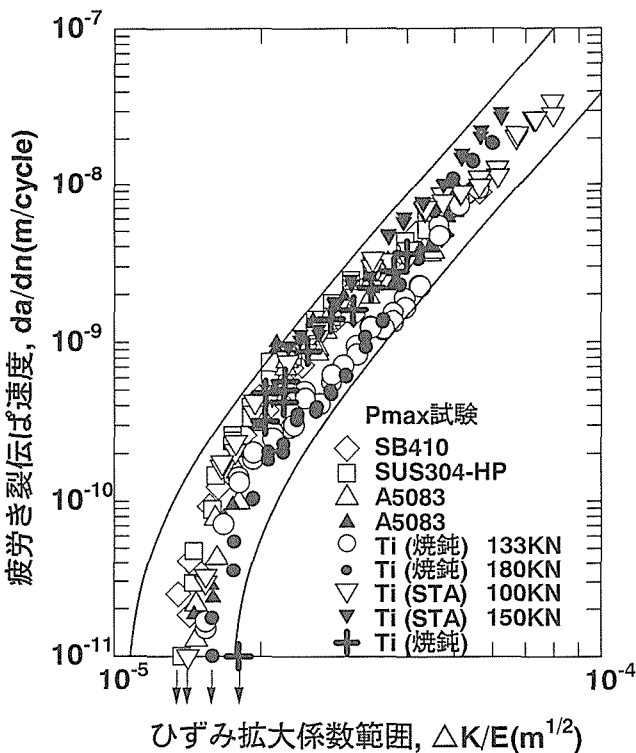


図1 基本疲労き裂伝ば特性

#### 4 結言

疲労特性向上を指向して行った所期の研究方法で向上効果を期待することは出来ないこととなった。しかし、別の方法によって角回溶接継手の疲労限をおよそ2倍に向上させることに成功した。

#### 参考文献

- 1) A. Ohta, E. Sasaki, M. Nihei, M. Kosuge, M. Kanao and M. Inagaki, Fatigue Crack Propagation Rates and Threshold Stress Intensity Factor for Welded joints of HT80 Steel at Several Stress Ratios, Int. J. Fatigue 4 (1982), 233-237.
- 2) W. Elber, The Significance of Fatigue Crack Closure, ASTM STP 486 (1971), 230-242.
- 3) 太田, 佐々木, 鎌倉, 二瓶, 小菅, 金尾, 稲垣, SM50B 突合わせ溶接継手における疲労き裂伝ばしきい値に及ぼす引張残留応力の影響, 溶接50 (1981), 161-168.
- 4) A. Ohta, N. Suzuki and T. Mawari, Effect of Young's Modulus on Basic Properties near Fatigue Threshold, Int. J. Fatigue 14 (1992), 224-226.
- 5) 太田, 前田, 町田, 吉成, 引張残留応力場にある溶接継手の設計疲労き裂伝ば曲線, 溶接7 (1989), 391-396.
- 6) S. Matsuoka, E. Takeuchi, M. Kosuge, M. Shimodaira, A. Ohta and S. Nishijima, A Method for Determining Conservative Fatigue Threshold by Avoiding Crack Closure, J. Testing & Evaluation 14 (1986), 312-317.
- 7) A. Ohta, N. Suzuki and Y. Maeda, Effect of Residual Stresses on Fatigue of Weldments, Proc. Int. Conf. Performance of Dynamically Loaded Welded Structures, IIW'97, AWS (1997), 108-122.

#### 研究発表

(口頭)

- 1) 基本疲労き裂伝ば特性に及ぼすヤング率の影響—Ti-6Al-4V 合金の場合—, 前田芳夫, 太田昭彦, 溶接学会 1994.4
- 2) Effective Means for Improving the fatigue strength of

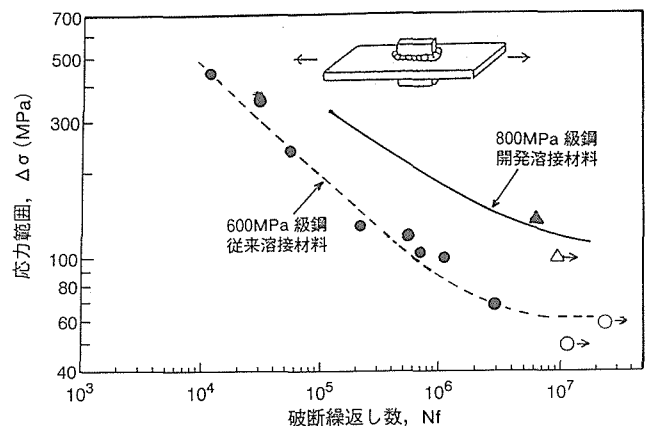


図2 角回溶接継手の疲労強度向上結果

Welded Structures, A. Ohta, N. Suzuki and Y. Maeda,  
IIW'95

Ohta, N. Suzuki and Y. Maeda, Proc. Int. Conf Perfor-  
mance of Dynamically Loaded Welded Structures, IIW'97,  
AWS(1997), 108-122.

(誌上)

1) Effect of Residual Stresses on Fatigue of Weldments, A.

# 日本近海における有機スズ汚染の評価方法並びに 計測システムの確立に関する研究

他省庁経費研究<sup>\*1</sup>，経常研究<sup>\*2</sup>

特別研究官研究室

大河内春乃<sup>\*3</sup>，郡 宗幸<sup>\*4</sup>，佐藤幸一<sup>\*4</sup>，井出邦和<sup>\*4</sup>

<sup>\*1</sup> 平成3年度～平成7年度，<sup>\*2</sup> 平成8年度

## 要 約

有機スズ化合物（OTC）の分離濃縮法として，環境汚染に対するリスクがより低い固相抽出（SPE）法を検討した。ポリマー系 SPE 剤が超微量 OTC の異常吸着もなく，特にトリブチルスズ（TBT）及びトリフェニルスズ（TPT）に対して広い pH 領域において良好な結果を与えた。500mg の SPE 剤を用いて少なくとも 3000ml の海水処理が可能であった。処理時間も海水1000ml 当り約20分であった。操作法はカートリッジ法とバッチ法の2種類を開発した。濃縮係数2000-6000を得た。

形態別定量法として2種類の方法を開発した。はじめにミセル可溶化液体クロマトグラフィ（MLC）/ICP質量分析法（ICP-MS）を研究した。最適移動相は，40mM ラウリル硫酸トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン（TDS），60mM 硝酸アンモニウム及び3%酢酸を含む15%エタノールであった。最大 retention time が20-30分と短時間で，分離特性も良好であった。

絶対検出限界（3 $\sigma$ ，pg）は TBT：27，TPT：25，ジブチルスズ（DBT）：35，ジフェニルスズ（DPT）：52及びモノフェニルスズ（MPT）：97であった。

次に水素化物発生（HG）/ICP-MS を研究した。種々技術的に研究を行った結果，良好なクロマトグラムを得ることに成功した。検出限界（海水90ml，3 $\sigma$ ，ng l<sup>-1</sup>）は Sn：0.02，モノブチルスズ（MBT）：0.03，MPT：0.04，DBT：0.33，TBT：0.87，DPT：1.33，TPT：10.8であった。

SPE/MLC/ICP-MS を適用する底質土中 OTC の定量法を確立した。全操作の回収率(%)は TBT：97，TPT：98，DBT：92，DPT：91で良好な結果を得た。更に，SPE/MLC/ICP-MS による貝試料中 OTC の定量法を確立した。貝試料からの OTC 抽出液に，TDS を添加し脂質類をミセルとして pH10で SPE することにより，クリーンアップ操作なしで TBT 及び TPT の回収率を96-97%とすることを可能とした。認証標準物質の分析に適用した。

黒鉛炉原子吸光法（GF-AAS）による底質土及び貝試料中総スズ量の高感度定量法の研究を行った。複雑な化学組成のマトリックスによる干渉が無い試料溶液直接定量法を確立した。東京湾から採取した試料，及び底質土認証標準物質の分析に適用した。更に，OTC の AAS に関し，フレイム AAS，水素化物発生原子吸光法（HG-AAS），及び GF-AAS について一連の基礎的分析条件を確立し比較検討した。

海洋科学技術センターの深海探査船により採取した深海底質土の，少量試料による低希釈率ガラスビード/蛍光 X 線分析法（22元素）の研究を実施した。

## 1 緒 言

1974年フランス Arcachon 湾においてカキの石灰化異常が発見され，続いて生産量の激減（1980-1981）が起こり，OTC 汚染が社会経済問題化した。TBT 及び TPT が船底塗料や漁網防汚剤等に広く用いられてきたが，水性生物に対して究めて毒性が強く，ppt レベル（海水1ml 中数10<sup>-12</sup>g）の低濃度でも魚介類に蓄積される。

工業的に利用される OTC は，大別して R<sub>3</sub>SnX 型化合物と R<sub>2</sub>SnX 型化合物である。R<sub>3</sub>SnX 型化合物は毒性が強く，

殺生物剤が用途である。我国で広く用いられてきたものは R がブチル基とフェニル基のものである。船底にフジツボなどが付着するのを防ぐ船底塗料や，漁網に藻や貝類が付着するのを防ぐ防汚塗料などに用いられてきた。TPT は農薬に用いられたが，農薬としての登録は既に失効した。R<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub>型化合物は毒性は弱く，プラスチックの安定剤にかなり多量に用いられている<sup>1)</sup>。

TBT の使用量は，船底塗料は1983年から1989年度まで年平均12312トン（1984年度13550トン，1987年度10630トン）である。漁網防汚剤は，魚類養殖用が2700-3000トン/年と推定される<sup>2)</sup>。

法規制に関しては，ビス（トリブチルスズ）オキシド（TBTO）が，1990年1月及び9月に「化学物質の審査及び

<sup>\*3</sup> 現在：東京理科大学

<sup>\*4</sup> 現在：物性解析研究部

製造に関する法律（化審法）」に基づく第1種特定化学物質、その他の TBT 系化合物13種及び TPT 系化合物 7 種が第 2 種特定化学物質に指定された。通商産業省は TPT 系塗料の製造中止、TBT 系塗料については含有量の低減化を、運輸省は、小型船舶への使用自粛及び大形船舶への使用制限を勧告した。農林水産省も TBT 及び TPT 系塗料の漁網及び船底への使用自粛を通達した<sup>3)</sup>。外国でも、フランス、連合王国、合衆国等が法規制を行っており、国際海事機構、海洋環境保護委員会においても、規制が審議された。

世界の OTC 汚染状況は使用規制の効果が現れて来ている一方、ドックの水や濃縮係数の高い生物試料等への汚染は予断を許さない状況であり、モニタリングの継続が必要である。それらを反映し、OTC に関する広範な研究が続けられている。計測技術に関しては、より高感度、より高精度、より高い正確さが必要な課題である。

TBT 及び TPT の三置換体の OTC は自然界において紫外線や微生物により脱アルキル化を受け、二置換体、一置換体、最終的に無機スズにまで分解される。OTC の毒性はアルキル基の種類及び置換基の数により異なる。従って、モニタリングの観点からは、TBT、DBT、MBT、TPT、DPT、MBT の各化合物の形態別定量が必要である。

OTC の分析法に関しては、森田の総説<sup>1,4,5)</sup>に詳細にまとめられている。即ち、a) 水素化物 / 気化導入法、b) ガスクロマトグラフ (GC) 法、c) 液体クロマトグラフ (LC) 法に大別される。数多くの研究の中で、アルキル化 / GC-FPD (ガスクロマトグラフィー / 炎光光度検出器) が広く用いられている。服部ら<sup>6,7)</sup>の方法は、海水、排水等を対象とし、内標準法としてトリペンチルスズ化合物を用いることにより精度を向上させた。

一方、溶媒抽出、濃縮、誘導体化等何段階かの操作を含む分析法は、方法の習熟性を必要とし、操作手順が長い場合、OTC の化学形態の変化、容器への吸着等の可能性も考えられる。人為的誤差をできるだけ回避し、より単純な操作で、今後の OTC 濃度の低減化に対応できる、より高感度な分析法の確立を目的に研究を行った。

海洋科学技術センターの「しんかい6500」、「しんかい2000」及び深海曳航式探査装置により採取した底質土試料の高度化学計測技術の開発を目的として研究した。本研究はプレートテクトニクスに関する物質移動の研究にも資するものである。深海底質土試料は非常に貴重であり、少量試料による定量法の確立は重要課題である。そこで、精度・正確さに優れた多元素同時定量を目的とし、蛍光 X 線分析法について研究した。

## 2 SPE を用いた海水中 OTC の濃縮分離

### 2. 1 実験方法

有機スズ標準溶液はモノブチルスズ (IV) トリ塩化物、ジブチルスズ (IV) ジ塩化物、トリブチルスズ (IV) 塩化

物、モノフェニルスズ (IV) トリ塩化物、ジフェニルスズ (IV) ジ塩化物、トリフェニルスズ (IV) 塩化物を用いて調整した。これらの標準物質100mg をエタノール-酢酸エチル (7:3) で溶解し100ml として1mg ml<sup>-1</sup>の標準溶液とした。人工海水は ASTM D1141に従って調整した。

その他の一般試薬は、超高純度試薬を用いた。

SPE 剤としてスチレン誘導体 / メタクリル酸エステル重合体 (以下ポリマー系と略記) を用い、8 ml リザーバに 500mg 充填したカートリッジを使用した。

SPE 装置は SPE 用バキュームマニホールド及びオートトレース SPE 形を使用した。回収率等の測定には ICP-MS、LC 及び AAS を用いた。溶出液の濃縮はターボバップ LV 形で Ar ガスを用いた。ホモジナイザーは回転数15000-20000rpm、高速冷却遠心機は10000-15000rpm で使用した。冷凍乾燥機は-55℃から-60℃で用いた。

海水試料は硝酸 (HNO<sub>3</sub>) で pH1.0-0.5 に調整し、試料と等量のメタノールを加えて、pH0.5-0.25 に再調整する。SPE カラムのコンディショニングを行い、流速4.5-5 ml min<sup>-1</sup>で、試料溶液を流し、洗浄液として10% メタノール溶液15ml を流す。続いて、溶離液としてメタノール10ml を流して有機スズを溶出させる。溶出液は濃縮、または、HNO<sub>3</sub> 1 ml と超純水を加えて、定容とし測定溶液とした。

### 2. 2 結果及び考察

測定溶液の感度と経時変化については、0.5ml 以上の HNO<sub>3</sub> 添加により吸光度は約10% 増加した。また、経時変化では HNO<sub>3</sub> の添加量に関係なく、測定溶液調整から 8 日間は安定であった。

ポリマー系 SPE カラムの pH の影響は、TBT と TPT は pH による変化が小さく回収率も高かった。DBT と DPT は、pH による変化が大きかったものの pH の小さいところで回収率が高かった。MBT と MPT は pH が大きいところで回収率が比較的高かったが、それでも60% 台にとどまった。全体的に pH0.25 と 0.5 では回収率にあまり変化がなかった。次に、塩化ナトリウムの (NaCl) 影響については、NaCl の添加量を0.5-3% に変化させて、同様な操作で TPT、TBT、DPT、DBT の 4 種の回収率を検討した結果、NaCl 量にはほとんど影響なく回収率は著しく低下した。そこで、カラムの洗浄法を試みた。pH を調整し、カラムに流しながら途中10% メタノール溶液を流して洗浄を行う操作を繰り返す、回収率を求めた。その結果、各酸とも、回収率は77-80% とほとんど変化がなかったが、回収率は向上した。更に、試料溶液に直接メタノールを添加することを試みた。調整した試料溶液にメタノール 5-60% を加えて、同様な操作で回収率を求めた。TPT と TBT ではメタノール40-50% 添加で回収率90-100% と向上した。一方 DPT では60% 台、DBT では50% 台にとどまった。以上の結果より、本操作では試料に45-50% のメタノールを添加し pH0.25-0.5 に調整してカラムに流すことにした。流速の影響等について

は pH0.25 で調べたが  $2-9 \text{ ml min}^{-1}$  の処理速度までは、回収率にはほとんど影響がなかった。更に DPT, DBT についても同様であった。溶離液はエタノール、メタノール及びアセトニトリルを用い、量を変化させた場合の回収率を検討した。その結果、エタノールでは完全に溶離できなかった。メタノールとアセトニトリルは、溶出するのに必要な量に差があるが、どちらも 100% に近い回収率が得られた。

溶出液中の目的成分以外のマトリックスを少なくするため、カラムを洗浄する必要がある。各種洗浄法の検討を行い、溶出液を ICP-MS で測定した結果、10% メタノール 15ml を流せば十分であった。続いて、溶離液はメタノール 10ml を流せば十分であった。次に、無機スズの吸着性については、OTC と同様に検討したが、無機スズは pH0.25-8.0 ではほとんど吸着せず、流出することが判明した。

検討の結果、SPE 剤のコンディショニングは試料溶液を通す直前にメタノールと超純水のみで行うことにした。

実際の海水量と OTC の回収率については、海水 400ml まで TBT, TPT はほとんど影響なく 80% 台の回収率が得られたが 600ml になると 60% 台に低下した。そこで抽出剤を増加して検討した結果、海水がより流れにくくなった。これはチャンネリングの増加をもたらすことが考えられる。また、両者とも、海水量の増加と共に回収率が低下するのは溶媒和の低下等が考えられる。

回収率と繰り返し精度は人工海水 100ml を pH0.5 に調整し、TPT, TBT, DPT, DBT の各  $1 \text{ mg l}^{-1}$  を 1 ml 加えて回収率と相対標準偏差 (RSD) を求めた。その結果は TPT 及び TBT については良い結果を得たが DBT 及び DPT においては低値を示した。特に DPT については回収率が低かった。しかし RSD は比較的良好であった。

### 3 バッチ式固相抽出法による海水中 OTC の分離濃縮

#### 3. 1 実験方法

一般の試薬は超高純度試薬を用いた。測定は ICP-MS 及び LC を使用し、ICP-MS と LC との接続はフッ素樹脂 (PTFE) 製チューブを用いて ICP-MS のネブライザの入口に直接つないだ。

MLC の移動相の組成は 40mM トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタンドデシルサルファイト (TDS) 生化学用、75mM MLC 用分離カラムはシリカ系充填剤 YMC-Pack FL-C4 を用いた。

MLC 用分離カラムを交換したときは約 24 時間コンディショニングを行った。コンディショニング溶液の組成は、上記移動相組成の TDS をドデシル硫酸ナトリウム (SDS) に変えた溶液を使用した。

海水 1000ml を塩酸 (HCl) で約 pH2 に調整する。SPE 剤 500mg をメタノール 10ml に懸たくさせこの中に入れる。シェイカーで 5 分間振り混ぜた後、流速  $50 \text{ ml min}^{-1}$  で 8 ml リザーバに SPE 剤を集める。OTC をメタノールで溶出さ

せ、溶出液を 1.0g まで濃縮し、超純水 1.0g を添加後、その試料溶液  $100 \mu\text{l}$  を注入し LC/ICP-MS で測定する。

LC の操作では移動相を  $1.0 \text{ ml min}^{-1}$  の流速で約 1 時間流し、LC と ICP-MS とをコネクタを用いて接続し、移動相を流して試料溶液  $100 \mu\text{l}$  を注入する。LC/ICP-MS 測定方法は時間分析で、スズの測定は  $m/z=120$ 、滞在時間 100ms、スキャン回数 10 回、測定時間は 3000s で行う。各 OTC のクロマトグラムのピーク面積を積分して強度を求める。

検量線はメタノール 12ml に 4 種混合 OTC 標準溶液を段階的に添加し、試料と同様の濃縮操作を行い調製する。

#### 3. 2 結果及び考察

バッチ法による SPE 法は SPE 剤の溶媒和が容易で、チャンネリング効果等の問題がない。SPE 剤の捕集時の流量はカートリッジ法の約 10 倍の  $50 \text{ ml min}^{-1}$  で流すことが可能である。

海水の酸濃度は、人工海水 1000ml を HCl で pH0.5-8.0 まで変化させた時の回収率を調べ pH2 に調整した。

海水の量について、TBT 及び TPT は 1000ml までの回収率は約 95% であったが、DBT 及び DPT は海水量が増加するとともに低下した。

更に、人工海水を 2000ml, 3000ml と増加させ TBT 及び TPT の回収率を求めた。その結果、海水 2000ml 以上では TBT 及び TPT の回収率は海水量の増加に伴い徐々に低下し、DBT 及び DPT は検出できなかった。

溶離液量は SPE 剤を 0.25-1.0g と段階的に SPE を行い、溶離液を測定し、OTC のピークが出なくなるまでの溶離液量を調べた。その結果 0.5g では 12ml であった。各 OTC はベッドボリューム ( $120 \mu\text{l}/100 \text{ mg}$  SPE 剤) の約 20 倍量の溶離液で溶出することがわかった。

溶出液の濃縮は溶離液として 100% メタノール 12ml を流し、溶出液を約 1.0g まで濃縮すると薄く白濁する現象が観察された。その原因について調べた結果、100% メタノールを流すとポリマー系充填剤等から溶け出して来る物質によるものと推察した。100% メタノールを 12ml 用いた場合、0.25ml まで濃縮した後、超純水 0.25ml を添加することにより溶液は透明になり、かつ定量に影響を及ぼさないことが判明した。

検出限界は人工海水 1000ml に 4 種混合 OTC 標準溶液 (各  $1 \text{ mg l}^{-1}$ ) を 0.05, 0.07, 0.1ml と段階的に添加してバッチ法による SPE を行い検量線を作成した。

全操作の空試験液を繰り返し測定 ( $n=7$ ) し、検出限界 ( $3\sigma$ ) を求めた。検出限界は TPT:  $7 \text{ ng l}^{-1}$ , TBT:  $5 \text{ ng l}^{-1}$  であった。

$0.45 \mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過した海水 1000ml に 4 種混合 OTC 標準溶液 (各  $1 \text{ mg l}^{-1}$ ) を 0.5ml 添加し SPE 操作を行い、作成した検量線を用いて TBT と TPT の回収率を求めた。その結果、定量値は TBT は 499, 460ng, TPT は 492, 449ng で、回収率はそれぞれ 95% 及び 94% を

得た。

#### 4 一置換体及び二置換体 OTC の固相抽出

##### 4. 1 実験方法

SPE 充填剤はイオン交換型強酸性スルホプロピル基を持つ親水性の Excelpak SPE-ION/C224 と疎水性のカルボキシメチル基を持つ Excelpak SPE-ION/CM3 及び陽イオン交換樹脂 CK08P を用いて検討を行った。一般試薬は超高純度試薬を用いた。

2.5%NaCl 溶液500ml を 6 M HCl を用いて pH1.0 に調整した。ここで、OTCs 標準溶液を添加した。

次に、CK08P を使用の場合、コンディショニングを行ったカラムに 5-6 ml min<sup>-1</sup> で試料液を通液し、125ml 通液毎に 0.5M HCl 100ml で洗浄した。続けて試料溶液の通液を行った。試料溶液500ml の通液が終ったら、最後に 0.5M HCl 100ml で洗浄した。次に、溶離液14ml で OTCs を溶出させ HNO<sub>3</sub> 1 ml と超純水で定容とし測定容液とした。また、超微量濃度の OTCs の場合は、HG/ICP-MS 測定前に溶出液を蒸発濃縮（Ar 気流中 35℃ 以下で 1 ml まで濃縮）しメタノールを除去した。この場合、溶出液に水分の混入が多いと濃縮時間が増大し、OTCs の揮散を招くので、溶離液を流す前に次の操作により樹脂中の水分を除去した。30ml の超純水を流し HCl を完全に洗浄後メタノール 5 ml を通液した。

充填剤のコンディショニングは ION/C224 と ION/CM3 の場合は、超純水に浸した充填剤各々 10ml を直径 10mm のカラムに流し入れた。吸引しながらアセトニトリル 10ml、次いで超純水 30ml を通液した。この操作を 3 回繰り返した。0.1M 水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液 10ml を通液し、続いて超純水 50ml を通液して中性にした。次に、0.1M HCl 水溶液 10ml を通液し、続いて超純水 50ml を通液して中性にした。CK08P の場合は、超純水に一昼夜浸し上澄みを捨てカラムに 12ml を流し込み、超純水 30ml を通液し、1M HCl 50ml と超純水 50ml を通液した。この操作を 2 回繰り返した。

##### 4. 2 結果及び考察

SPE 条件と酸濃度については、超純水を pH0.25-10.0 に調整し DBT, DPT, MBT 及び MPT を各々単独に添加し回収率を求めた。ION-C224 については SPE 用カラムに 7 ml 詰めて、流速 5-6 ml min<sup>-1</sup> で流した。CK08P は 12ml を詰め、同じ流速で試料溶液を通液した。その結果、ION-C224 では、MPT 以外は pH1.0-6.0 で 98% 以上の回収率が得られた。MPT は pH1.0 のみで 92% の回収が得られた。CK08P でも C224 と同じ傾向を示した。以上、超純水中 OTCs の回収率の結果から以後の実験は pH1.0 で行うことにした。

充填剤の量は、ION-C224 をカラムに詰め 2.5%NaCl 溶液に OTCs を添加し、100ml を通液し回収率を調べた。その結果、10ml で 100% の回収が得られた。CK08P については 12-14ml が適量であった。尚、試料溶液の流出速度につい

ては、5 - 6 ml min<sup>-1</sup> で良かった。

溶離液については、ION-C224 及び CK08P に吸着された OTCs はメタノールのみでは溶出せず酸性にする必要を認めた。本操作では溶出液を 0.5-1.0ml まで濃縮するため、OTCs への影響を考慮し HCl 酸性とすることにした。100% メタノール溶液に対し HCl 量は 0.5M で良かった。

溶出速度を 3 - 4 ml min<sup>-1</sup> にした場合、溶離液の適量は、ION-C224 で 10ml, CK08P では 14ml で十分であった。

海水への適用と NaCl の影響について、CK08P を用いて検討した。DBT 及び MBT は 2.5% までは 99% 台の回収率であったが、3.0% では 97% と低値を示した。

同様に、ION-C224 を用いて pH1.0 の NaCl 溶液 100ml を通液した。その結果、DBT は 90% 以上の回収率を示した。MBT では、NaCl 濃度が 0.5% から 3.0% で、回収率は 50% 台から 10% 台と大きく低下した。更に ION-C224 について MBT を pH6.0 で同様に回収率を調べた結果、NaCl 濃度に関係なく 90% 台を示した。以上の結果から、試料溶液 100ml の場合、DBT では両者の樹脂共に pH1.0 が良好で MBT では ION-C224 での pH6.0 が吸着力は最大であった。

いずれの樹脂もナトリウム（Na）が優先的に吸着する。従って、試料溶液が多くなれば回収率も低下する。更に、吸着した OTCs の溶出時に Na も溶出する。Na は濃縮操作及び測定に際し悪い影響を及ぼす。この樹脂量に対して NaCl 量 2.5g 程度が Na 吸着量としては限界と考えられる。更に試料溶液を増やすには Na のみを洗浄し樹脂の再生が課題である。

カラム中の Na 除去法について、ION-C224 及び CK08P 樹脂を用いてカラム中を洗浄除去することを検討した。その結果、ION-C224 の場合は試料溶液 100ml に対し 0.05M HCl 洗浄液 100ml を流し、CK08P の場合は 0.5M HCl 洗浄液を 100ml 流すことにした。

試料量と洗浄方法については、DBT を添加した 2.5% NaCl 溶液 250ml を、始めに半分の 125ml を ION-C224 及び CK08P に流し、洗浄液 100ml を流し、再度残りの試料溶液を流して、最後に洗浄液 100ml 流して樹脂を洗浄した後、DBT を溶出させ回収率を求めた。その結果、ION-C224 では 30% 台であったが、CK08P では全試料において 98% 以上の回収率が得られた。また、両者共 Na の検出は認められなかった。同様に CK08P を用いて MBT を含む 250ml の試料溶液を処理した結果、98% 以上の回収率が得られた。更に、CK08P を用いて DBT 及び MBT を単独に含む 500ml の試料溶液を 125ml づつ流し、途中 3 回洗浄操作を行い、最後に洗浄液 100ml 流して各々の回収率を調べた結果、DBT では 98% 以上の回収率であったが、MBT については 60% 台と低値を示した。本操作では、MBT の場合は試料溶液 250ml まで、DBT の場合は 500ml までは 100% 近い回収率であることを確認した。

更に、溶出液中の水分と塩化物イオンの除去について検

討した結果、樹脂には2-3 mlの水が吸着していると考えられる。この水が溶出液中に入ってくると濃縮操作時間が増大する。そこで樹脂中にメタノールを通液して水分を除去することと、無水硫酸ナトリウムによる除去法を試みた。メタノールの場合は、超純水30mlとメタノール5-6 mlで十分であった。

また、無水硫酸ナトリウムでは3 g程度をカラムに詰め溶出液を通液することで良い結果を示した。尚、HG/ICP-MS法においては、Naの混入は影響なかった。

溶出液中塩素の除去法を検討した。本操作の溶出液中HCl量は0.5ml程度である。

硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) 溶液 ( $1 \text{ g ml}^{-1}$ , ほぼ飽和) とメタノールを (1+1) に混合し、その溶液2.8-3.5mlを一滴ずつ振り混ぜながら溶出液に添加し、遠心分離機 (10000rpm) を用いて20分間遠心分離を行い、2回の上澄み液を合わせる。 $\text{AgNO}_3$ の添加量はほぼHClに対する当量の計算量で良い。

分析精度及び添加回収実験では2.5%NaCl溶液500ml及び250mlを各々pH1.0に調整してDBT及びMBTを各々2000  $\mu\text{g}$  添加し、CK08Pを用いて回収率を求めた。回収率 ( $n=5$ ) の平均値は101.1%及び100.5%と良好な結果が得られた。また、Naの検出も認められず洗浄液100mlで十分洗浄されていることが確認された。

更に、微量OTCsの回収率を求めるため、HG/ICP-MS法により測定した。DBT、MBT及びMPTは4ng、DPTは40ngの混合試料を作りSPEからメタノール5ml洗浄までの操作を行った。HG法の場合、溶出液の濃縮においてはメタノールのみが揮散すれば良いので、溶出液の濃縮は1mlで回収率を求めた。その結果、標準偏差はやや大きい、微量OTCsの場合も良好な回収率が得られることが分かった。尚、本操作では溶離液にHClが約0.5ml入っているがOTCsについては検討の結果安定であった。

## 5 貝試料中及び魚試料中 OTC のスペシエーション

### 5.1 実験方法

生物試料からの抽出操作として、かき、あさり、はまぐりを純水で軽く手洗いし、ミキサーで粗粉碎した。更に微粉碎するために、ホモジナイザーを用い回転数15000rpmで2分間粉碎した。次に、高速冷却遠心機 (0-5℃) を用いて10000rpmで20分間水分除去を行った。凍結乾燥機を用い、-60℃で連続48時間乾燥を行い、褐色ガラス広口びんに移し入れ-25℃の冷凍庫に保存した。使用の都度この乾燥保存試料から必要量を乳鉢で微粉碎して用いた。

これより試料として0.5-2.5gを遠心分離管に直接はかり取り、OTC標準溶液TBT、TPT、DBT及びDPTを一定量添加し、蓋をして約30分間シェーカーで振り混ぜた後、1-2時間放置してOTCを十分浸透させた。次に、HCl 0.5ml、メタノール20mlを加えて、ホモジナイザーを用いて15000rpmで2分間粉碎攪はんし、そのまま蓋をして、超

音波洗浄機で120分間抽出を行った。高速冷却遠心機を用いて10000rpmで20分間遠心分離を行い、上相液を50mlガラスびんに移し入れた。ここで再度分離管にHCl 0.5mlとメタノール20mlを加えて、ホモジナイザー、超音波洗浄機及び高速冷却遠心機処理を行い、上相液を一回目の抽出液に合わせた。更に、生物の種類によっては3回抽出を行うが、その場合はメタノール10mlのみでよい。今回は2回抽出を行った。

SPE操作は1000mlのポリカーボネート製広口びんに約950mlの超純水を入れ、HCl 1.0ml及び5.0%TDS 4mlを加えて、10%炭酸ナトリウムでpH10程度に調整し、テフロン棒で軽くかき混ぜながら抽出液を流し込みpH10 $\pm$ 0.25に再調整した。ここにSPE剤0.5gをメタノール5mlに懸かくさせて流し込み5分間シェーカーで振り混ぜた。

次に、流速30-40ml  $\text{min}^{-1}$ で8mlリザーバーに抽出剤を集める。カラムの洗浄は10%メタノール溶液10mlと超純水10mlを交互に3回流した。溶離液として90%メタノール溶液14mlを流してOTCを溶出させ回収率を測定した。

(A)単独添加の場合、溶出液に $\text{HNO}_3$  1mlと超純水を加えて50mlに定容とし、ICP-MSで測定した。検量線用標準溶液は全操作を行った溶出液にOTC標準溶液を添加して作成した。

(B)形態別定量の場合、OTC標準溶液 (TBT, TPT, DBT, DPT) 4種混合を添加し、LC/ICP-MSで測定した。溶出液を目盛り付きガラス試験管に直接受け、Arガスを吹きつけながら0.5mlまで加温濃縮し、超純水を加え1.0mlに定容とした。そこから100  $\mu\text{l}$  を注入し、LC/ICP-MS法で形態別に測定した。

### 5.2 結果及び考察

検量線の比較は、生物乾燥試料 NIES No.6 0.5gにOTC標準溶液を添加し本実験全操作を行った検量線、同じく試料0.5gにOTC標準溶液を添加せず本操作を行い抽出液にOTC標準溶液を添加したもの、また試料0.5gの同操作による溶出液に添加したもの、90%メタノール溶液14mlに同量のOTC標準溶液を添加し、濃縮器35℃を用いて0.5mlに濃縮し、超純水で1mlに希釈してLC/ICP-MSで測定した。その結果ほぼ検量線が一致した。回収率もTPTで96.7%と良好な結果を得た。

脂質類とpHの関係について、生物試料には多量の脂質類を含有し、脂質類のにごり等でSPE剤の効力に多大な影響を与えた。そこで脂質類の分離に関して、界面活性剤の添加とpHの影響を検討した。TBTとTPTのSPE挙動はpHの低い領域から高い領域まで良好な吸着特性を示すが、二置換体および一置換体はpHが低い方が比較的吸着率は高い。しかし、pHが低いと脂質類の吸着が多くSPEが困難であった。

SPEにおいて、抽出溶液からの脂質類の移行を少なくするため、酸度の検討を行い今回は特にpH8とpH10につい



て検討した。その溶出液を0.5mlに濃縮して超純水を加え1mlとして、LC/ICP-MSで測定し良好な結果を得た。

標準試料の分析及び繰り返し精度では、SPE剤の溶媒和の為の懸だくに用いるメタノール量と界面活性剤TDSの効果との関係を調べた。その結果、TDSの効力はメタノール量により大きく影響を受けることが判明した。抽出液を光度計測定しメタノール量の影響について調べた結果、メタノール量は5%程度まで許容されることが判った。本法では、貝試料からのOTC抽出操作を2-3回行う。従って抽出溶液に超純水を加え全容量を1000mlとし、5%TDS水溶液4mlを添加して、10%炭酸ナトリウムでpH10±0.25に調整することにした。大部分の脂質類の抽出を抑えることが可能となった。

溶離液については、100%メタノールを用いると貝試料の場合、SPE剤に捕捉された脂質類の溶出が多くなる現象が見られた。そこで検討の結果、本操作では溶離液には90%メタノール水溶液を14ml流すことにした。尚SPE後、洗浄操作は超純水と10%メタノールを10mlずつ交互に3回流すことにした。

酸度については、超純水にOTCを添加し回収率を求めた。TBTとTPTの回収率はpH8-pH10ではいずれも90%台であった。DBTとDPTはpH8で約30%、pH10で20%台と低値を示した。

次に、貝からの抽出液にTBT及びTPTを250 $\mu$ gずつ単独に添加しpH8でSPE操作のみの回収率をICP-MSで調べた結果、TBTは93.6%、TPTは92.3%とSPEにおける回収率は良好な結果が得られた。

本操作を通した抽出液にTBT及びTPTの標準液を添加して作成した検量線と超純水で作成した検量線の差を比較した結果、超純水の感度がやや低値を示したが実験誤差範囲であった。しかし、以後検量線の作成は抽出液を用いることにした。

## 6 液体クロマトグラフィー /ICP 質量分析

### 6. 1 実験方法

海水1000mlをはかり取り、SPE用容器に移し入れHClで約pH2に調整する。SPE剤を500mgをはかり取り、メタノール10mlに懸濁させた後この中に入れる。シェイカーで5分間振り混ぜた後、バキュームマニホールドを用い流量50ml min<sup>-1</sup>で8mlリザーバーにSPE剤を集める。10%メタノール20mlで洗浄し、引き続き吸引を続けSPE剤を乾燥後、OTCをメタノール12mlを用いて溶出させる。

溶出液を試験管(15ml)に移し入れ、エバポレーターを35℃に設定し、Arガス(500ml min<sup>-1</sup>)を吹き付けながら約5mlまで濃縮した後、目盛り付き試験管(5ml)に移し換え、エバポレーターで0.25mlまで濃縮した後、マイクロピペットを用いて超純水0.25mlを添加し0.5mlとし、試料溶液とした。

LC装置に移動相を1.0ml min<sup>-1</sup>の流量で約1時間流し、分離カラムをコンディショニングした後、LCとICP-MSとをコネクタを用いて接続し、移動相を流して試料溶液100 $\mu$ lを注入する。MLC/ICP-MS測定方法は時間分析で、スズの測定はm/z=120、滞在時間100ms間、スキャン回数10回、測定時間は分離カラムのコンディションによるが、TBTのクロマトグラムが終了するまで約1200-3000秒間行う。各OTCのクロマトグラムのピーク面積を積分してスズのイオン強度を求た。

### 6. 2 結果及び考察

MLCは移動相の種類と濃度の選択により、分離の状態が大きく変わるので、界面活性剤にTDSを用いた時の移動相の種類とその濃度の相違による分離状態を4種混合OTC標準溶液(各1mg l<sup>-1</sup>)を用いて検討した。本研究では実用分析的観点から、分離特性の評価をクロマトグラムで行った。

界面活性剤としてのTDS濃度の影響について、濃度の増加とともに、ミセルに取り込まれ移動相との疎水性相互作用がより働き保持時間は徐々に短くなった。

緩衝剤用試薬として硝酸アンモニウムを用いた。硝酸アンモニウムは添加しなくても4種類のOTCは分離できるが、ピークはブロードになった。OTCは酸性において、より親水性となり、溶出し易くなると思われる。

3%酢酸でDPT及びDBTはTPT及びTBTより保持容量が小さくなりピーク分離は良好になった。

5%エタノールでは、DPTとTPT及びDBTとTBTのピークは重なり完全には分離できなかった。これは有機溶媒濃度が低いため、固定相との疎水性相互作用がより強く働き分離度が悪くなったと思われる。15%エタノールでは4種類のOTCは完全に分離された。検討の結果、最適移動相組成は40mM TDS、75mM硝酸アンモニウム、3%酢酸を含む20%エタノール溶液であった。

移動相の流量は0.50ml min<sup>-1</sup>で最も高い理論段数が得られた。0.50ml min<sup>-1</sup>の流量は1.0ml min<sup>-1</sup>に比較して測定時間は約2倍となったが、分析精度、迅速性等を考慮に入れると移動相流量は0.75ml min<sup>-1</sup>が最適であった。本法の保持時間はDPT:628, TPT:886, DBT:1226及びTBT:1714sであった。

5種類のOTCの検出限界及び感度を調べた。検出限界はバックグラウンドの標準偏差( $\sigma$ )の3倍を検量線の傾きで割って求めた。MPT:97.1, DPT:52.4, DBT:35.4, TPT:24.5, TBT:27.2pgであり、感度は1ng当たりのイオン強度を検量線より求めた。MPT:2.24 $\times 10^3$ , DPT:8.24 $\times 10^3$ , DBT:1.19 $\times 10^4$ , TPT:1.76 $\times 10^4$ , TBT:1.52 $\times 10^4$ cps ng<sup>-1</sup>であった。三置換体は二置換体及び一置換体に比較してミセルに多くの量を取り込まれるため検出限界は低く感度は高かった。また、無機スズはこのカラム及び移動相では溶出されなかった。MBTも無機スズと似た挙動

を示し、MLCでの分離は困難であった。

海水1000mlを0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過し、バッチ法でSPEを行いMLC/ICP-MSで定量した。検量線は人工海水に4種混合OTC標準溶液を添加し作成して回収率 ( $n=2$ ) を求めた。その結果、TBTの回収率は約95% (定量値: 498, 451ng), TPTの回収率は約93% (定量値: 491, 440ng) であった。

## 7 水素化物パージ&トラップ/ICP質量分析

### 7. 1 実験方法

海水試料90mlを6M塩酸でpH2.0に調整し反応容器に入れる。容器内は磁気かき混ぜ機でかき混ぜ、水素化物追い出し用のHeパージガス350ml  $\text{min}^{-1}$ でバブリングしながら、3%水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) 溶液をベリスタルティックポンプを用いて1ml  $\text{min}^{-1}$ の流量で2ml注入して水素化物を生成させる。Heパージガスによるバブリングは2分間続け、液体窒素にコールドトラップを浸し冷却して水素化物を捕集する。その後、コールドトラップを液体窒素より取り出し、Heキャリアガスを流し、気化した水素化物をICP-MSへ導入する。始めの170秒間は室温で沸点の低い水素化物を気化させる。その後、加熱管の中に入れて、定電流電圧装置を用いて700秒で250℃になるように徐々に上昇させ沸点の高い水素化物を気化させる。ICP-MSへの導入は、リボンヒーターで約120℃に保温したPTFE製配管を通じて、先端を切った同軸形ネブライザーをトーチの後に直結して行った。スズの検出は $m/z=120$ で、ピーク面積(イオン強度)を測定した。

### 7. 2 結果及び考察

ICP-MS適用における技術的改良前は、無機スズ、MBT、DBT、TBTのクロマトグラムはピークがブロードで分離が悪かった。更に、フェニル系OTCを加えると、MPTとMBT、DPTとDBT及びTBTのピークが重なり、TPTのピークは検出できなかった。そこで、次のような改良を行ったところ良好なクロマトグラムを得ることに成功した。

a) トーチに同軸形ネブライザーを直接接続, b) 同軸形ネブライザー先端を10mmカット, c) ICP-MSまでのPTFE製配管の長さ約70cmを30cmに短縮, d) 内径1mmを5mmに拡大, e) 配管をリボンヒーターで約120℃に加熱, f) パイレックスガラス製コールドトラップをジメチルジクロルシランでシラン処理, g) 水分トラップを除去, h)  $\text{NaBH}_4$ の精製(電解3V-0.8A, 20分間)等の改良を実施した。

改良後のクロマトグラムでは、無機スズ、MBT、MPT及びDBTは完全に分離できた。沸点の差があまりないDPTとTBTのピークは分離はやや不十分であった。これは昇温時間を遅くすることにより分離することが可能である。なお、この条件でも十分定量は可能であった。TPTのピークはブロードであるが分離は良好であった。

コールドトラップに使用する充填剤の種類は各有機スズの分離に大きく影響する。本研究ではChromosorb GAW (SP-2100 3%, 60-80メッシュ)を使用した。Chromosorb GAW充填剤の長さを4cm, Heガス流量を350ml  $\text{min}^{-1}$ にすることにより無機スズ、MBT、DBT及びTBTの分離は良好であった。また、高沸点のDPT及びTPTの吸着を少なくするため水分トラップを除去し、試料5-6個でコールドトラップカラムを交換した。

HG時の最適酸濃度及び $\text{NaBH}_4$ 量について調べた結果、溶液を約pH2に調整し、3% $\text{NaBH}_4$ を2ml注入した時シグナル強度が最大になった。これ以上使用量を増加してもシグナル強度は上昇しなかった。 $\text{NaBH}_4$ 溶液の添加速度がHG効率に影響するので、1ml  $\text{min}^{-1}$ の速度で添加した。

コールドトラップに捕集した水素化物をHeキャリアガスで追い出し、直接プラズマトーチに入れるとプラズマが消えるためArガスも流す必要がある。Arガス流量とシグナル強度が最大になる高周波出力の関係を調べた結果、Arガス流量0.7  $\text{l min}^{-1}$ 、高周波出力1.4kWでは安定したプラズマが得られた。

コールドトラップをデュワー瓶より取り出し、Heキャリアガスを流し水素化物を追い出す際、Heキャリアガス流量は300及び350ml  $\text{min}^{-1}$ では分離が比較的良好であった。流量が増すほど各OTCの強度は大きくなったが、500ml  $\text{min}^{-1}$ になるとプラズマの温度が低下するため強度は小さくなった。最適なHeキャリアガス流量は350ml  $\text{min}^{-1}$ であった。

人工海水90mlを用いて一点検量線を作成し、空試験液を5個測定して検出限界(3 $\sigma$ )を求めた。検出限界はSn(IV): 0.02, MBT: 0.03, MPT: 0.04, DBT: 0.33, TBT: 0.87, DPT: 1.33, TPT: 10.78ng  $\text{l}^{-1}$ であった。相対標準偏差(RSD)は、Sn(IV): 4.2, MBT: 3.4, MPT: 6.8, DBT: 4.7, TBT: 9.8, DPT: 5.8, TPT: 2.8%であり、10%以下と良好であった。

## 8 貝及び底質土試料中OTCのスペシエーション

### 8. 1 実験方法

乾燥貝試料2.5gを遠心分離管に直接はかり取り、OTC標準溶液を用いてTBT, TPT, DBT及びDPTを一定量添加しよく振り混ぜた後、蓋をして1-2時間放置してOTCを十分浸透させた。次に、12M HCl 1.0ml, メタノール18ml及び酢酸エチル2.0mlを加えて、ホモジナイザーを用いて15000rpmで2分間粉碎攪はんし、そのまま蓋をして、超音波洗浄機で120分間抽出を行った。次に、高速冷却遠心機を用いて10000rpmで20分間遠心分離を行い、上相液を50mlガラスびんに移し入れた。ここで再度分離管にHCl 1.0ml, メタノール18ml及び酢酸エチル2.0mlを加えて、抽出操作を繰り返し、上相液を1回目の抽出液に合わせた。

SPEはバッチ法で行った。1000mlのポリカーボネート広

口びん又はテフロン広口びんに約950mlの超純水を入れ、HCl 1.0ml 及び5.0%TDS 4 mlを加えて、10%炭酸ナトリウム溶液でpH10程度に調整し、テフロン棒で軽くかき混ぜながら抽出液を流し込みpHを $10 \pm 0.25$ に再調整した。ここにSPE剤0.5gをメタノール5 mlに懸濁させて流し込み5分間シェーカーで振り混ぜた。次にバキューummマニホールドを用いて流速 $30-40 \text{ ml min}^{-1}$ で8 mlリザーバーにSPE剤を集めた。SPE剤の洗浄は10%メタノール溶液10mlと超純水10mlを交互に3回流した。溶離液は85%メタノール溶液18mlを流してOTCを溶出し、0.5mlに濃縮して試料溶液とした。

## 8. 2 結果及び考察

乾燥貝試料2.5gに4種混合OTC標準溶液(各 $1 \text{ mg ml}^{-1}$ )を1 ml添加してメタノール18mlと酢酸エチル2 mlの混合溶媒でOTCを抽出し、1回目の抽出残渣及び2回目の抽出残渣中のOTCをGF-AASで定量した。その結果、1回目の残渣中にTBT:8.2, TPT:9.7, DBT:8.9, DPT:4.3%更に、二回目の残渣中にはそれぞれ1.3, 1.6, 1.2, 1.4%といずれも1%前後の残留を認めた。

同じ方法でメタノール20mlのみで抽出を行った場合は、TBT:5.5, TPT:6.9, DBT:4.6, DPT:5.4%で、二回目の残渣中では、それぞれ1.6, 1.6, 2.4, 2.4%であった。従って、メタノール抽出液20mlと抽出操作3回で98%以上の回収が可能であることが分かった。

生物試料は多量の脂質類を含有し、脂質類が乳濁質になりSPE剤の効力に多大な影響を与えた。そこで脂質類の分離に関して、界面活性剤の添加とpHの影響を検討した。海水試料の場合、TBTとTPTのSPE挙動はpHの低い領域から高い領域まで良好な吸着特性を示すが、一置換体及び二置換体はpHが低い方が比較的吸着率は高い。しかし、生物試料への適用の場合、pHが低いと脂質類の吸着が多くSPEが困難であった。

SPEにおいて、抽出溶液からの脂質類の移行を少なくするため、酸度の検討を行った。その結果、pHが高くなる程脂質類の分離が良好になることが判った。また、貝試料からの抽出にメタノール18ml-酢酸エチル2 mlを使用した場合とメタノール20mlのみの場合を比較検討したところ、pH4-12の領域ではほとんど両者に差がないことが判った。これら一連の実験において、SPE剤の脂質類の捕捉量は乳濁状態から判断して、pHが低くなる程多くなることが判った。これらを反映して、リザーバーにSPE剤を集める時の試料溶液の流出速度は、pH1.0及び2.0では遅く、pH4.0では途中から遅くなった。pH6.0ではやや遅く、pH8.0-12.0では速やかに行うことができた。本法では、貝試料からのOTCの抽出操作は2回行い、SPEはバッチ法で行う。従って、抽出溶液に超純水を加え全容量を1000mlとし、5%TDS水溶液4mlを添加して、10%炭酸ナトリウムでpH10 $\pm 0.25$ に調整するためメタノール量は5%以下である。そ

の結果大部分の脂質類の抽出を抑えることが可能となった。

以上の現象を次のように推論した。TDSを添加することにより、TBT及びTPT、並びに脂質類がミセルを形成し疎水性のSPE剤に吸着される。溶離剤としてメタノールを流すことによりミセルがこわれ溶出する。しかし、脂質類はOTCに比較するとより疎水性の為、90%メタノール溶離液を使用することにより、TBT及びTPTをより優先的に溶出することが出来るものと思われる。なお、脂質類のミセルは100%SPE剤に吸着されるのではなく、一部は流出液に含まれて来るものと推察する。

認証標準物質NIES No. 6 (ムラサキイガイ) 0.5gにOTC標準溶液(TBT, TPT各 $1 \text{ mg l}^{-1}$ )を用いてTBT及びTPTをそれぞれ0, 200, 400, 600ngをスパイクし全実験操作を行った検量線、試料0.5gにOTC標準溶液を添加せず抽出操作を行いその抽出液にOTC標準溶液を添加した検量線及び85%メタノール水溶液12mlにOTC標準溶液を添加し濃縮操作以降を行った検量線を比較した。その結果、3種類の検量線はほとんど一致した。検量線の勾配から求めた回収率もTBT及びTPT共に96-97%と良好な結果を得た。

分析精度は認証標準物質NIES No. 6 (ムラサキイガイ)を0.50gずつ5個の遠沈管に直接はかり取り、OTC標準溶液(TBT, TPT各 $1 \text{ mg l}^{-1}$ )を用いてTBT及びTPT 100ngをスパイクし、MLC/ICP-MSにより測定した。RSDはTBT:5.24, TPT:5.39%と良好な結果を得た。

認証標準物質NIES No. 11 (魚の組織) 0.5gをはかり取り、MLC/ICP-MSにより測定( $n=5$ )した。その結果、認証値TBTCl: $1.3 \pm 0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ , TPTCl: $6.3 \mu\text{g g}^{-1}$ 、に対して、TBTCl: $1.2_7 \mu\text{g g}^{-1}$ , TPTCl: $6.3_2 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。魚の脂質類の場合は、pH10に調整した950mlの超純水に抽出液を添加すると薄白色に濁るが、SPE操作等にはなんら影響なく良好な結果を得た。

## 9 固相抽出におけるOTCの化学的挙動

### 9. 1 実験方法

SPEは8 mlリザーバにSPE剤500mgを充填したカラムをSPE装置に取りつけ、メタノール20mlを流し、続いて超純水10mlを流してカラムをコンディショニングする。その後、試料溶液を流速 $4-5 \text{ ml min}^{-1}$ でSPEカラムに流し、OTCを吸着させる。10%メタノール20mlで洗浄し、Arガスを $500 \text{ ml min}^{-1}$ で1分間SPE剤を乾燥後、OTCをメタノール10mlを用いて溶出させる。溶出液は15mlの試験管に受ける。エバポレーターで0.25mlまで濃縮した後、マイクロピペットを用いて超純水0.25mlを添加し0.5mlとし測定溶液とした。測定はMLC/ICP-MSで行った。

### 9. 2 結果及び考察

SPEにおいてOTCを最も効率的に抽出するため、試料マトリックスの酸濃度を調べた。SPE時の酸濃度はOTC

の二置換体 (DPT, DBT) では1.3M, 三置換体 (TPT, TBT) では0.2M の時イオン強度が最大になった。この結果から、一回目は酸濃度を0.2M にして SPE し、溶離液で溶出する。流出液に再度 HCl を加え酸濃度を1.3M にして、二回目の SPE をして溶出し一回目の溶出液と合わせる抽出方法を試みた。その結果、二置換体及び三置換体が共に、イオン強度が大きくなった。酸濃度0.6M で一回 SPE する方法と酸濃度を変えて二回 SPE する方法とを比較するとスズのイオン強度は DPT: 241/1670cps, DBT: 1315/6465cps, TPT: 14579/15726cps, TBT: 11612/11970cps と増加した。特に二置換体のイオン強度の増加が著しかった。

更に、一回目の SPE の後溶出せず、酸濃度を調整した流出液で二回目の SPE をして、溶離液で溶出する SPE を試みた。その結果、一回ごと溶出する方法と二回 SPE してから溶出する方法とを比較するとスズのイオン強度は DPT: 1670/2984cps, DBT: 6465/8886cps, TPT: 15726/15774cps, TBT: 11970/14036cps と更に上がった。この方法は一回目の溶出液の濃縮過程がなく操作時間も短縮する利点がある。

貝試料中 OTC の SPE の溶離液に85% メタノール溶液、海水試料は100% メタノール溶液を用いた。10% メタノール溶液で洗浄後90% メタノール溶離液12ml で溶出すると、溶出液の比重は0.8643g ml<sup>-1</sup>で濃度は約70% となることがわかった。100% メタノール溶離液では溶出液の比重は0.8519g ml<sup>-1</sup>で濃度は約80% であり、0.5ml に濃縮するのに150-160min の時間を要した。濃縮時間を短縮するため、洗浄後 SPE 剤を Ar ガスで乾燥することを試みた。乾燥時間0の時のスズイオン強度を1としイオン強度比を求めたところ、乾燥時間 5 min 以上になるとイオン強度比が急激に低下した。100% メタノール溶離液では乾燥時間1min で濃度が約85% になった。85% メタノール濃度では約130min で0.5ml まで濃縮することができるため、時間の短縮を考慮し溶離液は100% メタノールを使用し、乾燥時間を 1 min とした。

SPE においてメタノール洗浄液の濃度は、10% 以上から OTC のイオン強度比が徐々に下がり始め90% ではイオン強度比が0になることがわかった。

100, 90, 85% メタノール溶出液が液温35℃で0.5ml まで濃縮する時間を測定した。濃縮器の液温35℃では0.5ml まで濃縮する時間は100% メタノールで90min, 90% で110min, 85% で130min であった。液温38℃では100% メタノールで80min, 90% で100min, 85% で120min, 42℃では100% メタノールで60min, 90% で80min, 85% で110min であった。

100, 90, 85% メタノールを濃縮する際の OTC の揮散の影響を調べた。100% メタノール溶液は液温に関係なく回収率が悪かった。90及び85% メタノール溶液は液温35℃の方が38℃や42℃より濃縮にやや時間がかかるが回収率は良

かった。実際の SPE 操作においては溶離液として100% メタノールを使用しても、固相充填剤中に残留する水分の存在のため、溶出液は約85% メタノールとなり、濃縮に際しての揮散はほとんど問題なかった。

メタノールによる容出液の最適量を求めた。その結果、SPE 剤0.25g では容出液は 5 ml, 0.5g では12ml, 0.75g では20ml, 1.0g では25ml であり、各 OTC はベッドボリューム (120  $\mu$ l 100mg<sup>-1</sup> of sorbent) の約20倍量の溶媒で容出することがわかった。

## 10 蛍光 X 線法による深海底質土試料の分析

### 10. 1 実験方法

波長分散方式蛍光 X 線分析装置にロジウム対陰極管を使用した。またガラスビード作製装置、示差熱分析装置を使用した。

実試料はユーラシアプレート及びフィリピン海プレートの境界である駿河トラフから採取した GGC-1, GGC-8, G-1, 日本海東縁部の新しいプレートの沈み込み域と推定される地域から採取した DN84-3, 北米プレートとフィリピン海プレートの境界である相模トラフから採取した No. 523, 沖縄トラフの大陸性プレート縁辺部で熱水噴出が起こっている地域から採取した DT-27を用いた。

試料2.000g と融剤15%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2%NaNO<sub>3</sub>, 剥離剤0.8% NaI を含む Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0.400g を白金-5% 金るつぽにはかり取り、ガラスビード作製装置で600℃で5分間予備酸化し、引き続き1050-1100℃で7分間溶融・攪拌し、溶融物を  $\phi$  25mm の白金-5% 金皿に鑄込み、ガラスビードを調製した。

### 10. 2 結果及び考察

ガラスビード法において、試料中の有機質が二酸化炭素になることや結晶水の蒸発による重量の減少や酸化物の価数変化酸化鉄(II)→酸化鉄(III)による重量の増大が大きい場合は、試料に対する融剤の希釈率が変化し、測定元素の X 線強度に影響を与える。そこで、強熱減量や強熱増量を正確に知るため、各試料を示差熱分析した。アルミナを対照試料とし、試料を50.0mg はかり取り1分間に20℃の割合で昇温し、1000℃まで測定した。測定時間は50分間である。実試料 DT-27の示差熱 (DTA) と熱重量 (TG) 曲線では、約130℃付近に付着水及び結晶水の蒸発による吸熱のマイナスのピークが観察された。また、約350℃付近に有機質の酸化による発熱のプラスのピーク及び約750℃からの酸化物の価数変化による発熱のプラスのピークが観察された。しかし、堆積物の認証標準物質及び各種深海底質土間での DTA 曲線の変化はあまり見られなかった。

試料中には約 4 -25% の有機質があり、通常のガラスビードの調製方法では困難であった。そこで検討した結果、融剤は Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>に Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を15.0%, NaNO<sub>3</sub>を2.0% 添加し、予備酸化温度を600℃で5分間酸化することによりガラス

ビードを調製できた。

試料を希釈率が10, 2.0, 1.2となるようにはかり取り、ガラスビード及びブリケット試料を調製して、微量元素のうち Mn, Cr, Sr, Pb, Ni, Zn 及び Cu について検出限界、感度及びバックグラウンドをブリケット試料と比較することで、低希釈率の効果を調べた。その結果、希釈率を1.2まで下げることにより、検出限界は各元素とも希釈をしていないブリケット試料とほぼ匹敵した。

マトリックス効果の補正を理論  $\alpha$  係数法で補正してその効果を調べた。堆積物の認証標準物質7個を用いて測定し、一次回帰直線を作成してその相対偏差を測定して各元素の補正の有無による正確さを比較した。その結果、各元素とも理論  $\alpha$  係数法による補正により正確さが向上した。また、各元素とも RSD で3%以下と良好な結果を得た。

底質土認証標準物質 BCSS-1及び MESS-1中微量元素のうち測定元素の分析線  $K\alpha$  線が妨害元素の  $K\alpha$  線に重なる  $2\theta$  角度で18-28°の範囲の元素を対象とした。Sr, Zr 及び Y の認証値と分析結果を比較した。BCSS-1の Zr, MESS-1の Y の値が若干異なったが、他は比較的良い一致を示した。

底質土認証標準物質中の微量元素は MS 法による分析値である場合が多く、まだ値の表示がされていない元素も多数あり、検量線用標準試料として使用できる元素は限られている。本法は標準溶液による任意の元素の合成標準試料の調製が可能で、濃度も広範囲に設定することができる利点がある。

## 11 深海底質土の深さ方向分析

### 11. 1 実験方法

装置は10.1と同様である。実試料は潜水調査船「しんかい2000」により、中部沖縄トラフのなかで最も海底火山活動の活発な伊平屋海嶺 {S-1: 27°32.6'N 126°58.2'E (1420m), S-2: 27°34.0'N 126°58.0'E (1553m)} 及び伊是名海穴 {S-5: 27°15.6'N 127°04.4'E 50 (1605m)} から約30cmのボックスコアを採取した。このボックスコアをセラミックナイフを用いて約1cm間隔に切り、冷凍乾燥機で-50℃で48時間乾燥して試料とした。

### 11. 2 結果及び考察

深海底質土 S-1, S-2を採取した伊平屋海嶺地点(1420-1553m)の深海カメラによる底質情報の概要では、この海底は細粒の堆積物にかなり厚く覆われており、表面には軽石と思われる大小の角レキが点在しており、露頭にはほとんどなかった。近くには小海盆があり、その海底はやはり堆積物に覆われている。それは赤から黄色味を帯びてきて、熱水活動の存在の兆候を示唆するような沈殿物が所々に見られた。また、東西方向に多くの小段差が発達しており、比較的新しい開口地割れも多数発達している。周辺部の海丘の頂上周辺では露岩が広く分布しているが、材木状の大小の軽石片が散在していることと、露岩の形状が比較的角

張った大きなブロック状に割れているなどのことから、酸性岩的な岩石であると判断された。一般的に、海嶺状の地形では玄武岩ないし安山岩質玄武岩、円錐状の海丘は玄武岩から石英安山岩までが分布し、不定型の海丘は酸性岩が分布している。採取岩石はすべて高アルミナ玄武岩の領域に入り、酸素, Sr, Nd の同位体組成からは、岩石は成熟した島弧の性質を持つことが判明している。

ここの熱水沈殿物は、a) 硫化物に乏しい炭酸塩沈殿物と、b) 鉱染状の黒色硫化物に富むケイ質炭酸塩沈殿物に大別され、前者は高温の熱水が直接あたる噴出口付近に限って分布し、後者はマウンドの主体として形成している。前者は8-20%の  $MnCO_3$  成分を含む白色で結晶質の硬いマンガン方解石であり、一部微晶質な薄層の所に少量のウルツ鉱、黄鉄鉱、方鉛鉱、磁硫鉄鉱等の結晶が含まれている。後者は多孔質で前者と比較すると全体に黒色に富んでおり、方鉛鉱、磁硫鉄鉱、ウルツ鉱等とともに顆粒状の非晶質シリカが多く含まれている。この炭酸塩は30-80%の  $MnCO_3$  組成を示し、これらは菱マンガン鉱やクトナホライトの領域に入る。熱水・マグマ起源と考えられている。

伊平屋海嶺の鉱体は伊是名海穴で採取しされている閃亜鉛鉱、四面銅鉱、方鉛鉱及び重晶石からなる鉱石とは明らかに異なっている。しかし、噴出口から直接採取された熱水の分析では、伊平屋、伊是名とも安山岩一流紋岩質火山岩と海水の反応によるものである、中央海嶺型の玄武岩と海水との反応系とは本質的に異なっていることが判明した。

深海底質土 S-5を採取した伊是名海穴地点(1612m)は、周辺には拳大の軽石が点在していたが、黄灰色の細粒の堆積物に広く覆われた見掛け上熱水の影響が見られなかった。数カ所で材木状軽石、流紋岩の露頭があり表面はマンガンに薄く覆われていた。岩石の一部は変質していたが、噴出物出はないと思われた。水深1340m地点ではブラックスモーカーが点在し、硫化物等の熱水沈殿物からなる大小の岩石が集合していた。これらの周辺は硫化物の粉末が堆積しており、黒色の泥に覆われていた。

採取したボックスコアについて各元素を分析し、鉛直分布曲線を作成した結果、Si, V, Cr, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb については明瞭な鉛直変化は見られなかった。Mn は海底堆積物中で Mn が濃縮する原因は、還元的な環境下にある下層堆積物から溶出した6価の Mn イオンが、堆積物表層や海水中で酸化されて再沈殿するためである。そして再沈殿 Mn は周辺より水深が大きい海域に集積しやすいため、堆積物を採集した地点の水深と Mn 濃度は正の相関を示す場合が多い。Cu, Zn, Pb については、伊平屋海嶺(1420m-1553m)より採取した S-1及び S-2より、伊是名海穴(1605m)の S-5は水深が深い海域で高濃度で鉛直変化が大きい。これは、これらの元素の濃縮は海水からの沈殿が重要であると思われる。

## 12 黒鉛炉原子吸光法による底質土中総スズの定量

### 12. 1 実験方法

交流ゼーマンバックグラウンド補正 GF-AAS 装置を使用した。

無機スズ標準溶液 ( $1.00\text{ g l}^{-1}$ ) はスズ標準用試薬を用い、使用時に一定量分取し  $\text{HNO}_3$  を  $50\text{ ml l}^{-1}$  となるように添加し超純水で希釈し、 $0.1$ ,  $0.5$ ,  $1.0\text{ mg l}^{-1}$  溶液とした。

OTC 標準溶液は  $2.1$  と同様で、 $1.0\text{ mg l}^{-1}$  溶液に調製した。酸類は超高純度酸を、その他は高純度金属及び高純度試薬を用いた。超純水は蒸留水を一次水として、超純水製造装置 Milli-Q SP TOC で製造したものを使用した。

底質土認証標準物質としては PACS-1 (Canada), MESS-1 (Canada) 及び NIES No.2 (Japan) を用いた。

試料  $0.5\text{ g}$  を、 $100\text{ ml}$  の PTFE ビーカーに量り取り、 $\text{HNO}_3$   $3\text{ ml}$  及び  $\text{HF}$   $5\text{ ml}$  を添加して分解する。その後、 $\text{HClO}_4$   $5\text{ ml}$  を添加して  $\text{HClO}_4$  の白煙が上がり乾固するまで加熱する。冷却後、 $\text{HNO}_3$   $3\text{ ml}$  を加えて静かに加熱し塩類を溶解する。冷却後  $50\text{ ml}$  のポリプロピレン製メスフラスコに移し、標線まで超純水で希釈する。オートサンプラーを用いて、この溶液  $20\text{ }\mu\text{l}$  及び  $\text{Ni}$  溶液  $10\text{ }\mu\text{l}$  を黒鉛炉内の platform 上に注入し、Drying:  $130^\circ\text{C}$ -20s-20s, Ashing:  $1050^\circ\text{C}$ -20s-20s, Atomizing:  $2400^\circ\text{C}$ -0s-8s の温度条件で波長  $287.3\text{ nm}$  における吸光度を測定する。同一溶液を用いて 4 回繰り返して吸光度のピーク面積積分値を測定し、その平均値を使用する。バックグラウンドの補正には交流ゼーマンバックグラウンド補正法を適用する。原子化は  $2000^\circ\text{C s}^{-1}$  で昇温する maximum power mode を用いる (すなわち、ランプ時間  $0\text{ s}$  の高速昇温を適用する)。

検量線溶液は標準スズ溶液を段階的に加え調製する。オートサンプラーを用いて、検量線溶液  $20\text{ }\mu\text{l}$ ,  $\text{Ni}$  溶液 ( $20\text{ g l}^{-1}$ )  $10\text{ }\mu\text{l}$  及び試料に  $20\%$  以上の  $\text{Al}$  が含まれる場合は  $\text{Al}$  溶液 ( $20\text{ g l}^{-1}$ ) を  $10\text{ }\mu\text{l}$  を黒鉛炉内の platform 上に注入し、測定条件に従って吸光度を測定し、スズ濃度と吸光度の関係線を作成する。

### 12. 2 結果と考察

スズ溶液 ( $1\text{ mg l}^{-1}$ )  $5\text{ }\mu\text{l}$ ,  $\text{Ni}$  溶液 ( $20\text{ g l}^{-1}$ )  $10\text{ }\mu\text{l}$ , 及び  $\text{Al}$  溶液 ( $20\text{ g l}^{-1}$ )  $10\text{ }\mu\text{l}$  に  $\text{HNO}_3$  ( $1+9$ ),  $\text{HF}$  ( $1+9$ ), 又は  $\text{HClO}_4$  ( $1+99$ ) を段階的に変化させて吸光度を測定した。 $\text{HClO}_4$  ( $1+99$ )  $1\text{ }\mu\text{l}$  の添加で  $2\%$ ,  $2\text{ }\mu\text{l}$  の添加で  $7\%$  減感したので、 $\text{HClO}_4$  の影響を除くため白煙処理は乾固まで行う必要を認めた。 $\text{HNO}_3$  ( $1+9$ ) の場合  $20\text{ }\mu\text{l}$  の添加による影響はなく吸光度は一定であった。 $\text{HF}$  ( $1+9$ )  $10\text{ }\mu\text{l}$  の添加で吸光度は約  $10\%$  減感したが、 $\text{HClO}_4$  による白煙処理をしているため、 $\text{HF}$  は既に揮散しているので溶液には含まれず問題はない。

認証標準物質 PACS-1 溶液 ( $10\text{ g l}^{-1}$ )  $20\text{ }\mu\text{l}$ , 及び  $\text{Ni}$  溶液 ( $20\text{ g l}^{-1}$ )  $10\text{ }\mu\text{l}$  を用いて、吸光度を測定し、灰化温度と吸

光度の関係を求めた。灰化温度  $1050^\circ\text{C}$  で最高の吸光度が得られた。ランプ時間は  $20\text{ s}$ , ホールド時間は  $20\text{ s}$  とした。

同様に、原子化温度-吸光度曲線を求めた。原子化温度条件は L'vov platform を黒鉛管に取付け、 $2400^\circ\text{C}$ , ランプ時間は  $0\text{ s}$ , ホールド時間 (積分時間) は  $8\text{ s}$  が最適であった。

L'vov platform の効果については、昇温条件 ( $2000^\circ\text{C s}^{-1}$  で設定温度まで昇温) と灰化温度 ( $1050^\circ\text{C}$ ) より計算すると、原子化ステップ開始より約  $0.68\text{ s}$  後に設定した原子化温度  $2400^\circ\text{C}$  に到達し、その後は恒温となる。L'vov platform なしの場合、約  $0.39\text{ s}$  後に原子化のピークが出現するが、この時の温度はまだ  $1830^\circ\text{C}$  で設定原子化温度の  $2400^\circ\text{C}$  には到達していない。黒鉛管内部が昇温段階で原子化が開始するため、黒鉛管内のガス膨張によりスズ原子の系外揮散が起こる。一方、L'vov platform を使用すると約  $0.82\text{ s}$  後にピークが出現する。その時点では既に黒鉛管壁及び黒鉛管内のガスの温度は設定した原子化温度  $2400^\circ\text{C}$  に達し、かつ温度は一定になっている。従ってガス膨張に伴う系外揮散が抑えられ、スズ原子がより長時間黒鉛炉内にとどまると同時に、高温下で安定した高効率原子化が起こる。

底質土の複雑なマトリックス元素が GF-AAS でスズの原子吸光測定に大きく影響を与える。スズ ( $0.5\text{ mg l}^{-1}$ ) 溶液  $20\text{ }\mu\text{l}$  に  $\text{Ni}$  溶液を  $5\text{ }\mu\text{l}$  添加して測定した吸光度と、この溶液に種々の元素を試料中  $0.1\%$  から  $20\%$  相当濃度の範囲で添加して測定した吸光度との比を求めた。少なくとも、 $\text{Fe}$   $10\%$ ,  $\text{Ca}$   $5\%$ ,  $\text{Mg}$   $3\%$ ,  $\text{K}$   $1\%$ ,  $\text{Mn}$   $1\%$ ,  $\text{P}$   $1\%$ ,  $\text{Ti}$   $1\%$  までの検討範囲で影響は見られなかった。 $\text{Al}$  以外の元素の影響はほぼ  $\pm 5\%$  以内であった。 $\text{Al}$  の原子化温度は通常  $2500^\circ\text{C}$  である。マトリックス修飾剤として  $\text{Ni}$  を添加して  $\text{Al}$  自身の吸光度を測定した。 $\text{Al}$  の一部は既に  $1700^\circ\text{C}$  近辺から還元・蒸発し、多量の  $\text{Al}$  原子と酸素分子を生成し、それらのガス膨張がスズを系外に揮散させ低値を示すという機構が解明された。

$\text{Al}$  の干渉除去、及び増感効果を目的としてマトリックス修飾剤の添加を検討した。 $\text{Al}$  溶液 (試料中  $10\%$  及び  $20\%$  相当) にスズを添加し、 $\text{Ni}$  の添加量を段階的に変えてスズの吸光度を測定した。 $\text{Ni}$  溶液  $10\text{ }\mu\text{l}$  以上の添加で吸光度は一定になり、 $\text{Ni}$  量  $0$  のときと比べて約  $2$  倍の吸光度を示した。スズの吸光度に対する  $\text{Al}$  による減感作用は  $\text{Ni}$  溶液  $10\text{ }\mu\text{l}$  の添加で  $\pm 5\%$  以内に抑制できた。 $0.2\text{ mg}$  の  $\text{Ni}$  添加により吸光度のピーク出現が遅くなり、ピーク形状がなめらかになり精度が向上した。 $\text{Ni}$  ( $20\text{ g l}^{-1}$ ) 溶液を  $10\text{ }\mu\text{l}$  添加した場合の  $\text{Al}$  量の影響を検討した。 $\text{Al}$   $15\%$  相当濃度では  $5\%$  ほど減感した。更に  $\text{Ni}$  溶液を増加しても原子化終了時間が長引いて効率の良い測定ができなかった。そこで、試料中に  $\text{Al}$  を  $20\%$  程度含有する試料には検量線作成時に  $\text{Al}$   $20\%$  相当濃度を添加することにした。同様にして  $\text{Pd}$  マトリックス修飾剤について検討した。 $\text{Al}$  共存試料の場合、

Pd 溶液 ( $20\text{g l}^{-1}$ )  $5\text{ }\mu\text{l}$  ( $0.1\text{mg}$ ) の添加で Ni 添加と同じようなプロファイルが観察された。Pd 溶液 ( $20\text{g l}^{-1}$ ) を  $10\text{ }\mu\text{l}$  ( $0.2\text{mg}$ ) 以上の添加では徐々にプロファイルがなだらかとなり設定した時間内に原子化が終了しなくなった。

また、10%L-アスコルビン酸を  $10\text{ }\mu\text{l}$  添加したが、Ni 溶液を添加しない場合とほぼ同じ吸光度を与え効果は見られなかった。

全操作を通して OTC の回収率を求めた。底質土標準認証物質 NIES No.2 を  $0.5\text{g}$  量り取り、6 種類の OTC を添加し、試料を 12.1 の操作に従って分解して測定した。すべての OTC について良好な結果を得た。また、感度及び検出限界を調べた。空試験液の測定回数は 15 回で、この時の標準偏差の 3 倍のスズ量を求めた。測定はピーク面積値で行った。感度は  $39\text{pg}$  で、絶対検出限界は  $54\text{pg}$  であった。これは試料  $0.5\text{g}$  を分解して  $50\text{ml}$  とし、この溶液  $20\text{ }\mu\text{l}$  を黒鉛管に注入して測定した場合、試料中スズ濃度  $0.27\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$  相当である。定量下限を  $10\sigma$  とすると、試料中スズ濃度  $0.9\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$  相当になる。

認証標準物質 PACS-1, MESS-1 中の総スズ量を定量した。認証値と良い一致をみた。又、これらの認証標準物質に各々  $50\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ ,  $5\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$  相当の無機スズを添加して測定し、その差から回収率を求めた結果、 $98.8\%$ ,  $101.9\%$  であった。繰り返し精度 (repeatability) は  $\text{RSD} (n=4)$  が  $2.5\%$  以内と良好な結果を得た。

### 13 黒鉛炉原子吸光法による貝試料中総スズ量の定量

#### 13.1 実験方法

原子吸光装置及び試薬類は 12.1 である。貝試料はあさりをホモジナイザーで粉碎し、冷凍乾燥機で乾燥し  $-25^\circ\text{C}$  で保存して用いた。また同様に、東京湾で採集したムラサキイガイを処理し  $-50^\circ\text{C}$  で保存して用いた。認証標準物質として NIES No.11 (Fish tissue, 国立環境研究所) を用いた。

試料 (乾燥)  $0.5\text{g}$  を、 $100\text{ml}$  の PTFE ビーカーに量り取り  $\text{HNO}_3$   $10\text{ml}$ ,  $\text{HF}$   $5\text{ml}$  及び  $\text{HClO}_4$   $5\text{ml}$  を添加し、ホットプレート上で静かに加熱分解する。その後、 $\text{HClO}_4$  の白煙処理を行い、更に加熱して蒸発乾固する。冷却後、 $\text{HNO}_3$   $3\text{ml}$  を添加して加熱乾固した。これを 2 回繰り返し、 $\text{HNO}_3$   $3\text{ml}$  を添加し塩類を溶解する。冷却後  $50\text{ml}$  のポリプロピレン製メスフラスコに移し、標線まで超純水で希釈する。この溶液  $20\text{ }\mu\text{l}$  をオートサンプラーで黒鉛炉内の L'vov platform 上に注入し、波長  $286.3\text{nm}$  における吸光度を測定する。吸光度は同一溶液を 4 回繰り返してピーク面積積分値を測定し、その平均値を用いる。バックグラウンドの補正には交流ゼーマンバックグラウンド補正法を適用する。

検量線溶液は上記の方法に従って分解した貝試料溶液 ( $10\text{g l}^{-1}$ ) に標準スズ溶液を段階的に加え調製する。オートサンプラーを用いて検量線溶液  $20\text{ }\mu\text{l}$ , Ni 溶液 ( $20\text{g l}^{-1}$ )

$5\text{ }\mu\text{l}$  を黒鉛炉内の L'vov platform 上に注入し、吸光度を測定する。スズ濃度と吸光度の関係線を作成し、原点を通るように平行移動する。

#### 13.2 結果及び考察

貝試料の酸分解は  $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$  の白煙処理及び乾固まで加熱し、 $\text{HNO}_3$  で溶解した。

スズ標準溶液 ( $0.1\text{mgSn l}^{-1}$ )  $20\text{ }\mu\text{l}$ , 貝試料溶液 ( $10\text{g l}^{-1}$ )  $20\text{ }\mu\text{l}$ , Ni 溶液 ( $20\text{g l}^{-1}$ )  $5\text{ }\mu\text{l}$  を用いて、灰化温度と吸光度の関係を求めた。 $1000\text{-}1350^\circ\text{C}$  の範囲で安定した吸光度が得られた。温度は黒鉛炉の使用回数に伴い微妙に変動するので  $1300^\circ\text{C}$  とし、Ramp 時間 (積分時間) は 20 秒、Hold 時間は 20 秒としピーク面積積分値で測定した。

同様に、原子化温度条件の検討を行った結果、L'vov platform を黒鉛管に取付け、 $2400^\circ\text{C}$ , Ramp 時間は 0 秒、Hold 時間は 8 秒が最適であった。

貝等の試料では複雑なマトリックス元素が存在する。これらの共存元素の干渉は最適測定条件と適切なマトリックス修飾剤を用いることにより除去でき、安定した測定が可能となる。貝試料溶液 ( $10\text{g l}^{-1}$ ) にスズ溶液 ( $0.1\text{mgSn l}^{-1}$ )  $10\text{ }\mu\text{l}$ , Ni 溶液 ( $20\text{g l}^{-1}$ )  $10\text{ }\mu\text{l}$  を添加して測定した。吸光度は Ni が添加されると少なくとも貝試料  $0.5\text{g}$  までは変化はないが、無添加だと吸光度が大きく減少した。

同様に Ni 添加量による影響を調べた。スズ溶液 ( $0.1\text{mg l}^{-1}$ )  $20\text{ }\mu\text{l}$ , 貝試料溶液 ( $10\text{g l}^{-1}$ )  $20\text{ }\mu\text{l}$  に Ni 溶液 ( $20\text{g l}^{-1}$ ) を段階的に添加して、その吸光度を測定した。ピーク面積積分値では  $0.08\text{mg}$  ( $4\text{ }\mu\text{l}$ ) 近辺から一定値となり  $0.3\text{mg}$  ( $15\text{ }\mu\text{l}$ ) 近辺ではやや低値を示した。マトリックス修飾剤としての最適添加量は Ni 溶液 ( $20\text{g l}^{-1}$ )  $5\text{ }\mu\text{l}$  とした。

また Ni の添加量が 0, 0.01, 0.1, 0.3mg の際の時間一吸光度プロファイル調べた。Ni 添加量が 0 mg, 0.01mg では、約 0.35 秒付近から原子化が始まった。しかし、この時の黒鉛炉内の温度は昇温速度 ( $2000^\circ\text{C s}^{-1}$ ) から算出して約  $2000^\circ\text{C}$  であり、まだ設定した原子化温度に達していない。従って安定した温度での原子化が行われずガス膨張とともに系外に拡散し低値となると考察される。Ni の添加量が 0.1mg では、約 0.6 秒付近から原子化が始まった。この時の黒鉛炉内温度は約  $2550^\circ\text{C}$  であり、既に設定した原子化温度に達しており、安定した原子化が行われたと考えられる。0.3mg の添加では 0.1mg と同様であるが、時間一吸光度プロファイルがなだらかになり、設定した時間内に原子化が終了しなかった。従って、設定した条件で安定した原子化が行われるには、0.1mg の Ni の添加量が適切であった。

Ni 溶液 ( $20\text{g l}^{-1}$ )  $10\text{ }\mu\text{l}$  をマトリックス修飾剤として、貝試料溶液 ( $10\text{g l}^{-1}$ )  $20\text{ }\mu\text{l}$  を含まないものと含むものの 2 本の検量線を比較検討した。Ni 添加だけの貝試料溶液を含まない検量線では貝試料溶液を含む検量線と比べて低値を示すことが分かった。これは貝試料が含有するマトリックス



成分の影響と見られる。そこで検量線は次のように作成することにした。貝試料溶液 ( $10\text{g l}^{-1}$ ) に無機スズを段階的に添加する。この溶液  $20\text{ }\mu\text{l}$  と Ni 溶液 ( $20\text{g l}^{-1}$ )  $10\text{ }\mu\text{l}$  を黒鉛菅の L'vov platform 上に注入し測定する。得た吸光度と無機スズ濃度の関係線を作成し、原点に平行移動し検量線とする。

試料は OTC 汚染の観点から特徴があると考えられる3地点より採取した。即ち、大黒埠頭、浮島および九十九里の3種類である。特に大黒埠頭のムラサキイガイは OTC に汚染されていないムラサキイガイを移植し、海水中の OTC を摂取し汚染が平衡に達した後に採取したものである。浮島のものは自生のムラサキイガイである。九十九里は太平洋に面し、OTC 濃度も  $0.1\text{ppm}$  以下と汚染がほとんど考えられないものである。これらのムラサキイガイ約100個を剥き身とし、 $5000\text{rpm}$  で10分間ホモジナイズし、ガラス瓶に入れ $-50^{\circ}\text{C}$  で冷凍保存したものを使用した。これを冷凍真空乾燥機で乾燥、粉碎したものを秤量し分解した。分析に際し、この溶液に無機スズ  $5\text{ ppm}$  を添加し検量線から濃度を求めた。更に、NIES No.11 (Fish tissue) も同様な操作で溶解し、無機スズ  $5\text{ ppm}$  を添加して測定した。その結果 NIES No.11は  $7.0, 7.2\text{ppm}$  を得た。添加した無機スズ  $5\text{ ppm}$  を差し引くと  $2.0, 2.2\text{ppm}$  となり表示値とよい一致を見た。大黒埠頭、浮島および九十九里の試料はそれぞれ  $0.5, 0.4\text{ppm}, 0.9, 0.6\text{ppm}$  および  $0.1, 0.0\text{ppm}$  を得た。九十九里のムラサキイガイはほとんどスズの汚染はされておらず、東京湾内のムラサキイガイについては自生したもの、移植したものに共にスズは約  $0.5\text{--}1.0\text{ppm}$  が検出された。また、NIES No.11の値により本法の正確さを確認した。繰り返し精度 (repeatability) は  $\text{RSD} (n=4)$  が  $2.5\%$  以内と良好な結果を得た。

## 14 謝 辞

本研究に際し、御指導頂きました国立環境研究所の森田昌敏部長に深甚なる感謝の意を表します。研究実施にあたり、御指導と御協力を頂きました東京水産大学の大概 晃教授、及び橋本伸哉先生に心から御礼申し上げます。深海底質土の研究に際し、種々御指導を賜りました海洋科学技術センターの理事 堀田 宏先生 (前深海研究部長) に厚く感謝の意を表します。また、SPE 法の研究において共同研究をして頂きました横河アナリティカルシステムズ(株)の井上嘉則氏に謝意を表します。

## 15 参 考 文 献

- 1) 森田昌敏：ぶんせき，(1991)，785.
- 2) 杉田昭夫：平成4年度日本水産学会春季大会講演要旨集，(1992)，413.
- 3) 竹内正博，水石和子，山野辺秀夫，中村 弘：東京都衛生研究所研究年報42別冊，(1991)。

- 4) 森田昌敏：HITACHI SCIENTIC INSTRUMENT NEWS, 33(1990)，7.
- 5) 森田昌敏：環境化学，2(1992)169.
- 6) 服部幸和，山本仁史，永井寛治，野中和代，橋本浩一，中村 智，中本雅雄，安念 清，坂本重治，白石寛明，森田昌敏：分析化学，40(1991)，25.
- 7) Y. HATTORI, H. YAMAMOTO, K. NAGAI, K. NONAKA, H. HASHIMOTO, S. NAKAMURA, M. NAKAMOTO, H. SHIRAIISHI, M. MORITA：Anal. Sci., 7(1991)，1081.

## 16 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 黒鉛炉原子吸光法による底質土中全スズ量の定量，井出邦和，橋本伸哉，大河内春乃：日本分析化学会第41年会講演要旨集，(1992)。
- 2) 底質土の理論  $\alpha$  係数法によるガラスビード / 蛍光 X 線分析，佐藤幸一，郡 宗幸，堀田 宏，大河内春乃：日本分析化学会第41年会講演要旨集，(1992)。
- 3) 固相抽出を用いた有機スズ化合物の濃縮分離，郡 宗幸，井上嘉則，井出邦和，大河内春乃：第2回環境化学討論会，環境化学，3(1993)，400.
- 4) 液体クロマトグラフィー / ICP 質量分析による海水中有機スズ化合物の定量，佐藤幸一，郡 宗幸，井出邦和，大河内春乃：日本分析化学会第42年会講演要旨集，(1993)，429.
- 5) 黒鉛炉原子吸光法による東京湾及び深海底質土中総スズの定量，井出邦和，橋本伸哉，堀田 宏，大河内春乃：日本分析化学会第42年会講演要旨集，(1993)，430.
- 6) 有機スズ化合物の固相抽出，郡 宗幸，井上嘉則，井出邦和，佐藤幸一，大河内春乃，第3回環境化学討論会：環境化学，4 (1994)，486.
- 7) 海水及び貝試料中有機スズ化合物の固相抽出，郡 宗幸，井出邦和，佐藤幸一，大河内春乃，井上嘉則：日本分析化学会第43年会講演要旨集，(1994)，275.
- 8) 黒鉛炉原子吸光法による貝試料中総スズ量の定量，井出邦和，大河内春乃，橋本伸哉：日本分析化学会第43年会講演要旨集，(1994)，276.
- 9) Exposure assessment in environmental pollution — an example of organotin pollution —, H. OKOCHI : Proceedings of the international workshop on "environmental mercury pollution and its health effects in Amazon river basin", (1994), 113(Rio de janeiro).
- 10) 水素化物発生 / 気化導入 ICP 質量分析による海水中有機スズ化合物のスペシエーション，佐藤幸一，郡 宗幸，大河内春乃：第4回環境化学討論会：環境化学，5(1995)，368.
- 11) 貝及び底質土試料中有機スズ化合物のスペシエーション，郡 宗幸，佐藤幸一，井出邦和，大河内春乃：日本分析化学会第44年会講演要旨集，(1995)，250.
- 12) 黒鉛炉原子吸光法による有機スズ化合物の定量，井出邦和，郡 宗幸，大河内春乃，橋本伸哉：日本分析化学会第44年会講演要旨集，(1995)，249.
- 13) 黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中の微量亜

- 鉛の定量, 井出邦和, 工藤雅孝, 小林剛, 長谷川信一, 大河内春乃: 日本分析化学会第40年会講演要旨集, (1991).
- 14) Batch operation for solid phase extraction of organotin compounds, M. KOHRI, K. SATO, Y. INOUE, K. IDE and H. OKOCHI: Book of abstracts "1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Part I", (1995), ENVR・6, No.200.
  - 15) The speciation of organotin compounds by hydride generation/ICP-MS, K. SATO, M. KOHRI and H. OKOCHI: Book of abstracts "1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Part I", (1995), ENVR・6, No. 201.
  - 16) 溶存金属の状態分析とその測定例—スズのスペシエーション—, 大河内春乃: 東京理科大学分析科学セミナー, (1994), (1995), (1996), (1997).
  - 17) Solid phase extraction for speciation of organotin compounds in sediments, M. KOHRI, K. SATO, Y. INOUE, K. IDE and H. OKOCHI: Program and Abstracts "5th International Conference on Environmental Chemistry, Hawaii 1996", (1996), 86.
  - 18) The speciation of organotin compounds in marine samples by using solid phase extraction and ICP-MS, H. OKOCHI, M. KOHRI, K. SATO and K. IDE: 8th Joint Russian-Japan Symposium on Analytical Chemistry, (Moscow), (1996).
  - 19) 固相抽出 / ミセル可溶化液体クロマトグラフィー / ICP 質量分析による貝試料中有機スズ化合物の定量: 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 大河内春乃, 井上義則: 日本衛生学会 WS, (1996).
  - 20) 固相抽出における有機スズ化合物の化学的挙動, 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 井上義則, 大河内春乃: 日本分析化学会第45年会講演要旨集, (1996), 127.
  - 21) M 体と D 体の有機スズ化合物の固相抽出, 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 井上嘉則, 大河内春乃: 第 6 回環境化学討論会講演要旨集, (1997), 165.
  - 22) 一置換体及び二置換体有機スズ化合物の固相抽出, 井出邦和, 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井上嘉則, 大河内春乃: 日本分析化学会第46年会講演要旨集, (1997).
- (紙上)
- 1) 黒鉛炉原子吸光度法による底質土中総スズの定量, 井出邦和, 橋本伸哉, 大河内春乃: 分析化学, 43(1994), 617.
  - 2) 固相抽出による海水中有機スズ化合物の濃縮分離, 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 井上嘉則, 大河内春乃, 分析化学, 43(1994), 933.
  - 3) 深海底土の低希釈率による理論  $\alpha$  係数補正 / 蛍光 X 線分析, 佐藤幸一, 郡 宗幸, 井出邦和, 堀田 宏, 大河内春乃: 分析化学, 44(1995), 143.
  - 4) バッチ式固相抽出法による海水中有機スズ化合物の分離濃縮, 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 井上嘉則, 大河内春乃, 分析化学, 44(1995), 537.
  - 5) 液体クロマトグラフィー / 誘導結合プラズマ質量分析法による有機スズ化合物のスペシエーション, 佐藤幸一, 郡 宗幸, 大河内春乃, 分析化学, 44(1995), 561.
  - 6) 水素化物バージ & トラップ / ICP 質量分析法による有機スズ化合物のスペシエーション, 佐藤幸一, 郡 宗幸, 大河内春乃, 分析化学, 45(1996), 575.
  - 7) Solid phase extraction for the speciation of organotin compounds in shellfish samples, M. KOHRI, K. SATO, K. IDE, Y. INOUE and H. OKOCHI, Anal. Sci., 13(1997), 141.
  - 8) 黒鉛炉原子吸光度法によるニッケル基超耐熱合金中の微量亜鉛の定量, 井出邦和, 工藤雅孝, 小林剛, 長谷川信一, 大河内春乃: 分析化学, 43(1994), 215.
  - 9) ミリグラム量酸化物超電導体試料のガラスビード理論  $\alpha$  係数補正蛍光 X 線分析, 佐藤幸一, 伊藤真二, 大河内春乃: 鉄と鋼, 79(1993), 52.
  - 10) 一置換体及び二置換体有機スズ化合物の固相抽出, 井出邦和, 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井上嘉則, 大河内春乃: 分析化学 投稿中.
  - 11) 日本近海における有機スズ汚染の評価方法並びに計測システムの確立に関する研究, 大河内春乃, 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 平成 3 年総合研究プロジェクト別環境保全研究成果集, 環境庁企画調整局環境研究技術編, (1992), 5-1.
  - 12) 日本近海における有機スズ汚染の評価方法並びに計測システムの確立に関する研究, 大河内春乃, 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 平成 4 年総合研究プロジェクト別環境保全研究成果集, 環境庁企画調整局環境研究技術編, (1993), 5-1.
  - 13) 日本近海における有機スズ汚染の評価方法並びに計測システムの確立に関する研究, 大河内春乃, 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 平成 5 年総合研究プロジェクト別環境保全研究成果集, 環境庁企画調整局環境研究技術課編, (1994), 3-1.
  - 14) 日本近海における有機スズ汚染の評価方法並びに計測システムの確立に関する研究, 大河内春乃, 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 平成 6 年総合研究プロジェクト別環境保全研究成果集, 環境庁企画調整局環境研究技術課編, (1995), 4-1.
  - 15) 日本近海における有機スズ汚染の評価方法並びに計測システムの確立に関する研究, 大河内春乃, 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 平成 7 年総合研究プロジェクト別環境保全研究成果集, 環境庁企画調整局環境研究技術課編, (1996), 4-1.