

# NO. 1

# 金研技研

# 1985

科学技術庁

# ニュース

金属材料技術研究所

## 新年のごあいさつ

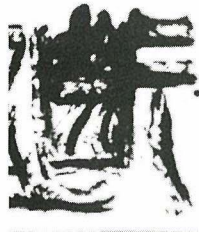
所長 中川 龍一

新年おめでとうございます。

当研究所は、行政改革の方針に基づき、昨年、研究所の組織および事務・事業の見直しを実施いたしました。約半年間の慎重な点検・検討を行いました結果、改善計画が提出されましたが、これを受けて当研究所は、昭和60年度に研究組織の一部を改正することを計画しております。

近年、各種技術の発展は目覚ましく、これに伴って材料に対する要請は極めて高度化、極限化あるいは多様化してきております。これに的確に対応していくためには、従来にも増して材料技術開発の基盤の強化が必要です。その具体化方策として、特に新材料開発に関しましては、金属物理研究部および金属化学研究部を改組し、**材料物性研究部**および**構造制御研究部**を新設して基礎固めを図りました。また生産技術に関しましては**粉体技術研究部**によって新技術開発を目指すことにいたしました。

この組織改正の結果、当研究所における材料開発部門は現在の6研究部から7研究部に増強されることとなります。また、粉体技術に関しましては従来の粉末冶金研究室の他に所内各部において種々の技術シーズやニーズが出て参りましたので、



研究開発を体系的、総合的に推進するため、現在の工業化研究部を改組して新しく粉体技術研究部を誕生させることにいたしました。

この外、他専門技術分野の研究者・技術者との研究交流を一層促進するため、外部研究者の受入れ体制も実現させたいと考えております。

このような新体制を育てて、当研究所に寄せられた期待に全力で応えていく所存でございますが、関係各位におかれましても一層のご指導ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

# 超微粒子をプラズマガスでつくる

## ——効率の良い製造法を開発——

先進技術立国を目指すわが国にとって、新しい機能をもった材料の開発は重要な課題となっており、その一つとして、超微粒子(1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子)が、先端技術産業の分野で注目されている。それは、塊状の物質を超微粒子化すると、新しい様々な性質(磁気、電気、光学、熱、などの特性および化学反応性など)が現れるからである。現在、これらの性質を利用して、磁性流体、磁気テープ、電波吸収体、導電塗料、赤外線センサー、ガスセンサー、透光性耐熱セラミックス、極低温熱交換器および新触媒などの開発が着々と進められている。

超微粒子といっても、金属、無機および有機材料と、その種類は極めて多く、これら材料の超微粒子化技術も多岐にわたっている。そして製造効率、製造可能な材料、超微粒子の純度などに関し、それぞれ問題をかかえているのが現状である。とくに、金属超微粒子の場合、現在のところ生産性が低く、また、高価であることなどが実用化の妨げとなっている。

当研究所では、従来の方法とは異なる、新しい発想からなる超微粒子の製造法を見いだした。水素、窒素などの二原子分子ガス( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ )をアークのような超高温(約10000 $^{\circ}\text{C}$ )にさらすと、分解して原子状ガス( $\text{H}$ ,  $\text{N}$ )となり、種々の物質に対する反応性が極めて強い状態となる(反応性プラズマガス)。この反応性の高い原子状ガスは溶融した状態のほとんどの材料に対して、極めて容易に、溶込んだり放出されたりする。このガス放

出の際に溶融材料の一部が原子状ガス体となって同時に放出され一種の強制蒸発現象が誘起される。そして、蒸発原子は合体して、数万個の原子から構成される超微粒子となる。当研究所では、この原理に基づいた超微粒子製造装置(図に発生原理を示す)を開発し、各種の金属(20種類以上)、合金(数種類)、窒化物( $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{Al+AlN}$ )、酸化物( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ )および炭化物( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{WC}$ )の0.1 $\mu\text{m}$ 以下の超微粒子化に成功した。とくに、この方法は、鉄系、貴金属系、炭化物系および窒化物系の素材に対して、生産性が高く有望視されている。

現在、この製造法を用い「金属—金属」、「金属—セラミックス」などの均一混合超微粒子の製造方法を検討している。すなわち、従来技術では製造不可能であったような二相分離型の合金、重力偏析を起こし溶製が困難な合金などの製造にこの方法を応用し、均質な新材料の開発を目指している。

このような観点のもとで製造した「金属—セラミックス」の一例として、比重の大きく異なる銀と窒化チタンが均一に混合した超微粒子の透過電子顕微鏡写真を示す。球状のものが銀の超微粒子、立方形状のものが窒化チタンで、銀と窒化チタンの重量比は約3対7である。このほか、 $\text{Al+AlN}$ 、 $\text{Fe-ZrO}_2$ 、 $\text{Fe-Ni}$ 、 $\text{Ag-ZrO}_2$ など種々混合超微粒子の製造とその特性の解明に当たっており、新しい機能性をもった新素材の出現が期待されている。

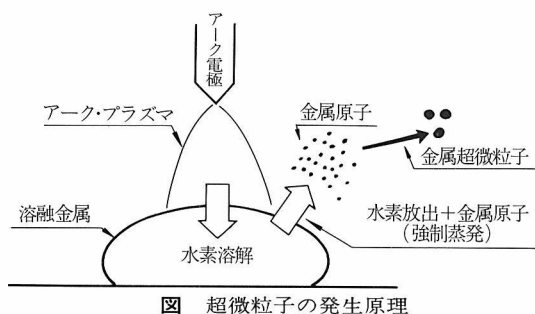


図 超微粒子の発生原理

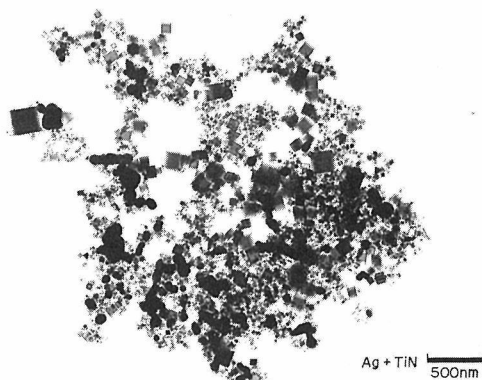


写真 銀+窒化チタン超微粉末の透過電子顕微鏡写真

# イオン注入法による金属とセラミックスの接合

——アモルファス層の巧みな利用法——

イオン注入法は、シリコンなどの半導体に微量の不純物元素を精度よく注入する方法として開発され、現在、ICやLSIの半導体素子の製造プロセスの中で不可欠の技術となっている。イオン注入法の原理は、注入したい元素をイオン化し一定エネルギーに加速して試料表面に当てることによって、元素を特定の深さにたたき込むという衝突現象を利用している。したがって、従来の熱拡散による合金法と異なり、熱力学的な制約なしに任意の元素を任意の物質に添加することができるのが大きな特徴である。

当研究所では、イオン注入法を金属材料に応用する研究開発の一環として、金属の表面にイオンを注入することにより、金属とコーティング材の接合・密着性を強化する新しい手法の開発に取り組んでいる。そして、このほど、鉄鋼材料に炭化チタン(TiC)をコーティングする際、表面にTi<sup>+</sup>イオンを注入すると、TiCコーティング膜の密着性が改善されることを明らかにした。写真1は、TiC膜を被覆したステンレス鋼(SUS304)表面に生じた圧痕による割れの様子を示す。荷重30gにおいて圧痕の周りに生じた円形状の被膜割れの大きさは、Ti<sup>+</sup>注入試料の方が小さく、密着性が良いことがわかる。

さらに、Ti<sup>+</sup>イオン注入によりコーティング膜の密着性が向上する原因や機構を探るために、AES(オージェ電子分光法)、XPS(光電子分光

法)およびTEM(透過電顕法)などの種々の分析法を用いて接合界面の構造・組成を調べ、その密着性との関連を検討している。それによると、純鉄やステンレス鋼の表面は、Ti<sup>+</sup>イオン注入によって結晶構造が破壊され非晶質化し、この非晶質層は、Fe-Ti-C 3元系であることが判明した。写真2は室温で $1 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup>のTi<sup>+</sup>イオンを注入したSUS304表面の透過電子顕微鏡組織と電子回折像で、白色で幅のある回折リングが、等方性の非晶質層の形成を示している。一般に、非晶質相は、結晶粒界が存在しないため割れが発生しにくく、ねばり強い性質をもっている。また、比較的低い加熱温度で結晶化し、その際に体積収縮を起こすなど、いくつかの特異な性質をもっている。こうしてTi注入した鉄鋼表面の非晶質層上にTiCコーティングすると、金属結晶の表面に直接コーティングする場合に比べ、剝離の原因となる両者の界面に生じる歪は小さくなる。また、比較的低温で起こる非晶質層の結晶化および、注入したTiが内部のCと反応してTiCとなって界面に析出することによっても界面応力は緩和される。

近年、各種精密機器および電子機器の高密度化と高性能化が要求されているが、それらの機器材料は高温・高圧処理をきらうため、イオン注入法による接合プロセスは、今後有効に利用されることが期待される。

これらの研究は、科学技術振興調整費研究として理化学研究所の協力をえて進められている。

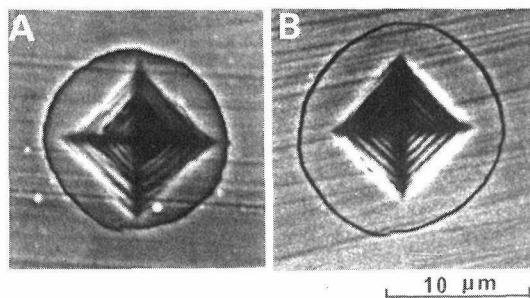


写真1 TiCコーティングを行ったSUS304合金のマイクロピッカース硬さ計による圧痕と被膜割れの反射電子顕微鏡像。

- (A) Ti<sup>+</sup>注入したSUS304  
(B) イオン注入を行わないSUS304

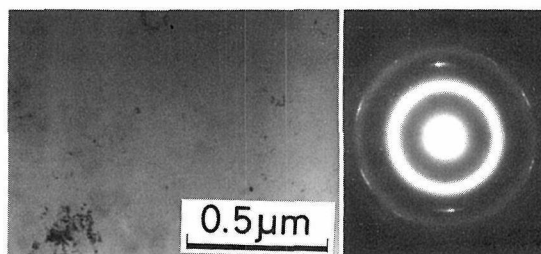


写真2 Ti<sup>+</sup>イオン注入したSUS304表面層の非晶質化。

# 新チタニウム合金を開発

——軽くて強く、加工性も抜群——

チタン (Ti) 合金は、軽くて強くしかも耐食性に優れており、その 300℃ 付近での比強度 (強度/密度) は、実用合金中で最も高い。これらの特性は、航空宇宙用材料として最適のものであり、ジェットエンジンのコンプレッサーディスクなどに実用化されている。しかし、Ti 合金は難加工材であり、製品重量歩留りが極めて悪く、製造コストが高いことが問題となっている。

合金を変形する場合、合金の組織、変形温度および変形速度がある条件に適合すると、1000%にも達する極めて大きい延性を示すことがあり、超塑性現象と呼ばれている。加工歩留りの向上には、この超塑性現象を利用した加工法が有効であることから、当研究所では、「次世代産業基盤技術開発制度」の一環として、コンピュータを用いた合金設計法により、超塑性特性が優れ、しかも、300℃ 付近で高い比強度をもつ Ti 合金の開発研究を進めている。

Ti 合金は、強度と組成によって、 $\alpha$  相 (六方晶) および  $\beta$  相 (体心立方晶) と呼ばれる異なった結晶構造をもつ。加工温度で、 $\alpha$  相と  $\beta$  相の割合が 1 : 1 に近い合金の超塑性特性が最も優れている

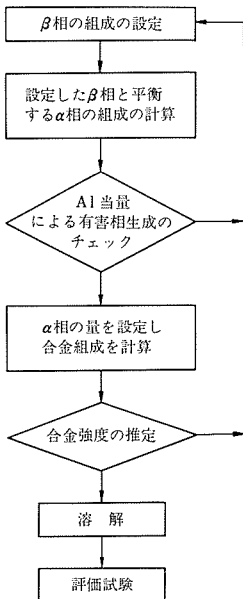


図1 合金設計の手順

ことから、この合金設計では、900℃において $\alpha$ 相と $\beta$ 相の割合が1 : 1となるように合金組成を決定した。また、強度を高めるためには、最大限に固溶強化および析出強化させる必要がある。さらに、合金を脆くする $\alpha_2$ 相(Ti<sub>3</sub>Al)が析出しないようにすることも重要である。これらの要因を満足する合金組成を決定するため、図1に示す手順で、合金設計を行った。

現在までに得られた開発合金の特性を図2に示す。同一合金で複数のプロットがあるのは熱処理が異なる例である。GT-9, 11, 16等の開発合金は既存合金を上まわる比強度および延性を示した。とくに、GT-9合金(5.6Al, 0.5V, 1.2Sn, 3.6Zr, 1.2Cr, 0.9Fe, 残りTi)は、開発目標(図2中の斜線領域)をほぼ満足する特性を示した。また、GT-9合金は、900℃における引張試験(引張速度 $\dot{\epsilon}=6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )において、300%以上の超塑性伸びを有しており、また、最大変形応力も2 kgf/mm<sup>2</sup>と十分に低く、超塑性加工に適した合金である。

現在、1)  $\beta$  相安定化元素 (V, Mo, Cr, Fe 等) の添加量、2) 結晶粒の微細化、3) 熱処理、4) 合金設計法の改良などを検討することにより、さらに高比強度の合金の開発を目指している。

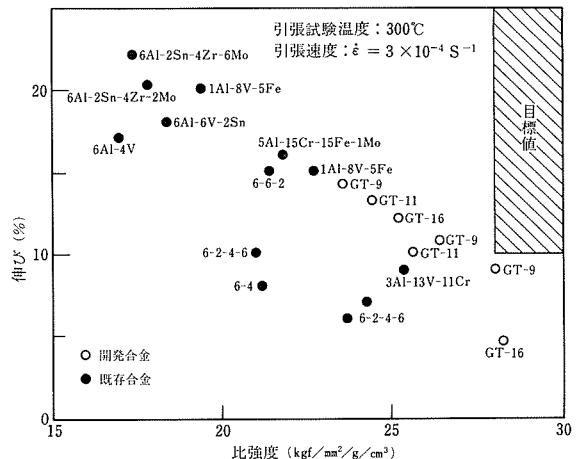


図2 開発合金の300℃における引張特性

## 高温圧力容器用鋼の焼戻し脆化に及ぼす因子を解明

石油精製やアンモニア合成などの高温高圧装置の構造材料にはCr-Mo鋼が広く使用されているが、加熱による脆化が問題になっている。この材料は実際の使用にさいしては、加熱されるのみでなく、応力も付加される。加熱のさい応力が付加されると、脆化は一層進むと言われているが、このような条件での脆化に関してはこれまで、不明な点が多かった。

そこで当研究所では、2 $\frac{1}{2}$ Cr-1Mo鋼について、応力を付加した状態における焼戻し脆化挙動を検討した。脆化の程度は、応力の付加によって増大し、しかも、付加応力値の増加とともに増大する傾向を示した。一方、リン(P)を含まない鋼では、応力付加によっても脆化は起こらなかった。このことから、応力付加は、鋼に含有されるPと関係して、脆化を加速させることが明らかとなった。  
(エネルギー機器材料研究グループ)

## 超塑性特性の優れたニッケル基耐熱合金の開発

ガスタービン用ディスクは、従来、インゴットを鍛造することによって製造されてきたため、鍛造の容易な比較的強度の低い合金に限られていた。

当研究所では、「次世代産業基盤技術開発制度」の一環として、高温強度が高く、しかも超塑性加工に適したNi基合金の開発研究を行っている。その結果、1050°C、歪速度 $\dot{\epsilon}=1.05 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1}$ 、応力0.52kgf/mm<sup>2</sup>で、伸び700%以上の超塑性をもつTMP7合金(8.3Co, 8.1Cr, 12.4W, 5.0Al, 0.8Ti, 0.9Hf, 4.5Ta, 0.07C, 0.01B, 0.05Zr, 残Ni)を開発した。

このように、強度の高い耐熱合金においても、優れた超塑性特性

が得られたことは、高強度タービンディスクが、近い将来、製造可能なことを示唆している。

(エネルギー機器材料研究グループ)

## 高エネルギーボールミルによる機械的合金化

Ni基耐熱合金の高温強度を向上させる方法として、従来、固溶強化、 $\gamma$ (Ni<sub>3</sub>(Al,Ti))析出強化、一方向性結晶化(または単結晶化)が行われてきたが、ほぼ強度の限界に達している。合金の強度をさらに向上させる手段としては、機械的合金化法による分散強化が、近年注目されている。

当研究所では、小型の乾式高エネルギーボールミルを試作し、MA 6000(インコ社製)相当のNi基分散強化型超耐熱合金の機械的合金化による製造を試みた。

Al, Tiなどを含むCr合金を機械的に粉砕したものと、Mo, W, Cなどを含むNi合金を水アトマイズ法を用いて粉体化したもの、および適量のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、試作ボールミルで50時間混合したところ、合金中にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が均一に分散した合金粒子(粒径約50 $\mu$ m)を得ることができた。

これらの粒子について、透磁率の測定、X線回折試験、X線マイクロアナライザ試験などを行ったところ、このような機械的な手法によって均一に合金化が行われていることが確認された。

(金属加工研究部)

## ポイドスウェリングの評価には低照射速度試験も必要

高速増殖炉の燃料被覆管や核融合炉の第一壁用材料は、高温で高速中性子の照射を長時間うける結果、空隙(ポイド)が生じ体積が膨脹(スウェリング)したり、照射に特有の析出が起こる。

これらの現象は、通常、イオン照射によってシミュレートしているが、一般に照射速度を高くした短時間の加速試験が行われている。

当研究所では、この方法の妥当性について検討した。

316ステンレス鋼と核融合炉第一壁候補材料(PCA)について、水素イオンを550°Cで一定の照射量(20dpa)まで、照射速度を変えて照射した。その結果、316鋼では照射速度による差は生じなかったが、PCAでは低照射速度の場合は、スウェリング量は高速度の場合に比べて小さいことがわかった。その原因の一つは、PCAにはTiが添加されており、低照射速度で照射した方がより多量の微細なTiCの析出物が生じて、スウェリングを抑制することにある。このことからイオン照射でスウェリングを評価する場合、低照射速度による長時間のシミュレーション試験も必要であることがわかった。

(原子炉材料研究部)

## ミリグラム単位の試料でppmオーダーの定量分析に成功

半導体など付加価値の高い機能材料の開発が盛んになるに伴って、微量試料でppmオーダーあるいはそれ以下の不純物量の定量分析を行うことが要求されている。しかしながら、従来の分析法では、多元素の微量分析に少なくとも数グラム以上の試料が必要とされる。

そこで当研究所では、測定感度の最も高い固体質量分析器(スパークイオン源質量分析器)の分析電極に黒鉛を使用し、それに微量分析試料を銀導電性接着剤を用いて接着し、対極には金などの金属細線を用いる方法を検討した。その結果、ボロンからウランまでのほぼ全元素の微量分析が、0.5mgの程度の試料で、精度よく行えることが確かめられた。

この方法は、すべての金属試料に適用することができる。

(金属化学研究部)



# 1984年外国人来訪者一覽(本所)

本所来訪者 128名

国名	人数	月日	氏名	所属機関		
中国	58	1. 25	王大明 副院長	他4名 東北工学院		
		4. 5	服月嬌氏	他3名 上海交通大学		
		4. 12	胡兆森氏	他4名 中国国家科学技術委員会		
		7. 12	洪从甲氏	他1名 北京鋼鉄学院		
		7. 30	楊宋堯氏	他5名 清華大学		
		9. 14	葛庭燧氏	他1名 中国科学院固体物理研究所		
		10. 27	袁逸氏	他1名 北京鋼鉄学院		
		11. 15	崔魯斌氏	他3名 北京鋼鉄学院		
		12. 5	王得明氏	他3名 北京有色金属研究所		
		12. 15	商学忠氏	他20名 中国科学技術管理研修団		
		12. 11	十力司长	他5名 冶金工業部科技司		
		アメリカ	20	3. 7	Dr. J. Wasilewski	他1名 National Science Foundation
				8. 29	Prof. M. J. Koczak	他1名 Drexel University
				12. 15	Dr. J. Tien	他16名 Japan-USA Superalloys Conference
フランス	14	5. 18	Prof. J. de Fouget	他5名 University of Poitiers		
		9. 17	Dr. G. Orange	他1名 Institut National des Sciences Appliquées		
		9. 27	Mr. J. Bouvaist	他2名 Aluminium Pechiney centre de secherches de voreppe		
		10. 29	Prof. Dr. F. Mudry	他2名 Ecole National Supérieur des Mines de Paris Centre des Matériaux		
		10. 31	Mr. A. Honnart	他1名 Vallourec Co.		
韓国	9	2. 7	李順福氏	他1名 韓国機械研究所		
		2. 17	呉在賢氏	他1名 延世大学校		
		9. 10	金成浩氏	他2名 聯合鉄鋼(株)		
		9. 17	文仁琪氏	他1名 韓国科学技術院		
マレーシア	3	10. 22	Miss Chen Sau Soon	他2名 The Metal Industry Technologe in Vietnam		
イギリス	2	2. 2	Prof. B. Wilshire	他1名 University of College, Swansea		
西ドイツ	2	2. 28	Prof. E. Nembach	他1名 Universität Münster		
		5. 21	Prof. E. Steinmetz	他1名 Hause der Technische Essen		
カナダ	2	9. 28	Mr. D. L. Morgen	他1名 Placer Development Co. Ltd.		
オーストラリア	2	11. 5	Dr. P. M. Kelly	他1名 Research Lucas Heights Research Laboratories		
ポーランド	2	11. 30	Dr. S. Piwowar	他1名 Technical University of Warsaw		
インド	1	1. 6	Mr. S. G. Kumar	他1名 Yogendra Engineering Enterprises		
シンガポール	1	3. 19	Mr. Seow Hong Pheow	他1名 Singapore Institute of Standards and Industrial Research		
ソ連	1	5. 16	Dr. E. A. Smirnov	他1名 Moscow Engineering Phys. Institute		
その他	11	3. 15	Dr. A. V. Arizabal	他10名 ASCA代表団		

## 【特許紹介】

### 酸化アルミニウムを複合蒸着した耐熱性けい化物皮膜の製造法

発明者 福富勝夫・北島正弘・岡田雅年・渡辺亮治  
 公告 昭和58年11月5日 昭58-49634  
 特許 昭和59年8月31日 第1226673号

近年、原子力を始めとするエネルギー関連機器材料、宇宙航空機材料などの分野で、高温まで安定な耐熱皮膜の開発が要望されるようになった。これに対し最近、イオンプレーティング法、スパッタリング法などの蒸着技術が進歩し、二、三のけい化物皮膜の製造法を応用することが考えられるが、低温で蒸着したこれらのけい化物皮膜は、1100℃を超えると分解、揮発、飛散などの劣化が生じ、高温被覆材料としては著しく信頼性に欠ける。

本発明は、高温まで安定な Si-C-Al-O の複合けい化物で基体上に被覆しようとするもので、シリコン蒸気、アルミナ蒸気、炭素含有ガスを混合した雰囲気中でグロー放電を誘起させることによりプラズマ化学反応を起すだけで、基体上に目的とする皮膜を容易に析出させることができる。この方法によって得られた皮膜は上記各種材料の保護皮膜として優れた性能を発揮するものと期待される。

### 電子ビーム溶接法

発明者 橋本達哉・稲垣道夫・入江宏定・塚本 進  
 公告 昭和58年12月16日 昭58-56675  
 特許 昭和59年8月31日 第1226583号

電子ビーム溶接は、電子ビームの電力密度の高い部分の穿孔作用を利用した溶接法である。このため溶込みが深く、かつ溶融幅の非常に狭い溶接ビードが得られる。その反面、この鋭い穿孔作用のために独特の欠陥が発生しやすい。従来、電子ビーム溶接において発生する溶接欠陥を防止する手段として、電子ビーム径を拡げることにより穿孔力を弱めたり、電子ビーム電力を必要以上に強くして被溶接物を貫通させ、穿孔力の弱いビームの周辺部で溶接を行っていたが、これらの手段では溶接幅が広くなる手段として、電子ビーム溶接の優れた特徴である精密溶接性が十分発揮されず、この溶接法の実用上の大きな制約となっている。

本発明は、電子ビーム溶接中の金属の溶融状態を感知し、これをフィードバックして、電子ビームを短時間振動させ、欠陥発生時にビームの電力密度を弱めることにより、溶接欠陥の発生を防止すると共にビード形状の改善を図るもので、電子ビーム溶接の本来の特徴である精密溶接の信頼性を向上させることが可能となる。

## ◆短 信◆

### ●海外出張

### 松岡 三郎 疲れ試験部主任研究官

「第6回破壊に関する国際会議」に出席のため、昭和59年12月2日から昭和59年12月12日まで、インドへ出張を命ずる。

通巻 第313号

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

編集兼発行人 越川 隆 光  
 印刷 株式会社 三興印刷  
 東京都新宿区信濃町12

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号  
 電話 東京(03)719-2271(代表)