研究報告集13

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



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

研究報告集13(平成4年版)の発行にあたって

平成4年版の研究報告集をお届け致します。本報告集は平成元年度に終了した研究課題(プ ロジェクト研究14テーマ,経常研究10テーマ,調査研究1テーマ,その他技術報告1テーマ, 計26テーマ)の研究成果を収録したものです。各テーマのなかから個々の研究成果は、その時々 の学協会に口頭又は誌上で発表しておりますが、本報告集ではそれらを集大成し、総合論文の 形にまとめております。これにより各研究課題の成果が皆様に十分ご理解いただけ、広く活用 されるようになることを期待しております。

なお、当研究所は、現状及び研究成果を次のような刊行物により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) NRIM Research Activities (欧文,年1回発行)
- (4) 材料強度データシート(随時発行)
 - 1)疲労データシート(英文)
 - 2) クリープデータシート(英文)
 - 3) 材料強度データシート資料(和文)
- (5) 金材技研ニュース(毎月発行)
- (6) 要覧(和文:年1回,英文:隔年発行)

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、なお 一層のご理解とご協力をお願い申し上げます。

平成4年2月

金属材料技術研究所

所長新 居 和 嘉

研究報告集13

平成4年度版

目 次

特別研究

材料強度データシート

疲労データシートの作成(Ⅲ)······ 45

科学技術振興調整費

(総 合 研 究)

熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究	71
国際協力による微小重力環境下での物理、化学及び生体現象の解明に関する研究	81
レアメタルの高純度化による新機能創製のための基盤技術に関する研究	97
超高温の発生・計測・利用技術に関する研究(II)	111

(重点基礎研究)

固体中での構造緩和に関する	理論的研究	123
---------------	-------	-----

金属化合物の疲労き裂伝播初期過程に関する研究…………………………… 127

コールドクルーシブル型誘導溶解炉の浮揚特性に関する基礎的研究………… 133

- X線の全反射を利用した金属表面・薄膜の新評価法の研究……………… 137
- プラズマスペクトロスコピーにおける高感度測光法の可能性に関する基礎研究… 143
- 極低温における材料の弾性定数に及ぼす強磁界の影響に関する研究………… 155

(個別重要国際共同研究)

ガリウムサブオキサイドからの金属ガリウム分離抽出に関する研究………… 163

官民特定共同研究

高性能超電導材料の製造技術に関する研究	
---------------------	--

経常研究

(一 般 研 究)

計算機シミュレーションによる人工物質の合成過程に関する研究1	79
希土類層状化合物の高圧下での電子状態に関する研究	89
拡散相変態における合金元素の配分とカイネティクスに関する研究 1	97
傾斜組成による機能特性の発現に関する研究	05
タングステン繊維強化耐熱合金の複合化技術に関する研究	13
連続反応プロセスの反応工学的研究	29
磁性体・超伝導体の極低温における遷移過程に関する基礎研究	33
アークによる加熱・溶融挙動に関する研究	41
低合金鋼の水素侵食に関する研究・・・・・・2	55
繊維強化複合材の破壊素過程の計測解析技術に関する研究	67

調查研究

宇宙往還機等とその材料に関する調査研究	279	9
---------------------	-----	---

技術報告

極低温利用機器材料の研究開発

特別研究

第1研究グループ 太刀川恭治^{*1},田中吉秋,浅野稔久, 川村春樹^{*2},伊藤喜久男,福富勝夫, 戸叶一正,熊倉浩明,竹内孝夫,井上 廉, 吉田勇二,関根 久,小菅通雄,D.R.Dietderich^{*3}, 石川圭介,緒形俊夫,平賀啓二郎^{*4}, 長井 寿,中曽根祐司^{*4},由利哲美, 梅澤 修,前田 弘,上原 満^{*5},佐藤充典, 木村秀夫,沼澤健則,柴田浩司^{*6} 強力材料研究部 (故)内山 郁^{*7},古林英一^{*8} 機能材料研究部 梶原節夫 昭和 55 年度~平成元年度

要 約

超電導利用を中心とする種々の極低温利用機器の進歩に必要な高性能超電導材料,極低温 構造材料及び磁気冷凍材料について総合的研究開発を行った。

超電導材料に関しては、①試作した連続 CVD 蒸着装置を用いて Nb₃Ge 化合物をハステロ イ基板テープ上に成膜し、蒸着のための基本的パラメータの制御により T₆が 19K, 15T で の J. が6.4×10⁴ A/cm² のテープ線材を作製しえた。②複合加工法による Nb₃Sn 極細多芯線 において、Cu-Sn 合金マトリックスへの Ti 添加が加工容易でしかも Nb₃Sn線材の特性改善 効果を有することを見いだし、その加工性、組織および超電導特性について調べ、また、そ の特性改善のメカニズムについて研究した。③表面拡散法 V₃Ga 線材については、下地テー プへの AI の合金添加と二段熱処理を組み合わせることにより高磁界特性を改善し、 H_{c2}(4.2K) で約 1.5T 上昇させ, overall J_c が 19T で 2×10⁴A/cm² 以上の値を得た。④In situ 法により、均一でかつ優れた臨界電流特性を有する長尺 V₃Ga テープを開発した。また、In situ 法および浸透法による NbaSn テープにおいて、Ti および Ga 添加により高磁界での臨界 電流特性の改善を試みた。⑤当研究所で開発した (Nb, Ti)₃Sn 極細多芯線, In situ V₃Ga テープ,表面拡散法 V₂Ga テープを用いて超電導マグネットを作製し,それまで有していた 4.2K での世界記録 17.5T をさらに上回る 18.1T の磁界発生に成功した。⑥Nb-Al について は、Al-Mg 合金を用いると Nb と Al の複合加工性が大幅に改善することを見いだし、次い でこれを利用して、H_e(4.2K)が22Tを、また、J_e(4.2K, 10T)が1.5×10⁵を越える優れた 超電導特性の極細多芯線の製造を可能にした。

極低温構造材料に関しては、極低温疲れ試験装置を当研究所筑波支所に1983年に設置して以来,7年にわたり極低温(液体ヘリウム温度)での種々の金属材料の疲れ試験を行い データの蓄積を実施してきた。これまでに、1000h(約42日間)の連続運転を成功さ

*¹現在:東海大学 *²現在:姫路工業大学 *³現在:カリフォールニヤ大学バークレー校 *⁴現在:第 2 グループ *⁵現在:表面界面制御研究部 *⁶現在:東京大学(客員研究官) *⁷現在:元科学研究官 *⁸現在:反応制御研究部 せた。また、延べ運転時間は約5500hに達し再凝縮冷凍方式の有効性を実証した。液体 ヘリウム温度における最適な疲れ試験条件は、荷重制御の引張一引張においては、降伏応力 以下では5Hz以下であり、降伏応力以上では1Hz程度である。引張一圧縮の降伏応力以下 では1Hz以下であり、降伏応力以上では0.1Hz程度である。また、ひずみ制御試験におい ては、4×10⁻³ s⁻¹以下である。Ti合金、オーステナイトステンレス鋼等について極低温 における高サイクル疲れ試験を実施した結果、試験温度の低下に伴いS-N曲線は高応力側 にシフトする。Ti合金や窒素強化オーステナイト鋼の極低温疲れでは、介在物や空洞とい った欠陥に関係しない内部き裂の発生が顕著になる。内部き裂の微視組織的成因と変形挙動 について調べ、内部き裂発生機構について明らかにした。

磁気冷凍の材料および装置の研究開発に関しては、磁気冷凍作業物質として、Dy₃Al₅O₁₂ ガーネットの大径単結晶を育成し、これを試作・開発した静止型磁気冷凍装置に実装して、 4K 近傍でのヘリウム液化カルノーサイクル冷凍試験を行った。

1 はじめに

超電導材料では、電気抵抗が完全に零になるため、 全く電力の消費なしに大電流を流すことができる。そ のため、線材をコイルに巻いて超電導マグネットを作 ると、極めて強い磁界を発生できるので、広範囲な先 端分野において大きな期待がかけられている。今まで に Nb-Ti 合金、Nb₃Sn および V₃Ga 化合物超電導線材 が実用化され、核融合炉、超電導発電機、電力貯蔵装 置、磁気浮上列車、大型加速器、磁気映像診断装置 (MRI) 等にその応用が図られている。

本研究では、このような超電導利用に必要な高性能 超電導材料、極低温構造材料及び磁気冷凍材料につい て、基礎から実用化試験にいたる一貫した総合的研究 開発を進めた。超電導材料に関しては、20T(テス ラ)級の高磁界が発生可能な高性能超電導線材の開発 を目指し、連続化学蒸着法による Nb₃Ge テープの作 製、添加元素(特に Ti 添加)による Nb₃Sn 極細多芯 線材の特性向上,表面拡散法による V₃Ga テープ線材 の特性改善. また,新しい線材技術の In situ 法を開 発し、その方法による可撓性に富む V₃Ga 及び Nb₃Sn のテープ線材の開発実用化を行った。これらの開発し た線材を用いて、4.2K で 18.1T の高磁界を発生でき る世界最高の超電導マグネットを完成した。さらに, 新しい超電導線材の開発を目指し、複合加工法による Nb₃Al 超極細多芯線材の開発に成功した。この Nb₃Al 線材は歪に強くしかも交流損失が小さい優れた面を有 し、現在その実用化が図られている。一方、極低温構 造材料に関しては、液体ヘリウム中での試験が可能な 極低温疲れ試験装置を製作し、長時間連続運転技術の 確立を図り、オーステナイトステンレス鋼、Ti合金、 高 Mn 鋼等について多くの貴重なデータを取得すると ともに、極低温疲れ挙動について詳細な検討を行った。 また,磁気冷凍材料に関しては,ヘリウム液化に必要 な大型の高品位 Dy₃Al₅O₁₂ ガーネット単結晶を育成 し,それを実装した高効率の静止型磁気冷凍装置を完 成した。

2 超電導材料

2.1 CVD 法による Nb₃Ge 化合物線材

Nb₃Ge 化合物は, A-15 型結晶構造を有する金属間 化合物の1種で, 脆いために塑性加工による線材作 製は不可能である。その超電導特性は臨界温度, T。 が23.7K,上部臨界磁界,Hc2が37Tと高く,強磁 界用超電導材料として極めて有望である。この化合物 は当初,不活性 Ar ガス中のアーク溶解や Nb と Ge との間の拡散反応あるいは Cu-Ge 合金/Nb の複合体 を用いる合成法が熱心に研究されたが、目的とする超 電導化合物は得られずいずれも失敗に終わった。ただ し、アーク溶解法で得た小試料を高温から急冷すると 超電導の開始温度が 20K 以上に上昇することが見い だされた。その後、1973年に雰囲気および加速電圧 を調整したスパッター法により液体水素の沸点 (20.3K)をはるかに越える 23K の高い T_cを持つ薄膜 の合成が報告され,世界的に注目された。また, CVD 法,真空蒸着法によっても高 Tcが得られること が確認された。一般に、A-15型結晶構造の化合物超 電導体では化学量論的組成において最高の超電導特性 が得られることが知られている。しかし、Nb-Ge2元 系の平衡状態図によれば、Nb₃Ge 化合物は高温にな るほど化学量論的組成に近づき、この組成の化合物を 室温で実現するには、約1800℃の高温からの超急冷 ないし結晶のエピタキシャル成長が必要である。即ち, 非平衡相ないし準安定相の合成を可能とする気相反応 法によりはじめて、超電導特性の優れた Nb₃Ge 化合 物が合成し得る。実用性能の観点からは、高 T_cのほ

かに,臨界電流密度,J。が大きいことが必須条件で ある。化合物超電導体においては,磁束線のピン止め 点が結晶粒界あるいは適当な大きさの析出物とされて おり,J。を上げるためには,Nb₃Ge 化合物マトリッ クス中へのこれらの結晶欠陥の微細分散が不可欠であ る。

本研究においては、このような状況を踏まえて、実 用線材の製造に有利な成膜速度の大きい CVD 法を採 用した。まず、原料の Nb および Ge の塩化物は、金 属 Nb および Ge を塩素ガスで直接塩化して生成した。 反応はそれぞれ、

 $2Nb+5Cl_2=2NbCl_5$ $Ge+2Cl_2=GeCl_4$

また, Nb₃Ge の合成は, 塩化物の水素還元反応で生 成する。化学反応式は

 $3NbCl_5 + GeCl_4 + 19/2H_2 = Nb_3Ge + 19HCl$

現実には、Ge 塩化物については GeCl₄ のほかに GeCl₂ が生成される可能性があり、また、Nb-Ge2 元 系には Nb₃Ge 以外に Nb₅Ge₃ 化合物や Ge-rich の NbGe₂ 等が存在する。さらに、気相反応ではこれら のほか種々の中間相の存在の可能性も指摘されている。

図1に試作した連続化学蒸着装置の模式図を示す。 装置は、ガス制御、塩化、混合、反応蒸着、廃ガス処 理の各部と真空系、下地テープ加熱搬送系から構成さ れる。ガス制御は、マスフローコントローラーにより He、塩素、水素ガスの流量を精密に制御する。塩化 部は、パイレックスガラス製の塩化管とそれを加熱す るための電気炉から作られている。混合部では、原料 ガスと水素ガスを均一に混合する。次に、反応蒸着部





は、石英ガラス製の反応管とそれを加熱するための電 気炉からなる。また、廃ガス処理部は、発生した種々 の強腐食性有害ガスの水和処理を行なうためのもので ある。真空系は、反応前後の配管内の排気を行なうた めのもので、油回転ポンプを使用した。また、下地 テープの加熱は反応部の電気炉加熱に加えてテープの 送給リールおよび巻取リールを両電極としてその間に 電流を直接通電する補助加熱方式を試みた。下地テー プの搬送は純銅製のリールに予め巻き込んだ金属テー プを変速モーターの駆動により連続的に送給および巻 き取る方式で行なった。

蒸着試験においては、以下のパラメーター項目の制 御が重要である。まず、反応部においては、

① 塩化物ガス比 NbCl₅/GeCl₄

- ② ガス流量比 H₂/(NbCl₅+GeCl₄) およびガス流量
- ③ 下地周囲のガス流路(ガスフローパターン)
- ④ 下地温度
- ⑤ 下地材質
- ⑥ 下地送り速度

また,塩化部では,Cl₂/He ガス流量比(塩素ガスの 希釈比),塩化炉温度や原料の金属 Nb,Ge のパイレッ クスガラス反応管への詰め方などが疎かにできない要 因である。このほかに,装置性能を維持するためには リールチャンバー内への腐食性ガスの混入を防ぐこと, 配管内の付着物の除去などが重要である。

実験は,超電導特性 (T_{c} , J_{c})や層厚に着目しなが 6,パラメーターの適正化を行なった。まず,予備実 験から,1)単一相のGeCl₄を得る塩化温度を約 623K, 2)雰囲気ガスは,テープ温度の制御性の観点からは 'っを選定。3)下地の金属テープは,Nb₃Ge 化合物の 合成温度が 1073-1173K と比較的高温であるため, 機械的強度と耐蝕性を考慮しハステロイ合金を選び検 討した結果,Ge との拡散反応の少ないハステロイーX 合金を用いることとした。次に,下地テープの加熱は, 反応炉温度を予め 623-1073K の間の一定温度に保 持し,さらに直接通電による補助加熱を行なった。温 度測定は,下地表面温度の光学的測定 および下地金 属にスポット溶接で取付けた 0.2mm ϕ の熱電対で 測定した。

Nb₃Ge 化合物の合成および超電導特性は塩化物ガ ス比,ガス流量比,ガス流量,下地周囲のガス流路 (ガスフローパターン),下地温度などのパラメーター に強く依存する。なかでも,ガスフローパターンは合 成相の厚さ方向の組成と特性に著しい影響を与えるこ とが明らかになった。以下,形状,サイズを変えた反 応管 A, B, C による 3 種類のガスフローパターンにつ いて試験結果を述べる。

(A) 反応管 A の形状および寸法は図 1 中に示す。 原料および水素からなる混合ガスは,反応管に入った ところで加熱された下地テープに吹き付けられ,テー プの移動方向に沿って流動したのち,廃ガスロから系 外へ排出される。従って,反応継続時間が比較的長く 化合物層の厚みを厚くできる。しかし,原料ガスの組 成がテープの長さ方向で変化しやすい難点が認められ た。写真1にNb3Ge 化合物層の破面の走査電顕写真 を,また,図2にNb3Ge 化合物層の厚さ方向の XMA による組成分析結果を示す。(ここでは,基板として ハステロイ-Bテープを用いた)。厚さが約 25 μmの



下地

写真1 Nb₃Ge化合物破面の走査電顕写真 Nb/Ge比=4.0,下地温度850℃

Nb/Ge:4 下地温度:1123K



図2 ハステロイB下地テープ上の蒸着膜のXMA走査分析図

単一の化合物層が生成されているが、厚さ方向にかな りの濃度勾配が観察される。また、Geが基板のNiと 優先的に拡散反応を起こして Ni-Ge 化合物が牛成して いる。このことは、供給する原料ガス組成の制御性を 難しくする一因となる。実験では、A15型の Nb₃Ge. 正方晶の Nb₅Ge₃ 化合物のほか bcc 型の Nb 合金が同 時に生成する。供給原料ガスの Nb/Ge 比(R) が約4 の所で比較的単相に近い Nb₃Ge 化合物が生成され、 その Tcも 20K の高い値が得られる。A15 型化合物 の超電導体では、その格子定数が小さいほど T。が高 くなることが知られているが、本実験でもこのことが 認められた。なお、ハステロイ-B テープ下地を用い た時は、ハステロイ-X に較べて T。値が約 1.5K 低い。 これは、微量の下地の成分元素が Nb₃Ge 化合物層中 へ拡散侵入し特性を下げているためと考えられる。臨 界電流密度は、ハステロイ-X テープ下地を用いた比 較的高 Tc 特性の試料についても 4.2K. 10T の磁界中 で 2-6x10⁴ A/cm² の低い値が得られるにすぎない。 その理由は, 化合物層全体にわたって組成あるいは超 電導特性の均一性が充分には達成されていないためと 考えられる。

(B) 用いた反応管 B の形状, 寸法を 図3に示す。 この反応管の特徴は, 原料ガス導入口および排出口の 近くに石英ガラス製のシールドチューブを設け, ガス のより定常的な流れを図っていることである。また, 一方で, ガス流を曲げずにテープ方向とガス流方向と を直交させた場合の蒸着も試みた。図 3a に示す配置 の場合には局所的に下地温度の極めて大きな変動(斜 線部)が起こりうることが明らかになった。そこで, 再現性の向上のためには, 蒸着速度の多少の低下は止 むをえないこととして図 3b の配置による成膜を試み



図3 反応管Bの構造模式図と下地テープの温度分布例

た。その時の下地温度分布は図 3b のように原料ガス の吹き付けるテープ中央部でやや低くなる。しかしな がら,図4に示すように化合物の層厚方向の組成分 布は(A)よりも改善される。とは言え,図の組成分布 (特にGeについて)からわかるように,化学量論組 成に近い高 T。を持つ Nb₃Ge 化合物相の割合は極めて 少ないと考えられる。

(C) 図5に、反応管Cの構造と寸法を示す。(A)、 (B)のよりもガスシールドチューブを両側から狭め、 反応空間を全体的に球形に近くした。この効果は著しく、 膜の厚さ方向の組成分布曲線は図6のようにか なり角型のほぼ理想形になった。次に、高Tcと高Jc 化を図るために膜質に係わる H₂/Cl₂ 比の影響につい



図4 化合物層のXMA深さ分析 Nb/Ge比:2.5, He/Cl₂(Nb,Ge):15 下地温度:1143K



図5 反応管Cの構造模式図

て検討を行なった。図7に典型的な3例を示す。図7a-cは、それぞれ H_2/Cl_2 比が50,20および10の条件で作製した膜で、そのT_cは、それぞれ、15.2,19.0および15.8Kである。図7aのX線回折線は、代表的なNb₃Ge化合物相のものである。興味あることに、ほぼ単相のNb₃Ge化合物が得られているにも







 図7 H₂/Cl₂比による蒸着層の表面組織および X線回折図形の変化

拘わらず、その T。は必ずしも高くない。むしろ、図 7b のように他の化合物相が共存している場合に最高 の値が得られる。しかし、図7cにみられるように、 共存相の割合が大きすぎても好ましくない。共存相と しては、正方晶と六方晶の Nb₅Ge₃ 化合物 (T1, H2) が 存在する。図8にH₂/Cl₂比(R_a)に対するT_cの変化 を示す。また、その臨界電流、Ic、および臨界電流密 度, J。の測定結果を図9に示す。R。が20の最も高 いTcを持つ試料で最高のJcが得られ、4.2K.8Tの 磁界中で Ic が約 90A, Jc=2.6×10⁵A/cm², 15T では I. が約 25A, J.=6.5×10⁴A/cm² のかなり高い値が得 られるまでになっている。この結果は、TcおよびIc ともに Nb₃Ge 化合物が少量の体積割合の Nb₅Ge₃ 化合 物と共存する時に高い値を持つことを表している。従 って、これらの特性の一層の向上を図るためには、さ らに精密な制御機能を備えた装置による研究とともに 共存相の微細分散が重要と考えられる。

2 複合加工法による Ti 添加 Nb₃Sn 極細多芯線 材

複合加工 Nb₃Sn 極細多芯線材は,優れた超電導特 性および経済性の点から核融合等の大型システムへの 応用に強い関心が寄せられている。しかしながら, 12T 以上の高磁界を発生させるためには臨界電流密 度,J_cの一層の向上が不可欠で,従来,種々の第3 元素の添加による改良が試みられている。特に Nb 芯 への Ta や Ti の添加は上部臨界磁界,H_{c2}(4.2K, 16T)を約5倍の増加をもたらす顕著な 効果が確認されている。しかし,これらの方法は, Nb 芯に元素を添加するための溶解工程が加わること







 図9 H₂/Cl₂を変えて作製した Nb₃Ge テーブの臨界電流 I_c お よび臨界電流密度 J_cの磁界依存性

や Nb 芯の塑性加工性を低下させる問題がある。

本研究では、Cu-Sn 合金マトリックスに対して Ti を微量添加し Nb₃Sn 線材の加工性や超電導特性、と くに高磁界 J_c特性の改善効果におよぼす影響につい て検討した。

実験方法は,まず,それぞれ 0.2, 0.35, 0.5, 1.0, 1.5at%の Ti を添加した Cu-7at%Sn 合金を Ar ガス雰 囲気中で黒鉛るつぼを用いて溶解し,直径約 15mm のインゴットに鋳造後,外径 7mm,内径 3.5mmの管 に加工した。一方,芯としては,純 Nb を直径 3.5mm の棒に加工した後,約 1473K で 1h の焼鈍を加えた。 これらの芯およびブロンズマトリックスを複合後,約 873K で 1h の中間焼鈍を加えながらロールおよび線 引き加工により外径 0.5mm,芯径 0.25mmの単芯線を 作製した。また,多芯線における Ti 添加の効果を検 討するため,160 芯の Nb/Cu-7Sn-(0, 0.35, 0.5, 0.75, 1.0) Ti および 370 芯の Nb1.5Ti/Cu-8Sn-0.5Ti の多芯 線を作製した。なお,多芯線の最終的なサイズは,外 径 0.7mm, Nb バリヤ内径約 0.5mm, Nb 芯径それぞれ 約 20 μ m (160 芯) および 13 μ m (370 芯) である。 また,そのブロンズ対 Nb 芯の断面積比は約 3 である。 これらの線から短尺試料を切り出し,Ar ガス中で 石英ガラス封入した後,Nb₃Sn 化合物層を生成させる ため、923-1073K で 50-200h の熱処理を行ない超電 導特性の測定試料とした。Nb₃Sn 線材の断面を光学顕 微鏡および SEM で観察し,Nb₃Sn 層の組織や厚さを 調べた。また,化学組成を XMA により測定した。 T_c, I_c, J_c (Nb₃Sn 層)の測定は4 端子抵抗法により行 なった。また,H_{c2}の Tc 近傍での温度勾配 (dH_{c2}/ dT)_{T=Tc}の測定をマンガニン線ヒーターにより試料温

度を制御して行なった。温度測定は磁界較正を行なっ たカーボン抵抗温度計を用いた。Nb₃Sn 層の常電導比 抵抗の測定は,長さ 200mmの単芯線のマトリックス を硝酸により除去して Tc 直上での電気抵抗を測定し, さらにフッ硝酸(フッ酸と硝酸の容積比約 1:10)に より Nb₃Sn 層を除去して残留 Nb 芯の抵抗分も求めた。 Nb₃Sn 層の常電導比抵抗はこれらの抵抗値と断面積を もとに計算で求めた。

Ti 添加 Nb₃Sn 線材の加工性について述べる。表1 にTi 添加量の異なる種々のCu-Sn-Ti 合金の焼鈍後お よび加工後のビッカース硬さを示す。Ti を添加した 場合, 873K および 923K での焼鈍後のCu-Sn 合金の 硬さはTi 添加量とともに多少増大するが,断面縮小 率 30%, 50% および 70% 加工後の加工硬化率は, Ti 添加とは無関係に断面縮小率が 30% 以上になると次 第に飽和してゆく傾向が見られる。

次に, 図10 に, マトリックスへの Ti 添加量の異 なる単芯線試料の Nb₃Sn 層厚の熱処理時間依存性を 示す。Ti 添加により Nb₃Sn 層の生成速度が著しく増 大し, 例えば 0.35% の Ti 添加によって生成速度は 2

表1 823Kで1h加熱および断面加工率(A.R.)がそれぞ れ30%,50%,70%加工したTi添加Cu-7Sn合金の ビッカース硬度値(VHN),括弧内は873Kで1h加 熱した場合の硬度値

組成(at.%)	VHN 加熱したもの 823 K (873 K)	VHN 30% A.R.	VHN 50% A.R.	VHN 70% A.R.
Cu-7Sn	116 (110)	191	220	232
Cu-7Sn-0.2Ti	119 (112)	194	223	233
Cu-7Sn-0.35Ti	129 (120)	208	237	252
Cu-7Sn-0.5Ti	134 (124)	217	246	256
Cu-7Sn-1.0Ti	137 (126)	220	252	261
Cu-7Sn-1.5Ti	140 (129)	221	256	265



図10 Cu-Sn 合金マトリックスに Ti を添加した単芯線材にお ける Nb₃Sn層厚の熱処理時間依存性,熱処理温度1023 K

倍になる。また,熱処理時間が100h以内では, Nb₃Sn層の厚さは,熱処理時間の約2分の1乗に比例して増大する。

以下, Ti 添加 Nb₃Sn 線材の超電導特性について述 べる。図11 (a), (b) に 1025K で 100h の熱処理を施 した単芯線試料の T_c および J_c (Nb₃Sn 層) と Nb₃Sn 層中の Ti 濃度との関係を示す。マトリックスに Ti を 添加した場合の T_c や J_c (Nb₃Sn 層) にあたえる添加 効果は, Nb 芯に Ti を添加した場合のそれとほぼ同様 である。T_c は Nb₃Sn 層中の Ti 濃度が約 1% 以下の範 囲では, わずかながら, Ti 濃度とともに上昇し, Ti 濃度が 1% を越えると単調に減少する。 J_c (Nb₃Sn



図11 Ti 添加単芯線の Nb₈Sn 層中の Ti 濃度に対する T_eの 変化(a)と J_eの変化(b)

層)は、とくに高磁界において、Nb₃Sn 層中の Ti 濃 度の増加とともに顕著な上昇を示し、Ti 濃度が 1.0-2.0 の範囲においては 16T で $1x10^5$ A/cm² を越える Jc (Nb₃Sn 層)が得られている。この値は、Ti を添加し ない場合の Jc (Nb₃Sn 層)の約5倍である。また、 Nb 芯および Cu-Sn 合金マトリックスに Ti を同時添加 すると、Jc (Nb₃Sn 層)は、Cu-Sn 合金マトリックス にのみ Ti 添加を行なった場合に較べてわずかに増加 する。Jc (Nb₃Sn 層)対 Nb₃Sn 層中の Ti 濃度曲線の ピークの位置についてみると、低磁界ほど低 Ti 濃度 側へシフトする傾向がみられる。これは、高磁界と低 磁界とではピン止め機構が異なるためであろうと考え られる。

図12 に、160本の芯を持ち、マトリックスへの Ti 添加量の異なる Nb/Cu-Sn-Ti 線試料についての overall J_c-H(磁界)曲線を示す。この160芯試料におい ては、最良の overall J_c-H 特性を与えるマトリックス への Ti 添加量は約 0.75% である。単芯線では、I_c を 最大にする最適 Ti 添加量は約 0.35% であるから、多 芯線ではより多くの Ti 添加が必要なことがわかる。 これは、単芯線と較べて多芯線の方が Nb₃Sn 対マト リックスの断面積比が大きいためとみることができよ う。



図12 Ti添加 Nb3Sn 多芯線の Jcの磁界依存性

 Hc_2 を求めるには、 J_c -H 特性から Kramer のピン止 め理論に基づく方法がある。Kramer の理論によれば、 充分高磁界において $J_c^{1/2}H^{1/4}$ は磁界に対して直線的 に変化し、実測値を外挿することにより H_{c2} を求める ことが可能である。 図13 に、Nb/Cu-Sn-Ti 単芯線試



図13 Ti 添加単芯線の J.^{1/2}H^{1/4}-H曲線

料に対する $J_c^{1/2}H^{1/4}$ と磁界との関係を示す。この図 に見られるように Ti 添加 Nb₃Sn 線材の $J_c^{1/2}H^{1/4}$ -H曲 線は約 18·19T 付近で勾配の変化する折れ線となるが, Kramer の理論に従えば $H_{c2}(4.2K)$ は 18T 以上の直線 の外挿値として求められる。図から Ti 添加によって H_{c2} の5~7Tの上昇が認められる。 H_{c2} 増大の原因を解 明する手掛かりとして, T_c 付近での H_{c2} の温度勾配, $(dH_{c2}/dT)_{T=Tc}$ および常電導比抵抗, ρ_n の測定を行 なった。この $(dH_{c2}/dT)_{T=Tc}$ および前述の $H_{c2}(4.2K)$ を用いて理論的に0~ T_c の温度領域における H_{c2} の温 度変化曲線を求めることができる。この曲線から 0K での $H_{c2}(0K)$ が求まる。GLAG 理論によれば, 0K に おける H_{c2} (これを H_{c2}^* とおく)は近似的に次式で 与えられる。

 $H_{c2}^{*} = H_{c20} + 3.17 \times 10^{3} \rho_{n} \gamma T_{c}$

ここで、 H_{c20} は ρ_n に依存せず T_c および γ に依存す る項、 γ は電子比熱係数 (J/K²m³) である。一方、OK での H_{c2}^* の値は次式により、 T_c と H_{c2} の温度勾配、 (dH_{c2}/dT)_{T=Tc} とから実験的に求められる。

 $H_{c2}^{*} = -0.693 T_{c} (dH_{c2}/dT)_{T=Tc}$

図 14 に, $H_{c2}(0K)$, H_{c2}^* , H_{c20} , $3.17 \times 10^3 \rho_n \gamma T_c$, ρ_n の値の Ti 濃度に対する依存性を示す。 ρ_n は最初, Ti 濃度に比例して増加するが 0.5% 付近から次第に飽 和する。また, $H_{c2}(0K)$ は Ti 濃度が 0.35% の所まで は急激に増加し、それを越えるとわずかに減少する傾





図14 H_{c2}*, H_{c2}(0K), 3.17×10³ρ_nγT_c, H_{c20}, ρ_nの Nb₃Sn層中のTi 濃度依存性

向が見られる。一方, H_{c20} は, 0.2%Ti 付近から急激 に減少し, $3.17 \times 10^3 \rho_n \gamma T_c$ 項は Ti 濃度が 0.5% ま で急激に増加する。その結果, H_{c2}^* は 0.35%Ti 付近 まで急激に増加した後, 緩やかな減少を示すものと考 えられる。なお, γ の値は表2に示すように Ti 濃度 とともに緩やかに減少する。

表 2 750°C×100h の熱処理を行なった Ti 添加単芯線につ いて求めた(dH_{c2}/dT)_{T=Tc}, α, λ_{so}, H_{c2}'/H_{c2}(0K)およ び γ

試 料	$\left(\frac{dH_{c2}}{dT}\right)_{T=T_{c}}$	α	λ _{so}	H [*] _{c2} H _{c2} (0K)	$\gamma (\times 10^3)$
Nb/Cu-7Sn	2.0	1.15	5	1.09	1.2
Nb/Cu-7Sn-0.2Ti	2.45	1.3	5.5	1.12	1.0
Nb/Cu-7Sn-0.35Ti	2.65	1.4	6	1.11	0.93
Nb/Cu-7Sn-0.5Ti	2.65	1.4	7.5	1.09	0.86
Nb/Cu-7Sn-1.0Ti	2.75	1.45	10	1.09	0.82
Nb/Cu-7Sn-1.5Ti	2.8	1.5	12.5	1.09	0.80

本研究から以下の実験事実が明らかになった。 1) Cu-Sn 合金マトリックスへの約 0.2-1.5% の Ti 添 加により, Nb₃Sn 層の生成速度が 2 倍以上増大する。 2) T_c は Nb₃Sn 層中の Ti 濃度の増加に伴い,最初わ ずかに上昇するが,約 1% 以上では単調に低下する。 3) 4.2K,約 15T 以上の高磁界中での J_c は, Nb₃Sn 層中の Ti 濃度が 1.0-2.0at% の時に最大となり, その 値は無添加の場合に較べて 5 倍程度である。

4) 多芯線の場合,約 15T 以上の高磁界中での overall J_cを最大にするマトリックスへの最適 Ti 添加量は 0.5-1.0at%の範囲内にある。本研究においては,16T で 2×10^4 A/cm²を越える overall J_c が得られており, このことから,マトリックスに Ti を添加した Nb₃Sn 線材を用いて 16T 以上の磁界を発生するマグネット を作製することが充分可能であることがわかる。

5) Nb₃Sn 層の生成速度が増大する理由としては,主 として Nb₃Sn 結晶粒内の固溶 Ti による Sn の体拡散 の促進が考えられる。また,1073K 付近の熱処理で は,これに加えて粒界に析出した一部の Ti による Sn の粒界拡散の促進が起こると考えられる。

6) H_{c2} に関しては、マトリックスへの Ti 添加量と ともに $\rho_n \gamma T_c$ は急激に増加するのに対し、 H_{c20} は減 少傾向を示す。また、 ρ_n, γ 、 T_c のうち、Ti 添加に よって明確に増加するのは ρ_n のみである。従って、 Ti 添加による H_{c2} (および高磁界での J_c)の顕著な増 加は、主として ρ_n の増大によるものとして理解でき る。

本研究の方法による Nb₃Sn 多芯線材は,比較的安 価でしかも優れた高磁界特性を有するため,今後,核 融合炉用等の大型マグネットへの利用がますます広ま るものと思われる。また,本研究において Ti 添加に よる特性改善のメカニズムを明らかにしたことにより, 今後の超電導線材開発のための有用な指針が得られる ことが期待される。

2.3 In situ 法による V₃Ga 線材

複合材料の製造法の一つとして、2 相合金を加工し て1 相または両相をフィラメント状に並べる方法が あり、In situ 法と呼ばれる。Tsuei はこの方法を超電 導線材の製造に適用して、Cu マトリックス中に Nb のフィラメントを分散させた複合線材を作製した¹⁾。 この方法では従来の複合加工法と比べて製造工程が簡 略化されるとともに、優れた機械的特性が期待できる。 本研究では、この方法を V₃Ga 超電導体の線材化に応 用し、特性の優れた超電導線材の作製に成功した。

最初に、Cu-V2 元合金をアーク炉を用いて溶製し、 これを加工してテープを作製した。このテープ表面に 溶融 Ga を塗布した後、500℃ 前後の温度で熱処理す ると、Ga はテープ内部に拡散して行き、V フィラメ ントと反応して V₃Ga 超電導体が生成された。しかし ながら通常のアーク溶解炉では、得られる合金インゴ ットの大きさが限られるため、長尺のテープが得られ ないこと,また重力偏析のため,インゴット中の V デンドライトは均一とならず,このためテープの超電 導特性に大きなバラツキが現れること,などの難点の あることがわかった。

そこで,これらの問題点を解決するため,消耗電極型のアーク溶解炉を作製し,これによってインゴット 作製を進めた。消耗電極としては,外形 9mm,内径 6mm,長さ約 80cm の銅パイプに,径 5.8mm の V 棒 を挿入した複合体を,7本束ねたものを使用した。こ の電極を用いて径 45mm,長さ約 15cm の Cu-V インゴ ットが得られた。この消耗電極型アーク溶解の場合, インゴットの最上部は常に溶融状態となっており,そ の下部では凝固が連続的かつ定常的に起こるため,V フィラメントが均一に分散した Cu-V 合金が得られる。

次にこの合金を,途中数回の焼鈍を加えながら冷間 加工で幅 2~10mm,厚さ 50~100 μ mのテープにし た。これによって V デンドライトは細長いフィラメ ントに加工される。**写真 2** にテープ中の V フィラメ ントを示した (ただし,Cuマトリックスは腐食によ り取り除いてある)。次に,このテープ表面に Gaを 付着させるが,これをテープ全体にわたって均一に行 うため、**写真 3** に示した連続溶融メッキ装置を用い た。Ga 浴中にテープを連続的に通過させてテープ表 面に Ga を均一に塗布する。Ga 浴の温度は 673~ 773K,テープ送り速度は 60~120cm/分である。テー プへの Ga の供給量は,Ga 浴の温度や,テープの送 り速度を変化させることにより調節することができる。



写真2 In situ 法による Cu-Vテープ内の Vフィラメント。 Cu マトリックスは腐食により取り除いてある



写真3 Ga 連続溶融メッキ装置

Ga 浴を通過したテープは,パイプ状のヒータを通り, ここで Ga をテープ内に拡散,あるいはテープと反応 させて,溶けた Ga が残らないようにしてからリール に巻きとる。

Ga メッキしたテープは、773~873K. 100h の熱処 理を行った。写真4にGaメッキ後、および熱処理後 のテープ断面の組織を示す。また組成分析した結果も 示した。熱処理により、Ga メッキ時に生成した外側 の層から、Gaが内部に拡散して行き、Vフィラメン トと反応して V₃Ga が形成される。しかし、本テープ では Ga は中心までは拡散して行かず,未反応部分が 残っている。またこの拡散にともなって、外側の層中 の V₂Ga₅ などの Ga に富む化合物は V₃Ga に変化する。 外側および内側の反応層の厚さは、Cu-V 合金の組成、 Ga 浴の温度や浴中のテープ送り速度,あるいは最終 的な熱処理温度によって左右される。V フィラメント は Ga が拡散して行く時の障壁となり、また、そこで Vとの反応により、Gaを消費してしまうため、Gaの 拡散距離は V 量が増加するほど短くなり、層厚は減 少する。また、Ga 浴の温度が高いほど、あるいは テープ速度が遅いほど Ga 付着量は多くなり、反応層



写真4 In situ Cu-V-Gaテーブ断面の光学顕微鏡写真及びX MA分析チャート。Gaメッキによりテーブの外側にGa に富んだ反応層ができ、さらに熱処理するとGaは内部 に拡散して2層の反応層が形成される。中心部分は未 反応のまま残されている

厚は増加する。超電導線材として重要な特性である臨 界電流密度,J_cを高くするためには,反応層を厚くし て生成する V₃Ga 量を増やせばよいが,テープ全体を 反応させると機械的強度が低下し,実用線材として使 用に耐えられなくなるため,テープの中心部分は未反 応のまま残すことが必要である。

次に、In situ V₃Ga テープの,超電導特性について 述べる。T_cは、Ga メッキ時のテープ送り速度や、最 終熱処理の温度に依存する。熱処理温度に関して述べ ると、773Kのとき最高のT_cが得られ、その値は 15.2Kであった。この値は複合加工法の場合の最高値 にほぼ等しいが、この熱処理温度は複合加工法の最適 熱処理温度である 923K よりもかなり低い。この原因 は今のところ明かでないが,温度が低いため,生成し た V_3Ga 結晶粒の粗大化が起きにくく,高い J_c を得る のに好都合である。ただし、15.2K の T_c は、写真 4 の外側の反応層の値であり、内側の反応層の T_c は、 中心に向かうにしたがって徐々に 13.5K にまで低下 することがわかった。

J. はテープ内のV量、Ga 付着量、熱処理条件など によって大きく変化する。J. の V 量依存性を調べる ために、種々の組成を持つ Cu-V 合金を用いて In situ V₃Ga テープを作製し、J。を調べたところ、熱処理温 度が 773K の場合は、組成が Cu-35at%V のところで J. が最大になった。低 V 量の領域では熱処理時にお ける Ga 拡散の障壁となる V フィラメントが少なく, また、V₃Ga 生成のために消費される Ga 量も少ない ため、Gaの拡散は速く、V 濃度が 20at% 程度までは 試料の中心まで Ga が拡散して行く。したがって、 V₃Ga 生成量は V 量とともに増大し、 J. も上昇する。 一方, V 量が多い場合は、少ない場合と反対に Ga が テープ内部に拡散しにくいため、Vフィラメント量が 多くても生成される V₃Ga 量が少ないために J。値は高 くできない。この場合、熱処理温度を上げれば Gaの 拡散は速くできるが、熱処理温度が高いと前にも述べ たように T。が低下する上, V フィラメントの粗大化 が起こってフィラメント間の距離が大きくなり、いわ ゆる近接効果が弱められてJ。値の大幅な向上は望め ない。

図 15 に、In situ V₃Ga テープおよびワイヤーの J_a の磁界依存性を示す。熱処理は 773K で 100h 行なっ たものであり、比較のために、複合加工法で作製され た V₃Ga 多芯線材および In situ 法による Nb₃Sn 線材 の J。についても示した。In situ V3Ga テープは、複合 加工法による V₃Ga 線材や In situ 法による Nb₃Sn 線 材よりもはるかに高いJ。値を示し、高磁界で利用す る超電導線材として優れていることがわかる。In situ V₃Ga が高い J_cを示す理由として,熱処理温度が低い ために結晶粒の粗大化が抑制され、微細な結晶粒が得 られるということの他に、次のことが考えられる。す なわち、本テープには非常に細い V₃Ga 超電導フィラ メントが数多く存在している。その場合、超電導フィ ラメントとそれを取り囲むマトリックスとの境界面の 面積は非常に大きくなり,この境界面が有効な磁束線 のピン止めセンターとなって」。を高くしていると考 えられる。実際、超電導フィラメントとマトリックス との境界面が,有効なピン止めセンターになることを



図15 In situ V3Gaテープおよびワイヤーの Je-磁界曲線。比較のために複合加工 V3Gaおよび In situ Nb3Sn のデー タも示す

示す実験結果が得られている。

 J_{e} -H 曲線を外挿することによって求めた上部臨界 磁界 H_{e2} は, ほぼ 21T であり, これは複合加工法に よる V_3Ga 線材の値とほぼ一致する。このことは両者 の T_e がほぼ等しいことから理解できる。このように 両者の H_{e2} が等しいにもかかわらず, J_e の磁界依存性 は, In situ V_3Ga の方が大きい。この理由として, 前 に述べた近接効果が高磁界になると有効に働かなくな るということの他に, In situ V_3Ga テープでは二つの 反応層があり, 内側の反応層の T_e が外側とくらべて やや低いことも影響していると考えられる。

本研究で開発した In situ V₃Ga テープ製造法は, そ の後企業に技術移転されて本格的な長尺テープが製造 され,現在,これを一部に使用した 18.1T 超電導マ グネットが当研究所に設置されている。これは,世界 で初めて In situ 超電導線材を実用化したものであり, 実用線材として優れた特性を有することを実証したも のである。

2. 4 In situ 法および浸透法による Nb₃Sn 線材

2.3 のはじめに述べたように、Nb₃Sn 化合物に対し ても、Cu-Nb 合金から出発することにより V₃Ga の場 合と同様にして、In situ 型の線材を作製することが できる¹⁾。しかしながら図 15 に示したように、In situ Nb₃Sn の高磁界 J_c 特性は、In situ V₃Ga と比べて はるかに悪い。そこで本研究では、複合加工法による Nb₃Sn において, 高磁界特性の改善に効果のある Ti 添加が, In situ Nb₃Sn においても有効かどうかを調 べた。

また,同様な繊維分散型の線材を作製する方法である 浸透法によっても Nb₃Sn テープを作製し,複合加工 法において Ti と同様に高磁界特性の改善に効果のあ る Ga 添加を試みた。

 V_3Ga の場合と同様に,消耗電極型のアーク溶解に より,Cu-Nb-Ti3元合金インゴットを作製し,これ を冷間で,厚さ100~200 μ m,幅2~5 μ mのテープ に加工した。組成はCu-30 [Nb-(0~4.3)Ti]および Cu-40[Nb-(0~2.6)Ti] (いずれもwt%)とした。テー プ内には、多数のNbフィラメントがCuマトリック ス内に分散している。分析の結果、Tiは大部分がCu マトリックスに存在していることがわかったが、イン ゴットの加工性を損なうことはなかった。これらの テープの両面に、15~20wt%のSnを電気メッキし、 773~1023K で 25~100hの熱処理を行なった。

一方浸透法では、Nb 粉末の焼結体を作製し、これ を 973K に加熱した Sn-(Ga) 浴の中に浸して焼結体の 隙間に Sn-(Ga) を浸透させる。Ga の浴中の濃度は 10 ~30at% とした。これを Nb 管の中に挿入し、冷間加 工でテープした後、900~1000°C で 5~30min の熱 処理をした。浸透法の熱処理温度が In situ 法の場合 よりも高いのは、浸透法では反応を促進させる銅を使 用していないためである。

図 16 に、In situ Nb₃Sn テープの J_c-H 曲線を示す。 Ti 添加した試料では、無添加試料に比べて全磁界領 域で J_c が高まり、かつ J_c の磁界依存性が小さくなっ て高磁界特性が著しく改善されることがわかる。最適 熱処理温度は Ti 添加により、無添加の 823K から 923K に上昇する。

In situ 法と同様に, 浸透法による Nb₃Sn テープに おいても, Ga による高磁界での J_c 特性の改善が認め られた。20% の Ga 添加で 4.2K, 16T における J_c が 3 ×10⁴A/cm² と, 無添加の場合の約 3 倍に上昇した。 この J_c 値は, 上記の Ti 添加 In situ テープの値よりも やや高い。

5 表面拡散法による V₃Ga 線材の高磁界特性の 改善

V 下地テープに Ga 鍍金後予備熱処理して表面に Ga に富んだ化合物層を生成させ、さらに拡散促進の ための Cu 鍍金を行い熱処理して作製する表面拡散法 V₃Ga テープは、当研究所で開発された化合物超電導 線材であり、15~20Tの高磁界領域で、線材断面積あ



図16 Ti添加した In situ Nb3Sn テープの Je-磁界曲線

たりの臨界電流密度, overall J。が最も大きな実用超 電導線材である。当研究所が有している, 超電導マグ ネットによる発生磁界のこれまでの世界記録 17.5T は, この V₃Ga 表面拡散線材により達成されている。 しかし,本研究の主要な目標の一つである 18T 以上 を発生する高磁界超電導マグネットを製造するために は,磁界が最も高くなる最内層コイル用線材として, この表面拡散法 V₃Ga テープの高磁界特性をさらに改 善する必要があった。本研究では,一般に,A15型 化合物線材の超電導特性が熱処理条件で大きく左右さ れることに注目し,超電導特性と V₃Ga の拡散生成に 及ぼす熱処理条件の影響を詳細に調べ,高温と低温の 熱処理を組み合わせた 2 段熱処理(特許 5)を行うこ とにより高磁界特性が改善されることを明らかにした。 また,下地テープへの合金添加の効果も検討した。

熱処理後に得られるテープ断面構造は、内側から未 反応のV下地、V₃Ga層、粒状のV₃GaがCu-Ga合金 中に分散する混合相層、Cu-Ga合金(ブロンズ)層で ある。V₃Ga層厚は熱処理の初期では熱処理時間の平 方根に比例して増加した。熱処理温度が873K以下の 場合、V₃Ga層の成長は比較的遅く、200hの熱処理 でも放物線則にしたがう。しかし898K以上になると Cu-Ga合金中のGa濃度が時間と共に比較的速やかに 減少し、例えば948Kの場合、Ga濃度が16at%まで 低下するとV₃Gaの生成が止まり層厚の成長は飽和す る。Cu を 6 μ m から 12 μ m に厚くメッキするとV₃Ga 層は薄くなるが、これは Cu-Ga 合金部分に残留する Ga の絶対量が増加し V_3 Ga の生成のための有効な Ga 量が減少することで説明される。Cu 鍍金厚の増加と 共に V_3 Ga の結晶粒は細かくなることが観察された。 図 17 に示すように、実用的な熱処理時間の 100h で 比較すると、 V_3 Ga 層の成長速度は熱処理温度が高い ほど大きい。

一方, T_c は熱処理時間と共に上昇しその後飽和するが, 飽和に達した T_c 値を各熱処理温度(873K 以上)で比較すると, 図18 に示すように, T_c は 873K



図17 各熱処理温度で100時間熱処理したときのV3Ga層厚と, 熱処理時間を最適化して得られる最高のT_c



図18 0.9He2における Ieと V3Ga 層厚との相関。下地テープの 種類や熱処理条件によらず、高磁界での Ieは V3Ga 層厚 に比例して増加する

で熱処理した場合に最も高い。 V_3Ga の場合は T_c が H_{c2} にほぼ比例する。このように,比較的低温での熱 処理では高い $T_c(H_{c2})$ が得られるが,十分厚い V_3Ga を生成するには長時間を要する。逆に,高温熱処理で は短時間に十分厚い V_3Ga を生成できるが T_c (H_{c2})が 低い。したがって単一温度での熱処理では, $T_c(H_{c2})$ が高く且つ十分な層厚を有する V_3Ga を短時間に生成 することは困難である。

表面拡散法 V_3 Ga テープの I_c(overall J_c)-H 特性の特徴は,磁界が約 17T 以上になると Ic が急激に減少することであり,この磁界領域での I_c を改善する方法としては

 (1) 磁束線のピン止め力を高めて化合物層あたりのJ_c を改善すること,(2) V₃Ga 層厚を大きくすること,
 (3) H_{c2} 即ち V₃Ga の場合は T_c を上昇させること

の三つが挙げられる。しかし(1)については、高磁界 でのピン止め機構自身に不明な点が多く,現状では J。 を改善するパラメータさえもわからない。一方、下地 テープや熱処理条件などが異なる V₃Ga テープについ て,磁界が 0.9H_{c2} の高磁界における Ic を V₃Ga 層厚 に対してプロットすると(図18)、高磁界でのLは層 厚に比例し、高磁界での化合物層当りのJ。は合金添 加や熱処理条件等にあまり依存しない。これより高磁 界の I. を改善するためには (2) と (3) の方法が効果的 であることが判る。ただし(2)に関しては、下地テー プを残してテープ全体の機械的強度を確保し、またコ イル巻線時に V₃Ga に加わる最大曲げ歪を 0.1% 以下 に抑えるために、実用的な V₃Ga 層厚の上限は 15 μm 程度である。図 17 に示したように、15 µm の層厚を 有し高い T_c 即ち高い H_{c2} の V₃Ga を得るには,通常 の単一温度での熱処理では困難である。そこで、低温 の熱処理で高い T。が得られることに注目し、はじめ に高温で熱処理して十分厚い(約15 µm) V₃Gaを生 成させ、さらに低温で2次熱処理して(2)と(3)を同 時に満足させる2段熱処理を試みた。

図19に示すように、2次熱処理を行うとT。は上 昇し、2次熱処理温度は873Kで、2次熱処理時間は 長いほど、高いT。が得られる。このような2次熱処 理によるT。の上昇は、下地テープへの合金添加、Ga 鍍金条件及びその後のCu 鍍金条件等の材料パラメー タを変えても再現性よく観察された。AI およびGaを 下地テープへ合金添加すると、超電導特性を劣化させ ずにV₃Gaの拡散生成を促進させ、また、下地テープ 自身の機械的強度も高める。特にAI を添加した場合 は、V 合金インゴットの溶製ならびに下地テープへの



図19 (a)2次熱処理温度および(b)2次熱処理時間に対する T_cの変化

圧延加工が比較的容易であり,(2)の点で高磁界特性 を改善するのに有効であることから,18T以上を発 生する高磁界超電導マグネット用線材にはAI合金下 地テープを用いた。

18T 以上を発生する高磁界超電導マグネットの内 層コイル用線材として, 19T で 175A 以上の Ie 特性 を得ることを目標として、幅10mm,長さ約100mの 下地テープを連続的に Ga 溶融鍍金し, ついで Cu 鍍 金した。長尺の Ga 鍍金では、Ga の消費にともない 溶融 Ga へのテープ浸漬長が変化して Ga 付着量が テープ長手方向で変動する可能性があるので、質量で 約 3kg の大量の溶融 Ga を用いて行った。つぎにこれ を熱処理後、電磁気的擾乱に対する安定化材として テープ両面に 20 "m 厚の Cu 箔テープを連続的に半田 付けし全厚さが130 µmの実用超電導線材とした。こ れから短く切り出した V₃Ga テープの I_c-H 曲線を図 20 に示す。I_c-H 曲線をI_c=0 へ外挿して求めた上部臨 界磁界 H_{c2}(4.2K) は 600°C で 150h の 2 次熱処理によ り約 1.5T 上昇し、高磁界の L (overall L) も大幅に改 善される。Alの合金添加と2段熱処理を組み合わす ことにより、AI添加試料では19Tで200A以上の I_c(2×10⁴A/cm²以上の overall J_c) 値が得られ,内層コ イル用線材の仕様値が余裕を持って満足された。

低温での 2 次熱処理による高磁界特性の改善の理 由も検討した。2 次熱処理によって新たに V_3 Ga が拡 散生成した形跡は認められないので、1 次熱処理で生 成した V_3 Ga 相の内部構造すなわち組成または長範囲 規則度が 2 次熱処理により変化し、 T_c が上昇したと 考えられる。しかし、表3 に示すように、2 次熱処理 により T_c が 0.4K 上昇した試料でも、 V_3 Ga 層内の組 成には変化がない。一方、エッチングで V_3 Ga 層を露 出させたテープ状試料について (110) と (440) 面の X

極低温利用機器材料の研究開発

下 地	熱処理条件	Tc	X線マイクロ分析(at.%) 長範囲規則度					
テープ	(°C -h/°C -h)	(K)	V	Ga	Cu	I440/I110	S	S*
純V	700-50	14.7	75.1	24.1	0.8			
純V	700-50/600-100	15.1	75.0	24.2	0.8	*******		
V-5Al	750-50	14.3				3.54 ± 0.12	0.695 ± 0.012	0.862 ± 0.015
V-5Al	750-50/600-100	14.9				3.40 ± 0.11	0.710 ± 0.012	0.880 ± 0.014

表3 表面拡散法 V₃Ga の組成と長範囲規則度に及ぼす 2 次熱処理の効果



図20 幅10mm, 厚さ130μm, 長さ100mの V₃Ga 表面拡散線材 から切り出した短尺試料の I_e-H曲線。銅の安定化材を 含んだ overall J_eに換算した値も図に示す

線回折強度を比較して長範囲規則度(S・およびS)を 測定すると、約0.02の規則度の上昇が認められた。 ここで、S・はデバイ・ワラーの温度因子を無視して 求めた規則度で、Sは立方晶についての温度因子の近 似値を用いて補正された規則度である。T_cと長範囲 規則度との相関はアーク溶解で溶製したバルクの試料 でも明確に認められ、V₃Ga層を厚く生成するための 1 次熱処理で導入された結晶構造の乱れが低温の2次 熱処理により回復し、それによりT_cが上昇すること が明らかにされた。また、H_{c2}の温度依存性の結果か ら、2 次熱処理による H_{c2}(4.2K)の上昇は、常電導状 態の比抵抗 ρ_n や電子比熱係数 γ と無関係に、T_cの上 昇によってのみ生じていることが明らかにされた。 V_3Ga ではパウリ常磁性効果が顕著に働き低温での H_{c2} を強く抑制することおよびスピン軌道散乱効果が 小さいことがその原因である。さらに、高磁界での化 合物層あたりの J_c が V_3Ga 層厚等に無関係に $H_{c2}(4.2K)$ の大きさだけに依存する理由も検討し、 H_{c2} に近い高磁界での J_c が磁束線格子の shearing flow に よって決まりピンの状態にあまり依存しないためであ ると結論した。

2.6 複合加工法による Nb₃AI 超極細多芯線材

金属系超電導材料の中で,最高の臨界温度,T_cを 示すグループとしてA15型化合物が知られている。 その中で,Nb₃SnとV₃Gaが,ブロンズ法により極細 多芯超電導体として実用化され,高磁界超電導マグネ ットに用いられている。しかしブロンズ法は,次世代 超電導材料として有望なNb₃Alのような高いTcと高 い上部臨界磁界,H_{c2}を持つA15型化合物の線材化 に適用できず,これらの材料の線材化は遅れている。

化合物超電導材料線材化法として工業的に成功して いるのは、複合加工した線を熱処理し、化合物を拡散 生成させる製法だけで、ブロンズ法もその1つであ る。Nb₃AIでは拡散反応を利用した線材化法の検討が 精力的に行われ、有望な結果も報告されている。

Nb と Al の拡散対を 1573K 以上の高温で熱処理す ると Nb₃Al 層が生成するが,結晶粒が粗大化し,高 い磁界電流密度 J_c は得られない。Nb と Al の拡散距 離を短くして,低温短時間熱処理で Nb₃Al 層を拡散 生成させる方法がいくつか研究されている。1 つは, Nb と Al の粉末を混合し,Cu 合金パイプに詰め込ん で,線状に伸線加工した後,Nb₃Al を拡散生成させる 粒末治金法である。もう 1 つは,Nb と Al の薄板を 重ねて巻き込み,これを銅パイプに挿入して,線状に 伸線加工した後,Nb₃Al を拡散生成するジェリーロー ル法である。これらの製法で,高い J_c を得るには, 強加工により拡散距離の極めた短い Nb/Al 拡散材を 実現し,Nb₃Al 層を拡散生成させる必要がある。しか し,Nb/Al 複合体の冷間加工性が悪く,拡散距離の短 い拡散対を実現するのが難しく,極細多芯線を作る上 で,新たな工夫が必要であった。

当研究所では純 Al 芯の代わりに Al-Mg 合金芯を使う新複合加工法を開発し,拡散距離の極めて短い Nb/ Al 拡散対を実現し,多量の超極細 Nb₃Al フィラメン トを持つ特性の優れた超電導線材作製に成功した。

通常,硬度に著しい違いがある純Nbと純Alの複 合加工では、冷間加工性が悪く、伸線加工途中で断線 がおこり、拡散距離の短いNb/Al拡散対を得ること は難しい。我々はAlに少量のMgを添加し、Nbの加 工硬化特性に近づけることで、複合体の冷間加工性を 向上させ、この問題を解決した。図21に示したよう に、純Alは純Nbに比べ非常に硬度が低い。一方、 Al-5at%MgおよびAl-10at%Mg合金は焼鈍状態だけで はなく冷間加工状態においても、純Nbと似た硬さを 示し、Nb/Al-Mg合金複合体は優れた冷間加工性を示 す。



図21 加工度とビッカース硬度との関係

Nb₃Al 極細多芯線の新製造法は以下の通りである。 Al-5at%Mg および Al-10at%Mg 合金をタンマン炉で溶 製し, 九棒に加工した後, Nb 管に挿入する。この Nb/Al-Mg 単芯複合体を線状に伸線加工し, 切断し, 多数本(121本) 束ねて, Nb 管に挿入する。この 121芯 Nb/Al-Mg 多芯線複合体を伸線加工し, 切断す る。さらに, この 121 芯複合線を 121本, ニオブ管 に挿入・加工する再複合を 2 回繰り返し, 最終的に 1,771,561 (121×121×121) 芯の Nb/Al-Mg 多芯複合 線を作製した。この製法は再複合工程は多いが,中間 焼鈍を必要としない経済的製法である。

写真 5 に最終複合線断面の SEM 写真を示した。左 が 1 万 4 千芯の束の部分で,一部を拡大したのが右 の写真である。サブミクロン(約 $0.1 \mu m$)の超極細 多芯構造が保たれているのが観察される。この複合線 を $923 \sim 1273 K$ で熱処理すると, Nb₃Al フィラメン トが拡散生成する。また,1173 K 付近で 1 段目熱処 理,873 ~ 1023 K で 2 段目熱処理を施すと特性がさ らに改善される。

1023K で 24h 熱処理した Nb/Al-5at%Mg 及び Nb/ Al-10at%Mg 複合線における Tc と Al-Mg 合金芯径と の関係を 図22 に示した。1273K 以下の温度での熱処



写真5 最終複合線断面のSEM写真



図22 Al 合金芯径と臨界温度との関係

理で 15K 以上の T_cを得るには, 0.5 μm 以下の細い Al-Mg フィラメントにする必要がある。

図 23 に Nb₃Al 超極細多芯線の代表的 J_c-H 特性を示 す。Nb/Al-5at%Mg 複合線は 18T 以下の磁界領域で は Nb/Al-10at%Mg 複合線に比べ少し高い J_c 値を示し た。Nb/Al-5at%Mg 複合線は 10T で 1.5×10^5 A/cm², 17.5T で 1×10^4 A/cm² の J_c(4.2K) を示した。Nb/Al-10at%Mg 複合線は Nb/Al-5at%Mg 複合線に比べ少し 高い H_{c2}(4.2K) = 21.8T を示した。これらの J_c 及び H_{c2} は,実用 Nb₃Sn 極細多芯線の特性に匹敵する高い 値であり、この Nb₃Al 超極細多芯線が実用的に有望 であることを示している。

また,この製法で電磁気的に安定化した極細多芯導体を作製することは、製造工程でのNbパイプを一部Cuパイプに置き換えることで作製できる。また、超極細Nb₃Alフィラメントから構成される導体が容易に作製できるため、このNb₃Al導体は低交流損の交流用導体としても期待できる。

図 24 に Nb₃Al 超極細多芯線を 1023~1223K で熱処理した時の T_c, H_{c2}(4.2K), J_c(4.2K, 10T) と熱処理時間との関係を示した。熱処理時間が長くなるにしたがって, T_c, H_{c2}, J_c はいずれも最初増加し, ピークをとり, つづいて減少する。熱処理温度が高くなるにしたがって, ピークの位置は短時間側に移行する。この







図24 臨界温度,臨界磁界,臨界電流密度と熱処理時間との 関係

ピークは次ぎのように説明できる。熱処理初期には Nb₃Al の生成量増加に伴い超電導特性は向上する。そ の後 Nb₃Al 生成に関与しうる芯内の全ての Al が使い はたされ、ここでピークをとる。さらに長時間熱処理 をすると A15 相の組成が化学量論からずれた Nb に 富んだ組成に移行し超電導特性が低下する。Mg は Nb₃Al 相に殆ど固溶せず、熱処理後フィラメント中心 に Mg 基合金として残留する。このため、Nb₃Al 生成 に関与する Al 量は、Nb/Al-10at%Mg 複合線よりも Nb/Al-5at%Mg 複合線の方が多く、最大の Nb₃Al 量 (ピーク値) に到達するのに、Nb/Al-5at%Mg 複合線 の方が Nb/Al-10at%Mg 複合線よりも長時間熱処理を 必要とする。

図 25 に Nb₃Al 超極細多芯線の T_c, H_{c2}(4.2K), 及び J_c(4.2K,10T) と熱処理温度との関係を示した。臨界値 は各熱処理温度で得られた最高値を示した。熱処理温 度が高くなるにしたがって T_c および J_c は最初増加し, 約 1073K 以上で, 飽和する。T_c 飽和値は Nb/Al-5at%Mg 複合線, Nb/Al-10at%Mg 複合線のいずれで



図25 臨界温度,臨界磁界,臨界電流密度と熱処理温度との 関係

も 15.6K であった。 $J_c(4.2K, 10T)$ の飽和値は Nb/Al-5at%Mg 複合線で 1.5×10^5 A/cm², Nb/Al-10at%Mg 複 合線で 1×10^5 A/cm² であった。この J_c の違いは複合 線中に生成した Nb₃Al の体積率の違いによると思わ れる。一方, $H_{c2}(4.2K)$ は熱処理温度上昇と共に単調 に増加した。 $H_{c2}(4.2K)$ の最高値は Nb/Al-10at%Mg 複 合線で 21.8T, Nb/Al-5at%Mg 複合線で 21.4T が, 950°C の熱処理で得られた。また, Al-Mg 合金芯中の Mg 濃度が濃いほど H_{c2} は若干高くなる傾向が見られ た。

1073K 以上の温度で Nb₃Al を拡散生成し,次いで, 973K 付近で A15 相結晶の秩序度を向上させる熱処 理を行う 2 段熱処理の影響を調べるために,1 段目熱 処理を 1273K,2 段目熱処理を 923K,948K,973K で行った。T_c,H_{c2}(4.2K) 及び J_c(4.2K) は,2 段目熱処 理温度が 923K 以下では影響が見られないが,948, 973K の場合,特性が向上した。しかし,2 段目熱処 理温度を 993K 以上にすると超電導特性は低下した。 また,1 段目熱処理温度が 1073K 以下の場合,2 段

熱処理の効果はなかった。

2 段熱処理で得た最高の T_c, H_{c2}(4.2K) 及び J_c(4.2K, 12T) は、16.4K, 22.7T 及び 9.1×10^4 A/cm² であった。 図 23 に示すように 2 段熱処理した試料の J_c·H 特性は 高磁界で向上し、Nb/Al-5at%Mg 複合線で 1×10^4 A/ cm² の J_c(4.2K, 18.5T) 値が得られた。

新製法による Nb₃Al 超極細多芯線は実用 Nb₃Al 極 細多芯線に匹敵する超電導特性を持つのみならず,交 流損失が小さく,機械的歪みに対する耐性が優れてい るという特長を持ち,今後の発展が期待できる。

2.7 18T 超電導マグネットの製作

発生磁界がより高い超電導マグネットの実現は,超 電導の利用価値をさらに高めることから,種々の超電 導応用分野で強く求められてきた。超電導マグネット の最大発生磁界は主に実用超電導線材の高磁界特性に よって制限されてきた。

発生磁界 16T 以上の高磁界超電導マグネットは 2 種類に大別される。その1つは表面拡散法により作 製された Nb₃Sn 及び V₃Ga テープ状導体を使用した 超電導マグネットである。表面拡散法によるテープ状 導体はテープ面に垂直な磁界成分がかかると不安定に なるという欠点があるが,導体全断面積当りの J_c(overall J_c)が高磁界で大きいので,コンパクトな高 磁界マグネットを作製できる。

実用超電導導体の中で,表面拡散法テープは 17T 付近の高磁界の overall J_c が最も優れている。1976 年から 1986年にかけて十年間,発生磁界の世界記録 を保持してきた当所の 17.5T 超電導マグネットも, 高磁界部に表面拡散法 V₃Ga テープ,低磁界部に表面 拡散法 Nb₃Sn テープを使っている。その後の研究で, 2 段熱処理すると,表面拡散法 V₃Ga テープの $H_{c2}(4.2K)$ が約 1.5T 程度改善されることを見いだした。 この改良した表面拡散法 V₃Ga テープを使うと 4.2K で 19T 程度の磁界が発生可能と予想される。

高磁界マグネットのもう1つのグループは極細多 芯 Nb₃Sn 導体を使った安定性に優れたマグネットで ある。この種のマグネットは開発初期において, Nb₃Sn 極細多芯導体の高磁界での overall J_c が小さか ったため,13T 以上の磁界発生には適さなかった。 しかし,当所における高磁界特性の優れた (Nb, Ti)₃Sn 極細多芯導体の開発の成功により,14~17T の小型超電導マグネットが可能となってきたが,14T 級の大型超電導マグネットは1986 年当時,作られて いなかった。

さらに、当所で開発された In situ V₃Ga テープは優

れた機械的強度と16T以下の磁界中で極めて大きい overall J。を示すことから、16T級小型マグネット用 導体として有望と考えられた。

そこで、これらの材料開発と関連した問題を明らか にするため、1 台の中規模高磁界超電導マグネットを 作製した。その製作目的は、(Nb, Ti)₃Sn 導体を使っ た 14T 級の安定度の高い中規模超電導マグネットの 実証試験、In situ V₃Ga テープ導体及び 2 段熱処理表 面拡散法 V₃Ga テープ導体のマグネット材としての実 証試験である。さらにこの高磁界マグネットは超電導 導体開発の測定評価用マグネットとしても使用してい くことを計画した。図26 にこの超電導マグネットの 断面構造を、表4 にその寸法と仕様を示した。本マ グネットは外層マグネット(I)及び(II)と内層マグネ



図26 18丁超電導マグネットの断面構造

ットより構成され,4.2Kの運転で有効内径455mm の外層マグネット(I)は6.5Tの磁界を発生し,その内 側に置いた有効内径180mmの外層マグネット(II)は 7.3Tの追加磁界を発生する。さらにその内側に挿入 した有効内径30mmの内層マグネットは3.9Tの追加 磁界を発生し,合計して18.1Tの高磁界を発生する。 この時の全蓄積エネルギーは約6MJである。

外層マグネット (I) は Nb-Ti 極細多芯モノリス導体 のソレノイド密巻マグネットである。使用したのは 2050 本の Nb-66at%Ti 合金フィラメント (50 μ m ¢) を含んだ, Cu 比 2, 横幅 6 mm, 厚さ 2mm の導体であ る。外層マグネットのターン数は 4043 本であり, 6.9T 発生するため 1180A 通電した時の平均コイル電 流密度は 8500A/cm² である。

外層マグネット (II) は (Nb, Ti)₃Sn 極細多芯モノリ ス導体を巻いた 24 個のダブルパンケーキから構成さ れている。使用したのは 125989 本の (Nb, Ti)₃Sn フ ィラメント (5 μ m) を含んだ, Cu 比 1, 横幅 9.5mm, 厚 さ 1.8mm の導体である。追加磁界 7.3T を発生するた め、1180A 通電した時の平均コイル電流密度は 5500A/cm² である。

(Nb, Ti)₃Sn 極細多芯線はマトリックス材に Cu-7.5at%Sn-0.4at%Ti 合金を使った Ti-ブロンズ法で作 製した。3回の複合工程の最初に静水圧押し出しを入 れる伸線工程で製造し, (Nb, Ti)₃Sn を拡散生成させ るため 948K で熱処理した後, パンケーキ状に巻き込 んだ。

化合物系導体をマグネットに巻き込む時,曲げ歪み が小さいほど特性劣化が少ないので,導体アスペクト 比は大きいことが望ましい。ところが,(Nb, Ti)₃Sn 極細多芯線の場合,overall J_cがアスペクト比増加に 伴い減少するという厄介な問題がある。妥協点として

	外層マグネット(I)	外層マグネット(II)	内層マン	ブネット		
有效内径	455mm	180mm	30	mm		
外 径	径 630mm 422mm 150mm					
長さ	680mm	665 mm	231 mm			
電 流	1 180A	1 180 A	13	0 A		
超电導体	Nb-Ti	(Nb, Ti) ₃ Sn	in situ V ₃ Ga	表面拡散 V ₃ Ga		
コイル電流密度	8500A/cm ²	$5500 \text{A}/\text{cm}^2$	7400A/cm ²	$6500 \mathrm{A/cm^2}$		
ターン数	4 043	3 528	1 974	3 984		
発 生 磁 界	6.9T	7.3T	2.0T	1.9T		
蓄積エネルギー		61	4 J			
運転温度		4.:	2 K			

表4 18T超電導マグネットの仕様および寸法

アスペクト比 5.2 を採用した。この場合,最大曲げ歪 みは 0.67% 程度にもなるので,熱処理時の曲がりと 同一方向に曲げて曲き込むことにより,(Nb, Ti)₃Sn フィラメントにかかる歪が実質的に±0.4%の範囲に 納まるようにした。有限要素法による計算結果では, 電磁力により発生する最大応力は 13kg/mm²,最大歪 0.15% であった。

外層マグネット(I)と(II)は直列に接続され、単一 の電源で励磁される。図27にNb-Ti及び(Nb, Ti)₃Sn 導体のIc-H特性と外層マグネットの励磁曲線を示し た。4.2Kの運転で外層マグネットは動作電流1180A で、14.2Tの磁界発生に成功した。

内層マグネットは V_3Ga テープ状導体を巻いた 10 個のダブルパンケーキより構成される。表面拡散法 テープの方が高磁界特性が優れているので,内層部に 表面拡散法 V_3Ga テープを,外層部に In situ V_3Ga テープを使用した。したがって,各パンケーキ内部に は表面拡散法テープと In situ テープのハンダ付によ る接合部が存在する。

テープ状超電導導体は高い垂直磁界成分があると不 安定になる。特に In situ テープは不安定なので,上 部端部の,それぞれ2個のダブルパンケーキは表面 拡散法テープのみを使用した。

内層マグネット中の,表面拡散法及び In situ V_3 Ga テープのターン数はそれぞれ 3984 及び 1974 である。 内層マグネットに 3.9T の追加磁界を発生するため, 130A 通電した時の平均コイル電流密度は,表面拡散 法テープ巻線域で 6500A/cm², In situ テープ巻線域 で 744A/cm² となる。



図27 Nb-Tiおよび(Nb, Ti)3Sn 導体の I_c-H特性と外層 マグネットの励磁曲線

表面拡散法 $V_3Ga = - dt$, 安定化のためテープ両 面に厚さ 20 μ m の Cu テープをハンダ付しており, 仕 上がり寸法で幅 10mm, 厚さ 0.15mm, 銅比 0.36 の導 体である。In situ $V_3Ga = - dt$ Cu-35at%V を下地 テープ材として使用した線材に, 安定化のためテープ 両面に厚さ 20 μ m の Cu テープをハンダ付しており, 仕上がり寸法で幅 10mm, 厚さ 0.13mm, 銅比 0.4 の導 体である。

図 28 に内層マグネット各部の励磁曲線と,表面拡 散法及び In situ V₃Ga テープの I_c-H 特性を示した。 4.2K での運転で,内層マグネットは 14.2T のバック アップ磁界中で,3.9T の追加磁界を発生することに 成功した。なお,発生磁界 18.1T は 1986 年当時の 超電導マグネット発生磁界の世界記録である。



図28 表面拡散および insitu V3Ga テーブの Ie-H特性と 内層マグネットの励磁曲線

写真6 にこの超電導マグネット及びクライオスタ ットの外観写真を示した。本マグネットの全重量は約 1400kg である。外層マグネットは1300A, 10V の直 流電源により励磁され,内層マグネットは別の300A, 5V の直流電源により励磁される。

なお現在の通常の運転では、まず、外層マグネット を14Tまで励磁し、そのバックアップ磁界中で4T の追加磁界を発生する。0Tから18Tまでの典型的な 励磁時間は50minであり、表面拡散法テープのみで 作られている当研究所の17.5T超電導マグネットの 励磁時間の1/3程度となった。

また、このマグネットを 1.8K で運転して、さらに 高い磁界を発生することを試みたが、In situ V₃Ga テープが 4.2K よりさらに不安定になり、18.7T 以上 の高い磁界を発生することはできなかった。



写真6 18T超電導マグネットおよびクライオスタットの外観 写真

上述のように 18T 超電導マグネットの作製・運転 で明らかになったことは以下のとうりである。(Nb, Ti)₃Sn 極細多芯線は 14T 級の中規模超電導マグネッ トに使用できることを実証した。現在,この線材はさ らに大規模な超電導マグネットに使われるようになっ てきている。2 段熱処理表面拡散法 V₃Ga テープは高 磁界超電導マグネット作製に有用であることが実証さ れた。In situ V₃Ga テープは超電導マグネットに使用 できることは実証されたものの,まだ不安定な線材で あることが判明した。このようなテープ状線材を安定 化させる技術はその後も研究されており,酸化物系超 電導テープの安定化に応用されることが期待されてい る。

3 極低温構造材料

3.1 極低温疲れ試験装置と長時間運転

極低温で使用する機器の信頼性および安全性を保証 するには、極低温における疲れデータを取得すること が不可欠であるが、極低温疲れデータの蓄積は著しく 少ない。液体ヘリウム温度における疲れ試験において は、試験片の継続的な冷却を行なうために、①ヘリウ ム液化機等の特別な設備が必要なこと、さらに②液体 ヘリウムの消費,試験実施のマンパワーの多大なラン ニングコストの負担が不可避となること等の障害があ る。継続的な冷却を行うための方法として,大別する と以下のような2方法が実施もしくは検討された。 すなわち,(1)液体ヘリウム随時補給法,(2)蒸発ガス 再液化法,である。

(1)においては、蒸発分の液体ヘリウムを適宜補給 するが、 (a)液面監視補給システム (マニュアルもしく は自動), (b)液体ヘリウムの大容量貯蔵容器が必要で、 また高価な液体ヘリウムを多量に消費する。(a)をマニ ュアルで行う方法は,経常的方法としては論外と考え られる。(2)においては、液体ヘリウムの消費を大幅 に滅じることができるが、通常のものよりは比較的冷 凍能力の小さいヘリウム液化機が必要となる。しかし この再液化方法は、水分や空気成分等の不純物の混入 によるヘリウムガスの汚染が問題となり、長時間運転 には適さないと考えられる。

このように、従来方法では安定でかつ経済的な長時 間試験を経常的に行うことは困難であると結論づけら れる。科学技術庁では、超電導・極低温技術の実用化 を展望した基盤技術の整備のために、極低温長時間疲 れ試験技術の確立が不可欠と考え、新しい方式の検討 を行った。すなわち、従来法の問題点を克服したシス テムには、①液体ヘリウムの消費量が少ない、②省力 的運転が可能である、③再液化においてヘリウムガス の汚染がない、等が要求される。その結果、新しい極 低温疲れ試験機システムの基本構想として、後に詳述 するような、低熱浸入構造の疲れ試験機クライオスタ ットシステムと信頼性の高い長時間連続極低温冷凍シ ステムを一体化する方法(再凝縮冷凍方式)が考案さ れた。

その後, 試作段階を経て, 現在の極低温疲れ試験装 置が当研究所筑波支所に 1983 年 3 月に設置され, 7 年以上にわたり極低温(液体ヘリウム温度)での種々 の金属材料(オーステナイト系ステンレス鋼, 高 Mn 非磁性鋼, Ti 合金, 析出強化型合金等)の疲れ試験 を行いデータを蓄積してきた。極低温における疲れ試 験では, 試験片装着部の極低温環境部は試験片の取り 付け・取り外しの際大気に開放せざるを得ない。した がって, ヘリウムガス汚染防止の観点より, 本システ ムでは試験片冷却のための極低温環境部と冷凍機系を 分離した再凝縮冷凍方式を採用した。

図 29 に再凝縮冷凍方式の原理を示す。冷凍機によ り発生させたヘリウムミスト(ヘリウムガスと液体へ リウムが各々 50%の状態)を試験機のクライオスタ



図29 再凝縮冷凍システムの原理説明図

ット内の再凝縮器に送り、そこで主として試験片の発 熱および外部からの熱侵入によって蒸発したヘリウム ガスを再凝縮・再液化し,再び液体ヘリウム液面に戻 す。その結果、液体ヘリウム液面は常に一定に維持さ れることになり、液体ヘリウムの補給は一切必要とし ない。また、完全閉ループになっているため、外部か らの水分および空気成分等の不純物の混入は全くなく, 従来方法における問題点を解消している。長時間連続 運転の主要な準備作業は、冷凍機内、ミスト移送管お よびクライオスタットの真空引きである。真空引きは 冷凍運転に入る直前まで行われ(2週間程度),それ ぞれ 10⁻⁵Torr 台の真空度を得る。また、液体窒素配 管(液体窒素タンクとの配管)の真空引きも行う(2) ~3日間)。冷凍機内は運転中も真空引きを続けるが、 その他は必要はない。冷凍機各部温度、クライオスタ ット内各部温度および液体ヘリウム液面等の監視にコ ンピュータを導入しておりリアルタイムでその変化が 把握できるため、定常状態に支障を来した場合の即時 対応が可能である。また、連続運転開始から定時間で、 あるいは必要に応じて記憶された運転記録によって, 冷凍運転手順の一層の効率化・省力化を図っている。

図 30 に,1990 年の冷凍運転時の冷凍機各部の冷 却曲線を示す。各部とも徐々に温度は低下し約6h で封じ切り再凝縮冷凍状態(定常状態)となる。設 置当初(1983年)は、定常状態達成に約16h 要し ていたが、現在では作業手順の改善およびコンピ ュータの導入等によりこのような大幅な時間短縮が可 能となった。

試験片が破断したら試験片を交換しなくてはならない。その都度冷凍機を停止すると,再起動し定常状態 までに復帰させるには大変な労力と時間を要した。そ



図30 1990年の冷凍開始時の冷却曲線

こで試行を重ね,冷凍機を停止せず,試験片交換でき るようになった。その際の冷凍機主要各部温度および 液体へリウム液面の時間変化を図31に示す。試験片 交換の手順は,まずクライオスタットの逃がし弁を開 放し,クライオスタット内圧を大気圧まで下げ,その 後ゆっくり試料筒を引き上げる。この時点で液体へリ ウム液面は若干減少する(試料筒容積分)。しかし, 試験片交換中の大気圧下でも再凝縮器は働くため,液 体へリウム液面の減少はほとんどない。試験片交換後,



図31 試験片交換時の冷凍機温度と液体ヘリウムの液面変化

試料筒を液体窒素で予冷してクライオスタット内へ挿 入するが、予冷を十分に行わないと挿入時液体へリウ ムをほとんど蒸発させてしまう。試料筒挿入時、J-T 弁入口およびミスト移送管戻り温度は約 20K まで上 昇するが、挿入完了後液体へリウムを補給すると、ほ どなく元の定常状態に戻る。この時補給する液体へリ ウムは 10l 以下である。その後、各部温度が定常状態 に復帰したところで逃がし弁を閉じる。以上の所用時 間は約1 h である。したがって約1 h で疲労試験の 再開が可能である。

これまでの運転中に地震を数回経験したが,地震の ため本システムの機器に異常が発生し,定常状態が維 持できずに停止に至ったことはない。最近の例として は,1989年2月19日21時40分頃に起こったマグ ニチュード2程度の地震がある。その時の冷凍機主 要各部温度の時間変化を図32に示す。地震発生直後 にJ-T 弁入口,J-T 熱交換器高圧入口およびJ-T 熱交 換器低圧出口の温度が上昇を始め,最も上昇温度の大 きかったJ-T 熱交換器低圧出口の温度で15K 程度ま で上昇した。しかし,その後それぞれ除々に低下し約 40分で自動的に定常状態に復帰しトラブルには至ら なかった。また,この間コンプレッサーの各部温度に は全く変化はなかった。

現在までの長時間連続運転の実績を,実施期間,連 続運転時間,供試材,液体へリウム使用量,液体窒素 使用量および実施した試験片本数の項目に分類し,ま とめたものを表5に示す。連続運転を行う時期は,



図32 地震(1989年2月19日)時の冷凍機温度の変化

湿気の多い梅雨期と気温の高い夏はできるだけ避ける ようにしている。これまでの最長連続運転時間は、 1986年1月17日から3月1日までの1000h (約42日間)であり、延べ運転時間としては約5500 hに達した。これによって、4KにおけるS-N曲線 を18本評価したことになる。液体ヘリウム総使用量 は 32501 で1 h 当り約 0.61、試験片 1 本当りでは約 26.41 である。再凝縮冷凍方式の極低温疲れ試験機に より液体ヘリウムを補給せず、液体ヘリウム温度での 長時間の疲れ試験が可能になった。本装置は操作手順 の改善により、冷凍運転開始後約6h で定常運転が 可能になった。試験片交換時間も短縮され、約1h で試験が再開できるようになった。その結果.1000 h以上の連続運転が可能となった。また、延べ運転 時間は約5500hに達し再凝縮冷凍方式の有効性を実 証した。

時	期	試験時間 (h)	材 料	消 費 液 体 ヘリウム量(1)	消費液体窒素量 (kg)	試験片数 (本)
1) 1983.1	0.18~11.1	336	Ti-5Al-2.5Sn(ELI)	500	6,360	5
2 1983.1	2.13~12.19	154	Ti-5Al-2.5Sn(ELI)	200	2,000	5
3 1984.5	.7~5.15	202	Ti-5Al-2.5Sn(ELI)	150	3,710	5
④ 1984.5	.21~5.28	173	Ti-5Al-2.5Sn(ELI)	200	3,110	5
5 1984.1	0.16~11.4	464	A286	200	7,450	12
6 1985.4	.3~4.20	416	A286	200	8,260	10
⑦ 1986.1	.17~3.1	1,000	Ti-6Al-4V(ELI)	400	20,800	20
⑧ 1986.1	0.6~10.28	500	Ti-6Al-4V(ELI)	300	13,770	12
9 1987.1	.26~2.18	540	Ti-6Al-4V(ELI)	300	9,480	12
10 1988.2	.4~3.5	700	SUS316N	300	12,370	15
① 1989.2	1~3.2	686	25Mn. 32Mn	300	13,000	15
12 1990.2	2.20~3.5	320	Fe-Ni-Mn-Cr-Ti	200	6,630	7
Т	'otal	5,491		3,250	106,940	123

表5 極低温疲労試験装置の連続運転の結果

2 極低温疲れ試験における試験片の温度上昇と 試験条件

極低温では材料の比熱および熱伝導率が極めて小さ くなるため、機械的性質試験においては、塑性変形に よるわずかの発熱によって試験片の温度が上昇する。 さらに試験片表面での液体ヘリウムへの熱伝達が.核 沸騰に遷移すると、試験片温度が不定になりやすい。 疲労試験において材料の疲労寿命曲線を得るには 10⁶ 回以上のデータが必要とされ、液体ヘリウム温度を長 時間維持するには多大なコストがかかる。そこで液体 ヘリウム等の冷媒を節約するため試験周波数を高め試 験時間を短縮しようとすると、単位時間当たりの発熱 量が増加し試験片の温度が上昇する。また、試験周波 数を 4Hz から 10Hz に加速すると得られる疲労寿命 が短くなるというデータがある。これらのことから今 後極低温疲労試験データの蓄積と評価を進めていく上 で、温度上昇を伴う変形挙動を解明し試験周波数の上 限を定めることは極めて重要である。

供試材は極低温用材料として代表的なオーステナイ ト系ステンレス鋼の SUS304L, 310 及び 316LN の熱 間圧延材, Ti 合金 (Ti-5Al-2.5SnELI) そして無酸素鋼 (OFHC Cu) の冷間加工材である。サーボパルサー型油 圧試験機およびクライオスタットを用いて,定荷重振 幅の荷重制御試験および定ひずみ振幅のひずみ制御疲 労試験を行なった。

SUS304L および 310S の引張一引張, 引張一圧縮 での試験片の温度上昇の測定結果を, 図 33 および 34 にそれぞれまとめて示す。図中の 0.75 から 4.0 ま での数字は, 試験応力と材料の 4K における降状強さ σ_y との比である。また試験片温度は荷重の振幅に応 じて変化するため, 温度上昇の最高値(波形の山に対 応)および最低値(谷に対応)を求め, それぞれ破線 と実線で結んだ。SUS310S の引張一引張での試験に





a)引張-引張, b)引張-圧縮



図34 各応力比下での疲労試験時の SUS304L の試験片温度上
 昇の周波数依存性
 a) 引張-引張、b) 引張-圧縮

おいては、試験応力が降伏強さまでは試験片の温度上 昇は非常に小さく 10Hz で 0.3K 程度であり、1.2 σ、 の試験応力の1Hz で約1K の温度上昇であった。5Hz 以上では温度が繰返し応力の変化に対応せず連続的に 上昇している。引張―圧縮での試験では引張―引張の 場合と比べて数10倍から100倍の温度上昇がある。 0.75 σ, での 1Hz で約 0.3K, 試験応力が σ, で約 10K の温度上昇があった。試験周波数が1Hz までは繰返 し応力の引張側および圧縮側の最大応力値で温度上昇 があるが、5Hzでは連続的な温度上昇となった。1Hz 以下の周波数での圧縮時の温度上昇は、引張時とほぼ 同じか約1割小さいものであった。0.05Hzの1サイ クル目ではセレーションによる温度上昇が生じる。段 階的に周波数を上げて試験を行ったので、0.05Hz 以 外ではセレーションを生じなかった。SUS304L では 310Sに比べて試験応力と σv の比が 1 から 3 と大き い。これは 304L では、 σ_v が小さいが耐力を越えた 後の加工硬化が大きく,引張強さとσ、との比が約5 に達するためである。また試験応力との、との比が大 きい割には、温度上昇は比較的小さい。引張―引張で は $2\sigma_v$ が, 引張—圧縮では $3\sigma_v$ が実際の σ_v と見な すと 310S の σ, でのそれぞれの結果と対応する。

試験波形による温度上昇の違いを,SUS310Sの引 張─引張試験における温度上昇の最高値と最低値を応 力比の関係で図35に示す。三角波を実線で正弦波を 破線で示す。温度上昇は,正弦波より三角波の方が若 干大きい。これは正弦波におけるひずみ速度が最大応 力で零になることから,塑性変形領域でのひずみ速度 がひずみ速度一定の三角波より遅くなるためである。

試験周波数の上限は,試験片の温度上昇をどの程度 まで許容するかによって決定される。数Kの温度上 昇は疲労特性に大きな影響はないとの見方もあるが, 温度上昇の許容範囲は4Kでの試験結果ということか ら,せいぜい1Kであると考える。試験条件を統一す



図35 引張-引張疲労試験時の SUS310S の試験片温度上昇の 周波数および応力比依存性

a) 最高温度上昇, b) 最低温度上昇

る方法をとるとすると、これまでの結果からステンレ ス鋼や Ti 合金等の引張—引張での試験周波数の上限 は約 5Hz である。また引張—圧縮では試験周波数の 上限はせいぜい 1Hz であり、材料によってσ_yを越え るときは 0.1Hz である。温度上昇の大きさは試験片 の寸法や形状によっても変化するが、得られる試験 データの信頼性から試験片の直径は本実験で用いた 6mm 前後であるので、求められた温度上昇の測定結 果は十分汎用性があると考える。

また材料によって温度上昇の挙動の差がみられ, Cu は熱伝導率の良いため温度上昇が小さい。SUS30-4L は σ_y が小さいが低温で加工誘起マルテンサイト 変態を生じ,塑性変形後の加工硬化が著しく結果的に 高耐力材料となるため, σ_y との応力比で比較した場 合,温度上昇が小さいと考えられる。

以上の結果から実際の試験では,長寿命(低繰返し 応力)側のデータを得る際の温度上昇がなるべく小さ くなるように,試験周波数を4Hzとした。試験片温 度の測定結果を参考にし,最適の試験条件で疲労試験 を行なう方が効率的である。

ひずみ制御試験の場合の,SUS304L、310S およ び 316LNの試験片の最高と最低の温度上昇とひず み速度の関係をそれぞれ図36,37,38 に示す。最高 および最低の温度とも、ひずみ速度とひずみ範囲の増 加と共に上昇している。塑性変形量が小さいときの温 度上昇は小さい。温度上昇の最高値において、ひずみ 速度が10⁻³S⁻¹付近でひずみ範囲3%以上のもので 10K前後の温度上昇がみられるが、これはセレーシ ョンによるものである。ひずみ範囲の増加による温度 上昇の増加は、塑性変形量の増加とともに変化が小さ くなり、収束する傾向がうかがえる。SUS304L、 310S および 316LN における温度測定の結果より、 荷重制御試験と同様に、温度上昇を1K以内に抑える ひずみ速度は、高ひずみ範囲のレベルで4×10⁻³S⁻¹



図36 SUS304Lの疲労試験時の試験片温度上昇の歪み速度 および歪み範囲依存性

a) 最高温度上昇, b) 最低温度上昇



図37 SUS310Sの疲労試験時の試験片温度上昇の歪み速度 および歪み範囲依存性



図38 SUS316LNの疲労試験時の試験片温度上昇の歪み速度 および歪み範囲依存性 a)最高温度上昇,b)最低温度上昇

である。この値は引張試験におけるひずみ速度の上限 の10⁻³S⁻¹に近いものであり,疲労試験における塑 性変形領域の試験片の温度上昇の挙動が,引張試験に おける挙動と関連するものであることを示している。 SUS304 の4Kおける全ひずみ振幅1.5%のひずみ制 御での試験周波数と疲労寿命の関係を調べ,周波数が 0.1Hz以上では試験片が発熱し疲労寿命が増加するの で,試験は0.1Hz以下で行うべきだという報告²⁾があ る。この結果は本研究の温度上昇の測定結果とも一致

する。

試験周波数の低い繰返し変形においては,試験片温 度は塑性変形の進行とともに上昇し,引張側および圧 縮側の最大値で温度上昇も最高となり,弾性変形領域 で液体ヘリウム温度に戻る。周波数が高くなるにつれ 発熱が冷却を上回り試験片温度は上昇する。ステンレ ス鋼, Ti合金等についての疲労試験条件の目安は, 荷重制御の引張─引張試験においては,降伏強さ以下 では5Hzであり,降伏強さ以上では1Hz程度である。 引張─圧縮の降伏強さ以下では1Hz以下であり,降 伏強さ以上では0.1Hz程度である。ひずみ制御の引 張─圧縮試験においては,ひずみ速度が4×10⁻³S⁻¹ 以下である。

3.3 極低温構造材料の高サイクル疲れ特性

極低温における疲労データは,歪み振幅制御,荷重 振幅制御の破断繰返し数評価試験,およびき裂伝播試 験のいずれにおいても広範なデータの蓄積は未達成で ある。正確な評価法に基づく十分なデータの蓄積とそ れを基礎にした検討によって,疲労を初めとした極低 温機械的性質の支配因子を明らかにすることができれ ば,それを基礎により簡便な機械的性質評価法を探求 することも可能になる。高サイクル疲労において疲労 限は引張強さと深い関係があるとされている。金属材 料の強度は一般には温度低下と共に上昇し,延性,靱 性等が低下する。このことが上記の経験則にどのよう な影響を及ぼすかを再度確かめてみる必要がある。ま た疲労限自体もその存在が認められるかどうかは興味 のあるところである。

Ti 合金はその優れた比強度から,極低温容器材, 超電導発電機部材などの候補材料として検討された。 しかし,歴史の新しい合金で極低温データはほとんど 整備されていない。評価した合金は,Ti-5Al2.5SnELI 合金鍛造材, Ti-6AI-4V (Normal, ELI, SuperELI の 3 種) 合金のそれぞれ鍛造材, 圧延材の計 7 試料である。これらは鍛造, 圧延加工後 Mill annealing を施してある。Normal, ELI, SuperELI は不 純物濃度を示すもので, 米国 AMS 規格に準処してい る。ELI は Extra-Low-Interstitials の略であり, 規格 では特に酸素, 鉄についての規定が厳しい。Super-ELI (さらに SPELI と略称する) は酸素, 鉄を極力減 じた開発合金である。Ti-6AI-4V 合金における鍛造材, 圧延材の区別は鍛造・圧延による加工度に大きな差が あることを老慮したものである。断面減少比の逆数で 加工度で比較すると,後者は前者の 8 倍も加工度が 高い。両者は同じ熱処理過程を経ているが, 加工度の 違いを反映して圧延材はより微細で等軸度の高い組織 となっている。

オーステナイト鋼についてはまず標準的な極低温用 ステンレス鋼となっている SUS316LN 鋼をとりあげ た。熱間圧延後溶体化処理を施したものを受け入れま ま材として、20%冷間圧延材、20%冷間圧延+ 973K, 200h 時効処理材の3種類の試料を作製した。 これらの特殊な処理は施工段階での冷間加工や Nb₂Sn 超電導線補強材としての使用を想定したものである。 わが国で開発された高 Mn 鋼からは、32Mn-7Cr 鋼、 25Mn-5Cr 鋼(熱延まま材,溶体化処理材の2種)を とりあえず評価した。さらに強度の温度依存性が小さ いという特長を持ち、非磁性化合金設計された γ'時 効硬化型 Fe-Ni-Mn-Cr-Ti 合金 (FeNiMnCrTi 合金と略 す)もとりあげた。オーステナイト鋼は計7試料で, Ti 合金と合わせて 14 種の試料について S-N 曲線を求 めた。これらの試験材料の化学組成を表6に示す。 各試料について液体ヘリウム温度(4K),液体窒素 (77K), 室温 (293K) における引張性質, 破壊靱性値,

チタン合金		Fe	0	Ν	С	Н	Al	Sn	V	Ti
Ti-5Al-2.5Sn	ELI	0.19	0.057	0.0024	0.012	0.0058	5.15	2.66 — ba		bal.
Ti-6Al-4V	Normal	0.199	0.135	0.0071	0.011	0.0053	6.34		4.23	bal.
	ELI	0.200	0.104	0.0035	0.011	0.0032	6.23		4.25	bal.
	SPELI	0.028	0.054	0.0019	0.024	0.0055	5.97	_	4.12	bal.
オーステナイト	·鋼 P	S	N	С	Mn	Cr	Ni	他		
SUS316LN	0.026	0.001	0.180	0.022	0.65	17.76	10.81		Mo:2.56	
32Mn-7Cr	0.012	0.006	0.133	0.14	31.58	7.04	0.23	Ramon		
25Mn-5Cr	0.009	0.001	0.040	0.22	25.60	4.67	0.97			
FeNiMnCrTi	0.002	0.003		0.006	7.66	14.66	26.48	Ti:2.14, Mo:1.54		:1.54

表6 実験に使用した材料の化学組成(質量%)

高サイクル疲労特性を求めた。疲労特性以外の性質は 表7にまとめて示してある。

Ti-6AI-4V Normal 合金(図39), 32Mn-7Cr 鋼(図 40)についてのみすべての温度の S-N 線図を示した。 他の試料ついては 4K における S-N 線図を図41 (Ti 合金), 図42 (オーステナイト鋼)にまとめた。室温 における S-N 線図は長寿命側で傾きが小さくなり, 通常見られるような低応力側で飽和する形状を示す。 77K, 4K における S-N 線図も多くは同様の形状を示し た。しかし, Ti 合金鍛造材(Ti-5AI-2.5SnELI 合金お よび Ti-6AI-4V 各合金の鍛造材)で典型的に見られ るように,低温側になると試験範囲内の繰返し数では 低応力側での飽和傾向を示さない直線的な S-N 線図 を呈するものが現れてくる。同様の傾向は 32Mn-7Cr 鋼, FeNiMnCrTi 合金でも観察された。

これは見かけ上は疲労限が現れないこととなる。 Atrens 6^{3} は Ti-6Al-4V 合金について室温において 10^{10} 回までの S-N 線図 (R=0)を求めている。それに よると $10^{6} \sim 10^{7}$ 回の範囲で本研究と同様に S-N 線図 は低応力側で飽和する(応力は約 700MPa)傾向を示 すが, さらに繰返し数を増すとより低応力でも破断す



図39 Normal Ti-6Al-4V 合金の低温におけるS-N曲線

	試験片方位	降伏強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	伸 (%)	絞 り (%)	破壊靱性値 (MPa√m)
チタン合金						
Ti-5Al-2.5SnELI	LS	1405	1483	10	20	94
Ti-6Al-4V Normal						
鍛造材	L	1753	1764	2.2	28	18
圧延材	L	1865	1865	0.1	25	_
Ti-6Al-4V ELI						
鍛造材	L	1705	1716	2.1	27	45
圧延材	L	1819	1819	0.2	27	
Ti-6Al-4V SPELI						
鍛造材	L	1599	1599	5.3	33	63
圧延材	L	1674	1674	2.3	37	
オーステナイト鋼						
SUS316LN						
受入れまま材	L	1072	1997	55	60	240
20%冷間圧延材	L	1560	1982	43	37	156
20%冷間圧延+鋭敏化処理	材 L	1263	1617	14	15	64
32Mn-7Cr	Т	1118	1417	47	53	143
25Mn-5Cr						
熱間圧延まま材	Т	927	1506	49	48	296
溶体化処理材	Т	958	1529	42	44	255
FeNiMnCrTi 合金	L	947	1478	30	40	267

表7 実験に使用した材料の引張特性と破壊靱性値



図40 32Mn-7Cr 鋼の低温における S-N曲線



図41 各種チタン合金の4KにおけるS-N曲線



図42 各種オーステナイト鋼の4 KにおけるS-N曲線

るようになり直線的な形状にもどり、約5×10⁸回以 降で再度低応力側で飽和する(応力は約350MPa)よ うになる。彼らはこの遷移は破壊機構の変化を伴って おり、その際環境因子の影響がないことも明らかにし ている。この結果は、107回程度で真の「疲労限」を 評価することの危険性を指摘しているばかりでなく, 異なった破壊機構が働けば一般的に S-N 線図の形状 が変化することを示唆している。Ti-6Al-4V Normal 合金鍛造材では、長寿命側ではすべての温度の曲線が 接近する傾向が見られる。この合金でこの傾向がさら に続くとすると「疲労限」に温度依存性がないことに なる。このように「疲労限」を直接論ずるためには現 状では十分なデータがない。また極低温において 10⁹ ~10¹⁰回までの範囲の S-N 線図を求めることは、実 験的に無理なうえに実用上も必ずしも必要とは言えな い。したがって本論文では「疲労限」について直接論 ずることは避け、前述したように 10⁶ 回疲労強度で 高サイクル疲労特性を議論することとする。

一般的には温度低下に伴い S-N 曲線は高応力側, 長寿命側にシフトする。ただし,例外的に Ti-6Al-4V 合金各種鍛造材においては,4K の S-N 曲線には 77K から高応力側,長寿命側へのシフトはほとんど見られ なかった。用いた合金各種では,引張,破壊靱性試験 における破壊の主様式は延性的で,伸び,絞り,破壊 靱性値は低温で若干低下するのに対して強度は上昇す る。Ti-6Al-4V 合金の鍛造材と圧延材の引張特性を 比較すると,鍛造材は圧延材よりも強度が低い上に延 性もある。Normal 材の伸びの値を比較すると前者が 2.2%,後者が 0.1% で,この面から言えばむしろ圧延 材の方が「脆性的」である。したがって,鍛造材にお いて 4K での高応力側,長寿命側へのシフトが見られ ない現象は材料の脆化と無関係であると考えられる。

試験温度の低下は強度の上昇を伴うので,強度との 相対変化を検討する必要がある。図43 は 10⁶ 回疲労 強度と引張強さの関係を温度をパラメーターにして示 したものである。これから分かるように 10⁶ 回疲労 強度/引張強さ比(図中では例示された直線の傾きに 対応する)が,ほぼ 0.5~0.7 の間におさまっている。 この比の温度変化を試料毎で整理してみるとほぼ一定 か,低温で上昇気味となる。すなわち,試料毎に比は 異なるが,試験温度低下に伴う 10⁶ 回疲労強度の上 昇は引張強さの上昇にほぼ対応している。後述するよ うに同様のことが降伏強さとの関係でも言える。すな わち,低温での疲労強度の上昇は材料強度の低温での 上昇を反映していると結論される。



図43 全試験材の低温における10%疲労温度と引張強度の関係

図44 に全温度データを用いて他の機械的性質と 10⁵回疲労強度の関係をまとめて示す。ここではデー タをTi合金とオーステナイト鋼に区別して示してあ る。これによると10⁶回疲労強度は引張強さ,降伏 強さとは前述のように正の相関関係にあり,伸び,絞 りについては負の相関関係にあまる。破壊靱性値とは 全く相関が認められない。Ti合金はオーステナイト 鋼に比して強度は高く,延性,靱性は低い。そのため



図44 疲労強度と機械的特性との相関(○:鋼, ●:チタン合金) (a)伸び,(b)絞¹),(c)降伏強度,(d)引張強度,(e)破壊報性

に,伸び,破壊靱性値では両者が図中で個別のグルー プを作って分布するが、絞り、引張強さでは両合金は 分布が重なり合っている。降伏強さとの関係図では以 上二者とは異なった分布状態が認められる。すなわち 両合金の降伏強さの分布域が重なっているにもかかわ らず、10⁶回疲労強度との関係図では両合金はそれぞ れ独自の分布グループを形成している。合金選択、比 較の基準として、降伏強さも重要な因子である。その 意味で図 44 における降伏強さ-10⁶回疲労強度関係 図は重要な点を示している。それは、同じ降伏強さに 対してオーステナイト鋼の方が Ti 合金よりも高い 10⁶回疲労強度を与えるということである。引張強さ との相対比を論じた際に試料によってその比の値が違 うことを述べたが、降伏強さとの関係図では高サイク ル疲労強度の材質依存性がより明確になっていると考 えられる。

そこで降伏強さ-10⁶回疲労強度関係に着目して, より詳細に材質依存性を調べたのが図45 である。Ti 合金のデータを鍛造材と圧延材に分類するとTi合金 のデータはさらに明確に二分されることがわかる。す なわち,オーステナイト鋼においてはいくつかの例外 を除きデータは傾き=1の直線のまわりに分布してお り,Ti合金圧延材では傾き=0.75,鍛造材では傾き= 0.5の直線のまわりに分布している。換言すれば同じ 降伏強さレベルでは10⁶回疲労強度の大小関係は オーステナイト鋼>Ti合金圧延材>Ti合金鍛造材と なっている。図46 は図45 のうちの4Kのデータの



図45 圧延および鍛造を施したチタン合金の全試験温度におけ る疲労強度と降伏強度の関係



図46 4 Kにおける疲労強度と降伏強度の関係

みを示したものである。これからオーステナイト鋼に おいて傾き=1の直線から大きく離れたものが20% 冷間圧延SUS316LN鋼であることが分かる。すなわ ち,冷間圧延によって強化してもそれが10⁶回疲労 強度の向上にほとんど有効でないことを示している。 ところでオーステナイト鋼のデータから見かけ上飽和 傾向にあると見ることもできるが、例えば、冷間圧延 によって破壊機構に変化が生じたために疲労強度が低 下した可能性を検討してみる必要がある。チタン合金 の圧延材、鍛造材の10⁶回疲労強度の差は同じ降伏 強さレベルで約500MPaにも及ぶ。これは極めて重 大な示唆を与えている。これらは製造プロセスの違い によって同じ化学組成のものから微視組織の異なった 試料を得ての結果であるから、Ti合金の疲労強度が 極めて大きな材質依存性を有し、その材質依存のメカ ニズムを明らかにできれば疲労強度をさらに高め得る 可能性があることを教えている。これは、圧延材、鍛 造材の各グループを詳細に見た時に降伏強さの高いも のが必ずしもそれに見合った高い 10⁶ 回疲労強度を 与えていないということからも同じ推論を導き出すこ とができる。

4 極低温高サイクル疲れにおける内部き裂の発 4

疲労き裂の発生機構は、Extrusion-Intrusion機構に 代表されて説明がなされてきた³⁾。すなわち,き裂発 生箇所である自由表面上の疲労すべり帯,結晶粒界, 表面介在物には局部的な塑性ひずみ集中が生じており, 微視き裂の発生につながる。疲労すべり帯でのき裂発 生は,繰返し変形におけるすべり過程や疲労すべり帯 の形成が結晶粒界や表面介在物でのき裂発生において も先んじて生じているという理由から,き裂発生の基 本タイプといえる。すなわち,この観点からすれば, 介在物タイプのき裂発生も,最終的に介在物と母相の 界面の剝離や介在物の割れを引き起こすような,介在 物の応力集中効果によるすべりの局在化であると理解 することができる。また,結晶粒界タイプのき裂発生 も繰返しすべり過程によって支配されていることが明 かとなっている。

合金やオーステナイト鋼の極低温高サイクル疲労試 験において、内部き裂発生が低温・低応力側で顕著と なることを見いだした。しかも、チタン合金および 32Mn-7Cr 鋼では、き裂発生点は介在物や空隙などの 先在欠陥を起点としていない。先在欠陥を起点としな い内部き裂発生は室温疲労においても報告例があ り4~7).界面や粒界への応力集中がその要因の1つと して考えられている。また、内部き裂発生は Extrusion-Intrusion 機構の下限界以下と考えられるような 極めて低い繰返し応力下(塑性ひずみ量が小さく、長 範囲のすべり帯が形成されない)で生じることから、 Extrusion-Intrusion 機構を単純に適用することはでき ず、より一般化して疲労き裂の発生機構をとらえるこ とが必要となってきた。一般に、繰返し変形下では引 張強度よりかなり低い応力でも破壊に到るが、それは 不均一変形が疲労き裂の発生をもたらすためである。 疲労すべり帯は結晶粒内でのすべり集中がその特質で あり、短範囲のすべり変形等についても変形の局在化 が考えられる。つまり、疲労き裂発生は基本的には微 視組織に依存した不均一変形に基づいている。このよ うに一般化すれば、Extrusion-Intrusion 機構も内部き 裂も統一的に見ることが可能であると考えられる。

極低温高サイクル疲労試験で得られた破断試料を用 いて、各材料ごとに内部き裂発生の微視組織的成因を 明かにした。さらに、転位組織観察を主とした変形組 織の微視的観察を行い、内部き裂発生機構について考 察した。内部き裂発生を示すために、図47 に代表例 として Ti-6Al-4V 合金の液体ヘリウム中 (4K) におけ る S-N データを示す。ここでは SEM によってき裂発 生点を表面、内部に区別した結果も示してある。最大 繰返し応力の低下とともに、10⁵ サイクル前後を境に して表面き裂発生から内部き裂発生へと破壊起点が変 化している。Ti-6Al-4V 合金では液体窒素中(77K)お よび室温 (293K) でも内部き裂発生が生じる。77K に て内部き裂発生が認められる応力域の同一応力条件で 試験周波数と破断繰返し数の関係を求めたところ,破 断繰返し数には大きな差は見られなかった。したがっ て、試験周波数依存性が顕著に現れる環境破壊的要因 は認め難い。



図47 液体ヘリウム中での Ti-6Al-4V 合金の S-N 曲線

各供試材とも工業的には均質な実用材料であるが, 以下に述べるように微視組織的な不均一性を有してお り,内部き裂発生点はそれを反映した微視組織的成因 を呈する。Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金は平均粒径約 30 μ m の α 単相合金であるが,一部に β 相または $\beta + \omega$ 相か らなる第 2 相が α 粒界に存在する。このうち, β 相 を含む領域は約 30 μ m 径の大きさで,数 μ m 径の α 相との 2 領域(細粒 α 相領域)を形成している(写 真 7b)。この細粒 α 相はマトリックスに比べて Al 濃 度が低く,第 2 相には Fe が濃化している(表 8)。 **写真 7** および**表 8**に比較して示すように,内部き裂 発生点の形状と大きさおよび組成分析の結果,細粒 α 相領域との完全な一致が得られ,内部き裂が細粒 α 相 領域に生成していることが明かとなった。**写真 8**に



写真7 Ti-5Al-2.5Sn 合金の内部き裂発生点の SEM 写真(a) と微小α結晶粒のTEM写真

表8 Ti-5Al-2.5Sn合金の内部き裂発生点と ミクロ組織のEDS分析値

八北帝武			濃度(質量%)			
刀机面別	Al	Sn	Fe			
発 生 点	小 結 晶 粒 くぼみ部分	(A) (B)	1.00 1.26	2.94 3.31	0.01 0.32	
ミクロ組織	微 細 α 相 β 相	(C) (D)	1.06 0.85	$4.13 \\ 4.10$	0.06 0.47	



 写真8 Ti-6Al-4V合金鍛造材の内部き裂発生点および二次き裂のSEM写真

 (a:Normal材, 4K,1235MPa, b:ELI材, 4K,944MPa, c:ELI材, 77K,601MPa, d:Normal材, 4K,1235MPa, e:Normal材, 4K,1058MPa, f:Normal材, 4K,1147MPa)

Ti-6Al-4V 合金の内部き裂発生点とサブクラックの代 表的な形態を示す。また,表9には微視組織と内部 き裂発生点の EDS 分析結果 (Normal 材)を示す。起 点部のファセットはその形状・分布,化学組成および サブクラックの観察から6種すべての合金において α相に対応することが明かとなった。なお,表面き裂 発生の場合を含め,応力レベルの高い試料ほど多くの

分析箇所		濃度(質量%)				
		Al	V	Fe		
ミクロ組織	α相	5.35~6.89	2.11~ 5.77	0.00~0.33		
	ß相	4.10~5.86	3.48~11.84	0.07~1.22		
発生点	面	4.80~7.26	$1.64 \sim 3.03$	$0.00 \! \sim \! 0.12$		
	境界	2.67~6.59	$2.38 \sim 10.45$	0.09~1.11		

表9 4 Kにおいて試験した Normal Ti-6Al-4V合金の 内部き裂発生点のEDS分析値

サブクラックが観察された。さらに、内部き裂発生の 形態と大きさ(fs:内部き裂発生点を主き裂伝播面に 投影した際の幅)は応力レベルにともない変化してい る。すなわち、応力レベルが低くなるとともに、1個 のファセット(a)から複数のファセットが連なったも の(b)へ、そして小さなファセットが多数集まったも の(c)へと形態変化を示し、fsの値は大きくなってい る。

写真9に32Mn-7Cr鋼の内部き裂発生点近傍の破 面を示す。起点部のファセットは粒界破壊の様相を呈 しており、ファセット面上には slip trace や microslip による pits が観察される場合がある。内部き裂発 生点の EDS 分析の結果、元素偏析等の証拠は得られ なかった。なお、サブクラックは今のところ検出でき ていない。SUS316LN 20% 冷間圧延材の 4K におけ る疲労破壊では写真10 に示すように内部き裂発生が 生じている。表10に示すように、内部き裂発生点に は Mo と Cr の富化が認められた。したがって、空隙 や介在物等の欠陥ではなく他の微視組織的要因を有す ることがわかった。また、4K における SUS316LN (冷間圧延無し)や 77K における SUS316LN 20% 冷 間圧延材では、低応力側において試験片内部の空隙や 介在物を起点とした場合が検出された。25Mn-5Cr 鋼 は内部き裂発生点に介在物が認められ, EDS 分析の 結果 Al₂O₃ と同定された。



写真9 液体ヘリウム温度における 32Mn-7Cr 鋼の内部き裂発 生点のSEM写真

(a : $\sigma_{max} = 1204 MPa$, b : $\sigma_{max} = 1134 MPa$, c : $\sigma_{max} = 921 MPa$)



写真10 液体へリウム温度における SUSU316LN冷間圧延材の 内部き裂発生点のSEM写真(a)とその模式図(b) (σ_{max}=1404MPa)

表10 図23に示された冷間圧延 SUS316LNの 内部き裂発生点とミクロ組織のEDS分析値

分析箇所 -		濃度(質量%)				
		Fe	Cr	Ni	Mo	
基	地	65.29	18.47	9.64	3.74	
発 生	点	52.61	27.73	5.62	14.04	

以上のように、各材料とも内部き裂発生点は微視組 織に対応したファセットから成り立っており、微視組 織に依存した微視割れに起因している。空隙や介在物 を起点とした場合も含めて表11 中に内部き裂発生の 成因について材料別にまとめて示す。

 α -Ti(hcp) は軸比 (c/a) が約 1.587 と小さく, 293K 以下での主たる変形モードはバーガースベクトルが 〈a〉タイプの柱面すべり($\{1010\} - \langle 1120 \rangle$)であ る。**写真11** に Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金の代表的な転位 組織を示す。すべり挙動は各温度ともに planar であ り,転位組織は主に co-planar な転位列からなってい る。他の変形モードとしては錘面すべりが観察される。 〈c〉軸方向の変形に寄与する変形双晶は Al の固溶に よって抑制されており,代わって 〈c+a〉転位が導入 されている。また,高応力域では一部に交差すべりも

表11 試験材のき裂発生点と内部き裂発生源

材 料	skel	き裂発生点			中却を利本務中海
	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	293 K	77 K	4 K	「内部さ扱の発生源
Ti-5Al-2.	5Sn ELI	S	S	S > I	微細α相
Ti-6Al-4V	V	S > I	S > I	S > I	α相
32Mn-7Cr		S	$\mathrm{S}>\mathrm{I}$	Ι	結晶粒界
SUS316L	N20%	S	$\mathrm{S}>\mathrm{I}$	Ι	Mo, Cr濃縮相
SUS316L	N	S	S	S > I	既存空洞
25Mn-5Cr	l.	S	S > I	Ι	内在介在物(Al2O3)

S:表面き裂発生, I:内部き裂発生

S>I:低応力下でき裂発生点が表面から内部に移動。


**写真11** Ti-5Al-2.5Sn ELI合金の4Kにおける疲労変形組 織 (σ_{max}=1409MPa)

観察される。しかし,低応力側ではすべり系の制限が 顕著であり,内部き裂発生域では {1010} -<1120>すべりのみが観察され,交差すべりは認めら れない。そして,α相強化元素のAIが低濃度である ために,マトリックスに比べて相対的に弱いと考えら れる細粒α相に変形が集中している。

32Mn-7Cr 鋼 (fcc) の 293K 以下における支配的な 変形は  $\{111\} - \langle 110 \rangle$  すべりであり, planar な挙 動を示す。変形の顕著な領域(結晶粒)では 2 次す べりが起こったり, micro-slip bands が形成されてい る。低応力側においても pile-up 転位列が粒界に堆積 し,粒界に応力集中をもたらしている。他に  $\langle 111 \rangle$ 変形双晶や  $\epsilon$  -マルテンサイトも観察されるが支配的 な変形モードではなく,内部き裂発生との関係はない と考えられる。

2種の合金の転位組織観察の結果, band や wall あ るいは転位ループの形成は認められていないことから もわかるように、 交差すべりが非常に困難な状態にあ る。交差すべりの難しい金属(fcc 金属の場合には積 層欠陥エネルギーが低い)では、内部と表面近傍とで 変形組織の種類に差は認められておらず,いずれの場 合も転位の planar な配列であることが知られている。 転位組織の観察結果から,基本的な転位組織の形成過 程は応力レベルによらず同じであると考えられる。違 いは、応力レベルが高まるほど転位列が長範囲におよ んだり,転位密度が高たり,すべり帯を形成するよう になることである。また,転位列は平行なすべり面上 に形成されるため、変形領域(すべり帯)と変形の進 行していない領域とが混在しており、転位運動は変形 領域に強く抑制される結果となる。さらにα-Tiは, 低温・低応力側では錘面すべりや〈c〉方向への変形 が拘束され、柱面上の <a> 転位のみが変形に寄与す

るため,変形の不均一性が著しくなる。

また、不均一変形を助長する要因として微視組織の 不均一性が挙げられる。結果に述べた Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金のようにマトリックス中に相対的に弱い領域 (細粒 a 相領域)が存在する場合,低応力側では変形 がその領域に集中する。前述の不均一変形は、隣接す る結晶方位の違いによって基本的には結晶粒単位で生 じる。そして、 微細すべりは粒界等に阻止されてたり 局在化する特徴を示す。したがって、 粒界・界面等に は応力集中が生じ、その解放のため各材料における応 力集中サイト(脆弱部)に微視割れあるいはき裂発生 の核 (void) を形成すると考えられる。32Mn-7Cr 鋼は、 冷間圧延を加えた条件下では静的破壊においても一部 に粒界破面が観察され、粒界が比較的脆弱であること がわかっている。また、Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金のよう に微視組織的不均一にともなう低強度領域がごく僅か でも存在する場合には、き裂はその領銃内の応力集中 サイトから発生する。なお、短範囲の転位の堆積は、 表面と内部の区別なく形成されると考えられるが、 微 視割れの発生に必要な応力集中を得るうえで、 自由表 面の存在は局所応力の緩和をもたらす可能性があり, 疲労き裂は内部に発生しやすいものと考えられる。

Ti-6Al-4V 合金では、サブクラックおよび内部き裂 発生点の詳細な観察より、微視割れが $\alpha - \beta$ 界面に隣 接する $\alpha$ 相内に生じ、微視割れの成長・連結過程を経 て主き裂として選択されることがわかった(図48)。 そして、北川ら⁸⁾による試験片表面に微小欠陥を有す る材料の疲労限を欠陥の大きさで与えられるという結 果を拡張して考えると、内部き裂が主き裂として選択 される臨界値をき裂先端の応力集中( $\Delta$ Keritical ある いは Keritical)から考えることができる(図49)。

空隙・介在物等の微小欠陥を起点とした内部疲労き 裂発生の場合も表11に示したように低温・低応力側 で顕著であり,微視割れによる内部き裂発生の考え方 に基づいて同様に考えることが可能と考えられる。つ まり,介在物や空隙等の欠陥の応力集中効果によるす



図48 内部き裂発生における微小き裂の成長メカニズム



図49 Ti-6Al-4V合金の応力振幅( $\Delta \sigma$ )と $\Delta \sigma \sqrt{\pi f_s}$ の関係

べりの局在化であると考えれば理解できよう。内部き 裂発生を示す場合の 10⁶ 疲労強度は材質依存性を示 すが,以上の議論より疲労強度の改善を考えてみると, 高純度化・均質化とともに組織制御が重要であるとい える。すなわち,介在物等の欠陥や元素の偏析領域を 無くすとともに,微視割れの発生と成長に対する抵抗 を高めることが必要である。具体的には,結晶粒の微 細化は有効なすべり長さや堆積する転位の数を減少さ せ,微視割れの発生に必要な応力レベルあるいは繰返 し数を増大させる。また,隣接する結晶粒の方位をラ ンダムにすることで,微小き裂の成長における抵抗を 大きくすることがあげられる。

繰返し負荷においては、外部応力  $\sigma$  は内部応力とつ りあった状態になければならない。そして、運動転位 はいろいろな範囲にある応力場を乗り越えなければな らず、内部応力はそれらが有効である距離に従って分 けられる。ここでは、かなりあいまいなものであるが、 内部応力の全スペクトルが 2 つの主要素、すなわち、 短範囲応力  $\sigma_s$  と長範囲応力  $\sigma_\mu$ によって置き換えら れると考えられる。短範囲応力とは熱活性化によって 乗り越えられる内部応力を表している。この理由から、 成分  $\sigma$ s は温度やひずみ速度に依存する。長範囲応力 はひずみだけに依存する。したがって、外部応力は次 式のように単純化される。

 $\sigma = \sigma_{s}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T) + \sigma_{\mu}(\varepsilon)$ 

議論している材料は,低温下では降伏強度が高まり, 低温変形における熱活性化成分の寄与が大きいことを 示している。このことは,主すべり面上に点在する短 範囲の障害物を転位が熱的に励起されることによって 乗りこえるのが律速過程であると考えられる。

これより,熱活性化成分の増大で降伏強度の高まる 低温域では,長範囲の変形を必要とする ExtrusionIntrusion 機構の下限界応力が高まり, 短範囲の変形 を示す応力域が広くなるために,内部き裂発生が顕著 になるものと考えられる。一方, Ti-6Al-4V 合金のサ ブクラックの観察結果から高応力側でも微視割れは生 じていると考えられるが,この領域では Extrusion-Intrusion 機構が有効に作用している。したがって,2 つの機構は共存状態にあると考えられるが,多くの場 合 Extrusion-Intrusion 機構が優勢であり,表面き裂発 生となる。

#### 4 磁気冷凍の材料および装置

磁気冷凍は、磁性体を用い、磁界の励磁・消磁によって、磁性体が吸熱や発熱をする現象を利用した冷凍 法である。気体に比べて極めてエントロピー密度の高 い固体である磁性体を用いることから小型化が可能に なるとともに、吸熱や発熱が磁性体中の磁気スピンに よって生ずるため、高効率のサイクルが実現できるな どの特徴がある。ヘリウムの液化に必要な極低温 4.2K 環境の磁気冷凍による発生には、磁気冷凍作業 物質として Dy₃Al₅O₁₂ ガーネット単結晶が、大きな 磁気エントロピー変化を示すことから極めて有望であ る。本研究では、Dy₃Al₅O₁₂ 単結晶の育成条件を最適 化することにより、大口径単結晶の育成を行い、試 作・開発した磁気冷凍装置に実装し、冷凍試験を行っ た。

磁気冷凍作業物質については、チョクラルスキー法 によって、引き上げ速度および回転速度を変化させて 育成し、固液界面の形状変化、気泡の有無、種結晶と 育成単結晶との格子定数のミスマッチの影響について 調べ、大口径単結晶の育成を行った。表12 には、 Dy₃Al₅O₁₂ 単結晶の育成条件を示す。単結晶の育成条 件が適切でないと、育成の継続が不可能あるいはクラ ックや気泡が混入する場合がある。図50 には、直径 20mmの単結晶育成結果について示す。回転速度が、

表12	Dy3Al5O12	単結晶の	育成条件
-----	-----------	------	------

るつ	ぼ配合り	原料	$Dy_2O_3, Al_2O_3(99.99\%)$
る	っ	ぼ	$Ir(47 \phi \times 48.5 mmh)$
単糸	吉 晶 直	径	20mm
引き	上げ速	度度	$2\sim4$ mm/h
D	転 速	度	10~30rpm
雰	囲	気	N ₂
種	結	日日	Y3Al5O12単結晶, Dy3Al5O12単結晶
育	成 方	[句]	<111>



図50 Dy3Al5O12 単結晶の育成結果。クラック・気泡が発生した結晶(△),対流状態変化により,固液界面形状が変化した結晶(□),クラック・気泡が混入しない結晶(○)

20rpm より大きいと固液界面の形状が変化し、結晶 が融液から離れやすい。また、引き上げ速度が 2mm/ hより大きいと結晶中に気泡が混入する。したがって、 効率的な最適育成条件は回転速度 20rpm, 引き上げ速 度 2mm/h である。単結晶育成の場合の種結晶として は、育成結晶と同じ結晶を用いることが望ましい。し かし、Dy₃Al₅O₁₂の場合、今までに種結晶に必要な長 さの単結晶育成が行われておらず.他の物質を用いな ければならない。Y₃Al₅O₁₂は、Dy₃Al₅O₁₂と融点、 格子定数ともほぼ等しいため、これを種結晶として用 いることが可能であると考えられる。Y₃Al₅O₁₂と Dy₃Al₅O₁₂では,格子定数のミスマッチが3%あるが, これにより生じる転位の密度および転位伝播の様子は 変わらず、Y₃Al₅O₁₂を種結晶として用いても大きな 影響がないことが明らかになった。これらの結晶をも とに、大口径化を直径 94mm, 高さ 97mm のるつぼを 用いて試みた。Gd₃Ga₅O₁₂に対しては、大口径結晶育 成時の結晶成長条件の変化が検討され、結晶引上速度, 結晶回転速度をともに小さくすることにより大径単結 晶の育成が可能であるとの報告がなされている⁹⁾。 Dy₃Al₅O₁₂においても化学量論組成の原料から,引き 上げ速度,回転速度をそれぞれ 1mm/h, 10rpm と, 直径 20mm の単結晶育成条件よりも小さくすること により、大径単結晶の育成が可能であった。 写真12 には、育成した単結晶を示す。直径約 50mm,長さ約 60mm であり, 種結晶として Y₃Al₅O₁₂ 単結晶を用い ている。結晶テール部では結晶中心部にファセットに よる像が観察されるが,転位による像はほとんど観察 されず,大口径単結晶の育成に成功した。

磁気冷凍装置については、超電導パルスマグネット



写真12 Dy3Al5O12 単結晶

を用いた静止型磁気冷凍装置を試作・開発し、冷凍機 として作動するための基本的な問題点を明かにして、 液体ヘリウムの生成試験を行った。図51には、静止 型磁気冷凍装置の構造を示す。磁性体作業物質には、 直径45mm長さ50mmのDy3Al5O12(DAG)および Gd3Ga5O12(GGG)単結晶を用いた。作業物質の上方に 水晶と銅で構成された排熱用熱スイッチが取りつけら れており、排出された熱はこれらの熱伝導体を通って、 気体冷凍機によって吸収される。熱伝導体の一部を水 晶で置き換えたのは、変動磁界による渦電流損失を抑





えるためである。熱スイッチの作動は、約5mmの間 隙で水晶を作業物質に接触,非接触させることによっ て行われる。両者の接触面は 0.5 ,,m 以下に鏡面仕上 げが施され、接触時の間隙は数 um であり、ヘリウム ガス約 100Pa を封入することによって熱伝達を向上 させた。吸熱用熱スイッチには、チタン合金製のサイ フォン型ヒートパイプを使用し、熱容量損失を従来の ステンレスに比べ半分以下に減少させた。ヒートパイ プは液化ヘリウム槽に結合されており, ヒーター入力 との熱バランスによって、冷凍温度が決定される。ま た超電導マグネット用液体ヘリウム槽からの蒸発ヘリ ウムを液化するため、両者は熱的に結合することが可 能である。パルスマグネットは、数10秒周期のサイ クルに対する交流損失を低減化させるために、フィラ メント径 1.7 µm の NbTi 超電導線を用い、最大磁界 5T. 40 秒のサイクルに対して, 熱損失を 120mW ま で減少させた。カルノーサイクル冷凍運転におけるサ イクルのパラメータは 図52 に示すように、パルスマ グネットの台形波掃引パターン (T1~T4) および排熱 用熱スイッチの ONと OFF の作動時間(Te1, Te2)であ る。吸熱スイッチであるヒートパイプは、作業物質自 身がヘリウムガスを直接液化するので外部からの制御 パラメータはない。新たに開発された排熱スイッチに ついては,応答性1秒以内,熱伝達係数2.5W/K,ス イッチ比が約100であることがわかり、設計予想値 の約80%であった。また、気体冷凍機(ヘッド部) の温度変動は1度以内となっているが、熱スイッチ とヘッド部間の温度差が設計値より約2倍大きく, この部分の熱抵抗が排熱性能を大きく損なっているこ とがわかった。このときのヒーターによる熱入力(冷 凍能力)は550mW,磁気冷凍サイクルを作動させる ために消費した液体ヘリウム量(熱損失)は420mW



図52 カルノーサイクル操作パラメータの説明図

であり、パルスマグネット電流リードからの熱侵入の 割合が大きい。本磁気冷凍装置は、冷凍サイクルを実 行するための熱損失を自己回収でき、かつ他の装置の 冷却に適用できることが実証され.連続8時間以上 にわたり安定した作動を示した。図53には、 Dy₃Al₅O₁₂について得られた冷凍能力の冷凍温度に対 する依存性を示す。ヘリウム液化温度領域で最大 550mW の冷凍能力が得られている。しかし、3K 以 下になると 100mW 以下に減少する。これは, Dy₃Al₅O₁₂のゼロ磁界比熱のピーク (2.5K) にほぼ対 応したもので、カルノーサイクルによって到達可能な 限界温度である。比較のために Gd₃Ga₅O₁₂ について の実験結果も合わせて示した。Gd3Ga5O12は磁気移転 温度が 0.85K と低いため、超流動ヘリウム温度で有 用な材料であると予想されるが、実験結果からも 4.2K における液体ヘリウムの生成は Dy₃Al₅O₁₂の方 が優れている。表13に示すように、いくつかの冷凍 サイクルパターンで冷凍試験を行った結果、図53の サイクル A 及び B は高温側で大きな冷凍能力を得て いる。すなわち、サイクル周期を短く、かつ排熱時間 を相対的に長くすることが冷凍能力増加に大きく寄与 する。このように 4.2K 領域では、排熱スイッチが冷 凍性能を決定する重要な因子であることがわかった。



図53 ヒーター入力(冷凍能力)の冷凍温度依存性

表13 カルノーサイクルの各パラメータ値

作業物質	サイクル	T1	T2	T3	Τ4	Tel	Te2
D A G	A	13	23	36	40	2	24
D A G	В	11.8	16.8	29.8	31.8	2	18
D A G	С	16.5	36.5	53	58	3	36
GGG		16.4	36.4	52.8	57.8	10	28

(単位:s)

一方,吸熱スイッチの液化量と理想カルノー吸熱量との比で定義される液化効率は、ほぼ設計値どおり約50%であった。これはチタン合金の使用による熱容量損失の低減化と、ヘリウムを液化するDy3Al5O12 凝縮面との間隙を500 µmに最適化したことによって得られたものである。また、冷凍温度は、内部圧力を 制御することによって可変であり、超流動ヘリウムや、 より低温の発生にも有効な手段であると期待される。

磁気冷凍作業物質として, Dy₃Al₅O₁₂ ガーネット, 直径 50mm, 長さ 60mm の高品位単結晶の育成を行い, これを試作・開発した超電導パルスマグネットを用い た静止型磁気冷凍装置に実装して,冷凍試験を行い, 4K(液体ヘリウム温度)近傍の長時間発生に成功し た。

# 5 おわりに

10年間に亘たる極低温利用機器材料の研究開発に よって、高磁界特性の優れた Nb₃Sn, V₃Ga 化合物等 の超電導線材を実用化し、それらを用いて世界最強の 18T 超電導マグネットを完成した。また、高性能磁 気冷凍材料の開発とそれを実装した高効率へリウム液 化用磁気冷凍装置を試作した。さらに極低温構造材料 の開発と評価において貴重なデータを取得し、当初の 目的を達成するとともに超電導利用分野に多大の貢献 をなしえた。特に、Ti 添加 Nb₃Sn 極細多芯線材は特 筆に値し、この実用化によって始めて 20T 級超電導 マグネットの製作が可能になったと言っても過言では ない。また、この研究の過程で発明された Nb₃Al 超 極細多芯線は、今後発展が期待される交流用超電導線 材として有望視されている。

最近の超電導利用技術の著しい進歩に伴ない,使用 条件はますます苛酷になり,再なる高性能材料の開発 や評価法の開発が強く要望されている。このような観 点から,この研究開発の中で得られた重要な成果,例 えば,Nb₃Al 超極細多芯線の実用化,極低温構造材料 の新評価法の開発,1K以下の環境を作る磁気冷凍装 置の開発については,新テーマ「極低温先進材料の開 発と評価に関する研究」に引継がれ進められている。

#### 参考文献

- 1) Tsuei, C. C., Science, 180(1973),57.
- 由利哲美,長井寿,緒形俊夫,梅澤修,石川圭介:低温工学, 26(1991),184.
- Atrens, A. Hoffelner, W. Duering, T. W. and Allison, J. E.: Scr. Metall. 17(1983),601.

- Umezawa, O. Nagai, K. Yuri, T. and Ishikawa, K.; Proc. the sixth international conference on mechanical behaviour of materials, Pergamon press, 6(1991),301.
- 5) 由利哲美, 長井寿, 石川圭介: CAMP-ISIJ, 1(1988)1417.
- 6) Steele, R. K. and McEvily, A. J.: Eng. Fract. Mech. 8(1976)31.
- 7) Neal, D. F. and Blenkinsop, P. A.; Acta Metall., 24(1976)59.
- Kitagawa, H. Takahashi, S. Suh, C. M. and Miyashita, S.; Fatigue Mechanisms, ASTM STP 675(1978),420.
- 9) Brandle, C. D.: J. Appl. Phys., 49(1978),1855.

#### 研究発表

(口頭)

- 化学蒸着法による超電導 Nb₃Ge テープの作製,田中吉秋, 浅野稔久,川村春樹,太刀川恭治,日本金属学会,57.4.
- 連続化学蒸著法による Nb₃Ge 超電導の作製,浅野稔久,田 中吉秋,太刀川恭治,日本金属学会,59.10.
- 連続化学蒸着法による Nb₃Ge 超電導線材の作製(第2報), 浅野稔久,田中吉秋,川村春樹,太刀川恭治,日本金属学会, 60.10.
- 4) Nb₃Sn 複合超電導線材のストレス効果,井上廉,太刀川恭治, 関根久,黒田恒夫,低温工学協会,55.5.
- 5) Nb₃Sn 超電導線材の高磁界特性および応力特性の改善,竹内 孝夫,浅野稔久,太刀川恭治,飯島安男,関根久,核融合連 合講演会,56.2.
- 6) 極細多芯 Nb-Hf/Cu-Sn-Ga 超電導線材の特性,関根久,太刀 川恭治,鎌田圀尚,相原勝蔵,日本金属学会,56.11.
- 7) Nb/Cu-Sn-Ti 複合加工線材の超電導特性, 飯島安男, 関根久, 太刀川恭治, 低温工学協会, 56.11.
- 8) 複合加工 Nb₃Sn 線材におけるマトリックスへの Ti 添加の効果, 飯島安男, 関根久, 太刀川恭治, 日本金属学会, 57.4.
- Ti添加 Nb₃Sn 複合加工線材の特性,伊藤喜久男,太刀川恭治,関根久,飯島安男.
- 10) Ti 添加 Nb₃Sn 極細多芯線の超電導特性と組織,伊藤喜久男, 太刀川恭治,関根久,飯島安男,日本金属学会,58.4.
- 11)内部拡散法による Sn-Ti 芯 Nb₃Sn 極細多芯線の超電導特性と 組織,関根久,太刀川恭治,宮下章志,吉崎浄,橋本康男, 低温工学協会,60.5.
- Infiltration 法により作製した Nb₃Sn テープへの Ti 添加の効果, 関根久, 太刀川恭治, 宮下章志, 低温工学協会, 60.11.
- 13) Ti 添加内部拡散 Nb₃Sn 線材, 宮下章志, 吉崎净, 橋本康男, 関根久, 太刀川恭治, 日本金属学会, 61.4.
- 14) Infiltration 法による Ti 添加 Nb₃Sn 線材の組織と超電導特性, 宮下章志, 関根久,太刀川恭治,日本金属学会, 61.4.
- 15) Ti-ブロンズ Nb₃Sn 線材における Nb 芯への Hf および Ta 添加の影響, 飯島安男, 井上廉, 関根久, 太刀川恭治, 低温工 学協会, 61.5.
- 16) In situ 型 V₃Ga 線材の超電導特性と機械的試験,戸叶一正, 熊倉浩明,太刀川恭治(東海大学),低温工学協会,66.6.
- 17) Studies on 'in situ' Processed V₃Ga Composite Superconductors, 戸叶一正, 熊倉浩明, 太刀川恭治 (東海大学), 応用超 電導会議, 55.9, Santa Fe.
- 18)外部拡散法で作製した in situ 線材の超電導および機械的特性, 熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治(東海大学), 日本金属学会, 55.10.
- 19) In situ 型 V₃Ga 複合線材の超電導特性と機械的特性(第3 報), 戸叶一正, 熊倉浩明, 太刀川恭治(東海大学), 低温工 学協会, 55.12.

- 20) High Field Critical Current and Mechanical Properties of In situ Processed V₃Ga Superconductors, 熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治(東海大学), 国際低温材料会議, 56.8, San Diego.
- 21) In situ 型 V₃Ga 線材の長尺化について(第4報),竹内孝夫, 戸叶一正,熊倉浩明,太刀川恭治(東海大学),低温工学協 会,56.11.
- 22) Preparation and Properties of "in situ" Processed V₃Ga Wires and Tapes, 竹内孝夫, 戸叶一正, 熊倉浩明, 太刀川恭治(東 海大学), 国際低温材料会議, 57.5, Kobe.
- 23) In situ 型 V₃Ga 線材の超電導特性(第5報),竹内孝夫,戸 叶一正,太刀川恭治(東海大学),低温工学協会,57.12.
- 24) In situ V₃Ga 超電導線材の長尺化の研究(第2報), 熊倉浩明, 竹内孝夫, 戸叶一正, 太刀川恭治(東海大学), 日本金 属学会, 58.10.
- 25) In situ 型 V₃Ga 超電導線材の組織と超電導特性(第6報), 竹内孝夫,熊倉浩明,戸叶一正,太刀川恭治(東海大学), 低温工学協会,58.11.
- 26) Studies on Structure and Properties of In situ V₃Ga Superconducting Composite Tapes, 熊倉浩明, 戸叶一正, 竹内孝夫, 太刀川恭治(東海大学), 応用超電導会議, 59.9, San Diego.
- 27) In situ 型 V₃Ga 超電導線材の開発(第7報)-長尺テープの 試作-, 熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治(東海大学), 低 温工学協会, 59.11.
- 28) Scaling up development of In situ processed V₃Ga, 戸叶一正, 熊倉浩明, 竹内孝夫, 太刀川恭治(東海大学), 高磁界超電 導材料日米ワークショップ, 59.12, Tsukuba.
- 29) In situ V₃Ga 超電導線材の長尺化の研究(第3報), 熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治(東海大学), 日本金属学会, 60.4.
- 30) Superconducting Properties and Flux Pinning Behavior in In situ Processed V₃Ga Composites, 熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀 川恭治(東海大学), 超電導体における磁東ピンニングと電 磁特性に関する国際シンポジウム, 60.11, Fukuoka.
- 31) Ti 添加 Nb₃Sn in situ 線材,吉田勇二,戸叶一正,竹内孝夫, 太刀川恭治(東海大学),日本金属学会,57.9.
- 32) Ti 添加 Nb₃Sn In situ 線材,吉田勇二,戸叶一正,竹内孝夫, 太刀川恭治(東海大学),低温工学研究発表会,57.12.
- 33) 粉末法による Nb 系超電導化合物線材の作裂, 熊倉浩明, 戸 叶一正, 太刀川恭治(東海大学), 日本金属学会, 55.4.
- 34) 浸透法による Nb 系超電導化合物線材の作製, 熊倉浩明, 戸 叶一正, 太刀川恭治(東海大学), 低温工学協会, 55.5.
- 35) V₃Ga 拡散テープにおける Al 添加の効果,竹内孝夫, 飯島安 男,井上廠,太刀川恭治,日本金属学会,59.4.
- 36) Al 添加 V₃Ga 拡散テーブの組織と超電導特性,竹内孝夫,飯 島安男,井上廉,太刀川恭治,低温工学協会,59.5.
- 37) Improved V₃Ga for Generating Fields over 18 T 太刀川恭治, 竹内孝夫, 飯島安男, 井上廉, 日米核融合研究協力第 4 回高 磁界超電導材料に関するワークショップ, 61.2.
- 38) Improved V₃Ga for Generating Magnetic Fields over 18 T, 戸 叶一正, 飯島安男, 井上康, 太刀川恭治, 野口照夫, 小寺正 裕, 国際低温材料会議, 61.4.
- 39) High-Field Superconducting Properties of V₃Ga Tapes, 太刀川 恭治, 竹内孝夫, 飯島安男, 井上康, 戸叶一正, 国際低温材 料会議, 62.6.
- 40) Nb₃Al 超極細多芯線材の超電導特性, 飯島安男, 井上廉, 日 本金属学会, 62.10.

- 41) 複合加工 Nb₃AI 線材の超電導特性, 飯島安男, 井上廉, 低 温工学会, 62.11.
- 42) Superconducting Properties of Nb₃Al MultiFilamentary Wire, Inoue K., Iijima Y., and Takeuchi T., 5th Japan-US Workshop on HFSMF, 62.11.
- 43) Al-Mg 合金を用いた Nb₃Al 超極細多芯線の超電導特性, 飯島 安男, 戸叶一正, 井上廉, 日本金属学会, 63.4.
- 44) 種々の Al 合金を用いた Nb₃Al 超極細多芯線の作製,竹内孝 夫,飯島安男,井上康,日本金属学会, 63.4.
- 45) Nb/Al-Mg 複合法による Nb₃Al 超極細多芯線の超電導特性, 飯島安男,竹内孝夫,井上廉,低温工学会,63.5.
- 46) Nb₃Al 極細多芯超電導線, 飯島安男, 竹內孝夫, 井上廉, 鎌 田圀尚, 他1名, 低温工学会, 63.5.
- 47) Nb₃Al 超極細多芯線の超電導特性に及ぼす Al 合金組成の効果, 竹内孝夫, 飯島安男, 井上廉, 低温工学会, 63.5.
- 48) Fabrication of Nb₃Al Multifilamentary Wire Using Ultra-Fine Al-Based Alloy cores, Takeuchi T., Iijima Y., and Inoue K., Mater. Res. Soc. 63.6.
- 49) Pinning Force Densities of Continuous UltraFine Nb₃Al MF Conductor, Inoue K., Takeuchi T., Iijima Y., and Kosuge M., Inter. Conf. on Critical Currents in High Temp. super cond., 63.8.
- 50) Effects of Additive Elements on Continuous Ultra-Fine Nb₃Al MF Conductor, Takeuchi T., Iijima Y., Kosuge M., Kuroda T., Yuyama M., and Inoue K., Appl. Super cond. Conf. 63.8.
- 51) Nb₃Al 超極細多芯線の Jc. Hc₂ の温度依存性, 飯島安男, 小 菅通雄, 竹内孝夫, 井上廉, 日本金属学会, 63.11.
- 52) Nb₃Al 超極細多芯線のピン止め機構,小菅通雄,竹内孝夫, 飯島安男,井上廉,日本金属学会,63.11.
- 53) 高温短時間熱処理した Nb₃Al 超極細多芯線,竹内孝夫,小 菅通雄,飯島安男,井上廉,日本金属学会,63.11.
- 54) Nb₃Al 超極細多芯線の Jc, Hc₂ の温度依存性, 飯島安男, 小 菅通雄, 竹内孝夫, 井上廉, 低温工学・超電導学会, 63.11.
- 55) Nb₃Al 極細多芯超電導線 (2), 飯島安男,竹内孝夫,井上廉, 鎌田圀尚,他3名,低温工学,超電導学会,63.11.
- 56) Nb₃Al 超極細多芯線のピン止め機構,小菅通雄,竹内孝夫, 飯島安男,井上廉,低温工学・超電導学会,63.11.
- 57) 高温短時間熱処理した Nb₃Al 超極細多芯線,竹内孝夫,小 菅通雄,飯島安男,井上廉,低温工学・超電導学会,63.11.
- 58) Composite-Processed Multifilamentary Nb₃Al Superconducting Wires with Al-5at%Mg Alloy cores, Iijima Y., Kosuge M., Takeuchi T., Inoue K., Kamata K., and 5 men, The 6th US-Japan Workshop on HFSMF, 64.2.
- 59) Al-Ag-Ge, Al-Cu-Ge 合金芯を用いた Nb₃Al, 超極細多芯線の高 磁界特性,小菅通雄,竹内孝夫,飯島安男,井上廉,日本金 属学会,元.4.
- 60) Ge 添加による Nb₃Al 極細多芯線の高磁界特性の改善, 竹内 孝夫, 小菅通雄, 飯島安男, 井上廉, 低温工学・超電導学会, 元. 5.
- 61) Improvements in High Field Properties of Continuous Ultlafine Nb₃Al MF Superconductor, Takeuchi T., Kosuge M., Iijima Y., Inoue K., and Watanabe K., ICMC'89,(1989),1.7.
- 62) Development of Nb₃Al Multifilamentary Superconductors, Takeuchi T., Kosuge M., Iijima Y., Inoue K., and Watanabe K., 11th Intern. Conf. on Magnet Tech. (Tukuba), 元. 8.
- 63) Nb₃Al Multifiramentary Superconductor, Takeuchi T., Kosuge M., Iijima Y., Kiyoshi T., Inoue K., Kuroda T., Itou K., and

Wada H., Intern. Atomic Energy Agency Specialist's Meeting on Superconducting Materials and Magnets, 元, 9.

- 64) Nb₃AI 極細多芯線の高磁界特性について一第2報-,小菅通 雄,竹内孝夫,飯嶋安男,木吉司,井上廉,渡辺和雄,日本 金属学会,元.9.
- 65) Nb₃Al 極細多芯超電導線の改善,小菅通雄,竹内孝夫,飯嶋 安男,木吉司,井上廉,渡辺和雄,低温工学・超電導学会, 元,12.
- 66) A Superconducting Magnet Generating Fields over 18 T, Tachikawa K., Inoue K., Saeki M., Aihara K., Fujinaga T., Hashimoto H., and Saito R., Appl. Supercond. Conf., 61.9.
- 67) 極低温析出型 Fe-Ni-Cr-Mn オーステナイト合金(第1報)組 織と物理学的性質に及ぼす Mn の影響,平賀啓二郎,石川圭 介,緒形俊夫,日本金属学会,56.11.
- 68) 極低温析出型 Fe-Ni-Cr-Mn オーステナイト合金(第2報)機 械的性質と相の安定性に及ぼす Mn の影響,平賀啓二郎,石 川圭介,緒形俊夫,日本金属学会,56.11.
- 69) 極低温構造材料のための 6K におけるシャンピー衝撃試験, 緒形俊夫,石川圭介,平賀啓二郎,日本鉄鋼協会,56.11.
- 70) 極低温におけるオーステナイト鋼のシャンピー衝撃値におよ はす冷間圧延の影響,緒形俊夫,石川圭介,平賀啓二郎,日 本鉄鋼協会,56.11.
- 71) Effect of EB-weld on Low Temperature Strength and Toughness of Coldrolled Austenitic Steels, Ogata, T, Hiraga, K, Nagai, K, Ishikawa, K, and Irie, H, ICEC9-ICMC, 57.5.
- 72) Low Temperature Mechanical and Physical Properties of Austenitic Fe-Ni-Cr-Mn Alloys Hardened with Titanium, Hiraga, K, Ishikawa, K, Ogata, T, and Nagai, K, ICEC9-ICMC, 57.5.
- 73) 極低温での引張試験および衝撃試験における温度上昇について、緒形俊夫、石川圭介、平賀啓二郎、長井 寿、日本鉄鋼協会、57.9.
- 74) Ti-6Al-4V の微視組織と低温報性,長井 寿,平賀啓二郎, 緒形俊夫,石川圭介,日本金属学会,57.9.
- 75) 極低温用析出型 Fe-Ni-Cr オーステナイト鋼(第3報) 機械 的性質に及ぼす C および Mo の影響, 平賀啓二郎, 緒形俊夫, 長井 寿,石川圭介, 日本金属学会, 57.9.
- 76) 析出型 Fe-Ni-Cr 合金の極低温における機械的性質とオース テナイト相の安定性,平賀啓二郎,長井 寿,緒形俊夫,石 川圭介,日本金属学会,57.9.
- 77) 極低温用析出型 Fe-Ni-Cr オーステナイト鋼(第4報)強度 と報性に及ぼす冷間圧延の影響,平賀啓二郎,緒形俊夫,長 井 寿,石川圭介,日本金属学会,58.4.
- 78) Low Temperature Strength and Toughness of Thermomechanically Treated and EB Welded Fe-13%Ni-3%Mo-Ti Alloys, Ishikawa, K, Hiraga, K, Ogata, T and Nagai, K, ICMC, 58.8.
- 79) Heat Treatments and Low Temperature Fracture Toughness of a Ti-6Ai-4V Alloy, K. Nagai, Hiraga, K. Ogata, T and Ishikawa, K. ICMC, 58.8.
- 80) Mechanical Properties of Cold-Rolled and Aged Fe-Ni-Cr-Ti Austenitic Alloys for Low Temperature Use, Hiraga, K, Ishikawa, K, Nagai, K, and Ogata, T, ICMC, 58.8.
- 81)冷間圧延した Fe-Ni-Cr-Tiオーステナイト合金の時効組織と 極低温における機械的性質,平賀啓二郎,長井 寿,緒形俊 夫,中曽根祐司,由利哲美,石川圭介,日本金属学会, 58.10.
- 82) 超流動液体ヘリウムでの引張試験におけるセレーションと温度上昇,緒形俊夫,石川圭介,平賀啓二郎,長井寿,中曽

根祐司, 由利哲美, 日本鉄鋼協会, 58.10.

- 83) 低温用チタン合金 (Ti-5AI-2.5Sn ELI) の極低温下での機械的 性質,長井 寿,石川圭介,溝口孝遠,伊藤喜昌,日本金属 学会,58.10.
- 84)チタン合金の極低温における破壊観性の熱処理による改善, 長井 寿,由利哲美,平賀啓二郎,緒形俊夫,中曽根祐司, 石川圭介,日本金属学会,58.10.
- 85) 低温用チタン合金 (Ti-5AI-2.5Sn ELI)の極低温における疲労 特性,長井 寿,石川圭介,溝口孝遠,伊藤喜昌,日本金属 学会,1983.10.
- 86)極低温疲れ試験装置の概要と運転状況,緒形俊夫,石川圭介, 平賀啓二郎,長井 寿,中曽根祐司,由利哲美,日本鉄鋼協 会,59.4.
- 87) Fe-Ni-Cr-Ti オーステナイト合金の時効組織に及ぼす C と Mo の影響,平賀啓二郎,緒形俊夫,長井 寿,石川圭介,日本 金属学会,59.10.
- 88) Fe-Ni-Cr-Tiオーステナイト合金の時効硬化特性に及ぼす Mn の影響,平賀啓二郎,長井 寿,緒形俊夫,石川圭介,日本 金属学会,59.10.
- 89) Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金溶接材の極低温における機械的性質, 長井 寿,石川圭介,溝口孝遠,伊藤喜昌,日本金属学会, 59.10.
- 90) β 域熱処理をした Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金の極低温における破 壊靱性,長井 寿,由利哲美,石川圭介,平賀啓二郎,緒形 俊夫,中曽根祐司,日本金属学会,59.10.
- 91)液体ヘリウム温度における Ti-5Al-2.5Sn ELI 材の疲れ破壊, 長井 寿,緒形俊夫,由利哲美,石川圭介,西村 孝,溝口 孝遠,伊藤喜昌,日本鉄鋼協会,60.4.
- 92) Fatigue Testing at 4K with Helium Recondensation System, Nagai, K, Yuri, T and Ishikawa, K, ICMC, 60.8.
- 93) Weldability and Mechanical Properties of Age-Hardened Fe-Ni-Cr-Mn-Ti Austenitic Alloy for Cryogenic Use, Hiraga, K, Nagai, K, Ogata, T, Nakasone, Y, Yuri, T and Ishikawa, K, ICMC, 60.8.
- 94) Effects of Gage Diameter and Strain Rate on Tensile Deformation Behavior of 32Mn-7Cr Steels at 4K, Nagai, K, Yori, T, Nakasone, Y, Ogata, T and Ishikawa, K, ICMC, 60.8.
- 95) 極低温における鋳造オーステナイト系ステンレス鋼の機械的 性質,緒形俊夫,石川圭介,日本鉄鋼協会,60.10.
- 96) Fe-Ni-Cr-Ti オーステナイト合金中に析出した γ · Ni₃Ti の極 低温における磁気特性,平賀啓二郎,日本金属学会,60.10.
- 97) 極低温繰返し応力下での試験片の温度上昇,緒形俊夫,石川 圭介,長井 寿,由利哲美,日本鉄鋼協会,60.10.
- 98)極低温におけるステンレス鋼の時間依存変形、緒形俊夫、石 川圭介、低温工学協会、60.11.
- 99) Mn を含む鉄基超合金の電子ビーム溶接性と極低温における 機械的性質,平賀啓二郎,石川圭介,日本金属学会,61.4.
- 100) 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,石川圭介,太刀川恭治, 吉岡純夫,井上影夫,高柳貞敏,日本鉄鋼協会, 61.4.
- 101) 極低温におけるチタン合金の破壊特性と破面,石川圭介, 緒形俊夫,長井 寿,由利哲美,日本機械学会,61.6.
- 102) γ'強化型鉄基合金の極低温における磁気特性とオーステナ イト相の安定性,平賀啓二郎,石川圭介,日本金属学会, 61.10.
- 103) γ-A1203 繊維強化 AI の室温および極低温における引張強 度特性,中曽根祐司,新富孝和,石川圭介,日本機械学会,

61.11.

- 104) Low Temperature Magnetic Properties of τ '-Strengthened Iron-Base Alloys, Hiraga, K, ICMC, 62.6.
- 105) Effects of Specimen Geometry on Temperature and Discontinuous Deformation during Tensile Test at Liquid Helium Temperature, Ogata, T, Ishikawa, K, Umezawa, O and Yuri, T. ICMC, 62.6.
- 106) Loading Rate Effects on Discontinuous Deformation in Loadcontrol Tensile tests, Ogata, T, Ishikawa, K, Reed, R, P. and Walsh, R. P., ICMC, 62 6.
- 107) Manganese-modification of Iron-base Superalloys for Cryogenic Applications, Hraga, K and Ishikawa, K, ICMC, 62.6.
- 108) Fatigue Strength of Alloy A286 at Cryogenic Temperature, Inoue, A, Yoshioka, S, Takayanagi, S, Hiraga, K, Ogata, T, Nagai, K, Yuri, T, and Ishikawa, K, Fatigue '87, 62.9.
- 109) Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金の極低温における繰返し変形組織, 梅澤 修,長井 寿,石川圭介,日本鉄鋼協会,62.10.
- 110) 冷間圧延した 32Mn-7Cr 鋼の極低温における強度と報性, 由利哲美,長井 寿,石川圭介,日本鉄鋼協会,62.10.
- Fe-40Mn 合金の極低温引張における粒界破壊,長井 寿, Morris, Jr., J. W. 日本鉄鋼協会, 62.10.
- 112)酸素・鉄濃度を減じた Ti-6AI-4V 合金の極低温における強度と報性,長井寿,由利哲美,緒形俊夫,石川圭介,伊藤 富昌,西村孝,日本鉄鋼協会,62.10.
- 113)酸素・鉄濃度を減じた Ti-6Al-4V 合金の極低温疲労寿命特 性,長井 寿,梅澤 修,由利哲美,緒形俊夫,石川圭介, 伊藤喜昌,西村 孝,日本鉄銅協会,62.10.
- 114) γ,強化型鉄基合金の極低温における加工誘発変態と機械的 性質,平賀啓二郎,石川圭介,日本金属学会,62.10.
- 115) Fe-Ni-Cr-Ti 系 γ ' 強化型鉄基合金の極低温における磁気特性, 平賀啓二郎, 石川圭介, 日本金属学会, 62.10.
- 116) チタン合金の極低温における破壊,長井 寿,由利哲美, 石川圭介,日本金属学会,62.10.
- 117) 4K における AISI316LN の破壊報性値におよぼす試験片寸法、サイドグループおよび予き裂導入温度の影響,緒形俊夫,石川圭介,由利哲美,低温工学協会,62.11.
- 118) 極低温荷重制御引張試験における変形挙動,緒形俊夫,石 川圭介,低温工学協会,62.11.
- 119) 極低温における引張変形挙動と試験片の温度上昇に及ぼす 試験片形状の影響,緒形俊夫,石川圭介,由利哲美,梅澤 修,低温工学協会, 62.11.
- 120) 種々のチタン合金の極低温における強度と、製性,長井 寿, 由利哲美,梅澤 修,石川圭介,伊藤喜昌,日本鉄鋼協会, 63.4.
- 121)冷間圧延および鋭敏化処理を施した窒素強化オーステナイト鋼の極低温における機械的性質,由利哲美,長井 寿,石川圭介,日本鉄鋼協会,63.4.
- 122) Cryogenic Temperature Mechanical Properties of Ti Alloys, Nagai, K, Yuri, T, Umezawa, O, and Ishikawa, K, ICMC, 63.6.
- 123) Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金における疲労き裂内部発生の微視組 織的成因, 梅澤 修, 長井 寿, 石川圭介, 日本鉄鋼協会, 63.11.
- 124) Ti-6Al-4V 合金の極低温高サイクル疲労におけるき裂の内 部発生,梅澤 修,長井 寿,石川圭介,日本鉄鋼協会, 63.11.
- 125) 冷間圧延および鋭敏化処理を施した SUS316LN の極低温に おける高サイクル疲労特性,由利哲美,長井 寿,石川圭介,

日本鉄鋼協会, 63.11.

- 126) Fe-Ni-Mn-Cr系γ,強化合金の組織制御(極低温用非磁性鉄 基合金の開発 I),平賀啓二郎,石川圭介,日本鉄鋼協会, 63.11.
- 127) Fe-Ni-Mn-Cr系γ'強化合金の極低温における相安定性と磁 気特性(極低温用非磁性鉄基合金の開発II),平賀啓二郎, 石川圭介,日本鉄鋼協会,63.11.
- 128) Fe-Ni-Mn-Cr 系 γ ' 強化合金の極低温における強度と報性 (極低温用非磁性鉄基合金の開発 III),平賀啓二郎,長井 寿,由利哲美,石川圭介,竹下哲郎,中澤崇徳,安保秀雄, 日本鉄鋼協会,63.11.
- 129)オーステナイト系ステンレス鋼の極低温での繰返しひずみ 試験における温度上昇,緒形俊夫,梅澤 修,石川圭介,由 利哲美,日本鉄鋼協会,63.11.
- 130)オーステナイト系ステンレス鋼の極低温クリーブ特性,緒 形後夫,梅澤 修,石川圭介,低温工学会,63.11.
- 131) Cu-Zr-Cr 系冷間圧延材の極低温特性, 梅澤 修, 緒形俊夫, 石川圭介, 沼澤健則, 佐藤充典, 低温工学会, 63.11.
- 132) 極低温におけるセレーション変形挙動とその計算機シュミレーション(純チタン第1報),由利哲美,長井 寿,石川 主介,柴田浩司,日本鉄鋼協会,元.4.
- 133)極低温における純チタンのセレーション変形開始挙動とその計算機シュミレーション、由利哲美,長井 寿,石川圭介,柴田浩司,低温工学会,元.5.
- 134) 液体ヘリウム中における Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金の疲労変形, 梅澤 修,長井 寿,石川圭介,低温工学会,元、5.
- 135) Low Cycle Fatigue and Other Mechanical Properties of Aged 316LN Stainless Steel at Liquid Helium Temperature, Ogata, T. Ishikawa, K. Nagai, K. Umezawa, O, and Yuri, T. ICMC, 元. 7.
- 136) Low Temperature Creep behavior of Stainless Steels, Ogata, T. Umezawa, O, and Ishikawa, K, ICMC, 元. 7.
- 137) Fatigue and Fracture of Ti-Alloys at Cryogenic Temperatures, Nagai, K. Yuri, T. Umezawa, O, and Ishikawa, K. MT-11, T. 8.
- 138) Deformation Bahavior of Austenitic Stainless Steel at Cryogenic Temperature, Ogata, T, Ishikawa, K, Yuri, T and Umezawa, O, MT-11, 元, 8.
- 139)高マンガン鋼の極低温における高サイクル疲労特性,由利 哲美,長井 寿,緒形俊夫,梅澤 修,石川圭介,日本鉄鋼 協会,元.10.
- 140) 純チタンの極低温における強度と報性,長井 寿,由利哲 美,石川圭介,日本鉄鋼協会,元.10.
- 141) Ti-6Al-4V 合金の極低温疲労における微小き裂の発生,梅澤 修,長井 寿,石川圭介,日本金属学会,元.10.
- 142) 変形と破壊におけるフラクタル,石川圭介,松岡三郎,住 吉英志,長井 寿,緒形俊夫,日本鉄鋼協会,2.4.
- 143) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 溶体化処理材の衝撃値,長井 寿,石 川圭介,堀谷貴雄,鈴木洋夫,日本鉄鋼協会,2.4.
- 144) チタン合金の液体ヘリウム温度における電機・磁気的性質、 梅澤 修,長井 寿,石川圭介,湯山道也,日本鉄鋼協会, 2.4.
- 145) Internal Crack Initiation in High Cycle Fatigue of Ti-6Al-4V Alloys, Umezawa, O., Nagai, K, and Ishikawa, K., Fatigue '90, 2.7.
- 146) Gd₃(Ga₁-xAlx)₅O₁₂ 単結晶の Rietveld 法による X 線結晶構 造解析と熱伝導率,木村秀夫,前田弘,佐藤充典,沼澤健則,

日本金属学会, 62.10.

- 147) Dy₃Al₅O₁₂-Gd₃Al₅O₁₂ 系におけるガーネット単相領域と結 晶成長,木村秀夫,沼澤健則,佐藤充典,前田弘,日本金属 学会,63.4.
- 148) CZ 法による磁気冷凍用希土類アルミニウムガーネットの育成,木村秀夫,坂本勝,沼澤健則,佐藤充典,前田弘,結晶成長国内会議,63.8.
- 149)静止型磁気冷凍機の構造と実験結果,沼澤健則,木村秀夫, 佐藤充典,前田弘,高橋政彦,袴田龍一,中込秀樹,坂本勝, 低温工学会,元.12.
- 150)静止型磁気冷凍機のサイクル解析,沼澤健則,木村秀夫, 佐藤充典,前田弘,高橋政彦,袴田龍一,中込秀樹,低温工 学会,元・12.

- Superconducting Nb₃Ge Tapes Fabricated by a Continuous CVD-Process, Tanaka Y, Asano, T and Tachikawa K., Proc. 7th Inter. Conf. Vac. Met. (1982, Tokyo), p. 46.
- Effects of Deposition Parameters on the Synthesis of Nb₃Ge in the CVD Process, Asano T., Tanaka Y. and Tachikawa K., Cryogenics, 25(1985), 503.
- Effects of H₂/Cl₂ Ratio on CVD Synthesis of Superconducting Nb₃Ge Tapes, Asano T., Tanaka Y. and Tachikawa K., Cryogenics, 27(1987), 386.
- 4) Improvements of Current-Carrying Capacities of the Composite-Processed Nb₃Sn in High Magnetic Fields, Sekine H. Tachikawa K. and Iwasa Y. Appl. Phys. Lett. 35(1979), 472.
- Effects of Strain on the Critical Current of Nb-Hf/Cu-Sn-Ga Multifilamentary Superconductors, Ekin J. W., Sekine H. and Tachikawa K. J. Appl. Phys. 52(1981), 6252.
- 6) Studies on the Composite-Processed Nb-Hf/Cu-Sn-Ga High Field Superconductors, Sekine H., Takeuchi T. and Tachikawa K. IEEE Trans. Magn. MAG 17, (1981),383.
- Superconducting current-Carrying Capacities of the Composite-Processed Nb-Hf/Cu-Sn-Ga in High Magnetic Fields, Seine H., Togano K. and Tachikawa K. Cryogenics, 21(1981), 152.
- Multifilamentary Nb-Hf/Cu-Sn-Ga Compodite wires, Kamata K., Aihara K., Sekine H. and Tachikawa K. Adv. Cryo. Eng. Mater. 29(1982), 461.
- 9) Effects of the 4a Element Addition on the Composite-Processed Superconducting Nb₃Sn, Takeuchi T., Asano T., IIjima Y., Tachikawa K. and Sekine H., Adv. Cryo. Eng. Mater. 29(1982), 389.
- Composite-Processed Nb₃Sn Superconductiors with Titanium Addition to the Matrix, Tachikawa K., Sekine H. and Iljima Y. Appl. Phys. Lett. 41(1982), 5354.
- Effects of Titanium Addition to the Matrix of Nb₃Sn composites, Sekine H., Tachikawa K. and Iljima Y. Adv. Cryo. Eng. Mater. 30(1983), 389.
- 12) Improvements in Current Carrying Capacities of Nb₃Sn in High Fields through Titanium Addition to the Matrix, Sekine H., Tachikawa K., Iljima Y. andItoh K. IEEE Trans. Magn. 19(1983), 1429.
- 13) Improved Performance Powder Metallurgy and In-situ Processed Superconductors, Foner S., Sekine H., etal., Adv. Cryo. Eng. 30(1984), 805.
- 14) High-Field Current-Carrying Capaciries of Titanium Bronze-Processed Multifilamentary Nb₃Sn conductors with Pure

Niobium Core, Kamata K., Sekine H. etal, Adv. Cryo. Eng. Mater. 30(1984), 461.

- 15) Tinanium Bronze Multifilamentary Nb₃Sn conductors Kamata K., Sekine H. etal Porc. Japan-US Workshop on High-Field Superconducting Magnets for Fusion.
- 16) ブロンズマトリックスへの Ti 添加による複合加工 Nb₃Sn 線 材の高磁界特性の改善, 関根久, 飯島安男, 伊藤喜久男, 太 刀川恭治, 日本金属学会誌, 49(1985), 913.
- 17) Improved multifilamentary Nb₃Sn for generating fields over 15 T, Tachikawa K., Sekine H., etal, Proc. Japan-US Workshop on High-Field Superconducting Magnets for Fusion.
- 18) Effects of the Titanium Addition to the Nb₃Sn Wires Fabricated by the Internal Tin Diffusion Process, Miyashita S., Sekine H. etal,Adv. Cryo. Eng. Mater, 32(1987), 995.
- 19) Strain Dependence of the Critical Current of the Nb₃Sn Superconductors Doped with Hf and Ga, Sekine H., Inoue K., Kuroda T. and Tachikawa K. Cryogenics, 29(1989), 96.
- 20) A study on the Hc₂ Enhancement due to the Ti Addition to the Matrix of BronzeProcessed Nb₃Sn Superconductors, Sekine H., Itoh K. and Tachikawa K. J. Appl. Phys., 63(1988), 2167.
- 21) Studies on  $Cu-V_3Ga$  Filamentary Superconductors Processed In situ, Kumakura, H., Togano, K., and Tachikawa. K., J. Less. Comm. Met., 79(1981), 181.
- 22) Studies on 'IN SITU' Processed V₃Ga Composite Superconductors, Togano, K., Kumakura, H., and Tachikawa, K., IEEE Trans. Magn., MAG-17(1981), 985.
- 23) High field Critical Current and Mechanical Properties of In situ Processed V₃Ga Superconductors, Kumakura, H., Togano, K., and Tachikawa, K., Adv. Cryo. Eng. Mater. 28(1982), 515.
- 24) Microstructure and Superconducting Properties of In situ V₃Ga composite Prepared by External Diffusion Process, Takeuchi, T., Togano, K., and Tachikawa, K., J. Mater. Sci. 19(1984), 2172.
- 25) Studies on Structure and Properties of In situ V₃Ga Superconducting Composite Tapes, Kumakura, H., Togano, K., Takeuchi, T., and Tachikawa, K., IEEE Trans. Magn., MAG-21(1985), 760.
- 26) Superconducting Properties and Flux Pinning Behavior in In situ Processed V₃Ga Composites, Kumakura, H., Togano, K., and Tachikawa, K., Proc. Int. Symposium on Flux Pinning and Electromagnetic Properties in Superconductors, (Fukuoka, 1985) p. 228.
- 27) Improvement in High-Field Critical Currents of In-situ Processed Nb₃Sn by Titanium Addition, Yoshida, Y., Togano, K., and Tachikawa, K., Appl. Phys. Lett., 43(1983), 1129.
- 28) Effects of Cu and Ga Additions to Nb₃Sn Superconductors Prepared by Infiltration Process, Kumakura, H., Togano, K., and Tachikawa, K., Appl. Phys. Comm., 1(1981), 31.
- 29) 超電導 V₃Ga 拡散線材の高磁界特性の改善について、竹内 孝夫、飯島安男、井上 廉、太刀川恭治、日本金属学会誌 49(1985), 784.
- 30) Improved V₃Ga for Generating Magnetic Fields over 18 T, Takeuchi T., Iijima Y., Inoue K., Tachikawa K., Noguchi T. and Kodera M., Proc. 11th ICEC(Berlin-West, Germany, 22-25 April, 1986, Edited by Klipping and Klipping, Butterworths) p. 720.
- 31) Improvements in High-Field Superconducting Percormance of

⁽誌上)

 $V_3Ga$  by a Two-Stage Reaction Process, Takeuchi T., Iijima Y., Inoue K. and Tachikawa K., J. Appl. Phys., 60(1986), 1227.

- 32) High-Field Superconducting Properties of V₃Ga Tapes, Tachikawa K., Takeuchi T., Iijima Y., Inoue K. and Togano K., Adv. Cryo. Eng. Mater. (Edited by Clark and Reed, Prenum), 34(1988), 585.
- 33) Superconducting Properties of Nb₃Al MultiFilamentary Wire, Inoue K., Iijima Y., and Takeuchi T., Appl. Phys. Lett., 52(1988), 1724.
- 34) Nb/Al-Mg 複合法により作製した Nb₃Al 極細多芯線の超電導 特性, 飯嶋安男, 竹内孝夫, 井上 廉, 低温工学, 23(1988)5, 296.
- 35) Pinning Mechanisum in a Continuous Ultrafine Nb₃Al Multifilamentary Superconductor, Takeuchi T., Iijima Y., Kosuge M., and Inoue K., Appl. Phys. Lett., 53(1988), 2444.
- 36) Pinning Force Densities of Continuous UltraFine Nb₃Al multifilamentary Conductor, Inoue K., Takeuchi T., Iijima Y., and Kosuge M., Cryogenics, 29(1989)3A, 361.
- 37) Effects of Additive Elements on Continuous Ultra-Fine Nb₃Al MF Conductor, Tkeuchi T., lijima Y., Kosuge M., Kuroda T., Yuyama M., and Inoue K., IEEE Trans. Mag., MAG-25(1989), 2068.
- 38) New Superconducting Nb₃Al MF Wire Made by Nb/Al-Mg Composite Process, Inoue K., lijima Y., and Takeuchi T., Cryogenics, 29(1989), 481.
- 39) Fabrication of Nb₃Al Multifilamentary Wire Using Ultra-Fine Al-Based Alloy cores.Takeuchi T., Iijima Y., and Inoue K., MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats., 6(1989), 19.
- 40) Composite-Processed Multifiramentary Nb₃Al Superconducting Wires with Al-5at%Mg Alloy Cores, Kamata K., Kosuge M., Iijima Y., Takeuchi T., Inoue K., and 5 men, Proc. of the 6th Japan-US Workshop on HFSMF, (1989), p31.
- 41) A Superconducting Magnet Generating Fields over 18 T, Tachikawa K., Inoue K., Saeki M., Aihara K., Fujinaga T., Hashimoto H., and Saito R., IEEE Trans. Magn., MAG-23(1987), 907.
- 42) 18.1T 超電導マグネットの製作および励磁試験、太刀川恭治、 井上廉,佐伯満,相原勝蔵、藤永高正,橋本宏,斉藤龍生, 低温工学,22(1987).116.
- 43) Fe-13%Ni 合金の強度と低温靱性におよぼす圧延温度の影響, 石川圭介,津谷和男,鉄と鋼,64(1978),1730.
- 44) Fe-13%Ni-3%Mo-0.2%Ti 合金の低温における破壊靱性,石川 圭介,津谷和男,丸山典男,鉄と鋼,64(1978),1038.
- 45) Fe-13%Ni-Mo 合金の強度と低温靱性,石川圭介,丸山典男, 津谷和男,鉄と鋼,64(1978),1031.
- 46) Fracture and Strength of MIG Welded Fe-13%Ni-3%Mo Alloy for Cryogenic Service, Ishikawa, K and Maruyama, N, Cryogenics, 18(1978)585.
- 47) Mechanical Properties of New High Strength Ferritic Iron Alloy for Cryogenic Service, Ishikawa, K and Tsuya, K. Cryogenics, 18(1978), 296.
- 48) 極低温用高 Mn-Cr-Ni オーステナイト鋼の強度と低温報性, 石川圭介,丸山典男,鉄と鋼,65(1979),219.
- 49) Effect of EB-weld on Low Temperature Strength and Toughness of Coldrolled Austenitic Steels, Ogata, T, Hiraga, K, Nagai, K, Ishikawa, K, and Irie, H, Proc. Int. Cryo. Mater.

Conf. (1982), p108.

- 50) Low Temperature Mechanical and Physical Properties of Austenitic Fe-Ni-Cr-Mn Alloys Hardened with Titanium, Hiraga, K, Ishikawa, K, Ogata, T, and Nagai, K, Proc. Int. Cryo. Mater. Conf. (1982), 41.
- 51) A Simplified Method for Charpy Impact Testing Near Liquid Helium Temperature, Ogata, T, Ishikawa, K, Hiraga, K, and Nagai, K, Cryogenics, 22(1982), 481.
- 52) 極低温用 Fe-Ni-Cr-Ti オーステナイト合金の強,報性に及ぼす Ti と時効処理の影響,平賀啓二郎,石川圭介,日本金属学 会誌,46(1982),892.
- 53)液体ヘリウム温度における簡便なシャルビー衝撃試験法、緒 形 俊 夫,平 賀 啓 二 郎,長井 寿,石川 圭 介,鉄と 鋼, 69(1983),641.
- 54) Low Temperature Properties of High-Manganese-Molybdenum Austenitic Iron Alloys, Ishikawa, K, Hiraga, K, Ogata, T and Nagai, K, Austenitic Steels at Low Temperatures, (1983), p295.
- 55) Low Temperature Mechanical and Physical Properties of Age Hardened Fe-Ni Alloys, Hiraga, K. Ishikawa, K. Ogata, T and Nagai, K. Austenitic Steels at Low Temperatures, (1983) p277.
- 56) Effect of EB-weld and Cold-rolled on Low Temperature Strength and Toughness of Austenitic Stainless Steels, Ogata, T. Nagai, K. Hiraga, K. Ishikawa, K and Irie, H. Austenitic Steels at Low Temperatures. (1983), p211.
- 57) Mechanical Properties of Coldrolled and Aged Fe-Ni-Cr-Ti Austenitic Alloys for Low Temperature Use, Hiraga, K, Ishikawa, K,Nagai, Kand Ogata, T, Adv. Cryo. Eng. 30(1984), 203.
- 58) A Simplified Method for Charpy Impact Test at Liquid Helium Temperature, Ogata, T. Hiraga, K, Nagai, K and Ishikawa, K, Trans. Nat. Res. Inst. Met., 26(1984), 238.
- 59) Fe-Ni-Cr-Ti オーステナイト合金の時効組織に及ぼす Mn の影響,平賀啓二郎,石川圭介,日本金属学会誌,48(1984), 957.
- 60) Fe-Ni-Cr-Ti オーステナイト合金の溶体化組織に及ぼす Mnの 影響,平賀啓二郎,石川圭介,日本金属学会誌,48(1984), 950.
- 61) Low Temperature Strength and Toughness of Thermomechanically Treated and EB Welded Fe-13%Ni-3%Mo-Ti Alloys, Ishikawa, K, Hiraga, K, Ogata, T and Nagai, K, Adv. Cryo. Eng. 30(1984), 283.
- 62) Heat Treatments and Low Temperature Fracture Toughness of a Ti-6Ai-4V Alloy, K. Nagai, Hiraga, K, Ogata, T and Ishikawa, K,Adv. Cryo. Eng. 30(1984), 375.
- 63) Effects of Ti and Aging on Strengh and Toughness of an Fe-Ni Austenitic Alloys for Cryogenic Use, Hiraga, K and Ishikawa, K, Trans. Nat. Res. Inst. Met., 27(1985), 10.
- 64) 極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の機械的性質 におよぼす冷間圧延と Ni 当量の影響,緒形俊夫,石川圭介, 鉄と鋼,71(1985)1647.
- 65) Temperature Rise during the Tensile Test in Superfluid Helium, Ogata, T, Ishikawa, K, Hiraga, K, Nagai, K and Yuri, T, Cryogenics, 25(1985), 444.
- 66) Discontinuous deformation of Austenitic Stainless Steels in Superfluid Helium, Ogata, T and Ishikawa, K, Mater. Sci. Letters, 4(1985), 1079.

- 67)極低温疲れ試験装置の概要と運転状況,緒形俊夫,石川圭介, 平賀啓二郎,長井 寿,中曽根祐司,由利哲美,鉄と鋼, 71(1985),236.
- 68) Cryogenic Temperature Mechanical Properties of β Annealed Ti-6A-4V Alloy, Nagai, K, Hiraga, K, Ogata, T, and Ishikawa, K, Trans. JIM, 26(1985), 405.
- 69) ステンレス鋼, 鋼およびアルミニウム合金の極低温引張試験 における歪み速度の影響, 緒形俊夫,石川圭介,長井 寿, 鉄と鋼, 71(1985), 1390.
- 70) Fatigue Testing at 4K with Helium Recondensation System, Nagai, K, Yuri, T and Ishikawa, K, Adv. Cryo. Eng. Mater. 32(1986), 329.
- 71) Tensile Behaviour of Fe-13%Ni-3%Mo Alloys Deformed in Liquid Helium, Ishikawa, K, J. Mater. Sci. Letters, 5(1986), 377.
- 72) Weldability and Mechanical Properties of Age-Hardened Fe-Ni-Cr-Mn-Ti Austenitic Alloy for Cryogenic Use, Hiraga, K, Nagai, K, Ogata, T, Nakasone, Y, Yuri, T and Ishikawa, K, Adv. Cryo. Eng. Mater. 32(1986), 111.
- 73) ヘリウム再凝縮冷凍システムを備えた4Kでの疲れ試験装置 と疲れ試験、由利哲美、緒形俊夫、長井 寿、石川圭介、低 温工学、21(1986)、35.
- 74) 液体ヘリウム温度における Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金の疲れ破壊, 長井 寿,緒形俊夫,由利哲美,石川圭介,西村孝,溝口孝 遠,鉄と鋼,72(1986),641.
- 75) 極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の変形挙動と 試料温度の変化,緒形俊夫,石川圭介,低温工学, 21(1986),99.
- 76) Effects of Gage Diameter and Strain Rate on Tensile Deiormation Behavior of 32Mn-7Cr Steels at 4K, Nagai, K, Yuri, T, Nakasone, Y, Ogata, T and Ishikawa, K, Adv. Cryo. Eng. Mater. 32(1986), 313.
- 77) 極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の時間依存変形,緒形俊夫,石川圭介,低温工学,21(1986),93.
- 78) Time-dependent Deformation of Austenitic Stainless Steels at Cryogenic Temperatures, Ogata, T and Ishikawa, K, Cryogenics, 26(1986), 365.
- 79) Strength and Fracture of Ti-5Al-2.5Sn ELI Alloy at Cryogenic Temperatures, Nagai, K, Ishikawa, K, Mizoguti, T and Ito, Y, Cryogenics, 26(1986), 19.
- A New Liquid Helium Temperature Fatigue Testing System, Ogata, T, Ishikawa, K, Trans. ISIJ, 26(1986), 48.
- 81) γ-Al₂O₃ 維繊強化 Al の室温および極低温における引張度特 性,中曽根祐司,新富孝和,石川圭介,日本機械学会論文集 (A 編),53(1986),185.
- 82) Fe 基合金超合金の時効組織と極低温における機械的性質に 及ぼす添加元素の影響,平賀啓二郎,石川圭介,長井寿,緒 形俊夫,日本金属学会誌,50(1986),507.
- 83) 極低温におけるステンレス鋼鋳造材の機械的性質,緒形俊夫, 石川圭介,鉄と鋼,73(1987),207.
- 84) γ'相を含むオーステナイト鉄合金の極低温における磁気特性, 平賀啓二郎, 石川圭介, 日本金属学会誌, 51(1987), 479.
- 85) γ, 強化型鉄基合金の加工誘発変態と極低温における機械的 性質, 平賀啓二郎, 石川圭介, 日本金属学会誌, 51(1987), 715.
- 86) γ 強化型鉄基合金の極低温における磁気特性とオーステナ イト相の安定性,平賀啓二郎,石川圭介,日本金属学会誌,

51(1987), 488.

- 87)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,太刀川恭治ぐ石川圭介,平賀啓二郎,長 井寿,由利哲美,二川暁美,吉岡純夫,井上彰夫,高柳貞敏, 金材研研究報告集,8(1987),277.
- 88) 極低温くり返し応力下での金属材料の温度上昇と変形挙動, 緒形 俊夫,石川 圭介,長井寿,由利 哲美,鉄と 鋼, 73(1987),160.
- 89)極低温荷重制御引張試験における温度上昇と変形挙動の直接 観察,緒形俊夫,梅澤修,由利哲美,石川圭介,低温工学, 22(1987),128.
- 90) Fatigue Francture of Ti-5Al-2.5Sn ELI Alloy at liquid Helium Temperatures, Nagai, K, Ogata, T, Yuri, T, Ishikawa, K, Nishimura, T, Mizoguti, T, and Ito, Y, Trans. ISU, 27(1987), 377.
- 91) 低温構造材料としてのチタン及びチタン合金,長井寿,由利 哲美,石川圭介,梅澤修,低温工学,22(1987),374.
- 92) 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,吉岡純男,井上彰夫,高柳貞男,鉄と鋼, 73(1987),1770.
- 93) Fatigue Strength of Alloy A286 at Cryogenic Temperature, Inoue, A. Yoshioka, S. Takayanagi, S. Hiraga, K. Ogata, T. Nagai, K. Yuri, T. and Ishikawa, K. Fatigue '87, 1(1987), 547.
- 94) Experimental Factors and Validity of Unloading Compliance Method in Determination of Fracture Toughness, Nagai, K, Yuri, T, Ogata, T and Ishikawa, K, Cryo. Mater. '88, 2(1988), 901.
- 95)極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の引張り変形 挙動と温度上昇に及ぼす試験片形状の影響,緒形俊夫,石川 圭介,由利哲美,梅澤修,低温工学,23(1988),133.
- b) Low Temperature Magnetic Properties of γ 'Strengthened Iron-Base Alloys, Hiraga, K, Adv. Cryo. Eng. Mater. 34(1988), 427.
- 97) Effects of Specimen Geometry on Temperature and Discontinuous Deformation during Tensile Test at Liquid Helium Temperature, Ogata, T, Ishikawa, K, Umezawa, O and Yuri, T, Adv. Cryo. Eng. Mater. 34(1988), 233.
- 98) Cryogenic Temperature Mechanical Properties of Ti Alloys, Nagai, K, Yuri, T, Umezawa, O, and Ishikawa, K, Cryo. Mater. '88, 2(1988), 727.
- 99) Loading Rate Effects on Discontinuous Deformation in Loadcontrol Tensile tests, Ogata, T. Ishikawa, K. Reed, R. P. and Walsh, R. P., Adv. Cryo. Eng. Mater. 34(1988), 233.
- 100) Cryogenic Properties of Extra-low Oxygen Ti-6Al-4V Alloy, Ito, Y., Nisimura, T., Nagai, K, and Ishikawa, K., Proc. Sixth World Conf. Titanium, 1(1988), 87.
- 101) Discontinuous Deformation during Load-and Displacementcontrolled Tensile Tests and Optical Obsevation in Liquid Helium, Ogata, T, Ishikawa, K, Umezawa, O and Yuri, T, Cryogenics, 28(1988), 511.
- 102) Manganese-modification of Iron-base Superalloys for Cryogenic Applications, Hiraga, K and Ishikawa, K, Adv. Cryo. Eng. Mater. 34(1988), 141.
- 103) Effect of Specimen Size Side-grooving and Precracking Temperature on j-integral Test Result for AISI 316LN at 4K, 緒形俊夫,石川圭介,由利哲美他 NBS 東北大, Adv. Cryo. Eng. Mater. 34(1988), 259.

- 104) 冷間圧延した 32Mn.7 Cr 鋼の極低温における強度と靱性, 由利哲美,長井寿,石川圭介,鉄と鋼,74(1988),2161.
- 105) 極低温荷重制御引張り試験におけるオーステナイト系ステンレス鋼の変形挙動,緒形俊夫,石川圭介,低温工学, 23(1988),171.
- 106) Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金の極低温高サイクル疲労におけるき 裂の内部発生,梅澤修,長井寿,石川圭介,鉄と鋼, 75(1989), 159.
- 107) Low Cycle Fatigue and Other Mechanical Properties of Aged 316LN Stainless Steel at Liquid Helium Temperature, Ogata, T, Ishikawa, K, Nagai, K, Umezawa, O, and Yuri, T, Adv. Cryo, Eng. Mater. 36(1990), 1249.
- 108) Low Temperature Creep Behavior of Stainless Steels, Ogata, T, Umezawa, O, and Ishikawa, K, Adv. Cryo. Eng. Mater. 36(1990), 1233.
- 109) Fractal in Discontinuous Deformation of Alloys in Liquid Helium, Ishikawa, K. Ogata, T, and Nagai, K, J. Mater. Sci. Lett., 8(1989), 1326.
- 110) Fractal in Dimple Pattern of Ductile Fracture, Ishikawa, K, J. Mater. Sci. Lett., 9(1990), 400.
- 111) Internal Crack Initiation in High Cycle Fatigue of Ti-6AI-4V Alloys at Cryogenic Temperatures, Umezawa, O., Nagai, K, and Ishikawa, K., Fatigue 90, 1(1990), 267.
- 112) 鋭敏化処理を施した窒素強化オーステナイト系ステンレス 鋼の強度と製性,由利哲美,長井寿,石川圭介,低温工学, 25(1990), 35.
- 113) Transimission Electron Microscopy Study of High Cycle fatigue Deformation in Ti-5Al-2.5Sn Extra-low Interstitial Alloy at Cryogenic Temperatures, Umezawa, O., Nagai, K, and Ishikawa, K., Mater. Sci. and Eng. Al29(1990), 223.
- 114) Subsurface Crack Initiation in High Cycle Fatigue of Ti-5Al-2.5Sn Etra-low Interstitial Alloy at Liquid Helium Temperature, Umezawa, O., Nagai, K. and Ishikawa, K., Mater. Sci. Eng. A129(1990), 217.
- 115) 115) Crystal Structure and Thermal Conductivity of Gd₃(Ga_{1-x}Alx)₅O₁₂ Garnets, Himura, H., Numazawa, T., Sato, M. and Maeda, H., Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989), 1644.
- 116) Dislocation and Thermal Conductivity of Gd₃₊ x(Ga_{0.8}Al_{0.2})₅₋xO₁₂ Garnets, Kimura, H., Numazawa, T., Sato, M. and Maeda, H., Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989), 1654.
- 117) Single Crystal Growth of (Dy₁₋xGdx)₃Al₅O₁₂ and (Dy₁₋xyGdxYy)₃Al₅O₁₂ Garnets, Kimura, H., Numazawa, T., Sato, M., Maeda, H. and Sakamoto, M., J. Crystal Growth, 97(1989), 607.

- 118) Crystal Growth of Large Size Dy₃Al₅O₁₂ Garnet Single Crystals, Kimura, H., Sakamoto, M., Numazawa, T., Sato, M. and Maeda H., J. Crystal Growth, 99(1990), 850.
- 119) Static Magnetic Refrigerator I-Cycle Operation-, Numazawa, T., Kimura, H., Sato, M., Maeda, H., Takahashi, M. and Nakagome, H., Proc. of 3rd Japan-Sino Joint Seminar on Cryogenics, 3(1989), 95.
- 120) Analysis of the Magnetic Refrigerator Operating Temperature Between 10K and 1.4K, Numazawa, T., Kimura, H., Sato, M., Maeda, H., Takahashi, M. and Nakagome, H., Proc. of 6th Intern. Cryocooler Conf. 6(1990), 44.

#### 特 許

- Nb₃Sn 超電導線材の製造法,太刀川恭治,戸叶一正,熊倉浩明,日本特許,第1405550,62.10.27.
- 2) Nb₃Sn 繊維分散型化合物超電導線材の製造法,太刀川恭治, 戸叶一正,熊倉浩明,日本特許,第1545574.H2.2.28.
- 3) V₃Ga 繊維分散型超電導線材の製造法,太刀川恭治,戸叶一 正,熊倉浩明,竹内孝夫,特願 S58-98787.
- 4) 繊維分散型 V₃Ga 超電導線材の製造法,太刀川恭治,戸叶一 正,熊倉浩明,竹内孝夫,特願 S59-155180.
- 5) V₃Ga 拡散線材の製造法,太刀川恭治,竹内孝夫,飯嶋安男, 日本特許第1458294号:63.9.28.
- 6) Nb₃Al 化合物超電導線材の製造法,井上廉,竹内孝夫,飯嶋 安男,特願 63-60080.
- 7) 超極細多重構造の Nb₃Al 超電導線材の製造法,井上廉,竹 内孝夫,小菅通雄,特願 63-200238.
- 8) Nb₃Al 化合物超電導線材の製造法,井上廉,竹内孝夫,飯嶋 安男,小菅通雄,米国特許 4917965.
- 9) Nb₃Al 化合物超電導線材の製造法,井上廉,竹内孝夫,飯嶋 安男,小菅通雄,米国出願 315825.
- 10) Nb₃Al 化合物超電導線材の製造法,井上廉,竹内孝夫,飯嶋 安男,小菅通雄,西独出願 P3905805.
- 11) 極低温非磁性鋼, アメリカ特許 478427.
- 12) 極低温非磁性鋼, 日本, 特開平 2-41576.
- 13)希土類-AI系ガーネット単結晶体,木村秀夫,沼澤健則, 佐藤充典,前田弘,特願63-165872.
- 14)磁界熱流制御物質と磁界熱流制御方法,沼澤健則,木村秀夫, 佐藤充典,前田弘,特願63-38561.
- 15)磁気冷凍機,沼澤健則,木村秀夫,佐藤充典,前田弘,中込 秀樹,高橋政彦,袴田龍一,栗山透,特願1.260114.
- 16) 熱伝導体,沼澤健則,木村秀夫,佐藤充典,前田弘,中込秀樹,高橋政彦,袴田龍一,栗山透,特願1-260113.

# 疲労データシートの作成(Ⅲ) 国産実用金属材料に関する基準的疲労特性の確立

材料強度データシート研究 損傷機構研究部 西島 敏, 增田千利, 山口弘二, 下平益夫, 小林一夫,升田博之,田中義久,井島 清, 清水哲夫 環境性能研究部 金澤健二,太田昭彦,松岡三郎,阿部孝行, 佐藤守夫, 竹内悦男, 鈴木直之, 石井 明*1 小菅通雄*2, 今野武志, 前田芳夫, 木村 恵, 湯山道也*2, 廻 俊夫*3, 蛭川 寿, 長島伸夫, 吉川英彦*4, 田中千秋 科学研究官 金尾正雄*5 反応制御研究部 古林英一 組織制御研究部 中村治方 第5研究グループ 武内朋之*6, 永田徳雄, 二瓶正俊, 住吉英志 昭和 60 年度~平成元年度

#### 要 約

金属材料の疲労損傷は、車両や産業機械、橋梁や圧力容器、ボイラやタービン等の、繰返 し荷重を受ける機械や構造物では、時として思いがけない破壊事故の原因になり得る重要な 問題である。特に、最近の大形、高性能化した大規模システムにおいては、万一事故などを 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る恐れがある。

本研究では、国産実用金属材料の基準的疲労特性を系統的に明かにして、材料の適正な使用と信頼性の高い設計や保全に役立ち、かつ材料開発の指標としても参考になる標準参照 データを示すことを目的としている。金材技研疲労データシート作成の第1期5年計画は、 昭和50年度から開始され、現在、最終段階の第IV期計画に進んでいるが、この間、計画 全体の方向付けや実施の各段階で、関連産学界の意見も聞きつつ進めている点を大きな特徴 とする。

本報告では,第 III 期計画の成果についてまとめるが,内容は大きく次の3つのサブテーマに分かれている。

- (1) 常温疲労特性:高強度鋼及び実用アルミニウム合金について,常温大気中における基準的疲労特性を明かにする。
- (2) 中温疲労特性: 圧力容器用鋼の母材及び溶接継手について、中温大気中における基準

*1 表面界面制御研究部

*² 第1研究グループ *⁶ 研究コンサルタント *3 反応制御研究部

*5 三菱製鋼株式会社

的疲労寿命特性及びき裂伝ば特性を明かにする。

(3) 高温疲労特性:高温用材料について、クリープ疲労相互作用特性を含めた高温低サイクル疲労特性を明かにする。

全体としてはこれまでに,国産の機械構造用材料や各種構造用材料について,溶接継手も 含め,常温,中温,高温の種々の基本的疲労特性を明かにしてきたが,その結果として,多 数の研究論文の他,合計 66 冊の疲労データシートと,それらの内容を総合的に解折評価し た技術資料 6 冊を刊行しており,本研究の目標は順次達成されつつある。

#### 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, 各種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。ところが,これらの 構造材料の多くは,最近では温度,応力,腐食等の厳 しい環境のもとで,益々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,万一破壊事故などを生じた ときの社会的,経済的影響は,極めて深刻なものにな りがちであることも,最近の事例を見れば明らかであ る。すなわち,構造用金属材料の適正かつ確実な信頼 性評価は,今日,設計や保守において一段と重要性を 増していると言える。

特に、繰返して荷重を受ける金属材料に半ば不可避 的に起こる疲労損傷は、構造物や機械の予期しない破 壊事故の原因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ところである。これまで にも、学協会などの努力により、代表的な金属材料に ついての多種類の疲労特性データなどが、文献その他 から集められ、設計の参考にするための資料集が作ら れ、利用されてきた。しかし、それらのデータは必ず しも統一性がなく、ばらつきや偏りもありがちで、特 に最近の国産材料についての系統的データがないこと が致命的とされていた。

金材技研ではこのため、産学官各界の要望を受けて, 昭和 50 年度より,国産実用金属材料の疲労データ シートを作成する計画を開始した。これは,疲労が問 題となる機械や構造物に使用される主要な材料の,基 本的な疲労特性を系統的に明らかにして,いわゆる標 準参照データを新たに確立しようとするものである。 従って,試験の供試材料は全て,国内の代表的な材料 製造者の通常の製品の中から新しく採取し,JIS など の標準的な方法により,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60年度~平成元年度に実施した 疲労データシート作成第 III 期計画の成果と,計画遂 行の過程で平行して実施した各種研究結果を中心に取りまとめたものである。昭和 50~59 年度に行った第 I.II期計画の成果については既報¹⁾²⁾に詳しい。

表1 に,現状における疲労データシート計画の概 要をまとめた。疲労データシートの出版状況とその内 容分類,及びデータシートの適当な範囲ごとに総合的 な解析や解説を加えたデータシート資料の出版状況に ついては,本報告末尾にまとめておく。以下,各サブ テーマの成果について,特に最近明らかにできた知見 を中心に報告する。

表1 金材技研疲労データシート計画の概要

サブテーマ	概要
常温疲労特性	高強度鋼及び構造用アルミニウム合金に ついて,常温大気中における基準的疲労 特性を明かにする。
中温疲労特性	圧力容器用鋼の母材及び溶接継手につい て,中温大気中における基準的疲労寿命 及びき裂伝ば特性を明かにする。
高温疲労特性	高温用材料について,クリープ疲労相互 作用特性を含めた高温低サイクル疲労特 性を明かにする。

#### 2 常温疲労特性

# 2.1 はじめに

このサブテーマでは,第 II 期計画までに取り上げ た機械構造用炭素鋼と合金鋼 15 種類,及び肌焼鋼 4 種類の延長として,更に強度の高い鋼種と,これまで に取り上げなかった構造用アルミニウム合金を取り上 げ,それぞれ問題となる常温の基準的疲労特性を明ら かにすることを目的とした。

## 2.2 高強度鋼の疲労特性

まず高強度鋼としては、データのニーズから、JIS ばね鋼及び工具鋼を対象とすることとし、設計におけ る材料選択などの参考になる基準的高サイクル疲労特 性を求めることとした。 一般に、鋼の疲労強度は硬さと共に増加するが、あ る硬さレベル以上の高強度鋼になると、鋼中に存在す る非金属介在物などの欠陥の影響を受けやすくなり、 疲労強度が低下し、特性もばらつきやすくなる³⁾。そ こで、ここでは、高強度鋼における疲労き裂発生機構 や、疲労強度と硬さの関係に対する介在物の影響を明 らかにすることを主眼とした。計画はばね鋼から着手 することとし、工具鋼についての試験は次期計画に継 続して行うこととした。

# 2.2.1 実験方法

供試材は,JIS 熱間成形コイルばね用とし,SUP7, SUP9A,SUP12の3種類を選定し,それぞれJIS 規 格の化学成分範囲で3チャージずつを,異なる材料 メーカーの通常の製品の中から無作意に採取した。

供試材は,所定の焼きならしに続き,845℃から油 焼入れ後,焼戻し処理を実施した。ここで,焼戻し温 度は,JIS B2702「熱間成形コイルばね」の硬さ規定 値の中央付近に当る HV440 程度と,JASO C605「自 動車用懸架コイルばね」における硬さの規定値の上方 の,HV520 程度になるように選んだ。焼入れ,焼戻 しの熱処理は,焼ならしの後に,素材を試験片形状に 下加工してから行った。

試験内容を表2に示す。疲労試験は室温大気中で 10⁸サイクルまで行った。試験片はいずれも砂時計型 で,表面の最終仕上げは1200番研磨紙による軸方向 研磨とした。

試験	回転曲げ	軸花	<b></b>	ねじり
試験機 容 量	4 点曲げ 100N・m	電磁 50	共振 kN	偏心回転質量 50N·m
応力比	- 1	- 1	0	- 1
速度	50Hz	120~	160Hz	33Hz
環境		常温ナ	大気中	

表2 ばね鋼の疲労特性データシートの試験内容

# 2.2.2 実験結果と検討

(1) 高サイクル疲労特性

図1に,SUP7 鋼3 チャージの回転曲げ疲労におけ る S-N 曲線を示す。図から明らかなように,チャー ジまたは焼戻し条件によっては,S-N 曲線が2 段に 折れ曲がり,疲労限度が無いように見える場合があっ た。図中,縦棒を付けたプロットは,試験片表面にあ った介在物を起点として疲労き裂が発生し,破壊した データを、また斜めの棒を付けたプロットは,内部の 介在物を起点として,いわゆるフィッシュアイを形成 して破壊したデータを示している。棒の付かないプロ ットは,疲労き裂が試験片表面から発生し,そこには 介在物が認められなかったデータである。



図1 SUP7 鋼の回転曲げ疲労S-N曲線

S-N曲線が疲労限度を伴う通常の形態のチャージないし熱処理条件の材料では、介在物からの破壊はほとんど起こっていない。一方、S-N曲線が2段に折れ曲がっているのは、介在物を起点として疲労破壊が起こる場合で、特に長寿命側での破壊は、試験片内部の介在物を起点としたフィッシュアイ破壊が主である。フィッシュアイ破壊した試験片の、き裂起点部の破面形態をステレオ画像処理により解析してみると、介在物とマトリックスの境界において、複数の方向にステージ1型き裂が形成されていることが分かった。

また、繰返しねじりによる疲労の場合は、試験片表 面において、軸に平行な面でステージI型き裂が発生 し、試験片軸及び表面円周方向にほぼ45°傾いた面 に沿ったステージII型き裂となって大きくなる。こ の場合には、低寿命側と高寿命側で破面形態には特に 顕著な相違は認められず、き裂発生起点部には、何れ の場合も介在物は観察されなかった。

なお, S-N曲線が2段に折れ曲がっている材料の 場合,10⁸より更に高サイクル域においてもS-N曲 線が低下し続けるのかどうかは,工学的に重大な関心 のある点である。そこで,10⁸サイクルに耐えた試験 片を同じ応力条件下で,更に疲労試験を継続して実施 してみた。その結果,合計繰返し数として1.2×10⁸ サイクルや,4.9×10⁸サイクルで,フィッシュアイ を形成して破壊するものもあったが,10⁹サイクルま で破壊せずに耐えたものが大方であった。このことは, 10⁸ サイクル以降 10⁹ サイクルまでの範囲で,これら の材料の疲労強度はほとんど低下せず,工学的には 10⁸ サイクル強度を疲労限度と考えて良いことを示し ている。

(2) 疲労強度と硬さの関係

図2は、10⁸ サイクルの回転曲げ疲労強度  $\sigma_{wb}$  と ビッカース硬さ HV の関係を示したものである。*印 を付けたデータは、介在物を起点としないで表面破壊 を起こすチャージ、及び熱処理条件の結果である。こ のような条件の S-N 曲線には、明瞭な疲労限度が認 められ、10⁷ サイクルと 10⁸ サイクルの疲労強度は、 従ってほぼ同じである。図中のバンドは、機械構造用 炭素鋼及び低合金鋼の 10⁷ サイクル回転曲げ疲労強 度と硬さの関係⁴⁾である。また点線は、HV400 以下 の調質鋼において、介在物などを起点としないで疲労 破壊したチャージに対して得られている、10⁷ サイク ル回転曲げ疲労強度  $\sigma_{wb}$  (MPa) と硬さ HV の関 係⁵⁾

$$\sigma_{\rm wb} = 1.71 \rm HV \tag{1}$$

を延長して示したものである。

図で、*印を付けた条件の疲労強度と硬さの関係は、 欠陥や介在物の影響を受けないマトリックス本来の、 疲労強度と硬さの関係と見なすことができる。これら は、図中○印で示した毎熊らの、介在物を含まない高 強度鋼の疲労強度の推定結果⁶⁾とも、ほぼ一致してい る。すなわち、硬さHVが400~530の範囲において も、欠陥や介在物の影響を受けない材料の硬さと疲労 強度の関係は、機械構造用低合金鋼などで得られてい るバンドの上限の延長線上にあり、その関係は式(1)で





表すことができる。

前述のように、介在物を起点としないで疲労破壊を 起す条件では、疲労郎度が存在するから、欠陥を含ま ない材料の硬さと10⁸サイクル疲労強度の関係は、 10⁷サイクルのそれと同じである。しかし、介在物を 起点として破壊を起こす材料の疲労強度は、この硬さ との直線関係より低下し、また*印を付けたチャージ でも、さらに高硬さになると介在物破壊を起こし、や はり疲労強度は低下する。

(3) 疲労強度と硬さの比に対する介在物の影響

図3は、応力を硬さで除した尺度で表した、10⁸ サ イクル回転曲げ疲労強度と、10⁸ サイクルねじり疲労 強度を、ばね工業会規格 JSMA による介在物評点 P に対して、硬さ範囲をパラメータにして示したもので ある。ここで P は、観察領域 60mm²の顕微鏡面上で 観察される介在物の数と、それらの大きさに対して定 められた重み(ペナルティポイント)を掛け、それら を合計したものである。P が大きいほど、大きい介在 物が多いことを表している。

回転曲げの場合, σ_{wb}/HV=1.71を上限として, 評点の大きいチャージほど,疲労強度は低くなってい る。また明らかに,高硬さになるほど,低い評点のチ



図3 ビッカース硬さで無次元化した疲労強度と介在 物評点の関係

ャージであっても,疲労強度は低下する傾向がある。 しかし,ねじり疲労の場合は,今回の試験範囲内では, 評点にはあまり依存しない結果になっている。これは, き裂の発生が何れも介在物を起点としないステージ I 型であるためと考えられる。

一般に,炭素鋼などの平滑試験片の疲労限度は,き 裂が発生しない限界の応力ではなく,発生した微小き 裂が伝ばを停止する限界の応力であり,そこで観察さ れる停留き裂の大きさは,硬さレベルが高くなるほど 小さい⁷⁾。著者らの一部は,欠陥を含む高強度鋼の疲 労強度を,破壊力学的手法を用いて評価する方法を検 討した⁸⁾。また村上らは,介在物や欠陥を,最大垂直 応力の作用面上に投影した面積と同じ大きさの,モー ドI型き裂と見なして解析している⁹⁾。

ここでも、疲労強度は微小き裂の伝ば停止限界を意 味するものとして、疲労強度を支配する因子を破壊力 学の観点から検討してみる。図4は、内部き裂長さ をパラメータとした疲労強度と硬さの関係を示す。点 線は計算から求めたものである。ただし、き裂長さと しては、き裂を最大垂直応力の作用面上へ投影した面 積の平方根を用いている。同じ硬さのもとでは、き裂 が大きいほど疲労強度は低くなり、また硬さが高くな るほど、小さなき裂でも疲労強度が低下する傾向が示 されている。

図中のプロットに付したかっこ内の数値は、10⁷ サ イクル以上で破壊した試験片において、起点となった 介在物についての投影面積の平方根の平均値である。 本試験のデータはこの数値を基準にしてみると、曲線 の計算値に対し下側にプロットされている。これは、 介在物を起点としてき裂が発生する場合、前述のよう





に、介在物とマトリックスの境界で、複数方向にス テージI型き裂が形成され、その後にモードI型き裂 として伝ばするからである。すなわち、内部き裂の大 きさとしては、介在物寸法だけでなく、ステージI型 き裂の領域を含んだものを考えるべきだからである。

なお,繰返しねじり疲労の結果に対しても,ステー ジI型き裂を最大垂直応力の作用面上へ投影した面積 の平方根を,モードI型き裂の寸法と見なすことによ り,回転曲げ疲労強度と同様に評価し得ることが分か った。

#### 2.2.3 高強度鋼の疲労特性のまとめ

JIS ばね鋼の基準的高サイクル疲労特性を求め,き 裂発生や疲労強度と硬さの関係に対する介在物の効果 を中心に検討した。これまでに得られた結果をまとめ ると以下のようになる。

(1) 400HV 以上の材料でも、介在物を起点とした 破壊を起こさない場合の、 $10^8$  サイクル回転曲げ疲労 強度とビッカース硬さ HV との関係は、400HV 以下 の材料に対して得られている式  $\sigma_{wb}$ =1.71HV で表す ことができる。

(2) 回転曲げ疲労でフィッシュアイ破壊を起こす場 合,ステージI型き裂が介在物とマトリックスの境界 から,複数方向に向けて形成されているのが観察され た。

(3) 回転曲げ疲労の場合,比  $\sigma_{wb}/HV$ の上限は 1.71で,この値は介在物評点の値が大きくなるほど, また硬さが高くなるほど小さくなる。硬い材料ほど, より小さな介在物も、き裂発生の起点になり得る。

(4) 繰返しねじり疲労の場合,介在物を起点としな いステージ I 型き裂が発生し,比τ_w/HV の値は,介 在物評点にはほとんど依存しなかった。

(5) 破壊力学的検討から、10⁸ サイクル疲労強度と ビッカース硬さとの関係の予測曲線を提案することが できた。実験結果と推定結果との相違は、内部き裂寸 法として、介在物回りのステージI型き裂の領域を含 めることにより、理解することができた。

## 2.3 溶接構造用アルミニウム合金の疲労特性

このサブテーマでは,溶接構造用アルミニウム合金 5083-O,7N01-T5及びT6,6N01-T5の4種類に ついて,母材の低サイクル疲労特性,並びに母材と溶 接継手の高サイクル疲労特性を求めることを目的とし ている。ここでは,5083-Oアルミニウム合金で得ら れた結果について報告する。

## 2.3.1 実験方法

表3に、疲労試験条件をまとめて示す。5083-0ア

#### 金属材料技術研究所研究報告集13(1992)

	試験環境	チャージ	板厚	疲労試験	試 験 片 形 状
子備試驗	乾燥大気 0.0003% R H	F	20mm	高サイクル	
3 pm na ( 49 x	湿潤大気 80%RH	L	2011111	き裂伝ば	
		D,E,F	20mm	低サイクル	$\begin{array}{c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ \hline & & & & \\ \hline & & & &$
データシ ート試験	標準大気 23℃ 50% R H	A, B, C D, E, F	5 mm 20mm	真サイクル	200 201 50 160 5 and 20
		A F	5 mm 20mm	, i a 1 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	500 160 5 and 20

表3 アルミニウム合金の疲労特性データシートの試験内容

ルミニウム合金については,厚さ5mmと20mmの圧 延板を,それぞれ3チャージずつサンプリングした。 アルミニウム合金の疲労強度は,大気中の湿度に依存 する可能性が指摘されているので,先ず,乾燥大気 (0.0003% RH)と,湿潤大気(80% RH)中において, 20mm厚の素材より削り出した丸棒試験片とCT 試験 片を用い,高サイクル疲労試験と疲労き裂伝ば試験を, 予備的に行った。その結果,アルミニウム合金の疲労 特性は湿度に依存することが明らかになったので, データシートに係る低サイクル,高サイクル疲労試験 は、すべて標準大気(23°C, 50% RH)中で行うこと とした。

# 2.3.2 実験結果及び検討

#### (1) 湿度の影響

図5に、乾燥並びに湿潤大気中において、5083-0 アルミニウム合金の、平滑及び切欠き丸棒試験片を用 いて得た、片振り荷重(R=0)下のS-N特性を示す。 疲労強度は、平滑試験片より切欠き試験片の方が低い という通常の結果が得られているが、さらに両試験片 において明らかな湿度依存性があり、疲労寿命は湿潤 大気中の方が短くなっている。

図6は, 乾燥並びに湿潤大気中における, 5083-O アルミニウム合金のき裂伝ば速度 da/dN と, 応力拡 大係数範囲 $\Delta K$ の関係を示している。試験は,図中に 示す Pmax 一定 $\Delta K$ 減少法により行っているため,試 験開始時を、 $\Delta K = 10 M Pam^{1/2}$ ,応力比 R=0.5 程度 とすると、疲労下限界 $\Delta K$ th 付近では R $\geq$ 0.9 となる。 その結果,試験範囲の全 $\Delta K$ 値において、き裂閉口が 起こらないというのがこの試験の特徴である。

図5のS-N特性と同様に、図6のき裂伝ば特性に おいても明瞭な湿度依存性があり、湿潤大気中の方が da/dNは速くなっている。周知のように、da/dN-A K関係を積分するとS-N関係が得られるので、両図



図5 乾燥及び湿潤大気中におけるアルミニウム合金の疲労寿命 特性



図6 乾燥及び湿潤大気中におけるアルミニウム合金の疲労き裂 伝ば特性

の湿度依存性は矛盾しない。以上の結果から,アルミ ニウム合金の疲労特性は湿度に依存することが明らか である。

(2) 低サイクル疲労特性

図7は、標準大気中で得た20mm厚の5083-0ア ルミニウム合金の、低サイクル疲労特性を示す。縦軸 は応力振幅 $\sigma$ a、横軸が破断繰返し数 $N_f$ であり、〇印 がひずみ制御試験、◇印が荷重制御試験で得られた結 果である。試験は3チャージについて行っており、



図7 標準大気中におけるアルミニウム合金の低サイクル疲労特性

各チャージの引張強さ  $\sigma_{\rm B}$ は図中に示してあるが、チャージによりプロットの記号は区別していない。 $\sigma_{\rm B}$ は チャージによらずほぼ 320MPa であり、これに対応 して疲労特性もほとんど同等の結果となった。また、 S-N 曲線は、N_f=10⁴ サイクル付近を境として、低サ イクル側では勾配が小さくなったが、これは試験片の 破断様式が低サイクル側ではせん断型、高サイクル側 では引張り型であることと対応していた。図8に、 このような破断様式の各々の例を示す。



図8 アルミニウム合金の低サイクル疲労による破壊様式

# (3) 高サイクル疲労特性

図9に、標準大気中において 5mm 厚の 5083-0 ア ルミニウム合金について、圧延ままの表面を有する母 材と溶接継手試験片を用いて、片振引張り荷重下で得 た高サイクル疲労特性を示す。母材では 3 チャージ の結果をすべて丸印で示しているが、ほとんどばらつ きがなく、チャージ間で疲労特性はほぼ同じとなった。 母材に比べ、溶接継手の疲労強度は大きく低下し、 10⁷ サイクル強度では約 1/3 となった。同様な結果 は、20mm 厚さの 5083-0 アルミニウム合金において も得られた。

図10 は、アルミニウム合金 5083-0 と高張力鋼 HT80 の溶接継手の疲労特性を、縦軸に $\Delta \sigma / E$  をと って比較したものである。ここで、 $\Delta \sigma (=2\sigma_a)$  は 応力範囲、E はヤング率である。疲労強度と関連する 溶接止端部の応力集中係数 K_t は、5083-0 アルミニ ウム合金で約 1.2、HT80 鋼で約 2.0 である¹⁰⁾。N_f= 10⁷ サイクル付近を除いた有限寿命の領域では、 $\Delta \sigma / E$ 



図9 標準大気中におけるアルミニウム合金溶接継手の疲労寿命 特性





と N_tの関係は,ほとんど材料と K_tに依存していない。 この結果は,これらの溶接継手の疲労寿命が,ほぼき 裂伝ばによって支配されていると考えることにより, 理解できる。

溶接継手の疲労き裂伝ばにおいては、引張残留応力 のため、き裂先端はいつも開口していることが知られ ている¹¹⁾。この様な、き裂閉口を伴わない疲労き裂 伝ば特性は、 $P_{max}$ 一定 $\Delta K$ 減少試験により求めるこ とができる¹²⁾。また、疲労き裂伝ば特性を da/dN と  $\Delta K/E$ の関係でプロットすると、材料に依存しなく なることが知られている。標準大気中の 5083-O ア ルミニウム合金と、通常大気中の HT80 鋼で得られ た  $P_{max}$ 一定減少試験においても同様のことが成立し、 次式が得られた。ただし $\Delta K_{th}/E=1.4 \times 10^{-5}$ である。

 $da/dN = 1.1 \times 10^{-10} \{(\Delta K/E)^3 - (\Delta K_{th}/E)^3\}$ 

図中の実線は、初期き裂長さ a_iを 50または150 μm として、式(2)を積分して求めた計算結果である。計算 結果は実験結果の上下限を与えており、疲労限度領域 を除けば、溶接継手の疲労寿命がき裂伝ぱにより支配 されていることを示している。

# 3.3 アルミニウム合金の疲労特性についての まとめ

 (1) アルミニウム合金の疲労特性は、大気中の湿度 に影響されることが明らかになったため、データシー
 ト試験は全て、JISの標準条件(23℃, 50%RH)で行うことに定めた。

(2) アルミニウム合金の低サイクル疲労寿命特性は, 10⁴ サイクルを境にして,短寿命側ではせん断破壊, 長寿命側では引張り型破壊になることと対応して,傾 向が異なった。

(3) アルミニウム合金溶接継手の高サイクル疲労寿命特性は、応力をヤング率で基準化して比較すると、疲労限度領域を除けば、鋼の溶接継手の特性と基本的に一致した。これは、溶接継手の寿命が、き裂伝ばによって支配されていると考えることにより、理解できた。

#### 3 中温疲労特性

#### 3.1 はじめに

これまで,第 I 期,第 II 期計画を通して,全体とし て常温または高温における疲労特性に限り,系統的に 調べてきた。しかし,高温機器を構成する部材の中に は,中温度域にさらされるものも少なからずあるため, この温度環境における材料の疲労特性を明らかにして おくことも,信頼性確保のため重要である。そこで第 III 期計画では,特に中温度域で稼働する機械,構造 物に使用される材料の母材と溶接継手を対象とし,疲 労強度及び疲労き裂伝ば特性を求め,材料選択,許容 応力の検討などに参考となる基準的データを確立する こととした。

対象材料は, 圧力容器用の鋼板 SB46(板厚 3 種 類)と SCMV2(板厚 2 種類)とし,板材から削出し た小形丸棒試験片による試験と,溶接継手や黒皮付母 材の大形試験片による試験を行うことにした。大形試 験片による中高温度域での疲労試験は,試験技術上の 困難さから,これまでほとんど行われていないため, データはほとんど見あたらない。

#### 3.2 削出し材の疲労特性

まず,削出し材の疲労特性の試験内容を,表4に 示す。これは、両鋼種の各板厚に対して実施する計画 である。ここで,高サイクル疲労では,特にひずみ時 効効果を考え,時間因子に注目して,試験速度を3 種類に変えている。一方,低サイクル疲労では,ひず み速度は1条件であるが,寿命特性と合わせて,振

(2)

	高サ	イクル	低サイ	クル
武 驶	回転曲げ		軸荷重	
試験機	4 点曲げ	油圧サーボ	油圧サ	ーボ
容 量	100 · Nm	50kN	2001	κN
負荷条件	- 荷重制御, )	芯力比:— 1	ひずみ制御,ひ	ずみ比:-1
रेतन् १६४	7.1	Hr Vite	三角	波
仅 715	1 11:	以仅	ひずみ振幅変動	定ひずみ振幅
速度	100, 10, 1Hz	10Hz	10-3	s ⁻¹
環境		大気中,室温	L, 200, 300, 400'	Ċ

表4 中温疲労特性(削出し材)データシートの試験内容

幅変動法による繰返し応力一ひずみ特性を調べること とした。また、低サイクル疲労に関しては、板厚 20mmの溶接継手から、試験部分が溶接金属になるよ うに切出した試験片に対しても試験した。

本報告では,SB46 鋼の高サイクル疲労特性の結果 について述べる。

#### 3.2.1 実験方法

用いた SB46 鋼の板厚は, 20, 50, 100mm である。 試験片軸は圧延方向とし, 50, 100mm の素材からは, 板厚の 1/4 及び 3/4 の位置から試験片を採取した。 試験の繰返し速度及び繰返し範囲は, 100Hz では 10⁸ サイクルまで, 10Hz では 10⁷ サイクルまで, 1Hz では 10⁶ サイクルまでとした。

# 3.2.2 実験結果と検討

(1) 回転曲げ疲労強度の温度・繰返し速度依存性

板厚 20mm に対する, 100Hz のもとでの各温度の 回転曲げ疲労 S-N 曲線を, 図11 に示す。室温, 200℃ では明瞭な疲労限度を示す曲線になるが, 300℃ では段を有する曲線になり, 10⁷ から 10⁸ サイ クルの高サイクル域でも破壊が起こっている。400℃ では 10⁶ から 10⁸ サイクルにかけて破壊が起こり, 右下がりの曲線になり,疲労限度は明確でない。

各板厚に対する,10⁷ 及び10⁶ サイクル疲労強度の 温度及び速度依存性を,まとめて図12に示す。疲労 強度は,試験温度に対して単調に変化するのではなく, 200℃で室温よりわずかに低下し,300℃で極大を示 している。この場合,速度を遅くすることは,温度を 高くすることと等価の意味を持つのであって,温度の 上昇に伴い疲労強度が高くなる温度域では,速度を遅 くすると疲労強度も高くなる。一方,温度の上昇に伴 い,疲労強度が低下する温度域では,逆の速度依存性 が認められる。

なお、板厚による差としては、板厚 100mm の疲労



図11 SB46鋼の中温回転曲げ疲労S-N曲線



図12 SB46鋼における疲労強度の温度,周波数依存性

強度が,各温度において,他の板厚に比べ小さくなっ ているが,その原因は,引張強度などの板厚による差 などからだけでは説明できなかった。

(2) 中温度域における疲労の一つの特徴点

一般に、引張強度が高い材料ほど、疲労強度も高い 値を示すことが知られている。しかし、図 11 の応力 振幅  $\sigma_a$  を各試験温度における材料の引張強度  $\sigma_B$  で 無次元化しても、一つにはまとまらず、温度が高くな るほど、 $\sigma_a/\sigma_B-N_f$ 曲線は高いレベルにあった。

図11で見たように、300℃ではS-N曲線が2段に なったが、高寿命域で破壊した試験片の中には、き裂 が表面からではなく、内部から発生し、図13に示す ようなフィッシュアイ破壊を示すものもあった。2. 2節で述べた高強度鋼の場合にも、フィッシュアイ破 壊が認められ、浸炭¹³⁾やショットピーニング¹⁴⁾など の処理を施した材料でも、フィッシュアイ破壊が起こ りやすい。これらは表面部が強化されているため、表 面でなく内部の強化されていない部分から、き裂が発



図13 回転曲げ疲労によるフイッシュアイ破壊

生するからである。

本供試材のように低合金鋼で,しかも中温度域において,フィッシュアイ破壊が起こるという報告例は, 著者らの知る限り他に見あたらない。中高温度域において,内部破壊を起こすのは,試験片表面に形成される酸化物によって,表面き裂の発生が抑えられることによるものと考えられる。また,400°Cと温度が高くなると,表面からき裂が発生しても,き裂面に形成される酸化物によって,き裂進展が抑えられるため, $\sigma_{a}/\sigma_{B}-N$ 曲線は試験温度が高くなるほど高寿命域になったものと考えられる。

このことは、中温度域における疲労の一つの特徴と 考えられ、き裂の発生と初期の進展に対する酸化の影 響について、今後さらに詳細な検討が必要と考えられ る。

(3) 軸荷重疲労強度の温度依存性

10⁷ サイクルに対する軸荷重疲労強度の温度依存性 は、回転曲げ疲労強度と同様の傾向を示すが、疲労強 度の値そのものは、回転曲げ疲労強度に比べ、10~ 20% 低い値になった。この差は、軸荷重疲労試験の 応力は直接測定されるのに対し、回転曲げ疲労強度の 応力は曲げモーメントから弾性計算で求めた公称応力 に過ぎないことによるものと思われる。応力勾配のあ る回転曲げ疲労試験片の表面では、現実には塑性変形 も起こり、そこに発生する応力は、弾性的に求められ る応力より低いことが予想されるからである。しかし、 表面近傍の塑性変形の大きさ自体、内部の弾性変形部 分によって拘束される効果があるため、理論計算によ って、回転曲げ疲労強度と軸荷重疲労強度とを精度よ く対応付けるのは困難であった。

なお、軸荷重の場合、300°Cでは各板厚とも、10⁷ サイクルまでに、明瞭な疲労限が認められ、回転曲げ 疲労で見られたような、フィッシュアイ破壊は認めら れなかった。より高サイクル域までの試験は継続して 行っていないが、そこではフィッシュアイ破壊が起こ る可能性は、あるものと思われる。一方 400°Cでは、 回転曲げ試験では観察されなかったフィッシュアイ破 壊が、しばしば観察されなかったフィッシュアイ破 壊が、しばしば観察された。図14 に示すように、フ ィッシュアイ破壊の起点の位置は、回転曲げの場合に 比べ、かなり深い。400°Cにおいても、フィッシュア イ破壊が起こり、またその起点が表面から深い位置に もあるのは、軸荷重疲労の特徴と思われる。

軸荷重疲労では、断面に一様な応力が作用するため、 内部にある介在物や欠陥も破壊の起点になり得る。す なわち、内部破壊の起こる機会は、回転曲げ疲労の場 合より多くなる。一方、表面からき裂が発生しても、 400℃では、き裂面に形成される酸化皮膜によって、 下さい。成長が抑えられる。その間に、内部から発生 したき裂が徐々に進展し、表面まで達すると、一気に 進展し、最終破壊にいたるものと思われる。

# 3.2.3 削り出し材の中温疲労特性のまとめ

圧力容器用鋼板の,中高温度域における疲労特性 データシート作成計画の一環として,炭素鋼 SB46の 削出し材の高サイクル疲労特性を調べ,以下の結果を 得た。

(1) 疲労強度は,温度に対して単調に変化するので はなく,300°Cで極大を示す。疲労強度に対し,繰返 し速度を遅くすることは,温度を高くすることと等価 の意味を持つ。温度の上昇に伴い,疲労強度が高くな



板厚50mm, 400°C, 10Hz, 260 MPa, Nr: 5, 89×10⁶ 図14 軸荷重疲労によるフイッシュアイ破壊

る温度域では,速度を遅くすると疲労強度は高くなる。 一方,温度の上昇に伴い,疲労強度が低下する温度域 では逆の速度依存性が認められる。

(2) 300℃では、回転曲げ疲労 S-N 曲線は 2 段に なったが、高寿命域で破壊した試験片には、フィッシ ュアイ破壊を示すものもあった。中温度域において、

内部破壊を起こすのは,試験片表面に形成される酸化 物によって,表面き裂の発生が抑えられることによる ものと考えられる。

(3) 400°C と温度が高くなると、 $\sigma_a/\sigma_B-N$ 曲線 は長寿命域にシフトするが、これはき裂面に形成され る酸化物によって、き裂進展が抑えられるためと考え られる。

(4) 軸荷重疲労では、400℃においてもフィッシュ アイ破壊が観察された。これは、表面からき裂が発生 しても、き裂面に形成される酸化皮膜によって、き裂 成長が抑えられ、その間に、内部から発生したき裂に よって、最終破壊に到るためと考えられた。

#### 3.3 溶接継手の疲労特性

ここでは、今期計画の中温疲労特性の他に、第 II 期計画から継続している溶接継手の常温疲労特性についても述べる。

#### 3.3.1 実験内容

常温の溶接継手関係の疲労特性としては,圧力容器 及び配管に用いられる材料を対象とし,(1)削出し丸棒 によるひずみ制御並びに荷重制御試験による疲労寿命 特性,(2)余盛付き溶接継手の荷重制御試験による疲労 寿命特性,(3)中央き裂試験片による疲労き裂伝ば特性 を系統的に求めている。

なお,供試材料は,板厚 20mm のボイラー及び圧 力容器用炭素鋼板 SB42,圧力容器用鋼板 SPV50,及 び熱間圧延ステンレス鋼板 SUS304-HP である。特に, (1)では試験部位,すなわち溶接金属,熱影響部,母材 を試験パラメータとし,(2)では試験応力比,(3)では試 験部位と応力比を試験パラメータとして検討を行った。

中温の溶接継手関係の疲労特性については,(1)余盛 付き溶接継手の軸荷重試験による疲労寿命特性と,(2) 中央き裂試験片による疲労き裂伝ば特性を求めている。 この場合の供試材料は,板厚 20mm 及び 50mm のボ イラー及び圧力容器用炭素鋼板 SB46と,ボイラー及 び圧力容器用クロムモリブデン鋼鋼板 SCMV2 とし, 300℃と室温の試験温度における特性を取得すること としている。

#### 3.3.2 溶接継手の常温疲労特性

(1) 削出し丸棒の軸荷重疲労特性

先ず、レ型開先を用いたサブマージ溶接突合せ継手 から、試験部直径が10mmの砂時計丸棒試験片を削 出し、疲労試験に供した。なお、母材については、砂 時計型と共に円柱型の試験片も用いた。また、砂時計 試験片の場合は、径方向ひずみを測定し、実時間で軸 ひずみに換算するアナログコンピュータを制御回路等 に組み込んで、疲労試験を実施した。さらに、繰返し 応力—ひずみ関係を求めるため、最大ひずみ1.5%、 25 波を1ブロックとするひずみ振幅変動試験¹⁵⁾を実 施した。

図15 は、繰返し応力ひずみ特性の例である。この 材料の場合、溶接金属が高強度となっている。また、 母材に関しては、円柱試験片の方が砂時計試験片に比 べて、やや低強度であるように見えるが、砂時計試験 片の場合は、円周方向にひずみが拘束されるためこの ようになるのであって、この傾向はいずれの材料につ いても共通するものである。

 $\epsilon_{\iota}$ -N_f 及び S-N_f線図は省略するが、材種によって は継手の削出し試験片の方が母材より低強度となるも のがある。SUS304-HP の場合、疲労限度近傍の試験 では繰返しに伴って漸次硬化する挙動を示すため、破 断した試験片と破断しない試験片では同一試験条件で も全く異なった硬化の程度を示した。したがって、こ



図15 繰返し応力ーひずみ関係

のような繰返し硬化材料の場合,長寿命域の疲労試験 結果は,ひずみ制御と荷重制御で大幅に異なったもの となることが明らかになった。

(2) 余盛付継手の軸荷重寿命特性

板幅 50mm 板厚 20mm の余盛付継手,及び黒皮母 材を室温大気中で疲労試験に供した。なお,応力比は -0,0,及び 0.5 と変化させた。また,最大応力を 降伏応力に等しく保ち,試験応力範囲に応じて最小応 力を変化させる,最大応力基準の疲労試験¹⁶⁾法も.

一部実施した。これは、構造物の状態では、ほぼ降伏応力程度の強い引張りの溶接残留応力が存在すると考える設計規格¹⁷⁾等と整合性を持たせた試験法で、試験片では一般に残留応力が解放されていることを考慮したものである。

図16 に,SB42 鋼突合せ溶接継手についての試験 結果を示すが,応力比の増大につれて疲労強度が低下 することが分かる。しかし,構造部材の疲労試験結果 では,疲労強度は応力比によらず同一となることが知 られており¹⁸⁾,小型試験片によるこの結果は構造部 材とは異なった特性を示すことが明らかである。これ に対し,作用応力の上限値を降伏応力に等しくおき, 下限値を変えて所要の応力範囲を得るようにした最大 応力基準の試験結果は,SB42 鋼については未だ出そ ろっていないが,SPV50 鋼の例では R=0.5 のデータ より更に下側になった¹⁶⁾。すなわち,現状ではこの 上限を降伏応力に等しくおいた最大応力基準のデータ が,設計規格等で想定している疲労特性に対応した最 安全側の特性であると考えられる。

さらに,最大応力基準疲労試験法の応用¹⁹⁾として, 板厚効果の検討を行った。すなわち,溶接継手の疲労 設計²⁰⁾においては,疲労強度が板厚の増加に伴って 低下するとして,設計にはその効果を考慮するように 定めているものがある。しかし,その根拠となった実 験は,比較的小型の試験片を用いて行われているため, 実構造物に存在するのと同等の,高い引張り残留応力 が十分に存在せず,板厚が小さいほど残留応力が小さ かったため,見かけの板厚効果が現れた可能性がある からである。そこで,板厚の異なる横突合せ溶接継手 試験片を,通常の試験法である応力比が0の試験条 件と,最大応力基準の両条件で試験した。

図17 が試験結果であるが、応力比が0の条件では、 板厚の増大に伴って疲労強度が低下したが、最大応力 基準の条件では、板厚にかかわらず同一疲労強度を示 した。このような結果が得られた原因は、小型試験片 中に誘起されている板厚方向に分布した残留応力の差 に起因することが明らかとなった¹⁹⁾。すなわち、板 厚が大きくなると、疲労き裂が生じる溶接余盛り止端 部の残留応力は、最終積層ビートとそれ以前に積層さ れ既に凝固していた部分の板厚との比に応じて変化す るため、応力比が0の試験ではこの残留応力を加算 した止端部の真の応力比に応じて、疲労強度が変化す ると考えられる。一方,最大応力基準試験法によれば, 残留応力の大きさによらず、結果として全て最大応力 が降伏応力と等しくなるから、板厚に依らず真の応力 比が等しくなるため、板厚効果が現れなくなったもの である¹⁹⁾。

以上のように,降伏応力と等しい大きさの引張り残 留応力が存在する実構造物では,実際には板厚による 疲労強度の低下は生じない訳であるから,これを考え るとする疲労設計規格²⁰⁾は,今後見直す必要がある と考えられる。

(3) 疲労き裂伝ば特性

ここでは、板幅 200mm の中央き裂試験片を用い、 横突合せ溶接継手の疲労き裂伝ば特性を調べている。



図16 SB42綱余盛付き溶接継手の常温疲労寿命特性



図17 SM50B綱余盛付き溶接継手の板厚効果

応力比は,0.5,0,-1の各条件とし,溶接のままで 残留応力がかなり高いものと,後熱処画によってかな り軽減したものを供試材とした。

図18 に結果の総括を示した。溶接継手の場合,引 張り引張り残留応力がき裂閉口を阻止するため,常に  $\Delta K = \Delta K_{eff}$ の条件となるので,疲労き裂伝ぱ特性に 対し応力比の効果は表れない。また,図から明らかな ように,鋼種に依らず同一特性を示すことが明らかで ある。従って,疲労設計などで用いるべき疲労き裂伝 ぱ特性は,安全側として,

 $da/dN = 2.60 \times 10^{-11} (\Delta K^{2.75} - 2.00^{2.75})$  (3) また平均値としては,

 $da/dN = 1.45 \times 10^{-11} (\Delta K^{2.75} - 2.40^{2.75})$  (4) を用いることを提案できる²¹⁾。ただし、ここで  $da/dN と \Delta K の単位は、それぞれ m/cycle 及びMPa・m^{1/2}$ である。

なお,溶接後熱処理によって残留応力を軽減させよ うとしても,その値が 5MPa 以下にならないと,伝ぱ 特性の改善は見られなかった。



# 3.3.3 溶接継手の中温疲労特性

(1) 余盛付き継手の軸荷重寿命特性

ここでは、板幅 50mm で、板厚 50mm と 20mm の

溶接後熱処理を施した余盛付き継手,及び黒皮母材試 験片を用い,300℃及び室温にて,大気中で,応力比 0の条件で疲労試験を行った。

図19 に,結果を示す。室温に比べ,300℃の特性 は高強度側であることが分かる。

(2) 溶接継手の疲労き裂伝ば特性

溶接後熱処理を施した横突合せ継手について,室温 及び 300℃で,き裂伝ば試験を実施している。

図20 に、結果を示す。この例では、白四角印で示した 300°C, R=0の結果は、室温の結果に比べ著しく優れているように見える。しかし、この結果は、試



図19 SB46綱余盛付き溶接継手の中温疲労寿命特性



図20 SB46鋼の室温及び中温き裂伝ば特性

験片のつかみ間の中央部分だけを 300℃ に加熱した ために,き裂先端に圧縮の熱応力が誘起されたことに よるものである²²⁾。

これに対し, き裂閉口を阻止するため, 最大荷重を 一定に保持し, き裂伝ばに従って最小荷重を増大させ ることにより, いわゆる P_{max} 一定△K 減少試験を行 った左側のプロットでは, 300℃と室温の結果は一致 している。この場合, 温度の違いは疲労き裂伝ば特性 に本質的な影響を与えていないようである。

# 3.3.4 溶接継手の疲労特性のまとめ

(1) 削出し丸棒の軸荷重疲労特性は、フェライト系 材料では、ひずみ制御と荷重制御で結果に差は見られ ないものの、オーステナイトステンレル鋼 SUS304 では、両制御法の間に著しい差異が生じた。この原因 は、繰返しに伴う硬化特性によることを明らかにした。

(2) 余盛付き溶接継手の軸荷重疲労寿命試験法として,溶接構造物の疲労強度と整合性の高い,最大応力 を降伏応力と一致させる新しい試験法を提案し,その 有用性を示した。

(3) 鋼溶接継手の疲労き裂伝ば特性として,実構造物の設計や検査に用いる設計曲線を提案した。

(4) 中温度域での余盛付き溶接継手の軸荷重疲労特性は、室温に比べ高強度となることを明らかにした。

(5) 中温度域での疲労き裂伝ば特性に及ぼす,熱応 力の重要性を明らかにした。

#### 4 高温疲労特性

# 4.1 はじめに

このサブテーマでは、代表的高温材料について、試験温度やひずみ速度、ひずみ波形等に強く依存する高 温低サイクル疲労を系統的に解明し、いわゆるクリー プ疲労相互作用下の損傷メカニズムに立脚した寿命評 価法を開発することを目的としている。

#### 4.2 実験方法

供試材の選定に際しては、系統的な時間依存低サイ クル疲労特性データがまだ整備されていない現状を考 慮して,限られた材種についてマルチヒートの特性解 明を図るよりも、むしろ単一ヒートについて,低合金 鋼から超合金までの,代表的高温材料の種類をカバー することに主眼を置いた。その結果,表5のような6 材種を選定している。これらの供試材は、高温材料と して,強度とともに重要な因子である耐酸化特性の面 からも、Cr含有量が約1,2.25,9,12,18,20% のレベルのものであり,代表的な鉄基高温材料をカ バーしていると考えられる。表には、材料の主な用途 も示したが,主要高温機器の範囲もカバーしていると 思われる。

時間依存低サイクル疲労試験は,試験温度,ひずみ 速度,ひずみ波形依存性を系統的に検討できるように するため,表6のように設定した。

本報告では, 第 III 期計画の範囲で得られた 1Cr-Mo-V, SCMV4, SUS304, NCF800の, 4 材種 の結果を中心に述べるが, 一部 I 期で得られた低サイ クル疲労データも用いる。

表5 高温疲労特性のデータシート供試材

材 料	化学組成	用途
ASTM A470-8	1Cr-1Mo-0.25V	蒸気タービンロータ
SCMV 4	2.25Cr-1Mo	熱交換器など
ASME SA-387 Gr.91	9Cr-1Mo-0.2V	蒸気発生器
SUH 616	12Cr-1Mo-1W-0.3V	蒸気タービンブレード
SUS 304	18Cr-8Ni	高温圧力容器など
NCF 800	20Cr-33Ni-0.4Ti-0.5Al	化学プラント

表6 時間依存低サイクル特性の試験条件

ひずみ波形	温度条件	試験条件
** 免 二 舟 滩	5	ひずみ速度 ἐ=10 ⁻³ /s
<b>刈</b> 家三角 彼		$\dot{\varepsilon}$ =5×10 ⁻³ , 10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁵ /s
鋸歯状波	2	引張 $\dot{\epsilon} = 10^{-4}, \ 10^{-5}/s$ 圧縮 $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-3}/s$
引張保持台形波	2	を=5×10 ⁻³ /s 保持時間 0.1, 1 h

# 4.3 時間依存低サイクル疲労寿命特性評価

4.3.1 温度・ひずみ速度のパラメータ表示

低サイクル疲労寿命を支配する最も重要な因子は、 繰返し塑性ひずみ幅 $\Delta \epsilon_p$ であり、これと寿命 N₂₅ との関係は、

$$\Delta \varepsilon_{p}^{\alpha} N_{25} = C_{1} \tag{5}$$

で表される²³⁾。  $\alpha \ge C_1$  は定数である。

しかし,疲労試験は、全ひずみ幅 $\Delta \epsilon_{t}$ で制御されるため、 $\Delta \epsilon_{p}$ は試験中に変化すること、低ひずみレベルでは一般に疲労限度が現れるため、式(5)は必ずしも成り立たないこと、工学的には全ひずみ幅と寿命の関係で疲労寿命を評価した方が好都合であること、などの理由から、本報告では $\Delta \epsilon_{t} \ge N_{25}$ の関係に注目することとし、温度・ひずみ速度の効果について、パラメータ表示の可能性を検討する。

まず、クリープ破断強度に対する温度・時間効果を,

熱活性化過程に立脚して表現した Larson-Miller パラ メータ P_{LM} は、

 $P_{LM} = T \left( \log t_r + C_2 \right) \tag{6}$ 

で表され、クリープ破断強度評価に広く用いられている²⁴⁾。ここで、T は絶対温度、t_r はクリープ破断時間、 $C_2$  は定数である。

このパラメータを高温低サイクル疲労に初めて応用 したのが Krempl²⁵⁾で,式(6)のクリープ破断時間  $t_r$ の 代わりに疲労寿命  $N_{25}$ を用いて,

$$P_{K}=T(\log N_{25}+C_{3})$$
 (7)  
なるパラメータを導入した。 $C_{3}$ は定数である。しか  
し、Krempl のパラメータでは、温度効果は評価して  
いるが、ひずみ速度効果は考慮していない。

そこで、Larson-Miller パラメータを三角波の低サ イクル疲労に適用する場合、式(6)のクリープ破断時間 のところに疲労損傷時間を代入することを考えた。疲 労損傷時間は t_f は、1 サイクル当りの時間と疲労寿命 の積で、

 $t_f = N_{25} \times 2\Delta \varepsilon_p / \dot{\epsilon}$ (8)

で表される。 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度である。また、 $\Delta \epsilon_{p}$ は 式(5)から

$$\Delta \varepsilon_{\rm p} = C_1 / N_{25}^{\alpha} \tag{9}$$

で表される。したがって,式(8)と(9)から求まる t_fを 式(6)の t_rに代入すれば,疲労寿命とひずみ速度,及 び温度が同時に入った,新しいパラメータを導入する ことができる。計算の便を考え,これを

$$P = T (\log N_{25} - A \log \dot{\epsilon} + B)$$
 (10)

と表示しよう。ここで,A,Bは定数である。

更に、このパラメータ P を全ひずみ幅 $\Delta \varepsilon_t$ の関数 として、

 $P = A_0 + A_1 \log \left( \Delta \varepsilon_t - \Delta \varepsilon_0 \right)$ (11) で表すこととする。A₀, A₁,  $\Delta \varepsilon_0$  は定数である。

式(11)は, 全ひずみ幅と疲労寿命の関係を, Langer の式²⁶⁾を修正した,

$$\Delta \epsilon_t = A' N_{25}^{-a'} + \Delta \epsilon_0$$
 (12)  
の形で表す式を採用したことを意味する。ここで、A',  
a' は定数であるが、 $\Delta \epsilon_0$  は耐久限度でのひずみに相  
当する。

パラメータ解析の過程では,式(10)に式(11)を代入して log N₂₅を目的変数として整理し,

$$\log N_{25} = A_1 \log (\Delta \varepsilon_t - \Delta \varepsilon_0) / T + A \log \dot{\varepsilon} + A_0 / T - B$$
(13)

のように書く。未知定数は、この式に実験データを当てはめて、最小二乗法により決定する。具体的には、最初に $\Delta \varepsilon_0$ として適当な値を仮定し、実験データに

対し,残差平方和が最小となるように定数 A, B, A₀, A₁を決定し,逐次, $\Delta \epsilon_0$ の値を変化させつつ,残 差平方和が最小となる最適値を探せばよい。この場合,  $\Delta \epsilon_0$ は便宜的に温度によらないとした。

本研究に於て、各種材料に対して求めた式(10)及び式 (11)の定数を表7に示す。ただし、単位は $\Delta \epsilon_{t}$ は mm/ mm, T は[°]K,  $\dot{\epsilon}$ は s⁻¹, N₂₅ はサイクル、である。 疲労寿命曲線は、式(13)を用いれば、任意の温度、ひず み速度条件について予測できる。

1 例として,式(10)によるパラメータと△ €₁の関係 を表すマスター曲線を,オーステナイトステンレス鋼 の例として SUS304 鋼,低合金鋼の例として SCMV 4 鋼の各データについて,図21,22 にそれぞれ示す。 図23,24 は,SUS304 鋼のひずみ速度 10⁻³s⁻¹に おける疲労寿命曲線の温度依存性と,600°C における 疲労寿命曲線のひずみ速度依存性をそれぞれ示した。 各プロットは実験データを表しているが,何れも本提 案のパラメータ法による解析曲線と良く一致している。

# 4.3.2 他の解析との比較,および高サイクル域 までの外挿性

Diercks ら²⁷⁾は,304 鋼について低サイクル疲労寿 命の温度・ひずみ速度依存性を,次のように表してい る。

表7 式(10)及び(11)の定数

manufacture and the statements of the statements			And the second se			
材 料	温度範囲	A	В	A ₀	A ₁	Δεο
SUS 304	400~600℃	0.162	-2.50	-1990	-1400	0.33×10 ⁻²
SUS 316	400∼600℃	0.163	-1.75	-1400	-1300	0.48×10 ⁻²
NCF 800	500∼600℃	0.257	-1.13	-453	-1270	$0.35 \times 10^{-2}$
A470-8	400∼550°C	0.220	-1.49	-553	-1070	0.34×10 ⁻²
SCMV 4	300∼500℃	0.175	-2.37	-1240	-975	0.39×10 ⁻²



図21 SUS304鋼の高温疲労における温度時間依存 性マスター曲線



図22 SCMV4 鋼の高温疲労ににおける温度時間依存 性マスター曲線



図23 SUS304鋼の高温疲労における温度時間依存性



図24 SUS304鋼の高温疲労におけるひずみ速度依存性

$$(\log N_{25})^{-1/2} = 1.20551064$$
  
+ 0.66002143S + 0.18040042S²  
- 0.00814329S⁴ + 0.00025308RS⁴  
+ 0.00021832TS⁴ - 0.00054660RT²  
ただし、

 $S = \log (\Delta \epsilon_{t} [\%]/100)$   $R = \log \dot{\epsilon} [s^{-1}]$  $T = T_{c} [^{\circ}C]/100$ 

で,[]内は単位を表す。

Diercksの方法は、純粋な数値計算による解析手法 であるが、アメリカ機械学会 ASMEのボイラー及び 圧力容器の設計曲線²⁸⁾に採用されている。

本提案のパラメータ法と Diercks の解析法について, Jaske²⁹⁾, Ogawa³⁰⁾, Soo³¹⁾らの試験結果を参考にし て, 比較してみよう。 図25 は, 316 鋼についての Jaske による低サイクルから高サイクル域までの試験 結果を示したものであるが, Ogawa や Soo らの 304 鋼のデータを参考にすると, 304, 316 鋼をまとめて 一本のマスター曲線で表されること, 10⁶~10⁷ サイ クル以降に疲労限度が存在することなどがわかる。



図25 Jaske²⁹⁾の低・高サイクル疲労寿命データ

304 鋼の疲労寿命の温度依存性について,パラ メータ法,Diercksの解析結果をそれぞれ図26,27 に示す。両解析結果とも、それぞれの低サイクル域 データを用いて最適化したものであるから、低サイク ル域での適合性が良いのは当然であるが、高サイクル 域までの外挿性を疲労限度領域の曲線の傾向について 比較すると、図25の実験結果から考えて、今回のパ ラメータ解析法の方がより実験データに近いと言える。

すなわち,本パラメータ法は今後更に検証が必要で あるが,高サイクル域への外挿にも適用できる可能性 がある点に期待が持たれる。

#### 4.3.3 耐久限度の推定値の比較

今回提案のパラメータ解析の特徴は、低サイクル疲 労寿命の温度・ひずみ速度依存性の評価が、熱活性化

(14)



図26 本パラメータ法による低・高サイクル疲労寿命特性

過程に立脚していることばかりでなく,同時に疲労耐 久限度でのひずみも得られることである。ただし,計 算の都合上,耐久限ひずみの温度依存性は無視してい る。

そこで、本解析から推定される耐久限ひずみについ て、同一素材の回転曲げによる 10⁸ サイクル疲労強 度³²⁾から換算した値や、Jaske, Soo らの文献データ などと比較してみた。この際、回転曲げ疲労では耐久 限近傍でも塑性ひずみが生じているため、低サイクル 疲労試験で得られた繰返し応力ひずみ曲線を使った弾 塑性計算により、応力からひずみへの換算を行った。



図27 Diercks²⁷⁾の方法による低・高サイクル疲労寿命特性

各種材料についての結果が表8で,引張圧縮高サイ クル疲労の文献データ²⁹⁻³¹⁾も示した。

パラメータ法から求まる耐久限ひずみと, 弾塑性計 算から求まるそれは,一部の材料,温度で合わないと ころもあるが,全体的にはほぼ一致している。また, 実際の耐久限ひずみの温度依存性も,回転曲げからの 換算ひずみや Jaske, Soo らのデータから考えて,そ れほど大きくはない。したがって,限られた温度範囲 内でのパラメータ解析では,耐久限ひずみの温度依存 性を無視しても,それほど不合理ではないと思われ る。

材料	温度 (℃)	パラメター 法のΔεo	回転曲げ疲労強度から の換算耐久限ひずみ	文献データの 耐久限ひずみ
	400		$0.54 \times 10^{-2}$	$0.35 \times 10^{-2}$ 31)
SUS 304	500	0.33×10 ⁻²	0.38×10-2	0.25×10 ^{-2 31)}
	600		$0.35 \times 10^{-2}$	$0.3 \times 10^{-2}$ ³¹⁾ , $0.27 \times 10^{-2}$ ³⁰⁾
	400		$0.57 \times 10^{-2}$	0.352×10 ^{-2 29)}
SUS 316	500	0.48×10 ⁻²	$0.34 \times 10^{-2}$	0.347×10 ^{-2 29)}
	600		0.34×10 ⁻²	0.292×10 ^{-2 29)}
NCE 200	500	$0.25 \times 10^{-2}$	$0.36  imes 10^{-2}$	$0.4 \times 10^{-2}$ 31)
NCF 800	600	0.35×10 -	0.33×10-2	$0.3 \times 10^{-2}$ 31)
	400		0.41×10 ⁻²	
A 470-8	500	0.34×10 ⁻²	0.38×10-2	
	550		0.32×10-2	
	300		0.37×10 ⁻²	
SCMV 4	400	0.39×10-2	0.35×10 ⁻²	
	500		$0.32 \times 10^{-2}$	$0.3 \times 10^{-2}$ 31)

表8 疲労耐久限ひずみの比較

#### 4.4 高温疲労特性のまとめ

各種高温材料について,時間依存低サイクル疲労特 性を明らかにし,その結果から疲労寿命の温度・ひず み速度依存性を,熱活性化過程に立脚した新しいパラ メータ法により,統一的に評価する手法を提案するこ とができた。今後は,この手法をマルテンサイトステ ンレス鋼やフェライト系高クロム鋼等へ適用すること を試みるとともに,高サイクル域への外挿性の検証や, ひずみ波形依存性への適用などが課題と考えられる。

#### 5 結 言

冒頭に述べたように、本研究は昭和 50 年度より開始し、各 5 年間を1 期として現在は第 IV 期に入っている。I 期、II 期を通しての当計画の目標は、機械構造用、溶接構造用、高温機器用の代表的な材料について、それぞれ必要な基準的疲労特性を明らかにすることであって、何れもほぼ目的を達成している。第 III 期からは、構成をやや変えて、常温、中温、高温の性質という切口で、引続き疲労特性の解明を行ってきたが、これは II 期迄に比べれば、疲労の現象そのものも、試験評価技術も一段と難しい領域に入ったと言え

る。

例えば常温関係では、高強度鋼とアルミニウム合金 を溶接継手も含めて取り上げているが、これらは何れ も微小な欠陥や、試験環境に敏感とされる材料で、そ れだけに基準とすべき特性データが確立していなかっ た分野である。また中温分野では、ひずみ時効などの ため安定したデータが得られにくいが、敢えて圧力容 器用鋼の母材と溶接継手について、原厚のままの大型 試験片と削出し小型試験片について、温度・時間依存 性を明らかにすべく努力している。特に、大型試験片 の部分加熱による疲労試験方法の開発は、極めて困難 であって、本報告に盛り込むまでに致らなかったが、 問題点はほぼ解決をしている。更に高温特性について は、低速長時間のデリケートな試験を必要とするク リープ疲労相互作用を中心に、解明を進めている。

これらの結果,これまでに疲労データシート66冊 と、それらを解析したデータシート資料6冊を刊行 したほか、以下に示す多数の研究報告を行うことがで きた。表9,10は、データシートと資料の出版状況 をまとめたものである。これらのデータは全て公開で あって、国内外の関連機関に、資料交換を前提として

疲労特性区分			材 料 種 類
機械構造用 材料の常温 疲労特性	高サイクル疲労		S25C, S35C, S45C, S55C, SCr440, SCM435, SCM440, SMn438, SMn443, SNC631, SNCM439, SNCM447 (ステンレス鋼) SUS430, SUS403, SUS304 (肌焼き鋼) SCr420, SCM420, SNCM220, SNCM420 (ばね鋼) SUP7, SUP9A, SUP12
	低サイクル疲労		S25C, S35C, S45C, SCr440, SCM435, SNCM439 (アルミ合金) A5083P-O
溶接継手の 常温 疲労特性	試験片寸法の効果 (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	余盛付き	SM50B(突合せ,リブ十字), HT80(突合せ)
	効 果	き裂伝ば	SM50B(突合せ), HT80(突合せ)
	応力比の	余盛付き	SB42(突合せ), SPV50(突合せ), SUS304(突合せ)
	効果	き裂伝ば	SB42(突合せ), SPV50(突合せ), SUS304(突合せ)
	溶金とHAZの効果		SB42(突合せ), SPV50(突合せ), SUS304(突合せ)
	アルミニウム合金		A 5083 P-O(突合せ)
中高温度域 疲労特性	高サイクル疲労		S 45 C , SCM435, ASTM A 470-8, SCMV4, SUS403, SUH616, SUS304, SUS316, NCF800H
	時間依存高サイクル		SB46
	低サイクル疲労		SB49, SCMV3, SCMV4, SUS316
	時間依存低サイクル		ASTM A470-8, SCMV4, SUS304, NCF800H

表10 金材技研材料強度データシート資料出版状況

No.	表 題	発行年
1	JIS 機械構造用炭素鋼, クロム鋼及びクロ ムモリブデン鋼の機械的性質と疲れ特性, (93頁)	1981
2	溶接構造用高張力鋼溶接継手の疲れ特性, (74頁)	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,(44頁)	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,(82頁)	1985
5	JIS 機械構造用鋼の基準的疲労特性, (161頁)	1989
6	高温機器用材料の高温高サイクル疲労特性, (71頁)	1990

配布され,広く利用されている。これは,国立機関と しての金材技研が,公開した計画に基づき,新たに系 統的試験を行って得た,公正中立なデータであるとい う特徴を持つため,今後長期にわたり,いわゆる標準 参照データとして利用されるものと期待できる。また, このデータと金材技研クリープデータシートのデータ を基に,日本科学技術情報センターと共同でデータ ベースを開発しており,平成2年3月から一般にオ ンラインサービスされ,普及に役立っている。

本研究では、計画推進に際し産学各界の意見を聞く ため、指導的立場にある人達による懇談会と実務的立 場にある人による検討会を定期的に開催している。こ の機会にご協力頂いている各位に感謝すると共に、事 務面を担当している管理部材料試験業務課の各位に謝 意を表する。

# 参考文献

- 金尾正雄, ほか42名:金属材料技術研究所研究報告集,3 (1982),66-98.
- 2) 西島 敏, ほか 44 名:金属材料技術研究所研究報告集, 8 (1987), 17-41.
- Garwood, M.F., Zurburg, H.H. and Erickson, M.A.: Interpretation of Test and Correlation with Service, ASM, (1951), 1.
- 4) 西島 敏,石井 明,金澤健二,増田千利,松岡三郎:金材 技研疲労データシート資料,5(1989).
- 5) Nishijima, S., Tanaka, K. and Sumiyoshi, H.: Proc. ICF6, (1984), 1719.
- 6)每熊宏則,清水真佐男,川嵜一博:日本機械学会論文集, 53A (1989),11.
- 7) 西谷弘信, 緒方隆志, 遠藤正浩:日本機械学会論文集, 50A (1984), 1104.

- 8) 增田千利,西島 敏,田中義久:日本機械学会論文集,52A (1986),8471.
- 9) 村上敬宣:鉄と鋼, 75 (1986), 1267.
- 10)金材研疲労データシート資料2,「溶接構造用高張力鋼溶接 継手の疲れ寿命特性」,(1983).
- Ohta, A., Sasaki, E., Nihei, M., Kanao, M. and Inagaki, M.: Int. J. Fatigue, 4-4 (1982), 233.
- 12) Matsuoka, S., Takeuchi, E., Kosuge, M., Shimodaira, M., Ohta, A. and Nishijima, S.: J. Test. and Evaluation, 14-6 (1986), 312.
- 13)金属材料技術研究所:金材技研疲れデータシート, No.37 (1984).
- 14) 喜多 清,清重正典,高瀬孝夫,中村康彦:鉄と鋼,59 (1973),1550.
- 15) Landgraf, R.F., Morrow, S. and Endo, T.: J. Materials, 4 (1969), 176.
- 16) Ohta, A., Maeda, Y., Mawari, T., Nishijima, S. and Nakamura, H.: Int. J. Fatigue, 8 (1986), 147-150.
- British Standards Inst.: BS 5400, "Steel, Concrete and Composite Bridges: Part 10, Code of Practice on Fatigue", (1980), 1-54.
- Fisher, J.W.: Proc. Conf. Fatigue of Welded Structures, The Welding Inst., (1971), 135-148.
- Ohta, A., Mawari, T. and Suzuki, N.: Engng. Fract. Mech., 37 (1990), 987-993.
- 20) DnV Classification Notes, 30. 2: "Fatigue Strength Analysis for Mobile Offshore Units", (1984), 1-60.
- 21)太田昭彦,前田芳夫,町田 進,吉成仁志:溶論, 6(1988), 429-430.
- 22) Ohta, A., Kosuge, M., Matsuoka, S., Takeuchi, E., Muramatsu, Y. and Nishijima, S.: Int. J. Fract., 38 (1988), 207-216.
- 23) Coffin, L.F. Jr.: Trans. Metall. Soc., AIME, 230 (1964), 1690.
- 24) 横井 信, 門馬義雄, 鉄と鋼:65 (1979), 831.
- 25) Krempl, E.: "Thermal Stresses and Thermal Fatigue", D. Littler, Ed., Butterworths, (1971), 36.
- 26) Langer, B.F.: Trans. ASME, J. Basic Eng., Series C, 84 (1962), 389.
- 27) Diercks, D.R. and Raske, D.T.: ASME Annual Winter Meeting, (1976), 1.
- 28) ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Sec. III, Case N47-23, ASME, (1986).
- 29) Jaske, C.E. and Frey, N.D.: Trans. ASME, J. Eng. Mater. Tech., 104 (1982), 137.
- 30) Ogawa, K., Yoshizawa, H. and Ohte, S.: 私信.
- 31) Soo, P. and Chow, J.G.Y.: Trans. ASME, J. Eng. Mater. Tech., 103 (1981), 97.
- 32) NRIM Fatigue Data Sheet, Nos. 15 (1979), 32 (1982), 42 (1984), 48 (1985) and 55 (1986).

# 疲労データシート

- し機械構造用肌焼鋼 SCM420 (0.40C-1 Cr-0.2Mo)の疲れ特性 データシート, No.43. (1985).
- 2) 機械構造用炭素鋼 S45C (0.45C) の低サイクル疲れ特性 データシート, No.44. (1985).
- 2) 機械構造用合金鋼 SCr440 (0.40C-1 Cr)の低サイクル疲れ 特性データシート, No.45, (1985).
- 4) 圧力容器用鋼板 SPV50 (Si-Mn, 500N/mm² 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).

- 5) 圧力容器用鋼板 SPV50 (Si-Mn, 500N/mm² YS) 溶接金属及 び熱影響部の疲れ特性データシート, No.47, (1985).
- E力容器用クロムモリブデン鋼板 SCMV4 (2.25Cr-1Mo)の 高温高サイクル疲れ特性データシート, No.48, (1985).
- 7) 熱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).
- 8) 機械構造用肌焼鋼 SNCM220 (0.20C-0.5 Ni-0.5Cr-0.2Mo)の 疲れ特性データシート, No.50, (1986).
- (1) 機械構造用肌焼鋼 SNCM420 (0.20C-1.8 Ni-0.5Cr-0.2Mo)の 疲れ特性データシート, No.51, (1986).
- 10) 機械構造用合金鋼 SCM435 (0.35C-1 Cr-0.2Mo)の低サイク ル疲れ特性データシート, No.52, (1986).
- 熱間圧延ステンレス鋼板 SUS304-HP (18Cr-8Ni) 突合せ溶 接継手の疲れ特性データシート一応力比の効果, No.53, (1986).
- 熱間圧延ステンレス鋼板 SUS304-HP (18Cr-8Ni) 突合せ溶 接継手の疲れき裂伝ば特性データシート一応力比の効果, No.54, (1986).
- タービンロータ用クロムモリブデンバナジウム鋼 ASTM A470-8(1Cr-1Mo-0.25V)の高温高サイクル疲れ特性デー タシート, No.55. (1986).
- 14) 機械構造用合金鋼 SNCM439 (0.39C-1.8 Ni-0.8Cr-0.2Mo)の 低サイクル疲れ特性データシート, No.56, (1987).
- ボイラー及び圧力容器用炭素鋼 SB42 (C-Si, 420N/mm²TS) 溶接金属及び熱影響部の疲れ特性データシート, No.57, (1987).
- 16) タービンロータ用クロムモリブデンバナジウム鋼 ASTM A470-8(1Cr-1Mo-0.25V)の高温時間依存低サイクル疲れ 特性データシート, No.58, (1987).
- 17) ばね鋼 SUP7 (2.0Si-0.8Mn)の高サイクル疲労特性データシート, No.59, (1988).
- ばね鋼 SUP9A (0.8Mn-0.8Cr)の高サイクル疲労特性データ シート, No.60, (1989).
- 19)アルミニウム合金板 A5083P-O(A1-4.5Mg-0.6Mn)の低サ イクル疲労特性データシート, No.61, (1989).
- 20) 圧力容器用クロムモリブデン鋼 SCMV4 (2.25Cr-1Mo)の高 温時間依存低サイクル疲労特性データシート, No.62, (1989).
- 21)ばね鋼 SUP12 (1.4Si-0.7Cr)の高サイクル疲労特性データシート、No.63, (1990).
- アルミニウム合金板 A5083P-O (A1-4.5Mg·0.6Mn) 突合せ 溶接継手の疲労特性データシート, No.64, (1990).
- 23) 熱間圧延ステンレス鋼板 SUS304-HP (18Cr-8Ni) 突合せ溶 接継手の溶接金属及び母材の疲労特性データシート, No.65. (1990).
- 24) ボイラー及び圧力容器用炭素鋼 SB46 の中温高サイクル疲労 特性データシート, No.66, (1990).

# 材料強度データシート資料

- 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 4. (1985).
- JIS 機械構造用鋼の基準的疲労特性, 西島 敏, 石井 明, 金澤健二, 松岡三郎, 増田千利, 金材技研疲労データシート

資料 5, (1989).

3)高温機器用材料の高温高サイクル疲労特性,金澤健二,山口 弘二,佐藤守夫,金材技研材料強度データシート資料 6, (1990).

#### 研究発表

(口頭)

- 高強度鋼の疲れ強さと硬さの関係,増田千利,田中義久,西 島 敏,日本鉄鋼協会第109回講演大会,60.4.
- 2) 浸炭焼入れ鋼のフィッシュアイ起点に見られるモードⅡき裂 形成, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 田中義久, 石井 明, 日本鉄鋼協会第109回講演大会, 60.4.
- 引張り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.
- 4)長時間クリーブ疲れ試験機の開発、山口弘二、井島清、田 中義久、佐藤守夫、西島 敏、日本鉄鋼協会第109回講演 大会、60.4.
- 5)オーステナイトステンレス鋼のクリープ疲れ寿命・余寿命予 測、山口弘二,鈴木直之,小林一夫,金澤健二,日本鉄鋼協 会第109回講演大会,60.4.
- 6)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年春季全国大会,60.4.
- Significance of Residual Stress in Fatigue Crack Propagation Behavior of Welded Joints, A. Ohta, E. Sasaki, M. Kosuge, and S. Nishijima, ICCOSAR 85, 60. 5.
- 8)長時間クリーブ疲れ寿命の予測と評価、山口弘二,鈴木直之, 井島 清,西島 敏,日本学術振興会第123委員会,60.7.
- 9) 定ひずみ温度サイクル試験装置の試作、山口弘二、井島 清, 西島 敏、日本鉄鋼協会第110回講演大会、60.10.
- 10) 長寿命疲れ設計データに採用すべき試験法一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、日本溶接学会昭和 60 年秋季全国大会、60.10.
- 11) 圧縮負荷を受ける溶接継手の疲労き裂伝ば挙動,太田昭彦, 小菅通雄,西島 敏,日本溶接学会昭和 60 年春季全国大会, 60.10.
- 12) Mapping of Low-Cycle Fatigue Mechanisms at Elevated Temperatures for Austenitic Stainless Steels, K. Kanazawa, K. Yamaguchi, and S. Nishijima, ASTM Symp. Low-Cycle Fatigue, USA, 60. 10.
- 13)長時間クリーブ疲れ寿命の予測と評価、山口弘二,鈴木直之, 井島 清,西島 敏,日本材料学会第23回高温強度シンポ ジウム,60.11.
- 14) 浸炭焼入れ鋼の疲れ特性に及ぼす応力比効果,増田千利,竹 内悦男,田中義久,西島 敏,日本機械学会第935回講演 会,60.12.
- 15)高強度鋼の疲労強度と硬さの関係,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.
- 16) Variation in Fatigue Strength of JIS Steels for Machine Structural Use, S. Nishijima, K. Kanazawa, and C. Masuda, Japan-Canada Seminar on Secondary Steelmaking, Tokyo, 60. 12.
- 17)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.

- 18)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.
- 19)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.
- 20) 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.
- 21)熱処理によって残留応力を軽減したHT80 鋼溶接継手の疲労 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 年春季全国大会, 61.4.
- 22) Prediction of Long-Term Creep Fatigue Life and its Verification with a Thermally Actuated Testing Machine, K. Yamaguchi, S. Nishijima, and K. Kanazawa, Int. Conf. Creep, Tokyo, 61. 4.
- 23) Fatigue Strength Evaluation of Welded Joints Considering High Tensile Residual Stresses, A. Ohta, Y. Maeda, T. Mawari, S. Nishijima, and H. Nakamura, IIW 86, 61. 7.
- 24) Statistical Evaluation of Fatigue Crack Propagation Properties Including Threshold Stress Intensity Factor, A. Ohta, I. Soya, S. Nishijima, and M. Kosuge, IIW 86, 61. 7.
- 25) Application of Fatigue Crack Propagation Properties of Welded Joints for Design or Inspection of Structures, A. Ohta, IIW 86, 61. 7.
- 26) 寿命予測技術の動向,西島 敏,日本圧力容器研究会議第2 回圧力容器の信頼性シンポジウム,61.9.
- 27) 浸炭焼入れ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.
- 28)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.
- 29)最大応力基準による溶接継手の疲れ寿命評価一二段多重の場合,太田昭彦,廻 俊夫,前田芳夫,西島 敏,中村治方, 溶接学会昭和61年秋季全国大会,61.10.
- 30) 高温疲労特性データと破壊特性のマップ化,金澤健二,日本 鉄鋼協会第1回高温強度研究委員会シンボジウム,61.11.
- 31)中温大気中における Cr-Mo-V 鋼の下限界領域疲労き裂伝ば 特性と荷重繰返し速度の影響,竹内悦男,松岡三郎,西島 敏,日本機械学会第941回講演大会,61.11.
- 32) 低サイクル疲労におけるヤング率とポアソン比,松岡三郎, 湯山道也,西島 敏,日本機械学会第941回講演会,61. 11.
- 33) Gauss 分布ランダム荷重下の疲労寿命予測,二瓶正俊,西島 敏,今野武志,下中外茂夫,高木義彦,日本機械学会第941 回講演会,61.11.
- 34) 圧縮負荷を受ける溶接継手の疲労き裂伝ば挙動,太田昭彦, 小菅通雄,西島 敏,日本材料学会疲労シンポジウム,61. 11.
- 35)ばね鋼の疲労強度の破壊力学的検討,ばね技術研究会昭和 61年度秋期講演会,61.11.
- 36)高速ランダム荷重疲労試験システムの試作と評価,二瓶正俊, 西島 敏,今野武志,下中外茂夫,林 美昭,高木義彦,日 本材料学会第18回疲労シンポジウム,61.11.
- 37) 圧縮負荷を受ける溶接継手の下限界域疲労き裂伝ば特性と荷 重繰返し速度の影響,太田昭彦,小菅通雄,西島 敏、日本 材料学会第18回疲労シンポジウム,61.11.

- 38)各種実用鋼の高サイクル疲労強度の温度及び形状係数依存性, 金澤健二,佐藤守夫,山口弘二,西島 敏,日本材料学会第 24回高温強度シンポジウム,61.12.
- 39)炭素鋼 S45C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,日本材 料学会第 24 回高温強度シンポジウム, 61.12.
- 40)小型試験片によって安全側のS-Nデータを得る試験法,中 村治方,西島 敏,太田昭彦,前田芳夫,内野和雄,河野武 亮,豊増清明,征矢勇夫,溶接学会昭和62年春季全国大会, 62.4.
- 41) Conservative Base Data for Fatigue Crack Propagation Analysis, A. Ohta, M. Kosuge, and S. Nishijima, Leak Before Break Workshop, Tokyo, 62. 5.
- 42) 1Cr-1Mo-0.25V 及び 13Cr 鋼の中高温疲労き裂伝ば特性と酸 化層厚さの関係,竹内悦男,松岡三郎,西島 敏,日本機械 学会第 65 期全国大会,62.8.
- 43)高温高サイクル疲労強度と停留き裂の関係,佐藤守夫,山口 弘二,金澤健二,松岡三郎,西島 敏,日本鉄鋼協会第114 回講演大会,62.10.
- 44)炭素鋼板 SB46 鋼の中高温度域における高サイクル疲れ特性, 木村 恵,金澤健二,佐藤守夫,西島 敏,日本鉄鋼協会第 114 回講演大会,62.10.
- 45) ばね鋼 SUP7 の回転曲げ疲労特性,阿部孝行,金澤健二,石井明,清水哲夫,西島敏,日本鉄鋼協会第114回講演 大会,62.10.
- 46) 高温低サイクル疲れにおける温度・ひずみ速度依存性のパラ メータ表示、山口弘二、西島 敏、鈴木直之、日本鉄鋼協会 第 114 回講演大会、62.10.
- 47)下限界値近傍におけるランダム荷重下の溶接継手の疲労き裂 伝ば、太田昭彦,前田芳夫,町田進,吉成仁志,溶接学会 昭和62年秋季全国大会,62.10.
- 48)マイコン画像処理によるシャルピー脆性破面率の自動評価, 住吉英志,高野太刀雄,岡村弘之,日本材料試験技術協会シンポジウム,東京,62.10.
- 49)疲労強度データベースにおける欠測特性の予測,石井明, 二瓶正俊,金澤健二,西島敏,日本材料学会機械構造物の 強度設計・安全性評価に関するシンボジウム,62.11.
- 50) 金属材料強度データベースの構築,西島 敏,金澤健二,二 瓶正俊,門馬義雄,江里口恭子,志村和樹,日本材料学会機 械構造物の強度設計・安全性評価に関するシンポジウム, 62.11.
- 51) Japanese Progress in Materials Databases, S. Nishijima, Y. Monma, and M. Kanao, ASTM Int. Symp. Computerization of Material Property Data, Philadelphia, 62, 11.
- 52) 高温高サイクル疲労における Fish-Eye 破壊,金澤健二,佐 藤守夫,木村 恵,西島 敏,日本材料学会第25回高温強 度シンポジウム,62.12.
- 53)溶接残留応力を直接評価する疲れ試験法、中村治方、西島 敏、太田昭彦,前田芳夫,内野和雄,河野武亮,豊増清明, 征矢勇夫,第1回構造物の安全性及び信頼性に関する国内シ ンポジウム, 62.12.
- 54) Results of Fatigue Data Sheet Project-Nat. Res. Inst. Metals, Tokyo, K. Kanazawa and S. Nishijima, Fatigue Data Workshop, NBS, Boulder, USA, 63. 1.
- 55) 材料試験における巨視的破面の画像解析手法の検討,住吉英志,高野太刀雄,岡村弘之,日本機械学会第65期通常総会 講演会,63.3.

- 56) 鉄鋼のミクロ組織・破壊起点の破壊機構究明へのSEM 像の 3 次元画像処理,住吉英志,高野太刀雄,増田千利,日本機 械学会第65 期通常総会講演会,63.3.
- 57) 5083-0 アルミニウム合金における疲労き裂伝ばの環境効果, 松岡三郎, 蛭川 寿, 西島 敏, 日本機械学会第65期通常 総会講演会, 63.3.
- 58) 低合金鋼の高温疲労における酸化効果,金澤健二,佐藤守夫, 木村 恵,西島 敏,日本鉄鋼協会第115回講演大会,63. 4.
- 59) 実機環境下のクリープ疲れ寿命評価,山口弘二,井島 清, 鈴木直之,西島 敏,日本鉄鋼協会第115回講演大会,63.
   4.
- 60) Effect of Humidity on Fatigue Properties for 5083-O Aluminium Alloy, S. Matsuoka, S. Nishijima, H. Hirukawa, Int. Conf. Aluminium Weldments, Tokyo, 63. 4.
- 61)残留応力場における圧縮負荷による疲労き裂伝ば、太田昭彦、 小菅通雄、廻 俊夫、西島 敏、溶接学会昭和 63 年春季全 国大会、63.4.
- 62) 高温高サイクル疲労における酸化の効果,、金澤健二、佐藤 守夫、木村 恵、西島 敏、日本機械学会苛酷使用条件下の 材料の破壊と破壊力学シンポジウム、63.6.
- 63) 引張残留応力場を伝ばする溶接継手の疲労き裂伝ば特性、太田昭彦,廻 俊夫,小菅通雄,西島 敏,日本材料強度学会, 63.6.
- 64) 破面的特徴と無相関な基本疲労き裂伝ば特性,鈴木直之,廻 俊夫,太田昭彦,溶接学会昭和63年秋季全国大会,63.9.
- 65)溶接継手の設計疲労曲線の提案,太田昭彦,前田芳夫,小菅 通雄,町田 進,吉成仁志,溶接学会昭和63年秋季全国大 会,63.9.
- 66)高強度鋼における疲労き裂の発生と伝ば、金澤健二、ばね技 術研究会昭和 63 年度秋季講演会, 63.11.
- 67)炭素鋼の高温疲労における Fish-Eye 形成機構,木村 恵, 佐藤守夫,金澤健二,日本材料学会第19回疲労シンポジウム,63.11.
- 68) ばね鋼 SUP7 の回転曲げ疲労におけるき裂発生と進展,阿部 孝行,金澤健二,日本材料学会第19回疲労シンポジウム, 63.11.
- 69) 低荷重繰返し速度下の高温疲労き裂伝ば特性,竹内悦男,松 岡三郎,西島 敏,日本機械学会材料力学講演会,63.11.
- 70) 5083-0 アルミニウム合金の疲労特性, 松岡三郎, 蛭川 寿, 西島 敏, 日本機械学会材料力学講演会, 63.11.
- 71)各種高温構造用鋼のクリープ疲労損傷評価,小林一夫,山口 弘二,西島 敏,日本鉄鋼協会第116回講演大会,63.11.
- 72)各種高温用鋼の高サイクル疲労における Fish-Eye 破壊,金 澤健二,佐藤守夫,木村 恵,日本材料学会第26回高温強 度シンポジウム,63.12.
- 73) ばね鋼 SUP7 の高サイクル疲労特性,金澤健二,阿部孝行, 石井 明,日本鉄鋼協会第117 回講演大会,平1.4.
- 74)最大応力基準試験による溶接継手の疲労寿命評価-A5083-O 横突合せ継手の場合,太田昭彦, 廻 俊夫,溶接 学会平成1年春季全国大会,平1.4.
- 75) ばね鋼 SUP7 及び SUP9A の回転曲げ疲労強度のチャージ間 変動,阿部孝行,金澤健二,ばね材料研究会 1989 年度春季 講演会,平1.6.
- 76) ばね鋼 SUP9A の疲労強度と介在物,金澤健二,阿部孝行, 日本鉄鋼協会第 118 回講演大会,平 1.9.
- 77) 疲労き裂の発生と伝ばに及ぼす酸化の効果、金澤健二、佐藤

守夫,木村 恵,日本鉄鋼協会第118回講演大会,平1.9.

- 78) A Method for Obtaining Conservative S-N Data for Welded Structures, H. Nakamura, S. Nishijima, A. Ohta, Y. Maeda, K. Uchino, T. Kohno, K. Tovomasu, and I. Soya, IIW 89. 平 1, 9.
- 79) Fatigue Crack Propagation in Tensile Residual Stress Field of Welded Joints under Fully Compressive Cycling, A. Ohta, M. Kosuge, T. Mawari, and S. Nishijima, IIW 89, 平 1, 9.
- 80) Near-Threshold Fatigue Crack Propagation in Welded Joints under Random Loadings, A. Ohta, Y. Maeda, S. Machida, and H. Yoshinari, IIW 89, 平 1. 9.
- 81) Fatigue Crack Propagation Properties of HT80 Steel Welded Joints Heat Treated for Relieving Residual Stresses, A. Ohta, M. Kosuge, T. Mawari, and S. Nishijima, IIW 89, 平 1.9.
- 82) Fatigue Crack Propagation Curve for Design of Welded Structures, A. Ohta, Y. Maeda, S. Machida, and H. Yoshinari, IIW 89, \vee 1.9.
- 83) Significant Effect of Thermal Stresses on Fatigue Crack Propagation Properities, A. Ohta, M. Kosuge, S. Matsuoka, E. Takeuchi, Y. Muramatsu, and S. Nishijima, IIW 89, 平1.9.
- 84)最大応力基準試験による溶接継手の疲労寿命評価―横突合せ 継手の板厚効果の検討,太田昭彦,廻 俊夫,鈴木直之,溶 接学会平成1年秋季全国大会,平1.9.
- 85)高温疲労き裂伝ば特性に及ぼす荷重波形の影響,竹内悦男, 松岡三郎,西島 敏,日本機械学会第67期全国大会,平1. 10.
- 86) 5083-0 アルミニウム合金の疲労特性, 松岡三郎, 蛭川 寿, 西島 敏, 日本機械学会第 67 期全国大会, 平 1. 10.
- 87) ばね鋼 SUP7 及び SUP9A の種々の応力下の疲労強度,阿部 孝行,金澤健二,ばね技術研究会 1989 年度秋季講演会,平 1.11.
- 88)高強度銅における疲労き裂発生に及ばす介在物の影響,阿部 孝行,金澤健二,日本機械学会第67期講演会,平2.3.
- 89)河川環境構造物の腐食疲労特性,松岡三郎,蛭川 寿,西島 敏,日本機械学会第67期通常総会,平2.3.
- 90) 高温大気中の疲労下限界特性,竹内悦男,松岡三郎,西島 敏,日本機械学会第67期通常総会,平2.3.
- 91)最大荷重保持試験によるランダム荷重き裂伝ば特性の自動計 測,鈴木直之,太田昭彦,溶接学会平成2年春季全国大会, 平2.4.
- 92) ばね鋼 SUP 材の疲労き裂発生強度,金澤健二,阿部孝行, ばね技術研究会 1990 年度春季講演会,平 2.6.
- 93) Environmentally Affected Fatigue Crack Growth, S. Nishijima, S. Matsuoka, and E. Takeuchi, 4th Int. Conf. Fatigue and Fatigue Thresholds, Hawaii, 平 2. 7.
- 94) 炭素鋼板 SB46 の回転曲げ疲労強度の温度,速度依存性,木 村 恵,佐藤守夫,金澤健二,日本鉄鋼協会第 120 回講演 大会,平 2.9.
- 95)炭素鋼板 SB46 の中高温度域での軸荷重疲労特性, 佐藤守夫, 今野武志, 水村 恵, 金澤健二, 日本鉄鋼協会第 120 回講 演大会, 平 2.9.
- 96)基本疲労き裂伝ば特性に及ぼすヤング率の影響,太田昭彦, 廻 俊夫,鈴木直之,溶接学会平成2年春季秋季全国大会, 平2.9.
- 97) 高強度鋼の疲労き裂発生と進展,金澤健二,阿部孝行,日本 材料学会第20回疲労シンポジウム,平2.11.
- 98) ばね鋼 SUP7 の回転曲げ及び繰返しねじり疲労に対する介在 物の影響,阿部孝行,金澤健二,ばね技術研究会1990年秋

季講演会, 平 2.11.

- 99) GFRTP の破壊特性とメカニズム, 蛭川 寿, 轟 章, 小林 英男, 中村春夫, 日本機械学会第67期通常総会, 平3.3.
- 100) SUS304 鋼のひずみ制御及び荷重制御疲労特性,鈴木直之, 太田昭彦,廻 俊夫,溶接学会平成3年春季秋季全国大会, 平3.4.
- (誌上)
- 浸炭材の疲労強度,西島 敏,「金属材料疲労強度の設計資料—II表面状態・表面処理」,西島 敏共編,(1984), 124-141,日本機械学会.
- 2) 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,51A (1985),326.
- 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,51A (1985). 967.
- 4) SCr420 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,住吉英志,田中義久,金澤 健二,日本機械学会論文集,51A (1985),1193.
- 5)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,熱処理,25 (1985),151.
- 6) S-N 試験データの折れ線近似によるパラメータ表示及び解析, 西島 敏,石井 明,材料, 34 (1985), 378.
- 7) SCr420 浸炭焼入れ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.
- 8)長時間クリープ疲れ寿命予測と評価、山口弘二,鈴木直之, 井島 清,西島 敏,日本学術振興会第123委員会研究報
   告,26 (1985),223.
- 9) 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.
- 10) Fatigue Crack Growth and Threshold Stress Intensity Factor for Welded Joints, A. Ohta, E. Sasaki, M. Kosuge and S. Nishijima, "Current Research on Fatigue Cracks", Soc. Materials Sci., Japan, (1985), 157, Elsevier Appl. Sci.
- Near-Threshold Fatigue Crack Propagation of Welded Joint under Varying Loading, A. Ohta, T. Konno, and S. Nishijima, Engng. Fracture Mechanics, 21 (1985), 521.
- 12) Fatigue Crack Propagation Properties and △ Kth for Several Structural Steel Plates, M. Kanao, E. Sasaki, A. Ohta, and M. Kosuge, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, Tokyo, 27 (1985), 97.
- 13) Cyclic Stress-Strain Behavior of Carbon Steel and Cr-Mo Steel, K. Kanazawa, K. Yamaguchi, and K. Kobayashi, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, Tokyo, 27 (1985), 157.
- 14) Statistical Analysis of Small Sample Fatigue Data, S. Nishijima, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, Tokyo, 27 (1985), 234.
- 15) Variation in Fatigue Strength of JIS Steels for Machine Structural Use, S. Nishijima, K. Kanazawa, and C. Masuda, Proc. Japan-CanadaSeminar Secondary Steelmaking, Dec. 1985, Tokyo, (1985), J8.
- 16)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、52A (1986), 99.
- 17) 浸炭焼入れ鋼の疲れ特性に及ぼす応力比効果,増田千利,竹 内悦男,田中義久,西島 敏,日本機械学会論文集,52A (1986),841.

- 18)高強度鋼の疲労強度と硬さの関係,増田千利,西島 敏,田 中義久,日本機械学会論文集,52A (1986),847.
- 19)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,52A (1986),1831.
- 20)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,52A (1986), 2155.
- 21) 構造物の設計・検査で留意すべき溶接継手の疲労き裂伝ばの 特徴、太田昭彦, 圧力技術, 24 (1986), 40.
- 22) 長時間クリープ疲れ試験機の開発,山口弘二,西島 敏,井 島 清,金澤健二,鉄と鋼,72 (1986), 1952.
- 23) Statistical Evaluation of Fatigue Crack Propagation Properties Including Threshold Stress Intensity Factor, A. Ohta, I. Soya, S. Nishijima, and M. Kosuge, Engng. Fracture Mechanics, 24 (1986), 789.
- 24) Fatigue Strength Evaluation of Welded Joints Considering High Tensile Residual Stresses, A. Ohta, Y. Maeda, T. Mawari, S. Nishijima, and H. Nakamura, Int. J. Fatigue, 8 (1986), 147.
- 25) A Method for Determining Conservative Fatigue Threshold while Avoiding Crack Closure, S. Matsuoka, E. Takeuchi, M. Kosuge, M. Shimodaira, A. Ohta, and S. Nishijima, J. Testing and Evaluation, 14 (1996), 312.
- 26) Prediction and Evaluation of Long-Term Creep-Fatigue Life, K, Yamaguchi and S. Nishijima, Fatigue and Fracture of Engng. Materials and Structures, 9 (1986), 95.
- 27) Prediction and Evaluation of Long-Term Creep-Fatigue Life, K. Yamaguchi, S. Nishijima and K. Kanazawa, Proc. Int. Conf. Creep, Tokyo, (1986), 47.
- 28) Application of Fatigue Crack Propagation Properties of Welded Joints for Design or Inspection of Structures, A. Ohta, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, Tokyo, 28 (1986), 157.
- 29) Prediction and Evaluation of Long-term Creep-Fatigue Life, K. Yamaguchi, N. Suzuki, K. Ijima, K. Kanazawa and S. Nishijima, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, Tokyo, **28** (1986), 166.
- 30) Statistical Fatigue Property of JIS Carbon, Cr and Cu-Mo Steels—Analysis of Pooled Small Sample S-N Data on Relative Stress Scale, S. Nishijima and A. Ishii, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, Tokyo, 28 (1986), 277.
- 31)強度・荷重評価のための手法,西島 敏,「機械・構造系技 術者のための実用信頼性工学」,日本材料学会編,(1987), 59-125, 養賢堂.
- 32) 材料信頼性とデータベース, 西島 敏, 日本機械学会誌, 90 (1987), 1296.
- 33)疲労試験方法と影響因子,西島 敏,「金属材料試験マニュ アル」,(1987),215-266,日本規格協会.
- 34) Gauss 分布ランダム荷重下の疲労寿命予測,二瓶正俊,西島 敏,今野武志,下中外茂夫,高木義彦,日本機械学会論文集, 53A (1987), 415.
- 35)中高温大気中における下限界領域き裂伝ば特性と荷重繰返し 速度の影響,竹内悦男,松岡三郎,西島 敏,日本機械学会 論文集,53A (1987),459.
- 36)低サイクル疲労におけるヤング率とボアソン比,松岡三郎, 湯山道也,西島 敏,日本機械学会論文集,53A (1987), 724.
- 37) 1Cr-1Mo-0.25V 及び 13Cr 鋼の中高温疲労き裂伝ば特性と酸 化層厚さの関係,竹内悦男,松岡三郎,西島 敏,日本機械 学会論文集,53A (1987), 2223.

- 38) マイコン画像処理によるシャルピー脆性破面の自動評価,住 吉英志,高野太刀雄,岡村弘之,材料試験技術, 32 (1987). 302.
- 39) 高速ランダム荷重疲労試験システムの試作と評価,二瓶正俊, 西島 敏,今野武志,下中外茂夫,林 美昭,高木義彦,材 料, 36 (1987), 1139.
- 40)熱処理によって残留応力を軽減したHT80 鋼溶接継手の疲労 き裂伝ば特性,太田昭彦,小菅通雄,廻 俊夫,西島 敏, 日本溶接学会論文集,5(1987),126.
- 41) 高温疲労及びクリープ疲労相互作用,山口弘二,日本学術振 興会第123委員会研究報告,28 (1987),301.
- 42)疲れデータシートの作成(II)一国産実用金属材料の基準的 疲れ特性,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,廻 俊夫,蛭川 寿,吉川英彦,佐々 木悦男,田中紘一,鎌倉将英,神津文夫,久保田英範,池川 和彦,永島義規,永田徳雄,片田康行,升田博之,金尾正雄, 津谷和男,内山 郁,鈴木正敏,中村治方,稲垣道夫,田中 千秋, 横井 信,依田連平,金材技研研究報告集,8(1987), 17.
- 43)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,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,金材技研研究報告集,8(1987),239.
- 44) Statistical Analysis of Small Sample Fatigue Data, S. Nishijima, "Statistical Research on Fatigue and Fracture", S. Nishijima, Co-Ed., Soc. Materials Sci., Japan, 2 (1987), 1, Elsevier Appl. Sci.
- 45) Near-Threphold Fatigue Crack Growth Properties for SB42 and SUS304 Steels at Elevated Temperatures, E. Takeuchi, S. Matsuoka, and S. Nishijima, JSME Int. J., **30** (1987), 22.
- 46) Fatigue Crack Growth in Welded Joints under Compressive Applied Stresses, A. Ohta, M. Kosuge, and S. Nishijima, Int. J. Fracture, **33** (1987), R17.
- 47) Variation of Fractographic Appearance for Different Microstructures in Welded Joints Having Same Fatigue Crack Propagation Properties, C. Masuda, E. Sumiyoshi, M. Kosuge, A. Ohta, and S. Nishijima, Int. J. Fatigue, 9 (1987), 233.
- 48) Parametric Representation and Analysis of S-N Data with Bi-Linear Curve Fitting, S. Nishijima and A. Ishii, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, Tokyo, 29 (1987), 21.
- 49)安全性評価に用いる信頼性工学的手法,西島 敏,「機械・ 構造物の安全性―信頼性工学の実際的応用」,日本機械学会 編,(1988),5-24,丸善.
- 50)各種実用鋼の高サイクル疲労強度の温度及び形状係数依存性, 金澤健二,山口弘二,佐藤守夫,西島 敏,材料,37 (1988),254.
- 51) 炭素鋼 S45C 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,材料, 37 (1988), 261.
- 52) 高温高サイクル疲労における Fish-Eye 破壊,金澤健二,佐 藤守夫,木村 恵,西島 敏,材料, 37 (1988), 1423.
- 53) オーステナイトステンレス鋼の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,鉄と鋼,74 (1988),1097.

- 54)下限界値近傍におけるランダム荷重下の溶接継手の疲労き裂 伝ば、太田昭彦,前田芳夫,町田進,吉成仁志,日本溶接 学会論文集,6(1988),426.
- 55)疲労き裂伝ばを用いた新しい材料強度特性試験法,升田博之, 材料試験技術,33(1988),159.
- 56) Mapping of Low Cycle Fatigue Mechanisms at Elevated Temperatures for an Austenitic Stainless Steel, K. Kanazawa, K. Yamaguchi, and S. Nishijima, ASTM STP942, (1988), 519.
- 57) Effect of Humidity on Fatigue Properties for 5083-O Alminium Alloy, S. Matsuoka, S. Nishijima and H. Hirukawa, Proc. 4th Int. Conf. Alminium Weldments, Tokyo, (1988), 3.
- 58) Method for Obtaining Conservative S-N Data for Welded Strictures, H. Nakamura, S. Nishijima, A. Ohta, Y. Maeda, K. Uchino, T. Khono, K. Toyomasu, and I. Soya, J. Testing & Evaluation, 16 (1988), 280.
- 59) Conservative Data for Fatigue Crack Propagation Analysis, A. Ohta, M. Kosuge, and S. Nishijima, Int. J. Press. Vessels & Piping, 33 (1988), 251.
- 60) Fatigue Crack Propagation in Tensile Residual Stress Field of Welded Joints under Fully Compressive Cycling, A. Ohta, M. Kosuge, T. Mawari, and S. Nishijima, Int. J. Fatigue, **10** (1988), 237.
- 61) Significant Effect of Thermal Stresses on Fatigue Crack Propagation, A. Ohta, M. Kosuge, S. Matsuoka, E. Takeuchi, E. Muramatsu, and S. Nishijima, Int. J. Fracture, **38** (1988), 207.
- 62) Near-Threshold Fatigue Crack Propagation in Welded Joints under Random Loadings, A. Ohta, Y. Maeda, S. Machida and H. Yoshinari, Trans. Japan Welding Soc., 19 (1988), 69.
- 63) Environmentally Affected Fatigue Crack Growth, S. Nishijima, S. Matsuoka, and E. Takeuchi, Proc. Fatigue 90, 3 (1990), 1761, Materials & Component Engng. Pulications, Birmingham, UK.
- 64) Fatigue Crack Propagation Properties of HT80 Steel Welded Joints Heat Treated for Relieving Residual Stresses, A. Ohta, M. Kosuge, T. Mawari, and S. Nishijima, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, Tokyo, **30** (1988), 8.
- 65)低荷重繰返し速度下の高温疲労き裂伝ば特性,竹内悦男,松 岡三郎,西島 敏,日本機械学会論文集,55A (1989),718.
- 66) 引張残留応力場にある溶接継手の設計疲労き裂伝ば曲線、太 田昭彦,前田芳夫,町田進,吉成仁志,日本溶接学会論文 集,7(1989),391.
- 67) 蒸気タービンロータ用 1Cr-Mo-V 鍛鋼の実機条件下クリープ 疲労寿命の予測,山口弘二,井島清,小林一夫,西島敏, 鉄と鋼,75 (1989), 2242.
- 68) 疲労試験の ISO と JIS, 西島 敏,素形材, 30 (1989), 26.
- 69) 金属疲労状態の検査・試験技術の動向,金澤健二,センサ技術, 9. No.8 (1989), 32.
- 70)高強度鋼における疲労き裂の発生と伝ば、金澤健二、ばね技 術研究会会報、No. 214 (1989), 6.
- 71) Near-Threshold Fatigue Crack Growth Properties at Elevated Temperatures for 1Cr-1Mo-0.25V Steel and 12Cr Stainless steel, S. Matsuoka, E. Takeuchi, S. Nishijima, and A. J. McEvily, Metall. Trans., 20A (1989), 741.
- 72) Fatigue Crack Propagation Curve for Design of Welded Structures, A. Ohta, Y. Maeda, S. Machida, and H. Yoshinari, Trans. Japan Welding Soc., **20** (1989), 17.
- 73) 各種実用鋼の高温高サイクル疲労における酸化効果,金澤健
二, 佐藤守夫, 木村 恵, 材料, 39 (1990), 175.

- 74)河川環境構造物の長時間腐食疲労特性に関する研究,西島 敏,松岡三郎,伊豆原克巳,小山芳治,岡崎章三,水門鉄管, 163 (1990), 61.
- 75) Environmentally Affected Fatigue Crack Growth, S. Nishijima, S. Matsuoka, and E. Takeuchi, Fatigue 90, 3 (1990), 1761.
- 76) 極低繰返し速度下における HT80 と SUS304 鋼の腐食疲労き 裂伝ばの加速現象,下平益夫,松岡三郎,升田博之,西島 敏,材料,39 (1990), 162.
- (77) 高温疲労き裂伝ばに及ぼす荷重波形の影響,竹内悦男,松岡 三郎,西島 敏,日本機械学会論文集,56A (1990),2078.
- 78) Fatigue Threshold and Low-Rate Crack Propagation Properties for Structural Steels in 3% Sodium Chloride Aqueous Solution, S. Matsuoka, H. Masuda, and M. Shimodaira, Metall. Trans., 21A (1990), 2189.

- 79) Fatigue Strength Evaluation of Butt Welded Al-Mg Alloy: Test with Maximum Stress at Yield Strength, A. Ohta and T. Mawari, Fatigue & Fracture Engng. Materials & Structures, 13 (1990), 53.
- 80) Evaluation of Effect of Plate Thickness on Fatigue Strength of Butt Welded Joints by a Test Maintaining Maximum Stress at Yield Strength, A. Ohta, T. Mawari, and N. Suzuki, Engng. Fract. Mech., 37 (1990), 987.
- 81)河川環境下の構造物の信頼性評価に関する研究,西島 敏, 松岡三郎, 蛭川 寿,岡崎章三,伊豆原克巳,小山芳治,水 門鉄管, 166 (1991), 43.
- 82)高強度鋼の疲労強度と疲労き裂発生・進展,阿部孝行,金澤 健二,材料,40 (1991),1447.

# 熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究

科学技術振興調整費総合研究 機能特性研究部 塩田一路,池野 進,今井義雄, 篠原嘉一 昭和 62 年度~平成元年度

### 要 約

従来は、超高温材料として耐熱セラミックスを金属表面に張り付けたり、被覆した材料が 用いられてきた。この様な材料を高温まで加熱した場合、金属とセラミックスの熱膨張係数 の違いから界面に大きな熱応力が生じ、表面耐熱層の剝離を生じるという問題がある。しか し現在計画されているスペースプレーンの機体表面は最高 2000K にも及ぶ超高温に曝され るので、従来の張合わせ材や被覆材では機体を超高温から保護することが不可能である。そ こで金属からセラミックスへと組成を連続的に変化させ、熱応力を緩和させることを目的と した傾斜機能材料(FGM)が考案された。

しかし、FGM は組成が傾斜した不均質材料であり、熱力学的には非平衡状態にある。そのため FGM が高温にさらされると、異相間の化学ポテンシャルの勾配によって原子の拡散が生じ、元の組成傾斜を失うことが懸念される。したがって、FGM の実用化に際しては熱的安定性が極めて重要な因子となる。

本研究では、基材の種類および FGM の結晶構造との関連において FGM の熱的安定性を 基礎的に検討することを目的とした。モデル材料としては HCD 型 PVD 法により合成した Ti-TiC 系 FGM をとりあげた。また FGM の基礎として NFGM (non-FGM) についても検討 を行った。その結果、基板に関する熱的安定性については、Ti 基板は TiC 被膜に対して C-sink として、また炭素鋼基板は Ti 被膜に対して C-source として働き、短時間の加熱で 組成傾斜が変化した。しかし Cu および SUS304 基板は C 原子の移動が小さく、長時間組成 傾斜が維持された。また TiC の結晶構造に関しては、結晶粒径が小さく結晶方位がランダ ムな場合に、長時間の加熱処理後も組成傾斜が維持された。これらの結果から、FGM の熱 的安定性を高めるためには、FGM の構成元素に対して親和性の小さい金属を基材とし、か つ FGM の結晶構造の制御が重要であることが明らかとなった。

# 1 緒 言

近年,航空・宇宙に関する技術が進歩し,スペース シャトルも実用域に入った。その表面は空気との摩擦 で最高約 1750K に達するので耐熱セラミックスタイ ルを配し,機体内部の低温側には金属材料を配して機 械的強度と熱伝導性を与えている。このような構造で は実使用時の高温でセラミックスと金属との張合わせ 界面に熱膨張係数の差による大きな熱応力が発生し, タイルの剝離・脱落破壊などの問題が生じている。

一方,数年前にスペースシャトルよりも一歩進んだ 航空機として,スペースプレーン構想が再燃してきた。 スペースプレーンとは自力で離着陸が可能で,燃料以 外は繰返し使用できる宇宙往復と極超音速旅客機両用 の宇宙往還機のことである。この構想の原点は我国に も 1950 年代の後半からあったが,1986 年のレーガ ン米大統領の年頭教書によるニュー・オリエントエク スプレス構想と相前後して,国内でも改めて脚光を浴 びるようになった。その飛行速度は最高マッハ25 程 度で,発着時には比較的高密度の大気中をマッハ10 以上の極超音速で長時間飛行する事が想定されている。 そのため空気との摩擦熱によって,ノーズコーン部で は 2000K 以上,リーディングエッジでは 1700K 以 上の超高温にさらされる。すなわちスペースプレーン の曝される温度環境はスペースシャトルよりも 250K 以上過酷であり,機体表面には耐熱性に優れた材料が 必要になる。またスペースプレーンでは燃料として 14K 以下の極低温の液体水素を多量に保有している ので,内外の温度差が著しい。この温度差から生ずる 熱応力集中の問題を解決しない限りスペースプレーン の実用化は不可能である。

この問題を解決するために考案されたのが傾斜機能 材料 (Functionally Gradient Materials; FGM) である。 FGM とは、金属からセラミックスへと組成を連続的 に変化させることにより熱応力を緩和させるとともに. 使用目的に合わせて所定の遮熱性、あるいは高熱伝導 率などの性能を付与し得る材料のことである。FGM の組成および諸特性を従来の張合わせ型あるいは被覆 型の複合材料と対比して図1に示す。同図(a)に示す ように複合材料では鋭い界面が存在し、全ての特性が 大きな段差を持つ。これに対し、FGM では同図(b)に みられるように組成が連続的に変化しており,諸特性 が滑らかに変化することが期待される。しかし FGM は組成が連続的に変化しているが、本質的には複数の 材料で構成された不均質材料であるので、熱力学的非 平衡状態にある。すなわち FGM は、高温に長時間さ らされると異相間の化学ポテンシャルの勾配によって 原子の拡散が生じ、元の組成傾斜を失うことが懸念さ れる。したがって、FGM の実用化に際しては熱的安 定性に関する知識を得ることが極めて重要となる。

FGM の熱的安定性は,金属基材の種類による安定 性の問題,および FGM 自身の結晶構造に関する熱的 安定性の問題に分類される。本研究では,それらにつ





いて基礎的に検討を行うことを目的とした。また FGMの検討の基礎として NFGM (non-FGM) につい ても検討を行った。

# HCD 型 PVD 法による FGM 合成に関する予 備的検討

FGM は金属からセラミックスへと組成を連続的に 変化させた材料であるが、この様な概念に基づく材料 の研究は過去に行われていない。そこでまず予備実験 として、HCD 型 PVD 法を用い、Ti-TiN、Ti-TiC お よび Cr-CrN の各系について FGM の合成を試みた。

その結果, Ti-TiC および Cr-CrN 系については一 定の投入電力で金属を蒸発させながら, その金属蒸気 中に導入する反応ガス流量を時間に対して直線的に増 加させることにより,組成・結晶構造が金属からセラ ミックスへと連続的に変化する材料の合成に成功した。 また Ti-TiN 系について同様の方法で合成を行った場 合,被膜の組成・結晶構造が Ti₂N に相当する組成域 で段階的に変化した。これらの結果とセラミックスの 耐熱性を考慮して,以後の各節で取扱う材料系として は Ti-TiC 系を選択した。

# 3 基材との組み合わせにおける熱的安定性

### 3.1 はじめに

スペースプレーンが宇宙往復する際、機体は高温に 曝されるばかりでなく最高 100MW/m² の熱流束を受 けることが想定されている。そのため、機体材料であ る FGM に冷却構造を付与することが不可欠である。 FGM プロジェクトでは、気相法の他に粒子配列法、 溶射法および SHS (self-propagating high temperature synthesis) 法の計4種類の合成法について検討が行 われているが、いずれの合成方法についても (FGM) + (冷却構造)の一体成型は極めて困難である。そこ で FGM と冷却構造パネルを個別に作製し、それらを 張合わせた接合材が用いられることになる。この接合 材を高熱流束下で用いた場合の接合部の温度は、接合 材の材料系,厚さ、冷却能力等に依存するが, 1000K 程度まで上昇することが予想されている。し たがって、FGM の実用化に際しては、基材となる冷 却構造パネルとの間の熱的安定性が極めて重要となる。

FGM は金属およびセラミックスから構成されてい る。したがって FGM と基材との熱的安定性を検討す る場合, FGM 構成金属と基材金属および FGM 構成 セラミックスと基材金属間の安定性を別々に検討する 必要がある。これらの検討は最終的には全ての材料系 について行うべきであるが、気相法以外の合成法で作 製した材料は原料粉末の表面状態や製造プロセスなど のわずかな変動によって粒界の状態が変動するので、 熱的安定性の検討が困難となる。そこで本研究では FGM の実用化に向けての基礎研究として、安定した 材料を得ることのできる PVD 法による Ti-TiC 系を 取り上げた。

# 3.2 実験方法

基板金属としては、Cに対する親和性を考慮して Ti, 0.45C%の炭素鋼(以降 Fe(C)と表記する)、Cu および SUS304 を用いた。純 Ti は C を含有しておら ず、C に対する親和性が非常に高い。したがって TiC が Ti 基板と反応する場合、基板は C-sink として働く ことが予想される。一方、Fe(C) は C を含有しており、 C に対する親和性が Ti よりも小さい。そこで Ti が炭 素鋼基板と反応する場合、基板は C-source となるこ とが考えられる。Cu は実質上 C に対する親和性が無 く、C-sink としても C-source としても働かないと予 想される。SUS304 は最も一般的な耐熱合金の一つで あるため用いた。

基板の厚さは、蒸着膜の厚さよりも十分に厚い 1mmとした。Fe(C)以外の基板は、表面をエメリー 紙で研磨した後、アセトンおよび純水で洗浄して用い た。Fe(C)基板の場合、研磨後に水で洗浄すると表面 に酸化物が生成し易いので、それを避けるためエタ ノールで洗浄した。

Ti および TiC 被膜の合成は,Ar プラズマによって 蒸発源金属の溶解・蒸発およびイオン化を行う HCD 型イオンプレーティング装置を用いて行った。蒸発源 金属としては高純度脱ガス Ti,反応ガスには C₂H₂ を 用いた。

得られた試料を $1 \times 10^{-3}$ Pa の真空中で 923, 1023 および 1123K で 360ks までの時間加熱処理した。そ の試料を樹脂に埋め込んだ後,基板および被膜断面を  $1_{\mu m}$ ダイアモンド砥粒まで研磨した。試料断面の組 織観察には光学顕微鏡 (OM)を,組成分析には EPMA を用いた。

また, 被膜の構造解析には CuK α 線による X 線回 折法を用いた。回折測定は, 被膜の表面方向から X 線を入射させることにより行った。

## 3.3 結果および考察

## 3.3.1 蒸着被膜の構造

PVD 中の基板温度は 573K 以下と低温であったの で, as-deposited の被膜は基板との反応などは認めら れなかった。そこで本項では基板ごとに分類せずに, Ti および TiC 被膜の構造についてまとめて述べる。

Ti 被膜の外観は,当然のことながら Ti ブロックと 同様に金属色を呈していた。OM による断面観察の結 果,蒸着 Ti の厚さは 13  $\mu$  m であった。また,組成は, 図 8-(a)に示されるように,純 Ti であった。

TiC 被膜の外観は純 Ti よりも若干暗い金属色を呈 しており、厚さは 13  $\mu$ m であった。図2のX線プロ ファイルに見られるように、Ti の回折ピークは観測 されなかった。また被膜の組成を EPMA で分析した 結果を図3-(a)に示す。これらの結果から、得られた 被膜は純 TiC であることが確認された。



図2 Ti 基板上に蒸着した TiC 被膜のX線回折強度



図3 1123 Kの加熱処理によるTiC被膜のEPMA強度変化 (Ti基板) (a)as deposited, (b)32.4ks, (c)126ks, (d)360ks

# 3.3.2 蒸着被膜の基板との組合わせにおける熱的安定性について

### 3.3.2.1 Ti 基板

Ti 基板上に蒸着した TiC 被膜について,加熱処理 した後の断面の組成分布を EPMA で分析した結果を 図 $3 \sim 5$  に示す。As-deposited の被膜は TiC に相当す る組成を示した。1123K で加熱処理を行うと,加熱 処理時間と共に被膜の厚さが減少した。同時に,図  $3-(b) \sim (d)$ に見られるように,Cの EPMA 強度が小さ くなっていった。図2 に示すように as-deposited の 被膜は TiC による回折ピークのみを示したが, 1123K で 126ks 加熱処理すると,X線プロファイル には図6 のように Ti ピークが出現する。さらに長時 間の 360ks の加熱処理では,図 3-(d)に見られるよう



図4 1023 Kの加熱処理による TiC被膜の E P M A 強度変化 (Ti 基板)

(a)as deposited, (b)32.4ks, (c)126ks, (d)360ks



図5 923Kの加熱処理によるTiC被膜のEPMA強度変化 (Ti 基板)

(a)as deposited, (b)32.4ks, (c)126ks, (d)360ks



図6 加熱処理後のTiC被膜のX線回折強度(Ti基板)

に、被膜表面近くに小さな C ピークが観測されるに 過ぎない。この現象は次の様に説明される。すなわち 加熱によって、TiC 被膜中の C 原子が Ti 基板中に流 出する。それに伴って界面における C 濃度が減少し、 126ks では Ti が部分的に TiC 被膜中に生成した。ま た 360ks では被膜中の C がほとんど流出し、表面に その痕跡を残すのみとなる。

加熱処理温度が 1023K の場合は,図4 に見られる ように,被膜のC濃度および厚さはほとんど変化し なかった。しかし被膜と基板の界面に着目すると,C 濃度の勾配は加熱処理時間と共に小さくなるのが認め られる。すなわち 1023K における被膜中のC原子の 基板への流出は僅かにあるが,その速度は遅いことが わかる。

923K で加熱処理した場合,図5に示されるように C原子の流出は僅かに認められるのみで,1023Kの 場合よりもはるかに遅かった。C 原子の拡散状態は, 923K-360ks の試料と 1024K-32.4ks の試料とがほ ぼ程度であった。

なお, Ti 基板上に蒸着した Ti 被膜の熱的安定性に ついては,本研究の目的にそわないので検討を行わな かった。

# 3.3.2.2 炭素鋼基板

ここでは基板上に蒸着した Ti 被膜の熱的安定性に ついて検討を行った。その結果を図8 に示す。 As-deposited の被膜は, 同図(a)に見られるように純 Ti であった。

この試料を加熱処理すると、Fe(C) 基板からC原子 がTi被膜中に流入した。そして同図(b)に見られるよ うに、元の界面近傍のTi中にC濃度の高い領域が出 現した。同図(b),(d)を比較すると、1123Kで32.4ks の加熱によりC原子はTi被膜中に検出されるのに対 し、同温度で360ks加熱処理しても界面近くのTiと FeのEPMA強度はそれほど変化していない。すなわ ちC原子の流入はTiとFeの相互拡散よりもはるか に速い。

Ti 被膜中に生成した TiC は 図7 に示すように, X 線回折測定によっても検出された。TiC の回折強度は 加熱処理時間と共に強くなる傾向が認められた。

Ti-C 間の親和性は Fe-C 間よりもはるかに高い。 なぜなら、室温から 1700K における TiC の生成自由



図7 加熱処理後のTiC被膜のX線回折強度(炭素鋼基板)



 図8 1123Kの加熱処理によるTiC被膜のEPMA強度変化 (炭素鋼基板)

(a) as deposited,  $(b)32.4\mathrm{ks},~(c)126\mathrm{ks},~(d)360\mathrm{ks}$ 

- 74 -

エネルギーは 約-40kcal/mol であるのに対して, Fe₃C は 0kcal/mol と高いからである¹⁾。たとえ C 原 子が Fe 中に固溶して固溶体を生成する自由エネル ギーが炭化物を生成する自由エネルギーと異なるとし ても, Ti 中の C 原子は Fe 中よりもはるかに安定であ るはずである。したがって C 原子が Fe (C) 基板から Ti 被膜中に流入して TiC を生成したことは明らかで ある。

# 3.3.2.3 Cu 基板

Cu 基板上に蒸着した TiC 被膜を 1123K で加熱処 理すると, TiC 被膜は基板から容易に剝離する。その ためこの系は 1023K と低い温度で加熱処理した。各 加熱処理時間における被膜組成を図9に示す。図に 示されるように, 被膜中のC 濃度および分布の変化 は小さい。しかし Ti と Cu は相互拡散を起こし, 図 9-(c)中の Ti-Cu 界面における Ti の検出強度には Ti-Cu の金属間化合物生成の初期状態に相当するショ ルダーが明瞭に認められる。このショルダー領域にお いては C 濃度が低くなっている。これは C に対する 親和性が極めて小さい Cu がその領域から C 原子を排 除したからである。

なお、Cu が Ti と容易に反応して Ti₂Cu、TiCu お よび Ti₂Cu₃ を生成することはよく知られている。し たがって、Ti 被膜については検討しなかった。



図9 1023 Kの加熱処理による TiC被膜の E P M A 強度変化 (Cu 基板) (a)as deposited, (b)32.4ks, (c)126ks, (d)360ks

# 3.3.2.4 SUS304 基板

蒸着 Ti は試料調製中に SUS304 基板から容易に剝 離した。SUS304 基板には酸化防止の目的で Ni およ び Cr が添加されているため,表面に不動態被膜が存 在する。Ti は不動態被膜との結合力が非常に弱いた めに,剝離を起こしやすいと考えられる。

SUS304 基板上に蒸着した TiC を 1023K で 360ks まで加熱処理しても、図10 に示されるように、組成 分布の変化は認められなかった。



図10 1023 Kの加熱処理による TiC被膜のEPMA 強度変化 (SUS304基板) (a)as deposited, (b)32.4ks, (c)126ks, (d)360ks

### 3.3.3 熱的安定性の試算

FGM の実用化に際して,温度および時間の上限を 明らかにすることは重要である。そのためには当然の ことながら,各温度および時間における FGM の熱的 安定性を個々にチェックする必要がある。しかしここ では一つの試みとして,Ti-TiC 系 FGM の熱的安定性 について、上記の結果を元に見積もってみた。

まず、Cの EPMA 強度を図 3~5 において測定し、 正確な C 濃度を求めるための補正を行った。次に、 半無限遠モデルにおける拡散方程式を用いることによ  $9^{2}$ , 拡散定数を求めた。その結果を 図11 に示す。 活性化エネルギーは 73kJ/mol (17.46kcal/mol), 拡 散定数は 7.6614×10⁻¹⁴m²/s となった。 これらの値 を用いることにより、耐用温度および時間を試算する ことが可能となる。例えば 1123K で 32.4ks の加熱 処理による反応の程度までが許容されるとすれば、 Ti-TiC 系 FGM は 773K で 1080ks の間使用できるこ とになる。



図11 拡散定数Cと加熱処理温度との関係

# 4 FGM の結晶構造が熱的安定性に及ぼす影響

# 4.1 はじめに

先に述べたように, FGM は 2 種類以上の材料から 構成される不均質材料であるため,熱力学的には非平 衡状態にある。従って超高温における使用を目的とし た FGM の実用化に際しては,3節で詳述した基板と の関係における熱的安定性と同時に,FGM そのもの の熱的安定性が極めて重要な因子となる。

本研究では Ti-TiC 系を FGM のモデル系とした。 微視的にみると, Ti→TiC FGM (→は組成が連続的 に変化していることを示す)は Ti 及び TiC の結晶か ら構成されている。TiC 結晶が Ti 結晶と反応した場 合, FGM は元の傾斜組成を失う。したがって, Ti→ TiC FGM の熱的安定性を検討する上で Ti-TiC 間の反 応性が重要となる。反応性は主として結晶構造(結晶 配向,結晶粒径など)に支配されると考えられる。し かし, Ti-TiC 間の反応性とその結晶構造との関係に ついての報告はなされていない。

そこで本研究では、まず、TiC の結晶構造と Ti--TiC 間の反応性との関係について基礎的検討を行い、 次に、結晶構造が Ti→TiC FGM の熱的安定性に及ぼ す影響について検討した。

## 4.2 実験方法

基板には厚さ 1mm の Ti 板(純度 99.5% 以上)を 用いた。TiC 皮膜および Ti→TiC FGM 皮膜は、3節 と同様に HCD 型イオンプレーティング装置を用いて Ti 蒸気中に反応ガスを導入することにより基板上に 生成した。基板温度は健全な皮膜が得られ、基板との 反応が無視し得る 573K とした。蒸発源には純度 99.9% 以上の脱ガス Ti を、反応ガスには C₂H₂ を用 いた。TiC (TiC/Ti NFGM; non-FGM)皮膜の場合は C₂H₂ 流量を一定とし、Ti→TiC FGM 皮膜の場合は C₂H₂ 流量を 0 から TiC 生成流量まで増加させた。

TiC 被膜の結晶配向は,基板と水冷銅坩堝間に印加 するバイアス電圧を0から-50V まで変化させるこ とにより制御した。TiC の結晶粒径は,蒸着速度を 1.4 から 4.2nm/s まで変化させることにより制御した。 また蒸着速度を 7.2nm/s とすることにより,結晶方 位がランダムで結晶粒径が小さい TiC 皮膜を生成し た。TiC 皮膜および Ti→TiC FGM 皮膜の蒸着条件を 表1に示す。

Ti 基板-TiC 被膜間の反応性におよぼす TiC 結晶配 向の影響を検討する場合,界面近傍における TiC の 結晶配向が特に重要となる。この目的の達成のため,

表1 TiC 被膜の蒸着条件

蒸発速度 (nm/s)         バイアス電圧 (V)         Ar流量 (cm³/min)         時間(min): C ₂ H ₂ 流量(cm³/min)           1.4         0         ~140         0~120: 35cm³/min)	
1.4 0 ~140 0~120: 35cm ³ /mi	)
	n
4.2 0 100 $0 \sim 60 : 100 \text{ cm}^3/\text{min}$	n
4.2 $-50$ 80 $0 \sim 60 : 190 \text{ cm}^3/\text{min}$	n
7.5 0 25 $0 \sim 40:180 \text{ cm}^3/\text{min}$	n

表面からの X 線観察で界面の情報を反映できる厚さ 1 $\mu$ m あるいは 3 $\mu$ m の TiC 皮膜を特別に生成した。 生成条件は上記と同じに設定し,蒸着時間のみを短く した。

得られた試料を1×10⁻³Paの真空中で1123Kで 360ks までの時間加熱処理したものについて結晶構 造と熱的安定性との関係を検討した。

試料断面の観察は光学顕微鏡 (OM)を用いて行っ た。結晶構造(結晶配向,結晶粒径)はX線回折 (XRD)により測定した。測定は,被膜の表面方向か らX線を入射させることにより行った。結晶配向は X線回折ピークの相対比より同定した。結晶粒径はX 線回折ピークの半値幅より求めた。この場合回折線の K $\alpha_1$ とK $\alpha_2$ とによる二重線の分離はRachingerの方 法で行い,光学系による半値幅の広がりを補正した後, Hallの方法で結晶粒径を求めた。組成分布は皮膜断 面の EPMA 解析により同定した。

- 4.3 結果および考察
- 4.3.1 Ti-TiC間の反応性
- 4.3.1.1 結晶配向の影響

ー例としてバイアス電圧 0V で作製した TiC/Ti NFGM の断面を図12 -(a)に示す。TiC 皮膜の厚さは約 15 μm である。皮膜中に結晶粒界,気孔等は認めら れず, 緻密な蒸着膜が生成している。

バイアス電圧 0 および-50V で生成した厚さ  $1_{\mu}$ m の TiC 被膜についての X 線回折強度を 図13 -(a), (b) に,また TiC 標準試料の粉末 X 線回折強度を(c)に示す。

TiC 標準試料では(111)の $I/I_0$ が78であるのに 対し、バイアス電圧 0V による TiC 皮膜は(111)回 折ピークが最も強く、界面近傍で主として(111)が 基板面と平行に配向していることがわかる。バイアス 電圧-50V の場合は(220)回折ピークの $I/I_0$ が85 であり、TiC 標準試料における(220)の $I/I_0$ (60) と比較して大きい。また、バイアス電圧-50V で成 長速度を0.3nm/sとした TiC 皮膜の場合、(220)回



(a) バイアス電圧0Vで合成した被膜
 (b) パ -50Vで合成した被膜
 (c) Ti C標準試料

折ピークが最も強かった。よって,バイアス電圧-50VのTiC皮膜は界面近傍で(110)が主として基 板面と平行に配向していることがわかる。

なお、厚さ 15  $\mu$ m の TiC 皮膜についても XRD 測 定を行った結果、図 13 と同様の結果が得られた。し たがって、いずれのバイアス電圧で生成した TiC 皮 膜も界面から表面まで同じ結晶配向を有する。

TiC (111) 配向の NFGM 試料 (バイアス電圧 0V) を 1123K で加熱処理した後,断面観察を行った。そ の結果を図 12-(b)に示す。この図に見られるように, 加熱処理によって新しい相が TiC 皮膜と Ti 基板の界 面に生成する。この新しい相の結晶構造を同定するた めに,厚さ  $3_{\mu}$ mの TiC 皮膜を Ti 基板上に生成し, 加熱処理により TiC 皮膜を全て新しい相とした後, XRD 測定を行った。その結果を図14 に示す。新しい 相の回折角は TiC 標準試料と一致しており、TiC と同 じ結晶構造を有する。また EPMA 分析により、新し い相は Ti: C=61:39 の組成比を持つことが明らか になった。C-Ti 系状態図³⁾によれば、炭化チタンは 非化学量論的化合物で、1123K において Ti: C=52: 48~61:39 の範囲で同じ NaCl 構造をとる。これか ら、新しい相は非化学量論組成の範囲で最も C 濃度 の低い炭化チタンであるといえる(以後、TiC_{1-x} と表 記する)。



図14 新しい相(a)およびTiC標準試料(b)のX線回折強度

この TiC1.x について X 線回折を行ったところ,図 14 に見られるように(111)が Ti 基板と平行に強く 配向していた。また基板として用いた Ti 板表面の結 晶配向を XRD 測定により求めたところ,(001)が基 板面と平行に配向していた。すなわち、TiC(111) は Ti (001) との整合性が優れていることを示す。 この優れた整合性は以下のように説明できる。TiC (111)は NaCl 型構造の最密充填面であり、Ti (001) も稠密六方構造の最密充塡面である。TiC (111)は Ti 原子の配列が Ti (001)と同じである。 また, TiC (111) における Ti の原子間距離を Ti (001)における原子間距離と比較してみても、 1.04% の差しかない。したがって、TiC(111)-Ti (001)間の優れた整合性は、Ti原子の配列が同じで あることおよび Ti 原子間距離がほとんど等しいこと によるものである。P.R. Watson と J. Miscenko は TiC (111) が Ti (001) 面にエピタキシャル成長するこ とを報告しており⁴⁾,本研究の結果は P.R. Watson ら の結果とよく一致している。

TiC (110) 配向の NFGM 試料 (バイアス電圧-50V) の場合も,加熱処理後 TiC_{1-x} が界面に生成し た。1123K×126ks の加熱処理によって生成した TiC_{1-x} の厚さは,TiC (111) 配向試料の場合約  $3 \mu m$ であった。それに対して,TiC (110) 配向試料の場 合は,厚さ 15  $\mu m$  の TiC 被膜がほとんど全て TiC_{1-x} に変化した。TiC_{1-x}の成長速度を比較すると,Ti基 板と整合性の高いTiC(111)配向試料と比較して TiC(110)配向試料は約5倍大きい。2相の間の整 合性の高い場合,Cの拡散が容易に起きそうであるの に対して,本結果は逆であるが,理由は不明である。

以上の結晶配向の影響をまとめて表2に示す。

結晶配向		組 成	変化	
AFT BELTOL. 2	As-fabr	icated	1123 K $ imes$ 126ks	
(111)	TiC	Ti	TiC	Ti
(110)	TiC	Ti	TiC _{1-x}	Ti

表2 TiCの結晶配向	」と熱的安定性との関係
-------------	-------------

### 4.3.1.2 結晶粒径の影響

TiC/Ti NFGM は、1.4 および 4.2nm/s の蒸着速度 で Ti 基板上に TiC を生成することにより作製した。 バイアス電圧は 0V で一定とした。XRD 測定の結果、 いずれの蒸着速度で生成した TiC も(111)が基板と 平行に配向しており、結晶配向に関しては同じであっ た。X 線回折ピークの半値幅から Hall の方法を用い て求めた TiC の膜厚方向の結晶粒径は、1.4 および 4.2nm/s の蒸着速度で生成した場合、それぞれ約 0.3 および 0.15  $\mu$ m であった。すなわち蒸着速度が大き くなると、TiC の結晶粒径は小さくなる傾向にある。

TiC の結晶粒径の異なるいずれの試料の場合も、4. 3. 1. 1 と同様に加熱処理によって界面に TiC_{1-x} が 生成した。1123K×126ks の加熱処理によって生成 した TiC_{1-x} の厚さは、TiC 結晶粒径が 0.3  $\mu$ m の場合 は約 7  $\mu$ m、 0.15  $\mu$ m の場合は約 3  $\mu$ m であった。す なわち結晶粒径の小さい TiC の方が TiC_{1-x} の成長速 度は小さく、Ti (001) に対する反応性が低いといえ る。

# 4.3.1.3 ランダム配向で結晶粒径が小さい TiC について

上記の結果から、バイアス電圧を印加せずに高速で 蒸着した TiC は Ti との反応性が低いことが予測され る。そこで、バイアス電圧を 0V とし 7.5nm/s の蒸着 速度で Ti 基板上に TiC を生成することにより TiC/Ti NFGM を作製した。XRD 測定の結果、TiC は基板近 傍でランダムに配向しているが、被膜表面に近づくに したがって(100)が基板と平行に配向するようにな ることが明らかになった。また, 膜厚方向の TiC の 結晶粒径は基板近傍で約 0.025 µm であり,本研究で 生成した TiC の中で最も小さかった。

NFGM 試料を加熱処理した場合も他の試料と同様 に TiC_{1-x} が界面に生成した。1123K の加熱処理によ って生成した TiC_{1-x} の厚さは,加熱処理時間が 126ks の場合は約 2.5  $\mu$ m, 360ks の場合は約 5  $\mu$ m であった。TiC_{1-x} の成長速度は,(111)配向の TiC よりも 20% 以上小さい。したがって,ランダム配向 で結晶粒径が小さい TiC は,結晶配向を有する TiC よりも Ti (001) との反応性が低いといえる。4.3. 1.2 および 4.3.1.3 の結果をまとめて表3に示 す。

表3 TiCの結晶粒径と熱的安定性との関係

結晶粒径	絵日頭向	組 成	変 化
(µm)	小口日日日に「円」	As-fabricated	$1123\mathrm{K} imes126\mathrm{ks}$
0.15	(111)	TiC Ti	$\begin{array}{ c c c } TiC & Ti \\ TiC_{1-x} \\ \hline \end{array}$
0.3	(111)	TiC Ti	$\begin{array}{ c c c } TiC & Ti \\ TiC_{1-x} \\ \end{array}$
0.025	界面近傍: random 表面近傍: (100)	TiC Ti	TiC Ti TiC _{1-x}

### 4. 3. 2 Ti→TiC FGM の熱的安定性について

まず, Ti→TiC FGM 作製の予備実験として, 蒸着 Ti の結晶配向を検討した。4.3.1 において TiC を 生成した各条件で Ti 基板上に Ti を蒸着したところ, いずれの蒸着 Ti も (001) が基板面と平行に強く配 向した。そこで 4.3.1 の結果を基に, 二種類の合 成条件で Ti→TiC FGM を作製し, TiC とTi の結晶構 造が FGM の熱的安定性に及ぼす影響について検討を 行った。二種類とは Ti (001) との反応性が最も低 かった TiC の合成条件 (0V, 7.5nm/s) と反応性が 最も高かった条件 (-50V, 4.2nm/s) である。

作製したTi→TiC FGM 中の TiC の X 線回折強度を 図15 に示す, 0V, 7.5nm/s の条件で作製した FGM 中の TiC の結晶配向はランダムであり, NFGM の場 合と同じである。それに対して, -50V, 4.2nm/s の 条件で作製した FGM は TiC が基板と平行に (111) 配向しており,NFGM の結果と異なっている。3.1. 1 で述べたように,TiC (111) はTi (001) との整 合性が優れている。したがって,-50V,4.2nm/sの 条件でFGM を合成した場合,蒸着速度が遅いために 蒸着Tiの (001) 配向の影響を強く受け,その結果, TiC が (111) 配向になったと考えられる。

Ti→TiC FGM の断面を図16 に示す。FGM の厚さ は約 15  $\mu$  m である。FGM 中に Ti と TiC の界面は観 察されない。As-deposited の FGM の断面を EPMA 分 析した結果を図17 -(a)および(b)に示す。いずれの条件 で作製した FGM も、C 濃度が FGM と基板との界面 から表面に向かって徐々に増加しており、表面近くで は Ti: C=1:1 の TiC になっている。次に、1123K



図15 FGM中のTiCのX線回折強度 (a)生成速度 7.5nm/s, バイアス電圧 0V (b) " 4.2nm/s, " -50V (c)TiC標準試料







図17 加熱処理によるFGM断面のEPMA強度変化 (a)生成速度 7.5nm/s, バイアス電圧 0V(as deposited) 11 4.2nm/s. -50V(a)11 (b) 11 ) 0V(1123K-3.6ks) 11 7.5nm/s, 11 (c) -50V((d) 4.2nm/s. 11 11

で 3.6ks 加熱処理した FGM の EPMA 分析結果を図 17-(c)および(d)に示す。0V, 7.5nm/s の条件で作製した FGM(c)は,加熱処理後も傾斜組成を維持しているのに対して,-50V, 4.2nm/s で作製した FGM(d)は元の傾斜組成を失い,TiC_{1-x}のステップが EPMA プロファイルに出現している。FGM は,ランダム配向で結晶粒径の小さい TiC の方が元の傾斜組成を長時間維持している。したがって Ti→TiC FGM は,Ti との反応性が低い TiC 構造の場合に熱的安定性が高いといえる。

### 5 結 言

Ti-TiC 系をモデル系として HCD 型 PVD 法により NFGM (non-FGM) および FGM を合成し, FGM の 熱的安定性と基材の種類および FGM の結晶構造との 関係について基礎的検討を行った。

まず, Ti および TiC 被膜の熱的安定性を基板金属 との関連から検討した結果,次のことが明らかになっ た。Ti 基板は TiC 被膜に対して C-sink として,炭素 鋼基板は Ti 被膜に対して C-source として働く。また, Cu および SUS304 基板は C-sink にも C-source にもな らない。以上の結果から,基材との組合せにおける熱 的安定性を高めるためには,FGM の構成元素に対し て親和性の小さい金属を基材として選択することが重 要であると言える。この場合,基板に対する被膜の接 合強度を確保するため,まず基板上に金属を被膜し, それを介して FGM を形成するなどの手法が必要とな ると考えられる。 つぎに、TiC の結晶構造とTi-TiC 間の反応性との 関係について検討を行った。NFGM を加熱処理する と、結晶構造とは関係なくTiとTiCの界面にTiC_{1-x} が生成した。加熱処理時間と共にTiC_{1-x}の厚さは増 加して行った。TiC_{1-x}の成長速度は、TiCの結晶粒径 が小さい場合またはTi 基板に対してTiC(111)が 平行に配向している場合において小さかった。また TiCの結晶粒径が小さく結晶方位がランダムな場合、

TiC_{1-x}の成長速度は(111)配向の場合よりも小さかった。したがって結晶粒径が小さく結晶方位がランダムな TiC は Ti との反応性が低いと言える。

これらの NFGM の結果を基礎として、Ti $\rightarrow$ TiC FGM の熱的安定性に及ぼす TiC の結晶構造の影響に ついて検討を行った。その結果,TiC の結晶粒径が小 さく結晶方位がランダムな場合に,加熱処理後も傾斜 組成が長時間維持されることが明らかになった。すな わち,TiC が Ti との反応性の低い結晶構造を有する 場合,Ti $\rightarrow$ TiC FGM の熱的安定性は高くなる。した がって,FGM そのものの熱的安定性を向上させるた めには結晶構造の制御が重要であると言える。

# 参考文献

- 1) 日本金属学会編:金属データブック, 丸善, (1974), p.84.
- 2) Paul G. Shewmon: 固体中の拡散, McGraw-Hill Book Co., Inc., (1964), p.11.
- FJJ. vanLOO and G.F. Bastin: Metall. Trans. A, 20A (1989), p.403.
- P.R. Watson and J. Mischenko: Solid State Commun., 63 (1987) 8, p.693.

#### 研究発表

#### (口頭)

- 1) 傾斜機能 Ti-TiC 被膜組成の熱的安定性,木吉 司,今井義 雄,池野 進,塩田一路,日本金属学会,1988.11.
- Ti-TiN 傾斜機能膜の組成の熱的安定性,池野進,今井義雄,塩田一路,日本金属学会,1989.4.
- 3) PVD 法による FGM の組織と熱的安定性について、篠原嘉一、 今井義雄、池野 進,塩田一路,第3回傾斜機能材料シンポ ジウム,1989.9.
- 4) TiC 被膜の熱的安定性, 篠原嘉一, 今井義雄, 池野 進, 塩 田一路, 日本金属学会, 1989. 10.
- 5) TiC 被膜の熱的安定性, 篠原嘉一, 今井義雄, 池野 進, 塩 田一路, 日本金属学会, 1990.4.
- 6) Ti-TiN 傾斜機能膜の組成の温度依存性,池野進,今井義 雄,篠原嘉一,塩田一路,日本金属学会,1990.4.
- (項斜機能材料の気相合成とその評価(基調講演),塩田一路, 1990.9.
- (誌上)
- Thermal Stability of Functional Gradient Ti-TiN Layers, Ikeno S., Shinohara Y., Imai Y., Shiota I., Proc., 7th Cimtec World Ceramics Congress, (1990), 119.
- Thermodynamical Stability between TiC and Ti, Shinohara Y., Imai Y., Ikeno S., Shiota I., Proc., 5th Japan-US Symposium on CM, (1990), 379.
- Thermal Stability of Ti and TiC Related with Substrates, Shiota I., Shinohara Y., Imai Y., Ikeno S., Proc., 1st International Symposium on FGM, (1990), 219.
- Effect of Crystal Structure on Thermal Stability of Ti-TiC FGM, Shinohara Y., Imai Y., Ikeno S., Shiota I., Proc., 1st International Symposium on FGM, (1990), 225.
- Fabrication and Properties of FGM, Shiota I., Watanabe R., Proc., Japan-France Joint Seminar on CM, (1990), 107.

# 国際協力による微小重力環境下での物理, 化学及び生体現象の解明に関する研究(I)

科学技術振興調整費総合研究 材料設計研究部 山崎道夫,星本健一,依田真一*1, 第4研究グループ 松村祐治,檀 武弘,原田幸明 機能特性研究部 中谷 功,小澤 清 第1研究グループ 戸叶一正*2,熊倉浩明, ダン・ディートリック 昭和62年度~平成元年度

#### 要 約

本研究は将来の微小重力実験の本格化に備え,基礎的な知見を得るため,主として地上実 験とその結果の解析を行うもので、当研究所は下記の4テーマを分担した。

(1) 金属融体中の拡散現象に関する研究では、マーカーの挿入の可能性を検討した。各元素の固有拡散係数を求めるには基本的にマーカーの挿入が必要である。しかし、融体中に固体のマーカーを固定するためは、微小重力下でたとえ対流が抑制されてもマーカーと溶融合金との濡れ特性を考慮する必要があるので、マーカーの材質の検討を行った。

(2) 偏晶複合組織形成機構に関する研究では偏晶など2相分離型の合金を凝固させて得られる複合組織を微小重力下で制御することを目的にした。2液相域が関与する組織に対して重力の影響があることが NASA の航空機 KC-135 による実験で示された。

(3) 粒子均一分散機構に関する研究では融体の凝固を微小重力下で行い粒子分散合金を製造するための知見を得ることを目的にした。W(分散物)-Cu(マトリックス)の各種界面 張力を測定し温度の関数として定式化した。

(4) 融体内流れが結晶に及ぼす影響に関する研究では InSb 薄板をスポット状に溶融しそれを移動させながら凝固させ、対流と結晶の欠陥との関係を観察することを試みた。結晶の 観察には X 線トポグラフによるその場観察を行ったが、結晶の湾曲のため観察が困難で技 術の改良が必要であることが判明した。

# 1 まえがき

やがて来る宇宙ステーション時代に向け、世界各国 でその利用を念頭において広範な研究が展開されてい る。我が国においても、宇宙ステーションそのものへ の国家レベルでの参画のほか、各種の研究が行われ、 また計画されている。当研究所においても、FMPT や IML2 などの国家プロジェクトに積極的に参画すると ともに,振興調整費研究で,多くの他研究機関ととも に基礎的な取り組みを行って来た。

金属と合金は溶解と凝固のプロセスを経て製造ない し加工される場合が多い。微小重力下では対流の抑制 がその大きなメリットとなるので、金属と合金の研究 にとってはその効果の利用は大きな魅力である。しか し、微小重力ないし宇宙での実験には、各種の大きな 制約もあり、また未解決な問題も多い。そのため、材 料製造実験の前に多くの基礎的な現象を解明する必要

^{*1} 客員研究員(宇宙開発事業団)

^{*2} 現在, 表面界面制御研究部

があり,またそのような基礎的な現象の解明そのもの が宇宙実験の一つの目的ともなっている。

微小重力下での基礎的な現象の解明は,将来の宇宙 実験のために必要であるばかりでなく,純粋に学術と しての興味のため,さらに,地上での材料実験ないし 材料製造のために知見を提供すると言う観点からも必 要である。

本研究も以上のような主旨から計画されたもので, 当研究所は下記の4テーマを担当した。

### 2 金属融体中の拡散現象に関する研究

# 2.1 緒 言

拡散対により拡散係数を測定する場合,通常は初期 界面の位置を特定できず,相互拡散係数しか得ること ができない。しかし拡散対試料にマーカーを挿入する と固有拡散係数を,更に複数のマーカーを挿入すれば その濃度依存性をも知ることができる。既に固体では このような実験方法はマルチプルマーカー法¹⁾と名付 けられて確立されているが,融体についても,微小重 力環境下での実験が現実的となった今日,その可能性 を探ることは急務である。そこで,まず第一に金属融 体中のマーカーの動きに大きな影響を及ぼすと考えら れる界面特性,特に金属融体の表面張力及び金属融体 とマーカー物質の間の接触角等の基礎物性データを高 精度で測定すること,第二に,マーカーの挙動を観察 する方法を確立することを目的として本研究を行った。 2.2 実験方法

# 2.2.1 界面特性の測定

界面特性の測定には、金属融体の表面張力、金属融体と基板物質との間の接触角を測定する実験方法として広く知られている静滴法を用いる。使用したガスはAr-7%H₂、流量100mm³/min で、日化精工製ドライカラム、ガスクリーンにより脱水、脱酸素を行った。一部純Arガスも使用した。この場合は800℃に保持したスポンジTi層(日本酸素製RN-02型ガス精製装置)を経て、炉内に導入した。測定温度1100~1300℃、金属融体には第一次宇宙材料実験の相互拡散実験に使用予定のAu-Ag系を用いる。アルミナ基板は日本化学陶業製SSA-S、黒鉛は日本カーボン製EGF-263Hである。

印画紙上に焼き付けられた静滴像は、CCD カメラ を通して画像処理装置 EDEC 製 IMAGE-PC ED1182 に読み込まれ、基板面並びに静滴輪郭座標が抽出され る。この後、曲率プロット²⁾、輪郭フィッティング³⁾ ( 4 )両データ解析法により、表面張力  $\gamma_1$  及び接触角  $\theta$  を得る。

これらの結果を,ヤングの式

$$\gamma_{\rm sl} = \gamma_{\rm s} - \gamma_{\rm l} \cdot \cos\theta \tag{1}$$

(ここで, γ_{sl} は金属融体と基板物質との間の界面張
 力. γ_s は基板物質表面張力)

及びこれを温度 T で微分して得られる

 $d\gamma_{s1}/dT = d\gamma_s/dT - (d\gamma_1/dT) \cdot \cos\theta$ 

$$-\gamma_{\perp} \cdot d (\cos \theta) / dT$$

に代入することにより、マーカーの挙動の推定⁴⁾に必 要な  $\gamma_{sl}$ , d  $\gamma_{sl}$  /dT などを見積ることができる。なお、 その場合  $\gamma_{s}$  は文献値を使用する。

# 2.2.2 マーカーの挙動の観察

本研究の目的の一つである,マーカーの挙動を定量 的に把握しうるか否かを明らかにする第一歩は,まず マーカーの挙動の観察法を確立することにある。

金属融体には反応性が低く安定な金を用いた。マー カー物質には、地上実験という制約上、金との密度差 が大きく濡れ性も悪い黒鉛等は実験上困難が予想され るので除外した。タングステンは金との密度差が比較 的小さく、濡れ性もよいので、地上実験に適している と判断した。試料は直径 4mm、長さ 2.5mm の Au デ ィスクを二つ用意し、一方のディスク上面に、アル コール中に分散させた⁵⁾公称直径 1  $\mu$ m の W 粒子を 均一に分布させ、他方のディスクをこの上に載せ、黒 鉛型中に入れホットプレスで 200°C、14.7MPa で圧 下接合した。

この試料を図2.1に示すごとき黒鉛るつぼに装入 し,蓋にはるつぼ内を上下に摺動可能な黒鉛製丸棒を 用い,試料が溶融中自由表面を持たないように拘束す る。こうして融点直下の温度で試料を十分予熱し平衡 状態に達せしめ,その後短時間で融点直上に昇温して 試料を溶融し,一定時間一定温度で保持した後急冷凝 固する。この試料を切断研磨後,研磨面を光学顕微鏡, X線マイクロアナライザー(XMA)で観察し,マー カーの位置を確認する。溶解実験前後のマーカーの位 置の変化からマーカーの挙動を定量的に把握できるか どうか調べた。

#### 2.3 実験結果

### 3、1 界面特性の測定

Au-Ag 二元合金の表面張力,この合金と黒鉛,ア ルミナとの間の接触角を求め,その組成,温度依存性 を明らかにした。一例として,図2.2に黒鉛基板の 場合のAu-Ag 二元合金の表面張力の温度依存性を示 す。本実験結果を文献値^{6)~11)}と比較するとやや低い がその傾向はよく一致している。文献値には研究者に



図2.1 試料るつぼ組立図



図2.2 Au-Ag二元合金の表面張力の温度依存性

より数%程度の違いがあることが分かる。本実験でも Au-20at% Ag 組成のごとく比較的ばらつきの少ない 場合もあるが、多くの場合 Au、Ag の場合のようにば らつきが大きい。実験技術のブレークスルーが望まれ る。これらの結果より d γ₁/dT, d (cos θ) /dT を求め (1)式などに代入し γ_{sl}/dT 等を得れば,マーカーの挙 動の推定が可能となる。

### 2.3.2 マーカーの挙動の観察

試料を 1042℃ で 5min 保持し、十分平衡状態に達 せしめた後、3.4°C/sの昇温速度で1076°Cに加熱し 溶融した。この温度で 20s 保持後, 炉の電源を切り 炉冷凝固した試料を写真2.1に示す。右側の図は試 料の縦切断面全面を示し、中央上部に曲線状に W 粒 子が観察される。なお収縮孔直上の初期マーカー位置 付近にも若干のW 粒子が点在するのを XMA により 確認した。左側の図はこの曲線状W粒子の一部を拡 大した XMA による W のマッピングである。接合部 にあらかじめ挿入した公称直径1µmのW粒子の大 部分は挿入時の状態(試料切断面で線状)を保持した まま上方へ約1.7mm 移動しており、金属融体中に流 れが生じたことが分かる。また、観察の便のため W 粒子の面密度を大きくしたのでW粒子単独での運動 ではなく凝集体の挙動が観察されている。このことは Wのマッピング図内の最小の集団でも直径 5,,m程 度あることからも分かる。溶融凝固により当然試料の 寸法が変化するがその割合は小さく、マーカーの位置 の巨視的変化を比較的正確に測定できることが明らか になった。



**写真2.1** Au 融体中のWマーカー 左:XMAによるWマッピング,右:試料切断面

### 2.3.3 マーカーの挙動の推定

無重力場で金属融体中に存在する粒子の界面エネル ギーに基づく挙動について考察した⁴⁾。その結果溶融 金中の1μmのW粒子は5sで約0.8mm移動するこ とが推定された。この値はかなり大きく,長時間の実 験では無視できない。拡散実験では温度の変化は原則 としてないが,接合部近傍では拡散初期に濃度勾配が 大きく,これに基づく界面エネルギーの変化がマー カーの挙動に大きな影響を及ぼすことが考えられる。 2.4 考 察

### 2.4.1 界面特性の測定

従来法に比し格段に高精度の新解析法を用いて実測 データの解析を行った。その結果,特に曲率プロット 法による直線関係を理論通り得るのはかなり困難なこ とが明らかになった。その原因として次のような点が 挙げられる。静滴が回転対称であることは稀でほとん どの場合非対称である。これは静滴表面と基板との交 線で十分平衡状態が得られないことによる。静滴の形 状が昇降温の前後でも何等変化しない場合のある一方 で、一定温度に保持中にもかかわらず、突然交線の移 動することが、系によってはかなり頻繁に生ずる。図 2.2に見られる大きなばらつきの一部がこのような原 因によるものと見られる。また、静滴表面に映った基 板の像や、しばしば発生する表面の汚れやスラグが輪 郭形状と曲率に大きな影響を与える。後述するように、 静滴表面の傾きの違いによるカメラへの入射光量の違 いも無視できない。ハードの面からも CCD カメラの 画素数は粗く,現状では曲率プロットの直線からの微 小なずれを、輪郭における変化に一つ一つ明確に対応 させることは全く不可能である。したがって、曲率プ ロットの範囲の取捨選択に客観的な基準を設けること も現状では困難であった。このため、測定データによ っては曲率プロットの範囲の選び方により、特に明確 な理由が無いにもかかわらず表面張力値が大きく変化 することが認められた。そこで、このような場合には 輪郭フィッティング法を併用した。この方法では、ラ プラスの式の数値計算にかなりの時間を必要とするが, 実測の輪郭形状との間の自乗残差和を最小にするとい う条件のみで比較的安定した表面張力値が得られる。

このようにして,曲率プロット法の輪郭形状におけ る微小な変化をも捉える高感度性と輪郭フィッティン グ法の安定性を組合わせることにより,いかなる実測 データへも適用可能で信頼性の高い解析法を確立した。

以上の議論は、曲率プロット法の真価を低めるもの ではなく、実験技術のブレークスルーとハードウェア の進歩により、近い将来曲率プロット法は単独でいか なる実測データをも処理しうるようになるであろう。

高温での試料の自発光を利用して輪郭形状を写真に 撮影する場合,静滴表面に基板等の影が映り,輪郭の 抽出に大きな影響を与える。更に,炉芯管にアルミナ 等を使用している場合,白熱するアルミナ管からの反 射光の強度が自発光の強度より強く,反射光による映 像と考えてよい場合があり,カメラへ入射する光量が 静滴表面の向きに依存するため正確に輪郭形状を表さ ない場合もある。この最後の問題については,静滴形 状をシルエットで撮影すると曲率プロットの直線性に 著しい改善がみられることからも確かめられる。すな わちシルエットによる撮影ではかなり正確に輪郭の形 状を測定できることが認められた。しかし,実験温度 が高くなると光源の強さが問題となり,常にシルエッ ト撮影が可能というわけではない。自発光による撮影 の場合には黒鉛等,黒体に近い材料を炉芯管に用いれ ばかなり改善されることが推測される。

### 2. 4. 2 マーカーの挙動の観察

重力場の静止流体中に存在する半径 R の固体球形 粒子の運動速度 v に関しては,レイノルズ数 N_{Re} が 1 より小さいときストークスの式が適用できる。

$$v = 2g \left( \rho_{Au} - \rho_{w} \right) R^{2} / 9 \mu_{Au}$$
 (2)

ただし、 $N_{Re} = R \rho_{Au} v / \mu_{Au} < 1$ 

マーカーとして用いた W 粒子の 1070℃ での密度 ρ " は 1.90×10⁴kg/m³, 金融体の密度 ρ_{Au} は 1.72× 10⁴kg/m³, また, 金融体の粘性係数 μ_{Au} は 5.1×  $10^{-3}$ Pa/s である。これらの値を(2)式に代入すると, W 粒子は半径 0.5 µm の場合で-0.19×10⁻⁶m/s, 5  $\mu m$ の場合で $-1.9 \times 10^{-5} m/s$ が得られる。この系の レイノルズ数は 3.3~33×10⁻⁵ であるからストーク スの式は十分成立する。したがって、20sの溶解時間 中に半径 0.5 µm の W 粒子は約 4 µm, 半径 5 µm の それは0.4mm 沈降する。然るに、実験結果によれば この推測とは逆に、上方へ約 1.7mm 移動していた。 この結果は静止していると考えていた金融体のバルク 内に急熱に際して温度分布と、それに伴う熱対流が生 じたことを推測させる。このような流れの発生は好ま しくないので,予熱温度と溶融温度との間の温度差を 更に小さくすること、また、He ガス雰囲気の使用や 予熱時間の延長により、熱対流を実質的に無視できる 程度に抑えることが必要である。また、マーカー粒子 の面密度の凝集臨界値を見いだすことも今後必要であ る。いずれにしても本実験により、マーカーの挙動の 巨視的な定量が可能であることが明らかになった。

マーカーの挙動の定量にあたって今後とも検討され ねばならない点として、マーカーの微視的な動きの定 量的な把握,凝固時の体積収縮に伴う溶湯の動き、接 合面におけるマーカー粒子の均一な分散,溶融時の試 料形状の変化と融体の動き、金属融体中でのマーカー 粒子の凝集などが挙げられる。

2.5 小 括

(1) 界面特性の実測データ処理における種々の問題
 点を明確にし、信頼性の高いデータ解析法を確立した。
 (2) 溶融実験によりマーカーの挙動の定量的な把握

の可能性を明らかにした。

# 3 偏晶複合組織形成に関する研究

### 3.1 まえがき

偏晶型,共晶型合金を溶解,凝固して得られる多相 分離型の複合合金は,超電導材料,防振材料,構造材 料など多くの応用が考えられている。本研究はこのよ うな複合組織を凝固反応によって形成する材料に関し て,その凝固過程における重力の影響を解明し,無重 力環境を利用した組織制御の可能性を検討することを 目標として始められたものである。

そのため、第1期においては主として Al-Pb-Bi 三 元系偏晶合金を主対象とし実験を行った。この合金は、 Al と Pb-Bi 系とが液体状態で二相分離する¹⁾。した がって凝固によって得られた複合組織を加工すること により、電気伝導性の良好な Al マトリックス内に超 電導特性の比較的優れた Pb-Bi 繊維が分散した新し い型の超電導線材を作製できると考えられる²⁾。しか し、Al と Pb-Bi は非常に大きな比重差をもつため地 上で均一なインゴットを作製するのは極めて難しく、 そのため微小重力環境を利用した均一合金の作製が期 待でき、FMPT のテーマにも採用されている。

ところで,このような期待をもって,すでに他の主 として二元系の偏晶合金を用いて,微小重力環境を利 用した実験がいくつかなされてきている^{3).4)}。ところ が現実には,それほど容易に均一合金が得られないこ とがわかってきた。それは,地上での溶解,凝固実験 では重力の大きな影響で隠れていたいろいろなファク ターが微小重力環境で顕在化してきたからである。す なわち,熱対流が無いためかくはんが不十分であると いう問題に加えて,るつぼとの濡れ性,表面張力に起 因するマランゴニ対流などがその原因として推定され る。したがって,微小重力実験において,均一分散材 料を作製しようとする場合,これらの基礎物理現象を それぞれ少しでも明らかにしておく必要があろう。

筆者らはこのような目的をもって,Al-Pb-Bi合金 の地上での溶解,凝固実験,サウンディングロケットを 利用した微小重力実験を行い,その結果は科学技術振 興調整費「無重力環境を利用した新材料の創製などに 関する研究」研究成果報告書に紹介した。本研究では, 偏晶合金の凝固実験を行うとともに,さらにNASA, KC135 飛行機を利用した低,高重力繰り返し環境下 での一方向凝固実験を行う機会を得た。ここでは,こ の飛行機実験の結果を紹介する。このような航空機実 験は,得られる低重力時間は短くとも,手軽に地上で 行える実験手段として今後ますます有用になるであろう。

また従来,共晶や偏晶合金の無重力環境下における 凝固による複合組織形成実験は,ほとんどが低融点合 金やAl基の合金に限定されていた。本研究では,き わめて活性な元素を含み,なおかつ最近話題の高温超 電導体を合成する素材となり得るLn-Ba-Cu(Ln=Y, Yb)あるいはAg-Ln-Ba-Cu合金についても予備的な 溶解,凝固実験を行ったので報告する。Y-Ba-Cuは 偏晶反応型でまたYb-Ba-Cuは共晶型であることから, 両者を比較することは複合組織形成機構の研究にとっ ても極めて興味深いことであり,また高温超電導体の 新たな合成法としてプロセス面からの興味もある⁵⁾。

### 3. 2 AI-Pb-Bi 合金の凝固実験

# 3.2.1 実験方法

純度 99.999% AI, 99.99% Pb 及び 99.99% Bi を用 いて所定組成の合金のインゴットを作製した。出来る だけ微細均質組成の出発試料を得るため,所定組成比 の金属を 1000℃ でかくはん溶融後,内径 4.8mm 長 さ 45cm のアルミナ製磁製管で吸い上げて急冷した。 得られた棒状試料から長さ 6cm の試料を切り出し, 一方向凝固試料とした。試料の組成は Al-1at% Pb-1at% Bi と Al-5at% Pb-5at% Bi の 2 種類とした。

一方向凝固電気炉は基本的には Bridgeman 型であ り,KC135 飛行機用に工夫,設計されている。図3. 1 にその断面図を示す。今回の実験はいずれもコアー 中心温度1200°C,移動速度5mm/minで行った。そ の時のヒーターと冷却ブロックとの界面は600°Cで そこでの温度勾配は32K/mmである。加熱中の試料 の酸化を防ぐために,試料るつぼの中に高純度アルゴ ンをフローさせた。実験中の加速度はMODEL303B (Sundstrand Data Control, Inc)で,3軸方向を測定, 記録した。

飛行後るつぼから取り出された試料について縦方向 の断面上で組織観察を行った。低重力,高重力領域の 位置決めは,最初の溶融界面を基準にして,試料の移 動速度と加速度データを参照して行った。光学顕微鏡 観察は Olympus BH2,画像処理には Galai-CCD Camera を用い Galai Program CUE-2 によって行った。 また,走査型電子顕微鏡による組織検査,エネルギー 分散型 X 線マイクロ分析による組成分析なども行っ た。超電導臨界温度は交流帯磁率測定によって行った。

# 3.2.2 研究成果

図 3.2 に KC135 飛行中における各種データを示した。図中 X, Y, Z は各方向における加速度である。



図3.1 KC135用の一方向凝固炉(NASA, MSFC所有)



図3.2 KC135飛行中における各種データ
 XYZ方向の重力,電気炉温度,炉の位置

X は飛行機の前後, Y は上下, Z は左右方向に相当ず る。したがって水平飛行している時は重力は Y 方向 に働いていて 1G である。次に飛行機は上昇を始めそ の間一旦 1.4-1.8G の重力状態となり,引き続いて弾 道飛行に移ると低重力状態となる。2×10⁻² 以下の 微小重力は典型的に 10-15s 継続し,その後機首の立

て直しに伴なう若干の高重力を経て、もとの水平飛行 すなわち 1G に戻る。KC135 ではこのサイクルを回 繰り返し、その間一方向凝固を連続して行う。図には また電気炉の移動位置,電気炉の中心温度も示した。 あらかじめ電気炉を所定の温度に加熱して試料を装て んしても電気炉中心温度はほとんど変わらず数 min 以内に設定温度に復帰する。試料は最低 10min 加熱 溶融後、低重力安定領域から電気炉の移動を開始した。 試料は電気炉の移動にともない冷却ブロックの中に入 るが冷却ブロックは常に室温であった。電気炉の上下 方向は KC135 飛行機の Y 軸方向にセットした。写真 3.1 に Al-1at% Pb-1at% Bi 合金の低重力部分の光学 顕微鏡組織を示した。Al マトリックス中に Pb-Bi 粒 子が分散した組織となっているが、粒子はその大きさ、 分布形態によって2種類に分けることが出来る。-つは,数,,mから数十,,mの比較的大きい粒子で, Al マトリックス中にランダムに分布している。もう 一つは、凝固方向にきれいに連続して整列した約1,, m径の微細粒子である。これらはそれぞれ析出のメカ ニズムが異なるものと考えられる。すなわち、最初 1200°C に加熱された Al-1at% Pb-1at% Bi 合金は均 ーな融液 L₁になっている。次に温度が下がり約 900°Cに達すると、合金融液は A1 に富んだ L1 液相 と Pb, Bi に富んだ L₂液相とに分離する。この二液 相分離状態は偏晶反応温度(657-658°C)に達する まで継続するため、その間粒子は成長し粗大化するこ とが考えられる。これが上記のうち前者の大きい粒子 である。またこの過程で重力があれば L2液相は L1 液相よりもはるかに重いため、L1液相中を沈降する。 沈降に伴いL。液粒子は互いに衝突、合体してなお一



**写真3.1** Al-1at% Pb-1at% Bi合金の低重力部の 光学顕微鏡組織

層粗大化することも予測される。偏晶反応温度に到達 するとL₁液相はAIの固溶体に僅かなL₂液相を含ん だ状態に凝固するが,一方向凝固をしているため, L₂相は凝固方向にロッド状に整列するものと思われ る。しかし,界面エネルギーを減少させるために冷却 過程で球状に分離するものと予想される。これが上記 のうち後者の微細粒子である。

上に述べた考察から,重力の影響を受けるのは数 $\mu$  m 以上の粒子と考えて良いので,比較的大きい粒子に 着目し,かつ大きな粒子を多く含む Al-5at% Pb-5at% Bi 合金について粒子径分布の解析を行って みた。図3.3は,低重力部と高重力部の粒子直径を 比較したヒストグラムを示した。平均直径を比較する と低重力 16.6 $\mu$ m,高重力 18.3 $\mu$ m となり,粒子の 平均サイズは予想したとおり高重力部分の方が大きい。 また,半径 50 $\mu$ m 以上の粒子は低重力部分ではほと んど存在しないのに比べ,高重力部分ではかなり多く 存在するのが分かる。



一方,写真 3.2 は同じ Al-5at% Pb-5at% Bi の微細 粒子部分の走査電子顕微鏡写真である。光学顕微鏡写 真よりかなり高倍率であり,また反射電子像であるた め Pb-Bi の微細粒子が逆に白く観察される。粒子径 は  $1_{\mu m}$  前後であるのがわかる。これらの粒子はいず れも凝固方向に流れる組織をもっている。粒子サイズ, 分布の間隔などについて詳細に検討したが,特に低重 力部と高重力部で有意差は認められなかった。

なお EDAX の測定では、これらの微細粒子はいず れも Bi が主成分で、Pb はほとんど観察されなかった。 一方、数十 $\mu$ m の粒子では Bi リッチな組成部分のほ かに Pb₃Bi 相の組成をもつ部分も観測された。しかし、 低重力部と高重力部分では特に組成の差は観察されな かった。

図 3.4 は、低重力部分での交流帯磁率一温度特性 である。超電導遷移曲線に特に大きな差は認められな



写真3.2 Al-5at% Pb-5at% Bi合金の低重力部と高重力 部の微粒子部分の走査電子顕微鏡写真



図3.4 低重力部と高重力部の試料の交流帯磁率 -温度特性

いが,オンセット温度(温度を下げていく場合に超電 導現象が始まる温度)が,高重力部分より低重力部分 で若干高いことが観測された。このような差は,微細 粒子より大きい粒子が高い超電導臨界温度をもち,そ の分布の差が上記の特性の差になって現れたものと推 定される。一方,遷移の中点,終了点はほぼ一致して おり,このことは微細粒子の方は分布状態にほとんど 差が認められなかったことと対応する。

 3.3 Ln-Ba-Cu および Ag-Ln-Ba-Cu (Ln = Y, Yb) 合金の凝固実験

# 3.3.1 研究方法

 $Ln_1Ba_2Cu_3$  (Ln=Y, Yb)の組成をもつ三元合金及 びAg-x (Ln-Ba-Cu)(ただしLn:Ba:Cu=1:2:3 でx=18, 23, 30, 40at.%)の合金をアーク溶解に て溶製した。すなわち各元素の原料を秤量後,直ちに アーク炉内の水冷銅ハース上に置いて真空引き後アル ゴンガスで置換して溶解を行った。溶解は元素の蒸発 を極力抑えるよう各原料の配置を考慮し,溶解電力を 調整しながら繰り返し行った。

また,Ag-Ln-Ba-Cu 合金については一方向凝固実 験も行った。すなわち,アーク溶解したインゴットか ら直径約8mm,長さ30-40mmの棒状試料を切り出 し,これを窒化ほう素(BN)のるつぼに挿入して, 縦型の電気炉の中をほぼ中心部から下方に移動するこ とによって行った。炉中心部の温度は1000℃,移動 速度は15mm/h である。固液界面での温度勾配は 50℃/cm程度であると推定される。またこのように して得られた一方向凝固試料を酸素気流中で熱処理し て酸化物高温超電導相の合成も試みた。

### 3.3.2 研究成果

Ln-Ba-Cu 合金,特に Ln=Y は溶解が困難で,繰り 返しアーク溶解しても均一に混じり合う様子は見られ なかった。また Ln=Y,Yb ともに大気中では極めて 不安定で,アーク炉から取り出すとすぐに酸化してし まうため,組織検査などは行うことが出来なかった。 一方,両合金ともに Ag の添加によって安定化する。 Ag の添加が 50% を越えると室温,大気中で十分安定 で,また 70% を越えると長時間置いてもほとんど酸 化せずに保存も可能である。

写真 3.3 には、Ag-23at% (Yb1 Ba2 Cu3) 合金を 一方向凝固した組織を示した。凝固方向に伸びた明瞭 な層状組織となっている。二つの層のうち一つは(層 1)は、EDAXの分析によれば銀基のほぼ均一な組成 を有する領域である。一方、もう一つの層(層 2)は、 さらにいくつかの領域から構成されていて、大体 4 つに分けられる。すなわち層 1 と同じ相、Ag 基の領 域、Cu 基の領域、非常に細かい共晶組織の領域であ る。この層状組織の間隔は凝固速度を早くすることに よって、狭めることが可能である。このような層状構 造は x=23at% 付近でのみ観察され、これより Ag 濃



写真3.3 Ag-23at% (Yb1Ba2Cu3)合金の一方向凝固組織

度が多くなると,層状構造に銀基のデンドライト構造 が混じってきて,そのため層状構造がそこで中断され る。一方,Ag濃度が小さくなると今度は銅基のデン ドライトが晶出してきてやはり層状構造の成長が阻止 される。

次にこのようにして得られた合金を,酸素気流中で 熱処理した。その結果,もとの層状組織の界面に沿っ て連続した析出物が観察された。またもとの層2の 領域にも細長い析出物が観察された。これらのほとん どは,Yb:Ba:Cu=1:2:(2.5-3)の組成比を有し, したがって,ペロブスカイト構造を有する超電導相で あると判断される。その結果,熱処理後は全体として 超電導性を示し,x=23at%がTc=85Kでも特性が 良かった。これは前述した層状組織の連続の良さと密 接に関連しているものと判断される。

なお, Ag-Y-Ba-Cu 合金についても一方向凝固実験 を行ったが, Yb のときのような層状構造はまったく 得られなかった。これは, Y-Ba-Cu の三元の状態図 からある程度予想されるように, 層状組織形成に都合 のよい共晶点を含まないためではないかと推定される が, 詳細については今後検討する予定である。

### 3.4 小 括

Al-Pb-Bi 三元合金を低,高重力の繰り返し環境下 で一方向凝固させ,両者の組織を比較検討した。その 結果,二液相分離で生成した粒子は重力の影響によっ て粗大化し,偏晶反応で生じた微細粒子は変化が無い ことなどの事実が明らかとなった。現段階ではは定性 的な結論であって,定量的な解析にはFMPTのよう な長時間実験の結果を待たなければならないが,解析 の重要な指針を与える結果と評価できる。また現在微 小重力材料実験の最大の問題は,微小重力環境を得る ために巨額の費用と長い待い時間を要することである が,航空機のように比較的手軽に得られる手段でも有 意義な結果が得られることを示せたことも一つの成果 だと思う。

(Ag)-Ln-Ba-Cu 系合金に関しては,地上での予備 実験を行うにとどまった。この系は偏晶,共晶の両方 の反応が見られ,また高温超電導の合成にもつながる 合金系であるので,II期以降において重力の影響を 含めたもっと詳細な研究を行いたい。

# 4 粒子均一分散機構に関する研究

# 4.1 はじめに

本研究は、融体より粒子分散合金を製造する際に生 じる粒子の凝集や分離を、濡れなどの界面特性を改善 することにより防ぐとともに、熱対流や比重差の影響 の少ない微小重力環境を利用して、粒子の均一分散を 図ることを目的とする。

前期の研究においては、粒子の凝集、分離の現象を 理解していく上で重要な固液の界面張力、固体の表面 張力などの物理量の測定方法について検討するととも に、Cu-W系に応用し、これら物理量を測定したので 報告する。本研究でCu-W系を選んだのは、この系 の粒子分散合金はCu-Al₂O₃系とともに今後の地上実 験及び微小重力実験に用いること、Cu-Al₂O₃系に比 べ上記物理量に関する情報が非常に少ない、などの理 由による。

# 2 固液の界面張力,固体の表面張力及び粒界張 力の測定原理

測定には複相平衡法(Multiphase equilibrium method)を用いた。その概念図を図4.1に示す。図のように固・液・気の3相が平衡を保ちつつ共存するとき、各々の界面における力の釣合は次式により示される:

$\sigma_{\rm SV} = \sigma_{\rm SL} + \sigma_{\rm L}$	$v \cos \theta$ (	(1	.)
------------------------------------------------------	-------------------	----	----

$$\sigma_{\rm SS} = 2 \sigma_{\rm SL} \cos \left( \phi_{\rm SL} / 2 \right) \tag{2}$$



図4.1 複相相平衡法の概念図

 $\sigma_{\rm SS} = 2 \sigma_{\rm SV} \cos\left(\phi_{\rm SV}/2\right) \tag{3}$ 

ここに、 $\sigma_{SV}$ は固相の表面張力、 $\sigma_{SL}$ は固液の界面 張力、 $\sigma_{LV}$ は液相の表面張力、 $\sigma_{SS}$ は固相の粒界張 力、 $\theta$ は接触角、 $\phi_{SL}$ は液相と共存する粒界の二面 角、 $\phi_{SV}$ は気相と共存する粒界の二面角である。(1) ~(3)式より固液の界面張力は

$$\sigma_{\rm SL} = \sigma_{\rm LV} \cos\theta \frac{\cos(\phi_{\rm SV}/2)}{\cos(\phi_{\rm SL}/2) - \cos(\phi_{\rm SV}/2)} \quad (4)$$

となり、液相の表面張力、接触角及び2つの二面角 を測定することにより $\sigma_{SL}$ を求めることができる。  $\sigma_{SL}$ が決まると(1)~(3)式より $\sigma_{SS}$ ,  $\sigma_{SV}$ を求めること ができる。なお、(4)式では $\theta \neq 90^{\circ}$ であり、 $\theta = 90^{\circ}$ では(1)式より $\sigma_{SV} = \sigma_{SL}$ とする。

### 4.3 実験方法

本研究における θ, φ_{SL}, φ_{SV} の測定方法を以下に 述べる。

(1)  $\theta$ 

測定には静滴法を用いた。その詳細は以下のようで ある:電解研摩した  $25 \times 25 \times 2.5$ mm の W 板(純度 :99.99% 以上)上に, 5mm  $\phi$  で質量が 1.5g 程度の Cu片を置き,所定の温度で Cu を溶融した。溶融直 後より適当な時間間隔で 1.8ks 間溶融状況を撮影し, この写真をもとに固・液間の接触角を 10 回測定し, それらの平均値を  $\theta$  とした。

(2) \$\phi_{SL}\$

液相焼結材の組織より測定した。焼結材は,平均粒 径  $1.3 \mu m$  の W 粉に  $1.0 \mu m$  の Cu 粉を 15mass% 添加 した混合粉を, 100MPa で成形し,後述の方法で熱処 理 (焼結) することにより作製した。また,測定には Riegger ら¹⁾の方法を用いた。この方法は結晶粒界に 存在する液相と粒界とがつくる二面角の中央値を測定 するものであるが,本研究では液相焼結材の SEM 組 織をもとに,異なる 190~210 個の二面角を測定し, それらの中央値を $\phi_{SL}$ とした。中央値にたいする誤 差( $\eta_{Md}$ ) は次式より計算した:

$$\eta_{Md} = 1.25 \eta_x / \sqrt{N}$$
 (5)  
ここに、 $\eta_x は個々の測定に関する標準誤差、N は測定回数である。$ 

(3)  $\phi_{SV}$ 

入念に研摩した 10×10×2.5mm の W 板(純度: 99.99% 以上)を後述の方法で熱処理し,その表面の 粒界形状より測定した。形状測定には SEM 高さ計 (サンユー電子株式会社製,高さ方向の分解能:5nm) を用い,表面の異なる 20~30 個の結晶粒界の形状を 調べ、良好な対称を有するものを 10 個選び二面角を 測定し、それらの平均値を øsv とした。

なお、 $\sigma_{LV}$ は、Cu への W の溶解量が僅か (1773Kで1at%程度)であるため、純Cu の表面張 力に等しいと考え、以下に示す野城ら²⁾の実験式より 計算した:

 $\sigma_{LV}$ =1320-0.28 [T (K)-1356] mN/m (6) 誤差は、この $\sigma_{LV}$ については $\pm 2\%^{3}$ と報告されているので、これに基づき計算した。

二面角測定のための熱処理は以下の方法で行った: **図 4.2** に示すように、BN 製のるつぼ内を BN 板で上 下に仕切り、上部には $\sigma_{SV}$ 測定用のW 板を、下部に は $\sigma_{SL}$ 測定用の混合粉の成形体を置き、蓋をし、Ar +7vol% H₂ ガス(露点:200K)雰囲気中で熱処理し た。熱処理の温度範囲は 1573~1873Kであった。処 理時間は 162~695ks であり、低温のものほど長時 間処理した。



図4.2 熱処理方法の概念図

## 4. 4 実験結果

(1)  $\theta$ 

W と Cu の濡れは良好であり、本実験の温度より低い 1473K で 5°であった。1573K では拡張濡れの様

相を示し、Cu 融滴の流れ出しが生じた。融滴には僅かな盛り上がりがみられたが、このように固体面上で 融液が自発的に広がる拡張濡れの状態では、 $\theta$ は 0° と考えてよく^{4).5)}、このため 1573K より高温では特別に測定することなく、すべて 0° とした。

(2)  $\phi_{SL}$ 

**写真 4.1** に焼結材の SEM 組織の一例を示す。この 組織は、1823K で173ks 焼結したものの組織である が、白色の結合粒子が W であり、黒地が Cu である。 結合粒子のネックの角度が固液間の二面角に相当する。 この角度と累積頻度の関係を調べた結果、本実験の温 度では中央値に相当する ∮ sL は 85.3~95.0°の範囲に 含まれ、それらの誤差は 0.7~1.2° であった。



**写真4.1** 液相焼結材のSEM組織 試料処理条件:1823K,173ks

(3)  $\phi_{SV}$ 

図4.3に粒界の形状の一例を示す。このような良 好な対称を示す粒界について測定した \$ sv は実験の 温度範囲では143.7~144.3°であり、それらの誤差



図4.3 粒界形状測定例 試料処理条件:1623K,191ks.

は0.6~1.0°であった。

*θ*, *φ*_{SL}, *φ*_{SV} 及び*σ*_{LV} の測定または計算結果を一 括して**表 4.1**に示す。

(4)  $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_{SS}$ ,  $\sigma_{SV}$ 

以上の測定値,計算結果をもとにこれら物理量を計 算した。その結果を表 4.2 に示す。また,図4.4 に は一例として温度と $\sigma_{SL}$ の関係を示した。図から明 かなように,温度と $\sigma_{SL}$ は良好な直線関係を示す。 回帰分析の結果,この関係は

$$\sigma_{\rm SL} = 1050 - 0.63 [T (K) - 1573] \text{ mN/m}$$
(7)  
(1573K \le T \le 1873K)

のように表わされる。同様に、 $\sigma_{SS}$ 、 $\sigma_{SV}$ についても、 上記の温度範囲では

 $\sigma_{\rm SS} = 1430 - 0.49 [T (K) - 1573] mN/m$  (8)

 $\sigma_{\rm SV} = 2310 - 0.91 \, [T \, (K) - 1573] \qquad (9)$ 

のごとく表わされる。

# 4.5 考 察

W-Cu 系の固液の界面張力については Hodkin ら⁶⁾ が Ar 雰囲気中 1773K で測定し,980mN/m を得てい る。一方 Warren⁷⁾は,固液界面の乱れを化学組成と 構造によるものとし,理論式を導き,構造の乱れに起 因する界面張力として濡れデータを当てはめ,同一温

温度	θ	$\phi_{ m SL}$	$\phi_{ m SV}$	σlv*
K	$(\pi/180)$ rad	$(\pi/180)$ rad	$(\pi/180)$ rad	mN/m
1573	0	95.0±1.0	$144.3 \pm 1.0$	$1260\pm30$
1623	0	$93.6 \pm 0.9$	$144.0 \pm 0.6$	$1250\pm30$
1673	0	$92.8 \pm 1.2$	$143.9 \pm 0.6$	$1230\pm30$
1723	0	$90.2 \pm 1.1$	$143.8 \pm 0.6$	$1220\pm20$
1773	0	88.4±1.2	$143.9 \pm 0.7$	$1200\pm20$
1823	0	87.3±0.7	$143.7\!\pm\!0.6$	$1190\pm20$
1873	0	85.3±0.7	$143.7 \pm 0.6$	$1180\pm20$

**表4.1** θ, \$\$L, \$\$L, \$\$L, \$\$LV 測定結果

*K.Nogi et al: J.Japan Inst. Metals, 52(1988), 72.

**表4.2** σ_{SL}, σ_{SS}, σ_{SV}計算結果

温度	σ _{sl}	σ _{ss}	$\sigma_{\rm SV}$
K	mN/m	mN/m	mN/m
1573	$1050\pm50$	$1420\pm70$	$2310\pm60$
1623	$1030\pm40$	$1410\pm60$	$2280 \pm 50$
1673	$1000\pm40$	$1380\pm60$	$2230\pm50$
1723	$960\pm40$	$1360\pm60$	$2180 \pm 50$
1773	$920\pm30$	$1330\pm60$	$2120 \pm 50$
1823	$900\pm30$	$1300\pm50$	$2090\pm40$
1873	$970\pm30$	$1280\pm50$	$2050\pm40$
			1



図4.4 固液間界面張力(σ_{SL})の温度依存性

度で 960mN/m を得ている。この温度における本測定 値は 920mN/m であるので,これらは測定の誤差ない しは採用する  $\sigma_{LV}$ の相違の範囲内で一致していると 言える。

(8)式の $\sigma_{ss}$ は $\phi_{sL}$ ,  $\phi_{sv}$ の測定方法からわかるよう に固相 W の大傾角粒界の平均的な張力と考えること ができる。この値はしばしば σ_{ss}/ σ⁰sv の比として評 価されている。ここでσ^osv は W 蒸気のみと平衡状 態にある W の表面張力である。σ⁰sv は 1773K では 2800~3000mN/m と報告^{8),9)}されているので、この 温度では、比は 0.44~0.48 となる。Cu, Fe, Co な どの立方晶の金属では、この比は高温になるにしたが い減少し¹⁰⁾, 融点近傍(0.8~0.9T_M, T_M:融点)で 0.3~0.4 になる^{11)~16)}ことが知られている。これに 比べると本測定比は若干高目であるが、この理由は、 熱処理温度 1773K は W にたいしては融点の 1/2 以 下であること, またσss がCuの液相または気相と共 存する粒界張力であり、W 蒸気のみと平衡状態にあ る粒界張力とは少し異なる17)ことに起因すると考え られ、このように低い温度ではむしろこの高目の値が 妥当であるように思われる。

(9)式の $\sigma_{SV}$ は、1773K で 2120mN/m であり、先の  $\sigma_{SV}^{O}$ に比べかなり低い値となっている。これは $\sigma_{SV}$ がCuの蒸気存在下のWの表面張力であり、 $\sigma_{SV}^{O}$ と は本質的に異なるためである。一般に前者は後者に比 ベ小さく、 $\sigma_{sv}/\sigma_{sv}^{0}$ は、Cu-Pb¹⁸⁾、Mo-Sn、W-Sn 系¹⁰⁾など、これまでに測定されたいくつかの系にお いて 0.8 以下であることが明らかにされている。本測 定の場合も同様であり、0.71~0.76 となっている。

以上のように、本研究で測定した W-Cu 系の各種 の界面張力と温度の関係は、これまでに測定された材 料系の多くと同様に、負の勾配を有する直線関係で表 わされる。測定結果の信頼性に関しては、比較すべき 文献値が少なくなお疑問も残るが、先の考察からもわ かるように、本測定値にみられる傾向が文献値のそれ に類似すること、本測定値の誤差が±5%以内であり、 この種の物理量の測定としては精度が高いこと(文献 値には±15~30%の誤差が存在する¹⁹⁾)などにより、 測定値は信頼するに足ると言えよう。

4.6 小 括

固液の界面張力( $\sigma_{sL}$ ),固相の粒界張力( $\sigma_{sS}$ ) 及び表面張力( $\sigma_{sv}$ )の測定方法について検討すると ともに、検討結果をCu-W系に応用し、これら張力 を測定した。その結果、Cu-W系においては、これら 張力は以下の式で表わされることがわかった:

 $\sigma_{SL} = 1050 - 0.63 [T (K) - 1573] mN/m$  $\sigma_{SS} = 1430 - 0.49 [T (K) - 1573] \%$ 

 $\sigma_{\rm SV} = 2310 - 0.91 \, [T \, (K) - 1573]$  (1573K  $\leq$  T  $\leq$  1873K)

また、これら測定値の誤差は±5%以内であった。

# 5 融体内流れが結晶に及ぼす影響に関する研究

### 5.1 緒 言

融液からの単結晶の育成法は,現在それにより最も多 くの単結晶材料が作製され,実用性の点から最も重要 な位置にある単結晶作製技術である。

融液からの単結晶の育成を微小重力下で行った場合 の利点は次のようにまとめられる。

(1) 大きい融液の塊を,容器を用いることなく融液 自身の表面張力で支えることができるので容器からの 汚染を受けることなく,大型の単結晶を育成すること ができる。

(2) 単結晶の直径やその他形状を,広い範囲で制御 することが容易である。

(3) 微小重力環境では結晶の環境相の運動,すなわち融液の流動の様式が重力環境下と異なり,それにより物質の輸送,熱の散逸のされかたが変わり,得られる単結晶の完全性は大きな影響を受ける。

本研究では上記の(3)の効果について, 微小重力環境 下で得られる単結晶の品質, すなわち単結晶の完全性 にどのような変化が期待されるかについて検討した。

# 5.2 研究方法

本研究ではまず重力条件下において,融液を支える ルツボを用いないで結晶成長を行う浮遊帯域成長法で 作製した化合物半導体 InSb の単結晶を,X-線トボグ ラフィーにより観察し,重力条件下で育成した単結晶 の結晶欠陥の構造,分布についての特徴を明らかにし た。

続いて予め重力条件下で作製した InSb 単結晶を薄 く切断した薄板状単結晶を融解させ、それを凝固させ ながら、動的 X-線トポグラフィーによりその場観察 を行い、融液から結晶が成長する際の結晶欠陥の発生 について実時間観察を試みた。薄板状単結晶を周囲を 残して部分的に融解させると、薄板状の融液が得られ るが、薄板状をした融液は体積の割に表面積が大きい ので、そこでは表面張力誘起流が支配的で、重力誘起 対流が無視できる。この状況は微小重力環境下で融液 から結晶が成長する場合と状況が似ている。この測定 を詳細に行うことにより、成長しつつある結晶とそれ が接する融液または溶液との界面で生ずる種々の不安 定現象を結晶相及び融液相の微視的な揺らぎ(熱揺ら ぎ)及び巨視的な揺らぎ(対流,熱流など)の面から、 微小重力環境での結晶成長現象のダイナミックスの特 徴を解明することができると考えられる。

# 5.3 実験結果及び考察

# 5.3.1 融液中に流れが誘起される原因

融液内部に単位体積の融液がもつ化学ポテンシャル ∮の場所的不均質性が存在するとき、融液中にはφを 均一にするような方向に常に流れが発生する。不均質 系の化学ポテンシャル々は場所 「の関数であるが、不 力学的パラメーターの関数として定義することができ る。すなわち、融液から結晶が凝固析出する系につい て整理すると、 $\phi$ は高さh,温度T,表面張力 $\gamma$ ,化 学組成 c の関数であり、それぞれのパラメーターが場 所<br />
rに依存する系を広い意味での不均質系と定義する ことができる。ある程度の不純物を含み、高温に加熱 された融液が無容器で融液自身の表面張力によって形 を保持され、あるいはなんらかの容器に入れられてい てもその一部に自由表面が存在するという融液から単 結晶が育成されるような系はこのような広い意味での 不均質系である。融液中に流れを誘起する力となる融 液の単位体積に働く体積力 F は次のように表せる。

 $F = -\Delta \phi (h, T, \gamma, c)$ (1) ここで  $\phi(h, T, \gamma, c) \geq h, T, \gamma, c$  それぞれを含む各項 に分離すると,

 $F = -\Delta | \phi_h(h) + \phi_T(T) + \phi_\gamma(\gamma) + \phi_c(c) \}$  (2) 第一項の  $-\Delta \phi_h(h)$  は重力ポテンシャルの勾配を 意味しており,地上において観測される浮力あるいは 重力誘起対流の原因となる項である。微小重力環境で はこの項は無視できる程度に小さくなる。

第二項の $-\Delta \phi_T(T)$ は融液内部の温度の不均質に よって生ずるもので、融液を構成する原子・分子ある いは粒子のもつ化学ポテンシャルの勾配である。この 種の流れは通常よく経験されるもので、粒子がその粒 子よりも密度が小さい流体媒質中に浮遊しており、流 体媒質に温度勾配が存在しているとき、その粒子は高 温側から低温側に向かってドリフトを受ける。また粒 子の密度が小さい場合はこの逆向きのドリフトを受け る。

第三項の-Δ φ_γ(γ)は表面エネルギーの勾配であ り、融液の表面層はこの勾配により、融液表面がより 小さい表面エネルギーを有した表面によって覆われる ように運動する。表面層の運動量は融液の粘性を通じ て融液内部にまで伝えられ融液全体の流れを誘起する。 この種の流れをマランゴニー流という。

第四項の $-\Delta \phi_{e}(c)$ は融液内部の化学組成の勾配を 意味している。化学組成の勾配により原子あるいは分 子の拡散が起きるが、ミクロな原子・分子の運動は融 液全体の巨視的な流れを誘起する。

微小重力環境下では第一項を除いて,第二,第三及 び第四項の効果は地上環境下と同じである。

# 5.3.2 重力条件下で浮遊帯域溶融法により育成 した単結晶に対する X 線トポグラフ ィー

重力条件下で浮遊帯域溶融法により作製した InSb 単結晶に対して,透過 X線トポグラフ法(ラング法) により結晶欠陥の構造及びその分布の測定を行った。 透過 X線トポグラフ法に用いる平坦な鏡面を有する 薄板状試料は以下のようにして作製した。

単結晶を成長軸の [111] 軸を含む (110) 面と平 行に、ワイヤーソーにより厚さ 250  $\mu$ mの板状に切 断し、粒径 1 $\mu$ mのアルミナ粉末により厚さ 150  $\mu$ m 程度まで両面を均一にバフ研磨した。その後 HNO₃、 HF、CH₃COOHの5:3:3の溶液を用いて、厚さ 100 $\mu$ mになるまで室温で化学研磨を行い、バフ研磨 による歪み層を除去した。このように薄く細長い試料 片は、自重により弾性的にたわむので、強く張った2 枚のマイラー箔の間に試料片をはさみ、ラングカメラ に装着した。 トポグラフの撮影は管球電圧 60kV,管球電流 200mAの Mo 回転対陰極 X 線源による MoK  $\alpha_1$  線を 用い、InSb 試料からの(111)及び(220)回折線を 用いて行った。トポグラフの撮影には乳剤厚 18  $\mu$ m の超微粒 X 線フィルム(富士 IX-50),あるいは乳剤 厚さ 50  $\mu$ mの原子核乾板(ILFORD-L4)を用いた。 なお超微粒 X 線フィルムは片面現像を行った。また 同様な試料片に対して、HF、HNO₃、H₂Oの5:5:2 の溶液を用いて、室温で化学腐食を行い、光学顕微鏡 観察も行った。さらに代表的な試料については、77 から 300Kの温度範囲で、通常の直流4端子法によ り電気抵抗およびホール係数の測定を行った。

先に述べた浮遊帯域結晶成長法により得られた InSb 単結晶の一例を写真 5.1 に示す。直径は下端か ら上端までほぼ一様であり,表面は滑らかな金属光沢 を呈している。さらに,約50個の浮遊帯域結晶に対 して,先に述べた方法により結晶品質を調べた結果, 次のことがわかった。



写真5.1 重力環境下で無容器凝固法の一つである浮遊帯域溶 融法により作製したInSb単結晶の写真。直径は5mmで、 重力条件下の無容器凝固法で得られる限界である

転位は X 線トポグラフ法によると,多くの場合介 在物の周辺に見られる。典型的な例を写真 5.2 に示 す。[111] 方向に沿った転位の配列は,冷却の際に, 介在物と母相との熱膨張率の差によりパンチアウトさ れた転位ループの集まりである。これらの転位は種付 け部周辺に多く見られ,結晶成長が進むにつれて少な くなる。しかしこの種の欠陥は赤外線イメージ炉の気



写真5.2 浮遊帯域溶融法により作製したInSb単結晶 の種結晶と成長結晶の界面近傍のX線トポ グラフ像。回折ベクトルは(111)である

密性を高め結晶成長時の雰囲気を清浄化することにより、ほとんどなくすことができる。なお、この介在物 は電子プローブマイクロアナライザーの測定から In 酸化物であることがわかった。

つぎに双晶及び積層欠陥について述べる。写真 5.3 (a)は結晶成長軸 [111] から 35.3°傾いた (220)の 回折によるトポグラフであり,(b)は [111] から(a)と 反対に 35.3°傾いた配置で撮影したトポグラフであり, 両者のコントラストは互いに相補的である。すなわち (111)面を双晶面とする数多くの回転双晶の集まり であることがわかった。この種の双晶はしばしば密集 して現れ,またこれらの双晶境界の週辺には,積層欠 陥も同時に見られた。また成長軸と直交しない (111),(111)及び(111)面で双晶が生ずる場合も あり,それらが複雑に交錯すると,成長結晶は多結晶 に近いものになる。

ストリエーション(成長稿)は、透過トポグラフ法 によっても、また高回折角の反射を用いた反射トポグ ラフ法によっても見られなかった。また結晶成長速度 の違い、及び種付け面の極性の違いが結晶性に及ぼす 影響はX線トポグラフ法上では確認されなかった。



写真5.3 浮遊帯域溶融法により作製したInSb単結晶 においてX線トボグラフィーにより見られ る多数の双晶群。これらの双晶の周辺には 同時に多くの積層欠陥も見られる

成長単結晶は n 型を示し、77K における電子濃度、 及びホール移動度はそれぞれ 7.7×10¹⁹/m³、及び 42m²/V・sec であった。これらの値は種結晶として用 いたチョクラルスキー法により作成した単結晶の値、  $1.7 \times 10^{20}/m^2$ 、及び 49m²/V・sec と同程度であり、両 者の間に有意な差は認められなかった。

# 5.3.3 動的 X 線トポグラフィーによる結晶成 長のその場観察

本研究において製作した X 線トポグラフ用単結晶 成長装置を写真 5.4 に示す。この単結晶成長装置を, 図 5.1 に示す X 線トポグラフ装置に設置した。この システムを用い,厚さ100 µmの薄板状 InSb 単結晶 の中心部の箇所に集束した赤外線を入射し,直径 3mmの円盤状に融解させ同時に強力 X 線を入射し, 固相一液相界面の X 線回折像を得る実験を行った。 実験の結果,円盤状に融解した InSb 融液は垂れ落ち ることなく,融液自身の表面張力に支えられて安定に 保持される。また赤外線の入射位置を移動することに より連続的な無容器凝固法が実現できることがわかっ た。しかしながら,薄板状の単結晶の片面からの急激 な加熱により,単結晶試料が湾曲し,Bragg 条件から 外れるため明瞭なコントラストを持つ回折像を得るこ とができなかった。



**写真5.4** 単結晶成長の動的X-線トポグラフィーを 行うための単結晶成長装置



図5.1 単結晶成長の動的X線トポグラフィーを 行うためのシステムの概略図

# 5.4 小 括

完全性の高い単結晶が得られることが期待される微

小重力環境下で浮遊帯域溶融法により Insb 単結晶の 育成実験を行うのに先立ち,重力条件下で浮遊帯域溶 融法で作製した Insb 単結晶について,X線トポグラ フ法により結晶欠陥構造を,また電気抵抗及びホール 係数測定により電子濃度及びホール移動度を評価した。 その結果重力条件下で育成した Insb における支配的 な結晶欠陥は転位及び(111)面の積層欠陥ならびに 双晶境界であった。また電気的には n 型を示し,77K における電子濃度は7.7×10¹⁹/m²,ホール移動度は 42m²/V・sec であった。さらに本研究では無容器凝固 法で成長しつつある Insb 単結晶のX線トポグラフに よるその場観察の方法を検討した。

# 6 おわりに

当研究所に限ったことではないが、微小重力に関す る研究では、なかなか実際の実験が行えないことが問 題となっている。そのため、微小重力実験のみを専門 とする研究者がいないこととなる。この研究テーマで も担当者は他のテーマを同時に実施している者が多か った。国際協力についても多少の関係が NASA 等と 存在したが、相手方の都合、予算、研究期間等の問題 のため本格的には実施し得なかった。また、研究者レ ベルで相手方を探しいろいろな事務を行うことはかな りのロードとなる。

多くの問題点はあるが,大きな夢のある宇宙実験に 関して,当研究所は,国の施策に協力する形で,今後 とも大いに努力して行く所存である。

#### 参考文献

(2章)

- 大西正己,下崎敏唯,林田輝樹,平田雅治:日本金属学会誌, 48 (1984), 890.
- K. Halada, Y. Muramatsu and T. Dan: PM '90 World Conference on Powder Metallurgy 3 (1990), 8.
- 3) 原田幸明, 村松祐治:日本金属学会誌, 52 (1988), 43.
- 4) 檀 武弘,村松祐治,原田幸明,星本健一:第I期研究成果 報告書,(1990),108,科学技術庁研究開発局。
- Y. Iijima, K. Hirano and M. Kikuchi: Trans. JIM, 23 (1983), 19.
- 6) G. Bernard and C.H.P. Lupis: Metall. Trans., 2 (1971), 555.
- 7) 笠間昭夫, 飯田孝道, 森田善一郎:日本金属学会誌, 42 (1978), 1206.
- 8) 笠間昭夫,飯田孝道,森田善一郎:日本金属学会誌,40 (1976),1030.
- 9)野城 清,大石恵一郎,荻野和巳:日本金属学会誌, 52 (1988),72.
- 10) S.M. Kaufmann and T.J. Whalen: Acta Met., 13 (1965), 797.
- 11) I. Lauermann and F. Sauerwald: Z. Metallk., 55 (1964), 604.

(3章)

- 1) L.F. Mondolf: "Aluminium Alloys" Butterworths (1976).
- 2)太刀川恭治,戸叶一正:日本マイクログラビティ応用学会会報,2(1985),1.
- P.A. Curreri and D.M. Stefanescu: Metals Handbook, 9th edition, Casting, vol. 15 (1989), 147.
- 4)高橋恒夫,神尾彰彦,手塚裕康,熊井真次:軽金属,34 (1984),479.
- R. Halder, Y.Z. Lu and B.C. Giessen: Appl. Phys. Lett., 51 (1987), 538.
- (4章)
- D.K. Riegger and L.H. Van Vlack: Trans. AIME, 218 (1960), 933.
- 野城 清,大石恵一郎,荻野和巳:日本金属学会誌,52 (1988),72.
- K. Nogi, K. Ogino, A. McLean and W.A. Miller: Met. Trans. B, 17B (1986), 163.
- 玉井康勝: ぬれ,界面物性,日本金属学会編,丸善株式会社, (1973),193.
- 5) 長 隆郎, 沖 猛雄: 日本金属学会会報, 8 (1989), 285.
- E.N. Hodkin, M.G. Nicolas and D.M. Poole: J. Less-Common Metals, 20 (1970), 93.
- 7) R. Warren: J. Mater. Sci., 15 (1980), 2489.
- V.K. Kumikov and Kh. B. Khokonov: J. Appl. Phys., 54 (1983), 1346.
- 9) L.Z. Mezey and J. Giber: Appl. Phys., A35 (1984), 87.
- 10) B.C. Allen: J. Less-Common Metals, 29 (1972), 263.
- 11) M.C. Inman. D. McLean and H.R. Tipler: Proc. Roy. Soc. A, 273 (1963), 538.
- 12) A.T. Price, H.A. Holl and A.P. Greenough: Acta Met., 12 (1964), 49.
- 13) E.D. Hondros: Proc. Roy. Soc. A, 286 (1965), 479.
- 14) E.D. Hondros: Acta Met., 16 (1968), 1377.
- 15) L.F. Bryant, R. Speiser and J.P. Hirth: Trans. AIME, 242 (1968), 1145.
- 16) T.A. Roth: Mat. Sci. Engin., 18 (1975), 138.
- 17) N. Eustathopoulos and J.C. Joud: Current topics in materials science, Ed. by E. Kaldis, North-Holland Publishing Company, vol. 4 (1980), 281.
- 18) L. Coudurier, N. Eustathopoulos, J.C. Joud and P.D. Desre: J. Chim. Phys., 74 (1977), 289.
- 19) N. Eustathopoulos: Int. Met. Rev., 28 (1983), 189.
- (5章)

1) 中谷 功: バウンダリー, (1990), 22.

# 研究発表

(口頭)

(2章)

- イメージ処理による界面特性の測定,原田幸明,檀 武弘, 村松祐治,日本金属学会,63.4.
- 2)静滴法の新しい解析法とその実際への適用, 檀 武弘, 原田 幸明, 村松祐治, 日本金属学会, 1.10.
- 3) 静滴法におけるデータ処理, 檀 武弘, 原田幸明, 村松祐治, 日本金属学会, 2.4.

(3章)

 微小重力下における偏晶型合金の凝固実験(KC-135飛行), 応用物理学会,毛利 衛,戸叶一正,ディートリック他,1.
 4. (4章)

- 1) イメージ処理による界面特性の測定,原田幸明, 檀 武弘, 村松祐治,日本金属学会第 102 回大会, 63.3.
- 2)新しい表面,界面張力の測定方法,村松祐治,原田幸明,檀 武弘,日本マイクログラビティー応用学会,63.11.
- W-Cu系の固液界面張力の測定,村松祐治,原田幸明,檀 武弘,日本金属学会第104回大会,1.4.
- 4) 静滴法の新しい解析手法とその実際への応用, 檀 武弘, 原 田幸明, 村松祐治, 日本金属学会第105回大会, 1.9.
- 5) 静滴法におけるデータ処理, 檀 武弘, 原田幸明, 村松祐治, 日本金属学会第106回大会, 2.4.
- A new method fot determination of interfacial energy of liquid and solid, Kohmei Halada, Yuji Muramatsu, Takehiro Dan, London, july, 1990.
- (5章)
- 1) Material Sciences in Space:国際航空宇宙シンポジウム 90, 1990.10.

- (2章)
- 静滴法に於ける新しいデータ解析法とその実際系への適用, 植 武弘,原田幸明,村松祐治,日本金属学会誌,投稿中
- (3章)
- Structure and Superconducting Properties of High-Tc Oxide Superconductors Prepared by Liquid Quenching, Togano, K., Kumakura, H., Dietderich, D.R., Sato, M. and Maeda, H., Proceedings of Materials Research Society (Tokyo, May, 1988).
- 航空機(KC-135)による高低重力下における Al-Pb-Bi 合金の一方向凝固,毛利衛, Curreri, P., Smith, G., Wu, M.K., Dietderich, D.R., 戸叶一正, 日本マイクログラビティ応用学会誌, 7 (1990), 22.
- High-Tc Oxide/Metal Composite Superconductor Produced by Oxidation of Unidirectionally Solidified Ag-Yb-Ba-Cu Alloys, Togano, K., Kumakura, H. and Dietderich, D.R., Journal of Applied Physics 67 (1990), 2173.
- (4章)
- 輪郭計測による溶融金属の表面張力と接触角の測定,原田幸明,村松祐治,日本金属学会誌,52(1988),33.
- W-Cu系の固液間界面張力,日本金属学会誌,村松祐治,原 田幸明,檀 武弘,磯田幸宏,54 (1990),679.
- (5章)
- 浮遊帯域溶融法による InSb 単結晶の育成,中谷 功,増本 剛,高橋 聰,西田熟夫,清沢昭雄,小口信行:日本金属学 会誌,54 (1990), 1024.
- 宇宙環境と材料科学,中谷 功:国際航空宇宙シンポジウム 90 プロシーディングス, (1990), p86.
- Growth of Semiconducting Compound Single Crystal by Floating Zone Method, I. Nakatani, Trans. JIM (to be published).

### 特 許

(2章)

 表面張力測定装置,原田幸明,檀 武弘,村松祐治,特願平 1-107238,1989.4.28.

(3章)

- 表面張力測定装置,原田幸明,檀 武弘,村松祐治,出願番号1-107238,1989.4.28(2章1)と同じ)
- 2) 液滴物性の測定装置,原田幸明,檀 武弘,村松祐治,出願 番号(未定).

⁽誌上)

# レアメタルの高純度化による新機能創製のための 基盤技術に関する研究(I)

科学技術振興調整費総合研究 反応制御研究部 吉松史朗*¹,長谷川良佑*²,千葉 実, 尾崎 太,後藤健次郎,小川洋一,砂金宏明, 上平一茂,加賀谷豊,本多均一 基礎物性研究部 松本武彦,松下明行,青木晴善,下田正彦 山田 裕,木村一弘*³ 機能特性研究部 古林孝夫 昭和 62 年度~平成元年度

### 要 約

この研究は科学技術振興調整費による総合研究の1テーマであり、その第 I 期の研究に 相当する。コモンメタルに比べ純度が低いレアメタルは、金属本来の性質を現しているとは 言えず、今後の研究開発によっては未知の優れた新しい特性が期待される。そこでテーマ全 体では(1)レタメタルの高純度化技術に関する研究、(2)レアメタルの純度評価(分析)技 術に関する研究、(3)高純度化されたレアメタルを用いた新機能創製に関する研究 の3つ の研究テーマから構成されているが、第 I 期 3 か年の研究はとくに(1)と(2)に重点を置い て進められた。当研究所はそのうち、(1)と(3)のそれぞれ一部を分担した。

まず固相電解による精製の研究では、ランタン、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシ ウムの4種の希土類金属の高純度化を目指す研究を行い、侵入型不純物元素の挙動を明ら かにした。また、レーザー光による光励起反応を利用し、化学的方法では分離が困難な希土 類元素を相互分離させる研究では、プラセオジムからネオジムを分離する基礎実験に成功し た。また(3)の範中の研究では、希土類系酸化物超電導物質の特性に置換型磁性不純物原子 が顕著に影響することなどを明らかにした。

# 1 緒 言

レアメタルすなわちレア(=希有)なとは、地球上 に存在する量が少ないか、または精錬過程が難しく入 手しにくいを意味している。レアメタルには非常に多 くの元素が含まれ、銅、アルミ、鉄鋼、亜鉛、鉛、錫 など、限られたコモンメタルに比べ、その種類ははる かに多い。しかしその利用は非常に限られているため、 得られるの純度や品質は、コモンメタルに比べ見劣り

*2現在:計測解析研究部

*1現在:(㈱神戸製鋼所

するのが一般である。材料の性質は不純物の種類や濃 度に強く影響されるので、レアメタルの真の性質を 我々は十分把握しているとは到底いえない。

特に最近,遷移である希土類金属の利用が高まり, 磁性材料をはじめ,各種の高機能性材料において不可 欠の元素に成りつつある。しかし一方において,希土 類元素は互いにその化学的性質が類似しているため, 通常の方法で相互分離を行うことは非常に難しい。こ れが容易になれば希土類元素の性質に対する理解は現 在よりはるかに進むと考えられる。

本総合研究では、こうした観点から希土類元素にで きるだけ焦点を合わせ、粗精製、中間精製、高精製と

^{*3}現在:環境性能研究部

元素を軸とした産・官・学の協力による分担研究が行 われた。その結果例えば,溶媒抽出法による酸化希土 の工業規模の精製技術,還元法,固相電解法,超高真 空電子ビーム浮遊帯域法,加圧イメージ浮遊帯域法な どによる希土類,高融点金属,ボロン(B)などの精 製技術の研究が行われ,成果を挙げている。

一方,不純物の分離・精製が可能としても,その純 度を如何にして分析・評価するかが大きな課題である。 レアメタル(とくに希土類)はこれまで分析技術の点 でも実績があまり無い対象である。本研究ではレアメ タルを対象とし,ICP 質量分析法,荷電粒子放射化分 析法,光量子放射化法などの分析技術が外部機関によ って研究された。

不純物がレアメタルとくに希土類金属の物性に及ぼ す効果という観点から,超電導材料,アモルファス磁 気冷凍作業物質,垂直磁気メモリー用多層膜,波長変 換ハロゲンガラス,ニオブ酸光触媒,BP高温半導体 などが研究対象として採り上げられた。

以下では,当研究所でとくに分担した3つのサブ テーマについて,その内容を記述する。

## 2 希土類金属の固相電解精製に関する研究

固相電解は古くから知られている物理現象¹⁾であり、 それを応用した希土類金属の高精製2)3)についても既 に報告があるが我が国ではほとんど実績がない。そこ で超高真空仕様の固相電解精製装置を試作し、ランタ ン(La) ガドリニウム(Gd) テルビウム(Tb) およ びジスプロシウム (Dy) を対象に侵入型不純物元素 の除去を試みた。固相電解精製の実験には、固相電解 のパラメータ(移動度,拡散系数,実効原子価)の値 を求める実験と,実際に高純度化を目的とする実験と がある。前者は注目元素の濃度が異なる二固相を接触 させて行われ、出発材料として高純度の試料を必要と する。後者は濃度の均一な試料棒を出発材料として行 れる。本研究は実際に高純度化を図ることが目標であ るので,後者の実験を行った。とくに、市販品純度の 希土類金属を出発材料にした場合の高純度化の達成度 とその問題点について検討した。固相電解のパラメー タ値が既に知られている場合には、溶質元素の物質移 動式から高純度化の度合いをある程度予測することが できるが、希土類金属中の溶質元素のパラメータ値に ついてはまだ既知の値が少ない。

# 1 試料と実験方法

### 2.1.1 試料

日本イットリウム製の市販品純度の棒状試料(直径

6mm,長さ100mm)の表皮(厚さ:0.075mm)を使 用直前に研削し,有機溶媒で洗浄して用いた。原料は 希土類ベースで3~4Nのフッ化物を還元した後,真 空下で溶製したものである。この他に,三徳金属工業 ㈱で中間精製を行ったGdおよびTbの棒状試料(直 径6mm,長さ10mm)を市販品純度材料と同様に処 理して用いた。

# 2.1.2 固相電解精製装置

反応容器系、排気系、加熱電源系、および制御盤で 装置を構成した。反応容器系には ULBAC の EBO-50M を基本にしたステンレス製超高真空容器 (内径 300mm, 高さ 600mm)を用い, その中に試料 を保持するためのモリブデン製電極、遮熱板、可動式 高周波コイル等を収容した。試料棒の保持形式には乗 直式と水平式とが知られているが、 此処では前者を採 用した。また、長尺の試料棒による実験を想定したの で、試料棒と電極との接続はアダプターによる固定式 であり、導電性の蛇腹を間に入れて連結する hot-chuck 式は使わなかった。電流の導入には、ハメチッ クシールの水冷導入端子を用いた。排気系の主装置に は排気容量 3201/s のスパッタイオン・ポンプ (PST-16T)を用いた。加熱電源系の通電加熱装置は 最高電圧 10V, 最高電流 600A の直流電源である。 図1に装置の概略を示した。

# 2.1.3 実験方法



チャンバー 2. 試料ホルダー 3. HFコイル
 4. 試料(ロッド) 5. チタンゲッターポンプ

- 6. スパッタイオンポンプ 7. ターボ分子ポンプ
- 8. 油回転ポンプ 9. 真空計

#### 図1 電解装置

試料棒の両端に同径のタンタル棒(長さ100mm) を接続し、タンタル棒の両端をそれぞれ電極の端部に ニオブ製のホルダーで固定した。電解温度は出発材料 の不純物濃度のレベルを考慮して、融点の8割相当温 度付近に設定した。容器内を高真空域まで排気したの ち、10⁻⁵Pa 台の真空を維持しつつ徐々に通電量を増 し、所定温度に達した時点からさらに8.64×10⁴s 加 熱することを目標とした。炉冷後、そのまま容器内で 試料を保存し、分析直前に試料を取り出し、精製アル ゴン雰囲気のグローブボックス内で裁断し、ガス分析 に供した。ガス分析には、LECO 社製のTC-436 型装 置(酸素・窒素)、RHI 型装置(水素)および CS-444 型装置(炭素)を用いた。また、裁断試片の一部を金 相顕微鏡による観察、EPMA 測定、硬度測定,電導 度測定等に供した。

# 2.2 結果および考察

# 2.2.1 市販品純度試料の固相電解

(1)ガドリニウム

電流密度 400A/cm². 試料棒の両端での電圧差約 1V で、1313±10K に保持し、8.64×10⁴s の固相電 解を行った。平均的な結果を表1に示す。酸素の場 合に不純物酸素濃度の顕著な変動が認められ、アノー ド端測では出発材料(3620ppmw)に近く、カソード 端側では 1/10 に激減した。他方、金相顕微鏡による 電解後の試料の組織観察の結果では、カソード部で酸 素系介在物の減少、アノード部で増加が認められた。 また、排出ガスを四重極マスフィルタで測定した結果 では、酸素(質量数 16 および 32)、水蒸気(質量数 18)およびその同位体のピークが検出された。これ らの質量ピークの高さは電解の初期において大きく, その後顕著に減少した。したがって、電解の初期にお いては、固相電解による泳動の他に、試料棒の表面に 拡散した酸素イオンが揮発性の分子種を形成して気相 中に揮散する過程も重畳していることが示唆される。

窒素についてはアノード側とカソード側での差異は あまら見られず,平均して出発材料の約1/2に減少 した。また,炭素濃度については電極端側で低く,中 央部で高い結果が得られた。水素は試料棒の全域に渡

表1 侵入型不純物のガス分析結果(Gd) 単位ppmw

	出発材料	カソード側端部	中央部	アノード側端部
酸素	3620	360	1860	3900
窒素	720	330	400	510
炭素	150	120	210	130
水素	79	4.5	3.5	2.6

って減少した。活性金属中の固溶水素は高真空化で熱 処理によって容易に数 ppm 台まで揮発除去されるこ とが知られており、本実験でもマスフィルタによる測 定では水素ピーク(質量数 2)や水蒸気のピークが最 後まで認められた。したがって、水素はほとんど揮散 によって除かれていると考えられる。

ガドリニウムの固相電解については 1323K から 1538K の数点の温度について,酸素,窒素および炭 素の移動度,拡散係数,実効原子価の実験値が報告さ れている^{4.5)}。したがって,初期条件を設定すれば, 物質移動流束 J,パラメータ値およびフックの第二法 則を用いて任意の時点における濃度プロフィルを予想 することができる。

$$J = -D (dC/dx) + \mu EC$$
(1)

$$dC/dt = -dJ/dx$$
 (2)

ただし、Cは濃度、Eは単位長さ当たりの電位勾配を 表す。(1),(2)式の解に基づくとガドリニウム中の酸素, 窒素および炭素はいずれもカソード側からアノード側 に向けて顕著な泳動を呈する筈であるが、予想とおおむ ね一致したのは酸素イオンの場合のみであり、窒素およ び炭素については上記のように異なる結果が得られた。 (2)テルビウム

電流密度 400A/cm², 棒端電圧差約1Vで, 1353 ±10K に通電加熱し, 8.64×10⁴sの固相電解を行っ た。電解後の各部の平均的な分析値を表2に示す。 結果はガドリニウムの場合と類似しており,酸素につ いてのみアノード方向への顕著な泳動が認められ,カ ソード側端部の酸素濃度は出発材料(1370ppmw)の 1/10 に減少した。窒素濃度は全体的に減少したが, ガドリニウムの場合と異なりカソード側でやや低く, 若干アノード側に泳動していることが推察される。し かしながら,酸素の場合ほど顕著ではなく,酸素イオ ンに比べて移動度が小さいことが推測できる。また, 炭素についてはガドリニウムの場合と同様に両端部で 低く中央部で高くなる傾向が認められた。不純物水素 は、ガドリニウムの場合と同様に、試料棒の全体に付 いて数 ppmw 以下に減少した。

表2 侵入型不純物のガス分析結果(Tb) 単位ppmw

	出発材料	カソード側端部	中央部	アノード側端部
酸素	1370	140	790	2570
窒素	53	37	40	88
炭素	77	45	88	42
水素	12	0.5	1	0.9

テルビウムの固相電解パラメータについては酸素の 移動度が報告されているが,拡散係数や実効原子価に ついては報告がない。したがって,物質移動式による 計算値と実測値の比較は困難である。しかし, 1323Kにおける酸素の移動度はともに  $10^{-3}$ mm  $^{2}V^{-1}s^{-1}$ の大きさであり⁶⁾,実験温度における結晶構 造も HCP 構造であるので,酸素イオンの挙動につい てはガドリニウム場合とほぼ同様であろうことが示唆 される。

(3)ジスプロシウム

ジスプロシウムは他の三種類類のに比べてとくに高 揮発性であり、融点の8割相当温度でも1.0Pa 台の蒸 気圧を有する。従って、超高真空下での電解は高蒸気 圧によって超高真空ポンプを損傷する可能性がある。 また、実際に真空排気下で通電を行った結果では所定 の温度に達するまえに試料棒が溶断した。

そこで、ヘリアム圧下での固相電解を試みた。印加 したヘリウム量は容器内圧にして約1kPaである。電 流密度670A/cm²、棒端電圧差約1.3Vで1393±10K に保持し、8.64×10⁴sの電解を目標に実験した。し かし、約6.9×10⁴sでアノード側の電極端近傍におい て溶断を生じた。溶断を生じやすい原因としては、多 量の不純物酸素の泳動によるアナード側端部の高抵抗 化とジスプロシウムの蒸発による試料棒の局部的なや せ細りが考えられる。そこで、943Kで約8.6×10⁴s の予備真空脱ガスを行い、かつ電解温度を1343Kに 下げて実験を行った。しかし、その効果はあまり見ら れず、1393K保持の場合と同様にアノード端付近で 溶断を生じた。溶断された試料棒の長い方についてカ ソード側端部、アノード側端部、中央部のガス分析を 行った。結果を**表3**に示す。

酸素についてはカソード端で出発材料の約1/10に 低下する一方,アノード側では著しく増加しており, ガドリニウム,テルビウムの場合と同様に酸素イオン のアノード方向への顕著な泳動が示唆される。また, 組織観察の結果でも,出発材料に比べてカソード側で の酸素介在物の減少,アノード側での増加が認められ た。窒素についてはテルビウムの場合と同様なアノー

表3 侵入型不純物のガス分析結果(Dy) 単位ppmw。

出発材料 4030

530

115

150

酸素窒素

炭素

水素

ド側への泳動が認められるが,酸素ほど顕著ではない。 炭素濃度はガドリニウム,テルビウムの場合と同様に 中央部で高くなる傾向が認められた。その原因は試料 棒の温度の不均一性にあると考えられる。試料棒の温 度は当然のことながらタンタル棒との連結部で低く, 中央部で高い傾向が見られた。従って,通常とは逆で あるが,低温部から高温部への物質移動が生じている ことが予想される。そこような拡散の例については α 鉄中の炭素⁷¹が知られている。気相中の含炭素化合物 が高温部で優先的に分解することも考えられるが,超 高真空下での電解であるガドリニウム,テルビウムに ついても同様な傾向になることから,前者の説の方が 有力と考えられる。水素は試料棒の全体にわたり数 ppm 台まで減少した。

なお,ジスプロシウムの固相電解については,パラ メータが未だ求められていない。

(4)ランタン

上記の四種類のの中ではランタンはとくに酸化され やすく,表面研削直後の金属光沢は試料棒を装塡して いる間に消失し、灰色に変化した。電流密度 450/A/cm², 棒端電圧差約 0.7V で 1028±10K に通 電加熱し、8.64×104sの固相電解を行った。ガス分 析の結果を表4に示す。ランタンの場合の酸素, 窒 素.炭素の泳動状況は他の三種類のの場合と様相を異 にした。すなわち、アノード側への不純物元素の泳動 傾向は酸素よりもむしろ炭素の方が明瞭であり、酸素 濃度は試料棒の両端よりも中央部で顕著に低下した。 これらの差異は実験温度における試料の結晶型に基づ くことが考えられる。すなわち、ランタンは FCC 構 造であるが、他の三つのは HCP である。水素は試料 棒の全体に渡り出発材料の約1/3に減少した。残存 水素量が多いが、水素化物をつくりやすいためと考え られる。

ランタンの固相電解についても一応のパラメータ 値⁸⁾が求められている。それらによると、本実験の条 件下で酸素を除去するためには3.5×10⁶s 程度の電解 時間を要する。この時間を短縮するためには保持温度 をさらに融点近くまで高めることが必要であるが、温

表4 侵入型不純物のガス分析結果(La) 単位ppmw

			-					AND COMPANY AND AND COMPANY AND CO
カソード側端部	中央部	アノード側端部			出発材料	カソード側端部	中央部	アノード側端部
270	2680	3450		酸素	1890	1590	910	1370
320	260	520		窒素	510	320	260	330
115	125	120		炭素	160	150	170	180
2.5	6.0	5.5		水素	140	67	57	64

度を増すに従い溶断が起こる可能性も増える。従って, 実際にはあまり温度を下げることができない。

# 2.2.2 中間精製ずみ試料の固相電解

ガドリニウムおよびテルビウムの高純度フッ化物を 高純度カルシウムで還元し、さらに電子ビームでるつ ぼ溶解した試料について固相電解を行った。ガドリニ ウムについての結果を表5に示す。電解試料の作製 法は市販品純度の試料の場合と同じである。試料棒の 径は市販品純度の材料と同じであるが長さは短いので、 分析は両端部のみについて行った。8.64×104s 電解 後のカソード端における酸素濃度は 50ppmw 以下, 窒素濃度は 30ppm,水素は数 ppm であるので,出発 材料よりは一桁純度が向上しており、また市販品純度 ガドリニウムと比べると炭素も含めた侵入型不純物元 素の総量は1/20に減少した。表の数値だけみると炭 素も全体的に半減しているようであるが、中間部の分 析値がないので結論し難い。テルビウム試料はいずれ も実験途中で溶断した。るつぼ溶解であるので、ガス 抜きが不十分なことが考えられる。

表5 侵入型不純物のガス分析結果(中間精製ずみのGd) (電子ビーム溶解Gd)単位ppmw

	出発材料	カソード側端部	アノード側端部
酸素	1050	48	148
窒素	106	32	85
炭素	320	112	143
水素		5.7	0.9

# 2.3 小 活

(1) 超高真空仕様(無装荷時:10⁻⁸Pa)の固相電解 精製装置を試作し,実験上の問題点を調べた。高周波 溶解浮遊帯域精製との重ね合わせは現状では未だ装置 的制約があり,さらに改良を要することが分かった。 (2) 市販品純度の希土類金属試料(La, Gd, Tb およ び Dy)を対象に,融点の8割相当温度で100時間固 相電解を行い,酸素,窒素,炭素および水素の濃度プ ロフィルを求めた。これらの侵入型不純物元素の中で は酸素がとくに顕著な泳動を示すことが分かった。

(3) これらの4種類の希土類金属における上記の侵入型不純物元素の濃度プロフィルを比較した結果,ランタンと他の三種類の金属とでは不純物元素の固相電解挙動に差異があることが分かった。

(4) 電子ビームで溶製した比較的低酸素,低窒素の
 Gd 試料(三徳金属工業製)を用い,<u>0</u>50ppmw,<u>N</u>
 30ppmw,H数ppmwの精製試料を得,出発材料より

純度を一桁向上させた。

(5) 電解前の試料,電解後の陰極側,陽極側の試料に ついてガス分析,組織観察,硬さ測定,電気伝導度測 定を行い,陰極側にて清浄な試料が得られることを確 かめた。

# 3 光励起反応を利用した分離、回収技術の開発 に関する研究

# 3.1 研究目的及び方法

最近,先端技術を支える材料としてレアメタルが注 目されつつあり,その特性を十分に発揮させるために より高度の高純度化が要求されている。高純度化技術 については,従来の精製技術における工程の改善によ る分離能の向上等,精錬技術の精緻化が進められ,多 くの立派な成果が挙げられている。しかし,不純物の 飛躍的な低減化を達成し未知の領域に踏み込むために は,従来の方法とは原理的に異なり,かつ不純物の分 離能がはるかに高く,応用範囲が広い新しい精製法の 開発を推進する必要があると考えられる。

本研究は、レアメタルの高純度化のための新しい精 製法として、波長制御された光を利用した光励起反応 による光励起精製法の開発を目指すものである。光励 起精製技術は気相状態での原子のディスクリートな励 起準位に着目して対象元素種の励起準位に応じたいく つかの適切な波長のレーザー光と原子を相互作用させ ることにより段階的に選択イオン化し、対象元素種を 電磁場により分離、回収する技術である。

この研究は、昭和62年度から平成元年まで実施さ れた科学技術振興調整費研究課題「レアメタルの高純 度化による新機能創製のための基盤技術に関する研究 (I)の分担課題の中項目「光励起精製技術の開発に 関する研究」を新日本製鉄(株)と共同して実施したも のであり、その中で、新日本製鉄(株)は「光励起反応 に関する研究」を、本研究所は「光励起反応を利用し た分離、回収技術の開発に関する研究」をそれぞれ分 担した。精製対象レアメタルとしては化学的性質が類 似しているため相互分離が困難なレアアースを取り上 げ、その代表例として不純物元素 Pr を含有する Nd の高純度化を実験対象とした。本分担テーマでは「光 励起反応に関する研究」により得られる対象元素の光 吸収、励起、イオン化等の特性に関するデータに基づ いて、光励起反応による多段階の選択励起、選択イオ ン化技術の検討および選択的にイオン化されたイオン と電磁場の相互作用を利用した分離、回収技術の検討 を行った。

3.2 実験装置

## 3. 2. 1 光励起反応装置

光励起精製法の基礎データである Nd, 及び不純物 原子の光励起反応の測定及び分離,回収実験の両者に 用いるための光励起反応装置(日本ビーテック製)を 設計・試作した。その概略を図2に示す。本装置は, 高真空下において,電子ビーム溶解により原料を蒸発 させて,原子ビームを発生させ,それにレーザー光を 照射できる機能が基本となっている。本装置の主な仕 様を以下に示す。

a) 反応容器: ø 350×H700mm で, ターボ分子ポン プ (550 l/s) およびロータリーポンプ (375 l/min) で排気, 到達真空度 3×10⁸storr。

b) 原子ビーム発生源:スイープ機構付き 6kW 磁場 偏向型電子銃,コリメーター。

c) 窓: レーザー光導入, 蛍光測定用窓。

d) 分離係数測定装置:高分解能,高感度四重極質量 分析計(Extrel 社製),測定質量数1~500。

e) 膜厚モニター:水晶振動子による測定。

f)イオン回収電極:分離係数測定数値のイオン源部 に取付。



図2 光励起反応装置の概略図

### 3.2.2 原子選択励起装置

分離回収用レーザーシステムとして原子選択励起装 置を設計・整備した。その概略を図3に示す。

特定の元素を選択励起するため、元素固有の励起波 長に同調し、単色性に優れたレーザー光源として、色 素レーザー(ルモニクス社製 HD-300,2台)を用い た。色素レーザーのポンプレーザーにはパルス発振の エキシマレーザー(ルモニクス社製 HE-460-SM-A) を使用した。本実験では、エキシマガスとして XeCl (発振波長:308nm)を用いた。また、2本の色素 レーザー光およびエキシマレーザー光を光励起反応装 置へ導入する際の照射のタイミングを調整するための



図3 原子選択励起装置の概略図

光学的遅延回路を設けた。

### 3.3 実験および検討

### 3.3.1 原子ビーム特性の測定

光励起精製の基礎過程に関する実験データを得るた めには、光励起反応装置内で比較的希薄な状態の蒸気 原子ビームを作り出す必要がある。この蒸気原子ビー ムの条件としては、分光データ取得実験の立場からは ドップラー幅の小さいスペクトルが得られること、分 離の回収実験の側からは原子間の衝突がなくエネル ギー移乗が起こらないことなどの理由により、速度ペ クトルの揃った希薄蒸気ビームであることが要求され る。このため光励起反応装置においては、エッジをつ けたスリット4枚を重ねてコリメーターとした。四 重極質量分析計により、Nd原子ビームの分布を測定 した。スリット直径4mmのコリメーターを用いた場 合の分布を図4に示す。原子ビーム中の水平方向成 分の寄与がコリメーターからの距離が大きくなると、



図4 ネオジム原子ビームの分布

無視できなくなることが明らかになった。またこの際, Nd の同位体のマススペクトルから自然存在比との一 致が確認された。蒸発源の特性で,二色温度計により 測定された Nd 溶融プールの表面温度はエミッション 電流に対応してほぼ直線的に変化し,エミッション電 流 20mA~45mA で 1200°C~1700°C であることがわ かった。原子ビームの平均蒸気密度を,ガラス基板上 の蒸着膜厚の測定と Nd 溶融プールの表面温度におけ るボルツマンの式より計算される原子ビームの平均速 度から評価し,エミッション電流が 20mA~40mA の ときの原子密度は 10¹⁰~10¹¹個/cm³であることを明 らかにした。

# 3.3.2 多段階選択イオン化による分離,回収法 の検討

(1) 多段階選択イオン化による分離条件の検討

多段階選択イオン化による分離条件の検討を行った。 励起の選択性を妨げる因子として、非共鳴多光子イオ ン化の影響があり、フルエンスが大きいと、「光励起 反応に関する研究」の結果から、非共鳴3光子吸収 が起こり非選択的イオン化が生じることが明らかにな った。そこで、この現象を避けるため、フルエンスを 下げて第一段階共鳴、第二段階共鳴によるイオン化を 検討した。この結果フルエンスを極力下げることによ り色素レーザーの波長を第一励起準位への遷移と共鳴 する波長に合わせれば、選択イオン化が生じることが わかったが、フルエンスを小さくするとイオン化の効 率が低下するという問題点が生じてきた。なお、イオ ン化の効率の判定は、四重極質量分析計の Nd のイオ ン強度によった。一方、「光励起反応に関する研究」 の結果から準位 1128cm⁻¹から第一励起準位 18436cm⁻¹への遷移にあたる 577.612nm のレーザー 光を照射すると選択的三光子イオン化が生じるという 興味深い現象が明らかになった。この波長を使用する とフルエンスを低くしても,図5に示すように Ndの イオン強度が高く、従ってイオン化効率が高いことが わかったので分離回収実験にはこの波長の色素レー ザー光を用い、一波長三光子吸収による Nd の選択イ オン化を適用することにした。

(2) イオンの回収法の基礎的検討

レーザー光により選択イオン化されて生成したイオ ンの回収方法として,原子ビームのレーザー光照射領 域の側に電極を配置し,その電位勾配によりイオンを 移動させて回収する方法を採用した。電場下における イオンの挙動を検討し,効率的な回収方法を見いだす ため,まず,モデル系として四重極質量分析計へのイ



図5 ネオジムの1波長3光子吸収による選択イオン化

オンの導入挙動を算機シミュレーションにより検討した(質量分析計の配置は図7を参照)。

シミュレーションは静電レンズ系の電位分布計算及 び荷電粒子軌道追跡プログラムを用いた。電位分布は ポアッソン方程式に直し与えられた条件のもとで繰り 返し計算を収束させて求めた。軌道追跡は、イオンの 運動方程式をルンゲ・クッタ法により積分することに より求めた。イオンの初期運動方向は質量分析計の軸 に対して 90°とした。なお、計算の前提として、回 転対称系を仮定し、空間電荷は考慮していない。

計算結果の一例を図6に示す。計算によれば荷電 粒子のエネルギーが大きくなると、電位勾配を大きく とらないと効率よく導入できなくなることがわかった。 質量分析計のイオンレンズ系の200V程度の最大電 位では、ほぼ0.1eVを越えるエネルギーの荷電粒子は、 導入できないことが明らかになった。また、各電極へ の電位の与え方で、イオンの導入効率がかなり変化す ることがわかった。四重極質量分析計の測定値の各電



極の電位の設定値による変化シミュレーション結果と はイオンのエネルギーがほぼ 0.01eV 以下と仮定する と比較的良く対応することが明らかになった。

今後は,弱電離プラズマを形成していると考えられ るイオン生成領域からのイオンのさらに効率的な抽出 法を検討していく必要があり,そのためには空間電荷 効果を考慮したさらに実際の現象に近いシミュレーシ ョンを行う必要がある。そして,生成イオン量を正確 に測定して,計算との対応を検討すれば,現象がより 明らかとなり,的確な回収法の開発が可能となるであ ろう。

(3) 一波長三光子吸収選択イオン化による Nd の分離回収

577.612nmのレーザー光を用いて一波長三光子吸 収選択イオン化による Nd の分離,回収実験を行った。 本実験では,生成イオンをレーザー照射領域をはさん だ電極の負電位側に一定時間付着させ,実験後その薄 膜試料(以下,本試料と呼ぶ。)を SIMS により分析 して,分離,回収能を評価した。なお,比較のために, レーザー光を照射しない Nd 原子ビームで薄膜を同時 に生成させ対照試料とした。溶解試料は,Nd-10wt% Pr 合金とした。レーザーはそれぞれ 150Hz で同一波 長の光を2本用い,原子ビームに対して直角でかつ 相対する方向から導入した。なお,実験中四重極質量 分析計により,イオン生成領域における Pr と Nd の 量をモニターした。実験装置を図7に示す。



SIMS による本試料と対照試料の結果を図8に示す。 試料の膜厚は対照試料が数 $\mu$ m に対して、本試料は約 10nm であった。Pr/Nd の全スパッター時間の平均値 は対照試料が 0.01487 に対して、本試料では 0.000931 が得られた。これは原子ビーム中の Pr が、 選択励起イオン化された Nd の分離回収により電極板 上で約 1/16 に減少していることを示しており、本法



図8 SIMSによる蒸着試料の深さ方向分析結果

による精製効果を実証したものといえる。また、薄膜 を生成する過程において、気相状態にある¹⁴¹Prと ¹⁴²Nd のイオン量を四重極質量分析計でモニターした 結果,不純物の¹⁴¹Pr がバックグラウンドレベルにあ るのに対して¹⁴²Ndは12000~15000カウントのイ オン強度が得られた。レーザーによるイオン化の選択 性は Pr/Nd で 0.0001 以下であると考えられる。Nd イオンとしては気相状態で4桁以上に高純度化され ているが、電極上への回収の過程において原子ビーム から拡散した Pr が混入するために. 薄膜では2桁程 度の高純度化に留まっているものと考えられる。これ は、レーザー光がパルス幅約7ns、合計繰り返し数 300Hzの短パルス発振であるため、1秒間当りの照射 時間がµsのオーダーにすぎず,回収極は実験時間の 大半を原子ビームからの中性原子の拡散にさらされた 状態におかれていることによる。今後、中性原子の拡 散の影響を防止して、より高純度の薄膜が生成できる ように回収系の検討を行う必要がある。

3.4 小 括

以上,実験対象金属として Nd を取り上げ,不純物 元素 Pr を含む金属 Nd の光励起精製法による高純度 化を追求し,精製薄膜純度において 10 倍以上の向上 を達成,実証した。

今後の研究の方向としては、光励起精製法の質(純 度向上)と量(精製速度向上)の両面からさらに検討 を加えて高度化するとともに、本法の実用化という観 点から見て最も可能性の高い高純度薄膜の製造を対象 としていくことにより、光励起精製法の実用化への道 が開けるものと考えられる。

### 4 電子材料の低温物性に関する研究

従来、超電導物質はその冷媒が液体ヘリウムに限定

されることによって、その材料化は著しく制約され、 科学研究用の超伝導マグネットやジョセフソン素子な ど一部に限られていた。しかし、液体窒素の沸点 (77K)以上の臨界温度(Tc)を示す希十類元素を含 む高温超電導酸化物の発見はこれまで「夢」とされて いた応用分野への超電導物質の利用に一挙に途を拓き つつある。だが、いずれの希土類を含む酸化物が優れ た臨界特性(Jc, Hc, Tc)を示すか、あるいは不純 物相などによるそれら特性の不安定化等、多くの解明 が必要な問題も少なくない。他方において、エネル ギーや技術の革新にとって、更に高い Tc を有する超 電導物質を探索する指針が必要とされている。したが って、本研究では不純物等の制御が難しい酸化物超電 導物質の臨界特性に及ぼす不純物等の影響を調べ材料 開発に資すると共に、高温超電導酸化物についての基 礎的研究を蓄積し、その電気伝導機構に及ぼす不純物 の影響を明らかにすることを試みた。

# 4.1 実験方法

酸化物超電導物質は通常,固相反応・固相焼結の過 程を経て合成するため,その臨界特性は合成プロセス 中に導入された不純物組織等の組織学的諸要因により, 大きな影響を受け易い。初年度では,このような臨界 特性に及ぼす微細構造等について,X線回折とその リートフェルト解析,X線マイクロアナライザー等を 用いて調べた。以上の結果を踏まえて,高品位な酸化 物超電導体合成の手法として,原材として酸化物や炭 酸化物を使わず純金属を用いるために化学量論比から ずれにくいという利点があるメカニカルアロイング法 について研究した。

Y系酸化物超電導体の特性は酸素欠損量に強く依存 し、欠損量が大きい場合半導体的性質を示す。しかし ながら、それらの輸送特性等は通常のモデルには当て はまらず、幾つかの問題点を残していた。そこで、初 年度ではその解明のために Y系酸化物について低温 比熱等の物性測定を行った。

次年度以降は,酸化物超電導体の臨界特性に及ぼす 微量不純物の影響を詳しく調べ,高温超電導メカニズ ムとの関連について検討した。具体的には,磁気構造 や電気伝導機構を詳しく調べるため,FeをCuと置換 した試料について,磁気天秤,SQUID,交流磁化測定 等による精密な磁化測定と中性子回折を行うと同時に, 磁気抵抗の精密な測定を行った。

### 4.2 実験結果と考察

### 4.2.1 高品位結晶合成のための基礎的研究

(1) YBa₂Cu₃O_{7-x}の微細構造

超電導酸化物 YBa₂Cu₃O_{7-x}の多結晶材料については, 合成が比較的容易である反面,その物性データや超電 導臨界特性データの再現性に関しては問題点が少なく ない。その原因としては,不純物相が X 線回折で検 出できない程度には結晶を作製できるとはいえ微視的 な組織の不均一さや組成のゆらぎの存在が挙げられる。 あるいは,原材料中,もしくは合成過程での汚染によ る不純物の影響なども指摘される。

実際,超電導酸化物と合成に用いるアルミナルツボ とは反応を起こすため最高,99.95%の高純度のルツ ボを利用すると同時に AI 添加による超電導特性の変 化も予備的に調べた。その結果,AI 添加によって斜 方晶から正方晶へと構造変化が起こること,さらに, AI を 4%以上加えた場合,析出相が生じることが明 らかになった。図9には,AI 添加にともなう臨界温 度の低下が示されている。即ち,AI の添加は第2相 の析出を誘発し,Tc も低下させるなど望ましくない ことが判明した。



図9 TcのAl 濃度依存性

また,超電導酸化物 YBa₂Cu₃O_{7-x}の多結晶バルク試 料の臨界特性の改善を図って高密度化を試みた。図 10 には,密度変化にともなう臨界電流の変化が示さ れている。この結果,高密度化が必ずしも特性向上に 結び付かないことを示唆している。この原因を明らか にする目的で透過電子顕微鏡観察を行った。 図11 は 高密度試料における結晶粒界の透過電顕像及びその回 折パターンである。図から明らかなように結晶粒界に は多数の不純物相が観察される。


図10 YBCO での臨界電流の密度依存性



図11 高密度試料での結晶粒界の(a)透過電顕像及び(b)回折パタ ーン

## (2) La 系酸化物の超電導

資源的に不安がある 90K 級 Y 系超電導酸化物の Y サイトを La に置換した場合の超電導特性の改善を目 的として、その微細構造と超電導性との相関を調べ た*。図12 は LaBa₂Cu₃O_vの Ba サイトを Ca または Sr で置き換え, LaBa_{2-x}M_xCu₃O_y (M=Ca, Sr) とし たときの Tc の x 依存性である。Ca. Sr ともに x< 0.5 の置換で Tc が急激に上昇する。x>0.5 では, Tc は Ca の場合は漸増、他方 Sr 置換では低下する。こ のような Ba サイトを Ca または Sr によって置き換え た試料及び置換していない試料について粉末 X 線回 折および EPMA 分析を行ったところ、LaBa₂Cu₃O_vに ついて常に現れる Cu, Oを主成分とする第2相が, x <0.5 置換した試料でほぼ無くなっており、銅酸化物 の析出を抑制し, 化合物の化学量論比からのずれを小 さくしたことが、Tcの上昇につながったと解釈でき る。このCuの欠損はX線回折のプロファイルフィテ ング(リートフェルト解析)の結果, Cu1 サイトで



図12 LaBa_{2-x}M_xCu₃O_y(M=Ca, Sr)でのTcのx依存性

起こることが示された。x>0.5 の領域では新たに第 2 相の析出が認められ,このことが Tc の挙動に影響 を与えていると考えられる。

*(LaBa)₃Cu₃O_{7-x} について 90K 近くの T_c が報告されている。

(3) メカニカルアロイング法を利用した超電導酸化物 の合成

メカニカルアロイング法(MA)によって金属元素 のミクロ混合物を作製し、その酸化によって超電導酸 化物を合成する場合に主として問題となるのは、ボー ルミルからの不純物の混入である。従って、本研究で は、大気からの汚染も避けるためアルゴン置換のでき るステンレス製と銅を主成分とする銅ベリリウム合金 製の異なった材質のミルを作製し、それらを用いて作 製したミクロ混合物の性質やその酸化物の物性を調べ た。X線回折の結果、混合物段階では両者に著しい差 異は認められなかったが、それらを酸化した超電導酸 化物では 図13 及び 図14 に示されるように帯磁率や





図14 電気抵抗の温度依存性

電気抵抗挙動に顕著な相異が現れた。化学分析の結果, この原因はステンレス製の主成分である Fe や Ni が 不純物として約1%混入したことによることが明らか になった。一方,銅ベリリウム製のミルでは不純物の 汚染もなく,化学量論組成からのずれも極めて少ない 良好な超電導酸化物が得られた。

4. 2. 2 YBa₂Cu₃O_{7-x}の低温比熱に関する研究

Y 系化合物(RBa₂Cu₃O_{7-x})の超電導特性を含めた 電気的性質は極めて酸素含有量に依存する。例えば、 X=0.1~0.2の酸化物では 90K 級の超電導遷移を示 すにもかかわらず、X=1の場合は、その電気抵抗の 温度依存性は半導体的な挙動を示し、超電導にはなら ない⁹⁾。バンド計算によると X=1 でフェルミ面の消 失を立証することは難しく、 電気抵抗の挙動を説明で きない。また、磁化率の温度依存性はキュリーワイス 的となるがそのモーメントの大きさは整数値とはなら ず局在モデルでは電子状態を解釈できない。さらに、 超電導状態においても既存の超電導理論では解釈でき ない特異な物性が明らかにされている。そこで、これ らの酸化物の電子状態を明らかにする目的で電子比熱 の測定を行った。その結果、図15 に示すように、X =0.2 および X=1 の酸化物でともに大きな γ T 項が 認められ、フェルミ面の存在を示唆している。したが って、X=1における半導体的挙動は電子の局在化に よると考えられる。実際、電気抵抗(Log R)は低温 で T^{-1/3}則によく合致し, 2 次元面内でのホッピング 伝導と解釈される。

## 4.2.3 Fe 添加 YBCO の磁気構造

90K 級酸化物超電導体の超電導特性に及ぼす不純 物の影響を調べ,あわせて磁性と超電導との相関を明 らかにすることを試みた。酸化物超電導体の超電導発 現機構として,例えば,スピンを媒介とした電子対の



図15 低温比熱, C/T vs. T² プロット

形成というモデルが提唱されている10)。それによる と、酸化物超電導体の多くに共通している CuO₂の二 次元面のスピン間の相互作用が超電導発現やスピング ラス遷移と深く関連していると指摘している。すなわ ち、酸素にホールを導入した場合、二次元面内の反強 磁性的な相互作用と強磁性的な相互作用との競合によ ってスピン構造が乱れ、スピングラス状態を生じると 同時にその乱れが電子形成の駆動力になると予測され ている。実際, Fe をドープした YBCO でのメスバウ アー実験は、超電導相とスピングラス相とが共存する ことを示唆してる。ここでは、中性子回折と磁化測定 から Fe 添加 YBCO 磁気的性質を調べ、スピン構造に 関する研究を行った。その結果、図16 に示すように 5% Fe. 10% Fe 及び 15% Fe 添加 YBCO いずれの場 合も中性子回折のQ=0.067A⁻¹での小角散乱強度の 温度依存性にカスプが現れた。また、図17 には 15%Fe を添加した YBCO での帯磁率と電気抵抗(挿 入図)の温度依存性を示している。図から明らかなよ うに、帯磁率には磁場中冷却(FC)とゼロ磁場冷却 (ZFC)とで顕著なヒステリシスが認められた。また, 帯磁率が FC と ZFC とに分岐する臨界温度 Tg に顕著 な磁場依存性が認められた。しかしながら、挿入図に 示すように電気抵抗にはなんの異常も認められないこ とから帯磁率の異常は超電導転移に関連するとは考え られない。ところで、10% Fe の試料では Tc が約 30K である。スピングラス相に特有な小角散乱での カスプの観察される温度が Tc 以下であるので、確か に超電導相とスピングラス状態との共存が推察される。 また、帯磁率でのヒステリシスもスピングラス相の存 在を示唆している。これらの結果から、スピンの揺ら ぎが超電導発現に深くかかわっているのではないかと 推論される。



図17 YBa₂(Cu_{.85}Fe_{.15})₃O_y での帯磁率の温度および測定磁場依 存性。10G以外の結果は縦軸を2×10⁻⁵emu/gシフトし てある。挿入図は電気抵抗の温度依存性

温 度 T(K)

## 4. 4. 4 Fe 添加 YBCO の輸送現象

Fe 等の不純物元素を酸化物超電導体に添加すると, Tc の低下や常伝導領域の電気抵抗の増大などと共に, 常伝導領域の電気抵抗の温度依存性が,半導体的にな ることが知られている。組成によっては半導体的な温 度領域で超電導転移を示す場合もあり,この系の輸送 現象の特徴として興味深い。そこで,この半導体的な 挙動のメカニズムを調べるために,銅の10%を鉄で 置換した酸化物超電導体 YBa₂ (Cu_{0.9}Fe_{0.1})₃O_vについ て磁気抵抗を詳しく測定した。

図18(a)はこの物質の電気抵抗の温度依存性である。 150K以上で金属的な温度依存性,それ以下で半導体 的な温度依存性となる。超電導転移温度は37Kであ る。また,半導体的な領域における電気抵抗は,温度 の対数に比例していることが判った。図中矢印で指し 示した各温度について,電気伝導度の磁場依存性を調 べた結果図18(b)に示す。電気抵抗の温度依存性が, 金属的である領域では通常の正の磁気抵抗を,半導体 的である領域では負の磁気抵抗を示すことが判った。 また,負の磁気抵抗の磁場依存性は,ほぼ磁場の2 乗に比例している。



 図18 (a)YBa₂(Cuo.9Feo.1)₃O₂の電気抵抗の温度依存性。
 (b)各温度における電気伝導度 σの磁場依存性。σ₀は磁場 のないときの値

電気抵抗の温度依存性が半導体的な温度領域におい て負の磁気抵抗が観察されたことから、この領域にお ける伝導メカニズムが、有効質量や緩和時間のみで特 徴づけられるようなバンド的なものではないことが判 る。従って、通常のエネルギーギャップを持つ半導体 という考えは除外される。半導体的な電気抵抗と負の 磁気抵抗を示すメカニズムとしては、これまでのとこ ろアンダーソン局在と近藤効果が知られている。しか し、近藤効果は磁性不純物間の磁気的相互作用が無視 できることが必要条件であるので、本試料のように低 温でスピングラスが発生するような系では考えられな い。従って、不純物原子によるランダムニスに起因し たアンダーソン局在の可能性が高い。実際、負の磁気 抵抗の H² 依存性は, Si-MOS^{11,12} や GaAs/Al, Ga1-,As¹³⁾等のアンダーソン局在の系で観察されてい る。また、理論的にも磁性不純物の入った2次元の 弱局在に関する Hikami らの研究¹⁴⁾によると、低磁 場・高温の条件下でH²依存性が予測されている。今 回の実験条件は定性的にはこの条件を満たしており, またこの系が、2次元の弱局在状態に特徴的な対数依 存性を示すことを考えると、良く理論の予測と合致し ている。そこで、この系の各 CuO₂面が 2 次元の弱局 在状態にあり、それによる電気伝導度の増加¹⁵⁾

 $\Delta \sigma(T) = (e^2/(2\pi^2h)) plogT$  (3) を持つとすると (ただし, e は電荷素量, h はプラン ク定数, p は 1 程度の定数), バルクとしての電気抵 抗の増加分を見積もることができる。格子定数を用い て計算すると,  $10^{-2}$ ohm・cm となり, 実験値とオー ダーが一致する。このように, 鉄を不純物として含む 酸化物超電導体の電気抵抗に見られる半導体的挙動は, アンダーソン局在として定量的にも良く説明できるこ とが明かとなった。

## 4.3 小 括

酸化物超電導体の物質特性を調べるためには高純度 な結晶の育成が不可欠である。酸化物の純度を規定す る主要な要因としては,素材の純度と結晶の欠陥が挙 げられる。純度の悪い素材を利用した場合,不純物元 素は不純物相を形成したり,置換元素になる。さらに, 結晶に不定比性をもたらす結果として,空孔や侵入型 原子等のミクロな欠陥の原因となると考えられる。

酸化物超電導体の超電導特性に及ぼす不純物の影響 を明らかにするために、90K 級 YBa₂Cu₃O₇の Cu の一 部を Fe に置換し、その物性を詳細に調べた。その結 果、磁性と超電導とが強い相関を有することが明らか になった。また、伝導に主要な役割を持つ CuO₂ 2 次 元面を占有する不純物 (Fe) は電子状態の局在化を 引き起こし、超電導特性の劣化ををたらす。従って、 これらの結果は素材の高純度化によって不純物相の抑 制を行うと同時に、結晶の微細構造の制御が優れた超 電導特性の発現に不可欠であることを示唆している。

## 5 結 言

固相電解精製の研究では、不純物として多量に含ま れながらその除去技術が確立していない希土類金属中 の侵入型元素に着目した実験を行い、ランタン、ガド リニウム、テルビウム、ジスプロシウムについて、と くに酸素を一桁以上低減することに成功した。しかし このうちランタンについては、酸素除去が他の金属よ り難しく、さらに高温/長時間の検証実験が必要であ る。

固相電解現象を支配する移動度,拡散系数,実効原 子価などの物性値から,物質移動方程式により各元素 の分離挙動を予測する試みを行ったが、必ずしも実験 結果との一致はよくなかった。電解中に浮遊帯域精製 を並行して進行させることもこの装置で可能であるが、 時間の関係でこの実験は今後に残されている。

光励起反応を利用した分離・精製の研究では,対象 物質の原子ビームにレーザー光を照射し,それぞれの 原子を選択的に励起して電磁場により分離するという 原子物理的精製手法を,希土類元素の相互分離に初め て応用し,ネオジム-プラセオジム合金からネオジム を分離・精製する確証実験に成功した。この研究には 対象となる希土類元素の電子状態に関する分光学的 データが必要であるが,それらがほとんど未知である ため,ネオジムについてのスペクトルの解析を新日鉄 との共同研究として実施し,解明した。

これまでの結果では,精製して得られる材料の蓄積 速度(薄膜成長速度)はMBEでの成長速度より小さ く,実用にはさらに大幅な速度の向上が必要である。 また分離効率も予想より低いので,第Ⅱ期ではこれら の点を改良した実験を計画・実施している。

光励起精製の上記研究の成果は多方面から注目され ており,通産省は非鉄関連技術開発のミネルバ計画の 一環として,平成3年度から「先進機能創出加工技 術」プロジェクトの中で,レーザーによる高純度化技 術の研究に着手した。

電子材料の低温物性の研究では,高温超電導体発見 以前から当研究所で手掛けていた複合酸化物の物性研 究を基礎に,イットリウム系およびランタン系の酸化 物超電導体の超電導機構解明の一環としての不純物効 果の検討を行った。不純物の影響として考えられるの は,第2相や液相の出現のような冶金学的効果のほ か,固溶元素の置換/空孔形成のような原子論的効果 があり,それらを分離した上で超電導の発現に寄与す る各原子の役割が明らかに成りつつある。

これらの成果は、この後に引き続いて行われている 第Ⅱ期に引き継がれ、研究が継続されている。第Ⅱ期 では高純度化された物質をもとにした新機能創製の研 究にウエイトを移している。

最後に、プロジェクト研究全体の進行状況を把握し、 サブテーマ相互間の情報・試料の受渡しをスムースに 行う役目を担った研究推進委員会の委員長として、東 京大学名誉教授で千葉工業大学教授の後藤佐吉先生が ご指導に当たられた。またレアメタルの本性解明とそ の利用による新材料の開発というこのプロジェクト研 究の趣旨を理解し、各国立研究所、大学、民間企業の 研究者各位の積極的参加・協力を戴いた。ここに改め て感謝の意を表したい。

## 参考文献

- 1) 小岩昌弘:金属学会会報, 6 (1967), 159-178.
- 2) 田沼静一: 固体物理 12 (1977), 299-300.
- 3) J.D. Verhoeven: J. Metals, 18 (1966), 26-31.
- D.T. Peterson and F.A. Schmidt: J. Less-Common Metals, 29 (1972) 321.
- O.N. Carson, F.A. Schmidt and D.T. Peterson: J. Less-Common Metals, 39 (1975), 277-286.
- R.B. Jordan and D.W. Jones: J. Less-Common Metals, 42 (1975), 101-110.
- 7) P. Shewmon, Trans. AIME, 212 (1958), 642.
- 8) F.A. Schmidt et al: J. Less-Common Metals, 68 (1979), 75-83.
- T. Hatano, A. Matsushita, K. Nakamura, Y. Sakka, T. Matsumoto and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L721.
- A. Aharony, RJ. Birgeneau, A. Confglio, M.A. Kastner and H.E. Stanley, Phys. Rev. Let. 60 (1988) 1330.
- 11) I. Eisele and G. Dorda, Phys. Rev. Lett. 32 (1974), 1360.
- 12) Y. Kawaguchi, H. Kitahara and S. Kawaji, Surf. Sci. 73 (1978) 520.
- 13) S. Kawaji, H. Shigeno, J. Yoshino and H. Sasaki, J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 3880.
- 14) S.Hikami, A.I. Larkin and Y. Nagaoka, Prog. Theor. Phys. 63 (1980) 707.
- 15) P.W. Anderson, E. Abrahams and T.V. Ramakrishnan, Phys. Rev. Lett. 43 (1979), 718.

#### 研究発表

(口頭)

- ランタンの機械的性質に関する二,三の測定 長谷別良佑, 本多均一,上平一茂,後藤建次郎,吉松史朗,第6回希土類 討論会(東京)1988.03,希土類
- 希土類金属の高純度化およびその特性と用途 長谷川良佑 第36回非鉄金属製錬研究懇談会(東北大学選鉱製錬研究 所)
- 3)希土類金属の固相電解精製 長谷川良佑 レアメタル研究会 第一回ワークショップ 1988. 10,第1回ワークショッ プ・プロシーデイング p50-58
- 4)希土類金属の固相電解精製について 長谷川良佑,上平一茂, 後藤建次郎 第7回希土類討論会(京都)1989.03,希土 類
- 5) 固相電解による二,三の希土類金属の高精製 長谷川良佑, 上平一茂,後藤建次郎 レアメタル研究会第一回シンポジウム 1989.07,第1回シンポジウム資料
- 6)固相電解による市販品純度 Gd, Tb の精製について 長谷川 良佑,後藤健次郎,上平一茂 資源素材学会(京都)1989. 10
- 7)固相電解によるランタン中の侵入型不純物元素の除去 長谷 川良佑,後藤建次郎,上平一茂 資源素材学会(東京) 1990.03

- 8) レアアースの高精製 長谷川良佑 資源素材学会,素材プロ セッシング委員会 1990.05
- 9) ジスプロシウムの固相電解における侵入型不純物元素の挙動
  長谷川良佑、上平一茂,後藤建次郎 第8回希土類討論会
  (東京) 1990.05,希土類 No 16, p132-133.
- 10) Removal of interstitial Impurity Elements in La, Gd, Tb and Dy metals. R. Hasegawa, K. Goto and K. Kamihira, Int. Symp. of Processing of Rare Metals, 1990. 11, Rare Metals '90, p33-36.
- 11) 光励起精製法によるレアメタル高純度化の考え方,小川洋一, 尾崎太,千葉光一(新日鐵),梅田博司(新日鐵),レアメタ ル懇談会第1回ワークショップ,63.4.
- 12)光励起精製技術の開発,尾崎太,小川洋一,千葉光一(新日 鐵),梅田博司(新日鐵),レアメタル研究会第1回シンポジ ウム,1.7.
- 13) 光励起精製法による Nd の高純度化,千葉光一(新日鐵), 梅田博司(新日鐵),小川洋一,尾崎太,レアメタル研究会 第2回シンポジウム,2.7.

(誌上)

- 光励起精製法によるネオジムの高純度化,小川洋一,尾崎太, 千葉光一(新日鐵),梅田博司(新日鐵),佐伯正夫(新日 鐵),日本金属学会誌,55(1991),545.
- High-T_c superconductor Ba_{0.5}Y_{0.5}Cu₁O_x: A. Matsushita, T. Hatano, T. Matsushita, H. Aoki, Y. Asada, K. Nakamura, K. Honda, T. Oguchi and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1986) 332
- 3) Low Temperature Specific Heat and Electrical Resistivity in Orthorhombic YBa₂Cu₃O_{6.8} and Tetragonal YBa₂Cu₃O_{6.0}: A. Matsushita, T. Oguchi, K. Kimura, T. Matsumoto, T. Hatano, K. Ogawa and S. Takayanagi: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1953
- 4) High T_c Oxide Y-Ba-Cu-O Normal and Superconducting Properties and Phases: A. Matsushita, H. Aoki, Y. Asada, T. Hatano, K. Kimura, T. Matsumoto, K. Nakamura and K. Ogawa: Physica **148B** (1987) 342
- 5) Y 系酸化物超伝導体の前処理と焼結挙動:木村一弘,松下明 行,青木晴善,池田省三,上原満,本多均一,松本武彦,小 川恵一:日本金属学会誌,52 (1988) 441
- 6) Electrical Resistivity of  $YBa_2Cu_3O_y$  and  $YBa_2$  ( $Cu_{1-x}Fe_x$ ) $_3O_y$ : in spring meeting of MRS, Reno, Nevada, USA, April 1988, Abstract K8.25, p. 213
- Note on "Alternate Structure for YBa₂Cu₃O₇": S. Katano and T. Matsumoto: Z. Phys. B-Condensed Matter 70 (1988) 15
- Crystal structure, Magnetism, and superconductivity of YBa₂ (Cu_{1-x}Fe_x)₃O_{7+y} with x=0.05-0.15: S. Katano, T. Matsumoto, A. Matsushita, T. Hatano and S. Funahashi: Phys Rev. B41 (1990) 2009

#### 特 許

 光励起精製法を用いる高純度薄膜の製造方法、千葉光一(新日鐵),佐伯正夫(新日鐵),梅田博司(新日鐵),小川洋一, 吉松史朗,尾崎太,特願平-237293,1.9.14.

# 超高温の発生・計測・利用技術に関する研究(I)

科学技術振興調整費総合研究 第4研究グループ 尾澤正也,大野 悟,奥山秀男, 目 義雄, 打越哲郎,青木愛子 計測解析研究部 本間一廣 昭和 63 年度~平成元年度

#### 要 約

熱プラズマの有する極めて高いエネルギ集中性,化学反応性を利用して新物質・新素材の 創製,新プロセスの開発が進められている。本研究では,標記総合研究の一環として,アー クプラズマや高周波プラズマの有する超高温・高活性を利用した金属-セラミックス系複合 超微粒子の合成の可能性を探索するとともに,得られた複合超微粒子の諸特性を調査・検討 した。

その結果, 個族金属(Fe, Co, Ni)とTiの二元合金をN₂-H₂雰囲気中でアークプラズマ 溶解して蒸発・凝縮させる(活性プラズマ-液相反応法)ことにより, 個族金属の超微粒子 とTiN 超微粒子が結合した特異な形態を有する複合超微粒子が生成することを見出した。 また, このような複合超微粒子の生成機構の検討結果を基に, 高周波プラズマによる合成を 試み,類似形態を有する複合超微粒子の得られることを明らかにした。

さらに、このようにして得られた複合超微粒子の特性評価の一環として、Fischer--Tropsch 反応における触媒作用やガス吸脱着特性を調査した結果、これら複合超微粒子は単 一物質の超微粒子や混合超微粉には見られない優れた機能を有することが判明した

#### 1緒言

金属系超微粒子は、通常のバルク状金属には見られ ない特異な性質やバルクの特性をさらに強調した性質 (たとえば、磁気特性の向上、化学反応性の増大、光 の選択吸収や低温焼結性等)を発現することから、新 しい機能性素材として注目されるとともに、その特性 を電子材料、磁性材料、光学材料、焼結材料、触媒材 料さらに薬剤・生体材料などへ応用するための研究・ 開発が各方面で進められている。しかしながら、超微 粒子化によって発現する特性は必然的にその物質固有 の性質に依存するものであり、単一物質の超微粒子か ら引出し得る機能は自ずから超えることのできない限 界を有することになる。

このような単一物質からなる超微粒子の機能限界を 超越する一手段として,異種物質(とくに,金属とセ ラミックス)の超微粒子同士を結合し,複合超微粒子 化することが有効であると考えられる。すなわち,異 種物質の超微粒子同士を複合化することにより,超微 粒子特性の相互・相乗作用の発現や超微粒子サイズ領 域での界面・異相の生成,さらには超微粒子の表面構 造や電子状態の変化等をもたらすことができ,その結 果,超微粒子特性の飛躍的向上や単一物質の超微粒子 では生じ得ない機能の発現が期待できるばかりではな く,従来にはない全く新たな物質系の創製につながる 可能性をも期待できる。

上述のような観点より,第Ⅱ期の研究では,第Ⅰ期 の研究においてその萌芽が見出された金属-金属窒化 物系複合超微粒子を中心に,アークプラズマや高周波 プラズマの有する超高温・高活性を利用して金属-セ ラミックス系複合超微粒子の合成条件を検討するとと もに,新機能素材の創製を指向しつつ得られた複合超 微粒子の諸特性について調査した。

## 2 複合超微粒子の合成に関する研究

金属-セラミックス系複合超微粒子の合成は,水素, 窒素等の雰囲気中で試料をアークプラズマ溶解し,発 生した蒸気を同雰囲気中で凝縮して超微粒子化する方 法,いわゆる「活性プラズマ-液相反応法」と高周波 プラズマにより試料を蒸発・凝縮させるプラズマ CVD 法の2方法により行った。

「活性プラズマ-液相反応法」による複合超微粒子の 合成では、主としてWI族金属(Fe, Co, Ni)超微粒 子と窒化チタン(TiN)超微粒子との複合化を対象に、 その合成条件ならびに超微粒子の複合化機構等につい て検討した。これらの結果を踏まえ、高周波プラズマ による合成では、上記 Ni-TiN 系複合超微粒子の合成 条件を検討するとともに、新たな展開として金属-金 属酸化物系複合超微粒子の合成の可能性について検討 した。

# 1 「活性プラズマ-液相反応法」による複合超微 粒子の合成

超微粒子の複合化の手段として,第 I 期で得られた ような混合超微粉を用い,その混合超微粉中の異種物 質の超微粒子同士を結合させる方法が考えられる。し かしながら,このような混合超微粉による複合化では, 超微粒子を合体・成長させることなく結合させること や融点が著しく異なる物質あるいは濡れ性の悪い物質 等の超微粒子同士を複合化させることは極めて困難で ある。この問題を克服する一手段として,異種物質の 蒸気を同一空間内で凝縮させ,超微粒子化することが 有効であると推定される。

そこで、本研究では、**W**族金属(Me=Fe, Co, Ni) と Ti の二元合金を窒素-水素混合ガス(7%N₂-45% H₂-Ar,全圧:0.1MPa)雰囲気中で直流アーク溶解 してこれら各元素を蒸発・凝縮させる(活性プラズマ -液相反応法)ことにより、Me-TiN系複合超微粒子 の創製を試みた。

これら各二元合金から得られる超微粒子は、主とし て各金属( $\alpha$ -Fe、 $\beta$ -Co および Ni)と TiN との2相 から成り、超微粒子中の TiN 濃度は母合金組成から 大きく負に偏倚する傾向を示した。なお、これら超微 粒子中の TiN 濃度が母合金組成から負に偏倚する原 因は、本法における合金元素の蒸発過程(強制蒸発) が溶融金属中における各合金元素の見掛けの活量に支 配されているためと推定される。

また, Fe-TiN 系, Co-TiN 系および Ni-TiN 系超微 粒子のいずれの場合においても, 母合金組成が約 50at% Ti-Me(超微粒子組成は,Fe-TiN系:約 17mol%TiN,Co-TiN:約20mol%TiN,Ni-TiN系:約17mol%TiN)以上から得られた超微粒子中には図 1~3に示したような特異な形状を有する複合超微粒 子の存在が認められ、その生成割合は超微粒子中の TiN 濃度の増加とともに増大する傾向を示した。なお これらの写真に見られるように、複合超微粒子の粒子



図1 Fe-TiN系複合超微粒子の電子顕微鏡写真



図2 Ni-TiN 系複合超微粒子の電子顕微鏡写真



図3 Co-TiN系複合超微粒子の電子顕微鏡写真

形態は大別して角柱状粒子の両端に半球状の粒子が結 合した亜鈴状粒子と,立方体粒子の側面に半球状粒子 が結合したサイコロ状粒子の2種類に分類すること ができる。

図4には、Fe-Ti合金から作製した亜鈴状粒子の中 央部および半球状端部をエネルギ分散型分析電子顕微 鏡により分析した結果を示す。ビームの拡がりや回り 込みのため両部から Fe および Ti のスペクトルが観 察されるが、それらの強度比よりすれば、亜鈴のグリ ップに相当する角状柱部は TiN であり、端部の半球 状部は Fe であると推定される。なお、サイコロ状粒 子については分析電子顕微鏡の分解能の関係上, 粒子 各部位の組成分析ができなかったが、TiN 超微粒子が 一般的に立方体を形成しやすいことや電子線の透過状 況から見て,立方体部が TiN,側面の半球部が各金属 (Me) であると推定される。



図4 Fe-TiN 系複合超微粒子のエネルギ分散型分析電子顕微鏡 による分析結果

ここで、上述のような亜鈴状複合超微粒子の形成に は、ウィスカの成長で知られている VLS 機構に類似 したエピタキシャル成長(LS 機構)が関与している ものと考えられ、その形成過程は次のように進行する ものと推定される(図5参照)。

- []] Me-Ti二元合金のアークプラズマ溶解によ り、溶融合金から Me および Ti が強制蒸発す る。
- [Ⅱ] この蒸発した Ti 蒸気の一部が雰囲気中の窒 素と反応して固体の TiN 微小核を形成する。
- [Ⅲ-(a)] この TiN 粒子を核に,残りの Me および Ti 蒸気が Me-Ti-N 合金(液相)として付着・ 成長する。
- [Ⅳ-(a)] 付着・成長した粒子は、その液相中の Ti およびNをTiN核上にTiNとしてエピタキシ



図5 Me-TiN系複合超微粒子の生成機構の模式図

ャルに晶出しつつ冷却し、残余の液相は次第に Me 濃度を増大しつつ外側へ押しやられる。

[V-(a)] 粒子の温度が液相の凝固点にまで冷却す ると、その液相は TiN に結合したまま凝固し、 複合超微粒子を形成する。

なお、サイコロ状粒子の形成過程の模式図を図5 中に合わせて示した。同図に示したように、サイコロ 状粒子の形成過程には,

- ① 上記 [Ⅲ-(a)] で生成した粒子が等方的に成長す る場合「Ⅳ-(b)〕と、
- ② 気相中で比較的大きく成長した TiN 粒子に Me に 富んだ Me-Ti-N(液相)が付着 [Ⅲ-(b)] し, その まま凝固する場合(亜鈴状粒子の前駆体と見なすこ とができる)の両者が考えられる。

サイコロ状粒子の形成に対し、このいずれの過程が 支配的であるか明らかではないが、図1中に見られ るような比較的小さな半球状の Me 粒子が点在して結 合しているようなサイコロ状複合超微粒子は,上記② の過程で形成された可能性が高いものと考えられる。

## 2.2 高周波プラズマによる複合超微粒子の合成

前項で記したように、Me-TiN 複合超微粒子は、プ ラズマ CVD 過程において生成した TiN 核上への溶融 Me-Ti-N 合金の蒸発と、それに引続く TiN のエピタ キシャル成長によって形成されたものと推定された。 したがって、類似のプラズマ CVD 過程を取り得る高 周波プラズマにおいても、「活性プラズマ-液相反応 法」と類似の Me-TiN 系複合超微粒子を合成し得る可 能性がある。

そこで、本研究では、高周波プラズマ CVD による Me-TiN 系複合超微粒子の合成条件を検討するため、 高周波プラズマ(作動ガス:Ar)中へ窒素をキャリ アガスとして Ni 超微粒子と TiN 超微粒子の混合超微 粉(粒径はいずれも100nm以下,Ni:TiN=1:1)
 あるいはNi-Ti二元合金全粉(-200mesh, 50at%
 Ti-Ni)を送給して蒸発・凝縮させることにより,
 Ni-TiN系複合超微粒子の合成を試みた。

Ni+TiN 混合超微粉から得られる超微粒子は、「活 性プラズマ-液相反応法」で作製した場合と同様に、 いずれもNi, TiN および微量のNi₃Tiの3相から構 成されており、Ni-TiN系複合超微粒子の生成してい ることが推定されたが、Ni+TiN混合超微粉から作製 した超微粒子はその粒径が10nm以下と極めて微細で あり、電子顕微鏡観察によりその複合形態を明確にす ることができなかった。

一方,Ni-Ti二元合金粉より作製した超微粒子も上述と同様にNi,TiNおよび微量のNi₃Tiの3相から構成されていたが,粒径範囲は30~50nmの範囲と比較的大きく,その粒子中には図6に示したようなサイコロ状の複合超微粒子が良好な複合状態にあることが判明した。なお,原料粉末の粒径によって得られる複合超微粒子の粒径が異なる原因は,主としてプラズマCVD空間内における金属蒸気濃度の差異(混合超微粉<合金粉)に基づくものと考えられる。



図6 高周波プラズマ CVD により作製した Ni-TiN 系複合超微 粒子の電子顕微鏡写真

このように,高周波プラズマ CVD によれば, Ni-TiN 系の複合超微粒子を比較的容易に合成し得る ことが見出されたが,この合成技術はまた雰囲気条件 等を制御することにより,他の金属-セラミックス系 複合超微粒子の合成へも適用し得る可能性を有してい る。

そこで,酸化条件下で粒子を形成させることにより 金属-金属酸化物系複合超微粒子の合成の可能性を検

討するため、原料粉体を Ar プラズマで蒸発させると ともに、そのプラズマ尾炎部に酸素を導入して凝縮す る方法(一種の Reactive Quenching 法)による複合超 微粒子の合成を試みた。その結果, 原料粉体として 50at%Ti-Ni合金粉を使用した際における生成超微粒 子は、主としてそれら金属の複合酸化物(NiTiO₃) の超微粒子(図7)となることが判明した。また、こ の複合酸化物超微粒子は、約300~700°Cの温度範 囲で水素還元することにより、複合酸化物中の Ni 酸 化物のみが容易に還元されて金属 Ni となるとともに, その金属 Ni は未還元の Ti 酸化物 (TiO₂: Rutile) 超 微粒子に結合し、図8に示したようなNi-TiO2系の複 合超微粒子を形成することが見出された。なおこれら の結果よりすれば、高周波プラズマ CVD による複合 酸化物超微粒子の合成と還元処理を組合せることによ り. 多種多様な金属-金属酸化物系複合超微粒子の合 成が可能であろうと推定される。



図7 Ni-Ti-O系複合酸化物超微粒子の電子顕微鏡写真



図8 Ni-TiO₂系複合超微粒子の電子顕微鏡写真

# 3 複合超微粒子の特性に関する研究

始めに述べたように, 金属超微粒子とセラミックス

超微粒子を複合化することにより,従来の物質系には ない様々な特性の発現が期待できる。とくに,複合化 によって生じる超微粒子表面状態の変化は,超微粒子 の表面状態が直接的に関与するセンサー機能や触媒機 能に最も鋭敏に作用することが考えられる。

そこで本研究では、複合超微粒子の触媒機能を探索 する一環として、「活性プラズマ-液相反応法」により 合成した金属-金属窒化物系複合超微粒子を水素と一 酸化炭素から炭化水素を合成する Fischer-Tropsch 反 応(FT反応)の触媒に適用し、その触媒作用を調査 した。また、センサーや触媒機能と密接な関連を有す るガス吸脱着特性を昇温脱離法を用いて検討するとと もに、その焼結特性についても検討を加えた。

# 3.1 Me-TiN 系複合超微粒子の FT 反応における 触媒作用

本研究で創製された Me-TiN 系複合超微粒子は,自 然界には存在しない全く新しい物質系であり,従来の 物質とは異なった特異な機能を発揮する可能性がある。 本研究では,そのような機能検索の一環として,図9 に示すような閉鎖循環式反応装置を用い,H₂-CO系 の反応場(FT反応)における触媒作用について検討 した。

図10 は、Ni-TiN 系複合超微粒子(組成:50mol% TiN-Ni, 比表面積:約  $18m^2/g$ )を触媒とし、  $P_{H2}/P_{CO}=1/1$ の雰囲気下で2時間反応させた際にお ける CO 転化率と温度の関係を示したものである。な お図中には、比較のために典型的な Ni 触媒であるラ ネー・ニッケルと TiN 超微粒子の混合粉(比表面積 :約  $50m^2/g$ ,組成:50mol%TiN-Ni)および Ni 超微 粒子と TiN 超微粒子との混合超微粉(比表面積:約  $27m^2/g$ ,組成:50mol%TiN-Ni)による測定結果も 合わせて示した。この図に見られるように、いずれの







図10 Ni-TiN 系複合超微粒子の FT 反応における CO 転化率と反応温度の関係

触媒もある反応温度付近で CO の転化率が急激に増大 する傾向を示すが、その CO 転化率の増大温度は Ni-TiN 系複合超微粒子(約 250°C)、ラネー・ニッケ ル(約280°C)、混合超微粉(約 300°C)の順に上昇 しており、Ni-TiN 系複合超微粒子が最も高い触媒活 性を有することが判明した。このように、ラネー・ニ ッケルあるいは混合超微粉に比べて Ni-TiN 系複合超 微粒子の方が比表面積が小さい、すなわち粒径が大き いにもかかわらず高い触媒活性を示す原因は明らかで はないが、始めに述べたように、複合化にともなって 生じる粒子の状態変化が効果的に作用したものと考え られる。なお、これら各超微粉を触媒とした際の反応 生成ガスは主として C₁~C₃の炭化水素であるが、い ずれの超微粉においても CO 転化率の増大温度以上で は CH₄が主要な生成ガスとなることが判明した。

図11 は、Fe-TiN 系複合超微粒子(約50mol% TiN-Fe,比表面積:約 $17m^2/g$ )を用い、 $P_{H2} =$ 47kPa(350Torr)の下でCO分圧を種々変化させた 際におけるCO転化率と反応温度の関係を示したもの である。同図より、CO転化率はCO分圧の低下とと もに増大する傾向を有し、また、いずれのCO分圧に おいても反応温度が $250^{\circ}$ C付近で最大のCO転化率 を示すことが認められる。なお、反応温度が $250^{\circ}$ C 以上におけるCO転化率の低下は、触媒として使用し たFe-TiN系複合超微粒子中のFeが炭素によって被 毒され、Fe₃C類似のカーバイドを形成したためであ るが、このカーバイドは水素中で $350^{\circ}$ C-2h程度処理 することにより容易に還元され、再活性されることが



図11 Fe-TiN 系複合超微粒子の FT 反応における CO 転化率と反応温度の関係

判明した。

Fe-TiN 系複合超微粒子を触媒とした際における反応生成ガスは、主として C₁~C₆の炭化水素であり、 反応温度の上昇とともに飽和炭化水素化・低分子量化 することが見出された。なお、このような Fe-TiN 系 複合超微粒子の FT 合成における触媒作用は、ラ ネー・鉄とほぼ同等の機能であることが判明した。

## 3.2 複合超微粒子のガス吸脱着特性

超微粒子の有する特徴的な性質の一つとして、単位 質量当りの表面積、すなわち比表面積が極めて大きい ことが挙げられる。例えば、粒径 10nm の Fe 超微粒 子の比表面積は約 76m²/gにも達し、粒子を構成する 鉄原子の約 10%が粒子表面にあることになる。物質 の超微粒子化によって発現する化学反応性の増大,融 点降下、低温焼結性等の諸性質は、いずれも上述のよ うな比表面積の増大、すなわち表面エネルギの増大の 影響が強く現われて生じたものである。ここでとくに、 化学反応性の増大は、触媒やセンサー用素材として極 めて有用な性質であるが、その反面、各種のガスや不 純物の吸着・反応による汚染や変質を引起す要因でも あり、その表面状態を正確に把握することは超微粒子 特性を評価する上からも極めて重要である。

そこで本研究では、さきに合成した Me-TiN 系複合 超微粒子の表面特性を明らかにするため、昇温距離法 を用いてそのガス吸着特性を検討した。なお、本研究 で使用したガス昇温脱離実験装置の模式図を 図12 に 示した。本装置による脱離スペクトルの測定は、試料 を透明石英製セルに入れ室温で 10⁻⁶Pa 以下に排気し



図12 ガス吸脱着実験装置

た後,5K/min の速度で昇温し,その昇温過程で脱離 するガスを四重極型質量分析計で分析することにより 行った。

複合超微粒子のガス吸脱着挙動を検討するための予 備実験として,まず,複合超微粒子を構成する TiN および Ni の単一超微粒子についてのガス脱着挙動を 調べた。なお,これらの超微粒子はいずれも「活性プ ラズマ-液相反応法」により作製したもので,大気に 触れる前に微量の酸素を含んだアルゴン中で安定化処 理を施したものであり,その粒子表面には数 nm 程度 の酸化物層が形成されていると推定される。

図13 には、TiN 超微粒子(比表面積:102m²/g) の昇温脱離曲線を示した。同図に見られるように, TiN 複合超微粒子の昇温過程においては、H₂, NH₃, H₂O, N₂, CO, CO₂等のガスが脱離する。ここで、 800K 過ぎから顕著に増大する N2の脱離は、TiN の分 解にともなうものである。H2Oの顕著な脱離は400 ~700Kの温度範囲で生じているが、NH3の脱離が観 察される 500K 付近においては脱離量が減少する傾向 を示しており、この両者は密接な関係を有しているも のと推定される。なお、この TiN 超微粒子を真空あ るいは窒素雰囲気中で 973K まで加熱すると、アナ ターゼ型の TiO₂の生成することが観察された。そこ で、TiN 超微粒子の脱離ガスの成因を明らかにするた め、アナターゼ型 TiO₂粉末の脱離スペクトルの測定 を行った。図14 にその測定結果を示したが、これに 見られるように、アナターゼ型 TiO₂における H₂Oの 脱離温度範囲は TiN 超微粒子のそれとほぼ完全に一 致している。

これらの結果よりすると、本実験で使用した TiN 超微粒子の表面は、安定化処理によって形成された酸



図13 TiN 超微粒子の昇温脱離曲線



図14 TiO₂(アナターゼ)の昇温脱離曲線

化物上に更に水を吸着した状態にあることになる。こ の吸着水は試料の温度上昇とともに脱離するが,一部 は TiN と次式に示すような反応を生じるものと推定 される。

$$TiN + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + NH_3(g) + 1/2H_2(g)$$

なお、TiN 超微粒子の脱離ガス中に観察された H₂は, 上式の反応によって生成したものと考えられる。また, 上式に従えば,酸化されていない TiN 表面も吸着水 との反応によって更に酸化の進行することが予想され るが,このような吸着水による酸化は通常の金属超微 粒子においても観察されている。

図15 には、Ni 超微粒子(比表面積:  $13m^2/g$ )の 昇温脱離曲線を示した。同図に見られるように、H₂Oの脱離は、420K、520K および 610K 付近に3つの ピークが観察(低温側よりそれぞれ $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ とする)され、また、CO₂の脱離スペクトルには、390K 付近(A)および 520K 付近(B)に2つのピークの 存在することが認められる。ここで、清浄な金属 Ni 表面に吸着した H₂Oの脱離は、室温以上の温度では 約 360K 付近でのみ生じることが知られており、その 点よりすると、上記 Ni 超微粒子で観察された3つの 脱離ピークは金属 Ni そのものの表面からの脱離に起 因したものとは考え難い。

そこで、Ni 超微粒子の表面に存在すると予想される NiO および Ni(OH)2の昇温脱離スペクトルの測定を行い、その関連性について検討した。 図16 および



図15 Ni 超微粒子の昇温脱離曲線

**17** は、それぞれ NiO および Ni(OH)₂ についての測定 結果を示したものである。これらの図と図 15 との比 較から、 $\alpha$ および  $\gamma$  のピークは NiO 表面からの脱離 によるものであり、 $\beta$  のピークは Ni(OH)₂の NiO へ の分解にともなう脱離であることがわかる。なお、 CO₂の脱離スペクトルに 2 つのピークが観察される原 因は明かではないが、そのピーク温度よりすれば、A



図17 Ni(OH)2の昇温脱離曲線

および B のピークはそれぞれ  $H_2O$  の  $\alpha$  および  $\beta$  ピー クと関連するものと推定され、それぞれ NiO および Ni(OH)₂に吸着あるいは結合した CO₂や試料中の不純 物 C が  $H_2O$  と反応して生成したものと考えられる。

図18 および19 には、Ni 超微粒子とTiN 超微粒子 をミクロに混成した混合超微粉およびNi-TiN 系複合 超微粒子の昇温脱離曲線を示した。なお、これら混合 超微粉および複合超微粒子の組成はいずれも約 50mol%Ni-TiN である。ここで、Ni+TiN 系混合超微 粉の脱離曲線は、図13および15に示したTiN 超微 粒子およびNi 超微粒子の脱離スペクトルを重ね合わ せたものとほぼ一致して変化しており、各超微粒子の 吸脱着特性は混合によって変化しない、換言すれば、 吸脱着特性に関しては各粒子間に相互作用がほとんど 生じていないことを示している。一方、図19に見ら れるように、Ni-TiN 系複合超微粒子の脱離曲線は上 記混合超微粉の脱離曲線と著しく異なった挙動を示し、 800K 以上の高温下においても TiN の分解にともなう







図19 Ni-TiN 系複合超微粒子の昇温脱離曲線

N₂の脱離が認められなかった。また,720K付近には, TiN 超微粒子や Ni+TiN 系混合超微粉の脱離スペク トルには観察されなかった CO の脱離ピークが出現し ている。

このように、Ni と TiN の組成がほぼ同一であるの にもかかわらず、複合超微粒子の昇温脱離挙動が混合 超微粉のそれと大きく異った原因は明らかではないが、 複合化にともなう粒子表面構造や電子状態の変化、超 微粒子サイズの Ni-TiN 界面層の生成などによって粒 子のガス吸脱着特性が影響を受けたためと考えられる。 なお、Fe-TiN 系および Co-TiN 系の各複合超微粒子 についての昇温脱離測定を行った結果、これら複合超 微粒子の昇温脱離曲線もまた基本的には Ni-TiN 系複 合超微粒子の場合と同様な挙動を示すことが見出され たが、CO の脱離 ピークの温度 はそれぞれ 870K (Fe-TiN 系) および 890K (Co-TiN 系) と高温側に シフトしていた。 以上のように、本研究で合成した Me-TiN 系複合超 微粒子は、単一物質の超微粒子や混合超微粉には見ら れない脱離挙動を示すことが判明した。

#### 3.3 複合超微粒子の焼結挙動

金属超微粒子の有する極めて高い表面活性は,超微 粒子特性として重要な機能の一つであるが,その反面, この高表面活性は超微粒子の熱的安定性を損なう場合 もあり(たとえば,清浄表面を有する金属超微粒子は 室温においてもネック成長を生じる場合がある),そ の利用温度領域を狭める要因となっている。本研究で 合成した金属-セラミックス系の複合超微粒子は,複 合化による新たな機能の発現とともに,安定なセラミ ックス超微粒子の結合による金属超微粒子の熱的安定 性の向上をも期待できる。

そこで, 複合超微粒子の熱的安定性を検討するため, ディラトメータによりその焼結収縮挙動を調査した。

図20 に、Ni および Co の各金属超微粒子と Ni-TiN 系および Co-TiN 系の複合超微粒子(いずれも約 70mol% TiN-Me の組成)の水素雰囲気中における焼 結収縮曲線を示した。同図において,左図は昇温速度 5K/min で昇温中の収縮曲線であり,右図は 800K ま で昇温後,同温度で等温保持中の収縮曲線である。同 図に見られるように、金属単体の Ni および Co 超微 粒子はいずれも 500K 以下の温度から急激に焼結収縮 が生じているのに対し,Ni-TiN 系および Co-TiN 系 複合超微粒子の収縮は極めて小さいものとなっている。 なお、これら複合超微粒子に見られる収縮は、焼結に 起因ずるものではなく、還元にともなう見掛けの収縮 であることが電子顕微鏡観察等により明らかとなった。 このように、本来極めて低温焼結性の高い金属超微粒 子に難焼結性のセラミックス超微粒子を結合させて複



図20 金属超微粒子および複合超微粒子の焼結収縮曲機

合超微粒子化することにより,その熱的安定性を著し く向上させ得ることが判明した。

上述のように,複合化によって金属超微粒子の熱的 な安定性が向上することよりすれば,超微粒子を用い て大きな比表面積を有する多孔質結合体を作製するこ とが容易となることが考えられ,これが複合超微粒子 の用途として発展する可能性がある。なお,多孔質結 合体を作製し,その性質を検討する上で,複合状態な らびに粒径等が十分に制御された複合超微粒子が必要 となるが,この点については,前述したように,高周 波プラズマにより効率的に複合超微粒子の合成が可能 であることが見出されている。

本研究では,複合超微粒子による多孔質結合体作製 条件を探索するための第一段階として,焼結が急速に 進行するために大比表面積の多孔質体の作製が困難な 単一金属の超微粒子を対象に,結合体化条件について 検討した。なお,金属超微粒子のように極めて易焼結 性の粉体の場合,通常行われる圧粉体の炉中熱処理の ような方法では,粒成長を抑制し,しかもある程度の 結合強度を持った結合体を作製することは極めて困難 である。そこで本研究では,加圧下において短時間の パルス通電を行う焼結方法を採用した。

一例として、Ni 超微粒子を 49MPa (0.5t/cm²)の 加圧下において、1000A の電流を 80ms 周期でパル ス通電(通電時間: 80ms)して得られた多孔質結合 体の破面の SEM 写真を 図21 に示した。これに見ら れるように、結合体中の Ni 粒子はいずれも 100nm 以下の粒径を保っており、焼結時の粒成長が効果的に 抑制されていることがわかる。なお、この結合体を 473K で還元した後の比表面積は約 18m²/g と大きな 値を示しており、図22 に示した細孔分布曲線(液体 窒素温度における窒素ガスの吸着等温線から Cranston-Inkley 法により算出)にも見られるように、本



図21 Ni 超微粉多孔質結合体の破面の SEM写真



図22 Ni 超微粉多孔質体の細孔分布曲線

法で作製した結合体が多孔質体としての特性を有して いることが判明した。

このように,超微粒子の焼結に際し,パルス通電を 用いて急速加熱・冷却を繰返す方法を採用することに より,超微粒子を原料粉とした場合にも粒成長を抑制 した多孔質結合体の作製が可能であることがわかった。 この結果よりすれば,雰囲気条件や原料超微粒子の組 成・粒径等を適切に選択することにより,複合超微粒 子の多孔質結合体の作製が可能であると考えられる。

#### 4 結 言

金属系物質の超微粒子はそれ自身極めて高い機能を 発現するが、そのような金属系超微粒子に性質の異な ったセラミックス系の超微粒子を結合させて複合超微 粒子化することにより、超微粒子に新たな特性を付与 できる可能性が期待できる。そのような物質系の一例 として本研究で創製した金属-金属窒化物系複合超微 粒子は、自然界には存在しない全く新しい物質系であ り、ここで見てきたように、触媒特性やガス吸脱着特 性等に従来の単一物質の超微粒子や混合超微粉にはな い機能を有することが見出された。

このような複合化にともなって発現する性質は,異 種物質の超微粒子間での相互・相乗作用や超微粒子サ イズの領域における界面・異相の形成,さらには表面 の構造や電子状態の変化等に起因するものであり,複 合化する物質の組合せや結合状態を制御することによ り,さらなる機能を有する物質系の創製も可能と考え られる。このことは,本研究で合成に成功した金属-金属酸化物系の複合超微粒子もまた,上記金属-金属 窒化物系複合超微粒子と同様に,単一物質にはない特 異な機能を秘めていることを示唆するものと考えられ る。 なお,本研究で適用した熱プラズマによる超微粒子 の合成技術は,単に複合超微粒子の合成技術としてば かりではなく,新たな物質系の創製技術として一つの 指標を与えるものと考えられる。

## 研究発表

(口頭)

- 活性プラズマ法で作製した Ni-TiN 系混合超微粉および複合 超微粒子の性質:目 義雄,大野 悟,奥山秀男,尾澤正也, セラミックス基礎討論会,1989.2.
- 2) FT 合成における Fe-TiN 系複合超微粒子の触媒作用:大野 悟,奥山秀男,尾澤正也,本間一広,日本金属学会, 1990.9.
- 3) TiN 超微粉の大気中におけるガス吸着と酸化:目 義雄,大 野 悟,奥山秀男,尾澤正也,宇田雅廣,粉体に関する討論 会,1990.10.
- 4) Synthesis and characterization of the mixed ultrafine particles of Ni and TiN: Ohno S., Sakka Y., Okuyama H., Honma K. and Ozawa M., International meeting on advanced materials, Materials Research Soc., 1988. 5.
- 5) Synthesis and characterization of the mixed and the composite Ni-TiN ultrafine particles: Sakka Y., Ohno S., Okuyama H. and Ozawa M., 7th World Round Table Conferance on Sintering, 1989. 8.

(誌上)

- 「活性プラズマ-金属」反応法による Fe-TiN, Ni-TiN系および Co-TiN 複合超微粒子の作製:大野 悟,本間一広,奥山 秀男,尾澤正也,日本金属学会誌,53 (1989),936.
- 「水素プラズマ-金属」反応法による Fe-Ni 系 Fe-Cu 系および Fe-Si 系合金超微粒子の作製:大野 悟, 宇田雅廣, 日本 金属学会誌, 53 (1989), 946.
- 3)低酸素分圧下におけるニッケルおよびクロム超微粒子の室温 酸化:大野 悟,字田雅廣,日本金属学会誌,53 (1989), 143.
- 4)「水素プラズマ-金属」反応法における鉄超微粒子の発生速度 におよぼす雰囲気圧力の影響:奥山秀男,大野 悟,本間一 広,尾澤正也,宇田雅廣,高温学会誌,15 (1989),143.
- 5) Synthesis and characterization of the mixed ultrafine particles of Ni and TiN: Ohno S., Sakka Y., Okuyama H., Honma K. and Ozawa M., Proceedings of International meeting on advanced materials, Materials Research Soc., 1988. 5.
- Synthesis and characterization of the mixed and the composite Ni-TiN ultrafine particles: Sakka Y., Ohno S., Okuyama H. and Ozawa M., Sintering, '89 (1990).

## 特 許

1)ニッケルと窒化チタン超微粒子の接合した複合超微粒子の裂 造法:大野 悟,奥山秀男,尾澤正也,本間一広,特願昭 63-103855, 1988.4.28.

# 固体中での構造緩和に関する理論的研究

科学技術振興調整費重点基礎研究 基礎物性研究部 小口多美夫, 佐々木泰造 平成元年度

#### 要 約

欠陥や不純物などによって固体中に起る様々な構造緩和を取り扱う新しい電子状計算手法 を詳細に検討した。まず,基礎理論や方法論上での物理的意味やその背景を明らかにし,計 算手法が有効な断熱近似での動力学を実現する上でのいくつかの条件を示した。実際に数値 計算を実行するときの重要なポイントについて議論した。とくに,原子に働く力について Hellmann-Feynmanの定理との関係を明確にした。具体的数値計算において必要な計算機資 源を把握し,これを最小化するためのいくつかの試みを提案した。

開発されたプログラムを用いた具体的な応用計算としてシリコントリマー系とシリコン原 子空孔系に適応し、この計算手法の有効性や問題点を明らかにした。そこでは半導体系への 有効性が示されたが、金属系への適応に関して新たに考慮すべき点が明らかにされた。

## 1 緒 言

欠陥や不純物を含む系,表面や界面,マイクロクラ スターなどでは,構造の変化によりたいへんユニーク な物性を呈することが知られている。これらの系の電 子状態を知る上で,なんらかの形で構造を仮定もしく は決定しなくてはならないことが最も大きな問題であ り,かつ具体的な計算で大きな困難さを生じている。 また,原子運動(格子振動)の振舞いなど動的性質に 興味のある場合も多く,これらに適応できる新しい理 論的アプローチが望まれていた。

Car と Parrinello は,局所密度汎関数(LDA)法¹⁾²⁾ によって与えられる全エネルギーを断熱ポテンシャル として用い多数の原子の動力学を効率よく実行する計 算手法(CP法)を提案した³⁾。CP法では,電子状態 と原子運動を同じ土俵で議論できることから,上で述 べた系に対して有力なツールとなると期待されている。

この研究では、まず CP 法の物理的意味付けや方法 論的なポイントを整理し、数値計算を実行する上での 各種問題点を検討する。次に、シリコントリマーに対 する応用を試み、最適構造とその電子状態の決定、さ らに動力学的性質の計算を実行する。さらに、バルク 中の欠陥系に対する計算例として、シリコン原子空孔 系を取り上げ,具体的な結果をもとにこの手法の有効 性について議論を行う。

#### 2 Car-Parrinello 法

通常の LDA 法に基づく電子状態計算¹⁾²⁾では、与え られた原子座標( $R_n$ ) に対して変分原理により電子 密度 $\rho(\mathbf{r})$  が決められる。この意味で $\rho(\mathbf{r}, \{R_n\})$ で あり、その汎関数としての全エネルギー E( $\{R_n\}$ ) は 断熱近似の範囲での Born-Oppenheimer (BO) ポテン シャルを与える。一方、CP 法では、 $\rho(\mathbf{r})$  と  $\{R_n\}$ を独立変数とし、その広い座標空間でのポテンシャル E( $\rho(\mathbf{r}), \{R_n\}$ ) を考える。

LDA 法では $\rho(\mathbf{r})$ よりも波動関数 { $\Psi_i(\mathbf{r})$ } を陽 に変数とした方が都合がよいので²⁾, { $\Psi_i(\mathbf{r})$ } と { $\mathbf{R}_n$ } で張る空間での力学系を記述するラグランジュ アンとして次式を設定する。

$$L = \mu \sum_{i} \int d^{3}r | \dot{\Psi}_{i} |^{2} + \frac{1}{2} \sum M_{n} | \dot{R}_{n} |^{2} \\ -E [ \{ \Psi_{i} \}, \{ R_{n} \} ]$$
(1)

ここで、 $\mu$ は { $\Psi_i$ } の運動に関する質量である。た だし、波動関数には規格直交条件 〈 $\Psi_i$  |  $\Psi_j$ 〉 =  $\delta_{ij}$ が 課されている。結局、解くべき運動方程式としては(1) 式より、

$$\mu \dot{\Psi}_{i} = -\frac{\delta E}{\delta \Psi_{i}} + \Sigma \varepsilon_{ij} \Psi_{j} \tag{2}$$

$$M_n R_n = -\nabla_n E \tag{3}$$

が得られる。(2)式の є_{ij}は規格直交条件からくる未定 係数である。

#### 3 数値解法上のいくつかのポイント

(2)式に示すように、電子系の状態はその時間発展と して解かれるので、通常の電子状態計算で行われる行 列の対角化は必要でない。したがって、行列要素を収 容する配列を用意しなくてよく、記憶容量が比較的小 さくて済む利点がある。これは大きな系への応用にお いて重要なポイントになる。また、(2)式のような制限 付の運動方程式を解くやり方には Rychaert 法⁴⁾がある。 規格直交条件を満たせばよいと言うことで、各時刻に おいて Gram-Schmidt 法等により強制的に規格直交化 することは注意を要する。しかしながら、動力学的性 質にかかわらず、ただエネルギーの最小化問題にのみ 興味のあるときはポテンシャル面上のパスは問題でな いので、容易に収束を与える直交化法を用いてよい。

(3)式の右辺は原子に働く力である。通常のバンド計 算では、この力は Hellmann-Feynman 力として書かれ るが、計算では変分を厳密に満たすことができないこ とによるお釣りの項があり、計算がたいへんになる。 CP 法では、 $\{\Psi_i\} \ e \ R_n\}$ が独立変数であり平面波基 底のような原子位置に基底がまったくない場合にはそ の独立性が計算上も保たれるので、この項は厳密に零 になる。もちろん、断熱近似の範囲で物理的に正しい のは BO 表面で定義される力であり、CP 法での力は それに等しくなる保証はないが、BO 表面のごく近傍 をトレースすることによって良い精度で力が与えられ るといえる。

# 4 シリコントリマー系

シリコントリマーに対して、その最安定構造と電子 状態、さらに動力学を求める。初期構造として、短い 辺が 0.235nm の直角二等辺三角形を仮定し、充分な 大きさのスーパーセルに入れる。基底関数は平面波を 用いる。まず、この構造に対して BO 表面に収束させ るために(2)式を解く。電子系だけの場合、そのポテン シャル面は比較的単純であるので、動力学的に解いて 徐々に冷やす(dynamical simulated annealing)より も、一階の微分方程式(steepest descent 法)を解く 手法が有効であることが多い。収束した電子系の解を 用いて原子系の運動の自由度を許すと BO 表面に沿っ た運動が期待される。原子の運動も steepest descent 法で解くと、力に従って BO 表面を下っていき安定構 造に達する。今の場合、初期構造が二等辺三角形なの で原子の座標の独立な自由度は結合長 R と結合角  $\theta$ であり、この空間で見ると軌跡は図1のようになる。 得られた安定構造は R=0.214nm、 $\theta$ =80.6 度であり、 精度の高い分子軌道計算(0.217nm、77.8°)⁵⁾を良く



 図1 対称 Si トリマーのシミュレーションの軌跡。実線は自由 運動を,破線は steepest descent 法による最安定構造(黒 丸)への収束経路を示す



図2 Siトリマーの自由運動でのエネルギー変化。(a)K_e:電子系の運動エネルギー,(b)K_a:原子系の運動エネルギー,(c)E
 :LDA 全エネルギー(実線),E+K_e+K_a(破線)

再現している。次に, (2), (3)式を初速度零で解く。図 **2**に 5000 ステップ間の全エネルギー E, 電子系と原 子系の運動エネルギー (K_a, K_e)を示す。この計算 では, 差分法としては Verlet 法を採用し, パラメー タは $\Delta t = 4$  (1.94×10⁻¹⁶秒),  $\mu = 200$  リドベルグ 原子単位を用いた。図 2 での K_eは BO 表面からのず れを表し, これが K_aと比べて 2 桁程度小さいことに 注意すべきである。また, 電子系が原子の運動に速や かに追従していることが読み取れる。E+K_a+K_eは運 動の保存量で, 7 桁保存されている (図 2(c)での破 線)。ここでの運動は周期の長いものがあることが示 されており, R と  $\theta$  の位相空間では図 1 の実線のよう になることから, 結合の伸び縮みと曲げのモードにそ れぞれ対応していることが分る。

## 5 シリコン原子空孔系

Si 中の原子空孔 ( $V_{Si}$ ) は、70 年代 EPR や DLTS による研究によって、様々な電荷状態が存在すること、 対称性を下げる格子変形が起っていることが報告され た⁶⁾。これに対して、70 年代後半にグリーン関数や スーパーセル法を用いてアイデアルな  $V_{Si}$ の電子状態 計算が行われ、80 年代に入って近傍の格子変形を Keating をモデルで含める計算や、さらに格子間 Si や 拡散過程などの研究に発展してきている⁷⁾。ここでは、 CP 法を  $V_{Si}$ 系に応用して、 $V_{Si}$ 近傍の構造とその動的 振舞いを調べる。

アイデアルな  $V_{si}$ 系ではその電子状態に関して以下 のことが知られている。 $V_{si}$ サイトの周りは  $T_{d}$ 対称性 をもち,その最近接原子のダングリングポンドは  $a_1$ と  $t_2$ 状態をつくる(図3)。 $a_1$ は価電子帯のなかにあ り、 $t_2$ はギャップ中に深い不純物準位を形成する。後 者は、フェルミ準位の位置に依り入る電子数が異なる が、中性の  $V_{si}$ では 2 個の電子が占める。したがって、 Jahn-Teller(JT)不安定性により低対称への格子変 形を起し、 $t_2$ 準位は分裂する。(このJT 変形と価数と の相関は負の U の問題として知られている。)

この計算では、ダイアモンド構造の32個のSi原 子からなるスーパーセルを仮定しホストSiリファレ ンス系とする。また、そこから一つの原子を取り去っ た系をV_{Si}のモデルと考える。電子状態計算では Bachelet-Hamann-Schlüterのノルム保存型擬ポテンシ ャル⁸⁾を採用し、平面波基底のカットオフとして 6Ry (テストでは 9Ry)を用いた。k 空間の和はスーパー セルの逆格子での「点で見積もられた。系を有限温度 に保つために、CP法の運動方程式(2)、(3)に熱浴の自



図3 V_{si}系でのダングリングボンド。a, b, c, d はダングリン グボンドの軌道を表す。a₁と t₂はダングリングボンドの一 次結合による Td 対称性での分子軌道

由度を加える Nose の方法⁹⁾を用いた。ここで示すシ ミュレーションはすべて T=300K, Δt=2 リドベル グ原子単位で行われた。

まず、アイデアルな構造に対しては、V_{si}の最近接 原子間の距離がかなりあり(0.384nm)、ダングリン グボンドの重なりが小さいことに起因して、JTによ り生ずる最近接原子に働く力は大変小さい。また、単 純な静電的寄与と電子的寄与がほぼ打ち消し合うため トータルな力は有意な大きさにならない。しかしなが ら、空孔ができたために最近接原子の運動はかなり自 由になっているはずである。実際、室温で動力学を実 行した結果を見ると最近接原子は大きな変形を起し4 つの最近接原子のうち2つが対をつくる(C_{2v}の対称 性)。この様子は図4の原子間距離の時間変化に見る ことができる。また、図5の格子振動のスペクトル を見ると、最近接原子に関しては光学モードに対応し た原子運動が欠落している。

さらに高温のシミュレーションでは、V_{si}サイトへ 原子が移動する可能性があり空孔の拡散と関連して興 味ある計算である。また、荷電状態を考慮することも 今後の課題である。



図4 V_{si}系における空孔の周りのひとつの最近接原子 A からみた結合長。点線は、A の最近接原子との距離,実線と破線は空孔の他の最近接原子(B, C, D)との距離を示す。B 原子との距離(実線)の減少はペアリングを示している



図5 バルク Si 系での格子振動スペクトル(任意単位)。点線は ホスト Si 系を,実線は V_{Si}系を,破線は V_{Si}系のうち空孔 の最近接原子の成分を示す

### 6 結 言

固体中に起る様々な構造緩和を取り扱う新しい電子 状態計算手法である Car-Parrinello 法を検討した。ま ず,方法論上での理的意味や背景を明らかにし,断熱 近似での動力学を実現する上での条件を示した。実際 に数値計算を実行するときのいくつかのポイントにつ いて議論した。とくに,原子に働く力について Hellmann-Feynman の定理との関係を明確にした。

具体的な応用計算としてシリコントリマー系とシリ

コン原子空孔系に適応し,この計算手法の有効性や問 題点を明らかにした。

## 参考文献

- 1) Hohenberg, P. and Kohn, W.: Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- 2) Kohn W. and Sham, L.J.: Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- Car, R. and Parrinello, M.: Phys. Rev. Letters 55 (1985) 2471.
  Ryckaert, J.P., Ciccotti, G. and Berendsen, HJ.C.: J. Comput. Phys. 23 (1977) 327.
- Raghavachari, K. and Logovinsky, V.: Phys. Rev. Letters 55 (1985) 2853.
- シリコン原子空孔に関する実験的研究のレビューとして、 Watkins, G.D., Troxell, J.R. and Chatterjee, A.P.: Inst. Phys. Conf. Ser. No. 46: Chap. 1, (1979) 16.
- シリコン原子空孔に関する理論的研究のレビューとして、 Bernhore, J., Lipari, N.O., Pantelides, S.T. and Scheffer, M.: Inst. Phys. Conf. Ser. No. 59, (1981) 1; Baraff, G.A., Kane, E.O. and Schlüter M.: ibid., (1981) 19.
- Bachelet, G.B., Hamann, D.R. and Schlüter, M.: Phys. Rev. B26 (1982) 4199.
- Nose, S.: J. Chem. Phys. 81 (1984) 511; Molec. Phys. 52 (1984) 255.

#### 研究発表

(口頭)

- Instability and Migration of an Impurity Atom of Li in ZnSe, Sasaki, T., Oguchi, T. and Katayama-Yoshida, H.: International Conference on the Science and Technology of Defect control in Semiconductors, 1989. 9, Yokohama.
- Electrotic Structure of Li-Impurity in ZnSe, Oguchi, T., Sasaki, T. and Katayama-Yoshida, H.: Meterials Research Society Fall Meeting, 1990. 11, Boston.
- 3) 化合物半導体中での原子空孔による格子緩和,小口多美夫, 佐々木泰造,吉田 博,日本物理学会,1989.10,鹿児島.
- 4) 化合物半導体中での原子空孔による格子緩和Ⅱ,小口多美夫, 佐々木泰造,吉田 博,日本物理学会,1990.4,大阪.

(論文)

- Instability and Migration of an Impurity Atom of Li in ZnSe, Sasaki, T., Oguchi, T. and Katayama-Yoshida, H.: Proc. Int. Conf. Sci. Tech. Defect Control in Semicon Vol. 1, (North-Holland, Amsterdam, 1990) p. 959.
- Electrotic Structure of Li-Impurity in ZnSe, Oguchi, T., Sasaki, T. and Katayama-Yoshida, H.: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 163 (1990) 81.

# 金属化合物の疲労き裂伝播初期過程に関する研究

科学技術振興調整費重点基礎研究 力学特性研究部 堀部 進,高倉英樹,中村森彦

#### 要 約

金属化合物の繰返し荷重下における疲労損傷,とくにき裂伝播初期過程に着目し,その損 傷を支配していると考えられるいくつかの基本要因について検討を加えた。まず,常圧焼結 窒化ケイ素を対象として真空中と大気中の繰返し疲労き裂進展挙動を調べることにより,真 空中においてもき裂進展が生じ,応力腐食割れの関与しない「純粋力学的疲労」がセラミッ クスで存在することを明らかにした。また脆性材料では非常に困難とされる両振り疲労に対 して超音波試験法の適用を試みた。超音波疲労試験法は環境効果を強く抑制したデータを与 えることを明らかにするとともに,この方法により極めて短時間に高サイクル域までのデー タを得ることに成功した。さらに、き裂面に生ずる asperity-contact に起因する局部圧縮応 力による損傷累積を検討するため、材料表面に Vickers 圧子を繰返し作用するインデンテー ション疲労試験を試みた。その結果、結晶粒内に形成される lateral crack は繰返しインデン テーションにより進展し易く、大きな損傷が生じ、またその損傷部にストライエーションが 形成される事実が見いだされた。

### 1 緒 言

脆性的な金属化合物(セラミックス材料)の繰返し 疲労に関する研究の重要性が各方面で認識され始めて いるが,研究報告は極めて少なく,疲労損傷の基本機 構は未だ解明されていない。化合物材料の疲労損傷は き裂発生過程よりもむしろ既存欠陥の成長過程により 律速され,また圧縮応力の作用が損傷の加速に重要な 役割を演じていると推定される。このような観点から, 本研究では疲労き裂伝播初期過程に着目し,その損傷 の基本要因と考えられる(1)環境効果の介在しない純 粋力学的疲労,(2)両振り交番応力の作用及び(3)局部 圧縮応力の役割について検討を行った。おのおのの研 究のねらい・目的は以下のとおりである。

(1)の研究:化合物材料の多くは応力腐食割れ (SCC)を示すことから、繰返し疲労現象もSCCが原 因であるとする考え方^{1)~3)}が一部にある。そこで応力 腐食を遮断した環境,すなわち真空中での疲労挙動を 調べ,大気中のそれと対比しながら疲労損傷機構を検 討することとした。

(2)の研究:化合物材料の疲労損傷には圧縮応力成分の作用が極めて重要であり、このことは引張/圧縮両

振り疲労の重要性をも意味するが,これらの材料に両 振り疲労試験を実施することは容易でない。例えば, 金属材料で通常用いられる軸荷重の引張/圧縮疲労試 験を脆性材料に用いるのは適当でない。これは,脆性 材料では十分に alignment 調整を行っても,発生する 曲げモーメントが材料の破壊を生じさせるからである。 そこで試験片の一端を固定するだけで両振り疲労が可 能な超音波疲労試験法の適用を試み,その際の問題点 を併せて検討した。

(3)の研究: 脆性材料の疲労に際して, き裂面に出現 する asperity-contact は局部的過大圧縮応力を生み出 すため損傷累積の重要因子の一つと考えられる⁴⁾。そ こで, この asperity-contact 現象をシミュレートする 意味で,炭化ケイ素及び窒化ケイ素系材料の局部圧縮 疲労(インデンテーション疲労)を調べた。

#### 2 供試材

(1)及び(2)の研究では、 $Y_2O_3$ と $MgAl_2O_4$ を焼結助剤 とする常圧焼結窒化ケイ素(A材)を供試材とした。 この材料は粒界破壊型であり、静疲労並びに繰返し疲 労を生ずるセラミックスである。(3)の研究では、この 他に助剤無添加 HIP 窒化ケイ素(B材)、 $Al_2O_3$ 添加 常圧焼結炭化ケイ素(C材)及びB-C添加常圧焼結 炭化ケイ素(D材)を用いた。C材はA材同様に粒 界破壊型であり,通常の繰返し疲労損傷(Mode I疲 労)を生ずるが,破壊形態が粒内へき開型であるB 材及びD材では疲労が起こらないことがこれまでの 研究でわかっている⁵⁾。これらの材料を所定形状に加 工し,ダイアモンドペーストによって表面の研摩を行 った後、各試験に供した。

## 3 結果及び考察

# 3.1 窒化ケイ素の真空中と大気中における疲労き 裂進展

A 材に対して Vickers 圧子によって予き裂を導入後, 室温の真空中(3~4×10⁻⁵Torr)及び大気中で4点 曲げ方式により静的荷重もしくは繰返し荷重を加え, 両環境下における疲労挙動を比較検討した。

図1は、圧痕き裂材の真空中及び大気中静荷重下 き裂進展挙動の測定結果を基に、K_{IC}値とK_{ISCC}値を求 めた結果を示したものである。すなわち、き裂長さと 応力拡大係数Kの関係(圧痕き裂先端部には引張残 留応力が存在するため、き裂進展に伴いKは初期に 減少する傾向にある)を示す曲線上にこれらの値はプ ロットされている。本図から、K_{IC}値やK_{ISCC}値が本試 験法では、試験を行う環境の順序や負荷応力レベルに 依存せず、再現性よく求まることがわかる。真空中で は静疲労はほとんど起こらず K_{ISCC} ~ K_{IC} (= 7.25MPa·m^{*})であるのに対して、大気中ではK_{IC}= 6.85MPa·m^{*}, K_{ISCC}=6.45MPa·m^{*}であった。

図2は繰返し疲労過程におけるき裂進展速度と K_{max}の関係を示しており、以下のような傾向が認めら れる。i) 両環境ともK_{ISCC}以下の繰返しでもき裂は伝



図1 常圧焼結窒化ケイ素の真空中と大気中における K_{ic}値と K_{iscc}値



図2 常圧焼結窒化ケイ素のき裂進展速度 dc/dN と K_{max}の関係

播し得る。ii) 大気中のき裂進展速度は真空中のそれ より高いが,低K_{max}域(Threshold 近傍域)では両き 裂進展曲線は近接する。iii)大気中のき裂進展曲線は 両対数グラフ上に1本の直線で表されるのに対して, 真空中のき裂挙動は2本の直線から成る。

本研究の大気遮断環境(真空)中では静疲労はほとんど生じないので,真空中繰返し荷重下で観察されたき裂進展はSCCのような環境因子によるものではなく,純粋力学的疲労(Pure mechanical fatigue)であると考えられる。しかしながら,K_{max}の極めて高い領域では,真空中き裂進展速度はK_{max}の増加とともに急激に増大しその傾きは大気中き裂進展曲線のそれに類似していることから,このようなK_{max}域での真空

中き裂進展は SCC によって影響を受けている可能性 もある。また, K_{max}の減少に伴い両条件下のき裂進展 速度が近づく傾向が認められたが, この事実は大気中 繰返し疲労き裂挙動は環境因子によって加速されては いるものの Threshold 条件は力学的要因によってのみ 規定されていることを暗示している。

また繰返し疲労破面の観察を行ったところ両環境下 で大きな差異は認められず,いずれも粒界破壊主体の 破面であった。これらは曲げ破壊の際の破面や静疲労 破面とも酷似しており,常圧焼結窒化ケイ素のき裂進 展経路は負荷条件や環境にはほとんど依存しないこと が明らかとなった。

3.2 両振り疲労研究への超音波試験法の適用

図3(a)に試作した超音波疲労試験片(常圧焼結窒化 ケイ素 A 材)の形状を示した。これは4mm角× 150mmLの窒化ケイ素の端部にねじ部を有するジュ ラルミンをエポキシ樹脂で接着接合したものである。 超音波疲労試験では共振状態を実現することが重要で あり,そのために試験片全長を1/2波長にする必要 があるが,上記複合体試験片の場合にはその制御が非 常に難しい。図3(b)はジュラルミン部寸法の異なる3 種類の試験片に対して,振動子に10Vの動的電圧を 作用させた際に,試験片各部位に生ずる歪を示したも のである。これらの測定を繰返すことにより,最適試



図3 (a)試作した超音波疲労試験片の形状,(b)寸法の異なる疲労 試験片の各位置に生ずる歪

験片寸法が決定され、また最大歪振幅発生位置が求められた。疲労試験に先立ち、この最大歪発生箇所に 490Nの Vickers 圧子を作用させることにより予き裂 (2c=約700 µm)を導入した。

図4は超音波疲労試験による S-N曲線であり、4 点曲げ疲労データ(R=0.1, f=20Hz)も併せて示し た。両データは同一傾向にあるが、両振り繰返しであ る超音波疲労寿命の方が片振り繰返しの4点曲げ疲 労寿命より長いことがわかる。これは、超音波疲労試 験が超高周波数繰返しであるため環境の作用(SCC) による損傷の加速が強く抑制されたためと考えられた。 4 点曲げ疲労き裂進展速度のデータを示した図2 に超 音波疲労の際のき裂進展速度も破線で示した。超音波 疲労き裂進展速度は大気中曲げ疲労データと真空中曲 げ疲労データの間に位置している。すなわち、超音波 疲労試験が完全に環境効果を抑制していると仮定すれ ば. 真空中曲げ疲労データとの差異が両振り疲労にお ける圧縮応力成分による損傷の加速と考えられるが. この点に関してはさらに実験を積み重ねていく必要が ある。



図4 超音波疲労試験と4点曲げ疲労試験により得られた寿命曲 線

## 3.3 局部圧縮疲労損傷

窒化ケイ素(A材とB材)及び炭化ケイ素(C材と D材)の表面に繰返しVickers 圧子を作用(インデン テーション)し、lateral crackの挙動に着目しながら 表面層の損傷累積とその形態を調べた。インデンテー ションの繰返しに伴い、lateral crack は成長し、局部 的に表面剝離(chipping)が起こる傾向にある⁶⁾。図 5は、インデンテーション荷重 L_pと chipping が起こ るまでの回数 N_fの関係を示している。粒内破壊型の 材料に比べ粒界破壊型材料の場合に N_fはかなり大き いことがわかる。また、粒界破壊型材料は粒内破壊型



図5 インデンテーション荷重と chipping が起こるまでの回数 N_fの関係

材料よりも chipping の大きさが小さい傾向が認めら れた。写真1 は, chipping が生じた筒所の破面を SEM 観察した結果である。粒内破壊型の B 材と D 材 では, 圧痕の周囲に同心円状の縞模様が明瞭に観察さ れ, これは 1 cycle 毎に形成される,いわゆるストラ イエーションと推定された。一方,粒界破壊型の材料 ではこのようなはっきりした縞模様は見られなかった。

chipping の大きさ S_cを chipping が起こるまでの回 数 N_fで除して求めた lateral crack の平均進展速度 S_c/N_fは, 図 6 のとおりである。同図には, SEM 写真 (写真 1) で chipping 中央部に認められた縞模様の間 隔 s を併せて示した (closed symbols)。chipping 直前 に lateral crack は大きく進展する傾向にあるため, s より S_c/N_fの方が大きな値を示すことになるが, 両者 は概ね一致していることから, この縞はストライエー ションであると断定できる。なお, この図から粒内破 壊型材料は粒界破壊型材料に比べて lateral crack の進 展速度が極めて大きいことが明らかである。

繰返しインデンテーション下の lateral crack の成長 は,図7 に示した機構を考えることにより理解でき る。第1回目の負荷時には median/radial crack が発



写真1 Chipping が生じた箇所の破面写真 (a)B 材, (b)D 材



図6 Lateral crack の進展速度 (SEM 写真から求めたストライ エーション間隔もプロットされている)



図7 Lateral crack の進展メカニズム(U_i:除荷過程,L_i:負荷 過程)

生し、それにひき続く除荷時に lateral crack が発生す る。第2回目の負荷時に lateral crack にはき裂面の 上の領域を外側へ押しやるせん断力が働き, Mode II のき裂進展が誘発され, lateral crack はさらに進展す る。このような負荷時の lateral crack 進展が新たな残 留応力分布をつくり出し, 再びその後の除荷過程で lateral crack の進展(主に垂直方向の引張応力によ る)を生じさせる。以上の繰返しにより lateral crack はジグザクに進展を続け, chipping に至るものと考え られる。このような特異なき裂進展挙動が, 塑性変形 の関与がなくてもストエーションとしてその痕跡を残 すことになると推定される。

Lateral crack の成長あるいはその結果としての chipping 現象は粒界破壊型材料では生じにくい傾向に あるが,これは,このタイプの材料ではき裂の branching や microcracking が起こり易く, lateral crack 先 端の応力集中が緩和されるためと考えられた。

## 4 結 言

金属化合物の疲労き裂伝播初期過程の損傷を支配す

ると考えられる要因について検討を行った。得られた 主たる結果は以下のとおりである。

 常圧焼結窒化ケイ素の繰返し荷重下における大気 中き裂進展速度は、真空中のそれよりも高く、強い環 境依存性を有するが、真空中においてもき裂進展が認 められることから、セラミックスにおいても純粋力学 的な疲労損傷機構が存在することが判明した。

2)従来非常に困難であった脆性的金属化合物の両振り疲労に対して超音波試験法の適用を検討し、この方法を両振り高サイクル域データが効率よく得られる技術として確立させた。なお、超音波疲労試験は4点曲げ疲労試験(片振り疲労)より長寿命のデータを与えるが、これは前者が超高周波数域繰返しであるため環境効果が強く抑制された結果と考えられた。

3) き裂面に出現する asperity-contact 現象をシミュ レートする目的で種々のセラミックスのインデンテー ション疲労を調べ, 粒内破壊型材料で lateral crack の 成長とその結果としての chipping がとくに顕著に生 じ, その損傷部にストライエーションが形成される事 実を明らかにした。

## 参考文献

- Krohn D.A. and Hasselman D.P.H.: J. Am. Ceram. Soc., 55 (1972) p. 208.
- Chen C.P. and Knapp WJ.: Fracture Mechanics of Ceramics 2 (Plenum Press, New York 1974) p. 691.
- 3) Evans A.G. and Fuller E.R.: Metall. Trans., 5 (1974) p. 27.
- 4) Evans A.G.: Int. J. Fracture, 16 (1980) p. 485.

- Horibe S. and Hirahara R.: Acta Metall. Mater., 39 (1991) p. 1309.
- Vaughan D.A., Guiu F. and Dalman M.R.: J. Mater. Sci. Lett., 6 (1987) p. 689.

#### 研究発表

- (口頭)
- 21)窒化ケイ素焼結体の真空中及び大気中における疲労挙動, 堀部進, 平原竜平, 日本金属学会, 平成 1.10.
- 2)炭化ケイ素と窒化ケイ素のインデンテーション疲労,高倉英樹,堀部進,日本金属学会,平成1.10.
- 3) セラミックスの疲労損傷メカニズム, 堀部 進, 平原竜平, 日本金属学会, 平成 2.4.
- 4)酸化マグネシウムのインデンテーション疲労,高倉英樹,堀
  部進,日本金属学会,平成2.4.
- 5) Cyclic fatigue damage and microstructure of ceramic materials. Horibe S. 第 4 回疲労問題国際会議, 1990.7.
- 6) 超音波疲労試験法のセラミックス材料への適用,堀部進, 高倉英樹,日本金属学会,平成3.4.

(誌上)

- セラミックスの繰返し荷重下における疲労損傷とそのメカニズム,堀部進,高倉英樹,ファインセラミックス,11 (1990) p. 214.
- 炭化ケイ素と窒化ケイ素のインデンテーション疲労,高倉英樹,堀部進,日本金属学会誌,54 (1990) p. 611.
- Cyclic fatigue damage and microstructure of ceramic materials, Horibe S., Proc. 4th Int. Conf. on Fatigue and Fatigue Threshold, 2 (1990) p. 753.
- 4) Fatigue crack propagation of sintered silicon nitride in vacuum and air, Horibe S. and Hirahara R., Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., 14 (1991) p. 863.
- Indentation fatigue of silicon carbide and silicon nitride, Takakura E. and Horibe S., Mater. Trans., JIM, 32 (1991) p. 495.

# コールドクルーシブル型誘導溶解炉の浮揚特性に 関する基礎的研究

科学技術振興調整費重点基礎研究 反応制御研究部 福澤 章, 櫻谷和之, 渡辺敏昭, 松本文明*1, 吉松史朗*2 組織制御研究部 三井達郎 平成元年度

#### 要 約

多量の溶融金属を安定して浮揚できる可能性のあるコールドクルーシブル(分割されたセ グメントで構成される水冷銅るつぼ)浮揚溶解法は,新しい材料プロセシング技術として最 近注目されている技術である。

そのため、本研究では、コールドクルーシブルの形状、電力供給条件(周波数,電流,電 圧、コイル形状)と浮揚力,溶解能力との関係の把握を目的とし、コールドクルーシブル内 の固体金属球に働く浮揚力を実測し、電磁場解析に基づくシミュレーション結果と対比、更 に、実際に金属の浮揚溶解を行い、コールドクルーシブル型誘導溶解炉の最適設計に必要な 基礎的データの取得を図った。

はじめにコールドクルーシブル内の金属球に働く浮揚力を直接測定できる装置を考案し, この装置を使用して,被浮揚物の材質と浮揚力の関係,コールドクルーシブル形状と浮揚力 の関係,コイル形状の浮揚力への影響について調べた。

次に,単純化した仮定をおいて有限要素法を用いた電磁場解析を行い,金属球に働く浮揚 力を算出したがこの値は,実測値とよく一致し,この仮定がほぼ妥当であることがわかった。

## 1 緒 言

金属及び合金を溶解する場合の問題点の一つとして 雰囲気との反応がある。化学的に活性である金属では るつほとの反応により溶融させたときの純度の低下は 避けられない。純度の低下を少しでも少なくしようと 種々のるつぼの選択が行われているが、るつぼと溶融 金属が接触するかぎり、根本的な解決には至らない。 更に、高融点金属の溶解に関しては、通常るつぼ材の 融点よりも高温で行わねばならないので、るつぼを用 いての溶解は不可能である。こうした事情により、る つぼを使用せずに金属を浮揚させながら溶解する実験 研究技術が必要となっている。

*¹現在:第1研究グループ *²現在:㈱神戸製鋼所

従来行われていたレビテーション溶解法は,高い周 波数(400kHz 程度)の発振機を用い,コイルの巻き 方を途中で反転させ,浮揚力を生じさせるものであり 浮揚量はせいぜい数グラムであった。これに反し, コールドクルーシブル浮揚溶解法では,大電流を投入 し面状の浮力を与えるため,多量の溶融金属を安定し て浮揚できる可能性があることから,新しい材料プロ セシング技術として,最近大いに注目を集めている。

そのため、本研究では、コールドクルーシブルの形 状、電力供給条件(周波数,電流,電圧,コイル形 状)と浮揚力,溶解能力との関係の把握を目的とし、 コールドクルーシブル内の固体金属球に働く浮揚力を 実測し、電磁場解析に基づくシミュレーション結果と 対比、検討を行い、更に、実際に金属の浮揚溶解を行 い、コールドクルーシブル型誘導溶解炉の最適設計に 必要な基礎的データの取得を図った。

## 2 装置及び実験方法

## 2.1 コールドクルーシブル

コールドクルーシブルは銅製の試作品で、その寸法 及び形状を図1及び表1に示す。コールドクルーシ ブルの分割数すなわちセグメント数(N)は、6、8、 12の3種類で、そのスリット幅(s)は0.5mmで高 さ(H)は70mmである。各セグメントは、電気的に 絶縁され、それぞれに冷却水の流入口、流出口が設け てある。図1に示すように、コールドクルーシブル 下面からコイル最下面までの距離(hmm)、コールド クルーシブル内底と金属球の距離(dmm)を変えて 浮揚力に対するコイル位置の影響及び金属球の位置の 影響を調べた。



図1 コールドクルーシブル,金属球及びコイルの形状と位置関係

表1 コールドクルーシブルの寸法
------------------

No.	セグメント数 N	スリット幅 s mm	中心穴径 D mm∮	高 さ H mm
1	12	0.5	5	70
2	8	0.5	5	70
3	6	0.5	1	70

# 2.2 コイル

水冷ワークコイルは銅製で,その巻数(T)は2巻 で,内径100mm¢,断面は10mm×10mm,肉厚は 1mmである。

# 2.3 電源

高周波電源は,最大出力100kW,周波数3kHzの 電動発電機で,電源とコイルの間に整合トランスをつ なぎ,コイルに最大電流を流せるようにした。

## 2.4 金属球

浮揚力測定用の金属球は,非磁性の銅,アルミニウム,SUS304及び磁性のあるSCM435製で,直径はいずれも52mm ¢とした。重量はそれぞれ,653g,192g,577g,565gである。

#### 2.5 浮揚力測定装置

図2に浮揚力測定装置の概略を示す。金属球と コールドクルーシブルの垂直方向の中心軸を一致する ように、金属球をその上部に取り付けた 6mm ¢の SUS304 製パイプに固定した。球に働く上向きの力は 3 個のピンを介して、下向きの力としてデジタル天秤 に表示される。このとき天秤の皿はほとんど上下しな いため、金属球とクルーシブルの位置関係は一定に保 つことができた。また、天秤上の釣合いおもりを調整 することにより、球に下向きに働く力も測定できる。 金属球とクルーシブルの位置関係は、上述のパイプの 長さで調節した。金属球がコールドクルーシブルの垂 直方向(z方向)の軸上にあるので、金属球に働く半 径方向(r方向)の力は相殺される。したがって、固 体の金属球には見掛け上、z方向の力が働くだけであ る。



図2 浮揚力測定装置概略図

浮揚力の測定は、図1のdとhを所定の位置に調 整し、電源出力をかけてデジタル天秤に表示される値 を読み取る方法で行った。出力をかけるに従って金属 球の温度が上昇し電気抵抗が変わるため、測定は短時 間に行うように努め、金属球は測定の度に冷却した。

## 3 実験結果

### 3.1 金属球の材質と浮揚力との関係

金属球の材質と浮揚力との関係の一例を図3に示 した。この場合のコールドクルーシブル及びコイルの 条件は、N=12、d=4、h=15である。Cuは50kW で1350g, Alは35kWで850g, SUS304は50kW で480gの浮揚力が測定された。したがって、Cuや Alのように比抵抗の小さい金属は容易に浮揚できる が、SUS304のように比抵抗の大きい金属は浮揚させ にくい。理論的には、出力と浮揚力は比例するはずで あるが、出力が大きくなると実験手法上、金属球の加 熱は避けられず、比抵抗が変化するため直線関係が得 られなかった。



図4 鉄球の浮揚力の挙動

図4に鉄球(SCM4351%Cr, 0.5%Mo, 0.35%C) の場合の浮揚力を示した。この場合の条件は、N=6, d=4, h=15である。鉄球は、出力を上げるに従っ て、下向きに力を受ける。30kWで約500gの負の浮 揚力を生じるが、出力をかけつづけると鉄球の加熱が 始まり赤熱される。赤熱が始まると同時に、負の浮揚 力が小さくなり、キュリー温度を越えると正の浮揚力 に変化する。赤熱した状態で出力を増加すると、浮揚 力は図中の破線のような変化を示す。正の浮揚力と負 の浮揚力を比較すると、その傾きは負の浮揚力のほう が大きい。

## 3.2 金属球の位置と浮揚力との関係

図5 に金属球の位置を垂直方向に変化させたとき の浮揚力を示した。なお、以下の実験はすべて Cu 球 を用いて測定したものである。この場合の条件は N= 12, h=15 である。金属球の下半球がコールドク ルーシブルと等距離にある d=4 のときに浮揚力は最 大で, dが増加するに従って浮揚力も減少する。また, 球の 2/3 がコールドクルーシブルより上にでている 状態(d=34)でも, d=19 の場合と同程度の浮揚力 を示した。



図5 金属球の位置と浮揚力の関係

#### 3.3 分割数の浮揚への影響

図6 に分割数の浮揚力への影響を示した。この場 合の条件は、d=4、h=15 である。N が大になるに 従って、浮揚力は大きくなる傾向はあるものの、その



図6 分割数の浮揚力への影響

差はあまり大きいとはいえない。なお、N=6の場合 はD=1mmのため、磁束の流入が少ないこともあり 浮揚力が小さくなったと考えられる。

## 3、4 コイル位置の浮揚力への影響

N=12, d=4 の場合, コイルの位置を変えると浮 揚力は, h が大きくなるにしたがって浮揚力は小さく なる。コイル高さの中央と金属球の下部の位置がほぼ 一致したときに, 最大の浮揚力を示した。N=6, 8 の場合も, 浮揚力の絶対値は異なるものの, 同じ傾向 を示した。

## 3、5 シミュレーションとの比較

有限要素法を適用し,同軸円筒座標系を使った磁界 解析を行った。解析にあたって浮揚力に大きく影響す るスリットの数と断面積を考慮するため,スリットの 総断面積と中心穴の面積を加え,その面積と等価の穴 が開いているという単純化した仮定をおいて,コンピ ュータシミュレーションにより金属球に働く浮揚力を 算出した。この値は,実測値とよく一致し,この仮定 がほぼ妥当であることがわかった。

## 4 結 言

コールドクルーシブル内の金属球に働く浮揚力を直 接測定する装置を考案し、浮揚力を実測すること及び 電磁場解析に基づくコンピュータシミュレーションに よる対比、検討を行うことにより、コールドクルーシ ブル形状、コイル形状、被浮揚物材質等の浮揚特性に 及ぼす影響に関して以下のような知見が得られた。 1)比抵抗の小さい金属は容易に浮揚できるが、大き

- いものは密度にもよるが浮揚しにくい。
- 2) Feは、赤熱状態にならないと浮揚できない。

3) スリット数は大きいほうが浮揚力は大きい傾向が ある。

4) 浮揚力が最大となるコイルの位置がある。

5) スリット断面を考慮したシミュレーションにより 計算した浮揚力は、実測値とよく一致した。

今後は,溶融金属の形状制御を目的とし,コールド クルーシブルの形状,コイル形状,電力供給条件など についてより詳細に調べ,多くの基礎的データを集積 する予定である。

#### 研究発表

(口頭)

- 金属固体球を用いたコールドクルーシブルの浮揚力測定,福沢 章, 櫻谷和之,渡辺敏昭,日本鉄鋼協会特定基礎研究会 材料電磁プロセシング部会,平成2.2.13.
- 2) コールドクルーシブル内のうず電流解析, 櫻谷和之, 渡辺敏昭, 福沢 章, 武 達男,山口 仁,森田 公,平成2年電気学会全国大会,平成2.3.29.
- 3)コールドクルーシブル内の金属球に働く磁界解析, 櫻谷和之, 渡辺敏昭,福沢 章,武 達男,山口 仁,森田 公,平成 2年電気学会全国大会,平成 2.3.29.
- 4) コールドクルーシブル内の金属球に働く浮揚力の測定, 櫻谷 和之, 渡辺敏昭, 福沢 章, 武 達男, 山口 仁, 森田 公, 日本鉄鋼協会第119回講演大会, 平成2.4.4

# X線の全反射を利用した金属表面・薄膜の新評価法の研究

科学技術振興調整費重点基礎研究 計測解析研究部 桜井健次 表面界面制御研究部 小口信行,中村恵吉 平成元年度

#### 要 約

X線の全反射現象を利用することにより、表面近傍数10~100Åの深さ領域の化学状態 を非破壊的に調べる新しい分析手法を開発した。この方法では、X線の物質に対する侵入深 さが極端に浅くなる斜入射条件下で、入射X線のエネルギーを走査し吸収端近傍における 蛍光X線強度の変化を測定する。こうして得られる吸収端スペクトルは化学状態を反映す るが、斜入射条件を採用していることから下地の影響を受けず表面近傍のみの情報に対応す る。本研究では、角度発散が小さくエネルギー可変な単色X線が得られるシンクロトロン 放射(SR)を利用した測定システムを設計・試作し、メタル/酸化物2層膜試料の測定によ り、本手法の有効性を示した。表面近傍の化学状態を非破壊的に調べる手段が他には確立さ れていないだけに、本手法は、薄棋・表面近傍のキャラクタリゼーションに有望であると考 えられ、材料評価への応用が期待される。

## 1 緒 言

X線に対する物質の屈折率は1よりわずかに小さ く、平坦かつ平滑な表面に対して平行に近いきわめて 浅い角度で X 線を入射させると全反射をおこす¹⁾。こ の時の X 線の物質への侵入深さは浅く、数 10~ 1000A 程度である。この現象を利用すると、通常は 固体バルクの分析に用いられている X 線の手法を表 面近傍, 薄膜の評価に利用することができ, 次のよう な特徴をもった分析が可能になる。①分析深さが可変 (視射角により変わる), ②非破壊分析, ③低真空・大 気圧下でも測定可能、など。これらの点は、表面分析 の分野で広範に利用されている電子分光などの手法と 比較しても魅力的である。特に、材料解析の上でしば しば問題となる数 10~1000Å の深さ領域をイオンエ ッチングなどの破壊手段を用いずに測定できることは. 他にそのような手法が確立されていないだけに重要で ある。今日では、シンクロトロン放射(SR)が、全 反射を利用する実験に最適の光源であることが認識さ れてきており、さまざまな研究が行われてきている。 全反射現象を利用する X 線分析手法のなかでも、

蛍光 X 線分析法は比較的早く手をつけられ、まず微 量·高感度分析法として始まった²⁾。溶液試料をオプ ティカルフラットのような鏡面基板に滴下・乾燥し. X線を斜入射で入射させると、基板への X線の侵入 が少ないために、バックグラウンドの原因になる散乱 X線が激減する。加えて、検出器-試料間の距離を小 さくできるという配置上のメリットもあり,検出限界 の大幅改善が達成された2-5)。半導体ウエハー試料の ように平滑な面をもつ試料では、 微量分析の観点に加 え、表面汚染、あるいは表面近傍に局在した不純物元 素の評価に利用することもでき6),近年急速に応用が 始まりつつある。さらに、X線の侵入深さが視射角に 依存することに着目すると、 蛍光 X 線強度の視射角 依存性から元素のデプスプロファイルを非破壊的に求 められることも示されており7-10)、今後の展開が期待 されている。これらの手法を総称して斜入射蛍光 X 線分析法と呼んでいるが、いずれの場合も、基本的に は元素分析であり、化学状態についての情報を得るこ とはできない。

そこで、本研究では表面近傍の元素の化学状態を分 析する手法についての検討を行った。SR を利用した 測定システムを設計・試作し、斜入射実験での侵入深 さとしても比較的浅い数 10~1000Å 程度の深さ領域 の化学状態を分析することを目標とした。化学状態の 識別には、筆者らが先に開発した選択励起蛍光 X 線 分析法¹¹⁻¹³⁾が適していると考え、その斜入射条件へ の適用を検討した。この方法では.吸収端が化学状態 によってシフトすることに着目し、蛍光 X 線強度の 入射エネルギー依存性により与えられる吸収端スペク トルを用いて分析する。本研究は、このような測定を 斜入射条件下で行おうとするものであるが、これには 角度発散が小さくエネルギー可変な単色 X 線が不可 欠である。本実験は、SR の特徴を利用することによ りはじめて実現できたものである。

## 2 実験方法

実験は高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設 BL-4A で行った。選択励起蛍光 X 線分析法による化 学状態分析には,既に報告されているように¹¹⁾,通 常の SR エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(BL-4A に設置済み)がほぼそのまま使用できる。この方法で は,目的元素の吸収端付近で入射 X 線のエネルギー を走査し,それぞれの点での蛍光 X 線強度を半導体 検出器で順次測定する。その結果は,蛍光 X 線的に 見た吸収端付近の吸収スペクトルを与える。本研究で は,表面敏感な測定を行うために,斜入射配置の測定 装置(図1 および写真1)を設計・試作し,上記のセ ットに組み込んで測定を行った。

SR は 2 結晶モノクロメータ(Si (111) × 2) によ り集光・単色化する。そのエネルギー分解能は、クロ ム K 吸収端(5.9888keV) でおよそ 1eV である。入 射及び反射 X 線強度は 2 台のイオンチェンバーで測 定した。試料からの蛍光 X 線強度は, Si (Li) 半導体 検出器により測定した。Si (Li) 半導体検出器は,入 射線の進行方向に対して 90 度,試料面(水平面)に







写真1 SR を利用する斜入射蛍光 X 線分析実験のために試作した装置。A:半導体検出器, B:試料, C:入射強度検出 用イオンチェンバー

対して約10度の方向にセットするとともに, 試料との間に適当な幅に鉛スリットを置き, 試料の端での散乱 X線などを見込まないようにした。試料の位置合わせは, 精密小型ゴニオメータと並進ステージにより行った。また, 反射 X強度を測定するイオンチェンバーの直前にはナイフエッジの片刃スリットを置き, ダイレクトビームを切り, 反射 X線のみを測定するようにした。測定は大気中で行った。

試料には Cr (200Å) /Cr₂O₃ (2000Å) 薄膜を用 いた。この試料は、電子ビーム蒸着法により平坦かつ 平滑な合成石英基板上に Cr および Cr₂O₃を蒸着する ことにより作製された。Cr₂O₃を蒸着するのに抵抗加 熱法を用いるとボート材料(通常タングステン)が大 量に膜中に混入する恐れがある。Cr 薄膜および Cr₂O₃薄膜も参照試料として準備した。

### 3 実験結果・考察

#### 3.1 吸収端近傍での反射率曲線

クロムK吸収端付近でのCr (200Å) /Cr₂O₃ (2000Å) 薄膜の反射率を測定した結果を図2(a)に示 す。また、比較のために、フレネルの式¹⁴⁾を用いて、 吸収端の高エネルギー側(+41eV)および低エネル ギー側(-22eV) での反射率を計算した結果を図2(b)に示す。計算に必要なパラメータである原子散乱因 子の異常分散項は数表¹⁵⁾から採った。

実験結果(図 2(a))では、3mrad 以下の低角側で反 射率が下がっている。このような浅い角度では、試料 面で切った入射 X 線断面の方が試料サイズより大き くなり、試料に X 線が全部はあたらなくなるために、 見かけ上このようになる。

吸収端の低エネルギー側では、膜内での吸収が少な



図2 吸収端の低エネルギー側(実線)と高ケネルギー側(破線)での反射率の角度依存性。(a)実験値 (b)計算値

いことを反映して高い反射率が得られ、また、臨界角 近傍より高角側で反射率の波打ちが認められた。これ は下地の Cr₂O₃層と合成石英基板の界面でも反射が起 き、表面の反射 X 線との干渉により生じるものと考 えられる。通常、このような干渉による振動構造は、 密度の小さい物質が上層にある場合にしばしば観測さ れる。しかし、合成石英基板上の金属及び金属酸化物 薄膜のように、逆の関係であっても、いまの場合のよ うに極端に吸収の少ない状況では鮮明に観測されるこ とがわかる。また、このような振動構造も含めて計算 結果(図 2(b))と良く対応している。

これに対して,吸収端の高エネルギー側では,強い 吸収のために,反射率は低下し,視射角依存性もプ ロードなものになっている。計算結果と比較すると, 臨界角以下の低角側での反射率の絶対値に違いが見ら れるが,これは,屈折率の理論値の不確かさによるも のと考えられる。吸収端付近,特に高エネルギー側で は屈折率は複雑な挙動を示すため,一般的にこれに対 応した理論値を知ることは困難だからである。

#### 3.2 吸収端スペクトルによる化学状態分析

いろいろな視斜角を選び固定した状態で、入射 X 線のエネルギーを走査して、蛍光 X 線法により吸収 端スペクトルを測定した。図3に、4mard 以下の極



図3 吸収端スペクトルの測定結果。A:4mrad 以下の極端に浅い視射角(図2参照), B:通常の45 度入射角。Cr および Cr₂O₃の標準スペクトルも参考のために図中に示す。原点は Cr の吸収端エネルギー

端に浅い視射角(A,図2も参照)と全反射を使わな い通常の45度入射の配置(B)での測定結果を示す。 Cr及びCr₂O₃薄膜の標準スペクトルも同時に示した。

図3において、横軸は入射X線のエネルギー、縦 軸は試料からの蛍光X線(クロムKα線)の強度を 表している。吸収端(図中、原点近傍)より低いエネ ルギーでは、蛍光X線はほとんど出てこないが、エ ネルギーが高くなるにつれ、内殻電子がたたき出され る割合が増加し、蛍光X線が強く放出されるように なる。吸収端のエネルギーは、物理的には、内殻電子 (ここでは1s軌道の電子)を外殻の空軌道までたた き出すのに必要な最小のエネルギーを意味しており、 化学結合状態により変化する。図中でCr₂O₃の曲線が Cr りも高エネルギー側に位置するのは、吸収端エネ ルギーが酸化数の増加に対応して高エネルギー側にシ フトすることに対応する。本手法では、このような化 学シフトを化学状態の識別に利用する。

曲線 A とB は、同一試料の測定結果であるにも関 わらず、明確に異なっていることがわかる。全反射を 使わない 45 度入射の配置では、X 線は深く侵入し、 吸収端の高エネルギー側では $\mu$ mのオーダーになる。 従って、曲線 B は、薄膜全体、すなわち、Cr 層と下 地の Cr₂O₃層の全体を反映した結果になっており、膜 厚的に比率の大きい Cr₂O₃層の影響が強く出ることに なる。実際、定量的に解析を行った結果、曲線 B は、 Cr と Cr₂O₃の標準スペクトルを1:10の比で合成し たスペクトルとよく対応することが確かめられた。こ れに対し斜入射条件では侵入深さは非常に浅く、 4mrad 以下では 100Å 以下になっている。つまり、 曲線 A は、試料のごく表面近傍の化学状態に対応し、 の情報を反映した結果になっている。このように, A とBの違いは, X線の侵入深さの違いにより生じてい るものであり, それぞれの深さ領域の化学状態に対応 したものである。

曲線AとCr薄膜の標準スペクトルは完全には一致 していないが,これはCr層上に形成された自然酸化 膜の寄与によるものと考えられる。曲線Aを定量的 に解析した結果,約40Åの自然酸化膜を仮定すると, この結果がよく説明できることがわかった。自然酸化 膜の厚みは,一般に数10Åと言われており,それに よく合っている。

以上の結果から,斜入射条件を利用することにより, バルクとは区別された表面近傍のみの化学状態を分析 できることが明らかになった。

3.3 臨界角近傍でのスペクトル異常

図4に、さまざまな視射角で測定した吸収スペク トルを示す。視射角が臨界角に近づくとスペクトルが 大きく変化することがわかる。視射角の小さい領域か ら臨界角に近づくにつれ、スペクトルの低エネルギー 側が持ち上がるような変形がおき、臨界角を過ぎてさ らに大きな視射角になると、やがて通常のスペクトル に戻るという傾向があることが認められる。



図4 臨界角近傍での吸収端スペクトルの測定結果。図中の番号 は図2に示した視射角に対応。(1:5.05mard, 2: 8.12mard, 3:14.18mard, 5:5deg.) AとBは図3と同 じ

このようなスペクトルの異常を説明するためには, 吸収端付近での全反射現象について考察することが必 要である。全反射は,物質の屈折率で決まる現象であ り,その複素屈折率 n は,

 $n=1-\delta+i\beta$ 

のように表現されるが、このδとβは、それぞれ、原 子散乱因子の異常分散項f、f"により決まる量である。 図5 に, f'とf"の吸収端付近での挙動(計算値¹⁵⁾) を示す。この図から,吸収端付近では,屈折率がエネ ルギー依存性をもち,従って,全反射現象自身がエネ ルギーに影響されることがわかる^{16.17)}。



図5 クロム吸収端付近における原子散乱因子の異常分散額の挙 動(計算値¹⁵⁾)。横軸の原点はクロムK吸収端エネルギー

図6に, Cr を対象として,反射率,表面 X 線強度, 侵入深さを吸収端付近の3つのエネルギーについて 計算した結果を示す。吸収端の付近でわずかにエネル ギーを変えただけでもこのような大きな違いがあるこ とがわかる。

蛍光 X 線強度は、大ざっぱには、表面 X 線強度と 侵入深さの積に比例するので、特に変化の大きい臨界 角の近くを見ると、吸収端の低エネルギーの方が高エ ネルギー側よりも積の値が大きい。すなわち、吸収端 スペクトル上では、低エネルギー側が強調され、持ち 上がることになる。実験結果(図4)は、基本的にこ のような考え方で説明できる。

これに対して, 臨界角から離れた極端に浅い視射角 では, そのような屈折率の変化による影響は小さく, 現実の測定の角度およびエネルギー分解能の範囲では ほとんど問題にならないと考えられる。

#### 4 結 言

SR の特徴を利用した斜入射蛍光 X 線法は,表面近 傍の高感度元素分析,デプスプロルァイル分析に有用 であるのみならず,極端に浅い視斜角で吸収端の化学 シフトを測定することにより,表面近傍数 10~100Å の化学状態分析が行えることが明らかになった。下地



図6 クロム K 吸収端付近における純 Cr についての(a)反射率, (b)表面 X 線強度, (c)侵入深さ,の視射角依存性の計算結 果。実線(-22eV),1 点鎖線(+1eV),破線(+41eV)

に異なる化学状態の物質があっても、表面近傍のみに 着目した解析が可能である。このようなことから、本 手法は、薄膜・表面近傍のキャラクタリゼーションに 有望であると考えられ、材料評価への応用が期待され る。

また,一般に全反射現象自身は,吸収端付近でエネ ルギー依存性をもち,特に臨界角に近い視射角では大 きな影響を受けるので,スペクトルの解析にはそのよ うな影響を考慮する必要があることがわかった。

#### 謝 辞

本研究は高エネルギー物理学研究所・放射光実験施 設を利用して行われた(共同利用実験・課題番号 89-072)。実験の遂行にあたって,同施設助教授,飯 田厚夫博士の協力と指導を得たことを記して感謝の意 を表したい。

### 参考文献

- 1) Parratt, L.G.: Phys. Rev., 95 (1954), 359.
- Yoneda, Y. and Horiuchi, T.: Rev. Sci. Instrum., 42 (1971), 1069.
- Aiginger H. and Wobrauschek P.: Adv. in X-Ray Anal., 28 (1985), 1.
- 4) Iida, A. and Gohshi, Y.: Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984), 1543.
- Iida, A., Yoshinaga, A., Sakurai, K. and Gohshi, Y.: Anal. Chem., 58 (1986), 394.
- Iida, A., Sakurai, K., Gohshi, Y. dnd Komiya, S.: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L1825.
- Bloch, J.M., Sansone, M., Rondelez, F., Peiffer, D.G., Pincus, P., Kim, M.W., Eisenberger, P.M.: Phys. Rev. Lett., 54 (1985), 1039.
- Bloch, J.M., Yun, W.B., Yang, X., Ramanathan, M., Montano, P.A. and Capasso, C.: Phys. Rev. Lett., 61 (1988), 2941.
- lida, A., Sakurai, K., Yoshinaga, A. and Gohshi, Y.: Nucl. Inst. and Methods, A246 (1986), 736.
- Iida, A., Sakurai, K. and Gohshi, Y.: Adv. in X-Ray Anal., 31 (1988), 487.
- 11) Sakurai, K., Iida, A. and Gohshi, Y.: Anal. Sci. 4 (1988), 37.
- 12) Sakurai, K., Iida, A. and Gohshi, Y.: Adv. in X-Ray Anal. 32 (1989), 407.
- 13) 桜井健次,飯田厚夫,合志陽一:X線分析の進歩,19 (1988),57.
- 14) Born, M and Wolf, E: "Principles Optics 6th ed.", Pergamon, New York (1980).
- 15) Sasaki, S.: KEK Report 83-22 (1984).
- 16) Martens, G. and Rabe, P.: Phys. Stat. Sol (a), 58 (1980), 415.
- 17) Heald, S.M., Chen, H. and Tranquada, J.M.: Phys. Rev., B38 (1988), 1016.

### 研究発表

- Near-surface chemical characterizaion using grazing incidence X-ray fluorescence, Kenji Sakurai and Atsuo Iida, 38th Annual Denver Conference on Applications of X-ray Analysis, 1989. 8., Colorado, U.S.A.
- 2) 斜入射蛍光 X 線分析法による表面近傍の化学状態分析, 桜 井健次, 飯田厚夫, 第 38 回日本分析化学会年会(仙台), 元.10.
- 3)斜入射蛍光X線分析法による表面近傍の化学状態分析,桜 井健次,飯田厚夫,第7回フォトンファクトリーシンボジウム(つくば),2.2.

(誌上)

 Near-surface chemical characterizaion using grazing incidence X-ray fluorescence, Sakurai, K. and Iida, A., Adv. in X-ray Anal. 33 (1990), 205.

# プラズマスペクトロスコピーにおける 高感度測光法の可能性に関する基礎研究

科学技術振興調整費重点基礎研究 計測解析研究部 大河内春乃^{*1},鯨井脩,中村佳右, 山田圭,高橋旦征, 平成元年度

#### 要 約

誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) は,高温プラズマが発光源として優れた性質を持ち, 化学分析評価における重要な位置を占めているが,その課題の一つに高感度化が挙げられる。 そこで測光法における高感度化及び試料導入法における高効率化により, ICP-AES におけ る高感度測光法の達成を目的として基礎研究を行った。また,元素相互の化学的性質が極め て類似し,かつ多数の発光線を持つ希土類元素中希土類元素の定量に高分解能エッシェル型 分光器の適用と,波長変調・高次導関数法によるリアルタイムのバックグラウンド補正の適 用による高感度定量法の検討を行った。

ICP-AES における従来の測光方向はプラズマの横軸方向であるが,縦軸方向からの観測 により,光量の増加と共にプラズマ周辺の発光(Ar 再結合,分子発光等)の観測系への導 入が低減され,SN比の向上が期待される。更に,各元素毎の測光条件の最適化に観測高さ の因子が無くなり,より単純化され,多元素同時定量に際しては特に望ましい。検討の結果, 予想通りの効果が得られた。例えばバックグラウンド相当濃度(BEC)に関しては,従来法よ りSrとAsは1/3,Uは1/15,Naは1/27となった。発光強度に関して,5~68倍に増加し た。その他バックグラウンドノイズ,繰り返し精度,検出限界(LOD)等においても良好な 結果が得られた。

試料導入法としてフローインジェクション(FI)法について検討した。本法は濃縮率が高 く、かつマイクロインジェクションにより導入効率が向上し、高感度化が期待される。本法 を高純度鉄中微量 S 定量に適用する研究を行った。真空紫外域にある感度の良い S の分析 線 S I 180.731nm を用いた。酸性アルミナマイクロカラムに S を吸着させ、マトリックス の Fe は通過させる。2mol/1 アンモニア水 430 µ1 で吸着 S を溶出させてプラズマに導入す る。S を分離濃縮し、マイクロインジェクションする事により高感度定量を可能とした。 LOD は 0.3 µg/g であった。

ICP の高温プラズマは難解離性元素を解離,励起させるため,希土類元素の定量には有利 である。マトリックス希土類元素は,軽希土としてYとLa,中希土としてGd,重希土として Ybを選択し,微量希土類元素16元素定量のための最適波長の選択を始めとする各種基礎 的条件を系統的に追求した。その結果,化学分離操作無しで定量できる,分光干渉補正の少 ない方法を開発した。検出限界は0.00n~0.0n mg/1であった。

#### 1 緒 言

プラズマスペクトロスコピーは、その高温プラズマ

*1現在:特別研究官

が発光源及びイオン源として優れた性質を持ち,化学 計測において重要な位置を占めている。現在の課題の 一つは高感度化である。プラズマ内での発光挙動は各 元素の化学的性質及び試料導入における物理的条件等 に依存し,多元素同時定量における最適条件の決定に は、それらの詳細な検討が必要である。測光法におけ る高感度化及び試料導入法における高効率化により、 ICP-AES における高感度測光法の達成を目的として 基礎的研究を行った。

測光に関して従来の横軸方向観測を縦軸方向観測に することにより、光量の増加と共に、プラズマ周辺の 発光(Ar 再結合、分子発光等)の観測系への導入を 低減させ、SN 比の向上を追求した。試料導入の高効 率化を目的として電気的加熱(ETV)導入法とフロー インジェクション(FI)法について検討した。更に、 データ解析に時間分解法を取り入れることを試みた。

希土類元素は元素相互の化学的性質が極めて類似し ているため、相互分離が困難なばかりでなく、非常に 多数の発光線を持つため、スペクトル干渉により、化 学分析の中で最も難しい分析元素である。この問題解 決のため、高分解能エッシェル型分光器の適用と、波 長変調・高次導関数法によるリアルタイムのバックグ ラウンド補正の適用により、高感度に定量する方法に ついて種々検討を行った。

# エッシェル型分光器とICP-AES による Y, La, Gd, Yb マトリックス中の微量希土類元素の定量

ICP-AES は高融点金属の感度が高いので希土類元 素の定量に適している。しかし、希土類元素は多くの スペクトル線を持っており、その多くは他の希土類元 素による分光干渉を受ける。波長変調と二次微分信号 検出を用いる高分解能エッシェル型分光器を用いれば, 波長選択性がより高くなり、分光干渉がより小さくな ると考えられる。このシステムは高純度酸化ジルコニ ウム¹⁾や Zr. Zr 合金²⁾中の微量の Hf の直接定量に応用 され、また鋼中のPの定量³⁾では、波長変調法の精度 は非変調法の精度よりも良いと報告された。しかし. エッシェル型分光器を用いる希土類元素の定量に関する 研究は非常に少ない。IshiiとSatoh⁴⁾は波長変調と二次 微分信号検出を用いる高分解能エッシェル型分光器で 酸化ランタン中の希土類元素を定量した。Boumans ら^{5),6)}は 50MHz の ICP における希土類元素の相互分光 干渉の研究に、波長変調と二次微分信号検出を使用し ないエッシェル型分光器を用いた。

本研究においては、高分解能エッシェル型分光器を用いた ICP-AES で希土類元素相互間の分光干渉を系統的に調べた。軽希土として Y と La を、中希土として Gd を、重希土として Yb をそれぞれ選び、これらマトリックス中の微量希土類元素の定量のための最適分

析波長を選択し、分析特性を検討した。

2.1 実験

## 2.1.1 装置

京都光研(株)製 UOP-2 MARK II 型 ICP 発光分析 装置を用いた。この装置はコンピュータ制御の波長変 調・二次微分信号検出を用いるエッシェル型分光器を備 えている。本装置はポリクロメータとモノクロメータ の両機能を有する。表1に装置及び測定条件をまと めた。

#### 2.1.2 試薬と溶液

酸,塩化ナトリウム及び塩化カリウムは試薬特級を 用いた。希土類元素の標準溶液(2.0g/l)は英国ジョン ソンマッセイ社の酸化希土(99.99%)から調製した。 原液を希塩酸で希釈して 0.1~2.0mg/l の希薄溶液を 調製した。Al と Fe は高純度金属を酸に溶解した。

# 2.2 結果と考察

## 2.2.1 測定条件

16 希土類元素をそれぞれ 1.0mg/l 含む合成溶液を 用いて測定条件を検討し,最適測定条件を表1にま とめた。

2. 2. 2 クロスフロー及び同軸型ネブライザー

マトリックスとして 2.0g/l の Yb を含み 9 種類の希 土類元素をそれぞれ 0, 1.0, 2.0mg/l 含む合成溶液を 用いた。両ネブライザーの特性の比較結果を表2に まとめた。クロスフロー型の方が相対標準偏差 (RSD) が良く, またその発光強度は同軸型の 2 倍以上だっ

表1 装置及び測定条件

周波数	27.12MHz
高周波出力	0.9kW
トーチ	ボンネット付ファッセル型
ネブライザー	クロスフローまたは同軸型
チャンバー	スコット型
回折格子	フラット型, 溝79mm ⁻¹
	ツェルニーターナーマウント
焦点距離	0.8m
逆線分散	0.031nm/mm (200nm)
	0.078nm/mm (500nm)
入口スリット	幅100μm,高さ500μm
出口スリット	幅100μm,高さ500μm
	(Lu:100×1000µm)
外側ガス流量	151/min
中間ガス流量	0.51/min
キャリアーガス流量	0.381/min
観測高さ	コイル上13mm
溶液吸い上げ速度	3.0ml/min
積分時間	5 s
プラズマスペクトロスコピーにおける高感度測光法の可能性に関する研究

	1.0mg/lでのR	SD,%	LOD, mį	g/l	BEC, mg/l			
目的元素 波長nm	クロスフロー型	同軸型	クロスフロー型	同軸型	クロスフロー型	同軸型		
Sc ·· · 361.384	2.42	4.15	0.026	0.060	0.04	0.12		
La ·· · 408.672	2.10	3.79	0.010	0.076	0	0.33		
Ce ··· · 413.380	2.66	4.10	0.032	0.088	0.18	0.19		
Sm ·· · 442.434	2.60	5.50	0.020	0.13	0.04	0.03		
Eu ·· · 381.967	1.42	1.99	0.014	0.028	0.02	0.07		
Dy ·· · 340.780	3.98	8.24	0.032	0.13	0.02	0.14		
Er ·· · 337.271	1.96	2.59	0.012	0.028	0.15	0.31		
Tm ·· · 346.220	2.83	6.84	0.024	0.10	0	0.11		
Lu ·· · 261.542	1.57	2.63	0.012	0.042	0.27	0.28		

表2 2.0g/l Ybを用いた時のクロスフローと同軸型ネブライザーの分析特性の比較, n=10

た。クロスフロー型でのLODは同軸型での値の半分 以下だった。LODはバックグラウンド信号の標準偏 差の2倍の信号を生じる濃度で定義される。クロス フロー型で得られた BECはSmを除いては同軸型で の値よりも小さかった。また同軸型ネブライザーでは 10g/1のYb溶液を噴霧したら目詰まりを生じた。従 って、以下の実験ではクロスフロー型ネブライザーを 用いた。

### 2.2.3 分析波長と分光干渉

希土類元素は相互分光干渉が大きいため、希土類元 素マトリックスの分光干渉が最も小さい分析波長を選 ぶ必要がある。1.0g/1のマトリックス中の15希土類 元素 1.0mg/l のスペクトル波形をポリクロメータで検 討した結果, Eu, Er, Yb, Lu を目的元素とした場合に はどのマトリックスでも良い波形が得られた。妨害の ために良いスペクトル波形が得られなかった目的元素 とマトリックスの組については, 波長表 7,8)から各 目的元素について10波長を選び、モノクロメータを 用いてスペクトル波形を調べた。表3はこのように して特定マトリックスに対して選ばれた分析波長をま とめたものである。希土類元素相互間の干渉係数 Kij (妨害元素 1mg/l が相当する目的元素の µg/l 量)を調 べた。ポリクロメータで良いスペクトル波形が得られ ない分析線に対してモノクロメータで良い波形が得ら れる場合があったが、これは近隣妨害線が微妙に影響 しているか、またはポリクロメータの出口スリット後 で光路変換のために用いた反射鏡での迷光か、光電子 増倍管の位置, または時間による波長の微妙なずれに よると考えられる。

# 2.2.4 目的元素に対するマトリックス濃度の影響

1.0mg/lの15希土類元素に対してマトリックスを

表3 特定マトリックスに対する分析波長

	日的う	テ表		分	Ւ析波長	マトリックフ
		U 512			nm	
Sc	••	••	••	II	361.384	La, Gd or Yb
				Π	361.384*	Y
Y	••	••	••	Π	363.312*	Yb
				Π	371.030	La or Gd
La	••	••	••	Π	399.575*	Yb
				Π	408.672	Gd
				Π	412.323*	Y
Ce	••	• •	••	Π	413.380*	Y,La or Yb
				Π	446.021*	Gd
$\Pr$	••	•••	••	Π	414.311*	Gd
				Π	422.535	La or Yb
				Π	422.535*	Y
Nd	••	••	•••	Π	404.080*	Gd
				Π	406.109	Y or La
				Π	430.358*	Yb
Sm	••	••	••	Π	442.434	Y,La or Yb
				Π	443.432*	Gd
Eu	••	••	••	Π	381.967	Y, La, Gd or Yb
$\operatorname{Gd}$	••	••	••	Π	335.047*	La
				Π	342.247*	Y or Yb
Tb	••	••	• •	Π	332.440*	La
				Π	367.635	Y
				Π	370.286*	Yb
				II	387.417*	Gd
Dy	••	••	••	Π	353.602*	Gd
				Π	353.170*	Y,La or Yb
Ho	••	••	••	Π	345.600*	La
				Π	381.073	Y or Gd
				Π	381.073*	Yb
Er	••	••	••	Π	337.271	Y, La, Gd or Yb
Τm	••	••	••	Π	313.126*	La,Gd or Yb
				Π	346.220	Y
Yb	••	••	••	Π	328.937	Y,La or Gd
Lu	••	••	••	Π	261.542	Y, La, Gd or Yb
*モノ	クロ	メー	タ使	用		

0~2.0g/lと変化させた。多くの目的元素に対して, 0~0.1g/lで発光強度の著しい増加または減少が見ら れ,それ以上では発光強度はマトリックス濃度の増加 と共に徐々に増加または減少した。これらの結果は検 量線溶液のマトリックスマッチングが必要なことを示 している。

分析精度に対するマトリックス濃度の影響を検討し た。2.0mg/lの15希土類元素と1.0,2.0,10g/lのマ トリックスを含む溶液を用いた。10回測定から求め た RSD は、マトリックスが1.0と2.0g/lで同様な値 となったが、10g/lでは少し大きな RSD となった。 これは溶液濃度が急増したために、溶液吸い上げ速度 とエアロゾル生成が不規則になったためと考えられる。 これらの結果から、マトリックス濃度として2.0g/l を用いることにした。

この装置においては、4つのデータ処理方法がバッ クグラウンド処理に対して利用できる。各目的元素と マトリックスの組合せに対して分光干渉を除去あるい は最小にするために選ばれたデータ処理方法を表4 にまとめた。

表4 データ処理方法

マトリックス データ処理方法
1.0g/l
Y ··· M-1 15REEs
La ·· M-3 Sm; M-4 Pr; M-1 13REEs
Gd ·· M-2 Pr; M-1 14REEs
Yb ·· M-1 15REEs
2.0g/l
Y ·· M-1 15REEs
La ·· M-2 Pr; M-1 14REEs
Gd ··· M-2 Pr, Tb; M-3 Nd, Dy; M-1 11REEs
Yb ··· M-2 Ho; M-1 14REEs
10g/l
Y · · M-2 Ho, Tm; M-3 Dy, Tb; M-1 11REEs
La ·· M-2 Pr; M-3 Sc, Nd; M-1 12REEs
Gd ··· M-1 Eu, Tm, Lu; M-3 Nd, Ho; M-4 Sc, Sm,
M-2 8REEs
Yb · · · M-2 Ce, Nd, Gd, Ho; M-3 Pr; M-4 Tb;
M-1 9REEs
M-1:ピーク強度-最小バックグラウンド強度
M-3:ピーク強度-長波長側のバックグラウンド強度
M-4:ピーク強度-平均バックグラウンド強度
M-2:ピーク強度-短波長側のバックグラウンド強度

#### 2.2.5 希土類元素に対する他元素の影響

1.0mg/lの16希土類元素の発光強度に対するNa, K, Al, Feの影響を検討した。NaとKはイオン化干渉 の観点から, AlとFeは一般元素として選択した。こ れら元素の濃度は 0, 10, 30, 50mg/l とした。Al と K は 16 希土類元素に影響しなかったが, Na と Fe は 30mg/l 以上でいくつかの希土類元素に影響した。

### 2.2.6 発光強度に対する酸の影響

1.0mg/lの16希土類元素の発光強度に対する0~ 0.3mol/lの塩酸,硝酸,過塩素酸,硫酸の影響を調べ た。全ての酸で,0.1mol/lまでは酸濃度の増加と共に 大きな抑制効果が見られた。発光強度に対する塩酸の 影響は0.1~0.3mol/lで,ほとんど一定だった。硝酸 では,発光強度は0.1から0.3mol/lまで徐々に低下 した。0.1から0.3mol/lまでの過塩素酸では,発光強 度は元素によっては一定だったり,減少したりする。 硫酸では信号抑制効果は他の酸より大きい。これらの 効果は溶液の粘性の変化などによるものである。

2.2.7 検量線とバックグラウンド相当濃度(BEC) 2.0g/1のマトリックスと0~2.0mg/1の15希土類 元素を含む検量線は4つのマトリックス中で全希土 類元素に対して直線だった。表5にはこの検量線か ら得られた BEC をまとめた。

また 16 希土類元素 (0~100mg/l) のみでマトリッ クスを含まない検量線は約 50mg/l までは直線だった が,それ以上では濃度軸方向にカーブした。

表5 バックグラウンド相当濃度(mg/l)

		マトリ	ックス	
目的元素	Y	La	Gd	Yb
$Sc \cdots \cdots \cdots$	0	0.15	0.14	0.04
$Y  \cdots  \cdots  \cdots$		0.19	0.13	0.03
La ·· ·· ··	0.02		0.12	0
$Ce \ \cdots \ \cdots \ \cdots$	0.06	0.05	0.10	0.18
$\Pr$ · · · ·	0.14	0.41	0	0.17
Nd ··· ··	0.05	0.24	0.30	0.07
$Sm \cdots \cdots \cdots$	0.06	0.04	0.70	0.04
$Eu \cdots \cdots$	0.04	0.03	0.07	0.02
$Gd \cdots \cdots \cdots$	0.05	0.04	_	0.15
Ть ·· ··	0.25	0.03	0.30	0.78
Dy	0.48	0.01	0.09	0.02
Но ·· ··	0.77	0.02	0.46	0.05
$Er \cdots \cdots$	0.06	0.03	0.19	0.15
$Tm \cdots \cdots$	0.25	0	0	0
$Yb \cdots \cdots$	0.04	0	0	—
Lu ·· ·· ··	0.04	0	0	0.27

### 2.2.8 相対標準偏差 (RSD), 検出限界 (LOD) 及 び感度

表6に、2.0g/lのマトリックス存在下での1.0と 2.0mg/lの目的元素に対する平均値(x)、RSD, LOD,感

		目的元素。	の検出濃度			
	1.0	mg/l	2.0	)mg/l	$IOD(2\sigma)$	
日的元素	⊼, mg/l	RSD, %	$\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{mg/l}$	RSD, %	mg/l	感度
Yマトリックス			, 0.		0.	
Sc	1.0	0.7	2.0	0.9	0.002	$3.0 \times 10^{3}$
La •• ••	1.0	2.6	2.0	1.9	0.007	$3.1 \times 10^{3}$
Ce ·· ··	1.0	4.0	2.0	3.4	0.060	$4.6 \times 10^{2}$
$\Pr \cdots$	1.0	1.9	2.0	2.5	0.038	$6.7 \times 10^{2}$
Nd ·· ··	1.0	3.9	2.0	3.0	0.038	$7.3 \times 10^{2}$
Sm ·· ··	1.0	4.0	2.0	2.8	0.028	$7.9 \times 10^{2}$
Eu ·····	1.0	3.1	2.0	2.9	0.020	$4.7 \times 10^{\circ}$ 1 5 $\times 10^{3}$
	1.0	29	2.0	3.6	0.014	$1.3 \times 10^{-1}$
$Dv \cdots \cdots$	1.0	2.6	2.1	2.5	0.015	$2.6 \times 10^{3}$
Но · · ·	1.0	1.9	2.0	2.5	0.030	$5.6 \times 10^{2}$
Er ·· ··	1.0	3.3	2.0	2.8	0.014	6.7×10 ²
Tm ·· ··	1.0	4.4	2.0	2.8	0.028	$5.4 \times 10^{2}$
Yb ·· ··	1.0	2.9	2.0	1.5	0.020	$4.1 \times 10^{2}$
Lu ·· ··	1.0	2.7	2.0	3.0	0.018	$3.7 \times 10^{2}$
Laマトリックス	1.0	1 5	0.0	1.0	0.010	0 7 \/ 102
V	1.0	1.5	2.0	1.9	0.018	$2.7 \times 10^{\circ}$ 5 7 × 10 ²
Ce ·· ··	1.0	4 4	2.0	2.9	0.012	$9.0 \times 10^{2}$
$\Pr^{OC}$ · · · ·	1.0	4.1	2.0	3.7	0.062	$5.2 \times 10^{2}$
Nd ·· ··	1.0	3.1	2.0	1.2	0.034	$7.7 \times 10^{2}$
Sm ·· ··	1.0	3.7	2.0	1.2	0.028	8.2×10 ²
Eu ·· ··	1.0	1.1	2.1	1.8	0.016	$4.9 \times 10^{2}$
Gd ·· ··	1.0	2.1	2.0	1.3	0.020	$8.3 \times 10^{2}$
Tb ·· ··	1.0	2.7	2.1	1.4	0.048	$4.0 \times 10^{2}$
Dy ·· ··	1.0	0.7	2.0	0.9	0.004	$2.8 \times 10^{3}$
$\mathbf{F}_{\mathbf{r}}$	1.0	2.0	2.0	1.0	0.010	$9.2 \times 10^{-}$ 7 1 × 10 ²
$T_m \cdots \cdots$	1.0	1.3	2.0	1.0	0.006	$2.2 \times 10^3$
Yb · · ·	1.0	1.1	2.0	1.0	0.014	$4.4 \times 10^{2}$
Lu ·· ··	1.0	1.0	2.0	1.1	0.010	$4.3 \times 10^{2}$
Gdマトリックス						
$Sc \cdots \cdots$	1.1	3.0	2.0	1.0	0.032	$5.3 \times 10^{2}$
Y	1.0	1.1	2.0	1.0	0.012	$6.0 \times 10^{2}$
La ·· ··	1.1	2.1	2.0	1.2	0.026	$2.5 \times 10^{2}$
Pr · · ·	1.0	5.4 2.1	2.0	1.8	0.038	$4.0 \times 10^{\circ}$ 5.0 × 10 ²
Nd ··· ··	1.0	3.8	2.0	3.1	0.070	$2.7 \times 10^2$
Sm ·· ··	1.0	2.6	2.0	1.8	0.050	$6.5 \times 10^{2}$
Eu ·· ··	1.1	1.3	2.0	0.6	0.012	$5.3 \times 10^{2}$
$Tb \cdots$	1.0	4.8	2.0	2.8	0.030	$3.8 \times 10^{2}$
$Dy \cdots \cdots$	1.0	2.3	2.0	3.0	0.074	$5.7 \times 10^{2}$
Ho ·· ··	1.0	1.2	2.1	1.4	0.018	$6.1 \times 10^{2}$
Er ·· ··	1.0	1.6	2.0	1.1	0.016	$7.4 \times 10^{2}$ 2 4 × 103
Vh ····	1.0	1.4	2.0	1.2	0.010	$\frac{2.4 \times 10^{2}}{4.5 \times 10^{2}}$
Lu ·· ··	1.0	1.1	2.0	1.3	0.010	$4.5 \times 10^{2}$
Ybマトリックス	1.0			210	0.000	
Sc · · · ·	1.0	1.8	1.9	1.5	0.028	$2.9 \times 10^{2}$
Y	1.0	1.2	1.9	2.1	0.006	$3.1 \times 10^{3}$
La ·· ··	1.0	0.9	2.1	2.2	0.008	$2.3 \times 10^{3}$
$Ce \cdots$	1.0	1.9	2.0	2.6	0.044	$5.1 \times 10^{2}$
Pr ·· ··	1.0	3.0	2.0	Z.Z	0.062	$5.8 \times 10^{2}$ 5 $4 \times 10^{2}$
Sm ·····	1.0	4.3 1 7	2.1	1.ð 1 0	0.000	0.4×10° 8 0×102
En ·· ··	1.0	0.9	2.1	1.1	0.018	$5.0 \times 10^{2}$
Gd •• ••	1.0	1.4	2.0	0.7	0.014	$2.0 \times 10^{3}$
Ть	1.0	3.4	2.0	2.1	0.080	$3.3 \times 10^{2}$
$Dy \cdots \cdots$	1.0	2.9	2.0	3.7	0.010	$2.4 \times 10^{3}$
Но ·· ··	1.0	3.3	2.0	2.3	0.036	$7.9 \times 10^{2}$
$\operatorname{Er}$ $\cdots$ $\cdots$	1.0	1.0	2.0	1.3	0.018	$7.4 \times 10^{2}$
Im ·· ··	1.0	2.1	1.9	1.9	0.008	$2.4 \times 10^{3}$
1.11	1.0	1.4	4.0	1.5	11.022	4.4入10~

## 表6 相対標準偏差(マトリックス濃度2.0g/1, n=10), 検出限界及び感度

度(1mg/1当りの強度)をまとめた。同じ溶液を10 回測定しxとRSDを求めた。LODは15希土類元素 の0.1~2.0mg/1濃度における発光強度の標準偏差を 濃度に対してプロットし,これを濃度0に外挿して 得られた。感度は検量線の0~2.0mg/1の部分の勾配 から得られた。異なるマトリックス中の同じ目的元素 を定量しても測定条件が異なるので感度は異なってく る。内標準法を用いるとRSDが改善された。

# ICP-AES における縦軸方向観測(エンドオン)による高感度化

測光条件の最適化はプラズマスペクトロスコピーに おける第一の検討課題である。それらは各元素の特性 と関連し,重要パラメーターは観測高さ,プラズマ出 力及びキャリアーガス流量で,相互に影響しあう。従 来の測光方法はプラズマの横軸方向であるが,縦軸方 向からの観測により,光量の増加と共にプラズマ周辺 の発光(Ar 再結合,分子発光等)の観測系への導入 が低減され SN 比の向上が期待される⁹⁾¹⁰⁾。そこで ICP 発光分析装置のトーチ部をコンピュータコント ロールにより横軸方向観測(サイドオン)から縦軸方 向観測(エンドオン)に出来るように改造した。主に プラズマ条件そして感度等についてサイドオンとエン ドオンの比較検討を行い,高感度分析法を確立した。

## 3.1 実験

#### 3.1.1 装置

高分解能エッシェル型分光器を用いた ICP 発光分 析装置(京都光研製 UOP-2 MARK II)を使用した。 これは,波長変調—高次導関数法によるバックグラウ ンド補正がリアルタイムで行われ、コンピュータコン トロールされる。

#### 3.1.2 標準溶液の調製

保存用標準溶液(1g/l)は高純度金属(99.99%以上) を少量の塩酸または硝酸で溶解した後純水で定容とし, 使用の都度塩酸(1+100)又は硝酸(1+100)で希釈し 定容とした。検量線用の溶液はサイドオンで0~ 2.0mg/l,エンドオンで0~0.10mg/lの範囲で作成した。 諸条件検討用の溶液はサイドオンで1.0mg/lまたエン ドオンで0.10mg/lを調製して使用した。その他実験 に使用した試薬及び酸類は原子吸光用である。

#### 3.1.3 測定操作

各元素の標準溶液を使用して最適プラズマ条件(外 側ガス 151/min, 中間ガス 1.11/min は常時一定)の選 定を行った。

#### 3.2 結果と考察

#### 3.2.1 プラズマ条件

サイドオン及びエンドオンのプラズマ条件の検討は つぎのように行った。一定濃度の標準溶液と純水を噴 霧しその発光強度を測定する。それらの SN 比を求め てその最大値を与える条件を最適として選んだ。サイ ドオンはプラズマ出力, 観測高さ, キャリアーガス量 の検討をしたがエンドオンはプラズマ出力とキャリ アーガス量を検討した。最適測定条件を表7に示す。

表7 測 定 条 件

2440000	
エッシェル回折格子	平面型 79本mm ⁻¹
逆線分散	0.031(200), 0.078(500),
	0.12(800)nm/mm(nm)
サイドオン	
高周波出力	1.2kW
外側ガス流量	151/min
中間ガス流量	1.11/min
キャリアーガス流量	0.401/min
観測高さ	11mm
積分時間	5s
エンドオン	
高周波出力	1.3kW
外側ガス流量	151/min
中間ガス量	1.11/min
キャリアーガス流量	0.401/min
プラズマ位置	600mm
積分時間	5s

#### 3.2.2 分析線

分析線の選択方法は一元素につき 10 本の波長を選 んで一定濃度の標準溶液と純水を噴霧してプロファイ ルを描き,その形と発光強度の強さから決定した。決 定した元素の波長をつぎに示す。Cd II 226.502nm, Co II 228.616nm, Mn II 257.610nm, Fe II 259.940nm, Cr II 267.716nm, V II 292.402nm, Be II 313.042nm, Cu I 324.754nm, Al I 396.152nm, Ba II 455.403nm, Na I 588.995nm。

#### 3.2.3 変調幅

決定した波長を使用し,変調幅に対して一定濃度の 標準溶液と純水を噴霧して発光強度を測定し,SN比 を求めて,その最大値を与える変調幅を最適として選 んだ。その結果,変調幅を9にした。

#### 3.2.4 感度

最適条件を設定してサイドオンとエンドオンで 1_μ g/l標準溶液と純水を噴霧して双方の感度の比較検討 を行った。いずれの元素もサイドオンに対してエンド オンは大きく感度が向上した。Cd は 17 倍, Co は 6 倍, Mn は 26 倍, Fe は 9 倍, Cr は 33 倍, V は 26 倍, Be は 72 倍, Cu は 11 倍, Al は 29 倍, Ba は 11 倍, Na は 20 倍となった。

#### 3. 2. 5 バックグラウンドノイズ

サイドオンとエンドオンで純水を噴霧して発光強度 を測定 (n=10) した。そして RSD を求めて双方の比 較検討を行った。サイドオンからエンドオンにするこ とで各元素のバックグラウンドノイズは, Cd は 1/ 2.6, Co は 1/1.7, Mn は 1/1.7, Fe は 1/1.9, Cr は 1/ 1.6, V は 1/1.2, Be は 1/4.2, Cu は 1/6.3, Al は 1/1.1, Ba は 1/2, Na は 1/1.9 にいずれの元素も減少した。

### 3. 2. 6 バックグランド相当濃度 (BEC)

サイドオンとエンドオンで検量線を作成して BEC を求め双方の比較検討を行った。各元素の BEC は, Cd は 1/4.2, Co は 1/2.5, Mn は 1/119, Fe は 1/68, Cr は 1/467, V は 1/72, Be は 1/19, Cu は 1/80, AI は 1/25, Ba は 1/10, Na は 1/27 にいずれの元素もエ ンドオンにすることにより著しく減少した。

#### 3. 2. 7 検出限界 (LOD)

サイドオンとエンドオンで各元素のLOD( $\mu g/l$ )(n= 10, ブランクの2 $\sigma$ )を求めた。サイドオンからエン ドオンにすることにより Cd(4.00→0.54), Co(15.4→ 1.46), Mn(3.20→0.54), Fe(7.4→2.82), Cr(3.94→0.58), V(2.08 → 0.66), Be(0.20 → 0.05), Cu(3.14 → 0.89), Al(17.2→1.8), Ba(0.92→0.14), Na(22.3→2.22) と LOD はいずれの元素も大きく改善された。

## 電気加熱気化 (ETV) 装置と ICP-AES の組み合 わせによる高感度化

ネブライザーによる試料溶液導入法による ICP-AES は,噴霧された試料溶液のプラズマへの導入効 率が低いこと,さらに酸,水分等の蒸発によるプラズ マ温度損失が大きくスペクトル強度の低下につながる 等の問題がある。そこで ETV を使用することにより, あらかじめ試料溶液中の酸,水分を低温で蒸発させ灰 化した残留試料を高温で気化しプラズマに導入するこ とを検討した結果,試料溶液導入法と比較して数+μ 1と少量の試料溶液ではるかに高感度なスペクトル強 度が得られた。

また観測方法をサイドオンからエンドオンにした結 果, 感度, 精度も向上し, さらに, 時間分解測定法を 用いたところ分析線に接近するマトリックス元素のス ペクトル線と分離測定が出来て,より良好な結果を得 た。

#### 4.1 実験

4.1.1 電気加熱気化 (ETV) 装置

ベルジャーは耐熱ガラス製(高さ23cm,径14cm) で、その中をArと微少量のH₂が常時流れている。 マイクロピペットを使用して試料導入口から試料溶液 をタングステンボート上に滴下する。乾燥, 灰化, 蒸 発過程を経てICPへ試料蒸気を導入する。

#### 4.1.2 測定条件

測定条件を表8に示した。

表8 測 定 条 件

1.4kW
151/min
1.01/min
13mm
600mm
幅100μm, 高さ500μm,
10W30s
30W60s
700W - 7s
0.601/min
0.101/min

#### 4.2 結果と考察

## 4.2.1 ETV 法と溶液法におけるスペクトル強 度の比較

エンドオン-ETV 法とサイドオン溶液法を比較する とエンドオン-ETV 法が Mn, Cr, Fe, Al においてスペ クトル強度が 110~520 倍と増加している。この原 因は (1) 試料導入効率の増加, (2) エンドオン-ETV法 は酸溶液を乾燥, 灰化した後残留試料を気化しプラズ マに導入するので水分によるプラズマ温度降下が抑制 される, (3) 分光器に入射される光量の増加, (4) 各元 素の励起密度の高い部分が観測される等が考えられる。

## 4.2.2 ETV 法によるエンドオンとサイドオン の RSD の比較

ETV 法によるエンドオンとサイドオンの RSD を比 較検討した。その結果を表9 に示した。Cr, Mn の RSD を比較するとエンドオンの方が 10% 以下と良好

表9 繰り返し精度(RSD)

方法	<10%	10%<
エンドオン	Al, Cr, Mn	Fe
サイドオン		Mn, Cr, Co

である。この原因はエンドオンによる分光器への入射 光量の増加,各元素の励起効率の高い部分が観測され たものと考えられる。

#### 4.2.3 検出限界の比較

サイドオン溶液法とエンドオン-ETV 法の LOD を 比較してみたところ, Mn, Cr, Fe, Al についてはエン ドオン-ETV 法の方が 43~156 倍良好な結果を与え た。この原因も 4.2.1 で述べたのと同じと考えられる。 4.2.4 時間分解法による Mo 中の Mn の測定

Moマトリックス中の Mn について ETV- 時間分解 測定法を用いてマトリックスの近接線と分析線を分離 することを検討して良好な結果を得た。

分析元素 Mn に Mo マトリックスの近接線があり, その波長差は極僅かである。高分解能の分光器でもま ったく重なりあってしまう。そこで ETV を用いた。 塩酸溶液試料を乾燥, 灰化することにより残留試料は Mo, Mn の塩化物になると考えられるので, これらの 沸点差により気化の時間差を利用して Mn のみのスペ クトル強度を測定したところ良好な検量線を作成する ことが出来た。なお, Fe 中の AI においても良好な結 果を得た。

## 5 オンライン予備濃縮一フローインジェクション ICP-AES による高純度鉄中の極微量 S の 定量

鉄鋼中の極微量 S( $\ge 5 \mu g/g$ )の定量法は硫化水素蒸 留分離/メチレンブルー吸光光度法¹¹⁾,または,抽 出吸光光度法によっている¹²⁾。後者の場合,Sの定量 下限は試料 0.5gを用いて 0.5  $\mu g/g$ であった。しかし, これらの方法は煩雑であり,かつ,多くの試薬からの ブランクも高い。小野と大槻は鋼中Sの硫化水素へ の変換に第一鉄一強リン酸法を用いた¹³⁾。発生した 硫化水素はアルカリ溶液に吸収され,232nmで紫外 吸光光度法により定量された¹³⁾。この方法はS濃度 0.5  $\mu g/g$ か,それ以下に応用できるが,特別の装置を 必要とする。

ICP-AES において, Fe による連続バックグラウン ドは真空紫外のS分析線 180.731nm においても妨害 する。そのため, Fe マトリックス共存下のニオブ含 有銑鉄中のSの LOD(2 $\sigma$ ) は 21  $\mu$ g/g であった¹⁴⁾。Fe マトリックスの分離とSの濃縮は高純度鉄中の極微 量 S の定量のために不可欠である。Cox ら¹⁵⁾は FI と ICP-AES を硫酸塩定量のために結合させ, 天然水と ボイラー水中の硫酸塩を定量した。この方法は金属や 合金に適用されていない。 本研究では、高純度鉄中の極微量Sの迅速かつ正 確な定量のために、FIとICP-AESを結合させた2つ の標準添加法を開発した。

### 5.1 実験

#### 5.1.1 装置

ICP 発光分光装置は島津製作所製 ICPV-1000 真空 型ポリクロメーターを使用した。この分光器の性能は 他文献^{14,16)}で記述した。最適化した測定条件を表10 に示した。S シグナルのピーク高さ測定には島津製作 所製 U-228 型チャートレコーダを用いた。また,一 部のデータは積分して求めた。

ICP に結合した FI システムの概略図を図1 に示し た。2 つの標準添加法を用いた。1 つ目の標準添加 FI システム (方法 A) は図 1(a) に示した。2 つ目のオン ライン標準添加 FI システム (方法 B) は図 1(b) に示 した。T型ジョイントは図 1(b) に試料とS 溶液の予 混合に用いた。溶液導入には Ismatec 社 (スイス) 製 ペリスタルティクポンプ (8 ローラー,4 チャンネ ル)を用いた。Rheodine 社(米)製 50 型テフロン ロータリーバルブ (4 方)を用いた。アルミナマイク ロカラムのキャリアー溶液として硝酸 0.01mol/1を用 いた。キャリアー溶液の酸度と溶離剤の濃度は既報の ものを用いた¹⁵⁾。Cox らは水酸化アンモニウムが 2mol/1 またはそれ以上の濃度において有効であり,1 回 200 µl のインジェクションにより 80% 以上のSが 溶離されたことを示した¹⁵⁾。

#### 5.1.2 試薬と溶液

硝酸(61%)及び塩酸(36%)は精密分析用(関東化学 製)を用いた。水酸化アンモニウムは原子吸光用 (25%,関東化学製)及び試薬特級(28%)を用いた。硫 酸アンモニウムは試薬特級を用いた。ストック用S 溶液は硫酸アンモニウムを150℃のオーブン中で乾 燥後,溶解して調製した。ワーキング溶液はストック

表10 測定条件

周波数	27.12MHz
出力	1.2kW
反射波	< 1  W
アルゴンガス流量	
外側ガス	141/min
中間ガス	1.5l/min
キャリアーガス	1.01/min
パージガス	2.01/min
観測高さ	10mm
積分時間	60s
スペクトル線	S I 180.731nm



図1 予備濃縮法の概略図

(a)標準添加法(方法A),(b)オンライン標準添加法(方法B), E:溶離液, P:ペリスタルティクポンプ, W:廃液, C:マイクロカラム

溶液を水または酸に連続希釈して調製した。水は蒸留 水を用いた。クロマトグラフ用アルミナはメルク製 (活性アルミナ 90 酸性,活性度 Ι,125~180 μm 及 び活性アルミナ 90、ブロックマンタイプ,活性度 ΙΙ~ III,105~149 μm)を用いた。

#### 5.1.3 試料

高純度鉄は日本鉄鋼協会の標準試料 (JSS CRMs) を 用いた。他元素からの妨害の検討は硝酸と塩酸の混酸 に溶解した JSS CRMs を用いて行った。

#### 5.1.4 操作

高純度鉄チップ1gは硝酸と塩酸の混酸(1+1)10ml に室温で溶解した後,熱板上で少時加熱した。分解液 は沪紙 No.5C で不溶性残留物を沪過した。方法 B 用 に沪液を100ml(約0.7~0.8mol/1硝酸及び0.5~ 0.6mol/1塩酸酸性)に希釈した。方法 A 用に種々のS 溶液でスパイクし100mlに希釈する。マイクロカラ ムは1mol/1及び0.01mol/1硝酸並びに2mol/1水酸化ア ンモニウムで一定のS ブランクが得られるまでコン ディショニングした。

標準添加法(方法A):スパイクした試料溶液をマ イクロカラムに通す。Sを吸着させ、マトリックスの Fe はバルブ操作により、廃液として通過させる(図 1(a))。吸着させたSを2mol/l水酸化アンモニウム 430 µlの注入により,溶離する。マイクロカラムに 残留したSは2mol/l水酸化アンモニウムの再度の繰 り返し注入により,除去する。もう一度,水酸化アン モニウムを注入する。Sを標準添加法により定量する。 オンライン標準添加法(方法B):Sをスパイクし てない試料溶液とS標準溶液を別々の管で诵す(図

1(b))。T型ジョイントにおいてそれらの溶液を予混 合し、マイクロカラムにSを吸着させる。そして、 上述の方法Aに続ける。全スパイクS量対S発光強 度を用いて検量線を作成する。

#### 5.2 結果と考察

#### 5.2.1 アルミナの性質

アルミナはタイプ,粒径,その量により,マイクロ カラムでのSの吸着に影響を与える。酸性アルミナ は中性アルミナより良い吸着を示した。粒度の細かい アルミナはより粗いアルミナより良い吸着を示した。 アルミナの選定に当たっては次の事項に留意すること が肝要であった。(1)Sの吸着能力の大きなもの,(2) アルミナからのSブランクが低く,かつ,一定のS ブランクが得られるまでの溶離剤(水酸化アンモニウ ム)の注入回数の少ないもの。入手できたアルミナか ら以上の点に留意して,種々検討しアルミナを選定し た結果,メルク製活性アルミナ90(酸性,活性度 Ι, 105~125 μm)及び活性アルミナ90ブロックマンタ イプ(活性度 II~III, 105~149 μm)を使用した。

## 5.2.2 アルミナマイクロカラムへの S の吸着 と除去

高純度鉄中のSはアルミナマイクロカラムへの吸 着のため、硝酸と塩酸により硫酸塩に酸化した。試料 溶液はSの予想濃度に応じて3~20分間アルミナマ イクロカラムを通過させた。Fe溶液は分光干渉及び インジクターチューブの目づまり防止のため、ICPに 導入しないことが肝要である。吸着Sの90%以上が 2mol/1水酸化アンモニウムの1回の注入(430 µl)に より溶離された。2及び3回目の水酸化アンモニウム の注入は残存する吸着Sの除去及びアルミナマイク ロカラムから溶解してくるSブランクのチェックの ため行われた。

#### 5.2.3 Fe 及び他元素の影響

マイクロカラムへのSの吸着はマトリックスの存 在しない希薄な酸溶液に比して多量のFe及び酸の存 在により制限される。S吸着に対するFe中の他元素 の妨害について,JSSCRMsを用いて検討した。これ らの鋼の化学組成を表11に示した。鋼試料0.5%を

表11 妨害調査に用いた JSS標準試料の化学組成(%)

元素	ŝ	J	SS CRMs		
	154-8	244-2ª	609-8	611-8	650-7
	低合金鋼	炭素鋼	高速度鋼	高速度鋼	高速度鋼
С	0.12		0.89	0.86	0.064
Si	0.60		0.32	0.37	0.32
Mn	1.25		0.31	0.30	0.44
Ρ	0.0072		0.027	0.025	0.024
s	0.0058	0.0015	0.0007	0.0013	0.0035
Ni	0.51		0.12	0.13	0.21
$\mathbf{Cr}$	2.03		3.98	3.97	16.20
Mo	0.40		4.85	4.88	0.008
Cu	0.17		0.053	0.046	0.026
W			6.10	6.27	
V	0.32		1.87	1.88	
Co			4.63	0.40	0.032
Ν	0.0160		0.0465	0.0548	0.0242
Al	0.012				0.005

a. S定量専用鋼

硝酸と塩酸の混酸 (1+1)10ml に溶解し,不溶性残留 物を沪過した後,100ml に希釈した。表中の元素は, その濃度範囲において,S $(0.035 - 0.29 \mu g/l)$ の吸着 (3 分間)を妨害しなかった。Mo(VI),V(V),W(VI), P(V)のようなオキシアニオンはアルミナマイクロカ ラムに吸着され,Sと共にICP に導入される。しかし, これらの化学種は表中の濃度範囲及び上記の吸着時間 において,Sの吸着及び発光強度に影響を及ぼさなか った。

#### 5.2.4 酸の影響

試料溶解に用いた硝酸,塩酸によるS吸着の抑制 は、それらの酸量の増大とともに直線的であった。S シグナルを積分した場合も、同様な結果であった。C のことは、これらの影響を補償するために、Feと酸 濃度が試料と標準溶液間でマトリックスマッチングす る必要のあることを意味している。それ故、標準添加 法が高純度鉄中のSの正確な定量ために必要であっ た。

#### 5.2.5 高純度鉄の分析

3 つの高純度鉄試料 (JSS CRMs 001-2, 002-2, 003-2) 中の S を分析した。 表12 は標準添加法 (方法 A) 及びオンライン標準添加法 (方法 B) による分析結果 を示した。全ての分析結果は表示値及び参考値と良好 な一致をみた。いくつかの実験では,狭い口径 (65× 1.5mm i.d.) のマイクロカラムに比して約 2 倍量の細 かいアルミナの広い口径 (45×2.5mm i.d.) のマイクロ

表12 高純度鉄中のS分析結果( $\mu g/g, \bar{x} \pm \sigma, n = 6$ )

JSS CRM	表示值	方法A	方法B	
001-2	2ª	$1.9 \pm 0.2$	1.8±0.1	
002-2	1ª	$0.8 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.1$	
003-2	4	$4.3 \pm 0.3$	$4.4 \pm 0.3$	

a. 参考值

カラムを精度の改良のために用いた。S シグナルの変 動は狭い口径のマイクロカラムで硝酸と塩酸の混酸が 使われた時,少し大きくなった。

試薬ブランク (n=10) の標準偏差の 3 倍で定義され る S の LOD (3  $\sigma$ ) は 0.3  $\mu$ g/g であった。LOD は溶液 噴霧法¹²⁾に比較して Fe からの分離と S の濃縮のため, 約 100 倍向上した。

#### 参考文献

- 1) Ishii, H., and Satoh, K.: Talanta, 29 (1982), 243.
- 2) Nakamura, Y., and Noto, Y.: Bunseki Kagaku, 31 (1982), 413.
- Xu, J., Kawaguchi, H., and Mizuike, A.: Appl. Spectrosc., 41 (1983), 123.
- 4) Ishii, H., and Satoh, K.: Talanta, 30 (1983), 111.
- Boumans, P. W. J. M., Vrakking, J. J. A. M. and Heijms, A. H. M.: Spectrochim Acta, Part B, 43 (1988), 1365.
- 6) Boumans, P. W. J. M., Zhuang, H. Z., Vrakking, J. J. A. M., Tielrooy, J. A., and Maessen, F. J. M. J.: Spectrochim. Acta, Part B, 44 (1989), 31.
- Winge, R. K., Fassel, V. A., Peterson, V. J. and Floyd, M. A.: "Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy", .Elsevier, Amsterdam, 1985.
- Phelps, F. M., III: "M. I. T. Wavelength Tables Volume 2: Wavelengths by Element", MIT Press, Cambridge, MA, 1982.
- 9) 河口広司, 田中智一, 水池敦:分析化学, 33 (1984), 129.
- 10) Demers, D. R.: Appl. Spectrosc., 33 (1979), 584.
- JISG 1215-1982: 鉄及び鋼中の硫黄定量方法,日本工業標 準調査会.
- 12)成田貴一,谷口政行,太田方明,諸岡練平, :鉄と鋼, 67 (1981), 2724.
- 13) 小野昭紘, 大槻孝, : 鉄と鋼, 68 (1982), 333.
- 14) Kujiral, O., Yamada, K., Kohri, M. and Okochi, H., Bunseki Kagaku, **33** (1984), E95.
- 15) Cox, A. G., McLeod, C. W., Miles, D. L. and Cook, J. M.: J. Anal. At. Spectrom., 2 (1987), 553.
- 16) Kujiral, O., Yamada, K., Kohri, M. and Okochi, H.,: Appl. Spectrose., 40 (1986), 962.

#### 研究発表

(口頭)

 Determination of Lanthanoids in Rare Earth Elements with an Échelle-type ICP Spectrometer, Nakamura, Y., Takahashi, K., Kujirai, O. and Okochi, H., 1990 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 2.1.

- 2) ICP 発光分析における軸方向観測による高感度測光法,中村 佳右, C. W. McLeod,山崎宣彦,鯨井脩,高橋旦征,大河内 春乃,日本分析化学会,2.10.
- Axially Viewed Inductively Coupled Plasma for Improvement of Limit of Detection and Application to Analysis of River Water, Nakamura, Y., McLeod, C. W., Takahashi, K., Kujirai, O. and Okochi, H., ICAS'91, 1991.8, Makuhari.
- 4) Trace Enrichment and Determination of Sulphur in High Purity Iron by Flow Injection ICP Emission Spectrometry, Yamada, K., Nakamura, Y., Kujirai, O. and Okochi, H., Fifth Biennial National Atomic Spectroscopy Symposium, 1990.7, Loughborough, UK.
- 5) フローインジェクション-ICP 発光分析法による高純度鉄中 の極微量硫黄の定量,山田圭, C. W. McLeod, 鯨井脩,大河 内春乃,日本鉄鋼協会, 2.9.

(誌上)

 Determination of Rare Earth Elements in Yttrium, Lanthanum, Gadolinium and Ytterbium Matrices Using an Échelle-type Spectrometer and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission, Nakamura, Y., Takahashi, K., Kujirai, O. and Okochi, H.: J. Anal. At. Spectrom., 5 (1990), 501.

## 極低温における材料の弾性定数に及ぼす 強磁界の影響に関する研究

科学技術振興調整費重点基礎研究 第1研究グループ 緒形俊夫,梅澤修,長井寿, 由利哲美,熊倉浩明,石川圭介, 平成元年度

#### 要 約

極低温強磁界下の構造材料の信頼性評価また超電導物質の特性の解明に正確な諸弾性定数 を測定することが必要とされているため、極低温強磁場下弾性定数測定装置を開発した。弾 性定数測定法に試料内を伝播してくるパルスの時間間隔を測定し音速から諸弾性定数を算出 する超音波パルス法を採用した。SUS316LN と Bi 系超電導材料の室温から 4K にかけての 弾性定数の変化曲線上に変熊あるいは遷移温度等と結びつく明瞭な屈曲点は見出せなかった。 また SUS316LN においては磁界とともに縦弾性率は大きくなり、8T で約 0.35% 程変化し た。

#### 1 緒 言

材料の弾性定数は重要な基礎物性であり材料特性の 評価に欠かせないものである。構造物の設計に必要な 破壊靱性等の材料の強度も弾性定数を用いて算出され るため使用温度における正確な弾性定数が要求される。 しかし液体ヘリウム温度(4.2K)付近での弾性定数の 測定は非常に難しく,これまで極低温構造材料等に関 しては NIST(元 NBS,米国標準技術研究所)からの 報告のみで国内での報告はほとんどない。VAMAS 国 際共同研究のラウンドロビンテストにおいても破壊靱 性試験の標準物性値として 4.2K におけるヤング率が 必要とされるが,引張試験の比例限の傾きから求める 従来の方法では測定値のバラツキが大きく,基準とす る値を得ることが難しい状況にある¹⁾。

また構造材料において弾性定数は、一般に温度の減 少とともに単調に変化し0Kで傾きが0になるのであ る²⁾が、途中に熱膨張率にも影響を与える磁気変態点 等があると屈曲点を持ち、弾性定数の測定により物質 の結晶格子内部の変化を端的に捉えることもできる。 酸化物系の高温超電導体においては、各弾性定数とも 温度とともに単調に変化せず、特にせん断弾性率とヤ ング率は臨界温度において不連続な変化を示すことが 報告されている³⁾。このことは弾性定数の測定が、単 に臨界温度の目安を得るに留まらず,結晶構造の変化 と超電導特性との関連から超電導発現理論に対する新 たな知見の得られることが期待される。今後超電導マ グネットの実用化に伴い,構造材料と超電導材料の強 磁界下における基礎物性及び機械的特性を十分に把握 しておくことが必要である。特に低温でマルテンサイ ト変態・磁気変態が生じる材料は興味がある。世界的 にも極低温強磁界下で弾性定数を測定した報告はなく, ここで測定法を確立しさらに基礎データを得ることは 極めて重要である。

そこで本研究は、極低温強磁場下弾性定数測定装置 を開発し測定技術を確立するとともに、構造材料及び 超電導物質の極低温かつ強磁界下における正確な諸弾 性定数を把握し、材料の特性評価の手段とし機械的特 性や臨界温度等の超電導特性との関係を評価しようと するものである。

#### 2 実験方法装置の設計・試作

#### 2.1 弹性定数测定法

材料の弾性定数の主な測定法としては,変形を加え る方法,共振法そしてパルス法がある。変形を加える 方法は極低温下においては得られるデータの正確な測 定が難しく,共振法は試料等の準備と共振モードの解 析が容易でないことなどから,試料中の音速を測定す る超音波パルス法を採用した。

超音波パルス法の原理は試料内を伝播してくるパル スのエコーの時間間隔を測定し,音速から諸弾性定数 を算出する^{4).5)}。さらに将来の測定の効率化を考慮し, 送り出したパルスと試料中で反射してきたパルスのエ コーを重ね合わせる方式の可能なものとした。すなわ ち数 MHz の超音波のパルス波を反射して来る波と重 なるような時間間隔で送り,重なりあった波の2番 目あるいは3番目の山と山の時間差を測定すること により,パルスの伝達経路やトランスデューサと試料 間の媒体による測定誤差を除去する方法である。本方 式の測定精度は,送る波と反射して来る波が正確に重 なるようにパルス波を送る間隔と波の位相を微調する 装置および時間差をナノ秒以下で測定できる装置に依 存する。

パルス法による弾性定数測定装置のブロックを図1 に示す。本装置の構成は主に所定の超音波のパルス波 を発生するパルス波信号発生部,超音波を試料中に送 信かつ受信するトランスデューサ部,エコーの時間間 隔を測定する信号解析部,試料を極低温強磁界中に保 持する試料ホルダー部と温度監視部及び極低温環境を 保つための液体へリウムクライオスタットと強磁界を 発生させる超電導マグネットである。クライオスタッ トと超電導マグネットは既存の設備を用いることとし た。

#### 2.2 装置開発の問題点と目標

#### 2.2.1 極低温の問題

液体ヘリウム温度での測定をするため,熱侵入の小 さい底の深いデュワーに試料ホルダーにより挿入する



図1 弾性定数測定装置のブロック図

必要がある。よってインピーダンス整合部は常温部に 置くため整合回路先のプローブ長さが長くなり,ノイ ズが混入し易い。またホルダー内に水分が付着するの を防ぐため,試料をホルダー最下部の密閉カプセル内 に入れる必要がある。そして熱伝達によって加熱冷却 し,試料内の温度勾配を小さくして測定するため冷 却・昇温時間がかかる。さらに試料交換も,ホルダー を引上げ室温乾燥状態でカプセルを開けて行なうので, 煩雑である。また試料と振動子の接着剤を試行錯誤に よって決め,場合によっては温度範囲ごとに接着剤を 変える必要がある。

#### 2.2.2 強磁場の問題

磁石のボア径によるホルダーを含めた試料空間の制 限(最大直径 38mm)がある。磁場によるまた磁場へ の影響を除くため、ホルダー部には磁性体を用いない。 磁場による電気回路系の誤差や、オシロスコープのブ ラウン管上の波形にカーソルを合わせて時間間隔を測 定する場合、ブラウン管の偏向度に影響を与えること による測定誤差等が考えられる。

#### 2.2.3 装置開発の目標

設定・調整すべき装置そのものの数を減らすことに より試験手順の簡略化を図る。また高精度・高分解能 の装置を用いることにより、微細な設定・測定やノイ ズのなかの微小信号の測定を容易にする。

本試験においては試料の温度はホルダーをデュワー 内で手動で昇降させるが、将来のコンピュータ制御に よる温度制御・自動測定が可能なように各装置のデジ タル化を図る。オシロスコープのデジタル化は、波形 の演算処理による信号の S/N 比の向上やブラウン管 の偏向度に対する磁場の影響を減らす上で有効である。

信号発生・解析部の装置とトランスデューサ部との 間は、装置に対する磁界の影響を減らすために遠ざけ る。

また基本原理に忠実に十分な仕様を持つ機器を手作 りで組み上げることにより汎用性があり、極低温強磁 界下の極限環境における測定誤差を極力排除し、臨機 応変に測定環境の整備ができるよう図る。

#### 2.3 装置概要

写真に本装置の外観を示す。以下に構成装置の仕様 について述べる。

#### 2.3.1 パルス信号発生部

1から10MHzの搬送波のパルスを数マイクロから 数ミリ秒の間隔で発生させ、エコーとも位相を同期さ せるため、パルスの個数と間隔を半パルスごとの間隔 で自由に変化させ任意のバースト波を発生できる高精



写真 本装置の外観

度高安定度のマルチファンクションシンセサイザを用 いた。

シンセサイザからの出力は最大  $10V_{p,p}$ なので,構造材料では 2W の広帯域増幅器により  $20 \sim 30V_{p,p}$ まで,試料中にパルスの入りにくい酸化物系超電導材料では 30Wの増幅器により  $50 \sim 100V_{p,p}$ まで増幅した。

## 2.3.2 トランスデューサ部

(1) インピーダンスマッチング回路

図2に本装置に用いたマッチング回路を示す。こ の回路の主な目的は、広帯域電力増幅器からの高電圧 のバースト波を1kΩの終端抵抗で受け、トランスデ ューサーに送るとともに、検出した数mVのエコーを パルス波から抽出し、バッファを通して50Ωの負荷



図2 インピーダンスマッチング回路

で送り出すことである。広帯域を考慮し,特に同調回 路は用いていない。市販品はないので,NISTの装置 を参考に国内で入手可能な部品によって製作した。 (2) 試料ホルダー部

図3に試料ホルダー部を示す。超電導磁石内に試料を挿入するため,試料を直径30mmのFRPの筒の 先に設けた真鍮製のカプセル内に入れ密閉する。カプ



セル内はヘリウムガスによってわずかに加圧され,試 料の温度は熱伝達によって変化させる。 (3) 水晶振動子

測定する試料及び縦波か横波かにより最適な周波数 を選定するため、2から10MHzの水晶振動子を用い た。振動子の大きさは直径約10mmの円板で、両面 に直径5mmの金蒸着電極を付けたものであるが、極 低温における測定を確実なものにするため、図4b) のように改良した。振動子は縦波、横波1、横波2そ してそれぞれ周波数により逐一貼り替える。

振動子と試料の接着には、サリチル酸フェニル、シ リコーングリース、シアノアクリレート系樹脂等を用 いた。酸化物系超電導体では接着剤が試料にしみこみ 過ぎるのを防ぐため、試料表面に薄くシリコーング リースを塗布した。また電極の接触を確実にするため 銀ペーストを併用した。振動子の電極には、ばね式の プローブと試料から真鍮製のカプセルとの間で、励起 パルス信号をかけるとともにエコー信号を拾う。

信号発生・解析部の装置とトランスデューサ部との 間のケーブルの長さは、装置に対する磁界の影響を減 らすために、5mとした。





a)両面中心電極

b)裹側全面同心円電極

図4 水晶振動子

#### 2.3.3 信号解析部

広帯域プリアンプ(40dB, 0.5-20MHz)によって増幅 された信号をオシロスコープに入力し,エコーの時間 間隔を測定する。ノイズに埋もれたエコーを効率的に 検出し精度良く時間間隔を測定するためまた少しでも 磁場の影響の可能性を減らすため,デジタルオシロス コープ(変換速度100Mサンプル/s,インターリーブ 時10Gサンプル/s,メモリ8bit50kワード/ch)を用 いた。信号を連続加算平均処理し,オシロスコープの スクリーン上で拡大した波形の所定のピークにカーソ ルを合わせる(0.5nsステップで動く)ことによって, 時間間隔を測定する。

#### 2.3.4 温度測定

室温から液体ヘリウム温度にかけてかつ強磁界中で 温度を正確に測定するため、磁界の影響が小さいとさ れるカーボングラス抵抗センサーを用い、デジタル温 度表示器により読み取った。温度センサーの先端は試 料の側面に位置させた。

#### 3 極低温下における弾性定数の測定

#### 3.1 供試材

本実験に用いた材料は、高強度高報性の極低温用構 造材料として注目されている窒素強化型ステンレス鋼 のSUS316LN及び酸化物超電導体の $Bi_2Sr_2La_1Ca_2O_x$ のバルク材である。SUS316LNは市販の熱間圧延板 より切り出したもの、 $Bi_2Sr_2La_1Ca_2O_x$ は本研究グ ループで作製したものである。試料の寸法は、 SUS316LN が縦 11.85mm、横 13.02mm、高 さ 10.87mmの直方体であり、 $Bi_2Sr_2La_1Ca_2O_x$ が直径 14.1mm、高さ 3.872mmの円柱である。

3.2 測定手順

#### 3.2.1 密度の測定

室温における密度( $\rho$ )を, SUS316LN について は水温を補正しつつ水中での重さと空気中での重さを 量るアルキメデス法により,試料内に水がしみこむ Bi₂Sr₂La₁Ca₂O_xについては重さと外形寸法との比から 求めた。密度の温度による変化は、例えばステンレス 鋼の室温から液体ヘリウム温度にかけての熱収縮がお よそ 0.3% で、体積変化としては 3 乗になるとすると、 およそ 0.9% の変化が見込まれる。そこで求める諸弾 性定数は室温との相対変化として求めた。

#### 3.2.2 弾性定数の測定

横波については原則として図5のように2方向測 定し、大きな差がないときは求めた時間間隔を平均し た。また供試材は多結晶体であるが、方位等について は近似的に単結晶と同じように扱った。縦波及び横波 におけるパルスのエコーの時間間隔から縦波の音速



図5 縦波及び横波の方向

 $V_t と横波の音速 V_t を求め、縦弾性率 C_t(=C_{33}) = \rho$  $V_t^2$ , せん断弾性率 G(= $C_t = (C_{3131} + C_{3232})/2$ )=  $\rho V_t^2$ とし、

体積弾性率  $B=C_l-(4/3)C_l$ ヤング率 E=(9GB)/(G+3B)ポアソン比 v=-1+E/(2G)により、諸弾性定数を算出した。

室温における測定においては、エコーの時間間隔を 正確に測定するため、異なる周波数の水晶振動子を用 い、さらに1番目と2番目、2番目と3番目、3番目 と4番目のエコーの時間間隔を求めるとともに、図6 のように所定のエコーの波形の波の前後の山の時間間 隔を測定し、周波数によらず一定の値を示すものを真 の時間間隔とした。

音速の温度による変化と磁場による変化の測定の際 には、1番目と2番目のエコーの時間間隔に注目して 測定した。

試料の温度は、ホルダーを冷媒の入ったデュワーの 中を静かに手動で昇降させることによりカプセル外の 温度を変化させ、縦波・横波(1,2)について冷却と昇 温をそれぞれ2時間以上かけ、1 試料につき2日間 要して行なった。



図6 エコーの時間間隔の測定

強磁界中における測定は、マグネット内で試料ホル ダーの昇降によって温度を変えることは不可能なので、 液体ヘリウムのみで測定した。液体ヘリウムに浸せき しているソレノイド型超電導マグネットの中央部に試 料ホルダーを位置させ、磁界を1Tずつ12Tまで段 階的に上昇/下降させた。1Tの磁場の昇降に要する 時間は約1分で、約2分保持しエコーの時間間隔の 測定を行なった。

#### 4 実験結果及び考察

4.1 測定画面

図7 に液体ヘリウム温度かつ 12T の強磁界中での オシロスコープの画面を示す。1 が入力信号,2 が出 力信号で矢印のカーソルのところが第1及び第2の エコーである。そして3及び4 がそれぞれのエコー の拡大した波形で,ここで微細にカーソルを所定の波 のピィークに合わせ,時間間隔Δtを測定する。

12T の強磁界中の測定ではあるが,測定系及び得 られる信号に特に異常は見られず,液体ヘリウム中の 測定と同じ様相であった。この結果からも,本装置に より極低温そしてさらに強磁界中での弾性定数の測定 が可能であることを確認した。



図7 オシロスコープの測定画面

#### 4.2 室温における弾性定数

室温における SUS316LN の弾性定数の測定結果を **表1**に示す。a) は縦波の $\Delta$ t, b) は横波 (3, 1) 方向の $\Delta$ t, c) は横波 (3, 2) 方向の $\Delta$ t, d) はこれらの結果から諸 弾性定数を算出した結果である。途中この材料には大 きな異方性がないとして、 $C_{33}$ から縦弾性率 $C_t$ を,  $(C_{3131} + C_{3232})/2$  よりせん断弾性率 $G(=C_t)$ を求めた。

本実験においてパルスエコー法による音速の測定か ら得た室温における SUS316LN のヤング率は 198.3GPa であり,引張試験で得られたヤング率 199GPaと比較してかなり良い一致である。また超音 波法の他の測定方法であるシングアラウンド方式の装 置で試みた値 198.4±1.3GPaとも一致した。

Bi₂Sr₂La₁Ca₂Ox の測定結果を**表 2**に示す。試料の 形状が円盤状であったため、横波の測定は一方向のみ である。

#### 4.3 弾性定数の温度による変化

図8に SUS316LN の縦波と Bi₂Sr₂La₁Ca₂O_xの横波

#### 表1 SUS316LNの音速測定結果

a)縦波

周波数	5 MHz			5 MHz 8 MHz				5 MHz			
		$\Delta_{t}(\mu_{s})$		$\Delta t(\mu s)$ $\Delta t(\mu s)$			$\Delta t(\mu s)$				
エコー	pre-peak	normal	post-peak	pre-peak	normal	post-peak	pre-peak	normal	post-peak		
'1-2	3.5940	3.7802	3.9761	3.6610	3.7870	3.9190	3.6740	3.8050	3.9040		
'2 — 3	3.5827	3.7834	3.9830	3.6500	3.7840	3.9170	3.6960	3.7910	3.8970		
' 3 — 4	3.5905	3.7818	3.9835								
平均值		3.7818			3.7855			3.7980	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		

b) 横波(3,1)

周波数	3 MHz		5 MHz			
	$\Delta t(\mu s)$		$\Delta t(\mu s)$			
エコー	pre-peak	normal	post-peak	pre-peak	normal	post-peak
·1 — 2	6.6559	6.9707	7.2941	6.7573	6.9749	7.2017
'2 — 3	6.6461	6.9701	7.2975	6.7385	6.9768	7.2186
'3 – 4	6.6335	6.0970	7.3034			
平均值	6.9703			6.9759		

c) 横波(3,2)

周波数	4 MHz		7 MHz Δt(μs)			
	$\Delta t(\mu s)$					
エコー	pre-peak	normal	post-peak	pre-peak	normal	post-peak
'1-2	6.7717	7.0168	7.2676	6.8673	7.0274	7.1979
'2 — 3	6.7681	7.0217	7.2705	6.8754	7.0262	7.2071
'3 — 4	6.7742	7.0225	7.2728	6.8321	7.0257	7.1990
平均值	7.0203			7.0264		

d) 算出結果 密度: 7946kg/m3

モード	縦波	横波(3,1)	橫波(3,2)	
$\Delta t(\mu s)$	3.788	6.9731	7.0234	
$V(cm/\mu s)$	0.574	0.3118	0.3096	
C(GPa)	261.8	77.25	76.15	
	$(=C_l=C_{33})$	$(C_{3131})$	$(C_{3232})$	
B(GPa)	159.5			
E(GPa)	198.3			
ν	0.293			

におけるパルスエコーの時間間隔 $\Delta t$ の温度による変 化を示す。SUS316LNにおいては $\Delta t$  は室温から 60K 付近まで温度とともに減少しその後若干増加する。 Bi₂Sr₂La₁Ca₂O_xにおいては $\Delta t$  は室温から 4K までほ ぼ単調に温度とともに減少する。冷却と昇温で若干の 差が見られるが、温度変化が多少速すぎたためと考え られる。

表2 Bi₂Sr₂La₁Ca₂O_xの音速測定結果 密度:3926kg/m³

モード	縦 波	横波	
C(GPa)	139.6	66.29	
B(GPa)	51.22		
E(GPa)	138	.9	

図9にSUS316LNとBi₂Sr₂La₁Ca₂O_xのヤング率E と体積弾性率 Bの温度による変化を 295K または 275K での値との比で示す。SUS316LNのE は室温か ら 60K 付近まで温度とともに約7% 程増加しその後 4K まで約1% 程減少する。この弾性定数の挙動に似 た例としてオーステナイト鋼のFe-21Cr-6Ni-9Mn が あり、130K 付近で諸弾性定数が鋭い変化を示し磁気



図8 SUS316LNの縦波とBi₂Sr₂La₁Ca₂O_xの横波におけるパ ルスエコーの時間間隔 Δt の温度による変化

変態点との関係が指摘されている⁶⁾。本実験の結果は やや緩やかな変化で磁気変態点との関係も明瞭ではな いが,一つの要因として考えられる。Bi₂Sr₂La₁ Ca₂O_xにおいては SUS316LN より変化の幅が小さく 図の縦軸は,SUS316LN より拡大してある。ヤング 率 E は室温から 4K までほぼ単調に温度とともに約 3% 程増加する。体積弾性率 B は 230,100,25K 付近 にピークらしきものがうかがえるが,温度変化が若干 速すぎたこともあり,変態あるいは遷移温度等の関連 は明瞭ではない。

4.4 強磁場中における測定

#### 4.4.1 温度変化

図10 に液体ヘリウム中での磁界の変化による温度 センサーの温度出力の変化を示す。本実験に用いた温 度センサーは磁界の影響を受けにくい CGR であるが、



図9 SUS316LNと Bi₂Sr₂La₁Ca₂O_xのヤング率Eと体積弾性 率Bの温度による変化



図10 磁界の変化による温度センサーの温度出力

磁界が強くなるとともに誤差も増加し,12Tで約4% の影響を受けている。磁界の増減によるヒステリシス はほとんどない。

強磁界中で温度コントロールを行なう際,この結果 を元に温度制御を補正する必要がある。

#### 4.4.2 縦弾性率の磁界による変化

図11 に SUS316LN の縦弾性率 C_iの磁界による変 化を 0T における値との比で示す。磁界とともにエ コーの時間間隔は小さくなり,その結果縦弾性率は大 きくなり 8T で約 0.35% 程増加しているが,その後 は 12T までほとんど変化がない。

SUS316LN の縦弾性率の室温から4K まで最大の変 化幅は約4%(ヤング率にすると7%)で極大点を示 す60K から4K までの変化幅は約1%である。これら の変化量と比較すると、8Tの磁界による変化量は決 して誤差として無視できない。この変化の原因は、一 定磁界中の測定でありまた測定系もマグネットから約 4m離れていることから磁気誘導の影響ではなく、磁 界による試料あるいは水晶発振子の何らかの特性の変 化が考えられる。



図11 SUS316LNの縦弾性率 C₁の磁界による変化

#### 5 結 言



- (2) 得られたヤング率は他の方式で得られたものと良く一致した。
- (3) 温度による弾性定数の変化曲線上に明瞭な屈曲点 は見出せなかった。
- (4) 磁界とともに縦弾性率は大きくなり、8T で約
   0.35% 程変化しているが、その後は12T までほとんど変化がなかった。

#### 6 今後の研究課題

今後の研究で残された課題として,まず単結晶での 測定がある。また磁界の方向による異方性を測定する ことにより,磁界の影響そのものの解明につながると 考えられる。更に縦波横波同時測定治具と高能率自動 測定用ソフトウェアを開発することが,研究の推進に 急務である。将来的には内部摩擦の測定への発展も考 えられる。

#### 謝 辞

最後に,本研究課題は著者が科学技術庁研究開発局 材料開発推進室に併任中に行なわれたもので,ご協力 いただいた関係各位に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- K. Nagai, T. Ogata et al., Cryogenic Materials 88. 2(1988), 893
- Ledbetter, H. M.: Materials at Low Temperatures, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, (1983), 1.
- 3) Ledbetter, H. M. et al.: J. Mater. Res. 2(1987), 790,
- Naimon, E. R., Weston, W. F., and Ledbetter, H. M.: Cryogenics (1974), 246.
- Ledbetter, H. M., Frederrick, N. V., and Austin, M. W: J. Appl. Phys 51(1980), 305.
- Ledbetter, H. M.: Austenitic Steel at Low Temperatures, Plenum, (1983), 83.

#### 研究発表

```
(口頭)
```

Specimen Heating Behavior of Austenitic Steels during Fatigue in Liquid Helium, T. Ogata and O. Umezawa, TMS, 1990.2.

## ガリウムサブオキサイドからの 金属ガリウム分離抽出に関する研究

科学技術振興調整費個別重要国際共同研究 反応制御研究部 吉松史朗*1,長谷川良佑*2,福澤 章, 櫻谷和之,古山貞夫,岩崎 智 平成元年度

#### 要 約

中国四川省に産する銑鉄に含まれるガリウムを分離回収する可能性の一つとして,ガリウムを蒸気圧の高いサブオキサイドとして気相分離することを試みた。

金属ガリウムと酸化ガリウム (Ga₂O₃) の混合物を加熱しサブオキサイド (Ga₂O) を生成し, これを水素還元することにより金属ガリウムの精製が認められた。

また,溶銑あるいは溶鋼からのガリウムの気相分離の可能性について平衡論的検討を試みた。

#### 1 緒 言

本研究は日中科学技術協力協定に基づいて締結され た、当研と北京科技大学間の共同研究「レアメタル含 有複雑鉱の総合利用に関する研究」に係わるものであ る。中国四川省攀枝花製鉄所で得られる銑鉄には 50 ~60ppm のガリウムが存在することが予備調査で明 らかになったため、製鉄工程からのガリウム抽出を共 同研究の中心課題として研究を進めてきている。

ガリウムは天然には三酸化ガリウム (Ga₂O₃) として 地殻中に低濃度で不遍的に存在し,ガリウムを高濃度 に含有する鉱脈はない。今日ガリウムはアルミニウム あるいは亜鉛製練の副産物として生産されているが, このため,ガリウムの供給はアルミ,亜鉛の市況に影 響される不安定性を有している。これに対し生産規模 が非鉄金属工業に比べ桁違いに大きい攀枝花製鉄所 (年間粗鋼生産能力 200 万 t)の製鉄工程からガリウ ムを回収できれば,ガリウムの受給安定化に大いに寄 与するものと期待される。

高温の酸化性雰囲気下でガリウムは気相のサブオキ サイド (Ga₂O) を形成することから,これまで当研で はガリウム回収ルートの一つとして,ガリウムの気相 分離の検討を進め前年度は熱プラズマによる溶銑,溶 鋼からのガリウムの分離を試みた。

*1現在:株式会社神戸製鋼所 *2現在:計測解析研究部

本年度は溶鉄からのガリウム回収のみでなく,攀枝 花産鉄鉱石 (Ga 約 40ppm) あるいは攀枝花製鉄所で副 産物として生産されているバナジウムスラグ (Ga 約 150ppm) と言った固体ガリウム含有物質からのガリ ウム回収の基礎として,試薬によるサブオキサイドの 生成と,生成サブオキサイドの水素還元による金属ガ リウムの回収を試みた。

#### 2 実験装置及び実験方法

ガリウムサブオキサイドの生成は次式の反応に基づ いて行った。

 $Ga_2O_3(s) + 4Ga(l) = 3Ga_2O(g) \tag{1}$ 

酸化ガリウム, 金属ガリウムともに純度 3N の試薬を 用い,酸化ガリウム 1.5g,金属ガリウム 4g をめのう 乳鉢でよく混合し,ペースト状になったものを試料と した。

用いた実験装置の概略を図1に示す。サブオキサ イドの発生は脱湿,脱酸素したアルゴン雰囲気下で行 い、生成したサブオキサイドの還元は下流の導出管内 で、別途導入された水素により行った。アルゴン,水 素ともに流量はマスフローコントロラー (MFC) によ り制御した。なお水素の精製はパラジウム透過法によ った。反応管および試料ボートはアルミナ製で、生成 物の回収部である導出管には石英を用いた。反応管は 内径 65mm,長さ1mで、導出管の内径は16mmのも のを用いた。電気炉は SiC 発熱部長さ 500mmで、





PID 制御した。

#### 3 実験結果と考察

#### 3.1 サブオキサイドの生成実験

アルゴン流量 150ml/min,加熱温度 900,950, 1000°Cにおける試料ボートの減量と時間の関係を図 2に示す。図から、例えば 1000°C において 4.2mg/min の割合で反応が進行しているが、この値は本実験の参 考とした Frosch ら¹⁾の結果と比べ減少率が 30% ほど 低い。しかし、各温度における減量の相対比は Frosch らとほぼ同じであった。この結果から (1)式に 基ずく反応は温度上昇にともない右に進む、すなわち ガリウムサブオキサイドを生成する方向に進むことが 確認された。





#### 3.2 サブオキサイドの還元

還元に用いた水素ガス流量は 30ml/min 一定とした。 予備実験においてガス導出部の水冷を試みたが,付着 量とボート減量の対応がとれず,生成したサブオキサ イドの一部は反応管内に付着したものと思われる。そ のため,還元反応の確認は図1に示す石英製導出管 の内外面に付着した物質の観察に依った。

導出管先端は炉の中心から 100mm の位置で炉心温 度が 1000°C のとき 880°C を示したが,先端から 150~200mm の間は導出管外面に白色の付着物が観 察され,X線回折の結果 Ga₂O₃であった。ここから栓 にかけては白と灰色の縞状の付着がみとめられ,先端 から 300mm を越すと管壁が茶色を帯びはじめ,栓に 近づくに従い濃くなった。この茶色の付着物が Ga₂O であるという判定は,Ga₂O が ASTM カードにないた め難しいが,複数の文献²⁾に Ga₂O は茶色を呈すると あるためほぼ間違いないものと思われる。

次に導出管内であるが,先端から 20~40cm の範 囲で細かい (<0.5mm) 黒灰色の点が多数観察され,こ れを検鏡した結果金属粒であることが判った。次式に より金属ガリウムが生成したものと考えられる。

 Ga₂O(g)+H₂=2Ga(l)+H₂O
 (2)

 管内面には上記の黒点以外に析出物は認められなかった。

(1)式の逆反応による Ga₂O₃の析出は試料ボートを乗 せた耐火物上にも見られ,白色針状晶が発達していた。 しかし,その近傍には金属ガリウムの存在は認められ ず,唯一導出管外壁の灰色の部分が(1)式の逆反応で生 じた金属ガリウムの存在を示すものであった。金属ガ リウムの蒸気圧は Ga₂O より2 桁低いこと,さらに Ga₂O₃のそれは極低いことを考慮すると,導出管外壁 の付着物が高温部から低温部にかけて白色の Ga₂O₃, 灰色の Ga,茶色の Ga₂O と判断することは可能である が,反応管内の Ga 蒸気の挙動については一層の検討 が必要といえる。

#### 3.3 製鉄工程からのガリウムの気相分離

上述の基礎実験から Ga₂O の存在はほぼ確かめられ たが,溶鉄中に数 10ppm しか存在しないガリウムを 気相分離する可能性について平衡論的検討を以下に示 す。

図3は溶融銀及び溶融鉄間のガリウムの分配比 L_{Ga}の実験結果である。〇印は純鉄と銀間の分配比を示し,他は炭素飽和溶鉄すなわち銑鉄との分配比を示す。図より溶銑中のガリウムの活量は純鉄の約4倍あることが判る。

#### 3.3.1 純鉄からのガリウムの気相分離

純酸素による純鉄からのガリウムの分離として次式 を考える。

$$2Ga + 1/2O_2 = Ga_2O$$
 (3)



 $L_{Ga} = X_{Gain} \operatorname{Ag} / X_{Gain} \operatorname{Fe}.$ 

この反応の 1600°C における平衡定数は logKp(= P_{Ga2O}/( $aca^2Po_2^{1/2}$ ))=5 で与えられる³)。 ここで, 1600°C における鉄中ガリウムの活量係数は約 0.4 で あり⁴)鉄中ガリウム濃度を 60ppm とすると P_{Ga2}0=  $3.87 \times 10^{-5}Po^{1/2}$ (atm) が得られる。酸素分圧を転炉操 業と同じく 1atm とすれば Ga₂O はほぼ 4Pa の分圧を 有することになる。

次に酸化鉄による溶鉄からのガリウムの気相分離に ついて次式の可能性を検討する。

 $2Ga + FeO = Ga_2O + Fe$  (4) この反応の 1600°C における平衡定数は logKp(=  $P_{Ga_2O}/(a_{Ga}^2 a_{FeO})) = 0.75$  で与えられる³⁾。  $a_{FeO} = 1$ として  $P_{Ga_2O}$ を求めると  $2.2 \times 10^{-9}$  atm が得られる。 この真空度は現用の 2 次精錬工程で使われている真 空処理プロセスの真空度より 2 桁低く,現在のライ ンに組み込むのは難しいといえる。

#### 3.3.2 銑鉄からのガリウムの気相分離

図3から明らかなように、炭素飽和溶鉄中のガリ

ウムの活量は純鉄のそれと比較して非常に大きいが, 共存する炭素の酸化を考慮する必要があり,次式の反 応が考えられる。

 $2Ga + CO = Ga_2O + C \tag{5}$ 

この反応の 1400°C における平衡定数は logKp(= P_{Ga20}/( $a_{ca}^{2}P_{co}$ ))=-2.66 で与えられる³⁾。ここで 1400°Cにおける銀中ガリウムの活量係数は 0.29 のた め⁴⁾,炭素飽和溶鉄中のそれは 1.10 となる。この条 件下で上記と同じガリウム濃度に平衡する Ga₂O の蒸 気圧を求めると、P_{Ga20}=5.09×10⁻¹²×Pco(atm) とな り気相分離は不可能といえる。

以上の平衡論的検討から,溶鉄からのガリウムの気 相分離は脱炭処理後の溶鋼に減圧下で純酸素を吹き付 けるプロセスが最も可能性があるといえる。また,鉱 石あるいバナジウムスラグからの Ga₂O₃の分解による Ga₂O の生成は,ガリウムが低品位であること,さら に鉱物相中に安定な状態で存在していると推定される ことから,銑鉄からの分離同様に困難と考えられる。

#### 4 結 言

製鉄工程からのガリウムの回収の1ルートとして, ガリウムサブオキサイド (Ga₂O)の形で気相分離する 可能性について,基礎実験および平衡論的検討を行っ た結果,製鋼工程終段の2次精錬プロセスの真空処 理工程でガリウムを排ガス中に回収できる可能性があ ることが明らかになった。

#### 参考文献

- Frosch C. J. and Thurmond C. D.: J. Phys. Chem., 66 (1962), 877.
- 2) 例えば, 化学便覧 (丸善)。
- Lamoreaux R. H. and Hildenbrand D. L.: J. Phys. Chem. Ref. Data, 16(1987), 419.
- 4) 松本文明, 岩崎智, 古山貞夫, 尾崎太, 福澤章:日本金属学 会講演概要(第109回, 広島), (1991), 600.

## 高性能超電導材料の製造技術に関する研究

官民特定共同研究 第1研究グループ 前田 弘,福富勝夫,田中吉秋,浅野稔久, 和田 仁,斉藤淳一*1, (㈱三井金属鉱業 高井哲夫,高原秀房,星野和友, 阿久津仲男*2,町田順一*3 昭和62年度~平成元年度

#### 要 約

気相蒸着技術を用いると結晶配向性, 緻密性, 可撓性に優れた酸化物高温超電導膜状導体 の開発が期待できる。本研究では, マグネトロンスパッタリング法, レーザーアブレーショ ン法により, 種々のバッファー層を施した金属テープ基材上に, 主として YBa₂Cu₃Oy超電 導膜を作製する基礎的技術を確立した。

得られた導体の臨界温度 (Tc) は~90K に達しているが, 臨界電流密度 (Jc) は, 10⁴A/cm² 台 (77K) で, 単結晶膜に比し 2 桁低い。その原因となっている粒界弱結合の問題は, 結晶 の a-b 面配列技術の開発により克服できると思われる。

#### 1 研究の背景と経緯

液体窒素温度で使用できる YBaCuO, BiSrCaCuO, TIBaCaCuO 系超電導体の出現により,これら新超電 導体の応用研究が活発に進められている。これは,エ レクトロニクスへの応用と強電分野への応用とに大別 される。前者への応用は,主に薄膜デバイス開発が目 標であり,近年の高度薄膜技術が駆使され,着実な進 展が見られている。一方,高効率送電,電力貯蔵ある いは高磁界マグネットのような強電分野は,来世紀に かけて超電導技術が最も期待される応用領域である。 そのためには,高性能の超電導線材やテープの開発が 不可欠であり,現在銀シース法,ドクターブレード法 あるいはプラズマ溶射法など多彩な線材化法の研究が 進められている。

ところで気相薄膜技術はデバイス関連への応用のみ ならず強電分野における導体化技術としても魅力があ る。それは、新超電導体の結晶方位配列、緻密化、 テープ化した場合の可撓性などの点で膜状化技術が有

*¹現在:特別研究生(㈱三ツ葉電機) *²現在:㈱日本酸素 *³現在:㈱太陽誘電

効だからである。気相技術は従来の金属系超電導体の 線材化に於ても盛んに研究されてきた。当研究所でも 高温酸化物超電導体が発見されるまで CVD (化学素 着法), PVD(物理蒸着法)による A15 型 Nb₃Ge, B1 型 NbN などの超電導テープ導体の開発研究を進めて きた。このような経緯から、本研究課題では酸化物超 電導体で既に高い臨界電流密度 Jc 値が報告されてい る薄膜技術を膜状導体の作製に応用しうるか否か、導 体として妥当な厚みの膜においても高 Jc 特性が期待 できるかなどを実験的に明らかにすることを目的とし た。内容は(i)酸化物高温超電導体を気相状態から連 続的にフレキシブルな金属テープ基材上に, 膜状に析 出させる気相技術の基礎的研究。(ii) スクリーン印刷 法による厚膜技術による導体化の研究、に大別される。 (i), (ii) を通して,酸化物高温超電導体の膜状導体化プ ロセスの現状と今後の課題を総合的に検討した。

# 2 単元スパッタリングによる YBa₂Cu₃Oy 超電 導膜の作製

#### 2.1 実験方法

本研究の主目的は、フレキシブルな膜状導体開発の ための基盤技術の確立であるため、原則として、基材 には金属テープ(ハステロイ,ステンレス鋼,銀な ど)を、また比較のために単結晶基板は MgO(100)を 用いた。これまでのところ、銀基材以外は、直接金属 上に酸化物超電導膜を作製したもので特性のよいもの は得られていない。その主な原因は、界面での反応に より超電導膜が劣化することによる。従って、バッフ ァー層の作製が極めて重要であることがわかったが、 これに関しては次節で詳述する。

YBa₂Cu₂Ov (YBaCuOと略記) 膜の単元マグネトロ ンスパッタリングによるおもな成膜条件は以下のよう である。ターゲット; Y1Ba2Cu4 8Oy焼結体 (100mm ø), RF パワー; 150~200W, スパッタガス圧;~2.7Pa (Ar -50%O2), 膜厚 1~2 um, 基板温度;~873K。基板加熱 は直接通電によった。温度測定は基板テープの中央に スポット溶接した CA 熱電対で主に行ったが、赤外線 放射温度計による測温も併用した。成膜後の熱処理は、 スパッター終了後チャンバー内に Ar-50%O2ガスを大 気圧まで導入し、成膜温度から約30分で室温まで冷 却した。本研究ではこの処理によった膜を as grown 膜と記す。膜厚は基板の一部をマスクして成膜し, 生 じた段差を走査型電子顕微鏡 (SEM) で拡大し求めた 結果と、成膜前後の重量増加と密度から求めた値との 相関を求め決定した。本研究のスパッタ条件における 成膜速度は 0.5~1 "m/h であった。

#### 2.2 バッファー層の検討

バッファー層としては、熱膨張係数,格子定数整合, 界面反応性などを考慮する必要がある。表1に検討 した主なバッファー層を基材とともにまとめて示す。 これらの物質の単層または積層膜をスパッタリング, イオンプレーティングなどで金属基材上に 0.1~0.5 µ

	結晶構造及び格子定数 (Å)	熱膨脹係数 (×10 ⁻⁶ K ⁻¹ )
$YBa_2Cu_3O_y$	a =3.89, b =3.83	$10 \sim 14$
	c =11.68 (斜方晶)	
$\mathrm{Bi}_2\mathrm{Sr}_2\mathrm{Ca}_1\mathrm{Cu}_2\mathrm{O}_y$	a =5.40, b =27.0	$12 \sim 14$
	c = 30.7 (斜方晶)	
BaTiO3	a = 4.03 立方晶	11
MgO	a = 4.21 立方晶	$12 \sim 15$
SrTiO3	a =3.90 立方晶	9.4
$ZrO_2/Y_2O_3(YSZ)$	a = 5.12 立方晶	10
BaF2	a =6.60 立方晶	$7\sim 9$
ハステロイ-X(Ni-	-Cr-Fe-Mo)	16.6
ハステロイ-C(Ni-	-Cr-Mo)	16.0
Ag		19

表1 バッファー層と基材

m 厚に成膜した。基板加熱を行なわないで得た膜は, 大半が非晶質であったが 873K 以上のアニーリング (大気中,5分) で優先方位をもって結晶化した。た だし,YSZ は,基板加熱を行なわなくても(111)面が 基板面に平行に配向することがわかった。これまでの ところ C 軸方向の強い配向膜は得られているが, a-b 面内での結晶配列はみられない。高 Jc 値達成のため には、この点の技術開発が重要になると思われる。

図1はハステロイ-X上に MgO をバッファー層とし て、YBaCuO 膜を作製した試料のオージェ電子分光分 析 (AES) による試料の深さ方向の組成分析結果を示し ている。(a) は as grown 膜で,ほぼ均一組成の YBa-CuO 膜が生成していることがわかる。(b) は1173K,5 分熱処理を行った後の分析結果である。両チャートか ら MgO バッファー層が基材の合金元素である Ni, Fe, Cr (ここでは主要合金元素の Ni のプロフィルのみを 記す)の超電導層への拡散侵入を抑制している。しか しながらチャートからわかるように各界面には、若干 の相互拡散がみられ、また短時間熱処理にもかかわら ず、加熱処理によって界面反応が進行している。この ことから、金属基材を用いる場合は成膜後の高温ア ニールなしで特性の優れた超電導膜が得られる膜技術 の開発が欠かせない。



 図1 ハステロイーX(MgOバッファー)上のYBaCuO膜のオージェ電子分光深さ分析(a) as grown 膜, (b)1173K, 5分大気中でアニール

## 3 高エネルギー粒子による再スパッタリングの 問題

スパッタリングのような低温プラズマ中に高エネル ギー粒子が存在する成膜処理では,高エネルギー粒子 の膜表面への照射による特性変化に留意する必要があ る。とくに構造敏感な超電導膜ではターゲットから飛

来する二次電子、イオン等の衝撃の問題がしばしば指 摘される1)。本研究では、テープ基板をターゲットの 相対位置関係を変えてセットし成膜することにより. プラズマ粒子衝撃の膜特性に及ぼす影響を調べた。図 2は MgO をバッファー層にした長さ 11cm のハステ ロイテープ(以後 MgO/Hastellov のように記す)を二 通りの位置にセットした様子を示している。すなわち 図のように一つはターゲットの上方でターゲット中心 を通る位置 (A) であり、もう一つはターゲットに外接 する位置 (B) である。両者とも基板ターゲット間の距 離は 4cm に固定している。実験では、上記二通りの 基板位置で基板温度を 873K に保ち1時間成膜後 テープ表面を観察した。A ではターゲットエロージョ ン領域直上に対応する位置(左右2ケ所)に干渉縞 模様が認められた。一方, Bは基板全面にわたり均一 の黒色光沢膜が得られ、A とは外観上明確な差があっ た。エネルギー分散 X 線マイクロアナライザー (EDAX)により両者の膜の組成分析を行った。結果を 図3に示す。基板テープを9等分し、分析試料を採 取したサンプル位置を横軸に, 原子比 (Ba/Y, Cu/Y) を縦軸にプロットしている。A の試料では干渉模様が ほぼ左右対称に生じていることから膜分析は左半分し か行っていない。図から明らかなように A ではエ ロージョン領域直上の部分で Ba, Cu が著しく欠損し ている。またターゲット外周部直上に位置するサンプ ル No.1 で Ba/Y~2, Cu/Y~3 に近くなっているほか は、ターゲット中心部に位置するサンプルでも化学量 論組成からかなりずれていることがわかった。一方. Bの膜では中心よりやや右寄りで化学量論組成比に近 い膜が得られている。Aに比較し、Bの膜はテープ全 面にわたって大きな組成変動は見られない。図3に は、基板を A の位置にセット後、加熱しないで成膜







図3 膜成組とテープ位置との関係 ----; A 位置 873 K 成膜, ………; A 位置 室温成膜 -----; B 位置 873 K 成膜

(終了時に 523K まで自然上昇)した場合の膜の分析 結果も点線で示してある。これからわかるように A の位置では、基板加熱の有無によらずエロージョン領 域直上に位置するサンプルで大きな組成変動が認めら れる。この結果は Cuomo ら²⁾の提案した負イオンによ る再スパッタリング現象によって説明できる。今, ターゲットを構成する元素 A から電子をひきぬき, 他の構成元素 B に渡して、B⁻イオンを作る時のエネ ルギー変化は、A 元素のイオン化ポテンシャル、Iと B元素の電子親和力, EA とから I-EA として見積れ る。これまでの実験で、種々のペロブスカイト膜のI -EA 値が 3.4eV より小さい場合には、生成する負イ オンによって膜が著しくエッチングを受けることが示 されている。そこで、Y, Ba, Cu, OのI及びEAを求 めると表2の如くなる。この結果 I-EA は、BaとO の組合せで最小値を示し、この時0一が生成する。マ グネトロンスパッタリングでは、電界と磁界の直交す る領域でプラズマ密度が最も高くなり、図2のター ゲットに斜線で図示したようなドーナツ状のエロージ

	I(eV)	EA(eV)	I-EA(eV) (Max.)	
Y	6.38	0.307	4.92	
Ba	5.21	Not stable	3.75	
Cu	7.74	1.24	6.28	
0	13.62	1.46		

**表2** イオン化ポテンシャル(I),電子親和力(EA) および I-EA 値

ョンが生ずることはよく知られている。この領域では, 上記の Ba→O の電子移行が最も活発になり,生成し た O⁻はターゲット直上の陰極暗部の大きな電位勾配 で高速に加速され,対向して置かれた基板表面を直撃 する。これが図 3 にみられた組成変動分布の生じた 原因である。

基板への粒子衝撃は組成変動をもたらすだけでなく, 膜の結晶配向性にも強く影響する。粒子照射を極力避 けて成膜した YBaCuO 膜(図3のBの試料位置に対 応)のX線回折パターンは、全て強いc軸配向膜と なっていた。一方、Aの位置のテープ試料のものは概 して c軸配向性が弱く, random 方位を示すものもみ られた。

#### 2.4 膜の超電導特性の測定

ターゲット直上のプラズマ空間を避けて基板をセッ トし,成膜した試料の超電導遷移曲線を図4に示す。 測定は通常の四端子法によった。電極はスズメッキ銅 線を銀ペーストで固めた。図には代表的な試料位置 (図中に記した No.6 と No.9)の結果のみを示してあ る。No.6 では Tc( $\rho$  = 0)80.4K が得られている。一方, No.9 の試料の Tc( $\rho$  = 0)は76.0K であった。この差 は成膜温度の違いに起因している。また No.6 のJc は



図4 ハステロイーX(MgOバッファー)上のYBaCuO 膜の 超電導遷移曲線

200~400 A/cm²(77K),~10⁴A/cm²(60K) とまだかな り低い。

#### 2.5 膜状導体作製の試み

#### 2.5.1 短尺テープ導体の作製

図5 は酸素負イオンの衝撃が起こるターゲット直 上の空間を避けて、基板テープをターゲットの外周部 に沿ってセットし YBaCuO 膜を作製したものである。 基板は (200) 面配向した MgO バッファーを設けたハ ステロイー X テープ (3×280×0.1mm) である。基板 温度は直接通電により 873K に保持した。主な成膜条 件 は以下の通りである。スパッタターゲット; Y₁Ba₂Cu_{4.8}Oy,スパッタリング圧力 (Ar-50%O₂); 9.3Pa, 膜厚; 1-2  $\mu$ m。成膜後,酸素ガスを大気圧まで 導入し、徐令した。図から分るように全長にわたり Tc>77K のほぼ均一な超電導膜が得られている。ま た X 線回折の結果,膜は全て c 軸配向膜であった。 しかしながら Jc は 2.4 節で示したものと同様に~ 200A/cm²と低い。



図5 短尺の超電導テープの作製とその特性

#### 2. 5、2 YBaCuO 膜を被覆した金属細線束

B1型 NbN など従来の超電導体を気相蒸着技術によ り導体化する場合には、基材としてカーボンファイ バーなどを用い、超電導体の体積分率をあげる工夫が なされている³⁾。YBaCuO 超電導体でも気相蒸着技術 による導体化を考える場合には同様の試みが有効であ ると思われる。本研究では予備実験として、MgO バ ッファー層を設けたクロメル細線束(200 "m ø, 20 本)への YBaCuO 被覆を試みた。ゆるく束ねた線材 を 2.5.1 のテープ基材の場合と同様のスパッタ条件で 成膜した。成膜中は放射温度計を使い,直接通電加熱 により,基材温度 873K に保持した。得られた YBa-CuO 被覆材の SEM 観察結果を写真1に示す。ハステ ロイテープの場合と同様に,黒色光沢をもった緻密な 膜が得られている。図6 は細線束の任意箇所から6 サンプルを切り出しTc を測定した結果である。膜厚 評価がまだ正確にできなかったため,抵抗値の温度変 化を図示した。全試料ともほぼ 77~80K の Tc( $\rho =$ 0)を示すことがわかった。金属ファイバー束(数 $\mu$ m  $\phi$ )を基材に使う場合は,回転機構を組み込む等の工 夫をした物理蒸着法や化学蒸着侵透被覆法(CVI)など を適用することにより,膜状導体開発の一方法になり 得ると思われる。



**写真1** YBa₂Cu₃Oyを被覆したクロメル(Ni-10Cr)細線束 (MgOバッファー処理)のSEM観察



図6 YBaCuO膜を被覆したクロメル細線の抵抗-温度曲線

#### 2.6 小括

単元マグネトロンスパッタ法により YBaCuO 超電 導体の膜状導体開発の可能性を検討した。得られたお もな結果は以下のようである。

(1) バッファー層を施すことによりハステロイ等の

金属基材上に超電導膜が得られた。

(2)  $O^-$ イオン照射の影響の少ない基板ターゲット 位置配置にすることで,高 Tc, c 軸強配向膜が得られ た。Jc は 200~400A/cm²(77K),  $10^4$ A/cm²(60K) と低 く特性改善が必要である。

(3) 30cm の短尺テープおよび金属細線東への YBa-CuO 膜の被覆を行ない膜状導体開発の可能性を示した。

## 3 三元スパッタリングによる YBa₂Cu₃Oy 膜の 作製

### 3.1 三元スパッタリング装置の試作

図7に試作した三元 RF マグネトロンスパッタ装置 の電極近傍の概略を示す。本装置は3枚のターゲッ トが平行平板と傾斜ターゲット(傾角30°)の二通り の配置をとることができる。一方,基板はチャンパー のセンター位置と3枚のターゲット中心を通る円周 上を動くようにセンターから偏心させた二通りの位置 にセットできる。各ターゲットには対向した位置に水 晶振動子式膜厚計が設けられており,予め成膜速度と 各ターゲットへの RF パワーとの相関を求めることで 膜組成を調整できるようにした。また基板温度は,最



高 1123K までランプヒーターにより加熱できる。

# 2 傾斜ターゲットにおける再スパッタリング現象

先に単元スパッタリングでの再スパッタリングについて述べた (2.3)。本節では新しく試作した三元スパ ッタでの再スパッタリングについて述べる。実験に用 いた電極 (ターゲット)と基板の関係を図8に示し た。3枚のターゲットは各々 Y₂O₃, BaCuO₂, CuO であ る。スパッタガスは 0.3~5Pa(Ar: O₂=4:1), 加熱基 板は 3rpm で回転させた。

図9にスパッタガス圧力と膜組成との関係を示した。組成はICP(図中Nで表示)と蛍光X線分析 (図中Iで表示)により決定した。図中黒くぬりつぶ したマークは平行平板ターゲットの場合,白ぬきマー クは30°傾斜ターゲットの場合に各々対応している。 この図から,平行平板ターゲットの場合には,全圧力 にわたってほぼ化学量論組成比に近い膜が得られてい るのに対し,傾斜ターゲットの場合には組成ズレが著 しい。特に低ガス圧になるに従ってその傾向は著しく



図8 傾斜ターゲット(A)と平行平板ターゲット(B)





なっている。このことは、ターゲット表面(特に Ba を含んだ BaCuO₂ターゲット)から飛び出す O⁻イオ ンが、低ガス圧では、他のガス粒子との衝突散乱を受 けることなく、高エネルギーを保持したまま基板表面 に入射することを示唆している。以上の結果から、 YBa₂Cu₃Oy 超電導膜を試作した三元スパッタリング 装置で作製する場合には、ターゲットを平行平板の位 置に固定した。また基板は、3枚のターゲットに外接 する円筒上の空間に置いた。この位置は、各ターゲッ トからはオフセンターの位置になる。このような電極 一基板配置にすることで、三元スパッタリングの場合 の再スパッタの問題を解決することができた。

#### 3.3 金属テープ基材上への YBa₂Cu₃Oy 膜の作製

基板には MgO バッファー層を施したハステロイ-X テープおよび (100)MgO 単結晶を用いた。主な成膜条 件は以下の通りである。各ターゲットの高周波パワー : Y₂O₃(200W), BaCuO₂(126W), CuO(70W), スパッタ ガス圧力: 0.3Pa(Ar-50%O₂),成膜温度: 963K,膜厚は ~1 µm。 図10 は得られた膜の抵抗―温度曲線を示し ている。零抵抗温度は基板がハステロイの場合 84K. (100)MgO では 88K が as grown で得られている。特 に単結晶基板上の膜の常電導領域の抵抗/温度の勾配 は極めて金属的で、その外挿値はほぼ零点を通る。X 線回折の結果、両方の膜ともに強 c 軸配向膜である ことがわかった。しかし、ハステロイ基材上の膜は単 結晶上のものに比べ、結晶性が劣っている。 図11 は 液体窒素中で測定した臨界電流密度の磁場依存性 (Jc-H 曲線) である。 試料は結晶の a-b 面が磁場に 平行になるようにセットした。(100)MgO 基板上の YBaCuO 膜では 0.3T で 7.0×10⁴A/cm²であった。 (この測定点で膜が焼損したため、これより低い磁場 のデータはとれなかった)。それに対し、ハステロイ 上の膜は零磁場で 5.0×10³A/cm²であったが、磁場



図10 ハステロイーX(MgOバッファー)基板上(a)および MgO
 単結晶上(b)の YBaCuO 膜の抵抗一温度曲線



図11 J_c-H曲線(試料は図10に対応)

の上昇とともに Jc 値は急激に低下した。これは後述 するように金属基材上の YBaCuO 膜の結晶粒界弱結 合に起因している。

#### 3.4 小括

三元 RF マグネトロンスパッタリング装置を試作し, 酸素負イオンによる再スパッタリングの問題を検討し た。得られた膜の超電導特性は単元スパッタに比べ向 上し, Tc(ρ=0)は84Kまで上昇した。しかし,金属 基材上の膜のJc は MgO(100)上の膜に比しかなり劣 っている。これは結晶粒界の弱結合によっており,c 軸配向度だけでなくa-b面内での結晶配列度をあげ る工夫が必要である。

## スパッタリングによる BiSrCaCuO 系超電導 膜の作製

本研究では、スパッタリングにより、零抵抗温度が 100Kを越える Bi 系超電導膜の新しい作製法を提案 した。成膜条件はターゲット組成 Bi_{1.3}Sr₁Ca₁Cu_{1.5}Oy, スパッタ圧力 4Pa(Ar)、膜厚 1~2 µm, 基板 MgO(100) 単結晶である。作製法の特徴は、 図12 に示したよう に成膜の初期に基板温度を 10~30 分、1073K まで 上げ、その後 973~1013K に下げて最後までスパッ タを継続することにある。高温加熱段階で生成する膜 は部分溶融状態で、その上に成膜する Bi 系膜の下地 中間層および高温相生成のための濃度調整層の役割を しているものと考えられる。 図13 は各段階での膜の 室温冷却後の X 線回折結果である。初期高温段階で



図12 高 T_eBiSrCaCuO 膜作製のための基板温度制御



図13 成膜の各段階における相の同定

のBi₂(SrCa)₂Cu₁Oy相から Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃Oy 相への生成 機構については, 推測の域を出ていない。 図14 は得 られた膜の抵抗一温度曲線である。1148K, 30 分酸 素アニール(図中曲線 (b))をすることにより Tc(ρ=



図14 MgO(100)基板上の BiSrCaCuO 膜の抵抗一温度曲線

 (a) as grown
 (b) 1148K, 0.5h酸素中アニール
 (c) 1153K, 0.5h酸素中アニール

0)は103Kのものが得られている。

Bi 系はTc が 100K 以上と高く, さらにY系に比し, 大気中でも安定であるため, 薄膜応用への期待が高い。 しかしながら, 異相が生成し易いこと, 成膜温度が比 較的高く, したがって膜表面モルフォロジーが劣るな どから, Y系に比べ概して膜作製技術はおくれている。 最近, Bi系の層状構造に着目して, Layer-by-Layer の膜形成法が原子層オーダーで研究され, 着実な進展 を見ている。近い将来, Bi系薄膜のデバイス応用が 進むものと期待される。導体応用では, 銀基板との相 性が良いこと, Bi系が本来配向性に優れていること などから, 主として銀基板を用いた厚膜(プリント印 刷法(後述), ドクターブレード法, プラズマ溶射法 など)において優れた特性の膜が得られ, 実用に近い ところまできていると言える。

## レーザーアブレーション法による YBa₂Cu₃Oy 超電導膜の作製

## 5.1 YAG レーザーアブレーション装置の試作と 成膜実験

図15 は試作したレーザー蒸着装置の概略図である。 レーザー源には、Nd: YAG パルスレーザーを用いた。 成膜時に酸素を活性化することで超電導特性を向上さ せることができる。本研究では、13.56MHz の高周波、 または、4.56GHz マイクロ波により、導入酸素ガス をプラズマ化した。YAG レーザーによる成膜実験で はアモルファスの MgO 膜をバッファー層にしたハス テロイ基板を用いた。レーザー蒸着の条件は以下の通 りである。ターゲット;Y1Ba2Cu3Oy 焼結ペレット、 成膜温度; 873~1023K、酸素分圧; 1.3~8.1×10²Pa; レーザーパワー密度; 3J/cm², 膜厚; 0.8~1.5 µm。成膜



図15 レーザーアブレーション装置

後はその場で酸素を大気圧近くまで導入し徐冷した。 得られた膜は黒色光沢を有し、X線回折の結果、弱い (103) ピーク以外は (001) のみからなる強 c 軸配向膜 であった。超電導特性は酸素分圧に依存し、50Pa O₂ 下で Tc( $\rho$ =0)86K が得られた。この値は金属基材上 の超電導蒸着膜では比較的高い値である。Jcは 77.4K、 零磁場で 8.6×10³A/cm²まで向上してきたが、スパ ッターの結果と同様に、結晶の方位配列と結晶性の改 善を更に進めていく必要がある。YAG レーザー(第 2 高調波を使用)は次に述べるエキシマレーザーに比 べ、(i)緑色可視光線で作業が容易 (ii) レーザー装置 の保守が容易 (iii) 高価なガスが不要 (iv) 設備コストが 安価といった長所がある反面、得られる膜の表面平滑 性、超電導特性がエキシマレーザーによった場合より 若干劣るようである。

#### 5.2 エキシマレーザーの導入と膜質改善

Nd:YAG レーザー ( $\lambda = 532$ nm)より短波長の紫外 レーザーである KrF エキシマレーザー ( $\lambda = 248$ nm) を, アブレーション装置に導入し, 超電導特性の向上 を計った。主な成膜条件は, レーザーエネルギー; 400mJ/pulse, 10Hz, ターゲット; YBa₂Cu₃Oy, 成膜ガ ス圧力; 20Pa(O₂)。基板はハステロイ C-276 (Ni-Cr-Mo 合金)を使い, バッファー層には YSZ (~0.2  $\mu$ m) 単層と YSZ (~0.2  $\mu$ m)/Pt(~20nm) (基板側から Pt, YSZ, を積層)の積層膜を用いた。得られた YBaCuO 膜の厚みは 0.5~1  $\mu$ m で成膜速度は約1.5nm/s とした。 **図 16** は典型的な抵抗一温度曲線をバッファー層の違 いで比較したものである。図からわかるようにバッフ ァー層が YSZ 単層膜と YSZ/Pt 積層膜とで, Tc曲線 に関しては殆んど差がなく, ともに Tc( $\rho = 0$ )88~ 90K が得られている。一方, **図17** に X 線回折結果を



図16 エキシマレーザーアプレーションによる YBa₂Cu₃O_y 膜 の超電導遷移曲線 (a) YSZ/Hastelly 基板 (b) YSZ/Pt/Hastelloy 基板



図17 YBa₂Cu₃O_y 膜(試料は図16に対応)(a)(b)と YSZ/Pt/ Hastelloy 基板(c)のX線回折

示した。(a), (b) は図 17 のサンプルに対応し,(c) は YSZ/Pt/ハステロイ基板の X 線回折結果である。YBa-CuO 膜はともに (001) ピークからなり, c 軸に配向し ている。注目すべきは Pt を挿入した試料 (b) で,全 体的に回折強度が強くなっており,結晶性の向上がみ られる。走査型オージェ電子分光 (SAM) により膜の 深さ方向の分析を行なった結果,Pt はハステロイ基 板から拡散してきた Cr と優先的に反応し,PtCr2層を 生成していることがわかった。この金属問化合物の薄 層が生成すると,ハステロイと YSZ とのその後の反 応が抑制される。その結果 YSZ (111) 配向膜の膜質劣 化がおきず,その上に成長する YBaCuO 膜の結晶性 が向上するものと思われる。Pt 層挿入の効果はJc に 顕著に現われ,挿入しない場合に比べ数倍高いJc が 得られる。現在のところ 77K で  $4.2 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ まで Jc が向上してきている。**写真 2** は得られた膜の表面 の SEM 写真である。 $0.2 \mu m$  程度の粒径からなり,黒 色・光沢のある膜となっている。



写真 2 YSZ/Pt/Hastelloy 基板上に成長した YBa₂Cu₃Oy 膜 のSEM像

#### 5.3 小括

レーザーアブレーション法により,金属基材上にバ ッファー層を介して YBa₂Cu₃Oy 膜を作製した。この テープの Tc( $\rho = 0$ ) は~90K の値が得られたが,Jc に 関しては、単結晶基板上に作製したエピタキシャル膜 に比べて 2 桁低い値である。図18 は、金属基材上で 比較 的 高 い Jc 値 (~10⁴A/cm²) が得 ら れた 膜 と MgO(100) 単結晶基板上に作製した YBaCuO 膜 (Jc 値



図18 YBa2Cu3Oyの(005)反射ピークのロッキングカーブ

~10⁵A/cm²,77K)の(005)ピークのロッキングカー ブを比較したものである。半価幅は前者で 2.9°,後者 は 0.7°と大きな差がみられた。 図19 は上記のサンプ ルの交流帯磁率曲線である。両者には差がみられ特に 磁界が強くなると金属基材の場合のχの転移終了温度 が低温側にずれる。これは粒界弱結合に起因すると考 えられ,金属基材上の結晶配列を単結晶並に整えるこ とが. Ic 向上の今後の重要な課題といえる。



図19 YBaCuO/YSZ/Pt/Hastelloyと YBaCuO/(100)MgOの 交流帯磁率曲線の比較

## 6 スクリーンプリント印刷法による BiSrCaCuO 系超電導厚膜の作製

図20 に用いたプリント印刷法のフローチャートを 示す。Bi, Pb, Sr, Ca, Cu を所定の組成比で含有する複 合微粉末をアクリル系樹脂でペースト化し銀テープを 基板にしてスクリーンプリントした。テープは中間焼 鈍,ロール加工により緻密化しかつ配向性をあげた。 本研究で対象にした Bi 系は Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:2:3 のい わゆる高温相である。得られた膜は Tc(ρ=0),103~ 106K を示した。また X線回折の結果,これらの膜は 高温相の(001)のみからなり,強く c軸に配向してい た。一方,77K での Jc を膜厚に対して整理したもの を 図21 に示す。Jc は膜厚が薄くなる程上昇している。 また粉末の組成にも依存し、組成が (D) で、1123K から 1103K まで中間加工を施こしながら段階的に熱 処理を行なったもので、1.2×10⁴A/cm²(77K) と最も 良好なJc が得られている。

スクリーンプリント印刷法は、簡便な厚膜製造法の



図20 スクリーン印刷法による BiSrCaCuO 系厚膜の 作製プロレス



図21 Bi(Pb)SrCaCuO厚膜のJc(77K)と膜厚との関係

一つであり,かつ広い面積に均一な膜を作製するのに 適している。膜組成および最適化を進めれば超電導特 性は更に向上するものと思われる。

#### 7 結 言

フレキシブルな金属基材上に気相技術によって酸化 物超電導膜を作製し、導体開発の可能性を明らかにし た。金属基材を用いた場合、基材との反応抑止、優れ た結晶性、結晶配向性の確立などの点で、多くの技術 開発が必要である。これまでのところ超電導遷移温度 (Tc) はほぼバルクと同程度の高い値が得られているが, 臨界電流密度 (Jc) に関しては、単結晶基板上のエピタ キシャル膜に比して2桁劣っている。今後、膜のab面内での結晶配向度をあげる技術の開発を進め、結 晶粒界の弱結合の問題を克服していくことが最大の課 題といえる。尚,極く最近,国内の民間企業の研究 チームがハステロイ基材上の YBaCuO 薄膜の面内配 向度をあげて 10⁵A/cm²(77K) オーダーの高い Jc 値を 達成したとの報告があった⁴⁾。基板が金属にまで拡が れば酸化物超電導膜の応用領域が格段と拡がるため, 当分野の研究に一層拍車がかかるものと思われる。

#### 参考文献

- Terada, N., Ihara, H., Jo, M., Hirabayashi, M., Kimura, Y., Matsutani, K., Hirata, K., Ohno, E., Sugise, R., Kawashima, F.: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988), L639.
- Cuomo, J. T., Gambino, R. J., Harper, J. M. E., Kuptsis, J. D., Webber, J. C.: J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978), 281.
- 3) Dietrich, M.: IEEE Trans. Mag. MAG-21 (1985), 455.
- Onabe, K., Futaki, N., Kohno, O. Abstract of M²S, Kanazawa, 1991, p.188.

#### 研究発表

(口頭)

- 金属基材を用いた酸化物超電導膜の作製,福富勝夫,田中吉 秋,山本孝,和田仁,前田弘,応用物理学会,62.10.
- スパッタ法による金属基材上へのYBaCuO 膜の作製,福富勝 夫,町田順一,田中吉秋,浅野稔久,星野和友,高原秀房, 応用物理学会,63.3.
- 3)金属基材を用いた高温超電導膜材料の作製と特性,福富勝夫, 町田順一,田中吉秋,浅野稔久,和田仁,前田弘,日本金属 学会,63.4.
- (4)酸化物系超電導物質のテーブ化技術とその特性,福富勝夫,町田順一,田中吉秋,浅野稔久,前田弘,低温工学会,63.
   5.
- スクリーン印刷法による Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超電導酸化物厚膜の作製, 星野和友, 高原秀房, 福富勝夫, 低温工学会, 63.
   5.
- 6)気相蒸着法による酸化物超電導膜の作製、福富勝夫、金属表 面技術協会機能性薄膜研究会、63.6.

- 7)スパッタ法による Bi 系高温超電導薄膜の作製,町田順一, 福富勝夫,田中吉秋,浅野稔久,前田弘,応用物理学会, 63.10.
- 8) スクリーン印刷法による Bi 系および Pb 添加 Bi 系超電導厚 膜の作製,星野和友,高原秀房,福富勝夫,応用物理学会, 63.10.
- 9) スクリーン印刷法による Bi 系超電導厚膜の作製, 星野和友, 高原秀房, 福富勝夫, 低温工学・超電導学会, 63.11.
- 金属基材上に作製した酸化物超電導膜,福富勝夫,阿久津仲男,田中吉秋,浅野稔久,前田弘,応用物理学会,1.4.
- 11) スクリーン印刷法を用いた Bi-Pb 系厚膜の超電導特性, 星野 和友, 高原秀房, 福富勝夫, 応用物理学会, 1.4.
- 12) クリソベリル単結晶基板上に作製した YBaCuO スパッタ薄膜, 阿久津仲男,福富勝夫,高原秀房,田中吉秋,浅野稔久,前 田弘,応用物理学会,1.4.
- 13)スパッタ法による酸化物超電導テーブの作製,福富勝夫,阿 久津仲男,福富勝夫,田中吉秋,浅野稔久,前田弘,低温工 学・超電導学会,1.5.
- 14) Ag 基板上に形成した Bi 系超電導厚膜の特性, 星野和友, 高 原秀房, 福富勝夫, 低温工学, 超電導学会, 1.5.
- 15) YBaCuO Films Sputtered Outside Erosion Area, Akutsu, N. Fukutomi, M. Katou, K. Takahara, H. Tanaka, Y. Asano, T. Maeda, H., ICCG-9(第9回結晶成長国際会議) 1989. Sendai.
- 16)気相蒸着法による酸化物系超電導膜の作製と特性,福富勝夫, 日本溶接協会第2回表面改質技術研究会,1.10.
- 17)気相蒸着法により金属基材上に作製した YBaCuO 超電導膜, 福富勝夫,斉藤淳一,田中吉秋,浅野稔久,前田弘,高原秀 房,応用物理学会,2.3.
- 18) Ag 基板上の Bi 系超電導厚膜の臨界電流密度, 星野和友, 高 原秀房, 福富勝夫, 応用物理学会, 2.3.
- 19)高周波スパッタ法により作製した単結晶及び金属基材上の YBaCuO 超電導膜,福富勝夫,加藤和彦,田中吉秋,浅野稔 久,前田弘,JSPC-2(第2回日中プラズマ化学シンポジウム, 2.5.
- 20) 酸化物高温超電導膜の作製と応用,福富勝夫,資源,素材学 会,2.10.

(誌上)

- Sputter Deposition of BiSrCaCuO Thin Films, Fukutomi, M., Machida, J., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Hoshino, K., Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L632.
- New Technique for Preparation of High-Tc BiSrCaCuO Thin Films, Fukutomi, M., Machida, J., Tanaka, Y., Asano, T., Yamamoto, T. Maeda, H., Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1484.
- 3) Effect of Various Buffer Layers on the Properties of High-Tc Superconducting Films Deposited onto Metallic Substrate, Fukutomi, M., Machida, J., Tanaka, Y., Asano, T., Wada, H., Maeda, H., MRS Int'l Mtg. on Adv. Mats. 6 (1989), 863.
- Preparation of Superconducting Films of Bi-Sr-Ca-Cu-O Systems by Screen Printing Mothod, Hoshino, K, Takahara, H., Fukutomi, M., MRS Int'l Mtg. on Adv. Mats. 6 (1989), 600.
- Preparation of Superconducting Printed Thick Films of Bi-Sr-Ca-Cu-O and Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Systems, Hoshino, K., Takahara, H., Fukutomi, M., Proc. 1st Jnt'l Symp. Superconductivity (ISS'89) p325.
- 6) マグネトロンスパッタリングによる YBaCuO 超電導テープの 作製,福富勝夫,阿久津仲男,田中吉秋,浅野稔久,前田弘, 低温工学 24 (1989), 98.

- Preparation of Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O Printed Thick Films on MgO Substrate and Ag Metal Tape, Hoshino, K., Takahara, H., Fukutomi, M., Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1297.
- 8) Preparation of As-Deposited Superconducting YBaCuO Thin Films on Metallic Substrate by Magnetron Sputtering, Fukutomi, M., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Akutsu, N., Hoshino, K., Takahara, H., 2nd Int'l Symp. Superconductivity (ISS'89) p813.
- Fabrication and Critical Current Density of High-Tc Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Thick Films, Hoshino, K, Takahara, H., Fukutomi, M., 2nd Int'l Symp. Superconductivity (ISS'89) p397.
- Effect of Composition and Deposition Temperature Dependences on Tc for the RF Sputtered Y-Ba-Cu-O Films, Akutsu, N., Fukutomi, M., Takahara, H., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., 2nd Int'l Symp. Superconductivity (ISS'89) p785.
- Preparation of High-Tc Oxide Superconducting Tape by RF Magnetron Sputtering, Fukutomi, M., Tanaka, Y., Asano, T.

Maeda, H., Takahara. H., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 169 (1990) 1197.

12) Deposition of YBa₂Cu₃Oy Thin Films on Metallic Substrates by Laser Ablation, Saitoh, J., Fukutomi, M., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Takahara, H. Jpn. J. Appl. Phys 29 (1990) L11117.

#### 特 許

- 酸化物高温超電導膜,福富勝夫,田中吉秋,和田仁,前田弘, 62-204239,62.8.19.
- スパッタ装置,福富勝夫,田中吉秋,浅野稔久,青島正一, 特願昭 62-296900, 62. 11. 25.
- 超電導セラミックス積層体およびその製造法, (I), (II) 星野和 友,山崎茂,高原秀房,福富勝夫, 63. 3. 31.
- 4)酸化物高温超電導膜の製造法,福富勝夫,田中吉秋,浅野稔 久,前田弘,町田順一,63-102922,63.4.26.
- 5)酸化物高温超電導膜の製法,星野和友,加藤和彦,高原秀房, 福富勝夫,湯山道也,和田仁,前田弘,1.10.17.

## 計算機シミュレーションによる 人工物質の合成過程に関する研究

経常研究 材料物性研究部 小口多美夫*1, 佐々木泰造*1, 青木晴 善*1, 小川恵一*2, 寺倉清之*3 (㈱富士通研究所 原久美子,池田稔,大槻修 (㈱富士通 三上益弘,田子精男 昭和 62 年度~平成元年度

#### 要 約

分子線エピタキシ装置などで実現されている気相からの結晶成長過程のメカニズムを知る ために、原子レベルでのシミュレーションを実行しその結果を示す。まず、シミュレーショ ンの対象となるモデルの設定とそこにおける問題点を議論し、計算手法である分子動力学法 を簡単に記述する。ここでのシミュレーションは専らレナードジョーンズ(LJ)型の原子間ポ テンシャルを用いているが、近似的に金属系のモデルと考えられる。LJポテンシャル系に ついては、基盤として fcc (100)面を用いたときの基盤と蒸着原子間のサイズ・ミスマッチ (を)及び基盤温度(Ts)を変化させたときの積層パターンに焦点を当てる。単純な方形や三 角などの単純な積層パターンの成長は、をによる幾何学的整合性から理解されるが、それら のパターンの現れる境界領域においては二相共存、整合欠陥の発生、長周期変調などのバリ エーションが見つけられた。Ts の効果は比較的小さいが、上で述べた境界領域では、より Ts が高い方が等方的なパターンを生む傾向がある。

シリコンなどの半導体系への応用に必要な多体原子間ポテンシャルについて、その物理的 意味や適応限界について触れる。そして、多体原子間ポテンシャルを用いたシリコンでの積 層シミュレーションの結果を紹介し、UJ系との比較を通じて金属系と半導体系での成長過 程の違いを議論する。

#### 1 緒 言

分子線エピタキシ (MBE) 法やスパッタリング法な どによって、今までにない新しい構造をもつ物質を人 工的に合成する研究が活発に行われている。超高真空 や蒸着制御の技術の進歩により、原子レベルまでコン トロールされた積層薄膜が合成されてきており、我々 の望む物性・特性をもつ材料を積極的に設計してゆく 研究に発展しつつある。しかしながら,局所的な原子 配置や原子スケールでの合成過程・結晶成長のメカニ ズムを知ることは,実験的手法のみからはたいへん難 しい現状である。

最近のスーパーコンピュータを代表とする大型電子 計算機の進歩によって、シミュレーション手法を用い て結晶成長(エピタキシプロセス)の詳細な情報を得 ようとする研究が始められている¹⁾。

ここでは,分子動力学法を用いたコンピュータ・シ ミュレーションによって,MBEによる積層薄膜のエ ピタキシプロセスを解析した研究結果を報告する²⁾。 まず,2節では,エピタキシプロセスをどのようにモ

^{*1}現在:基礎物性研究部

^{*2}現在:橫浜市立大学

^{*3}現在:客員研究官(東京大学物性研究所)

デリングするのか、また、分子動力学シミュレーショ ンの計算手法について簡単に述べる。次に3節では、 レナード-ジョーンズ(LJ)型の原子間ポテンシャルで 記述される系での薄膜成長における基盤温度(Ts)の 効果と基盤原子と蒸着原子間のサイズ・ミスマッチ (を)の効果に関する結果を示す。主な結果として、 Ts とをに関した薄膜の構造パターンの興味深い相図

が得られた。また、コンピュータ・グラフィックスに より結晶成長過程が可視化され、さらに動的挙動を明 らかにするためにアニメーションが作成され、より深 く直感に訴えることが可能となった。同じ LJ 系の薄 膜成長についてはすでに Schneider らによる研究^{3,4)}が あり、成長過程での基盤温度依存性などは本質的に同 様の結果を与えているが、以下に述べるように、多成 分系のシミュレーション⁴⁾では、すこし異なる観点か ら研究が進められている。

最後に4節において、シリコン系のエピタキシプ ロセスのシミュレーションに関する研究について記述 する。

#### 2 シミュレーション手法

#### 2.1 エピタキシプロセスとモデリング

エピタキシプロセスの基本プロセスは固体表面上で の原子もしくは分子の運動である。そのプロセスにお いて、分子解離などの化学反応が重要である場合には、 その運動に伴う電子の状態の変化をあからさまに考慮 しなくてはならない。そのような化学反応を含む過程 に対する研究も進められているが、電子構造の計算が かなりたいへんなものとなってしまい原子や分子の動 力学を取り扱うところまではできていないのが現状で ある5)。以下に示すように、現段階では原子や分子の 蒸着、積層の過程を通じて電子状態の変化は直接には 取り扱われておらず、原子や分子の運動を決定する断 熱ポテンシャルのなかにすべてが経験的もしくは半経 験的に繰り込まれてしまっている。したがって、断熱 ポテンシャルをいかにモデル化するかに、その理論的 研究手法の本質的な部分が依存しており、そのモデル 化の研究自身が多くの論文のテーマともなっている。 エピタキシプロセスでは物質の原子・分子状態から安 定な固体状態までをグローバルによく記述しなければ ならず、この意味ではたいへんシビアな研究対象を提 供している。

さて,系に含まれている原子の運動を記述する断熱 ポテンシャルが与えられているとすると,それを何等 かの方法で解かなくてはならない。これを実現する代 表的な手法がモンテカルロ法と分子動力学法である。 今考えている系にはたいへん多くの原子が含まれてお り直接的に解くことが難しいので,ある限られた数の 原子群を考える。その運動の位相空間での確率的な振 舞いから統計力学的な量を計算していくのがモンテカ ルロ法であり,動力学的な時間変化からこれを計算す るのが分子動力学法である。いずれの手法もエピタキ シプロセスの研究に広く用いられているが,ここでは 分子動力学法によるシミュレーションを中心に述べ る。

分子動力学法では、モデル系に含まれるすべての原 子の古典的運動をその位置と速度の時間変化として解 く。計算機の能力にも依存するが、現在われわれの扱 うことのできる原子数は高々数千個である。いま考え ているエピタキシプロセスの系では構成する基盤や成 長した積層膜を10層程度考えるとすると、基盤の広 さとしては高々数10原子つまり10mm 程度の範囲の モデルとなる。したがって、実際のプロセスではたい へん重要な要素と考えられている基盤表面でのステッ プや溝などをシミュレーションのなかに含ませること は現段階では困難であり、主として理想的な表面を仮 定している。とは言うものの、理想的な基盤表面に対 してもそのシミュレーションに含まれる情報はたいへ ん多く、さまざまなバリエーションを示している。

#### 2.2 シミュレーションモデルと分子動力学計算

MBE 装置での結晶成長過程をシミュレートするために,次の様なモデル系を設定する。その摸式図を図 1に示す。ここでのモデル系は面心立方格子(fcc)の (001)面からなる基盤と粒子発生源から構成されており,基盤面と平行(xy方向)には周期境界条件が課 されている。基盤は3つの部分からなり,下部数層 はバルクでの原子位置に固定されており,中部数層は 可動であるがその速度は基盤温度に対応するようにそ の運動は制限されており,上部数層は制限なく蒸着原 子と共に動力学の対象となる。粒子発生源は,蒸着さ せる原子を発生させる部分であり,基盤・積層薄膜と 発生源との相互作用が電視できる程に離れた上方(+ z方向)に置かれている。発生される原子のxy位置 座標と初速度は乱数的に決定される。

原子間相互作用を記述するレナード-ジョーンズ (LJ)型対ポテンシャルは次式で表される。

$$E = \sum_{i \le i} \phi^{LJ} \left( t_i, t_j ; \mid \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \mid \right)$$

$$\tag{1}$$

$$\phi^{LJ}(t,f;r) = 4 \varepsilon_{u'} \left[ \left( \frac{-\sigma_{u'}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{-\sigma_{u'}}{r} \right)^6 \right]$$
(2)



図1 積層薄膜成長過程のシミュレーションモデルの換式図。 ○は基盤構成原子。基盤Iはバルク結晶での原子位置に 固定され、Ⅱは基盤の温度を維持するためにその速度和 が制限を受けている。残りの基盤Ⅲと蒸着原子(●)は動 力学の対象となっている。系全体は、基盤表面に平行に 周期境界条件が課せられている

ここで、ti は位置 ri にある原子 i のタイプを表し、こ のシミュレーションでは基盤原子 (s) もしくは、蒸着 原子 (b) を指す。LJ ポテンシャルは、アルゴンやネオ ンなどの希ガス系をよく記述するポテンシャル関数で あるが、LJ系の基底状態が fcc 構造を取ることからも 分るように、 稠密構造をとる金属系を近似的に表現す ると見てもよい。このポテンシャルは、長さとエネル ギーをσとεでスケールすることにより無次元量とし て取り扱え、Schneider らはそのような単位を用いて いるが^{3.4)}、ここでは、結果に対してより現実的な描 像を得るために、基盤に対するこれらのパラメータと してアルゴンに対して得られている値を用いる(ε。  $= \varepsilon_{ss} = 0.167 \times 10^{-20} \text{J}, \ \sigma_{s} = \sigma_{ss} = 0.34 \times 10^{-9} \text{m}_{\circ}$ ちなみに、このパラメータで決る固体アルゴンの融点 は84K(絶対温度)である。また、蒸着原子に対す る ε はつねに基盤と同じ値を用いた ( $ε_{\rm b} = ε_{\rm bb} = ε_{\rm s}$ )。 一方、基盤原子と蒸着原子間のサイズミスマッチの効 果を調べるために、 $\sigma_b$ の値は $\sigma_s$ の-40%から+40% までのいくつかの値にとられる。ここで、サイズミス マッチを表す量を定義する。

$$\xi = \frac{\sigma_{\rm b} - \sigma_{\rm s}}{\sigma_{\rm s}} \tag{3}$$

異種原子間のσパラメータとしては、その算術平均を 仮定する (σ_{sb}=(σ_s+σ_b)/2)。

(1),(2)式で与えられる U 原子系の運動は,分子動 力学法の数値解法によって解かれる。ここでは,その アルゴリズムとして Verlet の差分法を用い,その差 分時間きざみとしては,1.0⁻¹⁴秒を用いた。

#### 3 シミュレーションの結果と解析

#### 3.1 状態図

まず最初に、シミュレーションの結果のまとめを表 すものとして、基盤の温度(Ts)とサイズ・ミスマッ チ(ξ)を変化させて得られた蒸着原子の積層パター ン(状態図)を図2に示す。図2より、一般的に積 層パターンは、ξにはたいへん敏感でいろいろな構造 が現れているが、Ts(10Kと30K)にはあまり依存し ないことが分る。ξを-0.4 から0.4 まで変化させた ときに、全体として、①アモスファス様の不規則相、 ②基盤と同じ正方格子構造、③三角格子、④長周期の 正方格子が現れ、それらの境界領域にはある種の遷移 的構造や単純な混合相を見ることができる。個々の積 層パターンを詳しく示す前に、まず幾何学的に単純な 構造に関して簡単な安定化エネルギーを議論する。



 図2 基盤温度とサイズ・ミスマッチ(*ξ*)に関する積層パターンの変化。○:アモルファス様,◆:鎖状の変位を伴う四角格子,□:四角格子,□:整合欠陥を伴う四角格子,
 △:三角格子,◇:√2×√2-R45°,⊕,◇:△と◇の 混合相

図3は、シミュレーションの結果のうちの単純な 積層パターン(②-④)の模式図で、これらの構造で 3層積層した系での積層原子当りのエネルギーを 5 の 関数として図4に示す。ここでは、積層面に垂直な 方向(2)の緩和とxy方向のリジッドな変位に関して は最適化がなされている。得られた安定化エネルギー はシミュレーションの結果である図2の相図を定性 的に再現するものであり、これらの構造の安定性は静 的な幾何学的要因で決っているといえる。もちろん、 上で述べたようにその境界領域はそんなに単純なもの ではなく、構造の安定性に関して明らかに何等かの動 的要因を含んでおり動力学的記述の重要性はそこにあ る。以下に、それぞれの 5 の場合について、そのパ ターンを示して結果の解析を行う。



図3 面心立方格子(001)上の *ら*が正の場合に現れる単純な積 層構造パターン。(a)正方格子,(b)三角格子,(c)√2×√2 - R 45° 正方格子



図4 3層積層した理想系での積層原子当たりの吸着エネルギーの *を*依存性。□は正方格子、△は三角格子、◇は√2× √2-R45°正方格子構造にそれぞれ対応する

## 3.2 ミスフィットのない場合の積層パターン(一 成分系)

Schneider ら最初の研究では、基盤として fcc(111) 面が用いられており、基盤温度にほとんど依らずよい エピタキシャル成長が得られている³⁾。その基盤温度 依存性に関する結論はここでも同様に得られているが, ここで対象としている fcc(001) 面上の積層は, Schneider らの(111) 面と違って積層の仕方が一通り であるので、10K と 30K の基盤温度の場合ともに, ほとんど完全なエピタキシャル成長(欠陥がなく、単 ードメインで良く定義された規則的積層構造)を示 す。

- 3.3 ミスフィットのある場合の積層パターン
- (1)  $\xi = -0.4, -0.3$

この場合は、Ts=10Kのシミュレーションのみ行

った。 $\xi = -0.4$  の場合を図5に示す。まず第一層は, 基盤表面上で単独原子が安定なホロー位置に並ぶ。第 二層はその上ブリッジ位置にほぼ並ぶが,長周期的な 規則性はない。したがって,第三層以降は徐々にアモ ルファス的な積層を示す。この様子は,高さに関する 分布関数(図5(c))に明らかである。 $\xi = -0.3$ の場 合もほぼ同様であった。


(2)  $\xi = -0.2$ 

 $\xi = -0.4, -0.3$ と対照的に,この場合はよく定義 された積層構造を示す(図 6(a))。基本的パターンは 正方格子であるが,良く見ると僅かに鎖状に変位して いるのが分る。この構造は $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ と呼ばれ, タングステン(001)面で観測されているパターンであ る。この変位をさらに確認するためにフーリエ変換し たものが図 6(b)であり,上記変位に対応したハーフ オーダー・スポットが見える。

(3)  $\xi = -0.1$ 

この場合は一成分系と同じ良い正方格子のエピタキ



(b)



図6 ミ=-0.2, T_s=10Kに対する三万六千から四万ステップ までの積層第一層の xy 平面でのトラジェクトリー(a)と そのフーリエ変換(b)。●印は歪みのない四角格子の逆格 子点

シャル成長が得られたが,蒸着範囲を限ると積層上方 では xy 方向に縮みが見られることから,大きなシス テムサイズの系では格子歪みを緩和するために欠陥が 入るものと期待される。

(4)  $\xi = 0.05$ 

このミスマッチの場合は、たいへん興味深い結果が 得られている。まず図7に積層第四層までを層毎に 分けて示す。基本的には正方格子が成長しているが、 ミスマッチによる格子歪みを緩和するために整合欠陥 (discommensuration)が生じている。整合欠陥は第一 層では線状であるが上方に向けて分れており、結果的 には fcc(111) 面での積層欠陥と見なせる構造をつく っている。図8の側面図において明らかである。よ





図8 ξ=0.05, T_s=10Kに対する六万ステップ目の積層構造の側面図

り大きなサイズの系によるシミュレーションでは,整 合欠陥の様子に違いが見受けられるものの現象の本質 は変らない結果が得られた。

(5)  $\xi = 0.08$ 

ミスマッチが大きくなると整合欠陥がより頻繁に生 じ、かつその長さが短くなると考えてよく、実際シミ ュレーションでもそれらが観測された。ただし、この 場合は基盤温度依存性がかなり認められた。これは、 次に述べる *ξ* = 0.1 の場合へのあるクリティカルな条 件設定となっているために、温度の効果による有効的 な原子の大きさの変化(熱膨張に対応)が積層パター ンに影響を及ぼしているものと思われる。

(6)  $\xi = 0.10, 0.15, 0.20$ 

図9に示されているように、 *ξ*=0.10 に対しては ほぼ単一ドメインの三角格子が成長している。ここで 注目すべきことは、積層三角格子が基盤正方格子と一 方向については整合している点である。*ξ*=0.15, 0.20 の場合にもたいへん似た積層パターンが得られ ている。



図9 *ξ*=0.10, T_s=10Kに対する十万ステップ目の積層
 第一層

(7)  $\xi = 0.25$ 

この場合は、三角格子のパターンとこれより大きい  $\epsilon$ に対して現れる $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ パターンのちょう ど境界になっている。したがって、図10 に示すよう にその二つのパターンが交互に現れてくる。

(8)  $\xi = 0.40$ 

Ts=30Kの結果を図11 に示すが、たいへん美し い $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ パターンが現れている。しかしな がら、この場合、ふたつのドメインが可能であり、実際、Ts=10Kの場合にはドメイン境界が消えずに残





 図11 ξ=0.40, T_s=30Kに対する十万ステップ目の積層 第一層(a)とz方向の分布関数(b)

る。ドメイン境界があると、その上の層では z 方向に 原子列の乱れが起こり、さらにリではアモルファス的 な不規則性が生じてくる。 4 シリコン系のエピタキシプロセス・シミュ レーション

#### 4.1 シリコンの多体原子間ポテンシャル

エピタキシプロセスにおいて最も興味をまたれてい る系はシリコンである。それはデバイスなどの応用面 からきているのであるが、その基礎的プロセスについ てはほとんど分っていないのが現状である。ようやく 最近になって, STM (Scanning Tunneling Microscopy) や RHEED (Reflectance High Energy Electron Difraction) 振動などの表面評価技術の進歩によって表面構 造や成長プロセスについて急速に理解が深まってきて いる。もちろん、シリコン系においても、前節で述べ たようなシミュレーションがエピタキシプロセスの理 解に役立つことは言うまでもないが、シリコンの場合 にはそのシミュレーションの実行はそう簡単には行か ない。それは、シリコンのような共有結合系を正しく 記述する原子間ポテンシャルは、レナード-ジョーン ズ型のような2体ポテンシャルでは本質的に表現す ることが不可能であるからである。そこで、シリコン のエピタキシプロセスのシミュレーションを紹介する まえに、シリコンの原子間ポテンシャルを導出する試 みについて述べることにする。

シリコンの固体での安定構造はよく知られているようにダイアモンド構造であり、ひとつのシリコン原子からみると、その最近接原子は正四面体的に配位している。このダイアモンド構造を安定化させる最も簡単な方法は、原子の周りの2本の結合が作る角度に関してエネルギー依存性を導入すればよく、実際には、正四面体配位の角度 (cos  $\theta = -1/3$ ) で最低となるような3体ポテンシャルを導入することである。このアイデアは Stillinger-Weber(SW) によって、現実化された⁶⁾。そのポテンシャル型は、

$$E = \sum_{i < j} \phi_2^{SW}(i, j) + \sum_{i < j < k} \phi_3^{SW}(i, j, k)$$
(4)

$$\phi_2^{SW}(i,j) = \varepsilon f_2 \left[ \frac{|1_i - 1_j|}{\sigma} \right]$$
(5)

$$\phi_{3}^{SW}(i,j,k) = \varepsilon f_{3} \left[ \frac{r_{i}}{\sigma}, \frac{r_{j}}{\sigma}, \frac{r_{k}}{\sigma} \right]$$

$$\left( A(Br^{-p} - r^{-q}) \exp\left[ (r - q)^{-1} \right] r \leq q$$
(6)

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Dr - r - r) \exp[(r - u - r)], r < u \\ 0, r \ge u \end{cases}$$
(7)

$$f_{3}(\mathbf{r}_{i}, \mathbf{r}_{j}, \mathbf{r}_{k}) = h \left( \mid \mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j} \mid , \mid \mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{k} \mid , \theta_{jik} \right) \\ + h\left( \mid \mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{i} \mid , \mid \mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{k} \mid , \theta_{ijk} \right) \\ + h\left( \mid \mathbf{r}_{k} - \mathbf{r}_{i} \mid , \mid \mathbf{r}_{k} - \mathbf{r}_{j} \mid , \theta_{ikj} \right)$$
(8)

$$h (r_1, r_2, \theta) = \lambda \exp[\gamma (r_1 - a)^{-1} + \gamma (r_2 - a)^{-1}] \\ \times [\cos \theta + \frac{1}{3}]^2$$

であり、含まれるポテンシャルパラメータは平衡体積 や凝集熱などの実験データから決められている。(6)式 が3体ポテンシャル部であり、正四面体配置に対し て零となる。本質的には同じアイデアであるが、3体 ポテンシャルの角度依存性の高次項を含ませパラメー タを増加させることによって、安定なダイヤモンド構 造だけでなく様々な結晶構造に対して密度汎関数法に より計算された凝集エネルギーの体積依存性を再現さ せたのが Biswas-Hamann(BH) のポテンシャルである⁷⁾。 BH による、3 体ポテンシャルをルジャンドル関数で 書き表し球調和関数の積に変数分離することにより計 算時間の軽減を図った数式処理は具体的シミュレーシ ョンの実現にとってたいへん意義あることである。し かしながら、BH ポテンシャルはこのような固体構造 の再現性のすばらしさにもかかわらず、ある密な原子 配列がダイアモンド構造より安定であることがクラス タ系のシミュレーションより得られておりこの種の研 究の困難さを物語っている。BH は、固体系でのグ ローバルな再現性に少し目をつむることを許して、3 体ポテンシャルを多少強めたポテンシャルの新しい バージョンを提案している。

上で述べたように,SW ポテンシャルが基本的には 正四面体構造を安定化させるように作られているので, 原子配置がダイアモンド構造から著しく異なる場合に はよい表現である保証はない。とくに,共有結合物質 の特長である表面や欠陥などにおける結合の欠損に伴 う近傍原子の再配列などを記述できるかがエピタキシ プロセスのシミュレーションなどではその結果の本質 にまで関わってくる。

そこで,原子配置の変化に伴う結合の変化(電子状態の変化)をよりあからさまな形でボテンシャルに含めたのが Tersoff である⁹⁾。Tersoff のポテンシャルは形式的には原子間の距離  $(r_{ij} = |r_i - r_j|)$ だけによる2体ポテンシャルの形をとっているが,つぎのようにその結合力に相当した係数がその局所的環境についての情報を含んでいる。

$$E = \sum_{i \le i} \phi^{T}(i, j) \tag{10}$$

$$\phi^T(i, j) = f_c(r_{ij}) [A \exp(-\lambda_1 r_{ij}) - B_{ij} \exp(-\lambda_2 r_{ij})] \quad (11)$$

$$B_{ij} = B_0 \exp\left[\frac{-z_{ij}}{b}\right] \tag{12}$$

$$z_{ij} = \sum_{k \ (\neq_{i,j})} \left[ \frac{w \ (\gamma_{ik})}{w \ (\gamma_{ij})} \right]^{n} [c + \exp(-d\cos\theta \ _{ijk})]^{-1}$$
(13)

$$w(r) = f_c(r) \exp\left(-\lambda_2 r\right) \tag{14}$$

(9)

ポテンシャルは 図12 に示すように,から固体までの 原子配置の違いによる結合力の変化をよく表現する。 また,固体シリコンでの空格子点や自己格子間不純物 の生成エネルギーを精度よく再現する結果が得られて いる。固体構造の安定性に関してよりよい表現を与え る Tersoff ポテンシャルの修正版とそのパラメータが Dodson により提案されているが,などの原子配置に 対しては再現性を犠牲にしているようである¹⁰⁾。



図12 Tersoff ポテンシャルでの凝集エネルギーの結合長依存 性。○と△は結合当りの凝集エネルギーのそれぞれモデ ル値と実験値(もしくは ab initio計算値)であり、●と▲ は原子当たりの凝集エネルギーのそれぞれモデル値と実 験値(もしくは ab initio計算値)である

## 4.2 分子動力学シミュレーション

シリコンに対するエピタキシプロセスの分子動力学 シミュレーションは (111) 面と (100) 面基盤の例が報 告されている。いずれも前節で紹介した SW ポテン シャルを用いている。

Schneider らの (111) 面上へのシミュレーションは, その基盤温度依存性が調べられた¹¹⁾。結論を先に言 えば, LJ 型ポテンシャルの時とは違って,その温度 依存性はたいへん強い。基盤温度が低温 (Ts=0) に時 には規則的な成長は見られなかったが,Ts~0.5Tm (Tm は融点) では比較的よいエピ層が成長する。そ れぞれのz方向の密度分布を図13 に示す。この違い は,球対称的な LJ ポテンシャルとは異なり,SW 系 では結合に方向性があるために表面上での飛着原子の 移動,拡散が低温では容易ではないことによっている。 この SW 系での表面での移動度の低さは,図14 のシ ミュレーション途中での原子運動の軌跡から容易に理 解される。

(100)面に対しても,基盤の温度依存性に関しては 同様の結果が得られている¹²⁾。図15 に z 方向の密度 分布を示すが,低温(Ts=Tm/8)ではアモルファス様



 図13 SW系 Si(111)面上へのエピタキシ成長の z方向の密度 分布。(a)基盤温度 Ts = 0, (b)Ts = 0.04(SW結晶の融点 ~0.07)



図14 SW系 Si(111)面上へのエピタキシ成長の5000ステップ 間の原子運動の軌跡。基盤温度 T_s=0.4

の構造となっているが,高温 (Ts=2Tm/3) ではよい オーダーが得られている。また,高温では 2×1 構造 が消失してしまう結果も得られている。

以上の結果は、シリコンで観測されているエピタキ



図15 SW系 Si (100) 面上へのエピタキシ成長の z 方向の密度 分布。(a)基盤温度 T_s = T_m/8, (b)T_s = 2T_m/3(T_m は融点)

シ成長に関する臨界温度(~570K)の存在と定性的 に一致する。より定量的な比較のためには、より現実 的な原子間ポテンシャルの導出とより大きなモデル系 でのシミュレーションが必要になってくる。とくに、 エピタキシプロセスに伴っては電子状態の変化が本質 的に重要であり、これを正しく考慮した形でのシミュ レーションが望まれている。

# 3 シリコン系に対するその他のシミュレーション

前節で紹介したシリコンのエピタキシプロセスのシ ミュレーションに関連して,シリコン系に対するその 他のシミュレーションの研究を紹介しておく。

Landman らは、SW ポテンシャルを用いて融解界面 での faceting と呼ばれる現象をシュミレートしてい る¹³⁾。Broughton と Li は、SW ポテンシャルをもちい て、シリコンの状態図、フォノン、比熱、拡散係数、 熱膨張係数などを計算している¹⁴⁾。Batra らは、自己 格子間不純物 (self-interstitial) の生成に関して SW ポ テンシャルと Keating ポテンシャルを比較している¹⁵⁾。 Kohr と Sarma は, Si(100) 表面での原子の再配列に関 して SW, Terpoff, Dodson ポテンシャルを比較してい る¹⁶⁾。Biswas らは,液相からの急冷によりアモルフ ァスシリコンを生成し,BH ポテンシャルにおいて 3 体ポテンシャルを強めることで実験結果をよりよく再 現できることを示している¹⁷⁾。

#### 5 結 言

この研究では、二成分のレナード・ジョーンズ系で の積層薄膜の成長過程を分子動力学シミュレーション により解析した。サイズ・ミスマッチによってさまざ まな積層パターンが現れることが示され、それらが形 成される過程や動的なメカニズムが明らかにされた。 MBE 積層薄膜成長過程のような原子レベルのダイナ ミックスについては実験的に解析することがたいへん 難しく、分子動力学シミュレーションが重要な役割を 演ずるものと期待される。また、シリコンに対する積 層シミュレーションについて、そのポテンシャル関数 の導出やその物理的意味を調べ、本質的に単純な 2 体原子間ポテンシャルで記述される系ではなく、いか に現実的な多体原子間ポテンシャルをモデル化するか を検討した。さらに、いくつかの最近のシリコンに対 するシミュレーションの結果をレビューした。

#### 参考文献

- 1) 例えば最近の解説として, M. Baskes, M. Daw, B. Dodson, S. Foiles, Materials Reserach Sciety Bulletin, Feb. (1988) p28.
- この研究での成果の主な部分は、K. Hara, M. Ikeda, O. Ohtsuki, K. Terakura, M. Mikami, Y. Tago and T. Oguchi, Phys. Rev. B39 (1989) 9476.
- M. Schneider, A. Rahman and I. K. Schuller, Phys. Rev. Letters 55 (1985) 604.
- M. Schneider, A. Rahman and I. K. Schuller, Phys. Rev. B34 (1986) 1802.
- 5) 高田俊和, パリティ 3巻6号 (1988) p.76.
- F. H. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. B31 (1985) 5262.
- 7) R. Biswas and D. Hamann, Phys. Rev. Letters 55 (1985) 200.
- 8) R. Biswas and D. Hamann, Phys. Rev. B36 (1987) 6434.
- 9) J. Tersoff, Phys. Rev. Letters 56 (1986) 632.
- 10) B. W. Dodson, Phys. Rev. B35 (1987) 2795.
- 11) M. Schneider and I. K. Schuller, Phys. Rev. B36 (1987) 1340.
- 12) E. T. Gawlinski and J. D. Gunton, Phys. Rev. B36 (1987) 4774.
- 13) U. Landman, W. D. Luedtke, R. N. Barnett, C. L. Cleveland, M. W. Ribarsky, E. Arnold, S. Ramesh, H. Baugart, A. Martinez and B. Kahn, Phys. Rev. Letters 56 (1986) 155.

- 14) J. Q. Broughton and X. P. Li, Phys. Rev. B35 (1987) 9120.
- 15) I. P. Batra, F. F. Abraham and S. Ciraci, Phys. Rev. B35 (1987) 9552.
- 16) K. E. Kohr and S. D. Sarma, Phys. Rev. B36 (1987) 7733.
- 17) R. Biswas, G. S. Grest and C. M. Soukoulis, Phys. Rev. B36 (1987) 7437.

#### 研究発表

(口頭)

- MBE 蒸着過程のコンピュータ・シミュレーション,小口多 美夫,気相急冷非平衡合金研究会(長岡技術科学大学),昭 和 62.11.
- 2) Molesular Dynamics Simulation for Molecular Beam Epitaxy, T. Oguchi, K. Terakura, K. Hara. M. Ikeda, O. Ohtsuki, M. Mikami, Y. Tago, H. Ishida, International Symposium on Nonequilibrium Phases in Metals and Alloys, 1988. 3. Kyoto.
- 3)シリコンの多体原子間ポテンシャル,小口多美夫,三上益弘, 原久美子,池田稔,寺倉清之,石田浩,大槻修,田子精男, 日本物理学会,昭 63.3.

- 4) Molecular Beam Epitaxy Simulations by Molecular Dynamics, T. Oguchi, M. Mikami, Y. Tago, K. Hara, M. Ishida, O. Ohtsuki, K. Terakura, H. Ishida, MRS International Meeting on Advanced Meterials, 1988. 6, Tokyo.
- 5) Dynamical Simulated Annealing 法による Si のバンド計算, 小口多美夫,佐々木泰造,日本物理学会,昭63.10.
- 6)シリコン格子欠陥の電子状態,小口多美夫,伊々木泰造,日本物理学会,平1.3.
- 7) ZnSe:Li の原子配置, 佐々木泰造, 小口多美夫, 吉田博, 日本物理学会, 平1.10.

- Molecular Dynamics Simulations for Molecular Beam Epitaxy: Overlayer Growth Pattern in Two-Component Lennard-Jones Systems, K. Hara, M. Ikeda, O. Ohtsuki, K. Terakura, M. Mikami, Y. Tago, T. Oguchi, Phys. Rev. B39 (1989) 9476.
- 2) 薄膜成長過程のシミュレーション、小口多美夫,原久美子, 池田稔,大槻修,三上益弘,田子精男,寺倉清之,日本応用 磁気学会誌,14 (1990) 533.

⁽誌上)

# 希土類層状化合物の高圧下での電子状態に関する研究

経常研究 基礎物性研究部 松本武彦,松下明行,山田裕,矢田雅規[#], 下田正彦,海江田義也^{*},長谷川良佑^{**}, 本田均一^{**},毛利信男^{***} 昭和 62 年度~平成元年度

#### 要 約

高圧下での物性則定装置の設計,試作を行った。電子状態密度やデバイ温度,相変態等の 物理特性を調べる高圧電子比熱装置の設計,製作をはじめ,電気抵抗の温度依存性測定用高 圧セル等も作製した。更に,磁気的性質を調べるために磁気天秤を利用した高圧下磁化率測 定用セルの設計,製作を行った。これらの高圧装置は,最大 25 kbar まで,また温度範囲は 4 K から最高 500 K である。

これらの測定装置を用いて遷移金属原子と酸素原子との2次元的なネットワークの電子 状態がその電気性質を支配している酸化物超伝導体や類似構造を示す希土類層状酸化物の物 性を詳細に調べた。その結果,絶縁体である酸化物にドープされたキャリヤーは,初期には 強く局在するが,ドープ量の増加に伴いバンドを形成すると解釈された。

また、超電導酸化物の高圧酸素雰囲気下での安定性を調べた。その結果,90 K 超電導酸 化物 YBa₂Cu₃O₇(123 相)は高圧酸素雰囲気で不安定になり、相分解を起こし、123 相に 比較して安定な YBa₂Cu₄O₈(124 相)が形成されることを示した。さらに、この124 相の Tc の圧力効果の実験を行い、その圧力依存性が極めて大きいことを示した。その原因は、 チェーンサイトからプレーンサイトへの圧力誘起電荷移動によって説明された。

#### 1 緒 言

希土類複合酸化物で超電導など物性的に特異な現象 が予測される構造異方性の著しい層状物質について, 低温や高圧等の極限技術を利用してその物性研究を行 った。

高圧は直接的には物質の密度の変化を引き起こす。 その結果として,高圧は物質の平衡状態を変化をもた らし,新たな物質合成に途を拓くばかりでなく,組成 を変えることなく原子や電子間の距離を制御し,その 物性変化をもたらす。そのため,加圧に伴う電気的磁 気的性質の変化を詳細に調べることは物性研究の有力 な手段である。

したがって本研究では、1986年に端を発した酸化

 *表面界面研究部
 *第3研究グループ

 **反応制御研究部
 ***客員研究官(東京大学物性研究所)

物高温超伝導体及びその関連物質の物性解明を目的と した研究を高圧を利用して行った。

#### 2 高圧下の物性測定装置の設計・製作

加圧にともなう物性の変化から電子状態を究明すべ く、物性測定に高圧を利用した装置の設計,試作を行 った。電子状態やデバイ温度,相変態等の物理特性を 調べる高圧電子比熱装置の設計,製作をはじめ静水圧 下での電気抵抗の温度依存性測定用高圧セル等も作製 した。更に,磁気的性質を調べるために磁気天秤を利 用した高圧下での磁化率測定用セルの設計,製作を行 った。これらの高圧装置は,最大25 kbar まで,また 温度範囲は4Kから最高500 Kである。

高圧下での電気抵抗測定用ピストンシリンダー型圧 カセルについて述べる。図1に用いたクランプ式小 型ピストンシリンダー装置の断面を示す¹⁾。外径 6 mm, 内径 4.5 mm, 長さ 26 mm のテフロンセルに液体 の圧力媒体を満たし、その中にリード線のついた試料 を入れる。このセルを Cu-Be 合金製のシリンダー内 に密封し、ピストンに荷重を加え、その荷重をグラン ドナットで固定する。テフロンセル内の圧力は室温で は単位面積あたりの荷重の大きさから評価されるが、 低温では媒体の熱収縮などで減少する。そのため、鉛 の超伝導遷移温度の変化から圧力を補正することが必 要である。



図1 クランプ式小型ピストンシリンダー装置の断面図7)

# 3 擬二次元性 K₂ NiF₄ 型酸化物 La_{2-x}Sr_xNiO₄の 物性

 $La_{2-x}Sr_xNio_4$ は  $K_2NiF_4$ 構造を持つ正方晶の化合物 で、層状に存在する NiO₂面と La (Sr) O 面により、C 軸方向と C 軸に垂直な方向とで極めて異方向な伝導 を示す。この研究では、3 価の La を 2 価の Sr で置き 換えることによって、絶縁体である La₂NiO₄にキャリ アーをドープしていった場合の絶縁体・金属転移の挙 動と、その圧力効果について報告する。

(1)電気抵抗

この系の電気抵抗 ρ の温度依存性は, 100 K 以上に おいて

 $\rho = \rho_{\rm m} \exp\left(-T_{\rm m}/T\right) \qquad (\rho_{\rm m}, T_{\rm m}: \Xi \Sigma) (1)$ 

の熱活性化型であること,及び100K以下の低温では

$$\rho = \rho_{\rm v} \exp\left(-T_{\rm v}/T\right)^{1/4} \left(\rho_{\rm v}, T_{\rm v}: 定数\right)$$
 (2)

で表されるバリアブルレンジホッピングによる電気伝 導を示すことが分かった。図2(a)に La_{2-x}Sr_xNiO_{4+y} の電気抵抗の温度依存性を,各Xについて log  $\rho$  vs. T^{-1/4}プロットで示す。低温において(2)式でよく表さ れることが分かる。図2(b)には(2)式における T_vのX 依存性を示した。この図から Sr 濃度 X>0.4 のとこ ろでは、T_vは1/Xに比例し、X<0.4 の領域では、T_v は、X の指数関数的に減少することが分かる。T_vは

と表されるので,図2(b)の挙動は,x<0.4 では局在 長は変わらず,状態密度がSr置換によりXに比例し て増加したと説明できる。また,X>0.4 では状態密 度だけでなく局在長も変化していると考えられる。こ れらの挙動は,Sr置換によってドープされたキャリ アーが過剰格子間酸素もしくはSr²⁺等にトラップさ れているとすると理解される。つまり,Sr濃度の小 さいところ(X<0.4)では,トラップされたキャリ アーの波動関数はお互いに孤立しているが,Sr濃度





図2(b) T_vのSr 濃度依存性

が大きくなるとトラップサイト間の距離が小さくなり, トラップされていたキャリアーの波動関数は重なり始 め,バンドを形成するようになってくると説明できる。 (2)低温比熱

図3(a)に比熱の温度依存性を C/T vs T²プロット で示す。10 K 以上の高温領域では通常の格子比熱に



図3(a) 比熱の温度依存性

よる T²の温度依存性を示す。また, X<1.0 の試料で は電子比熱係数 γ~0 であるが, X=1.0 では有限の 値を持つ。T³の係数の値は X と共に小さくなり、デ バイ温度が X の増加と共に高くなることを示してい る。図3(b)にデバイ温度のXによる変化を示した。 X=0.4 付近に勾配の変化が認められる。この系では、 6K付近にハンプを持つことが特徴である。このハン プはエントロピーにして R/1000 のオーダーである。 このハンプは、その大きさが X と共に変化し、X= 0.2 付近で最大となる。また X=1.0 の試料において も、T³項の係数が10K前後で変化することとしてハ ンプの形跡が残っている。X=1.0の試料では、T に 比例する電子比熱の項が存在するが、興味深いのは, この電子比熱の項が、ハンプが変化することにより形 成されたように見えることである。このハンプの成因 としては、格子間原子に起因したショットキー比熱, あるいは格子間原子にトラップされたキャリアーの励 起に起因した比熱等が考えられる。上述のように電子 比熱の項と密接に関係しているように見えることから 後者によると推察している。



図3(b) デバイ温度の Sr 濃度依存性

(3)電気抵抗の圧力依存性

この系においては、電気抵抗は圧力の増加により常 に低下する。この効果は、X=0,0.3の単結晶試料に おいても見られるので、粒界等の影響ではなく、本質 的な効果である。図4に、(1)式における  $T_m$ の圧力依 存性を各 X について示した。まず、いずれの試料に おいても、圧力により  $T_m$ が減少することが分かる。 また圧力依存性は X < 0.4 ではほぼ等しいが、X > 0.4 では急に大きくなっている。 $T_m$ は局在状態から移動 端への励起エネルギーに相当する温度である。これは、



図4 Tmの圧力依存性

トラップサイトにトラップされたキャリアーという描 像に立つと、トラップされたキャリアーのイオン化エ ネルギーに相当する。従って、X<0.4の組成域にお いて、圧力依存性がほぼ等しいのは、この組成域にお いてはトラップされたキャリアーの波動関数がお互い に局在していると説明された電気抵抗の結果と一致し ている。

結局, この系では, 最初トラッピングサイトに局在 していたキャリアーが, ドープ量 X が 0.4 より大き くなると, 波動関数が重なることによりバンドを形成 し始め, X~1.0 において金属となるという描像が成 り立つ。

#### 4 加圧下における酸化物超電導体の相分解

90 K 級 高温酸化物超伝導体である YBa₂Cu₃O_{7-x}は 酸素の分解圧が高いため,高温の焼結過程での一部の 酸素の解離が結晶の不均一性や不完全性の原因となり, その特性の低下を引き起こす²⁾。そこで本研究では, 酸素の解離を抑制する環境下での YB₂Cu₃O₇酸化物超 伝導(1-2-3 相)の合成を Canned HIP 法を用いて行 った^{3),4)}。実験方法は,まず通常の固相反応法で YBa₂Cu₃O_{7-x}酸化物超伝導体を合成し,これをおよそ 10g プレス成形し,内径 9 mm の白金チューブに常温 真空中で封入する。そしてこれを HIP により焼結す る。HIP 処理は白金チューブの外側から Ar ガス 1000 atm で 780-930  $^{\circ}$ C の温度で 5-10 時間行なった。 なお HIP 処理中に白金チューブを介する酸素の欠損 が起こらなかったことは、HIP 処理前後における重量 変化がなかったことから確かめられている。

このようにして作った試料の密度はいずれも理想値 に近かった。図5にこれらの試料の電気抵抗の結果 を示す。いずれの試料も超伝導を示しているものの HIP 処理以前の試料が T_c=90 K,比抵抗が室温でおよ そ3mΩcmであったことから比較するといずれの場 合も明らかに劣化している。この原因を調べるためこ れら試料について X線回析により相の同定を行なっ た。図6にその結果を示す。HIP 処理した全ての試料 について若干の211相(グリーン相)によるピーク が観察された。図中に211相の主なピークに指数が つけてある。全体のスペクトルの積分強度と211相 のそれとの割合から211相の析出量を見積もると、 930-830 °C の試料ではいずれもおよそ10%であり 780 °C の試料のみやや少なく8%であった。780 °C



図5 種々の温度でHIP処理した試料の電気抵抗温度依存性



図6 種々の温度でHIP処理した試料のX線回折パターン。 示されたいる指数は 211 相の主なピークに対応して いる

の試料については 211 相以外のピークは基本的には 斜方晶の123相として同定することができた。830 ℃の試料では780 ℃の試料で観察できなかったピー クが何本か見られる。特に低角度側に顕著で2θでお よそ 6.5°と 13°に観察できる。このピークは 123 相 では決して現われないピークで、面間隔にすると 0.68 nm (2  $\theta = 6.5^{\circ}$ に対応)となる。我々はこの試 料について電子顕微鏡観察を行なったところ部分的に 複雑な回析パターンを示すいくつかの相が混在する領 域が認められたが、多くの結晶粒が123相とは異な る回析パターンを示した。その解析から、面間隔が 0.68 nm の倍の 1.36 nm のデータも得られ、123 相に 比較して大きな単位胞の存在が推察された。すなわち 211 相のほかに 123 相とは異なった別の相が析出し ていると考えられる。なお123相と思われる相は観 察できなかった。930 ℃では2 θ で 6.5°, 13°のほか に 7°と 14°に明らかに新しいピークが観察できた。 これは面間隔 0.68 nm の相とは別な構造を持つ相が 析出しているためと考えられた。

我々はこの新しく生成した相が何であるか,解析を 試みた。まず830°Cの試料について電子線回析の結 果などを参考にしてパターンフィッティングを行ない, 格子定数が a=0.386 nm, b=0.387 nm, c=2.723 nm の斜方晶であると導かれた。そこでこのような格子定 数を持つ斜方晶の化合物を調べると,Marsh  $6^{5}$ によ って気相急冷法で合成された YBa₂Cu₄O₈ (124 相) 酸化物が見つかった。図7に123 相と124 相の結晶 構造を示す。124 相は123 相と極めて類似した構造 を持っている。特徴的な相違点は,123 相ではピラ



図7 123相及び124相の結晶構造モデル4)

ミッドとピラミッドの間にチェーンは1本なのに対 し124 相には辺を共有する2本のチェーンがあるこ とである。そしてそのため2つのピラミッドの位相 が b/2 ずれるため二つのブロックで一つのユニット セルを形成し、C軸が123相に比べて倍以上の値を とることである。早速この文献⁶⁾に示してある構造定 数を用いて X 線回析パターンをシュミレーションし た結果両者は非常に良い一致を示し、この試料は 211 相以外に 124 相が生成されていたことが明らか となった。文献5)によるとこの124相は超伝導遷移 温度は 80 K と報告されている。図 5 (下)の電気抵抗 の結果を再び見ると、確かに T. (onset) がおよそ 80 K であることを示している。またこの試料の帯磁率を 測定したところやはり80K付近で超伝導転移を示し かつ、かなりの量が超伝導状態になっていることが分 かった。これは X 線解析及び電子線回析の結果を裏 づけている。

930 ℃の試料についても同様に解析すると 211 相 と 124 相のほかに Y₂Ba₄Cu₇O₁₅ (247 相)酸化物の 存在が同定できた。構造は図 8⁶⁾に示すように 124 相 の一つのブロックと 123 相とを交互に積層したもの である。

# 5 YBa₂Cu₄O₈の超電導臨界温度の圧力依存性

図 7 で示したように 124 相の結晶構造は CuO チ ェーンがダブルになっている以外は 123 相の構造と 極めて類似している。すなはち 124 相の物性を測定 し 123 相のそれと比較検討すれば, CuO チェーンが 超伝導現象に及ぼす影響,しいては超伝導のメカニズ ムを明らかにする手懸かりが得られるかもしれない。



図8 247相の結晶構造モデル5)

そこで我々は124 相単相を合成し圧力による構造の 変化とそれにともなう電子状態の変化が T_cにどのよ うに反映するかを124 相について調べた⁷⁾。

図9に124相の電気抵抗の圧力依存性を示す。圧 力の増加に伴い超伝導遷移温度が大きく上昇している のが分かる。一般にこれら酸化物超伝導体は圧力を加 えるとT_cが上昇する系が多いがその中でも比較的大 きな変化を示している。また常伝導領域での電気抵抗 の温度変化の様子はほとんどかわらず比抵抗のみが圧 力の増加に伴い減少している。これは単純に考えれば、 キャリアーの数の増加かあるいは加圧に伴う結晶粒界 の抵抗の減少を意味していると考えられる。

124 相は 2 GPa まで圧力に対し直線的に Tc が増加 している。そしてその割合は 5.5 K/GPa であり, 123 相の 1 K/GPa に比べると非常に大きな圧力依存性を 持っている事が分かった。123 相と 124 相の構造の 違いは基本的には CuO チェーンがシングルかダブル かの差である。したがってこの大きな圧力依存性を示 す原因は CuO チェーンがダブルになっていることに 関係していると予想される。

圧力をかけることにより具体的にはどのようなこと が起こっているのであろうか。またそれがどのように 超伝導特性に関与しているのであろうか。



図9 124相の電気抵抗の温度及び圧力依存性

Kaldis ら⁸⁾は中性子回析で 124 相の圧力下での結 晶構造を調べている。彼らの結果によれば OGPa と1 GPa で格子定数はあまり大きな変化はしない。もっ とも顕著に変化するのはピラミッドの頂点の酸素とプ レーン及びチェーンの Cu との距離である。すなわち ピラミッドの頂点の酸素 O1 が CuO2 プレーンが方向 に動くのである。ではこれが超伝導にどのような影響 をもたらしているのだろうか。一般にこの系のキャリ アーはホールである。また電気伝導に寄与しているの はもっぱら CuO2 プレーンであると考えられている。 酸素イオンは負の電荷を持っているので、CuO2プ レーンに近づくと CuO2 プレーンにホールが出来やす くなる。したがってこれがキャリアーの増加につなが り超伝導遷移温度の上昇に関与していると推察できる。 近藤ら⁹⁾は(Y, Ca)(Ba, La)₂Cu₃O_{6+v}系で超伝導に なるか否かは、ホールが CuO2 プレーンにはいるか否 かで支配されており、それが Mandelung energy で決 まることを示した。そこで我々はこれを圧力効果につ いても適応し、より明確にホールの圧力に伴う再分布 について検討した。

124 相(YBa₂Cu₄O₈)は各元素の標準のイオン価を Y; +3, Ba; +2, Cu; +2, O; -2 とすると1分子あたり 1 個のホールがあることになる。基本的にはこのホー

ルがどこにある時もっとも Madelung energy が小さく なるかを調べるのであるが、今回特に知りたいことは ホールがCuOoプレーンにいるのかCuO チェーンにい るのかということである。そこでホールは Cu サイト にあると仮定する。プレーンサイトのCu1個あたり のホールの数を n^p. チェーンサイトの Cu 1 個あたり のホールの数をn^cとすると、2n^p+2n^c=1の条件が 成り立つように Cu の価数を変化させて Madelung energy を計算した。ただし構造定数は Kaldis ら⁸⁾の 報告よるものを用いた。図10にその結果を示す。 OGPa では n^Pがおよそ 0.25 のところで最小値を示し ている。これが1GPaでは最小値の位置が右にシフ トし、n^pがおよそ 0.35 になっている。すなわちこれ は圧力を加えることによりチェーンサイトにいたホー ルがプレーンサイトに移動しホールの再分布が起こっ ていることを示している。これは電気伝導に関与する ホールの増加を意味しており124相の大きなTc圧力 依存性はホールの再分布による事が明かとなった。



図10 プレーンサイトでの Cu 1 個あたりのホールの数 n^pに対するマーデルングエネルギーの変化量

#### 6 結 言

主として遷移金属原子と酸素原子との2次元的な ネットワークの電子状態がその電気的性質を支配して いる酸化物超伝導体やその類似構造を示す希土類層状 酸化物の物性を低温,高圧を利用して詳細に調べた。 その結果,絶縁体である酸化物にドープされたキャリ ヤーは初期には強く局在するが,ドープ量の増加に伴 いバンドを形成すると解釈された。 90 K 級超電導酸化物 YBa₂Cu₃O₇(123 相) は高圧 酸素雰囲気で不安定になり,相分解を起こし,123 相に比較して安定性が良い YBa₂Cu₄O₈(124 相) が 形成されることを示した。また,この124 相の圧力 効果の実験より,この酸化物の Tc の圧力依存性が極 めて大きいことを示した。その原因は、チェーンサイ トからプレーンサイトへの圧力誘起電荷移動によって 説明された。

#### 参考文献

- 1) 毛利信男:パリティ 4 (1989) 42.
- 2) 木村一弘,松下明行,青木晴善,池田省三,上原満,本多均 一,松本武彦,小川恵一:日本金属学会誌 52 (1988) 441.
- Y. Yamada, M. Yata, Y. Kaieda, H. Irie and T. Matsumoto: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L 797.
- 4) 山田 裕,松本武彦:日本金属学会会報一最近の研究 29 (1990) 81.
- P. Marsh, R. M. Fleming, M. L. Mandich, A. M. DeSantolo, J. Kwo, M. Hong and L. J. Martinez-Miranda: Nature 334 (1988) 141.
- 6) J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis, B. Bucher and E. Jilek: Physica C 160 (1989) 449.
- Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kaieda and N. Mori: Jpn. J. Appl. Phs. 29 (1990) L 250.
- E. Kaldis, P. Fischer, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. Karpinski and S. Rusiecki: Physica C 159 (1989) 668.
- J. Kondo, Y. Asai, and S. Nagai: J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1989) 4334.

#### 研究発表

- A. Matsushita, T. Oguchi, K. Kimura, T. Matsumoto, T. Hatano, K. Ogawa and S. Takayanagi: Low temperature specific heat and electrical resistivity in orthorhombic YBa₂Cu₃O_{6.8} and tetragonal YBa₂Cu₃O₆; Jap. J. Appl. Phys. **26** (1987) L 1953.
- A. Matsushita, T. Matsumoto, S. Takayanagi and N. Mori; Electrical resistivitry and specific heat of La _{2-x}Sr_xNiO _{4+δ}: Physica B 165 & 166 (1990) 1351.
- 3) T. Matsumoto, H. Aoki, A. Matsushita, M. Uehara, N. Mori, H. Takahashi, C. Murayama and H. Maeda; Effect of magnetic field and high pressure on the superconductivity of the new high-Tc oxide Bi-Sr-Ca-Cu-O; Jap. J. Appl. Phys. 27 (1988) L 600.
- Y. Yamada, M. Yata, Y. Kaieda, H. Irie and T. Matsumoto; The phase decomposition of YBa₂Cu₃O_{6.9} induced by HIP; Jap. J. Appl. Phys. **28** (1989) L 797.
- Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kaieda and N. Mori: Pressure dependence on Tc of superconductor YBa₂Cu₄O₈; Jap. J. Appl. Phys. **29** (1990) L 250.
- Y. Yamada and T. Matsumoto; HIP treatment of yttrium oxides superconductors; Bull. Japan Inst. Metals 29 (1990) 81 (in Japanese).

# 拡散相変態における合金元素の配分と カイネティクスに関する研究

経常研究 基礎物性研究部 榎本正人, ⑧斉藤良行**⁾ 強力材料研究部 藤田充苗^{*)} 昭和 62 年度~平成元年度

要 約

拡散成長の理論は多元合金の拡散相変態に伴う合金元素の分配挙動や変態の進行速度を記 述する有力な理論である。そこで,実用上重要な鉄およびチタン合金について,分析電子顕 微鏡による生成相の組成分析と光学顕微鏡による成長速度の測定を行い,測定結果と理論と の比較を行った。特に,合金元素の粒界経由拡散による成長の促進効果,母相の前加工によ る成長の促進効果について調べた。本研究で得られた知見は,金属材料の組織形成過程の基 礎的理解に貢献すると共に,計算機による材料組織の予測と制御に応用できる。

#### 研究の背景

金属材料の拡散相変態では結晶格子の構造変化に伴 って、合金元素の拡散と組成の変化が起こる。ここで いう組成の変化とは溶質原子が異相界面を境として母 相と生成相のどちらかに優先的にとり込まれ、母相と 異なった組成の相が生成することを意味する。溶質原 子の分配に伴って生成相の周囲には拡散場が形成され、 このような拡散場が界面の移動速度を支配する要因と なる。

多元合金では拡散速度を異にする何種類もの溶質原 子が含まれており、このような溶質原子が単一な界面 の移動によって、どのような割合で母相と生成相の間 に分配されるかは、長い間、この分野の懸案であった。 特に鉄合金では侵入型溶質原子である炭素と、マンガ ンやシリコンのような置換型合金元素とでは、オース テナイト中の拡散係数が5~7桁も異なっており、こ れらの元素がフェライト変態に伴ってどのように分配 され、また、その分配挙動が変態速度とどのように関 連しているかを明らかにすることは実用的に極めて重 要である。

*⁾現在:第2研究グループ **⁾現在:川崎製鉄鉄鋼研究所

そこで、本テーマでははじめに Fe-C-X 合金におけ る合金元素の X の分配挙動とフェライトの成長速度 の理論と実験結果の比較を行った。次に、オーステナ イトを加工すると置換型溶質原子の拡散が容易になる と考えられるため、加工によってフェライトの成長速 度と合金元素の分配挙動がどのような影響を受けるか を調べた。また、チタン合金の初析 α 変態における置 換型合金元素の分配挙動も調べ、理論的予測と比較した。

#### 2 拡散成長理論の要約

溶質原子間の拡散相互作用が問題になる最小の系と して3元合金を考え、2種類の溶質原子を1と2で 表わすことにする。この系における拡散を記述する Fick の第1法則は、

$$J_1 = -D_{11} \nabla C_1 - D_{12} \nabla C_2$$
 [1A]

$$J_2 = -D_{21} \nabla C_1 - D_{22} \nabla C_2 \qquad [1B]$$

のように書かれる。ここに、 $C_i \ge J_i$ はi番目の溶質原 子の濃度と拡散 flux、 $D_{ii}$ はi番目の溶質原子の拡散 係数、 $D_{ij}$ はj番目の溶質原子の濃度勾配によってひ き起こされるi番目の溶質原子の拡散 flux を表わす 拡散係数である。

この式から, Fick の第2法則(拡散方程式)は,

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}$$
[2A]

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_{21} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}$$
[2B]

となる。移動界面での溶質原子の質量均衡の条件は,

$$(C_1^{m} - C_1^{p})v = J_1 | x = x_1$$
 [3A]

$$(C_2^m - C_2^p)v = J_2 | x = x_1$$
 [3B]

と書かれる。ここに、 $x_1$ は時刻 t における界面の位置、  $v=dx_1/dt$  は界面の移動速度を表わす。 $C_i^m \ge C_i^p$  はそ れぞれ、界面における母相と生成相側の溶質原子濃度 である。[1] ~ [3] から、界面の移動速度と溶質原 子の分配挙動を表わす式、

$$\Omega_{1} = f(\lambda_{1}) + \frac{C_{2}^{m} - C_{2}^{\infty}}{C_{1}^{p} - C_{1}^{m}} \frac{D_{12}}{D_{11} - D_{22}} \left\{ 1 - \frac{f(\lambda_{1})}{f(\lambda_{2})} \right\}$$

$$(4A)$$

$$\Omega_{2} = f(\lambda_{2}) + \frac{C_{1}^{m} - C_{1}^{\infty}}{C_{2}^{p} - C_{2}^{m}} \frac{D_{21}}{D_{22} - D_{11}} \left\{ 1 - \frac{f(\lambda_{2})}{f(\lambda_{1})} \right\}$$

$$(4B)$$

が導かれる。ここに、 $\Omega_i = (C_i^m - C_i^\infty)/(C_i^m - C_i^p)$ であり、supersaturation と呼ばれる。 $C_i^\infty$ はi番目の溶質原子のバルク濃度である。また、 $f(\lambda_i)$ は異面の形状によって異なるが、平面界面の場合(一次元成長)には、

$$f(\lambda_i) = \sqrt{\pi} \lambda_i \exp(\lambda_i^2) \operatorname{erfc}(\lambda_i)$$
[5]

 $2 c_{3} c_{3} \lambda_{i} d_{x_{1}} b_{i}$ 

$$x_1 = \alpha t^{1/2}, \qquad \lambda_i = \alpha / 2\sqrt{D_i}$$
 [6]

の関係にある。

上記の方程式により予測される変態挙動は、合金の バルク組成 C_i[∞] と熱力学パラメーターが知られてい れば、実験と比較できる。

#### 3 理論と実験との比較

図1と2は、局所平衡を仮定して計算したフェラ イト中の合金元素濃度とフェライトの成長速度の温度 変化を実測値(文献)と比較したものである。両合金 とも計算結果は、ある温度(T_{LE})を境に、高温と低 温で2つのモードがあることを示している。すなわ ち、高温ではフェライト中の合金元素の濃度がバルク 濃度からずれており、成長速度定数(parabolic growth rate constant, α)が小さいのに対し、低温側 ではフェライト中の合金元素濃度はバルクの組成とほ とんど同じで、成長速度も大きい。これは高温側では 変態は合金元素の拡散で律速されるのに対し,低温で は、炭素の拡散で律速されることを示している。図か ら、ニッケルのようなオーステナイト安定化元素はシ リコンのようなフェライト安定化元素に比べると、合 金元素の拡散で成長が律速される温度範囲が広いこと がわかる。

図中の破線は、 合金元素の拡散が全く起こらないと







図2 図1と同じ。フェライト安定化元素

したときの成長速度の温度変化を示す(パラ平衡モード)。このような成長モードでは合金元素の界面にお ける化学平衡は成立しておらず、炭素の拡散で変態が 律速される。

# 4 加工オーステナイトからのフェライト変態

写真1 Fe-0.35 wt% C-2.8 wt% Mn 合金を, 1200℃で10分間オーステナイト化した後,610℃ へ急冷し,急冷後20%圧縮して,1hr保持したとき のフェライト組織である。同一結晶粒界に方位の異な ったフェライトが隣接し,ところどころ肥大粒が見ら れるのが,加工オーステナイトから生成したフェライ ト組織の特徴である。

図3と4は同合金の加工オーステナイトから生成 したフェライト中の合金元素の濃度と、フェライトの 成長定数(parabolic growth rate constant)を変態温 度に対してプロットしたものである。図4aとbはそ



10µm___

**写真1** Fe-0.35wt%C-2.8wt%Mn合金の加工オーステナイト から生成したフェライト粒組織。SEM写真

れぞれ厚さの増加(thickening)と長さの増加 (lengthening)を表わす。マンガンとニッケルの分配 挙動は、無加工の場合(破線)と余り大きな差はない が、thickening、lengtheningとも加工によって成長速 度が増加していることがわかる。これは Mnの拡散速 度の増加に起因していると見られる。

図3と4の曲線は実線,破線とも理論値である。 LEと記したカーブは、マンガン原子の体拡散を想定 した局所平衡モードの計算結果である。図3で温度 変化の定性的な傾向は実験,理論とも合っているが, 定量的には、実測の方が 0.5~1%ほど大きい。図 4 においてもほぼ同様の傾向が見られる。

LE (GBD) はマンガン原子の粒界経由拡散を律速 過程とした場合の  $\alpha$  の温度変化を示す。粒界経由拡散 は, 粒界拡散と粒内拡散の複合過程であって, 複合的 な過程としてとらえたときのみかけの拡散係数は,  $3\sqrt{(D_b)^2D_v}$ となる。550~700°C にかけてのこの過程 による計算値はほぼ水平に近く,実験値の温度依存性 とはやや異なるが,絶対値は近いところにきているこ とがわかる。

PE と記したカーブはパラ平衡による計算値である。 このモードは炭素の拡散が成長を律速するモードであ り,理論的には成長速度が最も大きくなる。このモー ドはマンガンの分配が停止する 550℃ 以下では重要 になると考えられる。

# 5 チタン合金の初析 ∝変態に伴う合金元素の分配

Ti-V, Cr, およびFe 合金を用いて,  $\beta$ 相から初析  $\alpha$ 相が成長するときの溶質原子の分配挙動を分析電子 顕微鏡を用いて測定した。**写真2**と図5はTi-5.1 wt% Fe 合金の分析の結果を示す。チタン合金では  $\alpha$ 相の形態はプレート状のものが優勢である。プレート には粒界で核生成して粒内へ成長する粒界サイドプ レート(grain boundary sideplate)と、粒内で核発生



図3 加工オーステナイトから生成したフェライト粒の溶質原子濃度の温度変化。破線は無加工の場合、EPMA分析による。細線のカーブは計算による子測
 a) Fe-0.28wt%C-2.8wt%Mn合金
 b) Fe-0.14wt%C-6.9wt%Ni合金

する粒内プレート(intragranular plate)とがある。 過冷度の増加と共に粒内プレートの割合が増す。

図 5a の α プレート内では, Fe の濃度が非常に低く, プレートの成長に伴って, Fe 原子が排除されている



図4 加工オーステナイトから生成するフェライト粒の厚 さ方向(a)と長さ方向(b)の成長速度走数の温度変化

様子がわかる。プレート内の Fe 原子の濃度は,プ レート先端に到るまで一定であることから,Fe 原子 は界面の移動に伴って,界面で分配されると考えられ る。



**写真2** Ti-5.1wt%Fe合金の粒界サイドプレート 近傍の組成分析の様子





図5 a) 写真2のPath A方向のFe原子の濃度プロファイル b)Path B方向のFe原子の濃度プロファイル c)プレート先端のFe原子の分布。図中の数字は、Fe 原子濃度at%)

プレートが無拡散変態でできて、そのあと Fe 原子 がプレート内から拡散して母相内に流出したと考える と、プレート先端付近と、先端から離れた部分では Fe 原子の濃度は異なっていると考えられる。

図 5d は隣接するプレートから排除されて,母相内 に堆積した Fe 原子の分布状態を示す。プレートの先 端には Fe 原子はほとんど堆積しておらず,プレート の成長(lengthening)が時間の一乗に比例することが このような分析結果からもうかがえる。

図6はTi-5.4wt%V合金のプレート内と近傍のV の濃度プロファイルを示す。この合金でも界面を境に Vの濃度が不連続に変化していることがわかる。

図7は、各合金について、濃度分析が可能な大き さにまで成長したプレートで測定した溶質原子濃度を





状態図上にプロットしたものである。プレート生成の 初期から、V, Cr,およびFeの各溶質原子濃度は, 最終平衡に近い組成を有していることがわかる。

図8は、Ti-4 wt% V-2.5 Cr および 2.5 Fe 合金の 初析  $\alpha$  プレート内の溶質原子濃度をプレートの生成温 度に対してプロットしたものである。ハッチングを施 した部分は、[4] 式を使って計算した  $\alpha$  相内の推測





図8 Ti 3元合金の初析α プレートの溶質原子濃度。 ハッチングを施した範囲は、局所平衡理論によ り推測される範囲

濃度(有限の巾は,熱力学パラメーターと拡散係数の 不確定さに由来する)であり、チタン合金に対しても、 局所平衡理論によって合金元素の分配挙動が、かなり よく説明できることがわかる。

#### 6 総 括

局所平衡,およびパラ平衡を仮定した拡散成長の理 論は,多元合金の拡散相変態に伴う合金元素の分配挙 動や変態の進行速度を記述する有力な理論である。鉄 およびチタン合金について,フェライトや初析α相の 生成に伴う合金元素の拡散や分配の挙動を分析電子顕 微鏡等によって調べ,理論との比較を行った。その結 果,各合金元素の変態に及ぼす効果を明らかにすると 同時に,合金元素の粒界経由拡散による成長の促進効 果,母相の加工による成長の促進効果を明らかにでき た。

#### 参考文献

- 1) Coates, D.E. Metallurgical Transactions., 3 (1972) p. 1203.
- 2) Coates, D.E. Metallurgical Transactions, 4 (1973) p. 1077.
- Aaronson, H.I. and H.A. Domian, Trans-AIME., 236 (1966) p. 781.
- 4) Kirkaldy, J.S. Can. J. Phys., 36 (1958) p. 899.
- 5) Kikaldy, J.S. Can. J. Phys., 36 (1958) p. 907.
- Hillert, M., "Phase Transformations", ed. by H.I. Aaronson, ASM. Metals Park, OH.
- Gilmour, J.B. G.R. Purdy and J.S. Kirkaldy: Metall., Trans., 3 (1972) p. 3213.

#### 研究発表

- (口 頭)
- Ti-5.4 V 合金で等温変態によって生成したα-プレートの組成分析, 榎本正人,藤田充苗, 日本金属学会, 63.9
- 2) ベイナイト変態途上における溶質原子の濃度分析、榎本正人、 日本金属学会、63.10
- Ti-2.6 A/oFe 合金の初析 α プレートの組成分析, 榎本正人, 藤田充苗, 日本金属学会, 61.4
- 4) 鋼板製造プロセスにおける結晶粒組織変化のシミュレーション,斉藤良行,榎本正人,日本鉄鋼協会,61.4
- 拡散成長理論による Fe-C-X₁-X₂4元合金の初析フェライトの成長と合金元素の分配の予測、榎本正人、日本鉄鋼協会、 61.4
- (誌 上)
- Partition and Growth Kinetics of Proeutectoid ferrite in Fe-0.6 at% C-4.5 at% Mn and Fe-0.6 at% C-6.5 at% Ni alloys, Enomoto M. Proc. Int. Conf., "Phase Transformations, 87", Cambridge. The Fnst. of Metals., 1988, p. 462.
- 2) In fluence of Alloying Element Distribution within and Very near α: γ foundaries upon ferrite and bainite growth kinetics in Fe-C-X alloys, Enomoto. M, W.T. Reynolds, Jr. and H.I. Aaronson, Int. Workshop on Analytical Electron Microscopy., Hawaii, 1987, p. 65

- 3) パラ平衡とオルソ平衡, 榎本正人, 鉄と鋼(寄書), 74 (1988), p. 165.
- 4)初析フェライトの成長速度と合金元素の分配, 樟井敏三, 榎本正人, 鉄と鋼, 74 (1988), p. 591.
- Comparison of Alloy Element Partition and Growth Kinetics of Proeutectoid Ferrite in Fe-C-X Alloys with Diffusion Growth Theory, Enomoto. M, Trans., ISIJ, 28 (1988) p. 826.
- 6) Effects of Austenite Deformation upon alloying Element Partition and Growth Kinetics of Ferrite allotriomorphs in Fe-C-X

alloys, Enomoto. M. Int. Conf on Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of steels and other Metals (THERMEC-88). The Iron and Steel Institute of Japan, 1988, Tokyo. P. 360.

- 7) 拡散変態として見たベイナイト変態, 榎本正人, 椿野晴繁, 日本金属学会々報, 28 (1989), p. 732.
- Analysis of the Composition of α -Plates Isothermelly Formed in Titanium Binary Alloys, Enomoto. M. Fujita. M., Metallurgical Transactions, 21A (1990) p. 547.

# 傾斜組成による機能特性の発現に関する研究

経常研究 機能特性研究部 塩田一路,池野 進,今井義雄,篠原嘉一 昭和 62 年度~平成元年度

#### 要 約

これまで超高温材料として,耐熱層セラミックスを金属表面に張付けたり,被覆した材料 が用いられている。またセラミックスセンサを高温で用いる場合,金属マウントにセンサを 設置したものを用いることが多い。この様な材料を高温まで加熱した場合,金属とセラミッ クスの熱膨張係数の違いから界面に大きな熱応力が生じ,表面耐熱層の剝離や,センサ機能 の劣化・センサ部分の脱落破壊などの問題を生じる。

以上のような問題は,異なる材料の間で組成を連続的に変化させ熱応力の緩和を図ること によって解決し得ると考えられる。しかし,この様な概念に基づく材料の研究は過去に行わ れていない。

そこで本研究では、高温用センサへの適用を念頭におき、金属からセラミックスまで連続 的に組成に傾斜を与えた材料(以降,傾斜組成材料と呼ぶ)についての合成条件を求め、得 られた材料についての基礎的な検討を加えることを目的とした。

HCD型 PVD 法を用いて, Ti-TiN, Ti-TiC および Cr-CrN の各系について傾斜組成材料 の合成を試みた。Ti-TiC 系および Cr-CrN 系においては,蒸発金属中に導入する反応ガス 流量を時間に対して直線的に増加させることにより,組成・結晶構造が金属からセラミック スへと連続的に変化する材料の合成に成功した。同様の方法で合成を行っても,Ti-TiN 系 の場合は,被膜の組成・結晶構造が段階的に変化した。この結果を基礎として,各反応ガス 流量における化合物の生成速度を考慮して反応ガス流量を細かく制御すれば,窒素(N)お よび炭素(C) 濃度の勾配は自由に制御し得る。

## 1 緒 官

現在,地球規模の環境破壊が世界的な関心事となっ ている。大気中の CO₂ 濃度の上昇にともなう地球の 温暖化や酸性雨による森林の枯死等である。高度文明 化社会におけるエネルギー消費量は膨大なものであり, 環境異変は化石燃料を燃やした際に発生する CO₂.

NO_x, SO_x等を大気中に大量に放出することによって 引き起こされた。この問題の解決には, 燃焼ガスの放 出量を世界規模で制限することと共に熱エネルギーの 変換効率を高めること, および刻々のエネルギー使用 状況の変化を把握し, その有効利用を図ることが急務 である。

機械的エネルギー,電気エネルギー,光エネルギー など,ほとんどのエネルギーは『熱』を源とし,それ を目的の形に変換している。しかしこのエネルギー変 換効率は,産業用タービンを用いて電気に変換する場 合 50%,自動車で機械エネルギーに変換する場合で 30%程度である。この変換効率を高めるには,熱力 学にしたがって高温熱源の温度を上昇させることが必 要である。このためにはボイラー,エンジンなどの超 高温用耐熱材料の開発が必須となる。一般に金属は機 械的特性に優れた材料であり,構造材料として利用さ れている。しかし金属の場合,Ni基超耐熱合金でも 耐熱温度が 1350 K 程度であり,それ以上に熱源温度 を高くすることは困難である。そこで,金属よりも耐 熱性に優れたセラミックスを金属表面に張り付けたり, 被覆することが試みられた。

また発生したエネルギーの有効利用には時事刻々変 化する使用状況に合わせて,最適使用条件を設定しな くてはならない。使用状況の把握にはセンサを有効活 用する必要がある。従来も多くの分野で各種センサが 用いられてきたが、今後のエネルギー問題に対しては 高温用のセンサが重要となると考えられる。この様な 目的のセンサ材料としてはセラミックスが適当であり、 それを金属構造物に設置する使用法が一般的と考えら れる。

一方, 金属の熱膨張係数( $\alpha$ ) は, 身近なものを挙 げると Al:  $\alpha$  = 23, Cu: 17.1, Ti: 8.8, Cr: 6.25, Fe: 12.2, 18-8 ステンレス鋼で 17 程度である。こ れらの金属のうち, 耐熱材料として重要なものは高温 耐酸化性の高いステンレス鋼である。これらに対し, セラミックスでは Al₂O₃: 7.8, MgO: 12.8, Mullite : 4.0, ZrO₂: 9.4 (1773 K), TiC: 8.3, TiN: 9.8, CrN: 7.5 程度である。(ZrO₂ 以外は室温近傍の値で, それぞれ $\alpha$ ×10⁻⁶)。センサ材料としてのセラミック スは通常これらより複雑な構造を持つが, 一般に金属 と比較して熱膨張係数は小さい。

これら金属とセラミックスは比較的熱膨張係数の近 い組合わせでも、広い範囲の温度域に亘っては熱膨張 係数が一致しない。したがって金属と耐熱セラミック スを組合わせた材料を高温まで加熱した場合、金属と セラミックスの熱膨張係数の違いから界面に大きな熱 応力が生じる。また金属とセラミックスは一般に接合 力が小さいので、加熱によって耐熱表面層の剝離など の問題を生じる。この状況は、セラミックスセンサを 高温で用いた場合も同様で、温度変化にともなってマ ウントとの間に変形が生じ、センサ機能の劣化、セン サの脱落破壊などを招く。この現象も、上記の張り合 わせ材・被覆材の場合と同様に、熱膨張係数の違いに より大きな熱応力が発生することに起因する。

以上のような問題は、主として金属とセラミックス の異相界面で生じる。したがって、異なる材料の間で 組成を連続的に変化させることにより熱応力を緩和さ せ、かつ金属同士およびセラミックス同士を接合する 構造とすることによって、この問題は解決し得ると考 えられる。このような金属からセラミックスまで連続 的に組成に傾斜を与えた材料を、以降『傾斜組成材 料』と呼ぶ。この様な概念に基づく材料の研究は過去 に行われていない。そこで本研究では、まず金属から セラミックスの間の種々の組成で均一な材料を合成す る条件を検討した。次いでその結果を基礎として、傾 斜組成材料についての合成条件を求め、得られた材料 についての基礎的な検討を加えることを目的とした。

#### 2 実験方法

本研究では、物理蒸着法(Physical Vapor Deposition; PVD)法を用いて無傾斜組成材料および傾斜組 成材料の合成を行った。傾斜組成材料の合成には気相 法、粉末冶金法、溶射法など種々の方法が考えられる。 しかしセンサへの適用を目的とする場合、測定対象物 の特性を敏感に反映させるため、可能なかぎり薄いこ とが望ましい。この目的には気相法、特にセンサ材を 高温に曝すことの少ない PVD 法が最適といえる。

合成に用いた HCD 型イオンプレーティング装置の 模式図を図1に示す。本装置の特徴は、大電流の Ar プラズマで蒸発源金属の溶融、蒸発およびイオン化を 行うため、蒸発分子のイオン化率が 20~30%と高く 化合物被膜の生成が容易に行えることである。



図1 HCD型PVD装置の模式図

高温用センサを目的とする場合,材料系としては酸 化物系セラミックスが安定と考えられる。しかし HCD 型の装置では酸化物の合成における装置の消耗 が著しく,また基礎的検討の範囲では熱膨張係数など の特性の適合性を調べれば十分目的を達成することが できる。そこで本研究では,これまでFRMの反応抑 制の研究において経験のある Ti, Cr の窒化物,炭化 物系を取上げることとした。

蒸発源金属には十分脱ガスを行った高純度 Ti およ び Cr を用いた。反応ガスとしては、窒化物材料の合 成の場合には N₂ を、炭化物系の場合には CH₄ を用い た。Ar プラズマ源ガス流量は 20 cm³/min,投入電力 は 30 V, 300A として蒸発源金属の蒸発速度を一定

-206 -

にした。無傾斜材の合成では反応ガス流量を一定とし, 傾斜材の合成では反応ガス流量を0から化合物生成 流量まで連続的に変化させた。TiおよびCr系被膜の 基板としてはそれぞれ厚さ約3mmのSUS304板およ び厚さ約1mmのCu板を用いた。

PVD で得られた被膜の断面の観察には、基板ごと 樹脂に埋め込んだ被膜を 1 µm ダイアモンド砥粒まで 研磨することにより調製した。組織の観察には光学顕 微鏡(OM)を、また組成分析には EPMA を用いた。 また、傾斜組成材料の組成変化にともなう硬度変化を 調べるために上記の埋め込み試料を用い、ヌープ硬さ 試験を行った。

被膜の構造は X 線回折測定により同定した。Ti 系 被膜の X 線源には CuK_a, Cr 系被膜の線源には CoK_aを用いた。回折測定は, 被膜の表面方向から X 線を入射させることにより行った。

また得られた試料を透明石英管に1×10⁻³Paの真 空度で封入した後,石英管を1123 K に保持した加熱 処理炉中に入れることにより,試料に熱衝撃を与えた。 所定の時間後,加熱処理炉から石英管を取り出して熱 衝撃による被膜の剝離状況を観察した。

#### 3 結果および考察

#### 3.1 合成条件と微細構造

#### 3.1.1 Ti-TiN系

HCD 型イオンプレーティング装置における TiN の 合成条件を明らかにするために, Ti 蒸気中に導入す る N₂ 流量を 0 から 250 cm³/min まで 50 cm³ ずつ変 化させて 6 種類の無傾斜被膜を合成した。基板温度 はすべて 673 K とした。

 $N_2$ 流量 0 cm³/min で合成した被膜は緻密であり, 表面は滑らかであった。導入した  $N_2$  の流量が増加す るにしたがって色調が通常の金属光沢から金色,さら には黒っぽく変化した。それと共にだんだん表面の凹 凸が著しくなっていった。

これらの各被膜の結晶構造を同定するために X 線 回折測定を行った。その結果を図2 に示す。 $N_2$  流量  $0 \text{ cm}^3/\text{min}$  で合成した被膜は、当然のことながら純 Ti であった。 $N_2$  流量が 50 cm $^3/\text{min}$  の被膜からは Ti お よび Ti₂N による回折ピークが、100 cm $^3/\text{min}$  の被膜 からは Ti₂N および TiN による回折ピークが同時に観 測された。また、150 cm $^3/\text{min}$  以上の  $N_2$  流量で合成 した被膜は TiN であった。これらの結果は、 $N_2$  流量 の増加にともなって被膜の結晶構造は Ti→Ti₂N→TiN へと変化することを示している。



図2 Ti-TiN系無傾斜被膜のX線回折プロファイル

 $N_2$  流量と被膜の結晶構造の関係を更に詳細に検討 するために、80~150 cm³/min の範囲で $N_2$  流量を 5 cm³ ずつ変化させて無傾斜被膜の合成を行い、それぞ れの被膜について X 線回折測定を行った。その結果、  $N_2$  流量 100~125 cm³/min を境にして結晶構造が Ti₂N→TiN へと飛躍的に変化することが明らかになっ た。また、100~125 cm³/min 以下の $N_2$  流量で合成 した被膜からは Ti₂N および TiN による回折ピークが 同時に観測され、Ti₂N ピークに対する TiN ピークの 面積比、すなわち質量比は  $N_2$  流量の増加にともなっ て大きくなっていく傾向が認められた。

以上の結果から,HCD型イオンプレーティング装置において Ti 蒸気中に導入する N₂ 流量を0 cm³/min から 150 cm³/min まで連続的に増加させることによ り,Ti から TiN へと連続的に組成の変化した傾斜組 成被膜の合成が可能であると言える。そこで,N₂ 流 量を0 cm³/min から 150 cm³/min まで時間に対して 直線的に変化させることにより,Ti→TiN 系傾斜組成 材料の合成を試みた。得られた試料の断面組織と各部 位におけるヌープ硬さ試験の圧痕を図3 に示す。基



図3 Ti-TiN系傾斜組成被膜の断面

板金属はセラミックスと比較して柔らかいので圧痕が 大きい。傾斜組成被膜は単一相に見えるが,基板から 遠ざかるにしたがって圧痕が小さくなっており,漸次 組成が金属からセラミックスへと変化していることが わかる。

試料断面について詳細にヌーブ硬さ試験を行った結 果および EPMA プロファイルを図4にまとめて示す。 被膜中のNの EPMA 強度は界面において急激に増加 しており,界面から約8 $\mu$ m までの領域において一定 となっている。しかし,EPMA によって分析可能な 元素の中でもNは分析が特に困難な元素であること¹⁾, NのK線の波長(3.16 nm)はTiのLl線の波長 (3.14 nm)に近いこと等を考慮すると,界面近傍にお けるNのEPMA 強度がN 濃度に対応しているとは限 らない。そこでN₂ 流量 0 cm³/minの蒸着 Ti を用い てN(K線)のバックグラウンドを求めてみた。界面 から約8 $\mu$ mの領域におけるNのEPMA 強度がバッ クグラウンドにほぼ等しく,この結果を元に求めた被 腹各部の組成は図中に示したとおりである。

界面から表面に向かって被膜のN濃度が段階的に 増加しており、良好な組成傾斜は得られていない。し かし、ヌープ硬度がN濃度の増加にともなって高く なり、被膜表面では約1600 H_k に達していることか



図4 Ti-TiN系傾斜組成被膜におけるヌーブ硬度および 組成の分布

ら, 被膜は金属 Ti からセラミックスへと組成・結晶 構造が段階的に変化していることがわかる。

以上, Ti-TiN 系傾斜組成被膜の合成について検討 を行った。N₂流量を0 cm³/min から 150 cm³/min ま で連続的に変化させることにより、組成・結晶構造が Ti→Ti₂N→TiNへと変化した被膜が得られた。この材 料では、前述のように Ti の熱膨張係数が 8.8、TiN が 9.8 (各, ×10⁻⁶) であり、その差は比較的小さく 熱応力の発生は余り大きくないと期待される。この材 料を金属構造体とセラミックスセンサの間に配するこ とにより、金属構造体と Ti, および TiN とセラミッ クスセンサのいずれの部分においても接合が強固にな り、より高温までセンサの機能が維持できると期待さ れる。ただし、本実験においては基礎的検討を目的と して N₂ 流量を時間に対して直線的に増加させたため、 Ti₂Nに相当するN濃度の領域でステップを生じた。 しかし、目的とする構造体金属およびセンサ材料の種 類に応じて、各 N2 流量における化合物の生成速度を 考慮して N2 流量を細かく制御すれば、N 濃度の勾配 は自由に制御し得る。

# 3.1.2 TI-TIC系

HCD 型イオンプレーティング装置における TiC の 合成条件を明らかにするために, Ti 蒸気中に導入す る CH₄ 流量を 0 から 200 cm³/min まで 50 cc ずつ変 化させて 5 種類の無傾斜被膜を合成した。基板温度 はすべて 673 K とした。

各被膜の結晶構造を同定するために X 線回折測定 を行った。その結果、CH₄ 流量を 0 および 200 cm³/min で合成した被膜からは、それぞれ Ti あるい は TiC による回折ピークのみが観測された。CH₄ 流 量が 50~150 cm³/min の被膜では、Ti および TiC に よる回折ピークが同時に観測され、Ti ピークに対す る TiC ピークの面積比、すなわち質量比は CH₄ 流量 の増加にともなって大きくなっていく傾向が認められ た。これらの結果は、CH₄ 流量の増加にともなって被 膜の結晶構造が順次 Ti から TiC へと変化することを 示している。

次に、CH₄ 流量と被膜の組成の関係を検討するため に、被膜断面について EPMA による線分析を行った。 CH₄ 流量 0 cm³/min で合成した被膜からは C は検出 されず、100% Ti 被膜であった。CH₄ 流量が増加す るにしたがって被膜の C 濃度は高くなり、CH₄ 流量 200 cm³/min の被膜の C 濃度は 17.6 wt%に達した。 C-Ti 系の平衡状態図によれば、TiC は非化学量論組 成の化合物であり、C 濃度が約 14~20 wt%の範囲で 同じ NaCl 構造をとる²⁾。したがって、200cm³/min の CH₄ 流量で合成した被膜は、組成の点からも TiC であることが明らかになった。

上記の結果から, HCD 型イオンプレーティング装置において Ti 蒸気中に導入する CH₄ 流量を 0 cm³/min から 200 cm³/min まで連続的に増加させる ことにより, Ti から TiC へと連続的に組成の変化した傾斜組成被膜の合成が可能であると言える。そこで, CH₄ 流量を 0 cm³/min に一定時間保持した後, 0 cm³/min から 200 cm³/min まで時間に対して直線的 に変化させることにより, Ti→TiC 系傾斜組成材料の 合成を試みた。得られた被膜の中に Ti と TiC の異相 界面,結晶粒界等は観察されなかった。

試料断面におけるヌープ硬度変化および EPMA プ ロファイルを図5にまとめて示す。界面から約15 $\mu$ mまでの領域においてCは検出されずTi濃度が一定 になっているが、これはCH4流量を0cm³/minとし てTiのみ蒸着した領域である。界面からの距離が15 ~40 $\mu$ mの領域においてC濃度が連続的に増加して いること、被膜表面のC濃度が約18 wt%に達してい ること等から、被膜はTiからTiCへと組成が連続的 に変化していることがわかる。ヌープ硬度はC濃度 の増加にともなって高くなり、被膜表面において



図5 Ti-TiC系傾斜組成被膜におけるヌーブ硬度および 組成の分布

4000 H_k 以上である。このことは,被膜が Ti から TiC へと結晶構造も連続的に変化していることを示し ている。

以上, Ti-TiC 系傾斜組成被膜の合成について検討 を行った。CH₄ 流量を 0 cm³/min から 200 cm³/min まで連続的に変化させることにより,組成・構造が Ti から TiC へと連続的に変化した被膜が得られた。 この系の材料は Ti の熱膨張係数に対して,TiC のそ れが  $8.3 \times 10^{-6}$  と差が小さく,熱応力の発生は極め て小さいことが期待される。また,被膜の C 濃度は ほぼ直線的に増加しており,CH₄ 流量と被膜の C 濃 度は比例関係にある。したがって,構造体金属一セラ ミックスセンサの組合わせに対して,最適な Ti-TiC 系の傾斜組成を得るための精細な制御は容易に行える と考えられる。

#### 3.1.3 Cr-CrN系

HCD 型イオンプレーティング装置における CrN の 合成条件を明らかにするために, Cr 蒸気中に導入す る N₂ 流量を 0 から 300 cm³/min まで 50 cm³ ずつ変 化させて 7 種類の無傾斜被膜を合成した。基板温度 はすべて 673 K とした。

各被膜の結晶構造を同定するために X 線回折測定 を行った。その結果を図6 に示す。N₂ 流量を 0, 100 および 200 cm³/min 以上で合成した被膜からは, それぞれ Cr, Cr₂ および CrN による回折ピークのみ が観測された。N₂ 流量が 50 および 150 cm³/min の 被膜では Cr, Cr₂N および Cr₂N, CrN による回折 ピークがそれぞれ同時に観測された。この結果は, N₂ 流量の増加にともなって被膜の結晶構造が Cr→ Cr₂N→CrN へと変化することを示している。

そこで、Ti-TiN 系の場合と同様のアイデアに基づいて、N₂ 流量を0 cm³/min から 200 cm³/min まで時間に対して直線的に変化させることにより、Cr→CrN



図6 Cr-CrN系無傾斜被膜のX線回折プロファイル

系傾斜組成材料の合成を試みた。得られた被膜の断面 に異相界面,結晶粒界等は観察されなかった。

試料断面におけるヌープ硬度変化および EPMA プ ロファイルを図7にまとめて示す。Ti-TiN 系の場合 と同様に、N 濃度のバックグラウンドを測定すること により算出した被膜各部の組成は図中に示したとおり である。界面から表面に向かって被膜のN 濃度は連 続的に増加したことから、被膜は Cr から CrN へと組 成が連続的に変化していることがわかる。ヌープ硬度 はN 濃度の増加にともなって高くなり、被膜表面の ヌープ硬度は約 1600 H_k に達している。このことは、 被膜が金属 Cr からセラミックスへと結晶構造も連続 的に変化していることを示している。



図7 Cr-CrN系傾斜組成被膜におけるヌーブ硬度および 組成の分布

以上, Cr-CrN 系傾斜組成被膜の合成について検討 を行った。 $N_2$  流量を $0 \text{ cm}^3/\text{min}$  から $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  ま で連続的に変化させることにより,組成・構造が Cr から CrN へと連続的に変化した被膜が得られた。被 膜の N 濃度と  $N_2$  流量の関係はほぼ比例関係にあるこ とから, Ti-TiC 系の場合と同様に構造体—センサの 組合わせに応じて組成の細かな制御は容易に行えると 考えられる。

## 3.2 熱応力の緩和効果

本研究では,基板上に合成した傾斜組成被膜および 無傾斜被膜に熱衝撃を加えてセラミックス部の剝離状 況を観察することにより,傾斜組成による熱応力の緩 和効果について検討した。本研究では取上げた傾斜組 成材料系の範囲では,予備的な検討によって窒化物系 よりも炭化物のほうが熱的に安定であることを確認し た。また炭化物である TiC は組成勾配が滑らかであ り熱応力の緩和に対して有利と考えられるのでこれを 中心として検討することとした。基板としては,金属 の中でも線膨張係数が大きい Cu板(厚さ約1mm) を用いた。As fabricated の無傾斜被膜および傾斜被 膜は基板からの剝離は観察されず,良好な接合状態で あった。

これらの試料を1×10⁻³Paの真空状態で1123 K に急速加熱し,試料に熱衝撃を与えた。所定の時間後 加熱処理炉から試料を取出して被膜の剝離状況を観察 した。その結果,熱衝撃によって無傾斜被膜は基板か ら剝離したが,傾斜被膜では基板からの剝離および被 膜中のセラミックス部の剝離は共に観察されなかった。 この結果から,傾斜組成材料は熱応力が緩和されてお り,熱衝撃に対して大きな耐久性があることが明かと なった。

#### 4 結 言

HCD 型 PVD 法を用いて, Ti-TiN, Ti-TiC および Cr-CrN の各系について傾斜組成材料の合成を試みた。 Ti-TiC 系および Cr-CrN 系においては、蒸発金属中 に導入する反応ガス流量を時間に対して直線的に増加 させることにより、組成・結晶構造が金属からセラミ ックスへと連続的に変化する材料の合成に成功した。 しかし Ti-TiN 系の場合は、同様の方法で合成を行っ ても被膜の組成・結晶構造が段階的に変化した。これ らの材料の耐熱衝撃性を検討した結果、いずれも単相 被覆の場合に比較して傾斜組成材料の方が耐熱衝撃性 が高かった。組成勾配の制御については基礎的な検討 のみを行った。この結果を基礎として、金属構造体と セラミックスセンサの組合わせに対する最適組成傾斜 を得るため、各反応ガス流量における化合物の生成速 度を考慮して反応ガス流量を細かく制御すれば、N お よびC 濃度の勾配は自由に制御し得る。

#### 参考文献

- 副島啓義:電子線マイクロアナリシス,日刊工業新聞社, (1987). p. 286.
- 2) 日本金属学会編:金属データブック,丸善,(1974), p. 83.

#### 研究発表

- (口 頭)
- HCD型 PVD 法による Ti-TiN 系および Cr-CrN 系蒸着膜の 形成,池野進,塩田一路,渡辺治,北林文政(工学院 大),日本金属学会,1987.4
- PVD 法による Ti-TiN, Cr-CrN 系傾斜機能材料の製造と特 性について,池野 進,塩田一路,第2回傾斜機能材料シン ポジウム,1988.7
- 3) PVDによる傾斜機能材料の熱的安定性,木吉 司,今井義 雄,池野 進,塩田一路,傾斜機能材料研究会ワークショッ プ,1988.9
- 4) PVD 法で作製した Ti-TiN 系および Cr-CrN 系傾斜機能材料 の構造と組織,池野 進,今井義雄,木吉 司,塩田一路, 日本金属学会,1988.11

(誌 上)

- Fabrication of the Functionally Gradient Materials (FGM) -The state of the art-, Yoshitake A., Tamura M., Shiota I., Niino M., ESA Symposium, Space Applications using Advanced Structural Materials, Netherland, (1990), 103.
- PVD 法による Ti-TiN, Cr-CrN 系傾斜機能材料の製造と特性について,池野進,塩田一路,第2回傾斜機能材料シンポジウム,1988.7.
- 3) PVD による傾斜機能材料の熱的安定性,木吉 司,今井義 雄,池野 進,塩田一路,傾斜機能材料研究会ワークショッ プ,1988.9.
- 4) PVD 法で作製した Ti-TiN 系および Cr-CrN 系傾斜機能材料 の構造と組織,池野 進,今井義雄,木吉 司,塩田一路, 日本金属学会,1988.11.

# タングステン繊維強化耐熱合金の複合化技術に関する研究

経常研究 材料設計研究部 新井 隆,板垣孟彦,小林敏治 第3研究グループ 武井 厚 昭和62年度~平成2年度

#### 要 約

W 繊維強化超耐熱合金が超高温用ガスタービン翼材料として実用化されるためには,W 強化繊維のNi誘起再結晶劣化を克服しなければならない。本研究ではNi誘起再結晶現象に 関して基礎的検討を行うとともに,現実的対策としてNiの拡散を防止するためのバリヤー 被覆に関する検討を行った。

Ni 誘起再結晶現象に関する基礎的検討の結果,次のことが明らかになった。

(1)W 繊維の Ni 誘起再結晶は一次および二次の2つの段階よりなっており,一般に Ni 誘起 再結晶として知られている変化は二次再結晶に対応する。

(2)W の高温強度は再結晶によりあまり大きな影響を受けないが,低温延性は著しく低下する。例えば加工状態の曲げ遷移温度は室温以下であるが,一次再結晶後で350°C以上,二次再結晶後は900°Cレベルにも達する。

(3)再結晶後のNiは結晶粒界,3重点などの結晶の欠陥部分に析出する。

Ni 拡散バリヤ被覆については化学蒸着,物理蒸着の両面から検討した。その結果次のことが明らかになった。

(1)化学蒸着による TiN 系, TiC 系, Al₂O₃ 系複合被覆の比較では Al₂O₃ 系複合被覆が最もす ぐれた再結晶抑制効果を示す。

(2)TiN 系バリヤは Ni の拡散抑制効果が少なく、TiC 系バリヤは損傷が大きい。

(3)Ni 拡散バリヤとしてすぐれた性質をもつとされる  $ZrC_x$ の物理蒸着を試みたところ, 雰囲気の  $C_2H_2$  分圧を充分に大きくするか, 逆に思いきって小さくして  $\alpha$  -Zr を共存させると健全な皮膜が得られることがわかった。

# 1 はじめに

超高温用ガスタービン翼材料として期待されている 材料に W 繊維強化超耐熱合金(TFRS)があるが⁽¹⁾, この TFRS における未解決課題の筆頭に W 強化繊維 の Ni 誘起再結晶劣化が挙げられている。これは TFRS の使用中に超耐熱合金から微量の Ni が W 繊維 中へ拡散浸透し,それによって強化繊維たる W 線が 再結晶劣化する現象である。Ni 誘起再結晶現象に関 する基礎的研究は少なくないが議論は収束していない。 一方, Ni 誘起再結晶を避けるための現実的対策とし て,超耐熱合金から Ni を追放したり⁽²⁾, W 繊維表面 に Ni の拡散バリヤーとなる物質を被覆したり⁽³⁾する などの試みも行なわれている。著者らは TFRS の実用 化の上で最も重要と考えられるこれらの問題をとりあ げ,検討を行った。本報告では、2節において Niの 浸透挙動とそれにともなうタングステン線の再結晶現 象について、3節および4節において Niの拡散バリ ヤーについて検討した結果について述べる。

# 2 ドープタングステン線のニッケル誘起再結晶 とニッケルの浸透挙動

#### 2.1 緒 言

Ni 誘起再結晶現象およびそれにともなう劣化の機構に関する基礎的研究は各方面で行なわれており、これまでにもいくつかの報告がある^(4,5)。ドープWに

Ni をめっきして加熱すると線材表面で再結晶が始ま り、次第に中心に向って拡大,進行することから再結 晶等軸組織の発達はNi の拡散に依存すると考えられ ている。しかしその再結晶等軸組織の発達挙動は報告 によって微妙にくいちがっており、Friedman ら⁽⁶⁾お よび著者ら⁽⁷⁾は線材の表面から中心部へ向って発達 する再結晶の他に逆に中心部で発生して外側へ向って 発達する再結晶等軸晶組織も認めている。決め手にな る Ni の拡散挙動は分析技術上の制約もあって明確に は捉えられていない。最近の報告としては Nieh⁽⁸⁾に よるオージェ分光分析を用いた再結晶ドープW の結 晶粒界における Ni 偏析の観察がある。

ここでは市販のドープW(直径1mm)を用いて Niの浸透挙動と組織変化および材料強度的特性の変 化を検討した結果について報告する。

#### 2.2 実験方法

## 2.2.1 供試材料

試料として北海タングステン工業製の直径1mmの Al₂O₃-SiO₂系ドープタングステン線を用いた。Niの 浸透挙動を調べるためドープタングステン線の表面を アセトンで脱脂して電解研磨した後,厚さ約40 $\mu$ m のNiめっきを行なった。加熱保持はアルゴンガスを 満たした石英カプセルに試験片(Niめっき線,非め っき線とも)を一本ずつ封入して大気中で行なった。 タングステン線の引張り試験は直径1mm,長さ160 mmの線材のほぼ中心部を電解研磨し,平行部直径約 0.9 mm,平行部長さ約5 mmの試験片を作製して行な った。引張り試験片へNiを浸透させるために,平行 部表面に厚さ約10 $\mu$ mのNiめっきを行なったが,断 面積の計算では無視した。

# 2.2.2 分析方法

W線材内へ拡散した Ni の追跡は X線マイクロアナ

ライザー(EPMA)を用いて行なった。WへのNiの 固溶量はきわめて少ないためS/N比が低く,これま でEPMAによるこの種の分析は困難と考えられてき た。ここではNiの2次元的な分布を明らかにするた めにNiの特性X線像をいったん電気信号に変え,コ ンピュータを用いて平滑化した後,あらためて画像化 して観察した。2次元の平滑化処理では取扱うデータ の量が膨大になるため,画素数3×3程度の小さなマ スクをかけて移動平均をとるのが普通であるが,ここ ではとくにS/N比の低いデータを処理するため画素 数11×11のマスクをかけ,処理能力の大きなコンピ ュータを用いて平滑化処理を行なった。

#### 2.3 実験結果

#### 2. 3. 1 Niの影響による組織変化

ドープW素線およびドープW線表面にNiめっき を行ない,1250°Cで5~500h加熱した試料の横断 面組織を図1に示す。加熱の初期,光学顕微鏡によ ってはまだ組織変化が認められない段階でドープW 線表面と内部で腐食の濃度に差が認められ、線材表面 から一定の深さまで腐食され難い領域の存在すること がわかった(図1b)。この試料について EPMA分析 を行なったところ表面の淡く腐食された領域において のみ微量(約0.02%)のNiが存在することがわかっ た。表面から一定の深さまで存在するこの腐食され難 い領域の幅は図2に示すように時間と温度に依存し て変化し,これから反応の活性化エネルギーを求めた ところ 338.5 kJ/molであった。

加熱時間が長くなると淡色領域は線材の中心まで拡 大し、その後、線材の表面で再結晶粒の発生が認めら れ、次いで再結晶組織が表面から内部へ向って徐々に 拡がってゆく(図1c)。この時の再結晶粒の直径は約 60 µm である。再結晶組織は表面から内部へ向って



図1 受入状態およびNiめっき後1250°Cで加熱したドープW線の断面組織 (a)受入れ状態(b)5h加熱後(c)200h加熱後(d)500h加熱後



図2 W線表面の淡色に腐食された領域の深さと加 熱時間の関係

のみ発達するとは限らず,並行して線材の中心部で発 生し,外へ向って拡大する再結晶等軸組織が認められ ることもあるが(図1b),最終的には線材の全領域が 再結晶組織で埋めつくされる。この再結晶等軸組織も 温度および時間に依存して発達するが,両者との関数 関係は明確でなく,その活性化エネルギーを求めるこ とは出来なかった。

加熱処理を経た後,室温で曲げて折った試験片の破 面の走査電子顕微鏡(SEM)写真を図3に示す。図 3aはNiめっきを行なわないで1250°C,200hの加熱

を行なった材料,図 3b はその拡大写真である。図 3c は表面に Ni めっきを行なって 1000℃, 500 h の加熱 を行なった材料で、これは図 1b と同様に表面から一 定の深さまで淡色領域が拡がった組織をしている。領 域 A が中心部の濃く腐食された領域,領域 B が表面 の淡く腐食された領域に対応しており,領域 Bの外 側に認められるのは Ni めっき層である。図 3d 及び e は領域 A 及び B の拡大写真である。この 2 つの領域 は光学顕微鏡的にはいずれとも区別をつけ難いが、破 面を見るとその違いは明らかで、領域Bは粒界脆性 破壊を起こしており、明らかに再結晶組織と認められ る。このときの再結晶粒径は<10µmである。領域 A は粒内へき開破壊を起こしており、ここでは加工繊 維状組織が保全されている。Ni めっきを行なわない 材料では、1250℃で加熱した後も全領域にわたって 領域 A と同じ粒内へき開破面が認められるのみであ り,領域 B にみられるような粒界破壊の痕跡は認め られなかった。

図4に示したのはW線線軸方向から測定した逆極 点図である。図中の数字は粉末WのX線回折強度に 対する各試験片の回折X線の強度比を示す。aは受入 状態, b は図1bに対応する腐食濃度の変化のみが認



図3 加熱後の非めっき線(aおよびb)およびNiめっき線(c,dおよびe)のフラクトグラフ。 領域AおよびBは図1bの領域AおよびBに対応する



められる試験片に関する結果であり,図からこれらの 試験片において(110)面からの回折強度の大きいこ とが読み取れる。これに対し,cは図1dに見られる ような粗大な再結晶粒が大きく発達した試料の回折結 果であるが,この場合は(100)面からの回折強度と (110)面からの回折強度とが同程度になっている。 つまりドープW線は加工状態で〈110〉集合組織を 示し,それはNiめっき,加熱処理を経て図1bに示 したような腐食濃度の淡い組織が形成された後も変わ らない。しかし,熱処理による組織変化がさらに進ん で図1dに示したような粗大再結晶等軸組織が形成さ れるようになると,この加工集合組織は消滅する。

# 2.3.2 熱処理とNiの分布の変化

Ni めっき線を1250℃で加熱したときの加熱時間 による Ni の分布の変化を図5に示す。加熱の初期に Ni の拡散フロントが認められる(2h で表面から約 180 µm, 5h で約 200 µm)が,これは図 1b に示し た腐食の濃度境界に一致する。100 h の加熱ですでに Ni の拡散フロントは線材の中心にまで達しており,

この時,線材表面においては深さ約 40  $\mu$ m の粗大再 結晶領域が認められる。Ni 量は表面近傍でわずかに 高いことを別にすれば,約 0.03%と、半径方向にほ ぼ一定の値となっている。200 h の加熱を行なった試 料では表面層に深さ 60~80  $\mu$ m,線材中心部に直径 約 320  $\mu$ m の粗大再結晶組織が認められる。Ni 濃度





は表面再結晶組織において 0.8~1.0% と著しく高く なっているが,内部の濃度は 0.04% 程度とさほど高 くはない。線材中心部の等軸晶領域で極端に Ni 濃度 の高くなっている点(~1.0%)が不連続に認められ るが,その部分において化合物など,第2相の存在 を認めることは出来なかった。

図 6 に示すのは EPMA で分析した Ni の特性 X 線 像を画像処理して得た Ni の 2 次元的分布の様子であ る。試料 は Ni めっきした ドープ W を  $1250^{\circ}$ C で 1000 h 加熱したものである。図 6a は再結晶フロント であるが,図の白枠で囲まれた部分について分析を行 なった。Ni の濃度が非常に低いため,測定電流を限



図6 1250°Cで1000h 加熱したW線の断面におけるNiの分布。
 Ni濃度は白い部分で高く黒い部分で低い

界まで大きく取ったが,それでも得られた信号はS/N 比が低く,X線像からなんらかの情報を読取ることは 不可能であった。そこでNiの特性X線像をいったん 電気信号に変えてコンピュータに取り込み,11×11 のマスクをかけて2次元の移動平均を取り,さらに 一定水準以下の信号を切捨てるという処理を行なった。 図 6b はその結果を5段階の濃度表示にしたもので白 色の部分がもっともNi 濃度の高い部分に対応してお り,黒っぽくなるにしたがってNi量は少なくなる。 この結果について定量的な論議を行なうことは出来な いが,Niが粒界に濃縮していることは充分に証明で きる。

2.3.3 組織変化にともなう機械的性質の変化

Ni めっき及び非めっき材を熱処理した後,1100℃ で引張試験したところ,同一熱処理を経た材料では Ni めっきの有無にかかわらず UTS に殆ど差が認めら れないことなどがわかった。

各種の熱処理をほどこした材料の曲げ試験による遷 移温度(DBTT)を図7に示す。これは、それぞれの 熱処理をほどこした材料を半径6 mm で 90 度まで曲 げられる最も低い温度で示したものであり、白抜きの 棒グラフが非めっき材、ハッチしたものが Ni めっき 材である。受入材料の遷移温度は室温よりも低いが、 非めっき材を1300℃で100 h 加熱すると約200℃ まで上昇する。これに対して Ni めっき材料では加熱 による遷移温度の上昇が著しく、1300℃-2 h 加熱の 400℃から1300℃-100 h 加熱の1000℃まで、急上 昇する。高温強度の場合と異なり、遷移温度に対する Ni の影響は明らかである。



図7 受入れ材および加熱処理材の延性- 脆性還移 温度(DBTT)

#### 2.4 考察

我々は前報において Ni めっきした W 線の加熱の初 期に見られる初期の腐食の濃度変化について報告し, それが Ni の拡散と関係のあることを示した⁽⁷⁾。加熱 の初期に見られる腐食の濃度変化については Nie⁽⁸⁾も

報告しており、彼はこの淡く腐食される領域を ribbon like structure と呼んでいる。この組織は非常に微 細で、金相顕微鏡観察によっては腐食の濃度以外の組 織的変化は判別できない。しかし図3に示したよう に破面観察によってこれは明らかな再結晶組織と認め られ、この再結晶領域から微量の Ni が検出される (図2および図5)。またこの再結晶領域の拡大の活性 化エネルギー 338.5 kJ/mol は Muster ら⁽⁹⁾の報告にあ る W 中の Ni の拡散の活性化エネルギー 360 kJ/mol にきわめて近いことから、この再結晶の律速段階は ドープW線表面からのNiの拡散と考えられる。これ に対して加熱の後期になって認められる Ni めっき W 線表面からの粗大再結晶粒の成長は時間の対数に対し て直線的な関数関係を持たず、温度への依存性もはっ きりしない。粗大再結晶等軸組織は表面から中心へ向 って発達するばかりでなく,線材の中心部から外へ向 って発生成長する場合もあることから Ni の拡散以外 の機構に支配されている可能性が高い。以上のことを 総合するとドープ W 線の Ni 誘起再結晶は一次および 二次再結晶の2段階からなると推定される。一次再 結晶は線材表面からの Ni の拡散に依存して起こり、 村上試薬による腐食の濃度変化として捉えることがで きる。二次再結晶は一般に Ni 誘起再結晶として理解 されている線材表面からの粗大再結晶粒の成長に対応 するが、こちらは Ni の拡散とは別の機構に律速され て進行すると推定される。

BCC 金属を線引加工すると一般に〈110〉加工集合 組織をとると言われており、W の場合,一次再結晶 後もこの〈110〉集合組織は保全される⁽¹⁰⁾。図4に 示した結果はこの一般的知見と一致しており,この点 からも,腐食の濃度変化が一次再結晶に対応すること が裏付けられる。

加熱にともなって W 線表面から拡散浸透した Ni は 直ちに W 線の一次再結晶を引き起こし,その固溶限 界まで飽和する。一次再結晶時の Ni 固溶量は加工組 織より低いと考えられ,その値は約 0.03%である。 W-Ni 系には金属間化合物が存在しないので固溶量を 越えた Ni は再結晶粒界などの欠陥部分に析出すると 考えられる。一次再結晶の段階では組織が細かいため EPMA 分析で Ni の析出を確認するのは難しいが,二 次再結晶後は組織の粗大化にともなって析出 Ni も検 出可能な大きさにまで凝集する。再結晶した W 線の 中心部に認められる微細な Ni の濃縮点群(図 5) お よび図 6 に示した粒界 Ni はこのような過程によって 形成されると推定される。 図7に示したようにWの高温強度はNi誘起再結 晶によりあまり影響を受けないが、遷移温度 (DBTT)は大きな影響を受ける。冷間加工状態のW の遷移温度は室温以下であるが、一次再結晶により 350°C以上、二次再結晶により900°Cレベルにまで 上昇し、二次再結晶の影響がとりわけ大きい。Niめ っきしないW線を同じ温度で加熱した場合の遷移温 度の上昇はせいぜい200°Cどまりであり、Ni誘起再 結晶、とりわけ二次再結晶がW線の靱性を大きく損 うことが理解される。

#### 2.5 小 括

市販のドープW線にめっきを行ない1200~ 1300℃で加熱して再結晶挙動を観察し、以下の結論 を得た。

(1) 加熱の初期に、線材表面から中心へ向ってNiが 拡散浸透するのにともなってW線の一次再結晶が進 行する。この一次再結晶組織は非常に微細で光学顕微 鏡的には腐食の濃度変化としか認められないが、室温 で折った線材の破面を走査型電子顕微鏡で観察すると 明らかに再結晶と認められる。これに対して、一般に Ni 誘起再結晶として知られている線材表面から発生 進行する粗大再結晶組織は二次再結晶に対応すると考 えられる。

(2) 再結晶後の Ni は結晶粒界,3 重点などの結晶の 欠陥部分に析出するが,金属間化合物などは形成しな い。

(3) W の高温強度は Ni 誘起再結晶によりあまり大き な影響を受けない。しかし,曲げ遷移温度は大きな影 響を受け,加工状態で室温以下だったドープ W の遷 移温度は一次再結晶で 350℃以上まで上昇し,二次 再結晶後は 900℃ レベルにも達する。なお,Ni めっ きを行なわないドープ W 線を 1300℃ で 100 h 加熱 しても再結晶は認められず,このとき遷移温度は 200℃まで上昇するにすぎない。

# 3 タングステン繊維のニッケル拡散防止多層被 覆

# 3.1 緒 言

TFRS の Ni 誘起再結晶による劣化を抑制する現実 的な方法としては Ni 拡散バリヤがあげられる。Cornie らは Ni と W 繊維の間で炭化物バリヤを試みバリ ヤ効果が炭化物の標準生成自由エネルギー ( $\Delta G$ )の 大きさに関連することを示した⁽¹¹⁾。さらに彼らは酸 化物や窒化物を含めた数種のセラミックスについて, Ni 基マトリックスと W 合金繊維間の拡散を防止する 効果を評価し、炭化物の HfC が特に優れ、窒化物の TiN が劣ることを示した⁽¹²⁾。またこの研究で同時に 評価された酸化物の $\Delta G$  は炭化物の HfC の $\Delta G$  より いずれも絶対値が大きいにもかかわらず炭化物である HfC が優れた結果を示したのはバリヤとしての優劣が 物質の $\Delta G$  のみによるものでないことを示している。 Lee らは炭化物と酸化物について Ni/W 繊維の間で検 討し、ZrC と ZrO₂ が優れているとした⁽¹³⁾。

筆者らはこれまで鋳ぐるみ法による TFRS の製造技術について検討を行ってきた⁽¹⁴⁾。そこでここでは鋳 ぐるみ成形を念頭に置いて, CVD 法による多層膜バ リヤの特性について検討した結果について述べる。

## 3.2 実験方法

#### 3.2.1 多層バリヤの作製

W線は市販の白熱灯用ドープW線(北海タングス テン工業 KK 製)の,直径 0.9 mmの引抜き加工状態 のものを用いた。評価の対象とした主バリヤは窒化物, 酸化物及び炭化物からごく代表的なものとして TiN, Al₂O₃ 及び TiC を選択した。主バリヤの厚さは 5  $\mu$ m であるが,さらにその表面に 1  $\mu$ m の Al₂O₃ を表皮と して施し,かつW線の表面と主バリヤの間には厚さ 1  $\mu$ m の TiN を下地として施した。Al₂O₃ 表皮の役割 は複合材を作製する場合マトリックス合金溶湯との反 応を抑制することである。TiN 下地は主バリヤと W 線との反応を防ぐとともに,密着性を揃えるために用 いた。バリヤの被覆処理温度は 1050°C,また処理時 間は各物質の析出速度に差があるが皮膜厚さを揃える 都合上最短の TiN 系で約 100 min,最長の Al₂O₃ 系 で約 200 min であった。

#### 3. 2. 2 W/Niの相互作用抑制に対する評価

各バリヤ系被覆 W 線の表面に,Niを電気めっきに より 30 μm まで追加被覆したものを試料とした。こ れを石英管内に真空封入し,1100℃で 3000 h まで 及び 1200℃で 1000 h まで加熱し Ni/バリヤ間の反 応性(多層バリヤを構成する成分間の反応も含めて), Ni/W 線間の直接反応及び W 線の Ni 誘起再結晶を評 価した。

#### 3.2.3 複合材のクリープ破断特性の評価

(1) バリヤ被覆による W 線の特性の変化:実験に先立ち,被覆処理による受入れ W 線の特性の変化の有無を確認した。受入れ材の 1000°C, 50 kgf/mm² のクリープ破断寿命(t,) は平均 5.4 h (4.5, 6.3 h) であった。これに対し被覆に最も長時間を要した Al₂O₃系バリヤ W 線の t, は平均 19.1 h (11.3, 26.9 h) であり、被覆処理によって受入れ材の t, は低下しない。

(2) クリープ破断試験片の作製:バリヤ被覆線を強化 材とし、Ni 基の 113 M 合金 (Ni-23Cr-18W-0.5Ti-0.3Si-0.1Mn-0.05C-0.03Zr)⁽¹⁵⁾をマトリックスとし たクリープ破断試験片を作製した。この合金は基本的 には 1050°C で微量の  $\alpha$  W 相と素地  $\gamma$  とが平衡に共 存する組成⁽¹⁶⁾であり、マトリックス中への W 線の 固溶はこの温度ではバリヤがない場合でも起こらない。 試験片作製手順の詳細⁽¹⁴⁾は省略するが、鋳ぐるみ成 形の間に W 線が 1300°C-5 min の保持に匹敵する条 件の熱履歴を経ていることを特記する。試験片は長さ が 36 mm, 直径が 6 mm の平行部を持つねじ掴み式の 全長 86 mm の形状である。平行部横断面 (以下断ら ない場合は横断面)の全体像を図8に示す。強化材 は試験片両端のねじ部まで縦に貫通しており、平行部 での強化材の体積率 ( $V_{\ell}$ ) は 0.16 である。

(3) クリープ破断試験:1050℃の大気中で複合材の クリープ破断試験を行い、クリープ破断性質に及ぼす バリヤの効果を調べた。また、マトリックス合金素材 は大気中で、強化材 W 線(電解研磨により受入れ材 に 5 mml×0.6 mm ¢のゲージ部を調製し、バリヤを 被覆したもの)は真空中でそれぞれ試験した。



図8 クリープ試験片の横断面

- 3.3 実験結果と考察
- 3.3.1 Ni/W線の相互作用
- (1) 各種の反応及びW線の2次再結晶

まず,今回の加熱処理では,1100℃-3000 h 及び 1200℃-1000 h が最高,最長の加熱条件であるが, 受入れ W 線はこの加熱により,加熱前後で顕微鏡組 織が全く変化しないことを確認した(組織は示さない)。

次に,バリヤ被覆 W 線に Ni めっきした試料を加熱 した場合について述べる。1100℃では 3000 h 加熱 で TiN 系と TiC 系バリヤに,バリヤ部の損傷とそれ に伴う W 線の侵食(本質的には Ni 中への W の拡散 現象であり詳細は次項で述べる)が始まっていたが, 2 次再結晶粒の発生は認められなかった。しかし, Al₂O₃ 系バリヤでは全く変化が認められなかった (1100℃での組織は示さない)。

加熱温度が1200°Cになると,バリヤ及びW線に かなりの変化が認められた。図9に1000h加熱した 試料の顕微鏡組織を示す。より短時間の加熱試料の組 織は示さないが,以下に時間の経過による組織変化を バリヤ系別に順を追って説明する。

① TiN 系バリヤ:150h では, バリヤに損傷が認め られないにもかかわらず, W 線に 2 次再結晶粒が若 干認められた。しかし W 線の内部に局部的に生じて いるのみで, バリヤなしの場合と形態も全く異なって いる。この系が Ni の拡散をある程度抑制しているこ とがわかる。500 h 経過するとバリヤに損傷が認めら れた。同時に Ni がバリヤを押し退けるようにして W 線との境界に侵入し, バリヤを剝離する。1000 h 経 過試料(図 9a) では W 線表面に残存するバリヤは非 常に少ない。



② Al₂O₃ 系バリヤ:1000 h 経過してもバリヤの変

図9 Niめっき後1200°Cで1000h 加熱したバリヤ被覆線材の組織 (a)TiN系 (b)Al2O3系 (c)TiC系

化及び W 線の 2 次再結晶はともにみられない(図 9b)。

この現象は Al₂O₃ 系が,Ni に対し反応性及び拡散 速度の点で他の系より優れていることを示している。

③ TiC 系バリヤ:1000h 経過すると(図9c), バ リヤの損傷, 剝離及びその後のW線の侵食はTiN系 より進行しているが, W線に2次再結晶粒は全くみ られない。この現象はTiC系はTiN系に比べNiとの 反応性は大きいが, バリヤ中へのNiの拡散は遅いこ とを示している。

(2) 多層型バリヤの損傷機構

加熱前の試料の EPMA による走査結果を 図10 に示 す。CVD による多層化が良好に行われているのがわ かる。

 TiN 系バリヤ:試料(図 10a)を1200°C-700 h 加熱し、バリヤが W線から剝離していない部分を選 び EPMA で走査した結果を 図11 に示す。Ni-Al₂O₃ 表皮には相互作用が認められないが、Al₂O₃表皮と TiN の間にはかなりの相互作用が生じたことがわかる。 すなわち Al₂O₃ 表皮(このなかにも Ti が拡散してい る可能性がみられる)の内側に両者が反応したと考え られる層が形成されている。しかもその層からは TiN のNが消失し、Ti-Al-Oの3成分系になっている。 これは、Al₂O₃-TiN の 2 成分間の直接反応が起こら ず Al₂O₃+TiN→Al₂O₃+Ti+N なる変化が生じ, Al₂O₃-Ti 間の反応として考えたほうが結果が分かり やすい。Ti は 850℃ で Al₂O₃の粒界に沿って浸透 し⁽¹⁷⁾、また Ti-Al₂O₃ 系状態図⁽¹⁸⁾によれば、1200°C 以下で α 固溶体, Ti (Al, O) と Ti_r (Al₂O₃), とが共 存する。これらの相が反応層として一応推定される。 また、反応層とほとんど同じ組成と思われる部分が W線と未反応の TiN 部との境界にも形成されている。

これは、加熱中に TiN バリヤの粒界もしくはボイド 中を Al 及び O が拡散することにより生じた現象と考 えられる。バリヤ内部には、Ni 検出不可能であった。 前項(1)の結果によれば W 線内まで Ni が拡散した ことは明らかである。Ni が TiN バリヤ中を拡散する 経路として粒内より粒界を拡散する量がかなり多いこ とは十分予想されるが、Ni と TiN との直接の反応は ほとんどなかったといえる。TiN バリヤに関しては、 Cornie らも Ni との反応性が低いにもかかわらず、Ni の拡散を抑制する効果は少ないとしている⁽¹²⁾。

②  $Al_2O_3 系 / I V + 1200^{\circ}C - 1000 h 加熱した後の$  $EPMA による走査結果 (示さず)によれば、<math>Al_2O_3$  と TiN 下地との間には TiN 系 / I V の場合と同じ反応 物が認められた。この系の TiN は非常に薄いため、 ほとんど反応生成物となっているが、未反応 TiN の 残存を示す N が検出されている。

ここで、Ni と Al₂O₃ との間の相互作用について検 討する。TiN 系では触れなかったがこの系も含めて反 応が生じた形跡は全くみられない。本来、Ni と Al₂O₃ は 1400[°]C で相互作用しないが⁽¹⁷⁾、反応系内 に O が存在すると NiO-Al₂O₃ として反応しスピネル 型酸化物、NiAl₂O₄ が形成される⁽¹⁹⁾。今回の反応系 内には過剰の O が存在しないためこの相の生成がな かったのであろう。Cornie らは Mar-M-200 合金マト リックスと Al₂O₃ を組み合わせ 1177[°]C で 2000 h 加 熱し、マトリックス中に含まれた酸化物不純物との反



図10 バリヤ被覆層のEPMA分析結果



図11 1200°C, 700h加熱後のTiN系バ リヤ被覆層のEPMA分析結果
応により、 $Al_2O_3$  バリヤが残らずスピネル化したこと を示している⁽¹²⁾。

③ TiC 系バリヤ:試料(図 10c)を1200°C-500 h 加熱し, EPMA による走査結果を図12 に示す。  $Al_2O_3$  表皮部にTi 及びC が検出され,  $Al_2O_3$ -TiCの 相互作用を示している。またTiC-TiN 下地全域にAI とOが検出されている。CとNは本来あるべき位置 になくむしろ逆の位置に検出された。N は他系と同様 ほぼ消失しているといえる。結果として元のTiC バ リヤとTiN 下地の位置が,  $Al_2O_3$ の内側への移動を伴 って,入れ替わっている。そしてTiN 下地の部分は 加熱前の約3倍に厚くなっている。



図12 1200°C, 1000h加熱後のTiC系バリヤ被覆層の EPMA分析結果

#### (3) バリヤの効果についての総合的評価

今回検討した多層バリヤ系の優劣に関し、それぞれ の主バリヤ物質の熱力学的安定性( $\Delta G$ )はAl₂O₃ (-293 380 cal/g mol) > TiN (-48 958) > TiC (-40 376)であり、しかもAl₂O₃ はNi との反応性 も小さく最高の結果が得られたことは当然といえる。 また、TiC系ではTiN下地と組み合わせたこととの 関連も考えられるが、非常に多孔質なバリヤに変化し 結果は悪い。このように、バリヤ成分間の相互作用な どが悪影響を及ぼす場合もありその選定・組合せには 十分注意を要する。

#### 3.3.2 複合材のクリープ破断性質

(1)破断時間 ( $t_r$ ): 図13 にバリヤ被覆 W 線を強化 材とした複合材 ( $\odot$  TiN 系,  $\Box$  Al₂O₃ 系,  $\triangle$  TiC 系) 及び受入れ W 線を強化材とした複合材 ( $\bigcirc$ 印)の, 応力 ( $\sigma$ ) - $t_r$ 線図を示した。また, 受入れ W 線 ( $\odot$ 印)及びマトリックス合金素材 ( $\odot$ 印)の $\sigma$ - $t_r$ 線図 も併記した。バリヤ被覆した効果は,  $t_r$ に対しては判 然としないが, Al₂O₃ 系に好データがみられる。 Al₂O₃ 系の相互作用の抑制効果が優れている点に対応 している。



図13 複合材料,W素線,およびマトリックス合金の1050°Cにおけるクリープ破断強さ

(2) 2 次クリープ速度:図 13 に示した各データのク リープ曲線から 2 次クリープ速度( $\epsilon'_s$ )を求め, $\sigma - \epsilon'_s$ の関係を図14 に示した。 $\epsilon'_s$ に対してはバリヤ系 の差は現れない。しかしバリヤなしの複合材のうちで 低 $\sigma$ (3 kgf/mm²),長 t,( $\epsilon'_s = 10^{-3}$ %/h)試料は明 らかに弱い。図15 に TiC 系複合材とバリヤなし複合 材のうち一番長い t,を示した試料の破断部近傍の縦 断面の組織を示した。ここでは組織写真を示さなかっ



図14 複合材料,W素線,およびマトリックス合金の2次クリープ速度



図15 TiCバリヤ被覆(a)および 非バリヤ被覆(b, c)W線 を使用した複合材料の破断 部近傍の組織

た試料も含めてバリヤ処理した試料はすべて W線の 組織が試験前と変化していない。しかし TiC 系試料 (図 15a)にはバリヤとW線との境界に白い層が形成 されている。これは加熱試験でこの系にみられたもの と同種の金属間化合物である。しかるにバリヤなしの 試料(図15b)ではW線にクラックが発生している。 高倍率で観察すると(図15c),再結晶粒の生成がみ られクラックはその粒界に沿っている。これはクリー プ過程でのNi 誘起再結晶によるもので、この試料の 大きな劣化の原因と一応考えられる。しかしこれを実 証するためには、バリヤ有無の複合材の試験後のW 線の強さを実測する必要があるが技術的には不可能で ある。そこで試みに,Ni 誘起再結晶の加速試験とし て Al₂O₂ バリヤ有無の W 線に Ni めっきした線を 1200°C で 48 h 加熱し、1050°C-45 kgf/mm² で t_rを 求めた。バリヤなしは即時破断したがバリヤを施した 試料は 1.2 h で明らかに強度の差を示した。 図16 に その破断部近傍の組織を示した。同じ加熱を受けた受 入れW線の組織(図16a)も示したが、t,は17.8h で3者のうち最強であった。この試料及びNi めっき バリヤ系W線(図16b)の破断形態は、W線の絞ら れた延性破断であるが、Ni めっきバリヤなしW線 (図16c)は再結晶が起こったため脆性破断している。 以上はNi 誘起再結晶によるt,の減少に対し、Al₂O₃ バリヤの効果は大きいが、完全ではないことを示して いる。前述のバリヤなしの複合材(図15b, c)の強化 材W線がクリーブ過程で受ける劣化が、加速試験の W線試料(図16c)が受ける劣化よりかなり小さい ことは顕微鏡組織によっても推測される。しかしこの 複合材試料が他の試料に比べ、よりひどい劣化を受け た理由としてクリープ中のNiの拡散によるW線の劣 化が結論できる。

(3)複合則による考察:図 14 の破線は、McDanel ら の複合則⁽²⁰⁾に従って、受入れ状態の W 線(●印) とマトリックス合金素材(**③**印)の値から計算で求め た複合材の推定 $\sigma - \epsilon'_s$ 線図である。実測値は推定値 に比べるとかなり強度が低い。この差は、複合材を鋳 ぐるみ成形する時の温度により強化材 W 線の強さが



図16 1200°C-48hの加熱を行った各種W線のクリーブ破断部近傍の組織
 (a):素線 (b): Al₂O₃系バリヤ被覆にNiめっき (c):素線にNiめっき

低下する大きさに相当することは,著者らが Co 基合 金/W 線複合材について報告している⁽¹⁴⁾。その時の 実測値と推定値の傾斜はほぼ同じであった。しかし今 回の実測値を示す実線の傾斜(特にバリヤなし複合 材)は推定値を示す破線の傾斜に比べ小さく長時間強 さが著しく劣化する傾向がある。

理由は今回は Ni 基マトリックスを用いたこと及び 試験温度が前回より 50°C 高いことに関連すると思わ れる。

#### 3.4 小 括

W 繊維強化耐熱合金を鋳ぐるみ法で成形する場合 に適した拡散防止バリヤの開発を目的として, CVD 被覆した多層型セラミックスバリヤについて, 相互作 用の抑制効果と複合材のクリープ破断特性に及ぼす効 果との関連性を検討し, 次の結論を得た。

(1)Al₂O₃ 表皮及び TiN 下地を適用した多層型バリヤ は鋳ぐるみ成形時のバリヤの損傷を完全に防止した。

(2)TiN, Al₂O₃,及びTiCを主バリヤとした多層バリヤのうちもっとも優れていたのは Al₂O₃系であった。
 1200℃加熱で、500hまでW線の1次再結晶を抑制し、1000h経過しても2次再結晶は認められなかった。

(3)TiN との界面のある今回の TiC バリヤは TiC--TiN の相互作用によるバリヤの損傷がひどく, TiN と の組合せは適当でない。

(4)TiN 系バリヤは Ni の拡散を抑制する効果が少な く,バリヤとしての効果は少ない。

(5)バリヤ成分間の反応のうち、TiN-Al₂O₃及び TiC-Al₂O₃の反応はほとんど害がないといえる。

(6)W 繊維強化複合材の 1050℃ クリープ特性に対 し,多層系バリヤは *t*,の検討では Al₂O₃ 系がやや優 れていることを示した。

# 4 活性化反応蒸着法により形成した ZrC_x 皮膜の 組成,構造及び硬さ

#### 4.1 緒 言

前節で述べたように、CVD による Al₂O₃ 系多層膜 が Ni の拡散バリヤとしてすぐれた性質をもつことが わかった。しかし CVD には高温処理を前提とすると いう問題があり、それによる W 線の延性低下が懸念 される。これに対して物理蒸着法 (PVD) による被 覆は比較的低い温度での処理が可能であり、Lee ら⁽¹³⁾は PVD による ZrC_x 被覆が拡散バリヤとしてす ぐれた性質をもつと報告している。ここでは活性化反 応蒸着法により Mo 基板に被覆した Zr-C 系皮膜の組 成,構造及び性質について検討した結果について述べる。

# 4.2 実験方法

# 4.2.1 試料の作製

基板は東邦金属㈱製の純 Mo 圧延板(純度:99.97 mass% 以上,不純物:Fe=0.002 mass%, Ni=0.003 mass%, NVR= $0.002 \sim 0.003$  mass%) &  $t_{0.001} \approx 0.002 \sim 0.003$  mass%) &  $t_{0.001} \approx 0.003$  mass%) &  $t_{0.001} \approx 0.003$ 10 mm×0.3 mm の大きさに切りだしたもので、表面 をエメリー紙 600 番まで研磨した後、アセトン中で 超音波洗浄した。皮膜の形成は、図17 に示す日本真 空技術㈱製の Bunshah 方式のイオンプレーティング 装置を用い、日本鉱業㈱製のスポンジ Zr(純度> 99.8 mass%, 不純物: O, Fe, Mg, Cr, Hf, Mn, AI)を 電子ビーム(E.B.)溶解して発生させた Zr 蒸気と、 外部ボンベから真空度を 5.2×10⁻³Pa(後述する基 板加熱時)とした反応槽内に導入したアセチレンガス (C₂H₂)との反応により行われた。Zr 蒸気の濃度を一 定とし(E.B. ガンの電圧を10kV, E.B. 電流を0.7A), C₂H₂ 濃度を変化させた(C₂H₂ 分圧として 0~11.3× 10⁻²Pa)蒸着により一連の皮膜が形成された。プ ローブ電極によるイオン化を、イオン化電流を 1.5 A. 基板バイアスを-2 kV で行った。基板を Ar 照射し てクリーニングし,皮膜の緻密性,基板との密着性向 上のため Ta ヒーターにより加熱し(673 K). 蒸着中 この温度を保持した。膜厚の制御を蒸着による水晶板 の振動数変化を利用した膜厚計でモニターしつつ行っ た。

#### 4.2.2 皮膜の解析

生成した皮膜は X 線回折で同定した後 ZrC_x および α-Zr について格子定数を,蒸着および焼鈍状態



図17 実験に使用したBunshah型イオンプレーティング装置

(973 K で 1.8×10³s) でそれぞれ求めた。日本新金 属(㈱製の ZrC 粉(粒度<1.55 µm, 分析値:全 C= 49.60 at%, 遊離 C=0.79 at%)を比較試料として用 いた。

皮膜の C, Zr および O の濃度は EPMA で分析した。 C および Zr 定量の標準として,日本新金属(㈱製の ZrC 粒(粒度:40 # /100 #,分析値:全 C=54.39 at%,遊離 C=11.01 at%, Fe=0.08 at%)を用いた。

皮膜表面の硬さの測定をマイクロビッカース硬さ計 (荷重:0.15N)で、クラックの発生状況の観察を光 学顕微鏡でそれぞれ行った。

#### 4.3 実験結果

# 4.3.1 皮膜の種類と格子定数

 $C_2H_2$  分圧が  $0 \sim 9.3 \times 10^{-3}Pa$  の範囲では  $\alpha$  -Zr 皮 膜,  $1.29 \times 10^{-2}Pa$  では  $\alpha$  -Zr と ZrC_x の 2 成分からな る 皮 膜 (以下, 2 成分 皮 膜), そして 4 ~ 11.3 ×  $10^{-2}Pa$  の範囲では ZrC_x 皮膜の 3 種類の構造をした 皮膜が得られた。

(1)ZrC,相の格子定数

E.B. 電流が 0.7 A,  $C_2H_2$  分圧が 1.29 ~ 11.3 × 10⁻²Pa で形成された皮膜(2成分皮膜と  $ZrC_x$  皮膜) の  $ZrC_x$  の格子定数((111),(200),(220) 面から 求めた平均値) と  $C_2H_2$  分圧との関係を 図18 に示す。 格子定数(〇印)は、 $C_2H_2$  分圧とともに直線的に増 加した(下線を施した〇印は2成分皮膜の  $ZrC_x$ )。 印は  $C_2H_2$  分圧(11.3×10⁻²Pa)を一定のまま E.B. 電流を 0.6 A にした場合であるが(E.B. 電流を変えず に  $C_2H_2$  分圧を増加させた場合を模擬した),格子定 数は引き続き増加している。

 $6.8 \times 10^{-2}$ Pa より大きい C₂H₂ 分圧で形成された皮膜の ZrC_x の格子定数は文献値  $(4.687 \times 0.1 \text{ nm})^{(21)}$ 



 図18 C₂H₂分圧と被覆層中のZrCxの格子定数の関係 (図中の数字は被覆層の厚さ)

よりかなり大きい。各印に付記してある数値は皮膜の 厚さ(×0.1 nm)を示す。格子定数の増加に対する膜 厚の影響はみられない。焼鈍皮膜の格子定数(●印) は蒸着状態より減少し,文献値とほぼ同等になった ( $C_2H_2$ 分圧=4.0及び6.8×10⁻²Paの皮膜)。2成分 皮膜(下線を施した●印)および $C_2H_2$ 分圧が11.3× 10⁻²Paの皮膜では減少が比較的少なく,文献値とほ ぼ同等であった。

(2) a -Zr 相の格子定数

E.B. 電流を 0.7 A,  $C_2H_2$  分圧が 0~1.29×10⁻²Pa で形成された皮膜の  $\alpha$  -Zr の蒸着状態での格子定数と  $C_2H_2$  分圧との関係を 図19 に示す。Zr 蒸気のみで形 成された皮膜  $\alpha$  -Zr 格子定数は,同軸上に並記した, 文献⁽²²⁾による  $\alpha$  -Zr の値と同等であった。また,一 定量の Zr 蒸気に  $C_2H_2$  を供給していくと, $\alpha$  -Zr の  $a_0$  は  $C_2H_2$  分圧が 12.9×10⁻³Pa の 2 成分皮膜(下線 を施した〇印)まで直線的に増加した(c/a は変化し ない)。各印に付記してある数値は皮膜の厚さ(0.1 nm)を示す。格子定数の増加に対する膜厚の影響は みられない。焼鈍皮膜の格子定数(黒塗り印) は蒸着 状態とほとんど変化していない。



図19 C₂H₂分圧と被覆層中のα-Zrの格子定数の関係 (図中の数字は被覆層の厚さ)

# 4.3.2 皮膜の硬さと表面クラック

(1)皮膜の硬さ

蒸着状態の皮膜のビッカース硬さと  $C_2H_2$  分圧との 関係を 図20 に示す。 $ZrC_x$  皮膜の硬さ(3 つの〇印) は  $C_2H_2$  分圧とともに直線的に増加し( $H_v$ =1500~ 2500),その最高値は文献⁽²³⁾による  $ZrC_x$ の硬さ(約 3000)に比べやや低めであった。膜厚(各印に付記) が十分でないため、皮膜より低い Moの硬さが影響し たものである。α-Zr 皮膜の硬さ(3 つの△印)のう



図20  $C_2H_2$ 分圧と被覆層中の $\alpha$ -ZrとZrCxのマイク ロビッカース硬さとの関係 (図中の数字は被覆層の厚さ)

ち, Zr 蒸気のみで形成された皮膜の硬さは約450 で あった。この値はヨウ化法 Zr (70%冷間加工した) の硬さ⁽²⁴⁾ (▽印) に比べやや高めである。この場合 は皮膜の硬さが Moより低かったための影響である。  $C_2H_2$  も供給して形成させた  $\alpha$  -Zr 皮膜の硬さは,  $C_2H_2$  分圧とともに直線的に増加した ( $H_v$ =700 まで)。 個々の皮膜の硬さに対して膜厚は影響するが,硬さの 増加に対する影響はみられない。一方,2成分皮膜の 硬さ(下線を施した〇印) は,ZrC_x皮膜と $\alpha$ -Zr 皮膜 の硬さを示す2つの直線の間にちょうど入っている。

皮膜の硬さと文献値との間に生じた差についての上 記の考察は、皮膜/基板間の密着が十分確保されてい ることを示すことにより成り立つ。圧痕の形状が非常 に良好であったので、密着性試験機による確認は行わ なかった。

(2)皮膜の表面クラック

蒸着状態の 2 成分皮膜(図 18~20 で下線を施した 白抜き印)および  $ZrC_x$  皮膜(図 18 および 20 の 3 つ の〇印)の顕微鏡組織を **図21** に示す。低  $C_2H_2$  分圧 (4.0 及び  $6.8 \times 10^{-2}Pa$ )の  $ZrC_x$  皮膜にはクラックが 発生したが(図 21b, c),高  $C_2H_2$  分圧(11.3 ×  $10^{-2}Pa$ )の  $ZrC_x$  皮膜(図 21d)あるいは非常に低分 圧の 2 成分皮膜(図 21a)には発生しなかった。蒸 着状態でクラックが発生しなかった皮膜は、焼鈍によ る  $ZrC_x$ の格子定数の減少が少ない皮膜と一致してい た。

(3)皮膜の組成

蒸着状態の皮膜のC(○), Zr(□) およびO(△) の原子%を EPMA で分析した結果を 図22 に示す。 C₂H₂ 分圧とともに C の原子% は増加し, Zr のそれは



図22 C₂H₂分圧と被覆層中のC, O, Zr量の関係



図21 被覆層の組織 (a)P_{C2H2}=1.29×10⁻²Pa, α-Zr+ZrCx (c)P_{C2H2}=6.5×10⁻²Pa, ZrCx単相

(b)P_{C2H2}=4×10⁻²Pa, ZrCx単相 (d)P_{C2H2}=11.3×10⁻²Pa, ZrCx単相

減少した。また、 $2rC_x$  皮膜には微量の0が検出され、  $2rO_2$ からの0である可能性が ESCA 分析の結果わかった。ここで、 $ZrC_x$  皮膜について C/Zr 原子比を計算で求めると、もっともC原子%の少ない皮膜( $C_2H_2$ 分圧=4×10⁻²Pa)が1.0であり、 $C_2H_2$ 分圧とともに増加し11.3×10⁻²Pa(E.B.電流=0.7 A)の皮膜ではほぼ1.7であった。黒塗り印(図18の©印)の皮膜ではこの比はさらに増加していることがわかる。また、 $\alpha$ -Zr 皮膜中のCについては、本図に示した Zr 蒸気のみで形成された皮膜はもちろんのこと、 $C_2H_2$ を同時に供給した $\alpha$ -Zr 皮膜(図19)でも検出できなかった。

# 4.4 考察

#### 4. 4. 1 蒸着 ZrC_xの格子定数について

800 K における ZrC の組成は C が約 37 at%から 49 at%まで (C/Zr 原子比では 0.59 から 0.97 まで) 変化し,この組成の変化に対応して格子定数⁽²⁵⁾など の物理的性質が変化することが知られている。本報告 の蒸着皮膜において,ZrC_xの格子定数が  $C_2H_2$  分圧と 良い相関を示しているのは,この組成に対応した変化 と思われる。ZrC_x 皮膜の硬さが  $C_2H_2$  分圧と非常に良 い相関を示しているのもその傍証といえるだろう。

この皮膜を焼鈍すると $ZrC_x$ の格子定数が減少する が、その理由は次のように考えられる。 $ZrC_x$ の熱膨 張係数は結合 C/Zr 原子比が 0.65~0.97 の範囲で 7.42~7.01×10⁻⁶K⁻¹ (~1273 K)の値をもち⁽²⁶⁾, Mo が 5.7×10⁻⁶K⁻¹ (1273 K)⁽²⁷⁾であるのに比べか なり大きい。そのため蒸着後の $ZrC_x$ 皮膜には引張り 応力が働いており、 $ZrC_x$ の格子定数は無歪の状態よ り大きくなっている。焼鈍により $ZrC_x$ の格子定数が 減少するのはこの歪が消失するからである。

#### 4. 4. 2 α-Zrの格子定数について

Zr 蒸気のみによる α - Zr の格子定数が文献値とほ ぼ同等であるのは、α - Zr の熱膨張係数(5.0×  $10^{-6}$ K⁻¹)⁽²⁷⁾が Mo の熱膨張係数と非常に近いため、 ZrC_x の場合のように引張応力による格子の増大がな いためであろう (α-Zr の熱膨張係数は Mo より極く わずか小さく、α-Zr 皮膜にはむしろ圧縮応力が働 く)。Zr 蒸気に C₂H₂ を供給した場合に形成されるα -Zr の格子定数( $a_0$ )が、C₂H₂ とともに直線的に増 加する理由を考察する。状態図によればα-Zr への C の固溶度は 1136 K で約 2.5 at%であるが、固溶度は 温度の低下とともに減少し 800 K 以下ではほぼ0 と なる。蒸着後の冷却過程で、高温における固溶 C が γ 相として析出しきれずα-Zr 中に残り、C について の過飽和固溶体を形成することが考えられる。 $C_2H_2$ 分圧が大きい皮膜では過飽和固溶するCの量が増加 し、その結果、格子定数が増加したと考えられる。著 者らが行った EPMA 分析では、この固溶C は検出で きなかったので、この結論はあくまで推論ではあるが、 以下に挙げる傍証によりかなり確実性が増すと思われ る。

まず,  $\alpha$ -Zr の格子定数および $\alpha$ -Zr 皮膜の硬さと C₂H₂ 分圧との間には非常に良好な相関がみられたこ とが挙げられる。

#### 4. 4. 3 ZrCx 皮膜のクラックについて

組成が C-rich 側の ZrC_x 皮膜では, ZrC_x と Mo の熱 膨張係数の差が小さくなるためクラックが発生し難く なる可能性が考えられるが, Zr-rich 側では熱膨張係 数の差が大きくなるためクラックが発生し易くなる。 しかし極端に Zr-rich になり $\alpha$ -Zr との2成分皮膜に なると,  $\alpha$ -Zr と Mo の熱膨張係数が同等であること, あるいは $\alpha$ -Zr 自体の報性により, クラックは発生し なくなる。

#### 4.5 小 括

活性化反応蒸着法により Mo 基板上に蒸着した Zr-C系皮膜の性質について調べ、つぎの結果を得た。

(1) E.B. 電流を 0.7 A 一定として,  $C_2H_2$  分圧を 0 から  $11.3 \times 10^{-2}$ Pa まで変化させると,  $\alpha$  -Zr 域, ( $\alpha$  -Zr +  $\gamma$ )域, および $\gamma$ 域に相当する皮膜が順次 形成された。これらの皮膜の硬さおよび $\alpha$  -Zr および ZrC_x の格子定数は, いずれも  $C_2H_2$  分圧とともに直線 的に増加した。

(2) Zr 蒸気のみで形成させた  $\alpha$  -Zr の格子定数は 文献値とほぼ同等であった。一方, ZrC_x の格子定数 は C₂H₂ 分圧が 6.8×10⁻²Pa 以上の皮膜では,文献値 よりかなり大きい.皮膜を焼鈍すると ZrC_x の格子定 数は文献値とほぼ同等な値に減少するが, C₂H₂ 分圧 が最も大きい, 11.3×10⁻²Pa の皮膜では文献値より 大きいままであった。

(3)  $C_2H_2$  分圧を小さくした  $ZrC_x$  皮膜には微細なク ラックが生じたが、 $C_2H_2$  分圧をより大きくした  $ZrC_x$ 皮膜および逆に小さくすることにより  $\alpha$  -Zr を共存さ せた 2 成分皮膜にはクラックは生じなかった。

# 参考文献

Ahmad, I. and Barranco, J.: "Advanced Fibers and Composites for Elevated Temperatures", ed. by Ahmad, I. and Norton, B.R., USA, The Metallurgical Society of AIME, (1980), P 183-204.

- 2) Westfall, LJ. and Signorelli, R.A.: 同上, P136-155.
- 3) Cornie, J.A., Schreurs, JJ. and Palmquist, R.W.: "Proc. of ICCM-2", ed. by Norton, B.R., Signorelli, R.A., Street, K.N. and Phillips, L.N., Canada, The Metallurgical Society of AIME, (1978), P 858-882.
- Montelbano, T., Brett, T., Castleman, L. and Seigle, L.: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), 1973.
- 5) Jones, R.H.: Metallurgical Transactions A, 8A (1977), 378.
- Friedman, S. and Brett, J.: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), 2121.
- 7)板垣孟彦,小林敏治,新井隆:日本金属学会誌,51 (1987),561.
- 8) Nieh, T.G.: Scripta Metallurgica, 18 (1984), 1279.
- Muster, W.J., Yoon, D.N. and Huppmann, W.J.: J. Less-Common Metals, 65 (1979), 211.
- 10) 長嶋晋一:集合組織, (1984), P 119 [丸善].
- Cornie, J.A. AND Palmquist, R.W.: "An Investigation of Tantalum Carbide as Diffusion Barriers in Mar-M200/HSTW Composites", ID4-GTCOM-M1 (1976).
- 12) Cornie, J.A., Schreurs, JJ. and Palmquist, R.W.: "Proc. ICCM-II", Met. Soc. AIME (1978), P 858.
- 13) Lee, C.H., Yamamoto, T. and Umekawa, T.: "Progress in Science and Engineering Composites", ed. by Hayasi, T., et. al., ICCM-IV, Tokyo (1982), P 1289.
- 14)新井隆,小林敏治,板垣孟彦,小池喜三郎,佐久間信夫: 鉄と鋼,73,(1987),1389.
- 15)依田連平他:高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発(超耐熱合金の研究開発),最終報告書(1983),金属材料 技術研究所,P5.
- 16) 菊池 実, 武田修一, 梶原正憲, 田中良平:学振123 委員 会報告, 19 (1978), 2.
- 17) サムソノフ監修,最新酸化物便覧--物理的化学的性質--, 日・ソ通信社,(1979),P 378.
- 18) Glazuva, V.V.: Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 164 (1965), 3, P 569.
- 19) Colin, F.: Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 5 (1968), P 280.
- 20) McDanels, D.L., Signorelli, R.A. and Weeton, J.M.: "NASA-TND-1473", (1967, Sep.).
- "Powder Difraction Cards: 5-0565", The Joint Comitee on Powder Difraction Standards.
- 22) "Powder Difraction Cards: 5-0665", The Joint Comitee on Powder Difraction Standards.

- 23) ゲ・ウェ・サムソノフ,イ・エム・ウィニッキー:データブ ック高融点化合物便覧,日・ソ通信社,(1977),P 303.
- 24) 金属データブック, 丸善, (1974), P147.
- 25) Storms, E.K.: "Refractory Materials, Vol. 2, The Refractory Carbides", Academic Press, New York and London, (1968), P 25.
- 26) ゲ・ウェ・サムソノフ、イ・エム・ウィニッキー:データブ ック高融点化合物便覧、日・ソ通信社、(1977). P 211.
- 27) 金属データブック, 丸善, (1974), P13.

#### 研究発表

(口 頭)

- 石炭ガス化装置における各種耐熱合金の暴露、板垣孟彦、小 林敏治、新井 隆、山崎道夫、石 栄煒、日本鉄鋼協会、 62.10.
- 2)タングステン繊維のニッケル拡散防止多層被覆,小林敏治, 新井 隆,板垣孟彦,高津宗吉,渋木邦夫,塚本哲治,日本 鉄鋼協会,62.10.
- 3)活性化反応蒸着法による ZrC 皮膜の形成と特性,新井隆, 小林敏治,板垣孟彦,武井厚,石田章,日本金属学会, 62.10.
- 4)石炭低カロリーガス化発電用ガスタービン材料の評価,小林 敏治,新井 隆,板垣孟彦,木村 隆,山崎道夫,日本鉄鋼 協会,1.9.
- 5) 流動層 CVD による W 粉末表面の HfC 被覆の試み, 板垣孟 彦, 小林敏治, 新井 隆, 日本金属学会, 2.9.

(誌 上)

- ドープW線のNi誘起再結晶とNiの浸透挙動,板垣孟彦, 木村隆,小林敏治,新井隆,鉄と鋼,75 (1989),1486.
- 2)低カロリー石炭ガス化プラントにおける各種金属材料の耐高 温腐食性,板垣孟彦,小林敏治,石 栄焯,新井 隆,山崎 道夫,鉄と鋼,75 (1989),681.
- 3)タングステン繊維のニッケル拡散防止多層被覆,小林敏治, 新井 隆,板垣孟彦,高津宗吉,渋木邦夫,塚本哲治,鉄と 鋼,75 (1989) 1493.
- 4)活性化反応蒸着法により形成した ZrC_{*} 皮膜の組成,構造および硬さ,新井隆,小林敏治,板垣孟彦,武井厚,石田章,土肥春夫,日本金属学会誌,54 (1990),1250.
- 5)低カロリー石炭ガス化発電用ガスタービン材料の評価,小林 敏治,新井 隆,板垣孟彦,山崎道夫,鉄と鋼,76 (1990), 956.

# 連続反応プロセスの反応工学的研究

経常研究 反応制御研究部 吉松史朗¹⁾,福澤 章,櫻谷和之 古山貞夫,福澤安光,渡辺敏昭 松本文明²⁾,岩崎 智,尾崎 太 組織制御研究部 三井達郎 昭和 62 年度~平成元年度

要 約

植型の反応器の底に飛び飛びにガス吹き込み用ノズルを設けた樋型底吹き連続反応器を考 案し,浴内の混合特性及び浴の振動について検討した。その結果,混合特性は逆流を考慮し た完全混合槽列モデルで近似できること,浴振動に関しては浅水波の理論式でかなり代表し うることが明らかとなり,振動を起こしにくいノズル位置について指針を得た。

# 1 緒 言

連続製鋼法¹⁾,連続選択酸化法²⁾など本研で開発し てきた連続製錬反応プロセスに関する理論及び技術の 集積を基に,より効率的な連続製錬反応プロセスの装 置及び操業のあり方について反応工学的検討を進めた。 本研で試行した連続製鋼装置は多段樋型連続式¹⁾で, 純酸素は浴上に設置された複数本の水冷銅ランスから 音速前後の高速で吹き込む形式を採用していたが,操 業後ランス及び炉内天井部に付着した鉄粒とスラグの 混合物を取り除くのが一苦労で,実験間隔を決定する 一因となっていた。

その後に行った中国産銑鉄に含まれる Nb の回収操 業では,製鋼反応の確実な分割と後処理の簡便性から, 純酸素底吹きノズルを有する槽形の2段式連続選択 酸化炉²⁾を開発した。この炉を用いた結果所期の目的 を達成したが,小規模装置であるにもかかわらず,第 1段炉から第2段炉への溶湯の流路が意外に長くなり, その間の熱損失が本装置の実用化において危倶される ものと懸念された。

以上の経緯から,製鋼反応を確実に分割し熱損失も 少なくかつ保守が容易という条件を満たす連続製錬反 応器の検討を進めた。当時,純酸素底吹きノズルの基

1)株式会社神戸製鋼所

²⁾第1研究ブループ

礎データ収集のため,水モデルによる水浴中へのガス の吹き込み実験を行っていたが,その観察から上昇気 泡流により水浴が強制対流を起こすと共に,スラグの 代わりに浴上面に浮かべた流動パラフィンがノズル直 上で左右に完全に分割されることが判った。これらの 経験を総合して樋型底吹き連続反応器,すなわち樋型 反応器の底に長手方向に複数本の底吹きノズルを,反 応を分割するのに適当な間隔に設置した連続製錬反応 器が上記の条件を満たすものとして創案された。以下 にこの反応器の特徴と,連続反応器を開発する上で最 も問題になる混合特性,及び操業の安全性,耐火物損 傷に影響を及ぼす浴振動について水モデルによる解析 結果を報告する。

なおこの研究は日韓科学技術協力協定に基づく韓国 科学技術院との共同研究「連続製鋼法の開発」に対応 した日本側テーマである。

# 2 樋型底吹き連続反応器の特徴³⁾

植型底吹き連続反応器の概念図を図1に示す。図 中の各番号は、1:流入溶湯、2:流出溶湯、3:炉殻 耐火物、4:不活性ガス吹き込みノズル、5:酸素吹 き込みノズル、6:フード、7:排滓口を表わす。こ の反応器の特徴は底吹きガスの上昇運動で溶湯上部に 存在するスラグを分割することにより、炉端壁・ノズ ル間、ノズル・ノズル間でその位置に応じたスラグ・





図1 樋型底吹き連続反応器概念図
 1:流入溶湯,2:流出溶湯,3:炉殻耐火物,
 4:不活性ガス吹込みノズル,5:酸素吹込みノズル,
 6:フード,7:排滓口

メタル反応を起こすことができることにある。すなわ ち, 製鋼反応の場合1から流入した溶銑は領域A,B でSiが酸化された後,領域C,DでCaOの存在下でお もにpが除かれ,最後に領域Eで脱炭が行われる。 図中領域B,C間のノズルから不活性ガスが導入され ているのは,脱けい反応で生じる酸性スラグと脱燐反 応で生じる塩基性スラグの混合を防ぐためで,これに より一つの炉で複数の反応を独立して進行させること が可能になる。

#### 3 樋型炉の滞留時間分布

#### 3.1 装置と方法

用いた樋型水槽は内寸法で長さ3m,幅30cm,深 さ80cmで,透明塩化ビニール板で制作した。この 槽底に長手方向の一端から1:2:2:1,1:1:1:1, 2:1:1:2の位置に内径3.6mmの底吹きノズルを 長手方向に直角に3本等間隔に取り付けた。実験で はこの内の1~3箇所の位置から空気を吹き込んだ。 吹き込み流量は各位置あたり50~300 l/min,水深は 20,35,50cm,水流量は20,40,60 l/minとした。

滞留時間分布測定はインパルス法で行い,トレーサ として赤系統の染料(スミフィックス・ブリリアント レッド BS)を用いた。出口側の濃度変化の測定は比 色計(日立製作所製分光光度計101形)により連続 測定した。装置の概略を図2に示す。



図2 滞留時間分布測定系

#### 3.2 結果と考察

図3にトレーサ投入後の経過時間と無次元化した トレーサ濃度(出口トレーサ濃度/平均トレーサ濃度) の関係の一例を示す。平均トレーサ濃度はトレーサを 水槽滞留量の水に溶かしたときの濃度である。図中 0.2 min ぐらいから立ち上がり,ピークを過ぎてから 滑らかな線の上下を蛇行しながら下降している線が実 測結果である。原点から始まる滑らかな曲線は,1箇 所のノズル位置で一つの完全混合槽を構成すると仮定 し,次式で表される逆流を含む完全混合槽列モデルの 滞留時間分布に関する微分方程式の数値解である。

$$\frac{dCm}{dt} = \frac{1}{\tau'_{m}} (C_{m+1} - 2C_{m} + C_{m-1}) \\ -\frac{1}{\tau_{m}} (C_{m} - C_{m-1})$$
(1)

ここで、 $C_m$ :第m槽のトレーサー濃度(一)、 $\tau_m$ = $V_m/v$ 、 $\tau'_m = V_m/v'$ 、 $V_m$ :第m槽の体積(cm³)、v :系への流入量(cm³/sec)、v':逆流量(cm³/sec)。 図 3 の実験条件は、ノズル位置1:2:1の2箇所、

水流量 61 l/min, 空気流量各位置あたり 200 l/min,



図3 滞留時間分布測定結果の一例(水流量611/min,平均滞留 時間4.28min(実測),4.17min(計算))

水深 30 cm である。理論計算で重要な因子となる逆 流量の決定は,実験結果からの分散が最小となるよう に探索して求めた。この例では逆流量 52 *l*/min で最 適近似が得られた。すなわち,計算上初めの完全混合 槽から次の槽への水流量は 113 *l*/min, 1 ノズル位置 あたりの気泡上昇によりポンプアップされる水量は 104 *l*/min といえる。

以上の結果,水流量が滞留時間分布に最も影響する ことが判った。また,滞留時間分布に対するガス流量 の影響は,底吹き転炉内のガス攪拌強度を参考にして, 底吹きガス流量を浴が十分に攪拌される流量としたこ ともあり,ほとんど差は認められなかった。ただしガ ス流量の増加にともない,滞留時間分布が1槽の完 全混合槽のそれに近づく傾向,すなわちピークが早く 現われかつ高くなると共に収束が遅れる傾向が認めら れた。これはガス流量の増加にともない逆流量が増加 し,水槽全体の完全混合槽化が進んだ結果であり,数 値計算結果とも対応した。

#### 4 樋型炉の浴振動

#### 4.1 装置と方法

浴振動の測定に用いた水槽は透明アクリル製で,内 寸法長さ1m,幅10cmで,水深は10~25cmで5 cm間隔で変えた。ノズル位置は滞留時間分布測定の 場合と同一比とした。各位置のノズル数は長手方向に 直角に2孔設け,その径は1mmとした。装置の概略 を図4に示す。底吹きガスとして窒素を用い,各ノ ズル位置からのガス吹き込み流量は10*l*/min間隔で 10~40*l*/minとし,マスフローコントローラで制御 した。

浴振動の計測には浴面の上下動を捉えるものとして、 レーザーあるいは超音波液面計を試みたが所期の成果 は得られず、最終的に微少圧力測定用ロードセル(共 和電業製 PG-50 GC)を水槽端面下部に取り付け測定 に供した。このロードセルは最大測定圧力 50 g/cm².



応答周波数 40 Hz で、炉の安全性および耐火物の損 傷に影響をおよぼす数 Hz 以下の低周波振動の測定に 最適のセンサーであった。得られた信号は直流アンプ, A/D コンバータを介してフロッピーディスクに取り 込み、周波数解析した。

#### 4.2 結果と考察

# 4.2.1 1ノズル位置吹き込みによる浴振動

複数のノズル位置からのガス吹き込みによる振動を 解析するのに先立ち,水槽中央のノズル位置の長手方 向左右に仕切り板をいれ,この位置のみからの吹き込 み実験を行い,浴長と振動の関係を調べた。図5は 浴深15 cm,ガス流量30 l/minの条件下で,浴長を 変えた場合に発生する波の周波数(〇)および振幅 (細線)の測定結果を示す。図中の点線は以下に示す 閉じた系における浅水波の理論式⁴⁾に基づいて求めた 計算結果である。nは浴内に発生した波の節の数であ る。

$$1/f = 2\pi / (gk \tanh h)^{-1/2}$$
 (2)

ただし k=nπ/l

f:周波数(Hz),g:重力加速度(cm/sec²),浴深(cm),n:節の数,l:浴長(cm)

この図から浴長が長くなるに従い節の数は1,3,5 と増加しているが,周波数はほぼ1から2.5の範囲を 保持していることが判る。このことは(2)式が浴深の関 数であることからも明らかなように,浴長が長くなる と,ある波長以上(図5では半波長47 cm)の長波長 の波は存在し得ず,より高次の波が生ずると言える。

この次数すなわち節の数の遷移域において,図5 にも明かなように振幅が急減することが認められた。 この結果を基に、ノズル位置と一方の仕切り板の距離 を遷移域の浴長の1/2とし、他方の仕切り板の位置 を移動させ振動試験を試みたところ、浴振動を抑える



図5 対称1箇所吹込みにおける浴長と振動数,振幅の測定結 果の一例(浴深15cm,ガス流量301/min)

上で効果があることが判った。

# 4.2.2 複数ノズル位置吹き込みによる浴振動

図6はノズル位置1:2:2:1, 浴深15 cm, ガス 流量各位置30 l/minにおける振動状態(a)および周 波数解析結果(b)である。この例ではノズル位置を 節にするn=3の波(f=1.41 Hz)が基調波として存 在していることが判る。図中基調波の2倍及び3倍 の周波数位置のピークは,基調波と節を共有する高調 波のように見えるが,(2)式でn数を6,9とおいて得 られる周波数とは一致しない。すなわち,(2)式から波 数と周波数は比例せず,波数の増加ほどには周波数は 高くならないことが判る。このため図の2次,3次の ピークは,端面に当たった波が折り返すことにより生 じた波を測定したものと考えられる。



図6 複数箇所吹込みにおける実測値(a)と周波数解析結果(b)の 一例

ガス吹き込み位置は 3.1 で述べたように, 浴長を 2, 3,4,6 等分する位置を選んだ。このうち偶数分割の ノズル位置はそれぞれ n=1,2,3 の波の節の位置に相 当するが,奇数等分は静振(浴両端部が波の腹になる 振動)が成立できない,すなわち振動が起きにくいと 期待されたノズル位置である。しかしながら,奇数位 置吹き込みおよび節数の偶奇を組み合わせて,個々の ノズル位置が作る波を互いに打ち消し合わせることに より,波の発生を抑えることを試みたが,期待ほどに は消波しなかった。

複数のノズル位置からガスを吹き込んで浴の振動と

気泡の上昇挙動を観察した結果、ノズルから100~ 300 m/sec の高速で吹き込んでいるにもかかわらず、 上昇気泡流は浴振動に容易に追随し左右に揺られるこ とが認められた。またガス吹き込みにより振動を止め るには、浴を吹き抜けるぐらいのガス流量を吹いた場 合に初めて達成されることが判った。ただし、1本ノ ズルで認められた浴端面とノズル間距離を遷移域とし た場合は、他のノズル位置が振動域にあっても振動を 抑制する効果があることが判明した。

#### 5 結 言

 ・樋型底吹き連続反応器の滞留時間分布関数,および
 浴振動について水モデル実験を行い下記の結果を得た。

 滞留時間分布は各底吹き箇所で一つの完全混合槽
 を形成するとし,完全混合槽間では逆流があると仮定
 した逆流完全混合槽モデルでシミュレーションできる
 ことが判った。

(2) 底吹きガス上昇流による浴振動は、一箇所吹き込みの場合、浴長が節の数が遷移する範囲にある場合、 最小の振幅になる。

(3) 複数箇所からの吹き込みにおいて、(2)で得られた浴長の1/2を吹き込み位置と長手方向側壁間距離とした場合、振動抑制効果が認められた。

# 参考文献

- 中川龍一,吉松史朗,上田卓弥,三井達郎,福澤 章,佐藤 彰,尾崎 太:鉄と鋼,59 (1973), p. 414.
- 福澤 章,中川龍一,吉松史朗,佐藤 彰,尾崎 太,周 栄章,林 宗彩,黄 曄,姜 鈞普:鉄と鋼,73 (1987), p. 343.
- 3)溶銑の連続処理装置,福澤 章,岩崎 智,笠原 章,古山 貞夫,福澤安光:特願平 3~106431.
- 4) 例えば日野幹雄, 解明水理学, 丸善 1973, p. 280.

#### 研究発表

(口 頭)

 底吹き樋型反応器の浴振動,福澤安光,古山貞夫,岩崎 智, 福澤 章:日本鉄鋼協会,1991.10.

#### 特 許

 溶銑の連続処理装置,福澤 章,岩崎 智,笠原 章,古山 貞夫,福澤安光:特願平 3~106431.

# 磁性体、超伝導体の極低温における遷移過程に関する基礎研究

経常研究 表面界面制御部 上原 満,平野敏幸*¹,伊藤喜久男*² 小川恵一*³ 昭和 62 年度~平成元年度

#### 要 約

磁性体,超伝導体を実際に材料として使用するとき磁化反転,磁束線の跳びといった巨視 的状態が変化していく過程が重要になる。これらの現象はいずれも不安定あるいは準安定状 態から安定状態へと遷移していく,一次の相転移に伴う基本過程に関連している。本研究で は,希土類元素を含む強磁性体の極低温度における磁化反転特性を調べ,さらに典型的な第 2 種超伝導体のフラックスジャンプに関する研究を行った。

磁性体材料については、主として SmCo_{3.5}Cu_{1.5} 単結晶および Tb-Fe 非晶質薄膜の磁化機 構を調べた。Sm-Co-Cu 系では 50 K 以下の温度で熱活性化過程が支配的な磁化反転機構か ら量子効果が強く現れる機構へと移行するクロスオーバーが見られるが、さらに低温になる と磁化曲線がステップ状になり、磁化の大きな跳びが現れることが明らかになった。この現 象は低温になると試料内部で集団的な磁壁移動が生じることを示唆しており、実際に確認さ れた。熱的効果の測定により、集団的磁壁移動に伴って顕著なエネルギー散逸現象が見られ ることが明らかになった。

超伝導体については、歪焼鈍法によって第二種超伝導体 Ti-V 単結晶を育成し、磁束量子 線の運動に伴う不安定性をしらべた。最近発見された Bi 系超伝導体の磁気特性も調べ、こ の物質が典型的な第二種超伝導体であることを確認した。77 K の温度で、最初に磁束が侵 入する磁場はおよそ 16 Oe であり、非常に小さい。この温度で見られるヒステリシスは YBa₂Cu₃O_v系に比べて非常に少なく、臨界電流密度が小さいことを示唆している。

# 1 希土類を含む磁性体の磁化反転

# 1.1 はじめに

最近,スピングラス,非晶質磁性体といった乱れた 系のマクロな磁気的振る舞いに関する興味が強まって いる。これらの系では,乱れの特徴的なスケールは 10-10³ A に広がっている。一方,強い一軸異方性を 持つ Sm(Co-Cu)₅ 合金では組成のゆらぎによる乱れの スケールは 5-50 µm である。この研究では初めに SmCo_{3.5}Cu_{1.5} 単結晶の磁化反転に見られる低温異常現 象について,次いで,TbFe 非晶質垂直磁化膜の磁気 緩和現象について簡単に報告する。

# 1.2 極低温における異常磁化反転

*1反応制御研究部 *2第一研究グループ *3現在:横浜市立大学(理学部) 希土類系磁石は非常に強い一軸異方性によって,特 徴づけられている。Sm(Co-Cu)₅合金では組成のゆら ぎによる乱れは 5-50  $\mu$ m の範囲に広がっている¹⁾。 このような合金における磁化反転は 50 K 以上の温度 では磁壁の局所的な移動が熱活性化機構によって生じ, それが引き金となって進行する²⁻³⁾。この温度より低 温になると磁化反転機構に熱活性化過程が破綻してい るような重要な異常が見出されている²⁻⁵⁾。最近われ われはこの異常が量子ゆらぎによる効果であることを はじめて指摘した⁶⁻⁷⁾。

本研究では SmCo_{3.5}Cu_{1.5} 単結晶の低温での磁化反 転における新しい現象を示す。5-50 K の温度におけ るヒステリシス曲線は連続しており,大きな磁化の緩 和現象を示す¹⁻⁴⁾。4.2 K 以下の低温における実験で, 最初の反転磁区が現れる核発生磁場の近傍で磁化の大 きな不連続が見られることが明かとなった⁵⁾。さらに 低温になるとこの磁化の不連続性はますます顕著にな り、1.8 K では図1に示すように完全にステップ状の 磁化曲線が得られる。同じ温度,一定の磁場のスイー プ速度の下では再現性のある磁化曲線が得られる。ス イープ速度を増大すると磁化曲線は幾分高磁場側にシ フトするが,ステップ状の振る舞いには大きな変化は ない。この現象は,1/200 程度小さい試料(1mg)に おいても観察される。



 図1 (a) SmCo_{3.5}Cu_{1.5}単結晶のさまざまな温度における減磁 曲線。2.1Kの測定で磁化の不連続な跳びが見られる。
 (b) 1.8Kにおける減磁曲線,磁場のスイーブ速度をそれ ぞれ250,25および2.5Oe/secで測定した。磁化は不連続 な跳びとその後のプラトーによって進行する

磁化の時間微分 dM/dt を時間の関数として測定す ればそれぞれの磁化の跳びがどのくらいの時間スケー ルで完了するかを知ることができる。7番目の磁化の 跳びに対応する測定例を図2に示す。磁化の跳びの 主要な部分は2msec以内で完了し、約10msec程度 の裾をひいていることがわかる。

このステップ状の磁化の振る舞いの起源を調べるた めに Kerr 効果による磁区観察を行った。先ず 1.8 K において一定のスイープ速度で磁場を増大し,磁化の 反転が起こった後,直ちに磁場を減少する。次いでゼ ロ磁場の下で温度を室温まで上昇し磁区観察を行う。 室温における保磁力はおよそ 3 kOe なのでこの熱履



図2 磁化の時間微分dM/dtと時間との関係および磁区パター ンを示している。これらは図3に示した7番目の磁化の 跳びに対応している

歴の下でも磁化状態は変化しないものと仮定している。 実験の様子を図3に示した。磁区観察の窓,テス ト・ウインドウは(0001)面上,球状試料の頂点に あり,その大きさはおよそ60×75µm²である。第7 回目の磁化の跳びが起こった後の観察例を図2に示 した。灰色で示した部分は既に磁化反転が起こったと ころであり,黒く示したところは8回目のジャンプ によって反転した部分である。試料全体に広がった磁 区の境界で一斉に反転が起こっていることがわかる。



図3 1.8Kにおける磁化の跳び、磁気測定の結果と磁区観察の 結果を比較した。点線はディジタル化された磁区のイメ ージから求めた相対的な磁区の変化を示している。挿入 図は実験の様子を示している

図3は試料全体のマクロな磁化状態を示すヒステリ シス曲線上の磁化の跳びと、テスト・ウインドウ上で 磁壁が走査した面積から求めた相対的な磁化反転の量 を比較したものである。このテスト・ウインドウは全 体の0.02%をカバーするにすぎないので、この一致 は驚くほどよいといえる。これはSm-Co-Cu 化合物 の一軸異方性が非常に大きく、この系があたかも2 次元の coupled Ising モデル的に振る舞っていること を反映しているものと思われる。観察された磁化の跳 びは4.3 mm 径の試料中を1 msec の時間スケールで 完了している。次ぎにこの現象についての簡単な考察 を試みる。

 $\kappa T < < h \omega_0 < h \Delta(H, T)$  で示されるような十分 低温で反転磁場を加えていく場合を考える。ここで hΔは磁壁の移動に対するエネルギ障壁であり、ωo は磁壁の微少部分の振動,あるいは磁壁が障壁を越え ようとする attempt 振動と考えることもできる。この ような状況では磁壁は熱励起では障壁を越えることは できず、磁壁の最初の移動は微少部分のトンネルによ ってのみ起こると考えられる。この場合にもエネルギ の散逸は起こり、これは直ちに局所的な加熱 HdM を もたらし、それがまた熱的効果による磁壁移動を誘起 することになる。この局所的な効果は一種の雪崩現象 "avalanche processes" によって試料全体に広がり集 団的な磁壁移動を起こさせるものと思われる。この過 程は試料中を伝わる熱の拡散よりも早い速度で進行し、 磁化の大きな跳びを生じさせる。この跳びは巨大な Barkhausen ジャンプと考えることもできるが、この 場合はマクロな熱ゆらぎにもとずくものであり、discrete noise スペクトルを与える特徴がある(通常の Barkhausen ジャンプはミクロなゆらぎにより、また quasi-continuous なスペクトルを与える)。これらの 跳びは,磁化の値が新しい平衡温度に対応する磁化曲 線に達するまで進行し、その後、試料が再び1.8Kま で冷却されるまで磁化の変化はない。従って磁場をゆ っくりと増大していくと断熱的な磁化のジャンプと等 温的なプラトーを持つことになる。現在われわれは "avalanche process" そのものについての研究を行っ ており、熱的効果の測定により、この集団的磁壁移動 に伴って顕著なエネルギー散逸現象が現れることを見 出している。

最後に、このような階段状の振る舞いは決して特殊 な現象ではなく、他の多くの系でも容易に起こり得る 一般的な物理現象であることを指摘したい。事実 Sm (CoCuFeTi)₇磁石でも⁵⁾、また最近では Nd-Fe-B 磁 石⁸⁾でも同様な現象が見られることが報告されている, さらに CDW (charge density wave)のスライディン グにも同様な現象が見られることを期待している。

なお、この研究は B. Barbara (Laboratoire Louis Néel, CNRS, Grenoble) および P.C.E. Stamp (現 Univ. British Columbia, Canada) と共同で行ったものであ る。磁区写真のデジタル画像処理については当所の深 町正利博士に全面的にご支援いただいた。

#### 1.3 TbFe 非晶質垂直磁化膜の磁気緩和現象

Tb-Fe 非晶質膜では、Tb と Fe の各サイトに付随 する磁気モーメントが互いに反平行に結合し、しかも その温度依存性がそれぞれ異なることから特徴のある 磁気特性を示すことが知られている。スパッタ法で作 成した Fe-rich の非晶質膜は外場が無い状態でも磁化 が膜面に垂直に立ち上がる、いわゆる垂直磁化膜にな る。このような垂直磁化膜は、磁気記録材料等の磁気 デバイスへの応用の可能性に対する期待から多くの研 究が集中して行われてきた。しかし、磁区再配列のカ イネティクス、磁化の時間依存性といった緩和現象に 関連した基本的な問題はまだよく分かっていない。こ の研究では Tb₂₀Fe₈₀ (原子%)の組成を持つ垂直磁 化膜の磁化の長時間緩和現象について調べた。

試料はガラス下地の上に r.s. スパッタ法により作成 した。Tb と Fe の磁気モーメントが互いに打ち消し 合う磁気補償温度はほぼ 10 K である。室温において は弱い磁場のもとでも磁化は容易に反転する。この様 子は Kerr 効果による磁区観察によっても直接見るこ とができる。膜面に垂直に磁場を加えて試料を飽和さ せると完全な単磁区状態が得られる。その後、磁場を ゼロにすると膜自身による反磁場  $H_d = 2\pi M_s$  (~1.3 kOe) によって反転磁区が膜面に一様に現れる。

図4は2つの異なる磁化状態に対応する磁区模様 を示している。それぞれの反転磁区はほとんどその幅 を変えることなくランダムに成長していく。同符号の 磁区は決して交わることなく互いに回避し,枝分かれ しフラクタル的なパターンを形成しながら空間を満た していく。図に示したように一辺Lの正方形群でパ ターンを覆い,反転磁区が含まれる正方形の数N (L)をLを変えて数え,両者の対数をとると傾きが 約S=1.7の直線が得られる(図5)。これは磁区模様 が有効次元数1.7のフラクタル構造を持っていること を示している。この値はWittenとSanderの「拡散に 支配された凝集(DLA)」モデル⁹⁾によって求められ た値と一致している。

Tb-Fe 非晶質垂直磁化膜で大きな磁気余効が見ら



図4 2つの異なった磁化状態に対応する磁区構造 (a):(M+M_s)/2M_s=0.85 (b):(M+M_s)/2M_s=0.46



図5 図4から求めたフラクタル次数

れることは以前より知られている¹⁰⁾。一般に強磁性 体の磁気余効に関する研究では磁化の変化が M(t) = S.Intの関係に従うと仮定して、余効定数 S、を議論す ることが多い。しかし、この方法は S, の物理的意味 が必ずしも明確ではないし、またt->∞になると M(t)が発散してしまう欠点があり,狭い時間範囲のみ で有効な近似であると思われる。実際、実験を注意深 く見ると、M(t)と時間の対数 log t の関係は通常考 えられているような直線ではなく、長時間側に僅かに 裾を引いていることが分かる。これに対して Mo なる フィティング・パラメタを導入して M(t) -Mo と時間 tの両対数をプロットすると図6に示すような一つの ユニバーサルな直線が得られる。このことは種々の磁 場中で測定された磁化の時間変化は、M(t) = Mo-At-"の関数形で表すことができ、ベキ乗則が成 立していることが分かる。ここで、Mo は無限時間後 に到達するであろう準安定な磁化の値を意味している。 磁区パターンがフラクタル構造を示すことは、磁化の 緩和現象におけるベキ乗則の正当性を示しているもの と思われる。

低温になると磁化を反転するに要する磁場の強さは 急激に増大する。4.2 K においては 80 kOe の磁場を 加えても試料を飽和させることはできない。このよう



図6 一定磁場の下で時間とともに変化する磁化。Moはフィティング・パラメタである

 (a) 半対数プロット,(b) 両対数プロット

な磁化機構の本質は熱活性化過程が関与した磁区の再 配列の問題であると考えられる。磁化状態を規定して、 そこを通過するときの磁化の変化速度を種々の温度と 磁場の下で測定した結果、磁化の時間変化 n =  $(1/2M_s) \cdot (dM/dt) dn = n_0 exp(-E/kT) と表すこと$ ができ、熱活性化則に従っていることがわかる。ここ $で<math>n_0 = 6.6 \times 10^{11} sec^{-1}$ であり、活性化エネルギーは、  $E = g(T) \cdot [(1/H) - (1/H_o)] と表すことができる。$ g(T) は温度に依存する項であり、一定温度の下では活性化エネルギーは磁場の逆数に比例していることがわかる。このことは試料全体のマクロな磁化が反転していく過程も、それを律速しているのは non rigid な磁壁による局所的な反転磁区の芽の発生の頻度であることを示唆している^{3.4}。

#### 2 第2種超伝導体の混合状態に関する研究

# 2.1 はじめに

よく知られているように第2種超伝導体に下部臨 界温度 Hat より高い磁場を加えると内部に磁束が侵入 し、混合状態と呼ばれる中間相が現れる。この状態は 通常磁束量子線(vortices)がアプリコソフの三角格 子を形成し、安定な状態であると考えられている。し かし混合状態は外部磁場の強さによって連続あるいは 断続的に変化し上部臨界磁場 He2 以上で正常相に転移 する。従って外部磁場を急激に変化したとき磁束線の 再配列には時間遅れが生じ非平衡状態が現れるものと 予想される。当初、われわれは通常の第2種超伝導 体においても非平衡状態を反映した磁気緩和現象が見 られるのではないかとの予測のもとに、Ti-Vの単結 晶を育成し、磁束量子線の運動に伴う不安定性を調べ た。その結果、磁化曲線に大きなフラックス・ジャン プが見られ、磁束線の動きに不安定な、局所的なエネ ルギーの流れがあることが分かった。また僅かな長時 間緩和現象も見られることも確認された¹¹⁾。

その後,酸化物高温超伝導体に関する研究が集中的 に行われるようになり,また当研究所において新たに Bi系高温超伝導体が発見¹²⁾されるにおよび,その磁 気特性も調べることになった。Ti-V単結晶の磁束線 の不安定性についての研究は現在進行中であり,ここ では高温超伝導体の磁気特性についてのみ報告する。

# 2. 2 BiSrCaCu₂O_x 超電導体の磁気特性

前田等は希土類を含まない新しい種類の酸化物高温 超伝導体 Bi-Sr-Ca-Cu-O を発見した¹²⁾。この超伝導 体は 105 K の転移温度を示し、この値は YBa₂Cu₃O₇ の転移温度より 10 K 程高い。この高温超伝導体には まだ低温相*(T_c=75 K)が残っており,このような 材料の磁気特性を調べることは高温超伝導の起源を探 る上でも興味深い。

この研究で,われわれは文献12で用いられたと同 じ試料を用いて実験を行った。従って,最初に高温超 伝導体であることが確認された試料がどのような磁気 特性を持っているかという事を報告することは記念碑 的な意味もあるものと思われる。

磁気特性は 7×5×0.6 mm³ の薄片状試料を用いて, 試料振動型磁力計によって測定した。磁場は薄片面に 垂直に加えた。弱磁場での測定では電磁石の間にヘル ムホルツ・コイルを挿入して一定の磁場が得られるよ うにした。

図7 は一定の磁場の下で約 10°/min の速度で温度 を下げていったときの磁化温度曲線である。マイス ナー効果による反磁性が 105 K 以下の温度ではっき りと見る事ができる。しかしながら,磁気測定から眺 めた超伝導遷移の様子は非常にブロードであり,また 磁場の値によって大きく影響される事が分かった。電 気抵抗の測定によって求められた高温相と低温相の転 移温度はそれぞれ 105 K と 75 K であるが¹²⁾図に示 したように磁化曲線から低温相の転移温度を明確に決 める事はできない。



図7 2つの磁場の下における磁化温度曲続,測定は冷却中に 行った

この試料の高温相の超伝導体体積率を求めるために は出来得る限り弱い磁場が必要である。図8には 種々の磁場の下での磁化曲線を示してあるが、これよ

^{*}現在 Bi 系高温超伝導体では低温相だけの単結晶も合成されており、例えば Bi₂Sr₂CaCo₂O₇ 単結晶試料の T_c は 85-86 K と報告されている¹³⁾。



図8 温度を77Kまで冷却したときの磁化温度曲線。挿入図は 6 Oe の磁場中で冷却(FC)したときのマイナスナー効果と ゼロ磁場中で冷却(ZFC)した後, 6 Oe の磁場を加えた ときのシールディング効果を示している

り遷移の幅が磁場の値によって大きく変化する事が分かる。図8の曲線からもとめた77Kにおける $-4\pi$ M/Hの値を磁場Hの関数としてプロットすると図9 に見られるように16.2Oeより低磁場で一定になることが分かる。この磁場はちょうど磁束が試料に侵入し始める磁場に相当しており下部臨界磁場 $H_{c1}$ を意味している。ここで得られた $BiSrCaCu_2O_x$ の下部臨界磁場 $H_{c1}=16$ Oeの値はY系高温超伝導体の値より一桁程小さく、例えば(Y0.5Ba0.5)CuO3-y では77Kで



図9 77Kにおける-4πM/Hの磁場依存性。この図より高温 相の超伝導体積率を求めることができる。下部臨界温度 は内挿によってHc1=16.2 Oeと決定される

120 Oe の値が得られている¹⁴⁾。

図9から得られた高温相の体積率は約21%であった。この結果はFCM(field cooled magnetization)によるマイスナー効果から求めているが、ゼロ磁場冷却の後磁場を加えた、いわゆるZFC(zero field cooling)で求めると同じ77Kでも57%という値が得られる。これは磁場を加えたとき高温相による永久電流が低温相も、その他の正常相もその内部に取り込んでしまうようなシールディング効果がはたらくためと思われる。

磁化曲線に見られるヒステリシスは非常に大きな温 度依存性を示す。 図10,11 は 77 K,15 K,および 4.2 K で測定した磁化曲線を示している。磁場が増大 するとヒステリシスは極端に小さくなり,特に 77 K では 1 kOe より高い磁場になると磁化の変化は可逆 的になる。このことは BiSrCaCu₂O_xの高温相におけ る磁束量子線に対するピンニング力が YBaCuO 中に 比べて非常に小さいことを示唆している。

Bean による臨界状態モデル¹⁵⁾を用いれば形式的に 磁化曲線より臨界電流密度を計算することができる。



図10 77Kにおける磁化曲線,挿入図は磁場のスケールを高磁 場まで広げたときの磁化曲線



図11 それぞれの温度における磁化曲線。ヒステリシス曲線の ピークの位置は点線で示したように直線で示される

ここではマクロな永久電流が全試料の表面を流れてい ると仮定して計算した結果を図12に示した。しかし、 BiSrCaCu₂O_xではシールディング効果が非常に大きい こと,混合状態が磁場に大きく影響されることから上 記のモデルの有効性には疑問がある。

Bi 系高温超伝導体については、その後世界中で、 多くの研究が集中的に行われ、現在では、高温相、低 温相の100%の分離、高品位の単結晶が作成され、 多くの基本的な物性が明らかになっている。しかし、 材料とし見たとき重要な、臨界電流密度の大きな温度 依存性、磁場に強く影響される混合状態の存在等、Bi 系の際だった特徴は、最初に作成された試料による最 初の磁気測定からもはっきりと見ることができる。高 温超伝導体の磁気緩和現象については現在研究が進行 中である。



図12 磁化曲線から求めた臨界電流密度

#### 3 まとめ

本研究では磁性体の磁区反転,第2種超伝導体の 磁束線の運動といった巨視的状態が変化していく過程 を検討した。

磁性体材料については、主として SmCo_{3.5}Cu_{1.5} 単 結晶について、極低温における磁化機構を調べた。そ の結果この系では 50 K 以下の温度で熱活性化過程が 支配的な磁化反転から量子効果が強く現れる機構へと 移行するクロスオーバーが見られた。さらに低温にな ると磁化曲線に磁化の大きな跳びが現れることが明ら かとなった。この現象は低温になると試料内部で集団 的な磁壁移動が生じることを示唆しており,実際に確 認された。熱的効果の測定により,集団的磁壁移動に 伴って顕著なエネルギー散逸現象が見られることが明 らかになった。

スパッタ法で作成した Tb₂₀Fe₆₀(原子%)の組成 を持つ非晶質垂直磁化膜の磁化の長時間緩和現象につ いても調べ,磁区パターンが有効次元数 1.7 のフラク タル構造を示すこと,磁化の緩和現象がベキ乗則で表 されることが明らかになった。

超伝導体については, 歪焼鈍法によって第二種超伝 導体 Ti-V 単結晶を育成し, 磁束量子線の運動に伴う 不安定性を調べた。その結果, 磁化曲線に大きなフラ ックス・ジャンプが見られ, 磁束線の動きに不安定な, 局所的なエネルギーの流れがあることが分かった。

前田等によって発見された新しい酸化物高温超伝導 体 BiSrCaCu₂O_xの磁気特性も調べ¹⁶⁾,この物質が典 型的な第二種超伝導体であることを確認した。磁束が 最初に試料に侵入し始める下部臨界磁場 H_{e1} は非常に 小さく 77 K で H_{e1}=16 Oe であった。磁化曲線の測 定より,臨界電流密度に大きな温度依存性があること が明らかになった。

#### 参考文献

- 1) M. Uehara: J. Appl. Phys., 48 (1977), 5197-5200.
- 2) B. Barbara and M. Uehara: Physica, 86 (1977), 1481-1482.
- B. Barbara and M. Uehara: Inst. Phys. Conf. Ser. 37, (1987). 203-208.
- 4) M. Uehara: J. Appl. Phys., 49 (1978), 4155-4158.
- 5) M. Uehara: J. Magn. Magn. Mat., 31-34 (1977), 1017-1018.
- 6) M. Uehara and B. Barbara: J. Physique, 47 (1986), 235-238.
- M. Uehara, B. Barbara, B. Dieny and P.C.E. Stamp: Phys. Letters, 114A (1986), 23-26.
- Y. Otani, J.M.D. Coey, B. Barbara, H. Miyajima, S. Chikazumi and M. Uehara: J. Appl. Phys. 67 (1990), 4619-4621.
- T.A. Witten and L.M. Sander: Phys. Rev. Lett. 47 (1981), 1400-1403.
- 10) K. Ohashi, H. Takagi, S. Tsunashima, S. Uchiyama and T. Fujii: J. Appl. Phys. 50 (1979), 1611-1613.
- 11) 上原, 平野:準備中.
- 12) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988), L290-L292.
- 13) K. Kadowaki and M.J.V. Menken: to be published in J. Cryst.
- 14) H. Kumakura, K. Togono, M. Fukutomi, M. Uehara and K. Tachikawa: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987), L655-L657.
- 15) C.B. Bean: Phys. Rev. Lett. 8 (1962), 250-253.

16) M. Uehara, Y. Asada, H. Maeda and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988), L665-L667.

# 研究発表

- (口 頭)
- Tb-Fe 垂直磁化膜の磁化の緩和現象 1, 上原満, 日本物理学 会, 63, 4.
- Relaxation Phenomena in an Amorphous TbFe suputtered film, M. Uehara and B. Barbara, The 12th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces, Le Creusot, 1988, 8.
- Staircase Magnetization of SmCo_{3.5}Cu_{1.5} for Different Couplings to the Thermal Bath, B. Barbara and M. Uehara, The Internal Conference on Magnetism 1988, Paris, 1988, 7.
- Tb-Fe 垂直磁化膜の磁化の緩和現象 2, 上原満, B. Barbara, 日本物理学会, 63, 10.
- 5) Tb-Fe 垂直磁化膜の磁化の緩和現象 3, 上原満, 日本物理学 会, 64, 10.
- 6) 高温超電導体におけるフラックスの侵入速度1,上原満,日本物理学会,64,10.
- 7)高温超電導体におけるフラックスの侵入速度2,上原満,日本物理学会,65.4.

- 8) Anomalous Demagnetization Process at Very Low temperature in Nd-Fe-B Magnets. Y. Otani, J.M.D. Coey, B. Barbara, H. Miyajima, S. Chikazumi and M. Uehara, The 34th Conference on Magnetizum and Magnetic Materials, Boston, 1989, 11.
- (誌 上)
- Magnetic Properties of BiSrCaCu₂O_x Superconductors, M. Uehara, Y. Asada, H. Maeda and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988), L665.
- Mesoscopic Tunneling in Disordered Magnetic Systems: A Comparison with Macroscopic Tunneling in SQUIDS, B. Barbara, P.C.E. Stamp and M. Uehara. J. de Phys. 49 (1988), C8-529.
- Effects of Machining on Magneti Properties of Nd-Fe-B System Sintered Magnets, H. Nishio, H. Yamamoto, M. Nagakura and M. Uehara, IEEE Trans. Magn., 26 (1990), 257.
- Anomalous Demagnetization Process at Very Low temperature in Nd-Fe-B Magnets, Y. Otani, J.M.D. Coey, B. Barbara, H. Miyajima, S. Chikazumi and M. Uehara, J. Appl. Phys. 67 (1990), 4619.

# アークによる加熱・溶融挙動に関する研究

経常研究 組織制御研究部 岡田 明,平岡和雄 昭和 62 年度~平成 1 年度

#### 要 約

アーク放電プラズマにおける諸現象を解明するためにその計測手法の検討を行い,次のような成果を得た。

1)電流 150 A のアークプラズマによる直径 10 mm 程度の溶融金属面の電流分布を計測す る手法を提案した。これは薄板の表面を陽極としてアークで溶融し、その裏面を水冷しなが ら水冷面の電位分布を計測し、そのデータを数値解析することによって溶融金属面の電流分 布を推定する方法で、Ti 合金板による計測の結果、電流密度分布はガウス分布でなく、中 心近傍がより平坦な(等電流密度)台形に近いパターンとなった。

2)質量分析器を用いて水冷銅板表面でのプラズマの構成ガス成分の濃度を計測することに より、混合ガス雰囲気でのアークにおいてはアーク中心に移動度の大きいガスが集中し、そ の周辺に移動度の小さいガスが取り囲むような領域が存在することを明らかにした。この結 果局部アーク柱熱効率の値やブローホールの発生度合が混合ガスの種類によって影響される ことを示した。

# 1 緒 言

アークによる材料の加熱・溶融に関しては、古くか ら研究がなされているが、アークの陽極挙動やアーク プラズマ柱におけるガス組成の分布などいまだ解明さ れていない事象が多い。特に最近はアークを利用した プラズマ・プロセスによる材料の表面改質や新材料の 創製のための研究が重要となり、本研究ではこのため の蒸発現象やそのイオン化現象の解明を目的とした陽 極挙動とアークプラズマ内でのガス組成の分布につい ての計測手法の基礎的研究を行うものである。

アーク放電における溶融金属面での金属蒸気の蒸発 挙動と陽極挙動とは密接な関係があり,溶融金属面で の電流分布が測定できれば,蒸発速度分布を明らかに することができる。そこでこの報告では,従来例を見 ない直径 10 mm たらずの溶融金属面での電流分布を 計測する手法を検討し,Ti 合金(6A1-4 V)板を使 用して溶融金属面での電流分布の計測を行った。

次にアーク放電プラズマにおいては陰極として用い られるタングステン電極先端での電流密度とアークプ ラズマ柱での電流密度の差(電磁圧力差)によって発 生するプラズマ気流に着目して,プラズマ内の混合ガ ス組成がこの気流の影響を受けることを,質量分析器 を用いて計測することによって明らかにするとともに, これがアークプラズマの諸現象に及ぼす影響について 検討した。

# 静止 TIG アークにおける Ti 合金板溶融池面の 電流分布

直流 TIG アークで母材が陽極になる場合の溶融現 象の検討においては,溶融池表面での電流分布は電極 直下に比較的集中した分布として取り扱われている例 が多い。

TIG アークの陽極現象に関連し, 陽極での電流密度 分布がタングステン陰極一水冷銅陽極を用いて古くか ら詳細に計測されている。しかし,実際に陽極が溶融 している状態,即ち溶融池面での電流分布はいまだに 計測されておらず,この場合の分布は水冷銅板とは異 なることが予想される。この理由は,金属蒸気の電離 電圧はアークの雰囲気ガス(Ar, He,など)に比べて 極めて低く,結果として溶融金属面での蒸発領域が陽 極領域となる可能性があり,電流分布は溶融池面から の電離電圧の低い元素の蒸発挙動に大きく依存するか らである。比較的に電離電圧が低くかつ蒸気圧が高い Alを含むTi合金を母材とした場合は溶融池面での蒸 発領域は大きくなり、陽極領域も広がると予想され る^{1.2)}。

#### 2.1 実験方法及び供試材

著者らは溶融池面の陽極点挙動やその電流分布を, 母板の電位分布を計測することによって推定すること を提案し,その可能性を若干検討している³⁾。そのと きの計測例として,母板内の数点の電位差の変化を計 測することにより陽極点が溶融池周辺を動き回る挙動 を観察したが,本報告では,このような陽極点が動き 回るタイプではなく,溶融池表面で比較的静的で陽極 領域が広がっていると観測されるタイプの母材を使用 し,その溶融池表面の電流分布をより正確に推定する ことを目的にしている。このため,溶融池表面での アークの位置にできるだけ接近した固体部分での電位 分布を正確に測定する必要がある。

そこで 図1のように母材として薄板を使用し、そ の板の裏面に母材と同一材の針状の電極の先端を接触 し、静止 TIG アークの溶融池の中心直下を横切るよ うに摺動しそのときの電位分布を計測する。このとき



図1 TIG 静止アークによる薄板の溶融池の裏面の電位分布の 計測装置

板の裏面が溶融しないように水冷する。

板の裏面の電位の計測は,静止 TIG アークの中心 直下から 30 mm 離れた点と中心直下を横切る線上で の電位差の分布を計測している。板の裏面において静 止 TIG アークの中心直下の位置は計測電位差が最大 となる位置であり,最初に XY 移動テーブルを微動調 整しこの位置を求め,その点を直線で通過するように 接触子を走査する。

計測結果の表示はアークの中心直下の電位を基準ゼ ロとして、そのときの半径方向の電位を表す。本実験 で母材に Ti-6A1-4 V 合金を選んだ理由は、陽極領域 が広がると予想される母材の一つであることの他、次 のように精度良く計測する上で都合の良い性質を持つ からである。

(1) 熱伝導率が比較的小さく,溶融池の直径に及ぼす 板の裏面の水冷の影響が少ない(鋼板ではこの影響に よって径が小さくなり,径に沿った電流分布のより正 確な推定が行いにくい)。

(2) 図 2⁴⁾に示すように電気抵抗率が比較的大きく, かつ温度に対する変化が小さい(これは計測及び計算 処理上極めて都合がよい)。



図2 Ti 合金(Ti-6Al-4V)の電気抵抗率の温度特性

#### 2.2 薄板の裏面を水冷したときの熱伝導特性

板表面の電流分布を板の内部あるいは裏面の電位分 布から推定を行うためには、計測中における板内部の 抵抗値分布を把握しておく必要がある。当然抵抗値は 板の温度によって影響を受ける。そこで薄板の裏面を 水冷した状態で、表面を静止 TIG アークで溶融した ときの、板の温度分布について検討する。

ここでは TIG アーク熱源を多くの点熱源から構成 される分布熱源と考え,この内の一要素すなわち一点 熱源のみを取り扱う。いま半無限物体表面に点熱源 q (cal/s)をt秒間与えたときのr(m)離れた位置の温 度上昇 T( $^{\circ}$ C) は次のように与えられている⁵⁾。

$$T = q \left\{ 1 - \Phi(\beta) \right\} / 2 \pi \operatorname{Kr}$$
(1)  
$$\beta = r/2\sqrt{\alpha t}$$

また板の表面からの熱放散は無視し,裏面は水冷に よって板の初温度に保持されているものと仮定すると, その温度分布は,第一次近似として板の裏面に対称な 位置に負の仮想熱源を設定することによって表せる。 すなわち,

$$T = \frac{q}{2\pi K} \left\{ \frac{1}{r_1} - \frac{\Phi(\beta_1)}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{\Phi(\beta_2)}{r_2} \right\}$$
(2)

ここで, 誤差函数 $\Phi(\beta)$ は,  $\beta$ の値が小さいときに は(概略,  $\beta < .7$ ),  $\Phi(\beta) \Rightarrow \beta$ で表すことができ る。このような領域では, (2)式は次のように表せ る。

$$\mathbf{T} \coloneqq \frac{\mathbf{q}}{2 \pi \mathbf{K}} \; \left\{ \frac{1}{\mathbf{r}_1} - \frac{1}{\mathbf{r}_2} \right\} \tag{3}$$

すなわち,板の裏面を水冷した場合, $\Phi(\beta) \Rightarrow \beta c$ なる領域( $\beta < .7$ の領域)では板の温度Tは加熱時間 t に関係なく一定になり,定常状態になる。

この関係はより厳密のために正・負の仮想熱源の数 を増しても、また点熱源の数を増しても変わらない。

本実験での Ti 合金の板厚は 3.5 mm, 熱拡散率  $\alpha \varepsilon$ .4×10⁻⁵ (m²/s) とすると,溶融池中心から半径 10 mm の範囲が定常状態に近ずくための加熱時間 t の条 件を求めると,この場合熱源からの距離の最大は  $r_2$ =12.2 mm (= $\sqrt{10^2+7^2}$ ) で,

 $t > r_2^2 / (.7^2 \times 4 \alpha) \Rightarrow 19$ 

すなわち,静止 TIG アークを発生して 20 s 後には定 常状態になる。

この結果は本研究に極めて都合が良い。板の裏面を 水冷することによって定常状態で取り扱え、板の電位 分布の測定中に、溶融が進行してアークの発生状態や 溶融挙動が変化したり、抵抗値分布が変化することが ないからである。

# 3 薄板の板表面での電流源モデルと裏面の電位 分布

(1) 電流源モデルの設定と電位分布の計算

静止アークの溶融池表面はほぼ円形を呈し,供試材 のような陽極領域が広がってかつその動きが少ないと 思われる場合,溶融池面上での電流分布はアーク及び 円形の溶融池の中心に対して軸対称になると考えられ る。そこで電流源モデルとしては,板表面において半 径方向に等間隔の同心円を描きこの各輪状の領域に電 流を設定する。 ここでは、代表半径 r=0 の領域は半径 0 から.25 mm まで、以下代表半径 r=.5 mm の領域は半径.25 から.75 mm と、代表半径の値に対して±.25 mm を その領域としている。この各代表半径 r のリング状の 電流源に任意の電流を流したときの板の電位分布は、 供試材に関しては板の温度分布によって電気抵抗値が 変化しないと仮定して、ラプラス方程式の数値計算に よって求めた。板の周囲の境界に関しては、リング状 の電流源を設定した中心から半径 30 mm の円の位置 をゼロ電位とし(実験で半径 30 mm の円形に切り抜 いた銅板を供試板上に接触させアースとしたのに対 応)、ここから電流が中心に向かって放射状に流れる ものとして、中心から半径 10 mm の円周上の電位を 二次元の解析解から求め、これを境界値としている。 (2) 点状とリング状電流源の場合の模擬実験

図3のような形状の銅電極を母板表面に接触ある いは接合し、また母板のアース端子として半径30 mmの円形状にくり抜かれた銅板を母板表面に接触さ せ、この間に電流(150A)を流し、そのときの母板 裏面の電位分布を測定する。この実験結果を図4に 示す。ここで母板の裏面の電位は、電極の中心軸直下 の裏面の位置(母板の裏面上で最も電位が低いと考え



図3 点状及びリング状電流源による模擬実験



図4 図3(a), (b)の場合における電極中心軸の位置を基準とし た裏面電位分布の計測結果

- 243 -

られる位置)を基準(ゼロ)とした電位である。図の ように、点状とリング状の電流源とではその裏面の電 位分布が明確に異なり、実際のアークによる溶融池面 の電流分布の計測の可能性を示す。

(3) 実験結果と計算結果の比較における評価

板の裏面の電位分布の実測結果を,各種の電流源モ デルより算出される計算結果と比較し,最も良く一致 する電流源モデルを求めることを試みる。

実験結果と計算結果が一致する度合を評価するため に、板の裏面の各測定位置について実測値と計算値と の差の2乗の総和(残差平方和,Se)を求め、この 値が最小なものを選択する。ただし実験条件が異なる 他の結果などと相対的に比較検討する場合には、各測 定位置における実測値の変動の大きさ(偏差平方和, Syy:各測定位置の実測値とそれらの平均値との差の 2乗の総和)と対応させて評価する必要がある。一般 に決定係数あるいは寄与率と呼ばれ、RR=1-Se/Syy で表され、この値が1に近ずくほど良く一致すると

評価する。 図5,図6は図3の点状およびリング状電流源に おける実験結果と計算結果との比較を示した。ここで 電流源の電流分布は棒グラフ,裏面の電位分布は折線 グラフで表している。本研究で使用したTi-6A1-4 V 合金の電気抵抗率は実験結果から2.0μΩ・mとして 計算しているが、板の裏面の電位の全ての計測範囲に おいて実験結果と計算結果は良く一致しており、裏面

2. 4 静止 TIG アークの溶融池表面の電流分布と 裏面の電位分布

いる。

電位の計測方法や計算方法が適正であることを示して

(1) 静止アークによる溶融状態での板の平均電気抵抗 率

先の検討の結果から本実験の場合ではアーク発生後 20 s 経過すれば安定状態に近ずく。TIG アークを発 生し定常状態になってから **27** のように,電極先端 を溶融池表面に瞬時に接触し,そのときの板の電位分 布を測定することから,この状態での平均的な電気抵 抗率を求めることができる。**28** は溶融池の中心を 基準に 2.5,5,7.5 mm の位置の裏面の電位差の測定値 と各電気抵抗率による計算曲線を示したもので,この 結果電流分布の推定に必要な平均的な電気抵抗率は  $1.8 \sim 2.0 \mu \Omega \cdot m$  であることが判る。この値は板が常 温のときの値とほぼ等しく,図2に示したように温 度変化によって電気抵抗率があまり変わらないことを 示す。



図5 図3(a)の場合の裏面電位分布の計算と計測結果の比較 (棒グラフは板表面の電流分布を表わす)



図6 図3(b)の場合の裏面電位分布の計算と計測結果の比較 (棒グラフは板表面の電流分布を表わす)



図7 板表面がTIG静止アークで溶融しているときの、 板の平均電気抵抗率の測定



図8 図7での裏面電位の計測結果と点状電流源による 計算結果との比較

(2) 想定した電流分布パターン

静止アークによる円形の溶融池表面における電流分 布として,下記のような溶融池の中心から半径方向に 沿う電流分布パターンを想定する。

1) ガウス分布

半径 r 方向の電流値 Ir=Io・exp(- (r/a)²)。こ こで a は 0.5~2.5 の範囲(概略,電流分布領域の外 周半径が 1~5 mm の範囲)に選んだ。

2) 電流密度のガウス分布

半径 r 方向の電流密度 Jr=Jo・exp(-(r/a)²)とし, a は 0.5~2.5 の範囲に選んだ。

3) 等電流分布

各半径のリング状の電流源に同一の電流を与える。 4)等電流密度分布

各半径のリング状の電流源にその電流密度が等しく なるように電流を与える。この場合電流値は半径に比 例する。

以上,1)は溶融池の中心で電流が最も高い場合, 4)は電流値が周辺で最も高い場合で,2)と3)は その中間の場合である。

(3) 裏面の電位分布の実験結果と各電流分布パターン による計算結果との比較・検討

本実験での条件(電流 150 A, アーク長 2~5 mm, トリタン電極 45°円錐)で, アーク発生後約 30 s 経 過したときの溶融池の断面は, 溶込みの浅い偏平な形 状となり, このときの溶融池半径は, アーク長や電極 先端形状によってわずかに変化するが概略 4.75 mm 程度となる。

そこで,先に想定した4つの電流分布パターンに ついて,そこに与えられる全電流値を150A一定と し,電流分布領域の外周半径を1mmから5mmまで 変化させて計算することによって,考えられる溶融池 表面の電流分布をほぼ網羅できると思われる。すなわ ち電流分布の外周半径 R が 1 mm のときは、電流は溶 融池の中心にかなり集中していることを意味し、5 mm のときは各電流分布パターンに従って溶融池全面 に分散していることを意味する。

図9は、横軸に電流分布の外周半径をとり、縦軸 には板の裏面電位の実験結果と各電流分布パターンか らの計算結果を最小自乗法で比較したときの決定係数 RRをとったものである。この図から判断できるよう に、電流分布の外周半径 R が1 mm のときは、実験結 果と計算結果は全く一致せず、本実験条件では溶融池 表面の電流は、その中心には集中していないことを示 す。外周半径 R の増加にともなって RR が増加してい ることから、電流は分散していることが判る。実験結 果の溶融池半径が5 mm よりやや小さい値であること から、電流分布の外周半径が5 mm 未満の領域で、裏 面電位の計算結果と実験結果とが一致する(RR が1 に接近する)ような電流分布モデルが確実性の高い候 補となる。

まずこの図から電流はガウス分布で分散はしていないことは明確である。図10 に電流分布の外周半径を溶融池の半径とほぼ同じの5mm(a=2.5)のガウス



図9 TIG静止アーク(アーク長3mm,45°円錐形電極)におけ る裏面電位分布の計測結果と種々の電流分布モデルから の計算結果との比較



図10 裏面電位分布の計測結果と電流分布が外周半径 5 mm の がウス分布のときの計算結果

分布としたときの実験と計算による裏面の電位の比較 を示すが、両者は全く一致しない。次に電流密度につ いてのガウス分布の場合も、一致しない。図11 はガ ウス分布の電流密度で外周半径を5 mm (a=2.5)に とった場合の結果を示す。等電流分布のときは外周半 径 R が 5 mm 以上で RR は 1 に最も接近するが、この 結果は溶融池の境界の外の固体部分の一部を含め全面 から電流が流れていることを意味するので、この場合 の可能性も少ない。

 一方,等電流密度分布は、その外周半径が 3.5~4
 mmのときに最も1に接近し、計算結果と実験結果が 良く一致していることを示す。このときの詳細を図
 12に示す。

またもし電流分布の外周半径が 3.5 mm よりも小さ いモデルを考えるとしたら等電流密度分布よりさらに



図11 裏面電位分布の計測結果と電流密度分布が外周半径5mm のガウス分布としたときの計算結果



図12 裏面電位分布の計測結果と外周半径 4 mm の等電流密度 分布のときの計算結果

半径方向に重みを付けたモデル(例えばリング状のような)を考えなければならず,このような分布は極端 過ぎて可能性は少ないと思われる。

以上のように、供試材を陽極としてそれが溶融状態 にある場合での溶融池面の電流分布は、中心軸に対称 で極めて広範に広がっており、アークの中心より周辺 の方が電流値が大きく、電流値の最も大きい領域は概 略半径 3~4 mm の位置である。電流密度分布で表現 するならば、ガウス分布よりも中心近傍がより平坦な 分布(等電流密度分布)となり、むしろ台形に近いパ ターンとなることがこれらの結果から予想される。図 13 は縦軸を電流密度で表し、その分布を台形パター ンで表したときの結果である。

陽極領域の形成については文献(6)に示されているように,溶融池表面からの金属蒸気の蒸発に起因し,蒸



図13 図12の結果から推定される台形の電流密度 分布による計算結果

発が盛んに行われる領域に電流がより集中する傾向が ある。本実験条件での結果は,溶融池面で電流密度が 特に高くなるような領域ではなく,電流が局部的に集 中する陽極点の存在は認められず,広く分散した陽極 領域は極めて静的である。これは溶融金属表面に蒸発 し易くかつ電離電圧の低い AI が均等に分散している ことを意味する。

以前の研究で著者の一人は, 陽極領域が中央よりも 周辺に広がる傾向にあるのは, 溶融池表面の中央から 周辺へ放射状に流れるプラズマ気流の影響によるもの であろうことを指摘している¹⁾。

ただしこの計測結果の現象上の詳細な理由に関して は、他の陽極挙動を示すであろう本実験で扱った母材 や溶接条件以外の多くの条件下での溶融池面の電流分 布挙動を計測した後に総合的に検討したい。

(4) アーク長と電極先端形状の影響

溶融池表面での入熱は, 陽極としての電子の流入に よって得られるエネルギーと, アークからの伝導・対 流・放射熱伝達によるものである。即ち溶融池面上の アークの温度分布は溶融池面の温度分布に大きく影響 を及ぼすと考えられ, 陽極領域(蒸発領域)を支配す るであろう。

プラズマ気流を大にすると溶融池面上でのアークの 高温領域は広がると考えられる。またアーク長は、や や長くしたほうが高温領域は広がるが、極端に長くす ると逆に縮小するはずである。

図14 及び 図15 は,溶融池面上のアークの高温領 域がより広がると考えられるプラズマ気流が強く (45°円錐電極)かつアーク長がやや長め(5mm)の ときと,逆にアークの高温領域がより縮小するであろ



図14 アーク長 5 mm, 電極先端が45°円錐のときの 電流密度分布の推定結果



図15 アーク長 2 mm, 電極先端が切頭円錐のときの 電流密度分布の推定結果

うと考えられるプラズマ気流が弱く(切頭円錐形電極, 切頭面直径1.5 mm)かつアーク長がやや短い(2mm) ときの,板の裏面の電位分布の実測結果と台形電流密 度分布による計算結果を示したものである。

この結果,図14の場合の陽極領域半径は5mmと 広がり,逆に図15の場合の陽極領域半径は2.5mm に縮小する。これらの傾向は予想されるような結果で あった。この結果から溶融池面上のアークの高温領域 の分布が陽極領域に大きく影響を及ぼすことが分かる。

# 2.5 小 括

Ar ガスシールドによる静止 TIG アークの溶融池面 において陽極領域が比較的広がっており、かつ動きの 少ないと観察される Ti-6A1-4 V 合金板について下記 のことが明らかとなった。

(1) 薄板の裏面を十分に水冷した場合,静止アークで加熱したときの熱伝導は一定時間経過すると定常状態になる。供試板(厚さ3.5 mm)でアーク発生後20秒程度経過した以後の裏面電位分布の繰り返しの計測結果は極めて再現性がよく,溶融池表面の電流分布は時間的にほとんど変化しない。

(2) 板の表面に円錐あるいは円筒の銅電極を接合した 点あるいはリング状(中央半径 3.1 mm)の電流源に よってその板の裏面で計測された電位分布は,明確な 差が生じ,またこれらの結果は計算結果と良く一致し た。このことは本方式によって溶融池表面のアークの 電流分布の推定が可能であることを示す。この計算で 用いた供試板の室温での電気抵抗率は 2 μ Ω · m であ った。

(3) 板の裏面での水冷をともなう 150 A の静止アー クでの溶融池表面に,電極先端を瞬間的に接触させて 求めた供試板の平均的電気抵抗率は 1.8~2 μ Ω・m であった。

(4) 板の裏面での水冷をともなう150Aの静止アー クでの溶融池表面の電流分布に関し,裏面の電位分布 の計測結果と各種の電流分布パターンによる計算結果 の比較により,次のことが推定された。

- 電流は溶融池面の中心軸に対称に広く分散し、 電流値がアークの中心で最も高くなるような分 布ではなく中心よりもその周辺のほうが電流値 が高くなるような分布となる。電流密度分布で 表現するならば、ガウス分布よりも中心近傍が より平坦な分布(等電流密度分布)となり、む しろ台形に近いパターンとなる。
- 2)陽極領域の大きさを表す電流分布の外周の半径は、アーク長及び電極先端形状の影響をうけ、その傾向はアーク長が短くなるほど減少し、また円錐形電極よりも切頭円錐形電極のほうが減少する。たとえば円錐形電極でアーク長5mmの場合の電流分布の外周半径は5mm程度になり、また切頭円錐形電極でアーク長が2mmの場合に2.5mm程度となる。

# 混合ガス雰囲気下における TIG アーク熱源特 性

種々の目的に応じて,積極的にいろいろのガスを混 合した雰囲気の GTA, GMA アークが利用されている が,逆に,ほんの僅かの活性ガスの混入によってアー ク現象や溶融現象が急変し,時には重大な溶接欠陥が 生じたりすることもある。

ここでの興味は、ある種の微量ガス添加がなぜアー ク現象および溶融現象に大きく影響を及ぼすのかとい う点にある。Ar-He 混合ガスの最大のアーク圧力特 性に関する研究⁷⁾で,HeアークにArを極微量添加し てもアーク圧力は変化しないが、逆に Ar アークに極 微量 He を電極先端より上方に添加すると、アーク圧 力が急激に低下することを示した。この原因として, Ar アーク中にわずかの He ガスが添加されると、プ ラズマ気流という激しい流れが発生している状態にお いて He が電極先端に優先的に侵入し、先端近傍部で の He 濃度が高まるため、Ar アークに対して極めて 低い He アークの圧力特性が、効率よく現われるので はないかと推察された。このとき陰極先端近傍のアー ク軸上に He ガス特有のピンクの発光色が観察される こともこれを裏付けるように思われた。このことは、 アーク中のガス混合率は供給したシールドガスの混合 率と必ずしも同一ではないということを意味する。従 来,溶接アーク現象においては,アーク中では均一に ガス混合されているという観点で扱われていることか ら,この考察は,極めて奇異に思われる。

そこで、本報告では、プラズマ気流という激しい流 れが、予め混合されてシールドガスとして供給された 種々のガスをそれぞれどの位巻き込むのかを検討した。 具体的には母板上におけるアークプラズマのガス混合 率分布を質量分析器によって計測する方法を検討・開 発し、それによって得られた結果から、このことが アークの諸現象にどのような影響を及ぼすかを検討・ 考察した。

- 3.1 実験方法
- TIG アーク発生装置

図16 はアーク発生装置系統図で,先端尖角 45°の 棒径 3.2 mm の 2%トリア入りタングステンの電極マ イナスと水冷銅板プラスの間で直流アークを発生した。 水冷銅板の中心部には 0.5 mm 径のガス採取孔を設け た。なお水冷銅板は水平方向への移動ステージ上に設 置した。

熱量測定時には 図17 に示す水冷銅板を用いて冷却



図16 アーク発生装置系統図



図17 母材吸収熱量測定装置

水の温度上昇と水量から母板吸収熱量を算出した。ま たブローホール実験時には鋼板 SM 50 を使用した。

シールドガスには、Ar, He, N₂を用い,その流量 は微少流量計で調節し,ガス混合率はその流量率で示 した。

(2) ガス分析装置

本実験では、母板上のプラズマガスを直接サンプリ ングしてガス混合率を評価する質量分析法を採用した。 図18 に本ガス分析の系統図を示す。本システムは、 真空容器のリークテストに用いられる手法⁸⁾を応用し たもので、アークプラズマ中のガスをロータリーポン プにより常時水冷銅板測定孔より吸引するガスサンプ リング系と、そのガス分析を行うロータリーポンプと 油拡散ポンプからなる高真空排気装置に組み込まれた 四重極型質量分析器(日電アネルバ製 AGA 100)の 分析系とからなる。

ガスサンプリング系では、ガス採取によってアーク に乱れが生じないようにガス吸入量を微少に設定する ため、および測定の再現性を確保するために種々の条 件で検討した結果、ニードルバルブのかわりに、0.13 mm 内径で 50 mm 長さのステンレスパイプを挿入し た。このステンレス導管のコンダクタンスは5.5 cc/s と試算⁹⁾でき、またガス採取時にアーク電圧および外 観に乱れがないことを確認している。

ガス分析系では、吸入系の途中に設置したバリアブ ル・リークバルブを調整することによって、試料ガス の一部を10⁻⁷Torr に保持された高真空室内の質量分



図18 アーク・プラズマガス分析系統図

析部に 10⁻⁶Torr まで取り込み分析する。

以上のように、質量分析器によるガス分析システム の特徴は、極めて微量のガスの採取で分析が可能なこ とである。

(3) ガス混合率の評価法

図 19 は Ar と He の混合ガスを質量分析器で分析し たマススペクトル波形例である。ここでは、Ar と He のスペクトルのピーク値 H_{Ar} と H_{He} の比からそれぞれ のガス分圧を評価することとした¹⁰⁾。図20 は、アー クを発生させないで He と Ar の混合シールドガスを 流したときの分析値 H_{He}/H_{Ar} の母板上の分布(●印) とアークを発生したときの母板上の分布(○印)の一 例である。シールドガスのみでの分布はほぼ均一に測 定されるが、アーク発生により分布パターンが一変す ることがわかり、その変化に対してシールドガスのみ







図20 アーク発生に伴う母板上ガスのマス・スペクトル強度比 分布の変化

の分布の変動は十分一定であるといえる。この結果から、シールドガスの混合率に対応した H_{He}/H_{Ar} 値(ガ ス分圧比)を予め実測しておけば、逆に採取したガスの H_{He}/H_{Ar} 値からその混合率を求めることができると 判断した。

図21 は、アークを発生しないで種々に混合率を変化したシールドガスを流したときの $H_{He}/H_{Ar}$ 値を計測し、その関係をまとめた図である。これを基準の校正図として、採取したガスの $H_{He}/H_{Ar}$ 分析値からガス混合率を決定した。また $N_2$ ガスに対しても上述と全く同様の手順によりガス混合率を決定した。



図21 ガス混合率とマス・スペクトル強度比(H_{He}/H_{Ar})の関係

# 2 アルゴン・ヘリウム混合シールドガスアーク における水冷銅板上のガス混合率

図 22 は、アーク長 3 mm, アーク電流 100 A で、 シールドガスの混合率を(a) 75%Ar-25%He,(b) 50%Ar-50%He,(c) 25%Ar-75%He と変化したと きの母板表面直上での He ガス濃度分布の計測結果を まとめて示したものである。分布パターンから,(1) アーク中心直下部で He ガス濃度が供給シールドガス 濃度より増加し、中心部から離れるにしたがって、単 調に減少し、やがて供給シールドガスの He 濃度に等 しくなる傾向にあるものと、(2)アーク中心直下部で He 濃度の高まる領域が存在しているが、中心から離 れるにしたがい、逆に He 濃度の減じる領域、すなわ



 図22 種々のシードガス混合条件における母板表面上の He 濃度分布(アーク電流:100A アーク長:3 mm 電極尖角:45°)

ち Ar 濃度の高まる領域が現われ,そしてやがて供給 シールドガスの He 濃度になるもの,の二形態がある ことがわかる。

ここでの重要な結果は、これらのいずれの結果から もアーク中心直下の He 濃度は、供給されたシールド ガスの He 濃度より高くなることであり、He がアー ク中心に集中し易いことがわかる。

一方、アーク中心軸上を流れてきたプラズマガス流 が母板に衝突して母板表面直上を放射状に流れており, 計測された He 濃度分布がアークプラズマ中の He 濃 度分布を示すものではないことに注意すべきであるが. 母板とアーク境界面での He 濃度分布として評価でき るものと考えられる。プラズマ気流が弱くなる条件す なわち供給シールドガス中の He 濃度の高い条件にお いて、Ar 濃度が高まる領域が計測されている。この ことは、強いプラズマ気流が存在するときには、アー ク中心軸近傍にある He 濃度の高いガスが母板表面を 高速で流れているため、計測孔から吸引したガスはこ の He 濃度の高いガスを多く含むことになるが、弱い プラズマ気流が存在する場合では,計測孔から,母板 表面をゆるやかに流れる He 濃度の高い層とその上の 層を流れるガスをも吸引したことを示すものと考えら れる。すなわち、He 濃度の高い層の上層には Ar 濃 度の高い層が存在することを示唆していると考えられ, He ガスを多く巻き込んだアーク中心軸近傍の周辺に は当然 He ガスの少ない(Ar 濃度の高い)層がいず れのアーク発生条件においても存在していることが予 期される。

図23 は、25% Ar-75% He 混合シールドガスで アーク電流を100 A 一定とし、アーク長1 mm から 10 mm まで変化したときのアーク中心軸直下の He 濃



図23 アーク長を変化したときのアーク中心軸直下の He 濃度

度の変化を示した。アーク長1mmではアーク中心部のHe濃度は極めて高く,アーク長の増加にともなって中心軸近傍のHeは周辺部へ拡散して急激にアーク中心部のHe濃度が低下していくが,かなり大アーク長までアーク中心部にHe濃度の高い状態が保持されることがわかる。

アーク長に対する He の集中度合の傾向から, He のアーク中心軸近傍への集中現象は電極先端近傍の現 象に起因するものと考えられる。

以上の結果において、母板上のガスを採取しそのガ ス混合率を分析する方法では、アーク直下の淀み点で のガス混合率のみがアークプラズマ中の状態を反映す る。そこで、図24 はアーク長 1 mm のときのアーク 中心軸直下での He 濃度と予め混合されて供給された シールドガスの He ガス濃度との関係をまとめて示し たものである。Ar アークに微量の He を添加すれば アーク中心に効率よく侵入するが、He アーク中に微 量 Ar を添加してもアーク中心に侵入しにくいことが わかる。

# 3.3 アークプラズマ中へのヘリウムガス濃度分布 が入熱特性に及ぼす影響

図 25 は、200 A での Ar-He 混合ガスシールド アークにおいて、アーク長を単位長さ変化したときに 生じるアーク電圧の変化、すなわち電気エネルギーの 変化量が母板吸収熱量としてどのくらいの効率で伝達 されるか(アーク柱局部熱効率)を示したものである。 Ar アークに He を混合すると急激にアーク柱局部熱



図24 アーク中心軸領域へのHe ガスの集中特性



図25 局部アーク柱熱効率特性

効率は上昇し、75%He-25%Ar シールドガス雰囲気 で最大となり、He 雰囲気のアークでは低下する。 75%He-25%Ar で短アーク長ではその効率は95%以 上にも達する。このことは混合雰囲気で He 濃度が増 加するときアーク周辺部への熱損失が減少したか、あ るいは母板への熱伝達効率が上昇したかを示唆してい る。

75%He-25%Ar 混合シールドガスのアーク中では. 前節で示したようにアーク中心軸近傍には He 濃度の 高い領域があり、その周囲を Ar 濃度の高い領域が取 り囲んだ状態にある。この状態では、アーク中心部の He 濃度の高い高温部を He よりも移動度の小さい Ar が、冷却するわけで、Heのみのアーク雰囲気におけ るよりもその冷却作用は弱まると考えられる。一方ジ エットの衝突噴流モデルで Ar と He の熱伝達率を試 算する¹¹⁾と、He ガスではAr ガスより熱伝達率が約 2倍程度高くなる。そこで Ar アーク中に He が添加 されるとき.熱伝達率が高いと推算できる He ガスが 高温のアーク中心部に集中することから、母板への熱 伝達の効率が高まるものと考えられる。これらの二つ の効果の結果として、75%He-25%Ar シールドガス アークにおいて局部アーク柱熱効率が最大になるもの と推察できる。

アーク中心部の He 濃度の高い領域を Ar 濃度の高 い領域が取り囲んでいるためにアークへの冷却効果が 弱まるという推察は、アークの緊縮を弱めることであ り、熱源の集中性が弱まることを意味している。この ことは、 図26 に示す母板を溶融しなくなる限界の溶 接速度特性からも理解できる。すなわち, Ar アーク に He ガスを混合しても Ar アークの場合の溶融限界 速度はほとんど変化しない結果となり, 熱源の集中性 が現われていない。そしてシールドガスの組成がほと んど He になってはじめて熱源が急激に集中する結果 となっている。

以上, アークプラズマの中心部に供給シールドガス の混合濃度より He 濃度の高まる領域が, またその外 周には Ar 濃度の高まる領域が存在することによって, アーク熱源の熱輸送特性にどのような影響を及ぼすか を明らかにした。

# 3.4 アークプラズマ中での添加窒素ガスの挙動に 関する一検討

混合ガスシールドアーク中においては、供給シール ドガスの混合率と異なるガス混合率が存在することか ら、本節では Ar と He の間にある原子量を持つ N₂ が アーク中でどのような挙動をするのかを検討した。こ こでは、アークと溶融池界面での現象として、ブロー ホール発生現象に注目して検討した。

図 27 は、Ar-He 混合ガスシールド中に N₂ を添加



図26 溶融限界速度特性



図27 ブローホール発生限界窒素添加量に及ぼす シールドガスの Ar-He 混合率の影響

して溶接したときに、ブローホールが発生しない限界 の $N_2$ 量を示したものである。シールドガス中のHe 濃度が高いほどブローホールは多量に $N_2$ を添加して も発生しないことがわかり、Ar アークの限界 $N_2$ 量 に比べてHe アークでは4,5倍程度に急増することが わかる。なおここでは、溶接ビード表面に蜂の巣状の 穴空きブローホールが集団で発生したときをもってブ ローホールの発生限界とした。

Ar-He 混合率の変化によって溶込みも変化してい るが、ここでは、定常に溶接が進行している状態にお いて、N₂は溶融池表面を通って溶融金属中に溶解す るが、溶融池金属量に対して溶解限度量を超えるとき 溶融池から N2 が激しく放出され、このとき溶融池が 動揺してブローホールが発生すると考えた。すなわち 溶込み形状の観点から、ブローホール発生限界 N2量 は、溶融金属量が多ければ多くの N₂を溶解し得るの でこれに比例し、逆に溶融池表面積が大きければそこ を通って多くの N₂ が侵入するため、これには反比例 すると定性的に考えられる。そこで溶融池形状の観点 からブローホール発生限界を評価するとき、Ar-He の混合率を変化しても上記の溶融池寸法の相対比に大 きな差異は見られなかった。このことは、Arと He アークでのブローホール発生限界 N2 量の差異は溶融 池寸法に依存していないことを示すと考えられる。

He 濃度の高いシールドガス雰囲気でブローホール が発生しにくいことは、アークプラズマ中では供給さ れたシールドガスの N₂ 濃度と異なった濃度分布状態 で N₂ が分布していることが考えられる。そこで、図 28 は、(a) He ガス中に N₂ を添加したときの He 濃 度分布と、(b) Ar ガス中に N₂ を添加したときの Ar 濃度分布を示したものである。この結果から、Ar アークでは Ar と N₂ は均一に混在して分布するが、 He アークではアーク中心軸近傍には He が優先的に

He アーク しは アーク 中心軸 近接には He が優元的に 侵入し N₂ は添加された濃度より低い濃度で存在して いることがわかる。N₂の鋼への溶解度は解離,電離 N によって支配されることが報告されている¹²⁾こと から,He 濃度の高いシールドガスほどアーク温度の 高いアーク中心軸近傍部を He が多く占め,アーク中 心軸付近での N₂ 濃度が供給シールドガスへの N₂ 添 加濃度よりも低下するために電離,解離 N 粒子数が 減少してブローホールが発生しづらくなったものと考 えられる。

ブローホール発生現象に関しては,溶融池—ガス間 の化学冶金反応などの観点から多くの研究¹³⁾がなさ れており,本報における本現象に対する立場は,アー



図28 He アーク及び Ar アークに № 添加したときの
 He 濃度分布と Ar 濃度分布 割合分布

ク放電プラズマ中のガス挙動との関連においても検討 すべきであることを提案するものであり、その結果と してブローホールの発生抑止に He ガスの使用が極め て有効であることを示した。

以上までに述べた結果から、Ar, He, N₂の混合ガス 雰囲気のアークにおいては、He がアーク中心軸近傍 に集中し、Ar と N₂ は互いに同一の挙動をすること がわかった。

この結果をガスの移動し易さ(ドリフト速度  $\infty$  1/ $\sqrt{M}$ : M は粒子質量)から評価すれば、Ar  $\ge N_2$  はほぼ同値であり、He はこれらに対して約3倍大きい。これらのガスが混合された状態において、電極先端部の電磁圧力勾配によりプラズマ気流が発生していると、He が他のガスより優先的に電極上流から先端部のアーク中心軸部へ巻き込まれ易く、その領域でHe 濃度が高まる結果となるが、Ar  $\ge N_2$  は、移動のし易さに優劣がないため同一挙動を呈し、アーク中でAr  $\ge N_2$ の混合率に変化が生じない結果となるとして理解できる。

すなわち,ガスの移動のし易さはアーク中のガス混 合率分布を評価するときの重要なパラメータになると 考えられる。

3.5 小 括

質量分析器を用いて水冷銅板表面でのプラズマガス の混合率を計測するシステムの開発を行い,この手法 によって以下の結果を得た。

(1)Ar-He 混合ガス雰囲気下での種々のアーク発生条件において,母板表面のアークプラズマガスは,予め 混合して供給されたシールドガス混合率とは異なった ガス混合率で分布し,いずれの条件でもアーク中心直 下近傍には He 濃度の高まった領域が存在する。また その周囲には Ar 濃度の高まった領域が取り囲んでい ることが推察された。

(2) アーク長が短いほど He のアーク中心下近傍での 濃度が著しく高まり、Ar アーク中に微量の He を添 加するときアーク中心に He が効率よく侵入し、He アーク中に微量の Ar を添加しても Ar はアーク中心 に侵入しにくいという傾向が顕著となる。

(3) アークから母板への熱輸送特性において、Ar アークに He を混入するとき、局部アーク柱熱効率は 急増し、75%He-25%Ar 混合シールドガスにおいて 最大となり、He アークで再び減少する。

(4) He-Ar 混合ガスアークでは、アーク中心軸近傍 には He 濃度の高い領域があり、その周囲を Ar 濃度 の高い領域が取り囲んだ状態にある。この状態では、

アーク中心部の高温部をHeよりも移動度の小さい Arがアークを周囲冷却するため,Heのみのアーク雰 囲気におけるよりもその冷却作用は弱まると考えられ る。またArアーク中にHeが添加されるとき,Arガ スより熱伝達率が約2倍程度高いと推算できるHeガ ス濃度が高温のアーク中心部に集中することから,母 板への熱輸送の効率が高まるものと考えられる。これ らの二つの効果の結果として,75%He-25%Arシー ルドガスアークにおいて局部アーク柱熱効率が最大に なる。

(5) シールドガス中の He 濃度が高いほど,多量に N₂ を添加してもブローホールは発生しにくいことがわか り,He アークのブローホール発生限界 N₂量は Ar アークに比べて 4,5 倍程度以上になる。

(6) Ar アークに  $N_2$  を添加するとき、Ar と  $N_2$  は均 ーに混在して分布するが、He アークに  $N_2$  を添加する とアーク中心軸近傍では He が優先的に侵入し  $N_2$  は 添加された濃度より低い濃度で存在している。このこ とから、シールドガスの He 濃度が高いほど、添加  $N_2$ はアーク中心付近に侵入しにくくアーク一溶融池界面 での  $N_2$  濃度が低下するために、ブローホールが発生 しづらくなったものと考えられる。

(7) ガスの移動のし易さ(ガス粒子のドリフト速度) から評価すれば、Ar と N₂ は同値であり、He はこれ らに対して約3倍大きい。これらが混合された状態 において、プラズマ気流が生じている時には電極先端 部へ He が優先的に巻き込まれ易く、一方 Ar と N₂ は 同一の挙動を呈するものとして理解できる。

#### 4 結 言

アーク放電における陽極挙動やアークプラズマ柱に おけるガスの挙動などについて,基礎的計測手法を確 立し,これによってこれらの現象の一端をとらえるこ とができた。今後は陽極点挙動は溶融金属面の蒸発挙 動と関連させ,またプラズマ柱での各混合ガス粒子の 挙動はイオン化のための知識として,プラズマ・プロ セスでの蒸発源,イオン源の基礎研究へと進展させた い。

# 参考文献

- 岡田:溶融池表面上の斑点の挙動におよぼす因子について (その2),溶接アーク物理研究委員会,77-349 (1977).
- 2) 岡田:溶融池表面上の斑点の挙動におよぼす因子について (その3),溶接アーク物理研究委員会,78-385 (1978).
- 3) 岡田,中村:薄板のTIGアーク溶接における微量元素の影響の抑制,溶接アーク物理研究委員会,89-700 (1989).
- 4) 笹野:チタンおよびチタン合金のデーターシート (2), チタ ニウム・ジルコニウム, 19-4 (1971).
- 5) 安藤:静止熱源による母板の温度上昇・冷却, 溶接学会誌, 39-1 (1970), 9-30.
- 6) 安藤, 長谷川:溶接アーク現象, 産報(1967).
- 7) 平岡, 岡田, 稲垣: 溶学会論文集, 3-2 (1985), 241-246.
- 8)林:実験物理学講座4:真空技術,共立出版,(1985), 410-413.
- 9) L.G. Carpenter:真空技術入門,共立出版, (1989), 3-11.
- 10)林:実験物理学講座4:真空技術,共立出版,(1985), 362-377.
- 11) 日本機械学会: 伝熱工学資料 (第3版), (1975), 109-112.
- 12) 宇田, 大野, 和田: 溶学誌, 38-4 (1969), 382-.
- 13) 例えば、大野、宇田:溶学誌、48-4 (1979), 223-229.

#### 研究発表

- (口 頭)
- Ar-He 混合ガスシールド TIG アークにおける入熱特性,平 岡和雄,岡田明,溶接学会,63.9.
- Control of Trace Elements Effect in TIG Welding of Thin Plate, Okada. A. and Nakamura. H., VAMAS meeting in technical working area 9, "Weld Characteristics" in London, 63.12.
- 混合ガスシールド TIG アーク中におけるガス組成について、 平岡和雄,岡田 明,溶接学会,2.10.
- (誌 上)
- Heat Source Model in Arc Welding and Evaluation of Weld HAZ, Okada. A., Kasugai. T. and Hiraoka. K., Trans. ISIJ, Vol. 28, 10 (1988).
- TIG アーク溶融池面の陽極挙動に関する研究(第1報),岡田明,中村治方,溶接学会論文集,9(1991),216.
- 3) 混合ガス雰囲気下における TIG アーク特性に関する研究 (第1報),平岡和雄,溶接学会論文集,投稿中.

# 低合金鋼の水素侵食に関する研究

経常研究 計測解析研究部 中島宏興*,宮地博文*,山本重男* 組織制御研究部 中村治方 材料設計研究部 山崎道夫 昭和 62 年度~平成元年度

#### 要 約

高温高圧の水素を使用する装置では圧力容器などに使用される鋼材の機械的性質が水素侵 食によって劣化することがあり、安全上重要な問題とされている。そこで、代表的な圧力容 器用鋼である 2¹/₄Cr-1Mo 鋼を用いて水素侵食に影響を及ぼす要因の解明のための研究を行 った。

水素侵食におけるメタン気泡の生成を抑制する効果があるとされている炭化物生成元素の 影響を明らかにするために、2¹/₄Cr-1Mo 鋼に 0.23at% までの V, Nb, Ta, Ti を添加し, その影響を検討した。これらの元素の影響は鋼のオーステナイト化温度によって大きく変化 した。すなわち,オーステナイト化温度の高い場合には水素侵食におけるメタン気泡の生成 量は旧オーステナイト結晶粒界単位面積当たりでみると、これら元素の添加量の増加ととも に減少した。そして、その効果は V, Nb, Ta, Ti の順に大きくなり、炭化物の安定度とよ い相関関係を示した。一方,オーステナイト化温度の低い場合には、V の添加は気泡の生成 量を減少させたが、Nb, Ta, Ti の添加はあまり有効ではなかった。

水素侵食においてメタン気泡は主として旧オーステナイト結晶粒界に生成することから, 2¹/₄Cr-1Mo 鋼を基準にして V, Nb, Ta, Ti, Al の微量添加とオーステナイト化温度の変 化によってオーステナイト結晶粒度を変化させ,その影響を検討した。旧オーステナイト結 晶粒界単位量当たりの気泡生成量は Nb などの炭化物生成元素の微量添加及びオーステナイ ト化温度の低下によるオーステナイト結晶粒の微細化とともに減少した。しかし, Al の添 加は気泡生成量を著しく増加させ,オーステナイト化温度の低下によってオーステナイト結 晶粒を微細化しても気泡生成量は減少しなかった。

# 1 はじめに

高温高圧の水素が使用される石油精製やアンモニア 合成などの装置では圧力容器や配管などの材料に炭素 鋼や各種の低合金鋼が使用される。これらの鋼材では 鋼中に侵入した水素が炭化物と化学反応を起こしてメ タンの気泡を生成する。そして、メタン気泡が成長し 合体して大きな亀裂に発達すると鋼材の機械的性質が 劣化する。この現象は水素侵食と呼ばれ,装置の破壊 事故に至ることも少なくない。そこで,水素侵食に影 響を及ぼす要因を解明することが重要である。

# 2¹/₄Cr-1Mo 鋼の水素侵食に及ぼす炭化物生成 元素の影響

# 2.1 緒 言

水素侵食の抑制には,安定な炭化物を形成する合金 元素の添加が有効であり,特に MC型の炭化物を形成 する元素はその効果が Cr や Moよりも強力であると

^{*}現在:組織制御研究部

されている^{1)~5)}。例えば2¹/₄Cr-1Mo 鋼において, 0.2%のVあるいは0.05%以下のNb, Ti, Zr の添加 で,水素侵食によって生成する気泡数が著しく減少し たことが報告されている⁵⁾。しかし一方, 3Cr-1Mo 鋼 において0.06%Nbの添加によって、シャルピーシェ ルフエネルギーが著しく低下したとする報告もある⁶⁾。 本研究では2¹/₄Cr-1Mo 鋼を基準にして,MC型の炭 化物を形成する元素として周期表5A 族のV,Nb,Ta, 4A 族のTi をそれぞれ0.23at%まで単独に添加し, 水素侵食に及ぼすこれら元素の影響をできる限り定量 的に比較検討することを試みた。

## 2.2 実験方法

# 2.1.1 供試材

供試鋼の化学組成は、0.14C-2.25Cr-1Mo(数字は mass%)を基準にし、これに最大 0.23at% を目標にし て 2~3 水準の V, Nb, Ta, Ti をそれぞれ単独に添 加した。更に, MC 炭化物において 0.23at% の M と 結合する炭素量は 0.05mass% であることから、基準 鋼の炭素量を 0.05 及び 0.1mass% 低減した鋼も溶製 した。供試鋼の化学組成を**表1**に示す。

熱処理は 950℃ で1h 又は 1250℃ で 0.5h のオース テナイト化後水冷し, 続いて 690℃ で 19.4h 加熱後 空冷の焼戻しを行った。水冷によって得られた組織は マルテンサイトであった。

単位体積当たりのオーステナイト粒界面積 Sv は次

鋼	C	Si	Mn	Cr	Mo	N	合金元素
C 1	0.14	0.28	0.51	2.27	0.98	0.0031	
C 1'	0.14	0.28	0.51	2.26	0.95	0.0019	
C 2	0.091	0.29	0.53	2.26	0.97	0.0024	
C 3	0.040	0.26	0.53	2.26	0.97	0.0022	
V 1	0.14	0.28	0.51	2.27	0.97	0.0029	V 0.044(0.048)
V 2	0.15	0.29	0.51	2.25	0.97	0.0034	V 0.13 (0.14)
V 3	0.14	0.29	0.52	2.26	0.96	0.0029	V 0.22 (0.24)
N 1	0.14	0.29	0.52	2.29	0.98	0.0028	Nb 0.084(0.050)
N 2	0.15	0.29	0.53	2.29	0.98	0.0032	Nb 0.24 (0.14)
N 3	0.15	0.30	0.53	2.30	0.99	0.0030	Nb 0.40 (0.24)
A 1	0.15	0.29	0.52	2.28	0.97	0.0025	Ta 0.13 (0.040)
A 1'	0.14	0.28	0.52	2.27	0.97	0.0019	Ta 0.16 (0.049) .
A 3	0.16	0.32	0.58	2.28	0.98	0.0018	Ta 0.93 (0.29)
T 1	0.14	0.28	0.52	2.27	0.96	0.0022	Ti 0.029(0.034)
T 1'	0.15	0.28	0.51	2.27	0.96	0.0032	Ti 0.031(0.036)
T 3	0.15	0.24	0.54	2.21	0.97	0.0032	Ti 0.21 (0.24)
$P \le 0.002$ S $0.004 \approx 0.005$ (): at %							

表1 供試鋼の化学組成(mass%)

のようにして求めた。すなわち、まず比較法⁷⁾によっ てオーステナイト結晶粒度番号 N を測定し、次いで N と試料研磨面における平均結晶粒切片 i との関係⁸⁾ 及び  $S_V$  と i との関係⁹⁾から次式によって計算した。

$$S_{\rm V} = \left[8 \times 10^{0.301({\rm N}-1)+1}\right]^{-1/2} \,\left({\rm mm}^2/{\rm mm}^3\right) \tag{1}$$

# 2.2.2 水素侵食の評価

水素暴露処理は 600℃, 29.4MPa の水素中で 1000h あるいは 3000h 保持した。

水素侵食の評価は密度変化の測定によって得られた 気泡体積を用いて行った。まず高精度密度測定装 置¹⁰⁾を用いて水素暴露処理前後の試料の密度変化  $\Delta \rho / \rho を測定した。ここで \rho は暴露処理前の試料密$  $度、<math>\Delta \rho$  は暴露処理による密度変化(減少)である。  $\Delta \rho / \rho$  の測定に際して,あらかじめ測定した脱炭深 さの結果から、水素暴露処理による表面脱炭層として 1000h 処理では 1mm, 3000h 処理では 1.5mm 以上 の表面削除を行った。 $\Delta \rho / \rho$  の測定精度は 1~3× 10⁻⁵ 程度であった。次いで、次式¹¹⁾を用いて単位体 積当たりの気泡体積  $\Delta V/V$  を計算した。

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{1}{\rho / \Delta \rho + 1} \tag{2}$$

ここで *V* は暴露処理前の試料の体積, △*V* は暴露処 理による体積変化(増加)で気泡体積に相当する。

気泡の生成状況は、ナイタール+ピクラール混合液 で腐食したのちに、主に走査型電顕によって観察した。

#### 2.3 実験結果及び考察

#### 2.3.1 1000h 暴露処理

1000h の水素暴露処理後の試験片単位体積当たり の気泡体積(以下気泡総量という)は図1のように変 化した。まずオーステナイト(以下  $\gamma$ )化温度の影 響についてみると、すべての試料鋼において 950°C よりも 1250°C のほうが気泡総量は少ない。これは後 述のように  $\gamma$  結晶粒度の相違によるためと考えられ る。次に合金元素の影響をみると、 $\gamma$  化温度 1250°C の場合には Ti の添加は気泡総量減少に対して顕著な 効果を及ぼしているが、V、Nb、Ta の添加はやや減 少させているもののその効果はあまり明瞭ではない。 一方、 $\gamma$  化温度 950°C の場合には、V の添加は気泡 総量を減少させているが、Nb、Ta、Ti はむしろ増加 させた。

メタン気泡は主として旧  $\gamma$  結晶粒界に生成するこ とが知られている¹²⁾¹³⁾。そこで、合金元素の添加や  $\gamma$  化温度による  $\gamma$  結晶粒界面積の変化を考慮してみ ることにした。本実験に用いた試料鋼では、添加元素



図1 1000hの水素暴露処理による気泡体積総量に及ぼす炭化 物生成元素の影響

の種類・量及び γ 化温度によって, γ 結晶粒度番号 N は 0.4~11.6 の範囲で変化した。そこで式(1)によっ て計算した単位体積当たりの γ 粒界面積 S_V を用い て, 旧 γ 結晶粒界単位面積当たりの気泡体積(以下 粒界気泡体積密度という)を求めると図2のようにな る。この際,気泡の一部は粒内の介在物にも生成して おり厳密にはこの分を差し引く必要があるが,その量 は少なかったので無視した。

粒界気泡体積密度は一般に炭化物生成元素の添加に よって減少の傾向を示しているが、その程度は  $\gamma$  化 温度によってかなり異なった。すなわち、 $\gamma$  化温度 1250°Cの場合には、4元素とも添加量の増加ととも に粒界気泡体積密度を著しく減少させた。合金元素の 比較では、V、Nb、Ta、Tiの順にその効果が増大し た。そして、0.24at%Ti添加鋼の粒界気泡体積密度は、 基準鋼に比べて約 1/50 に減少し、0.24at%V 添加鋼 に比べても約 1/20に減少した。一方、 $\gamma$  化温度 950°Cの場合には、V は 1250°C の場合と同様に添加 量が多くなると、そして Ti は添加量にかかわらず、 それぞれ粒界気泡体積密度を減少させたが、Nb、Ta の添加による気泡体積密度への影響は小さかった。そ して、Nb は添加量の増加とともにむしろ粒界気泡体 積密度を増加させる傾向を示した。

炭化物生成元素の添加による水素侵食の抑制は、安 定な炭化物の生成に基づくとされている^{1)~5)}ので、粒 界気泡体積密度と炭化物の安定度すなわち MC 炭化物 生成の標準自由エネルギー変化¹⁴⁾との関係を検討し た。その結果を図3に示す。両者の間にはよい相関関 係が認められ、これら合金元素の添加による粒界気泡 体積密度の減少は、炭化物の安定化に負うところが大 きいと考えられる。ただ、0.24at% 添加鋼で、  $\gamma$  化 温度 950°C の場合には、V と Nb、Ta、Ti との間に 不連続が観察された。このことは、  $\gamma$  化温度 950°C



図2 1000hの水素暴露処理による粒界気泡体積密度に及ぼす 炭化物生成元素の影響



図3 粒界気泡体積密度とMC炭化物の安定度との関係
の場合には,炭化物の安定化以外の因子が存在することを示唆している。

酒井ら¹²⁾は、2.25Cr-1Mo 鋼などについて気泡は主 に粒界上で不均一核生成し、その場所は主に炭化物あ るいは介在物界面であることを報告している。また、 Lopez ら¹⁵⁾は 2.25Cr-1Mo 鋼において 680~690°C で の焼戻しによって生成した粒界炭化物の先端にミクロ ボイドを観察し、これが気泡に成長して水素侵食を引 き起こすとした。これらのことは、炭化物が気泡の核 生成場所となりやすいことを示していると考えられる。

本研究における 0.24at% の Nb, Ta, Ti 添加鋼では V 添加鋼と異なり,  $\gamma$  化の際に多くの未固溶炭化物 が残存し, その量は 950°C では 1250°C に比べてか なり多かった。そして,前述のように気泡の主な生成 場所は旧  $\gamma$  結晶粒界であったが,未固溶の炭化物が 存在する場合には,これらに接して気泡の生成が認め られ,その頻度は  $\gamma$  化温度 1250°C よりも 950°C に おいてはるかに多かった。このことから,図 3 の 0.24at% 添加鋼における不連続は,Nb,Ta,Ti 添加 鋼において粒界及び粒内に分布する未固溶炭化物が気 泡生成を促進して気泡量を増加させ,粒界気泡体積密 度としての値が大きくなったためと考えられる。

### 2.3.2 3000h 暴露処理

3000hの水素暴露処理を施したときの気泡総量及 び粒界気泡体積密度に及ぼす合金元素の影響をそれぞれ図4及び図5に示す。1000h処理に比べて両測定値 とも増加しているのは当然であるが、γ化条件によってその程度には相違が生じた。γ化温度1250°C では気泡総量、粒界気泡体積密度ともに1000h処理 とほぼ同様な傾向が認められた。一方、γ化温度 950°CではVの添加は気泡総量、粒界気泡体積密度 とも減少させたが、Nb、Ta、Tiの添加による気泡総 量の増加は1000h処理に比べて顕著になった。そし て粒界気泡体積密度にもこの結果が反映され、 0.29at%Ta添加鋼を除いて気泡体積密度はかなり増加 した。

このような気泡生成量の増加は合金元素添加量の少 ない鋼でもみられることから、その原因として前節で 述べた  $\gamma$  化の際の未固溶炭化物によるものに加えて、 更にほかの原因があると考えられる。3000h 処理に おける気泡総量と 1000h 処理における気泡総量との 比を求めてみると、 $\gamma$  結晶粒度番号 5~6の基準鋼及 び V 添加鋼では 6~9 倍であるのに対して、 $\gamma$  結晶 粒度番号 10~11 の Nb、Ta、Ti 添 加鋼 では 0.29at%Ta 添加鋼を除いて 20~100 倍であり、気泡



図4 3000hの水素暴露処理による気泡体積総量に及ぼす炭化物生成元素の影響



図5 3000hの水素暴露処理による粒界気泡体積密度に及ぼす 炭化物生成元素の影響

生成量の増加がより急速であったことを示している。 このことから,後者の試料鋼では γ 結晶粒径が小さ いため気泡間隔が小さく,暴露処理時間が長くなって 気泡が相当に成長した段階では,お互いに連結合体し て大きな亀裂になりやすいことが有力な一因と考えら れる。

### 2.4 小 括

 $2^{1}/_{4}$ Cr-1Mo 鋼の水素侵食挙動に及ぼす炭化物生成 元素の影響の比較検討を目的として、 $2^{1}/_{4}$ Cr-1Mo 鋼 及びこれに 0.23at% までの V、Nb、Ta、Ti をそれぞ れ単独に添加した鋼について、オーステナイト化温度 を 950℃と 1250℃ に変えて焼入れ焼戻しを施し、 1000h あるいは 3000h の水素暴露処理を施したとき の水素侵食挙動を調べた。得られた主な結果は次のと おりである。

(1) 2¹/₄Cr-1Mo 鋼における気泡生成に及ぼす V,
 Nb, Ta, Ti 添加の影響は、試料鋼のオーステナイト
 化条件及び水素暴露処理時間によって大きく変化した。

(2) オーステナイト化温度が高い(1250°C)場合 には、水素暴露処理時間にかかわらず、気泡総量(単 位体積当たりの気泡体積)は V, Nb, Ta, Ti の添加 によって減少の傾向を示したが、その程度は高 Ti 添 加鋼を除いてあまり大きくなかった。一方、粒界気泡 体積密度(旧オーステナイト結晶粒界単位面積当たり の気泡体積)はこれら合金元素の添加によって減少し、 その効果は添加量の増加とともに増大した。各元素間 の比較では、減少効果は V, Nb, Ta, Ti の順に大き くなり、炭化物の安定度すなわち MC 炭化物生成の標 準自由エネルギー変化とよい相関を示した。

(3) オーステナイト化温度が低い(950°C)場合に は、気泡総量は V の添加によって減少したが、Nb, Ta, Ti の添加によってはむしろ増加し、その程度は 暴露処理時間が長く(3000h)なると増大した。一方、 粒界気泡体積密度は V の添加によって減少したが、 他の合金元素については暴露処理時間によって減少したが、 他の合金元素については暴露処理時間によって減少又 は増加した。すなわち、1000hでは Ti の添加は粒界 気泡体積密度を減少させたが、Nb, Ta の添加はほと んど影響を及ぼさず、3000h では 3 元素とも増加さ せた。これらの原因として、オーステナイト化の際の 未固溶炭化物による気泡の核生成の促進及びオーステ ナイト結晶粒の微細化が考えられた。

# 2¹/₄Cr-1Mo 鋼の水素侵食に及ぼす旧オーステ ナイト結晶粒度の影響

### 3.1 緒 言

水素侵食において、メタン気泡は主として粒 界^{12)13)16)~20)},特に旧オーステナイト結晶粒界¹²⁾¹³⁾²⁰⁾ に生成することが報告されている。そこで、圧力容器 用鋼の代表的鋼種である 2¹/₄Cr-1Mo 鋼を用いて,高 温高圧の水素中におけるメタン気泡の生成状況が, オーステナイト結晶粒度の変化によってどのような影 響を受けるかについて検討した。

### 3.2 実験方法

### 3.2.1 供試材

供試鋼の化学組成は, **表2**に示すように, 0.14C-2.25Cr-1Mo(数字は mass%)を基準とし, オーステ ナイト(以下 γ)結晶粒の微細化に炭・窒化物を利 用する目的で, 0.05mass%以下の V, Nb, Ta, Ti 及 び AI をそれぞれ単独に添加した。

表2 供試鋼の化学組成(mass%)

鋼	С	Si	Mn	Cr	Mo	N	合金元素
B1	0.14	0.28	0.51	2.27	0.98	0.0031	
B2	0.14	0.28	0.51	2.26	0.95	0.0019	
V	0.14	0.28	0.51	2.27	0.97	0.0029	V 0.044
Nb	0.12	0.24	0.54	2.25	0.96	0.0020	Nb 0.021
Ta	0.12	0.24	0.55	2.28	0.95	0.0020	Ta 0.013
Ti	0.14	0.28	0.51	2.27	0.96	0.0032	Ti 0.031
Al1	0.13	0.21	0.51	2.26	0.99	0.0094	Al 0.030
Al2	0.13	0.21	0.50	2.24	0.98	0.0096	Al 0.052
Al3	0.13	0.21	0.53	2.28	0.98	0.0020	Al 0.052

供試材の熱処理は焼入れ-焼戻しとした。 焼入れに おいては γ 結晶粒度を変化させる目的で, γ 化温度 を 950, 1050, 1150, 1250℃の4 段階に変化させ た。焼戻しは 690℃で 19.4h の加熱後空冷した。

 $\gamma$  結晶粒度は、まず比較法⁷⁾により結晶粒度番号 N を測定した。そして、単位体積当たりの  $\gamma$  結晶粒界 面積  $S_V$ 、研磨面単位面積当たりの  $\gamma$  結晶粒界長さ  $L_A$ は、N と研磨面における平均結晶粒切片  $\bar{i}$  との関 係⁸⁾及び  $S_V$ 、 $L_A$  と $\bar{i}$  との関係⁹⁾からそれぞれ次式によ って計算した。

 $S_{\rm V} = 2 \left[ 2 \times 10^{0.301(N-1)+1} \right]^{1/2} (\rm{mm}^2/\rm{mm}^3)$ (3)  $L_{\rm A} = (\pi/2) \left[ 2 \times 10^{0.301(N-1)+1} \right]^{1/2} (\rm{mm/mm}^2)$ (4)

### 3.2.2 水素侵食の評価

水素暴露処理は, 12mm 角×28mm 長さの試験片を 温度 600°C, 圧力 29.4MPa の水素中で 1000h 保持し た。

水素侵食の評価は2通りの方法によって行った。

(1) 気泡体積

気泡体積は 2.2.2 に示した方法によって求めた。す なわち,まず高精度密度測定装置¹⁰⁾を用いて,暴露 処理前後の試料の密度変化  $\Delta \rho / \rho$  を測定した。次いで、この値から式(2)によって単位体積当たりの気泡体積 $\Delta V/V$ を計算した。

(2) 気泡数

暴露処理した試験片の研磨面をナイタール+ピク ラール混合液で腐食し、走査型電顕によって旧  $\gamma$  結 晶粒界に沿って存在する気泡の数を測定した。そして、 研磨面単位面積当たりの旧  $\gamma$  結晶粒界上気泡数  $N_A$ を求めた。(1)の方法による測定量は粒界のみならず粒 内に生成した気泡も含む値であるのに対して、(2)の方 法による測定量は旧  $\gamma$  結晶粒界上に生成した気泡の みを表す値である。

3.3 実験結果及び考察

# 3.3.1 気泡生成量に及ぼすオーステナイト化温 度及び旧オーステナイト結晶粒度の影響

950~1250°C で  $\gamma$  化したときの  $\gamma$  結晶粒度番号 は、基準鋼では 950°C の No.5 から 1250°C の No.1 までに変化した。V 添加鋼は基準鋼とほぼ同様な挙動 を示したが、Nb、Ta、Ti 添加鋼の  $\gamma$  結晶粒は未固 溶炭化物の結晶粒成長抑制効果により全般的に微細に なり、  $\gamma$  化温度 950°C においては No.9~10 であっ た。Al 添加鋼の  $\gamma$  結晶粒度は  $\gamma$  化温度の低い場合 にはこれらの中間にあったが、  $\gamma$  化温度 1250°C に おいては基準鋼よりもむしろ粗大になった。

水素暴露処理後の試験片単位体積当たりの気泡体積  $\Delta V/V$ は図6に示すように、 $\gamma$ 化温度の上昇、更に は $\gamma$ 結晶粒の粗大化とともに減少した。これは、気 泡が主に旧 $\gamma$ 結晶粒界に生成することと、結晶粒の 粗大化による粒界面積の減少とが結びついた結果と考 えられる。また、AI添加鋼の気泡体積量は基準鋼及 びV、Nb、Ta、Ti添加鋼に比べて著しく大きく、 $\gamma$ 化温度 950°C においては、AI 量と共に窒素量も高い AI 2鋼では 2 桁高い値を示した。

次に、研磨面において旧  $\gamma$  結晶粒界に沿って存在 する気泡数  $N_A$  と  $\gamma$  化温度及び  $\gamma$  結晶粒度との関係 を図7に示す。図6が粒界及び粒内のすべての気泡 に関する値であるのに対して、図7は粒界上に存在 する気泡のみに関する値であるが、両図の曲線は類似 した傾向を示している。このことは、気泡の主な生成 場所が旧  $\gamma$  結晶粒界であることを示しているといえ る。

写真1 に γ 化温度 950°C における気泡の生成状況 の例を示す。気泡は主として旧 γ 結晶粒界に生成し ていることや, AI 添加鋼では気泡数が著しく増大し ていることが観察される。



図6 600℃, 29.4MPa, 1000 hの水素暴露処理による気泡体積に及ぼすオーステナイト化温度 及び旧オーステナイト結晶粒度の影響



図7 600℃, 29.4MPa, 1000 h の水素暴露処理による粒界気泡数に及ぼすオーステナイト化温度 及び旧オーステナイト 結晶粒度の影響



写真1 600℃, 29.4MPaの水素中で1000hの暴露処理をした 各鋼における気泡の生成状況(オーステナイト化温度: 950℃) a)Bl鋼 b)V鋼 c)Nb鋼 d)Ti鋼 e)Al1鋼 f)Al2鋼

# 3.3.2 旧オーステナイト結晶粒界単位量当たり の気泡生成量

メタン気泡は主に旧 γ 結晶粒界に生成し,成長・ 合体過程を経て粒界割れに到る¹²⁾²⁰⁾ことから,気泡 生成量を,単位体積当たりよりも旧 γ 結晶粒界の単位 量当たりで評価することは妥当と考えられる。

図8に旧 γ 結晶粒界単位面積当たりの気泡体積す なわち Δ V/V を S_V で除した値を,更に図9に旧 γ



図8 粒界気泡体積密度に及ぼすオーステナイト化温度及び旧オーステナイト結晶粒度の影響



図9 粒界気泡数密度に及ぼすオーステナイト化温度及び旧オーステナイト結晶粒度の影響

結晶粒界単位長さ当たりの気泡数すなわち N_A を L_A で除した値を, それぞれ γ 化温度及び旧 γ 結晶粒度 との関係で示す。図8においては, 粒内に生成し気泡 量分を差し引く必要があるが, その量は少なかったこ とと分離が困難であったことから無視した。基準鋼及 び V, Nb, Ta, Ti 添加鋼と Al 添加鋼とでは傾向が 異なっているので, 両者を別々に検討する。

まず、基準鋼グループの旧 γ 結晶粒界単位量当た りの気泡体積や気泡数は、図6及び図7に示した気 泡体積総量や粒界上気泡総数とは逆に、γ 化温度の 上昇, 更には γ 結晶粒の粗大化とともに増大した。 そして, Nb, Ta, Ti 添加鋼の気泡生成量は, γ 化温 度との関係を示す図8(a)及び図9(a)においては、 基準鋼及び V 添加鋼のそれよりもやや低くなってお り、これらの合金元素の添加による水素侵食の抑制効 果が認められる。一方, γ 結晶粒度との関係を示す 図8(b)及び図9(b)においては、これらの鋼の値 は低い領域に分布しているものの、基準鋼を含めて全 体としてはほぼ一つのバンド内に入っている。そして、 気泡生成量は γ 結晶粒の微細化とともに減少してい る。これらのことから、炭化物生成元素の微量添加に よる水素侵食の抑制効果は,γ結晶粒の微細化を通 してのものが大きいと考えられる。

γ結晶粒の粗大化とともに旧 γ結晶粒界単位量当 たりの気泡生成量が増大した原因として、気泡は主と して粒界上の炭化物あるいは介在物から核生成するこ と¹²⁾と関連して、旧 γ 粒界における炭化物や介在物 の分布状態が有力な要因と考えられる。炭化物につい ては、千葉¹³⁾は結晶粒が粗大化すると粒界面積が減 少し、粒界面の炭化物間隔が小さくなるために、粒界 における気泡の密度が増加することを指摘している。

介在物は  $\gamma$  化に際して  $\gamma$  結晶粒界の移動を妨げる 働きをもっており²¹⁾, このことは,  $\gamma$  化の際に介在 物が  $\gamma$  結晶粒界に存在する傾向が高いことを示して いる。そこで, 粒界における介在物の密度は,  $\gamma$  結 晶粒が粗大化して粒界面積が減少するにつれて相対的 に増大すると考えられる。気泡生成への介在物の寄与 を検討するために, 基準鋼及び V, Nb, Ta, Ti 添加 鋼について, 水素暴露処理後の研磨面において旧  $\gamma$ 結晶粒界に沿って生成した気泡の中で, その内部に介 在物の存在が認められたものの割合を測定した。その 結果を 図10 に示す。  $\gamma$  化温度の上昇従って  $\gamma$  結晶 粒の粗大化とともに, 介在物の関与の割合が増大する ことが確認された。

次に、AI 添加鋼における気泡生成量は、図8及び



図10 旧オーステナイト結晶粒界に生成した気泡の中で介在物 の存在する気泡の割合とオーステナイト化温度との関係

図9に示したように、旧  $\gamma$  結晶粒界単位量当たりで 評価しても基準鋼グループよりも著しく高い値を示し、 特に Al 2鋼で顕著であった。そして、 $\gamma$  化温度ある いは  $\gamma$  結晶粒度の影響は、基準鋼グループに比べて むしろ逆の傾向を示した。そこで、両者における気泡 生成量の差は、 $\gamma$  化温度が低いほどあるいは  $\gamma$  結晶 粒が微細なほど大きくなり、Al 2鋼の  $\gamma$  化温度 950°Cにおける気泡生成量は、同一  $\gamma$  結晶粒度の基 準鋼グループに比べて約 2桁多かった。

水素侵食に及ぼす Al 添加の影響については, 従来 の報告^{4)16)22)~24)}における結果は必ずしも一致してい ないが,安定な炭化物を生成するいわゆる炭化物生成 元素は水素侵食を抑制する効果を示し¹⁾⁴⁾⁵⁾²⁵⁾,逆に炭 化物を不安定にし炭素の活量を上げる Ni は有害であ る⁵⁾ことから, Ni と類似の性質をもつ Al の添加は気 泡の生成を増大させる可能性があると思われる。しか し,この問題は今後の検討課題と考えられる。

AI 添加鋼特に AI 2鋼における気泡生成量の増大が, γ 化温度の低い場合に顕著であったことは,気泡の 生成に AIN の分布状態が関与している可能性を示唆 している。水素暴露処理後切欠きをつけた AI 2鋼の 試験片を液体窒素中で冷却した後に,強制的に破壊させたときの破面において,  $\gamma$  化温度 950°Cの試料では、1250°Cのそれに比べてはるかに多くの気泡が生成し,気泡はほぼ完全に連結した状態で破面全体に分布していた。そして,気泡の内部に比較的大きな析出物が観察された。そこで,両試料の破面について,波長分散型 X線マイクロアナライザによって AIの X線像を求めた結果,写真2 に示すように,  $\gamma$  化温度 950°Cの試料においては高濃度の AI が析出物から検出された。更に,この析出物からは窒素も検出され,析出物の多くは AIN であると確認された。一方,  $\gamma$  化温度 1250°C の試料においては,AI の特別な濃縮は認められなかった。

これらのことから、AI 添加鋼における気泡の生成 に及ぼす  $\gamma$  化温度の影響として次のように考えられ る。950°C での  $\gamma$  化においては、固溶度を超える AIN は比較的大きく凝集して  $\gamma$  粒界に分布する。こ の温度で  $\gamma$  中に固溶した AIN は、焼入れ後の焼戻し においてこれらの未固溶 AIN 上に析出して、更に粗



- **写真2** 600℃, 29.4MPaの水素中で1000hの暴露処理後, 77K で破壊させたAl2 鋼の破面におけるX線マイクロアナ リシス
  - a),b)オーステナイト化温度:950℃
  - c),d) オーステナイト化温度:1250℃
  - a), c) 二次電子像
  - b), d) Al X線像

大化させる。このような粗大な AIN は気泡の有力な 核発生源となり,生成気泡数を増加させる。一方, 1250°C での  $\gamma$  化においては, AIN はいったんすべ て固溶する。次いで焼戻しに際して, 微細な AIN が 旧  $\gamma$  結晶粒界のみならず粒内にも析出し,このよう な分布状態の AIN による気泡の核生成促進効果は, 前者ほどには大きくないであろう。

### 3.4 小 括

 $2^{1}/_{4}$ Cr-1Mo 鋼の水素侵食に及ぼす旧オーステナイ ト結晶粒度の影響の検討を目的として、 $2^{1}/_{4}$ Cr-1Mo 鋼を基準とし、これに V、Nb、Ta、Ti 及び Al をそ れぞれ 0.05mass% 以下添加するとともにオーステナ イト化温度を 950~1250°C に変えることによって オーステナイト結晶粒度を変化させ、水素暴露処理を 施したときの気泡の生成状況を調べた。得られた主な 結果は次のとおりである。

(1) 単位体積当たりの気泡体積あるいは研磨面上で 測定した単位面積当たりの粒界上気泡数は、オーステ ナイト化温度の上昇によって、更にはオーステナイト 結晶粒の粗大化とともに減少した。また、これらの気泡 生成量は、V、Nb、Ta、Ti添加鋼では基準鋼とほぼ 同等であったが、AI添加鋼では著しく増大した。

(2) 旧オーステナイト結晶粒界単位量当たりの気泡 生成量,すなわち旧オーステナイト結晶粒界単位面積 当たりの気泡体積あるいは旧オーステナイト結晶粒界 単位長さ当たりの粒界上気泡数は,Nb,Ta,Tiの微 量添加及びオーステナイト化温度の低下によって,更 にはオーステナイト結晶粒の微細化とともに減少した。 一方,AIの添加は逆にこれらを増大させた。そして オーステナイト化温度の低下はこれらの減少に有効で なかった。これは,オーステナイト化の際に未固溶で 残存したAI 窒化物が気泡の核生成を促進したためと 考えられる。

#### 参考文献

- 1)石塚 寛,千葉隆一:鉄と鋼,56 (1970),93.
- 2) 椿野晴繁,山川宏二:鉄と鋼,71 (1985),1070.
- 4本 正,正岡 功,田野崎和夫:溶接学会誌,34 (1965), 773.
- 4) 大倉幸雄:鉄と鋼, 28 (1941), 30.
- 5) 酒井忠迪, 浅見 清, 近藤亘生, 林富美男:鉄と鋼, 73 (1987), 372.
- Kozasu, I., Suzuki, H., Yamada, M. and Tagawa, H.: ASME MPC, 21 (1984), 53.
- 7) JIS G 0551 鋼のオーステナイト結晶粒度試験方法 (1977).
- 8) JIS G 0552 鋼のフェライト結晶粒度試験方法 (1977).
- 9) Smith, C.S. and Guttman, L.: Trans. AIME, 197 (1953), 81.

- 10) 貝瀬正次, 江頭 満, 岸本 哲, 新谷紀雄:学振第123委 員会報告, 26 (1985), 11.
- 11) 宮地博文, 中島宏興: 鉄と鋼, 73 (1987), 1193.
- 12) 酒井忠迪, 梶 晴男:鉄と鋼, 64 (1978), 430.
- 13) 千葉隆一:鉄と鋼, 71 (1985), 1639.
- 14) 成田貴一:日本金属学会会報,8(1969),49.
- 15) Lopez, H. and Shewmon, P.G.: Acta. Metall., 31 (1983), 1945.
- 16) Weiner, L.C.: Corrosion, 17 (1961), 137.
- 17) Sagües, A.A., Hall, B.O. and Wiedersich, H.: Scr. Metall., 12 (1973), 319.
- 18) Pishko, R., Mckimpson, M. and Shewmon, P.G.: Metall. Trans. A, **10** (1979), 887.
- 19) 千葉隆一,大西敬三,石井邦男,前田啓吉:鉄と鋼,71 (1985),1542.
- 20) 酒井忠迪, 梶 晴男:鉄と鋼, 66 (1980), 1133.
- 21)高田啓督,子安善郎,竹田秀俊,福安憲次,越智達朗:鉄 と鋼,73 (1987), S1215.
- 22) 高瀬磐雄, 正岡 功, 池田伸三, 桐原誠信:鉄と鋼, 65 (1979), S929.
- 23) 高瀬磐雄, 正岡 功, 池田伸三:鉄と鋼, 67 (1981), S647.

- 24) 櫛田隆弘,古沢 递,志田善明,工藤赳夫,富士川尚男: 鉄と鋼,73 (1987), 1778.
- 25) 根本 正, 正岡 功, 田野崎和夫:溶接学会誌, 34 (1965), 773.

### 研究発表

(口頭)

- 2.25Cr-1Mo 鋼の水素侵食に及ぼす炭化物生成元素の影響, 中島宏興,宮地博文,山本重男,春日井孝昌,日本鉄鋼協会, 63.11.
- 2) 2¹/₄Cr·1Mo 鋼の水素侵食に及ぼすオーステナイト結晶粒度の影響,中島宏興,宮地博文,山本重男,日本鉄鋼協会,2,4

(誌上)

- 2¹/₄Cr-1Mo 鋼の水素侵食に及ぼす炭化物生成元素の影響, 中島宏興,宮地博文,山本重男,春日井孝昌,長谷川信一, 鉄と鋼,76 (1990), 1372.
- 2) 2¹/₄Cr-1Mo 鋼の水素侵食に及ぼす旧オーステナイト結晶粒度の影響,中島宏興,宮地博文,山本重男,鉄と鋼,77 (1991),1320.

# 繊維強化複合材の破壊素過程の計測解析技術に関する研究

経常研究 計測解析研究部 増田千利*,田中義久* 機能特性研究部 塩田一路 組織制御研究部 三井達郎 昭和 62 年度~平成元年度

### 要 約

金属基複合材料の破壊機構を明らかにし,破壊プロセスの計測法を開発するための基礎 データを得ることを目的とした。複合材料の変形・破壊プロセスを解析するための計測法に 関しては,まだ研究が継続していることもあって,ここでは強化繊維及び MMC の破壊機構 を検討した結果をまとめた。長繊維 MMC では,破壊の基本となる強化繊維の強度特性及び 破壊機構を検討した。特に強化繊維として代表的なボロン繊維を取り上げ,強度のワイブル 分布におけるばらつきの原因を破壊力学的立場から解析し,統計的挙動の力学的な意味づけ を行った。得られたデータと,破壊プロセスとを併せて破壊モデルの構築と,力学的な強度 解析を行うための基礎データが得られた。

一方長繊維 MMC に比べて異方性が少ないために,従来の製造・加工法が利用可能な短繊 維 MMC に関しては,実用性を考慮した場合,重要となる疲労特性と,破壊機構を検討した。 その結果ウイスカや粒子等の短繊維により疲労き裂発生抵抗が上昇し,疲労強度が向上する ことを明らかにした。しかし内部に製造時の欠陥などが存在する場合,それを起点としてき 裂が発生するために,疲労強度の向上が見込めないことを明らかにした。今後短繊維の形 状・寸法や,短繊維の密集した繊維状組織などのマクロな組織の影響,さらに MMC の材質 評価のため非破壊評価法の開発が重要であることを指摘した。

### 1 まえがき

一般に複合材料の多くは延性の大きいマトリックス 材料と高強度のセラミックス繊維とを組み合わせるこ とにより,マトリックスにない高強度の材料を新たに 人工的に創製したものである。これまでに各種プラス チック材料をマトリックスとした PMC が実用化され ている。一方金属をマトリックスとした MMC も民間 航空機の胴体部に利用されている。特に構造材料とし ては材料の強度を密度で除した比強度が高いことが複 合材料の利点で,今後各方面で利用されるものと期待 される。

*現在:損傷機構研究部

各種複合材料は強化繊維の形状により長繊維強化複 合材料,短繊維強化複合材料と呼び分けることが多い。 前者は連続繊維を強化材としているのに対して,後者 は切断繊維,ウイスカあるいは粒子を強化材としてい る点が異なる。両者は複合材料の製造方法やその後の 加工方法などにも違いがある。

本研究では MMC の破壊過程などの計測解析法を検 討するに必要となる破壊機構を主として検討した。 MMC の破壊過程の計測解析法に関しては,別テーマ で検討しており,得られた結果の一部はすでに報告¹ ^{~4)}している。そこで長繊維強化 MMC と短繊維強化 MMC の 2 つに分けて破壊機構を検討した。前者の場 合には強化繊維の破壊が MMC の破壊の主原因となる との考えからセラミック繊維,特にボロン繊維を取り 上げて破壊特性を調べた。また後者の場合にはSiC ウ イスカ及び粒子を強化材とし、アルミニウム合金をマトリ ックスとしたMMCで疲労破壊機構について検討した。

### 2 ボロン長繊維の破壊特性

### 2.1 まえがき

セラミック長繊維は MMC の代表的な強化材料であ る。これまでボロン,炭化珪素,カーボン,アルミナ 等が PMC, MMC, CMC などの強化材料として利用さ れてきた。これらのセラミック繊維は直径の大きさか ら大略 2 種類に分けられる。すなわち直径の大きい ボロン,炭化珪素と直径の小さいカーボン,炭化珪素, アルミナなどである。特に前者のボロンは航空機の胴 体にすでに利用される。また後者のカーボンはエポキ シ等プラスチックをマトリックスとした PMC に使用 されている。本研究では第一段階として取扱いの容易 さから直径の大きいボロン繊維を用いて破壊特性を検 討した。

これまでセラミック繊維の破壊特性は統計的な取扱 いをした研究⁵⁾や破壊形態の分類^{6)~7)}に関する研究が ほとんどで,破壊機構を調べた報告は非常に少ない。 本研究としては破壊特性を求めた後,破面観察を行い, 破壊起点に観察される初期欠陥,ミラーゾーンの形 状・寸法を基に,破壊力学的な立場から破壊機構を検 討した。

## 2.2 実験方法

CVD 法により製造された2種類のボロン繊維を用い た。両者ともタングステンを芯線とし,直径は約 140µmである。引張試験は JIS R7601 に規定されて いる炭素繊維引張試験法に従って,ゲージ長 100mm の試験片を 100本用意した。それぞれの試験片直径 と,評点間距離を測定した後,引張速度 0.5mm/min で引張試験した。破断時に弾性波による 2 次破断に より試験片の飛散を少なくするために,試験片表面に 粘着テープを張り付けた。破面観察は走査型電子顕微 鏡 (SEM)を用いて行った。

### 2.3 実験結果

### 2.3.1 引張特性

図1にボロン繊維の引張特性を示す。2種類のボロン繊維を以下では、それぞれA材、B材と呼び分けることにする。図1では破壊強度をワイブル確率紙上にプロットしてある。一般にワイブル確率はセラミックなどぜい性材料の破壊強度を検討する場合によく利用され、傾きmがデータのばらつきの大きさを表し、m値が大きいほど、ばらつきの小さく信頼性が高いことになる。



図1においてA及びB材とも低強度側でばらつき が大きく、高強度側では逆にばらつきが小さくなって いる。しかし平均的な強度はA材の方が、B材に比 べて大きい。低強度と高強度側とでばらつきの傾向が 異なる原因としては破壊機構が異なることが予想され たが、破面観察の結果、以下に述べるように低強度側 では、A、B材ともミラーゾーンの寸法が高強度側に 比べ大きかったこと以外に差は認められなかった。な お標点間内で破壊した試験片の割合はA材で75%、 B材で65%であった。

### 2.3,2 破面観察結果

ボロン繊維の引張破面は非常に複雑で,破断部近傍 で細かく繊維が砕けてしまうケースが多かった。破断 位置が明らかになった試験片は標点間内で破壊したも のの中で約半分しかなかった。破面観察の結果,起点 が明らかになった試験片では,破壊は表面破壊と,内 部破壊により生じており,ミラーゾーンは1個しか見 られなかった。

**写真1**にボロン繊維の引張破面のうち、表面破壊の代表例を示す。写真1(a)はA材の例で、試験片



写真1 ボロン繊維の表面破壊例

を傾斜させて観察したもので, CVD 法により製造し たボロン繊維の表面は写真の側面から明らかなように 凸凹していることがわかる。特に矢印のボロンの異常 成長部の底からき裂が発生していることがわかる。こ れに対して,写真1(b)はB材の場合で,矢印で示 すように表面に初期欠陥が存在し,それを起点として き裂が発生し,成長して破断に至っている。

起点が明らかな破面を詳細に観察した結果,両材と も従来から報告されているように,発生したき裂はミ ラー,ミスト,ハックルゾーンが誤められた場合があ った。この他に2次破断により一部欠けた破面も観 察された。更に起点近傍に直径1µm以下の欠陥が密 集して,表面から直接ハックルゾーンが観察される例 もあった。

**写真2**には内部の欠陥を起点として破壊した例を示す。写真2(a)はマクロ写真で、中央の直径約15 μmの白く円状に見えるのが芯線のタングステン線で、 その周囲がボロンである。芯線の周りを高倍率で観察 したのが写真2(b)で、白く半円状に見えるのが、 芯線で、比較的黒く見える部分がボロンである。白い 芯線との界面に黒く見えるのが、ボイドでそれを中心



⁽a) Type A,  $\sigma = 3.14$ GPa (b) Type A,  $\sigma = 2.24$ GPa

としてミラー,ミスト, ハックルゾーンが観察される。これは表面破壊の場合と同様であることから,形成機構 は同じと考えられる。

### 2.4 考察

### 2.4.1 ミラーゾーン深さと破壊応力との関係

破面観察の結果,表面に存在する欠陥や応力集中部 から発生したき裂はミラー,ミストゾーンを形成しな がら成長し,その後ハックルゾーンを形成して急速破 壊すると考えた。そこで急速破壊の開始はミストゾー ンとハックルゾーンの境界と考え,ミストゾーンの表 面からの深さ(ミラーゾーンとミストゾーンとの境界 が不明瞭であるために,以下では両者を併せた寸法を ミラーゾーン寸法とする)が材料の破壊特性に関係あ る値と考え,破壊応力と関係づけて検討する。

図2にミラーゾーンの深さと破壊応力との関係を 示す。A, B材とも表面破壊と内部破壊が観察された ので, 図中では記号を変えて表してある。まず表面破 壊のデータの場合について検討する。データはばらつ いているが,破壊応力はミラーゾーンの深さの増加に ともなって,両対数紙上でほぼ直線的に減少する。し かし全体的にはA, B材で一致せず同一応力に対する ミラーゾーン深さはA材の方がB材に比べ小さくな っている。なお強度分布で低強度側でばらつきが大き くなり,高強度側と傾向が異なっていたが,本整理で はその相違が認められなくなっている。

一方内部破壊について検討すると,データが少ない ために明確にはいえないけれども,A,B材とも余り 差はなく,破壊応力はミラーゾーン深さ(半径)の増 加に対してやはり直線的に減少している。芯線とマト リックスとの界面近傍に存在するボイドを起点として 発生したき裂がミラー,ミストゾーンを形成して成長



図2 ミラーゾーン深さと破壊応力との関係

写真2 ボロン繊維の内部破壊例

するために A, B 材の差は少なく, データの傾向が一 致したものと考えられる。

### 2.4.2 ミラーゾーンの形状

前項において表面破壊の場合,A,B材でデータの 傾向が異なることを述べたが,この原因を検討するた めに、ミラーゾーンの形状を調べた。破面写真上でミ ラーゾーンの表面長2a、と深さbを計測した。ここ でミラーゾーンの形状をb/aで表し、2aとの関係を 調べ、き裂起点による影響を検討した。その結果を図 3に示すが、白丸のA材の場合b/aは2aの増加に対 して減少する傾向にあるが、黒丸のB材の場合には 2aによらず、b/aが約1のまわりにばらついている。 なおB材の1点のみ傾向が異なっているが、この原 因は今後の検討課題である。



図3 ミラーゾーン形状とミラーゾーン深さとの関係

これらの傾向の違いは破面観察の項でふれたように, A 材, B 材で起点が異なっていることに起因すると考 えられる。すなわち A 材では表面の異常に大きく成 長したノジュラーの底からき裂が発生していたが,き 裂の発生部が広いために,表面方向にき裂が成長する ために b/a 値が 1 以下になったものと考えられる。 これに対して B 材では表面に存在する深さ約 1 µ m 以 下の初期欠陥を起点として発生したき裂が,ほぼ半円 状に成長しているものと考えられる。これが図 2 に おいて A, B 材の表面破壊のデータが一致しない原因 である。

# 4.3 ミラーゾーン寸法と応力拡大係数との関係

図4 にミラーゾーン形状を考慮して計算した応力 拡大係数⁸⁾とミラーゾーン深さとの関係を示す。1 点 のみを除いて表面破壊及び内部破壊場合とも、ミラー ゾーン深さに無関係に応力拡大係数はほぼ一定になっ



図4 ミラーゾーン深さと応力拡大係数との関係

ている。特に表面破壊の場合には、2.4.1項で述べ たように、A、B 材でデータが一致しなかったが、本 整理ではばらつきはあるが、両者の差はかなり少なく、 ほぼ一致していると考えても良い。これは2.4.2 項でふれたように、ミラーゾーンの形状が両材料で異 なることによると推測される。

一方内部破壊では当然のことながら、A、B材でミ ラーゾーンの形状に相違が認められなかったために、 A、B材のデータがほぼ一致したと言える。

表面破壊と内部破壊で一定となる応力拡大係数が前 者で平均で約 9.8MPa・m^{1/2},後者では約 4.6MPa・ m^{1/2}と約 2 倍異なっている。この原因は現在不明で あるが,一つの原因として繊維の軸方向に残留応力が 分布していることが考えられる。繊維はタングステン とボロンから構成されている。両者の熱膨張係数⁹⁾は  $4.5 \times 10^{-6}$ ,  $8.3 \times 10^{-6}$ とボロンの方が約 2 倍大きい。 このために製造時に高温から冷却される段階で,ボロ ンの収縮率が大きいためにタングステンに圧縮の残留 応力が生じると考えると,定性的には説明できる。

表面破壊と内部破壊の応力拡大係数の差が,残留応 力のみに起因すると考えると,表面近傍と芯線近傍で は約1.5GPaの残留応力が異なることになる。一方破 断後ある期間をおいて再度破面を観察した結果,芯線 のタングステンが破面から突き出していることが確認 された。これはA,B材とも同様であった。これから まわりのボロンの残留応力により芯線のタングステン 拘束されていたものが,破断により圧縮残留応力が解 放され,破面上に突き出したものと考えられる。なお 破面観察の結果芯線近傍のボロン部に微細なき裂が認 められたが,これはタングステンの突き出しにより生 じたものと考えられる。

### 2.5 小 括

複合材料の代表的な強化繊維として用いられてきた ボロン繊維を用いて,強度のばらつきを検討すると共 に,破面観察結果を基に力学的な検討を加えた結果, 破壊の起点は製造時に生じる微小な欠陥及び応力集中 部であること,更にき裂の安定成長部の形状寸法を基 に力学的な解析を行った結果,強度分布で差が認めら れた,低強度側では高強度側と基本的に破壊機構が異 なることはなく,き裂の大きさが異なることのみで, 力学的に同様な整理が可能で,両者に相違は認められ ないことが分った。

以上に述べた結果以外にも強度に及ぼすゲージ長の 影響,試験速度の影響に関しても検討を行った結果, 基本的には本検討結果と同様に整理可能であり,それ ぞれの影響因子の検討が可能であることを確認した。 更にボロン以外の繊維,例えば炭化珪素についても検 討を行っている。基本的には同様な検討が可能である と考えている。

### 3 短繊維強化 MMC の疲労破壊機構

### 3.1 まえがき

金属基複合材料(MMC)は高比強度材料であるた めに、これまでに航空・宇宙機器材料として利用が期 待されている。これまで材料開発が中心で、その段階 で検討のために引張り特性のみは代表的な強度特性と して求められてきた。しかしこれらの複合材料も製造 法がある程度確立され、かなり安定して材料が作製可 能な段階となってきたといえる。そこで疲労特性など が実用上非常に重要な特性になってきた。

これまでに複合材料に関する疲労特性の研究から, 特に長繊維を強化材とする MMC で,しかもき裂が繊 維と直角に成長する場合,繊維の破壊そのもので特性 が決まるために,疲労特性はあまり問題とならないと いえる。これに対してき裂が繊維と平行に成長する場 合には,き裂はマトリックス中を成長するために,直 角の場合に比べて繊維による抵抗は全くないといえる。 しかしこのような異方性を持った MMC では応力負荷 の方向あるいは発生する可能性のあるき裂の成長方向 を考慮して使用されるために,問題はないように考え られる。

一方ウイスカや粒子により強化した MMC は上述の 長繊維強化 MMC に比べ,強度は低いが,異方性が少 ないことにより製造方法や加工方法が従来の技術を利 用可能なことから,最近研究開発されている。そこで ここでは,それらの疲労特性を求めると共に,破壊機 構を検討した。 3.2 実験方法

### 3.2.1 供試材

供試材は SiCw/A2024, SiCp/A356, SiCp/A357 である。なおマトリックス材料としては A2024-T6, A356-T6, A357-T6で,特に A356-T6, A357-T6 は自動車などに用いられている代表的な材料であ る。SiC ウイスカ (CiCw) は平均直径約 0.5 µm で長 さが約 15 µm と非常に小さなもので,非常に高強度 な材料である。また SiC 粒子 (SiCp) は約 10, 20 µ m とこれまた非常に小さなものである。

SiCw/A2024 MMC は粉末法でプリフォームを作製 後、ホットプレイスで焼結し、その後押し出し加工し てある。また SiCp/A356、SiCp/A357 MMC はいず れも鋳造法で作製されたものである。いずれも T6 の 熱処理を施した。

### 3. 2. 2 試験方法

疲労試験片は荒加工後熱処理を施し、その後仕上げ 加工を行った。平行部直径は6mmである。試験片は 表面をダイヤモンドペーストで研磨してある。疲労試 験は小野式回転曲げ疲労試験機を用いて、室温大気中 で行った。一部150℃における疲労試験をクラウゼ 型疲労試験機を用いて大気中で行った。なお MMC の 機械的性質を求めるために、引張試験も行った。

### 3.3 疲労試験結果

### 3.3.1 疲労寿命

図5 に SiC ウイスカ (SiCw)及び粒子 (SiCp)分 散アルミ合金基 MMC の回転曲げ高サイクル疲労特性 を示す。図中の記号は材料,含有率などにより変えて ある。このために定量的な検討はさしひかえて,傾向



図5 SiC ウイスカ, 粒子強化アルミニウム合金基複合材料の 常温における疲労特性

のみを説明する。

図 5 はとりあえず両対数紙上にデータをプロット してあるが、 $N_f$ =10⁷回までいずれのデータもほぼ直 線的に減少していることがわかる。まず SiC ウイスカ 強化 MMC (SiCw/A2024-T6) についてみると、 $N_f$ =10⁷回における疲労強度は Vf=0% に比べて Vf= 10,20%の方が高くなっている。これらの MMC で は疲労強度が表面粗さにより影響を受けるとの指摘も ある。平滑試験片の場合には切り欠き試験片の場合に 比べて試験応力が高いために、発生したき裂はすぐに 成長して破断に至る。このために疲労限度に対する応 力は大略き裂の発生応力と考えてもよい。

なお SiCw/A6061MMC の回転曲げの疲労強度は母 材(Vf=0%)に比べて MMC の場合向上しているこ と¹⁰⁾, SiCw/A7075MMC の例でもやはり母材に比べ て MMC の疲労強度はやはり向上すること¹¹⁾が報告さ れている。

一方SiC粒子強化アルミニウム合金MMCについては一 部SiC ウイスカ強化MMCと一緒に図5に示してあるが、  $N_f = 10^7$ 回における疲労強度は丸印のウイスカ強化 MMC に比べ全体的に低くなっている。粒子強化 MMC では SiC/A356 材の  $V_f = 20\%$ の場合をのぞいて、 ウイスカ強化 MMC と同様に Vf = 0% の母材に比べて 疲労強度は向上している。しかし Vf = 20% の SiCp/ A356 の場合には疲労強度が、母材の場合にほぼ一致 する。以下に破面を示すが表面下のボイドを起点とし て破壊していた。

マトリックスの異なる例として SiCw/A6061MMC の疲労特性を検討して例が報告されているが, 粒子強 化により疲労強度が母材に比べてほとんど向上が認め られない¹¹⁾。今回の結果とまとめてみると, 製造に よる欠陥などが非常に小さいと疲労強度の向上が期待 できると考えられる。

特に MMC として期待されているのは高温における 疲労特性と考えられるが,150℃ における SiCw/ A2024MMC に関して得られた結果を 図6 に室温の データと併せて示してある。室温の MMC の疲労強度 に比べると低下するが,室温の母材の疲労強度に比べ るとまだかなり高いといえる。

以上SiCウイスカ及びSiC粒子強化MMCアルミニウム 合金基MMCの疲労寿命に関して最近の研究状況も含 めてまとめたが,定性的にはウイスカで強化した方が疲 労強度は高い傾向にあると言えるが,形状の効果につ いては今後検討する予定である。

3.3.2 破面観察



図6 SiCw/A2024MMCの高温における疲労特性

疲労破面は従来のアルミニウム合金の場合とは非常に 異なる場合がある。特にSiCウイスカ強化MMCの場合に 異なる。写真3にMMCの常温におけるマクロ疲労破 面例を示す。写真上で黒味を帯びた領域が疲労破面で ある。なお矢印で示した部分が疲労起点部である。写 真(a)のSiCw/A2024MMCの場合,疲労破面部は 表面からの深さ約2.0mmと非常に浅い。一方写真 (b),(c)の粒子分散MMCの場合疲労破面と思われ る黒味を帯びた領域が数カ所認められることがあった。 写真(d)はAC4CH合金の例であるが,表面に約 1.0mm 深さの欠陥が認められ、これが疲労き裂の起 点となっていた。

写真4にはMMCの疲労き裂の起点部の観察例であ る。写真(a)のSiCw/A2024MMCの場合,疲労き 裂の起点部は写真上英字A,Bと示した部分である。 領域Aは破面がつぶれた領域で,B部はき裂成長部 に対して約45度傾斜していた。これは従来アルミ合 金で観察されているStage I型き裂である。写真(b) のSiCp/A356MMCで含有率10%の例では表面直下 に約20 $\mu$ mの欠陥が認められ、これが疲労き裂の起 点となっていた。なお含有率20%の場合には疲労破 面上に複数の内部欠陥が観察された。写真(c)の SiCp/A357MMCの例では欠陥が認められることはあ まりなかった。

写真5 には SiCw/A2024MMC で含有率 10% の疲 労き裂成長部の観察例である。成長部ではディンプル が支配的であったが,一部ウイスカの少ない領域で, ディンプルにかこまれた部分にわずかながらストライ エーションが観察されることがあった。しかし含有率 20% の場合にはストライエーションはほとんど観察 されず,疲労破面といえどもディンプルが支配的であ った。一方粒子分散 MMC では疲労破面は粒子が破面









 $\begin{array}{ll} \text{(a)} & \mathrm{SiC}w(10)/\mathrm{A2024}(\,\sigma_{a}\!=\!245\mathrm{MPa},\mathrm{N_{f}}\!=\!1.17\!\times\!10^{7}) \\ \text{(b)} & \mathrm{SiC}_{P}(10)/\mathrm{A356}(\,\sigma_{a}\!=\!137\mathrm{MPa},\mathrm{N_{f}}\!=\!1.01\!\times\!10^{7}) \\ \text{(c)} & \mathrm{SiC}_{P}(10)/\mathrm{A357}(\,\sigma_{a}\!=\!157\mathrm{MPa},\mathrm{N_{f}}\!=\!2.03\!\times\!10^{6}) \\ \end{array}$ 

写真4 疲労起点部の観察例



σ_a=254MPa, N_f=9.26×10⁶
 写真5 疲労き裂成長部の観察例

上に観察される以外はマトリックスのアルミ合金の場 合とほとんど差はなかった。

- 3.4 考察
- 3.4.1 疲労き裂発生及び成長機構

3. 3. 2項の破面観察結果を基に考えられる疲労

き裂の発生,成長機構を図7,8に示す。まず疲労き 裂発生機構であるが図7(a)に示すように,ウイス カ強化MMCの場合ウイスカのまばらなマトリックス 部からき裂が発生し,その後試験片表面に対してと約 45度方向にすべりによりき裂が成長する。このとき き裂はウイスカに達すると,それを切って進むか,あ るいは避けて進む必要がある。このき裂はMode II, III あるいはそれらの混合モードで成長するために, き裂の開口量が少ない。このためにウイスカは成長に 対し大きな抵抗を示すことになる。一方粒子強化 MMC の場合にもほぼ同様な機構が考えられるが,ウ イスカと粒子の形状・寸法が異なり,それがどの様な 影響を及ぼすかについては,今後明らかにする必要が ある。

図7(b)は表面下に欠陥が存在する場合の例を示 したが、このような欠陥があると、それを起点として 疲労き裂が発生することになる。このために疲労強度 向上は大きく見込めないことにある。

次に疲労き裂成長機構に関して図8に示した。疲 労き裂の周囲には従来から指摘されているように,非



図7 短繊維強化 MMC の疲労き裂発生機構



図8 短繊維強化 MMC の疲労き裂成長機構

常に薄く降伏した領域(塑性変形域と呼ばれている) が形成されている。これが小さい場合には図8(a) (b)に示すようにき裂は例えばSiCウイスカや粒子を 切るかあるいは避けて進まなければならないことにな る。このために均質材料に比べ,非常に大きな抵抗に なるといえる。この傾向はウイスカや粒子の種類によ らず同じであると考えられる。この領域は疲労き裂成 長のごく初期の部分に対応するために,例えば疲労き 裂の発生部やその近傍の部分しか当てはまらないとい える。

図8(c),(d)に示すように変形域が大きくなると,

強化材料の影響が小さくなると、今度はウイスカや粒 子を含むことにより、その周囲にボイドや副き裂が形 成され、主き裂と合体しながら成長するために、急速 にき裂は成長して破断に至る。このために疲労き裂成 長範囲としては小さくなるといえる。また複合化によ り材料そのものが均質材料に比べ、脆性になっている ことも考慮する必要がある。

疲労破面の領域を写真上で測定し、従来から良く用いられているき裂材料の強度評価パラメータである応力拡大係数(K)を計算から求め、含有率に対して整理した結果を図9に示す。図中には破壊靱性値K_{IC}も同時にプロットしてある。K_{IC}値については文献データである。まずK_{IC}は含有率が増すと減少することは明らかである。マトリックス材料により、K_{IC}値そのものは異なっていることは当然である。

これに対して疲労破壊の領域はき裂が発生(K_{th}) して最終破壊(K_{fc})するまでの範囲を図中でハッチ ングしてある。これから K_{IC} の場合と同様に,含有率 の増加により K_{fc} は低下している。K_{th} ~ K_{fc} の間が疲 労破壊した K の範囲である。これからその範囲は約 10MPam^{1/2}であり,均質材料に比べて非常に小さい といえる。さらに K_{fc} 値は V_f=20% で約 10MPam^{1/2} とかなり低い。

以上のようにウイスカや粒子の疲労強度に及ぼす影

Kik Kic Kic

Ø.

Ш

Æ

モード I 疲労 き裂域

30

 $\Delta$ 

| 🗡 A2024 w

V

凶

10

材料

SiCw/A2024

SiCw/A6061

SiCw/A5456

SiCp/MB78

SiCp/A6061

SiCp/A356

SiCp/A357

0

Δ

 $\Delta$ 

 $\Delta$ 

577

Ш

50

40

30

20

10

A356p

10

A3571

Kmax(MPa·m^{1/2})

志力拡大係数,



20

含有率, Vf(%)

響としては、良くなる点としては疲労き裂発生機構に あり、逆にき裂が成長する領域では良くなる場合もあ るが、脆性材料である点からして、使用する側から考 えると非常に使いにくい材料であるといえる。すなわ ち疲労き裂が発生すると、き裂長さが非常に短かいの にも係わらず、破断に至るために従来からの非破壊的 な検査手法の向上を計らないと、捕らえられない場合 がないともいえないためである。これらについての検 討はこれからの研究に待たなければならない。

### 3.4.2 疲労強度の含有率依存性

疲労強度に及ぼす SiC ウイスカや SiC 粒子の含有率 の依存性についてもデータが少なく,定性的な議論し かできない。これまで得られたデータと文献データを 併せて 図10に示す。縦軸は母材の疲労強度に対する MMC の疲労強度の比,すなわち疲労強度の上昇率を, 横軸には含有率をとって示したものである。なお疲労 強度としては  $N_f = 10^7$ 回における値をとってある。こ れから SiC ウイスカ強化 MMC の場合には  $V_f$ が増す にしたがって上昇しているが、 $V_f = 20\%$ では飽和す る傾向にある。これは材料内部の不均質組織や欠陥の 割合が増すために、疲労強度の上昇が鈍くなることに よるものと考えられる。マトリックスの影響としては A7075,A2024,A6061の順に疲労強度が低下する 傾向にある。データが少ないために、断定できないが、 アルミニウム合金ではマトリックス材料の強度が高い方



**図10** SiCw/A2024, SiCp/A356, SiCp/A357MMC の疲労強度 比と含有率との関係

40

がウイスカの効果が大きい傾向にありそうである。

疲労強度のデータを求めることは、かなり面倒であ るために、よく求められている引張強度と疲労強度の 関係がわかれば、設計に役立つものと思われる。そこ で図10で用いたデータを基に、引張り強度と疲労強度 との比の含有率依存性を調べてみた例を図11に示す。 これから引張り強度と疲労強度の比はアルミニウム合金 マトリックスのMMCでは約0.35~0.40 近くにあるとい える。ジュラルミン¹²⁾の従来データの平均値は約 0.38 に対して、鋳物合金¹²⁾では約 0.35 と低くなって いるが、これは材料内部に存在するあるいは試験片表 面の鋳造欠陥などの大きさに影響しているものと考え られる。



図11 疲労強度/引張強度と含有率との関係

引張強度と疲労強度の関係を別のまとめ方をした例 を図12 に示す。図中には文献から求めたジュラルミ ン及びアルミニウム鋳造合金のデータ¹²⁾もプロットして ある。図中の直線を目視で引いたもので、あくまで参考 である。まずジュラルミンのデータは引張強度が 550MPaまでは引張強度と疲労強度との間に比較的よ い直線関係がありそうである。しかしそれ以上の範囲 では疲労強度は飽和する傾向である。これに対し、鋳 物合金では引張り強度が 200MPa以上で飽和する傾 向になっている。

これに対してウイスカ強化 MMC の場合にはマトリ



図12 疲労強度と引張強度との関係

ックス材料に飽和する強動を越えて,疲労強度が上昇 する傾向にある。また粒子強化 MMC の場合にも同様 である。このことは母材に比べ高強度側での疲労強度 が得られるといえる。

### 3.5 小 括

以上SiC ウイスカあるいは粒子等短繊維強化アルミニ ウム合金基複合材料(MMC)の疲労特性及び破壊機構を 検討した結果、ウイスカ強化 MMC では常温及び高温 における疲労き裂発生抵抗がウイスカにより著しく大 きくなるために、母材に比べ疲労強度が非常に向上す ること、また粒子分散強化 MMC でも同様な傾向が認 められたが、疲労強度の上昇率はウイスカ含有材に比 べ低かった。これはウイスカと粒子の形状等の影響と 考えられる。しかし後者では製造時に生じた欠陥寸法 が大きい場合には、それが疲労き裂の起点となるため に、疲労強度の向上はほとんど見込めないことが分か った。短繊維強化 MMC の疲労強度に及ぼす強化繊維 の寸法,形状及びマクロな組織の影響13)を明らかに することが、今後の課題である。さらに製造後 MMC の内部欠陥評価のために非破壊的手法を開発する必要 がある。

### 4 結 論

以上長繊維 MMC の強化材料として使用されている ボロン繊維の強度特性を,破面観察結果を基に破壊力 学的立場から解析した結果,ワイブル強度分布におけ る傾斜 m の異なる領域の強度が統一的に解析可能で あり,破壊機構に相違が認められないことを明らかに した。強化繊維の強度分布を基に長繊維 MMC の引張 強度を物理的立場から解析可能になった。今後得られ た結果を基に,SiC,C,Si₃N₄,Al₂O₃繊維など代表的 な繊維の破壊強度解析に応用して行く予定である。さ らに本研究で検討できなかった,基礎的な破壊機構を ミクロな立場から検討する必要があることが分かった。

一方短繊維強化 MMC に関しては非常に実用的な特 性である疲労強度,破壊機構を検討し,ウイスカや粒 子の強化機構を明らかにし,これらの MMC の疲労強 度上昇のメカニズムを検討できたが,今後更に強化繊 維の形状,寸法,マクロな組織の影響を明らかにする ことが重要であることを指摘した。

### 参考文献

- 1) 增田千利:金属, (1991) p29.
- C. Masuda, Y. Tanaka, K. Usami, T. Hirano, Y. Imai, I. Siota, E. Furubayashi, H. Iwasaki: Nondestructive Testing and Evaluation, (印刷中).
- 3) 田中義久, 増田千利, 宮坂千晶: 材料, (印刷中).
- 4)田中義久, 増田千利, 字佐美勝久, 平野辰巳, 今井義雄, 塩田一路, 古林英一, 岩崎 博:鉄と鋼, (3月号掲載予定).
- 5)合田公一,福永秀春,東原昭仁:日本機械学会論文集論, 52A (1986) p1184.
- 6) G.K. Layden: J. Mat. Sci., 8 (1973) p1581.
- 7) J.V. Biggio, O. Vingsbo: ibid, 11 (1976) p273.
- "Stress Intensity Factor Handbook", Vol. 2(1986) p669, p822.
- 9) 理科年表, (1985) 物 57.
- "複合素材に関する調査研究一繊維強化金属複合材一", (大阪科学技術センター刊),(昭和62-3), p23, p24.
- 11) S.V. Nair, J.K. Tein and R.C. Bates: Int. Met. Rev., 30(1985) p275.
- 12) 疲労データの設計資料(日本機械学会編)(1977) p99.
- 13) 增田,田中,山本,深沢:日本複合材料学会誌,17(1991) p66.

#### 研究発表

- (口頭)
- SiC ウイスカ及び SiC 粒子強化アルミ合金の疲労破面,増田 千利,田中義久,日本材料学会第6回フラクトグラフィシン ポジュウム,昭和63.6.2
- Fatigue Properties of SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, 7th Int. Conf. of Fracture, 1988. 3, Houston (USA).
- 3) Fatigue Fracture Mechanism for SiC Whisker or SiC Paticulate Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, 1st Japan Ins. SAMPE Symp. and Exp., 1989. 12, Chiba.
- 4)SiC ウイスカ及び粒子分散強化複合材料の疲労特性,増田千利,田中義久,日本鉄鋼協会第118回講演大会,平成1.9.
- 5) SRX線 CT による複合材料の内部観察条件の検討, 増田千利, 田中義久, 字佐美勝久, 平野辰巳, 日本鉄鋼協会第118回 講演大会, 平成1.9.
- 6) SiC ウイスカ及び粒子分散強化複合材料の疲労き裂成長特性, 増田千利,田中義久,日本鉄鋼協会第118回講演大会,平 成1.9.
- 7) ボロン繊維の引張破壊機構, 増田千利, 田中義久, 日本鉄鋼

協会第118回講演大会,平成1.9.

- Development of SiC Whisker Reinforced TiAl Intermetallic Compound Materix Composite, C. Masuda, Y. Kaieda, Y. Tanaka, M. Ohtaguti, N. Oguro, Japan-US SHS Seminnar, 1990. 1, Tsukuba.
- 9) SR を用いた単色 X線 CT による金属基複合材料の内部観察, 増田千利,田中義久,宇佐美勝久,平野辰巳, PF シンポジ ュウム,平成 2.2.
- 10) SiC ウイスカ強化複合材料の高温疲労特性,田中義久,増 田千利,日本金属学会第106回講演大会,平成2.4.
- 11) SR を用いた単色 X 線 CT による金属基複合材料の内部破断 繊維観察, 増田千利, 田中義久, 字佐美勝久, 平野辰巳, 日 本金属学会第 106 回講演大会, 平成 2. 4.
- 12) Fatigue Fracture Mechanism of Discontinuous Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, M. Fukazawa, 1st Japan-France Composite Seminnar, 1990. 3. Paris.
- 13) SiC ウイスカ強化複合材料の高温疲労特性,田中義久,増 田千利,日本材料学会第7回フラクトグラフィシンポジュウム,平成2.6.
- 14)ボロン繊維の引張破壊機構,田中義久,増田千利,日本材 料学会第7回フラクトグラフィシンボジュウム、平成2.6.
- 15) Fatigue Crack Propagation Properties for SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Aluminum Matrix Composites, 6th Japan-US Composites Symp., 1990. 6, Hatiooji.
- 16) 超音波顕微鏡による MMC の内部観察,田中義久,増田千利,日本材料学会第7回X線材料強度シンポジュウム,平成2.7.
- 17)ボロン繊維の引張特性の破壊力学的検討,田中義久,増田 千利,日本鉄鋼協会第120回講演大会,平成2.9.
- 18) Fatigue Crack Propagation Mechanism of SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, M. Yamamoto, M. Fukuzawa, ASM Int. Symp. and Exp., 1990. 10. Detroit.
- 19) Observation of Inner Fibers for Metal Matix Composites by X-ray CT Using Synchrotron Radiation, C. Masuda, Y. Tanaka, T. Usami, T. Hirano, Y. Imai, I. Siota, E. Furubayashi, H. Iwasaki, ASM Int. Symp. and Exp., 1990. 10. Detroit.
- 20) Nondestructive Evaluation of Inner Fibers and Defects for Metal Matrix Composites by X-ray CT Using Synchrotron Radiation, 5th Int Symp. of Nondestructive Characterization Of Materials, (1991-5), Karuizawa.
- 21) Fracture Analysis of Tensile Strength for Boron Fibers, C. Masuda, Y. Tanaka, 8th Int. Con. Composite Materials, 1991. 7, Hawaii.
- 22) High Temperature Fatigue Fracture Mechanis for SiC Whisker Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, M. Yamamoto, M. Fukuzawa, 8th Int. Con. Composite Meterials, 1991. 7, Hawaii.
- (誌上)
- 1) 超音波顕微鏡, 增田千利, 金属, (1988), 82.
- Fatigue Properties of SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, Proc. of 7th Int. Conf. of Fracture, Houston (USA), (1988. 3) 3089.
- SiC ウイスカ及び SiC 粒子強化アルミ合金の疲労特性,増田 千利,田中義久,鉄と鋼,75 (1989) 1753.

- 4) Variation of Fractographic Appearance for Different Microstructures in Welded Joints Having the Same Fatigue Crack Propagation Properties., C. Masuda, A. Ohota, M. Kosuge, S. Nishijima, Int. J. Fatigue, 9 (1987) 233.
- Fatigue Fracture Mechanism for SiC Whisker or SiC Paticulate Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, Proc. of 1st Japan Ins. SAMPE Symp. and Exp., (1989. 12) 1049, Chiba.
- 6) Development of SiC Whisker Reinforced TiAl Intermetallic Compound Materix Composite, C. Masuda, Y. Kaieda, Y. Tanaka, M. Ohtaguti, N. Oguro, Proc. of Japan-US SHS Seminnar, (1990. 1) 198, Tsukuba.
- Fatigue Fracture Machanism of Discontinuous Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, M. Fukazawa, Advanced Composite (1990) 62, Sirpe Pablishers, Paris.
- Argolithm for 3-dimensional Analysis of Cleavage Facet and Its Application for Brittle Fracture Surface of Steels, T. Takano, H. Sumiyoshi, C. Masuda, ISIJ, 30 (1990) 552.
- 9)へき開ファセット破面領域の3次元解析アルゴリズムの開発 とその鉄鋼材料のぜい性破面会席への応用,住吉英志,高野 太刀雄,増田千利,鉄と鋼,77(1991)298.
- 10) SiC ウイスカ及び SiC 粒子強化アルミ合金の疲労特性に及

ほす含有率依存性,増田千利,田中義久,山本元広,深沢 稔,日本複合材料学会誌,17 (1991) 66.

- SiC ウイスカ強化複合材料の高温疲労特性,田中義久,増 田千利,山本元広,深沢 稔,材料,40(1991)748.
- 12) ボロン繊維の引張特性の破壊力学的検討,田中義久,増田
   千利,栗山俊彦,材料,40(1991)869.
- 超音波顕微鏡の複合材料評価への応用, 増田千利, 金属, 1991, 29.
- 14) 複合材料の疲労特性, 増田千利, 軽金属, 41(1991) 541.
- 15) Fatigue Fracture Mechanism Of SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, J. Mat. Sci., (1991) (印刷中).
- 16) 超音波顕微鏡による複合材料の変形・破壊挙動解析,田中 義久,増田千利,宮坂千晶,材料(印刷中).
- 17) SR による単色 X 線 CT を用いた金属基複合材料の内部繊維, 欠陥評価,田中義久,増田千利,宇佐美勝久,平野辰巳,今 井良雄,塩田一路,古林英一,岩崎 博,鉄と鋼 (3月号掲 載予定).
- 18) Nondestructive Evaluation of Inner Fibers and Defects by Xray CT Using Synchrotron Radiation, C. Masuda, Y. Tanaka, K. Usami, T. Hirano, Y. Imai, I. Siota, E. Furubayashi, H. Iwasaki, Nondestructive Testing and Evaluation, (印刷中).

# 宇宙往還機等とその材料に関する調査研究

調査研究 材料設計部 山崎道夫,呂 芳一,山県敏博,新井 隆^{*} 富塚,功, 力学特性研究部 河部義邦,貝沼紀夫,萩原益夫,藤田充苗, 機能特性研究部 塩田一路 損傷機構研究部 増田千利 昭和 63 年度~平成 2 年度

### 1 緒 言

この研究は当時国産宇宙往還機開発の機運が高揚し たのにともない,金属材料技術研究所がそれに対応す る為の準備として行なった調査研究である。

調査の結果は「宇宙往還機等とその材料に関する調 査研究報告書」¹⁾として既に公にされている。

### 2 報告書の概要

報告書は全13章よりなる。各章の内容の概要は以 下のとおりである。

第1章 はじめに……人間と飛翔(全2ページ)

1903年のライト兄弟の飛行機の開発の成功から 1986年の宇宙ステーションミールの実験,1968年 の宇宙委員会の発足までの経緯を説明し,本調査研究 の目的が材料を主体としたものであることを述べた。 第2章 宇宙往還機の概要(全9ページ)

航空機の飛翔の原理およびロケットの飛翔の原理を 説明し、宇宙往還機が航空機とロケットのそれぞれの 特徴を合せ持った飛翔体であることを説明した。過去 に於ける宇宙往還機の構想と費用を紹介した。 第3章 宇宙往還機の機体(全3ページ)

宇宙往還機の飛行軌道と熱・空力環境を紹介した。 図1は各種の宇宙往還機の軌道とマッハ数および輻射 平衡温度を示したものである。さらに飛翔体の速度と



図1 各種宇宙往還機の軌道とマッハ数及び
 輻射平衡温度(Tr°C)²⁾

機体の形状との関係を紹介した。宇宙往還機の構造と, 機体が達する考えられる温度を高度 2000 メートルを マッハ0.5 で飛行する場合を例として示した(図2)。 第4章 宇宙往還機の機体材料(全 29 ページ)

機体の構造を部位毎に示し,機体材料に求められて いる機能および性能として温度の重要性を力説した。 所要の温度に耐え,かつ他の条件にも適う材料として, 部位に応じてアルミニウム合金,アルミニウムマトリ ックス複合材料,炭素繊維-樹脂複合材料,チタンマ トリックス複合材料,チタン合金,スーパーアロイ, セラミックスマトリックス複合材料,リフラクトリー アロイ,炭素/炭素複合材料を挙げ,それらの耐熱性 を示した(図3)。耐熱構造の要素様式としてホット

### 金属材料技術研究所研究報告集13(1992)



図2 宇宙往還機の構造と高度20kmをM6.5で飛行す る場合の各部の温度²⁾

SPACE TRANSPORTATION SYSTEMS

ALUMINUM ALLOYS		- EXTER	NAL SURFA	CE(Orbiter) >>	H I	7
ALUMINUM MATRIX COMPOSITES	211110	1000	[ <b> -</b> ≪— E!	TERNAL SU	RFACE(SSTO)	+
GRAPHITE/RESIN COMPOSITES	100000		1	I INLE	T WALLSISS	
TITANIUM MATRIX COMPOSITES			5		HLE	ADING EDGES(SSTO)
TITANIUM ALLOYS		12/	23332	LEADING ED	GES(Orbiter)	4
SUPERALLOYS					NOSE CAPSIS	STOI
CERAMIC MATRIX COMPOSITES		<u>annaidh a</u>	88000	aadaaa		, ,
REFRACTORY ALLOYS						
CARBON/CARBON COMPOSITES	um	mm	mmi	mm	miniq	22
Material developed 30	0 60	0 90	00 12	00 15	00 180	0
material deteroped		TEMP	ERATU	RE K		
777777 Material in advanced stages	100	400	700 1	000 1	300 1	600 1900

control of development for the for the for the for the former the

### 図3 二つのタイブの宇宙往還機の適用部位温度と 候補材料³¹

ストラクチャー, 遮熱構造, 断熱と冷却の組合せ, 制 御冷却構造などを挙げ, それぞれを紹介した。チタン 合金によって, 遮断構造からホットストラクチャーへ と進歩した例を紹介した。熱防御システムの例として, スペースシャトルのノーズコーンの例, 胴体部の例, 将来の発展の方向などを紹介した。主構造材料の候補 材料となっている耐熱材料を挙げ, それぞれ比較した (図4,表1-2)。チタン合金製の熱防護材を紹介し た。ニッケル基合金製の熱防護材とその性能を紹介し た。高温構造用材料として有望な金属間化合物を挙げ (表3), その中の主なものについて特性を紹介した。 将来の材料特性の目標値と開発すべき材料を論じた (図5-7)。宇宙往還機用材料の開発目標と研究課題 を論じた(表4)。

第5章 宇宙往還機のターボエンジンとその材料 (全7ページ)

ターボ系エンジンの構造とその使用できる飛行マッ



図4 宇宙往還機主構造の候補材料比較⁴⁾

表1 主構造の候補材料5)

材料	適用部位	適用理由
ポリイミド樹脂 複 合 材 料 (CF/PI)	<ul> <li>○ 往還機の主たる 構造材料として 全般的に使用す る</li> </ul>	<ul> <li>○重量軽減効果大</li> <li>○耐熱温度が高い</li> <li>○         ひかみ防御は不     </li> </ul>
チタン合金	<ul> <li>○取付金具など荷 重密度の高い部 位</li> </ul>	要となる領域が広い
金属系複合材料 (SiC/Al)	<ul> <li>○主契上面外板, 推進装置支持部 材など形状が単 純で,高い剛性 が要求される部 位</li> </ul>	<ul> <li>○重量軽減効果大</li> <li>○主翼上面外板は 熱防御材不要と なる。</li> </ul>
スーパーアロイ (Renē-41等) 及び カーボン/カーボン	<ul> <li>マ寸法的な制約が 厳しく、しかも 耐熱性が要求される主翼チップ</li> <li>・フイン、カナ</li> <li>ード,舵面など</li> <li>・ノーズ、前緑、</li> <li>・旅面など極めて</li> <li>高温になる部位</li> </ul>	<ul> <li>○寸法制約をクリ ャーできる</li> <li>○極高温に耐える 材料で軽い</li> </ul>

ハ数を紹介した。ターボファンジェットに現在使用さ れている材料と将来使用される可能性のある材料を紹 介した(図8)。ターボラムジェットエンジンの概要 を紹介し、それに使用される材料の要求特性をターボ ジェットエンジンの場合と比較した。

第6章 宇宙往還機のラム系エンジンとその材料 (全18ページ)

宇宙往還機の推進系の中でラム系エンジンの占める 位置を解説した。エアーターボラム系エンジンを第5

### 宇宙往還機等とその材料に関する調査研究

t	才 料	上限温度	重量 軽減 (%)	成形力 1987	n工性 1990	材 料 生産 1987	半の 状況 1990	材料: 1987	コスト 1990	入号 1987	手性 1990	設計 の 1987	データ 有 無 1990	製造設備	<u>成形加工性</u> A:容易 B:やや難	オ料の生産状況 A:大量生産 B:小量生産
	アルミニウ ム合金	177℃ (350°F)	BASE	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C:かなり難 (	C:実質的パイロ ット生産
META	アルミーリ チウム合金	177℃ (350°F)	₽	A	A	В	A	С	В	В	В	D	A	A	D:0000 」 林料フィト	D:研究〇〇〇〇
٢	チタン合金	426 °C (800° F)	13	В	A	A	A	С	С	A	A	A	A	В	A:S5/1b以下	A:0000
	CF/Ep	120℃ (250°F)	6	В	A	A	A	С	С	A	A	В	A	A	B : $S5 \sim S25/1$ C : $S25 \sim S250$	B:0000
FRP	CF/Bml	177℃ (350°F)	14	В	A	A	A	С	С	D	с	D	В	A	D:S250/1b以_	E.
	CF/Pl	315 °C (600° F)	22	С	B-C	A	A	С	С	В	В	D	с	A	<u>設計データの有</u> 身 A:完備	<u>戦 製造設備</u> A:現状でOK
<del>ل</del> تر	SiC/Al	395℃ (743°F)	20	D	D	D	С	D	D	С	с	E	с	С	В:75% С:50%	B:增設要 C:新設要
RM	S iC/Ti	538℃ (1000°F)	14	D	D	D	С	D	D	С	С	E	D	С	D:25% E:無	

### 表2 主構造候補材料の長短所比較4)

▶ アルミ・リチウム合金は破壊靱性が低いため全体的適用は無理である。シート材やエクストルージョンに適している。 重量軽減率は適用部位に対して7%程度である。

表3 高温構造用材料として有望な金属間化合物	物 ^t
------------------------	----------------

化合物	利	点	次	、 点	結晶構造	黈*
(a) 近い時期	に利用され	れる可能性か	あるも	Ø		
Ni ₃ Al	延性		比重,	融点	Ll ₂	
Co ₃ Ti	延性		比重,	融点	$Ll_2$	日本
Ti3Al	比重,高清	昷加工性	耐酸化	性,変態温度	E DO19	米国
<u>TiAl</u>	比強度		難加工	性	Llo	
FeAl	延性,価格	i, 耐酸化性	融点,	比重	B2	米国
NiAl	融点, 耐	酸化性	延性		B2	米国
(b) 将来利用	される可能	能性があるも	の			
TiAl ₃	比重, 耐雨	酸化性	延性		DO 22	
VAl ₃	比重,耐耐	酸化性	延性		DO 22	日本
NbAl ₃	融点,比)	ſ <u>ſ</u>	延性		$DO_{22}$	米国
ZrAl ₃	融点,比1	Í.	延性		$DO_{23}$	米国
Mo3Al8	融点		延性,	耐酸化性		
Nb3Al	融点		延性,	耐酸化性	A15	
MoSi2	融点		延性		C116	日本
Ti5Si3	比重		延性		D88型	米国
Nb5Si3	融点		延性,	耐酸化性	D8型	米国
Nb2Be17	融点		延性,	耐酸化性		米国
ZrBe ₁₃	融点		延性,	耐酸化性		米国

* 一つの国でのみ研究が行われている場合にその国名を註として記した。



図5 比強度の目標値⁶⁾



図6 比剛性の目標値⁷⁾

#### 金属材料技術研究所研究報告集13(1992)



図7 疲労強度の目標値

章より詳しく解説し,いくつかの性能を紹介した。ス クラムエンジンを解説し(図9),幾つかの性能を紹 介した。ラムジェットエンジンの原理を解説し,いく つかの性能を紹介した。ターボラムジェットエンジン のシステムの概要と技術課題を紹介した。宇宙往還機 の組合せ型エンジンの形態とその環境温度を紹介した。 ラム系エンジン材料の開発課題を金属系材料,セラミ ックス系材料,C/C複合材に分けて考察した。 第7章 宇宙往還機用ロケットエンジンとその材料

ロケットエンジンの基礎知識について解説した。日本、米国、ソ連の液体ロケットエンジンの発展の歴史

(全25ページ)



を紹介した。H−Ⅱロケットエンジンの材料を紹介した。スペースシャトルエンジンのメインエンジンの構成材料を紹介した。日本の宇宙往還機のロケットエン

材料系 区 分	材 料		開発目標	研究課題
合金	RSP-Ti合金 IMC (Ti-A1系)	中	RSP-Ti ・耐用温度900K(627℃) ・比強度15km/900K TMC(Ti-Al) ・耐用温度1150K(877℃)	<ul> <li>・材料技術の開発</li> <li>(合金設計・高純度化・組織</li> <li>制御・結晶制御・複合化</li> <li>等)</li> </ul>
および		期	・比クリープラブチャ強度5km/1150K (100h) (877℃)	<ul> <li>・材料製造プロセス技術の開発</li> <li>(高純度溶製・粉末製造・粉</li> </ul>
IMC	IMC Ti/Al系 Ni/Al系 他	長期	・耐用温度1250~1500K (977~1227℃) ・比クリープラプチャ強度6.5km/1150K (100h) (877℃) ・延性, 靱性の向上	末固化・急冷凝固等) ・加工・成形技術 (恒温塑性加工・超塑性成形 等)
	セラミックス繊維 Al- RSP Ti- RSP	中 期	・耐用温度 ~900K(627℃) ・比強度 30km/900K	<ul> <li>・耐熱 Alおよび Tiマトリック ス材の開発</li> <li>・界面制御技術の高度化</li> </ul>
ММС	セラミックス繊維 耐火金属繊維 IMC 超合金	長期	・耐用温度900~1500K (627~1227℃) ・比強度 25km/1300K	<ul> <li>・新耐熱繊維の開発</li> <li>(比強度60~70km/1300K)</li> <li>・IMC,超合金の組成最適化</li> <li>・新規複合化技術の開発</li> </ul>

表4 日本の宇宙往還機用材料の開発目標および研究課題⁷⁾



図9 機体組込み型SCRJエンジン⁹⁾

ジンの構想を紹介した。宇宙往還機用のロケットの材 料の検討課題を論じた。宇宙往還機用のロケットの材 料の中で大きな問題となっている金属の水素脆化を論 じた。

第8章 宇宙往還機への超急冷粉末合金の応用(全 32ページ)

チタン合金を例にとって超急冷凝固法の利点を紹介 した。超急冷凝固合金粉末(合金薄帯)の製造方法の 代表例を紹介した。当研究所のプラズマ回転電極式の 超急冷凝固合金粉末製造装置を紹介した。各種の超急 冷凝固合金粉末の特性およびそのメカニカルアロイイ ングないしチタン基複合材への応用を紹介した。超急 冷凝固アルミニウム合金の代表例を紹介した。高強 度・高耐食超急冷凝固マルミニウム合金そのほかのア ルミニウム合金の特性を紹介した。真空状着法で得ら れた合金,メカニカルアロイイング法による合金を紹 介した。

第9章 <u></u>宇宙往還機への接着・接合技術の応用(全 29ページ)

接合技術を機械的接合,熔融接合,固相接合,接着 接合の複合化技術に分けて解説した。機体系における 接合技術の適用例を主構造の接合,熱防護材の製造な らびにその主構造への接着例にわけて解説した。推進 系における接合技術をエンジンと推進剤のタンクに分 けて解説した。宇宙往還機における接合技術をロケッ トモーターケース,人工衛星に分けて解説した。宇宙 用新材料の接合技術を高比強度材料,複合材料,セラ ミックス材料に分けて紹介した。複合技術の要求事項 を総合的な要求項目と個別的な要求項目に分けて考察 した。 第10章 宇宙往還機用表面処理(全14ページ)

宇宙往還機材料に要求される特性を考察し,候補材 料を論じた。Ti合金およびTiAl金属間化合物の高温 耐酸化挙動を調査し,それに適したアルミナイジング 処理の条件を検討した。得られたアルミナイジング処 理の耐酸化性を論じた。イオンプレーティングによる 金属/セラミックス複合被膜が宇宙往還機用の耐酸化 コーティングとして有力な技術であることを力説し, その形成方法,被膜の製造と組成,組織,固さ,密着 性を紹介した。

第11章 宇宙往還機用傾斜機能材料(全10ページ)

傾斜機能材料の基本概念を紹介した。傾斜機能材料 の設計技術と PVD 法および CVD 法, 粒子噴射法, 自己発熱法などの傾斜機能材料の創製技術を紹介した。 傾斜機能材料の評価技術を紹介した。

第12章 宇宙往還機への複合材料・技術の応用(全 4ページ)

Ni 基複合材料, NASP 計画に取上げられている複 合材料などの概要を解説し,幾つかのデータを紹介し た。

第13章 終りに

宇宙往還機用の材料に課せられている要求は非常に 厳しいという結論を述べた。

### 参考文献

- 金属材料技術研究所「宇宙往還機等とその材料に関する調査 研究報告書」平成2年.
- 2) 三本木, 野村: 材料科学, 第25卷(1988), p.131.
- J.E.Stone, L.C.Korch : Hypersonic Airframe Structures Technology Needs and Flight Test Requirements. NASA CR 3130 (1979).
- 4) 菊川広繁: [HOPE 耐熱構造と材料], HOPE 関連構造材料 ワークショップ講演集, 宇宙開発事業団, 昭和 63 年 9 月 8, 9 日.
- 5) 菊川広繁: [HOPE 耐熱構造と材料], HOPE 関連構造材料 ワークショップ講演集, 宇宙開発事業団, 平成元年 12 月 6, 7, 8 日.
- 6)素形材センター研究調査報告「未来を拓く構造用金属間化合物」次世代金属・複合材研究開発協会,素形材センター,平成元年3月,p.29.
- 7)次世代宇宙航空機開発動向調査報告書(第一分冊)「スペー スプレーン開発動向調査」,日本宇宙工業会,昭和63年3 月.
- 8) 赤間他:材料科学, 第25巻(1988), p.109.
- 9) 小坂:材料科学, 第25巻(1988), p.117.

# ヒートアクチュエータ式長時間クリープ疲労試験機の開発*

小林一夫,井島 清,山口弘二,西島 敏

### 要 約

高温機器の設計・保守管理等には、使用材料の低サイクル疲労特性を把握することが重要 である。最近では特に長周期、長時間の温度・ひずみ繰返しによる上記特性把握が必要とさ れ、研究開発努力が続けられている。一方、これ迄、疲労試験には、電気油圧サーボ式試験 機が広く使われてきた。しかし、クリープ疲労を考える場合のように特に長時間を要する試 験には、試験機の長期間安定性、維持管理、経済性などの点から現実的でない。

この点を解決するため、著者らは金属棒の熱変形を利用して、これに直列結合した試験片 にひずみを与えるという、まったく新しいタイプの長時間クリープ疲労試験機を開発した。 これは、駆動源に熱変形を用いていることから、ヒートアクチュエータ方式と名付ける。こ の試験機の特長は、機械的可動部が無い構造のため、メンテナンスフリーで安定した長時間 試験ができること、油や水を使用しないので、維持管理が容易で経済的であること、また特 にクリープ疲労試験のように長周期繰返しによる長時間の連続運転に適していることにある。 本報告では、試験機の開発経過と技術課題について述べる。また、試作機を用いて行った

試験結果について紹介する。

### 1 緒 言

高温で使用される各種構造物や機器の強度設計,保 守管理には,使用材料の高温疲労特性を把握すること が重要である。なぜならば,高温機器のある構造部材 が,装置の起動・停止の繰返しに伴い,図1のよう に熱ひずみの繰返しによる疲労損傷を受けるのが普通 だからである。いま,温度変化が図1(a)のようで あるとすると,部材の表面部には,内部との温度差 ΔTと内部からのひずみの拘束により,図1(b)の ような熱応力が発生する¹⁾。

このような条件を考慮に入れて設計を行うため,一 般的には,実験室的に一定温度下で引張り側に保持時 間を導入した全ひずみ幅が Δ εt の台形波試験で,模 擬することが多い。この波形は,図1(c)にしめし たようなものである。

一方,金属材料のクリープ温度域での疲労寿命は, 引張りひずみ保持の導入によって顕著に低下すると言 われている²⁾。しかも,実機の稼動条件で考えられる ひずみの繰返しに要する1サイクル当りの時間は, 原子力発電プラントで約1週間と,通常の実験室試 験に較べれば非常に長い³⁾。そのため,実用上はたと えば,ひずみ1サイクルの周期が10時間あるいは 100時間で,数千サイクルに及ぶ長周期長時間ク リープ疲労寿命の評価試験が重要となる。しかし,こ



^{*}構造材料の信頼性評価技術の開発に関する研究研究Ⅰ期(昭和 58年~60年度),Ⅱ期(昭和 61年~62年度)に係わる技術報告

のような試験は、装置的にも全く非現実的である。

現在,高温低サイクル試験に広く利用されている試 験機は,操作性,制御性などの点から,電気油圧サー ボ式が主流である。しかし,試験の長期安定性,経済 性,維持管理などの点で,長周期長時間試験にはそぐ わない。そこで,実機稼動条件を模擬した信頼性の高 い材料データを得るという使用目的に対し,試験精度 は十分満足し,かつ長期間運転中の維持管理が容易で, 試験安定性が高く,しかも経済性に優れた新しいタイ プの長時間クリープ疲労試験機の開発を試みた。

本報告は, 試験機の開発に当って, 仕様を決定する際の設計思想, 試作機の性能等について述べたものである。

### 2 背 景

### 2.1 国内外での動向

長周期長時間クリープ疲労試験の重要性は,国の内 外を問わず高く認識されている。そして,構造を簡便 化し,かつ安価で長時間の試験でも安定性のある色々 なタイプの試験機が開発された。ここで,そのうちの いくつかについて,それらの構造を紹介し,また実用 面での問題点などを挙げておく。

遠藤ら⁴⁾の開発した試験機は、サーボモータに偏 心カムとレバーを組合せ、試験片に軸方向の負荷を与 える方式である。制御は、試験片の標点間変位の信号 を基に、モータを回転させて行い、また変位が振幅設 定値の上限あるいは下限に達すると同時に、指定した 時間その状態を保持する。この方法は、厳密な意味で のひずみ制御ではなく、変位拘束状態で保持するため、 試験片にはリラクセーションにより、クリープひずみ が発生する。

坂根ら⁵⁾ も,モータの回転運動を減速機とボール ねじを使って,直線運動に変換して,試験片軸方向に 負荷する試験機を開発している。保持は,タイマーで 設定した時間,モータをオフにしておくだけなので, やはり変位拘束状態におけるクリープひずみ発生は回 避できず,精度上の問題は残る。

Batte ら⁶⁾は、ウォームギヤで減速したモータの回 転運動を、クランクシャフトを介して、互いに向かい 合う2つのクランクアームに伝達し、そのアームに 固定した薄板試験片に、繰返し曲げを与える試験機を 開発している。保持は、シャフトに設置したマイクロ スイッチを用いて行う。この試験機の場合、負荷形態 が曲げであるため、データ解析上の不明確さが残る。 また、中央25mmの標点間距離を得るのに試験片全 長を230mmと大きくしなければならないことも問題 である。

Wood ら⁷⁾は、引張り側 24 時間保持の軸ひずみ制 御試験を手動操作で実施し、試験時間が3年半に及ぶ 貴重なデータを提出している。この場合は、試験を確 実に遂行させるための対策として、電源安定化装置や 予備の発電機等が用意されている。

以上,いずれも,試験片に負荷を与える方法として, モータと減速機などを組合せた機械的可動部をもつ構 造のため,長期間の運転にはモータの過負荷や歯車の 摩耗といった問題が避けられない。また,安全対策の 上から装置が大規模になったり,あるいは長期にわた り定時に操作員の介入が要求される問題がある。

### 2.2 軸ひずみ制御試験の重要性

2. 1項で通覧したものを含め、これまでに試作された試験機の多くは、ひずみ保持中の制御を試験片チャック間の変位を一定に保つ方式のため、リラクセーションによるクリープひずみの発生により、試験片ゲージ間のひずみは一定に保たれないという精度上の問題が残る。その対策として、保持中にゲージ間で変化したひずみを試験途中で再設定したりあるいは試験終了後、解析する時点で考慮するなどしている。しかし、むろん精度上からは、試験片のゲージ間から直接検出したひずみ信号を、試験機制御にフィードバックするいわゆるクローズドループシステムの試験機の開発が必要であることは言うまでもない。

### 3 ヒートアクチュエータ式長時間試験機の開発

### 3.1 基本概念

以上の背景を踏まえて,新たに開発すべき試験機の 基本概念をまとめると次のようになる。

- (1) 引張り圧縮の軸ひずみ制御で,試験片は中実丸 棒の標準的なものを用いる。
- (2) 構造を簡単にし,機械的可動部をできるだけ少 なくする。
- (3) 水や空気による強制冷却は用いない。
- (4) 停電等に対する安全回路を備える。
- (5) 設置面積を最小限に抑え、コンパクト化を図る。
- (6) 実機を模擬した熱応力履歴を再現できる。

なお、上記の各項目に若干補足説明を加えておくと、 (1)では、現状の標準的な試験片による軸ひずみ制御試 験とすれば、これまで蓄積の豊富な短時間データとの つき合わせができる。(2)では、高温機器の設計寿命は 少なくとも数十万時間以上であるが、当面実行可能な 1万時間程度までの長時間運転を目標にすると、メン テナンスフリーとすることが必要である。そこで(3)で は、特に水など冷却系に係わるトラブルが極めて多い 現状を考慮し、これを用いないこととした。(4)は停電、 故障等が起こったとき、試験片を保護し、回復後試験 が続行できるようにするためである。(5)は見逃しやす い点であるが、敷地難から設備を建物の上階に設置す ることが多い現状を意識しており、また多数台設置す るためにも重要と考える。(6)では、実用上有用と考え られる実機シュミレート試験を、実施するうえでの利 点を配慮してのことである。

### 3.2 駆動効率

前述の基本概念を満足する試験機を,開発する際最 も重要な点は,試験機の心臓部ともいえる負荷機構を 新たに考案することである。そこで,従来の油圧や モータ等を用いない,全く新しい発想に立ち,金属棒 の加熱・冷却によって生じる熱変形を,試験機のアク チュエータとして利用することとした。この金属棒を ヒートアクチュエータと名付ける。

ヒートアクチュエータを駆動源とした試験機の負荷 効率,すなわちアクチュエータの変形に対し,試験機 を構成するフレーム,チャック,ロードセルなどの各 要素と試験片に生じる変形量の割合を検討する。

図2に、考案した試験機の構成要素を、単純化して示す。ここで、添字a,s,c,fはそれぞれアクチュエータ、試験片(ゲージ間)、チャック(試験片フィレット部やロードセルを含む)、並びにフレームなどの要素を意味し、また1、C は各要素の長さ及びコンプライアンスを表すものとする。



図2 単純化された試作機の要素構成モデル

ヒートアクチュエータに温度変化を与えると、試験 片は負荷を受けて変形する。この時のアクチュエータ の変形に対する試験片の変形の割合が大きい方が、試 験機の負荷効率が良いわけである。いま、熱膨張係数 が α のアクチュエータに、ΔT の温度変化幅が作用 した時、試験片が受ける荷重変化幅を ΔP とすると、 構成要素全体では、変形の釣合条件から、次式が成り 立つ。

 $\alpha \Delta T la - \Delta P (Ca + Cs + Cc) = \Delta P C_f \cdots (1)$ 

また,試験片に生じるひずみ幅をΔεとすると

$$\Delta P = ls \cdot \Delta \varepsilon / Cs$$
 .....(2)

が成り立つ。式(1)と式(2)から, ΔPを消去して負荷効 率 κ を求めると, 次のようになる。

$$\kappa = \frac{\Delta \varepsilon \, \text{ls}}{\alpha \, \Delta \, \text{Tla}} = \frac{\text{Cs}}{\text{Cs} + \text{Ca} + \text{C}_{\text{f}} + \text{Cc}} \dots \dots \dots \dots (3)$$

式(3)から,負荷効率を大きくするには Cs に較べて, Ca, C_f, Cc が小さい方がよいことが分る。

### 3.3 試作機の仕様

上記の負荷効率を基に,試験片寸法やアクチュエー タの長さなどを,具体的に検討する。

試験片の直径は,長時間の高温酸化を考慮すると 10mm としたいが,実情は8mm が多く,また8mm であれば試験機の荷重容量が±30kN で十分となり, 大きさも手頃となる。そして,ゲージ長さはASTM E606 で推奨しているようにバックリングを考慮して 直径の2倍の16mmとする。

ヒートアクチュエータは,熱膨張係数が1.8×10⁻⁵ /℃のSUS304 鋼を用いることにより,熱変形量を 大きくとることができる。また断面積は試験片の約 20倍とし,加熱冷却速度,曲げ剛性等を考慮して, パイプを用いることとした。

ロードセル,チャック,試験片フィレット部を含め た全体のコンプライアンスの値 Cc を計算で求めるこ とは難しい。しかし,この部分の構造は従来型の試験 機と同じなので,経験的には Cc は Cs の約 2 倍程度 とすることができる。したがって,ヒートアクチュ エータの温度変化幅が 100℃(300℃を中心に± 50℃)のとき,試験片ひずみを 1% とするには, ヒートアクチュエータの長さを約 350mm とすれば良 いことになり,この時の負荷効率は約 0.25 となる。

引張り、圧縮過程の所要時間を同一に揃えるために は、ヒートアクチュエータの加熱速度と冷却速度が同 程度となるように、ヒータの電流と平均温度を選択す れば良い。試作機の加熱冷却は、定格電力1kWの シースヒータを用い、自然空冷で約 10℃/min にな るように設計した。その結果、立上がりのひずみ速度 は約  $2 \times 10^{-5} s^{-1} と x 0$ , プログラム温度調節器など を 用いて 温度 波形の制御 を行う場合は、最高  $10^{-5} s^{-1} 4 2 c b 5 c 5 c 5$  次に,制御系回路及び安全対策について,実際の操 作方法を含め,図3に示す試験機構成図をもとに説 明する。なお,試作機の外観を,写真1に示してお く。

試験開始に当たっては,試験片及びヒートアクチュ エータを所定の温度に保持した後,荷重軸を油圧ロッ クで固定する。制御は,プログラム式設定器で設定し たひずみ波形と試験片ゲージ間に取付けた伸び計から の信号を比較し,その偏差をアクチュエータ制御装置 に送ってヒートアクチュエータのヒータ電流をコント ロールする閉回路方式としている。



図3 試作機のシステム構成



写真1 試作機の外観

過大荷重等の異常時あるいは停電時には,荷重軸の 油圧ロック機構の油圧(手動ポンプによる)を電磁弁 により開放することにより,荷重を瞬時に0にして 試験片を保護する機構を備えている。

なお,この試験機では,試験片加熱炉が小型で熱容 量が小さいことを利用し,後述するように,試験片ひ ずみを制御しつつ試験片に温度サイクルを加える,温 度-ひずみ変動試験が可能である。

試験片温度の加熱及び冷却速度は 300℃ と 600℃ の間で約 5℃/min 程度である。

### 3. 4 計測・解析システム

長周期長時間クリープ疲労試験データを,系統的に 蓄積していくうえで重要なことは,新しい試験機の開 発と平行して,試験機からの生データを長時間安定し て計測できることと,得られた計測データの解析が容 易に精度良くできることである。

この数年で急速に普及し,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(以下計算機と いう)を導入した計測・解析システムの構築は,上述 の要求を十分満足し,かつ有益と考えられる。従来, 通常の低サイクル疲労試験では,データの記録・表示 にペンレコーダと X-Y レコーダを用いてきた。これ に対し,試験時間が数ヵ月から1年以上に及ぶ長時 間クリープ疲労試験のデータ計測の手段として,計算 機を利用すると,次のようなメリットがある。

- (1)装置を構成する基本デバイスは、信号変換器のみで複雑な機構が無いため、常に安定したデータ収集ができる。
- (2) 計算機1台で複数の試験機(このシステムでは5 台まで)をサポートでき、経済的である。
- (3) データ整理の省力化ばかりでなく,読取り誤差な どの人為的ミスが解消され,信頼性が高まる。
- (4) データをフロッピーディスクに保存することで、データの管理や種々の解析が容易である。
- (5) 長時間試験の途中でも、既に収集したデータは、 フロッピーディスクを媒体に、計算機から計算機へ 移管することにより、他の試験データと容易に比較 できる。

図4に、本システムの構成図を示す。計算機は NEC PC9801で、フロッピーディスク(1Mb×2ドラ イブ)、プリンタ、高解像度カラーディスプレイと接 続されている。試験機1台につき、荷重、伸びおよ び温度の3つのアナログ信号を増幅器で所定の電圧 に増幅し、A/D変換器を介して計算機に入力する。

試験中のデータの取込みには、リアルタイムが要求



図4 データ計測・解析装置のシステム構成

されるので、ここでは処理速度の速い機械語でプログ ラムを作成した。また、データ取込み間隔の指定、試 験結果の画面表示及び解析等の処理時間に余裕のある プログラムは、比較的操作が簡単なうえ、図形表示や 対話型処理が容易に行えるなどの利点をもつ、MS-DOS下の Basic 言語を用いて作成した。

### 4 性能評価

### 4.1 一定温度下のひずみ変動試験

新しく開発した試験機を用いて、試験片の温度は一 定に保ち、ひずみを繰返し作用させ、ひずみの引張り 側ピークに一定時間保持を加える.標準的なクリープ 疲労試験を実施したときの、応力とひずみの時間変化 とヒステリシスループを図5に示す。これは、 SUS321 鋼の温度 600℃, △ ε t = 0.57%, ひずみ保 持 5h. 立ち上がり・立ち下がりのひずみ速度  $10^{-5}s^{-1}$ の結果である⁸⁾。図 5 (a) に見られるように, 保持中のひずみは、時間経過に対して一定値を保ちク リープひずみの発生は認められない。この時の応力の 変化は、ほぼなめらかに減少し、安定した応力リラク セーション曲線を描いている。また、応力ーひずみヒ ステリシスループも、油圧サーボ式試験機で実施した ときと同様,安定した形である(図5(b))。この場 合のひずみ制御精度は±0.001mm 程度であり、油圧 サーボ式試験機のものと較べなんら遜色は無い。

このように、ひずみ制御で保持中のひずみが安定し た試験の実現には、フィードバック信号に対するヒー トアクチュエータの温度制御の良否が大きく左右する。 アクチュエータの温度制御には、マイコン搭載のプロ グラム式電子温度調節器を用いて、PID 制御で行った。

PID 制御は, P(比例帯), I(積分時間), D(微分 時間)の各定数を設定する事により,安定した温度制 御を得ようとする方式で,現在広く使用されている。





しかし、一定の温度設定値に対する応答性を良くする 場合と、時間経過に伴い変化する温度設定の応答性を 良くする場合とで、各定数の設定は異なる。それらは、 経験的に求まるものであるが、予め最適値をプログラ ムに入力しておくことで、安定した制御ができる。

図6に, SUS321 鋼の 600℃ におけるクリープ疲労特性を,新しく開発したヒートアクチュエータ式及び従来型の油圧サーボ式試験機により求めた結果を示





す⁸⁾。引張り保持台形波による寿命は,保持時間の長 さに依存し,保持時間が1h,5hと長くなるにつれ, 寿命は顕著に低下している。

図から明らかなように,両試験機による結果はほぼ 一致しており,新しく開発した試験機の精度は,長時 間クリープ疲労試験を行う上で,十分満足できると考 えられる。

### 4.2 温度-ひずみ変動試験結果

実機の熱応力履歴を模擬した試験は、試験片に温度 サイクルとひずみサイクルを、独立して繰返し与える ことで、容易にできる。この試験モードは、基本的に はどの形式の試験機でも可能であるが、3.3項で述 べたように、ヒートアクチュエータ式試験機では、試 験片加熱炉を小型化し熱容量を小さくしたことで、試 験片温度の加熱冷却速度が敏速になり、実施しやすく なった。なお、試験片加熱炉の温度制御にもプログラ ム式温度調節器を使用し、ひずみサイクルに同期した 温度設定プログラムを組むことで、温度とひずみサイ クルの位相差を自由に制御できるようにした。

例えば、実機を模擬した図1(b)の応力履歴で試 験する場合、試験片の温度が変動中はひずみを完全に 0に拘束して熱応力を発生させ、試験片温度が一定の 間にひずみを変動させれば、この応力履歴を再現でき る。この場合、Coffinタイプの拘束熱疲労試験⁹⁾や、 温度変動とひずみ変動を順または逆位相で与える温度 ーひずみ変動試験¹⁰⁾よりもデータの解析は容易と考 えられる。

図7は、ヒートアクチュエータ式試験機で1Cr-Mo-V鋼(タービンロータ材)について、温度-ひず み変動試験を実施した時の試験片温度、応力及びひず みの時間的変化を示したものである¹¹⁾。

### 4.3 試験データの自動計測・解析結果

図8に、実機を模擬した温度-ひずみ変動試験結 果の計算機による、試験データの計測および解析・出 力表示例を示す。図の応力-ひずみヒステリシスル-プは、計測した約500点のデータ間を結んで、CRT 上に表示したものである。また、同時に応力とひずみ の最大最小値、及び荷重0における塑性ひずみも計 算して表示する。もし、この時の波形が、ひずみ保持 波であれば、保持中の応力緩和量を図示し、その特性 値も計算する。なお、計測データは電圧値であるが、 前もって入力した試験片直径、ゲージ間距離から応力 とひずみに換算している。

このような処理は、必要に応じて指定した試験機の 任意のサイクルについて、可能である。そして、1台



図7 温度-ひずみ変動試験での時間経過に伴う温度, ひずみ及び応力の変化

鋼種 ASTM A470-8 試験片番号 AC3-58 全歪幅 1.0(%)



図8 計算機に依るデータ解析例(温度-ひずみ変動試験)

の計算機で5台の試験機について,温度,荷重,伸 びのそれぞれ3信号を常時サンプリングし,時間的 変化の様子をCRT上に時々刻々表示しながら試験状 況を監視している。また,データの保存及び停電等の 安全対策の面から,計測データは一定期間ごとに,フ ロッピーディスクへ移管される。このシステムの導入 によって,データ計測の自動化及び解析精度が大きく 向上した。

### 5 今後の課題

### 5.1 アクチュエータ制御方式の改善点

4. 1 項で述べたように安定したひずみ制御試験を 行うには、プログラム式温度調節器に最適な PID 定 数を組込む必要がある。PIDの最適な定数は,経験的 に求まるもので,予備実験の段階で調べた値を参考に した。しかし,最適な定数は試験条件ごとに若干異な り,全ての条件について最適定数を把握することは難 しい。そこで,新しい条件で試験する場合は,予め調 べた代表的な試験条件の最適定数を基に推定した定数 を使用する。さらに,試験開始後も定数が適正でない 場合,途中で微調整することもある。本来ならば,全 ての試験条件に対して,常にヒートアクチュエータの 温度制御は自動的に最適化して運転するのが望ましい が,現在 PID 方式で最適な温度制御を得るには,前 述の操作が必要となる。アクチュエータ制御装置の初 期操作を自動化するには,今後ファジー理論などを適 用した PID 制御を超える温度制御システムの開発が 待たれる。

### 5.2 新材料の高温強度特性評価への応用

近年,大型構造物が高温度下の苛酷な条件のもとで 使用される機会が増えるにつれ,使用されている既存 材料の高温疲労強度特性を解明することは,ますます 重要になってきている。このような状況からも,今回 開発したヒートアクチュエータ方式の試験の活用が期 待される。

また,新材料として期待されている TiAl 金属間化 合物材料は,800℃以上の高温での使用を目指して研 究が進められている。

著者らは, TiAl 金属間化合物の高温強度特性評価 の一つとして, ヒートアクチュエータ式試験機を活用 して, 熱疲労試験から評価することを考えている。写 **真2**は, その試作機の外観で, TiAl が特にぜい性材料 であることを考慮して, 試験中にバックリングが生じ にくいように, 3本柱構造として剛性を高めている。 また, 伸び計についても, 安定性や温度ドリフトの低 減などを目指して, 渦電流式変位センサーを用い, 小 型化を図ることなどを検討中である。

### 6 結 言

金属棒の熱変形を利用した新しい負荷方式の長周期 長時間クリープ疲労試験機の開発からその実用化まで の経緯を報告し、そして試作機を用いて行った試験結 果を紹介した。

試験機の長期間安定性,維持管理の軽減化,製作費 の低廉化,構造の簡便化といった所期の目標は十分達 成していると考える。

長周期長時間クリープ疲労試験を行う上で,仕様, 性能等は,従来の油圧サーボ式に較べ試験精度は向上



写真2 TiAl 金属間化合物用に改良した 試作機の外観

し,高い信頼性を満たしている。また,計算機を導入 してデータの計測・解析を行うことで、データ整理の 迅速化、人為的ミスの解消などの大幅な改善を得た。

現在、1年半以上の長期間にわたる連続運転を行っ ているが、なんら支障もなく順調に試験が続いている。 今後更に、長周期長時間クリープ疲労データを蓄積 するうえで、新しく開発したヒートアクチュエータ方

式の試験機は、その威力を大いに発揮し、高温機器材 料の信頼性評価に関する研究に役立つものと思われる。

### 参考文献

- Timo, D.P.: "Thermal Stresses and Thermal Fatigue" (1971), 453. Butterworths.
- 2) Krempl, E. and Wundt, B.M. : ASTM STP489 (1971), 1.
- Gangadharan, A.C., Pai, D.H. and Berman, I. : Creep and Fatigue in Elevated Temperature Applications, Inst. Mech. Eng., (1973), 215.
- 4) 遠藤,西田,佐近,富岡:三菱重工技報,18 (1981),1.
- 5) 坂根,大南,阿波:材料学会第34期講演会前刷,(1985), 73.
- 6) Batte, A.D., Dawson, R.A.T., Evans, R.B., and Thomas, G. :

"Techniques for High Temperature Fatigue Testing", Sumner, G., and Livesey, V.B., Eds., (1985), 97. Elsevier Applied Since.

- Wood, D.S., Wynn, J., Austin, C., and Green, J.G. : Fatigue & Fracture Eng. Mat. Struc., 11 (1988), 371.
- 8) 山口,鈴木,井島,西島:学振123 委員会研究報告,26 (1985),223.
- 9) Coffin, L.F.: Trans. ASME, 76 (1954), 931.
- 10) Jaske, C.E.: ASTM STP612, (1976), 170.
- 山口,井島,鈴木,西島:日本鉄鋼協会第115回(春季) 講演大会前刷(1988),783.

### 研究発表

(口頭)

- 長時間クリープ疲れ試験機の開発,山口弘二,井島清,田中 義久,佐藤守夫,西島敏:日本鉄鋼協会第109回講演大会, 60.4.
- 2)長時間クリーブ疲れ寿命予測と評価、山口弘二、鈴木直之、 井島清、西島敏:学振123 委員会研究発表会、60.7.
- 3)定ひずみ温度サイクル試験装置の試作、山口弘二、井島清、 西島敏:日本鉄鋼協会第110回講演大会、60.10.
- 4) クリープ疲れ寿命の予測と評価、山口弘二,鈴木直之,井島 清,西島敏:日本材料学会第23回高温強度シンポジウム, 60.11.

- Prediction and Evaluation of Long-Term Creep-Fatigue Life, Yamaguchi, K., Nishijima, S. and Kanazawa, K., Int. Conf. of Creep at Tokyo, 61.4.
- 6)実機環境下のクリーブ疲労寿命評価、山口弘二、井島清、鈴木直之、西島敏:日本鉄鋼協会第115回講演大会、63.4.
   (誌上)
- 長時間クリープ疲れ寿命予測と評価、山口弘二,鈴木直之, 井島清,西島敏,学振123委員会研究報告,26(1985), 223
- 2)長時間クリープ疲れ試験機の開発、山口弘二、西島敏、井島 清、金沢健二、鉄と鋼、72 (1986)、1952.
- Prediction and Evaluation of Long-Term Creep-Fatigue Life, Yamaguchi, K., Nishijima, S., Fatigue of Eng. Mat. Stru., 8 (1986), 95.
- Prediction and Evaluation of Long-Term Creep-Fatigue Life, Yamaguchi, K., Nishijima, S. and Kanazawa, K., Proc. Int. Conf. of Creep at Tokyo, (1986), 47.
- 5) 高温疲労及びクリープ疲労相互作用、山口弘二、学振123 委員会研究報告, 28 (1987), 301.

### 特 許

 材料の疲れ試験機,西島敏,山口弘二,特願昭58-213232,特公昭62-51414.

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	員長	永	田	徳	雄					
小委員	長	角	田	方	衛					
委	貝	高	橋		務					
11		小	林	幹	彦					
11		石	田		章					
11		松	島	志	延					
"		門	脇	和	男					
11		िम]	部	富士	雄					
事 務	局	管理	部企画	課普及	人係					

# 研究報告集13

(平成4年版)

平成4年1月23日 印刷 平成4年2月1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)3719-2271(代)

> 筑波支所 〒305 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 TEL (0298)51-6311(代)

印刷所 株式会社 三興印刷 〒162 東京都新宿区西早稲田 2 丁目 1 番18号 TEL (03)3205-5991