

研究報告集 20

科学技術庁
金属材料技術研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

研究報告集 20 の発行にあたって

金属材料技術研究所研究報告集をお届け致します。本報告集は平成 8 年度に終了した研究課題47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、その時々学協会等に口頭又は誌上で発表しておりますが、本報告集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を皆様に十分ご理解いただき、広く活用され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（英文，年 1 回発行）
- (4) NRIM Special Report（英文，随時発行）
- (5) 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）
- (6) 金材技研ニュース（毎月発行）
- (7) 要覧（和文：年 1 回，英文：隔年発行）

当研究所は、皆様のご期待に沿うべくなお一層の努力を払う所存でありますので、今後ともご理解とご協力をお願い申し上げます。

平成10年 3 月

金属材料技術研究所

所 長 岡 田 雅 年

研 究 報 告 書 20

目 次

基 盤 研 究

物理分析技術の高精度化とその応用に関する研究	1
金属材料の化学計測・評価技術の研究	11
固相／固相変態に及ぼす強磁場の影響に関する研究	21
原子・分子の強調作用を用いたインテリジェント材料創製に関する研究	25
炭素材と金属イオンとの電極反応ならびにTiAl基合金の電気化学的特性に関する研究	39
繊維強化金属間化合物複合材料の熱的安定性に関する研究	55
非線形光学酸化物の浮遊帯熔融法による高品質単結晶化に関する研究	63
材料設計のための感覚量による高次元評価尺度の確立に関する研究	67
分子動力学法による破壊の初期過程に関する研究	75
アトムプローブによる極微小部解析とその材料設計への応用	85
平衡組織形成過程の熱力学解析に関する基礎的研究	97
第3世代Ni基単結晶合金の設計開発	111
Nb-Nb3Al 2相材料の組織と特性 Microstructure and Properties of Nb-Nb3Al Two Phase Materials	117
先進ブロンズ法による高機能複相構造材料の創製に関する研究	123
チタン合金の疲労軟化、疲労強化挙動と電顕組織に関する研究	137
塑性変形の環境依存性に関する研究	149
粒子分散強化型チタン基複合材料の高温特性	157
電磁気力による溶湯の精製と凝固の制御に関する基礎的研究	169
不均一環境相下における結晶の核形成と成長に関する研究	177
異常電子状態を示す金属錯体の合成と性質に関する研究	189
結晶成長制御による金属間化合物の機械的性質向上に関する研究	197
一方向凝固金属間化合物の機械的性質に関する研究	219
スラリー沈降プロセスによる高次組織制御に関する基礎研究	223

短時間微小重力場を利用した材料生成に関する基盤技術開発（Ⅱ）（A）二重燃焼合成装置に関する研究	231
短時間微小重力場を利用した材料生成に関する基盤技術開発（Ⅱ）（B）高温超電導体の合成に関する研究	241
粒子分散一方向凝固組織材料の創製に関する研究	247
先進溶射皮膜の組織・特性評価	257
過冷凝固とシーディングによる準安定材料の創製に関する研究	265
疲労損傷機構の統一的整理と一般化に関する研究	277
特性発現モデルに基づく先端材料の特性解析技術開発に関する国際共同研究	291
電磁気的手法による材料評価に関する基礎研究	341
ナノスコピック材料損傷評価に関する研究	353
高温での変形及び破壊挙動の遷移現象の解明に関する研究	367
疲労き裂伝ぱと小型試験片の変形挙動に関する研究	383
日本近海における有機スズ汚染の評価方法並びに計測システムの確立に関する研究	387
酸化物超伝導体／銀複合線材の異常磁気抵抗現象の解明に関する研究	401
超薄膜材料設計技術の開発に関する研究	409

総 合 研 究

超耐環境性先進材料開発のための組織と特性の基礎的解明－Ⅰ（高比強度金属間化合物）	421
広い過冷却液体をもつ金属ガラスの創製と過冷却液体の構造解析	451
先端金属材料の超微細組織のサブナノメートル解析	455
粒子アSEMBルによるインテリジェント機能発現に関する研究	467
次世紀基盤材料探索のための基礎的研究	487
新しい水冷銅マグネットの設計及び要素技術の開発	501
V ₃ Si極細多芯線の微視的組織と電磁特性に関する研究	505
同位体変換制御材料に関する研究	515
注入析出型の半導体ナノ結晶の構造と物性に関する共同研究	537
表面分析のデータベース化に関する研究	543

物理分析技術の高精度化とその応用に関する研究

基盤研究

物性解析研究部

長谷川良佑，大越恒雄，本間一廣，小川一行，木村 隆，土肥春夫^{*}，

磯田幸宏，田村良雄^{**}，斎藤鉄哉^{***}，松本武彦^{****}

平成 6 年度～平成 8 年度

要 約

金属組織及び結晶構造の解析技術の高精度化，データ処理の自動化など，新材料開発あるいはそのための評価研究に対応した物理分析技術の開発を行った。

- (1) X線回折及びX線マイクロアナライザーの高精度データ解析システムを構築し，アンチモン添加チタンアルミ合金の高温相の解析を行なった。Ti-Al-Sb 3 元系状態図における Ti-Al 相近傍の等温断面図（1373及び1573K）を作成するとともに，関連する相の熱安定性と結晶構造に及ぼすアンチモン添加の影響を明らかにした。
- (2) 原子観察デジタル電子顕微鏡システムを構築し，鉄系形状記憶合金における無拡散相変態及びチタンニッケル形状記憶合金薄膜の熱処理組織の格子像を観察し，種々の興味ある知見を得た。
- (3) 走査型電子顕微鏡による ECP（エレクトロンチャンネンリングパターン）像の観察及び自動解析システムを構築し，日常分析における金属材料の結晶方位解析作業の迅速化と簡便化を図った。

1 はじめに

本研究は電子プローブX線マイクロアナライザー（EPMA），X線回折装置（XRD），高分解能電子顕微鏡（HRTEM），走査型電子顕微鏡（SEM）などによる金属組織及び結晶構造の解析技術の高精度化，データ処理の自動化など，新材料開発あるいはそのための評価研究に対応した物理分析技術の開発とその応用について検討することが目的である。

2 XRD 及び EPMA によるデータ解析及び画像解析

2. 1 緒言

XRD（理学電気製 RINT2500）及び EPMA（日本電子製 JXA-8900R）にそれぞれワークステーションを取り付け，オンラインでデータ解析が可能なシステムを構築した。これらのシステムの検証と応用を兼ねて，アンチモン添加チタンアルミ合金の高温組織（1373及び1573K）とその構成相について解析を行なった。Ti-Al-Sb 3 元系状態図における Ti-Al 相近傍の等温断面図を作成するとともに，関連する相の熱安定性と結晶構造に及ぼすアンチモン添加の影響を明らかにした。金属間化合物 Ti-Al 基合金の高温強度を増加させるには，Sb の少量添加が有効であること¹⁾，0.4

mol% 以上の Sb を添加すると微細粒が形成され，それが高温強度の改善に寄与すること²⁾，及びこの微細粒は20mol% 程度の Sb を含み，格子型が D8_h の化合物であること³⁾などが既に報告されている。本研究での解析結果はそれらの従来の知見をさらに補足するものである。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 試料作成

原料金属であるアルミニウム（99.99%），スポンジ・チタン（99.8%）及びアンチモン（99.99%）の所定量を秤量，混合し，直径50mm，厚さ20mm，質量120g のブリケットにした後，アルゴン雰囲気中でアーク溶解（表裏3回）してボタン・インゴットを作成した。表1に合金の名称と配合組成を示す。合金EとFはX線回折及びEPMA分析の標準試料として用いた。均一化熱処理は，処理温度を1373及び1573Kとし，保持時間をそれぞれ650ks（1week）及び57.6ks（16h）とした。1373Kの均一化処理はアルゴン封入の石英管中で行い，保持後水焼き入れを行った。

表1 試料合成と配合組成（mol%）

合金名	Ti	Al	Sb
A	55.0	40.0	5.0
B	50.0	45.0	5.0
C	45.0	50.0	5.0
D	55.0	43.0	2.0
E	70.0	30.0	0.0
F	45.0	55.0	0.0
G	63.5	15.5	21.0

^{*} 退職

^{**} 現・サンケイ株式会社

^{***} 研究総務官

^{****} 計算材料研究部長

1573K の均一化処理は真空中で行い、保持後、試料を冷却室に移し、冷却した。1573から873K まで冷却するのに約10s を要した。組織観察、組成分析にはエメリー研磨、バフ研磨した試料を用いた。X線回折には、各熱処理合金から採取した300mesh under の粉末試料に1273K-600s の歪み取り焼鈍を加えて用いた。

2. 2. 2 組織及び構成相の分析

熱処理材の構成相の同定を、ノルマルスキー型微分干渉顕微鏡、SEM による反射電子像及びX線回折で行った。また、組成を EPMA 分析で決定した。さらに、第2相として検出される Ti_3Al (α_2 相) の規則-不規則変態温度に及ぼすアンチモン添加の影響を示差熱分析及び高温X線回折で検討した。前者では $\alpha \rightarrow \alpha_2$ の吸熱反応ピーク、後者では1273~1473K の温度域における α_2 相の (101) 格子反射 ($2\theta = 26.12 \sim 26.19^\circ$) の有無に注目した。

EPMA による組成分析に関しては、材料組織が微細で通常使われる点分析法が困難であったため、コンピュータ画像処理法⁴⁾で面分析データを解析し、相の同定を行った。この方法では、まず試料表面の極小領域 ($51.2 \times 51.2 \mu\text{m}$) を 512×512 画素に分割し、それぞれの画素における Ti, Al, Sb の X線信号を計測する。次に、それぞれの元素の

組み合わせに対して画素の散布図 (相関度数分布図) を作成し、散布図に表れる頻度分布から相及び組成の検討を行う。なお、各相の組成は合金 E, F 及び GaSb を標準試料として ZAF 補正法を用いて決定した。Ti-Al 2 元系, Ti-Sb 2 元系の1373及び1573K における 2 相領域については文献^{5,6)}を参照した。

2. 3 実験結果

2. 3. 1 相と組織

SEM の反射電子像で観察した均一化熱処理材の組織を写真 1, (a)-(d) に示す。いずれの組織においても白い粒状物が Sb-rich 相 (ϕ 相) である。1573K-57.6ks 保持の合金 A 及び1373K-605ks 保持の合金 D に認められる灰色の針状及び帯状の相が α Ti (α 相) ないし前述の α_2 相であるが、その詳細については後で述べる。黒い地が TiAl 相 (γ 相) である。

合金 A の EPMA 面分析のデータから作成した Ti-Al 系及び Ti-Sb 系の散布図を図 1 に示す。黒化度の高い領域はその成分濃度に対応する画素 ($0.1 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$) が高い頻度で存在することを示している。合金 A では三ヶ所の黒化度の高い領域が認められるので、三種類の組成領域が存在することを示している。また、黒色領域の間に認められ

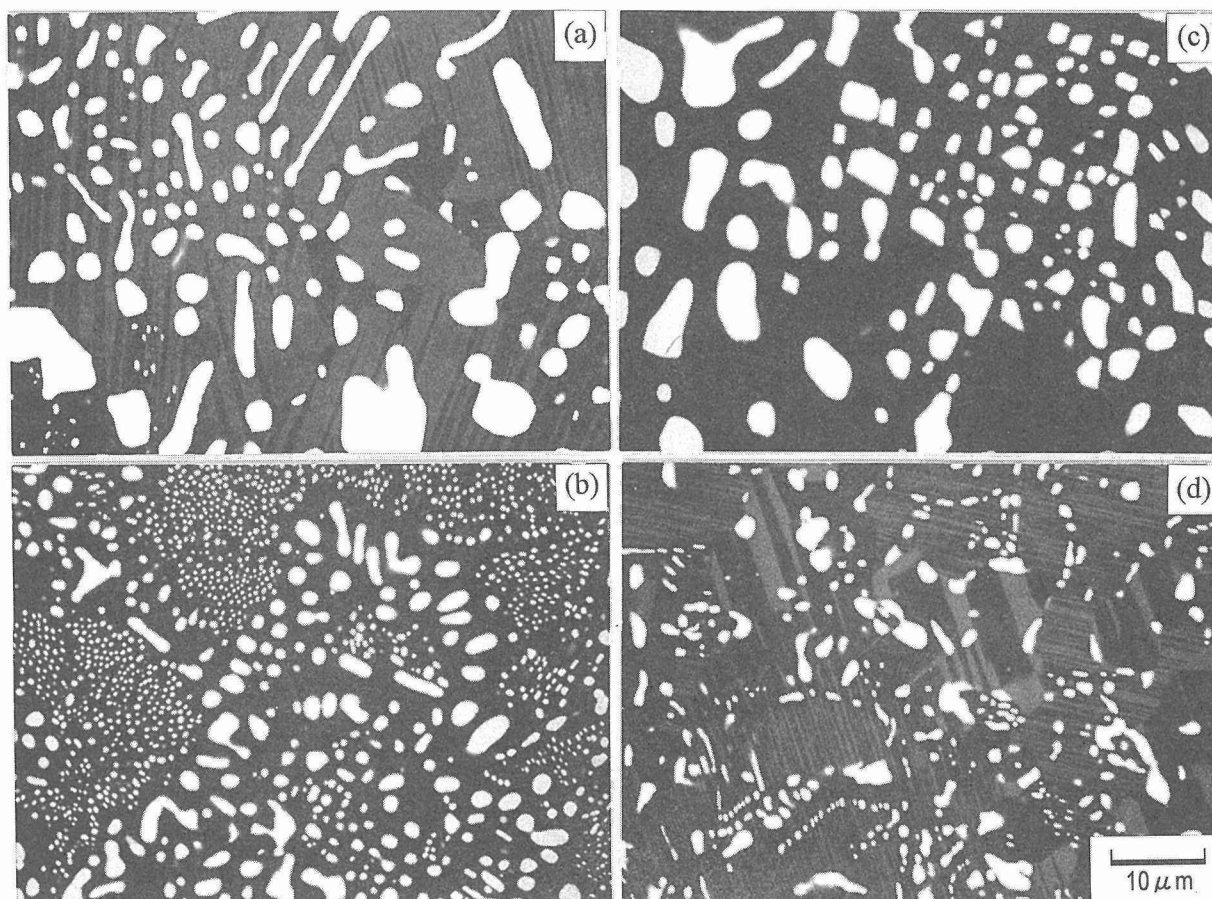


写真 1 熱処理された試料の走査型電子顕微鏡像

(a) 1573K-57.6ks 熱処理した A 合金, (c) 同, C 合金, (b) 1373K-605ks 熱処理した B 合金, (d) 同 D 合金。

る灰色の領域は、EPMA 分析が2相ないし3相にまたがって行なわれたことを示唆している⁷⁾。

このような散布図と反射電子像の観察結果から、合金A及び合金Dは地相、粒状相、針状相からなる3相組織であることが判明した。写真1の合金Dの反射電子像で、 ϕ 相の大きい粒が $3\mu\text{m}$ 程度、灰色の針状相は最大でも $2\mu\text{m}$ 程度と微細であるので、前述のように点分析法では信頼性の高い分析値を得ることが難しい。しかし、それぞれの体積率は4%及び10%以上あるので面分析法の適用が可能であり、充分、信頼性のある分析値が得られる。

次に、 ϕ 相の熱安定性を検討するために ϕ 相の体積率が約87%以上であるG合金を用いて、1673、1723、1773及び1823Kの各温度で108ksの加熱保持試験を行った。その結果、1823KではTa箔との反応が観察されたが、1773K以下では観察されず、試料形状の変化も見出されなかった。このことから ϕ 相の溶融温度が1773K以上であることが推定された。

2. 3. 2 構成相の格子定数

合金A、B、C、Dで観測された回折線は γ 相(L1₂型) α_2 相(DO₁₉型)及び ϕ 相(D8_m型)³⁾のいずれかの回折パターンに属する。合金Gには ϕ 相のほかにB2型結晶格子に相当する回折線($2\theta=28.5, 40.7, 58.95$ 及び 74.11°)が認められ、これは β Ti相(β 相)が冷却過程に変態して生じた相と考えられる。

1373K-605ks及び1573K-57.6ks保持の均一化熱処理材の構成相とそれらの格子定数を表2及び表3に示す。なお、表3における α 相の格子定数は後述の高温X線回折と熱分析の結果から判断して、 α 相が α_2 相に変態してものとしてDO₁₉型の回折図形から求めた値である。c値は α_2 相の値を単純に1/2倍し、 α 値はそのまま用いた。表2に示すように、1373Kにおける合金A及び合金Dは $\gamma + \alpha_2 + \phi$ の3相であり、両合金中の γ 相と α_2 相の格子定数はほぼ

等しい。合金BとCは $\gamma + \phi$ の2相であり、両相の格子定数はBとCでそれぞれ異なる。1573Kでは表3に示すように合金AとDは $\gamma + \alpha + \phi$ の3相、合金BとCとは $\gamma + \phi$ の2相であり、格子定数の合金による類似や差異は1373Kの場合と同様である。3相合金中の ϕ 相の格子定数の差異については後に述べる。Sb無添加の2元系合金の50mol%Al合金の γ 相($a=0.4005, c=0.40764$)⁸⁾に比べ、1373K及び1573Kに関わらずSbの固溶によるa軸及びc軸の変化はほぼ等しい。これは γ 相のSb固溶量が高々0.4mol%(後述)であることに対応している。

一方、 α_2 相($a=0.57750, c=0.46380$)⁹⁾では、Sbの固溶によってa、c軸とも増大する。 α_2 相の組成依存性を(25~40mol%Al)¹⁰⁾を考慮してもSbの固溶による α_2 相の格子定数の増加は顕著である。これは α_2 相のSbの固溶量が0.7mol%と γ 相に比べて多いことに対応すると推察される。また、このことは α_2/γ 界面の整合性が2元系に比べて低下することを予測させる。事実、著者らはSb添加合金の熱処理材において板状 α_2 の断面が曲線状の形態を呈することを観測している¹¹⁾。

既に述べたように、1573K-57.6ksの均一化熱処理したG合金は $\beta + \phi$ の2相組織であり、 ϕ 相の格子定数を表3に示した。G合金では ϕ 相の体積率は87%以上と大きく、格子定数の測定精度(標準偏差0.00004nm)は他の合金中の ϕ 相の測定精度(標準偏差0.0004nm)に比べて一桁高い。すなわち、G合金のa軸値は他の合金中の ϕ 相の格子定数よりも明らかに小さい。後述するように ϕ 相中のAl及びSbの含有量はG合金においてそれぞれ最小及び最大の値を示す。この組成の違いによってG合金中の ϕ 相のa軸が他合金の ϕ 相と異なる格子定数を示すと推察される。

表2 1373K-605ksの熱処理を施した合金中の γ 相、 α_2 相、 ϕ 相の格子定数

合金名	γ 相(nm)		α_2 相(nm)		ϕ 相(nm)	
	a	c	a	c	a	c
A	0.4005	0.4074	0.5790	0.4672	1.0449	0.5239
D	0.4010	0.4072	0.5790	0.4669	1.0460	0.5250
B	0.3995	0.4080	--	--	1.0475	0.5277
C	0.3988	0.4072	--	--	1.0447	0.5243

表3 1573K-57.6ksの熱処理を施した合金中の γ 相、 α 相、 ϕ 相の格子定数

合金名	γ 相(nm)		α 相(nm)		ϕ 相(nm)	
	a	c	a	c	a	c
A	0.4002	0.4076	0.2897	0.4672	1.0457	0.5241
D	0.4009	0.4073	0.2900	0.4669	1.0463	0.5254
B	0.3995	0.4083	--	--	1.0475	0.5260
C	0.3989	0.4081	--	--	1.0484	0.5275
G	--	--	--	--	1.04489	0.52508

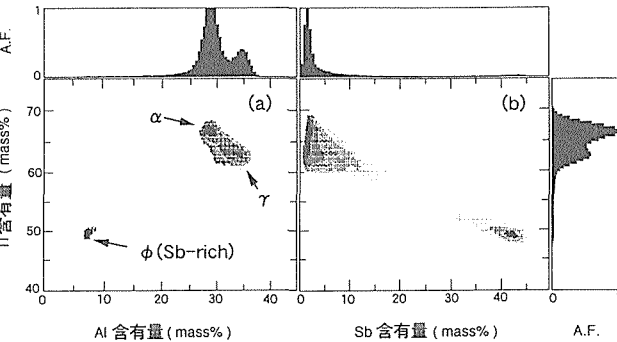


図1 1573K-57.6ks熱処理したA合金におけるTi-Al系(a)及びTi-Sb系(b)の元素散布図
影領域の黒さの度合いは対応する濃度ピクセルの出現頻度を反映している。矢印の先端にある黒化度の高い三つの領域はそれぞれ ϕ 相、 α 相及び γ 相の組成を示している。

2. 3. 3 組成分析結果

1373K 均一化熱処理材における構成相の組成を表 4 に、1573K 熱処理材のそれを表 5 に示す。1573K において合金 A と D は $\gamma + \alpha + \phi$ の 3 相組織であり、各相の組成は両合金においてほぼ一致していることから、合金 A と D は同一相領域に属すると判断される。また合金 B と C は $\gamma + \phi$ の 2 相組織であり、両合金における γ 相の組成は合金によって異なっているが、 ϕ 相の組成に大きな違いはない。一方、1373K では $\gamma + \phi$ の 2 相領域に属する合金 B と C の各相の組成はそれぞれ誤差範囲を超えて異なる。3 相合金 A と D における γ 相と α_2 相の組成はそれぞれ一致するが、 ϕ 相はやや異なっている。また、合金 B と C における ϕ 相の組成の差異は1573K 熱処理材に比べて大きい。これらの結果は1373K-605ks の熱処理条件が相平衡の到達に十分でないことを示唆している。

表 4 1373K-605ks の熱処理を施した各種合金中の各相の元素組成 (mol%)

相/合金	Ti	Al	Sb
γ / A	51.6	48.1	0.3
γ / D	52.0	47.8	0.2
γ / B	48.0	51.7	0.3
γ / C	41.5	58.3	0.2
ϕ / A	63.3	15.8	20.9
ϕ / D	63.5	17.1	19.4
ϕ / B	63.2	14.5	22.3
ϕ / C	63.5	11.0	25.5
ϕ / G	65.4	15.4	19.2
α_2 / A	61.4	37.9	0.7
α_2 / D	61.5	37.8	0.7
β / G	78.4	19.6	2.0

表 5 1573K-57.6ks の熱処理を施した各種合金中の各相の元素組成 (mol%)

相/合金	Ti	Al	Sb
γ / A	49.7	49.9	0.4
γ / D	49.9	49.8	0.3
γ / B	47.4	52.2	0.4
γ / C	41.0	58.7	0.3
ϕ / A	63.0	16.0	21.0
ϕ / D	63.1	16.0	20.9
ϕ / B	63.1	14.9	22.0
ϕ / C	63.1	14.1	22.8
ϕ / G	63.6	12.6	23.8
α / A	56.2	43.1	0.7
α / D	56.0	43.3	0.7
β / G	73.1	19.5	7.4

2. 3. 4 高温 X 線回折結果

1573K で57.6Ks の均一化処理を加えた 3 相合金 A の室温、1323、1373、1423 及び1473K の各温度における X 線回折図形を図 3 に示す。室温では α_2 相の規則格子反射 (101) は約26° (図中↓印) に観察される。(101) 反射のピーク強度は1323から1423K への温度上昇とともに減少し、1473K の回折図形においてほぼ焼失している。すなわち、 α_2 相の規則度は1423K 以上の温度で 0 に近づくと考えられる。

2. 3. 5 示差熱分析結果

1573K の熱処理を加えた合金 A の1273から1673K の昇温示差熱曲線を図 4 に示す。1423と1473K の間に吸熱反応が見られ、 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 変態に対応していることが推察される。矢印で開始温度を示す。これらの結果から 3 相ターミナル組成の $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 変態温度は1423と1473K の間にあると考えられる。

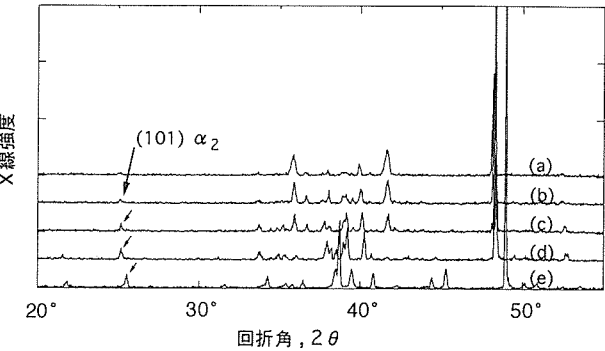


図 2 1573K-57.6ks の熱処理を施した合金 A の高温 X 線回折図
(a)1473K, (b)1423K, (c)1373K, (d)1323K, (e)室温。矢印は α_2 相の (101) 超格子反射を示す。

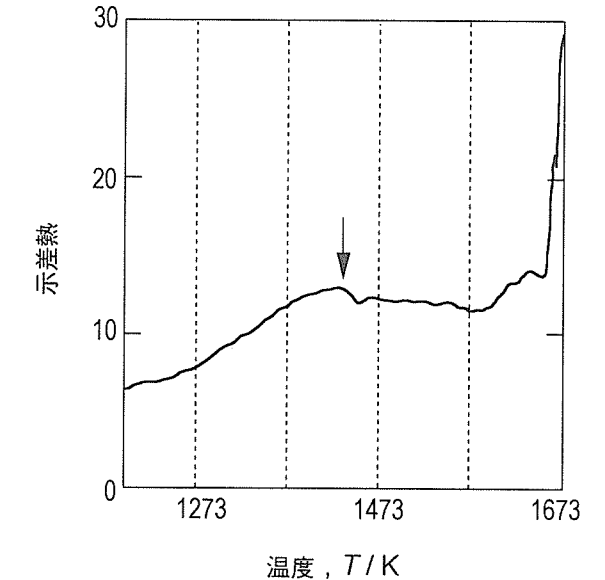


図 3 1573K-57.6ks の熱処理を施した合金 A の示差熱曲線
矢印は $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 変態の吸熱反応を示す。

2. 4 考察

A, B, C, D, E及びGの各合金組成を○印で、1373及び1573Kにおける組織構成相の分析組成を●で、三角相図中にプロットしたものを図4及び図5に示す。なお3相領域の各相のターミナル組成には合金A及びDの分析組成の平均値を用いた。図中のTi-Al 2元系の相領域として、最近有力視されている Mishurda ら⁵⁾の値を用い、図中に△印で示した。また、Ti-Sb 2元系の相領域については Murray ら⁶⁾の値を図中に示した。

1373Kでは、組成分析、熱分析及び高温X線回折の結果を参照すると、合金A, Dは $\alpha_2 + \gamma + \phi$ の3相領域に属する。図5に示すように、この3相領域内の合金Dの組成は合金Aより ϕ ターミナルから離れており、図1で観察される合金Dの ϕ 相の体積率が合金Aに比べて少ないことが理解できる。一方、合金B, Cは $\gamma + \phi$ の2相領域に属する。合金BとCにおける ϕ 相の組成は、AlとSb含有量において大きく異なること、及び γ 相のAl含有量は合金Bよりも合金Cにおいて大きいことが表4に示されている。 γ 相と ϕ 相のこれらの組成を用いて、図4に γ 相と ϕ 相を結ぶタイ・ラインを一点鎖線で示す。合金の組成位置はタイ・ラインから幾分外れているものの、両合金のタイ・ラインが交差しないことは明瞭である。この事実は、合金BとCが $\gamma + \phi$ の2相領域に属するとした結論と適合する。それゆえ、 γ 相のAl含有量が合金BとCにより大きく変化することや、 ϕ 相におけるAl含有量の変化が3相領域に含まれる ϕ 相の合金による差異（分析精度によって生じ

る組成値のばらつき）に比べ明らかに大きいことが理解される。また、合金BとCの組成位置とタイ・ラインが幾分離れているのは、組成分析結果で述べたように1373Kでは十分な平衡に組織に達していないことが原因と考えられる。

同様に組成分析結果から描いた図5と、熱分析及び高温X線回折結果を考慮すると、1573Kにおける合金AとDは $\alpha + \gamma + \phi$ の3相領域に属し、合金BとCは $\gamma + \phi$ の2相領域に属すると結論できる。また、 $\alpha + \gamma + \phi$ の3相領域は1373Kの $\alpha_2 + \gamma + \phi$ の領域に比べて高Al側に位置していることが分かる。また、BとCの合金組成が γ 相と ϕ 相を結ぶタイ・ライン上に存在することは、両合金が平衡状態に達していることを示している。合金Gには ϕ 相以外に体積率で12.9%の別の相が観察されるが、組成分析の結果、その相は ϕ 相とG合金の組成を結ぶタイ・ラインの延長上にあり、Sb含有量は7.4mol%である。同合金のX線回折図形にB2結晶格子に相当する回折線が認められることから、 β 相がB2結晶に変態した相と考えられる。これらの結果から、体積率12.9%の相は1573Kにおいて β 相であると判定した。したがって、Ti-Sb, Ti-Al 2元系それぞれの β 相のSb側及びAl側の組成とG合金の β 相の組成を実線で結び、これを β 相単相の領域とした。

また、1573K-57.6ks均一熱処理したG合金における ϕ 相の組成と他の合金中の ϕ 相の組成を比較すると、 ϕ 相に僅かであるがTi-Sb側への広がりがあると考えられる。この領域を $\gamma + \phi$ の2相側の実線と $\beta + \phi$ の2相側の点線で囲み、 ϕ 単相領域として幅を持たせた。また、Kjekshus ら¹²⁾の報告によると、 β W型 Ti_3Sb 相はカルシアルツボで溶解すると、酸素濃度の増加に伴い $a=1.0465\text{nm}$, $c=0.52639$ の正方晶格子に変化する。本報告において ϕ 相と名づけた D8_m 型の Sb-rich 相は Kjekshus ら報告した結晶構造と類似しており、その詳細についてはさきに報告した³⁾。G合金における ϕ 相の組成から判断して、 ϕ 相のTi-Sb側に図示したような $\text{Ti}_3\text{Sb} + \beta + \phi$ の3相領域を想定しこれを点線で示した。一方、 $\alpha + \beta + \phi$ の3相領域としてはTi-Al 2元系状態図の値及び分析組成のうち最もSb含有量の少ない ϕ 相の組成を点線で結び推定した。

2. 5 小括

Ti-Al-Sb 3元系のTi-Al相周辺の1373及び1573Kにおける相平衡をX線回折、EPMA及び熱分析により調べ、以下の結果を得た。

- (1) 1373及び1573Kにおいては、組成範囲が63.0～65.4 mol% Ti, 11.0～17.1 mol% Al 及び19.2～22.5 mol% Sb で、結晶構造が D8_m 型の金属間化合物（ ϕ 相と呼ぶ）がTi-Al相と平衡する。 ϕ 相の融解温度は1773K以上である。
- (2) TiAl (γ) と Ti_3Al (α_2) 相にはSbがそれぞれ最大0.4及び0.7 mol% 固溶する。
- (3) 1373Kでは $\alpha_2 + \gamma + \phi$ の三相領域が存在する。

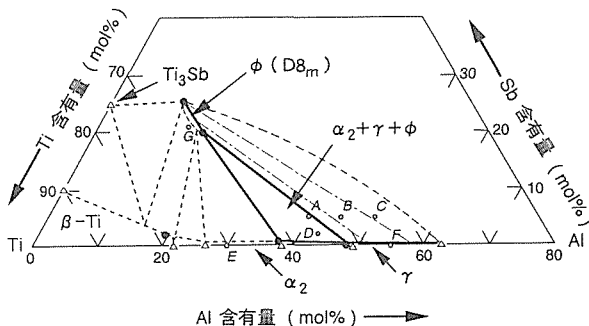


図4 1373KにおけるTi-Al-Sb 3元系の等温相図

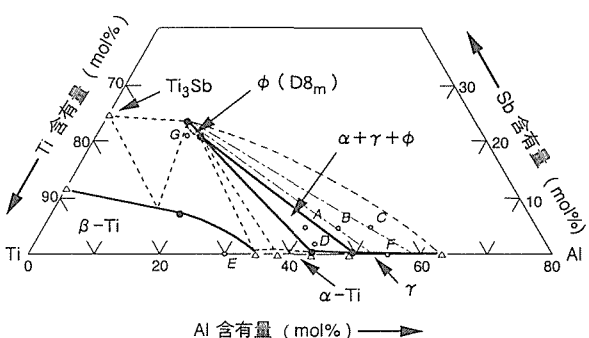


図5 1573KにおけるTi-Al-Sb 3元系の等温相図

1573Kでは、 α_2 相が α 相に変態しており、 $\alpha + \gamma + \phi$ の3相領域が存在する。

- (4) $\alpha_2 + \gamma + \phi$ 相、 $\alpha + \gamma + \phi$ 相の各3相領域の高Al側には、 $\gamma + \phi$ の2相領域が存在する。
- (5) 1573Kでは、 ϕ 相は高Ti組成側で β 相と2相共存する。この β 相にはSbが7.4mol%固溶する。

3 HRTEM システムによる原子レベルの観察

3. 1 緒言

HRTEM (日本電子製JEM-2000EX) と標準方式テレビ、スロースキャンCCDテレビ、IPカメラ及びデジタル画像解析装置を機能的に結合し、電子顕微鏡で撮影された原子像をデジタル解析するためのシステムの構築を行った。このシステムの検証と応用を兼ねて、鉄系形状記憶合金の無拡散相変態やチタンニッケル形状記憶合金薄膜の熱処理組織について原子レベルの観察を行った。

3. 2 鉄合金の無拡散相変態の観察¹³⁾

無拡散相変態は鉄合金において実用的にも学問的にも重要な相変態である。この相変態過程について原子レベルでの観察を試みた。はじめに、Fe-Mn-Si-Cr-Ni合金のマルテンサイト変態について検討し、fcc相にhcp相が1層や2, 3層のものが観察され、熱処理の違いにより変態組織に差異があることを見出した。次いで、Fe-23Ni-3.8Mn (wt%)合金を1100K-7hrs 等温保持してマルテンサイト変態させ、変態により生じた微細なマルテンサイト (α' , bcc) 相 (長さ数十 μm , 幅数 μm) とマトリックスのオーステナイト (γ , fcc) 相の界面構造を観察した。写真2は界面の構造像の逆FFT像である。界面は矢印で示したところにあり ($(12\bar{1})_\gamma$ に平行), $[101]_\gamma$ と $[111]_{\alpha'}$ 原子列が見えている。 $(11\bar{1})_\gamma // (10\bar{1})_{\alpha'}$, $[101]_\gamma // [111]_{\alpha'}$ のK-S方位関係で入射ビームの方向は $[101]_\gamma$, $[111]_{\alpha'}$ に平行である。写真に見られるように、両相の格子は界面で完全に整合しており, $(11\bar{1})_\gamma$ と $(1\bar{1}0)_{\alpha'}$ は界面で緩やかなカーブを

描いて接合されている。すなわち, fcc格子は $(11\bar{1})_\gamma$ で $[\bar{1}21]_\gamma$ 方向に徐々にshearされて, bcc格子に変化していることが推察される。そこで, 図中a, b, c, dとe, f, g, hで示した矢印群の各矢印に沿って, 角度変化を測定した。その結果, $(11\bar{1})_\gamma$ と $(1\bar{1}1)_{\alpha'}$ の間の角度 70.5° が $(10\bar{1})_{\alpha'}$ と $(1\bar{1}0)_{\alpha'}$ の間の角度 60° に徐々に変化していること, γ 相と α' 相の間に中間的構造が存在すること並びにその中間的構造は界面に沿ったほぼ3層の領域であることがわかった。

3. 3 チタンニッケル形状記憶合金薄膜の観察¹⁴⁾

近時, マイクロマシーンで用いるアクチュエータの材料としてTi-Ni形状記憶合金薄膜が注目されており, その製法の開発が急がれている。通常, 先ずスパッタリング法で非晶質の薄膜が作られ, ついで結晶化のための高温加熱処理と, 形状記憶特性の改善のために時効熱処理が行われる。本研究では, この2段の熱処理の代わりに, 結晶化温度近くでの熱処理を行うと, サブナノスケールの円盤状析出物が生成し, 極めて高強度の薄膜になることを見出した。写真3及び写真4はその合金薄膜の内部構造を示す。写真3で, 線状に見えている部分が円盤状析出物で, 盤面に平行な方向から観察像である。写真4は, その超高分解能写真で, 個々の原子列が見えている。矢印で示した個所に析出部があり, それはたった2枚の格子面で形成されていることがわかる。

なお, この析出部は, 熱陰極電界放射型電子顕微鏡の超極微領域組成分析法によって, 2~5%だけTi原子を余分に含んでいることが確認された。また, 形状記憶特性については回復力670MPa, 回復歪み6%と云う極めて優れた値が得られた。

3. 4 ナノ結晶の原子レベル観察¹⁵⁾

一般に, 結晶粒を小さくすると, 通常の結晶では観察されない優れた特性が現れる。その一つが結晶強度の増大である。本研究では, 前述のスパッタリング法で作製したTi-48.2at%合金薄膜を結晶化温度よりも50Kほど低い温度

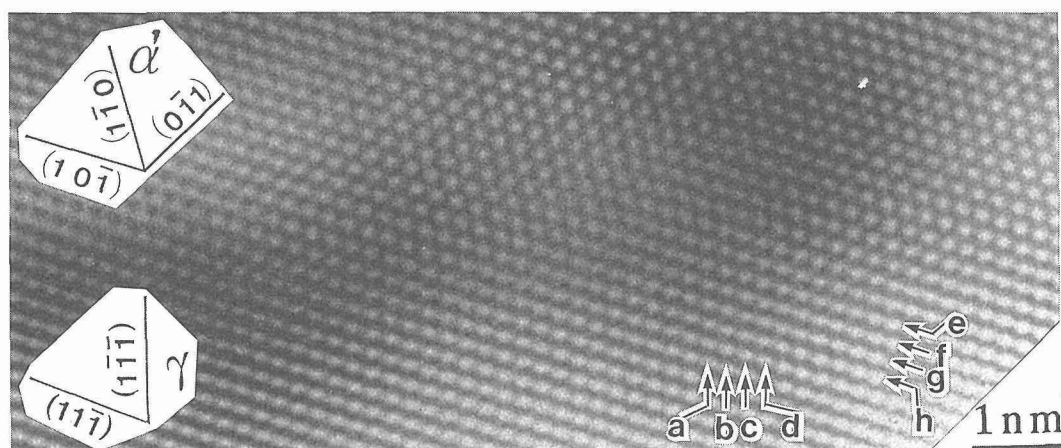


写真2 オーステナイト (fcc) とマルテンサイト (bcc) との相境界面における原子配列

で焼鈍すると、ナノ結晶の集合体が見られることを見出した。写真5は完全には結晶化されていない半径約 $0.5\mu\text{m}$ の球状結晶の一部分で、非晶質部分と結晶化した部分の境目の像である。結晶化した部分は $20\sim 40\text{nm}$ のナノ結晶で集合体になっていることがわかる。写真5の左上の白枠内はナノ結晶の電子回折パターンである。また、中央の白枠内の部分をさらに拡大した構造像を写真6に示した。 (110) 格子面及び $[111]$ 原子列が明瞭に見えており、これらの格子面が写真中の各ナノ結晶(A, B, C及びD)で全く平行であることがわかる。また、ナノ結晶とナノ結晶の境界には軸比の極めて大きい体心正方格子が生成していることがわかる。

3. 5 小括

200keVのHRTEMに、種々のカメラと画像処理装置とを取り付け、原子観察デジタル電子顕微鏡システムを構築した。このシステムを使って鉄基形状記憶合金のマルテンサイト変態における変態相の発生過程や界面における格子整合性について観察することに成功した。またチタンニッケル形状記憶合金薄膜の熱処理組織の観察結果から、低温時効処理によって高強度薄膜材料が得られる可能性がある

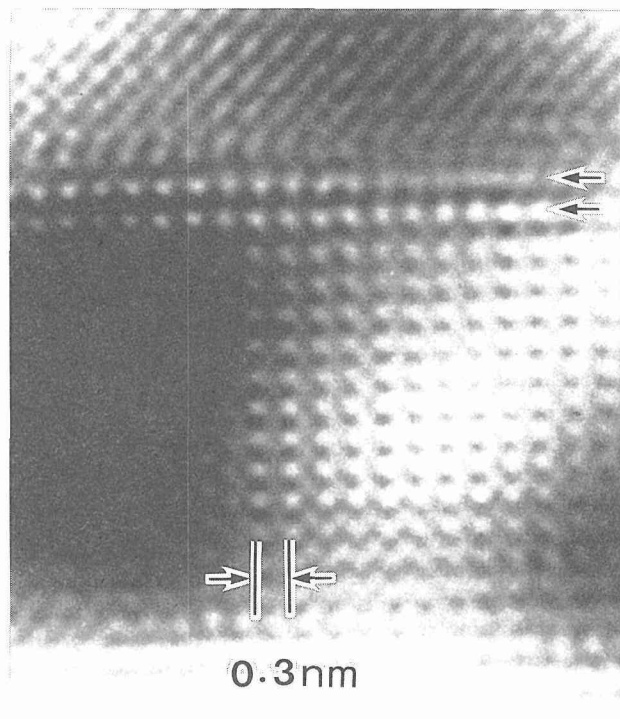


写真4 整合板状析出物の原子配列

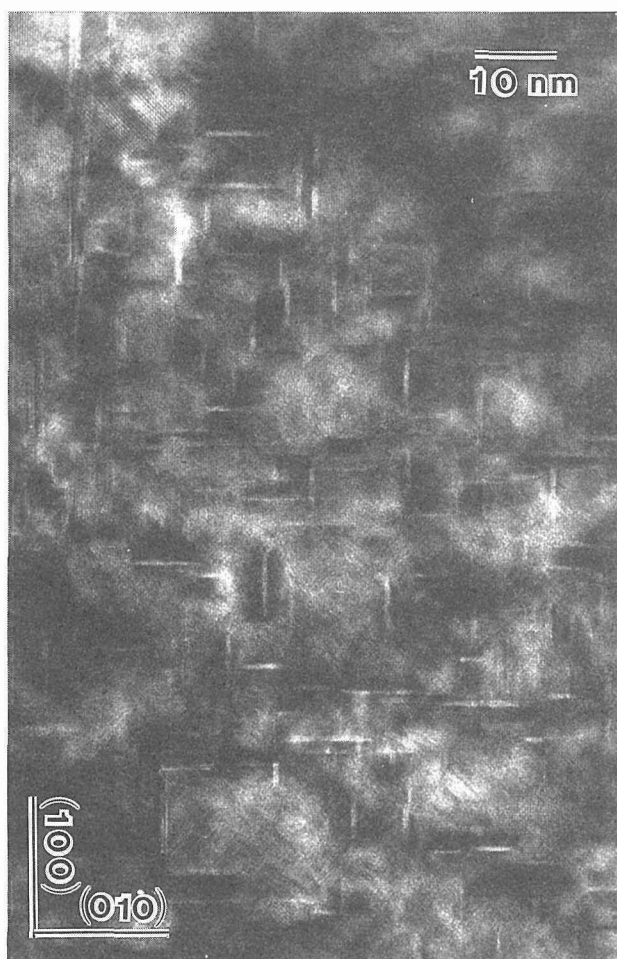


写真3 TiNi 薄膜の整合板状析出物の電子顕微鏡写真

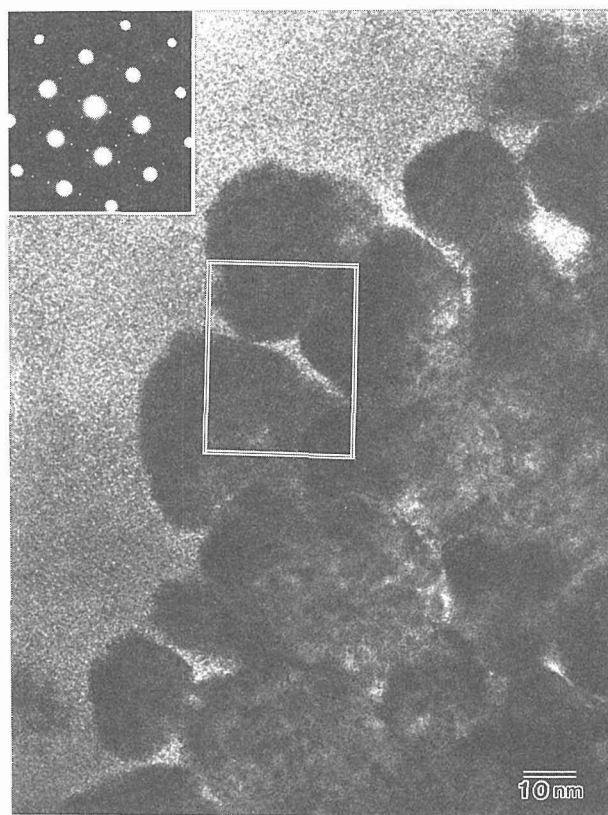


写真5 Ti-48.2at%Ni 合金薄膜の電子顕微鏡写真

ことを明らかにした。

4 SEM システムによる ECP 方位解析の実用化

4. 1 緒言

SEM 観察において、電子ビームを試料上の一点に固定した後、ビームをロックさせてその際の反射電子量を計測すると、エレクトロンチャンネリングパターン (ECP) が得られる。この ECP 像は、Coates 像または擬菊池線像とも呼ばれ、互いに平行な白線と黒線のペアラインの集まりとして観測される。個々のペアラインの線幅は結晶格子の面間距離、ペアラインどうしの交叉角は結晶格子の面間角に対応するので、ECP 像を解析することにより、結晶粒 ($3\ \mu\text{m}$ 以上) の方位を知ることができる。本研究では、日常分析における ECP 結晶方位解析の汎用化を目的として、ECP 画像の自動解析機能を備えた専用の SEM システムを構築した。

4. 2 システムの構成及び自動解析

構築されたシステムは、SEM (日本電子製 JSM-840) と画像処理装置 (ネクサス製 nexus6510 型) で構成されている。SEM は ECP 画像の線分データを強調するための画像信号微分処理装置を内蔵している。また、画像処理装置は二次電子像、反射電子像 (組成像) 及び微分処理後の ECP 像を 256 階調、 512×512 画素の画像として取り入れる機能を備えている。測定試料にはサンプル番号、個々の結晶粒にはグレイン番号が付され、一つの試料について、500 個までの結晶粒を解析できる。

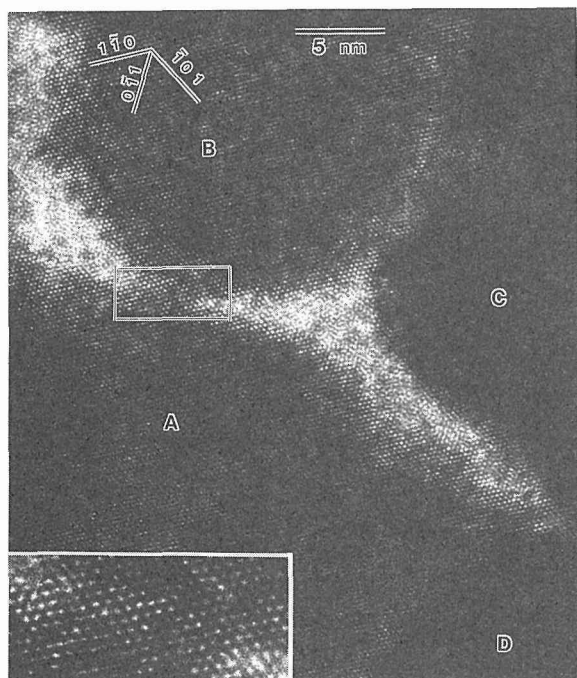


写真6 写真5の白枠部分の拡大写真
挿入写真はAとBのナノ結晶の境目の原子配列を示す。

自動解析では、取り込まれた ECP の線画化画像から 2 組のペアラインを選択する。これらの線幅を測定して面間距離を求め、該当する格子面候補を選択する。次いでペアラインどうしの交叉角を測定して面間角を求め、格子面の適合性を調べ、最も適合する主軸候補を選定する。さらに、CRT の画面中央に軸中心が来るように主軸を傾け、光軸候補を選定する。各光軸候補に対して、線画化画像の ECP パターンと計算で求めた面方位から得られるモデルパターンを対照させ、最も適合性の高い光軸を候補中から決定する。このようにして決定された光軸を入射方向として観測された ECP 像を、モデルパターン像とともに CRT 上に表示させる。解析結果は結晶座標系で表示され、光軸決定に用いられた晶帯軸も表示される。

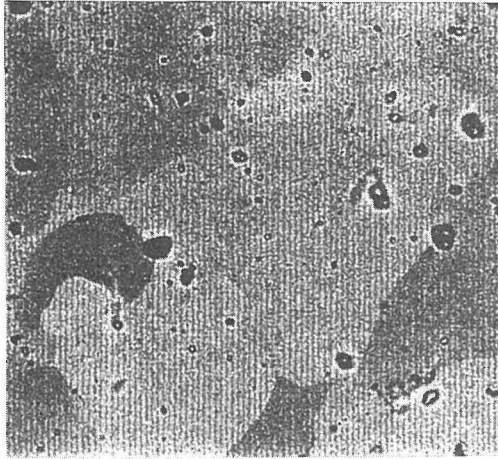
4. 3 結果及び考察

珪素鋼 (bcc), 純鉄 (fcc), チタン (hcp) ニケイ化マンガン (tetragonal, CaCl_2 構造) などの試料について、それぞれ 50 個の結晶粒の自動解析を行い、処理速度、自動処理達成率 (解析された結晶粒の数) 及び解析結果の正確さを確かめた。写真 7 に解析過程の一連の画像を示す。それらのうち、(d) の画像処理による線画化画像は CRT 上ではペアラインが赤、シングルラインが青で表示される。また、(e) の線画化画像とモデルパターンの対比像については、CRT 上では前者が赤、後者が青で表示され、マッチングした線は桃色に変わる。(f) の解析結果も CRT 上ではカラーで表示される。

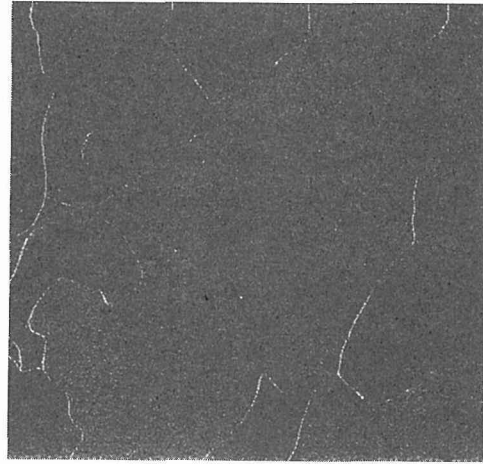
線画化画像が鮮明な場合は抽出されるペアラインとシングルラインの数が多いので、自動解析は正確に行われる。線画化画像が不鮮明で抽出されるペアラインとシングルラインが少ないときは、デジタイザを用いて、手動でペアラインの組み合わせ及び解析の順番を設定する。また、シリコンの (111) 面のように対称性の高い晶帯軸の近傍では、通常の自動解析が困難な場合がある。そのような場合は、線画化画像から抽出するシングルラインの数を増やすと、解析が可能になる。

自動解析処理により方位解析ができた結晶粒の数と試料の結晶系との関係を調べた。立方晶系では 96%, 正方晶系では 94%, 六方晶系では 85% 以上の自動処理達成率であった。六方晶系において達成率が低い原因は、不鮮明な ECP 像が多いことと結晶の対称性が高いことである。

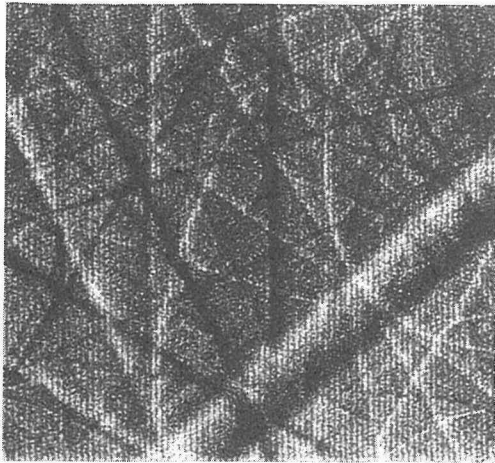
次に、自動解析で得られた結果について、その結果が正しい否かの吟味を行った。六方晶系の場合を除いて、ほぼ 98% 上であった。正確さが低下する原因としては、CRT 画面中央付近に現れるペアラインが最初の二組として選ばれやすいため、計算の基礎が時として高指数の格子面からの情報になるためであると考えられる。また、六方晶系では対称性の高い晶帯軸が多いためと考えられる。したがって、手動でペアラインの解析の順番を入れ替えれば、この点は改善される。



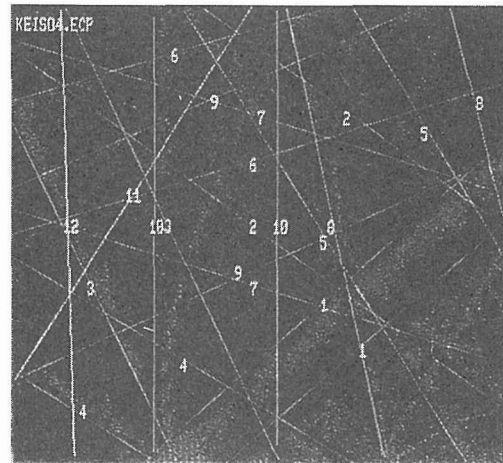
(a) 反射電子組成像



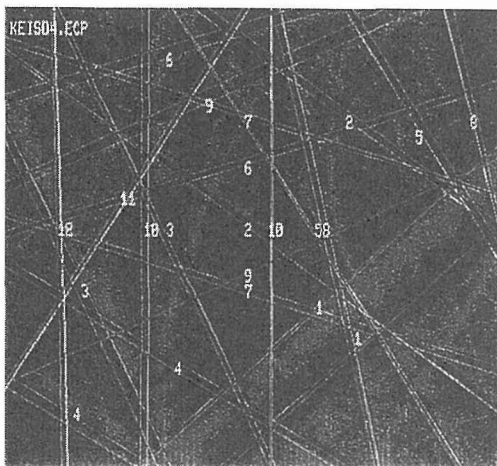
(b) グレイン抽出像



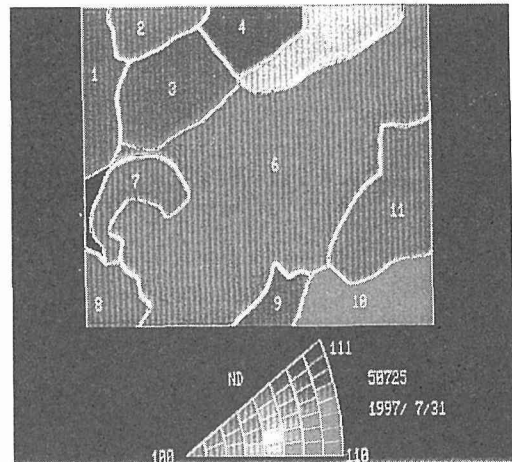
(c) ECP 像



(d) 自動線画化像



(e) 線画化像とモデル
のマッチング



(f) 解析結果のカラー
マップ表示

写真7 ECP 自動解析の実施例

(a)反射電子像, (b)グレイン抽出像, (c)ECP 像, (d)自動線画化像, (e)線画化とモデルのマッチング, (f)解析結果のマップ表示。

複雑な結晶構造をもった材料の解析は、原子位置座標により行い、自動解析達成率は95%以上であった。このため、本システムによって解析できる材料は幅広く、日常分析における汎用性が一段と向上した。

なお、光磁気ディスク装置に格納されているECP画像を呼び出し、自動線画化するのに要する時間は、1画像につきおよそ200sであった。また、線画化像を自動解析して結果を表示するまでの時間は、クロック数20MHzのパソコンPC-98RLを用いた場合、平均450sであった。クロック数の大きいパソコンを使用すれば、処理時間はさらに短くなる。

4. 4 小括

画像信号微分処理装置を内蔵したSEMと画像処理装置とを連結し、ECP自動結晶方位解析システムを構築した。このシステムと、新たに開発された自動解析ソフトを併用することにより、日常分析においてECP像による結晶方位解析を簡便に行うことが可能となった。

5 おわりに

従来はアナログ写真の撮影にとどまっていたEPMA, SEM, TEMなどの観察像をデジタル画像に変換して解析することより、より多くの情報をより正確に得ることが可能になりつつある。これらの技術の導入は、物理測定における日常分析技術の向上にとって極めて重要な事柄である。

参 考 文 献

- 1) 橋本健紀, 信木 稔, 土肥春夫, 木村 隆, 辻本徳蔵, 中村森彦: 日本金属学会誌, 57(1993), 898.
- 2) K. Hashimoto, M. Nobuki, H. Doi, E. Abe and M. Nakamura: TMS Sympo. Proc., (1995), 761.
- 3) 阿部英司, 橋本健紀, 土肥春夫, 中村森彦: 日本金属学会秋期講演概要, (1994), 296.
- 4) 木村 隆, 深町正利, 大場 章: 日本金属学会誌, 56(1992), 1179.
- 5) J.C. Mishurda, J.C. Lin, Y.A. Chan and J.H. Perepezko, MRS Symp. Proc., 133 (1989), 57.
- 6) Binary Phase Diagrams, Ed. by T.B. Massalski et al., ASM, (1986), 2022.
- 7) D.S. Bright and D.E. Newbury: Anal. Chem., 63(1991), 243A.
- 8) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本徳蔵: 日本金属学会誌, 51(1987), 278.
- 9) E. Elmars and H. Margolin: J. Metals, 9(1957), 484.
- 10) Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, Ed. by Murray, ASM, (1987), 21.
- 11) K. Hashimoto, Y. Isoda, T. Mutou and M. Nakamura: 日本金属学会春春期講演概要, (1996), 94.
- 12) A. Kjekshus, F. Grønvold and J. Thorbjørn: Acta Chem. Scand., 16(1962), 1493.
- 13) 金材技研ニュース, 1997. No. 6
- 14) 金材技研ニュース, 1997. No. 1
- 15) 金材技研ニュース, 1997. No. 7

研 究 発 表

(口頭)

- 1) TiAl 相を中心とした1373K および1573K におけるTi-Al-Sb 3 元系状態図. 土肥春男, 橋本健紀, 木村 隆, 磯田幸宏, 中村森彦, 日本金属学会 H6. 4
- 2) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状記憶合金におけるマルテンサイト生成機構の高分解能電顕による解明, 小川一行, 梶原節夫, 日本金属学会 H7. 4
- 3) HRTEM Study on Sub-nanometric Structures of the Austenite-Martensite in the F.C.C. to B.C.C. Martensitic Transformation, K. Ogawa, F. Kikuchi and S. Kajiwara, 日本金属学会ハワイ大会 H7. 11
- 4) Ti-Ni スパッタ薄膜の電子線照射による非晶質⇄結晶過程の高分解能電顕による観察, 小川一行, 菊池武不児, 梶原節夫, 松永 健 (筑波大), 宮崎修一 (筑波大), 日本金属学会 H8. 3
- 5) FCC/BCC マルテンサイト変態における相境界のサブナノ構造の高分解能電顕による解明 (II), 小川一行, 菊池武不児, 梶原節夫, 日本金属学会 H8. 9
- 6) FCC/BCC マルテンサイト変態における相境界のレッジ構造とマルテンサイトの成長機構, 小川一行, 菊池武不児, 梶原節夫, 日本金属学会 H8. 9
- 7) FCC 構造と BCC 構造との間の中間的構造の高分解能電顕による直接観察, 小川一行, 菊池武不児, 梶原節夫, 日本電子顕微鏡学会 H8. 5
- 8) HRTEM Observation of Continuously Changing Intermediate Structures between FCC and BCC at the Austenite-Martensite, K. Ogawa, F. Kikuchi and S. Kajiwara, 8th Japan Inst. Mat. Int. Sympo. H8. 7
- 9) Fe-Cr-C 合金におけるオーステナイト/マルテンサイト相界面の原子配列の高分解能電顕観察. 小川一行, 菊池武不児, 梶原節夫, 日本金属学会 H8. 9
- 10) EPMA X線画像における空間分解能の測定, 本間一広, 深町正利, 日本金属学会 H8. 9
- 11) カルーセル型多元マグネトロンスパッタリングによるTi-Ni 形状記憶合金薄膜の作成, 木村 隆, 佐藤守夫, 武井 厚, 石田 章, 宮崎修一 (筑波大), 日本金属学会 H8. 3

(誌上)

- 1) Ti-Al-Sb 3 元系 TiAl 相周辺の1373K および1573K における相平衡. 木村 隆, 土肥春夫, 橋本健紀, 阿部英司, 磯田幸宏, 日本金属学会誌, 61, 385(1997).

金属材料の化学計測・評価技術の研究

基盤研究

物性解析研究部

長谷川良佑，小林 剛，高橋旦征，中村佳右，吉岡孝之，山田 圭，

鈴木俊一，清川政義，伊藤真二，長谷川信一，山口仁志，斎藤鉄哉*，松本武彦**

平成6年度～平成8年度

要 約

金属材料の化学計測・評価技術に関して以下の実験を行い，各種材料中の微量不純物元素の高感度・高精度定量方法を確立した。

- (1) 黒鉛炉原子吸光分析における酸分解溶液試料の直接定量法を，ニッケル基耐熱合金中の微量セレンを対象に検討した。
- (2) 高純度チタン及びアルミニウム中の微量ケイ素の定量に関して，フッ化物分離吸光度法の適用を検討した。
- (3) 陽イオン交換樹脂による予備濃縮と ICP 発光分析の併用により，高純度鉄中の微量不純物の多元素同時定量を検討した。
- (4) 同上の方法により，チタン及びニケイ化チタン中の微量不純物の多元素同時定量を検討した。
- (5) 高分解能装置を用いる軸方向観測 ICP 発光分析において，ETV 及び時間分解の効果を検討した。
- (6) 高分解能装置を用いる軸方向観測 ICP 発光分析において，ロングトーチの効果を検討した。
- (7) グロー放電質量分析による Ni 基耐熱合金中の各種元素（主成分，微量成分，微量不純物）の定量を，ODS 合金 MA 6000を対象に検討した。
- (8) 全反射蛍光X線分析による溶液中微量不純物の多元素同時定量を，高純度銅の酸分解試料を対象に検討した。

1 はじめに

金属材料の研究の進歩とともに，より高純度化された金属やより複雑な組成の合金について，微量不純物元素，微量成分元素の定量を求められる機会が増えつつある。そのため，日常分析における化学計測技術の向上がますます重要な課題になっている。本研究では，種々の元素分析法について，微量元素を迅速・高感度・高精度に分析するための要素技術を検討した。元素分析Ⅰ（第2章）は単元素（ニッケル基耐熱合金中のセレン，高純度チタン及びアルミニウム中のケイ素）の分析研究，元素分析Ⅱ（第3章）は，多元素の同時定量ないし逐次定量が可能な ICP 発光分析に関する研究である。第3章のはじめの二つは前処理としてイオン交換樹脂による分離・濃縮を伴う高純度鉄及びチタン中の微量不純物元素の分析，あとの二つは軸方向観測（end-on 測定）における電気加熱気化（ETV）及びロングトーチの効果を検討したものである。固体分析（第4章）では，原理的に主成分から微量不純物元素までの定量が可能なグロー放電質量分析法によるニッケル基耐熱合金の分析，高感度性が注目されている全反射蛍光X線分析法

による高純度銅の溶液化・乾燥した試料の分析を取り上げた。

2 元素分析Ⅰ

2.1 黒鉛炉原子吸光法

2.1.1 緒言

ニッケル基耐熱合金は耐熱性，耐蝕性に優れ，航空宇宙材料として広く使用されている。しかし，微量不純物として低沸点元素が混入すると casting 性能や機械的性質が低下する。そのため，低沸点不純物元素の量的制御及び定量法の確立が重要である。本研究では，低沸点元素の代表例としてセレンを取り上げた。ニッケル基耐熱合金中のセレンの許容量は AMS 2280（Aerospace Material Specification, USA）で 3 ppm 以下に規制されている。また，微量セレンの定量法としては蛍光X線分析法が知られているが，マトリックス分離を必要とし，適用範囲も 3 ppm 以上である。さらに微量域の定量については，黒鉛炉原子吸光分析（GF-AAS）の研究例があるが，バックグラウンド補正を重水素ランプで行っていた時代の定量法であり，最近の進歩した装置には適合しない。本研究では，バックグラウンド補正に交流ゼーマン法を用い，酸分解で溶液化した試料を STPF（stabilized temperature platform furnace）法¹⁾により直接，定量する方法について検討した。

* 研究総務官

** 計算材料研究部長

2. 1. 2 装置及び分析方法

実験装置には、Perkin-Elmer 社製 Z5100型原子吸光光度計、HGA-600型黒鉛炉原子化装置及び AS-60型オートサンプラーを用いた。黒鉛炉にはパイロコーティング黒鉛管を用い、適宜、プラットフォームを装着した。セレン光源には、浜松ホトニクス社製中空陰極ランプを用いた。

セレン標準溶液（ 1 mg/cm^3 ）には Cica-Merck (Japan) 社製の原子吸光用標準溶液を用いた。使用時に原液を水で希釈し、 $1\text{ }\mu\text{g/cm}^3$ の溶液にした。ニッケル溶液（ 50 mg/cm^3 ）の調製には、Johnson Matthey Chemicals (UK) 社製の高純度金属ニッケルを用いた。 10.00 g を硝酸 50 cm^3 で加熱分解した後、水で希釈して 200 cm^3 にした。その他の成分金属としては、Johnson Matthey Chemicals 社製の高純度 Co, Fe, Mn, Cr, Ti, Nb, Ta 及び W, Spex Industrials (USA) 社製の Al 及び Mo を用いた。硝酸及びフッ化水素酸には、Cica-Merck 社製原子吸光用試薬を用いた。

合金試料 0.5 g を 100 cm^3 の PTFE 製のピーカーに量り取り、硝酸 4 cm^3 、フッ化水素酸 4 cm^3 及び水 5 cm^3 を加えて加熱分解した後、ポリプロピレン製メスフラスコ（ 50 cm^3 ）に移し、水で希釈して定容とした。この溶液 20 mm^3 をオートサンプラーで黒鉛炉に注入し、原子吸光を測定した。一試料を4回測定し、その平均値を求めた。

2. 1. 3 結果及び考察

（操作温度の最適化） 灰化、原子化の最適操作温度を決めるために、セレンの吸光度と試料溶液の灰化温度との関係、セレンの吸光度と灰化生成物の原子化温度との関係を調べた。前者については、灰化温度 673 K - 1073 K の間で感度（吸光度）がほぼ一定であり、 1173 K 付近から若干減少した。後者については、原子化温度 2473 K 付近で感度が最大になった。そこで、 873 K 及び 2473 K をそれぞれ最適灰化温度、最適原子化温度に選定した。

（マトリックスの影響） ニッケル基耐熱合金は組成が複雑であり、種々の合金元素が含まれている。それらの合金元素がセレンの吸光度に及ぼす影響を検討した。はじめに、マトリックスであるニッケルの影響を調べた。セレン標準溶液とニッケル溶液を用いて、セレン濃度を $0.2\text{ }\mu\text{g/cm}^3$ 一定とし、ニッケル濃度を $0\text{ - }30\text{ mg/cm}^3$ の範囲で種々変えた溶液を調製し、セレンの吸光度を測定した。その結果、ニッケルが共存すると感度が数倍に向上することがわかった。その原因としては、ニッケルがマトリックス修飾剤として機能していることが考えられる。ピーク高さによる測定では、ニッケル濃度 1 mg/cm^3 の測定点で最も感度がよく、さらに高濃度になると急激に低下した。他方、ピーク面積による測定では、ニッケル濃度 $1\text{ - }30\text{ mg/cm}^3$ の範囲で感度はほとんど一定であった。この違いを解明するために、原子吸収-時間プロファイル調べたところ、ニッケル濃度が高いほど、原子化の完了までに長時間を要することがわかった。

ニッケル濃度 $1\text{ - }30\text{ mg/cm}^3$ の範囲でほぼ一定のセレン吸光度値が得られるので、検量線溶液の調製では高濃度試料に対しても 1 mg/cm^3 溶液を利用できる。このことは検量線ブランクの低減の観点からも有利である。

（共存元素の影響） 主成分元素のニッケル（ 10 mg/cm^3 ）、分析元素のセレン（ $0.2\text{ }\mu\text{g/cm}^3$ ）の他に、各 $5\text{ - }20\text{ mass\%}$ の共存元素（Co, Cr, Fe, Mo, W, Mn, Ti, Nb, Ta 及び Al）を含む溶液のセレンの原子吸光を測定し、共存元素を含まない溶液の測定値と比較した。プラットホーム原子化と黒鉛管壁からの原子化とでは、前者の方が良好な結果が得られた。ただし、ピーク高さの吸光度では、コバルト、鉄、モリブデン及びアルミニウムでやや高値を、チタンでやや低値を示した。

これらの結果から、共存元素の影響を抑制するためには、黒鉛炉にプラットフォーム付きの黒鉛管を用い、吸光度をピーク面積で測定すればよいことがわかった。

（感度及び検出限界） GF-AASでは、一般に、感度を 1% 吸収（吸光度 0.0044 ）に相当する質量、検出限界をブランクの標準偏差の3倍の質量で定義する。検量線の傾きの値から求めた感度は 30.0 pg 、検量線のブランクの10回の測定値から求めた検出限界は 23.5 pg であった。検出限界の値は、試料の量り取り量を 0.5 g とした場合、 0.12 ppm に相当する。

（実試料の分析） ニッケル基耐熱合金の標準試料 BCS CRM345, ibid 346 (British Chemical Standards, UK) 及び NIST SRM897, ibid 898, ibid 899 (National Institute of Standards and Technology, USA) を分析し、定量値と認証値との比較を行った。表1に結果を示す。いずれの試料についても良好な一致が認められた。本法はイオン交換や溶媒抽出などによる煩雑な分離操作を必要とせず、迅速、高感度、高精度なセレンの定量法である。

2. 2 フッ化物分離吸光光度法

2. 2. 1 緒言

高純度金属中の微量不純物の定量には ICP 発光分析や黒鉛炉原子吸光分析が用いられているが、微量ケイ素の場合はこれらの方法では感度不足であり、フッ化物分離吸光光度法²⁾が用いられている。すなわち、ケイ素を揮発性フッ化物として分離した後、ケイ素量をモリブデン青吸光光度法あるいは間接吸光光度法により求める。しかし、マトリックスがフッ化物形成元素のアルミニウムやチタンにつ

表1 GF-AAS による Ni 基耐熱合金中のセレンの定量

標準試料	定量値 (ppm)	認証値 (ppm)
BCS CRM 345	<0.3	<0.5
BCS CRM 346	8.0	9
NIST SRM 897	8.7	9.1
NIST SRM 898	1.9	2.00
NIST SRM 899	8.7	9.5

いては未だ検討されていない。本研究では、フッ化水素酸をケイ素のフッ化剤であると同時に、マトリックス元素のマスキング剤であると位置づけ、これらの微量ケイ素の定量に必要な各種条件について検討した。

2. 2. 2 装置及び分析方法

硫酸は市販の特級試薬を少量のフッ化水素酸で脱ケイ素処理をして用いた。硝酸、塩酸及びフッ化水素酸は多摩化学工業製超高純度試薬 Tamapure-100を用いた。その他の試薬は市販の特級試薬をそのまま用いた。吸光度測定は島津製作所製 UV-160A 型紫外可視分光光度計で行った。

試料がチタンの場合は1.0gを塩酸 6 cm³で加熱分解する。アルミニウムの場合は0.5gを20%水酸化ナトリウム溶液 5 cm³で加熱分解した後、(1 + 1) 硫酸 5 cm³を加え酸性にする。この溶液を PTFE 製分離管に移し入れ、硫酸 20 cm³を加え、約10分間水冷する。この時、試料がチタンの場合は窒素ガスを通気し、発生する塩化水素を除去する。次に、チタンの場合は10%フッ化水素酸0.5cm³、アルミニウムの場合は25%フッ化水素酸1.5cm³を加える。吸収管に0.05%ホウ酸溶液10cm³を入れ、流量1000cm³/minで分離管を通した窒素ガスを20分間通気して、四フッ化ケイ素を気化・吸収させる。アルミニウムの場合は分離管中の液量が多いので通気時間を30分間とした。吸収液を25cm³ポリエチレン製メスフラスコに移し入れ、(1 + 1) 塩酸 0.5cm³及び10%モリブデン酸アンモニウム溶液1.5cm³を加え、約5分間放置する。次に10%シュウ酸 2 cm³及び3%アスコルビン酸溶液 2 cm³を加え発色させた後、水で25cm³定容とする。波長810nmにおける吸光度を測定する。同一操作により求めた検量線により定量を行う。

2. 2. 3 結果及び考察

(マスキング) フッ化水素酸の添加量を0.5cm³一定にし、チタン量100, 500及び1000mgに対するフッ化水素酸濃度とケイ素の回収率の関係を調べた。その結果をもとにフッ化水素酸濃度を10%にすることにした。アルミニウムの場合は、チタンに比べてかなり多量のフッ化水素酸を用いないとケイ素のフッ化が進行しないことから、フッ化水素酸濃度を25%, 添加量を1.5cm³とした。

(回収率及び検出限界) 四フッ化ケイ素の生成反応は可逆反応であるので100%の回収率を得ることは困難であるが、本法におけるケイ素10 µgの回収率は96-98%, 相対標準偏差は約3%と良好な値であった。また、空試験値の3σで与えられる検出限界はチタンで0.07ppm, アルミニウムで0.17ppmであった。

(実試料の分析) 本法により Johnson-Matthey 社 (UK) 製の高純度チタン (3N), 日本チタニウム協会の標準試料 TAS-104及び市販の高純度アルミニウム 3種類に含有されるケイ素の定量を行った。結果を表2に示す。以上のように、フッ化水素酸を用いてマトリックスをマスキングすることにより、高純度チタン及び高純度アルミニウ

表2 チタン及びアルミニウム中のケイ素の定量結果

試料	定量値 (mass ppm)	表示値 (mass ppm)
チタン		
3N	3.59±0.07	3
TAS104	11.4 ±0.2	10.4±2.5
アルミニウム		
6N-A	0.98±0.18	-
6N-B	4.22±0.20	-
4N	13.2 ±1.0	7

ム中の微量ケイ素の定量が可能となった。

3 元素分析Ⅱ

3. 1 イオン交換分離/ICP 発光分析 (高純度鉄)

3. 1. 1 緒言

高純度鉄中の微量不純物元素の定量は、高純度鉄の物性研究や化学分析用高純度鉄の標準試料の作製などに関連して重要である。既存の分析方法では、感度不足や単元素定量法で煩雑な操作を要するなどの問題がある。本研究では、フッ化水素酸溶液中での陽イオン交換樹脂分離を用いた鉄マトリックスの除去及び定量元素の予備濃縮と、ICP 発光分析法 (ICP-AES) を組み合わせ、高純度鉄中の微量不純物元素について高感度な多元素同時定量法を確立した。

3. 1. 2 装置及び分析方法

実験装置には、島津製作所製の ICPV-1000型 ICP 発光分析装置 (真空型ポリクロメータ及び CTM-50型モノクロメータを装備) を使用した。装置の最適測定条件は単元素の標準溶液を用いて求めた。試料はフッ化水素酸と過酸化水素を用いて溶液化した。カラムは陽イオン交換樹脂を PFA 管 (内径: 8 mm, 内容積0.5-4 cm³) に充填したものであり、水平に設置して使用した。カラムの両端にテフロン細管を連結し、一方を試料溶液、他方をペリスタルティック・ポンプ (Ismatec 社 (Switzerland) 製) に接続して、溶液の流量及びフローの方向を制御した。カラムを12M 硝酸で洗浄したのち、水、14.8M フッ化水素酸、水を順に通して樹脂の調整を行った。微量不純物元素と鉄マトリックスとの良好な分離条件を検討した。

3. 1. 3 結果及び考察

(分離条件の最適化) 鉄マトリックスの非共存下で、濃度1-5 Mのフッ化水素酸100cm³に分析元素 (Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb 及び Zn) の既知量を添加して、流速1.5cm³/minでカラムに通し、回収率を測定した。Amberlite CG120 (粒径0.15-0.3mm) と Dowex 50W-X8 (粒径0.15-0.3mm) の2種類の陽イオン交換樹脂について検討したところ、前者がCa, Mg 及び Pbの吸着で優れていたもので、以後の実験では前者を用いた。4 cm³のカラムでフッ化水素酸濃度1-3 Mのときに、上記10元素について良好な分離が得られた。

鉄マトリックス共存下での分離は、フッ化水素酸濃度を2 M として、鉄濃度1 g/130cm³及び5 g/200cm³について検討した。前者の鉄濃度ではCrを除いた9元素について良好な分離が得られた。後者の鉄濃度でもCrを除く9元素について良好な結果が得られたが、Caは3 cm³、Mgは4 cm³のカラムを必要とした。クロムは、いずれの鉄濃度でも分離が不完全であったので、分析元素から除外した。以上の結果を参考にして、最適分離条件として樹脂量4 cm³、試料量1 g、フッ化水素酸(2 M) 130cm³及び試料溶液流量1.5cm³/minを選択した。

(溶離) 吸着した微量不純物の迅速な多元素同時溶離は、溶離液として2 M 硝酸20cm³を用い、吸着方向と逆に1.5cm³/minの流量で流すことにより達成された。得られた溶出液はマトリックス元素の鉄を含まず、容易に濃縮することができた。

(定量) 溶出液には少量のフッ化水素酸が含まれているので、ICP-AESの際に石英トーチやネブライザーを損なう可能性がある。そこで、過塩素酸0.25cm³を加えて、白煙処理を行い、フッ化水素酸を除いた。ついで、硝酸0.25 cm³と20 µg/cm³のパナジウム(内標準元素)の溶液1 cm³を加え、0.5cm³づつICP-AES装置で測定した。鉄を分離した最終測定溶液はICP-AESに適した単純で希薄な酸溶液であり、分光干渉がなく、通常の鉄共存の測定溶液より100倍高感度化が図れた。ペリスタルティック・ポンプ制御は、吸着時のフローに対して逆向きのフローによる溶離を可能とし、迅速な溶離に効果があることがわかった。また、カラムのミニ化、容易な流量制御、作業効率の改善という利点をもたらした。高純度鉄溶液中に前記の分析元素の既知量を添加して回収をしたところ、良好な回収率を得た。検出限界は、前記9元素の試料中濃度でCoの0.024 µg/gからPbの0.3 µg/gの範囲にあった。

既報³⁾の陰イオン交換樹脂による分離分析(B, Mo, Nb, Sn, Ta, W 及びZr)の結果と合せると、イオン交換樹脂を用いた簡単な予備濃縮法とICP-AESにより高純度鉄中の16種類の微量不純物元素の定量が可能となった。

3. 2 イオン交換分離/ICP 発光分析(高純度チタン)

3. 2. 1 緒言

集積回路の高密度化にともない、耐熱性に優れた導電材料が求められており、チタンやニケイ化チタンが注目されている。これらの材料では高純度化が不可欠であり、極微量不純物元素の分析法の開発が必要である。分析法としては、標準試料や高純度金属がなくても定量が可能であり、かつ高感度で多元素同時定量であることが望まれる。チタニウム協会の高純度チタン標準試料(TAS-104)でも1 ppm以下の不純物の多くは、分析法の感度不足や試薬ブランクなどのため、標準値が決定されるに至っていない。本研究では、イオン交換樹脂による分離分析と、超音波ネブライザーを用いたICP発光分析の併用により、高純度チタ

ン及びニケイ化チタン中の微量不純物の多元素同時定量法を確立した。

3. 2. 2 装置及び分析方法

ICP発光分光分析装置には島津製作所製ICPS-2000型(真空型ポリクロメータ+モノクロメータ)を用い、同社製UAGI超音波ネブライザーを装着した。また、一部の実験では、耐フッ化水素酸性のトーチシステムを使用した。測定条件は、分析元素の標準溶液を用いて、シグナル/バックグラウンド比の良好なところを選定した。試料はフッ化水素酸と少量の硝酸で溶液化した。これらの酸はその後の不純物の分離でも適合していた。分離カラムには、陽イオン交換樹脂(Bio-Rad AG 50W-X8, 100-200 mesh)を充填した自作の水平設置型カラム(PFAチューブ、内径8 mm、長さ10-30cm)を用いた。カラムに微量不純物を吸着させ、チタンから定量的に分離し、少量の溶離液で同時に溶離するための条件を検討した。溶液の流量、フローの方向は、カラムの両端にテフロン細管を取り付け、ペリスタルティック・ポンプで制御した。

3. 2. 3 結果及び考察

(分離条件の最適化) チタンマトリックスから微量不純物を定量的に分離するためには、試料採取量及びカラム分離時の酸の濃度、樹脂量、流量、溶離液の種類や濃度を最適化しなければならない。使用した試薬及び全操作の空試験値を求める場合はチタン非共存であるが、最適分離条件がチタン共存時とは異なることがあるので、別々に検討した。チタン非共存の場合は、HF濃度0.3M、液量100cm³、樹脂量15cm³、流量1.5cm³/minのとき、17元素(Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Ga, In, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl 及びZn)について定量的分離(10及び100 µg, n=5)が得られた。実際の試料溶解用の希釈した混酸の場合は、約1.5cm³まで濃縮し、水で100cm³に希釈すればよいことを確認した。次にチタン共存時の分離条件を調べた。0.5gの試料を4 cm³のHFと2 cm³のHNO₃と10cm³の水を用いて溶解した後、溶液を1.5, 2, 3及び4 cm³に濃縮して上記17元素の回収率を調べたところ、Liのみが100, 100, 85及び68%と減少した。この結果から、試料溶解後、2 cm³以下まで濃縮し、水で100cm³に希釈すれば、上記17元素の定量的分離が得られることがわかった。

(溶出及び試料溶液の調製) 樹脂に吸着した元素は同時に迅速に溶離しなければならない。溶離液として2 M 硝酸35cm³を用い、ペリスタルティック・ポンプ制御で吸着の場合と逆に流すことにより、17元素の全てについて定量的溶離が得られた。これは自然落下のカラムでは不可能なことであり、水平型カラムの特徴と言える。溶出液は過塩素酸1 cm³を加えて白煙処理をしてフッ素を除去したのち、硝酸1 cm³及び内標準元素としてイットリウム50 µgを加えて25cm³とした。この溶液は希薄で単純な酸溶液で超音波ネブライザーに適している。

(定量) ICP 発光分析で定量可能な元素も強い分光干渉の存在により定量が制限される。本研究では、主成分元素のチタンは99.9999%除去されて10 μg 以下となり、計算による分光干渉の補正が可能となった。高純度チタン (TAS 104) 及び当研究所で合成されたニケイ化チタンのそれぞれについて、試料溶解時に10及び100 μg の上記17元素を添加して定量したところ、良好な回収率が得られた。このことから、全操作の空試験値を差し引くことにより、上記17元素を定量できることがわかった。検出限界は、試料中濃度として Sr の0.08 $\mu\text{g/g}$ から In の0.81 μg の範囲にあった。

3. 3 高分解能 ICP 発光分析 (ETV の検討)

3. 3. 1 緒言

現行の一般的な ICP 発光分析では、溶液試料の導入にネブライザーが用いられている。しかし、ネブライザーによる試料導入法にも全く問題がないわけではない。その一つは噴霧された試料溶液のプラズマ炎中への導入効率が低いことであり、もう一つは酸、水分等の蒸発によるプラズマ炎の温度低下が大きいことである。この問題の解決手段の一つは、試料導入に電気加熱気化法 (ETV) を用いることである。すなわち、試料溶液を加熱して酸、水分を蒸発除去し、さらに加熱して試料溶液を灰化し、灰化物を気化蒸発させて、プラズマ炎中に送り込む。この試料導入法は、原理的にスペクトルの時間分解測定が可能である。本研究では、ETV 及び時間分解の効果を調べた。

3. 3. 2 装置及び分析方法

実験には、京都光研製の高分解能 ICP 発光分析装置 UOP-2型 Mark-II を用いた。この装置は波長変調機構とエッセル分光器を備えており、スペクトルの二次微分検出によるリアルタイム・バックグラウンド補正が可能である。電気加熱気化装置は京都光研製の UTHV-1型である。この装置はタングステンボートとそれを通電加熱する電極並びにパイレックスガラス製のドーム (内容積: 1400 cm^3) で構成されている。ドームには試料溶液の注入孔、搬送用ガスの導入孔、灰化物をプラズマ炎に送りこむための搬送管等が取り付けられている。ドーム内の雰囲気還元性にするため、搬送用ガス (アルゴン) に10%相当の水素を混入させた。タングステンボート上への試料溶液の滴下には20 mm^3 エッペンドルフ注入器、搬送管には長さ100 cm 、内径4 mm のPTFE管を用いた。ボートの加熱制御はコンピュータで行った。最高昇温速度は2000 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ である。分析対象の元素には Mn, Fe, Cr 及び Al を選定した。

3. 3. 3 結果及び考察

(ETV) 試料溶液として10 ng/cm^3 の各分析元素を添加した希塩酸溶液 (1+100) を用い、プラズマ条件, ETV 条件, 遅延時間, 搬送ガス流量, ボート使用回数, 正味発光強度, 繰り返し精度及び検出限界について検討した。最適

プラズマ条件は、いずれの分析元素についても高周波出力1.5 kW 、測定時間5 s であった。また、ETV の最適条件は乾燥10 W -30 s 、灰化30 W -60 s であった。蒸発は元素によって多少異なり、Mn と Al は720 W 、Cr は730 W 、Fe は750 W のときにそれぞれ最大の信号強度が得られた。遅延時間については Al で1050 ms 、その他の元素では1000 ms のときに最大ピークが得られた。ガス流量については Al で1100 cm^3/min 、その他の元素では660 cm^3/min のときに最大ピークが得られた。これらの最適条件を設定して測定した上記の分析元素の正味発光強度は、ネブライザー法による試料導入に比べて、Al の156倍から Mn の631倍まで改善された。繰り返し精度は5%以下で、良好であった。検出限界はネブライザー法に比べて10倍以上改善され、通常の ICP-MS と同等のレベルに達した。

(時間分解) 時間分解の応用については、多量のモリブデンの中の微量の Mn, 多量の鉄の中の微量 Al の分析化学的挙動を調べた。使用した波長は Mo 259.371 nm , Mn II 259.373 nm , Fe 309.278 nm , Al I 309.271 nm である。マトリックス元素と分析元素の波長差は Mn の場合で0.002 nm 、Al の場合で0.007 nm と小さく、高分解能の分光器を用いてもその分離はきわめて難しい。また、ETV を用いても前記の蒸発条件では測定が困難であった。そこで、蒸発条件を再検討したところ、Mo-Mn 系の場合は650 W 、Fe-Al 系の場合は450 W の蒸発電力のとき、ピークの出現に時間差を生じ、マトリックス元素と分析元素の信号を分離することができた。いずれの場合も傾きの大きな検量線が得られた。検出限界は Mn 0.18 ng/cm^3 、Al 2.4 ng/cm^3 、繰り返し精度は Mn 7.5%、Al 10.1%であり、実用分析において ETV-時間分解を使用可能なことがわかった。なお、ETV の気化生成物を X 線回折で分析したところ、Mo は MoO_3 、Mn は $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、Fe は $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の形態をもち、Al は主として AlH_3 であることが判明した。

3. 4 高分解能 ICP 発光分析 (ロングトーチの検討)

3. 4. 1 緒言

近時、ICP 発光分析の高感度化の方法としてプラズマ炎の軸方向観測 (End-on 測定) が注目されている。しかし、これまでの研究は、ほとんどすべて、横方観測 (Side-on 測定) で使用される通常のプラズマトーチを用いて行われた。そのため、End-on 測定に伴う、大気接触の影響の増大を回避することができない。そこで、本研究では、通常のトーチの外筒を伸長したロングトーチを試作し、その効果を調べた。用いたロングトーチは構造が簡単で、しかも作製が容易であるので、日常分析においても高い汎用性が期待される。通常トーチによる End-on 測定を研究した既報⁹⁾と同様に、210-770 nm の波長域に分析線を有する24種類の元素 (Zn, Sb, Cd, Co, As, Ni, B, Mn, Fe, Cr, Mg, V, Ga, Be, Ca, Cu, Ag, Mo, Al,

Sr, U, Ba, Na 及び K) について種々の分析性能を調べ、通常トーチの場合と比較した。

3. 4. 2 装置及び分析方法

前記と同じ高分解能 ICP 発光分析装置を用いた。ロングトーチは、通常のファッセル型石英トーチの外筒を約 45mm 延長したものである。光学系への熱影響を避けるため、プラズマと集光レンズとの間に水冷銅コーンを設置するとともに、銅コーンの先端の孔を通してプラズマ炎の先端に向けてカウンター・フローのアルゴンを流した。分析元素の標準溶液には、高純度金属 (99.99% up) 及び高純度試薬 (99.99% up) の必要量を少量の塩酸または硝酸に溶解し、適宜、希釈した溶液を用いた。24 種類の元素について最適測定条件、バックグラウンド強度、正味発光強度、バックグラウンド相当濃度 (BEC), S/σ (S : 10 回測定 ($n=10$) における正味発光強度の平均値, σ : 純水の発光強度の平均値の標準偏差), 検出限界 ($n=10$, 3σ) 及び繰り返し精度を求めた。実試料として、水の標準試料 (NIST SRM 1643C) を分析した。

3. 4. 3 結果及び考察

(最適条件) はじめに分析元素ごとの最適操作条件を求めた。高周波出力は 0.9-1.5kW, 試料噴霧量は 350-410 cm^3/min , 測定時間は 5 s, 波長変調巾は最大変調巾の 60-90% の条件下で、正味発光強度が最大になった。そこで、共通条件として高周波出力: 1.2kW, 噴霧量: 400 cm^3/min , 測定時間 5 s を選定した。

(性能比較) End-on 測定における通常トーチとロングトーチの分析性能を比較した。ロングトーチを用いた場合は、正味発光強度が 20-40% 増大し、純水によるバックグラウンド強度は 30-50% 減少した。 S/σ 及び BEC 値は測定された全元素について改善が見られた。検出限界の改善の度合いは最小で 1.5 倍 (Be), 最大で 6.9 倍 (Al) であった。発光強度の相対標準偏差で表わした繰り返し精度は、いずれの元素についても、通常トーチによる Side-on 測定の場合と同等かそれ以上であった。

(実試料の分析) 信頼性評価のために、水の標準試料 NIST SRM 1643C 中に ppm 濃度の主成分 4 元素 (Ca, Mg, Na, K) と、数十 ppb 濃度の微量成分 17 元素 (Al, As, Ba, Be, B, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ag, Sr, V, 及び Zn) を分析した。その結果、各元素の認証値とほぼ同じ定量値が得られた。以上のように、ロングトーチによる End-on 測定が高感度・高精度定量に極めて有効であることを実証した。

4. 固体分析

4. 1 グロー放電質量分析

4. 1. 1 緒言

固体試料の高感度直接分析法として、グロー放電質量分析法 (GDMS) が高純度金属や半導体材料の分析に利用さ

れつつある。GDMS の特徴は、非金属元素を含む主成分から超微量成分までの定量が原理的に可能なことである。GDMS を用いて日常分析で正確な定量を行うためには、実測されたイオンビーム強度を質量濃度に変換するための相対感度係数 (RSF) による補正が必要となる。Vieth と Huneke⁵⁾ は統計熱力学計算に基づく理論式による補正法を示したが、ペニングイオン化断面積等の評価の困難さや、幾つかの因子の不確かさにより、実用的な精度を得るまでには至っていない。本研究では、ニッケル基耐熱合金を対象とし、合金成分だけでなく、材料の粒界特性等に影響を与える微量不純物をも含めた総合的な分析評価技術について検討した。

4. 1. 2 装置及び分析方法

実験には、FI エレメンタル社 (UK) 製 VG 9000 二重収束型質量分析計を使用した。グロー放電は定電流モードで操作し、その値は 3 mA とした。放電電圧は放電ガス (Ar: 99.9999%) の導入量を変化させることで 1 kV に調整した。放電セルは液体窒素で冷却した。イオン電流の検出には、ファラデー・カップ及びデイリー・フォトマルチプライヤー・パルス計数器を用いた。ディスク試料の試料マスクは ϕ 15mm を用い、試料と陽極との絶縁に ϕ 25mm のドーナツ型アルミナ板を用いた。供試料は AA # 100 研磨布による乾式ベルト研磨を行った。GDMS 測定値は 60 分間の予備放電終了後、5 回測定の平均値とした。質量分解能 ($m/\Delta m$, 5 % ピーク高さ) は約 5000 に調整した。

比較分析に使用した蛍光 X 線分析装置は、Philips 社 (Holland) 製 PW2400 型で、X 線管球はエンドウィンドー型の Rh 対陰極である。ファンダメンタル・パラメータ法 (FP) の補正計算プログラムには、UniQuant を使用した。

4. 1. 3 結果及び考察

(スペクトル干渉の検討) 合金元素の定量では、スペクトル干渉を起こす可能性があるマトリックス元素 (Ni) 及び放電ガス (Ar) に原因する妨害イオン種について検討した。例えば、Mo の定量の場合、鉄鋼分析では FeAr^+ の影響のないイオン種 ^{100}Mo が使用されているが、Ni 合金の分析では $^{60}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$ の非常に大きな干渉がある。そこで、鉄鋼分析でアーガイドイオンの影響を調べた Takahashi ら⁶⁾ の実験結果を考慮し、測定に最適なイオン種として $^{95}\text{Mo}^+$ を選択した。 $^{95}\text{Mo}^+$ に関しては $^{55}\text{Mn}^{40}\text{Ar}^+$ の影響が危惧されるが、無視しても支障ないことを実験的に確かめた。

微量不純物元素の定量では、Ni 及び Ar に起因する干渉の他に、合金元素相互あるいは残留ガス不純物との間に形成される複合分子イオン種 ($M_A M_B^+$ あるいは MO^+ 等、例えば CoNi^+ あるいは NiO^+) についても検討した。銀について、Ag をほとんど含まない標準試料 BCS CRM345 を用いて m/z : 107 及び 109 を測定したところ、ピークが確認され

た。この両者のイオン強度比 ($m/z:107$)/($m/z:109$) は、Ag の同位体存在比の比である $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ の値 (1.076) とは大きく異なり、1.667であった。上記の標準試料は合金成分として V と Mo を含むことから、 $m/z:107$ で測定されたピークは $^{95}\text{Mo}^{12}\text{C}^+$ あるいは $^{51}\text{V}^{56}\text{Fe}^+$ 、 $m/z:109$ のそれは $^{97}\text{Mo}^{12}\text{C}^+$ あるいは $^{51}\text{V}^{58}\text{Ni}^+$ によるものであることが推察された。しかし、本実験の計測条件ではこれらの妨害イオン種の分離が困難であり、銀の定量は不可能であった。

(相対感度係数の検討) 相対感度係数 (RSF) の算出にはマトリックス元素の濃度を考慮した次式を用いた。

$$C_X / C_S = \text{RSF}_{(X/S)} \times (I_X / I_S) \quad (1)$$

ここで、 C_X 及び C_S はそれぞれ分析元素及びマトリックス元素の質量単位の濃度、 I_X 及び I_S はそれぞれ分析元素及びマトリックス元素のイオン強度である。ニッケル基合金標準試料16種類の測定値から式 (1) に基づいて計算された各元素の $\text{RSF}_{(\text{Ni}=1)}$ の平均値を求めた。それらの値と、装置付随計算機のソフトウェアに組み込まれている推奨 RSF 値及び Ni 基合金標準試料 NIST SRM C2402 (ハステロイ) から得られた RSF 値とを比較した。V については三者が非常に良く一致したが、その他の元素では一致するものがほとんど見られず、とくに P では三者の値が大きく異なった (1.416~4.56)。また、主要合金元素である Cr では、本研究で求めた RSF 値と装置メーカーの推奨 RSF 値とは相対誤差 1 % 以内で一致したが、一種類の標準試料 (ハステロイ) に基づく文献値との相対誤差は約 10 % であり、許容範囲内にあるとは言い難い。

これらの結果から、合金成分を正確に定量するためには、複数の標準試料による RSF 値の評価が不可欠であると判断した。

(正確さの比較) 定量値と試料に付随した表示値との差の標準偏差で正確さを評価した。GDMS で得られた当該標準偏差の値と FP-XRF での得られた値とを比較したところ、主要合金成分元素である Cr, Fe についての前者の値は Ni 基耐熱合金の日常分析で使用されている後者の値よりやや劣っていた。その他の合金成分元素については FP-XRF とほぼ同等に日常分析に適用できるものであると判断した。また、XRF では感度不足で測定できない微量元素 (B, C 等) も GDMS では分析可能である。

(実試料の分析) 酸化物分散強化型 Ni 基耐熱合金 MA 6000 の合金元素 (Ni, Cr, Al, W, Ti, Mo, Ta, Fe, Zr, Si, Nb 及び Mn)、微量元素、有害不純物元素 (As, Sn, Sb, Pb 及び Bi) の定量を行い、FP-XRF 定量値及び化学分析値と比較した。化学分析値のうち、B はクルクミン吸光光度法、C, S は燃焼-赤外線吸収法、P はモリブドリン酸抽出吸光光度法、Si はモリブデン青吸光光度法、Mn, Co 及び Cu は AAS、有害微量不純物は GF-AAS により求

めた。GDMS による定量値は、FP-XRF 定量値 (合金元素) 及び化学分析値 (微量元素及び有害微量不純物元素) と非常に良く一致した。本法は、Ni 基耐熱合金の総合的な化学計測評価を固体試料を用いて短時間に行うことができる優れた分析法である。

4. 2 全反射 X 線分析法

4. 2. 1 緒言

全反射蛍光 X 線分析法 (TXRF) は固体表層の極めて高感度な分析法である。そのため、半導体材料の表面汚染の計測に止まらず、生体材料や環境水などの超微量分析への応用についても報告が見られる⁷⁾。試料が液体の場合は、試料調整及び検量の方法がとくに重要な課題である。試料調整については、スピンコート法やマイクロドロップ法による試料の固定、真空や凍結による固定試料の乾燥が試みられている。金属材料を溶液化して分析する場合には、多量に存在するマトリックスに起因して、バックグラウンドの増大や検出器の飽和が予想される。したがって、環境試料などの場合と異なり、マトリックスを分離することが不可欠である。検量については分析元素ごとに検量線を作成することが本来は望ましいが、操作が煩雑になるので日常分析には不向きである。その点、内標準元素に対する相対感度係数を用いて定量する方法は簡便で、操作性に優れている。本研究では、内標準元素にパラジウムを用い、高純度銅を対象に微量不純物の多元素同時定量を検討した。

4. 2. 2 装置及び分析方法

実験には、テクノス社 (Japan) 製 TREX 610 型全反射蛍光 X 線分析計を用いた。励起 X 線源は W-L β_1 線で、タングステン回転対陰極 (30kV-150mA) から発生する X 線を LiF 結晶で単色化した。検出器は Si (Li) 半導体検出器 (有効面積 10mm ϕ) で、MnK α 線 (5.895keV) で測定されたエネルギー分解能は 150eV である。入射角と X 線強度の関係を調べ、入射角を 0.03° とした。

マトリックス分離には、柳本製作所製 AES-2 型電解装置と自作したマイクロ電極を用いた。酸類はいずれも多摩化学製で、水は 2 回蒸留したものを用いた。試料 100mg を硝酸 1 cm³ で溶解した後、硫酸無添加で電解を行い、銅を除去した。電解で生じた硝酸アンモニウムを加熱分解した後、Pd の標準溶液 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ を含む (1 + 4) 硝酸 1 cm³ を加えて塩類を溶解した。得られた溶液の 10mm³ づつをシリコン基板上に滴下と真空乾燥を 5 回行って測定に供した。相対感度係数 (Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 及び Zn) の測定には、Cica-Merck 社 (Japan) 製原子吸光用標準溶液 (1000ppm) から調製した多元素標準溶液 (各元素 : 2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$) を用いた。試料溶液の調製はクラス 100 のクリーンベンチ内で行った。

4. 2. 3 結果及び考察

(相対感度係数) 内標準元素 (i) に対する分析元素 (j) の相対感度係数 S_j を下記の式により求めた。

$$S_j = \frac{N_j \times C_i}{N_i \times C_j} \quad (2)$$

ここで、 N 及び C は正味 X 線強度及び質量単位の濃度を表す。 $C_i=10\text{ng}$, $C_j=5\text{ ng}$ の X 線強度比から求めた S_j の値は、Ca の 1.0881 から Zn の 14.0525 迄に及んだ。

(マトリックス分離) 硫黄のピーク ($\text{SK } \alpha : 2.31\text{keV}$) があると測定に影響を及ぼすため、硫酸を使わずに電解を行うための条件を調べた。硝酸酸性の電解浴を用い、電解電流について検討した。電解電流が 0.1A の場合は電解残液に目視でも銅イオンの色が認められ、銅の回収率も低値であった。また 0.5A では電析した銅が脆弱で、電極から剥離することがあった。そこで、最適電流値として 0.2A を選択した。電解時間を 8 時間とした。

(検出限界) 本法の検出限界 (m_{DL}) を次式から求めた。

$$m_{DL} = 3 \frac{m}{R_p} \sqrt{\frac{R_b}{t}} \quad (3)$$

ここで、 m は分析元素の質量 (ng), R_p は分析元素の正味 X 線強度 (cps), R_b は BG 強度 (cps), t は積分時間 (s) を表し、本実験では $m=100$, $t=200$ である。表 3 に本法での検出限界を示した。はじめの試料はかり取り量が 100mg であるので、検出限界の 0.1ng は 20ppb に相当する。

表 3 検出限界

分析元素	ピーク強度 (cps)	バックグラウンド強度 (cps)	検出限界 (ng)
Ca	36.9457	1.8718	0.785
Sc	47.1764	2.9230	0.769
V	77.5689	2.9280	0.468
Cr	108.8089	2.9310	0.334
Mn	139.1545	2.9347	0.261
Fe	165.9831	2.9387	0.219
Co	205.7006	2.9432	0.176
Ni	260.9241	2.9483	0.139
Zn	471.9699	2.9603	0.077

分析元素の質量 : 100 ng, 積分時間 : 200 s.

(実試料の分析) 市販の高純度銅の硝酸分解溶液を前記の要領で脱銅し、TXRF により分析した。定量値 ($n=2$, ppm) の一例を示すと、Ca (0.99), Sc (<DL), V (<DL), Cr (<DL), Mn (<DL), Fe (0.14), Co (<DL), Ni (0.12) 及び Zn (0.02) であり、Ca が高値を示したが環境からの汚染によるものと判断した。

5 おわりに

本研究課題では、当研究所で日常分析に汎用的に用いられている化学分析装置を用いて、金属材料の化学計測・評価技術に係わる一連の研究を行った。今日の機器分析では、コンピュータ制御により自動的に分析が行われるため、干渉やブランクを排除して正確な答えを引き出すためには試料調整や分析条件の最適化を必要とする。それら

は、試料、分析元素、用いる装置等によって異なり、個々の分析例の積み重ねが重要である。日常分析研究の特徴の一つは既存の分析装置を利用することである。しかし、観測法や試料調製を工夫することにより、測定原理は同じでも、新たな展開が期待される。ICP-AES における end-on 測定や TXRF における溶体化・乾燥した試料の分析がその例に該当している。

参 考 文 献

- 1) W. Slavin, D.C. Manning and G.R. Carnick: Atomic Spectroscopy, 2(1981), 137.
- 2) 武山主郎, 細谷稔: 分析化学, 33(1984), 80.
- 3) K. Yamada, O. Kujirai and R. Hasegawa: Anal. Sci., 9(1993), 385.
- 4) Y. Nakamura, C.W. McLeod, K. Takahashi, O. Kujirai and H. Okochi: J. Anal. At. Spectrom., 9(1994), 751.
- 5) W. Vieth and J.C. Huneke: Spectrochim. Acta, 46B(1991), 137.
- 6) T. Takahashi and T. Shimamura: Anal. Chem., 66(1994), 3274.
- 7) A. Prange: Spectrochim. Acta, 44B(1989), 437.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中の微量セレンの定量. 長谷川信一, 小林 剛, 長谷川良佑, 趙敬行. 日本金属学会, H6.10, 福岡.
- 2) 黒鉛炉原子吸光法による高融点金属中の微量不純物元素の定量. 長谷川信一, 小林 剛, 長谷川良佑. 日本分析化学会, H7.9, 札幌.
- 3) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼分析における灰化条件の最適化. 小林 剛, 長谷川信一, 長谷川良佑. 日本鉄鋼協会, H8.9, 札幌.
- 4) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中微量元素の定量. 小林剛, 長谷川信一, 長谷川良佑. 日本鉄鋼協会, H9.3, 東京.
- 5) フッ化物分離/吸光光度法による高純度アルミニウム中の微量ケイ素の定量. 山口仁志, 清川政義, 長谷川良佑. 日本金属学会, H7.3, 千葉.
- 6) 陽イオン交換分離/ICP 発光分析法によるチタン及びニケイ化チタン中の不純物の多元素同時定量. 山田 圭, 長谷川良佑, 鯨井 脩. 日本分析学会, H7.9, 札幌.
- 7) ロングトーチを用いた軸方向観測 ICP-AES の高感度化. 中村佳右, 高橋旦征, 長谷川良佑. 日本分析学会, H7.9, 札幌.
- 8) Axially-viewed horizontal ICP-AES by the use of a long torch. R. Hasegawa, Y. Nakamura and K. Takahashi, Winter conference on Plasma Spectrochemistry '97, Gent, Belgium, Jan. 1997.
- 9) Evaluation of time-resolved ETV/axially viewed ICP-AES using Echelle spectrometer with wavelength modula-

- tion-second derivative detection. Y. Nakamura, K. Takahashi, O. Kujirai and H. Okochi. Winter conference on Plasma Spectrochemistry '97, Gent, Belgium, Jan. 1997.
- 10) グロー放電質量分析法によるニッケル基耐熱合金分析. 伊藤真二, 山口仁志, 小林 剛, 長谷川良佑. 日本分析化学会, H7.9, 札幌.
 - 11) グロー放電質量分析におけるイオン生成. 伊藤真二, 長谷川良佑. 日本鉄鋼協会, H8.9, 札幌.
 - 12) Studies on the ion formation in GDMS ion sources. S. Itoh and R. Hasegawa. Winter conference on Plasma Spectrochemistry '97, Gent, Belgium, Jan. 1997.
 - 13) マトリックス電解分離-全反射蛍光 X 線分析法による高純度銅の分析. 山口仁志, 伊藤真二, 五十嵐淑郎, 内藤久仁茂, 長谷川良佑. 日本分析化学会, H8.9, 仙台.
- (誌上)
- 1) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中微量元素定量における測定条件の最適化. 小林 剛, 長谷川信一, 吉岡孝之, 長谷川良佑. 日本金属学会誌, 58(1994), 789.
 - 2) 黒鉛炉原子吸光法による Ti 及び Ti 合金中の微量元素の定量. 小林 剛, 井出邦和, 長谷川信一, 長谷川良佑, 岩瀬和哉. 日本金属学会誌, 59(1995), 290.
 - 3) Determination of trace amounts of selenium in Ni-base heat-resisting alloys by graphite furnace atomic absorption spectrometry. S. Hasegawa, T. Kobayashi, R. Hasegawa and K. H. Cho. Mater. Trans. JIM., 36(1995), 664.
 - 4) フッ化物分離/モリブドケイ酸青吸光光度法による高純度チタン及び高純度クロム中の微量ケイ素の定量. 山口仁志, 清川政義, 長谷川良佑. 分析化学, 44(1995), 647.
 - 5) Simultaneous determination of sub $\mu\text{g/g}^{-1}$ levels of nine impurities in high purity iron by horizontal cation exchange resin mini-column and ICP-atomic emission spectrometry. K. Yamada, O. Kujirai and R. Hasegawa. Mater. Trans. JIM, 36(1995), 56.
 - 6) ロングトーチの使用による軸方向観測水平誘導結合プラズマ発光分光分析法の改善. 中村佳右, 高橋旦征, 長谷川良佑. 分析化学, 45(1996), 1055.
 - 7) Evaluation of electrothermal vaporizing combined with an axially viewed horizontal inductively coupled plasma using an Echelle spectrometer with wave length modulation, second derivative detection and I-t- λ measurement. Y. Nakamura, K. Takahashi, O. Kujirai and H. Okochi: J. Anal. At. Spectrom., 12(1997), 349.
 - 8) Glow discharge mass spectrometric analysis of titanium alloys. S. Itoh, F. Hirose, S. Hasegawa and R. Hasegawa, Mater. Trans. JIM, 36(1995), 664.
 - 9) グロー放電質量分析法によるニッケル基耐熱合金分析. 伊藤真二, 山口仁志, 小林 剛, 長谷川良佑. 分析化学, 45(1996), 529.

固相／固相変態に及ぼす強磁場の影響に関する研究

振興調整費二国間型国際共同研究

機能特性研究部

大塚秀幸

平成 8 年度

要 約

Fe-31Ni-0.4C と Fe-27Ni-0.8C (wt%) を用いて、4.2K で 10T の磁場と 220MPa の引張応力により生成したマルテンサイトプレートのサイズを測定した。これらのプレートをプレートの両端がオーステナイト粒界に接しているタイプⅠと、両端がすでに生成しているプレートに接しているタイプⅡに分類した。これらのマルテンサイトプレートの生成順序はプレートのアスペクト比に大きく影響することが分かった。Fe-27Ni-0.8C 合金におけるタイプⅠのアスペクト比は、Fe-23.2Ni-2.9Mn を 193 から 77K の間の温度で変態させたときに生成するマルテンサイトのアスペクト比の実験データから予測したものとよく一致した。これら二つの合金は非インバー合金である。しかしながら、インバーと考えられる Fe-31Ni-0.4C 合金ではアスペクト比は Fe-27Ni-0.8C 合金のものより小さいことが分かった。

I. 緒言

応力はマルテンサイト変態について研究するための有力な熱力学的変数であるが、磁場もまた、特に鉄系合金における FCC から BCC へのマルテンサイト変態について研究するための有力な熱力学的変数である。これは母相と生成相の磁化が大きく異なるためである。磁場は、温度を変化させることなく変態の駆動力を与えることができるので、等温及び非等温のマルテンサイト変態の kinetics やマルテンサイトプレートの成長挙動を調べるのに都合がよい。また、磁場を用いると今までにデータが得られていない広範な温度領域で、また、駆動力が大きい領域でのマルテンサイト変態について調べることができ、マルテンサイト変態の kinetics や成長挙動のモデルを構築するのに役立つ。

Ms 点に及ぼす応力の効果^{1,2)}と磁場の効果³⁻¹³⁾については広範に調べられてきたが、非等温変態の場合、マルテンサイトプレートの成長挙動に及ぼす応力や磁場の影響は定量的に明らかにされていない。著者らは最近、4.2K で引張応力と強磁場が同時或いはそれぞれ単独に加えられた場合のマルテンサイト変態に関して研究し¹⁴⁾、非等温マルテンサイト変態挙動に及ぼす磁場と応力の影響の違いを明らかにするため、二種類の実験を行った。一つは、まず 10T の磁場を印加し、それから 220MPa の引張応力を負荷するもので、もう一つはまず 220MPa の引張応力を負荷してから 10T の磁場を印加する、というものである¹⁴⁾。本研究ではこれらの実験データに基づいて、二種類の Fe-Ni-C 合金において 4.2K で生成するマルテンサイトプレートの成長挙動について研究した。これらの結果を、Fe-23.2Ni-2.9Mn 合金において種々の温度で等温変態により生成したマルテンサイトプレートに関する実験結果と比較した¹⁵⁾。十

分に成長したマルテンサイトプレートのアスペクト比は、長さ方向と厚さ方向への成長が停止した時点で決まるので、この比に注目してマルテンサイトの成長挙動について考察した。

II. 実験方法

本研究では Fe-31Ni-0.4C と Fe-27Ni-0.8C (wt%) の二種類の合金を用いた。これらの合金を以下、それぞれ 4C、8C と略記する。まず、真空溶解により 60×60×120mm のインゴットを作製した後、熱間鍛造・圧延により 20mm 厚さにした。ここから平行部が 3×3×20mm の引張試験片を切り出し、シリカカプセルに真空封入後 1473K で 3.6ks 溶体加した後塩水中でカプセルを割ることにより急冷した。その後フッ酸溶液により表面部を 0.1mm 化学研磨し、実験に供した。これらの試料溶体化後 4.2K まで冷却してもマルテンサイト変態を起こさないが、4.2K で応力又は磁場を加えることにより変態する。切片法により測定したオーステナイト粒径は、4C と 8C でそれぞれ 126.9 μm 、98.6 μm である。磁場中で応力を負荷した場合（以下、H+ σ と示す）のマルテンサイト変態挙動を調べるため 10T の磁場を印加してそのまま保持しながら応力を 220MPa まで増加させ、5 分間保持した。次に応力を 0 にしてから磁場を 0T まで降磁した。応力下で磁場を印加した場合（以下、 σ +H）のマルテンサイト変態挙動を調べるため、まず 220MPa の応力を負荷してそのまま保持し、磁場を励磁して 10T 印加し、そのまま 5 分間保持した。次に磁場を 0T まで降磁してから応力を 0 にした。

これらの試料はフッ酸溶液で化学研磨したのち 5% ナイタルで腐食し、光学顕微鏡観察に供した。なお、マルテンサイトは表面に生成したものではなく、試料内部に生成

したものを観察した。マルテンサイトプレートの大きさは、光学顕微鏡写真を用いて定量的に測定した。マルテンサイトプレートの大きさ、特にアスペクト比に及ぼす生成過程の影響を調べるため、マルテンサイトプレートを二種類に分類した。タイプⅠは、オーステナイトの粒界から別の粒界まで成長したもので、タイプⅡはすでに生成しているマルテンサイトプレートと別のマルテンサイトプレートとの間に生成したものである。すなわち、タイプⅠとタイプⅡのマルテンサイトの長手方向への成長の終端はそれぞれオーステナイト粒界と、すでに生成しているマルテンサイトの界面である。このような分類は今までになされていないものであるが、マルテンサイトの生成過程がその成長挙動に及ぼす影響を考える上で極めて重要である。また、光学顕微鏡写真を用いてこれら二種類のマルテンサイトプレートは比較的容易に見分けられる。明らかに、タイプⅠはオーステナイト粒内に最初に生成したマルテンサイトであり、タイプⅡはタイプⅠのマルテンサイトが生成したあとにできたものである。マルテンサイトの形態を薄い回転楕円体と考えると、平均の厚さの半分 c 、平均半径 r 、平均の厚さの半分と半径の比 (c/r) は、Fullmann の式¹⁶⁾から、

$$c = (\pi G) / (8E) \quad (1)$$

$$r = \pi / (4E) \quad (2)$$

$$(c/r) = (16E) / (36 \pi^2 F) \quad (3)$$

と表せる。ただし、 E は任意の平面上で測定したときのプ

レートの長さの逆数の平均、 F はプレートの幅の平均、 G はプレートの幅と長さの比の平均である。それぞれのタイプについて最低50個のプレートの大きさを測定した。

Ⅲ. 結果及び考察

表1に、4 Cと8 Cにおいて十分に成長したマルテンサイトプレートの大きさの測定値を示す。合金や実験条件によらず、タイプⅠの半径は平均のオーステナイト粒径より大きい。これは、タイプⅠのマルテンサイトが、オーステナイト粒の内部で最初に核生成したものであり、長手方向への成長がオーステナイト粒界によって制御されていることを示す。タイプⅡの大きさは、オーステナイト粒径よりはるかに小さいが、これはタイプⅡのマルテンサイトの成長がすでに生成しているマルテンサイトプレートにより制限されているからである。従って変態量が多くなるにつれ、タイプⅡのマルテンサイトが生成できる場所は少なくなる。以上の結果、タイプⅠとタイプⅡの両方を合わせた場合の平均の大きさはオーステナイト粒径よりかなり小さくなる。

表1のデータについて注目すべき点は、合金や実験条件に関わらず、タイプⅠのアスペクト比 (c/r) または $(\overline{c}/\overline{r})$ は、タイプⅡのそれより小さい、ということである。これは、最初に生成するマルテンサイトより、すでに生成したマルテンサイトプレートとの間に生成するマルテンサイトの方が長さに比べて厚いということで、マルテンサイトプレートの形態は相似ではないことが分かる。すなわち、マルテンサイトの生成過程は、マルテンサイトの成長挙動に大きく影響するといえる。この現象自体は、すでに Fe-23.2Ni-2.9Mn 合金で変態量が増えるに従ってアスペク

表1 種々の実験条件下で4.2Kにおいて生成したマルテンサイトプレートのサイズ

Alloy	Experimental condition	Type of plate	No. of plates measured	$\overline{r}$ (μm)	$\overline{c}$ (μm)	$(\overline{c}/\overline{r})$	$\overline{c}/\overline{r}$
Fe-27Ni-0.8C	$\bar{H} + \sigma$	I	50	115.0	4.38	0.0373	0.0381
		II	79	24.0	1.16	0.0499	0.0483
		I and II	129	34.6	1.54	0.0481	0.0445
	$\sigma + \bar{H}$	I	70	134.6	5.68	0.0394	0.0422
		II	70	19.2	1.03	0.0538	0.0536
		I and II	140	33.8	1.61	0.0511	0.0476
Fe-31Ni-0.4C	$\bar{H} + \sigma$	I	67	106.4	2.91	0.0277	0.0273
		II	76	26.9	1.31	0.0484	0.0487
		I and II	143	41.5	1.61	0.0426	0.0388
	$\sigma + \bar{H}$	I	68	118.4	3.22	0.0277	0.0272
		II	60	26.4	1.36	0.0511	0.0515
		I and II	128	45.0	1.74	0.0436	0.0387

ト比が増加するという実験結果において観察されていた¹⁵⁾が、その原因が変態が進むにつれてタイプIIのマartenサイトが増加していくためであることが本研究で明らかになった。

図1はFe-Ni-MnとFe-Ni-C合金における $(\bar{c}/\bar{r})$ の温度依存性を示す。77K以下の温度で生成したマartenサイトのアスペクト比を測定したのは本研究が初めてである。Fe-Ni-Mn合金のデータはGhoshら¹⁵⁾が以前に求めたもので、 $(\bar{c}/\bar{r})_i$ すなわち、変態率が0におけるマartenサイトプレートのアスペクト比を示している。これは、 $(\bar{c}/\bar{r})$ と変態量のグラフを外挿することにより求めた。このようにして得た値とタイプIの $(\bar{c}/\bar{r})$ を比較してみる。図1の点線は77K以下での $(\bar{c}/\bar{r})_i$ の値を予測したものであり¹⁵⁾、この予測とFe-27Ni-0.8C合金のデータは極めてよく一致している。しかしながらインバー合金であると思われるFe-31Ni-0.4C合金の値は少し小さいことが分かった。

マartenサイトプレートの成長挙動を支配する因子は二種類に分けられる。一つは幾何学的なものであり、もう一つはより根本的なものである。幾何学的な因子としてはオーステナイト粒径（或いは生成しているマartenサイトにより区切られた部分の面積）、マartenサイトプレートの分布及びプレートの形成順序である。根本的な因子としては、変態温度、母相と生成相の弾性的・塑性的性質、成長の駆動力、界面易動度（エネルギーの散逸機構を決める）、格子不変変形及び結晶方位関係である。

Ghoshら¹⁵⁾は193から77Kまでの温度範囲においてプ

レートの大きさを系統的に調べ、最初に生成するプレートのアスペクト比は二つの根本的な因子、すなわち、温度又は駆動力と、塑性的緩和の効果により支配されるとした。本研究における測定データは彼らの77Kにおけるデータとほぼ同じであることから本研究におけるアスペクト比もやはり同じ二つの因子により支配されると考えられる。しかしながら本研究のように4.2Kという極低温では、界面と溶質原子との相互作用や母相の弾・塑性的性質、成長中の界面の動きに及ぼす熱活性的効果は77Kとかなり異なることが予想される。それにも関わらず4.2Kと77Kでのアスペクト比がほぼ同じであるという理由については今後検討すべき問題である。

IV. 結論

Fe-27Ni-0.8C (wt%)及びFe-31Ni-0.4C合金を用いて4.2Kで10Tの強磁場と220MPaの引張応力を加えたときに生成するマartenサイトの大きさを測定し、初めて4.2Kという極低温で生成するマartenサイトのアスペクト比を求めた。また、マartenサイトが生成する過程に注目して、初期に粒界から粒界まで到達して成長するものとそれ以降に、すでに生成しているマartenサイトの間に生成するものの二種類に分類してアスペクト比を求め、前者の比が小さくなることを明らかにした。また、アスペクト比はFe-27Ni-0.8Cの場合、77Kでのデータとほぼ同じであるが、Fe-31Ni-0.4Cの場合は少し小さい値になることが分かった。

Temperature Dependence of Aspect Ratio of Martensite Plates

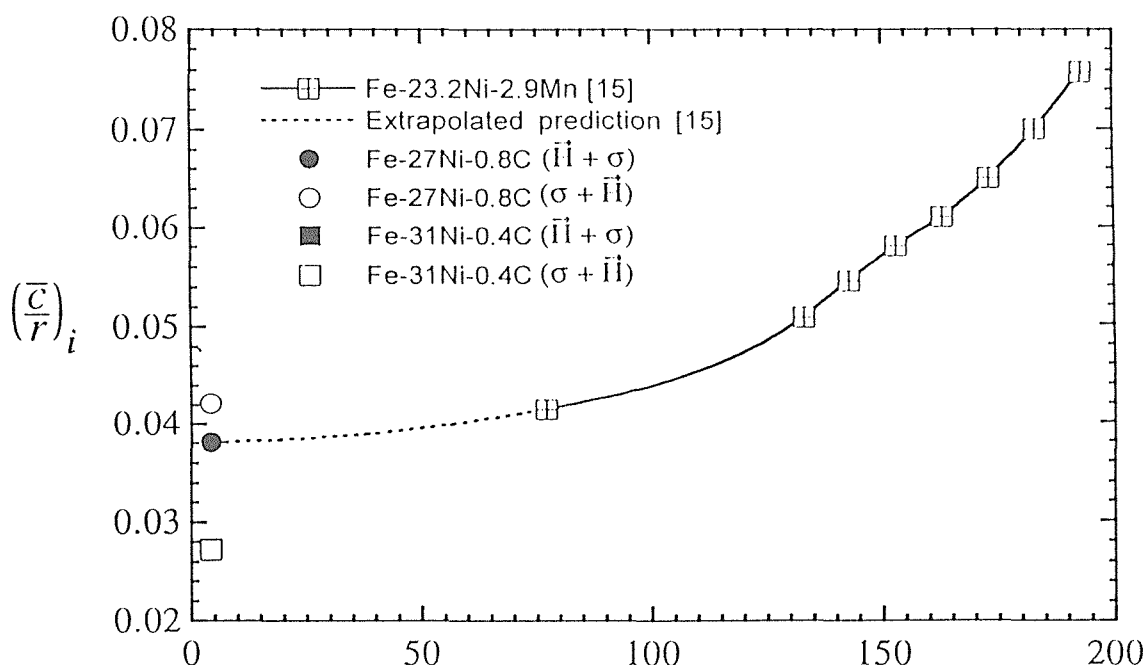


図1 Fe-Ni-Mn及びFe-Ni-Cにおいて生成するマartenサイトプレートのアスペクト比の温度依存性

参 考 文 献

- 1) L. Kaufman and M. Cohen: Prog. Met. Phys., 7(1958), 165.
- 2) J.R. Patel and M. Cohen: Acta Metall., 1(1953), 531.
- 3) V.D. Sadovsky, L.V. Snirnov, Ye.A. Fokina, P.A. Malinen and I.P. Soroskin: Fiz. Met. Metalloved., 24(1967), 918.
- 4) Ye.A. Fokina, L.V. Snirnov, V.N. Olesov, V.M. Schastlivtsev and V.D. Safovsky: Fiz. Met. Metalloved., 51(1981), 160.
- 5) T. Kakeshita, K. Shimizu, T. Sakakibara, S. Funada and M. Date: Trans. JIM, 24(1983), 748.
- 6) T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada and M. Date: Acta Metall., 33(1985), 1381.
- 7) T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Kijima, Z. Yu and M. Date: Trans. JIM, 26(1985), 630.
- 8) T. Kakeshita, K. Shimizu: Proc. ICOMAT-86, Jpn. Inst. Metals, Sendai (1986), 230.
- 9) T. Kakeshita, S. Furikado, K. Shimizu, S. Kijima and M. Date: Trans. JIM, 27(1986), 477.
- 10) T. Kakeshita, H. Shirai, K. Shimizu, K. Sugiyama, K. Hazumi and M. Date: Trans. JIM, 28(1987), 891.
- 11) T. Kakeshita, H. Shirai, K. Shimizu, K. Sugiyama, K. Hazumi and M. Date: Trans. JIM, 29(1988), 553.
- 12) T. Kakeshita, K. Shimizu, T. Maki, I. Tamura, S. Kijima and M. Date: Scripta Metall., 19(1985), 973.
- 13) T. Kakeshita, K. Shimizu, M. Ono and M. Date: Mater. Trans. JIM, 33(1992), 461.
- 14) H. Ohtsuka, K. Nagai, S. Kajiwarra and M. Uehara: Mater. Trans. JIM, 37(1996), 1044.
- 15) G. Ghosh and V. Raghavan: Mater. Sci. Eng., 79(1986), 223.
- 16) R.L. Fullman: Trans. AIME, 197(1953), 447.
- 17) G. Ghosh and G.B. Olson: Acta Metall. Mater., 42(1994), 3371.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Microstructure at 4.2K in Fe-Ni-C Shape Memory Alloys, 大塚秀幸, 長井寿, 梶原節夫, 北口 仁, 上原 満, 第16回国際低温工学会議, 1996.5.
- 2) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 系形状記憶合金における変態挙動及び組織に及ぼす熱サイクルの影響, 大塚秀幸, 日本金属学会 1996.9.
- 3) Fe-Ni-C 合金におけるマルテンサイト変態に及ぼす強磁場と応力の影響, 大塚秀幸, 安達和彦, 由利哲美, 日本金

属学会, 1996.9.

- 4) 鉄系合金におけるマルテンサイト変態—Orderingと磁場の影響を中心に—, 大塚秀幸, 日本鉄鋼協会フォーラム, 1996.10.
- 5) Acoustic Emission Characteristics During Martensitic Transformation in an Fe-Pt Alloy, 大塚秀幸, 高島和希, G.B.Olson, 第13回国際 AE シンポジウム, 1996.11.
- 6) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation in Fe-based Alloys, 大塚秀幸, G.Ghosh, 1996 MRS Fall Meeting, 1996.12.
- 7) Kinetics of Thermoelastic Martensitic Transformations, 大塚秀幸, 高島和希, G.B.Olson, 同上.
- 8) Effects of Thermal Cycling on Microstructure and Transformation Behavior in Fe-Mn-Si Based Shape Memory Alloys, 大塚秀幸, G.Ghosh, 同上.

(誌上)

- 1) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Microstructure at 4K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, K.Nagai, S.Kajiwarra, H. Kitaguchi and M.Uehara, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 398 (1996), 519.
- 2) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Microstructure at 4.2K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, K.Nagai, S.Kajiwarra, H.Kitaguchi and M.Uehara, Materials Trans. JIM, 37 (1996), 1044.
- 3) 相変態における核生成に及ぼす磁場の効果, 大塚秀幸, 日本結晶成長学会誌, 24(1997), 2.
- 4) Effects of Cu on Diffusional Transformation Behavior and Microstructure in Fe-Mn-Si-C Steels, H.Ohtsuka, G. Ghosh and K.Nagai, ISIJ International, 37(1997), 296.
- 5) Acoustic Emission Characteristics During Martensitic Transformation in an Fe-Pt Alloy, H.Ohtsuka, K. Takashima and G.B.Olson, Progress in Acoustic Emission VIII, The Japanese Society of NDI, 1996, p.181.
- 6) Nonthermoelastic and Thermoelastic Martensitic Transformation Behavior Characterized by Acoustic Emission in an Fe-Pt Alloy, H.Ohtsuka, K.Takashima and G.B.Olson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 459(1997), 407.
- 7) 高純度 Si-Mn 鋼における拡散変態挙動に及ぼす Cu の影響, 大塚秀幸, トランプエレメントの鉄鋼材料科学, p.61.
- 8) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Microstructure at 4.2K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, G.Ghosh, K.Nagai, S. Kajiwarra, H.Kitaguchi and M.Uehara, HIGH MAGNETIC FIELDS, World Scientific (1997), 521.

原子・分子の強調作用を用いたインテリジェント材料創製に関する研究

基盤研究

科学技術振興調整費研究

機能特性研究部室

中谷 功, 古林孝夫, 間宮広明

平成4年度～平成8年度

要 約

本研究は、大きさ、形状並びに集合状態を精密に制御した磁性体の微小構造体の集合系を作製し、それら微小構造体を磁気的な協調作用を介して組織的に結合させ、それらが連携して集団的に作用するようにし、その結果、集合系全体が巨視的に高度な機能性とインテリジェンスを現すようにするという材料開発指針のもとに行った。

本研究ではその構成要素となる磁性体のメソスコピックサイズの微小構造体の大きさを100, 10, 及び1ナノメートルの3種類のクラスに分けて、それぞれの集合系をそれぞれのサイズに適した別々の手法で作製し、またそれぞれのサイズにふさわしい測定手段を用いて研究を行った。

100ナノメートルクラスのものメソスコピック磁性体の系では、高分解能電子線描画、リフトオフ法、並びに反応性イオンエッチング法を開発し、磁性体薄膜を超微細加工することにより、強磁性体の単磁区微粒子の二次元配列格子、及び強磁性体の細線格子などを作製した。このクラスにおける協調作用は各単磁区微粒子間の磁気双極子相互作用であり、この系では、磁気双極子相互作用により系全体が結合し、集団的振る舞うことによる性質に着目して研究を行った。

すなわち、単磁区微粒子の二次元配列格子では、微粒子集合系の磁化反転機構が純粋な形で観測され、理論と比較することができた。また次世代の高密度磁気記録媒体の開発に対する指針が得られた。磁性体の細線格子ではマイクロ波により励起される静磁気的スピン波を見出した。このスピン波を利用したマイクロ波遅延素子やマイクロ波フィルターなどのインテリジェント素子の可能性を指摘した。

10ナノメートルクラスのものメソスコピック磁性体の系は、10ナノメートル、あるいはサブ10ナノメートルの窒化鉄の強磁性微粒子が界面活性剤分子で被覆されて、ケロシン中に高密度で分散した窒化鉄磁性流体を対象にして研究した。この系における協調作用は主として磁気双極子相互作用であり、磁気双極子相互作用により各粒子が磁気的に結合し、系全体がそのような秩序状態をとるかについて研究を行った。すなわち、この系が高密度のときスピングラス的な秩序状態を取り、一方、系をケロシンで希釈して磁性体微粒子の数密度を低くするのに伴い、スピングラスの秩序状態は壊れ、微粒子間に協調作用はなくなり超常磁性を示すことを明らかにした。

1ナノメートルクラスのものメソスコピック磁性体の系は、超高真空中で MgF_2 とFeを基板同時蒸着することにより、絶縁体の MgF_2 中に埋め込んだ形でナノメートルスケールのFe超微粒子を作成した。このクラスにおける協調作用は磁性体微粒子間をトンネルするスピン偏極した自由電子を介した量子力学的な協調作用であり、協調作用の効果はスピン依存電気抵抗として、巨視的に観測される。本研究では、Fe微粒子間のスピン偏極に依存したトンネル電流に起因する大きな負の磁気抵抗を見出した。このような磁気抵抗効果を利用し、インテリジェント材料として高性能磁気ヘッドや磁気センサーへの応用が期待されることが分かった。

1 緒 言

物質・材料科学技術の現状は、未だ人工的に分子レベルの微細な構造要素を一定の設計理念に基づいて秩序だてて組立て、組織的に統合するところまで至っていない。個々の構造要素を色々な相互作用や協調作用により結合させ、精緻な階層的秩序構造をもった物質・材料、並びにシステムを作り上げることは、本プロジェクトが目標としているインテリジェンスをもつ材料の開発を探索する有効な方法の一つであると考えられる。このような物質は天然にはご

く普通に見ることができるものである。生体の構造や組織では一個一個の構造要素は比較的単純であるが、それら構造要素が色々な相互作用や協調作用により、有機的に結合し、精緻な階層的組織体を形作り、それらが連動して作用している。その結果生体の高度機能性やインテリジェンスは概してこのような精緻な構造により発現している。

本研究ではそのような理念のもとに、磁性体に関して、大きさ、形状並びに集合状態を精密に制御し、各微小構造体をスピン協調作用により組織的に結合させ、それらを集団的に連動して作用させることにより、従来未解決であっ

た磁性体材料科学上の諸問題を解決するとともに、従来にはない高位の機能性やインテリジェンスを実現させることを目的とした。

本研究を実施するに当たり、研究対象の物質をその特徴的な大きさ毎に、100nm クラス、10nm クラス、及び1 nm クラスの3種類の大きさのクラスに分けて、以下に述べるそれぞれのクラスに特有の研究目的を設定し、またそれぞれのクラスにふさわしい研究手法を用いて研究を行った。

①電子線リソグラフィ超微細加工による超微細構造磁性体 (100nm クラスメソスコピック磁性体)

磁気記録媒体、永久磁石、コイル磁心など磁性材料の多くは強磁性微粒子の集合体を用いたものである。これら現実にも用いられている材料の磁気的性質は一般に単独の微粒子から理論的に期待される性質から著しくかけ離れている。これら現実の系では微粒子の大きさやその配置に秩序性が乏しいため微粒子間の磁気的な相互作用が非常に複雑になり、そのため理論的な記述が十分できないことが不一致の原因である。このような理論と現実との隔たりを解決するために、また理論的に期待される高い性能を実現するために、微粒子集合系の構成単位となる微粒子など強磁性微小構造体のサイズ、形状、それらの隙間の広さ、空間的配置の対称性を精密に制御した秩序度の高い微粒子集合系を対象とし、実験および理論の両面から整理し直さなくてはならない。秩序度の高い集合系では構成要素間の相互作用が厳密に記述でき、従来の理論を修正することも可能となり、また秩序構造から発生する新しい磁気現象の発見や、理論的に期待される高い性能をもつ磁性材料が期待される。

磁性体は半導体と並んでエレクトロニクス分野を支えている基本的な材料である。今まで磁性体は薄膜やバルクの形で使われており、磁性体に微細加工を施すことが考えられるようになったのは、半導体の微細化の指向から約四半世紀遅れて、ごく最近のことである。磁性体の微細化の動機は、マイクロ磁気素子、及びそのマイクロ磁気集積回路など、磁気素子の高周波・小型化の指向、磁気記録媒体や磁気ヘッドの高密度化の指向、さらに重要な動機は、スピン依存巨大磁気抵抗効果、スピバルブ効果、スピン電界効果、スピン依存トンネル伝導などスピン依存電気伝導としてまとめられるメソスコピックサイズの磁性体に特有な量子効果の実現である。電子は電荷とスピン角運動量をもった素粒子の一つであるが、半導体エレクトロニクスで用いられる伝導現象は主として自由電子の電荷の運動から発現するのに対して、磁性体のスピン依存電気伝導は自由電子の電荷とスピンの両方が関与して発現する現象である。このことは今後磁性体がエレクトロニクス分野に飛躍をもたらすのではないかと期待されている理由である。

②磁性流体 (10nm クラスメソスコピック磁性体)

我々が通常経験する磁性材料はすべて固体である。しかしながら、ここで取り上げた磁性流体は液体状態の磁性体である。磁性流体は外部から磁界を加えないときは滑らかな流動性を示し、磁化をもたない点で強磁性体ではないが、外部から磁界を加えることにより、粘重な液体に変化し、同時に強磁性体並に大きな磁化を示す黒い液体である。この流体は10nm-数 nm のサイズの強磁性体の微粒子が界面活性剤分子に被覆されて油の中に高濃度で分散しているコロイドである。

本研究では磁性流体における磁性体の集合系の協調作用を研究し、そのインテリジェント性について検討した。この磁性流体を構成している強磁性微粒子のサイズは、個々の強磁性体が記憶作用を持つ最小のサイズであり、高密度磁気記録の最終到達点と考えられる。しかしながら、現在において、このサイズの磁性体の配列、形状等を、個々に制御する技術は存在せず、なんらかのランダムネスの存在は避けられないものとなっている。そこで、本研究では、この不可避なランダムネスを積極的に取り入れることによって、協調作用に伴う新たな現象の発現を試みた。特に、以前から新たな現象 (ダイポールグラスなど) の存在が提案されていた、ランダムに配向、分布した強磁性体微粒子の集合系に着目し、協調作用の有無による磁性の本質的な変化を明らかにすることを目的とした。

③ナノグラニュー磁性体 (1 nm クラスメソスコピック磁性体)

ナノメートルサイズの金属超微粒子は、バルクと原子の中間に位置し、様々な性質についての研究が行われている。また特に強磁性体では、磁性がバルクとどのように異なるかという基礎的な観点から重要であるとともに、磁気ヘッド材料、磁性流体、磁気抵抗素子等の応用の面からも注目されている。超微粒子では全体に占める表面原子の割合が大きいため、特に金属の場合酸化等の化学的な変化を受けやすく極めて不安定である。そこでこのような影響を除くとともに種々の測定が容易にできるように、固体マトリックス中に埋め込んだ形で金属超微粒子を作製することが有効である。本研究では、できるだけ小さな強磁性金属超微粒子を作成し、その磁性を調べることを目的としている。真空蒸着法により、フッ化マグネシウム (MgF_2) 中に埋め込んだ形で作成した鉄超微粒子、すなわちグラニュー磁性体について、メスbauer分光によって、キャラクタリゼーションを行うとともに、磁性についても調べた。また、このような磁性体超微粒子を絶縁体中に分散させた系における電気伝導も興味ある問題である。2つの強磁性体からなるトンネル接合では、トンネル電流の大きさはお互いの磁化の方向の關係に影響される。強磁性体微粒子の集合もトンネル接合が多数集まったものと見なすことができ、

電気抵抗が磁場によって大きく変化することが期待される。本研究では、金属強磁性体である粒径数 nm の鉄超微粒子を絶縁体である MgF_2 中に分散させた薄膜において、電気抵抗の磁場依存性すなわち磁気抵抗効果を測定し、磁化との関係等の基礎的な現象を調べるとともに、応用への可能性を探った。

2 研究方法

2. 1 研究方法の概要

本研究では100, 10及び1 ナノメートルクラスのそれぞれ微粒子の集合系に分け、それぞれ別々の手法で研究を行った。その理由は、磁氣的な協調作用には交換相互作用から双極子相互作用まで色々な特性長をもった協調作用があり、異なる特性長をもった色々な磁氣的協調作用が微粒子のサイズに応じて別々に現れるからである。

100ナノメートル程度の特性長をもつ協調作用、あるいは物理現象は双極子相互作用、スピン拡散長などである。この領域の微粒子系は電子線リソグラフィーによる磁性体の微細加工により取り扱うこととした。10ナノメートル程度の特性長をもつ協調作用は双極子相互作用、分子運動の動力学的距離などである。この領域では数～10ナノメートルクラスの強磁性窒化鉄微粒子のコロイド系、すなわち窒化鉄磁性流体を用いた研究を行った。次に特性長が1ナノメートルクラスの協調作用は量子力学的な交換相互作用、自由電子のトンネル距離、RKKY 相互作用の到達距離などである。この領域では2 ナノメートルの鉄微粒子が絶縁体中に分散したグラニューラー磁性体を対象として取り上げた。以下にそれぞれの特性長をもつ3種類の磁性体の実験方法について述べる。

2. 2 電子線リソグラフィーによる超微細構造磁性体 (100nm クラスメソスコピック磁性体)

2. 2. 1 高分解能電子線リソグラフィによる超微細加工プロセス

図1に、本研究において作製した高分解能電子線リソグラフ装置の略図を示す。電子線源は単結晶 LaB_6 の熱陰極であり、加速電圧が30kV の高安定度で、低雑音の電源により作動している。加速された電子線は二段のコンデンサーレンズと対物レンズにより縮小され、微小電子線として被露光物体の表面に照射される。電子線の断面形状は円形でその強度分布はガウス分布である。電子線のサイズは電子線の強度、加速電圧、対物絞りの直径に関して5～50nm の範囲で可変であり、電子線のサイズが小さくなると共に分解能は向上する。一方電子線サイズが小さくなるとともに電子線強度は減少し、電子線露光能率は減少する。本研究では電子線の直径を35nm として用いた。ブランカーは高速の静電偏向器であり、電子線を通したり遮ったりするシャッタの役割をするもので、その繰り返し周波数

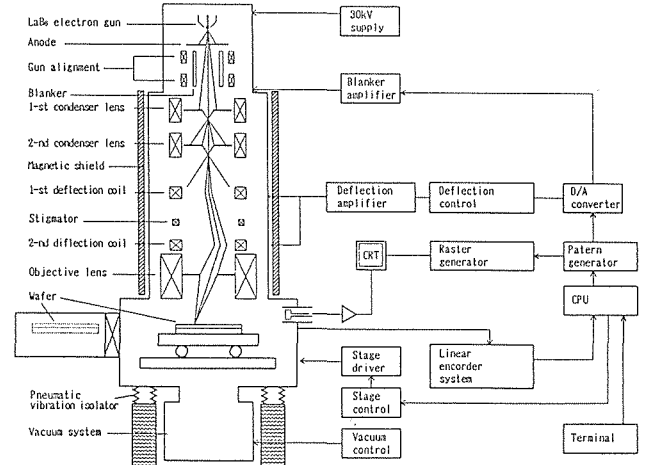


図1 高分解能電子線描画装置の概念図。

は1 MHz である。また電子線は二段の偏向コイルにより曲げられるが、ブランカーと偏向コイルは図形発生器と中央演算処理装置で制御され、電子線は被露光物体表面を図形データに従って走査される。走査については、ベクター走査法とラスタ操作法を図形の性質に応じて適宜選択して用いた。また電子線光学系には電子線の偏向位置に対応したそれぞれの場所で収差を最小にするために動的非点補正を施した。

レジストを塗布した基板は可動ステージの上に固定されており、フィールド（電子線の走査範囲）を越えて電子線露光するとき、可動ステージは図形データに従って機械的に駆動されるが、可動ステージの停止位置の目標停止位置との間に微小な食い違いが避けられない。そのため可動ステージの電子線鏡筒に対する相対位置座標 (x , y) を x 軸及び y 軸に沿って置かれた2 台のレーザー光モアレ干渉計により計測し、中央演算処理装置に帰還させ、その不一致は電子線の偏向系にオフセットを与えることにより修正される。このようにしてフィールドサイズを越えた広い範囲にフィールドをつなぎながら連続的な図形を描くことができた。電子線光学系は空気ばねと大きい質量をもつ定盤の上に支えられ、地面の振動が遮断されている。また電子線光学系は高透磁率磁性材料で覆われて、外部からの擾乱磁界や擾乱電磁波が遮断されている。

磁性体のような原子番号の大きい加工対象では、後方散乱電子の広がり小さくすることが、高分解能描画を行うのに特に重要である。そのため、非晶質炭素膜で被覆したコーニング7059ガラスを基板に用いた⁽⁹⁾。レジストには感度よりも、微細な図形を高いコントラストで描くことを重視し、 α メチルスチレン- α クロロメチルスチレン共重合体(平均分子量約75000, γ 値は約7)を用いた。プロセスは図2に示すとおり、電子線露光→現象→酸素プラズマによるエッチング→パーマロイの真空蒸着→リフトオフ である。リフトオフ法により磁性薄膜にバリのない形状に転写する

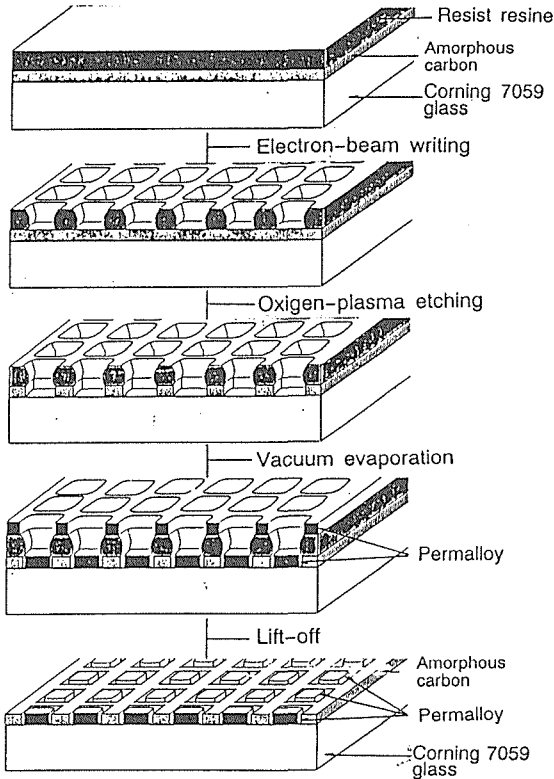


図2 高分解能電子線描画法とリフトオフ法を用いた磁性体の超微細加工プロセス。

ためには図にあるとおり、アンダーカットのレジストパターンができるようなレジストの選択と電子線露光条件を決めることが重要である。酸素プラズマによるエッチングは現像処理の後に残る有機物の残さいを除去するために必要である。

先に述べたとおり、磁性体の微細加工技術においてレジストの微細図形をつくる電子線描画は、従来の半導体に対する電子線描画技術からの類推により、達成することができる。磁性体の微細加工技術において、重要な課題はレジスト図形を磁性体膜に転写する転写方法の開発である。転写方法では反応性イオンエッチング法が最も有力な方法と考えられるが、遷移金属元素を主成分とする磁性体に対しては、従来技術の半導体における反応性イオンエッチング法は全く有効でない。そのため今まで磁性体に転写する方法として、先に述べたリフトオフ法、あるいはアルゴンイオンミリング法が用いられていた。このことは磁性体の微細加工の指向を半導体のそれに比べて、著しく遅らせてきた理由の一つであるが、現在に至って、スピンバルブ素子、トンネル磁気抵抗素子などの量子効果磁気素子、またマイクロトランスやマイクロトランスなどの微小磁気素子、あるいはそれらの集積回路、さらに微小磁性体の組織的構造体によるインテリジェント磁性材料を作製するために、磁性体の反応性イオンエッチング法は鍵となる技術であり、

是非とも開発しなくてはならない課題となった。

本研究では遷移金属を主成分とする磁性材料に対して、新しい反応系として一酸化炭素 (CO) ガスのプラズマを使う方法を検討した。この方法では CO の活性ラジカルにより被加工物の遷移金属表面で遷移金属カーボニル (Fe (CO)₅, Ni (CO)₄, Co₂(CO)₈ など多くの遷移金属元素がカーボニル化物をつくる) を生成させ、真空中での蒸発作用あるいはスパッタリング作用によりそれをはぎ取り、エッチングするという原理のものである。遷移金属カーボニルは遷移金属化合物の中で結合エネルギーが小さい唯一の化合物である。しかしながら、CO ガスはプラズマ中で式 (1) に示す不均等化反応をし、2 個の炭素からなる CO 分子は 0 個の C 単体と 4 個の炭素からなる CO₂ 分子に分解するため、導入した CO 分子は遷移金属カーボニルを作ることに寄与しにくく、また遊離した炭素が磁性体元素と反応し、遷移金属カーバイドを作り、磁性体表面を保護する働きをするため、CO ガスプラズマによるエッチングは期待したとおりに進行しないことが分かった。



そこで本研究では、反応 (1) を起こさせないか、遅らせるのに有効と思われる NH₃ ガスを CO ガスとともにプラズマ中に加えることを検討した

用いた装置は図3に示すとおり、容量結合型の平行平板電極を有した反応性イオンエッチング装置であり、試料を保持するカソードには水冷を施し、その有効面積は約4000mm²である。またカソードとそれに対向した接地電極の距離は35mmである。反応性ガスとして NH₃ と CO の混合ガスの流量を8.0cc/min、反応ガス圧力は0.45Paと一定とし、NH₃-CO 混合ガス中の NH₃ のモル濃度を 0 ~ 100% の間で変化させ、コーニング7059ガラス基板上にスパッタ法により作製しパーマロイ (Ni-20%Fe 合金)、及び比較のための Si (100) 単結晶、及びコーニング7059ガラスに対してそれぞれ RIE 法の実験を行った。エッチングにより発生した段差をファブリーペロー干渉計で測定し、エッチングの速さを求めた。エッチング後の形状は走査型電子顕微鏡により観察した。

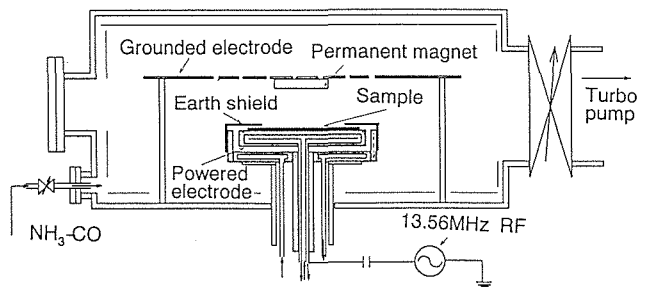


図3 反応性イオンエッチング装置の概念図。

2. 2. 2 強磁性微粒子格子における磁気双極子の協調作用の測定

本研究では、高分解能電子線描画法とリフトオフ法により、コーニング7059ガラス基板上に作製したパーマロイの矩形微粒子の二次元配列格子について、その磁化過程における微粒子ごとの磁極分布を直接測定し、一方、配列格子全体に渡っての平均的な磁化を与える磁化曲線を測定し、両者を比較した。実験で用いた試料は、高さ $110, 200\text{nm}$ と一定で、長さが 200nm （面内軸比が 1.0 ）、 600nm （面内軸比が 2.4 ）、及び $1.7\mu\text{m}$ （面内軸比が 8.5 ）の軸比のみが異なる3種類のパーマロイ矩形微粒子が各々二次元的に矩形対称性（空間群は $P2\text{mm}$ ）で格子状に配列したものである。格子全体の磁化は交番力磁気計を用いて室温で測定した。またCo-Cr合金プローブを備えたダイナミック磁気力顕微鏡（AC-MFM）により、微粒子ごとに磁極分布を測定した。なおAC-MFMの空間分解能は約 50nm である。

2. 2. 3 強磁性微粒子格子における磁気双極子の集団的連携運動の測定

高分解能電子線描画法とリフトオフ法により作製したシリコン単結晶基板上に、パーマロイの細線がすだれ状に配列した細線格子に対して強磁性共鳴の測定を行った。測定に際して用いた試料は配列の周期のみが異なる3種類の細線格子で、厚さが 170nm 、幅が 500nm 、長さが $666\mu\text{m}$ とそれぞれ一定のパーマロイ細線が、それぞれ $1.0, 2.0$ 、及び $3.0\mu\text{m}$ の周期が、 $666\mu\text{m}$ のフィールドに、それぞれ 666 本、 333 本、及び 222 本配列した細線格子である。測定にはXバンド（ 9.224GHz ）のマイクロ波を用い、 100kHz の磁場変調法により、静磁界を走引しながら、マイクロ波の強磁性共鳴吸収微分曲線を測定した。すなわち図4（a）～（b）に示すように、 TE_{001} 円筒状空洞共振器に固定した座標系（ X, Y, Z ）のZ軸方向に交番マイクロ波磁界をかけ、またY軸方向に静磁界をかけた。なお測定試料は空洞共振器中心部の均一なマイクロ波磁界の中に置き、格子面に垂直にマイク

ロ波磁界がかかるような配置で、細線に対して種々の方向に静磁界がかかるようZ軸を中心として試料を回転させ、種々の回転角で測定する方法（図4（a））、また格子面に平行にマイクロ波磁界がかかるような配置で、細線に対して種々の方向に静磁界がかかるようにZ軸を中心として試料を回転させながら種々の回転角で測定する方法（図4（b））の2種類の測定を行った。測定は室温で行った。さらに、細線格子の作製プロセスにおける蒸着時に、同質のシリコン単結晶基板上にも同時蒸着を行い、細線格子のそれと同一組成、同一厚さの薄膜を作製した。その薄膜に対して、膜面平行と膜面垂直にそれぞれ静磁界をかけたときの強磁性共鳴を測定し、パーマロイ膜の飽和磁化、並びにg-因子を決定した。

2. 3 磁性流体（ 10nm クラスメソスコピック磁性体）

試料は、窒化鉄磁性流体を様々な濃度に希釈した後、零磁場中における冷却によって溶媒を凝固させ、その位置、配向をランダムに固定化させた窒化鉄超微粒子の集合系である。本研究に用いた窒化鉄磁性流体は、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と NH_3 との間の気相-液相反応法を用いて作成したもので、電子顕微鏡観察の結果、等方的で均一な粒径（約 6nm ）をもつことが分かった。また、小角X線散乱実験の結果は、凝集のない分散状態を示した。これより、双極子相互作用の平均的な強さは、希釈度に反比例するとして取り扱った。本研究では系統的に希釈した一連の試料のなかで、希釈前の試料（d1）と十分に希釈された試料（d6）の結果を、協調作用の有無の両極端の系として各々の実験結果を整理した。実験は、前述した凍結させた磁性流体に対して、 $2\sim 150\text{K}$ の温度範囲における様々な過程の磁化並びに交流磁化率を、温度、磁場、周波数、及び時間をパラメーターとして測定した。磁化測定には、SQUID磁束計、あるいは引き抜き法を用い、また交流磁化率の測定には、相互誘導法を用いた。

2. 4 ナノグラニューラー磁性体（ 1nm クラスメソスコピック磁性体）

試料は鉄と MgF_2 を別々の蒸発源から同時蒸着することにより作製した。本研究の中で、クライオポンプを用いた高真空蒸着装置を作製した。到達真空度は $3\times 10^{-7}\text{Pa}$ 、蒸着中の真空度は $3\times 10^{-6}\text{Pa}$ 以下であった。また基板ホルダーを水あるいは液体窒素によって冷却できるようにした。蒸着された物質の量は、2つの水晶振動子膜厚計により蒸着中に独立にモニターを行った。メスバウアー効果を測定するために基板には γ 線を良く透過するポリイミドフィルムを用いた。試料の厚さは数 100nm である。ただし電子顕微鏡観察及び電子線回折を行うためには、基板としてカーボンコートしたコロジオン膜を用い、厚さ約 30nm の試料を作製した。得られた試料について電子顕微鏡観察、電

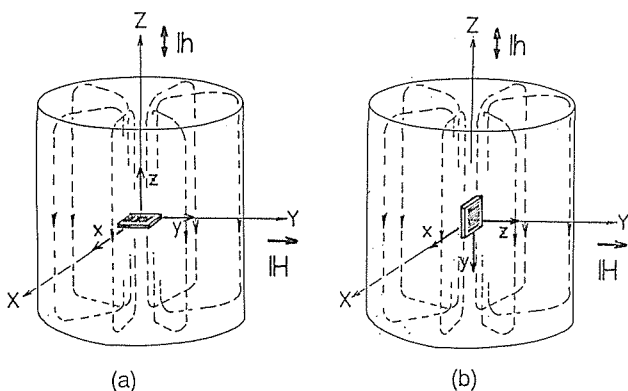


図4 マイクロ波強磁性共鳴測定方法。円筒型空洞共振器内に置いた測定試料の2種類の方位関係。

子線回折, X 線回折, メスバウアー効果及び磁化測定を行った。メスバウアー効果及び磁化測定は液体ヘリウムクライオスタットを用い, 室温から4.2K の温度範囲で行った。電気抵抗は直流 4 端子法により測定した。

3. 結果と考察

3. 1 電子線リソグラフィーによる微細構造磁性体 (100nm クラスメソスコピック磁性体)

3. 1. 1 高分解能電子線リソグラフィによる超微細加工プロセス

はじめに, 電子線描画法によりレジストにパターンを作製し, リフトオフ法により転写した磁性体微粒子配列格子の作製結果について述べる。写真 1 (a)~(d)はこの方法により作製した種々の軸比をもつパーマロイの矩形微粒子の二次元矩形格子の走査型電子顕微鏡写真である。写真 1 (a) は一辺が100nm の正方形, すなわち軸比が1 の粒子からなる格子定数 $a = b = 0.5 \mu\text{m}$ の正方格子であり, 写真 1 (b) は軸比が3 の矩形粒子が格子定数 $a = 2 \mu\text{m}$, $b = 1 \mu\text{m}$ の周期で配列した矩形格子, 写真 1 (c) は軸比が9 の矩形粒子が格子定数 $a = 5 \mu\text{m}$, $b = 1 \mu\text{m}$ の周期で配列した矩形格子, また写真 1 (d) は軸比が30 の矩形粒子が格子定数 $a = 15.6 \mu\text{m}$, $b = 1 \mu\text{m}$ の周期で配列した矩形格

子である。なおこの方法により作製できる磁性体微粒子の最小のサイズは約100nm であることが分かった。

写真 2 は同様な方法により作製したパーマロイの細線格子の最も微細な図形の一例である。パーマロイの線幅 (写真上の白い部分) は約60nm であり, 配列の周期は200nm である。写真上で各パーマロイ細線が一様な幅を有していないのは, 真空蒸着法により形成されたパーマロイ細線が多結晶体であることに起因している。単結晶材料が対象となる半導体材料の微細加工の場合と異なり, 一般に多結晶体が対象となる磁性材料を微細加工しようとする場合, 微細加工の最小サイズは結晶粒のサイズで制限されることが分かった。

電子線描画法とリフトオフ法を組み合わせた方法により, 真空蒸着法が可能な物質, すなわち, Fe, Co, Ni, 並びに Co-Cr 合金についても同様な構造の微粒子格子, あるいは細線格子を作製することができた。

次に反応性イオンエッチング法の実験結果について以下述べる。図 5 は反応槽内の $\text{NH}_3\text{-CO}$ 混合ガスの圧力を0.45 Pa と一定とし, $\text{NH}_3\text{-CO}$ の混合割合に関して, パーマロイ, Si, 及びコーニング7059ガラスのそれぞれのエッチング速さを測定してプロットしたものである。パーマロイに対するエッチング速さは, CO 単体, あるいは NH_3 単体のとき

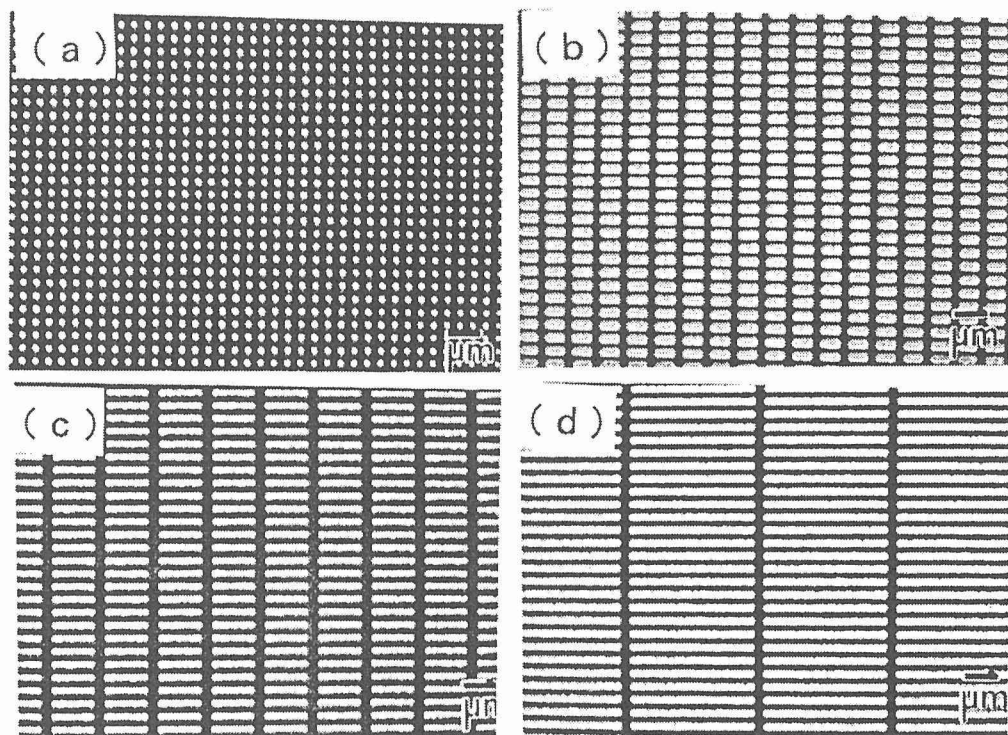


写真 1 種々の軸比をもつパーマロイの矩形微粒子の二次元矩形格子の走査型電子顕微鏡写真。(a)一辺が100nm の正方形 (軸比が1) の粒子からなる格子定数 $a = b = 0.5 \mu\text{m}$ の正方格子, (b)は軸比が3 の矩形粒子が格子定数 $a = 2 \mu\text{m}$, $b = 1 \mu\text{m}$ の周期で配列した直交格子, (c)軸比が9 の矩形粒子が格子定数 $a = 5 \mu\text{m}$, $b = 1 \mu\text{m}$ の周期で配列した直交格子, (d)軸比が30 の矩形粒子が格子定数 $a = 15.6 \mu\text{m}$, $b = 1 \mu\text{m}$ の周期で配列した直交格子

に比べて、両者を混合して用いたとき増大し、約50mol% NH_3 -CO 付近の組成で極大を示し、約12nm/min となることが分かった。また図には示していないが、同様な条件で Ti はほとんどエッチング作用を受けないことが分かった。すなわち、この実験結果は NH_3 -CO 混合ガスプラズマはパーマロイに対して選択的エッチング作用を示し、一方 Ti, Si, 及び SiO_2 はエッチングを受けにくいことを示している。このことは Ti, Si, 並びに SiO_2 がエッチングのマスク物質として有望であることを示唆している。

写真3は電子線描画法と上記の SiO_2 をマスクとして用いた反応性イオンエッチング法により作製した線幅が約200nm のパーマロイ細線格子の走査型電子顕微鏡写真である。写真から分るとおり、パーマロイに対して鋭く微細な形状の加工が可能である。

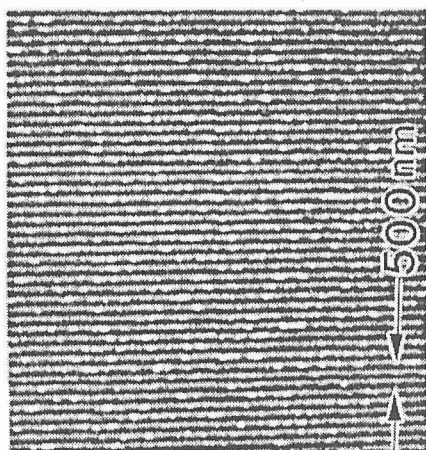


写真2 パーマロイの細線格子の最も微細な図形の一部。パーマロイの線幅（写真上の白色部分）は約60nmであり、配列の周期は200nmである。

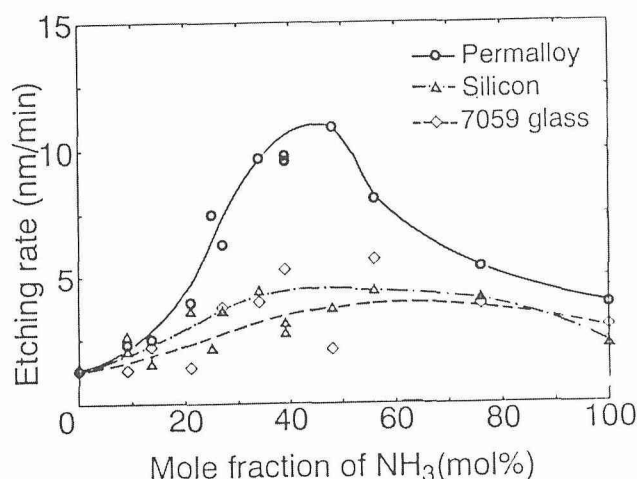


図5 NH_3 -CO 混合ガスプラズマを用いた反応性イオンエッチング法における NH_3 のモル濃度に対するパーマロイ、Si, 及びコーニング7059ガラスのエッチング速度の変化。

3. 1. 2 強磁性微粒子格子における磁気双極子の協調作用

本節では、電子線リソグラフィーにより作製した強磁性微粒子格子において、個々の強磁性微粒子毎の磁極分布をダイナミック磁気力顕微鏡 (AC-MFM) を用いて測定した結果と強磁性微粒子の磁気双極子の集団的協調作用について述べる。

実験で用いた試料は、先に述べたとおり軸比がそれぞれ1.0, 2.4, 及び8.5のパーマロイの矩形微粒子それぞれが、4個の一辺が500 μm の正方形のフィールドに 1.6×10^7 , 2×10^6 , 及び 1×10^6 個、周期的に配列した直交格子である。AC-MFM の測定において、形状異方性が小さい軸比が1.0, 並びに軸比が2.4の矩形粒子の直交格子では、磁気力顕微鏡プローブの漏れ磁界により矩形微粒子が磁化反転を起こすため、磁極分布のコントラストは得られなかった。一方、軸比が大きく形状異方性が強い直交格子では、磁極分布のMFM像を得ることができた。図6(a)は面内軸比が8.5のパーマロイ矩形粒子（体積 v ）が配列した直交格子において、その長辺方向に磁界 H_l 及び短辺方向に磁界 H_s をかけたときのそれぞれの磁化曲線である。なお縦軸は N 個（ $=10^6$ ）の微粒子系全体の磁気モーメント P （ $=MvN$ ）である。この磁化曲線から長辺方向を磁化容易方向とする形状磁気異方性がついていることが分るが、長辺方向の残留磁化 M_r は飽和磁化 M_s に対して約 $0.6M_s$ であり、保磁力 H_c は770eである。図6(c)は消磁状態、また図6(d)は残留

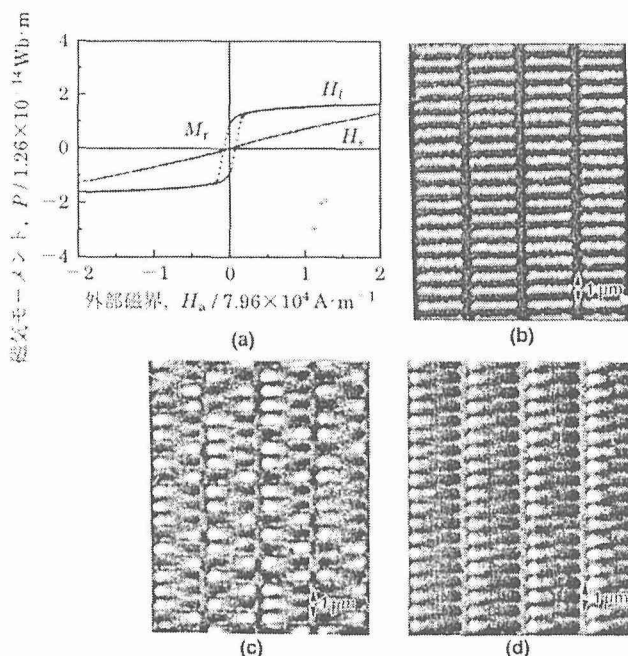


図6 パーマロイ矩形単磁区微粒子配列直交格子の磁化過程における磁極の分布。(a)磁化曲線、(b)原子間力顕微鏡像、(c)消磁状態の磁極分布を示す磁気力顕微鏡像、及び(c)残留磁化状態の磁極分布を示す磁気力顕微鏡像。

磁化状態の配列中央部のそれぞれ AC-MFM 像である。白点、及び黒点は相互に反対符号の磁極を表しており、図 6 (b) の原子間力顕微鏡 (AFM) 像と対比してみると、個々の微粒子は単磁区粒子であることが分かった。消磁状態ではそれぞれの微粒子の磁化の向きはランダムに見えるが、概して長辺方向には平行、短辺方向には反平行の配置を取り、静磁エネルギーが低くなる構造になっていることが分かった。また残留磁化状態ではすべての微粒子はほぼ完全に一斉平行の配置をとっていることが分かった。

一方、磁化曲線からは残留磁化は飽和磁化の約 60% であることが分かっているから、平均的に磁化の向きが平行と反平行をとった粒子数の偏りは約 4 : 1 の割合でなくてはならない。この不一致その理由は現在不明である。しかしながら、微粒子個々について単磁区粒子とはいってもその内部の磁気スピンは一斉平行 (coheren) なものではなく非一斉平行的なスピン配置の微視的構造が原因であると予想される。

この種の二次元矩形格子の特徴は各粒子が形状効果により、均一ではっきりとした一軸磁気異方性をもつことである。従来の磁性薄膜においても一軸磁気異方性は存在するが、その一軸磁気異方性は①磁気歪による拘束の効果、②応力拘束による効果、及び③ Fe と Ni 原子対の方向性配列による効果などにより生じるものである。これらの効果は何れも制御しにくい効果であるのに対して、矩形微粒子格子ではその一軸磁気異方性の大きさと方向を任意に制御できるという点で新しい特徴である。また後でのべるように、単磁区構造をもつ個々の微粒子はそれ以外の微粒子と双極子相互作用により結合している。その結合の様式と強さはそれぞれ微粒子のサイズ、間隔、及び配列の幾何学的対称性により任意に制御することができることもこの微粒子配列格子の特徴である。

以上の実験結果は単磁区微粒子の集合体である実用的な永久磁石や磁気記録媒体の磁気的性質を理解する上で明解な指針を与えるだけでなく、単磁区微粒子の配列格子を磁気記録に利用したとき、微粒子一個が磁気記録の最小単位になり得ることを示している。微粒子一個を一情報ビットの記憶に利用したとき、60Gbits/inch²程度の超高密度磁気記録が可能であることになる。この種の磁気記録媒体は、パターンドメディアと呼ばれ、現在の磁気記録は磁性薄膜の様な連続体、あるいは微粒子のランダムな集合系に情報ビットを記録する方式に対して、次ぎの世代の記録媒体として有望である。

3. 1. 3 強磁性微粒子格子における磁気双極子の集団的連携運動

図 7 はパーマロイ細線格子で観測した強磁性共鳴スペクトルである。y 軸に平行 (配列面に平行、細線に垂直) に静磁界 H_a をかけ、z 軸に平行 (配列面に垂直) にマイク

ロ波磁界 h_a をかけたとき (Case I), 図 7 (a) 示すように強い一本の吸収と、それより高磁界側に数本の多重共鳴が観測された。一方、z 軸に平行 (配列面に垂直) に H_a をかけ、y 軸に平行 (配列面に平行、細線に垂直) に h_a をかけたとき (Case II), 図 7 (b) に示すように強い一本の吸収とそれより低磁界側に数本の多重共鳴が観測された。なお x 軸に平行 (配列面に平行、細線に平行) に静磁界 H_a をかけ、z 軸に平行、または y 軸に平行にマイクロ波磁界 h_a をかけたときには、いずれの場合もパーマロイ連続薄膜の場合と同様に、一本の強い吸収のみが現れ、多重共鳴は観測されなかった。すなわち、細線に垂直に静磁界を H_a をかけたときのみ、上記の多重共鳴が現れるわけである。これらの多重共鳴は細線格子の周期 d 、及び細線の全数 N によって共鳴位置は変化するが、同じ傾向で常に観測された。これらの多重共鳴は各細線の磁気モーメントの運動方程式を細線間の双極子相互作用を入れて解析した結果、Case I、及び Case II に対して、それぞれ図 8 及び図 9 に示す細線磁気モーメントの連携運動を考えることにより、正確に再現されることが分かった。これらの図は配列の断面を表したものであり、矢印は個々の細線の磁気モーメントを表している。要約すると、図 8 の Case I については、細線個々の磁気モーメントは格子面に平行にかけられた静磁界の方向を軸とし、格子面に垂直に加えられたマイクロ波磁界に共鳴し歳差運動をするが、細線はお互いに双極子相互作用により結合しているため、ある部分での一つの磁気モーメントの運動は隣から隣へと波のように伝わっていくことになる。このとき配列の両端では細線間の双極子相互作用により発生する局所磁界の強さが格子の内部と異なるため共鳴条件からはずれるので共鳴せず、節になり、格子全体でそれぞれの磁気モーメントが集団的に振る舞い、図に示すような半波長毎に位相が変わる定在波を形成する。ここで定在波の腹の部分では配列の上面と下面にそれぞれ磁極が生じることになり、配列に沿って半波長

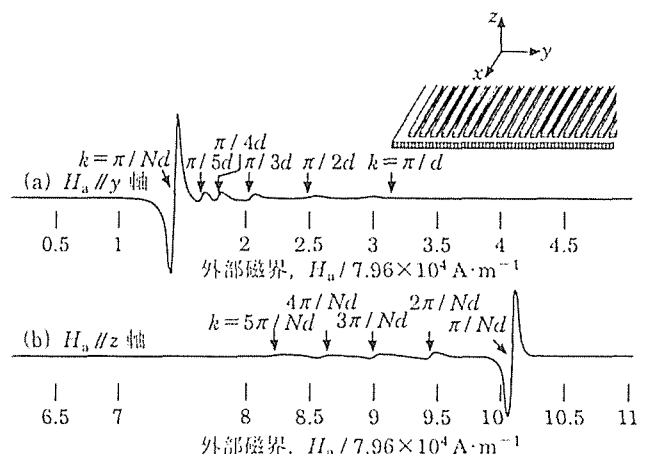


図 7 パーマロイ細線格子で観測された強磁性共鳴吸収微分曲線。(a) Case I、及び(b) Case II。

毎に反対向きの磁極が交互に繰り返す。波長が短い程、反対向きの磁極が接近して生じることになり、強磁性磁区理論の教えるところにより、格子全体の静磁気エネルギーが減少する。また半波長 $\lambda/2$ の整数倍が格子全体の長さ $L (= 666 \mu\text{m})$ に等しくなるという条件から、静磁気エネルギーはとびとびの値を取って減少することになる。したがって次数の低いモードから順番に共鳴磁界が高くなる方向に複数個の多重共鳴が現れることになる。図 8 (a) は格子全体の長さが半波長になる最も波長の長い定在波であり、静磁エネルギーが最も高いモードである。さらに図 8 (b) は細線の 6 本分が半波長になるような定在波であり、以下同様である。Case I の振動モードは磁気モーメントの変位の方向が波の進行方向に対して垂直であるという意味で、横波である。この振動モードは両端が固定された弦の振動と等価であり、ここで述べる多重共鳴は弦の振動において基本振動の他に高調波倍振動が存在するのと似ている。一方、図 9 の Case II の場合では、磁気モーメントは配列面に垂直方向を軸として、配列面に平行にかけられたマイクロ波磁界に共鳴して歳差運動をする。このときも配列の両端が節になり、半波長ごとに位相が変わる定在波を形成する。配列全体が均一な位相で歳差運動をするときは正と負の磁化は配列面の上面と下面にそれぞれ一様な密度で生じるが、複数個の腹をもつ定在波が立ってくると、図から理解されたとおり、節の所で磁価分布の濃淡の偏りが発生し、濃い

所と薄い所が半波長毎に交互に繰り返す。磁化分布に濃淡があるときは、磁極間のクーロン相互作用から理解されたとおり、磁価が均一に分布しているときより静磁気エネルギーは高くなる。定在波の波長が短くなるほど磁化の濃淡の周期が短くなり、静磁気エネルギーは節の数に応じて段階的に高くなるので、多重共鳴は次数が高くなる順番に磁界の低い方向に並んで観測されることになる。Case II の定在波は磁化ベクトルの変位が波の進行方向に対して平行なので、いわば縦波であり、両端を固定された棒を伝わる縦波の振動と等価である。また多重共鳴は棒を伝わる縦波に倍振動が存在するのと似ている。実験に用いたマイクロ波は X バンドであり、真空中での波長は約 30mm である。そのマイクロ波がこの細線格子面を伝搬するわけであるが、その波長は上記の実験から分かるとおり、 $10^2 \mu\text{m}$ 程度であり、したがって波の速さは光速の $1/100$ 程度である。この現象はマイクロ波の遅延素子やフィルターへの応用が期待できる。

3. 2 磁性流体 (10nm クラスメソスコピック磁性体)

最初に零磁場で冷却後の昇温過程 (ZFC)、および磁場中冷却過程 (FC) の各過程で 200Oe の外部磁界 H_a のもとで測定した各々の磁化 MZFC 及び MFC の温度依存性についての実験結果を述べる。図 10 (a) 及び (b) はそれぞれ希薄な試料 d6 及び濃厚な試料 d1 について各々 ZFC 及び FC の

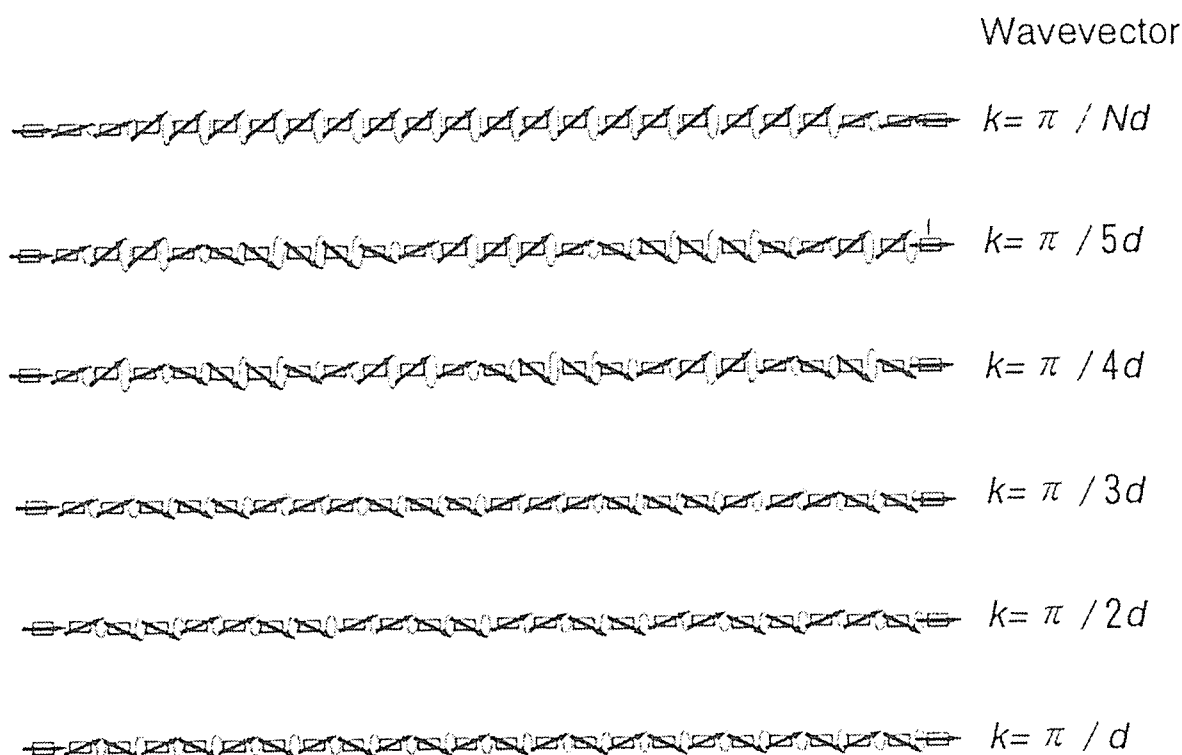


図 8 Case I (図 7 (a) の場合) の細線磁気モーメント定在波の (a) 基本モード、及び (b) ~ (g) 高次モード。図は細線格子の断面を示し、矢印はマイクロ波磁界に共鳴して歳差運動をしている磁気モーメントを示している。

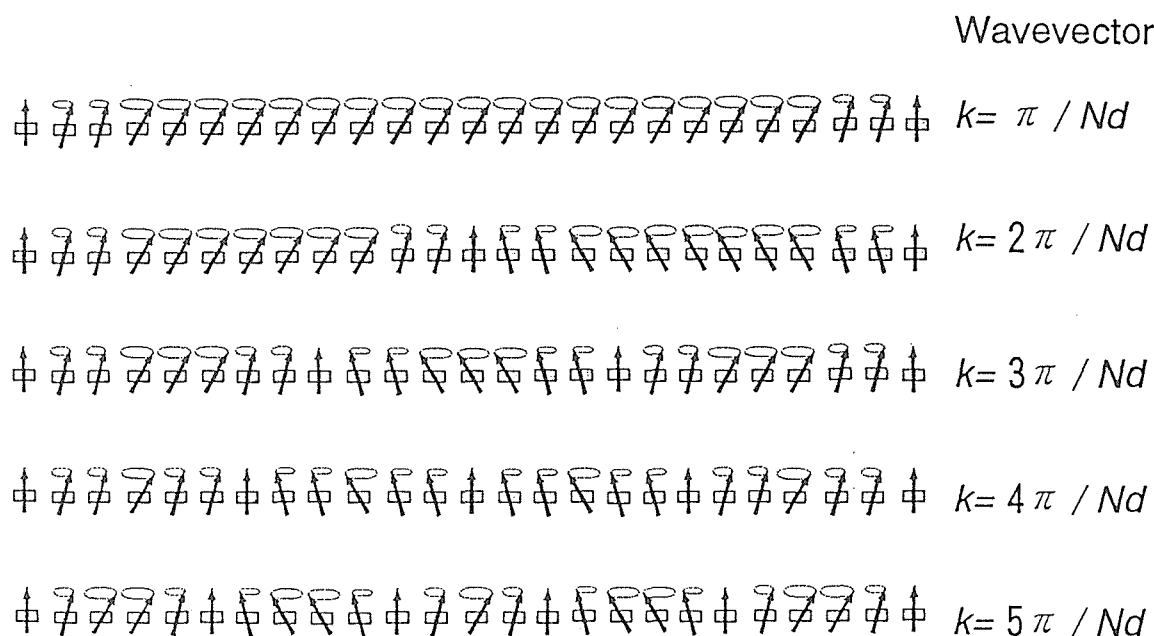


図9 Case II (図7 (b)の場合) の細線磁気モーメント定在波の(a)基本モード、及び(b)～(f)高次モード。図は細線格子の断面を示し、矢印はマイクロ波磁界に共鳴して歳差運動をしている磁気モーメントを示している。

全磁化率 M/H_{eff} の温度依存性を示したものである。なお M は試料の磁化、 H_{eff} は反磁界を差し引いた試料にかかる有効磁界である。図1 (a)より、約40K以下の温度領域ではZFC、とFCはそれぞれ異なる値をもち、特に約十数K以下の温度領域では温度に関してFCの場合はほとんど一定で、一方ZFCの場合はほとんど零である。これらの振る舞いは、個々の粒子の磁気モーメントが粒子のもつ磁気異方性による固着によるものとして説明することができる。すなわち、粒子の磁気異方性定数 ($1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) から期待される固着温度の分布を粒径分布を考慮して求めると、およそ十数Kより40K程度まで分布していることになる。したがって、この固着温度の分布範囲より低温側(十数K以下)では、零磁場中冷却では磁化していない状態のまま固着する訳であるから、ZFCの磁化率は零を示すと期待され、また、磁場中冷却では磁化したままの状態固着されるため、FCの磁化は温度によらず一定値をとることが期待される。一方、図1 (a)において、約40K以上の温度領域では、ZFCとFCの場合の両者の磁化率の間にほとんど差はなくなり、温度の上昇と共に減少し、その温度変化は図中に実線で示したキュリー則から計算した曲線に正確に一致することが分かった。この事実は、40K以上ではZFC及びFCに係わらず、全ての磁気モーメントが固着から解放され、自由に揺らぎはじめ、熱平衡状態が観測時間内に実現していることを示唆している。なおキュリー定数

から得られた微粒子の磁化の値は約1290emu/cm³であり、ε相窒化鉄としては妥当な値であることが分かった。したがって、希薄な磁性流体試料の磁性は、固着温度以上の温度領域において、個々の微粒子の磁気モーメントが自由に振る舞う超常磁性と考えてよいことが結論される。

一方、濃厚な試料d1については、図1 (b)に示すとおり、ZFCとFCの場合とで、それらの全磁化率の値は約60K(～T_g)以上の温度領域ではほぼ一致し、それ以下で異なる値をもつという大まかな傾向は先の希薄な試料d6の場合と同様である。しかしながら、その境界の温度がやや高いこと、並びにZFCの場合においてほとんど零の値を示す温度領域が存在しないことが先の希薄な試料d6の場合と異なる。これに単純に前節の考え方を適用すれば、固着温度はT_g以下の全温度領域に分布しているとも、T_gで一斉に固着しているとも理解でき、お互いに矛盾する。これは、通常の固着という考え方では、この温度依存性を単純には説明できないことを示している。この試料は、粒子間が近接しており、数十K程度の双極子相互作用が期待され、この温度領域に相互作用による新しい秩序構造が現われるものと考えられる。

次に、磁化の値が熱平衡状態に緩和していく過程について測定した結果を述べる。図11(a)及び(b)は希薄な試料d6及び濃厚な試料d1に対して、それぞれ零磁界中あるいは様々な磁界中で冷却した後、磁場を20Oeに変化させた

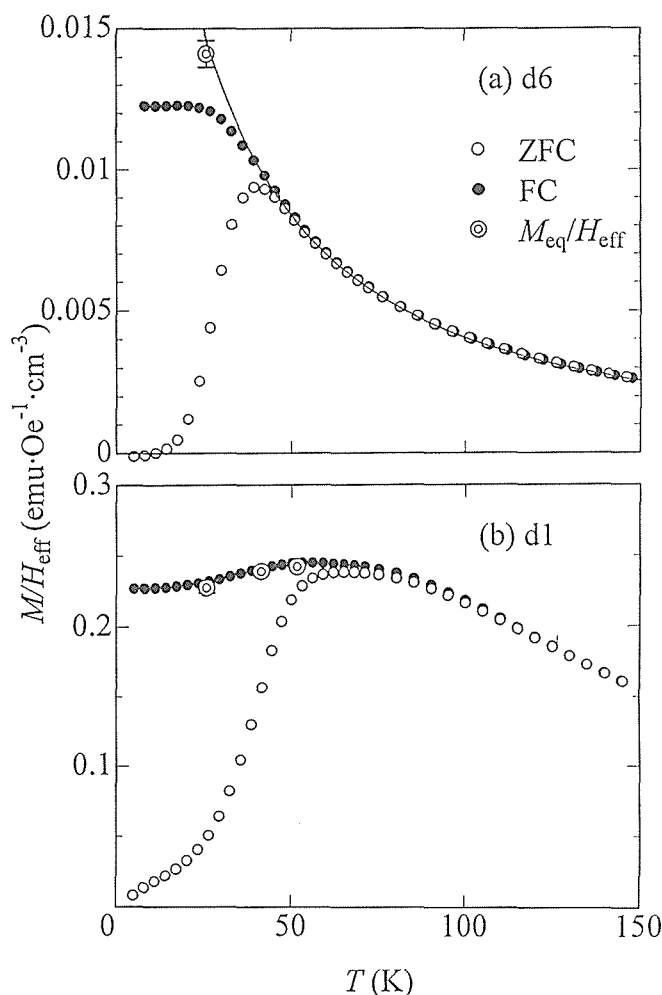


図10 数密度の異なる2種類の試料における零磁場中冷却 (ZFC), 及び磁場 (200e) 中冷却 (FC) 後の全磁化率 M/H_{eff} の温度依存性。それぞれ測定磁界は 200e。 (a) 希薄な試料 d6, (b) 濃厚な試料 d1。

ときの磁化の時間変化を、全磁化率 M/H_{eff} の形式で時間の逆数に関して示したものである。図11(a)より、d6試料では ZFC, 及び FC 過程後の全磁化率は、時間の経過とともに増大していくことが分かる。また、緩和曲線群は、時間の経過とともにある値 (およそ $0.014 \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$) に漸近する傾向を持っているように見える。ここで、無限時間後の磁化である平衡状態の磁化の大きさ M_{eq} が一つの磁場に対して唯一であることに注意すると、この値が M_{eq} であることが分かる。この値は図10(a)にプロット◎で印したとおり、先に述べたキュリー則による計算曲線上にいくことが分かった。これらの結果は、通常の ZFC, 及び FC 過程において系が非平衡状態にあること、並びに、この低温領域においても平衡状態が超常磁性的であることを示している。このように、ほぼ孤立した窒化鉄超微粒子の集合系は、既存の超常磁性モデルで非常によく説明できることが明らかになった。図11(b)は、試料 d1について先と同様に、磁化の時間依存性を、時間の逆数に対して示した

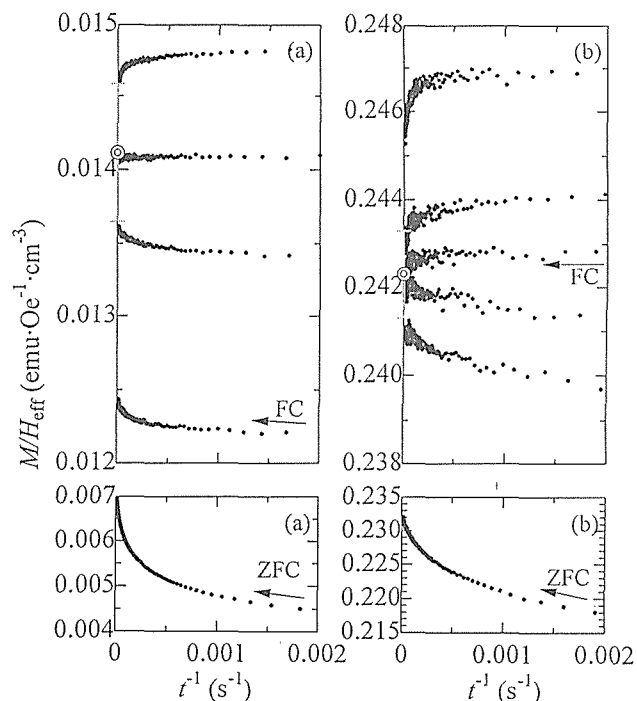


図11 数密度が異なる2種類の試料における磁化の緩和現象。零磁場中冷却 (ZFC), あるいは種々の磁界で磁界中冷却した後、それぞれ一定温度で測定した全磁化率 M/H_{eff} の時間依存性。なお測定磁界は 200e。 (a) 希薄な試料 d6, 測定温度は 25K, (b) 濃厚な試料 d1, 測定温度は 50K。

ものである。FC 過程後の磁化は、時間の経過に対してほとんど変化せず、また、異なる初期条件からの緩和曲線群は、FC 過程後の磁化の大きさ程度の値に、およそ収束していくように見える。この値 M_{eq} を図11 (b) にプロット (◎) すると、 T_g 以下の温度領域において、 M_{eq} が温度に対してほぼ一定であることがわかる。このような MZFC, MFC 及び M_{eq} の振る舞いは、スピングラスと共通したものである。さらに、これらの系の非線形磁化率の大きさは、d6では超常磁性モデルで期待される程度であるのに対して、d1では、70-120K の温度領域で温度の低下に伴い急激な増大が観測された。また低温における緩和現象の待ち時間依存性に関しては、d6では顕著な依存性が見られなかったのに対して、d1では、スピングラスに見られるような待ち時間に対応する経過時間付近の磁化緩和率の増大が観測された他、緩和時間が過去の磁場履歴に依存することも明らかになった。このように、濃厚な系では多くの振る舞いは、広い意味でのスピングラスの特徴と一致している。以上のことより、濃厚な系において微粒子間の磁気双極子相互作用により、ランダムな秩序が形成されていると考えることができる。

このような微粒子集合系のスピングラス的な磁気構造を磁気記録の可能な記録形態として考えることも可能である。この種の記録形態は、従来の一つの磁区に一つの記憶と

いったデジタル的な磁気記録から、将来の分散的な記憶へと発展する際に重要なヒントを与えるものと思われる。

3. 3 ナノグラニューラー磁性体 (1 nm クラスメソスコピック磁性体)

Fe-MgF₂蒸着膜の電子顕微鏡観察の結果、大きさが2 nm 程度の鉄超微粒子が MgF₂中に均一に分散されていることがわかった。電子線回折及びX線回折の結果鉄は通常の bcc 構造であることが解った。4.2K でのメスバウアー効果では、強磁性状態を示す6本に分裂した成分のみが観測された。スペクトルはバルクと比較するとブロードであり、内部磁場がある程度分布していることを示している。25 vol%Fe の試料においては平均の内部磁場は37Tと見積もられ、バルクの値34Tより大きい。このことは微粒子表面の効果 MgF₂の影響、格子の歪等が原因となって磁化が強められた結果であると思われる。鉄の酸化物やフッ化物に特徴的な成分は検出されず、ほぼ金属鉄の状態にあることがわかった。すなわちこれらの化合物は約45T以上の内部磁場を持つため区別することができる。また金属鉄より内部磁場の小さな Fe-Mg 合金も認められなかった。温度を上げてゆくと100K 程度で内部磁場が消失し、超常磁性となる。磁化測定によっても超常磁性が観察された。このような超常磁性を示す薄膜について磁場を加えながら電気抵抗を測定したところ、磁場によって抵抗が減少する負の磁気抵抗が観察された。特に Fe の体積割合が約40%以下の大きな電気抵抗を示す試料で大きな磁気抵抗が見られた。図12には室温における電気抵抗率と磁場を加えたときの変化率 ($\mu_0 H = 1T$ において)を示した。また図13には各温度での電気伝導度と M^2 (M は磁化)をプロットしたものを示す。各温度での電気伝導度の磁場依存性は、ほぼ M^2 (M は磁化)に比例し、式(1)の形に書いた時の各温度での比例係数 A は温度にあまり依存しないことが分かった。磁化曲線のヒステリシスは磁気抵抗のヒステリシスによく対応している。この系では鉄微粒子が絶縁体を隔てて存在しているので、電気伝導は鉄粒子間のトンネル電流によって支配されるものと考えられる。このような場合、隣接する粒子の磁化の方向をそろえることによりトンネル電流が流れやすくなるために磁気抵抗効果が生じる。すなわち、磁気抵抗の原因は粒子間のトンネル電流が伝導電子のスピンの偏極に依存することにより説明される。隣り合う粒子 i, j 間のトンネル伝導度はそれぞれの磁化 m に対して、次式で表され、

$$\sigma = \sigma_0 [1 + A(M/M_s)^2], \quad (1)$$

$m_i \cdot m_j$ について平均を取れば伝導率は式(2)となり¹⁾,

$$G = G_0 [1 - \Gamma(\bar{m}_i \cdot \bar{m}_j / m^2)], \quad (2)$$

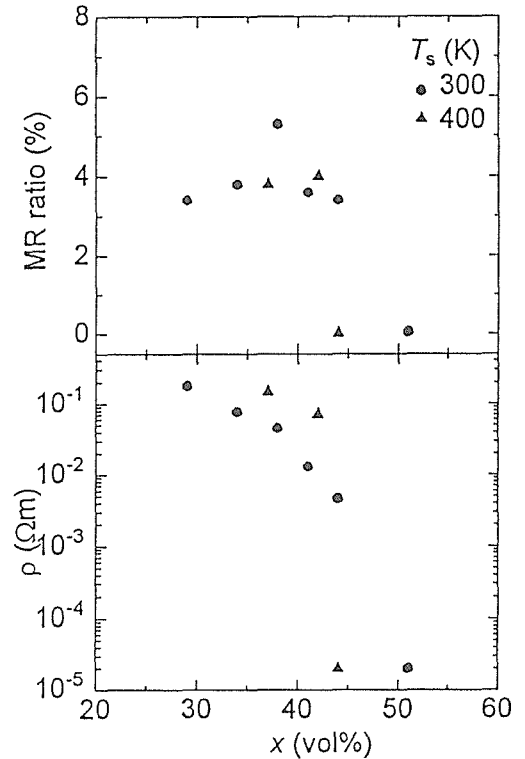


図12 下は室温における電気抵抗率，上は磁気抵抗変化率， $[\rho(0) - \rho(H)] / \rho(0) \times 100$, ($\mu_0 H = 0.9T$)。横軸は Fe の割合。試料は図中に示した基盤温度で作成した。

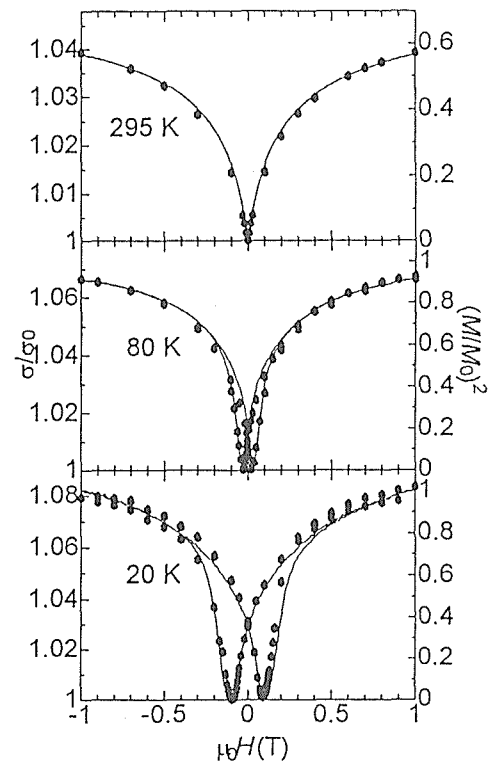


図13 25vol%Fe の試料での磁場に対する電気伝導度 (黒丸) 及び磁化の2乗 (実線) の変化の相対値。

実験結果と一致する。この物質の磁気抵抗効果はスピン偏極に依存したトンネル電流によるものとして理解できる。

4. 結 言

本研究は、大きさ、形状並びに集合状態を精密に制御した磁性体の微小構造体の集合系を作製し、それら微小構造体を磁氣的な協調作用を介して組織的に結合させ、それらが連携して集団的に作用するようにし、その結果集合系全体が巨視的に高度な機能性とインテリジェンスを現すようにするという材料開発指針のもとに行った。本研究ではその構成要素となる磁性体のメソスコピックサイズの微小構造体の大きさを100, 10, 及び1 ナノメートルの3種類のクラスに分けて、それぞれの集合系をそれぞれのサイズに適した別々の手法で作製し、またそれぞれのサイズにふさわしい測定手段を用いて研究を行った。

100ナノメートルクラスのメソスコピック磁性体の系は、高分解能電子線描画、リフトオフ法、並びに反応性イオンエッチング法を開発し、磁性体薄膜を超微細加工することにより、強磁性体の単磁区微粒子の二次元配列格子、及び強磁性体の細線格子などを作製した。このクラスにおける協調作用は各単磁区微粒子間の磁気双極子相互作用であり、磁気双極子相互作用により系全体が集団的に結合している。単磁区微粒子の二次元配列格子では、微粒子集合系の磁化反転機構が純粋な形で観測され、理論と比較することができた。また次世代の高密度磁気記録媒体の開発に対する指針が得られた。磁性体の細線格子ではマイクロ波により励起される静磁氣的スピン波を見出した。このスピン波を利用したマイクロ波遅延素子やマイクロ波フィルターなどのインテリジェント素子の可能性を指摘した。

10ナノメートルクラスのメソスコピック磁性体の系は、10ナノメータ、あるいはサブ10ナノメートルの窒化鉄の強磁性微粒子が界面活性剤分子で被覆されて、ケロシン中に高密度で分散した窒化鉄磁性流体を対象にして研究した。この系では協調作用は主として磁気双極子相互作用であり、磁気双極子相互作用により各粒子が磁氣的に結合し、系全体がある秩序を保っている。本研究では、窒化鉄超微粒子の集合系において、協調作用の有無にかかわらず、磁化の不可逆性（記憶作用）が存在することを示した。しかしながら、その本質は、協調作用を伴わない系では、個々の粒子の異方性に基く通常の固着現象であるのに対して、協調作用として双極子相互作用を伴う系ではスピングラス的な凍結現象であることが明らかとなった。また、このような微粒子集合系のスピングラス的な磁気構造を磁気記録の可能な記録形態として考えることも可能である。この種の記録形態は、従来の一つの磁区に一つの記憶といったデジタル的な磁気記録から、将来の分散的な記憶へと発展する際に重要なヒントを与えるものと思われる。

1 ナノメートルクラスのメソスコピック磁性体の系は、

超高真空中で MgF_2 と Fe を基板同時蒸着することにより、絶縁体である MgF_2 中に埋め込んだ形でナノメートルスケールの Fe 超微粒子を作成した。このクラスにおける協調作用は磁性体微粒子間をトンネルするスピン偏極した自由電子を介した量子力学的な協調作用であり、スピン依存電気抵抗として、巨視的に観測される。本研究では、Fe 微粒子間のスピン偏極に依存したトンネル電流に起因する大きな負の磁気抵抗を見出した。このような磁気抵抗効果を利用し、インテリジェント材料として高性能磁気ヘッドや磁気センサーへの応用が期待されることが分かった。今後実用化のためには磁気抵抗効果をさらに大きくするとともに、できるだけ小さな磁場で効果が現れるようにする必要がある。このためには、微粒子の粒径や配列状態の精密な制御が必要である。

参 考 文 献

- 1) J. Inoue and S. Maekawa, Phys. Rev. B53 (1996) R11927.

研 究 発 表

①研究論文

- 1) Dipolar Standing Waves Excited in Ferromagnetic Lateral Arrays, A Maeda, I. Nakatani, M.Kume, and T. Takui: Appl. Phys. Letters (1997) (submitted).
- 2) Effect of Cooling Field on Magnetic Relaxation for an Iron-Nitride Fine Particle System, H. Mamiya and I. Nakatani: J. Appl. Phys. 81 (1997), 4733.
- 3) Structural and Magnetic Studies on Vanadium Spinel MgV_2O_4 , H. Mamiya, and I. Nakatani : J. Appl. Phys. 81 (1997), 5289.
- 4) 電子線リソグラフィーによるパーマロイの細線格子及び微粒子格子の作製とそれらの磁性, 中谷 功: 日本金属学会会報 (まてりあ) 35 (1996), 854.
- 5) Ultramicro Fabrications on Fe-Ni Alloys Using Electron-Beam Writing and Reactive-Ion Etching, I. Nakatani: IEEE Trans. Magn. 32 (1996), 4448.
- 6) Magnetic and Transport Properties of Granular Fe-MgF₂ Films, T. Furubayashi and I. Nakatani: Mater. Sci. Engin. A217/218 (1996), 307.
- 7) Giant Magnetoresistance in Granular Fe-MgF₂ Films, T. Furubayashi and I. Nakatani: J. Appl. Phys. 79 (1996), 6258.
- 8) T. Furubayashi and I. Nakatani, Proc. Int. Conf. Microstructures and Functions of Materials, 181 (1996).
- 9) 窒化鉄微粒子分散系の磁気緩和機構, 間宮広明, 中谷 功: 日本応用磁気学会誌20 (1996), 293.
- 10) 磁性材料の超微細加工とそのマイクロマグネティクスへの応用, 中谷 功: 日本応用磁気学会誌19 (1995), 831.
- 11) Dynamic Magnetic Properties of Iron-Nitride Magnetic Fluids, H. Mamiya and I. Nakatani and : Korea Magn. Society5 (1995), 815.

- 12) Magnetic Properties of Granular Fe-SiO Films, T. Furubayashi and I. Nakatani : Korea Magn. Society 5 (1995), 474.
- 13) Magnetic Properties of Iron Fine Particles in Fe-MgF₂ Composite Films, T. Furubayashi and I. Nakatani: J. Magn. Mater. 140-144 (1995), 393.
- 14) T. Furubayashi, J. Magn. Mater. 140-144 (1995) 393.

②口頭発表

国内 27件, 国際 15件

③特許出願等

1. 磁性流体熱機関, 中谷 功, 土方政行, 高橋 務: 平成 7 年10月17日, 特許1976307.
2. プラズマ気相反応装置, 中谷 功, 古林孝夫: 平成 8 年 9 月18日, 特許2090550.
3. 微粒子コロイドまたは磁性流体の製造方法, 中谷 功, 小澤 清, 古林孝夫, 花岡博明, 平成 7 年 7 月10日, 特許1946426.
4. 窒化鉄微粒子コロイドの製造法, 中谷 功, 小澤 清: 平成 8 年10月22日, 特許2099106.
5. 微粒子コロイドおよび磁性流体の製造方法, 中谷 功, 土方政行, 高橋 務: 平成 8 年 1 月11日, 特許20005275.
6. 複合磁性材料, 中谷 功, 小澤 清, 土方政行: 平成 8 年10月22日, 特許2099113.
7. 溶媒置換磁性流体の製造法, 中谷 功: 平成 7 年 1 月23 日, 特許1895980.
8. 磁性体微粒子の配列格子構造, 中谷 功, 土方政行: 平成 8 年10月22日, 特許2099114.
9. 黒色系顔料組成物, 小澤 清, 中谷 功: 平成 8 年 7 月 25日, 特許2071908.
10. 窒化鉄磁性流体製造装置, 矢部俊一, 山本篤弘, 横内 敦, 中谷 功: 平成 7 年 9 月18日, 特許1969640.
11. 窒化金属磁性流体の製造方法, 中谷 功, 高橋 務: 平成 7 年 8 月10日, 特許1956733.
12. 窒化金属磁性流体, 中谷 功: 平成 7 年10月17日, 特許 1976371.
13. 減衰力可変型緩衝器およびその磁性流体流動制御機構, 中谷 功, 高橋 務, 島田宗勝, 杉山龍男: 平成 7 年 4 月25日, 特許公開07-110047.
14. 減衰力可変型緩衝器およびこれに適する磁性流体流動制御機構, 中谷 功, 高橋 務, 島田宗勝, 杉山龍男: 平成 7 年12月22日, 特許公開07-332427.
15. 減衰力可変型緩衝器およびこれに適する磁性流体流動制御機構, 中谷 功, 高橋 務, 島田宗勝, 杉山龍男: 平成 8 年 2 月 6 日, 特許公開08-035536.
16. 窒化鉄粉体の製造方法, 新子貴史, 中谷 功, 中塚勝人: 平成 8 年 4 月30日, 特許公開08-109010.
17. 窒化鉄粉体及びその製造方法, 新子貴史, 中谷 功, 中塚勝人: 平成 8 年 4 月30日, 特許公開08-108064.
18. 窒化鉄粒子の製造方法, 中谷 功, 新子貴史: 平成 7 年 1 月13日, 特許公開07-010509.
19. 減衰力可変型緩衝器およびこれに適する磁性流体流動制御機構, 中谷 功, 島田宗勝, 杉山龍男: 平成 7 年 1 月11日, 特許出願07-002907.
20. 電子線リソグラフィ用基板材料, 中谷 功: 平成 7 年 7 月21日, 特許出願07-169675.
21. ドライエッチング方法, 中谷 功, 平成 7 年 3 月15日: 特許出願07-055678.

炭素材と金属イオンとの電極反応ならびに TiAl 基合金の電気化学的特性に関する研究

基盤研究

機能特性研究部

富塚 功*, 沼田英夫*, 宮崎昭光*, 阿部 (旧姓岡本) 三永子**,

天野宗幸***, 辻本得蔵****, 目黒竹司*****

平成 6 年度～平成 8 年度

要 約

この研究は「炭素材と金属イオンとの電極反応」に関する研究と「TiAl 基合金の電気化学特性」に関する研究の 2 つの部分に分けて行われた。

「炭素材と金属イオンとの電極反応」では電気化学インピーダンスを測定して、この電極界面の反応特性を研究した。炭素繊維はその種類によりインピーダンス特性が異なった。また、カソード電位を印加すると結晶化度の低い繊維を除いて溶液中の銅イオンを除去できた。電気二重層容量の大きい繊維ほどイオン除去量が多かった。活性炭炭素繊維は結晶化されていなくともイオンの除去に効果があった。

「TiAl 基合金の電気化学特性」では硫酸中での分極特性に関して得られた知見のうち特に記すと次のごとくである。カソード分極するとその後のカソードおよびアノード電流密度が増加した。この反応性の増大はカソード分極中に水素を TiAl に吸蔵するためであった。一般にはカソード反応によって TiAl に水素化物を形成するが、逆反応のアノード反応によっても水素化物が形成される反応機構を見いだした。

この研究は「炭素材と金属イオンとの電極反応」に関する研究と「TiAl 基合金の電気化学的特性 (TiAl 基合金の硫酸中での分極挙動に特異性をもたらす因子とその解析)」に関する研究の 2 つの部分に分けて行われた。

1. 炭素材と金属イオンとの電極反応

1. 1 緒言

「炭素材と金属イオンとの電極反応」では、炭素繊維と金属イオンとの電極反応を、新しい分析方法として最近顕著な普及を見ている電気化学インピーダンスのスペクトロメトリー (EIS) の技法を利用して研究した。得られた成果を各種炭素繊維の硫酸中の EIS、カソード電位下の炭素繊維による銅水溶液からの銅イオンの除去およびナトリウムを含む炭素繊維の硫酸中の電極挙動についての 3 項目を検討した。

1. 2 各種炭素繊維の硫酸中の電気化学的インピーダンススペクトロメトリー (EIS)

1. 2. 1 目的

近年炭素繊維がキャパシターやリチウム電池などの電極材料として利用される趨勢にあることを考慮し、酸性水溶

液中で、いろいろな炭素繊維について、カソードバイアス電位とアノードバイアス電位の下で電気化学的インピーダンススペクトルを測定し、それぞれの炭素繊維の特色を検討した。

1. 2. 2 実験

検討した繊維は表 1 にあるように、3 グループ 8 種類の炭素繊維である。これらは現在日本で入手できるほとんど全ての炭素繊維をカバーしていると考えられる。各繊維の赤道方向の X 線回折を図 1 に示す。

電気化学的インピーダンスは、図 2 の装置を用いて測定した。測定溶液は 0.5M の硫酸、測定温度は室温、バイアス電位は -100mV と $+1000\text{mV}$ (飽和塩化カリウム溶液中の塩化銀電極に対する値。以下同じ) で、溶液は 0.5M 硫酸、摂動電位は $\pm 10\text{mV}$ 、摂動電位の周波数は $10^5 \sim 10^{-1}\text{Hz}$ (角速度 ω の値で、 $10^{5.8} \sim 10^{-0.2}\text{rad/s}$)、1 つの周波数での繰り返し測定回数 (積分回数) は 1000 回 (1 回周波数の全域を操作するのに要する時間は約 2 時間)、測定継続時間は原則として 72 時間とした。

1. 2. 3 結果と考察

スペクトルはいずれの場合も ω によって、(1) $\omega > 10^4\text{rad/s}$, (2) $\omega = 10^2\text{rad/s}$ 付近, (3) $\omega < 10^0\text{rad/s}$ の 3 つの領域に分かれた。スペクトルには、繊維による差がかなり認められたが、極性による差は必ずしも大きくなかった。

各領域に於て抵抗 (R) と容量 (C) とが並列に結合し、全体としてこれらが直列に結合した等価回路を仮定した場合 (図 3 参照, R_{sol} は溶液抵抗)、これらの値には繊維

* 現在：第 4 研究グループ
** 現在：構造化ステーション
*** 現在：物性解析研究部
**** 客員研究官 (茨城大学)
***** 客員研究官 (横浜国立大学)

によって次のような特色が認められた。

(1) の領域 (回路記号 c) では, C は常に小さく, また, R (および $R+R_{sol}$) は低温繊維では大きく, 延伸繊維では小さく, 変性繊維のうち, 活性炭素繊維 (ACF) ではその中間になった。これらは繊維自身の内部インピーダンスおよび装置に起因するインピーダンスと考えられる。

(2) の領域 (記号 a) では $\log(C)$ と $\log(R)$ のプロット (図 4) は, 大部分の場合勾配 -1 の直線の近傍にあり, 延伸繊維と低温繊維では多くの場合は R は $10^{0.2} K\Omega cm^2$, C は黒鉛層面の文献値に近い $10^{0.7} \mu F/cm^2$ 付近にあった。

表 1 試料繊維

分 類	記 号	前駆体	結晶子径(nm)
延伸繊維			
	70T	ピッチ	14.5
	50T	ピッチ	12.9
	PHM	PAN	5.4
	PHS	PAN	2.0
低温繊維			
	KEV	ケブラー	1.4
	KYN	カイノール	1.0
変性繊維			
(Na入り)	GLY	リグニン	1.2
(活性炭素)	ACF	ピッチ	1.0

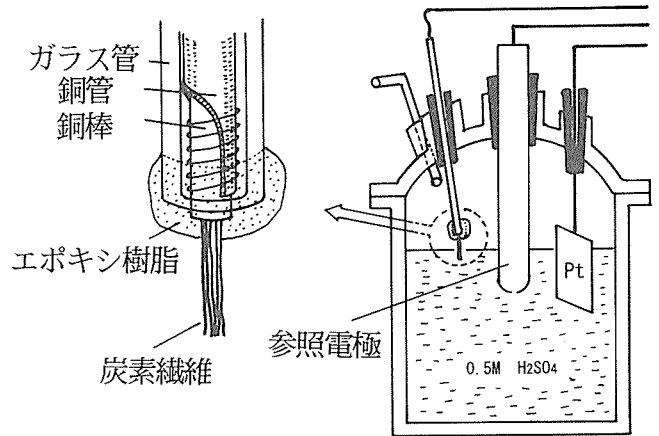


図 2 EIS の測定装置

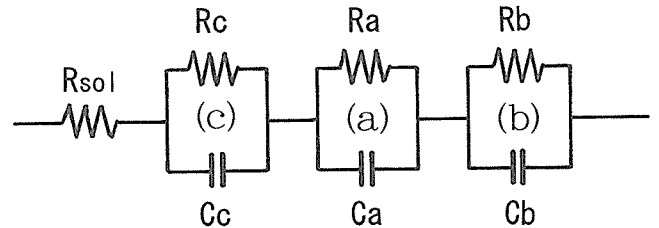


図 3 EIS の解析に使用した等価回路

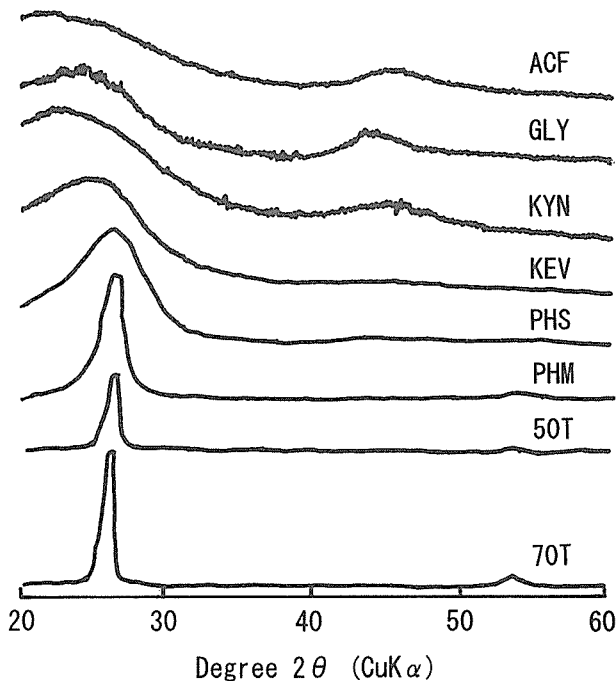


図 1 試料の X 線回折像

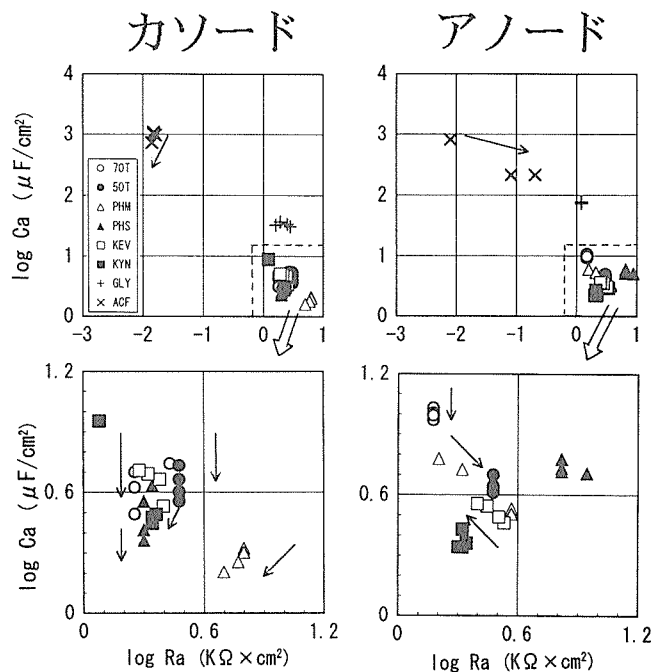


図 4 $\omega = 10^2 rad/s$ 付近のアークの $\log(C)$ と $\log(R)$ との関係

(3) の領域 (記号 b) では同様なプロット (図 5 参照) は -1 よりやや緩い勾配の近傍にあり, 多くの場合 R は $10^2 \text{K}\Omega \text{cm}^2$, C は $10^{1.5} \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 付近に集中したが, (2) の場合と比較してプロットの位置には繊維と極性による差が大きく, 特に ACF では C が大きくなった。この領域でも ACF 以外では経時変化は大きくなかった。

1. 3 カソード電位下の炭素繊維による銅水溶液からの銅イオンの除去

1. 3. 1 目的

微量の金属イオンを含む工業廃水中の金属イオンは健康上有害なことが多いため, 多くの場合これをそのまま工場外に廃棄することは法律で規制されている。プリント基板の製造の際などに排出される酸性銅水溶液の廃液もこの一つで, 廃水から銅を回収して水を精製し, 再循環する努力は世界的に行われている。

廃水処理には活性炭が使用されることが多いが, 銅イオンは活性炭素に吸収されないため, 活性炭はそのままでは採用できない。しかし, なんらかの方法で活性炭がこの目的に使用できれば, 共存する種々の有害物質も同時に除去できると考えられる。そこで, まず, 表 1 の活性炭素繊維 (ACF) にカソード電位を印加して, 銅イオンを除去することを試みた。次いで, 炭素繊維にカソード電位を印加して, 銅イオンを除去する場合に, 果たして活性炭素繊維が最も適した繊維であるかどうかを検討し, 各炭素繊維の間で挙動に相違が認められた理由を EIS の所見に基づいて考察した。

1. 3. 2 試料と溶液

使用した炭素繊維は表 1 に所載のものである。溶液は約 0.002M (124~130wppm) の濃度の Cu^{++} イオンを含む 0.5 M の硫酸水溶液である。

カソード電位を印加した際の銅イオンの濃度の経時変化は, 図 6 の装置を使用して測定した。溶液の量は 15ml, 溶液中の繊維の本数は約 4000 本, 溶液中の繊維の長さは約 30mm である。濃度の測定には原子吸光法を使用した。

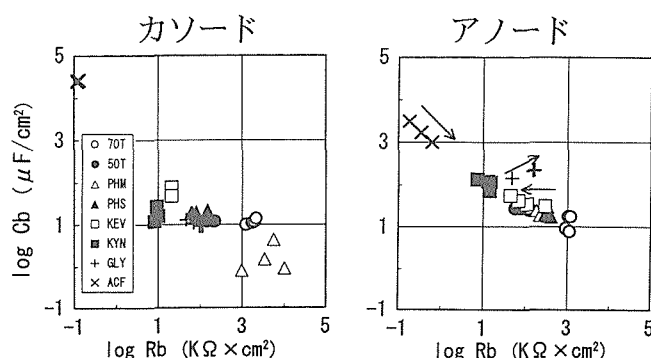


図 5 $\omega < 10^3 \text{rad/s}$ のアークの $\log(C)$ と $\log(R)$ との関係

1. 3. 3 結果および考察

1. 3. 3. 1 ACF の結果

ACF の場合の結果を図 7 に示す。残留濃度は +100mV と 0 mV では変化せず, -100mV, -200mV では濃度の対数が時間に対してほぼ直線的に低下した。-200mV を印加した場合には, 最終残留濃度として 1 ppm 以下の値が得られた。

1. 3. 3. 2 ほかの繊維と比較

一部の繊維の場合に -200mV で不安定な現象が認められたため, ほかの繊維との比較は -100mV と -180mV とで行った。-180mV の場合の印加電位と残留濃度との関係を図 8 に示す。低温繊維の KEV と KYN の 2 つの繊維の場合はいずれの電位でも銅イオンは除去されなかった。

ほかの繊維の場合は経過時間とともに残留濃度 (C) が低下した。残留濃度が最も小さくなったのはピッチ系の繊維で, ACF は銅イオンを除去した繊維の中では残留濃度が最も大きくなった。濃度の低下は初期に大きく, その後は緩慢になった。濃度が緩慢に低下する期間では, 濃度の対数と経過時間との関係がほぼ直線で, 次の式で近似できた。

$$\log(C/C_0) = pt + \log q$$

ただし, C_0 は初期濃度, t は経過時間, p と q は定数である。

p の値は繊維による差が小さかった。 q 値は繊維によりまちまちで, p の値の繊維による差が小さいため, 与えられた経過時間の C/C_0 の値は概ね q の値の差に依存した。

なお, -100mV の場合の変化は -200mV の場合ほど単調ではなく, 時によるとある時点から増加に転じることもあった。これは, カソード電位が浅い場合には, 析出した

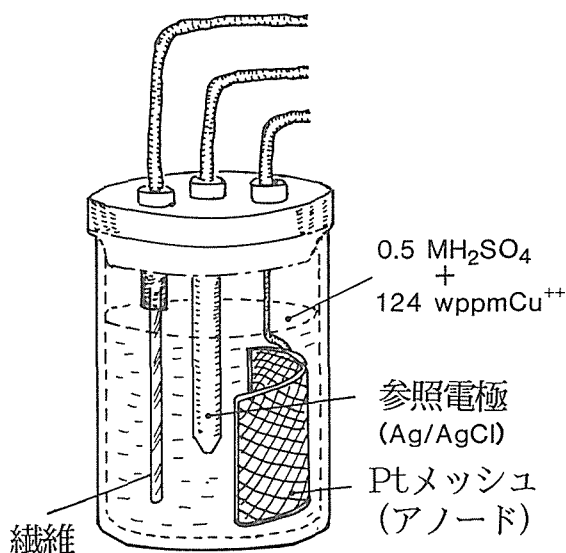


図 6 銅イオンの除去速度の測定に使用したセル

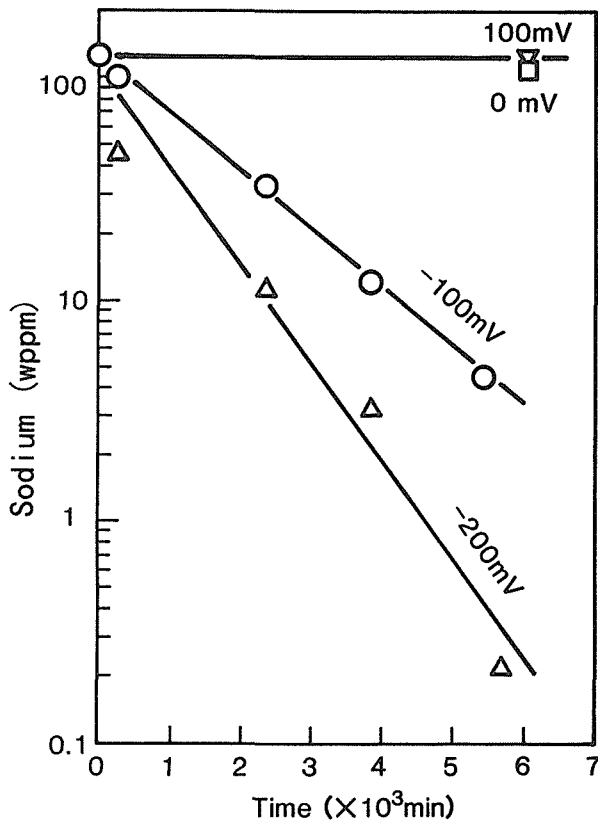


図7 ACFの残留銅イオン濃度の経時変化

銅の粒子と炭素繊維の間の結合が弱く、わずかな衝撃、特に所定の時間が経過してセルを解体する際の衝撃で、一旦析出した金属銅が溶液の中に落下し、これが再溶解するためと考えられる。

1. 3. 3. 3 繊維によって残留濃度に差が生じる理由の電気化学的インピーダンスの結果による考察

上で述べたように、各繊維が銅イオンをどの程度除去するかは q の値で表すことができる。そこで、1.3.2項で述べた溶液およびこれから銅イオンを除いた溶液について、EISを測定し、これから得られるいろいろな因子の値と q の値との相関関係を検討してみた。

EISで得られるCole-Coleプロットは概ね2つもしくは3つの半円（もしくはその一部）から成り立っていたが、その中で 10^0 rad/s付近で測定される半円は固液界面での電気化学的反応によるものと考えられる。

今回の考察の結果では、この付近で測定されるインピーダンスを図3のような等価回路で近似した場合の銅イオンを除いた溶液で測定された電気容量(C_b)と $1/q$ との間の関係が図9に示したように比較的単調関係になることが見いだされた。

このような関係から、初期に銅イオンが除去されるのは、炭素繊維に電位を印加した際に形成される電気2重層

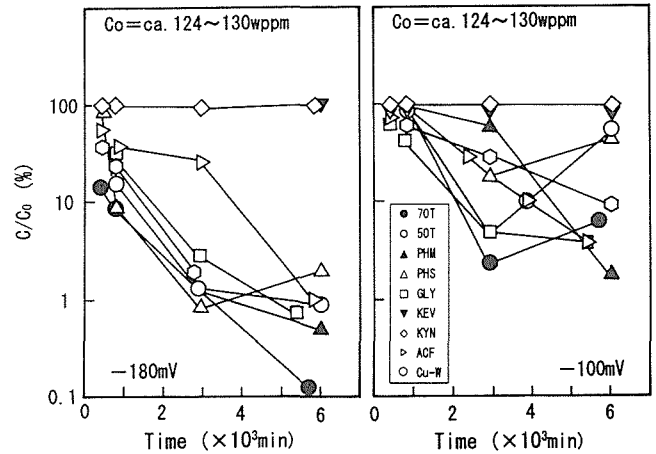
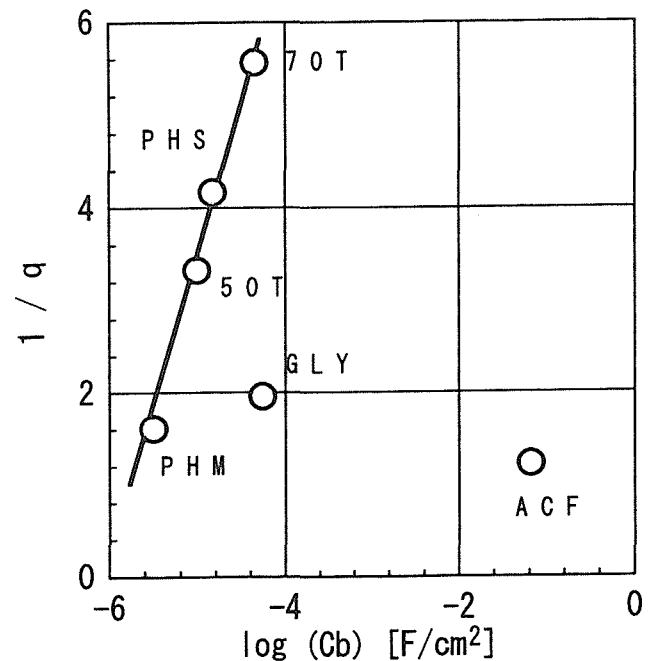


図8 そのほかの繊維の残留銅イオン濃度の経時変化

図9 $1/q$ と銅イオンを除いた溶液で測定された C_b との関係

に銅イオンが取り込まれるためであると考えることができる。なお、GLYとACFはほかの繊維と挙動が異なり、これらには特殊な要因が働いていることが示唆されている。

1. 4 ナトリウムを含む炭素繊維の硫酸中の電極挙動

1. 4. 1 目的

リグニンはパルプ工業からの産業廃棄物で、そのリサイクルのためにさまざまな努力がなされている。その努力の一つとして、炭素繊維の製造が試みられた。この繊維の特色の一つは、繊維の最終熱処理温度に応じて多寡があるものの、木材をパルプとリグニンに分離する際に使用したナトリウム化合物に由来するナトリウムがある程度炭素繊維の中に残留していることである。

この研究でいろいろな炭素繊維の硫酸溶液中でのEISを

測定した結果、リグニン系の繊維を電極とした場合に、通常の炭素繊維より大きな電気容量を持つこと、これらをカソードとして銅イオンを含む廃液から電気化学的に銅を捕集しようとする場合には、その性能が比較的優れていること、およびその理由はこの炭素繊維が界面の電気容量が大きい割には大きい界面の電気抵抗を持っているためと推定されることなどが明らかになった。そこで、この系統の繊維を電極材料、特に蓄電材料として有効に利用できる可能性があると考え、バイアス電位と繊維のナトリウム含有量の範囲を1.2項より拡大して再び EIS を測定し、電気容量とバイアスと電位との関係および電気容量の経時変化を検討した。また、ナトリウム含有量の多い品種について、アノード電位に保持した際のナトリウムの含有量の変化を測定した。

1. 4. 2 実験

表1に示したリグニンを原料として製造した GLY のほか、これと同一の原料を出発原料とし、これより熱処理温度の低い炭素繊維 (CLY) を使用した。ナトリウム含有量はそれぞれ140wppm および1.8wt%である。EIS の測定方法は既に述べたものと同一である。

1. 4. 3 結果および考察

GLY では、自然電位は約+500mV で経時的に殆ど変化しなかった。Cole-Cole プロットは単一のアークからなり、電気容量は-100mV から+900mV の範囲では30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 程度 (繊維の外部表面積当りの値) で、電位に依存せず、また経時的にも変化しなかった。+1200mV では、当初はこれに近い値であったが、72時間後には4300 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ になった。+1500mV では、当初の値が4000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 程度で、72時間後には300 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 程度になった (図10参照)。

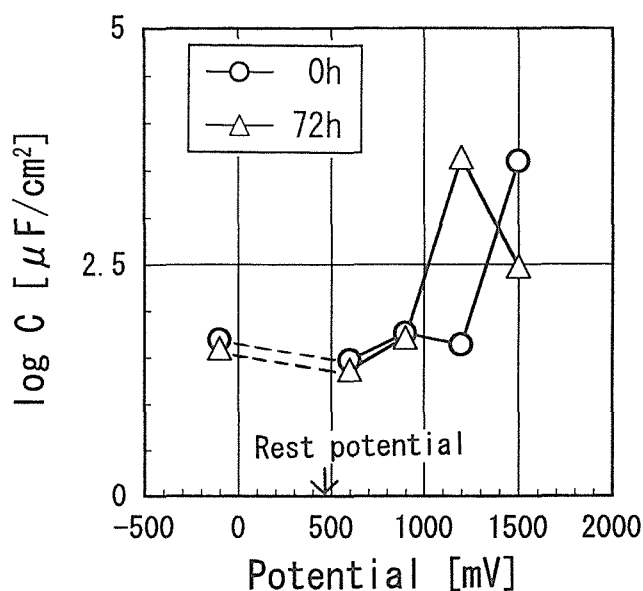


図10 GLY の電気二重層容量とバイアス電位との関係

CLY では、自然電位は約+400mV で、経時的に殆ど変化しなかった。Cole-Cole プロットは3つのアークからなっていた。最も低い角速度側にあり、かつ最も大きいアークから算出した電気容量は-100mV では7000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ で、電位の増加に伴って減少し、+1200mV では440 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ となった。経時的には+1500mV を除いてはこの電気容量は初期に増加したのち、一定の値を保持した。なお、-100mV では試料の消耗が激しく、36時間後には溶液中に試料は殆ど存在しなかった (図11参照)。

CLY に含まれているナトリウム分は、+600mV を印加したときには48時間経過後も60%程度残留したが、+900mV 印加したときには24時間でほぼ除去された (図12)。

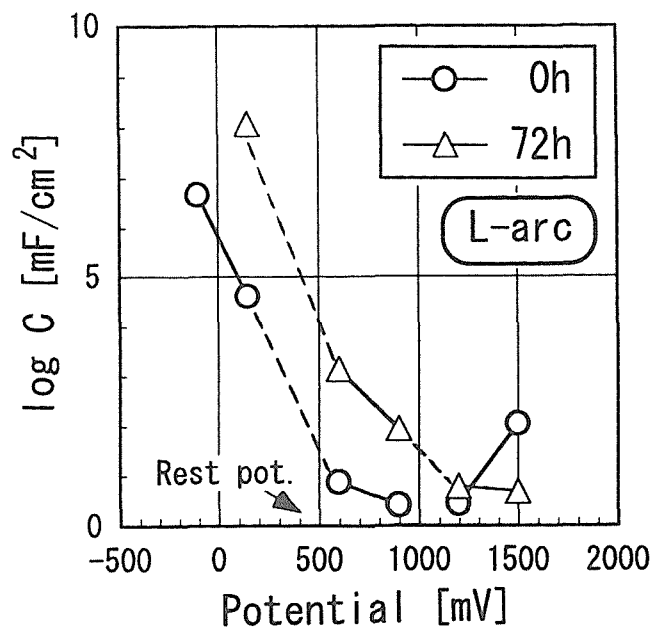


図11 CLY の電気二重層容量とバイアス電位との関係

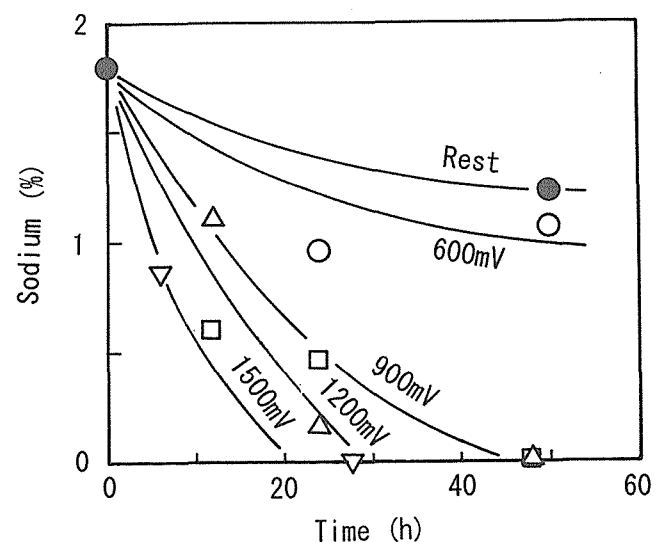


図12 いろいろなアノード電位を印加した場合の残留ナトリウム量の変化

なお、CLY と GLY を同一の硫酸溶液に浸漬し、両者を抵抗を介して結合した場合には、抵抗の値に応じて電極の間に電圧が得られ、CLY 中の残留ナトリウム量が減少した (図13)。

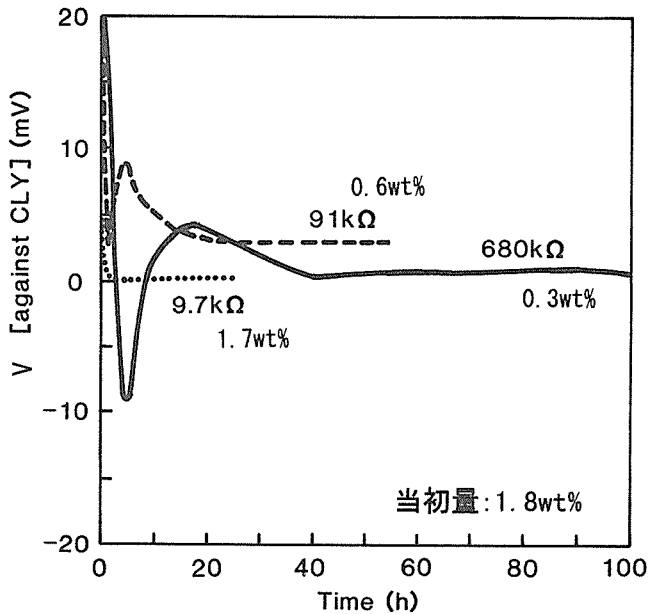


図13 CLY と GLY で構成した電池を構成し、両極に抵抗を入れた場合に得られる電圧の変化と最終時点での残留ナトリウム量

2. TiAl 基合金の硫酸中での分極挙動に特異性をもたらす因子とその解析

2. 1 目的

TiAl 基合金 (以下、 γ 基合金という) は γ 相を基とした合金で軽量で高温強度が高い¹⁾。軽量である点を生かして、この材料を宇宙往還機や極超音速機などの外皮構造体用材として使用する動きがある²⁾。宇宙往還機は大気突入に際し摩擦熱によって高温に曝されるために、特に優れた軽量耐熱材料が必要である。

しかし、有人の宇宙往還機を想定した場合、その他の環境因子による材料の損傷に対する安全性の確保が重要である。往還機の外皮構造体の内側は液体水素で冷却する構造になっている³⁾。また、機体製造過程で水や多くの有機溶媒に浸漬される⁴⁾。さらに実際の運航を想定すると、飛行中ならびに停機中に雨や大気中の水分や腐食性物質のミストに曝される恐れがある。製造時ならびに運航中に置かれる環境が材料の損傷にどのように作用するかを把握する必要がある。その中の一つとして、水溶液中の腐食挙動に関する十分な知見が必要である。

2. 2 γ 基合金の分極挙動

2. 2. 1 緒言

γ 基合金はいまだ実用されていないので、実際の腐食事

例や事故例はない。湿潤な環境下での材料劣化についての詳細な研究はこれまでに行われていない。そこで、本研究⁵⁻⁸⁾では酸性環境で局部腐食を生じ難い H_2SO_4 溶液を用いて得られる電気化学的特性から、 γ 基合金の腐食特性に関する示唆を得ることを目的とした。

2. 2. 2 実験方法

2. 2. 2. 1 試験片

用いた 4 種類の γ 基合金の化学組成を表 2 に示す。37Al 材は γ 相単相で化学量論組成に近い。34Mn 材は Mn および 34Cr 材は Cr で γ 相の Al を置換したものである。34Al 材は γ 相と α_2 相の 2 相組織である。

表 2 γ 基合金の化学分析結果 (mass%)

Alloy	T i	A l	M n	C r
34Al	66.4	33.5	----	----
34Cr	62.0	33.1	----	4.87
34Mn	63.9	34.5	1.70	----
37Al	63.3	36.6	----	----

これらの合金を真空アルゴンアーク溶解後、1473K で 24h 均質化処理し、1473K、1800気圧で HIP 処理し、1423K で恒温鍛造した。なお、比較材として使用した Ti は 99.84mass%，また Al は 99.99mass% のそれぞれ市販の焼鈍材である。

2. 2. 2. 2 分極曲線の測定

上記の供試材から圧縮方向に平行に切出したもの (以下、鍛造材) およびそれを熱処理したもの (以下、熱処理材) を試験に用いた。#600番まで湿式研磨し、 1cm^2 の試験面を残しエポキシ樹脂で絶縁被覆した。 $2.5\text{Kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の H_2SO_4 溶液を腐食槽に 550ml 入れ、Ar ガスを通気し溶存酸素を除去した。試験温度は 293K とし、参照電極として飽和甘汞電極 (SCE) を用いた。溶液の pH は 0.0 で、試験前後ではほとんど変化しなかった。

分極曲線の測定は JIS⁹⁾ の測定方法を参考とした。予備処理として、腐食電位 (以下、 E_{corr}) または -900mV vs SCE (以下、vs SCE は省略) に所定の時間保持した。その後で、カソード処理 (以下、CP) として -900mV に 10min 保持してから $20\text{mV} \cdot \text{min}^{-1}$ の速度で 0mV まで掃引した。また -900mV の電位で 2h までの電流密度の経時変化を測定した。さらに -900mV に各時間保持後、 -530mV または 0mV に 24h 保持して電流密度の経時変化を測定した。

2. 2. 3 実験結果

2. 2. 3. 1 短時間カソード処理後の分極曲線

予備処理として 1h 自然浸漬 (以下、これを短時間 CP

処理といい SCP で表す) した各合金の熱処理材と Al および Ti の分極曲線の例を図14に示す。これらの分極曲線は合金の種類, 熱処理の有無によらず以下の点で共通していた。すなわち, E_{corr} より貴側では, 電位の移行とともにアノード電流密度 (以下, I_a) が増大し, 臨界不動態化電流密度 (以下, I_{crit}) に達した。不動態化電位 (以下, E_p) は -530mV であった。それより貴側で I_a は合金によらずほぼ同じ曲率で低下し, -250mV 以上で一定となり不動態域を形成した。また, カソード電流密度 (以下, I_c) 曲線は Tafel 線がない特徴を有した。また, γ 基合金は同じ試験条件でもばらつきがあった。

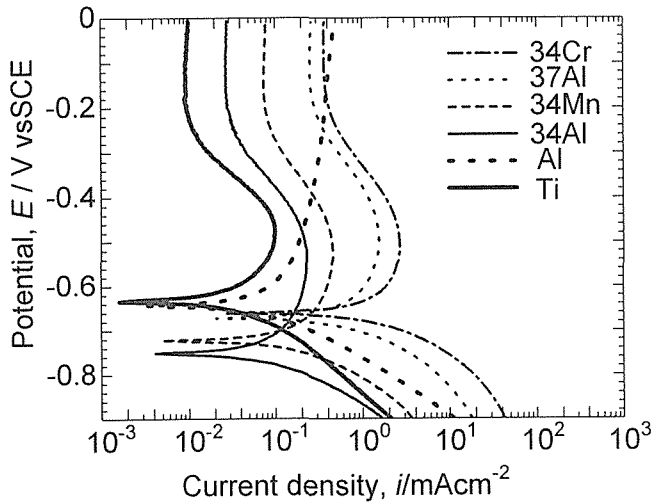


図14 1573K で 1 h 熱処理した γ 基合金と Ti と Al の 10minCP 処理後の分極曲線

2. 2. 3. 2 カソード電流密度のカソード処理時間依存性

各合金, Al および Ti を CP 電位に定電位保持して I_c の経時変化を測定した (図15)。各合金の I_c -時間 (以下, I_{ct}) 曲線は時間とともに単調に増加し, 80min 後に一定となった。一方, Al や Ti の I_c は, 初めから一定で変化しなかった。37Al 材を 2 h 予備 CP 処理した後, 37Al 材の分極曲線の測定に含まれる 10min の CP の I_c の経時変化を同図中に矢印 2 で示す。 I_c は初めから大きくその後の経時変化が少なかった。反応面は一度活性化されると, 再度短時間の CP を施せば容易に活性化することがわかった。矢印 1 は 1 h 自然浸漬後の CP による I_c の経時変化である。

2. 2. 3. 3 長時間カソード処理後の分極曲線

予備処理として CP を 120min (以下, この処理を長時間 CP 処理といい, LCP で表す) 行ってから分極曲線を測定した。熱処理した γ 基合金と Ti, Al の分極曲線を図16に示す。曲線の形状は図14に示す SCP 材と何等変わらなかった。しかし, 合金の曲線は SCP 材に比較して高電流密度側に移行した。また, 各合金の差が相対的に小さくなった。

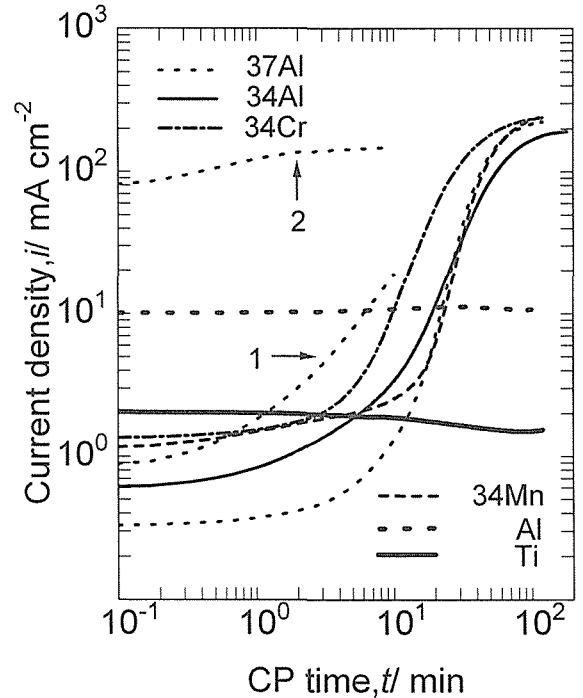


図15 γ 基合金, Ti および Al を -900mV に保持したときのカソード電流密度の時間変化

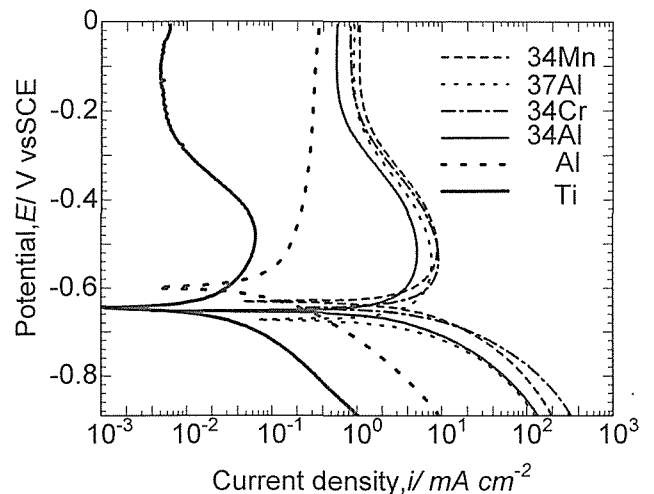


図16 1573K で 1 h 熱処理した γ 基合金と Ti と Al の 2 hCP 処理後の分極曲線

た。LCP 処理した Ti や Al の分極曲線は SCP の分極曲線と全く変わらなかった。

2. 2. 4 考察

2. 2. 4. 1 γ 基合金の電気化学的諸特性の相関関係

I_{crit} と I_{cin} との関係: I_{crit} と掃引開始時のカソード電流密度 (以下 I_{cin}) との関係を図17に示す。これから γ 基合金の I_{crit} は I_{cin} の大きさで一意的に決り, 各データは CP 時間の長短によってはっきりと層別されることがわかった。

Ti 濃度と I_{crit} の関係：熱処理材と鍛造材の I_{crit} の平均値と γ 基合金の Ti 量との関係を CP の長短に分けて図18に示した。CP の長短によらず、Ti の含有量が増すと I_{crit} が低下した。 γ 基合金の I_a 曲線を決める主な因子は CP 時

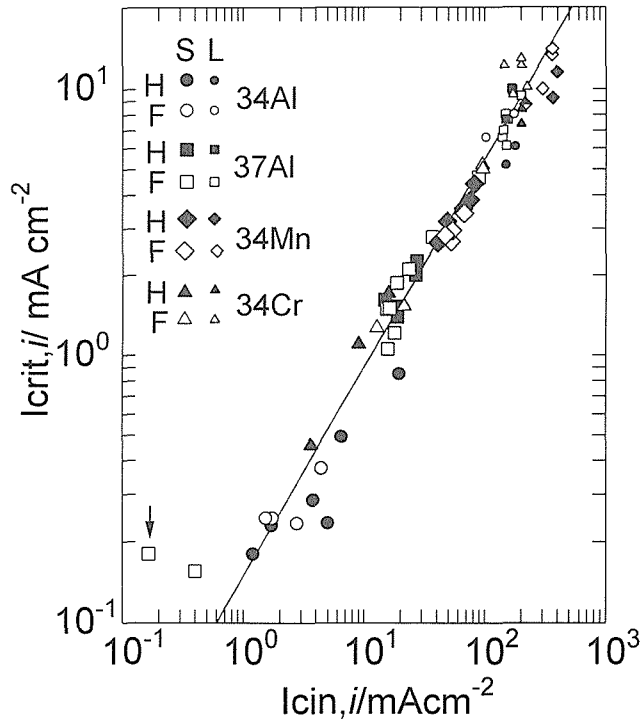


図17 各 γ 基合金の I_{cin} と I_{crit} の関係におよぼす熱処理と CP 時間の影響 (H: 熱処理材, F: 鍛造材, L: 長時間 CP, S: 短時間 CP)

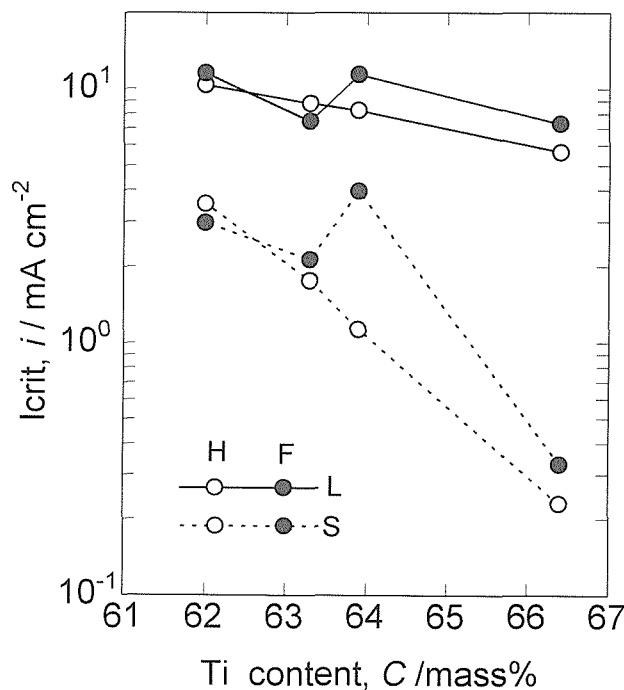


図18 I_{crit} に及ぼす γ 基合金の Ti 濃度の影響 (H: 熱処理材, F: 鍛造材, L: 長時間 CP, S: 短時間 CP)

間と Ti 量および熱処理であることがわかった。

2. 2. 4. 2 Ti および Al と γ 基合金の分極曲線の比較

γ 基合金と Ti や Al の分極曲線を比較すると、 γ 基合金は Ti と Al の中間的性格を持たず複合則が成立しなかった。Ti と Al の I_c 曲線は電位に対して直線的に変化し Tafel 線が存在したが、 γ 基合金では曲率を有し Tafel 式が成立しなかった。また γ 基合金の分極曲線は大きくばらついていた。これに対して Ti や Al のそれは再現性が非常に良かった。これらの点は母材としての Ti や Al と γ 基合金の分極挙動が最も異なる点である。 γ 基合金の分極挙動は母材の分極曲線から推測できない特性を含んでいる。 γ 基合金のばらつきの原因がステンレス鋼で指摘⁹⁾されている CP 処理条件の変動によると思われるので、この点について次項で検討する。

2. 2. 5 Ti-37mass%Al 合金を用いた分極挙動の詳細な検討

γ 基各合金の分極曲線は、形状は類似するものの、Ti 濃度が高い合金ほど低くなった。この結果から Ti 濃度の増加とともに耐食性が向上することが推測できる。SCP 材より LCP 材のほうが 1 桁電流密度が大きい。この差はこの合金を耐食材料として利用した場合、20年の耐用年数で設計したとしても 2 年で破損する恐れがある。この原因を突き止めることは意義がある。ここでは化学量論組成の 37Al 材 (以下、TiAl と呼ぶ) を用いて水素吸蔵と電気化学特性の関係を検討した。

2. 2. 5. 1 TiAl の分極曲線のカソード処理時間依存性

図19は TiAl 鍛造材の CP 時間依存性を示す分極曲線である。これらは予備 CP 処理時間を 120, 60 または 0 min とした場合とその後の実験手順に含まれる 10min の CP も省略し溶液に浸漬後、 -900mV または E_{corr} から直ちに掃

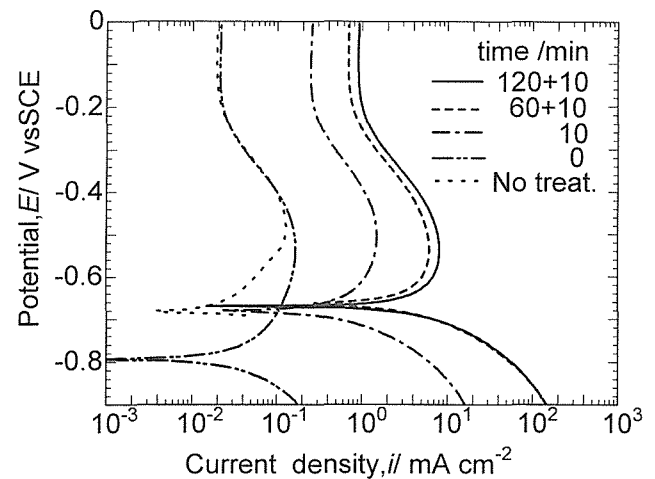


図19 TiAl 鍛造材の硫酸液中での分極曲線に及ぼす CP 時間依存性

引した場合などを含む。CP 処理をしない場合の分極曲線は電流密度が非常に小さかった。CP 時間が長くなると電流密度が増大した。曲線の形状は変わらなかった。

2. 2. 5. 2 アノード定電位分極曲線

アノード電位域において反応速度に差がある 2 つの電位、すなわち活性域で最大の I_a を示す E_p と不動態域の 0 mV に保持し、 I_a の経時変化を調べた。これらの電位では次式の反応が携わっていると思われる。

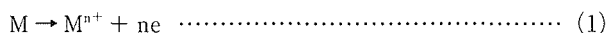


図20は鍛造材の 0 mV における I_a —時間 (I_{at}) 曲線で CP 時間依存性をみたものである。CP を行わなかった場合の I_{at} 曲線を図中に示す。両軸を対数でとると、 I_a は時間とともに初めは比較的穏やかに、その後急速に低下し、ついで穏やかな変化になった。全体として非線形であるが、急速に低下する部分は直線とみなせた。-530mV (EP) における I_{at} 曲線群は時間とともに低下した。この I_{at} 曲線は 0 mV の曲線と類似していたが一桁大きかった。また、いずれの電位でも I_{at} 曲線は CP 時間が長いほど高電流密度側にあった。CP 時間が 0 のときの I_{at} 曲線は極端に低くあまり変化しなかった。CP 材の I_{at} 曲線では長時間経過しても到達できない値だった。

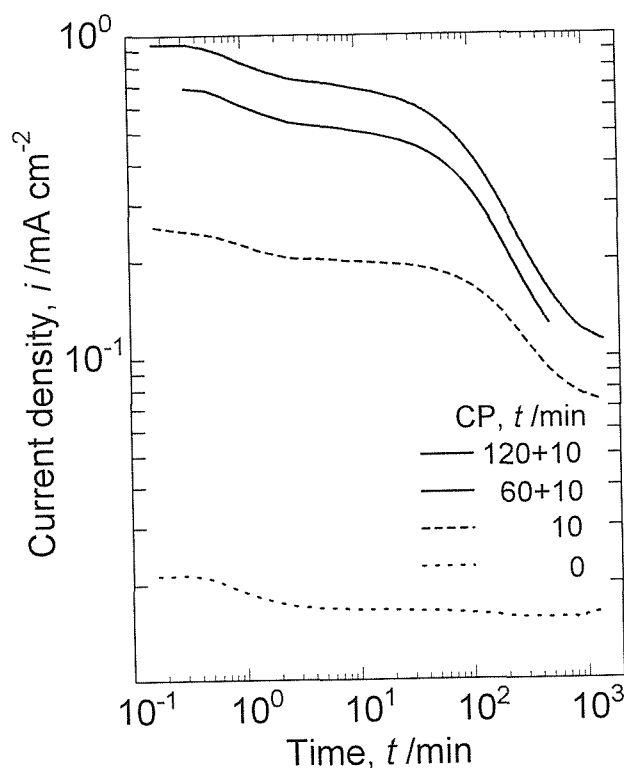


図20 硫酸液中での TiAl の 0 mV における定電位アノード分極曲線

2. 2. 5. 3 TiAl の定電位分極曲線の特異性

Ti の場合は 0 mV では I_a が時間に対して直線的に減少し、勾配は $-1/2$ で Ti の拡散は放物線則¹⁰⁾に従うとみなせるが、TiAl の場合はその勾配はより急で、放物線則に従わなかった。EP は不動態被膜の厚みが増大する電位でない。この電位では Ti の I_a は時間変化しないのに対し TiAl は時間とともに低下した。また、CP が単に不動態被膜の分解に寄与したのであれば、0 mV は皮膜の成長する電位であるから I_{at} 曲線は長時間側では CP 時間が 0 の場合に限りなく近づく筈であるが、その傾向はみられなかった。

2. 2. 5. 4 不動態被膜の形成反応

前に述べたが CP と I_{crit} とには密接な関係があり、また I_{crit} が大きいとき不動態維持電流密度 (I_p) も大きく、かつ I_{crit}/I_p の比はおおよそ 7 で γ 基合金の種類および CP 条件によらず一定であった。このことから不動態皮膜の健全性は確保されているとみなせる。

2. 3 反応面における生成物の解析

2. 3. 1 緒言

TiAl の分極挙動は母材としての Ti や Al の分極挙動と大きく異った。TiAl は CP 時間とともにカソードおよびアノード反応が促進される。電流密度が増加する理由を電気化学的に挙げると、一般には、不動態皮膜の劣化によるとされている。しかし、本研究における TiAl の不動態皮膜は正常に形成されたことが分極曲線から認められる。不動態皮膜下の下地金属すなわち TiAl の組織に何らかの変化があり、それが電気化学的特異性に寄与していることを示唆している。分極試験後に TiAl 表面層にどのような変化が生じたか、X 線回折および EDX, SEM 観察を行って検討した。

2. 3. 2 実験方法

分極試験後の試験片を用いた。また、分極試験後直ちに表面層を Ni メッキして反応面に直角に切断し、バフ研磨し、SEM 観察した。また、Ti および Al の濃度を表面から深さ方向に EDX 分析によって測定した。H の分析は断面が 1 mm×1.5 mm の角柱試験片を用いた。TDS 試験はおおよそ長さ 10 mm, 幅 4 mm, 厚さ 3 mm の試験片を用いた。TDS および 4 重極分析 (以下, QSM) は以下のように行った。長さ 30 mm の石英ガラス製ボートに試料を入れ、真空装置に装着した。この真空中で 200 K/h の昇温速度で加熱したときの圧力変化と加熱温度の関係を求めた。さらに QSM 計に接続してガス種を同定した。

2. 3. 3 実験結果

2. 3. 3. 1 分極試験後の X 線回折

CP および AP による回折線の変化: SCP 処理後に測定した X 線回折結果を図 21 の a に、この SCP 処理に引き続いて -530 mV で 24 h, AP 処理後の X 線回折結果を同図の b に示す。単に SCP のみでは回折角は未処理材と全く同じであった。しかし、SCP 後に AP を施すとの回折線には未

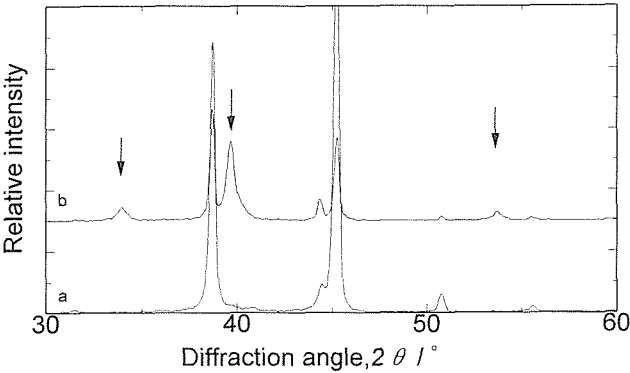


図21 10minCP 処理 TiAl 材 (a) とその後 -530mV, 24hAP した TiAl 材 (b) の XRD 図形

処理材に観察されない回折線 (矢印で示す) が出現した。AP を 0 mV で行っても未知物質の回折線は観察された。SCP 後、これを AP すると未知物質が生ずることはこれまでの報告にみられない知見である。CP を 2 h (LCP 材) 施すと γ 相や α_2 相以外の回折線が観察された。またこれは SCP 後に AP を行った場合と変らなかった。

この未知物質の最強の回折線は回折角 (2θ) で 40° 近傍にあり、 γ 相の (111) 反射の回折線より僅かに高角側にあった。Ti や Al ではこの未知物質の回折線は観察されなかった。

真空加熱後の未知物質の回折線の消滅：図22に SCP 後、 -530mV で 24h, AP した鍛造材 (同図 a) およびこれを 873K で 2 h 真空加熱した試料の X 線回折結果 (同図 b) を示す。a に矢印で示す未知物質の回折線は、b に示すように真空加熱後には観察されなかった。b の回折線のほとんどが γ 相のものであった。未処理の鍛造材と比較する

と α_2 相が大幅に増大した。 α_2 相の増大は反応面に限られた。これは Al の優先溶解により Ti が濃縮したと、加熱によって原子の再配列が可能になったことによると思われる。

2. 3. 3. 2 水素化物の結晶構造

結晶構造の推定：この未知物質の回折線は、最近の報告^{11,12)}で水素化物 (MH) とされている回折線とよく一致した。この種の MH は hcp^{4,11,13)} であるとする説と fct^{12,14,15)} とする説がある。得られた全回折線について数種の構造をモデルとして指数付けすると fct 構造と hcp 構造の 2 つの結晶構造モデルを考慮に入れた場合にすべての回折線に指数付けできた。fct 構造の MH の c/a は γ 相と変わらないが、a および c が約 13.7% 大きかった。hcp 構造の MH の c/a は α_2 相のそれとほとんど変らなかった。得られた 2 種類の MH の格子定数の計算結果を表 3 に示す。

2. 3. 3. 3 反応面の形状と組織

反応面の断面の形態：図23a は 1 h の CP 後、 -530mV で 24h, AP した試料の断面の組成像である。輝度を反転して像を見やすくした。反応面と下地金属との間に $10\text{ }\mu\text{m}$

表 3 電気化学的処理によって形成された水素化物の格子定数 (nm)

	a	c	c/a
正方晶	0.455	0.463	1.02
六方晶	0.523	0.448	0.86

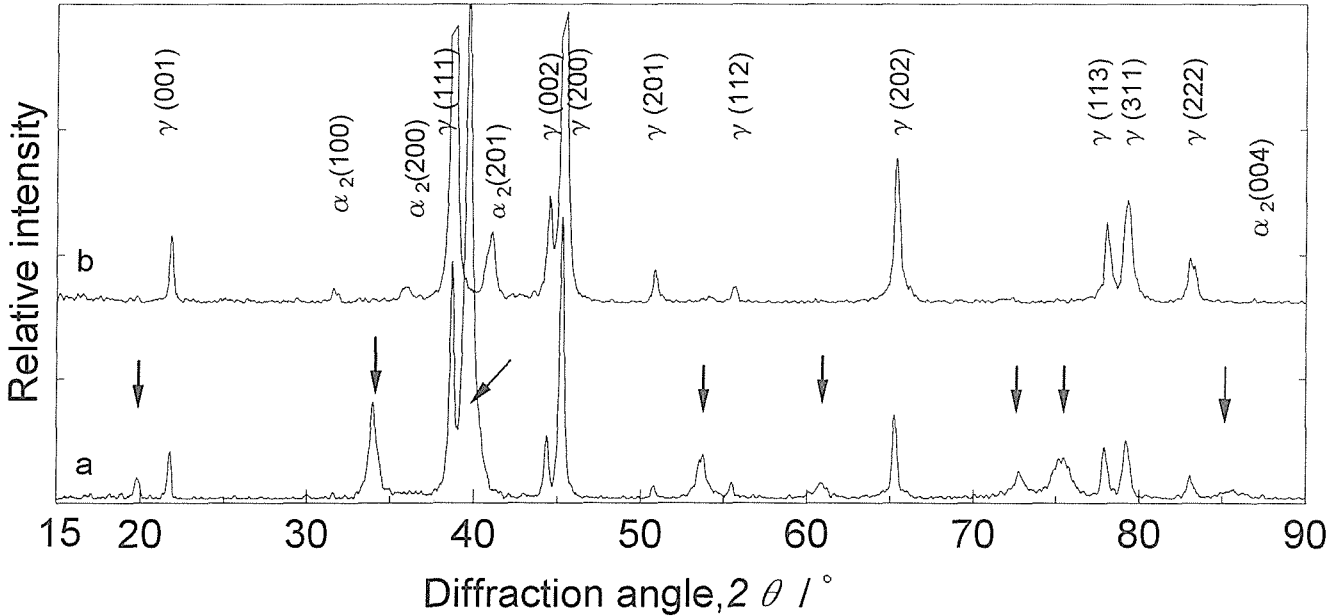


図22 電気化学的処理した TiAl の XRD 図形におよぼす真空加熱の影響 (a : CP10min, AP-530mV, 24h, b : 真空加熱873K, 2 h)

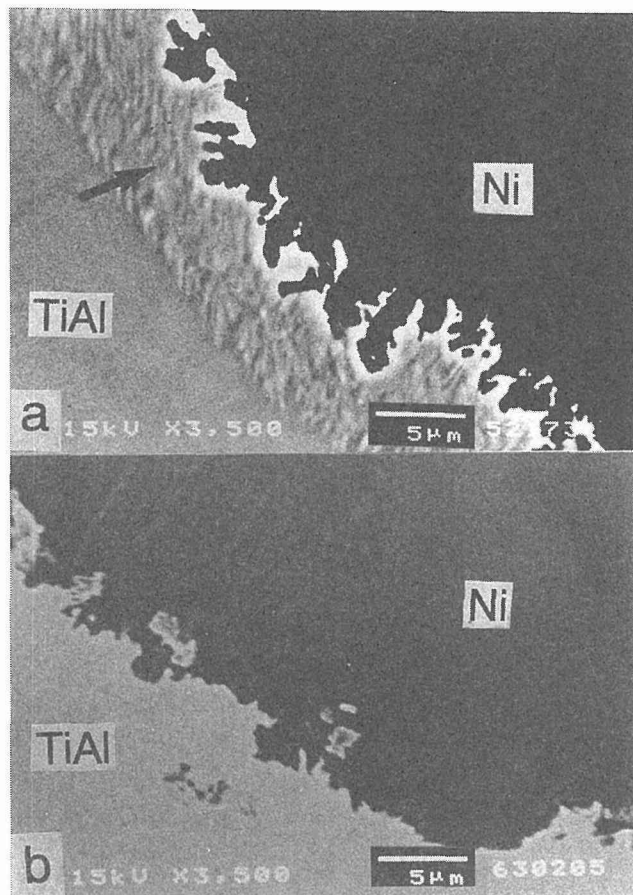


図23 TiAl 鍛造材の反応面断面の反射電子像 (a: CP (-900mV 1h) + AP (-530mV 24h), b: a を真空中で873K に加熱 2h 保持)

幅の変質層があった (矢印で示す)。変質層には下地金属より明るい部分があり、この領域は平均原子量が γ 相より小さいことを示している。この変化は水素 (H) の濃縮によるものと考えられる。同図 b は 873K で 2h 真空加熱した試料の断面の組成像である。変質層は消滅した。

2. 3. 3. 4 EDX 分析

図24は SCP 処理後、 -530mV および 0mV で AP した場合のそれぞれの試料の反応面と未反応部分の Ti の濃度を測定し、その濃度差に及ぼす AP 時間の影響をみたものである。Ti の濃度差は AP 時間とともに増大した。その差は最大 3 mass% になった。 0mV と -530mV とを比較すると濃度差は 1 mass% あった。また、2h の CP を行った場合は Ti の濃度差は短時間 CP したもののより約 1 mass% 大きくなった。以上の結果はアノード溶解 (以下、AD) 量が多いほど Ti が濃縮することを示している。断面の変質層の下地から接液面方向への Ti 濃度を測定した。濃縮部分は表面層のごく限られた深さであった。

2. 3. 3. 5 TiAl 中の水素

Ti および Al と TiAl の H 濃度に及ぼす CP 時間の影響: TiAl, Ti および Al を用いて分極後, H 分析を行った。両

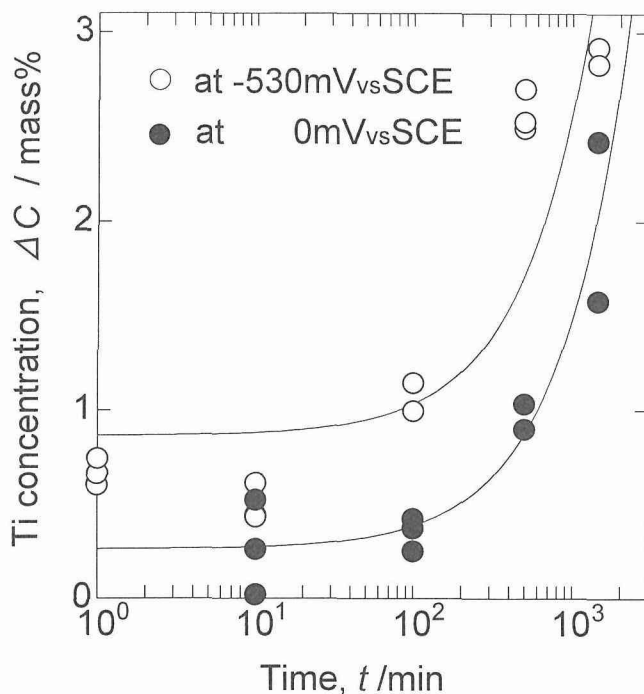


図24 TiAl 鍛造材の10minCP 後に -530mV と 0mV で AP した試験片の Ti 濃度の AP 時間依存性

軸を対数にすると TiAl の H 吸蔵量は CP 時間とともに直線的に増大した。一方, Al は H を吸蔵しなかった。Ti は TiAl の 1/5 (CP, $t=100\text{min}$) ほど吸蔵した。H の吸蔵は TiAl に特有な性質である。

TiAl の CP および AP による反応面と内部の H 度の変化: Al が AP 時に優先溶解し、反応面で Ti, H の濃縮が起る。この部分は黒く変色した。黒化部を削り落として分析した値と試料全体の分析値から黒化部の H 濃度を計算した結果などを表 4 に示す。黒化部の濃度は CP のみ 2h 施すと 2000mass ppm (以下 mass は省略) となった。AP 処理材は LCP のみ処理した試料の H の平均濃度 (490ppm) を上回っている。AP 処理材の表面層は H が濃縮したことを示している。黒化部を除去した後の H 濃度を比較すると CP のみの場合が最も高く 310, 次いで 0mV そして -530mV で 70ppm の順に低下した。H 濃度の低下は、この AP 処理によって TiAl から H が離脱したことを示している。

2. 3. 4 TiAl の分極特性に及ぼす H 濃度の影響と MH の形成に関する考察

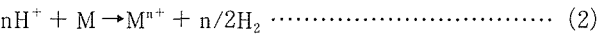
TiAl は 0 および -530mV での定電位 AP の際には反応は式 (1) に従うと思われる。短時間の CP のみでは MH を形成するほど H 濃度が増加せず, Al, Ti の優先溶解と吸蔵 H の濃縮によってある程度以上の H 濃度になって MH が形成される。前述のように単に CP のみでも長時間の場合は式 (2) に示す反応によって Al が優先溶解する。Al の優先溶解によって Ti の濃度がある値に達すると, Ti の

表 4 電気化学処理後の TiAl の平均水素濃度と反応面黒化部除去部および黒化部の水素濃度（mass ppm）

電気化学 処理条件	印可電位 mV vs SCE	処理時間 h	平均濃度 mass ppm	除去部 mass ppm	黒化部 mass ppm
CP	-900	2	490	280	2000
CP+AP	-530	2+24	90	70	600
CP+AP	0	2+24	310	195	1600

(CP:カソード処理、AP:アノード処理)

溶解が始まるがHは濃縮を続ける。過剰なHの一部はTi濃縮層から内部に移動する。そして、TiAlの内部にMHを形成することは容易に想像できる。しかし、2hのCP後、-530mVで24hのAPを行うとH濃度は低下し、MHのX線回折強度も低下した。この結果はH濃度の増加にも限界があることを示している。2種類のMHはAl、Tiの優先溶解によるH濃度の増大が必要であるが、Epでの長時間のAPはMHをかえって消滅させる可能性がある。



ここで n は荷電数を示す。

2. 3. 5 TDS 試験

2. 3. 5. 1 TDS 法による圧力の変化

図25はTiAlをLCP後、APを0mVで24h行った後、Hを補充する目的でさらに1hのCPを行ってから試験した

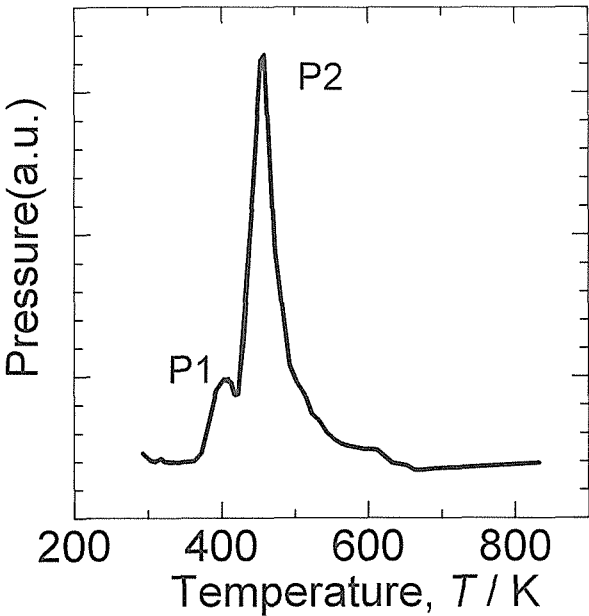


図25 37Al鍛造材をLCP後、APを24h行い、さらに1h、CPして行ったTDS試験

TDS 曲線である。常温から373Kまで圧力は変化しないが、それ以上で温度とともに上昇し400Kでピーク（図にP1で示す）を形成し、わずかに低下した後、さらに上昇し483Kで最大（P2）となり、その後は温度の上昇とともに単調に低下した。電気化学処理条件が変わっても、ピークが2つ存在した。SCPのみを行った試料では温度が上昇しても圧力の変化がなくピークは観察されなかった。しかし、SCP後にAPを行うと温度の上昇とともに2つのピークが観察された。ただし、そのピークはCP処理のみの場合に比較して小さかった。

2. 3. 5. 2 QMSによるガス種の同定

QMSスペクトル線の温度変化を図26に示す。質量数18はH₂Oの存在を意味するが、温度が上昇しても一定で変化しなかった。これは、H₂O分子は装置の内壁面から放出されたものであり、反応面に吸着したH₂O分子は試験温

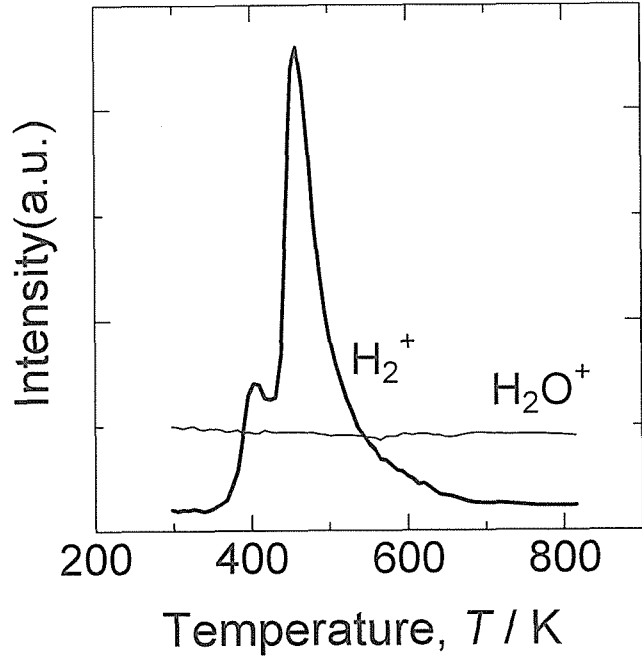


図26 図25に連動したQMSの質量数2および18のスペクトルの温度変化

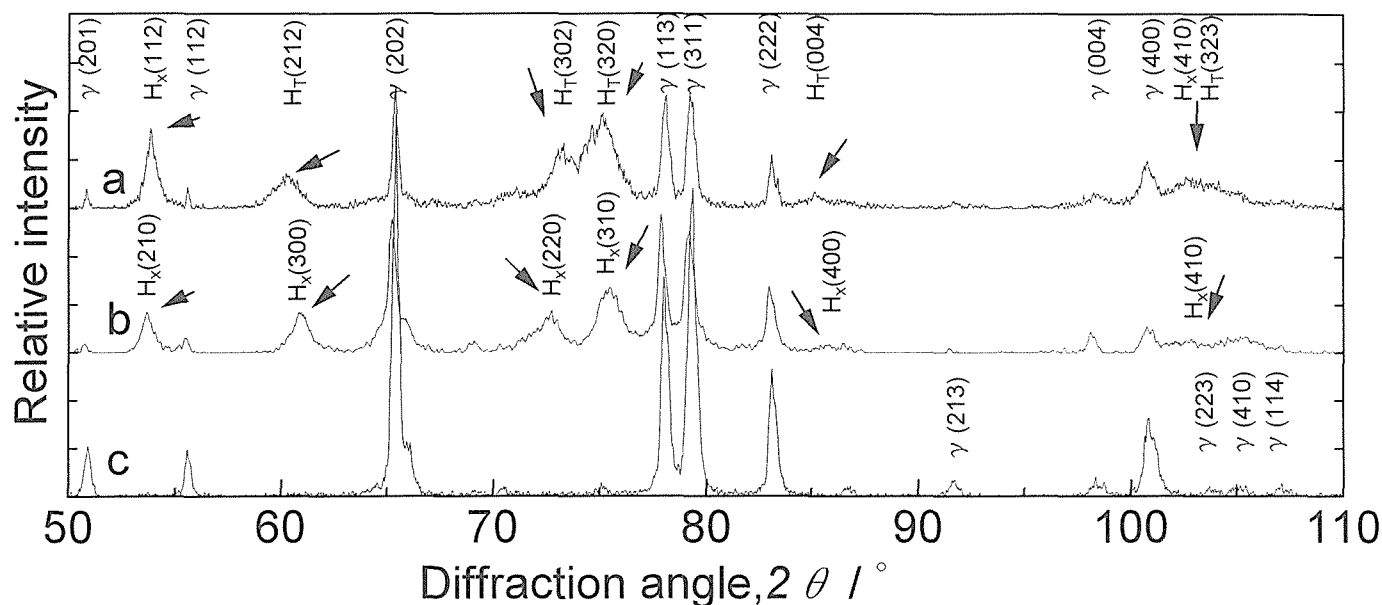


図27 LCP 後, 0 mV で24h AP 後1 h のCP を行った試験片のXRD 図形とTDS 温度との関連性
(a: CP 2 h + AP 0 mV + 24 h + CP 1 h, b: TDS 150℃, c: TDS 724℃)

度範囲以下で離脱したことを示している。

質量数2は H_2^+ のスペクトルである。これは H_2 分子の存在を示している。このスペクトル強度の温度変化は、図27に示すTDSのガス圧の温度変化に良く対応して変化した。したがって、TDSにおけるガス圧の変化は反応面に存在したHの離脱によるものである。

TiAlの地中に固溶したHの離脱挙動を知るためにTDS試験を行った。試験片はCPを7h行った後、表面の変質層を湿式研磨で除去したものをを用いた。その結果をみると、固溶Hの放出は930Kで起こり、MHの分解温度に比べて極めて高い温度で生じた。

2. 3. 5. 3 XRD 解析結果

図27はLCP後、 -530mV で24h、AP処理し、さらに1hのCPを行った試験片を用いて、XRD図形でTDS曲線との関連性をみたものである。図中に示したaは電気化学処理材をTDS試験前に測定したXRD図形である。bは図25に示したTDS曲線のPIのピークを越えた温度で加熱を停止し、強制的に冷却して、直ちに測定したXRD図形である。cは同じ試験片を再び1hのCP処理して1100KまでTDS試験した後で測定したXRD図形である。aおよびb、cでは明らかに回折線に差がみられる。

回折線の指数付けを行って各層の面指数を図中に示した。正方晶と六方晶のMHをそれぞれHTとHXで示した。aに示す回折図形には γ 相とHTとHXが混在している。ところがbに示す回折図形には γ 相とHXが残り、cに示す回折線は γ 相の回折線のみが残った。cの回折図形の高角度側にaとbでは認められなかった回折角に γ 相の面指数を示した。MHを消滅させるにはTDS曲線の高温度側のピークを越えた温度まで加熱すれば十分であった。

2. 4 電気化学的特異性をもたらす結晶物理学的因子

2. 4. 1 電気化学的反応の活性化と水素吸蔵との関連

母材のTiやAlでは分極特性にCP依存性が無いのに反し、 γ 基合金ではCP時間の増大とともに電流密度が増加した。 γ 基合金の特異な性質である電気化学的活性化の要因としてCP処理によって少なくともHがTiAlに吸蔵されることが必要であることを一連の研究によって明らかにした。図28は分極曲線のIaとIcのCP時間の影響とMHの形成との関連性をみたものである。同図aに示すようにCP時間が長ければMHが形成されるが、bのようにCPが短時間の場合はMHは形成されず、このCP処理条件で

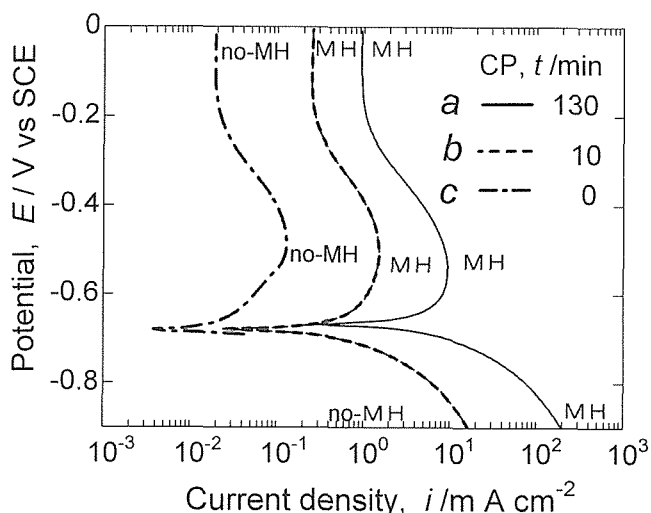


図28 カソード処理時間を変えたTiAl基合金の分極曲線と水素化物の形成の関係 (MH: 水素化物の形成, no-MH: 水素化物を形成しない)

MHを形成するためにはAPによるHの濃縮が必要であった。固溶Hがさらに少ない未処理材はAPしてもMHは形成されなかった。

一方、TiAlにどのような組織変化があったかを走査型電子顕微鏡で断面を観察すると反応面直下のTiAlに変質層が観察された。真空に加熱するとこの組織は消滅した。昇温脱離試験によってMHの分解温度を測定して2種類のMHの存在が確認された。TiAlはH吸蔵に際して3つの形態をとる。一つはTiAlへの固溶で他はMHの形成である。以下にいかなるH吸蔵の形態がアノードおよびカソード電流密度の増加に寄与するのかについて検討する。

2. 4. 2 電気化学的反応性に及ぼす因子の検討

まず形成したMHが反応表面の活性度の増加に寄与しているか否かを検討する。CPによって反応面が活性化されるが、これは不動態被膜が単に除去されたためではない。H吸蔵量はCP時間とともに増大した。このこととIaおよびIcの増加がよく対応するからH吸蔵量が電流密度の増加を支配していると考えられる。一方、短時間のCP処理によるMHの形成はCP処理のみではMHが形成されず、その後のAPによってMHが形成された。定電位AP曲線をみると、活性域と不動態域のいずれの電位でも時間とともに電流密度は低下し、増加する傾向はみられなかった。したがって、TiAlの表面層に形成したアノード溶解を伴うMHは反応性の増大とは関連性がないと思われる。

2. 4. 3 活性化の原因

SCP処理のみではMHの形成はみられなかった。しかし、分極曲線の電流密度は未処理材よりはるかに大きかった。TiAl中に吸蔵したHのとり3つの形態のうち、Hの固溶したTiAlあるいはAlの優先溶解しないMHのいずれかが電気化学的反応性に寄与していると考えられる。MHが存在しないにもかかわらず電気化学的反応性は増加したから、TiAlに多量にHが吸蔵した状態でMHの形成前駆段階が反応性が最も高まる状態と考えられる。

2. 5 結言

1. γ 基合金の分極曲線は293Kの2.5kmol・m⁻³H₂SO₄溶液ではTiと類似した形で、不動態化しないAlと異なった。 γ 基合金はカソード処理(CP)を行うとアノード電流密度(Ia)およびカソード電流密度の絶対値(Ic)がTiおよびAlより大きく、CP時間が長いほどIaおよびIcが増大した。
2. CP時間が短い場合、臨界不動態化電流密度(Icrit)は合金によって異なった。その中では34Al材が最も低かった。熱処理の効果は統計的に認められた。CP時間を長くするとIcもIaも増大した。この場合、合金元素および熱処理の相対的效果は小さくなった。
3. γ 基合金のIcrit、IpおよびEcorrには相関があり、かつ初めのIcの大きさに依存した。また、Icritは合金のTi濃度とともに低下した。

4. γ 基合金の-900mVでの定電位Ic曲線は、初めは一定であるが、時間とともにIcが増加した。これに対しAlやTiでは一定で変化しなかった。
5. CP後に不動態化電位(Ep)および不動態域の電位でIaの経時変化を測定すると、TiおよびAlのIaの変化は不動態被膜の成長と溶解に対応したが、 γ 基合金ではアノード電位に関係なくIaは時間とともに低下した。
6. γ 基合金のアノード分極(AP)曲線がCP処理時間に依存するのは不動態被膜が劣化したためというよりも、水素吸蔵によって電気化学反応の活性化が促進されたためであると思われる。
7. 長時間のCP処理後のTiAlのHの吸蔵量は500massppmで、X線回折によって水素化物(MH)が認められた。一方、CPが短いとMHは生じなかった。しかし、これをAP処理するとMHが出現した。これはCP時に吸蔵されたHがAP時に濃縮したためである。一方、TiやAlにはCP処理およびAPによってMHが生じなかった。また、CPによるHの吸蔵はTiAlに比べて非常に少なかった。
8. X線回折によって、MHは2種類存在することが推察された。一つは面心正方晶(fct)構造でa=0.455nm, c=0.464nm, c/a=1.02であり、他は最密六方晶(hcp)構造で、a=0.523nm, c=0.447nm, c/a=0.855であった。
9. 表面のTiの濃度はAP時間とともに増大した。TiAlのIaの低下は、Alが優先溶解した結果、Tiが濃縮したためである。合金に吸蔵した水素も金属の優先溶解により反応層に濃縮した。
10. 反応面の断面をSEM観察すると、CP後、APを行うと反応面から高だか10 μ mの幅のHに富んだ変質層が観察された。真空中で加熱するとこの変質層はX線回折におけるMHの回折線の消滅と同時に消滅した。
11. 長時間CP後、昇温脱離(TDS)法によってガス圧の温度変化を求めるとその曲線には2つのピークがみられた。低温側のピークは393K近傍にあり、高温側のピークは483K近傍にあった。
12. 同時に測定した4重極分析(QMS)計によるガス分析によって、TDSのガス圧の温度変化はH₂⁺の放出によることがわかった。これはTiAlにMHが存在することを示している。ガス圧の変化に対応してQMSのH₂⁺スペクトル曲線の強度は2つのピークをなしMHが2種類あることを示している。
13. TDS試験を低温側のピークを越えた温度で中止してX線回折した結果、TDS曲線の低温側のピークは面心正方晶(fct)のMHの分解温度を示していることがわかった。高温側のピークで分解するのは最密六方晶(hcp)のMHである。これらのピークは単にCPの

みの場合は比較的低温で生じた。Ap した場合は 2 つのピークは高温側に移行した。

14. γ 基合金および TiAl を電気化学処理することによって 2 種類の MH が形成される理由は CP によって H が吸蔵されて、AP によって Al の優先溶解が生じ、TiAl の表面の組成が Ti が濃縮しそこに H が集積し MH が形成されるとともにその内部でも H が濃縮するからである。

参 考 文 献

- 1) Tsujimoto, T., Hashimoto, K. and Nobuki, M., Mater. Trans. JIM., 33(1992), 989.
- 2) 第 2 回超環境性先進材料シンポジウム講演集, 次世代金属複合材料研究開発協会, (1191), 85.
- 3) 長州秀夫, 材料科学, 25(1988), 103.
- 4) Yue Zhang, Yan-Bin Wang Chu and Chi-mei Hsiao, Scr. Metall. et Mater., 26(1992), 925.
- 5) 沼田英夫, 富塚 功, 辻本得蔵, 材料と環境, 42(1993), 782.
- 6) 沼田英夫, 富塚 功, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 59(1995), 997.
- 7) 沼田英夫, 天野宗幸, 富塚 功, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 61(1997), 105.
- 8) TiAl 基合金の硫酸中での分極曲線に特異性をもたらす因子とその解析, 沼田英夫, 博士学位論文, 茨城大学大学院工学研究科, (1997).
- 9) 日本工業標準調査会, JIS G 0579, ステンレス鋼のアノード分極曲線測定方法, (1981).
- 10) 柴田俊夫, 腐食制御の理論と技術, 日本金属学会, p6 (1988).
- 11) D.E. Matejczyk, Scr. Metall. et Mater., 24(1990), 1369.
- 12) Combey, y., Tsuyama, S. and Kishi, T., Scr. Metall. et Mater., 27, 509(1992).
- 13) Jia Gao, Yan-Bin Wang, Wu-Yang Chu and Chi-Mei Hsiao, Scr. Metall. et Mater., 29(1992), 1219.
- 14) Takasaki, A., Ojima, K. and Taneda, Y., Scr. Metall. et Mater., 28(1993), 1483.
- 15) Ibid, Scr. Metall. et Mater., 30(1994), 1095.
- 16) Effect of Mn- or Cr-Addition on High-Temperature Compounds at 1100°C, Okamoto, M., Miyazaki, A. and Tomizuka, I., 8th International Conference on High Temperature Materials Chemistry, 1994.4.
- 17) Isothermal Oxidation of Nb-19%Al Alloy, Tomizuka, I., Okamoto, M. and Miyazaki, A., 8th International Conference on High Temperature Materials Chemistry, 1994.4.
- 18) 材料設計的に見た TiAl 基金属間化合物の高温乾式酸化, 宮崎昭光, 岡本三永子, 富塚 功, 腐食防食 '94, 1994.5.
- 19) Nb-19at%Al の 500~800°C の温度域での定温酸化の際のベスト現象, 岡本三永子, 富塚 功, 宮崎昭光, 腐食防食 '94, 1994.5.
- 20) Ta もしくは W を添加した Nb/Nb₃Al 系の高温乾式酸化, 岡本三永子, 宮崎昭光, 富塚 功, 腐食防食 '94, 1994.5.
- 21) TiAl 基金属間化合物の電気化学的特性の特異性, 沼田英夫, 茨城大学イブニングセミナー, 1994.7.
- 22) Elimination Behavior of Metallic Ion from its Dilute Solution by Activated Carbon Fiber Under Applied Electrical Potentials, Tomizuka, I., Okamoto, M., Miyazaki, A. and Meguro, T., CARBON '94, 1994.7.
- 23) Reaction between Nb₃Al and oxygen and air below 1000°C, Okamoto, M., Miyazaki, A. and Tomizuka, I., 13th European Chemistry at Interfaces Conference, 1994.9.
- 24) 電位を加えた活性炭素繊維による酸性硫酸銅水溶液からの銅イオンの除去, 富塚 功, 岡本三永子, 宮崎昭光, 目黒竹司, 第21回炭素材料学会年会, 1994.12.
- 25) 電気化学的处理によって TiAl 基合金に生じた水素化物, 沼田英夫, 富塚 功, 辻本得蔵, 日本金属学会, (第116回), 1995.4.
- 26) リグニンポバル系炭素繊維の湿式電極反応, 宮崎昭光, 富塚 功, 岡本三永子, 日本材料科学会学術講演大会, 1995.5.
- 27) Elimination of Copper Ion from its Dilute Solution by Activated Carbon Fiber, Tomizuka, T., Okamoto, Miyazaki, A., Meguro, T. and Tiba, A., CARBON '95, 1995.7.
- 28) 電気化学的方法によるリグニンポバル系炭素繊維からのナトリウムの除去, 宮崎昭光, 富塚 功, 岡本三永子, 目黒竹司, 第22回炭素材料学会年会, 1995.11.
- 29) 電位を印加した活性炭素繊維による酸性水溶液中の銅イオンの除去, 富塚 功, 宮崎昭光, 岡本三永子, 目黒竹司, 第22回炭素材料学会年会, 1995.11.
- 30) Elimination of Copper Ion from its Dilute Aqueous Solution by Various Carbon Fiber Under Applied Cathodic Potentials, Tomizuka, i., Miyazaki, A., Okamoto, M. and Meguro, T., 1996 American Chemical Society National Meeting. 1996.3.
- 31) TiAl 基合金の電気化学的处理による水素化物の生成と熱分解特性, 沼田英夫, 富塚 功, 天野宗幸, 辻本得蔵, 日本金属学会, (第118回), 1996.3.
- 32) カソード電位を加えたいろいろな炭素繊維による希薄な銅水溶液からの銅イオンの除去, 富塚 功, 宮崎昭光, 岡本三永子, 目黒竹司, 電気化学協会第63回大会学術講演, 1996.4.
- 33) Characterization of Carbon Fibre and Follow-up of their Anodic Oxidation by Electrochemical Impedance Spectrometry, Tomizuka, I., Miyazaki, A., Okamoto, M. and Meguro, T., The European Carbon Conference "CARBON 96". 1996.7.
- 34) TiAl 基合金水素化物の熱分解過程, 沼田英夫, 富塚 功, 天野宗幸, 辻本得蔵, 日本金属学会, (第119回), 1996.9.
- 35) カソード電位下の炭素繊維による銅水溶液からの銅イオンの除去, 宮崎昭光, 富塚 功, 目黒竹司, 第23回炭素

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Effect of Mn- or Cr-Addition on High-Temperature Compounds at 1100°C, Okamoto, M., Miyazaki, A. and Tomizuka, I., 8th International Conference on High Temperature Materials Chemistry, 1994.4.
- 2) Isothermal Oxidation of Nb-19%Al Alloy, Tomizuka, I., Okamoto, M. and Miyazaki, A., 8th International Conference on High Temperature Materials Chemistry, 1994.4.
- 3) 材料設計的に見た TiAl 基金属間化合物の高温乾式酸化, 宮崎昭光, 岡本三永子, 富塚 功, 腐食防食 '94, 1994.5.
- 4) Nb-19at%Al の 500~800°C の温度域での定温酸化の際のベスト現象, 岡本三永子, 富塚 功, 宮崎昭光, 腐食防食

材料学会年会, 1996.12.

- 21) 各種炭素繊維の硫酸中の電気化学インピーダンススペクトロメトリー, 富塚 功, 宮崎昭光, 目黒竹司, 第23回炭素材料学会年会, 1996.12.
- 22) ナトリウムを含む炭素繊維の硫酸中の電極挙動, 富塚 功, 宮崎昭光, 目黒竹司, 第23回炭素材料学会年会, 1996.12.
- 23) パルプ廃液から製造した炭素繊維の電気二重層の電気容量値, 富塚 功, 宮崎昭光, 目黒竹司, 電気化学協会第64回大会学術講演, 1997.3.
- 24) Characterization of Carbon Fibre by Electrochemical Impedance Spectrometry in Sulfuric acid, Tomizuka, I., Miyazaki, A. and Meguro, T., The 23 rd. Binnral Confernce on Carbon. 1997.7.
- 25) Cathodic Elimination of Copper Ion from its Aqueous Solution by Activated and other Types of Carbon Fibers, Miyazaki, A., Tomizuka, I. and Meguro, T., The 23 rd. Binnral Confernce on Carbon. 1997.7.
- 26) Electric-double-layer Capacitance and Chronological Variation of Sodium Content of Ex-lignin Fibers, Tomizuka, I., Miyazaki, A. and Meguro, T., The 23 rd. Binnral Confernce on Carbon. 1997.7.
- 27) Oxidation of Niobium Aluminide in Oxygen and Nitrogen, Tomizuka, I. and Miyazaki, A., EUROCORR'97 (The european corrosion congress). 1997.9.
- 28) Thermal decomposition of the activated carbon coated with some metal complexes and the electrochemical impedance spectrometry of the obtained products, Basova, Yu. V., 富塚 功, Palchik, A. V., 羽鳥弘章, 宮崎昭光, 第24回炭素材料学会年会, 1997.12.

(紙上)

- 1) Nb-19at%Al 合金の酸素中における1000℃までの定速昇温

酸化, 岡本三永子, 富塚 功, 宮崎昭光, 材料と環境, 43, No.7(1994), 364.

- 2) 硫酸溶液における TiAl 基合金のカソード分極による水素吸蔵とその後のアノード分極に及ぼす水素の影響, 沼田英夫, 富塚 功, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 59(1995), 997.
- 3) 電気化学的に処理した TiAl 基合金表面に形成される水素化物の昇温水素脱離特性, 沼田英夫, 天野宗幸, 富塚 功, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 61(1997), 105.
- 4) Nb-19at%Al 合金の工業用窒素ガスおよび人工空気中における1000℃までの一定低速昇温反応, 宮崎昭光, 富塚 功, 材料と環境, 46, 4(1997), 236.
- 5) TiAl 基合金の硫酸中での分極曲線に特異性をもたらす因子とその解析, 沼田英夫, 博士学位論文, 茨城大学大学院工学研究科, (1997).
- 6) Electrochemical Impedance Spectroscopy Study on Carbon fibers, (I. Characterization carbon fibers in sulfuric acid), Tomizuka, I., Miyazaki, A., Meguro, T. and Itagaki, Y., (投稿中)
- 7) Electrochemical Impedance Spectroscopy Study on Carbon fibers, (II. Cathodic elimination of copper ion from its equious solution by activated and other types of carbon fibers), Miyazaki, A., Tomizuka, I., Meguro, T. and Itagaki, Y., (投稿中)
- 8) Electrochemical Impedance Spectroscopy Study on Carbon fibers, (III. Electrochemical behavior of two ex-lignin carbon fibers in an acidic aqueous solution), Tomizuka, I., Miyazaki, A., Meguro, T. and Itagaki, Y., (投稿中)

(特許)

- 1) 電解加工用 Ti/Al 基金属間化合物材料とその製造並びに加工法, 沼田英夫, 富塚 功, 特許第2062373号, 1996.6.24.

繊維強化金属間化合物複合材料の熱的安定性に関する研究

基盤研究

機能特性研究部第5研究室

篠原嘉一，今井義雄

平成5年度～平成8年度

要 約

現在、TiAl マトリックス複合材料の強化繊維としてはSiC 繊維が注目され、SiC/TiAl の研究開発が活発に行われている。しかしSiC 繊維には靱性が低いという欠点があり、また1400K 以上の高温ではTiAl と界面反応も無視できない。B 繊維およびW 繊維はTiAl に対して高い反応性を有するが、SiC 繊維よりも破断伸びが大きく高い靱性を有している。もし優れた界面反応抑制層が開発されれば、靱性の高いB 繊維およびW 繊維がTiAl の強化繊維として利用可能になる。そこで本研究ではTiAl に対して比較的安定なTiB₂、ZrO₂およびBN に着目し、B 繊維表面へのTiB₂被覆条件について、またZrO₂およびBN によるW/TiAl の界面反応抑止効果について、更には応力伝達向上のためのW 繊維表面への結節形成の有効性について検討を行った。

その結果、

- 1) B 繊維表面に被覆した厚さ3 μm のTi は1173K $\times$ 30min の加熱処理によってTiB₂に変化すること
 - 2) 厚さ1 μm のTi を被覆したB 繊維を加熱処理することにより得られるTiB₂被覆B 繊維は、元のB 繊維強度の約75%を維持し、1473K でTiAl に対する高い熱的安定性を有すること、
 - 3) CVD 法でW 繊維表面に被覆したBN は2 μm 程度の薄い被膜で、1473K において、TiAl に対する高い反応抑制効果を有すること、
 - 4) スラリー法でW 繊維表面に被覆した多孔質ZrO₂は10 μm 程度の厚い被膜の場合のみ、1473K において被覆層として利用可能である。本来的にZrO₂は1473K 以下の温度での利用が望ましいこと、
 - 5) 多孔質ZrO₂のような脆弱な反応抑制層を利用する場合には、W 繊維表面に高さ8 μm 程度の結節を形成させることにより、複合材料強度を約15%高めることができる。結節のアンカー効果により、繊維—マトリックス間の界面滑りを抑えることが可能であること、
- 等を明らかにした。

1 緒 言

TiAl 系金属間化合物は耐熱温度が1000K 以上と高く比重が約3.8と小さいことから、移動体、特に航空・宇宙、自動車の分野の新耐熱構造材料として期待されている^{1,2)}。

TiAl を実用化する際の問題点としては、

- 1) 1000K 以上での高温クリープ強度が小さい。
- 2) Ni 基合金に代表される従来の超耐熱材料と比較して、耐熱温度が低い。
- 3) 室温における加工性が悪い。
- 4) 鋳造時に偏析を起こしやすい。

等が挙げられる。3) および4) に関しては、溶湯鍛造法、粉末原料を利用した焼結法や溶射法などで改善することが可能である³⁾。1) および2) に関しては、TiAl の合金化、急冷処理などの組織調整で改善が図られている⁴⁾。しかし組織調整のみでは耐熱強度特性の向上に限界があり、軽量という特長を生かしてタービンブレード、ジェットエンジンの動翼等へ適用することは現状で困難である。そこで1980年代半ばからTiAl を耐熱繊維で強化した複合材料が注目され、ヨーロッパを中心として研究開発が活発化して

きた。日本でも1989年から工業技術院のプロジェクト「次世代産業基盤技術開発研究」において金属間化合物複合材料に関する研究がスタートした。TiAl は強化繊維との反応性が意外に高く、Ti またはAl と容易に反応する繊維ではTiAl の強化繊維として適さない。また従来の超耐熱材料に取って代わるためには1300K 前後における耐熱性が複合材料に要求される。これらの点から、Ti 基およびAl 基複合材料で実績のあるSiC 系繊維がTiAl 用強化繊維として最も適すると考えられている⁵⁾。ヨーロッパにおける研究プロジェクトではCVD 法で作製したSiC 繊維が、日本における次世代プロジェクトでは溶融紡糸法で作製したPCS 系SiC 繊維が中心的に検討されている。

CVD 系、PCS 系のいずれのSiC 繊維もTiAl 強化用に改良が行われており、TiAl との反応性は低減する傾向にある⁶⁾。しかしTiAl と強化繊維との複合化プロセスは1300～1500K の高温を必要とするため、製造時におけるTiAl とSiC 繊維との間の過度な界面反応は避けられない。そのためSiC 繊維表面への反応抑制層の被覆が検討されている⁷⁾。TiAl の強化繊維に要求される特性としては、高い高温強度、高い高温靱性、軽量性、低い反応性、高い濡れ性等が

挙げられる。低い反応性および軽量性の点で SiC 繊維は他の強化繊維より特性が優れているが、やはり界面反応問題を避けて通ることはできない。

TiAl 基複合材料の実用を勘案した場合には、材料としての信頼性が重要となる。構造材料としての信頼性は品質のバラツキの無さだけでなく、寿命予測や点検交換が可能であるかにも依存する。繊維強化型複合材料は一般的に構造材料としての信頼性が低く、その主要因は低い靱性にある。繊維強化型複合材料の靱性は強化繊維の靱性に大きく依存しており、TiAl 基複合材料の信頼性を高めるためには高温靱性に優れた強化繊維を用いる必要がある。SiC 繊維よりも靱性が高い強化繊維としては W 繊維、B 繊維などがあり、特に W 繊維は高温での破断伸びが 50% 以上もある⁸⁾。W 繊維の欠点は、再結晶による高温脆化と大きな比重である。ThO₂ を微細に分散させることにより再結晶を抑制した ThO₂ ドープ W 繊維は優れた高温強度特性を有するが、Al, Ni, Ti などが拡散してくると再結晶を起こして著しく脆化する⁹⁾。また B 繊維の欠点は高い反応性である。原子半径の小さい B 原子は容易にマトリックス材料中に拡散して反応生成物を形成し、B 繊維の脆弱化を招く。TiAl に対する拡散・反応を抑制する表面被覆層が開発されれば、いずれの繊維の欠点も克服することができ、高靱性強化繊維としての利用が可能になる。

TiB₂, TiB, BN などのホウ化物は TiAl に対する反応性が小さく、また酸化物 (Al₂O₃, MgO など) の中では ZrO₂ は Ti に対する熱的安定性が高い。Ti 原子の拡散によって W 繊維は容易に脆化を起こすことを考慮すれば、W 繊維の表面被覆材料は Ti 原子を含まない ZrO₂, BN 等が有望視される。また B (ホウ素) は Ti と反応して TiB₂, TiB 等のホウ化物を容易に生成する。この反応を利用すれば B 繊維表面に Ti を被覆し加熱処理することによって、B 繊維表面に TiB₂, TiB 等のホウ化物被膜を形成することが可能と考えられる。

さて、表面被覆された W 繊維または B 繊維で強化された TiAl 基複合材料の破断を考えてみる。表面被覆材は W 繊維用として BN, ZrO₂, B 繊維用として TiB₂, TiB とする。1300K における TiAl の破断伸びは数十%であり、いずれの被覆材と比較しても十分に大きい。またいずれの繊維と被覆材の組み合わせにおいても、繊維の破断伸びは被覆材のそれよりも大きい。このことは複合材料内部での亀裂発生がまず被覆材で生じることを示している。もし被覆材が緻密である場合には、被覆材に発生した亀裂が応力集中点として作用して強化繊維の強度・靱性低下を引き起こす可能性がある。また界面反応抑制効果の点から考えてみても、緻密な被覆材よりも多孔質な被覆材の方が有利と推測される。

多孔質または脆弱な被覆材を用いた場合の最大の問題点は、マトリックスから強化繊維への応力伝達が十分に行え

ないことである。極端な場合にはマトリックスと強化繊維の間で滑りが生じ、マトリックスが破断しても繊維は破断しないと考えられる。この問題を解決する方法としては、強化繊維の表面形態を変化させて繊維がマトリックスに引っ掛かるようにし、アンカー効果でマトリックスから繊維へと応力を伝達させる方法が考えられる。しかし繊維表面に曲率の小さな突起を形成した場合には、突起の基部に応力集中が生じて繊維そのものの強度が低下すると考えられる。したがって繊維表面の形態としては十分に大きな曲率を有する結節とするのが望ましい言えよう。

そこで本研究では、TiAl の強化繊維として靱性の高い B 繊維および W 繊維を取り上げ、界面反応抑制および応力伝達に適した表面状態に改良することを目的とした。具体的には、

- 1) B 繊維表面への TiB₂ 被覆条件の検討,
 - 2) W 繊維被覆材および結節の有効性に関する検討
- の 2 項目について検討を行った。

2 B 繊維表面への TiB₂ 被覆条件の検討

2. 1 実験方法

本実験では外径 140 μm , コア径 12.5 μm の B 繊維を用いた。この繊維の CVD 芯線には W 繊維が用いられ、芯線は CVD プロセス中にホウ化されて WB₄, W₂B₅ 等のタングステンボライドとなっている。B 繊維の引張強度は 3.7 GPa, 引張弾性率は 400 GPa である。

B 繊維表面への Ti 被覆には HCD 型の PVD 装置を用いた。HCD 型 PVD 法の特徴としては、1) 他の PVD 法 (イオン化効率は数%程度) と比較して金属蒸気のイオン化効率が数十%と高く、被膜の基材に対する密着性が高いこと、2) 一度に大面積の被覆が可能なこと等が挙げられる。プラズマ源ガスとしては Ar を用い、Ti の被覆条件としては、プラズマ電圧を 25~30V, プラズマ電流を 280~300A, Ar 流量を 20ml/min とした。また回転式の繊維ホルダーを用いることにより繊維表面に均一な厚さで Ti を被覆した。Ti の厚さは、0, 0.3, 0.6, 1, 3 および 7 μm とした。

次に、B 繊維表面に TiB₂ 層を生成させるために Ti 被覆 B 繊維の加熱処理を行った。加熱処理時に繊維同士が接触しないように Ti 製の繊維ホルダーを用い、10⁻²Pa 程度の真空中で透明石英管中に Ti 箔と共に真空封入した。Ti 箔は O₂ ゲッターとして用いた。加熱処理温度は 1123, 1173, 1273K で、加熱処理時間は 4 hr までとした。加熱処理に伴う TiB₂ 相の生成および引張強度の変化について検討した。

更に、加熱処理した Ti 被覆 B 繊維を用いて TiAl を母材とする複合材料を作製した。母材には Ti : Al = 48 : 52 組成の TiAl 板を用い、TiAl 板上に繊維を一方方向に並べたものを 5 層重ねてホットプレスした。ホットプレス条件は、温度 (1473K), 時間 (0.5hr), 圧力 (30MPa), 真空中 (10⁻¹Pa 程度) とした。得られた複合材料を用いて TiB₂ 層による

界面反応抑制効果について検討した。

表面および破断面の観察にはSEM、結晶構造の同定にはXRD、組成分析にはEPMAを用いた。

2. 2 結果および考察

B繊維表面に3 μm の厚さでTiを被覆した試料を基に、加熱処理条件と TiB_2 生成の関係について検討した。Ti (3 μm) 被覆繊維をモニターとして用いた理由は次の通りで

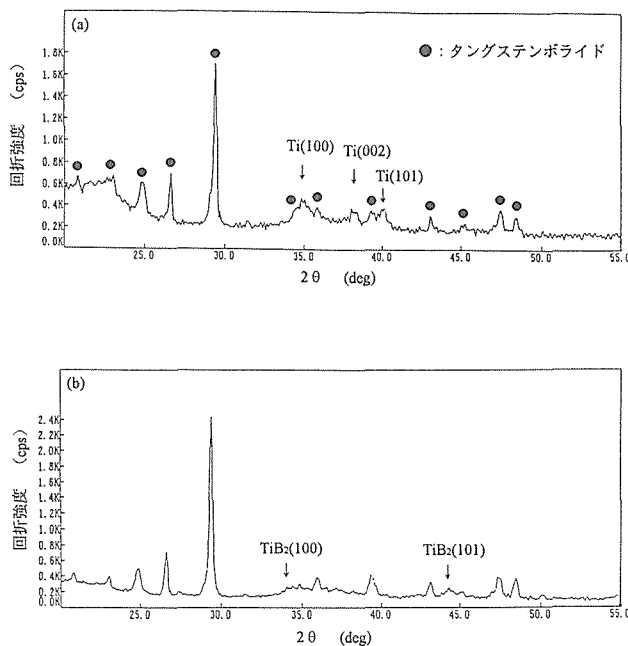


図1 Ti被覆B繊維のX線回折プロファイル
a) 加熱処理前
b) 加熱処理後(1173K×30min)

ある。

- 1) 被覆Ti層が厚い方が最終的に厚い TiB_2 が得られるため、 TiB_2 生成過程を追跡する際に検出が容易である。
- 2) TiへのX線の侵入深さを考えた場合、回折強度が試料表面からの回折強度の1/10になる深さは約4 μm であり、厚さ3 μm のTi被覆がホウ化するプロセスをX線回折により追跡することが可能となる。

Ti (3 μm) 被覆繊維について1123Kで4 hrまでの加熱処理では未反応のTiが残存するだけでなく、 TiB_2 以外にTiBの生成が多く認められた。1173Kで加熱処理した被覆繊維のX線回折プロファイルを図1に示す。若干の未反応Tiは認められるが、30minの加熱処理で被覆Tiは大部分がBとの反応により TiB_2 に変化したことがわかる。更に加熱処理時間を長くすると未反応Tiは消失し、また加熱処理温度を1273Kと高くすると TiB_2 の生成速度が著しく高くなった。B繊維は短時間でも高温に曝されると強度が低下する傾向にあり、この点を考慮すると、 TiB_2 生成のための加熱処理温度としては1173K程度が適当と判断される。

Tiの厚さの異なる被覆繊維について1173Kで30min加熱処理し、引張試験を行った。その結果を図2に示す。B繊維はPVDプロセスの影響をほとんど受けず、Ti被覆のみでは引張強度は低下しない。しかし1173Kの加熱処理によって引張強度は大きく低下し、特に未被覆のB繊維は加熱処理前の約60%にまで低下する。この原因について詳細は未だ不明であるが、B繊維製造時の高い内部応力と関係があるとされている。本実験で用いたB繊維はCVDの芯線としてW繊維を用いたものであるが、芯線にHf繊維、C繊維などの特殊繊維を用いた場合は高温での強度低下がほとんど生じないとの報告もあり¹⁰⁾、今後、高性能B繊維が開発されれば加熱処理に伴う繊維そのものの強度低下は抑制されることが考えられる。そこで本実験では未被覆のB繊維の強度を初期強度として、Tiの被覆厚さと引張強度の関係について検討した。

上述の通り、1173K×30minの加熱処理条件で3 μm 以下のTi被覆は TiB_2 に変化する。被覆Tiが厚くなるに従って、すなわち TiB_2 層の厚さが増加するに従って被覆繊維の強度は低下し、1 μm の厚さでは初期強度の約75%となる。しかし、それ以上 TiB_2 層の厚さが増加しても強度はほとんど低下しない。 TiB_2 被覆B繊維の強度低下を最小限に抑えるためには TiB_2 層の厚さを最小限に抑えることが必要である。B繊維の引張強度を低下させない表面反応生成物の最大厚さは約0.15 μm であり¹¹⁾、もしこの厚さで十分な反応抑制効果を有するのであれば、更に薄いTi被覆を行う必要がある。また逆に反応抑制のために厚い TiB_2 層が必要な場合は、25%程度の強度低下を容認できれば、3 μm 程度の厚いTi被覆を適用することが可能になる。

未被覆の繊維およびTi (3 μm) 被覆繊維について1173Kで加熱処理し、引張強度とワイブル係数の関係を検討した

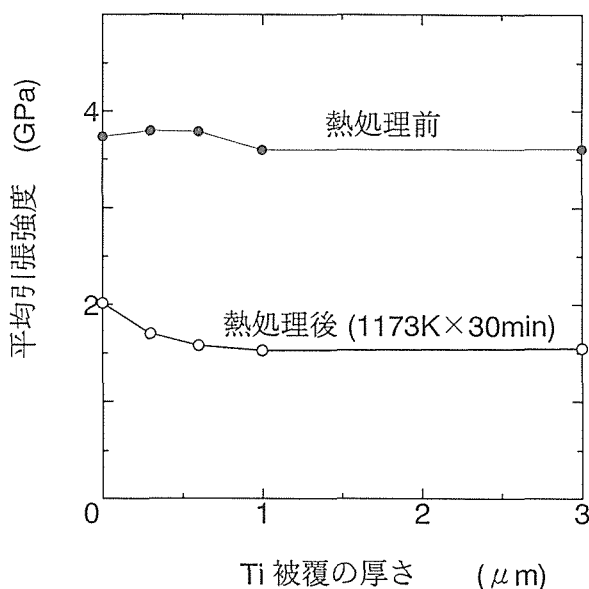


図2 加熱処理によるTi被覆B繊維の強度変化

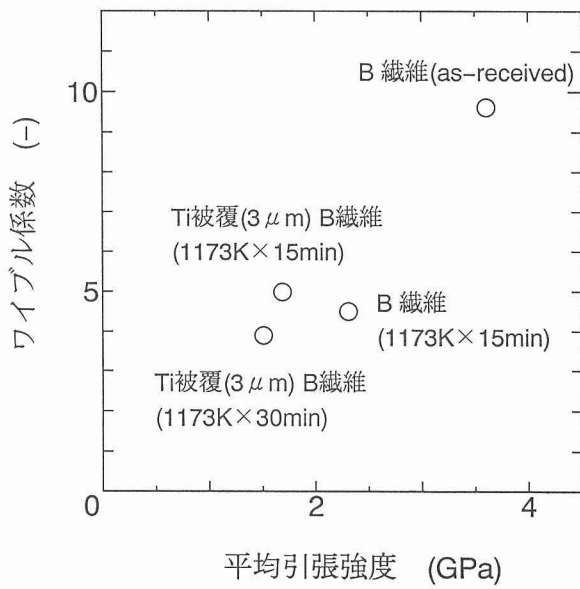


図3 引張強度とワイブル係数の関係

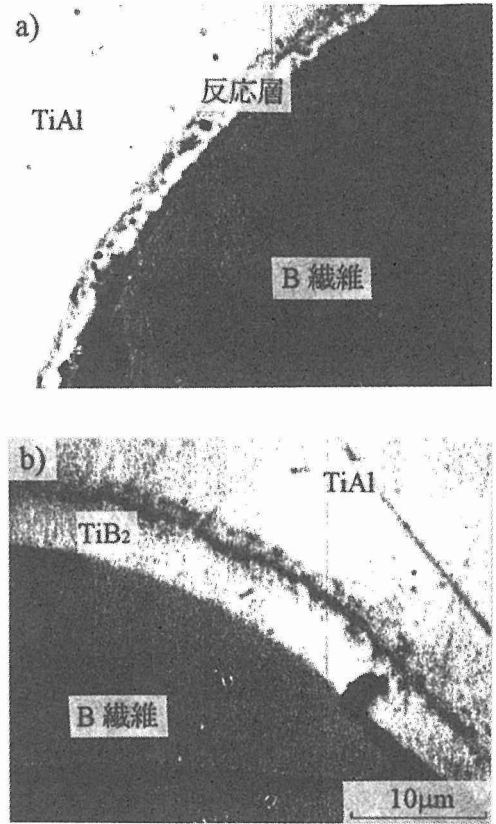


図5 B繊維強化TiAl断面

- a) TiB₂被覆なし
b) TiB₂被覆あり

結果を図3に示す。未被覆の繊維およびTi (3 μ m) 被覆繊維は共に加熱処理による強度低下に伴ってワイブル係数が小さくなる傾向を有する。ここで注目すべきことは、同じ加熱処理 (1173K $\times$ 15min) を施した場合で比較して、Ti 被覆繊維の方が強度は小さいにも関わらずワイブル係数が大きい点である。すなわち、繊維強度のバラツキが小さいのである。加熱処理した被覆繊維の代表的な破断面を図4に示す。表面欠陥を起点とする典型的な脆性破面を示しており、繊維表面にTiB₂層という表面欠陥を導入することにより強度のバラツキが抑えられているのである。このことは繊維強度の低下と引き換えにバラツキの小ささを有するTiB₂被覆反応抑制繊維が開発可能であることを示唆している。

1173Kで加熱処理したTi被覆B繊維とTiAlを複合化し、TiB₂層の厚さと反応抑制効果について検討を行った。その結果、1473K $\times$ 30minの複合化プロセスにおいて、1 μ m以上の厚さのTi被覆で十分な反応抑制効果を有することが明らかになった。被覆による反応抑制効果を図5に示す。図5-a)は未被覆の場合で、b)は3 μ mのTi被覆の場合である。未被覆の場合は界面にTi₃Alが生成し、またB繊維内部にAlが拡散侵入する現象が認められた。それに対して3 μ m被覆の場合は繊維中へのAlの拡散および反応

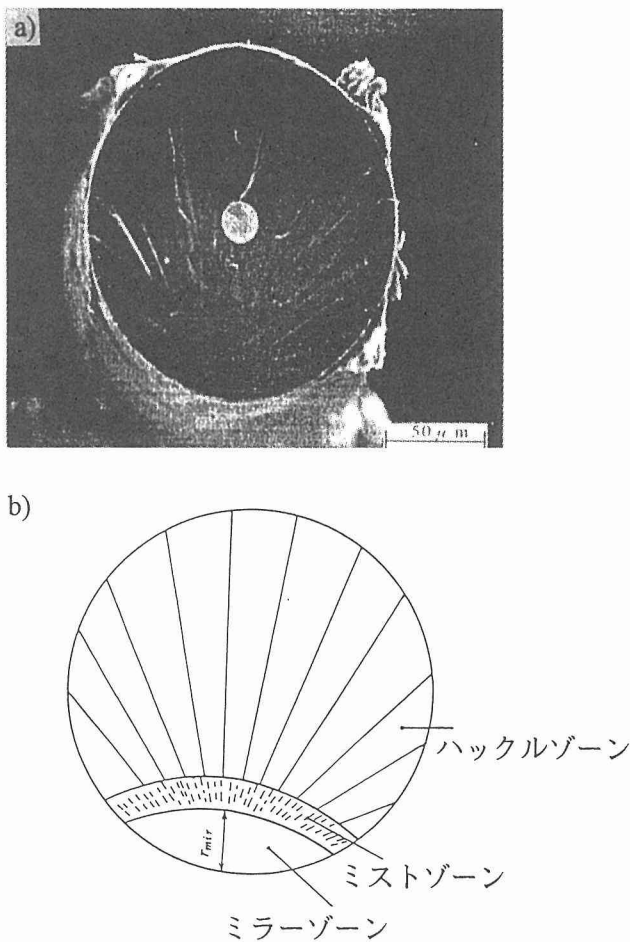


図4 TiB₂被覆B繊維の破断面(a)と脆性破断面の模式図(b)

生成物は共に認められず、界面は健全であった。なお、0.3～0.6 μm の Ti 被覆の場合は TiB_2 が繊維表面に不均一に生成しやすく、その結果、局所的な界面反応が認められた。均一な TiB_2 被覆が可能となれば 0.5 μm 程度の被覆で十分な反応抑制効果が得られると考えられる。

以上の結果を総合すると、Ti (1 μm) 被覆 B 繊維を 1173K で 30min 加熱処理することにより得られる TiB_2 被覆 B 繊維は初期強度の約 75% を維持し、かつ 1473K で TiAl に対する高い熱的安定性を有する。B 繊維表面における TiB_2 の不均一生成が克服できれば、更に高い強度を有する被覆繊維が開発可能であろう。

3 W繊維被覆材および結節の有効性に関する検討

3. 1 実験方法

3. 1. 1 W繊維被覆材に関する検討

被覆材としては ZrO_2 および BN を対象とし、直径 0.3mm の W 繊維表面に被覆した。

ZrO_2 被覆にはスラリー法を用いた。まず平均粒径 1 μm の ZrO_2 粉と純水とを混合し、濃度 30wt% のスラリーを作製した。その中に W 繊維を浸漬し乾燥させて被覆層を形成した。本実験では浸漬・乾燥を 5 回繰り返すことにより約 10 μm の厚さの被覆層を形成した。

BN 被覆には熱 CVD 法を用いた。CVD 装置の概略図を図 6 に示す。CVD 装置は反応ガス供給系、CVD 反応系および排ガス処理系から構成される。反応ガスには BBr_3 、 N_2 および H_2 を、キャリアガスには Ar を使い、 N_2 流量は 50ml/min、 H_2 および Ar 流量は 10ml/min とした。CVD 反応系において W 繊維は直流による抵抗加熱とし、反応温度

は 1423K とした。電極にはガスシールを兼ねて Hg 電極を用いた。排ガス処理系では、 $2\text{BBr}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{BN} + 6\text{HBr}$ の CVD 反応で生成する HBr および未反応 BBr_3 を回収するために、 CaO と H_2O の二重トラップを用いた。

得られた被覆 W 繊維は実用組成の TiAl 合金 (Ti-48Al-2Cr-2Nb) と複合化した。複合化手順としては、1) Ti-48Al-2Cr-2Nb 粉を仮焼結し厚さ 1mm の Ti 合金板を作製する、2) 被覆 W 繊維を Ti 合金板の上に一方向に並べ、5 段の積層体を作製する、3) 積層体をホットプレスする。ホットプレス条件は、温度 1373 および 1473K、時間 2hr、圧力 30MPa、真空度 10^{-1}Pa とした。

表面および破断面の観察には SEM、結晶構造の同定には XRD、組成分析には AES および EPMA を用いた。

3. 1. 2 結節の有効性に関する検討

W 繊維に結節を形成する方法としては、繊維の一部を太くして結節を作製する方法と、逆に繊維の大部分を細くして結節を残す方法が挙げられる。本実験では後者の方法を採用し、マスキングと酸化を併用して結節部を形成した。まず、W 繊維の大気中での酸化速度を明らかにするために、直径が 1mm の W 繊維を用いて酸化時間と W 繊維の直径変化との関係を検討した。W 繊維は大気中で酸化すると繊維表面に WO_2 および WO_3 が生成する。これらの酸化物の除去にはエメリー紙による機械研磨および KOH 水溶液による化学研磨を用いた。酸化温度は 973、1073 および 1173K とした。

次に、強化繊維となる直径 300 μm の W 繊維に同一直径のマスキング用 W 繊維を 4mm 間隔で巻き付け、W 繊維の酸化速度に関する実験結果を基にして、結節部の高さが 10

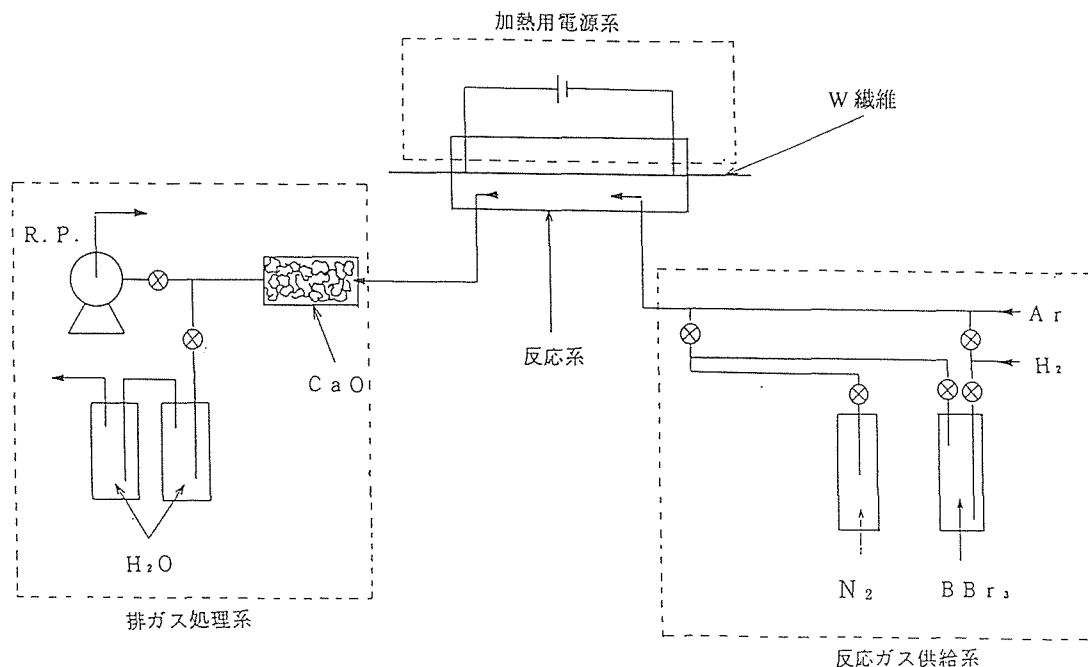
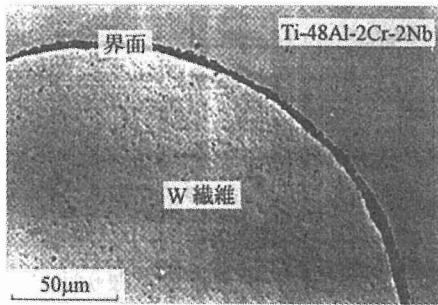


図 6 CVD 装置図の概略図

図7 ZrO₂被覆W繊維強化, Ti-48Al-2Cr-2Nb の断面

μm 程度になるように酸化処理を行った。マスキング用繊維を外してから酸化物を除去して結節 W 繊維を作製した。結節 W 繊維には3.1.1項と同様の手法で ZrO₂を被覆し、更に TiAl 合金 (Ti-48Al-2Cr-2Nb) と複合化した。結節部によるアンカー効果を考慮して、ZrO₂層の厚さは結節部の高さよりも小さい 5 μm 程度とした。複合化の方法および条件は3.1.1項と同様である。

3. 2 結果および考察

3. 2. 1 W 繊維被覆材に関する検討

未被覆の W 繊維と TiAl 合金 (Ti-48Al-2Cr-2Nb) をホットプレスにより複合化した結果、1373および1473K のいずれのプレス温度の場合も、複合材料の接合界面には反応生成物が認められた。反応生成物は W と Al の化合物 (WAl₃, WAl₅) であり、その結果、界面近傍では Ti 濃度が高くなっていた。W の TiAl 合金マトリックス中への拡散も顕著であり、W 拡散層の距離を EPMA プロファイルより読み取ると、プレス温度が1373および1473K の場合でそれぞれ12および17 μm であった。

厚さ10 μm の ZrO₂被覆を施した W 繊維を用いて、1473K のプレス温度で作製した複合材料の断面を図7に示す。ス

ラリー法で被覆した ZrO₂は多孔質で強度が小さいために研磨時に脱落して、図中では界面に黒く見えている。この複合材料においては Ti 合金中への W の拡散および界面反応生成物がまったく認められず、10 μm の ZrO₂被覆が W の拡散を完全に抑制することが明らかになった。本実験では被覆厚さを10 μm としたが、応力伝達の面から考えると ZrO₂被覆はできるだけ薄い方が望ましい。しかし複合材料の界面を詳細に分析した結果、ZrO₂被覆中への 2 μm 程度の W の拡散が認められた。この結果はスラリー法による ZrO₂被覆の拡散抑制効果の限界を示しており、薄い被覆では W の拡散を抑制できない。この複合材料を更に1573および1673K で加熱処理したところ、いずれの温度でも10 μm の ZrO₂被覆は完全に消失し、界面反応が著しく進行していた。これらの熱処理温度では Ti 合金中に反応性に富んだ α 相が多く出現する。そのために ZrO₂被覆は還元されて消失したと推測される。

CVD 法により W 繊維表面に生成した被覆層について AES 測定を行った結果を図8に示す。C および O の汚染元素は認められるが、繊維表面には BN が生成していることがわかる。厚さ 2 μm 程度の BN 被覆を施した W 繊維を用いて作製した複合材料では、W の Ti 合金中への拡散および界面反応が認められなかった。更に1473K で10hr の加熱処理を加えても接合界面は健全であった。

以上、ZrO₂および BN の界面反応抑制効果について検討を行った。CVD 法で被覆した BN は 2 μm 程度の薄い被膜で1473K における十分な反応抑制効果を有するが、スラリー法で被覆した多孔質 ZrO₂は十分に厚い被膜の場合にのみ1473K 以下の温度で被覆層として利用可能であることがわかった。

3. 2. 2 結節の有効性に関する検討

大気中での W 繊維の酸化速度について検討した結果を

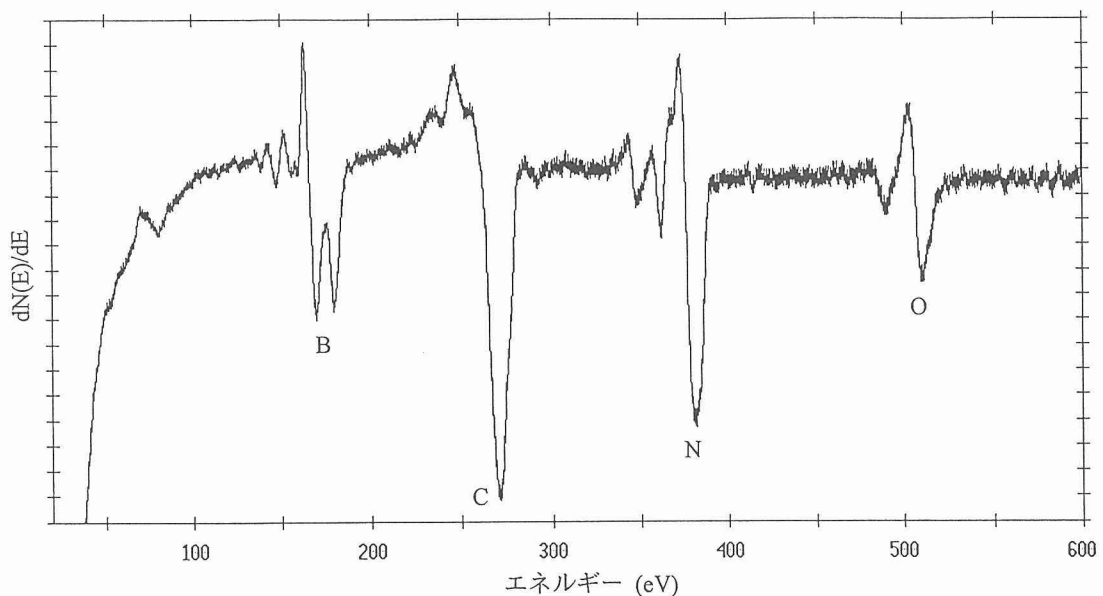


図8 W繊維表面に生成した BN の AES スペクトル

図9に示す。酸化温度が高くなるに従ってW繊維の酸化速度が大きくなり、また一定温度では時間の経過と共に酸化速度が小さくなる事が分かる。この結果はW繊維の酸化速度がW酸化物中のOの拡散に律速されていることを示している。図9の結果を基に、マスキングした強化用W繊維の酸化条件を1073K×10minとした。マスキング用繊維を外しW酸化物を除去して得られた結節W繊維は、

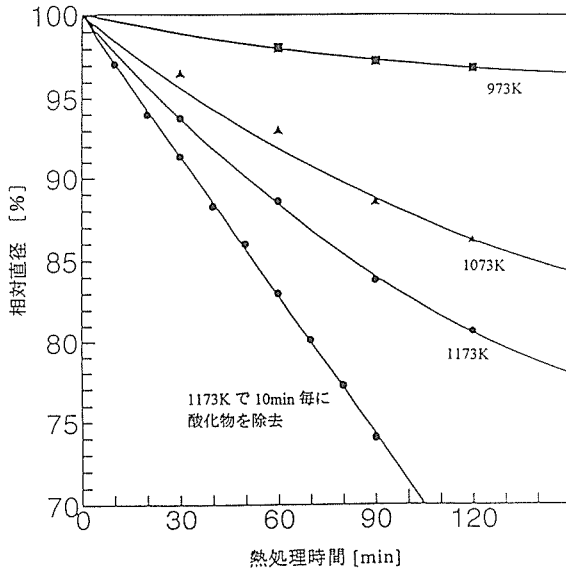
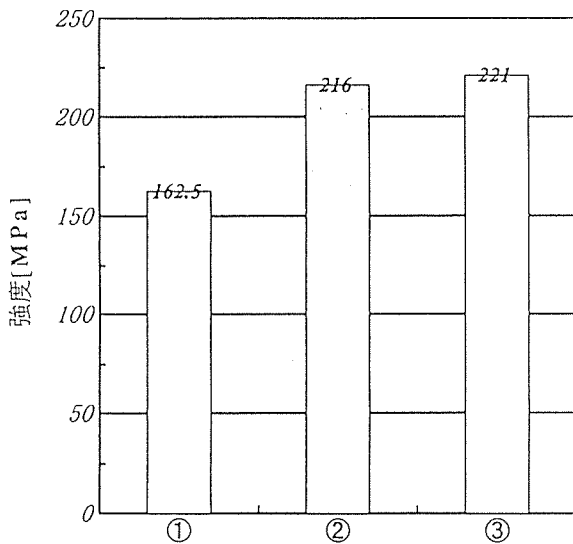


図9 W繊維の酸化速度



- ① 強化材 : W 繊維
- ② 強化材 : ZrO₂ コーティング W 繊維
- ③ 強化材 : ZrO₂ コーティング 結節 W 繊維

図10 複合材料の強度

平坦部の直径：283 μm

結節部の高さ：7.5 μm

結節部のピッチ：4 mm

であった。結節W繊維の平均引張強度は2.14GPaで、元のW繊維の強度(2.21GPa)と比較して約3%低下していた。

W繊維、ZrO₂被覆したW繊維およびZrO₂被覆した結節W繊維を用いて、3.2.1項と同様に1473Kのプレス温度でTiAl合金と複合化した。得られた複合材料について引張試験を行った結果を図10に示す。未被覆のW繊維を強化材とした場合はZrO₂被覆した場合と比較して25%以上強度が小さい。この実験ではZrO₂層の厚さを約5 μm としたが、3.2.1項で明らかなように、1473K×2hrのホットプレスでは約5 μm のZrO₂層が界面反応を完全に抑止する。したがって25%以上の強度低下はW繊維とTi合金マトリックスの反応によるものである。

結節W繊維は元のW繊維よりも繊維径が小さいため、複合材料の繊維体積率は結節W繊維の方が約10%小さくなっている。更に上述の通り、結節W繊維の強度は元のW繊維よりも約3%小さい。それに関わらず、ZrO₂被覆した場合で比較すると、結節W繊維の複合材料の強度がW繊維の複合材料よりも約2%強度が高い。W繊維に結節を形成させることにより複合材料の強度が単純計算で約15%高くなっている。この理由を検討するために、複合材料の引張破断面の観察を行った。

未被覆のW繊維の複合材料では繊維のプアアウトが認められず、典型的な脆性破断面を呈していた。これは繊維とマトリックスの間に界面反応が生じたことによるものである。ZrO₂被覆したW繊維の場合は繊維のプアアウトが多く見られ、破断面は凹凸に富んでいた。スラリー法により形成した被覆層は強度が小さく、引張荷重が加わった時に界面で滑りが生じたためである。これに対してZrO₂被覆した結節W繊維の場合、破断面は凹凸に富んでいたが繊維のプアアウトは少ししか認められなかった。結節がアンカー効果で界面滑りを抑えた結果である。

一般に、高い強度の複合材料を作製するためには、繊維からマトリックスへと応力が十分に伝達される程度に界面結合が強固であり、かつ破壊が進行した時には界面で亀裂の分岐が起こるように界面は適度に弱いことが望ましい。この場合、破断時には繊維の適度なプアアウトが生じる。特に破断伸びの小さいセラミックス系繊維(SiC繊維、B繊維など)を強化繊維とする場合は、繊維をプアアウトさせた方が複合材料の強度や破断伸びが向上することがある。しかし、本実験で用いたW繊維はマトリックスに比べて破断伸びが十分に大きい。この複合材料の特性を十分に引き出すためには、界面での応力伝達を最重要視してプアアウトを抑えることが必要である。そのためには繊維表面に結節を形成して界面滑りを抑えることが有効であると結論される。

4 結 言

TiAl の強化繊維として靱性の高いB繊維およびW繊維を取り上げ、B繊維表面へのTiB₂被覆条件について、またZrO₂およびBNによるW/TiAlの界面反応抑制効果について、更には応力伝達向上のためにW繊維表面に形成した結節の有効性について検討を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) B 繊維表面に被覆した厚さ 3 μm の Ti は 1173K $\times$ 30min の加熱処理により TiB₂に変化する。
- 2) 厚さ 1 μm の Ti を被覆したB繊維を加熱処理することにより得られる TiB₂被覆 B 繊維は、元のB繊維強度の約75%を維持し、1473K で TiAl に対する高い熱的安定性を有する。
- 3) CVD 法でW繊維表面に被覆した BN は 2 μm 程度の薄い被膜で、1473K において、TiAl に対する高い反応抑制効果を有する。
- 4) スラリー法でW繊維表面に被覆した多孔質 ZrO₂は10 μm 程度の厚い被膜の場合のみ、1473K において被覆層として利用可能である。本来的に ZrO₂は1473K 以下の温度での利用が望ましい。
- 5) 多孔質 ZrO₂のような脆弱な反応抑制層を利用する場合には、W繊維表面に高さ 8 μm 程度の結節を形成させることにより、複合材料強度を約15%高めることができる。結節のアンカー効果により、繊維—マトリックス間の界面滑りを抑えることが可能である。

参 考 文 献

- 1) R.Darolia, J.J.Lewanadowski, C.T.Liu, P.L.Martin. D.B. Mirade and M.V.Nathal ed.: Structural Intermetallics, The Minerals, Metals & Materials Society, (1993), p.299.

- 2) K.A.Khor, Y.Murakoshi, M.Takahashi and T.Sano: Proc. ITSC'97, Kobe, May, (1995), 555.
- 3) C.Suryanarayana, F.H.Froes and R.G.Rowe: Inter.Mater. Reviews, 36, 3, (1991), 85.
- 4) 科学技術庁金属材料技術研究所編: 金属系新素材, 日刊工業新聞社, (1987), p.146.
- 5) 次世代産業基盤技術: 第 1 回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1990), 5.
- 6) Idem: ibid., (1990), 91.
- 7) 次世代産業基盤技術: 第 3 回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1992), 261.
- 8) 日本金属学会編: 金属データブック, 改定 3 版, (1993), p.197.
- 9) 宮入裕夫ら編: 複合材料の辞典, (1991), p.517.
- 10) B.Krock: Modern Composite Materials, Addison Wesley, (1967), p.244.
- 11) 篠原嘉一, 本田紘一, 大蔵明光: 鉄と銅, 75, 9, (1989), 1478.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Effect of BN Coating on B-fiber for Intermetallic Compound Matrix Composite, Y.Imai, Y.Shinohara, I.A.Nishida and I.Shiota, JIM'95 Fall Meeting, 1995.12., Hawaii
- 2) VPS 法による TiAl 被膜の形成と急冷凝固相, 篠原嘉一, 今井義雄, 西田勲夫, 日本材料科学会, 1996.5.

(誌上)

- 1) FRM の熱的安定性について (界面反応問題), 篠原嘉一, 材料科学, 30, 3(1993), 130.
- 2) Self-restoration of PSZ/Ni-Cr-Al-Y FGM with Stainless Steel Substrate, Y.Shinohara, Y.Imai and I.Shiota, Trans.. Mat.Res.Soc.Jpn., 16B(1994), 1283.

非線形光学酸化物の浮遊帯溶融法による高品質単結晶化に関する研究

機能特性研究部
木村秀夫*¹，佐藤充典*²
平成 8 年度

要 約

BaB₂O₄の B を Al, Ga で置換した融液の粘性を回転法で、表面張力を毛管法で測定した。粘性、表面張力ともに、置換量の増加に比例して増大した。この結果、置換により浮遊帯溶融法での溶融ゾーンを安定に形成・保持することができ、BaB₂O₄では困難であった浮遊帯溶融法による単結晶育成が可能となり、単結晶の高品質化が期待される。

1 緒言

BaB₂O₄の低温相 (β -BBO) 単結晶は、YAG レーザー光 (1064nm) を紫外光まで変換できる波長変換用非線形光学結晶として注目されている¹⁾。 β -BBO 単結晶は純粋な過冷却融液からチョクラスキー法 (Cz 法) で育成されているが²⁻⁴⁾、大きな過冷却が必要であるため、Cz 法よりは浮遊帯溶融法 (Fz 法) での育成が望まれている。Fz 法での育成は、るつぼを用いないため高純度単結晶の育成ができ、転位等の欠陥の少ない高品質化も達成できる。しかし、粘性、表面張力が小さいために溶融ゾーンを安定に形成・保持することができず、Pt 製のメルト支持板を用いた育成のみが試みられ、高品質化の障害となっている⁵⁾。

一方で β -BBO 単結晶は、Cz 法では過冷却融液から β - α 相転移温度 (925℃⁶⁾) 以上で準安定相として生成するため、単結晶の育成条件や単結晶品質を制御することは困難であった。ところが BaO-B₂O₃系においては、Al, Ga はガラス形成元素と見なすことができ (BaO-B₂O₃-Al₂O₃(Ga₂O₃)), これは B の Al, Ga での置換により過冷却が増大することを意味する。したがって、この置換により単結晶の育成条件や単結晶品質の制御 (育成温度の制御) が可能となる⁷⁾。また、ガラス形成は、粘性、表面張力の増大を意味することから、置換によりこれらが増大し、溶融ゾーンの安定形成・保持が期待される。

本研究では、Fz 法での高品質単結晶育成の可能性を検討するため、BBO の B を M (M: Al, Ga) で置換した場合の粘性変化を調べた。また、表面張力変化を調べ、粘性変化と比較した。さらに、懸垂状態の液滴を作製することにより、溶融ゾーンの形成・安定性を調べた。

2 実験方法

BaCO₃, B₂O₃, Al₂O₃, Ga₂O₃ (99.99%) 粉末を、Pt るつ

ぼ中で、大気中、1150℃ (融点: 1050~1100℃) で 5 時間溶融反応させることにより Ba(B_{1-x}M_x)₂O₄ (BBMO: M: Al, Ga) を合成した。合成後の相は β 相であった。この場合、ガラス相の形成を防ぐ目的で、原料チャージ中の M での置換量 x は 0.1 までとした。

粘性測定は、Ar 雰囲気中で回転法により行った。Pt るつぼ (内径 53mm, 高さ 44mm, 肉厚 1.5mm) を使用し、SiC ヒーターで加熱した。回転子は Pt-13%Rh (直径 44mm, 直胴部長さ 25mm, 円錐部長さ 5mm) をコーティングした Al₂O₃ を使用した。詳細は岡野らにより報告されている⁸⁾。回転は 0~50rpm まで 6 分間で増大させた。10rpm 以下では擾乱が大きかったが、10~50rpm の範囲では回転トルクと回転数との間には直線関係が得られ、回転による強制対流はニュートン流であることが確認できた。粘性はこの直線関係を利用して求めた。なお、装置校正は、0.2Pa s の標準シリコンオイルを用いて行った。

試料は、それぞれの組成での Ba (B_{1-x}M_x)₂O₄ (M: Al, Ga) の溶融温度より 50℃ 高い 1150 (x=0), 1125 (x=0.05), 1100℃ (x=0.1) まで昇温し⁷⁾、溶融後 2 時間保持した。その後 5℃/min で降温し、10℃ おきに粘性測定を行った。Imoto らによると⁹⁾、溶融後の粘性の時間依存性 (時間変動) は小さく、2 時間の保持で十分である。

表面張力測定は、直径 2mm の Pt チューブを融液に浸す毛管法により行った。浸漬後急冷することにより Pt チューブ内で結晶化させ、結晶化部分の長さを上昇高さとし、表面張力を算出した。

3 結果と考察

図 1 には、粘性の温度依存性を示す。本研究での BBO の値は、Imoto らのものとはほぼ一致した⁹⁾。粘性は原料チャージ中での M 量の増加とともに増大したが、粘性の増大は、Ga 置換の場合のほうが Al 置換の場合より大きかった。

図 2 には、(1) 式のような Arrhenius プロットを示す。よい直線関係が得られた。

*¹ 現在：第 4 研究グループ

*² 現在：北見工業大学

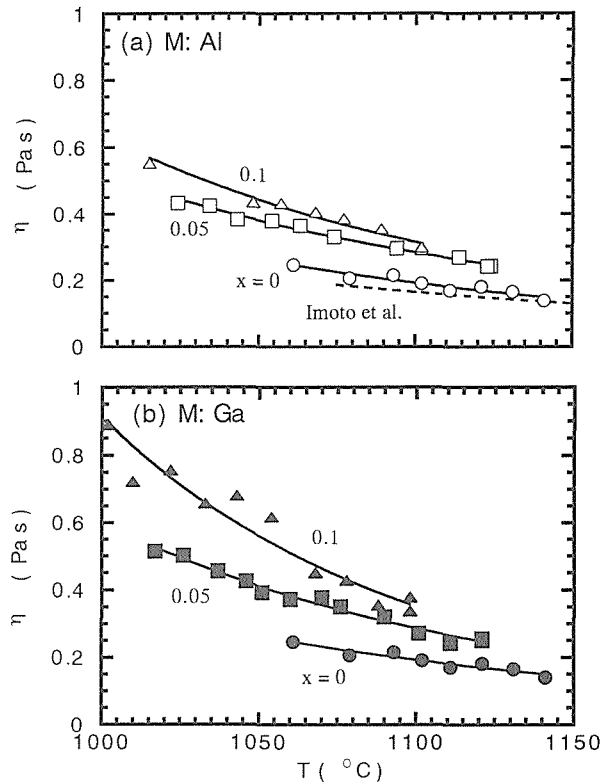


図1 Ba (B_{1-x}M_x)₂O₄ (M: Al, Ga) 融液における粘性, η , の温度, T, 依存性
(a)M: Al, (b)M: Ga.

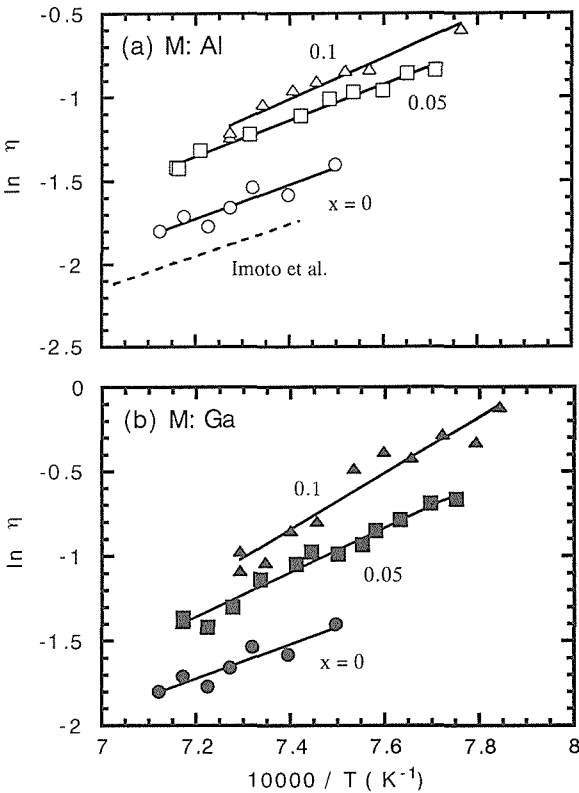


図2 Ba (B_{1-x}M_x)₂O₄ (M: Al, Ga) 融液における粘性, η , のアーレンiusプロット ($\ln \eta - 1/T$)
(a)M: Al, (b)M: Ga.

$$\eta = (h/V) \exp(E/RT) \quad (1),$$

ここで η は粘性, h は Planck's 定数, R は Gas 定数, T は温度である。 E と V は活性化エネルギーと粘性流動単位体積であり, 表1に示す値が得られた。それぞれの値は, 原料チャージ中の M 量の増加とともに増大した。Ga 置換での値は, Al 置換での値より大きかったが, これは Ga のイオン半径が Al より1.2倍大きいことから予想されることである。

一般に置換量が小さく, Al, Ga が低濃度溶質と見なせる場合には, 次に示すように粘性は溶質の濃度に比例することが期待される。

$$\begin{aligned} \eta &= \eta_0 + K_1c + K_2c^2 + \dots \\ &= \eta_0 + K_1c \quad (c \ll 1) \end{aligned} \quad (2),$$

ここで η_0 は BBO の粘性, K_1 , K_2 は定数, c は溶質濃度である。図3には, 粘性の1100℃における原料チャージ中の M 量依存性を示すが, 良い直線関係が得られた。1100℃での K_1 は5.8 (BBAO), 8.9 (BBGO) であったが, もちろん K_1 は温度に依存するものである。

図4 (a) には, 1100℃における毛管現象により Pt チュー

表1 Ba (B_{1-x}M_x)₂O₄ (M: Al, Ga) 融液における活性化エネルギー, E , と粘性流動単位体積, V , の原料チャージ中の M 量, x , 依存性。

x	M: Al			M: Ga	
	0	0.05	0.10	0.05	0.10
$E / \text{kJ mol}^{-1}$	85	89	103	108	139
$V / 10^{-3} \text{nm}^3$	5.6	5.8	18	31	368

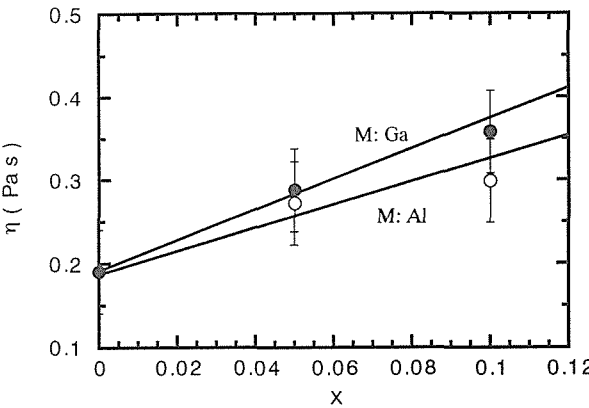


図3 1100℃における Ba (B_{1-x}M_x)₂O₄ (M: Al, Ga) 融液の粘性, η , の原料チャージ中の M 量, x , 依存性

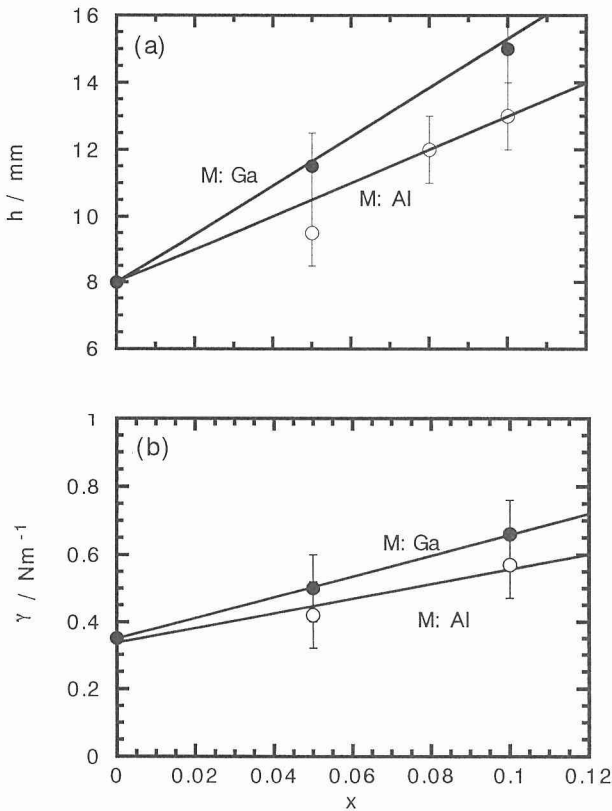


図4 (a)毛管法により測定した、1100℃における $\text{Ba}(\text{B}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_4$ (M: Al, Ga) 融液の上昇高さ, h , の原料チャージ中の M 量, x , 依存性, (b) 上昇高さより求めた表面張力, γ

ブ内を上昇した BBMO 融液の高さを示す。図 4 (b) には、高さから求めた表面張力を示す。ここで、BBMO 融液と Pt との濡れ性は BBO の場合と同じと仮定した¹⁰⁾。表面張力は、今回のような原料チャージ中の M 量 x が 0.1 以下の場合には、M 量の増加とともに増大した。また、Ga 置換の場合のほうが Al 置換の場合よりも値が大きかった。これもまたイオン半径の大小を反映している。

図 5 には、ハロゲンランプ炉において BBMO (M: Al) 棒状試料 (3 x 3 x 15 - 25 mm) の下端を加熱し、液滴を懸垂状態で溶融・結晶化させた場合の形状を示す。BBO ($x=0$) では溶融液滴は落下したが、BBMO (M: Al, $x=0.05-0.1$) では安定に形成・保持された。これは、BBMO (M: Al) では浮遊帯溶融法において溶融ゾーンの形成・保持が可能であることを示唆するものである。さらに、BBMO (M: Ga) においても、BBMO (M: Al) 以上の粘性、表面張力が得られたことから、溶融ゾーンの形成・保持が可能であると考えられる。

4 結言

BaB_2O_4 の B を M (M: Al, Ga) で置換した BBMO 融液の粘性を回転法で、表面張力を毛管法で測定した。BBMO の粘



図5 $\text{Ba}(\text{B}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_4$ (M: Al) 棒状試料 (3 x 3 x 15 - 25 mm) の下端懸垂溶融・結晶化後の形状
左: $x=0$, 中: $x=0.05$, 右: $x=0.1$

性、表面張力ともに、原料チャージ中の M 量の増加に比例して増大した。粘性の温度変化は Arrhenius 則で表された。BBMO の粘性、表面張力の値から、これらの置換により浮遊帯溶融法での溶融ゾーンの安定保持ができ、BBO では困難であった浮遊帯溶融法による単結晶育成が可能となり、単結晶の高品質化が期待される。

謝 辞

本研究の一部は、東北大学金属材料研究所新素材設計開発施設との共同利用研究として実施されたもので、ここに感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) C.T. Chen and G.Z. Liu: Ann. Rev. Mater. Sci., 16 (1986), 203.
- 2) K. Itoh, F. Marumo and Y. Kuwano: J. Cryst. Growth, 106 (1990), 728.
- 3) H. Kouta, Y. Kuwano, K. Itoh and F. Marumo: J. Cryst. Growth 114 (1991), 676.
- 4) Y. Kozuki and M. Itoh: J. Cryst. Growth, 114 (1991), 683.
- 5) 北村健二, J.K. Yamamoto: 無機材質研究所研究報告書, 76 (1993), 27.
- 6) Von K.-H. Hubner: Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., (1969), 335.
- 7) H. Kimura, T. Numazawa and M. Sato: J. Cryst. Growth 174 (1997), 308.
- 8) Y. Okano, T. Kawaguchi and T. Fukuda: J. Cryst. Growth (in press).
- 9) S. Imoto, S. Kimura, Y. Anzai and Y. Kuwano: J. Cryst. Growth, 135 (1994), 279.
- 10) H. Kimura, T. Numazawa and M. Sato: J. Cryst. Growth, 165 (1996), 408.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 波長変換単結晶, 木村秀夫, 日本電子材料技術協会第63

回金属材料委員会, 平成9年1月

(1997), 911-913.

(誌上)

- 1) Viscosity and surface tension change in BaB_2O_4 melt by substitution of Al or Ga for B, H. Kimura, M. Sato, K. Shimamura and T. Fukuda, J. Mater. Sci. Lett., 16

- 2) III族元素添加による酸化物融液の粘性変化に関する研究, 木村秀夫, 福田承生, 島村清史, 東北大学金属材料研究所新素材設計開発施設共同利用研究報告書, (1997), 21-22.

材料設計のための感覚量による高次元評価尺度の確立に関する研究

一般研究

計算材料研究部

栗原 豊，金子隆一，星本健一，田中千秋*

第2研究グループ

藤田充苗

平成6年度～平成8年度

要 約

材料設計には、「どんな材料を設計するか」という企画段階と、「どのように作るか」という研究段階が含まれている。今までは後者を材料設計の対象としてきた。そして、材料設計で企画段階のコンセプトを発掘する方法はあまり研究されていない。一部では、環境性、美的優位性などの新しい観点からの材料の改善や開発が検討されるようになり、感性を取り入れた景観材料などが研究されている。

本研究では、材料設計におけるアイデア創出のプロセスを解明し、新しい材料を発想するための発想法の検討を行った。

材料に関する専門知識を持たない一般の人々が材料を感性的にどのようにとらえているかを知るため、金属材料に関連した用語（材料の評価用語）または金属材料をイメージできる用語を刺激として与えたとき、どのような発想をして感性用語（さわやか、あでやかな、親しみやすいなど）で表現してくれるかについてアンケート調査を行った。アンケート結果を集計し、主成分分析法を用いて解析した。その結果、人々は材料の性質を感性的に表現する場合、はじめに材料の性質を人間の機能にあてはめ、その後、感性的に表現していることが明らかになった。

これらの研究成果に基づいて、材料設計におけるアイデア創出のプロセスを検討した。すなわち、刺激用語から感性用語への変換過程を新素材の発想法へ発展できないか検討した。例えば、人間の感覚系では視覚、聴覚、嗅覚、味覚、触覚があるが、それらの代替えとして各種センサーがある。このように人間の機能を選び出し、それに対応する材料の特性や機能に変換する思考過程をシステム化しておけば、材料開発のための発想のヒントが得られるのではないかと考えた。そこで、思考過程のシステム化に必要な人間の機能と材料の特性に関する情報（各種名称）を収集した。システム化には、品質機能展開法：QFD（Quality Function Deployment）を用いた。この方法は、人間の機能と材料の特性や機能との関係をマトリックス表で表し詳細な対応づけができる。さらに、これらの関係の強さの度合いも表示できる。この品質機能展開法を用いて「アイデア発想支援システム」の基盤を構築した。現在、本システムは、人間の機能として約80項目、それらに対応する材料として約130項目で構成されている。

方法について検討した。

1 目的

材料設計を整理すると、材料開発の企画段階にあたるコンセプトを発掘する革新型材料設計と既存の材料を改良する改良型材料設計とに分けて考えることができる。そして、改良型材料設計では、これまでに種々の研究を行い報告してきた。すなわち、既存の実験データを統計的に解析し、その結果を用いて強力鋼の合金設計¹⁾を可能にした。また、官能検査を応用して材料の顕微鏡組織と材料の性質との関係を系統的に整理し、組織制御（材料の組織と性質は密接な関係がある）用データベースの基盤を築いた^{2,3)}。

本研究では、革新型材料設計の確立を目指し、材料設計や新製品開発のためのアイデアの抽出、材料ニーズの発掘

2 方法

2.1 アンケート調査

人々が材料を感性的にどのようにとらえているかを知るため、金属材料に関連した用語または金属材料をイメージできる用語を刺激として与えたとき、どのような発想をして感性用語で表現してくれるかをアンケート調査によって調べた。まず、刺激を与えるための用語について検討した。金属材料に関する用語は専門用語が多く使われており、特性値名を直接用いている場合もある。特性値名をそのまま調査に使用すると、パネラー（一般の人）には用語の意味を理解することが困難だと考えられるので、ごく一般的で分かりやすい材料の性質を表す用語（強い、軽い、硬い、しなやか、丈夫など）として、15用語を使用した。次に、刺激を受けたときに表現する感性用語⁴⁾は、対比のある用

* 退官

語（男性的な－女性的な，和風－洋風など）29組と対比のない用語（さわやか，わくわくなど）16用語の2種類を使用した。

アンケート調査は，材料に関係した用語と感性用語とでマトリックス表を作成し行った。そのマトリックス表の概要を表1に示す。アンケート調査の対象としたパネラーは，なるべく自然に，広く金属材料に対する情報を得るため，専門知識を持たない一般人29名である。そして，表1に示した調査表において，材料に関係した用語（横の用語）からイメージされる感性用語（縦の用語）の場所（交点）に○印をつけてもらった。

2. 1. 1 アンケート結果の解析及び考察

アンケート調査データは，膨大なデータ量であったので，集約して検討した。集約方法は，主成分分析法を用いた。データの解析を行うにあたって，データはアンケート調査表の○印を1，無印を0として使用した。解析は，感性用語について対比語のある用語と対比語のない用語に分け，それぞれについて行った。

まず，対比語のあるデータについて解析した結果を図1に示す。図1より，各軸の意味づけを行うと，第1主成分

（C1）は「動的な－静的な」，「ハッキリした－ぼんやりした」，「意外な－当然の」及び「斬新な－ありふれた」の用語の重みが大きな値を示していることから「第一印象」とか「見た感じ」のような外観的なものを表現していると考えられる。次に，第2主成分（C2）は，「繊細な－粗野な」，「自然な－人工的な」，「単純な－複雑な」及び「大まかな－細やかな」の用語の重みが大きな値を示していることから内面的なものを表していると考えられる。また，

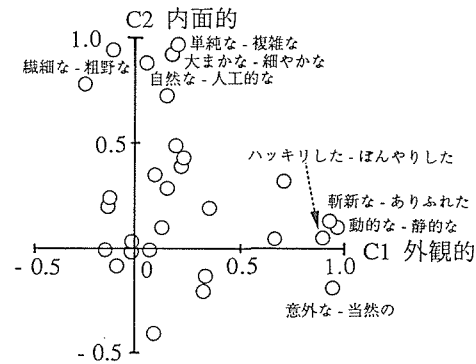


図1 主成分分析結果の二次元図（対比語あり）

表1 アンケート調査表

感性用語 - 材料関連用 対応表		材料関連用語														
		強い	軽い	硬い	しなやか	丈夫	貯える	精密	曲げる	延ばす	接着	切断	混ぜる	振動	燃える	溶ける
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
感性用語	ヤングの - アダルトの															1
	若々しい - 老練な															2
	円熟した - 未熟な															3
	繊細な - 粗野な															4
	男性的な - 女性的な															5
	感情的な - 理想的な															6
	個性的な - 平凡な															7
	貴族的な - 庶民的な															8
対比語	さわやかな -															30
	可憐な -															31
	刺激的な -															32
	華やかな -															36
	わくわくする -															37
	エロチックな -															38
	セクシーな -															39
	ふさわしい -															44
	ほほえましい -															45

この2つの主成分（C 1，C 2）で、データが持つ情報の約18%を表していた。

次に、対比語のないデータについて解析した結果を図2に示す。図2より、各軸の意味づけを行うと、第1主成分は「さわやかな」、「ほほえましい」及び「気持ち良い」などの用語の値が大きいことから、親密感を表しているのではないかと考えた。第2主成分は、「セクシーな」、「色っぽい」及び「華やかな」などの用語の値が大きな値を示していることから、快楽度を表しているものと考えた。また、2つの主成分で、アンケート全体の持つ情報の約30%を表わしていた。対比語のあるデータの解析結果と対比語のないデータの解析結果を比較すると、後者の集約後の情報量が約2倍で、対比語がない方がより明確に感性用語をイメージできる傾向が現れていると考えられる。

さらに、材料に関する用語から快楽度のような興味ある尺度を引き出したことについて、材料の関連用語（刺激用語）と感性用語との関係を詳細に検討した。検討は主成分分析の結果から得られるスコア及びアンケートの集計結果を用いて行った。アンケートの集計結果を表2に示す。表2より、刺激用語の「しなやか」を感性用語の「華やかな」、「エロチックな」、「セクシーな」及び「色っぽい」で表現した回答者は、延べ27名である。また、「燃える」から「華やかな」などで表現した回答者は、延べ20名である。すなわち、快楽度の要因となった「華やかな」、「エロチックな」、「セクシーな」及び「色っぽい」の感性用語は、刺

激用語の主に「しなやか」及び「燃える」などからイメージされたと考えられる。そこで、アンケート回答者に面接調査を行った。その結果、特に「しなやか」からは、「歌舞伎や日本舞踊などの人体の動作がイメージされ、そのことから「セクシーな」などの用語が連想された」旨の回答が得られた。このことから、刺激用語から感性用語への関連を検討すると、ある媒体を通すことによって比較的安易に関連づけが行えることに注目できた。そして、何かを発想させるプロセスとして、一つの変換機能を存在させることが有益ではないかと考えられた。すなわち、人の動作及び機能と種々材料との関連を検討することによって、アイデアを発想するためのヒントを得ることが期待される。

2. 1. 2 小括

新材料などのアイデアを抽出する方法を検討するため、人々に材料をイメージできる用語を与えたとき、人々がどのような発想を行って感性用語で表現するかアンケート調査した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) アンケートの解析結果から、感性は親密感のような外観的なもの及び快楽度のような内面的なものから成り立っていると考えられる。
- (2) 何かを発想させるプロセスとして、一つの変換機能を存在させることが有益であると考えられる。

2. 2 アイデア発想支援システムの構築

何かを発想させるプロセスとして、変換機能を存在させることが有益であることから、新しい材料を発想させる変換機能として人体の機能を用いた。そして、新しい材料を発想させる思考過程をシステム化するため、品質機能展開法⁵⁾：QFD（Quality Function Deployment）を用いた。品質機能展開法は、日本科学技術連盟によって広く活用方法の研究が行われ、新製品の開発における発想法の研究⁶⁾に利用されている。また一方では、環境性、美的優位性などの観点から、人体や生物を理想モデルとして、発想を促す考え方も報告⁷⁻⁹⁾されている。しかし、人体の機能から新しい材料を発想させる思考過程をシステム化した例は見あたらなかった。そこで、QFDを活用しアイデア発想支援システムの構築を試みた。

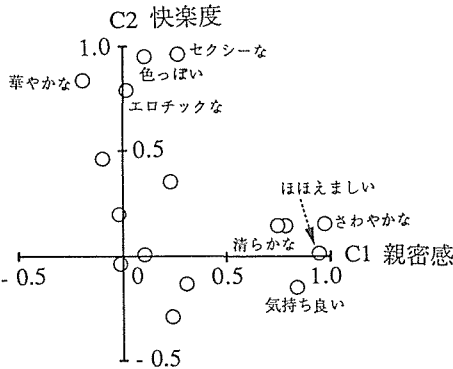


図2 主成分分析結果の二次元図（対比語なし）

表2 アンケート調査の集計結果

感 性 用 語	材 料 関 連 用 語（刺激） n = 2 9														合 計
	強い	軽い	硬い	しなやか	丈夫	貯える	精密	曲げる	延ばす	接着	切断	混ぜる	振動	燃える	
華やかな	4	1	1	6	0	1	0	0	0	0	0	1	0	4	18
エロチックな	2	4	0	5	1	0	1	0	0	0	2	1	0	8	24
セクシーな	4	0	1	7	0	0	0	1	0	0	0	0	2	5	27
色っぽい	2	1	0	9	0	1	0	1	0	1	0	0	0	3	21
合 計	12	6	2	27	1	2	1	2	0	1	2	2	2	20	90

2. 2. 1 機能展開表作成のための人体の機能の調査

品質機能展開法の機能展開表を作成するため、人体の機能の調査を行った。人体の機能の調査は、医学の入門書など¹⁰⁻¹²⁾を参考にして一般的な用語（データ）収集を行った。さらに、用語を層別及び階層化した。選出した用語を表3に示す。表3より、まず、人体を頭部、躯幹部及び四肢部の3つに層別した。さらに、頭部は神経系及び感覚系に階層化され、神経系では記憶などがあり、感覚系では官能検査でよく使われる五感などがある。躯幹部は、臓器が器官としてあり、その機能を対象として取上げた。そして、四肢からは、腕及び脚の機能をデータとして採用した。

2. 2. 2 機能展開表作成のための材料の性質調査

同様に、材料の性質、特性及び材料の調査は、金属材料及び新素材集など¹³⁻¹⁵⁾からデータを集め、表4に示す。表4より、例えば、機械的性質は、高強度、高温強度などの特性に分類される。そして、それぞれの特性を有する材料を階層下に示した。

2. 2. 3 機能展開表の作製

人体の機能と材料の性質を機能展開表にまとめた。機能展開表の概要を表5に示す。表5より、機能展開表は縦の要求品質に人体の機能として約80項目ある。この約80項目について、表3に示したように部位、系、器官及び機能の4段階に階層化し、4次まで表示した。横の品質要素は材料の性質として9項目で、1次まで表示した。なお、実際に作成し、活用している機能展開表は、表4に示した性質、特性及び材料の3段階に階層化されている。まず、材料の性質の階層下に材料の特性として約60項目ある。さらに、材料の特性の階層下に材料が約130項目ある。また、材料の用途についてもそれぞれ階層化（4次）してあるので、いつでも使用可能である。

2. 2. 4 機能展開表の活用及び考察

機能展開表（表5）の活用方法について述べる。表5より、◎、○、△印及び無印は、要求品質（人体の機能）と品質要素（材料の性質）との対応関係の強弱を示す。◎印は強い対応がある、○印は対応がある、△印は対応が予想される及び無印は対応づけが困難であることを意味する。例えば、要求品質の人体→頭部→神経系→大脳の記憶は、材料の機械的性質及び化学的性質に◎印がついている。前者は形状記憶合金、後者は写真のフィルム（塩化銀が光と反応し、ものを記憶する）である。また、頭部の感覚系では、視覚、臭覚、味覚、聴覚及び触覚それぞれにセンサーがある。例えば、臭覚ではアルコールを電気抵抗で測定するセンサーがあり、酒気帯運転のチェックに使われている。変わったところで、循環器系の血管は、血液を輸送している。血液は、白血球や赤血球などいろいろなものを運んでいる。そして、血液は、電気的性質と強い対応関係を示す。対応する材料として銅線（電線）があり、銅線は電気を通し、電圧と電流といった複数の性質の物を輸送することができる。同様に、輸送する材料ではガラス（光ケーブル）があるが、光ケーブルは光を信号として送ることから自律神経と対応関係があると考えた。このように、対応関係を検討すると種々の問題が提起され、思わぬ方向に発展し、アイデアのヒントが得られると思われる。ここに紹介した人体の機能は表面的なものに過ぎず、人体の機能をさらに詳細に分類すれば新しい性質の発案や対応づけが困難であった性質との対応づけを可能とすることが考えられる。また、機能展開表は要求品質、品質要素及びそれらの対応関係の強弱などの加筆、修正が必要である。そこで、本機能展開表をコンピュータに取込み、修正などが簡単に行える「アイデア発想支援システム」の基盤を構築した。

表3 人体の機能の分類

部 位	系	器 官	機 能
頭	神 経	大 脳、脳下垂体前後葉、 大 脳 溝、大 脳 辺 縁、 大 脳 回	意 識、言 語、記 憶、痛 み、反 射、 ニューロン、脳波、睡眠、思考、制御、 読 む、書 く、計 算、自 律 神 経
	感 覚	目、鼻、口、耳、皮膚	視 覚、臭 覚、味 覚、聴 覚、触 覚、 唾 液、腺、夢、痛 み、食 欲、発 汗、 保 護、温 度、疲 労、接 続、置 換
軀	循 環 器	心 臓、血 管、リンパ管	循 環、交 換、脈 拍、赤 血 球、輸 送、 白 血 球、制 御、Rh 因 子、血 液 型、 撃 退、信 号、通 信
	呼 吸 器	肺、気 管、気 管 支	呼 吸、交 換、肺 活 量、吸 引、排 気
幹	消 化 器	胃、腸、肝臓、胆のう、 食 道、十 二 指 腸、消 化 腺	消 化、吸 収、分 解、排 出、製 造、 膨 張、収 縮、移 動、肝 臓、保 護
	ホルモン	甲 状 腺、催 乳、性	活 性 化、生 産、遺 伝、性 別、老 化
四 肢	腕	手、腕、骨、筋肉、指、 体 毛	つかむ、投げる、運ぶ、持つ、 回 転、発 熱、防 御、保 護、摩 擦
	脚	足、アキレス腱	蹴 る、走 る、跳 ぶ、移 動、伸 縮、 可 動、踏 む、攻 撃、発 電、屈 伸

表4 材料の性質の分類

性質	特 性	主 な 材 料
機械的	高強度 高温強度 比強度 高靱性 高温靱性 高硬度 高温硬度 超弾性 形状記憶 超塑性 制振性 耐摩耗 潤滑	超強力鋼、金属間化合物、粉末冶金、7075合金、クワッド材料、高強度セラミックス 超耐熱合金、共晶合金 Ti合金、Al合金 マルエージ鋼、高靱性セラミックス Ti合金、Mn合金、Al合金 Co合金、高硬度セラミックス Cr-W合金 Ni-Ti合金 Cu-Zn合金、Ni-Ti合金 Zn-Al合金、Cu-Al合金、Al-Li合金、Cu-40%Zn合金 Fe-Cr-Al合金、Mg-Zr合金、12%Cr合金 Mo-Co-Si合金、Mo-Ni-Si合金、耐摩耗性セラミックス 潤滑性セラミックス
化学的	耐食 分離 触媒 吸・脱着 酸素貯蔵 イオン伝導 電気化学特 性	アモルファス合金、耐食性セラミックス Li化合物 Pt、Au、Pd、触媒性セラミックス 吸・脱着性セラミックス Ni-Li合金、Fe-Ti合金、Mg-Mn合金、Fe-Cr合金 イオン伝導性セラミックス Ni-Cr合金 Ge-P化合物、Zn-Se化合物、酸化W-Fe合金、窒化物、炭化物
電気的	超電導 絶縁 半導 圧電 焦電 誘電 熱電変換 光電	金属間化合物、超電導合金、超電導セラミックス 絶縁性セラミックス、窒化Al化合物 Ge-Si化合物、Zn-Se化合物、半導性セラミックス 圧電性セラミックス 焦電性セラミックス 誘電性セラミックス Ge-Si化合物、Pb-Te化合物、Al-B化合物 アモルファス金属
電子的	熱電子放射 光電子放射 電磁波吸収	La-S化合物 Cd-S化合物、Cd-Se化合物 Ba-酸化Ti化合物
磁気的	軟磁 硬磁 非磁 透磁 磁気バブル効果 磁性流体 ホール効果	Fe-Nb合金、Al-Ni-Co合金、Te-Fe合金、Fe-Co合金、軟磁性セラミックス Fe-Nb合金、Al-Ni-Co合金、Te-Fe合金、Fe-Co合金、硬磁性セラミックス 高Mn鋼、Mn-Ni-Co合金、非磁性セラミックス Ni-Mo鋼、Ni-Cr鋼、Ni-Nb合金 Gd-Co合金、Gd-Fe合金、酸化Ga-Gd合金 酸化Fe系金属 In-Ga系金属、Ga-As系金属、ホール効果セラミックス
熱的	超耐熱 断熱 伝熱 発熱 熱膨張 極低温 赤外線放射	Co-Cr合金、金属間化合物、超耐熱性セラミックス 発泡金属、断熱性セラミックス 伝熱性セラミックス Ni-Cr合金、Fe-Cr合金 ハステロイ合金、低熱膨張性セラミックス 9%Ni合金、Ni-Cr合金、Mn-Cr合金、Ti合金 W合金、赤外線放射性セラミックス
光学的	感光 透光 導光 偏光 光選択反射 光導電 光磁気記録	感光性セラミックス 透光性セラミックス 導光性セラミックス 偏光性セラミックス 酸化Ti合金 アモルファス金属 Fe-Tb合金、Co-Gd合金、Fe-Dy合金
生体的	生体適合	316ステンレス合金、Ti合金、Cr-Mo-Co合金、 生体適合性セラミックス
放射線の	中性子減速 中性子吸収 放射線ソフレーション	B-ステンレス合金、Fe-Cr-W-V合金、インコネル、酸化Be化合物 B-ステンレス合金、Fe-Cr-W-V合金、インコネル、 窒化B化合物、炭化B化合物 硫化Zn合金

表5 機能展開表

要 求 品 質					品質要素	0 次	材 料							
						1 次	機械的性質	化学的性質	電氣的性質	電子の性質	磁氣的性質	熱的性質	光学の性質	生態的性質
0 次	1 次	2 次	3 次	4 次										
人 体	頭 部	神 經 系	大 腦	睡 眠			△							
				記 憶	◎	◎								
				反 射	○									
				腦 波			△							
				自 律 神 經							○			
		感 覚 系	目	視 覚							○			
			鼻	臭 覚			○							
			口	味 覚		○								
			耳	聴 覚							○			
			皮 膚	感 覚			○							
	軀 幹 部	循 環 器 系	心 臓	循 環										
				ポ ン プ										
			血 管	輸 送			◎							
				脈 拍										
				血 圧										

2. 2. 5 小括

新しい材料の開発を行うためのアイデアの抽出方法について検討し、以下のことが明らかになった。

1) アイデアを発想させる方法として、品質機能展開法の活用が有効であると考えられる。

2) 人体の機能を理想のモデルとし、材料設計や新製品開発のための「アイデア発想支援システム」の基盤を構築することができた。

3 結言

新しい材料の開発や新製品開発を行うためのアイデアの抽出方法について検討した。まず、人々に材料をイメージできる用語を与えたとき、どのような発想を行って感性用語で表現するかアンケート調査した。次に、新しい材料のアイデアを発想させる方法について検討し以下のことが明らかになった。

1) アンケート調査から、何かを発想させるプロセスとして一つの変換機能を存在させることが有益であると考えられた。そして、変換機能として、人体の機能を利用することが考えられた。

2) アイデアを発想させる方法として、品質機能展開法の利用が有効であると考えられた。そして、人体の機能（要求品質）と材料の性質（品質要素）を用いた機能展開表を作成することができた。

3) 機能展開表をコンピュータに取込み、要求品質や品質要素の追加、要求品質と品質要素との対応関係の記入及び修正などが簡単に行える「アイデア発想支援システム」の基盤を構築することができた。

参 考 文 献

- 1) 栗原 豊，藤田充苗：材料科学，Vol.24 No.3（1988）p. 150-157.
- 2) 栗原 豊，金子隆一，星本健一，藤田充苗：材料科学，Vol.28 No.5（1991）p.245-251.
- 3) 金子隆一，栗原 豊，藤田充苗：材料科学，Vol.30 No.6（1993）p.315-321.
- 4) 田村ほか：品質機能展開研究会研究分科会報告，第6年度（1994）p.19.
- 5) 赤尾洋二：品質機能展開，日科技連出版，（1990）.
- 6) 西原良治：新製品開発のためのイメージ展開型QFD.
- 7) 牧島象二：engineers（1969）p.2-6.
- 8) 江川幸一：鉄と鋼 Vol.80 No.5（1994）p.222-226.
- 9) 瀬川正明：新製品開発入門，日科技連出版，（1992）第3年度QFD研究会資料，日科技連（1991）.
- 10) 高橋長雄：からだの手帳，BLUE BACKS，講談社，（1989）.
- 11) 山田英智：（訳）図解解剖学辞典，医学書院，（1986）.
- 12) 中野昭一：図解生理学，医学書院，（1985）.
- 13) 通産省基礎産業局基礎新素材対策室：新素材便覧通産資料調査会，（1990）.

- 14) 金属系新素材：科学技術庁金属材料篇，日刊工業新聞社，(1986).
- 15) 柳田博明：セラミックセンサー，BLUE BACKS，講談社，(1988).

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 材料設計への感性の応用，金子隆一，栗原 豊，藤田充苗，星本健一，田中千秋，日本鉄鋼協会，1995.
- 2) 材料開発における金属材料の感性的評価とその応用，栗原 豊，金子隆一，藤田充苗，星本健一，田中千秋，日本科学技術連盟シンポジウム，1995.
- 3) 材料ニーズ発想システム確立における QFD の活用，栗原豊，金子隆一，藤田充苗，星本健一，田中千秋，日本科学技術連盟シンポジウム，1995.

分子動力学法による破壊の初期過程に関する研究

基盤研究

計算材料研究部

楠 克之

平成6年度～平成8年度

要 約

単純な結晶系について、原子モデルに基づく分子動力学シミュレーション実験を行い、応力を受けたときの結晶の変形の様子、結晶構造による変形モードの相違等を調べた。また、(連続体力学に基づくシミュレーション実験では一般的に用いられている手法である) 周期境界条件のあるなしで、シミュレーション実験の結果がどう変わるかを調べた。その結果、周期境界条件を設定した引っ張り試験の場合には、fcc 結晶・bcc 結晶いずれの場合も脆性破壊が起こること、周期境界条件を設定しない引っ張り試験の場合には、fcc 結晶では温度によらず塑性変形が、また、bcc 結晶では、温度によって脆性破壊と延性破壊の両方が起こるといふ結果が得られた。この結果は、現実の金属結晶において認められているいわゆる“structure-property relation”を再現していることを意味している。以上の結果から、脆性破壊を含む広い意味での破壊のシミュレーション実験においては、周期境界条件を設定しない場合に現実の問題に対応した結果の得られることが示された。

1 緒言

これまでの連続体力学に基づく計算(たとえば、有限要素法)では、破壊の問題についての原子レベルでの取り扱いが不可能であり、さらに、周期境界条件下で問題を解く手法が一般的に用いられてきている。このような手法は、あらかじめ亀裂の弾塑性解析という問題に限定した場合に有効な手段であり、それなりの成功をおさめてきた。さて、亀裂、あるいは、すべりの発生・進展から結晶が破断に至る過程は、一般に加速度的に局所応力の増加する非線形現象である。したがって、その過程のごく初期の、すなわち原子レベルでの応力・歪みの状態が、その後の破壊の全体を決定することが想像される。また、計算の便宜上用いられている周期境界条件という拘束条件の下での計算は、現実の問題をただしく反映していないおそれがある。さらに、単純な結晶構造をもつ結晶の脆・延性破壊についてこれまで経験的に知られている“structure-property relation”がシミュレーション実験でどこまで再現され得るかという課題がある。これらの点を踏まえ、本研究では、単純な立方晶系の結晶に応力がかかったときの変形の様子について、どのような場合に脆性・延性破壊が起こるのかを明らかにすることを目的として、原子モデルに基づく分子動力学計算を行う。また、どのような手法を用いれば、問題を亀裂の発生と成長ということに限定せずに脆・延性の問題を統一的に扱うことのできるかを、シミュレーション実験を用いて検討する。

本報告書の構成は以下のとおりである。本節に続く第2節では分子動力学法による引っ張り試験のモデル化と本研

究で用いた原子間ポテンシャルについての簡単な説明を記す。第3節では周期境界条件を設定した場合とそうでない場合についてのシミュレーション実験で得られた結果を示し、この結果についての比較検討を行う。第4節(結言)では、本研究の結果を踏まえ、計算機を用いた破壊のシミュレーション実験についての今後の展望について述べる。

2 シミュレーションの方法

2. 1 引っ張り試験のモデル化

重複を避けるため、分子動力学法についての詳細は前報¹⁾を参照していただきたい。さて、実験試料として、本研究では、距離の関数で与えられる原子間ポテンシャルで構成した十分大きな結晶から、適当なサイズの結晶を切り出し、試料として用いる。引っ張り軸に垂直な原子面のうち、試料の上下の各一面のみを引っ張り試験の際のチャックとする。これらの面上の原子(チャック原子)の座標(x_i , y_i , z_i)のうち x_i と y_i を固定し、 z_i を時間 $\Delta \tau$ 毎に一斉に Δz だけ強制的に変化させる。ここで、 i は原子のインデックスである。非チャック原子は、原子間ポテンシャルによる相互作用をととして、チャック原子の変位につれて変位(緩和)することになる。

現実の引っ張り試験の場合の負荷応力に相当する応力 σ は、チャック原子に働く z 軸方向の力 f_i^z の総和をチャック原子面の面積 S_c で割ったものになる。

$$\sigma = \sum f_i^z / S_c \quad (1)$$

ただし、 f_i^z は(6)式で与えられる。また、歪み速度 ϵ は、

$$\epsilon = 2\Delta z / \Delta \tau. \quad (2)$$

原子 i に働く応力テンソル $\tau_i^{\alpha\beta}$ は次式で定義される (α と β は方向 (または, 距離ベクトルの成分) を示す)。

$$\tau_i^{\alpha\beta} \Omega_i = \sum_j \tau_{ij}^{\alpha\beta}, \quad (3)$$

$$\tau_{ij}^{\alpha\beta} = f \alpha_{ij} \beta_{ij}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} f \alpha_{ij} &= -\partial E_{\text{tot}} / \partial \alpha_{ij} \\ &= -dE_{\text{tot}} / dr_{ij} \cdot \alpha_{ij} / r_{ij}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$f_i^{\alpha} = \sum_j f_{ij}^{\alpha}, \quad (6)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_i - \alpha_j. \quad (7)$$

ここで, Ω_i は原子 i の体積, E_{tot} は系全体のエネルギーである。

2. 2 原子間ポテンシャル

本研究では, 原子間の相互作用を記述するために, 距離のみの関数として表現される単純な二体の原子間ポテンシャルを用いた。fcc-Cu 結晶には Lennard-Jones 型を, bcc-Fe 結晶にはスプライン関数型の Johnson ポテンシャルを用いた。一般に金属結晶では異方性のために Cauchy の関係 (すなわち, $C_{12}=C_{44}$) が成立しないが, これらのポテンシャルで構成された結晶では, 中心力のためにこの関係が成立してしまうことになる。しかしながら, このような問題は, 本研究の結果に影響しないことを示すことができる。(紙面の都合から本報告では, 異方性をただしく取り入れた多体ポテンシャルによるシミュレーション実験の結果の報告は省略する。このことについては, 次期の研究報告で明らかにする)。以下に, それぞれのポテンシャルの形と特徴を簡単に記す。

2. 2. 1 Lennard-Jones 型ポテンシャル

このポテンシャルは fcc の結晶構造と格子定数²⁾の他に凝集エネルギー³⁾も再現する。

第 6 近接と第 7 近接の間の位置 R_c に滑らかなカットオフを持つポテンシャル Φ を次式で表現する。

$$\Phi(r) = \epsilon \{ (\sigma/r)^8 - (\sigma/r)^4 \} + c + d. \quad (8)$$

ただし,

$$\begin{aligned} \epsilon &= 5.036947 \times 10^{-12} \text{ erg} \\ \sigma &= 2.209508 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ c &= -1.279477 \times 10^{-13} \text{ erg/cm} \\ d &= 8.237206 \times 10^{-13} \text{ erg} \\ R_c &= 5.112 \times 10^{-8} \text{ cm}. \end{aligned}$$

2. 2. 2 Johnson ポテンシャル⁴⁾

このポテンシャルは bcc-Fe の結晶構造と格子定数の他に, 弾性定数, 原子空孔の形成エネルギー等を再現する。(ただし, 凝集エネルギーは再現しない)。一般に, 中心力の二体ポテンシャルで構成された結晶では, fcc や hcp 等の稠密構造の方が bcc 構造よりもエネルギー的に安定になる。このため, このポテンシャルでは bcc 構造が安定になるように特別な配慮 (第 2 と第 3 近接の間の位置に設定された短く滑らかなカットオフと鍋底型のカーブを持つ) のもとに考案されている。ポテンシャル Φ は次式で表現される。

$$\Phi(r) = \alpha_i (r - \sigma_i)^3 + \beta_i r + \gamma_i, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (9)$$

ポテンシャルのパラメータを表 1 に示す。

3 引っ張り試験

格子定数を単位として $10 \times 10 \times 10$ のサイズの結晶試料を前述のポテンシャルを用いて構成し, 試料の各稜を $\langle 100 \rangle$ 方向に平行になるようにする。欠陥のない結晶試料とこの結晶の中心の 3 枚の原子面の一部を切り取った試料を作成し, モード I の引っ張り試験を行った (引っ張り方向は $[001]$ 方向 (z 軸) に平行)。この場合, 非周期境界条件下の試験では試料側面に切り欠きが, 周期境界条件下の試験では試料内部に空洞ができるようにした (図 1)。試料

表 1 bcc-Fe についての Johnson ポテンシャルのパラメータ。
 $\Phi(r)$ に関する単位は eV。

i	r の範囲 (Å)	α_i	σ_i	β_i	γ_i
1	1.9-2.4	-2.195976	3.097910	2.704060	-7.436448
2	2.4-3.0	-0.639230	3.115829	0.477871	-1.581570
3	3.0-3.44	-1.115035	3.066403	0.466892	-1.547967

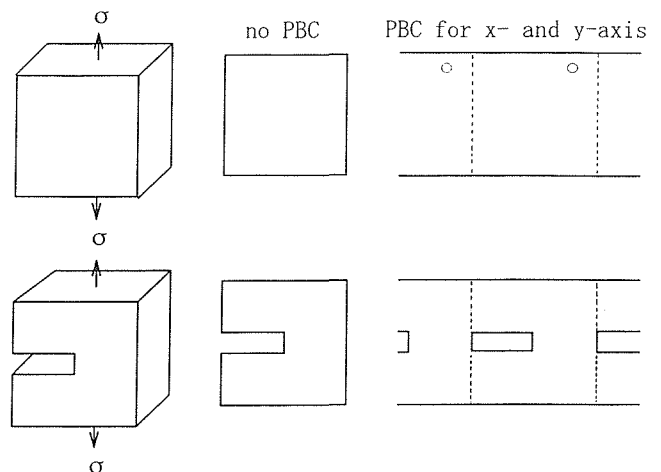


図 1 引っ張り試験のための試料の外形。
上は切り欠きのないもの。下は切り欠きをつけたもの。応力軸は z 軸に平行にしてある。

に含まれる原子数は fcc-Cu の場合は4631個, bcc-Fe の場合は2196個である。引っ張りは, 4 ステップ毎に上下のチャック原子を z 軸に沿って反対方向に格子定数の 10^{-5} だけ移動させることにより行った。この場合, 1 ステップの時間は金属原子のプラズマ振動の周期に近い値 (τ) の $1/100$ に設定した。 τ の値は, fcc-Cu の場合 1.01×10^{-13} s, bcc-Fe の場合 3.97×10^{-13} s である。これらの試料をあらかじめ 1K 近傍の温度で 10^4 ステップの時間初期緩和させたのち, 10^4 ステップをかけて 10K と 300K まで昇温し, さらにこれらの温度で 3×10^4 ステップの間焼鈍した後, 引っ張りを開

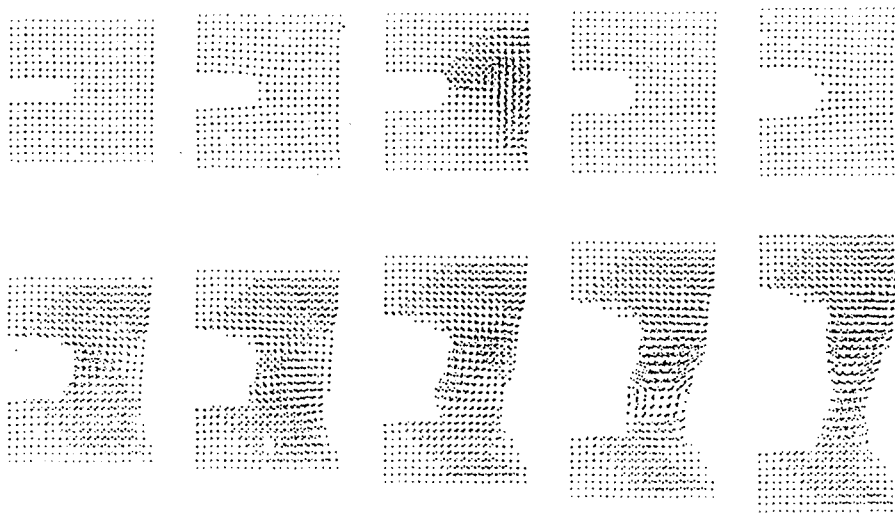
始した。次に fcc-Cu と bcc-Fe の非周期境界条件下での引っ張り試験と, fcc-Cu の周期境界条件下での引っ張り試験の結果を記す。

3. 1 周期境界条件を設定しない場合

異なった温度における引っ張り試験中の試料の変形の様子を, fcc-Cu 結晶 (図 2), および, bcc-Fe 結晶 (図 3) について示す。これらの図は, 全原子を y - z 面に投影したものである。

fcc-Cu 結晶の場合には, 図から明らかなように, 10K と 300K のどちらの温度においてもすべり変形による延性破

Cu (fcc), 10K



Cu (fcc), 300K

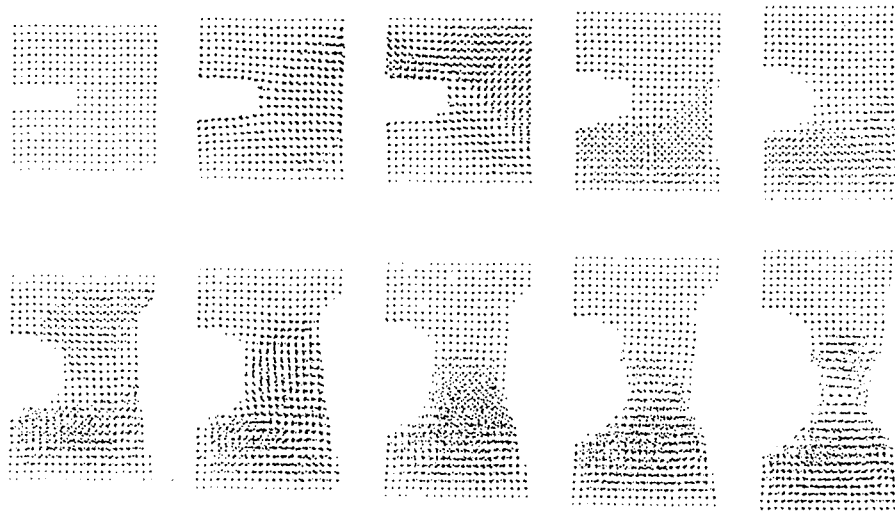


図 2 周期境界条件を設定しない場合の, fcc-Cu の引っ張り試験の結果。
応力は紙面に平行に上下にかけてある。温度が 10K でも 300K でも切り欠き先端部から発生したすべりによる塑性破壊が進行していることが判る。

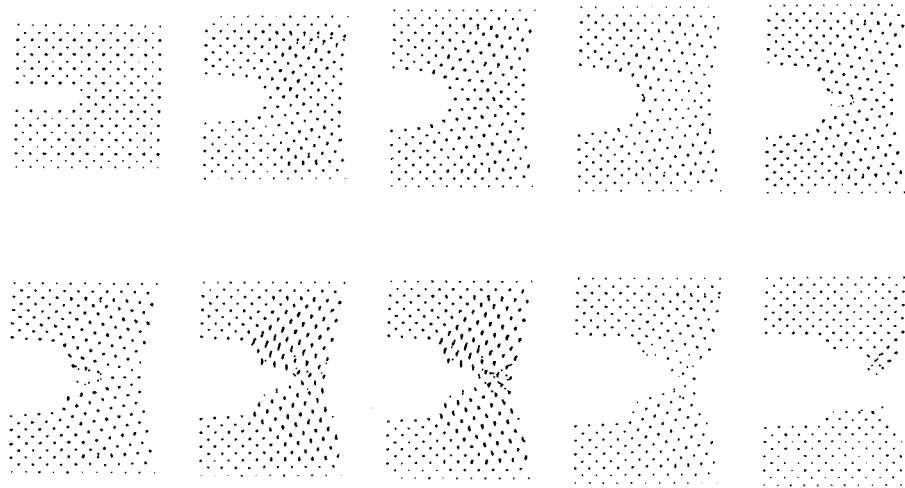
壊をした。この場合のすべり系は、 $\langle 110 \rangle \{111\}$ であることが判る。このすべり系は、現実の fcc 金属の単結晶のすべり系と一致している。このように、fcc-Cu 結晶が延性的に破壊する結果は、どのような形態の結晶を用いても、また、結晶中にどのような欠陥を導入しても、引っ張り温度によらず変わらない結果が、予備的シミュレーション実

験で得られた（その詳細については省略する）。さらに、このような延性破壊の様子は、多体のポテンシャルを用いたシミュレーション実験でも同様である。（その結果については、次期報告書に詳述する予定である）。

bcc-Fe 結晶の場合には、fcc-Cu 結晶の場合の結果と大きく異なっており、温度によって破壊の形態が脆性的なも

no PBC

$\alpha\text{-Fe (bcc), 10K}$



$\alpha\text{-Fe (bcc), 300K}$

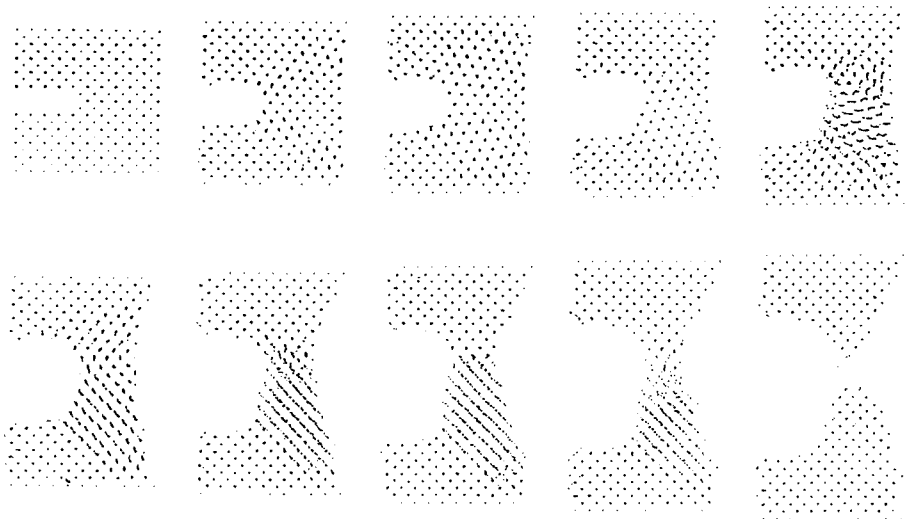


図3 周期境界条件を設定しない場合の、bcc-Fe の引っ張り試験の結果。
応力は紙面に平行に上下にかけてある。温度が10K の場合は、切り欠きから発生したクラックの進展によって脆性破壊が、また、300K では切り欠き先端部から発生したすべりによる塑性破壊が進行していることが判る。

のと延性的なものに分かれるという結果が得られた。すなわち、10K では、応力方向に垂直な切り欠き面にそってクラックが進展している。これに対して、300K では切り欠き部分の先端から発生したすべりによる塑性変形が進行している。この場合のすべり系は、 $\langle 111 \rangle \{110\}$ であることが判る。このすべり系は、現実の bcc 金属の単結晶のすべり系である、 $\langle 111 \rangle \{110\}$, $\langle 111 \rangle \{211\}$, $\langle 111 \rangle \{321\}$ の一つと一致している。

以上に示すように、周期境界条件を設定しない場合には、fcc-Cu 結晶も bcc-Fe 結晶も、現実の結晶の場合と同様の破壊形態をとることが判った。これは、非周期境界条件の下での分子動力学法シミュレーション実験では、現実の結晶について成立している、いわゆる “structure-property relation”⁵⁾ が満たされることを示している。次に、周期境界条件下での引っ張り試験の結果について記す。

3. 2 周期境界条件を設定した場合

これまでの破壊のシミュレーション実験では、有限要素法に限らず、分子動力学法によるものでも、何らかの境界条件の下での計算が殆どである⁶⁻¹⁰⁾。これは、均一系の分子動力学シミュレーション実験によく用いられており、主に計算時間の短縮のために考案された手法であるが、個々の原子にかかる力の方向が、非周期境界条件下での計算と較べて、著しく異なる可能性がある。実際、現実の結晶では脆性破壊をおこさない fcc-Cu 結晶でも、周期境界条件のもとでクラックの発生・伝搬から脆性破壊を起こさせる分子動力学シミュレーション実験の結果が報告されている^{9,10)}。

ここでは、切り欠きをつけない場合とつけた場合での fcc-Cu 結晶の x と y 方向に周期境界条件 (PBC) を設定した引っ張り試験の結果について報告する。図 4 は 10K および 300K における引っ張り試験の際の全原子の y-z 面への投影を時間を追って示したものである。切り欠きをつけない場合の 10K における結晶の変化の様子は、z 軸に垂直な原子面でクラックがごく短時間のうちに発生・伝搬した脆性破壊の状態を示している。一方、切り欠きをつけない場合の 300K および、切り欠きをつけた場合の 10K での結晶の変化の様子は、切り欠き先端部での塑性変形はあるものの、最終的にはボイドの発生または成長による脆性破壊の状態を示している。この場合の破断面は、ボイドの間に伝搬するクラックによって形成されたデンプル模様を呈している。

周期境界条件を設定しない場合についての同様の引っ張り試験を行い、その結果を示したのが図 5 である。切り欠きのあるなしと温度の如何によらず、延性破壊を起こしているのは、前項で記したのと同じである。

次に、以上の結果について、個々の原子に働く応力テンソルの分布を調べた。図 6 は 10K において切り欠きをつけた結晶に対する、応力付加後の大きな変形が起こる前の応力分布を示している。明らかに、応力軸に垂直な面及び平

行な面とも、面内の応力分布は、周期境界条件のあるなしで非常に異なっていることが判る。この場合、個々の原子には、応力軸方向の力を緩和するために原子移動を起こさせようとする力が働くことになるが、非周期境界条件の結晶ではその力は $\{110\}$ 面内の特定の方向に向いている。これに対して、周期境界条件の結晶では、この力は単純に幾つかある $\langle 100 \rangle$ 方向のどれかの方向に向いている。fcc 結晶の稠密面は本来 $\{111\}$ 面であり、この状況は、周期境界条件のあるなしにかかわらず、変化しない。したがって、非周期境界条件下のシミュレーション実験では、スムーズに $\{111\}$ 面上で Schokley の部分転位をつくりながらすべりが起こることになる。一方、周期境界条件下での実験では、 $\{111\}$ 面上あるいはその他のいずれの面上でも、すべり変形が起こるためには、非常に高い力が必要とされることになり、塑性変形が起こる前に、結晶は破壊されることになると考えられる。図 7 は、300K において切り欠きを付けない結晶に対する、応力付加後の大きな変形が起こる前の応力分布を示している。温度の効果によって、個々の原子変位と応力は強調されているが、10K において切り欠きをつけた場合の応力分布と同様に、応力分布が周期境界条件をつけた場合とそうでない場合とで大きく異なっていることが判る。

以上に記したように、周期境界条件下での分子動力学シミュレーション実験では、常に脆性破壊が起こることが明らかになった。この結果は、積極的に脆性破壊のシミュレーション実験を行う目的の場合には、周期境界条件の設定は有効な方法であるが、応力分布の状態を実際の場合から大きく変えてしまうという問題を含んでいる、ということを示している。

4 結言

本研究では、単純な結晶系について分子動力学法による引っ張り試験を行い、どのような条件下で現実起こっている破壊の現象が再現されるのかを検討した。その結果は、fcc-Cu 結晶および bcc-Fe 結晶とも、非周期境界条件の下でのシミュレーション実験の場合に、現実の結晶系について成立している “structure-property relation” が成立することを明らかにした。

本研究で用いた原子間ポテンシャルは、二体の相互作用のみを考慮した単純なものであり、現実の金属結晶では Cauchy force がゼロではない、という点を無視している。それにもかかわらず、上記の結果は現実の現象をよく再現している。このような成功が、もっと複雑な単体の結晶系あるいは金属間化合物、すなわち、異方性の強い結晶系についても期待できるのか否かは不明である。これらの結晶系については、計算に要する時間の問題はあるが、弾性定数の異方性等をただしく取り入れた多体のポテンシャルを用いたシミュレーション実験を行う必要があると考えられ

PBC for X and Y

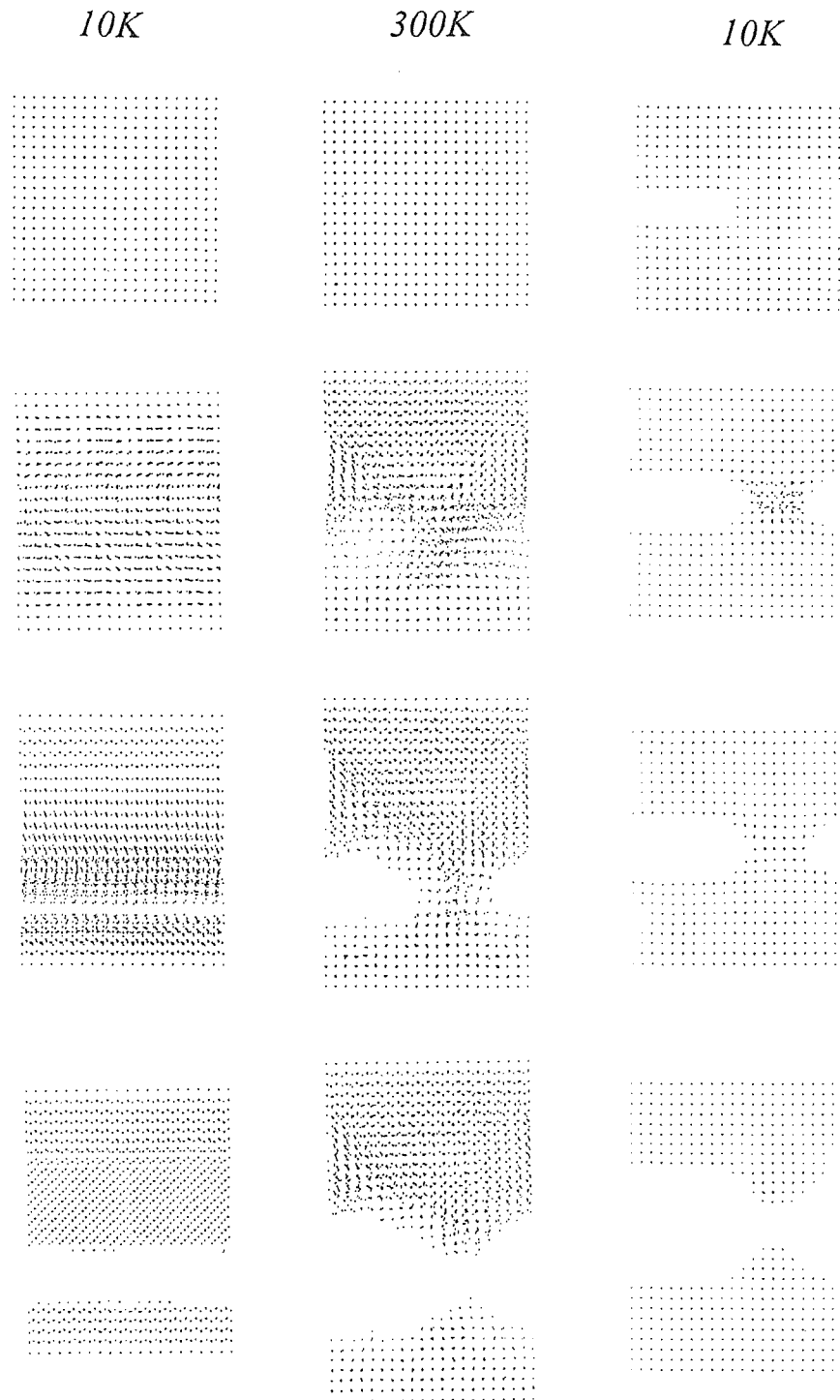


図4 x, y 軸方向に周期境界条件を設定した場合の fcc-Cu の引っ張り試験の場合の破壊の様子 (上から下へと変化)。

温度10K で切り欠きをつけない場合には、応力軸に垂直な原子面でクラックがごく短時間のうちに発生・伝搬した脆性破壊の様相を呈している。また、温度300K で切り欠きをつけない場合と10K で切り欠きをつけた場合には、ボイドの発生・成長と連結による脆性破壊の様相を呈している。

no PBC

10K

300K

10K

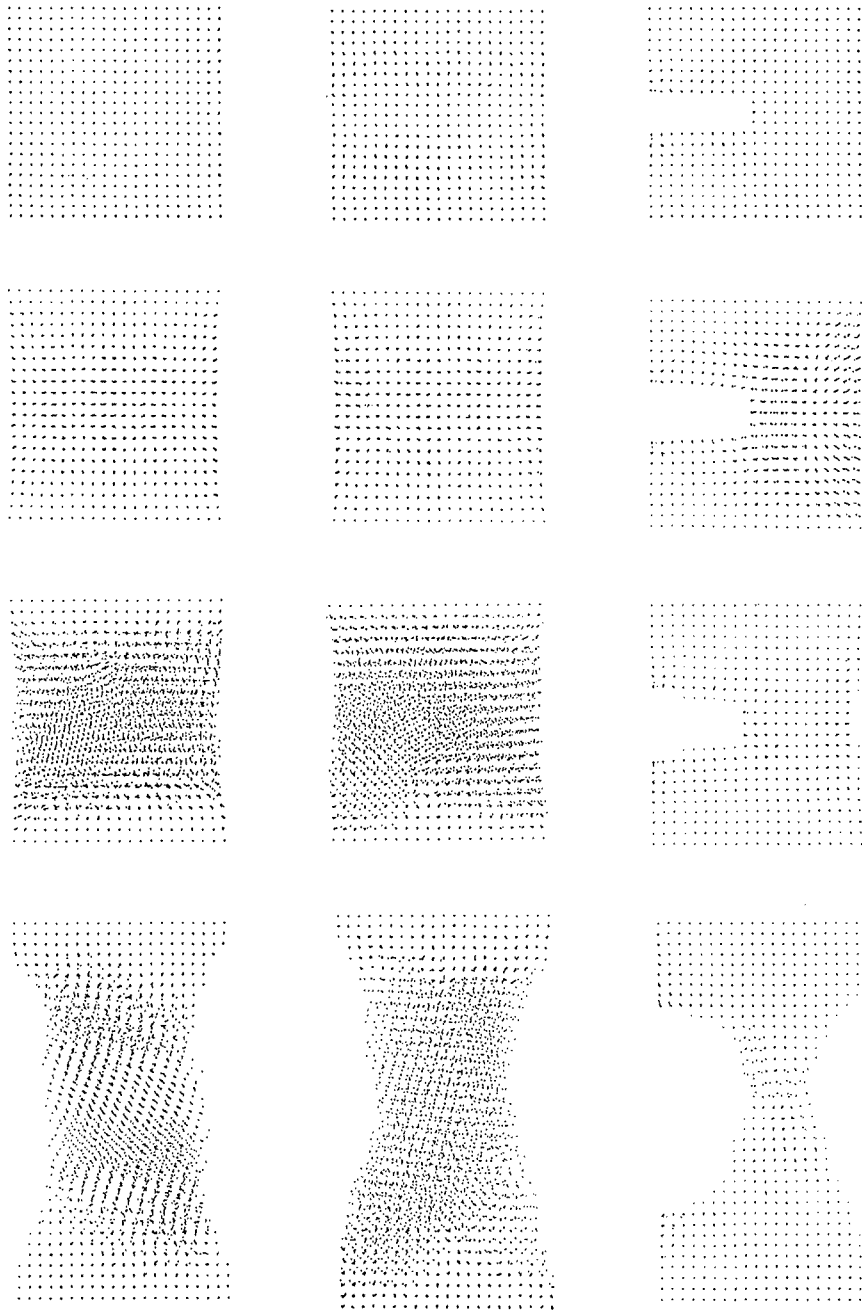


図5 周期境界条件を設定しない場合の fcc-Cu の引っ張り試験の場合の破壊の様子 (上から下へと変化)。
どの温度でも、また、切り欠きのあるなしにかかわらず、すべりの発生による延性破壊の様相を呈している。

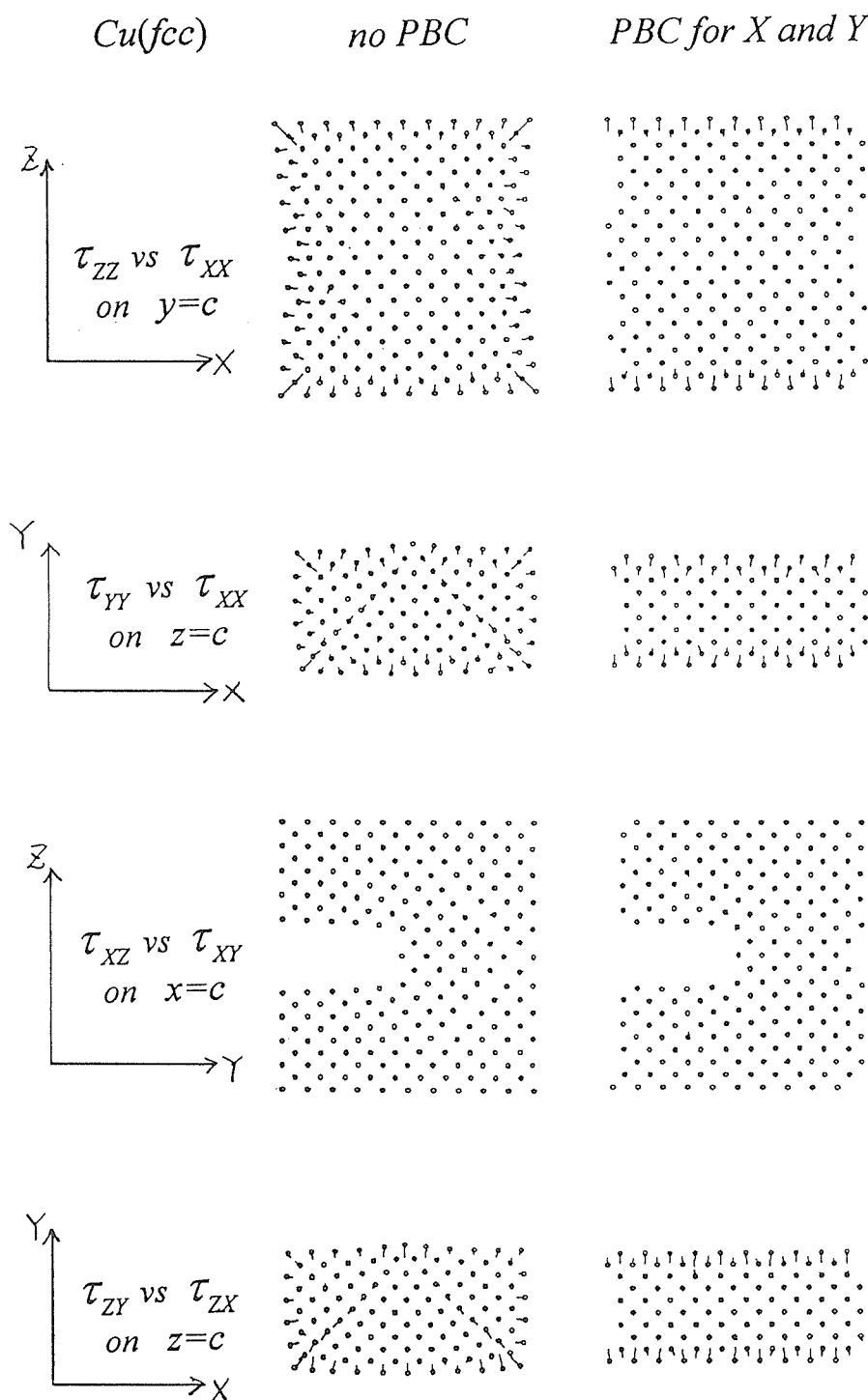


図6 温度10Kにおいて切り欠きをつけた結晶に対する，応力付加後の大きな変形が起こる前の応力分布。
 応力軸に垂直な面及び平行な面とも，面内の応力分布は，周期境界条件のあるなしで非常に異なっている。図の説明の詳細は，本文を参照。

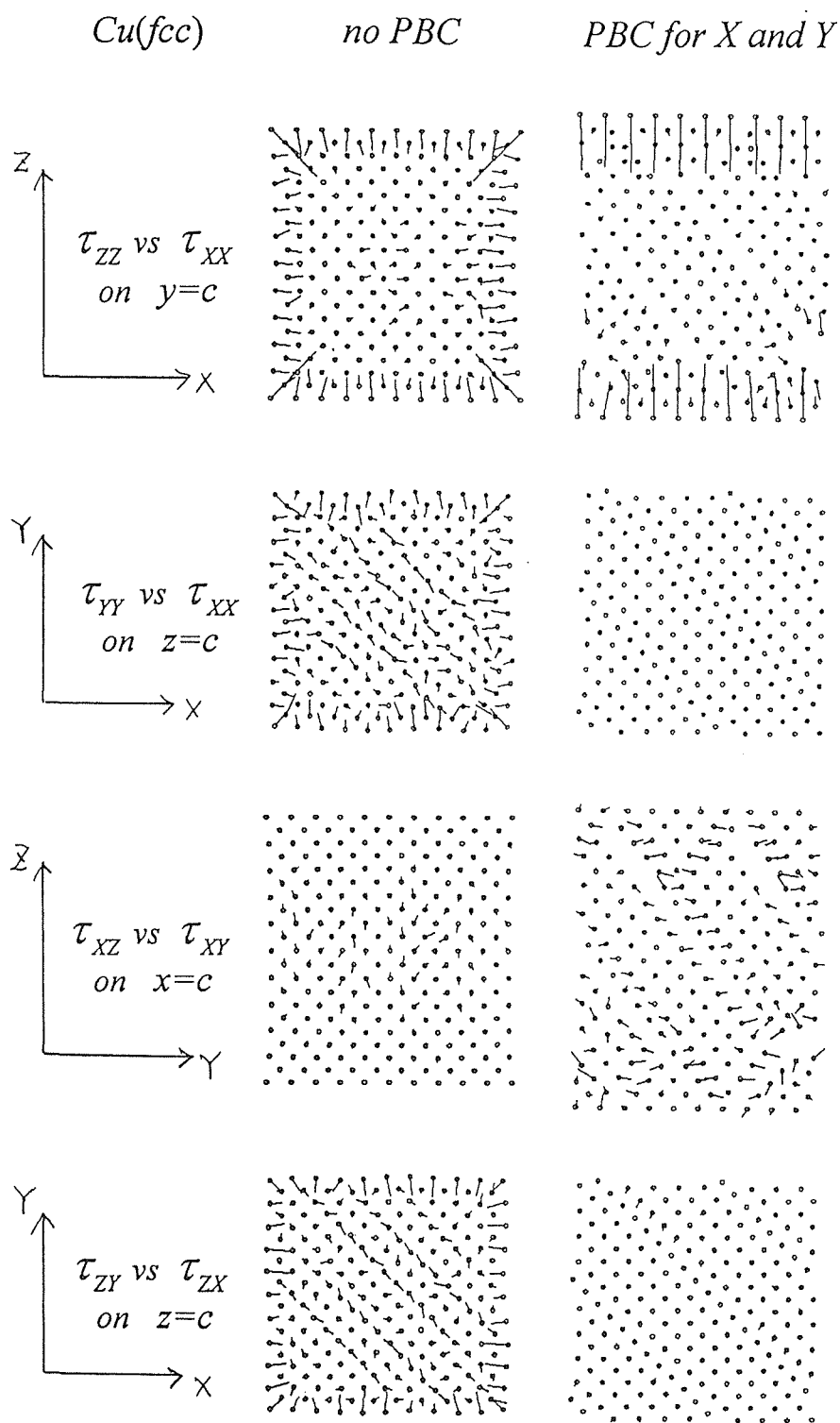


図7 温度300Kにおいて切り欠きを付けない結晶に対する、応力付加後の大きな変形が起こる前の応力分布。
温度の効果によって、個々の原子変位は強調されていることがわかる。図の説明の詳細は、本文を参照。

る。

現状の計算機的能力から考えて、分子動力学法は、脆性破壊の研究はともかくも、塑性破壊の研究には不向きである、という指摘¹¹⁾が(分子動力学法の創始者達の一部から)ある。実際に、塑性破壊そのものをターゲットとした研究は、現在のところ極めて少ない。本研究でも、引っ張りのシミュレーション実験の結果が延性破壊であった場合には、結果が脆性破壊であった場合に較べて、計算に要する時間は数倍かかっている。しかしながら、最近の計算機的能力の急速な進展により、計算機の演算速度および記憶容量に対する制約は大幅に緩和されつつあるため、塑性破壊の分子動力学シミュレーションは、今後、発展する可能性は高い。

参 考 文 献

- 1) 楠 克之, 榎本正人, 小口多美夫: 金属材料技術研究所研究報告集14 (平成5年度版), 173. 楠 克之, 小口多美夫: 金属材料技術研究所研究報告集16 (平成7年度版), 1.
- 2) 物理定数表, 朝倉書店, (1978).
- 3) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 6th ed., p. 55, 1986. John Wiley & Sons. Inc.
- 4) R.A. Johnson, Phys. Rev. A134, 1329 (1964). D. Srolovitz, K. Maeda, V. Vitek, and T. Egami, Phil. Mag., A44, 847 (1981).
- 5) A. Kelly, R. Tyson, and A.H. Cottrell, Phil. Mag. 15, 567 (1967). M.E. Eberhart, Phil. Mag. A73, 47 (1996).
- 6) A. Paskin, K. Sieradzki, D.K. Som, and G.L. Dines, Acta Met. 30, 1781 (1982).
- 7) B. deCelis, A.S. Argon, and S. Yip, J. Appl. Phys. 54, 4864 (1983).
- 8) K. Cheung and S. Yip, Phys. Rev. Lett. 65, 1804 (1990).
- 9) 北川 浩, 中谷彰宏, 日本機化学会論文集, A59, 256 (1983).
- 10) S. Zhou, D.M. Beazley, P.S. Lomdahl, and B. Holian, Phys. Rev. Lett. 78, 479 (1997).
- 11) W.G. Hoover, "Computer Simulation in Physical Metallurgy" (1986), ed. Jacucci, pp.145-158, ECSC, EEC, EAEC,

Brussels and Luxemburg.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 「Cu 自己吸着原子のホッピング拡散の活性化エネルギー」, 楠 克之, 小口多美夫, 日本物理学会, 1995.9.
- 2) 「格子ミスマッチの大きな結晶界面における融点降下」, 楠 克之, 日本物理学会, 1996.4.
- 3) 「分子動力学シミュレーションにおける境界条件の結晶の脆・延性破壊に及ぼす効果」, 楠 克之, 日本金属学会, 1997.3.
- 4) K. Kusunoki and T. Oguchi, "First-Principles Electronic Calculation of Magnetic Properties of Fe-Pt Compounds", International Workshop on Computer Modelling and Simulation for Materials Design, 1996.2., Tsukuba.

(誌上)

- 1) K. Kusunoki, "Melting at Crystal Interfaces with Large Lattice Mismatch", Proceedings of the Japan-Central Europe Joint Workshop on Advanced Computing in Engineering", pp.133-138, Sept. 26-29, 1994, Pultusk, Poland.
- 2) K. Kusunoki and T. Oguchi, "First-Principles Electronic Calculation Approach to Cu Migration on Cu Surfaces", Proceedings of the Symposium on Atomic Arrangement: Design and Control for New Materials", pp.88-101, 1995. 3., Tokyo.
- 3) K. Kusunoki, "Volume-expansion-induced lattice instability and solid-state amorphization", Phys. Rev. B53, 16 (1996).
- 4) K. Kusunoki, "Melting-Temperature Depression at Crystal Interfaces with Large Lattice Mismatch", Proceedings of the International Workshop on Computer Modelling and Simulation for Materials Design, pp.203-208, 1996.2., Tsukuba.
- 5) M. Fujita and K. Kusunoki, "Movies of Mode-I Fracture Processes of the Iron Crystals by Molecular-Dynamics Simulations", Proceedings of the 2nd International Symposium on Advanced Physical Fields, pp.521-523, 1997. 2., Tsukuba.

アトムプローブによる極微小部解析とその材料設計への応用

基盤研究

計算材料研究部

原田広史*, 村上秀之*, P. J. Warren**, 小泉 裕*,

呂 芳一*, 中沢静夫*, 横川忠晴, 山縣敏博, 小林敏治,

宝野和博***, 榎本正人****, 山崎道夫*****

平成6年度～平成8年度

要 約

材料設計研究の一環として、アトムプローブ電界イオン顕微鏡を用いた耐熱合金の解析研究を行った。実用組成を有する多元系 Ni 基超耐熱合金の γ 及び γ' 相への合金元素の分配、 γ' 相中の原子配置などを解析し、合金元素の平衡分配・置換挙動を明らかにした。また局所平衡状態の γ/γ' 相界面の溶質濃度プロファイルを解析した。このような結果を総合して、Ni 基超合金の原子レベルの平衡計算結果を検証し有用性を実証した。また NiTi/Ni₂TiAl 系の整合析出強化合金について、Ni₂TiAl 相の析出と成長過程の解析を行ない合金設計の指針を示した。

1. はじめに

計算材料科学の進歩や計算機の高性能化にともなって原子レベルの材料設計が注目されているが、構造材料、特に多元系の実用合金を取扱う研究は少ない。我々は、構造材料においても原子配置を考慮した材料設計が可能でかつ有用なものと考え研究を進めてきた¹⁾。特に、1990年から1995年にかけて行われた国際共同研究「新素材の原子配列設計制御プロジェクト（新技術事業団-ケンブリッジ大学）」においては、金材技研メンバーが日本側の中心となり、企業・大学からの参加も得て、Ni 基超合金をはじめとする耐熱材料の材料設計を推進した²⁾。その際、計算結果の実験実証のためにアトムプローブ電界イオン顕微鏡（以下、アトムプローブ）をケンブリッジ大学に設置し組織解析を行ってきた。

本研究は、アトムプローブを金材技研に導入し、上記国際共同研究とも連携しつつ多元系の実用 Ni 基超合金の原子レベルでの平衡状態予測とその原子レベルの実証評価を行うことを目的としたものである。また我々が新しく提案している NiTi 基耐熱合金中の析出過程を解析検討するとともに、材料設計の指針を示すことをもう一つの目的とした。

2. Ni 基単結晶超合金の組織解析

2. 1 計算方法

Ni 基超合金では、母相である Ni 固溶体 γ 相中に L1₂規則相が微細に整合析出することによって、 γ 単相あるいは γ' 単相では到達できないクリープ強度を実現している³⁾。このような合金を自由に設計開発するには、多元系の合金組成から 2 相平衡状態を正確に予測することが必要である。その際、析出形態、ひいては高温強度特性に大きな影響を与える格子定数ミスフィットも含めて一括して計算できる方法が望まれる。

原子間ポテンシャルを用いた統計熱力学平衡計算法であるクラスター変分法（Cluster Variation Method : CVM）は、原子配置を含む相平衡と格子定数を一括して計算する有力な方法である¹⁾。その基本的な原理は以下のとおりである。面心立方格子中に図 1 に示すような四面体クラスターを仮定する。クラスター中の各格子点への合金元素の配置エントロピーと、原子間ポテンシャルを用いて計算するエンタルピーから、 γ 相と γ' 相の自由エネルギー、さらには平衡状態を計算する。その際、体積変化に対するエンタルピー変化の極小点から、平衡状態での格子定数がそれぞれの相について計算される。

この計算において、原子間ポテンシャルの決定が重要なポイントとなる。ポテンシャルには Lennard-Jones (L-J) ポテンシャルを作成して用いる。基本的には、Ni 基超合金を構成する元素について、単元系（純金属）の凝集エネルギーとあらゆる組み合わせの 2 元系の生成エネルギー、さらには格子定数を説明するようパラメータをフィットさせて、全ての元素間のポテンシャルを作成する。しかし必要な熱力学データは必ずしもそろっているわけではなく、

* 現在、第3研究グループ（先進耐熱材料）

** STA Fellow（オックスフォード大学）

*** 現在、物性解析研究部

**** 客員研究官、茨城大学工学部教授

***** 客員研究官、帝京科学大学理工学部教授

またその信頼性に問題がある場合も多い。したがって、実験解析により計算結果を実証し、あるいはその結果を用いて精度向上を図ることが必要である。

2. 1 実験方法

組織解析に用いた材料は、実用組成を有する Ni 基超合金である。代表例として、Re を含有する CMSX-4⁴⁾、V を含む RR2000⁵⁾、および金材技研において合金設計プログラムを用いて開発された TMS-63⁶⁾、TMS-71⁷⁾ の 4 種の合金の組成を表 1 に示す。CMSX-4 と RR2000 はロールスロイス社より提供されたもので、溶体化処理＋ガスファン冷却後 1140℃ × 4 時間（CMSX-4）あるいは 1100℃ × 1 時間（RR2000）空冷＋870℃ × 16 時間空冷の 2 段階時効を施した単結晶材である。これらの試料を、1040℃ × 185 時間（TMS-63 は、1040℃、137MPa にて 2600 時間のクリープ破断後、1040℃ にて 3 時間）の均質化処理ののち水冷した。さらに一辺が 0.5mm の細い角棒に切り出し、5 % 過塩素酸＋25 % グリセリン＋70 % エタノール電解液、及び 3 % 過塩素酸＋97 % ブトキシエタノール電解液を用いてそれぞれ粗研磨、仕上げ研磨を施すことにより極めて鋭い針状の

アトムプローブ用試料を作成した。TMS-71 の熱履歴に関しては後述する。

解析にはリフレクトロンタイプエネルギー補償型の飛行時間測定型質量分析器を搭載したアトムプローブ⁸⁾を用いた。その外観を図 2 に示す。エアロック室、準備室をへて分析室に挿入された試料は、ヘリウム冷却器により低温（Ni 基超合金の場合約 40K）に保たれ、ベースラインとしての試料電圧（～20kV）とその 15～20 % に相当する 200Hz のパルス電圧を与えることにより電界蒸発させる。蒸発したイオンは電界によって加速され飛行する。そのうちチャンネルプレートのプロープホールを通過したものだけが質量分析器に入り、検出器に到達するまでの飛行時間から個々のイオンの質量／電荷比が時系列的にデータとして蓄積される。アトムプローブに関しては詳細な解説があるので参照されたい^{9,10)}。

2. 2 実験結果と考察

(1) γ 、 γ' 相の組成分析

図 3 に CMSX-4 の γ 相と γ' 相のマススペクトラムを示す。全てのイオンのピークが明確に分離されていることがわかる。互いに近接した Ta³⁺、W³⁺、Re³⁺ のピークも明確に分離されている。この分析時の試料電圧は 14 から 19kV であるが、この試料電圧範囲でのピーク半値幅を用いた質量分解能 $m/\Delta m$ は 1000 以上と見積もられた。

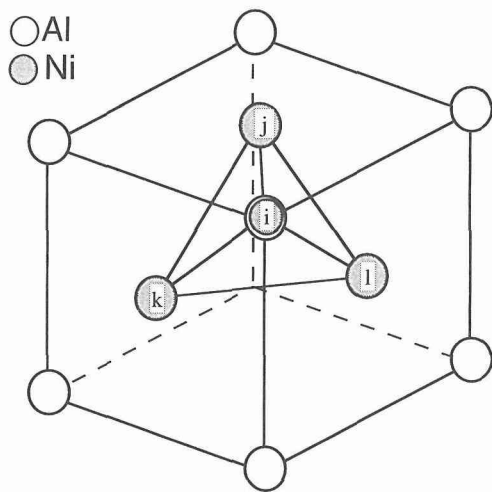


図 1 γ' 相の四面体原子クラスター

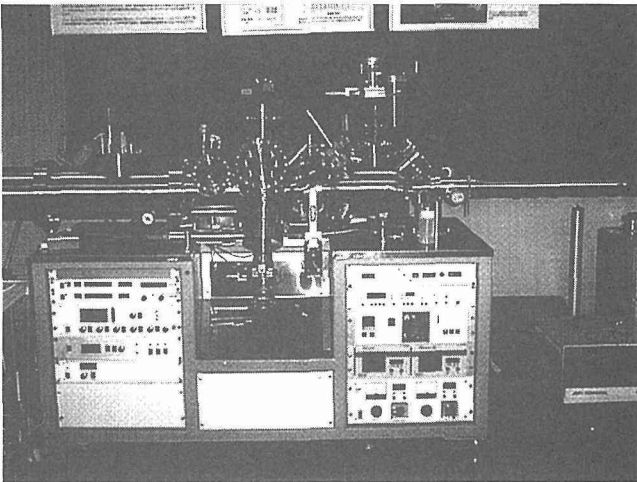


図 2 アトムプローブ電界イオン顕微鏡の外観

表 1 Ni 基超合金の組成（原子 %）

ALLOY	Ni	Al	Ti	V	Cr	Co	Mo	Hf	Ta	W	Re
CMSX4	63.0	12.6	1.3	-	7.6	9.8	0.4	0.03	2.2	2.1	1.0
RR2000	57.3	11.0	4.6	1.1	10.6	13.8	1.7	-	-	-	-
TMS-63	72.0	12.8	-	-	7.8	-	4.6	-	2.8	-	-
TMS-71	66.6	12.7	-	-	6.9	6.2	4.0	-	2.8	-	0.8

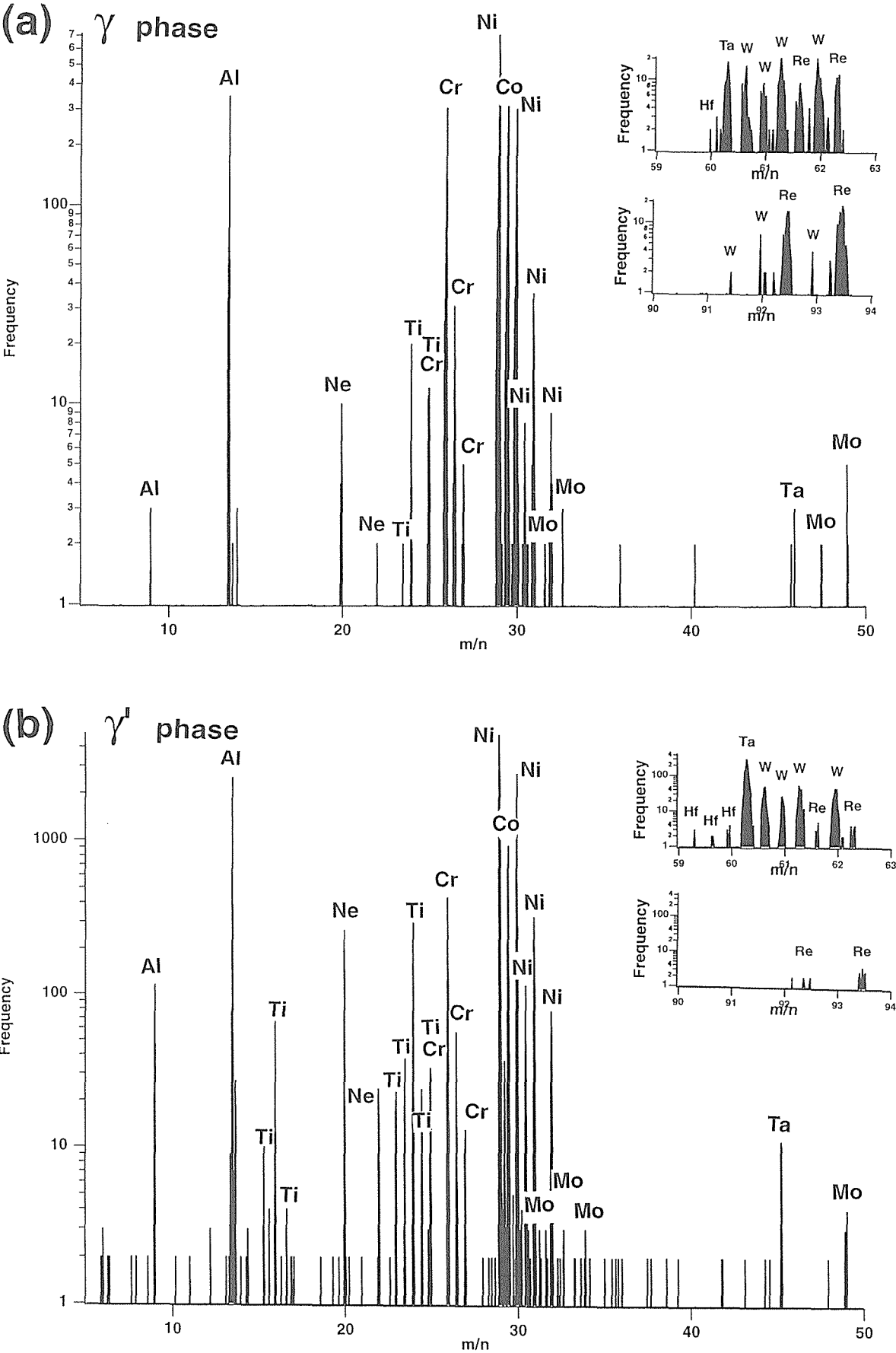


図3 CMSX-4のマスメクトラム

図4にCMSX-4の γ 、 γ' 組成に関して、CVM, ADPによる予測値とアトムプローブによる実験結果との比較を示す。ここで、ADP (Alloy Design Program) は、2相平衡組成や高温特性に関するデータを重回帰分析して得られた数学モデルとしての合金設計プログラム¹¹⁾である。Al, Ti, Ta, Hfは γ' 相に、Co, Cr, Mo, W, Reは γ 相により高濃度に分配される傾向にあり、計算結果と実験結果は定量的にもかなりよく一致している。

図5にTMS-63の組成解析結果を示す。TMS-63は合金元素数が5と比較的単純であるため、計算値と実験値が最もよく一致している。各合金元素の分配挙動はCMSX-4合金と同様である。このほかRR2000の場合も合金元素の分配挙動はCMSX-4, TMS-63の場合と同一の傾向を示した。RR2000のみ含有するVは、わずかに多く γ 相に分配されることが明らかになった。またRR2000に微量添加された炭素も γ 相にわずかに多く分配される傾向がみられた。

(2) γ' 相中の原子配置決定

アトムプローブ解析の際、原子面のエッジから順次原子がイオン化されて蒸発する。2つあるいはそれ以上のエッジからのイオンを同時に分析しないよう、図6に示す位置にプローブホールをセットすることによって、奥行き方向

に原子面1面ごとの組成分析を行うことが可能となる。図7に示すような $L1_2$ 規則構造をとる Ni_3Al について、 $\langle 100 \rangle$ 方向に向かって $\{200\}$ 面を1層ずつ分析すると、NiとAlが1対1の割合で構成される面（以後混合面と称する）と、Niのみの面で構成される面（以後Ni面）が交互に分析される。この方法で $\{200\}$ 面1層ずつの分析を行い、検出された総イオン数（或いは検出されたNiイオン数）

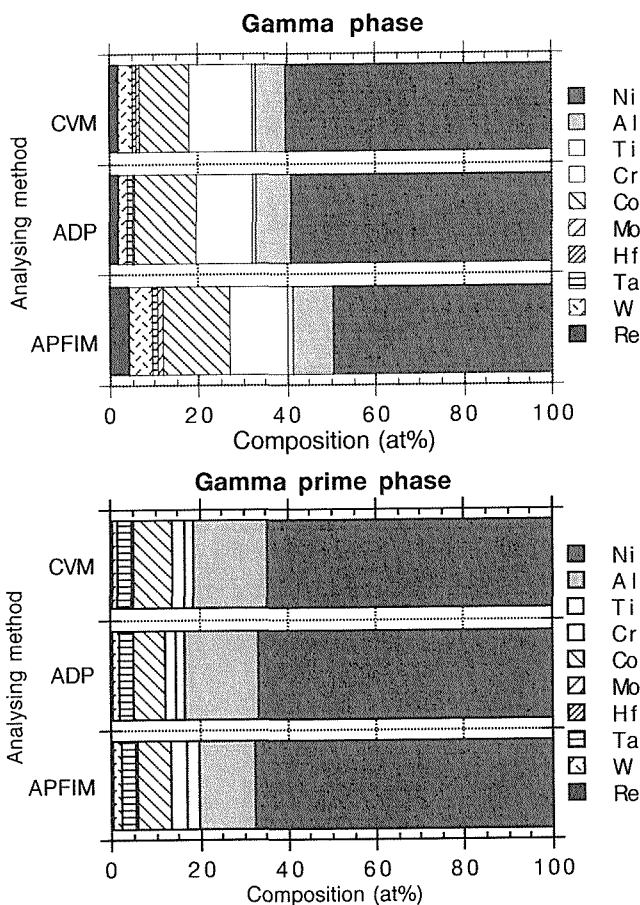


図4 単結晶超合金 CMSX-4の γ 及び γ' 相の組成

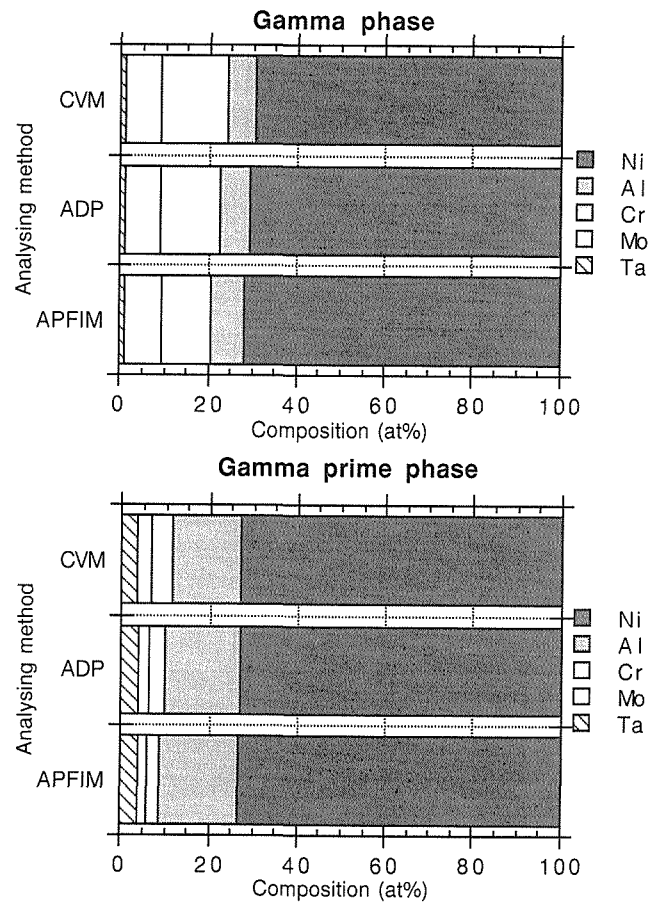


図5 単結晶超合金 TMS-63の γ 及び γ' 相の組成

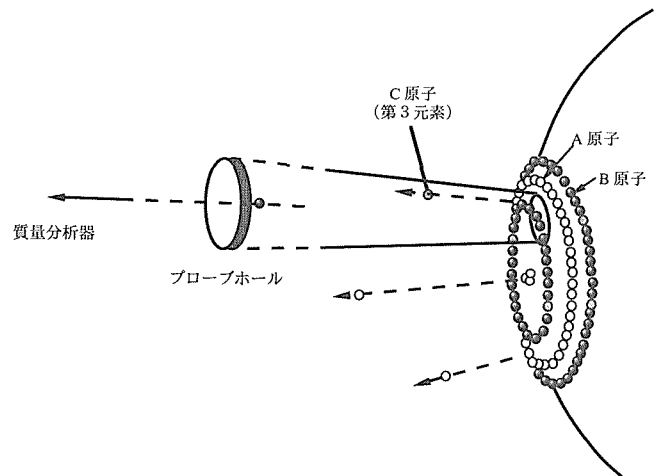


図6 アトムプローブによる layer by layer 分析の概念図

を横軸にとり、その時点で検出されている Al イオン数を縦軸に取ってプロットすると（このようにして得られるグラフはラダーダイアグラム：Ladder diagram と呼ばれる）、Ni 面ではほとんど Al は検出されないの横軸に平行な直線となり、混合面では斜めに傾いた線となる。

図 8 に10種の添加元素を含む実用合金 CMSX-4の γ' 相におけるラダーダイアグラムを示す。このような分析を Ni 面、混合面それぞれ約700面、30000イオンにわたって行い、Ni 面の組成を平均化することにより、Ni 格子点の確率組成が決定される。また混合面の組成と得られた Ni 格子点の組成から、簡単な計算により Al 格子点の確率組成が計算される。その結果を CVM による計算予測と比較したものが図 9（左）である。Al サイトにおいて多少のずれは見られるものの、定性的には良い一致を示していることがわかる。なお、図 9（右）は同様にして得られた TMS-63の結果であり、Al サイトの Cr を除いて計算値とよく一致している。

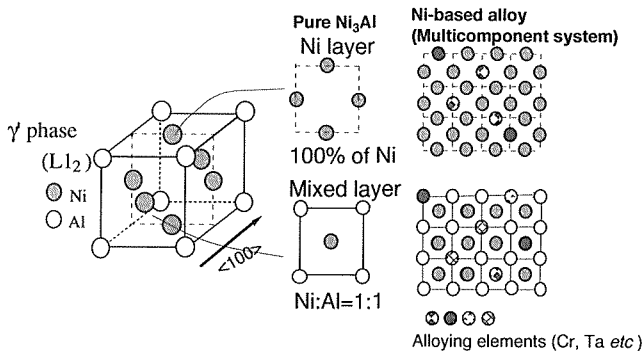


図 7 $L1_2$ 構造をとる γ' 相の原子配置

他の合金系についての解析結果も総合すると、W, Ta, Mo, Ti は Al サイトに置換し、その確率は Ti, Mo と W, Ta の順に大きくなること、Cr と Co は Ni サイトに置換されやすいことがわかった。これらの結果は、Blavette らが報告したデータ¹²⁾と定性的に一致している。さらに、含有量が非常に少ないため図中では明確に表示されていないが、Re, Hf は Al サイトを好むことがこれまでに判明した。また、少量 (1at%) の Ir を添加した合金では Ir は γ 側により多く分配されるが、 γ' 相中では Al サイトにより多く置換するという結果を得ている¹³⁾。これらの結果は

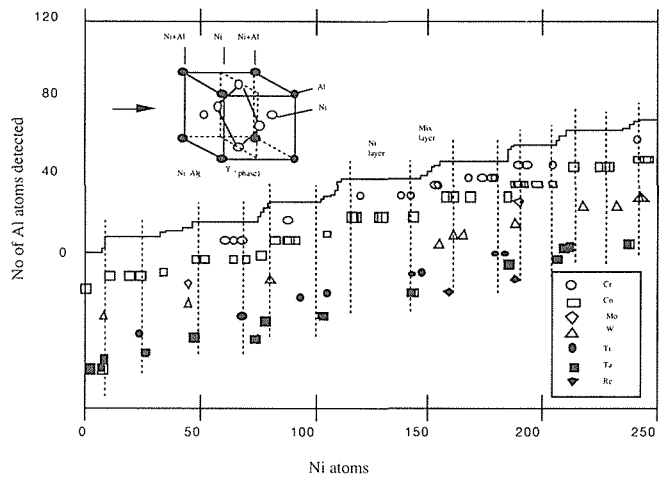


図 8 実用 Ni 基超合金 CMSX-4のラダーダイアグラム

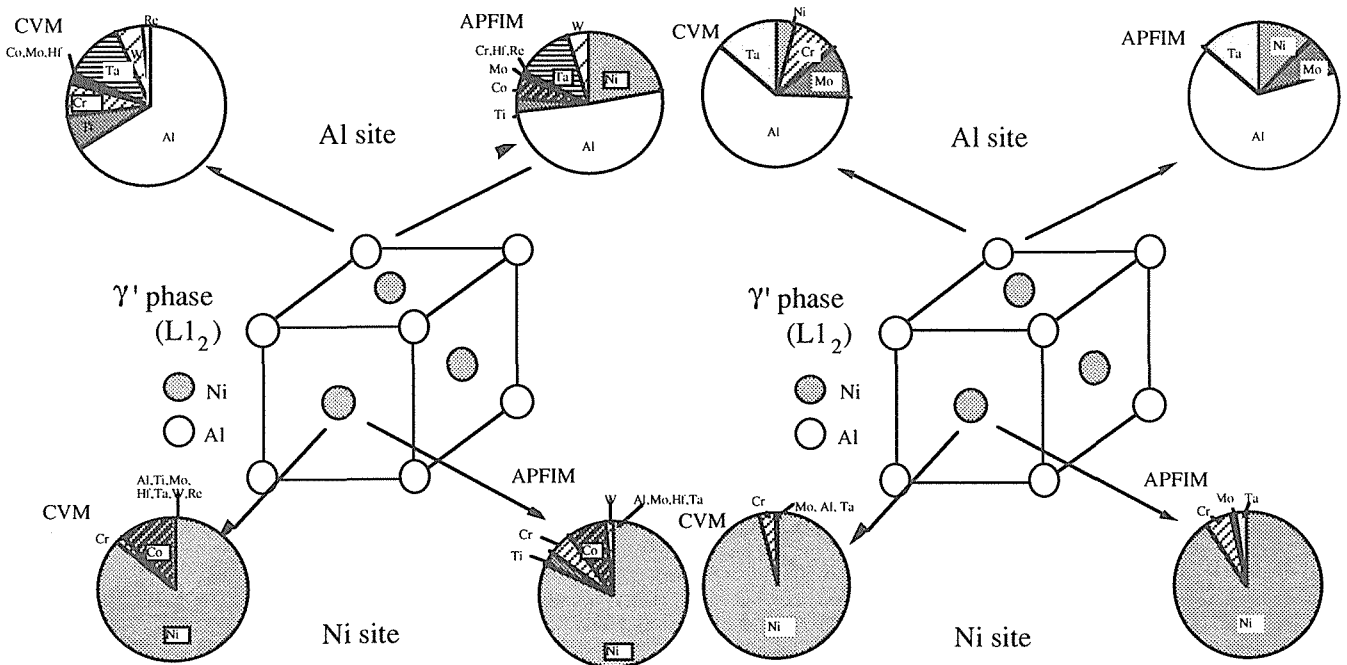


図 9 CMSX-4（左）及び TMS-63（右）の γ' 相中の合金元素のサイト含有率

CVMによる予測とも比較的良好一致を示している。しかしながらTiとCrの置換挙動、及びNiがAlサイトにかなりの量置換すると言った現象はCVMでは予測されなかったもので、計算と実験の両面からさらに検討が必要である。

このような γ' 相中の合金元素の置換サイトを決定することは、以下の点で重要である。図10に簡略化したNi-Al-合金元素Mの3元系状態図を示す。たとえば、合金Xの組成が図中黒丸で表示されるものとする。もし、合金元素MがAlサイトに置換する傾向にあるとすると、 γ' 単相域と $\gamma + \gamma'$ 2相域の相境界は図中破線ABに近づき、Xは γ' 単相となる。他方MがNiサイトに置換するすると、相境界は逆に破線ACに近づき、Mは γ と γ' がほぼ1対1の2相合金になるはずである。このように γ' 相中での置換サイトは2相の平衡組成、量比に大きな影響を与える。また、 γ' 相中での置換サイトは格子定数にも影響するので、上記のような原子配置情報を含む平衡計算が不可欠である。

以上のような結果から、計算に用いた原子間ポテンシャルは、改良の余地はあるものの多元系の平衡状態を計算するのに十分な精度を有していると判断した。そこで、同じポテンシャルをモンテカルロシミュレーション (Monte Carlo Simulation : MCS) に用いることを検討した。32×32×32の3次元の面心立方格子点に実用合金CMSX-4の組成となるようにランダムに配置した合金元素をランダムに最近接原子との位置交換を行い、交換によって内部エネルギーが低下した場合には、その状態を起点にさらにランダムに位置交換を行う、というモンテカルロステップを繰り返すことによって、規則相の析出シミュレーションを行った。図11に内部エネルギーが十分低下し安定した状態での原子配置を示す。規則化した領域の組成と原子配置を、

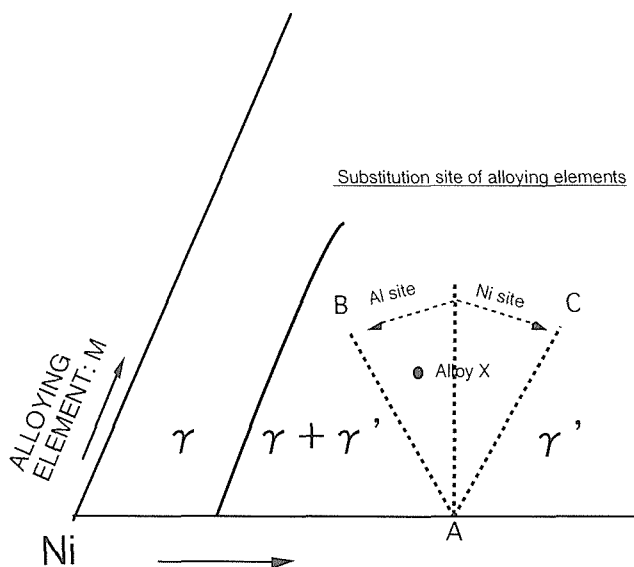


図10 Ni-Al-M 3元系状態図のモデル

CVM およびアトムプローブ解析の結果と比較したのが図12である。このように、手法の異なる2つの計算結果とアトムプローブの解析結果は、完全とはいえないがかなりよく一致している。

多元系合金に関して以上のような原子配置解析についての計算と実験の両面からの研究は世界でも例をみないものと思われる。

(3) γ/γ' 相界面の解析

実用材料の熱処理過程、特に冷却過程において冷却速度の変化が材料の組織変化にどのような影響を及ぼすかを検討すべく、その一例として γ/γ' 相界面近傍の組成解析を行った。供試材は当研究所で開発された合金TMS-71であり、1300℃×4時間空冷の溶体化処理の後、1100℃×1時間の時効処理から、水冷、空冷、炉冷の3種の冷却処理を施した。図13(a)に γ' 相(中央楕円形の明るい部分)と γ 相の相境界を示すFIM像、また図13(b)に対応する

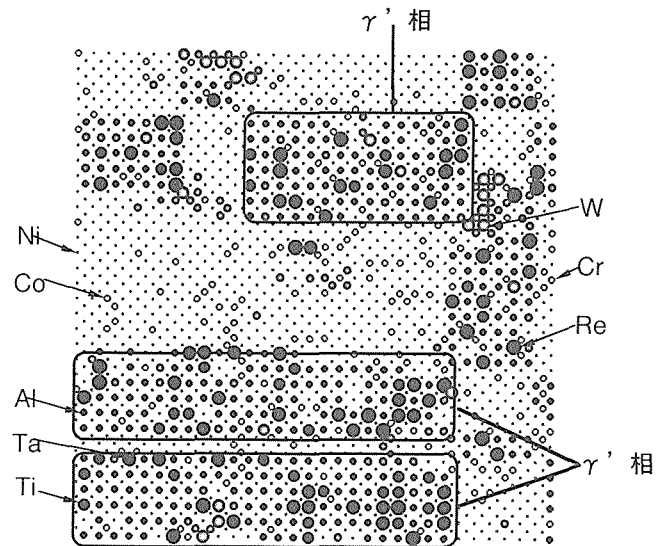


図11 モンテカルロ法を用いたNi基合金CMSX-4の2次元原子配置

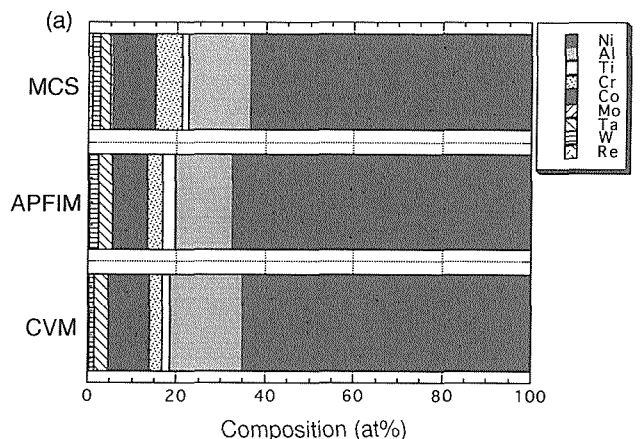


図12 (a) CMSX-4の γ' 相の組成解析：MCS, APFIM, CVMの比較

FIM 探針の先端の TEM 像を示す。このような試料を界面を横断して解析することによって相界面近傍での合金濃度プロファイルを得ることができる。図14に空冷材における界面での組成変化を示す。図中横軸には積算された全てのイオン検出数、縦軸には Ni と Al を除いた各合金元素の積算検出数がプロットされている。即ち、各々の曲線の傾きが、各合金元素の組成に相当する。図より界面近傍 γ 相側に Re の濃化がみられる。

この現象は、空冷材、水冷材、溶体化処理ままの材料で観察された。原因は図15のように説明できる。平衡論的には γ' 相量は低温になるほど増加する。よって冷却時には γ' 相は成長する傾向にある。Re は γ 相に強く分配する傾向のある元素であり、界面の移動とともに γ 相側へ押し出される。しかしながら Re は拡散係数が小さい元素であるために局所平衡状態を形成し界面付近に濃化する。この場

合 Re は γ' 相の成長・粗大化を抑制すると考えてよい。
単結晶超合金の設計において高温強度を向上させる手段として、格子定数ミスマッチを負 ($a_{\gamma'} < a_{\gamma}$) に設計することが効果的であるが、その場合高温での熱処理時の粗大化にともなって整合から準整合への組織変化を生じやすく、合金設計上の問題点であった¹⁴⁾。本研究結果は、Re の添加によって γ' 相の粗大化を抑え完全整合を保ちやすくできることを示唆しており、ミスマッチを利用した高温強度向上の観点から注目される。

3. NiTi 基耐熱合金の組織解析

NiTi は BCC 構造を基本とする B 2 規則構造を有する金属間化合物である。これまで形状記憶合金として広く用いられてきた。我々は、この NiTi 相中に同じく B 2 構造を基本としたホイスラー化合物 Ni_2TiAl を整合析出させるこ

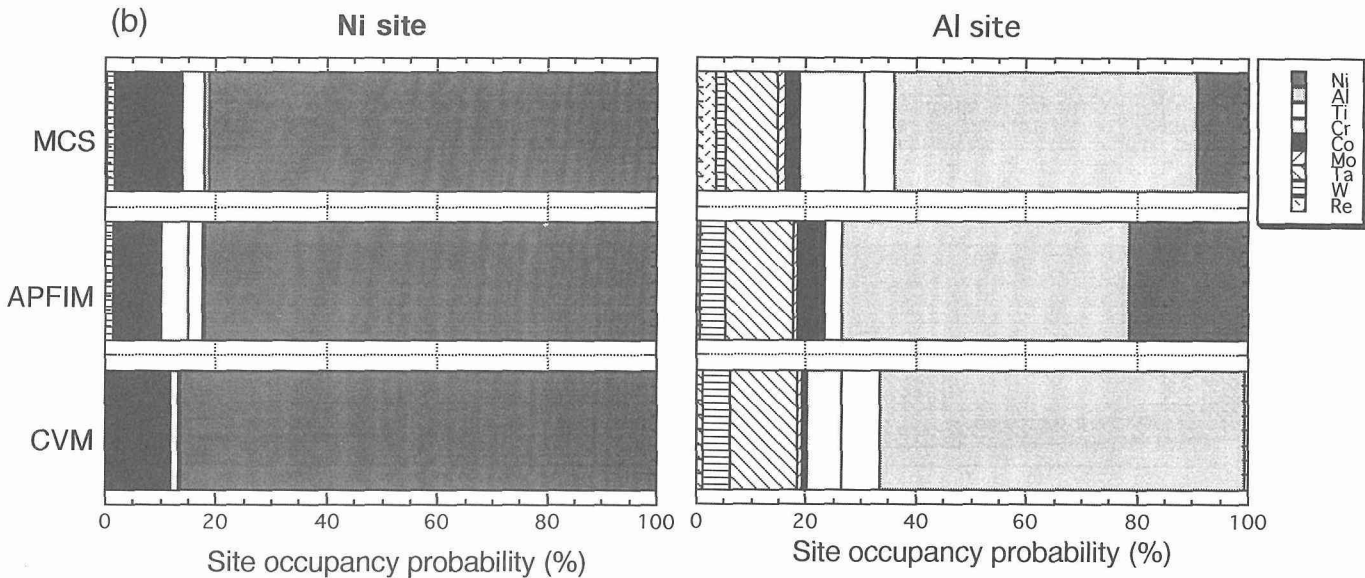


図12 (b) CMSX-4の γ' 相中における合金元素のサイト占有率：MCS, APFIM, CVM の比較

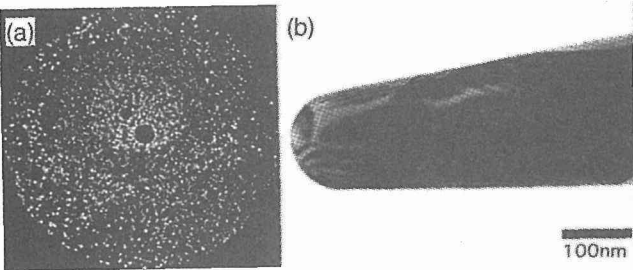


図13 TMS-71における (a) γ/γ' 相界面の FIM 像と (b) それに対応する試料先端の TEM 像

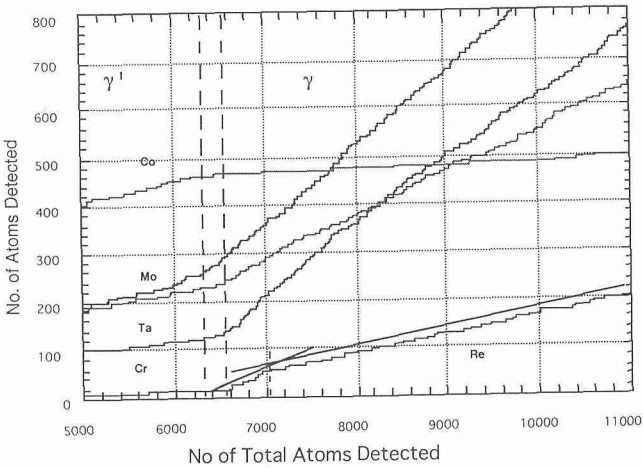


図14 γ/γ' 相界面における各合金元素の組成変化

とによって、Ni 基超合金に変わる新耐熱合金の可能性を検討している¹⁵⁾。図16は NiTi と Ni₂TiAl 相の結晶構造を示したものである。また、図17に、整合析出によって NiTi の強度が飛躍的に上昇することを示す。この合金系について、Ni₂TiAl 相の析出と成長の過程をアトムプローブを用いて解析した。

3. 1 実験方法

整合析出域にありかつ高温での溶体化処理が可能である Ni-43at%Ti-7at%Al の組成の合金について検討した。石英管にアルゴンとともに封入した試料を1200℃にて4時間加熱し空冷した。その後、400℃、600℃、800℃の各温度で1時間時効したのちアトムプローブにてミクロ組織を解析した。アトムプローブ解析用の試料の作成は基本的に Ni 基超合金と同様の方法で行った。試料温度は30K と

し、パルス電圧比を20%として組成分析を行った。併せて透過型電子顕微鏡による観察も行い、アトムプローブによる解析結果と総合して析出と成長の過程を調べた。NiTi/Ni₂TiAl 擬2元合金への第4元素の置換挙動を解析した。第4元素として、まずCrとMoを選び2at%を添加したときのβ相、β'相への平衡分配挙動を解析した。

3. 2 実験結果と考察

(1) 3 元系 (擬2元) 合金

アトムプローブ解析の結果、溶体化処理材と、溶体化後 400℃×1 時間の時効材では合金中に濃度変化は認められなかった。600℃×1 時間では、相分離の兆候ともみられる濃度変化が観察されたが、周波数分布解析の結果からは明らかな析出とは認められなかった。800℃×1 時間の時効材は、図18に示すように明らかな濃度変化が現れてお

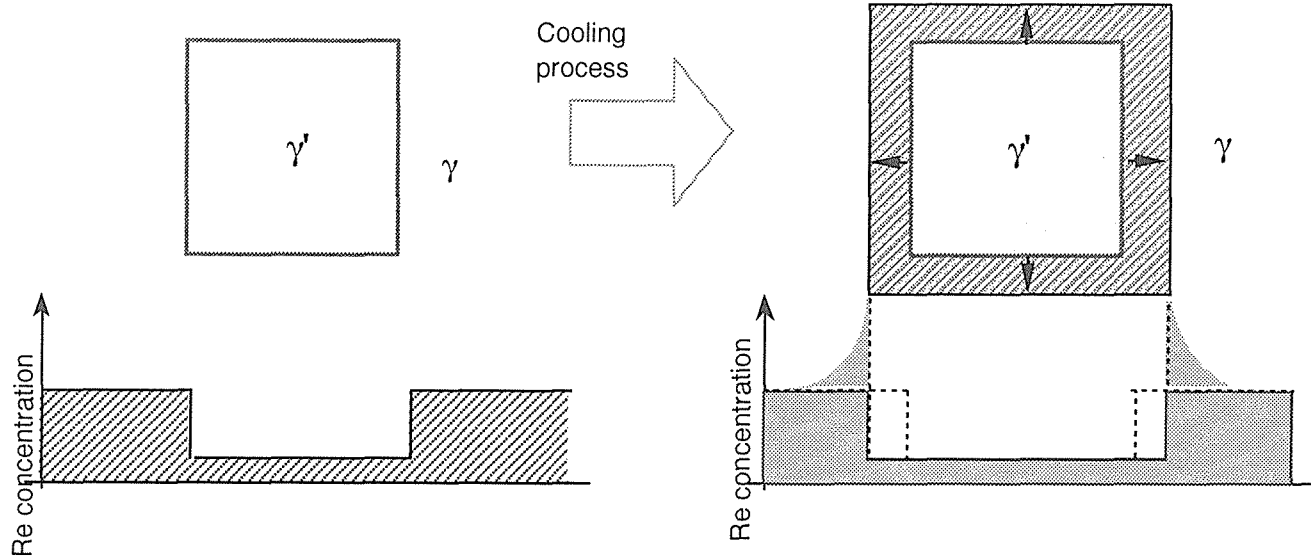


図15 Re の局所濃化の模式図

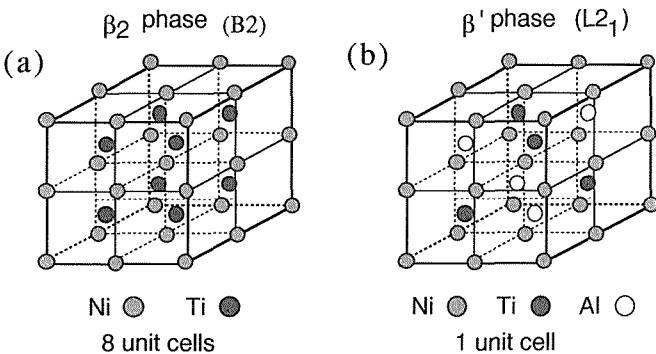


図16 (a) β' 相と (b) β 相の結晶構造模式図

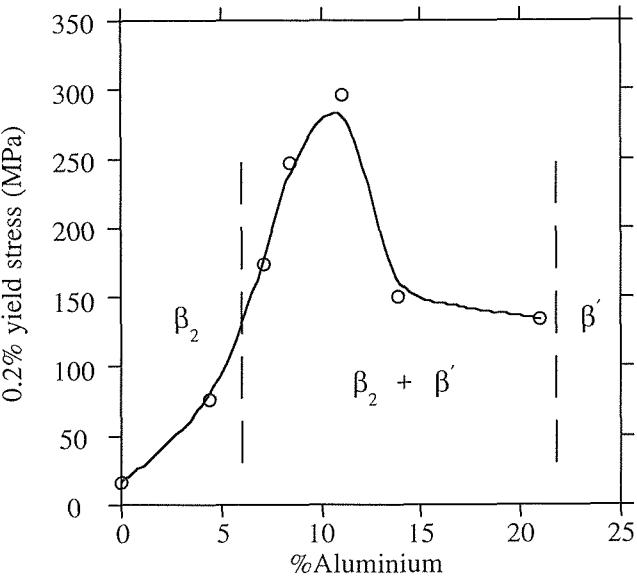


図17 NiTi-Al 系合金における0.2%耐力と Al 濃度との関係

り、析出が生じたことを示している。析出相中には Ti 濃度が高く、Al 濃度が低下し、Ni 濃度はほぼ一定である。この β' 相とみられる析出物と、母相の組成解析結果を表 2 に示す。図19は同じ試料の分析途中で観察した FIM 像である。明るいコントラストの析出物は約10nm 程度の寸法を有しており、見かけのプローブホールに比べて十分大きく従って析出物単独の組成が得られていることがわかる。

(2) 4 元系合金

NiTi/Ni₂TiAl 擬 2 元合金に Cr あるいは Mo を 2 at% 添加した合金について、1200℃で 2 時間の溶体化処理後、800℃にて0.2~100時間時効してアトムプローブにて組成分析を行った。その結果 Cr, Mo とともに約 1 (Ni₂TiAl) : 3 (NiTi) の濃度比で NiTi 相へより多く分配することがわかった。これらの元素が NiTi 相中で Ni と Ti のどちらのサイトに置換するかは直接確かめられていない。しかし、別途行った高温 X 線回折の結果によると、表 3 に示すように、Mo, Cr の添加によって NiTi 相の格子定数は減少する。このことは、これらの元素が原子半径のさらに大きい Ti のサイトに置換しているとすれば矛盾なく説明できる。これら第 4 元素の添加によって格子定数ミスフィットは減少することがわかる。また図20に示すように、析出物

は時効初期 (0.2時間) の約 5 nm のサイズからほぼ一定の組成を保つことが明らかになった。このことは、相分離が核生成成長のメカニズムに支配されていることを示唆するが、初期のさらに微細な析出物についても分析して確認する必要がある。

整合析出合金の整合性が完全整合から準整合に変化すると、一般に高温強度が低下する。格子定数ミスフィットが大きすぎると界面転位導入の駆動力が大きくなり、高温で完全整合を保つことが困難になるので実用上問題となる。Mo を添加した合金では800℃にて10時間前後で準整合状態への組織変化が生じ始めたのに対し、Cr を添加した合金では100時間前後で同様の組織変化を生じた。これは、ミスフィットの絶対値の減少によって、完全整合状態がより長時間保持されたものと考えられる。

(3) 合金設計への指針

NiTi/Ni₂TiAl 擬 2 元系をベースとする以上のような合金は、比重が約6.45と Ni 基超合金の8.0~9.0に比べて小さいという利点を有する反面、800℃を超えるような高温での耐酸化性の点では Ni 基超合金に劣る。このような特性を考慮して、体積が大きく300~700℃の温度域で用いられているタービンディスクをその用途として想定している。このような温度域で長時間強度劣化を生じないためには、ミ

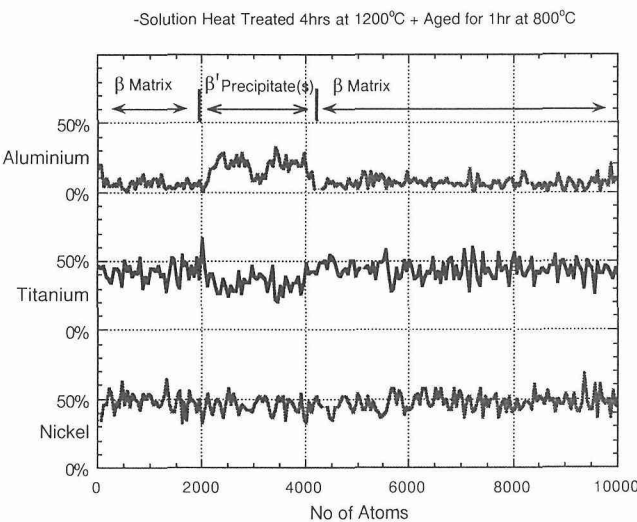


図18 Ni-43at%Ti-7at%Al を800℃ 1 時間時効した試料の濃度プロファイル

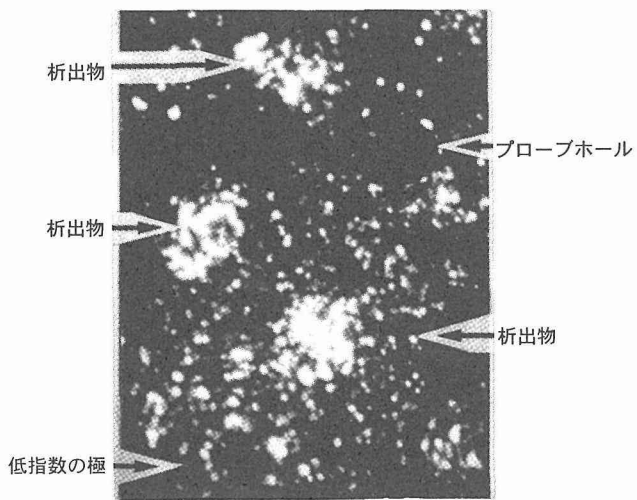


図19 Ni-43at%Ti-7at%Al 2 相合金の FIM 像

表 2 Ni-43at%Ti-7at%Al を800℃ 1 時間時効した試料の母相及び析出相の組成

Material	Ni (原子%)	Ti (原子%)	Al (原子%)
母相 1	51.6±0.81	42.6±0.80	5.8±0.38
析出物 1	51.2±2.3	30.4±2.1	18.4±1.8
母相 2	48.9±1.3	44.3±1.3	6.8±0.7
析出物 2	46.6±2.6	31.9±2.4	21.5±2.1

表3 800℃における母相，析出相の格子定数と格子ミスフィット

	a_{matrix}	$a_{\text{precipitates}}$	Lattice misfit (%)
NiTiAl	3.0331	5.9715(2.9858)	-1.561
NiTiAlMo	3.0227	5.9569(2.9784)	-1.465
NiTiAlCr	3.0177	5.9657(2.9828)	-1.157

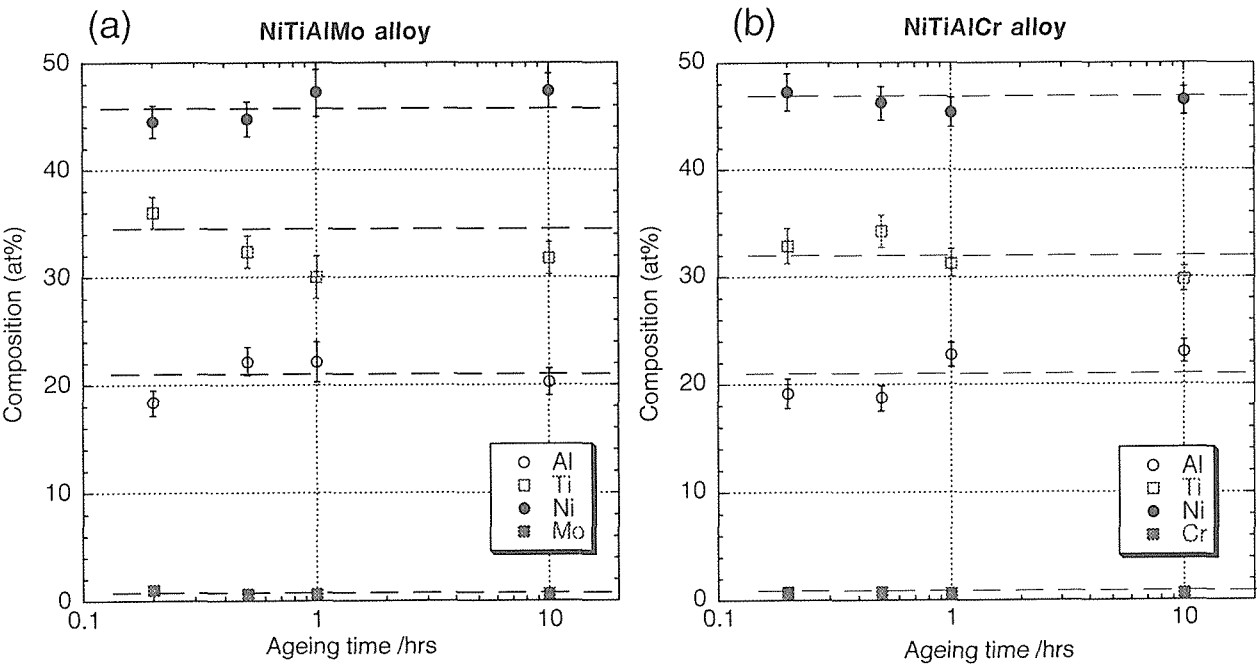


図20 (a) NiTiAlMo 及び (b) NiTiAlCr 合金における800℃での時効時間と析出組成との関係

スフィットをさらに減少させる必要があるものと考え、Cr, Mo の添加量の増加，他の元素の添加などを検討している。また，析出と破壊靱性との関係についても検討している¹⁶⁾。

他方，NiTi/Ni₂TiAl 擬2元系の平衡状態のCVMによる予測計算も可能になっている¹⁶⁾。今後，アトムプローブや高温X線回折による実験値を用いることによりCVMの計算精度が向上し，また第4元素の分配などが予測できるようになれば，Ni基超合金の場合と同様に，組織パラメータを最適化する合金設計が可能となると期待される。

4. まとめ

アトムプローブを金材技研に導入して多元系Ni基超耐熱合金の γ 及び γ' 相への合金元素の平衡分配， γ' 相中の原子配置などを解析し，CVMやモンテカルロ計算の結果と比較検討した。その結果さらに計算精度向上の余地があるものの，多元系合金の設計に十分な精度を有すると判断できた。また局所平衡状態の γ/γ' 相界面のReの濃化を確認し組織の粗大化防止の効果を裏付けた。さらにNiTi基耐熱合金についてNi₂TiAl相の析出と成長過程の解析を

行ない，第4元素添加などによる合金設計の指針を示した。

5. 今後の展開

以上に述べたCVMやモンテカルロ計算とアトムプローブ解析とを組合わせた材料設計研究は，平成7～11年度の予定で進められている振興調整費総合研究「物質・材料設計のための仮想実験技術」の重要な研究課題として，産学官の協力のもとに引き続き研究が進められている。また，材料設計プログラムの新合金開発への応用という観点からは，計算材料研究「原子配置設計による極超耐熱合金の設計（平成7～11年）」におけるIr基合金などの設計開発，NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構／工業技術院）の新規産業創造型提案公募事業「超高温ガスタービン用単結晶超合金の設計開発（平成9～11年）」における第4世代Ni基単結晶合金の設計に発展している。

一方，物性解析の立場からは特別研究「先端材料中の合金元素の原子探索による材料特性の発現機構の解明（平成8～12年度：研究責任者室野）」が開始され3次元アトムプローブなどを利用したナノ組織解析研究が進展している。

参 考 文 献

- 1) M. Enomoto and H. Harada: Metall. Trans. A20(1989), 649.
- 2) Proc. of Symposium on Atomic Arrangement Design and Control for New Materials, 16 Nov. 1994, Organised by JRDC, University of Cambridge and NRIM.
- 3) 原田広史, 山崎道夫, 小泉裕: 鉄と鋼, Vol.65(1979), p. 1049.
- 4) D. J. Frasier, J. R. Whetstone, K. Harris, G.L. Erichson, R. E. Schwer, proc. of a Conference "High Temperature Materials for Power Engineering 1990", held in Liege, Belgium, (1990), 1281.
- 5) D. A. Ford and R. P. Arthey, Superalloys 1984, p.115.
- 6) H. Harada, T. Yamagata, S. Nakazawa, K. Ohno and M. Yamazaki, proc. of a Conference "High Temperature Materials for Power Engineering 1990", held in Liege, Belgium, (1990), 1319.
- 7) H. Murakami, P. J. Warren and H. Harada, Proc. of the 3rd International Charles Parsons Turbine Conference, Newcastle upon Tyne, vol.2(1995), p.343.
- 8) A. R. Waugh, C. H. Richardson and R. Jenkins: Surf. Sci., 266(1992), 501.
- 9) 宝野和博, 桜井利夫: 日本金属学会会報, 31(1992), 900.
- 10) 宝野和博, 岡野竜, 桜井利夫: まてりあ, 34(1995), 578.
- 11) H. Harada, K. Ohno, T. Yamagata, T. Yokokawa and M. Yamazaki: proc. of the 6th International Symposium on superalloys, Seven Springs, (1988), 305.
- 12) D. Blavette and A. Bostel: Acta Metall. 32(1984), 811.
- 13) H. Murakami, Y. Koizumi, T. Yokokawa, T. Yamagata and H. Harada, Atom-Probe Microanalysis of Ir-bearing Ni-base Superalloys, Materials Science and Engineering A, accepted for publication.
- 14) H. Harada, T. Yamagata, T. Yokokawa, K. Ohno and M. Yamazaki: proc. of the 5th inter. conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, Swansea, U. K., (1993), 255.
- 15) Y. Koizumi, Y. Ro, S. Nakazawa and H. Harada, NiTi-base intermetallic alloys strengthened by Al substitution, Materials Science and Engineering A223(1997), p.36.
- 16) 呂芳一, 小泉裕, 中沢静夫, 御手洗容子, 原田広史: 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告 Vol.37, No.3, p.257.
- 17) M. Enomoto and T. Kumeta, Intermetallics, Vol.5(1997), p.103.
- Surf. Sci., 76/77(1994), 177.
- 3) Modelling of Equilibrium Atomic Arrangement in Nickel-base Superalloys, H. Harada, Proceedings of the Japan-Central Europe Joint Workshop on Advanced Computing in Engineering, Sept 26-29, 1994, Pultusk, Poland, p.123.
- 4) Phase Decomposition in NiTi-Ni₂TiAl Alloy System, P. J. Warren, Y. Koizumi, H. Murakami and H. Harada, Proc. of the 3rd International Charles Parsons Turbine Conference, Newcastle upon Tyne, vol.1 (1995), 211.
- 5) The Monte Carlo Simulation of Microstructural Evolutions in Ni-base Superalloys, Y. Saito, H. Harada and H. K. D. H. Bhadeshia, Proceedings of the Japan-Central Europe Joint Workshop on Advanced Computing in Engineering, Sept 26-29, 1994, Pultusk, Poland, p.117.
- 6) Temperature Dependence of γ/γ' Lattice Parameter Mismatch for Nickel-base Superalloys, S. Yoshitake, T. Yokokawa, H. Ohno, H. Harada and M. Yamazaki, proc. of a Conf. "Materials for Advanced Power Engineering 1994", Liege, Belgium, 1994, p.875.
- 7) Atom-Probe Microanalyses of Some Ni-base Single Crystal Superalloys, H. Murakami, P. J. Warren and H. Harada, Proc. of the 3rd International Charles Parsons Turbine Conference, Newcastle upon Tyne, vol.2 (1995), p.343.
- 8) 多元系 Ni 基単結晶超合金の原子配置—アトムプローブアナリシスと CVM の比較—, 村上秀之, 原田広史, 山崎道夫, H.K.D.H. Bhadeshia, 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告 Vol.34, No.3, p.315.
- 9) Design of Nickel-base Superalloys, H. Harada and M. Yamazaki, proceedings of a Conf. "Modelling and Simulation for Materials Design", March 15, 1996, NRIM, Tsukuba, p.251.
- 10) Atomistic Investigation of Ni-base Single Crystal Superalloys Using Cluster Variation Method, Monte Carlo Simulations and Atom-Probe Microanalyses, H. Murakami, Y. Saito, M. Enomoto and H. Harada, proceedings of a Conf. on "Modelling and Simulation for Materials Design", March 15, 1996, NRIM, Tsukuba, p.256.
- 11) Determination of Atomistic Structure of Ni-base Single Crystal Superalloys Using Monte Carlo Simulations and Atom-Probe Microanalyses, H. Murakami, Y. Saito and H. Harada, Superalloys 1996, The Minerals, Metals & Materials Society, 1996, p.246.
- 12) Microstructural influences on the decomposition of an Al-containing ferritic stainless steel, H. G. Read and H. Murakami, Applied Surface Science 94/95(1996), p.334.
- 13) 超合金の原子レベル設計及び解析, 村上秀之, 原田広史, 斎藤良行, 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告 Vol.37, No.3(1996), p.171.
- 14) NiTi-Ni₂TiAl 系新耐熱合金の室温韌性, 呂芳一, 小泉裕, 中沢静夫, 御手洗容子, 原田広史: 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告 Vol.37, No.3(1996), p.275.

研 究 発 表

(誌上)

- 1) クラスター変分法によるニッケル超合金の組織予測, 榎本正人, 原田広史, 村上秀之, 鉄と鋼, 80(1994), p.57.
- 2) The Location of Atoms in Re- and V-containing Multicomponent Nickel-base Single-crystal Superalloys, H. Murakami, H. Harada and H. K. D. H. Bhadeshia, Appl.

- 15) Microstructural Characterization of NiTi-based β_2 /Ni₂TiAl-based β' Two Phase Alloys, H. Murakami, P. J. Warren, T. Kumeta, Y. Koizumi and H. Harada, Structural Intermetallics 1997, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, p.877.
- 16) 材料設計 (解説), 原田広史, 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告 (40周年記念講演会) Vol.38, No.3.(1997), p.185.
- 17) Microstructural Evolution of β_2 (NiTi-based) / β' (Ni₂TiAl-based) Two Phase Quaternary Alloys, H. Murakami, P. J. Warren, T. Kumeta, Y. Koizumi and H. Harada, Journal of Surface Analysis, Vol.3, 1997, p.516.
- 18) NiTi-base intermetallic alloys strengthened by Al substitution, Y. Koizumi, Y. Ro, S. Nakazawa and H. Harada, Materials Science and Engineering A223(1997), p.36.
- 19) The Monte Carlo simulation of ordering kinetics in Ni-base superalloys, Y. Saito and H. Harada, Materials Science and Engineering A223(1997), p.1.
- 20) Phase separation in NiTi-Ni₂TiAl alloy system, P. J. Warren, Y. Murakami, Y. Koizumi and H. Harada, Materials Science and Engineering A223(1997), p.17.
- 21) Atom-Probe Microanalysis of Ir-bearing Ni-base Superalloys, H. Murakami, Y. Koizumi, T. Yokokawa, T. Yamagata and H. Harada, Materials Science and Engineering A, accepted for publication.

平衡組織形成過程の熱力学解析に関する基礎的研究

基盤研究

計算材料研究部

小野寺秀博, 板垣孟彦 (現評価ステーション), 下野昌人,

大沼正人, 阿部太一, 鈴木淳市 (日本原子力研究所)

平成6年度～平成8年度

要 約

ナノ結晶や非晶質材料などの非平衡組織あるいは非平衡組織から作られる新材料が注目されており, 非平衡組織を含めた材料設計手法の確立が必要とされている。そこで, 本研究では非平衡組織から安定な平衡組織が形成される過程について, 従来の経験的な法則ではなく, 核生成の頻度と成長速度の問題として理論的な予測式を得ることを目的とした。また分子動力学法によるシミュレーションを行い, 非晶質相の生成機構について検討した。さらに, 新しい材料創製プロセスである, CVD 法による粉末の被覆過程並びに得られた複合粉末の焼結過程を取り上げ, その組織形成過程の解明を目的とした。

スパッタ法で作製した Ti-Al 非晶質合金の平衡組織形成過程を X 線回折及び電子顕微鏡観察により検討した結果, 非平衡状態の六方晶 (α 相) を経由して安定相の γ 相に変化することがわかった。核生成頻度を計算することにより非平衡相生成の予測が可能であることを示した。さらに, 平衡組織形成過程を高分解能電顕により検討した結果, 結晶化初期の段階で既知の相では同定できない構造が出現していることがわかった。得られた電子線回折パターンは, 格子定数が 0.7 nm の単純立方晶で良く説明できた。

挿入原子法 (EAM) ポテンシャルを用いて, Ti-Al 二元系合金における非晶質相の形成条件を検討した結果, Al 過剰領域 (40-80 at % Al) で非晶質相形成の臨界冷却速度が大きく低下し, 非晶質相を形成し易くなることがわかった。これは, スパッタリングによる実験結果を良く再現するものである。非晶質相の構造解析から, 上記の結果は合金特有の多体効果により特定の組成の二十面体クラスターが安定化されたことによると推定された。

CVD 法による複合粉末作製とその焼結による組織形成過程の解明を図ることを目的として, 流動層 CVD 技術による HfC 被覆 W 粉末作製法について検討した。塩化ハフニウム, メタン及び水素を CVD 原料ガスとして, 粒径 3-5 μm の W 粉末表面に HfC 被覆を行う際に, W 粉末の凝集を防ぎ安定した流動状態を確保できる条件を明らかにした。1553K で 900s の CVD を行った粉末粒子の被覆層厚さは約 7 nm であり, バルク組成で 0.36 mass % Hf であった。得られた被覆粉末について, 2573K/3600s の真空焼結を行い硬さを測定した結果, 場所によるバラツキは認められたが, 高いところで 1500 Hv 以上の値を示した。

1 緒言

ナノ結晶, 非晶質材料などの非平衡組織あるいは非平衡組織から作られる新材料が注目されており, 非平衡組織を含めた材料設計手法の確立が必要である^{1,2)}。そのためには, 従来の平衡組織を対象とした熱力学的手法では対応できない問題を解決する必要がある。特に非平衡組織から安定な平衡組織が形成される過程で準安定な中間相を経由する場合が多くみられるが, 従来の自由エネルギーが中間に位置する構造が生成するとする経験的な法則 (Step rule) による取扱いでは定量的な予測は困難である。そこで, 最も大きな急冷効果が得られるスパッター法を用いて, 非平衡組織を作製し, その後熱処理による構造変化を, X 線回折, 電子顕微鏡による組織観察等により明らかにする。反応熱に関する示差熱分析を行うとともに, 熱力学解析により構造変化に対する駆動力, 界面エネルギー, 核生成速度をもとめ, 相変化過程を記述できる理論

体系を構築する。これにより, 従来の経験的なステップルールに基づく定性的な予測に変わる定量的な平衡組織形成過程の予測法の確立を目指す。優れた耐熱性, 軽量性, 耐食性を有するため, 航空宇宙産業への応用が期待されており, 熱力学諸量の蓄積が多い, Ti-Al 系合金を対象として実験および熱力学解析を行う。

また, 材料に関する種々の現象を原子レベルで理解し, 材料設計を行うための手段として粒子シミュレーションが有効である。計算機シミュレーションによって, 非晶質生成に必要な冷却速度を決める要因, 更に結晶化過程で準安定相が発現するメカニズムなどを解明するためには, ダイナミクスを追うことができる分子動力学法が適している。そこで, 非晶質の生成と結晶化の過程を, 分子動力学法によりシミュレートし, 従来得られている実験結果と比較検討した。

さらに, 新しい材料創製プロセスである, CVD 法による粉末の被覆過程並びに得られた複合粉末の焼結過程を取

り上げ、その組織形成過程の解明を目的とした。

2 スパッタ法による Ti-Al 2 元系非晶質合金の形成と結晶化過程の解明

2. 1 はじめに

TiAl(L1₀)、Ti₃Al(D0₁₉)及びTiAl₃(D0₂₂)等のTi-Al系金属間化合物は、優れた耐熱性、軽量性、耐食性を有しており、航空宇宙産業への応用が期待されている^{3,4)}。現在、これらの材料の欠点である室温での低延性、低靱性を克服するため、組織制御、第3元素の添加等について広範な研究がなされている。急冷凝固、メカニカルアロイング、スパッタリングなどの非平衡プロセス技術は、組織の微細化や凝固偏析の減少による特性改善を目指して種々の材料に適用されており、多くの成果が得られている^{5,6)}。このような加工プロセスにおいては、過飽和固溶体や非晶質相などの準安定な構造が形成される。Ti-Al系の場合、メカニカルアロイング⁶⁾やスパッタリング法⁷⁾による非晶質相の形成が報告されている。これらの準安定構造を有効に利用して組織制御に活用するためには、準安定構造の形成過程及びその後の熱処理による準安定構造から安定構造への変化過程を明らかにすることが不可欠である。

そこで、本研究では、最も大きな急冷速度の得られるスパッタ法を用いて、Ti-Al系合金における非晶質構造の生成条件を明らかにするとともに、得られた非晶質Ti-Al合金の熱処理による結晶化過程を明らかにすることを目的とした。

2. 2 実験方法

99.999at%の純Al及び99.99at%の純Tiをターゲットとする、マグネトロンスパッタ装置を用いて、各ターゲットの投入電力量を調節することにより組成を変化させた一連の合金薄膜試料を作製した。コロジオン膜付きメッシュ上に直接スパッタ膜（膜厚0.05～0.2μm）を作製し、透過電子顕微鏡による組織観察を行なった。X線回折による構造解析にはガラス基盤上に作製したスパッタ膜（膜厚2～3μm）を用いた。熱処理は真空中（10⁻⁶Torr）で行い、昇温速度0.176K/sで所定の温度まで加熱したものと800Kで等温焼鈍を行ったものの2種類を用意した。高分解能電子顕微鏡観察は加速電圧400kVで行った。

2. 3 実験結果

2. 3. 1 スパッタ膜の構造

スパッタにより作製したTi-Al 2元系合金膜（膜厚0.05～0.2μm）における生成相について、透過電顕の制限視野回折パターンによる構造解析を行なった結果をFig.1に示す。約40%以下のAl濃度でα(hcp)及びα₂(D0₁₉)、約40～80%Alの範囲で非晶質相、約80%以上のAl濃度でfcc相が観察された。Vujicら⁵⁾の液体急冷法による結果では、全組成領域で非晶質相は得られておらず（図1参照）、冷却速度の大きい気相急冷法により大きな過冷却が

得られたためと考えられる。

2. 3. 2 結晶化過程

図2に30分間のスパッタを行った直後のTi-45Al、Ti-55Al、Ti-65Al、Ti-75Al合金のX線回折パターンを示す。この図から明らかなようにTi-55Al、Ti-65Al合金で

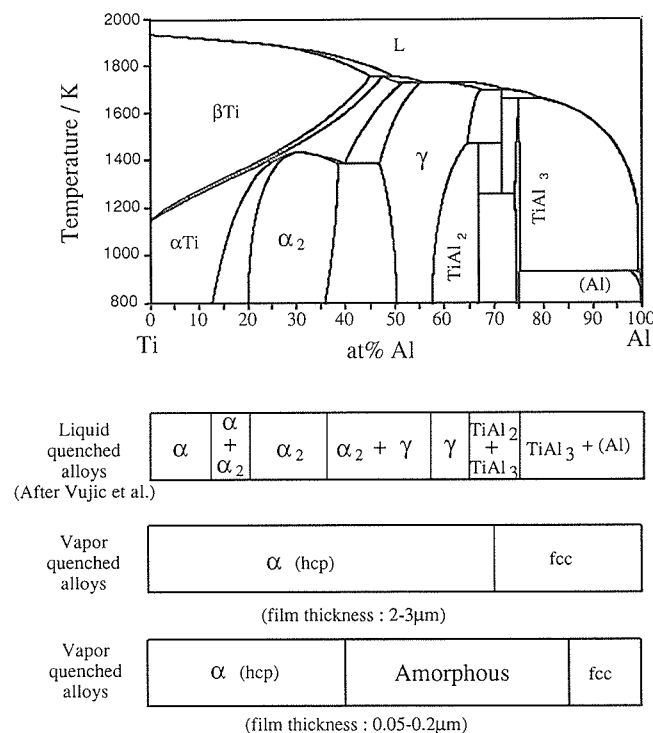


図1 スパッタ法で作製したTi-Al系合金の組織

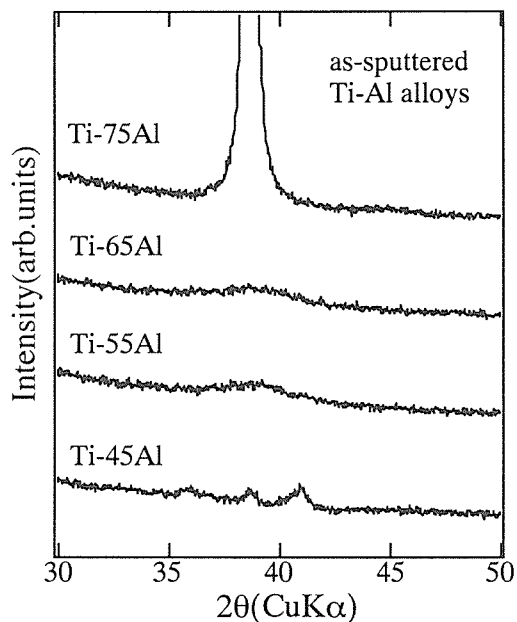


図2 30分間スパッタした直後のTi-45Al、Ti-55Al、Ti-65Al、Ti-75Al合金のX線回折パターン

X 線的に非晶質単相となる。Ti-45Al 合金の場合、as-sputter の状態で既に hcp 構造を有する α 相のピークが見られ、873K まで加熱すると α 相のピーク強度が増加する (図 3)。この結果から Ti-45Al 合金は非晶質相と hcp 相の 2 相からなり、熱処理により非晶質相の一部が結晶化し、hcp 相の体積分率が増加したと考えられる。1073K まで加熱すると hcp 相に加えて γ 相が出現する。hcp 相 (ただし α_2 相)、 γ 相ともにこの組成の安定相であり、中間相は出現しない。

図 4 に示したように、Ti-55Al 非晶質合金では結晶化の初期段階で hcp 相が出現する。平衡状態図ではこの組成で hcp 相は安定相として存在しない。実際、さらに高温まで加熱するとこの hcp 相のピークは消失し、安定相である γ 単相となる。このような結晶化過程は 50at%Al~55at%Al 程度の組成範囲で観測された。Ti-65Al 非晶質合金では加熱により安定相である γ 相が単独で非晶質相から直接析出した。

中間相が出現した組成の結晶化過程についてさらに情報を得るために、3 分間のスパッタを行った Ti-52Al 合金を 800K で結晶化させ、結晶化過程を透過電子顕微鏡により検討した。その結果、結晶化の初期段階で出現する相は 30 分のスパッタを行った試料 (hcp 相) と異なり、単純立方晶 ($a=0.69\text{nm}$) か単純正方晶 ($a=c=0.69\text{nm}$) のどちらかであることがわかった。この相の出現は 50at%Al~55at%Al 程度の組成範囲で観測された。この結晶相の $[001]$ 入射の回折パターンおよび組織を図 5 に示す。図 5 (b), (c) のように $\{3\ 1\ 0\}$ 反射の強度がもっとも強く、 $\{4\ 2\ 0\}$ 、

$\{5\ 2\ 0\}$ 反射の強度もやや強いのにに対し、 $\{500\}$ 反射は非常に弱い。このような特徴は種々の電子線入射方向で観測された。Donlon らは Ti-48Al-1V-0.2C 酸化物層と母相との間の薄い層内に格子定数 0.685nm の Ti_2Al 相の出現を報告している⁸⁾。彼らの電子線回折パターンの特徴は本研究で得られた回折パターンの特徴と一致しており、同じ相であると考えられる。図 6 はこの未知相の $[-6\ 2\ 5]$ 入射の高分解能電子顕微鏡像であり、周期的に配列した白点が観測される。この白点は $[3\ -1\ 4]$, $[14\ 1\ 10]$, $[-1\ 22\ -10]$ 方向に配列しており、これらの方向はそれぞれ $[6\ -2\ 5]$, $[2\ 6\ -5]$, $[2\ 6\ 5]$ 方向の $(-6\ 2\ 5)$ 面へ投影方向である。この結果から、白点は 4 つの $\langle 6\ 2\ 5 \rangle$ 方向にそって 0.278nm 間隔で配列していると考えられる。図 7 にこの白点の実空間での配列を座標表示した。白点位置が原子位置に対応する場合、この構造は単純正方晶であり、空間群は $P4$, $P-4$, $P4/m$, $P4_2/m$ の何れかに対応する。

800K でさらに長時間保持するとこの中間相の数は減少する。完全に結晶化した試料では組織は非常に複雑になり、回折パターンと微細組織との対応が難しくなる。このためこの中間相が最終段階で完全になくなっているか否かの確認はできなかった。しかし回折リングは安定相である γ 相が主相となり、このことから未知相は γ 相に変態したものと考えられる。

2. 4 考察

2. 4. 1 非晶質の結晶化における核生成頻度の解析

Ti-50at%Al~55at%Al の組成範囲の非晶質単相合金で

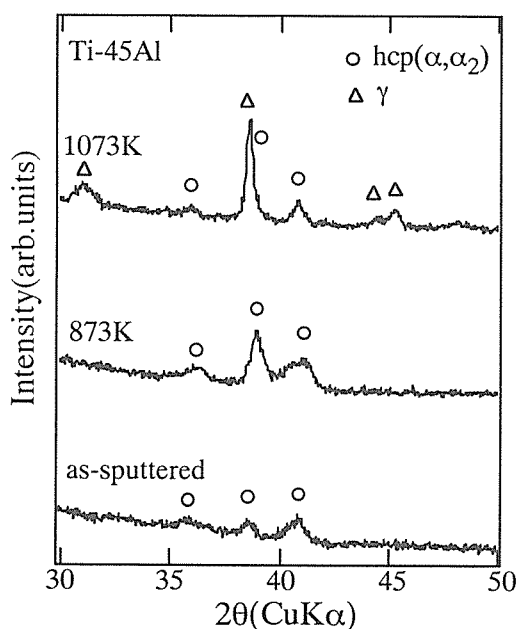


図 3 30分間スパッタした Ti-45Al 合金を873K, 1073K まで加熱した後のX線回折パターン

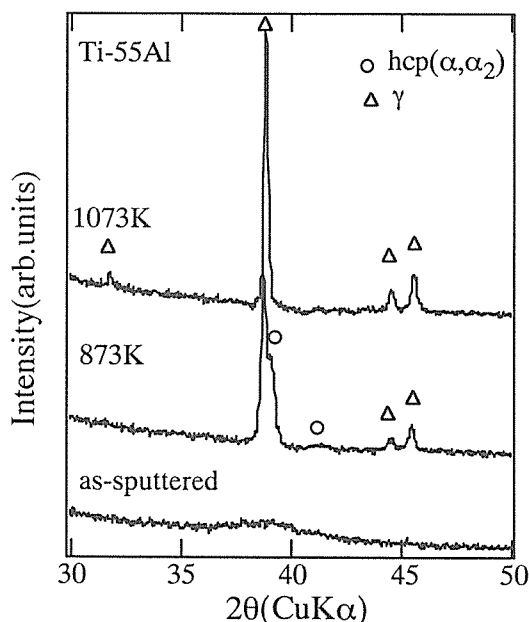


図 4 30分間スパッタした Ti-55Al 合金を873K, 1073K まで加熱した後のX線回折パターン (昇温速度 0.

中間相の α 又は α_2 相を経由して安定相の γ 相に変化することがわかった。このような、準安定相を経由する原因について、核生成速度に関する解析を行った。

古典的核生成理論に基づく温度 (T) における均一核生成の頻度 (I) は次式で与えられる。

$$I = K \exp (-\Delta G^* / kT), \quad (1)$$

ここで、K は速度定数、k はボルツマン定数である。 ΔG^* は臨界核の過剰自由エネルギーで次式で与えられる。

$$\Delta G^* = 16 \pi (\sigma^3 v^2 / \Delta G^2) / 3, \quad (2)$$

ここで、 σ は表面エネルギー、 ΔG は両相の自由エネ

ギー差、 v は原子容である。 σ は、経験的に凝固の潜熱 (L) と v の関数として次式で与えられている。

$$\sigma = 0.065 L v^{-2/3}. \quad (3)$$

Kattner ら⁹⁾の報告している自由エネルギー関数を用いて、種々の温度における種々の構造が非晶質から生成する場合の ΔG^* を求めた (図8)。非晶質相の自由エネルギーを液相のそれより3.5kJ/mol だけ低いものとした場合に、約900K 以下の温度で hcp 構造が最も核生成し易くなり、本研究での結果を説明することができる。また、より高温では γ 相が支配的となる結果とも矛盾しない。以上の結果から、準安定相の形成は核生成の頻度により説明できることがわかった。

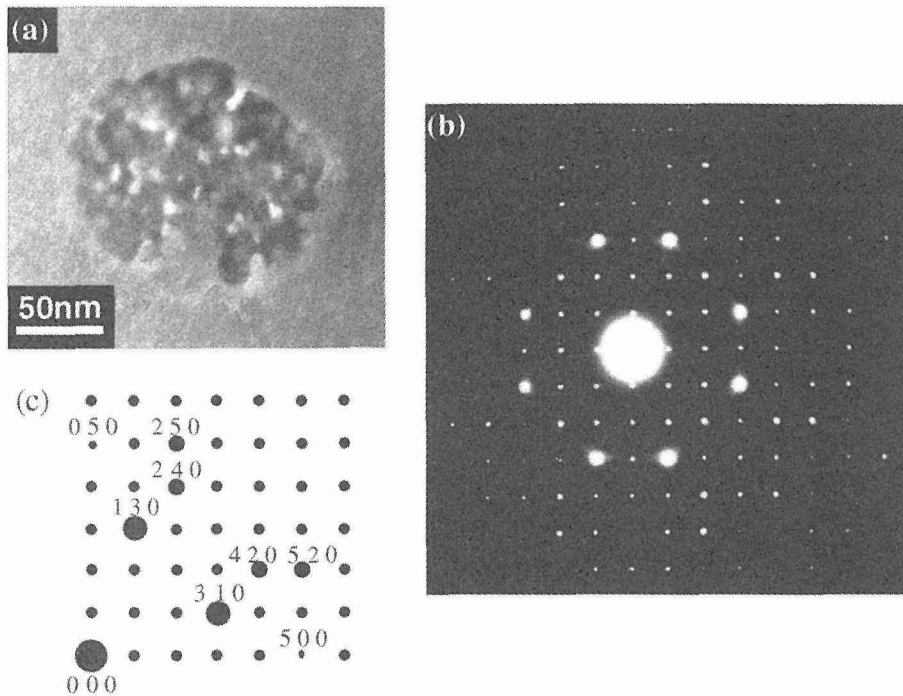


図5 800K で2000秒焼鈍した Ti-52Al 合金の (a) 透過電子顕微鏡像, (b) 電子線回折像, (c) 単純正方晶 ($a=c=0.69\text{nm}$) で指数付けした回折パターンの模式図

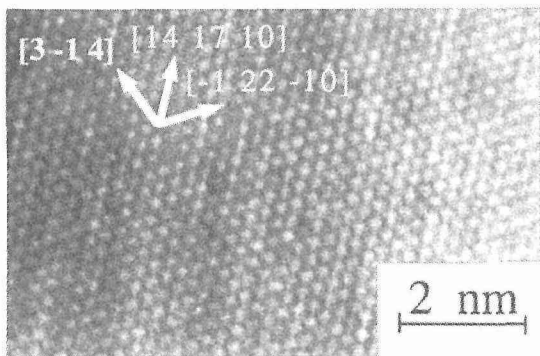


図6 800K で2000秒焼鈍した Ti-52Al 合金の $[-6 \ 2 \ 5]$ 入射の高分解能電子顕微鏡像

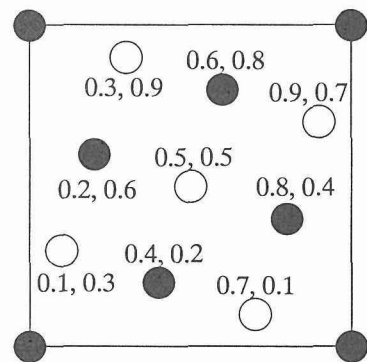


図7 中間相の原子配列モデル。正方晶の (001) 面への投影図。図中には x, y 座標を表示し、z 座標は● ($z=0, 0.5$) と○ ($z=0.25, 0.75$) で表示してある。

2. 4. 2 単純立方晶の原子配列

3分間のスパッタを行った試料では中間相として単純立方晶または単純正方晶 ($a=c=0.69\text{nm}$) の結晶相が出現した。この結晶相の高分解像に見られた白点を原子柱と仮定した場合、図7のような原子配列が予想された。図9に示したようにこの原子配列を α 相 (hcp 構造) と比較すると単純正方晶相の (21-2) 面の面間隔, 面内の原子間距離, 原子間角とも hcp 相の基底面ときわめて類似している。両相とも 50~55at%Al の組成を有する試料で中間相として観測されており, この単純正方晶は hcp 相から派生したものであることが予想される。この中間相と同じ原子配列を有する金属および金属間化合物は Cu_4Pd のみである¹⁰⁾。そこで, Cu_4Pd 構造を用い, 4つのバリエントを仮

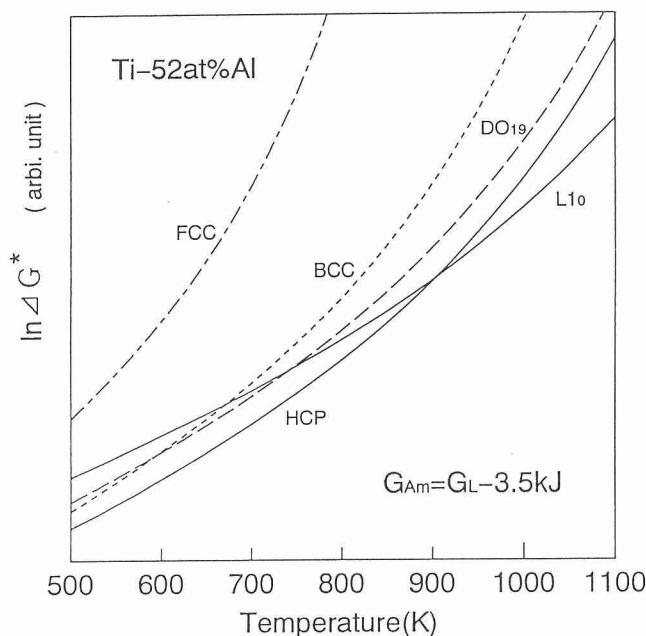


図8 $G_{Am}=G_L-3.5\text{kJ/mol}$ として計算した Ti-52at%Al 非晶質合金中の各相の ΔG^*

定して [001] 入射の電子線回折パターンをシミュレートすると図10のようになり, 実測された回折パターンの特徴をよく再現できる。しかし, 高分解像に見られる白点は必ずしも原子位置に対応するとはいえないため, 構造の詳細を決定するためには斜入射X線回折などの手法により $0.1\mu\text{m}$ 程度の厚さの試料でも十分な強度でX線回折パターンを測定することが必要であると考えられる。

2. 5 小括

- 1) スパッタにより作製した Ti-Al 2 元系合金膜における生成相について, 透過電顕の制限視野回折パターンによる構造解析を行なった結果, 約40%以下の Al 濃度で α (hcp) 及び α_2 (DO_{19}), 約40~80% Al の範囲で非晶質相, 約80%以上の Al 濃度で fcc 相が観察された。
- 2) 結晶化過程は試料厚さにより異なっていた Ti-55Al 非晶質合金の場合, 厚さ $1\mu\text{m}$ 程度の試料では中間相として hcp 相が出現し, $0.1\mu\text{m}$ 以下の試料では hcp 相は出現せず, 大きな格子定数を有する単純立方晶 ($a=$

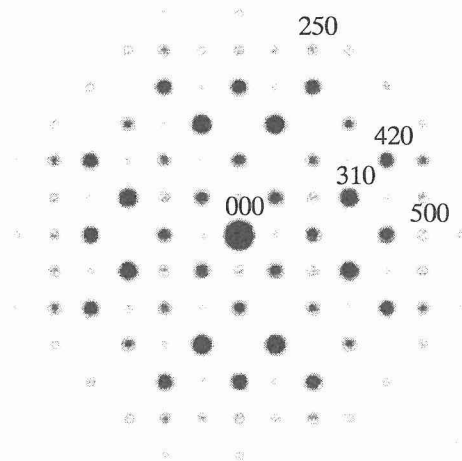


図10 Cu_4Pd 型をプロトタイプとした場合の電子線回折パターンのシミュレーション像 (4種類のバリエントが存在している場合)

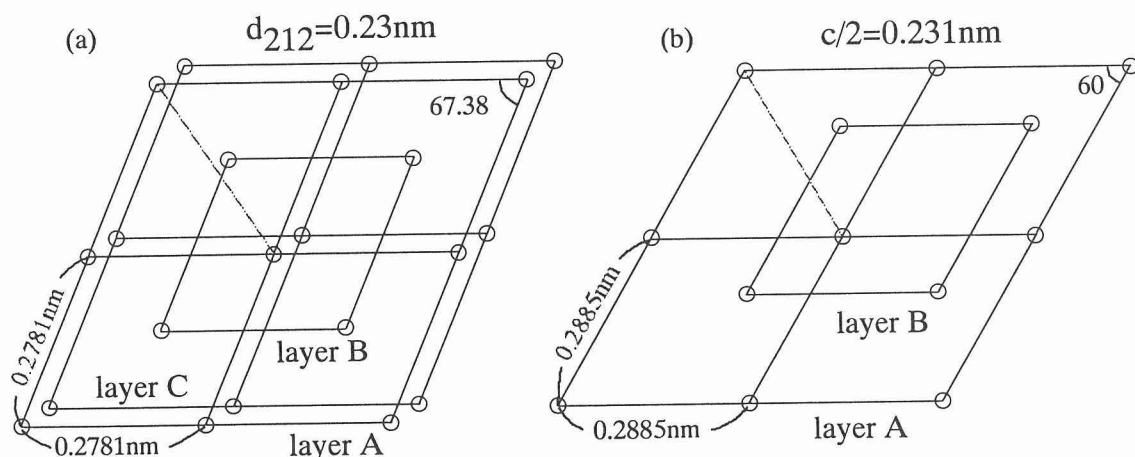


図9 2つの中間相の原子配列の比較; (a) 単純正方晶 (2 -1 2) 面の原子配列, (b) hcp 相 (α_2 相) (0 0 1) 面の原子配列

0.69nm) もしくは単純正方晶 ($a=c=0.69\text{nm}$) の構造を有する結晶相が中間相として出現した。

- 3) 古典的核生成理論に基づく核生成頻度の解析を行った結果、非晶質相の自由エネルギーを液相のそれより 3.5kJ/mol だけ低いものとした場合に、約 900K 以下の温度で hcp 構造が最も核生成し易くなり、本研究での結果を説明することができた。

3 Ti-Al 二元系非晶質合金の生成と結晶化の分子動力学法による解析

3.1 はじめに

近年、計算機科学の発達により、新しい材料設計・開発の手法として、モンテカルロ法や分子動力学法などの計算機シミュレーションが取り入れられている。ここでは、次世代の耐熱軽量部材として注目されている Ti-Al 二元系合金を例にとり、非晶質の生成と結晶化の過程を、分子動力学法によりシミュレートし、従来得られている実験結果と比較検討した。

Ti-Al 二元系合金の非晶質組織は、通常の液体急冷法からは得られないが、スパッタリングなどによる気相急冷法により、 $40\sim 80\text{at}\%$ Al の組成領域で生成されることが知られている¹¹⁾。また、それらの非晶質合金を加熱した時の結晶化の過程で、種々の準安定相が発現することも知られている¹²⁾。計算機シミュレーションによって、Al 高濃度側で非晶質化が起こり易くなる原因や、非晶質生成に必要な冷却速度を決める要因、更に結晶化過程で準安定相が発現するメカニズムなどを解明するためには、ダイナミクスを追うことができる分子動力学法が適している。そこから新たな知見が得られれば、非晶質合金を使った材料や、その結晶化を利用してナノスケールの構造を持つ材料などを設計する上で有用となるであろう。

3.2 手法

3.2.1 原子間ポテンシャル

Ti 原子、Al 原子に働く力としては、多体間相互作用を含むもののうちで比較的単純な挿入原子法 (EAM) ポテンシャル¹³⁾を採る。Ti 原子、Al 原子それぞれの純物質の値として、Oh と Johnson によるパラメーター¹⁴⁾を少し修正して使い、Ti 原子、Al 原子間相互作用については、Johnson による簡便法¹⁵⁾に従い、Ti 原子、Al 原子それぞれの他方への溶解熱¹⁶⁾をもとにフィッティングしたものを用いた。また、多体効果をみるために、8-4型 Lennard-Jones 二体ポテンシャル¹⁷⁾によるシミュレーションも行った。

3.2.2 等温・等圧シミュレーション

周期境界条件の下で、種々の組成をもつ計216個の Ti, Al 原子からなる系の運動方程式を 5 次の Gear のアルゴリズムで追いかけた。温度制御には速度スケールングの方法を用い、 0.005 (eV/atom) ごとに階段状に系の温度を変化

させた。また、周期境界条件の基本セルの形状により発現する構造に制約がつかないように、外圧に従ってセルの形状を変化させる Parrinello-Rahman の方法¹⁸⁾で圧力を制御した。

3.3 結果

結晶化、非晶質化の過程は、原子間の動径分布、原子の平均 2 乗変位、系のエンタルピー又は体積変化を調べることで解析できる。まず Ti-50at% Al 合金で得られた液相、非晶質相、結晶相での典型的な動径分布を図11に示す。液相での 2 番目のピークが非晶質では 2 つに分かれるという典型的な挙動が観てとれる。

また、等圧条件の下では系のエンタルピー変化は体積変化で代替できるが、その例を図12, 13に示す。尚、体積はシミュレーションの基本セルの体積をセル単位で表したもので、1 単位= 3.93 (Å) である。図12には Ti-38at% Al 合金を急冷した場合 ($\sim 10^{14}\text{K/sec}$) と徐冷した場合 ($\sim 10^{12}\text{K/sec}$) の体積変化の違いを示す。結晶生成に伴い不連続に変化する徐冷の場合と異なり、急冷の場合は連続的に体積変化するが、この場合グラフの傾きが変わる点 T_g が存在し、いわゆるガラス転移点と呼ばれる。平均 2 乗変位の変化とあわせて、このようにして各組成での T_g を推定した。

図13には急冷により得られた非晶質を加熱して、結晶化→融解を起こしたときの Ti-94at% Al 合金の体積変化を示した。体積にとびの出る点 T_c , T_m をそれぞれ非晶質の結晶化温度ならびに結晶の融点と推定する。以上の様にして求めた T_m , T_g , T_c の組成依存性を図14に示す。 T_m は実

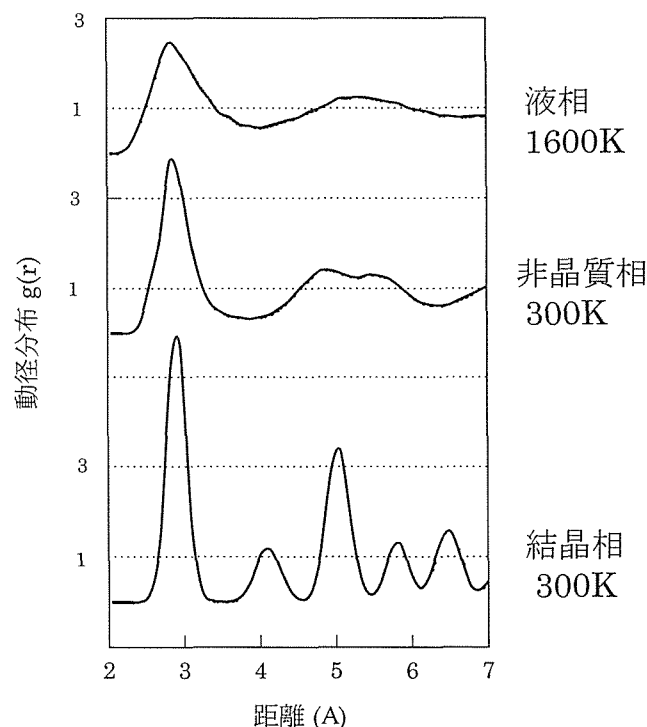


図11 各相での粒子間の動径分布

験値と大体において一致している。また T_g は50～60at% Alの組成において得られている実験値¹²⁾とはほぼ一致する。一方 T_c については、実験室における非晶質生成が気相急

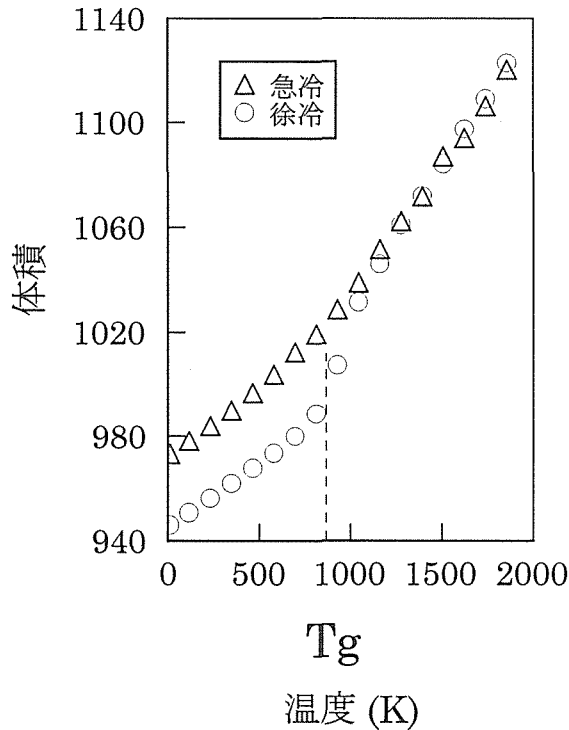


図12 急冷時と徐冷時での体積変化の違い (Ti-38at% Al)

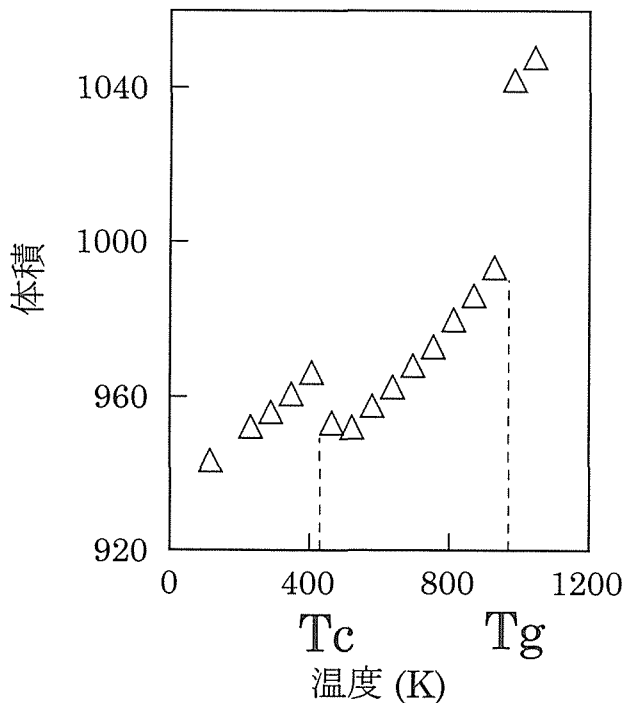


図13 非晶質合金の結晶化時の体積変化 (Ti-94at% Al)

冷法であるため、比べられる実験値は無い。しかし、一般に非晶質化は、溶液の過冷却がガラス転移点 T_g を越えて進んだときに起こり、その構造は結晶化温度 T_c 未満で安定化する。従って、 T_m と T_g との差が小さいほど、そして T_c が高いほど非晶質は生成しやすい。その意味で、図14の示す T_m , T_g , T_c の組成依存性は、TiAl 二元系合金では、Al 高濃度側で非晶質化が起こりやすいことを示唆し、実験事実をよく説明している。

一方、種々の速度で冷却した時、結晶化したか非晶質化したかを組成により表したのが図15である。この図から、非晶質生成のために必要な臨界冷却速度がわかるが、確かに Al 高濃度側で非晶質化が起こりやすいという傾向を示し、しかも、その組成による違いは 10^3 程度にも及んでいる。また、より大きい系での計算から有限サイズの効果の評価すると、臨界冷却速度の値はバルクでは1桁位下がるのが予想される。従って、それを考慮すると、シミュ

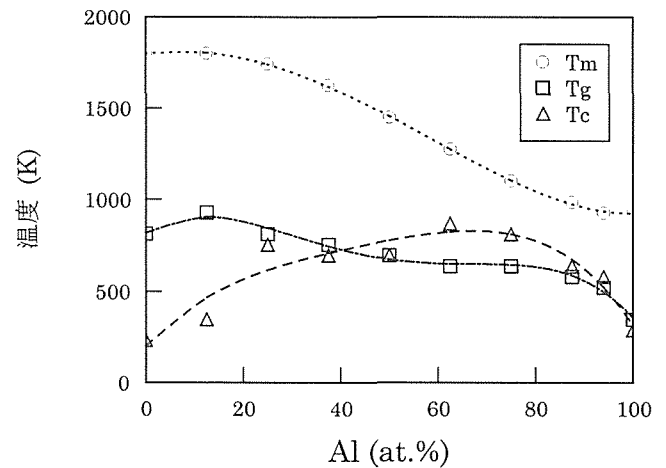


図14 融点 T_m 、ガラス転移点 T_g と結晶化温度 T_c の組成による変化

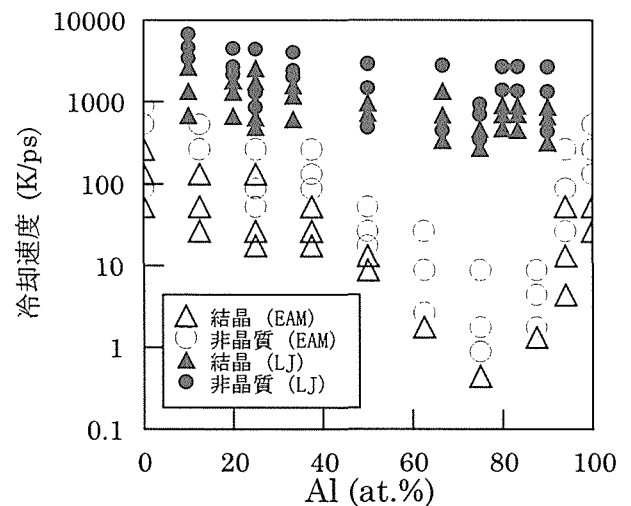


図15 臨界冷却速度の組成に対する依存性：△は結晶が生成した場合、○は非晶質が生成した場合を表す。また、▲と●はL-Jポテンシャルの結果を表す。

レーションから得た値は、スパッタリングなどの気相急冷で得られる値（最大 $\sim 10^{12}$ K/secといわれる¹⁹⁾）をほぼ再現している。

一方、比較のため、Lennard-Jones ポテンシャルによる結果も同じ図に示したが、この場合には、必要な臨界冷却速度ははるかに大きく、かつその組成依存性ははるかに小さくなっている。尚、徐冷または結晶化後に得られた結晶は、すべての組成において fcc 又は hcp 構造などの稠密構造であったが、必ずしも各組成における最安定構造（Ti 高濃度領域では hcp 構造、Al 高濃度領域では fcc 構造）をとるとは限らなかった。また、 $L1_0$ 構造のような規則化は起きていなかった。つまり、最安定構造に落ち着いたり、再配列により規則化したりする時間的余裕がないほど速く冷却していることになる。また、残念ながら結晶化過程において実験的に観測されているような中間相は観測されなかった。

3. 4 考察

単原子系の非晶質については、実験やシミュレーションでよく調べられており^{20, 21)}、その基本となる構造は正二十面体クラスターとそれを組み合わせたものであることが知られている。Ti-Al 系の場合も、原子半径の違いは小さ

く、その非晶質の基本となる構造は、単原子系のものと同じと推測される。そこで、実際にシミュレーションで得た非晶質の原子位置を調べると、図16にあげたように、実に多くの正二十面体的クラスターが存在し、しかもそれらがネットワークを形成しているのが見いだされた。またこれらの構造の基礎となるクラスターの中心位置にある原子は、非晶質の合金組成によらずそのほとんどが Al 原子であった。従って、この系での非晶質の生成能には、特定の組成の二十面体クラスターの安定化が寄与していることが推論される。

次に、その推論を確かめるために、EAM ポテンシャルの下での種々の二十面体クラスターのエネルギーと、更に結晶化に対する安定性の目安として、結晶中に存在する同じ13個の原子からなるクラスターとのエネルギー差を評価した。すると、同一組成では、Al 原子を中心とした二十面体クラスターが Ti 原子を中心としたものよりも常にエネルギーが低く、かつ結晶クラスターとのエネルギー差が大きいこと、またそのエネルギー差はクラスター中の Al 原子が6～8個程度で最大になることがわかった。この結果は、合金化によって二十面体クラスターの安定性が高められることが、非晶質化を容易にすることを示唆している。

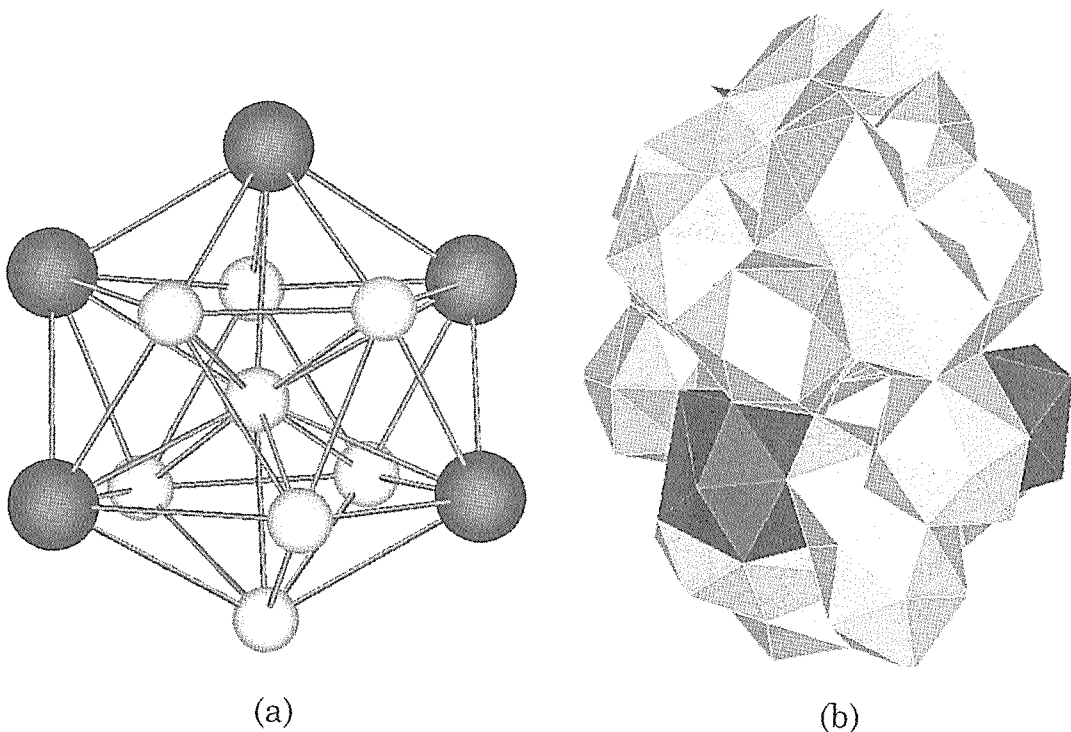


図16 Ti-Al 非晶質合金にみられるクラスター：(a) 正二十面体クラスター（濃灰色の球が Ti 原子を、淡灰色の球が Al 原子を表す。）(b) 二十面体クラスターのネットワーク（クラスターの色は、中心原子の色に準ずる。）

3. 5 小括

EAM ポテンシャルに基づく Ti-Al 二元系非晶質合金生成の分子動力学シミュレーションから、 T_m 、 T_g 、 T_c の組成依存性や非晶質生成に必要な臨界冷却速度など、実験事実と整合的な結果を得た。また、シミュレーションで得られた非晶質の構造の解析やその基礎となるクラスターのエネルギーの評価から、合金特有の多体効果により安定化された二十面体クラスターが、この系の非晶質の基本構造となっていることを示唆する結果を得た。

一方、非晶質の結晶化過程では、実験で観測されているような準安定相が観測できなかった点や、非晶質のできやすい領域が、シミュレーションでは実験よりさらに Al 高濃度側にずれている点などまだ問題点も多いが、これらは、より精密なポテンシャルの使用やより大規模な計算への移行により解決されると期待している。

4 流動層 CVD 法による HfC 被覆 W 粉末の製造

4. 1 はじめに

HfC で分散強化した W-Hf-C 合金、W-Re-Hf-C 合金は高温強度に優れた合金として知られている。これらの合金の高温強度は HfC の分散状態に依存しており、HfC が微細均一に分散した組織を形成するために真空アーク溶解、押出し加工、加工熱処理等の複雑な加工工程を経て作られる²²⁻²⁴⁾。タングステン (W) は 3683K と金属元素中最も高い融点を有しており、溶解法によっては装置が大掛かりになるなどの生産技術上の理由から、ドーブ W、W-ThO₂ などの W 合金の工業的生産はすべて焼結法によって行われている。W-Hf-C 合金についても焼結法を適用することの利益は大きいと考えられるが、その場合は微量 (約 0.3at%) の拡散にくいハフニウム (Hf) を原料粉末の段階でいかに均一に配合するかが課題となる。そこで均一混合に変わる手段として HfC 被覆 W 粉末を原料として高温焼結の過程で W-Hf-C 固溶体を作り、これから W 中に HfC を微細析出分散させることを考える。W 粉末の HfC 被覆は流動層 CVD によって行うものとし、本課題では W 粉末による流動層形成の条件、CVD 被覆の条件、得られた粉末の焼結などについて検討した。

4. 2 実験方法

実験に用いた流動層 CVD 装置を図 17 に示す。図の中央部が流動層 CVD を行う反応塔である。反応塔には内径 42mm 長さ 1000mm のムライト管、分散板には濾過精度 100 μm のアルミナ質焼結フィルター (No.5HD 球状フィルター) を使用した。流動ガスは集中配管のアルゴンに精製装置を通して使用した。CVD の原料ガスは Ar-10%Cl₂ 混合ガス、メタンおよび水素である。塩化 Hf は反応塔内の 600K になる位置にスポンジ Hf を詰めた石英セルを置き、これに Ar-10%Cl₂ 混合ガスを作用させて塔内で生成させた。生成した塩化 Hf は直ちに昇華し、Ar キャリアガスと

ともに流動層内に導かれる。

W 粉末は市販の公称粒径 3-5 μm のものを用いた。BET 法によって測定した粉末の比表面積は 0.122m²/g であり、これから求めた平均粒径は 2.6 μm であった。

4. 3 結果及び考察

4. 3. 1 流動層形成の条件

CVD の予備実験は反応塔内に棒状の W 基板を設置して電気炉の温度を 1673K (1400℃) に設定して行った。実験の結果、基板の上に HfC と WC の析出が認められた。反応塔内の分散板から 10mm 上の位置の温度が 1553K と最も高く、HfC の析出はこの部分で最も多く、温度の低いところでは WC の析出量が増すのが認められた。分散板から 80mm 上方の 1403K の位置では WC の生成量が HfC を上回った。流動層形成の条件を確認する実験は反応塔と同じ内径の透明石英管と化学実験用のガラスフィルターを使用して室温で行った。その結果、分散板に孔径 100-150 μm の球状フィルターを用いて、W 粉末の装填量を 10g/cm² 前後としたとき流動層が安定して形成されることがわかった。

Ar ガス流速は 0.2-0.5m/s の範囲が望ましく、流速がこれより低いと流動層が形成されず、高いと飛散して失われる粉末の量が急速に増大する。そこで Ar ガスの流量は加熱によるガスの体積膨張を計算に入れて、反応塔最高温度部での流速が 0.5m/s を越えないように調整した。装置に 200g の W 粉末を装填して、Ar ガス流量 20l/min (流速 0.24m/s) で 1.8ks の流動層実験を行った後の粉末の回収率は 81.0% であった。

4. 3. 2 高温における流動層の形成と粉末の流動特性

W 粉末を装填して Ar ガスのみを流して流動層を形成させた後、反応塔の最高温度部でのガス流速が 0.5m/s を越えない条件で徐々に加熱すると、約 1100K (約 800℃) で流動層が突然停止する現象が認められた。一度停止した流動層は Ar ガス流量を増しても、粉末を攪拌しても再度起動

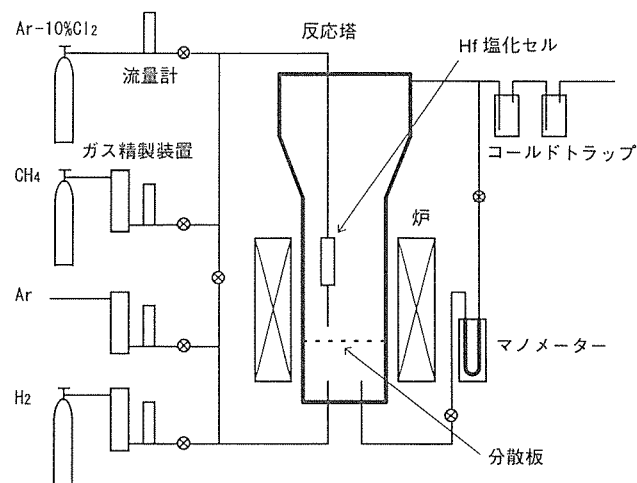


図17 流動層 CVD 装置の概要

させることは出来なかった。光電子分光分析の結果、原料 W 粉末の表面を覆っている微量の WO_3 が W 粉末の流動性の発現に役立っていること、1100K 以上の温度では WO_3 が昇華して失われるため W の新生面が現れ、粉末の凝集力が高まって流動性が失われることなどが明らかになった。そこで室温で形成した W 粉末の流動層を維持したまま 900K まで昇温し、その温度で塩化 Hf、メタン、水素の混合ガスを作用させて 600s 保持した後、徐々に昇温することによって 1553K での CVD を達成した。

900K では HfCl_4 とメタンとの反応による HfC の生成は期待できないが、Hf 塩化セルで生成した微量の HfCl_2 が作用して W 粉末表面に HfC の薄い皮膜を生成し、これが高温での流動性の維持に一役買って 1553K での CVD を可能にしたと考えられる。

流動性のある原料 W 粉末、流動性のない高温加熱粉末および 923K、1553K で CVD 反応ガスを作用させた粉末について流動特性の評価を行った。評価の手段として安息角とタップによる嵩密度の変化率をとりあげた。安息角では WO_3 に覆われた原料 W 粉末が 55 度であるのに対して他の 3 粉末が 75-80 度と、流動性の最もよい粉末とそれ以外の 3 者の違いが際立って示された。タップによる嵩密度の変化率では高温加熱粉末のみが 27% と他の 3 粉末の約 40% に比べて飛び抜けて小さな値を示し、流動層を形成しない高温加熱と流動層を形成する他の 3 粉末の違いが明瞭に示される。反面、安息角では加熱粉末の流動性が著しく低いことは明確に示されず、タップによる嵩密度の変化率では WO_3 で覆われた粉末が特に良い流動性を示すことは明示されない。両者を突き合わせることによって表面が WO_3 で覆われた W 粉末、CVD によって HfC の被覆を行った粉末、高温加熱によって新生面が露出した粉末の順序で流動性が悪くなることを明確に知ることが出来る。

また流動層形成の可否を判断する指標としてはタップによる嵩密度の変化率が優れていると言える。

4. 3. 3 被覆量の評価

1553K で 900s の CVD 被覆を行った粉末について被覆量の見積もりを行なった。オージェ電子分光による個々の粒子表面の皮膜厚さの計測値は 6-12nm と大きくばらついた。EPMA およびグロー放電質量分析による Hf の分析値はそれぞれ 0.40 および 0.35mass% であった。W 粉末の比表面積から計算した平均粒径 $2.6\mu\text{m}$ から、球状の W 表面に均一な HfC 皮膜が生成していると仮定して被膜の厚さを計算すると 6-7nm となる。この値はオージェ分光による測定値のばらつきの範囲内にも入っており、皮膜厚さとして妥当なものと考えられる。

4. 3. 4 焼結

原料 W 粉末と 1553K で CVD 被覆を行った粉末を室温でプレス成形し、2573K-3.6ks の真空焼結を行った。焼結体の密度は W の真度に対する比率で、W が 90.5%、W-Hf-C

が 92.7% であった。

市販の 6mm ϕ W 丸棒と 2 つの焼結体のマイクロビッカース硬さの比較を図 18 に示す。W 丸棒及び焼結純 W の硬さが HV500 および HV300 でほぼ均一であるのに対し、焼結 W-Hf-C 合金の硬さは HV300-1700 と大きくばらついている。EPMA 分析によれば硬い部分に Hf が濃縮しているのが認められたが、その量はごくわずかであり定量的に把握するには至らなかった。

一方 X 線回折では焼結 W-Hf-C から弱い α - W_2C のピークが検出されている。EPMA によって C の分布を追跡することは出来なかったが、以上の結果を総合すると焼結 W-Hf-C 合金には相当量の α - W_2C が含まれており、Hf は W_2C に随伴して分布していると推測される。 W_2C は 1573K 以上の温度でのみ存在する化合物である。CVD 被覆の段階で予想より多くの WC が生成し、それが焼結の段階で W_2C に変化してその容積を増したと考えられる。CVD 被覆粉末に含まれる Hf 量は目的に近い値を示しているの、必要な組成の W-Hf-C 合金を得るためには CVD 被覆工程において WC の生成を抑制する工夫が必要と考えられる。なお図 19 に示すように、HfC、WC および W_2C を含む W 粉末に水素処理を行うことによって WC および W_2C のみを選択的に還元することも可能と思われる。

4. 4 小括

流動層 CVD 法を用いて W 粉末表面への HfC 被覆を試

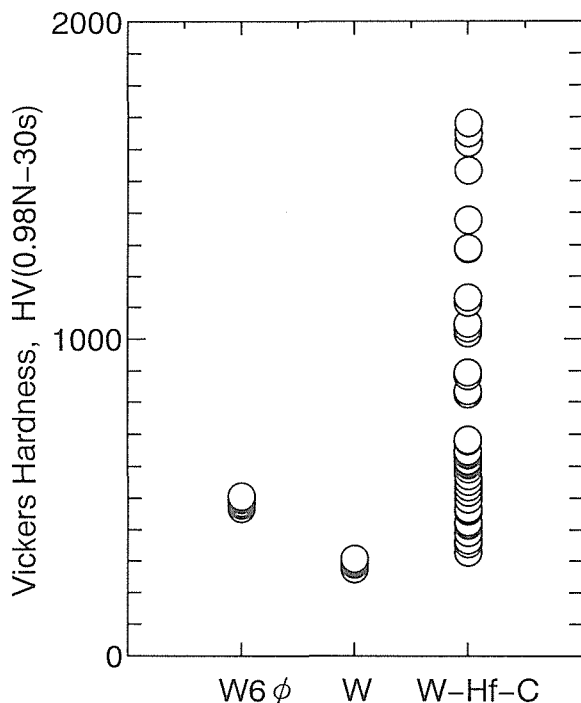


図18 真空中2573Kで3600sの焼結を行ったW及びHfC被覆W粉末のマイクロビッカース硬さ。W6φは市販のW棒。

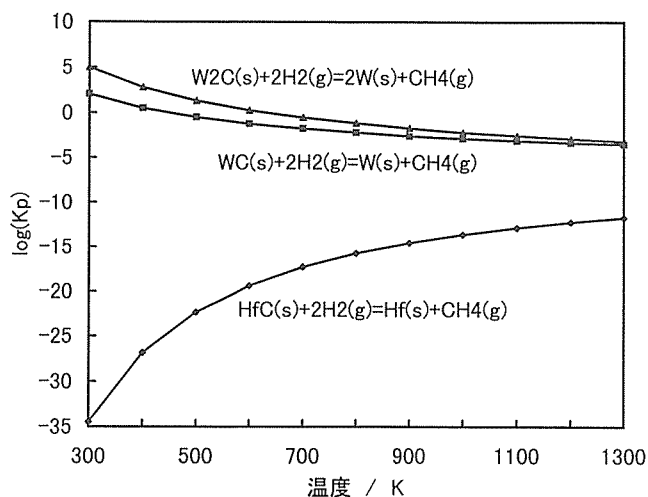


図19 炭化物の還元平衡

みた。検討の結果、以下の事が明らかとなった。

- 1) 微粉末の流動層を取り扱う分散板としては濾過精度 $100\ \mu\text{m}$ 前後のセラミック製球状焼結フィルターが適当であった。粒径 $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ の W 粉末を使用する場合の流動層の安定条件は粉末の装填量：約 $10\text{g} \cdot \text{cm}^2$ ，Ar ガス流速： $0.2\text{--}0.5\text{m/s}$ であった。
- 2) W 粉末の表面は酸化物で覆われており室温近傍では WO_3 の潤滑効果により容易に流動層が形成される。しかし 1100K 以上の高温では、表面の酸化物が昇華して清浄な金属表面が露出するため流動しなくなる。高温での流動性を確保するために、約 900K で反応ガスを作用させて HfC の予備被覆を行い、さらに強制攪拌を行う必要があった。粉末の流動特性を評価する手段としてはタップによる嵩密度の変化率が有効であった。
- 3) CVD 原料には塩素、メタン、水素および金属ハフニウムを用いた。塩化ハフニウムは内部塩化法によって作った。 $1553\text{K}\text{--}900\text{s}$ の CVD によって生成した被覆層の厚さは $6\text{--}9\text{nm}$ であった。この被覆粉末をプレス成形して $2573\text{K}\text{--}3.6\text{ks}$ で真空焼結したところ、密度 92.7% の焼結体が得られた。被覆粉末には過剰の炭素が含まれており、焼結体中に多量の W_2C が生成しているのが認められた。また Hf は W_2C 相に随伴して検出された。

5 総括

非平衡組織から安定な平衡組織が形成される過程について、従来の経験的な法則ではなく、核生成の頻度と成長速度の問題として理論的な予測式を得ることを目的とした。スパッタ法で作製した Ti-Al 非晶質合金の平衡組織形成過程を X 線回折及び電子顕微鏡観察により検討した結果、非平衡状態の六方晶 (α 相) を經由して安定相の γ 相に変化することがわかった。核生成頻度を計算することにより非平衡相生成の予測が可能であることを示した。さらに平衡

組織形成過程に関する高分解能電顕観察の結果、結晶化初期の段階で既知の相では同定できない構造が出現していることがわかった。得られた電子線回折パターンは、格子定数が 0.7nm の単純立方晶で良く説明できた。

また分子動力学法によるシミュレーションを行い、非晶質相の生成機構について検討した。EAM ポテンシャルを用いた Ti-Al 二元系非晶質合金生成の分子動力学シミュレーションから、 T_m 、 T_g 、 T_c の組成依存性や非晶質生成に必要な臨界冷却速度など、実験事実と整合的な結果を得た。また、シミュレーションで得られた非晶質構造の解析やその基礎となるクラスターのエネルギー評価から、合金特有の多体効果により安定化された二十面体クラスターが、この系の非晶質の基本構造となっていることを示唆する結果を得た。さらに、新しい材料創製プロセスである CVD 法による粉末の被覆過程、並びに得られた複合粉末の焼結過程を取り上げ、その組織形成過程の解明を図ることを目的として、流動層 CVD 技術による HfC 被覆 W 粉末作製法について検討した。塩化ハフニウム、メタン及び水素を CVD 原料ガスとして、粒径 $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ の W 粉末表面に HfC 被覆を行う際に、W 粉末の凝集を防ぎ安定した流動状態を確保できる条件を明らかにした。得られた被覆粉末について、 $2573\text{K}/3600\text{s}$ の真空焼結を行い硬さを測定した結果、場所によるバラツキは認められたが、高いところで 1500Hv 以上の値を示し、高強度材料の開発の可能性が示唆された。非晶質合金中には種々の欠陥、濃度あるいは密度の揺らぎ等が存在し均一な構造ではないと考えられる。今後は、X 線及び中性子線小角散乱法及び高分解能電子顕微鏡観察等により非晶質及び結晶体の微細構造解析を行い、不均一構造の本質を明らかにし、結晶化過程との関係について検討する必要がある。さらに、Ti-Al 以外の非晶質合金及びその結晶化材料についても同様の研究を行い、準安定構造と安定構造の関係について系統的な検討を行うことが必要である。同時に、正二十面体クラスター等の非晶質中の微細構造を原子挿入法ポテンシャルを用いたシミュレーションにより明らかにし、さらにこれらの微細構造の結晶化過程における寄与について原子レベルでの解析を行うことで、結晶化過程に関する理解がより深まると期待される。

参 考 文 献

- 1) Yoshizawa, Y., Oguma, S. and Yamaguchi, K.: J. Appl. Phys., 64(1988), 6047.
- 2) Ohnuma, M., Sasaki, O., Kuwano, H., Morii, Y., Funahashi, S., Child, H.R. and Hmaguchi, Y.: Mater. Trans. JIM, 34(1993), 874.
- 3) Lipsit, H.A.: Proc. of MRS Symposium on High Temperature Ordered Intermetallic Alloys I, ed. by Koch, C.C., Liu, C.T. and Stoloff N.S., MRS, Pittsburgh, Vol.39(1986),

- 351.
- 4) Froes, F.H., Suryanarayana, C. and Eliezer, D.: ISIJ Int., 31(1991), 1235.
 - 5) Vujic, D., Li, Z. and Whang, S.H.: Metall. Trans., 19A (1988), 2445.
 - 6) Suryanarayana, C., Chen, G.H., Frefer, A. and Froes, F.H.: Mater. Sci. Eng., A158(1992), 93.
 - 7) Yan, Q., Yoshioka, H., Habazaki, H., Kawashima, A., Asami, K. and Hashimoto, K.: J. Non-Crystall. Solids, 125 (1990), 25.
 - 8) Donlon, W.T. and Dowling, W.E.Jr.: MRS Proc., 288 (1993), 629.
 - 9) Kattner, U.R., Lin, J.C. and Chan, T.A.: Metall. Trans., 23A(1992), 2081.
 - 10) Villars, P. and Calvert, L.D.: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phase, 2nd ed. ASM, (1991).
 - 11) 小野寺秀博, 阿部太一, 辻本得蔵, 日本鉄鋼協会講演論文集, 6(1993), 627.
 - 12) Abe, T., Akiyama, S. and Onodera, H.: ISIJ International 34(1994), 429.
 - 13) Daw, M.S. and Baskes, M.I.: Phys. Rev. Lett., 50(1983), 1285; Phys. Rev., B29(1984), 6443.
 - 14) Oh, D.J. and Johnson, R.A.: J. Mater. Res., 3(1988), 471.
 - 15) Johnson, R.A.: Phys. Rev., B39(1989), 12554.
 - 16) Hultgren, R., Desai, P.D., Hawkins, D.T., Gleiser, M. and Kelly, K.K.: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (American Society for Metals, Metals Park, OH, (1973)).
 - 17) Sanchez, J.M., Barefoot, J.R., Jarrett, R.N. and Tien, J.K.: Acta metall., 28(1980), 651.
 - 18) Parrinello, M. and Rahman, A.: Phys. Rev. Lett., 45 (1980), 1196.
 - 19) 隅山兼治: 日本金属学会会報, 25(1986), 615.
 - 20) Farges, J., de Feraudy, M.F., Raoult, B. and Torchet, G.: J. Chem. Phys. 78(1983), 5067; 84(1986), 3491.
 - 21) 能勢修一, 米沢富美子: 固体物理, 23(1988), 22.
 - 22) Klopp, W.D. and Witzke, W.R.: J. Less-Common Metals, 24(1971), 427.
 - 23) Klopp, W.D., Raffo, P.L. and Witzke, W.R.: J. Metals, 23 (1971), 27.
 - 24) Witzke, W.R.: Metall. Trans., 5(1974), 499.
 - 4) 分子動力学法による Ti-Al 二元系非晶質合金生成条件の検討, 下野昌人, 小野寺秀博, 第1回分子動力学シンポジウム, (1995), 2.
 - 5) Analysis of substitution site of the third element in TiAl and Ti₃Al intermetallic compounds, Onodera, H. and Abe, T., Eighth World Conference on Titanium", Birmingham, U. K., (1995), 10.
 - 6) 原子の配置を考慮した合金設計, 小野寺秀博, 日本金属学会, 日本鉄鋼協会, (1996), 3.
 - 7) Ti 合金の組織設計法, 小野寺秀博, 日本金属学会シンポジウム「微細結晶組織構造材料の創製」, (1996), 11.
 - 8) Structure determination of unknown metastable phase by experimental and simulated diffraction technique, Ohnuma, M., Abe, T. and Onodera, H., CMSMD'96, NRIM, (1996), 1.
 - 9) Ti-Al 非晶質合金の結晶化過程で析出した準安定相の結晶構造, 大沼正人, 阿部太一, 富田浩一, 小野寺秀博, 日本金属学会, (1996), 3.
 - 10) Small-angle X-ray and neutron scattering study on amorphous and nanocrystalline alloys, Ohnuma, M., Onodera, H., Suzuki, J., Funahashi, S. and Hamaguchi, Y., RQ 9, Bratislava, Slovakia, (1996), 8.
 - 11) X線小角散乱法による Ti-Al 非晶質合金の結晶化過程の研究, 大沼正人, 鈴木淳市, 小野寺秀博, 日本金属学会, (1996), 9.
 - 12) Ti-Al 二元系非晶質合金の生成と結晶化の分子動力学法による解析, 下野昌人, 小野寺秀博, 日本物理学会, (1997), 3.

他21件

研究発表

(口頭)

- 1) 気相急冷非晶質 Ti-Al 合金の結晶化, 小野寺秀博, 阿部太一, 日本鉄鋼協会, (1994), 4.
- 2) スパタリング法により作成した Ti-Al 非晶質合金の結晶化過程, 大沼正人, 阿部太一, 富田浩一, 小野寺秀博, 日本金属学会, (1995), 4.
- 3) Crystallization of sputter deposited Ti-Al amorphous alloy, Ohnuma, M., Abe, T. and Onodera, H., MRS Fall Meeting, Boston, USA, (1995), 11.

(誌上)

- 1) Modeling of α/α_2 Phase Equilibrium in the Ti-Al System by the Cluster Variation Method, Onodera, H., Abe, T. and Yokokawa, T., Acta Metall. Mater. 42(1994), 887.
- 2) Crystalization of Sputter Deposited Amorphous Ti-52at% Al Alloy, Abe, T., Akiyama, S. and Onodera, H., ISIJ International, 34(1994), 429.
- 3) 流動層 CVD 法による HfC 被覆 W 粉末の製造, 板垣孟彦, 日本金属学会誌, 59(1995), 1157.
- 4) 原子の配置を考慮した合金設計法, 小野寺秀博, あたりあ, 34(1995), 1172.
- 5) Small-Angle Neutron Scattering study on Fe-Cu-Nb-Si-B nanocrystalline alloys, Ohnuma, M., Suzuki, J., Funahashi, S., Ishigaki, T., Kuwano, H., and Hamaguchi, Y., Physica, B213&214(1995), 582.
- 6) Small-Angle Neutron Scattering study on Fe-Cu-Nb-Si-B nanocrystalline alloys, Ohnuma, M., Suzuki, J., Funahashi, S., Ishigaki, T., Kuwano, H. and Hamaguchi, Y., Mater. Trans. JIM, 36(1995), 918.
- 7) Molecular Dynamics Study on Amorphization of Ti-Al Alloys, Shimono, M. and Onodera, H., Proc. of the First Symposium on Molecular Dynamics, Kyoto, (1995), 1.
- 8) Crystallization of Sputter Deposited Ti-Al Amorphous

- Alloy, Ohnuma, M., Abe, T. and Onodera, H., MRS Symposium Proc. Series, 400(1996), 209.
- 9) Molecular Dynamics Study on Liquid-to-Amorphous and Amorphous-to-Crystal Transitions in Ti-Al Alloys, Shimono, M. and Onodera, H., Trans. MRSJ, 20(1996), 803.
- 10) Molecular Dynamics Study on Amorphization of Ti-Al Alloys, Shimono, M. and Onodera, H., Proc. of Int. Workshop on Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, (1996), 215.
- 11) Structure Determination of Unknown Metastable Phase by Experimental and Simulated Diffraction Technique, Ohnuma, M., Abe, T. and Onodera, H., Proc. of Int. Workshop on Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, (1996), 291.
- 12) Small-angle X-ray and neutron scattering study on amorphous and nanocrystalline alloys, Ohnuma, M., Suzuki, J., Funahashi, F., Onodera, H. and Hamaguchi, Y., Mater. Sci. & Eng. A, Supplement, (1997), 183.
- 13) SANS and APFIM characterization of nanocrystalline soft magnetic alloys, Ohnuma, M., Hono, K., Onodera, H., Suzuki, J. and Hamaguchi, Y., Mater. Sci. & Eng. A to be published.
- 14) Molecular Dynamics Study on Liquid-to-Amorphous Transitions in Ti-Al Alloys, Shimono, M. and Onodera, H., Mater. Trans. JIM, 39(1998), 147.
- 15) Microstructure of sputter deposited Co-Al-O granular alloy thin films, Ohnuma, M., Hono, K., Onodera, H., Mitani, M. and Fujimori, H., Journal of Applied Physics, 82(1997), 5646.
- 16) Alloy Design Based on the Prediction of Atomic Configuration, Onodera, H. and Abe, T., Proc. of Australasia-Pacific Forum on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, Australia, (1997), 1171.
- 特許 (出願中)
HfC 分散強化W合金の製造方法 板垣孟彦

第3世代 Ni 基単結晶合金の設計開発

基盤研究

計算材料研究部

山縣敏博, 横川忠晴, 小林敏治, 原田広史*, 中沢静夫*,

呂 芳一*, 小泉 裕*, 村上秀之*, 御手洗容子*

平成6年度～平成8年度

1 はじめに

第3世代 Ni 基単結晶超合金が注目されている。これらは5.4～6wt%のReを含有させることによって、低Cr(2～4.5wt%)ながら良好な耐高温腐食性を保ち、かつ優れた高温強度を発揮するとされている^{1,2)}。しかしながら、多量のReの添加により合金の組織安定性が低下しており、たとえば第3世代合金の一つであるCMSX-10を1000℃を超えるような高温で使用するとTCP相を生成して強度低下を招くことが報告されている¹⁾。このTCP相の生成をできるだけ抑えるために、より高温で長時間の均質化処理が必要となっている。また、完全溶体化温度幅が小さいために多段の複雑な昇温過程を必要とする。もう一つの第3世代合金ReneN6²⁾の場合も基本的にCMSX-10と同様の問題点を有しているようである。

本研究は、合金設計プログラムを用いることによって、熱処理が容易で、高温でも長時間にわたって組織が安定な、高強度第3世代単結晶超合金を設計開発することを目的として行ったものである。組織安定化の観点から、これまで添加元素として用いられたことのないIrの添加も試みた。

2 研究方法

2.1 合金設計法

金属材料技術研究所にて開発した合金設計プログラム(Alloy Design Program: ADP)^{3,4)}とクラスター変分法計算プログラム(Cluster Variation Method: CVM)^{5,6)}を用いて、中温域から高温域までバランスよく強度特性を発揮する第3世代単結晶超合金を設計した。

設計条件は以下のとおりである。組織安定化のためRe添加量5wt%以下、合金の比重は8.9以下、溶体化処理温度幅は40℃以上、格子定数ミスフィットは高温では負($a\gamma' < a\gamma$)、ただし1050℃にて-0.1を超えない範囲、900℃-392MPaと、1040℃-137MPaでのクリープ破断寿命はともに1000時間以上、などである。この条件のもとで、ADPとCVMにより種々の合金組成を検討した結果、Cr3wt%、Re5wt%等を含む合金TMS-75が選ばれた。この合金に溶

表1 設計合金の組成(wt%, Ni bal). 既存の第2世代合金CMSX-4および第3世代合金CMSX-10と比較して示す。

Alloy	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	Hf	Re	Ir
CMSX-4	9.0	6.5	0.6	6.0	5.6	1.0	-	6.5	0.1	3.0	-
CMSX-10	3.0	2.0	0.4	5.0	5.7	0.2	0.1	8.0	0.03	6.0	-
TMS-75	12.0	3.0	2.0	6.0	6.0	-	-	6.0	0.1	5.0	-
TMS-80	11.6	2.9	1.9	5.8	5.8	-	-	5.8	0.1	4.9	3.0

解時に3wt%のIrを単純添加した合金をTMS-80とした。これらの公称組成をCMSX-4およびCMSX-10と比較して表1に示す。

2.2 実験方法

設計合金のメルティングストックを外注作成したのち、約2kg単位で一方向凝固炉にて溶解し、200mm/hの凝固速度で直径10mmの単結晶丸棒とした。溶体化処理条件を決定するための予備熱処理実験の結果から、クリープ試験片の熱処理は、1300℃にて1h加熱後そのまま1320℃に昇温し5h加熱後空冷の溶体化処理ののち、1150℃にて4h加熱後空冷、870℃にて20h加熱後空冷の二段時効処理とした。

高温でのミクロ組織の安定性は、1100℃で1000時間加熱後SEMによる組織観察を行って調べた。また、クリープ試験は、900℃から1150℃の温度域で最長1500時間程度まで行った。

耐高温腐食性をるつぽ試験により評価した。混合塩の組成を、Na₂SO₄-25wt%NaClとし、900℃にて20時間全浸漬したのち、スケールを落として初期表面からのメタル消耗量を測定した。MarM247、SRR99およびCMSX-4を同時に試験し、結果を比較検討した。

3 結果と考察

3.1 溶体化処理温度の検討

図1はTMS-75を種々の温度に4時間加熱したのち、1100℃にて1h、および870℃にて20h時効し、SEMにて組織観察を行った結果である。加熱温度1280℃では、共晶 γ' 相とその近傍に少量の析出 γ' 相が未固溶のまま残存している。1320℃では、全ての γ' 相が完全に固溶し時効により再析出している。1360℃では、ごく少量ではあるが

* 現在：第3研究グループ(先進耐熱材料)

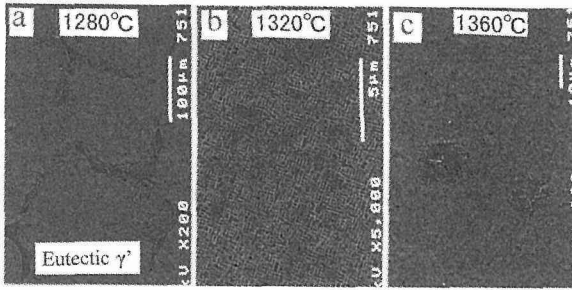


図1 溶体化処理温度を変えたときのTMS-75のSEM組織

部分溶解の痕跡が観察される。なお1300℃ではごく少量の共晶 γ' 相が残存した。1340℃では、1320℃と同様、完全に溶体化された。このような観察結果から、完全溶体化可能温度域は、最小でも20℃、ただし組織変化から推察して約40℃と判断した。TMS-80もこれと全く同様の組織変化を示した。

この予備熱処理実験の結果から、TMS-75とTMS-80のクリープ試験片の熱処理条件を前述の、1300℃にて1h加熱後そのまま1320℃にて5h加熱後空冷の溶体化処理のうち、1150℃にて4h加熱後空冷、870℃にて20h加熱後空冷の二段時効処理を施した。溶体化処理の際の1300℃1hの加熱は、単結晶翼の熱処理時に再結晶の原因となる铸造ひずみを緩和することを想定したものである。図2に本設計合金の熱処理サイクルをCMSX-10の推奨熱処理サイクルと比較して示す。このようなプロセスの簡素化は、製造コストの高い単結晶の場合特に重要である。

3. 2 組織安定性

図3は、設計合金を1100℃にて1000時間時効し組織の安定性を調べた結果である。なお時効前の溶体化は1300℃にて2hである。組織の均質化という点ではやや温度が低く時間も短い。従って有害相析出に関してはやや厳しい条件の試験である。TMS-75合金では少量のTCP相が析出している。TCP相とその回りに形成された γ' 相からなる影響層(点線内)の体積率を広い視野で計測したところ約4%であった。Irを3wt%添加したTMS-80にはこのような析出や組織変化は全くみられなかった。

これらの合金の組織安定性をCMSX-10のデータ¹⁾と比較したのが図4である。CMSX-10は1100℃にて1000時間加熱した場合、TCP相と影響層の体積率が20%を超える。これに対して、開発合金TMS-75は4%、TMS-80では0%と組織安定性が大幅に改善している。Ir添加によって組織が特に安定化した理由は、以下のように考えられる。IrはNiと同じfcc構造を有し、両者はたがいに全律固溶する⁷⁾。またIrはNb、Taなど数種の元素との2元系においてNi基超合金と同じ γ/γ' の平衡組織を形成する⁸⁾。これらはIrがNi基合金中でNiと同じベースメタルの役割を果たす可能性を示唆している。その場合、Ir添加はベースメタル

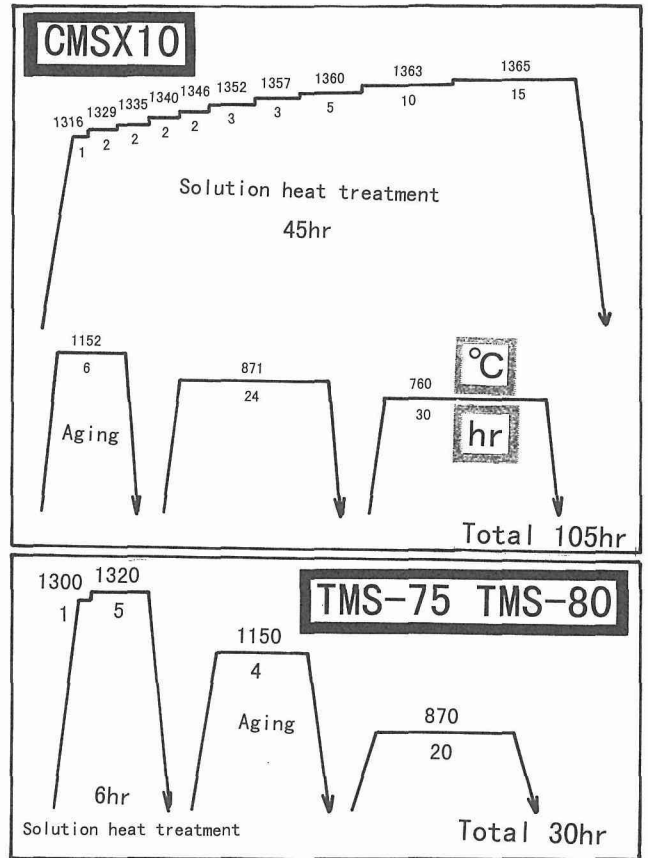


図2 設計合金の熱処理サイクルとCMSX-10の推奨熱処理サイクルの比較

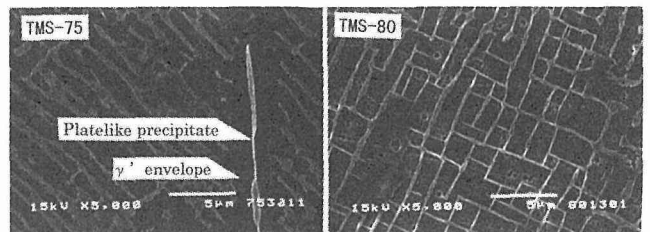


図3 設計合金の1100℃、1000時間時効後のSEM組織

を増加させて、結果的に他の合金元素濃度を低下させ、組織を安定化させるとみることができる。村上ら⁹⁾は、TMS-63という開発合金に5.6wt%のIr添加を試みた。TMS-63はそれ自体少量の有害相を析出するにもかかわらず、Ir添加した合金にはTCP相の生成は観察されていない。このことは、上記推論を支持するものと考えている。このような見方が正しいかどうかについては、合金中でのIrの γ/γ' 2相への分配、 γ' 相中の置換挙動などの解析をCVM計算とアトムプローブによる実験の両面から行って検討している。

3. 3 クリープ強度

クリープ試験の結果を表2に示す。TMS-75とTMS-80のクリープ破断強度はほぼ同等であるが、137MPaでは

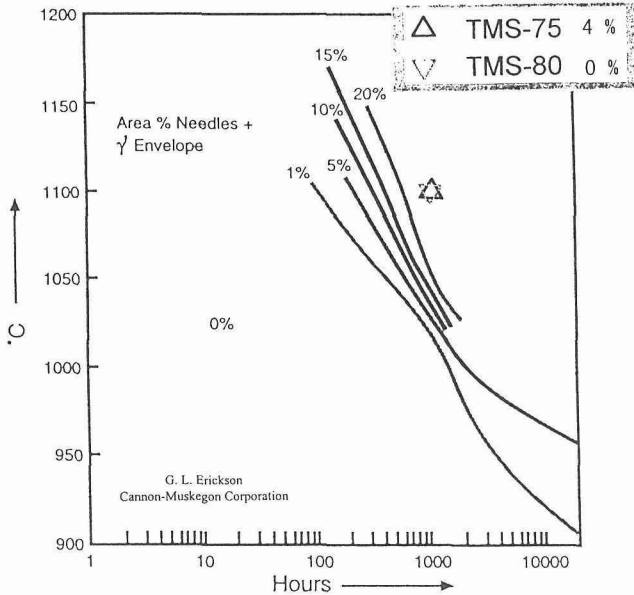


図4 設計合金と CMSX-10合金の組織安定性の比較

TMS-75がやや勝る。破断伸びと、破断絞りからみた延性の点では、TMS-80がやや有利である。これらの合金と CMSX-10のクリープ強度¹⁾は、図5に示すように高応力側ではほぼ同等である。ただし高温低応力側では開発合金がやや優れる傾向にある。開発合金の組織安定性が優れていることから高温、長時間での使用に適していることが推察される。

高温側のクリープ強度に影響する因子として、格子定数ミスフィットが重要である。開発合金は1050℃付近で負のミスフィットを有するように設計されており、高温X線回折による測定で実証されている¹⁰⁾。このような負のミスフィットは高温・低応力側で γ' 相のいわゆるラフト化を促進させ、また界面転位の間隔を細かくしてクリープ強度を向上させる。一方 CMSX-10のミスフィットは、我々の CVM 計算によれば、1050℃の高温でも正である。この場合もラフトは形成されるが完成度が低くなる。このようなミスフィットの差も、Re 量がやや少ない (CMSX-10: 6 wt%,

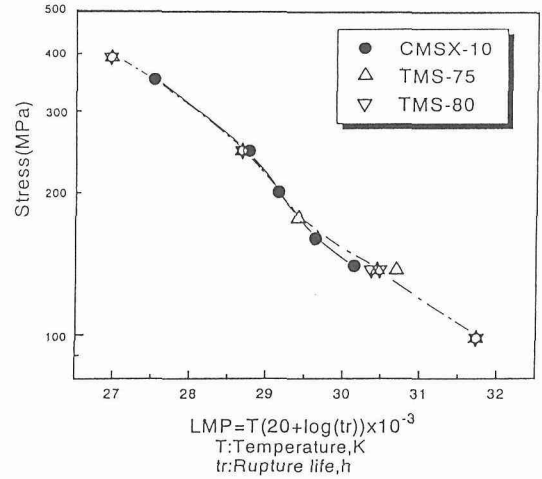


図5 設計合金と CMSX-10のクリープ破断強度の比較

TMS-75: 5 wt%) にも関わらず設計合金の強度が高温側で大きい原因の一つとみてよいであろう。

3. 4 耐高温腐食性

Na_2SO_4 -25wt%NaCl によるるつば試験の結果を図6に示す。設計合金は同時に試験した比較材、MarM247に比べてはるかに優れ、また第1世代単結晶合金 SRR99および第2世代の CMSX-4に比べても優れた耐高温腐食性を示している。今後、バーナリーグ試験などより実機に近い試験によって、既存合金との比較を行う必要がある。

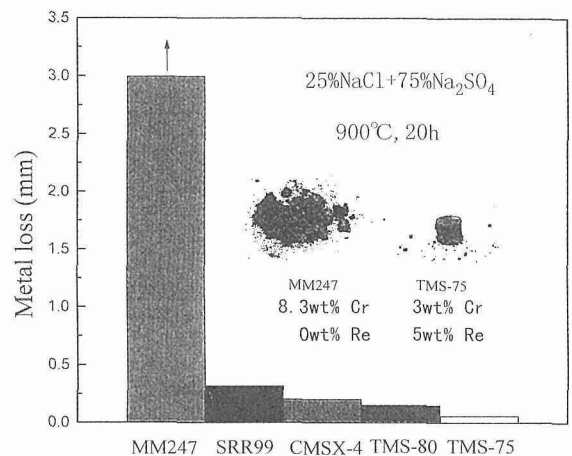


図6 るつば試験法による高温腐食試験の結果

表2 クリープ試験結果

Alloy	Temperature, °C	Stress, MPa	Rupture life, h	Elongation, %	Reduction of area, %
TMS-75	900	392	961	23.0	30.3
	1000	176	1264	25.3	34.8
	1000	245	329	27.9	34.0
	1040	137	1526	30.2	32.4
	1100	137	227	14.0	26.2
TMS-80	1150	98	196	11.9	39.1
	900	392	949	26.8	30.0
	1000	245	334	33.8	36.3
	1040	137	1315	35.6	38.3
	1100	98	1324	18.8	40.8
	1100	137	157	19.2	36.4
	1150	98	199	16.5	39.7

3. 5 実体翼の鋳造

図7は TMS-75の実体への鋳造性を調べる目的で、通産省工技院の HYPR プロジェクトの極超音速機エンジン用第一段単結晶空冷動翼を鋳造し、本研究と同条件 (冷却はガスファンによる) で溶体化、時効処理を施したものである。外観検査では鋳造欠陥、再結晶などのない健全な製品が得られており、製造性に特に問題はなさそうである。今後は、コーティング層との界面の組織安定性などについても評価

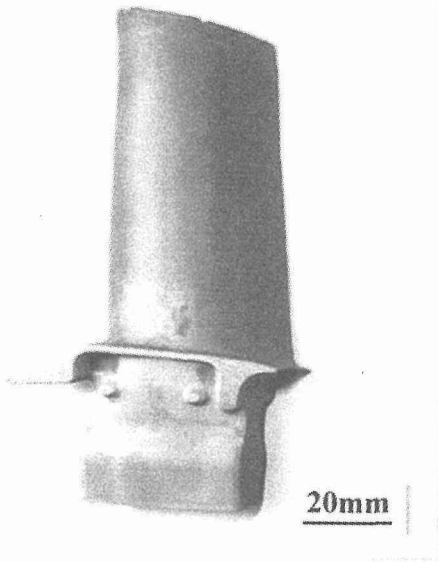


図7 TMS-75を用いて鑄造した極超音速機エンジン用第一段単結晶空冷動翼
(協力：石川島播磨重工業)

する必要がある。

4 まとめ

合金設計プログラムとクラスター変分法計算を利用して、第3世代単結晶超合金 TMS-75と TMS-80を設計し組織と高温特性を実験評価した。その結果以下のことが明らかになった。

- (1) 設計合金、特に TMS-80は1100℃、1000時間のような高温長時間の組織安定性に極めて優れている。
- (2) 設計合金の溶体化可能温度域は約40℃と推定され、1～2段の単純な溶体化処理を行うことができる。
- (3) 設計合金のクリープ破断寿命は、中低温高応力側では CMSX-10と同等、高温低応力側では CMSX-10よりもやや優れている。
- (4) 設計合金の耐高温腐食性は、MarM247に比べてはるかに優れ、また第1世代単結晶合金 SRR99および第2世代の CMSX-4 に比べても優れている。

以上のような結果から、設計合金は、既存の第3世代単結晶合金の問題点、すなわち組織安定性、プロセス性の問題を解決し、かつ高温長時間クリープ特性と耐高温腐食性に優れた合金として、ジェットエンジンなどガスタービン動静翼への実用化が期待される。今後は広範な特性データの採取、および実用的な評価試験たとえばバーナーリグ試験なども行う必要がある。

なお、Ir は研究開始時点では Re と同程度の価格 (20万円/kg) であったが、自動車エンジンの触媒などの用途拡大で現在その約5倍に高騰している。Ir を添加しない

TMS-75が、現時点では実用上現実的であろう。

5 成果の展開

本研究の結果をさらに発展させることを目的とした「超高温ガスタービン用単結晶超合金の設計開発」が NEDO 提案公募事業として採択され、企業の協力のもとに NEDO との共同研究が開始されている。この研究においては、137MPaでの1000時間クリープ破断温度1085℃を目標に、耐高温腐食性も良好な第4世代単結晶超合金の開発を行っている。また発電用ガスタービンや船舶用ガスタービンへの応用の可能性も念頭に置いて、国内企業との共同研究も開始されている。

参考文献

- 1) G.L.Erickson, Superalloys 1996, TMS, p.35.
- 2) W.S.Walston, et al, Superalloys 1996, TMS, p.27.
- 3) H.Harada, K.Ohno, T.Yamagata, T.Yokokawa and M. Yamazaki, Superalloys 1988, TMS AIME, p.733.
- 4) H.Harada, et al, Proc. of Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structure, held in Swansea, U.K., 28 March-2 April, 1993, p.255.
- 5) M.Enomoto, H.Harada and M.Yamazaki, CALPHAD, 1991, Vol.15, p.145.
- 6) H.Murakami, Y.Saito and H.Harada, Superalloys 1996, TMS, p.249.
- 7) T.B.Massalski (Editor in chief), Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, p.2333.
- 8) Y.Yamabe, Y.Koizumi, H.Murakami, Y.Ro, T.Maruko and H.Harada, Scripta Mat., Vol.35, No.2, p.211, 1996.
- 9) H.Murakami, Y.Koizumi, T.Yokokawa, T.Yamagata and H. Harada, Mat.Sci. Eng.A, accepted for publication.
- 10) T.Yokokawa et al, unpublished work.

成果の発表

誌上発表

- (1) Y.Ro, Y.Koizumi and H.Harada, High temperature tensile properties of a series of nickel-base superalloys on a γ/γ' tie-line, Proc. of Conf. "Materials for Advanced Power Engineering 1994", Part 1, p.883.
- (2) S.Yoshitake, T.Yokokawa, K.Ohno, H.Harada and M. Yamazaki, Temperature Dependence of γ/γ' Lattice Parameter Misfit for Nickel-base Superalloys, Proc. of Conf. "Materials for Advanced Power Engineering 1994", Part 1, p.875.
- (3) 原田広史, 超耐熱金属材料 (解説), 日本ロボット学会誌, Vol.13 (1995), No.2, p.185.
- (4) H.Murakami, P.J.Warren and H.Harada, Proc. of the 3rd International Charles Parsons Turbine Conference, Newcastle upon Tyne, vol. 2 (1995), p.343.
- (5) H.Murakami, Y.Saito and H.Harada, Superalloys 1996, TMS, p.249.

- (6) 呂芳一, 小泉裕, 原田広史, γ/γ' タイライン上にある一連のニッケル基超合金の高温引張り性質, 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告 Vol.35, No.2, p.165.
- (7) 原田広史, 山縣敏博, 一方向凝固柱状晶および単結晶超合金開発の現状と将来(解説), 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告 (第7回討論会), Vol.36, No.3, p.315.
- (8) H.Harada and M.Yamazaki, Design of Nickel-base Superalloys, proceedings of a Conf. "Modelling and Simulation for Materials Design", March 15, 1996, NRIM, Tsukuba, p. 251.
- (9) 吉武俊一, 横川忠晴, 大野勝美, 原田広史, H.K.D.H. Bhadeshia, Ni 基超合金の γ/γ' 相格子定数ミスマッチの温度依存性の測定とその予測式の作成, 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告 (第8回討論会), Vol.37, No.3, p.177.
- (10) 中沢静夫, 小泉裕, 原田広史, 中安規次, 画像解析を用いた伸び測定装置によるクリープ試験, 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告 (第8回討論会), Vol.37, No.3, p.263.
- (11) 原田広史, 御手洗容子, ガスタービン用超合金の現状と将来展望 (解説), 材料科学, Vol.34, No.2 (1997), p.13.
- (12) 横川忠晴, 原田広史, 藤田充苗, インターネットを利用した材料設計のための公開実験室, 第33回情報科学技術研究集会発表論文集, p.79.
- (13) H.Murakami, T.Yamagata, H.Harada and M.Yamazaki, The influence of Co on creep deformation anisotropy in Ni-base single crystal superalloys at intermediate temperatures, Mat.Sci. Eng. A223 (1997), p.54.
- (14) Y.Ro, Y.Koizumi and H.Harada, High temperature tensile properties of a series of nickel-base superalloys on a γ/γ' tie line, Mat.Sci. Eng. A223 (1997), p.59.
- (15) T.Kobayashi, Y.Koizumi, S.Nakazawa, T.Yamagata and H.Harada, Design of high rhenium containing single crystal superalloys with balanced intermediate and high temperature creep strength, Proc. of the 4th International Charles Parsons Turbine Conference, 4-6 Nov.1997, Newcastle upon Tyne, U.K., p.766.
- (16) Y.Koizumi, T.Kobayashi, H.Harada, and T.Yamagata, Creep Life Extension of a Single Crystal Superalloys by Re-Heat-Treatment, Proc. of the 4th International Charles Parsons Turbine Conference, 4-6 Nov.1997, Newcastle upon Tyne, U.K., p.679.
- (17) 原田広史, 材料設計 (解説), 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告 (40周年記念講演会), Vol.38, No.3. p.185.
- (18) H.Murakami, Y.Koizumi, T.Yokokawa, T.Yamagata and H.Harada, Atom-Probe Microanalysis of Ir-bearing Ni-base Superalloys, Mat.Sci. Eng.A, accepted for publication.

特許

- 非接触型変位量測定装置, 特開平08-278109 (H8.10.22)
 単結晶材料の再熱処理による余寿命延長方法, 特開平09-78212 (H9.3.25)
 イリジウム添加 Ni 基超耐熱合金, 申請中
 Ni 基単結晶合金, 申請中

Nb-Nb₃Al 2 相材料の組織と特性

Microstructure and Properties of Nb-Nb₃Al Two Phase Materials

基盤研究
計算材料研究部
山縣敏博, 小林敏治, 富塚 功, 宮崎昭光
平成 2 年度～平成 8 年度

目 的

金属間化合物は、その構成元素間の結合が強く金属にない優れた特性を有している。Al を含む金属間化合物には耐酸化性、耐熱性に優れた特性を有するものが多く耐熱構造材料として期待され、多くの研究が行われている。しかし、金属間化合物のもう一つの特徴は金属材料に比べ、延性が著しく欠けていることである。このことが金属間化合物が既存の耐熱構造材料に代わって実用化されていない大きな要因となっている。脆性の改善について多くの研究が行われ、現時点では、複相化が最も効果的な方法と見なされている。本研究はナショナルプロジェクト「超耐環境性先進材料の研究開発」に参画し、Nb-Al 系高融点金属間化合物材料の組織と特性に関する基礎的な研究を行った。本プロジェクトでは室温で 3 % 以上の伸びと 2073K の高温で 75MPa 以上の引張強さを有する Nb-Al 系金属間化合物材料の開発が目標とされた。

Nb-Al 2 元系 (図 1) において融点の最も高い金属間化合物 Nb₃Al は、典型的な脆性材料であるため室温伸びを達成する為には延性に優れた Nb 相との 2 相組織化が必要である。また、強度特性に関しては開発目標温度が Nb₃Al 相の融点の 0.9 の超高温の 2073K に相当する為、第 3 元素の添加による融点の大幅な高温化が必要である。そのために超高温における組織と特性の関係を基礎的な観点から検討した。

実験方法及び結果

①2073K で Nb 相と Nb₃Al 相が等量で平衡している組成と融点の高温化に有効な添加元素の探索：50g の Nb + Nb₃Al 系合金インゴットをアーク溶解後、2073K~2473K の温度範囲で 2 時間の熱処理を行い、部分熔融組織の有無から融点を推測すると共に、同じ試料から粉末試料を作製して構成相を同定した (図 2)。融点の高温化に有効な添加元素は W, Ta, Mo の高融点金属であること及

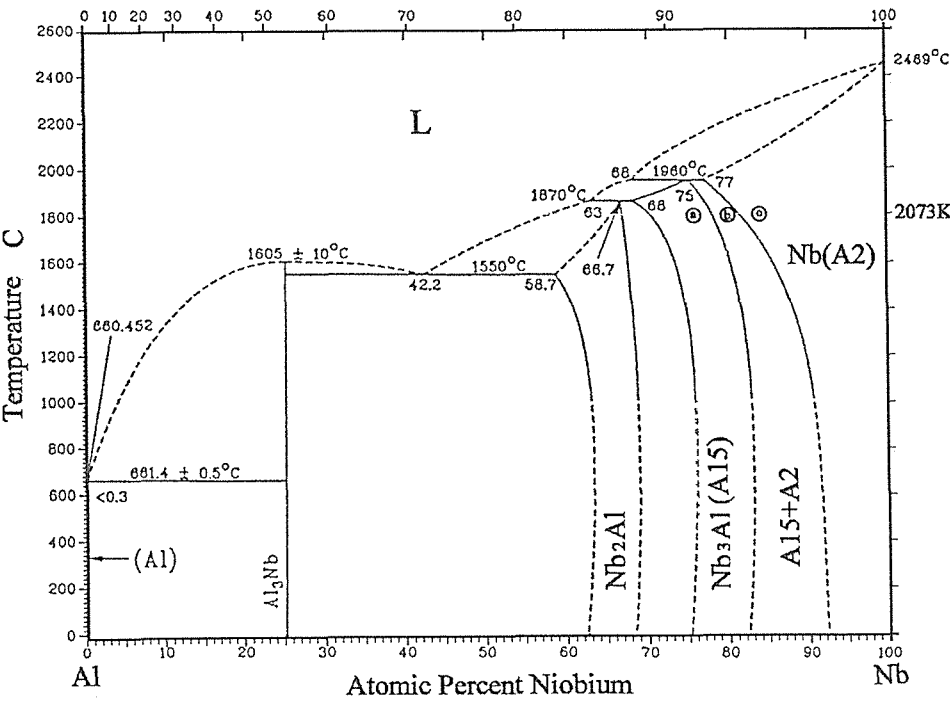


図 1

び A2+A15 の 2 相組織は Nb-18Al 組成とこれに W, Ta, Mo を 4 at% 添加した 3 元系合金で得られる事を明らかにした (図 3, 4)。

②強度特性評価：2 相組織が得られた合金系について 3 kg のインゴットを高周波スカル溶解後、長軸に沿って切り出した角材を 2073K×2 h の熱処理後、直径 4 mm、高さ

10mm の圧縮試験片を作製し、室温と 2073K での強度特性を評価した (図 5)。その結果、2073K における 10% 圧縮強度は 15MPa で開発目標の 75MPa を大きく下回った。W, Ta を複合添加すると 10% 圧縮応力は約 30MPa まで上昇した。

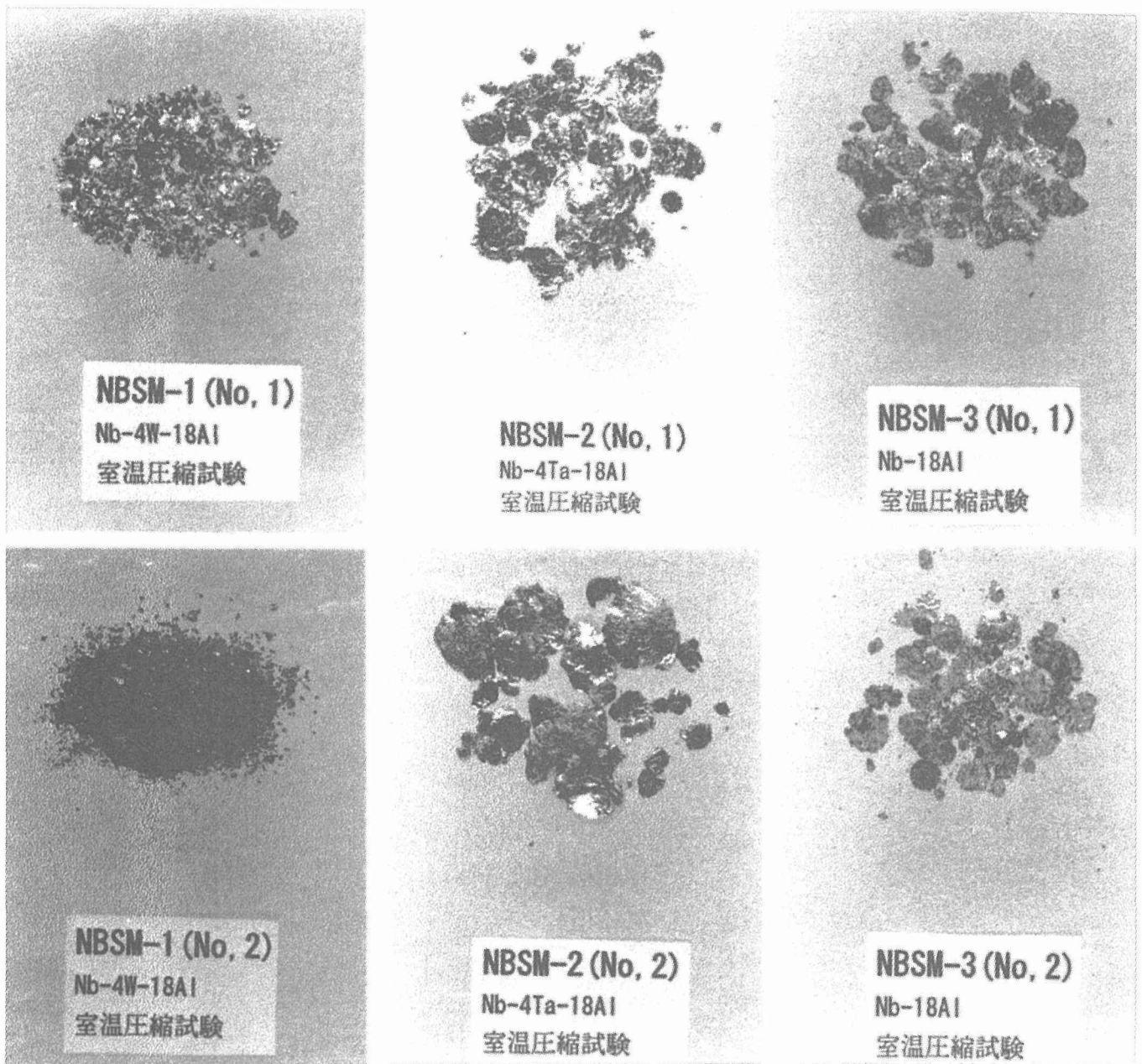


図 2

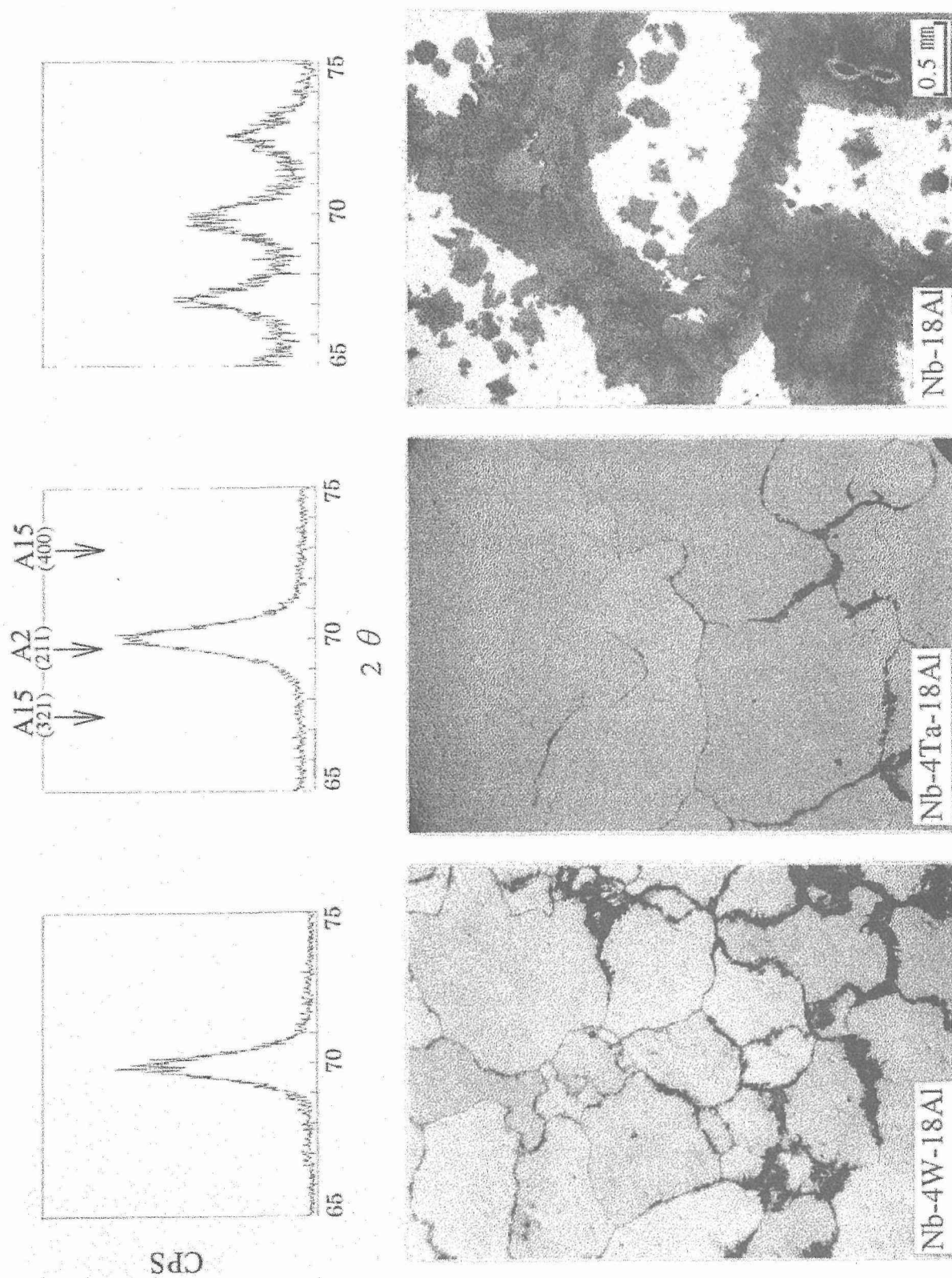


図 3

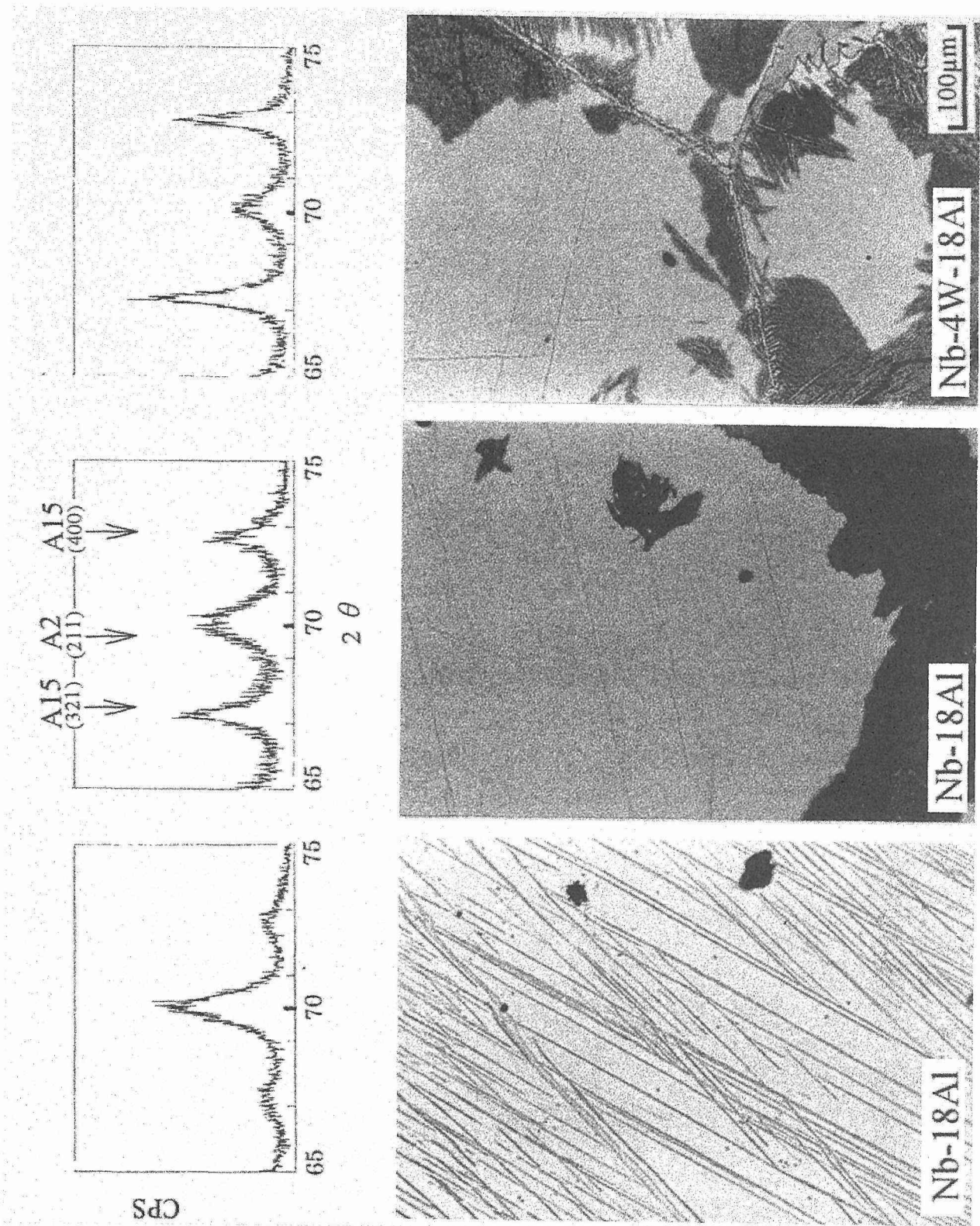


図 4

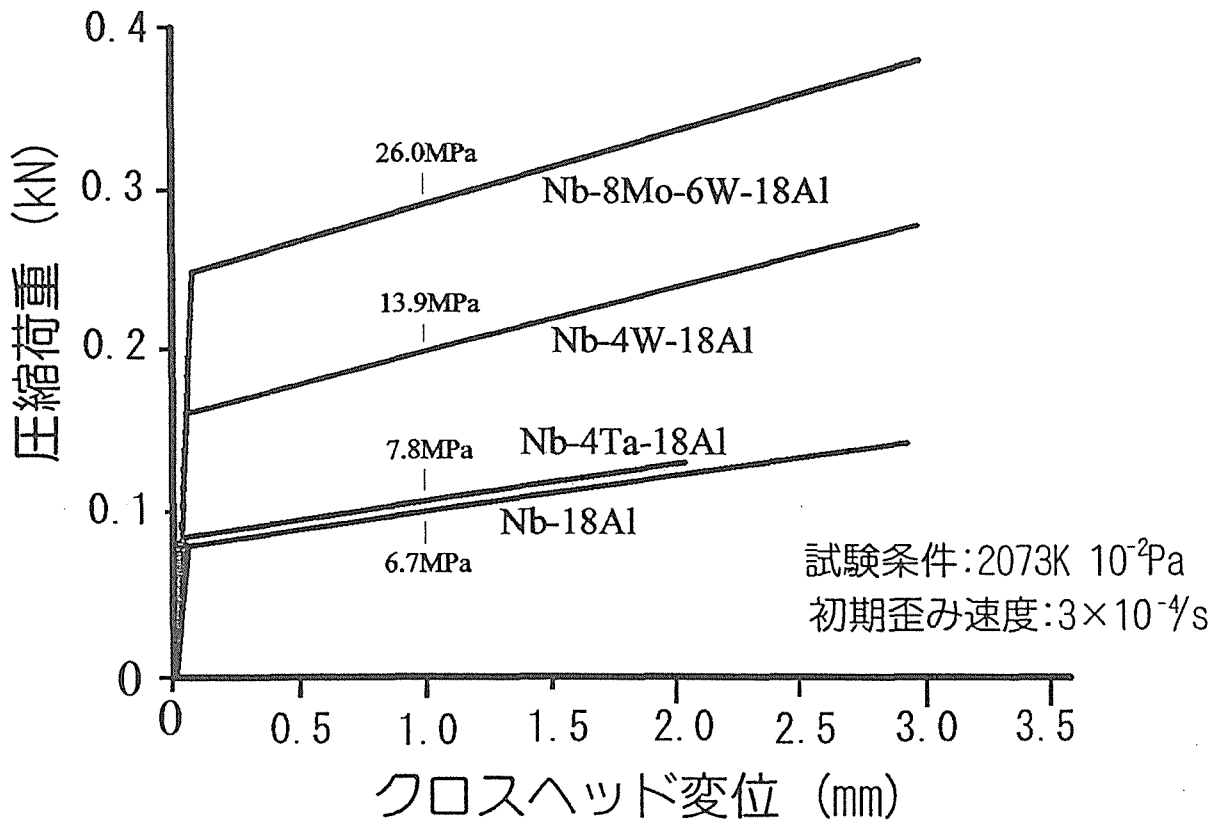


図 5

先進ブロンズ法による高機能複相構造材料の創製に関する研究

省際基礎研究
力学特性研究部
鈴木洋夫*, 竹内孝夫****, 三井達郎****, 安達和彦**, 三原邦照***,
坪川純之*, 金 延*****, 佐久間信夫*****, 高橋順次*****,
斉藤 正*****, 清水哲夫*****, 長井 寿*, 由利哲美*
平成6年度～平成8年度

要 約

この研究では3年間という短期決戦を考慮して多々ある高機能複相材料の中から高強度導電性材料の開発を目的にCu-Cr複相合金に絞り、プロセスの最適条件の抽出、特性発現機構の解明、ならびに実用化研究までを行った。Cu-Cr二元合金においてはプロセスの最適化、冷間加工と熱処理の組み合わせによるミクロ組織の微細化、Crの析出制御などにより強度が915MPa、導電率75%IACSを有するCu-15%Cr合金を開発した。さらに強度の限界へ挑戦するために、ミクロ組織の微細化に加えてCやZrの添加による晶出Cr相の制御、時効による析出強化を重畳させ量産型合金としては最高水準の引張強度が1150MPaで導電率70%IACS以上の特性を有するCu-15%Cr-0.15%Zr合金の開発を行い、実用規模の試験を実施した。また、マグネットへの適用のための特性評価を行った。

1 研究目的

材料の有効活用、高水準化の要請から強度部材についても単に強度、靱性などの力学的特性の向上のみならず、剛性率、導電率、磁性などの物理的特性の向上を同時に達成する研究が強く望まれるようになってきた。

本研究は、低コスト型二相分離合金、Cu-Cr合金について900MPa以上の高強度と75%IACS以上の高導電率を有する材料の開発を目的に、ミクロ組織の微細化均質化のための最適製造条件の確立、ミクロ組織微細化の機構解明、強化機構ならびに導電性能発現の機構解明を行うとともに実用化のためのプロセス検討を行うことにある。そのために、超伝導Nb₃Sn極細線の製造方法として金材技研で開発したブロンズ法^{1,2)}を応用した冷間加工と熱処理の組み合わせプロセスに着眼した。

銅基複相合金に関する研究としてはSpitzigら³⁾およびVerhoevenら⁴⁾のCu-Nb, Mo, W, Crなどに関する初期の研究、Cu-Feでの強化機構の研究^{5,6)}、坂井ら⁷⁾のCu-Agの研究などが挙げられるが、ここでは、量産が可能な低コスト成分系として有望であるが、製造方法ならびに特性が知られていないCu-Crに焦点を絞った。

2 研究方法

本研究では、次の2点に目標を絞った。すなわち、第一に、Cu-Cr二相合金における加工熱処理条件の最適条件を究明し、力学的特性、電気的特性とミクロ組織との関係について定量的解析を行うとともに、実験手法の確立を行う。第二に、さらなる高強度化のためにCu-Cr-X三元系における成分開発と強化機構の解明を行い、実用化の検討を進める。

実験方法の概略は以下のとおりである。高純度の原料を用い、次節で述べる真空高周波誘導溶解（以下VIMと略す）により鑄塊を得た。ここでは代表的な二つの合金について化学成分を示す（表1）。均質化のために熱間鍛造を行い、溶体化処理、冷間加工、ならびに熱処理の各プロセスの最適条件を検討した。ミクロ組織、析出物などの観察には光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた。また、格子定数、集合組織測定にはX線回折を用いた。さらに、電気抵抗測定、硬度測定、引張試験などにより各特性値を評価した。実験上の新規性はCu-Cr複相合金における各プロセスの最適化、評価法の確立、1mm径の細線における電子顕微鏡薄膜作製技術の開発などである。

* 力学特性研究部
** 客員研究官（住友金属工業(株)）
*** 客員研究官（古河電気工業(株)）
**** 強磁場ステーション
***** 組織制御研究部
***** STAフェロー（北京航空技術院）

表1 Cu-15Cr（15Cr）、Cu-15Cr-0.15Zr（15CZ）の化学分析結果（mass%）

Heat	Cr	Zr	Ca	S	P	N	O	Cu
15Cr	14.97	---	0.002	0.004	<0.001	0.006	0.047	bal.
15CZ	15.03	0.151	0.002	0.003	<0.001	0.002	0.020	bal.

3 研究成果

3. 1 難溶解性合金の溶製法の検討

高強度導電性材料として選定した Cu-15wt%Cr (以下には 15Cr と略す) 合金の融点は、図 1⁸⁾ に示す二元系状態図からは約 1700K と考えられるが、Cu と Cr の融点差が大きく (Cu: 1356K, Cr: 2163K) かつ Cr は活性金属なために溶解で合金を得るためには検討事項が山積していた。すなわち、原料の混合方法、溶解熱源、雰囲気、溶解温度などである。

ここでは、プラズマビーム溶解法、真空アーク溶解、真空高周波誘導溶解 (VIM) ならびに大気中誘導加熱溶解などの各技法について検討を行った。

まず、アーク溶解ならびにプラズマビーム溶解においては高温加熱が可能のために高融点金属の溶解には適しているが、銅製の水冷铸型で溶解するために銅原料が 70% を越える成分系では満足な溶解が出来なかった。一方、VIM ではるつばを介して原料金属が誘導加熱により溶解される。いったん溶解した後は铸型に铸込むので铸塊の形状も変えられ、工業規模でも有用な溶解方法である。ここではるつ

ばと溶湯との反応を最小限に抑え介在物の生成を極微にするための溶解条件 (原料性状、溶解温度、るつば材質など) の検討を行い、成分偏析の少ない均質な铸塊を得る条件を見出した。以下にはその溶解手順を示す。

- 原料は 15mm 角以下の電気銅 (純度 4N) ならびに電解クロム (純度 4N) を基本とする。
- るつばはカルシア製、アルミナ製のるつばでは铸塊へのアルミナ系介在物が混入する。
- るつばに原料を積層状に挿入する。
- 真空中で溶解を開始、溶解開始とともに Ar ガスに置換、1783K で完全溶解後再び真空引きをする。
- 約 60 分後に铸型に注湯し铸型内面には焼付き防止のために BN をスプレーで塗布する。

以上の条件で溶解することにより所望の成分を有する 2 ~ 7 kg 容量の铸塊を再現性良く製造可能となった。なお、この溶解条件は 150kg 規模の大型真空溶解の条件設定に反映された。

3. 2 Cu-Cr 二相合金 (15Cr) における高強度化高導電率化

3. 2. 1 Cu-Cr 二相合金 (15Cr) 中の Cr 晶の冷間圧延による変形と集合組織形成

(1) 背景

VIIa 族の Cr は一般に加工性能が悪く、冷間加工中の破断が粒界で起こる^{9,10)}。これに対して、VIM により溶製した Cu-Cr 合金中の Cr 相は強加工にも耐えてファイバー状にまで変形されることが既に報告^{11,12)}されていた。しかしながら、複相化による加工性能の向上の理由やその変形挙動は全く不明であった。

(2) 冷間加工による組織および結晶方位の変化

铸塊は、初晶として晶出するデンドライト状の Cr 晶 (10 μ m) および 1343K 近傍の共晶点で晶出する微細な針状 Cr および Cu 母相よりなっている。光学顕微鏡組織と 40% 硝酸水溶液による腐食後の铸塊の SEM によるマイクロ組織を図 2 に示す。図 3 には Cr 晶の TEM によるミクロ

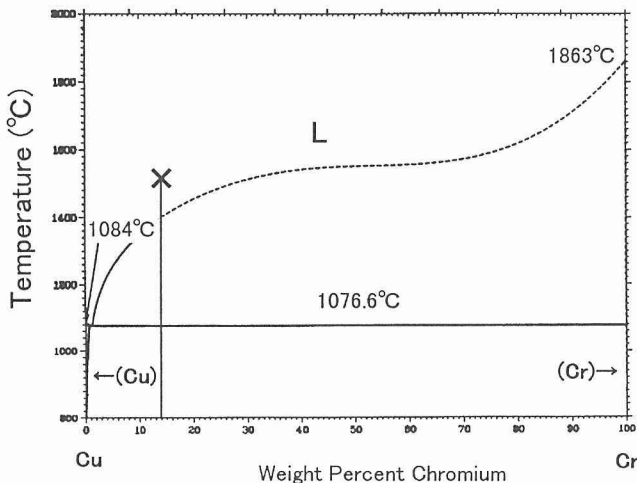


図 1 Cu-Cr 二元系平衡状態図⁸⁾

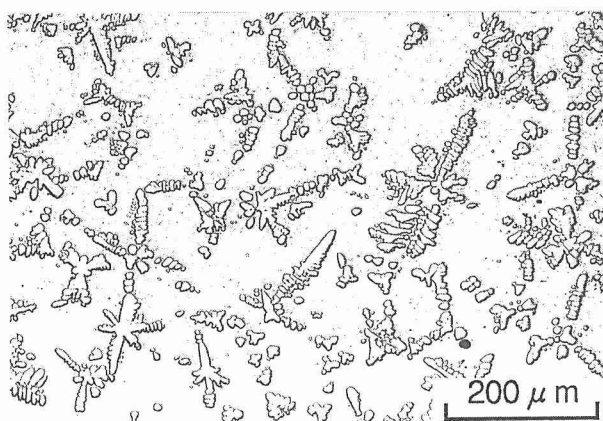


図 2 (a) Cu-15Cr 合金の铸造材の光顕組織

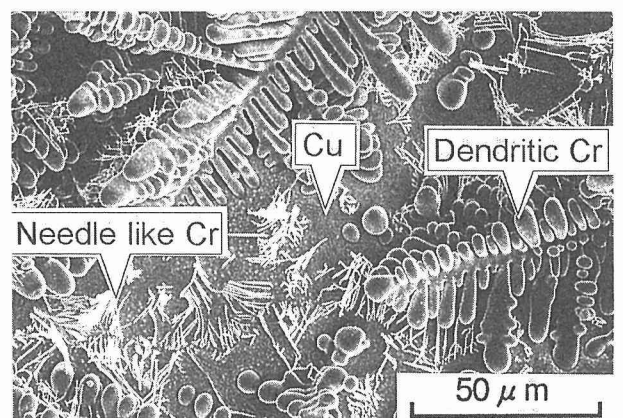


図 2 (b) Cu-15Cr 合金の铸造組織の SEM 像 (Cu 相は腐食により除去)

組織および電子線回折像を、また、図4には(110)極点図を各々示す。デンドライト状Cr晶は単結晶であり、凝固時の成長方向に〈110〉を集積させていることが明らかになった。このことから、Cr晶は〈110〉を凝固時の成長方向

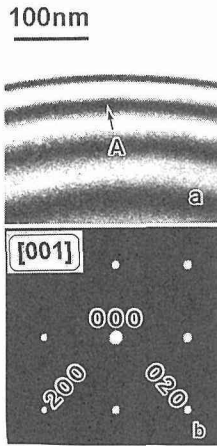


図3 Cu-15Crの鋳造組織中のCrデンドライトのTEM観察結果
(a) (110)方位の明視野像
(b) 〈001〉方位のSAD回折像

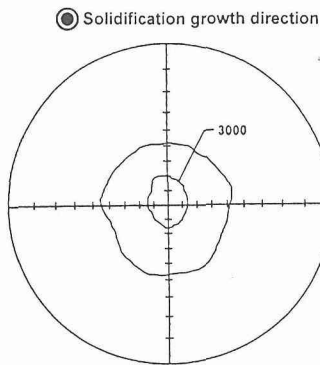


図4 Cu-15Cr合金の鋳造まま材のCr相の(110)集合組織

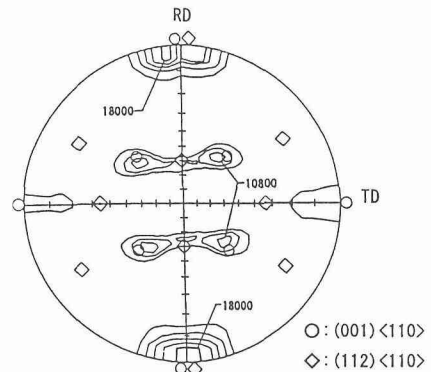


図6 Cu-15Cr合金の冷間加工材 ($\eta=4.51$) の(110)集合組織

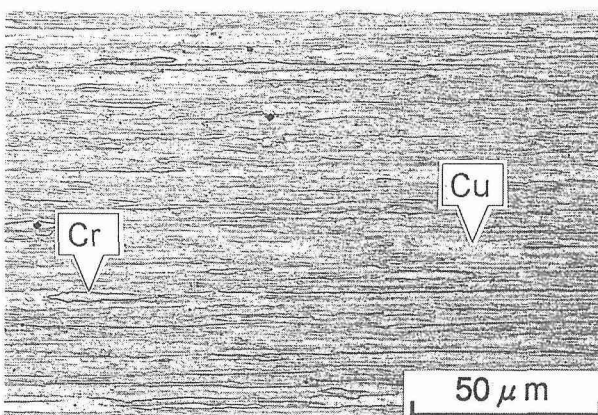


図5 (a) Cu-15Cr合金の冷間加工ままの光顕組織 ($\eta=4.51$)

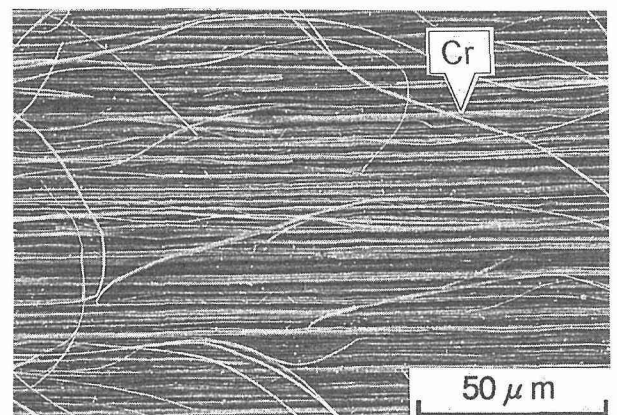


図5 (b) Cu-15Cr合金の冷間加工ままのCrファイバーのSEM像 ($\eta=4.51$)

とする単結晶と考えられ、デンドライトアーム間の角度の解析の結果にも一致した。

加工率 $\eta=4.51$ ($\eta=\ln A_0/A$, ここに、 A_0 , A は加工前後における材料の断面積)で冷間圧延された際の光学顕微鏡組織とCr晶のSEMによるマイクロ組織を図5に示す。図6には加工されたCr相より得られた(110)極点図を示す。Cr相はRD(圧延方向)-TD(圧延垂直方向)面と平行でRDに伸びたりボン形状を示す。冷間圧延集合組織は板面垂直方向に〈100〉, 圧延方向に〈110〉を平行とする(001)〈110〉の安定方位に集積する。これは、各Cr相に板面垂直方向に平行な圧縮応力が作用した結果であり、側圧付加応力¹³⁾で変形したのと同様の効果が生じたためと考えられる。

Feに代表されるbcc金属は圧縮および引張変形により〈100〉, 〈110〉を平行とする安定方位, Cu母相中に分散した状態で冷間線引きにより〈110〉を平行とする繊維集合組織を形成することが報告されている¹⁴⁾が、Crは脆性材料なためにこのような知見を得るのが困難であった。また、すべり変形による単独方位への集積は報告されていない。なお、Cu母相の加工による集合組織は純Cuと同じく $\{011\}/\langle 211 \rangle$ に集積するようになる。

3. 2. 2 Cu-Cr 二相合金 (15Cr) の冷間加工による強化機構の解明

(1) 背景

複相材料の強化機構としては第二相の相間隔に対して強度が Hall-Petch 式に類似の関係式で整理されるとの報告がある^{15,16)}が、本研究で扱う Cu-Cr 複相合金について議論した論文は皆無である。ここでは冷間加工ならびに熱処理によるミクロ組織変化を定量化して強度との関連を調べた。

(2) 冷間加工によるミクロ組織および力学的特性の変化

Cu-15Cr 合金の鋳塊を熱間鍛造、溶体化処理により均一組織とした後に冷間線引きし、Cr 相の厚さ(t)、相間隔(d)、ならびに力学的特性を加工率の関数として評価した。図7および図8に、それらの結果を示す。図7に示した Cr 相の間隔(d)は加工率の増加とともに指数関数的に減少する。厚さも減少するが、間隔に比べて減少率は小さい。図8の力学的特性は Cu 母相の硬さ、0.2%耐力および引張強さが加工初期に大きく上昇した後、一定の割合で緩やかに増加する。力学特性の変化は加工率に比例して増加する直線で良く整理された。図9には最大加工率 $\eta = 6.87$ での TEM によるミクロ組織を示す。強度の変化に対応して、 $\eta = 0.66 \sim 6.87$ まで 200nm 程度の微細粒と低い転位密度を

有する Cu 母相の組織が観察される。これらの組織は加工中に回復、再結晶が生じ(動的再結晶)、加工により導入された転位がその場で再配列したためと考えられる。さらに、Cu と Cr 晶の界面には転位の集積も観察されていない。

図10には冷間線引きままおよびその後973Kで焼鈍した線材の引張強さの d (Cr 相間隔) による変化を示す。引張強さは $d^{-1/2}$ に比例して増加する直線で良く整理される。焼鈍材は加工まま材に比べて勾配がなだらかになり、変動も小さく、加工前の溶体化処理材も同じ直線に乗る。図11に透過電子顕微鏡による焼鈍材のミクロ組織を示す。焼鈍材の Cu 母相は静的再結晶し、Cr 相の間隔近くまで成長した結晶粒を示す。

これらの事実から、加工初期における強度の急激な上昇は Cr 相に比べて加工歪がより多く導入される Cu 母相の硬さ、ミクロ組織の変化に良く対応する。また、Cu 母相が静的に再結晶し、粒径が Cr 相の間隔に一致する焼鈍材の力学特性は Hall-Petch 式に類似の関係により極めて良く表された。したがって、冷間加工された Cu-Cr 複相合金の強度は転位の集積モデルに従い Cr 相の間隔に対して Hall-Petch 式に類似の関係で表される組織微細化の効果に加えて Cu 母相の加工硬化が重疊したものと考えられる。

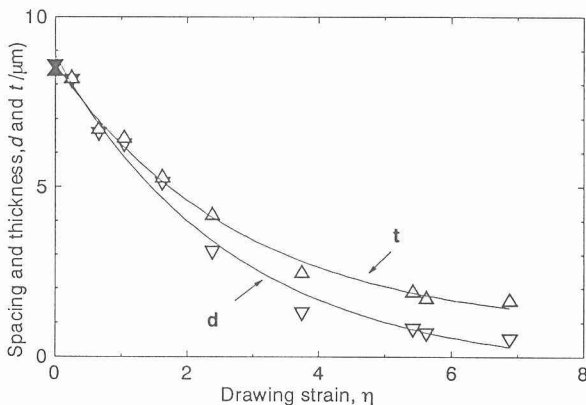


図7 Cu-15Cr 線材における加工率と Cu 相, Cr 相の関係

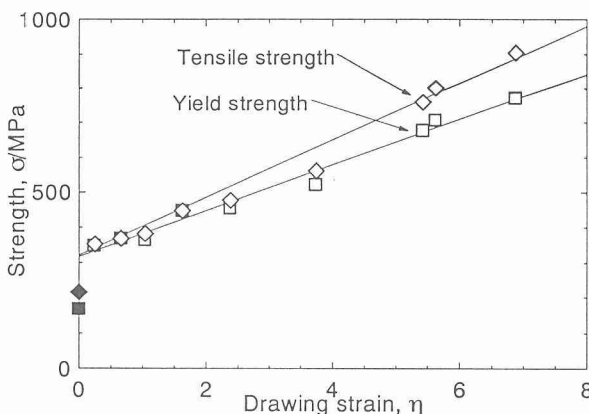


図8 Cu-15Cr 線材における冷間加工率と強度の関係

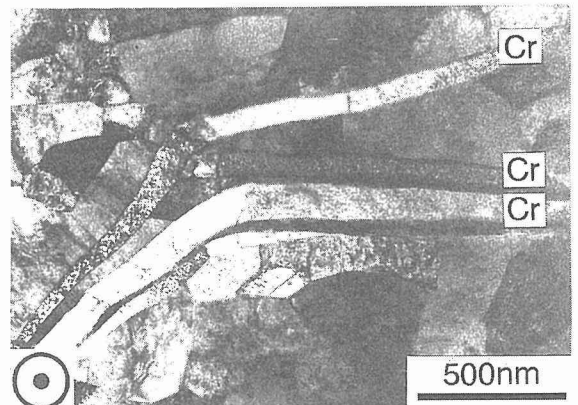


図9 加工率 $\eta = 6.87$ の加工ままの Cu-15Cr 線材の TEM 像 (圧延垂直断面)

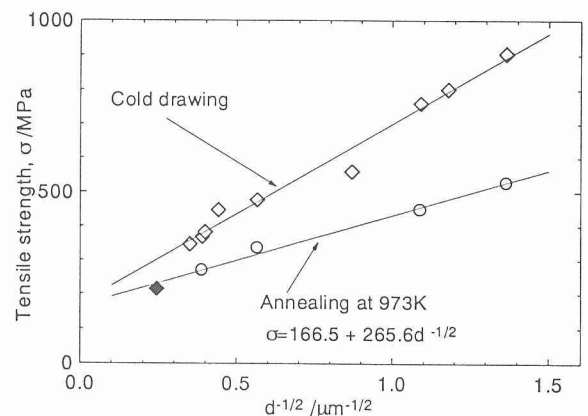


図10 Cu-15Cr 線材の Cr 相間隔(d)と強度の関係

なお、鉄鋼材料で観察されるような冷間加工で導入される転位の相界面への集積による $1\mu\text{m}$ 以下の細粒側で強度が異常に高くなる現象⁷⁾は認められなかった。

3. 2. 3 Cu-15Cr 二相合金 (15Cr) における Cr, Cu の析出特性

(1) 背景

Cr 含有量が 1 % 以下の Cu-低 Cr 合金 (LCr 合金) における Cr の析出挙動に関しては多くの文献¹⁸⁻²¹⁾があり 673K 近傍にピークを有する Cr の整合析出物 (bcc 構造) と 973-1073K にピークを示す過時効型の析出物が存在するとされている。前者の析出物は母相を強化する。しかしながら、本研究で開発した Cr 含有量の多い Cu-15Cr 合金における析出特性に関する報告は皆無である。

(2) 時効熱処理による特性変化

始めに、1273K で溶体化後水焼入れを行い、300～1200K 範囲で各 1 時間の時効処理を行い、硬度、導電率、X線による格子定数の測定、ならびに電子顕微鏡による析出物解析を行った。硬度のピークは 800K に、導電率のピークは 900K に存在し、それ以上高温側で硬度も導電率も低下する (図12, 13)。時効温度が 600K より高温側で硬度が上昇すると共に導電率も向上する。この挙動は Cu 母相への Cr の析出挙動と良く対応している。TEM 解析から時効の初期には fcc 構造を有する Cr が微細に析出するがピーク硬度近傍の 773K では整合歪みを有する 10nm 直径の微細な bcc 構造の析出物に変わることを明らかにした (図14～16)。さらに時効が進むとこれらの析出物は小さい物は母相にとけ込み、大きい物は成長していく (Ostwald Ripening)。過時効側で導電率が低下するのは Cr の再固溶による溶質濃度の増大によるものである。析出初期の Cr が fcc 構造を有することは他の系では報告されているもののこの成分系では新規性のある知見である。

均一に析出しているが粒内の転位や粒界への析出物は観察されていない。なお、純 Cu においては冷間加工回復再結晶は 673K 近傍から生ずると考えられている。

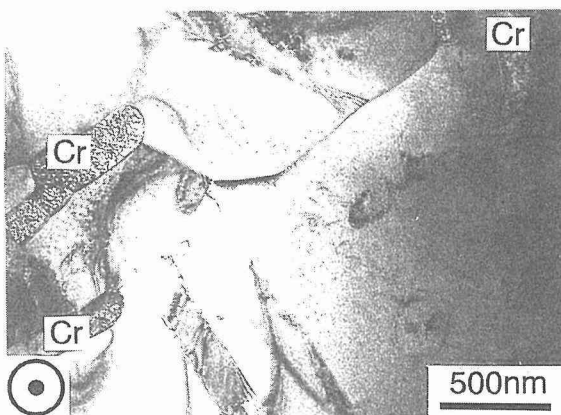


図11 Cu-15Cr 線材を加工材後 973K × 1 h 熱処理材の TEM 像 (圧延垂直断面)

従って、本研究における Cu-15Cr 合金においては 873K 近くに再結晶温度が存在することから、Cr の析出により約 200K 近く再結晶温度が上昇していることになるが Cr 析出物が転位や粒界を固着している事実は確認出来なかった。この理由の一つは 99% の冷間加工を行ったために冷間加工中に動的再結晶が生じてしまい粒内の転位密度が低く

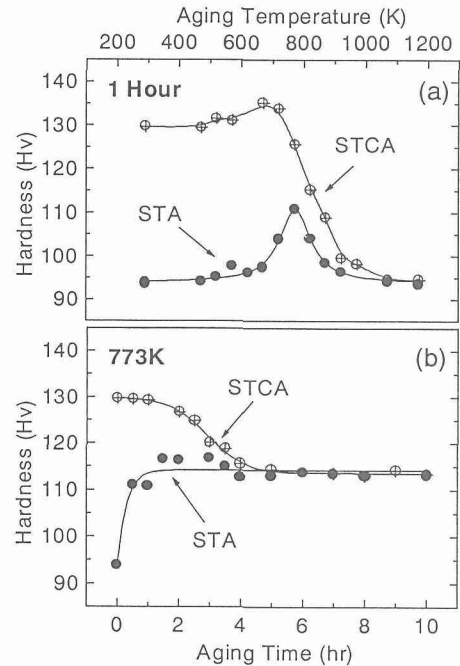


図12 Cu-15Cr 合金の硬度—時効温度 (a), および硬度—時効時間 (773K) の関係 (b), STA は溶体化時効, STCA は加工後の時効

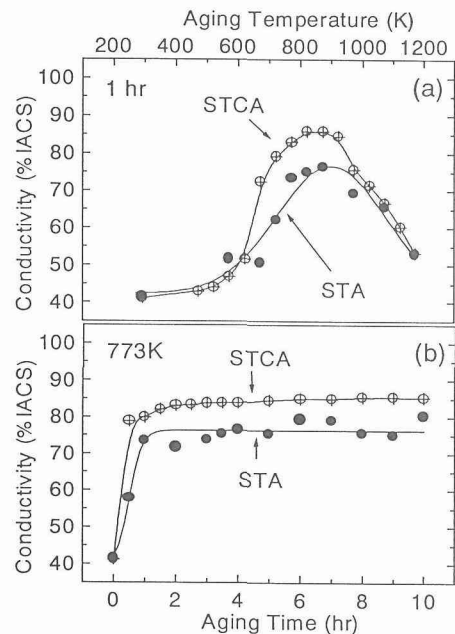


図13 Cu-15Cr 合金の導電率—時効温度の関係 (a) および導電率—時効時間 (773K) の関係 (b)

なって結果的にCrの析出サイトを提供し得なかったことが推察される。しかしながら、一般に粒界が優先的な析出場所と考えられているのに対して本結果においては何故粒界析出物が観察されなかったのかについてはさらに研究が必要である。

3. 3 Cu-Cr-X三元系合金における高強度化と高導電率化

3. 3. 1 Cu-Cr-C, N, B合金のプロセッシングと特性

(1) 背景

Cu-Cr二元系ではプロセスの最適化により強度906MPa、導電率76%IACSを達成したが、銅合金の理論強度(μ (剛性率)/6)の20%にも達していない。本研究では導電率を75%IACS近くに維持しつつさらなる高強度化を達成することを目標とする。既述のように、Cu-Cr二相合金における高強度化はCrラメラ間隔の微細化、冷間加工によるCu母相への加工歪みの導入ならびに、Crの微細析出により達成されているが、強度906MPaが二元系の限界であると判断した。さらなる高強度化の方策として第三元素の添加による組織の微細化、析出強化などを検討した。

ここでは、全く報告例が無いもののCrとの親和力の強い侵入型元素、C, N, Bなどの添加効果ならびに低Cr合

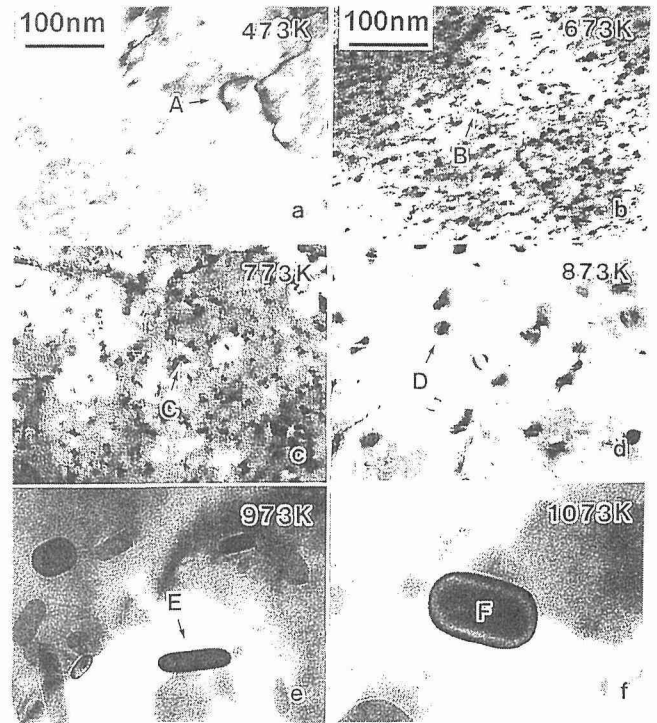


図14 Cu-15Cr合金の種々の時効温度におけるCr析出物のTEM観察結果

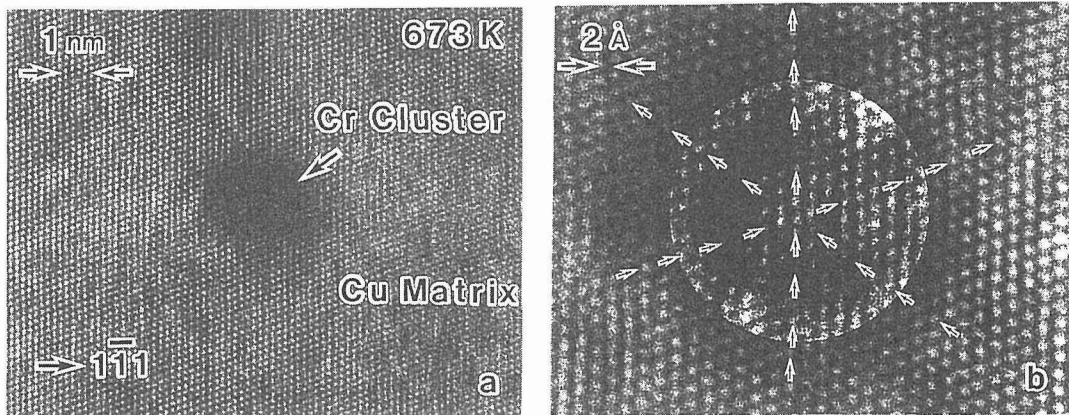


図15 Cu-15Cr合金中にfcc構造を持って析出したCrのTEM観察結果

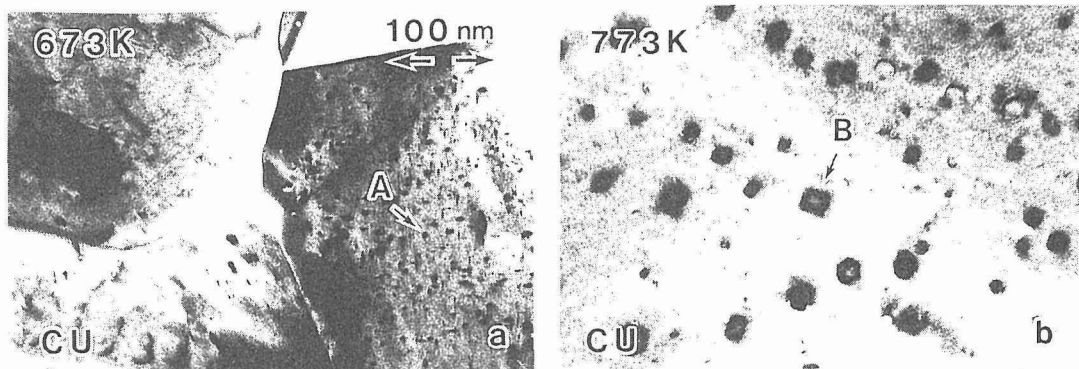


図16 Cu-15Cr合金の冷間加工後の時効材におけるCr析出のTEM観察結果

金系では比較的多用されている Zr, Ti, Sn などの析出強化型の元素の添加による高強度化を目的とした。

(2) Cu-Cr-C 三元合金の創製と特性評価

Cu-15Cr 合金に C を添加した場合の各温度における相平衡状態図に関する情報を得るために Thermo-Calc. による計算状態図の作成を行った。その結果の一例を図17に示す。矢印で示した Cu-15Cr-C 合金に注目すると1800Kでは $L+Cr_7C_3$ が、また1400K では $L+Cr+Cr_{23}C_6$ が相平衡状態にあることがわかった。

VIM 炉を用い、4 N (純度が99.99%) のブロック状の Cu, 粒状 Cr ならびに融点が1800K と Cu-Cr 二元系の融点に近い $Cr_{23}C_6$ 粉末 (# 320, $45\mu m$ 以下) を銅箔に包み同時に溶解を行った。溶解温度が1813K で溶湯保持時間 30min, 鑄込み温度1773K で満足な 2 kg 鑄塊を得た。鑄塊段階での組織観察, 成分分析を行った後, Cu-Cr 二元系と同様に熱間鍛造, 溶体化を行い冷間加工, 熱処理を施し特性評価を行った。C は鑄塊表層部を除いて約130ppm~150ppm 歩留まっている (表 2)。C 添加の最大の特徴は凝

固組織の微細化作用である。図18は C 有りなしの鑄造ままの組織を示すが C 添加材では Cr の柱状デンドライトが発達しており, C 無添加材に比べてアスペクト比も10以上になっている (表 3)。C 添加により初晶 Cr デンドライトが発達する理由の一つは C 添加により組成的過冷却が生じたことが挙げられる。事実, レビテーション (磁気浮上溶解) 実験における Cu-Cr 二元系でも過冷却度を大きくすることにより Cr デンドライトが良く発達する事を確認した。

さらに, デンドライトの詳細を AES, SIMS などの機器分析により解析したところ C 添加材においては Cr 炭化物がデンドライトの接種核として作用していること, 一方無添加材では Cr 酸化物が接種核になっていることを見出した (図19)。このことから, Cu-Cr-C 三元系においては溶湯中で C+O の脱酸反応が生じ過冷却された状態で Cr 炭

表 2 Cu-15Cr-C と Cu-15Cr 合金の Cr, C の化学分析結果

	Cu-15Cr-C		Cr-15Cr	
	Cr(wt%)	C(ppm)	Cr(wt%)	C(ppm)
Top	13.5	150	14.4	20
Bottom	12.3	130	14.2	30
Center	12.5	130	14.3	5
Side	11.6	80	13.5	6

表 3 Cu-15Cr-C と Cu-15Cr 合金の鑄塊組織中の Cr デンドライトのアスペクト比

		Aspect ratio	Length(μm)	Thickness(μm)
Cu-15Cr-C	T	10.5	51.8	4.9
	C	10.4	58.5	5.6
	B	10.8	63.2	5.9
Cu-15Cr	T	4	38	9.5
	C	3.4	29.3	8.8
	B	3.6	23.4	6.5

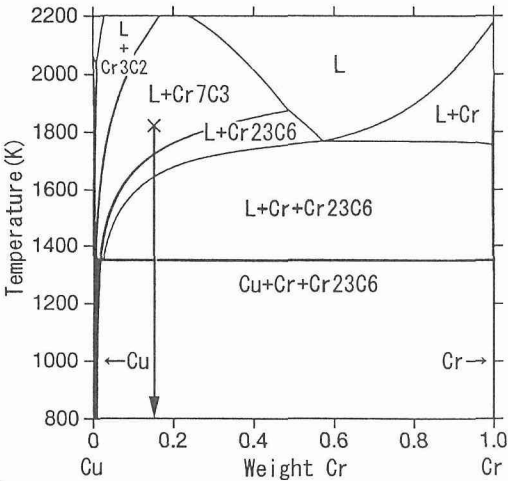


図17 Thermo-Calc. により求めた Cu-15Cr-C 三元系平衡状態図 (C : 200ppm)

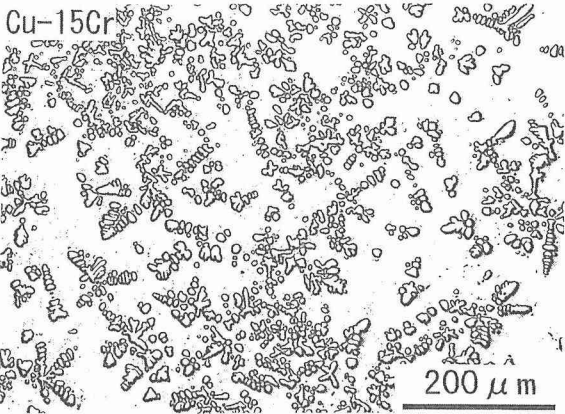
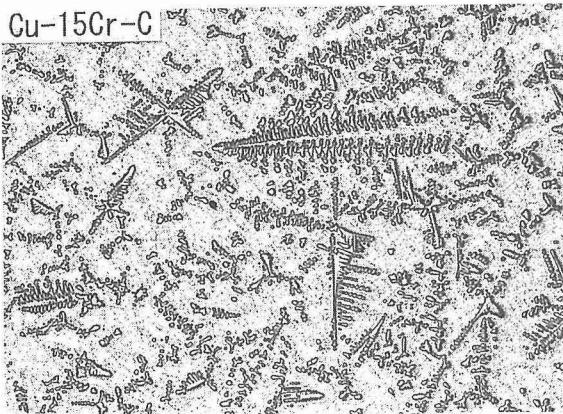


図18 Cu-15Cr-C と Cu-15Cr 合金の鑄造組織

化物を晶出核としてCrがデンドライト状に析出することを見出した。なお、Cu-15%Cr-0.015%C三元系で冷間圧延後773K×1hの時効処理により73.2%IACS、引張強度965MPaのCu-Cr二元系を上回る特性が得られた。

3. 3. 2 Cu-Cr-Zr (15CZ) 三元系のプロセッシングと力学的特性ならびに電気的特性

(1) 背景

1%以下のCrを含有するCu合金(LCr材と略す)にZrを添加することにより析出強化ならびに耐熱性が向上する事が知られている²²⁻²⁷⁾。さらに、Zrは炭化物や酸化物形成能が大きいことから微量添加でもCu母相中に存在する微量の不純物元素を固着し、導電性向上にも役立つと考えた。本研究のようにCrを15wt%添加した高CrのCu-Cr複相合金に添加した研究は皆無である。そこで、Cu-15Cr合金にZrを添加した材料(以下、15CZと略す)を溶製し、鑄造組織と冷間加工による組織、力学的特性、ならびに電気的特性を調べた。

(2) 冷間加工材の特性

15Cr二元系同様に冷間加工によりCrファイバー間隔は指数関数的に減少し、Cr相間隔 d に対して0.2%PSならび

に σ_B を図示したのが図20である。二元系より強度は高く $d^{-1/2}$ に対して直線関係を示す。

(3) 時効処理材の特性

図21は15CZの溶体化処理後に時効を行った材料(STA材)および $\eta=5.3$ の冷間加工を施した後に時効した材料(STCA材)の硬度変化を示す。15Cr材に比べてZr添加の15CZ材の時効による硬度上昇は大きく、さらに冷間加工により低温から硬度が上昇し、最高硬さもHv200に達する。図22は導電率に関しての硬度と同様の関係を図示した。時効温度600Kより導電率の回復が始まり850Kで最高値75%IACSを示した後高温側でまた低下する。この導電率の時効による変化は15Cr二元系の場合と同じくCrの析出挙動とよく対応している。すなわち、時効によりCrの析出が進行するが、850K以上の温度では析出物の再固溶が生ずることで説明できる。

15CZにおける時効析出の透過電子顕微鏡による解析結果によれば析出形態として①原子空孔を核とする母相への析出、②粒内の転位上への析出、ならびに③粒界への析出の三者が観察されており(図23)、母相への析出しか観察されていないCu-15Cr二元系とは大きな違いがある。

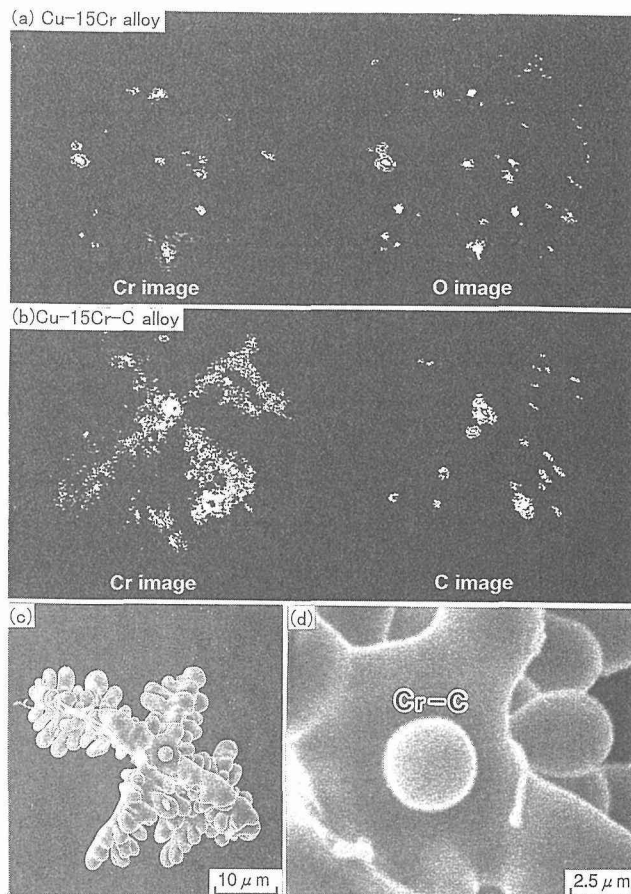


図19 Cu-15CrとCu-15Cr-C合金のSIMS像(a,b)とSEM像(c,d)。Crの晶出核としてCu-15Cr合金ではCr酸化物が、Cu-15Cr-C合金ではCr炭化物が果たしていることを示す

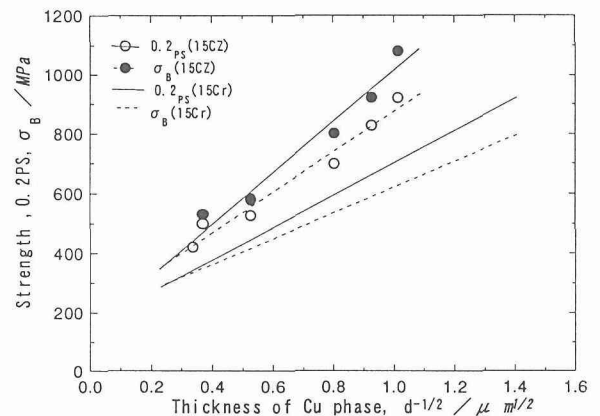


図20 Cu-15Cr-0.15Zr (15CZ) 合金のCr相間隔(d)と強度の関係

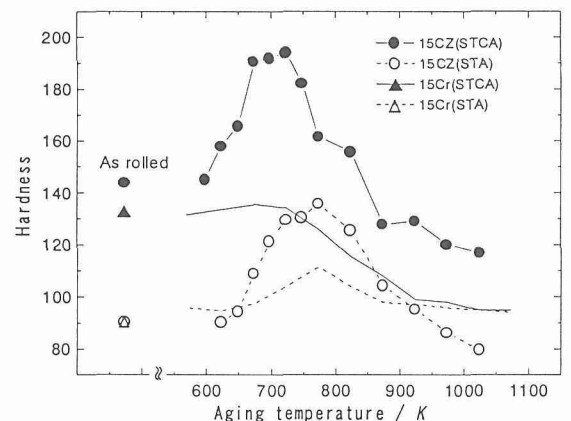


図21 Cu-15Cr-0.15Zr (15CZ) 合金の時効温度と硬度の関係

15CZ においてはこの②および③の転位上への析出が時効による大きな析出強化をもたらしていると考えられる。

15CZ (Cu-15%Cr-0.15%Zr) においては溶体化処理に引き続く冷間加工とその後の時効処理により引張強度 1150MPa, 導電率71%IACS の世界最高水準の特性を有する材料が開発できた。従来の材料と本研究で得られた材料の強度と導電率の関係を図示した結果を図24に示す。

3. 4 マグネット用材料としての Cu-Cr 二相合金の電気的特性

(1) 背景

高強度高導電性材料として開発された Cu-Cr 二相合金の応用が期待される技術分野の一つに強磁場発生技術がある。永久磁石による発生磁場の上限は 2 T (テスラ) であり, それ以上の強い磁場を発生するためにはいわゆる電磁石が不可欠である。定常状態でそのような強磁場を発生できる電磁石に, 超伝導マグネット (～20T) とピッター型水冷銅マグネット (～30T) がある。また, 100ms 以下のパルス状磁場であれば, その数倍以上である 80T クラ

スの磁場発生が可能である。いずれの電磁石導体においても, 自分自身が発生する強磁場中で大電流を流すことになるので, 大きな電磁力に耐えるだけの高強度特性が求められる。例えば, 高磁場用超伝導マグネット導体である Nb₃Sn 化合物線材では, 電磁力により機械的に 0.3% 程度歪むだけで, 無歪み状態と比べてその超伝導特性が大幅に劣化してしまう。超伝導線材は万が一超伝導状態が破れても電流がバイパスできるように Nb₃Sn フィラメントの周りに銅の安定化材が配置されており, その体積比は超伝導体自身より大きい。したがって, 超伝導線の電磁力による特性劣化を抑えるためには, 4.2K (超伝導コイルが浸漬されている液体ヘリウムの温度) での電気伝導度を犠牲にせずに安定化材の強度向上が求められている。また, 同時に, 磁場の印加による電気抵抗の増加 (磁気抵抗) の抑制も超伝導線の安定性を向上するために必要な性質である。したがって典型的な Nb₃Sn 化合物の生成熟処理条件 (873K×

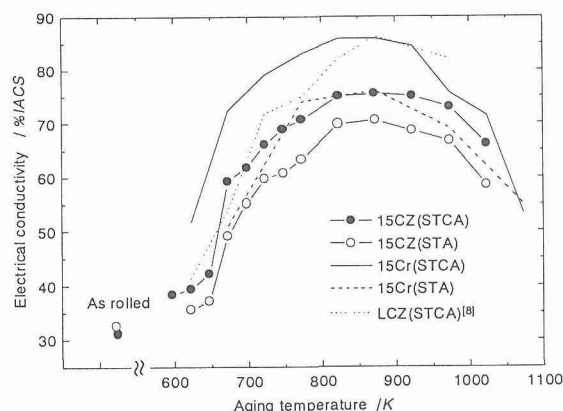


図22 Cu-15Cr-0.15Zr (15CZ) 合金の時効温度と導電率の関係

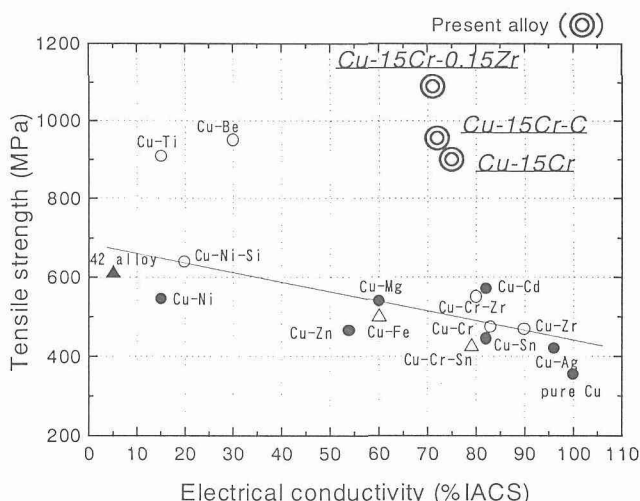


図24 開発合金 (◎) と従来の銅合金の導電率と強度の関係

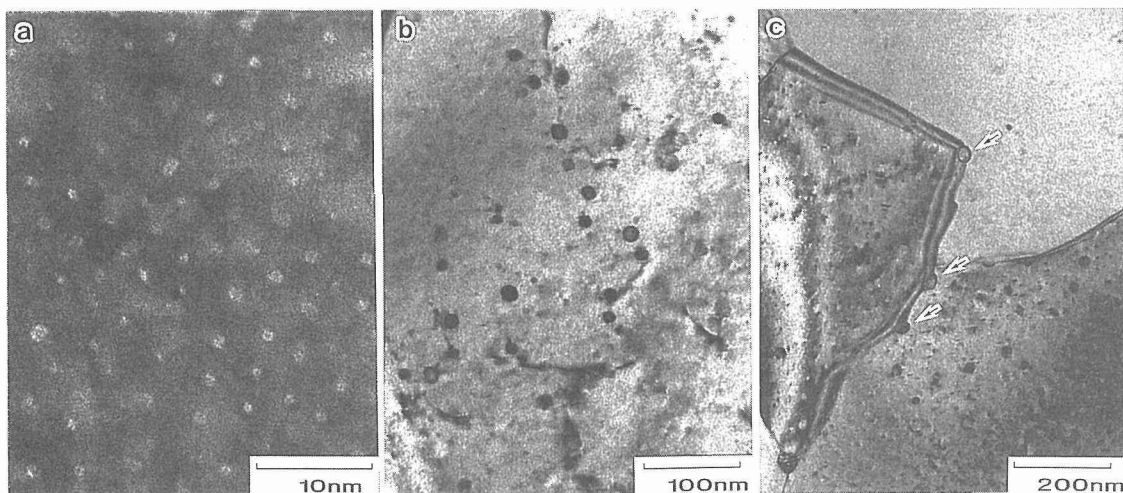


図23 Cu-15Cr-0.15Zr (15CZ) 合金の773K×1 h の時効材の TEM 観察結果

100h)のもとで、高強度と高電気伝導度が本当に保持できるか見極める必要がある。

一方、ビッター型水冷銅マグネットでは室温付近で、またパルスマグネットでは液体窒素温度での利用が想定されている。パルスマグネットの場合、コイルの巻き線外径が60/15mmで70Tの磁場を5ms発生させようとする、巻き線の長手方向応力で3000MPaの極めて大きな引張応力が瞬間的に加わる。この時、電気抵抗率が大きいと、ジュール損失も大きくなるので運転後にコイル全体の温度が473K以上に上昇し絶縁破壊を経てコイルの破壊に至ることもある。ビッター型水冷銅マグネットに加わる電磁力はパルスマグネットと比較して大きくないけれど、大電力を要するこの種の電磁石ではできるだけ電気抵抗率の小さな導体を使用することが重要である。

したがって、以上のような各種の電磁石へのCu-Cr二相合金の応用の可能性を検討するためには、磁界と温度をパラメータにした電気抵抗率の評価が不可欠である。本節では、高強度高電気伝導度材料として開発を進めているCu-Cr複相合金について、4.2Kでの超伝導線材の安定化材として、また、77K～室温使用の常伝導マグネット用導体そのものとしての利用が可能か検討する。

(2) 結果

電気抵抗率の温度依存性

図25および図26に溶体化熱処理（ST）後に99.9%の断面収縮率の伸線加工を施したCu-17.7%Cr二相合金について、その電気抵抗率の温度依存性を示す。Cu母相に過飽和に固溶しているCrを析出させて残留抵抗を低減させるとともにCrフィラメントのスペーシング減少による強度の向上に析出強化の効果を加算することを目的とする伸線加工途中での823Kでの熱処理（PN）は、溶体化熱処理ののちそのまま伸線加工した試料と比べて、全温度域で電気抵抗率を大幅に減少させる。この析出熱処理は室温での強度と電気伝導度を最適化する加工熱処理条件である。一方、そのようなCu-Cr二相合金についてNb₃Snの生成熱処理を模擬した873K×100hの熱処理（HT）をさらに施すと、加工歪みを取り除かれるので電気抵抗率はさらに低減する。図27に4.2Kと77Kでの電気抵抗率と室温での電気抵抗率との比RRRを、加工熱処理条件ごとにそれぞれ整理して示す。77KでのRRRは最適加工熱処理条件（ST+PN+DW）ではほぼ5であり、やはりマグネット応用を目指して高強度高電気伝導度材料として研究が進められているCu-Ag二相合金の場合の3に比較して明らかに大きい。Cu-Ag二相合金では第2相のAg繊維自身が電気伝導度に寄与するため室温ではCu-Cr合金より電気伝導度が高い。しかし、Cu母相へのAgの固溶限自身はCrのものより大きい。したがって、不純物濃度が電気抵抗率の支配因子となる低温（77K）では、むしろCu-Cr二相合金の方が母相の電気抵抗率が小さくなり有利である。また、逆に、Cr繊維への

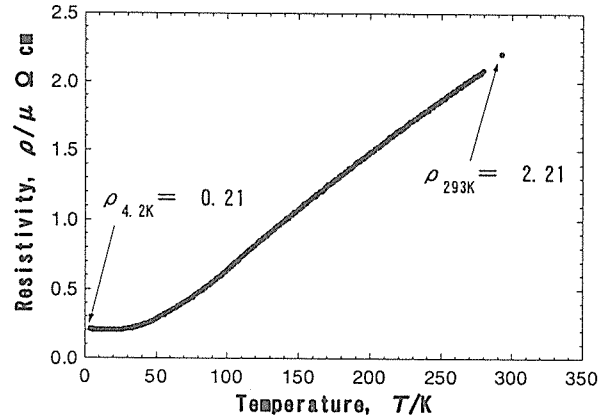


図25 典型的なCu-Cr二相合金線材の電気抵抗率の温度依存性

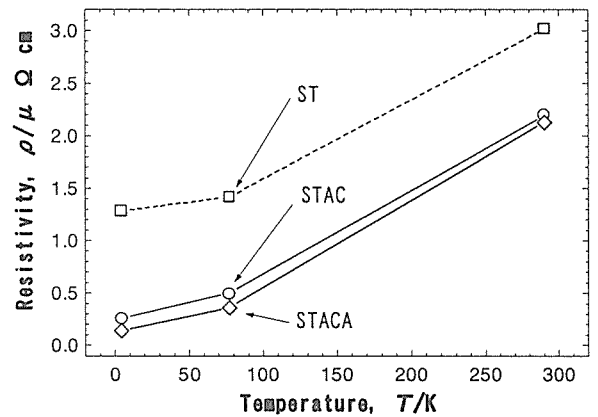


図26 電気抵抗率の温度依存性に及ぼす加工熱処理条件の影響

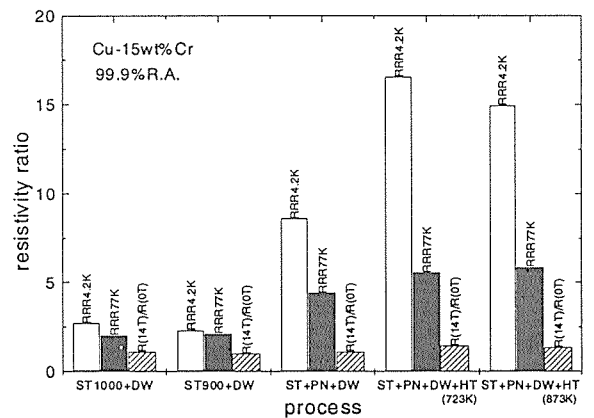


図27 室温の電気抵抗率と4.2Kおよび77Kでの電気抵抗率との比（RRR），および4.2Kでの磁気抵抗率

Cuの固溶量も極めて小さく、低温にするとCr繊維自身が電気伝導に寄与することも期待できる。それゆえ、77Kで運転するパルスマグネットでは、Cu-Cr二相合金はCu-Ag二相合金に替わり得る材料として有望である。

図28は溶体化熱処理（ST）後に加工減面率で99%の伸線加工を行った種々のCrの含有量の試料について、4.2K

における Cu-Cr 二相合金の磁場による電気抵抗の変化を比較して示す。磁場の増加とともに電気抵抗率が増加し、その磁気抵抗効果は Cr 濃度が高くなるほど顕著に現れる。磁気抵抗により電気抵抗率が増加すると超伝導線材の安定性を損なう。図29に、 Nb_3Sn 超伝導線材で利用されている他の高強度安定化材料についてもその磁気抵抗効果を Cu-Cr 二相合金と比較して示す。最適な加工熱処理条件 (ST+PN+DW) の後に Nb_3Sn の拡散生成反応を模擬した熱処理 (HT) を施すと電気抵抗率はさらに低下し零磁場では Cu-Nb 二相合金や Al_2O_3 分散型銅合金とほぼ同程度になる。磁場による電気抵抗率の増加は Cu-Nb 二相合金より小さい。なお、HT 処理により室温での0.2%耐力および引張り強さはそれぞれ280MPa および430MPa に劣化するが、これらの値は Cu-Nb 二相合金より 2 割程度大きな強さを保持するので、Cu-Cr 二相合金は安定化材としても有望であると考えられる。

本節をまとめると、

- (1) Cu-Cr 二相合金では室温での強度と電気伝導度を最適化するために {ST (1273K)+PN (823K)+DW} の加

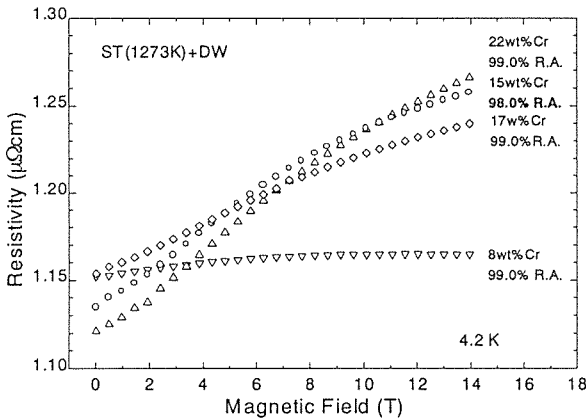


図28 磁場による Cu-Cr 二相合金の電気抵抗率の増加。溶体化処理した後そのまま伸線加工した試料について、Cr の含有量が異なるものを比較している

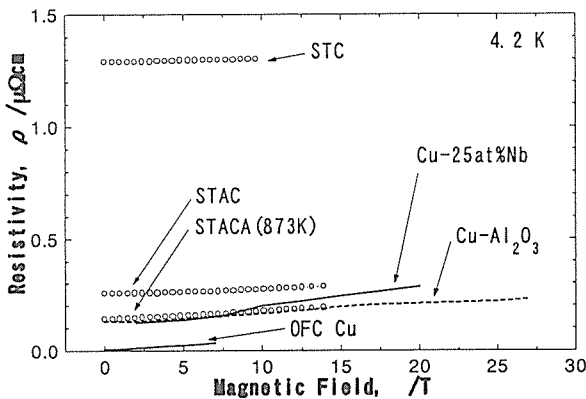


図29 4.2K で磁場を印加した状態での他の高強度高電気伝導度材料との比較

工熱処理プロセスを採用しており、これにより Cu 母相に固溶している Cr をできるかぎり析出させる。その結果、不純物濃度に依存する残留抵抗が小さくなるので、低温にするほど電気伝導度を著しく改善できる。77K で運転するパルスマグネットの導体材料として有望である。

- (2) 高強度 Nb_3Sn 超伝導線材の安定化材として利用されている Cu-Nb 二相合金と比較して、HT 処理後の強度が高く、また磁気抵抗も小さいので、代替が可能と思われる。ただし、今後、Nb/Cu-Sn/Cu-Cr 複合体の伸線加工特性を調べるのが検討課題として残されている。

4 今後の課題

金材技研の超伝導研究グループが難加工性の Nb_3Sn 超伝導線材の製造方法として考案したブロンズ法にヒントを得てこの製造技法を発展させて特性としては優れているものの製造が困難視されている材料の創製を目的とした。ここではその代表例の一つとして Cu-15Cr 複相合金に焦点を絞り、その最適製造条件を模索するとともに力学的特性と導電率の双方の特性を最大限に発現させるための物理的根拠を明確化し、複相材料の冶金的基盤を構築することに努力を払った。世界的水準の特性を示す Cu-15%Cr 二元系合金と Cu-15%Cr-0.15%Zr の三元系合金を開発した。現在これらの合金は実用化に向けて古河電気工業(株)で150kg 規模の鋳塊を製造し確性試験を展開しているところである。

特に、Cu-Cr-Zr 三元系ではこの部類の銅基合金材料としては世界最高水準の高強度、引張強度1150MPa、導電率71%IACS を達成できその最適製造条件も明確にした。

銅合金は理論強度からは7000MPa 級も可能性があるにもかかわらず現状強度水準はその理論強度の20%にも達していない。従って、今後は導電率を高い水準に維持しながらさらなる高強度化に挑戦していきたい。当面は2000MPa を目標にして高強度化の新たなコンセプトづくりを進める。残された主なる研究テーマを列挙すると以下ようになる。

- (1) 二相分離合金のさらなる展開
- (2) 高強度化と高剛性率を併せ持つ材料開発：
TiC, TiB, CrC, SiC, Al_2O_3 , Y_2O_3 などのセラミックス粒子の活用
- (3) 高耐食性 Cu-Cr 合金の開発
- (4) 耐摩耗性 Cu-Cr 合金の開発
- (5) 粉末冶金による複相材料の創製
- (6) 連続鋳造、直接圧延による高効率製造、スプレイクキャストなど

終わりに、このプロジェクト推進に際して、東北大学教授 谷野満博士、日野光元博士、東京工業大学教授 加藤雅治博士、同助教授 梶原正憲博士、同助手 藤居正俊博

士にはこの研究の客員研究官として終始ご指導いただいた。ここに厚くお礼申し上げます。また、レビテーション実験は組織制御研究部 塚本 進室長に、サーモカルクによる状態図計算は計算材料研究部 阿部太一研究官にご協力いただいた。ここに謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 田中吉秋, 太刀川恭治: 日本金属学会誌, 40(1976), 502.
- 2) 竹内孝夫: まてりあ, 35(1996), 220-224.
- 3) W. A. Spitzig, A. R. Pelton and F. C. Laabs: Acta Metall., 35 (1987), 2427-2442.
- 4) J. D. Verhoeven, W. A. Spitzig, L. L. Jones, H. L. Downing, C. L. Trybus, E. D. Gibson, L. S. Chumbley, L. G. Fritzemeier, and G. D. Schmittgrund: J. Mater. Eng., 12 (1990), 127-139.
- 5) C. Biselli and D. G. Morris: Acta Metall. Mater., 42 (1994), 163-176.
- 6) C. Biselli and D. G. Morris: Acta Mater., 44(1996), 493-504.
- 7) 坂井義和, 井上 廉, 浅野稔久, 前田 弘: 日本金属学会誌, 55(1991), 1382-1391.
- 8) "Binary Alloy Phase Diagram", ed. By T. B. Massalski, ASM Second Edition, (1992) 1266.
- 9) A. Sully, E. Brandes and K. Mitchell: J. Inst. Metal, 81 (1953), 63.
- 10) K. Abe, T. Takeuchi, M. Kikuchi and S. Morozumi: J. Nucle. Mater., 99(1981), 25.
- 11) P. D. Funkenbusch, T. H. Courtney and D. G. Kubisch: Scripta Metall., 18(1984), 1099-1104.
- 12) T. Takeuchi, K. Togano, K. Inoue and H. Maeda: J. Less-Common Metals, 157(1990), 25-35.
- 13) 小口 醇, 信木 稔, 海江田義也, 太田口稔, 田頭 扶: 金属材料技術研究所研究報告集, 4(1984), 280-289.
- 14) H. Li and D. Pugh: in "The Mechanical Behavior of Materials under Pressure", Elsevier, (1970), 391.
- 15) G. Langford: Met. Trans., A, 8A(1977), 861.
- 16) W. A. Spitzig, A. R. Pelton, and F. C. Laabs: Acta Metall., 35(1987), 2427.
- 17) G. Langford and M. Cohen: Trans. ASM., 62(1969), 623-638.
- 18) S. Nishikawa, K. Nagata and S. Kobayashi: J. Jap. Inst. Met., 30(1966), 302.
- 19) H. Suzuki, M. Kanno and I. Kawakatsu: J. Jap. Inst. Met., 33(1969), 628.
- 20) R. W. Knights and P. Wilkes: Metall. Trans., 4(1973), 2389.
- 21) G. C. Weatherly, P. Humble and D. Borland: Acta Metall. Mater., 27(1979), 1815.
- 22) M. J. Saarivirta, P. P. Taubenblatt: Trans. Met. AIME, 218(1960), 935.
- 23) 佐野史郎, 永田公二: 日本金属学会誌, 33(1968), 1155.

- 24) 鈴木 寿, 菅野幹宏: 日本金属学会誌, 35(1971), 434.
- 25) 菅野幹宏, 鈴木 寿: 伸銅技術研究会誌, 11(1972), 88.
- 26) 永井 武, 辺見善三, 坂本光雄, 幸田成康: 日本金属学会誌, 36(1972), 564.
- 27) 永井 武, 辺見善三, 幸田成康: 伸銅技術研究会誌, 14(1975), 62.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) K. Adachi, T. Takeuchi, and H. G. Suzuki, "effect of Cold Rolling on microstructures and Mechanical properties in Cu-Cr Alloy y composite", JIM '95 Fall Annual Meeting, Hawaii, 1995-12
- 2) H. G. Suzuki, K. Adachi, T. Takeuchi, and Y. Jin, "Process Optimization of High Strength and High Conductive Cu-Cr Alloy Composite", JIM '95 Fall Annual Meeting, Hawaii, 1995-12
- 3) Y. Jin, 安達和彦, 竹内孝夫, 鈴木洋夫, "Aging characteristics of Cu-Cr in situ composite", 日本金属学会春期講演大会概要集, 389 (1996・3)
- 4) 安達和彦, 竹内孝夫, 鈴木洋夫, "Cu-Cr 複相合金の冷間圧延による変形様式と集合組織形成機構", 日本金属学会春期講演大会概要集, 390 (1996・3)
- 5) 坪川純之, 竹内孝夫, 鈴木洋夫, "Cu-Cr 複相合金における Cr ファイバーの TEM による微細構造解析", 日本金属学会春期講演大会概要集, 391 (1996・3)
- 6) 三原邦照, 三井達郎, 佐久間信夫, 鈴木洋夫, "Cu-Cr 複相合金の凝固組織におよぼす C の影響", 日本金属学会春期講演大会概要集, 392 (1996・3)
- 7) 長井寿, 由利哲美, 三井達郎, 佐久間信夫, 鈴木洋夫, "Cu-Cr 複相合金における加工温度と組織", 日本金属学会春期講演大会概要集, 393 (1996・3)
- 8) 竹内孝夫, 安達和彦, 鈴木洋夫, "マグネット用材料としての Cu-Cr 複相合金の電気的特性", 日本金属学会春期講演大会概要集, 394 (1996・3)
- 9) 安達和彦, 坪川純之, 竹内孝夫, 鈴木洋夫, "冷間加工した Cu-Cr 複相合金の組織の力学特性への影響", 日本金属学会秋期講演大会概要集, (1996・9)
- 10) 坪川純之, 竹内孝夫, 鈴木洋夫, "Cu-Cr 複相合金の冷間加工による Cu 結晶の微細化", 日本金属学会秋期講演大会概要集, (1996・9)
- 11) Y. Jin, K. Adachi, T. Takeuchi, and H. G. Suzuki, "Effect of Cold Rolling on Cr Precipitation in Cu-Cr In Situ Composite", JIM Fall Term Annual Meeting, (1996.9)
- 12) H. G. Suzuki, K. Adachi, S. Tsubokawa, T. Takeuchi, "Process Optimization of High Strength, High Conductive Cu-Cr In-Situ Composite", TMS Annual Meeting, 1997.2, Orland, USA
- 13) H. G. Suzuki, and Y. Jin, "The characteristics of electrical conductivity and precipitation of Cr by aging in Cu-Cr in-situ composite", TMS Annual Meeting, 1997.2, Orland, USA
- 14) 安達和彦, Y. Jin, 竹内孝夫, 鈴木洋夫, "加工熱処理に

- よる Cu-Cr 複相合金の導電率および強度部材の影響”, 日本金属学会春期講演大会概要集, 402 (1997・3)
- 15) 坪川純之, 竹内孝夫, 鈴木洋夫, “Cu-Cr 複相合金の冷間加工による Cu 結晶の微細化 (II), 日本金属学会春期講演大会概要集, 403 (1997・3)
 - 16) 三原邦照, 三井達郎, 佐久間信夫, 鈴木洋夫, “Cu-Cr 複相合金の凝固組織におよぼす C の影響 (第 2 報)”, 日本金属学会春期講演大会概要集, 404 (1997・3)
 - 17) 三原邦照, 三井達郎, 佐久間信夫, 鈴木洋夫, “Cu-Cr-Zr 複相合金の機械的特性におよぼす時効熱処理の影響”, 日本金属学会春期講演大会概要集, 405 (1997・3)
 - 18) 鈴木洋夫, “先進ブロンズ法による高機能複相材料の創製に関する研究”, 「明日をめざす科学技術」シンポジウム'97, 科学技術庁 (1997・4)
 - 19) K. Mihara, and H. G. Suzuki, “Effect of Zr on Aging Characteristics and Strength of Cu-Cr In Situ Composite”, THERMEC'97, (1997.7), Australia
 - 20) 鈴木洋夫, 安達和彦, 三原邦照, 坪川純之, 竹内孝夫, Y. Jin, 三井達郎, “銅基複相合金による高強度化, 高機能化への挑戦”, 日本鉄鋼協会秋期講演大会討論会 (1997・9)
 - 21) 安達和彦, “Cu-Cr 複相合金の諸特性の Cr 添加量による影響”, 日本金属学会秋期講演大会概要集, (1997・9)
 - 22) 三原邦照, “Ti を添加した Cu-Cr 複相合金の時効特性”, 日本金属学会秋期講演大会概要集, (1997・9)
 - 23) 坪川純之, “Cu-Cr 複相合金の冷間加工による Cu 結晶の微細化(III), 日本金属学会秋期講演大会概要集, (1997・9)
 - 24) K. Adachi, “Effect of Cr content on microstructure, electric conductivity and mechanical properties in Cu-15Cr in situ composite”, The 4Th IUMRS, International Conference in Asia (1997.9)
 - 25) S. Tsubokawa, “Microstructure of high strength high conductive Cu-Cr in-situ composite”, TMS Annual Meeting, (1998.2), San Antonio, USA

(誌上)

- 1) 安達和彦, 坪川純之, 竹内孝夫, 鈴木洋夫, 日本金属学会誌, 61(1997), 391-396.
“銅クロム複相合金の冷間圧延における Cr 相の変形”
- 2) 安達和彦, 坪川純之, 竹内孝夫, 鈴木洋夫, 日本金属学会誌, 61(1997), 397-403.
“冷間加工した銅クロム複相合金の強化機構”
- 3) 三原邦照, 竹内孝夫, 鈴木洋夫, 日本金属学会誌, 投稿中
“Cu-Cr 複相合金の鍛造組織と強度に及ぼす C の影響”
- 4) 三原邦照, 竹内孝夫, 鈴木洋夫, 日本金属学会誌, 投稿中
“Cu-Cr 複相合金の時効特性と強度に及ぼす Zr の影響”
- 5) 安達和彦, 金 延, 竹内孝夫, 鈴木洋夫, 日本金属学会誌 投稿中
“銅クロム複相合金時効処理材の強度および導電率の冷間加工による影響”
- 6) Y. Jin, K. Adachi, T. Takeuchi, and H. G. Suzuki, Materials Sci. & Engineering, A212(1996), 149-156.
“Microstructural evolution of a heavily cold-rolled Cu-Cr in situ metal matrix composite”

- 7) Y. Jin, K. Adachi, T. Takeuchi, and H. G. Suzuki, Applied Physics Letters, 69(1996), 1391-1392.
“Cu precipitation in Cr ribbon of Cu-15wt%Cr in situ composite”
- 7) Y. Jin, K. Adachi, T. Takeuchi, and H. G. Suzuki, submitted to J. Mater. Science
“Aging characteristics of Cu-Cr in-situ composite”
- 8) Y. Jin, K. Adachi, T. Takeuchi, and H. G. Suzuki, submitted to Mater. Letter
“Correlation between the electrical conductivity and aging treatment in a Cu-15wt%Cr in-situ composite”
- 9) Y. Jin, K. Adachi, T. Takeuchi, and H.G.Suzuki, submitted to Metallurgical Transaction A
“Correlation between the cold working and aging treatment in a Cu-15wt%Cr in-situ composite”
- 10) K. Mihara and H. G. Suzuki, submitted to the Proceeding of THERMEC'97
“Effect of Zr on Aging characteristics and Strength of Cu-Cr In Situ Composite”

特 許

- 1) 安達和彦 (住友金属), 竹内孝夫 (金材技研), 三井達郎 (金材技研), 鈴木洋夫 (金材技研) 1995・10, P 856,
特願平07-0261670
“高強度導電性 Cr 含有銅合金とその製造方法”
- 2) 三原邦照 (古河電工), 竹内孝夫 (金材技研), 佐久間信夫 (金材技研), 鈴木洋夫 (金材技研), 宮内理夫 (古河電工) 1996・2・9 (特願平08-59292)
“高強度導電性 Cr 含有銅合金の製法”
- 3) 三原邦照 (古河電工), 佐久間信夫 (金材技研), 鈴木洋夫 (金材技研), 宮内理夫 (古河電工) 1996・11・8
F960513P (特願平08-296049)
“高強度で高導電性的高 Cr 含有銅合金材とその製造方法”

用語集

ブロンズ法:

脆くて加工しにくい Nb₃Sn 超伝導線材の製造方法として金材技研で開発された技法である。延性に富む銅ースズ合金 (ブロンズ棒に穴開け加工して純ニオブ棒を挿入して冷間加工を繰り返し, 1 mm 径以下まで加工により細線仕上げた後に拡散熱処理により銅母相内に Nb₃Sn を析出させる技法で発明者の名をとって別名タチカワメソッドとも称す)。

プラズマビーム溶解:

高融点の活性金属ならびに合金を溶解するために加熱源としてプラズマビームを用いた溶解をいう。

真空アーク溶解:

電極と材料間にアークを発生させて溶解する方法で, 電極としてタングステンなどの非消耗型の材料を使う非消耗

型アーク溶解と電極そのものが目的とする材料を使う消耗型アーク溶解がある。後者の代表例はチタン合金などの溶解に用いる真空アーク溶解 (VAR) が有名である。

真空高周波誘導溶解 (VIM, Vacuum Induction Melting) :

真空チェンバー内でるつぼ中に溶解するための原材料を挿入してるつぼの外回りに設置したコイルを用いて高周波電流による誘導加熱により材料を溶解する方法。

晶出 :

液相から固体が直接析出することを晶出と呼ぶ。

集合組織 :

多結晶材料において結晶粒の配列分布状態を表現することば。特に、熱間加工や冷間加工で特定の結晶方位に分布しやすく分布状態を制御することにより特異な特性を発現させることも出来る。

Hall-Petch 式 (ホールペッチの式) :

軟鋼の降伏強度が結晶粒度 d の $-1/2$ 乗に比例することを見いだした研究者の名をつけた式である。軟鋼に限らず多くの金属材料に適用されることがわかってきた。

動的再結晶 (Dynamic recrystallization) :

加工中に再結晶が生ずる現象をいう。静的再結晶は加工後の熱処理により加工歪みを駆動力として新たな核形成と成長を伴う結晶が生ずる。動的再結晶の場合には必ずしも核形成を伴わずまた、形成された結晶粒内にも転位が存在することが特徴である。

過時効 (Overaging) :

拡散が容易に生ずるような高温域で時効した場合、析出粒子は成長粗大化し、一部の粒子は再固溶し、硬度、強度とも低下する。このような状態を過時効と呼ぶ。

%IACS :

International Annealed Copper Standard の略で、純銅の導電率を100%として比較した導電率の単位

過冷却度 (Degree of supercooling) :

平衡状態における固相線温度と実際の凝固温度のずれを呼ぶ。急冷却するほどに過冷却度は大きくなる。

脆性材料 :

熱間でも冷間でも非常に脆く壊れやすい材料を脆性材料と呼ぶ。VIa 族の Cr, Mo, W やそれらの合金がこれに属する。TiAl などの金属間化合物も極めて脆い材料である。靱性材料の反対語。

Thermo-Calc. :

ギブスの自由エネルギー式を基本にして各相平衡状態を熱力学的データを用いながら数値計算して状態図を作成するソフトプログラムの名称。

AES (Auger Electron Spectroscopy) :

励起状態の電子状態にある原子から無制動輻射により放出される電子を発見者の名にちなんでオージェ電子と呼ぶ。この電子のエネルギーは各原子に固有のエネルギーを持っていることからエネルギー分析することにより元素分析が可能となる。特に、C, N, O などの軽元素を感度よく検出出来ること、材料の最表面の情報が得られることなどの特徴を持っている。

SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) :

二次イオン質量分析機器。アルゴン、ヘリウムを一次イオンに用いて、分析したい試料に照射することにより、試料を構成している各種のイオン (二次) が発生する。これらのイオンを質量分析することにより、元素分析が可能となる。

テスラ (Tesla) :

厳密には磁束密度の単位であるが、しばしば磁界の大きさを表す単位として用いられる。1 テスラは1万ガウスに等しい。

超伝導マグネット :

超伝導線で巻かれた電磁石のこと。超伝導状態では電気抵抗がゼロなので電力損失なしで強い磁界を定常的に発生できる。

パルスマグネット :

放電により大電流を瞬間的に流して、強い磁界をパルスのに発生する電磁石のこと。

RRR :

室温での電気抵抗率と注目している温度での電気抵抗率との比。

チタン合金の疲労軟化，疲労強化挙動と電顕組織に関する研究

経常研究

力学特性研究部

貝沼紀夫，森藤文雄，高橋順次，宗木政一

平成6年度～平成8年度

要 約

航空・宇宙や海洋などの先端的技術分野では，軽くて強い，すなわち比強度の高い材料が必要とされている。

高比強度材の一つであるチタン (Ti) は軽くて強く，また耐食性がよいことから，航空機，ロケット，深海用の耐圧殻，火力発電用タービン，さらに最近では自動車，単車などに用いられるようになり，今後一層の性能向上が期待される材料である。しかし日本におけるチタンの用途は純チタンが90%以上であり，残りは Ti-6Al-4V 合金であり， β 型合金は殆ど使われていない。これら純チタンとチタン合金の疲労挙動と微細組織の関係についての研究は少ない。

疲労試験において，疲労試験後の引張り強度が疲労試験前の強度より低い場合を，一般的に疲労軟化と呼んでおり，逆に強度が高い場合を，疲労硬化と呼んでいる。

本研究は高比強度材料であるチタン材料に注目し，純チタン (α 型，HCP)，Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金 (β 型，BCC) 及び Ti-6Al-4V 合金 ($\alpha + \beta$ 型，HCP+BCC) の3種のチタン材料を用いた。これらチタン材料の疲労硬化，疲労軟化挙動と透過電顕組織の関係を，結晶系依存性と疲労の応力比依存性について検討し，これら挙動の機構を明らかにすることを目的に行った。その研究内容は，1) 純 Ti の疲労挙動と微細組織，2) Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の疲労挙動と微細組織，3) Ti-6Al-4V 合金の疲労挙動と微細組織，の3つの研究を行った。焼鈍材については疲労硬化挙動を，加工材については疲労軟化挙動を調べ，得られた結果をまとめると次のようになる。

疲労の最大応力と破断繰返し数の関係 (S-N 曲線) から，疲労強度は純チタンと β 型チタン合金では焼鈍材より加工材の方が高い。しかし Ti-6Al-4V 合金では疲労強度は殆ど同じであった。また疲労強度の応力比依存性では，いずれのチタン材料ともに $R = -1$ の方が $R = 0.1$ よりも疲労強度が低かった。

これらチタン材料の中で，疲労軟化と疲労硬化が認められたのは純チタンであり，疲労軟化のみが認められたのは β 型チタン合金であり，Ti-6Al-4V 合金 ($\alpha + \beta$ 型) では疲労硬化も疲労軟化も認められなかった。この純チタンで疲労軟化挙動が認められたのは六方晶金属として初めてのことである。

透過電顕観察によると疲労硬化状態では低応力側では転位ループやもつれた転位が，高応力側では高密度転位組織と部分的な明瞭なセル組織が観察された。疲労軟化状態では明瞭なセル組織が部分的な観察された。これらのことから疲労硬化挙動は種々の転位密度の増加によるものである。また疲労軟化挙動は加工状態の高密度の転位組織が疲労変形で転位の再配列が行われ，部分的な明瞭なセル組織などを形成し，転位密度の低下によるものである。

Ti-6Al-4V 合金で疲労硬化，疲労軟化挙動が認められなかったのは，加工材の強度が高くなり，すなわち加工硬化率が低い材料であったことと，2相析出状態であったことによりこれら挙動の検出が困難であったと考えられる。

1 緒言

チタン (Ti) は軽くて強く，また耐食性がよいことから，航空機，ロケット，深海用の耐圧殻，火力発電用タービン，さらに最近では自動車，単車などに用いられるようになり，今後一層の性能向上が期待される材料である。なかでも， β 型チタン合金 (体心立方晶) は冷間加工性に優れていることから特に注目されている。しかし日本におけるチタンの用途は純チタンが90%以上であり，残りは Ti-6Al-4V 合金であり， β 型合金は殆ど使われていない。これら純チタンとチタン合金の疲労挙動と微細組織の関係についての研

究は少ない。疲労試験において，疲労試験後の引張り強度疲労試験前の強度より低い場合を，一般的に疲労軟化と呼んでおり，逆に強度が高い場合を，疲労硬化と呼んでいる。

疲労軟化挙動は純アルミニウム (1)～(3)，純銅 (4) 及び純鉄 (5) などで認められている。しかし純チタンとチタン合金の疲労軟化と疲労硬化に注目した研究は殆どない。

そこで本研究では，チタン合金の疲労軟化，疲労硬化挙動が現れる条件を調べるために，これら挙動の結晶系依存性 (α 型， β 型， $\alpha + \beta$ 型)，応力比 ($R = -1$ ， $R = 0.1$) 依存性などを系統的に調べ，透過電顕組織観察と併せて，

疲労軟化、疲労硬化機構を明らかにすることを目的としている。

1. 1 試料の作製と実験方法

チタン材料として3種用意した。 α 型チタン（HCP）として純チタン、 β 型チタン（BCC）としてTi-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金（HCP+BCC）としてTi-6Al-4V 合金（6-4合金）を用意した。純チタン（JIS 第2種）と6-4合金は市販の30φ棒材を購入した。 β 型チタン合金はプラズマ・電子ビーム溶解炉で約5Kgのインゴットを溶製し、BBK 熱間プレス及び熱間圧延で40mmφ丸棒状試料を作成した。1073K、1.8Ksの再結晶熱処理後、冷間溝圧延により30mmφの棒状に圧延した。これらの棒材を焼鈍処理をした後、冷間溝圧延した。これから図1に示す形状の疲労試験片を作製した。純チタンとTi-6Al-4V 合金は平行部5φ×10mmの、 β 型チタン合金は平行部4φ×8mmの試験片を作製した。

疲労試験前の処理条件は表1にまとめて示すように、焼鈍材と加工材の2種類で、焼鈍材では疲労硬化挙動を、加工材では疲労軟化挙動を調べた。

疲労試験は東京衡機製のハイドロパルス PS10型の油圧型疲労試験機（動的最大応力：±8 ton）を用い、軸加重

制御により、周波数は4ヘルツ（Hz）、応力比は $R = -1$ （引張り－圧縮）と $R = 0.1$ （引張り－引張り）の条件で行った。

疲労破断後の試験片から平行部に垂直に切断し、これら試料の硬さ測定、光学顕微鏡観察、SEM 観察、透過電顕観察を行った。

2 結果

2. 1 疲労試験前の引張り性質

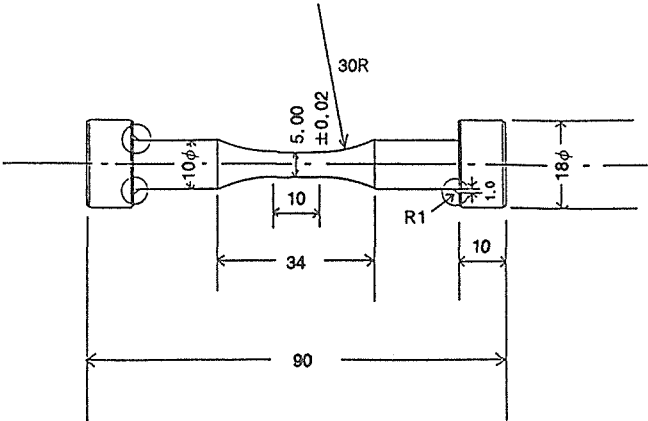
各種チタン材料の疲労試験前の引張り性質と硬さ測定結果を表2に示す。焼鈍材と比較すると、純チタンが最も強度が低い伸びと加工硬化率は最も高い。他の2種のチタン合金は加工硬化率が低く、伸びも比較的低い。加工材と焼鈍材の硬度差は純チタンが最も大きく、Ti-6Al-4V 合金が最も小さい。

表1 各種チタン材料の焼鈍と加工処理条件

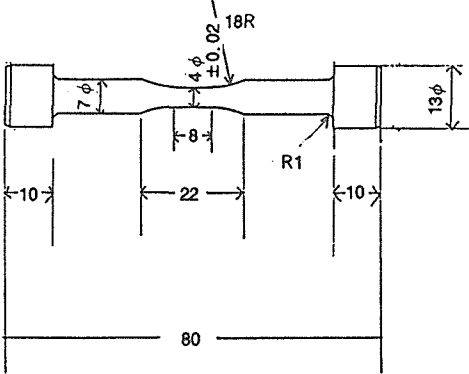
材 料	焼 鈍 材	加 工 材 溝圧延 (%)
純 T i	700℃ 0.5h	68
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	800℃ 0.5h	64
Ti-6-Al-4V	等軸組織処理 900℃ 1h A.C 700℃ 2H A.C	56

表2 各種チタン材料の疲労試験前の引張り性質

試 料	条 件	$\sigma_{0.2}$ (Kg/mm ²)	σ_b (Kg/mm ²)	ϵ (%)	H _v
純チタン	焼鈍材	35.5	42.9	32	164
	加工材 (68%)	67.7	76.6	13	242
Ti-6Al-4V	焼鈍材	92.8	103.6	12	328
	加工材 (56%)	115.3	127.2	5	336
Ti-3Al-8V-6Cr -4Mo-4Zr	焼鈍材	82.2	83.1	20	274
	加工材 (64%)	106.1	107.3	4	343



(a) 疲労試験片（5φ用）



(b) 疲労試験片（4φ用）

図1 疲労試験片の形状

2. 2 純チタンの疲労挙動と微細組織

まず純チタンを用い、引張り－圧縮 ($R=-1$) の疲労試験が可能な最適最小試験片の形状を図1のように平行部 4ϕ の形状で確立した。

純チタンの最大応力と破断繰返し数の関係 (S-N 曲線) を図2に示す。疲労強度は焼鈍材よりも加工材の方が高く、また応力比 $R=-1$ (引張り－圧縮) の方が $R=0.1$ (引張り－引張り) よりも疲労強度が低かった。

疲労破断後の平行部の硬さ変化を図3に示す。焼鈍材の $R=-1$ の試験ではいずれの応力でも極く僅かな疲労硬化が認められたが、 $R=0.1$ の試験では高応力側でのみ僅かな疲労硬化が認められた。一方、加工材では応力比に関係なく極く僅かな疲労軟化が認められた。

疲労試験前の光顕組織を写真1に示す。焼鈍材は等軸状の再結晶組織を、加工材は結晶粒が長く伸び、深くエッチングされた加工組織が認められる。疲労破断後の光顕組織では疲労試験を示す顕著な変化は認められなかった。

透過電顕観察による、焼鈍材の $R=-1$ と $R=0.1$ の結果を写真2、3にまた加工材の結果を写真4に示す。焼鈍材の $R=-1$ の疲労試験では低応力側では転位密度が低く部分的に転位ループが、また高応力側では転位密度の高いセル境界と転位密度の低いマトリックスから形成される明瞭なセル組織が部分的に観察された。焼鈍材の $R=0.1$ の疲労試験では低応力側では転位密度の低いもつれた転位が、高

応力側では転位密度の高い加工転位組織がみとめられ、明瞭なセル組織は観察されなかった。

一方、加工材の $R=-1$ の疲労試験では疲労前の比較的均一な加工転位組織が疲労軟化を示した状態の組織は転位密度が低くなった明瞭なセル組織が部分的に観察された。 $R=0.1$ の疲労試験では明瞭なセル組織は観察されなかった。

このような明瞭なセル組織は結晶系が面心立方晶 (FCC) である純銅や純アルミニウム、体心立方晶 (BCC) である純鉄などで疲労軟化挙動が認められており、これはすべり系が沢山あることと、積層欠陥エネルギーが高く、容易に転位がクロススリップし易いために、加工で導入された高密度の転位組織が疲労により転位の再配列が行われ転位密度を低くするためと考えられている。純チタンは六方晶金属であり、変形のすべり系が基底面と少ないために疲労軟化は起こらないと考えられていた。しかし僅かではあるが疲労軟化挙動が認められ、それを示す転位密度を小さくした明瞭なセル組織が認められた。

2. 3 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の疲労挙動と微細組織

β 型チタン合金である Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の最大応力と破断繰返し数の関係 (S-N 曲線) を図4に示す。

疲労強度は焼鈍材よりも加工材の方が高く、応力比 $R=-1$ (引張り－圧縮) の方が $R=0.1$ (引張り－引張り) よりも低かった。疲労破断後の硬さ変化の結果を図5に示す。焼鈍材では疲労試験の応力比に関係なく、疲労硬化は殆ど認められなかった。一方加工材では応力比 $R=-1$ の疲労試験のみに僅かな疲労軟化挙動が認められた。

疲労破断後の光顕組織では、写真5に示すように焼鈍材、加工材のいずれも、応力比 $R=-1$ の高応力側のみに強くエッチングされる直線状の組織が観察された。透過電顕観察では写真6、7に示すように、焼鈍材の応力比 $R=-1$ の低応力側では転位ループが観察された。加工材の応力比 $R=-1$ の高応力側で僅かな疲労軟化を示す状態での組織は

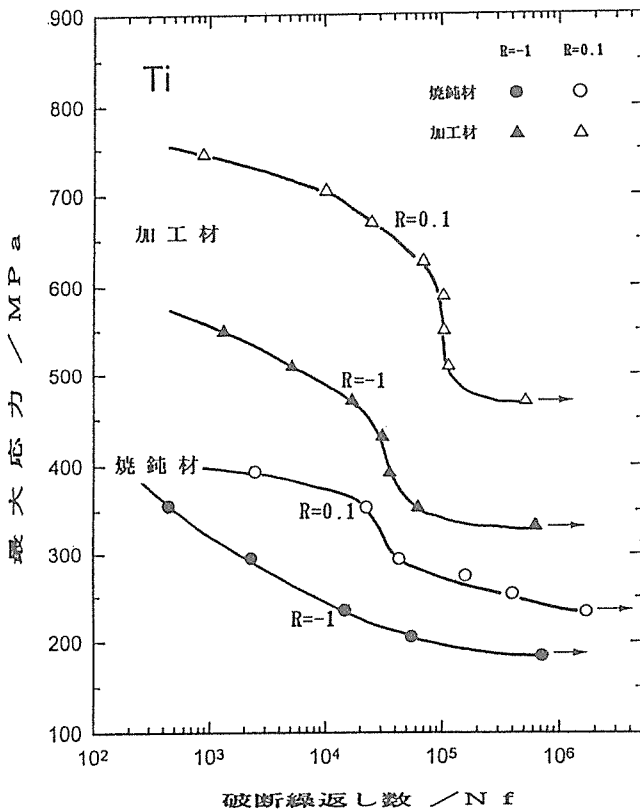


図2 純Tiの焼鈍材と加工材の疲労 S-N 曲線

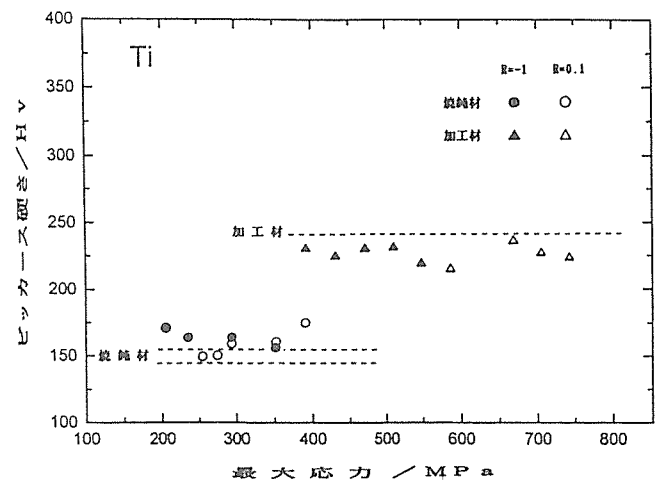
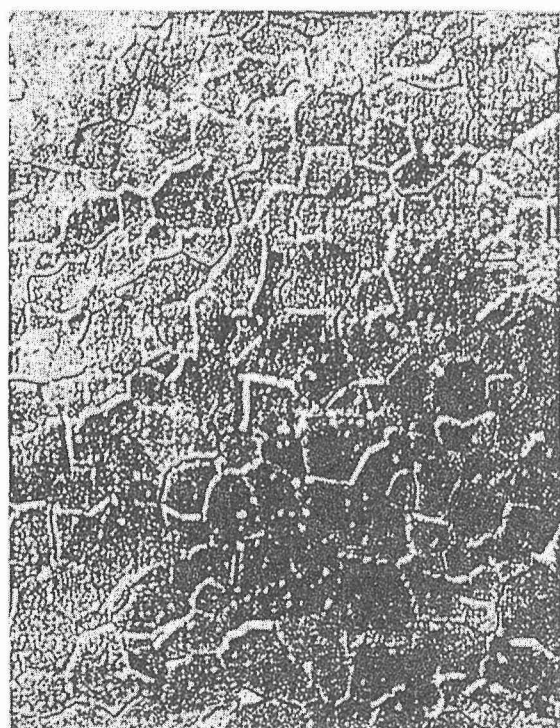
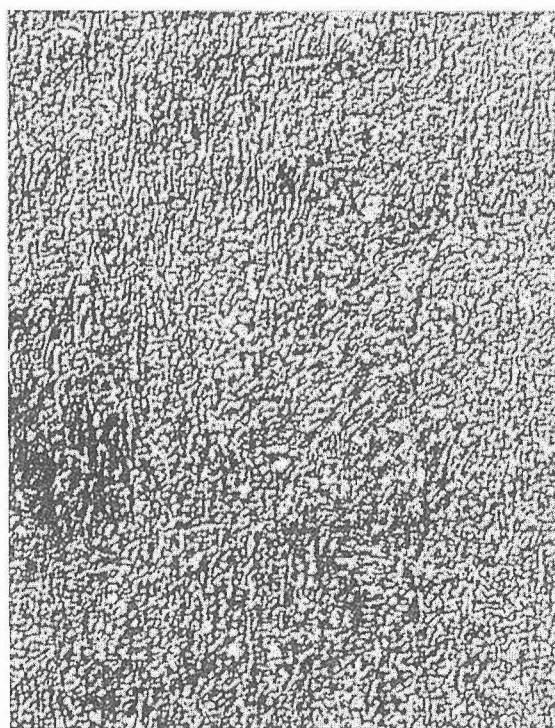


図3 純Tiの疲労破断後の硬さと最大応力の関係

50 μ

焼 鈍 材



加 工 材

純Ti

写真1 純Tiの光学顕微鏡組織

加工転位組織が観察されるのみで、純チタンで観察されたような疲労軟化を示す明瞭なセル組織は観察されなかった。

本合金は β 型チタン合金で、体心立方晶(BCC)金属であり、すべり系が沢山あることからこの合金が最も疲労軟化挙動を示すものと当初は考えていた。しかし結果はすべり系の少ない純チタンと同程度の疲労軟化を示すにすぎなかった。ただ単に結晶系がBCC金属材料であれば疲労軟化が顕著に現れるとは言えないことをこの結果は示している。他のBCC金属材料の疲労軟化挙動と比較するなど今後の研究課題である。

2. 4 Ti-6Al-4V 合金の疲労挙動と微細組織

$\alpha + \beta$ 型チタン合金であるTi-6Al-4V合金の疲労試験で得られた最大応力と破断繰返し数の関係(S-N曲線)を図6に示す。

疲労の応力比 $R = -1$ と $R = 0.1$ のいずれにおいても、同じ応力比の疲労試験では焼鈍材と加工材は殆ど同一のS-N曲線を示す。また疲労強度は応力比 $R = -1$ の方が $R = 0.1$ よりも相当低い。

一方、疲労破断後の平行部硬さ測定結果を図7に示す。この材料は疲労試験前の焼鈍材と加工材の硬さの差が極めて小さい。そのためその後の疲労試験後の硬さの変化から

は疲労硬化、疲労軟化の挙動を認めることは出来なかった。

疲労試験前の走査型電顕観察結果を写真8に示す。焼鈍材では等軸状の組織が認められ、黒く観察されるのが等軸状の α 相であり、パーライト状の粒は β 相内に α 相がパーライト状に析出したものである。加工材ではこれらの組織が変形されている状態が認められる。写真に示さなかったが、疲労破断後のSEM観察では大きな変化は認められなかった。

透過電顕観察によると、焼鈍材では比較的転位密度の低い焼鈍組織が、加工材では転位密度の多くなった加工組織が観察された。しかし焼鈍材の疲労後の組織は多少転位密度が高くなる程度であり、また加工材の疲労破断後の組織は純チタンに認められた疲労軟化を示す明瞭なセル組織は観察されなかった。

$\alpha + \beta$ 型チタン合金のTi-6Al-4V合金は焼鈍材と加工材の硬さの差が小さく、すなわち加工硬化率が低いために疲労硬化及び疲労軟化挙動を明確に検出することが出来なかった。

組織的に見ても等軸状組織の β 粒内に α 相がパーライト状に析出しているため析出硬化状態でありマトリックスが変形しにくい状態であり、疲労硬化及び疲労軟化挙動を検

焼鈍材 $R = -1$

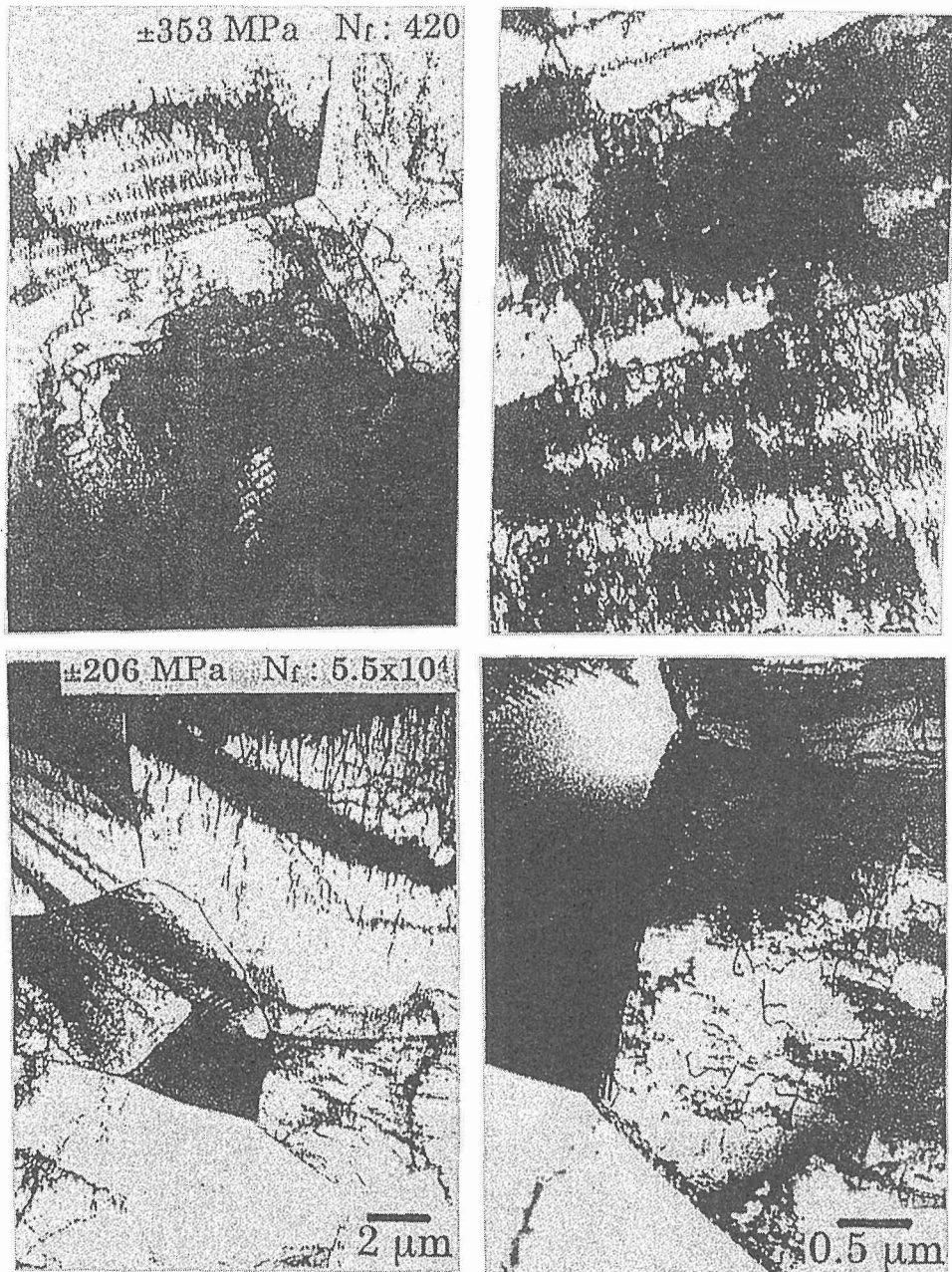


写真2 純Ti焼鈍材の $R = -1$ 疲労破断後の透過電顕組織

討するには適切でなかったと考えられる。

結言

本研究は高比強度材料であるチタン材料に注目し、純チタン (α 型, HCP), Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金 (β 型, BCC) 及び Ti-6Al-4V 合金 ($\alpha + \beta$ 型, HCP+BCC) の3種のチタン材料を用いた。これらチタン材料の疲労硬化、疲労軟化挙動と透過電顕組織の関係を、結晶系依存性と疲労の応力比依存性について検討し、これら挙動の機構を明らかにすることを目的に行った。その研究内容は、1) 純

Ti の疲労挙動と微細組織, 2) Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の疲労挙動と微細組織, 3) Ti-6Al-4V 合金の疲労挙動と微細組織, の3つの研究を行った。焼鈍材については疲労硬化挙動を、加工材については疲労軟化挙動を調べ、得られた結果をまとめると次のようになる。

疲労の最大応力と破断繰返し数の関係 (S-N 曲線) から、疲労強度は純チタンと β 型チタン合金では焼鈍材より加工材の方が高い。しかし Ti-6Al-4V 合金では疲労強度は殆ど同じであった。また疲労強度の応力比依存性では、いずれのチタン材料ともに $R = -1$ の方が $R = 0.1$ よりも疲

焼鈍材 $R=0.1$

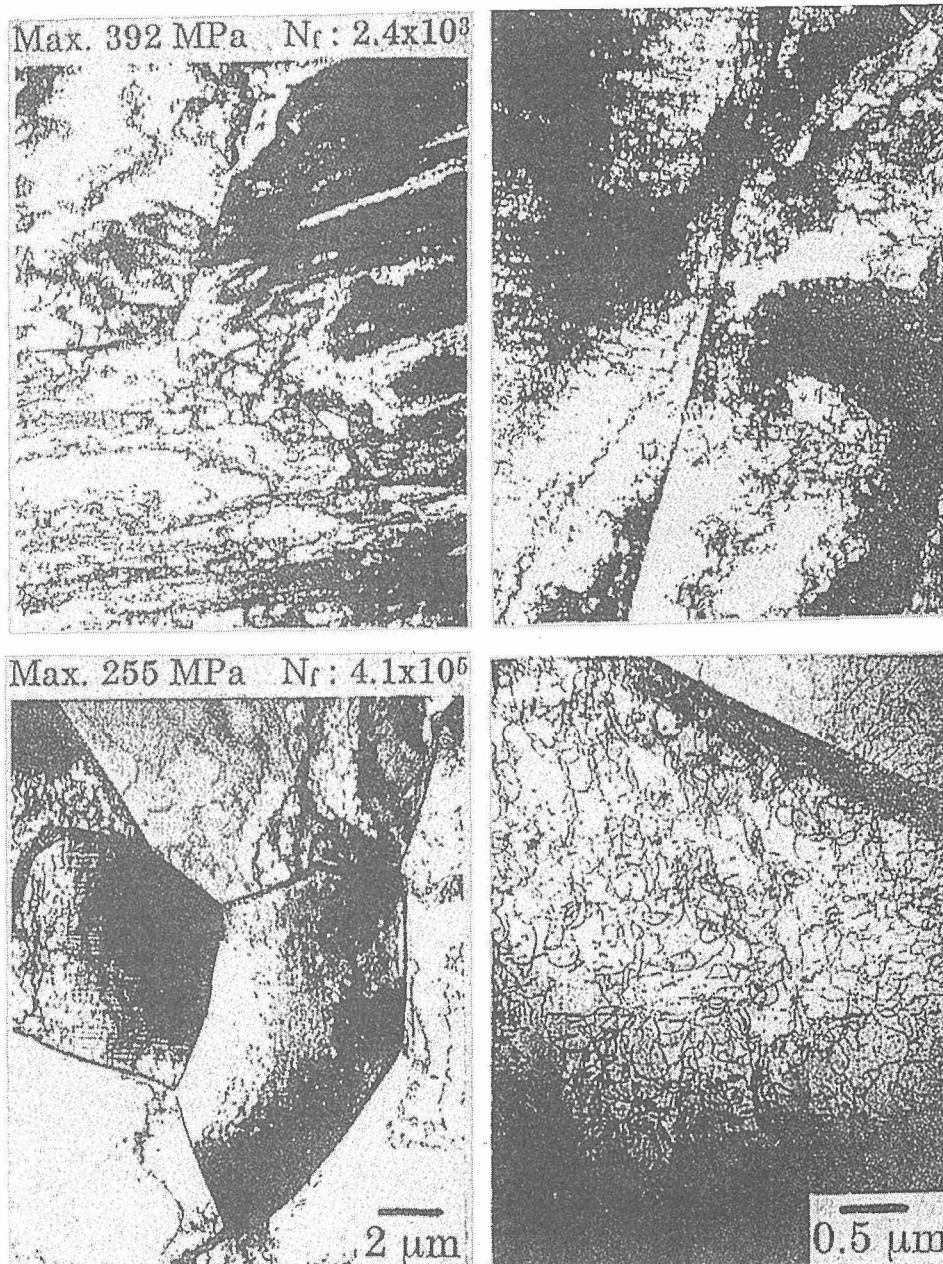


写真3 純Ti焼鈍材の $R=0.1$ 疲労破断後の透過電顕組織

疲労強度が低かった。

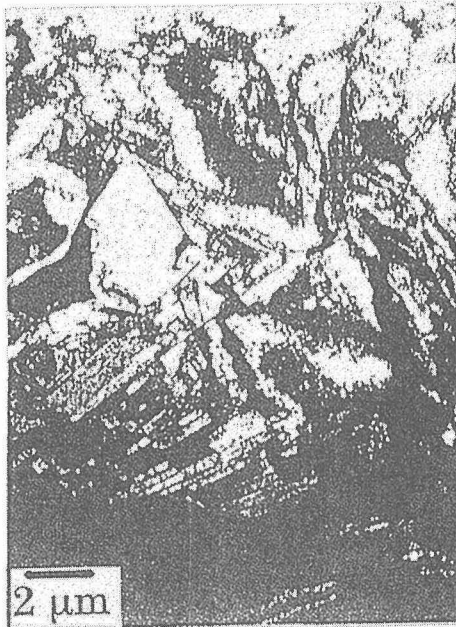
これらチタン材料の中で、疲労軟化と疲労硬化が認められたのは純チタンであり、疲労軟化のみが認められたのは β 型チタン合金であり、Ti-6Al-4V合金($\alpha+\beta$ 型)では疲労硬化も疲労軟化も認められなかった。この純チタンで疲労軟化挙動が認められたのは六方晶金属として初めてのことである。

透過電顕観察によると疲労硬化状態では低応力側では転位ループやもつれた転位が、高応力側では高密度転位組織と部分的な明瞭なセル組織が観察された。疲労軟化状態で

は明瞭なセル組織が部分的な観察された。これらのことから疲労硬化挙動は種々の転位密度の増加によるものである。また疲労軟化挙動は加工状態の高密度の転位組織が疲労変形で転位の再配列が行われ、部分的な明瞭なセル組織などを形成し、転位密度の低下によるものである。

Ti-6Al-4V合金で疲労硬化、疲労軟化挙動が認められなかったのは、加工材の強度が高くならず、すなわち加工硬化率が低い材料であったことと、2相析出状態であったことによりこれら挙動の検出が困難であったと考えられる。

加工材 $R = -1$



加工材 $R = 0.1$

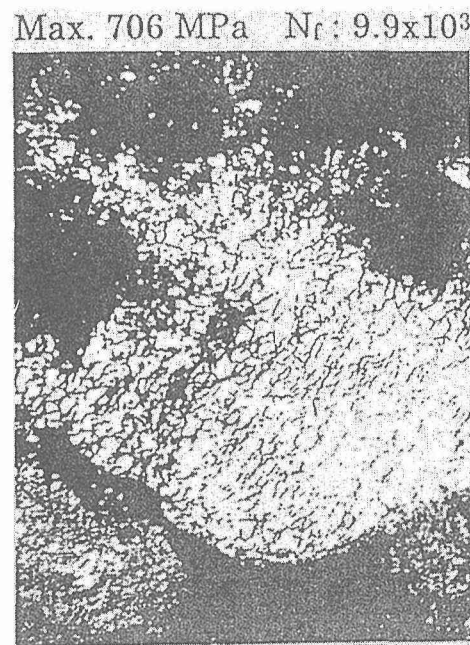


写真4 純Ti加工材の疲労破断後の透過電顕組織

参考文献

- 1) Dislocation Arrangement in Aluminium Deformed in Tension or by Fatigue, R. L. Segall and P. G. Partridge, Philosophical Magazine, 4(1959): 912-919.
- 2) Development of Substructure in Polycrystalline Aluminum During Constant-Strain Fatigue, J. C. Grosskreutz, Journal of Applied Physics, 34(1963): 372-379.
- 3) Substructure and Fatigue Fracture in Aluminum, J. C. Grosskreutz and P. Waldow, Acta Metallurgica, 11(1963): 717-724.
- 4) Fatigue of Copper Polycrystals at Low Plastic Strain Amplitudes, K. V. Rasmussen and O. B. Pedersen, Acta Metallurgica, 28(1980): 1467-1478.
- 5) Cyclic Deformation of Ferritic Steel-I. Stress-Strain Response and Structure Evolution, H. J. Roven and E. Nes,

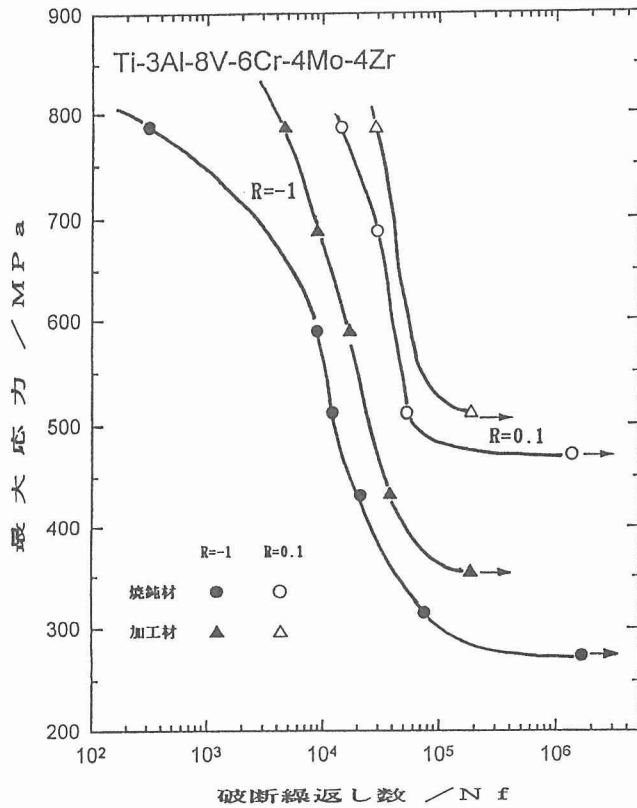


図4 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の疲労 S-N 曲線

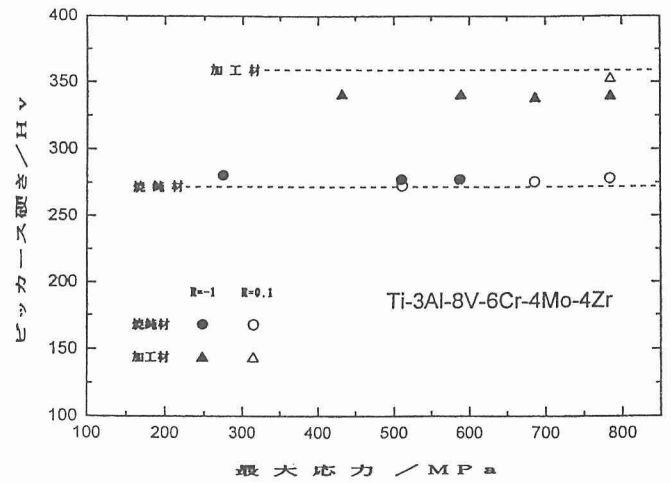


図5 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の疲労破断後の硬さ変化

焼鈍材



$\pm 80 \text{ Kg/mm}^2$, 120 Nf 50μ

加工材

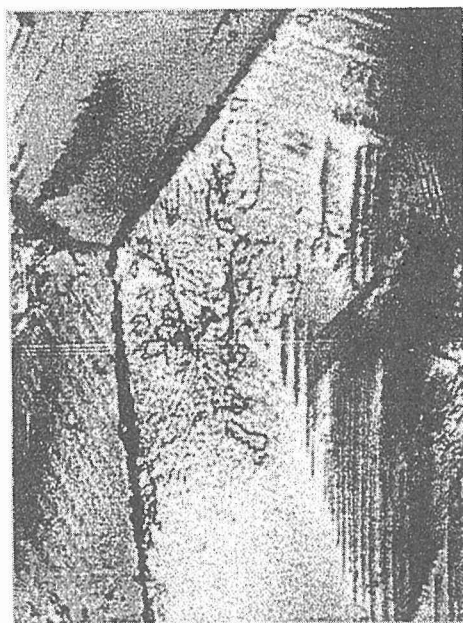


$\pm 80 \text{ Kg/mm}^2$, 4.4×10^3 Nf

写真5 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の疲労破断後の光学顕微鏡組織

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr

焼鈍材



0.5 μ m

$R=-1$, $\sigma=510\text{MPa}$, $N_f=1.2 \times 10^4$

$\sigma=588\text{MPa}$, $N_f=8.7 \times 10^3$

写真6 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金焼鈍材の疲労破断後の透過電顕組織

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr

加工材



2 μ m

$R=-1$, $\sigma=686\text{MPa}$, $N_f=8.7 \times 10^3$

$\sigma=588\text{MPa}$, $N_f=1.7 \times 10^4$

写真7 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金加工材の疲労破断後の透過電顕組織

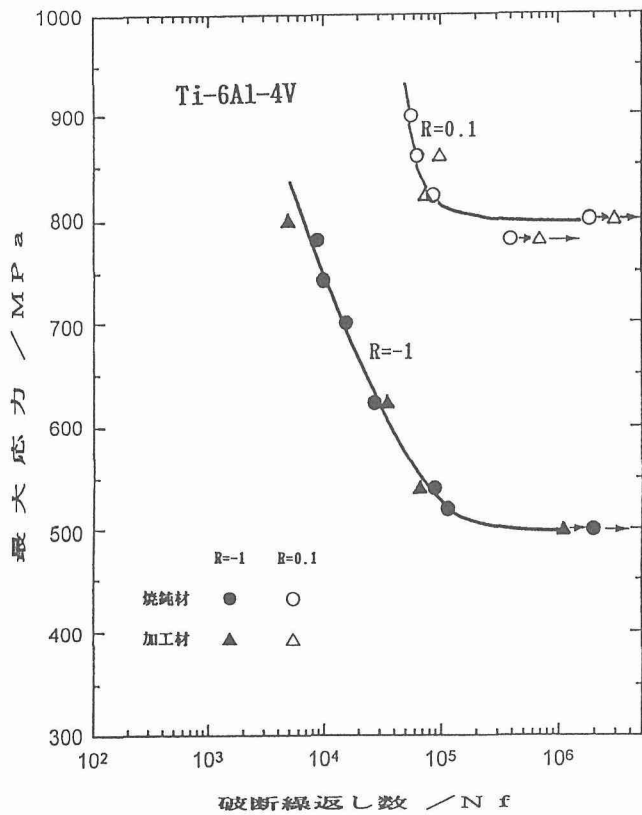


図6 Ti-6Al-4V 合金の疲労 S-N 曲線

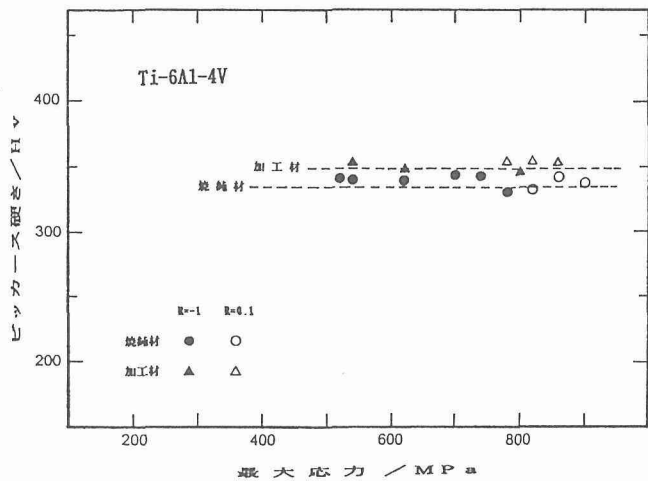
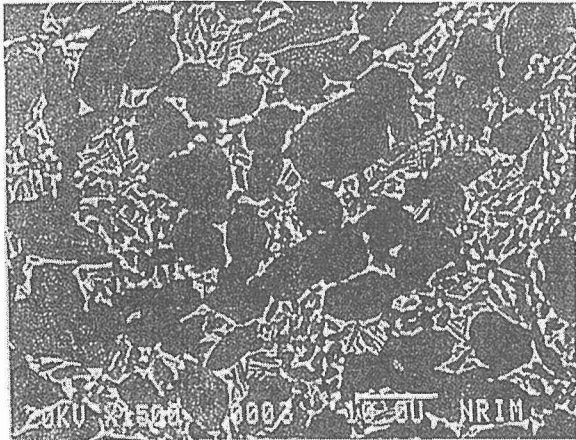
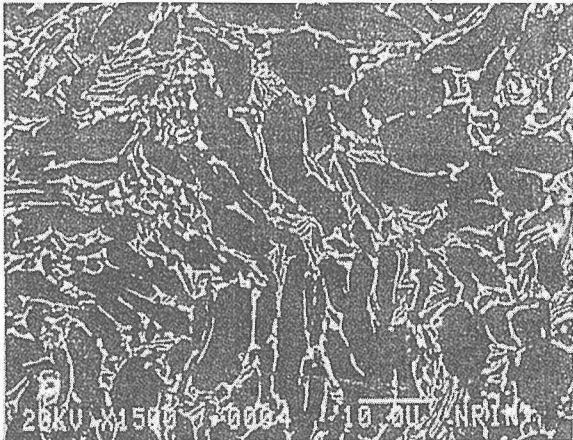


図7 Ti-6Al-4V 合金の疲労破断後の硬さ変化

焼 鈍 材



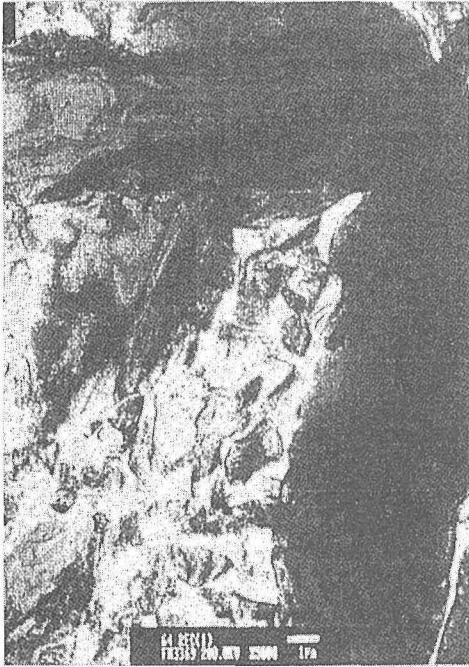
加 工 材



1011

写真8 Ti-6Al-4V 合金の焼鈍材と加工材のSEM組織

焼鈍材



加工材



写真9 Ti-6Al-4V合金の焼鈍材と加工材の透過電顕組織

Acta metall. mater., 39(1991): 1719-1733.

研究発表

(口頭)

- 1) Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の析出挙動，森藤文雄，高橋順次，貝沼紀夫，日本金属学会，H6.10
- 2) Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の析出挙動に及ぼすSi添加の影響，貝沼紀夫，森藤文雄，高橋順次，日本金属学会，H7.4
- 3) The effect of silicon addition on the microstructure and the aging behavior of Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr alloy, F. Morito, S. Muneki, J. Takahashi and T. Kainuma, The 8th world conference on Titanium, Birmingham, UK, 1995.10
- 4) 純Tiの疲労挙動と電顕組織，森藤文雄，高橋順次，宗木

政一，貝沼紀夫，日本金属学会，H8.9

- 5) Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金疲労挙動と微細組織の特徴，森藤文雄，高橋順次，宗木政一，貝沼紀夫，日本金属学会，H9.3.
- 6) Ti-6Al-4V合金の疲労挙動と微細組織，森藤文雄，高橋順次，宗木政一，貝沼紀夫，日本金属学会，H9.9.

(誌上)

- 1) The effect of silicon addition on the microstructure and the aging behavior of Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr alloy, F. Morito, S. Muneki, J. Takahashi and T. Kainuma, Proceedings of the 8th world conference on Titanium, 1995, p2494.

塑性変形の環境依存性に関する研究

研究員等積算庁費

力学特性研究部

浜野隆一

平成6年度～平成8年度

要 約

大気または3.5%食塩水環境下で、鉄単結晶および鋼の疲労試験を行い、疲労き裂の発生および初期成長過程と環境脆化の関係を検討した。環境脆化は疲労き裂のステージⅠからステージⅡへの遷移として観察された。本結果は水素による結合強度脆化説では説明できない。切欠き底近傍に集積した侵入水素が二次すべり転位を増殖させ同時、または交互にすべりを繰り返すことにより、疲労き裂がステージⅠからステージⅡへ早期遷移し、疲労寿命は低下する考えられる。腐蝕疲労寿命の環境脆化感受性を低下させるための組織として、整合粒子の一部を非整合粒子で置きかえることの有効性を検討した。

1 緒言

構造材料が繰り返し変形を受けて塑性ひずみが局所的に集中すると、疲労き裂が試料表面近傍に発生し、それが材料内部へと進展してゆく。このような疲労き裂の発生・進展挙動は腐食環境下で加速されるため、疲労寿命が極端に低下することが良く知られている。腐蝕疲労強度を改善するためには、腐蝕環境が材料の繰返し変形挙動ならびにき裂発生過程におよぼす影響を調べる必要がある。

疲労き裂は固執すべり帯 (PSBs)¹⁾や固執リュエグス帯 (PLBs)²⁾、すべり帯が衝突する結晶粒界に生じる³⁾。この初期き裂はひきつずき二段階の過程—ステージⅠ (すべり面にそうせんだ型の破壊) で進展し、ステージⅡ (外部荷重に垂直な進展をする引張型の破壊) のへ遷移し最終破断に至る。ステージⅠからⅡへの疲労き裂伝播の遷移は単結晶あるいは多結晶材料を用いて、ひずみ振幅、結晶方位、均一あるいは不均一変形挙動、結晶粒界構造の役割を調べた結果によれば、き裂つが成長すると、き裂先端あるいは結晶粒界が進展の障害となり、そこに幾つかのすべり系が誘発されて、き裂は主すべり面からずれ外部負荷に垂直方向に成長する。ステージⅠからⅡへの疲労き裂の遷移には二次すべりが重要な役割をすることになる⁴⁾。

疲労強度におよぼす環境の影響に関する過去の研究は、ステージⅡ過程に関して行われてきた。一方、ステージⅠ型の疲労き裂の発生および成長、疲労き裂のステージⅠからⅡへの遷移過程におよぼす環境の影響については研究が少ない。

本研究では、鉄単結晶を用いて、大気または3.5%食塩水水溶液で疲労試験をおこない、繰返し変形挙動におよぼす環境の影響を調べて、疲労環境下の疲労き裂のステージⅠからⅡへの早期遷移を明らかにし、また、この疲労き裂の早期遷移は水素脆化の指標になることを示し、環境脆

化感受性を少なくするための組織を検討し、腐食疲労強度を改善するための組織調整法を提案する。

2 実験方法

2. 1 疲労き裂遷移に関する実験方法

供試材は2種類の高強度鋼、HT-80鋼およびSNCM439鋼とした。その化学組成 (重量%) は以下の通り、HT-80鋼 ; C 0.11, Ni 0.77, Cr 0.68, Mo 0.44, Mn 1.01, Si 0.19, P, S, <0.003, 残り Fe。SNCM439鋼 ; C 0.39, Ni 1.78, Cr 0.81, Mo 0.26, Mn 0.71, Si 0.25, P, S<0.003, 残り Fe。

試験に先立ち、SNCM439鋼は1473Kで3.6ks溶体化し、753Kで13.2ksの焼き戻し処理後に、疲労試験片を採取した。HT-80鋼は市販鋼をもちいた。HT-80鋼及びSNCM439鋼の結晶粒径は、それぞれ30.6umおよび294.8um、引張り強度はそれぞれ852および1264MPaであった。

き裂進展遷移観察用試験片として、半径0.65mm、深さ12.5mmの切欠き付き板状試験片 (0.5cm厚み×5.0cm幅×20.0cm長さ) を用い、90vol%の酢酸と10vol%の過塩素酸溶液で電解研磨仕上げした。

疲労試験は、応力比が0.1、3.5%NaCl水溶液では1Hzおよび大気中では15Hzの正弦波波形の繰返し周波数、定荷重条件で油圧サーボ試験機を用いて行った。試験環境は相対湿度が50%の大気および3.5%のNaCl水溶液で、試験温度はいずれの環境でも295±1Kである。NaCl水溶液は1分間に200ml流量で試験槽と恒温槽の間で循環した。腐食疲労試験に先立ち銀/塩化銀電極 (飽和塩化カリウム) に対して-1.2Vのカソード電位をポテンシオスタットにより無負荷状態で3.6ks与え、その後直ちに同一分極下で疲労試験を行った。与えたくり返し荷重は105回のくり返しで切り欠き底から2.0mmのき裂が発生するように与えた。試験条件の詳細は表1に示す。試験温度は295K、大気環

表 1 SEM 観察のための疲労試験条件

	Laboratory Air			3.5 Pct NaCl Solution		
	Stress Amplitude (MPa)	Number of Cycles (Cycles)	Crack Length (mm)	Stress Amplitude (MPa)	Number of Cycles (Cycles)	Crack Length (mm)
HT80	59.2*	12.2×10^4	2.65	47.7	7.1×10^4	2.40
SNCM439	103.8**	9.2×10^4	2.00	52.5	3.4×10^4	1.68

*,** Given as fatigue limits divided by an elastic stress concentration factor for 5.3¹²¹¹ of the present specimen. Fatigue limits for HT80 and SNCM439 steels are 314 and 550 MPa, respectively.

境試験では、15Hz のくり返し周波数、3.5%食塩水環境では1 Hz とした。3.5%食塩水環境で疲労試験をする前に、無負荷状態で86.4ks の銀・塩化銀電極に対して-1.2V のカソード電位を与えた。HT80鋼およびSNCM439鋼の自然腐蝕電位はそれぞれ-413および-405mv とほぼ同じであった。

疲労き裂進展の遷移挙動は水素チャージ法に依存すると考えられるので、カソード分極法を変え調べた。2通りのチャージ法で調べた。1) 試験片に定電流法で $22A \cdot m^{-2}$ のカソード電流を無負荷で86.4ks 間与え、直ちに大気環境で疲労試験を行う。2) 1) と同一条件でカソード電流を与えた後、水溶液環境下で $22A \cdot m^{-2}$ のカソード電流を流しながら疲労試験を行う。疲労試験は350MPa の荷重振幅で行うほかは、先に示した方法で行った。

破面を走査型電子顕微鏡（SEM と略記）で観察した。

2. 3 単結晶疲労試験

用いた疲労試験片の平行部寸法が2.0mm 厚み×4.0mm 幅×6.0mm 長さで、その試料軸方位は二重すべりをする<013>方位である。その化学組成（重量%）C, O, P, S <0.002, Ni, Cu<0.005, Si, Mn<0.002, 残りFe。エメリー紙で研磨後、冷却した90vol%酢酸と10vol%過塩素酸の電解液ではば50um 研磨した。定変位疲労試験を行った。変位は島津製作所製差動トランスで測定した。全ひずみは変位を試験片の平行部で除して求めた。疲労試験は大気環境と-1.1V のカソード分極（銀・塩化銀電極）された3.5%食塩水環境で行った。いずれの環境下でも1 Hz の正弦波、応力比-1, 全ひずみ 5×10^{-3} である。水溶液環境で疲労試験を行う場合、試験片は無付加にて-1.1V のカソード電位（銀・塩化銀電極）で86.4ks 保持された後に疲労試験を行った。130回の繰り返し後、ノルマルスキー微分干渉法ですべり線の表面観察を行った。

3 実験結果

3. 1 疲労き裂のステージⅠからⅡへの遷移について

写真1 a と1 b は切り欠き底部から発生したき裂が大気環境下のSNCM439鋼について示した。疲労き裂は切り欠き部から発生し、繰り返し荷重に対して45度に進展した。さらに進展すると、疲労き裂は二つに分岐し、最終的に荷重軸に対して垂直方位になった。写真1 b は円孔切り欠き

に対する特性すべり線場を示す。 α と β のすべり線は対数ら線場であり、ここでは荷重軸にたいし反時計方向に鋭角をなすすべり線を α 線とした。これらのすべり線により、切り欠き近傍の最大せん断方向と純せん断ひずみ方向がわかる。写真1 a と1 b を比較することにより、疲労き裂はステージⅠ型で発生し、特性すべり線に沿い初期成長し、大略1 結晶粒程度内部へ進展することが分る。さらに、疲労き裂が成長すると、荷重軸に垂直なステージⅡへ遷移する。

写真2 にこのSNCM439鋼の破面を示す。写真2 b は写真2 a の破面に見られるリッジパターンに対応するエッチピットを示す。写真2 c はエッチピットの模式図で、すべり面が(011) すべり方向が<111>と仮定して示した。ステージⅠの破面はb.c.c. 鉄のすべり面と一致し、その進展方向はすべり方向であることがわかる。すなわち、ステージⅠの破面の特徴として、微細なリッジパターンが認められること、すべり方向<111>を持つ活動すべり面が励起されて、疲労き裂が発生し、巨視的には特性すべり線に沿って成長することが分る。

写真3 a と3 b は3.5%食塩水環境で得られたSNCM439鋼の疲労き裂の発生を示した。写真3 b には特性すべり線図に重ねた写真a の疲労き裂を示した。写真2 と3 から水溶液環境での疲労き裂発生と初期成長は、大気環境に比べ、疲労き裂のステージⅠからⅡへの遷移が早期に生ずることが分かる。この破面を写真4 に示す。破面にはステージⅠの特徴である直線状のリッジパターンは認められず、ステージⅡの特徴であるストライエーションが観察された。3.5%食塩水環境ではSNCM439鋼の疲労き裂は荷重軸に対して垂直方位に発生し成長する。

HT80鋼の結果を写真5 に示す。大気環境に比して、3.5%食塩水環境ではステージⅠの疲労き裂は明らかに短く、平均の結晶粒径より短かった。

表2 は切り欠き底部から発生したステージⅠ型の疲労き裂長さの試験片の厚み方向依存性を大気および3.5%食塩水環境試験で得られた結果を、HT80鋼およびSNCM439鋼について示した。表2 から分かるように、食塩水溶液環境では、ステージⅠの疲労き裂は平均結晶粒径よりも短くなる。

写真6 a と6 b は二つの方法で水素チャージされた

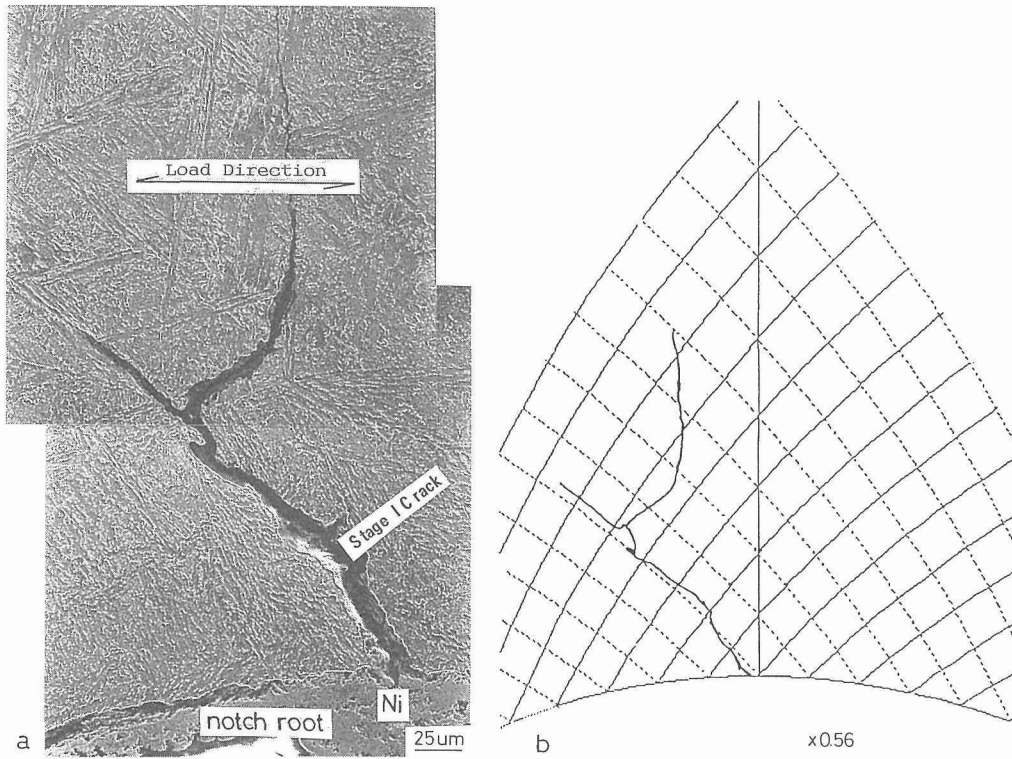


写真1 SNCM439鋼の切り欠き底近傍の疲労き裂進展を示す (a) SEM 写真, (b) 特性すべり線場, 大気環境試験

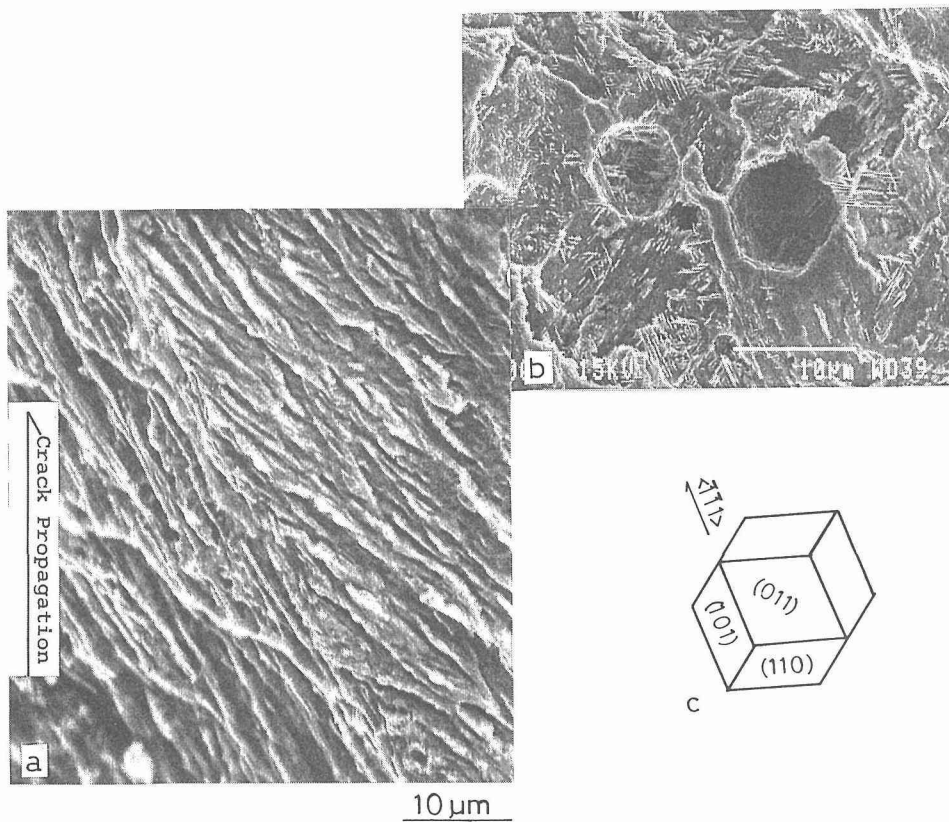


写真2 SNCM439鋼の切り欠き底部疲労き裂破面の (a) SEM 写真 (b) エッチピット, および (c) エッチピットの模式図, 3.5%食塩水溶液環境試験

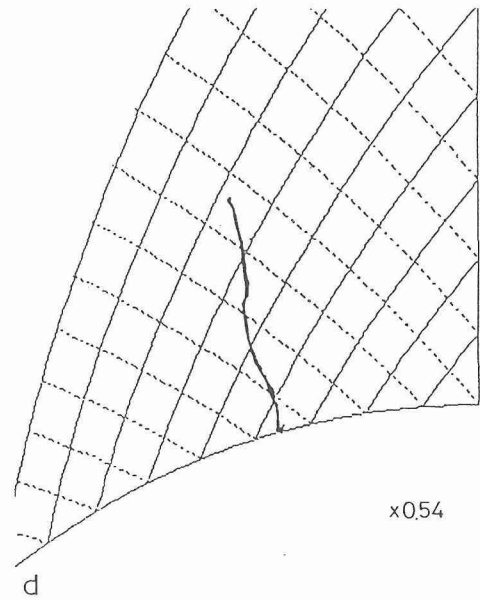
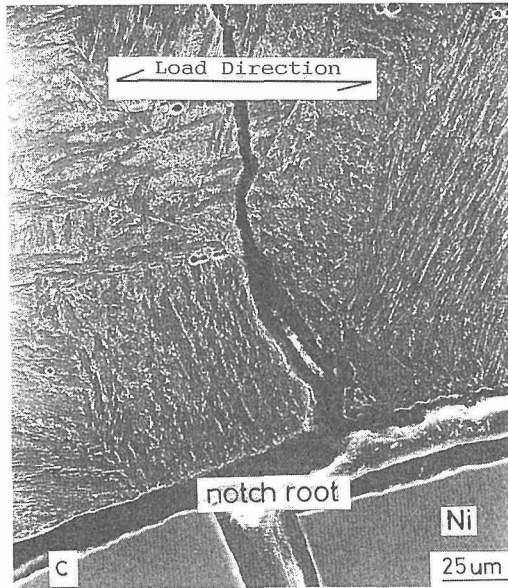


写真3 SNCM439鋼の切り欠き底近傍の疲労き裂進展を示す (a) SEM 写真, (b) 特性すべり線場, 3.5%食塩水溶液環境試験

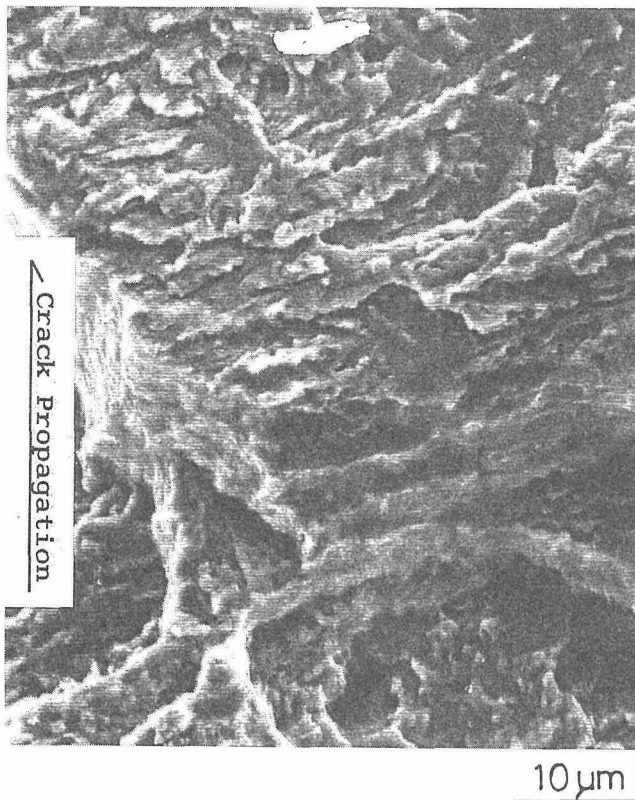


写真4 SNCM439鋼の切り欠き底部疲労き裂破面のSEM写真, 3.5%食塩水溶液環境試験

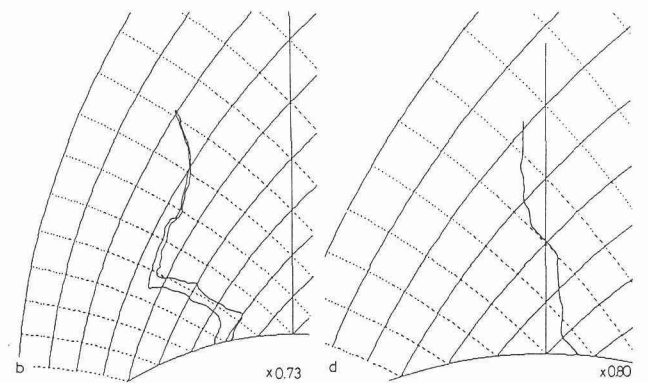
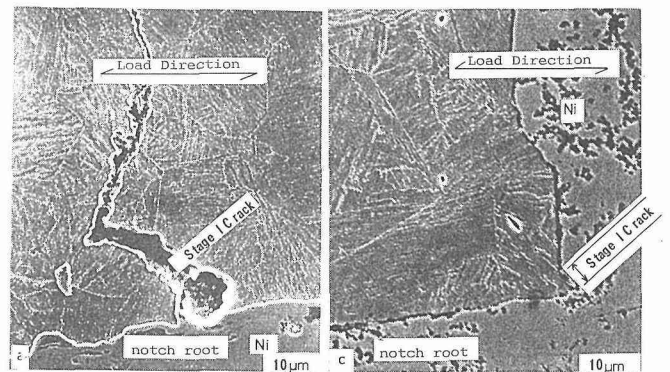


写真5 HT-80鋼の切り欠き底近傍の疲労き裂進展を示す SEM 写真と特性すべり線場, (a)と (b) 大気環境試験結果, (c)と (d) 3.5%食塩水溶液環境結果

SNCM439鋼の疲労き裂発生を示した。予備チャージ後試験中にチャージされた場合、疲労き裂は切り欠き底部から荷重軸にたいし垂直に発生し初期成長することが分かる。予備チャージ後、大気環境に移されて試験された場合、切り欠き底部から発生した疲労き裂は付加荷重に対して45度の方向に初期進展する。また、写真7には、予備チャージ後大気環境の疲労試験で得られた SNCM439鋼の破面を示す。前述のように（写真2 a），ステージⅠの特徴である直線状のリッジパターンが認められ、そのリッジ方位は b. c.c. 鉄のすべり方位<111>に一致する。すなわち、疲労き裂はステージⅠ型で発生初期進展する。従って、疲労き裂のステージⅠからステージⅡへの早期遷移は疲労破壊の環境脆化感受性と密接に関連していることが予想される。

3. 2 単結晶疲労試験結果

写真8には（0-31）面で観察した鉄単結晶のすべり線を示す。130回の繰り返し後、大気環境下のすべり面は（101）

表 2 ステージⅠ疲労き裂の切り欠き底からの長さを試験片の深さ方向で示す。大気および3.5食塩水溶液環境、HT-80鋼と SNCM439鋼

HT80		SNCM439	
Depth (mm)	Crack Length (μm)	Depth (mm)	Crack Length (μm)
0.2	3.8	0.2	0.0
0.9	12.8	0.6	0.0
2.0	10.4 (56.8*)	2.0	0.0 (275*)

*Tested in air

と（-101）で構成されていた。3.5%食塩水環境下の表面は比較的平滑で、微細なすべり線が認められた。すなわち、腐食環境は鉄単結晶の転位配列に影響を及ぼすと示唆される。

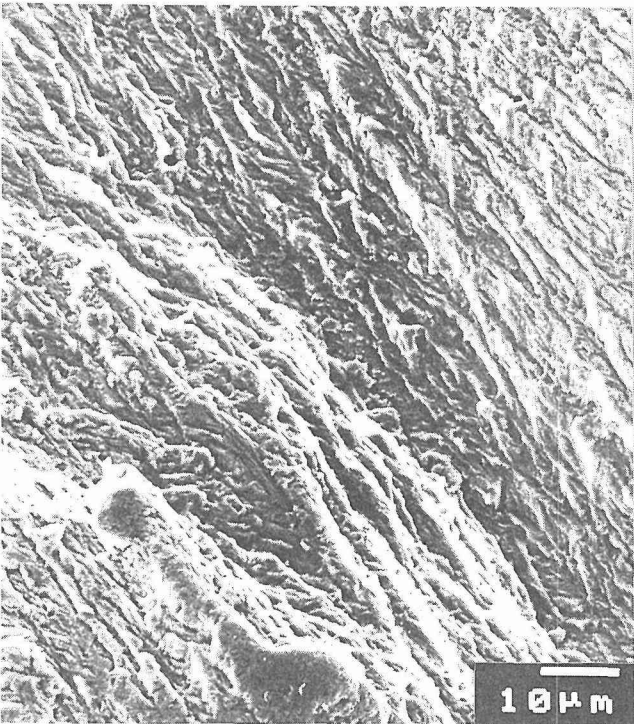


写真7 3.5%食塩水溶液で 22Am^{-2} で86.4ks 予備チャージ後、大気環境下の疲労後の切り欠き底破面、SNCM439鋼

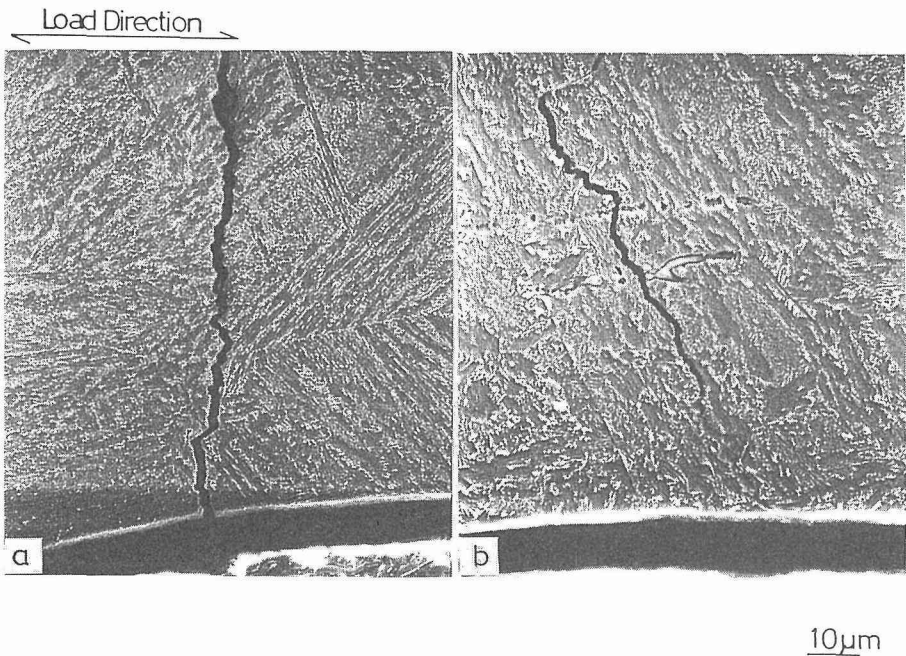


写真6 SNCM439鋼の切り欠き底近傍の疲労き裂進展を示す SEM 写真，（a）3.5%食塩水溶液で 22Am^{-2} のカソード電流で86.4ks 予備チャージ後、大気環境で疲労試験，（b）3.5%食塩水溶液で 22Am^{-2} のカソード電流で86.4ks 予備チャージ後、同一カソード分極下で疲労試験，SNCM439鋼

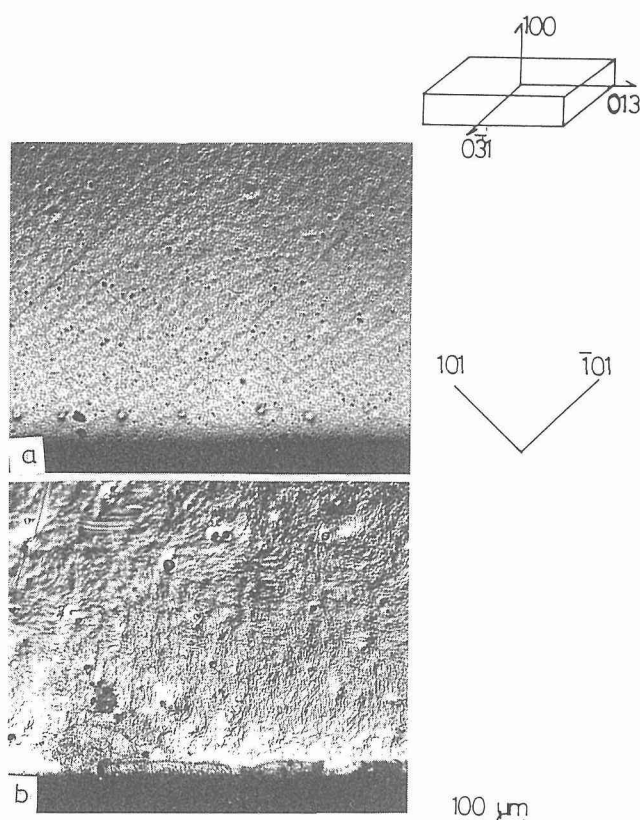


写真8 (013) 方位の鉄単結晶の疲労試験，微分干渉光学顕微鏡写真，(0-31) 側面上の観察，(a) 大気環境，(b) 3.5% 食塩水環境

4 考察

3.5% 食塩水環境下の疲労試験では，大気環境に比べて疲労き裂のステージⅠからステージⅡへの遷移が早期に起こる。表2に示したように，この水溶液環境でのステージⅠの長さは材料強度および結晶粒経に依存する。せん断変形型の疲労き裂であるステージⅠでは破面上に直線状のリッジ破面が観察され，そのリッジ方向は主すべりのすべりベクトル $\langle 111 \rangle$ と一致し，主すべり面と交差すべり面の交差によりリッジパターンが作られることがわかる。ステージⅠの疲労き裂の進展方向はミクロ的にいえば，主すべり方向と一致し，巨視的には，最大せん断応力とひずみの特性すべり線場にそい不均一に塑性変形が進行し，その結果，疲労き裂が発生成長することになる。いいかえれば，ステージⅠの疲労き裂は巨視的に最大せん断ひずみ面内の主すべりベクトルをもつ共面すべりが破面と同一面上で活動することにより作られ，初期成長する(写真2c)。Koss⁵⁾が指摘しているように，ステージⅠ型き裂を構成している共面すべり帯の先端には，大きな垂直応力と静水圧成分が生じる。また，DeLange et al.⁶⁾が指摘しているように，PSBs, PLBsなどの不均一なせん断変形帯で作られる垂直応力は，二次すべりを活動させることができる。それ故，ステージⅠの疲労き裂先端の変形が，外部から侵入す

る水素によってどのように影響されるのか検討することが必要である(写真8)。

本研究の結果を，き裂前方の応力集中場に拡散集積する水素により結合強度が低化して，脆化するという提案⁷⁾で説明することは難しい。また，き裂先端に集積する水素が局部的に塑性変形を助長する(塑性不安定)ことにより脆化するという提案⁸⁾は本研究のすべり線場および破面観察結果から魅力的である。

脆化機構として，侵入水素により塑性変形に必要な応力を低下させる結果，ひずみの局所化が助長されると，ひずみの局所化が主すべり面にそって生じ，疲労き裂が主すべり面にそって進展する結果，疲労き裂はせん断型のステージⅠで進展しやすくなることになる。本研究結果はこれとは異なる。

本研究では，3.5% 食塩水環境化で得られたステージⅠからⅡへの早期遷移およびストライエーション破面から，

(1) 疲労き裂の遷移には異なるすべりベクトルを持つ二次すべり系が重要な働きをしていること，(2) 疲労き裂は，この二つの活動すべり系が交互にあるいは同時にすべりを繰り返すことにより進展すると考えなければならない。

水素が関与する疲労疲労き裂の主たる原因は切り欠き先端に水素によりひずみ集中し，二次すべり系が誘起し，従って，ステージⅠ進展が抑えられることになる。本結果から，食塩水環境では大気環境に比べてステージⅠ疲労き裂が短いこと，予備チャージごの大気環境試験で破面にリッジパターンが認められること，から，次の考え方が導かれる，疲労き裂先端に集積する水素が疲労疲労き裂の早期遷移を引き起こす。前述したように，ステージⅠの疲労き裂は特性すべりせん場で示される不均一なせん断変形に沿い進展する。疲労き裂をこのせん断変形領域に制限することにより，静水圧応力あるいは垂直応力成分がすべりせん場に沿いあるいは先端に作られる。この不均一なせん断変形場と大きな静水圧応力成分が水素の三軸応力場への拡散を促進する，この三軸応力は不均一すべり変形をする材料ほど，また高強度材料ほど，粗大な結晶粒ほど，疲労き裂先端で増加する⁹⁾。それ故，前述のように，不均一なせん断変形領域に拡散した水素がそこでの転位源を活動させ，不均一なせん断変形領域に沿い，すべり転位の増殖と微細すべりを引き起こし疲労き裂の早期遷移を引き起こす(表2)。鉄単結晶で観察されたすべり帯が示すように，侵入水素は転位配列にえいきょうを及ぼすことが分かる(写真8)。

最後に，侵入水素が転位配列を変える理由として，転位源を活動させるに必要な応力を下げる¹⁰⁾，刃状転位あるいはらせん転位芯の異方性の増加¹⁰⁾，らせん転位の移動度の増加などから検討する必要性が今後の課題として残る。

5 腐食疲労寿命改善への応用

前項の考察に基づき，析出強化鋼を用いて環境脆化感受

性を軽減させるための組織を検討する。

前述したように、疲労き裂は不均一すべり線場にそい発生し、ステージⅠとして進展する。ステージⅠ型疲労き裂の先端には三軸応力場が誘起され、不均一に塑性変形をする材料ではこの傾向が増大する。水素はこの三軸応力場に拡散し、疲労き裂進展の早期遷移を促進し、早期破壊に至ることになる。水素が関与する環境で、高強度材料の疲労寿命を高めるためには、すべり線に沿う不均一なひずみ集中が起こりにくい材料が望ましい。

著者ら¹¹⁾の結果から、基地と整合性のある析出粒子で強化するとすべりのチャンネリング現象のために、不均一変形が助長されることを示した。

整合析出粒子は時効の進行とともに非整合性粒子になるが、強度が低下する。そこで、強化粒子である整合粒子の一部を非整合粒子で置き換えることにより、強度を維持しながら不均一変形を抑制することが考えられる。その結果、腐食疲労寿命は改善されると期待できる。

腐蝕疲労寿命は析出強化型の高強度鋼（組成、重量%；Ni 5.07, Al 1.94, Cr 1.73, Mo 1.55, C 0.14, Mn 0.19）を用いて調べた。疲労試験片は、直径が3.5mmで平行部長さは16mmである。この材料を1373Kで1.8ksの溶体化後、783Kで2.4ks時効（1373試験片）、または923Kで86.4ksの時効（923試験片）、溶体化後953Kで86.4ks再加熱後、783Kで2.4ks時効（953試験片）した。783Kの時効ではNiAlまたはM₂Cの整合粒子の析出で強化され、923Kまたは953Kで時効すると、非整合なNiAlあるいはM₂C粒子の析出で強化される。953K処理後に783Kで時効すると、整合NiAl粒子と非整合粒子で強化される。0.2%強度は923試料で878MPa、953試料で1011MPa、1373試料で1498MPaであった。疲労試験は正弦波、0.1の応力比、繰り返し周波数は大気環境で20Hz、3.5%食塩水環境では1Hzである。試験温度は295Kである。

図1に疲労寿命試験結果を示す。同じ破断回数で比較すると、大気環境下では、0.2%強度の大きな材料程疲労寿命は大きい。3.5%食塩水環境では疲労寿命はいずれも低下し、特に1373試料ではもっとも低くなる。

強度は試料ごとに異なっていた。そこで、図2は図1の疲労寿命結果を0.2%強度の1/2で基準化して示した。図2に示されるよう、1373試料の腐蝕疲労寿命は極端に低下する。953試料の腐蝕疲労寿命は923試料まで回復する。すなわち、整合粒子を非整合粒子で一部置き換えるとすべりの不均一変形が起こりにくくなるために、水素関与環境での疲労寿命脆化感受性は低下する。

6 結論

高強度鋼を大気環境および-1.2Vのカソード電位（対銀/塩化銀電極）下の3.5%食塩水環境で疲労試験を行い、疲労き裂の発生初期成長過程と環境の関係を検討して、腐

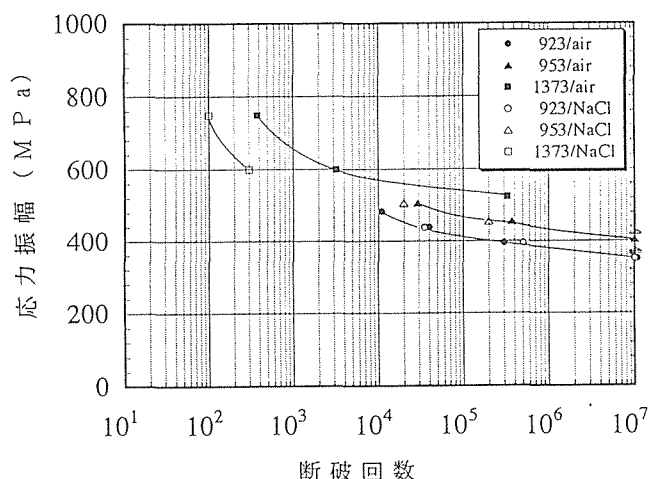


図1 大気および3.5%NaCl環境の疲労寿命，試料；923，953，および1373

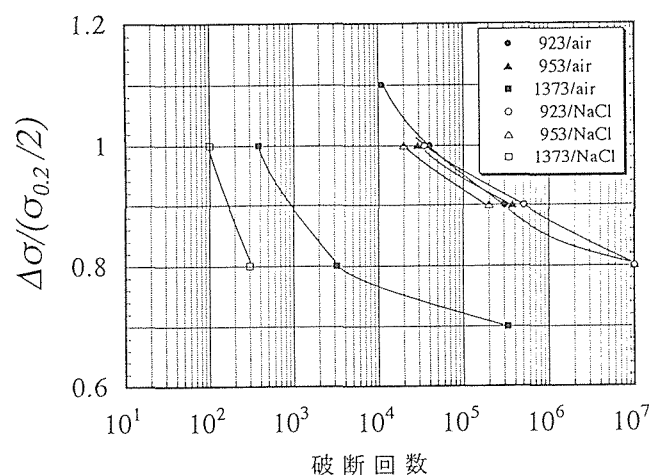


図2 図1の応力振幅を0.2%強度の1/2で規格化した疲労寿命

蝕疲労寿命低下機構を明らかにした，

- (1) 環境脆化は疲労き裂のステージⅠからステージⅡへの遷移として観察された。本結果を水素による結合強度脆化説では説明できない。切欠き底近傍に集積した侵入水素が二次すべり転位を増殖させ同時、または交互にすべりを繰り返すことにより、疲労き裂がステージⅠからステージⅡへ早期遷移し、疲労寿命は低下する考えられるた。
- (2) 腐蝕疲労寿命の環境脆化感受性を低下させるための組織として、整合粒子の一部を非整合粒子で置きかえることの有効性を検討して明らかにした。

参考文献

- 1) Mughrabi, H., Herz, K., and Stark, X.: Int. J. Fract., 17 (1981) 193.
- 2) Hong, S.I. and Laird, C.: Mater. Sci. Eng., A128 (1990) 55.

- 3) Li, C.; Metall. Trans., 23A (1992) 3293.
- 4) Li, C. and Breatheau, T. ; Acta Metall., 37 (1989) 2645.
- 5) D. A. Koss and K. S. Chan: ibid, 28 (1980) 1245.
- 6) DeLang, O. L., Jackson, P. J., and Nathanson, P. D. K.; Acta Metall., 28 (1980) 833.
- 7) R.A. Oriani and P.H. Josephic: ibid, 22 (1974) 1065.
- 8) I.M. Robertson and H.K. Birnbaum: ibid, 34 (1986) 353.
- 9) Gray, G. T., Williams, J. C., and Thompson, A. W.; Metall. Trans, 14A (1984) 421.
- 10) Tabata, T. and Birnbaum, H. K.; Scripta Metall., 18 (1984) 231
- 11) Hamano, R.; Metall. Trans., 24A (1993) 127.

研 究 発 表

(国際会議)

- 1) Int. Conf. on Fatigue Damage of Structural Materials, Eng. Found., Sep. 1996, Massachesettes, U.S.A.

(誌上)

- 1) The Effect of Ion Mixing Treat. on Corrosion Fatigue in a 3.5% NaCl Aqueous Solution, R. Hamano, S. Kaise, and K. Saito, Corrosion Engineering, 44 (1995) 101.
- 2) On the Transition of Fatigue Crack Growth from Stage I to Stage II in a Corrosive Environment, Hamano, R.; Metall. Materials Trans., 27A (1996) 471.
- 3) Fatigue crack growth from stage I to stage II in a corrosive environment, R. Hamano, Int. J. Fatigue vol. 1997.
- 4) The Microstructures Immune to Fatigue Failure in a Corrosive Environment, Hamano R.

特 許

2090567号 (平成8年9月18日), 水素脆化防止処理法

粒子分散強化型チタン基複合材料の高温特性

基盤研究

力学特性研究部

萩原益夫, 鰐川周治, 江村 聡, 河部義邦*

平成6年度～平成8年度

要 約

航空宇宙機器の機体, エンジンには, 軽くて強く, かつ高温特性にも優れた高比強度材料が必要不可欠である。チタン合金, チタン系金属間化合物はこのような条件に合致する材料であるが, 反面, 使用上限温度がニッケル合金と比較して大幅に低いという欠点がある。本研究は, 素粉末混合法の製造手法を用いて, チタン系合金中に耐熱性のセラミック粒子を分散させるという粒子強化型の複合材料を製造し, クリープ, 疲労などの高温特性を人為的に積極的に向上させようと試みるものである。本研究では, 先ず, 今までに報告者が製造した複合材料では, セラミック粒子の分布が不均一という問題を抱えていたことに鑑みて, 製造手法の再検討を行った。次に改良された製造工程を用いて, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo チタン合金及び $\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$ 金属間化合物を基質とし TiB 粒子を分散させた複合材料を製造し, 高温引張り強さ, ヤング率, 高サイクル疲労特性などの特性を評価した。これらの複合材料は極めて均質であり, また以前に製造した複合材料と比較して, 特に高サイクル疲労強度が大幅に向上していることが認められた。

次に本研究では, 基質部の金属組織を微細に制御することにより, 複合材料の高サイクル疲労強度を更に一層向上させることを試みた。また, 疲労強度の向上に寄与する各因子について, その具体的な寄与率をモデル式等を用いて解析した。

本研究では, 更に, Ti/TiC, Ti/B₄C, Ti/SiC 系などをモデル複合材料として製造し, ミリング条件(回転数・回転時間/焼鈍温度・焼鈍時間)と粒子径との関係, 界面反応層の生成状態などを調べた。

1 緒 言

チタン合金は軽い, 強い, 錆びにくい, という優れた特性を持つが, 反面, 機械的性質において, (1)使用温度は600℃が限界でありニッケル合金の1,000℃と比較して大幅に低い, (2)剛性が鉄合金の約半分である, (3)耐摩耗特性に劣るため摺動関連部材への適用が難しい, などの欠点を持つ。チタン合金のこのような欠点を人為的に改善することを目的として, 近年, チタン合金中にセラミック粒子などの第2相粒子を分散させて複合化するという粒子強化型のチタン基複合材料の製造が注目されている¹⁻⁴⁾。

報告者も, 平成3年度から5年度までの一般研究課題「先端粉体プロセスの組合わせによる高温用金属基複合材料の創製に関する研究」において, 素粉末混合法, 超急冷凝固合金粉末法などの粉末冶金法により粒子強化型のチタン基複合材料を製造し, その特性評価を試みてきた^{3,5)}。粉末冶金の製造手法を採用したのは基質合金と第2相粒子との組合わせが任意に選べること, ニアネットシェイプ成型によりコスト低減が可能になること, などのメリットが期待されたからである。今までに Ti-5Al-2.5Fe/TiB, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiAlなどを製造し,

確かに第2相粒子を複合化することは特性の改善に効果的であることを確認してきた。また, ニッケル合金なみの高温特性を得るためには, 基質の選択も重要であることを認識するに至り, 基質として通常のチタン合金よりも高温特性が優れている $\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$, Ti-22Al-27Nb(O)を新たに選択し, これらをベースとした粒子強化型の複合材料の製造を試みてきた。

しかしながら従来のチタン粉末冶金法の場合とは異なり⁶⁻⁹⁾, このような複合材料を製造するに際して報告者らは次のような大きな問題に直面した。まず, 素粉末混合法による製造では, セラミック粉末を混合したことにより焼結性が著しく低下するという問題に直面した。そのため基質の組成によっては, 冷間プレス圧力や真空焼結温度を上昇させ, さらに焼結時間を延ばすなどの処置を行っても密度比100%の緻密な複合材料が得られない場合があった。また, 報告者が製造した複合材料では, セラミック粒子の分布が不均一という欠陥を抱えていた。すなわち, 粒子の分布が疎な領域が存在し, このような領域の基質部の金属組織は大きなコロニー組織を呈していた⁵⁾。また, 原料セラミック粉末が混じり合わずに凝集体のままで存在しているような領域も認められた。その結果, 剛性やクリープ特性は向上するものの高サイクル疲労強度の改善の程度は極めて僅かであった⁵⁾。一方, 超急冷凝固合金粉末法では, Ti-22Al-27Nb 金属間化合物のようにアルミニウム量の多い組成

* 退官, 現: 千葉工業大学

の粉末では、前粒境界（Prior Particle Boundary, P P B と略す）が存在するという問題に直面した。すなわち、この前粒境界の存在に起因した粒界破断のために、室温及び高温での延性は極めて低いものであった。

このように、報告者の今までの粒子強化型複合材料の製造に関しては、製法上にいくつかの欠点を抱え、また、特性的にも満足な値が得られたとは言い難いものであった。そこで、本研究では、最初に、製造条件を再検討することから始めた。まず、素粉末混合法での問題点、すなわち、焼結性が低下するという問題に対しては、出発原料としてより細かな粉末を用いてみた。また、セラミック粒子の均一分散の問題については、混合工程にメカノヒュージョンという強制攪拌混合手法を採用してみた。一方、超急冷凝固合金粉末法での問題点、すなわち、P P B の存在に起因して十分な延性が得られないという問題に対しては、熱間静水圧プレス処理後に圧延処理を導入して P P B を破壊することにした。

製造手法をこのように改良して各種の複合材料を製造し、その金属組織を観察したところ、緻密でかつ均質な複合材料が得られていることが判明した。このような結果より、素粉末混合法及び超急冷凝固合金粉末法とも、製造条件の最適化は概ね確立されたと考えられた。

さて、粒子強化型のチタン系複合材料は、耐熱性のみならず剛性、耐磨耗性にも優れていることから、コネクティングロッドや吸排気バルブなどの自動車エンジン部材への適用が期待されている。この部材では絶えず周期的な変動荷重を長期間に亘って受けることから、高サイクル疲労強度も出来る限り高いことが必要である。そこで本研究では、次に、複合材料の高サイクル疲労強度をより一層向上させるための方策について検討した。具体策として、高サイクル疲労強度は基質の金属組織にも大きく依存するのではないかとこの観点のもとに、基質の金属組織制御による高サイクル疲労強度の改善を試みてみた。

本稿では、先ず最初に、上述のような製造上の改善策や得られた複合材料の金属組織や高サイクル疲労特性などを述べる。次に、高サイクル疲労強度を製造時よりも更に一層向上させるための金属組織制御法や特性向上に寄与する各因子の数値解析結果などを詳細に記述する。なお本研究では、これらの複合材料の製造の他に、単純系のモデル複合材料として Ti/TiC などを製造し、強化セラミック粒子の量／形状と機械的特性の関係を詳細に調べたが、本サブテーマの結果については、金属材料技術研究所研究報告集 19「粒子分散強化型チタン基複合材料の機械的性質に及ぼす粒子の分散状態に関する基礎的研究」において詳細に述べたので¹⁰⁾、本稿では割愛する。

なお、超急冷凝固合金粉末法による複合材料の製造とその特性評価は、平成 9 年度からの総合研究テーマ「軽量耐熱 Ti₃AlNb 金属間化合物基複合材料の開発に関する研究」

において詳細に行われるので、製造法の改良、機械的特性等は後年発刊の報告集で記述することにする。

2 製造条件の検討

素粉末混合法による粒子強化型複合材料の製造は、図 1 に示したように、原料粉末の混合、圧縮成型、真空焼結、熱間静水圧プレス（HIP）という工程からなる。本研究ではこの製造手法を用いて Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB（数字は重量%）及び Ti-25Al-11Nb（ α_2 ）/TiB（数字は原子%）の 2 種類の複合材料を製造した。Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 合金は、現在最も広く用いられている高温用チタン合金である。一方 Ti-25Al-11Nb 金属間化合物（本文中では Ti₃Al-Nb と略す）は、高温での機械的特性は TiAl（ γ ）金属間化合物に劣るもののある程度の室温延性を有しており、実用化という観点から注目すべき材料と考えられている。

原料チタン粉末として、水素化、粉碎、脱水素化法により製造した極低塩素粉末（塩素量は 0.002 重量%以下）を用いた。セラミック粉末として、平均粒径が 2 μ m の TiB₂ 粉末を用いた。この粉末は真空焼結時に TiB に変態し強化セラミック粒子となる³⁾。また、母合金粉末として、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 合金の場合には、①26.7Ti-33.3Al-26.7Sn-13.3Mo（数字は重量%）及び②41.2Ti-47.1Zr-11.8Mo の 2 種類の粉末を、また、Ti-25Al-11Nb 金属間化合物では、Nb-40Al（数字は重量%）を用いた。これらはアーク溶解により溶製したインゴットを機械的に粉碎して製造した。これらの各種粉末を、例えば Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10 体積%TiB を製造する場合には、チタン粉末、母合金粉末①、母合金粉末②及び TiB₂ を重量比で 79.6:6.75:7.65:6.0 の割合で混合した。圧縮成型は主として機械プレスを用いた。また、真空焼結は、1573K で 10.8ks 間行い、HIP 処理は、200MPa/1173K/10.8ks の条件を用いた。

2. 1 強制攪拌混合手法

上述のように以前に製造した複合材料では粒子の均一分散性に難があることを鑑みて⁵⁾、本研究ではメカノヒュージョンという強制攪拌混合手法を取り入れた。メカノ

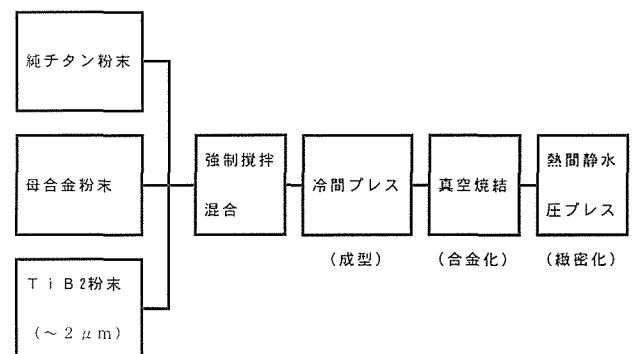


図 1 素粉末混合法による粒子強化型チタン基複合材料の製造工程図

ヒュージョン混合器の模式図を図2に示す。本混合手法は、V型混合器であらかじめ混合した原料粉末を回転トレーとチップとの隙間を強制的に通過させることによりTiB₂粉末をバラバラに攪拌して分解し、混合粉末中に均一に分散させるものである。

2. 2 圧粉密度および焼結密度に及ぼす原料粉末の粒径の影響

チタンの粉末冶金では、通常、-100mesh（粒径は150μm以下）の粉末が用いられるが、本粒径の粉末を用いて複合材料を製造した場合には緒言で述べたように焼結性の低下が認められた。そこで本研究では、焼結性に影響を及ぼす因子を明らかにするために、圧粉密度および焼結密度に及ぼすチタン粉末および母合金粉末の粒径の影響を調べた。なお、TiB₂粉末の粒径および真空焼結条件は一定にした。

一例として、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金及び Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料での結果を記してみたい。図3はチタン粉末および母合金粉末とも-100meshの粉末を用いた場合の機械プレス圧力と圧粉体の密度および真空焼結後の密度との関係を示したものである。HIP後に密度比100%の素材を得るためには真空焼結後の密度比は95%以上が必要であるが⁶⁾、複合材料では真空焼結性が低下し、プレス機的能力限界である6t/cm²の圧力を加えても密度比は93%に留まっていた。チタン粉末および母合金粉末とも-325meshの粉末を用いた場合のプレス圧力と密度との関係を図4に示す。基質合金の場合には3t/cm²の圧力で真空焼結後の密度比は98%となり、また、複合材料でも5t/cm²の圧力で95%の密度比が達成されており、焼結性は著しく改善されている。なお、原料チタン粉末、基質合金および複合材料中の酸素含有量は、それぞれ、0.25重量%、0.40重量%、0.45重量%であった。

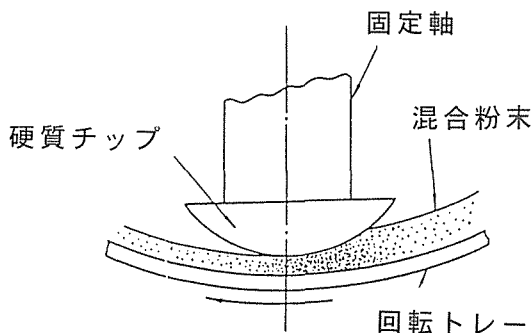


図2 メカノヒュージョンの原理

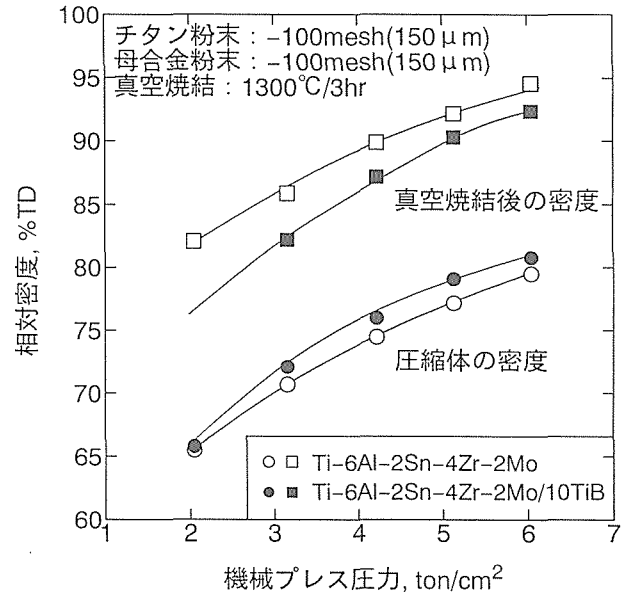


図3 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金及び Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料における機械プレス圧力と圧縮体の密度及び真空焼結後の密度との関係（チタン粉末及び母合金粉末とも粒径が150μm以下の粉末を使用）。

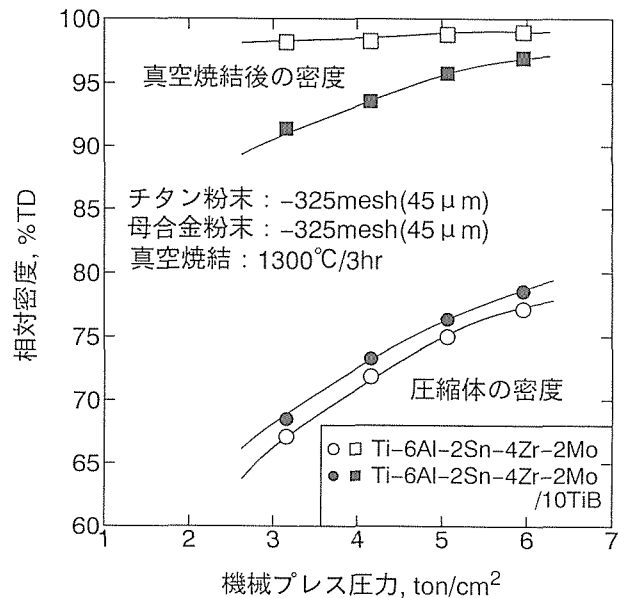


図4 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金及び Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料における機械プレス圧力と圧縮体の密度及び真空焼結後の密度との関係（チタン粉末及び母合金粉末とも粒径が45μm以下の粉末を使用）。

3 金属組織及び機械的特性の評価

3. 1 金属組織

-325meshの純チタン粉末および母合金粉末を用い、メカノヒュージョン処理を施して製造したTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質合金及びTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料、並びにTi₃Al-Nb基質合金及びTi₃Al-Nb/10TiB複合材料の金属組織を、それぞれ、図5及び図6に示す。図5(b)及び図6(b)からわかるように、これらの複合材料では原料TiB₂粉末が凝集した領域は皆無であった。また、真空焼結時に生成した個々のTiB粒子の分散は材料中の全領域に亘って極めて均一であった。またこの均一分散に起因して、以前に製造した複合材料のように^{3,5)}部分的にコロニー組織が粗大化した領域は認められなかった。このように本複合材料は均質であり、これより製造条件の最適化は概ね確立されたと考えられる。

素粉末混合法の製造プロセスでは真空焼結終了後は焼結体は β 相域より炉冷される。両基質合金及び複合材料の基質部ともこのような炉冷により金属組織はいわゆるコロニー組織となる(図5(a)及び図6(a))。HIP処理は β 変態温度(基質合金で1,330K, 複合材料で1,400K)以下の

2相域で行われるのでこの組織形態はHIP処理後も本質的に変わらない。細長い α 相が幾重にも一方向に揃った領域が一つのコロニー粒であり、その直径は基質合金の場合に100 μ m程度である。複合材料の場合はTiBの存在が基質部のコロニーの成長を妨げているのでコロニー粒の大きさは平均で25 μ m程度と極めて小さい。このようにコロニー組織は微細化され、一見等軸組織のような形態を呈している。

3. 2 機械的特性

3. 2. 1 室温引張り特性

Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質合金及びTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料の室温引張り試験の結果を図7に示す。なお、具体的なデータ値は、後述の機械試験結果と合わせて表1にまとめて示す。複合材料においてTiB量の増加とともに降伏強さ、引張り強さは20MPa/1%TiBの割合で増加しており、基質から粒子への応力の伝達は良好に達成されていることが理解できる。但し、伸びは急激に低下し、TiB量が10%では僅か2%程度である。

このような結果を、従来提案されているモデル式と比較してみることにする。Nardoneらは、複合則とShear lagモデルとに基づき、一方向に配列した単繊維強化型複合材

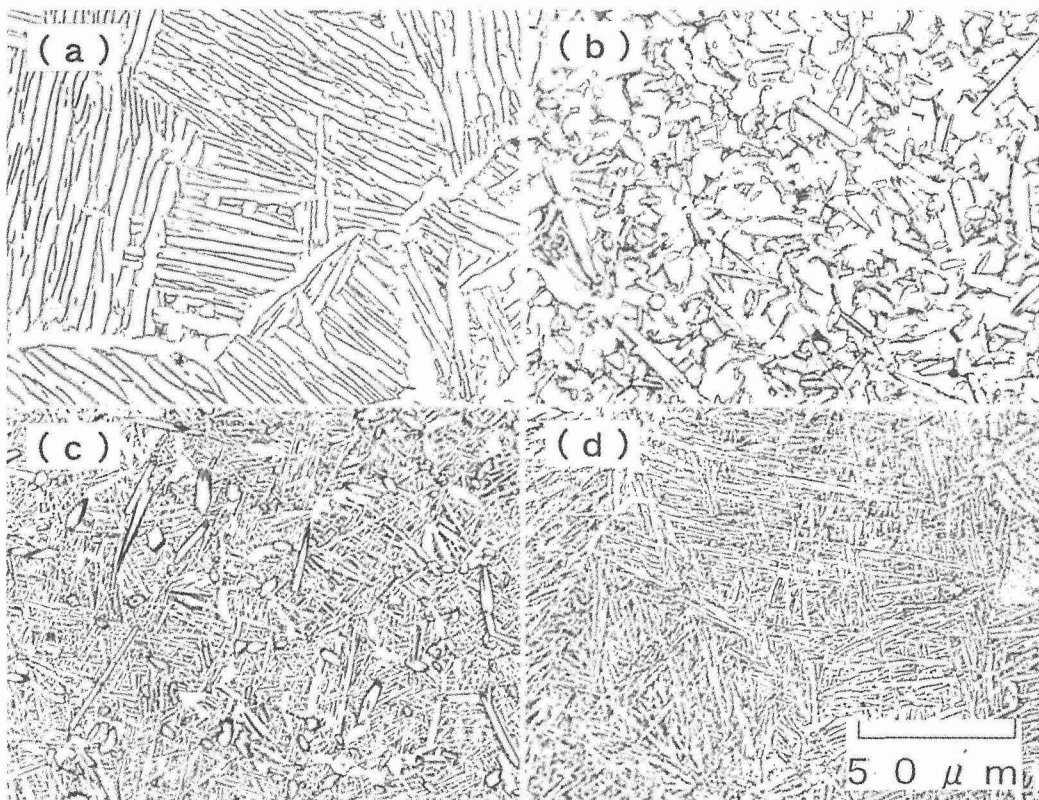


図5 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質合金及びTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料の金属組織

- (a) 基質合金 (従来法による製造)
- (b) 複合材料 (従来法による製造)
- (c) 複合材料 (組織制御法を適用)
- (d) 基質合金 (組織制御法を適用)

料の降伏強さを次のように解析した¹¹⁾。まず、複合則に基づくと複合材料の降伏応力 σ_c は(1)式で与えられる。

$$\sigma_c = C_f \sigma_f + (1 - C_f) \sigma_m \quad \cdot \cdot (1)$$

ここで σ_f , σ_m , C_f はそれぞれ繊維中の平均応力, 基質中の平均応力, 繊維の体積率である。Shear lag モデルでは,

$$\sigma_f = \sigma_0 + \tau_0 L/d \quad \cdot \cdot (2)$$

と表される。 σ_0 , τ_0 はそれぞれ負荷応力, 基質と繊維との界面での剪断応力である。また, L , d はそれぞれ繊維の長さ, 幅である。基質の降伏時には,

$$\sigma_0 = 2\tau_0 = \sigma_{my} \quad \cdot \cdot (3)$$

と仮定できるので, (2)式および(3)式を(1)式に代入し次式を得た。

$$\sigma_{cy} = \sigma_{my} \{1/2 \cdot C_f (2 + L/d) + 1 - C_f\} \quad \cdot \cdot (4)$$

σ_{cy} , σ_{my} はそれぞれ複合材料, 基質合金の降伏強さである。本研究で製造した複合材料の TiB の L/d , すなわちアスペクト比 S は10程度である。この値と σ_{my} の実測値 (982 MPa) を用いて σ_{cy} を(4)式より求めると図7の一点鎖線のようにになる。計算値の方が大幅に高い値であり, 実測値を正確に予測しているとは言い難い。このような不一致の理由として, 一つには, 上記の解析では粒子と基質との間の歪不整合に基づく加工硬化, 基質の金属組織変化な

どを無視していることが指摘できるが¹²⁾, もう一つは, 本解析は基本的には強化粒子が一方方向に揃っている場合を対象としていることが挙げられる。そこで(1)式の代わりに次の(5)式で示したような粒子の配向を考慮した複合則¹³⁾を用いて実測値と計算値の比較を行ってみた。

$$\sigma_c = \beta \cdot C_f \sigma_f + (1 - C_f) \sigma_m \quad \cdot \cdot (5)$$

ここで β は粒子の配向の形態によって決まる係数であり, ランダムに配向している場合は $3/8$ である。なおこの値は一方方向に揃っている場合は 1 , 直交方向の場合は 0.5 である。(2)式,(3)式を(5)式に代入すると, ランダム配向の場合の降伏強さとして次式が得られる。

$$\sigma_{cy} = \sigma_{my} \{3/8 \cdot 1/2 \cdot C_f (2 + L/d) + 1 - C_f\} \quad \cdot \cdot (6)$$

この式を用いて計算により求めた σ_{cy} を図7において破線で記す。実測値に近い結果を示しており, (6)式は ShearLag モデルよりも適切な近似式となっている。

3. 2. 2 高温引張り特性

Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金及び Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料の高温引張り特性を図8に示す。両材料とも温度の上昇とともに引張り強さはほぼ直線的に低下するが, 温度が900K 付近にまで達すると複合材料の引張り強さは基質合金のそれと一致するようになる。これより900K

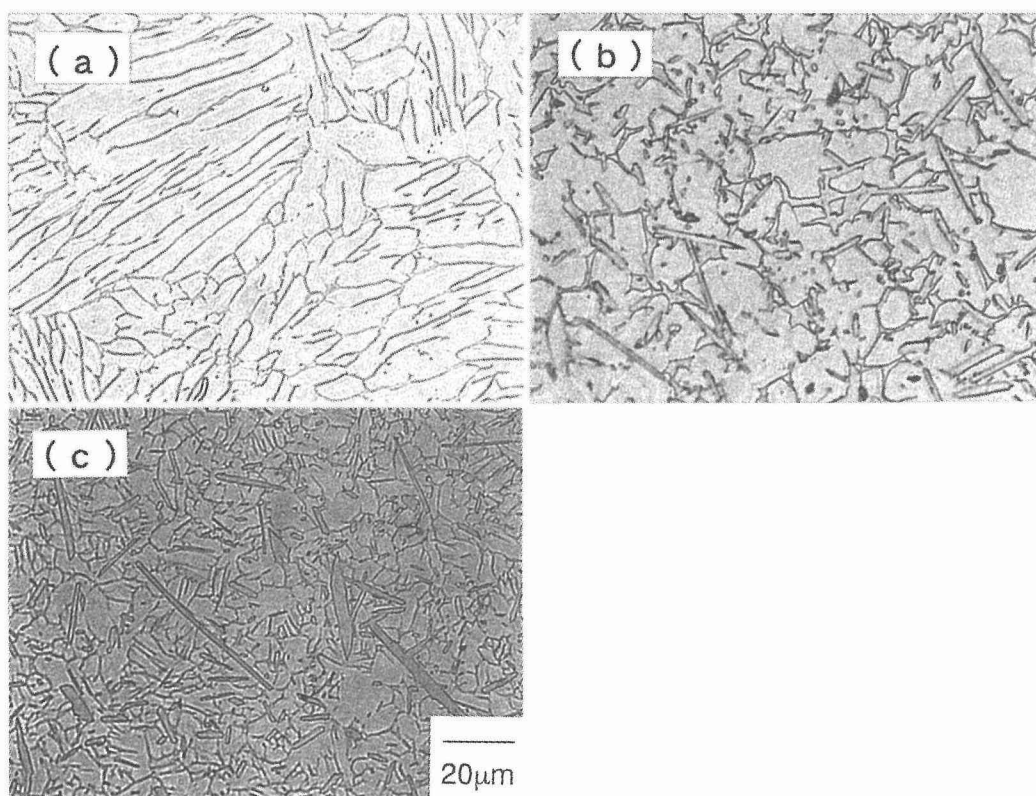


図6 Ti-25Al-11Nb(Ti₃Al-Nb)基質合金及び Ti-25Al-11Nb(Ti₃Al-Nb)/10TiB 複合材料の金属組織

- (a) 基質合金 (従来法による製造)
- (b) 複合材料 (従来法による製造)
- (c) 複合材料 (組織制御法を適用)

表1 素粉末混合法で製造した Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金及び Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料の引張り特性, ヤング率, 繰返し数107回における高サイクル疲労強度

	製造法	温度 K	引張り強さ M P a	伸び %	ヤング率 G P a	疲労強度 M P a
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	従来法	298	1059	15	119	330
		623	754	17	-	-
		773	682	16	-	-
		923	519	5	-	-
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	組織制御法	298	1109	15	119	550
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB	従来法	298	1253	2	140	490
		623	954	4	-	-
		773	858	5	-	-
		923	503	7	-	-
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB	組織制御法	298	1273	2	140	590

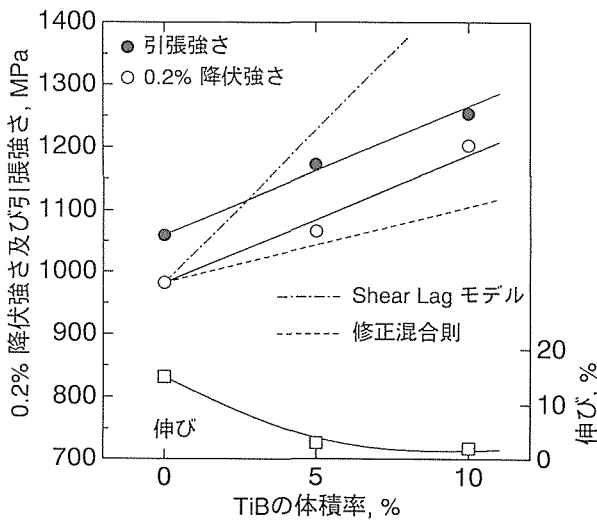


図7 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金及び Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料の室温における引張り特性

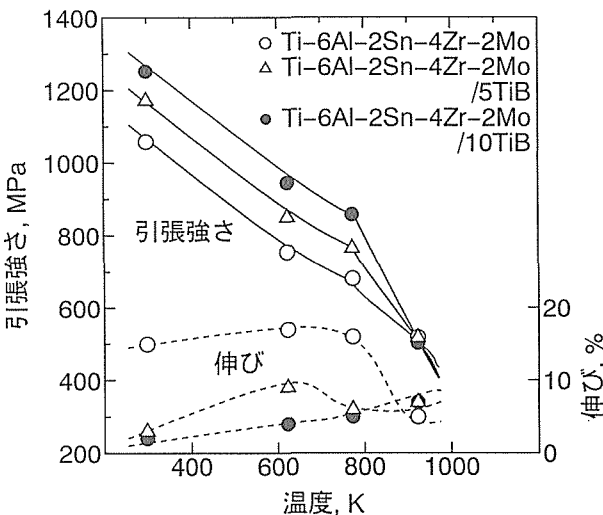


図8 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金及び Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/5~10TiB 複合材料の高温引張り特性

以上の温度では, 基質から粒子への応力の伝達是完全に消滅してしまうと考えられる。

Ti₃Al-Nb 基質合金及び Ti₃Al-Nb/10TiB 複合材料の高温引張り特性を図9に示す。複合材料は600K以下の温度では降伏点に至るまでに試験片は破断してしまうが, 基質合金と比べれば高い引張り強さを示す。また, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Moと同様に温度の上昇とともに強さは減少するが, 1073Kにおいてもなお複合材料の強さは基質合金のそれを上回っている。

3. 2. 3 ヤング率

図10に Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金及び Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB 複合材料のヤング率を示す。基質合金の値は119 GPaであり20%のTiBの複合化により161MPaにまで上昇する。35%の増加である。図中の実線はTiBのヤング率を550GPaとし²⁾, 次式の複合則より求めたものである。

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad \dots (7)$$

ここで E_c は複合材料のヤング率, E_f および E_m はそれぞれTiB および基質のヤング率である。長繊維複合材料とは異なり, ランダム配向を持つ本複合材料では複合則からのずれは大きい。図中の破線は下記の(8)式に示すランダム配向を考慮した複合則¹³⁾から, また, 一点鎖線は下記の(9)式に示す Tsai-Halpin の式¹²⁾からの計算値である。これら2式はいずれも経験式であるが, 従来より多くの複合材料において実測値とよい一致を示している¹¹⁾。

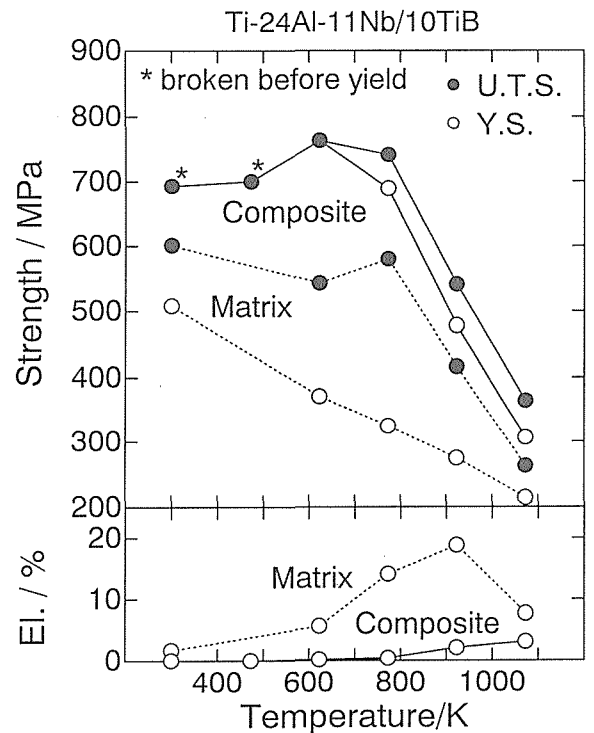


図9 Ti-25Al-11Nb (Ti₃Al-Nb) 基質合金及び Ti-25Al-11Nb (Ti₃Al-Nb)/10TiB 複合材料の高温引張り特性

$$E_c = (3/8)E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad \cdot \cdot (8)$$

$$E_c = E_m (1 + 2sqV_p) / (1 - qV_p) \quad \cdot \cdot (9)$$

$$\text{但し } q = (E_p/E_m - 1) / \{(E_p/E_m) + 2s\}$$

(8)式より求めた値は実測値よりも低めであり、一方、(9)式は実測値よりも高い値を予測している。

3. 2. 4 高サイクル疲労特性

直径3.0mm、平行部16mmの平滑丸棒試験片を用い、電磁共振型疲労試験機により周波数～75Hz、応力比0.1の条件下で高サイクル疲労試験を行った。

図11に Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金（曲線 a）及び Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料（曲線 b）の高サイクル疲労曲線を示す。この図より、高サイクル疲労強度も TiB の複合化により大幅に向上することがわかる。繰返し数が 10^7 回の疲労強度で比較すると基質合金が 330MPa であるのに対し複合材料では 490MPa にまで増加した。増加分は 160MPa（48%）である。著者が以前に製造した同系の基質合金及び複合材料の 10^7 回における疲労強度は、それぞれ、412MPa 及び 462MPa であり、増加分は僅か 12% であった⁵⁾。このように、製造法を改善し、強化セラミック粒子を均一に分散させたことは、特に、複合材料の疲労強度の向上に大きな効果をもたらしていることが理解できる。なお、基質合金の疲労強度が前回と今回の場合とで異なるのは、主として、原料チタン粉末の違いに、すなわち、材料中の酸素含有量の違いに起因していると考えられる¹⁴⁾。

Ti₃Al-Nb 基質合金及び Ti₃Al-Nb/10TiB 複合材料の高サイクル疲労曲線を図12に示す。本複合材料においても高サイクル疲労強度（□印）は基質合金のそれ（○印）よりも高く、TiB の分散の効果が明瞭に認められる。但し、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB の場合とは異なり疲労データのばらつ

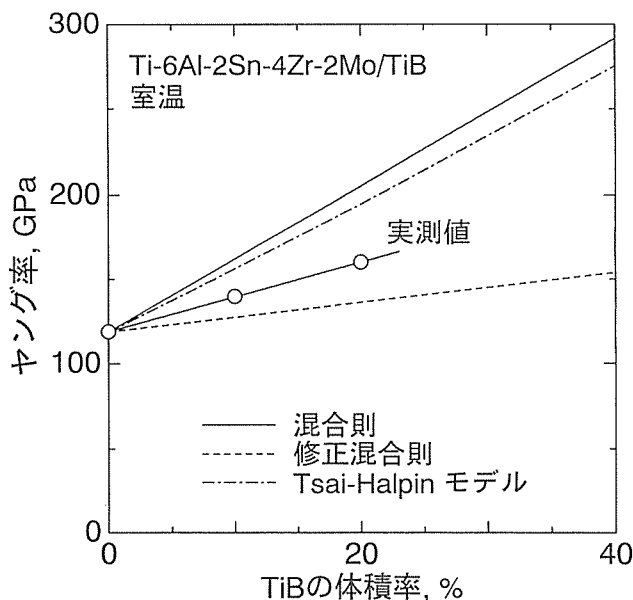


図10 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金及び Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/5～10TiB 複合材料のヤング率

きは大きく、繰返し数が 10^7 回での疲労強度を決定することは難しい。

4 基質の金属組織制御による高サイクル疲労特性の改善

4. 1 疲労き裂の発生箇所

Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料の疲労破壊の起点部の拡大写真を図13に示す。起点部には直径が $25 \mu\text{m}$ 程度の平坦なファセットが認められる。このファセット寸法は基質部の一つのコロニー粒の大きさにほぼ対応していることから、疲労き裂は基質部のコロニー組織内から発生したと考えるのが妥当である。一方、Ti₃Al-Nb/10TiB 複合材料においても、起点部を走査型電子顕微鏡により詳細に観察したところ、疲労き裂は基質部から発生したと考えられた。すなわちこれら2つの複合材料では、TiB セラミック粒子自身あるいは粒子／基質の界面は十分に強固であり、高サイクル疲労試験のように降伏点以下の低い応力下での試験条件では、粒子内部あるいは界面は疲労の起点にはならない可能性が高い。

4. 2 金属組織制御法

疲労き裂の発生箇所は常に複合材料の基質中に存在しているという事実は、複合材料の高サイクル疲労特性は粒子の含有量だけではなく基質の金属組織にも大きく依存して変化することを意味している。すなわち、基質の金属組織を適正な形態に制御すれば高サイクル疲労強度は増加する可能性を持つことを強く示唆しているものである。

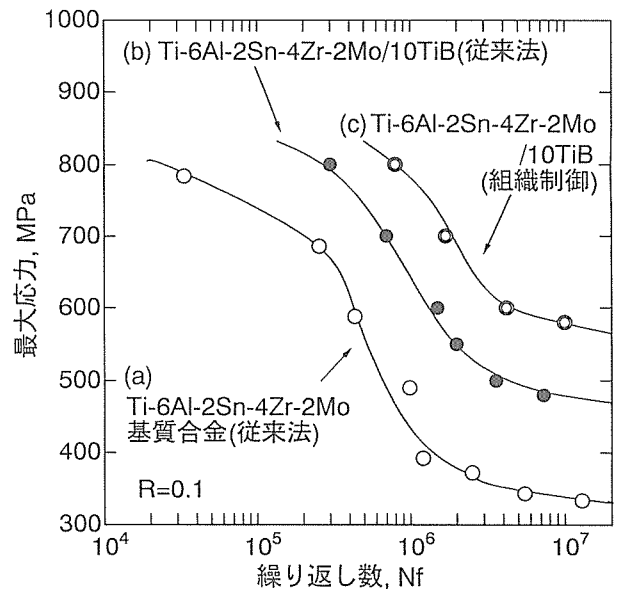


図11 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金及び Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/5～10TiB 複合材料の室温高サイクル疲労曲線
(曲線 a) 基質合金（従来法による製造）
(曲線 b) 複合材料（従来法による製造）
(曲線 c) 複合材料（組織制御法を適用）

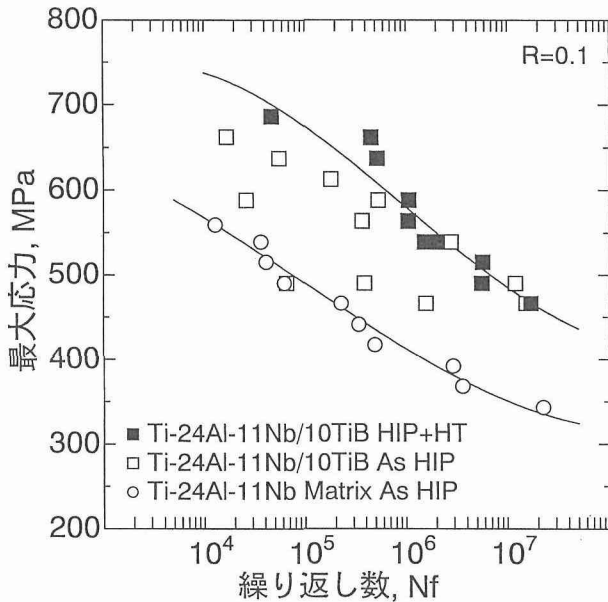


図12 Ti-25Al-11Nb (Ti₃Al-Nb) 基質合金及び Ti-25Al-11Nb (Ti₃Al-Nb) /10TiB 複合材料の室温高サイクル疲労曲線

- (○印) 基質合金 (従来法による製造)
- (□印) 複合材料 (従来法による製造)
- (■印) 複合材料 (組織制御法を適用)

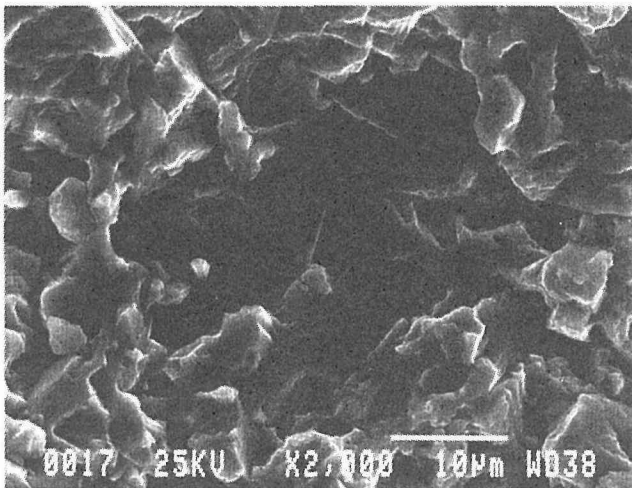


図13 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料の疲労破壊の起点部

チタン合金では同一の組成であっても鍛造、熱処理などの履歴の違いにより種々な形態の金属組織が出現するが、これらの中で高サイクル疲労強度はコロニー粒組織の場合が最も低く、一方、微細な針状の α 相と β 相とからなる、いわゆる、針状 α 相組織の場合が最も高いことが知られている。このような従来の知見に基づけば、図5(a)のような基質のコロニー粒組織を微細な針状 α 相組織へと制御すれば、高サイクル疲労強度は大幅に改善されるのではないかと期待される。そこで複合材料を高温の β 相域から水中

に焼入れ、一旦マルテンサイト組織とし、その後、 α - β 相2相域 (通常900℃前後) に保持する2段の新しい熱処理を試みた。図5(c)から明らかのように、この熱処理は基質の α 相の形態を極めて微細な針状の α 相に変えていることが分かる。

一方、Ti₃Al-Nb/10TiB 複合材料における基質の金属組織制御法であるが、本 Ti₃Al-Nb 金属間化合物は高温側では β 単相であり、低温側では α_2 + β 2相組織を持つという状態図上の特徴を利用して、HIP処理後の複合材料を素材を β 相単相と考えられる1,573Kで900s保持した後空冷を行うという組織制御法を適用してみた。その結果、製造時の粗いコロニー組織は消滅し、図6(c)に示すような等軸粒に近い微細な α_2 組織が得られた。等軸粒組織は、通常、強加工を与えた材料を再結晶させた時に形成されるものである。本組織制御法のように、加工歪の存在しない β 相から等軸状の α_2 相が出現するのは極めて興味のあることである。そこで本研究では、空冷中での金属組織変化を経時的に追跡することにより等軸 α_2 組織が出現する機構を実験的に検討した。

空冷過程中での代表的な金属組織を図14に示す。図14(a)は、1,573Kから氷水中に急冷して1,573Kでの金属組織を凍結したものである。基質の β 相中に非常に微細な針状の α_2 相が多数存在していることが認められる。この α_2 相は、水冷時に析出したものか、あるいは、 β 相単相域と考えた1,523Kが、実は、 β 相と α_2 の2相域であったのかは現時点では未確認である。図14(b)及び(c)は、それぞれ、空冷後10秒後及び20秒後に急冷した際の金属組織である。10秒後には α_2 相が旧 β 粒内にランダムに多数存在しており、またその形状も、1,573Kから水冷した場合と比較して、極めて明瞭である。さらに空冷時間が20秒経過すると、これらの α_2 相は成長し、微細な等軸組織へと変化することがわかる。

結局 α_2 相の微細化には、(1)TiBが存在するために α_2 相の長手方向の成長がブロックされ、 α_2 相のアスペクト比が小さくなる (等軸化する)、(2)一方、 α_2 相の幅は、 β 相域からの冷却速度にも大きく依存する、の二つの因子が大きな影響を与えていると考えられる。現在、これらの二つの因子と微細化の程度との関係を詳しく検討している。

4. 3 組織制御を施した複合材料の高サイクル疲労強度

基質の組織制御を施した Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料の高サイクル疲労強度は図11の曲線(c)の通りである。基質の組織制御の結果、繰返し数 10^7 回における疲労強度は590MPaが得られ、基質合金 (曲線(a)) あるいは従来法 (曲線(b)) によるものと比べて著しく高い疲労強度を示している。基質合金との疲労強度の差は260MPaである。

基質の組織制御を施した Ti₃Al-Nb/10TiB 複合材料の高サイクル疲労強度を図12において■印で示す。データのば

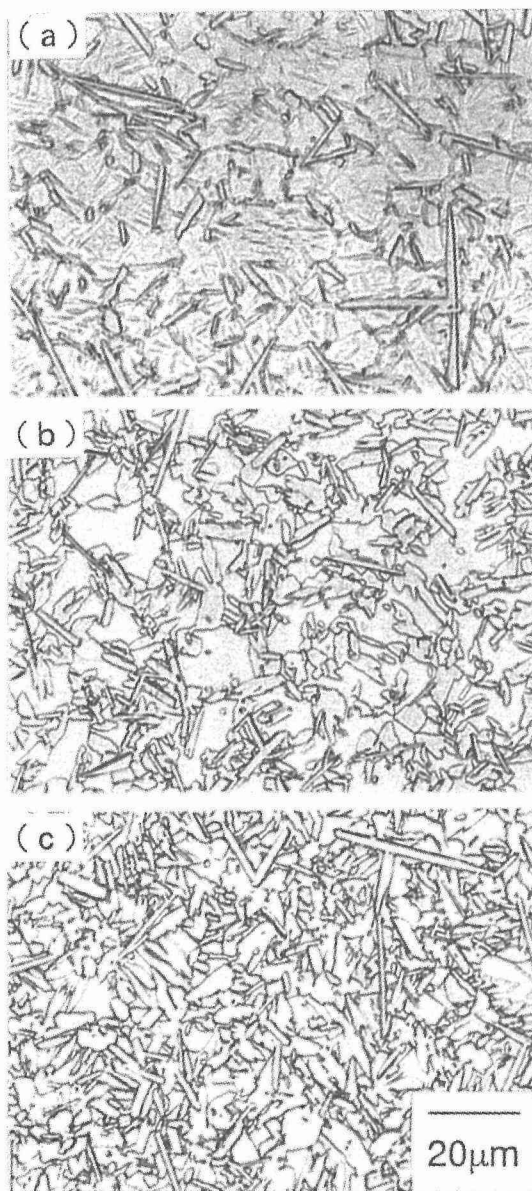


図14 Ti-25Al-11Nb (Ti₃Al-Nb) / 10TiB 複合材料の HIP 処理後の金属組織

(a) 1573K, 900s → 水冷

(b) 1573K, 900s → 空冷10s → 水冷

(c) 1573K, 900s → 空冷20s → 水冷

らつきは極めて少なく、かつ、これらのデータは通常の方法で作成した複合材料のデータ幅の上限に位置しており、本組織制御法の適用は、高サイクル疲労強度の向上に極めて効果的であることが理解できる。

4. 4 高サイクル疲労強度の向上に寄与する因子の解析

TiB の分散により複合材料の高サイクル疲労強度が増加した理由については、基質部の金属組織の微細化の他に、引張り強さの上昇、ヤング率の上昇、の二つも寄与していると考えられる。Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB について、以下に各因子の具体的な寄与分について検討してみる。

まず引張り強さの上昇による増加分であるが、チタン合金において応力比 $R=0.1$ で疲労試験を行った場合には、10⁷ 回での高サイクル疲労強度 σ_f と引張り強さ σ_B との間には概略次の関係がある¹⁶⁾。

$$\sigma_f = 3/5 \times \sigma_B \quad \cdot \cdot (10)$$

表1に記したように、組織制御を行った複合材料の引張り強さは基質合金と比較して214MPa 上昇していた。これより引張り強さの上昇に起因した高サイクル疲労強度の増加分 $\Delta \sigma_{fT}$ は、

$$\Delta \sigma_{fT} = 3/5 \times 214 = 128 \text{MPa} \quad \cdot \cdot (11)$$

と見積もられる。

次にヤング率の上昇による増加分について検討する。図10に示したように10%のTiB 添加材のヤング率は140GPa であり基質合金と比較して17.6%増加する。また、荷重制御である本高サイクル疲労試験に際して、基質も粒子も同じ量だけ歪む（弾性変形する）と仮定すると、未強化の基質合金と同じ量の歪を与えるためには複合材料では17%増しの応力を負荷することが必要である。逆に言うと、複合材料の高サイクル疲労強度は基質合金と比較して17%増加すると考えらる。すなわち、ヤング率の上昇に起因した高サイクル疲労強度の増加分 $\Delta \sigma_{fY}$ は、

$$\Delta \sigma_{fY} = 330 \text{MPa} \times 0.176 = 58 \text{MPa} \quad \cdot \cdot (12)$$

が得られる。

次に、基質部のコロニー粒の微細化の効果を検討する。本効果を具体的に見積もるためには基質合金に組織制御を適用し、その高サイクル疲労強度を評価してみるのが効果的である。この時の金属組織を図5 (d)に、また、疲労試験結果を図14に示す。この図において10⁷回における疲労強度の差が微細化の効果を表すことになる。但し、基質合金の引張り強さは組織制御により若干増加したので、この引張り強さの増加に基づく高サイクル疲労強度の上昇分を差し引いておく必要がある。すなわち、金属組織の微細化に基づく疲労強度の増加分 $\Delta \sigma_{fM}$ は

$$\begin{aligned} \Delta \sigma_{fM} &= \sigma (\text{組織制御}) - \sigma (\text{従来法}) \\ &\quad - 3/5 \{TS (\text{組織制御}) - TS (\text{従来法})\} \\ &= 180 \text{MPa} \quad \cdot \cdot (14) \end{aligned}$$

が得られる。

(11)、(12)と(14)とを足し合わせると疲労強度の増加分は366MPa となる。これは実際の増加分260MPa よりも高い値ではあるが傾向としては比較的良好一致といえよう。

以上の解析をまとめると、本複合材料の高サイクル疲労強度の増加に対して、引張り強さの上昇、ヤング率の上昇及び基質部のコロニー粒の微細化による寄与は、それぞれ、35%、16%及び49%であり、金属組織の微細化による寄与が半分と大きな割合を占めている。

5 結 言

本研究では、素粉末混合法を用いてセラミック粒子強化型の複合材料を製造するに際しての製造条件を検討するとともに、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB 及び Ti-25Al-11Nb/10TiB 複合材料の機械的特性を評価した。また、特に基質の金属組織の制御により高サイクル疲労特性の高性能化を試みた。主要な結果は次のとおりである。

- (1) チタン粉末および母合金粉末として粒径が45 μm 以下の微細粉末を用い、また混合工程にメカノヒュージョンという強制攪拌混合手法を採用することにより、TiB 粒子が均一に分散した緻密な複合材料を製造することが可能となった。
- (2) 室温および高温引張り強さ、ヤング率、高サイクル疲労強度は、未強化の基質合金と比較していずれも上昇した。これより、基質と粒子との界面での結合は強固であり、強化粒子への応力の伝達は良好に行われていると見なされた。
- (3) 疲労き裂の発生は粒子内部あるいは界面からではなく、常に基質部からであった。高サイクル疲労強度の増加に寄与する主要な因子は、基質部の金属組織の微細化、引張り強さの上昇、ヤング率の上昇の三つが考えられ、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB について解析を行った結果、これら因子の具体的な寄与率は、それぞれ、35%、16%及び49%と見積もられた。

参 考 文 献

- 1) S. Abkowitz, P. Weihrauch and S. Abkowitz: Titanium '92, ed. by F.H. Froes and I.L. Caplan, (1993), 2511.
- 2) 齊藤 卓, 古田忠彦: 豊田中央研究所 R & D レビュー, 29(1994), 49.
- 3) M.Hagiwara, S.Emura, Y.Kawabe, N.Arimoto and H.Suzuki, ISIJ Int, 32(1992), 909.
- 4) 藤井秀樹, 藤澤和郎: まてりあ, 34(1995), 212.
- 5) M. Hagiwara, S. Emura, Y. Kawabe, N.Arimoto and S. Mori: Metallurgy and Technology of Practical Titanium Alloys, ed. by S. Fujishiro, D. Eylon and T. Kishi, TMS, (1994), 370.
- 6) 萩原益夫, 河部義邦: 鉄と鋼, 75(1989), 221
- 7) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 三浦 伸: 鉄と鋼, 76(1990), 2182
- 8) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 三浦 伸, 平野忠男, 長崎俊介: 鉄と鋼, 77(1991), 139.
- 9) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 山口弘二, 下平益夫, 三浦 伸: 鉄と鋼, 77(1991), 2131.
- 10) 河部義邦, 萩原益夫, 江村 聡, 鰐川周治: 金属材料技術研究所研究報告集, 19(1997), 73.
- 11) V.C. Nordan and K. Prew: Scripta Metall., 20(1986), 43.
- 12) D.J. Lloyd: Int. Met. Rev., 39(1994), 1
- 13) 藤井太一, 座古 勝: 複合材料の破壊と力学, 実教出版, (1985), 13.

- 14) E.A. Stark, Jr. and G. Luetjering, Fatigue and Microstructures, ASM Materials Summer Seminar, ASM, (1978), p. 205.
- 15) M. Hagiwara, Y. Kawabe, Y. Kaieda and S. Miura: ISIJ Int, 31(1991), 922.
- 16) 河部義邦, 萩原益夫, 江村 聡, 鰐川周治, 曾泉浦: 金属材料技術研究所研究報告集, 18(1996), 85.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) TiB セラミック粒子で強化した Ti_3Al 金属間化合物の組織と機械的性質, 江村 聡, 萩原益夫, 河部義邦, 日本金属学会, 7.4
- 2) 素粉末混合法によって製造した Ti_2AlNb 金属間化合物の機械的性質, 江村 聡, 劉劍虹, 萩原益夫, 河部義邦, 日本金属学会, 7.4
- 3) 低コスト型チタン合金及びチタン基複合材料の機械的特性, 萩原益夫, 江村 聡, 河部義邦, 日本鉄鋼協会, 7.11
- 4) 素粉末混合法による粒子強化型 Ti_3Al 基複合材料の製造および機械的性質, 江村 聡, 萩原益夫, 河部義邦, 粉末冶金協, 7.11
- 5) チタン合金の疲労破壊機構—特に P/M チタン合金及び粒子強化型チタン基複合材料の高サイクル疲労特性—, 萩原益夫, 日本金属学会「疲労破壊機構解明のための組織学的アプローチ」シンポジウム, 8.1
- 6) Properties of Titanium Intermetallic-Based Particulate Composites, S. Emura, M. Hagiwara and Y. Kawabe, 米国 TMS 年会, 8.2
- 7) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al の高サイクル疲労強度に及ぼす微視組織の影響, 萩原益夫, 金成俊, 河部義邦, 日本鉄鋼協会, 8.3
- 8) 粉末冶金製品での低コスト化の可能性, 萩原益夫, 日本鉄鋼協会フォーラム「低コスト化チタン材料学」研究会, 8.3
- 9) 粒子強化型チタン基複合材料の高サイクル疲労特性の高性能化, 萩原益夫, 江村 聡, 河部義邦, 日本鉄鋼協会, 8.9
- 10) TiB 粒子強化 Ti_3Al 基複合材料の疲労特性, 江村 聡, 萩原益夫, 河部義邦, 日本金属学会, 8.9
- 11) Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料の高温ヤング率, 萩原益夫, 日本金属学会「チタン合金の基礎物性」研究会, 8.9
- 12) TiB 粒子強化 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 合金複合材料の破壊靱性, 新家光雄, 高橋志郎, 萩原益夫, 河部義邦, 金成俊, 日本鉄鋼協会, 8.9
- 13) 粒子強化型チタン基複合材料の高サイクル疲労特性, 萩原益夫, 日本鉄鋼協会自主フォーラム「粒子強化型金属基複合材料の破壊特性」研究会, 8.11
- 14) 低コスト化プロセス設計(総括報告), 萩原益夫, 日本鉄鋼協会フォーラム「低コスト化チタン材料学」研究会, 9.3
- 15) Improved High Cycle Fatigue Properties of Titanium-Based Particulate Composites, M. Hagiwara, S. Emura, Y.

- Kawabe and S.J. Kim, 米国TMS年会, 9.2
- 16) The Effect of Matrix Microstructure on the Mechanical Properties of Ti_3Al/TiB Particulate Composites, 米国TMS年会, 9.2
 - 17) Synthesis and Properties of Particulate Composites, M. Hagiwara, S. Emura and Y. Kawabe, チタン合金及びチタン金属間化合物に関する日中ワークショップ, 9.3 (誌 上)
 - 1) Properties of P/M Processed Titanium Alloy/ Particulate Composites, M. Hagiwara, S. Emura, Y. Kawabe, N. Arimoto and S. Mori, in Metallurgy and Technology of Practical Titanium Alloys, ed. by Fujishiro, [TMS](1994) p.363
 - 2) Mechanical Properties of Ceramic Particulate-Reinforced Titanium-Based Composites Produced by Blended Elemental Powder Metallurgy, M. Hagiwara, S. Emura, Y. Kawabe, N. Arimoto and S. Mori, in Light Materials for Transportation Systems, ed. by N.J. Kim, [CAAM](1993) p.903
 - 3) In-Situ Reinforced Titanium-Based Metal Matrix Composites, M. Hagiwara, S. Emura, Y. Kawabe and S.J. Kim, in Synthesis/ Processing of Lightweight Metallic Materials, ed. F.H. Froes, C. Suryanarayana and C.M. Ward-Close, [TMS](1995) p.97
 - 4) Synthesis of Low Cost BE P/M Titanium Composites, M. Hagiwara, S.Emura, S.J.Kim and Y.Kawabe, in Advanced Materials and Processing (PRICM-2), ed. K.S. Shin, J.K. Yoon and S.J. Kim, [KIMM](1995) p.505
 - 5) Fatigue Properties of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Alloy, S.J. Kim, M. Hagiwara and Y. Kawabe, in Advanced Materials and Processing (PRICM-2), ed. K.S. Shin, J.K. Yoon and S.J. Kim, [KIMM](1995) p.228
 - 6) 素粉末混合法による粒子強化型 Ti_3Al 基複合材料の製造および機械的性質, 江村 聡, 萩原益夫, 河部義邦, 粉体および粉末冶金, 43(1996), p.433
 - 7) Microstructures and Mechanical Properties of Blended Elemental Powder Metallurgy Ti_3AlNb Intermetallics, S. Emura, J. Liu, H. Hagiwara, Y. Kawabe and A. Okada, in Titanium'95, ed. by P.A. Blenkinsop, W.J. Evans and H.M. Flower, [Institute of Materials](1996) p.404
 - 8) High Temperature Mechanical Properties of In-Situ Processed Ti_3Al/TiB Intermetallic Matrix Composites, S. Emura, H. Hagiwara, and Y. Kawabe, in Titanium '95, ed. by P.A. Blenkinsop, W.J. Evans and H.M. Flower, [Institute of Materials] (1996) p.2795
 - 9) 金属材料の寿命と製品, 萩原益夫, Human With Technology, 5(1997) p.10
 - 10) 粒子強化型 P/M $Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB$ 複合材料の製造と特性評価, 萩原益夫, 江村 聡, 河部義邦, 鉄と鋼, 83(1997) p.821
 - 11) TiB 粒子強化 $Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB$ 合金複合材料の破壊靱性, 新家光雄, 高橋志郎, 萩原益夫, 河部義邦, 金成俊, 鉄と鋼, 1998年の6月号に掲載
 - 12) $Ti-25Al-11Nb$ 金属間化合物の基質の金属組織制御による高サイクル疲労特性の高性能化, 江村聡, 萩原益夫, 河部義邦, 日本金属学会誌, 1998年の7月号に掲載
 - 13) チタン合金の疲労のメカニズム, 日本金属学会誌, 37(1998) p.35
 - 14) Low Cost Synthesis and Property Evaluation of BE P/M TiAlloys and Ti-Based Particulate Composites. Metals and Materials, Korean Institute of Metals and Materials, 4(1998) p.141
- 特 許
- 1) 粒子強化型チタン基複合材料とその製造方法, 萩原益夫, 江村 聡, 河部義邦, 特願平08-152425

電磁気力による溶湯の精製と凝固の制御に関する基礎的研究

基盤研究

反応制御研究部

福澤 章，櫻谷和之，渡邊敏昭，岩崎 智，

福澤安光^{*1}，古山貞夫^{*2}，月橋文孝^{*3}

組織制御研究部

三井達郎

平成6年度～平成8年度

要 約

化学的にも活性で、かつ融点の高いチタンは、従来溶融状態で酸素を除去することは、溶解及び精製に適したるつば材質がないため、非常に困難とされてきたが、コールドクルーシブル溶解法でのみ非汚染で均質溶解が可能であるため、溶融チタン中の酸素をより強力な脱酸剤を用いて酸化物系介在物とし、これを除去することにより酸素濃度の低い溶融チタンを得るための実験を試みた。

金属セリウムを脱酸剤として使用した実験では、浮揚溶解した450gの溶融チタンの酸素濃度は、セリウムを30g添加することにより、初期酸素濃度0.63%が0.38%に、0.98%が0.61%に、1.50%が0.98%に減少した。また、溶融チタン中に生成した固体の酸化セリウムが、フラックスとして添加した溶融フッ化カルシウムに移行するという反応機構が、チタン及びフラックス中のセリウムの化学分析とチタン中のセリウム及び酸素のSEM像から明らかとなった。

金属カルシウムを脱酸剤として使用した実験では、カルシウムを20g添加することにより、初期酸素濃度0.62%が0.53%に、0.98%が0.76%に低下することが確認され、また、処理後のチタン中にはカルシウムの残留が10ppm以下であることから、生成した酸化カルシウムは、フラックスとして使用した溶融フッ化カルシウムに移行することも明らかとなった。

浮揚溶解した酸素含有率の異なるチタンインゴットの凝固後のマクロ組織を比較検討した。

1 緒 言

電磁気力を利用して金属や合金をるつばから浮揚させて溶解できるコールドクルーシブル溶解法は、活性金属や高融点金属の溶解法として、また、高純度材料の溶製法として優れた方法である。

チタンは化学的に非常に活性な金属であるため、通常の酸化物系の耐火物るつばを使用したのでは、るつば材質と反応しチタン自身が酸化し良質の材料を溶製することができない。それゆえ、チタンの溶製にはアルゴン雰囲気あるいは真空下で水冷銅るつばを使用したアークあるいはプラズマ溶解が行われている。しかしながら、これらの溶製法では、原材料中の酸素は除去されることはなく、雰囲気から酸素を吸収し酸素濃度は増加する。そして、いったん吸収されたチタン中の酸素の除去はチタン自身の持つ化学的な活性のため非常に困難とされてきた。

このようなチタン中に含まれる酸素を除去し高純度のチタンを得る研究としては、Ca-CaCl₂フラックスによる固体

チタンの脱酸反応を行っても、固体チタン中の酸素の拡散が律速となるため、非常に長時間を要することが報告されている¹⁾。また、コールドクルーシブルにより、高真空中でチタンを溶解しても、酸素濃度の変化は見られないことも報告されている²⁾。

本研究では、反応温度が高温のため短時間に脱酸反応が終了すると考えられる、コールドクルーシブルで浮揚溶解した溶融チタンに、チタンよりも酸素との親和力が強いセリウム、カルシウムを添加し、酸化物系介在物とし、これを除去することにより酸素濃度の低い溶融チタンを得るための実験を行い、脱酸挙動を検討することとした。

更に、酸素濃度の低いチタンの浮揚溶湯と比較的酸素濃度が高い浮揚溶湯をコールドクルーシブル内で凝固した場合の、凝固組織についての比較検討も行った。

2 装置及び実験方法

2. 1 高周波電源

実験には、最大出力150kW、周波数可変（10～50kHz）のトランジスタインバータ高周波電源を使用した。

2. 2 コールドクルーシブル

実験に使用したコールドクルーシブルは、水冷銅製で高さ70mm、外径96mmφ、内径60mmφ、深さ55mm、分割数

^{*1} 第2研究グループ

^{*2} 材料試験事務所

^{*3} 客員研究官（東京大学大学院工学研究科）

24，スリット幅0.5mmである。

2. 3 コイル

ワークコイルは内径100mmφ，断面12mm角，肉厚1mm，巻数9である。

2. 4 試料

溶解原料はチタンスクラップでその化学分析値を表1に示す。コールドクルーシブルにこのチタンスクラップ466gと純度4Nの試薬TiO₂を所定の酸素含有量になるように挿入し，チタン中の酸素の均質化を図るために浮揚溶解し，溶け落ち後5min保持し，コールドクルーシブル内で凝固したものを実験試料とし，各試料毎に分析用のサンプルを削り出し，チタン中の初期酸素濃度の分析を行った。

浮揚溶解はすべて，雰囲気容器（800mmφ×1000mm）内で，アルゴン雰囲気下で行った。容器内の雰囲気ガスの置換は，油回転ポンプ，メカニカルブースターポンプを使用して，6.7Pa以下に減圧後，アルゴンを封入する操作を3回繰り返し，6.7×10⁴Paの弱減圧下で溶解実験を行った。

浮揚溶解中の熔融チタンの温度は，雰囲気制御容器上部窓に取り付けた二色温度計で連続测温し，目標温度の1800℃以上を保つように高周波電源の電力投入量を調節した。

表1 原料チタンの分析値

化学成分	濃度 p p m
F e	3 0 0
N i	1 4 0
C r	1 4 0
A l	5 0
S n	1 1 0
O	1 0 0 0
N	3 0
C	4 0

2. 5 実験方法

この実験試料（約450g）と所定量の試薬CaF₂（純度4N）をフラックスとしてコールドクルーシブル内に置いて浮揚溶解し，溶け落ち後，所定のセリウム（純度3N）を添加し，脱酸実験を行った。添加した粒状の試薬CaF₂は，チタンが熔融するにつれ，チタンからの伝熱により融解し，浮揚した熔融チタンとコールドクルーシブル壁との間隙をうめるように存在する。添加したセリウムは，切り粉状だったのでチタン箔（厚み0.045mm）に包んで溶湯表面に直接添加した。添加量の変化により，添加には10～40sを要した。実験に使用したセリウムの化学分析値を表2に示す。

同様に，カルシウムを使用した脱酸実験も行った。使用

表2 Ceの分析値

化学成分	濃度 m a s s %
C e	> 9 9 . 9
L a	< 0 . 0 1
P r	< 0 . 0 1
N d	< 0 . 0 1
F e	0 . 0 1 2
C a	0 . 0 1 2
M g	0 . 0 1 3
O	< 0 . 1
N	< 0 . 0 2
C	< 0 . 0 1

したカルシウムは，製鋼用カルシウムワイヤ（外径4.8mmφ）の軟鋼被覆を取り去った線状のもので，純度は99.5%である。雰囲気容器に付属している突き棒の先端にくくり付けて熔融チタン表面に挿入した。

脱酸実験後，コールドクルーシブル内で凝固したチタンより分析サンプルを切り出し，酸素と残留セリウム，カルシウム等の分析を行った。また，実験後のフラックス中のセリウム酸化物の分析も行った。

更に，酸素濃度0.1%及び0.5%の試料について，フラックスを使用せずに浮揚溶解し，これをコールドクルーシブル内で凝固したものを，縦方向に切断し，インゴットのマクロ組織を観察した。また，切断面のかたさをマイクロビッカース硬度計で測定した。

3 実験結果及び考察

3. 1 アルゴン雰囲気下でのチタンの浮揚溶解

始めに，ブランクテストとしてアルゴンガスの純度による浮揚溶解後におけるチタンの成分変化について調べた。この実験では，溶解原料として酸素濃度が比較的低いボタン状材料（スポンジチタンのロット評価のため養成した50mmφの円柱材）を使用した。表3に，その結果を示した。

なお，CE Arとは，研究所内の集中配管より供給されるもので，4N8.6Nは，それぞれ，99.998%，99.9999%の純度のガスボンベからのアルゴンである。

ガスの純度に関わらず，溶解後の酸素の増加も100ppm程度であり，スポンジチタン製造時に混入する金属成分及び窒素の変化もほとんど見られなかった。また，この程度の酸素増加量は，脱酸実験に使用した実験試料の酸素濃度が0.5%から1.5%であることから脱酸実験結果に対して無

表3 アルゴンガス純度による浮遊溶解後の成分変化

		p p m						
		Fe	Ni	Cr	Al	Sn	O	N
CE Ar	前	140	140	80	20	140	380	44
	後	140	130	85	16	130	500	30
4N8-Ar	前	140	110	50	30	120	340	40
	後	140	94	40	32	110	440	30
6N-Ar	前	200	150	110	60	110	350	48
	後	200	120	120	50	100	440	30

(試料はボタン、溶け落ち後の保持時間2.0min)

視でできる量である。

この予備実験結果より、以後の実験には、経済的理由かCE Arを使用することにした。

3. 2 フラックスによる酸素濃度変化

表4に、CaF₂フラックスを使用した場合のチタン中の酸素濃度変化を示した。初期酸素濃度が0.5%の場合、フラックスの添加にかかわらず、酸素濃度が低下しているように見えるが、これは試料採取時の酸化、分析誤差等に起因するばらつきと考えられる。また、フラックスを40g一定として、初期酸素濃度を変えた場合でも、同様の理由よりフラックスによるチタン中の酸素濃度の変化はほとんどないものと考えられる。

ところで、フラックスとしては通常酸化物系、ハロゲン化物系などが使用されるが、酸化物系のほとんどのものは溶融チタンと反応するため使用できない。そこでハロゲン化物系の物性値（融点、沸点、蒸気圧、密度）を調べた結果、実験温度1800℃で、溶融状態にあり、蒸気圧もそれほど高くなく、脱酸生成物とに広い溶解度を持ち、かつチタンよりも密度が小さいという条件に合致するものとしてCaF₂を選択した。

表4 フラックス(CaF₂)を使用した場合のチタン中の酸素濃度変化

CaF ₂ 添加量	原料中の酸素	実験後の酸素
0 g	0.538 %	0.518 %
20	0.576	0.526
40	0.544	0.511
40	0.989	0.986
40	1.42	1.49

3. 3 セリウム添加による脱酸素量の経時変化

図1は、初期酸素濃度が0.5%、セリウム添加量10gのときの、脱酸素量（初期酸素濃度%-脱酸後酸素濃度%）とチタン中のセリウム濃度、及びフラックス中のCeO₂濃度の時間変化を示したものである。なお、CaF₂フラックス量

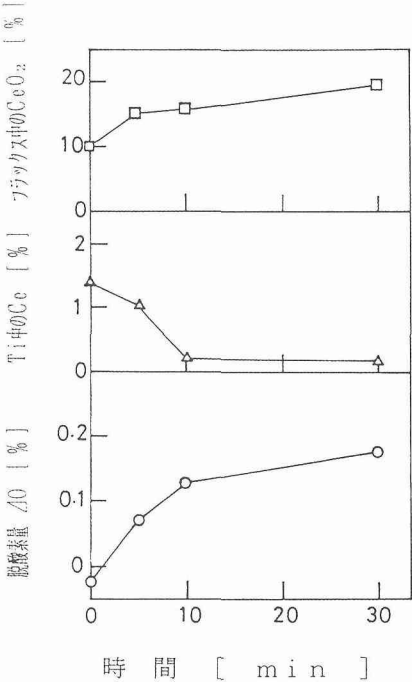


図1 脱酸素量、チタン中のセリウム濃度及びフラックス中のCeO₂濃度の時間変化

は40gとした。

時間とともにチタン中の酸素は減少し、脱酸素量は30minで0.14%に達した。一方、脱酸素量の増加とともにセリウム濃度は減少し、フラックス中のCeO₂濃度も増加していることから、添加したセリウムはチタン中に溶解した後、酸素と反応し溶融チタン中にCeO₂を生成し、これが時間とともにフラックスとして添加した溶融CaF₂中に移行したものと考えられる。

図2は、凝固した試料の内部の組織像である。0minでは、数μm程度の粒子が結晶粒内に、サブμm程度の粒子が結晶粒界に多数あり、5minでは、結晶粒内にある数μ

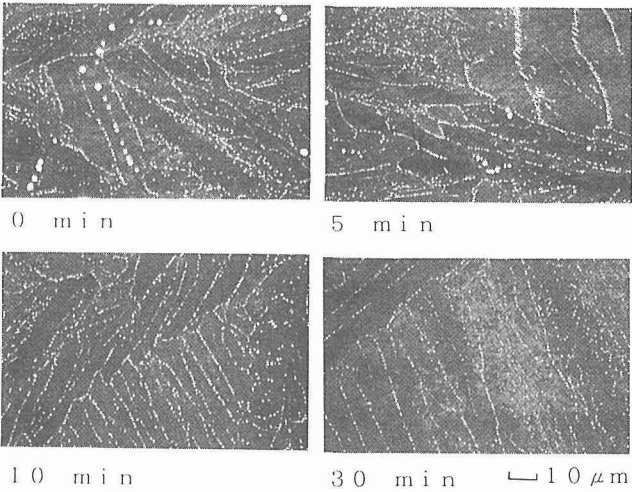


図2 セリウム脱酸後のチタンの組織

m程度の粒子は減少し、10min では見られなくなった。また、結晶粒界にある粒子は、期間の経過とともに少しずつ減少しているのがわかる。この結果より、数 μm 程度の酸化物粒子は比較的早い段階でフラックスに移行するが、サブ μm 程度の粒子は溶融チタン中に懸濁して存在し、フラックスになかなか捕集できないため、30min でもかなり存在しているものと考えられる。

図3は、0 min の試料のSEM像である。これより、粒内にある程度为数 μm 粒子は、セリウム酸化物であることが確認できるが、粒界にあるサブ μm 程度の粒子が、セリウム単体で存在しているのか、セリウム酸化物として存在しているのかの確認は分析装置の限界でできなかった。

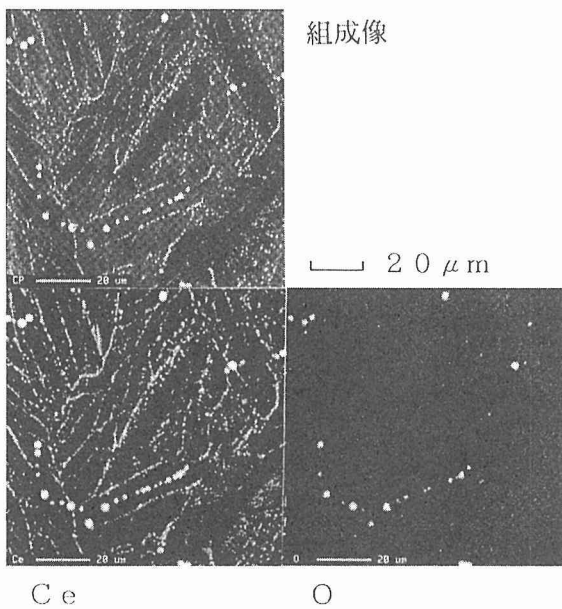


図3 セリウム添加直後のSEM像

3. 4 セリウム添加量と脱酸素量の関係

図4は、初期酸素濃度 (O_{ini}) 0.5%, 1.0%, 1.5% の場合のセリウム添加量と脱酸素量の関係を示したものである。このときの CaF_2 フラックス添加量は40gである。セリウム添加量にほぼ比例し脱酸素量は増加し、 $O_{ini} = 1.5\%$ では、セリウム添加量30gでの脱酸素量は最大0.58%にまで達した。このとき、セリウム添加量の38%が脱酸に寄与している。

3. 5 初期酸素量と脱酸素量の関係

図5は、初期酸素量と脱酸素量、チタン中のセリウム、フラックス中の CeO_2 濃度の関係を示したものである。脱酸素量はセリウム添加量10g, 30gの場合でも初期酸素濃度にほぼ比例して増加している。しかし、初期酸素量が0.1%程度になると、脱酸が進行しなくなるのを示している。したがって、この実験におけるセリウムによる溶融チタンの脱酸の限界は、0.1%と考えられる。

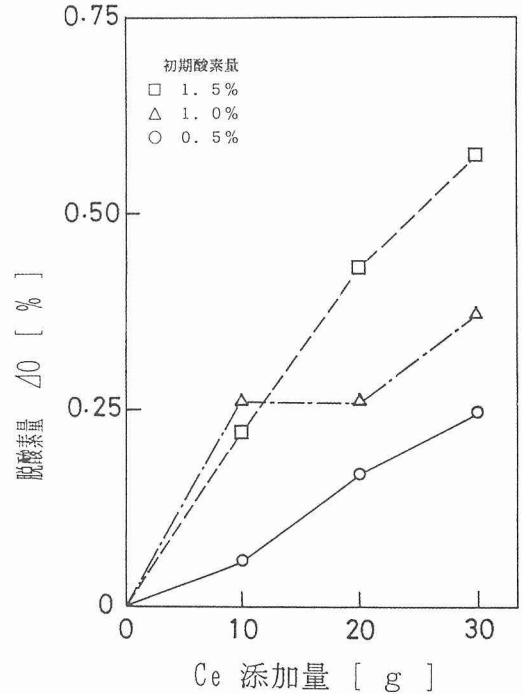


図4 セリウム添加量と脱酸素量の関係

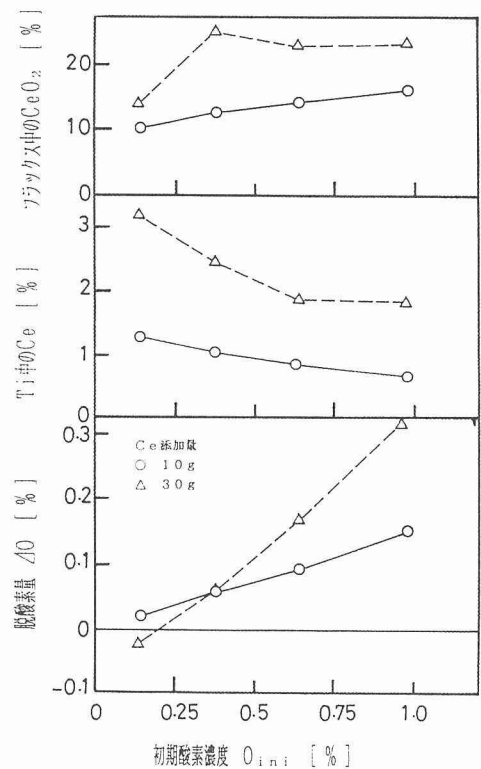


図5 初期酸素量と脱酸素量の関係

3. 6 カルシウム添加による脱酸

表5は、フラックスを添加しない状態で、低酸素濃度の純チタンに金属カルシウムを添加した時の、酸素濃度の変化を示したものである。カルシウム添加量は、チタン中の

表5 カルシウム添加によるチタン中の酸素濃度変化

試料	Ca添加量	原料中の酸素	実験後の酸素
ボタン	0.56g	340ppm	650ppm
チタンスクラップ	0.81g	1380ppm	1400ppm

(CaF₂フラックス 添加せず)

酸素とのモル比でボタン材の場合1.5倍、チタンスクラップの場合0.7倍であった。いずれの試料でも実験後の酸素濃度が増加している。これはカルシウムワイヤの表面は研磨紙で磨いて酸化物を除去しているが、ハンドリングしている間に大気中の酸素、水蒸気等で酸化が進行し、見掛け上酸素分析値が高くなったものと考えられる。

表6は、フラックスとしてをCaF₂を40g添加し、カルシウムを10～30g添加した場合の脱酸実験の結果である。結果のほとんどで、脱酸素量は0.05%以下であったが、この実験中で最大の脱酸素量が得られたのは、初期酸素濃度1%、カルシウム添加量20gの時で、0.2%の脱酸素量となっている。しかしこの場合でも、脱酸に寄与しているのは、カルシウム添加量の10%程度であった。

なお、チタン中のカルシウムの分析値は10ppm以下であり、カルシウムはチタン中にはほとんど残留せず、生成したカルシウム酸化物はすべて熔融フラックスに移行したのと考えられる。

強力な脱酸剤であるカルシウムを添加したにもかかわらず、良好な脱酸素量が得られなかったのは、カルシウムの沸点が1483℃であるため、チタン溶湯表面（≒1800℃）に接すると同時にカルシウムが気化し、大部分がチタン中の酸素と反応せずに溶解容器内に飛散したためである。また、

表6 カルシウム添加による脱酸

Ca添加量	原料中の酸素	実験後の酸素	保持時間
10g	0.650%	0.582%	5min
10	0.941	0.916	5
10	1.50	1.51	5
20g	0.644%	0.554%	0min
20	0.617	0.525	5
20	0.983	0.760	5
20	1.47	1.40	5
30g	0.602	0.550	5min
30	0.963	1.08	5
30	1.48	1.42	5

(CaF₂添加量は40g)

カルシウムワイヤの添加速度を増すと、チタン溶湯内に入ったカルシウムが突沸し、溶湯が跳ね散ってつば壁に付着し、良好な浮揚溶湯が保持できなかったこともその一因であろう。

3.7 凝固組織とかたさ

図6に、コールドクルーシブル内で凝固したチタンインゴットのマクロ組織を示した。インゴットの大きさは、60mmφ、高さ45mmである。Aは酸素濃度0.099%、Bは0.558%である。なお、溶解温度は2色温度計で1800℃以上であり、溶解容器上部窓から観察すると、電源を切り溶湯がコールドクルーシブルに接して溶湯表面が瞬時に水平になってから、表面が凝固するまでの時間は4s程度であった。

A、Bともにコールドクルーシブルに接した部分には等軸晶が見られ、抜熱とともに凝固が中心部に進行している。更に、コールドクルーシブルに接していない上部表面からも、熱放射による凝固が進行している。最終凝固部がインゴットの中心部で上から10mm付近であることも観察できる。この図では示さなかったが、他のインゴットでは、この部分に引け巣があるものも見られた。またAで見られるように、凝固収縮のためインゴット表面が凹んでいる。

チタンは、α相中に15重量%の酸素を固溶することが知られており、A、Bともにα単一相である。しかしながら、マクロ組織を観察すると、同じ冷却条件にもかかわらず、Aの方が底部から伸びた柱状晶の大きさも大きく、その割合も多かった。これは酸素の含有量により凝固核の発生と

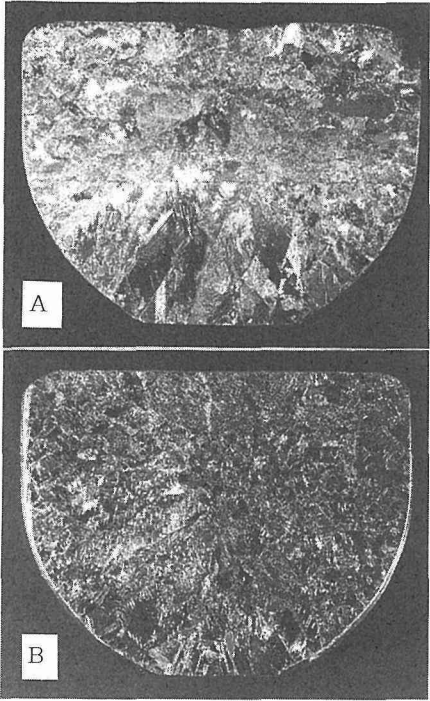


図6 チタンインゴットのマクロ組織
A：酸素濃度0.099%
B：酸素濃度0.558%

成長が影響されることを示唆しているが、その詳細については不明であった。

図7は、図6の試料断面のビッカースかたさ(Hv)を測定したものである。Aについては、初めに凝固した部分が後から凝固が進行した部分よりかたさが低い傾向が見られるが、Bについてはこの傾向は顕著には認められなかった。これは、マイクロビッカース硬度計を使用したため、測定点における、結晶粒の大小、結晶方位の違い、結晶粒内か粒界かによる変動が大きく出たためと思われる。

スポンジチタンをアルゴンアーク溶解したときのチタン中の酸素、窒素、鉄含有率とブリネルかたさについては、

$$HB=327.7[\%O]+591.7[\%N]+146.1[\%Fe]+76.0$$

の関係³⁾があり、

$$A \text{ について, } [\%O]=0.099, [\%N]=0.003, [\%Fe]=0.03$$

$$B \text{ について, } [\%O]=0.558, [\%N]=0.009, [\%Fe]=0.03$$

を代入すると、AについてHB=115、BについてHB=268、の値となる。ブリネルかたさとビッカースかたさの換算を行い、これらの値をコールドクルーシブル溶解したものと比較すると、Aでは約2倍、Bでは約1.5倍大きくなっている。スポンジチタン溶解としては、水冷銅るつぽを用いるアーク溶解が行われている。この溶解法では溶融チタン

プールを作りそこにチタンを溶かし込む逐次溶解のため、結晶成長は一方向に伸びやすく大きな柱状晶が生成しやすい。この大きな柱状晶の横断面でのかたさを測定するため、このような差異がでたものと考えられる。したがって、同じ酸素含有量のインゴットでも、コールドクルーシブルで均一浮揚溶解しその中で凝固した場合の方が、アーク溶解法などの逐次溶解した場合よりも、チタンインゴット全体がより細粒の組織になり、かたさの値が大きくなったものと思われる。

4 結 言

コールドクルーシブル浮揚溶解法により、溶融チタン中の酸素を強力な脱酸剤であるセリウム及びカルシウムを用いて酸化物系介在物とし、これをフラックスとして添加した溶融フッ化カルシウムに移行、除去することにより、酸素濃度の低い溶融チタンを得るための実験を試み、更に浮揚溶解後のチタンインゴットのマクロ組織を観察した結果、以下のことがあきらかとなった。

- (1) 金属セリウムを脱酸剤として使用した実験では、浮揚溶解した溶融チタン中の酸素濃度は、セリウムを30g添加すると、初期酸素濃度0.63%が0.38%に、0.98%が0.61%に、1.50%が0.98%に減少するという今まで報告されたことのない値が得られた。また、溶融チタン中に生成した固体の酸化セリウムが、フラックスとして添加した溶融フッ化カルシウムに移行するという反応機構が、チタン及びフラックス中のセリウムの化学分析とチタン中のセリウム及び酸素のSEM像から明らかとなった。
- (2) この実験範囲では、セリウムによる溶融チタンの脱酸の限界は、0.1%と考えられる
- (3) 金属カルシウムを脱酸剤として使用した実験では、カルシウムを20g添加することにより、初期酸素濃度0.62%が0.53%に、0.98%が0.76%に低下することが確認され、また、処理後のチタン中にはカルシウムの残留が10ppm以下であることから、生成した酸化カルシウムは、フラックスとして使用した溶融フッ化カルシウムに移行することも明らかとなった。
- (4) マクロ組織は酸素含有率が少ないと柱状晶が成長しやすい。また、コールドクルーシブル浮揚溶解したインゴットの方がアーク溶解したものより同じ酸素含有率ならば組織が細くなるものと考えられる。

前述のように、従来チタン中に固溶した酸素の除去は、非常に困難で、特に溶融状態では除去が技術的に不可能に近いとされていたが、上記の結果で溶融チタンの脱酸が可能であることを立証できたことは、将来のチタンスクラップのリサイクル技術に大いに役立つと思われる。

参 考 文 献

- 1) 岡部 徹, 鈴木亮輔, 大石敏雄, 小野勝敏: 鉄と鋼, 77

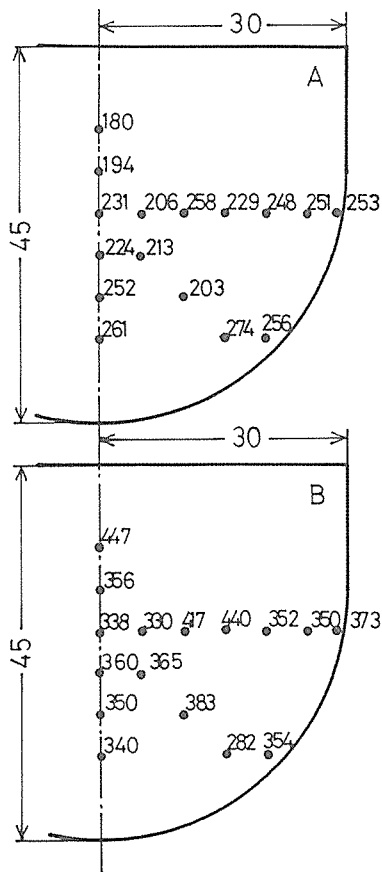


図7 チタンインゴットの断面のかたさ(数値はHv)

A: 酸素濃度0.099%

B: 酸素濃度0.558%

- (1991), 93.
- 2) 日本鉄鋼協会材料電磁プロセッシング部会：電磁力による新しいプロセッシングの可能性を求めて(1993), 55.
- 3) JIS H 0511スポンジチタンのブリネル硬さ測定方法

研 究 発 表

- (口頭)
- 1) Ti Melting with Full Levitation Cold Crucible, Fukuzawa, A., Sakuraya, K., Watanabe, T., Iwasaki, S., The 117th Meeting JIM, 1995.12
- 2) コールドクルーシブルによる純チタンの溶解, 福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 岩崎 智, 日本鉄鋼協会, 電磁ノーベル・プロセッシング研究会(平8. 1)
- 3) Characteristics of Ti Melting with Cold Crucible, Fukuzawa, A., Sakuraya, K., Watanabe, T., Iwasaki, S., 日仏材料電磁プロセッシングセミナー(平8. 6)
- 4) セリウムによる溶融チタン中の酸素除去, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 岩崎 智, 福澤 章, 日本鉄鋼協会, (平8. 9)
- 5) コールドクルーシブル溶解法におけるチタンの脱酸実験, 福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 岩崎 智, 日本鉄鋼協会, 電磁ノーベル・プロセッシング研究会(平9. 1)
- 6) セリウムによる溶融チタンの脱酸挙動, 櫻谷和之, 渡邊

敏昭, 岩崎 智, 福澤 章, 日本鉄鋼協会, (平9. 3)

(誌上)

- 1) 固体金属球の磁気浮揚に及ぼすコールドクルーシブル形状の影響, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 岩崎 智, 福澤 章, 山崎素央, 森田 公, 武 達男, 藤田 満, 鉄と鋼, 80 (1994), 693.
- 2) 異なる周波数の電流を重畳印加した場合のコールドクルーシブルにおける金属球の浮揚と昇温, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 岩崎 智, 福澤 章, 山崎素央, 森田 公, 武達男, 藤田 満, 鉄と鋼, 81 (1995), 179.

特許

- 1) Levitation and Fusing Device, 福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 岩崎 智, 山崎素央, 森田 公, 武 達男, 藤田 満, U.S. Patent 5394432 (1995. 2. 28)
- 2) Floating Melting Apparatus and Method Employing Axially Movable Crucible, 福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 岩崎 智, 山崎素央, 森田 公, 武 達男, 藤田 満, U.S. Patent 5416796 (1995. 5. 16)
- 3) 浮上溶解装置, 福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 武 達男, 特許第1958833号(平7. 8)

不均一環境相下における結晶の核形成と成長に関する研究

基盤研究

プロセス制御研究部

藤井忠行, 眞岩幸治, 本多均一, 上平一茂, 後藤建次郎

平成6年度～平成8年度

要 約

本研究は、包晶化合物の溶融法による結晶育成、および金属の固相反応に基づく結晶育成を行う上で基礎となる結晶の核生成および成長機構を明らかにすることを目的として以下の2つのサブテーマのもとに基礎的な検討を行った。(1)非調和融解組成を有する結晶の核形成と成長機構：この研究においては室温(29.3℃)に包晶点をもつ化合物として $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 系をモデル物質として取り上げ、結晶の成長・溶解過程を直接その場で観察することにより、その機構を検討し以下の結果を得た。この系では高温で $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ が、低温で $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が安定であり、低温相は包晶点での高温相と液との反応によって生じるとされているが、包晶点付近の液相を包晶温度以下に過冷し、過飽和状態となった液のもとでは、両相同時に成長することが観察された。この際、両相の成長速度には大きな差があるために、高温相は単に固体包有物として低温相に取り込まれ、いわゆる包晶反応とは異なる機構によって包晶組織が形成されうることが明らかになった。また、包晶化合物の成長に特徴的な低指数面の組み合わせによる多面体成長が観察され、表面の成長層の移動による成長であることが判明した。すなわち、表面過程が律速している。

(2)固相反応による結晶の核生成と異常結晶粒成長機構：この研究においては異相微粒子としてCaO, MgOを結晶粒界に分散させたMo多結晶体(一種の固相状態下の不均一環境相(マトリックス))内で生じる異常結晶粒(2次再結晶粒)の結晶粒界移動について調べ、異常結晶粒成長機構の解明のための一つとして動力学的検討を行い、以下の結果を得た。2次再結晶粒の結晶方位別成長速度 G (粒界移動速度)は焼鈍温度に依存して、一義的にArrheniusプロットが成立することから $G=G_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ で表すことができた。また、2次再結晶核粒方位として、 $\{112\} \langle 111 \rangle$, $\{335\} \langle 556 \rangle$, $\{123\} \langle 121 \rangle$, $\{126\} \langle 10, 81 \rangle$ の4種の方位について成長速度を測定した結果、1900-2200℃の温度範囲でこれらの活性化エネルギーは69-78Kcal/molであり、典型的な結晶方位に対する成長速度の温度依存性は、 $\{112\} \langle 111 \rangle$ 方位では $G=3.0 \times 10^4 \exp(-73000/RT)$, $\{123\} \langle 121 \rangle$ 方位では $G=5.4 \times 10^3 \exp(-70000/RT)$ で表すことができた。

1 はじめに

本研究課題では以下の2つのサブテーマを設定して研究を実施した。一つは「非調和融解組成を有する結晶の核形成と成長機構」であり、本サブテーマは次のような背景のもとに設定した。Y系に代表される一連の高融点超伝導酸化物材料は、溶融法を基本とする合成法によって作製され、金相組織形態を制御することにより超伝導特性の向上を図っている(成果報告書18)。また、これらの酸化物は非調和融解することが知られているが、組織制御の立場から、このような固液相が混在する環境下での結晶生成過程については明確な説明がなされていない。したがって、本サブテーマでは結晶生成過程の解明に主眼をおき、室温付近に非調和融解点を有する化合物として $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 系をモデル物質として取り上げ、結晶の成長・溶解過程を直接その場観察することによりその機構を検討した。また、ここで得られた知見のもとに1000℃付近に融点を持つ高温超伝導酸化物の生成機構を解析することを最終目的に本サブテーマ研究を実施した。また、もう一つは「固相反応による結晶の核形成と異常結晶粒成長機構」であり、本サブテ

マは以下の研究背景のもとに行われた。当研ではすでに金属の固相反応過程を利用した結晶の育成、すなわち、2次再結晶現象を効果的に生じさせることにより高融点金属単結晶の育成を試み、技術的には成功している。しかしながら、異相微粒子を含む1次再結晶組織をマトリックスとする環境相下における優先2次再結晶核粒(異常結晶粒)の形成および異常結晶粒成長機構については十分に理解されていない。そこで、本サブテーマ研究においては高融点金属を代表するMo素材を用いて異常結晶粒成長機構の解明のための動力学的検討の一つとして異常結晶粒成長速度におよぼす1次再結晶組織の影響および成長速度に対する結晶学的方位関係について検討した。特に、本研究実施に際して実験方法として新技法を採用して行われた。したがって、本報告では上記のように2つのサブテーマ研究から構成されそれぞれ得られた特徴的な成果について述べる。

2 非調和融解組成を有する結晶の核形成と成長機構

2.1 緒言

包晶点付近では、液相と2つの固相が共存し、低温で安定な固相は、高温で安定な固相と液相とのいわゆる包晶反

応によって生じると一般に理解されている。近年発見された多くの超電導酸化物もこのような包晶化合物であることから、その生成プロセスが注目され、包晶反応を取り入れた新たな結晶成長モデルも提唱されている¹⁾。しかし、このような結晶成長の過程を実際に観察した例はほとんどなく、通常の溶液や融液中の結晶成長ほど理解は進んでいない。本サブテーマでは、包晶系における結晶成長過程を直接その場観察することにより、その機構を実験的に検証することを目的とする。実験はその場観察に重点を置き、包晶温度が低く、また透明な液相を通して結晶成長過程が容易に観察できることから、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 系を選んだ。

ここに挙げた酸化物等の化合物に共通して見られる特徴の一つは、結晶成長の際に結晶学的方位を持つ平坦な結晶面がよく発達し、多面体の結晶形を示すことである。多面体結晶の成長機構にはらせん成長および二次元核成長が知られている。最近、原子間力顕微鏡 (AFM) の発達により、このような成長機構に特徴的な結晶表面の形態を、ナノメータの空間解像度で解析しようとする試みが盛んになされている。本サブテーマでは、水溶液成長した $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 結晶に AFM を適用し、これらの成長機構を検証した。 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 結晶は $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 結晶と同形であり、成長機構を含め多く点で類似している。また潮解性が少なく空気中でより安定なことを考慮して観察に用いた。

2. 2 実験方法

結晶成長過程のその場観察装置を図 1 に示す。この装置は、恒温槽で任意の温度に制御された溶液をポンプによって成長セルに送り、成長セル中に置いた結晶の成長・溶解過程を観察する方式である。観察用の結晶は前もって別の溶液で育成し、その中から結晶面がよく発達したものを選び、観察しようとする結晶面が上になるよう成長セル中に接着する。成長セルはガラス製で、透過および落射照明に

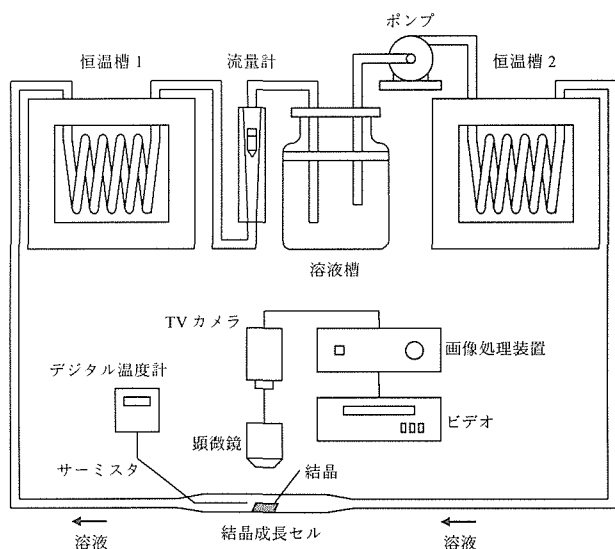


図 1 結晶成長その場観察装置。

よる観察が可能である。目的に応じて偏光顕微鏡、微分干涉顕微鏡、およびマイケルソン型干渉計を用い、結晶内部の欠陥、結晶表面の観察および成長速度の測定を行った。

以上の光学的な観察方法は、結晶成長過程の動的な観察には適しているが、解像度はそれほど高くない。そこでさらに詳細な結晶表面の観察を行うために、成長した結晶のいくつかを溶液から取り出し、ex situ での AFM 観察を行った。

2. 3 実験結果および考察

2. 3. 1 包晶化合物の成長機構

図 2 に $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の相平衡図を示す。この系は約 29℃ に包晶温度を持ち、これより高温では無水結晶 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (等軸晶系, $P2_13$) が、低温では 4 水和結晶 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (単斜晶系, $C2/c$) が液と平衡に共存する²⁾。水溶液中で成長した結晶は、結晶構造に応じて特有の結晶形を示し (図 3)、これによってそれぞれの相を同定することができる。

包晶点 p ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 : \text{H}_2\text{O} = 47 : 53\text{wt}\%$) 付近の溶液中での、両固相の挙動をその場観察した結果を図 4 に示す。溶液の組成を p で一定に保ち、温度を包晶温度からおおよそ 2℃ 下げた過冷状態で、両固相の変化を 10 分ごとに記録した。最初に両固相が溶液と接している状態では、低温で安定である低温相だけでなく、準安定な高温相も成長することが観察された (図 4 a)。しかし両相の成長速度は大きく異なるため、低温相が高温相を覆ってしまう (図 4 b, c)。低温相はこの後も成長を続けるが、低温相に完全に覆われた高温相は溶液と接触を遮断され、その後変化を示さない。

成長速度を比較するため、両相の成長速度を測定した結果が図 5 である。ここに示す成長速度は、それぞれの結晶で最も典型的に現れる面、すなわち高温相の (111) 面、低温相の (110) 面で測定したものである。また過飽和度は両固相の液相線およびその外挿値から求めた。この図が

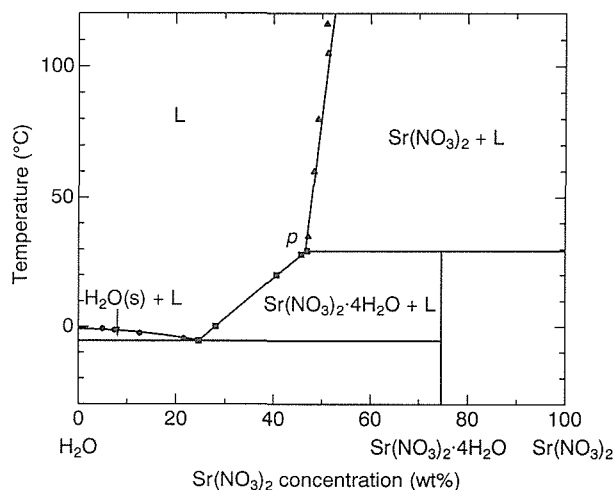


図 2 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の相平衡図。

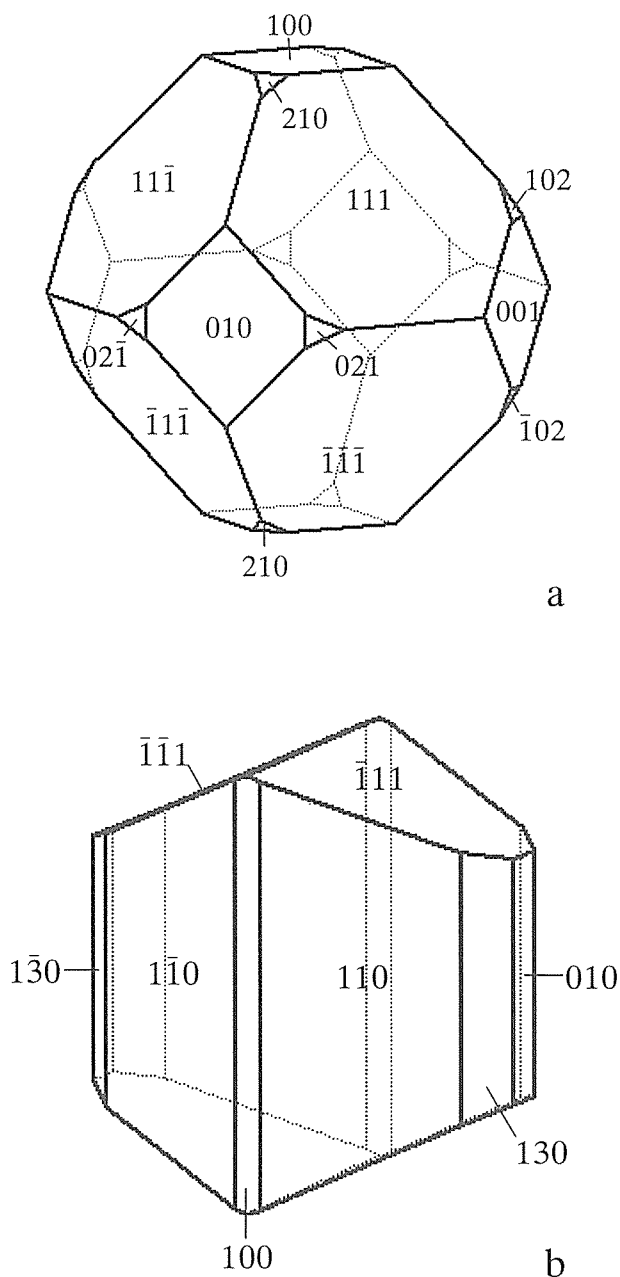


図3 結晶のモルフォロジー。(a) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (高温相)。
(b) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (低温相)。

ら、両相ともに、温度降下、すなわち過飽和度の増加に伴って成長速度が増加し、また両相の成長速度の差が次第に増大してゆくことがわかる。それぞれの結晶面上には、転位によると思われる多くの成長丘が観察された。

以上のように、包晶温度以下に冷却された溶液中では、高温・低温両相がそれぞれに成長可能であり、いわゆる包晶反応は包晶化合物の成長に寄与していないことが示された。両相の成長は、溶液の温度低下とそれに伴う過飽和度の増加とともに速度を増しており、これが成長の駆動力となっている。またらせん成長機構が支配的な成長機構であ

り、成長の律速過程として表面カイネティクス過程が重要であることが示唆される。またこれらの結果は、包晶系の結晶化過程が、通常の溶液成長の場合と全く同様であることを示している。また組織形成は両相の成長速度の差によるものであり、一方の相が他方の相に固相包有物として取り込まれることによって包晶組織が形成されることが示された。

2. 3. 2 らせん成長と2次元核成長

前述のように $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ は $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ と同形結晶であり、水溶液中で成長した $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ は図3aと同様の結晶形を示す。ここでは最も広く発達する $\{111\}$ 面の観察結果について報告する。

図6は $\{111\}$ 面上に観察されたらせん成長層の例である。この面には少なくとも3種類のらせん成長層が観察された。すなわち単一層(図6a)、二重層(図6b)および三重層(図6c)である。これらを構成している最小の成長層の厚みは、誤差範囲内でいずれも $d_{111}=4.7\text{Å}$ であり、Bravais-Friedel-Donnay-Harker (BFDH) 則およびHartman-Perdok (PBC) 理論³⁾で予想される単位層に等しいことが確認された。

今回の実験では、列状に並んだ転位群によって構成された、複雑な成長中心がしばしば観察された(図7)。これらの転位群の下には液相包有物が観察されることから、これが転位の発生源になっていると考えられる。図7には、らせん成長機構に特徴的ないくつかの現象が見られる。すなわち、1) 上に述べた単一、二重および三重らせん(それぞれ s , d および l)、2) 同符号の転位によるco-operativeらせん($d_2s_2t_3$ (右回りらせん), $d_1d_3s_1s_3$ (左回りらせん)), 3) 反対符号の転位から発した成長層が結合し、ループ状成長層を形成する初期段階の成長層(t_1t_2 , d_2d_3 , d_2s_1 , d_3s_2) などである。

このほかに特徴的な点として、転位の中心に半径7~15nmのホローコアが観察された。らせん中心に見られるホローコアは、そこから発生している成長層全体の厚さとともにその半径が増加する傾向を示している。また成長層を伴わないホローコア(e)も多数観察された。これらは刃状転位に対応するものと考えられる。またこの種のホローコアは成長層の前進を阻害し、成長層のパンチングを引き起こす要因になっていることが観察された。

転位による成長層は、転位のバーガースベクトル b の成長方向に平行な成分に相当する厚みを持つはずである。これまで知られている転位の種類から、 $\{111\}$ 面で単一層の発生源として可能なのは $b=[100]$ もしくは $[\bar{1}11]$ 、二重層および三重層の発生源としてはそれぞれ $b=[110]$ および $b=[111]$ が考えられる。後の二つの転位については、偏光顕微鏡によって同定することができた⁴⁾。単一層に対応する転位に関しては、ホローコアの観察結果が手がかりを与える。ホローコアのサイズは、同一の成長条件の下では転位の歪みエネルギーとともに増大し、半径はおおむね ρ に

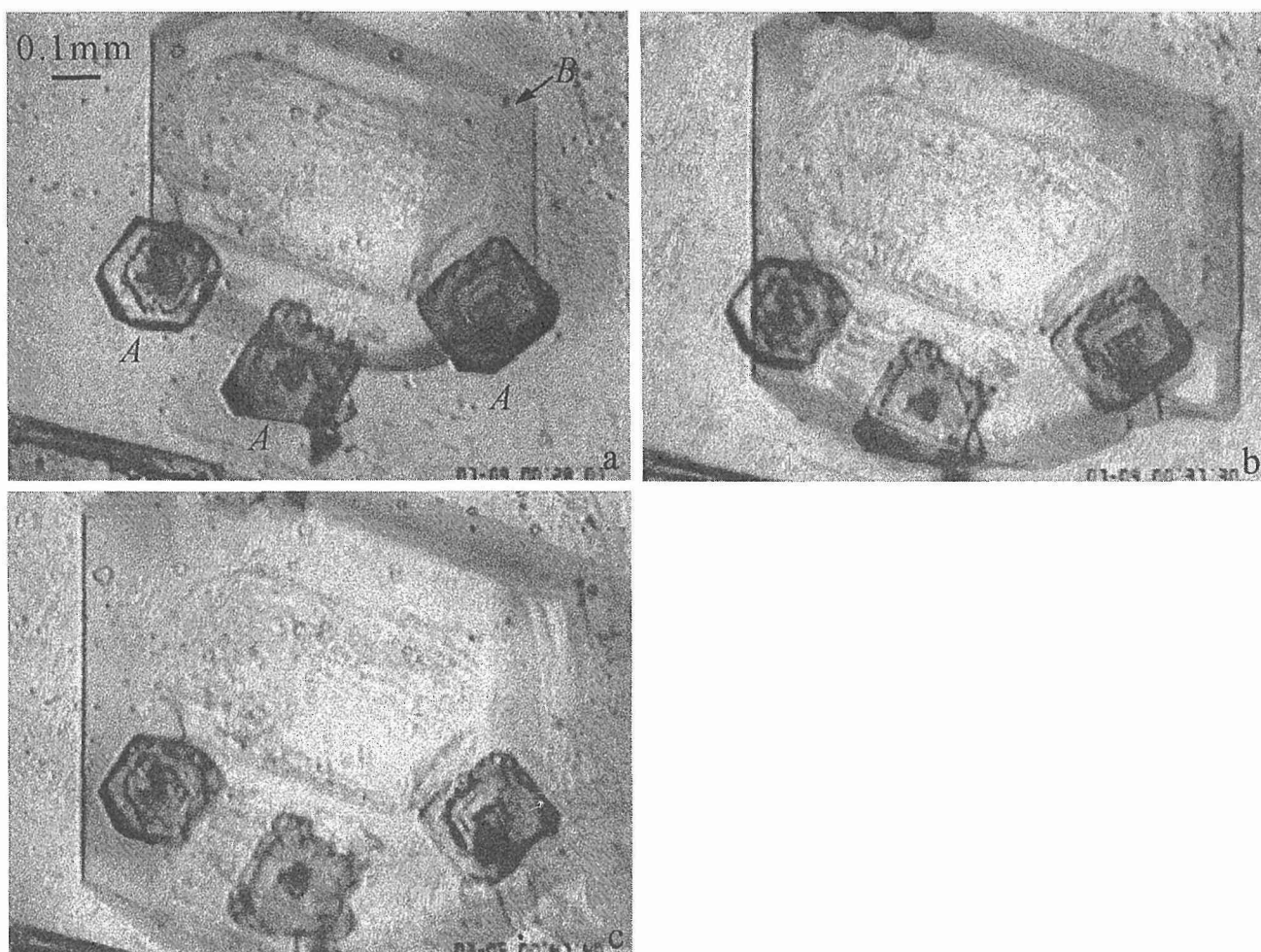


図4 包晶点付近での結晶成長過程。A: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (高温相), B: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (低温相)。(a)-(c)は10分毎の画像。

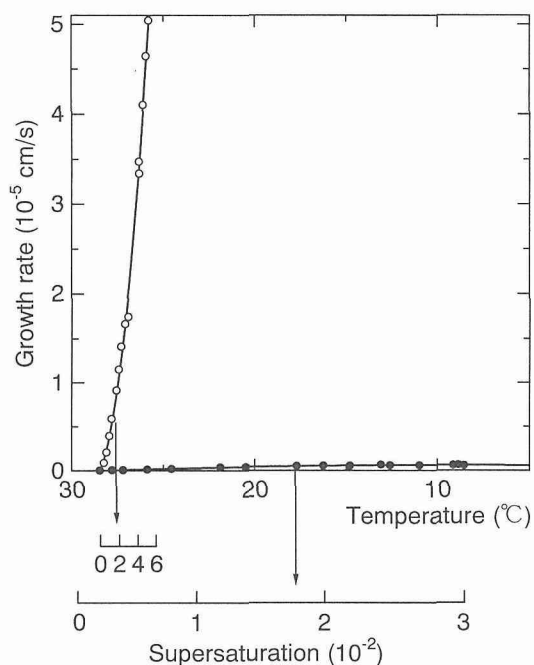


図5 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (●) および $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (○) の成長速度。

比例すると考えられている^{5,6)}。上に述べた観察結果と、二種類の可能性のあるバーガーベクトルの比較から、単一層の発生源としては $b=[100]$ がより可能性が高いと結論できる。

二重層および三重らせん層でもう一つ特徴的なのは、単一層に分離する傾向である。これは個々のらせん中心の成長速度に差を生じる原因となると考えられる⁷⁾。仮に m 層のらせん成長層が単一層に分離すると、成長層の間隔は平均して単一層の場合の $1/m$ となり、また成長丘の勾配 p は m 倍になる。成長丘の成長速度 R は、成長層の前進速度を v として $R=pv$ で与えられるので、成長層間に相互作用がなく、すべて同じ速度で前進する場合には、この成長丘の成長速度は単一層の成長丘の m 倍になる。言い換えると、厚い成長層で構成されるらせん中心ほど、大きな成長速度を持つことが予想される。

最後に $\{111\}$ 面に観察された二次元核の例を示す (図8)。図8で、小さな孤立したほぼ円形の成長島が二次元核形成によるものである。これとは別に平行に並ぶ成長層の列は、結晶面上の他の場所で転位から発生したらせん成長層の一

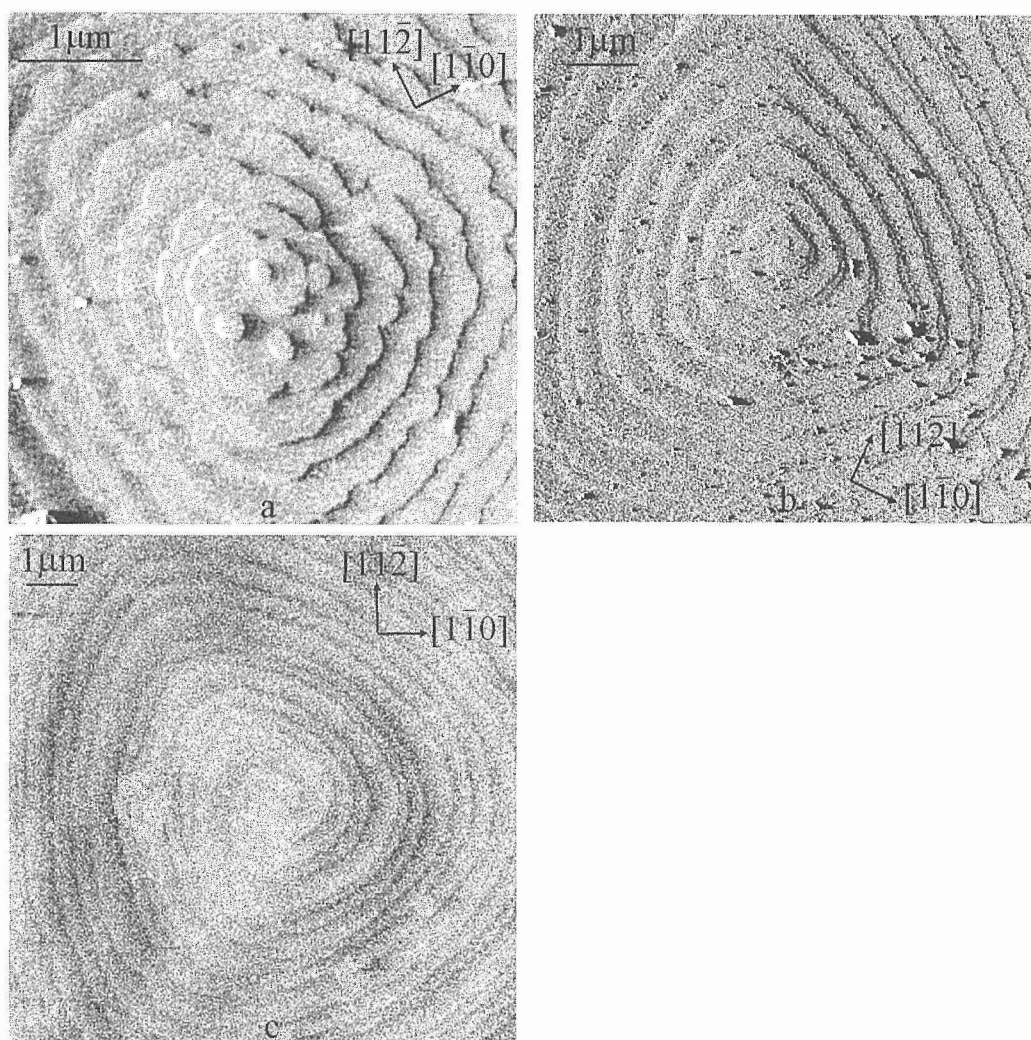


図6 Ba(NO₃)₂結晶{111}面のらせん成長層。(a)単一層。(b)二重層。(c)三重層。

部である。図中央で成長層が鋭く曲がっているのは、結晶を溶液から取り出す際に表面に残った液滴によるものである。この図から、二次元核形成は、らせん成長層の間隔が比較的広い場所に優先的に生じていることが分かる。成長単位の溶質分子は成長層で結晶に組み込まれるため、成長層近傍は濃度が一般に低いと考えられる。二次元核の選択的な分布は、このような表面の溶質分子濃度の不均一な分布を反映するものと考えられる。

観察された二次元核はすべて $d_{111}=4.7\text{ \AA}$ の厚みからなることが分かった。これは転位による成長層を構成する単位層と等しい。この結果から、結晶面の成長は成長層の生成機構によらず、上に述べた BFDH および PBC 理論で予想される単位層を成長の基本として進行することが示された。

2. 4 小括

Sr(NO₃)₂-H₂O 包晶系における結晶成長過程のその場観察によって、以下の点が明らかになった。

1) 過冷された包晶点組成の溶液からは、低温および高温

の両固相が成長する。

2) 結晶成長はらせん成長機構が支配的であり、過冷度もしくは過飽和度が駆動力となって進行する。

3) 低温相および高温相の成長速度の差により、後者が前者に包有物として取り込まれることによって包晶組織が形成される。

また水溶液成長の Ba(NO₃)₂ 結晶 {111} 面の ex situ での AFM 観察を通して、次の結果を得た。

4) らせん成長および 2 次元核成長が観察された。両成長機構とも、 d_{111} を単位成長層として成長が進行することが確かめられた。

5) 転位のバーガースベクトルに応じて一層、二層および三層からなるらせん成長層が観察された。また複数層は単位成長層に分離する傾向が見られた。

6) 転位の中心にホローコアが観察された。ホローコアのサイズはこれに伴うらせん成長層の厚みとともに増大する傾向が見られた。

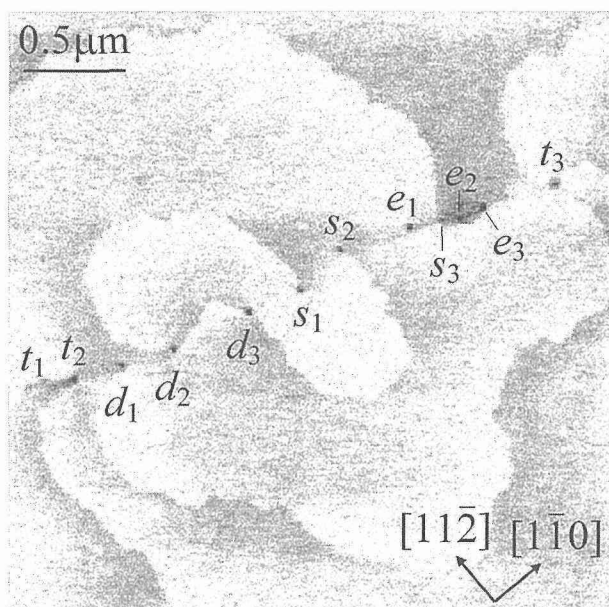


図7 複数の転位による成長中心。s：単一層，d：二重層，t：三重層，e：刃状転位。

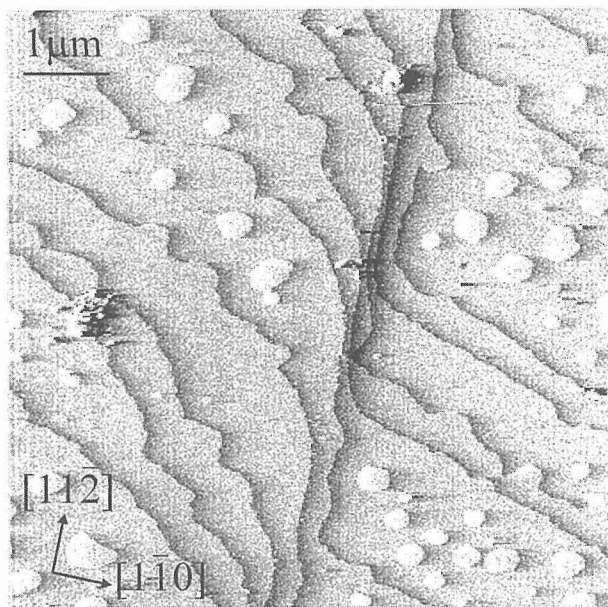


図8 二次元核形成による成長島。平行なステップ列は転位によるらせん成長層。

3 Mo板の2次再結晶粒（異常結晶粒）成長速度に関する研究

3.1 緒言

一般に1次再結晶完了後の金属材料を高温で焼鈍すると、結晶粒界エネルギーを駆動エネルギーとする結晶粒粗大化現象が観察される。この現象は、1次再結晶粒の平均粒径より大きな結晶粒が小さな結晶粒を食う過程であり、特に、この過程で成長する大きい1次再結晶粒の数が極めてわずかである場合、この少数の結晶粒が他の大部分の1次再結晶粒を食って異常成長を起こす場合がある。この過程は通常2次再結晶現象、あるいは異常結晶粒成長現象と呼称され、この現象を支配する金属学的諸因子（1次再結晶集合組織、粒径、形状、インヒビター等）について、珪素鋼板をはじめこれまで種々金属材料について多数の研究がなされてきている⁸⁻¹⁰⁾。事実、著者らも上記金属学的因子を制御し、2次再結晶粒成長を効果的に生じさせることにより、高融点金属の代表であるMo、Wおよびこれらの合金の任意形状を有する大型単結晶材料を容易に製造している¹¹⁻¹⁶⁾。しかしながら、2次再結晶現象に対して2次再結晶集合組織の成因機構という観点からは多くの研究が進められているが、2次再結晶粒成長の動力学的な観点からの具体的なデータはとくに高融点金属に関して不足している。本研究ではCaO、およびMgOドーブMo板を用いて動力学的観点の一つである2次再結晶粒成長速度（結晶粒界移動速度）が1次再結晶集合組織の影響を受けるか否かについて調べ、成長速度に対する結晶学的方位関係について検討した。

3.2 実験方法

実験に用いた出発素材はCaOおよびMgOを総量で0.004 mass%添加したMo粉体を一般的な粉末冶金法により、厚さ20mmの焼結インゴットとした後、熱間および温間加工を施して製造した厚さ2mm、圧延率90%の熱延板である。圧延の際、圧延および1次再結晶集合組織を制御する目的で圧延方法として2種類の方法を試みた。すなわち、所定の厚さまで1パス当たり圧下率4%の条件でストレート圧延（一方向圧延）およびクロス圧延（交差圧延）のみを施した方法である。

実験に供した試料はこれらの圧延板から圧延方向を長さ方向として200mm、幅15mmに切断した後、アルゴン雰囲気中で光ビーム帯域精製装置により試料の中央部を1900～2000℃で局部加熱することにより試料断面を貫通した2次再結晶粒（2次再結晶核粒）を図9(a)で示すように局部領域にあらかじめ発生させた。

次に直接通電加熱方式により、1900～2200℃の温度範囲で高温焼鈍を行い、上記得られた2次再結晶粒の粒界の位置の変化を焼鈍時間に対して測定することにより試料長さ方向における2次再結晶粒の成長速度を決定した（図9(b)）。2次再結晶粒方位および1次再結晶集合組織（1500℃、1時間焼鈍後）の結晶学的方位関係はラウエ回折技法および極点図形作成により解析した。また、2次再結晶粒成長速度に対する温度依存性を結晶方位別に調べ、Arrhenius則（ $G = G_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ ）。ここで、 G は2次再結晶粒成長速度、 G_0 、 R は定数、 T は絶対温度、 Q は活性化エネルギー）の関係から2次再結晶粒の成長に対する活性化エネルギーを求めた。

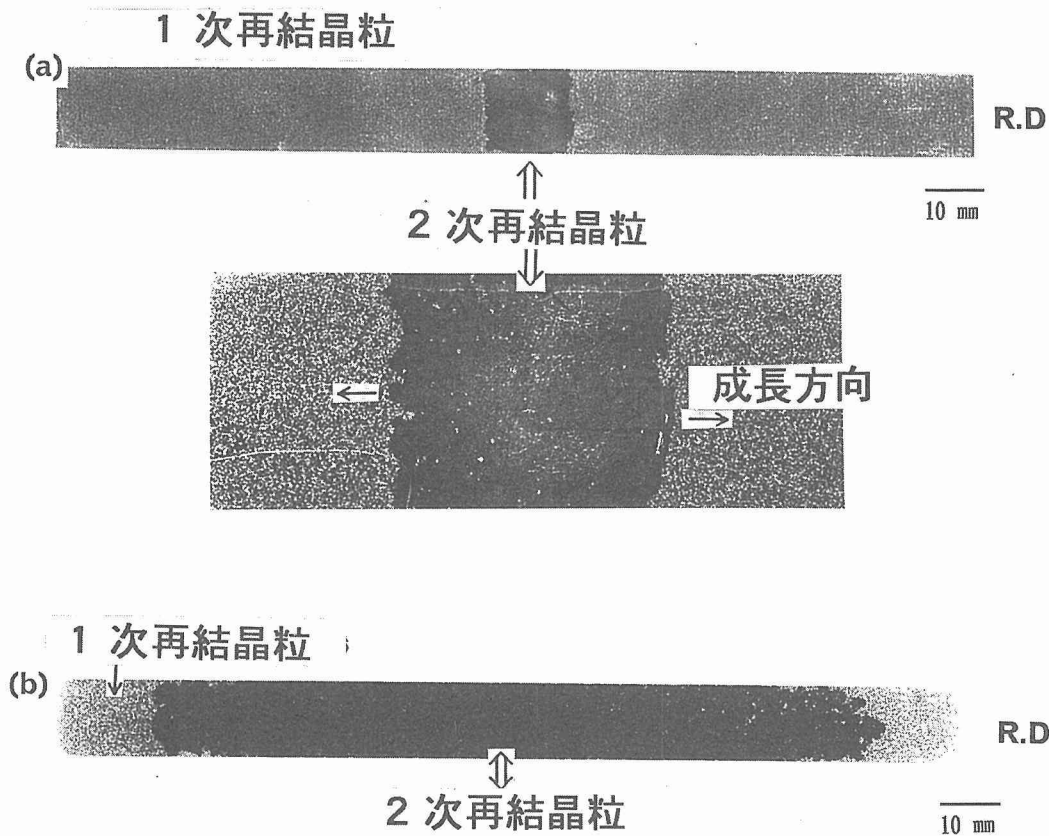


図9 光ビーム帯域加熱炉を用いて局部的に焼鈍することにより得られた2次再結晶粒の様相(a)。直接通電加熱炉を用いて焼鈍することにより得られた2次再結晶粒の成長後の様相(b)。

3. 3 実験結果

3. 3. 1 圧延方法と1次および2次再結晶粒方位関係

図10にストレートおよびクロス圧延した試料について1500℃、1時間焼鈍後の金相組織を示す。圧延方法の相違により再結晶粒径が明らかに異なり、ストレート圧延では平均粒径45 μm に対してクロス圧延試料では約2倍の81 μm であった。図11に上記試料の1次再結晶集合組織および1900~2000℃の温度領域で試料の中心部を局部的に集光加熱して発生させた2次再結晶粒(核粒)の結晶方位を $\{200\}$ 極点図で示す。1次再結晶集合組織はBCC金属の典型的な3成分のうち $\{100\} \langle 011 \rangle$ と $\{111\} \langle 112 \rangle$ 方位の2成分で構成されている^{13, 17, 18)}。ストレート圧延試料では $\{111\} \langle 112 \rangle$ が主成分であり、 $\{100\} \langle 011 \rangle$ が副成分として発達しているのに対して、クロス圧延試料では主成分、副成分が反対となっている。一方、2次再結晶粒の結晶方位はストレート圧延試料から $\{112\} \langle 111 \rangle$ および $\{335\} \langle 556 \rangle$ 方位粒が出現し、クロス圧延試料から $\{123\} \langle 121 \rangle$ および $\{126\} \langle 10, 81 \rangle$ 方位粒が出現している。この結果、それぞれの圧延試料から発達した1次再結晶粒方位と2次再結晶粒の結晶学的方位関係は、ストレート圧延試料の場合の2次再結晶粒方位は1次再結晶集合組織の主成分 $\{111\} \langle 112 \rangle$ 方位に対して共通回転軸を $\langle 110 \rangle$ 軸としてそれぞれ $\pm 19^\circ$ および $\pm 15^\circ$ で表すこ

とができる。これに対して、クロス圧延試料の2次再結晶粒方位は1次再結晶集合組織の主成分 $\{100\} \langle 011 \rangle$ 方位に対して共通回転軸を $\langle 110 \rangle$ 軸としてそれぞれ $\pm 36^\circ$ および $\pm 20^\circ$ で表すことができる。

3. 3. 2 2次再結晶粒成長速度と1次再結晶組織の関係

本実験では3. 1で述べた結晶方位関係にある試料を2000℃で恒温焼鈍を行い焼鈍時間に対して2次再結晶粒の粒径を測定した(2次再結晶粒の粒界移動速度)。図12に2次再結晶粒径と焼鈍時間の関係を示す。図から明らかなように、2次再結晶粒の成長速度は焼鈍時間に対して直線的な関係にあり、1次再結晶集合組織の主成分 $\{111\} \langle 112 \rangle$ 方位をマトリックスとした場合に早く、 $\{100\} \langle 011 \rangle$ 方位をマトリックスとした場合に比べて約2~3倍早い成長速度となっている。また、1次再結晶集合組織の主成分(2次再結晶粒の粒界移動となるマトリックス)と2次再結晶粒方位との結晶学的方位関係で表示できた回転角度関係からはそれぞれのマトリックスに対して2次再結晶粒成長速度に依存性が認められる。

3. 3. 3 2次再結晶粒成長速度と焼鈍温度の関係

図13, 14に焼鈍温度と2次再結晶粒成長速度の関係を結晶方位別に示した。図から明らかなように、結晶方位別粒成長速度はほぼ直線関係が認められた。この関係から、

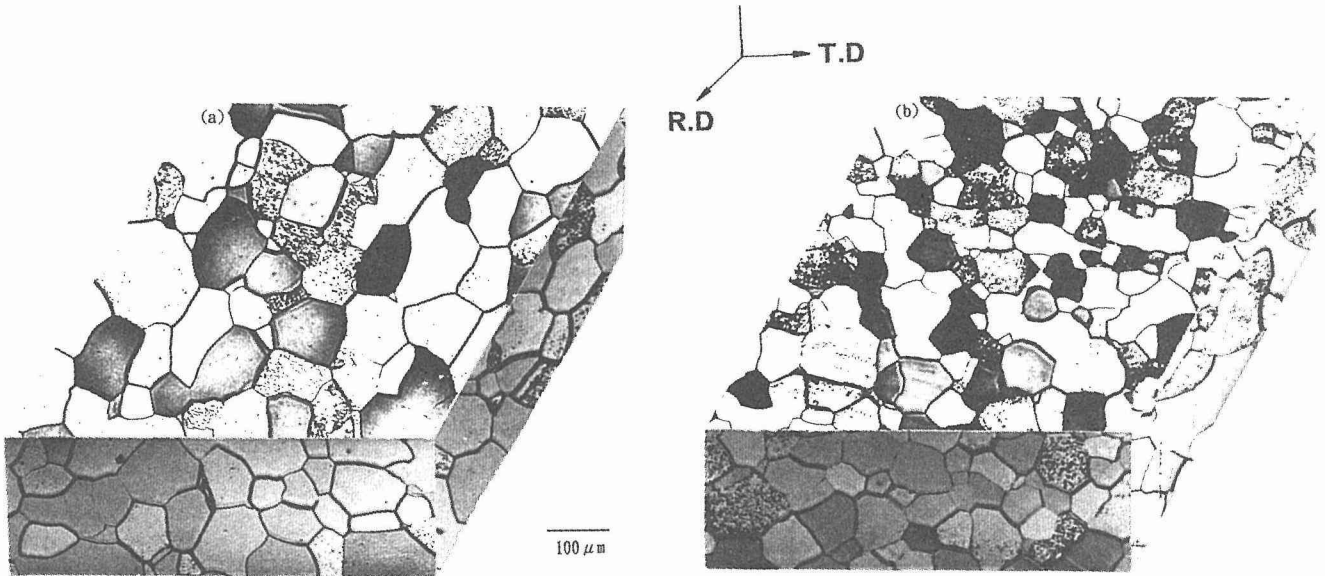


図10 1500℃, 1時間焼鈍後の1次再結晶組織。90%クロス圧延試料(a), 90%ストレート圧延試料(b)。

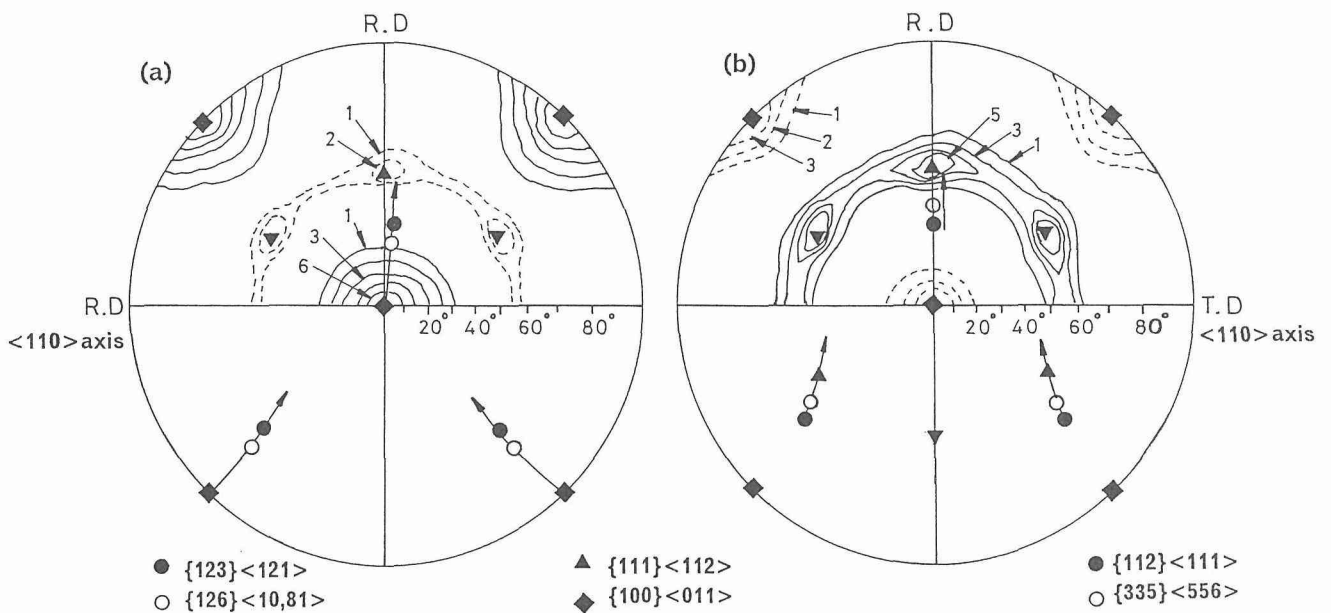


図11 1次再結晶集合組織(実践, 及び点線)及び測定された2次再結晶核粒方位 (○●) を示す [200] 極点図。90%クロス圧延試料(a), 90%ストレート圧延試料(b)。

Arrhenius 則が成立するとして2次再結晶粒成長速度 G を $G = G_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ で整理し, 2次再結晶粒成長速度に対する活性化エネルギーを算出した。また, 表1に本実験で測定された2次再結晶粒成長速度を結晶方位別に1次再結晶集合組織, 共通回転軸, 定数 G_0 , 活性化エネルギーの関係で整理して示す。

上記の結果から, 1次再結晶集合組織の主成分 [100] <011> 方位をマトリックスとして2次再結晶粒が成長する

場合の粒成長速度 G は結晶方位別に $G_{\{123\}\langle 121 \rangle} = 5.4 \times 10^3 \exp(-70000/RT)$ および $G_{\{126\}\langle 10, 81 \rangle} = 2.6 \times 10^3 \exp(-69000/RT)$ でそれぞれ表すことができる。一方, 1次再結晶粒集合組織の主成分 [111] <112> 方位をマトリックスとして2次再結晶粒が成長する場合の成長速度 G は結晶方位別に $G_{\{112\}\langle 111 \rangle} = 3.0 \times 10^4 \exp(-73000/RT)$ および $G_{\{335\}\langle 556 \rangle} = 4.6 \times 10^4 \exp(-78000/RT)$ でそれぞれ表すことができる。この結果, 本実験で用いた試料の場合, 最も早い2次再結晶粒成長速度

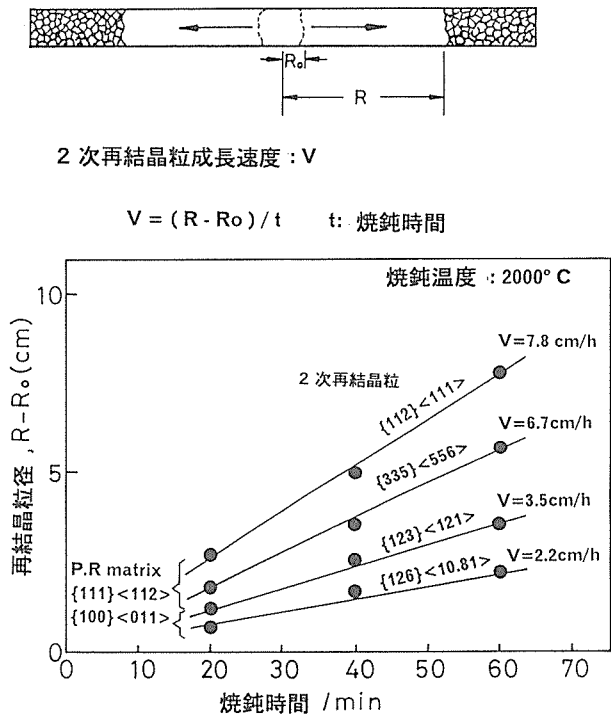


図12 数種の2次再結晶核粒に対して測定された焼鈍時間と2次再結晶粒径の関係を示す。焼鈍温度：2000℃。

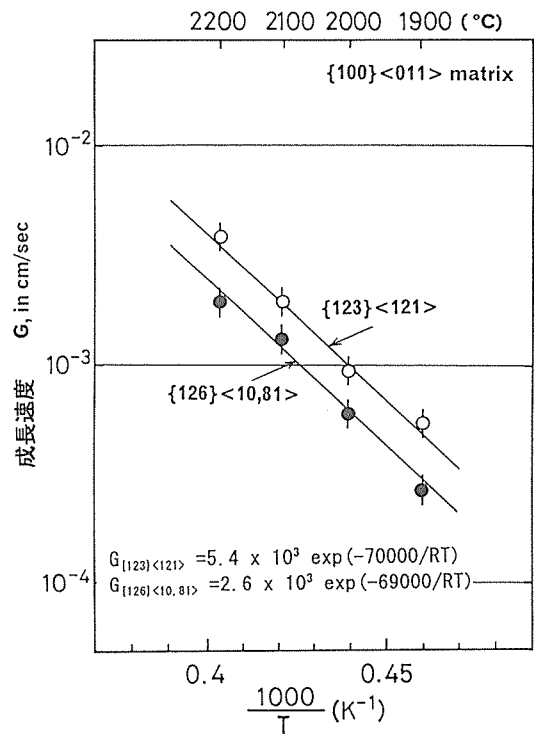


図14 2次再結晶粒成長速度と焼鈍温度の関係。

表1 2次再結晶粒成長速度に及ぼす1次再結晶集合組織の影響

2次再結晶粒	1次再結晶集合組織	共通回転軸	成長速度	
			G ₀ (cm/sec)	Q(cal/mol)
{123}<121>	主成分 {100}<011>	<110>±36°	5.4×10 ³	70,000
{126}<10,81>	副成分 {111}<112>	<110>±20°	2.6×10 ³	69,000
{112}<111>	主成分 {111}<112>	<110>±19°	3.0×10 ⁴	73,000
{335}<556>	副成分 {100}<011>	<110>±15°	4.6×10 ⁴	78,000

は1次再結晶集合組織の主成分{111}<112>方位をマトリックスとして2次再結晶粒が{112}<111>方位とした場合であった。また、最も遅い2次再結晶粒成長速度は1次再結晶集合組織の主成分{100}<011>方位をマトリックスとして2次再結晶粒が{126}<10, 81>方位であった。また、2次再結晶粒成長に対する活性化エネルギーは69～78kcal/mol範囲にあり結晶方位別にも大きな差がなかった。しかし、純Moの自己拡散係数¹⁹⁾が92.2kcal/molであることからするとやや低い値を示した。

3. 4 考察

本実験における2次再結晶粒成長速度はあらかじめ粗粒の2次再結晶核粒（ここでは、成長可能な2次再結晶粒）を試料内に出現させた後、1次再結晶集合組織の異なる再結晶粒内（2次再結晶粒の侵食マトリックス）を核粒が成

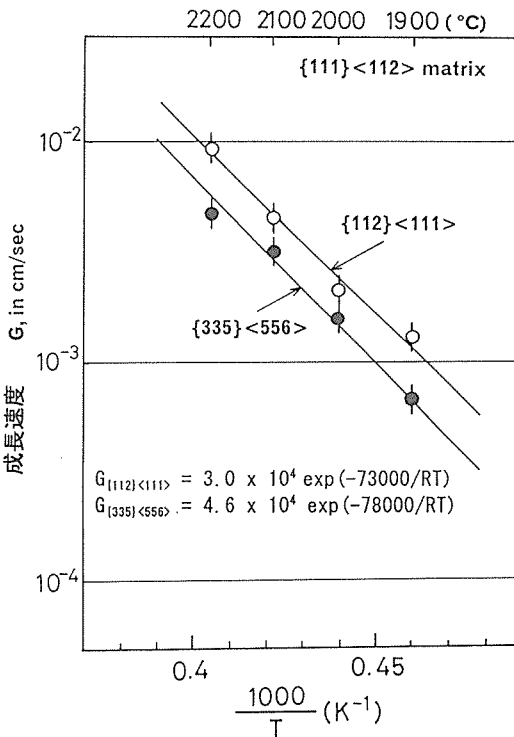


図13 2次再結晶粒成長速度と焼鈍温度の関係。

長する条件のもとで調べた。したがって、2次再結晶核粒の核発生段階の潜在時間を無視できる純粋な2次再結晶粒成長速度とみなすことができる。本実験における2次再結晶粒成長速度に関して最も特徴的な結果は図12で示したように、(1)成長しようとする2次再結晶粒方位と1次再結晶集合組織の主成分との間に成長速度に大きな相違が認められたことである。すなわち、2次再結晶粒成長は焼鈍時間に対してほぼ直線的な関係にあるが、1次再結晶集合組織の主成分{111}<112>方位をマトリックスとした場合に早く、{100}<011>方位をマトリックスとした場合に比べて約2~3倍早い成長速度となっている。また、表1で明らかのように、(2)同じ1次再結晶集合組織の主成分を有した場合においても2次再結晶粒成長速度に相違が認められたことである。これらのことに関して以下のような考察を行った。

M.Hillert²⁰⁾によれば、理論的に2次再結晶粒成長速度 V は $V=M\sigma(1/R_{av}-1/R\pm Z)$ で表すことができるとされている(ここで、 M は結晶粒界の易動度、 σ は粒界エネルギー、 R_{av} は1次再結晶粒の平均粒径、 R は2次再結晶粒径、 Z はZener因子である)。上記、述べた本実験の(1)、(2)の結果は Z 因子に関してドーブした元素、量、分布状態が変わらないことから一定であるとし、また、 M (易動度)に関与する活性化エネルギーに大きな相違が認められないことから2次再結晶粒成長速度に対する寄与は少ないとみなすことができる。したがって(1)および(2)の結果に直接関与する因子は1次および2次再結晶の粒径(R_{av} , R)および粒界エネルギー σ であると考えられる。粒界エネルギーは1次および2次再結晶粒と直接接している結晶方位関係に基づくエネルギーでもある。したがって、(1)の結果は1次再結晶粒径の相違による σ の差が大きく関与し、2次再結晶粒成長に影響したものと考えられる。事実、図10で示したように{111}<112>方位粒をマトリックスとする1次再結晶組織(ストレート圧延試料)は{100}<011>方位粒を主成分とする1次再結晶組織(クロス圧延試料)に比べて結晶粒径が約半分になっている。また、同じ1次再結晶マトリックス内での成長速度の相違を示した(2)の結果については以下のように考えることができる。粒界エネルギーは1次および2次再結晶粒の結晶方位間の角度関係に依存することから、本実験で対象とした両結晶粒方位は共通の回転軸<110>で表した場合、 $15^{\circ}\sim 36^{\circ}$ の大傾角粒界に属し、方位間の粒界エネルギーの値は大きな差²¹⁾ではないが影響したものと考えられる。

3. 5 小括

本実験ではドーブMo板を用いて2次再結晶粒成長(異常結晶粒成長)速度が1次再結晶集合組織の影響を受けるか否かについて調べ、成長速度に対して動力学的に検討し、以下の結果を得た。

- (1) 2次再結晶粒の結晶方位別成長速度 G (粒界移動速度)は焼鈍温度に依存し、一義的にArrheniusプロットが成立することから $G=G_0\cdot\exp(-Q/RT)$ で表すことができる。
- (2) 2次再結晶粒成長速度は成長しようとする2次再結晶粒方位と1次再結晶集合組織の主方位成分(2次再結晶粒の侵食マトリックス)との結晶方位角度差によって影響を受ける。このことは、両方位間の角度差を共通回転軸<110>で整理すると結晶方位間の粒界エネルギーに依存していると考えられる。
- (3) 2次再結晶粒成長速度は2次再結晶粒の侵食マトリックスである1次再結晶粒の結晶粒径によって大きく影響を受けることが示唆された。

参 考 文 献

- 1) 中村雄一, 和泉輝郎, 塩原融, 田中昭二: 日本金属学会誌, 56(1992) 810.
- 2) A. Sieverts and W. Petzold: Z. Anorg. Allg. Chem., 212 (1933) 237.
- 3) 例えば P. Bennema: Handbook of Crystal Growth, 1a, Ed. D. T. J. Hurle (North-Holland, Amsterdam, 1993), p477.
- 4) C.-z. Ge, N.-b. Ming, K. Tsukamoto, K. Maiwa and I. Sunagawa: J. Appl. Phys., 69(1991) 7556.
- 5) F. C. Frank, Acta Crystallogr., 4(1951) 497.
- 6) B. van der Hoek, J. P. van der Eerden and P. Bennema, J. Crystal Growth, 56(1982) 621.
- 7) K. Maiwa, K. Tsukamoto and I. Sunagawa, J. Crystal Growth, 102(1990) 43.
- 8) J. E. May and D. Turnbull: Trans. Metall. Soc. AIME., 212 (1958) 769.
- 9) 中島正三郎, 高橋邦秀, 原勢二郎: 鉄と鋼, 80(1994) 49.
- 10) 阿部秀夫: 再結晶 材料科学シリーズ2, 日本材料科学会編(共立出版株式会社1969).
- 11) T. Fujii, Y. Hiraoka and R. Watanabe: U.S. Patent No. 4491560.
- 12) T. Fujii, R. Watanabe, Y. Hiraoka and M. Okada: J. Less-Common Met., 96(1984) 297.
- 13) T. Fujii, R. Watanabe, Y. Hiraoka and M. Okada: J. Less-Common Met., 97(1984) 163.
- 14) 藤井忠行, 岡本謙一: 粉体および粉末冶金, 36(1989) 819.
- 15) T. Fujii, R. Watanabe, Y. Hiraoka and M. Okada: Met. Sci. and Eng., 68(1984) 45.
- 16) 藤井忠行: 日本材料科学学会誌, 29(1992) 278.
- 17) J. W. Pugh: Trans. Metall. Soc. AIME, 212(1958) 637.
- 18) M. Semchysen and G. A. Timmons: Trans. AIME, 194 (1952) 279.
- 19) C. P. Flynn: Point Defects and Diffusion, Clarendon, Oxford, 1972, p.788.
- 20) M. Hillert: Acta Metall., 13(1965) 227.
- 21) C. G. Dunn, F. W. Daniels and M. J. Bolton, J. Met., 188 (1981) 203.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) A New Technique for Preparation of Large-Scale Mo and W Single Crystals and Their multilayer Crystals for Industrial Application, T.Fujii, Japan-Russia-Ukraine Int. Workshop on Energy Conversion Materials (ENECO'95), Jan. 1995, Sendai.
- 2) Secondary grain Growth Behavior of Refractory Metals, T.Fujii and K.Honda, Int.Conf.Grain Growth in Polycrystalline Materials(ICGG-2), Oct. 1995, Kitakyusyu.
- 3) Mo 板の 2 次再結晶粒成長におよぼす圧延率の影響, 藤井忠行, 本多均一, 上平一茂, 粉体粉末冶金協会, 1994, 11.
- 4) Y-Ba-Zn 系新酸化物の合成と結晶系について, 後藤建次郎, 眞岩幸治, 藤井忠行, 粉体粉末冶金協会, 1995, 6.
- 5) Mo 板の 2 次再結晶粒成長速度について, 藤井忠行, 上平一茂, 本多均一, 粉体粉末冶金協会, 1995, 11.
- 6) 1200℃における Y-Ba-Ge 系酸化物の状態図, 後藤建次郎, 藤井忠行, 粉体粉末冶金協会, 1996, 11.
- 7) 帯域焼鈍法による所望方位を有する Mo 単結晶の作製, 上平一茂, 本多均一, 藤井忠行, 粉体粉末冶金協会, 1996, 11.

(誌上)

- 1) A New Technique for preparation of Large-Scale Mo and W Single Crystals and Their multilayer Crystals for Industrial Application, T. Fujii, Proc. of Japan-Russia-Uk-

raina Int. Workshop on Energy Conversion Materials (Sendai, 1995) p.145-150.

- 2) Secondary Grain Growth Behavior of Refractory Metals, T. Fujii and K. Honda, Proc. 2nd Int. Conf. Grain Growth in Polycrystalline Materials (Kitakyusyu, 1995) p.647-656.
- 3) Mo 板の 2 次再結晶粒成長におよぼす圧延率の影響, 上平一茂, 本多均一, 藤井忠行, 粉体粉末冶金協会誌, 42 (1995) 1190.
- 4) 精製合金酸化粉を用いて作製した YBCO 超伝導体の特性, 上平一茂, 眞岩幸治, 後藤建次郎, 本多均一, 藤井忠行, 粉体粉末冶金協会誌, 42(1995)342.
- 5) Mo 板の 2 次再結晶粒成長速度について, 藤井忠行, 上平一茂, 本多均一, 粉体粉末冶金協会誌, 43(1996) 879.
- 6) 帯域焼鈍法による所望方位を有する Mo 単結晶の作製, 上平一茂, 本多均一, 藤井忠行, 粉体粉末冶金協会誌, 44 (1997)
- 7) AFM observation of barium nitrate $\{111\}$ and $\{100\}$ faces: spiral growth and two-dimensional nucleation growth, K. Maiwa, M. Plomp, W. J. P. van Enckevort and P. Bennema, J. Crystal Growth, in press.

特 許

- 1) 分散強化型モリブデン単結晶とその製造方法 (ランタン酸化物), 藤井忠行, 本多均一, 出願番号06-054809.
- 2) 析出強化型モリブデン単結晶とその製造方法 (チタン炭化物), 藤井忠行, 本多均一, 特許第2535774号.
- 3) モリブデンまたはタングステンの結晶方位制御単結晶とその製造方法, 藤井忠行, 本多均一, 出願番号08-178060.