

# 研究報告集8

昭和62年版



科学技術庁  
金属材料技術研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

## 研究報告集8(昭和62年版)の発刊にあたって

金属材料技術研究所は、昭和31年7月、科学技術庁附属の研究所として設立されて以来、金属材料を専門とする国立試験研究機関として、国民生活の一層の充実に寄与するよう努力を重ねてまいりました。すなわち、関係各方面からの強い要請に応えて、優れた性能を有する新材料の開発、金属などの革新的加工技術の開発、及び安全性と信頼性確保のための材料評価技術の開発など、幅広い研究活動を積極的に推進してまいりました。

当研究所における研究活動には、特別研究、原子力研究、科学技術振興調整費研究、指定研究、材料強さデータシート、及び他省庁経費研究などのよう、特に大規模かつ長期的に取り組む「プロジェクト研究」と、革新的なシーズの創出及び学術・技術水準の向上を目指した経常研究があり、それぞれの分野で数々の成果を生み出しております。

当研究所の現状や研究成果については、次の刊行物によって各方面へご報告しております。

- (1) 金属材料技術研究所研究報告集(年1回発行)
- (2) 金属材料技術研究所年報(年1回発行)
- (3) *Transactions of National Research Institute for Metals* (欧文、年4回発行)
- (4) 疲れデータシート(英文、隨時発行)
- (5) 疲れデータシート資料(和文、隨時発行)
- (6) クリープデータシート(英文、隨時発行)
- (7) 金材技研ニュース(毎月発行)
- (8) 要覧(和文:年1回、英文:隔年発行)

「研究報告集」は、昭和33年度から昭和53年度まで刊行された「金属材料技術研究所研究報告」の内容を一新したもので、昭和55年より出版されております。掲載されている各論文は、当研究所で実施した研究課題が終了したとき、あるいは研究が一段落した時点で、その成果を取りまとめたものです。これらの論文は、総合論文の形式をとり、公開学術講演会などで発表した研究成果や、学協会誌等に発表した論文に更に他の成果を加えて、研究課題ごとにまとめたものです。いわば研究活動を集大成した形になっているのが特長であります。またそのほか、公表が適當と認められる未発表の研究論文や技術報告なども掲載しております。

ここに発刊する「研究報告集8」(昭和62年版)には、昭和59年度に終了した研究課題を主に、プロジェクト研究7テーマ、経常研究9テーマ、調査研究1テーマ及び共同研究1テーマに関する計18論文と技術報告1編が掲載されています。この「研究報告集」が関係各位に広く活用されることを希望いたします。

なお、当研究所は、今後とも各位のご期待に沿うべく、一層の努力を払う所存でありますので、この「研究報告集」について、ご批判、ご叱正をいただければ幸いであります。

昭和62年2月

金属材料技術研究所所長

中川龍一

# 研究報告集 8

昭和 62 年版

## 目 次

### 特 別 研 究

自己修復性被覆法の開発に関する研究 ..... 1

### 材料強さデータシート

疲れデータシートの作成 (II) ..... 17

### 科学技術振興調整費研究

大型超高压力発生システムの開発と利用に関する総合研究 (II) ..... 43

### 指 定 研 究

海洋開発用強力鋼の開発に関する研究 ..... 51

超強力合金の強靭性向上に関する研究 ..... 65

石炭による鉄鉱石の溶融還元技術に関する研究 ..... 83

### 他省庁経費研究

高効率ガスタービンの研究開発 ..... 101

### 經 常 研 究

ジョセフソン素子用材料の諸特性に関する研究 ..... 121

2液相分離型材料の製造に関する研究 ..... 133

選択性水素反応用金属材料に関する研究 ..... 139

海水中リチウムの回収に関する研究 ..... 153

金属材料及びプロセス開発に伴う分析法の確立に関する研究 ..... 163

粒子分散铸造法による複合材料の製造に関する研究 ..... 177

湿式水中プラズマ溶接の横向姿勢への適用に関する研究 ..... 189

湿潤環境における疲れ亀裂伝ばに関する研究 ..... 197

SUS316 鋼のクリープ疲労相互作用下における損傷に関する研究 ..... 209

### 調 査 研 究

タンクステン及びモリブデンの単結晶細線の製造と利用に関する調査研究 ..... 223

### 共 同 研 究

高強度オーステナイト合金の極低温における機械的特性に関する研究 ..... 229

### 技 術 報 告

疲れ特性研究におけるパーソナルコンピュータ利用技術の開発 ..... 239

# 自己修復性被覆法の開発に関する研究

特別研究

腐食防食研究部

吉原一紘\* 池田雄二\* 土佐正弘\* 新居和嘉\*

武井 厚<sup>2</sup> 倉橋正保<sup>3</sup>

昭和57年度～昭和59年度

## 要 約

金属材料の諸性質のうち、表面が関与する諸性質、例えば気体の吸着、脱離、耐食性等は表面の状態に大きく左右される。このような表面特性を改善するために、金属表面をセラミックス等でコーティングすることが、しばしば行われる。しかし、コーティング層は機械的あるいは熱的衝撃によって剥離しやすく、一旦剥離すればコーティングをやり直す以外にない。

一方、当研究所では、金属を真空中で加熱すると表面に、SやPなどの非金属元素が偏析したり、グラファイトが厚く析出したりする現象を見出した。もし、金属表面に、炭化物や窒化物などの化合物を析出させることができれば、これらの化合物は剥離しても加熱することにより再び内部から析出してくることが期待され、この析出現象は真空中、高温で使用される材料にとっては、いわば“自己修復機能”を有する表面処理になると考えられる。

本研究においては、種々のステンレス鋼を加熱したときの表面組成の変化をAESやXPSにより調べ、表面組成の変化と耐酸化性や気体吸着特性との関係を明らかにした。主な結論は以下のようである。

- (1) SUS321の表面にはTiCが析出する。析出層の厚さは加熱時間の平方根に比例して増加し、1100Kで432ks加熱した場合には約0.05μmに達した。その析出速度は大きく、加熱しながらアルゴンイオンスパッタリングしてもTiCは消失しない。
- (2) SUS304にNとBを添加した合金(SUS304-NB)およびN, B, Ceを添加した合金(SUS304-NBCe)上にはBN層が析出する。SUS304-NBの場合はB, Nが粒界拡散により表面に供給され広がっていく。しかし、BN皮膜はSの表面偏析によって妨害され完全には表面を覆わない。SUS304-NBCeの場合は、SがCeによりバルク相中に固定されるため、BNは急速に表面全体を覆うことができる。
- (3) SUS304-NB上にSが表面偏析する速度は通常のSUS304より非常に遅く、SUS304-NBの耐酸化性はSUS304よりはるかに優れている。また、種々の鋼種について、Sの表面偏析速度と耐酸化性との関連を調べた結果、Sの表面偏析速度の大きいものほど、耐酸化性が悪いという傾向が明らかにされた。したがってSの表面偏析は耐酸化性にとって有害であることがわかった。
- (4) SUS304-NBCeを加熱してBNを表面析出させたものはSUS304に比べ、はるかにH<sub>2</sub>OやCOが吸着しにくく、SUS304-NBCeは極高真空容器用材料として優れたものとなることが明らかになった。

## 1 緒 言

ステンレス鋼は加速器をはじめ、数多くの真空容器

の材料として広く用いられている。真空容器用材料の重要な性質として、材料表面からの脱ガス速度や表面への気体分子の吸着速度等が挙げられるが、これらの性質は材料の表面状態に大きく依存する。さらに、ステンレス鋼は耐熱材料としても数多く用いられているが、この場合にも、表面組成は酸化皮膜の剥離挙動に

現在の所属：\* 構造制御研究部

\* 2 エネルギー機器材料研究グループ

\* 3 化学技術研究所

大きな影響を与えている。

当研究所では、金属を真空中で加熱すると、条件によっては金属中に含まれている化合物が表面に析出することを見出した。表面に析出した化合物は、剥離しても加熱することにより、内部から再び析出してくることが期待され、この析出現象は真空中、高温で使用される材料にとっては、いわば“自己修復機能”を有する表面処理法になると考えられる。

本研究では、ステンレス鋼中に含まれる炭化物や窒化物の表面への析出条件を明らかにし、析出した皮膜の耐酸化性やガス放出特性に及ぼす影響を調べ、「自己修復性被覆法」という新しい表面処理法を開発することを目的とした。

## 2 SUS321ステンレス鋼表面上の炭化チタンの析出挙動

SUS321ステンレス鋼は炭素を安定化させるためにTiが約0.4%含まれている。この市販の321ステンレス鋼について、真空中、高温における表面組成の変化をオージェ電子分光法(AES)を用いて観察した。

### 2. 1 実験方法

市販の厚さ0.8mmのSUS321鋼板を10mm正方の大きさに切り出したものを試料とした。試料の組成は表1に示す。

表1 SUS321ステンレス鋼の化学組成(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	O
0.037	0.81	0.93	0.033	0.006	9.18	17.29	0.42	0.006

試料をエメリー紙、ダイヤモンドペーストで研磨し、超音波洗浄器を用いアセトンで十分洗浄した後、加熱ステージに取り付け、AES装置(PHI 10-155)に入れ、 $10^{-7}$ Pa以下の真空で加熱しながら表面組成の変化を調べた。

試料表面の元素分布に関しては別に一次電子のビーム径 $0.2\mu\text{m}$ の走査型オージェ分析器(PHI 25-110)を用いて調べた。

### 2. 2 実験結果

#### 2. 2. 1 析出挙動

SUS321の表面を室温でアルゴンイオンスパッタリング(加速電圧；3kV、電流密度； $0.6\text{A}/\text{m}^2$ )を行い、表面が清浄になったことを確認した後、1100Kまで速やかに昇温し、同温度に保持しながら表面組成の変化を観察した。その結果を図1に示す。図1の縦軸は相対感度を用いて補正した表面相の濃度、横軸はスパッタ

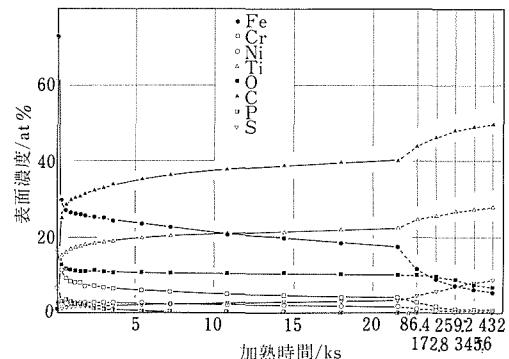


図1 1100KにおけるSUS321の表面組成の変化

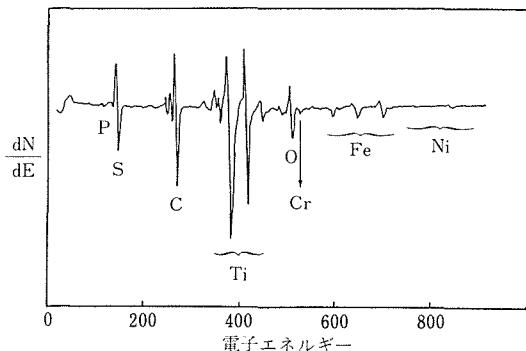


図2 1100Kで432ks加熱後のSUS321表面のオージェスペクトル

タリング終了後の加熱時間である。図1からわかるように、TiとCの濃度は加熱時間とともに増加し、その増加傾向は互に良く一致している。その他、SとOが少量偏析している。表面に濃縮したTiとCは最も表面活性であるSにも置換されずに安定に存在する。1100Kで432ks加熱した試料のオージェスペクトルを図2に示す。オージェスペクトルに示されている炭素の形は炭化物の形と良く一致している<sup>1)</sup>。

このように1100Kで432ks加熱し、表面にTiとCが濃縮した試料を真空中で同温度に保持しながら表面をアルゴンイオン(加速電圧；3kV、電流密度； $0.6\text{A}/\text{m}^2$ )で540sスパッタリングした。スパッタリング中でもTiとCの濃度は減少しなかった。

加熱温度による試料の表面組成の変化を調べるために、前と同条件でアルゴンイオンスパッタリングをし、表面を清浄化した後、900Kまですみやかに昇温し、同温度に保持しながら表面組成の変化を観察した。結果を図3に示す。1100Kの場合と同様にTiとCの濃度は

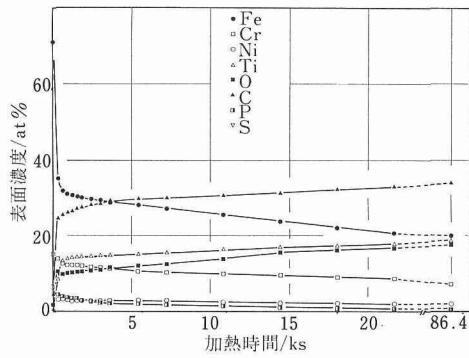


図3 900KにおけるSUS321の表面組成の変化

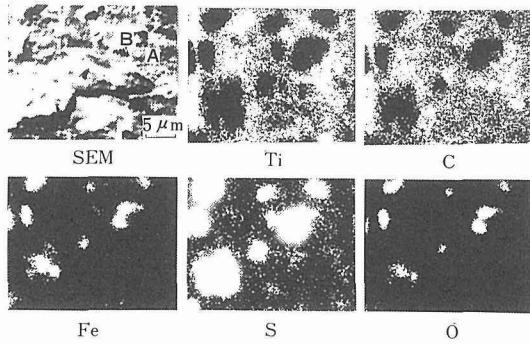


写真1 1100Kで432ks加熱した後のSUS321のSEM像

増加するが、増加速度は小さくなる。

## 2. 2. 2 表面の元素分布

SUS321を真空中1100Kで432ks加熱した後、試料を真空外に取り出し、走査型オージェ電子分光分析装置に移し、表面の元素分布図を取った。写真1に元素分析の結果を示す。写真1には表面のSEM像およびTi, C, Fe, S, Oの元素分布を示す。SEM像から表面には不均一な厚みの析出物が存在し、径が1μm程度の穴がいくつか存在していることがわかる。元素分布像からはTiとCの分布が良く一致していることがわかる。Fe, S, Oの分布も良く一致している。また、Fe, S, OはTiとCが存在していない場所に分布しており、かつSEM像に示される穴の位置に分布している。ただし、SはFeとOに比べて穴を中心により広く分布している。そこで写真1のSEM像に示されているように析出物が存在している場所（A）と穴の位置（B）の2ヶ所について、走査型オージェ分析器（SAM）の1次電子ビームを固定し点分析を行った結果を図4に示す。この際、同定を容易にするために一次電子ビーム径を3μm程度まで広げてある。A点、すな

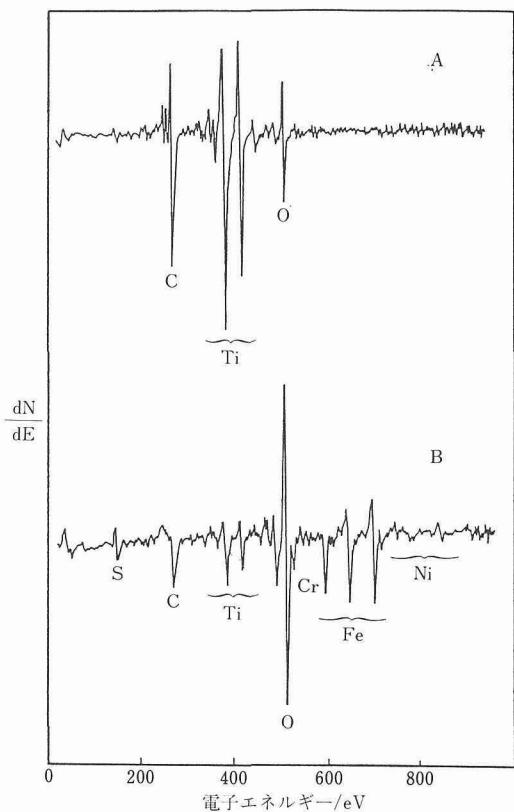


図4 写真1に示されるSEM像の点Aと点Bにおけるオージェスペクトル

わち析出物が存在している場所ではTi, C, Oが存在し、ステンレス成分は全く観察されない。一方、B点、すなわち穴の部分では酸素が顕著に観測される他、Fe, Ni, Crのステンレス鋼成分およびS, Ti, Cが検出される。穴の部分（B点）でもTiやCが観測されるのは一次電子のビーム径を広げたため、情報が穴の部分以外からも得られてしまうことによると考えられる。なお、A点でも酸素が観察されることや、B点での炭素のオージェピークの形状が炭化物の形狀と異なっていることは、試料を一度大気中にさらした際に吸着した酸素や炭素が20sのアルゴンイオンスパッタリングでは完全には除去できず、それからのオージェ電子に起因するためであろう。

## 2. 2. 3 析出層の厚さ

試料表面の析出層の厚さの変化を調べるために1100Kにおける加熱時間をえた試料を作成した。このような熱処理時間の異なる試料について、室温でアルゴンイオンスパッタリングをしながら、TiとCのオージ

エピックの時間的な変化を調べた。スパッタリング速度は鉄表面に既知の厚さのクロムの蒸着膜を付けたものについてスパッタリングし、クロムの蒸着膜がなくなる時間から推定した。本実験の場合では約0.1nm/sであった。

図5は1100Kで432ks加熱した試料と86.4ks加熱した試料について、アルゴンイオンスパッタリングによるTiとCのオージェピーク高さの変化を示したものである。TiとCのオージェピーク高さのスパッタリング時間に対する変化は全く同一である。本実験の場合、皮膜が均一でないため、TiとCのピーク高さの急激に減少する点が明瞭ではないが、一応、図中に示される位置を析出層の平均的な厚さと見積もった。この析出層の厚さが加熱時間とともにどのように変化するかを示したのが図6である。図6の縦軸はチタンと炭素のオージェピーク高さが急激に減少しはじめるまでのス

パッタリング時間で厚さに対応する。横軸は1100Kにおける加熱時間の平方根である。図6からわかるように、析出層の厚さは加熱時間の平方根にはほぼ比例して増加し、1100Kで432ks加熱した後にはクロムの厚さに換算して約0.05μmに達する。

## 2.3 考察

### 2.3.1 表面の組成と形態

SUS304とSUS347を真空中で加熱した場合には表面には最終的にはSが偏析するが、SUS321を真空中で加熱すると表面にはTiとCが濃縮し、これらは最も表面活性であるSにも置換されずに表面に存在する。加熱の初期にはPやOも偏析するが、加熱を続けていくと、まずPが、次にOが表面活性の差により置換されて表面からなくなり、最終的にはTiとC以外にはSが表面に残存する。

表面の元素分布を調べた結果、TiとCが存在している場所は同じであり、また、オージェピークの形からもTiCが表面に析出していることがわかる。なお、TiとCの表面濃度は1対1になっていないが、これは本実験における表面濃度の計算方法が純元素に対する相対感度をそのまま用いているためである。TiCが析出していない場所はSEM像の観察からわかるように、穴になっている。これらの穴の底はステンレス鋼で、その表面にP、O、Sの偏析が生じている。この部分では加熱時間を十分長くすれば最も表面活性であるSがPとOを置換し、最終的にはSのみが偏析する。ただし、Sの分布は穴の部分を中心に外まで広がっている。このことは穴の部分からSが表面拡散によりTiCが析出した領域上にまで存在していることを示している。

真空中、1100Kで加熱したSUS321の表面を室温でスパッタリングした結果、図5に示されるようにTiとCのオージェピーク高さのスパッタリング時間に対する変化は良く一致していた。また、図6からわかるように、析出層の厚さは加熱時間とともに増加している。これらの事実からも表面にはTiCが析出し、成長していることがわかる。析出層の厚さは1100Kで432ks加熱した後には約0.05μmに達する。したがって、1100KでSUS321を432ks加熱した表面は図7のようになっていると考えられる。

### 2.3.2 表面析出の機構

化合物が表面に析出する場合には固体内部に析出する場合に比較して、ひずみエネルギーと界面エネルギーの分だけ安定化するため、化合物の固体内における固溶限は固体内で析出する場合よりも小さくなり、固

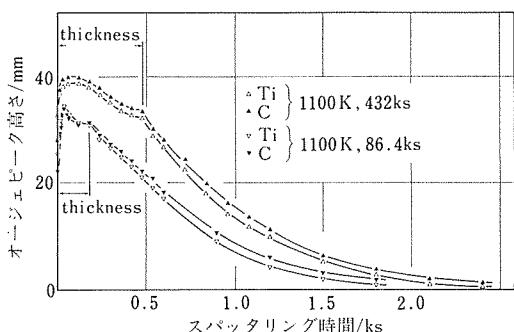


図5 表面析出層の深さ方向の組成分布

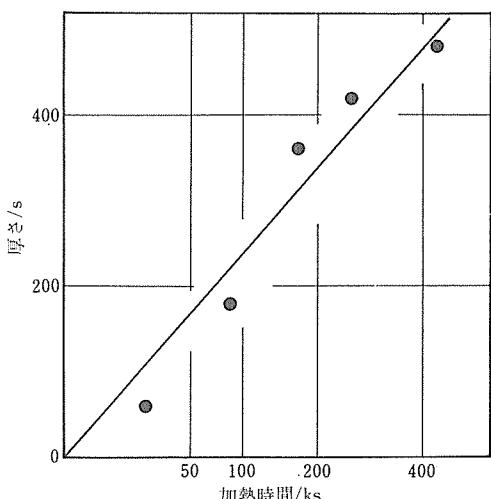


図6 1100Kにおける燃焼時間とTiC析出層の厚さの関係

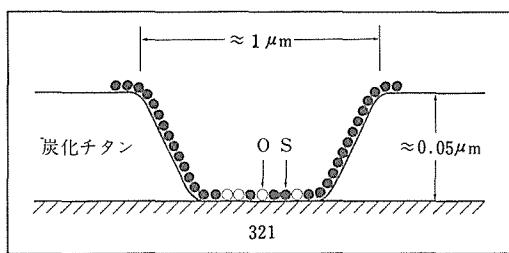


図7 1100Kで432ks加熱した後のSUS321表面の模式図

体内部で析出していた化合物は全て溶解し、表面に析出する。また、図6より析出層の厚さは時間の平方根に比例して増加している。したがってTiCが表面に析出し、成長していく過程は次のようになっていると考えられる。まず、固溶していたTiとCがステンレス鋼表面に出てくるにともない、固体内部のTiとCの濃度が固溶限以下になる。そして、固体内部で析出していたTiCは溶解し、TiとCはそれぞれ別々に真空と接する表面まで拡散して出てくる。このように表面に出て来たTiとCは表面で再結合し、TiCとなる。析出層の厚さの成長は析出したTiCの層の中をTiとCが真空と接する表面まで拡散していく過程が律速となっており、ステンレス鋼と析出層の界面では析出は生じないと考えられる。TiのFe中における拡散係数はCの拡散係数に比べて非常に小さいにもかかわらず表面にはTiとCが同時に出てくる。これはTiとCの間の強い相互作用によりTiの拡散係数が大きくなるのではないかと考えられる。これまで拡散係数が異種原子との相互作用により変化する例としては、(1) Ni-Cr-C合金中のCrの拡散係数がCrとCの結合により変化すること<sup>2)</sup>、(2) CoGa金属間化合物中ではCoとGaが対になって拡散すること<sup>3)</sup>などが報告されている。

1100Kで432ks加熱し、表面にTiCが析出した試料を同温度で加熱しながら表面をスパッタリングした場合には、室温でスパッタリングした場合とは異なり、TiとCが内部から補給される速度が十分大きいため、表面のTiCの析出層は消失しない。

## 2.4 小括

市販のステンレス鋼SUS321を真空中、900K以上

で加熱したときの表面組成の変化をAESを用いて調べた。

(1) SUS321の表面にはTiCが析出する。析出層の厚さは加熱時間の平方根に比例して増加し、1100Kで432ks加熱した場合には約0.05μmになる。析出したTiCは最も表面活性であるSにも置換されることなく安定に存在する。

(2) TiCの析出層は均一ではなく直径約1μm程度の穴がところどころにあり、これらの穴の底はステンレス鋼で、その表面にP、O、Sの偏析が生じる。加熱を続けていくと偏析した元素は表面活性の差により、まずPが、次にOがSに置換されて最終的には穴の底にはSのみが残存する。なお、Sは表面拡散により穴の外にまで存在している。

(3) TiCが析出した表面を1100Kで加熱しながらアルゴンイオンスパッタリングすると、内部からTiとCが補給される速度が大きく、スパッタリング中でもTiCの析出層は消失しない。

## 3 N、B、Ceを添加したSUS304鋼表面上の窒化ホウ素の析出挙動

BNは気体の吸着に対して不活性であると考えられている<sup>4)</sup>。したがって、もし、ステンレス鋼表面を窒化ホウ素で覆うことができれば、このステンレス鋼は真空容器用材料として優れたものとなる。この場合、重要なことはステンレス鋼表面を完全にBN皮膜で覆うことができるかどうかである。

Sは非常に表面活性な元素であるため、BN皮膜が表面析出することを妨げる可能性がある。したがって本実験では、2種類のステンレス鋼を溶解した。一つはNとBを添加した304ステンレス鋼(SUS304-NB)でもう一つはN、BおよびCeを添加した304ステンレス鋼(SUS304-NBCe)である。CeはSと反応し、鋼中で安定な化合物を作るために添加してある。

これらステンレス鋼の真空中、高温における表面組成の変化をAESおよびXPSで測定した。

### 3.1 実験方法

SUS304-NBおよびSUS304-NBCe合金とも平均粒径は約80μmであった。試料は10×10×1mmの大きさに切り出したものを用いた。これら合金の化学組成

表2 SUS304-NBおよびSUS304-NBCeの化学組成(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	B	Ce	Fe
304-NB	0.054	0.30	1.05	0.02	0.007	8.47	19.47	0.160	0.0100	—	Bal.
304-NBCe	0.044	0.49	1.64	0.008	0.0024	9.49	18.67	0.170	0.008	0.004	Bal.

を表 2 に示す。

これらの試料をエメリー紙及びダイヤモンドベースト ( $0.25\mu\text{m}$ ) で研磨し、アセトンで脱脂した後、加熱ステージに取り付け真空中で加熱しながら、表面組成の変化を AES で測定した。また、表面の元素分布は SAM で測定した。元素の結合状態の測定には  $\text{MgK}\alpha$  線を X 線源とした XPS (PHI 15-255 G 型) を用いた。

### 3. 2 実験結果

#### 3. 2. 1 SUS304-NB の表面組成

図 8 に SUS304-NB を真空中  $1100\text{K}$  で加熱したときの表面組成の変化を示す。加熱とともに、最初は P の濃度が増加するが、S の濃度が増加するにつれ、P の濃度は減少はじめる。つづいて、B と N の濃度が増加していくが、それとともに S の濃度が減少していく。一方、ステンレス鋼の構成成分である Fe, Cr, Ni の濃度は減少していく。

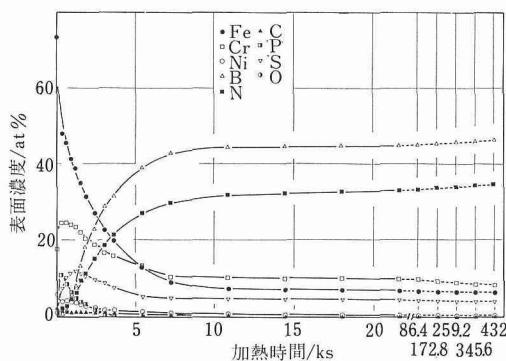


図 8  $1100\text{K}$  における SUS304-NB の表面組成の変化

SUS304-NB 表面上では B と N は S には置換されず、長時間残存する。

表面に濃縮した B と N の K レベルのエネルギーを XPS で測定すると、それぞれ  $191.2\text{eV}$  と  $398.7\text{eV}$  で、BN の値と一致していた<sup>5)</sup>。このことは表面に濃縮していた B と N は BN であることを示している。

次に  $1100\text{K}$  で  $0.6\text{ks}$  加熱したときの表面の元素分布を写真 2 に示す。B と N のオージェ像は一致しており、Fe と S の分布と反対になっている。写真 3 に示すように加熱時間が増加すると N に覆われた部分が広がっていく。このことは析出した BN が偏析した S を排除しつつ広がっていくということを示している。

表面に析出した窒化ホウ素の厚さを 2.2.3 で述べた方法と同様の方法で見積もったところ、約  $3.5\text{nm}$  であった。

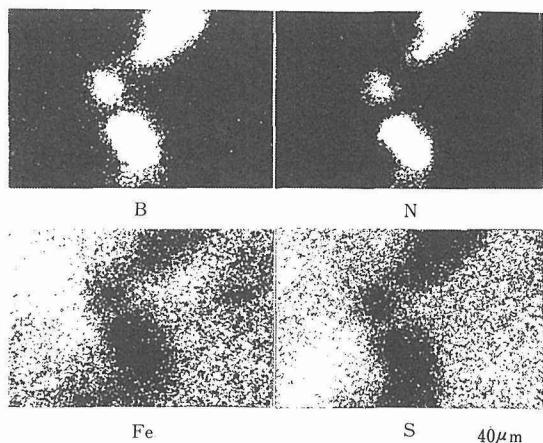


写真 2 SUS304-NB を  $1100\text{K}$  で  $0.6\text{ks}$  加熱した後の SAM 像

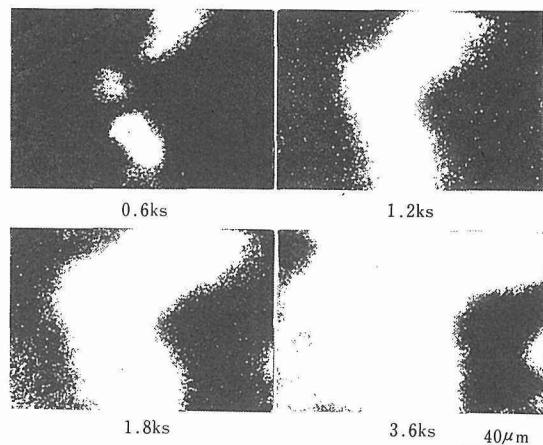


写真 3 SUS304-NB を  $1100\text{K}$  で加熱したときの N の SAM 像の時間変化

窒化ホウ素の析出は  $1000\text{K}$  でも生じるが析出速度は減少した。

#### 3. 2. 2 SUS304-NBCe の表面組成

SUS304-NBCe を真空中、 $1100\text{K}$  で加熱したときの表面組成の変化を図 9 に示す。SUS304-NB の場合と異なり、S の偏析が抑制される代りに、B と N は非常に速やかに表面に濃縮する。濃縮した B と N は BN として析出していることも示された。

SAM によって測定した B と N の分布状態を写真 4 に示す。写真 4 は、 $1100\text{K}$  で  $0.6\text{ks}$  および  $1.2\text{ks}$  加熱したあとの B と N の SAM 像である。SUS304-NBCe の場合は SUS304-NB の場合に比べて BN がより均一に析出していることがわかる。

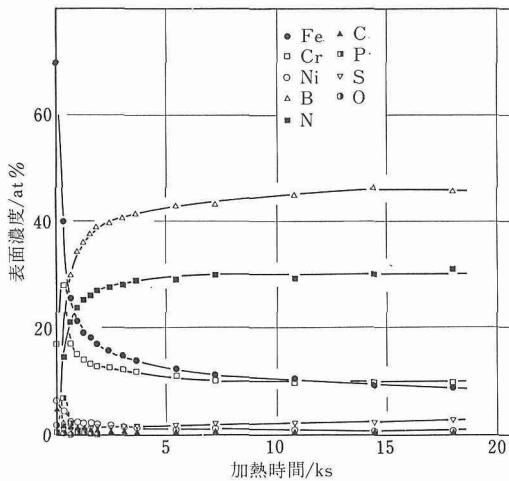


図9 1100 KにおけるSUS304-NBCeの表面組成の変化

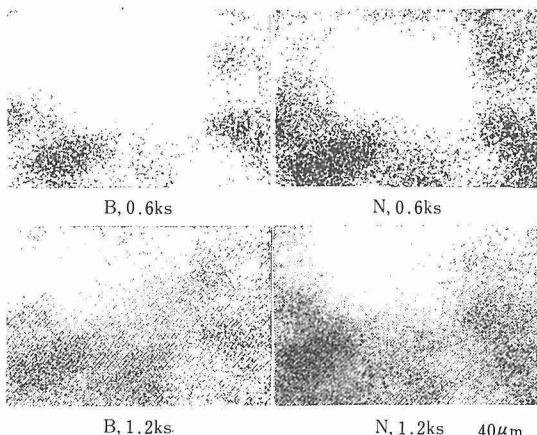


写真4 SUS304-NBCeを1100 Kで0.6および1.2ks 加熱した後のSAM像

### 3. 2. 3 SUS304-NBおよびSUS304-NBCe表面の吸着挙動

SUS304-NBを1100 Kで21.6ks(6時間)真空中で加熱した後の表面を大気にさらし、表面への酸素の吸着状態を調べた。SUS304-NBの表面は完全にはBNにおおわれてはおらず、BNが析出していないところにはSが偏析していた。このような表面を298 K、1気圧、相対湿度50%の空気中で3.6ksさらした後のSAM像を写真5に示す。写真5からBNが析出した部分にはOはほとんど吸着していないことが判る。

SUS304-NBとSUS304-NBCeの吸着挙動の違いを調べるために、この2つの合金および市販のSUS304を真空中、1100 Kで3.6ks加熱した後、大気に3.6ksさ

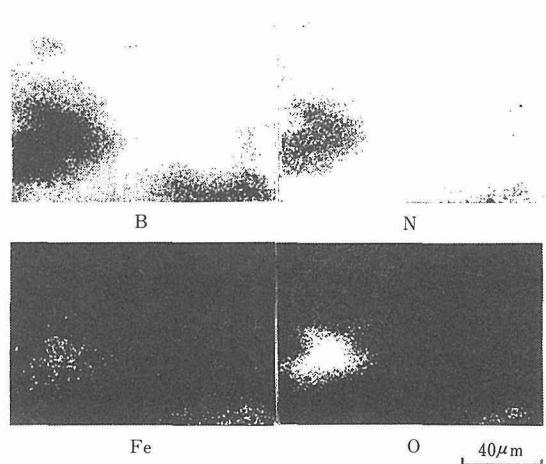


写真5 SUS304-NBを大気にさらした後のSAM像

らした後の表面組成をAESで調べた。比較のためにSUS304は加熱前のものについても調べた。結果を表3に示す。OとCは大気中に含まれる代表的な表面汚染元素であるが、この表から、吸着に対して最も不活性な表面はSUS304-NBCeの表面であることがわかる。

表3 大気曝露後の表面組成(at%)

ステンレス鋼	酸素濃度	炭素濃度
304-NB	14	28
304-NBCe	9	6
304	40	20

### 3. 3 考察

#### 3. 3. 1 SUS304-NB表面上のBN皮膜の析出機構

BとNを添加したステンレス鋼中のBNは粒界に析出している。したがって、表面に析出するBNの源は粒界に存在していると考えられる。写真3からも、BNが鋼内部から粒界を経由して表面に広がっていく様子が観測される。但しBN皮膜の表面での広がる速度は加熱の初期には比較的大きいが、時間が経つにつれ小さくなっている。これは、初期にはBとNの固体内部からの供給量が十分大きく、BN皮膜が表面を濡らしていく過程が律速となっているが、時間が経つにつれ、BとNの供給量が少くなり、BとNが固体内で粒界を拡散する速度が律速となるためであろう。

加熱の初期の段階は、Avramiのモデル<sup>6)</sup>で説明できる。幅wの薄い結晶が速度Gで粒界から表面に析出すると仮定し、互に干渉しあわないとすると、BN皮膜

が表面を時間  $t$  後に覆う割合  $x$  は、

$$\frac{dx}{dt} = 2 w G (1-x) N t \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

ここで  $N$  は単位面積あたりの結晶核の発生数である。  
 $t = 0$  のとき  $x = 0$  であると仮定して(1)式を解くと、

$$\ln\{1/(1-x)\} = wGt^2 \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

本実験で、 $x$  を AES により求められた B と N の濃度の和として、 $x$  と  $t$  の関係を表わすと図 10 のようになる。図 10 から、加熱の初期の測定点は傾きがほぼ 2 の直線に乗っていることがわかる。時間が経つと、測定点は直線から外れるが、これは、成長してきた結晶同士が互に衝突しあったり、また、BN の粒内からの供給量が減少してしまってあると推定できる。

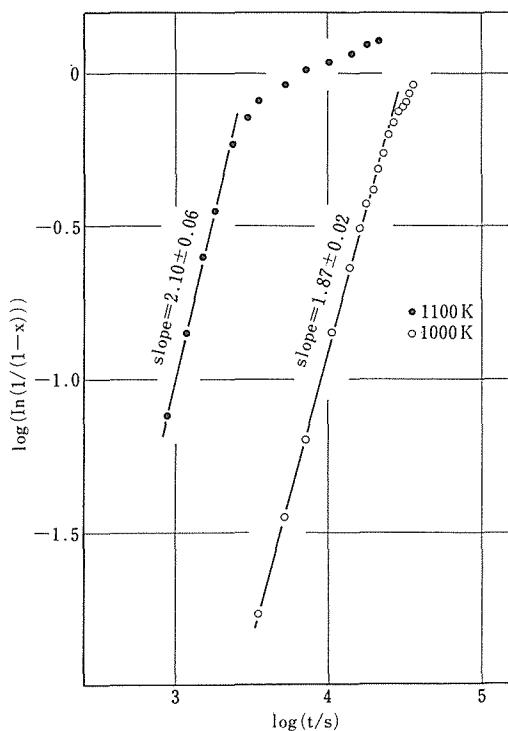


図10 SUS304-NB上のBNの被覆率( x )と加熱時間( t )の関係

### 3. 3. 2 SUS304-NBCe表面上のBN皮膜の析出挙動

SUS304-NBCe を真空中で加熱すると、ほぼ全表面が非常に速やかに BN に覆われる。合金中に添加された Ce は S と結合して、S の表面偏析を抑制すると同時に、BN の合金での析出挙動を改善したと考えられる。BN は通常、合金内部では粒界に析出しているが、Ce が添加されると Ce は粒内で安定な  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  という化合物を形成し、BN はその周囲に析出することが知ら

れている<sup>7)</sup>。このため、BNの表面への供給源が粒界から粒内に移り、表面への析出が容易になったと思われる。

### 3. 4 小 括

SUS304 に N と B を添加した合金 (SUS304-NB) および SUS304 に N, B および Ce を添加した合金 (SUS304-NBCe) を溶製した。これらの合金を真空中、高温で加熱しながら、表面組成の変化を AES および XPS で調べた。

- (1) 1000K以上に加熱すると、これら合金表面上にはBNが析出する。
  - (2) SUS304-NBの場合、BN皮膜が合金内部から粒界を経由して析出し、表面に広がっていく。但し、表面を完全には覆わない。BN皮膜が表面に広がっていく挙動はAvramiのモデルにより説明できた。
  - (3) SUS304-NBCeの場合、加熱の初期でBN皮膜がすみやかに表面を均一に覆う。これは、BとNの供給源が粒内に広く存在し、また、BNの析出を妨害するSをCeにより固定しているためである。
  - (4) BNにより覆われた表面は気体の吸着に対して不活性であった。

#### 4 硫黄の表面偏析制御による耐酸化性向上

金属材料の耐高温酸化性は、酸化物スケールが剥離すると著しく劣化する。スケールの剥離を起こす大きな原因の一つは温度変化による応力であるが、同じような応力がかかるても、剥離するものも、しないものもある。しかし剥離性に差が生じる原因はまだ十分に究明されていない。一方、S（硫黄）は粒界に偏析し易く、Sが偏析するとその材料の機械的性質が劣化することはよく知られている。したがって、Sがスケール／金属界面に偏析すると、スケールが剥離し易くなることが予想される。また前章で述べたように、SUS304にNとBを添加するとSの表面偏析が著しく抑制されるので、SUS304-NB鋼を酸化した場合には、スケール／金属界面へのSの偏析が少なく、N、B無添加のSUS304よりもスケールが剥離しにくいのではないかと考えられる。

さらに、一般にREM（レアアース金属）を添加すると耐酸化性が向上することはよく知られているが、その原因について定説はない<sup>8)</sup>。しかしREMはSとの親和力が大きいので、安定な硫化物を形成し、Sを合金内部に固定することによりSの表面偏析を防ぐことが考えられる。

以上の考察に基き、Sの表面偏析とスケールの剥離

性との関係を調べるために、SUS304、SUS304-NB、および比較材としてのSUS321、SUS347鋼という系、またSUS310SおよびそれにLa(ランタン)またはミッショメタル(70%Ce+30%La)を添加した系について、表面偏析および高温酸化実験を行った。

#### 4. 1 実験方法

##### 4. 1. 1 試料調製

用いた鋼種を表4に示す。このうち、SUS304、SUS321、SUS347は市販の鋼板、その他は実験室溶製し圧延したものである。

表面偏析実験のためには、これらの鋼板から約10×10×1mmの試片を切出し、1μmのダイヤモンドペーストまで研磨後アセトンで洗浄した。また酸化実験のためには、約10×15×1mmの試片を切出し、上端に1mmφの穴をあけた後、エメリー2/0番まで研磨し洗浄した。

##### 4. 1. 2 表面偏析

2. 1に述べたと同様、AES装置内で所定の温度に加熱し、表面をArイオンスパッターでクリーニングし、スパッターを終った時点から表面濃度の時間変化を追跡した。

##### 4. 1. 3 高温酸化

###### (1) SUS304、SUS321、SUS347系

SUS304、SUS304-NB、SUS321、SUS347試片を石英フックにつるし、1100Kに加熱しておいた炉内に挿入した。雰囲気はシリカゲルとモレキュラーシーブを通したO<sub>2</sub>で、流速は約3cm<sup>3</sup>/sである。70ks(19h27min)酸化しては秤量するという操作を50回繰り返した。またSUS304とSUS304-NBについては、同じくO<sub>2</sub>気流中であるが、1273Kで10.8ks(3h)酸化するという操作を37回繰り返した。

###### (2) SUS310S系

空気中、1450Kにおいて70ksの繰り返し酸化を9回行った。

#### 4. 2 実験結果

##### 4. 2. 1 表面偏析

SUS304などに関しては2章、3章と重複するものもあるので、Sの偏析速度だけをまとめて図11に示す。Sの偏析速度はSUS304>SUS347>SUS321>SUS304-NBの順であることが分かる。したがって、もしSの表面偏析がスケールの剥離を助長するならば、剥離量もこの順序になることが期待される。

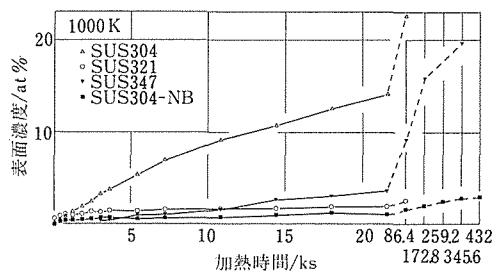


図11 AES装置内で1000Kに加熱した時のSの濃度変化

SUS310S系の1100Kにおける表面偏析挙動を図12～14に示す。図12はSUS310S-0.1Laのものであるが、Sの表面偏析は極めて少なかった。したがってスケールの剥離も少いことが期待される。一方、SUS310SとSUS310S-0.1MM上のS偏析挙動はやや異っていた。すなわち、SUS310Sの場合は初期の偏析速度は小さいが、86.4ks(24h)後の表面S濃度は11%強であった(図13)。それに対し、SUS310S-0.1MMの場合は初期の偏析速度はSUS310Sより大きいが、22ks(6h)で飽和に達し、その濃度は9%弱であった(図14)。したがって後者の2鋼種のスケールの剥離は、SUS310S-0.1Laよ

表4 分析結果(質量%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Fe	Others
SUS304	0.070	0.51	0.99	0.033	0.008	8.60	18.12		Bal.	
SUS304-NB	0.054	0.30	1.05	0.020	0.007	8.47	19.47	0.160	Bal.	B : 0.01
SUS321	0.037	0.81	0.93	0.033	0.006	9.18	17.29		Bal.	Ti : 0.42
SUS347	0.061	0.57	1.75	0.020	0.003	11.19	17.40	0.090	Bal.	Nb : 0.87
SUS310S	0.04	0.94	1.68	0.030	0.007	19.99	24.79	0.03	Bal.	Mo : 0.03
SUS310S-0.1La	0.064	0.59	1.03	0.019	0.011	20.1	25.6	0.020	Bal.	La : 0.102
SUS310S-0.15La	0.064	0.62	1.09	0.019	0.003	20.0	25.5	0.030	Bal.	La : 0.150
SUS310S-0.05MM	0.060	0.61	1.05	0.022	0.035	20.0	25.9	0.032	Bal.	MM: 0.048
SUS310S-0.1MM	0.061	0.57	1.03	0.018	0.021	20.0	25.9	0.032	Bal.	MM: 0.106
SUS310S-0.18MM	0.072	0.60	1.02	0.020	0.016	20.1	25.2	0.031	Bal.	MM: 0.175

MM:ミッショメタル(ほぼ70%Ce+30%La)

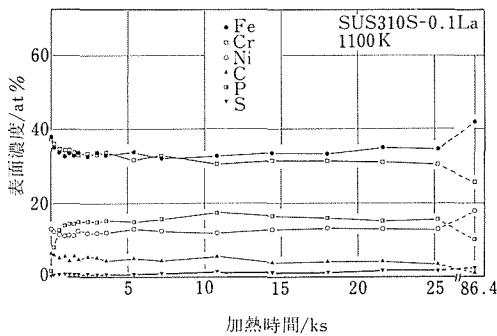


図12 SUS310S-0.1LaをAES装置内で1100Kに加熱した時の表面濃度変化

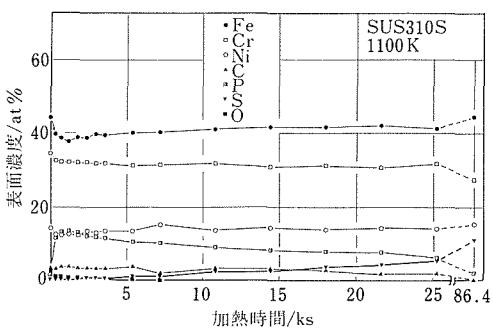


図13 SUS310SをAES装置内で1100Kに加熱した時の表面濃度変化

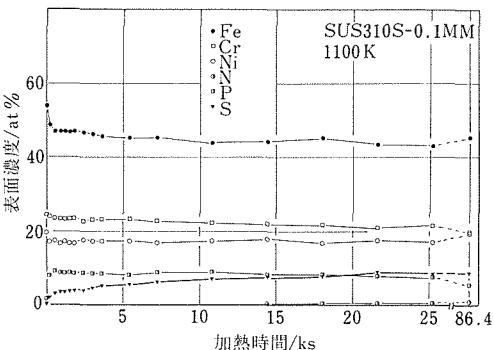


図14 SUS310S-0.1MMをAES装置内で1100Kに加熱した時の表面濃度変化

大きいものと予想されるが、SUS310SとSUS310S-0.1MMとの差はあまり大きくなことが予想される。

#### 4. 2. 2 高温酸化

図15はSUS304系を1100Kで70ksずつ繰り返し酸化した時の質量変化曲線である。質量減少量すなわちスケール剥離量はSUS304>SUS347, SUS321>SUS304-NBの順であり、これは図11のS偏析速度の順序とほと

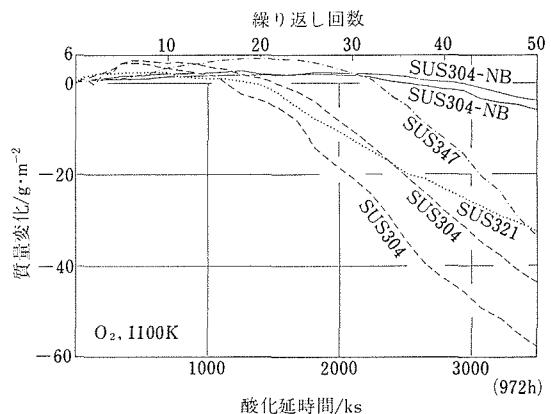
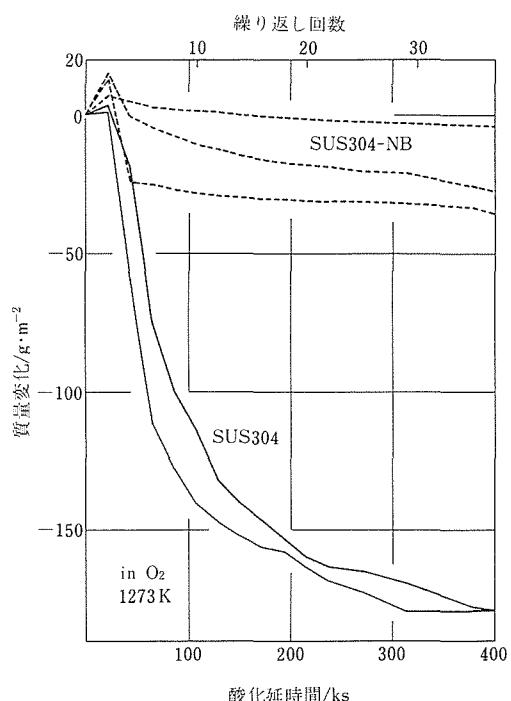


図15 1100Kで10ksずつ繰り返し酸化した時の質量変化

んど一致する。なお、X線回折の結果によれば、SUS304-NB上のスケールは保護性の良い $\text{Cr}_2\text{O}_3$ とスピネル型酸化物であり、他の3鋼種上のスケールは保護性の悪い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とスピネル型酸化物であった。

図16はより高温の1273Kにおける結果であるが、やはりSUS304-NBとSUS304の差は極めて顕著であり、Sの偏析がスケールの剥離を促進することを強く示唆

図16 1273Kで10.8ksずつ繰り返し酸化した時の質量変化  
(10.8ks×37=3h×37=111h)

するとともに、微量のNとBを添加することにより、SUS304の耐酸化性を飛躍的に改善できることを示している。

図17はSUS310S系の結果である。図の曲線は各鋼種とも2試片の値の平均値であるが、0.18MM材以外は試片間のバラツキはわずかであった。この系の場合もSの表面偏析が最も少なかったLa添加鋼の耐酸化性が最高であり、Sがスケールの剥離に悪影響を与えることが分かる。

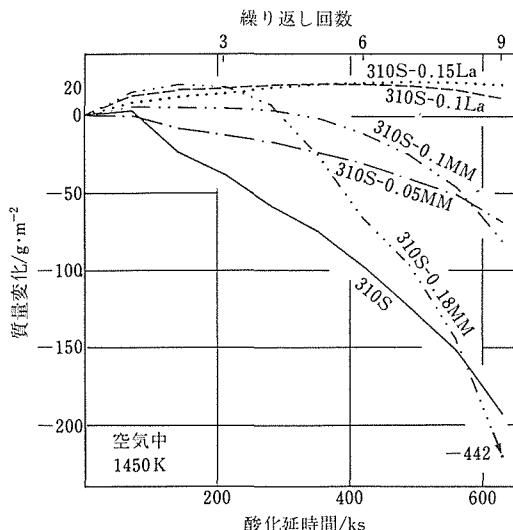


図17 1450Kで70ksずつ繰り返し酸化した時の質量変化

#### 4. 3 考 察

以上の結果を要約すると図18のようになる。横軸は各試片を真空中で86.4ks加熱した時の表面S濃度であり、縦軸は繰り返し酸化した時の質量変化である。表面にSが偏析し易い鋼種ほど質量減少量が大きく、スケールの剥離傾向が大きいことを示している。前述のようにREMを添加すると一般に耐酸化性は向上する。しかし、本実験においてはミッシュメタルを添加した時はあまり効果がなかった。ミッシュメタル添加材の場合はSの表面偏析を十分抑えられなかったことを考えると、REMを添加してもSを硫化物としてバルク相中に固定できなければあまり耐酸化性の向上は期待できないものと思われる。ミッシュメタル添加材において、Sを固定できなかった理由は次のようである。表4からわかるようにミッシュメタル添加材は他の鋼種に比してS濃度がかなり大きい。SUS310S-0.05MM鋼などは、原子濃度ではミッシュメタル:S=1:3になるから、Sを固定できなくても当然と思われる。

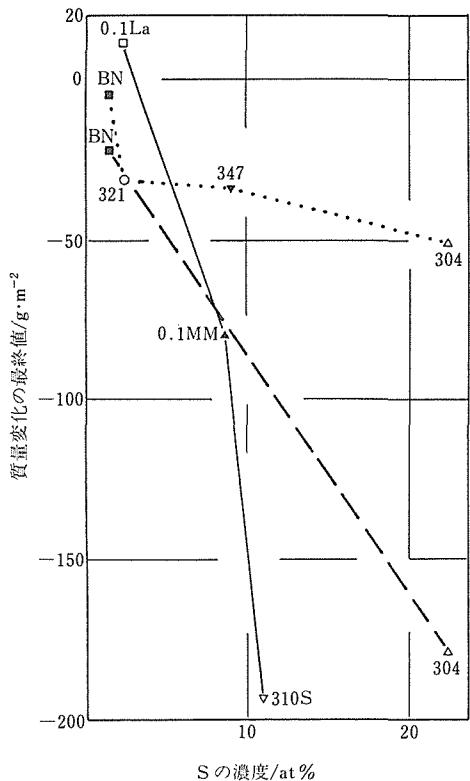


図18 86.4ks加熱後の表面S濃度(図11、12、13、14の値)と繰り返し酸化による質量変化の最終値(図15、16、17の値)の関係

一方0.1MM鋼ではミッシュメタル:S=1:0.9、0.18MM鋼ではミッシュメタル:S=1:0.4となり、Sの固定が期待できるが、実際には固定できなかった。その理由は明らかでないが、溶製時にミッシュメタルの一部が酸化されてしまい、Sを固定するための有効ミッシュメタル量が不足していたことなどが考えられる。

Mnもかなり安定な硫化物を形成する。本実験で用いたSUS347のMn含有量は1.75%で、S含有量は0.003%であるが(表4)、それにもかかわらず表面のS濃度はかなり大きくなっている(図11)。これはMnSが十分安定でないことに起因している。写真6はSUS310S研磨面介在物近傍の元素分布をEPMAで測定した結果である。介在物中にSとMnが共存しており、硫化マンガンが生じていたことが分かる。一方、写真7は真空中、1100Kで180ks(50h)加熱したSUS310Sの表面であるが、Mnの存在箇所にSが見られない。これは硫化マンガンが分解したためであろうと思われる<sup>9)</sup>。すな

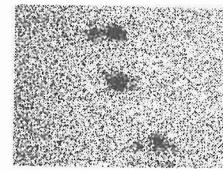
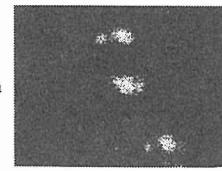
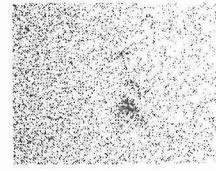
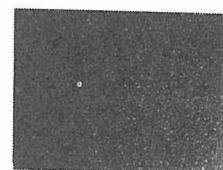
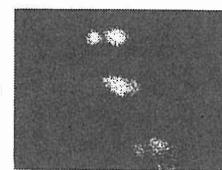
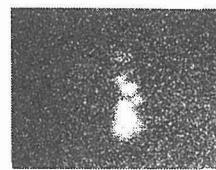
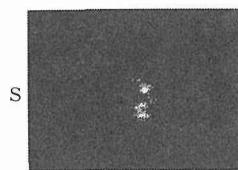
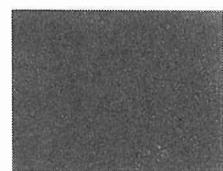
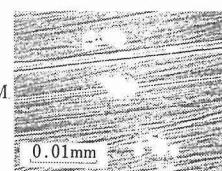
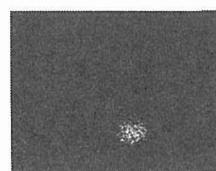
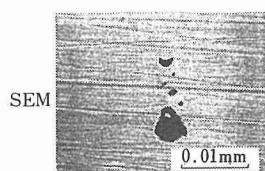


写真 6 SUS310S 研磨面上の介在物中の元素分布

写真 8 SUS310S-0.1La 研磨面上の介在物中の元素分布

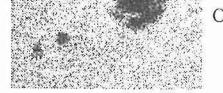
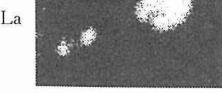
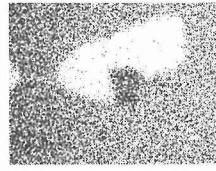
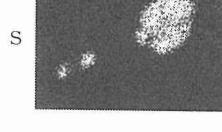
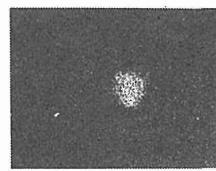
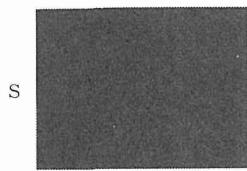
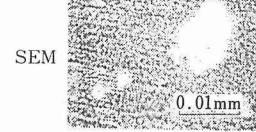
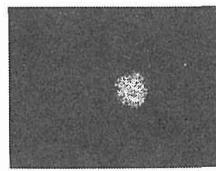
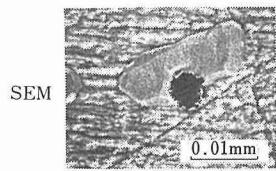


写真 7 真空中1100 Kで180ks加熱したSUS310S上の介在物中の元素分布

写真 9 真空中1100 Kで180ks加熱したSUS310S上の介在物中の元素分布

わち高温においてはMnはSを固定できないため、Sが表面偏析するものと考えられる。また写真8、9はS-US310S-0.1Laの研磨面および真空加熱面であるが、Sは完全にLaによって固定されている。加熱しない場合でもMnはSと共存していないので、Laを添加す

ることによって硫化マンガンは生じないものと思われる。

次に、SUS347上のS偏析速度はSUS321上のS偏析速度よりかなり大きいにもかかわらず(図11)、スケールの剥離性は両鋼種とも同程度である(図15)。その原因としてSUS347中ではCrの拡散速度が大きいことが考えられる。図19はSUS304、321、347を1250 K

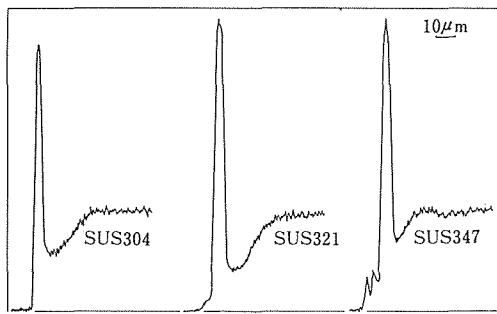


図19  $O_2$  中1250 Kで70ksずつ5回酸化した試料の表面近傍のCr濃度プロファイル

で70ks(19 h 27 min)ずつ5回酸化した後、その試料表面近傍のCr濃度プロファイルをEPMMAで測定した結果である。最表面の鋭いピークは酸化物であるが、その下にいずれもCr欠乏層が生じている。しかし、その欠乏層はSUS347のものが最も浅い。したがってスケールが剥離し、合金面が $O_2$ にさらされた時、SUS347は他鋼種よりもCr濃度の高い、すなわちより保護性の良いスケールを再生するものと思われる。高温高圧水蒸気に対してもSUS347は優れた耐酸化性を示すが、それはこの鋼の結晶粒が小さく、粒界を通ってCrが速やかに表面へ供給されるためであるとされている。<sup>10</sup> 実際本実験に用いたSUS347の結晶粒径もSUS304、SUS304-NB、SUS321に比し1桁位小さかった。

#### 4.4 小括

金属材料の耐酸化性を著しく劣化させるスケールの剥離は、Sの表面偏析により促進される可能性が大きいため、数種のステンレス鋼にN、B、REMなどを添加してSの表面偏析挙動と酸化スケールの剥離性との関係を調べた。その結果、Sの表面偏析の多いものはスケールの剥離も多いことが分かり、微量の添加物によりSの表面偏析を抑え、耐酸化性を飛躍的に向上させ得ることを明らかにした。

#### 5 N, B, Ceを添加したステンレス鋼の真空容器用材料としての評価

極高真空技術は、分子線エピタキシー法等による薄膜生成や、電子ビームや分子ビームを用いた表面研究を行う上で必須の技術であるが、現在、実用化されている真空中度はせいぜい $10^{-9}$ Pa程度であり、最近のようには原子・分子レベルで材料を創製しようという試みに対しても、まだ十分とは言えない。このような極高真空を実現するにはガス放出のない真空容器用材料を開

発するということが重要な課題となってくる。

3章で述べたように、本研究において、SUS304にN、B、Ceを添加した合金を真空中で加熱すると表面にBNが析出することを見出した。ここでは、この合金について、真空容器用材料としての評価を行うために、昇温脱離法によりガス放出特性を調べた。

#### 5.1 実験方法

SUS304-NBCe合金を長さ10mm、幅3mm、厚さ0.7mmの短冊状の板にし、それをU字型に曲げたものを直接通電法により加熱して放出される気体の量を4重極型質量分析計で測定した。昇温速度は50K/s、昇温開始前の真空は $10^{-3}$ Pa、排気速度は10ℓ/sとした。また比較のために、市販のSUS304ステンレス鋼についても同様の試料を作り、同じ条件で昇温脱離の実験を行った。

#### 5.2 実験結果

SUS304-NBCeを真空中1100 Kで1.8ks加熱した後、296 K、湿度70%の大気中に86.4ks放置し再び真空中で加熱して合金表面から放出される $H_2O$ (質量数18)、及びCO(質量数28)の量を測定した。比較のために市販のSUS304ステンレス鋼に関しても真空中1100 Kで1.8ks加熱した後、大気中に86.4ks放置した試料について全く同様の実験を行った。結果を図20と図21に示す。

図20の縦軸は $H_2O$ に対応する質量数18のイオン電流値で、横軸は試料温度である。SUS304の場合には約400 Kと700 Kにそれぞれ物理吸着と化学吸着に対応すると思われるピークが存在するが、SUS304-NBCeの場合にはそのようなピークは観測されず、また離脱量も少ない。

一方、一酸化炭素に対応する質量数28のイオン電流値の変化を図21に示す。SUS304の場合、約600 K位からCOの離脱が始まり、 $H_2O$ の場合に比べ

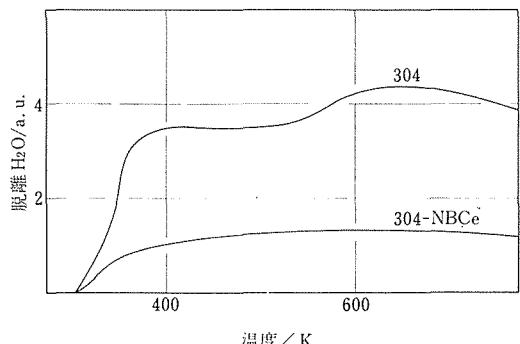


図20 SUS304とSUS304-NBCe表面からの $H_2O$ の脱離挙動

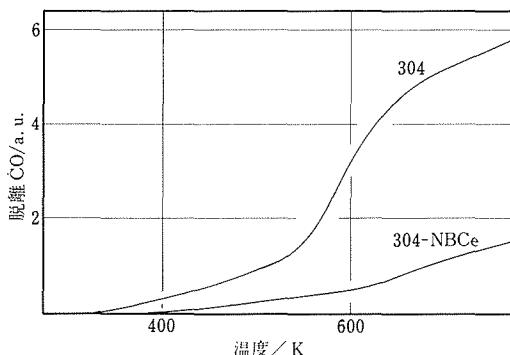


図21 SUS304とSUS304-NBCe表面からのCOの脱離挙動

て脱離しにくいことがわかる。脱離量はSUS304-NBCeの場合の方が少ない。

これらの結果から、SUS304-NBCe表面にはH<sub>2</sub>OもCOも吸着しにくく、極高真空容器用の材料として優れたものになることが予想される。

### 5. 3 小括

SUS304ステンレス鋼にN, B, Ceを添加した合金について、真空容器用材料としての評価を行ったところ、BNに覆われたSUS304-NBCe合金表面上にはH<sub>2</sub>OやCOは吸着しにくく、この材料は真空容器用材料として優れたものとなることが明らかになった。

## 6 結 言

金属を真空中で加熱すると、条件によっては金属中に含まれている化合物が表面に析出する。表面に析出した化合物は、剥離しても加熱することにより、内部から再び析出してくることが期待され、この析出現象は真空中、高温で使用される材料にとっては、いわば“自己修復機能”を有する表面処理になると考えられる。

本実験では数種類のステンレス鋼について、高温での表面組成の変化をAESおよびXPSで調べ、表面組成の変化と耐酸化性や気体の吸着特性との関係を明らかにした。主な結論は以下のようである。

- (1) SUS321の表面にはTiCが析出する。析出層の厚さは加熱時間の平方根に比例して増加し、1100Kで432ks加熱した場合には約0.05μmに達した。その析出速度は大きく、加熱しながらアルゴンイオンスパッタリングしてもTiCは消失しない。ただし、非常に表面活性なSがTiCの析出を妨害するので、表面は完全にはTiCに覆われず、Sが偏析した部分が穴となって残る。
- (2) SUS304にNとBを添加した合金(SUS304-NB)およびN, B, Ceを添加した合金(SUS304-NBCe)上

にはBN層が析出する。SUS304-NBの場合はB, Nが粒界拡散により表面に供給され、それがBN皮膜として表面に広がる挙動はAvramiのモデルで説明できる。また、SUS304-NBCeの場合は、BNの表面析出を妨害するSがCeによってバルク相中に固定されているため、BNは急速に表面全体を覆うことができる。

- (3) SUS304-NB上にSが表面偏析する速度は通常のSUS304より非常に遅く、SUS304-NBの耐酸化性はSUS304よりはるかに優れている。また、種々の鋼種について、Sの表面偏析速度と耐酸化性との関連を調べた結果、Sの表面偏析速度の大きいものほど、耐酸化性が悪いという傾向が明らかにされた。したがってSの表面偏析は耐酸化性にとって有害であることがわかった。
- (4) SUS304-NBCeを加熱してBNを表面析出させたものはSUS304に比べ、はるかにH<sub>2</sub>OやCOが吸着しにくく、SUS304-NBCeは極高真空容器用材料として優れたものとなることが明らかになった。

## 参考文献

- 1) Chang, C. C. : "Characterization of Solid Surfaces" Ed. by Kane, P. F. and Larrabee, G. B., New York, Plenum, (1974) p. 509
- 2) Moulin, P., Huntz, A. M. and Lacombe, P. : Acta Met., 27 (1979) 1431.
- 3) Stolwijk, N. A., Gend, M. van and Bakker, H. : Phil. Mag., A42 (1980) 783.
- 4) Stulen, R. H and Bastasz, R. : J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979) 940.
- 5) Hamlin, K., Johansson, G., Gerius, V., Nording, C. and Siegbahn, K. : Phys. Scr., 1 (1970) 277.
- 6) Avrami, M. : J. Chem. Phys., 7 (1939) 1103 : 8 (1940) 212.
- 7) 舟越督巳, 田中智夫, 上田修三, 石川正明, 腰塚典明, 小林邦彦: 鉄と鋼, 63 (1977) 105.
- 8) 例えは、齊藤安俊: 鉄と鋼, 65 (1979) 747.
- 9) 富士川尚男, 村山順一郎, 藤野光克, 諸石大司, 庄司雄次: 鉄と鋼, 67 (1981) 159 : 67 (1981) 169.
- 10) 例えは、小若正倫, 永田三郎: 日本金属学会誌, 36 (1972) 486.

## 研究発表

(口頭)

- 1) Development of Self-healing Coating Method for Vacuum Vessel Materials, Yoshihara, K. and Nii, K., The 7th International Conference on Vacuum Metallurgy, 1982, 11, Tokyo.
- 2) N, B添加18-8ステンレス鋼表面へ析出した窒化ボロン皮膜の成長機構, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会, 1983, 4.
- 3) N, B添加18-8ステンレス鋼表面上へ析出させた窒化ボロン皮膜の均一性, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会, 1983, 10.

- 4) High Temperature Oxidation and Surface Segregation of Sulfur, Ikeda, Y., Nii, K. and Yoshihara, K. The 3rd JIM International Symposium on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, 1982, 11, Susono.
- 5) 自己修復性被覆法の超高真空容器用材料への適用, 吉原一紘, 新居和嘉, 真空協会連合講演会, 1983, 10.
- 6) ステンレス鋼表面への微量元素の共偏析と薄膜の析出, 吉原一紘, 新居和嘉, 表面科学討論会, 1983, 12.
- 7) ステンレス鋼表面上に鋼内部から析出した化合物の均一性, 吉原一紘, 土佐正弘, 新居和嘉, 日本金属学会, 1984, 10.
- 8) ステンレス鋼表面への析出現象を利用する表面改質法, 土佐正弘, 吉原一紘, 武井厚, 新居和嘉, 表面科学討論会, 1984, 10.
- 9) SUS321 ステンレス鋼表面のチタン化合物の析出挙動, 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会, 1985, 4.
- (誌上)
- 1) SUS321 ステンレス鋼表面上の炭化チタンの析出挙動, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会誌, 46 (1982), 963.
- 2) 最新の表面分析機器による表面解析と表面改善(1)表面偏析・表面析出・表面酸化, 新居和嘉, 防食技術, 31 (1982), 664.
- 3) Development of Self-healing Coating Method for Vacuum Vessel Materials, Yoshihara, K. and Nii, K., Proc. 7th Int. Conf. Vacuum Metallurgy (1982), 492.
- 4) The Kinetics of Segregation and Its Application to the Fe (100)-S System, Yoshihara, K. and Nii, K., Trans. J. I. M. 24 (1983) 809.
- 5) ボロンと窒素を添加した18-8ステンレス鋼表面上への窒化ボロンの析出挙動, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会誌, 47 (1983), 941.
- 6) High Temperature Oxidation and Surface Segregation of Sulfur, Ikeda, Y., Nii, K. and Yoshihara, K., Proc. 3rd JIM Symposium on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys (1983), 207.
- 7) Surface Precipitation of Boron Nitride on the Surface of Type 304 Stainless Steels Doped with Nitrogen, Boron and Cerium, Yoshihara, K., Tosa, M. and Nii, K., J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985), 1804.
- 8) 自己修復性被覆法の超高真空容器用材料への適用, 吉原一紘, 新居和嘉, 真空, 27 (1984), 373.
- 9) N, B, Ce を添加したステンレス鋼の真空容器用材料としての評価, 吉原一紘, 新居和嘉, 真空, 29 (1986), 374.
- 10) Gas Permeation through Oxide Scale Formed at Low Oxygen Potentials, Ikeda, Y., Nii, K. and Hirose, F., Boshoku Gijutsu 35 (1986), 139.
- (特許)
- 1) 高真空容器用材料, 吉原一紘, 新居和嘉, 特開昭60-36648.

# 疲れデータシートの作成 (II)

## ——国産実用金属材料の基準的疲れ特性——

### 材料強さデータシート

#### 疲れ試験部

西島 敏, 金澤健二, 太田昭彦, 増田千利\*,  
山口弘二, 二瓶正俊, 松岡三郎, 阿部孝行,  
下平益夫, 佐藤守夫, 小林一夫, 竹内悦男,  
鈴木直之, 石井 明, 小菅通雄, 今野武志,  
住吉英志, 田中義久\*, 前田芳夫, 大坪昌一\*,  
木村 恵, 湯山道也, 井島 清, 遠 俊夫,  
蛭川 寿, 吉川英彦,(故)佐々木悦男, 田中紘一\*,  
鎌倉将英\*,<sup>4</sup>神津文夫,<sup>5</sup>久保田英範,<sup>6</sup>池川和彦,<sup>7</sup>  
永島義規,<sup>8</sup>永田徳雄,<sup>9</sup>片田康行,<sup>9</sup>升田博之

#### 科学研究所

金尾正雄, 津谷和男,<sup>10</sup>(故)内山 郁

#### 筑波支所長

鈴木正敏<sup>\*11</sup>

#### 溶接研究部

中村治方, 稲垣道夫<sup>\*12</sup>

#### クリープ試験部

田中千秋, 横井 信\*, 依田連平<sup>\*13</sup>

昭和55年度～昭和59年度

### 要 約

近代の高度化, 大規模化した各種産業プラントや, 高速度, 大型化した輸送機器などは, 万一破壊事故を生じたときの社会的, 経済的影響が極めて深刻なものになりがちである。このような各種機械や構造物を, その使用期間を通じて高い安全性, 信頼性をもって使用するためには, そこに使用されている構造用材料の各種条件下における特性を正しく把握して, 適正な材料選択, 設計製作, 保守管理を行う必要があり, 信頼性の高い材料強さのデータが重要な基礎資料となる。

金材技研疲れデータシートの作成計画は, 細れが問題となる機械や構造物に使用される国産の実用金属材料を対象とし, それらの基準的な疲れ特性を系統的に明らかにして, 国民生活の安全に資することを目的にしている。本報告では第II期計画として, 以下の三つのサブテーマにより得られた成果と, 試験法の検討やデータの評価のため併行して行った研究の結果を中心に述べる。

- (1) 機械構造用材料の疲れ特性: JIS の機械構造用合金鋼について常温大気中における基準的疲れ特性を規格範囲内のばらつきを含めて求める。
- (2) 溶接継手の疲れ特性: 圧力容器等に使用される規格材料について標準溶接条件で製作した溶接継手の常温大気中における疲れ特性を求める。
- (3) 高温疲れ特性: 高温機器に使用される材料について切欠き効果を含めた高温高サイクル疲れ特性およびクリープ疲れ相互作用効果を含めた高温低サイクル疲れ特性を求める。

計画は順調に進み、これまでに金材技研疲れデータシートとして49編を発刊し、関連研究成果等も盛りこんだ疲れデータシート資料4編を出版した。これらは国立研究所が中立的立場から提供した標準参照データとして、機械や構造物の安全性、信頼性確保のため、広い範囲で利用されており、今後は日本科学技術情報センターを通じてコンピュータによるオンラインサービスも行われる予定である。

本研究により金属材料の疲れ特性に関する多くの新しい知見が得られ、試験法の開発やデータの解析法の開発が進んだ。

## 1 緒 言

近代のわが国における各種基幹産業の著しい発展は、産業プラント等に用いられる構造用金属材料の進歩に支えられている面が少なくないと言えよう。しかしこれらの構造材料の多くは、温度、応力、腐食等の厳しい環境の下で、一層限界に近い状態で使用される傾向にある。また一方ではプラントや構造物の巨大化、高性能化のために、万一破壊事故を生じたときの社会的、経済的影響が極めて深刻なものに成りがちのことも、最近の事例を見れば明らかであろう。この意味で構造用金属材料の適正な信頼性評価は、設計や保守において一段と重要性を増して来ている。

特に繰返して荷重を受ける金属材料に半ば不可避的に起る疲れ現象による破壊は、構造物や機械の予期しない破壊事故の大半を占めると言われており、古くから多くの研究が行われてきた。そして学協会などの努力により、代表的な金属材料についての各種疲れ強さのデータなどが多くの文献から集められ、設計の参考にするための資料集が作られている。しかしそれらは各所でそれぞれの目的のため行われた様々な実験データに基づくものであるから、当然データのばらつきも大きく、偏りもあり得る。このため実用金属材料の疲れ強さをより適確に把握するため、新たに系統的試験を行って、いわゆる標準参照データを確立することが必要と考えられた。

現在の所属：\* 材料強さ研究部  
 \* 2 勝田工業高校  
 \* 3 長岡技術科学大学  
 \* 4 (株)東陶サービス  
 \* 5 前橋工業高校  
 \* 6 (株)大阪機工  
 \* 7 科学技術庁  
 \* 8 ジュン  
 \* 9 腐食防食研究部  
 \* 10 オイレス工業(株)  
 \* 11 大同特殊鋼(株)  
 \* 12 (財)日本溶接技術センター  
 \* 13 千葉工業大学

金材技研ではこのため、産学官各界の支援も受けて、昭和50年度より疲れデータシート作成計画を開始した。この計画は疲れが重要となる機械や構造物に用いられる国産実用金属材料の基準的な疲れ特性を系統的に明らかにすることを目的としている。したがって試験材料はすべて国内の代表的な製造会社の通常の製品の中から新しく採取し、JISなどの標準試験法により、金材技研で一貫した試験とデータの解析評価を行っている。

この論文は、昭和55～60年度に実施した疲れデータシート作成第II期計画と、計画遂行のため併行して実施した各種研究結果を中心とりまとめたものである。昭和50～54年度に実施した第I期計画分については既報<sup>1)</sup>に詳しい。

表1に疲れデータシート計画の概要をまとめた。以下、各サブテーマに分けて主な成果を示す。また表2は現在までの疲れデータシートの出版状況である。これまでに49編のデータシートを発表しており、その一部についてはデータの解析結果や関連研究成果も盛りこんだデータシート資料4編を発表した。これらについては巻末を参照されたい。

表1 痴れデータシート計画の概要

サブテーマ名	概 要
機械構造用材料の疲れ特性	熱処理を施して使用するJIS規格の機械構造用合金鋼について、常温、大気中における基準的な各種疲れ特性を規格範囲内でのばらつきを含めて求める。
溶接継手の疲れ特性	圧力容器等に用いられる規格材料について、標準溶接条件で製作した溶接継手の疲れ寿命特性およびき裂伝ば特性を、常温、大気中において求める。
高温疲れ特性	JISなどで規格化された高温用材料について、切欠き効果を含めた高温高サイクル疲れ特性およびクリープ疲れ相互作用効果を含めた高温低サイクル疲れ特性を求める。

表 2 累れデータシート出版状況

サブテーマ	内 容	デ タ シ ト	
機械構造用 材料の疲れ 特 性	高 サ イ ク ル 累 れ	S25C, S35C, S45C, S55C, SCr440, SCM435, SCM440, SMn438, SMn443, SNC631, SNCM439, SNCM447, SUS430, SUS403, SUS304	
	低 サ イ ク ル 累 れ	S25C, S35C, S45C, SCr440	
	肌 燃 鋼	SCr420, SCM420	
溶接継手の 疲れ特 性	試 験 片 尺 法 の 効 果 (試験法標準化)	SM50B(突合せ, リブ十字, 十字), SM58Q(突合せ), HT80(突合せ)	
	施 工 法 の 効 果	余盛付軸荷重	SM50B(突合せ, リブ十字), HT80(突合せ)
		き 裂 伝 ば	SM50B(突合せ), HT80(突合せ)
	応 力 用 比 力 材 の 容 器 料 の 効 果	削 出 し 丸 棒	SPV50(突合せ)
		余盛付軸荷重	SB42(突合せ), SPV50(突合せ), SUS304(突合せ)
		き 裂 伝 ば	SB42(突合せ), SPV50(突合せ)
高 温 累 れ 特 性	高 サ イ ク ル 累 れ	S45C, SCM435, SUS403, SUS304, SUS316, SUH616, NCF800H, SCMv4	
	低 サ イ ク ル 累 れ	SB46, SCMv3, SCMv4, SUS316	
	時間依存低サイクル疲れ	NCF800H, SUS304	

## 2 機械構造用材料の疲れ特性

## 2. 1 はじめに

このサブテーマでは JIS の機械構造用炭素鋼および合金鋼の代表的な鋼種について、基準的な疲れ特性をばらつきを含めて求めることを目的としている。第 I 期計画では表 3 (後出) に示す No.1 ~ 12 の鋼種について常温の回転曲げ疲れ強さを中心とした高サイクル疲れ強さを求め、合金成分系や熱処理の違いによる基本的な強さの変化を明らかにする方針で進めた。しかし、平行して行った低サイクル疲れの研究から、高サイクル特性と低サイクル特性の間に密接な関係があることが明らかになり、設計データとしてのニーズも高いため、第 II 期計画では低サイクル特性もとり上げることとした。第 II 期計画ではこのほか、ステンレス鋼 3 種類と肌焼き鋼 3 種類をそれぞれとり上げている。

## 2. 2 高サイクル疲れ特性

## 2. 2. 1 実験方法

表 3 は高サイクル疲れ特性試験の供試材とそれぞれの試験チャージ数を示す。この計画では全部で 15 鋼種 162 チャージとなった。材料は国内の代表的特殊鋼メーカー数社のうち、比較的その鋼種の生産量の多い会社から、原則として複数チャージずつ無作為に採取したが、特に焼入性などの観点から、JIS の化学成分範囲のな

表 3 高サイクル疲れ特性試験の供試材

No.	鋼 種 名	主 要 化 学 成 分 (数字は公称%)	試験し たチ ヤ ジ 数
1	S25C	0.25C	11
2	S35C	0.35C	12
3	S45C	0.45C	11
4	S55C	0.55C	11
5	SCr440	0.40C-1Cr	8
6	SCM435	0.35C-1Cr-0.2Mo	14
7	SCM440	0.40C-1Cr-0.2Mo	15
8	SMn438	0.38C-1.5Mn	7
9	SMn443	0.43C-1.5Mn	12
10	SNC631	0.31C-2.7Ni-0.8Cr	10
11	SNCM439	0.39C-1.8Ni-0.8Cr-0.2Mo	14
12	SNCM447	0.47C-1.8Ni-0.8Cr-0.2Mo	6
13	SUS430	17Cr	9
14	SUS403	12Cr	11
15	SUS304	18Cr-8Ni	11

るべく全域にわたるように、各チャージの成分範囲を指定した。このためはじめその鋼種について各社の成分範囲実績を調査しておき、データシート供試材の成分分布は全体として実績分布と大きく変わらないよう配慮した。

供試材はすべて直径 20mm 前後の丸棒に熱間圧延し、金材技研で所定の焼ならし、焼入れ、焼もどしの熱処

理を施し、一定の方法で機械加工により直径 8 mm の平滑試験片に仕上げた。疲れ試験は回転曲げ、両振りねじり、両振りおよび片振りの軸荷重試験を行うこととしたが、試験能力の関係で回転曲げ以外は一部の材料条件に留まった。表 3 についていえば、この結果として全体の試験条件数 (S-N 曲線数) は 671 となった。

材料条件や実験条件の詳細については該当するデータシート (Nos. 1 ~ 4, 8 ~ 10, 16 ~ 17, 24 ~ 26, 29 ~ 30, 33) を参照されたい。実験方法については前報<sup>1)</sup>にも詳しく述べてある。

## 2. 2. 2 実験結果と検討

表 4 に前報<sup>1)</sup>以後の主なデータのまとめを示す。表中、平均は表 3 に示した数のチャージについての平均値、変動係数はそれに対する不偏分散平方根の比である。表中、( )付きの数値は試験片発熱により低目の値となっているため、参考値とした。各強さの変動係数はいずれも数 %未満にすぎないことがわかる。S-N-CMなどの低合金鋼は既報の炭素鋼と同じく、高温焼もどしマルテンサイト組織であって、表の右半分に示した各種強さの比は鋼種によらずほぼ等しい。同系統の組織をもつSUS403鋼も類似の値を示すが、フェライト組織のSUS430鋼、オーステナイト組織のSUS304鋼は異った傾向を示すことがわかる。

図 1 は引張強さと繰返し数  $10^7$  回に対する回転曲げ疲れ強さの関係を示す。曲線で囲んだ範囲は95%信頼区間を示すが、調質低合金鋼のバンドに対しSUS304や430鋼が外れている傾向が明らかである。SUS430鋼は同じフェライト組織のS25C鋼より疲れ強さが高

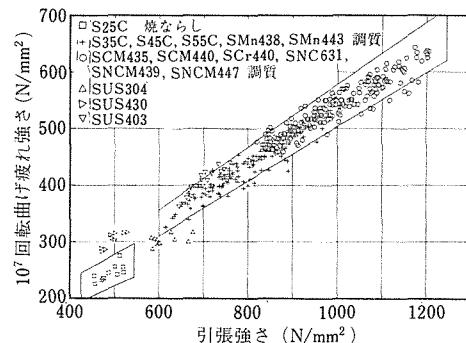


図 1 回転曲げ疲れ強さと引張強さの関係

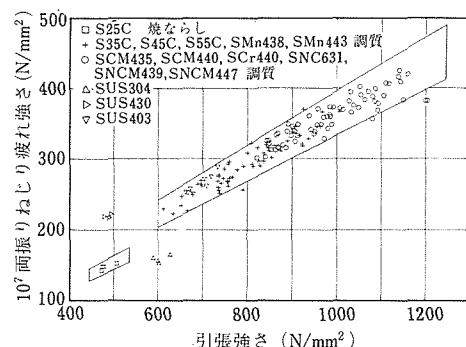


図 2 両振りねじり疲れ強さと引張強さの関係

い。この傾向はねじり疲れ強さについて示した図 2 においても同様である。

図 3 は軸荷重疲れ強さと回転曲げ疲れ強さの関係で

表 4 主な試験結果の平均値  $\mu$  と変動係数  $\xi$

材料・熱処理	HV	$\sigma_B$	$\sigma_{wb}$	$\sigma_{wb}/\sigma_B$	$\frac{\tau_w}{\sigma_B}$	$\frac{\tau_w}{\sigma_{wb}}$	$\frac{\sigma_w}{\sigma_B}$	$\frac{\sigma_w}{\sigma_{wb}}$	$\frac{\sigma_w}{\sigma_u}$						
		$\mu$	$\xi\%$	$\mu$	$\xi\%$	$\mu$	$\xi\%$	$\mu$	$\xi\%$	$\mu$					
SNC631	650T	267	2.7	849	2.7	487	2.6	.573	2.3	.368	.637	.562	1.017	1.201	
	600T	292	3.9	927	4.0	523	2.7	.565	2.8	.359	.638	.572	1.031	1.298	
	550T	316	3.7	1002	3.6	556	3.7	.555	2.5	.357	.633	.562	1.009	1.280	
SNCM439	680T	278	1.7	875	2.3	482	2.0	.551	1.7	.380	.683	.552	1.009	1.333	
	630T	317	3.2	1002	3.5	548	3.8	.548	3.5	.370	.678	.562	1.031	1.306	
	580T	351	2.8	1114	3.2	595	3.7	.535	3.0	.361	.671	.552	1.009	1.333	
SNCM447	680T	286	1.3	889	2.2	479	1.4	.539	2.9	.364	.688	.552	1.009	1.333	
	630T	321	1.7	1013	2.8	547	1.3	.540	2.8	.364	.666	.552	1.009	1.280	
	580T	358	1.7	1131	3.0	604	2.1	.534	3.9	.350	.650	.552	1.009	1.333	
SUS430	815T	170	5.1	494	4.1	302	4.5	.612	2.2	.451	.730	.613	.993	1.333	
	750T	220	2.5	676	2.2	394	3.8	.582	2.1	.378	.648	.649	.572	.968	1.306
	700T	238	2.6	727	2.7	421	3.4	.580	2.3	.383	.649	.572	.968	1.306	
SUS304	1080ST	154	6.4	614	5.3	302	3.0	.491	4.9	(.252)	(.520)	.369	.750	1.157	

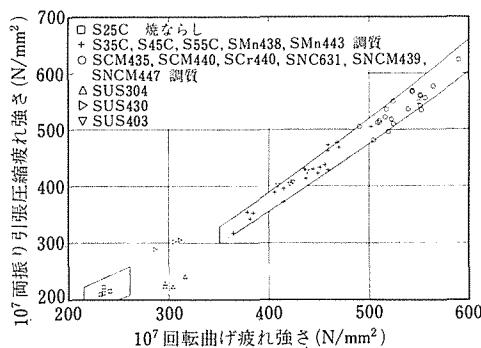


図 3 軸荷重疲れ強さと回転曲げ疲れ強さの関係

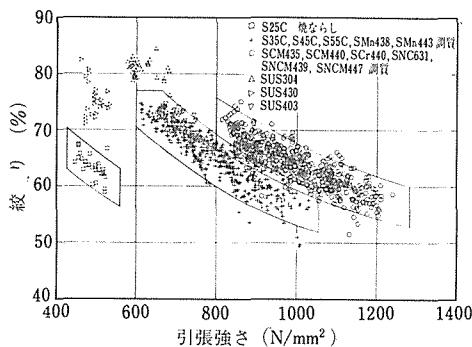


図 4 引張強さと絞りの関係

ある。疲れ強さが  $500\text{N/mm}^2$  前後の高強度レベルでは両者はほぼ一致するが、SUS430 鋼を除き、軸荷重の方が一般に低目で、しかもその程度は鋼種により異っている。この現象は低強度材では疲れ限度付近の応力でも繰返し荷重に伴いある程度の塑性変形を生ずるが、曲げと軸荷重とでは試験片表面における塑性変形の大きさが異なることから説明できる<sup>2)</sup>。

以上のように、繰返し塑性変形挙動により定まる疲れ強さと、大きな一方向塑性変形挙動を表わす引張強さは対応関係にあるが、その関係は材料の組織状態に

より異なる。図 4 は引張強さと絞りの関係を個々の試験片についてみたものであるが、疲れの場合と異り、炭素鋼、Mn 鋼の系統と、Cr や Ni を含む鋼の系統とで傾向の異なることがわかる。同様の傾向はシャルピ衝撃値にもみられる。すなわち Cr や Ni の存在はこの場合、明らかに粘り強さを増加させていると言える。

高サイクル疲れ強さに関する金属組織ごとのこのような差は、材料表面における微視き裂の停留挙動から説明することもできようが、ここでは巨視的な立場から、低サイクル疲れにおける繰返し応力・ひずみ挙動から検討する。

## 2. 3 低サイクル疲れ特性

この計画では JIS 規格の機械構造用炭素鋼および低合金鋼について基準的な低サイクル疲れ特性を求める目的としている。

### 2. 3. 1 実験方法

供試材料は当データシート計画中、ばらつきを含めた基準的高サイクル疲れ特性を求めた材料の保存材を使用しており、これまでに表 5 に示す鋼種について低サイクル試験が終了している。チャージは保存材の中で回転曲げ疲れ強さが上・中・下に属する 3 種類を選んだ。熱処理は焼ならしの場合と焼入れ・焼もどしの場合があり、焼もどし温度は JIS 規格範囲内で 3 レベルに変えた。試験は軸ひずみまたは軸荷重制御のもとで表 5 に示す 3 種類を行い、繰返し応力・ひずみ特性および低サイクルから高サイクルに亘る疲れ寿命特性を求めた。

### 2. 3. 2 実験結果と検討

図 5 は  $600^\circ\text{C}$  で焼もどしを行った SCM435 鋼において振幅変動法で求めた繰返し応力・ひずみ特性である。この試験は 3 個の試験片を用いて行った。得られた特性は同一チャージ内ではほとんどばらつきがなく、チャージ間の強度差を区別することができた。

図 6 には繰返し応力・ひずみ曲線上で 0.2% の塑性ひずみ振幅に対応する繰返し降伏応力  $\sigma_y$  と  $10^7$  の繰

表 5 低サイクル疲れ特性試験の材料、熱処理

材 料	チャージ	熱 处 理*	疲 れ 試 験
S25C	D, E, J	$885^\circ\text{C}$ N	振幅変動試験 (繰返し応力・ひずみ特性)
S35C	C, G, K	$865^\circ\text{C}$ または $845^\circ\text{C}$ N,	定ひずみ試験 (低サイクル疲れ特性)
S45C	B, F, I	$550, 600, 650^\circ\text{C}$ T	定荷重試験 (高サイクル疲れ特性)
SCr440	D, H, I	$550, 600, 650^\circ\text{C}$ T	
SCM435	B, K, N		

\* N : 焼ならし, T : 焼もどし

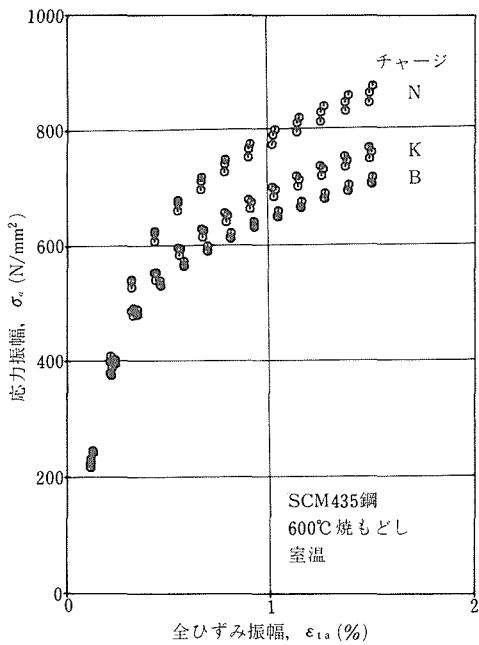


図 5 600°Cで焼もどしを行ったSCM435鋼の線反し応力・ひずみ特性(振幅変動法)。

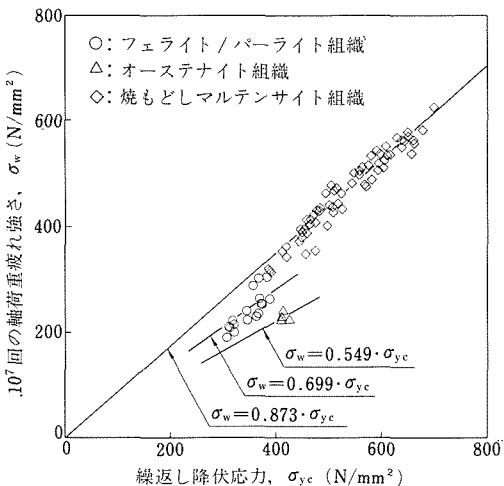


図 6 10<sup>7</sup>回の軸荷重疲れ強さと繰返し降伏応力の関係

返し数で決めた軸荷重疲れ強さ  $\sigma_w$  の関係を示す。 $\sigma_{ye}$  と  $\sigma_w$  の関係は微視組織に依存し、高温焼もどしマルテンサイト (HTTM) 組織、フェライト/パーライト (F/P) 組織、オーステナイト (A) 組織に対応してそれぞれ図中に示す関係式が得られた<sup>3,4)</sup>。

図 7 は塑性ひずみ振幅  $\epsilon_{pa}$  と破断繰返し数  $N_f$  の関

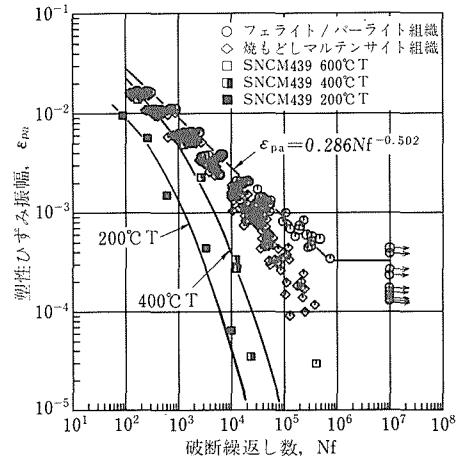
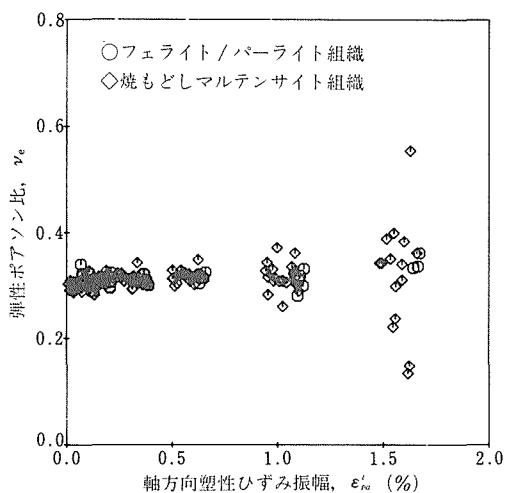


図 7 各種の炭素鋼と低合金鋼の塑性ひずみ振幅と寿命の関係

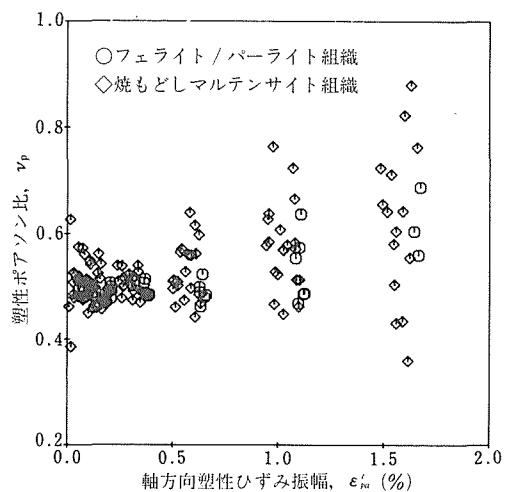
係である。この関係も微視組織依存性を示した。F / P 組織の鋼においては  $\log \epsilon_{pa}$  と  $\log N_f$  関係は広範囲な寿命域にわたって直線となり、約 0.3% の限界塑性ひずみ振幅が存在した。同様な結果は A 組織の鋼についても得られた<sup>3)</sup>。HTTM 組織の鋼の結果は低寿命側では F / P 組織の鋼の結果と一致したが、長寿命側では下側に湾曲した。

SNCM439 鋼については低温焼もどし (LTTM) の場合も含めてやや詳しく検討したが、400°C、200°C と焼もどし温度が低下し、強度レベルが上昇するにつれて  $\log \epsilon_{pa}$  と  $\log N_f$  関係の湾曲は強くなった。これらの鋼では強度レベルが上昇し、巨視的塑性変形が起りにくくなるにしたがって塑性ひずみが局所的に集中しやすくなり、そこが破壊の起点になるとすると、この湾曲挙動は理解できる<sup>4)</sup>。

通常低サイクル疲労試験においては軸方向のひずみを制御するが、座屈が起りやすいときには径方向のひずみを制御して軸方向ひずみに換算することも多い。この換算には当然ながらポアソン比を知ることが必要である。図 8 は弾性ひずみ振幅に対するポアソン比  $\nu_e$  ( $-\epsilon_{ea}^d / \epsilon_{ea}$ ) と塑性ひずみ振幅に対するポアソン比  $\nu_p$  ( $-\epsilon_{pa}^d / \epsilon_{pa}$ ) を軸方向の塑性ひずみ振幅  $\epsilon_{pa}$  に対して示す。ここで上側添字 1, d は軸ひずみ、径ひずみの別を表す。 $\nu_e$  と  $\nu_p$  はともに  $\epsilon_{pa}^d \leq 0.6$  のときには材料によりあまりばらつかず、 $\nu_e \approx 0.3$ 、 $\nu_p \approx 0.5$  となり、教科書やデータ集に載っている値と同じになった。しかし、 $\epsilon_{pa}^d \geq 0.6\%$  のときには  $\nu_e$  と  $\nu_p$  はともにばらつきが大きくなり、とくに  $\nu_p$  は上側に大きくなつた。



(a) 弾性ひずみ振幅に対するポアソン比



(b) 塑性ひずみ振幅に対するポアソン比

本実験では直径 8 mm, 平行部長さ 16 mm の丸棒平滑試験片を用いているが、上述の現象は  $\epsilon_{pa}^1$  が小さいときには平行部全体に均一変形となるが、 $\epsilon_{pa}^1$  が大きくなると試験片肩部の拘束のため、平行部が引張りにつづみ状、圧縮時に太鼓状になると考えられ、試験片の中央で測定した径方向ひずみは真の値より大きくなることによると考えられる<sup>5)</sup>。

本計画の主な成果は次の通りである。

- (1) 低サイクル疲れ特性が材料の微視組織に強く依存することを明らかにした。
  - (2) 材料の基本的特性値であるポアソン比とヤング率<sup>5)</sup>

の繰返し変形下における挙動を明らかにした。

## 2. 4 肌焼鋼の疲れ特性

## 2. 4. 1 はじめに

このサブテーマでは、JIS 肌焼鋼について設計における材料選択などに参考となる基準の疲れ特性を求めて、データシートを作成することを目的とした。同時に機械構造用材料のデータシートの一環として、チャージや熱処理の差による疲れ特性の違いを明らかにすることを主眼とした。

## 2. 4. 2 実験方法

肌焼鋼として代表的な SCr420, SCM420, SNCM220, SNCM420 の 4 鋼種を選び、JIS 規格範囲で炭素量の高、中、低の 3 水準を区分し、合計 12 チャージの材料を、国内の代表的特殊鋼メーカ数社から採取した。

材料は試験片寸法に下加工後、図9の○内数字に示す4条件でガス浸炭焼入れ、焼もどし処理を施し、主として直径8mmのバフ仕上げした回転曲げ試験片に仕上げて疲れ試験に供した。一部の材料は防炭処理を施して一緒に浸炭を行い、或いはソルトバスにより同等の熱サイクルを施した。また実用面も考慮し、浸炭焼入れのままの表面をもつ試験片も用意した。

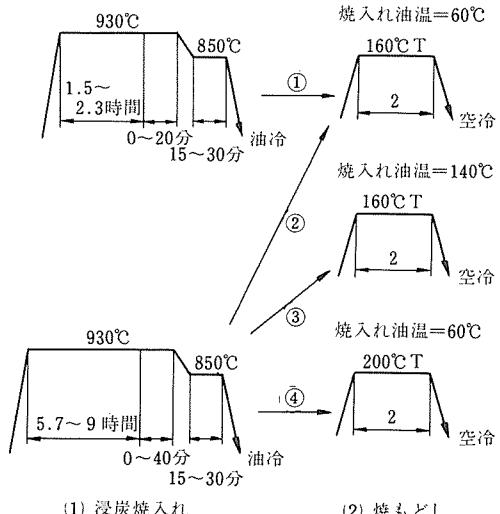


図9 溶炭焼入れ処理条件

### 2.4.3 実験結果と検討

図10はSCr420鋼の有効硬化層強さ0.8mmの回転曲げ疲れ特性を示す。チャージによる差はあるが、疲れ強さは繰返し数 $10^8$ 回まで連続的に低下し、疲れ限度は明らかでない。バフ仕上げしたものでは試験片内部の非金属介在物を起点としたフィッシュアイ破壊が多い。

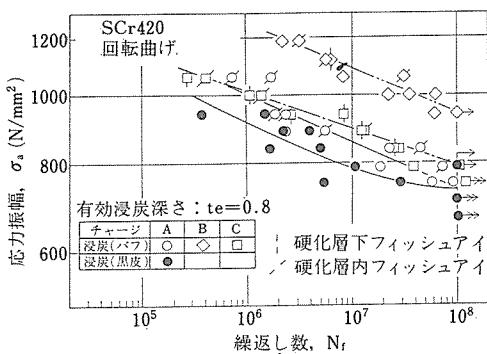


図10 SCr420 浸炭焼入れ鋼の回転曲げ疲れ特性

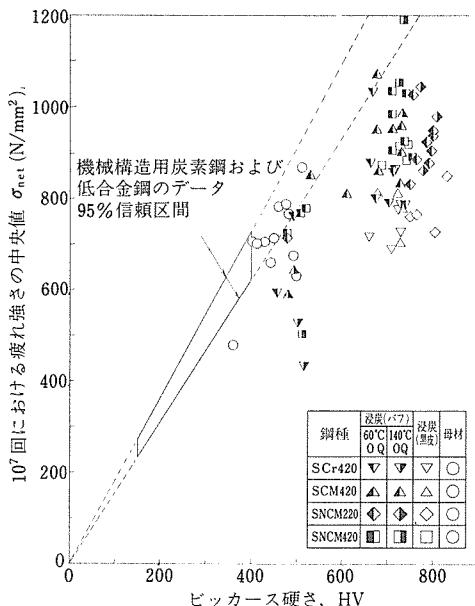


図11 破壊起点の実作用応力と硬さの関係

く、その場合、介在物を円形き裂とみなして応力拡大係数を評価し、き裂伝ば寿命を計算すると、実験データの傾向と良く一致した<sup>6)</sup>。また各鋼種とも、疲れ強さは熱処理条件によるよりも、チャージ間の差の方が大きかったが、これは含有炭素量の違いによる焼入れ後の内部硬さの差と、上述の介在物の差が原因と考えられる。

図11に各材料条件ごとに10<sup>7</sup>回付近で破断した試験片の破壊起点における正味作用応力と硬さの関係を示す。硬さ500前後の浸炭材は全硬化層深さより内側から、700前後のものは硬化層内または表面から破壊したことを示している。いわゆるマルクエンチと呼ばれる140°C油冷材(図9の③)は表面圧縮残留応力が他の条

件より大きく、したがって内部に他より大きな引張残留応力をもつが、これに大きな介在物が含まれている場合に強さの低下が著しい。バフ仕上げしない浸炭のままの材料は1~2割、弱めである。

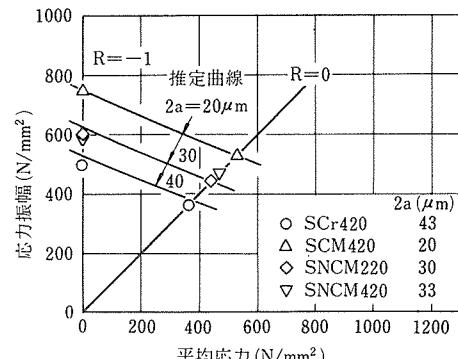
フィッシュアイ破壊は介在物等から発生したき裂が、モードI型に伝ばして試験片表面に顔を出すと急速破壊を生じ、破断に至ると考えられる。この観点から介在物寸法2aと疲れ限度σ<sub>w</sub>との関係を考えると、σ<sub>w</sub>はき裂伝ばの下限界値と対応して、

$$\sigma_w = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{3.8(1-R)^\gamma}{\sqrt{\pi a}} \quad \dots \dots \dots (1)$$

のように書ける<sup>6)</sup>。Rは応力比、γは定数で延性材料では0.7程度の値をとる。

図12は浸炭材の軸荷重疲れ試験結果で、破壊はすべて内部のフィッシュアイ破壊である。図中に各チャージの平均的な介在物寸法を示したが、これをもとにγ=0.5として計算した実線は、実験データの傾向を良く表している。同様の計算は残留応力も考慮すれば、回転曲げのデータにも適用できる。

肌焼き鋼の疲れ特性データシートの計画は、この4鋼種をもって終了した。

図12 浸炭焼入れ鋼の軸荷重疲れ特性 (N<sub>f</sub>=10<sup>8</sup>)

## 2.5 まとめ

国産の機械構造用鋼について、代表的な鋼種の基準的疲れ特性を求める目的として、一連の実験を行った。

まずJISの機械構造用炭素鋼4鋼種と、Mn系、Cr系、Cr-Mo系、Ni-Cr系、Ni-Cr-Mo系の低合金鋼8鋼種、およびステンレス鋼3鋼種をとり上げ、各鋼種ごとに平均11チャージの材料を採取し、所定の熱処理を施し

たのち、回転曲げ、ねじり、軸荷重などの室温高サイクル疲れ特性を求めた。これにより現行の実用機械構造用鋼については、JIS 規格範囲内でのばらつきも含め、基準的な疲れ特性が明らかにされ、静的機械的性質との相関や、その金属組織依存性が明らかになり、この計画を終了した。

この高サイクル特性を調べた材料の一部について、併行して低サイクル疲れ特性を調べた。これにより材料の繰返し降伏応力と疲れ限度の間に良い対応関係があり、その関係は金属組織により異なることや、繰返し変形下におけるポアソン比やヤング率などの基本的特性の挙動を明らかにした。

さらに高サイクル疲れデータシートの延長として、JIS の代表的肌焼き鋼4鋼種をとり上げ、ガス浸炭焼入れ焼もどしを種々の条件で行って、繰返し数  $10^8$  回までの高サイクル疲れ特性を明らかにした。これにより、浸炭焼入れ条件の違いよりも、チャージ間の差の方が疲れ強さに対する影響の大きな場合があり、それは主として疲れ破壊の起点となる非金属介在物の大きさから説明できることを示した。

以上、機械構造用鋼については、なお若干の鋼種についての低サイクル疲れ特性を補完する予定ではあるが、当初計画はほぼ完了し、引き続きアルミニウム合金、チタン合金、銅合金などの非鉄金属に移行しつつある。これにより結晶構造の違いや弾性定数の違いなども含め、更に広範囲の材料強さについて基準的データが整備され、理解が進むものと期待される。また鋼に関しては、II期計画までにとり上げなかつた高強度鋼について新たに試験を行う計画であり、先ずJISのばね鋼を対象として準備を進めている。この場合、硬さが高くなるので、非金属介在物などの微小欠陥の影響が一層顕著になると考えられ、それらの評価方法も含めて研究課題が多いと考えている。

### 3 溶接継手の疲れ特性

#### 3. 1 はじめに

このサブテーマでは圧力容器に用いられる規格材料について、標準溶接条件で製作した溶接継手の疲れ特性を室温大気中において求めることを目的としている。

圧力容器の疲れ特性を求める究極の目的は破壊事故の防止にあって、図13に示すように機器の設計と定期検査に役立つデータの取得が必要とされる。なお、機器の設計は、(a) ASME Boiler & Pressure Vessel Code Sec. III Div. 1, Appendix X IV<sup>7)</sup> のように削り出し丸棒の疲れ寿命特性によって行う場合、(b) ASME Sec. III, Div. 1, Appendix X VII<sup>8)</sup> のように余盛付溶接継手の疲れ寿命特性による場合、および(c) ASME Sec. XI Appendix A<sup>9)</sup> のように疲れき裂伝ば特性を考慮した定期検査を想定する場合がある。そこで、ここでは上述の(a),(b),(c)に対応した特性を、板厚 20mm の突合せ溶接継手(図14)について表 6 のように求めている。

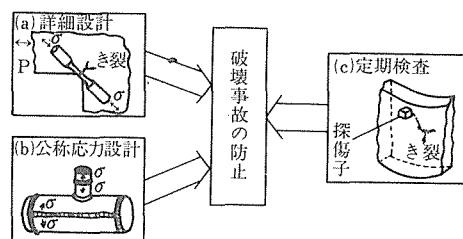


図13 3種類の基礎データの概念

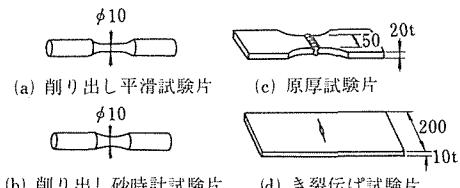


図14 試験片形状

表 6 溶接継手の疲れ試験条件の一覧

		S B 42, S P V 50 および S U S 304							
試験の種類	削り出し丸棒の寿命			原厚板材の寿命		き裂伝ば			
	母材	溶接金属	熱影響部	黒皮付母材	余盛付継手	母材	溶接金属	熱影響部	溶接後熱処理溶接金属
応力比およびひずみ比	-1	-1		-1, 0, 0.5		-1, 0, 0.5			
試験片形状*	(a) および (b)		(b)		(c)		(d)		

\*図14参照

### 3. 2 削り出し丸棒の軸力寿命試験

#### 3. 2. 1 実験方法

疲れ寿命試験は、油圧式疲れ試験機を用い、室温大気中にて軸ひずみ制御および軸荷重制御によって行った。なお、軸ひずみ制御は径ひずみ測定用伸び計の出力  $\varepsilon_d$  と荷重信号から次式を用いた実時間の換算によりひずみ速度 0.5%/sec で行った。

$$\varepsilon_t = \frac{\sigma_a}{E} \left( 1 - \frac{\nu_e}{\nu_p} \right) + \frac{\varepsilon_d}{\nu_p} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ここで弾性係数  $E$  および弾性ポアソン比  $\nu_e$  は予めゲージ長 2 mm のストレンゲージを貼った試験片により決定し、塑性ポアソン比  $\nu_p$  は 0.5 とした。また、同一試験条件で各 2 個の試験片を用いたが、この際 1 個は板厚方向の径ひずみを、他の 1 個は板幅方向の径ひずみを測定した。なお、図14(a)形母材試験片では、裏表に取付けた 2 つの軸ひずみ測定用伸び計の出力の平均を直接制御信号とした。

全試験過程で、荷重および軸ひずみの振幅値および平均値を、ピーク検出器の出力としてペンレコーダに記録させ、繰返し軟化または硬化の状況を調べた。さらに、繰返し応力ひずみ関係を、ひずみ速度 0.5%/sec で振幅変動法<sup>10)</sup>によって求めた。

#### 3. 2. 2 実験結果および検討

図15に全ひずみ振幅と破断寿命の関係を示す。黒印はひずみ制御試験、白印は荷重制御試験の結果を示している。この図のような整理をした場合、母材、溶接金属、熱影響部という試験部位の違いは結果に影響を及ぼさないことが分かる。一方、同一データを応力振幅と破断繰返し数の関係として図16のように描くと、試験部位による差異が長寿命側で顕著となる。上記のように同一データを異なる整理法で処理すると、異なる結論が得られる。設計規格では、母材について図15に相当する結果の縦軸を、 $\varepsilon_{ta}$  に弾性係数  $E$  を乗じた仮想応力として取っている<sup>7)</sup>。一方、破断の起点は

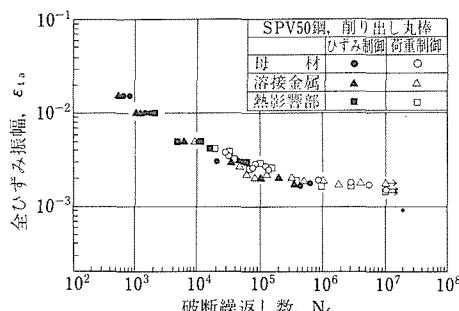


図15 削り出し丸棒の疲れ寿命特性(ひずみ振幅による整理)

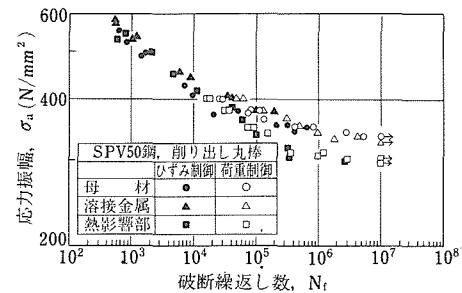


図16 削り出し丸棒の疲れ寿命特性(応力振幅による整理)

溶接部に集中することを考えると、むしろ図16のような関係によって長寿命疲れに対する設計を行う方がより合理的であると思われる。

### 3. 3 原厚板材の軸荷重寿命試験

#### 3. 3. 1 実験方法

疲れ試験は、室温大気中にて軸力の荷重制御で行った。用いた試験片は図14(b)である。応力比は -1, 0 および 0.5 とし、一部新しい試みとして最大応力を材料の降伏強さに一致させ、応力範囲に応じて最小応力を決める試験法も行った。これは、溶接構造物には降伏強さに等しい引張残留応力が存在すると想定する設計規格概念<sup>11)</sup>と試験法を一致させるための試みである。

#### 3. 3. 2 結果および検討

図17に横突合せ継手の S-N 線図を示す。白印は、応力比を一定に保って試験した結果である。図から明らかのように、応力比が大きいほど疲れ強さが低下する。このような応力比効果が現われる原因是、試験に供した試験片寸法が、板厚 20mm、板幅 50mm と比較的小さいため、実構造物では解放されない引張残留応力が軽減したためであり、実物大の疲れ試験では応力比効果が消失するのと対称をなしている。

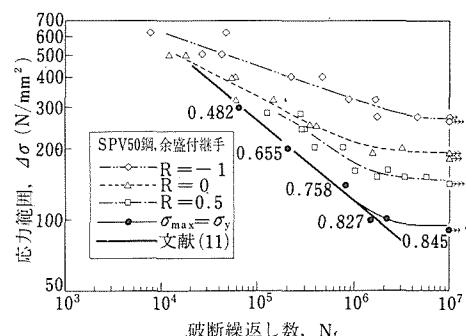


図17 余盛付溶接継手の疲れ寿命特性

先に述べたように、溶接構造物の設計規格では高い引張残留応力の存在を想定し、白三角の実験データに相当するプロットを補正して太い実線を定めている。応力比効果の類推によれば、最も安全側のS-N曲線は応力比が1に対応するものとなる。しかし、降伏強さ以上の残留応力は弛緩して存在し得ないため、降伏強さを上限応力とするS-N特性が実際には最安全側の特性となる。黒丸印は試験最大応力を降伏強さにした結果であり、太い実線とも一致している。この試験法によれば、直接最安全側データが得られ、不確定要素となる補正は必要でない。従って、この試験法は、溶接構造物の設計規格を今後見直す場合の基礎データの取得に適していると考えられる。

### 3.4 疲れき裂伝ば試験

#### 3.4.1 実験方法

疲れ試験は図14(d)に示す中央き裂板状試験片を用いた軸力試験によって行った。試験雰囲気は室温大気中、繰返し速度は1~60Hzである。

疲れき裂伝ば速度  $da/dn$  は、疲れき裂が切欠底からおよそ10mm程度伸びてから測定を始め、 $da/dn$  がおよそ  $10^{-4}$  mm/回程度からき裂伝ばに対する応力拡大係数の下限界値  $\Delta K_{th}$  に至るまで、荷重振幅を5~10%づつステップ状に減じながら試験し、き裂長さ増分  $\delta a$  をそれに要した繰返し数  $\delta n$  で除して求めた。なお、き裂長さの測定は平均荷重を保持し荷重振幅のみを零とした状態で20倍の読取顕微鏡の標線をき裂先端に合せることにより0.01mmの精度で行った。1荷重ステップ当たりの測定回数は3回とし、1測定当たりのき裂長さ増分は原則として0.1mm以上となるようにした。3回の測定値のうち少くとも後2回の測定値は偏差が25%以内の範囲で一致し、測定順序による系統的な変化は見られず遅延効果の影響を受けたデータではないとみなせたので、データとしては後2回の測定値のみを採用した。また、 $da/dn$  が  $2 \times 10^{-8}$  mm/回以下に到達したときの  $\Delta K$  を  $\Delta K_{th}$  とし、これに到達したのち、さらに荷重をステップ状に増加させながら試験片が破断するまで  $da/dn$  と  $\Delta K$  の関係を求めた。なお荷重増加の場合には1荷重ステップ当たりの測定回数は2回とした。 $da/dn$  が極めて速い領域では、試験片残り断面の降伏が生ずる場合があり、このような場合はデータを棄却した。

#### 3.4.2 結果および検討

図18に応力比を変化させた場合の溶接継手の疲れき裂伝ば特性を示す。白印はいずれも溶接金属の特性であり、応力比が変わっても特性は同じであることを示し

ている。また黒三角印は熱影響部の特性であるが、この特性も溶接金属の特性と一致し、試験部位も結果に

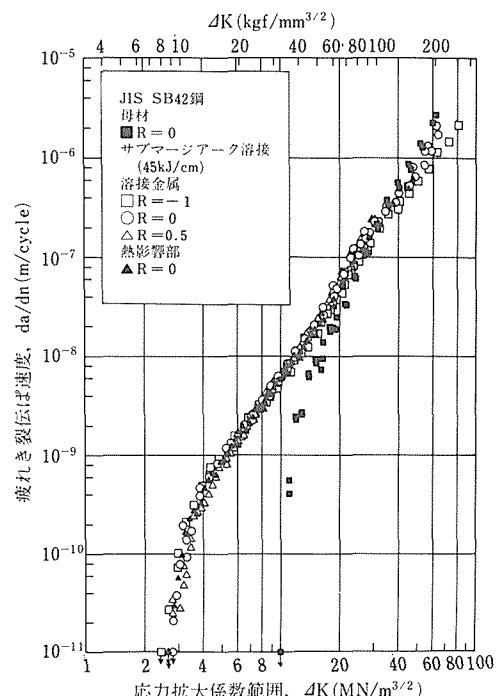


図18 疲れき裂伝ば特性に及ぼす応力比の影響

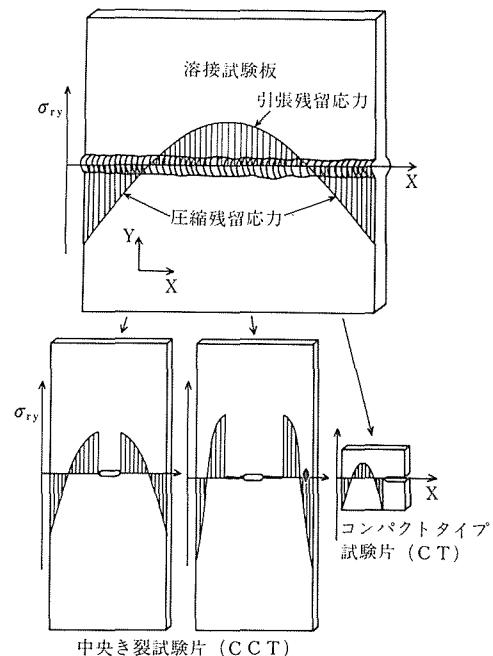
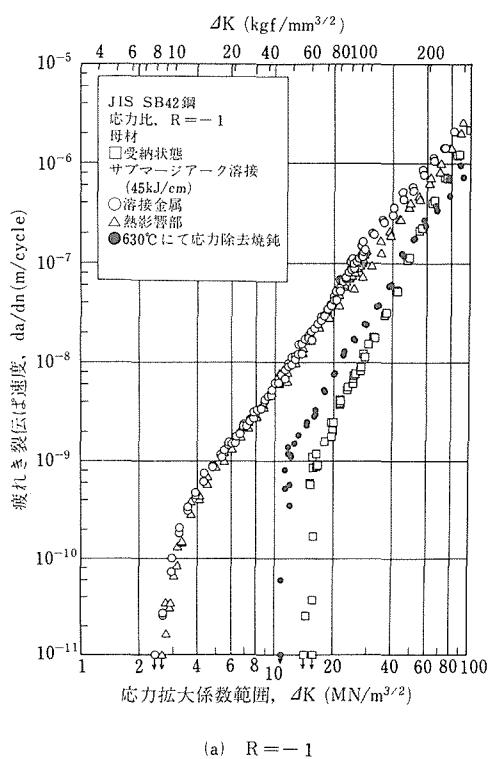
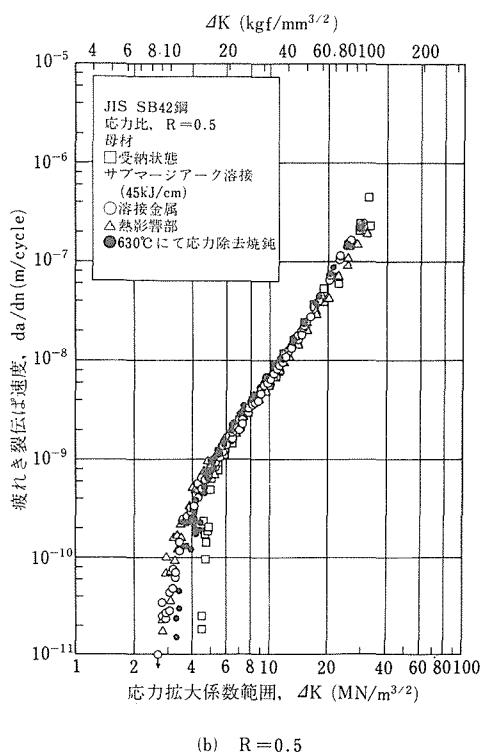


図19 溶接継手に生ずる残留応力分布とその再配分の状況



(a) R = -1



(b) R = 0.5

図20 溶接後熱処理による疲れき裂伝ば特性の変化

影響を及ぼさないことが分かる。同様に、溶接法、溶接入熱、鋼種の変化も疲れき裂伝ば特性を変化させないことが明らかにされた。一方、黒四角印で示す母材の特性は、特に低伝ば速度域で継手のそれより優れ、下限界値  $\Delta K_{th}$  は約4倍となっている。母材の場合応力比を大きくすると、 $\Delta K_{th}$  は次第に低下することが知られており、応力比がある程度以上大きい領域では応力比効果が消失する。そして、継手の特性は応力比の高い母材の特性と一致していることが明らかになった。このことから、継手の特性が前述のように種々の条件変化にも拘わらず一致し、応力比が零の母材の特性に比べ低伝ば速度域で劣った原因是、応力比効果であることが推察される。すなわち、溶接継手には、図19に示すように板幅中央で引張、板縁で圧縮の溶接残留応力が誘起され、試験片の削り出しおよびき裂の伝ばに伴なって再分配する。そして、疲れき裂先端には常に引張残留応力が生ずる。この引張残留応力が平均応力として作用し、前述の応力比効果を生ぜしめる。

従って、溶接後熱処理を施すと、図20(a)のように特性が改善される場合もある。しかし、(b)のように応力比が高いと、負荷平均応力と残留応力の加算された応力はき裂先端の応力比を高め、改善効果は顕著でなくなる。

以上、定振幅試験結果について論じたが、母材では

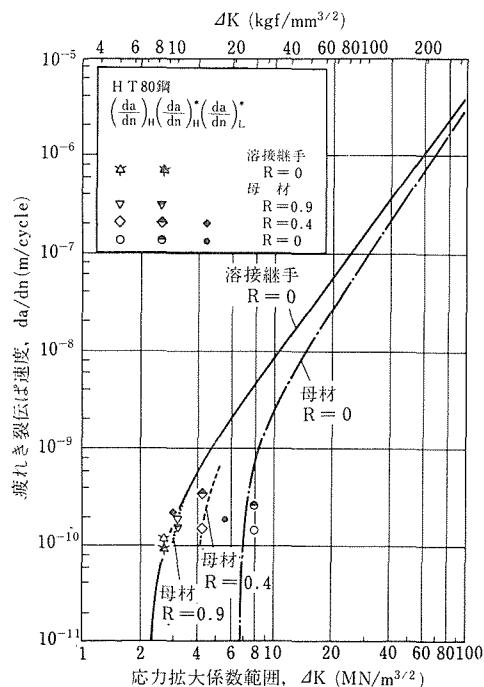


図21 変動荷重下の疲れき裂伝ば特性

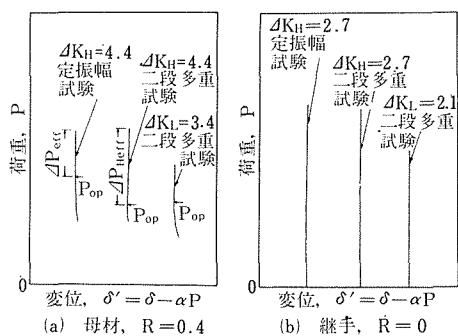


図22 変動荷重下の疲れき裂開口挙動

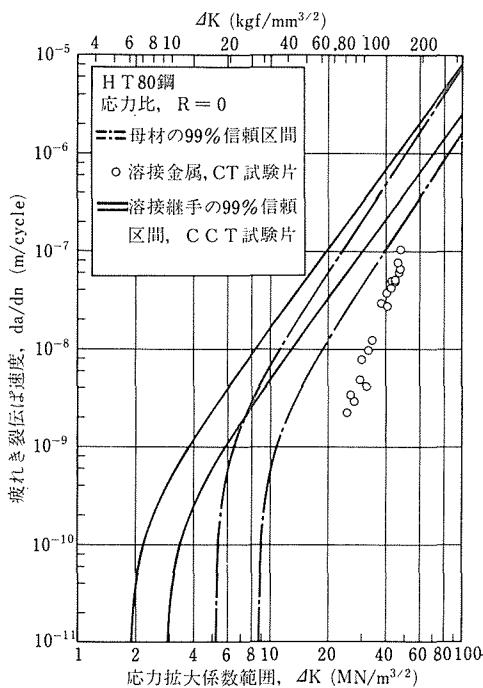


図23 圧縮残留応力場を伝ばす溶接継手の疲れき裂伝ば特性

変動荷重を受けると  $\Delta K_{th}$  以下でき裂が伝ばすことが指摘されている。そこで、変動荷重の一種である二段多重試験を実施した。図21の曲線は定振幅試験結果であり、黒丸印は二段多重試験結果である。R = 0 の母材では  $\Delta K_{th}$  以下でき裂が伝ばしている。一方、対応する溶接継手のプロットはほぼ曲線上にあり、変動荷重下でも特性が劣化しない。母材での特性劣化の原因は図22(a)に示すように、変動荷重下でき裂開口荷重<sup>12)</sup>が低下し、有効応力拡大係数が増すことにある。一方、(b)の継手では、定振幅試験に於てさえき裂は常に開口して

おり、有効応力拡大係数が増す余裕がないため、変動荷重下でも伝ば速度の加速は起り得ないことが分かる。

図19に示したC T 試験片のように板縁からき裂が伝ばす場合は、き裂は圧縮残留応力場を通過するため図23に示すように応力比効果によって母材の特性より優れた特性を示す。従って、適当な熱的処理を施して圧縮残留応力を導入する<sup>13~18)</sup>ことが、疲れ特性の改善に一つの有効な手段となる。

### 3. 5 まとめ

溶接構造物に用いられる圧延鋼板の横突合せ溶接継手の疲れ特性を軸力試験によって求めた。これらの試験結果は「金材技研疲れデータシート」として国内外に公表したほか、これらの有効利用を図るべく、データの解析、編集を行い解説を付した「金材技研疲れデータシート資料2および3」を国内向に出版した。

本報は、昭和56年以後に得られた主な結果をまとめたが、明らかにされた諸点のうち強調されるべき点は以下のようである。

- 1) 削り出し丸棒試験片による疲れ寿命特性の評価は応力振幅と破断繰返し数の関係図に描いて比較することが、特に長寿命域では必要と思われる。
- 2) 余盛付軸荷重試験を比較的小寸法の試験片で行うと応力比の増大につれて寿命特性が劣化する。従って実構造物中の継手の特性を評価する手法としては、最大応力を材料の降伏強さに一致させ、応力範囲に応じて最小荷重を変える試験法を採用することが、より合理的な設計を行う上で適当であろう。
- 3) 溶接継手の疲れき裂伝ば特性の支配因子は残留応力に起因する応力比効果であり、冶金的因子等は特性の変化に対し副次的の役割しか及ばさない。

## 4 高温疲れ特性

### 4. 1 はじめに

高温で使用される機械、構造物の設計、保守管理において参考となるデータシートを作成することを目的とし、第II期においては、高温疲れとクリープ・疲れ相互作用に関する特性を調べた。疲れ試験の項目は、ひずみ制御両振り引張圧縮による時間依存型の低サイクル疲れと、回転曲げによる高サイクル疲れ試験とした。

### 4. 2 実験方法

#### 4. 2. 1 供試材

供試材はボイラおよび圧力容器用クロムモリブデン鋼板SCM V 4、タービンロータ用クロムモリブデンバナジウム鋼ASTMA 470-8、タービンブレード

表 7 高温疲れ特性一疲れ試験内容

試験項目	波形	温度条件数	条件件
低サイクル疲れ試験 (ひずみ制御両振り 引張圧縮疲れ)	対称三角波	5	ひずみ速度 $\dot{\epsilon} : 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $\dot{\epsilon} : 5 \times 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
	低速-高速 非対称三角波		引張過程の $\dot{\epsilon} : 10^{-4}, 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 圧縮過程の $\dot{\epsilon} : 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
	引張側ひずみ 保持台形波	2	$\dot{\epsilon} : 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 保持時間: 0.1, 1 h
	高サイクル疲れ試験 (回転曲げ疲れ)	正弦波	周波数: 125 Hz 形状形数: 1, 2, 3

用鋼S U H 616-B, 熱間圧延ステンレス鋼鋼板S U S 304-H P および耐熱棒N C F 800 Hである。1材種あたり1チャージずつ、国内の製造会社の通常の製品の中から採取した。

#### 4. 2. 2 疲れ試験

疲れ試験の内容を表7に示す。高サイクル疲れ試験については、第I期計画と同様に、回転曲げ疲れ試験機により、平滑試験片および環状切欠き試験片2種類に対して大気中で試験し、繰返し数  $10^8$  回までのS-N曲線を求め、繰返し数  $10^8$  回疲れ強さの温度、形状係数依存性を調べた。試験方法は前報<sup>1)</sup>で述べたのと同じである。

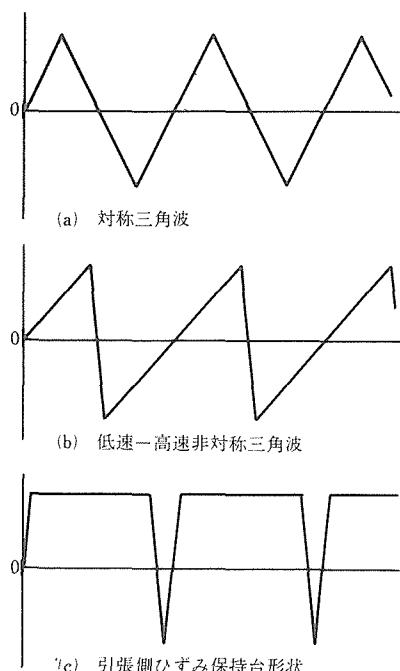


図24 低サイクル疲れ試験に用いたひずみ波形

低サイクル疲れ試験については、第I期計画が疲れ寿命の温度、ひずみ速度依存性に重点を置いたのに対し、非対称三角波および引張側ひずみ保持台形波などの波形も含めた時間依存型の低サイクル疲れ寿命特性を調べようとするものである。ひずみ波形を図24に示すが、使用した試験機および試験方法は前報<sup>1)</sup>の通りである。

ここでは、すでにデータの得られた5鋼種の高サイクル疲れ特性を第I期における結果と合せ、また、低サイクル疲れ特性についてはすでにデータシートとして公表したS U S 304-H P, N C F 800 Hの結果のうち、ひずみ保持の効果を中心に述べる。

#### 4. 3 高サイクル疲れ特性

平滑材の  $10^8$  回疲れ強さの温度依存性を図25に示す。鋼種によって疲れ強さのレベルは異なるが、600°C位を境にして、低温側ではマルテンサイトおよびベイナイト組織の鋼がオーステナイト組織の鋼よりも疲れ強さは大きく、また高温側では逆にオーステナイト鋼の方が疲れ強さは大きくなる。温度が高くなるのに伴う疲れ強さの低下は、オーステナイト組織の鋼の方がゆるやかである。

平滑材の疲れ強さ  $\sigma_{w0}$  を各々の試験温度における引

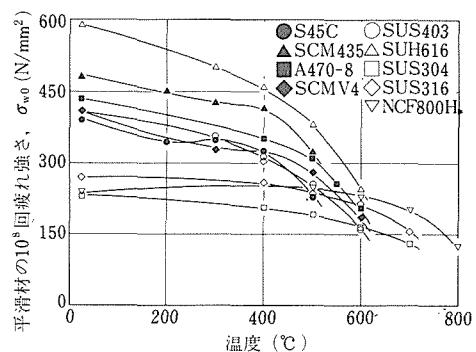


図25 平滑材の疲れ強さの温度依存性

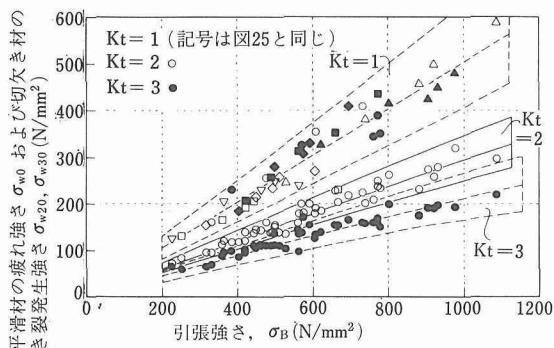


図26 疲れ強さと引張強さとの関係

引張強さ  $\sigma_B$  に対してプロットしたのが図26である。後述する切欠き材の結果も合せて示す。図中の範囲は95%信頼区間で、平滑材に対する結果の回帰式としては

$$\sigma_{w0} = 0.51 \sigma_B^{0.999} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

が得られた。傾きが 0.5 の直線とほぼ一致している。鋼種および温度条件を種々に取込んでいたため、ばらつきは大きなものになっているが、高温疲れ強さを推定する一つの手がかりを与えるものとなる。

ばらつきの傾向をみるために、疲れ強さの引張強さに対する比 ( $\sigma_{w0}/\sigma_B$ ) を鋼種ごとに温度に対して示したのが図27である。焼入れ、焼もどしの炭素鋼および低合金鋼(S 45 C, S C M 435), 13Cr系マルテンサイト鋼(S U S 403, S U H 616), ベイナイト組織のCr-MoあるいはCr-Mo-V鋼(SCMV-4, A470-8)およびオ

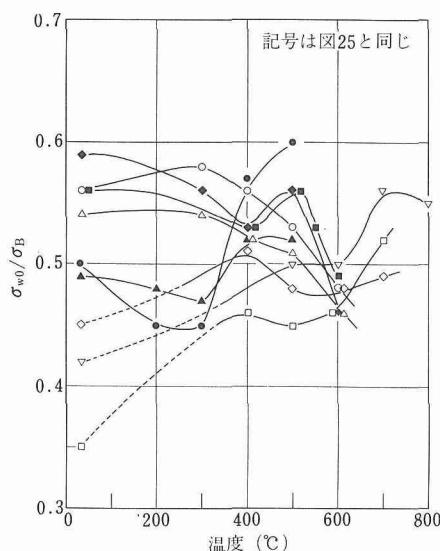
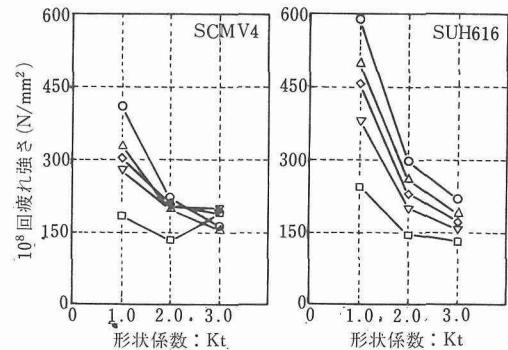
図27  $\sigma_{w0}/\sigma_B$  の温度依存性

図28 疲れ強さの形状係数依存性

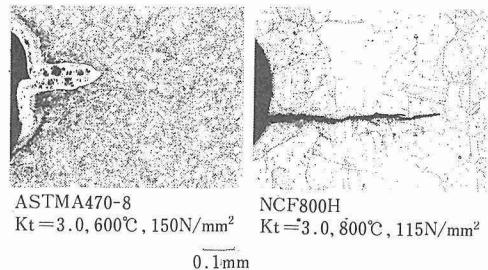


図29 切欠き底で観察されるき裂の例

ーステナイト鋼(SUS304, 316, NCF800-H)でそれぞれ、 $\sigma_{w0}/\sigma_B$  の値の温度依存性の傾向は異なるようである。

10<sup>8</sup>回疲れ強さの形状係数  $K_t$  依存性を図28に示す。一般に  $K_t$  が大きくなると疲れ強さは低下するが、鋼種や温度条件によっては逆の結果になることがある。また、 $K_t = 3.0$  の疲れ強さの温度依存性は図25に示す平滑材のそれのようには単調ではなく、高温になると疲れ強さが大きくなる場合もある。

10<sup>8</sup>回の応力繰返しに耐えた試験片の断面を観察すると、切欠き底にき裂が認められるものがあった。観察されたき裂の一例を図29に示す。特に上述したように、 $K_t$  が大きくなても疲れ強さが低下しないような条件において、き裂が観察された。き裂が発生しても、き裂の伝ばが阻止され、破断強さが上昇することが、結果として疲れ強さの上昇をもたらしたものと考えられる。き裂の伝ばを阻止する要因としては、図29の写真でも認められるように、き裂面に形成される酸化物によるき裂開口レベルの上昇を挙げることができる<sup>17)</sup>。

平滑材においては、すべての条件に対して、10<sup>8</sup>回の応力繰返しに耐えた試験片の断面にき裂を観察することはほとんどできなかった。すなわち平滑材の10<sup>8</sup>回疲れ強さはき裂の発生強さであると同時に破断強さで

もある。一方切欠き材ではき裂発生強さと破断強さとが異なる場合があることがわかった。

各形状係数に対する疲れ強さを各々の試験温度における引張強さに対してプロットしても、図26に示す平滑材の結果のようにはまとまらず、ばらつきは大きかった。これは、き裂の発生強さよりも大きな破断強さを  $10^8$  回疲れ強さとしたデータが含まれていることによるものと考えられる。そこで、ここでは以下の方法により、 $10^8$  回のき裂発生強さを推定した。すなわち、 $10^8$  回の応力繰返しに耐えた試験片で、断面に観察されるき裂長さを測定する。このき裂長さを応力に対してプロットし、き裂長さ 0 に対する応力を外挿して求め、これをき裂発生強さとする。

き裂発生強さと破断強さとが異なる場合には以上の方法によりき裂発生強さを推定し、各々の試験温度における引張強さとの関係を、平滑材の結果と合せ、図25に示す。各形状係数に対して下記のような回帰式と、図中に示す95%信頼区間とが得られた。

$$K_t : 2 \quad \sigma_{w20} = 0.40 \sigma_B^{0.955} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

$$K_t : 3 \quad \sigma_{w30} = 0.35 \sigma_B^{0.932} \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

ここで  $\sigma_{w20}$ ,  $\sigma_{w30}$  はそれぞれ形状係数 2 と 3 に対する  $10^8$  回におけるき裂発生強さである。平滑材の疲れ強さ  $\sigma_{w0}$  (き裂発生強さと同じ) は  $\sigma_B$  に対して、ほぼ比例関係にあったが、切欠き材では  $\sigma_B$  の指数が 1 よりも小さくなっている。このことは、 $\sigma_B$  が大きい程、切欠き係数  $K_t$  (平滑材の疲れ強さ / 切欠き材の疲れ強さ) が大きくなる傾向にあることを示している。

切欠き感度係数  $\eta = (K_t - 1) / (K_t - 1)$  についても同様のことが言え、 $\sigma_B$  が大きい程  $\eta$  は大きくなる。図30に  $\eta$  と  $\sigma_B$  との関係を示す。図中の曲線は式(3)と(4)、式(3)と(5)の回帰式を基にして切欠き感度係数を求めたもので、形状係数によって多少の相違が生じている。

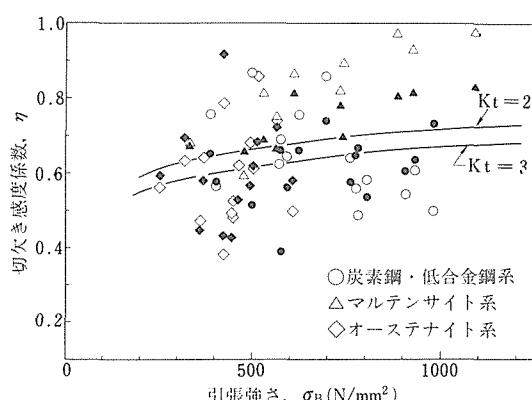


図30 切欠き感度係数と引張強さとの関係

#### 4. 4 時間依存低サイクル疲れ特性

図31に引張側ひずみ保持時間の効果の一例を示す。保持時間が入ることにより破断繰返し数は、保持時間 0 の三角波の場合に比べ低下するが、その割合は鋼種、試験温度に依存している。

三角波の疲れ破面には、明瞭なストライエーションがかなり広い範囲にわたって認められ、破壊は粒内破壊であった。一方台形波のクリープ疲れ破面には、粒界ファセットが保持時間や鋼種等によって一部あるいは広範囲に認められるようになり、粒界破壊が生じていた。

破面全体に対する粒界破面の割合を粒界破面率とし、ひずみ保持による寿命の低下率の目安としての寿命比  $N_h/N_0$  (同じひずみ範囲に対する台形波の寿命  $N_h$  と三角波の寿命  $N_0$  の比) との関係を調べた。図32がその結果で、ばらつきは大きいものの保持時間、温度、鋼種等によらず両者の間には良い相関があると言える。

クリープ破面の粒界破面率は、クリープ破断延性値  $D_c (=In(100/(100-\varphi)))$ 、ここで  $\varphi$  は破断絞り% と良い相関があると言われている<sup>18)</sup>。そこで、クリープ破面およびクリープ疲れ破面の粒界破面率とクリープ破

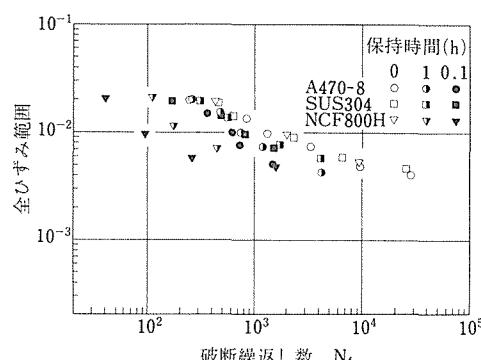


図31 引張側ひずみ保持時間の効果

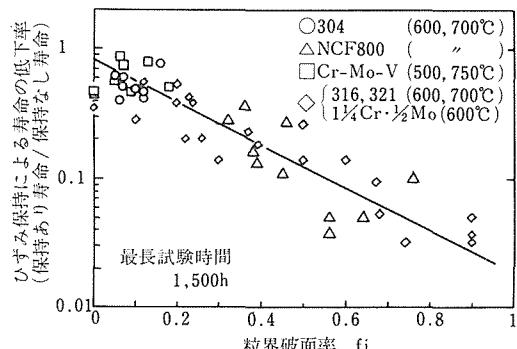


図32 ひずみ保持による寿命の低下率と粒界破面率の関係

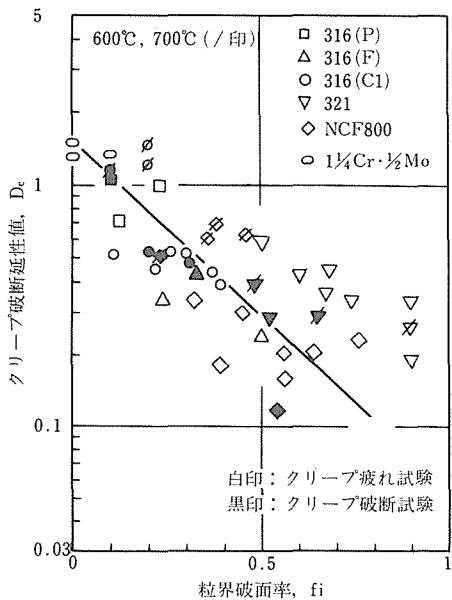


図33 粒界破面率とクリープ破断延性値との関係

断延性値の関係を調べた。その結果が図33で、クリープと同様にクリープ疲れの粒界破面率とクリープ破断延性値の間に保持時間、鋼種等によらず良い相関があると考えられる。なお、一般にクリープ破断延性値は破断時間に依存するため<sup>19)</sup>図33においては、クリープ破面に対してはその試料のクリープ破断延性値そのものを、またクリープ疲れ破面に対してはクリープ疲れ寿命時間と同じ破断時間に対するクリープ破断延性値を用いた。

以上図32と図33において、寿命比と粒界破面率の間に良い相関があり、またクリープ疲れ寿命時間と同じ破断時間のクリープ破断延性値と粒界破面率との間に良い相関があったことから、クリープ疲れ寿命はクリープ破断延性値の大きさに関係することが示唆された。

疲れ寿命  $N_0$  と非弾性ひずみ範囲  $\Delta \varepsilon_i$  との間には一般に Coffin-Manson 則と呼ばれる。

$$\Delta \varepsilon_i N_0^\alpha = C \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

なる関係式が成り立つ。ここで  $\alpha$ 、 $C$  は鋼種、温度等に依存する定数であるが、 $C$  は古くから引張破断延性値  $D_p$  と良い相関があると指摘されている<sup>20)</sup>。そこで、非弾性ひずみ範囲  $\Delta \varepsilon_i$  を疲れ試験の場合は  $D_p$  で、クリープ疲れ試験の場合はクリープ疲れ寿命時間と同じ破断時間の  $D_c$  で基準化した値と寿命の関係を調べた。その結果が図34で、NCF800H と各種オーステナイト

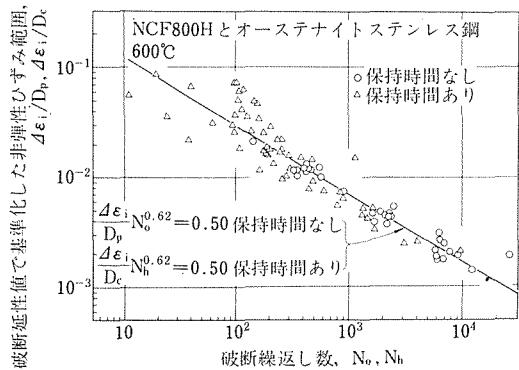


図34 クリープ破断延性値あるいは引張破断延性値で基準化した非弾性ひずみ範囲と破断繰返し数との関係

トステンレス鋼の結果が含まれている。クリープ疲れの短寿命側でややばらつきは大きいものの、保持時間、鋼種等に依存せず、直線関係にあると言える。すなわち、疲れ、クリープ疲れ試験に対し、それぞれ図中に示す同一な式で表すことができた。これらの関係式は、長時間にわたるクリープ破断延性値の情報<sup>19)</sup>と組合せることにより、クリープ疲れ寿命を予測することを可能にした<sup>21)</sup>。

#### 4. 5 まとめ

各種高温用鋼の高サイクル疲れ強さの温度、形状係数依存性および時間依存低サイクル疲れ特性について、得られた結果をまとめると以下になる。

- 1) 平滑材の疲れ強さと引張強さの関係は、ばらつきは大きいが、傾き 0.5 の直線でほぼ近似できた。なお、詳細には、両者の比  $\sigma_w/\sigma_B$  は温度に依存し、その依存性は鋼種によって多少異なっている。
- 2) 切欠き材ではき裂発生強さと破断強さとが異なる場合がある。 $10^8$  回の時点でのき裂の長さの測定結果をもとに推定したき裂発生強さは、各試験温度における引張強さと良い相関がある。
- 3) 切欠き係数、切欠き感度係数は引張強さが大きい条件ほど、大きくなる傾向にある。
- 4) 引張側にひずみ保持時間が入ることによる寿命の低下の割合と、粒界破面率とは良い相関があり、また粒界破面率は、クリープ疲れ寿命時間と同じ破断時間のクリープ破断延性値と良い相関があった。
- 5) クリープ破断延性値で基準化した非弾性ひずみ範囲と破断繰返し数との関係は保持時間によらず、両対数表示で一つの直線で表示できた。
- 6) この関係は、長時間にわたるクリープ破断延性値の情報と組合せることにより、クリープ疲れ寿命を

予測する手法の開発の基礎となつた。

## 5 結 言

昭和50年度より開始した金材技研疲れデータシート作成計画は、途中数次の計画見直しはあったものの、基本的にはⅠ期(昭50~54)、Ⅱ期(昭55~59)継続した作業となつた。そして上述のようにこれまでに合計49編のデータシートが刊行され、その一部については関連研究の成果等も織りこんだデータシート資料4編も刊行されている。これらはいずれも資料交換を前提として、国内約310個所、国外は15ヶ国延べ270個所の官公庁、試験研究所、大学、学協会、民間企業等に送付され、広く利用されている。

Ⅰ期Ⅱ期を通じての当計画の目標は、国産実用金属材料の基準的疲れ特性を系統的に明らかにすることであつて、サブテーマ1の機械構造用鋼に関する計画はほぼ目的を達成している。またサブテーマ2の溶接継手関係の計画も、溶接法の影響に続き圧力容器用鋼の疲れ特性を明らかにしつつあり、目標達成の見通しが得られている。さらにサブテーマ3の高温疲れについても、実用温度範囲で用いられる代表的鋼種については、まもなく目標を達成できると考えている。

このように計画は順調に進んでおり、昭和60年度以降は第Ⅲ期計画に入っている。この中ではサブテーマを常温、中温、高温というように温度範囲で区分し、常温ではアルミニウム、チタン合金等の非鉄金属と高強度鋼の常温特性を、中温では溶接部も含め圧力容器用鋼の中温特性を、高温ではクリープ疲れのような時間依存特性を中心に、それぞれ基準的疲れ特性を明らかにしていく方針である。

このようにして得られたデータは、すべて材料の採取、溶接、熱処理、試験片の加工、試験実施、データの解析までを一貫して金材技研で行ったオリジナルデータであるという特徴のほか、国立研究機関という中立的立場から、あらかじめ公開した計画に基づいて順次公表されるという特徴のために、いわゆる標準参照データとして、今後長期にわたり利用されるものと期待できる。この面では現在、日本科学技術情報センターと共同で進めつつあるデータのオンラインサービス化が大きな意味をもつことになろう。

なお、本計画を最も有意義な方向に進めるため、毎年1回程度、関連産学界の指導的な人たちを招いて金材技研疲れデータシート懇談会を催し、経過を報告すると共に新しい計画についての意見を聞いた。さらに計画実施上の問題点を検討するために、懇談会のメン

バーの推薦による実務者たちで検討会を設け、試験法の詳細や材料採取、データの解釈等について定期的に議論した。このような進め方は計画遂行に当る当事者たちには公開研究を強いることになり、厳しいものではあったが、それだけに大きな駆動力となつた。この機会に懇談会、検討会を通じてご協力いただいた各位に謝意を表する。また事務面を担当した管理部材料試験業務課の各位に感謝する。

## 参 考 文 献

- 1) 金尾正雄、ほか42名：金属材料技術研究所研究報告集3 (1982), 66.
- 2) 西島 敏、石井 明：日本機械学会講演論文集、No.790-13 (1979), 161.
- 3) 西島 敏、松岡三郎、竹内悦男、湯山道也、木村 恵：日本機械学会論文集、50-453 A (1984), 1011.
- 4) 松岡三郎、湯山道也、西島 敏：日本機械学会論文集、52-480 A (1986), 1831.
- 5) 松岡三郎、湯山道也、西島 敏：日本機械学会論文集、印刷中。
- 6) 増田千利、石井 明、西島 敏、住吉英志、田中義久、金澤健二：日本機械学会論文集、51-464 A (1985), 1193.
- 7) ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Sec. III, Div. I Appendix I and XIV (1983).
- 8) ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Sec. III, Div. I Appendix XVII (1983).
- 9) ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Sec. XI, Appendix A (1983).
- 10) Landgraf, R. W., Morrow, J. and Endo, T.: J. Materials, 4 (1969), 176.
- 11) Gurney, T. R. and Maddox, S.: Welding Research International, 3-4 (1973), 1.
- 12) Elber, W.: ASTM STP, 486 (1971), 230.
- 13) Ando, Y., Yagawa, G. and Hayase, Y.: Int. J. Pressure Vessels and Piping, 10 (1982), 399.
- 14) 篠崎正利、加藤俊之、入江敵夫、高橋 功：鉄と鋼, 68 (1982), 312.
- 15) 藤枝幸二、青木尚夫、沖村美津雄、渡辺正紀：土木学会年次学術講演会概要集、第1部 (1984), 277.
- 16) 明石重雄、深沢 誠、名取 暢：溶接学会論文集, 4-1 (1986), 159.
- 17) 金澤健二、山口弘二、鈴木直之、佐藤守夫、金尾正雄：材料, 32 (1983), 605.
- 18) T. Takasugi and D. P. Pope : Mat. Sci. Eng., 57 (1983), 15.
- 19) たとえば、金属材料技術研究所：NRIM Creep Data Sheet, No. 6A (1978).
- 20) S. S. Manson : Exp. Mech., 5 (1965), 193.
- 21) 山口弘二、鈴木直之、井島 清、金澤健二：鉄と鋼, 71 (1985), 1526.

## データシート

- 1) 機械構造用合金鋼 SNC631(0.31C-2.7Ni-0.8Cr)の疲れ特性データシート、No.24 (1981).
- 2) 機械構造用合金鋼 SNCM439(0.39C-1.8Ni-0.8Cr-0.2Mo)

- の疲れ特性データシート, No.25 (1981).
- 3) 機械構造用合金鋼 SNCM447(0.47C-1.8Ni-0.8Cr-0.2Mo) の疲れ特性データシート, No.26 (1981).
- 4) 溶接構造用圧延鋼 SM50B 突合せ溶接継手の疲れ特性データシート, No.27 (1981).
- 5) 圧力容器用クロムモリブデン鋼 SCM V 3 (1.25Cr-0.5Mo) の高温低サイクル疲れ特性データシート, No.28 (1981).
- 6) 機械構造用ステンレス鋼棒 SUS 430(17Cr) の疲れ特性データシート, No.29 (1982).
- 7) 機械構造用ステンレス鋼棒 SUS 403(12Cr) の疲れ特性データシート, No.30 (1982).
- 8) 溶接構造用 800N/mm<sup>2</sup> 級高張力鋼突合せ溶接継手の疲れき裂伝ば特性データシート, No.31 (1982).
- 9) 耐食耐熱超合金棒 NCF800H(Fe-21Cr-32Ni-Ti-Al) の高温高サイクル疲れ特性データシート, No.32 (1982).
- 10) 機械構造用ステンレス鋼棒 SUS 304(18Cr-8Ni) の疲れ特性データシート, No.33 (1983).
- 11) ボイラーおよび圧力容器用炭素鋼板 S B 42 突合せ溶接継手の疲れ特性データシート, No.34 (1983).
- 12) 耐熱鋼棒 SUH616-B(12Cr-1Mo-1W-0.3V) の高温高サイクル疲れ特性データシート, No.35 (1983).
- 13) 耐食耐熱超合金棒 NCF800H-B(Fe-21Cr-32Ni-Ti-Al) の高温時間依存低サイクル疲れ特性データシート, No.36 (1983).
- 14) 機械構造用鉄鋼 SCr420(0.20C-1Cr) の疲れ特性データシート, No.37 (1984).
- 15) 機械構造用炭素鋼 S 25C (0.25C) の低サイクル疲れ特性データシート, No.38 (1984).
- 16) 機械構造用炭素鋼 S 35C (0.35C) の低サイクル疲れ特性データシート, No.39 (1984).
- 17) 圧力容器用鋼板 S P V 50 突合せ溶接継手の疲れ特性データシート, No.40 (1984).
- 18) ボイラーおよび圧力容器用炭素鋼板 S B 42 突合せ溶接継手の疲れき裂伝ば特性データシート, No.41 (1984).
- 19) 熱間圧延ステンレス鋼板 SUS304-HP(18Cr-8Ni) の高温高サイクル疲れ特性データシート, No.42 (1984).
- 20) 機械構造用鉄鋼 SCr420(0.20C-1Cr-0.2Mo) の疲れ特性データシート, No.43 (1985).
- 21) 機械構造用炭素鋼 S 45C (0.45C) の低サイクル疲れ特性データシート, No.44 (1985).
- 22) 機械構造用合金鋼 SCr440(0.40C-1Cr) の低サイクル疲れ特性データシート, No.45 (1985).
- 23) 圧力容器用鋼板 SPV50(Si-Mn, 500N/mm<sup>2</sup>YS) 突合せ溶接継手の疲れき裂伝ば特性データシート, No.46 (1985).
- 24) 圧力容器用鋼板 SPV50(Si-Mn, 500N/mm<sup>2</sup>YS) 溶接金属および熱影響部の疲れ特性データシート, No.47 (1985).
- 25) 圧力容器用クロムモリブデン鋼 SCM V 4 (2.25Cr-1Mo) の高温高サイクル疲れ特性データシート, No.48 (1985).
- 26) 热間圧延ステンレス鋼板 SUS304-HP(18Cr-8Ni) の高温時間依存低サイクル疲れ特性データシート, No.49 (1985).
- 技研疲れデータシート資料 I (1981).
- 2) 溶接構造用高張力鋼溶接継手の疲れ寿命特性, 太田昭彦, 二瓶正俊, 金尾正雄, 吉田 進, (故)佐々木悦男, 西島 敏, 鎌倉将英, 今野武志, 小菅通雄, 前田芳夫, 久保田英範, 池川和彦, 齋田満成, 遠 俊夫, 金材技研疲れデータシート資料 II (1983).
- 3) 各種アーク溶接法による溶接構造用高張力鋼溶接継手の疲れき裂伝ば特性, 太田昭彦, (故)佐々木悦男, 西島 敏, 金尾正雄, 増田千利, 二瓶正俊, 鎌倉将英, 小菅通雄, 今野武志, 前田芳夫, 住吉英志, 久保田英範, 池川和彦, 遠 俊夫, 吉川英彦, 金材技研疲れデータシート資料 III (1984).
- 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, 金澤健二, 西島 敏, 山口弘二, 小林一夫, 佐藤守夫, 鈴木直之, 井島 清, 池田省三, 塩原正行, 金材技研疲れデータシート資料 IV (1985).

## 研究発表

(口頭)

- 1) アルミニウム合金, チタン合金における疲れき裂伝ば特性と破壊機構との関連(疲れ破壊機構図作製の試み), 増田千利, 田中紘一, 西島 敏, 日本機械学会関西支部第56期定期総会講演会, 56. 3.
- 2) Analysis of Fatigue Crack Growth Data for Various Steels with Special Reference to Fracture Mechanisms and Metallurgical Structures, K. Tanaka, C. Masuda and S. Nishijima. Proc. Inten. Conf. "Fatigue '81", 56. 3.
- 3) A Systematic Evaluation of Fatigue Properties for Engineering Materials in Japan (NRIM Fatigue Data Sheets), S. Nishijima, K. Tanaka and M. Kanao, ICF5, 56. 3.
- 4) 浸炭材の疲れ破壊のフラクトグラフィの検討, 増田千利, 下平益夫, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第101回講演大会, 56. 4.
- 5) 耐食耐熱超合金 NCF2B の高温高サイクル疲れ強さ, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 鈴木直之, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第101回講演大会, 56. 4.
- 6) SM50B 突合せ溶接継手における疲れき裂伝ばしきい値に及ぼす引張残留応力の影響, 太田昭彦, 佐々木悦男, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 小菅通雄, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和56年度春季全国大会, 56. 4.
- 7) S45C, SCM435鋼の高温高サイクル疲労における切欠効果, 金澤健二, 山口弘二, 鈴木直之, 佐藤守夫, 日本機械学会第58期通常総会学術講演会, 56. 4.
- 8) 小型C T 試験片による疲れき裂伝ばの下限界値の自動測定, 松岡三郎, 大坪昌一, 西島 敏, 田中紘一, 日本機械学会第58期通常総会学術講演会, 56. 4.
- 9) 試作したマルチ型回転曲げ疲れ試験機とそれによる試験結果, 阿部孝行, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会第58期通常総会学術講演会, 56. 4.
- 10) 機械構造用鋼の疲労限度比について, 西島 敏, 田中紘一, 石井 明, 住吉英志, 増田千利, 日本機械学会第58期通常総会学術講演会, 56. 4.
- 11) 高温疲労き裂の進展に及ぼす酸化物の効果, 金澤健二, 山口弘二, 鈴木直之, 佐藤守夫, 日本機械学会第20回シンポジウム, 56. 7.
- 12) 機械構造用鋼の疲労限度を定めている介在物寸法, 西島 敏, 田中紘一, 住吉英志, 金尾正雄, 日本機械学会第20回シンポジウム, 56. 7.

## 疲れデータシート資料

- 1) JIS 機械構造用炭素鋼, クロム鋼およびクロムモリブデン鋼の機械的性質と疲れ特性, 西島 敏, 吉田 進, 浅井義一, 阿部孝行, 石井 明, 大坪昌一, 神津文夫, 小松章人, 清水哲夫, 下平益夫, 住吉英志, 竹内悦男, 田中紘一, 田中義久, 永島義規, 増田千利, 松岡三郎, 松山敏秀, 湯山道也, 金材

- 13) H T 80鋼の小型C T 試験片による疲労き裂伝ば下限界値の自動測定, 大坪昌一, 松岡三郎, 西島 敏, 田中紘一, 日本機械学会第59期講演会, 56. 10.
- 14) 振幅変動法による S U S 316鋼の繰返し応力ひずみ曲線, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 日本機械学会第59期講演会, 56. 10.
- 15) 中央切欠試験片による H T 80鋼突合せ溶接継手の疲れき裂伝ば特性, 太田昭彦, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 小菅通雄, 佐々木悦男, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和56年度秋季全国大会, 56. 10.
- 16) 浸炭材のフィッシュアイ破壊の破壊力学的検討, 増田千利, 西島 敏, 石井 明, 住吉英志, 日本鉄鋼協会第102回講演大会, 56. 11.
- 17) 各種構造用鋼板の疲れき裂伝ば特性と  $\Delta K_{th}$ , 金尾正雄, 佐々木悦男, 太田昭彦, 小菅通雄, 日本鉄鋼協会第102回講演大会, 56. 11.
- 18) S U S 316ステンレス鋼の高温低サイクル疲労組織, 池田省三, 金澤健二, 山口弘二, 日本鉄鋼協会第102回講演大会, 56. 11.
- 19) 炭素鋼およびクロムモリブデン鋼鋼板の低サイクル疲労特性に及ぼす温度ひずみ速度の効果, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第102回講演大会, 56. 11.
- 20) 浸炭材の疲れフラクトグラフィ, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 日本材料学会第15回疲労シンポジウム, 56. 11.
- 21) 小型C T 試験片による  $\Delta K_{th}$  の自動測定法について, 松岡三郎, 大坪昌一, 西島 敏, 日本材料学会第15回疲労シンポジウム, 56. 11.
- 22) 引張の溶接残留応力場における疲れき裂伝ば挙動, 太田昭彦, 佐々木悦男, 二瓶正俊, 小菅通雄, 金尾正雄, 稲垣道夫, 日本材料学会第15回疲労シンポジウム, 56. 11.
- 23) オーステナイト耐熱鋼の高温高サイクル疲労強度に対する切欠き効果, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 鈴木直之, 日本材料学会第19回高温強度シンポジウム, 56. 11.
- 24) S U S 316鋼の繰返し応力ひずみ曲線, 金澤健二, 小林一夫, 日本材料学会第19回高温強度シンポジウム, 56. 12.
- 25) NRIM Creep and Fatigue Data Sheets on 2½Cr-1Mo Steel and Their Assessment, Y. Monma, K. Kanazawa and S. Yokoi, PNC/DOE Specialist Meeting on Structural Material Data, Oarai, Japan, 57. 1.
- 26) 浸炭鋼の疲労におけるフィッシュアイ形成について, 増田千利, 西島 敏, 下平益夫, 日本機械学会関西支部定時総会, 57. 3.
- 27) 浸炭焼入鋼の残留応力と疲労強度に関する一実験, 石井 明, 西島 敏, 増田千利, 日本機械学会第59期通常総会学術講演会, 57. 3.
- 28) 室温における S U S 304鋼の疲労特性, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 阿部孝行, 木村 恵, 日本機械学会第59期通常総会学術講演会, 57. 3.
- 29)  $\Delta K$  自己減少法による疲れき裂伝ばの下限界値の迅速測定, 松岡三郎, 西島 敏, 大坪昌一, 日本機械学会第59期通常総会学術講演会, 57. 3.
- 30) 2.25Cr-1Mo 鋼の高温低サイクル疲労組織, 池田省三, 金澤健二, 山口弘二, 日本金属学会, 57. 4.
- 31) クロムモリブデン鋼鋼板 SCMV3-NT の高温低サイクル疲れ特性, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第103回講演大会, 57. 4.
- 32) ステンレス鋼の  $\Delta K_{th}$  測定による酸化物閉口現象の検討, 松岡三郎, 大坪昌一, 増田千利, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第103回講演大会, 57. 4.
- 33) 数種の応力比における突合せ溶接継手の疲れき裂伝ば特性一引張残留力が存在する場合, 太田昭彦, 佐々木悦男, 二瓶正俊, 小菅通雄, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和57年度春季全国大会, 57. 4.
- 34) 低合金鋼の高温高サイクル疲労き裂伝ばに及ぼす雰囲気効果, 金澤健二, 山口弘二, 鈴木直之, 佐藤守夫, 金尾正雄, 日本材料学会第20回高温強度シンポジウム, 57. 9.
- 35) 炭素鋼およびクロムモリブデン鋼の繰返し応力ひずみ挙動, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 日本材料学会第20回高温強度シンポジウム, 57. 9.
- 36) 溶接後熱処理を施した H T 80鋼の疲れ強さ, 太田昭彦, 二瓶正俊, 小菅通雄, 佐々木悦男, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和57年度秋季全国大会, 57. 10.
- 37) 発電プラント用小口径管溶接継手の疲れ特性, 太田昭彦, 久保田英範, 前田芳夫, 金尾正雄, 溶接学会昭和57年度秋季全国大会, 57. 10.
- 38) 疲れデータの統計的取扱い, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第84・85回西山記念技術講座, 57. 10.
- 39) 高温疲れ, 金澤健二, 日本鉄鋼協会第84・85回西山記念技術講座, 57. 10.
- 40) 耐食耐熱超合金 N C F 2 B の高温高サイクル疲れ特性, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 鈴木直之, 日本機械学会第60期全国大会学術講演会, 57. 10.
- 41) ステンレス鋼の疲労き裂伝ばにおける酸化物誘起き裂閉口現象, 大坪昌一, 松岡三郎, 増田千利, 西島 敏, 日本機械学会第60期全国大会学術講演会, 57. 10.
- 42) 室温における S U S 304鋼の低サイクル疲労特性, 松岡三郎, 西島 敏, 竹内悦男, 湯山道也, 日本機械学会第60期全国大会学術講演会, 57. 10.
- 43) 高温疲労における温度および速度効果, 金澤健二, 日本機械学会第552回講習会, 57. 11.
- 44) 調質炭素鋼, Cr-Mo 鋼の確率疲労特性, 西島 敏, 石井 明, 日本材料学会設計における信頼性工学シンポジウム, 57. 12.
- 45) 浸炭材の疲れフラクトグラフィ, 下平益夫, 住吉英志, 増田千利, 西島 敏, 日本高圧力技術協会, 58. 3.
- 46) 吳方性組織を有する S B 49鋼の疲れフラクトグラフィ, 増田千利, 西島 敏, 下平益夫, 住吉英志, 日本圧力技術協会, 58. 3.
- 47) マルテンサイト耐熱鋼 SUH616 の高温高サイクル疲れ強さ, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 鈴木直之, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第105回講演大会, 58. 4.
- 48) 浸炭焼入れ鋼の疲れ破壊に及ぼす鋼中水素の影響, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 石井 明, 日本鉄鋼協会第105回講演大会, 58. 4.
- 49) 低伝ば速度領域における S U S 304鋼の疲れフラクトグラフィ, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 日本鉄鋼協会第105回講演大会, 58. 4.
- 50) ステンレス鋼の高サイクル疲れ特性, 西島 敏, 竹内悦男, 田中義久, 住吉英志, 木村 恵, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第105回講演大会, 58. 4.
- 51) ステンレス鋼の室温低サイクル疲れ特性, 西島 敏, 松岡三郎, 湯山道也, 竹内悦男, 日本鉄鋼協会第105回講演大会, 58. 4.

- 52) ポイラ用炭素鋼板 S B 49 の高温低サイクル疲労組織, 池田省三, 金澤健二, 山口弘二, 日本金属学会, 58. 4.
- 53) 疲労ストライエーション間隔の自動測定の試み, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 木村 恵, 日本機械学会第60期通常総会学術講演会, 58. 4.
- 54) 浸炭材の引張り, 曲げ変形挙動に及ぼす浸炭層深さおよび圧縮残留応力の影響, 中曾根祐司, 西島 敏, 田中義久, 日本材料学会, 58. 6.
- 55) Fatigue Crack Propagation Rates and Threshold Stress Intensity Factors for Welded Joints of HT80 Steel at Several Stress Ratios, A. Ohta, E. Sasaki, M. Nihei, M. Kosuge, M. Kanao and M. Inagaki, Annual Assembly 1983 Int. Inst. of Welding, 58. 7.
- 56) Data Sheets on Fatigue Crack Propagation Properties for Butt Welded Joints of High Strength Steel (Class 800N/mm<sup>2</sup>) for Welded Structure, M. Kanao, A. Ohta, E. Sasaki, M. Nihei, M. Kosuge, T. Konno, Y. Maeda and T. Mawari, Annual Assembly 1983 Int. Inst. of Welding, 58. 7.
- 57) 溶接継手の疲れ強さに及ぼす余盛止端形状の影響, 太田昭彦, 二瓶正俊, 今野武志, 金尾正雄, 溶接学会昭和58年度秋季全国大会, 58. 10.
- 58) クリープ破断延性値からのクリープ疲労寿命予測, 山口弘二, 鈴木直之, 井島 清, 金澤健二, 日本鉄鋼協会第106回講演大会, 58. 10.
- 59) ステンレス鋼の低サイクル疲労き裂伝ば挙動, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 日本機械学会第61期全国大会学術講演会, 58. 10.
- 60) J I S 機械構造用鋼の軸荷重疲れ特性, 西島 敏, 松岡三郎, 竹内悦男, 湯山道也, 木村 恵, 日本機械学会第923回講演会, 58. 11.
- 61) クリープ疲れ寿命とクリープ破断延性値の関係, 山口弘二, 鈴木直之, 井島 清, 小林一夫, 佐藤守夫, 金澤健二, 日本材料学会高温強度シンポジウム, 58. 12.
- 62) 耐熱合金 NCF800H の高温低サイクル疲労寿命のひずみ波形依存性, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 日本材料学会第21回高温強度シンポジウム, 58. 12.
- 63) 室温におけるSUS304鋼の疲労特性, 竹内悦男, 松岡三郎, 木村 恵, 西島 敏, 日本機械学会東海支部第33期総会講演会, 59. 3.
- 64) パーソナルコンピュータによる軸荷重疲労試験データの集録並びに塑性ボアソン比とヤング率について, 松岡三郎, 湯山道也, 西島 敏, 日本機械学会第61期通常総会学術講演会, 59. 4.
- 65) S Cr 420 浸炭焼入れ鋼における疲労強度のチャージ間変動, 増田千利, 石井 明, 西島 敏, 田中義久, 木村 恵, 蝶川寿, 日本機械学会第61期通常総会学術講演会, 59. 4.
- 66) 疲れき裂発生点近傍の余盛形状と応力集中係数, 太田昭彦, 二瓶正俊, 前田芳夫, 西島 敏, 溶接学会昭和59年度春季全国大会, 59. 4.
- 67) クリープ疲れ寿命と粒界破面率の関係, 山口弘二, 鈴木直之, 日本鉄鋼協会第107回講演大会, 59. 4.
- 68) S Cr 420 浸炭焼入れ鋼の疲れ特性, 西島 敏, 増田千利, 石井 明, 金澤健二, 田中義久, 蝶川寿, 日本鉄鋼協会第107回講演大会, 59. 4.
- 69) Analysis of Tensile, Creep-Rupture, Creep Strain-Time, and Low-Cycle Fatigue Properties of Various 2 1/4Cr-1 Mo Steel Products, Y. Monma, K. Kanazawa, K. Yamaguchi and S. Yokoi, PNC/DEBENE/CEA Exchange Meeting on In-Air and In-Sodium Tests on Structural Materials Including Irradiation Tests, 59. 5.
- 70) Elevated-Temperature, Low-Cycle Fatigue Crack Formation Related to Annealing Twin Boundaries in Austenitic Stainless Steels, K. Kanazawa, K. Kobayashi and K. Yamaguchi, Japan-France Seminar on Fundamental Aspects of Mechanical Properties and Microstructure Evaluation of Stainless Steels at High Temperature, 59. 5.
- 71) S Cr 420 浸炭焼入れ鋼の疲労破面のフラクトグラフィ, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 田中義久, 石井 明, 木村 恵, 日本材料学会, 59. 6.
- 72) 各種表面硬化処理鋼の低サイクル疲労強度, 松岡三郎, 木村 恵, 石井 明, 西島 敏, 热処理技術協会シンポジウム, 59. 9.
- 73) 高温低サイクル疲労に伴ってSUS316ステンレス鋼に含まれるδフェライト相に形成される析出物, 池田省三, 金澤健二, 山口弘二, 日本鉄鋼協会第108回講演大会, 59. 10.
- 74) 突合せ溶接継手の疲れ強さに及ぼす応力除去焼鈍効果の板厚による違い, 太田昭彦, 前田芳夫, 西島 敏, 溶接学会昭和59年度秋季全国大会, 59. 10.
- 75) 変動荷重下における溶接継手の疲れき裂伝ば特性— $\Delta K_{th}$ をはさむ二段多動試験—, 太田昭彦, 今野武志, 西島 敏, 溶接学会昭和59年度秋季全国大会, 59. 10.
- 76) 各種アーク溶接法による構造用鋼継手の疲れき裂伝ば特性の回帰式による比較, 太田昭彦, 小菅通雄, 西島 敏, 溶接学会昭和59年度秋季全国大会, 59. 10.
- 77) 2 1/4Cr-1Mo鋼鋼板(SCMV4-NT)の高温高サイクル疲労特性, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 日本鉄鋼協会第108回講演大会, 59. 10.
- 78) SCM420 浸炭焼入鋼の疲れ特性, 増田千利, 石井 明, 田中義久, 金澤健二, 西島 敏, 住吉英志, 日本鉄鋼協会第108回講演大会, 59. 10.
- 79) 浸炭焼入鋼の軸荷重疲れ破面のフラクトグラフィ, 増田千利, 竹内悦男, 西島 敏, 石井 明, 田中義久, 住吉英志, 日本鉄鋼協会第108回講演大会, 59. 10.
- 80) S Cr 420 浸炭焼入鋼における疲労強度のチャージ間変動, 増田千利, 石井 明, 西島 敏, 住吉英志, 田中義久, 金澤健二, 日本機械学会第929回講演会, 59. 11.
- 81) 疲労ストライエーション間隔の自動測定の試み, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 日本機械学会第929回講演会, 59. 11.
- 82) 高強度鋼の疲労強度と硬さの関係の検討, 増田千利, 田中義久, 西島 敏, 松岡三郎, 日本機械学会第929回講演会, 59. 11.
- 83) 鋼, アルミ合金, ニッケル合金の $\Delta K_{th}$ 近傍の疲れき裂伝ば挙動, 大坪昌一, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会第929回講演会, 59. 11.
- 84) 高張力鋼溶接継手の疲れフラクトグラフィ, 増田千利, 住吉英志, 小菅通雄, 太田昭彦, 西島 敏, 日本機械学会第929回講演会, 59. 11.
- 85) ステンレス鋼の高温高サイクル疲れ曲線, 山口弘二, 小林一夫, 金澤健二, 西島 敏, 日本材料学会第22回高温強度シンポジウム, 59. 11.
- 86) 炭素鋼およびクロムモリブデン鋼鋼板の低サイクル疲労寿命

- の温度、ひずみ速度依存性、金澤健二、山口弘二、小林一夫、日本材料学会第22回高温強度シンポジウム、59. 11.
- 87) S-N 試験データの折れ線近似によるバラメータ表示、西島敏、石井明、日本材料学会、59.12.
- 88) Near-Threshold Fatigue Crack Growth Behaviors in Air at Room Temperature for Various Stainless Steels, S. Matsuoka, S. Nishijima, C. Masuda and S. Ohtsubo, 6th Int. Conf. on Fracture, 59.12.
- 89) 引張特性による高温低サイクル疲労寿命の推定、金澤健二、小林一夫、山口弘二、日本鉄鋼協会第109回講演大会、60. 4.
- 90) 高い引張残留応力のもとでの溶接継手の疲れ強さについて、太田昭彦、前田芳夫、西島敏、中村治方、溶接学会昭和60年度春季全国大会、60. 4.
- 91) Significance of Residual Stresses in Fatigue Crack Propagation Behavior of welded Joints, A. Ohta, E. Sasaki, M. Kosuge and S. Nishijima, The 4 th International Conference on Structural Society and Reliability, 60. 5.
- 92) 強度評価のためのデータベース、日本機械学会関西支部第133回講演会、西島敏、60. 6.
- 93) Mapping of Low-Cycle Fatigue Mechanisms at Elevated Temperatures for Austenitic Stainless Steels, K. Kanazawa, K. Yamaguchi and S. Nishijima, Symposium on Low Cycle Fatigue-Direction for the Future, ASTM, 60. 9.
- 94) 長寿命疲れ設計データに採用すべき試験法—ひずみ制御に対する荷重制御の優位性—、太田昭彦、C. Boller, 今野武志、西島敏、溶接学会昭和60年度秋季全国大会、60. 10.
- 95) 圧縮負荷を受ける溶接継手の疲れき裂伝ば挙動、太田昭彦、小菅通雄、西島敏、溶接学会昭和60年度秋季全国大会、60. 10.
- 96) 低合金鋼、ステンレス鋼、ニッケル合金、アルミニウム合金の疲労き裂伝ばの下限界特性とき裂閉口挙動、松岡三郎、大坪昌一、西島敏、日本機械学会第63期全国大会学術講演会、60. 10.
- 97) Variation in Fatigue Strength of JIS Steels for Machine Structure Use, S. Nishijima, K. Kanazawa and C. Masuda, Japan-Canada Seminar, Secondary Steelmaking, 60.12.
- 98) 高強度鋼の疲労強度と硬さとの関係、増田千利、西島敏、田中義久、日本機械学会第935回講演会、60. 12.
- 99) 浸炭焼入鋼の疲労における応力比効果の破壊力学的検討、増田千利、西島敏、竹内悦男、田中義久、石井明、日本機械学会第935回講演会、60. 12.
- 100) オーステナイトステンレス鋼における高温低サイクル疲労機構のマップ表示、金澤健二、山口弘二、西島敏、日本鉄鋼協会第111回講演大会、61. 4.
- 101) 炭素鋼の中高温度域における高サイクル疲労特性の速度効果、金澤健二、木村恵、佐藤守夫、西島敏、日本鉄鋼協会第111回講演大会、61. 4.
- 102) 高強度鋼の低サイクル疲労特性、松岡三郎、湯山道也、西島敏、日本機械学会第63期通常総会学術講演会、61. 4.
- 103) 中高温大気中における SB42 鋼と SUS304 鋼の下限界領域き裂伝ば特性、竹内悦男、松岡三郎、西島敏、日本機械学会第63期通常総会学術講演会、61. 4.
- 104) 热処理によって残留応力を軽減した HT80 鋼溶接継手の疲れき裂伝ば特性、太田昭彦、小菅通雄、廻俊夫、西島敏、溶接学会昭和61年度春季全国大会、61. 4.
- 105) Statistical Evaluation of Fatigue Crack Propagation Properties Including Threshold Stress Intensity Factor, A. Ohta, I. Soya and S. Nishijima, Annual Assembly 1986 International Institute of Welding, 61. 7.
- 106) Fatigue Strength Evaluation of Welded Joints Considering High Tensile Residual Stresses, A. Ohta, Y. Maeda, T. Mawari, S. Nishijima and H. Nakamura, Annual Assembly 1986 International Institute of Welding, 61. 7.
- 107) Application of Fatigue Crack Propagation Properties of Welded Joints for Design or Inspection of Structures, A. Ohta, Annual Assembly 1986 International Institute of Welding, 61. 7.
- 108) 浸炭焼入鋼の疲労強度に及ぼす欠陥寸法の影響、増田千利、田中義久、西島敏、金澤健二、日本鉄鋼協会第112回講演大会、61. 10.
- 109) 高強度鋼の疲労強度に及ぼす介在物の影響、田中義久、増田千利、西島敏、日本鉄鋼協会第112回講演大会、61. 10.
- 110) 各種構造用鋼の高温高サイクル疲労強度、金澤健二、佐藤守夫、山口弘二、西島敏、日本鉄鋼協会第112回講演大会、61. 10.
- 111) 低サイクル疲労におけるヤング率とボアソン比、湯山道也、松岡三郎、西島敏、日本機械学会第941回講演会、61. 11. (誌上)
- 1) 溶接継手の疲れ特性に与える周期的単一過大荷重の影響、松岡三郎、田中紘一、神津文夫、日本機械学会論文集, 47 A (1981), 1.
- 2) SM50B 突合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、太田昭彦、佐々木悦男、鎌倉将英、二瓶正俊、小菅通雄、金尾正雄、稻垣道夫、溶接学会誌, 50 (1981), 161.
- 3) アルミニウム合金 A5083 溶接継手の疲れフラクトグラフィ、増田千利、西島敏、下平益夫、材料, 30(1981), 816.
- 4) S45C, SCM435 鋼の高温高サイクル疲労特性、金澤健二、山口弘二、佐藤守夫、鈴木直之、金尾正雄、材料, 30(1981), 454.
- 5) 耐熱鋼 SUH660 鋼の低サイクル疲労特性の温度、ひずみ速度依存性、金澤健二、山口弘二、小林一夫、材料, 30(1981), 922.
- 6) 鋼の疲れき裂伝ば特性と下限界値  $\Delta K_{th}$ 、田中紘一、鉄と鋼, 67(1981), 245.
- 7) Statistical Fatigue Properties of Some Heat-Treated Steels for Machine Structural Use, S. Nishijima, Statistical Analysis of Fatigue Data, ASTM STP 744(1981), 75.
- 8) Effect of Residual Tensile Stresses on Threshold Level for Fatigue Crack Propagation in Welded Joints of SM50B Steel, A. Ohta, E. Sasaki, M. Kamakura, M. Nihei, M. Kosuge, M. Kanao and M. Inagaki, Trans. Japan Weld. Soc. 12(1981), 31.
- 9) Low and High Cycle Fatigue Properties for Various Steels Specified in JIS for Machine Structural Use, S. Nishijima, K. Tanaka, S. Matsuoka, T. Abe and F. Kozu, Fatigue Engg. Mater. & Struct., 4 (1981), 97.
- 10) Mechanism of Low-Cycle Fatigue Crack Formation at an Annealing Twin Boundary Line of Austenitic Stainless Steels, K. Kanazawa, K. Yamaguchi, and K. Kobayashi, Trans. Iron & Steel Inst. Japan, 21(1981), 708.

- 11) Influence of Specimen Geometry on Delayed Retardation Phenomena of Fatigue Crack growth in HT80 Steel and A5083 Aluminum Alloy, K. Tanaka, S. Matsuoka, V. Schmidt (Akademie der DDR) and M. Kuna (Akademie der DDR), Proc. Int. Conf. on Fatigue, 5th (1981), 1789.
- 12) Effects of Specimen Configuration and Test Frequency on Fatigue Strength, M. Inagaki, M. Kanao, E. Sasaki, M. Kamakura and M. Nihei, IIW Doc. XIII-994-81 (1981).
- 13) The Generalized Relationship Between the Parameters C and m of Paris Law for Fatigue Crack Growth, K. Tanaka, C. Masuda and S. Nishijima, Script. Met., 15 (1981), 259.
- 14) Statistical Analysis on Fatigue Strength of Arc-Welded Joints Using Covered Electrodes under Various Welding Conditions with Particular Attention to Toe Shape, M. Nihei, E. Sasaki, M. Kanao and M. Inagaki, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 23 (1981), 21.
- 15) Statistical Analysis for Correlation Between Scatter of Fatigue Strength and That of Reinforcement Shape of SM50A Butt Welded Joints, M. Nihei and E. Sasaki, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 23 (1981), 79.
- 16) High-Temperature, High-Cycle Fatigue Properties of Cr-Mo Alloy Steel Plates for Pressure Vessels, K. Kanazawa, K. Yamaguchi and M. Sato, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 23 (1981) 88.
- 17) Effect of Strain Wave Shape on High Temperature Fatigue Life of a Type 316 Steel and Application of the Strain Range Partitioning Method, K. Yamaguchi and K. Kanazawa, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 23 (1981), 173.
- 18) Effect of Programed Mean Stress on Fatigue Strength of Welded Joints for SM58 Steel, M. Nihei, E. Sasaki and M. Kamakura, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 23 (1981), 182.
- 19) 統計的疲労試験方法, 西島 敏(共著), 日本機械学会基準, JSME S002 (1981), 24.
- 20) 材料強度の統計的性質, 西島 敏, 城野政弘(大阪大学), 材料, 31 (1982), 409.
- 21)  $\Delta K$ 自己減少法による疲れき裂伝ばの下限界値の迅速測定, 松岡三郎, 西島 敏, 大坪昌一, 日本機械学会論文集, 48 (1982), 1505.
- 22) アルミニウム合金, チタン合金における疲れき裂伝ば特性と破壊機構との関連, 増田千利, 田中紘一, 西島 敏, 日本機械学会論文集, 48 (1982), 548.
- 23) 溶接継手の疲れ強さに及ぼす疲れ試験条件の影響について, 稲垣道夫, 二瓶正俊, 鎌倉将英, 佐々木悦男, 金尾正雄, 圧力技術, 20 (1982), 85.
- 24) Fatigue Threshold and Crack Propagation under Residual Tensile Stress in Butt Welded Joints, M. Inagaki, M. Kanao, E. Sasaki, A. Ohta, M. Nihei and M. Kosuge, Proc. of Int. Symp. on Stresses and Deformation of Welded Constructions (1982).
- 25) Fatigue Crack Propagation Rates and Threshold Stress Intensity Factors for Welded Joints of HT80 Steel at Several Stress Ratios, A. Ohta, E. Sasaki, M. Nihei, M. Kosuge, M. Kanao and M. Inagaki, Int. J. Fatigue Inst. Metals, 4 (1982), 233.
- 26) Effects of Specimen Size and Test Frequency on Fatigue Properties of SM50B Butt Welded Joints — Progress of NRIM Fatigue Data Sheet Work on Welded Joints, 1st Report, M. Nihei, M. Kamakura, M. Kanao and M. Inagaki, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 24 (1982), 44.
- 27) Effect of Notch Shapes on Crack Initiation Life, M. Nihei, T. Konno, and E. Sasaki, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 24 (1982), 81.
- 28) Effect of Specimen Size on Fatigue Properties of SM 50B Non-Load Carrying Fillet Welded Joints — Progress of NRIM Fatigue Data Sheet Work on Welded Joints, 2nd Report, M. Nihei, M. Kamakura, E. Sasaki, M. Kanao and M. Inagaki, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 24 (1982), 94.
- 29) Strength Reliability of Some Typical JIS Steels for Machine Structural Use, S. Nishijima, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 24 (1982), 134.
- 30) Quantitative Analysis of Fatigue Fractographs for Some Heat Treated Steels, C. Masuda and S. Nishijima, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 24 (1982), 146.
- 31) 細れ強さデータシートの作成——国産実用金属材料の疲れ特性, 金尾正雄, 吉田 進, 佐々木悦男, 西島 敏, 田中紘一, 金澤健二, 太田昭彦, 増田千利, 二瓶正俊, 鎌倉将英, 山口 弘二, 松岡三郎, 阿部孝行, 下平益夫, 佐藤守夫, 小林一夫, 竹内悦男, 小松章人, 篠田満成, 鈴木直之, 石井 明, 松山 敏秀, 神津文夫, 住吉英志, 小菅通雄, 今野武志, 久保田英範, 田中義久, 塩原正行, 前田芳夫, 池川和彦, 大坪昌一, 湯山道也, 永島義規, 井島 清, 津谷和男, 稲垣道夫, 依田 連平, 横井 信, 金材技研研究報告集, 3 (1982), 66.
- 32) 細れデータの統計的取扱い, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第84・85回西山記念技術講座, (1982), 65.
- 33) 高温疲れ, 金澤健二, 日本鉄鋼協会第84・85回西山記念技術講座, (1982), 215.
- 34) NRIM Creep and Fatigue Data Sheets on 2 1/4Cr-1 Mo Steel and Their Assesment, Y. Monma, K. Kanazawa and S. Yokoi, Japanese Papers for PNC/DOE Specialist Meeting on Structural Material Data, (1982), D-3.
- 35) An Improved Method for the Fatigue Crack Propagation Threshold Testing on an Electromagnetic Resonant Type Machine, S. Nishijima, S. Matsuoka and S. Ohtsubo, J. Testing and Evaluation, 11 (1983), 193.
- 36) 炭素鋼およびクロムモリブデン鋼の繰返し応力ひずみ挙動, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 材料, 32 (1983), 605.
- 37) 低合金鋼の高温回転曲げ疲れき裂伝ば挙動, 金澤健二, 山口 弘二, 鈴木直之, 佐藤守夫, 金尾正雄, 材料, 32 (1983), 640.
- 38) 淬炭鋼の疲れにおけるフィッシュアイ形成について, 増田千利, 西島 敏, 下平益夫, 日本機械学会論文集, 49A (1983), 413.
- 39) 各種構造用鋼板の疲れき裂伝ば特性と  $\Delta K_{th}$ , 金尾正雄, 佐々木悦男, 太田昭彦, 小菅通雄, 鉄と鋼, 69 (1983), 868.
- 40) 316Lステンレス鋼のクリープ疲れ破壊機構, 増田千利, 圧力技術, 21 (1983), 297.
- 41) Fractographic Study on Fatigue Fracture on Some Heat-Treated Steels for Lower da/dN Values, C. Masuda and S. Nishijima, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 25 (1983), 79.
- 42) Fatigue Fractographs for Butt-Welded Joints of A5083-

- 0 Aluminium Alloy, C. Masuda, S. Nishijima and M. Shimodaira, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 25 (1983), 132.
- 43) Influence of Thermal Aging on High Temperature, Low-Cycle Fatigue Life of SUS321 Stainless Steel, K. Yamaguchi and K. Kanazawa, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 25 (1983), 143.
- 44) Temperature and Strain Rate Dependence of Low-Cycle Fatigue Properties of Heat-Resisting Steel SUH60, K. Kanazawa, K. Yamaguchi and K. Kobayashi, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 25 (1983), 148.
- 45) JIS 調質炭素鋼, Cr-Mo 鋼の確率疲労特性—引張強さに対する比による整理, 西島 敏, 石井 明, 材料, 33 (1984), 2.
- 46) 疲労損傷パラメータを用いた寿命予測, 二瓶正俊, P. Heuler (IABG/Ottobrunn, FRG), Ch. Boller (Tech. University of Darmstadt, FRG) and T. Seeger (Tech. University of Darmstadt, FRG), 日本造船学会論文集, 156 (1984), 469.
- 47) ヒステリシスエネルギー論による曲げ疲労強度の予測, 二瓶 正俊, 今野武志, 日本造船学会論文集, 156 (1984), 458.
- 48) 溶接継手の疲労特性, 西島 敏, 太田昭彦, 二瓶正俊, 日本機械学会誌, 87 (1984), 1036.
- 49) JIS 機械構造用鋼の軸荷重疲労特性, 西島 敏, 松岡三郎, 竹内悦男, 木村 恵, 湯山道也, 日本機械学会論文集(A編), 50 (1984), 1011.
- 50) S B 49鋼の疲労破壊機構に及ぼす異方性組織の影響, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 下平益夫, 材料, 33 (1984), 371.
- 51) Significance of Residual Stress on Fatigue Properties of Welded Pipes, A. Ohta, Y. Maeda and M. Kanao, Int. J. Pressure Vessels and Piping, 15 (1984), 229.
- 52) Variable Effects of Stress Relief on Fatigue Strength of Butt Welded Joint with Different Plate Thickness, A. Ohta, Y. Maeda, M. Nihei and S. Nishijima, Int. J. Fracture, 24 (1984), R81.
- 53) Elevated-Temperature, Low-Cycle Fatigue Crack Formation Related to Annealing Twin Boundaries in Austenitic Stainless Steels, K. Kanazawa, K. Kobayashi and K. Yamaguchi, Japan-France Seminar on Fundamental Aspects of Mechanical Properties and Microstructure Evaluation of Stainless Steels at High Temperature, (1984), 157.
- 54) Significance of Compressive Residual Stress on Mode II Branch Crack Growth under Mode I Fatigue Loading, E. Sasaki and A. Ohta, Int. J. Fracture, 26 (1984), R25.
- 55) Dislocation Substructures of Austenitic Stainless Steels after Low-Cycle Fatigue at High Temperature, K. Yamaguchi and K. Kanazawa, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 26 (1984), 210.
- 56) Near-Threshold Fatigue Crack Growth Behaviors in Air at Room Temperature for Various Stainless Steels, S. Matsuoka, S. Nishijima, C. Masuda and S. Ohtsubo, The 6th International Conference on Fracture, 3 (1984), 1561.
- 57) Analysis of Tensile, Creep-Rupture, Creep Strain-Time, and Low-Cycle Fatigue Properties of Various 2 1/4Cr-1 Mo Steel Products, Y. Monma, K. Kanazawa, K. Yamaguchi and S. Yokoi, PNC Technical Papers of PNC/DEBENE/CEA-Exchange Meeting on In-Air and In-Sodium Tests on Structural Materials Including Irradiation Tests, (1984), J-8.1.
- 58) SCr 420 浸炭焼入鋼における疲労強度のチャージ間変動, 増田千利, 石井 明, 西島 敏, 住吉英志, 田中義久, 金澤健二, 日本機械学会論文集, 51 (1985), 1193.
- 59) 疲労ストライエーションの簡易自動評価法, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 日本機械学会論文集, 51 (1985), 136.
- 60) 室温におけるSUS304鋼の疲労特性, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 木村 恵, 日本機械学会論文集, 51 (1985), 967.
- 61) 浸炭焼入れ鋼の疲労破壊に及ぼす鋼中水素の影響, 増田千利, 西島 敏, 石井 明, 住吉英志, 下平益夫, 日本機械学会論文集, 51 (1985), 326.
- 62) 表面硬化処理鋼の低サイクル疲労特性, 松岡三郎, 木村 恵, 石井 明, 西島 敏, 热処理, 32 (1985), 151.
- 63) Significance of Residual Stresses in Fatigue Crack Propagation Behavior of Welded Joints, A. Ohta, late E. Sasaki, M. Kosuge and S. Nishijima, Structural Safety and Reliability, II (1985), 351.
- 64) Fatigue Crack Growth and Threshold Stress Intensity Factor for Welded Joint, A. Ohta, late E. Sasaki, M. Kosuge and S. Nishijima, Material Research Series, 1 (1985), 157, Japan Soc. Mat. Research.
- 65) Near-Threshold Fatigue Crack Propagation of Welded Joint under Varying Loading, A. Ohta, T. Konno and S. Nishijima, Engng. Fracture Mechanics, 21 (1985), 521.
- 66) 長時間クリープ疲労寿命の予測と評価, 山口弘二, 鈴木直之, 井島 清, 西島 敏, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 26 (1985), 223.
- 67) クリープ破断延性値を用いたクリープ疲れ寿命予測法, 山口 弘二, 鈴木直之, 井島 清, 金澤健二, 鉄と鋼, 71 (1985), 1526.
- 68) S-N 試験データの折れ線近似によるパラメータ表示および解析, 西島 敏, 石井 明, 材料, 34 (1985), 378.
- 69) SCr 420 浸炭焼入鋼のフィッシュアイ起点に見られるモード IIき裂について, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 田中義久, 石井 明, 材料, 34 (1985), 664.
- 70) Statistical Analysis of Small Sample Fatigue Data, S. Nishijima, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 27 (1985), 234.
- 71) Variation in Fatigue Strength of JIS Steels for Machine Structural Use, S. Nishijima, K. Kanazawa and C. Masuda, Proc. Japan-Canada Seminar on Secondary Steelmaking, (1985), J8.
- 72) Fatigue Crack Propagation Properties and  $\Delta K_{th}$  for Several Structural Steel Plates, M. Kanao, E. Sasaki, A. Ohta and M. Kosuge, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 27 (1985), 97.
- 73) Cyclic Stress-Strain Behaviors of Carbon Steel and Cr-Mo Steel, K. Kanazawa, K. Yamaguchi and K. Kobayashi, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 27 (1985), 157.
- 74) 低合金鋼, ステンレス鋼, ニッケル合金, アルミニウム合金の疲労き裂伝ばの下限界特性とき裂閉口挙動, 松岡三郎, 大坪昌一, 西島 敏, 日本機械学会論文集(A), 52-473 (1986), 99.
- 75) 高強度鋼の低サイクル疲労特性, 松岡三郎, 湯山道也, 西島 敏, 日本機械学会論文集, 印刷中.
- 76) 中高温大気中における SB42 鋼と SUS304 鋼の下限界領域き裂伝ば特性, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会

- 論文集(A), 印刷中.
- 77) 淬炭焼入鋼の疲労における応力比効果の破壊力学的検討, 増  
田千利, 西島 敏, 竹内悦男, 田中義久, 石井 明, 日本機  
械学会論文集(A), 52 (1986), 841.
- 78) 高強度鋼の疲労強度と硬さとの関係, 増田千利, 西島 敏,  
田中義久, 日本機械学会論文集(A), 52 (1986), 847.

# 大型超高压力発生システムの開発と利用に関する 総合研究(II)

科学技術振興調整費研究

極低温機器材料グループ

川村春樹\*, 伊藤喜久男, 太刀川恭治<sup>2</sup>

昭和57年度～昭和59年度

## 要 約

超高压下の超電導の研究のため超高压・極低温用の装置開発と、微小試料の超電導特性の測定法の開発を行った。

液体ヘリウム温度中で40GPaまでの連続加圧が可能になり、また、その圧力をルビースケールで *in situ* に決定できた。

黒リンの圧力誘起超電導の測定を行い、そのP-T相図上のことなる経路で  $T_c$  に大きな違いを生じ、特に常圧からの低温加圧で10Kをこえる  $T_c$  を得た。これは常圧の半導体相の寄与によるものと考えられる。

bcc二元合金の  $T_c$  の圧力依存性の測定から、Nb-Zr系で異常に大きな  $T_c$  の圧力効果が観測され、16.5Kと合金では最高の  $T_c$  が得られた。

## 1 緒 言

高圧下の超電導の研究は、主に超電導機構の微視的理解や非超電導体の圧力誘起超電導遷移の興味などから研究が進められてきた。

一方、近年大きな流れとなりつつある新物質開発に伴なって、non-phonon 機構の超電導の探索や High- $T_c$  の発現に高圧を利用しようとする動きも少なくない。中でも有機導体系  $(TMTSF)_2PF_6$  のパイエルス転移を圧力で抑え超電導を出現させた実験はその後の常圧有機超電導体を引き出すきっかけとなった。また、CuCl<sub>2</sub>やCdSの電気抵抗や帶磁率異常に超高压が関与しており、低温超高压実験は超電導材料研究の有力な手段となっている。

高圧下の超電導の測定は通常圧力をクランプしたセルを低温中に持ち込むという方法で行われている。しかし、この方法では一回の低温実験で一つの圧力についてしか測定が行えず、また室温でクランプした圧力が低温で変化する可能性がある。従って、低温中で圧力の連続可変が可能であり、かつ、その圧力を *in situ*

に決定できる装置の開発が必要となる。

本課題において、そのような装置及び高圧下の微小試料の超電導遷移温度 ( $T_c$ ) の測定技術の開発と圧力誘起超電導の研究を行った。

## 2 装置及び測定技術の開発

### 2. 1. 1 低温連続加圧装置の開発

現在、静水圧的に最も高い圧力の発生可能な装置はダイヤモンドアンビルセルである。この装置は試料空間が非常に小さい ( $\sim 10^{-3} \text{ mm}^3$ ) ため、高々 1 トン程度の荷重で 100GPa 近い高圧を発生させることができる。また、試料部に挿入したルビースケールの蛍光スペクトルの測定から圧力を決定することができる。このセルを用い以下の三点を満たす装置の開発を行った。

- i) クライオスタッフ中で圧力を連続的に変えることができる。
- ii) その圧力を刻々、ルビースケールで決定できる。
- iii) 加圧時の試料部の様子がその場観察できる。

図 1 に装置全体の構成を示す。高圧発生部は図 2-(a) のようなダイヤモンドセルと増圧器とから成っており、クライオスタッフ中に固定されている。装置の概要を図 2-(b) に示す。

現在の所属 \* 姫路工業大学 <sup>2</sup> 筑波支所長

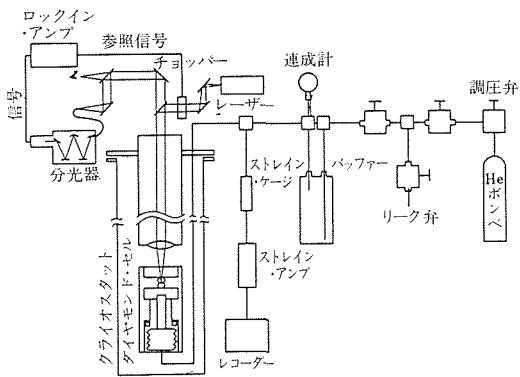


図1 低温加圧および圧力測定システムの模式図

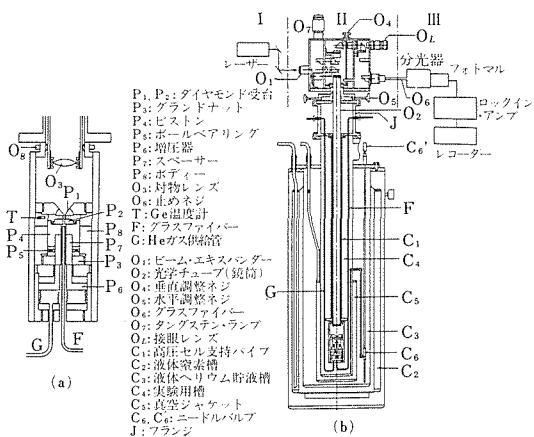


図2 光学系および高圧発生部

a) 高圧発生部の拡大図  
b) 光学系およびクライオスタッフ

増圧器 $P_6$ は共軸のダブルベローでできており、ここにヘリウムガスを外部から細管Gを通して送り込む。ヘリウムガスはベローを膨らませ、ピストンを押し上げ、二つのダイヤモンドアンビル間に圧力を発生させる。供給するヘリウムガスの圧力はストレインゲージにより測定され圧力をモニターする。ベローの耐圧は100気圧、有効面積は約 $12\text{cm}^2$ であるから、最大1.2トンの力をアンビル間に加えることができる。通常、先端 $0.4\sim0.6\text{mm}^3$ のダイヤモンドをアンビルとして用いているので、平均面圧として $100\sim40\text{GPa}$ 程度の圧力発生が期待できる。高圧セルはベッセル $C_4$ 内に吊り下げら

れている。このベッセルはヘリウム貯液槽 $C_3$ の中につかっており、独立に真空引きのできるジャケット $C_5$ により熱的に $C_3$ から遮断されているが、 $C_4$ 内に液体ヘリウムを移送するためにニードルバルブ $C_6$ をもった細管で結ばれている。

ルビーの $R_1$ ケイ光線は圧力の増加と共に、ほぼ直線的に長波長側にシフトすることが知られている。この事実から、 $R_1$ ケイ光線が圧力の二次標準として用いられている。図2-(b)は、このケイ光線のスペクトル分析から圧力測定を行うシステムの概念図をも示している。

全体は光源部(I)、光路部(II)、分光部(III)の三つの部分に分割されている。光源部はアルゴンレーザー(15mW)と二枚の鏡から成っており、一つの台上に乗っている。分光部は分光器、光増倍管と分光器へ光を導くグラスファイバー $O_6$ で構成され、他の光学系はすべてフランジJの上下に固定され、一体化されて光路部となっている。

レーザー光は二枚のミラーにより反射され、ビームエキスパンダー $O_1$ でビーム径が拡大された平行光となり、チョッパーを通して、レーザーミラーにより反射され、光学チューブ $O_2$ を経て、対物レンズ $O_3$ により集光され、 $50\mu\text{m}$ のスポットとなり試料室中のルビー片に照射される。鏡筒は上下端がそれぞれフラットガラスと対物レンズでシールされており、内部が真空に保たれ、低温でのレンズの曇りがふせがれている。鏡筒はクライオスタッフの外部からねじ $O_4$ 、 $O_5$ により垂直、水平方向に動かすことができる。しかし、一回、室温で調整すれば、ヘリウム温度下でも焦点位置は変らず、低温中での再調整は不要である。

ルビー片からの蛍光は対物レンズ $O_3$ で集められ、平行光となって鏡筒をさかのぼり、グラスファイバー $O_6$ の先端位置に集光し、 $O_6$ を経て分光器へ導れ、蛍光スペクトルが測定され、圧力が決定できる。

クライオスタッフ中での試料部の直接観察のため、透過照明と落射照明が装備されている。特に、透過照明は試料部の直接観察を容易にし、加圧時のガスケットの形の変化や色の変化を伴うような相変態の観察にも非常に有用である。倍率は40倍である。

図3に低温連続加圧による圧力発生の様子を室温中のそれと共に示す。アンビルの先端フラット部の直径は、 $0.4\text{mm}^3$ である。ガスケットは $0.2\text{mm}$ 厚のUdmet-700に $0.1\text{mm}^3$ の孔をあけたものである。その中にルビー片とメタノール：エタノール=4:1の混合液を圧媒体として入れる。

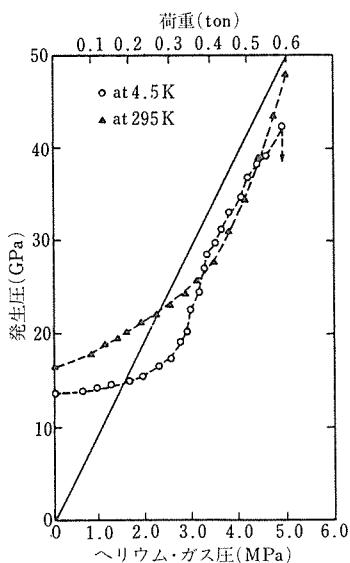


図3 低温および室温での圧力発生曲線  
実線はダイヤモンド先端フラット部の平均面圧を示す

低温連続加圧実験は、あらかじめ室温で少し加圧(6.9GPa)した高圧セルを増圧器に取り付け、低温中でヘリウムガスによる連続加圧を行った。図中実線はダイヤモンド先端フラット部の平均面圧を示す。低温中の発生圧はR<sub>1</sub>ピークの波長シフトが室温中の圧力依存と常圧中の温度依存の和になると仮定して決定した。

低温中の加圧でも室温のそれとほぼ同様に圧力が発生していることがわかる。しかし、その曲線はやや波打っており、室温中ほど滑らかではない。これはガスケット材(Udmet-700)のセレーションのためと考えられる。低温で比較的セレーション効果の小さいSUS310をガスケットとして用いても、やはりこの圧力発生曲線の波打ち現象があらわれた。

R<sub>1</sub>ピーク位置の測定波長精度は35GPa以下では±0.1mm(±0.3GPa)、それ以上の圧力では±0.2nm(0.6GPa)であり、1~2%以内の高い精度で、低温下でも圧力の決定が行えた。

### 2.1.2 問題点

ガスケットのセレーションの問題は低温下で広い圧力範囲にわたっての圧力発生に若干の困難をきたす。セレーションがおこると急激な圧力変動が生じ、ガスケット中の孔の形を歪ませ、本来、アンビルのセンタ

ーにあるべき孔が偏り、やがてこの孔がアンビル先端部から流れ去り、高圧発生が不能となる。図3中の下向き矢印はそのような結果のため、高圧発生が不能となったものである。従って、現状では50GPaを越える超高压を低温中で発生させるには、あらかじめ30GPa程度の加圧を室温中で行った後、セルを低温に導入する必要がある。今後、低温用のガスケット材の開発が望まれる。

### 2.2 高圧下の微小試料のT<sub>c</sub>測定技術の開発

T<sub>c</sub>の測定は電気抵抗の変化から求める方法(抵抗法)と帶磁率の変化から求める方法(誘導法)の二種類がある。ここでは主に誘導法の開発を行った。

誘導法はすでに色々の方式で行われているが、ダイヤモンドセル内のような微小試料での測定は旧来の方法では感度的に充分ではなく困難であった。そこで以下の様な方法で測定感度の改良を図った。

測定回路は誘導法の一種であるLindsay bridgeを用いた。この回路は試料のまわりに置いた測定用コイルとそれと同じインダクタンスを持つバランスコイルから成るインピーダンスブリッジをバランスさせ、試料が常伝導→超電導遷移をした時の透磁率変化から測定用コイルの自己インダクタンスが変化しブリッジのバランスが崩れ、それが電位差として取り出せるものである。しかし、ダイヤモンドセルでは静水圧性を確保するため金属のガスケットを使用し、その中に試料が入っているため、測定用コイルを充分試料に近づけることができない。そこで図4の様なシールド板(現在はNbの板を用いている)をガスケットに重ねることにより、磁束を試料部に集中させ感度を増大させることに成功した。

シールド板のT<sub>c</sub>以下の温度ではコイルにより作られた磁束はシールド板から押し出され、中心部及び切り込みの狭い領域に集中し、試料を貫く磁束線の数が大巾に増加する。従って、試料の透磁率変化に起因するコイルの自己インダクタンス変化が大きくなり、大きなシグナルを与える。等価的には測定コイルをガスケット内部まで持ち込んだ事と同等となるため、S/N比も向上する。この際、試料部を貫く磁束密度は高々数エルステッドなので、試料のH<sub>c</sub>より充分小さく、T<sub>c</sub>の低下は無視できる。

しかし、この方法はNbの超電導現象を磁束の集束に利用しているため、9K以上のT<sub>c</sub>測定は行えない。このため、抵抗法との併用によりT<sub>c</sub>の圧力効果の研究を行っている。

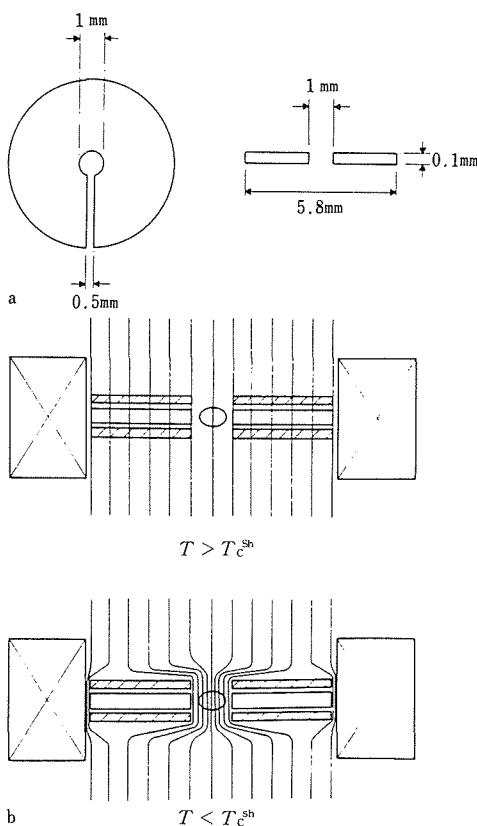


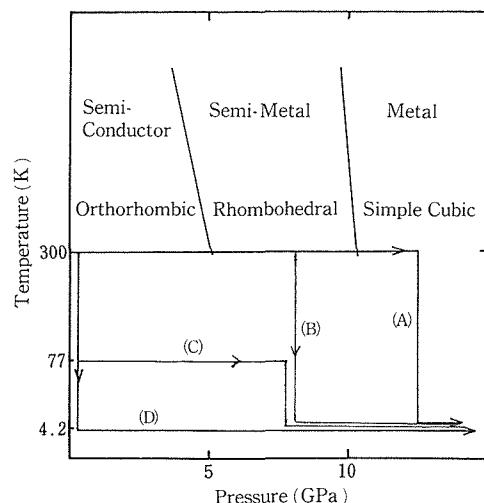
図4 シールド板の形状(a)と磁束の集束の様子(b)

### 3 圧力誘起超電導の研究

#### 3. 1 黒リンの超電導

図5に黒リンのP-T相図の模式図を示す。このP-T相図上の異なる経路での加圧で $T_c$ の大きな違いを見い出した。この違いは黒リンの相変態と密接に係わっていると考えられるので、黒リンの相変態の様子から述べる。

常温常圧下で斜方晶構造の黒リンは、加圧と共に構造変態を伴いながら、半導体から半金属（菱面体晶構造）を経て金属（単純立方晶構造）へとその電気的性質を変える。この斜方晶から菱面体晶相への転移は非常に緩慢であり、広い圧力範囲に亘って二相が共存する。この二相共存域は圧力の性質にもかなり敏感であり、静水圧性の高い液圧状態では、4~6 GPaであるが、固体圧状態では4~8 GPaまで共存域が伸びる。他方、菱面体晶から単純立方晶相への転移は比較的シャープであり、かつ圧媒体によらず、ほぼ10 GPaで起る。

図5 黒リンの相図の模式図と $T_c$ 測定を行った4つの経路

斜方晶→菱面体晶の相境界線が負の勾配を持っており、この転移がまた遅いため、低温では二相共存域の上限が高い圧力にシフトするものと予想される。

図6は77K中で加圧した場合の相変態の様子である。図中、O, R, Cはそれぞれ、斜方晶、菱面体晶、単純立方晶の回折ピークを示している。菱面体晶の回折ピークは4.9GPa附近から現われ、一方、斜方晶のそれは、少なくとも11GPaまで残っている。そして10GPaあたりから単純立方晶があらわれる。従って、4.9~10 GPaでは二相共存、10~11GPaでは三相が共存する形となっている。4.2K中でもこの転移のシーケンスが保存されるとすると、更に高い圧力まで、この共存域が上昇するものと予想される。

$T_c$ の圧力依存性を図5に示した以下の四つの経路について測定した。

経路(A)： 室温で16GPaまで加圧し、黒リンを金属相の単純立方晶構造に転移させた後、圧を一定に保ち、セルを冷却し、低温中で更に加圧し、 $T_c$ の測定を行う。

経路(B)： 室温で8.7GPaまで加圧し、菱面体晶相に転移させた後、冷却し、上記と同様の手順で $T_c$ 測定を行う。

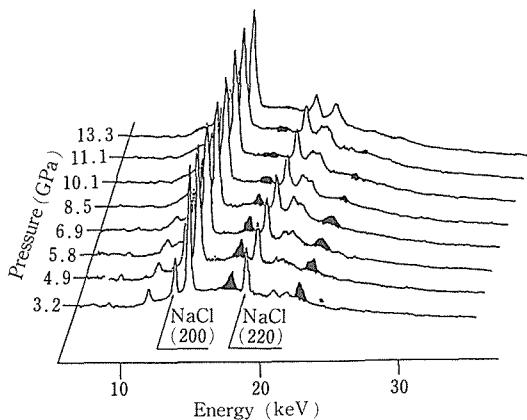


図6 77 K中での黒リンの圧力誘起相変態の様子

経路(C)： 77 K中で 8 GPaまで加圧し, 斜方晶と菱面体晶の混合状態にした後, 4.2 Kに冷却し, 更に加圧と  $T_c$  測定を行う。

経路(D)： 試料をセットした高圧セルをほぼ一気圧のままいきなり低温に冷やし, 4.2 K中で抵抗測定を行う。

図7は経路(A)に沿っての電気抵抗の圧力変化を示す。黒丸は室温の値であり, 三角印は  $T_c$  直上の温度での抵抗値である。 $\sim 16$  GPaで電気抵抗は温度の降下と共に減少し, 通常の金属的な振舞いを示す。室温抵抗と残留抵抗の比は約2.5と比較的小さい。この圧力で黒リンは約6 Kの  $T_c$  を示す超電導体となり, その後の低温中の加圧で  $T_c$  は僅かに上昇する。

図8は経路(D)での抵抗の圧力変化を示す。三角印は前と同様,  $T_c$  直上の残留抵抗である。抵抗は単調に減少し, 10 GPaをこえる圧力から急激に減少し, 超電導状態へ転移する。経路(D)の残留抵抗値は圧力の増加につれて著しい減少を示す。一方, 経路(A)のそれは圧力に依らずほぼ一定である。

図9に四つの経路で測定した  $T_c$  の圧力依存性を示す。図から明らかなように  $T_c$  の圧力変化は二つのグループに分けられる。すなわち, 4.2 Kに冷却する時点で斜方晶相を含む試料では  $T_c$  が圧力と共に急激に上昇するが, 菱面体晶や単純立方晶相のみを含む試料では,  $T_c$  は低温中の加圧でほとんど変化しない。

圧力 $\sim 29$  GPaでの二つの経路(A), (D)での臨界電流( $I_c$ )の測定結果によれば, 4.2 K中での  $I_c$  値は大きな差はないが  $dI_c/dT$  は約1桁異なっている。又, すでに示

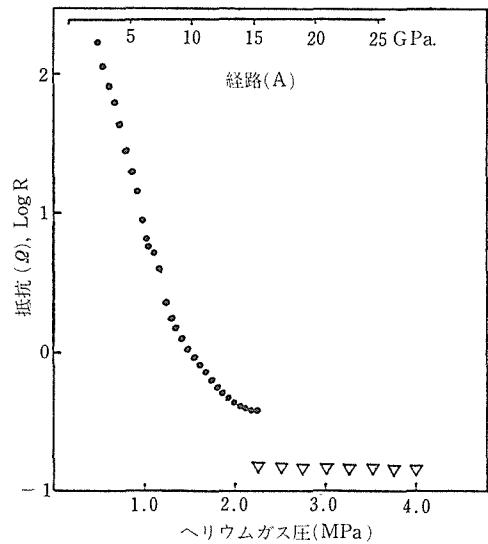


図7 経路(A)での電気抵抗の圧力依存性。  
黒丸は室温での値, 三角印は  $T_c$  直上の温度での残留抵抗

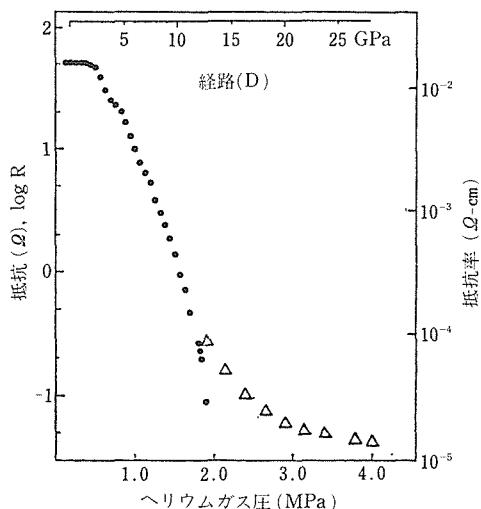
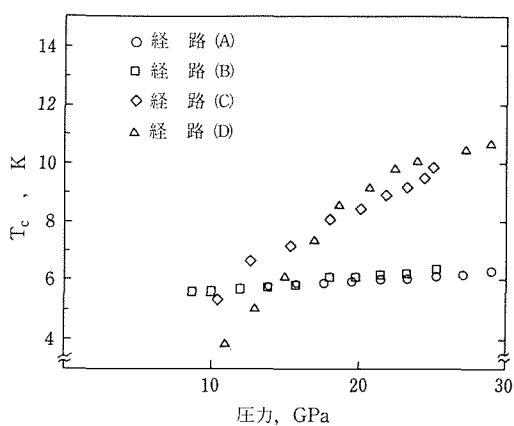


図8 経路(D)での電気抵抗の圧力依存性。  
黒丸は4.5 Kでの値, 三角印は  $T_c$  直上の温度での残留抵抗

したように, 残留抵抗の圧力依存性もこの二つの経路で全く異なる挙動を示す。これらの結果は, 経路(A), (D)に

図9 経路(A), (B), (C), (D)での $T_c$ の圧力変化

沿う二つの系がたとえ同じ圧力下でも異なる状態にあることを示唆している。

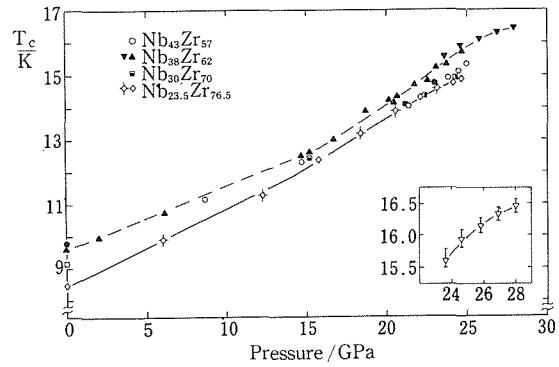
経路(C)または(D)における $T_c$ 上昇の起因は未だ明らかではない。しかし、もし全系が低温下の加圧で単純立方晶へ転移しているのであれば、経路(A)のように、 $T_c$ は圧力の上昇にもかかわらず、ほぼ一定の値になるはずである。従って、この $T_c$ 上昇に半導体の斜方晶構造が何らかの寄与をしているものと考えられる。現在、4.2K中の加圧による、構造相変態の研究を計画中である。

### 3. 2 bcc合金の超電導

Nb-Tiなどbcc合金は、その加工性及び超電導特性の良さのゆえ、実用材料として重要である。しかし、その基礎的物性に関するデータも少なく、従って、特性改善の研究も冶金的手法のみに限られている。本研究では、Nb-Zr, Nb-Ti, V-Tiの三種のbcc合金系の $T_c$ の圧力依存性の研究を行った。

組成は各合金系共、IVa族元素の固溶限である25%近辺から60%前後までの範囲で実験を行った。いずれの組成、系においても $T_c$ は圧力と共に上昇したが、特にNb-Zr系のNbを40%近く含む合金で大きな $T_c$ 上昇を観測した。

図10にこのNb-Zr系の結果を示す。 $T_c$ は圧力と共に、ほぼ単調に上昇し、本実験の最高圧である28GPaでは16.5Kと合金系では最も高い、化合物クラスの $T_c$ を得た。図中黒塗りの印は減圧過程でのデータである。 $T_c$ は減圧時に可逆的に元の値に戻り、準安定なbcc相が加圧により変化していないことを示している。図から明らかのように、Nbの組成が23.5~43%の範囲では

図10 Nb-Zr合金系の $T_c$ の圧力依存性

$T_c$ の圧力効果にほとんど差異はない。しかし、図には示さなかつたが、Nbが50%をこえると、急速に圧力効果は小さくなる。

この $T_c$ の大きな圧力効果がどこまで続くかは興味がある。図中右隅に、Nbを43%含む合金での最高圧近辺での $T_c$ の遷移巾の圧力効果を示した。遷移巾は圧力上昇につれて、単調に減少している。この遷移巾は試料室内の圧力分布に依るものであるから、 $\Delta T_c = dT_c/dP$ ・ $dP$ と表わせる。 $dP$ はほぼ一定と考えられるので、 $\Delta T_c$ の減少は $dT_c/dP$ の減少を意味する。従って、この大きな $T_c$ 上昇も飽和に近づいており、30GPaをこえる圧力で $T_c$ の最大値を与えるものと予想される。

この加圧による $T_c$ 上昇はV-Ti, Nb-Tiにおいても同様に見られるが、その圧力係数はNb-Zr > V-Ti > Nb-Tiの順に小さくなっていく。特にdiagonal合金であるNb-Tiが他の二つにくらべて小さな圧力係数を与えるのが特徴的である。

このような圧力による $T_c$ の上昇は外カク電子数が5未満のd-遷移金属の一般的な振舞であり、バンド構造との相関は小さいようであるが、詳細は今後の問題として残されている。

bcc合金、特にNb-Zr系で得られた圧力による $T_c$ 増大は、材料開発に一つの指針を与える。まだ実験は行っていないが、Ta-Hf系も大きな $T_c$ 増大が期待される。又、これらの $T_c$ 増大が相変態を伴なわずに生じているため、格子定数の小さなbcc合金を作製すれば、常圧で $T_c$ の高い材料が得られるはずである。大きな内部圧のかかる微粒子化(~50Å)などは興味ある研究対象である。

## 研究発表

(口頭)

- 1) Measurement of Superconductivity under High Pressure, Kawamura, H. and Tachikawa, K., ICEC 9 - ICMC, 1982, 5, Kobe.
- 2) Ba の高压下の超伝導, 川村春樹, 太刀川恭治, 高圧討論会, 24, 11.
- 3) ダイヤモンドアンビルによる低温中連続加圧とその in situ 圧力測定, 下村 理, 川村春樹, 高圧討論会, 24, 11.
- 4) 高圧合成による Nb-Si 化合物の超伝導特性, 低温工学協会, 28, 12.
- 5) 黒リンの圧力誘起超伝導-励起子超伝導の可能性, 川村春樹, 城谷一民, 太刀川恭治, 日本化学会, 49, 4.
- 6) Anomalous Superconductivity in Black Phosphorus under High Pressure, Kawamura, H., Shirotan, I. and Tachikawa, K., Int. Symposium on Solid State Physics under Pressure : Recent Advance with Anvil Devices, 1984, 1. Izu-Nagaoka.
- 7) Extraordinary High Tc's in Nb-Zr Alloys at High Pressure, Kawamura, H., Wittig, J., Bireckoven, B. and Buckel, W., LT-17, 1984, 8, Kerlshuhe.
- 8) 新しいタイプの超伝導-黒リン, 川村春樹, 城谷一民, 太刀川恭治, 日本物理学会, 37, 10.
- 9) (V<sub>a</sub>-V<sub>a</sub>) 二元bcc合金におけるTcの圧力効果, 川村春樹, Wittig, J. 太刀川恭治, 低温工学協会, 33, 5.
- 2) Extraordinary High Tc's in Nb-Zr Alloys at High Pressure, Kawamura, H., Wittig, J., Bireckoven, B. and Buckel, W., Phisica 126B+C No. 3 (1984), 485.
- 3) Physical Properties of Some Chalcogenides under Pressure, Onodera, A., Ohtani, A., Seike, T., Motobayashi, M., Shimomura, O. and Kawamura, H. Solid State Physics under Pressure, ed by S. Minomura (KTK Scientific Publisher, Tokyo, 1985) p 141.
- 4) Pressure Induced Phase Transitions in Black Phosphorus, Shirotan, I., Fukizawa, A., Kawamura, H., Yagi, T. and Akimoto, S., Solid State Physics under Pressure, ed by S. Minomura (KTK Scientific Publisher, Tokyo, 1985), 207.
- 5) Anomalous Superconductivity and Pressure Induced Phase Transition in Black Phosphorus, Kawamura, H., Shirotan, I. and Tachikawa, K., Solid State Commun., 54(1985), 775.
- 6) Diamond Anvil Cell for Cryogenic Temperature with Optical Measurement System, Kawamura, H., Shimomura, O. and Tachikawa, K., Rev. Sci. Instrum., 56(1985), 1903.
- 7) 極低温下での圧力可変超高压装置, 川村春樹, 下村 理, 城谷一民, 太刀川恭治, 固体物理, 19(1984), 693.
- 8) 高圧下の黒リンの超伝導, 川村春樹, 城谷一民, 太刀川恭治, 月刊フィジクス, 7(1985), 409.
- 9) 高圧下の黒リンの超伝導, 川村春樹, 城谷一民, 太刀川恭治, 固体物理, 20(1985), 735.

(誌上)

- 1) Anomalous Superconductivity in Black Phosphorus under High Pressure, Kawamura, H., Shirotan, I. and Tachikawa, K., Solid State Commun., 49(1984), 879.

# 海洋開発用強力鋼の開発に関する研究

指定研究

強力材料研究部

(故)内山 郁, 角田方衛, 浜野隆一, 斎藤鉄哉\*

堀部 進, 丸山典夫, 古林英一\*<sup>2</sup>

疲れ試験部

金尾正雄\*<sup>3</sup>

腐食防食研究部

藤井哲雄

昭和57年度～昭和59年度

## 要 約

強力鋼を用いて、比較的基礎的観点から海水中自然腐食あるいは陰極防食環境下および飛沫帶のような実海域をシミュレートした環境下における疲れ特性を把握する研究を行った。主な結果は次の通りである。

- (1) 海水中陰極防食下の疲れき裂伝播速度が水素の拡散により律速される応力拡大係数領域が存在する。
- (2) 海水中自然腐食下の疲れき裂下限値は強度水準が $120\text{kgf/mm}^2$ 以上になると水素のために急激に低下する。
- (3) 海水中陰極防食下の疲れき裂伝播速度への過大荷重の影響は力学的因子のみでは説明できず、自然腐食あるいは大気中に比べて水素の影響が顕著である。
- (4) 海水と大気が繰り返し係わるような環境では海水中に比べて疲れき裂発生寿命はかなり短くなるが、安定な不動態被膜を形成する化学組成を選択することにより延命効果があると考えられる。
- (5) 海水中陰極防食下の疲れき裂伝播速度は鋼中析出物の形態あるいは前オーステナイト粒大きさを制御することにより遅らせることができる。

## 1 緒 言

海洋開発は原子力開発、宇宙開発などと並んでナショナルプロジェクトとして位置づけられている。それは、海洋には鉱物、エネルギー、食料など未開発資源が多量に存在すると同時に、住居、空港、レジャー施設など一部では過密状態にある都市機能を分担するだけの能力があると期待されているからである。

海洋構造物には波浪、潮流の変化、台風などによる繰返し荷重が加わるので、通常の構造材料に要求される力学特性以外に海洋環境下の疲れ特性を把握し、そ

の強度向上を計ることは重要である。

昭和54年度から3年間「海洋開発用耐海水性強力鋼の開発に関する研究」というテーマで特別研究を行い、強力鋼においては合金元素の種類や量を変えても海水環境下での疲れ強度特性の大幅の改善はあまり期待できず、耐海水性強力鋼の開発は極めて困難であること、そして防食技術面からのアプローチが重要であることを明らかにした<sup>1)</sup>。さらに、強力鋼は沖合係留設備、海底資源採集装置などの構造材料として期待されているが、海洋環境下での疲れ特性に関する基礎データの積重ねが不十分のために信頼性に乏しいことが明らかになった<sup>1)</sup>。

以上のような背景から「海洋開発用強力鋼の開発に関する研究」というテーマで比較的基礎的観点から材

現在の所属：  
\* 材料強さ研究部  
\* 2 金属加工研究部  
\* 3 科学研究官

料設計、選択、構造物設計、事故原因解析などに寄与できる強力鋼の海水中疲れ強度特性を把握する研究を、昭和57年4月から3年間指定研究として行った。なお、昭和57年4月から5年間の予定で科学技術庁振興調整費研究「海洋構造物による海洋空間等の有効利用に関する研究」にも参画し、「腐食疲労、磨耗を考慮した耐用材料及び防食技術」に関する研究を分担すると同時に、日本鉄鋼協会・鉄鋼の基礎共同研究会・鉄鋼の環境強度部会における海水中・腐食疲れに関するランドロビンテストにも参加している。

## 2 強力鋼の海水中疲れ破壊機構解析

### 2.1 3.5%水溶液中における高強度低合金鋼の腐食疲れき裂成長の速度論

#### 2.1.1 はじめに

本研究は強力鋼を用いて3.5% NaCl水溶液中での疲れき裂伝播速度( $da/dN$ )を繰り返し応力拡大係数範囲( $\Delta K$ )および温度の関数として計測し、 $da/dN$ を律する過程を考察することを目的とする。

#### 2.1.2 実験方法

##### (1) 供試材

化学組成を表1に示す。1223Kでオーステナイト化、水冷後、898Kで1h焼もどした。機械的性質を表2に示す。

##### (2) 実験方法

- (a) 試験片形状◆片側切欠付50mm幅、5mm厚板。
- (b) 応力比( $R$ )◆0.1、引張-引張。
- (c) 波形◆正弦波
- (d) 繰返し速度◆1Hz。
- (e) 環境◆大気および3.5% NaCl水。

NaCl水中で疲れ試験の際、ポテンシオスタットを用いて対銀-塩化銀参照電極-1050mVの一定電位を印加し、電位、電流は試験温度とともに常時監視した。

#### 2.1.3 結果および考察

ST 28鋼に関する結果を、一例として、図1に示す。一見して明らかのように、腐食疲れき裂成長を促進する環境の効果は水溶液温度の上昇につれて顕著になっている。また水溶液中の $da/dN$ の $\Delta K$ 依存性は、大気中の結果とは異なって、単純な関係とはならず、 $da/dN$ - $\Delta K$ 曲線は明確な三つの領域に分けることができる。

- (1) 領域I: 比較的 $\Delta K$ の小の領域で、 $da/dN$ は試験

表2 供試材の機械的性質

	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)
S T 22	1080.2	1134.1	15.6	69.0
S T 28	1072.8	1086.6	15.0	70.7

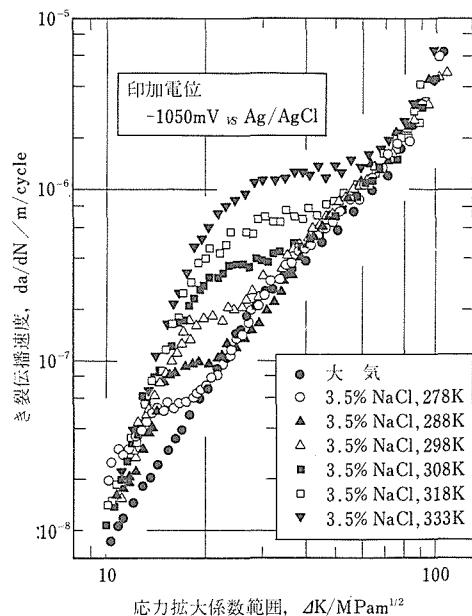


図1 各種の温度の3.5% NaCl水溶液中でのST28鋼の腐食疲れき裂伝播速度(対Ag/AgCl電極-1050mVの防食電位を印加)

温度に多少また $\Delta K$ に強く依存する。

- (2) 領域II: 中位の $\Delta K$ 域で、 $da/dN$ は $\Delta K$ に依存せず、試験温度の影響を強く受ける。
  - (3) 領域III: 比較的大の $\Delta K$ 域で、 $da/dN$ の温度依存性は認められず3.5% NaCl水溶液中で得られた結果は大気中のそれとほぼ一致する。
- 試験温度の上昇に伴って、プラトーを示す領域IIの範囲は広くなるが、領域IからIIへの遷移は次第に大きい繰り返し応力拡大係数幅で生じるようになることは注目すべきである。

表1 供試材の化学組成(重量%)

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Ti	Al	B	N
S T 22	0.20	0.54	0.80	0.004	<0.005	1.76	0.69	0.55	0.30	0.063	0.072	0.095	0.0016	0.0094
S T 28	0.18	0.52	0.95	<0.002	<0.005	1.52	0.25	0.60	0.30	0.062	0.10	0.048	—	0.0023

領域IIにおける $da/dN$ は温度変化によって大きな変化を生じる。室温近傍での1Kの変化は $da/dN$ に約10%の変化を引き起しており、領域IIを示すような腐食疲れき裂試験を行なう場合、溶液の温度を正確に制御する必要がある。以下に領域IIにおけるき裂伝播挙動について、試験温度との関連を検討する。

領域IIの存在は本実験では全ての試験温度において観察されている。このことはこの領域での $da/dN$ が何らかの律速過程により制御されていることを示唆している。<sup>1)</sup>図1の結果は領域IIに関して図2のように再プロットすることができ、次式が成立する。

$$(da/dN)_{\text{Range II}} \propto \exp(-E_a/RT)$$

但し、 $E_a$ ：見掛け上の活性化エネルギー

$R$ ：ガス定数

$T$ ：温度

$E_a$ は図2の直線の傾きとして与えられる。両鋼種共に $E_a$ は約40.0 kJ/moleである。

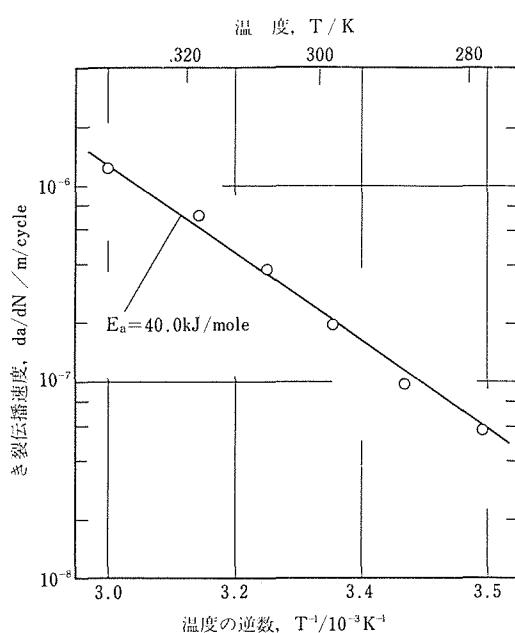


図2 ST 28鋼の領域IIにおけるき裂伝播速度と温度との関係

423~473K以下の温度での鋼中の水素拡散に対する見掛けの活性化エネルギーは25.0~40.0 kJ/mole程度であり、これより高温では4.0~10.5 kJ/moleになることが指摘されている。<sup>2)</sup>前者の活性化エネルギーはトラップされた水素の解放に関連しているものと考え

られている。これは本実験で得られた領域IIの $E_a$ と一致しており、領域IIでのき裂成長は見掛けの水素拡散によって律速されている。

上記の結果は水溶液環境中のいわゆるstage II応力腐食割れに関する報告と類似している<sup>1)</sup>。

領域Iで $da/dN$ が環境の影響を受けることは予想されるところである。この $da/dN$ が $\Delta K$ と共に温度にも依存するという事実は $da/dN$ への水素の影響の可能性を示唆している。しかし、図1からも予想されるように、領域Iでの活性化エネルギーは水素のそれとは等しくなくしかも $\Delta K$ に依存する。したがって領域Iの $da/dN$ が水素の拡散によって律速されているとは言い難い。

#### 2.1.4 小括

(1) 3.5% NaCl水溶液中の $da/dN$ 曲線は三つの領域に分割される。

(2) 領域Iは比較的低い $\Delta K$ 領域に対応し、 $da/dN$ は $\Delta K$ および温度に依存する。

(3) 領域IIは中位の $\Delta K$ に対応しており、 $da/dN$ は温度に強く依存し、 $\Delta K$ には無関係である。 $da/dN$ は水素の拡散により律速されている。

(4) 領域IIIは $\Delta K$ の比較的高い領域に対応し、 $da/dN - \Delta K$ 曲線は大気中でのそれと一致する。

#### 2.2 高強度鋼の海水環境各種条件下における疲れ強度

##### 2.2.1 はじめに

市販80kgf/mm<sup>2</sup>級強力鋼を用いて、一定流速下の海水中および1分周期で海水中と大気の繰返しの2種類の環境下で疲れ試験を行い、両環境間の疲れ寿命の差をフラクトグラフィ的に検討した。

##### 2.2.2 実験方法

###### (1) 供試材

化学組成と機械的性質を表3に示す。

###### (2) 試験方法

(a) 試験片◆砂時計型試験片を使用した。(b) 応力比◆0.1 (c) 波形◆正弦波 (d) 繰返し速度◆20 Hzおよび0.5Hz (e) 環境◆大気中、一定流速下の人工海水中(「一定流」)、人工海水と大気の1分周期の繰返し(「1分周期」)

##### 2.2.3 結果および考察

応力振幅と破断時間との関係を図3に示す。「一定流」と「1分周期」の間で疲れ寿命は異なる挙動を示す。20Hzの場合「一定流」と「1分周期」の間で寿命の差が2倍になるのは応力振幅が約14kgf/mm<sup>2</sup>のときであり、試験開始後30~60時間経過してからである。

表 3 化学組成 (Wt%) と機械的性質

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	P	S	$\sigma_y$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_b$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\delta$ (%)
HT 80	0.104	0.23	0.76	0.02	0.79	0.45	0.27	0.051	0.008	0.004	81.5	86.2	23.0

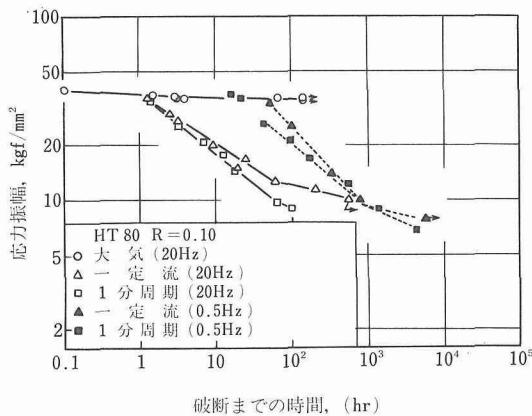


図 3 応力振幅と破断時間との関係

一方、0.5Hz の場合両環境間で同様の差がでるのは応力振幅が約35kgf/mm<sup>2</sup> のときであり、やはり試験開始後30~60時間経過してからである。この事実から「1分周期」環境による疲れ寿命低下は腐食時間依存性を有することが示唆される。

両環境間で破断寿命の差が大きい場合の破断個所近くの試験表面写真を写真1(a)および(b)に示す。「一定流」の場合表面は比較的均一な外層錆に被われていて内部への腐食は少なくほぼ全面腐食であるが、「1分周期」の場合局所的な内部腐食が激しくピットが見られ、ピット底にはき裂が観察される。

上記のような写真、破面観察、ピット数測定などから、0.5Hz の場合、高応力振幅域において「1分周期」の破断寿命が「一定流」の破断寿命の約半分になる理由は次のように考えられる。

前者において疲れき裂は局所的に存在する鋭くて深いスパイク状のピットから比較的早い時期に発生し、それらが合体しながら伝播して最終的破断に至るのに対し、後者においてはピットの密度は前者に比べて相対的に高いにもかかわらず、ピットの応力集中係数が小さいのでき裂発生源としての役割が小さく、したがって前者に比べてき裂発生時期が遅れ、さらにき裂発生個所も少ないためと考えられる。

「1分周期」の場合、局在するスパイク状のピットができる理由は次のように考えられる。試験片表面が

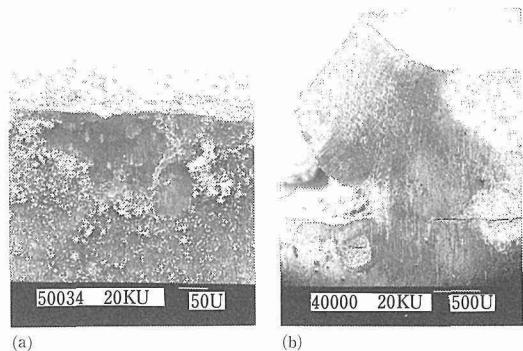


写真 1 破面近くの試験片表面写真。

0.5Hz

(a) 「一定流」 応力振幅 34.5kgf/mm<sup>2</sup>  
破断線返数  $9.4 \times 10^4$  回(b) 「1分周期」 応力振幅 29.5kgf/mm<sup>2</sup>  
破断線返数  $7.5 \times 10^4$  回

海水につかることにより、不動態皮膜が形成される。しかし、この皮膜は、本鋼Cr含有量が0.79%であること、海水が試験槽に1分周期で流出と流入を繰返すこと、空気吹付けによる水の層の不均一性、およびCl<sup>-</sup>の濃縮等が原因して容易に破壊される。その結果、局所的に通気差電池が形成され、深いピットができる。それに引き続きpassive-active cellを形成するとともに、高い繰返し応力が作用するため、より深い鋭いピットへと急速に成長して行く<sup>3)</sup>。これに対して「一定流」の場合、試験片は海水に浸漬された状態にあるので、酸化膜は最初から比較的均一で安定な全面腐食に近く、したがって局所的腐食は進行しにくい。

低応力振幅域においても「1分周期」の場合、高応力振幅域におけると同様に比較的早く鋭いピットが形成される。しかし応力振幅が低い分だけピットは多少浅くなっている、それらのピットはき裂発生源としては作用しにくい。この鋭いピットの先端で局所的に繰返し塑性変形が生じ、そこがアノードとなり、そして塑性変形してない所がカソードとなってガルバニ腐食電池を形成して腐食が進行し、ピット先端が鈍化すると考えられる<sup>4)</sup>。その結果、ピットの形状は写真2のようなカップ状となる。このようなピットは直接き裂発

生に寄与するとは考えられず、したがって両環境間の疲れ破断寿命の差がなくなったものと考えられる。

以上のような傾向は20Hzの場合にも見られる。

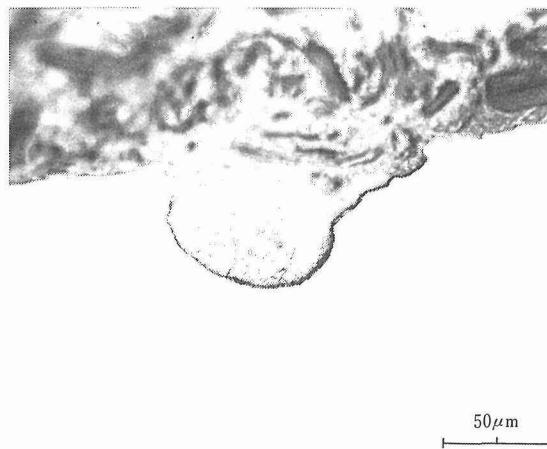


写真2 「1分周期」の破面近くに存在するピット。  
0.5Hz, 応力振幅  $12.3\text{kgf/mm}^2$   
破断繰返し数  $1.0 \times 10^6$

## 2.2.4 小括

飛沫帶をシミュレートした「1分周期」の疲れ破断寿命は海水中をシミュレートした「一定流」の破断寿命より全般に短かく、最大約2分の1になる応力振幅域がある。「1分周期」の場合、き裂は多数の深さ数十μmのスパイク状のピット底から発生し、各き裂は合体しながら破断に至る。この現象は化学組成に依存し、安定な不働態皮膜を形成する組成にすれば阻止できると考えられる。「一定流」の場合、深さ10μm以下のカップ状のピットが多数存在するが、き裂発生には寄与しない。

## 2.3 強力鋼の海水中疲れき裂伝播速度に及ぼす過大荷重の影響

### 2.3.1 はじめに

繰返し荷重下でき裂が進展している場合、過大荷重を受けるとその後のき裂進展は遅延する傾向にあるが、この遅延現象はき裂先端に生じた残留応力に起因する有効応力拡大係数の低下<sup>5)</sup>あるいはき裂の開閉挙動<sup>6)</sup>

により説明されている。本研究では、強力鋼におけるこの遅延現象が海水環境中でどのように変化するかを明らかにすることを目的とした。

### 2.3.2 実験方法

#### (1) 供試材

化学組成と機械的性質を表4に示す。

#### (2) 試験方法

(a) 試験片形状◆片側切欠付40mm幅, 5mm厚板 (b) R◆0.1 (c) 波形◆正弦波 (d) f◆1Hz (e) 環境◆大気, 人工海水, Zn防食下人工海水 (f) 単一過大荷重作用 $\Delta K$ ◆11.7, 23.3, 34.7MPa·m<sup>1/2</sup> (g) 過大荷重の大きさ◆2P<sub>max</sub> (P<sub>max</sub>=9800N)

### 2.3.3 結果および考察

図4は各環境下において過大荷重を付与した際に生じたda/dNの変化を示す。従来報告されているように、いずれの環境下においても過大荷重負荷後にき裂進展の遅延が始まり、最大の遅延はき裂が若干進展した後に観察される。また図から明らかなように遅延現象として現われる過大荷重の影響（遅延が認められる領域の大きさ A. Z. S. もしくは遅延による繰返し数増分ΔN<sub>a</sub>により表わされる）は試験環境によってかなり異なる。すなわち、A. Z. S. は自然腐食海水環境の場

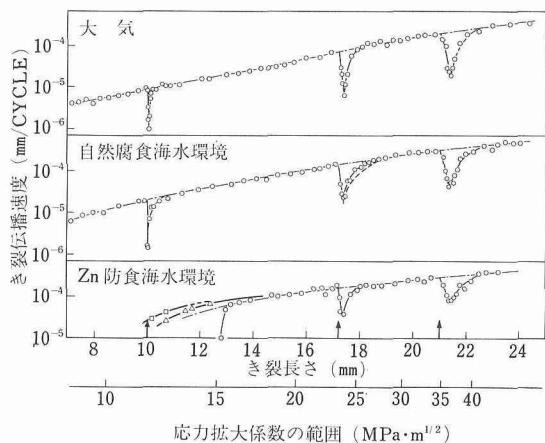


図4 過大荷重付与に伴うき裂伝播速度の変化 (Zn防食条件下ではCaスケール付着によるき裂伝播速度の低下が起るため、この影響を除去した条件でのデータ(△と□)も求めた)。

表4 化学組成 (Wt%) と機械的性質

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	引張強さ	耐力	伸び
0.116	0.24	0.85	0.010	0.004	0.29	0.02	0.81	0.45	857MPa	811MPa	22%

合に最も大きく、また $\Delta N_d$ は大気中の場合が最大でZn防食海水環境の場合が最も小さい。なお、過大荷重負荷後の塑性変形域の大きさやき裂前縁の形状が環境に依存して変わることも考えられたため、干渉顕微鏡による試験片側面の観察や破面観察を行ったが、それらに有意差は認められなかった。

環境によって異なる過大荷重効果の本質を探るため、遅延によりき裂進展が最も低下した速度  $(da/dN)_{min}$  に対応する見かけの $\Delta K$  ( $\Delta K'$ ) を用い整理することを試みた(図5参照)。図6はこの $\Delta K'$  と公称応力拡大係数範囲 ( $\Delta K_n$ ) の関係を示している。図4に示したように同一の $\Delta K_n$  値に対応する  $(da/dN)_{min}$  は環境によって異なるが、一条件を除いて  $\Delta K'$  の値はいずれも一点鎖線で示した直線上にほぼのることから一般に  $\Delta K' / \Delta K_n =$ 一定なる関係が存在するといえる。環境を異にする各プロットが同一直線上にある事実は、過大荷重効果が本質的には力学的要因のみに依存しており、環境には依存しないことを暗示するものである。したがって

自然腐食海水環境下における過大荷重効果は大気中のそれと同様にほぼ力学的要因だけで解釈できると考えられる。この直線から大きくはずれた唯一の試験条件はZn防食海水環境下でかつ水素による影響の最も大きい領域で試験片が過大荷重を受けた場合である。したがって、この条件下においては過大荷重効果を単に力学的要因だけで解釈することはできず、過大荷重と水素脆化の相互作用に起因するき裂進展遅延効果の低減が生じていることは明らかである。

### 2.3.4 小括

過大荷重によるき裂進展の遅延現象の現われ方は見かけ上環境条件に依存するが、本質的には力学的要因のみに依存することが判明した。すなわち、自然腐食条件下での過大荷重影響域の大きさは他の環境の場合に比較して大きいが、 $(da/dN)_{min}$  を基に評価される過大荷重効果は大気中のそれに等しく力学的因子のみで説明できること、また一方、陰極防食条件下の場合、過大荷重によって材料の水素脆化が促進され、力学因子以外に環境因子が強く作用するため、大気や自然腐食条件下で認められるき裂進展の遅延と同程度の遅延は期待できないことが明らかになった。

## 3 強力鋼の海水中疲れ強度への冶金学的因子の影響

### 3.1 強力鋼の海水中疲れき裂伝播特性の改善

#### 3.1.1 はじめに

海洋構造物用鋼として強力鋼を用いる場合 $da/dN$  の水素による加速は由々しい問題である。そこで第2相粒子の分散状態を制御した鋼を用いて、粒子の分散状態と疲れき裂伝播特性との関係を調べ、水素の役割を検討することにより、腐食疲れ特性の優れた鋼の開発に資することを目的とする。

#### 3.1.2 実験方法

##### (1) 供試材

化学組成を表5に示す。1200°Cで熱間鍛造、1100°Cで溶体化後表6の熱処理を施した。強度水準一定のもとに整合粒子を含む試料と非整合粒子を含む試料間の $da/dN$  の違いを調べたかったが、非整合粒子単独では高い強度が得られなかつたので、二段処理により両粒子を含む試料を準備した。

表5 化学組成 (Wt %)

	Ni	Al	Cr	Mo	Mn	C	P	S
No 1	5.20	0.65	1.63	1.58	0.19	0.14	0.017	0.005
No 3	5.07	1.94	1.73	1.55	0.19	0.14	0.018	0.005

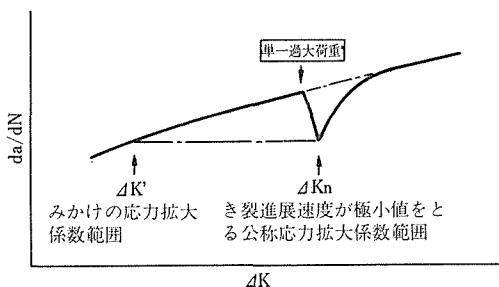


図5 き裂伝播速度の極小値をとる公称応力拡大係数範囲 $\Delta K_n$  とそれに対応するみかけの見かけの応力拡大係数範囲 $\Delta K'$

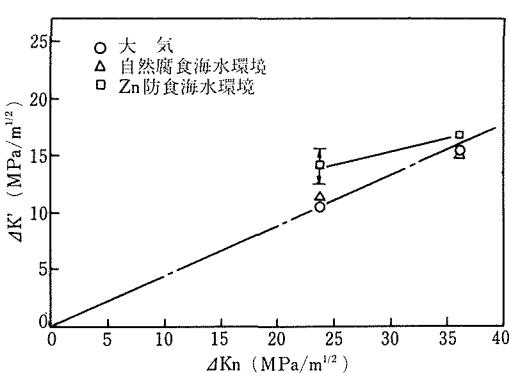


図6  $\Delta K'$  と $\Delta K_n$  の関係

表 6 热處理法、組織と機械的性質

鋼種	熱処理	主析出物	前γ大きさ ( $\mu$ m)	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	絞り (Pct)
1 A	不完全時効 1 h $\times$ 510°C	整合: $M_2C$		1053	1271	72.4
3 A	不完全時効 1 h $\times$ 510°C	整合: $M_2C$ , Ni Al	23.0	1330	1585	51.3
3 C	a. 過時効 48 h $\times$ 680°C	非整合: $M_2C$ , $M_{23}C_6$ Ni Al	25.9	890	1076	
	b. 不完全時効 1 h $\times$ 510°C	整合: Ni Al				
3 D	a. 過時効 20 min $\times$ 750°C	非整合: $M_2C$	27.1	1064	1298	71.6
	b. 不完全時効 1 h $\times$ 510°C	整合: Ni Al				
3 E	過時効 48 h $\times$ 650°C	非整合: $M_2C$ , Ni Al		872	1047	70.8

\* 1と3は表5の鋼種に対応する

\*\* 処理a後処理bを行う

## (2) 試験方法

- (a) 試験片形状◆ 5 mm厚WOL型試験片 (b) R ◆ 0.1
- (c) 波形◆正弦波 (d) f ◆ 5 Hz (e) 環境◆大気および1 Vのカソード電位(対銀-塩化銀参照電極)を付与した3.5% NaCl (f)き裂開閉の検出法◆背面歪みゲージ法 (g)析出相の同定◆抽出残査のX線回析

### 3. 1. 3 結果および考察

大気中におけるda/dNと有効応力拡大係数( $\Delta K_{eff}$ )との関係を図7に示す。不完全時効材のda/dNは低 $\Delta K_{eff}$ 域で過時効材のda/dNより遅い。

塩水中陰極防食下のda/dN- $\Delta K_{eff}$ 曲線を図8に示す。(a)は不完全時効材の例、そして(b)は二段処理材の例である。前者においては塩水中のda/dNは大気中のda/dNに比べて高いが、後者においては両者間でほとんど差がない。過時効処理を施した、非整合粒子だけを分散した試料3 Eにおいても図8(b)と同様の結果である。これらのこととは非整合粒子を有する試料は、整合粒子を有する試料よりも優れたき裂伝播特性を有することを意味する。したがって整合粒子により強度をあげたマトリックスに非整合粒子を分散させる熱処理を施すことにより塩水中陰極防食下の疲れき裂伝播特性は改善される。

大気中の破面は、低 $\Delta K$ 域では粗大な直線状のすべり様式を呈している。塩水中陰極防食下の破面は、不完全時効材においては旧オーステナイト粒界割れが主で

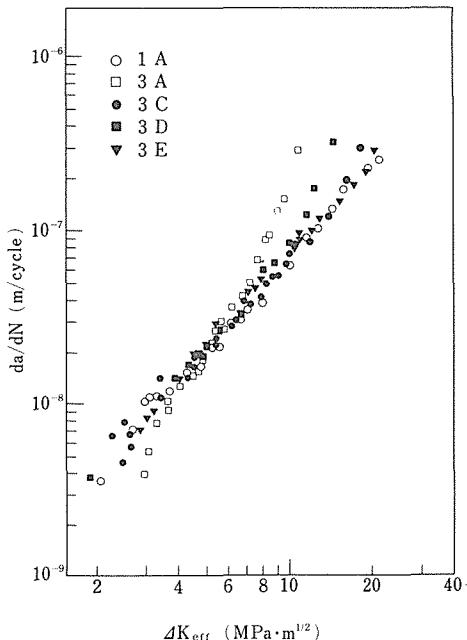
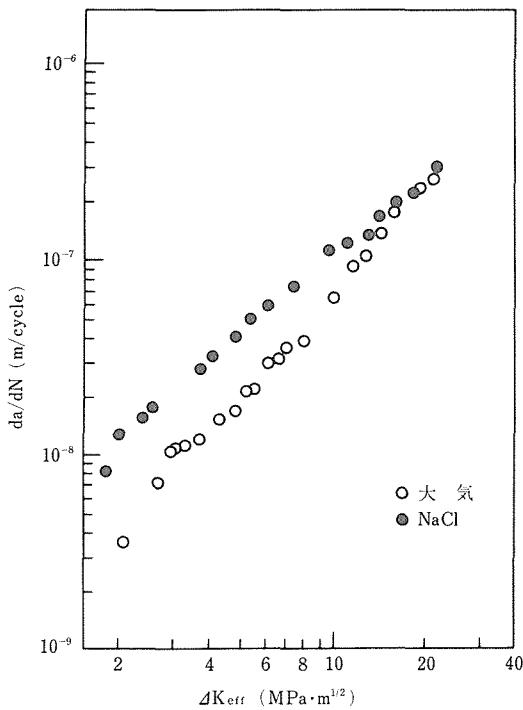


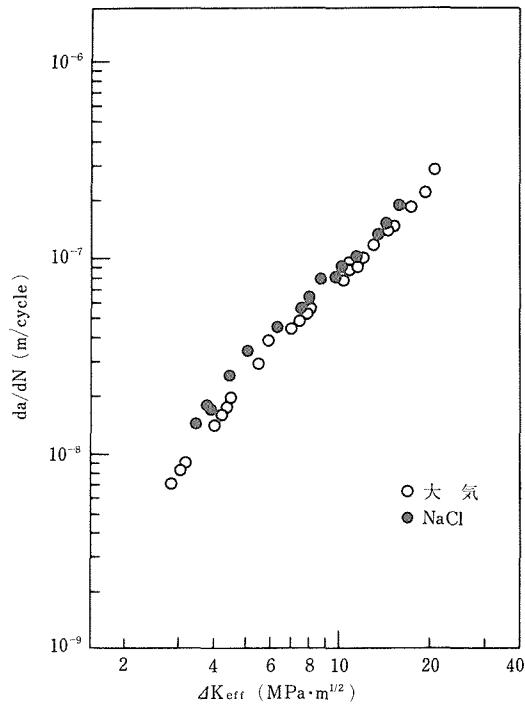
図7 大気中のda/dNと $\Delta K_{eff}$ との関係

あるのに対して、二段処理材の塩水中陰極防食下の破面は大気中の破面とほぼ同じであった。

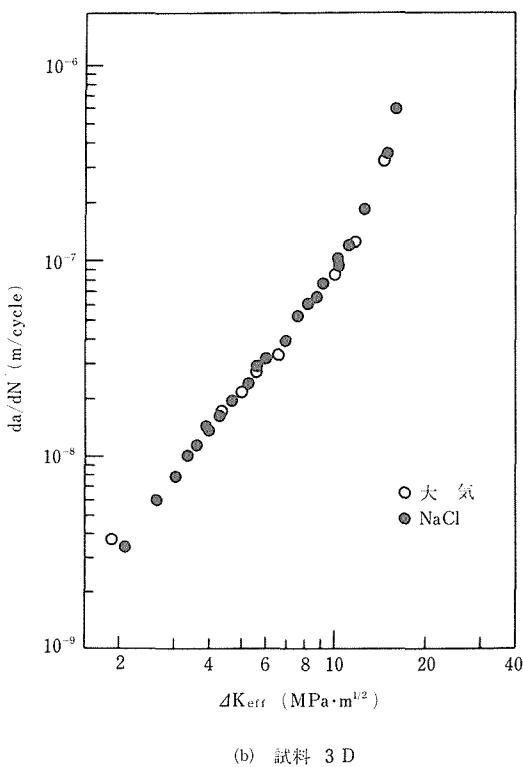
不完全時効材の環境感受性が高い理由として、(1)



(a) 試料 1A



(c) 試料 3E

図 8 塩水中陰極防食下のda/dN -  $\Delta K_{eff}$ との関係

(b) 試料 3D

整合粒子が転位によって容易に切断され、不均一な粗大すべりが進行しやすくなり、その結果、き裂先端の塑性域へ転位によって容易に水素が運ばれやすくなること、(2) その水素がき裂進展に必要な破壊応力なし歪みを減少させることによると考えられる。<sup>7,8)</sup> したがって、整合粒子の分散した試料に非整合粒子を分散させると環境感受性が低下するのは非整合粒子によりすべり変形がより均一になるためと考えられる。

### 3.1.4 小括

整合粒子を分散させて、強度水準をあげた鋼の塩水中疲れき裂伝播過程における高い水素脆性感受性は、非整合粒子を同時に分散させることにより改善される。

### 3.2 強力鋼の人工海水中 Zn 犠牲陽極下での疲れき裂伝播とその下限界値

#### 3.2.1 はじめに

大気中、海水中自然腐食下、および海水中 Zn 犠牲陽極下における疲れき裂伝播下限値  $\Delta K_{th}$  への強力鋼の強度水準の影響を応力比および繰返し速度をパラメータとして調べることを目的とする。

#### 3.2.2 実験方法

##### (1) 供試材

HP 9-4-20鋼、HY130鋼、HT80鋼、T1鋼など15

鋼種を用いた。この中には、比較材として比較的強度の低い鋼も含まれている。

## (2) 試験方法

- (a) 試験片形状◆片側切欠付 5 mm厚, 40mm幅板 (b) R ◆0.1および0.7 (c) 波形◆正弦波 (d) f ◆20Hz および0.167Hz (e) 環境◆大気, 空気飽和人工海水 (自然腐食: -687mV vs Ag/AgCl), および人工海水中陰極防食(Zn犠牲陽極: -1030mV vs Ag/AgCl)

海水中疲れ試験に際しては、き裂長さ測定に先立って海水中で予き裂そう入後約35h放置した。また、 $\Delta K_{th}$ 測定に先立って、100kgf/mm<sup>2</sup>級鋼を用いて大気中および海水中Zn犠牲陽極下の $\Delta K_{th}$ と $\Delta K_{th}$ を求めたときのき裂長さ $a_{th}$ との関係を調べた。それを図9に示す。海水中においては $0.6 > a_{th}/a_w > 0.4$ では $\Delta K_{th}$ は $a_{th}/a_w$ に依存しないことがわかる。ここで $a_w$ は試験片幅。そこで以下の $\Delta K_{th}$ は上記の $a_{th}/a_w$ 範囲で求めた。さらに2, 3の海水中疲れ試験の際、 $\Delta K$ 減少以外に $\Delta K$ 増加試験を行ったが、両者間の有意差はみられなかった。

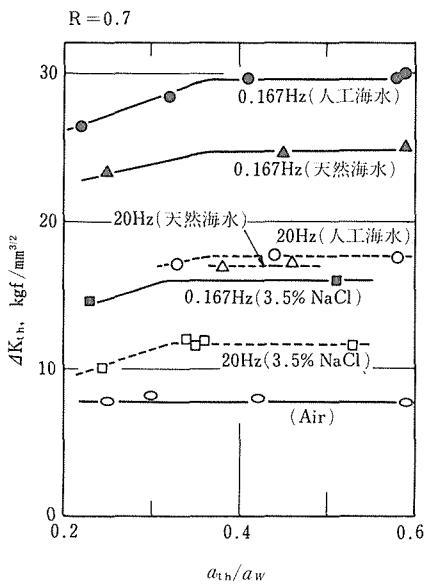


図9  $\Delta K_{th}$ と $a_{th}/a_w$ との関係

### 3.2.3 結果および考察

$da/dN - \Delta K$ 曲線の例を図10に示す。 $\Delta K_{th}$ と $\sigma_y$ との関係を図11に示す。同図より下記のことがわかる。

- (1)  $\Delta K_{th}$ は $\sigma_y$ とともに減少する。しかしその傾向は大気中および海水中自然腐食下と海水中Zn犠牲陽極下とでは著しく異なる。

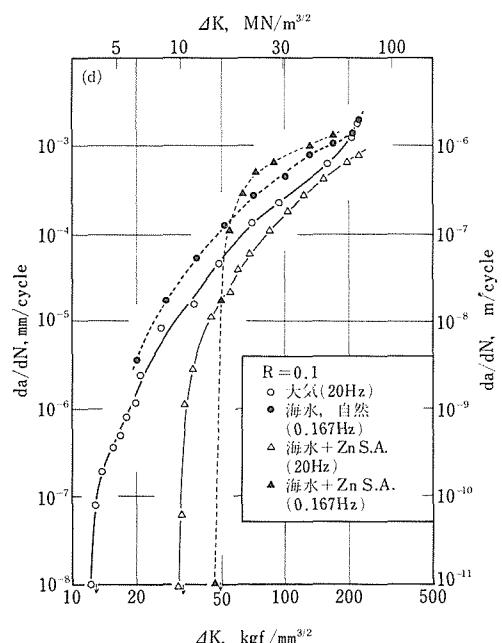


図10 HP 9-4-20鋼のda/dN -  $\Delta K$ の曲線  
 $\sigma_y = 135$ kgf/mm<sup>3/2</sup>

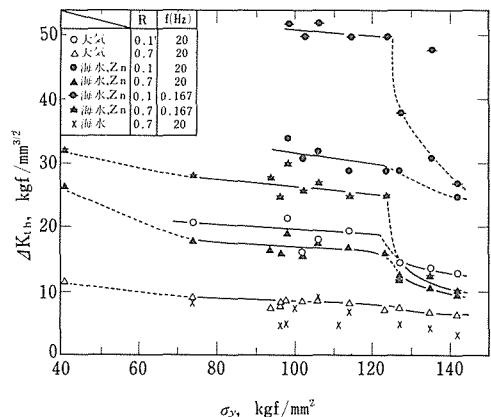


図11  $\Delta K_{th}$ と $\sigma_y$ との関係

大気中では $\Delta K_{th}$ は $\sigma_y$ の増加に伴って多少減少する。これは、 $\sigma_y$ の増加に伴ってき裂先端の塑性変形領域が少なくなること、あるいはR=0.1の場合にはfretting oxidationが少なくなるためにき裂閉口が減少する<sup>9)</sup>ことと関係があると考えられる。

海水中Zn犠牲陽極下では、 $\Delta K_{th}$ が $\sigma_y$ とともに減少

する傾向は  $\sigma_y = 120 \text{ kgf/mm}^2$  で不連続になる。特に 0.167Hz の場合 20Hz の場合に比べて急激に減少する。これは Zn 犠牲陽極下でき裂先端に発生する水素の  $\Delta K_{th}$  への影響が  $\sigma_y = 120 \text{ kgf/mm}^2$  を境にして顕著になるためと考えられ、各種高力ボルト鋼の遅れ破壊強度の  $\sigma_y$  依存性<sup>10</sup>と類似した傾向を示している。

(2) 大気中の  $R = 0.1$  と  $0.7$  の間の  $\Delta K_{th}$  の相違は  $6 \sim 13 \text{ kgf/mm}^{3/2}$  である。海水中 Zn 犠牲陽極下、20Hz の  $\Delta K_{th}$  の  $R = 0.1$  と  $0.7$  の相違は  $14 \sim 21 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ 、そして 0.167Hz でのその相違は  $17 \sim 36 \text{ kgf/mm}^{3/2}$  である。これらの  $\Delta K_{th}$  の  $R$  依存性は酸化物、および炭酸カルシウムなどの電解生成物のき裂閉口への影響として説明することができる。

(3) 同一  $\sigma_y$  値で  $\Delta K_{th}$  を比較した場合、

$$\Delta K_{th}(\text{Zn}, 0.167\text{Hz}) > \Delta K_{th}(\text{Zn}, 20\text{Hz}) > \Delta K_{th}(\text{大気}) > \Delta K_{th}(\text{free}, 20\text{Hz})$$

海水中自然腐食下の  $\Delta K_{th}$  は海水中 Zn 犠牲陽極下あるいは大気中の  $\Delta K_{th}$  より低い値を示す。これは、時間の経過とともにき裂先端における溶け出しが進むためで、 $R$  値を高くすれば、 $\Delta K_{th}$  は限りなくゼロに近づくと考えられる。

$R = 0.7$  の場合、 $\sigma_y < 120 \text{ kgf/mm}^2$  では  $\Delta K_{th}(\text{Zn}, 20\text{Hz})$  は  $\Delta K_{th}(\text{air}, 20\text{Hz})$  に比べて約  $10 \text{ kgf/mm}^{3/2}$  高い。これは、前述のように、Zn 犠牲陽極下では電解生成物のために  $\Delta K_{th}$  が見かけ上高められているためである。しかしながら、 $\sigma_y > 120 \text{ kgf/mm}^{3/2}$  になると、 $\Delta K_{th}(\text{Zn}, 20\text{Hz})$  は水素のために急激に減少する。

$R = 0.7$ 、 $\sigma_y < 120 \text{ kgf/mm}^2$  においては、 $\Delta K_{th}(\text{Zn}, 0.167\text{Hz})$  は  $\Delta K_{th}(\text{Zn}, 20\text{Hz})$  に比べて、さらに  $10 \text{ kgf/mm}^{3/2}$  高い。この  $\Delta K_{th}$  の増加分は、繰返し速度が遅くなつたために、き裂先端の生成物の付着量が増えたためである。

$\Delta K_{th}(\text{Zn}, 0.167\text{Hz})$  の場合も、 $\Delta K_{th}(\text{Zn}, 20\text{Hz})$  の場合と同様に  $\sigma_y > 120 \text{ kgf/mm}^2$  になると  $\Delta K_{th}$  は急激に減少し、両者の差はほとんどなくなる。これは  $\sigma_y < 120 \text{ kgf/mm}^2$  においては水素の  $\Delta K_{th}$  への影響はあまり大きくな

く、生成物による  $\Delta K_{th}$  の見かけ上の増大効果が著しかったが、一方、 $\sigma_y > 120 \text{ kgf/mm}^2$  になると水素の  $\Delta K_{th}$  への影響が顕著になり、それは時間に依存するので、20Hz に比べて 0.167Hz の場合により著しく、その結果、 $\Delta K_{th}$  への生成物の影響と水素の影響が相殺したためと考えられる。したがって、 $\sigma_y > 120 \text{ kgf/mm}^2$  で  $\Delta K_{th}(\text{Zn}, 0.167\text{Hz}) \approx \Delta K_{th}(\text{Zn}, 20\text{Hz})$  となるのは偶然の結果である。

最も  $\sigma_y$  の高い試料の場合、 $R = 0.1$  および  $0.7$  の場合とも、 $\Delta K_{th}(\text{Zn}, 20\text{Hz}) \approx \Delta K_{th}(\text{Zn}, 0.167\text{Hz})$  となる。 $K_{max}$  に換算すると前者は約  $30 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ 、そして後者は約  $33 \text{ kgf/mm}^{3/2}$  となり、ほぼ等しい。したがってこの場合、 $\Delta K_{th}$  は見かけ上  $K_{max}$  により律されている。

### 3.2.4 小括

- (1)  $\Delta K_{th}$  は大気中および海水中自然腐食下では  $\sigma_y$  の増大とともに連続的に多少減少するが、Zn 犠牲陽極下では  $\sigma_y > 120 \text{ kgf/mm}^2$  で不連続的に急減する。
- (2)  $\Delta K_{th}$  は  $R = 0.1$  におけるより  $R = 0.7$  において低い。
- (3) 同一  $\sigma_y$  値で  $\Delta K_{th}$  を比較すると、  
 $\Delta K_{th}(\text{Zn}, 0.167\text{Hz}) > \Delta K_{th}(\text{Zn}, 20\text{Hz}) > \Delta K_{th}(\text{大気}) > \Delta K_{th}(\text{free}, 20\text{Hz})$
- (4) 上記(1)、(2)および(3)は、大気中では酸化物によるき裂閉口、Zn 犠牲陽極下では炭酸カルシウムなどの電解生成物によるき裂閉口、およびカソード反応による水素あるいはき裂先端における腐食溶解によるき裂成長促進の結果として説明することができる。

### 3.3 3%NaCl 水中陰極防食下の強力鋼の疲れき裂伝播への前オーステナイト粒大きさの影響

#### 3.3.1 はじめに

引張強さ  $105 \sim 120 \text{ kgf/mm}^2$  の強力鋼 5 種類、それに比較材として市販の  $80 \text{ kgf/mm}^2$  級鋼(HT80)を用いて、3%NaCl 水中 Zn 犠牲陽極下の  $da/dN$  への前オーステナイト粒大きさの影響を調べることを目的とした。

#### 3.3.2 実験方法

##### (1) 供試材

化学組成と機械的性質を表 7 に示す。HT80以外の鋼

表 7 化学組成 (Wt%) と機械的性質

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	引張強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	耐力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	絞り (%)		
HT80	0.13	0.27	0.87	0.015	0.004	1.0	0.5	0.44	0.18	0.04	83	77	32			
104	0.13	0.45	4.91	0.006	0.005	2.59	0.59	0.76	0.99	0.09	111.1	105.1	16.5	66.5		
118	0.13	0.25	1.90	0.003	0.005	4.55	0.50	0.73	0.99	0.10	0.023	N 0.15A1	119.1	118.0	10.1	60.3
123	0.16	0.92	1.82	0.008	0.005	1.63	2.79	0.35	2.93	0.10	106.6	94.7	15.9	64.6		
139	0.17	0.31	0.82	0.002	0.005	1.57	2.11	0.48	0.15	0.10	104.5	95.2	15.2	73.7		
141	0.14	0.26	1.03	0.003	0.005	5.57	0.51	0.78	0.99	0.10	116.8	112.0	15.1	71.4		

表8 前 $\gamma$ 粒大きさ等

Steel	前 $\gamma$ 粒大きさ	$\Delta K_{Gc}^{*1}$ (kgf/mm <sup>3/2</sup> )	$r_{cp}^{*2}$ for $\Delta K_{Gc}$ ( $\mu$ )
HT 80	20~25	90	35
104	15~20	80	15
118	6~7	65	7~8
123	25~30	170	80
139	10~15	—	—
141	10~20	80	13

\*1  $\Delta K_{Gc}$  : 粒界破面が観察される上限の $\Delta K$   
\*2  $r_{cp}$  : き裂先端における繰返し塑性変形域大きさ

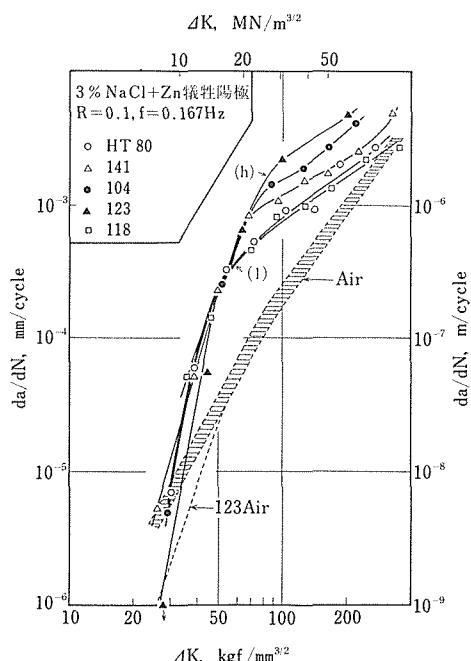
は850°Cから水焼入れ、615°Cで焼もどし処理を施した。  
前 $\gamma$ 粒大きさを表8に示す。

## (2) 疲れ試験

(a) 試験片形状◆片側切欠付5mm厚、40mm幅板 (b)  
R◆0.1 (c) 波形◆正弦波 (d)  $f$ ◆0.167Hz (塩水) および20Hz(大気) (e) 環境◆大気、空気飽和  
3%NaCl水中Zn犠牲陽極 (f) 破面観察◆走査型電子顕微鏡により観察した。

### 3.3.3 結果および考察

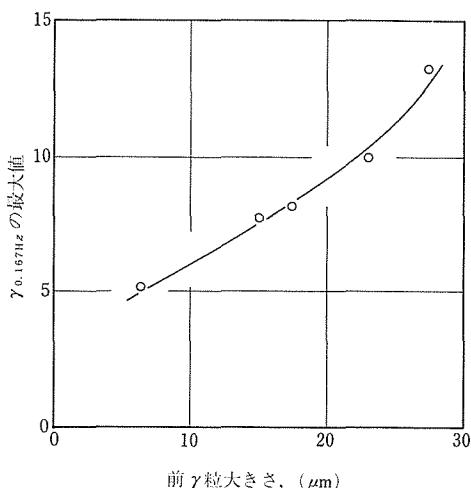
Zn犠牲陽極下でのda/dN- $\Delta K$ 曲線を図12に示す。  
 $\Delta K < 50\text{kgf/mm}^{3/2}$ では鋼種間の相違はあまりみられない。しかし、 $\Delta K > 50\text{kgf/mm}^{3/2}$ ではき裂伝播特性は鋼に依存する。

図12 3%NaCl水溶液中Zn犠牲陽極下のda/dN- $\Delta K$ 曲線

Zn犠牲陽極下でのda/dN- $\Delta K$ 曲線の勾配((da/dN)/ $\Delta K$ )<sub>Zn</sub>と大気中での同曲線の勾配((da/dN)/ $\Delta K$ )<sub>Air</sub>との比をLとする。

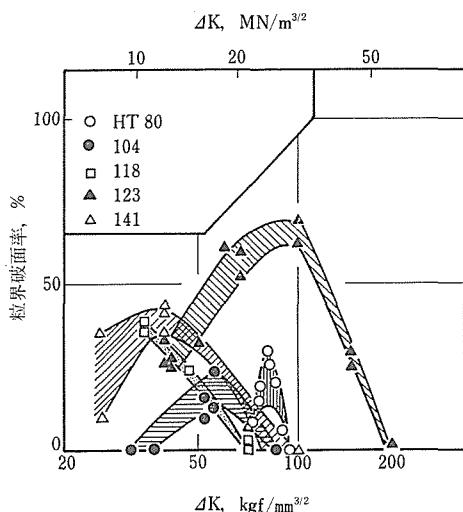
$$L = \frac{[(da/dN)/\Delta K]_{Zn}}{[(da/dN)/\Delta K]_{Air}}$$

図12より低 $\Delta K$ 側では $L > 1$ 、そして高 $\Delta K$ 側では $L < 1$ であるから、 $L = 1$ で  $(da/dN)_{Zn} / (da/dN)_{Air}$  ( $\equiv \gamma_{0.167\text{Hz}}$ ) は最大値となる。 $L = 1$ となる $\Delta K$ は粗粒鋼の場合、細粒鋼に比べて高くなる。例えば、使用した6種類の鋼中、最細粒である118鋼の場合、 $L = 1$ は $\Delta K \approx 55\text{kgf/mm}^{3/2}$  (図12中(l)で示す)で、最粗粒である123鋼の場合、 $L = 1$ は $\Delta K \approx 80\text{kgf/mm}^{3/2}$  (図12中(h)で示す)である。 $L = 1$ になる $\Delta K$ が高くなるほど、 $\gamma_{0.167\text{Hz}}$ の最大値は高くなる。したがって、この最大値と前 $\gamma$ 粒大きさとの間には図13のような関係が存在する。

図13  $\gamma_{0.167\text{Hz}}$ の最大値と前 $\gamma$ 粒大きさとの関係

Zn犠牲陽極下での粒界破面率と $\Delta K$ との関係を図14に示す。粒界破面率は低 $\Delta K$ 領域では低いが、 $\Delta K$ とともに増大し、ある $\Delta K$ で最大値を示し、その後は $\Delta K$ とともに減少する。そして $\gamma_{0.167\text{Hz}}$ の最大値に相当する $\Delta K$ を少しこえた $\Delta K$ で粒界割れは存在しなくなる。その $\Delta K$ ( $\Delta K_{Gc}$ )を表8に示す。前 $\gamma$ 粒大きさが小さいほど $\Delta K_{Gc}$ は低い。

$\Delta K_{Gc}$ に対応するき裂先端の繰返し塑性変形域大きさ $r_{cp}$ を表8に示す。なお、 $r_{cp}$ は次式より求めた。

図14 Zn犠牲陽極下の粒界破面率(%)と $\Delta K$ との関係

$$\gamma_{cp} = \frac{1}{4} \times \frac{1}{10} \left( \frac{\Delta K_{c,c}}{\sigma_y} \right)^2$$

この $\gamma_{cp}$ と前 $\gamma$ 粒大きさはだいたい同じ値を示している。すなわち、 $\gamma_{cp}$ が前 $\gamma$ 粒大きさよりも大きくなると、粒界割れを生じなくなる。ただし123鋼は例外で、 $\gamma_{cp}$ が前 $\gamma$ 粒大きさの3倍近くになるまで粒界割れを生じており、水素に敏感な材料の特徴と思われる。

以上の実験結果および考察より、水素が原因で粒界割れを起こし、そのために疲れき裂伝播速度が高くなる現象を抑えるためには、前 $\gamma$ 粒大きさを極力微細化すればよいと推定される。例えば、前 $\gamma$ 粒大きさが $3\mu$ になれば、 $\gamma_{0.167Hz}$ の最大値は $\Delta K = 35\text{kgf/mm}^{3/2}$ で現れ、その値は約3と推定される。

### 3. 3. 4 小括

1)  $\Delta K > 30 \sim 40\text{kgf/mm}^{3/2}$ では、カソード反応による水素のために $da/dN$ は大気中の $da/dN$ に比べて著しく大きくなる。

2) Zn犠牲陽極下では $(da/dN)_{Zn} / (da/dN)_{air}$ の最大値附近の破面は粒界割れである。その最大値は前 $\gamma$ 粒大きさが大きいほど高く、そして高 $\Delta K$ 側で現われる。この現象はき裂先端の繰返し塑性変形域大きさと前 $\gamma$ 粒大きさとの関係より説明することができる。

## 4 強力鋼の溶接性

### 4. 1 強力鋼の溶接熱影響部靭性の改善

#### 4. 1. 1 はじめに

900MPa以上の強度を有する強力鋼が海洋構造物部材として実際に使用されつつある現在、その溶接性の改善は常に大きな課題とされている。HY130系鋼種及びT1鋼種の溶接高温割れ挙動について既に検討を行い、TiやBを含む鋼種は高い割れ感受性を示すことを明らかにした。<sup>11)</sup>これらの鋼種について溶接熱影響部(HAZ)の靭性に及ぼす各種合金元素の影響を調べることとし、HY130系鋼についてはCr、Cu、Ti及びBの影響を、またT1系鋼についてはMnとCの影響を検討した。なお、とくに大入熱溶接の際の靭性劣化を改善する合金元素を見出すことに重点を置いた。

以下に合金元素添加の影響が顕著に現われた実験結果について記述する。

#### 4. 1. 2 実験方法

供試鋼の化学組成及びMs点、Ac<sub>1</sub>点、Ac<sub>3</sub>点を表9に示す。熱処理は900°C(30min)水冷→625°C(60min)水冷とした。その後試験片に2種類の熱サイクル(pattern 1と2)を高周波加熱装置を用いて付与した。pattern 1は1350°Cに3sec加熱保持後850°Cまで空冷し、その後の冷却速度(入熱量に対応)を種々変えたものである。この冷却速度は800°Cから500°Cに至るまでの冷却時間Tcで表示し、それを8~1000secの間で制御した。pattern 2は、冷却速度をほぼ一定(pattern 1で良好な靭性が得られるTc=70secを採用)とし、最高加熱温度を650~1350°Cの間で変えるものである。これらの熱サイクル付与試験片からハーフサイズシャルピー試験片を採取し、計装シャルピー試験を実施するとと

表9 化学組成(wt %)と変態点(°C)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Ti	B	Ms	Ac <sub>1</sub>	Ac <sub>3</sub>
S-1	0.14	0.30	0.81	5.04	0.49	0.54	0.11	—	—	—	350	705	805
S-2	0.14	0.30	0.84	5.04	0.50	0.53	0.11	0.15	—	—	345	695	760
S-3	0.13	0.31	0.83	5.15	0.50	0.51	0.11	1.01	—	—	345	705	775
S-4	0.14	0.30	0.83	5.05	0.50	0.51	0.10	0.16	0.02	—	360	685	765
S-5	0.17	0.30	0.83	1.51	0.49	0.49	0.11	0.16	—	—	430	720	850
S-6	0.16	0.30	1.34	1.48	0.51	0.49	0.11	0.15	—	—	380	715	830

もに破面観察等を行った。

#### 4. 1. 3 結果及び考察

図15は耐海水腐食性に好ましいCuを1%含有したHY130系鋼(S-3)と含有しない鋼(S-1)に対してpattern 1の熱サイクルを与えた際の-110°Cと-20°Cにおける衝撃値を示している。この図から、Cu添加により母材靭性は若干低下するものの溶接条件の広い範囲にわたってHAZ靭性は改善され、とくに大入熱溶接条件下( $T_c=300\text{sec}$ )での靭性向上が著しいことが判かる。これは半整合粒子の存在による効果と推定された。また併せて示した計装シャルピー試験結果によりCu添加の効果はき裂発生抵抗よりむしろき裂伝播抵抗の改善にあることが明らかであり、破面観察からもS-3はS-1に比べてshearlipが大きく形成されるとともにより延性的な破面を示す傾向が認められた。

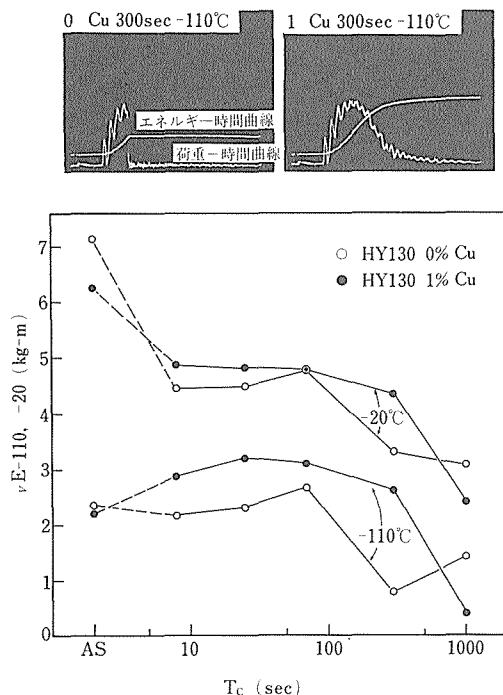


図15 HY130鋼の靭性に及ぼすCuの影響

結晶粒微細化効果とN固定作用のあるTi添加がHAZ靭性に及ぼす影響を図16に示した。母材靭性に関しては遷移温度が約30°C低下し改善されるが、HAZ部は溶接入熱(冷却条件)を選んででも靭性の改善は期待できない。なおHAZ部においてもTi添加鋼(S-4)の方が無添加鋼(S-2)より細粒化されていることか

ら、細粒化による靭性向上を打消す他の要因の存在(例えば、TiNの解離による固溶Tiの作用等<sup>12)</sup>)が明らかであり、Tiの添加は注意を要する。

Ti系鋼種については、図17に示すように廉価なMnの增量がHAZ靭性改善に極めて有効であり、大入熱溶接条件下では0.8% Mnを含む従来鋼に比べて遷移温度が約50°C低下する事実が認められた。750~900°Cの温

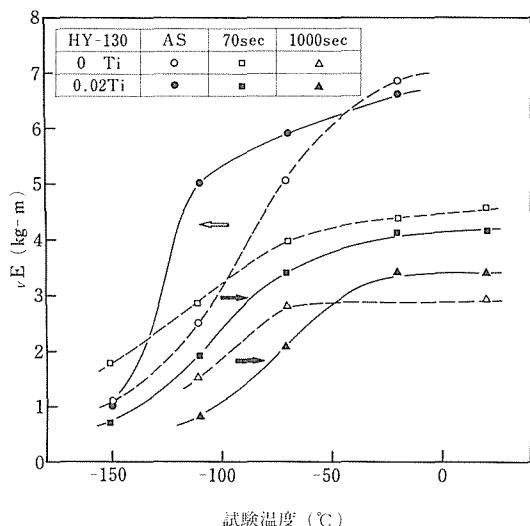


図16 HY130鋼の靭性に及ぼすTiの影響

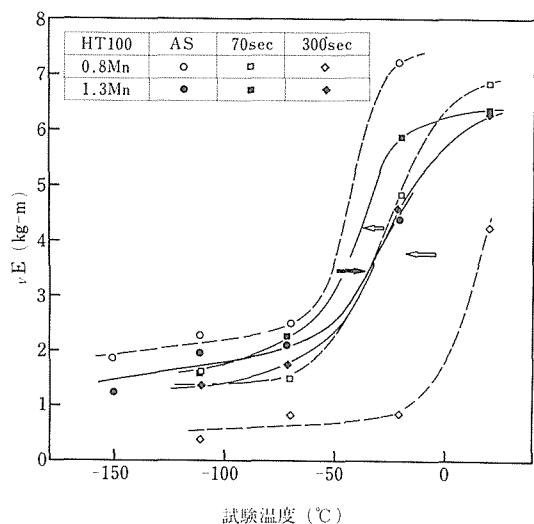


図17 Ti系鋼の靭性に及ぼすMn量の影響

度域に加熱された際に生ずる部分変態域はいずれの鋼種においても一般に低靭性になることが知られている。<sup>13)</sup> とくに従来鋼のS-5は表9からも明らかなように  $A_{C1}$  ~  $A_{C3}$  域がかなり広いため実際上問題となる可能性がある。しかしながら、Mnの增量はこの変態領域を狭くし、靭性劣化領域も極めて小さく抑えられることが判明した。

#### 4. 1. 4 小 括

HY130系鋼に関しては1%までのCuの添加はHAZ靭性を改善するが、Ti添加によるHAZ靭性向上は靭しく注意を要すること、またT1系鋼に関してはMnの增量が極めて有効であることが判明した。

### 5 結 言

比較的基礎的観点から海水環境下の疲れ特性を調べた結果、海水中陰極防食下の疲れき裂伝播特性は鋼中析出物形態や前オーステナイト粒径を制御することにより改良の余地があること、また海水中疲れき裂発生寿命は化学組成を制御することにより遅らせる可能性があることが明らかになった。また、飛沫帶のシミュレーション試験から飛沫帶の疲れ強度低下はき裂発生寿命が短くなることがその原因であることなどが分った。

これらの成果を踏えて、海水環境下の疲れき裂発生過程の律速因子を基礎的に追求し、さらにき裂発生を表面改質を通して制御することを検討すると同時に、極限の海洋環境下の疲れ特性の把握を主題とした「海洋構造物用強力材料の疲れ特性向上に関する研究」というテーマで指定研究として昭和60年度から引き継がれている。

### 参 考 文 献

- 1) J. D. Landes and R. P. Wei : Int'l J. Fracture, 9 (1973), 277.
- 2) K. Ono and L. A. Rosales : Trans, AIME, 242 (1968), 244.
- 3) H. H. ユーリック；腐食反応とその制御 (岡本剛監修), (1968), 69, および263 (産業図書)
- 4) 内藤浩光, 堀田涉, 岡田秀弥; 製鉄研究, 284 (1975), 11393.
- 5) 菊川 真, 城野政弘, 田中健一, 高谷 勝; 材料, 25 (1976), 899.
- 6) S. Matsuoka, and T. Tanaka ; Engng, Fract, Mech., 8 (1976), 507.
- 7) J. M. Barsom ; Int. J. of Fracture Mech., 7 (1971), 163.
- 8) R. Jacko and D. T. Duquette ; Met. Trans. A., 8 (1977), 1821.
- 9) S. Suresh, G.F. Zamiski, and R. O. Ritchie ; Metall. Trans., 12A (1981), 1435.
- 10) 日本鋼構造協会JSSC, 9 (1973), 40.
- 11) 内山郁ら; 金材技研研究報告集, 5 (1984), 1.
- 12) 渡辺 元, 鈴木元昭, 山崎善崇, 徳永高信: 溶接学会誌, 51 (1982), 118.
- 13) 堀部 進, 角田方衛, 内山 郁: 鉄と鋼, 67 (1981), 1006.

### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 強力鋼の海水中Zn犠牲陽極下での疲れき裂伝播速度とき裂伝播下限界値: 角田方衛, 丸山典夫, 内山 郁; 日本鉄鋼協会, 57. 9.
  - 2) 高強度鋼の腐食疲労き裂伝播におよぼす温度の影響: 斎藤鉄哉; 日本鉄鋼協会, 58. 10.
  - 3) 海水環境における高張力鋼の疲労特性: 角田方衛, 西島 敏; 日本鉄鋼協会・鉄鋼の環境強度部会・鉄鋼の海洋環境強度・第1回シンポジウム, 58. 11.
  - 4) 高張力鋼の各種水中犠牲陽極下での疲れき裂伝播速度および下限界値: 角田方衛, 丸山典夫, 古林英一, 日本鉄鋼協会, 59. 10.
  - 5) 高強度鋼の腐食疲労き裂伝播におよぼす周波数の影響: 斎藤鉄哉; 日本鉄鋼協会, 59. 4.
  - 6) 高強度鋼の海水環境各種条件下における疲労強度: 丸山典夫, 角田方衛, 堀部 進, 古林英一; 日本鉄鋼協会, 59. 4.
  - 7) 時効硬化鋼の腐食疲労き裂進展: 浜野隆一; 日本金属学会, 59. 10.
  - 8) 100kgf/mm<sup>2</sup>級高張力鋼の水中犠牲陽極下での疲れき裂伝播挙動: 角田方衛, 丸山典夫; 日本鉄鋼協会, 59. 10.
  - 9) 高強度鋼の海水中疲労き裂進展挙動に及ぼす過大荷重の影響: 堀部 進, 角田方衛; 日本金属学会, 60. 4.
  - 10) 時効硬化鋼の疲れき裂進展に及ぼす陰極電位付与効果: 浜野隆一; 日本金属学会, 60. 4.
  - 11) 80kgf/mm<sup>2</sup>級高張力鋼の各種海水環境下における疲れ挙動: 角田方衛, 丸山典夫, 堀部 進; (社)腐食防食協会, 60. 5.
- (論文)
- 1) 種々の水環境下における高張力鋼の疲れき裂伝播挙動: 角田方衛, 丸山典夫, 内山 郁; 鉄と鋼, 69(1983), 428.
  - 2) 100kgf/mm<sup>2</sup>級高張力鋼の海水中における疲れき裂伝播速度への応力比の影響: 角田方衛, 丸山典夫, 内山 郁; 鉄と鋼, 69(1983), 420.
  - 3) 高張力鋼の海水中Zn犠牲陽極下での疲れき裂伝播とその下限界値: 角田方衛, 丸山典夫, 内山 郁; 鉄と鋼, 69 (1983), 1479.
  - 4) Kinetics of Corrosion Fatigue Crack Growth of High Strength Low-alloyed Steels in 3.5% NaCl Aqueous Solution : Saito T. ; Trans. ISIJ, 24(1984), 1055.
  - 5) 1000~1200MPa級高張力鋼の化学成分と人工海水中疲れき裂伝播速度に関する重回帰分析: 丸山典夫, 角田方衛, 内山郁, 71(1985), 1040.
  - 6) A Fatigue Fracture Surface Analysis Map of the 18 Ni Maraging Steel : Sumita M., Maruyama N., and Uchiyama I. ; Trans. ISIJ, 25(1985), 1078.
  - 7) 高強度鋼の海水環境各種条件下における疲労強度: 丸山典夫, 角田方衛, 堀部 進; 鉄と鋼 73(1987), 2月号.
  - 8) Effect of Overload on Fatigue Crack Propagation of a High Strength Steel in Sea Water : Horibe S., Sumita M., Mater. Sci. Engng., To be published.

# 超強力合金の強靭性向上に関する研究

指定研究

強力材料研究部

河部義邦, 藤田充苗, 萩原益夫, 宗木政一,

高橋順次, 中沢興三, 貝沼紀夫

溶接研究部

入江宏定

金属物理研究部

深町正利\*

原子炉材料研究部

福富勝夫\*\*2

昭和57年度～昭和59年度

## 要 約

航空・宇宙, 原子力, 海洋開発など先端科学技術の分野では, 軽くて強く, しかも変形しにくい, すなわち比強度と比弾性率の高い材料が不可欠で, 優れた特性を有する合金の開発が強く要望されている。

超強力合金には, アルミニウム合金, チタン合金と超強力鋼の三種類の合金がある。比弾性率は三合金間ではほとんど差がなく, 比強度はアルミニウム合金が低く, チタン合金と超強力鋼とは競合関係にある。

当研究所は, 昭和45年から56年まで超強力鋼の高強度化の研究に取り組み, 新しい加工熱処理法を開発して13Ni-15Co-10Mo系マルエージ鋼の強靭性を大幅に改善し, さらに実用化に必要な各種特性についても系統的な研究を行って一応の成果が得られる段階に達した。

そこで, 本研究ではマルエージ鋼については溶接性と環境強度の最終評価を行ってその研究を終結させた後, チタン合金の研究に着手し, 1) 製造技術, 2) 合金設計指針, 3) 溶接性, について検討した。

研究の結果, マルエージ鋼の溶接性については継手性能を正確に反映する試験条件, 溶接部にき裂が存在する場合や水素ガス環境中で用いる場合について, 高強度化の限界を示した。また, 環境強度については水素ガス脆化による遅れ破壊の機構を追求するとともに, Ni被覆によりその脆化を大幅に低減できることを明らかにした。

チタン合金については, プラズマ・電子ビーム溶解炉を用いた小型インゴットの溶解技術を確立し,  $\beta$ 型合金を溶製し, 組成や組織と強靭性との関係を調べ, 合金設計指針の把握に努めた。さらに, Ti-6Al-4V合金の機械的性質の異方性および溶接性を組織変化と関連させて検討し, 継手性能向上のための問題点を示した。

また, チタン合金の粉末冶金法については, 合金粉末法と素粉末混合法による製造技術の確立を図った。合金粉末法ではHIP処理のままで最も良好な特性が得られる。それに対して, 素粉末混合法では従来の手法では強靭性が劣っているが, 最終のHIP処理前にマルテンサイト組織に調整する熱処理を施すと強靭性, 特に疲労強度が大きく改善されることを見い出し, 新製造法を開発した。

現在の所属: \* 材料物性研究部

\* 2 極低温機器材料研究グループ

## 1 緒 言

航空・宇宙、原子力、海洋開発など先端科学技術の分野では、軽くて強く、しかも変形しにくい、すなわち比強度と比弾性率の高い材料が不可欠<sup>1)</sup>で、優れた特性を有する合金の開発が強く要望されている。

超強力合金には、アルミニウム合金、チタン合金と超強力鋼の三種類の合金がある。これらの三合金の常温での力学的特性を比較すると、表1に示すように、比弾性率は三合金間ではほとんど差がなく、材料選定の有利さは比強度の大小によって決まる。そして、比強度はアルミニウム合金がいくぶん低く、チタン合金と超強力鋼とは競合関係にある。

当研究所は超強力合金の比強度の向上を目指して、昭和45年から56年まで超強力鋼の研究を進めてきた。そして、新しい加工熱処理法を開発して、13Ni-15Co-10Mo系2750MPa級マルエージ鋼の強靭性を大きく高めるとともに、溶接性や環境強度改善の研究をも進め、次の最高強度の超強力鋼として実用化が期待される段階までの高性能化を達成した。

そこで、本研究はマルエージ鋼の溶接性と環境強度に関する研究を引き続き実施し、実用化に不可欠な特性の総合評価を行って、超強力マルエージ鋼の研究を終結した。その後、チタン合金の研究に着手した。上記のように、チタン合金は比強度では超強力鋼と競合関係にあるが、溶接施工や環境による劣化を考慮すると超強力鋼よりも高比強度化の可能性が高い。その反面、チタン合金は超強力鋼に比べて加工性能が著しく劣る材料である<sup>2)</sup>。そこで、チタン合金の研究は単に比強度の向上を追求するだけではなく、同時に加工性能の改善を図る視点から研究を進めることにした。

まず、チタン合金のプラズマ・電子ビーム溶解法および粉末冶金法による製造技術を検討し、製造法を確立した。次に、これらの製造技術を用いて種々の組成の合金を製造し、熱処理によって組織調整を施し、組成や組織と強靭性との関係を検討して合金設計指針の確立を目指した。

上記のように、本研究は最初の1年間はマルエージ鋼の溶接性と環境強度の研究を行って超強力鋼に関する研究を終結させた後、チタン合金の研究に着手し、1) 溶解法と粉末冶金法による製造技術の確立を図り、2) 組成や組織と強靭性との関係を把握して合金設計指針の確立を目指し、さらに3) 溶接性、についても検討した研究の結果である。

## 2 マルエージ鋼に関する研究

### 2.1 マルエージ鋼の溶接性

前期間の研究では、高強度マルエージ鋼の溶接性改善の研究を行った。溶接部は低強度（強度は引張強さを示す）の溶接金属を高強度の熱影響部と母材がはさんだ構成であり、そのため溶接継手の強度は溶接金属の強度と溶接金属の塑性変形を拘束する程度に支配されることを明らかにした。このことから、継手強度の向上には、溶接金属の強度低下の少ない組成の選択、そして溶接金属に拘束が強く働くように溶接金属の幅を極力狭くする条件での施工が重要であると結論した。実際の溶接構造物では、一般に溶接金属の塑性変形が強く拘束されているので、任意寸法の小型試験片で試験すると正しい継手強度を評価することができず、拘束が強く働く場合の継手強度を正しく評価できる引張試験方法の確立が必要である。

そこで、本研究では、前期の指摘にしたがって、継手強度を正しく評価出来る試験片寸法を明確にする研究を行った。さらに、母材の高強度化が溶接継手の高強度化に反映しなくなる限界の母材強度を明確にする研究も行った。この限界強度は、継手性能の評価方法によって異なるが、ここでは溶接部にき裂が存在する場合および水素ガス環境中で使用される場合について検討した。

#### 2.1.1 継手強度と試験片寸法との関係

マルエージ鋼の溶接継手は、低強度の溶接金属を高強度の母材がはさんだ構成である。そのため、継手強度は溶接金属の塑性変形を母材が拘束する程度に強く依存する。この拘束の程度は、溶接金属幅、溶接金属

表1 超強力合金の常温での力学的特性

材 料 名	比 重 $\rho$	引張強さ $\sigma$ (MPa)	弾 性 率 $E$ (GPa)	比 強 度 $\sigma/\rho$ (MPa)	比弾性率 $E/\rho$ (GPa)
アルミニウム合金	2.7	400~600	70	148~222	25.4
チ タ ン 合 金	4.5	700~1400	105	155~311	23.3
超 強 力 鋼	7.9	1200~2600	200	151~323	25.3

表 2 マルエージ鋼の化学組成(重量%)と引張強さ(MPa)

鋼	C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Mo	Ti	Al	引張強さ
No.1	0.002	0.011	0.005	0.003	<0.005	17.94	8.00	4.49	0.50	0.029	1970
No.2	0.003	0.008	0.003	0.002	<0.005	18.11	8.85	4.49	0.67	0.030	2120
No.3	0.002	0.008	0.002	0.004	<0.005	17.50	12.48	3.79	1.68	0.058	2620
No.4	0.004	0.010	0.005	0.003	<0.005	18.07	12.02	4.45	1.35	0.050	2650
No.5	0.002	0.005	0.006	0.002	<0.005	13.40	14.81	9.54	0.21	0.034	2980
No.6	0.006	0.005	0.002	0.006	<0.005	18.01	14.83	6.49	1.05	0.038	2920

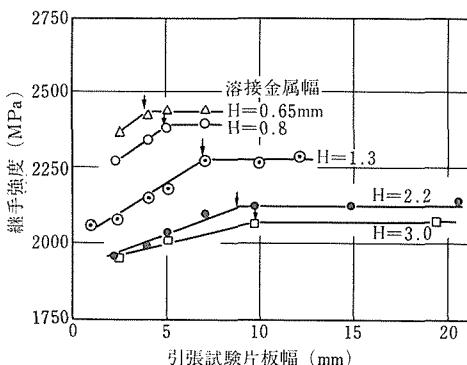


図 1 溶接金属幅の異なる 2500MPa 級鋼(No.4) 継手の継手強度と引張試験片板幅との関係。

↓印はそれぞれの溶接金属幅で、十分幅の広い継手の強度が求められる板幅( $W_{\infty}$ )を示す。なお、試験片板厚は 1 mm である。

と母材との強度比、引張試験片の板厚、板幅に影響される。実際の溶接構造物は溶接金属幅に比べて板幅が十分広い継手が多いので、そのような継手の強度を正しく評価できる試験片寸法を検討した。

実験には、溶接金属と母材の強度比を変えるため、強度水準の異なる 6 種類の鋼を用いた。その化学組成を表 2 に示す。これらの鋼について、電子ビーム溶接条件を変えて溶接金属幅を変え、同時に板幅と板厚を変えて、一連の引張試験片を作製した。

図 1 は、種々の溶接金属幅について、継手強度と試験片板幅との関係を示した。いずれの溶接金属幅でも、継手強度は板幅の増加とともに上昇し、一定値に達する。この上限の値が十分幅の広い継手の強度に相当する。この強度が求められる最少の試験片板幅( $W_{\infty}$ )を矢印で示した。この板幅は溶接金属幅が広くなるほど増加し、上限強度は溶接金属幅が狭くなるほど上昇する。

板幅の増加および溶接金属幅の減少に伴う継手強度の上昇は、いずれも溶接金属の変形が母材によって拘束される程度がしだいに強められるためである。これと同様な傾向が、母材と溶接金属との強度比を高めた

場合および板幅一定で板厚を増加した場合にも認められた。このように塑性拘束の程度と継手強度との関係を詳細に調べた結果、十分幅の広い継手の強度を求めるに必要な引張試験片の板幅は、溶接金属幅と板厚との比が 1 までは板厚の 5 倍以上、1 以上では溶接金属幅の 5 倍以上あればよいことが明らかにされた。

## 2. 1. 2 溶接部の破壊靭性

前期間の研究で、溶接継手に切欠がない場合と切欠がある場合について母材の高強度化の限界を明らかにしてきた。本研究では、溶接部の各領域における破壊靭性を求めて、溶接部に亀裂が存在する際の母材の高強度化の限界を検討した。

実験には、表 2 に示した鋼を用い、11mm 厚さの板に電子ビームでメルトラン溶接を施し、溶接部各領域の

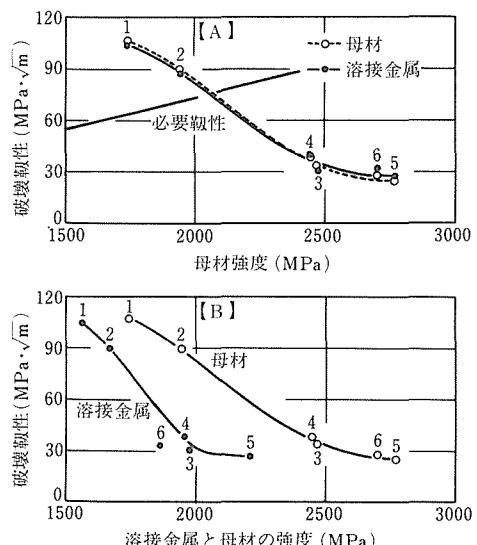


図 2 母材と溶接金属における破壊靭性と母材強度との関係(A)、それぞれの破壊靭性と母材と溶接金属における強度との関係(B)。なお、必要靭性は 0.5mm のき裂が存在し、破壊応力が母材強度と一致する場合について示した。図中の数字は鋼の番号である。

破壊靶性をASTM規格にしたがって評価した。

いずれの鋼種とも、溶接部の破壊靶性は母材のそれと等しい結果が得られ、溶接部では極端に靶性が劣化する領域が存在しないことが明らかにされた。

図2は、各鋼種の母材および溶接金属の破壊靶性を母材強度との関係として(A)に示し、それぞれの強度との関係として(B)に示した。このように、母材と溶接金属の破壊靶性は等しく、母材強度の上昇に伴って低下する傾向がある。しかし、(B)からわかるように、溶接金属の強度と靶性のバランスは母材のそれより劣っている。

溶接部に0.5mmのき裂が存在し、破壊応力が母材強度と一致する場合について、必要靶性を求めた。この必要靶性と破壊靶性が一致する母材強度は2100MPaである。この強度が、溶接部にき裂が存在する場合の高強度化の限界である。

### 2.1.3 溶接継手の水素脆化

前項では、破壊靶性で評価した場合について高強度化の限界を明らかにした。ここでは水素ガス中で用いる場合についてその限界を検討した。

実験には、表2の鋼を用いた。水素ガス脆化感受性を、電子ビーム溶接継手と母材について、平滑と切欠( $K_t=3.5$ )引張試験によって評価した。この試験は室温で真空から67kPa(500Torr)までの水素ガス中で行った。

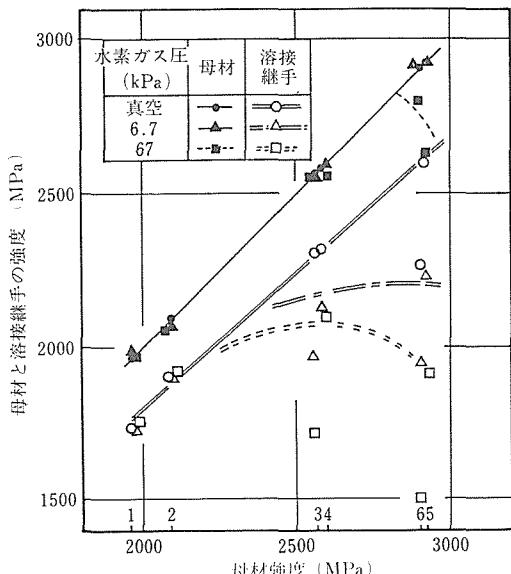


図3 各水素ガス圧下での母材および溶接継手の強度と母材強度との関係

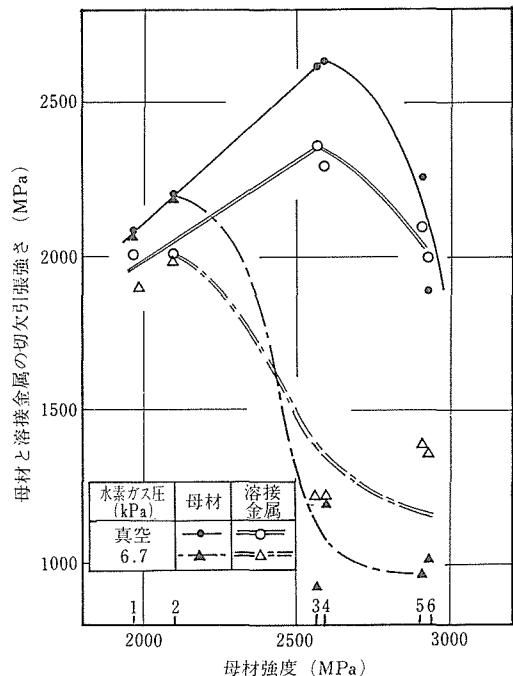


図4 各水素ガス圧下での母材および溶接金属の切欠引張強度と母材強度との関係

図3は、各水素ガス圧下での母材および溶接継手の強度と母材強度との関係を示した。真空中では、母材強度の上昇に伴って継手強度は上昇する。しかし、6.7kPaの水素ガス圧では、母材強度が2500MPaを越えると脆化が始まる。67kPaではさらに低強度側から脆化が始まり、しかも継手強度の低下が大きい。

図4は、母材および溶接金属について、切欠引張強度によって水素ガス感受性を評価した結果である。6.7kPaの水素ガス圧で溶接金属の切欠引張強度の低下が始まる2200MPaの強度水準は母材と同一である。しかし、溶接金属は母材より強度が低いので、溶接金属の方が母材より水素脆化感受性が高いといえよう。

以上の結果、溶接継手が水素ガス中で使用される場合、母材の高強度化の限界はガス圧の増加とともに低下し、たとえば6.7kPaでは、継手強度の評価で2500MPa、切欠引張強さの評価で2200MPaであることが明らかにされた。

### 2.1.4 小括

超強力マルエージ鋼溶接継手の高度化を目指して、十分幅の広い継手の引張強度を正確に測定できる試験片寸法を明確にするとともに、溶接部にき裂が存在す

る場合と水素ガス環境中で溶接継手が使用される場合について、母材の高強度化の限界を調べた。

その結果、試験片の板幅は、溶接金属幅と板厚との比が1までの場合は板厚の5倍以上、1以上では溶接金属幅の5倍以上必要であることが明らかにされた。母材の高強度化の限界は、破壊靭性で評価すると2100 MPaであり、6.7kPaの水素ガス圧下では継手強度で評価すると2500MPa、切欠引張強さで評価すると2200 MPaであることが明らかにされた。

## 2. 2 マルエージ鋼の水素脆化と表面被覆処理

超強力マルエージ鋼は、強度水準が高いので水素脆化感受性が非常に高く、常温低圧水素ガス環境でも脆化を生じ易い。そのため、この種の鋼の実用化は、環境脆化の抑制にかかっていると言っても過言ではない。これまでイオンプレーティングによるAl被覆、めっきによるCu, Ni およびNi-P被覆を検討し、Ni被覆によって水素脆化が大幅に低減されることを示した。また、被覆材の種類と処理方法によっては被覆すると水素脆化が逆に助長される場合も認められ、処理条件の適正化の重要性が指摘された。水素脆化感受性の評価は、これまで歪速度の小さい引張試験（S S R T法）での切欠引張強さから検討してきたが、実用化を想定した場合、一定の応力下における破断時間、すなわち遅れ破壊に基づく評価が不可欠である。

本研究は、超強力マルエージ鋼の水素ガス中遅れ破壊について、まず負荷時の雰囲気の影響、ついで脆化低減に効果のあったNi被覆の影響を検討したものである。

### 2. 2. 1 遅れ破壊試験における負荷条件の影響

水素ガス中における鋼の脆化挙動に関する従来の研究では、大部分が水素ガス中で応力を付与する条件で行われている。この場合、塑性変形にともない生成される新生表面で水素の侵入が容易となり脆化が起こると考えられている。一方、応力付与後に水素ガスに露呈する場合には、水素は生成直後の清浄な新生表面のみから侵入し易いので、脆化が起こらないと推察している報告もあり、これら負荷時の雰囲気の影響については不明の点が多い。また環境脆化における新生表面の役割を把握することは脆化機構を理解し、脆化低減を図る上で重要である。

研究には2740MPaの引張強さの得られる18Ni-15Co-6Mo-1.1Ti鋼を用い、旧オーステナイト粒径を8μmに調整した厚さ1.5mmの薄板素材から、厚さ1mm、切欠底部幅5mm、応力集中係数2の両側切欠引張試験片を作製した。

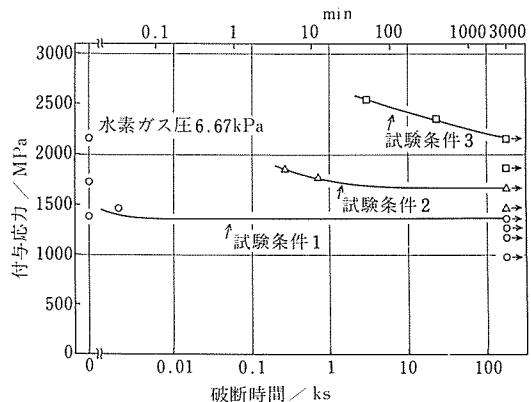


図5 水素ガス中遅れ破壊に及ぼす負荷時の雰囲気の影響

図5は6.67kPa(50Torr)の水素ガス圧中における遅れ破壊に及ぼす負荷時の雰囲気の影響を示したものである。180ks(50h)遅れ破壊強さは、試験条件によって異なり、水素ガス中で応力を付与した通常の試験条件1で約1400MPa,  $6.67 \times 10^{-2}$ Pa( $5 \times 10^{-4}$ Torr)の真空中で応力を付与して後に水素ガスに露呈した試験条件2で約1700MPa、真空中で応力付与してそのまま3.6ks(1h)放置後水素ガスに露呈した試験条件3で約2200MPaを示す。水素ガス中における脆化は、真空中の試験で脆化を生じなかったことから、雰囲気からの侵入水素に起因する。水素の侵入は塑性変形によって生じた清浄な新生表面で容易と考えられ、その新生表面といえども、本実験で用いた真空中では時間の経過とともに不純ガスの酸素等が吸着して清浄度を失い、酸化膜が再び形成され、水素侵入に対して不活性になると考えられる。各試験条件下の遅れ破壊強さの差異は、新生表面での水素侵入の難易に起因したものと考えられる。

66.7kPa(500Torr)の水素ガス圧中での遅れ破壊強さ(水素ガス中応力付与)は水素ガス圧が高いにもかかわらず6.67kPaの水素ガス圧中と同一の約1400MPaを示した。この結果および用いたマルエージ鋼の降伏応力が約2600MPaと推定され、切欠引張試験片の応力集中係数が2であることを考慮すると、付与応力1400 MPaは、切欠底部において塑性変形を生ずるか否かの限界の応力に対応していると考えられる。このように本研究で用いた水素ガス雰囲気の範囲内で、新生表面の生成開始、すなわち塑性変形の開始に対応した付与応力は、用いたマルエージ鋼試験片の水素ガス中脆化における下限界に相当し、それ以下の応力では破壊を生じない下限界応力であると考えられる。

## 2. 2. 2 Ni 被覆の影響

用いた切欠引張試験片は、前項と同一である。Ni 被覆は電気めっきにより行った。未時効の試験片にめっき後、時効硬化と脱水素を兼ねて真空中で時効硬化熱処理を行った。図 6 および図 7 は、それぞれ 6.67kPa および 66.7kPa の水素ガス圧中における Ni 被覆試験片の遅れ破壊を示したものである。これらの図から明らかのように、遅れ破壊強さは Ni 層が厚いほど増大し、水素ガス圧が高いと低下する。Ni 層が 10~20μm の厚さの場合の遅れ破壊強さは鋼単体の場合より高くなり、被覆層は鋼の水素ガス中脆化を著しく低減させる。しかし、Ni 層が薄い場合(2.5μm)の遅れ破壊強さは鋼単体の場合より低下し、被覆層は逆に脆化を助長する。Ni 層の硬さは Hv165 で、その降伏応力は低いと推定され、しかも Ni 層には引張の残留応力が存在したので、鋼の塑性変形開始に対応する付与応力 1400 MPa 以下でも Ni 層は十分に塑性変形し、雰囲気と接する Ni 表面に新生表面が生成されていたと考えられる。前項の鋼の場合と同様の手法を用いて、水素侵入

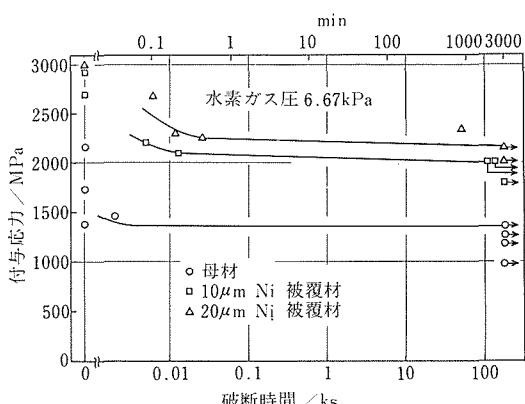


図 6 Ni 被覆材の 6.67kPa 水素ガス圧中における遅れ破壊

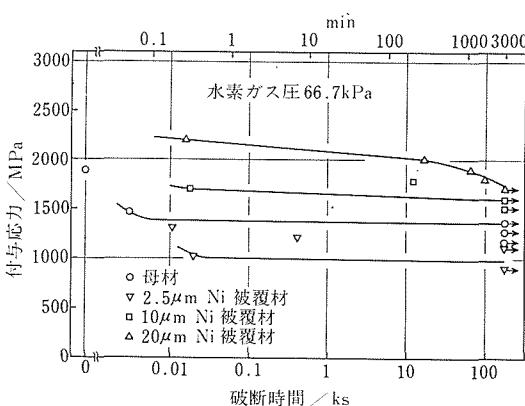


図 7 Ni 被覆材の 66.7kPa 水素ガス圧中における遅れ破壊

は新生表面で容易であるが、新生表面の清浄度が失われると水素侵入が著しく抑制されることが示された。

本研究で用いた試験片および試験時間において、試験片内の水素の拡散は十分に行われ、平衡状態に近いと計算されるので、水素の化学ポテンシャルは Ni 層内および鋼内ではほぼ等しくなると推定される。新生表面での水素侵入が常に容易であれば、Ni 層の厚さに関係なく Ni 被覆材は鋼単体と同様の脆化を示すと予想されるにもかかわらず、図 6 および図 7 では 10~20μm Ni 被覆材で脆化低減の効果が認められたことから、前に示したように新生表面での水素侵入が抑制されていたと考えられる。このように水素侵入が抑制されている場合、試験片内の水素の化学ポテンシャルは雰囲気の水素のそれよりも低いが、試験片内で化学ポテンシャルが等しくなるように水素濃度は分布するであろう。Ni 層中と鋼中の水素の化学ポテンシャルが等しいと仮定すれば、Ni は鋼より水素溶解度がはるかに大きいので、水素は鋼中より Ni 層中に高濃度分配され、それらの水素濃度比は試験片内全体の溶解量が変化しても一定となる。侵入水素量が同一の状態で比較すると、Ni 層が厚いほどその中により多くの水素が分配され、鋼中の水素濃度が減少する。図 6 および 7 に示された、Ni 被覆材の遅れ破壊強さの Ni 層の厚さ依存性は、この水素の分配関係に起因すると考えられ、脆化低減は Ni 層が水素の高濃度分配による溜めの効果をもつためと考えられる。

## 2. 2. 3 小括

超強力マルエージ鋼の水素ガス中遅れ破壊に及ぼす負荷時の雰囲気の影響および Ni 被覆の影響を検討した。

その結果、水素の侵入は応力付与時の塑性変形によって生成された新生表面で容易であり、新生表面といえども清浄度を失うと水素侵入が著しく抑制されることが示された。また、Ni 被覆材の遅れ破壊強さは、Ni 層が厚いほど増大し、10~20μm の Ni 層は、鋼の水素ガス中脆化を著しく低減させた。この脆化低減効果を、水素侵入の難易を考慮して、Ni 層および鋼中の水素の分配関係の観点から説明した。

## 3 チタン合金に関する研究

### 3. 1 チタン合金のプラズマ・電子ビーム溶解法

Ti の溶解は、Ti 自身が酸素との親和性が強いことなどから、溶解時に酸素不純物の増加が心配されており、工業的には消耗電極式真空アーク溶解炉で溶解することが一般である。ここでは実験室規模、すなわち

8 kg程度のチタン合金インゴットを溶製するプラズマ  
・電子ビーム溶解法について検討したものである。

### 3. 1. 1 溶解手順

#### (1) 圧縮体の作製

原材料は純度99.7%，粒度5~20メッシュのスポンジチタンと各合金元素の純金属粉末である。これらを用いて重量70 gの合金組成圧縮体を作るために、まず所定の合金組成になるように秤量し、内径30mmの金型を用いて外側にスポンジチタンを、中心部に合金組成に相当する純金属粉末混合物を装入し、21トンの荷重を加え圧縮体を作製した。

#### (2) 一次溶解

この溶解ではスポンジチタンに含まれているClやMgの除去と二次溶解用棒状インゴットを作製することを目的としたものである。まず水冷銅ハース上に圧縮体を一列に並べ溶解し、更にこの溶解物の上に圧縮体を並べて溶解を行ない、高さ30mm、幅45mm、長さ500mm、重さ約2 kgの棒状インゴットを作製した。

#### (3) 二次溶解

このプラズマ・電子ビームの二次溶解の様子を模式図的に図8に示す。溶解時の真空圧は約1.3Paの低真空中で、熱源はホローカソードで生じた電子ビームである。まず内径105mmの引き下げ用水冷銅ルツボ内に、たね材（ルツボの底材）を置き、その上に圧縮体を数個並べ、電子ビームを当て溶解プールを作り、たね材からの合金元素の混入を防ぐ。次に一次溶解で作製した棒状インゴットを水平方向に移動させて順次溶解し、溶解速度に応じた速度で引き下げながら、凝固を連続的に行なって約8 kgの円柱状のインゴットを作製した。

### 3. 1. 2 溶解結果

本溶解方法で溶製した9種類の $\beta$ 型チタン合金イン

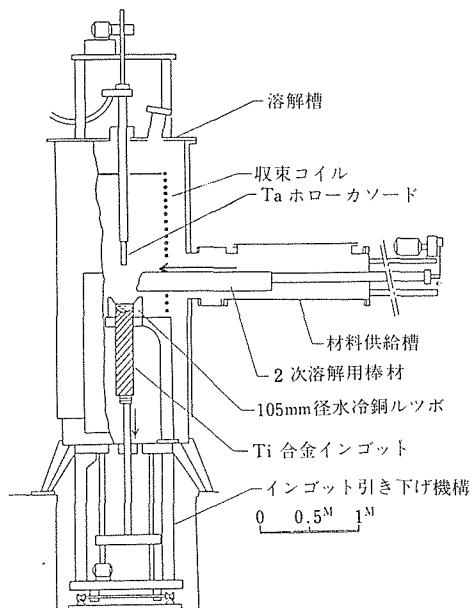


図8 プラズマ・電子ビーム溶解炉の模式図

ゴットを熱間鍛造と熱間圧延後の化学分析結果を表3に示す。これによると合金元素のCr, SnおよびAlの分析値は所定の組成より少ない傾向があり、他の合金元素の分析値はほぼ所定の組成である。またO, N, Cなどの侵入型不純物元素はそれぞれ0.11~0.28%, 0.006~0.021%, 0.010~0.025%の範囲にあり、不純物元素の増加も少ないことが明らかになった。更に所定の合金組成に近いインゴットを得るためにには、各合金元素の歩留を正確に把握する必要があり、また不純物酸素量を0.2%以下にするためには、合金元素純金属の酸素量の管理を厳しくする必要があることがわか

表3 プラズマ・電子ビーム溶解した各種 $\beta$ 型チタン合金の化学分析値

記号	合 金	V	Mo	Cr	Zr	Sn	Fe	Al	C	N	O
T- 2	Ti-10V-2Fe-3Al	10.62				2.33	2.78	0.016	0.015	0.18	
T- 3	Ti-10V-5Mo-2Fe-3Al	9.86	5.01			2.31	2.78	0.016	0.012	0.14	
T- 4	Ti-15Mo-2Fe-3Al		14.92			2.08	2.64	0.025	0.017	0.28	
T- 5	Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	13.93		2.32		2.72		0.020	0.021	0.12	
T- 6	Ti-10V-5Zr-2Fe-3Al	9.66			5.04		1.90	2.60	0.010	0.016	0.22
T- 7	Ti-8V-6Cr-4Mo-4Zr-3Al	7.74	4.16	3.47	4.30			2.24	0.010	0.013	0.18
T- 8	Ti-8V-8Mo-2Fe-3Al	8.25	8.34				1.87	2.30	0.013	0.010	0.11
T- 9	Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	11.53			6.21	3.24			0.012	0.006	0.13
T-10	Ti-8Mo-2Fe-3Al		8.04				1.96	2.34	0.019	0.006	0.13

った。したがって本プラズマ・電子ビーム溶解法は、酸素などの不純物元素の少ない約8kg程度のチタン合金の溶解に優れており、かつ簡単な方法であることを明らかにし、その溶解技術を確立した。

### 3.1.3 小括

プラズマ・電子ビーム溶解炉を用い、約8kg程度のチタン合金を溶製する方法を検討した。まず重量70gの合金圧縮体を作製する。次の一次溶解ではこれら圧縮体を溶かし二次溶解用棒状インゴットを作製し、最後の二次溶解では、引き下げ用水冷銅ルツボに棒状インゴットを溶かした溶融プールを作り、凝固インゴットの引き下げを連続的に行なって円柱状のインゴットを作製する。この方法で溶製した9種類の $\beta$ 型チタン合金の分析結果から、本プラズマ・電子ビーム溶解法は、酸素などの不純物元素の少ないチタン合金の溶製に優れており、簡単な方法であることを明らかにし、その溶解技術を確立した。

### 3.2 $\beta$ 型チタン合金の常温強度特性

チタン合金には、 $\alpha$ 型、 $\alpha$ - $\beta$ 型、 $\beta$ 型の3種類があり、現在広く実用化されているTi-6Al-4V合金は、 $\alpha$ - $\beta$ 型に属する。この $\alpha$ - $\beta$ 型合金は、冷間加工を含めた加工性と、時効硬化性の低さに難点がある。これに對して、VやMoなどを多量に添加すると、高温相の $\beta$ 相の安定性が高められ、加工の容易な体心立方の結晶構造が室温にもちきたされる。

本研究は、チタン合金の中では時効硬化性の高い $\beta$ 型合金に着目し、既存合金5種類と近年注目を浴びている高靱性 $\beta$ 型合金のTi-10V-2Fe-3Alを基準とした4種類の計9合金について、組織と機械的性質に及ぼす溶体化処理温度と時効処理温度の影響を検討したものである。

#### 3.2.1 強靱性に及ぼす溶体化処理温度の影響

本研究に用いた $\beta$ 型合金の $\beta$ 変態点は、いずれも1033~1078Kの範囲にある。本研究では、溶体化処理温度を $\beta$ 変態点近傍の1073Kを中心として $\pm 100$ Kの範囲で変化させ、773K、28.8ksの時効処理後の機械的性質に及ぼす影響を検討した。合金系により多少異なるが、大むね1073Kを境に低温側の溶体化処理では、 $\beta+\alpha$ の二相組織となり、再結晶粒が部分的にあるいは未再結晶の圧延加工組織が残存する組織であった。また、1073K以上の温度では $\beta$ 単相あるいは一部斜方晶マルテンサイトの共存組織となり、 $\beta$ 粒は、温度の上昇とともに約50 $\mu$ mから450 $\mu$ mの範囲で粗大化が進行した。

図9は、9合金の引張強さと切欠引張強さの関係を

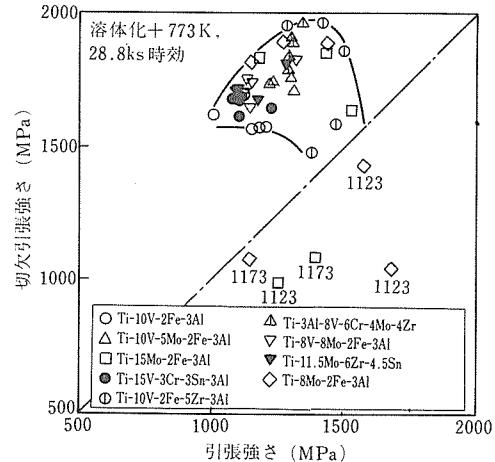


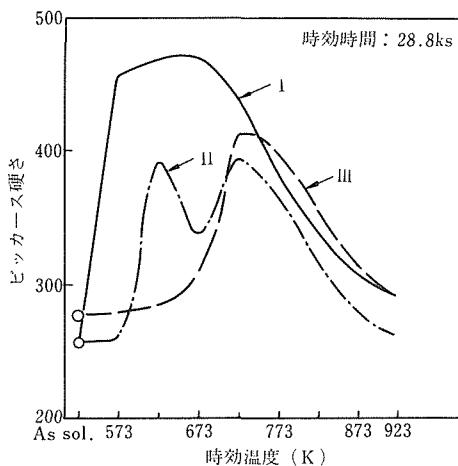
図9  $\beta$ 型チタン合金の引張強さと切欠引張強さの関係に及ぼす溶体化処理温度の影響。数字は溶体化処理温度を示す。

示したものである。これらは、いずれも973Kから1173Kの温度で3.6ks溶体化処理し、引続いて773Kで28.8ksの時効処理が施されている。図中の一点鎖線は、切欠引張強さと引張強さの比、すなわち切欠引張強度比が1の直線である。したがって、この直線よりも上側にプロットされれば切欠強化、また下側にプロットされれば切欠弱化を示すことになる。図からも明らかのように、いずれの合金も優れた強度と切欠靱性の関係を有していることがわかる。この図の中で切欠弱化の状態にあるのは、Ti-15Mo-2Fe-3AlとTi-8Mo-2Fe-3Alの1123Kと1173Kの高温溶体化材で $\beta$ 粒径の粗大化により切欠靱性が著しく低下している。

#### 3.2.2 強靱性に及ぼす時効処理温度の影響

溶体化処理後の時効処理による組織変化の影響を明らかにするため、1073K、3.6ksの溶体化処理材について、573Kから923Kの範囲の時効処理温度の影響を調べた。

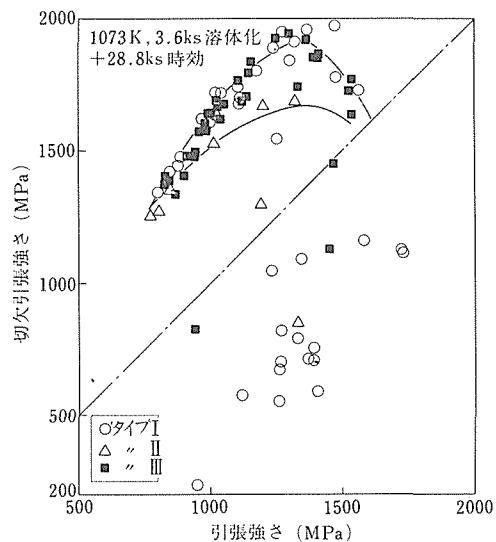
図10は、9合金が28.8ksの時効硬さ曲線の形から、大まかに三つのタイプに分けられることを示した半定量模式図である。タイプIは、溶体化処理後537Kの温度で時効処理すると、硬さが急激に上昇し、673Kあるいは723Kまで高硬度を維持し、その後単調に軟化するタイプである。このタイプに属する合金にはTi-10V-2Fe-3Al、Ti-10V-2Fe-5Zr-3Al、Ti-11.5Mo-6Zr-4.5SnとTi-8Mo-2Fe-3Alがある。タイプIIは、溶体化処理後低温側の温度で硬さは上昇するが、その後一たん低下し、さらに温度が高くなると再び硬さが上

図10  $\beta$ 型チタン合金の時効硬さ曲線の半定量模式図

昇してから軟化し、全体的に二つのピークを有する時効硬さ曲線である。このタイプに属する合金には、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Alがある。この二つのピークの内、低温側のピークが $\omega$ 相の析出、そして高温側のピークが $\alpha$ 相の析出硬化による。そして、タイプIIIは、573Kから673Kの低温側でほとんど硬化を示さず、723Kあるいは773Kの高温側でピークを示し、その後軟化するタイプである。このタイプに属する合金には、Ti-10V-5Mo-2Fe-3Al, Ti-15Mo-2Fe-3Al, Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4ZrとTi-8V-8Mo-2Fe-3Alがある。これら三つのタイプの合金系は、Jaffee<sup>3)</sup>のMo当量式によって整理することができる。すなわち、タイプIのMo当量は14以下で、タイプIIIが19以上の値を示し、タイプIIが両者の間の16.5である。このMo当量は、溶体化処理後の冷却時にマルテンサイト変態点Ms点が室温を切るかどうかを示す尺度から求めたもので、Mo当量が多くなるとMs点が低下し、 $\beta$ 相の安定性が増す。この $\beta$ 相の安定性が高まるにつれて図10の時効硬さ曲線が、タイプIからIIを経てIIIに遷移していくことが明らかとなった。

### 3. 2. 3 小括

前項での層別にしたがって、9合金の強度と切欠靭性の関係を示したのが図11である。図から、タイプIIでは強度と靭性の大きな改善は期待できない。タイプIとIIIでは、いずれも優れた関係が得られている。しかし、一点鎖線より下側の切欠弱化のプロットに注目すると、○印のタイプIのプロットの多いことがわかる。これは、低温側時効により著しく硬さが高くなる

図11  $\beta$ 型チタン合金の引張強さと切欠引張強さの関係に及ぼす時効処理の影響。

状態に対応する。すなわち、タイプIでは $\omega$ 相が析出して硬化するため、脆化が促進され切欠弱化となるばかりでなく、硬さに見合った強度の得られない低応力破壊が発生したためである。このように、タイプIは時効処理温度に敏感な合金系で、 $\alpha$ 相の析出硬化を利用する場合には、温度制御を慎重に行なう必要がある。より高強度・高切欠靭性を指向するには、 $\omega$ 相の析出が抑制されているタイプIIIを発展させることが有利ではないかと考えられる。

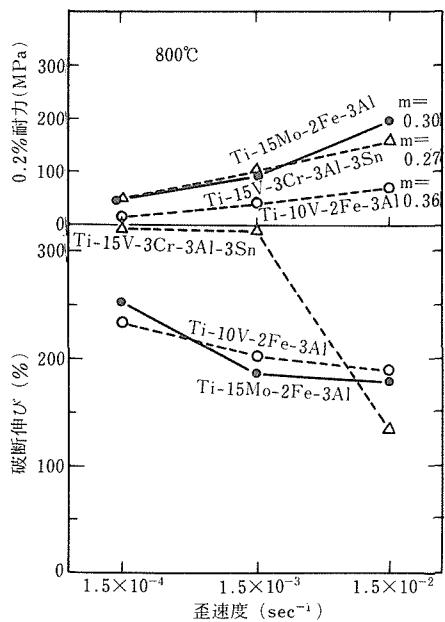
### 3. 3 $\beta$ 型チタン合金の高温引張特性

熱間加工を利用した組織制御の一環として、恒温低歪速度加工により結晶粒の微細化を図るために、 $\beta$ 型チタン合金の高温引張特性の歪速度依存性および恒温押出し加工装置による低歪速度押出し加工の可能性を検討した。

#### 3. 3. 1 高温引張特性の歪速度依存性

Ti-15Mo-2Fe-3Al, Ti-15V-3Cr-3Sn-3AlおよびTi-10V-2Fe-3Alの3合金を約100g非消耗電極式アーク溶解でボタン状に溶製した後、熱間圧延と冷間圧延により0.5mm板にした。これから4×10×0.5mmの引張試片を作製し、800°C 30分間溶体化処理後、700~900°C、真空圧 $6.5 \times 10^{-4}$ Pa以下、歪速度 $1.5 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ の範囲で引張試験をした。

図12には、これら合金の800°Cにおける0.2%耐力と破断伸びの歪速度依存性を示す。いずれの合金ともに、

図12  $\beta$ 型チタン合金の高温引張り特性の歪速度依存性

歪速度が小さくなると0.2%耐力は低くなり、約5kg/mm<sup>2</sup>以下、伸びは200%以上の大さな値を、また歪速度感受性指数(m値)は0.27以上で、ほぼ超塑性的な傾向を示す。引張り破断後の組織は、700°Cで結晶粒が引張方向に長く伸びた組織で多くのサブグレインを形成している。800と900°Cでは引張試験前の結晶粒より微細再結晶粒となり、粒内に多くのサブグレインを形成していることが透過電顕観察から判明した。

これらの結果から、 $\beta$ 型チタン合金は高温低歪速度条件下では変形応力も小さく、700~900°Cの温度範囲で低歪速度押出し加工が可能であること、またこの処理により結晶粒を微細化できる可能性を明らかにした。

### 3.4 Ti-6Al-4V合金の機械的性質の異方性

一般に、 $\alpha$ - $\beta$ 型チタン合金は適切な熱間加工プロセスを施さないと、溶体化+時効処理後においても機械的性質の異方性が生じる。

本研究は、溶体化+時効処理を施した国産2社の市販のTi-6Al-4V合金(合金AとB)圧延板を用い、平滑および切欠引張試験、平面歪破壊靭性( $K_{IC}$ )試験そして人工海水中での遅れ破壊試験を行ない、これらの機械的性質の異方性を調べ、それらがどのような組織変化に起因するのかを検討したものである。

#### 3.4.1 平滑および切欠引張性質に及ぼす圧延方向の影響

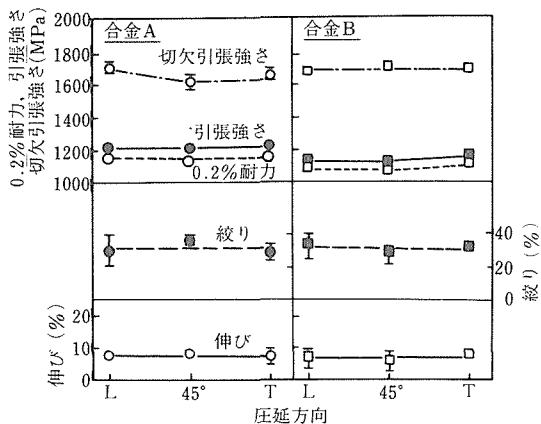


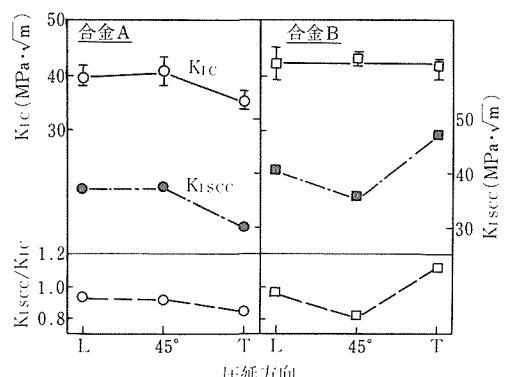
図13 平滑および切欠引張性質に及ぼす圧延方向の影響

図13は、両合金の伸び、絞り、0.2%耐力、引張強さ、と切欠引張強さに及ぼす圧延方向の影響を示したものである。合金Aの引張強さは、3方向(L, 45°, T)とも1225MPaを示し、圧延方向の影響はみられない。また、伸びは約7.5%のほぼ一定で、絞りもL方向で若干ばらつきがみられるが30%以上を示し、延性もほとんど圧延方向の影響はみられない。切欠引張強さは、45°でやや低く1618MPaを示すが、この方向においても著しい切欠強化の状態で、切欠引張強度比は約1.3であった。

合金Bの場合、引張強さはL, 45°で変化なく1175MPaを示し、T方向で若干上昇しているが大きな変化はない。切欠引張強さはいずれも1667MPaを示し、切欠引張強度比も約1.4に達し、圧延方向の影響はまったく認められない。

#### 3.4.2 $K_{IC}$ と $K_{ISCC}$ に及ぼす圧延方向の影響

図14は、両合金の $K_{IC}$ と人工海水中での $K_{ISCC}$ にお

図14  $K_{IC}$ と $K_{ISCC}$ に及ぼす圧延組織の影響

よばす圧延方向の影響を示したものである。合金Aの  $K_{IC}$  は、Lと45°では変化なく  $40.3 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$  を示し、T方向で  $35.6 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$  に減少している。 $K_{ISCC}$  も同様の傾向を示し、Lと45°では  $37.2 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$  であるが、T方向で  $29.4 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$  に減少している。このように、合金AのT方向では大気中および人工海水中のいずれにおいても靭性がやや低下するという弱い異方性が認められた。

合金Bは、合金Aとは異なる挙動を示し、 $K_{IC}$  が3方向ともほぼ一定の  $41.8 \sim 43.4 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$  を示すのに対し、 $K_{ISCC}$  はLから45°にかけてやや低下するが、T方向で逆に上昇して  $48.0 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$  に達している。このT方向の $K_{ISCC}$  は異常に高く、 $K_{ISCC}/K_{IC}$  の比は1を超えていた。

このように、合金Aについては強度、延性および切欠強度に明瞭な異方性は認められず、 $K_{IC}$  と $K_{ISCC}$  に弱い異方性が認められた。これに対して、合金Bでは強度に弱い異方性がみられるが、 $K_{IC}$  は異方性を示さない。しかしながら、 $K_{ISCC}$  はLから45°にかけてやや低下するが、45°からTにかけては逆に上昇して $K_{IC}$  を超えるという特異な現象が認められた。

### 3. 4. 3 $K_{ISCC}$ の異方性についての考察

上記のように、合金BのT方向では $K_{ISCC}$  が $K_{IC}$  よりも大きくなるという異常な現象が認められたので、その異方性がどのような組織変化に起因するかを検討した。

まず、集合組織にもとづく異方性が考えられるので、Boyerら<sup>4)</sup> が報告した図15の関係を用いて集合組織の影響度合を検討する。この図は、集合組織が発達するとL方向よりT方向での $K_{ISCC}$  が低下することを示したものである。すなわち、材料に集合組織が形成されると $\Delta TYS(T-L)$  と $\Delta K_{ISCC}(L-T)$  の関係は右上がりの傾向となる。そこで、この図中に本実験の $\Delta K_{IC}$  と $\Delta K_{ISCC}$  をプロットすると、合金Aは $\Delta K_{IC}$  も $\Delta K_{ISCC}$  も原点近傍に位置し、しかも右上がりの傾向の範囲に入っていることから、合金AのT方向における靭性のわずかな低下は、弱い集合組織によるといつてもよい。それに対して、合金Bでは $\Delta TYS(T-L)$  は右側に移動する。すなわち合金Aより集合組織が形成されてはいるが、 $\Delta K_{IC}$  は0、 $\Delta K_{ISCC}$  は逆にマイナスになっている。したがって、合金Bにおける $K_{ISCC}$  の異方性は、集合組織によるものではないと考えられる。

写真1は、 $K_{ISCC}$  に異常な異方性が認められた合金BのT方向材について、試験片切欠先端部における板厚方向2断面と板表面に平行な面の光学顕微鏡組織を

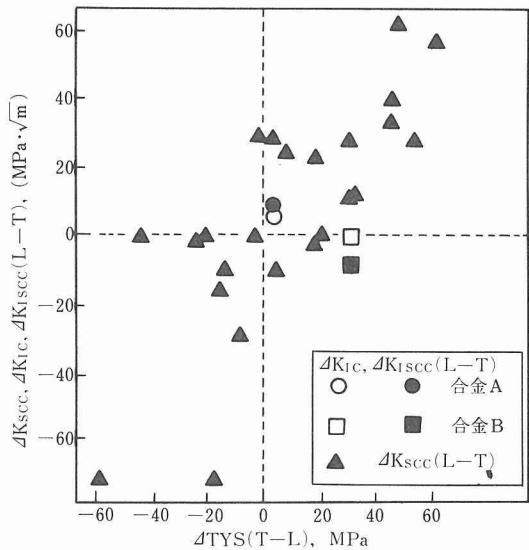


図15 強度と靭性の異方性関係に及ぼす集合組織の影響

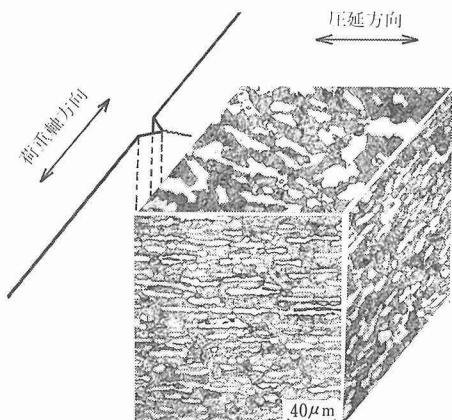


写真1 遅れ破壊試験片切欠先端部の組織(合金B・T方向材)

示したものである。この板厚方向断面の2視野は、いずれも圧延により初析 $\alpha$ 粒が引き伸ばされ、また押しつぶされていることがわかる。ところが、板表面に平行な面では、他の2面と初析 $\alpha$ 粒の形状が異なり、幅広の初析 $\alpha$ 相が認められる。このように3方向からの $\alpha$ 相の形態を観察した結果、塊状の初析 $\alpha$ 相が圧延にともない押しつぶされて、最終的にこの形態になったことがわかる。そして、この面はき裂伝ばに責任を有する面にあたるため、このような形態の $\alpha$ 粒がき裂先端に層状に存在することは、き裂伝ばに影響を及ぼすことが考えられる。なお、このような初析 $\alpha$ 相の形態

は合金Bで著しく、合金Aではほとんど認められなかった。

写真2は、合金B・T方向材について、K<sub>ISCC</sub>直下の応力拡大係数で負荷した場合の疲労き裂先端を、板表面方向から観察した光学顕微鏡組織である。き裂が枝分かれをともないながら、大きな $\alpha$ 粒の界面に沿って、また一部切断して、そしてマクロ的には初析 $\alpha$ 相の流れに沿って伝ばし、停止している。このような枝分かれをともなったジグザグの遅れ破壊き裂の発生が、き裂先端での応力拡大係数を下げ、T方向のK<sub>ISCC</sub>を見掛け上高めたものと考えられる。

したがって、結論的には合金B・T方向材におけるK<sub>ISCC</sub>の異常な挙動は、集合組織にもとづくものではなく、初析 $\alpha$ 相の形態に起因して、疲労き裂先端で発生した遅れ破壊き裂が応力拡大係数を下げ、見掛け上K<sub>ISCC</sub>を高めたものと理解することができる。

### 3. 4. 4 小括

溶体化+時効処理を施した2種類の商用Ti-6Al-4V熱間圧延板について、機械的性質の異方性を検討した。



写真2 遅れ破壊き裂の伝ば状況(合金B・T方向材)

その結果、両合金とも引張強さ、伸び、絞り、切欠引張強さのいずれもほとんど異方性を示さない。ところが、合金BのT方向のK<sub>ISCC</sub>がK<sub>IC</sub>を上回るという異方性が認められた。このK<sub>ISCC</sub>の異常な上昇は、初析 $\alpha$ 相の形態に起因し、疲労き裂先端で発生した遅れ破壊き裂の枝分かれと鈍化による見掛け上の上昇であることを示した。

### 3. 5 粉末冶金法によるチタン合金の製造

チタン合金は比強度が高く、航空機・宇宙機器用材料として理想的な特性を有しているが、反面、溶解、鍛造、切削性などの加工性に難点があり、それに付随したコスト高が用途の拡大を制限している。そのため、素材費と加工費の低減といった観点から、超塑性成形、

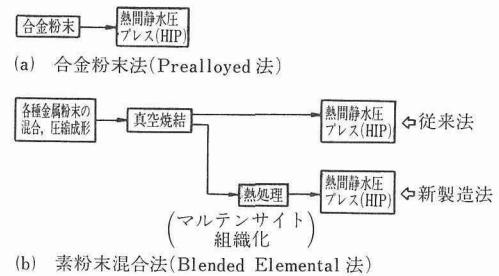


図16 粉末冶金法によるチタン合金の製造工程

拡散接合、恒温鍛造、精密鋳造、粉末冶金法などの、いわゆるNear Net Shape加工技術<sup>5),6)</sup>が種々試みられている。

粉末冶金法は、これら加工技術の中でも特に有望視されており、ここ数年の間に急速に発展してきた。これは、最近になってようやく、清浄な粉末が大量に入手可能になったこと、Ni基超耐熱合金の粉末冶金の場合と同じく、製造工程に冷間静水圧プレス(CIP)、熱間静水圧プレス(HIP)などの新技術が導入されたこと、などに基づくものであり、その結果、溶解材と較べて特徴的になんら遜色のない製品を、低コストで製造することが可能となりつつあるからである。

製品の具体的な製造方法は、図16の工程図に示したように、出発原料として合金粉末を用いる方法(合金粉末法)と、純チタン粉末と母合金粉末を用いる方法(素粉末混合法)の2通りがある。

本研究では、合金粉末法に関しては、HIP処理後の組織制御と機械的特性の関連性を室温および極低温下(77Kおよび4K)において調べた。また、素粉末混合法については、金属組織を著しく微細な2相組織へと制御可能であり、その結果、高い疲労強度を有する合金が製造可能な、従来法の製造工程と異なる新製造法を開発した。

### 3. 5. 1 合金粉末法で製造した $\alpha$ - $\beta$ 型チタン合金の機械的特性

合金粉末法(Prealloyed法)は、チタン合金粉末をHIPを用いて高温・高圧下で高密度焼結するものであり、機械的特性、特に疲労特性の優れた製品が製造可能である。合金粉末の製造方法には何種類かあるが、その中でプラズマ回転電極法(Plasma Rotating Electrode Process-PREP)による粉末製造が現在のところ主流である。

PREP法で製造したTi-6Al-4VおよびTi-6Al-6V-2Sn合金粉末をHIPを用いて高密度焼結した例は既

に幾つか報告されているが<sup>5)</sup> HIP 後の熱処理にともなう組織の変化と機械的特性との関連性を調べたものは少い。またこれら 2 つの合金は極低温用構造材料として有望視されているが、本手法で製造した場合の機械的特性を極低温下で調べた例は皆無である。そこで本研究では、これら 2 つの合金ならびにその各種熱処理材の引張性質、破壊靭性を室温および極低温で調べ、これらの結果より、溶解材との特性比較、組織と機械的特性との関連性などについて検討した。

実験に用いた P R E P 合金粉末は、米国 Nuclear Metals 社から購入した。これらの粉末を軟鋼製の円筒状の容器の真空封入したのち、930°C 近傍の温度で 100 MPa, 10.8ks の HIP 処理を行った。HIP 後の熱処理は、Mill Anneal, Solution Treat + Age, Beta Quench, Beta Anneal の 4 種類である。

両合金粉末材とも、最も良好な強度、延性、靭性の組合せは、HIP 状態のまま(As-HIP 材)において得られた。すなわち、本実験で調べた範囲内では、後熱処理による特性改善の効果は認め難く、As-HIP の金属組織で利用するのが最善であった。As-HIP 材が優れた機械的特性を有するのは、粒界  $\alpha$  相が存在せず、かつアスペクト比の小さい  $\alpha$  相よりなる微細な ( $\alpha + \beta$ ) 2 相混合組織であることに起因している。また、HIP 処理によりこのような微細な組織となったのは、出発材料である合金粉末が微細なマルテンサイト組織を有していたことに基づいている。

As-HIP 材の機械的特性は、室温および極低温(77 K および 4 K)とも溶解材と全く同じであった。また特性値を両合金間で比較すると、強度の点で Ti-6Al-6V-2Sn の方が高い値を示したが、極低温下における延性では、Ti-6Al-4V の方が優れていた。

なお、Ti-6Al-4V 合金の As-HIP 材の機械的特性値を後述の素粉末混合法 Ti-6Al-4V 合金の特性値と合わせて表 4 にまとめて示す。

### 3. 5. 2 素粉末混合法で製造した Ti-6Al-4V 合金の組織制御による機械的特性の改善

従来法の素粉末混合法は、図 16 に示すように、各種金属粉末の混合、圧縮成形、真空焼結、HIP 処理の工程を経て、低コストでチタン製品を製造する粉末冶金技術であるが、製造時に粗い層状の Widmanstätten  $\alpha$  相と粒界  $\alpha$  相が形成されるために、機械的特性の中でとりわけ疲労強度が、溶解法で製造した場合と比較して大幅に低いという欠点を有する。従って、組織制御による疲労特性の改善が、本手法の最重要課題である。本研究では、室温近傍において著しく高い疲労強度を有する Ti-6Al-4V 合金を素粉末混合法を用いて製造することを目的として、従来の製造法とは異なる新製造法を開発した。この新製造法は、真空焼結合金を  $\beta$  相域から焼入れてマルテンサイト組織とし、その後 HIP 処理を行うことを最大の特徴とする。

実験に用いた原料粉末は、市販の低塩素チタン粉末(-100 メッシュ)と 60%Al-40%V 母合金粉末である。混合したのち 400 MPa の圧力で CIP 処理を行い、次いで合金化のために  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa の真空中で 1573 K, 14.4 ks 時間の焼結を行った。従来法では、真空焼結合金を組織調整なしで、直接 1203 K, 100 MPa, 10.8 ks の HIP 処理を行ったが、新製造法では、この焼結合金を  $\beta$  相域である 1323 K で 0.9 ks 保持したのち水中に焼入れ、最後に従来法と同一条件で HIP 処理を施した。

写真 3 に、真空焼結のままの合金、従来法合金および新製造法合金の金属組織を示す。また比較のために、HIP 状態のままの合金粉末法合金の金属組織も合わせ

表 4 各製造法 Ti-6Al-4V 合金の機械的特性

製造方法	試験温度 K	降伏強さ MPa	引張強さ MPa	伸び %	絞り %	破壊靭性値 MPa・m <sup>1/2</sup>	$10^7$ 回における疲労強度, MPa
素粉末混合法	293 77	784 1274	872 1372	10 5	15 7	95(K <sub>Q</sub> ) 56	~196 <sup>5)</sup>
	293 77	882 1450	960 1539	17 11	35 25	57(K <sub>Q</sub> ) 51	372
	293 77	921 1493	1000 1564	17 15	40 32	65(K <sub>Q</sub> ) 46	490
合金粉末法(HIP 状態のまま)		293 77	911 1440	970 1519	16 13	42 36	~490
溶解法 (焼鈍状態)	293	921	980	16	44	~78	~490 <sup>5)</sup>

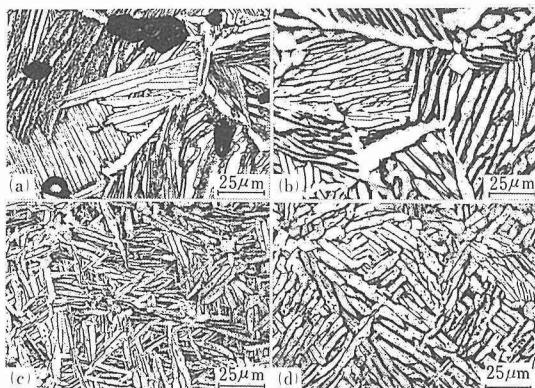


写真3 各製造法 Ti-6Al-4V 合金の金属組織

- (a) 素粉末混合法(真空焼結のまま)
- (b) 素粉末混合法(従来法)
- (c) 素粉末混合法(新製造法)
- (d) 合金粉末法(HIP状態のまま)

て示す。真空焼結のままの合金では、直径  $10\sim30\mu\text{m}$  の空隙が多数認められる。これらの空隙は、粒界の移動を阻止する役割を果しており、 $1573\text{K}$  という高い温度に保持したにもかかわらず、結晶粒の粗大化は起っていない。また粒界には粒界  $\alpha$  相が存在しており、粒内には Widmanstätten 組織を呈している。このような  $\alpha$  相は高温からの徐冷によって形成されたものであるために熱的に非常に安定であり、従来法合金の写真で示されているように、次の工程で HIP 处理を行っても、空隙の消滅と  $\alpha$  相の肥大化が生じるだけで、金属組織はほとんど変化を受けていない。新製造法合金の金属組織は、真空焼結のままおよび従来法合金とは全く様相を異にし、粒界  $\alpha$  相は存在せず、均質かつ微細な  $\alpha + \beta$  2 相組織となっている。また合金粉末法合金と極めて類似した金属組織となっている。

各製造法 Ti-6Al-4V 合金の機械的特性値を表 4 に示す。各温度とも、従来法合金の機械的特性は真空焼結のままの合金よりも大幅に優れており、HIP 处理による空隙消滅効果が明瞭に認められる。次に、従来法および新製造法の両合金で特性値を比較すると、引張特性、破壊靭性では差はないが、 $10^7$  回における疲労強度は従来法合金が  $372\text{MPa}$  であるのに対し、新製造法では  $490\text{MPa}$  となり、組織制御による疲労特性の改善効果が明瞭に認められる。また、この新製造法合金の疲労強度は、合金粉末法合金および溶解法合金のそれと等しいものである。

### 3. 5. 3 小括

本研究では、合金粉末法および素粉末混合法の両手

法を用いて Ti-6Al-4V 合金を代表とする  $\alpha+\beta$  型チタン合金の製造を試みた。合金粉末法では、HIP 状態のままの金属組織において最も良好な強度と延性の組合せが得られることを明確にした。また素粉末混合法においては、合金粉末法あるいは溶解法合金と等しい疲労強度が達成可能な新製造法を開発した。この新製造法は、真空焼結合金を  $\beta$  相域から焼入れてマルテンサイト組織とし、その後 HIP 处理を行うもので、金属組織を微細な  $\alpha + \beta$  2 相組織に制御するものである。

### 3. 6 Ti-6Al-4V 合金の電子ビーム溶接

大型構造物は多くの場合溶接によって組立られるので、強力チタン合金の実用化を図るには溶接性の改善が重要な課題である。

チタン合金に溶接を施すと、溶接部での結晶粒の粗大化や溶接金属での酸素、窒素の増加による延性劣化が問題になる。また、入熱量の多い溶接方法では、溶接後の冷却速度が遅くなり、継手強度が低下することがある。これらの材質劣化を抑制するには、電子ビーム溶接のような高エネルギー密度低入熱の溶接施工が望ましい。

本研究は、チタン合金の溶接性改善を目指して、溶接方法として電子ビーム溶接を採用し、継手の強靭性に及ぼす溶接条件の影響を検討した。

#### 3. 6. 1 溶接条件と継手性能

Ti-6Al-4V 合金における溶接施工では、主として焼鈍材が用いられてきた。しかし、焼鈍材では継手強度を母材強度 ( $800\text{MPa}$ ) 以上に強化することはできないし、また溶接部の強度を母材以上に高めることはまったく意味がない。そこで、溶体化時効処理を施して母材の強化を図り、その母材を用いて継手強度が高められる電子ビーム溶接条件を調べた。

実験には、市販の Ti-6Al-4V 合金を用いた。 $955^\circ\text{C} \times 1.5\text{hWQ}$  の溶体化と  $538^\circ\text{C} \times 6\text{hAC}$  の時効処理を施した  $12\text{mm}$  の板材にビードオンプレートで溶接を行った。その溶接条件を表 5 に示す。この溶接継手から、平行部長さ  $30\text{mm}$ 、直径  $4\text{mm}\phi$  の丸棒試験片を作製して継手強度を求めた。また、厚さ  $10\text{mm}$ 、幅  $20\text{mm}$ 、長さ  $100\text{mm}$  の 3 点曲げ試験片を作製して、破壊靭性を測定した。

写真 4 は、溶接部横断面のマクロ組織を示す。中央に溶接金属、その両側に熱影響部があり、熱影響部は腐食されにくい部分 (A 領域) と腐食されやすい部分 (B 領域) とからなる。A 領域は  $\beta$  単相域に、B 領域は溶体化温度より高温の 2 相域に加熱された部分である。硬さは、溶接金属と熱影響部 A 領域とではほぼ等しい。

表5 電子ビーム溶接条件(板厚12mm)

No.	加速電圧 (kV)	ビーム電流 (mA)	溶接速度 (mm/min)	焦点位置 ( $a_b$ )	溶接入熱量* (J/mm)
1	50	400	3000	1.0 板表面	400
2		350	2000		525
3		220	1000		660
4		150	500		900
5	40	100	200		1200

\* 入熱量はビームのエネルギーから計算した。

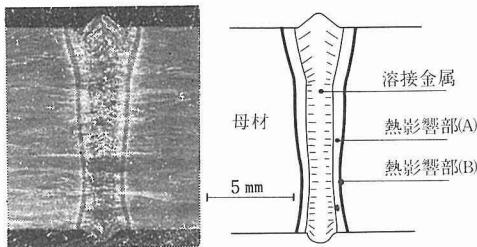


写真4 溶接部横断面マクロ組織  
(溶接入熱量525J/mm)

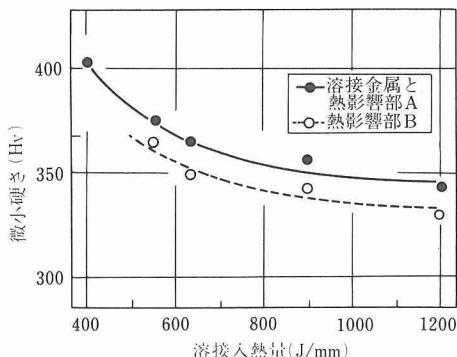


図17 溶接部各領域の硬さと溶接入熱量との関係

B領域では母材近くで溶接金属より硬さの低下する部分が存在するが、その部分は非常に狭い。そのため、溶接金属と熱影響部AとB領域の硬さを区別することは難しい。

図17は、種々の溶接条件下における溶接部各領域の硬さと入熱量との関係を示す。入熱量の増加に伴い、溶接金属、熱影響部AとB領域の硬さは低下する。そして、溶接部の硬さが母材の硬さに等しくなるのは入熱量が660J/mmのときであり、それより入熱量が少ない場合は溶接金属の硬さは母材より高く、それより入熱量が多いと低くなる。また、B領域の硬さは溶接金属と

A領域より低いが、その差はそれほど大きなものではない。入熱量増加に伴う硬さ低下は、組織的には $\alpha'$ マルテンサイト組織から $\alpha' + \alpha + \beta$ の3相組織への変化に対応している。また、溶接金属と熱影響部A領域の組織と硬さは等しく、両者を区別することは難かしい。

図18は、溶接継手の引張性質および溶接金属と熱影響部の破壊靭性( $K_{IC}$ )を示した。入熱量が660J/mmよりも少ない場合、母材で破断が生じるので、溶接継手は母材とほぼ同等な引張性質を示す。これに対して、入熱量が多い場合、溶接金属で破断し、継手強度および延性は低下する。このように、入熱量660J/mmを境とした継手強度の変化は溶接部の硬さが母材のそれより

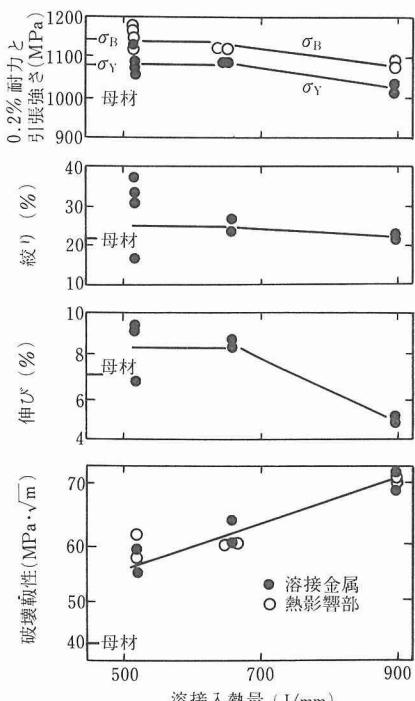


図18 溶接継手の機械的性質と溶接入熱量との関係

高いか低いかということに対応している。

次項における溶接金属の熱再現試験結果では、入熱量が増加すると溶接金属そのものの延性は上昇する。それにもかかわらず、図18の溶接継手の延性は入熱量が多いほど低下する。これは、強度の低い溶接金属に変形が集中するためである。溶接金属と熱影響部の破壊靭性はいずれも入熱量の増加とともに上昇する。しかし、最も入熱量が少ない場合でも、母材の破壊靭性より高い値を示し、溶接部の靭性は母材のそれより良好であるといえよう。

### 3. 6. 2 溶接金属の熱再現試験

前項の研究より、溶接継手の破断個所が、入熱量・660J/mmを境としてそれより小入熱側では母材に、大入熱側では溶接金属になること、また、この臨界入熱量より大入熱側では溶接金属の強度が母材強度より低下することを明らかにした。そのため、この臨界入熱量における溶接金属の冷却速度を明らかにできれば、溶接方法が異なる場合についても、冷却速度から溶接金属の特性を予想することができる。そこで、溶接金属の熱再現試験を行い、引張性質と冷却速度との関係を調べた。

溶接金属の熱再現試験は、1050°Cで5 min加熱した後、水冷、油冷、空冷によって行った。その際の1000°Cから500°Cへの平均冷却速度はそれぞれ110, 42, 3°C/sであった。

図19は、引張性質と冷却速度との関係を示す。空冷

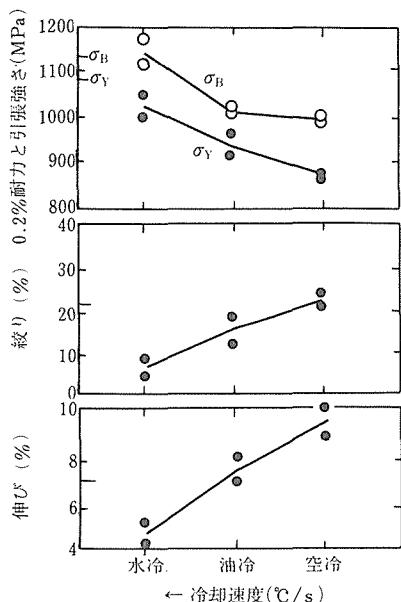


図19 引張性質と1050°Cからの冷却速度との関係

から水冷へと冷却速度が速くなるにしたがって、強度は上昇し、伸びと絞りは低下する。この現象は入熱量が少なく冷却速度が速い場合は、溶接金属の延性が低下することを意味している。また、臨界入熱量の660J/mmでの溶接金属の冷却速度は、水冷と油冷の中間の速度、すなわち、1000から500°Cへの平均冷却速度で50~100°C/sに相当することが示された。

### 3. 6. 3 小括

Ti-6Al-4V合金の継手強度向上を目指して、溶体化時効処理材に種々の条件下で電子ビーム溶接を施して、継手性能を調べた。

その結果、継手強度は入熱量660J/mm(板厚12mmの場合)までは母材強度に等しい強度を示し、しかも溶接金属の破壊靭性も母材より高いことを明らかにした。しかし、これ以上の入熱量では、継手強度は母材強度より低下する。

また、熱再現試験結果から、入熱量660J/mmでの溶接金属の冷却速度は50~100°C/sに相当することと、低入熱量では延性に留意しなければならないことを明らかにし、Ti-6Al-4V合金における溶接性の問題点を明確にした。

## 4 結 言

本研究は、超強力合金の強靭性、特に比強度の向上を目指して、超強力マルエージ鋼とチタン合金について研究した結果である。

まず、前期間の研究に引続いて超強力マルエージ鋼の溶接性と環境強度改善の研究を行い、一連のマルエージ鋼に関する研究を終結させ、その後チタン合金の研究に着手した。チタン合金の研究は、まず溶解法と粉末冶金法による製造技術を確立し、次に組成や組織と強靭性との関係を調べて合金設計指針の把握に努め、さらに溶接性についても検討した。

研究の結果、マルエージ鋼の溶接性については溶接継手強度を正確に把握する試験条件を確立し、さらに溶接部にき裂が存在する場合や水素ガス環境中で用いる場合について高強度化の限界を明確にした。また、環境強度については水素ガス脆化による遅れ破壊の機構を究明するとともに、Ni被覆によりその脆化を大幅に低減できることを明らかにした。

チタン合金については、まずプラズマ・電子ビーム溶解炉を用いた小型インゴットの溶解技術を確立し、 $\beta$ 型合金を溶製し、組成、組織と室温での強靭性および高温引張特性との関係を検討し、合金設計指針を把握した。さらに、 $\alpha$ - $\beta$ 型Ti-6Al-4V合金の機械的性

質の異方性を組織変化と関連させて明らかにするとともに、溶接性についても検討し、継手性能向上のための問題点を明確にした。

また、チタン合金の粉末冶金法については、合金粉末法と素粉末混合法による製造技術の確立を図った。合金粉末法ではHIP処理のままで最も良好な強靭性が得られる。それに対して、素粉末混合法では従来の手法では強靭性が劣っているが、最終のHIP処理前にマルテンサイト組織に調整する熱処理を施すと強靭性、特に疲労強度が大きく改善されることを見い出し、新製造法を開発した。

なお、本研究成果は、昭和60年以降、「強力チタン合金の性能向上に関する研究」に引継がれて発展されつつあることを付記しておく。

## 参考文献

- 1) 科学技術庁金属材料技術研究所編：金属系新素材、日刊工業新聞社、(1986)、p. 135.
- 2) 河部義邦：金属、54(1984)、No. 11、46.
- 3) R. I. Jaffee : Trans. AIME, 230 (1964), 541.
- 4) R. R. Boyer and W. F. Spurr : Metall. Trans., 9A (1978), 1443.
- 5) Froes, F. H. and Eylon, D. : Titanium Net Shape Technology, TMS-AIME Publications, Warrendale, PA, (1984).
- 6) Hasson, D. F. and Hamilton, C. H. : Advanced Processing Methods for Titanium, TMS-AIME Publications, PA, (1982).
- 7) 研究発表
- (口頭)
- 1) マルエージ鋼溶接継手の水素ガス中での脆化、藤田充苗、河部義邦、入江宏定、塙本進、日本鉄鋼協会、58. 10.
- 2) 超強力マルエージ鋼のNiおよびCu被覆による水素ガス中脆化助長現象、中沢興三、河部義邦、日本金属学会、58. 10.
- 3) 超強力マルエージ鋼の水素ガス中遅れ破壊に及ぼす負荷条件およびNi被覆の影響、中沢興三、河部義邦、同、58. 10.
- 4) Ti-10V-2Fe-3Al合金の強度と靭性に及ぼす組織の影響、宗木政一、河部義邦、高橋順次、同、59. 4.
- 5) (REP+HIP)法により製造したTi-6Al-4V合金の組織と機械的特性、萩原益夫、海江田義也、河部義邦、同、59. 4.
- 6) (REP+HIP)法で製造したTi-6Al-6V-2Sn合金の組織と引張特性、萩原益夫、海江田義也、河部義邦、同、59. 10.
- 7) Ti-15Mo-2Fe-3Al合金の強度と靭性、宗木政一、河部義邦、高橋順次、同、59. 10.
- 8) Ti-10V-5Mo-2Fe-3Al合金の強度と靭性、宗木政一、河部義邦、高橋順次、同、59. 10.
- 9) Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn合金の機械的性質に及ぼす時効組織の影響、宗木政一、河部義邦、高橋順次、同、60. 4.
- 10) Ti-6Al-4V合金圧延材の機械的性質の異方性、宗木政一、河部義邦、高橋順次、日本鉄鋼協会、60. 4.
- 11) 素粉末混合法で製造したTi-6Al-4V合金の機械的特性、萩原益夫、海江田義也、河部義邦、同、60. 4.
- 12) Ti-6Al-4V合金の溶体化-時効材の電子ビーム溶接性、藤田充苗、河部義邦、入江宏定、同、60. 4.
- 13) Ti-15Mo-2Fe-3Al合金の高温機械的性質、貝沼紀夫、河部義邦、日本金属学会高融点金属基礎研究会、60. 7.
- 14) Ti-10V-5Zr-2Fe-3Al合金の強度と靭性、宗木政一、河部義邦、高橋順次、日本金属学会、60. 10.
- 15) Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の強度と靭性、宗木政一、河部義邦、高橋順次、同、60. 10.
- 16) 素粉末混合法Ti-6Al-4V合金の組織制御による機械的特性の改善、萩原益夫、海江田義也、河部義邦、日本鉄鋼協会、60. 10.
- 17) Ti-8Mo-2Fe-3Al合金の強度と靭性、宗木政一、河部義邦、高橋順次、日本金属学会、61. 4.
- 18) 素粉末混合法Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr合金の組織制御による疲労特性の改善、萩原益夫、海江田義也、河部義邦、日本鉄鋼協会、61. 4.
- 19) Improvement of mechanical properties of blended elemental  $\alpha$ - $\beta$  Ti alloys by microstructural modification, Hagiwara, M. Kaieda, Y. and Kawabe, Y., 1986 International Conference on Titanium Products and Applications, San Francisco, 61. 10.
- 20)  $\beta$ 型合金Ti-V-Mo-Cr-Fe-Zr-Al系の組成の検討、宗木政一、藤田充苗、高橋順次、河部義邦、日本鉄鋼協会、61. 10.
- 21) チタン合金のプラズマ・電子ビーム溶解、高橋順次、藤田充苗、河部義邦、同、61. 10.
- (誌上)
- 1) 強度水準200~300kgf/mm<sup>2</sup>のマルエージ鋼の溶接継手強度、藤田充苗、河部義邦、入江宏定、塙本進、鉄と鋼、70 (1984), 1750.
- 2) 超強力マルエージ鋼の水素ガス中脆化に及ぼすNi, CuおよびNi-P被覆の影響、中沢興三、河部義邦、日本金属学会誌、48 (1984), 571.
- 3) 超強力マルエージ鋼のNiおよびCu被覆による水素ガス中脆化助長現象、中沢興三、河部義邦、同、48 (1984), 577.
- 4) 回転電極法粉末を熱間静水圧プレスして製造したTi-6Al-4V合金の組織と引張特性、萩原益夫、海江田義也、河部義邦、同、48 (1984), 1092.
- 5) 超強力マルエージ鋼の水素ガス中遅れ破壊に及ぼす負荷条件の影響、中沢興三、河部義邦、同、49 (1985), 40.
- 6) マルエージ鋼の溶接継手強度に及ぼす試験片寸法の影響、藤田充苗、河部義邦、入江宏定、塙本進、鉄と鋼、71 (1985), 274.
- 7) チタン合金の粉末冶金、萩原益夫、海江田義也、河部義邦、日本塑性加工学会誌、26 no. 298 (1985-11), 1076.
- 8) 回転電極法粉末を熱間静水圧プレスして製造したTi-6Al-6V-2Sn合金の組織と機械的特性、萩原益夫、海江田義也、河部義邦、日本金属学会誌、50 (1986), 50.
- 9) Ni被覆した超強力マルエージ鋼の水素ガス中遅れ破壊、中沢興三、河部義邦、同、50 (1986), 384.
- 10) Ti-6Al-4V合金圧延材の機械的性質の異方性、宗木政一、河部義邦、高橋順次、鉄と鋼、72 (1986), 146.
- 11) 溶体化時効処理Ti-6Al-4V合金の電子ビーム溶接継手特性、藤田充苗、河部義邦、入江宏定、同、72 (1986), 678.
- 12) 素粉末混合法Ti-6Al-4V合金の組織制御による機械的特性の改善、萩原益夫、海江田義也、河部義邦、同、72 (1986), 685.
- 13) Strength and Toughness of Welded Joint in Maraging Steels Having Strength from 200 to 300 kgf/mm<sup>2</sup>, Fujita, M., Kawabe, Y., Irie, H. and Tsukamoto, S., Proceedings

EB and LB Welding I.C. (1986), 353.

(特許)

1) 素粉末混合法によるチタン合金の製造方法, 60. 7.

(特願 60-144032)

# 石炭による鉄鉱石の溶融還元技術に関する研究

指定研究

工業化研究部

吉松史朗\*, 佐藤 彰\*, 福沢 章\*, 三井達郎\*,<sup>2</sup>

尾崎 太\*, 笠原和男\*,<sup>3</sup> 古山貞夫\*, 福沢安光\*,

松本文明\*, 笠原 章\*, 荒金吾郎\*,<sup>2</sup> 尾形 智\*,

花岡博明\*,<sup>4</sup> 渡辺敏昭\*, 本多均一\*, 做岩井良衛

製鍊研究部

尾沢正也\*,<sup>6</sup> 神谷昂司, 森中 功, 桜谷和之,

北原宣泰\*,<sup>5</sup> 田中 稔\*,<sup>7</sup>

昭和57年度～昭和59年度

## 要 約

高炉製鉄法は成熟期を迎えており、工業先進国においては安定成長期に入り、高炉法の持つ生産調整能力、エネルギー問題、公害問題など問題点への見直し気運が起りつつあり、一般炭をエネルギー源とする溶融還元法に関心が寄せられている。スエーデンを始めとして諸外国においてもプロセス開発が進められており、エネルギー多消費産業である製鉄業にとって一般炭の製鉄用エネルギーへの活用は、将来のエネルギー源を確保する意味から重要な課題といえる。また溶融還元法との組合せは石炭のガス化プロセスともなり、エネルギー創製のほか、C<sub>1</sub>化学用の原料ガス創製などその波及効果は大きい。

本研究は、溶融還元法のエネルギー、還元剤として一般炭を用いた場合想定される基礎的条件について調べたもので、プロセス開発が行われる際の基礎資料を提供するものである。

一般炭については、国内炭についてその性状と溶鉄への加炭性およびその影響因子について詳細に調べた。また溶融酸化鉄の還元については、溶鉄中炭素、固体炭素による還元反応の速度定数を求め反応設計の基礎資料を提供した。更に加炭の際最も有力な手段となるインジェクション技術に関して、モデル実験によってその動力学的検討を加えている。溶融還元は吸熱反応であり、プロセス化をはかる際反応系への熱エネルギーの供給が大きな問題点となる。本研究では溶融還元用石炭内装ペレットと酸素吹鍊炉との組合せによる小型実験を行い、溶融還元性、排ガス組成、熱エネルギーバランスなど小型炉ながら良好な結果を得、将来のプロセス化技術への新しい指針を提供している。

## 1. 緒 言

現行の製鉄法である高炉法は、品位の高い鉄鉱石と枯渇しつつある強粘結炭を使用し、炉内の通風性を確保するために焼結工程やコークス化工程など種々の事前処理が必要であり、これらの工程に要する用地面積は高炉本体より広い。また、高炉法は大型化するほど効率が優れることから、生産量の調整や公害の除去

が難かしいといった問題がある。

鉄鉱石の溶融還元は、現行の「重厚長大」の代表ともいえる高炉製鉄法に対して、いわゆる「軽薄短小」を目指す製鉄プロセスとして期待されている。小規模であるが連続法とすることによって生産性を高めることができ、種々な鉄鉱石や一般炭を原料として使用できる可能性を有している。反応器に大量のエネルギーを供給すること、反応器の耐火物の損耗を低減すること、排ガスの有効利用などが現在提言されている溶融還元法に共通の開発課題である。

本研究は、粉炭及び粉鉄鉱石を溶鉄中に投入し、同

現在の所属：\*1 製鍊研究部

\*5 管理部併任

\*2 金属加工研究部

\*6 粉体技術研究部

\*3 材料物性研究部

\*7 日商岩井株式会社

\*4 構造制御研究部

時に純酸素を供給することによって、熱の供給と耐火物の保護の問題を解決し、排ガス成分を調整することを目標とし、溶融還元反応に関するデータの蓄積と最適反応系、プロセス設計に必要な炉形式、耐火物、原料装入法、エネルギー源としての一般炭の適性などの基礎的資料を得ることを目的とする。このため、原料の装入条件については水モデルによる粉粒体の水中への侵入状況の観察を行い、溶融還元反応の速度論的検討はタンマン炉による基礎的実験で、また各種一般炭の溶湯への加炭性、反応性については10kg高周波炉による実験を行った。次いでこれらの結果に基づき、あるべき溶融還元法の一つとして酸化鉄内装石炭ペレットを原料とする溶融還元法を創出し、50kg規模の実験操業を試み、その可能性の確認を行った。以下、これらの結果について報告する。

## 2 粉体吹込みに関するモデル実験

溶銑あるいは溶鋼中にガスや粉体を吹込むことにより浴の攪拌や精錬を行うインジェクション冶金が実操業で応用され基礎研究も盛んである<sup>9</sup>。溶融還元においても粉鉄鉱石や微粉炭等の粉体を浴中に噴射し、効率的に反応させる方法が考えられる。この場合、吹込んだ粒子が浴に捕捉され、浴との接触が十分行われることが望ましい。それには粒子の浴への侵入深さが大きい程有利と考えられる。ここでは基礎研究として、単一粒子の侵入深さに関してコールドモデル実験を行い検討した。

### 2.1 実験方法

使用した粒子及び浴として用いた液体を表1に示す。

表1 粒子、液の物性

粒子	密度(g/cm <sup>3</sup> )	粒子径(mm)
ポリエチレン	0.91~0.93	
ポリカーボネート	1.20	2.38~5.56
ポリアセタール	1.43	(3/32"~7/32")
テフロン	2.13~2.22	

液	密度(g/cm <sup>3</sup> )	粘度(cp)
水	1.00	1.01
四塩化炭素	1.58	0.97
テトラブロモエタン	2.96	9.80

粒子の吹込みには、粉体が噴射の過程で得る慣性力のみで浴中へ侵入する場合の挙動を調べられるようするため、粒子の回転を生じないように図1に示す粒子

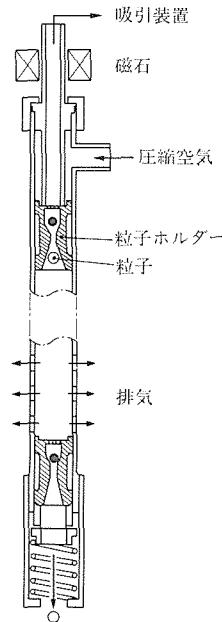
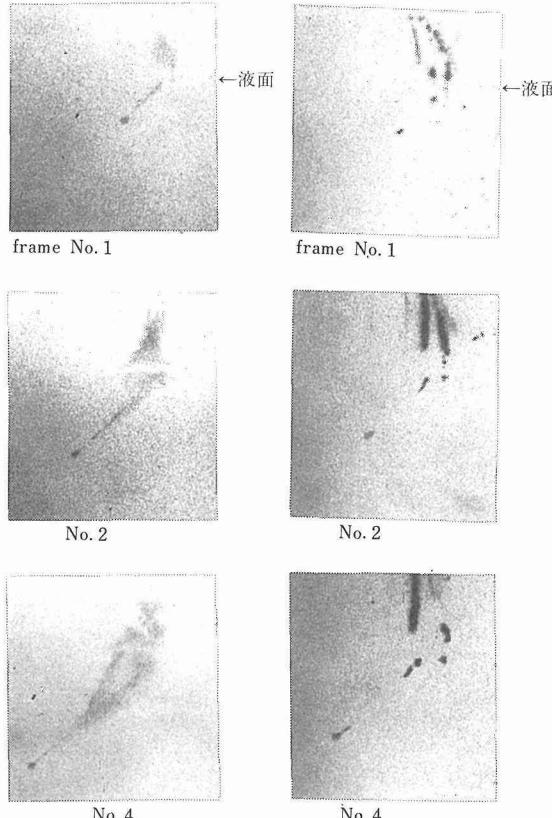


図1 粒子発射装置

発射装置を試作した。この装置は粒子をセットしたホルダーを圧縮空気により発射し、先端のストッパーによりホルダーを止め粒子を慣性力で浴中に吹込めるものであり、使用した圧縮空気は管先端の排気孔より排気し、浴表面に影響を及ぼさないようにした。粒子の軌跡は高速度カメラ(PHOTO-SONICS, 16MM-1P)を用い400fpsで撮影し、これから粒子の速度及び侵入深さを測定した。

### 2.2 実験結果及び考察

粒子が浴中に侵入していく状態の一例を写真1に示す。粒子が高速で液面に侵入する際に激しいスプラッシュが発生する。液面に垂直に粒子が侵入する場合は粒子の侵入点を中心とする円筒状のスプラッシュが形成されるが、写真1に示すように液面にある角度をもって侵入する場合は侵入点の前方にのみスプラッシュが形成される。スプラッシュの状況は粘性の小さい四塩化炭素の方が噴霧状となる。粒子の侵入に伴う巻き込みガスの状況も液の性質により異っている。写真1から、高速で粒子が液中に侵入する場合は相当深い位置までガスが随伴することがわかる。液中に巻込まれたガスは液の密度、粘性、表面張力により、発生する気泡の大きさ、気泡の上昇速度が異なるものと考えられる。四塩化炭素とテトラブロモエタンの場合では、四塩化炭素中の方が気泡が分散したままで存在し、そのため気泡の液中における滞留時間が長くなる。



a) テフロン/四塩化炭素    b) テフロン/テトラブロモエタン  
写真1 粒子の侵入状況(フィルム速度400frame/min):

浴上部より粉体を噴射し浴と反応させる場合は、粉体が浴中により深く侵入する方が浴と粉体との十分な接触を得るのに有利である。粒子の侵入時に界面でのスプラッシュの発生、気泡の巻込み等があるが、粒子の侵入条件と侵入距離との関係を検討するに際して侵入挙動を単純化して検討した。粒子の侵入の過程を界面と浴中とに大別し、界面においてはスプラッシュ、キャビティの発生等により粒子の侵入前に有する運動エネルギーがある割合で失われるものとすれば界面でのエネルギー収支は

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{6} \pi d_p^3 \cdot \rho_p \cdot v_0^2 = c_A \cdot \frac{1}{6} \pi d_p^3 \cdot \left( \rho_p + \frac{1}{2} \rho \right) \cdot v_1^2 + k \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{6} \pi d_p^3 \cdot \rho_p \cdot v_0^2 \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 $v_0$ は界面への侵入直前の速度、 $v_1$ は界面通過後の速度、 $\rho$ は液体密度、 $\rho_p$ は粒子密度、 $d_p$ は粒子径、 $c_A$ は慣性係数で球では0.5である<sup>2)</sup>。 $k$ は粒子が運動エネルギーを界面で失う割合であり、右辺第1項は界面通過後に粒子が保有している運動エネルギー、第2項

は界面通過時に失う運動エネルギーである。浴中での粒子の挙動に随伴する気泡が大きな影響を与えないものとし、流体中の球の運動方程式<sup>2)</sup>を履歴の項を除いて単純化すると

$$\frac{1}{6} \pi d_p^3 \cdot \rho_p \cdot \frac{dv}{dt} = \frac{1}{6} \pi d_p^3 \cdot (\rho_p - \rho) \cdot g - \frac{c_d}{2} \cdot \frac{1}{4} \pi d_p^2 \cdot \rho \cdot v |v| - c_A \cdot \frac{1}{6} \pi d_p^3 \cdot \rho \cdot \frac{dv}{dt} \quad \dots \quad (2)$$

ここで、 $v$ は粒子速度、 $t$ は時間、 $c_d$ は抵抗係数であり、右辺の第1項は浮力、第2項は抵抗力、第3項は慣性の効果である。重力方向の成分について式(2)より

$$\frac{dv_z}{dt} = \frac{2(1 - \rho/\rho_p)}{(2 + \rho/\rho_p)} \cdot g - \frac{3}{2} \cdot \frac{\rho/\rho_p}{(2 + \rho/\rho_p)} \cdot \frac{1}{d_p} \cdot c_d \cdot v \cdot v \sin \theta \quad \dots \quad (3)$$

ここで、 $\theta$ は界面に対する粒子の侵入角度である。式(1)より、式(3)の初期値を求め、 $\frac{dv_z}{dt} = 0$ で最大侵入深さとなるとして、逐次近似により数値計算を行い、種々の侵入条件について計算値を実線で、実測値をプロットで図2に示した。界面で失われる運動エネルギーの割合を約90% ( $k=0.888$ ) とするといずれの侵入条件

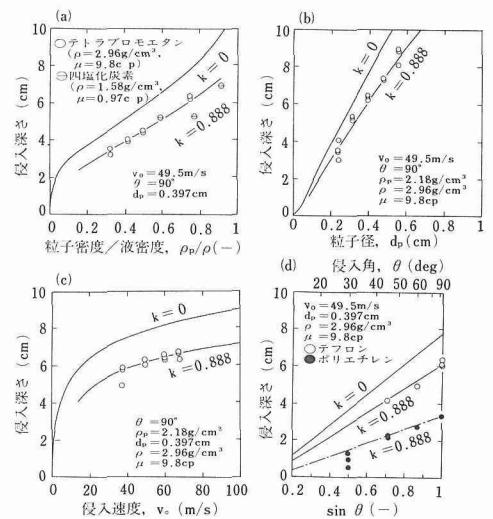


図2 粒子の侵入深さと侵入条件

でも実測値とほぼ一致した。このことは、粒子速度が40m/sを越えるような高速での粒子の吹込みでは、吹込みのためのエネルギーの大半が界面の乱れに消費されることを示している。それぞれの侵入条件のうち、粒子密度については図2(a)に示すように  $\rho_p/\rho = 0.2 \sim$

0.9の範囲で $\rho_p/\rho$ にはほぼ比例して侵入深さが増大する。液の物性のうち粘度は粒子速度が大きい場合に抵抗係数にはほとんど影響しないため液密度に較べて侵入深さに及ぼす影響は小さい。粒子径については図2(b)に示すが、粒径が更に小さい場合に界面の影響も大きく実際にも重要と思われるが、取扱いが困難なため0.2cm以下の実験は行わなかった。侵入速度については図2(c)に示すように40m/s以上での侵入深さの増大への効果は少い。これは前述のように界面での運動エネルギーの消費割合が大きいためである。侵入角と侵入深さの関係は図2(d)に示すように重力方向の速度成分の割合である $\sin\theta$ と直線関係にあるが、角度が小さい場合にこの直線関係からずれ、侵入角20°では液中への侵入は困難であった。これは侵入角が小さくなるに従い重力方向の速度成分よりも水平方向の速度成分の影響が大となるためと思われる。

これらの侵入条件の詳細な検討には、運動エネルギー変化の大きい界面近傍の粒子速度変化を知ることが重要であるが、非常に変化の速い領域であるため実験的に捕捉するのは困難である。今回の高速度カメラによる400fpsの撮影結果から界面近傍での急速な速度変化が推測できたが、定量的に把握することはできなかった。

### 2.3 小括

溶融還元における粉体吹込みに関する基礎研究として、コールドモデル実験により単一粒子の侵入挙動を検討した。粒子の侵入に伴い、気液界面で相当激しいスプラッシュが発生することが認められた。界面での運動エネルギー変化と液体中の粒子の運動方程式による計算値と実測値の比較から、40m/sを越える粒子の侵入では気液界面で粒子の運動エネルギーの約90%も消費されることが推定された。これより、実際の粉体吹込みでも気液界面の現象の理解が重要であり、多数の粒子の相互作用も含めて界面での粒子、液の挙動の詳細な検討が必要である。そのためには高速の現象の測定手法が課題となろう。

## 3 溶融還元反応の基礎的研究

### 3.1 溶鉄中の炭素によって還元された酸化鉄ペレットの組織

炭素を含有する溶鉄に鉄鉱石を吹き込むことにより製鉄する方法を想定して、溶鉄中の炭素による固体酸化鉄の還元機構を検討することにした。

#### 3.1.1 実験方法

試薬酸化鉄、ヘガネス鉄粉を用い、熱処理と圧縮成

形を組合せることにより表2に示す酸化鉄および還元

表2 供試材および実験条件

No.	材料	試 料			浸漬条件		
		重 さ g	密 度 g/cm <sup>3</sup>	気 孔 率 %	溶 鉄 °C	時 間 %C	溶 解 率 s
1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	3.23	38.9	1320sat.	80	41
2	"	"	"	"	1520 "	20	33
3	"	"	"	"	" "	15	25
5	"	"	"	"	1620 "	15	40
10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30	3.80	26.5	1520 "	20	24
14	FeO	20	4.05	28.1	" "	25	24
20	鉄鉱石	~15	5	0	1320 "	63	8
21	"	"	"	"	1520 "	15	15
22	"	"	"	"	1620 "	10	13
24	還元鉄 (40%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	70	4.28	34.7	1520 "	30	21
39	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	3.23	38.9	1320*1	80	.....
41	"	"	"	"	1520 "	20	.....
42	"	"	"	"	1620 "	15	.....

\*1 アルミナるつぼ中の銅融液

鉄ペレットを製造した。圧縮成形には直径30mmのダイスとポンチを使用した。比較のために鉄鉱石についても実験した。

図3は試料を溶融金属中へ浸漬する方法を模式的に示す。浸漬条件を表2に示す。所定の時間浸漬した試

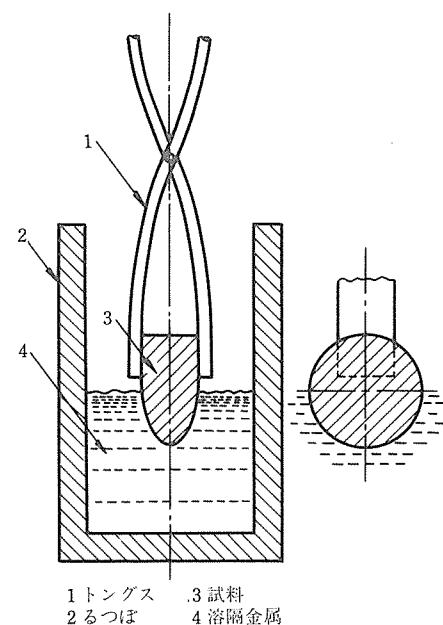


図3 溶融金属に試料を浸漬する模式図

料をArガス吹付けにより急冷し、組織及び組成を調査した。

### 3.1.2 実験結果及び考察

図4は1520°C、炭素飽和溶鉄中に浸漬した試料の溶解界面からの距離と  $I_o/(I_o + I_{Fe})$  ( $I_o$ 、 $I_{Fe}$ は酸素と鉄の特性X線強度) の関係に及ぼす酸化鉄の種類の影響を示す。界面近傍ではFeOに近い組成になっていることが確認できる。

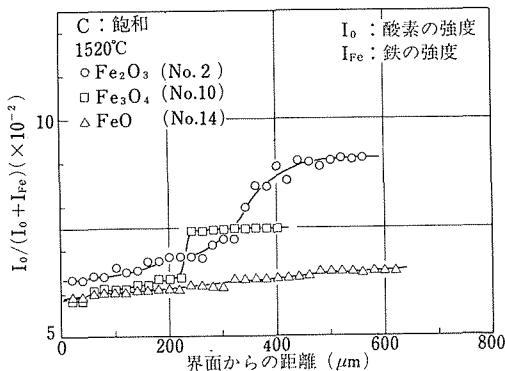


図4 溶解界面からの距離と  $I_o/(I_o + I_{Fe})$  の関係に及ぼす酸化鉄の種類の影響

図5は炭素飽和溶鉄中に浸漬した  $Fe_2O_3$  試料の溶解界面からの距離と  $I_o/(I_o + I_{Fe})$  の関係に及ぼす温度の影響を示す。温度の変化にかかわらず、界面近傍ではFeOに近い組成であることがわかる。

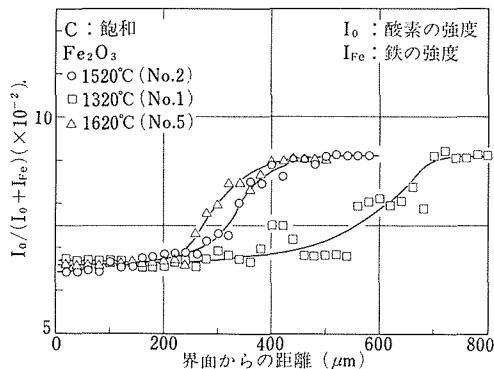


図5 溶解界面からの距離と  $I_o/(I_o + I_{Fe})$  の関係に及ぼす炭素飽和溶鉄の温度の影響

図6は溶融銅中に浸漬した  $Fe_2O_3$  試料の溶解界面からの距離と  $I_o/(I_o + I_{Fe})$  の関係に及ぼす温度の影響を示す。溶融金属中に還元剤である炭素が全くない場合でも、界面近傍ではFeOに近い組成になっていることがわかる。

### 3.1.3 小括

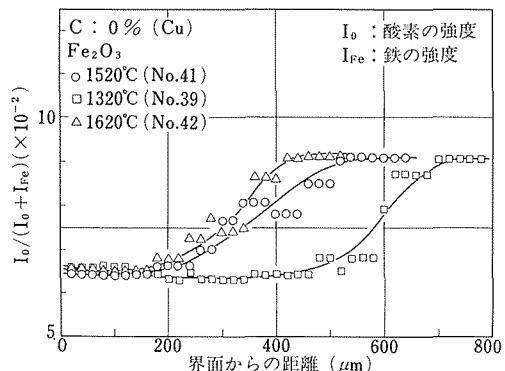


図6 溶解界面からの距離と  $I_o/(I_o + I_{Fe})$  の関係に及ぼす溶融銅の温度の影響

1320~1620°Cの溶鉄に浸漬された  $Fe_2O_3$  は、熱により  $Fe_3O_4$ 、さらに、FeOに解離し、FeOが溶鉄中の炭素によって還元されると推定された。

### 3.2 溶融酸化鉄の固体炭素による還元速度

溶融鉄中に粉状の鉄鉱石と粉状の石炭を吹込むことにより溶融還元を行うことを想定し、溶融酸化鉄の固体炭素による還元速度を検討した。

#### 3.2.1 実験方法

図7は実験の概要を示す。鉄または半融アルミナる

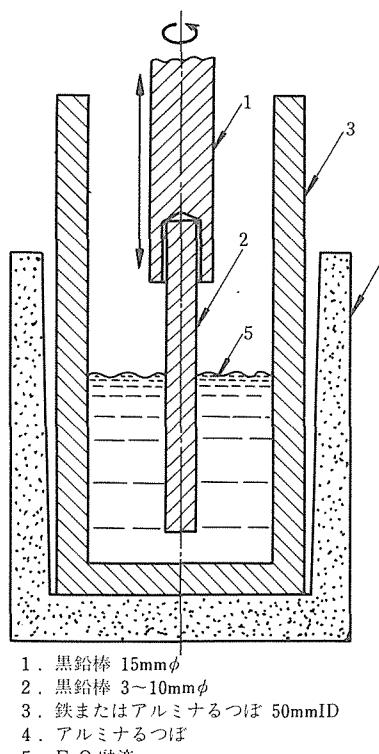


図7 溶融酸化鉄中に黒鉛棒を浸漬する模式図

つばに FeO 試薬を溶解し、予熱した黒鉛棒を浸漬することにより反応を開始した。反応の結果発生する CO ガス量を測定することにより反応速度を計算した。

### 3.2.2 実験結果及び考察

図 8 は直径 5 mm の黒鉛棒を深さ約 40 mm 静止浸漬したときの、CO ガス発生量と時間の関係に及ぼす温度の影響を示す。50 s 以後ではほぼ直線となり、この直線の勾配から反応速度を求めた。

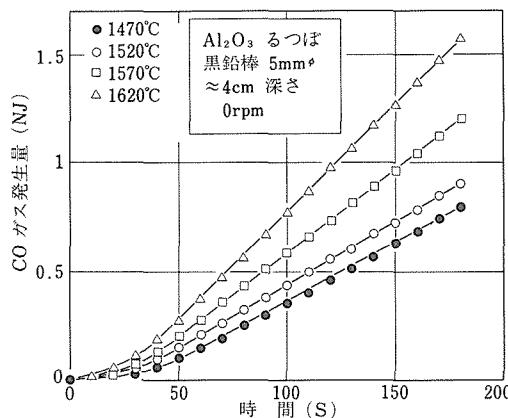


図 8 CO ガス発生量と時間の関係に及ぼす温度の影響

図 9 は反応速度定数と温度の関係を示す。実験結果は、2 本の直線内にはほぼ収ることがわかった。

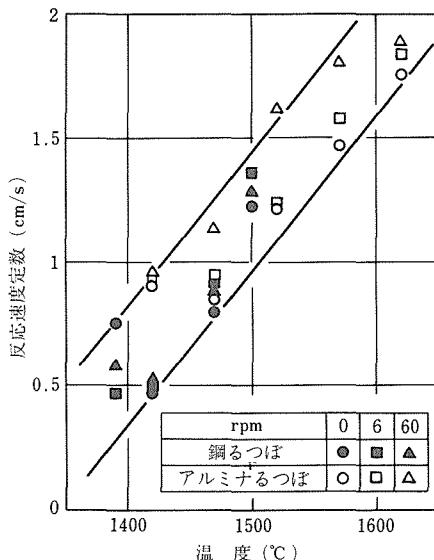


図 9 反応速度定数と温度の関係に及ぼすつばおよび黒鉛棒の回転数の影響

### 3.2.3 小括

溶融酸化鉄の固体炭素による還元速度は、1420~1620 °Cにおいて、 $0.21 \sim 0.82 \times 10^{-4} \text{ mol-FeO/cm}^2 \cdot \text{s}$  であった。

### 3.3 溶融酸化鉄の溶鉄中炭素による還元速度

溶融鉄中に吹き込まれた鉄鉱石が液体となってから溶鉄中の炭素と反応することを想定し、還元速度を検討した。

#### 3.3.1 実験方法

図 10 は実験の概要を示す。半融アルミナるつばに鉄-炭素合金を溶解し、鋼容器に FeO を溶解した後、容器底を溶鉄によって溶解することにより反応を開始した。発生する CO ガス量の測定から反応速度を求めた。

#### 3.3.2 実験結果及び考察

図 11 は CO ガス発生量と時間の関係に及ぼす温度の影響を示す。この関係は 1620 °C の場合からわかるように、S 曲線になると考えられ、最大勾配から反応速度を計算した。

図 12 は見掛けの反応速度定数と炭素濃度の関係に及ぼす温度の影響を示す。見掛けの反応速度定数は、2.5~4.0 %/C において低い傾向が認められた。

#### 3.3.3 小括

溶融酸化鉄の溶鉄中の炭素による還元速度は、1420~1620 °Cにおいて、 $1.1 \sim 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol-FeO/cm}^2 \cdot \text{s}$  であった。

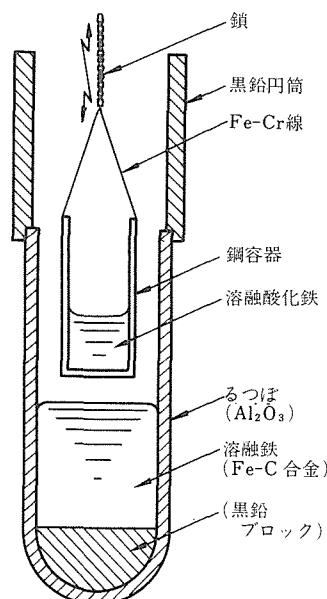


図 10 溶融酸化鉄と溶融鉄中の炭素を反応させる模式図

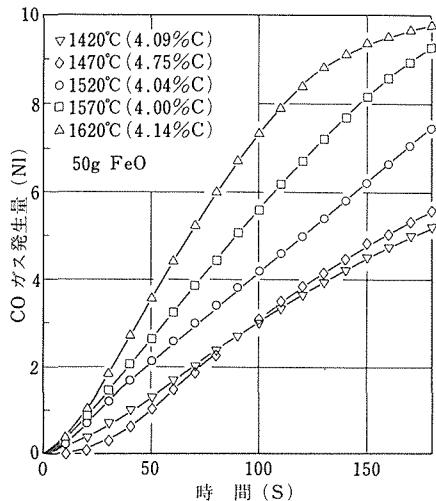


図11 COガス発生量と時間の関係に及ぼす温度の影響

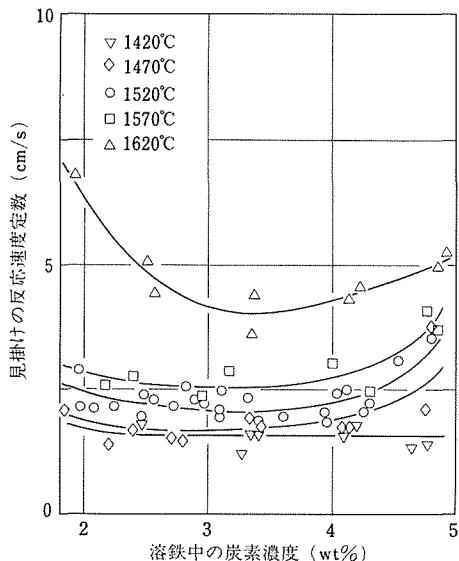


図12 見掛けの反応速度と炭素濃度の関係に及ぼす温度の影響

#### 4 石炭の反応性

本研究は還元剤として国内一般炭を利用した場合の①溶鉄への加炭性、②加炭された溶鉄中の炭素によるFeO含有スラグの還元性、③及び加炭性に及ぼす石炭性状等につき調べ、石炭を利用した溶融還元法の基礎的資料を提供する目的で行ったものである。

##### 4.1 一般炭の溶鉄への加炭性について

一般炭の溶鉄への添加方法として、石炭中の硫黄及び灰分の溶鉄への影響の軽減、及び連続添加が可能であるなどの理由で、溶鉄表面上への添加を採用した。

この実験では、サンシャイン計画等でもすでに採用されている国内一般炭の代表的炭種である太平洋炭を使用し、①加炭性に及ぼす溶鉄浴温度の影響、②溶鉄の初期炭素濃度の加炭性への影響、③石炭粒度を変化した場合の加炭性への影響等につき炭素純粹物質としての黒鉛との比較検討を行った。使用した太平洋炭と黒鉛の工業分析値は表3に示すようなものである。

表3 加炭剤の工業分析値(%)

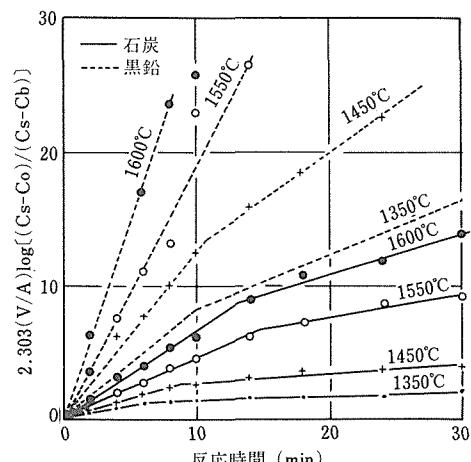
	灰分	全水分	揮発物	固定炭素	カロリー	全硫黄
石炭	14.5	6.2	42.2	37.1	6200cal	0.25
黒鉛	0.65	—	0.47	98.88	—	0.032

加炭実験用溶解炉として10kg高周波溶解炉を用い、電解鉄3~8kgを溶解し初期炭素濃度を黒鉛を調整し、所定温度に保ち、その溶鉄表面に加炭剤として、太平洋炭または黒鉛を約20mmの厚さに投入し、所定時間毎に溶鉄中に溶け込む炭素量を化学分析により求めた。また連続供給法の場合はスクリュウフィーダーを用いてArガスをキャリヤーとして0.35~0.5mm粒子の太平洋炭または黒鉛粉を水冷銅製ランスより吹込んだ。ランス内径4mm、ランス湯面間隔40mm、Arガス流量25~40ℓ/minで供給速度3~11g/minまで変化して実験を行った。

##### 4.1.1 加炭性に及ぼす溶鉄浴温度の影響

溶鉄表面に加炭剤を一定量投入し、溶鉄浴温度を変化した時の加炭性を図13に示す。

縦軸には境膜説による溶鉄中に溶け込んだ炭素量の

図13 種々の溶融温度における $2.303(V/A)\log((Cs-Co)/(Cs-Cb))$ と反応時間との関係

積分式  $2.303(V/A) \log[(Cs - Co)/(Cs - Cb)]$  をとると、図のように溶鉄温度の上昇につれ、黒鉛及び石炭いずれの場合も加炭性が向上していることがわかる。これは温度上昇による飽和炭素値の上昇と溶鉄密度の低下、及びこれらに伴う溶鉄の粘性の低下等による物質移動係数の上昇が原因と思われる。

#### 4.1.2 初期炭素濃度の相違が加炭性に及ぼす影響

図14に見られるように、初期炭素濃度が高いもの程、加炭性が良いことが明らかである。坂尾ら<sup>3)</sup>が示したように拡散係数  $D_c = (1.00 + 0.24(\%C)) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  は初期炭素濃度に依存しており、これら拡散係数を用いた場合の物質移動係数  $K$  および境膜厚さ  $\delta$  を  $K \approx D_c / \delta$  なる関係より求め表4に示す。石炭の場合の境膜厚さは黒鉛の場合より一桁厚く、灰分、揮発分等の影響が推測される。

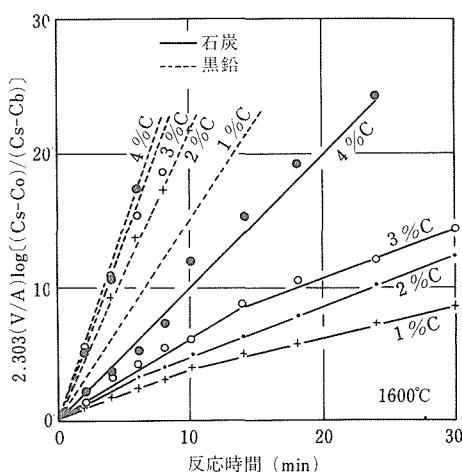


図14 種々の初期炭素濃度における  $2.303(V/A) \log[(Cs - Co)/(Cs - Cb)]$  と反応時間との関係

表4 拡散係数  $D$ 、物質移動係数  $K$ 、境膜厚さ  $\delta$  と炭素濃度との値

$$D_c = (1.00 + 0.24(\%C)) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

$$K \approx D_c / \delta \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

黒鉛			
$C\%$	0.84	1.78	2.68
$D_c \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \times 10^{-4}$	1.202	1.427	1.643
$K \text{ gcm}^{-2} \text{s}^{-1} \times 10^{-3}$	25.12	34.32	44.17
$\delta \text{ cm} \times 10^{-2}$	0.479	0.416	0.372
$2.303(V/A) \log[(Cs - Co)/(Cs - Cb)]$	3.77	6.28	10.25

石炭			
$C\%$	0.76	2.04	3.07
$D_c \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \times 10^{-4}$	1.182	1.490	1.737
$K \text{ gcm}^{-2} \text{s}^{-1} \times 10^{-3}$	3.40	4.53	7.47
$\delta \text{ cm} \times 10^{-2}$	3.476	3.041	2.325
$2.303(V/A) \log[(Cs - Co)/(Cs - Cb)]$	3.75	16.28	1.167

#### 4.1.3 石炭の粒度変化の加炭性への影響

太平洋炭を  $0.35 \sim 0.50$ 、 $1.00 \sim 1.40$ 、 $4.00 \sim 5.6$ 、 $5.6 \sim 9.5$  mm に整粒して溶鉄中に添加した場合の加炭性は図15に見られるように粒度による差はほとんど見られなかった。

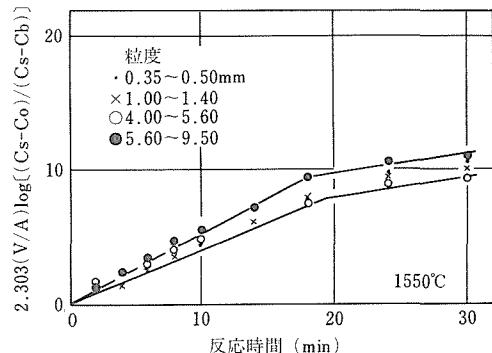


図15 種々の石炭粒度での  $2.303(V/A) \log[(Cs - Co)/(Cs - Cb)]$  と反応時間との関係

#### 4.1.4 溶鉄中の溶解酸素量が加炭性に及ぼす影響

加炭中の溶鉄内の酸素量を  $ZrO_xMgO$  固体電解質酸素センサー(山里エレクトロナイト K.K.HY-DP) を用いて測定した結果、図16のように溶け落ち状態で  $20 \text{ ppm}$  近くあった酸素が加炭後 4 分以内にほぼ  $2 \text{ ppm}$  近くまで急激に低下し、加炭中一定に保持されることがわかった。一方加炭は遅れて放物線的に増加し拡散によるものであることが推測される。

#### 4.1.5 溶鉄への硫黄分の影響

石炭を溶鉄に添加する際に問題となるのは、溶鉄中硫黄分の増加である。図17のように加炭曲線に従って、硫黄分も増加するが、加硫が思ったより少なく、表5

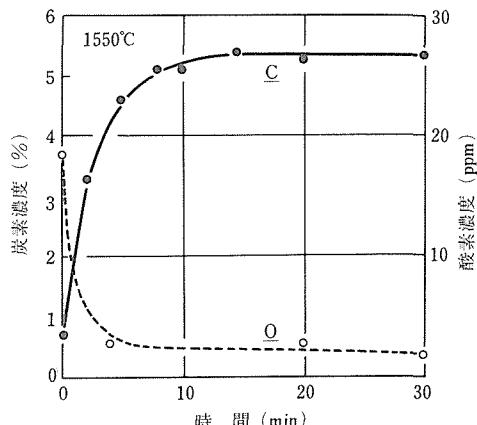


図16 黒鉛添加時における溶鉄中の C と O の濃度変化

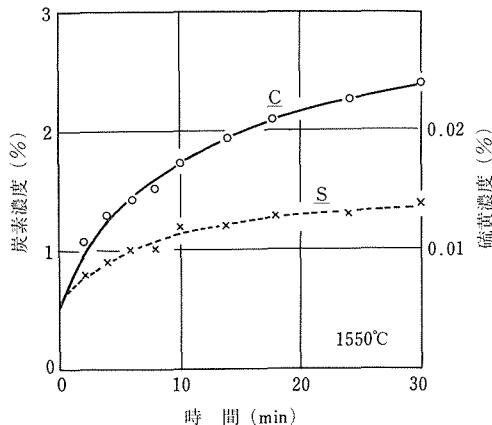
図17 石炭添加時における溶鉄中のCとSの濃度変化

表5 溶鉄中への加炭率と加硫率

全添加石炭量 (g)	溶解炭素量 (g)	加炭率 (%)
285.0	92	32.28
添加石炭中の全硫黄 (g)	溶解硫黄量 (g)	加硫率 (%)
0.71	0.4	56.34

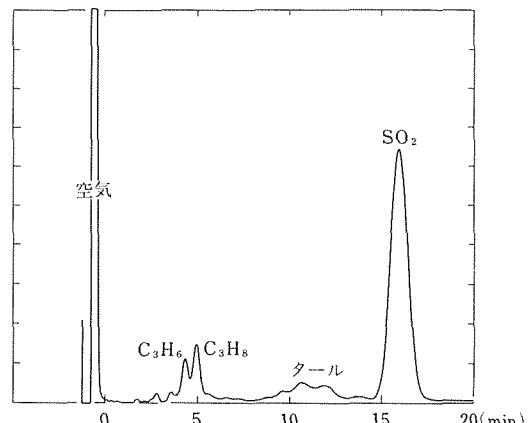
に示されるように、石炭の工業分析値よりの加硫歩留は56.3%であり、スラグ相がほとんど存在しない湯面であることから他は気相へ逸散したものと推測される。そこでガスクロマトグラフによる廃ガス分析を行った。石炭の廃ガス中にはタール部分が多く、直接ガスクロにかけることが困難であるため、ドライアイス、トラップにより廃ガスをキャッチしD.O.P (Diethyl Phthalate)により石炭廃ガスを分析した結果、図18に示すごとく、廃ガス中にはSO<sub>2</sub>の状態で逸散することが明らかとなった。またH<sub>2</sub>S, COS等のガスは確認されなかった。

#### 4.1.6 連続供給実験

つぎに溶鉄表面にArガスをキャリヤーとして連続的に炭剤を吹き込む加炭実験を行った。図19は、供給速度6 g/minの場合であるが、石炭、黒鉛いずれの場合も、ほぼ直線的に加炭され、その歩留は石炭の場合、固定炭素に対する割合で示すと87.6%，黒鉛の場合は87.5%であり、ほぼ同じ歩留で加炭される。これは高周波炉においては表面更新がよく、表面添加でも歩留が良いためと思われる。

#### 4.2 溶鉄中の炭素によるFeO含有スラグの還元

溶融酸化鉄の還元剤としての炭素には固体、溶鉄中



カラム:D.O.P  
温度:INJ.70°C COL.70°C TCD.140°C  
キャリヤーガス:He 20mℓ/min

図18 ドライアイス・トラップにより捕えられた気体のガスクロマトグラフ

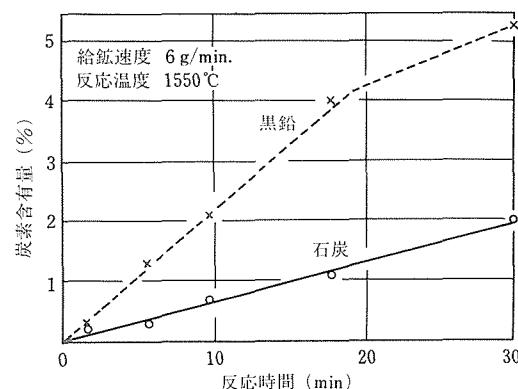


図19 連続給鉱時における溶鉄の炭素濃度と反応時間との関係

固溶炭素、一酸化炭素が考えられるが、その還元速度は、相馬<sup>4)</sup>によると固体では、2~0.06g/cm<sup>2</sup>min、溶鉄中固溶炭素では15~16g/cm<sup>2</sup>min、一酸化炭素では、0.21~0.065g/cm<sup>2</sup>minであり、溶鉄中の炭素による還元速度が速いことが示されているが、溶融還元においては、添加された酸化鉄の還元途中で生ずるFeO含有スラグが溶鉄表面に生じ還元を遅延することが考えられる。この問題を解決するため、溶鉄中の炭素によるFeO含有スラグの以下のようない還元実験を行った。

- ①還元性に及ぼすFeO含有量の影響
- ②溶鉄中の炭素濃度の還元への影響
- ③溶解温度が還元性に及ぼす影響

実験装置は、図20に示すような10kg高周波溶解炉を用い所定の炭素量の溶鉄を溶製した。溶製にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

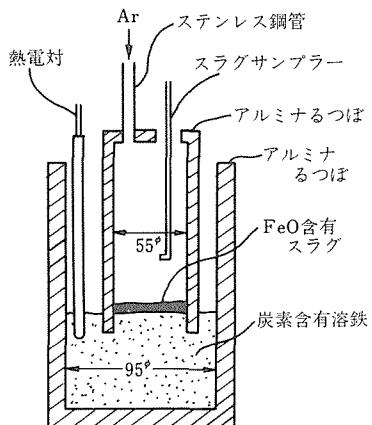
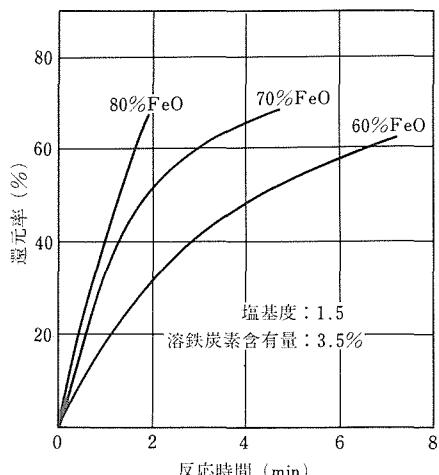


図20 実験装置概略図

製るつぼを使用し、湯面上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  製キャップを被せ、 $\text{Ar}$  ガスを常に  $20\ell/\text{min}$  流し、不活性雰囲気とした溶鉄表面に予め、プラズマ溶解によりヘガネス鉄粉と試薬  $\text{FeO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$  を溶製した塩基度1.5の  $\text{FeO}$  含有スラグ（粒度20~115mesh）を投入し、所定温度で所定時間毎にシリカチューブを用いてスラグ試料を採取し、スラグ中の  $\text{Fe}$  減少量より還元率を求めた。

#### 4. 2. 1 還元性に及ぼす $\text{FeO}$ 含有量の影響

1450°Cに保持した炭素濃度3.5%の溶鉄表面上に塩基度1.5とした  $\text{FeO}$  含有量60, 70, 80%のスラグを添加した場合の還元曲線を図21に示す。図に示されるように  $\text{FeO}$  含有量80%のものは時間に対して直線的な関係があるが  $\text{FeO}$  含有量の低下について還元が遅くなることが明らかである。

図21 反応速度に及ぼす  $\text{FeO}$  含有量の影響(1450°C)

#### 4. 2. 2 溶鉄中の炭素濃度の還元への影響

前図（図21）は溶鉄中の炭素濃度は3.5%であったが溶鉄中の炭素濃度が還元にどの様な影響を示すかを調べてみた。塩基度1.5,  $\text{FeO}$  70%含有スラグを溶鉄中の炭素濃度1.7~5.1%まで変化した溶鉄に投入した場合の還元曲線を示すと図22のようである。図によると炭素濃度3~4%のものが飽和炭素のものより還元しやすくなっていることが示される。この還元反応中の溶鉄中の炭素濃度は約0.16%減少したが、これは添加したスラグ中の  $\text{FeO}$  が82%還元した場合に除去される炭素量と一致しているため、炭素濃度の減少は全部  $\text{FeO}$  の還元に消費されたものと推定される。また飽和炭素のものは溶解るつぼを黒鉛としているため炭素量の変動は全く無かった。

一般には溶鉄中の炭素濃度の高いもの程、還元速度も上昇するはずであるが、図のような結果となったのは、溶鉄-スラグ界面の状態が原因と思われたので、この究明のため一端を封じ、途中に窓を開けた内径10mm中のシリカチューブにより溶鉄-スラグ界面の試料を採取、急冷したもののXMA写真を示すと写真2, 3のようである。この試料はスラグ投入後約45秒のものである。凝固組織であるため溶融状態そのものを示していないが、成分分布はそれに近いものと思われる。

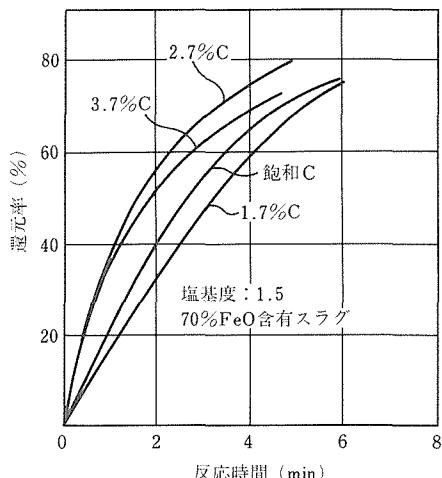


図22 反応速度に及ぼす溶鉄中の炭素濃度の影響(1450°C)

3% C の場合の炭素の分布を見ると写真で白点で示される炭素の存在がマダラに分布し、また酸素の分布はスラグ-メタル界面まで十分に存在し、地金とスラグ面との密着が悪く、気泡がかなり存在する。それに対し飽和炭素の場合は地金部は均一分布で緻密でしかもスラグとの密着も強固である。飽和炭素の場合の酸素分布をみるとスラグ外層部のみに存在し、反応界面

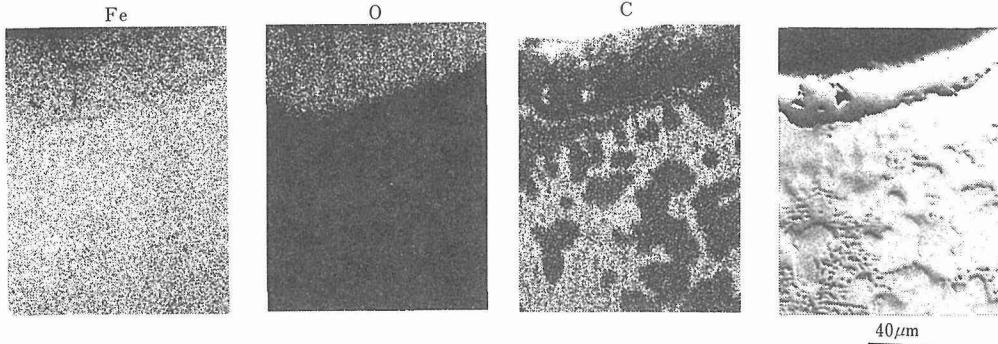


写真2 スラグ・溶鉄界面のFe, O, Cの分布を示すXMA像 (3%Cの場合)

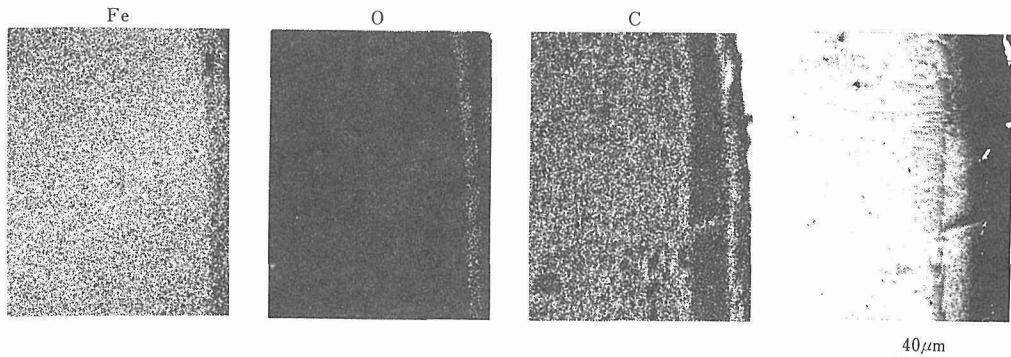


写真3 スラグ・溶鉄界面のFe, O, Cの分布を示すXMA像 (5%Cの場合)

には、その分布がなくスラグ相中で界面への酸素の拡散が認められるようである。

以上の結果、スラグ添加の際のFoaming状態は3%Cの場合の方が飽和Cのものより激しいことがわかる。

このことは3%Cのものはスラグ-メタル層が剥離しやすくFoamingによりスラグ相の攪拌が激しく、還元の進行を速める効果があると考えられる。つぎにこの場合のガスの発生状態をみると図23のよう、飽和Cの場合はスラグ投入直後にCO発生が盛んで、その後急速に発生が無くなるのに対し、3%Cの場合はCO発生が比較的長く続きスラグ-メタルの接触が長時間行われたことを示し、還元も進行したものと考えられる。これはスラグのFoamingによりスラグ層が攪拌され膨張し溶鉄との接触面積が増加したためと推定された。

以上は溶鉄表面にFeOスラグを投入した場合の還元反応の状況であるが、加炭の場合はどのようであらうか。1600°Cで炭素濃度を変化させた溶鉄を底面に黒鉛板を敷いたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製るつば中に鋳込み空冷させ、その反応界面の状態を示すと写真4のようである。3%C近くのものは明瞭な加炭層が見られるのに対し飽和Cの場合は、反応層はほとんど認められない状態であつ

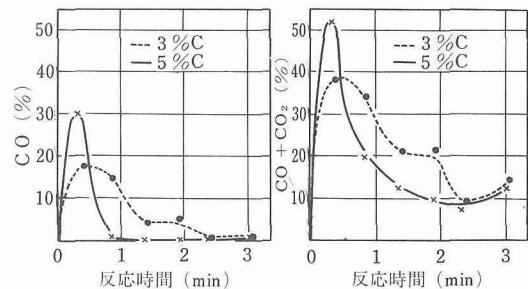


図23 溶鉄中の炭素濃度変化と廃ガス組成との関係(1450°C)

た。この場合のビッカース硬度を示すと図24のよう、3%C近くの炭素濃度の溶鉄は加炭層の最外層より加炭されていることが示されるのに対し、飽和Cの場合は最外層はむしろ加炭層の平均硬度より低下していることが示される。これは飽和Cの場合は針状デブライト相析出のため針状相の間の部分はむしろ炭素濃度が低下しているためであろう。また飽和Cの溶鉄の表面はわずかの温度低下により炭素の析出が生じ反応は低下することが考えられる。

このように溶融還元においては、還元あるいは加炭に際して、適切な炭素濃度範囲があることが明らかとなつた。

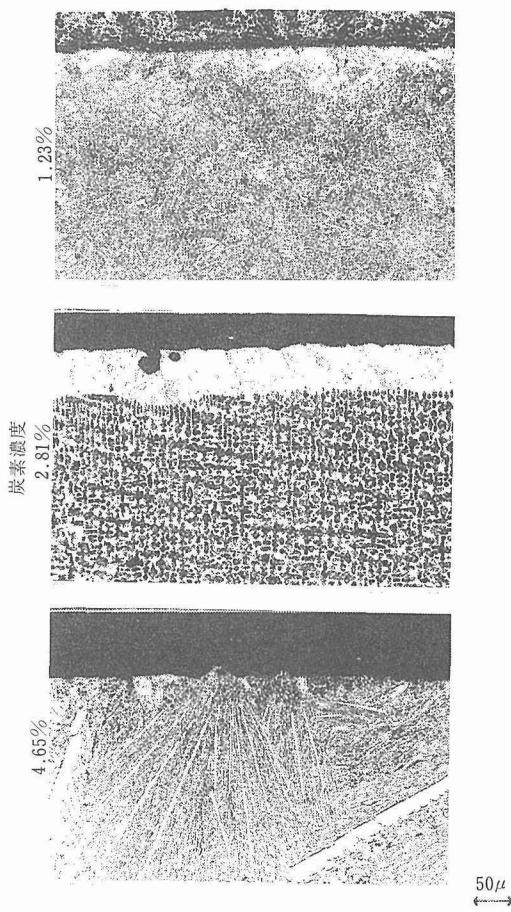


写真4 黒鉛と反応した凝固層(鉄込温度1600°C)

#### 4. 3 溶鉄の加炭性に及ぼす石炭性状

前項までは石炭の加炭性につき溶鉄側の条件について示して來たが、石炭組織のなかでどのような炭素質が溶鉄中に有効に溶け込むかを知る必要がある。

本実験では、国内一般炭4銘柄を選び、その加炭性を調査した。

実験は今までと同様に溶鉄表面に石炭を添加して行った。図25はその加炭曲線を示す。図は1550°Cにおける石炭粒度1~1.4mmの場合のもので、石炭の銘柄により加炭にかなり相違がある。A: 太平洋炭、B: 大夕張炭、C: 高島炭、D: 芦別炭の順に加炭性が良いことが示された。これら石炭の工業分析結果を示すと図26(左)のようであり、横軸は石炭銘柄を左より加炭性の良いものの順に示している。図によると、まず灰分量の少ない石炭程、加炭性が優れているといえ、また固定炭素の多い石炭が必ずしも良い加炭性を示すとは限らないことも明らかである。そこで石炭中の炭素質

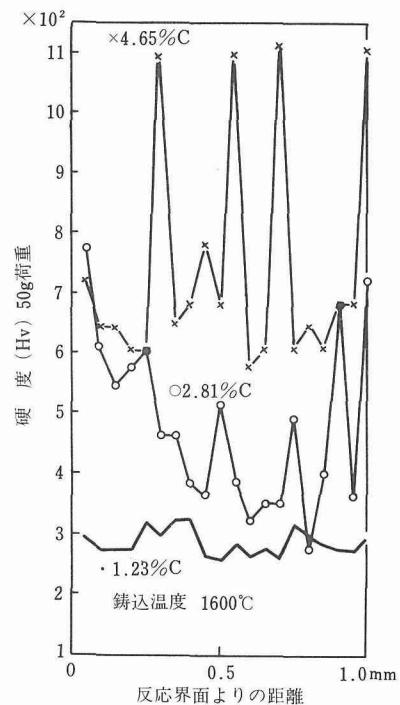


図24 種々の溶鉄炭素濃度における反応界面からの硬度変化

の中でどのような組成のものが加炭に有効であるかを知るため、ピリジン及びキノリン抽出を行い石炭炭素質の相違による加炭性を調べた。

図26(右)にその結果を示す。石炭によっては必ずしもピリジン抽出量とキノリン抽出量は比例せず、また

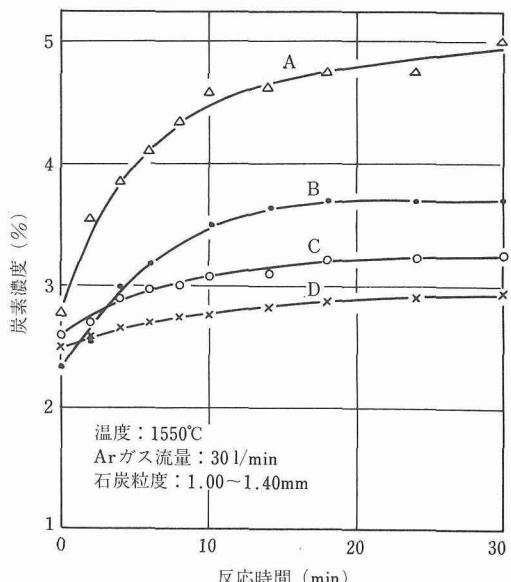


図25 炭素濃度と反応時間の関係

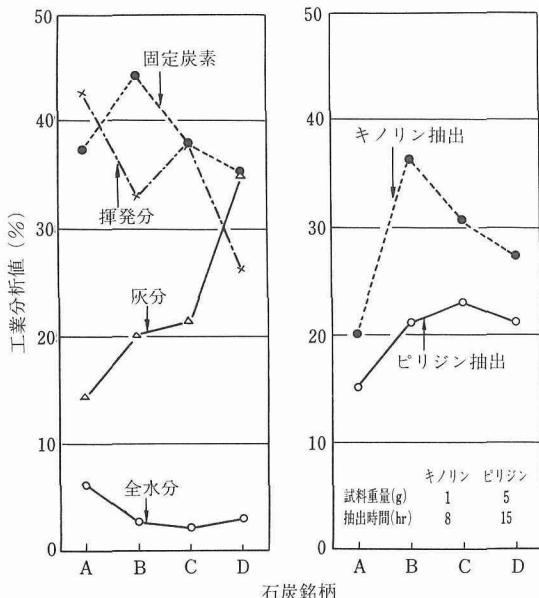


図26 種々の国産石炭の工業分析値と抽出率

固定炭素量と各抽出量とも比例していない。揮発物はガスとタール分と考えられるので石炭中の全炭素質として、揮発分と固定炭素を考えることにし、この石炭中の全炭素質とビリジン抽出量の差、すなわちビリジン抽出残渣と加炭性を示すと、図27のように石炭銘柄順の加炭性を示すことが明らかである。

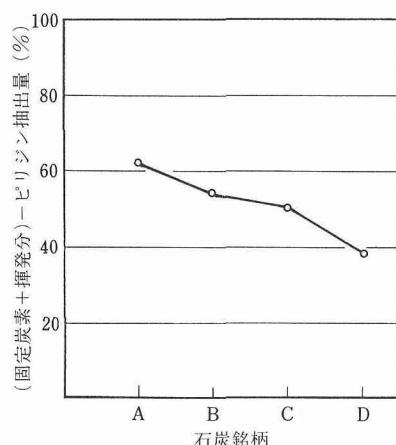


図27 日本炭銘柄と石炭のビリジン非抽出分との関係

ビリジン抽出物は石炭の炭化水素重合体のサイドチエンあるいは弱いH結合で切断された重合度の比較的低い炭素質で、その重合度は2~3で分子量1200程度のものといわれている<sup>5)</sup>ことから、加炭にはビリジンに抽出されない程大きな分子量の炭化水素重合体が有

効とみなされる。

先に、石炭中の灰分の少ない石炭程、加炭性が良いことを示したが、どの様な灰分が混入しているかを知るため、原炭の顕微鏡写真を示すと、写真5のようだ。D炭は試料全面が白色で硬く、夾雑物の多いことが目立つ。写真のみでは灰分の組成が知れないため、アイソダイナミックで10K gaussで磁気分離すると表6に示されるように磁着物として脈石が分離され、その量は、ほぼ工業分析の灰分量に比例している。この脈石のX線回折結果を示すと図28のようだ。B、D炭は結晶質SiO<sub>2</sub>に富み、A炭は海底炭田の特徴として、MgO (Calcite) の存在することが認められた。

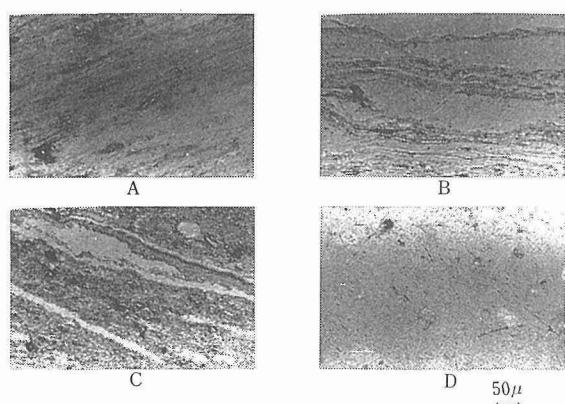


写真5 供試石炭の組織写真

表6 石炭及び石炭スラグの磁気分離

石炭銘柄	磁着物	非磁着物	10k gauss
A	6.24%	93.76%	
B	6.87	93.13	
C	7.97	92.03	
D	16.47	83.53	
石炭スラグ銘柄	強磁着物	弱磁着物	5k gauss
A	—	—	—
B	60.22%	23.97%	15.81%
C	50.33	31.42	18.25
D	35.85	39.02	25.13

(フランツ・アイソダイナミック磁気分離器による)

つぎに加炭中の溶鉄表面に浮上した石炭スラグを採取し、磁気分離した結果を前表6の下部に示す。A炭はスラグの流动性が良く、しかも灰分量が少ないとみ

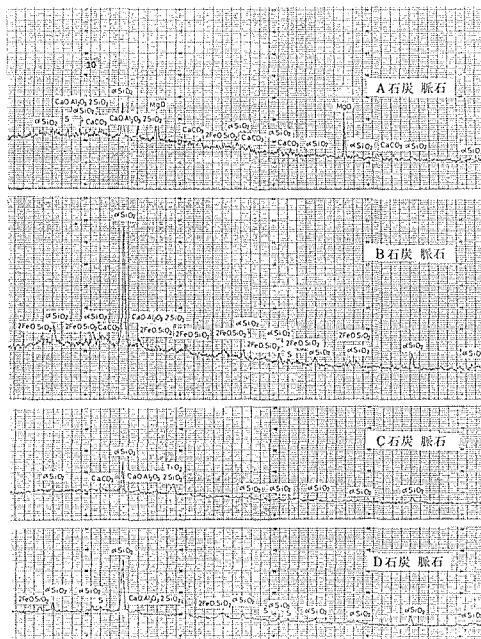


図28 石炭脂石のX線回折像

採取不可能であった。非磁着物はほぼ原炭灰分量に比例している。図29はB炭の石炭スラグのX線回折像であるが、磁着物は $\alpha$ Fe,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ 等よりなるもので、非磁着物は $SiO_2$ ,  $FeO$ よりなるものであった。一般に石炭スラグは溶融点が高く粘着性をもったスラグよりも流動性が良くしかもスラグ量が少いものの方が溶鉄表面が常に更新されて加炭に有利に働くことが明らかである。

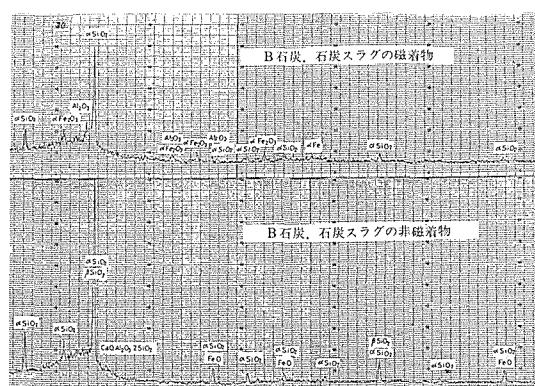


図29 石炭スラグのX線回折像

#### 4.4 小括

石炭を用いた溶融還元の基礎実験として、国内一般炭を使用した場合の溶鉄に対する加炭性及びこのよう

に加炭した溶鉄中の炭素による $FeO$ スラグの還元特性、加炭性に及ぼす石炭の性状等につき実験を行った結果、つぎのようなことが明らかとなった。

- (1) 加炭は溶鉄浴温度の高いもの程、加炭されやすい。
- (2) 溶鉄中に添加する際の石炭の粒度は加炭性に余り影響しない。
- (3) 溶鉄の初期炭素濃度は加炭性に大きく影響し、3%C濃度の溶鉄は反応性が優れ、溶融還元に際して適切な炭素濃度範囲があることが知れた。
- (4) 石炭の性状としては、灰分が少なく、しかもピリシン抽出されない程の分子量の大きな炭化水素重合体であり、また高い流動性を示す石炭スラグを生じる石炭が優れた加炭性を示した。

#### 5 酸化鉄内装石炭ペレットによる溶融還元の可能性の検討

上述の溶融還元に関する基礎的研究結果を参考に、従来報告されている溶融還元法<sup>6)</sup>と異った新規性と社会への適合性を期待できる新溶融還元法として、酸化鉄内装石炭ペレットを用いた溶融還元法の可能性を検討した。現在、シャフト炉あるいはロータリーキルン用に製造されている炭材内装ペレットに含まれる炭材量が酸化鉄の還元所要量を最大としているのに対し、ここで検討した酸化鉄内装石炭ペレットの炭材量はCのCOまでの酸化反応熱で溶融還元プロセス全体の必要熱量をまかねる量としたことに特徴がある。すなわち、前者が酸化鉄(鉄鉱石)重量の15~20%の炭材を混入するのに対し、後者では酸化鉄:炭素≈1:1の炭材を必要とするため、出来たペレットは体積的にはほとんど石炭で構成されることから酸化鉄内装石炭ペレット(以後、石炭ペレット)と名付けたものである。

以下に本石炭ペレットを用いた溶融還元法の目的あるいは効果を列挙する。

- 1) C→COまでの反応熱で還元反応を遂行させ溶銑を得ると同時にCO, H<sub>2</sub>に富む原料ガスを製造し、このガスを発電あるいはC<sub>1</sub>化学に供給することにより、創エネルギー、創物質工業の中心としての製鉄工業の存立の可能性検討の基礎とする。
- 2) 一般炭の製鉄原料化。
- 3) 低SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>原料ガスの製造の可能性。硫黄分は造渣剤に捕捉され、窒素分は系内に流入しえない炉構造が可能。
- 4) 製銑工程の簡略化
  - 高炉法における焼結、コークス工程の廃止。

- 従来の溶融還元法等にみられる固体還元工程の省略による高熱物体の輸送問題からの解放。
- 粉塵問題の軽減。
- 生成ガスの高圧化が容易。

5) 発生 CO ガス及び石炭の揮発分によるペレットの崩壊と反応の促進。

また、問題点としては 1) の逆であるが大量の副製ガスを処理しうる立地条件を満たす必要がある点があげられる。

### 5. 1 石炭ペレットの製法

本実験では無煙炭として大西炭 (M炭), 一般炭として太平洋炭 (A炭) と芦別炭 (D炭) を試みたがその工業、元素、灰分の各分析結果をそれぞれ表 7, 8, 9 に示す。これらの炭種をジャイロメトリを用いて粉碎したが、その粒度分布を表 10 に示す。また酸化鉄粉は硫酸塗より得られた試薬酸化第二鉄で、これを鉄鉱石粉の代りとした。

表 7 石炭工業分析 (wt%)

炭種	水分	灰分	揮発分	固定炭素	全硫黄
M炭	5.0	8.0	8.9	81.9	0.2
A炭	6.2	14.5	42.2	37.1	0.25
D炭	3.2	35.0	26.5	35.3	0.59

表 8 石炭元素分析 (wt%)

炭種	C	H	N	S	灰分	O	発熱量 (kcal/kg)
M炭	85.03	3.24	0.74	0.21	8.16	3.19	7750
A炭	67.06	5.65	0.98	0.21	13.16	11.69	6800
D炭	51.08	3.87	1.16	0.65	37.74	4.93	5090

表 9 灰分組成分析 (wt%)

炭種	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
M炭	31.8	14.3	25.7	10.4	0.9	0.9	0.8
A炭	45.7	24.9	6.0	14.0	1.2	0.7	1.0
D炭	69.6	17.8	5.0	1.4	1.1	3.3	0.3

表 10 粒度分布 (wt%)

炭種	粒度, mesh			
	66~100	100~200	200~325	325~
M炭	25.9	29.7	33.1	11.3
A炭	24.1	34.1	31.0	10.9
D炭	20.7	26.1	38.5	14.8

造粒には直径 500 mm、深さ 96 mm の回転皿型造粒機を用い回転数 13~25 rpm、角度 40~50° で行った。以下に造粒手順の概略を記す。

#### 1) 混練

石炭粉と酸化鉄粉を後出の表 11 に示す割合で配合しボーラミルで 30 min 混練する。

#### 2) 造粒

① 造粒機を炭種に適した角度、回転数に設定する。  
② 混合粉約 50 g を入れ、スプレーで少量ずつ水を噴きつけながら種粒子を作る。

③ 種粒子が米粒大に成長したら水と混合粉の供給を交互に行う。水分が多すぎると粒子間の付着を生ずるので注意 (粒子表面が光らない程度)。

④ 混合粉の供給は粒子の成長に合せて増していく (3~30 gr/回)。

⑤ 水と混合粉の供給は 30 s ~ 2 min 間隔で粒子表面のぬれを観ながら行う。

⑥ 皿の中は常時粉から種々の粒径の粒子が存在するように調節し、目標粒径に達したものを順次取り出す。

#### 3) 乾燥

造粒に要した水分 (M炭の場合 1 kg につき約 300 ml) を除去するため乾燥器に 120°C で 6 h 保持した。ただし D炭ペレットについては、この条件では自燃するため 2 日間の自然乾燥のあと 70°C で 6 h 乾燥し実験に供した。

### 5. 2 ペレットの崩壊性テスト

従来の固体状態での還元工程を行わせるプロセスで用いられるペレットはかなりの圧壊強度が必要とされるのに対し、ここで試行している溶融還元法に用いる石炭ペレットに要求される強度は造粒後溶融還元炉に装入するまでの間形状を保ちうる程度でよく、浴中に落下したあとは直ちに崩壊してくれることが還元反応を円滑に行わせる上で望ましいといえる。このため、溶融還元実験に先立ち石炭ペレットの崩壊性の測定を行った。測定は所定温度に保持した溶銑上に石炭ペレットを自由落下させた場合と、石炭ペレットを浴面下まで押込んだ場合について崩壊時間をみた。その判定はペレットの黒色が見えなくなるまで、あるいはボイリングがなくなるまでを崩壊時間とした。M炭ペレットの例を図 30 に示す。

溶融還元実験では平均粒径 17~18 mm の石炭ペレットを用いたが、炉口から観察したところ各炭種の崩壊時間は M炭で 20~22 s, A, D炭は 8~12 s であった。還元炉内は底吹き酸素あるいは発生する CO ガスによ

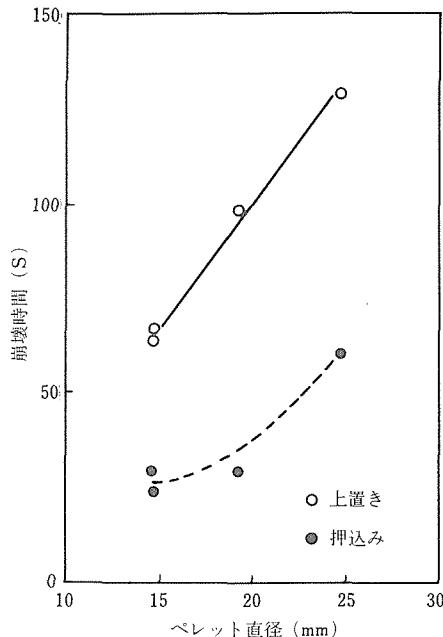


図30 M炭ペレット崩壊時間 (溶銑温度1500°C)

り激しい攪拌状態にあるため、崩壊時間は本テストと同じく短かめであった。また、一般炭が短時間で崩壊した原因として揮発分の多いことが考えられる。

### 5.3 溶融還元実験

#### 5.3.1 実験装置と方法

実験に用いた溶融還元炉は既報のB-2型底吹製錬炉<sup>7)</sup>をベースとし、スプラッシュ対策として製錬炉に用いたのと同じ50kg用マグネシアるつぼの底部を切断したものを継ぎ足したものである。また、酸素底吹ノズル部の冷却剤として既報では灯油を用いていたのに対し本実験ではLPGを用いたのが主な変更点といえる。

実験は1550~1600°Cの溶銑を本炉に注入すると同時に底吹ノズル内管のN<sub>2</sub>をO<sub>2</sub>に切替えることにより開始される。注湯溶銑量はNo.1実験では50kgとしたが、No.2以後は本炉の許容限度一杯の57kgとした。これは外部熱源なしで還元反応を行わせるには既報の製錬反応実験の3~4倍の気体酸素の供給が必要であり、吹込んだ酸素の吹きぬけを抑え酸素の有効利用を図るために増量である。

操業開始時の諸作業終了後石炭ペレットと黒鉛粒の添加を開始した。M炭は1min間隔で、A、D炭はかさばるため30s間隔で投入した。各実験とも酸化鉄投入量は54g/min一定とした。ペレット中の石炭量は酸化鉄の還元分、還元反応熱補償分及びペレットの1400°Cまでの昇温に要する炭素量をまかなえる量とした。炉体からの放熱分は別途100g/5minのペースで黒鉛粒

を投入した。ただし、No.1実験は瀬踏み的意味あいもありNo.2以後とは石炭ペレット混合比、黒鉛粒添加量に若干の差がある。

メタルサンプリングは10~20min間隔で、測温は5~10min間隔で行った。溶湯温度は1400°C以上を目標とし、溶温が下降傾向の際には黒鉛粒の追加あるいはフェロシリコン(Fe-Si, 200g/回)の適時投入と吹精酸素流量の増加を併用して溶温保持につとめた。酸素流量は炉況に応じて80~120Nℓ/minの範囲で調節した。底吹ノズル冷却用のLPG流量は約6Nℓ/minで、ノズル温度により増減した。

#### 5.3.2 実験結果

各実験の操業条件と結果を表11に示す。また、操業例(No.2実験)を図31に示す。排ガス分析はペレット投入後5~10sの間に行なった。表中の値は定常時の平均値である。なお、ペレット投入後30s以上経過するとCOが約10%上昇し、逆にH<sub>2</sub>が約10%減少する傾向が認められた。排ガス中のN<sub>2</sub>は炉口からの空気の逆流によるものと考えられる。空気の混入がないとみなした場合の排ガス発熱量は2400kcal/Nm<sup>3</sup>以上であり、無煙炭、一般炭を問わず低カロリーガスとして十分の熱量といえる。

表11 操業条件と結果

No.	炭種	混合比 酸化鉄:石炭	石炭ペレット投入量 (g/min)	操業時間 (min)	ペレット投入時間 (min)	排ガス組成(%)			
						CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	M	6:4	90	105	85	—	—	—	—
2	M	1:1	108	75	65	54	4	29	11
3	M	1:1	108	43	40	49	4	31	14
4	A	1:2.2	173	47	40	44	3	38	11
5	A	1:2.2	173	66	48	39	6	38	12
6	D	1:2.32	179	50	35	54	5	24	15

スラグはSiO<sub>2</sub>70~80%を主成分とし、MnO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が各数%含まれた酸性スラグで、還元炉の判定上問題となるT.Feは5~8%と低く、これは炉内で酸化鉄の還元が平衡近くまで進んでいることを意味するものであり、更に、T.Feが低いことは耐火物寿命の上でも望ましく、本溶融還元法は反応効率、低耐火物原単位の両面からも可能性に富んだ方式といえる。

炉内の攪拌状態は当初高酸性スラグによる粘性スラグの存在により不十分になることが予想されたが、實際には粒鉄あるいは黒鉛粒を核としたとみられる数mmから2~3cm径のスラグボールが多数炉内で形成された結果、石炭ペレットが粘性スラグにくるまれること

## 6 結 言

以上、溶融還元法に関する基礎的検討及び酸化鉄内装石炭ペレットによる直接的な溶融還元法の提言を試みた。溶融還元法は使用する鉄鉱石や石炭により最適のプロセス形態、操業条件を確立する必要があり、立地条件に対する依存度が高いが、本研究が溶融還元法発展の一助になれば幸いである。

## 参考文献

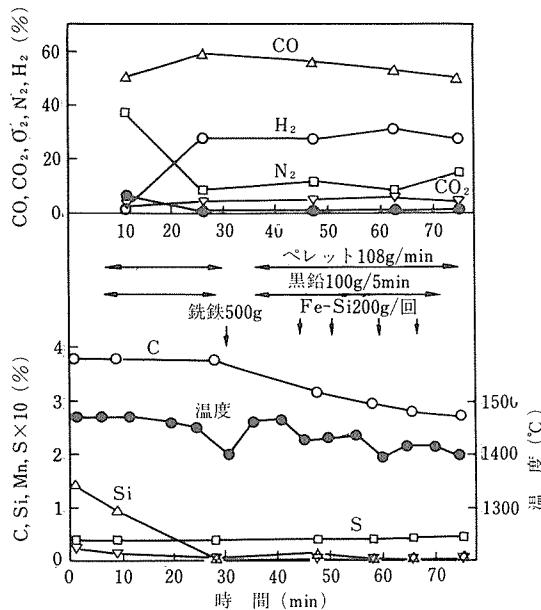


図31 石炭ペレット溶融還元操業例 (NO.2)

もなく溶湯と直接接触できるという、還元反応を遂行させる上で最良ともいえる炉況が得られた。T.Feが低かったこと、石炭ペレット投入間隔に対応する排ガス成分の脈動がみられたことのいずれも、吹精酸素及び生成排ガスによる十分な攪拌が行われていたことが原因といえる。

一般炭の固定炭素量が低いことから溶温の低下が気づかれたが、Fe-Siの添加間隔はM炭と大差なかった。底吹ノズル部の圧力の変動からみるとA炭による実験が最もおだやかという結果が得られた。これはA炭の揮発分が多いことと関連するものと考えられる。

## 5.4 小括

以上、酸化鉄内装石炭ペレットを予備還元なしで直接溶銑へ投入する溶融還元実験を試みた結果、小規模実験の常として熱的に若干問題が残ったものの操業の円滑さ、還元反応の完結度からみて、本方式は製鉄のみでなく創物質、創エネルギープロセスとして非常に可能性に富んだものといえる。

## 研究発表

(口頭)

- 1) 一般炭の溶鉄への加炭性について(石炭による鉄鉱石の溶融還元に関する研究-I), 神谷昂司, 笠原和男, 松本文明, 田中稔, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 57. 4.
  - 2) 溶鉄中の炭素によるFeO含有スラグの還元について(石炭による鉄鉱石の溶融還元に関する研究-III), 笠原和男, 神谷昂司, 松本文明, 田中稔, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 57. 9.
  - 3) 溶鉄中炭素によって還元された酸化鉄ペレットの組織(石炭による鉄鉱石の溶融還元に関する研究-IV), 佐藤彰, 荒金吾郎, 笠原章, 上平一茂, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 58. 4.
  - 4) 溶融酸化鉄の固体炭素による還元速度(石炭による鉄鉱石の溶融還元に関する研究-V), 佐藤彰, 佐久間信夫, 荒金吾郎, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 59. 4.
  - 5) 溶鉄の加炭性における石炭性状について(石炭による鉄鉱石の溶融還元に関する研究-VI), 神谷昂司, 笠原和男, 松本文明, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 59. 10.
  - 6) 溶融酸化鉄の溶鉄中炭素による還元速度(石炭による鉄鉱石の溶融還元に関する研究-VI), 佐藤彰, 荒金吾郎, 上平一茂, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 60. 4.
- (誌上)
- 1) 溶融酸化鉄の固体炭素および溶鉄中炭素による還元速度, 佐藤彰, 荒金吾郎, 上平一茂, 吉松史朗: 鉄と鋼, 投稿中.

# 高効率ガスタービンの研究開発

他省庁経費研究

エネルギー機器材料研究グループ<sup>o</sup>

山崎道夫, 富塚 功, 山縣敏博, 渡辺 亨,  
川崎要造, 田賀秀武<sup>\*</sup>, 原田広史, 中沢静夫,  
呂 芳一, 楠 克之, 小野寺秀博, 小泉 裕,  
石田 章, 小林敏治

金属化学研究部

森本一郎<sup>\*</sup>, 千葉 実<sup>\*</sup>, 松島忠久<sup>\*</sup>, 高橋 務<sup>\*</sup>,  
大野勝美<sup>\*</sup>, 藤原 純<sup>\*</sup>, 清川政義<sup>\*</sup>

腐食防食研究部

新居和嘉<sup>\*</sup>, 武井 厚<sup>\*</sup>

溶接研究部

北原 繁

材料強さ研究部

吉田秀彦<sup>\*</sup>

クリープ試験部

依田連平<sup>\*</sup>

鉄鋼材料研究部

(故)佐藤有一

昭和53年度～昭和59年度

## 要 約

陸上発電用ガスタービンのタービン部の翼用金属材料の開発研究を行い次の成果を得た。

1. 耐高温腐食性の大きい鋳造翼用合金, 耐クリープ性の大きい鋳造翼用合金, 同じく耐クリープ性の大きい一方向凝固翼用合金をそれぞれ開発した。2. 新しい耐食コーティングおよび新しいしゃ熱コーティングを開発した。3. 鋳造合金中の微量元素の変動が製品の特性に与える影響を明らかにした。4. H I P およびコーティングが製品の特性に与える影響を明らかにした。5. 高温疲労, 流動床熱疲れ試験, バーナーリングによる高温腐食試験; ガスタービン実験による熱疲れ試験などを行い, 既存合金の中での開発合金の位置を明確にした。6. 热拡散率, 比熱, 热伝導率, 電気抵抗, 热膨張率, ヤング率などの測定を市販合金および開発合金について実施し, 開発合金を翼に加工する際の参考および開発合金による翼の安全性の評価に資するとともに、将来の合金設計に有用なデータを得た。7. 一連の合金について状態分析を行い、将来の合金設計に有用なデータを得た。

## 1 緒 言

昭和53年10月から昭和60年3月までの計画で、発電

現在の所属：

- \* 退職 \* 5 エネルギー機器材料研究グループ
- \* 2 渡辺製作所 \* 6 材料物性研究部
- \* 3 製鍊研究部 \* 7 職業訓練大学校
- \* 4 構造制御研究部 \* 8 千葉工業大学

に用いることを目的とする高効率ガスタービンの研究開発が行われて来た。このプロジェクト研究は、通商産業省工業技術院の省エネルギー技術研究開発制度(ムーンライト計画)の中の研究テーマの一つとして行われたものである。

研究開発の主要部分は、本プロジェクトのために設立された、高効率ガスタービン技術研究組合によって

行われており、この組合には、主要なガスタービンメーカー、材料メーカーが多数参画している。研究組合の他、主として基礎研究が、関係国立研究機関により分担、研究された。

本研究計画では、パイロットプラントとプロトタイプの2段階のデモンストレーションプラントを建設する計画であり、本所での研究成果はプロトタイプの方で使用される計画となっている。

表1の上段に本プロジェクトの最終目的（複合発電システム）の目標を示す。また、同表の下段にこの複合発電システムに用いられるプロトタイプガスタービン用超高温耐熱合金の当初に設定された開発目標を示す。

表1 開発の目標

項目		開発目標
複合発電システム	総合効率	55%以上
	タービン入口温度	1,500°C
	ガスタービン出力	100MWクラス
超高温耐熱合金	クリープ破断強さ	1,000°C, 900°C 及び 800°C の 50,000 時間クリープ破断強さがそれぞれ 3.5, 11 及び 26kg/mm <sup>2</sup> 以上
	高温定歪疲れ強さ	0.5%全歪幅 2,500回以上
	高温耐硫化腐蝕性	高温溶融塩 (NaCl 25% + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 75% 900°C) 浸漬試験において、0.1 mm腐蝕量に達する時間が 200 時間以上

す。目標は、クリープ強さ、高温定歪疲れ強さ、高温耐硫化腐蝕性の3つよりなる。高温耐硫化腐蝕性は、粗悪燃料を用いることを考慮して非常に高く設定された。しかし、目標設定後に、本プロジェクトでは、世界的に供給の安定しているLNGを用いることになり、LNGは低硫黄であることから、耐硫化腐蝕性は低くとも、より高いクリープ強度を持つ合金を開発することになった。

ガスタービンやジェットエンジン用の耐熱合金の主流は、世界的な傾向として、 $\gamma'$ 析出型のNi基合金になって来ている。本プロジェクト研究で取り上げた合金もこの系統に属するものである。

$\gamma'$ 析出型の合金については、世界的な規模で各種の多量の研究が行われて来た。金属材料技術研究所では、これらの結果を集成し、かつ独自の考え方も大幅に取り入れ、合金設計手法を開発して来た。<sup>3)</sup>

表2は、開発合金の組成を比較合金の組成と対比して示したものである。

TM-49は高温耐硫化腐蝕性が大きい合金で、IN738LC合金と比較さるべきものである。

TM-185はクリープ強度は大きいが延性が小さかったので、TM-321がその改良合金として開発された。TM-269は、静翼用で、融点が高く、耐酸化性も大きく、かつかなりクリープ強度も大きい（静翼も曲げ応力を受ける）。

以上は、普通精密鋳造用合金であるが、TMD-5は、一方向凝固（柱状晶）合金であり、表中のMM247(DS)と比較さるべきもので、TMD-5はMM247(DS)よりも強度が大きい。一方向凝固柱状晶合金で問題に

表2 開発合金と比較合金の組成

Alloy	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Ta	Nb	Hf	Zr	B	C	備考
比較合金	MM247	8.4	10.0	10.0	0.65	5.5	1.05	3.05	—	1.4	0.06	0.01	0.15
	IN738LC	16.0	8.5	2.6	1.75	3.45	3.45	1.75	0.85	—	0.06	0.01	0.11
	NASA V1A	6.0	7.5	5.8	2.0	5.4	1.0	9.0	0.5	0.43	0.13	0.02	0.13
	B1900Hf	8.0	10.0	—	6.0	6.0	0.7	4.3	—	1.3	0.08	0.015	0.1
	MM247	8.0	9.5	9.5	0.55	5.6	0.8	3.0	—	1.4	0.015	0.015	0.07
開発合金	TM-49	12.1	11.9	8.8	—	3.2	5.7	—	—	—	0.09	0.01	0.11
	TM-185	4.3	7.9	12.9	—	4.5	3.5	3.3	—	1.16	0.09	0.01	0.11
	TM-321	8.1	8.2	12.6	—	5.0	0.8	4.7	—	0.9	0.05	0.01	0.11
	TMD-5	5.8	9.5	13.7	1.9	4.6	0.9	3.3	—	1.4	0.015	0.015	0.07
	TM-269	9.7	8.9	13.2	—	4.3	0.6	3.8	—	0.8	0.05	0.011	0.11

CC: 普通精鑄合金 DS: 一方向凝固(柱状晶)合金

1. パイロットプラント1段動翼用 2. 高耐硫化腐蝕性 3. 延性小 4. 延性改良 5. 薄肉DS可 6. 静翼用

なることは、中子を用いて一方向凝固を行うと、薄肉部に、中子から、凝固収縮にともない応力が加わり、凝固後の冷却中に、柱状晶と柱状晶の界面に沿って割れが生じ易いことである。TMD-5 は、この点を改善し、かつ高クリープ強さを有するように合金設計されたものである。

## 2 Ni 基普通鋳造合金の設計と開発

### 2. 1 合金設計による普通鋳造合金の開発

#### 2. 1. 1 合金設計

本研究に用いられた合金設計は 2 段階で構成されている。その第 1 段階は合金の組織と組成の計算である。第 2 段階では、第 1 段階で計算された合金の組織、組成などから合金特性の推定が行われ、さらにその値をもとに合金選択が行われる。

図 1 に合金設計のフローチャートを示す。これは  $\gamma'$  量、C, B, Zr 量を与えて  $\gamma'$  組成を変化（結果的に合金組成を変化）させてゆき、目標性能を満たす合

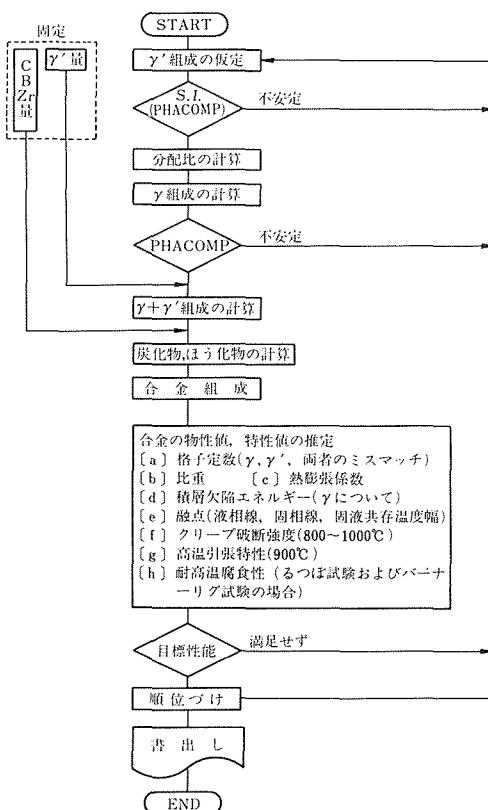


図 1 合金設計のフローチャート。C, B, Zr および  $\gamma'$  量(f)を固定して、可能なすべての合金組成のなかから求める特性をもつ合金組成を抽出するときのもの。

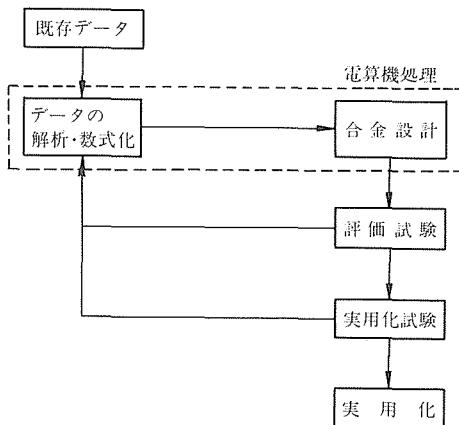


図 2 合金設計を用いた合金開発の流れ図

金を選び出すものであり、本研究で最もよく用いられた設計法である。もちろん、計算の流れを必要に応じていろいろ変化させることができる。

図 2 は合金開発のフローチャートである。設計した合金について評価試験、あるいは実用化試験が行われるが、その結果をフィードバックして合金設計の精度を向上させることができる。これを用いてさらに高性能の合金が設計される。合金開発にあたっては常にこのようなフィードバックが行われる。

### 2. 1. 2 普通鋳造合金の開発

#### a) 動翼用合金の開発

以上に述べた合金設計法を用いて普通鋳造動翼用合金の開発が行われた。その過程は開発目標によって大きく 3 つに分けられる。まず当初は、低質燃料にも耐えるような、耐高温腐食性とクリープ破断強度の両方に優れた合金の開発を行い、TM-115, TM-171 など TM-47 系、TM-49 系の合金を得た。しかし、高効率ガスタービンの設計が進むにつれて、使用される燃料が液化天然ガスと決定された。液化天然ガスはイオウをほとんど含有しないクリーンな燃料であるので、合金そのものの耐高温腐食性をある程度犠牲にしてもよいと判断された。そこで、新しい目標を設定して合金設計が開始された。即ち、パイロットプラント（1 台目の開発タービン）で使用されることに決まった Mar-M247 合金と同等程度の耐高温腐食性を有し、できるだけクリープ破断強度の大きい合金を目標に開発が行われ、TM-184 系、TM-210 系、TM-220 系などの合金が得られた。

この時点までに得られた代表的な合金について、耐

高温腐食性とクリープ破断寿命で整理したのが図3である。ただし、高強度合金の耐高温腐食性は推定式での計算値で示してある。また、それぞれの合金を900°Cで引張試験したときの破断伸び(%)を( )中に示してある。

この図より、耐高温腐食性を犠牲にすることにより、クリープ破断強度が大幅に増加したことがわかる。しかし、一方、引張破断伸びがMar-M247の約1/2以下という低い値となった。このため、ガスタービン設計側より延性の向上が要望された。

合金の延性を向上させるためには、高温強度をある程度犠牲にせざるを得ないとの判断で、目標を1000°C、117.6 MPaでの破断寿命1000 h (Mar-M247の約2倍)において合金設計を行った。その結果得られたのがTM-321系合金(TM-234, TM-268, TM-321)である。これらの合金は、Mar-M247とほぼ同程度のCr、およびMar-M247を上回るW, Taを含有する。

TM-321と既存合金の性能を、クリープ破断強度と高温引張特性の2つの特性で比較したのが図4である。この図より、TM-321は既存の最高レベルに比べて両者のバランスに優れた合金であることがわかる。このような検討の結果、TM-321合金を高効率ガスタービンの第2段動翼材として提案することに決定し、国内の鋳造メーカによる実用化試験研究に供せられること

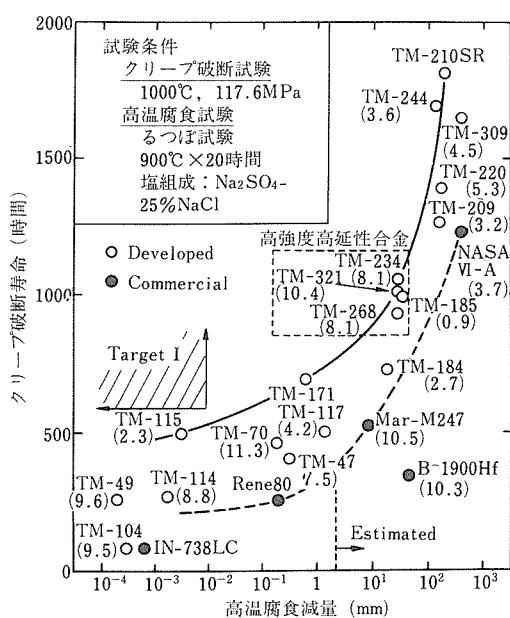


図3 クリープ破断寿命と高温腐食量からみた開発合金と既存合金の性能比較。900°Cでの引張破断伸び%を( )に示す。

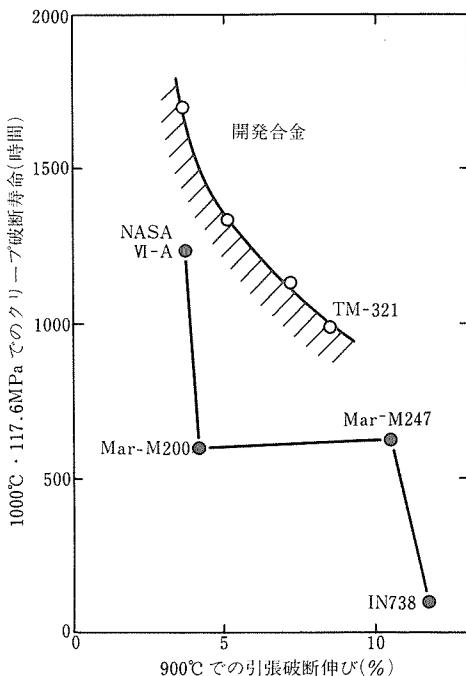


図4 クリープ破断強度と高温引張延性からみたTM-321と既存合金の性能比較

となった。

#### b) 静翼用合金の開発

ガスタービン静翼は回転しないのでクリープ破断強度よりは熱疲労特性が重要な因子となる。熱疲労特性は合金の耐力と延性によって決定されると考えられる。この観点からみれば、動翼用に開発されたTM-321はクリープ破断強度と耐力は高いが延性が不足と考えられた。そこで、静翼に適した機械的特性を得るため新しい合金を設計した。即ち、TM-321系合金の1つTM-268の $\gamma'$ 量を減らしてTM-269合金を設計した。このTM-269合金は、パイロットプラントに使用されたIN-939に比べて溶融開始温度が70°C以上高く、この点でも静翼としての使用に有利と考えられた。耐高温腐食性の点では、IN-939に比べて劣ると予測されたが、低イオウの燃料を用いることと耐食コーティングを施すことを考えると、高効率ガスタービンの静翼に適した合金と考えられた。そこでこのTM-269を静翼材として提案し、実用化試験に供することとした。

以上に述べた普通鋳造合金の開発過程で得られた代表的な合金の組成を既存合金と比較して表3に示す。

#### 2. 1. 3 鋳造性試験

##### a) TM-321合金の溶製法の検討 (プロジェクトの計

表3 代表的な合金の組成(wt%)とγ'量(mol%)

	合金系	合金名	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	Hf	C	B	Zr	γ'量	備考
(a) 耐高温腐食性合金	TM-49系	TM-104	13.4	15.0	10.0	2.6	4.5				0.11	0.01	0.08	51	
	TM-49	TM-49	11.9	12.1	8.8	3.2	5.7				0.11	0.01	0.08	65	
	TM-114	TM-114	11.8	12.0	8.7	3.1	5.6				1.0	0.11	0.01	0.09*	67
	TM-115	TM-115	10.9	10.3	8.0	3.4	6.2				1.1	0.11	0.01	0.09*	73
	TM-47	TM-47	9.5	12.8	8.7	3.7	3.9	2.6			0.11	0.01	0.09	65	
	TM-117	TM-117	9.1	11.4	8.5	3.9	4.2	2.8			0.11	0.01	0.09	70	
	TM-70	TM-70	9.5	12.8	8.7	3.7	3.9	2.6	0.8	0.11	0.01	0.09*	73		
	TM-171	TM-171	9.1	11.4	8.5	3.9	4.2	2.8	0.8	0.11	0.01	0.09*	78		
(b) 高強度合金	TM-155系	TM-155	15.4	9.8	11.3	2.8	5.7				0.11	0.01	0.09*	65	
	TM-184	TM-184	8.5	5.8	13.3	4.0	3.1	3.0	1.0	0.11	0.01	0.09*	65		
	TM-184系	TM-245	8.2	5.3	13.1	4.2	3.3	3.1	1.1	0.11	0.01	0.09*	70		
	TM-185	TM-185	7.9	4.8	12.9	4.5	3.5	3.3	1.2	0.11	0.01	0.09*	75		
	TM-209	TM-209	7.4	5.1	19.0	4.7	0.4	2.6	0.9	0.10	0.01	0.05	60		
	TM-210系	TM-210	7.3	4.8	18.7	5.0	0.8	2.7	0.9	0.10	0.01	0.05	65		
	TM-218系	TM-218	8.9	5.2	14.4	4.9	0.9	5.4	0.8	0.10	0.01	0.05	65		
	TM-247	TM-247	9.3	5.6	1.9	13.8	4.6	0.9	4.5	0.7	0.10	0.01	0.05	60	
(c) 高強度高延性合金	TM-309系	TM-309	11.4	5.3	1.9	14.2	4.5	0.9	4.7	0.7	0.15	0.015	0.05	60	
	TM-220	TM-220	9.0	5.2	1.8	14.6	4.9	1.0	3.7	0.8	0.10	0.01	0.05	65	一方向凝固材TMD-5の基本組成
	TM-244系	TM-244	7.8	5.5	0.9	13.1	5.0	0.8	0.9	4.7	1.0	0.11	0.01	0.05	70
	TM-269	TM-269	8.9	9.7	13.2	4.3	0.6	3.8	0.8	0.11	0.01	0.05	50	高効率ガスターピン第2段静翼材	
	TM-268	TM-268	8.2	8.0	12.5	5.2	0.7	4.5	1.0	0.11	0.01	0.05	65		
	TM-321系	TM-321	8.2	8.1	12.6	5.0	0.8	4.7	0.9	0.11	0.01	0.05	65	高効率ガスターピン第2段動翼材	
	TM-234	TM-234	8.2	8.2	12.7	4.8	0.9	4.9	0.9	0.11	0.01	0.05	65		
	IN-939	IN-939	19	22.4	2	1.9	3.7	1	1.4	0.15	0.009	0.10	38.3		
(a) 耐高温腐食性合金	IN-738LC	IN-738LC	8.5	16	1.75	2.6	3.4	3.4	0.9	1.75	0.10	0.01	0.10	49.5	
	René-80	René-80	9.5	14	4	4	3	5			0.17	0.015	0.03	52.5	
	MarM200	MarM200	10	9	12	5	2	1			0.15	0.015	0.05	58.6	
(b) 高強度合金	NASA VI-A	NASA VI-A	7.5	6.1	2	5.8	5.4	1	0.5	9	0.4	0.13	0.02	0.13	74.5
	B-1900HF	B-1900HF	10	8	6	6.	0.7		4.3	1.3	0.10	0.015	0.08	73.2	
(c) 高強度合金	MarM247	MarM247	10	8.3	0.6	10	5.5	1	3	1.5	0.15	0.015	0.05	61.4	

\* 各種評価試験用マルティングัสック作成時に0.05Zrとした。

画に従い、大同特殊鋼に委託された研究)

高効率ガスタービンの動翼用候補開発合金 TM-321 には、合金元素として Ti, Al, Zr, Hf などの活性元素が多量含まれており、溶湯一耐火物反応によってこれら元素が酸化損失することが懸念された。そこでつばの材質を変えて合金の溶製を行い特性への影響を調べた。

検討の結果、マグネシアるつばの使用がクリープ破断強度を低下させるがそれ以外のカルシア、スピネル、およびジルコニアのるつばを用いて TM-321 合金を健全に溶製できることがわかった。なかでもカルシアるつばを用いてクリープ破断特性の良好な鋳造品が得られることがわかった。そこで、本研究で用いるメルティングストックはカルシアるつばにて引き続き溶製することとなった。

b) TM-321 合金による動翼鋳造試験のための予備実験と動翼鋳造試験（プロジェクトの計画に従い三菱金属中央研究所に委託された研究）

高効率ガスタービンの動翼用として開発されたニッケル基合金 TM-321 の 1 トン溶解のメルティングストックの特性評価と熱処理試験および高圧第 2 段動翼の試作を行った。その結果、TM-321 合金は適切な鋳型方案および鋳造方案により、複雑な空冷動翼の精密鋳造用合金として充分使用可能であることがわかった。また、その場合に  $\gamma'$  量を適切にコントロールする必要があることも明らかになった。

c) TM-321 合金による静翼鋳造試験（プロジェクトの計画に従い日立金属に委託した研究）

本調査は動翼材として開発中の Ni 基合金 (TM-321) について、鋳造の難しい静翼用鋳型を用いて鋳造性、機械的性質および部品製作に必要な性質を調査したものである。その結果、

1. 引け巣の生成傾向がやや強いが静翼鋳造は可能である。

2. 実体切出試験片は Cast to size 試験片よりもむしろ優れた機械的特性を示す。

などのことが明らかとなった。

d) 静翼用合金 TM-269 の鋳造性試験（プロジェクトの計画に従い日立金属へ委託した研究）

高効率ガスタービン技術研究の一環として金属材料技術研究所が開発中の静翼用合金 (TM-269) の鋳造性の評価試験をした。内容は単純形状試験片による鋳造性と機械的性質の調査および擬似翼への鋳造試験である。

本調査の結果、本モデル合金は鋳造性にあっては既

知静翼用合金 (IN-939) に比べ均質なマクロ結晶粒がやや得られ難く、また品切れ感受性もやや高いが適切な鋳造条件を選ぶことにより部品製作ができる、機械的強度にあっては René 80 等動翼用合金に相当する高強度を有し延性も比較的良好であることがわかった。

## 2. 2 TM-321 合金に対する C, B, Zr, Hf の変動の影響

### 2. 2. 1 緒 言

同一の合金でもロットや試料間でクリープや引張の特性値にばらつきが見られる。そこで微量元素の含有量のばらつきもその原因の一つではないかと考えて、故意に TM-321 合金の微量元素のうち C, B, Zr および Hf を変動させ、クリープ破断試験と引張試験を行い、これら添加量の変動の影響を検討した。また同様のことを鋳造性についても検討した。

### 2. 2. 2 実験方法

TM-321 合金 (8.31Co-8.0Cr-12.6W-4.97Al-0.78Ti-4.81Ta-0.14Hf-0.12C-0.01B-0.06Zr) について添加量を C: 0.08~0.16, B: 0~0.018, Zr: 0.09~0.14, Hf: 0.59~1.27 wt% と変動させた。鋳造条件は 1080°C に保持されたロストワックス鋳型に凝固開始点 +180°C で鋳込んだ。熱処理は 1080°C × 4 h → N<sub>2</sub> 冷却 + 870°C × 20 h とした。

### 2. 2. 3 実験結果

鋳造は試験片、中空動翼とも問題なく可能であった。試験前の組織は、C, B, Zr, Hf の変動に対して顕著な差は少なく、有害相も認められなかった。添加元素 C は、増加させると 760°C でのクリープ破断寿命を低下させた。B は添加しないと極端にクリープ破断寿命と引張強度に悪影響を与え、さらに延性も悪化させた。Zr は増加すると 982°C でのクリープ破断寿命に悪影響を与えた。Hf については増加したほうが 760°C での破断寿命と延性を向上させた。

以上の結果、TM-321 開発合金は添加元素 B の低下に注意すれば、成分の多少の変動に対して余り敏感でなく、中空動翼形状による鋳造性も良好であり、再現性良くその特性が得られるという良い特徴を有しているといえる。

## 2. 3 合金設計の応用

任意の  $\gamma'$  析出強化型 Ni 基合金の平均組成から、構成諸相の量と組成を計算するプログラム（相分離計算プログラム）を開発した。計算手順の概要を図 5 に示す。相分離計算プログラムを用いることによって、任意組成合金の PHACOMP、機械的特性値等の推定が可

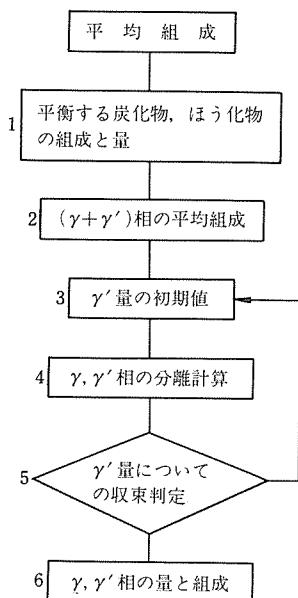


図 5 相分離計算の流れ図

能となった。その例として、24種の商用合金における $\sigma$ 類似相の生成について本プログラムによって判定した結果は、実験によって得られたものとほぼ一致した。また70種の実験合金の組織の評価を本プログラムを用いて行った結果は、これらの合金の実際のクリープ強度および引っ張り強度とよく対応した。

### 3 既存合金および開発合金の評価試験

#### 3. 1 HIPとコーティングの効果

鋳造品特有のマイクロポロシティーと呼ばれる微小なひけ巣をなくすことは、なかなか困難である。そこで合金の性質を改善する目的でHIP(hot isostatic pressing)処理が積極的に取り入れられているものの系統的な研究は少なく、HIPの効果についてはなお検討すべき点が多い。

一方、ガスタービンの高温化による酸化や燃料の劣質化によるS, Vおよび空気からのNaClなどによる高温腐食に対処するため、タービン翼に耐食コーティングを行うことは不可欠である。これらのことから、市販のMar-M247合金および7種のNi基普通鋳造合金を用いて、HIP処理とアルミ拡散浸透処理を併用した場合を含め、この両処理のNi基耐熱鋳造合金の強度と延性に及ぼす影響について検討した。

得られた結果は次のとおりであった。

(1) HIPは、引張特性に対して伸びに若干の影響を与えるほかは、ほとんど影響を与えたなかった。また、HIPはクリープ伸びおよびクリープ絞りをかなり大きくするとともに、クリープ寿命を多少なりとも短くすることが多かった。その原因はHIP処理中に受けた高温度によって $\gamma'$ 相の構造が変化することにあるものと推定された。

(2) アルミナイジング処理は、あらかじめHIP処理を行っていない場合は、引張特性には影響は少なく、あらかじめHIP処理を行った場合は、引張伸びが増加し、その程度は合金によっては相当大きくなつた。またアルミナイジング処理は、クリープ寿命をかなり短縮する作用があつたほか、合金によってはクリープ伸び、クリープ絞りを大きくしたり小さくしたりする作用も示した。

### 3. 2 高温疲労試験

#### 3. 2. 1 高温低サイクル疲労試験

##### a. はじめに

タービンの高温部品を設計する際、材料の高温低サイクル疲れ特性が重要な因子となる。

本研究では、i)~iv)について高温低サイクル疲れ特性を調べた。

i) 高温低サイクル疲労寿命と全歪範囲の関係

ii) Universal slope法による寿命予測<sup>1)</sup>

iii) 高温低サイクル疲労寿命へのコーティングの影響

iv) 大型高温低サイクル疲労試験

##### b. 実験方法

供試合金は、開発合金(TM-49, 185, 321)および既存合金(IN738LC, MM247)である。合金組成は表2参照。試験片は、Φ8, 平行部長さ20mm, およびΦ20, 平行部長さ25mmの2種類を用意した。平均結晶粒径は、原則として約1mmに揃えた。疲労試験は、鋳放し材を中心に、一部は1080°C 4 h → A.C + 870°C 20 h → A.Cの熱処理材で行った。酸化の影響を900°C 192 hの大気中および真空中熱処理で調べた。試験条件は900°C,  $8.33 \times 10^{-3}$  Hzの対称三角波で、全歪範囲0.003~0.02にて行った。一部の合金に、アルミナイジング、HIP(Hot Isostatic Press)を施した。

##### c. 結果と考察

i) 高温低サイクル疲労寿命と全歪範囲の関係

各合金の高温低サイクル疲労寿命と全歪範囲の関係を図6に示す。鋳放し材では、0.01以下の全歪範囲では、TM-185, 49, 321, IN738LC, MM247の順に寿命は長かったが、全歪範囲が大きくなると、MM247, IN

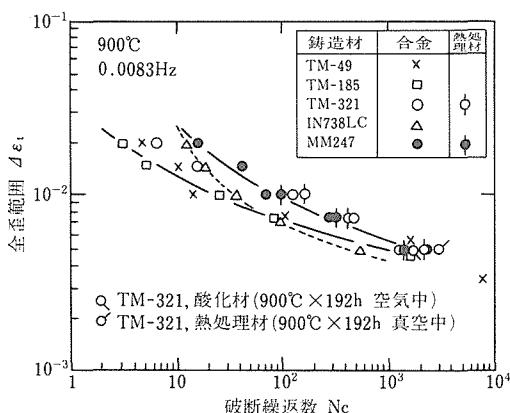


図 6 全歪範囲と低サイクル疲労寿命の関係  
HT :  $1080^{\circ}\text{C} \times 4\text{ h} \rightarrow \text{AC} + 870^{\circ}\text{C} \times 20\text{ h} \rightarrow \text{AC}$

738LC 合金が開発合金より長くなった。破断後の組織観察より、き裂は表面の粒界より発生し、粒内または粒界に沿って伝ばしたことが分った<sup>2,3)</sup>。また、大気中予備酸化材の寿命は鋳放し材と同程度であったが、真空熱処理材の 2/3 であり、酸化が寿命低下の要因となっていた。

#### ii) Universal slope 法による寿命予測

(1)式に示す Manson の Universal slope 法の 10%則<sup>1)</sup>を用いて、低サイクル疲れ寿命を予測し実測値と比較した。

$$\Delta\epsilon_t = D^{0.6} (10N_f)^{-0.6} + \{3.5\sigma_B/E\} (10N_f)^{-0.12} \quad (1)$$

ここに、 $\Delta\epsilon_t$  : 全歪範囲、 $D$  : 真破断絞り、 $N_f$  : 破断寿命、 $\sigma_B$  : 引張強さ(MPa)、 $E$  : ヤング率(MPa)。その結果、すべての実測値は予測値の 1/2 倍と 2 倍の間に存在し、(1)式で寿命予測が良く推定できることが判明した。

#### iii) 高温低サイクル疲労寿命へのコーティングの影響

TM-49 および IN738LC 合金にアルミナイジング、HIP + アルミナイジングを施し、鋳放し材と比較した。両合金とも、鋳放し材の寿命が最も長く、HIP およびコーティングにより寿命は低下した。

#### iv) 大型高温低サイクル疲労試験

鋳造合金の寸法効果を、TM-321 及び MM247 合金の鋳放し材について調べた。同一試験条件下では小型試験片(Φ8)と大型試験片(Φ20)では、寿命の相違は認められなかった。

### 3. 2. 2 高温高サイクル疲労試験

#### a. はじめに

タービンは高温下で、高速回転により高サイクル疲労を生じる。一部の開発および既存合金の高温高サイクル疲れ特性を評価する。

#### b. 実験方法

低サイクル疲労試験と同一の鋳造、熱処理方法および小型試験片を用い、TM-321 および MM247 合金について、 $900^{\circ}\text{C}$ 、50Hz、正弦波で荷重制御にて高サイクル疲労試験を行った。

#### c. 結果と考察

図 7 に供試合金の S-N 曲線を示す。両合金の寿命は、高応力振幅では鋳放し材と熱処理材とで差がなかったが、低応力振幅では鋳放し材の方が長かった。引張性質と寿命との間には明瞭な相関はなかった<sup>4)</sup>。

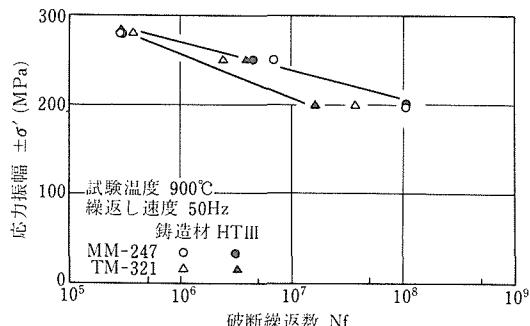


図 7 TM-321 および MM247 合金の  $900^{\circ}\text{C}$  における破断繰返数と応力振幅の関係  
HT III :  $1080^{\circ}\text{C} \times 4\text{ h} \rightarrow \text{AC} + 870^{\circ}\text{C} \times 20\text{ h} \rightarrow \text{AC}$

#### 2. 2 の結論

- TM-321 合金の高温低サイクル疲労寿命は、MM247 と同等で開発目標を上回った。
- 高温低サイクル疲労寿命は、高全歪範囲域では高延性材が、低全歪範囲域では高強度材が優れていた。
- 高温高サイクル疲労寿命は、鋳放し材の方が熱処理材より長かった。

#### 3. 3 流動床式熱疲れ試験

##### 3. 3. 1 緒言

複合発電用ガスタービン翼材は、装置の始動停止時に熱疲れを受ける。それで翼材料の研究開発では、材料の熱疲れ特性を評価試験する必要がある。試験方法として、NASA で用いられている流動床式疲れ試験機(高温 1 槽、低温 2 槽型)を 1 部改良した高温 1 槽、低温 1 槽型のものである。

測定した熱疲れ特性は、引張りやクリープ試験の特性値のように、共通した絶対数値でなく、試験機の特性により変化する数値で、従って、数種類の材料の試

験を行い、材料間の相対的比較を行い、開発材料の選択の目安に用いるものである。

しかし、幸い IN738 合金の流动床式熱疲労特性値は、NASA の同合金の熱疲労特性値とほぼ同一値であったので、両試験機の性能は、ほぼ同等と見なされ、NASA のデータを参考に用いることができる。<sup>4,9~12)</sup>

### 3. 3. 2 流動床式熱疲労試験機<sup>4)</sup>

本試験機の主な構成を図 8 に示す。本試験機の主要部は、アルミナ粒子(80 メッシュ)を熱媒体とする二槽の流动床恒温槽からなり、アルミナ粒子は、下部分散板(多孔板)を通して送入される圧縮空気によって流动化している。高温槽のアルミナは、炭化硅素発熱体で外熱式に加熱され、低温槽のそれは、シーズ・ニクロム線で内熱式に加熱され、それぞれ一定の温度 1088°C と 316°C に維持されている。一方、自動移動装置により、二組の試験片を両槽に交互に一定時間 3 分間浸漬し、加熱・冷却を繰り返し、熱疲労を行なう試験機である。

### 3. 3. 3 試験方法

試験片の形状を図 9 に示す。

試験条件は、NASA のデータとの比較を考え、高温槽、1088°C で、低温槽、316°C で、各槽の浸漬時間は、3 分間とした。試験は、2 組のジクにそれぞれ、8 本の試験片と両端にダミー 2 本の 10 本を取り付けて行った。試験中、規定回数で中断し、割れの有無(×30 光顕)とその長さおよび重量変化を測定した。試験片の

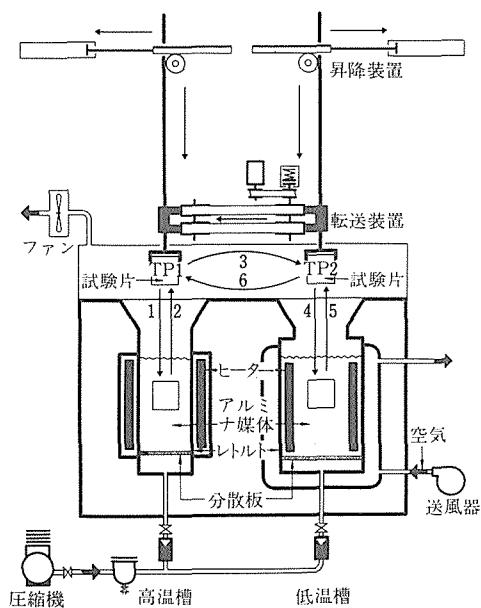


図 8 流動層式熱疲労試験機の構成

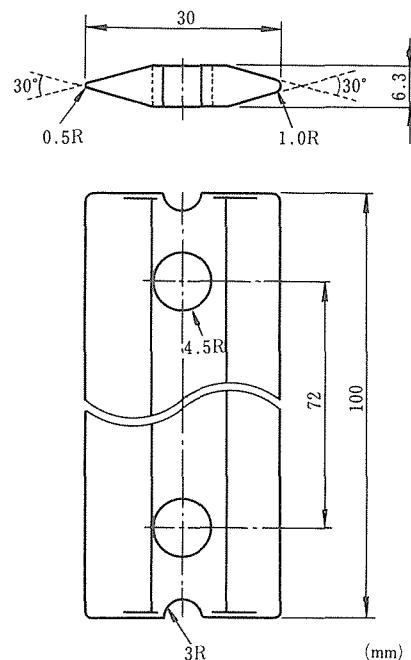


図 9 热疲労試験片

両端 25mm を除く内側のエッジ部(0.5mm 端)で、最初に割れを観察した熱疲労回数を、相対的熱疲労抵抗値とした。

### 3. 3. 4 試験結果

a. 热疲労抵抗値に及ぼす、各種拡散浸透被覆処理と熱処理の効果<sup>13,15)</sup>

拡散浸透被覆処理は、TM-49 と IN-738 合金に、Al, Cr, Cr+Al, Cr+Si の 4 種類を東芝に依頼して行った。この処理の特徴は、Fe 粉末を用いて、処理時間を短くしていることである。被覆厚さは、80~110 μm である。熱処理(H, T)は、1120°C, 2 時間(I)と 1180°C, 3 時間(II)で行った。TM-49 と IN-738 合金の熱疲労抵抗値を表 4 に示す。

Al 被覆した無熱処理材が、一番良好であることがわかる。また TM-49 と IN-738 合金を比較すると、被覆処理の効果は、ほぼ同等であるので、クリープ強度の強い TM-49 合金が、IN-738 より総合的に優れていることがわかった。

b. 热疲労抵抗値に及ぼす M 社 Cr 被覆処理と HIP の効果<sup>15)</sup>

TM-115, 114, 49, 104, 171, 70 および IN-738 の 7 合金に、HIP 処理(1200°C, 1500 気圧, Ar ガス)を行い、M 社 Cr 拡散浸透被覆処理を施した。M 社 Cr 被覆処理

表 4 熱疲れ抵抗値 (0.5R 端)

被覆材	H. T.	TM-49	IN-738LC
無被覆	none	50	50
	I	100	50
	II	100	—
Cr	none	400	300
	I	100	50
	II	300	300
Al	none	3200	3200
	I	2900	2900
	II	1400	1400
Cr+Al	none	200	200
	I	300	300
	II	1500	1500
Cr+Si	none	300	300
	I	700	1100
	II	200	300

1088°C ≈ 316°C 3min., in each bed  
I ; 1120°C × 2 h, II ; 1180°C × 3 h

は, Fe 粉末を用いず, 処理時間が東芝 Cr と比べて, 2 倍と長いが, 被覆厚さは, 28~63 μm と薄い。熱処理は 1120°C 2 時間である。

HIP 处理なしの M 社 Cr 处理材の熱抵抗は, 東芝 Cr 处理材のそれと比べて改善され, HIP 处理の M 社 Cr 材のそれより優れ, HIP の効果は見られなかった。

c. 熱疲れ抵抗値に及ぼす, 合金, HIP および Al 被覆処理の効果<sup>14,15)</sup>

TM-115, 114, 49, 104, 171, 70, 185, 245, 184, 218, 246, 247, 268, IN-738 および, MM-247 の 15 合金に, HIP 处理と Al 拡散浸透処理を行い, 热処理して, 热疲れ抵抗値を測定した。

その結果, HIP, Al 处理のない未処理材では, TM-268 と 218 が, 一番高く, MM-247 より優れていた。Al 处理のない HIP 材で, HIP の効果は見られなかった。Al 被覆材は, 1~5 倍改善されたが, TM-268 と MM-247 が一番良く, HIP·Al 处理材は, もっと改善された。

以上のほかに, 提案合金 TM-321 と TM-269, 大同製とハーメット製のメルティングストックを用いて製造した MM-247 合金, および IHI コーティングをした TM-321, TM-269, MM-247 等の熱疲れ抵抗値も測定したが, それらについては, 文献<sup>15)</sup>に記述されている。

### 3.4 バーナーリグによる腐食試験

#### 3.4.1 目的

高温, 高速燃焼ガス雰囲気中で使用されるタービン部材は, 燃料中の硫黄分と空気中の NaCl が反応して生じる Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> によって高温腐食損傷を受けることが知られている。そこで, 小型燃焼器を備えたバーナーリグ試験装置を用いて燃焼ガス雰囲気中の高温腐食試験を行い, 開発耐熱合金の耐食性について検討した。

#### 3.4.2 実験方法

10種類の合金についてバーナーリグ腐食試験を行った。表 5 にはその試験条件を示す。試験後の腐食量は侵食された深さを測定することによって評価した。

#### 3.4.3 実験結果と考察

図 10 および写真 1 に腐食量の測定結果と代表的な断面組織を示す。これらの結果から腐食挙動は大別して 2 種に分けられることがわかった。TM-340, MM-247, TM-321, TM-269, TM-207 の 5 合金は, いずれも写真 1 のタイプ A に示したように Cr, Al, Ti 等の枯渇領域が狭い腐食組織を示した。一方, TM-155, TM

表 5 バーナーリグの試験条件

試験温度	900°C
ガス流速	マッハ 0.5
硫黄濃度	0.5% (対燃料重量比)
NaCl 濃度	5 ppm (対燃焼用空気重量比)
試験時間	7 時間

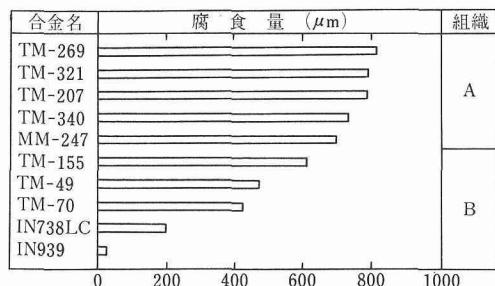


図 10 合金の腐食量と観察された腐食組織のタイプ(写真 1 参照)

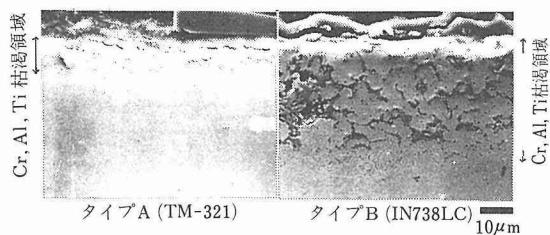


写真 1 バーナーリグ試験後の腐食組織

-49, TM-70, IN738LC, IN-939の5合金は、写真1のタイプBに示したようにCr, Al, Ti等の枯渇領域が発達した腐食組織を示した。図10から明らかなように、合金の腐食量はこれら腐食組織と密接に関係しており、タイプAの腐食組織を示す合金で大きい。さらに、合金の腐食量は、タイプAではCr含有量にはほとんど依存しないのに対して、タイプBではCr含有量とともに減少することがわかった。このことは、タイプBの腐食組織を示す合金の耐食性に、Crの保護性酸化膜の形成が関与していることを示している。

### 3.5 実機小型ガスタービンによるタービン翼およびその被覆材の熱サイクル疲れ試験

#### 3.5.1 まえがき

ガスタービンの翼の受ける負荷にはいろいろの種類があるが、その起動停止の際に受ける温度変化に由来する熱疲れも重要なものの一つである。本項はこれを小型の実機ガスタービンを使用して検討した結果を報告するものである。

#### 3.5.2 供試材作製工程とガスタービンの運転

翼の作製に使用する合金は次に示す金材技研開発の合金3種類、市販合金2種類の合計5種類とした。また、これに施した被覆にはアルミナイジング系商用被覆1、クロマイジング系商用被覆1、金属材料技術研究所開発の被覆2の4種類とした。これらの各合金の特徴は次のとおりである。

MM-007：今回の試験に使用したガスタービンの量産品に使用されている合金。

MM-247：高効率ガスタービンのパイロットプラントの一段動翼用材料として使用された合金。

TM-70：クリープ破断強度と破断延性および耐高温腐食性のバランスのよい合金。

TM-155： $\gamma'$ 相を通例構成しているNi<sub>3</sub>AlのNiの15%をCoに、Alの15%をTiに置換した合金で、延び、絞りで優れた合金。

TM-321：高効率ガスタービンの高速回転試験体の動翼用材料として使用予定の普通鋳造合金でクリープ特性が優れた合金。

これら各合金から鋳造によって翼の素形を作製し、これに所定の溶体化処理、被覆処理、時効処理を行った後、引き続いてその根もとの部分の機械加工を行い、これらを動翼第一段に装着した。

試験は昭和58年2月に瀬戸内海の海岸にある川崎重工（株）明石工場で行った。使用したガスタービンは同社製S2A-01エンジンを基本としたものである。試験は全自動運転サイクル試験装置を用いて、始動と停止を1000回反覆した。

#### 3.5.3 試験後の結果

試験後ガスタービンを解体し、まずタービンの第一段ローターおよびそのディスクの寸法の変化を測定した。試験前の寸法に対しローター外径に0.035mmの寸法増が認められたが、川崎重工（株）の見解ではこの程度では異常とは認められないという。

続いて、ローターから翼を取り外し、各翼について目視検査、蛍光探傷検査および寸法検査を行った。その結果、目視検査および蛍光探傷検査ではいずれの翼にも異常は認められなかった。

また、試験の前後のピット間距離の変化も測定した。この値はTM-70系の合金およびアルミナイジング処理を行ったTM-155製の翼では最大0.05mm増加したが、川崎重工（株）の言によればこの程度の寸法変化は特に大きな異常ではない由である。

## 4 一方向凝固柱状晶Ni基合金の開発

#### 4.1 はじめに

多結晶体の高温割れの要因である応力軸に垂直な結晶粒界のない一方向凝固柱状晶合金（DS合金）は、優れた高温特性を示す<sup>16)</sup>が空冷タービン動翼のような薄肉部のある物体を作る場合、柱状晶粒界に沿って鋳造割れが発生するため合金の強化相である $\gamma'$ の含有量は60%以下となっている。<sup>17,18)</sup>

本研究では、既存合金よりも高温強度の優れたDS合金を開発することを目的に、DS用合金を合金設計し、一方向凝固技術を用いて鋳造性およびクリープ破断強度を評価するとともに選定したDS合金について高温疲れ特性、高温引張強さを調べた。

#### 4.2 実験方法

鋳造性評価用薄肉中空円筒（内径25φ、高さ110mm、肉厚0.5および1.0mm）2本、強度特性評価用試験片6本からなるロストワックス鋳型を用い、表6に示す合金について一方向凝固を行い強度特性を評価した。

#### 4.3 結果および考察

$\gamma'$ 量が61.6%のTMD-1以外の合金では鋳造割れがなく薄肉鋳造性に優れていた。薄肉材の粒界は中実材のそれに比べ凹凸が少なく単純な形状であった。

クリープ破断試験を、760～1000°Cの範囲で行った。TMD-30は $\gamma'$ が少なく強度が最も低かった。 $\gamma'=55\%$ の合金を用いて特性に及ぼすCおよびB量の影響について調べC=0.07、B=0.015wt%が最適添加量であることを明らかにした。TMD-1、TMD-5のクリープ強度が最も優れていたが、鋳造性をも考慮す

表 6 開発合金の化学組成 (wt%) と  $\gamma'$  含有率

ALLOY	Ni	Co	Cr	Ti	Al	Ta	W	Mo	Hf	C	B	Zr	$\gamma'$ (Vol%)
TMD-1	Bal.	9.33	5.49	0.91	4.77	3.39	13.57	1.86	1.41	0.07	0.015	0.02	61.6
TMD-3	"	9.64	6.01	0.83	4.39	3.15	13.80	2.02	1.30	0.07	0.015	0.02	55
TMD-5	"	9.50	5.79	0.87	4.56	3.26	13.72	1.95	1.35	0.07	0.015	0.02	58
TMD-24	"	9.64	6.01	0.83	4.39	3.15	13.80	2.02	1.30	0.07	0.07	0.02	55
TMD-28	"	9.64	6.01	0.83	4.39	3.15	13.80	2.02	1.30	0.04	0.015	0.02	57
TMD-29	"	9.64	6.01	0.83	4.39	3.15	13.80	2.02	1.30	0.12	0.015	0.02	53
TMD-30	"	9.89	6.40	0.78	4.11	2.97	14.05	2.14	1.09	0.07	0.015	0.02	50

ると TMD-5 が総合的に優れていることが明らかとなつた。TMD-5 の開発により耐用温度が既存合金より

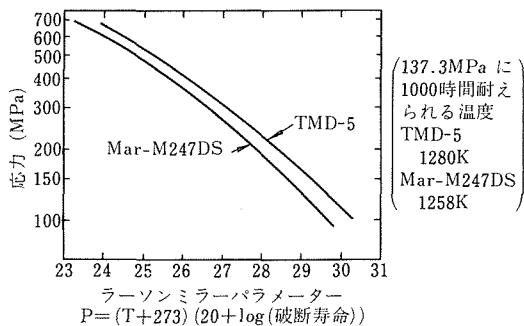


図11 TMD-5 と Mar-M247DS のクリープ特性と 137.3MPa に1000時間耐えられる温度

も22°Cと大幅に上昇した(図11)。

TMD-5 の引張特性に及ぼす熱処理時間の影響について調べた(図12)。1230°C×2hの溶体化処理後の1080°C×4hの時効処理が凝固方向に垂直な方向の強度特性向上に有効な手段であることが明らかとなつた。

TMD-5 の高温疲れ特性を、平行部内径10φ、外径13φ長さ18mmの中空型試験片を用いて軸方向の歪み制御による引張一圧縮方式で行った。加熱は高周波加熱方式を行つた。図13に、900°C、全歪み範囲1.0%に対する疲れ寿命と歪み速度の関係を Mar-M247DS とともに示す。両合金とも寿命は歪速度の減少に従い低下しているが、同一歪み速度における寿命は TMD-5 の方が優れていた。TMD-5 の疲れ寿命の向上は、TMD-5, Mar-M247DS の高温引張試験結果<sup>9)</sup>から、強度の向上に起因していることが明らかとなつた。

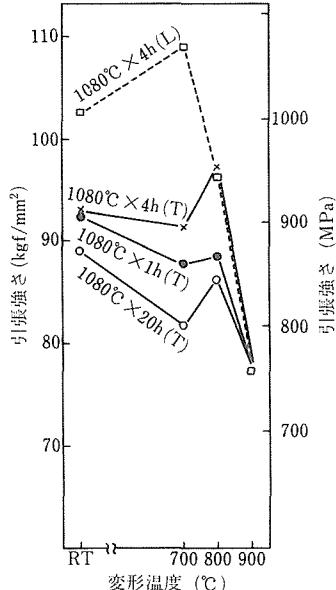


図12 TMD-5 の900°C引張強さに及ぼす時効処理時間の影響  
(L:凝固方向に平行, T:垂直)

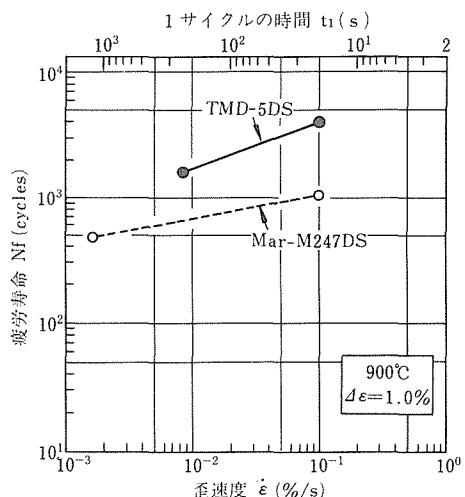


図13 TMD-5 と Mar-M247DS の歪み速度と疲れ寿命の関係

## 5 翼の設計に必要な物性の測定

### 5. 1 物理的性質の測定

#### 5. 1. 1 熱拡散率、比率、熱伝導率<sup>15)</sup>

これらの測定は、試料を真空中で、加熱し、試料前面に、レーザ光を瞬間に照射加熱し、その瞬時から試料裏面の温度変化を熱電対で検出し、熱拡散率と比熱を測定し、熱伝導率を計算で求めるレーザ式熱定数測定装置で行った。

TM-49, IN-738LC, TM-321, TM-269およびMM-247合金の熱拡散率、比熱および熱伝導率を求めた。

詳細は、文献<sup>15)</sup>に記述されているが、TM-321, TM-269およびMM-247は、900°C以上になると、真空中( $5 \times 10^{-3}$  torr)でも、酸化して、比熱の値が、低くなり熱伝導率も低くなる。それで、これらの合金について電気抵抗を求め、電気抵抗と熱伝導率<sup>20)</sup>との関係を低温で求めて、それで高温の熱伝導率を外挿で求めた。

#### 5. 1. 2 電気抵抗<sup>15)</sup>

この測定は、試料に一定電流を通じ、その電圧降下を測定して電気伝導度を求める直流電位差電気抵抗測定装置で行った。この装置の仕様は、赤外線加熱炉および低温ジュワーを用いて、-150°Cから1300°Cまで測定可能で、加熱速度は、1°C/min～100°C/minで、抵抗の測定範囲は、 $5 \times 10^{-5}$ ～1Ωである。TM-321, TM-269およびMM-247の比抵抗を測定した。

#### 5. 1. 3 熱膨脹率<sup>15)</sup>

この測定は、試料と標準試料( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ )を同時に加熱し、それぞれの伸びの差を差動トランスで検出する示差方式熱膨脹率測定装置で行った。この装置の仕様は、室温から1500°Cの範囲で、加熱速度は、1～20°C/minで伸びの最小検出感度は、0.02μmで、伸びの測定範囲は、1～ $5 \times 10^3$ μmである。TM-321, TM-269およびMM-247の平均線熱膨脹率を測定した。

#### 5. 1. 4 ヤング率<sup>15)</sup>

低サイクル疲れのヒステリシス曲線から求めたヤング率は、文献<sup>15)</sup>を参照されたい。

### 5. 2 熱膨脹係数と成分の関係

起動、停止を繰返す発電用ガスタービン翼には、熱疲労特性の良い材料が要求される。そこで、熱疲労特性の要因の一つである合金の線熱膨脹係数と組成との間の相関を、既存合金についてのデータをもとに分析、検討した。その詳細については他の文献<sup>7), 15)</sup>に譲るが、概略以下の結果が得られた。

① Alは、室温から1000°Cまでのすべての温度にわたって、Ni基合金の線熱膨脹係数を下げる。これは、Al

がNi相より熱膨脹係数の低い $\gamma'$ 相( $\text{Ni}_3\text{Al}$ 相)を形成するためであると推定される。

② 単体においてNiより線熱膨脹係数の小さい元素は、合金の線熱膨脹係数を下げる傾向がある。このことは、分析に用いたデータの大部分が $\gamma'$ 相析出型の合金のものであり、 $\gamma'$ 相量が各々異なるにもかかわらず、相の個性よりも合金構成元素の個性が強くでていることを示している。

## 6 一方向凝固共晶合金の開発

### 6. 1 緒言

組織が融点近くまで安定である一方向凝固共晶合金の中からCo-TaC系を取り上げ、NiおよびTiを添加して高温特性の優れたCo-TaC系共晶合金の開発を目指した。

### 6. 2 結果および考察

Co-20Cr-20TaC合金をベースに、Niを添加(10, 20, 30%)およびTaの一部をTiで置換(10, 20, 30at%)した9種類の合金について一方向凝固後組織観察とクリープ破断試験を行った。Co-20Cr-30Ni-20( $\text{Ta}_{0.7} \cdot \text{Ti}_{0.3}$ )C合金を除く8合金で織維状( $\text{Ta}_{1-x} \cdot \text{Ti}_x$ )Cの整列組織が得られた。クリープ試験結果を図14に示す。比重を考慮するとTaの一部をTiで置換することはCo-TaC系共晶合金の高温強度の向上に有効な手段であることが明らかとなった。

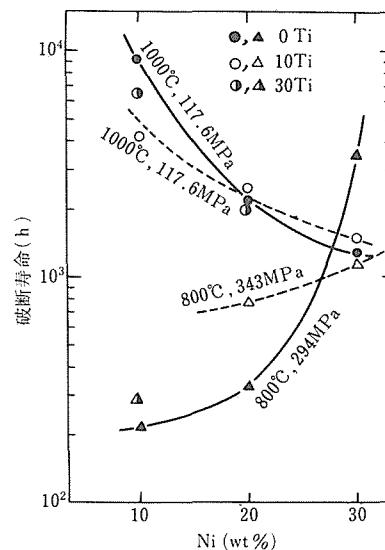


図14 一方向凝固 Co-20Cr-yNi-20( $\text{Ta}_{1-x} \cdot \text{Ti}_x$ )C系共晶合金のクリープ特性に及ぼすNiおよびTiの影響

## 7 鋳造分散強化型 Co 基耐熱合金の開発

Co 基耐熱合金は、炭化物の析出強化および W あるいは Mo の固溶強化により、高温強度を高めており、航空機用ノズル材として広く使用されている X-40 合金には約 0.5% の C と約 7% の W を含んでいる。しかしながら W あるいは Mo は耐硫化腐食性にたいし悪い影響をもつといわれ、高効率ガスタービンの研究開発の場合、問題がある。

以前の研究から Fe-20Cr-35Ni 合金に 1.6% の C と 6.4% の Ti を添加した場合、オーステナイト素地中に微細な TiC 炭化物が共晶状に分散し、高温強度が向上することが明らかになった。

TiC 分散強化合金の製造法は簡単で、多量の C を含む浴湯に Ti を添加し、一定温度にした後、ロストワックス鋳型その他に鋳込めば、TiC が均一に分散した鋳物を得ることができる。この TiC による分散強化を Co 基耐熱合金に適用し、W あるいは Mo による固溶強化に代替した。

その結果、図 15 に示すごとく、現在タービン静翼材として最も広く使用されている X-40 合金より、1000°C - 1000 時間以上で強力な Co-30Cr-10Ni-6.3Ti-1.6C 合金を得ることができた。またこの合金は、X-40, Mar-M322 などの代表的 Co 基合金が腐食消滅する硫化腐食雰囲気中でも、腐食減量 1% 以下という極めて優れた耐硫化腐食性を有している。

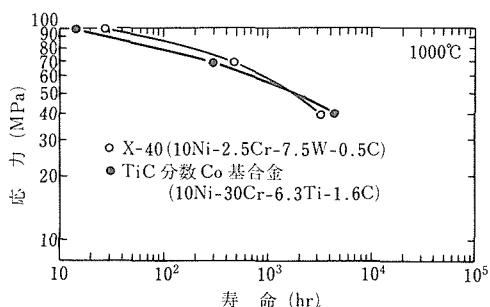


図 15 TiC 分散 Co 基合金および X-40 合金のクリープ破断強度

## 8 状態分析

### 8. 1 はじめに

2. 1 で述べたように合金設計は 2 段階で構成されている。第一段階は合金組織の制御、第二段階は第一段での計算結果から合金特性の推定をし、合金選択が行われる。その第一段階では図 1 の流れ図に示したように  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相の量比とその組成およびそれに平衡して

存在する炭化物、ほう化物の量と組成に関する値が必要となる。選択された合金について各種の検討をした結果は合金設計の第一段階にフィードバックされる。状態分析は合金中の全化学種を同定し、その存在量と組成を求めるものであり、合金設計の第一段に関与しその信頼性を向上させる上で極めて重要な役割を担っている。しかし状態分析は手法的にも確立されたものではなく、分析手法の開発と分析そのものとを並行して行う必要があった。また対象合金は諸特性の検討の結果、棄却されるものが一方次々と新合金が提案されたため、一つの合金に対してすべての項目の検討を行うことができず、その時点までに得られた成果、手法を次の合金に適用するという、状態分析の手順としてはやや異例の方法をとった。

### 8. 2 実験方法

化学種の同定：粗大析出物については抽出することなく XMA により組成分析と同定を同時に行い、主成分  $\gamma'$  は存在量決定のための電解により得られた抽出物（電解残渣）の粉末 X 線回折法によって決定した。

析出物の存在量：Ni 基耐熱合金中の  $\gamma'$  の電解抽出については Krieger ら<sup>21)</sup> の研究で定電位電解により定量的抽出が可能なことが報告されている。そこで当初電解抽出を行い、その抽出量をもって  $\gamma'$  量とした。一方組織写真的画像処理による定量も試みた。

組成分析：電解残渣の化学分析、螢光 X 線分析をすると共に抽出せずに XMA による定量分析も行い、それらの突き合わせを行った。

### 8. 3 結果

化学種の同定：いずれの合金も析出相は主析出物である  $\gamma'$  相と少量の炭化物のみであった。マトリックスは  $\gamma$  相であるが量的には  $\gamma'$  相よりはるかに少ない。炭化物は as cast 材では MC タイプのみであるが、時効により  $M_{23}C_6$  も現れ、時間と共に MC が減少し  $M_{23}C_6$  が増加した。 $M_6C$  タイプの炭化物は認められなかった。

析出物の形態と量：MC 型炭化物は粗大 ( $\sim 10\mu m$ ) な析出物なので抽出することなく組織写真的画像処理で容易にその析出量を求めることができた。前述のように炭化物はそのタイプ、量が時効により変化するがいずれも合わせて 1% 前後であった。得られた電解残渣は、合金によっては炭化物も混入したが炭化物は粗大なまま抽出されるのでサイズ別の分級をすることにより、炭化物を除き  $\gamma'$  の量を求めることができた。その結果設計  $\gamma'$  量には等しい  $\gamma'$  が抽出できる合金とかなり低値を与える合金があることがわかった。異

なる電解液を用いた検討も行ったが同じ結果となった。画像処理による  $\gamma'$  量の決定は、 $\gamma'$  がきわめて微細なため高倍率の SEM 写真により行った。しかし合金のなかにはブロック状に析出した  $\gamma'$  を高倍率に拡大すると、そのなかにさらに微細構造をもつものもあり、これについては一般的な測定手法を確立できなかった。

組成分析：抽出した  $\gamma'$  の組成を化学分析および蛍光 X 線分析で求めた。蛍光 X 線分析では標準試料系列を用いることなく、純金属と比較するのみで組成分析をする手法を開発した。また試料も 1 mg 以下の微量で全分析が行えるようになった。 $\gamma'$  相はその生成過程、形態によりサイズの大きな共晶  $\gamma'$  と微細な析出  $\gamma'$  とに分けられるが合金設計上では両者は区別していない。しかし  $\gamma$ 、 $\gamma'$  間の元素の分配比を知り合金設計の精度をあげるためにこの両者を区別して XMA で in situ 分析した。そのため特殊な熱処理を行い析出  $\gamma'$  の粗大化を行った後、共晶、析出両  $\gamma'$  とそれに隣接する  $\gamma$  の組成を測定した。その結果、TM-321, MarM-247, NASA VI-A 合金の両  $\gamma'$  は同組成、TM-49, 185, 269 の両  $\gamma'$  は異組成であることがわかった。

以上の各手法を TM-185 の全析出物について組成分析、存在量とから総合的な検討をした結果、合金の全平均を示す化学分析値ときわめてよく一致し、信頼性の高いことが明らかとなった。

このようにして約30種の合金について状態分析を行った。

## 9 高温耐食性表面処理の開発

### 9.1 緒言

ガススターピンの効率はガス温度を上昇させることによって高められるために、用いられる耐熱合金はより過酷な環境に置かれることがある。耐熱合金で要求される特性としては、高温強度と高温耐食性があるが、これらは相反する傾向がある。現在一般に用いられている耐熱合金は、高温強度を高めることを目的に合金設計がなされ、改良が加えられているために、高温耐食性に関しては必ずしも満足すべきものでない。そこで高温耐食性を目的とした表面処理が必要になる。

高温耐食性を目的とした表面処理としては、溶射、PVD (物理蒸着) および化学的方法などが実用化されているが、その中で拡散浸透処理法は、試料基板の形状に制限がなく、内面被覆が可能であること、比較的厚い被覆層が形成できること、拡散層が形成されるために密着性が良好であること、などの多くの利点によって古くから用いられている。しかし、高効率ガス

スターピンの過酷な雰囲気で用いるためには、従来からの拡散浸透処理では耐えることができない。そこで、比較的新しい PVD 法すなわちイオンプレーティングを組合せることによって、高温耐食性の優れた表面処理法を開発することを試みた。

### 9.2 実験方法

Y-Al と Y-Cr の複合被覆は PVD と拡散浸透処理の組合せによっている。その方法の模式図を図16に示す。最初に PVD によって Y を数  $\mu\text{m}$  被覆し、その後 Al または Cr の拡散浸透処理を行って、その熱処理過程で Y を被覆層に拡散させるものである。

本実験で用いたイオンプレーティング装置は、蒸発源は電子ビーム加熱によっており、プローブ電極によって蒸発物質のイオン化を促進する方式のものである。

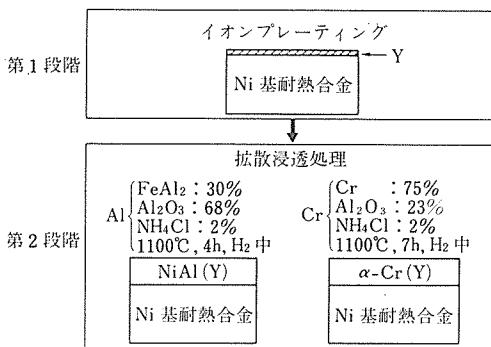


図16 Y-Al, Y-Cr複合被覆層の形成方法

Al および Cr の拡散浸透処理は、図16に示した組成の処理剤中に、Y を蒸着した基材合金を埋め込み、図中の条件で加熱処理を行った。その結果表面層として、Al の場合は NiAl 金属間化合物層が、Cr の場合は  $\alpha$ -Cr 層が形成され、その熱処理過程で先に蒸着した Y がコーティング層中に拡散した。

Y-Al および Y-Cr 複合被覆試料の高温耐食性は次の4種類の試験によって評価した。

- (1) 高温酸化実験は、1100°C の空気中で 5 時間ずつ 25 回の繰り返し酸化を、試料の急熱急冷で行った。
- (2) 高温腐食試験は、ガススターピン中での燃焼灰を模擬した混合溶融塩 (75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25% NaCl) 中に試料を全浸漬させ、900°C で 20 時間ずつ 5 回繰り返した。
- (3) バーナーリグテストはより実機に近い環境設定での試験であるが、燃料を JIS 1 号灯油に 0.5% S を添加し、燃焼空気には 1.2 ppm の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加し、燃焼ガスをマッハ 0.5 の流速で試料に吹きつけ、7 時間の

試験を行った。

(4) 上記の3種類の腐食実験の結果に基づいて、川崎重工(株)製小型ガスタービン(S2A-01)で実機試験を行った。複合被覆を行ったガスタービンブレードは第1段ローターに取り付け、31500ppmの回転速度で、1000°Cで1000回の繰り返し運転を行った。

### 9.3 実験結果および考察

腐食実験の結果の1例として、写真2に高温腐食に弱いとされているアルミニナイジング試料を中心に、高温腐食試験後の試料全体のマクロ写真を示す。無被覆試料とYのみを被覆した試料は内部浸食が激しく、非常に厚い腐食生成物で覆われている。単独のAl被覆試料は局部的に激しい腐食を示している。それに対してもY-Al複合被覆試料は、過酷な腐食試験後でも、被覆層が健全に試料全体を覆っており、良好な耐食性を示している。

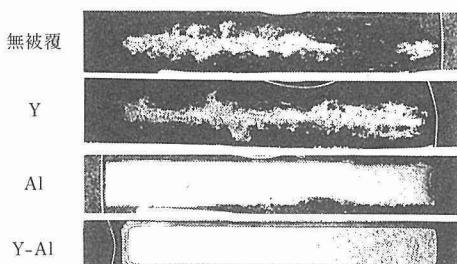


写真2 高温腐食試験後の試料断面のマクロ写真

4種類の腐食実験結果を総合すると、Al単独被覆は酸化に強いが硫化には弱く、Cr単独被覆は逆に硫化に強いが酸化には弱く、これらはYの添加によって改善されることがわかった。中でもY-Al複合被覆は、酸化にも硫化にも強く最も良好な高温耐食性を有し、また実機中の高速および熱サイクルによって導入される応力場においても、破壊や剥離をもたらすことなく基材に密着しており、実際のガスタービン中でも安全に使用できることがわかった。Yの役割としては、保護的酸化層の密着性の改善にあり、これらの酸化層が高温腐食過程での酸素や硫黄の内部への拡散の障壁となり、耐食性を向上させるものと考えられる。

## 10 プラズマジェットコーティング

### 10.1 緒言

ガスタービンの高能率化を目指す翼材料として、セラミックスを被覆した耐熱合金が有望視されている<sup>27)</sup>。本研究では、当研究所が開発したNi基耐熱合金(T

M合金)の高温性能の向上を目的として、プラズマ溶射法によるセラミックスの被覆実験を行い、形成した皮膜について耐熱および断熱特性を調べた。

### 10.2 供試材料および実験方法

溶射被覆のための素材として、図17に示す形状のTM合金(TM-49, 185, 321)を使用し、溶射材料として、イットリア(重量比8%)安定化ジルコニア粉末( $ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$ 、粒度44~10 $\mu m$ )<sup>28,29)</sup>およびジルコニア溶射皮膜の強化を目的としたNiおよびCo基合金粉末(粒度44~10 $\mu m$ )を選定した。被覆は、プラズマ溶射により行い、二種材料の組合せによる複合皮膜を形成した。

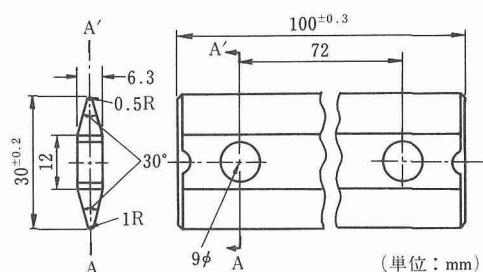


図17 溶射素材の形状および寸法

溶射皮膜の耐熱および断熱特性は、流动床熱疲れ試験<sup>30,31)</sup>により評価した。耐熱特性は、アルミニナ粒子(♯36)が流动する316°Cおよび1088°Cの槽中に試料を3分間交互に浸せきし、試料の質量変化を求める、また、断熱特性は、高温槽中に試料を浸せきしたときの試料内部の温度上昇を測定し、溶射皮膜による熱遮蔽効果を調べることにより評価した<sup>32,33)</sup>。

### 10.3 実験結果および考察

#### 10.3.1 耐熱特性

図18は、TM-49素材およびこれにNiまたはCo基合金を下地溶射(皮膜厚さ約0.1mm)し、さらに、 $ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$ を被覆(皮膜厚さ約0.3mm)した二層皮膜についての流动床熱疲れ試験結果である。

熱疲れ特性は、いずれの被覆試料もTM-49合金に比べて優れており、とくに、Ni-Cr-Al-Y, Ni-Co-Cr-Al-YおよびCo-Cr-Al-Y合金をそれぞれ下地溶射した $ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$ 被覆試料において良好である。

本実験範囲における被覆試料の質量変化は、Ni-Cr合金を下地溶射した試料において最も大きく、また、Co-Cr-Al-Y合金を下地溶射した試料において最も小さくなっている。この差は、皮膜の開口気孔を通って

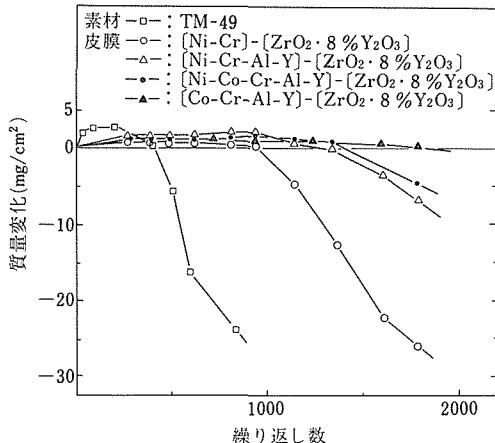


図18 二層溶射皮膜の流動床熱疲れ試験結果

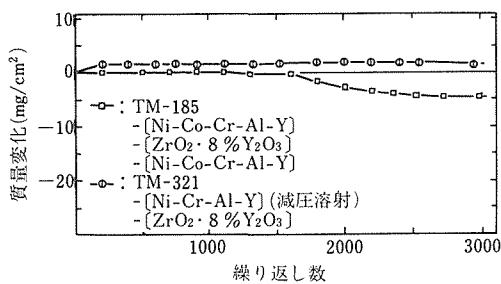


図19 三層および減圧二層溶射皮膜の流動床熱疲れ試験結果

侵入した高温の大気による下地皮膜および素材面の酸化に伴う溶射皮膜の部分的脱落に起因すると考えられる。

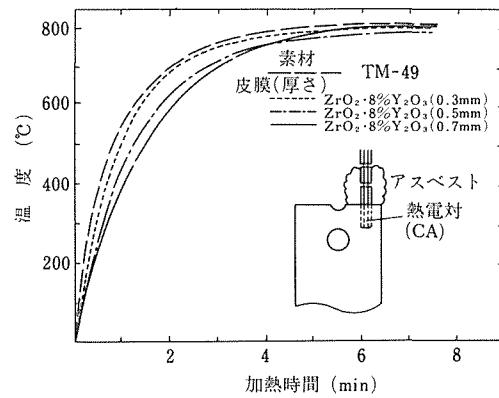
したがって、溶射皮膜の開口気孔を封じ、熱疲れ特性をさらに向上させるため、二層溶射皮膜に Ni 基合金を被覆した三層皮膜および下地溶射を減圧中 (100 Torr) で行い、さらに、大気中で  $ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$  を被覆した減圧二層皮膜について検討した。

図19は、溶射素材に TM-185 および TM-321 を用い、Ni-Co-Cr-Al-Y および Ni-Cr-Al-Y 合金と  $ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$  の組合せによる三層および減圧二層被覆試料の熱疲れ試験結果である。

いずれの試料においても質量変化は小さく、優れた熱疲れ特性が得られている。とくに、Ni-Cr-Al-Y 合金の減圧溶射試料では、約3000回のくり返し試験においても質量変化は小さく、極めて良好な熱疲れ特性を示している。

### 10.3.2 断熱特性

図20は、TM-49素材およびこれに  $ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$

図20  $ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$  溶射皮膜の断熱試験結果

を厚さ0.3, 0.5および0.7mm 溶射被覆した試料の内部温度と加熱時間の関係を示したものである。

いずれの試料においても時間の経過に伴い試料内部の温度は急速に上昇するが、溶射被覆試料の場合、上昇速度は、素材のみのそれに比べて小さくなっている。例えば、加熱開始後約30秒における素材との温度差は、皮膜厚さ0.3, 0.5および0.7mm で、それぞれ、60, 122 および146°C に達しており、 $ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$  溶射皮膜による遮熱効果が認められる。

### 10.4 小括

TM系耐熱合金の高温性能の向上を目的として、プラズマ溶射による  $ZrO_2$  系セラミックスの被覆実験を行い、形成された皮膜について耐熱および断熱特性を調べた。実験の結果は次のようにまとめられる。

- (1) Ni, Co 基合金を下地溶射した  $ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$  皮膜は、TM合金の耐熱特性向上に有効である。
- (2)  $ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$  と Ni-Co-Cr-Al-Y 合金との組合せによる三層および Ni-Cr-Al-Y 合金との組合せによる減圧二層皮膜において優れた耐熱特性が得られる。
- (3)  $ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$  の溶射皮膜には、高い熱遮蔽効果が認められる。

### 参考文献

- 1) 原田広史、山崎道夫：鉄と鋼、65 (1979), 1059.
- 2) H. Harada, M. Yamazaki, Y. Koiwaki, N. Sakuma, N. Furuya and H. Kamiya: "High Temperature Alloys for Gas Turbines, 1982", Proc. of a Conf. (Cost 50), held in Liege, Belgium, D. Reidel Publishing CO., pp721~735.
- 3) M. Yamazaki: "Nickel-Base Superalloys Developed for Advanced Gas Turbine in 'Moonlight' National Project", Proc. of 1983 Tokyo International Gas Turbine Congress, p. 757.

- 4) 山崎道夫, 川崎要造: 日本ガススタービン学会誌 11-42, (1983) p. 55.
- 5) S. S. Manson : Exper. Mech., 5 (1965), 193.
- 6) L. F. Coffin : Met. Trans., 3 (1972), 1777.
- 7) M. Y. Zamy : Met. Trans., 14A (1983), 449.
- 8) 日本材料学会編: 金属の疲労, 丸善, (1964). p. 92.
- 9) M. A. H. Howes : NASA CR-72738 (1970)
- 10) M. A. H. Howes : NASA CR-121211 (1973)
- 11) M. A. H. Howes : NASA CR-121212 (1973)
- 12) T. Bizon and D. A. Spera : NASA TN D-8071 (1975)
- 13) 呂芳一, 川崎要造, 小泉裕, 山崎道夫: Trans. ISI Japan (1982) B-70.
- 14) 川崎要造, 小泉裕, 西本直博, 小黒信高, 山崎道夫: 日本鉄鋼協会講演: 鉄と鋼: (1983) S 1448.
- 15) 報告書 “耐熱合金の研究開発” ムーンライト計画, 高効率ガススタービンの研究開発, 金属材料技術研究所, 昭和60年3月 p. 64~79.
- 16) B. J. Pearcey, B. H. Kear, and R. W. Smashey : Trans. ASM 60 (1967), 643.
- 17) J. J. Jackson, M. J. Dachie, R. J. Henricks and M. Gell : Metal. Trans. 8A (1977), 1615.
- 18) C. S. Wukusich, T. Thomas and L. Buchakjian, JR., U.K. Patent 1. 557. 900
- 19) 私信: ムーンライトプロジェクトにおける石川島播磨重工の研究
- 20) W. Betteridge and J. Heslop (editors) The Nimonic Alloys, Edward Arnold. London, 1974, p. 164.
- 21) O. H. Krieger and C. P. Sullivan : Trans. ASM, 61 (1968), 278
- 22) 武井厚, 小泉裕, 新居和嘉, 山崎道夫: 防食技術, 31 (1982) 208.
- 23) 武井厚, 内野勉, 新居和嘉, 山崎道夫: 防食技術, 31 (1982) 218.
- 24) A. Takei, K. Nii and M. Yamazaki : Proceedings of JIMIS-3, (1983) 615.
- 25) A. Takei, A. Ishida, K. Nii and M. Yamazaki : Proceedings of 9th ICMC, Toronto, 2 (1984) 86.
- 26) 武井厚, 石田章, 新居和嘉, 山崎道夫: 学振123 委研究報告, 26 (1985) 323.
- 27) たとえば, Stephan Stecura : Amer. Ceram. Soc. Bull., 56 (1977) 1082-1085.
- 28) I. E. Campbell : "High-Temperature Technology" John Wiley & Sons, Inc. New York (1975)
- 29) 昭和電工(株) : SHOCOAT 資料
- 30) Arnold S. Crot and Toanne K. Martyn : Amer. Ceram. Soc. Bull., 60 (1981), 807-811
- 31) E. Glenny, J. E. Northwood, S. W. K. Shaw and T. A. Taylor : J. Inst. Metals 87 (1958-59) 294-302
- 32) 蓮井淳: “溶射工学” 義賢堂, (1969) p. 216-244
- 33) John D. Buckley : Amer. Ceram. Soc. Bull., 49 (1970), 588-591
- 2) Ni 基鉄造合金へのWとHfの添加の検討, 原田広史, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 51. 10.
- 3) ニッケル基超耐熱合金中の  $M_5B_3$  はう化物, 山崎道夫, 小泉裕, 原田広史, 日本鉄鋼協会, 51. 10.
- 4)  $\gamma'$ 析出強化型ニッケル基耐熱合金の合金設計法(合金設計によるニッケル基耐熱合金……1), 山崎道夫, 原田広史, 日本鉄鋼協会, 52. 10.
- 5) Ti, W, およびTaを含むニッケル基耐熱合金(合金設計によるニッケル基耐熱合金……2), 原田広史, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 52. 10.
- 6) 開発ニッケル基耐熱合金TM-47の改良(合金設計によるニッケル基耐熱合金……3), 原田広史, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 53. 10.
- 7) Ni 基鉄造合金の耐硫化腐食性の推定法(合金設計によるNi基耐熱合金……4), 原田広史, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 54. 10.
- 8) ニッケル基超合金の線熱膨張係数と合金組成との相関について, 楠克之, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 54. 10.
- 9) Ni 基合金中析出物の組織観察と抽出法による定量, 高橋務, 松島忠久, 森本一郎, 日本金属学会, 54. 10.
- 10) Ni 基耐熱合金上のAlおよびCrの拡散浸透被覆層の組成と構造, 武井厚, 新居和嘉, 小泉裕, 山崎道夫, 日本金属学会, 55. 4.
- 11) Ni 基耐熱合金の線熱膨張係数と合金組成との相関, 材料科学会シンポジウム, 楠克之, 山崎道夫, 55. 5.
- 12) Ni 基耐熱合金上のAlおよびCrの拡散浸透被覆層の耐食性, 武井厚, 新居和嘉, 小泉裕, 山崎道夫, 日本金属学会, 55. 10.
- 13) Ni 基耐熱合金上のAlおよびCrの拡散浸透被覆層の構造と耐食性, 武井厚, 新居和嘉, 小泉裕, 山崎道夫, 腐食防食協会シンポジウム, 55. 10.
- 14)  $\gamma'$ 析出強化型Ni基耐熱鉄造合金の有害相(合金設計によるニッケル基耐熱合金……5), 原田広史, 山崎道夫, 高橋務, 清川政義, 三沢祥一, 日本鉄鋼協会, 55. 10.
- 15) TM-49合金の高温特性に及ぼす結晶粒径の影響, 呂芳一, 小野寺秀博, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 55. 10.
- 16) TM系合金中の $\gamma'$ の定量的抽出, 松島忠久, 大野勝美, 藤原純, 森本一郎, 日本金属学会, 55. 10.
- 17) TM系合金中の $\gamma'$ 相の図形処理による定量, 高橋務, 清川政義, 原田広史, 森本一郎, 日本金属学会, 55. 10.
- 18) 標準試料を用いないNi基合金中のHf, Taなど重元素のけい光X線分析, 大野勝美, 藤原純, 森本一郎, 日本金属学会, 55. 10.
- 19) エアタイト窓を有するX線管による超軽元素のけい光X線分析, 大野勝美, 藤原純, 森本一郎, 日本金属学会, 55. 10.
- 20) TM-49およびTM-47合金の改良の検討(合金設計によるニッケル基耐熱合金……6), 原田広史, 山崎道夫, 佐久間信夫, 古屋宣明, 山県敏博, 日本鉄鋼協会, 56. 4.
- 21) 高強度Ni基耐熱合金の合金設計(合金設計によるニッケル基耐熱合金……7), 原田広史, 山崎道夫, 古屋宣明, 佐久間信夫, 松島忠久, 片岡悟, 日本鉄鋼協会, 56. 4.
- 22) X-ray fluorescence analysis of light elements by using total reflection mirror, Ohno, K., Fujiwara, J. and Morimoto, I., 国際原子分光会議, 56. 9.
- 23) Ni 基耐熱合金上のCr-AlおよびCr-Si複合被覆層の耐食性, 武井厚, 内野勉, 新居和嘉, 山崎道夫, 日本金属学会, 56. 11.

## 研究発表

(口頭)

- 1) 713Cの $\gamma$ と $\gamma'$ を量比を変えて組合せたNi基鉄造合金, 山崎道夫, 原田広史, 小泉裕, 日本鉄鋼協会, 51. 4.

- 24) 耐熱合金中よりの抽出分離物中の酸素のけい光X線分析, 藤原純, 日本金属学会, 56. 11.
- 25) TM系合金中の炭化物の图形処理による定量, 清川政義, 高橋務, 森本一郎, 日本金属学会, 56. 11.
- 26) TM系合金の $\gamma'$ の状態分析とクリープ強度, 高橋務, 清川政義, 原田広史, 森本一郎, 日本金属学会, 56. 11.
- 27) ニッケル基耐熱合金の疲れ強さに及ぼすコーティングの影響, 小野寺秀博, 川崎要造, 小泉裕, 呂芳一, 山崎道夫, 日本材料学会, 57. 5.
- 28) Ni基耐熱合金のPt-AlおよびPt-Cr複合被覆層の耐食性, 武井厚, 新居和嘉, 山崎道夫, 日本金属学会, 57. 9.
- 29) XMAによる微細部分析とけい光X線分析, 大野勝美, 藤原純, 日本分析化学会, 57. 9.
- 30) Ta, W, Moの濃度を変えたニッケル基耐熱合金のクリープ強さ(合金設計によるニッケル基耐熱合金……8), 楠克之, 松林季佳, 佐久間信夫, 中沢静夫, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 57. 10.
- 31) Alloy Design for Nickel-base Superalloys : HARADA, H., YAMAZAKI, M., KOIZUMI, Y., SAKUMA, N., FURUYA, N., KAMIYA, H., Proceedings of a Conference "High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982", held in Liege, Belgium, Oct. 1982. (D. Reidal Publishing Co.) p. 721.
- 32) Alloy Design for Nickel-base Superalloys : HARADA, H., YAMAZAKI, M., KOIZUMI, Y., SAKUMA, N., FURUYA, N., KAMIYA, H., High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982, International Conference held in Liege, Belgium, Oct. 1982
- 33) Ni基耐熱合金の合金設計, 原田広史, 山崎道夫, 小泉裕, 佐久間信夫, 古屋宣明, 神谷久夫, 学振耐熱金属材料第123委員会, 58. 3.
- 34) Ni基耐熱合金の高温低サイクル疲労寿命における強度と延性的影響, 小野寺秀博, 呂芳一, 山縣敏博, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 58. 4.
- 35) 普通凝固動翼用Ni基耐熱合金TM-321の高温特性(合金設計によるNi基耐熱合金……9), 原田広史, 山崎道夫, 佐久間信夫, 中沢静夫, 小泉裕, 富塚功, 日本鉄鋼協会, 58. 4.
- 36) Ni基耐熱合金の高温耐食性表面処理, 武井厚, 新居和嘉, 山崎道夫, 化学工学協会討論会, 58. 9.
- 37) ガスターピン用Y-Al複合被覆層の高温耐食性, 武井厚, 新居和嘉, 山崎道夫, 日本金属学会, 58. 10.
- 38) The Corrosion Resistance of Some Composite Coatings on Ni-base Superalloys, Takei, A., Nii, K., and Yamazaki, M., JIMIS-3, 1983, 10, Japan.
- 39) バーナーリングによるNi基耐熱合金の高温腐食, 石田章, 富塚功, 小川一行, 木村隆, 本間一広, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 58. 10.
- 40) Ni基耐熱铸造合金の強度に及ぼす高温静水圧プレス処理およびアルミコーティング処理の影響, 小泉裕, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 59. 4.
- 41) Corrosion Resistance of Composite Coatings for Gas Turbine, A. Takei, A. Ishida, K. Nii, and M. Yamazaki, 9th ICMC, 1984, 6, Toronto.
- 42) E PMAによる合金中の微小析出物の分析, 大野勝美, 藤原純, X線分析討論会, 59. 9.
- 43) 流れている燃焼ガス中のニッケル基合金MM-247の高温腐食に対する温度の影響, 石田章, 富塚功, 小川一行, 山崎道夫, 佐藤恵雄, 腐食防食協会, 59. 10.
- 44) バーナーリング試験とるつば試験の比較, 石田章, 富塚功, 木村隆, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 59. 10.
- 45) Ni基耐熱合金中の析出 $\gamma'$ および共晶 $\gamma'$ の組成, 松島忠久, 大野勝美, 原田広史, 山崎道夫, 日本金属学会, 59. 10.
- 46) PVDと拡散浸透処理を組み合せたガスターピン用複合被覆層の高温耐食性, 武井厚, 日本材料学会研究討論会, 59. 12.
- 47) Ni基耐熱合金のY-Al複合被覆層の高温耐食性, 武井厚, 新居和嘉, 山崎道夫, 日本金属学会, 60. 4.
- 48) ガスターピン用複合被覆層の高温耐食性, 武井厚, 石田章, 新居和嘉, 山崎道夫, 学振耐熱金属材料第123委員会, 60. 7.
- 49) ニッケル基耐熱铸造合金に対するC, B, Zr, Hfの変動の影響, 小泉裕, 富塚功, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 60. 10.
- (誌上)
- ニッケル基超耐熱合金中の $M_5B_3$ ほう化物, 小泉裕, 山崎道夫, 原田広史, 鉄と鋼, 63 (1977), 1037.
  - $M_5B_3$ -Type Boride in Nickel-base Superalloys, Koizumi, Y., Yamazaki, M. and Harada, H., Trans, NRIM, 19 (1977), No. 6, 344.
  - 713C合金の $\gamma-\gamma'$ 結線上にある一連の耐熱合金, 原田広史, 山崎道夫, 小泉裕, 鉄と鋼, 65 (1979), 1049.
  - Ti, Ta, Wを含む $\gamma'$ 析出強化型Ni基耐熱铸造合金の合金設計, 原田広史, 山崎道夫, 鉄と鋼, 65 (1979), 1059.
  - 超耐熱合金の電算機による合金設計について(解説), 山崎道夫, 原田広史, 電気製鋼, 51 (1980), 311.
  - X-Ray Fluorescence Analysis Without Standards of Small Particles Extracted from Super-alloys, Fujiwara, J. and Ohno, K., X-ray Spectrometry, vol 9, No. 3, (1980), 138.
  - 耐熱铸造合金の研究開発——析出強化型Ni基合金——, 山崎道夫, 原田広史, 小泉裕, 佐久間信夫, 古屋宣明, 金属材料技術研究所研究報告, 昭和55年版, p. 61.
  - Ni基耐熱合金の各種拡散浸透処理条件と被覆層の構造, 武井厚, 小泉裕, 新居和嘉, 山崎道夫, 防食技術, 31 (1982), 208.
  - Ni基耐熱合金上の各種拡散浸透被覆試料層の耐食性, 武井厚, 内野勉, 小泉裕, 新居和嘉, 山崎道夫, 防食技術, 31 (1982), 218.
  - The Corrosion Resistance of Some Composite Coatings on Ni-base Superalloys, Takei, A., Nii, K., and Yamazaki, M., Proceedings of JIMIS-3, (1983), 615.
  - $\gamma'$ 析出強化型Ni基合金相の分離計算とその応用, 楠克之, 山崎道夫, 学振耐熱金属材料第123委員会報告, 24 (1983), 77.
  - Corrosion Resistance of Composite Coatings for Gas Turbine, Takei, A., Ishida, A., Nii, K., and Yamazaki, M., Proceedings of 9th ICMC, Toronto, 2 (1984), 86.
  - $\gamma'$ 析出強化型Ni基合金の相分離計算による合金特性の推定, 楠克之, 山崎道夫, 神谷久夫, 鉄と鋼, 70 (1984), 875.
  - ガスターピン用複合被覆層の高温耐食性, 武井厚, 石田章, 新居和嘉, 山崎道夫, 学振耐熱金属材料第123委員会報告, 26 (1985), 323.
  - 铸造Ni基超合金の高温低サイクル疲労に及ぼす強度と延性的影響, 小野寺秀博, 呂芳一, 山縣敏博, 山崎道夫, 鉄と鋼, 71 (1985), 85.
  - 流れている燃焼ガス中のニッケル基耐熱合金MM-247の高

- 温腐食に対する各種環境因子の影響, 石田章, 富塙功, 小川一行, 山崎道夫, 防食技術, 34 (1985), 560.
- 17) 金属材料技術研究所のバーナーリグテスターおよびそれによるニッケル基合金の高温腐食試験, 富塙功, 石田章, 佐藤恵雄, 山崎道夫, 腐食防食協会編「腐食と対策事例集」, 1985.
- 18) A Phase Decomposition-Calculation of Gamma-Prime-Phase Precipitation Hardening Nickel-Base Superalloys and its Application to the Estimation of Alloy Properties, Kusunoki, K., Yamazaki, M., and Kamiya, H., Trans. NRIM., 28 (2), (1986), p. 1.
- 19) 燃焼ガス雰囲気中における Ni 基耐熱鋳造合金の高温腐食挙動, 石田章, 富塙功, 木村隆, 小川一行, 山崎道夫, 鉄と鋼, 72 (1986), 1392.
- 20) The effects of hipping and coating on creep rupture and tensile performance of Mar M247 and seven experimental nickel-base superalloys, Koizumi, Y., Tomizuka, I., Kusunoki, K., Yamazaki, M., High Temperature Technology Vol 4, No. 2, May. 1986.
- 21) Effect of refractory elements on the microstructure and creep behaviour of nickel-base cast superalloys strengthened with high volume fraction gamma-prime phase, Kusunoki, K., Sakuma, N., Nakazawa, S. and Yamazaki, M., High Temperature Technolog Vol 4, No. 2, May. 1986.
- (出願および特許)
- 1) Ni 基合金: 山崎道夫, 原田広史, 特願 53-022853 (昭和53年3月), 登録 1206752 (昭和59年5月) (本研究開始前の結果)
  - 2) Ni 基合金: 山崎道夫, 原田広史, 特願 53-022855 (昭和53年3月), 登録 1206753 (昭和59年5月) (本研究開始前の結果)
  - 3) Ni 基耐熱合金: 山崎道夫, 楠克之, 原田広史, 特願 56-137841 (昭和56年9月)
  - 4) Ni 基耐熱合金: 山崎道夫, 原田広史, 特願 56-137842 (昭和56年9月)
  - 5) Ni 基耐熱合金: 山崎道夫, 原田広史, 小泉裕, 呂芳一, 小野寺秀博, 特願 56-137843 (昭和56年9月)
  - 6) Ni 基耐熱合金: 山崎道夫, 原田広史, 特願 57-168467 (昭和57年9月), 公告 59-59854 (昭和59年4月)
  - 7) Nickel-base Alloy : M. YAMAZAKI, H. HARADA, Appl. No. 936, 503 (Aug. 1978), US Patent No. 4, 205, 985 (Jun. 1980). (本研究開始前の結果)

# ジョセフソン素子用材料の諸特性に関する研究

経常研究

金属物理研究部

小川恵一\*, 浅田雄司\*, 青木晴善\*,  
羽多野毅\*

昭和57年度～昭和59年度

## 要 約

ジョセフソン素子の代表的な構成は S/I/S の 3 層から成り立っている。ここで S は超電導薄膜, I は絶縁性薄膜である。I の厚さは数 10 Å 以下に限られる。このような構成の素子に、一方の側の S から、I を通して他の側の S へ電流を流すと電圧が 0 でも電流は流れ続けることができる。これは超電導電流がトンネル効果により I を通りぬけて、一方の S から他方の S へ流れそのためである。この効果はジョセフソン効果とよばれている。ジョセフソン効果は高感度磁場測定用素子、標準電圧素子、高速コンピュータ用素子など幅広い応用が考えられているが、材料上の多くの問題、とくに薄膜という観点からの問題は未解決のまま残されている。

本報告ではこのような観点からジョセフソン素子用材料の基礎的研究を行った。2. 1 では熱的、機械的にすぐれた Mo 系ジョセフソン素子用超電導材料を得ることを目的とした研究を報告する。熱平衡状態では存在し得ない、非固溶性超電導薄膜 Mo-Sn, Mo-Sb の超電導転移温度は最高 6 K を示した。2. 2 では、Nb 系ジョセフソン素子の I 層 ( $Nb_2O_5$ ) として付随的に形成される酸化物 NbO の電子論的性質、すなわち残留抵抗比、超電導転移温度、電子比熱、デバイ温度を報告する。また NbO のフェルミ面をドハース・ファンアルフェン効果、バンド計算の両側面から始めて決定した。2. 3 ではスパッタ法で作製した Mo 膜中に生じる内部応力の緩和過程、とくに Mo 膜が下地から剥離してゆく過程を光学顕微鏡で静的、動的に観察した。剥離過程にスポット状パターンと波状パターンとによる 2 過程があり、前者が剥離過程の核形成、後者が成長過程に対応することを明らかにした。剥離パターン先端部では応力集中が重要な役割を果たしていることを示す。

2. 4 では希土類元素の f 電子と他の伝導電子との相互作用に由来する混合原子価物質、中でも CeSb のフェルミ面に関する研究を中心に報告する。2. 5 では Cd<sub>3</sub>Mg のフェルミ面を決定したこと、Mg 中の転位によるドハース・ファンアルフェン信号の減衰機構を明らかにしたことを報告する。

## 1 緒 言

ジョセフソン素子の代表的な例として、S/I/S の 3 層構造からなるジョセフソン接合素子がある。ここで、S は超電導薄膜、I は絶縁性膜である。ジョセフソン素子はトンネル効果による超電導電流を利用しているため、I 層の厚さは数 10 Å 以下に限られ、しかもピンホールなどによる両 S 層間の電気的短絡は避けなければならない。

このようなデリケートな構造をもったジョセフソン

4.2K 間の熱応力にたえられるだけの強度が必要となる。

さらに、ジョセフソン接合素子を高速コンピュータ素子として使用する場合には素子の集積化は避けられず、素子全体の膜厚は高々数千 Å に抑える必要がある。

こういった条件を満足する超電導膜と絶縁膜の開発が、ジョセフソン素子を開発するためには不可欠となる。本研究ではこのような観点から、超電導膜用合金系の研究 (2. 1)、Nb 系ジョセフソン接合素子絶縁層に形成される NbO の電子論的研究 (2. 2)、スパッタ接合素子は実際には液体ヘリウム温度 (4.2K) で使用される。したがってジョセフソン接合素子は室温と

現在の所属：\* 機能材料研究部

・タ法による薄膜作製時に発生する内部応力の緩和過程に関する研究(2, 3)を行った。

本研究ではさらに電子論の立場から、混合原子価物質と呼ばれる希土類、アクチナイド金属間化合物の研究(2, 4)とMg系金属間化合物Cd<sub>3</sub>Mgのフェルミ面、Mg中における転位が電子の運動状態に及ぼす影響を調べた(2, 5)。

## 2. 1 Mo-単純金属合金薄膜の超電導<sup>1)</sup>

ジョセフソン素子用材料としてはPb系、Nb系が良く研究されてきた。本研究では熱的、機械的特性に優れたMo系でジョセフソン素子用超電導材料を得ることを目的とした。Moはバルクでは低いT<sub>c</sub>(=0.92 K)を持つ超電導体であるが、非晶質化することにより高いT<sub>c</sub>を持つことが知られている。ここでT<sub>c</sub>は超電導転移温度である。ここでは新超電導材料合成をめざして熱平衡状態では存在しない非固溶合金系薄膜を作製し、その超電導特性を測定した。

用いた装置はANELVA製超高真空蒸着装置で、到達真空度2×10<sup>-8</sup>Pa、蒸着中真空度1×10<sup>-6</sup>Pa以下である。二つの電子銃を備え、一方でMoを、他方でM

(=Si, Ag, Mg, Ge, Sn, Sb, Bi)を蒸発させ液体窒素で冷却されたSi基板上に同時蒸着した。膜厚方向に組成のずれがないように各々の蒸着速度を水晶振動子を用いた蒸着速度監視装置でモニターしながら蒸着した。蒸着速度はMoMで2 Å/sである。基板温度は蒸着前で約80 Kであるが蒸着中は輻射熱で基板表面の温度はかなり上昇しているものと思われる。用いた原材料の純度はMo(4 N), Si(11 N), Ag(4 N), Mg(3 N), Ge(5 N), Sn(4 N), Sb(5 N), Bi(5 N)である。

膜厚方向の組成変化はArイオンでスパッターエッティングしながらオージェ分析で調べた。全ての試料で膜厚方向の組成の変化は認められなかった。一方、膜全体の平均組成は分析電極で測定し、数個所の平均値をとった。表1の組成はこの値である。表1では組成はMo<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub>の表式で示してある。膜の構造はX線回折で調べた。回折パターンは三つに分類される、すなわち、結晶相(C)、非晶質相(A)、それらの混合相(A+C)である。表1の第二列の記号はこれを示す。

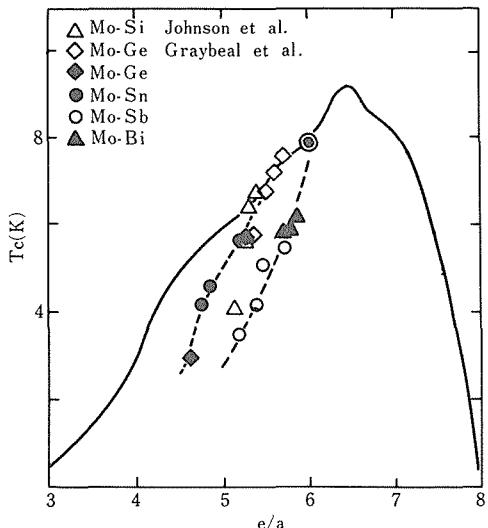
表1 Mo<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub>同時蒸着膜の特性

試 料	構 造	膜 厚 d (Å)	電気抵抗(室温) (μΩcm)	T <sub>c</sub> (K)
Mo <sub>76</sub> Sn <sub>24</sub>	C	850	312	<2.5
Mo <sub>63</sub> Sn <sub>37</sub>	A+C	1420	288	5.7
Mo <sub>61</sub> Sn <sub>39</sub>	A	1540	220	5.7
Mo <sub>43</sub> Sn <sub>57</sub>	A	1050	231	4.7
Mo <sub>40</sub> Sn <sub>60</sub>	A+C	1700	232	4.2
Mo <sub>73</sub> Sb <sub>27</sub>	A+C	2900	419	5.5
Mo <sub>47</sub> Sb <sub>53</sub>	A	1600	358	5.2
Mo <sub>42</sub> Sb <sub>58</sub>	A	930	363	4.2
Mo <sub>21</sub> Sb <sub>79</sub>	A+C	2450	410	3.5
Mo <sub>95</sub> Ag <sub>5</sub>	C	1100	113	<2.5
Mo <sub>92</sub> Ag <sub>8</sub>	C	1200	115	<2.5
Mo <sub>67</sub> Ag <sub>33</sub>	C	1580	199	<2.5
Mo <sub>62</sub> Mg <sub>38</sub>	A+C	2960	101	2.75
Mo <sub>37</sub> Mg <sub>63</sub>	A	2600	135	<2.5
Mo <sub>34</sub> Mg <sub>66</sub>	A	1630	115	<2.5
Mo <sub>86</sub> Ge <sub>14</sub>	C	890	336	4.9
Mo <sub>42</sub> Ge <sub>58</sub>	A+C	1700	360	<2.5
Mo <sub>40</sub> Ge <sub>60</sub>	A+C	1400	389	<2.5
Mo <sub>51</sub> Ge <sub>69</sub>	A	1710	693	2.90
Mo <sub>86</sub> Bi <sub>14</sub>	C	1900	530	<2.5
Mo <sub>84</sub> Bi <sub>16</sub>	C	1680	629	6.15
Mo <sub>76</sub> Bi <sub>24</sub>	C	1600	319	5.90
Mo <sub>66</sub> Bi <sub>34</sub>	C	1500	390	5.85

表1に作製した試料の特性、およびT<sub>c</sub>の値をまとめた。ここではMo-Sn、Mo-Sb系を取りあげて述べる。

Mo-Sn: 37 < x < 60 で非晶質相が得られ、この領域ではxが小さい程T<sub>c</sub>は高くなる。x < 37では結晶相が

現われ、 $T_c$ は低下する。 $x=24$ で $T_c < 2.5$  Kとなる。比抵抗は全ての試料で $\rho_{RT} > 200 \mu\Omega\text{cm}$ で、その温度係数(TCR)は負である。これは $\rho_{RT} > 150 \mu\Omega\text{cm}$ でTCRが負になるというMooijの関係<sup>2)</sup>とよく合っている。Mo-Sb:  $x \leq 27$ ,  $x \geq 79$ で結晶相が現われるが、Mo-Snの場合のようにMo基結晶相の出現によって $T_c$ の大きな低下は見られない。 $x$ の減少と共に $T_c$ は増加する。 $\rho_{RT}$ はMo-Snに比べ非常に大きく、従って、TCRはより大きな負の値を示す。

図1 Mo<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>同時蒸着膜の特性

遷移金属元素同志(TM-TM)からなる非晶質相の $T_c$ は(電子数/原子数)比 $e/a$ の関数として図示するとCollver-Hammond(C-H)<sup>3)</sup>曲線で良く表わせる。この曲線は非晶質相のフェルミ面での状態密度(DOS)を表わしていると理解されている。Moと単純金属の場合も $T_c$ を $e/a$ で図示してみると(図1)。 $e/a=4$ のSn, Ge, Siは同一の曲線にのり、 $e/a$ が小さくなると $T_c$ も低下するが $e/a < 5.4$ でC-H曲線(実線)から下方にずれる。一方、 $e/a=5$ のSb, Biは別の曲線で表わされ、C-H曲線とは一致しない。しかし、いずれの場合も $e/a=6$ に外挿するとMo( $e/a=6$ )の $T_c$ になる。C-H曲線が非晶質のDOSを表わしていると考えると、Moに単純金属を混ぜていくとき $e/a=4$ の元素は約25 at.%( $e/a=5.4$ )まではTMのときとDOSの変化は同じであるがそれ以上の濃度ではDOSが小さくなる。 $e/a=5$ の元素は微少量でもMo-TMのDOSよりも小さくなると理解される。

次にMo-Sn, Mo-Sb素で測定された臨界磁場 $H_{c2\perp}$ について考察する。 $H_{c2\perp}$ はいずれも温度 $T$ の減少と共に

直線的に増加する。 $T=T_c$ における傾きは-

$$\left( \frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T_c} = -4.48 \times 10^4 \gamma \rho_n \text{ OeK}^{-1}$$

で与えられる( $\gamma$ は電子比熱係数、 $\rho_n$ は残留比抵抗)。この式から、傾き $|dH_{c2}/dT|_{T_c}$ の大きな物質でも $\gamma$ の大きなものと $\rho_n$ の大きなものとに分けられる。 $\gamma$ の大きな物質はWerthamer-Helfand-Hoeneberg理論(WHH)<sup>4)</sup>に合うが $\rho_n$ の大きな物質はWHH理論に合わない。特に $\rho_n > 200 \mu\Omega\text{cm}$ では $H_{c2}$ は $T=0\text{K}$ まで直線的であり、 $H_{c2}(0)$ はClogston限界値<sup>5)</sup> $H_{c2}(0)=18.4 T_c$ を越える。

以上の結果を要約すると

- 非固溶系のMoと単純金属(Si, Ag, Mg, Ge, Sn, Sb, Bi)の合金薄膜を液体窒素温度基板上に蒸着した。多くは非晶質相となった。Mo-Sn, Mo-Sbは $T_{c\max} \sim 6$  Kを示し、膜の安定性も良かった。
- $T_c$ は $e/a$ と良い関連がある。
- $H_{c2}(T)$ はWHH理論からずれ、 $H_{c2}(0)$ はClogston限界値を越えた。

## 2.2 NbOの物性と電子構造

最も有望なショセフソン素子用材料としてNbが考えられている。Nbの絶縁層として絶縁体の酸化物Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を使用することがほとんどである。Nbの酸化物にはこのほかにNbO, NbO<sub>2</sub>などが知られており、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>絶縁層を作製する時に不可避的に他の酸化物が生成されてしまう。絶縁層の電子的物性はショセフソン素子の性能を左右する重要な因子である。NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>についてはすでに多くの研究があり、その物性・電子構造についてはよく知られているが、NbOについては良質な単結晶の作製が困難でまだ未知の部分が多い。本研究の目的は、電気抵抗、比熱、ド・ハース-ファン・アルフェン効果の測定、バンド計算などを用いて、総合的にNbOの物性・電子構造を明らかにすることである。

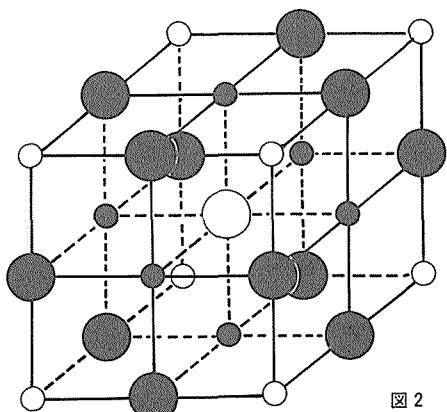


図2

図 2 に NbO の結晶構造を示す。NbO は欠陥型 NaCl 構造と呼ばれる結晶構造を持ち、NaCl 型の結晶格子点の Nb と O の位置のそれぞれに原子空孔が規則正しく配列する。このような特異な結晶構造を持つために、NbO は結晶構造の安定性に対する原子空孔の役割という観点からも注目されている。

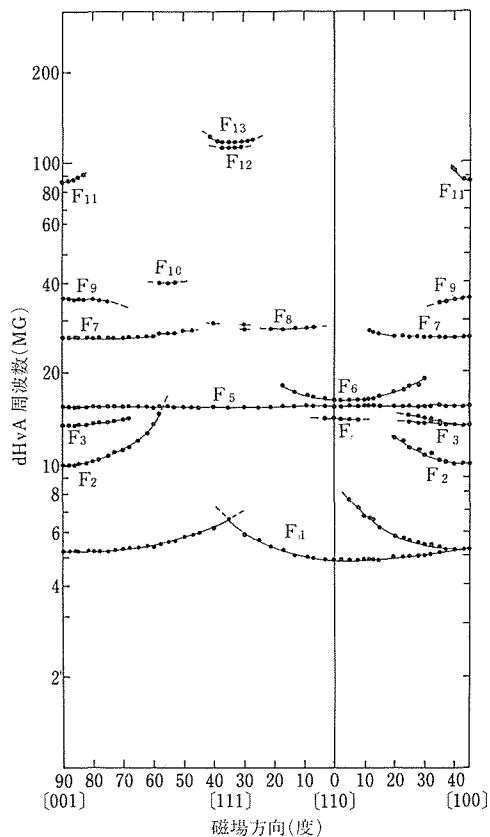


図 3 dHvA 周波数の方位依存性

NbO の単結晶は Ar 零圧気中での高周波帯域溶解により作製した。きわめて良好な単結晶の作製に成功し、初めてド・ハース-ファン・アルフェン (dHvA) 信号の観測に成功した。図 3 に dHvA 周波数の方位依存性を示す。全部で 13 の異なる周波数プランチが観測できた。また、APW 法によるバンド計算を行なった。Nb と O のマッフィンティン半径の大きさの比を 6 : 4 に調整すると dHvA 効果の実験結果と半定量的によい一致を得ることができた。図 4 にバンド計算から予想される dHvA 周波数プランチの予想を示す。バンド計算によれば R 点のまわりのホール面、X 点のまわりのリング状のホール面、 $\Gamma$  点を中心とした

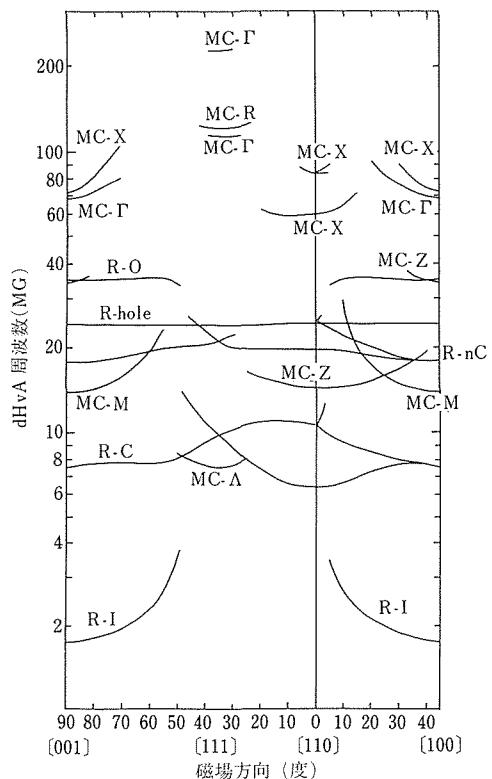


図 4 バンド計算による dHvA 周波数

多重連結面の 3 つの閉じたフェルミ面が構成される。それぞれのフェルミ面から生じる周波数を R-hole, R, MC で示す。ただし、同一フェルミ面から異なる周波数が観測される場合には、 $\Gamma$ , X, Z などの記号をつけて区別した。

図 3 と図 4 を比較すると実験結果と計算結果は半定量的によい一致を示し、観測した 13 の周波数プランチのうち 12 ケについて同定に成功した。表 2 にその対照表を示す。以上のように計算結果は充分信頼できるものであり、この計算結果によれば空孔位置に高い電子密度を持つ空孔-バンドと呼ばれる電子状態が物性や電子構造に重要な役割を果たしていることが解明された。しかし、定量的には計算結果は不満足なものであり、今後さらに非マッフィン-ティン近似を用いたバンド計算が必要である。

表 3 に dHvA 振動観測に成功した単結晶を用いて測定した、残留抵抗比、超電導転移温度、比熱、デバイ温度の値を示す。比較のために Okaz など<sup>6)</sup>による測定結果を示す。NbO の物性値については測定者によって値が異なる。これは NbO のような特異な結晶構造を持つ物質では欠陥やストイキオメトリーからの変動が少い良好な結晶が作製困難であるためである。

表2 実験とバンド計算のdHvA周波数の対照表

実験	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	F <sub>7</sub>	F <sub>8</sub>	F <sub>9</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>
バンド計算	R-C	MC-M	R-nc	R-nc	R-hole	MC-Z	R-O	?	MC-Z	MC-?	MC-XorMC-Z	MC-Γ	MC-R

表3 NbOの物性値

	残留抵抗比	超伝導転移温度(K)	比熱 (mJ/formula·k <sup>2</sup> )	デバイ温度(K)
今回の結果	27.6	1.30	2.35	350
OKaz 等の結果	12.1	1.50	2.42	780

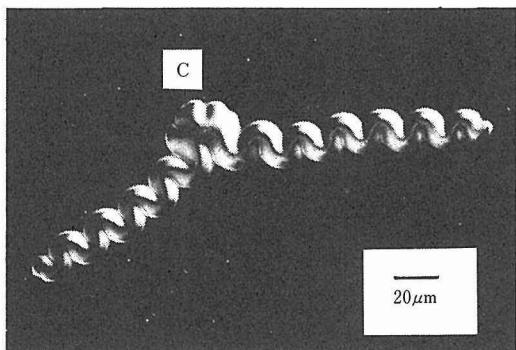


図5 剥離パターンの光学顕微鏡写真

dHvA振動が観測できたことは結晶の欠陥の量が0.1%以下程度であることを示し、今回測定された物性値がNbOの物性値として信頼のおけることを意味している。

### 2.3 Mo薄膜の剥離過程<sup>7)</sup>

薄膜は一般に気相急冷法により基板上に付着させて作製する。薄膜作製過程で膜面内に内部応力の蓄積される場合が多い。例えば、Moスパッタ膜にはE/25(EはMoのヤング率)の大きさに達する圧縮応力がたくわえられていることが知られている。この大きさのゆえに、薄膜と基板との間の密着性は破れ、薄膜が基板から剥離する現象がしばしば観察される。本研究ではMoのスパッタ膜について、位相差光学顕微鏡により剥離過程を観察し、観察結果は破壊力学を用いて解析した。

剥離パターンの光学顕微鏡写真を図5に示す。図から薄膜の剥離過程は次の2つの過程から成り立っていることが分かる。すなわち、i) まず、基板のよごれなどのあるところで圧縮応力を受けている薄膜はバックリングを起こし、基板からスポット状に浮き上る(図5の中央部C)。ii) つぎに、このスポット状パターンが核となって、波状の応力緩和パターンが成長する(図5のCから右側と左下へと伸びている波状部分)。波状パターンは成長過程で枝別れを繰り返し、ついに薄膜全体をおおいつくし、そのとき薄膜は基板から完全に剥離する。

波状パターン成長過程の動的観察を図6に示す。波状パターンの先端部は一定の曲率をもってほぼ一定速度で直線上に進行していることが分かる。しかる後に、徐々に波状パターンの形成されることが分かる。

ここで再びスポット状パターン(図5のC部分)を観察すると、表面にしわ状の微細構造が観察される。このしわと波状パターンの波状とは実は同一原因から生じている。すなわち、膜面内の応力が2次元性であ



図6 波状パターンの成長過程、スケッチ間の時間間隔も合わせて示してある。

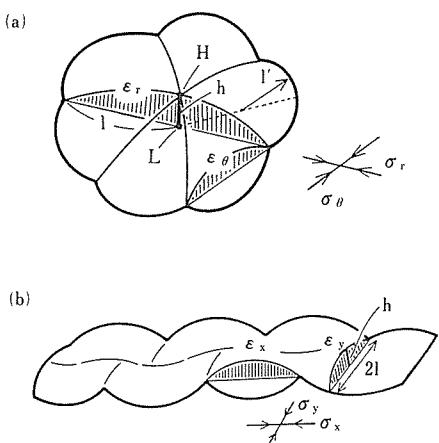


図 7 'しわ' 状スポットパターン(a)と波状パターン(b)による2軸性圧縮応力の緩和

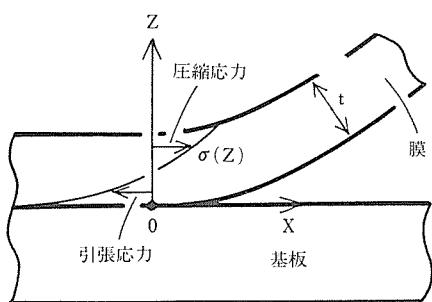


図 8 波状パターン先端部の応力集中と剥離過程の成長

ることによる。図 7 (a) ではスポット状パターンに 'しわ' がよることにより、 $\epsilon_\theta$ ,  $\epsilon_r$  の 2 方向の圧縮応力が緩和される。これに対して図 7 (b) では波状になることにより  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$  の 2 方向の圧縮応力の緩和されることが分かる。

波状パターンの先端部 (図 6) を模式的に示したのが図 8 である。剥離の先端部では明らかに応力集中の働いていることが分かる。応力集中係数を  $K_t$  とすると

$$K_t = E \frac{5 \pi^2 \sqrt{2 \pi}}{64} \cdot \frac{t^{3/2} \cdot h}{l^2} \quad (1)$$

で与えられる。t は膜厚, h と l は図 7 (b) に定義されている。したがって、実測値 t, h, l を代入すれば(1)より  $K_t$  の値を容易に計算することができる。

他方、グリフィスの式によれば、 $K_t$  は薄膜と基板との平均表面エネルギー  $\gamma$  と次式で関係づけられる。

$$\gamma = \frac{K_t^2}{2E} (1 - \nu^2) \quad (2)$$

ここで  $\nu$  はポアソン比である。したがって、 $K_t$  は基板と薄膜の間の密着性を定量的に表わしている量であるとみなすことができる。

## 2. 4 希土類・アクチナイド金属間化合物の物性と電子構造に関する研究

### 2. 4. 1 混合原子価物質

混合原子価物質と呼ばれる一群の希土類金属間化合物は、新奇で多様な電気的、磁気的、光学的性質を示すので近年注目を集めている。これらの物性は希土類元素の f 電子と他の伝導電子との相互作用に由来すると考えられている。しかし、その物性発現機構については、理解が進んでいない。本研究では混合原子価物質のうち、とくに興味ある磁性を示す(i) CeSb, (ii) CeAl<sub>2</sub>を取りあげて、電子構造の測定と物性発現機構の解明を行なった。

#### (i) CeSb に関する研究

CeSb は異常に大きい磁気異方性を持つと同時に、磁場または温度を変化させると多様な磁気変態を起こす。約 8 K 以下の低温では磁場の強さを変化させることによって 3 つの磁気相(強磁性相 F, および 2 つの反強磁性相 S', S<sub>2</sub>)が生じる<sup>8)</sup>。それぞれの相では強磁性的にスピンが配列した (100) 面のつみ重さなり方が異なる。上向きまたは下向きにスピンが配列した (100) 面を (↑) と (↓) でそれぞれ表わすと積み重なり方は F 相では (↑), S' 相では (↑↑↓), S<sub>2</sub> 相では (↑↓↓↑↑↓) である。本研究では電子構造測定に主にド・ハース-ファン・アルフェン (dHvA) 効果を用い、上記の 3 つの相のそれぞれで dHvA 信号の検出に成功した。1 つの物質の異なる相で電子構造の相違を明らかにしたのは本研究が初めてである。

図 9 に強磁性相 F での dHvA 振動周波数の方位依存性を示す。強磁性相では X 点近傍の電子面から生じる  $\gamma$  振動ブランチ、 $\Gamma$  点のまわりの 3 つのホール面から生じる  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  ブランチおよび  $\alpha$  振動が観測された。 $\gamma$  振動ブランチがスプリットしているのは交換相互作用による上向き下向きスピンのフェルミ面を検出していると考えられる。表 4 に強磁性相での有効質量比の測定結果を示す。有効質量は全般に小さくもっとも大きい  $\gamma$  振動の高周波ブランチで約 1.0 である。

図 10 と表 5 に反強磁性相 S' での dHvA 振動周波数の方位依存性と有効質量比を示す。強磁性相 F から反強磁性相 S' へ結晶が相変態すると、 $\alpha$  振動が急に消滅するのが明瞭に観測された。また  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  および  $\beta_3$

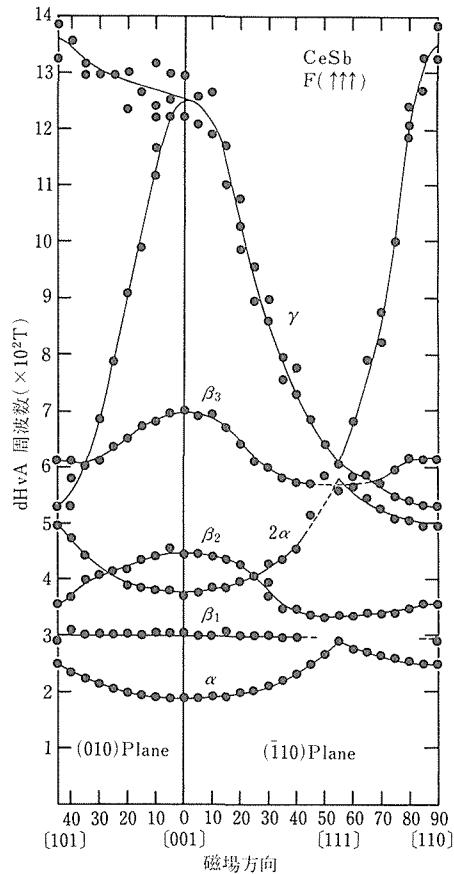


図9 強磁性相FでのdHvA周波数の方位依存性

表4 強磁性相Fでの有効質量比 $\gamma_l$ は $\gamma$ の低周波数ブランチを示す $\gamma_h$ と $\gamma'_h$ はスプリットした $\gamma$ の高周波ブランチである。(—)は周波数がその方向で存在しないかまたは有効質量比が測定されていないことを示す。

	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
$\alpha$	0.31	0.23	—
$\beta_1$	—	0.50	—
$\gamma_l$	0.49	—	0.53
$\beta_2$	0.56	0.97	—
$\beta_3$	0.65	0.89	—
$\gamma_h$	1.00	0.94	—
$\gamma'_h$	0.90	0.82	—

表5 反強磁性相S'での有効質量比 $\gamma_{l'}$ は $\gamma'$ の低周波ブランチを示す。 $(-)$ はその方向で周波数が存在しないことを示す。

	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
$\gamma_{l'}$	0.42	—	0.51
$\beta'$	0.63	0.70	0.65

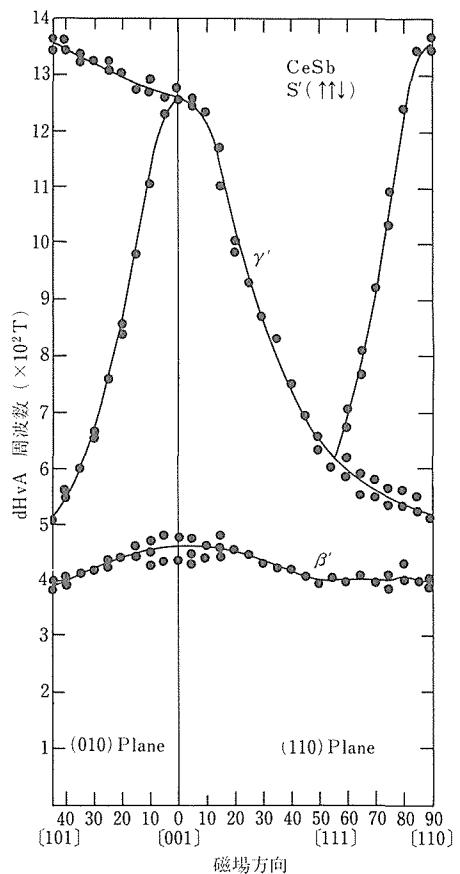


図10 反強磁性相S'でのdHvA周波数の方位依存性

振動も反強磁性相では観測できなかった。しかし、新たに $\beta'$ 振動が観測された。 $\beta'$ 振動の有効質量およびブランチの形は強磁性相の $\beta_2$ ブランチのと類似している。また、 $\beta'$ 周波数ブランチはさらに2-3個にスプリットしていることが観測された。また $\gamma'$ 振動の有効質量およびブランチの形は、強磁性相の $\gamma$ 振動とほとんど相違がない。しかし、スプリットの大きさは全般的に小さく、反強磁性相での交換相互作用によるフェルミ面のスプリットの減少に対応している。

さらに低磁場側で生じる反強磁性相S<sub>2</sub>では $\langle 111 \rangle$ 方向で $\gamma'$ 振動とほぼ同じ周波数のdHvA振動を観測した。しかし、スプリットの大きさは変化していることが観測された。

CeSbなどのCeニクタイドの物性の発現機構については、多くの対立する理論が提案されている。中でも糟谷ら<sup>9)</sup>によって提案されているp-f混成理論は、磁

気的性質をある程度説明することに成功し、一つの有力な理論とされている。また強磁性相FでのdHvA効果の測定については北沢ら<sup>10)</sup>の測定があり、彼らの測定結果はp-f混成理論の有力な実験的証拠とされていた。

本研究の実験結果は彼らの実験結果に比べより完全であるばかりでなく、重要な点で相違する。すなわちa)北沢らは $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_3$ の3つのプランチのかわりに一つのプランチBを報告しているが、それは $\beta_1$ と $\beta_2$ の1部を誤まってつなげたものである。b)、彼らは $\gamma$ 振動の低周波プランチが(010)面および(110)面の[001]から[111]の方向で存在するとしているが、それは $\alpha$ の2倍の周波数を見誤ったものである。c)、彼らは $\alpha$ プランチがp-f混成効果によって生じる特徴的なホール面のネック軌道から生じると主張しているが、本研究の周波数の方位依存性の測定とは矛盾する。また、有効質量比の値は小さく、fが混成しているとは考えにくい。以上の相違はp-f混成理論によって期待されるフェルミ面とは矛盾する。

最近、Normanら<sup>11)</sup>は伝導電子とf電子が混成しないモデル(非p-f混成モデル)を用いて、バンド計算を行った。このバンド計算によるフェルミ面は今回の実験結果を半定量的によく説明することが分った。しかし、今回得られた反強性相での実験結果を含めて、電子構造を統一的に説明できる理論はまだない。

#### (ii) CeAl<sub>2</sub>に関する研究

CeAl<sub>2</sub>は特異な磁気変調構造を持つ物質である。X線、電気抵抗により、最もよいCeAl<sub>2</sub>単結晶を選定し、dHvA効果の測定を行なった。CeAl<sub>2</sub>の磁気相転移に伴う信号変化の検出に成功した。しかし、dHvA信号そのものは、Alの析出物からのdHvA信号と思われる信号が大きく、CeAl<sub>2</sub>からの信号観測には失敗した。

#### 2.4.2 ヘビー・フェルミオン物質に関する研究

最近、ヘビー・フェルミオン物質と呼ばれる新物質が物性研究者の注目を集めている。この物質では電子の有効質量が通常の金属と比較して、10倍から100倍重いために、ヘビー・フェルミオン物質と呼ばれている。ヘビー・フェルミオン物質の物性は今までの理論では理解が困難なことが多い。また、ヘビー・フェルミオン物質の中には超電導になるものがあり、その超電導機構はまったく新しい機構(p波超電導)ではないかと期待されている。本研究では(i) U<sub>6</sub>Feと(ii) UPt<sub>3</sub>の2つのヘビーフェルミオン超電導物質を取りあげた。

#### (i) U<sub>6</sub>Feに関する研究

U<sub>6</sub>Feの超電導機構を解明する目的でAC帶磁率と

電気抵抗による上部臨界磁場H<sub>C2</sub>の温度依存性を測定した。H<sub>C2</sub>は温度の減少とともに1K以下まで直線的に上昇することが観測された。その直線の傾き-(dH<sub>C2</sub>/dT)<sub>Tc</sub>は34.2 kOeであった。この結果を説明するためには、強結合理論による補正が必要と考えられるが、現在のところ満足に説明できる理論はない。

#### (ii) UPt<sub>3</sub>に関する研究

UPt<sub>3</sub>はp波超電導の可能性がもっとも強い物質と考えられている。UPt<sub>3</sub>について、上部臨界磁場の方位依存性の測定を行なった。しかし、0.4K以上では超電導転移の観測ができなかった。その原因が試料の劣化によると考えられるので、焼鈍を行い、再測定を試みたが、超電導転移は観測されなかった。しかし、新たに、0.4K付近で磁気の相転移と思われる信号変化の観測に成功した。

#### 2.5 ドハース・ファンアルフェン効果による研究

##### —Cd<sub>3</sub>Mgのフェルミ面<sup>12)</sup>とMg中の転位による電子の散乱<sup>13)</sup>

ドハース・ファンアルフェン(dHvA)効果を利用して、金属間化合物Cd<sub>3</sub>Mgのフェルミ面を決定し、Mg中における転位による電子の散乱に関する研究を行った。

Cd<sub>3</sub>Mgの結晶構造を図11に示す。Cd<sub>3</sub>Mgの単位胞には6個のCd原子と2個のMg原子が含まれているためブリリアン・ゾーンは小さく分割され、フェルミ面

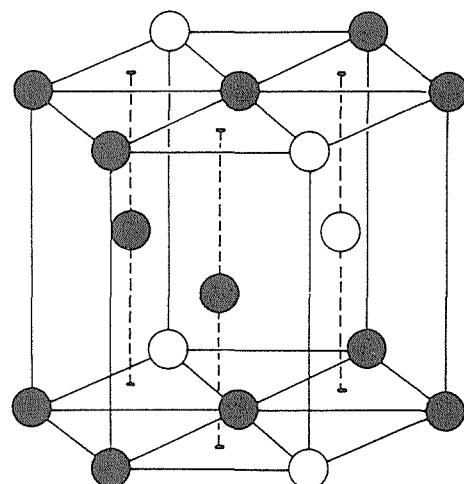


図11 Cd<sub>3</sub>Mgの結晶構造、白丸はMg、黒丸はCd原子を表わす。

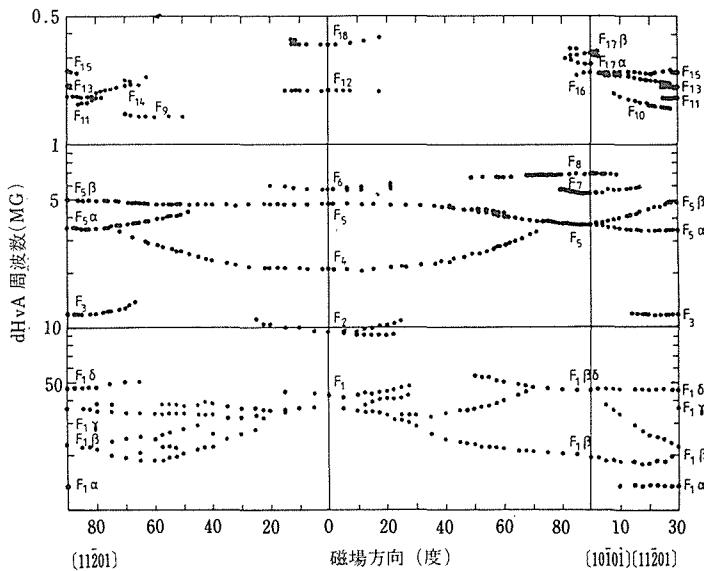


図12  $\text{Cd}_3\text{Mg}$  で観測された dHvA 周波数のセミログプロット。  
横軸は試料からみた磁場方向。

は大変複雑な形状となる。このことに対応して、dHvA 周波数の分布も複雑になる(図12)。しかし中間周波数領域に分布している dHvA 振動  $F_3, F_4, F_5$  は純 Mg のフェルミ面と対応させうることが分った。

図13にMg 単結晶中に導入された転位線の方向とバーガース・ベクトルとを示す。この転位による dHvA 信号の減衰項(その目安はデイングル温度  $T_D$  で与えられる。)にみられる方位依存性を図14に示す。

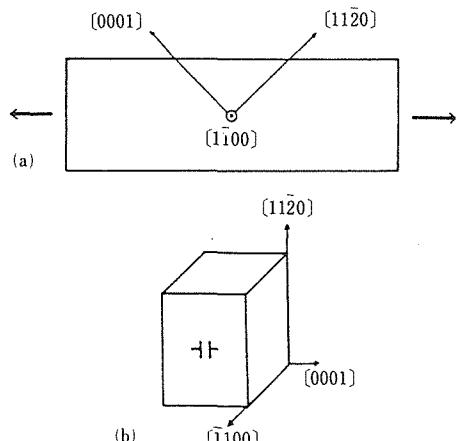


図13 (a) Mg 単結晶試料方位と引張方向、すべり方向はバーガースベクトル  $[11\bar{2}0]$ 、すべり面  $(0001)$  のいずれとも  $45^\circ$  の角度をなす。(b) 転位線の方向。転位線は主として刃状で、ダイホールを形成している。

$T_D$  は、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$  と  $[11\bar{2}0]$  方向で極小値を示している。この実験事実から、 $T_D$ への寄与として Mg 単結晶のモザイク構造による寄与の大きいことが分った。

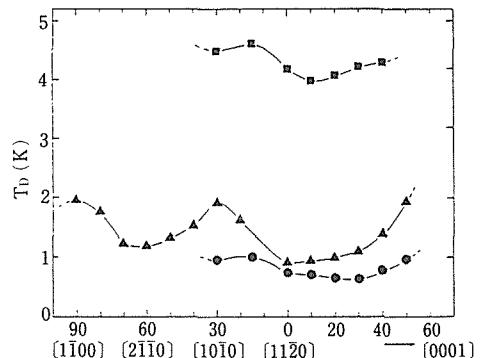


図14 デイングル温度  $T_D$  と磁場方向。  
●変形前の純 Mg 結晶  
▲変形後の純 Mg 結晶(引張歪 2 %)  
■Mg-0.056 at.% Y 合金(変形は与えていない。)

## 2.6 結 言

ジョセフソン素子用材料について、超電導特性、金属電子論、薄膜の内部応力の観点から基礎的研究を行った。

非固溶系 Mo-M (M=Si, Ag, Mg, Ge, Sn, Sb, Bi) 合金について、超高真空中同時蒸着法により薄膜

を作製した。本合金系非晶質薄膜の超電導転移温  $T_c$  と  $(e/a)$  比の関係は Collver-Hammond 則から  $T_c$  の低い側へずれすることが分った。非晶質 Mo-Sn, Mo-Sb 薄膜の  $T_c$  は最高値 6 K を示し、薄膜は室温・空気中に保存しても安定であった。

NbO のフェルミ面をドハース・ファンアルフェン効果、バンド計算から明らかにした。空孔の規則的配列にもとづく空孔バンドの存在していることが分った。残留抵抗比、超電導転移温度、比熱、デバイ温度を決定した。

スパッタ膜形成過程でたくわえられる内部応力により、スパッタ膜 Mo が基板から剥離する過程を明らかにした。剥離の核形成過程はスポット状パターン、成長過程は波状パターンによることを明らかにした。薄膜と基板の密着性を定量的に表わす量として応力拡大係数  $K_t$  の用いられることを示した。

原子価混合物質 CeSb の電子構造をドハース・ファンアルフェン効果を用いて研究した。磁場の強さの変化にともなって生じる 3 つの磁気相 ( $F$ ,  $S'$ ,  $S_2$ ) 間の相転移にもとづく、ドハース・ファンアルフェン信号の変化を検出した。本実験結果は現在受け入れられている p-f 混成理論では説明困難であることが分った。

金属間化合物  $Cd_3Mg$  のフェルミ面を決定し、Mg 中の転位による散乱過程を明らかにした。

以上総合して、非晶質系超電導薄膜はジョセフソン素子用材料として有望であり、今後の研究に待つところが多い。

## 参考文献

- Y. Asada : J. Appl. Phys. **58** (1985), 3162.
- J. H. Mooij : Phys. Status Solidi A **17** (1973), 521.
- M. M. Collver and R. H. Hammond : Phys. Rev. Lett. **30** (1973), 92.
- N. R. Werthamer, E. Helfand and P. C. Hohenberg : Phys. Rev. **147** (1966), 295.
- A. M. Clogston : Phys. Rev. Lett. **9** (1962), 266.
- A. M. Okaz and P. H. Keesom : Phys. Rev. B **12** (1975), 4917.
- K. Ogawa, T. Ohkoshi, T. Takeuchi, T. Mizoguchi and T. Masumoto : Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986), 695.
- J. Rossat-Mignod, P. Burlet, J. Villain, H. Burtholin, Wang Tcheng-Si, D. Florence and O. Vogt : Phys. Rev. B **16** (1977), 440.
- K. Takegahara, T. Takahashi, A. Yanase and T. Kasuya : Solid State Commun. **39** (1981) 857.
- H. Kitazawa, T. Suzuki, M. Sera, I. Oguro, A. Yanase, A. Hasegawa and T. Kasuya : J. Magn. Magn. Mat. **31-34** (1983), 421.
- M. R. Norman and D. D. Koelling : Phys. Rev. B (to be published).
- H. Aoki, S. Koike, K. Ogawa and M. Hirabayashi : J. Phys. F **15** (1985) 869
- H. Aoki and K. Ogawa : Phys. Rev. B **33** (1986) 2809

## 研究発表

(口頭)

- NbO の電子構造、青木晴善、浅田雄司、羽多野毅、小川恵一、日本物理学会、58. 10.
- スパッタ膜 Mo にみられる膜面内応力緩和機構、小川恵一、日本金属学会、58. 10.
- ドハース・ファンアルフェン効果による金属中の格子欠陥の研究——不純物原子を中心にして、小川恵一、青木晴善、日本物理学会、59. 4.
- Mo 基過飽和 B,N 固溶体スパッタ膜中の侵入型原子 B,N の挙動、小川恵一、羽多野毅、中村恵吉、松本武彦、日本金属学会、59. 10.
- Mo-BN 系スパッタ膜の構造と超電導特性、小川恵一、唐門秀明、増本健、日本金属学会、59. 10.
- アモルファス Mo(BN)<sub>x</sub>における h-BN の表面偏析、羽多野毅、土佐正弘、吉原一紘、中村恵吉、小川恵一、日本金属学会、59. 10.
- Fermi Surface Study of CeSb、青木晴善、G. W. Crabtree, W. Joss, F. Hulliger, 30th Int. Conf. on Magnetism and Magnetic Materials, 59. 11.
- Fermi Surface Properties of CeSb in the Ferromagnetic and Antiferro-magnetic Phases、青木晴善、G. W. Crabtree, W. Joss, F. Hulliger, アメリカ物理学会、60. 3.
- Enhanced Upper Critical Field of U<sub>6</sub>Fe at Low Temperatures、L. N. Hall, G. W. Crabtree, 青木晴善、L. E. Delong, K. A. Gschneidner、アメリカ物理学会、60. 3.
- Fermi Surface Study of CeSb、青木晴善、G. W. Crabtree, W. Joss, F. Hulliger, Int. Rare Earth Conf (IREC '85), 60. 3.
- 非固溶系 Mo-X 薄膜の超伝導、浅田雄司、日本物理学会、60. 4.
- Fermi Surface Study of CeSb in the Ferromagnetic and Antiferromagnetic Phases、青木晴善、G. W. Crabtree, W. Joss, F. Hulliger, The 5th Int. Conf. in Crystalline Field and Anomalous Mixing Effects in f-electron Systems (ICCF 5), 60. 4.
- NbO の電子構造 II、青木晴善、柳瀬章、浅田雄司、羽多野毅、小川恵一、小岩昌宏、日本物理学会、60. 10.
- dHvA 効果による CeSb の磁気相転移の観測、青木晴善、G. W. Crabtree, W. Joss, F. Hulliger、日本物理学会、60. 10.
- Mg 中の転位による散乱——dHvA 効果による研究、青木晴善、小川恵一、日本物理学会、60. 10.

(誌上)

- ジョセフソン接合素子関連低温材料ハラメータに関する研究、小川恵一、佐藤充典、太刀川恭治、科学技術用高速計算システム技術研究組合受託研究報告、59. 3.
- Fermi Surface Study of CeSb, H. Aoki, G. W. Crabtree, W. Joss and F. Hulliger, J. Appl. Phys., **57** (1985) 3033.

- 3) Superconductivity of Mo-base Mixture Films, Y. Asada, J. Appl. Phys., **58** (1985) 3162.
- 4) Fermi Surface Study of Cd<sub>3</sub>Mg, H. Aoki, S. Koike, K. Ogawa and M. Hirabayashi, J. Phys. F, **15** (1985) 869.
- 5) Fermi Surface Study of CeSb in the Ferromagnetic and Antiferromagnetic Phases, H. Aoki, G. W. Crabtree, W. Joss and F. Hulliger, J. of Magnetism and Magnetic Materials, **52** (1985) 389
- 6) Fermi Surface Study of CeSb, H. Aoki, G. W. Crabtree, W. Joss and F. Hulliger, J. Less Comm. Metals, **111** (1985), 329
- 7) ジョセフソン接合素子関連極低温材料パラメータに関する研究(II), 小川恵一, 佐藤充典, 太刀川恭治, 科学技術用高速計算システム技術研究組合受託研究報告, 60. 3.
- 8) 非固溶合金系混合膜の作製と超伝導特性, 浅田雄司, 新技術開発事業団研究報告, (60年)
- 9) Anisotropy of Dingle Temperature in Magnesium, H. Aoki and K. Ogawa, Phys. Rev. B **33** (1986) 2809.
- 10) Nucleation and Growth of Stress Relief Patterns in Sputtered Molybdenum Films, K. Ogawa, T. Ohkoshi, T. Takeuchi, T. Mizoguchi and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys., **25** (1986) 695.

## 2 液相分離型材料の製造に関する研究

経常研究

機能材料研究部

大森梧郎, 武内朋之, 池田省三

工業化研究部

菅 元雄\*

昭和58年度～昭和59年度

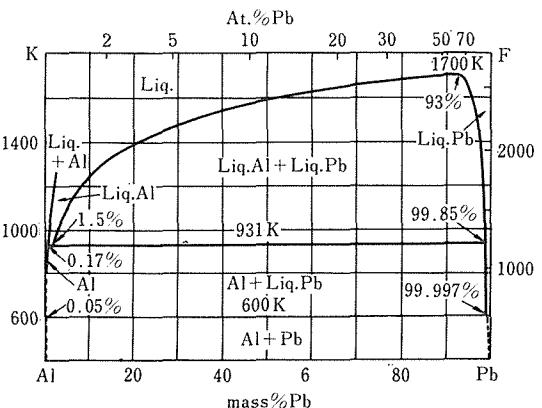
### 要 約

2液相分離型合金であるAl-Pb系は、それを構成する各元素の比重差、融点差が大きく、通常の溶製法では均質な鋳塊は得られない。ところで、アルミニウム基地中にPbを微細均質に分散させることができれば、制振材、超電導材、軸受材として活用できよう。こういった観点から、本研究では、その合金系について、均質な組織をもつ鋳塊の製造を試みることにし、更に得られた鋳塊の性質を明らかにすることを目的とした。均質化には状態図に基づく均一液相状態からの急冷凝固を試みることにした。溶製するAl-Pb系合金として準備したのは、Pb量50mass%以下のものである。急冷凝固には、金型としてφ10, 14, 20mm長さがそれぞれ200mmの鋳塊が得られる銅製のものを準備し、それを予め223～253Kに冷して、それに均一液相状態まで加熱した溶湯を急速に鋳込むことによって行い、球状Pbが分散した状態の組織をもつ鋳塊を得ることができた。

Pbの分散の状態は冷却速度に敏感であり、鋳塊の周縁部で微細かつ均質であるが、中心部近傍では大小のPb粒子が混在するようになり、分布は不均一となる。Pb粒子を微細均質に分散させるには、均一液相状態から2液相分離域、固液共存域の範囲をできる限り急速に冷却することが肝要である。低濃度合金ほどPbが微細均質に分散するようになる。これは、均一液相状態からの冷却にともなって2液相分離域に達した段階で相分離にともなう潜熱の放出があるが、低濃度合金ほど2液相分離域の温度幅も狭く、同一条件での強制冷却において、その熱は容易に奪われ、2液相分離域から固液共存域にかけての冷却速度も速められると考えられる。予測されたとおり、低濃度合金ほど冷却速度は速い。それがPbの微細分散化に効果を及ぼしているものと考えられる。なお、得られた鋳塊には、アルミニウム基地中にPbが一部強制固溶していることを示唆する結果も得た。

### 1 緒 言

Al-Pb系合金は、図1<sup>1)</sup>に示すように、偏晶型の合金である。偏晶点は1.5mass%Pb, 931.5Kと低濃度側にあり、過偏晶側に広い濃度ならびに温度範囲にわたって2液相分離域が拡がり、しかも合金を構成するAlとPbの比重差(Al:2.7, Pb:11.3)、融点差(Al:932K, Pb:600.3K)は大きく、相互にほとんど固溶限をもたない。こういった合金系は、通常の溶製法では図2に示すように、重質部の沈降が優先し、均質な鋳



現在の所属：\*金属加工研究部

1) 図1 Al-Pb系平衡状態図

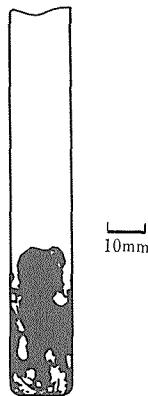


図2 通常の溶製法で得たAl-Pb合金鋳塊のマクロ組織。

1023K(2液相分離域)より金型に鋳込んだ鋳塊の縦断面のマクロ組織。下部の黒色部はPb、上部はAl。

物は得られない。この図2は、AlおよびPbを溶解し、1023Kで機械的な搅拌をした後、金型に鋳込み、自然冷却した鋳塊の断面のマクロ組織を示したものであり、下部の黒い部分がPbで、上部の白い部分はAlである。

近年、こういった均質化が困難な合金である偏晶型合金をテーマにした研究報告<sup>2)~9)</sup>が見受けられるようになって来たが、なお開発途上にあり、多くの課題が残されている。ところで、アルミニウム基地中へPbが均質に分散できるならば、AlおよびPbの特性を活かして、制振材、超電導材、軸受材など、機能材料として有望である。このような観点から、本研究では、2液相分離型材料として、均質化の困難なAl-Pb系合金をとりあげ、その組織の均質化を図る手段として状態図に基づく均一液相状態からの急冷凝固を試みることにし、併せて得られた合金の性質を調べて見ることにした。

## 2 実験方法

原料として純度99.99mass%Alと99.9mass%Pbを用い、表1に示す組成の過偏晶合金を溶製することにした。溶解には、状態図に基づく2液相分離域よりも

更に高温の均一液相状態にまで加熱するため、アーク炉を用いることにした。細片状にした原料を計算量秤取し、アルミナ坩堝を用いて、Arガス雰囲気中でアーク溶解し、いずれも各組成の溶解度ギャップ(miscibility gap)温度よりも更に高温の1773Kに加熱し、約10min保持するようにした。鋳造には、鋳塊の寸法として、Φ10, 14, 20mmそして長さがそれぞれ200mmのものが得られる銅製の金型を準備し、アーク炉に、その金型をセットし、金型が223~253Kになるまで予め液体窒素で冷したN<sub>2</sub>ガスおよびHeガスにより冷却しておいた。なお、冷却したHeガスの使用は溶解時、鋳造時に限るようにした。そして、その金型に、上述の加熱保持した溶湯を急速に鋳込むことにより急冷凝固を行った。得られた鋳塊は光顕、分析顕微鏡、X線マイクロアナライザによって組織観察及び状態分析を行い、更に機械的性質の測定にはビックアース硬さ計を用いた。

## 3 実験結果及び考察

### 3.1 凝固速度

金型上部の側壁に近い部分で測定した冷却速度は~5×10<sup>3</sup>deg/secであった。また、金型の径が大きくなるにつれて冷却速度は遅くなり、同一径の金型を用いた場合、合金濃度が高くなると冷却速度も若干遅くなる傾向を示した。

### 3.2 急冷凝固材の組織

急冷凝固した鋳塊の光学顕微鏡観察組織の1例として、写真1に、Al-20mass%Pb合金をΦ10mmの金型に鋳込んで製造した鋳塊の中間部横断面の組織を示した。写真1(a)は周縁部の組織であり、Pb粒子の分散の状態は微細かつ均質である。そして、写真1(b)、1(c)と、鋳塊の中心部に移るにつれて、微細粒子と球状の粗大粒子が混在するようになり、球状粒子の合体したもの、梢円体を呈しつくるものなども存在し、不均一分布となる。

冷却速度の速い周縁部では、均一液相状態より溶解度ギャップ温度に達したところで、共転溶液、L<sub>2</sub>相(Pb富相)の核を頻発するが、それが成長する時間的余裕がなく、凝固したものと考えられる。写真2は急

表1 Al-Pb合金の組成

試料番号	Pb (mass%)	試料番号	Pb (mass%)	試料番号	Pb (mass%)
1	6.18	5	20.00	9	39.95
2	8.22	6	24.96	10	44.96
3	10.04	7	30.19	11	50.03
4	15.03	8	35.06		

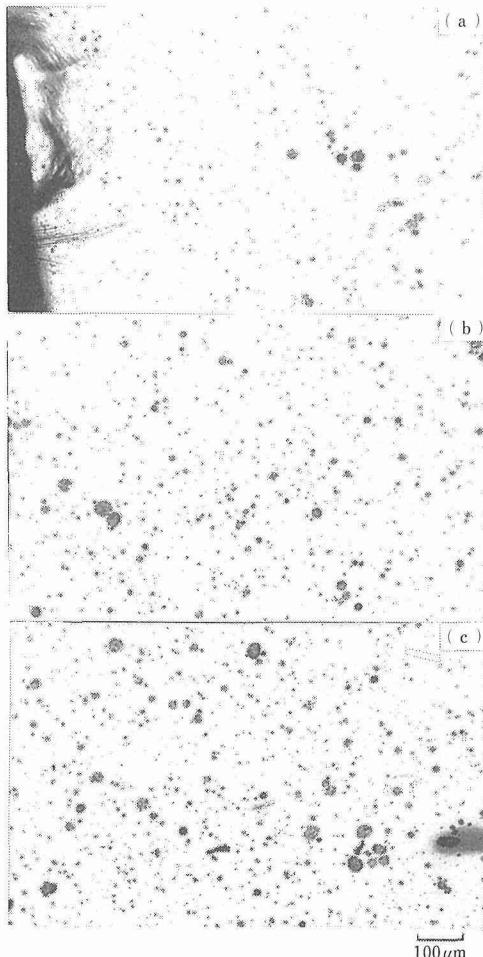


写真1 均一液相状態から金型に急冷凝固させたAl-20 mass%Pb合金の光学顕微鏡組織。 $\phi 10\text{mm}$ 長さ200mm鉄塊の長手方向中間横断面。  
(a)周縁部 (b)中間部(周縁より2.3mm)  
(c)中心部

冷凝固したAl-20mass%Pb合金の $\phi 10\text{mm}$ 鉄塊について、その中間部横断面の周縁部と中心部の中間をミクロトームを用いて薄膜に切り出した試料の透過電顕観察組織を示したものである。薄膜作製の段階で塑性ひずみが入ってしまい、基地の転位密度は高く、それらひずみによる干渉縞が黒く現われている。そして黒い球状を呈したPbが並んでおり、なかには合体したようなPb粒子も見られる。分析電顕による状態分析では、黒い球状の部分はPbが~95mass%であり、Alは~5 mass%であったが、これは $L_2$ 相であるPb富相から冷却の途中でAlを分離したものであるのか、あるいは分析の段階で周囲のAlを含めて分析しているのか、詳細はなお明らかではない。

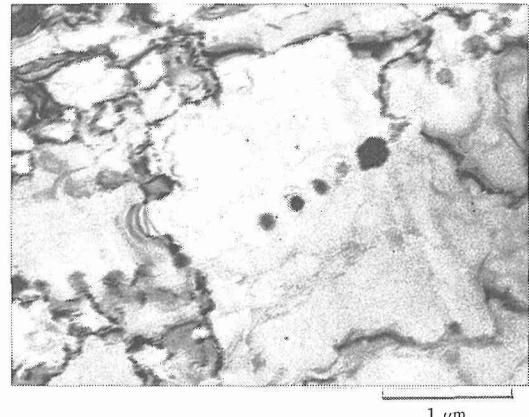


写真2 均一液相状態から金型に急冷凝固させた Al-20 mass%Pb 合金の薄膜透過電顕観察組織。 $\phi 10\text{mm}$ 長さ200mm 鉄塊の長手方向中間横断面の中間部(周縁と中心の中間)。

鉄塊の中心部あるいは金型の径の大きなものを用いた場合、冷却速度は遅くなる。このような部分においては、溶解度ギャップ温度以下で、共軛溶液( $L_1+L_2$ )中の $L_2$ 相の核は温度降下にともなって成長する時間的余裕が与えられることになる。また冷却速度の遅い領域では、Al内に点状のPbが観察されたり、球状の、比較的大きなPb内にAl相と思われる白い島状の組織が観察されたりするが、これは、溶解度ギャップ温度以下で分離した共軛溶液である $L_1$ 相(Al富相)と $L_2$ 相が、それぞれ溶解度ギャップに沿って濃度変化をする際、 $L_1$ 相からはPb相を分離し、 $L_2$ 相からはAl相が分離することによっているのではないかと思われる。しかし、本実験で取り扱った条件では、光学顕微鏡で観察できる精度で、粗大なPb粒子が極在する例は認められたが、重力偏析するまでには至っていない。更に、本系合金は、図1に示したように、偏晶点が1.5 mass%Pbと低濃度側にあり、偏晶反応( $L_1 \rightleftharpoons S + L_2$ )によって生成する $L_2$ 相の影響は少なく、おもに2液相分離によって生成した $L_2$ 相がそのままPb粒子として残存したものと考えられる。しかし、冷却速度が遅くなる中心部などでは、偏晶反応にともなう $L_2$ 相の関与も考えられるが、本実験では、2液相分離にともなうものと区別はできなかった。

### 3.3 鉛粒子の粗大化

急冷凝固したAl-Pb系合金の組織観察において、円柱状鉄塊の周縁部では、Pbの分布は微細かつ均質であるが、中心部に向うにつれて、その分布は不均質となり、粒子も大小混在した状態を呈し、組織は冷却速度に非常に敏感な反応を示す。本系合金の場合、均一液

相状態から急冷する過程で、溶解度ギャップ温度に達したところで、2液相に分離する。均一液相から濃度の異なる溶液、つまり $L_2$ 相が分離する段階においても、その核となるものが生成するであろう。そして、その核が温度の降下とともに成長する段階において、影響を及ぼす因子として、拡散支配による成長、オストワルド成長<sup>10)~12)</sup>、物理的な衝突・合体による成長<sup>13)</sup>、ストークスマイグレーションによる成長<sup>8), 14)</sup>などがとり上げられ、論議されているが、なお詳細は必ずしも明らかにされていない。本系合金のように、アルミニウム基地中にPbを微細分散させるためには、均一液相状態からの冷却速度を速め、重力偏析、不均質分布を避けるためにも2液相分離域をできる限り速く通過させると同時に、鋳塊の周縁部と同じ速度で中心部も急冷凝固させることが必要であり、また、凝固速度を速めることは $L_2$ 相を固相となった基地中に、素早く取り込んで固化させてしまうということで、微細分散化にとって有効である。

### 3.4 機械的性質

#### 3.4.1 急冷凝固Al-Pb合金のPb濃度と硬さ

図3は急冷凝固法により製造したφ10mm鋳塊のPb濃度と硬さの関係を示したものである。硬さは、Pb濃度が~15mass%まで、その濃度が増すにつれて高くなり、それより濃度が更に高くなると硬さは低下する傾向を示している。この現象は組織観察の結果と併せて、本実験の条件のもとで得られた鋳塊は、アルミニウム基地中にPbがある程度強制固溶しており、それが固溶体硬化現象として現れているものと考えられる。一方、Pb濃度が所定量以上増すと、機械的性質としては軟質であるPb粒子の基地中に占める割合が増すことから、硬さの低下を来しているものと考えられる。

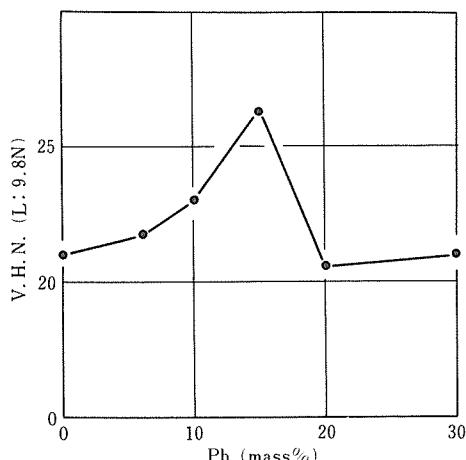


図3 急冷凝固Al-Pb合金のPb濃度と硬さの関係。

#### 3.4.2 急冷凝固Al-Pb合金の等時焼なまし

図4は急冷凝固法により製造したφ10mm鋳塊のAl-10mass%Pb, Al-20mass%Pb, Al-30mass%Pbの各合金について、各温度で1hr焼なましを行った後の室温における硬さを測定した結果を示したものである。いずれの合金系も、焼なまし温度の低い段階で軟化が始まることを示している。組織観察および図3の結果と併せて、急冷凝固法によって製造した本系合金はアルミニウム基地中にPbが強制固溶されていると解釈されたが、その基地中のPbが、焼なましとともに析出し、軟質のPb析出物の出現によって軟化したと考えれば、都合よく説明できる。しかし、前述したように、急冷凝固材の分析電顕あるいはX線マイクロアナライザーによる状態分析では、その測定精度で、アルミニウム基地中にPbが固溶しているという積極的な証拠はなお得られていない。

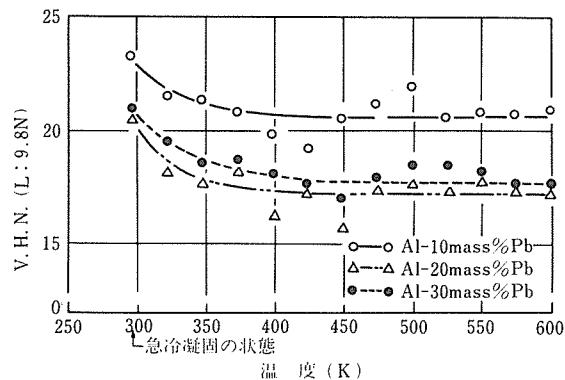


図4 急冷凝固Al-Pb合金の等時焼なましとともに硬さ変化。

## 4 結 言

2液相分離型合金であるAl-Pb系合金をとりあげ、第2相であるPbをアルミニウム基地中に均質に分散させる手段として、2液相分離域よりも更に高温の均一液相状態からの急冷凝固を試み、次のことがらを明らかにした。

1. 状態図に基づく均一液相状態から、予め223~253Kに冷却しておいた銅製の金型(φ10, 14, 20mm長さがそれぞれ200mmの鋳塊が得られる金型)に急速に鋳込むことにより、アルミニウム基地中に球状のPbが分散した状態の鋳塊を得ることができた。
2. 鋳塊の周縁部では、Pbの微細均質分散が見られるが、中心部に向かうにつれてPb粒子は大きくなり、更に合体成長をともなって大小粒子が混在した不均質状態を示す。こういった状況は鋳塊の径が大きいもの

程顕著に現れることから、組織は冷却速度に非常に敏感に左右されるといえる。

3. 低濃度合金ほど Pb 粒子が微細かつ均質に分散するようになる。それは、急冷凝固の際に、2 液相分離域に達した段階で相分離にともなう潜熱の放出があるが、低濃度合金ほど 2 液相分離域の温度幅も狭く、同一条件での強制冷却において、容易にその熱が奪われ、2 液相分離域から固液共存域にかけての冷却速度が速められることとなり、それが Pb の微細分散化に寄与しているものと思われる。現象的にも、低濃度合金ほど 2 液相分離域を通過する冷却速度は速い。

4. アルミニウム基地中に Pb を微細均質に分散させるためには、均一液相領域、2 液相分離域、固液共存領域を通して、できる限り急速に冷却することが必要である。このことは、急冷により、溶解度ギャップ (miscibility gap) 以下の温度で多数生成した L<sub>2</sub> 相 (Pb 富相) の核が凝集、成長し、重力の作用で L<sub>1</sub> 相 (Al 富相) と上下に分離する以前に鋳塊全体を凝固させるということである。また、偏晶型合金では 2 液相分離域以下の固液共存領域も、冷却速度を速めることにより、L<sub>2</sub> 相を基地の固相にじりこめるには有効であり、Pb を微細均質に分散させた状態の組織をもつ鋳塊を得るには均一液相状態から凝固させるのに、できる限り速く冷却することが必要な条件となる。

5. 本実験によって得た急冷凝固材の硬さは、Pb 量が ~15mass% まで、その濃度と共に増大し、それ以上の濃度では、硬さは低下する。また、鋳塊の焼なましにともない軟化を示す。こういった現象を通じ、急冷凝固によってアルミニウム基地に Pb が一部強制固溶しているものと解釈した。

## 参考文献

- 1) Mondolfo, L. F.: "Aluminum Alloys, Structure and Properties" Butterworths, (1976).
- 2) Mackay, M. L., Cawley, L. J. and Kingsbway, G. R.: "Automotive engineering", 113 (1976), 1.
- 3) Ang, C. Y. and Lacy, L. L.: NASA Document, TMX-58173 (1976).
- 4) Löhberg, K., Dietl, V. and Ahlbom, H.: NASA Technical Memorandum 78125 (1977).
- 5) Gells S. H. and Markworth A. J.: AIAA Journal, 16 (1978), No. 5.
- 6) Carlberg, T. and Fredriksson, H.: Met. Trans., 11A (1980), 1665.
- 7) 池田徹之, 西 成基, : 日本金属学会誌 46 (1982), 645.
- 8) 神尾彰彦, 手塚裕康, 能井真次, 高橋恒夫, : 軽金属 33 (1983), 179.
- 9) Schaefer, C. F. et al : AIAA Journal, 16 (1978), 425.
- 10) Lifshitz, I. M. and Slyozov, V. V., : J. Exp. Theor. Physik., 35 (1958), 479.
- 11) Lifshitz, I. M. and Slyozov, V. V.: J. Phys. Chem. Solids, 19 (1961), 35.
- 12) Wagner, C. Z.: Electrochem., 65 (1961), 581.
- 13) Grugel, R. N. and Hellawell, A.: Met. Trans., 12A (1981) 669.
- 14) Lindborg, U. and Torssell, K.: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), 94.

## 研究発表

(口頭)

- 1) 急冷凝固した Al-Pb 合金の機械的性質について, 大森梧郎, 菅 広雄, 本間一広, 渡辺亮治  
日本金属学会秋期大会, 58, 10.
- 2) In situ 型 Al-Pb-Bi 超電導線材の試作と特性, 吉田勇二, 戸叶一正, 大森梧郎, 菅 広雄, 太刀川恭治, 日本金属学会秋期大会, 59, 10.
- 3) 急冷凝固 Al-Pb 合金の特性, 大森梧郎, 昭和59年度第1回大阪大学溶接工学研究集会, 59, 12.
- 4) 急冷凝固 Al-Pb 合金の性質について, 大森梧郎  
日本溶接協会, 昭和59年度第4回技術情報委員会, 貴金属ろう接技術委員会, 60, 3.

# 選択性水素反応用金属材料に関する研究

経常研究

機能材料研究部

中村恵吉, 平田俊也\*, 松本武彦\*

昭和57年度～昭和59年度

## 要 約

超および高真空容器に存在する不純物を含む低圧の水素同位体雰囲気より、水素同位体のみを効率的に回収（排気）する可逆的（再生（=供給）可能）なポンプの開発は将来の核融合炉の実用化を想定した場合、非常に有意義である。この条件を満たすためには、水素反応用材料は不純物（主として、CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 等）の被毒を受けないか、耐久性があり、かつ水素を大きな反応確率で吸収することが必要である。この目的のため我々は三つのサブテーマで研究を遂行し、以下の結果を得た。

- (1) 水素反応用材料の被毒は表面反応で生ずる。このため不純物と反応せず、水素を触媒的に解離吸着するPdを高真空の系で“その場”でNb線上に蒸着し、排気速度を測定した。その結果  $4 \times 10^{-2}$  Pa の水素雰囲気下で、1 m<sup>2</sup>あたり 35～20 m<sup>3</sup>/sec の大きな排気速度が得られた。また水素反応用材料のぜい性破壊を防ぐため、材料の非晶質化を試み、スパッター法で非晶質FeTi 膜を作成、その水素化特性を調べた。
- (2) 水素吸収能力が大きく、かつ被毒に対して耐久性のあるZrNi の一水素および三水素化物のプラト一特性改善のため、NiをCo, ZrをHfに置換した固溶体での水素化特性を調べた。その結果 Hf 置換は二つのプラト一圧を共にひきあげたが、Co 置換では、一水素化物の分解圧の上昇、三水素化物の分解圧の減少と改善が認められた。また ZrNi-H 系の二つのプラト一圧の差を利用した二段ポンプを試作し、実用に供した。その結果このポンプは従来のシステムに比較して多くの利点；水素同位体を完全（99.99%以上）に回収できる、低温で作動する等、を持つことがわかった。
- (3) 不純物（CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 等）を含む水素中でFeTi 金属間化合物の被毒機構は CO, CO<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の場合異なる。すなわち CO, CO<sub>2</sub> による被毒は高純度水素中での吸収一放出により可逆的に回復するが、O<sub>2</sub> による被毒の場合回復は困難である。これは“TiO”酸化物の表面生成と関連していると思われる。また水素ガス中のCO, CO<sub>2</sub> は FeTi 表面で C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> などの炭水化物に触媒的に合成されることが認められた。

## 1 緒 言

将来の核融合炉の実用化を想定した場合、D<sub>2</sub>+T<sub>2</sub> ガスが燃料として使われると予想される。しかし、炉での1ショット（1回の融合反応）当りの燃焼率は数%であるとされている、残りのプラズマ排ガス（D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> の他 He (H, D, T)<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>n</sub> (H, D, T)<sub>2n+2</sub> 等）は炉より真空排気し、精製、水素同位体分離した後再び T<sub>2</sub>+D<sub>2</sub> 混合ガスの型で注入する再処理過程が不可

現在の所属 \*材料物性研究部

欠である。炉より真空排気する方法としてメカニカルなポンプも考えられているが、もし不純物を含んだD<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> を選択性的に分離排気（回収）し、しかも不純物もゲッター材に吸着排気可能なポンプのシステムが考えられれば非常に効果的と考えられる。我々は水素反応用金属材料と不純物を含んだ水素との反応、特にその表面律速反応機構の解明<sup>1~3)</sup>を通して、水素同位体を効果的に排気回収することが可能であるとの見通を得た。本研究の第2章においては、高真空領域において水素同位体のみを大きな排気速度で回収するゲッターポンプの実証および水素の吸収放出（排気再生）サイクル

によって粉化しない薄膜状ゲッター材（非晶質  $Fe_{1-x}Ti_{1+x}$ ）の開発その性質を述べる。第3章においては、常圧から高真空領域まで水素同位体を排気回収する第1段ポンプとしての  $ZNi$  系ゲッター材の改良と、その実用化を述べる。第4章においては不純物を含んだ水素中で吸収放出をくり返した場合のゲッター材 ( $FeTi_{1+x}O_y$ ) の挙動を述べる。

## 2. 低水素圧下での選択吸収ポンプの開発

### 2. 1 選択吸収ポンプの排気速度

本研究の対象であるプラズマ排ガスは多くの不純物ガスを含んでおり、それらの不純物は水素反応材に対して被毒効果を持つ。それに対する対策として、水素反応材の表面に水素のみを選択的に透過する Ni, Pd 等を被覆することである。その表面被覆効果は模式的に図1に示した。この原理を利用して水素を選択的に吸収排気するポンプを作ることが可能である。そのようなポンプの排気速度  $V$  ( $m^3/s$ ) は水素反応材（=ゲッター材）の表面積  $A$  ( $m^2$ ) と  $H_2$  ( $D_2, T_2$ ) ガスの吸収確率  $S$  に比例し、

$$V (m^3/s) = 36.4 S \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} A \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

$M$  として水素の分子量 2,  $T = 293K$  の場合  $V = 440 S A$  となる。  $S$  の値は  $Ta$  上に Pd 蒸着を超高真空中で、“その場”でおこなった場合  $0.1 \sim 0.01$  の値が得られているので<sup>3)</sup>  $1 m^2$  のゲッター材面積に対して約  $44 m^3/s$  という大きな排気速度が得られる。

### 2. 2 Pd-Nb ポンプでの実証

2. 1 で述べた構想に基づいたポンプの可能性についての実証をおこなう。実験装置の概略を図2に示す。

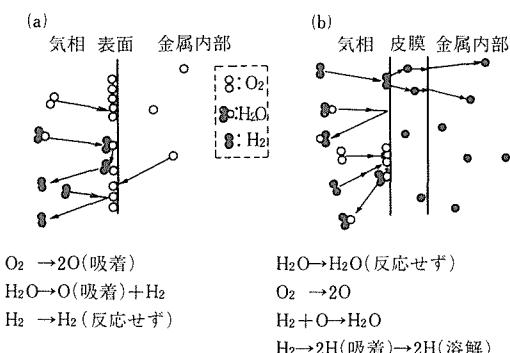


図1 Pb および Ni 被覆による水素の選択吸収による概略図  
(a) 被覆なし：この場合金属表面で式で示した反応が進行し、酸化膜を形成水素を吸収しない。  
(b) Pd, Ni 等で被覆：この場合酸化膜は除かれ、水素の吸収が進行する。

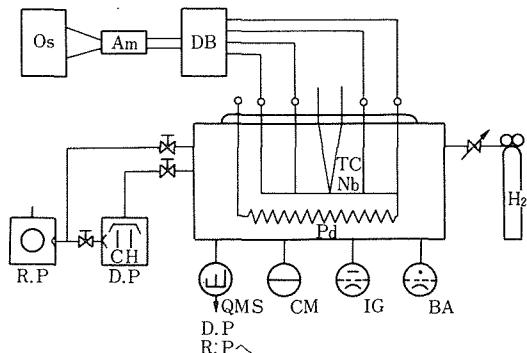


図2 Pd-Nb ポンプの排気特性を測定する実験装置の概略図

Os: オシロスコープ, Am: アンプ, DB: ダブルブリッジ  
QMS: 質量分析計, CM: 容量圧力計, IG: 真空計  
BA: BA ゲージ, Nb:  $0.5 mm \phi$  Nb 線, Pd:  $0.5 mm \phi$  Pd 線  
TC: 热電対, DP: 油抜散ポンプ, RP: ロータリーポンプ

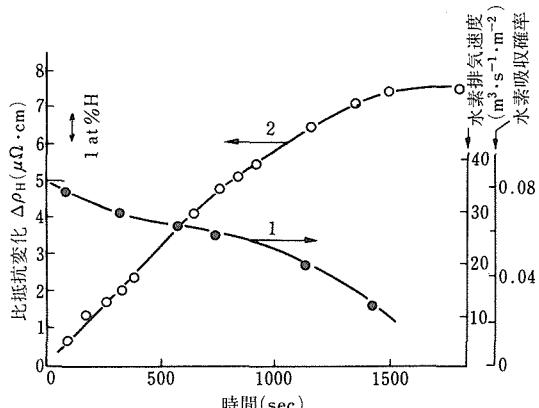


図3 Pd 被覆 Nb 線の(1)水素吸収確率および排気速度 (●で示す) および(2)全吸収量 (比抵抗変化, ○で示す)

まず系を  $10^{-5} Pa$  に排気した後、径  $0.5 mm \phi$  の Nb 線を  $2000 \sim 2400 K$  に通電加熱脱ガスした後、Pd 線を通電加熱し Nb 線上に数 nm の Pd 膜を蒸着し水素を導入する。水素は Pd 被覆した Nb 線に吸収され圧力変化、Nb 線の比抵抗変化により吸収確率、排気速度等を求めることができる。

図3は水素圧力  $4 \times 10^{-2} Pa$  と一定に保った状態で Pd 被覆 Nb 線の水素に対する吸収量（水素 lat % の溶解で  $0.75 \mu\Omega \cdot cm$  の比抵抗変化がある）、吸収確率(排気速度)を時間に対して示したものである。実験に供した  $0.5 mm \phi$  の Nb 線の有効長 (Pd 被覆で活性化した部分) は、約  $0.16 m$  であるので有効表面積  $0.00025 m^2$  として排気速度を見積ると反応初期で約  $0.0088 m^3/s$  の大きな排気速度をこのような低水素圧で持つことがわかる。

事実、我々の実験装置内（容量0.007m<sup>3</sup>）に2.6KPaのH<sub>2</sub>を導入した場合数秒内で圧力が1/50以下に低下した。このような低圧で水素のみ選択的に大きな排気速度を持つポンプは原理的には従来の我々のデータ<sup>1,3)</sup>から予想し得たが今回初めて実証された。しかし誤って数100Pa以上の水素雰囲気内に置かれた場合、水素との急激な反応の為、瞬時にPd/Nb線が破断する問題点があり、この問題を克服するため我々は次に述べるような薄膜、非晶質化を試みた。

### 2.3 非晶質 Fe<sub>1-x</sub>Ti<sub>1+x</sub> スパッタ膜の水素吸収

FeTi系合金は最も広く実用に供されている水素吸蔵材であるが、一般には活性化を必要とし、またくり返し吸収放出により粉化する。これを非晶質かつ薄膜化することにより克服することを試みた。

#### 2.3.1 実験

FeTi合金の薄膜化にはアネルバ製スパッタ装置を使用し、ターゲットは径100mmのFeTi合金を使用した。Pd被覆効果および酸化の影響を調べるために水晶マイクロバランスをスパッタ槽内に組み込み、水晶振動子板をサブストレートとして、FeTi膜、Pd、Fe被覆等をその場でおこなった。水晶振動子板上に蒸着した膜および酸化による重量変化 $\Delta m$ は、

$$\Delta m(\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}) = -1.23 \times 10^{-8} \cdot \Delta f(\text{Hz}) \quad \dots (2)$$

で振動数変化 $\Delta f$ に比例する。この式より1原子吸着層(10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>)のHおよびOの吸着による $\Delta f$ は0.135および2.16Hzとなる。この水晶振動子法でKineticsの測定をおこない、圧力一組成等温線の作成はAl箔上に蒸着した2-8μm厚のFeTi膜試料を用いて通常のガラス製ジーベルト装置でおこなった。

#### 2.3.2 FeTi膜の水素吸収速度と表面状態<sup>4)</sup>

図4はFeTiのスパッタ蒸着、つづいて“その場”でのH<sub>2</sub>の吸収放出サイクル、空気-Ar混合ガスによる酸化等における槽内の圧力変化と、それに対応する重量変化による水晶振動数変動（上の曲線）を示している。まずFeTi蒸着による15KHzの $\Delta f$ の変動があり、つづいて560PaのH<sub>2</sub>導入により、H<sub>2</sub>吸収による $\Delta f$ の変動がみられ、排気すること(P<sub>H2</sub>→0)により $\Delta f$ は元の値に復帰する。これを数回くり返した後O<sub>2</sub>を導入酸化し再びH<sub>2</sub>を導入すると、明らかに酸化により吸収速度が低下している。 $\Delta f$ の変動線に添えてある数字(70, 40, 30↓等)は各サイクルにおける水素吸収による $\Delta f$ の初期変動速度 $V_H^0$ を示している。明らかにサイクルの増加とともに $V_H^0$ は減少し、しかも酸化回数の増加とともに著しく急激に減少している。図5は

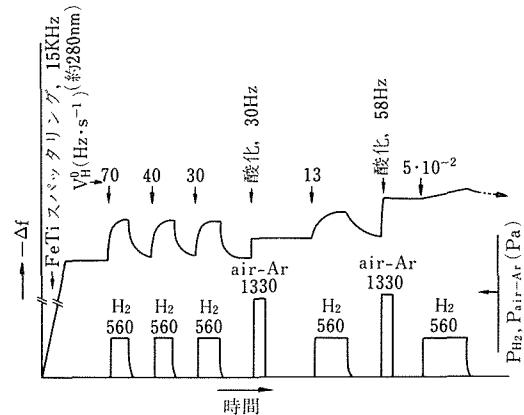


図4 スパッタ蒸着したFe-Ti膜の水素の吸収放出サイクルおよび空気-Ar混合ガスによる酸化過程における圧力(下線)と水晶振動数の変動(上線)の模式図

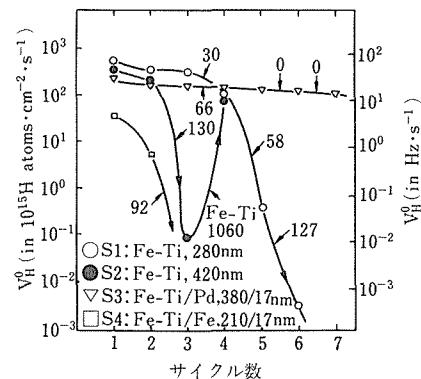


図5 水素吸収放出サイクル数と初期水素吸収速度 $V_H^0$ の関係。矢印に添えた数字はサイクル途中での空気-Ar混合ガス中の酸化による $\Delta f$ の変動を示している。Fe-Ti 1060の意味は3と4サイクルの中間にFe-Ti 1060Hz(約20nm)に相当する厚さの被覆をおこなったことを示している。

水素吸収放出サイクルの過程で酸化、FeTi被覆等の表面処理をさせた場合の $V_H^0$ の変動を示したものである。この図より以下のことが読みとれる。

- (1) 新鮮なFeTi表面はPd表面に匹敵するほどの触媒活性を持つが、Fe被覆した面は、それに比較して1桁悪い(S1とS4を比較)。
- (2) 表面がFeTiである場合は、 $V_H^0$ は酸化の程度に依存して著しく減少する。これに対しPd表面被覆は酸化を防止し、従って $V_H^0$ はほとんど低下しない(S3とS1およびS2と比較して)。
- (3) 酸化により $V_H^0$ が低下した試料にさらに薄いFeTiを被覆すると再び $V_H^0$ は本来の値に復帰する。

これらのこととは、いろいろ重要な事を示唆している。

まず  $FeTi$  膜上に蒸着した膜の表面活性 (=水素透過能) は  $FeTi \geq Pd > Fe$  の順序で低下している。この順序は清浄表面皮膜の水素透過能と一致すると考えられるので<sup>1,3)</sup>、非晶質  $FeTi$  膜の水素透過能 (すなわち水素の拡散係数と溶解度の積) が結晶質  $FeTi$  に比較してはるかに大きく、 $Pd$  のそれをも超えていることを示している。事実、非晶質  $FeTi$  の水素溶解度は次に示すように、結晶  $FeTi$  のそれより  $10^2 \sim 10^3$  倍以上大きい。いっぽう非晶質  $FeTi$  中の  $H$  の拡散係数  $D$  は、 $Fe_{1.14}Ti_{0.86}H_{0.6-0.7}$  の試料の水素放出実験から粗く見積って

$$D (cm^2 \cdot s^{-1}) = 1.14 \times 10^{-3} \exp(-31.8 \text{KJ/RT}) \quad \dots \dots \dots (3)$$

の値を得ている。この式で  $300\text{K}$  において結晶質より  $10^3$  ほど  $D$  が大きく、上の推論の正しいことを示している。

### 2. 3. 3 非晶質 $Fe-Ti$ 中の水素の熱力学的挙動<sup>5)</sup>

非晶質  $Fe_{1+x}Ti_{1-x}$  で  $x = 0.14 \sim -0.20$  の試料について  $523\text{K}$  の圧力組成等温線 (以下 PCT と略す) を求め平衡圧は  $x$  の減少とともに減少することを確認した後  $Fe_{1.14}Ti_{0.86}$  の試料について  $T = 293 \sim 623\text{K}$ 、 $P_{H_2} = 10^{-1} \sim 10^5 \text{Pa}$  の範囲で PCT の測定をおこなった。結果は図 6 に示す。V-H 系の  $673$  と  $479\text{K}$  の PCT も参考のために示す。この PCT 図より

$$\ln \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0} \right) = \frac{2\Delta\bar{H}}{kT} - \frac{2\Delta\bar{S}}{R} \quad (P_{H_2}^0: \text{標準圧力}) \quad \dots \dots \dots (4)$$

の関係により相対部分モルエンタルピー  $\Delta\bar{H}$  およびエントロピー  $\Delta\bar{S}$  を求めることができる。図 7 と 8 に求めた  $\Delta\bar{S}$  と  $\Delta\bar{H}$  の水素濃度依存性を示した。図 6 と同様に V-H 系についても参考のために示した。図 7 にみられる最も著しい点は V-H と非晶質  $Fe-Ti-H$  の  $\Delta\bar{H}$  の濃度依存性が正反対である。V-H の場合は V に溶解した H 間の引力的相互作用が水素濃度に比例した部分モルエンタルピーの低下をもたらすと考えられる。これに対して、非晶質  $Fe-Ti-H$  の場合は H の占有すべき位置のポテンシャルエネルギーの分布が連続的な広がりのある分布をしており、水素は低いエネルギーの位置から順次占有していると考えると合理的に説明できる。このようなエネルギーの低い位置は水素との親和力の強い Ti がより多い四面体位置であると考えられる。nTi と  $(4-n)Fe$  に囲まれる位置が存在する確率  $P_n$  は  $Fe_{1-x}Ti_x$  の組成において、

$$P_n = 4C_n x^n (1 - X)^{4-n} \quad \dots \dots \dots (5)$$

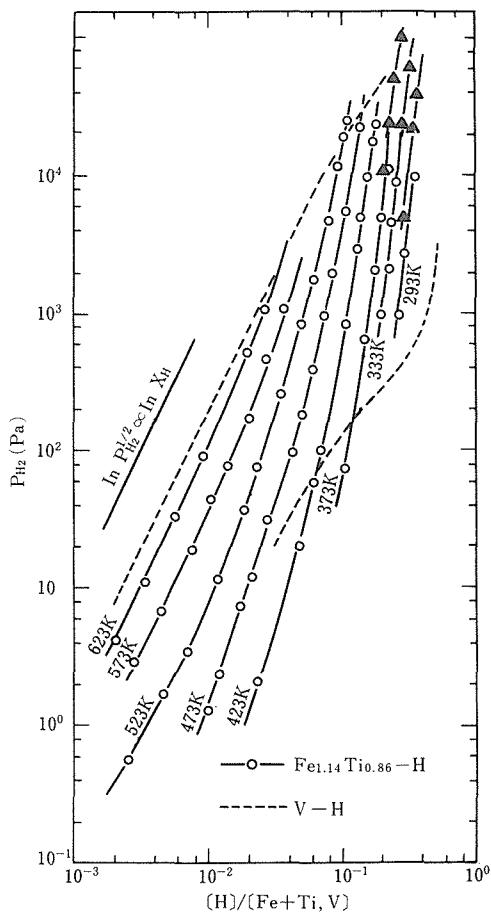


図 6 非晶質  $Fe_{1.14}Ti_{0.86}-H$  系の圧力組成等温曲線。点線は V-H 系の等温曲線を示す。

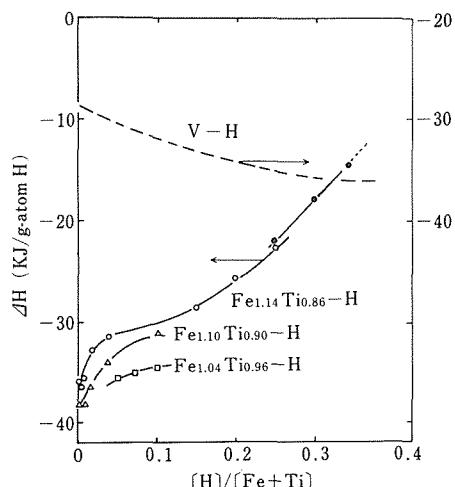


図 7  $Fe-Ti-H$  系の相対部分モルエンタルピーの H 濃度依存性を示す。点線は V-H 系での値を示す。

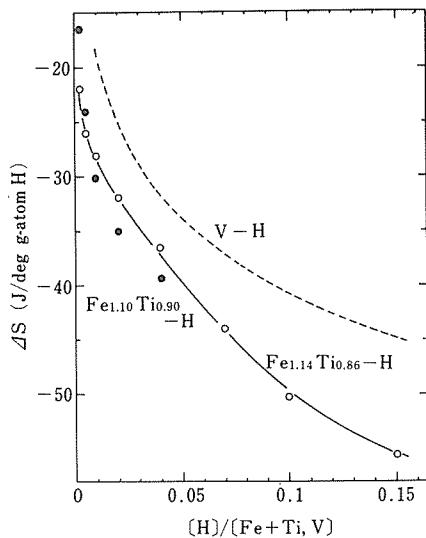


図 8  $\text{Fe}_{1.14}\text{Ti}_{0.86}$ ,  $\text{Fe}_{1.10}\text{Ti}_{0.90}$  の H 固溶体の相対部分モルエントロピーの H 濃度依存性を示す。点線は V-H 系での値を示す。

と考えられる。このような位置の数は配置エントロピーと強く関係している。我々は更に図 8 の  $\Delta S$  のデータより、過剰エントロピーの評価をおこない配置エントロピーの確からしい値を求めた<sup>5)</sup>。その結果、非晶質 FeTi の H の占有可能な四面体位置は V-H 系の約 22% 程度しかないことが判明した。この 22% と云う値は式(5)において  $P_4 + P_3 = 0.27$  と比較的よい一致をしめており、非晶質 Fe-Ti 中では H は 4 Ti ないし 3 Ti と Fe に囲まれた四面体位置を占有していると考えられる。

## 2. 4 小括

低圧( $< 1 \text{ Pa}$ )の不純物を含む水素雰囲気から  $\text{D}_2$ ,  $\text{H}_2$  のみを大きな排気速度で回収する Pd-Nb をゲッタ一材とするポンプを考案し、その排気特性を測定した。その結果、単位面積( $\text{m}^2$ )あたり  $38 \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$  の大きな初期排気速度が得られた。また水素せい性破断や水素化物生成による粉化のない非晶質 FeTi 膜をスパッタ法で作製し、その水素吸蔵特性を測定し、熱力学的挙動を明らかにした。

## 3 ZrNi 系水素吸蔵材の開発とその水素同位体供給回収ポンプへの応用

### 3. 1 ZrNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>, Zr<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Ni の水素吸蔵特性

#### 3. 1. 1 はじめに

金属間化合物 ZrNi は水素吸蔵材として、(1)水素の吸収、放出速度が速く、(2)水素の吸蔵量も大きく、そ

のうえ(3)活性化が容易で水素中の不純物ガスに対する耐久性が強いなど多くの特性を備えている。このような特性を活かし、実用的な水素同位体供給回収ポンプや水素同位体の分離などへの応用が進んでいる。このように優れた特性を持ついっぽうで、この材料の持つ問題点として図 9 に示される PCT 曲線から理解されるように、分解水素圧の低い一水素化物、 $\text{ZrNiH}$  の存在が挙げられる。このため、水素の吸収、放出による実効的な水素の移動量は、 $\text{ZrNi} \rightleftharpoons \text{ZrNiH}_3$  の 2wt% から  $\text{ZrNi}_{1-x} \rightleftharpoons \text{ZrNiH}_3$  の 1.3wt% へと減少する。本研究では、二つの  $\text{ZrNiH}$  と  $\text{ZrNiH}_3$  の安定性を改善し、分解水素圧を相対的に近づけ実質的な水素吸収、放出量の増大をはかった。

$\text{ZrNi}$  は、図 10 に示すように CrB 構造をとる。その  $\text{ZrNiH}$  から  $\text{ZrNiH}_3$  へと水素の吸蔵量の増大にともなった特徴は水素の占有位置が表 1 に示されるように変化することである<sup>6)</sup>。このような、H の占有位置での局所環境の違いが水素化物生成の平衡圧に反映することも予想される。したがって、 $\text{ZrNiH}$  と  $\text{ZrNiH}_3$  の相対的な安定性を変える方法として、本研究では、部分的な原子の置換による局所的な環境変化を試みた。すなわち、 $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Ni}$  および  $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x$  を作製し、Zr を Hf, Co を Ni に置換した固溶体での水素化特性の変化

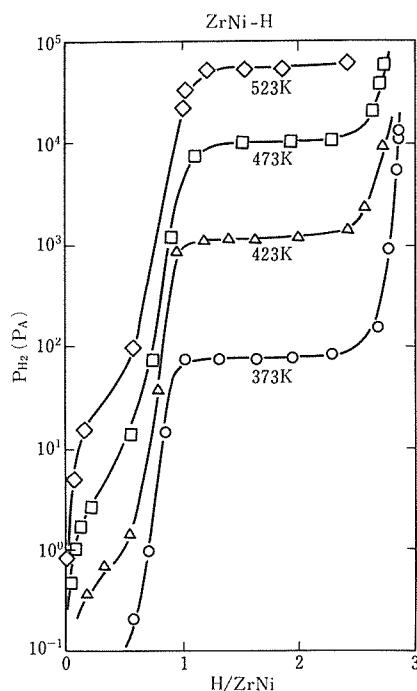


図 9  $\text{ZrNi-H}$  系の圧力組成等温線

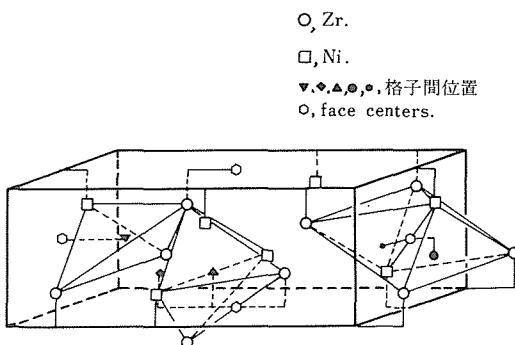


図10 ZrNi の結晶構造と格子間位置

表1 ZrNi での水素占有位置。水素の占有する侵入型格子間位置の大きさと、それを構成する原子。

相	占有位置	サイトの大きさ	サイトの数/単位胞
ZrNiH	4 Zr	0.062nm	4
ZrNiH <sub>3</sub>	3 Zr 2 Ni	0.043nm	8
	3 ZrNi	0.042nm	4

を調べた。

### 3. 1. 2 実験方法

化合物固溶体は、それぞれの構成元素を目的組成に評量し、アルゴンアーケ溶解炉を用いて溶製した。試料の組成域は、 $Zr_{1-x}Hf_xNi$  では  $0 \leq x \leq 1$ 、 $ZrNi_{1-x}Co_x$  では  $0 \leq x \leq 0.6$  であった。 $ZrNi_{1-x}Co_x$  では高Co領域に CsCl型の ZrCo 相が現われるが、 $x \leq 0.6$  の範囲では CrB 構造をとることがX線回折によって確認された。

試料の PCT 曲線は 373K から 573K までの温度領域について測定された。水素の吸収、放出量は定まった体積を持った反応室での圧力変化から測定された。

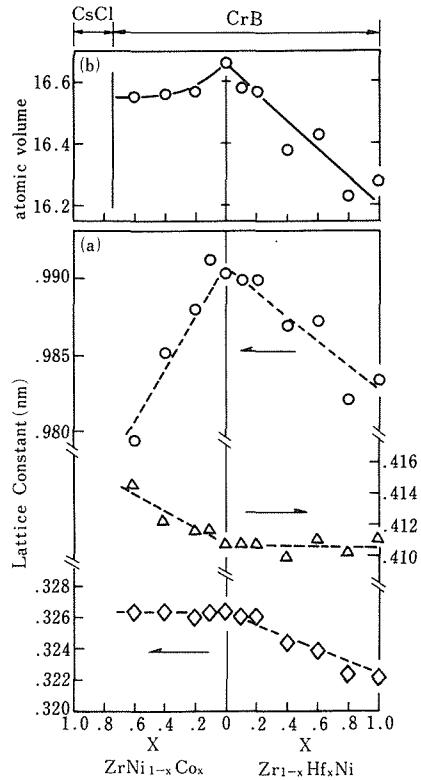
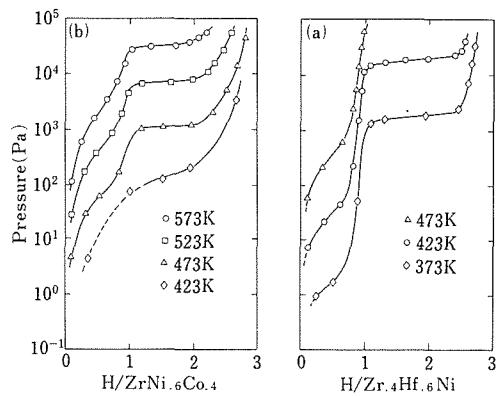
### 3. 1. 3 結果

作製されたそれぞれの試料の室温での格子定数の変化が図11(a)に示されている。また次式から導かれる平均の原子体積  $\langle v_a \rangle$  が

$$\langle v_a \rangle = V_u / N \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

図11(b)に示されている。ここで、 $V_u$  は単位胞の体積、 $N$  は単位胞当りの原子数である。

$Zr_{0.4}Hf_{0.6}Ni$  合金について、373K～473K の温度領域で測定された PCT 曲線が図12(a)に示されている。同様に  $ZrNi_{0.6}Co_{0.4}$  合金での 423K～573K の結果が図12(b)に示されている。図12から明らかのように、共に

図11 (a) 格子定数の組成依存性  
 (b) 平均の原子体積の組成依存性図12 (a)  $Zr_{0.4}Hf_{0.6}Ni$ -H 系の PCT  
 (b)  $ZrNi_{0.6}Co_{0.4}$ -H 系の PCT

二つの水素化物に対応した 2段のプラトーが認められる。他の合金についての同様な PCT 曲線から求めた二つのプラトー圧の組成依存性を図13に示す。 $Zr_{1-x}Hf_xNi$  合金については 423K での平衡圧が、 $ZrNi_{1-x}Co_x$

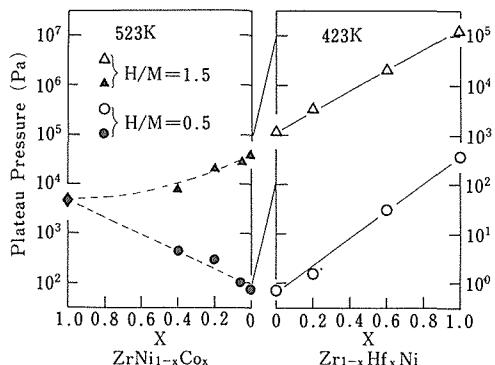


図13 プラートー圧の組成依存性。第一プラートー圧は  $H/M = 0.5$  での値から、また第二プラートー圧は  $H/M = 1.5$  の値より定めた。

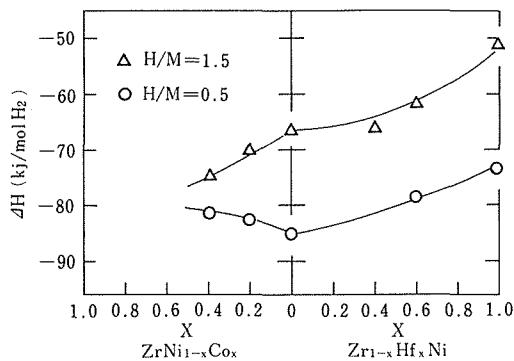


図14 水素化物形成のエンタルピー変化の組成依存性。一水素化物 (O) の値は  $H/M = 0.5$  から、また三水素化物のそれは  $H/M = 1.5$  から求められた。

合金では523Kのそれが示されている。

図14には、PCT曲線の温度依存性から求められた水素化物形成のエンタルピー変化の組成依存性が示されている。図13の結果と比較すると定性的には同様の変化を示している。

### 3. 1. 4 考察

図13から用らかのように、Hfによる置換は第1プラートーおよび第2プラートー圧の上昇をもたらし、安定性の相対的な変化はほとんど認められなかった。いっぽう、Coによる置換は二つの水素化物の安定性が相対的に接近することを示している。すなわち、一水素化物を不安定化し、三水素化物を安定化している。このことは、図14にも示される水素化物形成のエンタルピー変化からも明らかである。

金属間化合物の水素化物の安定性は、一般には格子

の安定性と相対的な関係にある。例えば、「安定な化合物ほど水素化物の形成が難しい」と知られている“逆安定性の法則<sup>7)</sup>”は多くの水素化物の安定性をよく整理している。これまで、種々のパラメーターがこの格子の安定性を評価する目安として試みられている。

原子体積による評価も基本的には格子の安定性と関連する。構成原子の自由原子状態と比較して、格子を形成することによる体積の収縮量が結合力の大きさを反映する。すなわち、安定な化合物ほど格子の収縮が大きい。ZrとHf、およびNiとCoはそれぞれ自由原子の状態ではほぼ等しい原子体積を持つ。したがって、(6)式で定めた平均の原子体積 $\langle v_a \rangle$ の大きさから近似的に結合による原子の収縮量を予測できる。図11(b)に示すようにHfおよびCoによる置換によって、 $\langle v_a \rangle$ はともに減少している。このことから、Hf置換による二つのプラートー圧の上昇は、H占有位置の局所的な環境変化によるものよりは、むしろ格子の安定性にともなう変化と推察される。Co置換については、第一プラートー圧は上昇、第二プラートー圧は減少と異った挙動を示している。一水素化物の平衡圧を定めるHの占有位置は、表1から理解されるように4ZrとCo置換の影響を受けない。したがって、平均の原子体積の減少を反映した格子の安定化が第一プラートー圧の上昇に寄与していると推察される。他方、三水素化物でのHの占有位置は、3Zr<sub>2</sub>(Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)および3Zr(Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)である。このため、占有位置での部分的な環境変化が第二プラートー圧の減少を引き起していると推察される。

また、凝集エネルギーの2階微分から求められる圧縮率も、遷移金属などでは格子の凝集力と強い相関を示すことが知られている<sup>8)</sup>。また、Haucke型化合物については、圧縮率が分解水素圧と強い相関を示すことも知られている<sup>9)</sup>。本研究においても、一部の金属間化合物について圧縮率の測定を行い、その結果を図15に示す。定性的には、原子体積からの格子の安定性と同様な傾向を示していることが図15から容易に理解される。

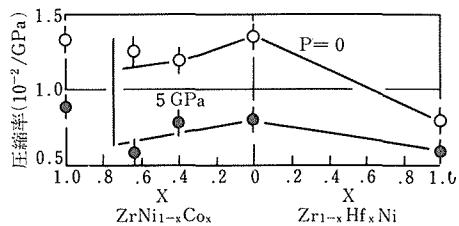


図15 圧縮率の変化。○は体積-圧力曲線の  $P = 0$  での勾配より求めた。●は  $P = 5$  GPa での勾配より定めた。

したがって、本研究においても、圧縮率の測定が格子の安定性の評価に有効であることを示唆している。

### 3. 1.5 小括

ZrNi の水素化特性の改善、とくに一水素化物の分解圧の上昇をはかる目的で、Zr および Ni の一部をそれぞれ Hf および Co で置換した化合物固溶体を作製しその水素化特性を調べ次の結論を得た。

(1) Hf による置換は、二つのプラトー圧を共にひきあげた。二つの水素化物の安定性には相対的な変化は認められず、H 占有位置での局所的な環境変化による効果は認められなかった。

(2) Co による置換では、一水素化物の分解圧の上昇、三水素化物の分解圧の減少と ZrNi の水素化特性の改善効果が認められた。とくに、H 占有位置での特徴から、三水素化物の分解圧の減少は局所的な環境変化による効果と考えられた。

### 3. 2 高真空の系で使用する ZrNi 水素化物を利用した水素同位体供給回収ポンプ<sup>\*注</sup>の開発と排気特性<sup>10)</sup>

#### 3. 2. 1 はじめに

ZrNi 水素化物は図 9 に示すように一および三水素化物に対応する二つのプラトー圧を持ち、その圧力差は三桁にもおよぶ。そのため 3. 1. 1 で述べたような問題点があるが、逆にこの特性を利用した場合、ZrNi は二つの異なる平衡圧を持った水素同位体供給回収ポンプのゲッターマテリアルとして利用することが可能である。我々は数年来 ZrNi 水素化物を利用したポンプを開発し、実用に供してきた。実地の使用を通して、この方法は従来の方法（例えば Pd 透過法や UH<sub>3</sub> の熱分解法）に比較して様々な利点を持つことが判明したので以下報告する。

#### 3. 2. 2 装置の概要

図 16 は本研究で開発したゲッターポンプの概略図を示す。バイレックスの容器の中心に一対の同軸シリナーがあり、約 20 g の粒状 ZrNi で満されている。さらにそのまわりに熱遮蔽が設置され、中心には W フィラメントが張られている。ZrNi 細粒の上は 200 メッシュの Ni 網でおおわれ、ZrNi 水素化物が粉化して飛び散るのを防いでいる。

図 17 は高真空の系 (SUS304 製、容量 0.007 m<sup>3</sup>) にとりつけたゲッターポンプの配置図を示す。GP-H で示されるポンプは H<sub>2</sub> の供給回収のためのものであり、GP-D1, GP-D2 で示されるポンプは D<sub>2</sub> の供給回

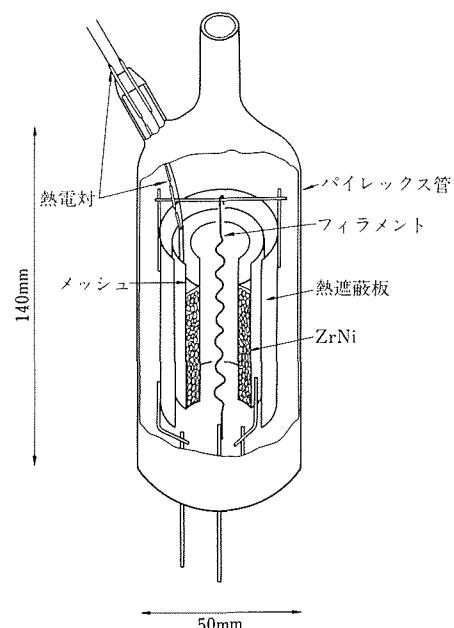


図 16 ZrNi ゲッターポンプの構成図

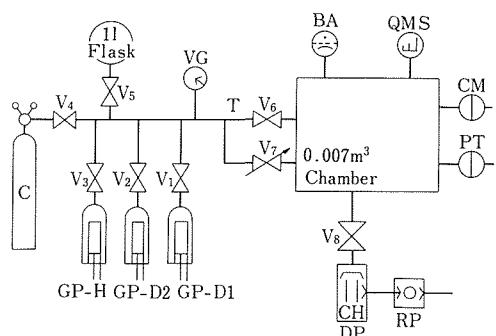


図 17 SUS304 製高真空の系にとりつけた ZrNi ゲッターポンプの配置図。

C : D<sub>2</sub> 又は H<sub>2</sub> ポンプ、BA : BA ゲージ

Q M S : 四重極質量分析計、CM : 容量真空計

P T : 圧力変換器、D P : 油拡散ポンプ、V G : 真空計

R P : ロータリーポンプ、T : バイレックスチューブ

のためのものである。それぞれの容器の中には ZrNi H<sub>3-1</sub> (GP-H)、ZrNiD<sub>1-x</sub> (GP-D1) および ZrNiD<sub>3-x</sub> (GP-D2) が収められている（但し  $x \leq 0.5$ ）。いっぽう図 17 の SUS304 容器の排気特性に及ぼす SUS304 壁面からの H<sub>2</sub> ガス放出の程度をガラス（ほとんど H<sub>2</sub> の放出なし）製の場合と比較するため、全容量 0.0012 m<sup>3</sup> のバイレックス製ジーベルト装置にも上記三種のゲッターポンプが取付けられた。

\* 注 以下本文中でゲッターポンプと略される

3. 2. 3 D<sub>2</sub> ガスの供給

図18はGP-D2ポンプの加熱によって放出されたD<sub>2</sub>ガスによる0.0012m<sup>3</sup>バイレックス容器の圧力増加と加熱速度の関係を示している。RUN 1においては1.8kWの電力が加えられた。D<sub>2</sub>は速やかに放出し、約160sの後32Pa·m<sup>3</sup>のD<sub>2</sub>(26.6kPa×0.0012m<sup>3</sup>)ガスが放出された。RUN 2においては、よりゆるやかな温度上昇であるが、その結果、槽内の圧力上昇は常に水素化物の

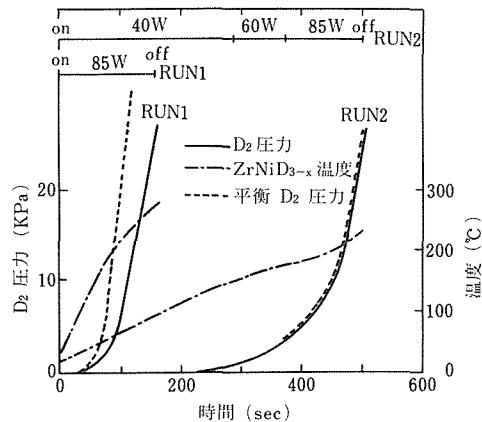


図18 ZrNi重水化物ゲッターを加熱時におけるバイレックス真空容器(0.0012m<sup>3</sup>)におけるD<sub>2</sub>圧力増加

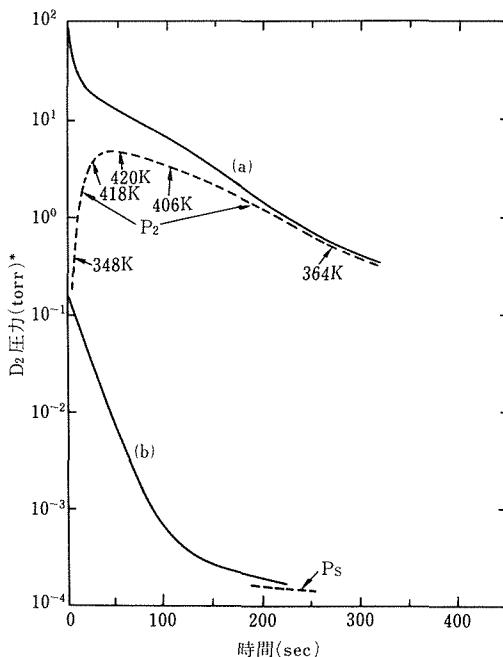


図19 SUS304の高真空の系(0.007m<sup>3</sup>)からD<sub>2</sub>ガスを(a)GP-D2および(b)GP-D1ゲッターポンプで排気する過程でのD<sub>2</sub>圧力減少。点線はGP-D2の排気中におけるZrNiD<sub>3-x</sub>の温度上昇による平衡圧の上昇を示す。

解離圧と等しくしなわち常に平衡を保ちながら)進行している。この場合、放出速度はZrNiD<sub>3-x</sub>の温度上昇が律速している。

3. 2. 4 GP-D1とGP-D2によるD<sub>2</sub>ガスの排気(回収)

図19は0.007m<sup>3</sup>のSUS304槽内のD<sub>2</sub>ガスのGP-D2(曲線(a))およびGP-D1(曲線(b))による排気の挙動を示す。曲線(a)においては、初期圧力は12.9kPaであり、ZrNi重水化物の温度は323Kで、対応する平衡圧は1.33Paである。排気の初期におけるD<sub>2</sub>圧の減少は急激であり、約75%のD<sub>2</sub>(=63.8Pa·m<sup>3</sup>)が最初の10秒で排気(回収)される。しかし、ZrNiD<sub>3-x</sub>のD<sub>2</sub>吸収による発熱反応のため、平衡圧が上昇し排気速度は(a)の後半のようにゆるやかになる。これに対して曲線(b)の場合、初期圧23.94Paであり、D<sub>2</sub>吸収による温度上昇はほとんどなく、排気速度S=2.5×10<sup>-4</sup>m<sup>3</sup>/Sの場合の理想的な排気挙動と一致する。

GP-D1とGP-D2を組み合せることにより高真空の系から図20に示すように完全にD<sub>2</sub>ガスを排気回収できる。(a)は7ℓSUS304槽中の13.3kPaのD<sub>2</sub>、(b)は0.0012m<sup>3</sup>のバイレックス装置中の1.33kPaのD<sub>2</sub>の排気特性をそれぞれ示す。(a)と(b)の相違は初期圧、D<sub>2</sub>量(93.1と1.6Pa·m<sup>3</sup>)の違いの他、(a)にはSUS304壁か

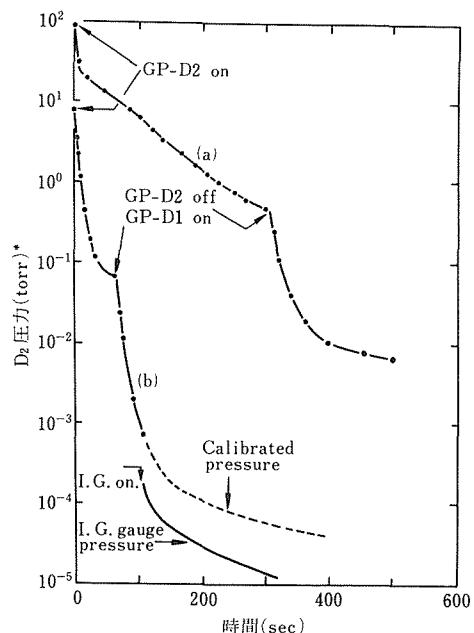


図20 GP-D2およびGP-D1の組み合せD<sub>2</sub>ガス排気における(a)SUS304および(b)バイレックス高真空装置のD<sub>2</sub>圧力減少

らの  $D_2$  ガスの放出があり、その結果、排気挙動が異つて来る。(b)の場合、パイレックス容器からの  $D_2$  ガスの放出が(a)の場合に比較して少ないので、わずか 100 秒で 99.99% の  $D_2$  を回収し得ることが示される。

### 3. 2. 5 小括

我々は、この可逆的な  $ZrNi$  水素化物をゲッター材としたポンプの実際の使用を通して、この方法は従来法に比較して非常に多くの利点を持つことが判明した。例えば(1)完全に水素同位体を回収できる。(2)低い温度( $R.T. \sim 200^\circ C$ )で作動する。(3)排気速度が速く、(4)不純物( $O_2, H_2O$  等)の被毒に対して抵抗力がある等である。唯一の問題点は  $ZrNi$  の粉化により、粉末  $ZrNi$  が真空の系を汚すことであるが我々はメッシュの代りのステンレス鋼の細線でできたフィルターを用いることにより解決している。

## 4 $FeTi$ 金属間化合物の不純物( $CO, CO_2O_2$ 等)を含む水素中での水素吸収-放出特性と水素化物の分解

### 4. 1 はじめに

$FeTi$  金属間化合物の水素吸収特性は、他の一般の水素反応金属材料と同様に、 $CO, CO_2, O_2, H_2O$  等の不純物による“表面被毒”を受ける。表面被毒機構は  $CO, CO_2$  の場合と  $O_2$  の場合では異なる。すなわち  $CO, CO_2$  を含む水素中では低下した水素量は高純度水素中での吸収-放出サイクルによって容易に回復するが、 $O_2$  を含む水素中での吸収-放出サイクルでは減少した水素吸収量の回復が困難であるという点がある。本研究では合金と不純物の相互作用の観点から“表面被毒”機構について明らかにする。

### 4. 2 $CO, CO_2, 酸素$ を含む水素中での $FeTi_{1.14}O_{0.03}$ の水素吸収-放出特性

#### 4. 2. 1 水素吸収

図21は高純度水素中で活性化した  $FeTi_{1.14}O_{0.03}$  について、高純度水素中および  $CO_2$  340 ppm, 酸素 110 ppm, 酸素 680 ppm,  $CO$  50 ppm,  $CO$  210 ppm,  $CO$  410 ppm をそれぞれ含む水素で、30bar, 50°C における水素吸収曲線を示したものである。図中水素吸収量は水素 / 金属原子比  $H/M$  で示してある。酸素は水素吸収速度をあまり悪くしないが、水素ガス中の  $CO$  は水素吸収速度をきわめて悪くすることがわかる。

#### 4. 2. 2 水素吸収-放出サイクル

図22は活性化した  $FeTi_{1.14}O_{0.03}$  合金について、各種不純物を含む水素 3.4 MPa で 10min の吸収、0.1 MPa で 10min の放出サイクルを与えた時の水素吸収量をサ

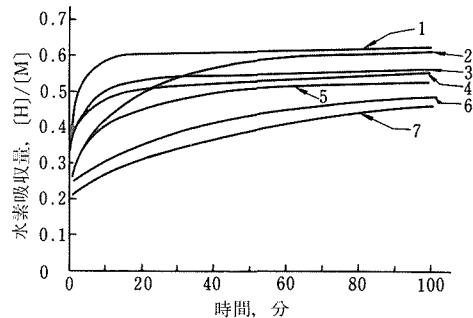


図21 50°C, 壓力 3 MPa における  $FeTi_{1.14}O_{0.03}$  合金に対する水素吸収曲線  
 1 : 高純度水素  
 2 : 340 ppm  $CO_2 + H_2$       3 : 110 ppm  $O_2 + H_2$   
 4 : 680 ppm  $O_2 + H_2$       5 : 50 ppm  $CO + H_2$   
 6 : 210 ppm  $CO + H_2$       7 : 410 ppm  $CO + H_2$

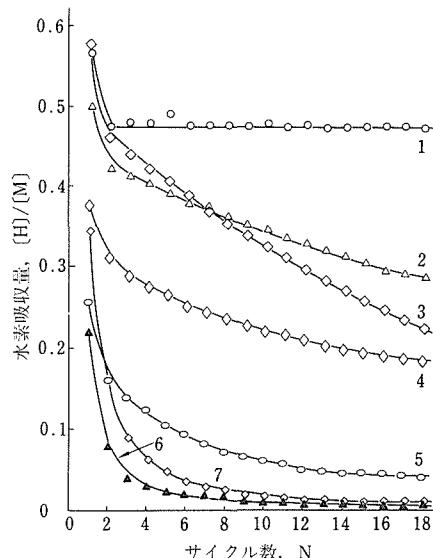


図22  $FeTi_{1.14}O_{0.03}$  合金における水素吸収-放出サイクル数に対する水素吸収量  $[H/M]$  の変化  
 1 : 高純度水素  
 2 : 110 ppm  $O_2 + H_2$       3 : 680 ppm  $O_2 + H_2$   
 4 : 50 ppm  $CO + H_2$       5 : 210 ppm  $CO + H_2$   
 6 : 210 ppm  $CO + H_2$       7 : 340 ppm  $CO_2 + H_2$

イクル数に対してプロットしたものである。比較のために、高純度水素によるサイクルに対する結果も示してある。これから、 $CO$  を含む水素によるサイクルでは水素吸収量の減少は著しいが、酸素を含む水素によるサイクルでは水素吸収量の減少は  $CO$  の場合に比較して大きくなことがわかる。 $CO, CO_2$  を含む水素によるサイクルによって減少した水素吸収量は高純度水素によるサイクルによって容易に回復するが、酸素を含む水素でのサイクルによって減少した水素吸収量の

回復はきわめて困難であることが明らかになった。

#### 4. 2. 3 水素放出

図23は各種不純物を含む水素によるサイクルを与えてから加熱（加熱速度0.05%/S）したときの一定容積中の水素化物の分解に伴う圧力増加を温度に対してプロットしたものである。高純度水素およびCO, CO<sub>2</sub>を含む水素によるサイクルを与えた後、水素化物の分解に伴う水素放出は約150°Cくらいで、ほぼ完了している。

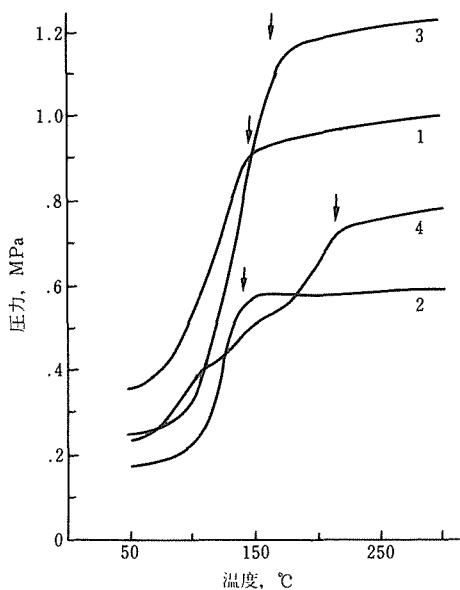


図23 サイクル後のFeTi<sub>1.14</sub>O<sub>0.03</sub>合金からの水素放出による圧力増加-温度曲線  
1:高純度水素 2:410ppmCO+H<sub>2</sub>  
3:340ppmCO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 4:680ppmO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>

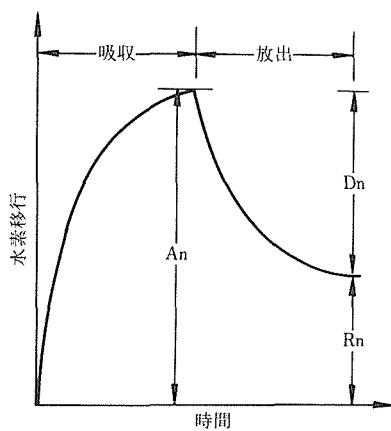


図24 水素吸収、放出サイクルによる水素移行の模式図。An, Dn, Rnはそれぞれn回目のサイクルにおける水素吸収、放出、残留量であらわす

る。しかし、酸素を含む水素によるサイクルを与えた後では、水素放出はより高い温度で完了することが明らかである。水素放出が完了すると思われる温度を図には矢印で示した。

#### 4. 2. 4 考察

図24は水素吸収-放出サイクルを与えたときの水素移行量を模式的に示したものである。A<sub>n</sub>, D<sub>n</sub>, R<sub>n</sub>はそれぞれn回目のサイクルにおける水素の吸収、放出、残留量を表わす。A<sub>n</sub>, D<sub>n</sub>を測定することにより、各種不純物による“表面被毒”的効果を次のように分類することができた。比較のために、高純度水素によるサイクルに対する結果も示してある。

##### ○CASE I (高純度水素に対する場合)

$$A_n = A_{n+1}, D_n = D_{n+1}, R_n = R_{n+1}, A_n = D_n$$

##### ○CASE II (COまたはCO<sub>2</sub>を含む水素に対する場合)

$$A_n > A_{n+1}, D_n > D_{n+1}, R_n > R_{n+1}, A_n > D_n$$

##### ○CASE III (酸素を含む水素に対する場合)

$$A_n > A_{n+1}, D_n > D_{n+1}, R_n \geq R_{n+1}, A_n \geq D_n$$

量  $S = A_n + \sum_{i=1}^{n-1} R_i$  を取ってみると、この値は酸素を含む水素によるサイクルでは減少するが、CO, CO<sub>2</sub>を含む水素によるサイクルでは逆に増加することが明らかになった。このことはCOまたはCO<sub>2</sub>による“表面被毒”的機構が、酸素の場合と異なっているものと結論された。

#### 4. 3 酸素を含む水素による吸収-放出サイクル後のFeTi<sub>1.13</sub>水素化物の分解

##### 4. 3. 1 サイクル後のFeTi<sub>1.13</sub>水素化物の分解

図25はFeTi<sub>1.13</sub>合金(FeTiと $\beta$ -Tiの2相より成る)を酸素680ppmを含む水素による吸収-放出サイクル(3.3MPaで10minの吸収、0.1MPaで10minの放出、温度50°C)後のFeTi<sub>1.13</sub>水素化物の加熱(加熱速度0.08%/S)に伴う水素放出速度(任意スケール)を質量

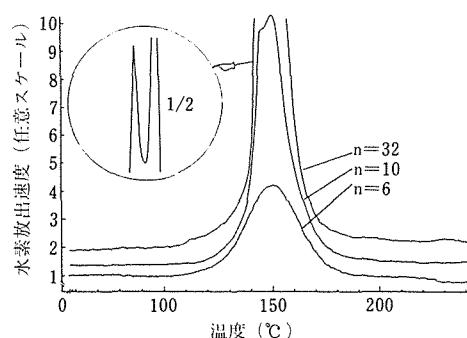


図25 サイクルn=6, 10, 32を与えた後、FeTi<sub>1.13</sub>水素化物を加熱している間の水素放出速度

流量計で測定したものである。水素吸収量の対数はサイクルとともにほぼ直線的に減少が、逆にサイクルの増加とともに、水素放出速度は増加していることが明らかである。

図26はサイクル後の  $\text{FeTi}_{1.13}$  水素化物の加熱に伴う一定容積中の圧力増加を示したものである。サイクル数の増加とともに、水素化物の分解に伴う水素放出による圧力増加は大きいことが明らかである。

図27はサイクル後の  $\text{FeTi}_{1.13}$  水素化物を  $50\sim300^\circ\text{C}$  まで加熱している間に放出した水素量を  $\text{H}/\text{M}$  で表した値を  $n$  回目のサイクルで吸収した水素量に対してプロットしたものである。図には  $50^\circ\text{C}$  のサイクルで放出した水素量  $(\text{H}/\text{M})_{50}$  もプロットしてある。このことは、

サイクル数の増加とともに、金属水素化物を  $50^\circ\text{C}$  で分解させるのが次第に困難になり、吸収された水素が試料中に蓄積していくものと考えられる。

#### 4. 3. 2 考 察

図28は  $n$  回目と  $(n+1)$  回目のサイクルにおける、吸収、放出、残留水素量を模式的に示したものである。図27にプロットされている  $(\text{H}/\text{M})_{50\sim300}$  の値は  $\sum_{i=1}^n R_i$  に相当していて、これがサイクル数の増加とともに大きくなるのは  $\sum_{i=1}^n (A_i - D_i) = \sum_{i=1}^n R_i > 0$ 、すなわち、サイクルごとに吸収された水素は完全に放出されないで、ある割合だけ残留すること ( $A_i > D_i$ ) を意味する。そこでいま  $fA_i = D_i$  とおき、 $f$  はサイクル数によらない定数と仮定すれば、 $\sum_{i=1}^n R_i$  の  $\sum_{i=1}^n A_i$  に対するプロットは勾配  $(1-f)$  を持つ直線となることが期待できる。ここ

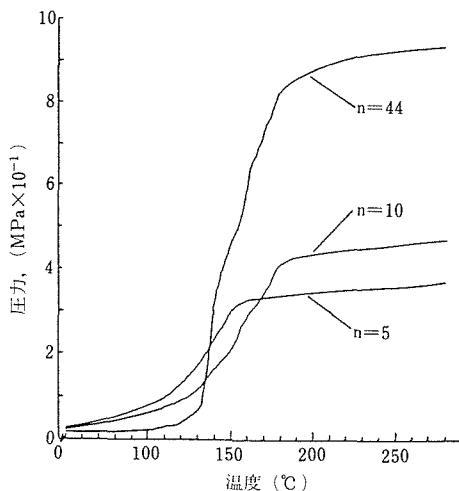


図26 サイクル後 (サイクル数  $n = 5, 10, 44$ )  $\text{FeTi}_{1.13}$  水素化物を加熱している間の圧力増加-温度曲線

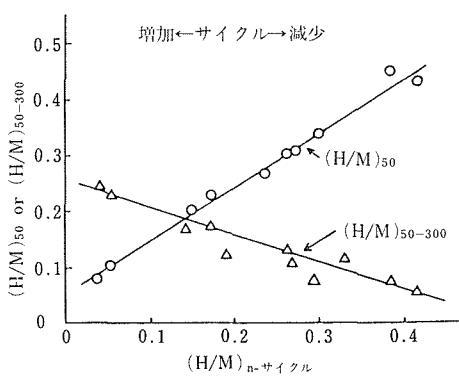


図27  $50^\circ\text{C}$  でのサイクル中およびサイクル後加熱により  $50\sim300^\circ\text{C}$  間で放出される水素量  $(\text{H}/\text{M})_{50}$  および  $(\text{H}/\text{M})_{50\sim300}$  の  $n$  回目のサイクルで吸収される水素量  $(\text{H}/\text{M})_n$  に対するプロット

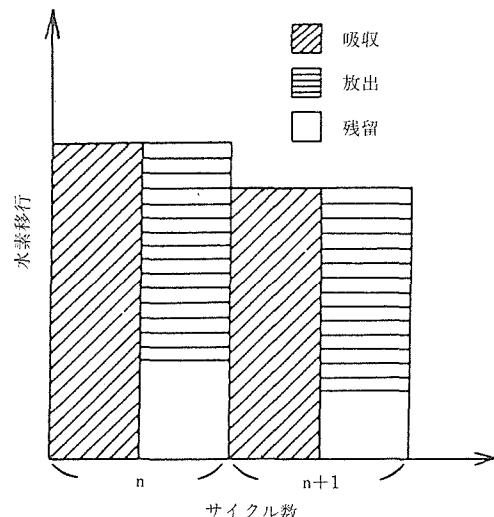


図28  $n, n+1$  番目のサイクルにおける吸収、放出、残留水素量の模式図

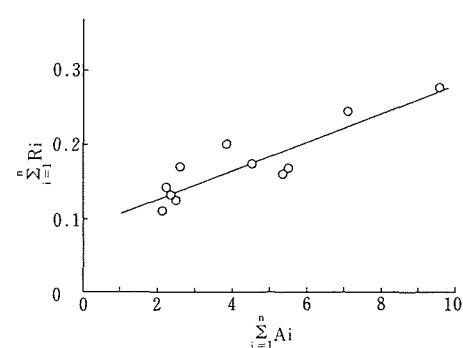


図29  $\sum_{i=1}^n R_i$  の  $\sum_{i=1}^n A_i$  に対するプロット勾配  $(1-f)$  は約0.02である。

で  $f$  は金属水素化物の分解の度合いを示すパラメーターと考えられる。図29は測定した  $\sum_{i=1}^n R_i$  の  $\sum_{i=1}^n A_i$  に対するプロットを示したもので、プロットはほぼ直線であり、その勾配(1 -  $f$ )は0.02であることが明らかになった。サイクルごとに  $A_i$ ,  $D_i$  を注意深く測定することにより  $f$  はサイクルに依存しないことが確かめられた。質量分析計によれば酸素を含む水素によるサイクル後、 $\text{FeTi}_{1.13}$  水素化物の分解によって放出されるガス中には、水素以外の酸素やその他のガスは検出されなかつた。

図30はサイクル後の  $\text{FeTi}_{1.13}$  水素化物を真空中で、300°Cまで加熱したときのX線回折パターンの変化を示したものである。比較のために、 $\text{FeTi}_{1.13}$  粉末に対するX線回折パターンも示してある。サイクル後の試料のX線回折パターンには  $\alpha$  と金属水素化物  $\beta$  の他に●印で示した“ $\text{TiO}$ ”と思われる酸化物の生成が認められる。この“ $\text{TiO}$ ”による回折線は図25および図26でサイクル後、金属水素化物が分解する温度～130°Cで消失していることが注目される。このように酸素を含む水素中における吸収-放出のサイクルによって、

水素吸収量が減少するのは“ $\text{TiO}$ ”の生成と関係している、この酸化膜が吸収された水素の閉じこめに重要な役割をしていると結論された。

#### 4.4 合金表面での合成反応

水素ガス中に  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  などの不純物を含む場合、 $\text{FeTi}$  系金属間化合物の表面で、 $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  との反応により  $\text{CH}_4$  や  $\text{C}_2\text{H}_4$  などの炭化水素が合成されることが明らかになった。図31は410ppm  $\text{CO}$  を含む水素でサイクルを与えた  $\text{FeTi}_{1.14}\text{O}_{0.03}$  合金を300°Cまで加熱したとき、放出されるガスの質量スペクトルの一例を示したものである。質量数  $m/e = 15(\text{CH}_3^+)$ ,  $16(\text{CH}_4^+, \text{O}_2^{2+})$  と  $28(\text{C}_2\text{H}_4^+, \text{CO}^+)$  のイオン電流がバックグラウンドに対して異常に高いことが明らかであり、 $\text{C}_2\text{H}_4$  や  $\text{CH}_4$  が生成されていると考えられる。検出された  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$  は  $\text{CO}$  を含む水素によるサイクルを行なった後、 $\text{FeTi}_{1.14}\text{O}_{0.03}$  水素化物の分解によって放出される水素と表面炭素との反応によって生成されたものと考えられる。合成反応中において、表面を詳しく固定することが今後の課題となろう。

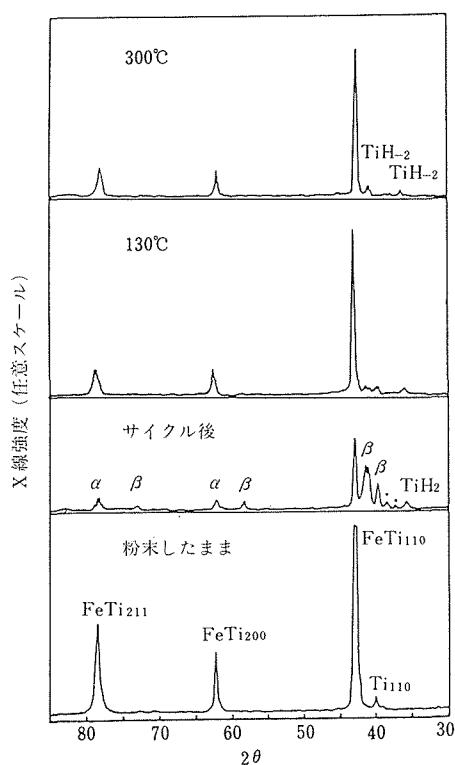


図30  $\text{FeTi}_{1.13}$  をサイクル後、300°Cまで真空加熱している間のX線回折パターンの変化： $\text{CuK}\alpha$

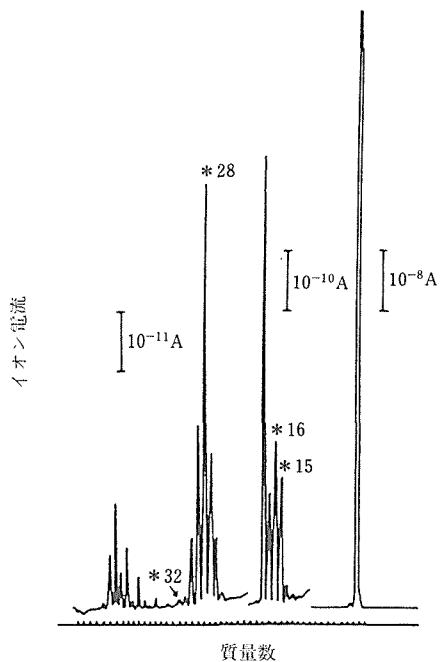


図31 410ppm  $\text{CO}$  を含む水素でサイクル後 ( $n = 18$ ) 加熱した合金の300°Cにおけるマススペクトルの一例

#### 4.5 小括

$\text{FeTi}$  系金属間化合物の水素吸収、放出特性に及ぼす水素ガス中不純物  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  の影響について、表面原子と不純物の相互作用の観点から調べ、各種不純物

の影響の相違およびその機構について明らかにすることができた。

また、本合金系の表面でガス不純物COとH<sub>2</sub>との反応により、炭化水素を合成することが可能であり、炭化水素の収率、選択性を支配する合金のミクロな表面状態を調べることが今後の問題として残されている。

### 参考文献

- 1) K. Nakamura : Z. Phys. Chem. (N. F.), 116 (1979), 163.
- 2) K. Nakamura : J. Less-Common Metals, 80 (1981), 65.
- 3) K. Nakamura : H. Uchida and E. Fromm : J. Less-Common Metals, 80 (1981), 19.
- 4) K. Nakamura : Scripta Met., 18 (1984), 793.
- 5) K. Nakamura : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 89 (1985), 191.
- 6) D. G. Westlake, H. Shaked, P. R. Mason, B. R. McCart, M. H. Mueller, T. Matsumoto and M. Amano : J. Less-Common Metals, 88 (1982), 17.
- 7) H. Van Mal, K. H. J. Bushow and A. R. Miedema : J. Less-Common Metals, 35 (1974), 65.; 49 (1976), 463.
- 8) J. Friedel : 日本物理学会誌, 33 (1978), 294.
- 9) T. Takeshita and K. A. Gschneider JR. : J. Less-Common Metals, 88 (1981), 41.
- 10) K. Nakamura and T. Hoshi : J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985), 34.
- 11) K. Nakamura : Hydrogen Absorption in Amorphous Fe-Ti Films Produced by Sputtering, K. Nakamura, Scripta Met., 18 (1984), 793.
- 12) Supply and Recovery of Hydrogen Lsotops in High Vacuum Systems using ZrNi Getter Pumps, K. Nakamura and T. Hoshi, J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985), 34.
- 13) Analysis of Thermodynamic Properties of the Hydrogen Solution in Amorphous Fe-Ti Compounds, K. Nakamura, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 89 (1985), 191.
- 14) Hydrogen Absorption and Desorption Properties in Impure Hydrogen Containing CO, CO<sub>2</sub> and Oxygen, T. Hirata, J. Less-Common Metals, 107 (1985), 23.
- 15) Decomposition of the FeTi<sub>1.13</sub> Hydride After Hydrogen Absorption-Desorption Cycles in Oxygen-Contaminated Hydrogen, T. Hirata, J. Less-Common Metals, 113 (1985), 189.
- 16) A Study of the Reaction of CO or CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub> on FeTi<sub>1.14</sub>O<sub>0.03</sub> by Gas Chromatography, T. Hirata, J. Mat. Sci. Letters, 5 (1986), 528.
- 17) Anger Study of Interfacial Reaction between Sputter-Deposited NiTi Films and a Glass Substrate Containing Titanium Oxide, K. Nakamura, K. Yoshiwara and K. Saito, Thin Solid Films, 144 (1986), 93.
- 18) Synthesis of Hydrocarbons by the reaction of CO with H<sub>2</sub> on FeTi<sub>1.14</sub>O<sub>0.03</sub>, T. Hirata, J. Less-Common Metals, 124 (1986), 11.
- 19) スパッター蒸着したチタン薄膜の室温における酸化, 中村恵吉, 宇田雅広, 日本金属学会誌, 49 (1985), 1083.
- 20) 水素放出, 平田俊也, 日本金属学会, 59, 10.
- 21) CO 又は CO<sub>2</sub> を含有する不純水素と FeTi<sub>1.14</sub>O<sub>0.03</sub> の表面生成物のガスクロマトグラフィー, 平田俊也, 日本金属学会, 60, 4.
- 22) FeTi<sub>1.14</sub>O<sub>0.03</sub> 上の CO と H<sub>2</sub> との反応による炭化水素の合成, 平田俊也, 日本金属学会, 60, 10.
- 23) ZrNi 系合金の水素化特性, 松本武彦, 中村恵吉, 科研費研究“金属一水素系の物性と材料科学”研究会, 60, 9.
- 24) 水素貯蔵用 Zr<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Ni および ZrNi<sub>1-y</sub>Co 合金の特性, 松本武彦, 中村恵吉, 日本金属学会, 60, 10. (誌上)

### 研究発表

(口頭)

- 1) NiTi, FeTi スパッター薄膜の水素吸蔵特性, 中村恵吉, 日本金属学会, 58, 4.
- 2) Zr 合金を利用した水素捕集器による水素同位体の供給と回収, 中村恵吉, 星勉, 日本原子力学会, 58, 4.
- 3) FeTi スパッター薄膜の水素吸収の熱力学的考察, 中村恵吉, 日本金属学会, 58, 10.
- 4) NiTi スパッター薄膜とガラス基板との界面反応, 中村恵吉, 吉原一紘, 斎藤一男, 日本金属学会, 58, 10.
- 5) 水素貯蔵合金 FeTi<sub>1.14</sub>O<sub>0.03</sub> の水素ガス中不純物による被毒, 平田俊也, 日本金属学会, 58, 10.
- 6) 酸素を含む不純水素中でくり返し水素化した FeTi<sub>1.13</sub> からの

# 海水中リチウムの回収に関する研究

経常研究

金属化学研究部

武内丈児\* 千葉 実\*<sup>2</sup> 土方政行\*<sup>3</sup> 安藤 勉\*

昭和56年度～昭和59年度

## 要 約

輸入に頼らない我が国独自のLi資源を開発することを目的として、海水や地熱水などの希薄Li溶液からのLiの回収について研究を行った。

金属Al(粉末、箔など)を詰めたカラムに海水を通すと、Alの表面が腐食され、その腐食生成物によって海水中のLiが抽出される。この場合、Alの利用効率を高くすることが重要である。この目的で研究を行った結果、金属Al表面積1 m<sup>2</sup>当り最大約500 μgのLiを海水から抽出できることがわかった。Alの腐食生成物によって抽出されたLiは、希薄な酸を用いればAlをあまり溶解させずに脱着できることがわかったが、最適条件を決定するまでには至らなかった。海水からの抽出に際してはLiと一緒にその約100倍のMgも抽出されているので、Liを水酸化アルミニウムと共に沈させてMgと分離する方法について調べた。その結果、pH約7で水酸化アルミニウムを沈殿させ、沈殿を充分洗浄してからpHを約5.5とすることにより、Mgの大部分とAlの除かれたLi溶液を得られることがわかった。

地熱水の場合には、共存しているSiがLiの抽出を妨害することがわかったが、Siを水酸化アルミニウムとの共沈により除去しておけば、Alの腐食生成物によってLiを比較的迅速に抽出できることがわかった。なお、実際に地熱水から回収したLiは、<sup>6</sup>Liを7.45%含む天然同位体組成であった。

一方、希薄Li溶液の濃縮・精製法として、環状ポリエーテルを使用する方法について検討した。環状ポリエーテルの12-クラウン-4を用いてLiを錯化し、セルローズカラムに吸着させた後希硝酸で溶離することにより、Li濃度を数倍ないし数十倍濃縮できることがわかった。

## 1 緒 言

リチウム(Li)は、以前からセラミックスやグリースなどに使用されていたが、最近では空調用冷媒や小型電池などの用途が開発されて、その需要が増大している。一方、Liは核融合炉の燃料として必要なトリチウム(T)を生成させるのに、将来は使用されるようになる。この目的には、天然に存在するLiの中に7.42 at%含まれている質量数6の同位体、すなわち<sup>6</sup>Liが必要であるが、現在我が国にLi原料として輸入されている中間製品では、核融合になくてはならない<sup>6</sup>Liが既に抜取られていて、その含有量が大幅に低下してい

るものもある。

Li資源は、偏在して産出するので絶対量の確保も重要であるが、核融合炉への使用を考える場合には、入手したLi原料の同位体組成についても注意を払う必要がある。したがって、輸入原料に頼らない我が国独自のLi資源の開発が必要となると考えられるので、我が国において独自に利用が可能な、海水や地熱水などの希薄Li溶液からのLiの回収法について、研究を行った。

## 2 海水及び地熱水からのリチウムの回収

### 2.1 目 的

昭和53～54年のデータによれば、我が国では1年間に約1000億トンの海水が工業的に使用（その80%以上が発電所の冷却水）されているので<sup>1)</sup>、その中に含まれているLiの総量は実に20000 tにも達する。一方、地熱発電所において水蒸気とともに地下から噴出する熱水

現在の所属： \* 腐食防食研究部  
\* 2 製錬研究部  
\* 3 構造制御研究部

には、Liを高濃度に含んでいるものがある。この地熱水はそのまま地下に還元されているが、例えば北海道の森地区において1年間に還元される地熱水中には、200tものLiが含まれている。このような使用済みの海水や地熱水は極めて安価に利用が可能であるので、Alの腐食生成物によってこれらからLiを回収する方法について研究を行った。

## 2.2 アルミニウムの腐食生成物による海水からのリチウムの抽出

大量の使用済み海水を利用してこれからLiを回収する場合には、収率が高いということは必ずしも絶対的に重要な条件ではなく、むしろ比較的高価な抽出剤の利用効率を高めることが重要である。前年度までの研究によりAlの腐食生成物によってLiを抽出できることが明らかになったので、今回は抽出剤として使用する金属Alの単位表面積当りのLi抽出量を最大とするような条件を調べた。

### 2.2.1 実験方法

金属Alとしては、(1)厚さ17μmの家庭用Al箔を幅2~3mmに切断したもの(比表面積約 $4.8 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{g}$ )、(2)84.5%が $-80+200$ メッシュの噴霧Al粉(比表面積約 $4.9 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{g}$ )、及び(3)径が40μmで長さが20mmのびびり振動切削Al繊維(比表面積約 $7.4 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{g}$ )の三種類を使用した。

これらの箔、粉末、又は繊維の所定量を内径26mmのガラス製カラムに入れ、30°Cに保った海水の一定量を約2.5dm<sup>3</sup>/hで上向きに通水して7日間カラムに循環し、海水中のLi濃度の変化を調べた。また、海水と接触後の金属Al表面の腐食生成物を硝酸で溶解して分析した。なお、海水としては相模湾沿岸の表面水を沪過したものを使用した。

### 2.2.2 実験結果

金属Al粉末を充填したカラムに海水を7日間循環通水したときの、金属Al単位表面積当りのLi抽出量と抽出率を図1に示した。海水単位液量当り金属Al表面積が約50m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>から約5000m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>の範囲では、両者とも両対数グラフ上でほぼ直線的に変化している。図1には金属Alの箔または繊維を用いた場合の結果もそれぞれ1点ずつ比較のために示してあるが、いずれも粉末の場合の直線上にほぼ位置している。

図2は、箔又は粉末を使用して単位液量当りの表面積を、更に広い範囲に変えて実験した結果である。Liの抽出率が小さい場合には、抽出前後の海水中のLi濃度の差から抽出量を計算したのでは誤差が非常に大きくなるので、この実験では海水と接触させた後の腐食

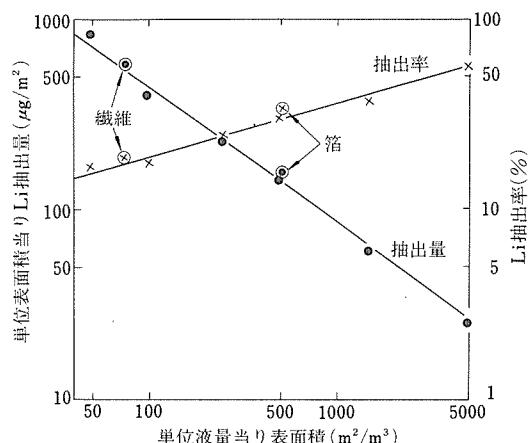


図1 Liの抽出に及ぼす金属Al表面積の影響(海水の分析)

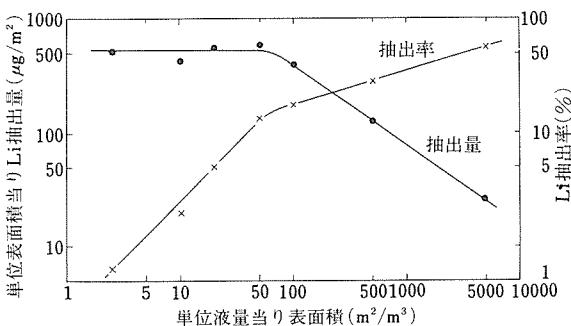


図2 Liの抽出に及ぼす金属Al表面積の影響  
(腐食生成物の分析)

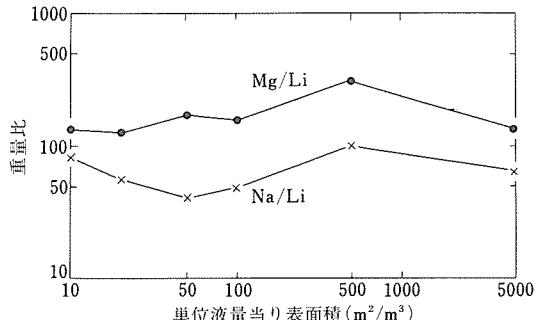


図3 Mg及びNaの抽出に及ぼす金属Al表面積の影響(腐食生成物の分析)

生成物を溶解し、その中に含まれているLiその他の元素を直接定量した。単位液量当り表面積が約70m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>以上では図1の結果に一致しているが、これ以下ではLi抽出量は約500μg/m<sup>2</sup>でほとんど変化せず、その結果抽出率は急激に低下する。

図3には、腐食生成物中のMg/Li重量比とNa/Li重

量比を示した。データにややばらつきが大きいが、いずれも単位液量当りの表面積にはあまり関係がなく、100前後ではほとんど一定している。イオン交換液を用いた有機溶媒抽出では飽和効果という現象があって、抽出剤の抽出能力以上の被抽出物を存在させておくと、抽出率は低下するが選択性が増大して純度の高いものが得られることが知られているが、Alの腐食生成物によるLiの抽出の際には、このような飽和効果は存在しないことがわかった。

前述したように、海水からのLiの抽出では抽出率が高いことよりも単位表面積当りの抽出量の大きいことが重要と考えられるので、図2の結果から最適条件は単位液量当り表面積が約50m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>で、このときのLi抽出量は約500μg/m<sup>2</sup>、Li抽出率は約13%であった。

### 2.3 リチウムの脱着

Alの腐食生成物によるLiの抽出は陽イオン交換と考えられるので、金属Al及び腐食生成物の溶解を少なくするように、イオン交換的にLiを脱着する方法の可能性を調べた。

#### 2.3.1 実験方法

内径26mmのガラス製カラムにAl粉末100gを入れ、30℃に保った海水1dm<sup>3</sup>を約1.3dm<sup>3</sup>/hの流量で上向きに循環通水し、7日間接触させて海水中のLiをAlの腐食生成物により抽出した。カラム内の海水を抜いた後、カラム内を純水で洗浄してから希薄な酸を上向きに通水し、流出液を所定液量ごとに分取し、その中に含まれているLi、Mg、Al等を分析した。

#### 2.3.2 実験結果

上記の条件で海水中のLiを140μg抽出しているカラムに、5mol/m<sup>3</sup>の塩酸(pH約2.4)を0.25dm<sup>3</sup>/hの流量で通水し、流出液を0.2dm<sup>3</sup>ずつ分取したときの流出液中のLi、Mg、及びAlの濃度を、図4に示した。Liは流出液量が0.4dm<sup>3</sup>から0.8dm<sup>3</sup>の範囲で濃度が高くなっているが、Mgは全体的にほぼ同じように脱着されている。上記の塩酸1dm<sup>3</sup>によるLiの全脱着量は115μgであるが、洗浄液中に20μgのLiが含まれていたので、Liの脱着はほぼ完全であった。一方、LiやMgの脱着が進行するのに従ってAlの溶解量は増大する傾向があるが、この実験ではAlの全溶解量は17mgとわずかであった。しかしながら、今回の実験条件ではLi濃度の高い溶液が得られていないので、使用する酸の種類、濃度、流量などについて、更に検討を加える必要がある。

上記のような希薄な酸を用いてLiを脱着した場合には、Alの腐食生成物の大部分は溶解されずに金属表面に付着して残留しているので、このAl粉末に上記の実

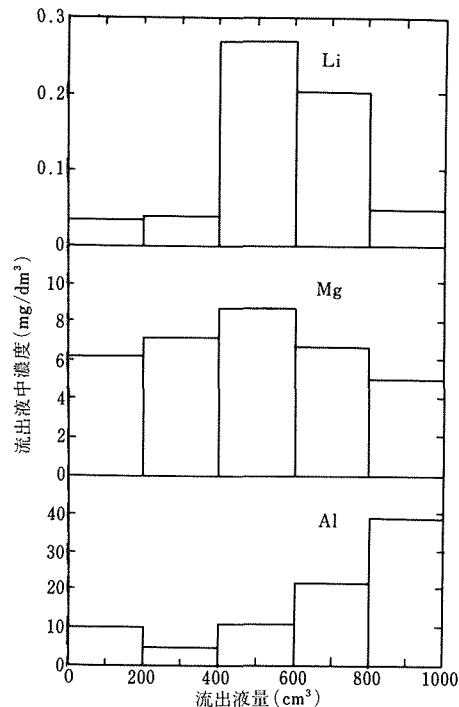


図4 希塩酸脱着による流出液中のLi、Mg、Al濃度

験と同じ条件で海水を接触させ、海水中のLi濃度の変化を測定した。図5には、新しい粉末と希薄な酸で脱着した再使用粉末の結果を合わせて示したが、Alの腐食生成物がすでに表面に存在している再使用粉末の場合には、2hというような極めて短時間でLiが抽出されることがわかった。また別の実験では、新しい粉末ではAlの腐食が進行せずにLiが全く抽出されなかった7℃というような低温においても、再使用粉末では極めて短時間にLiが抽出されることがわかった。

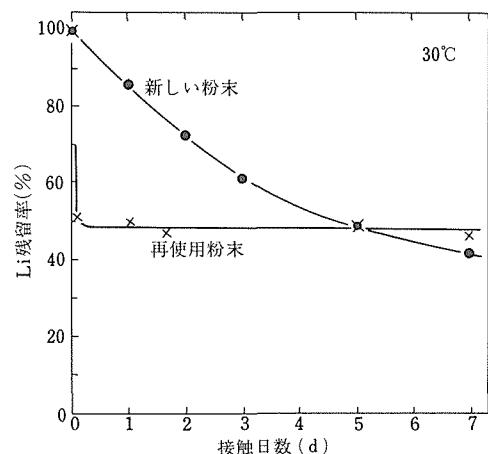


図5 再使用Al粉末によるLiの抽出

## 2.4 リチウムの水酸化アルミニウムによる共沈

2.2 節において述べたように、Alの腐食生成物によって海水からLiを抽出した場合には、Liの100倍程度のMgとNaが一緒に抽出されている。海水中にはMgとNaはそれぞれLiの約6000倍と約60000倍存在しているので、Liは相当選択的に抽出されてはいるが、これから炭酸リチウム中間製品を作るためには、更にMgを分離して除去する必要がある。したがって、Liを水酸化アルミニウムと共沈させることによりMgを除去する方法について研究を行った。

### 2.4.1 実験方法

$\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ を含む溶液に  $\text{AlCl}_3$ を添加して溶解し、pHを調節(通常7.0)して水酸化アルミニウムを沈殿させ、室温で3 h攪拌を続けた後吸引汎過し、汎液中のLiとNaを炎光光度法により、またMgとAlはキレート滴定法により、それぞれ定量した。

### 2.4.2 実験結果

図6は、Liの沈殿率に及ぼすAl濃度の影響を調べた結果である。Li濃度160g/m<sup>3</sup>の場合、MgがLiの10~100倍共存することはLiの沈殿率を増大させるので、Liの共沈にとってむしろ好ましいという結果が得られた。一方、Naの共存はLiの沈殿率に及ぼす影響がMgの場合ほど顕著ではなかった。図7は、初期Li濃度の異なる溶液を用いて、Mg濃度の影響を調べた結果である。初期Li濃度が低い場合には、80%以上のLi沈殿率を得るために約5kg/m<sup>3</sup>以上のMgが共存していることが必要で、Mgが共存していないとLiはほとんど沈殿しないことがわかった。

図8は、Liが比較的よく沈殿する条件において、反応時間の影響を調べた結果である。Liの沈殿率が一定になるまでには、初期Li濃度に関係なく約3 hを要した。なお、Li濃度を非常に高くすると沈殿率が逆に低下する傾向が認められたので、初期Li濃度を更に広い範囲でえた実験を行った。結果は図9に示したごとく、Li濃度が約1.6g/m<sup>3</sup>から約160g/m<sup>3</sup>の範囲では、95%以上の沈殿率が得られたが、初期Li濃度がこれ以上になると沈殿率は次第に低下した。沈殿中のAlとLiのモル比は、Li濃度160g/m<sup>3</sup>、沈殿率97%の場合に6:1、またLi濃度1.9kg/m<sup>3</sup>、沈殿率22%の場合に2:1であった。

以上の結果から、Li濃度160g/m<sup>3</sup>、Mg濃度15.8kg/m<sup>3</sup>、Al濃度3.3kg/m<sup>3</sup>の初期条件がLiの共沈に非常に好ましいことがわかったので、つぎにこの条件で沈殿生成時のpHを変えてその影響を調べた。結果は図10に示したごとく、pH7~7.5の範囲では95%以

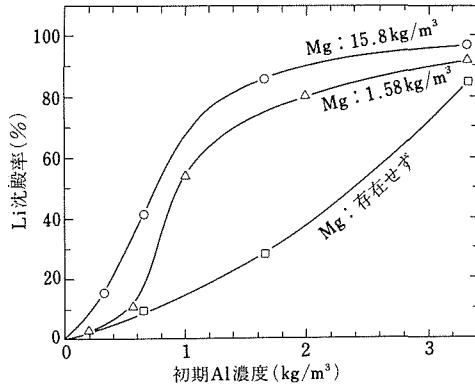


図6 リチウムの共沈に及ぼすアルミニウム濃度の影響  
Li濃度: 160g/m<sup>3</sup>

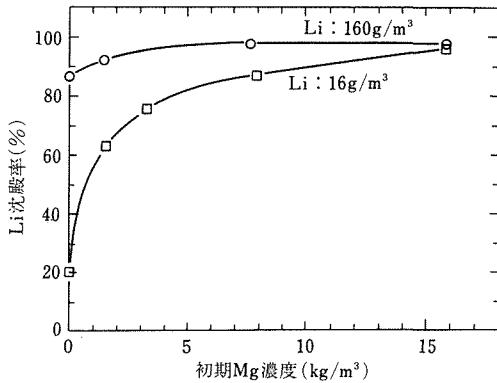


図7 リチウムの共沈に及ぼすマグネシウム濃度の影響  
Al濃度: 3.3kg/m<sup>3</sup>

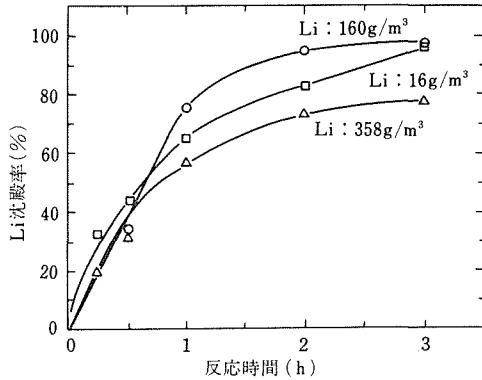


図8 リチウムの共沈に及ぼす反応時間の影響  
Mg濃度: 15.8kg/m<sup>3</sup>  
Al濃度: 3.3kg/m<sup>3</sup>

上のLi沈殿率が得られたが、pH 5.5及び8.5ではLi沈殿率は約20%に低下した。一方、MgはpH 7以下ではほとんど沈殿しないが、これを超えると沈殿率は急激に増大した。なお、AlはpH 5.5~9.0の広い範囲にわたって99%以上の沈殿率を示した。この結果から、Li

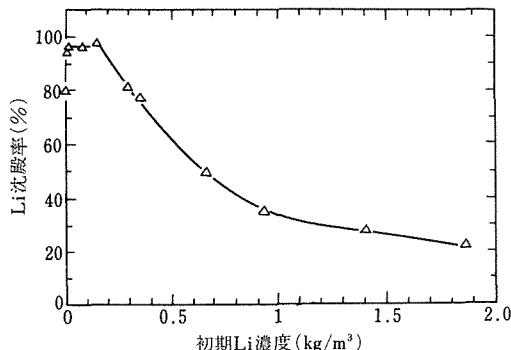


図9 リチウムの共沈に及ぼすリチウム濃度の影響  
Mg濃度: 15.8kg/m<sup>3</sup>  
Al濃度: 3.3kg/m<sup>3</sup>

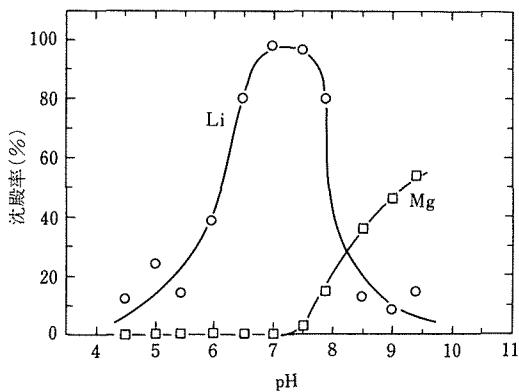


図10 リチウム及びマグネシウムの沈殿に及ぼすpHの影響  
Li濃度: 160g/m<sup>3</sup>  
Mg濃度: 15.8kg/m<sup>3</sup>  
Al濃度: 3.3kg/m<sup>3</sup>

の共沈に最適のpHは7であることがわかった。

図10の結果から、pH7でLiを水酸化アルミニウムと共沈させた後pHを5.5にすると、MgもAlもほとんど含まないLiの水溶液が得られることが予想できる。このためには、まず沈殿を充分に洗浄してMg濃度の高い溶液が沈殿中に残留しないようにする必要があるので、洗浄の方法を検討した。その結果、pH7の希塩化アンモニウム溶液を使用し、沈殿を一旦スラリーとしてから再戻過する方法が効果的であることがわかった。上記の洗浄操作を2回繰り返すことにより、沈殿中に残留するMgをほぼ1/100に低下させることができた。つぎに、この沈殿を酸に溶解してからpHを5.5とすると、Alはほぼ完全に沈殿するがLiは約12%しか沈殿しなかったので、Alをほとんど含まず、Mg濃度も大幅に低下したLi溶液が得られることがわかった。

## 2.5 地熱水からのリチウムの抽出

新しい発電方式に、地下から発生する高温の水蒸気

によってタービンを回す地熱発電がある。50000kWの出力をもつ北海道の森地熱発電所は熱水卓越型の地熱地帯にあって、地下から噴出する水蒸気と熱水とからなる二相流から発電用の水蒸気を分離し、120°Cの熱水はそのまま地下に還元されている。表には、海水と森地区地熱水の代表的な組成を示したが、この熱水はLi濃度が海水の約100倍と高い上にMg濃度が非常に低いので、Liの抽出には好都合である。したがって、Alの腐食生成物による地熱水からのLiの抽出について検討した。

表 森地区地熱水と海水の代表的組成  
(単位: g/m<sup>3</sup>)

	Li	Na	Mg	Si	K	Ca	pH
地熱水	16	6000	0.8	150	800	20	8.4
海水	0.2	12000	1200	1	400	400	8.2

### 2.5.1 ケイ素の除去

予備実験の結果、海水中にはほとんど含まれていないが地熱水には大量に含まれているSiがLiの抽出を妨害していることが推定できたので、まずその除去法を調べた。

ボイラ用水の脱ケイにはMg(OH)<sub>2</sub>あるいはAl(OH)<sub>3</sub>を用いる方法があり、特に高温ではMg(OH)<sub>2</sub>が優れているが<sup>2)</sup>、Liと化学的性質が類似しているMgを使用しなければならないことと、pHの最適値が10以上と高いことから、本研究ではAl(OH)<sub>3</sub>を使用した。

水浴付きマグネチック・スターラーを使用して地熱水（コロイド状シリカのために若干白濁している）を80°Cに加熱し、所定量のAlCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oを添加して溶解し、固体NaOHによりpHを調節して沈殿を生成させ、同温度で1h攪拌を続けた後静置してから戻過し、戻液の組成を分析して各種元素の残留率を求めた。

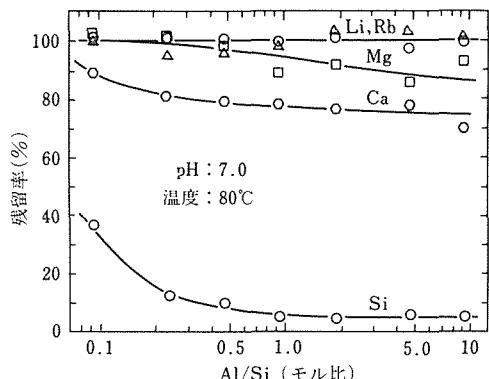


図11 水酸化アルミニウム共沈による地熱水の脱ケイ(1)

図11は、沈殿生成時のpHを7.0とした場合の結果で、Al/Siのモル比を約0.5以上になるとSiは非常によく除去できることがわかった。この際、アルカリ土類金属も若干共沈するが、アルカリ金属はほとんど完全に残留する。図12は、同様な実験をpH8.5で行った結果であって、Siは更によく除去できるが、Al/Si比が大きくなるとLiの損失が大きくなる傾向がある。

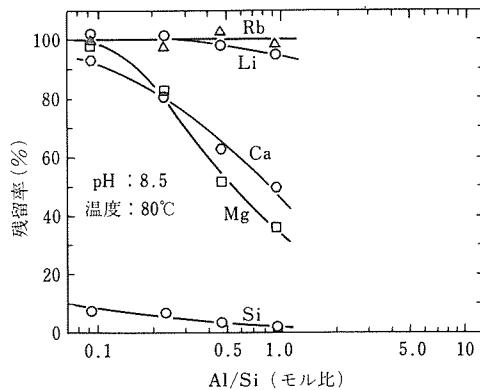


図12 水酸化アルミニウム共沈による地熱水の脱ケイ(II)

## 2. 5. 2 脱ケイ地熱水からのリチウムの抽出

Al/Si比約2.5, pH7.0の条件で脱ケイした地熱水のpHを元の値の8.4に戻したもの5dm<sup>3</sup>を丸底フラスコに入れて35°C~75°Cに保持し、Al粉末100gを加えて攪拌を続けたときのLi濃度の時間的変化(初期濃度に対する相対値)を図13に示す。35°Cの場合には、5日経過頃からLiの抽出が始まり、7日経過で約35%のLiが抽出された。粉末の外観は、Liの抽出が始まる頃まではほとんど変化がなかったが、その後は著しく黒色となった。55°Cでは、1日経過でLiの約60%が抽出されており、粉末も黒色に変っていた。一方、75°Cでは7日経過してもLiは全く抽出されず、粉末の黒化もなかった。

脱ケイ処理の条件を調節して残留Si濃度の異なる地熱水を作り、Si濃度がLiの抽出に及ぼす影響を55°Cで調べた結果を図14に示すが、Si濃度の高いものほど粉末の黒化とLiの抽出の開始が遅くなった。また、Liの抽出が始まる頃には、初期Si濃度に関係なくSi濃度が非常に低くなっていたことから、Siの妨害作用は、Siの腐食抑制作用とSiの優先的抽出によるものと推定された。

図15は、脱ケイ処理した地熱水に固体NaOHを添加してpHを変え、Liの抽出に及ぼすpHの影響を55°Cで調べた結果である。pHを高くするとLiの抽出は著しく促進され、pH9.9では4hの接触で約60%, 24hで

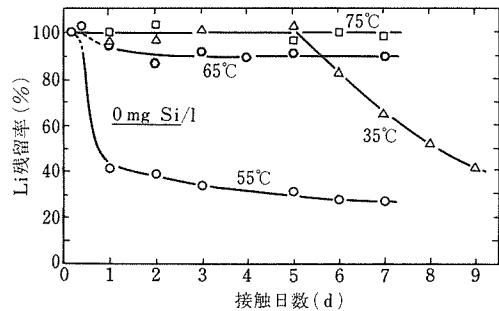


図13 地熱水からのリチウムの抽出に及ぼす温度の影響

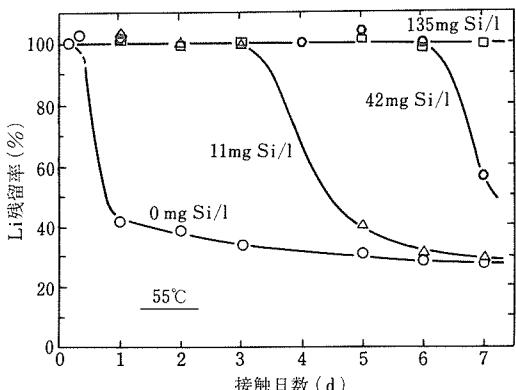
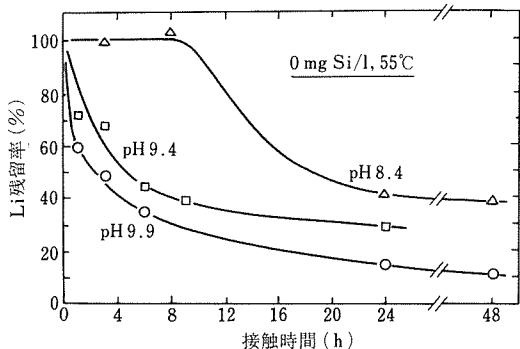
図14 地熱水からのリチウムの抽出に及ぼす  
残留Si濃度の影響

図15 地熱水からのリチウムの抽出に及ぼすpHの影響

は約80%のLiが抽出された。しかしながら、このようにpHを高くすると金属Alとの接触により液が著しく白濁する傾向が認められた。

Liを抽出している腐食生成物を硝酸で溶解し、その中に含まれているLiの同位体比を測定した結果、<sup>6</sup>Liの存在比は7.45%で、天然同位体比であることが確認された。森地区における還元熱水の流量は1300~1700

t/h であるので、年間150~200tのLiを回収することも可能であって、Liの有望な国産資源となり得ると考えられる。

## 2.6 小括

金属Alの腐食生成物を利用して、海水及び地熱水からLiを回収する方法について研究した。海水からの場合は、金属Al単位表面積当りのLi抽出量は約500 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ が最大であった。この腐食生成物を希酸で処理すると、Liは脱着されるが腐食生成物の溶解量はわずかであった。しかしながら、Li濃度の高い溶液を得るために脱着の条件を更に詳細に検討する必要がある。

上記の抽出法ではLiの100倍程度のMgと一緒に抽出されているが、この溶液からLiをpH 7で水酸化アルミニウムと共に沈殿させるとMgは溶液中に残る。つぎにこの沈殿をいったん酸に溶かした後、pHを5.5にするとAlが沈殿するので、ほぼLiだけを含む液が得られた。

一方、地熱水からの場合は、水酸化アルミニウムとの共沈によりSiを除去した後、金属Alを接触させればLiが抽出できることがわかった。この際溶液のpHを少し高くしておくと、Liの抽出が促進されることがわかった。なお、このようにして地熱水から回収したLiは天然同位体組成であった。

## 3 固定化クラウン化合物によるリチウムの濃縮

### 3.1 目的

一般に低品位の水溶液からの有用金属の回収には、イオン交換法や溶媒抽出法が主として用いられているが、Liの属するアルカリ金属類はこのような方法の応用し難い元素で、特にLiの場合には困難さが著しい。

Pedersen<sup>3)</sup>の開発した環状ポリエーテル化合物（いわゆるクラウン化合物）は、通常の錯体化合物を形成する配位子と異なり、その分子の空隙に目的とする元素を捕集して錯体を形成するので、アルカリ金属でも安定な錯体を形成し、捕集できることを示している。

Liの場合には、一連の環状ポリエーテルのうち分子内空隙の大きさがLiイオンの直径0.12nmとほぼ同じである12-クラウン-4が、捕集に効果的に使用できると考えられる。しかしながら、Liの場合には形成される12-クラウン-4錯体の水溶性が大きいので、検討すべき問題点が多い。したがって、吸着剤の併用によってLiを効率的に捕集する方法について、基礎的な検討を行った。

### 3.2 装置、吸着剤、クラウン化合物

#### 3.2.1 装置

(1) 吸着剤充填用ガラスカラム：見掛け容積10cm<sup>3</sup>と100cm<sup>3</sup>の二種のガラス製クロマトグラフカラムを試作して使用した。

(2) フラクションコレクタ：クロマトグラフカラムからの流出液を一定量自動的に捕集するために使用した。

(3) pHメータ：吸着させる試料溶液のpH調節及びクロマトグラフカラムからの流出液のpHを連続的に測定するために使用した。

(4) 原子吸光分光分析器：長光路バーナーを使用し、アセチレン-空気炎で試料溶液を原子化し、Liを定量した。

### 3.2.2 吸着剤

有機質の吸着剤として合成樹脂系三種、セルローズ系二種、無機質の吸着剤として活性炭素二種、アルミナ、シリカについて検討した。これらの吸着剤は2規定硝酸に浸漬して充分膨潤させた後、クロマトグラフカラムに充填して蒸留水で充分洗浄し、流出液が蒸留水と同じpHになった後に使用した。

### 3.2.3 クラウン化合物

クラウン化合物は、一般に $(\text{CH}_2)_n\text{O}_m$ で示される環状ポリエーテルで、この実験にはLiイオンの直径に最も近い分子内空隙をもつ12-クラウン-4（n=4, m=4）を使用した。この化合物は平面構造のものであるが、かご状の分子内空隙をもつクリプタンド化合物についても比較のために検討した。

### 3.3 実験方法

#### 3.3.1 吸着剤の選択

濃度1g/m<sup>3</sup>のLi溶液に12-クラウン-4を原子/分子比で1:1になるように添加した試料溶液を、調製したクロマトグラフカラムに流し、吸着させ漏出する状況を観測した。結果は図16に示したごとくで、吸着

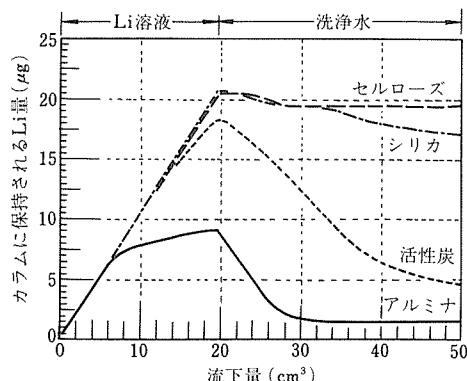


図16 吸着剤の性能の比較 流下Li濃度：1g/m<sup>3</sup>  
12-クラウン-4濃度：Li1原子に対し1分子

能の大きい吸着剤はセルローズ及びシリカであることか判明した。合成樹脂系とアルミナの場合には吸着量も少なく、12-クラウン-4添加による吸着能の向上も認められなかった。活性炭の場合には、一時的な吸着量は比較的多いが、洗浄によって容易に漏出することがわかった。

なお、シリカの場合には吸着させられる溶液のpHがアルカリ性であると、吸着剤であるシリカ自体が溶解するので望ましくないことが判明した。一方、セルローズの場合には溶液が酸性、アルカリ性いずれでも安定に使用できるので、セルローズについて詳細に検討することとした。

### 3.3.2 セルローズカラムへのリチウムの吸着

#### (1) セルローズカラムの特性の測定

調製したカラムには吸着に関係しないデッドボリュームがあるが、吸着させたLiの洗浄を効率的に行うためには、このデッドボリュームを正確に知る必要がある。そこで、カラムにLiが吸着されないように5規定硝酸酸性に調整した濃度1g/m<sup>3</sup>のLi溶液を流下し、流出液中のLiを定量してデッドボリュームを求めた。

その結果、流出量が2.6cm<sup>3</sup>からLiが検出され始め、5.0cm<sup>3</sup>で流下させた溶液の濃度と流出液の濃度とがほぼ同じになった。ガラスカラム自体のデッドボリュームが約0.6cm<sup>3</sup>あるので、流下中の拡散を考慮すればこのセルローズカラム自体のデッドボリュームは約3.2cm<sup>3</sup>で、セルローズカラムの見掛け体積が10cm<sup>3</sup>であるので、約32%の空隙率となる。

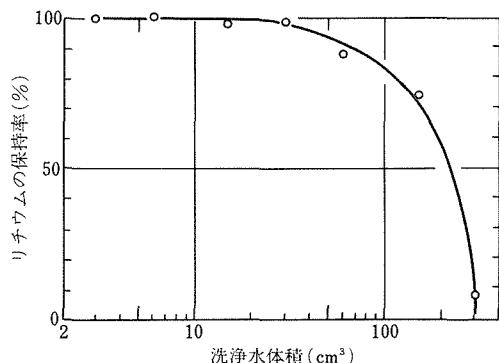


図17 洗浄水体積の保持率に及ぼす影響

セルローズカラムの見掛け体積: 10cm<sup>3</sup>  
セルローズカラムのデッドボリューム: 3.2cm<sup>3</sup>  
セルローズカラムに吸着させたLi量: 20μg

この結果から、Liを吸着させたカラムの洗浄は、デッドボリュームの約10倍の30cm<sup>3</sup>の蒸留水で行うこととした。図17に示したように、実際の結果でも洗浄水

の体積が30cm<sup>3</sup>までは、吸着させたLiのカラムの中への保持率は98%以上で損失はほぼ無視できるが、洗浄水の体積が300cm<sup>3</sup>(デッドボリュームの約10倍)と過大になると、保持率は約7%まで急激に低下する。

つぎに、12-クラウン-4を添加したLi濃度1g/m<sup>3</sup>の溶液をセルローズカラムに流下し、蒸留水で洗浄した後硝酸で溶離してLiを定量し、セルローズカラムの保持量を求めた。その結果は約20μgで、吸着剤のセルローズ1cm<sup>3</sup>当り2μgとなり、吸着剤の選択の際に得られた結果と一致した。

#### (2) リチウムの回収率に及ぼすリチウム濃度の影響

これまでの検討には、定量の際の便宜上からLiの濃度を1g/m<sup>3</sup>にして実験を行ってきたが、対象とするLi濃度は海水の約0.2g/m<sup>3</sup>から地熱水の10~20g/m<sup>3</sup>と多岐にわたっている。したがって、Li濃度が回収率に及ぼす影響を調べた。

Liの濃度を0.05g/m<sup>3</sup>から10g/m<sup>3</sup>まで8段階に変化させ、全量20μgのLiをセルローズカラムに流して吸着させ、更に蒸留水30cm<sup>3</sup>でカラムを洗浄した後希硝酸で溶離し、Liを定量して回収率を求めた。結果は図18に示したごとくで、海水中の濃度に相当する0.2g/m<sup>3</sup>以上ではほぼ100%で、半分の濃度でも約90%、四分の一の0.05g/m<sup>3</sup>でも約60%を回収できることが判明した。

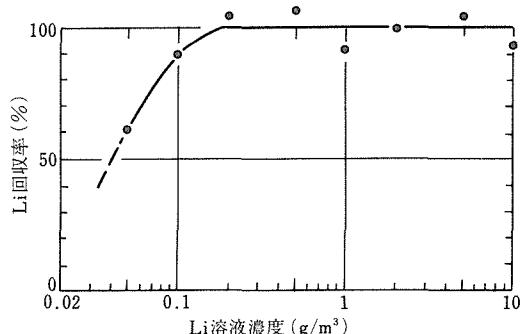


図18 リチウムの回収率に及ぼすリチウム濃度の影響  
全流下Li量: 20μg

#### (3) セルローズカラムの保持量に対する共存塩の影響

以上の結果は、Liに対して他の共存塩のない場合についてのものであるが、自然水の場合には多かれ少なかれ共存塩がある。これらの共存塩がセルローズカラムのLi保持量にどのような影響を及ぼすかを調べた。共存塩としては、原子吸光法によるLiの定量の際に相当高濃度まで影響がなくて実験上好都合な酢酸アンモ

ニウムを使用した。

その結果、酢酸アンモニウムの濃度が $10^{-3}\text{ mol}/\text{dm}^3$ のときには保持量に対する影響は認められないが、 $10^{-2}\text{ mol}/\text{dm}^3$ では約 $8\text{ }\mu\text{g}$ 、 $10^{-1}\text{ mol}/\text{dm}^3$ では約 $5.5\text{ }\mu\text{g}$ と保持量が急激に低下することがわかった。なお、pHの影響についても検討したが、この場合にも一定のpHを与えるために添加する緩衝溶液の塩の影響が大きいので、pH自体の保持量に対する影響は不明確であった。

#### (4) セルローズカラムに吸着したリチウムの溶離

上述したように $20\text{ }\mu\text{g}$ のLiがセルローズカラムに保持されるが、これを希硝酸で溶離したときに原溶液に対してどのように濃縮されるかを調べた。その結果、最大のLi濃度として約 $16\text{ g}/\text{m}^3$ が得られたので、原溶液のLi濃度が $1\text{ g}/\text{m}^3$ であれば約16倍、海水に相当する $0.2\text{ g}/\text{m}^3$ であれば約80倍の濃縮が可能であることになる。ただし、捕集したLiの回収率も問題とすれば、90%の回収率ではそれぞれ約8倍と約40倍の濃縮が可能であることになる。

### 3. 4 小括

Liを12-クラウン-4を用いて錯化し、セルローズカラムに吸着させ、硝酸で溶離して濃縮した。一応の濃縮効果が得られたが、共存塩に対する検討などまだ多くの検討すべき問題点が残った。

なお、12-クラウン-4自体も水溶性が強いので、高分子化などの方法で疎水化を計れば、更に捕集効率を向上できるものと考えられる。

## 4 結 言

輸入原料に頼らない我が国独自のLi資源として、海水や地熱水のようなLi濃度の低い水溶液を利用する場合に必要な、Liの抽出・分離法について研究した。

Alの腐食生成物を用いて海水からLiを抽出する場合、Liの100倍程度のMgが一緒に抽出されるが、水酸化アルミニウムによる共沈法を併用すれば、Mgの大部分を除去できることができた。

同じようにAlの腐食生成物を用いて地熱水からLiを抽出する場合には、水酸化アルミニウムとの共沈によりSiを除去しておけばLiを抽出できることができた。この方法により、地熱水から天然同位体組成のLiを回収することができた。

環状ポリエーテルのうち、分子内空隙の大きさがLiイオンの直径にはほぼ等しい12-クラウン-4をLiの希薄溶液に添加し、生成した12-クラウン-4とLiとの錯体をセルローズカラムに吸着させた後希硝酸で溶離することにより、Li濃度を数倍ないし数十倍に濃縮できることができた。

## 謝 辞

本研究の実施に際してLiの同位体比測定に御協力いただいた東京工業大学原子炉工学研究所野村雅夫技官に厚くお礼申し上げる。

## 参 考 文 献

- 1) 後藤藤太郎、尾方昇：日本海水学会誌、35 (1981), 183.
  - 2) 用水廃水便覧編集委員会編：用水廃水便覧、丸善、(1970), p. 460.
  - 3) Pedersen, C.J.: J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967), 2495.
- 研究発表**  
(口頭)
- 1) アルミニウムの腐食生成物による海水中リチウムの回収、武内丈児、日本海水学会、57.6.
  - 2) リチウムの抽出における吸着剤表面積対海水液量比の影響、武内丈児、日本海水学会、58.6.
  - 3) 地熱水からのリチウムの回収、武内丈児、日本海水学会、60.6.

# 金属材料及びプロセス開発に伴う分析法の確立に関する研究

## 経常研究

### 金属化学研究部

大河内春乃\*, 斎藤守正\*, 鯨井 脩\*, 広瀬文雄\*

郡 宗幸\*, 鈴木俊一\*, 高橋旦征\*, 吉岡孝之\*

佐藤幸一\*, 小林 剛\*, 中村佳右\*, 山田 圭\*

伊藤真二\*, 井出邦和\*, 長谷川信一\*, 山口仁志\*

昭和57年度～昭和59年度

## 要 約

新材料研究の活発な推進に伴い各種分析法が要望されている。プロセス開発研究では、分析結果のフィードバックの必要より迅速性が要求され、平衡論の計算のために正確さの高い分析値が必要となる。

機器分析法では標準試料が重要である。その表示値に対する評価を目的とし、同位体希釈法とスパークイオン源質量分析法を組合せた方法を鉄合金および耐熱合金中のW, ジルカロイ中のHf, Sn, Ni, 鉄および鉄鋼中の超微量Sの定量に適用し、満足すべき結果を得た。また、標準試料がなくても定量を可能にする絶対定量法を検討し、その可能性があることが判明した。

過酷な条件下で使用される耐熱合金において、極微量でも加工性およびクリープ特性等を劣化させるSe, Sn, Sb, Te, Ga, Bi, Asの各定量法を確立した。BiとAsは水素化物発生原子吸光法で定量し、他の元素は黒鉛炉原子吸光法を用いた。いずれも煩雑な前処理がなく、簡便、正確で高精度、かつ標準試料を必要としない特徴を持つ。

日中共同研究に関連するニオブ含有鉄中のMn, Nb, P, S, TiのICP発光分析法を確立した。真空型ポリクロメータを用い短波長のPやSを感度良く測定した。更に、耐フッ化水素酸溶液導入系を使用しニッケル基、コバルト基耐熱合金中の14元素の定量法を確立した。

固体試料の直接導入に関する研究として、低圧スパーク放電によりエアロゾル化し、ICPに導入する方法について検討した。低合金鋼中15元素および高速度鋼中8元素の定量においてカントバック分析より良好な結果を得た。

分析操作が煩雑で熟練を必要とする超合金中Ni, Cr, Co, Mo, Wの主成分元素の定量に電解鉄希釈試料による定時間積分発光分光分析法の適用を試みた。本法は低合金鋼標準試料で定量が可能であり、実用分析上満足すべき結果を得た。

製鋼プロセス研究における反応解析に必要なスラグ分析にガラスピード試料による蛍光X線分析法を適用した。検量線作成には酸化物合成試料を用い、理論 $\alpha$ 係数を用いる補正定量法を適用した。ニオブ含有スラグ中7成分の定量に良好な結果を得た。また、スラグ中Sの定量には燃焼-赤外線吸収法の適用を検討し、微量含有量まで迅速に、正確な定量を可能とした。

Zr, Tiおよびそれらの合金中の酸素定量にインパルス炉型装置を適用した。各種金属浴の比較検討およびフラックス法と浴法の検討等を行い、良好な分析条件が確立された。窒素をキャリヤーガスとする同装置を用いてAl、アルミニウム合金粉中の酸素定量法の研究を行った。浴金属としてニッケル箔を用い、ニッケル箔を併用する黒鉛カプセル法と比較検討した。各種定量条件を検討し、満足すべき定量結果を得た。

## 1 序

金属材料開発研究の基盤技術として化学分析評価技術の重要性はますます増加している。ガス成分および非金属元素を含む多種類の元素の多量成分から超微量元素成分までの分析法において、分析精度のより向上と、定量下限のより低下が要望されている。それぞれの材料において要求される分析元素やそれらの定量下限、分析精度は多種多様であり、分析手法も目的に応じて適切なものを選択する必要がある。更に、厳しい要求に対応するためには新しい分析技術の導入や新しい分析手法の開発研究も重要課題である。

プロセス開発研究においては多数試料の分析結果のフィードバックの必要性により、迅速性が重要な因子となると同時に、平衡論の計算等の為に、より正確で精度の良い分析値を必要とするという難しい要望がなされている。

標準試料は機器分析をはじめとし各種分析法の基準として、その表示値決定の分析法は高い正確さを必要とする。正確さの高い同位体希釈法とスパークオイン源質量分析法の組合せにより、W, Hf, Sn, Ni の定量の研究を行うとともに高合金鋼、耐熱合金、ジルカロイ等の標準試料の表示値の正確さに対する評価を行った。また、鉄および鉄合金中超微量元素Sの研究を行い0.2ppmまでのSの定量を可能とした。更に、相対感度係数と物理定数との関係を明らかにし、標準試料がなくても定量を可能とする絶対定量法について研究し、その可能性を見出した。

耐熱合金の開発研究が活発に推進され、これに関連する分析法の確立が要望されている。極微量元素で加工性およびクリープ特性等を劣化させるSe, Sn, Sb, Te, Gaの各定量を黒鉛炉原子吸光法により検討しBiとAsを水素化物発生-原子吸光法により確立した。主成分のNi, Cr, Co, Mo, Wについては高周波溶解遠心铸造試料による発光分光分析法を研究し、また、多量成分から少量成分までの14元素の多元素同時定量法を耐フッ化水素酸溶液導入系を使用したICP発光分析法により研究した。

日中共同研究のプロセス開発において多くの分析法の研究が要望された。ニオブ含有銑鉄中のMn, Nb, P, S, Tiの定量法を短波長のPやSを感度良く測定するため真空型ポリクロメータを用いるICP発光分析により検討した。ニオブ含有スラグ分析にはガラスビード試料による螢光X線分析法について研究し、内標準法と理論 $\alpha$ 係数を用いる補正法の適用を試みた。スラグ

中のSの定量には微量含有量まで迅速に正確な定量を行るために燃焼-赤外線吸収法について研究した。

酸素は機械的性質や耐食性に大きな影響を与える。Zr, Tiの酸素定量法をインパルス炉型の不活性ガス融解法により研究した。また、アルミニウムおよびアルミニウム合金粉中の酸素量は粉末冶金における加工性や製品の物理的諸性質に及ぼす影響が大きく、迅速で精度の良い定量法が要望されており、研究を行った。

新しい分析技術の研究としてICP発光分析における固体試料の直接導入法の研究を行った。低圧スパーク放電によりエアロゾル化した後、エアロゾルサイクロンを通してICPに導入する方法で、低合金鋼中15元素および高速度鋼中8元素の定量においてカントバック分析より良好な興味深い結果が得られた。

## 2 質量分析法による微量元素定量および精度向上の研究

## 2.1 緒言

一般に機器分析法で鉄鋼、ジルカロイなどの金属中の元素を定量するには標準試料を必要とする。標準試料の表示値はJIS法<sup>1)</sup>などの湿式化学分析法によって求められているが、その表示値に対する評価は重要課題である。そこで原理的に正確さの高い同位体希釈法と元素間の感度差の少ないスパークイオン源質量分析法とを組合せた方法によって検討した。

鉄合金中の5%以上のWは一般には重量法によって表示値が求められているが、この方法はMo, Nb, Cr, V, Tiなどの影響があり、これらの元素を分離定量する必要があり、非常に操作が煩雑で正確な定量値を得るのが困難である。そこで同位体希釈法により検討し、表示値の正確さについて調べた。さらに、軽水炉燃料被覆管として使用されているジルカロイ中の中性子吸収断面積が大きいため正確な定量値が必要とされるHf、またSn, Niについても同位体希釈法で検討し、標準試料のこれらの元素の表示値の妥当性について調べた。また、鉄鋼、フェロアロイ中のSの定量で確立した同位体法<sup>2)3)</sup>を鉄、鉄合金中の1ppm以下の超微量元素Sの定量に応用した。すなわち、試料採取量を10g、スパイク添加量を多くし、さらに電極支持体に高純度金を用いることにより超微量元素Sの定量を可能とした。

近年、金属中のppm以下の超微量元素の定量の要望が高まっているが超微量元素を定量するのに必要な標準試料がないのが現状である。そこで超微量元素同時定量が可能であるスパークイオン源質量分析法を用い、本法で正確な定量値を得るのに必要な相対感度係

数と物理定数との関係を明らかにし、標準試料がない元素も定量が可能であることを見出した。

## 2. 2 装置および試薬

実験にはAEI-MS 7二重収束型質量分析器、イオン検出にはIlford Q2(5cm×25cm)乾板を用いた。使用

表1 高合金鋼、耐熱合金中のWの定量結果

試 料	表示値(%)	定量値(%)	平均値(%)
工具鋼			
JSS601-7	1.13	1.18 <sub>0</sub> 1.20 <sub>4</sub>	1.19 <sub>2</sub>
JSS603-7	5.47	5.35 <sub>7</sub> 5.54 <sub>2</sub>	5.45 <sub>0</sub>
Mo-W-Cr-V鋼			
NBS132A	6.20	6.28 <sub>3</sub> 6.20 <sub>4</sub>	6.24 <sub>3</sub>
Co-Mo-W-Cr鋼			
NBS153A	1.76	1.71 <sub>0</sub> 1.72 <sub>9</sub>	1.72 <sub>0</sub>
高速度鋼			
JSS607-6	16.96	16.95 <sub>7</sub> 17.12 <sub>2</sub>	17.04 <sub>0</sub>
JSS608-7	17.71	17.85 <sub>6</sub> 17.72 <sub>7</sub>	17.79 <sub>2</sub>
JSS609-7	6.11	5.89 <sub>8</sub> 5.93 <sub>1</sub>	5.91 <sub>5</sub>
JSS610-6	9.16	8.20 <sub>4</sub> 8.40 <sub>7</sub>	8.30 <sub>6</sub>
JSS610-7	8.96	8.28 <sub>7</sub> 8.36 <sub>7</sub>	8.32 <sub>7</sub>
JSS611-7	6.15	5.76 <sub>3</sub> 5.79 <sub>4</sub>	5.77 <sub>9</sub>
インコネル713C			
JAERI R4	(0.06)	0.086 <sub>9</sub> 0.063 <sub>8</sub>	0.075 <sub>4</sub>
ハステロイX			
JAERI R9	(0.55)	0.55 <sub>4</sub> 0.52 <sub>8</sub>	0.54 <sub>1</sub>
Co基耐熱合金			
NBS168	3.95	3.91 <sub>5</sub> 3.86 <sub>7</sub> 4.08 <sub>8</sub>	3.95 <sub>6</sub>

した塩酸、硝酸などは主に小宗化学製、Sの定量用の塩酸、硝酸は関東化学製(精密分析用)をそれぞれ用いた。フッ化水素酸は東芝製である。高純度金属は、Johnson Matthey Chemicals製、濃縮された<sup>183</sup>W、<sup>174</sup>Hf、<sup>117</sup>Sn、<sup>60</sup>Ni、<sup>34</sup>SはOak Ridge National Laboratory製のものを使用した。

## 2. 3 同位体希釈法によるタンクステンの定量

試料の前処理はJIS重量法<sup>1)</sup>に準じて行った。スパイク溶液は<sup>183</sup>WO<sub>3</sub>を炭酸ナトリウムで融解して作製した(1.00kg/m<sup>3</sup>)。鉄合金試料の場合は、スパイク溶液添加後、混酸(硫酸+リン酸+水=3+3+14)を加え、加熱溶解する。スパイク添加量は<sup>183</sup>Wと<sup>184</sup>Wのスペクトル線強度比が1になる量とした。次にシンコニン溶液を加えてWを沈殿させ、濾別し、灰化し、高純度黒鉛粉末と混合する。試料成型器で電極を作製する。耐熱合金の場合は塩酸と硝酸の混酸で溶解した。

質量分析器の測定条件は所定の通りである。測定された<sup>183</sup>Wと<sup>184</sup>Wの強度は<sup>194</sup>Ptと<sup>196</sup>Ptの同位体を用いるChurchill 2線法により求めた。

本法により得られたWの定量結果を表1に示す。工具鋼JSS601-7、603-7、その他の合金鋼、耐熱合金JAERI-R4、R9、Co基耐熱合金NBS168の試料に対して本法の値は表示値と良い一致を示した。しかし、高速度鋼の中でJSS609-7、610-6、610-7、611-7の試料に対しては本法の値は表示値より低値を示した。これらの試料はMoを多く含有する為、標準分析法すなわち重量法に問題があった為と考えられる。本法の精度は17.71%(n=10)の試料に対して1.75%であった。

## 2. 4 同位体希釈法によるハフニウム、スズ、ニッケルの定量

イオン交換分離法により検討したが、HfとZrの分離が困難だったので試料を酸溶解、乾固後、塩粉末にする方法を用いた。すなわち、白金るつぼを用いて

表2 ジルカロイ中のHf、Sn、Niの定量結果

試 料	Hf		Sn		Ni	
	表示値(%)	定量値(%)	表示値(%)	定量値(%)	表示値(%)	定量値(%)
JAERI Z11	0.0072	0.0072 <sub>7</sub> 0.0072 <sub>1</sub>	1.83	1.85 <sub>2</sub> 1.71 <sub>3</sub>	0.021	0.021 <sub>9</sub> 0.019 <sub>0</sub>
		0.0072 <sub>6</sub> 0.0070 <sub>1</sub>		1.87 <sub>7</sub> 2.00 <sub>0</sub>		0.024 <sub>0</sub> 0.021 <sub>4</sub>
JAERI Z12	0.0119	0.0114 <sub>4</sub> 0.0108 <sub>2</sub>	0.92	0.91 <sub>2</sub> 0.95 <sub>8</sub>	0.094	0.091 <sub>9</sub> 0.095 <sub>0</sub>
		0.0111 <sub>2</sub> 0.0115 <sub>5</sub>		0.97 <sub>0</sub> 0.97 <sub>0</sub>		0.095 <sub>0</sub> 0.093 <sub>6</sub>
JAERI Z13	0.0076	0.0076 <sub>8</sub> 0.0074 <sub>9</sub>	1.48	1.51 <sub>5</sub> 1.46 <sub>5</sub>	0.058	0.056 <sub>4</sub> 0.057 <sub>2</sub>
		0.0079 <sub>2</sub> 0.0075 <sub>5</sub>		1.44 <sub>6</sub> 1.44 <sub>6</sub>		0.056 <sub>2</sub> 0.059 <sub>3</sub>

硝酸とフッ化水素酸で溶解した。 $^{179}\text{Hf}$ ,  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{60}\text{Ni}$  スパイク溶液は  $^{179}\text{Hf}$  を硝酸とフッ化水素酸で、 $^{117}\text{SnO}_2$  を硫酸と硫酸アンモニウムで、 $^{60}\text{Ni}$  を硝酸でそれぞれ溶解し、作製した。試料溶液に  $^{179}\text{Hf}$ ,  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{60}\text{Ni}$  のスパイク溶液を添加後、加熱乾固し、高純度黒鉛粉末と混合する。その他の操作は W の場合に準じた。

本法によって得られた定量結果を表2に示す。表2に示すようにSn, Niに対しては本法の値は表示値と良い一致を示した。しかし、Hf特にJAERI-Z12の試料では本法による値は表示値より低値を示した。これは標準分析法にまだ問題があることを示している。

## 2. 5 同位体希釈法による超微量硫黄の定量

同位体希釈法により ppm オーダー、あるいはそれ以下の超微量 S を定量するには試薬類からのプランクによって制限される。そこで、プランク低減について検討した。試薬は精密分析用を使用し、電極支持体に黒鉛粉末の代りに J. M. 製高純度 Au 粉末を用いることによりプランク値を従来法<sup>2)3)</sup>の 1/10 以下に低減することができた。しかし、試料前処理を重量法に準じて行う本法では S 量が微量になるに従い、精度が悪くなつた。そこで、S 量とスペイク添加量との関係を調べた。その結果を表 3 に示す。表 3 より、S が 2 $\mu$ g の場合、スペイク添加量は  $^{32}\text{S}$  と  $^{34}\text{S}$  との比が 1 になる量にするのが最も精度が良いが、スペイク添加量が少ないと硫黄が硫酸バリウムとして沈殿しにくくなるため精度が悪くなつた。そこで、スペイク添加量を  $^{32}\text{S}$  と  $^{34}\text{S}$  の比が 1 になる量の 10 倍位多く添加することにより精度を 10% 以内にすくうことができた。これらの結果から、1 ppm 以下の超微量 S の定量には試料採取量 10 g、スペイク添加量は  $^{32}\text{S}$  と  $^{34}\text{S}$  の比が 1 になる量の 10 倍以上多く加え、さらに金粉末を電極支持体に用いることにより 0.2 ppm までの定量を可能にした。

表 3 硫黄量とスパイク添加量

硫黄量(μg)	スパイク添加量(μg)	c.v. (%) (n = 6)
50	55	3.2
30	32	4.0
10	12	8.9
10	15	7.3
5	6	16.5
5	10	9.0
5	15	8.1
2	3	26.9
2	10	10.0
2	15	8.7
2	20	8.8

## 2. 6 絶対定量法

同位体希釈法を除いてスパークイオン源質量分析法で正確な値を得るのには標準試料によって測定値を補正する必要があるが、超微量元素に対しては標準試料がないのが現状である。そこで、本装置における絶対定量法について検討した。すなわち、相対感度係数(RSC)と物理定数との関係が明らかになれば絶対定量が可能になるからである。RSCと物理定数との関係についてはこれまで種々検討されているが、これらの多くは多くの元素に適用できないので、新たに下記に示す式を求めた。

$$RSC = \frac{(Tr)^{1/2}}{\Delta H (I_n)^4} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

ここで  $I_p$  はイオン化電圧 (eV),  $\Delta H$  は昇華熱 (kJ),  $T_r$  は蒸気圧 ( $10^{-4}$  Pa) で示す温度 K である (ここでの値はマトリックスの定数との比の値)。この式を用いて鉄鋼, モリブデンの試料に応用し, 良好的な結果が得られた。その他の試料については現在検討中である。

### 3 原子吸光法による超微量分析

### 3. 1 緒 言

耐熱合金は航空機エンジン材料、ガスタービン材料、化学工業用材料として高温、腐食性雰囲気など過酷な条件下で使用されるが、Bi や Te などの元素が極微量でも含まれた場合、合金の加工性およびクリープ特性は著しく劣化することが知られている<sup>4)5)</sup>。

従来の原子吸光法による耐熱合金中の微量不純物の定量法は、操作の複雑な溶媒抽出—フレーム原子吸光法<sup>6)</sup>や入手困難な標準試料を用いたり、分析試料と組成の一致した標準溶液を調製するなど煩雑な前処理を要する黒鉛炉原子吸光法<sup>7)</sup>がある。そこで、これらの問題点を考慮し、簡便、正確で高精度、かつ標準試料を必要としない黒鉛炉原子吸光法の開発を試みた。更に、この方法の適用が困難なAsについては、ガス状の水素化物として分離した後、加熱した石英セル中に直接導入する水素化物発生原子吸光法により感度良く定量する方法を確立した。

### 3. 2 黑鉛爐原子吸光法

### 3. 2. 1 装置および試薬

原子吸光分析装置は Se, Sn では Perkin-Elmer 703 型原子吸光光度計と HGA2100 型黒鉛炉原子化装置および AS-1 型オートサンプラーのセット, Sb, Te, Ga では Perkin-Elmer 4000 型原子吸光光度計と HGA500 型黒鉛炉原子化装置および AS-40 型オートサンプラーのセットを使用した。光源には Sn, Ga は Westinghouse

社製中空陰極管, Se, Sb, Te では Perkin-Elmer 社製無電極放電管を使用した。実験に用いた金属 (Ni, Co, Cr, Mo, Fe, Al, Ti, Ta, Hf, Nb, W, Mn, Zr, Zn) の標準溶液は、それぞれの高純度金属を適当な酸に溶解して調製した。塩酸、硝酸、フッ化水素酸、硫酸、リン酸および過酸化水素水は試薬特級品を用いた。

### 3. 2. 2 確立した方法

#### (1) セレン定量法

耐熱合金のチップ 0.5 g を PTFE 製ビーカーに量り取り、塩酸、フッ化水素酸、過酸化水素水で分解し、溶液を約 15 cm<sup>3</sup> に調整後、ヒ素溶液 (1 mg/cm<sup>3</sup>) 2 cm<sup>3</sup> と塩酸 25 cm<sup>3</sup> を加え 80~100°C に加熱し、次亜リシ酸 (50%) 8 cm<sup>3</sup> を加え Se を As に共沈させる。その後、濾紙 (5 B) で濾過、洗浄し、硝酸 (8 M) 6 cm<sup>3</sup>、濃硝酸 1 cm<sup>3</sup> で沈殿を溶解し、25 cm<sup>3</sup> メスフラスコに移し入れ、Zn 溶液 (10 mg/cm<sup>3</sup>) 1 cm<sup>3</sup> を加えて定容とする。この溶液を表 4 に示す条件で測定した。実際試料の分析結果を表 5 に示す。いずれの合金でも添加量に対して

表 4 Se および Sn の測定条件  
(PE703-HGA2100)

分析元素	Se	Sn
波長 (nm)	196.0	286.3
スペクトルバンド幅 (nm)	0.7	0.7
乾燥温度 (°C)	100	100
乾燥時間 (s)	30	30
灰化温度 (°C)	950	500
灰化時間 (s)	30	30
原子化温度 (°C)	2550	2500
原子化時間 (s)	4	5
クリーニング温度 (°C)	2500	2500
クリーニング時間 (s)	3	3

表 5 耐熱合金中の Se の定量結果

合 金	無 添加		3.0 ppm 添加	
	平均値 (ppm)	相対標準 偏差(%)	平均値 (ppm)	相対標準 偏差(%)
NBS SRM 349	2.0	2.4	5.1	1.6
IN-792	0.5	10	3.4	1.9
IN-738 LC	1.7	2.5	4.8	2.2
MAR-M 246	0.3	13	3.3	2.2
Udimet CO 263	0.6	10	3.5	1.8
JAERI-R9	<0.3		3.2	1.0
René 95	<0.3		3.2	2.2
TM-51	<0.3		3.0	3.2
NBS SRM 168	<0.3		3.0	1.6
Modified S-816	0.4	13	3.4	0.9
WI-52	<0.3		2.9	1.5

良好な値が得られた。

#### (2) スズ定量法

試料 0.5 g を PTFE 製ビーカーに入れ、フッ化水素酸、硝酸で加熱分解後、50 cm<sup>3</sup> とした。検量線溶液は高純度 Co 0.5 g を試料と同様に分解し、Sn 標準溶液を段階的に添加し Sn 濃度を 0.005~0.5 μg/cm<sup>3</sup> に調製する。これらの溶液を直接黒鉛炉に 20 mm<sup>3</sup> 注入し、表 4 に示す条件で測定する。実際試料の分析結果を表 6 に示す。その結果、検量線法と標準添加法による値は良い一致を得た。更に、TOPO-MIBK 抽出フレーム原子吸光法による結果とも良い一致を見た。本法による検出限界 (S/N=2) は試料はかりとり量 0.5 g で 0.2 ppm であった。

表 6 耐熱合金中の Sn の定量結果

合 金	検量線法 (ppm)	標準添加法 (ppm)	TOPO-MIBK 抽出フレーム 原子吸光法 (ppm)
IN-738 LC	13.9	14.2	14
IN-792	6.6	6.4	
Udimet 263	6.2	6.2	
MAR-M 246	4.2	4.0	
NBS SRM 349	8.2	8.0	
René 95	3.8	3.4	
JAERI-R9	19.8	19.6	18
WI-52	32.8	33.6	
S-816	8.0	7.8	7

#### (3) アンチモン定量法

試料 0.5 g を PTFE 製ビーカーに入れ、フッ化水素酸 4 cm<sup>3</sup> と硝酸 4 cm<sup>3</sup> を加え、ホットプレート上で加熱分解する。試料を完全に分解後、50 cm<sup>3</sup> ポリプロピレン製メスフラスコに移し入れ、水で定容とする。検量線溶液は高純度 Ni および Co をそれぞれ 0.25 g 加え、

表 7 Sb, Te, Ga の測定条件  
(PE4000-HGA500)

分析元素	Sb	Te	Ga
波長 (nm)	217.6	214.3	287.4
スペクトルバンド幅 (nm)	0.2	0.2	0.2
乾燥温度 (°C)	130	150	150
乾燥時間 (s)	30	35	40
灰化温度 (°C)	900	800	600
灰化時間 (s)	50	40	40
原子化温度 (°C)	2200	2100	2600
原子化時間 (s)	4	5	5
クリーニング温度 (°C)	2500	2600	2600
クリーニング時間 (s)	4	3	3

表8 耐熱合金中のSbの定量結果

合 金	検量線法 (ppm)	標準添加法 (ppm)	TOPO-MIBK 抽出フレーム 原子吸光法 (ppm)
Udimet 263	<0.5	<0.5	
NBS SRM 349	<0.5	<0.5	<1
René 95	<0.5	<0.5	
JAERI-R9	2.7	2.8	3

試料と同様に分解後, Sb濃度0.005~0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ に調製する。測定は表7に示した条件で行う。実際試料の分析結果を表8に示す。検量線法と標準添加法で良い一致が得られた。更に、TOPO-MIBK抽出フレーム原子吸光法によりNBS SRM349およびJAERI-R9の分析を行った結果、本法による定量値とほぼ一致した値が得られた。検量線法によりJAERI-R9を8回分析した結果、変動係数は2.6%であり、検出限界(S/N=2)は試料0.5 gで0.1 ppmであった。

#### (4) テルルおよびガリウム定量法

試料0.5 gをPTFE製ビーカーに入れ、フッ化水素酸4 $\text{cm}^3$ と硝酸4 $\text{cm}^3$ を加え、熱板上で加熱分解する。試料を完全に分解後、50 $\text{cm}^3$ とする。検量線溶液はTeおよびGa共に高純度Ni0.5 gを試料と同様に分解し、TeおよびGaの標準溶液を段階的に添加し、Te濃度0.005~0.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 、Ga濃度0.01~0.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ に調製する。測定は表7に示した条件で行い、吸光度は同一溶液を3回測定しその平均値を用いる。実際試料の分析結果を表9に示す。いづれの試料でも表示値と良い一致が見られ、添加量に対しても良好であった。本法による検出限界(3 $\sigma$ )は試料0.5 gの場合、Teは0.1 ppm、Gaで0.15 ppmであった。また、Platformを使用することにより同一黒鉛炉でTeは400回、Gaは140回まで安定して測定できる分析法を確立した。

表9 耐熱合金中のTe, Gaの定量結果

合 金	Te		Ga		
	表示値 (ppm)	分析値 (ppm)	表示値 (ppm)	分析値 (ppm)	5 ppm 添加 分析値 (ppm)
NBS SRM 897	1.05	1.0	—	5.1	10.2
	0.54	0.5	—	5.0	10.2
	899	5.7	5.9	—	10.1
BCS CRM 345	<0.2	<0.1	8	7.8	12.9
	346	12	12.1	50~58	53.0

### 3. 3 水素化物発生原子吸光法

#### 3. 3. 1 装置および試薬

原子吸光分析装置はPerkin-Elmer703型とMHS-10型水素化物発生装置のセットを用いた。光源は浜松ホトニクス社製BiとPerkin-Elmer社製Asを使用した。マイクロピペットはEppendorf社製4710型を使用した。用いた金属は高純度金属、試薬は全て特級品を使用した。

#### 3. 3. 2 ビスマスおよびヒ素定量法

試料0.5 gをPTFE製ビーカーに入れ、硝酸5 $\text{cm}^3$ 、塩酸5 $\text{cm}^3$ 、フッ化水素酸1 $\text{cm}^3$ を加え、熱板上で加熱分解する。試料を完全に分解後、50 $\text{cm}^3$ とし、この溶液1 $\text{cm}^3$ を分取し反応容器内に注入後、EDTA溶液(0.2M)7 $\text{cm}^3$ 、塩酸(0.8M)10 $\text{cm}^3$ を注入し、Arガスを通気し、60秒間置換する。テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液(3%)4 $\text{cm}^3$ 加え、発生する水素化物を石英セルに導入し、Asは193.7 nm、Biは223.0 nmで吸光度を測定する。吸光度は積分法で60秒間行った。実際試料の分析結果の一例を次に示す。ニッケル基合金IN-792(As:1.6 ppm, Bi:0.2 ppm以下)にAsおよびBi0.05 $\mu\text{g}$ (5 ppm相当)を添加し、繰り返し精度を求めたところ、Asで相対標準偏差2.5%, Biで1.6%であった。また、検量線作成のから試験液の10回繰り返し測定の標準偏差の3倍を検出限界とすると、本法の検出限界はAs0.5 ppm, Bi0.2 ppmであった。

### 4 ICP発光分析による多元素同時定量

#### 4. 1 緒言

高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法により、ニオブ含有銑鉄およびニッケル基、コバルト基耐熱合金の分析を行った。

ニオブ含有銑鉄の分析法の開発<sup>8)</sup>は、中国の低品位複雑鉄鉱石の製錬過程で銑鉄中にNbを低減させ、回収Nbを有効利用しようという当研究所の日中共同研究に関連して行ったものである。

耐熱合金分析では従来法の問題点(正確さ、精度、複雑さ、熟練や時間が必要)を克服するため、耐フッ化水素酸溶液導入系を使用した。

ICP発光分析は、対象試料としては溶液試料が主軸である。一方、金属試料を固体のまま分析出来ることは、省力化、迅速性の観点から望ましい。特に難溶解性試料や不溶解残渣等に関する問題もなく、微量分析における試薬からの汚染や希釀による感度低下等がない利点がある。以上の観点より、金属試料を低圧スパーク放電によるエアロゾルジェネレータを用いてエア

ロゾル化する方法について検討した。エアロゾルジェネレータとしてスパーク放電の適用例<sup>9)~13)</sup> はいくつか見られる。従来、均一なエアロゾルをプラズマに導入する点に問題があったが、本法はエアロゾル化した後、エアロゾルサイクロンを通してプラズマに導入する方法で、低合金鋼中P, S, As, Mo, Co, Ni, Si, Mn, Cr, V, Nb, Cu, Ti, Zr, Al、および高速度鋼中Mo, W, Co, Si, Mn, Cr, V, Cuを検討した結果、日常分析として十分使用できる良好な結果を得た。

#### 4. 2 実験

##### 4. 2. 1 装置および試薬

ICP発光分析装置は島津製作所製ICPV-1000型ポリクロメータとCTM-50型補助モノクロメータを用いた。測光装置および含有量計算機はそれぞれRE-10型、QC-3型を用いた。ICPへの溶液導入系はニオブ含有鉄分析では石英システムを用い、耐熱合金分析では耐フッ化水素酸溶液導入系（未処理テフロン溶液導入系）を用いた。比較のため、テフロン表面を金属ナトリウムで処理して親水性を持たせた耐フッ化水素酸溶液導入系（ナトリウム処理テフロン溶液導入系）も用いた。ポリクロメータは0.13Pa以下の真空で用い、ポリクロメータとICPの間をArでバージし、真空紫外域に分析線を持つ元素を測定した。補助モノクロメータはポリクロメータにセットしていないTaの測定に用いた。溶液の導入はAS-1型オートサンプラーで行った。エアロゾルジェネレータ（AG）は島津製作所製で低圧スパーク放電（300回放電/s, 3μF, 10μH, 0Ω）を用いた。エアロゾルサイクロンは島津製作所製である。用いた試薬は特級または高純度のものである。

#### 4. 3 ICP発光分析法（溶液法）

##### 4. 3. 1 ニオブ含有鉄分析法

###### (1) Mn, Nb, P, Tiの定量

試料0.5gに水5cm<sup>3</sup>と塩酸、硝酸、フッ化水素酸の(5+5+2)混酸12cm<sup>3</sup>を加えた後、加熱分解する。ホウ酸1.5gを加え溶解後、残渣を5B濾紙で濾過し、濾紙は希酸で洗浄して洗液は濾液と合わせる。内標準元素のY10mgを加えた後、100cm<sup>3</sup>とする。合成標準溶液は0.5gの高純度鉄にMn, Nb, Pの希薄標準溶液を加えた後、同様に調製する。TiはNbのスペクトル干渉を避けるため、別の合成標準溶液を作る。

###### (2) Sの定量

試料0.5gに塩素酸カリウム0.3gを加え混合後、(1)と同じ操作を行い溶液を調製する。ただし、ホウ酸は2g添加する。合成標準溶液は試料中のFeの量に相当する高純度鉄と0.3gの塩素酸カリウムを混合後、S

の希薄標準溶液を加え同様に調製する。

##### 4. 3. 2 耐熱合金分析法

試料0.5gに水4cm<sup>3</sup>と硝酸とフッ化水素酸の(1+1)混酸8cm<sup>3</sup>を加え加熱分解後、内標準元素のMg1mgを加え100cm<sup>3</sup>とする。合成標準溶液は目的元素の標準溶液を加えた後、主成分のNiまたはCoを加え金属量を0.5gとする。酸量も試料溶液と等しくする。内標準元素の溶液を加えた後100cm<sup>3</sup>とする。

##### 4. 3. 3 実験結果と考察

###### (1) ニオブ含有鉄の分析

###### (a) 試料処理と分析条件の選定

Nbの溶解にはフッ化水素酸が必要であるが、石英部品の損傷を防ぐためホウ酸を添加した。また、Sの完全酸化には塩素酸カリウムが必要である。内標準法は検量線法より正確で精度が良い<sup>14)</sup>ため用いた。Yは試料中に存在せず、Yに対するスペクトル干渉もない。マトリックスのFe、塩酸、硝酸、フッ化水素酸、ホウ酸、塩素酸カリウムの量を変化させた時の、Yの信号強度に対する目的元素の相対信号強度が高く、相対バックグラウンド相当濃度（BEC）が低い条件を選定した。内標準元素Yの最適濃度は定量値の正確さ、精度の検討から選んだ。

###### (b) 実際試料への適用

本法をニオブ含有鉄の分析に応用し、他の分析法と良く一致する結果を得た。その結果の一部を表10に示す。検出限界(3σ)はMn, Nb, P, S, Tiでそれぞれ5, 15, 18, 32, 2ppmであった。本法によりNbを含む鉄や低合金鋼中のMn, Nb, P, S, Tiの定量も可能であり、4.3.1.(1)法によりCo, Cr, Cu, Mo, Ni, Vも定量できることが明らかにされた。

###### (2) ニッケル基、コバルト基耐熱合金の分析

###### (a) 試料処理と分析条件の選定

耐熱合金試料分解には強い酸化剤であるフッ化水素酸と硝酸の混酸を用いた。Mgは合金に含まれておらず、

表10 ニオブ含有鉄試料の分析結果

元素	他法(%)	本法(n=8)	
		±σ(%)	相対標準偏差(%)
Mn	0.99*	1.00 ± 0.004	0.35
Nb	1.03**	1.02 ± 0.024	2.4
P	0.46***	0.48 ± 0.002	0.42
S	0.057****	0.057 ± 0.002	3.5
Ti	0.058*****	0.058 ± 0.002	3.4

\*フレーム原子吸光法

\*\*\*\*燃焼赤外線吸収法

\*\*JIS G1237-1981

\*\*\*\*\*JIS G1223-1981

\*\*\*\*JIS G1214-1980

表11 ニッケル基耐熱合金(IN-738 LC)の分析結果

参考値(%)	未処理テフロン溶液導入系 $\bar{x} \pm \sigma$ , (%) (n=9)		ナトリウム処理テフロン溶液導入系 $\bar{x} \pm \sigma$ , (%) (n=7)	
	検量線法	内標準法	検量線法	内標準法
会社分析値	蛍光X線分析値			
Al	3.40	3.49	3.71±0.08	3.48±0.01
Co	8.27	8.40	8.6±0.2	8.26±0.04
Cr	15.77	15.84	17.3±0.4	15.81±0.03
Cu		0.031*	0.0327±0.0007	0.030±0.001
Fe	0.21	0.16, 0.18*	0.168±0.005	0.1613±0.0005
Mn		0.0026*	0.0056±0.0001	0.00212±0.00007
Mo	1.77	1.73, 1.71*	1.81±0.04	1.69±0.01
Nb	0.78	0.72	0.88±0.02	0.833±0.005
Ni	Bal.	Bal.		
Ta	1.67	1.70	1.73±0.05**	1.70±0.05**
Ti	3.38	3.51	3.71±0.08	3.48±0.01
W	2.55	2.70	2.80±0.06	2.67±0.01
Zr	0.10	0.10	0.104±0.002	0.0967±0.0007

\* フレーム原子吸光分析値

\*\* 補助モノクロメータ

\*\*\* 失敗

用いる酸溶液中で沈殿しないし、目的元素からのスペクトル干渉もわずかなので内標準元素とした。Myersら<sup>15)</sup>はICP操作条件が適切ならば分析線がイオン線や原子線であっても、励起やイオン化エネルギーが相違しても、一つの内標準元素で正確さや精度等が改善されることを示した。分析条件は合成溶液を用いて、信号強度とバックグラウンドの比が最大となる条件を選んだ。用いるフッ化水素酸と硝酸の量は信号強度やBEC(絶対値と相対値)への影響と試料分解の容易さを考慮して決定した。内標準元素Mgの最適濃度は定量値の正確さや精度の検討から選んだ。

#### (b) 未処理テフロン溶液導入系によるニッケル基耐熱合金の分析

3種類のニッケル基耐熱合金(IN-738 LC, NBS SRM 349, BCS-CRM 345)を分析した。合成標準溶液中の金属や酸の濃度は試料溶液と一致させ、検量線法で溶液の粘性が信号強度に与える影響を小さくした。表11にIN-738 LCの分析結果を示した。検量線法でいくつかの値(IN-738 LCではCrとMn)が参考値から離れているのは、テフロンの疎水性によると考えられる。内標準法の結果は参考値と良く一致し、検量線法による結果よりも正確で精度が良い。多量合金成分の相対標準偏差(RSD)は内標準法により3~38倍改善された。内標準法はテフロン製スプレー・チャンバ内の圧力変化<sup>16)17)</sup>と粘性の違いによる噴霧効率の変化を補償した。Taは補助モノクロメータとポリクロメータを用いる内標準法により高い正確さが得られた。本法によ

りニッケル基耐熱合金中の13の多量および少量合金成分(Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W, Zr)が同時定量された。

#### (c) ナトリウム処理テフロン溶液導入系による耐熱合金の分析

5種類のニッケル基耐熱合金(IN-738 LC, NBS SRM 349, BCS-CRM 345, IN-792, René 95)を分析した。表11にはIN-738 LCの結果を示した。ナトリウム処理テフロン溶液導入系の検量線法の正確さや精度は未処理テフロン溶液導入系を用いた時に比べ、大きく改善された。ナトリウム処理はテフロンの水濡れを改善し、信号変動を小さくした。従って、ナトリウム処理テフロン溶液導入系は検量線法に適している。多量合金成分のRSDは内標準法により3~40倍改善された。少量合金成分のRSDは内標準法により改善される場合と、悪くなる場合があった。内標準法による正確さと精度は未処理テフロンとナトリウム処理テフロンを用いる溶液導入系でほぼ同じであった。コバルト基耐熱合金NBS SRM 168では11元素が同時定量された。検量線法と内標準法で共に良い結果が得られ、正確さや精度はニッケル基耐熱合金の場合と同様であった。

#### 4.4 低压火花放電とエアロゾルサイクロンによる直接ICP発光分析法(固体法)

##### 4.4.1 放電ギャップの検討

エアロゾルジェネレータ(AG)の電極耐久性と放電ギャップについて検討した。放電ギャップ4.0, 4.5,

5.0nmにおいて、キャリヤーガス(Ar)流量  $3 \times 10^3 \text{ cm}^3/60\text{s}$ 、加速ガス(Ar)流量  $8 \times 10^3 \text{ cm}^3/60\text{s}$ で放電を100回繰り返し測定した。放電ギャップ4.0mmでは90回台でスペクトル強度に異常値を示した。この原因は放電ギャップが小さいと放電の際、溶融した試料が飛散し、それが電極先端に付着、成長し電極ギャップが変化することにあると判明した。なお、4.5, 5.0mmではこのような現象は見られなかった。また、電極の耐久性はキャリヤーガス流量にも影響されることが判った。

#### 4.4.2 アルゴンガス流量の検討

アルゴンガス流量は分析精度および感度に影響を与えるので、最適流量の検討を行った。各元素ともガス流量を増加するに従いスペクトル強度は急激に減少した。これはガス流量の増加によるプラズマ温度の降下と、プラズマ内での試料粒子の滞留時間の減少による試料粒子の励起効率の低下によるものと思われる。実験の結果、各元素とも再現性の良好であったキャリヤーガス流量  $2.5 \times 10^3 \text{ cm}^3/60\text{s}$ 、加速ガス流量  $8.5 \times 10^3 \text{ cm}^3/60\text{s}$ とした。

#### 4.4.3 輸送管の長さとスペクトル強度およびプラズマ内に導入される試料粒子量

AGにより金属固体試料をエアロゾル化し輸送管によりエアロゾルサイクロンを通してプラズマに試料粒子を導入する際、その輸送管の長さにより各元素のスペクトル強度がどのように変化するか1, 3, 5, 7.5, 10mと5種類の長さについて検討した。その結果、各元素のスペクトル強度は輸送管が長くなるにつれて低下した。この現象は輸送管が長くなると管内壁に付着する試料粒子量が多くなり、プラズマ内に導入される試料粒子が減少することとつきとめた。また、Wは輸送管内にて選択的付着およびサイクロン内での選別落下的現象が見られた。以上の現象が起つてはいるものの、検量線用標準試料も同様な影響を受ける為、実際分析に際しては問題はなかった。

#### 4.4.4 検量線

高速度鋼中のバナジウムの検量線を図1に示す。GVM(スパーク発光分光分析)の検量線ではNBS SRMs D837(V: 3.04%), D840(V: 2.11%)の標準試料が検量線の下側にはずれたが、ICPでは直線上に乗っている。同様な現象がタンクステンの検量線でも見られた。すなわち、D840(W: 13.0%)がGVMの検量線で下側にはずれる現象が観察された。以上の原因を解明する為、金属組織をEPMAで観察した。その結果、検量線よりはずれた試料(D837, D840)では、2次電子像は粗大な炭化物の存在を示した。CK<sub>α</sub>線像

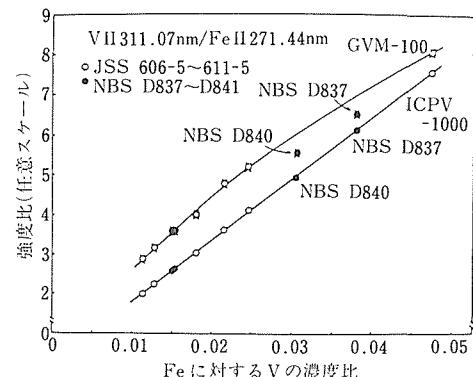


図1 バナジウムの検量線

とVK<sub>α</sub>線像は明らかにそれと対応し、バナジウムの炭化物の偏在を現わした。一方、他の試料は特に粗大な炭化物の存在もなく、全体として発光分析的には均一な試料と考えられる。このような金属組織の違いが一因と思われるが、ICPがこのような組織の影響がないことはICP発光分析の利点の一つを示しているものである。

#### 4.4.5 分析結果および精度

その他、基礎実験をかさね低合金鋼NBS SRMs 1161~1168, JSS 150-6~155-6の標準試料を用いてCo, Ni, Si, Mn, Cr, Cu, P, S, As, Mo, V, Nb, Ti, Zr, Alおよび高速度鋼NBS SRMs D837, D838, D840, D841, JSS 606-5~611-5の標準試料を用いてMo, W, Co, Si, Mn, Cr, V, Cuについて分析精度を求め、従来のスパーク発光分光分析と比較したところ、ICPの方が良好な結果であった。

### 5 高周波溶解遠心鋳造試料による超合金の発光分光分析

#### 5.1 緒言

ニッケル基耐熱合金は主成分元素としてNi, Cr, Fe, Co, Mo, W等多種類におよび、その含有量もニッケル基耐熱合金の種類により大きく変化する。これらの発光分光分析は通常、多くの標準試料を用意し、層別検量線を作成しなければならない。しかし、種々開発される研究用材料の分析には、この方法は不適当である。そこで、著者らが一連の研究を行つた電解鉄希釈-高周波溶解遠心鋳造法<sup>18)</sup>の適用について検討した。

対象とした耐熱合金および耐熱鋼中のニッケル含有量は約10~60%で、目的元素はNi, Cr, Co, Mo, Wである。

## 5. 2 実験方法

発光分光分析装置は島津製作所製GVM100型分光器(励起起源 High Speed Source Unit SG-400 II, 記録計RE-7)を用い、再溶解装置はフィリップス社製高周波誘導溶解遠心铸造機PV-8910型を用いた。希釈再溶解に使用した電解鉄はブロック状のものである。特に記述しない限り、溶解に際し、脱酸剤としてアルミニウムを0.3%添加し、合計量を25 gとした。

## 5. 3 実験結果

電解鉄希釈再溶解条件を検討した結果、スペシャルつぼを使用し、試料を底部に置き、ブロック状電解鉄を使用する必要を認めた。鉄以外のマトリックス元素の許容限界は、Mo定量により規制され、7%以下にすることが望ましい。測定法は内標準法が不適当であり、定時間積分法を用いた。希釈率と定量値との間に、両対数方眼紙上で勾配-1の良好な直線関係を示すことを認めた。

## 5. 4 標準試料および実試料の分析

本法を用いて各種ニッケル基耐熱合金標準試料の分析を行った。本法はコバルト基超合金にも適用出来る可能性が考えられ、2種類の試料に適用した。さらに、研究用試料としてアストロロイ、Ni-Mo-W合金、Ni-Cr-W合金に適用した。目的分析精度に応じては十分実用上満足すべき結果と思われる。

## 6 蛍光X線分析法および燃焼一赤外線吸収法によるスラグの分析

### 6. 1 緒言

製鋼プロセス研究における反応解析には溶鉄およびスラグの性質を把握する必要があり、特に高品位鋼の製造および有価金属の回収という目的での銑鉄の精錬においては、目的元素の溶銑からスラグへの移行率およびスラグからの回収率の向上という観点から最適条件を求めるうえでスラグ中の諸成分の正確かつ迅速な定量法の確立が要望されている。

蛍光X線分析法は非破壊でかつ精度の良い多元素同時定量法として広く利用されている。通常、組成などが分析試料と類似した標準試料を多数用いる検量線法が行なわれているが、スラグ試料では諸成分の種類や含有量が広い範囲にあり、検量線作成に要する標準試料もかなりの数になる。さらに、共存元素の補正係数を算出する時間を要するために迅速な分析が困難な場合が多い。

そこで本研究においては、マトリックス効果の影響を軽減するのに有効な試料調製法としてガラスピード

法、検量線作成には酸化物合成試料、また正確な分析値を得るために内標準法<sup>19)</sup>を併用した理論 $\alpha$ 係数を用いる補正定量法<sup>20)</sup>を適用し、ニオブ含有スラグ中のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、MnOの7成分の定量について検討した。また、内標準法に用いるMoの重りスペクトルの影響のため分析不可能となるSについては、操作が簡便で精度の高い分析法として鉄鋼分析に用いられている燃焼一赤外線吸収法<sup>21)</sup>による定量を検討した。

## 6. 2 実験

### 6. 2. 1 装置および試薬

蛍光X線分析装置はフィリップス社製PW1400型、X線管球はRh対陰極を使用した。ガラスピード作製装置は竹田理研製TR-1000S型を使用した。検量線作成用合成標準試料に使用した各種酸化物および融剤等はすべて試薬特級である。

硫黄定量装置は高周波加熱一赤外線吸収方式のLECO社製CS44型を使用した。助燃剤にはLECO社製Wチップ、Feチップ、Cuチップおよび粒状Snを用いた。

### 6. 2. 2 試料および試料調製

スラグ試料はステンレス製乳鉢の自動粉碎機で粉碎し、磁着分を除去した後、粒度を約63 $\mu\text{m}$ 以下とした。実験に使用したスラグ試料はニオブ含有スラグ、高炉スラグ、転炉スラグおよび真空アーク脱ガス処理スラグである。ガラスピード試料は分析試料に融剤としてNa<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、はく離剤としてKBr、およびFeおよびNbの内標準元素としてCo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびMoO<sub>3</sub>を添加し、約1080°Cで融解し作製した。

## 6. 3 結果

### 6. 3. 1 蛍光X線分析法

マトリックス効果の影響を補正する理論 $\alpha$ 係数の効果を調べるためにスラグ標準試料7個を分析し、補正の有無による正確さ( $\sigma_d$ )を比較した結果、いづれの成分も補正の効果が顕著に見られた。図2にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結果を示す。

### 6. 3. 2 燃焼一赤外線吸収法

スラグ標準試料を用いて種々の助燃剤の硫黄定量値に及ぼす影響について調べた結果、Cu、Fe、SnおよびWそれぞれ単独では未燃焼試料の存在が認められたが、Fe1.5 g およびW2.0 g の添加により良好な結果が得られた。

### 6. 3. 3 定量結果

蛍光X線分析法によるニオブ含有スラグの定量を行い、化学分析値と比較した結果、各成分とも良い一致

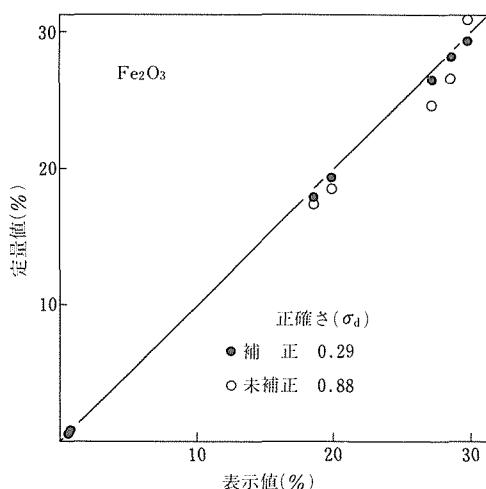


図2 スラグ中の酸化鉄(III)の定量値と表示値の関係

を示し、繰返し分析精度は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3.31%) を除いては 0.27~0.73% と良好な結果が得られた。

燃焼-赤外線吸収法による各種スラグ中の S 定量値を硫酸バリウム重量法と比較した結果、良い一致を示し、繰返し分析精度は約 2%，分析所要時間は 2 分であった。

## 7 不活性ガス融解法による酸素定量

### 7.1 緒言

$\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$  およびそれらの合金中の酸素は機械的性質や耐食性に大きな影響を与えるために、その分析法の開発が行われてきた。 $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$  中の酸素定量に関しては、真空融解法および不活性ガス融解法による  $\text{Pt}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sn}$  等溶用金属を用いた多くの方法が報告されている。しかし、インパルス炉型装置による各種の金属浴を用いた定量法の報告は見られない。そこで、 $\text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ni-Sn}$ ,  $\text{Fe-Sn}$  の 4 種の金属浴を用いて  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$  およびそれらの合金中の酸素定量法の比較検討を行った。

さらにアルミニウムおよびアルミニウム合金粉中の酸素量は、粉末冶金における利用の際に加工性や製品の物理的諸性質に及ぼす影響が大きいので、迅速で精度の良い定量法の確立が望まれている。 $\text{Al}$  中の酸素定量法に関しては、真空融解法および不活性ガス融解法による  $\text{Cu}$  浴法,  $\text{Fe}$  浴法,  $\text{Pt}$  浴法, 黒鉛カプセル法などの報告がある。これらの定量法の中で黒鉛カプセル法は酸素量の多い粉末試料に適しており、最も信頼できる結果が得られるが、取扱いが煩雑である。そこで、アルミニウムおよびアルミニウム合金粉中の酸素定量

に窒素をキャリヤーガスとして用いるインパルス炉型装置を適用し、溶用金属としてニッケル箔を用いて定量条件を検討し、黒鉛カプセル法と比較した。

### 7.2 ジルコニウム、チタンおよびそれらの合金中の酸素定量

#### 7.2.1 実験方法

使用的した装置は不活性ガス融解-赤外線吸収酸素分析装置 L E C O 社製 R O-18 型である。温度の測定は  $\text{Pt}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$  の純金属片をるつぼに投入し、それぞれを融解するに必要なるつぼ電流を測定し、融点との関係を作図し、求めた。

#### 7.2.2 定量方法

試料と溶用金属を黒鉛るつぼ中に投入する方法（以後はフランクス法と記す）は、試料 0.09~0.10 g を Ni バスケット 約 0.9 g に入れて封じるか、または白金箔約 1.0 g に包み、るつぼに投入して約 2600°C で分析する。

溶用金属をるつぼに入れ、脱ガス後、試料を投入する方法（以後は浴法と記す）は、るつぼに溶用金属 ( $\text{Ni-Sn}$  浴は  $\text{Ni}$  約 2 g と  $\text{Sn}$  約 1 g,  $\text{Fe-Sn}$  浴は  $\text{Fe}$  約 2 g と  $\text{Sn}$  約 1.5 g) を入れ、約 2600°C で 30 分間脱ガスを行う。次に約 2400°C とし、試料を投入し分析する。

#### 7.2.3 実験結果

$\text{Ni}$  フランクス法を用いた  $\text{Zr}$  の酸素定量値は黒鉛るつぼの形状の違いによる影響があった。試料と溶用金属の比率は  $\text{Ni}$  フランクス法では  $\text{Zr}$  および  $\text{Ti}$  は 7 倍以上、 $\text{Pt}$  フランクス法では  $\text{Zr}$  は 5 倍以上、 $\text{Ti}$  は 6 倍以上必要であることを確認した。 $\text{Zr}$  の場合、 $\text{Ni}$  フランクス法と  $\text{Pt}$  フランクス法による定量値に差が認められた。しかし、フランクス:スズの質量比 10:3 のスズを添加することにより、両法とも一致した結果が得られた。

浴法の最適浴組成は  $\text{Ni-Sn}$  浴では  $\text{Sn}$  量の割合は約 25~35%， $\text{Fe-Sn}$  浴では約 40~50% であった。定量可能な温度範囲は、前者では約 2000~2500°C、後者では約 2100~2600°C であった。両者による  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$  の定量値は良く一致した結果が得られた。

$\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$  およびそれらの合金のフランクス法と浴法による酸素定量値はほとんど差が認められず、良く一致した結果が得られた。

### 7.3 アルミニウムおよびアルミニウム合金粉中の酸素定量

#### 7.3.1 実験方法

使用的した装置は不活性ガス融解-赤外線吸収酸素分析装置 L E C O 社製 R O-316 型である。黒鉛るつぼは 2 重るつぼを用いた。るつぼの温度測定は光高温計で

直接測定した。

### 7. 3. 2 定量方法

アルミニウム粉または Al-Ti-Ta 合金粉の定量方法は、るつぼを 2300°C で 30 秒間脱ガス後、るつぼの温度を 1900°C に下げる。前者では試料 0.1 g を、後者では試料 0.03 g をニッケル箔約 0.3 g に包み、るつぼに投入し、30 秒間ガス抽出し、分析する。

超々ジュラルミン粉は、るつぼを 2300°C で 30 秒間脱ガス後、るつぼの温度を 1600°C に下げる、ニッケル箔約 0.3 g に包んだ試料 0.03 g をるつぼに投入する。次にるつぼの温度を 1600°C から 40 秒間で 1900°C に昇温させ、60 秒間ガス抽出し、分析する。

### 7. 3. 3 実験結果

アルミニウム粉中の酸素定量の場合、試料の 2.5 倍以上のニッケル箔を使用し、ガス抽出温度 1900°C で行うことにより良好な再現性が得られ、黒鉛カプセル法による定量値と良い一致を示した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した合成試料での酸素回収率は 98% 以上であり、十分に酸素が抽出されていることを確認した。

超々ジュラルミンおよび Al-Ti-Ta 合金粉の場合、試料の 10 倍以上のニッケル箔を用い、前者では昇温法 (1600°C から 1900°C へ)、後者では定温法 (1900°C) により、再現性の良い定量値が得られた。

## 参考文献

- 1) JIS G 1220 (1980).
- 2) 斎藤守正、須藤恵美子：分析化学, 30 (1981), 281.
- 3) 斎藤守正、須藤恵美子：日本金属学会誌, 46 (1982), 691.
- 4) Mayer, G., Clark, C. A.: Metallurgist Mater. Technol., (1974), 64.
- 5) Holt, R. T., Wallace, W.: International Metals Reviews, (1976), 1.
- 6) Burke, K. E.: Appl. Spectrosc., 28 (1974), 234.
- 7) Welcher, G. G., Krieger, O. H., Marks, J. Y.: Anal. Chem., 46 (1977), 9.
- 8) 日刊工業新聞 58. 8. 25.
- 9) Human, H. G. C., Oakes, A. R. and West, C. D.: Analyst, 101 (1976), 265.
- 10) 広川吉之助、高田九二雄：日本金属学会誌, 47 (1983), 507.
- 11) Scott, R. H.: Spectrochim. Acta, 33B (1978), 123.
- 12) Dahlquist, R. L. and Knoll, J. W.: Preprints 18th Coll. Spectrosc. Int., Grenoble, 3 (1975), 679.
- 13) Aziz, A., Broekaert, J. A. C., Laqua, K. and Leis, F.: Spectrochim. Acta, Part B, 39 (1984), 1091.
- 14) 遠藤芳秀、坂尾則隆：分析化学, 30 (1981), 433.
- 15) Myers, S. A. and Tracy, D. H.: Spectrochim. Acta, 38B (1983), 1227.
- 16) Belchamber, R. M. and Horlick, G.: Spectrochim. Acta, 37B (1982), 1075.
- 17) Schutyser, P. and Janssens, E.: Spectrochim. Acta, 39B (1984), 737.
- 18) 金属材料技術研究所研究報告集 2 (1981), 196.
- 19) Parker, R. J., Brocchi, E.: Inst. Mining Met., 90 (1980), 111.
- 20) De Jongh, W. K.: X-Ray Spectrom., 2 (1973), 151.
- 21) 大槻 孝：鉄と鋼, 67 (1981), 27.

## 研究発表

(口頭)

- 1) 同位体希釈・スパークイオン源質量分析法による高合金鋼、耐熱合金中の W の定量、斎藤守正、山田 圭、広瀬文雄、大河内春乃、日本金属学会, 57. 4.
  - 2) 黒鉛炉原子吸光法による耐熱合金中の微量スズの定量、小林 剛、鯨井 脩、広瀬文雄、大河内春乃、日本金属学会, 57. 9.
  - 3) 同位体希釈・スパークイオン源質量分析法によるジルカロイ中の Hf, Sn, Ni の同時定量、斎藤守正、広瀬文雄、山田 圭、大河内春乃、日本金属学会, 57. 9.
  - 4) 黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中の微量アンチモンの定量、鯨井 脩、小林 剛、広瀬文雄、大河内春乃、日本金属学会, 58. 4.
  - 5) 水素化物発生原子吸光法による耐熱合金中の微量 As, Bi の定量、広瀬文雄、小林 剛、長谷川信一、大河内春乃、日本分析化学会, 58. 10.
  - 6) ICP 発光分析法によるニオブ含有鉄鉄中のマンガン、ニオブ、りん、硫黄の定量、山田 圭、鯨井 脩、郡 宗幸、大河内春乃、日本金属学会, 58. 10.
  - 7) エアロゾルサイクロンによる鉄鋼の直接 ICP 発光分光分析、高橋旦征、吉岡孝之、中村佳右、大河内春乃、日本分析化学会, 58. 10.
  - 8) 各種金属プローブを用いるスパークイオン源質量分析法における相対感度係数について、斎藤守正、大河内春乃、日本金属学会, 59. 10.
  - 9) スパークイオン源質量分析法による固体微少量試料 (1 mg 以下) の分析、斎藤守正、日本金属学会, 59. 10.
  - 10) 黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中の微量 Te, Ga の定量、小林 剛、広瀬文雄、長谷川信一、大河内春乃、日本金属学会, 59. 10.
  - 11) 耐フッ化水素酸トーチシステムを用いた耐熱合金の ICP 発光分析、山田 圭、鯨井 脩、郡 宗幸、大河内春乃、日本分析化学会, 59. 10.
  - 12) エアロゾルサイクロンによる高速度鋼の直接 ICP 発光分光分析、高橋旦征、中村佳右、山口仁志、鈴木俊一、大河内春乃、日本分析化学会, 59. 10.
  - 13) ガラスピード法によるニオブ含有スラグの螢光 X 線分析、佐藤幸一、伊藤真二、井出邦和、大河内春乃、日本金属学会, 59. 10.
  - 14) 不活性ガス融解法によるアルミニウムおよびアルミニウム合金粉中の酸素定量、吉岡孝之、山口仁志、大河内春乃、日本金属学会, 59. 10.
- (誌上)
- 1) Determination of Traces of Se in Heat-resisting Alloys by Graphite-furnace Atomic-absorption Spectrometry after Co-precipitation with Arsenic, Kujirai, O., Kobayashi, T., Ide, K. and Sudo, E., Talanta, 30 (1983), 9.

- 2) Determination of Sulfur in Steels by Isotope Dilution-Spark Source Mass Spectrometry, Saito, M. and Sudo, E., Trans. NRIM., 25 (1983), 22.
- 3) 同位体希釈・スパークイオン源質量分析法による高合金鋼, 耐熱合金中のWの定量, 斎藤守正, 山田圭, 大河内春乃, 広瀬文雄, 分析化学, 32 (1983), 298.
- 4) 電解鉄希釈-高周波溶解遠心铸造試料による耐熱合金中主成元素の発光分光分析, 鈴木俊一, 佐藤幸一, 中村佳右, 大河内春乃, 日本金属学会誌, 47 (1983), 211.
- 5) Fixed Time Integration-Emission Spectrochemical Analysis of Tool Steels and High Speed Steels by Unified Calibration Curves and Study of a Correction Method, Okochi, H., Takahashi, K., Suzuki, S. and Sudo, E., Trans. NRIM., 24 (1982), 161.
- 6) Fixed Time Integration-Emission Spectrochemical Analysis of Minor Elements in Nickel-Base Alloys and Heat-Resisting Steels, Takahashi, K., Okochi, H., Itoh, S. and Sudo, E., Trans. NRIM., 25 (1983), 97.
- 7) スパークイオン源質量分析法によるニッケル基, 鉄基耐熱合金の分析, 斎藤守正, 伊藤真二, 須藤恵美子, 日本金属学会誌, 7 (1983), 561.
- 8) 黒鉛炉原子吸光法による耐熱合金中の微量スズの定量, 小林剛, 鯨井脩, 広瀬文雄, 大河内春乃, 日本金属学会誌, 47 (1983), 676.
- 9) Determination of Sulfur in Ferro-Alloys, Iron Ores and Pig Iron by Isotope Dilution-Spark Source Mass Spectrometry, Saito, M. and Sudo, E., Trans. JIM., 24 (1983), 620.
- 10) 燃焼-赤外線吸収法によるスラグ中の硫黄の定量, 郡宗幸, 伊藤真二, 佐藤幸一, 大河内春乃, 分析化学, 32 (1983), T117.
- 11) Determination of Manganese, Niobium, Phosphorus, Sulfur, and Titanium in Niobium-containing Pig Irons by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, Kujirai, O., Yamada, K., Kohri, M. and Okochi, H., Bunseki Kagaku, 33 (1984), E95.
- 12) Determination of Sulfur in Ores and Ferroalloys by Combustion-Infrared Absorptiometric Method, Itoh, S. and Okochi, H., Trans. NRIM., 26 (1984), 82.
- 13) 低圧火花放電とエアロゾルサイクロンによる鉄鋼の直接ICP発光分光分析, 高橋旦征, 吉岡孝之, 中村佳右, 大河内春乃, 日本金属学会誌, 48 (1984), 418.
- 4) 黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中の微量アンチモンの定量, 小林剛, 鯨井脩, 広瀬文雄, 大河内春乃, 日本金属学会誌, 48 (1984), 542.
- 15) Emission Spectrochemical Analysis of Main Components in Superalloys Using Electrolytic Iron Dilution-High Frequency Induction Melting and Centrifugal Cast Samples, Suzuki, S., Sato, K., Nakamura, Y. and Okochi, H., Trans. NRIM., 26 (1984), 243.
- 16) 原子吸光法によるニオブおよびニオブ合金中のHf, Mo, Vの定量, 井出邦和, 小林剛, 須藤恵美子, 分析化学, 34 (1985), T1.
- 17) 水素化物発生原子吸光法による耐熱合金中の微量ヒ素およびビスマスの定量, 広瀬文雄, 小林剛, 長谷川信一, 大河内春乃, 分析化学, 34 (1985), 67.
- 18) Determination of Sulfur in Slags by the Combustion-Infrared Absorptiometric Method, Itoh, S., Koori, M., Sato, K. and Okochi, H., Trans. NRIM., 27 (1985), 57.
- 19) 低圧火花放電とエアロゾルサイクロンによる高速度鋼の直接ICP発光分光分析, 高橋旦征, 吉岡孝之, 中村佳右, 大河内春乃, 日本金属学会誌, 49 (1985), 463.
- 20) インパルス融解法によるジルコニウム, チタンおよびそれらの合金中の酸素定量における金属浴法の比較検討, 吉岡孝之, 山口仁志, 大河内春乃, 須藤恵美子, 日本金属学会誌, 49 (1985), 469.
- 21) 理論 $\alpha$ 係数を用いるガラスピード法によるニオブ含有スラグの螢光X線分析, 佐藤幸一, 伊藤真二, 井出邦和, 大河内春乃, 分析化学, 34 (1985), T57.
- 22) Determination of Tungsten in High Alloysteels and Heat-Resisting Alloys by Isotope Dilution-Spark-Source Mass Spectrometry, Saito, M., Yamada, K., Okochi, H. and Hirose, F., Trans. NRIM., 27 (1985), 169.
- 23) 黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中の微量テルルおよびカリウムの定量, 小林剛, 広瀬文雄, 長谷川信一, 大河内春乃, 日本金属学会誌, 49 (1985), 656.
- 24) 不活性ガス融解法によるアルミニウムおよびアルミニウム合金粉中の酸素定量, 吉岡孝之, 山口仁志, 大河内春乃, 日本金属学会誌, 49 (1985), 650.
- 25) Direct ICP Emission Spectrochemical Analysis of High Speed Steels Using Aerosol Cyclone with Low Voltage Spark Discharge, Takahashi, K., Yoshioka, T., Nakamura, Y. and Okochi, H., Trans. JIM., 26 (1985), 901.

# 粒子分散鋳造法による複合材料の製造に関する研究

経常研究

金属加工研究部

菊地政郎, 生井 亨, 倉部兵次郎, 大沢嘉昭

昭和57年度～昭和59年度

## 要 約

近年, 先端産業の目覚ましい発展のなかで, 各種機能の優れた金属系材料の開発が強く望まれているが, 従来の材料の範囲では限度があると考えられる。けれども, 最近はセラミックス関係の学問, 技術の進展が著しく, 金属材料では得られない特性が容易に得られるようになり, さらに, その長所を活かし, 短所を補うために, 金属材料との複合化が試みられるに至っている。

この複合化も, はじめは材料強度の向上が目的で, 分散強化型あるいは纖維強化型複合材料の開発が志向されたが, 金属相中に粒子分散相が存在すれば, 耐熱性<sup>1)</sup> 耐摩耗性<sup>2,3)</sup> 防振性<sup>4,5)</sup> などに優れた材料を期待できることから, 種々の組み合わせの粒子分散材が製造されるようになった。しかし, 金属相中に粒子を均一に分散させることは非常に難しく, より効果的な方法の開発が望まれている。

現在は, 粒子を分散させる方法として比較的容易なことから, 粉末冶金法<sup>6)</sup> が多く用いられているが, この方法には, 数多くの工程を要する, 高価な金属粉を使用する, 大型品には不適当, などの短所がある。そこで, 金属浴湯に粒子を直接に混入する方法が考えられている。この方法には大別して, i) 粒子間げきに浴湯を圧入する<sup>7)</sup>, ii) 浴湯中に粒子を投入する<sup>8)～15)</sup> の2方法がある。

本研究では, 連続的な製造が可能であることから後者をとり, 浴湯中に粒子投入の過程で金属粉末の製造に用いられているガス噴霧法を利用して粒子分散複合材料の開発を目的とした下記項目の研究を行い, 基盤的技術開発を試みた。

### (1) 噴霧法によるアルミニウム合金および銅合金中への粒子の分散

ガス噴霧法を利用してアルミニウム合金および銅合金中への各種粒子の分散を目的として実験条件と粒子の分散状態の関係を求め, 本方法による粒子分散複合材製造の可能性を検討した。その結果, アルミニウム合金(AC 3 A)の場合は, 浴湯温度900℃, 噴霧ガス圧力5 kgf/cm<sup>2</sup> で, また銅合金(B C 3)の場合は, 浴湯温度1,200℃, 噴霧ガス圧力10 kgf/cm<sup>2</sup> で噴霧することにより, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC および黒鉛の平均粒径30 μm 以上の粒子を分散させることができること, アルミニウム合金の場合はカルシウム2%の添加により, そして銅合金の場合はチタン0.5%の添加により, 粒子の分散状態が改善されることを明らかにした。

### (2) 噴霧法による各種粒子の鋳鉄中への分散

ガス噴霧法を利用して鋳鉄中への各種粒子の分散を試み, 粒子分散複合材製造の可能性を検討した。その結果, 噴霧浴湯温度1,350℃, 噴霧ガス圧力10 kgf/cm<sup>2</sup> で, 噴霧することによって, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC および黒鉛の平均粒径25 μm 以上の粒子を均一に分散させることができることを明らかにした。

## 1 噴霧法によるアルミニウム合金および銅合金中への粒子の分散

### 1. 1 緒 言

ガス噴霧法を利用してアルミニウム合金および銅合金中への各種粒子の分散を目的として実験条件と粒子の分散状態の関係を求め, 本方法による粒子分散複合材製造の可能性を検討した。分散粒子としては, アル

ミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 炭化けい素(SiC)および黒鉛の3種類を選んだ。

## 1. 2 実験装置並びに方法

### 1. 2. 1 粒子の分散

溶湯と粒子を均一に混合するには、溶湯を微細な溶滴とし、その中に粒子を投入すればよいと考え、この溶湯の微細化にはガス噴霧法を利用して、図1に示すような装置を試作した。

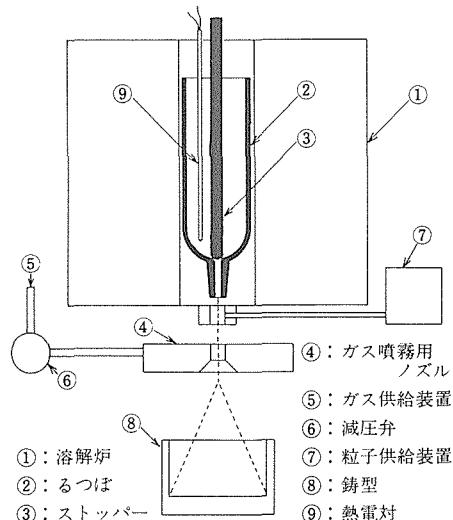


図1 粒子分散鋳造装置の構成

この装置では、溶解炉中央部に置かれたるつぼの下部から流下する溶湯を、噴霧ノズルから噴出するガスにより微細な溶滴とし、そこに搬送・投入された粒子と混合させて、下部に置かれた鋳型に鋳込む構成になっている。

つぎに、この装置の主な構成要素について個々に述べる。

溶解炉：溶解は電気抵抗炉で行い、アルミニウム合金の場合にはカンタル線、銅合金の場合にはシリコニックットにより加熱した。

溶解用るつぼとストッパー：ストッパーを上げるとつぼ下端の流出口から溶湯が流下する構造とし、この流出口の径を変えて、溶湯の流量を制御した。るつぼおよびストッパーには黒鉛製のものを使用した。

ガス噴霧用ノズル: 図2はガス噴霧用ノズルの構造を示す。このノズルでは、ガス導入管①から外室②に導入された圧縮ガスは、回転運動をしながら案内羽根③の間を通り内室④に入り、環状スリット⑤から渦流状に噴出し、その上から流下してきた浴湯流を微細

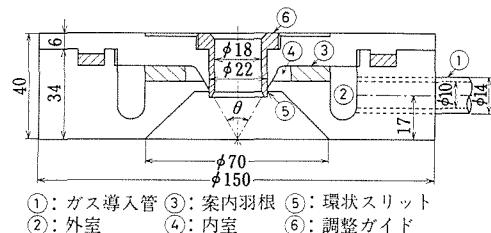


図2 ガス噴霧用ノズルの構造

な溶滴にする。この場合、噴出ガスのジェット流とノズルとの間の空間は減圧状態となるので、ノズル上部から粒子を落下させると、この円すい形の減圧部分に吸引され、ジェット流に巻き込まれて溶滴と混合される。なお、このノズルは、構造上、案内羽根③によりノズル内をガスを回転させながら吐出させると共に、調整ガイド⑥により噴射角度( $\theta$ )の調節を容易にする、などの特徴をもっている。

噴霧用ガス：溶湯との反応を考慮してアルゴンガスを用い、ガスボンベから減圧弁を介して供給した。

分散粒子の供給：粒子が微細になるに従い搬送は難しくなり、定速で粒子を供給するにはくふうを要した。本研究では、ガス圧、スクリュー・コンペアおよびパイブレータの3種類を組み合わせて粒子供給装置とした。

鑄型：粒子分散後の溶湯は急冷して、粒子が分散したままの状態で凝固させなければならない。そこで、アルミニウム合金の場合には粘土黒鉛るつば(#10)を用い、銅合金の場合には鑄型の熱容量を考慮して100mm×100mm×50mm(高さ)の鋳鉄製金型を使用して、急冷凝固させた。

### 1. 2. 2 実験条件

実験条件を表 1 に示す。

合金溶湯：アルミニウム合金の場合、金属相として  
鋳造性の良い Al-Si 合金 (AC 3 A ; シルミン) を選び、  
アルミニウム合金に少量のカルシウム (Ca) を添加す  
ると粒子の混合が容易になるとされている<sup>16)</sup> ことから、  
Ca 添加の影響も検討した。

AC 3 A 材 200g を黒鉛るつばに装入して溶解し、900°Cまで昇温させた。Caで溶湯処理する場合は、850°Cで所定量のCaを添加して30sかくはん後、900°Cまで昇温させた。

銅合金の場合も、铸造性の点から金属相として铸造用青銅合金(BC3)を選んで、アルミニウム合金の場合と同様に、粒子との濡(ぬ)れ性の改善および比重分

表 1 実験条件

項目	アルミニウム合金	銅合金
金属浴湯	種類	AC 3 A
	溶解重量, g	200
	溶解温度, °C	900
	浴湯処理	Ca : 0, 2.0%
分散粒子	種類	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, 黒鉛
	平均粒径, μm	32~313(3段階)
噴霧分散	噴霧ガスの種類	アルゴン
	噴霧ガス圧力, kgf/cm <sup>2</sup>	5~10
	鋳型	粘土黒鉛るつぼ(#10)
再溶解	溶解温度, °C	900
	鋳型	粘土黒鉛るつぼ(#10)
再溶解	溶解温度, °C	1,200
	鋳型	金型(20φ×150)

離の抑制に効果のあるとされているチタン(Ti)添加<sup>17)</sup>の影響についても検討した。Ti添加は、Cu-20%Ti合金を溶製して使用したが、Ti添加量は0.5%を超えると浴湯の粘性が増して、流出口から浴湯が流出しなくなるので、最大添加量を0.5%とした。

分散粒子：表2に、使用した粒子の種類と大きさを示す。粒子の供給条件、すなわち供給装置出口径、ガス圧などを一定としたとき、粒子の供給量に差異が認められなかつたので、浴湯流量を一定とした場合は浴湯に対する粒子の添加割合は一定と考えられる。この場合、浴湯流量に及ぼす浴湯粘性の影響を考慮しなければならないが、本実験の浴湯の流出時間に大きな変動はなかつたので、浴湯流量は一定とみなした。

噴霧：噴霧ガス圧力は、アルミニウム合金の場合には5, 7, 10kgf/cm<sup>2</sup>と変化させ、また銅合金の場合には10kgf/cm<sup>2</sup>一定として、実験を行つた。

再溶解：健全な鋳造品を得るには、噴霧分散後急冷凝固させた試料(分散材と略す)を再溶解しても安定した分散状態を保つことが望ましい。そこで、分散材を電気炉中で再溶解してから凝固させた試料(鋳造材と略す)について、分散状態の変化を調べた。アルミニウム合金の場合は、#6黒鉛るつぼ中で900°Cまで昇温させてからそのまま空冷して凝固させて約60φ×20mmの鋳造材とし、銅合金の場合は1,200°Cで溶解後20φの金型に鋳造した。

表2 分散粒子の密度と平均粒径

粒子の種類	密度, g/cm <sup>3</sup>	平均粒径, μm		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.9	32	115	155
SiC	3.2	34	115	220
黒鉛	2.2	39	125	313

### 1. 2. 3 粒子の分散状態の測定

金属組織中の第2相粒子の分散状態を示すパラメータとして本研究では、一定条件で添加された粒子の金属相中への分散度合を比較するため、一定断面における粒子の体積率を求めた。この体積率は、点算法<sup>18)</sup>により測定した。なお、分散材の検鏡位置は試料の中央部としたが、上下で差異のある鋳造材では、試料の上面からそれぞれ3mmの位置とし、両者の平均値をとった。

### 1. 3 実験結果

#### 1. 3. 1 アルミニウム合金中への粒子の分散

図3は、平均粒径32~39μmの粒子について噴霧ガス圧力を変化させた場合の粒子の分散状態を調べた結果である。粒子の分散量は粒子の種類によって異なる傾向が見られるが、この程度の圧力変化では圧力が分散量に及ぼす影響は小さいと考えられるので、これか

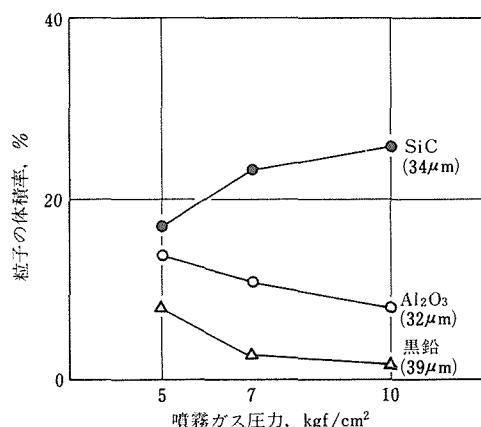


図3 粒子の分散に及ぼす噴霧ガス圧力の影響(AC 3 A)

らは噴霧ガス圧力を  $5 \text{ kgf/cm}^2$  に一定とした。

写真 1 は分散材の顕微鏡写真の一例で、比較的均一な粒子の分散状態を示しているが、粒子の周辺にミクロポロシティが点在しているのが見られる。図 4 は、平均粒径がそれぞれ 3 段階に異なる 3 種類の粒子 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  及び黒鉛) を分散させた場合の分散状態の変化で、粒子の分散量は、分散材から鋳造材になると低下する傾向があり、その傾向は、粒子の平均粒径が大きい場合に顕著である。カルシウム添加の影響は、

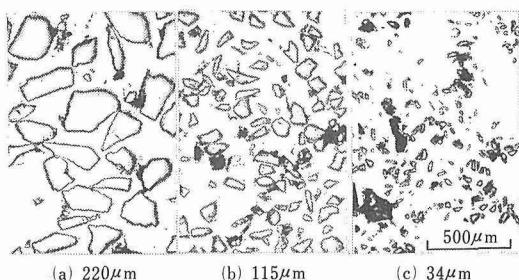


写真 1 アルミニウム合金 (AC 3 A) の分散材の粒子の分散状態 ( $\text{SiC}$ )

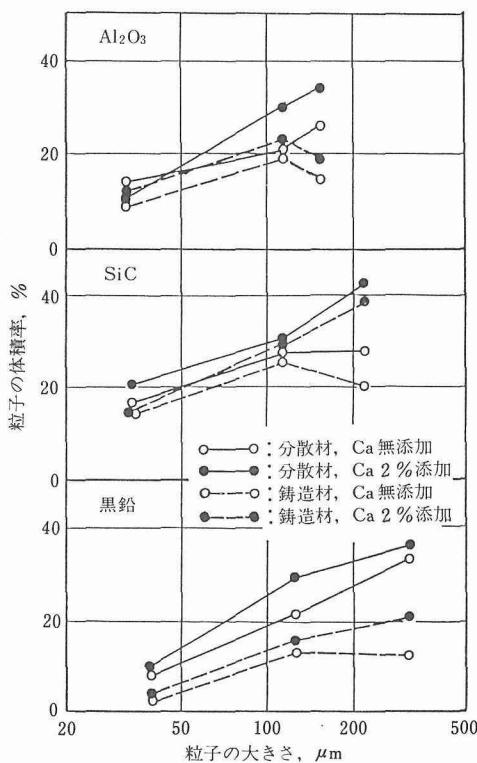


図 4 アルミニウム合金の分散材および鋳造材の粒子の分散に及ぼす粒子の大きさと Ca 添加の影響

分散材および鋳造材ともにカルシウムを添加したほうが粒子の分散量が多くなる、という傾向が見られる。

分散材では、分散状態の上下の差異は比較的少ないが、鋳造材の場合には、溶湯と粒子の比重差により粒子が上あるいは下方に分離する傾向が見られる。そこで、鋳造材の高さ 20mm について粒子の分布している部分を測定してみると、図 5 のようになる。例えば、ここで黒鉛  $39 \mu\text{m}$ , Ca 無添加の場合に、分布 10% とは黒鉛が上から 10% (2 mm) の部分にしか分布が見られないことを示している。溶湯との比重差の小さい  $\text{SiC}$  の場合には分離は少ないが、比重差の大きい黒鉛の場合でとくにカルシウムを添加しないときに、分離は大きくなる。全般的にカルシウムを添加すると分離は少なくなり、粒径が  $30 \mu\text{m}$  程度と小さい粒子では、分離はほとんど認められない。

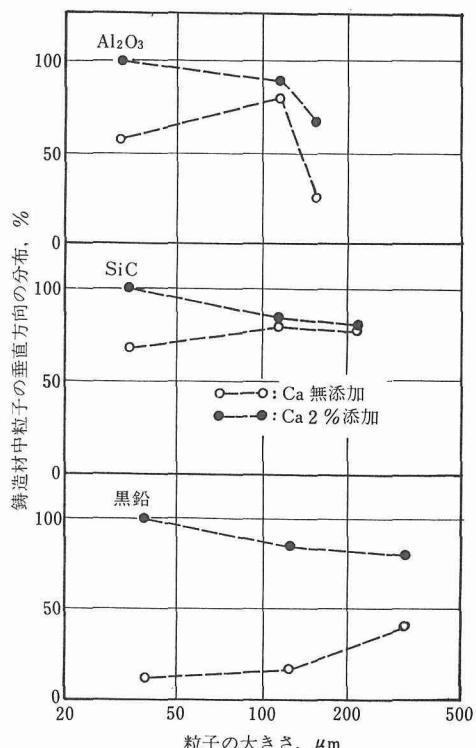


図 5 アルミニウム合金鋳造材の粒子の分布に及ぼす粒子の大きさと Ca 添加の影響

### 1. 3. 2 銅合金中への粒子の分散

写真 2(a)は、分散材中央部の顕微鏡写真で、粒子は巨視的には比較的均一に分散しているが、微視的には凝固後もその形状が残っている溶滴の周りに分布する

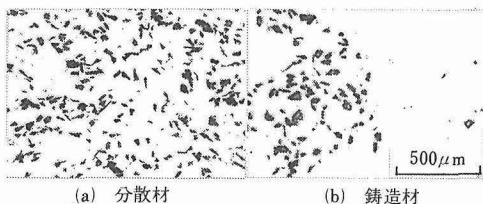


写真2 銅合金(B C 3)の分散材および鋳造材の粒子の分散状態(SiC, 34μm)

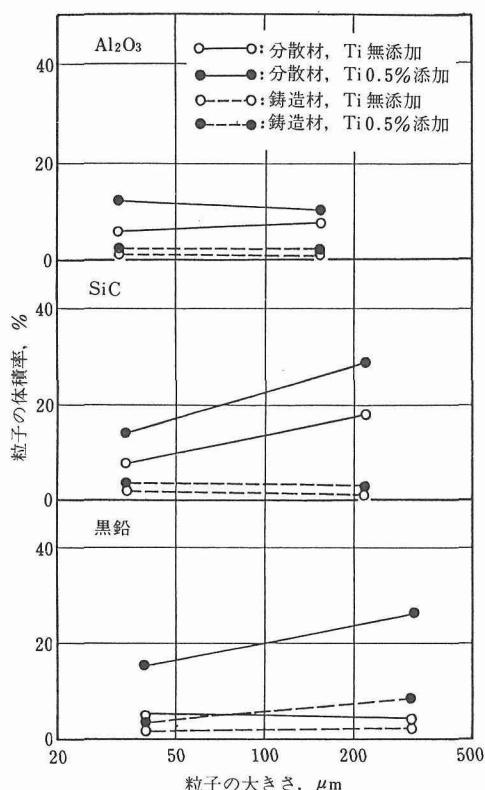


図6 銅合金の分散材および鋳造材の粒子の分散に及ぼす粒子の大きさとTi添加の影響

形になっている。写真2(b)は、鋳造材中央部の顕微鏡写真で、粒子の分布は均一でなく、粒子は凝集してクラスターを形成している。

図6は、分散材および鋳造材の粒子の分散状態と粒子の大きさおよびチタン添加との関係を示す。粒子分散量は、分散材の場合にはアルミニウム合金のときと同様に、粒子の大きいほうが多くなる傾向が見られるが、鋳造材の場合には、粒子の大きさによる差異は顕著でない。すなわち、分散材に比較して鋳造材の粒子

の分散量は著しく少くなり、粒子の大きい場合にその減少の傾向は著しい。また、チタン添加により、分散材でも鋳造材でも粒子の分散量は多くなるが、とくにその傾向は、黒鉛の場合に顕著である。

#### 1.4 考察

粒子の分散に関する因子をとりあげると表3のようになり、この中で、本研究で検討したものは下線を引いたものである。これらの因子について、溶湯中の粒子分散の均一性および溶湯中における分散粒子の安定性の面から考えてみる。

表3 粒子の分散に関する因子

粒子	溶湯	粒子-溶湯	分散法
粒子の種類	溶湯の種類	比重差	分散条件
粒子の大きさ	粘性	濡れ性	鋳造法
粒子の形状	温度		鋳型
表面処理の有無	溶湯処理の有無		

##### 1.4.1 噴霧条件と粒子の分散

###### (1) 噴霧条件と溶滴の大きさ

本研究では溶滴の大きさの測定は行わなかったが、ガス噴霧法によって製造された粉末の最大径( $d_{max}$ )については、次式<sup>19)</sup>が得られている。

$$d_{max} = \left( \frac{10^5}{4.8} \cdot \frac{\sigma}{\rho_L \cdot V^2} \right)^{12/13} \cdot \left( 10^6 \cdot \frac{\eta^2}{\sigma \cdot \rho_L} \right)^{1/13} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $\sigma$ : 表面張力、 $\rho_L$ : 溶湯の密度、 $V$ : ガスの流速、 $\eta$ : 溶湯の粘性である。

すなわち、溶滴の最大径は、この $d_{max}$ に関連してガス流速の2乗に反比例すると考えられる。したがって、溶滴を微細化して表面積を増大し、粒子の分散量を増やすと同時に分散の均一性を図るには、ガス流速を大きくすることが有効と考えられる。本研究では、ノズル噴出部間げきを一定(0.1mm)としたために、ガス流速はガス圧力に比例すると考えられる。アルミニウム合金の場合にガス圧力を5, 7および10kgf/cm<sup>2</sup>と変えて粒子の分散状態を調べた結果(図3)では、この程度の圧力変化による影響はとくには認められなかった。しかし、銅合金の場合には、ガス圧力変化により粒子の分散状態に差異が認められ、上記の圧力範囲では、ガス圧力が10kgf/cm<sup>2</sup>の場合に分散状態が最も良かった。

###### (2) 溶湯の性状と粒子の分散

表4は、アルミニウムと銅の高温における物性値<sup>20)</sup>の比較である。前述の(1)式において他の条件はすべて

表 4 Al と Cu の高温物性値の比較

物 性	Al	Cu
融 点, °C	660	1,083
密 度, g/cm <sup>3</sup>	2.33 (800°C)	7.84 (1,200°C)
表面張力, N/m	0.865 ( " )	1.30 ( " )
粘 度, mPa·S	2.5 ( " )	3.2 ( " )

同じと考えれば,  $d_{max}$  に大きな影響を及ぼす  $\sigma/\rho_L$  の値を両金属について求めると,  $(\sigma/\rho_L)_{Al}=371.2$ , そして  $(\sigma/\rho_L)_{Cu}=165.2$  となり, アルミニウムのほうが 2 倍以上大きくなる。純金属と合金とでは物性値に多少の違いはあるが,  $d_{max}$  は, アルミニウム合金のほうが大きくなる傾向があると考えられる。

(1)式から, 粘性の変化が  $d_{max}$  に及ぼす影響は小さいと考えられる。けれども, ぬれ性の改善は粒子の分散状態に良好な影響を与えるので, アルミニウム合金(カルシウム添加)および銅合金(チタン添加)のいずれの場合でも, 溶湯処理したほうが分散材の粒子の分散状態は良好であった。

#### 1. 4. 2 分散粒子の安定性

溶湯中に分散した粒子は, 常に分散が解消する傾向をもっている。そこで, 粒子の安定性について, 粒子の移動あるいは凝集の面から考えてみる。

##### (1) 粒子の移動速度

溶湯中の粒子の移動速度( $V_{st}$ )は, ストークスの法則から

$$V_{st} = \frac{(\rho_L - \rho_P)g}{18\eta} r^2 \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ここで,  $\rho_L$ : 溶湯の密度,  $\rho_P$ : 粒子の密度,  $\eta$ : 溶湯の粘性係数,  $g$ : 重力の加速度,  $r$ : 粒子の半径

すなわち, 粒子の移動速度は, 溶湯と粒子の密度差と粒子半径の 2 乗に比例し, 溶湯の粘性に反比例するので, この密度差が小さく, 粒子が細かく, そして溶湯の粘性が高いほうが, 分散粒子の安定性は優れていることになる。

本研究の鋳造材についてみると, アルミニウム合金の場合に, カルシウム無添加では, 同じくらいの平均粒径で比較すると, 密度が溶湯(2.3g/cm<sup>3</sup>)に近い SiC (3.2g/cm<sup>3</sup>)のほうが  $Al_2O_3$  (3.9g/cm<sup>3</sup>)よりも分布状態が良かったのはこの密度差のためと考えられる。またこのほかに, 同じ種類の粒子でも平均粒径の小さいほうが, そして溶湯処理により溶湯の粘性を高くしたほうが, 粒子の分布状態は良いという傾向が認められた。

##### (2) 粒子の凝集

(2)式によると,  $V_{st}$  は粒子の大きさの 2 乗に比例す

るから, 粒子が凝集して粒子の見かけの大きさが大きくなると,  $V_{st}$  は著しく速くなる。この粒子の凝集には溶湯と粒子の界面特性が関連し, 両者のぬれ性の悪い組み合わせほど容易に凝集すると考えられている<sup>21)</sup>。そして, 溶湯とのぬれ性の悪い粒子同士が接触すれば, その接触点の周りに空げきが生じ, それにより粒子の凝集状態が一層安定化されるばかりでなく, 見かけの密度が小さくなるので, 浮上の際の  $V_{st}$  を加速することになる。本研究では, 写真 2(b)に見られるように粒子の凝集が認められるので, 粒子の分散についてはぬれ性に対する考慮が必要と考えられる。

#### 1. 5 小 括

ガス噴霧法を利用した粒子分散材製造の可能性をアルミニウム合金および銅合金について検討し, 次の結果を得た。

- (1) アルミニウム合金(A C 3 A)の場合は, 溶湯温度900°C, 噴霧ガス圧力5kgf/cm<sup>2</sup>で, また銅合金(B C 3)の場合は, 溶湯温度1,200°C, 噴霧ガス圧力10kgf/cm<sup>2</sup>で噴霧することにより,  $Al_2O_3$ , SiCおよび黒鉛の平均粒径30μm以上の粒子を分散させることができた。
- (2) アルミニウム合金の場合はカルシウム2%の添加により, そして銅合金の場合はチタン0.5%の添加により, 粒子の分散状態が改善された。
- (3) 分散したままの材料(分散材)を再溶解する(鋳造材)ことにより, 粒子の分散状態は悪化したが, その傾向は, アルミニウム合金より銅合金の場合に顕著であった。

#### 2 噴霧法による各種粒子の鋳鉄中への分散

##### 2. 1 緒 言

従来, 鋳鉄は摩耗部材として多用されているが, これは, 鋳鉄中に存在する黒鉛が潤滑剤として作用することによるものと考えられている<sup>22)</sup>。一方, 鋳鉄中にりん(P)が存在するとき, Pは硬いステタイト(りん化鉄共晶)を生成することによって耐摩耗性を向上させるので, 高りん鋳鉄がシリング・ライナに使用されていることは, よく知られている。

そこで本研究では, 前項で報告<sup>23)</sup>したガス噴霧法により, 鋳鉄中に各種粒子の分散を試みた。本方法では, 母相鋳鉄と粒子の界面では次の状態が考えられる。

- (1) 母相と粒子との間に相互作用がない。
- (2) 粒子を構成する元素が母相中に拡散し, 母相組織に影響する。
- (3) 粒子が母相と反応して, 反応生成物が生じる。

これらの点を考慮して分散粒子を選び, これらの粒

子の分散の可能性、分散粒子による鉄鉄組織の変化とそれによる摩耗特性の変化を、粒子およびその周辺部の硬さ分布の面から検討した。

## 2.2 実験装置並びに方法

### 2.2.1 粒子の分散

本実験に用いた粒子分散铸造装置は、前項のアルミニウム合金および銅合金の場合とほぼ同じであるが、母相が鉄鉄であるため、溶解用のつぼとストップをアルミニウム質にしたことを铸造用鉄鉄金型を  $180\phi \times 60\text{mm}$  と大きくした点が異なる。また、予備実験により噴霧溶湯温度  $1,350^\circ\text{C}$ 、噴霧ガス圧力  $10\text{kgf/cm}^2$  を選定した。

本実験の実験条件を表 5 に示す。

溶湯：母材は  $50\text{kg}$  溶解用高周波炉で溶製した。得られた母材の化学組成を表 6 に示す。鉄鉄溶湯は、 $1,400^\circ\text{C}$  まで昇温させてから電力を切って  $1,350^\circ\text{C}$  まで降温したときに噴霧した。

分散粒子：本実験で用いた粒子の性状を表 7 に示す。これらの性状の異なる粒子の供給は、供給装置出口の径と搬送ガス圧により制御し、どの粒子についても、

表 5 実験条件

項目		条件
溶湯	鉄鉄	FC25, Fe-C 合金
	溶解量, g	550
	噴霧温度, °C	1350
粒子	種類	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, 黒鉛, 鉄粉, Fe-P, Fe-Si, $\text{Cr}_7\text{C}_3$
	平均粒径, $\mu\text{m}$	13~180
	種類	高純度乾燥窒素ガス
噴霧ガス	圧力, $\text{kgf/cm}^2$	10
	流量, $\ell/\text{min}$	150

表 6 母材の化学組成, %

母材	C	Si	Mn	P	S
FC25	3.50	1.62	0.47	0.063	0.028
Fe-C 合金	3.67	—	—	—	—

表 8 分散材の一覧

試料番号	母相	粒子	
		種類	平均粒径, $\mu\text{m}$
A-1	FC25	$\text{Al}_2\text{O}_3$	115
A-2	“	“	25
A-3	“	SiC	115
A-4	“	“	34
A-5	“	黒鉛	90
A-6	“	“	39
B-1	“	鉄粉	125
B-2	“	“	13.2
B-3	“	Fe-P	17.6
B-4	“	$\text{Cr}_7\text{C}_3$	18
C-1	Fe-C 合金	SiC	34
C-2	“	Fe-Si	177
C-3	“	“	90
C-4	“	“	13.6

供給量はほぼ  $5\text{cm}^3/\text{s}$  になるようにした。

分散材：本実験で作製した分散試料の一覧を表 8 に示す。表 8 中、A 系列は、前項と同様に粒子の大きさの影響を検討した。B 系列では、鉄鉄中にその溶湯と反応する粒子を分散させて、その粒子による鉄鉄の組織変化を検討した。C 系列では、母相にけい素(Si)の存在しない Fe-C 合金を選び、この母相に SiC と Fe-Si を分散させて、粒子からの Si の拡散による鉄鉄組織変化を検討した。

### 2.2.2 分散材の特性試験

#### (1) 顕微鏡観察

各分散材について、中央部(厚さ約  $10\text{mm}$ )の厚さ方向の上・中・下の 3箇所から検鏡試料を採取して、光学顕微鏡により粒子の分散状態を観察した。溶湯との反応が考えられる粒子を分散させた B, C 系列試料については、EPMA により線分析あるいは面分析を行って、粒子近傍の元素の濃度分布を調べ、組織変化との関連を検討した。

#### (2) 硬さ試験

母相と粒子との間に相互作用のある B, C 系列の試

表 7 分散粒子の性状

性状	$\text{Al}_2\text{O}_3$	SiC	黒鉛	鉄粉	Fe-P*	$\text{Cr}_7\text{C}_3$	Fe-Si**
密度, $\text{g/cm}^3$	3.9	3.2	2.3	7.8	5.9	6.9	2.9
融点, °C	2,050	2,700	3,727	1,534	1,320	1,665	1,310
平均粒径, $\mu\text{m}$	25,115	34,115	39,90	13.2,125	17.6	18	13.6,90,177

(注) \*Fe-P : フェロホスホル 1 号 FP1(25.5% P)

\*\*Fe-Si : フェロシリコン 2 号 FSi2(75% Si)

料について、分散粒子周辺部の硬さ分布をマイクロビックカース硬さ計で測定した。

### (3) 摩耗試験

摩耗試験の方式と分散材の試片採取部位を、図7に示す。摩耗試験条件を、表9に示す。

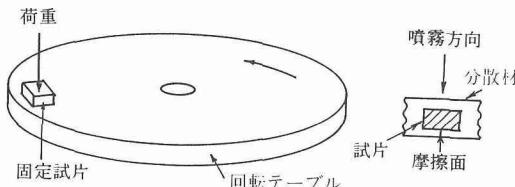


図7 摩耗試験の方式と試片

表9 摩耗試験条件

項目	条件
回転テーブル	S 55 C, 180φ×10mm
固定試片	900°C油焼入, 550°C焼もどし
接觸圧力	粒子分散材, 10mm×10mm×5mm 2.5kgf/cm <sup>2</sup>
摩擦速度	85m/min
摩擦距離	10,000m
摩擦雰囲気	大気中, 室温, 非潤滑
摩耗量測定	化学天秤

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 母相鉄の組織

本方法では、溶湯は金型ばかりでなく、内部に分散させた粒子によっても冷却される<sup>24)</sup>ので、かなり急冷されることになる。鉄溶湯と相互作用をもたないAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を分散させた場合(A-1, A-2)には、黒鉛は微細片状となり、素地はほとんどパーライトであった。母相と反応する粒子を分散させた場合は、分散粒子から拡散した元素が黒鉛および素地組織に影響を及ぼした。

### 2.3.2 粒子の分散状態

分散粒子の母相中への溶け込みが比較的少ないA系列試料の粒子の分散状態を写真3に示す。分散した粒子の分布は、上下方向の差が少なく、比較的均一であった。

図8は、A系列の試料について、その中央部から採取された検鏡試料で分散粒子の面積率を測定した結果である。面積率は、大きい粒子の場合に23~25%, 小さい粒子の場合に10~20%となり、粒子の大きいほうが分散量は多くなる傾向が見られる。

### 2.3.3 分散粒子が鉄組織に及ぼす影響

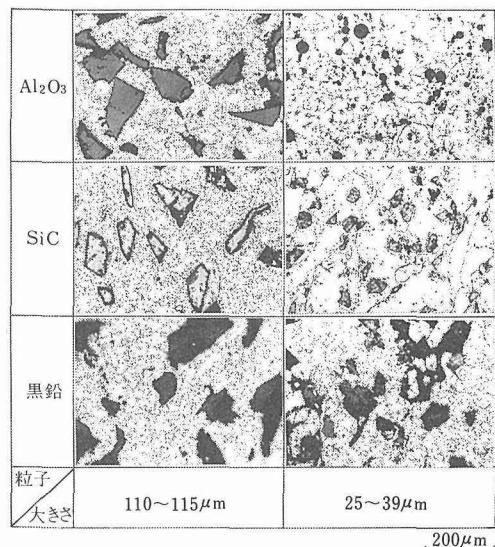


写真3 粒子の分散状態(A系列)

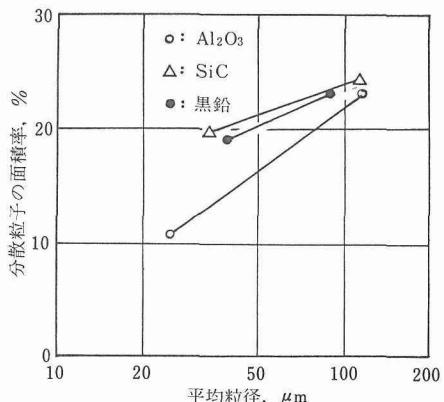


図8 粒子の大きさと分散量との関係

鉄粉の場合(B-1, B-2), 粒子と母相との境界は明りようでないが、粒子の部分は素地組織と異なっているので、粒子の分布は明りようで、比較的均一に分布しているのが認められた。鉄粉の大きさがB-2の約10倍大きいB-1の場合、鉄粉の中に黒鉛がワイドマンステッテン状に析出しているのが認められたが、これは、母相から拡散した炭素(C)がオーステナイト中に析出したもの<sup>25)</sup>と考えられる。

Fe-Pの場合(B-3), 白い粒状と黒い塊状の物質の分布が認められたが、EPMA分析によると、白いほうは分散粒子のFe-Pであり、黒いほうは黒鉛であった。Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>の場合(B-4), 白銹化傾向の強いクロ

ム(Cr)が分散粒子から拡散し、鋳鉄母相を白銑化していた。

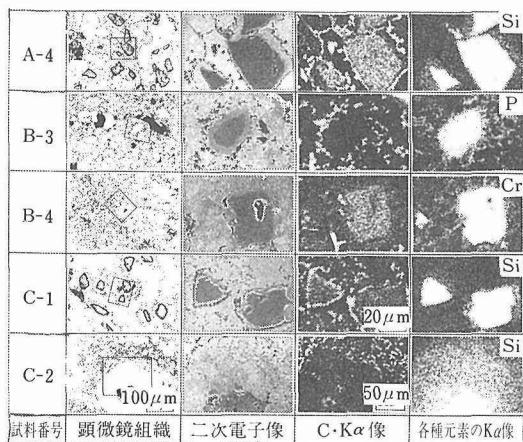


写真4 分散粒子周辺の元素濃度変化

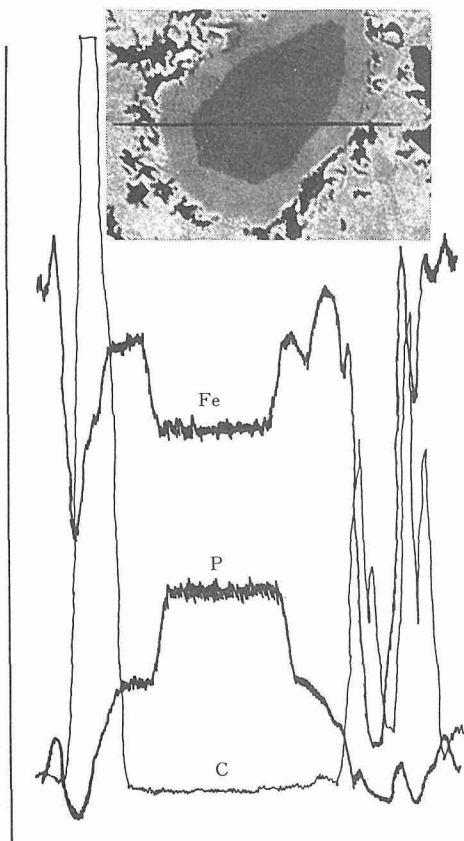


図9 分散粒子周辺の線分析結果(B-3)

SiCの場合(C-1), SiC粒子は比較的均一に分布し, その粒子の周囲には黒鉛の無い部分があり, その外側に少し大きめの黒鉛が分布していたが, さらにその外側の黒鉛は著しく細くなっていた。Fe-Siの場合, 粒子の平均粒径が177 $\mu$ m(C-2)と大きくなると, その中の大きい粒子の一部が未溶解のまま残っていたが, とくに黒鉛組織に大きな変化は認められなかった。

これらの分散粒子による鋳鉄組織の部分的変化を, EPMAにより観察した。写真4は, 鋳鉄中に分散させた粒子周辺の濃度変化を示す。

A-4とC-1の試料は, 両者とも, 未溶解SiCの周囲にはSiの濃化した領域があり, そこには黒鉛が存在せず, その外側を囲むように片状の黒鉛が見られる。B-3の顕微鏡組織で白く粒状に見える部分の二次電子像は, 濃淡2相に分けられる。この部分をEPMAで線分析すると図9のようになり, 黒鉛の存在しない部分は分散させたFe-P粒子に相当し, 中央部の色の濃い部分は未溶解のFe-Pであり, その周囲の色の薄い部分は, Pの拡散によって生成したFe<sub>3</sub>Pに相当すると考えられる。

### 2.3.4 分散粒子と硬さ分布との関係

分散粒子の中央部(A), 分散粒子の作用が認められ

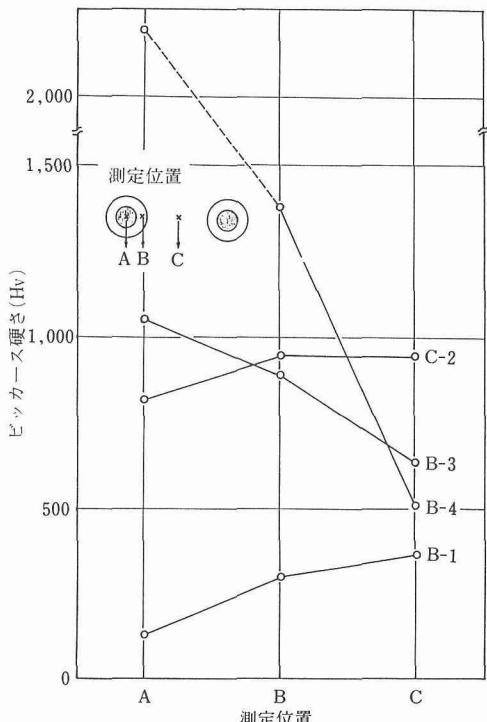


図10 試料中の測定位置と硬さとの関係

るその周囲部(B), および分散粒子と分散粒子の中間でその影響を受けていない部位(C)の3カ所について、マイクロビッカース硬さを測定した。その結果を図10に示す。B-1の場合、分散させた鉄粉の硬さは低いが、鉄粉と母相との界面から母相にかけて硬さは著しく高くなっている。しかし、Fe-Pを分散させたB-3では、その逆の傾向が認められる。一方、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>を分散させたB-4の場合、粒子中央部の硬さが最も高く、そこから離れるに従って硬さは急激に低下している。

### 2. 3. 5 分散材の摩耗特性

図11に摩耗試験結果を示す。摩耗減量は、黒鉛を分散させた場合(A-5)に最も多くなり、硬い粒子を分散させた場合(A-3, C-1)あるいは分散粒子により硬い相を生成した場合(B-3, B-4)には、顕著に減少している。

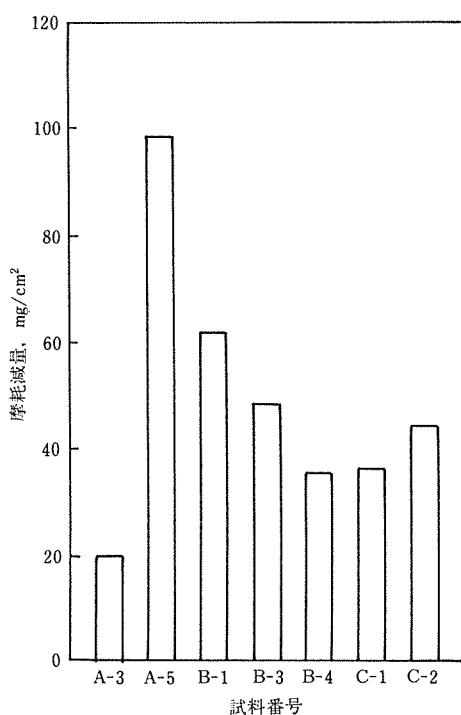


図11 試料の摩耗特性

### 2. 4 考察

本研究のように、鉄溶湯中に微細な金属あるいは非金属粒子を分散させてから金型に铸込む方式では、母相鉄が急冷されて微細化する<sup>24)</sup>だけでなく、通常の凝固方法では粒子が比重分離もしくは溶解してしまう場合でも、粒子が未溶解または半溶融のままで比較

的均一に分散した状態の材料が得られる。また、試料A-5およびA-6のように、鉄溶湯中に通常得られるよりも多量の黒鉛を含有させることも容易である。

本研究を異種材料の接合<sup>27)</sup>の面から大別すると、(a)粒子と母相との間に相互作用がない場合(A-1, A-2)で、物理的に接合しているだけである、(b)粒子と母相との間に相互作用を生じて界面になだらかな濃度分布が見られる場合で、黒鉛、鉄粉、SiC、Fe-Si粒子を分散させた時に見られる、(c)粒子と母相との間に反応層が形成される場合で、Fe-PあるいはCr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>を分散させたときのFe<sub>3</sub>PあるいはFe<sub>3</sub>Cの生成がこれに当たる、となる。なお、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>の場合は、白銑化傾向の強いCrが拡散して間接的にFe<sub>3</sub>Cを生成させるわけである。

図11の摩耗試験の結果では、母相中に硬い粒子が多量に分散しているほうが摩耗量は少なかったが、摩擦中における硬質粒子の脱落による相手材の損傷あるいは摩擦特性の変動などの点からは、母材と粒子との間にある程度強固な接合があるほうが望ましいと考えられる。したがって、単に硬い粒子が分散しているよりも、粒子と母相との間に拡散層あるいは反応層を生じ、硬い相が適当に分散しているほうが好ましいと思われる。

母相と相互作用のある粒子の分散量は、SiCと黒鉛の場合以外については測定しなかったが、写真4に見られるような未溶解の粒子の分布状態から、分散時の粒子は比較的均一に分布していたと思われる。溶湯と粒子との間のぬれ性の良いほうが粒子の分離状態は良くなる<sup>23)</sup>ので、母相と相互作用のある粒子のほうが、分散状態は良いと考えられる。これは、図8でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも粒子の一部が溶け込んだと考えられるSiCおよび黒鉛のほうが分散量は多くなっていることからも理解される。

### 2. 5 小括

ガス噴霧法を利用して鉄溶湯中の各種粒子の分散を試み、粒子分散材製造の可能性と得られた分散材の特性を検討し、次の結論を得た。

- (1) 噴霧溶湯温度1,350°C、噴霧ガス圧力10kgf/cm<sup>2</sup>で噴霧することによって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiCおよび黒鉛の平均粒径25μm以上の粒子を均一に分散させることができた。分散量を断面に占める粒子の面積率で表すと、10~25%の範囲にある。粒径の大きいほうが、分散量は多かった。
- (2) 鉄溶湯中に黒鉛粒子を分散させて急冷凝固することにより、通常含有されるよりも多量の黒鉛が存在

する鋳鉄を容易に製造できた。

- (3) 鋳鉄浴湯と相互作用をもつ粒子 (SiC, 黒鉛, 鉄料, Fe-P, Fe-Si, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>) を分散させて急冷凝固することにより, 粒子の周囲に拡散層あるいは反応層を生成させ, 微視的に不均質な材料を作製することができた。
- (4) 粒子分散材の乾燥すべり摩耗特性は, 硬い粒子が多量に分散しているほうが良好であった。

## 参考文献

- 森近俊明, 平石久志, 馬場秀侃: 日本特許出願公告, 昭56-17186
- B. C. Pai, P. K. Rohatgi, S. Venkatesh: Wear, 30 (1974), 117
- S. Biswas, U. Srinivasa, S. Seshan, P. K. Rohatgi: Trans. AFS, 88 (1980), 159
- P. K. Rohatgi, N. Murali, H. R. Shetty, R. Chandrashekhar: Mat. Sci. Eng., 26 (1976), 115
- 大貫仁, 添野浩, 諏訪正輝: 日本金属学会誌, 43 (1979), 765
- 渡辺光尚: 新版粉末冶金(技術書院), (1976), 47
- 長田純夫, 松田公扶: 鋳物, 54 (1982), 657
- F. A. Badia, P. K. Rohatgi: Trans. AFS, 77 (1969), 402
- F. A. Badia, D. F. MacDonald, J. R. Pearson: Trans. AFS, 79 (1971), 265
- A. M. Patton: J. Inst. Metals, 100 (1972), 197
- 長谷川正義: 噴霧分散強化合金(日刊工業新聞社), (1980)
- Deonath, R. T. Bhat, P. K. Rohatgi: J. Mat., Sci., 15 (1980), 1241
- V. Agarwala, D. Dixit: Trans. Japan Inst. of Metals, 22 (1981), 8, 521
- F. M. Hosking, F. Folgar Portillo, R. Wunderlin, R. Mehrabian: J. Mat. Sci., 17 (1982), 477
- 諏訪正輝: 鋳物, 54 (1982), 12, 820
- 今川耕治, 長田純夫: 金属, (1981), 8, 10
- 諏訪正輝, 小室勝博, 添野浩: 日本金属学会誌, 41 (1977), 511
- 日本金属学会編: 講座, 現代の金属学実験技術集第7卷材料検査法(日本金属学会), (1978), 27
- H. Schmitt: Powder Met. Inter., 11 (1979), 1, 17
- 日本金属学会編: 金属データブック(丸善), (1974), 57
- 坂尾弘, 向井楠宏: 鉄と鋼, 63 (1977), 125
- 22) 鋳造技術講座編集委員会編: 普通鋳鉄鋳物, (日刊工業新聞社), (1967), 123
- 23) 生井亨, 大沢嘉昭, 菊地政郎: 鋳物, 56 (1984), 604
- 24) 新日本鋳造協会編: 懸濁鋳造法, (新日本鋳造協会), (1978), 17
- 25) カ・ペ・ブーニン, ユ・エヌ・タラン: <新説>鋳鉄組織のすべて, (新日本鋳造協会), (1982), 62
- 26) V. A. Efimov: 第48回国際鋳物会議(ブルガリア国バルナ市), (1981)
- 27) 高塙治男: 日本金属学会会報, 24 (1985), 113

## 研究発表

(口頭)

- 噴霧法による粒子分散鋳造材の製造, 菊地政郎, 生井亨, 大沢嘉昭, 日本鋳物協会, 57. 5.
- 噴霧法における噴霧条件と粒子の分散状態との関係, 生井亨, 大沢嘉昭, 菊地政郎, 日本鋳物協会, 57. 10.
- ばら状黒鉛鋳鉄の生成条件と材料特性, 菊地政郎, 大沢嘉昭, 笠井裕司\*, 豊田篤志\*(\*日本楽器製造), 学振第24委員会・鋳鉄分科会, 58. 4.
- アルミニウム浴湯へのアルミナ粒末の分散, 倉部兵次郎, 大沢嘉昭, 菊地政郎, 日本鋳物協会, 58. 9.
- 噴霧法による銅系合金の粒子分散鋳造材の製造, 大沢嘉昭, 生井亨, 菊地政郎, 日本鋳物協会, 58. 9.
- 噴霧法による鋳鉄中の粒子の分散, 大沢嘉昭, 生井亨, 菊地政郎, 日本鋳物協会, 59. 10.
- アルミニウム浴湯におけるセラミック粒子の凝集, 倉部兵次郎, 大沢嘉昭, 菊地政郎, 日本鋳物協会, 59. 10.
- (誌上)
  - Thermal Deformation Characteristics of Permanent Mold Materials with Various Surface Layer Conditions, Namai, T. Kikuchi, M. and Osawa, Y., Trans. of The Japan Foundrymen's Society, May. (1982), 2.
  - ねずみ鋳鉄におけるばら状黒鉛の生成条件, 菊地政郎, 大沢嘉昭, 笠井裕司\*, 豊田篤志\*(\*日本楽器製造), 鋳物, 56 (1984), 276.
  - 噴霧法によるアルミニウム合金および銅合金中の粒子の分散, 生井亨, 大沢嘉昭, 菊地政郎, 鋳物, 56 (1984), 604.
- (特許)
  - ねずみ鋳鉄の鋳造法, 菊地政郎, 生井亨, 日本特許1239482
  - ねずみ鋳鉄の鋳造法, 菊地政郎, 生井亨, 日本特許1239483
  - 黒鉛粒子分散耐摩耗性鋳鉄およびその製造法, 菊地政郎, 生井亨, 大沢嘉昭, 特許願昭59-260031, 59. 12. 11.

# 湿式水中プラズマ溶接の横向姿勢への適用に関する研究

経常研究

溶接研究部

福島貞夫, 衣川純一, 福島 孟

昭和58年度～昭和59年度

## 要 約

横向姿勢での湿式水中プラズマ溶接を可能にすることを目的に、プラズマトーチの前面に装着する簡易な溶接補助具を考案した。この補助具は、溶接線を挟んで上下に位置し、かつ、常時母材表面に密着し得る一対のシューを主体とするものであり、溶接箇所を目視するための視界を確保し得る。

この補助具を用いて基礎的な溶接実験を行った結果、以下の各項が判明した。

- (1) 溶接線を挟んで上下に配置した簡単な固体シューを用いることにより、溶接に不可欠なガス空洞を安定化することができる。
- (2) プラズマガス流量を増すことは空洞の安定化に若干の寄与はするが、逆に溶融池に擾乱を生じ溶接結果に悪影響を与える。
- (3) 横向姿勢で適用しうるプラズマガス流量、プラズマジェット電流、プラズマアーク電流の許容範囲は下向姿勢でのそれらに比べて狭い。

## 1 緒 言

湿式水中溶接においてガスシールドアーク溶接を用いる場合には、シールドガスの密度と周囲の水のそれとの甚だしい差異により溶接箇所に安定して存在させるべきガス空洞が浮上してしまう。これを防止するため、通常はアークの周囲を固体壁あるいは噴流水を用いて囲み空洞の安定をはかっているが、これに対しプラズマアーク溶接では併用するプラズマジェットがノズル孔より高速で噴出するため、ノズル前方の6～9mm程度の範囲で安定したガス空洞を形成しうる。この現象は下向姿勢においてすでに実証されている。

さて、一方、海洋構造物の多くは海中において直立あるいはこれに近い状態にある構成要素により組み立てられているので、これらに溶接を適用しようとすれば必然的に全姿勢での溶接が要求される。

そこで、溶接姿勢が下向きから横向きに変化した場合にプラズマジェットによって形成される空洞の安定性並びに得られる溶接金属の形状がいかに変化するかを実験的に検討し、同方法の横向姿勢への適用の可否を明らかにすることとした。

## 2 横向姿勢における溶接の予備試験

プラズマジェットといえども、高速流の気体であることにはかわりない。したがって、下向姿勢から横向姿勢へと、すなわち、ガスの噴出方向が真下（母材の回転角が0°に相当）から真横（母材の回転角が90°に相当）へと変化するに伴ってガスの噴出方向に対して浮力による横向きの力が加わるようになる。この浮力による空洞浮上の程度をまず検討することとした。

空洞の観察方法は既に述べたシュリーレン写真撮影による<sup>1)</sup>。母材に見立てた黒鉛板をトーチ前方6mmの位置にトーチ前面と平行に設置し、この相対位置を変化させることなく母材の回転角に応じて系全体を回転させ、空洞形状を撮影した。

写真1及び写真2は、水深40cmの位置において母材の回転角をそれぞれ45°、90°とし、プラズマジェット電流を100Aと一定にして、プラズマガス流量を3, 5, 7 l/minの3段階に変化させた場合のプラズマジェットによって形成される空洞形状の例を示したものである。図1(a)には前掲の写真におけるトーチ、及び空洞の相対関係を模式的に示した。

トーチ・母材間に形成された空洞からのガス逃散に

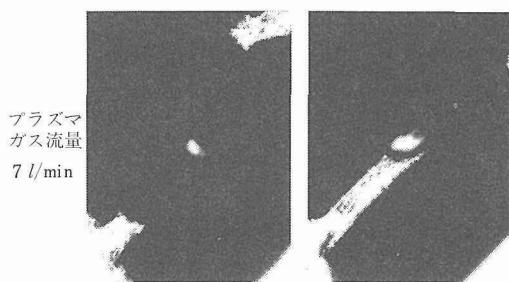
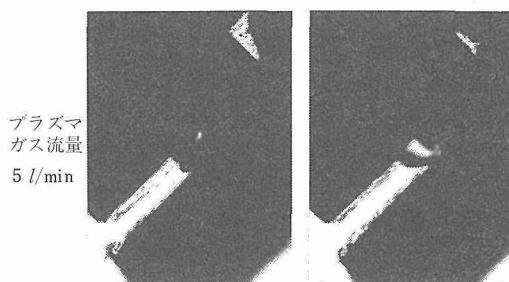
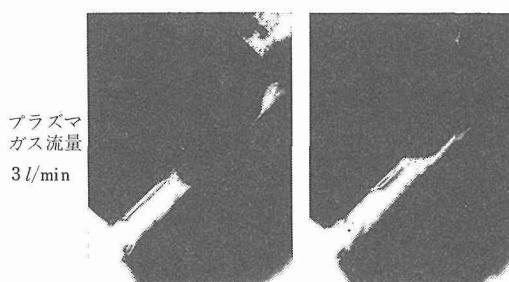


写真 1 プラズマジェットによって形成されたガス空洞の挙動(溶接補助具なし)。水深40cm, 母材回転角45°, プラズマジェット電流100A

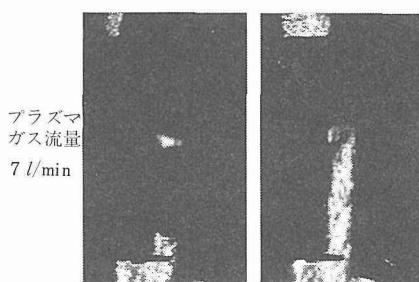
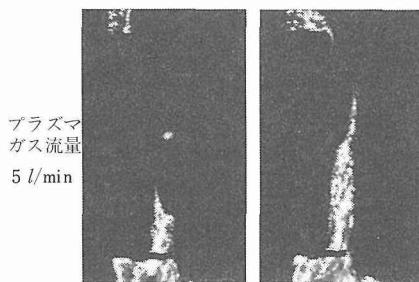
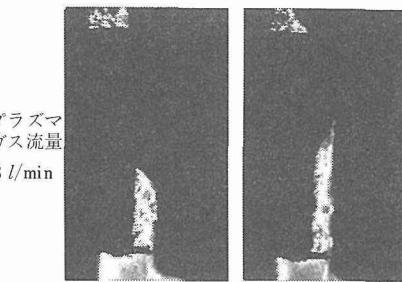


写真 2 プラズマジェットによって形成されたガス空洞の挙動(溶接補助具なし)。水深40cm, 母材回転角90°, プラズマジェット電流100A

よる空洞の収縮に伴うノズル直下への水の差込みは下向姿勢においても生ずるが、これに比べ母材が傾斜している場合にはトーチ・母材間に形成された空洞そのものが浮上するため、ノズル孔直下への水の侵入は下向姿勢の場合と比べて甚だしくなる。母材が垂直であればこの状態はとくに甚だしい。すなわち、下向姿勢であれば溶接箇所へ水が差込んだとしても次の瞬間には再びその部分を空洞が覆うため、プラズマジェットを導体として発生しているプラズマアークによる母材の溶融状態はさほど乱されない。このことは既報<sup>2)</sup>に示すとおりである。一方、本写真に示すように、空洞全体が浮上する場合には、これによって導体となるプラズマジェットも大きく振られ、その結果プラズマアークも大きく振動することになる。これは母材の溶融状態を乱すことになる。また、プラズマガス流

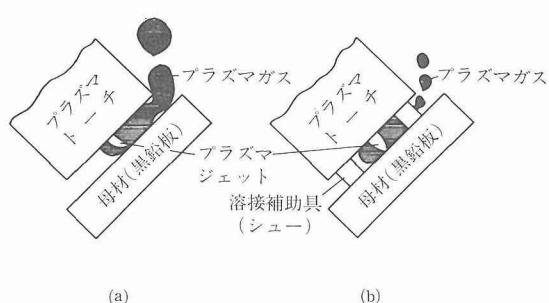


図 1 プラズマジェットによって形成されたガス空洞の模式図(シュリーレン写真の説明図)

- (a) 溶接補助具未使用の場合
- (b) 溶接補助具使用の場合

量を増してもこの空洞の変動は安定することはない。

写真1及び写真2は水深40cmの場合であるが、水深50m相当の5気圧下及び100m相当の10気圧下の水中でもこの空洞の不安定さは同様であった。

下向姿勢においては10気圧下の水中ではこの空洞は母材上に吸い付くように存在し非常に安定であった。上述のように、10気圧下の水中でも空洞が不安定となり、母材の傾斜に伴いプラズマジェットの噴出方向に對して横方向から作用する浮力の悪影響は避けえないものであることが明らかとなった。

写真3(a), (b)は、10気圧下の水中において母材の回転角を45°及び90°(垂直)とした場合の横向溶接で得られる溶接金属の外観を示している。写真(a)に示す回転角45°の場合の溶接条件は、プラズマガス流量が2.5 l/min, プラズマジェット電流が100A, プラズマアーク電流が125A, 溶接速度が5cm/minである。この溶接条件であれば、下向溶接では外観、溶込み形状とも良好な溶接金属が得られるが、母材が45°傾斜することでガス空洞が上方に浮き上がり溶接箇所へ水が侵入することから、溶融金属の酸化によるスラグが多量に生成するとともに、溶融金属が上方に押し上げられた不整ビード形状になる。溶接金属が上方に押し上げられる理由の一つとしては、ガス空洞で保護されている部分の溶融金属表面は水が侵入した部分の表面よりも高温に保たれ、したがって、その部分の表面張力も小さいであろうから、プラズマアークの推力によって押し付けられた溶融金属がこの部分に押し出されることが考えられる。

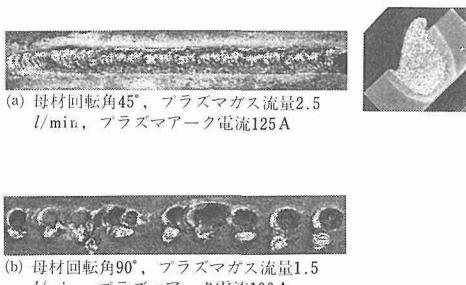


写真3 溶融金属の外観と横断面マクロ組織(溶接補助具なし)。水深100m相当加圧静水中、  
プラズマジェット電流 100A  
溶接速度 5cm/min

写真(b)は、母材の回転角が90°すなわち垂直板に対して、プラズマガス流量1.5l/min、プラズマジェット電

流100A、プラズマアーク電流100A、溶接速度5cm/minの条件で横向溶接を行った場合の溶接金属の形状を示している。この状態では連続した溶接金属は得られない。

上述のごとく、下向姿勢では安定した溶接が行える湿式水中プラズマ溶接も、母材が傾斜しアークに対して横方向から浮力が作用するような状況では、通常のガスシールドアーク溶接と同様に利用が不可能である。

### 3 溶接補助具の開発

写真1及び写真2からわかるごとく、ノズル直下に形成されるガス空洞は、母材の傾斜とともに容易に浮上・逃散するようになり、その結果、安定した溶接が不可能になる。そこで、この空洞を安定化する方策を検討することとした。

空洞を所定の位置に保つためにはプラズマジェットの剛直性を増すことが考えられ、このために、プラズマガス流量あるいはプラズマジェット電流を増す方策が取られるが、これでは前章で述べたごとく、満足な効果は得られない。

つぎに考えられることは、浮力によって浮き上がる空洞を何らかの方法でその浮上を抑制することである。この目的を達成するためには、空洞の浮上方向に何らかの障害物を配置して上方に逃げるガスの抵抗とし、浮力に對抗することである。さらに、空洞の下方にも障害物を配置し、空洞から上方へ逸脱するガスを抑制することが有効と考えられる。そこで、図2に示すごとく、溶接線を挟んで上下に位置し、かつ、母材表面に常時密着するように工夫された一対のシューをもつ溶接補助具を考案した<sup>3)</sup>。同図にみられるように、上側のシューには小孔が設けられ、プラズマガスの一部はこの孔を通って逃散する。この小孔がない場合には、プラズマガスは大きな塊状の気泡となってシューの側方すなわちトーチの側方から逃散し、この逃散時の反作用として溶接箇所へ水が侵入し、溶接結果に悪い影響を与える。また、下側のシューは、原理的には不要と思われるが、空洞の下半分に加わる浮力をこのシューで遮断することで空洞の安定化が促進されるため、可能なかぎり溶接線に接近させて配置することが有効であった。写真4(a)は、銅製のノズル部に組込んだ溶接補助具の外観を示している。ノズルと母材は絶縁されていることが必要であり、このため、銅製のシューは窒化珪素の部品を介して組付けられている。また、同写真(b)には、母材上に設置した状況を示す。このノズルに直接取付けることが可能な補助具を用いること

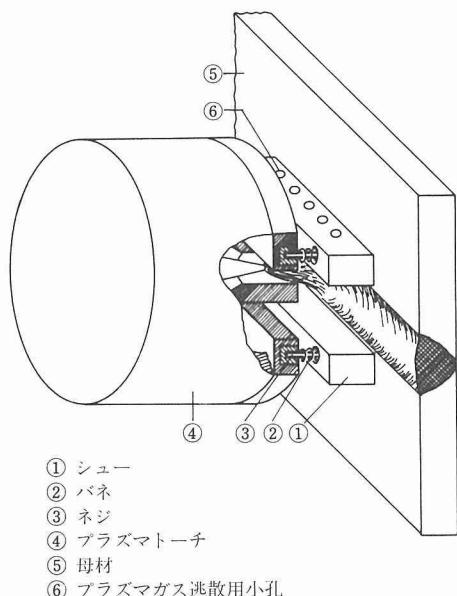


図 2 溶接補助具

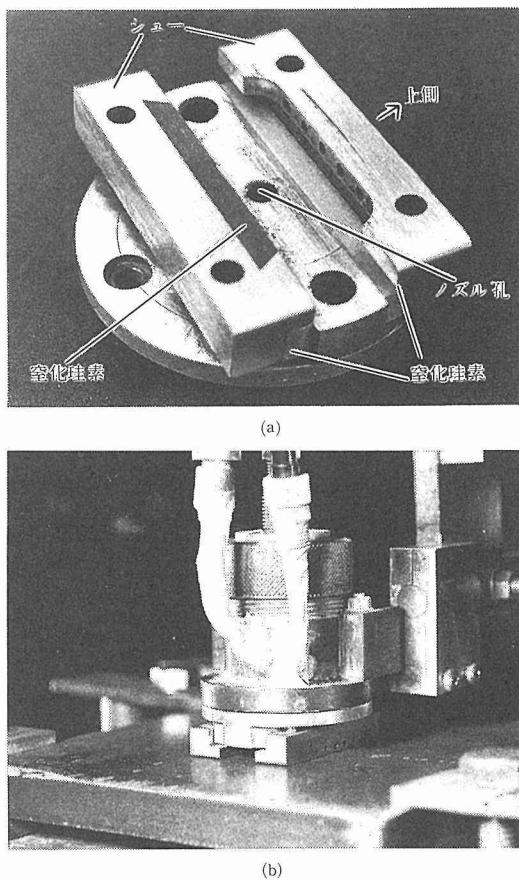


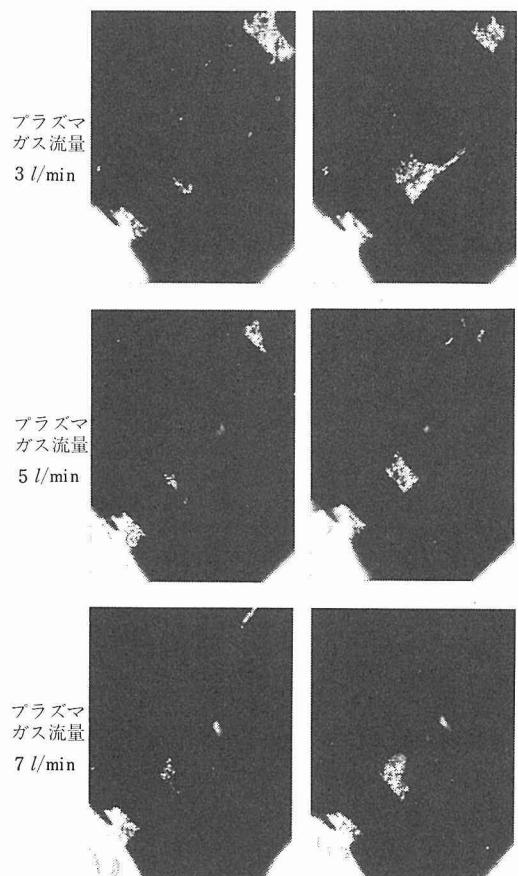
写真 4 溶接補助具の外観(a)とその設置状況(b)

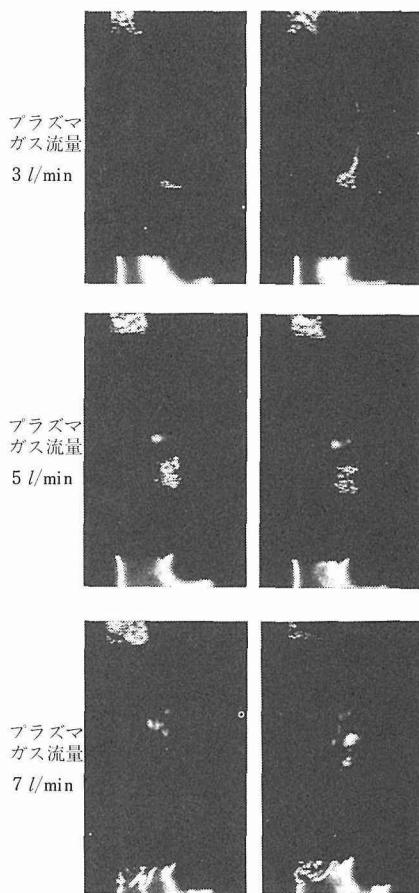
によって、溶接箇所に対する視界をさほど損なうことなく、かつ、プラズマジェットによって形成されるガス空洞を有効に利用して横向溶接が行えるという利点が得られる。

#### 4 溶接補助具を用いた場合のガス空洞の挙動

溶接補助具を取付けたことによりガス空洞が安定化される程度を調べるために、第2章で述べたと同じ方法で空洞の写真撮影を行った。写真5及び写真6に、一例として、水深40cmの水中でプラズマジェットのみを発生させた場合の空洞の状況を示した。また、図1(b)に、トーチ、母材、空洞の相対関係を模式的に示してある。

前掲写真1及び写真2と対比すれば、溶接線の上下にシューを設置したことによってガス空洞の浮上が抑





制されていることがわかる。しかし、溶接線方向は周囲の水と直接接しているので、プラズマガス流量が少なくまたプラズマジェットの推力が弱いと思われるような場合には、空洞の下方への水の侵入を防止することは難しい。5気圧下及び10気圧下の水中でも上述とほぼ同様の観察結果が得られている。

## 5 溶接補助具を用いて得られる溶接金属の形状

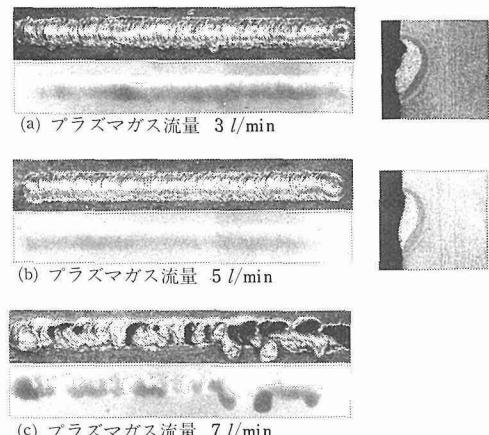
### 5. 1 溶接金属の形状に及ぼすプラズマガス流量の影響

前章において述べたごとく、プラズマアークを発生維持させるためのガス空洞の安定にはプラズマガス流量を増すことがある程度有効である。そこで、ガス

流量を変化させた場合に、溶接金属の形状がどのように変化するかを求めた。

溶接条件としては、プラズマジェット電流を100A、溶接速度を5cm/minに一定し、水深に相当する水圧が0.04, 5, 10の各気圧下水中において、プラズマアーク電流を100, 110, 125Aの三段階に変化させ、母材の回転角45°及び90°の横向きビードオンプレート溶接を行った。

プラズマガス流量の影響が顕著に現れている例として写真7及び写真8を示す。写真7は、水深40cmの水中において、プラズマアーク電流を100A、母材回転角を90°とし、プラズマガス流量を3, 5, 7l/minの三段階に変化させた場合の溶接金属外観、放射線透過試験結果及び横断面マクロ組織を示したものである。



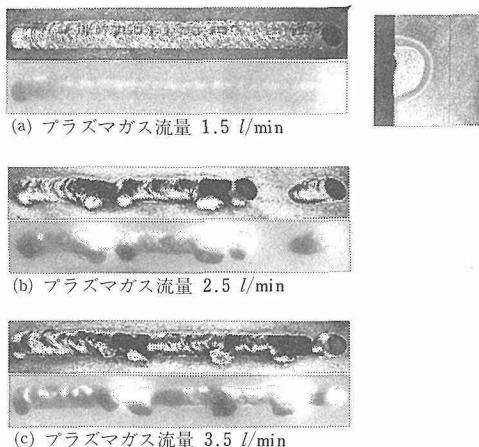


写真8 溶接金属の外観、放射線透過写真及び横断面マクロ組織 (溶接補助具使用)  
水深100m相当加圧静水中、  
母材回転角 90°  
プラズマジェット電流 100A  
プラズマアーク電流 100A  
溶接速度 5 cm/min

得られていない。母材回転角が45°の場合においても、上記二例ほど甚だしくはないが、やはりガス流量が増すと溶接金属の外観は荒れるようになり、かつ、連続した溶接金属が得られても気孔を内在するようになる。これら一連の検討からガス空洞を安定にするためにプラズマガス流量を増すことは、かえって溶接金属の形成に悪影響を及ぼすことになり、この方法は不具合であることがわかった。

## 5.2 溶接金属の形状に及ぼすプラズマアーク電流の影響

横向溶接において溶接金属量を増すことは溶接金属の垂れ下がりを生ずるなど不都合な結果を招くことにつながるが、一方、作業能率を上げるうえからは好ましいものと考えられる。そこで、狭い範囲ではあるがプラズマアーク電流を変化させて溶接金属の形状変化を検討した。写真9は比較的変化の特徴を表わしていると思われる例を示したもので、溶接条件は、水深40cm、プラズマガス流量 5 l/min、プラズマジェット電流100A、溶接速度 5 cm/min とし、プラズマアーク電流を 100, 110, 125 A の三段階に変化させて回転角90°の母材に対して横向ビードオンプレート溶接を行って得られた溶接金属の外観、横断面マクロ組織等を示している。電流が増し、溶融金属量が増えると垂れ下がりの量が大きくなることがわかる。一方、写真10に示すよ

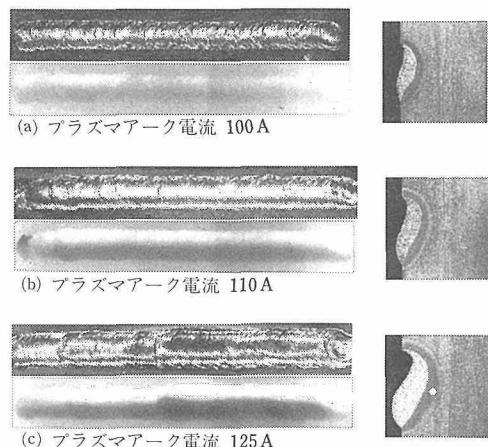


写真9 溶接金属の外観、放射線透過写真及び横断面マクロ組織 (溶接補助具使用)  
水深40cm、母材回転角90°  
プラズマガス流量 5 l/min  
プラズマジェット電流 100A  
溶接速度 5 cm/min

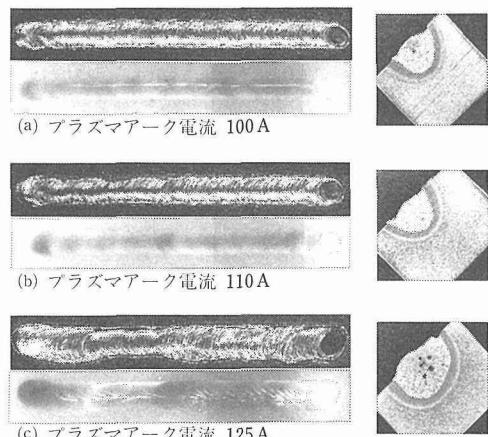


写真10 溶接金属の外観、放射線透過写真及び横断面マクロ組織 (溶接補助具使用)  
水深50m相当加圧静水中、  
母材回転角 45°  
プラズマガス流量 2.5 l/min  
プラズマジェット電流 100A  
溶接速度 5 cm/min

うに電流を増し溶融金属量が増すと気孔が発生するようになるため、この点からも電流値に上限が生ずる。本実験範囲では、図3に示すように、溶接金属の横断面面積が65mm<sup>2</sup>以下であれば気孔の発生は抑制される。しかし、空洞の形成状態の如何によっては溶接金属の

量が少なくて気孔を生ずることもある。

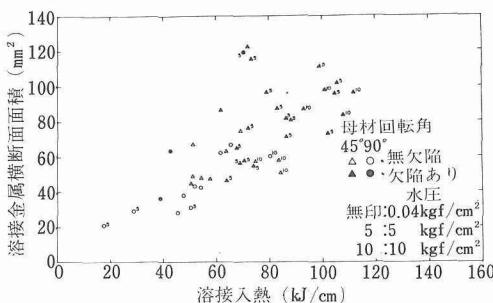


図3 溶接入熱と溶接金属横断面面積との関係  
(溶接補助具使用)

### 5.3 溶接金属の形状に及ぼす溶接速度の影響

一例として、5気圧下の水中において、プラズマガス流量を $2.5 l/min$ 、プラズマアーク電流をほぼ $100 A$ に保ち、溶接速度を $5, 10, 15 cm/min$ の三段階に変化させて、回転角 $90^\circ$ の母材に対して横向ビードオンプレート溶接を行った。溶接金属の外観、横断面マクロ組織等を写真11に示す。計算上、溶接入熱は減少するが、プラズマアーク電流が一定のため溶接金属量(母材の溶融量)はさほど減少しない。しかも、気孔等の溶接欠陥も生じていないことから、作業効率を考える

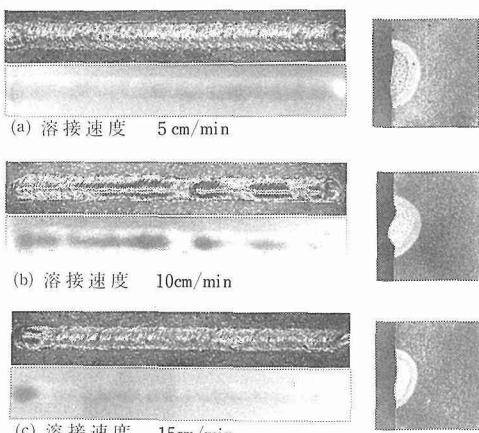


写真11 溶接金属の外観、放射線透過写真及び横断面マクロ組織(溶接補助具使用)  
水深50m相当加圧静水中、  
母材回転角  $90^\circ$   
プラズマガス流量  $2.5 l/min$   
プラズマジェット電流  $100 A$   
プラズマアーク電流  $100 A$

と、溶接速度を大きめに設定する方が実用にあたっては有利と思われる。

### 5.4 考 察

前述の各節において、代表的な水深(水圧下)のもとで、回転角 $45^\circ$ 及び $90^\circ$ の母材を対象に横向ビードオンプレート溶接を行って得られる溶接金属の形状と溶接条件の関係について述べた。湿式水中溶接では、大気中のそれと異なり、容認しうるような形状の溶接金属が得られる条件範囲は狭くなる。本湿式水中プラズマ溶接においても、最も溶接が容易な下向姿勢でプラズマアーク電流の大きさの上限は $150 A$ から $175 A$ であり、最も安定した溶接が行えた10気圧下の水中でも $200 A$ が限度であった<sup>2)</sup>。これに対し、母材回転角が $90^\circ$ すなわち完全な横向溶接においては、プラズマアーク電流の上限は条件がよくても $120 A$ 程度と下向溶接と比較してさらに適用可能な電流範囲は狭くなっている。また、プラズマガス流量についても下向溶接における適用範囲すなわち $40 cm$ の水深では $7 l/min$ 、10気圧下では $3.5 l/min$ まで許容されたものが、今回の実験では $40 cm$ の水深で $5 l/min$ 、10気圧下では $1.5 l/min$ と適用値の上限は低くなっている。母材回転角が $45^\circ$ の場合には $90^\circ$ と比べて溶接条件範囲が若干広くなる(緩和される)ように見受けられるが、今回の実験では確認未了である。

ここで、とくに、プラズマガス流量の制約が大きいという事実を考えると、ガス空洞の安定を図るためにガス流量を増すという方法はとれず、したがって、プラズマアーク電流を下げ少量の溶融金属を得るようにして多バースで継手を作らざるを得ないということが結論される。また、プラズマガス流量、プラズマジェット電流、プラズマアーク電流を同一として再現実験を行った場合、下向溶接では母材溶融量や溶込み形状に多少のばらつきが生じても溶接欠陥の発生に直接結び付くような傾向は認められなかったが、横向溶接ではこのばらつきが拡大して現れる傾向があり、これにより欠陥が発生しやすくなることが認められた。

### 6 結 言

本報告では、湿式水中プラズマ溶接を横向姿勢において用いるために考案した簡単な溶接補助具とそれを用いて行った二、三の実験について記述した。実験結果は以下のように要約される。

- (1) 溶接線を挟んで上下に配置した簡単な固体シェーを用いることにより、溶接に不可欠なガス空洞を安定化することができる。

(2) プラズマガス流量を増すことは空洞の安定化に若干の寄与はするが、逆に溶融池に擾乱を生じ溶接結果に悪影響を与える。

(3) 横向姿勢で適用しうるプラズマガス流量、プラズマジェット電流、プラズマアーク電流の許容範囲は下向姿勢でのそれらに比べて狭い。

トーチ前面に簡単な溶接補助具を装着することで、溶接箇所の視野をさほど損なうことなく横向姿勢での溶接が可能であることを実験的に示した。しかし、实用に当たっては、シューの耐久性、適用しうる開先の形状など、今後解決を要する点が残されている。

## 参考文献

- 1) 衣川、福島(孟)、福島(貞)：溶接学会誌、43(1974), 192.
- 2) 福島(貞)、福島(孟)、衣川：金属材料技術研究所研究報告、20(1977), 82.
- 3) 濡式水中溶接装置、福島 孟、登録第12175525号、59・7・17.

## 研究発表

(口頭)

- 1) 濡式水中プラズマ溶接におけるアーク推力、福島 孟、福島 貞夫、衣川純一、溶接学会、59・10.

(特許)

- 1) 濡式水中溶接装置、福島 孟、登録第12175525号、59・7・17.

# 湿潤環境における疲れき裂伝ばに関する研究

経常研究

疲れ試験部

西島 敏, 増田千利<sup>\*</sup>, 松岡三郎, 升田博之,  
阿部孝行, 下平益夫, 大坪昌一<sup>\*2</sup>

材料強さ研究部

青木孝夫, 中野恵司, 金尾正雄<sup>\*3</sup>

腐食防食研究部

藤井哲雄

昭和58年度～昭和60年度

## 要 約

実際の機械、構造物の疲れ破壊は環境の影響下で起ることが多いため、それらの安全かつ合理的な設計、製作、保守管理のためには、構造材料の環境中における疲れ特性や破壊機構を明らかにしておくことが重要である。特に実際面から重要となるのは長時間の寿命特性とき裂伝ば特性である。これまで寿命特性に及ぼす繰返し速度効果を含めたデータが少ないと、さらにき裂伝ば特性に及ぼす材料と環境の相互作用の効果を明らかにしたデータがないため、実機の寿命・余寿命予測は定性的にしか行えないことが多かった。

著者らは先に長時間寿命試験を安定に行うためマルチ回転曲げ疲れ試験機を開発したが、本研究では引き続き海洋構造物等に用いられる高強度鋼やステンレス鋼について人工海水中における約10<sup>4</sup>hまでの腐食疲れ寿命特性に及ぼす繰返し速度効果を明らかにするとともに、腐食疲れ表面損傷を調べ、腐食溶解、ピット成長挙動についても検討した。さらにき裂閉口の起こらないP<sub>max</sub>一定ΔK減少法により低ΔK領域における腐食疲れき裂伝ば特性に及ぼす腐食条件、繰返し速度効果を調べ材料と環境の相互作用を明らかにするとともに電気化学的立場から、き裂伝ばの加速因子を解析した。さらに腐食疲れき裂伝ばの下限界値の物理的意味について検討した。

また高強度鋼では応力腐食割れと腐食疲れの相互作用効果により、き裂伝ばの著しい加速が起る場合のあることが最近明らかにされてきたため、この問題についても基礎的検討を行った。

## 1 緒 言

機械や構造物が疲れ破壊する例は少なくないが、その多くは単なる荷重あるいはひずみの繰返し効果による疲れ損傷だけでなく、腐食などの環境による損傷と重複して生じているとされる。このことは例えば空気中の疲れ強さに比べ、塩水中などの腐食疲れ強さが著しく低下することや、材料によっては空気中の湿度によっ

ても低下することが知られていることからも明らかである。したがって機械や構造物の信頼性向上のためには実際の使用環境に相当した環境中で長時間の疲れ特性を把握する必要がある。

腐食疲れでは、材料の表面に形成される腐食ピットから発生したき裂が伝ばして破壊に至るため、環境中における表面損傷の進行と、き裂伝ば寿命の大部分を占める低ΔK領域における腐食疲れき裂伝ば特性を調べ、き裂発生、伝ば条件を明らかにすることが、機械や構造物の寿命・余寿命を予測するために重要である。

低ΔK領域における腐食疲れき裂伝ば特性は、き裂面に生ずる腐食性成物、材料の塑性変形挙動、破面粗さなどの影響を受けるため、材料と環境因子の相乗作

現在の所属：\* 材料強さ研究部

\*2 勝田工業高校

\*3 科学研究官

用の効果を明らかにするのが一般に困難である。また材料の強度レベルが上昇すると環境中から侵入した水素の影響を受け、き裂伝ば速度が加速されるため、腐食疲れと応力腐食割れ相互作用の効果を明らかにすることも重要となる。

本研究では昭和55~57年度に行った「環境及び組合せ荷重下の疲れ破壊の研究」において、長時間腐食疲れ寿命試験法の確立及び $\Delta K_{th}$ までの疲れき裂伝ば特性を効率良く求めるための試験方法の確立を受け、約 $10^4$ hまでの長時間腐食疲れ寿命特性に及ぼす繰返し速度効果及び低 $\Delta K$ 領域のき裂伝ば特性に及ぼす繰返し速度効果と環境条件の影響をき裂開口状態で調べた。さらに腐食疲れと応力腐食割れ相互作用効果について基礎的検討を行った。

## 2 人工海水中における腐食疲れ寿命及びき裂伝ば特性

### 2.1 はじめに

海水中で金属材料が繰返し荷重を受ける条件下では、表面に欠陥がなくても腐食ピットが形成され、その底などにき裂が発生、伝ばして破壊に至るため、ピット成長、ピットからのき裂発生、伝ば条件を明らかにすることが材料信頼性評価の上で重要である。ここでは海洋構造物等に用いられる材料について人工海水中における長時間腐食疲れ寿命と、寿命の大部分を占める低 $\Delta K$ 領域における疲れき裂伝ば特性を中心にまとめた。

### 2.2 長時間腐食疲れ寿命特性と表面損傷

#### 2.2.1 実験方法

供試材は高張力鋼HT50-CR(制御圧延材, 0.1C-1Mn), HT80(0.1C-1Mn-0.8Ni-0.8Cr), 及びステンレス鋼SUS329J(25Cr-6Ni-2Mo-0.7Mn)であり、引張強さはそれぞれ510, 850, 705MPaであった。HT50-CR鋼はフェライト/パーライト組織、HT80鋼は焼もどしマルテンサイト組織、SUS329J鋼はオーステナイト/フェライト組織の2相ステンレス鋼である。

疲れ試験は最小直径8mmの砂時計平滑試験片を用い、片持ち回転曲げ腐食疲れ試験機により、繰返し速度30, 3, 0.3, 0.03Hzにおいて、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、溶存酸素7.5ppmのASTM人工海水に浸した状態で行った。

#### 2.2.2 腐食疲れ寿命特性

HT50-CR, HT80鋼の人工海水中における腐食疲れ寿命特性を図1に示す。試験時間 $10^4$ hの範囲で、疲れ強さは連続的に低下し、同一応力に対し繰返し速度が遅くなるほど寿命が減少している。また組織が異なる

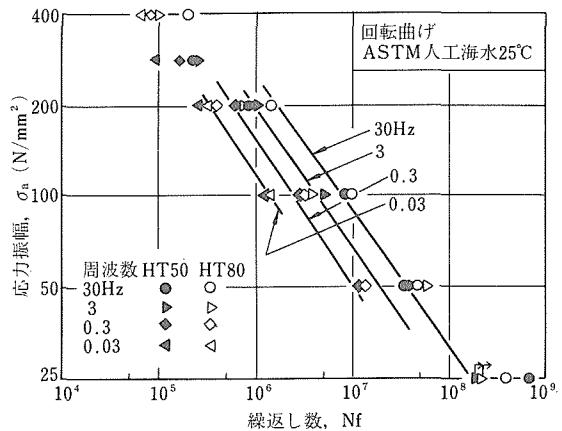


図1 HT50, HT80鋼の人工海水中における腐食疲れ寿命特性。

にもかかわらず両鋼で寿命差は小さい。

一方SUS329J鋼の場合には実験範囲では繰返し速度効果は認められず、 $350\text{N/mm}^2$ に疲れ限度が現われた。

#### 2.2.3 腐食疲れによる表面損傷

写真1にHT50-CR鋼の場合を例として示す。この鋼ではフェライト/パーライトの層状組織に沿って、圧延方向に平行な溝状腐食を呈する特徴がある。繰返し速度30Hzの場合は応力によらず比較的短時間で溝状腐食を生ずるが、溝状腐食部から発生するき裂の数は応力の低下とともに減少する。3Hz以下では溝状腐食は長時間を経ないと顕著にならない。

HT80鋼の場合には層状組織は顕著ではなく、半球状の腐食ピットが認められた。SUS329J鋼では腐食ピットは認められなかった。

#### 2.2.4 破面観察結果

HT50-CR鋼の破面を観察したところ、高応力域では比較的浅い腐食ピットから発生したき裂がストライエーションを形成しながら伝ばし、破断に至るが、低応力域では深い腐食ピットあるいは溝状腐食部から発生したき裂が粒内、粒界部を低速度で伝ばして破断に至っていた。この傾向は繰返し速度によらずほぼ同様であった。

HT80鋼の場合は殆んど腐食ピットから発生したき裂が伝ばしていた。SUS329J鋼の場合には大気中と同様に、試験片表面に応力軸に対し傾斜したモードIIき裂が認められ、これがモードI型に遷移したのちストライエーションを形成しながら伝ばして破断していた。

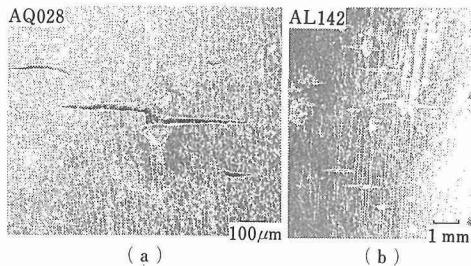


写真1 HT50CR鋼の腐食疲れ表面損傷。

(a)  $f=30\text{Hz}$ ,  $\sigma_a=200\text{N/mm}^2$   
 (b)  $f=0.3\text{Hz}$ ,  $\sigma_a=100\text{N/mm}^2$

## 2. 2. 5 腐食溶解量

腐食疲れ試験後の試験片直徑の減少量  $X(\text{m})$  と試験時間  $t(\text{h})$  との関係は HT50-CR, HT80 鋼について, 12000 h までの範囲で有意な差が認められず, ほぼ次式で表される。

$$X = Bt \quad (1)$$

但し,  $B = 1.3 \times 10^{-8}(\text{m}/\text{h})$

これを 3 % 食塩水中の SM50B 鋼の場合<sup>1)</sup> と比較すると今回の人工海水中の方が約 1 桁小さい。これは人工海水中に含まれる微量成分による緩衝効果によると考えられる。

## 2. 2. 6 腐食ピットの成長

腐食ピット深さを一定時間毎に試験を停止した試験片の表面と, 破断した試験片破面のき裂起點部について調べ, 試験時間に対して整理した結果を図2に示す。図中には比較のため 3 % 食塩水中における SM50B 鋼の場合も併せて示す。

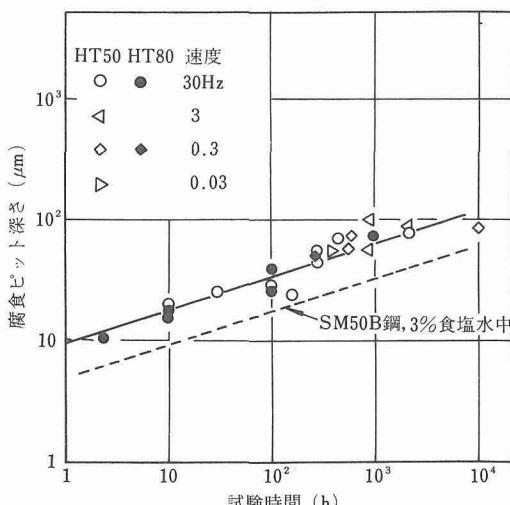


図2 HT50, HT80鋼の人工海水中での腐食ピット成長速度。

腐食ピット深さは時間とともに増加するが, 繰返し速度や応力によらず, 両鋼種とも長時間側ではほぼ同じ傾向となっている。また 3 % 食塩水中の場合<sup>1)</sup> に比べ, 全体に約 2 倍程度大きい傾向となっている。これはピット深さがピット自身の成長と表面の腐食溶解の差として定まると考えると, ピットそのものの成長も 3 % 食塩水中の方が速いことを示唆している。

腐食ピット深さ  $p(\text{m})$  と時間  $t$  との間に次式が成立する。

$$p = A t^\alpha \quad (2)$$

但し,  $A = 9 \times 10^{-6}(\text{m}/\text{h})$ ,  $\alpha = 0.26$

## 2. 3 腐食疲れき裂伝ば特性

### 2. 3. 1 実験方法

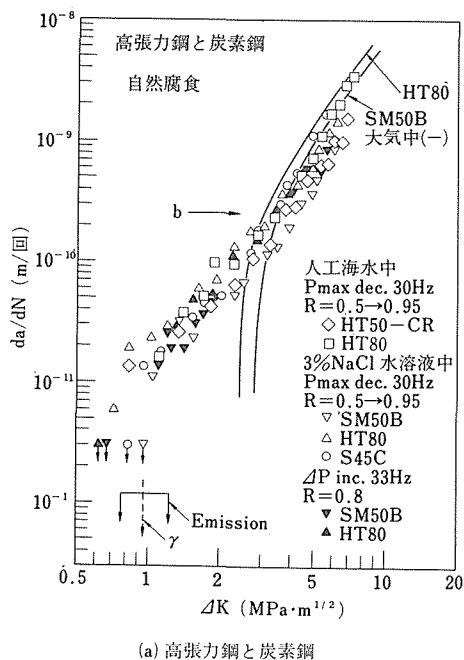
供試材は HT50-CR, HT80 及び SUS329J 鋼で, 2.2 の腐食疲れ寿命特性の検討に用いたものと同じである。

疲れき裂伝ば試験は幅 50mm, 厚さ 12.5mm のコンパクト型 (CT) 試験片を用い, ASTM 規格で決められている人工海水中の自然腐食条件と, -800mV のカソード防食条件のもとで行った。人工海水は 20 ℥ の貯蔵槽に溜め, そこで空気を吹込み, 液温を 25°C に保った。試験片には内径 25mm, 高さ 20mm の円筒状腐食槽を取付け, 液供給量は 20ml/min とした。荷重波形は正弦波で, その繰返し速度は 0.167 と 50Hz とした。

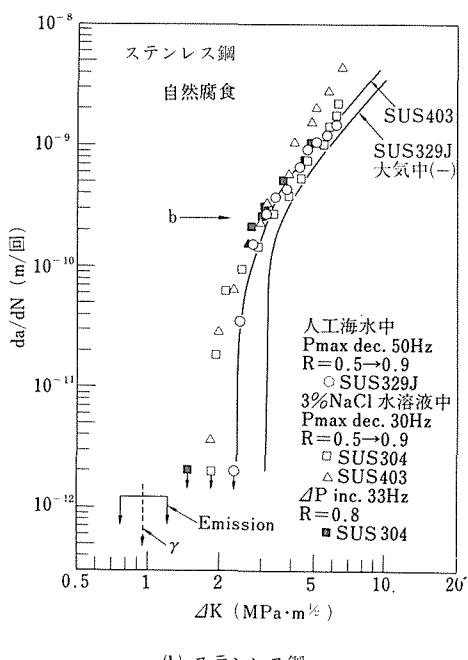
試験は別途開発した, 最大荷重  $P_{\max}$  を一定に保ちながらき裂進展について最小荷重  $P_{\min}$  を増加させることにより応力拡大係数範囲  $\Delta K$  を減少させる, いわゆる  $P_{\max}$  一定  $\Delta K$  減少法<sup>2)</sup> により行った。この方法では, き裂進展につれ荷重比  $R = P_{\min}/P_{\max}$  が上昇するので, 試験開始条件を  $R \geq 0.5$ ,  $\Delta K \geq 7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  とすると, 最終的に高荷重比条件が得られ, き裂閉口を避けることができる。き裂長さ  $a$  の測定と試験の制御は CT 試験片の背面に貼付したひずみゲージの出力を利用した弾性コンプライアンス法とパーソナルコンピュータシステムを組合せて自動的に行なった<sup>2), 3)</sup>。

### 2. 3. 2 自然腐食条件下の疲れき裂伝ば特性

図3に人工海水中の自然腐食条件下, 50Hz で  $P_{\max}$  一定  $\Delta K$  減少法により決定されたき裂伝ば速度  $da/dN$  と応力拡大係数範囲  $\Delta K$  の関係を高張力鋼とステンレス鋼に分けて示す。 $P_{\max}$  一定試験ではき裂閉口を避けることができる<sup>2)</sup> ので, 横軸の  $\Delta K$  はそのまま有効応力拡大係数範囲  $\Delta K_{\text{eff}}$  となる。また, 参考のため, 3 % NaCl 水溶液中の自然腐食, 30Hz の条件下で同じ試験法で求めたフェライト/パーライト組織の SM50B 鋼, 焼もどしマルテンサイト組織の HT80 と S45C 鋼, マル



(a) 高張力鋼と炭素鋼



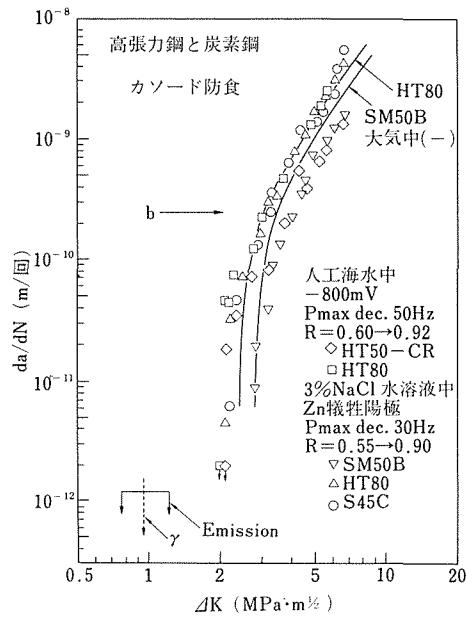
(b) ステンレス鋼

図3 人工海水中、自然腐食条件下の疲れき裂伝ば特性

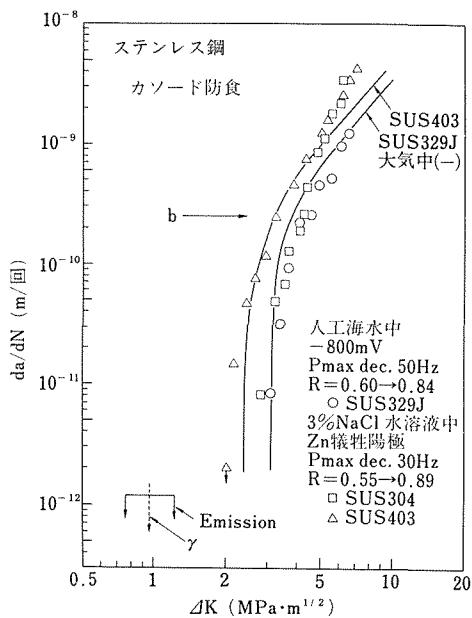
テンサイト系のSUS403ステンレス鋼、オーステナイト系のSUS304ステンレス鋼の結果も示した<sup>2), 4)</sup>さらに、大気中の結果を高張力鋼またはステンレス鋼の中でそ

それぞれ最も低速度側、最も高速度側となった材料について示した。

図3(a)の高張力鋼と炭素鋼の場合、自然腐食条件下、  
30~50Hzのもとでの $da/dN - \Delta K$ 関係は材料の微視組



(a) 高張力鋼と炭素鋼



(b) ステンレス鋼

図4 人工海水中、カゾード防食下の疲れき裂伝ば特性

織と強度レベル、環境条件に関係なくほぼ同じ挙動を示し、下限界値  $\Delta K_{th,corr}$  は  $0.6 \sim 1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  の間に存在するようである。この  $\Delta K_{th,corr}$  値は大気中の  $\Delta K_{th,air}$  値 ( $\sim 2.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ) に比べると著しく小さい。なお、図中の黒印は  $\Delta K$  が増加する定荷重拒幅試験で得た  $\text{NaCl}$  水溶液中の結果であるが、それらは白印の  $P_{max}$  一定  $\Delta K$  減少試験結果と一致した。

図 3(b)のステンレス鋼の場合も同じような結果が得られたが、 $\Delta K_{th,corr}$  値は約  $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  となり、大気中の値に対する低下量は高張力鋼の場合より小さくなつた。

### 2. 3. 3 カソード防食下の疲れき裂伝ば特性

図 4 はカソード防食下、 $30 \sim 50 \text{ Hz}$  のもとでの  $da/dN$  ー  $\Delta K$  関係である。カソード防食は人工海水中ではボテンシオスタットで  $-800 \text{ mV}$  を印加し、 $\text{NaCl}$  水溶液中では亜鉛を犠牲陽極にして行った。

図 3 に示したように自然腐食条件下の  $\Delta K_{th,corr}$  は大気中の  $\Delta K_{th,air}$  より低下した。しかし、カソード防食を施すと、図 4 に示すように高張力鋼とステンレス鋼ともに  $\Delta K_{th,corr}$  は  $\Delta K_{th,air}$  まで回復し、カソード防食は下限界特性に対して有効に作用した。

### 2. 3. 4 低繰返し速度下の疲れき裂伝ば特性

海洋構造物に働く波浪荷重の繰返し速度は平均すると  $0.167 \text{ Hz}$  といわれており、実際には低繰返し速度下の疲れき裂伝ば特性を知ることが重要である。図 5 に

人工海水中の自然腐食、 $0.167 \text{ Hz}$  で得た HT 80 鋼の  $P_{max}$  一定  $\Delta K$  減少試験結果(黒丸)を、 $50 \text{ Hz}$  の結果(白丸)と比較して示す。この図には溶接部について得た  $50 \text{ Hz}$  の結果(白四角)も示した。

母材の場合、 $\Delta K = 5 \sim 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  の粒界割れ領域では、 $50 \text{ Hz}$  では粒界割れによる加速がみられたが、 $0.167 \text{ Hz}$  ではそれがみられず、その他の  $\Delta K$  領域では両速度のデータがほぼ平行となり、 $0.167 \text{ Hz}$  は約 3 倍加速していることがわかる。溶接部では  $50 \text{ Hz}$  でも粒界割れ加速を生じていない。

### 2. 3. 5 腐食疲れき裂伝ば機構と $\Delta K_{th}$ の物理的意味

別途進めた研究によれば、腐食疲れき裂伝ば特性は、荷重印加ごとにき裂先端に形成されるすべり新生面の腐食挙動と密接に関係する<sup>4)</sup>。すなわち、引張過程でき裂先端にすべりにより生じた新生面は、水分子や酸素分子を吸着して腐食反応を起こすが、除荷過程で未反応の新生面は逆すべりにより消失し得ても、腐食面は逆すべりできず、座屈してき裂進展を起こすというモデルを提案した<sup>4)</sup>。

一方、新生面の腐食挙動は引かき電極法<sup>5)</sup>により電気化学的に定量評価が可能である。この方法は先に 3 % 食塩水を用いた基礎研究によってその実用性を明らかにしていたが、今回、人工海水環境に適用してみた。図 6 は引かき電極法により評価した新生面の腐食率とき裂伝ばの加速率の対応を示し、黒印が今回の結果である。このように材料、環境、繰返し速度によらず良い対応関係が得られるということは、腐食疲れき裂伝ばが、き裂先端のすべり新生面の腐食挙動により支配されるとするモデル<sup>4)</sup>を支持するものである。

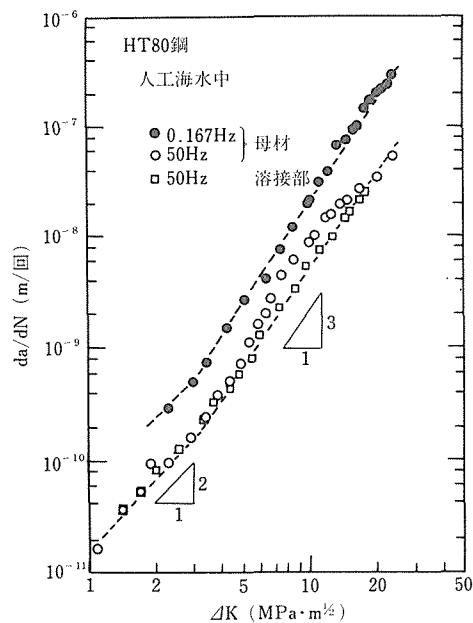


図 5 人工海水中の HT80 鋼の疲れき裂伝ば特性に対する繰返し速度効果

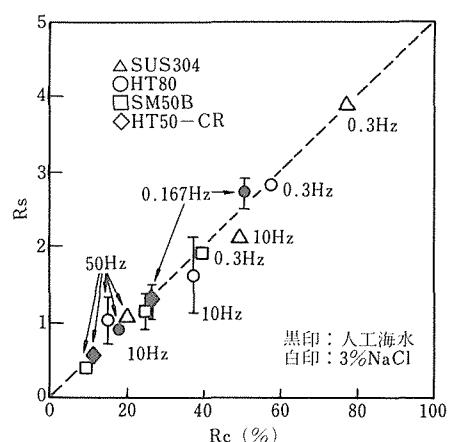


図 6 新生面の腐食率  $R_c$  とき裂伝ばの加速率  $R_s$  の対応

このモデルに従うと、腐食疲れき裂伝ばの下限界値  $\Delta K_{th,corr}$  は、き裂先端ですべり変形が起きないことが 1 つの限界条件となる。横堀ら<sup>6)</sup>のき裂先端で転位が射出 (Emission) される限界条件に従うと、次式を得る。

$$\Delta K_{th,corr}/E = (0.38 \sim 0.59) \times 10^{-5} (m^{1/2}) \quad (3)$$

ここで  $E$  はヤング率である。また、Griffith のせい性破壊に対する限界条件に従うと、次式を得る。

$$\Delta K_{th,corr}/E = \left\{ 2\gamma / (1 - \nu^2) \right\}^{1/2} \quad (4)$$

ここで、 $\gamma$  と  $\nu$  は表面エネルギーとポアソン比である。これらの計算値を図 3 と 4 に Emission と  $\gamma$  の添字付きで示した。もう一つの限界条件はき裂伝ば速度がバーガースペクトル値以下になると物理的にき裂は伝ばできなくなるという考えに基づくもので、図 3、4 にバーガースペクトル値を  $b$  の添字付き矢印で示した。

図 3(a) の自然腐食下の高張力鋼の下限界値は式 (3) または式 (4) の計算値と一致しており、その他の図 3(b) の自然腐食下のステンレス鋼及び図 4 のカソード防食下のすべての鋼の下限界値はバーガースペクトル値からの限界条件と対応しているようである。自然腐食条件下では高張力鋼は腐食するが、ステンレス鋼は不働態皮膜を形成する。また、カソード防食下では鋼は安定で、腐食しない。このような腐食挙動の差が当モデルにおける逆すべり過程に影響を及ぼし、上述した下限界特性の材料、環境依存性が生じたと考えられる。

## 2.4 腐食疲れ寿命予測の試み

2.2 において HT50-CR、HT80 鋼の腐食疲れ寿命特性及び表面損傷を、2.3 において両鋼の腐食疲れき裂伝ば特性を明らかにしたので、それらの結果を用いて腐食ピットからのき裂発生、伝ば寿命を求める寿命を予測することを試みた。

腐食溶解、腐食ピット深さの時間依存性は式 (1)、(2) で表わされた。また腐食き裂伝ば特性は図 3(a) の HT50-CR 鋼の実験データに便宜上両対数紙上で 2 段に折れ曲がる直線をあてはめ式 (5) で表わされると仮定した。

$$\frac{da}{dN} = C \left\{ \Delta K^m - \Delta K_{th}^m \right\} - B/f \quad (5)$$

但し、  
 $\left\{ \begin{array}{l} C = 1.2 \times 10^{-11}, \quad m = 2.0 \quad (\Delta K \leq 3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}) \\ C = 5 \times 10^{-12}, \quad m = 3.0 \quad (\Delta K > 3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}) \\ \Delta K_{th} = 0.6 \text{ (MPa} \cdot \text{m}^{1/2}) \end{array} \right.$

また繰返し速度効果は  $f = 50 \sim 0.167 \text{ Hz}$  で約 3 倍異なること。また  $B/f$  は  $f = 0.3, 0.03 \text{ Hz}$  について考慮した。

腐食ピット深さと同一深さの仮想的き裂の伝ば速度  $(da/dN)$  が、ピットの成長速度  $(dP/dN)$  を上回る時にピット底にき裂が発生すると考えると、式 (6) が成立つ。ここで破断時間を  $t_f$  とし、時間  $t = t + t_f/200$  として式 (6) を満足する最小の  $t$  を求め  $t_i$  とすると、き裂発生寿命  $N_i$  とそのときのき裂深さ  $a_i$  は式 (7) となる。

$$C(\Delta K^m - \Delta K_{th}^m) - B/f > A\alpha t^{\alpha-1} \cdot f \quad (6)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ni} = 3600 \text{ ft} \\ a_i = A(N_i/f \cdot 3600)^\alpha \end{array} \right\} \quad (7)$$

$$\Delta K = 2/\sqrt{\pi} \Delta \sigma \sqrt{At^\alpha}$$

$$\Delta \sigma/2\sigma_a = (1 - 2Bt/d)^{-3}$$

$$a_f = (d/2 - Bt_f)$$

ここで  $\Delta \sigma$ 、 $\sigma_a$  は、腐食減肉を考慮した正味応力範囲、試験応力振幅を、 $d$  は試験片直徑を表わす。

次に  $a_i$  から  $a_f$  まで式 (5) を数値積分してき裂伝ば寿命  $N_P$  を求めた。計算結果の 1 例として、HT50-CR 鋼、 $\sigma_a = 100 \text{ N/mm}^2$ 、 $f = 3 \text{ Hz}$  の場合を取上げ図 7 に示す。

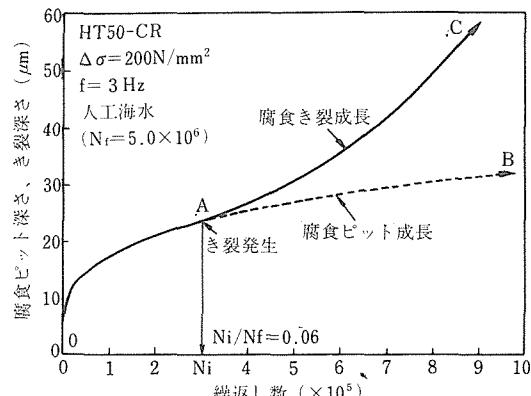


図 7 腐食ピット成長とき裂成長

腐食ピットは O A B の曲線に沿って成長するが、点 A において発生したき裂が A C の実線に沿って伝ばして破断する。 $N_i$  の全寿命  $N_f$  に対する割合は約 0.06 と小さく、寿命の大半が伝ば寿命によって占められている。一方、同一応力でも  $f$  が小さい場合の  $N_i/N_f$  は最大約 0.5 程度になる。

予測した寿命を図 1 中に実線で示したが、ほぼ実験データの傾向を表わすと考えられる。今後変動荷重下における溶接継手の腐食疲れき裂伝ば特性、表面損傷を明らかにすれば海洋構造物の寿命、余寿命予測が可能になると考えられる。

## 2.5 小 括

実環境を模擬した人工海水中における長時間腐食疲れ寿命特性及び低  $\Delta K$  領域における腐食疲れき裂伝ば

特性についてHT50-CR, HT80, SUS329J鋼を用いて検討した結果, HT50-CR, HT80鋼の場合の疲れ強さは約10<sup>4</sup>hまで両対数紙上でほぼ直線的に減少し, 繰返し速度効果が認められた。腐食表面損傷観察の結果, 腐食溶解速度及びピット成長特性は寿命特性同様両鋼の間で差は見られなかった。

腐食疲れき裂伝ば特性についてはき裂閉口を避けることができるP<sub>max</sub>一定ΔK減少試験を用いることにより, 下限界領域における材料, 環境, 繰返し速度依存性といった従来未詳であった部分を実験的に明らかにした。また別に提案したき裂先端のすべり新生面の腐食に基づく腐食疲れき裂進展機構のモデルを用いて, 材種, 環境, 繰返し速度によらず, 現象を統一的に説明できた。

腐食ピット成長, 腐食溶解及び腐食疲れき裂伝ば特性を用いて予測した寿命は, HT50-CR, HT80鋼の実験データの傾向をほぼ表すことがわかった。このことから今回得られた結果は海洋構造物などの寿命・余寿命評価の基礎資料となると考えられる。

### 3 腐食疲れと応力腐食割れの相互作用

焼入れ, 焼もどした低合金高強度鋼は, 湿潤大気程度の比較的おだやかな環境中で水素脆性型の応力腐食割れ(SCC)の感受性が高く, その使用可能な応力レベルが制限される。さらに, 高強度鋼を実際に使用する場合の安全性と信頼性を確保するためには, 疲れ, 腐食疲れ及びそれらとSCCとの相互作用を明らかにしておくことが重要である。ここでは代表的な機械構造用鋼としてJIS SNCM439鋼を用い, SCC, 疲れ, 腐食疲れ挙動を統一的視野から解析し, 高強度鋼における腐食疲れとSCCの相互作用を定量的に評価することを目的とした。

#### 3.1 応力腐食割れ挙動

##### 3.1.1 実験方法

実験に用いたSNCM439鋼は熱処理により引張強さ1250と1320MPaに調整した。2つの強度レベルは応力腐食割れ下限界応力拡大係数K<sub>ISCC</sub>の強度依存性の遷移域にあり, SCC特性に及ぼす強度レベルの影響を見るために選定された。以下, 前者を120G鋼, 後者を130G鋼と呼ぶ。SCC試験は, 学振129委員会規準の標準試験法<sup>7)</sup>に準拠し, K減少型ボルト負荷1T-WOL試験片を用いて行った。試験環境は標準の3.5%食塩水のほかに, 実際の使用環境を考慮して, 人工海水(pH 8.2), 蒸留水, 酸性3.5%食塩水(フタル酸水素カリウム添加, pH 3.8)の各液を用いた。試験はすべて室温

(20~25°C)で, 大気開放状態で行った。き裂長さは60倍の移動測微計により試験片の両側面で測定した。

#### 3.1.2 実験結果

SCCき裂成長特性を図8と9に示す。初期応力拡大係数K<sub>10</sub>は, 130G鋼で200kg·mm<sup>-3/2</sup>(62MPa·m<sup>1/2</sup>), 120G鋼では270kg·mm<sup>-3/2</sup>(83.7MPa·m<sup>1/2</sup>)に設定した。

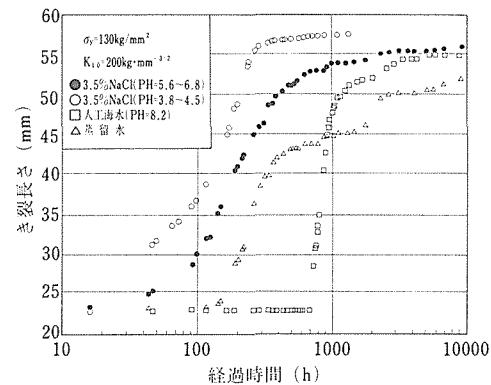


図8 130G鋼のSCCき裂の成長特性。

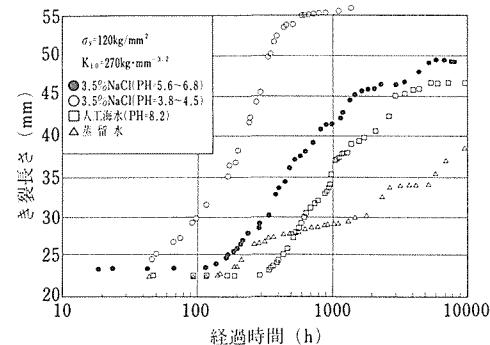
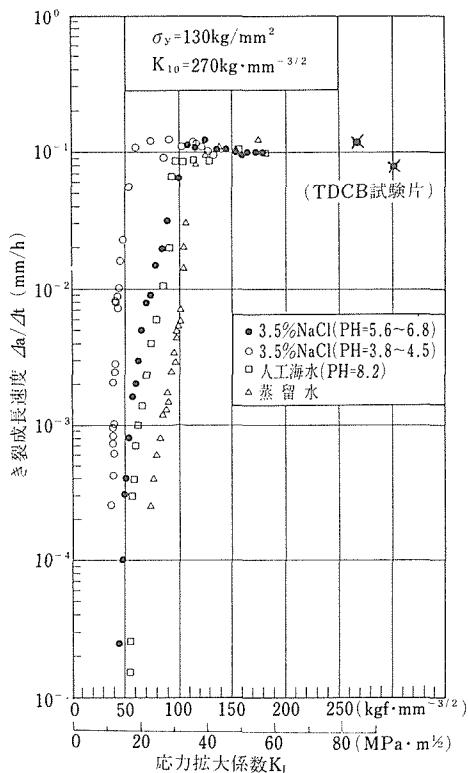


図9 120G鋼のSCCき裂の成長特性。

両鋼種とも試験環境によってき裂の成長挙動に大きな差が見られる。すなわち, 130Gの場合, 蒸留水と人工海水中では長い潜伏時間が認められ, 特に人工海水中では約650時間までき裂成長が全く認められなかつたが, 以後急速に成長を開始して6000時間後には3.5%食塩水のものにはほぼ一致した。これに対し, 酸性食塩水では早期にき裂成長が起り, 約1000時間では成長が停止した。蒸留水中では10000時間たってもまだき裂は完全に停止していないようである。

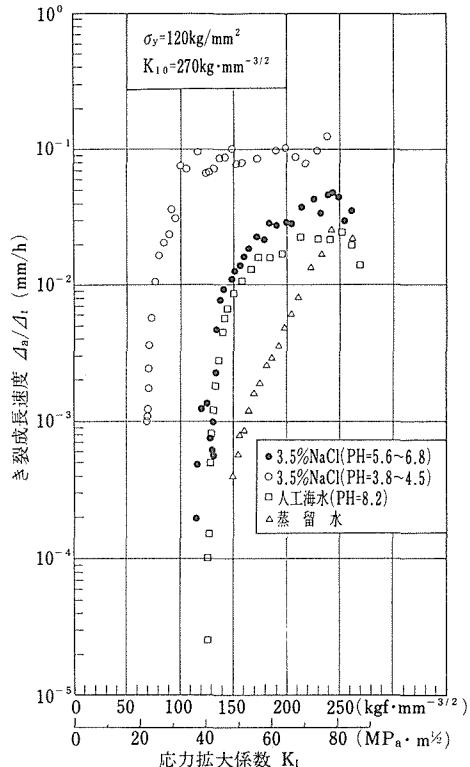
120G鋼もほぼ同じ傾向が認められたが, 全般的にき裂の成長がおそく, 酸性食塩水を除きまだ完全にき裂成長が停止していないようである。

これらのき裂長さ一経過時間線図から各き裂長さにおけるき裂成長速度を計算し、その点の応力拡大係数  $K_t$  との関係を求めて図10と11に示した。130G鋼の場合、き裂成長速度が  $K_t$  に依存しなくなるプラトー領域の存在が明らかに認められ、環境にかかわらず  $0.1 \text{ mm/h}$  の一定値を示した。なお、図中には後述のTDCC試験片による結果も示した。K<sub>ISCC</sub> 値は酸性食塩水中で、 $12.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、3.5%食塩水中は $13.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、人工海水中では $15.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と評価され、蒸留水中ではまだ

図10 130G鋼のSCCき裂成長速度と  $K_t$  の関係。

下限界値に達していない。これに対し、120G鋼の場合は酸性食塩水中でプラトー領域が存在しその速度も130Gと同じ $0.1 \text{ mm/h}$ となっているが、その他の環境中ではプラトー領域の存在は明らかでない。K<sub>ISCC</sub> 値は、酸性食塩水中が $22 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、3.5%食塩水中が $38 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、人工海水中が $40 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と評価され、130Gに比較して環境による差が大きい。

以上のような各種環境におけるSCCき裂の成長特性に対して、材料の強度レベルと環境のpHが大きな相関性を持っていると考えられる。食塩水中で進展しつつある低合金鋼のSCCき裂内部のpHは、沖合のものと

図11 120G鋼のSCCき裂成長速度と  $K_t$  の関係。

異なり4以下の酸性となっていることが知られている<sup>8)</sup>。SCCのき裂が成長し始めるためには、き裂内部の腐食反応によってpHが低下し、水素の発生、吸収反応が促進されることが必要である。人工海水はpHが8.2と高く、かつ緩衝能力が大きいので、食塩水と比べてき裂成長開始の潜伏時間が長くなったと考えられる。しかし、130G鋼の場合、K<sub>ISCC</sub> 値は環境の影響が比較的少なく、一定値に集中する傾向を示している。従って促進試験として酸性食塩水を用いることができる可能性が高い。120G鋼のK<sub>ISCC</sub> 値に及ぼす環境(pH)の影響はかなり大きく、プラトー領域の存在も食塩水や人工海水中では明らかでない。従って次節の腐食疲れと応力腐食割れの相互作用を調べる研究では、典型的なSCC挙動を示す130G鋼を用いて実験を行った。

### 3. 2 疲れおよび腐食疲れ挙動

#### 3. 2. 1 実験方法

疲れ試験は応力腐食割れと同じWOL試験片を用い、油圧サーボ疲れ試験機で行った。腐食疲れの参照データとするために、温度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度40~45%に調整された大気中と、切欠き部とき裂部をシリコンゴムとポリエチレンテープで完全にシールした非通気条

件下で疲れき裂の成長挙動を測定し、大気霧囲気の影響を定量的に評価した。疲れき裂の長さは、低周波交流電位差法で連続的に自動測定した。下限界応力拡大係数  $\Delta K_{th}$  は K 減法、き裂閉口挙動は弾性除荷コンプライアンス法で測定した。

腐食疲れ試験は、SCC および疲れ試験に用いた鋼とロットが異なるが実質的にほとんど同じ成分をもつ、SNCM439 鋼を用いて行った。腐食疲れき裂成長速度は板厚 13mm のテープ付き 2 重片持ちはり試験片 (TDC B) により、3.5% 食塩水中で測定した。この形式の試験片は K が荷重のみに依存しき裂長さによらないという特長を有している。予備実験により、き裂長さが 35 ~ 68mm の範囲でコンプライアンス変化率、 $dC/dA$  が一定であり、疲れき裂成長速度も定荷重振幅条件下で一定値を示すことを確認した。試験片には両側面に半径 1.5mm の半円形のサイドクループを付け、循環式腐食槽を両面に装着し、食塩水をき裂部に循環させた。荷重波形はサイン波、繰返し周波数は 0.5Hz で行った。き裂長さは 60 倍の移動式測微計で両面から測定した。

### 3.3.2 実験結果

$\Delta K_{th}$  近傍における大気霧囲気の影響を明らかにするため、応力比 R が 0.05, 0.5 および 0.8 における非通条件下のき裂成長速度を大気中のものと比較して図 12 に示す。非通気の影響は R が 0.05 のときのみ生じ、大気中に比べて  $\Delta K_{th}$  が約 1 MPa·m<sup>1/2</sup> 低下した。R が 0.5 と 0.8 のときは大気中とほとんど変らず、 $\Delta K_{th}$  はいずれも 3 MPa·m<sup>1/2</sup> であった。

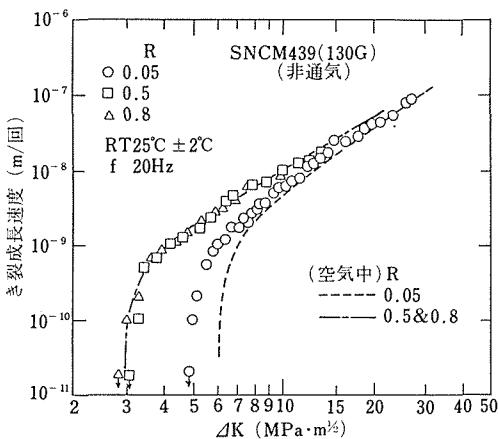


図12 累れき裂成長速度に及ぼす応力比と非通気の影響。

図 13 には R が 0.05 におけるき裂閉口測定の例を示す。非通気によってき裂閉口荷重が明らかに低下する。き

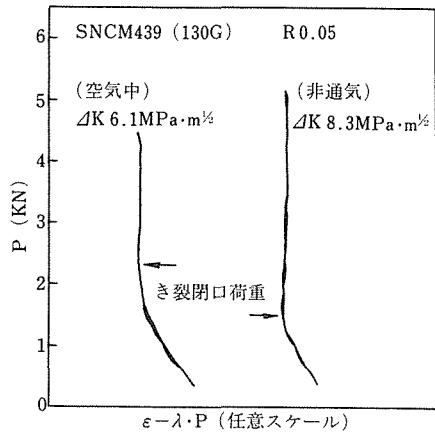


図13 き裂閉口挙動の測定例。

裂が閉口している間はき裂は実質的に成長できないので、 $\Delta K_{th}$  近傍における疲れき裂の進展に及ぼす大気霧囲気の影響とき裂閉口挙動との間に密接な関係があると考えられる。

図 14 に、き裂成長速度を有効応力拡大係数範囲  $\Delta K_{eff}$  の関数として示した。ここで  $\Delta K_{eff} = K_{max} - K_{el}$  で、 $K_{el}$  はき裂閉口応力拡大係数である。図に示されるように霧囲気と R の影響は共に見られなくなり、 $\Delta K_{th}$  近傍の疲れき裂進展に対してき裂閉口現象が支配的役割を果していることがわかる。

最近の研究<sup>9)~11)</sup>によれば、 $\Delta K_{th}$  近傍のき裂閉口の原因として、従来から指摘されていた塑性誘起と酸化物誘起き裂閉口に加えて、き裂表面粗さによる効果が平面応力状態で顕著になるといわれている。最大塑性域寸法が結晶粒径より小さくなるような低  $\Delta K$  領域にお

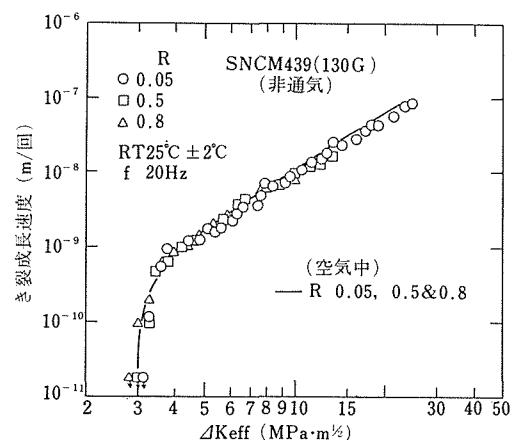


図14 有効応力拡大係数範囲、 $\Delta K_{eff}$  と疲れき裂成長速度の関係。

いては、疲れき裂は単一すべり系に沿って進展するようになり、組織敏感なジグザク状の破面を形成する。この時、き裂先端のモードII変形成分に伴って上下破面に食違いが生じき裂閉口効果が発生する。さらに、このモードII変形によるすべり成分はき裂内部のフレッティング摩耗を促進させ、酸化物誘起のき裂閉口効果も増大させるといわれている。 $\Delta K_{th}$ 近傍の大気中疲れ、あるいは腐食疲れき裂の進展挙動を解析する場合は、表面粗さ効果と酸化物効果の影響度合を考慮する必要があろう。

図15には3.5%食塩水中の腐食疲労き裂成長速度に及ぼすRの影響を示す。 $\Delta K$ が50MPa·m $^{1/2}$ 以上ではRにかかわらず大気中のデータと一致しているが、50~30MPa·m $^{1/2}$ の範囲でプラトー的な領域があり、その後空気中のデータとほぼ平行に低下する。この領域における腐食疲れの大気中疲れに対する促進率は3~4倍である。15MPa·m $^{1/2}$ 以下で再び空気中のデータに

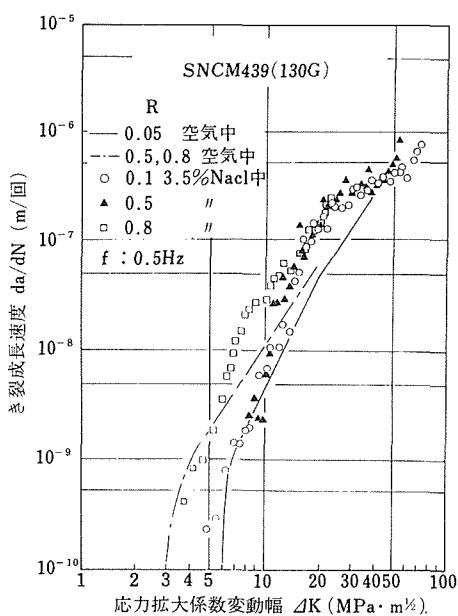


図15 130G鋼の腐食疲労き裂成長速度に及ぼすRの影響。

近づくが、この領域でRの影響が顕著になり、Rが大きいほど腐食による促進範囲が広くなり、その下限界値はRが0.1, 0.5, 0.8に対しそれぞれ約13, 10, 15, MPa·m $^{1/2}$ となる。一般に、腐食疲れにおけるSCCの重複効果は、腐食疲れにおけるK<sub>max</sub>がK<sub>ISCC</sub>以上になったとき現れるといわれている。3.1で求めたK<sub>ISCC</sub>から、これらの限界値はRが0.1, 0.5, 0.8に対してそれ

ぞれ13, 7, 3MPa·m $^{1/2}$ となる。これらの値は実際に観察された値と同等またはそれ以下であり妥当なものと考えられる。しかし、腐食疲れは繰返し効果と時間依存効果の重複あるいは競合する現象であり、腐食疲れの中のSCC寄与分を定量的に評価するのは単純ではない。SCCの律速機構がプラトー領域とK<sub>ISCC</sub>近傍で異なること、き裂先端部の微視的変形モードとき裂閉口効果、変形と腐食の動的相乗効果などいくつか解決しなければならない問題が残されている。

### 3.4 小括

SNCM439鋼を用いて応力腐食割れと腐食疲れの相互作用の効果を明らかにするための基礎的検討を行った。応力腐食割れき裂伝ば特性は材料の強度レベル $\sigma_b$ に依存し、10<sup>4</sup>hの範囲内では130Gの場合プラトーやK<sub>ISCC</sub>は環境によらず求まるが、120Gの場合には環境に依存することが判明した。一方腐食疲労き裂伝ば特性は、大気中に比べda/dN>10<sup>-9</sup> m/回の領域において加速される傾向にあり、今後応力腐食割れの結果と併せて解析し、腐食疲れと応力腐食割れとの相互作用の効果を明らかにする必要がある。

## 4 結 言

金属材料の疲れ現象は、工学的には不可避的な側面をもつだけに、現象の正しい理解と損傷機構の解明、それに基づいた寿命予測法の開発が重要な課題である。特に、金属材料が腐食環境にさらされるとき、疲れは一層加速されて起るため問題が大きく、また現象が複雑化して捕えにくくなる。

本研究では腐食環境の代表として湿潤環境、特に標準腐食環境の1つとしてのASTM人工海水をとり上げ、数種の構造用実用材料について、腐食疲れ現象を統一的に解釈することを試みた。腐食疲れはこれまで、力学系または材料系の研究者がそれぞれ単独にアプローチすることが多かった反省の上にたち、ここではさらに電気化学的手法も加え、研究グループを構成した。

この結果、これまでに示したように限られた材料・環境の範囲ではあるが、一応、材料や環境を包含した1つのモデルで各現象をかなりの程度まで説明できる見通しが得られ、それぞれ別個に行ったピット成長の観察とき裂伝ば試験のデータから回転曲げ疲れ寿命を具体的に推定することができ、しかもその結果が実験値と良く符合するという成果を得た。またき裂伝ばの下限界領域についての精度の良いデータが得られ、損傷機構の物理的考察が進んだ。さらに高強度材料においては極めて重要な応力腐食割れと腐食疲れの相互作

用効果について有用な多くの知見を得ることができた。

本研究で用いた材料のうち、人工海水中での実験に関する一部は、鉄鋼基礎共同研究会環境強度部会における共通試験材であり、応力腐食割れ関係で用いたものは日本学術振興会第129委員会における共通試験材の剩余分から提供を受けたものである。記して謝意を表する。

## 参考文献

- 1) 阿部孝行, 増田千利, 西島 敏, 蝶川 寿: 日本機械学会第23回シンポジウム講演論文集, No.860-3 (1986), 157.
- 2) 松岡三郎, 西島 敏, 下平益夫, 升田博之, 竹内悦男: 鉄と鋼, 72 (1986), 55.
- 3) S.Matsuoka, E.Takeuchi, M.Kosuge, M.Shimodaira, A.Ohta, S.Nishijima: J.Testing & Evaluation, (1986.11) 印刷中.
- 4) 松岡三郎, 下平益夫, 升田博之, 竹内悦男, 西島 敏: 鉄と鋼, 投稿中.
- 5) 升田博之, 松岡三郎, 西島 敏, 下平益夫: 防食技術, 35 (1986), 27.
- 6) 横堀武夫, 横堀寿光: 金属学会誌, 42 (1978), 88.
- 7) 横堀武夫編「応力腐食割れ標準試験法」, 日本材料強度学会 (1985).
- 8) J.A.Smith, M.H.Peterson, and B.F.Brown: Corrosion, 26 (1970), 539.
- 9) K.Minakawa and A.T.McEvily: Proc. 1st Int. Conf. Fatigue Threshold, (1981), 373.
- 10) R.O. Ritchie and S.Suresh: Met. Trans., 13A (1982), 937.
- 11) S.Suresh and R.O. Ritchie: ibid., 13A (1982), 1627.
- 9) SM50B鋼の純水中における腐食疲れ表面損傷, 増田千利, 西島 敏, 阿部孝行, 蝶川 寿, 日本鉄鋼協会第102回講演大会, 59. 10.
- 10) 3%NaCl水溶液中の疲れき裂伝ば挙動における電気化学的要因の役割, 升田博之, 松岡三郎, 下平益夫, 西島 敏, 同上.
- 11) 切欠き底から発生した腐食疲労微小き裂の低速度伝ば挙動, 竹内悦男, 松岡三郎, 升田博之, 西島 敏, 日本機械学会第929回講演会, 59. 11.
- 12) 腐食微小き裂伝ばにおける環境の役割, 升田博之, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 同上.
- 13) 鋼, アルミ合金, ニッケル合金の  $\Delta K_{th}$  近傍の疲れき裂伝ば挙動, 大坪昌一, 松岡三郎, 西島 敏, 同上.
- 14) 食塩水環境における低合金鋼の回転曲げ腐食疲労特性と繰返し速度効果, 西島 敏, 阿部孝行, 増田千利, 蝶川 寿, 同上.
- 15) HT80及びSUS304鋼の食塩水中疲れき裂伝ば特性, 下平益夫, 松岡三郎, 升田博之, 西島 敏, 日本材料学会第17回疲労シンポジウム, 59. 11.
- 16) Near-Threshold Fatigue Crack Growth Behavior in Air at Room Temperature for Various Stainless Steels, 松岡三郎, 大坪昌一, 西島 敏, 増田千利, 第6回破壊に関する国際会議, 59. 12.
- 17) 低  $\Delta K$  領域における腐食疲労き裂伝ば曲線の決定法, 松岡三郎, 升田博之, 下平益夫, 竹内悦男, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第109回講演大会, 60. 4.
- 18) 各種鉄鋼材料の低  $\Delta K$  領域における腐食疲労き裂伝ば特性, 松岡三郎, 下平益夫, 升田博之, 同上.
- 19) 腐食疲労き裂伝ば挙動に及ぼすき裂長さの影響, 升田博之, 松岡三郎, 下平益夫, 西島 敏, 同上.
- 20) 機械構造用鋼の  $\Delta K_{th}$  近傍における疲労き裂進展に影響する2, 3の因子, 青木孝夫, 中野恵司, 同上.
- 21) 腐食疲労寿命予測式の検討, 増田千利, 阿部孝行, 西島 敏, 蝶川 寿, 同上.
- 22) 鉄鋼材料の低  $\Delta K$  領域における腐食疲労き裂伝ば挙動, 松岡三郎, 升田博之, 下平益夫, 竹内悦男, 西島 敏, 日本機械学会第13回技術講演会, 60. 6.
- 23) 腐食反応速度論による腐食疲労き裂伝ば速度の評価, 升田博之, 松岡三郎, 下平益夫, 西島 敏, 日本鉄鋼協会, 第110回講演会, 60. 10.
- 24) 低濃度食塩水中におけるSM50B鋼の腐食疲れ損傷, 増田千利, 西島 敏, 阿部孝行, 蝶川 寿, 同上.
- 25) SUS403鋼の食塩水中腐食疲労特性における繰返し速度効果, 増田千利, 阿部孝行, 西島 敏, 蝶川 寿, 同上.
- 26) 人工海水中における構造用鋼の腐食疲労特性, 升田博之, 松岡三郎, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第111回講演会, 61. 4.
- 27) 低合金鋼の腐食疲労寿命予測, 増田千利, 西島 敏, 阿部孝行, 蝶川 寿, 同上.
- 28) SUS403鋼の食塩水中における腐食寿命予測, 増田千利, 阿部孝行, 西島 敏, 蝶川 寿, 日本機械学会第63回通常総会講演会, 61. 4.
- 29) SM50B, HT80鋼の3%食塩水中における腐食疲労寿命予測, 阿部孝行, 増田千利, 西島 敏, 蝶川 寿, 住吉英志, 日本機械学会第23回破壊及び破壊力学シンポジウム, 61. 6.
- 30) HT50CR鋼の人工海水中の腐食疲労破壊機構, 増田千利, 阿部孝行, 西島 敏, 蝶川 寿, 日本材料学会第6回フラクト

## 研究発表

(口頭)

- 1) S45C, SCM435鋼の回転曲げ腐食疲労特性, 西島 敏, 阿部孝行, 増田千利, 竹内悦男, 金尾正雄, 蝶川 寿, 日本機械学会第60期通常総会講演会, 58. 4.
- 2) S45C調質鋼の回転曲げ腐食疲れ破壊機構, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 金尾正雄, 日本機械学会材料力学構演大会, 58. 11.
- 3) HT80鋼の低伝ば速度領域における腐食き裂伝ば機構, 日本材料学会第32期学術講演会, 58. 5. 及同第2回破壊力学シンポジウム, 58. 6.
- 4) S45C, SCM435鋼の回転曲げ腐食疲労破壊機構, 増田千利, 西島 敏, 阿部孝行, 住吉英志, 日本機械学会第923回講演会, 58. 11.
- 5) 低合金鋼の腐食疲れにおける繰返し速度効果, 西島 敏, 増田千利, 阿部孝行, 日本鉄鋼協会, 第101回講演大会, 59. 4.
- 6) 腐食疲労き裂成長に及ぼすアノード溶解の役割, 升田博之, 西島 敏, 日本機械学会第61期通常総会講演会, 59. 4.
- 7) 応力腐食割れ試験法とその標準化に関する諸問題, 青木孝夫, 第29回材料強度と破壊国内シンポジウム, 59. 4.
- 8) K<sub>ISCC</sub>値の評価とその意味するもの, 青木孝夫, 日本材料強度学会59年度学術講演大会, 59. 6.

- グラフィシンポジウム, 61. 6.
- 31) 炭素鋼及びステンレス鋼における腐食疲労き裂伝ばの下限界特性に及ぼすカソード防食の影響, 日本材料学会第18回疲労シンポジウム, 61. 11. (誌上)
- 1) An Improved Method for the Fatigue Crack Propagation Threshold Testing on an Electromagnetic Resonant Type Machine, S.Nishigima, S.Matsuoka, S.Ohtsubo, J.Testing and Evaluation, 11 (1983), 193.
- 2) S45C, SCM435鋼回転曲げ腐食疲労破壊機構, 増田千利, 西島 敏, 阿部孝行, 住吉英志, 日本機械学会論文集, 50A (1984), 1019.
- 3) 新生面の分極特性の引き電極法による評価, 升田博之, 西島 敏, 防食技術, 33 (1984), 80.
- 4) 引き電極法の腐食疲労への応用, 升田博之, 西島 敏, 同上, 34 (1985), 30.
- 5) 腐食反応速度論による構造用鋼の塩水中疲労き裂伝ば特性の評価, 同上, 35 (1986), 27.
- 6) 応力腐食割れ下限界応力拡大係数  $K_{ISCC}$  の標準試験方法, 青木孝夫, 同上, 34 (1985), 632.
- 7) 食塩水環境における低合金鋼の回転曲げ腐食疲労特性と繰返し速度効果, 西島 敏, 阿部孝行, 増田千利, 蝶川 寿, 日本機械学会論文集, 51A (1985), 156.
- 8) SSRT法による  $500\text{MN}/\text{m}^2$  級高張力鋼の電気防食条件下における引張挙動と破壊挙動, 中野恵司, 金尾正雄, 青木孝夫, 鉄と鋼, 71 (1985), 258.
- 9) 構造用鋼の溶接欠陥の検出と欠陥を含む溶接継手の疲労及び腐食疲労寿命の予測, 青木孝夫, 中野恵司他, 同上, 71 (1985), 1170.
- 10) 3%食塩水溶液中の低  $\Delta K$  領域における S45C, HT80鋼の疲労き裂伝ば曲線, 松岡三郎, 西島 敏, 下平益夫, 升田博之, 竹内悦男, 同上, 72 (1986), 55.
- 11) 応力腐食割れ下限界応力拡大係数  $K_{ISCC}$  の測定に関する標準試験法, 青木孝夫, 岩館忠雄, 同上, 70 (1984), 2204.
- 12) 応力腐食割れ標準試験法－日本学術振興会第129委員会基準－, 横堀武夫, 青木孝夫他, 日本材料強度学会, (1985), 6.
- 13) Some Factors Influencing the Near-Threshold Fatigue Crack Growth in a Machine Structural Steel, T. Aoki, K. Nakano, Trans ISIJ, 26 (1986), 156.
- 14) Threshold Fatigue Crack Growth Behavior in Air at Room Temperature for Various Stainless Steels, S. Matsuoka, S. Nishijima, C. Masuda, S. Ohtsubo, 6 th Int. Conf. Fracture, 3 (1984), 1561.
- 15) 3%食塩水中における SUS403鋼の腐食疲労寿命予測, 増田千利, 阿部孝行, 西島 敏, 蝶川 寿, 日本機械学会論文集, 52A (1986), 1764.

# SUS316鋼のクリープ疲労相互作用下における損傷に関する研究

経常研究

クリープ試験部

田中千秋, 八木晃一, 久保 清, 金丸 修,  
大場敏夫

昭和57年度～昭和59年度

## 要 約

クリープ疲労相互作用は高温機器部材の安全性・信頼性の向上において検討すべき重要な研究課題である。クリープ疲労荷重下の破断寿命はクリープ破断特性の影響を受けると指摘されていた。一方、クリープ破壊様式は温度・応力条件により変化すると報告されていた。しかし、クリープ疲労相互作用をクリープ損傷形態に焦点をあてて金属学的立場から検討を行ったものはほとんどなかった。このことから、クリープ疲労荷重下の破壊挙動をクリープ損傷様式との関連で検討することが必要であると考えた。本研究は、これを有効に行うための試験方法としてクリープ疲労複合荷重試験方法を開発し、この方法を用いてSUS316鋼についてクリープ疲労複合荷重下の破断寿命に及ぼすクリープ損傷及び疲労損傷の影響を検討したものである。クリープ疲労複合荷重試験結果について線形寿命損傷則を用いて破断までに蓄積されたクリープ損傷量( $\phi_c$ )と疲労損傷量( $\phi_f$ )とを評価した。得られた $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係はクリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件と同じ条件で静クリープ試験した場合に得られるクリープ破壊様式と密接に関連していることが明らかとなった。この関連はSUS304鋼でも確認された。以上の結果を踏まえて、クリープ疲労複合荷重試験から得られた $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係を破壊基準とするクリープ疲労荷重下のクリープ損傷様式を考慮した寿命予測法を開発した。引張ひずみ保持台形波疲労試験を使って本寿命予測法を検証した結果、従来のクリープ損傷様式の変化を考慮しない破壊基準から予測する方法と比べて、本寿命予測法はばらつきが小さく、偏りがない予測ができるこことを明らかにした。

## 1 緒 言

高温機器における起動時の急速な加熱及び停止時の急速な冷却、また出力変動時の温度変動などによって、構造部材中に温度勾配ができ、これによって内部応力が発生する。この熱応力の大きさは材料の熱膨張係数、熱伝導率及び弾性係数に依存する。構造部材の寸法が大きくなると、局所的に耐力を超えて降伏する個所を設計上避けることは難しい。このような個所は、起動・停止時に繰返し塑性変形を受けるとともに、定常状態時には引張残留応力によってクリープ変形が生ずる。このような状況下でのクリープと疲労との重畠は多くの高温機器でみられる<sup>1)</sup>が、現今、特に、冷却材として液体ナトリウムを使用し、構造材料として熱膨張係数が大きく、熱伝導率が小さいステンレス鋼を使用する

高速増殖炉の炉容器、配管ノズル、中間熱交換器部材<sup>2)</sup>、及び近年高頻度の起動・停止運用となり、運転条件が苛酷化している火力発電プラント<sup>3)4)</sup>のタービンロータ<sup>5)</sup>、タービンケーシング<sup>6)</sup>、バルブ<sup>7)</sup>などを対象としてクリープ疲労損傷評価が重要な課題となっている<sup>8)9)</sup>。

クリープ疲労挙動はクリープ破断強度に支配される傾向があると報告されている<sup>10)</sup>。高温機器の設計ではクリープに関する材料強度評価が信頼性、安全性の確保のため最も重視されることから、クリープに関する長時間データは蓄積されつつある<sup>11)</sup>。また、近年、長時間クリープ破壊機構に関する研究が進み、実験条件に従ってクリープ破壊様式を区分すること、すなわちクリープ破壊機構領域図の作製が試みられている<sup>12)～17)</sup>。クリープ損傷・破壊様式は温度と応力に依存している。このことから、クリープ疲労挙動はクリープ損傷・破

壞様式と関連させて理解すべきであると考えられる。しかし、高温塑性疲労研究で従来から使われている保持時間をもった変動波形（例えば引張ひずみ保持台形波疲労試験波形）では、ひずみ保持中に応力が緩和するため、一定のクリープ損傷様式でのクリープ疲労相互作用を明確にすることはできない。このため、クリープ特性との関連を検討することが必要であるならば、実機で起こる荷重変動をモデル化した1つの方法として提案されているクリープと疲労とを交互に繰返す荷重変動モデル<sup>18)</sup>を適用することが有効であると思われる。しかしながら、この種の荷重変動モデルを用いて、クリープ疲労相互作用をクリープ損傷形態との係わり合いから研究したものはない。そこで、著者らは、高温機器構造部材用耐熱鋼について、クリープと疲労とを交互に繰返す荷重変動モデルによる試験方法を用いて、クリープ損傷形態との係わり合いに焦点をあてて、クリープ疲労相互作用に関する系統的な研究を進めている<sup>19)</sup>。

本研究は、高温機器用構造材料として代表的な鋼種であるSUS316鋼について、クリープと疲労とを交互に繰返す荷重変動試験方法として開発したクリープ疲労複合荷重試験方法<sup>20)</sup>を用いて、クリープ疲労相互作用とクリープ損傷様式との関連、クリープ疲労相互作用に及ぼすクリープ損傷の役割を明らかにし、これらの研究から得られた知見に基づいてクリープ損傷様式を考慮したクリープ疲労荷重下の寿命予測法を提案し、検証したものである。

## 2 供試材料及び試験方法

### 2.1 供試材料

供試材料はSUS316鋼の鋼板（板厚；24mm）で、化学成分を表1に示す。固溶化熱処理条件は1100°C × 0.5h → 水冷であり、ASTM結晶粒度番号は約6である。

SUS316鋼で見い出されたクリープ疲労相互作用とクリープ損傷様式との密接な関連が他の鋼種でもみられるかどうかを検討するために、SUS304鋼についても研究を行った。供試材料のSUS304鋼は板厚が21mmの鋼板で、化学成分を表1に示す。固溶化熱処理条件は1100°C × 20min → 水冷であり、ASTM結晶粒度番号

は6.0である。

### 2.2 試験方法及び試験条件

#### (1) クリープ疲労複合荷重試験

開発したクリープ疲労複合荷重試験<sup>20)</sup>では、図1に示すように、荷重制御のクリープ荷重と変位制御の疲労荷重とが交互に繰返される。この試験方法は、クリープ荷重部分のクリープ応力( $\sigma_c$ )及びクリープ時間( $t_c$ )と疲労荷重部分の全ひずみ幅( $\Delta\epsilon_t$ )及び繰返し数( $N$ )の

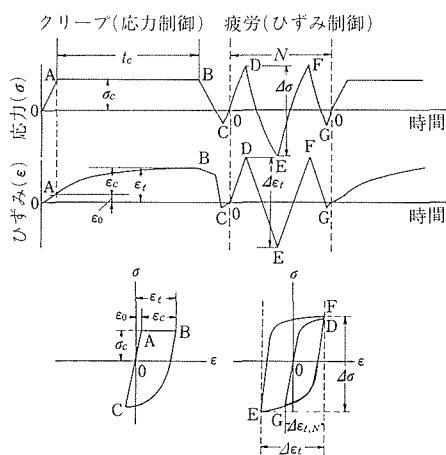


図1 クリープ疲労複合荷重試験の荷重波形  
及びヒステリシスループ

4つの試験因子を有している。本方法では、各荷重負荷ごとに試験片の標点距離が変わらず、荷重の制御がしやすく、自動試験が比較的安価にできるようにするため、図1のヒステリシスループに示すようにクリープ及び疲労荷重部分で応力及びひずみがそれぞれ零で開始し、零で終了する閉ループの変動荷重波形を採用した。この波形はThe Material Properties Council, inc.（金属属性質協議会、米国）でのinterspersion test方法<sup>21)</sup>と類似している。

図1に示したクリープ疲労複合荷重試験波形を実現するための試験機の制御系統図を図2に示す。試験機は、動的最大荷重容量が5トンで、静的最大荷重容量

表1 供試材料の化学成分 (wt%)

供試材料	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb+Ta	B	Al	N
SUS304	0.06	0.67	1.02	0.025	0.007	0.07	18.48	9.14	0.18	0.021	—	—	∠0.003	0.02
SUS316	0.05	0.70	1.10	0.034	0.003	0.31	17.05	12.60	2.24	0.03	0.001	0.003	∠0.003	0.017

が3トンの電気油圧サーボ引張圧縮試験機で、クリープ荷重及び疲労荷重の大きさ、時間、繰返し数、負荷速度などを設定するための2台の関数発生器、この2台の関数発生器を順番どおりに作動させるためのプログラム装置、応力及びひずみを零にもどすための弾性リセット検出器を備えたものである。

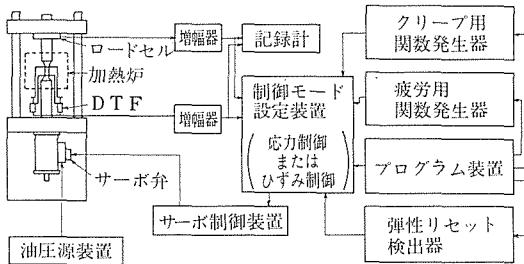


図2 クリープ疲労複合荷重試験機の制御系統図

SUS316 鋼のクリープ疲労複合荷重試験は550, 650 及び750°Cで行った。クリープ疲労複合荷重試験のクリープ応力( $\sigma_c$ )は、それぞれの温度で静クリープ試験を行った場合に破断時間が約1000hになるような応力値を選んだ。すなわち、550°Cでは $\sigma_c=36\text{kgf/mm}^2$ 、650°Cでは $\sigma_c=17.5\text{kgf/mm}^2$ 、750°Cでは $\sigma_c=7.5\text{kgf/mm}^2$ である。クリープ時間( $t_c$ )は10hである。疲労荷重部分の全ひずみ幅( $\Delta\epsilon_t$ )は1%であり、ひずみ速度は6%/minである。このような $\sigma_c$ 、 $t_c$ 、 $\Delta\epsilon_t$ の条件で $N$ を2~50cyclesに変えてクリープ疲労複合荷重試験を行った。

SUS304 鋼については試験温度が600及び700°Cである。 $\sigma_c$ の値は600°Cの場合が $18\text{kgf/mm}^2$ 、700°Cの場合が10及び $8.8\text{kgf/mm}^2$ である。これらの値は後述のクリープ破壊様式図を参考に決めた。 $t_c$ は5と10hである。 $\Delta\epsilon_t$ は1%，ひずみ速度は6%/minであり、 $N$ は2~20cyclesである。

クリープ疲労複合荷重試験結果との比較及び損傷評価に必要な基礎データの取得のために、SUS316 鋼及びSUS304 鋼について、静クリープ試験及び三角波疲労試験を行った。三角波疲労試験はひずみ速度が6%/minの三角波形で行った。

## (2) 前クリープ材のクリープ疲労複合荷重試験

クリープ疲労荷重下の破断寿命に及ぼすクリープ損傷の役割を明らかにすることを目的にして、大型試験片を用いて前クリープを与えたSUS316 鋼及びSUS304 鋼についてクリープ疲労複合荷重試験を行った。

SUS316 鋼の前クリープは、荷重容量が50トンの大型クリープ試験機を使い、650°C、 $13\text{kgf/mm}^2$ で行った。前クリープ時間( $t_a$ )は1500, 3000, 4500及び6000hである。この荷重条件での静クリープ試験の破断時間は8100hであった。前クリープ材のクリープ疲労複合荷重試験は650°C、 $\sigma_c=17.5\text{kgf/mm}^2$ 、 $t_c=10\text{h}$ 、 $\Delta\epsilon_t=1\%$ 及び $N=2\sim20\text{cycles}$ の条件で行った。

SUS304 鋼の前クリープは700°C、 $6\text{kgf/mm}^2$ で行った。 $t_a$ は2000, 4000及び6000hである。本荷重条件での破断時間は7430hであった。前クリープ材のクリープ疲労複合荷重試験は700°C、 $\sigma_c=8.8\text{kgf/mm}^2$ 、 $t_c=10\text{h}$ 、 $\Delta\epsilon_t=1\%$ 及び $N=2\sim100\text{cycles}$ の条件で行った。

## (3) 引張ひずみ保持台形波疲労試験

開発したクリープ疲労荷重下の寿命予測法を検証するためにSUS316 鋼について引張ひずみ保持台形波疲労試験を行った。引張ひずみ保持台形波疲労試験の荷重波形を図3に示す。本試験の負荷及び除荷のひずみ速度( $\dot{\epsilon}$ )は6%/minで、引張ひずみ保持時間( $t_H$ )は0.1及び1hである。全ひずみ幅( $\Delta\epsilon_t$ )は0.6~1.5%である。試験温度は550, 650及び750°Cである。

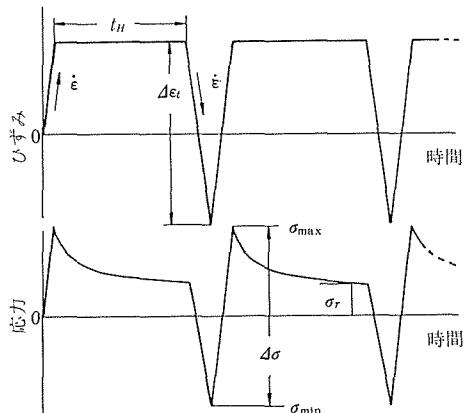


図3 引張ひずみ保持台形波疲労試験の荷重波形

## 2.3 試験片<sup>20)</sup>

クリープ疲労複合荷重試験、三角波疲労試験及び引張ひずみ保持台形波疲労試験に使用した試験片の形状寸法を図4に示す。本研究では長時間試験を目標としたので、振動等に対して確実なひずみ測定ができるようにつば付き試験片を採用した。つば付き試験片は、つば部にひずみが集中しやすく、つば部で破断しやす

い。これを防止するため図に示すように試験片の中央部をやや細くした。試験片は機械加工後、#150～#600のペーパで軸方向と円周方向とを交互に研磨し、最後にバフ研磨して鏡面に仕上げた。

基本となるクリープデータを得るために静クリープ試験は直径が10mm、標点距離が50mmの試験片を用いて行った。

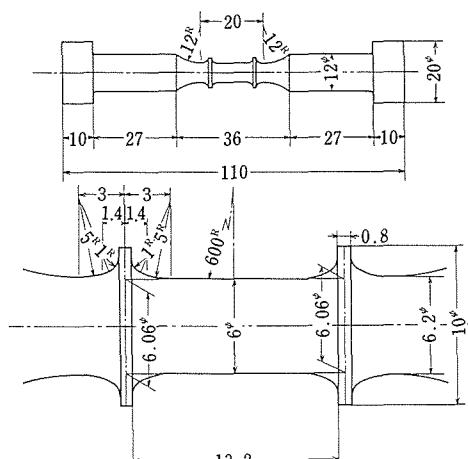
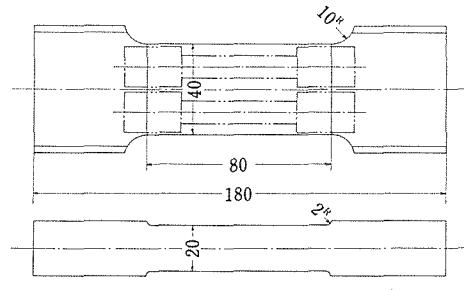


図4 クリープ疲労複合荷重試験、三角波疲労試験及び引張ひずみ保持台形波疲労試験用試験片の形状寸法

前クリープ用試験片の形状及び寸法を図5に示す。前クリープ後、この試験片からクリープ疲労複合荷重試験用試験片素材などを図に示すように採取し、機械加工した。



単位: mm

図5 前クリープ用試験片の形状寸法

すべての試験片は試験片の軸がSUS316鋼及びSUS304鋼の鋼板の圧延方向と一致するように採取した。

### 3 SUS316鋼の複合荷重下のクリープ疲労相互作用とクリープ破壊様式との関連<sup>21)～23)</sup>

#### 3.1 クリープ疲労複合荷重試験結果

クリープ疲労複合荷重試験結果を図6及び図7の黒なりポイントで示す。図6はクリープ疲労複合荷重試験におけるクリープ時間( $t_c$ )の総和と静クリープ試験の破断時間とを比較したものである。クリープ疲労複合荷重試験における疲労荷重部分の繰返し数( $N$ )の増加に従って寿命は減少している。図7はクリープ疲労

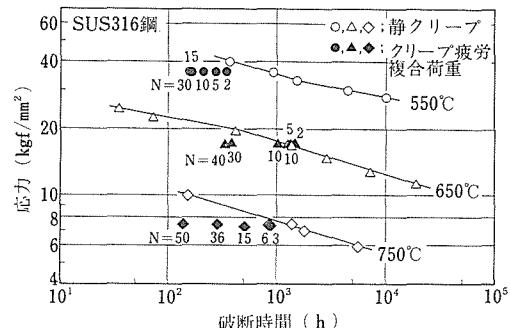


図6 クリープ疲労複合荷重試験のクリープ時間の破断までの総和と静クリープ試験の破断時間との比較

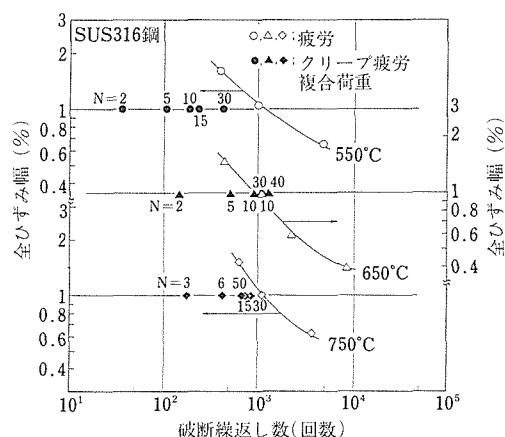


図7 クリープ疲労複合荷重試験の疲労荷重の繰返し数の破断までの和と三角波疲労試験の破断繰返し数との比較

複合荷重試験における $N$ の総和と三角波疲労試験の破断繰返し数とを比較したものである。 $N$ が減少するに従って繰返し数としての寿命は減少している。図6の試験結果を詳細に観察すると、650°Cの場合、 $N \leq 10$  cyclesで破断時間は $N$ の増加にかかわらずほとんど減少せず、静クリープの破断時間とほぼ等しい。破断までの繰返し数を比較した図7の場合でも $N \geq 10$ cyclesで同様の傾向がみられた。

### 3.2 クリープ疲労複合荷重試験結果の線形寿命損傷則による評価

クリープ疲労複合荷重試験において破断までに蓄積されるクリープ損傷量( $\phi_c$ )及び疲労損傷量( $\phi_f$ )を線形寿命損傷則<sup>24)</sup>を用いて評価した。

$$\phi_c = N_c \cdot \frac{t_c}{t_R} \quad (1)$$

$$\phi_f = N_c \cdot \left( \frac{N-1}{N_f} + \frac{1}{N_{ff}} \right) \quad (2)$$

ここで、 $N_c$ は複合荷重波形の破断までの繰返し数、 $t_R$ は $\sigma_c$ の応力値で静クリープ試験した場合の破断時間、 $N_f$ は $\Delta\epsilon_t$ の全ひずみ幅で三角波疲労試験した場合の破断繰返し数、 $N_{ff}$ は疲労荷重部分の第 $N$ サイクルでのひずみ幅(図1の $\Delta\epsilon_{t,N}$ )に対応する破断繰返し数である。求めた $\phi_c$ と $\phi_f$ との関係を図8に示す。 $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係は試験温度によって層別されている。550°Cにおける

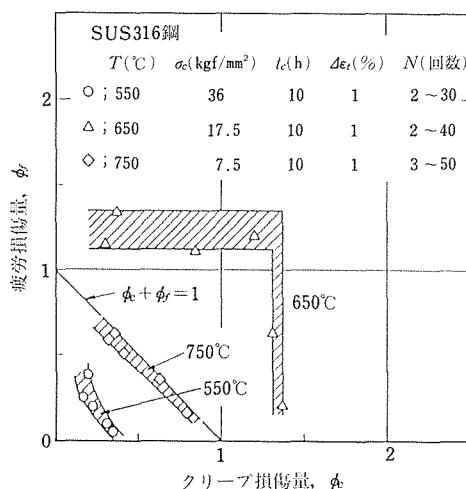


図8 SUS316鋼のクリープ疲労複合荷重試験から得られた破断までに蓄積されるクリープ損傷量( $\phi_c$ )と疲労損傷量( $\phi_f$ )との関係

クリープ疲労複合荷重下の破断寿命はクリープ損傷と疲労損傷との強い影響を受けており、 $\phi_c$ と $\phi_f$ との関係は次のように表された。

$$\phi_c + 2.66(\phi_c \cdot \phi_f)^{\frac{1}{2}} + \phi_f = 1 \quad (3)$$

650°Cにおける破断寿命はクリープ損傷か疲労損傷のどちらか一方のみの蓄積により決まっていた。750°Cにおける破断寿命はクリープ損傷と疲労損傷の影響を受けており、 $\phi_c$ と $\phi_f$ との関係は次のように表された。

$$\phi_c + \phi_f = 1 \quad (4)$$

### 3.3 クリープ疲労複合荷重試験による破壊様式

クリープ疲労複合荷重試験をして破断した試験片について破面及び金属組織を観察した。観察された破面と粒界き裂の形態を整理、分類して図9に示す。 $\phi_c$ と $\phi_f$ との関係が式(3)で表された550°Cの場合には、くさび

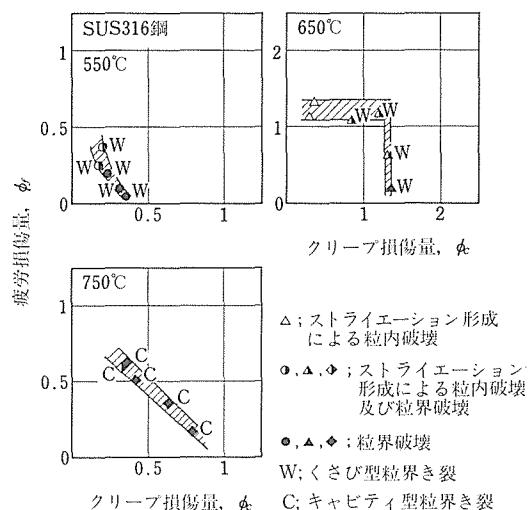


図9 SUS316鋼のクリープ疲労複合荷重試験で観察された破壊様式

型粒界き裂がみられ、それらのき裂が互いに連結し合って粒界破壊したと考えられる破面であった。650°Cの場合に、 $\phi_c$ の蓄積によって破断したと評価された条件の場合には、くさび型粒界き裂がみられ、粒界破壊であった。他方、650°Cで $\phi_f$ の蓄積によって破断したと評価された条件の場合には、破面にストライエーションがみられ、試験片表面からの疲労粒内き裂の成長によ

って破壊したと考えられる様相であった。 $\phi_c$  と  $\phi_f$  との関係が式(4)で表された750°Cの場合には、粒界に析出した  $M_{23}C_6$  や  $\sigma$  相とマトリックスとの界面にキャビティ型粒界き裂がみられ、それらのき裂と関係して粒界破壊したと考えられる破面であった。なお、 $\Delta\epsilon_t = 1\%$  で三角波疲労試験をした試験片の破面及び金属組織の観察結果は、いずれの温度の場合も試験片表面でき裂が発生し、そのき裂が粒内を成長することにより破壊したことを示していた。

### 3.4 SUS316鋼のクリープ破壊様式

クリープ疲労複合荷重試験した破断試験片の破壊様式の観察及び疲労寿命に及ぼす前クリープの影響の検討<sup>23)</sup>から、クリープ疲労複合荷重の破断寿命に及ぼすクリープ損傷と疲労損傷との係わり合いは粒界き裂の存在に大きく依存しており、その粒界き裂はクリープ荷重下での粒界クリープ損傷と密接に関係していることが想像された。そこで、粒界クリープ損傷様式とクリープ荷重条件との関連を明らかにするために、本供試材について静クリープ試験を行って得られたクリープ破壊様式を調べた。試験後の試験片の破面及び組織を観察したところ、次のような3種類の破壊様式が認められた。

- (1) くさび型粒界き裂が観察され、鋭い角をもった粒界破面が観察される粒界破壊 (W型)。
- (2) 粒内破壊 ( $T_f$ 型)。
- (3) 粒界に析出した  $M_{23}C_6$  や  $\sigma$  相とマトリックスとの界面にキャビティが観察され、キャビティが成長、連結して形成されたと思われる粒界破面が観察される粒界破壊 (C型)。

これら3種類の破壊様式で静クリープ試験結果の応力・破断時間関係を分類し、各破壊様式ごとの領域に分けた。領域図を図10に示す。この図から、550°C以下の低温で高応力の場合の破壊様式はW型であり、650°C以上の高温で低応力の場合にはC型、その間の条件では  $T_f$  型であることがわかった。550°C以下の低温で高応力の場合にみられたW型の破壊様式は、ひずみ時効によるマトリックスの硬化により粒界三重点などの粒界すべり阻止点に大きな応力が集中したためであることを明らかにした<sup>23)</sup>。

### 3.5 クリープ疲労相互作用とクリープ破壊様式との関連

$\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係は粒界クリープ損傷によると想像される粒界き裂の存在と密接な関係があることを明らかにした。一方、静クリープ試験におけるクリープ破壊様式は温度、応力条件によって変化することを明らかにし

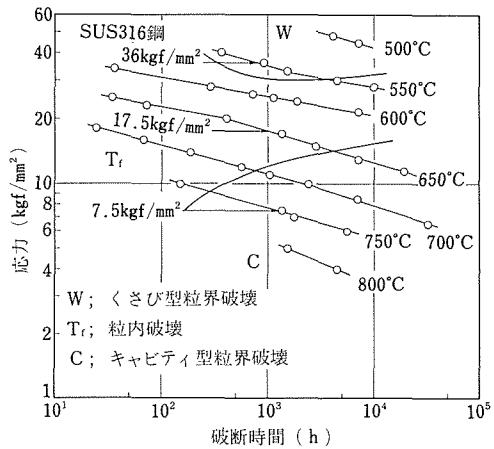


図10 SUS316鋼の応力・破断時間関係  
及び破壊様式

た。クリープ破壊様式は材料が受ける主たるクリープ損傷を反映したものである。そこで、クリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件と、それと同じ条件で行った場合の静クリープ試験のクリープ破壊様式との関係を調べた。図10中にクリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件を矢印で示した。図示のように 550°C のクリープ荷重条件は W 型領域に、650°C では  $T_f$  型領域に、750°C では C 型領域にあった。クリープ疲労複合荷重試験において  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係に影響した粒界き裂の形態は、クリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件と同じ条件で静クリープ試験した場合にみられた粒界クリープ損傷様式と同じであった。このことから、逆に、同じクリープ破壊様式を生ずるクリープ荷重条件でクリープ疲労複合荷重試験を行った場合には、同じ  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係が得られると予測された。

## 4 SUS304鋼の複合荷重下のクリープ疲労相互作用<sup>25)</sup>

### 4.1 SUS304鋼のクリープ破壊様式

前章でSUS316鋼についてクリープ疲労複合荷重試験方法を用いて破断寿命に及ぼすクリープ損傷と疲労損傷との影響を検討した。クリープ疲労複合荷重試験結果について線形寿命損傷則を用いて破断までに蓄積された  $\phi_c$  と  $\phi_f$  を評価したところ、 $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係はクリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件で静クリープ試験をして得られたクリープ破壊様式と密接な関連のあることが見い出された。この関連が他の鋼種でも

みられるかどうかを検討することは、微視的な損傷様式を考慮したクリープ疲労相互作用下の寿命評価法を確立する上で重要であると考えられる。そこで、SUS304 鋼について  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係とクリープ破壊様式との関連を検討するために、SUS304 鋼の静クリープ試験後の破断試験片を使って破面及び金属組織の観察を行い、破壊様式を調べた。破壊様式を分類して図11に示す。試験条件の範囲内では、低温・高応力の場合に粒内破壊、高温・低応力になるに従ってくさび型粒界き裂を含むキャビティ型粒界き裂の形成による粒界破壊、そして更にキャビティ型粒界き裂のみの形成による粒界破壊へと遷移していた。

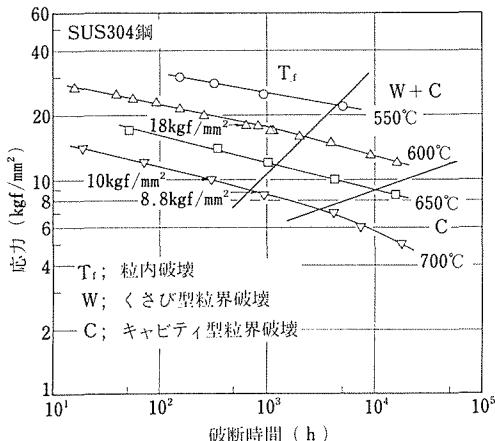
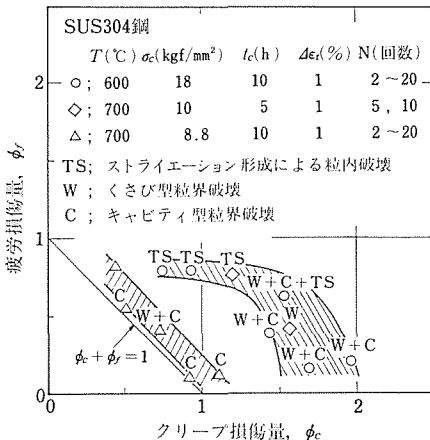


図11 SUS304 鋼の応力・破断時間関係及び破壊様式

SUS304 鋼のクリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件はこのクリープ破壊様式図を参考にして決めた。クリープ荷重条件（温度、 $\sigma_c$ ）を図11中に矢印で示す。600°C ·  $\sigma_c = 18\text{kgf/mm}^2$  及び 700°C ·  $\sigma_c = 10\text{kgf/mm}^2$  のクリープ荷重条件は粒内破壊領域にあり、700°C ·  $\sigma_c = 8.8\text{kgf/mm}^2$  のクリープ荷重条件はくさび型粒界き裂を含むキャビティ型粒界き裂の形成による粒界破壊領域にある。

#### 4.2 クリープ疲労複合荷重試験結果の線形寿命損傷則による評価

前節に記したクリープ荷重条件でクリープ疲労複合荷重試験を行い、その結果について破断までに蓄積されたクリープ損傷量 ( $\phi_c$ ) 及び疲労損傷量 ( $\phi_f$ ) をそれぞれ式(1)及び(2)を用いて計算した。求めた  $\phi_c$  と  $\phi_f$  との関係を図12に示す。 $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係はクリープ荷重条件によ

図12 SUS304 鋼についてクリープ疲労複合荷重試験から求められた、破断までに蓄積されたクリープ損傷量 ( $\phi_c$ ) と疲労損傷量 ( $\phi_f$ ) との関係

って明らかに層別された。すなわち、600°C ·  $\sigma_c = 18\text{kgf/mm}^2$  及び 700°C ·  $\sigma_c = 10\text{kgf/mm}^2$  の場合には、破断寿命がクリープ損傷か疲労損傷のどちらか一方のみの蓄積により決まっていると評価される  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係であった。一方、700°C ·  $\sigma_c = 8.8\text{kgf/mm}^2$  の場合には、破断寿命がクリープ損傷と疲労損傷の影響を受けており、 $\phi_c$  と  $\phi_f$  との関係は式(4)で表された。

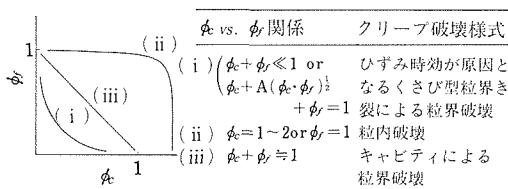
クリープ疲労複合荷重試験で破断した試験片の組織及び破面を観察した。観察された破壊様式を分類、整理して図12中に示した。SUS316 鋼で観察された破壊様式（図9）とほぼ同じ傾向であった。

#### 4.3 $\phi_c$ vs. $\phi_f$ 関係とクリープ破壊様式との関連

本供試材SUS304 鋼についてのクリープ疲労複合荷重試験から得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係（図12）と、クリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件に等しい条件で静クリープ試験を行って得られたクリープ破壊様式（図11）とを対応させてみると、破断寿命が  $\phi_c$  か  $\phi_f$  のどちらか一方のみの蓄積によって決まったと評価された場合のクリープ荷重条件はクリープ破壊様式図上の粒内破壊領域にあり、破断寿命がクリープ損傷と疲労損傷の両者の影響を受け、式(4)で表される関係であると評価された場合のクリープ荷重条件はキャビティ型粒界き裂（一部にくさび型粒界き裂を含む）の成長による粒界破壊領域にあった。

本供試材で得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係とクリープ破壊様式との関連は前章に示したSUS316 鋼で得られた関連

と一致していた。得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係とクリープ破壊様式との関連をまとめると概略図13のようになる。このことから、SUS316 鋼及びSUS304 鋼と同じクリープ挙動及び疲労挙動をする材料であれば、クリープ疲労複合荷重下で同じような関連が得られるであろうと思われる。

図13  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係とクリープ破壊様式との関連

## 5 複合荷重下の破断寿命に及ぼす前クリープの影響<sup>25) 26)</sup>

### 5.1 前クリープ材

前章まででクリープ疲労複合荷重下のSUS316 鋼及びSUS304 鋼について  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係がクリープ損傷様式と密接な関係のあることを明らかにした。別の研究で、クリープ疲労相互作用下の破壊挙動を把握するためには損傷・破壊過程を調べた結果、キャビティ型粒界き裂が形成されるクリープ荷重条件でのクリープ疲労荷重下の破壊機構はき裂先端に形成されるキャビティと表面き裂との連結によるものであることを明らかにした<sup>27)</sup>。このことから、クリープ疲労相互作用に関する研究はキャビティが形成される条件で疲労荷重との係わり合いを検討することが重要であると考えられる。そこで、クリープ疲労相互作用下の破断寿命に及ぼす粒界クリープ損傷の役割、それと疲労荷重との係わり合いを明らかにすることを目的にして、前クリープを与えたSUS316 鋼及びSUS304 鋼についてクリープ疲労複合荷重試験を行い、前クリープ材の  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係を受入れ材の結果と比較、検討した。本報告ではSUS304 鋼についての検討結果を中心にして記す。

前クリープは図5に示した大型クリープ試験片を用いて行い、前クリープを与えた後、図に示したようにこの試験片から各種試験用試験片素材を採取し、試験片に機械加工した。

SUS304 鋼の前クリープは700°C・6 kgf/mm<sup>2</sup>で行った。前クリープ時間 ( $t_a$ ) は2000, 4000及び6000hである。

この前クリープ条件は、図11に示したクリープ破壊様式図から、キャビティ型粒界き裂の成長による粒界破壊領域に対応している。前クリープ材のクリープひずみと静クリープ試験で得られた連続クリープひずみ曲線との比較を図14に示す。すべての前クリープ材は加速クリープ域で中断されている。

前クリープ材について金属組織を調べた結果、2000h中断材では粒界及び粒内に  $M_{23}C_6$  が析出しており、4000h以上の中断材では粒界に  $\sigma$  相が析出していることがわかった。6000h中断材についてSEM観察を行った結果、若干の粒界キャビティが観察された。

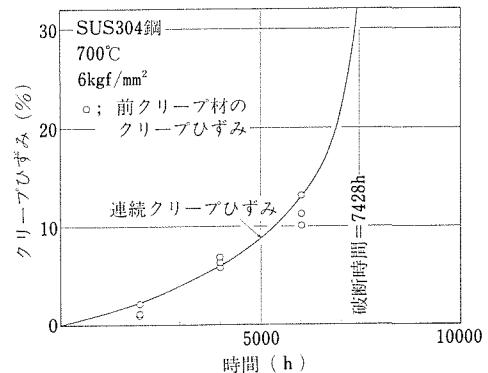


図14 SUS304鋼の前クリープ材のクリープひずみ

### 5.2 クリープ疲労複合荷重試験結果

前クリープ材について700°Cでクリープ疲労複合荷重試験を行った。この場合の試験因子の値は  $\sigma_c = 8.8 \text{ kgf/mm}^2$ ,  $t_c = 10 \text{ h}$ ,  $\Delta\epsilon_t = 1\%$  及び  $N = 2 \sim 100 \text{ cycles}$  である。

前クリープ材のクリープ疲労複合荷重試験結果について、受入れ材の静クリープ強度及び疲労強度を基に破断までに蓄積されたクリープ損傷量及び疲労損傷量を計算した。その結果、前クリープに伴う組織変化がクリープ破壊挙動や疲労破壊挙動に影響したため、複雑な関係が得られた。そこで、各々の前クリープ材の静クリープ強度及び疲労強度を基にしてクリープ損傷量及び疲労損傷量を算出してみた。結果を図15に示す。前クリープ材の結果は受入れ材の  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係とほぼ等しい。すなわち、本研究の範囲内 ( $t_a/t_R < 0.75$ ) では、あらかじめ導入したクリープ損傷は  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係に影響しないようである。同様な結果がSUS316鋼でも得られた。このことは、クリープ疲労相互作用が、

前クリープ損傷のように材料内に平均的に形成される粒界クリープ損傷によるのではなく、クリープ荷重下でき裂先端に形成されるキャビティと表面き裂とが結合して破壊するという局所的破壊機構によるものであることを示唆しているように思われる。この推論は複合荷重下の損傷・破壊過程の詳細な観察<sup>27)</sup>から裏付けられた。この結果から、クリープ疲労相互作用に関する研究においては、表面に発生し、成長する粒界き裂とそのき裂先端に形成されたキャビティとの結合の機構を微視的な立場から検討することが重要な課題であると考えられる。

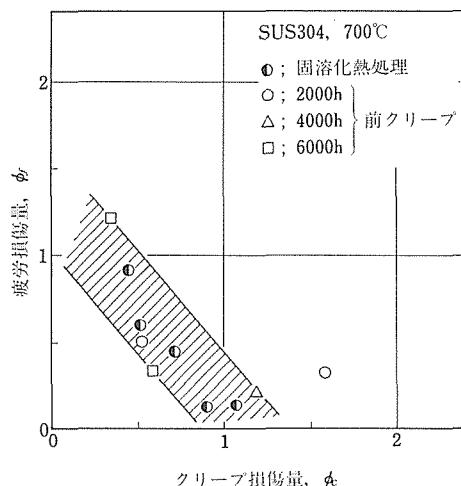


図15 前クリープ材の静クリープ強度及び疲労強度を基にして算出された前クリープ材のクリープ損傷量と疲労損傷量との関係

## 6 クリープ損傷様式を考慮したクリープ疲労荷重下の寿命予測法の提案<sup>28)29)</sup>

### 6. 1 寿命予測法の提案

3 及び 4 章で、クリープ疲労複合荷重試験方法を用い、SUS316 鋼及びSUS304 鋼について破断寿命に及ぼすクリープ損傷と疲労損傷との係わり合いを調べた。その結果、線形寿命損傷則で評価したクリープ損傷量 ( $\phi_c$ ) と疲労損傷量 ( $\phi_f$ ) との関係は、クリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件と同じ条件で静クリープ試験を行った場合に得られたクリープ破壊様式と密接な関連があり、対応するクリープ破壊様式(損傷様式)の変化に伴って複合荷重下の破壊基準 ( $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係)

が変化することを明らかにした。

一般に、多結晶金属材料のクリープ破壊様式は高温・低応力(長時間)条件になるに従って、粒内破壊からキャビティ型粒界き裂による粒界破壊へと変化し、寿命を支配するクリープ損傷様式が変る<sup>16)</sup>。したがって、長時間のクリープ疲労荷重下の破断寿命を予測するには、どのようなクリープ損傷を受けているか、その損傷様式の場合にどの破壊基準に支配されるかを知る必要がある。

引張ひずみ保持台形波疲労試験の場合、引張ひずみ保持中に応力が緩和する(図16)。このため、緩和中の応力値はクリープ破壊様式図上で 2 種類以上のクリープ破壊様式の領域にまたがることがあり得る。

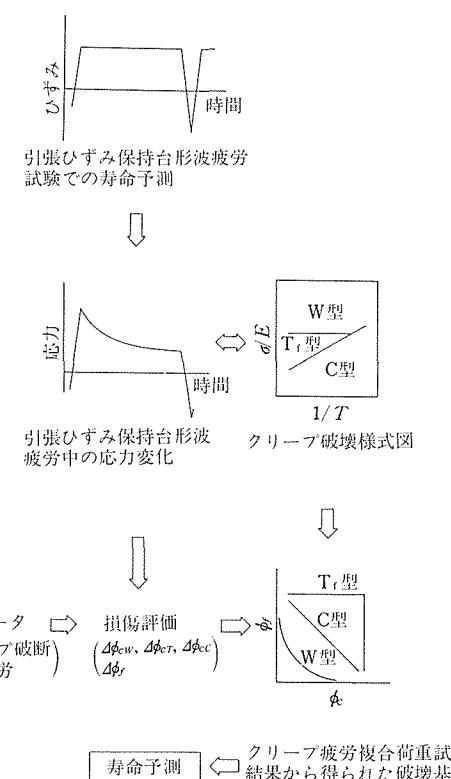


図16 クリープ疲労荷重下の寿命予測の手順

本研究においては、引張ひずみ保持中の応力リラクセーション特性は既知であるとし、引張ひずみ保持台形波疲労試験における破断繰返し数の  $1/2$  での繰返し数で代表された応力リラクセーション曲線に基づいてクリープ損傷量の算出を行った。引張ひずみ保持台形波疲労試験の 1 サイクル中の各クリープ損傷様式に

対応するクリープ損傷量は次式によって求めた。

$$(I) \quad \Delta\phi_{cw} = \int_0^{t_H} \frac{dt}{t_{rw}} \quad (5)$$

$$(II) \quad \Delta\phi_{cr} = \int_0^{t_H} \frac{dt}{t_{rt}} \quad (6)$$

$$(III) \quad \Delta\phi_{cc} = \int_0^{t_H} \frac{dt}{t_{rc}} \quad (7)$$

ここで、 $\Delta\phi_{cw}$ は静クリープ試験を行った場合にくさび型粒界き裂の成長により粒界破壊する損傷様式でのクリープ損傷量、 $t_{rw}$ はこの損傷様式での静クリープ試験の破断時間、 $\Delta\phi_{cr}$ は粒内破壊する損傷様式でのクリープ損傷量、 $t_{rt}$ はこの損傷様式での静クリープ試験の破断時間、 $\Delta\phi_{cc}$ は静クリープ試験を行った場合にキャビティ型粒界き裂の成長により粒界破壊する損傷様式でのクリープ損傷量、 $t_{rc}$ はこの損傷様式での静クリープ試験の破断時間である。1サイクル中の疲労損傷量は次式によって求めた。

$$\Delta\phi_f = \frac{1}{N_f} \quad (8)$$

ここで、 $N_f$ は引張ひずみ保持台形波疲労試験と同じ全ひずみ幅で三角波疲労試験した場合の破断繰返し数である。

クリープ疲労複合荷重試験から得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係 (式(3)及び(4)) に基づいてSUS316鋼のクリープ疲労荷重下の破壊基準を次のように定めた。

(i) (I)の損傷条件の場合 (図16のW型の場合),

$$\left\{ \Delta\phi_{cw} + 2.66(\Delta\phi_{cw} \cdot \Delta\phi_f)^{\frac{1}{2}} + \Delta\phi_f \right\} \cdot N_{f, pred} = 1 \quad (9)$$

(ii) (II)の損傷条件 (図16のT<sub>1</sub>型)で、

クリープ損傷の蓄積により破壊する場合には

$$\Delta\phi_{cr} \cdot N_{f, pred} = 1 \quad (10)$$

疲労損傷の蓄積により破壊する場合には

$$\Delta\phi_f \cdot N_{f, pred} = 1 \quad (11)$$

(iii) (III)の損傷条件の場合 (図16のC型の場合),

$$(\Delta\phi_{cc} + \Delta\phi_f) \cdot N_{f, pred} = 1 \quad (12)$$

ここで、 $N_{f, pred}$ は各破壊基準での予測寿命である。(i) ~ (iii)の破壊基準から求められた  $N_{f, pred}$  の中で最小値を与える破壊基準が寿命を支配する。

## 6. 2 引張ひずみ保持台形波疲労試験結果

試験結果を図17に示す。図に示すように保持時間 ( $t_H$ ) が増加するに従って破断寿命は低下しており、その低下の程度は温度及び全ひずみ幅によって異なっている。すなわち、550°C 及び750°C の場合は、650°C の場合よりも寿命低下の程度が大きい。また、各温度とも全ひずみ幅が減少するに従って寿命低下の程度は大きくなる傾向がみられる。

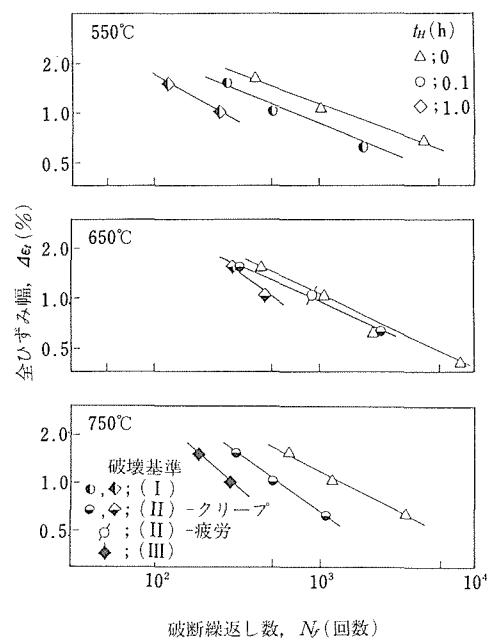


図17 SUS316鋼の引張ひずみ保持台形波疲労試験結果

## 6. 3 クリープ破壊様式図

本寿命予測法は、クリープ損傷量を評価する荷重条件でどのようなクリープ損傷様式であるかという情報を必要とする。Miller<sup>16)</sup>らはクリープ損傷機構を表す構成式からクリープ破壊様式図を得ている。Millerらが用いたと同じ構成式を使って本供試材についてのクリープ破壊様式図を解析的に作成することを試みた。解析的に得たクリープ破壊様式図は実験結果と定性的に合っていたが、定量的にはかなり違っており、解析的に得られた  $t_{rw}$ 、 $t_{rt}$  及び  $t_{rc}$  値は寿命予測に使える精度のものでなかった。そこで、本研究では、実験結果に基づいて作成した図18のクリープ破壊様式図を使用

した。

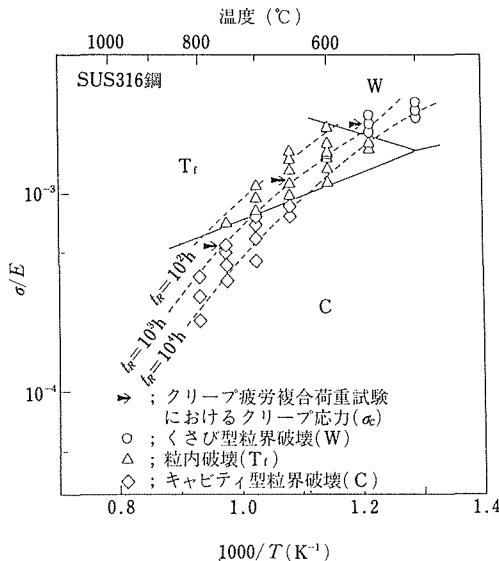


図18 SUS316鋼のクリープ破壊様式図

#### 6.4 クリープ損傷様式を考慮した静クリープ破断時間

本寿命予測法では、各々のクリープ損傷様式で生ずる静クリープ試験での破断時間  $t_{RW}$ ,  $t_{RT}$  及び  $t_{RC}$  を必要とする。破断試験片の観察から得られたクリープ破壊様式は、材料が種々のクリープ損傷様式を受けた中で、最小の寿命値となる損傷様式を示していると考えられる。そこで、同一の破壊様式を示したクリープデータのみを使って整理すれば、その破壊様式を導いた損傷様式におけるクリープ破断時間 (h) と応力 ( $\sigma$ ; kgf/mm<sup>2</sup>) 及び温度 ( $T$ ; K) との関係を見い出すことができると考えた。各破壊様式ごとに求めた破断時間の関係式を次に示す。

$$T(19.651 + \log t_{RW}) = 26419 - 5024.5 \log \sigma \quad (13)$$

$$T(24.085 + \log t_{RT}) = 35154 - 8237.2 \log \sigma \quad (14)$$

$$T(17.353 + \log t_{RC}) = 25955 - 5732.7 \log \sigma \quad (15)$$

式(13)～(15)から得られた応力・破断時間曲線を図19に示す。回帰線は実測値とよく一致している。

#### 6.5 引張ひずみ保持台形波疲労試験における破断寿命の予測

引張ひずみ保持中の応力リラクセーション曲線につ

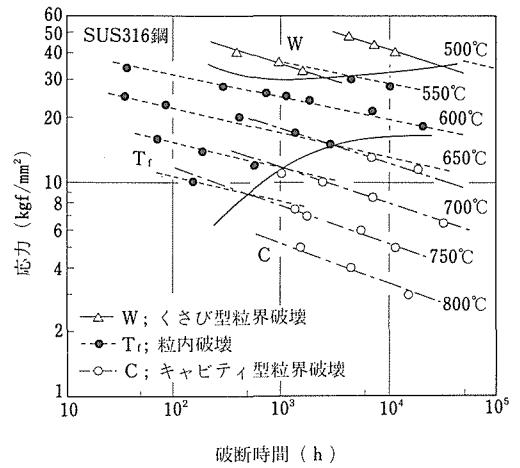


図19 SUS316鋼の静クリープ試験結果について各クリープ破壊様式領域ごとに求めた応力・破断時間関係

いて、式(13)～(15)の  $t_{RW}$ ,  $t_{RT}$  及び  $t_{RC}$  の値を使って、式(5)～(7)から各損傷様式に対応するクリープ損傷量 ( $\Delta\phi_{cw}$ ,  $\Delta\phi_{ct}$ ,  $\Delta\phi_{cc}$ ) を計算した。疲労損傷量 ( $\Delta\phi_f$ ) は式(8)から求めた。求めた  $\Delta\phi_{cw}$ ,  $\Delta\phi_{ct}$ ,  $\Delta\phi_{cc}$  及び  $\Delta\phi_f$  を、各クリープ損傷様式に対応する破壊基準式(9)～(12)に代入し、各破壊基準式ごとに  $N_{fpred}$  を計算した。クリープ損傷を生ずる荷重条件が図18の2つ以上の破壊様式領域にわたる場合(本研究では、750°C,  $t_H=1.0$  hの場合)は、求めた  $N_{fpred}$  の中で最小値が予測寿命であるとした。予測寿命と実測寿命との比較を図20に示す。図に示すように、予測寿命と実測寿命とはよく一致していた。引張ひずみ保持台形波疲労試験の各実測寿命に対応する寿命を予測するために使用した破壊基準は図17に示してあるが、破断繰返し数に対して保持時間依存性を与える破壊機構は温度、全ひずみ幅及び保持時間によって異なることがわかった。

本寿命予測法を用いて求めた予測寿命 ( $N_{fpred}$ ) と、従来からのクリープ損傷様式の変化を考慮せず、1つの破壊基準のみを使って求めた予測寿命 ( $n_{fpred}$ ) との比較、検討を行った。ここで、 $n_{fpred}$  はクリープ損傷量と疲労損傷量との和が1になると破壊するという破壊基準を用いて求めた。 $N_{fpred}/N_{fexp}$  と  $n_{fpred}/N_{fexp}$  との比較を図21に示す。 $N_{fexp}$  は実測寿命である。本寿命予測法の  $N_{fpred}/N_{fexp}$  は1つの破壊基準による場合の  $n_{fpred}/N_{fexp}$  よりもばらつきが小さい。また、1つの破壊基準による場合には、 $n_{fpred}/N_{fexp}$  の値が実

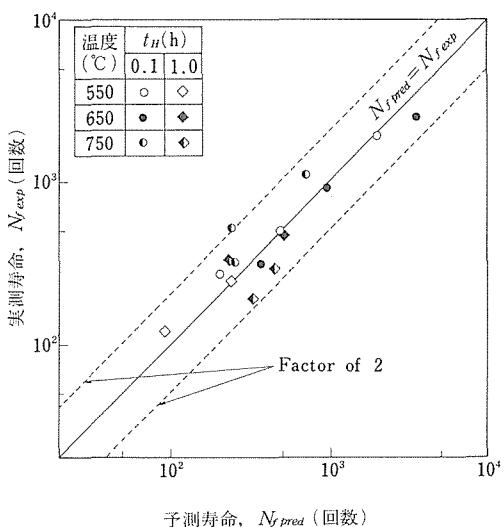


図20 予測寿命と実測寿命との比較

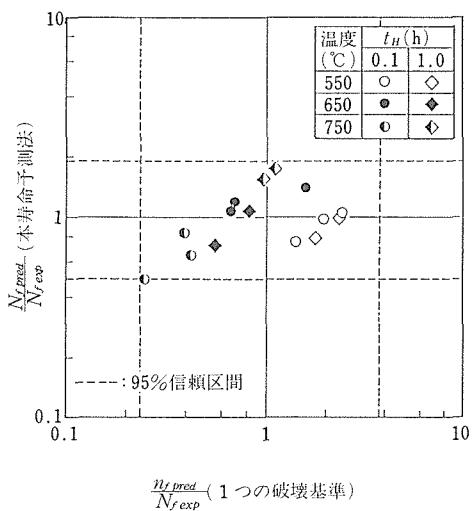


図21 本寿命予測法を用いて求めた予測寿命と、クリープ損傷様式の変化を考慮せず、1つの破壊基準のみを使って求めた予測寿命との比較

験条件によって偏っていた。これらのことから、クリープ損傷様式を考慮して破壊基準を変える本寿命予測法は、精度よく、偏りのない寿命を予測できることが明らかになった。また、破壊寿命を支配した破壊基準式から予測される破壊様式は破壊試験片の観察結果と一致することがわかった<sup>28)29)</sup>。以上の結果から、本寿

命予測法を構築する上で基盤になったクリープ疲労複合荷重試験における破壊基準は引張ひずみ保持台形波疲労試験における破壊基準と違いのないことが明らかになった。そして、クリープ疲労複合荷重試験方法は、クリープ疲労相互作用の研究において引張ひずみ保持台形波疲労試験とともに有力な実験方法であり、特に長時間で起こり得るクリープ損傷様式をあらかじめ実験条件（クリープ荷重条件）として設定できる点で有力な手段であると考えられる。

## 7 結 言

SUS316 鋼について、クリープ疲労複合荷重試験方法を用い、クリープ疲労相互作用に関する系統的な研究を行った。試験結果に対して線形寿命損傷則を用い、破断までに蓄積されたクリープ損傷量( $\phi_c$ )及び疲労損傷量( $\phi_f$ )を評価した。得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係は、クリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件と同じ条件で静クリープ試験を行った場合に得られるクリープ破壊様式と密接な関連があることを明らかにした。そして、この関連は SUS304 鋼でも同様であることを確認した。 $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係はクリープ疲労荷重下での破壊までに許容できる損傷量を表わしている。そこで、クリープ疲労複合荷重試験から得られたクリープ損傷様式と  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係（破壊基準）との関連を使って、クリープ損傷様式を考慮したクリープ疲労荷重下の寿命予測法を開発した。本寿命予測法を用いて引張ひずみ保持台形波疲労試験での寿命を予測した結果、予測寿命と実測寿命とはよく一致した。本寿命予測法で求めた予測寿命は、従来のクリープ損傷様式の変化を考慮しない、1つの破壊基準のみから求めた予測寿命よりもばらつきが小さく、偏りがないことが明らかになった。以上の検討を通して、クリープ疲労複合荷重試験方法が、長時間で起こり得るクリープ損傷様式をあらかじめ実験条件として設定でき、そのクリープ損傷様式に関する検討できる点で、クリープ疲労相互作用に関する研究において有力な手段であることを明らかにした。

## 参 考 文 献

- 1) Skelton, R.P. : Fatigue at High Temperature, ed. by R.P. Skelton, Applied Science Publishers, (1983), p. 1.
- 2) 電気事業連合会高速増殖炉開発準備室：火力原子力発電, 36 (1985), 443.
- 3) 藤井真澄：火力原子力発電, 36(1985), 561.
- 4) 中尾 健、楠 純一、妻鹿恒雄、篠原光一：火力原子力発電, 34(1983), 949.
- 5) Schieferstein, U. und Wiemann, W. : Chem.-Ing.-Tech.,

- 49(1977), 726.
- 6) Batte, A. D., Murphy, M. C. and Stringer, M. B. : Metals Technology, 5 (1978), 405.
- 7) DeLong, J.F., 石本礼二, 梶谷一郎, 中代雅士, 吉川州彦, 時政勝行, 渡辺修, 大友篤, 本田整, 火力原子力発電, 35(1984), 1249.
- 8) 加納茂機, 二瓶勲, 江端誠, 和田雄作, 深田富啓, 動燃技報, No.50, (1984), 52.
- 9) 桑原和夫, 新田明人, 構造用金属材料の劣化・損傷の実態と非破壊検査技術シンポジウム論文集——構造材料の信頼性評価技術に関する——, 日本非破壊検査協会, (1984), 157.
- 10) Bhonghibhat, S. : Proc. of DVM Int. Conf. on Low-Cycle Fatigue Strength and Elastic-Plastic Behaviour of Materials, Stuttgart, (1979), 73.
- 11) 例えば, NRIM Creep Data Sheet, No. 1 A~No.36.
- 12) Ashby, M.F. and Tomkins, B. : Proc. of 3rd Int. Conf. on Mechanical Behaviour of Materials, Vol. 1, (1979), 47.
- 13) Lai, J.K. and Wickens, A. : Acta Metall., 27(1979), 217.
- 14) Fields, R.J., Weerasooriya, T. and Ashby, M.F. : Metall. Trans. A, 11A(1980), 333.
- 15) Svensson, L.E. and Dunlop, G.L. : Metals Reviews, 2 (1981), 109.
- 16) Miller, D.A. and Langdon, T.G. : Metall. Trans. A, 10A (1979), 1635.
- 17) 新谷紀雄, 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 横井信, 鉄と鋼, 71(1985), 114.
- 18) Timo, D.P. : Proc. of Int. Conf. on Thermal Stresses and Thermal Fatigue, Berkeley, (1969), 9.
- 19) 田中千秋, 八木晃一, 久保清, 大場敏夫: 金属材料技術研究所研究報告集5, (1984), 142.
- 20) 八木晃一, 田中千秋, 久保清: 材料試験技術, 30(1985), 53.
- 21) 八木晃一, 田中千秋, 久保清: 材料, 33(1984), 1078.
- 22) 八木晃一, 田中千秋, 久保清: 材料, 33(1984), 1533.
- 23) Yagi, K., Tanaka, C., Kubo, K. and Kanemaru, O. : Trans. ISIJ, 25(1985), 1179.
- 24) Taira, S. : Creep in Structures, ed. by Hoff, N.J., Springer-Verlag, (1962), p.96.
- 25) 八木晃一, 久保清, 金丸修, 田中千秋: 材料, 34(1985), 1333.
- 26) 八木晃一, 田中千秋, 久保清, 田中秀雄: 材料, 32(1983), 556.
- 27) 八木晃一, 久保清, 金丸修, 田中千秋: 材料, 34(1985), 1082.
- 28) 八木晃一, 金丸修, 久保清, 田中千秋: 材料, 35(1986), 176.
- 29) Yagi, K. and Tanaka, C. : Proc. of Int. Conf. on Creep, Tokyo, (1986), 333.
- 3) クリープ損傷を与えたSUS316鋼の高温強度, 八木晃一, 田中千秋, 久保清, 田中秀雄, 日本材料学会第19回高温強度シンポジウム, 56, 12.
- 4) クリープ疲労複合荷重を受けたSUS316鋼の破断寿命に及ぼすクリープ損傷の影響, 八木晃一, 田中千秋, 久保清, 日本鉄鋼協会, 57, 4.
- 5) クリープ疲労複合荷重を受けたSUS316鋼の破断寿命に及ぼすクリープ疲労損傷の影響, 八木晃一, 田中千秋, 久保清, 日本材料学会第20回高温強度シンポジウム, 57, 9.
- 6) SUS304鋼のクリープ疲労複合荷重下の破断寿命に及ぼす応力時効の影響, 八木晃一, 田中千秋, 久保清, 日本鉄鋼協会, 58, 10.
- 7) クリープ疲労複合荷重を受けたSUS316鋼のクリープ疲労相互作用とクリープ破壊特性との関係, 八木晃一, 田中千秋, 久保清, 日本材料学会第21回高温強度シンポジウム, 58, 12.
- 8) SUS316鋼の650°C長時間応力リラクセーション挙動, 大場敏夫, 八木晃一, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 59, 4.
- 9) SUS316鋼のクリープ疲労複合荷重下の相互作用に及ぼすクリープ損傷の影響, 八木晃一, 田中千秋, 久保清, 金丸修, 日本鉄鋼協会, 59, 4.
- 10) 複合荷重下のSUS304鋼のクリープ疲労相互作用, 八木晃一, 久保清, 金丸修, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 59, 10.
- 11) SUS316鋼の応力リラクセーション挙動に及ぼす温度の影響, 八木晃一, 大場敏夫, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 60, 4.
- 12) クリープ疲労相互作用下のSUS316鋼の寿命予測, 八木晃一, 金丸修, 久保清, 田中千秋, 日本材料学会, 60, 5.
- (誌上)
- 1) Kriech-Ermüdungsverhalten eines gefügeinstabilen austenitischen Stahles nach langzeitiger Auslagerung, Yagi, K. und Maile, K., Stahl u. Eisen, 101(1981), 1275.
- 2) クリープ損傷を与えたSUS316鋼の高温強度, 八木晃一, 田中千秋, 久保清, 田中秀雄, 材料, 32(1983), 556.
- 3) クリープ疲労複合荷重を受けたSUS316鋼の650°Cにおけるクリープ疲労相互作用, 八木晃一, 田中千秋, 久保清, 材料, 33(1984), 1078.
- 4) クリープ疲労複合荷重を受けたSUS316鋼のクリープ疲労相互作用とクリープ破壊様式との関連, 八木晃一, 田中千秋, 久保清, 材料, 33(1984), 1533.
- 5) クリープ疲労複合荷重試験方法とオーステナイトステンレス鋼のクリープ疲労相互作用, 八木晃一, 田中千秋, 久保清, 材料試験技術, 30(1985), 53.
- 6) Analysis of Reloading Stress Relaxation Behavior with Specified Relaxed Stress Condition for High Temperature Bolting Steels, Tanaka, C. and Ohba, T., Trans. ISIJ, 25 (1985), 80.
- 7) 複合荷重下のSUS304鋼のクリープ疲労相互作用, 八木晃一, 久保清, 金丸修, 田中千秋, 材料, 34(1985), 1333.
- 8) Creep-Fatigue Interaction for SUS316 Stainless Steel under Combined Loading Conditions, Yagi, K., Tanaka, C., Kubo, K. and Kanemaru, O., Trans. ISIJ, 25(1985), 1179.
- 9) クリープ疲労荷重下のSUS316ステンレス鋼の寿命予測, 八木晃一, 金丸修, 久保清, 田中千秋, 材料, 35(1986), 176.
- 10) Life Prediction under Creep-Fatigue Condition Using Creep Fracture Mode Map, Yagi, K. and Tanaka, C., Proc. of Int. Conf. on Creep, Tokyo, (1986), 333.

## 研究発表

(口頭)

- 1) SUS316鋼650°C, 10000h時効材のクリープ疲労挙動, 八木晃一, 久保清, Maile, K., 日本鉄鋼協会, 56, 4.
- 2) クリープ疲労複合荷重を受けたSUS316鋼の破断寿命に対する線形損傷則による評価, 八木晃一, 久保清, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 56, 11.

# タンクスチン及びモリブデンの単結晶細線の製造と 利用に関する調査研究

調査研究  
機能材料研究部  
大庭幸夫  
昭和59年度～昭和60年度

## 要 約

タンクスチンやモリブデン線を高温材料（例えば高輝度ランプ用フィラメント、熱電子エミッター）に使用する場合、問題となる欠点は、再結晶にともなって形成される粒界が極めて脆く、線の破断の原因となることである。この弱点をカバーして、例えば超高輝度用フィラメントとして使用する場合の理想的手法は、粒界について問題のないタンクスチン、モリブデンの単結晶細線の形で利用することである。ここでは、モリブデン単結晶線を二次再結晶法によって製造出来るか否かの可能性と、その理論的根拠について若干の実験と考察を行った。

まず線引されたモリブデン線の二次再結晶について調べ、特に二次再結晶粒の発生と成長に及ぼす温度匀配について注目した。2000°Cで中間的な温度匀配を持つ炉中で二次再結晶を起させると、線の軸方向に伸びる単結晶の成長が容易に起こることを認めた。二次再結晶粒の軸方向方位は、主として<023>あるいは<135>であって、<011>方位のものは少なかった。これに反して、一次再結晶粒の主成分は<011>であり、強い<023>～<012>副成分が観察された。そして、一次再結晶粒の中に、<011>方位をもちかつサイズの大きい結晶粒が多数存在することが確認された。このことは一見、二次再結晶粒の形成が、単に一次再結晶粒のサイズ因子だけでは説明出来ない矛盾が残るが、結晶粒界の性格にもとづく粒界移動速度の差によって説明出来た。

## 1 緒 言

モリブデンやタンクスチンのフィラメントは電子管、熱電子エミッターや白熱ランプなどの材料として用いられている。ところが、これらの材料の使用上の問題点は、高温で使用している際生じる結晶粒界に沿って起こる破断現象である。現実には、これを解決するため、線引加工前にドープ剤を添加して、フィラメントが高温にさらされた時、細長い二次再結晶粒が互にくい違って並ぶように形成されるべく工夫がなされている<sup>1,2)</sup>。

しかしながら、最善の解決法は、単結晶細線を用いることであろう。なぜなら、この場合、粒界に関連した問題はいっさい生じず、十分に使用温度を上げられるからである。市販純度の適度に加工された純モリブデン線を2000°Cで焼鈍すると、軸方向に伸びる粗大二次再結晶粒が形成される現象が見出されたので、長尺

のモリブデン単結晶線を育成出来るかどうかの可能性について検討することとした。この手法は、二次再結晶を利用しているので、二次再結晶そのものの機構を理解しておく必要がある。最近、二次再結晶機構の解明のため、コッセル回折法、ECP法（エレクトロン・チャンネリングパターン）や集合組織三次元解析法が用いられている<sup>3)～5)</sup>。本報では、モリブデン線の二次再結晶機構の解明のためECP法を用いて微小一次再結晶粒の方位関係を調べて、若干の討論を行った。

## 2 実 験

この研究で用いられた素材は、東京タンクスチン社で粉末冶金法によって製造された線引加工された純モリブデン線（ドープ剤添加なし）で、公称純度99.95%のものである。主要不純物は表1に示した。均熱焼鈍（焼鈍温度がある範囲内で一定）は、 $1 \times 10^{-4}$ Pa程度の真空中で行った。また局部加熱は電子ビーム・ゾー

表 1 主要不純量 (ppm)

C	N	O	Fe	Si	Al	K	Ca
10	15	13	37	29	33	<16	<2

ン精製炉中で行った。試料の組織の現出には村上氏液を用いた。個々の結晶粒の方位は、粒径が $100\mu\text{m}$ 以上の場合はX線マイクロラウエ法で、また $100\mu\text{m}$ 以下の結晶粒の方位はECP法によって測定した。ECP法は走査型電顕 (JEOL, JSM-35CF) を用い $30\text{KV}$ で測定した。線引された試料の纖維組織はX線マイクロラウエ法によって、試料縦断面において局部的に調べた。

### 3 実験結果

#### 3.1 均熱焼鈍

まず市販の加工線のビッカース硬度を線の軸方向において測定し、VHNが270から310のものを選択した。線径はほぼ $2\sim 3\text{mm}\phi$ であった。これらの試料を $1700\sim 2000^\circ\text{C}$  (昇温速度約 $2000^\circ\text{C}/40^\circ\text{min}$ ) で均熱焼鈍炉で1時間焼鈍した。長いものは数cmに達する単結晶が形成されたが、結晶粒の長さの分布は、試料ごとにかなりばらついた。供給された試料線材群 (同一ロットから製造された線材) を調べた結果、ばらつきの大きいものと小さいものに分別されることがわかったので、以後の実験は主としてばらつきの小さい同一ロットより製造された試料群より、試料を抽出して行うこととした。

試料のビッカース硬度が、上記の範囲より低い試料は、焼鈍しても一次再結晶粒は、いわゆる正常成長し、粗大再結晶粒は生じない。一方、上記の範囲より高いビッカース硬度を持つ試料を焼鈍すると、粗大再結晶粒は稠密に生じ、それらの再結晶粒の平均の大きさは小さくなる。粗大再結晶粒は試料の中心部より周辺において生じ易く、焼鈍の初期においては球状をなして成長する傾向が見られた。この現象はドープされたタンゲステンやモリブデンの場合と異なっているように見える<sup>1,2)</sup>。

写真1は加工された $3\text{mm}\phi$ 試料を $1500^\circ\text{C}$ で5分焼鈍した試料の横断組織を示している。平均直径 $20\sim 30\mu\text{m}$ の一次再結晶粒が観察されているが、二次再結晶は生じていない。従って上記の二次再結晶粒は $1500^\circ\text{C}$ 以上の焼鈍で生じたものである。さらに一次再結晶粒は、軸方向に少し伸びているが、大体球形であることが判った。試料中心部に形成された一次再結晶粒の平均直径は、周辺部に形成された再結晶粒の平均直径より僅

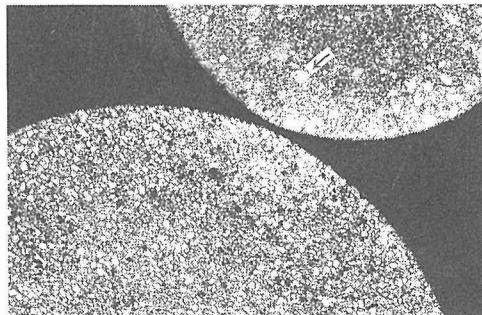


写真1 試料の一次再結晶組織

上、下の試料の線径は $2\text{mm}$ と $3\text{mm}\phi$ 、上の試料のビッカース硬度は345であった。矢印は二次再結晶粒を示す。

かに小さいように見られ、また、結晶粒径の分布については、周辺部の結晶粒の方が、ややばらつきが大きいようである。

図1(a)は $2000^\circ\text{C}$ で均熱焼鈍によって形成された粗大再結晶粒の軸方向方位を示している。これらの方位は $\langle 011 \rangle$ から $\langle 113 \rangle$ にわたって分布しているが、 $\langle 023 \rangle$ 及び $\langle 135 \rangle$ 附近に集中している。この結果はドープタンゲステンの結果と類似しているといえる<sup>1,2)</sup>。図1(b)は、焼鈍前に試料の線径を半分以下に腐食によって落とし、それから焼鈍した試料に形成された粗大結晶粒の軸方向方位で、この場合の方位は $\langle 023 \rangle$ へより集中していることがわかる。ここで腐食によって線径を落とした試料も、落とさない試料でも形成される二次再結晶粒の軸方向方位は、 $\langle 011 \rangle$ のものが少なく $\langle 023 \rangle$ あるいは $\langle 135 \rangle$ 方位のものが多い。

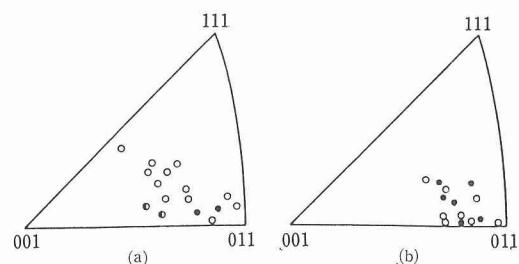


図1 均熱焼鈍によって形成された二次再結晶粒の軸方向方位

(a) 焼鈍温度 $2000^\circ\text{C}$  (b) 線径を $1/2$ 以下に腐食後 $2000^\circ\text{C}$ にて焼鈍

○ 軸にそって長さ $10\text{mm}$ 以上の再結晶粒、  
● 粒径 $1\text{mm}$ 以上、● 粒径 $150\sim 150\mu\text{m}$

### 3.2 局部加熱による焼鈍

電子ビームを用いて、試料を出来るだけ局部的に加熱して見て、その時の二次再結晶の形成状態（例えば結晶粒の大きさや方位）がどのように変わるかを調べてみた。2000°Cに局部加熱した場合、2000°Cの加熱帯から10mm離れた場所の温度は約500°C下っていた。加熱は通常、昇温速度2000°C/20min、加熱時間は15~80分とした。加熱温度が約2000°Cに達した時は、大体、二次再結晶を生じていた。形成された二次再結晶の方位や大きさ、形状を図2及び図3に示した。図2で示した(a), (c)と(e)の型の二次再結晶は試料を比較的の低温で加熱した場合に形成され易く、(b)と(d)の型は2000°C

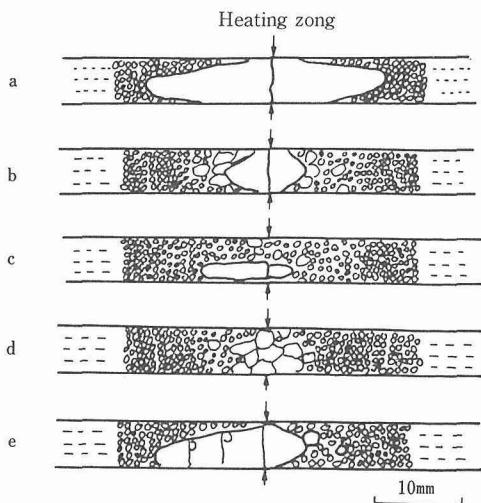


図2 局部焼純によって形成された二次再結晶粒の大きさと形状  
(a), (c)(e) 2000°C以下で焼純, (b)(d) 2000°C以上で焼純

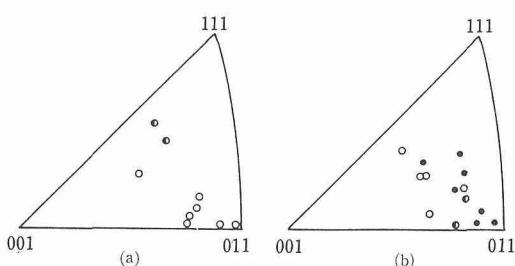


図3 局部焼純によって形成された二次再結晶粒の方位  
 (a) 焼純温度2000°C以下, (b) 焼純温度2000°C以上  
 ○ 長さ3mm以上の再結晶粒, ① 粒径~1mm  
 ● 粒径150~500μm

以上の高温加熱の場合に出現した。図3には二次再結晶粒の方位を示した。全般的にみて、方位関係は均熱焼鈍と異なっていない。ここで(a)型では二次再結晶粒が低温側へ著しく成長しているのが注目を引く。この(a)型の結晶粒は局部加熱によっては容易に得られなかつた。

### 3.3 長尺単結晶の育成

前記の(a)型二次再結晶粒をもっと確率高く得る目的で均熱炉を改良し、炉中の温度勾配を中間的(30~40°C/cm)なものとして、試料をその一方の端が最高温度(2000°C)の場所に来るよう保持して、1時間の焼鈍を行った。その結果、二次再結晶粒が最高温度附近で生じ、低温度側へ急速に成長している場合が、かなりの確率で見られた。写真2は、そのような二つの見本を示した。1450°C近辺まで二次再結晶粒が成長していることが認められる。純モリブデン板でも同様な現象が見られているので、このような工程の応用によって長尺のモリブデン単結晶線や板を製造出来る可能性がある。<sup>7)</sup>



写真2 中間温度勾配の焼純によって成長した単結晶

### 3.4 一次再結晶集合組織

一次再結晶集合組織は二次再結晶の形成母体であるので、二次再結晶機構を理解するためには、一次再結晶集合組織を詳細に調べておく必要がある。そこでまず、線材の加工組織をX線マイクロラウエ法によって調べた。その結果、線の中心部には、強い<011>纖維組織が形成されているが、端部においては、<011>纖維組織の鮮銳さはかなり弱められていることがわかった。次にECP法によって一次再結晶粒の方位と大きさを調べた。試料には1500°Cで5分間焼鈍した試料を用いた。図4には測定した領域を示した。各領域内で約40個の一次再結晶粒を測定した。別に、特に大きな結晶粒を若干選んで、それらの方位を測定した。図5に結果を示した。<011>が主方位ではあるが、強い<023>～<012>副方位が存在する。この観察はSwallow<sup>8)</sup>やGeisler<sup>8)</sup>の中性子回折による結果と大体一致している。図6には、(001)極点図の形に書きかえて示した。試料軸の回りに(001)極密度の異方性が見られる。この異方性は、他金属において見出されている

シリンドリカルあるいは部分シリンドリカル集合組織であるかも知れないが、詳細は今後の研究に待ちたい。

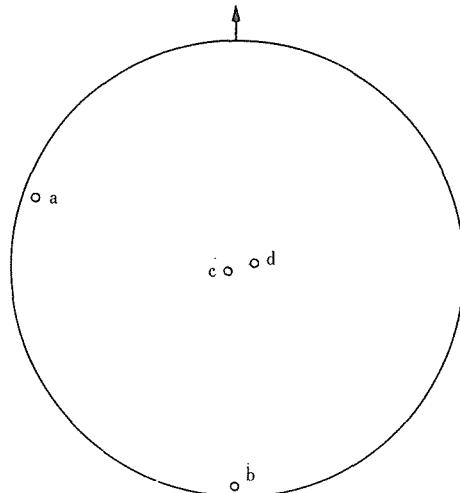


図4 図の大円は試料の横断面で、小円の中の一次再結晶粒をECP法で測定した。

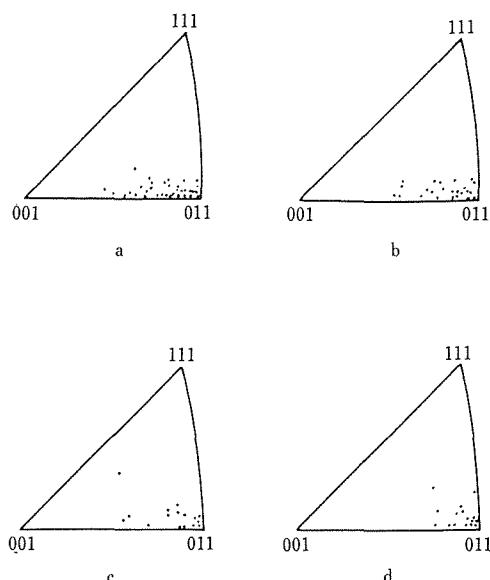


図5 一次再結晶粒の軸方向方位

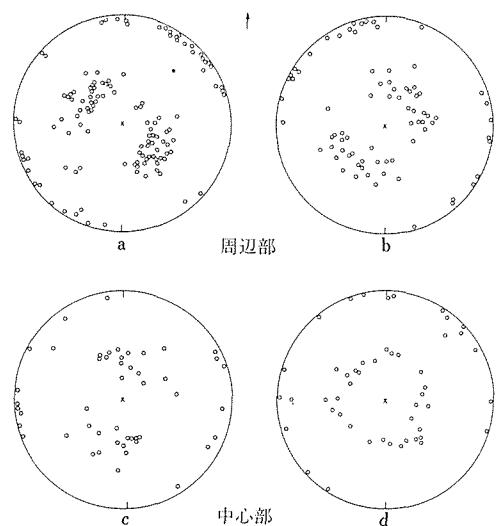


図6 一次再結晶粒の方位の(100)極点図、矢印は図4に示した試料横断面内の方針を示す

#### 4 考察

##### 4.1 二次再結晶粒の成長

なぜモリブデン線を中間温度勾配で焼鈍した場合のみ、より高い確率で、長い単結晶を形成さすことができるのであろうか(写真2)。適度に加工した純モリブデンを均熱炉で焼鈍した場合、形成される一次再結晶集合組織は写真1に示した。それによると、一次再結晶粒の結晶粒度が多少大きいことと集合組織が比較的単純であるため、二次再結晶の発生はそれ程容易ではないはずである。もしも、優先的に二次再結晶核となり得る場所の密度が低くければ、均熱焼鈍においては形成される二次再結晶粒は何個か生じ粗大化する。しかしながら、もしも焼鈍時の温度勾配が大き過ぎれば、優先的に二次再結晶の核となり得る場所が、加熱帶に含まれていないかも知れない。従って、結論として、試料が中間的な温度勾配を持つ炉中で焼鈍された場合に、特定の二次再結晶粒は最高加熱温度附近で形成され、それは他の二次再結晶粒が発生する以前に、低温度側に成長して行くと考えられる。

##### 4.2 二次再結晶機構

図1、3に示したように、均熱焼鈍の場合でも、局部加熱された場合でも、形成された二次再結晶粒の大部分は、方位という点では、 $\langle 011 \rangle$ から $10^\circ$ 程度以上離れていた。3、4節において述べたが、一次再結晶集

合組織の主成分は〈011〉であり、副方位は〈023〉～〈012〉であった。そして一次再結晶粒の方位と結晶粒の大きさを調べてみると、〈011〉方位を持った結晶粒の平均粒度は、他の結晶方位を持った結晶粒の平均粒度を多少上回っているように見られた。さらに特に大きな一次再結晶粒を何個か選んで、それらの方位を調べてみると、半数近くが〈011〉に近い方位を持っていた。そこで、もしも二次再結晶を支配する最重要的因子が、一次再結晶集合組織中に存在する結晶粒の大きさの差のみであるとすると、本報の実験結果のように、〈011〉に近い方位を持った二次再結晶粒が少ないという点を理解することは難しい。

そこで、〈011〉方位二次再結晶粒の出現頻度が少ないことを説明するため、焼純初期における一次再結晶粒の間の幾何学的関係を示すモデルを提起した。(図7)

モデル(a)に示したのは、中央の特定結晶粒(周辺結晶粒に比較して粒径が大きい)は周辺の小結晶粒を消費しつつ成長しようとする。しかし(a)の場合は、試料軸方向への成長は困難である。なぜならば、(a)に示された軸方向の粒界は、純粋なねじり粒界であるからである。純粋なねじり粒界の移動度が、傾角粒界や混合粒界の移動に比較して小さいことについては多くの報

告がある<sup>11)～15)</sup>。ここで、これらの実験は、すべて軽度に加工されたマトリクスか、ポリゴン化されたマトリクスまたはCapillary forceを粒界移動の駆動力源としているものであった。

モデル(b)は試料の軸方向には結晶成長は可能であるが、側面方向には困難であることを示している。なぜならば、中央の特定粒は側方の結晶粒と小傾角粒界を構成しているからである。この場合も二次再結晶の核形成は困難となるであろう。純モリブデン線の場合、核は球状に成長する傾向を持っているからである。

モデル(c)において、始めて〈023〉あるいは〈135〉方位の二次再結晶粒が形成されるのである。しかしながら、Hillertの理論によると<sup>16)</sup>、核形成が完成してしまえば、核の周辺の局部的方位関係は、もはや核の成長をさまたげる重要な因子とはならない。これが、〈023〉や〈135〉軸方位を持った粗大二次再結晶粒が成長しやすい理由であり、僅かながらも〈011〉粗大二次再結晶粒が形成されている理由もある。

補足的かも知れないが、〈135〉軸方位を持つ二次再結晶粒の起源について考えてみよう。腐食によって線径を半分以下にした試料と、通常の試料の結果との比較から図1(a), (b)からわかるように、この方位を持った二次再結晶粒は、試料の中心部よりも周辺部において生じ易いと思われる。そして一次再結晶粒の中にこの方位の結晶粒の存在は少ないので、(図5)、〈135〉軸方位を持った一次再結晶粒は、二次再結晶のための特別に恵まれた環境を持っていると予想される。

最後に、図8は2300°C以上で局部的に加熱された腐食試料の結果で、二次再結晶粒の方位が〈011〉にかなり集中している。この結果は、高温では粒界の移動は粒界の構造によらなくなることを示唆している。同じ結果はドープタンゲステンの二次再結晶や純鉛の粒界移動の実験においても示されている<sup>2), 17)</sup>。

## 5 結 言

適度に線引加工された純モリブデン線の二次再結晶について検討し、次のような結果を得た。

- (1) 均質で適度に線引加工された純モリブデン線を中間的温度勾配を持つ高温炉中で、最高温度が2000°Cになるように焼純すると、最高温度付近で発生した二次再結晶粒が低温度部へ著しく成長していく現象が、かなりの確率で見られた。
- (2) 形成された二次再結晶粒の針金軸方位は、大部分が〈023〉あるいは〈135〉で、〈011〉方位のものは少なかった。この現象は、二次再結晶機構を支配している

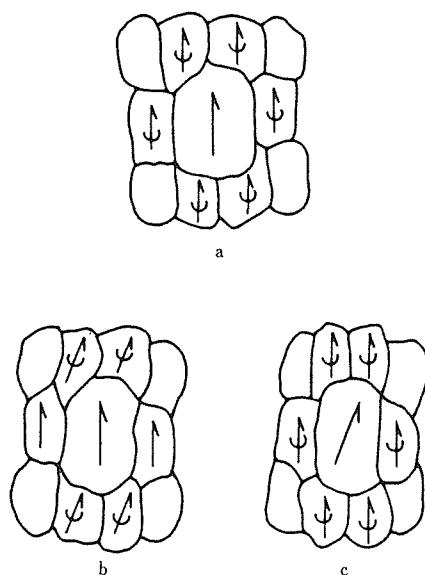


図7 幾何学的因子の影響を示す焼純初期における一次再結晶粒の配置。中央の再結晶粒は核となるべき粒  
↑ <011>方位　○ 結晶回転を示す

機構が一次再結晶粒界の性格によるとして説明された。

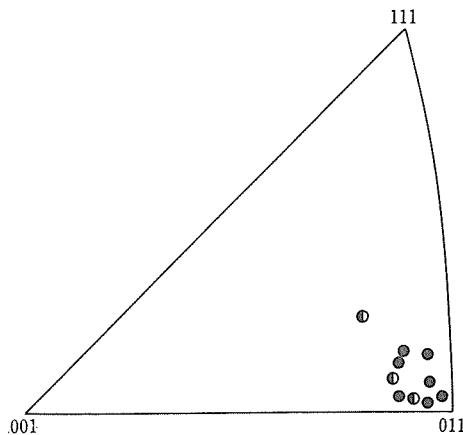


図 8 線径を半分以下にした後、2300°C以上で焼純された時形成された二次再結晶粒の軸方向方位

① 粒径~500μm ② 粒径 150~500μm

#### 参考文献

1) G. D. Rieck : Acta metall., 6 (1958), 360.

- 2) 山本博司: 日金属学会誌, 37(1973), 1.
- 3) N. C. Pease, D. W. Jones, M. H. L. Wise and W. B. Hutchinson, Metal Sci 15(1981), 203.
- 4) Inokuchi, C. Maedda, Y. Ito and H. Shimanaka : Trans. Iron Steel Inst. Japan, 23(1983), 449.
- 5) S. Mishra, C. Darmani and K. Lück : Acta metall., 32 (1984), 2185.
- 6) N. K. Chen, R. Maddin and R. B. Pond : J. Metals, 46 (1951), 461.
- 7) 大庭 未発表資料
- 8) R. A. Swalin and A. H. Geisler : J. Inst. Metals, 85(1957), 129.
- 9) S. Leber : Trans. Am. Soc. Metals, 53(1961), 697.
- 10) G. Linssen, H. D. Mengelberg and H. P. Stiwe : Z. Metal., 55(1964), 600.
- 11) H. Yoshida, B. Liebmann and K. Lücke : Acta metall., 7 (1959), 51.
- 12) B. B. Rath and Hsun Hu : Trans. Am. Inst. Min. Engrs., 245(1969), 1243.
- 13) R. Viswanathan and C. L. Bauer : Acta metall., 21(1973), 1099.
- 14) B. B. Rath and Hsun Hu : Trans. Am. Inst. Min. Engrs., 245(1969), 1577.
- 15) D. Eylon, A. Rosen and S. Niedzwiedz : Acta metall., 17 (1969), 1013
- 16) M. Hillert : Acta Metall., 13(1965), 227.
- 17) K. J. Aust and J. W. Rutter : Trans. Am. Inst. Min. Engrs., 224(1962), 111.

# 高強度オーステナイト合金(A286)の極低温における機械的性質に関する研究

共同研究

極低温機器材料研究グループ

太刀川恭治\* 石川圭介, 平賀啓二郎, 長井 寿,  
緒形俊夫, 由利哲美

三菱電機

二川暁美, 吉岡純夫, 井上彰夫, 高柳貞敏  
昭和59年度～昭和60年度

## 要 約

超電導発電機を始めとする極低温機器の大型化と高性能化が図られるとともに、これらに使用する構造材料の高強度化が強く望まれている。本研究ではこのような要請に応じ得る可能性を有する材料の一つとして析出強化型オーステナイト合金(A286)を取上げる。

本合金は従来耐熱材料としての用途を主としてきたため、極低温用の高強度材料として有力視されつつも、母材ならびに溶接材の極低温下での疲労特性などの機械的性質の評価はほとんど行なわれていない。このため当研究所では、大型超電導発電機の回転子要素に本合金の使用を予定している三菱電機㈱と共同して、室温ならびに液体ヘリウム温度における強度、延性、衝撃特性および疲労特性に関し基本的データを得るべく研究を行なった。対象としたのは、溶接性を考慮して微量不純物元素を低減させ、E S Rを施した鍛造厚板であり、実際の使用を想定し母材、溶接材および溶接・熱処理材の3条件について調べた。得られた結果より、各条件における疲労強度や引張性質に関し相互比較を行ない、溶接部の組織と機械的性質との関係につき検討を加えた。

## 1 緒 言

超電導を利用する極低温機器の開発プロジェクトの進展により、機器の大型化と高性能化が図られるとともに、これらに使用する構造材料の高強度化が強く要求されるようになってきた<sup>1)～4)</sup>。このため従来から極低温用に多用されてきたSUS304Lや316Lに代わる高強度材料として、析出強化型オーステナイト合金および窒素強化型オーステナイト合金が有力視されている<sup>4)～6)</sup>。前者はA286合金に代表され、後者に比べて室温強度が高くかつ延性や韌性の温度依存性の小さいことが特徴である。したがって室温から極低温材に至る大きな温度勾配を持つ部材や、設計上の要請から室温強度にも重点の置かれる部材に適しており、超電導発電機のトルクチューブや核融合実験炉用超電導マグネット

の支持材などの候補材として取上げられている<sup>5)～9)</sup>。

しかしながら、析出強化型オーステナイト合金は従来耐熱材料としての用途を主としてきたため、極低温機器の設計上必須な4 Kおよび室温域での機械的性質に関するデータの蓄積に乏しく、現在の所、公表された標準的データも極めて少ない。また近来機器の大型化に伴って各種部材を溶接によって構築することが不可避となる趨勢にあるが、本合金は溶接構造用合金として使用された実績が少なく、特に溶接材の極低温における強度や疲労特性についてはほとんど明らかにされていない。

以上の事情から、本研究ではA286合金の大型溶接・鍛造材を対象に、母材ならびに溶接材の室温(300 K)および液体ヘリウム温度(4 K)における強度、延性、衝撃特性および疲労特性を調べ、極低温用の高強度材料としての本合金の機械的性質に関し基本的知見を得ることを目的とした。

現在の所属：\*筑波支所長

## 2 実験方法

### 2.1 供試材

電気炉で大気中溶解(インゴット容量20ton)した後、エレクトロスラグ再溶解(ESR)を施したASTM A638 Grade 660相当の鍛造材(板厚35mm, 鍛造比2.7)を用いた。表1に本合金の化学分析値を当該ASTM規格値<sup>10)</sup>および従来低温データ採取の行なわれた合金の組成範囲<sup>7) 8) 9) 11) - 13)</sup>と比較して示す。対象材では、溶接性を向上させる目的でC, Si, PおよびBを通常のものよりも低減させてあるのが特徴である。溶体化処理および時効処理は上のASTM規格に従い、図1のプロセスで行ない本研究の母材とした。

時効処理後、表面層を研削し図2(a)の開先加工を施し、表1の共金溶加棒を用いて表2に示す条件でTIG溶接を行なった(図2(b))。溶接部に対し染色浸透探傷・超音波探傷ならびにX線透過探傷を行なったが、ボイドやクラックなどの溶接欠陥は検出されなかった。

溶接材の半数には、溶接部の強度の回復を目的に図1と同様の溶体化および時効を溶接後熱処理<sup>14)</sup>として施した。したがって以下で対象とするのは、母材、溶接材および溶接・熱処理材の3種である。これらより引張試験片(平滑、切欠)、疲労試験片(平滑、切欠)、JIS 4号2mmVノッチシャルビ衝撃試験片、および組織観察用試料を採取した。図3と4に引張および疲労試験片の形状を示す。切欠試験片の切欠部の応力集中係数はいずれも2.99<sup>15)</sup>である。溶接材と溶接熱処理材の場合は、平滑部(図3(a)、図4(a))ないし切欠部(シャルビ試験片、図3(b)、図4(b))の中心を溶接ビードの中心と一致させ、各試験片の長軸が溶接方向と垂直になるようにして採取した。

### 2.2 組織観察および硬さ試験

溶接方向に垂直に切出した試料表面を研磨後、マーブル試薬(マクロ組織用)ないし王水(ミクロ組織用)で腐食し、組織観察を行なった。また組織観察後、母

材部、HAZ(熱影響部)および溶着金属部の硬さをビッカース硬度計を用い、荷重10kgf、保持時間15秒の条件で測定した。

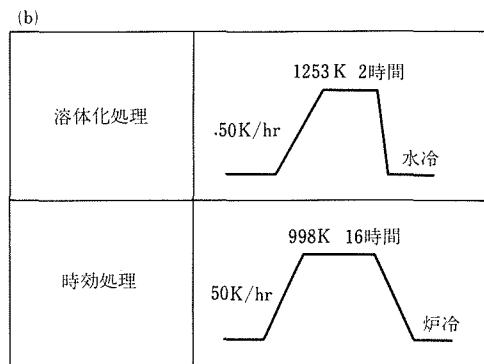


図1 母材の熱処理条件

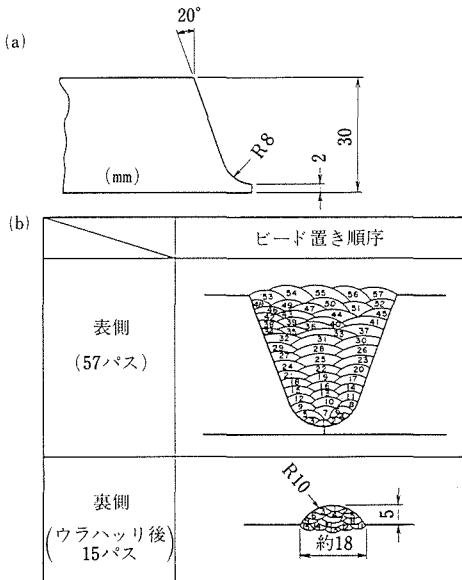


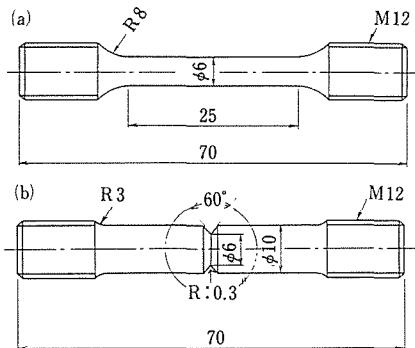
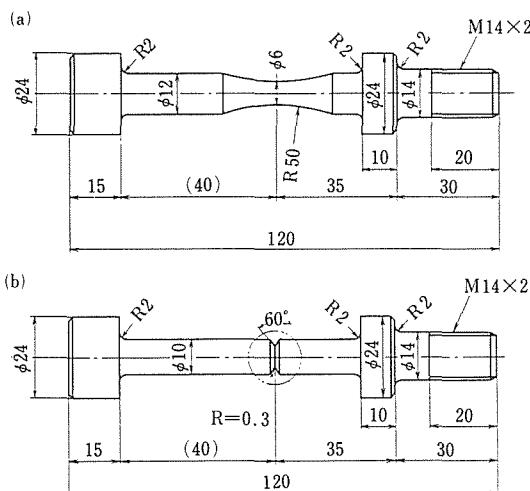
図2 開先形状(a)および溶接ビード置き順(b)

表1 A286合金の母材および溶加棒の化学成分(mt %)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Al	Ti	B	
ASTM規格値	<0.08	<1.00	<2.00	<0.040	<0.030	24.00 ~ 27.00	13.50 ~ 16.00	1.00 ~ 1.50	0.10 ~ 0.50	<0.35	1.90 ~ 2.35	0.0010 ~ 0.010	
既存データ	0.04 ~ 0.06	0.40 ~ 0.70	0.40 ~ 1.20	0.01 ~ 0.018	0.001 ~ 0.012	24.9 ~ 26.8	14.2 ~ 15.1	1.2 ~ 1.44	0.22 ~ 0.27	0.16 ~ 0.34	2.00 ~ 2.33	0.005 ~ 0.008	
本研究	母材	0.016	0.11	1.19	0.005	0.003	25.59	14.37	1.44	0.24	0.26	2.04	0.0003
	溶加棒	0.014	0.09	1.19	0.015	0.004	25.67	14.31	1.23	0.25	0.27	2.14	-----

表2 TIG溶接条件

条件	
溶接棒	A286合金(共金)φ2 溶接棒
電流	100A
電圧	約20V
溶接速度	100mm/min
シールドガス	純Ar(流量10~15l/min)
層間温度	423K (150°C)以下

図3 引張試験片(mm) (a) 平滑試験片  
(b) 切欠試験片図4 疲労試験片(mm) (a) 平滑試験片  
(b) 切欠試験片

本図は4K用の試験片について示す。300K用はつかみ部の形がやや異なるが、平滑部や切欠部の形状と寸法はそれぞれ(a)(b)と同様である。

### 2.3 引張試験

最大容量100tonの万能引張圧縮試験機を用い、300K(室温)と4Kで行なった。0.2%耐力は、試験片の平行部中央部にひずみゲージを貼付し、X-Yレコーダーに

荷重一ひずみ曲線を記録させて求めた。300Kの試験ではJISZ2241に従い、0.2%耐力までひずみ速度 $1 \times 10^{-4}$ sec $^{-1}$ 、その後破断まで $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ sec $^{-1}$ とした。4Kでは、塑性変形に伴う発熱の影響を極力小さくするため、0.2%耐力までひずみ速度 $3 \sim 6 \times 10^{-5}$ sec $^{-1}$ 、その後破断まで $5 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ sec $^{-1}$ とした。

### 2.4 シャルピ衝撃試験

容量30kgfmの試験機を用い、300Kと4Kで行なった。4Kでの試験では、試料を溝付き発泡スチロール製のカプセルで包み、これに液体ヘリウムを直接注入し、1分半保持した後にカプセルごと破断させた<sup>16)</sup>。

### 2.5 低サイクル疲労試験

300Kでの試験には容量±10ton、4Kの場合は閉ループ式極低温疲労試験装置<sup>17)</sup>に付属の容量±5tonの油圧サーボ型試験機を用いた。いずれも荷重制御完全片振り、荷重波形は正弦波、繰返し速度0.5Hzの条件のもと、各設定応力で破断に至るまでの繰返し数を求めた。

### 2.6 破断面の観察

2.2~4で破断した試料をアセトン中で超音波洗浄した後、走査型電顕とエネルギー分散型X線分析装置(EDAX)を用いて破面観察を行なった。

## 3 実験結果

### 3.1 組織

写真1と2に光顕による組織観察例を示す。溶接材および溶接熱処理材とも、マクロおよびミクロ組織観察によって、A286合金の溶接材に關し属々報告されているようなHAZ割れや溶着金属割れ<sup>18)~20)</sup>が本研究の対象材では生成しないことが確認された。ただし、デンドライト組織を呈す溶接材の溶着金属部および溶接後熱処理によって再結晶し等軸化した溶接・熱処理材の当該部に、数10μmオーダーの微小ポイドやクラックが少數分散していることが認められた。母材部はいずれの場合も平均結晶粒径約70μmの等軸組織を示し、微少な炭化物が多数分散している。溶接後熱処理によって母材部の光顕組織はほとんど変化しない。

図5に溶接部の硬さ分布を示す。溶接材では母材と溶着金属の間に70~100Hvの硬度差があるが、溶接後熱処理によって当該部の硬さは母材の水準にまで復帰し、硬度差はほぼ解消されている。

### 3.2 引張および衝撃特性

母材、溶接材および溶接・熱処理材の引張試験およびシャルピ試験の結果を表3に示す。ただしそれの特性値は同一条件で試験した3点(引張)ないし4

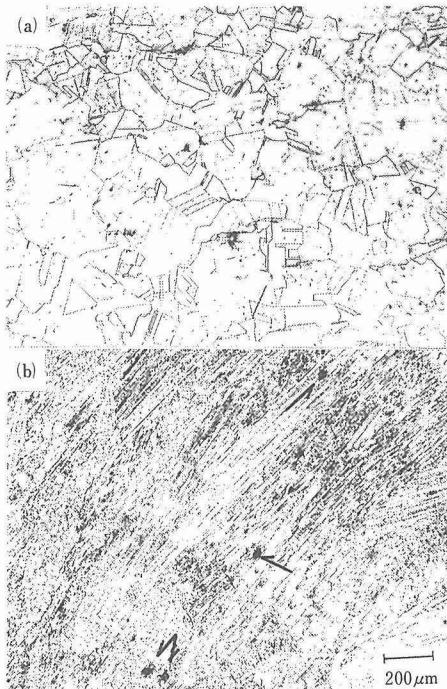


写真1 溶接材の光顕組織

- (a) 母材部  
(b) 溶着金属部(矢印は微小ポイドないしクラック)



写真2 溶接・熱処理材の光顕組織

- (a) 母材/溶着金属境界部  
(b) 溶着金属部(矢印は微小ポイドないしクラック)

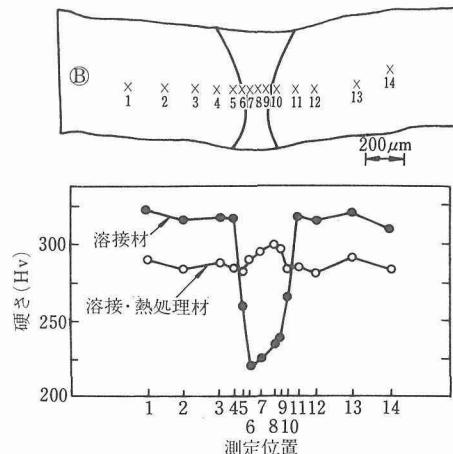


図5 溶接部のビッカース硬さ分布

点(シャルピ)のデータの平均値である。

本合金の母材の300Kにおける強度は窒素強化型合金<sup>5)</sup>のその約1.5( $\sigma_B$ )~2( $\sigma_{0.2}$ )倍と高い。4Kへの冷却によって $\sigma_{0.2}$ が95kgf/mm<sup>2</sup>、 $\sigma_B$ が158kgf/mm<sup>2</sup>まで上昇しても $\delta$ は300Kでの値を上まわり、vEはほとんど変化しない。

溶接材の強度、特に $\sigma_B$ は軟かい溶着金属およびHAZ(図5)の存在に対応し、母材よりかなり低くなる。300KにおけるvEの値はこのような強度低下を反映したものと考えられる。また、溶接材の $\delta$ の減少は、平行部のゲージ長より幅の狭い軟化した溶接部に変形が集中することによるものである<sup>21)22)</sup>。

溶接後熱処理によって溶接材の強度は母材の水準近傍まで回復している。とりわけ $\sigma_B$ の回復が著しい。これに伴って上記のような軟化部への変形の集中が解消されるため延性も向上する。溶接熱処理材のvEは母材のそれとほぼ同様の値を示す。

破面観察の例を写真3に示した。各試験片の破断部はいずれもディンプルで覆われた延性破面を呈していた。溶接部と溶接熱処理材の一部には、写真1(b)および2(b)の微小欠陥に対応するポイドが認められた。

### 3.3 疲労特性

試験に際しては3.2で得られた $\sigma_{0.2}$ と $\sigma_B$ の値を参考し、破壊繰返し数 $N_f$ が $10^4$ 回を中心として $10^3$ ~ $10^5$ 回領域となるようなデータを得るべく応力範囲 $\Delta\sigma$ を設定した。4Kと300Kにおける平滑ならびに切欠試験片のS-N線図を図6と7に示す。

#### 3.3.1 母材

4KにおけるS-N線図は平滑試験片、切欠試験片とも300Kの場合よりも著しく高応力長寿命側に移行し

表3 4Kと300Kにおける引張性質とシャルビーアbsorbedエネルギー

供試材	温 度 (K)	0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	引張強さ $\sigma_B$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	伸び (G.L.=21mm) $\delta$ (%)	絞り $\varphi$ (%)	切欠引張強さ $\sigma_{B'}$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	切欠強度比 $\sigma_{B'}/\sigma_B$	シャルビーアbsorbedエネルギー vE (kgf·m)
母材	300	72.2 (1)	109.8 (1)	29.7 (1)	42.9 (1)	167.9 (1)	1.54 (1)	6.14 (1)
	4	95.0 (1.32)	157.8 (1.45)	45.7 (1.54)	37.7 (0.88)	203.9 (1.21)	1.29 (0.84)	5.92 (0.96)
溶接材	300	62.3 (0.86)	73.8 (0.68)	15.1 (0.51)	34.5 (0.80)	128.6 (0.77)	1.74 (1.13)	10.40 (1.69)
	4	80.6 (1.12)	120.7 (1.11)	22.9 (0.77)	34.1 (0.79)	189.9 (1.13)	1.57 (1.02)	5.92 (0.96)
溶接熱処理材	300	67.8 (0.94)	105.3 (0.97)	31.1 (1.05)	47.8 (1.11)	151.0 (0.90)	1.43 (0.93)	5.63 (0.92)
	4	84.6 (1.17)	145.2 (1.33)	40.1 (1.35)	46.2 (1.08)	198.5 (1.18)	1.37 (0.89)	6.33 (1.03)

(注1) ( )内は母材の300Kでの特性値に対する比

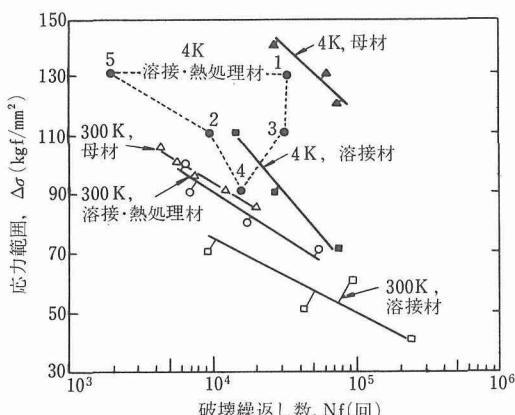


図6 平滑試験片の4Kと300KにおけるS-N線図

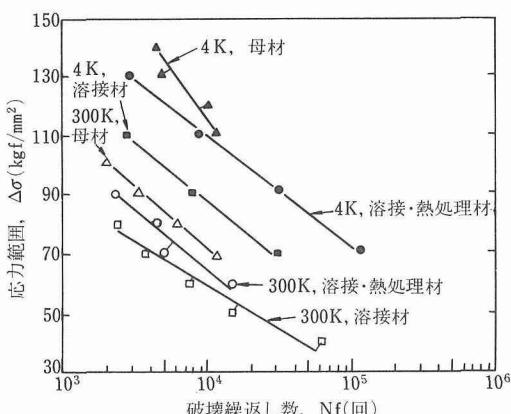


図7 切欠試験片の4Kと300KにおけるS-N線図

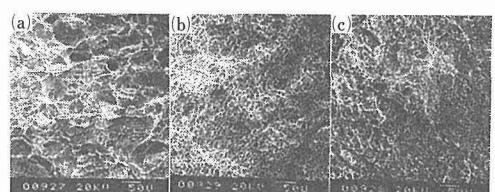
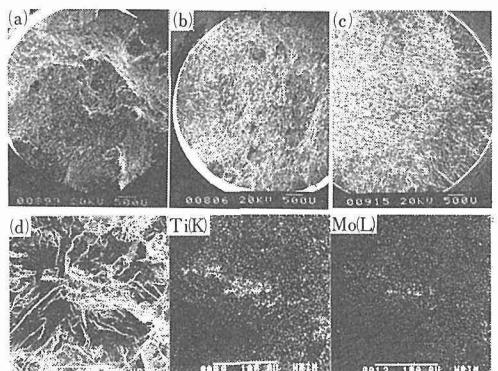
写真3 4Kにおけるシャルビーブレキシヤー  
(a)母材 (b)溶接材 (c)溶接・熱処理材

写真4 4Kで試験した母材の疲労破面

- (a) 平滑試験片 ( $\Delta\sigma = 140$ kgf/mm<sup>2</sup>  $N_f = 26907$ )
- (b) 平滑試験片 ( $\Delta\sigma = 120$ kgf/mm<sup>2</sup>  $N_f = 74382$ )
- (c) 切欠試験片 ( $\Delta\sigma = 120$ kgf/mm<sup>2</sup>  $N_f = 10414$ )
- (d) (a)の疲労き裂発生点の拡大と特性X線像

ており、極低温下で優れた疲労特性を示すことがわかる。写真4は4Kで試験した試験片の破面の代表例である。平滑材の疲労き裂の発生点は、 $\Delta\sigma$ の大きい場合断面内に多数認められるが、低応力側で試験したものでは試料表面近傍のはば一箇所に限られており、これが成長し破断に至っている。いずれのき裂発生点にもTiおよびMoによる粒状の特性X線像が認められ、母材では粒内に分散した粗大なMCないしM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物<sup>23)24)</sup>がき裂発生の核となっていると判断される。切欠試験片では疲労き裂が切欠底に沿って円周状に発達しており、切欠底直下の粗大炭化物粒子が同時に多数のき裂発生点を与えるものと考えられる。

### 3. 3. 2 溶接材

溶接材では強度の低下を反映して、母材に比べてS-N線図は低応力側に位置するが、4Kでの線図は平滑試験片および切欠試験片とも300Kにおけるそれぞれの線図より高応力側に移行している。写真5に破面観察の代表例を示す。平滑試験片の疲労き裂中には写真1(b)と対応すると判断される小さな欠陥ないし介在物が認められ、これらが疲労き裂の発生点を与えると判断された。切欠試験片では母材の場合と同様に切欠底に沿って疲労き裂が発生し成長している。切欠試験片の破断面には上記のような欠陥はほとんど認められなかった。

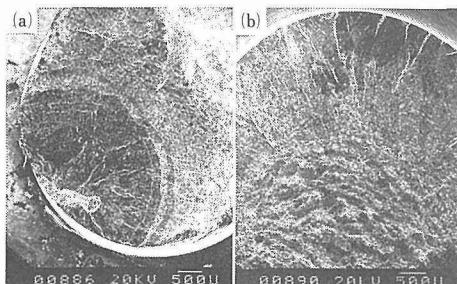


写真5 4Kで試験した溶接材の疲労破面

- (a) 平滑試験片 ( $\Delta\sigma = 90\text{kgf/mm}^2$ ,  $N_f = 26760$ )  
 (b) 切欠試験片 ( $\Delta\sigma = 90\text{kgf/mm}^2$ ,  $N_f = 7870$ )

### 3. 3. 3 溶接・熱処理材

4Kでの切欠試験片のS-N線図は、本処理材の場合も300Kでの線図よりも高応力側に位置している。また4Kと300Kの両場合とも溶接材の切欠試験片の線図よりも高応力側に位置する。すなわち切欠試験片に関しては、溶接後熱処理による強度の回復と温度低下による強度上昇がそのまま疲労強度ないし寿命の上昇に反映されている。

平滑試験片の場合、300Kでは母材に近い疲労特性を示すが、4Kでは強度上昇に見合う特性の向上が必ずしも得られない。測定点は母材の平滑試験片と切欠試験片の各線図の中間領域に広く分散しており、 $N_f$ は $\Delta\sigma$ に対して一定の依存性を示さない。

写真6に破断面観察の代表例を示す。平滑試験中で母材と同水準の疲労特性を示したNo.1では疲労破面内に目立った欠陥は認められず、疲労き裂の発生点に数 $\mu\text{m}$ 径の微小ボイドが存在する程度であった。一方、母材に比べて疲労寿命の短かった試験片では疲労き裂中に写真2(b)に対応すると判断される小欠陥が観察される。疲労き裂はこれらを起点として発生成長しており、その数が多いかないしは寸法が大きいものほど同一の $\Delta\sigma$ に対し疲労寿命が短かい(写真6(b)(c))。

切欠試験片の疲労き裂は母材や溶接材の場合と同様に切欠底に沿って形成されており、疲労き裂中に上記のような欠陥は認められず、 $N_f$ が分散しなかったことと対応している。

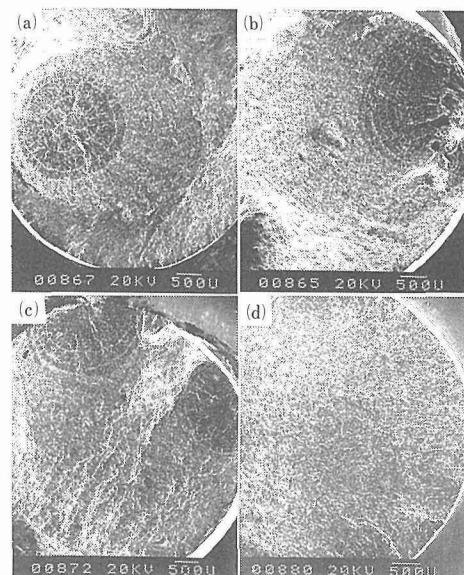


写真6 4Kで試験した溶接・熱処理材の疲労破面

- (a) 平滑試験片 (図6のNo.1,  $\Delta\sigma = 130\text{kgf/mm}^2$ ,  $N_f = 34828$ )  
 (b) 平滑試験片 (図6のNo.2,  $\Delta\sigma = 110\text{kgf/mm}^2$ ,  $N_f = 9845$ )  
 (c) 平滑試験片 (図6のNo.3,  $\Delta\sigma = 110\text{kgf/mm}^2$ ,  $N_f = 31907$ )  
 (d) 切欠試験片 ( $\Delta\sigma = 70\text{kgf/mm}^2$ ,  $N_f = 113946$ )

表4にS-N線図の(1)式による回帰解析結果を示す。

$$\log N_f = \alpha + \beta \Delta\sigma \quad (1)$$

実測したS-N線図は供試材間で $N_f$ の範囲がやや異なるが、疲労強度の相互比較を行なうに当り、ここでは

表4 S-N線図の回帰解析

温度 (K)	試験片	材 料	$\alpha$	$\beta$	実験データの範囲	
					$N_f$ (cycles)	$\Delta\sigma$ (kgf/mm <sup>2</sup> )
300	平 滑	母 材	7.09	$-3.32 \times 10^{-2}$	$4.39 \times 10^3 \sim 2.01 \times 10^4$	105 ~ 85
		溶 接 材	6.87	$-3.88 \times 10^{-2}$	$9.39 \times 10^3 \sim 2.40 \times 10^5$	70 ~ 40
		溶接・熱処理材	6.85	$-3.16 \times 10^{-2}$	$6.61 \times 10^3 \sim 5.55 \times 10^4$	100 ~ 70
	切 欠	母 材	5.74	$-2.43 \times 10^{-2}$	$2.03 \times 10^3 \sim 1.16 \times 10^4$	101 ~ 69.3
		溶 接 材	6.01	$-3.40 \times 10^{-2}$	$2.44 \times 10^3 \sim 6.17 \times 10^4$	80 ~ 40
		溶接・熱処理材	5.60	$-2.51 \times 10^{-2}$	$2.26 \times 10^3 \sim 1.51 \times 10^4$	90 ~ 60
4	平 滑	母 材	7.57	$-2.21 \times 10^{-2}$	$2.69 \times 10^4 \sim 7.44 \times 10^4$	140 ~ 120
		溶 接 材	6.06	$-1.74 \times 10^{-2}$	$1.51 \times 10^4 \sim 7.55 \times 10^4$	110 ~ 70
		溶接・熱処理材	—	—	—	—
	切 欠	母 材	5.64	$-1.43 \times 10^{-2}$	$4.58 \times 10^3 \sim 1.07 \times 10^4$	140 ~ 110
		溶 接 材	6.28	$-2.60 \times 10^{-2}$	$2.79 \times 10^3 \sim 3.07 \times 10^4$	110 ~ 70
		溶接・熱処理材	6.90	$-2.66 \times 10^{-2}$	$2.91 \times 10^3 \sim 1.14 \times 10^5$	130 ~ 70

表5  $2 \times 10^4$ 回疲労強度と切欠係数

材 料	温 度 (K)	繰返し数 $N = 2 \times 10^4$ 回		
		平滑試験片の疲労強度 $\Delta\sigma_0$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	切欠試験片の疲労強度 $\Delta\sigma_0$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	切欠係数 $K_f$
母 材	300	84.0 ( 1 )	59.2 ( 0.70 )	1.42
	4	147.9 ( 1.76 )	93.6 ( 1.11 )	1.58
溶 接 材	300	66.2 ( 0.79 )	50.3 ( 0.60 )	1.32
	4	101.1 ( 1.20 )	76.1 ( 0.91 )	1.33
溶接・熱処理材	300	80.7 ( 0.96 )	51.8 ( 0.62 )	1.56
	4	—	97.7 ( 1.16 )	—

(注1) ( ) 内の数値は母材の平滑試験片の300 Kにおける疲労強度に対する比

$$(注2) K_f = \frac{\text{平滑試験片の疲労強度}}{\text{切欠試験片の疲労強度}}$$

極低温機器の設計基準\*を考慮して  $2 \times 10^4$ 回疲労強度を取上げる。表5に表4と(1)式によって求めた疲労強度および切欠係数を示した。データの分散した溶接・

\* 超電導発電機では  $N_f = 10^4$ 回が想定されている

熱処理材の 4 K における平滑試験片を除けば、 $\Delta\sigma_0$  には  $\sigma_{0.2}$  と  $\sigma_B$  で見られたのと同様の傾向が認められる。すなわち、4 K と 300 K での疲労強度は、溶接材 < 溶接・熱処理材 ≈ 母材の順で大きく、温度の低下に伴って疲労強度は上昇する。

## 4 考 察

## 4.1 母材の組成と機械的性質

A286合金の極低温下での機械的性質については、同一ロットの合金に対し一貫して調べられた例をほとんど見受けない。ただし引張性質等について部分的に公表されている既存データ間にはかなり大きな幅があることが認められる。本合金は超合金の通例として、組成の変動や溶解加工および熱処理条件の相違によって影響を受け易いことがその原因の一つと考えられる。ここではまず、今回対象とした合金の占める位置について検討するため、標準的な組成と加工および熱処理条件のA286に關して得られているデータ<sup>5) 7) 8) 9) 11) - 13)</sup>と比較した(図8)。対象材は4Kと300Kでそれぞれ、ほぼ平均的な強度と平均ないし平均をやや上回る衝撃特性と切欠強度を有し、延性の面では既存報告中の合金の上限ないしそれ以上の点に位置する合金であると評価される。

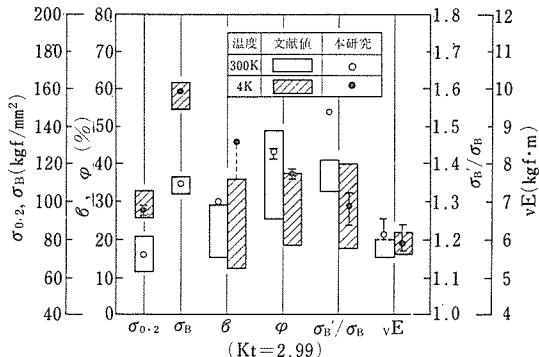


図8 対象としたA286合金母材の機械的性質の既存データとの比較

耐熱合金として使用されるA286合金では、一般におよそ0.05%のCおよび0.5%のSiを含む(表1)ため、MCないしM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物やG相などの硅化物が0.5~0.8 vol%分散している<sup>23)</sup>。これらは高温下での耐クリープ特性を向上させる役割を果す<sup>23)</sup>が、室温および極低温領域での延性と靭性にとってはむしろ好ましくない<sup>24)</sup>。この点、本研究の対象材ではESRによる介在物の低減に加え、CやSiが通常材の約1/3であるため粒内や粒界に分散する粗大粒子が少なく(写真1(a)), このことが延性や切欠強度の向上に寄与したものと考えられる。

## 4.2 溶接材および溶接・熱処理材の組織と機械的性質

## 4.2.1 引張特性およびシャルピ衝撃特性

溶接材および溶接熱処理材で特徴的なのは、溶着金属のデンドライト状凝固組織(溶接材)、および散在する微小ポイドないしクラックである(写真1, 2)。3.2節に示したように、溶接材のvEやφの値は母材のそれらに近く、 $\sigma_B'/\sigma_B$ は母材の場合よりも向上していた。さらに各試験片の破断部にはデンドライト状組織を反映したような破面は認められなかった。したがって溶接部は、微少欠陥を除けば、溶体化状態のオーステナイトと同質であり、当該凝固組織自体は延性や靭性の劣化要因とはならないと判断される。

次に、溶着金属中の微小欠陥の影響について検討するため、得られたデータの分散状態を図9と10に示す。溶接材のδとφでは数%、vEは1 kgfm(4 K)~2.5 kg fm(300 K)および300 Kでの $\sigma_B'/\sigma_B$ が約0.1程度欠陥の存在した試料で低いことが認められる。同様の傾向が溶接・熱処理材のδ(4 Kで約5%), vE(300 Kで約1.5 kgf·m), および $\sigma_B'/\sigma_B$ (4 Kで約0.1)でも見られる。しかしながら溶接材の $\sigma_B'/\sigma_B$ (4 K), 溶接・熱処理材のδ(300 K), φ,  $\sigma_B'/\sigma_B$ (300 K), およびvE(4 K)ではこのような傾向は認められない。したがって、溶着金属中の微小欠陥は溶接材と溶接熱処理材の延性と吸収エネルギーを減少させる場合があるもののその程度は小さく、一方強度( $\sigma_{0.2}$ と $\sigma_B$ )には悪影響を及ぼしていないと結論される。

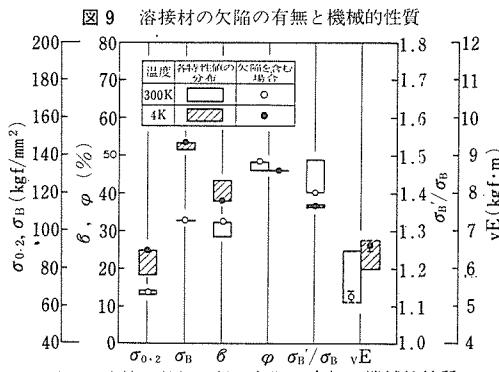
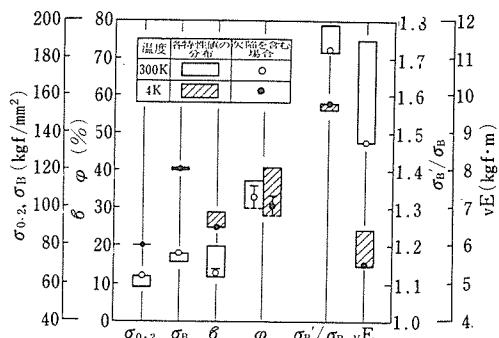


図10 溶接・熱処理材の欠陥の有無と機械的性質

## 4. 2. 2 疲労特性

疲労き裂面中に見られる小欠陥は、光顕による観察では屢々その表面に薄い着色が認められ、酸化被膜の形成が示唆される。これらは溶接施工時に形成され、応力負荷前にすでに開口しているか、ないしは上下の面が低応力で剥離するような性格のものと考えられる。平滑試験片の疲労き裂は必ずしも最小断面部に発生しておらず、最小断面近傍の長さ2~3mmの擬円筒中、荷重軸に対しほば垂直に存在する面状の小欠陥を含む部位が疲労破壊の対象となっていることが認められた。

本研究の範囲で定量的に得られる欠陥の情報は破断面中それの占める面積である。対象材の切欠感受性は任い水準にあるので、ここでは欠陥の形状の詳細を無視し、荷重軸に垂直な方向から観察した欠陥の面積率Sによって検討してみる。図11は $\Delta\sigma^* = \Delta\sigma(1-S)$ として当該破断面の受けた正味応力範囲を求める、図6の4Kでの溶接・熱処理材のデータを再プロットしたものである。平滑試験片のデータは切欠試験とほぼ同一の線図上に整理でき、欠陥は切欠と同様の効果を示すといえる。また写真6との対応から、欠陥の寸法が小さくなり母材中の分散粒子程度となるにしたがって、疲労特性が母材のそれへと漸近していくことがわかる。溶接材(4K, 300K)および300Kでの溶接・熱処理材の場合、各測定点の分散が小さく、かついずれも切欠試験片の線図よりも高△σ側に位置している(図6, 7)のは、これらの条件では強度が低いため切欠効果が弱いことを示すものであろう。なお溶接材と溶接・熱処理材の切欠試験片ではデータが分散せず、目立った欠陥が観察されなかつたが、これは疲労の対象が切欠底で埋まる薄円板状の領域に限られるため、当該部に欠陥の存在する確立が平滑試験片に比べてはるかに小さいことによると考えられる。

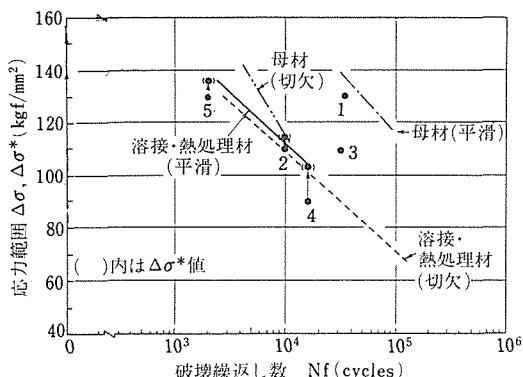


図11 溶接・熱処理材平滑試験片のS-N線図の $\Delta\sigma^*$ による補正

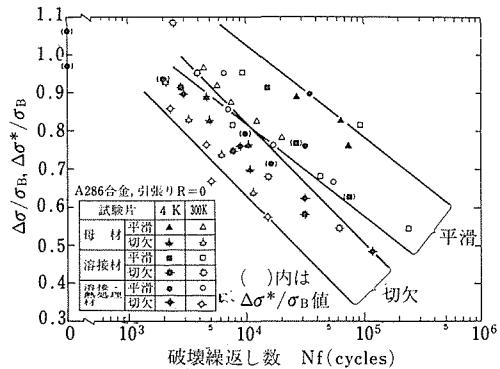


図12 S-N線図の引張強さによる整理

図12に疲労特性と引張強さとの間の相関を示す。溶接欠陥を有する溶接・熱処理材の平滑試験片の4Kでのデータを上記に基づき切欠試験片のそれとして扱うと、溶接や溶接後熱処理の有無や試験温度の相違にかかわらず全データを平滑試験片と切欠試験片の2つの分散帯で整理できる。本図より、 $\sigma_B$ の値を用いて本合金の疲労強度の範囲を推定できる。

## 5 結 言

本研究は、析出強化型A286合金につき、これを超電導発電機を始めとする極低温機器の高強度部材として使用する際に必要な4Kと300Kでの機械的諸特性に関して基本的知見を得るべく行なった。対象としたのは溶接性に対する配慮からC, Si, BおよびP等の低減させ、かつESPを施した鍛造材の母材、共金TIG溶接材、および溶接・熱処理材であり、得られた結果は以下のように総括される。

1. 対象材の母材は4Kと300Kで既存データに比べ、平均的な強度と平均ないし平均をやや上回る切欠強度と衝撃吸収エネルギーを示し、延性は既存データの上限ないしそれ以上の値を示した。ESRおよび上記微量元素の調整が母材の機械的性質にも有利な効果を与えていると判断された。

2. 従来からA286合金は溶着金属割れやHAZ割れに敏感であることが知られているが、本研究の合金では染色透過探傷、超音波探傷ならびにX線透過探傷によって検出されるような欠陥は認められず、微量元素の調整によって溶接性が明らかに改善されている。しかし本合金の溶着金属には光顕オーダの微小ポイドないしクラックが小数分散していることが認められた。

3. 溶接材では軟かい溶着金属およびHAZの存在により母材に比べて強度が低下し、また当該部での局部変形のため伸びが減少する。再溶体化と時効よりなる

溶接後熱処理によって、溶接部の強度は母材のそれに近い水準まで回復し、かつ局部変形の要因が解消されるため延性も向上する。溶着金属中の微少欠陥は、延性ないし吸収エネルギーを減少させる場合があるがその程度は小さく、耐力や引張強さには悪影響を与えない。

4. 得られたS-N線図から、超電導発電機などへの使用を考慮した $2 \times 10^4$ 回疲労強度について、母材、溶接材および溶接・熱処理材の相互比較を行なった。溶接・熱処理材の平滑試験片の4Kでの場合を除くと、疲労強度は溶接材<溶接・熱処理材<母材の順で大きく、温度低下によって各供試材の疲労強度は上昇することが明らかとなった。

5. 3項とは対照的に、強度の回復した溶接・熱処理材の平滑試験片の4Kにおける疲労特性は溶着金属中の微小欠陥の存在位置や寸法に応じて大きく影響をされる。最小断面部の近傍に荷重方向に対しほぼ垂直に位置する面状の欠陥を含む平滑試験片は切欠材と類似した疲労特性を示す。切欠試験片では疲労クラックの生成位置が切欠底に局限され、かつその部分に欠陥の存在する確率が小さいため、欠陥の影響はほとんど現われない。

6. A286合金をその特徴を活かしつつ極低温用の溶接構造部材として使用していくには、5項の微小欠陥に関する問題点の解決が必須といえよう。そのためには微小欠陥の寸法、数、および分布を適確に検出して影響を見積るとともに、合金組成、溶接前の母材の処理条件ならびに溶接法の最適化について今後検討していくことが必要である。

### 参考文献

- 1) 極低温金属材料に関するテクノロジーアセスメント、日本産業技術振興協会、(1981)。
- 2) M. I. McHenry: Materials at Low Temperatures, Ed. by R. P. Reed and A. F. Clark, ASM(1953) p269.
- 3) 石川圭介、平賀啓二郎: 日本国金属学会報、20 (1981年), 692
- 4) 堀内健文: ibid. 21(1982), 965.
- 5) 堀内健文、小川陸郎、鳴田雅生、登根正二: 神戸製鋼技報 34 (1984), No. 3, 47.

- 6) J. M. Morris, Jr. and E. N. C. Dalder: J. of Metals. 37 (1985), No. 11, 24.
- 7) E. N. C. Dalder and M. Greenlee: Adv. in Cryogenic Eng., 28(1982), 883.
- 8) 高野正義、森山俊哉、鳴田雅生、鈴木章: 鉄と鋼, 71(1985) 1956.
- 9) P. K. Liaw, W. A. Logsdon and M. H. Attar: Austenitic Steels at Low Temperatures, Ed. by R. P. Reed and T. Horiuchi, Prenum Press, N. Y. (1983) p171.
- 10) ASTM Designation: A638-82.
- 11) H. Suto and B. S. Chun: Trans. I. S. I. J., 20(1980), 554.
- 12) Handbook on Materials for Superconducting Machinery, Battelle Columbus Lab., (1977).
- 13) Cryogenic Materials Data Handbook, Ed. by F. R. Schwarzbeg et al., AFML-TDR-64-280(1970)p543.
- 14) R. Thamburaj, W. Wallace and J. A. Goldak: Int. Met. Rev., 28(1983), 1.
- 15) 金属材料疲れ試験便覧: 日本国材料学会、養賢堂、(1968), p24.
- 16) 緒形俊夫、平賀啓二郎、長井寿、石川圭介: 鉄と鋼, 69(1983), 135.
- 17) 緒形俊夫、石川圭介、長井寿、平賀啓二郎、中曾根祐司、由利哲美: 鉄と鋼, 71(1985), 236.
- 18) J. A. Brooks and W. Krenzer: Welding J., 53(1974), 242-s.
- 19) J. A. Brooks: ibid, 53(1974), 517-s.
- 20) Christian Tauschitz, Elmar Tschech and Stefanie Stanzl: Z. Metallkde., 73(1982), 717.
- 21) M. J. Strum, L. T. Summers and J. W. Morris, Jr.: Welding J., 62(1983), 235-s.
- 22) K. Hiraga, K. Nagai, T. Ogata, T. Nakasone, T. Yuri and K. Ishikawa: Adv. in Cryogenic Eng., 32(1986), 111.
- 23) D. R. Muzyka: The Superalloys, Ed. by C. T. Sims and W. C. Hagel, John Wiley and Sons, N. Y. (1972), p113.
- 24) 平賀啓二郎、石川圭介、長井寿、緒形俊夫: 日本国金属学会誌, 50(1986), 507.

### 研究発表

(口頭)

- 1) A286合金溶接材の極低温における強度と疲労特性、平賀啓二郎、石川圭介、太刀川恭治、吉岡純夫、井上彰夫、高柳貞敏、日本鉄鋼協会、61.4
- (誌上) A286合金溶接材の4Kおよび300Kにおける機械的性質と低サイクル疲労強度、平賀啓二郎、緒形俊夫、長井寿、由利哲美、石川圭介、吉岡純夫、井上彰夫、高柳貞敏: 鉄と鋼、投稿中。

# 疲れ特性研究におけるパーソナルコンピュータ 利用技術の開発\*

疲れ試験部

西島 敏, 松岡三郎, 升田博之, 竹内悦男  
石井 明, 小林一夫, 湯山道也, 佐藤守夫  
鈴木直之, 山口弘二, 金澤健二

## 要 約

金属材料の疲れ特性については古くから多くの研究が行われてきたが、最近の複雑・高性能化する機械や構造物では、それを構成する材料が高温や腐食などの厳しい環境にさらされたり、永久変形を生ずるほどの大きな荷重を受けたりなどの苛酷な条件で使用されるようになったため、新たな問題が起こっている。特にわが国では未だ研究の少ない低サイクル疲れや、腐食疲れ、高温低サイクル疲れ、疲れき裂伝ば速度などについて、その特性の評価法や損傷機構の解明、実用材料についてのデータの整備などが急がれている。

ところがこのような新しい特性値は、それを適確に把握することが一般に難かしく、複雑な手続きで精密な計測を必要とし、しかも長時間の実験を要することが多い。たとえば海水中の疲れき裂伝ば特性を調べる研究では、1個の試料について微少な荷重や変形の変化を計測しながら、少しづつ荷重を小さくして行き、ついにき裂が伝ばしなくなる限界を求める実験を連続2000 hにわたり行う必要がある。これはもはや電子計算機を用いなければ実現不可能である。

本報告では国産実用金属材料の疲れデータシートを作成するプロジェクトのために開発した、いくつかの新しい特性評価法と、そこで用いている計算機技術について述べる。計算機といつても、ここでは操作性、経済性の面で圧倒的に有利なパーソナルコンピュータに限る。計算機の導入により、これまで知られていなかった新しい知見が得られつつあり、本報告は他の技術分野にも参考となるものと考えられる。

## 1 緒 言

金属の疲れ特性に関する研究は150年以上の歴史を有するが、技術の高度化や安全に対する高い信頼性の要求などから、ますます多様化し、かつ複雑になっている。すなわち、従来の高サイクル疲れ特性に加えて、低サイクル疲れ特性や疲れき裂伝ば特性も必要となっている。さらに、機械や構造物が室温大気中のみならず腐食、高温などの厳しい環境下で使用されることが多くなり、これらの環境下での材料の疲れ特性の把握が重要となってきている。また、疲れ寿命特性に関しては繰返し荷重下の応力一ひずみ特性を正確にとらえることが現象を理解し、設計に反映させる上で必須な

こととなり、疲れき裂伝ば特性に関してはき裂伝ばを支配する力学量を明確にするためにき裂閉閉口挙動の計測が必要となっている。同様に、今後の疲れの研究には、ますます新しい試験法や計測法の開発が重要な役割をはたすであろう。そしてこのためにはコンピュータの利用が不可欠と考えられる。

また、上述したように疲れの研究は長年行われており、種類も多いので、蓄積されたデータは莫大なものとなっている。それだけに、これをコンピュータに入れておき、その中から個々の研究者、設計・製作・保全に当たる技術者が必要とするデータを、必要とするときに容易にとり出せるようにすることが望まれている。

著者らは国産実用金属材料の基準的疲れ特性を系統的に明らかにして、標準参照データとして公表してきたが、このためには多くの面で試験法の開発や、データ

\* 痴れデータシートの作成II（昭和55～59年度）、  
同III（昭和60年度～）に係る技術報告

タの解析・検証法の開発を行う必要があった。本報告ではその中で、最近急速に普及し、かつ操作性や経済性の面で圧倒的に有利な、パーソナルコンピュータの利用技術に関する成果について述べる。具体的には各種疲れ試験におけるデータの収録・解析に関する技術と、収録データに基づいて試験機を自動的に制御し、所要の特性値を求めるようにする技術、更に収集・蓄積したデータの解析・評価のためのデータベースシステムに関する技術開発状況について、昭和58~60年度の成果を中心に報告する。

## 2 高速データ取り込み及び出力技術

## 2.1 はじめに

パーソナルコンピュータ（以下計算機と言う）は一般に演算処理機能のほかに、データの入出力機能を備えており、機種による差はあるが、指定された特定の I/O ポートを用いればデータ入出力が可能である。本章では次章以降の準備として、一般に用いられる手法の内から疲れ試験に適した高速データ取り込みと出力技術について簡単に整理しておくことにする。

## 2.2 高速データ取り込み

NEC8800や9800などの計算機では、本体に直接ボードをはめ込む方式により、ほぼリアルタイムでデータ取り込みを行うことができる。

図1はデータ取り込み回路の例で、この場合、マルチプレクサ(MPX)→サンプルホールド(S/H)→A/D変換器→計算機という経路でデータが取り込まれている。回路を自作する際にはS/Hのオンオフ特性やアクセスタイムに注意する必要がある。

図2は高速データ取り込みに用いる機械語プログラムの例で、ここでは8ビットのZ80系(NEC 66, 80,

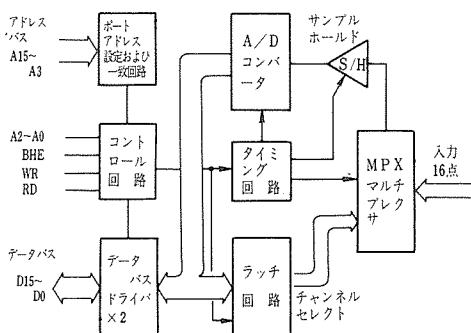


図1 データ取り込み回路の例

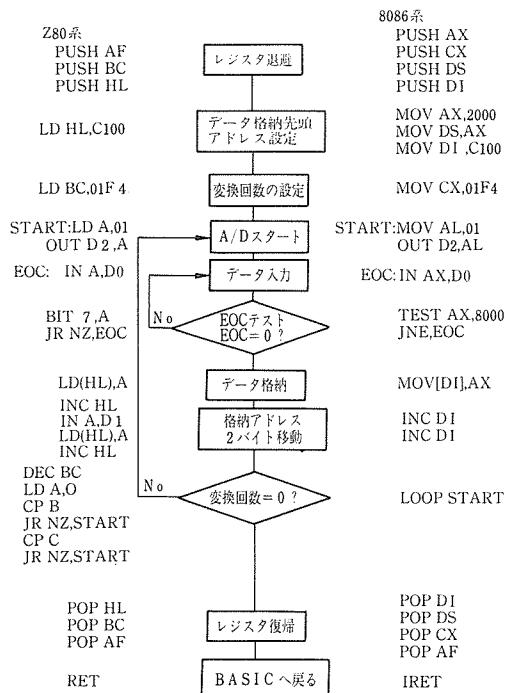


図2 データ取り込みプログラムの例

88シリーズ用)と, 16ビットの8086系(NEC98シリーズ用)について示した。データ取り込みの精度と経済性を考えると, 現状では12ビットのA/D変換器を用いるのが普通である。8ビット計算機では1つのデータを上位と下位のビットに分けて取り込む不便さがあるが, 反面, データの格納先のアドレス設定が簡単という利点がある。

## 2.3 データ出力

図3に一般的なデータ出力回路の例を示す。同様に図4はデータ出力プログラムの例である。図4の例では1データのみを出力しているが、たとえば計算機内部での計算結果に基づき、順次変化するデータを出力することにより、疲れ試験機などの制御が可能である。

## 2. 4 まとめ

以上のように計算機と試験機を接続することは容易である。したがって問題は前節でも触れたように、対象としている試験法に適した計算プログラムを作ることだけになるが、このためには試験法の詳細と、特にそれに対する各種材料の応答特性を適確に把握していくことが必要である。さらに上述した回路等にも場合により若干の工夫を加える必要があるが、これらについては以下に示す。

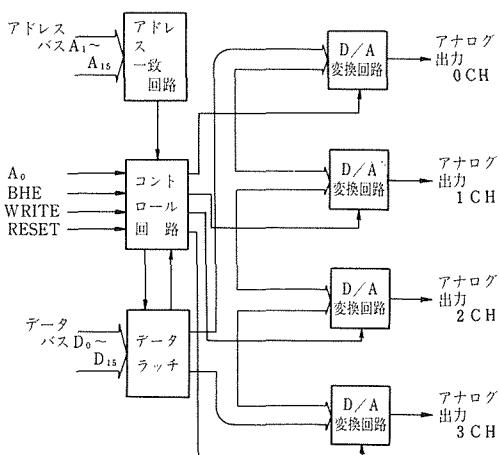


図3 データ出力回路の例

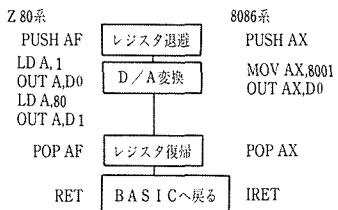


図4 データ出力プログラムの例

### 3 疲れ試験におけるデータ収録と制御

#### 3.1 低サイクル疲れ試験におけるデータ収録

低サイクル疲れ試験は試験片に取付けたひずみ計の出力を一定にするひずみ制御のもとで行われる。この試験では材料が降伏しているので、応力とひずみの関係はヒステリシスループを描き(図8参照)，その形状は繰返し数とともに変化する。そこで、データ整理と解析のためには所定の繰返し数間隔ごとにループを記録しておく必要がある。ここでは、室温と高温下の低サイクル疲れ試験で実施している計算機によるデータ自動収録法について述べる。

##### 3.1.1 システム構成

図5に室温の試験で用いているシステム構成図を示す<sup>1,2)</sup>。計算機はHP9826で、通常の周辺機器をもつ。試験機は標準的なサーボ油圧式で、試験は通常の方法で行う。研究上の目的から荷重、軸ひずみ、径ひずみの3信号を収録したため、ここではサンプルホールドをマルチプレクサの前に設置し、同一時刻の3信号を取り込むようにした。

高温の試験の場合にも同様なシステム構成となっているが、径方向伸びは測定していない。計算機はPC9801のほか、試験機11台までの同時処理ができるようMelcom70を備えている。

#### 3.1.2 データ収録

図6に最も基本的なデータ収録のフローチャートを示す。手順としては以下のようになる。

- (1) 試験片番号や直径、試験速度や温度、データ収録・格納する繰返し回数などの初期条件を入力して、試

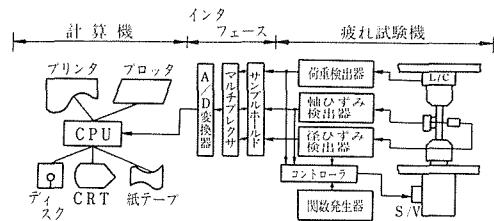


図5 低サイクル疲れ試験におけるデータ取り込みの概要

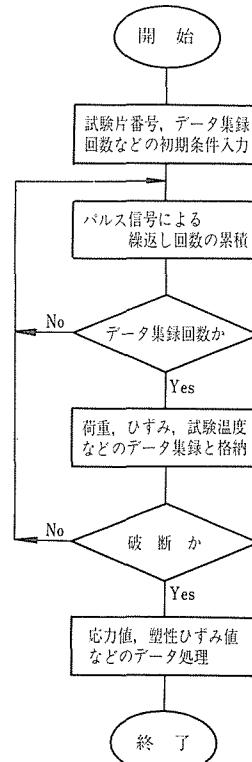
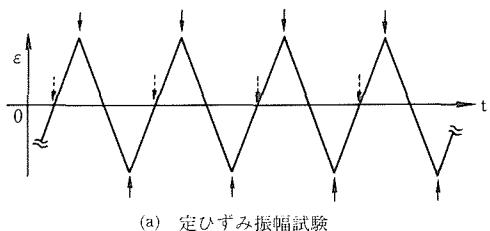


図6 低サイクル疲れ試験におけるデータ取り込みの概要

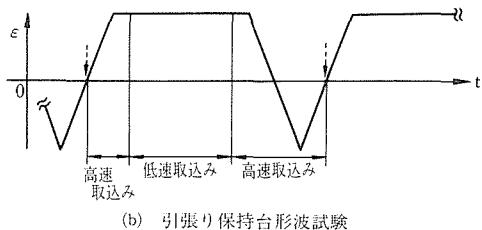
験開始を待つ。

- (2) 試験が開始されると、関数発生器より波形の1回の繰返しごとに送られてくるパルス波を累積して繰返し回数を求める。
- (3) 所定の繰返し回数になると、荷重とひずみを取り込んで計算機のメモリまたはフロッピディスクに格納する。
- (4) 試験終了後に応力振幅やひずみ振幅などを求める簡単なデータ処理を行って所定のフロッピディスクに保存する。
- (5) 図6には示さなかったが、任意の繰返し回数でデータ収録を行い、CRT上にヒステリシスループを表示して試験状況を監視するプログラムも組み込んでいる。

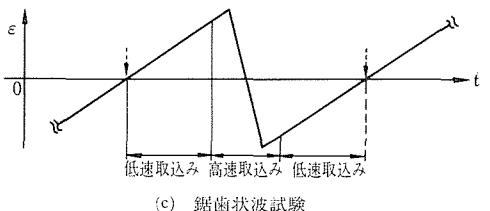
低サイクル疲れ試験は図7に示すような種々の繰返し波形のもとで行われており、上述のフローチャートの中でそれぞれ次のような工夫がなされている。



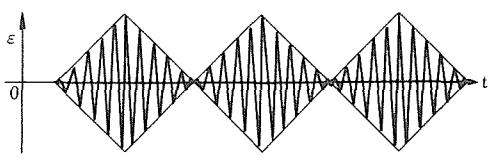
(a) 定ひずみ振幅試験



(b) 引張り保持台形波試験



(c) 鋸歯状波試験



(d) 振幅変動試験

図7 各種低サイクル疲れ試験

### (1) 定ひずみ振幅試験 (図7(a))

疲れ試験機中の関数発生器は試験制御に使用する三角波のほかにも図7(a)中の矢印で示したような位置と同期したパルス波を発生する。このパルス波は繰返し回数を求めるために用いるほか、データ収録の制御にも用いている。図中、実線の矢印と点線の矢印は、関数発生器の型式の違いを示している。

室温試験の場合には実線の矢印で示す三角波の最大と最小の位置に同期してパルス波が発生する。そこで、これをを利用して割込みを行い、荷重とひずみの最大値と最小値を取り込む。その後は一定の荷重間隔ごとにデータを取り込んでいく。

図8(a)はこのようにして収録したヒステリシスループで、軸方向ひずみと径方向ひずみに対する2つのループを重ねて示してある。<sup>1,2)</sup> 計算機のメモリ容量はこの場合64Kbなので、データ点は+印で示すように上下ループで各30点とし、繰返し回数が1, 2, 5, 10, 20, 50, 100のように等比級数的に増すごとにメモリに保存した。なお、軸方向と径方向のひずみを取り込むことによって低サイクル疲れ試験中のポアソン比が実測できるようになり、新しい知見が得られた<sup>2)</sup>。

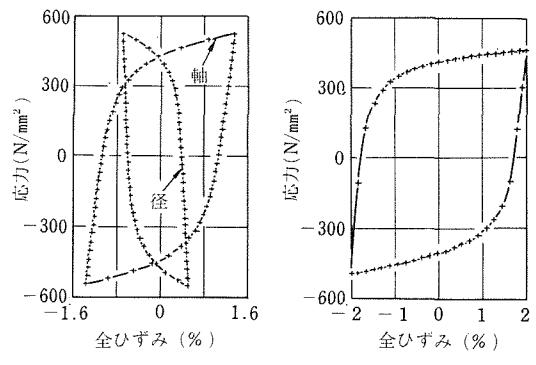


図8 定ひずみ振幅試験で得たヒステリシスループ (S45C鋼, 室温)

プログラムを作る上からは、データ取り込みは等荷重でなく等時間（すなわち等ひずみ）間隔で行うほうが簡単である。しかし、時間分割では図8(b)に示すようにループの弾性域で取り込み点数が少なくなるので不適当である。

高温試験の場合には（図7(b),(c)）、パルス波が点線矢印の位置でしか発生しないので、時間分割によるデータ取り込みしかできない。この場合は各ループ毎に200~300点を取り込むと、荷重とひずみの最大値と最

小値は精度良く求まり、また図8(b)のようなループ弾性域における取り込み点数の不足は解決できる。しかし、この方法では収録データをメモリ上に保存できず、フロッピディスクに格納する必要があるので、多少時間がかかる。

### (2) 引張り保持台形波試験と鋸歯状波試験(図7(b),(c))

高温での低サイクル疲れ特性は酸化やクリープ損傷の影響を受けるので、図7(a)の三角波においてもひずみ速度を変えて試験する必要があり、またクリープ損傷の影響を積極的に調べる目的で、図7(b)や(c)のような引張り保持台形波や鋸歯状波のもとで試験を行う必要がある。

引張り保持台形波の場合、パルス波発生からひずみ保持に入るまでの間では荷重とひずみの最大値と最小値を決めるなどの目的で、10~50msの時間間隔で高速データ取り込みを行う。しかしひずみ保持期間中は荷重の変化が小さく、保持時間も1~100hにも及ぶので、30秒間隔あるいは1, 10, 100sのような等比級数間隔の低速データ取り込みを行い、再び保持終了の少し前より高速取り込みを行う。

図9は引張り保持台形波試験で収録したヒステリシスループの例であり、300点のデータ間を直線で結んで示してある<sup>3)</sup>。ループ上で垂線の部分がひずみ保持中に応力がリラクセーションした部分である。

鋸歯状波試験の場合も引張り保持台形波試験の場合と同様に高速取り込みと低速取り込みを併用している。

### (3) 振幅変動試験(図7(d))

繰返し荷重下にある材料の応力-ひずみ特性を求める

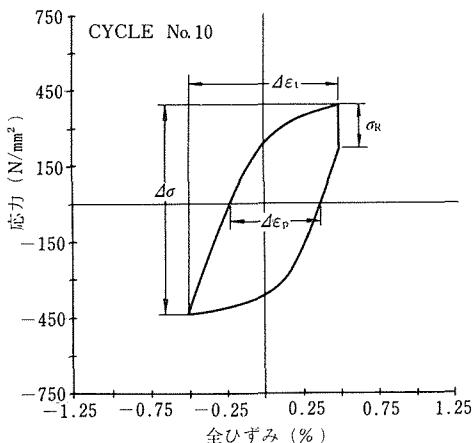


図9 引張り保持台形波試験で得たヒステリシスループ  
(ASTM A470-8鋼, 500°C)

ためには図7(d)のようにひずみ幅が漸増、漸減するプログラム波形下で試験を行う必要がある。データ取り込み方法は図7(a)の三角波の場合を重ねたものとなっている。

図10は収録例である。各ヒステリシスループの先端を連ねたものが繰返し変形下の応力-ひずみ特性となり、引張試験で得られる一方向変形下の特性と比べると、焼もどしマルテンサイト鋼では低応力側に、フェライト鋼やオーステナイト鋼では高応力側に位置する<sup>1)</sup>。

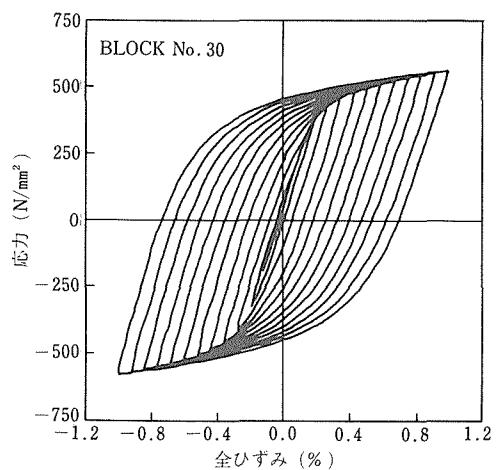


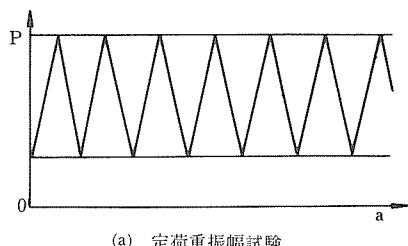
図10 振幅変動試験で得たヒステリシスループ群 (ASTM A470-8鋼, 室温)

## 3. 2 疲れき裂伝ば試験の自動化

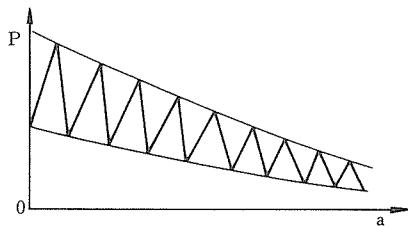
疲れき裂伝ば特性はき裂伝ば速度  $da/dN$  と応力拡大係数範囲  $\Delta K$  の関係で表わされる。ここで、 $a$  はき裂長さ、 $N$  は繰返し回数である。試験は中央き裂型(CC)試験片(図12)やコンパクト型(CT)試験片(図13)のような板状試験片を用い、図11に示すような繰返し荷重  $P$  のもとで行われる。図11(a)の定荷重振幅試験では  $\Delta K$  が基本的に  $\Delta P \sqrt{\pi a}$  で表わされるので、 $a$  の増加とともに  $\Delta K$  は増加する。ここで、 $\Delta P$  は荷重範囲である。この試験では疲れき裂伝ばが起らなくなる下限界値  $\Delta K_{th}$  を求めることができないので、その場合には図11(b)や(c)のようなき裂伝ばにつれて荷重範囲を人為的に減少させる  $\Delta K$  減少試験が行われている。ここでは、第2章で説明したA/DとD/Aシステムを組合せ、疲れき裂伝ば試験を腐食及び高温大気環境下で自動化した例について述べる。

### 3. 2. 1 き裂長さ計測法

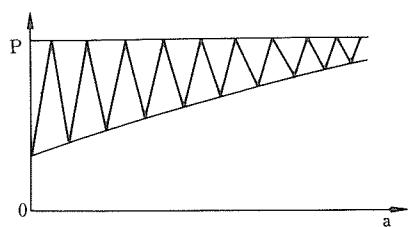
疲れき裂伝ば試験においてはき裂長さの計測が不可欠であり、また試験自動化の基礎となる。現在各種の



(a) 定荷重振幅試験



(b) 荷重比一定ΔK減少試験



(c) 最大荷重一定ΔK減少試験

図11 各種疲れき裂伝ば試験法

き裂長さ計測法が使用されているが<sup>4)</sup>、これらの中から高温大気中ではポテンシャル法、海水のような腐食環境中では弾性コンプライアンス法を選んだ。

ポテンシャル法は図12に示すように試験片に一定電流を加えておき、切欠き上下の距離  $y$  の位置で電圧  $V$  を測定すると、 $V$  と  $a$  の間に

$$V = \cosh^{-1} \left\{ \cosh(\pi y/W) / \cos(\pi a/W) \right\} \quad (1)$$

の関係があることを利用する。式(1)は理論式であるので、実際にはそれぞれの試験片で校正曲線を求める必要があり、著者らが使用している板幅  $W = 70\text{mm}$ 、板厚  $B = 3\text{mm}$  のCC試験片の校正曲線は文献[5]と[6]に示してある。なお、ポテンシャル法はすべての型式の試験片に適用でき、また交流を用いることもできる。

弾性コンプライアンス法はCT試験片においてとくに有効で、試験片の背面に貼付したひずみゲージの出力(背面ひずみ)や切欠き口に取付けた伸び計の出力(き裂開口変位)を利用する。図13は荷重と背面ひずみの

関係であるが、そのコンプライアンス  $\alpha$  はき裂長さ  $a$  の増加とともに増加するので、 $\alpha$  を求めれば  $a$  を知ることができる。背面ひずみまたはき裂開口変位を基準としたコンプライアンスとき裂長さの間の校正曲線は文献[7]に示してある。弾性コンプライアンス法は疲れき裂伝ばに特有なき裂開口挙動を調べることにも有効である。図13で  $P_{op}$  以上の直線部分でき裂は開口しており、それ以下で閉じている。

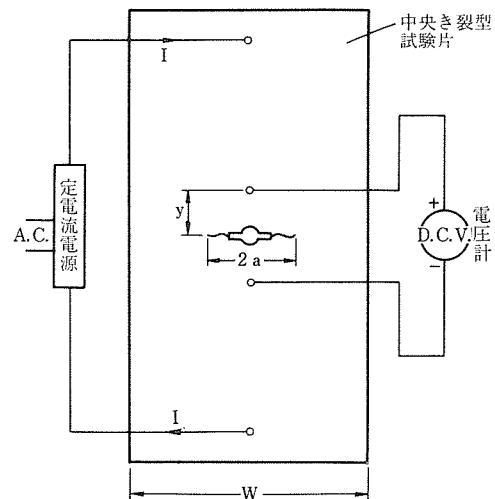


図12 ポテンシャル法によるき裂長さ計測の概要

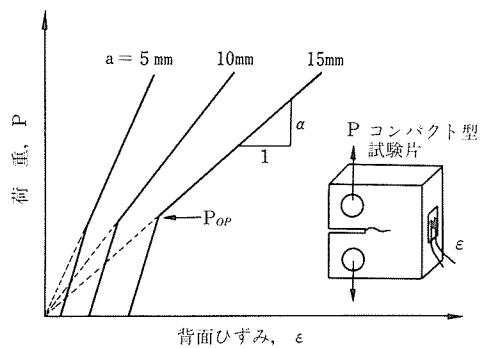


図13 弾性コンプライアンス法によるき裂長さ計測の概要

### 3. 2. 2 システム構成

図14に腐食疲れき裂伝ば試験に用いているシステム構成を示す<sup>5)6)8)</sup>。き裂長さ計測はCT試験片の背面ひずみを利用して弾性コンプライアンス法を用いた。なお、図が複雑になるので、腐食液の循環系は省略してある。

荷重とひずみを取り込むA/D変換システムは図5の低サイクル疲れ試験に用いたものと同じである。特

に、疲れき裂伝ば試験では荷重繰返し速度が50Hzのようないくつかの高速の場合があるので、サンプルホールドをマルチプレクサの前に設置し、荷重とひずみを同時に取り込むことが必要である。

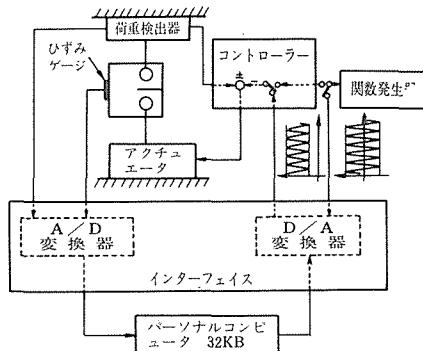


図14 疲れき裂伝ば試験の自動化の概要

計算機からの指令で疲れ試験を制御する回路は図3のD/A回路に乗算回路と加算回路を追加し、乗算回路に関数発生器からの信号を導くことによって構成している。関数発生器は例えば±10Vの一定振幅を有する正弦波を発生するが、これと計算機から送られてくる振幅制御用の信号を乗算回路に導き、例えば±2Vの正弦波を作り、加算回路に導く。加算回路では計算機からの平均値制御用の信号を加算し、最終的に例えば0~4Vの正弦波とする。この正弦波信号を試験機のコントローラに送り、目的の試験を行うことができる。

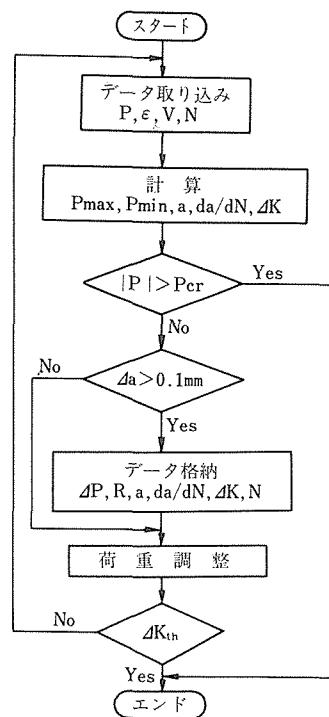
高温疲れき裂伝ば試験はポテンシャル法によりき裂長さ計測を行っているが、この場合は図14で背面ひずみの代りに図12中の電圧計で測定される電圧を用いる。疲れき裂伝ば試験で使用した計算機はPC6601, PC8001, PC8801である。

### 3.2.3 $\Delta K$ 減少試験

図11(a)の定荷重振幅試験ではデータを計算機に取り込むだけであるが、その方法は第2章の低サイクル疲れ試験の場合と同じである。一方、図11(b)と(c)に示す $\Delta K$ 減少試験では計算機からの指令で荷重を常時調整する必要がある。

図15に $\Delta K$ 減少試験のフローチャートを示す。手順は以下のようになる。

- (1) 荷重P, 繰返し数N, 弾性コンプライアンス法では背面ひずみ $\epsilon$ , ポテンシャル法では電圧Vを取り込む。
- (2)  $a$ ,  $da/dN$ ,  $\Delta K$ などを計算する。
- (3) 所定のき裂進展量( $\Delta a=0.1\text{mm}$ )ごとに取り込みデータ

図15  $\Delta K$  減少試験法の概要

ータや計算値をフロッピディスクに格納する。

- (4) 最初に決められた $\Delta K$ 減少データに従って荷重を調整する。
- (5) この流れを疲れき裂伝ばの下限界値 $\Delta K_{th}$ が得られるまで繰返す。一つの流れに必要な時間は30秒以内なので、 $\Delta K$ 減少は連続的に行っているとみなせる。

図16に収録した荷重とひずみ関係の例を図11(b)の荷重比一定 $\Delta K$ 減少試験を3%NaCl水溶液中で行った場合について示す<sup>9)</sup>。横軸は $\epsilon - \alpha P$ として、高荷重側の直線部分が垂直になるようにしてあり、また荷重上昇側と下降側にわけてある。このような操作は計算機を導入したことで極めて簡単になり、横矢印で示したき裂開閉口レベルがき裂内の腐食生成物のために荷重上昇と下降側で異なることが明らかになった。このほか、図11(c)の最大荷重一定 $\Delta K$ 減少試験により、き裂閉口を避けた材料固有の疲れき裂伝ば特性が腐食環境中や高温大気中において求められるようになっている<sup>9), 10)</sup>。

### 3.3 腐食疲れき裂伝ば特性の評価に用いる引かき電極システム

腐食疲れき裂伝ば機構はつぎのように考えられる。まず荷重の増加とともにき裂先端すべりが起こり、新生面が生成され腐食反応が進む。最大荷重を過ぎて荷

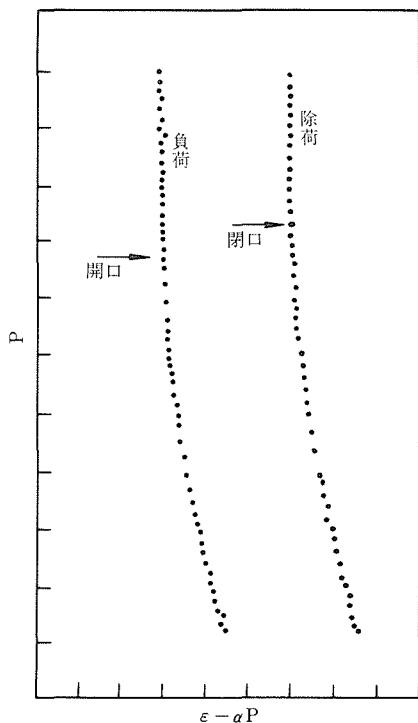


図16 疲れき裂伝ば試験で得られた荷重と背面ひずみの関係 (SM50B鋼, 3% NaCl水溶液中の荷重比一定ΔK減少試験)

重が減少しはじめると、未反応面は逆すべりするが反応面は逆すべりしない。このためき裂先端付近でバックリングが起こり、最小荷重時には逆すべりしない量に対応してき裂が成長する。すなわち、1サイクル中における新生面の腐食量がき裂伝ばを支配することになる。引かき電極法はこの新生面の腐食特性を測定する有効な手段なので<sup>11) 12) 13)</sup> その計算機による自動測定システムを作成した。

### 3. 3. 1 システム構成

図17に引かき電極システムの概略を示す。引かき電極装置は、市販の回転電極装置(回転速度80~10000 rpm可変)にダイヤモンドの引かき器具を取りつけたもので、定電位下で一定速度で回転している試料に、ダイヤモンドチップを一回転以内の短時間接触させ、その時の電流変化を測定するものである。この時、ダイヤモンドチップの上げ下げは、計算機の指令で電磁石をON/OFFすることにより行っている。そして、電流変化は、ポテンシオスタットの出力→サンプルホールド→マルチブレクサ→A/D変換器→8255Aを介し

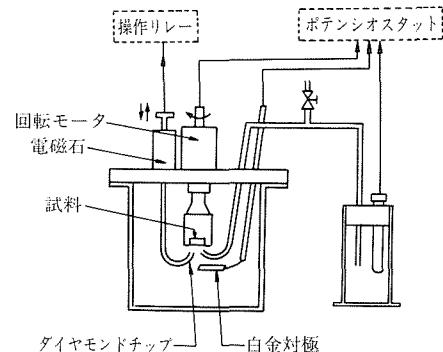


図17 引かき電極システムの概略

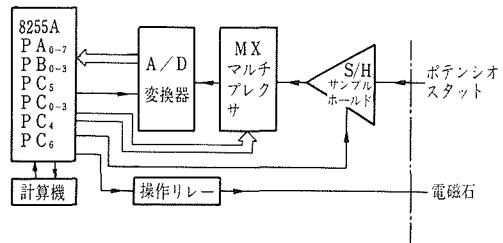


図18 引かき電極法におけるデータ取り込みシステムの概略図

て計算機(PC8801)内に取り入れている(図18)。

具体的な手順は以下のようである。

- (1) 8255Aのモードセット(PA, PB:入力, PC:出力)。
- (2) データ格納先アドレス設定。
- (3) マルチブレクサのチャンネル設定。
- (4) 引かき前のデータ収集数設定。
- (5) S/Hをサンプル状態、A/D変換をONにする。  
(PC<sub>4</sub>="1", PC<sub>5</sub>="1")
- (6) データ取り込み時間相当のウエイトをおく。
- (7) S/Hをホールド状態にする(PC<sub>4</sub>="0")。
- (8) A/D変換開始(PC<sub>5</sub>="0")。
- (9) 変換時間に相当するウエイトをおく。
- (10) 上位4ビット取り込み。
- (11) 下位8ビット取り込み。
- (12) 測定間隔調整のためのウエイトをおく。
- (13) (5)~(12)を引かき前のデータ収集数分繰返し  
(PC<sub>6</sub>="0")。
- (14) (5)~(12)を電磁石ON (PC<sub>6</sub>="1")の状態で引かき中のデータ収集数分繰返し。
- (15) 引かき後のデータ収集数設定。
- (16) (5)~(12)を電磁石OFF (PC<sub>6</sub>="0")の状態で引

かき後のデータ収集数分繰返し。

取り込んだデータは解析され図19のようにCRT上に表示される。

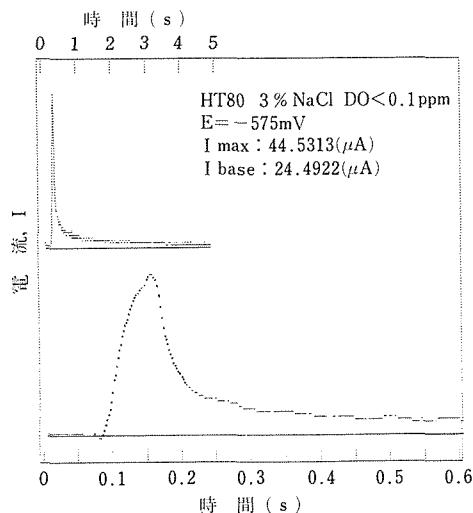


図19 引かき電極法で得られた腐食電流変化の例

### 3.4 まとめ

以上で述べた各種の試験において従来はデータの記録・表示を低速試験ではペンレコーダとXYレコーダ、高速試験ではオシロスコープを主に用いて行ってきた。これに対し、経済性でも遜色のないパーソナルコンピュータを導入することによって次のような利点が生じた。

- (1) 高温低サイクル疲れ試験は6ヶ月、腐食疲れき裂伝ば試験は2ヶ月にも及ぶものがあるが、このような長時間試験においてデータ取得、試験制御が安定化した。
- (2) データを高密度にフロッピディスクに保存できるので、データ管理が容易になった。
- (3) データ整理にあたり読み取り誤差や人為ミスがなくなった。
- (4) データ解析が高精度で容易にできるようになった。
- (5) 高速試験におけるデータ取得が容易になった。
- (6) 次節で述べるデータベースなどと関連して計算機から計算機へのデータ移管が容易になった。

## 4 疲れ特性データ評価に対する利用技術

### 4.1 はじめに

各種の機械や構造物の信頼性が重要視されるに従い、材料選択や設計、保全等の基礎となる材料強度データをデータベース化し電算機により利用する方法が普及しつつある。しかし、これらの多くは大型計算機を使

用したもので、利用者にとって必ずしも使い易いものではない。そこで手軽に利用できるパーソナルコンピュータを用い、その対話性と图形表示機能を活用したデータベースシステムを試作した。<sup>14)</sup> 対象としたデータは金材技研疲れデータシート計画による機械構造用鋼15鋼種162チャージ671種類の高サイクル疲れデータである。

### 4.2 使用した計算機の概要

使用した計算機はNEC PC9801でフロッピディスク(1 Mb × 2 ドライブ)、プリンタ(24 ドット)、高解像度カラーディスプレイ(640 × 400 ドット)が接続されている。プログラムはMS-DOS 下のBasic 言語を用いた。Basic 言語は操作が比較的簡単なうえ、图形表示や対話型処理が容易に行えるなど、多くの利点がある。また、将来のプログラムの改良・拡張にも容易に対応することができる。反面、処理速度が遅い欠点があるが、コンパイラBasic を用いることにより、通常の使用範囲では特に問題は生じないと思われる。

### 4.3 データの構成

各データファイルの構成を図20に示す。4つの強度データファイルとデータ構造を定義するための2つのファイルにより構成されている。以下に各ファイルの内容を示す。

#### (1) データ構造の定義用ファイル

a. 項目名ファイル：強度データファイルに登録されているデータの項目名、属性、検索可否、データの長さなどを示す。項目数は88に及ぶ。

b. 初期設定ファイル：データ検索やファイル間の結合を行う際に必要なデータの存在位置を示す。

#### (2) 強度データファイル

a. 材料履歴ファイル：機械構造用炭素鋼及び低合金鋼、ステンレス鋼の合計162チャージについての、製造履歴、化学成分、清浄度などの基礎データ。

b. 生データファイル：1熱処理条件当たり3個の引

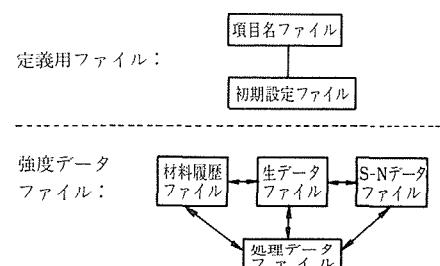


図20 データファイルの構成

張試験、衝撃試験及び硬さ試験の試験片ごとの生データ。

c. S-Nデータファイル：1 S-N試験当り平均20個の試験片を用いて得られた疲労試験の生データ。

d. 処理データファイル：bを熱処理条件ごとに平均して得られた結果と、cのS-Nデータを統計処理して得られた結果。

#### 4.4 処理プログラム

データ処理のプログラムはBasicによりできる限りサブルーチン化し、プログラムの改良・拡張を容易に行えるようにしている。プログラムは①メインメニュー ②データ検索 ③データのリスト出力 ④データの図形出力 ⑤回帰分析 ⑥S-N解析 ⑦データの更新の7つのプログラムからなる。図21にプログラム構成を示す。

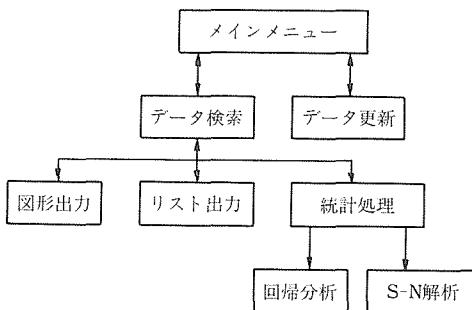


図21 プログラムの構成

(1) メインメニュー：以下のプログラムを選択する。メニュー項目は誤入力の防止と操作の簡略化のため↑、↓、→、←及びCRキーの5種類により設定するようしている。この方式は他のプログラムにおいても採用している。

(2) データの出力：データ出力の形式はリスト出力と図形出力の2種類があり、次の3つのプログラムから成っている。

a. データ検索：材料名、熱処理条件、チャージ名、検索項目を指定することにより目的データを抽出する。

b. リスト出力：検索データを所定の書式に従い、画面、プリンタ及びフロッピディスクに出力する。

c. 図形出力：検索データの図形出力に際しては普通軸、対数軸を任意に組合せることができ、9種類の記号指定が可能である。また、データ範囲は刻みが1, 2, 5×10<sup>n</sup> (nは整数)となるように自動的に設定される。なお、利用者がデータ範囲を設定することも可

能である。

#### (3) データの統計処理

a. 回帰分析：線形一次の回帰式により変数間の関係を求めるとともに、95%信頼区間を含めた図形出力ができる。図22に出力結果の一例を示す。

b. S-N解析：解析法に関しては文献(15)に詳しいので省略するが、S-Nデータに折れ線をあてはめ、ばらつきを含めた統計的評価を行うことができる。図23は疲れ強さを引張強さに対する比で表し、多数のS-Nデータを重ね合わせて大標本化して統計解析した例である。

(4) データの更新：入力データの修正及び追加・削除を行う。

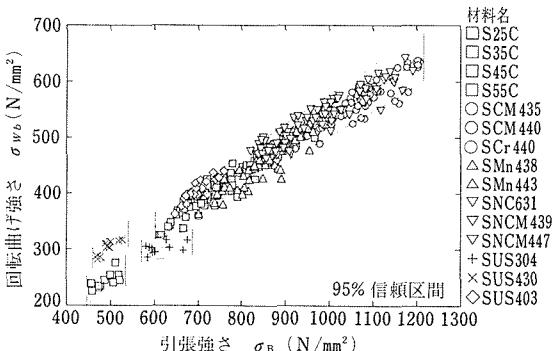


図22 各種機械構造用鋼の疲れ限度と引張り強さの関係を回帰分析した例

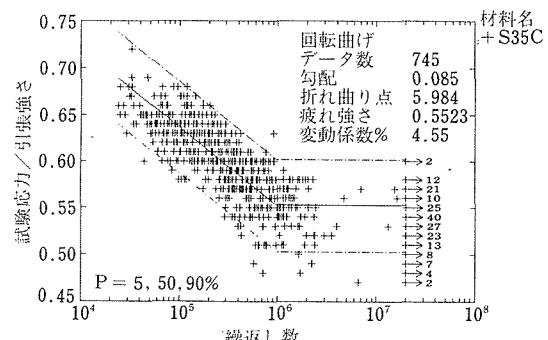


図23 数多の少数S-Nデータの重ね合わせによる解析例(S35C調質鋼の場合)

#### 4.5 まとめ

本システムはBasic言語の特徴である対話性、グラフィック機能を十分に生かしたものであり、(1)プログラム及びデータの修正・追加が簡単に行える、(2)データの検索と統計解析を出力結果を見ながら繰返し行うことができる、(3)検索データをフロッピディスクに出力

することにより、利用者独自の処理ができる、などの特徴を有している。

本システムの開発により金材技研における疲れデータシート及び疲れデータシート資料などの作製が迅速・効率的に行えるようになった。また、本システムは現在、総合研究として推進中の日本科学技術情報センターとの共同研究の一部としての疲れ特性データベース構築においても、一つの基本モデルになるものと思われる。

## 5 結 言

本報告では国産実用材料の基準的疲れ特性を明らかにするデータシートのプロジェクトの推進のために新しく開発したいくつかの特性評価法と、そこで用いているコンピュータ利用技術について述べた。各種の材料実験にコンピュータを用いることそれ自体は目新しいことではないが、最近のパーソナルコンピュータの普及といわゆるラボラトリ・オートメイションの要求とがあいまって、各機関でコンピュータ利用技術に対する関心が高まっている。しかしある実験における材料の応答特性や、その解析に詳しい人と、コンピュータ技術に詳しい人とが必ずしも同一人ではないことのために、しばしば悲劇が起きており、前進を妨げているケースが多いと感じられる。

著者らはコンピュータに関しては全くの初歩から始め、一応実用レベルに達したが、それも手近かなパーソナルコンピュータに限定したためと考えている。現在においても各研究者の多様な要求に対応できる汎用のコンピュータは大型、不経済で操作性に劣る。今後の各種材料実験においてますます高度の計測・制御の重要性が高まるであろうことを考えると、本報告の主題としたパーソナルコンピュータの利用については、一層多方面から技術開発を行う必要があると考えられ

る。

## 謝 辞

本技術開発の初期において、東京大学工学部の岡村弘之教授及び高野太刀雄助手から貴重な御助言と御援助をいただいた。また、著者らの一部は両先生及び同部の酒井信介助教授から直接御指導を受けることができた。同様に電気通信大学の市川昌弘教授にも著者らの一部が直接御指導を受けた。深く感謝したい。

## 参 考 文 献

- 1) 松岡三郎, 湯山道也, 西島 敏: 日本機械学会講演論文集, No.840-2 (1984), 124.
- 2) 松岡三郎, 湯山道也, 西島 敏: 日本機械学会講演論文集, 印刷中。
- 3) 山口弘二, 西島 敏, 井島 清, 金澤健二: 鉄と鋼, 72 (1986), 1952.
- 4) 例えば, A S T M S T P 738.
- 5) 佐藤守夫: 統計的疲れ試験法に関する研究, 昭和59年度国内留学終了報告書(1984).
- 6) 鈴木直之: 疲れき裂進展特性の統計的試験法に関する研究, 昭和60年度国内留学終了報告書(1985).
- 7) 竹内悦男: 腐食疲れ破壊のデータ解析に関する研究, 昭和59年度国内留学終了報告書(1984).
- 8) Matsuoka, S., Takeuchi, E., Shimodaira, M., Kosuge, M., Ohota, A., and Nishijima, S.: J. Testing and Evaluation, 14 (1986), 277.
- 9) 松岡三郎, 西島 敏, 下平益夫, 升田博之, 竹内悦男, 鉄と鋼, 72 (1986), 55.
- 10) 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会論文集, 52 (1986), 2155.
- 11) 升田博之, 西島 敏: 防食技術, 33 (1984), 80.
- 12) 升田博之, 西島 敏: 防食技術, 34 (1985), 30.
- 13) 升田博之, 松岡三郎, 西島 敏, 下平益夫: 防食技術, 35 (1986), 27.
- 14) 石井 明: 疲れ特性データの電算機による解析・評価, 昭和60年度国内留学終了報告書 (1985).
- 15) 西島 敏, 石井 明: 材料, 34 (1985), 378.

科学技術庁金属材料技術研究所

編集委員会研究報告集小委員会

編集委員長 古 林 英 一  
小委員長 宮 地 博 文  
委員 有 富 敬 芳  
〃 池 田 雄 二  
〃 榎 本 正 人  
〃 斎 藤 鉄 哉  
〃 四 竜 樹 男  
〃 林 武 次 郎  
〃 升 田 博 之  
〃 渡 遠 健 彦

事務局 管理部企画課普及係

---

研究報告集 8

(昭和62年版)

昭和62年 2月10日 印刷

昭和62年 2月20日 発行

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所  
本 所 〒153 東京都目黒区中目黒2丁目3番12号  
TEL (03) 719-2271(代)

筑波支所 〒305 茨城県新治郡桜村千現1丁目2番1号  
TEL (0298)51-6311(代)

印刷所 株式会社 三興印刷  
〒160 東京都新宿区信濃町12  
TEL (03) 359-3841(代)