

# 金材技研

# ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

VAMAS 極低温構造材料試験 /  
ニッケル基合金設計プログラム /  
モリブデン材の粒界脆性改善

## VAMAS 極低温構造材料試験の成果

—— 各国試験機関の相互信頼性が向上 ——

新材料と標準に関する国際共同研究 (VAMAS) における超電導および極低温構造材料プロジェクトは、当研究所が技術作業部会の中心となって国際ラウンドロビンテスト (RRT, 同種材料を用いた試験の比較) および試験法の標準化への提言の取りまとめを行っている。極低温構造材料に関しては、液体ヘリウム温度 (4.2K) における引張試験および破壊靱性試験の国際 RRT をこれまでに 2 回実施した。第 1 回 RRT の成果を踏まえて第 2 回 RRT を行った。両者の比較を表に示す。第 2 回 RRT の特色は試験条件の制限、計器の較正等にある。

図 1 はステンレス鋼 SUS316LN の引張試験の結果を示す。第 2 回 RRT ではデータのバラツキが明らかに小さくなり、標準偏差は 28MPa となって第 1 回と比較してほぼ 2 分の 1 であった。図 2 は各試験機関で得られた破壊靱性値を示す。破壊靱性の標準偏差は  $15.3\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  となって、これも前回に比べて約半分であった。この第 2 回 RRT における引張および破壊靱性特性のバラツキの減少の理由としては、極低温試験におけるロードセル (荷重検出器) と伸び計の厳密な較正の実施、試験機の制御方式と歪み速度

の制限、および参加者の試験技術の向上が挙げられる。

この国際共同研究を通じて、いくつかの問題点が解決できた。すなわち、これまでは各国の試験機関が独自の手法で極低温試験を行ってきたが、今後は試験方法に共通性が持てるようになり、相互の信頼性が増した。引張試験に関しては、試験片寸法、歪み速度、試験機等の相違による測定結果への影響を排除できた。共通の試験方法として、例えば JIS 規格や現在検討中の ASTM 草案を採用することにより各試験機関でほぼ同じ測定値が得られるものと期待できる。また破壊靱性に関しては、今回の限定条件下で測定結果がかなり一致したが、今後の検討課題として、試験機の剛性や制御方式、試料の形状や不連続変形が測定結果に及ぼす影響等が残された。

今回の研究成果は国際的報告書として近くまとめられる。主な内容は、測定に及ぼす実験諸条件の影響の検討結果、個別機関での研究成果、推奨する試験法である。今後とも本研究では、新材料を含めた構造材料の極低温試験評価法の標準化、試験法の一層の改良、対象材料の範囲拡大を計り、国際共同研究に積極的に関与して行く。

表 第 1 回と第 2 回国際ラウンドロビンテストの試験条件等の比較

	第 1 回 RRT	第 2 回 RRT
参加機関数	18 (5 ヶ国)	11 (6 ヶ国)
材 料	SUS316LN YUS170	SUS316LN Ti-5Al-2.5Sn ELI
制御方式	任意	変位制御または歪み制御 (荷重制御を除く)
歪み速度	任意	$<1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ (引張試験) $<1 \text{mm/min}$ (破壊靱性試験)
較正の報告	なし	ロードセルと伸び計の較正 データとチャート
参照試験方法	ASTM E813-81 (破壊靱性試験)	ASTM 草案 or JIS (引張試験) ASTM E813-87 (破壊靱性試験)

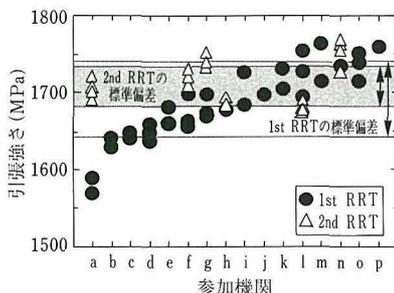


図 1 各参加機関で得られた SUS316LN の引張強さ

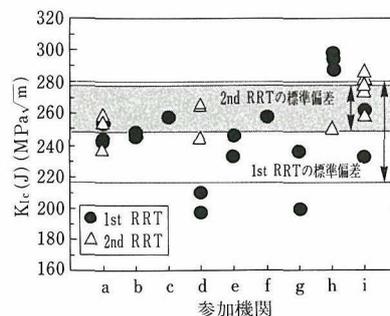


図 2 各参加機関で得られた SUS316LN の破壊靱性

# ニッケル基超耐熱合金設計プログラムの知能化

— 高性能タービンプレード用合金開発に応用 —

当研究所ではニッケル基超耐熱合金設計プログラムを開発するとともに、これを利用してマイクロ組織と高温特性を予測しつつ新合金開発を試み、優れたニッケル基超耐熱合金を開発してきた。今回行った本研究の目的は、知能化した合金設計プログラムの構築にあり、これにニッケル基超耐熱合金に関して新しく得られた実験データを入力すると、合金中の母相 $\gamma$ と析出相 $\gamma'$ の相平衡計算式やクリープ破断寿命などの特性値の予測式を自動的に改良・更新し組み込み直す。

本研究では、データの重回帰分析により得られる予測式の良否の判定および最適化に、AIC規準（赤池情報規準：最適推定法の一つ）を用いた。AICは予測式の最適化に有用な客観的手法である。実験データに合う予測式を求める場合に、用いる変数を多くすれば一般にデータと予測値との残差の自乗和は小さくなるが、その反面、外挿側の予測精度が悪くなる。AICでは変数の個数を制限するため、個数の増加に対してペナルティーを設けて、個数と残差自乗和との兼ね合いの最適なものを求める。

図1はこれまでに構築した知能化システムを示す。点線で囲まれた部分が今回開発したプログラムで、従来のニッケル基合金設計プログラムと併せて知能化システムとした。この知能化システムでの処理の概要は以下の通りである。

合金設計プログラムを起動すると、まず、データファイルへの新しいデータの追加・更新の有無が自動的にチェックされる。データの追加・更新がなければルートA

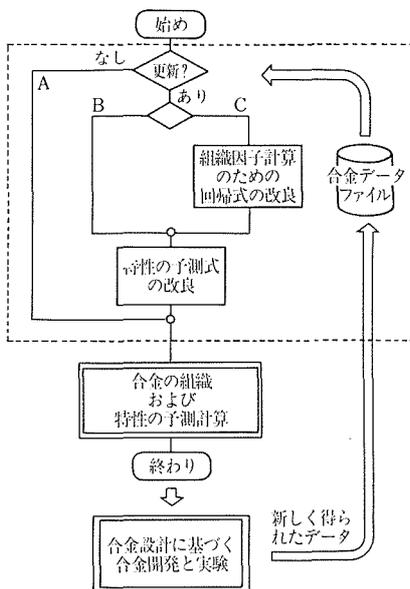


図1 構築した知能化システム

に従い、従来の予測式によって合金組織および特性値の予測計算を行う。データの追加・更新がある場合はデータ解析処理に移り、AICを適用した変数選択や分散分析などを対話形式で行い最適化された予測式を簡単に作成することができる。追加・更新されたデータが $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相の組成などの組織因子に関するものである場合は図1のルートCに沿って処理を行い、相平衡計算式および特性値予測式を作成する。また、クリープ寿命などの特性値データのみが追加・更新された場合は、ルートBに沿って特性値予測式のみを作成する。

新しく作成された予測式を採用するか否かは、新しい予測式と従来の予測式の重相関係数の大きさによって判定する。新しい予測式の重相関係数が従来のものより大きければ予測式の更新は行わず、小さければ新しい予測式を自動的に合金設計プログラムの中に組み込んで、特性値をより高い精度で予測できるようにする。

図2(a), (b)は横軸に実測値、縦軸に予測値をとった散布図で、最近得られたクリープ破断寿命データを本システムに入力した場合の結果を示す。(a)は従来の式による予測値、(b)は更新後の予測値を表している。従来の予測に比べ、更新後のものでは実測値との差はかなり小さく、予測精度が大きく改善されていることがわかる。

当研究所は最近、超合金開発に関して英国ロールスロイス社との共同研究を開始した。その目的と意義は、ロールスロイス社が蓄積した実験データを活用して我々の合金設計プログラムの改良・高精度化を計るとともに、これを用いて高性能タービンプレード用の単結晶超耐熱合金を開発し、ジェットエンジンを高性能化することにある。今回構築した知能化システムは、ロ社との共同研究の推進に有力な手段となるものと期待される。

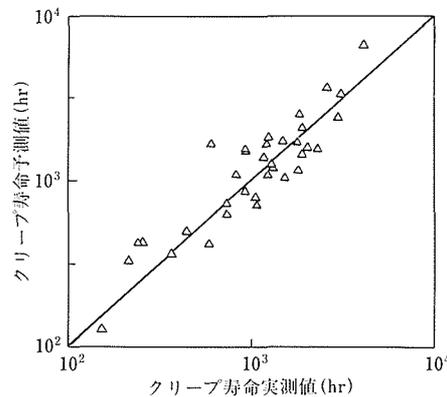


図2(a) 従来の式によるクリープ寿命予測

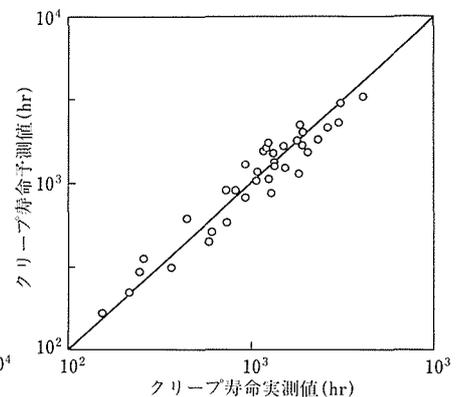


図2(b) 更新後の式によるクリープ寿命予測

# モリブデン材の粒界脆性改善

— 炭素の偏析および析出で強化 —

多結晶の金属・合金では、不純物元素の平均濃度が数ppmと低くても、偏在や偏析がしばしば粒界などに起きて局所的な濃度が数十倍あるいは数百倍となり、材料の機械的性質に大きく影響する。偏在や偏析が粒界の強度を弱める場合には粒界破壊が起き易くなる。その典型的な例として、酸素や窒素を含む多結晶の純モリブデンおよび種々のモリブデン合金が挙げられ、結晶粒が粗いほど、また、粒界における酸素や窒素の濃度が高いほど脆化が著しい。しかし、脆化を促進する程度は不純物元素の種類によって異なり、炭素の場合はむしろ粒界脆性を抑制する効果があると言われている。

本研究では、粒界の炭素濃度と抑制効果との関係を定量的に検証することを目的とし、純モリブデン粉末（純度99.9%）を焼結、または電子ビーム溶解し、実験試料を作製した。焼結試料の結晶粒度は約20 $\mu\text{m}$ 、電子ビーム溶解した試料では200~300 $\mu\text{m}$ である。また、両種の試料の中央部を電子ビームで溶解したものを模擬溶接材として用いた。これらに微量の炭素を添加するため真空中で炭素を試料表面に蒸着した後、真空中で約1500 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した。この熱処理により、炭素は主として粒界に沿って優先的に拡散しながら内部に浸透する。

電子ビーム溶解で作製したモリブデン母材、溶接材および浸炭材について、超高真空中でその場破断試験を行い、粒界における炭素の分布状態をオージェ電子分光法(AES)で観察した。その結果を図1に示す。母材、溶接材を問わず、粒界における炭素濃度( $C_{\text{gb}}$ )は試料の炭素平均濃度( $C$ )に依存し、炭素平均濃度が50ppm(0.04at%)以上では粒界炭素濃度が飽和する傾向にある。この飽和濃度は約25at%であり、安定なモリブデン炭化物( $\text{Mo}_2\text{C}$ )の炭素濃度33at%からさほど懸け離れていない。また、粒界炭素濃度が約10at%以下では、炭素のオージェスペクトルのピークは単純なグラファイト相とよく似た形状を示す

が、約10at%以上では炭化物特有のスペクトラムを示すこと、および炭化相の厚さは数原子層であることがわかった。

焼結法で作製した浸炭材を含むモリブデン試料について曲げ試験を行って、粒界破断応力の目安となる臨界応力( $\sigma_c$ )、および延性脆性遷移温度(DBTT)を決定した。図2(a),(b)はこれらと粒界炭素濃度との関係を示す。母材、溶接材のいずれも粒界の炭素濃度の上昇とともに機械的性質が改善され、濃度が20at%以上ではDBTTは200K以下、臨界応力は1000MPa以上となる。このように、粒界の強度は粒界炭素濃度と密接に関連しており、偏析および析出のいずれの場合も粒界を強化する役割を果たしていることがわかる。これに対し、モリブデンの双結晶を用いて行われた実験では、炭素は粒界を強化するとは限らず、特殊な結晶方位関係を持つ双結晶では脆化する、と報告されている。しかし、本研究の実験の結果、多結晶材ではこのような特殊な粒界の脆化の影響は少なく、粒界の炭素が強化の役割を果たしていることが明らかとなった。

焼結や真空アーク溶解によって作製したMo-Ti-Zr合金(TZM合金)およびMo-Re合金等においても、浸炭が粗大再結晶粒組織や溶接組織の粒界強化に効果的であることが確認できた。このことは実用上十分信頼し得るほどに機械的強度が高められる可能性を示唆している。

浸炭の過程としては、モリブデンの粒界で炭素が次第に濃化して、非常に薄い偏析相が形成された後、さらに炭素濃度の増加に伴って安定な炭化物の析出相が生じると考えられ、一方、強化の機構としては、数原子層の厚さに形成された偏析相あるいは析出相が、粒界における原子配列の非整合性を調整して粒界強度の低下を抑制しているものと推定される。その検証には、さらに詳細な局所状態分析を行うとともに、電子顕微鏡等を用いて母晶と偏析相あるいは析出相との界面の微細構造を明らかにして行くことが必要である。

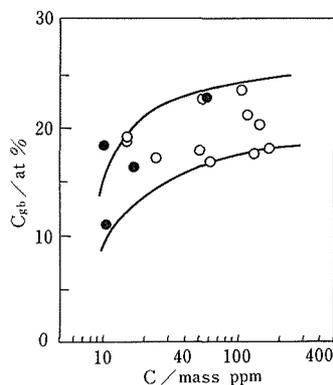


図1 電子ビームで溶解し、浸炭したモリブデン材の平均炭素濃度( $C$ )と粒界炭素濃度( $C_{\text{gb}}$ )の関係。○は母材、●は模擬溶接材を示す

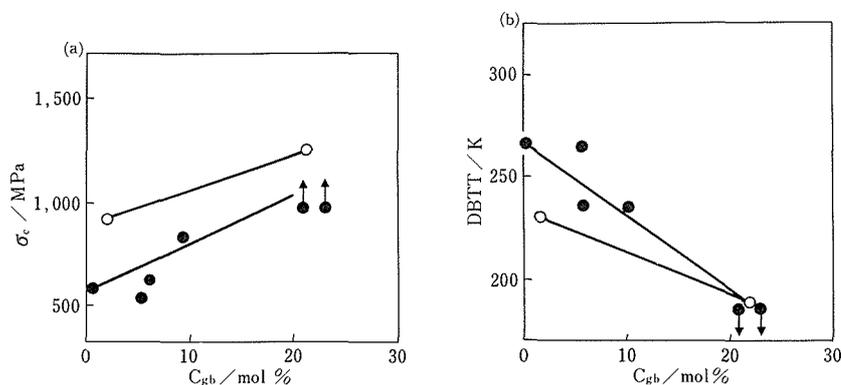


図2 焼結法で作製し、浸炭したモリブデン材の粒界炭素濃度( $C_{\text{gb}}$ )に対する(a)臨界応力( $\sigma_c$ )と(b)延性脆性遷移温度(DBTT)との関係。○は母材、●は模擬溶接材を示す

# 平成5年度金属材料技術研究所研究発表会の御案内

当金属材料技術研究所では、所員の研究活動をより広く御理解していただき、その成果を御活用願うために、毎年研究発表会を開催しております。今年度は、金属材料技術に関連する基礎的現象解明への意欲的な取り組みおよび最新の研究成果を紹介致します。皆様方の御来聴をいただきたく、御案内申し上げます。（聴講自由、無料、事前登録不要）

日時：平成5年11月11日(木) 13:15 ~ 17:00

場所：金属材料技術研究所 大会議室 東京都目黒区中目黒2-3-12

東急東横線・地下鉄日比谷線：中目黒駅下車徒歩10分  
JR山手線：恵比寿駅下車徒歩15分  
東急バス(渋谷↔大井町④系統)：東京共済病院前下車徒歩3分

## ❖ プ ロ グ ラ ム ❖

### ＝ 基礎的現象解明への胎動 ＝

13:15 ~ 13:25 あいさつ

所長 新居和嘉

### ＝ 古くて新しい表面化学 ＝ ～ 原子レベルからの接近 ～

13:25 ~ 14:45

(座長：計測解析研究部長 斎藤鉄哉)

#### 1. イオン照射による表面物性変化の光学測定

第2研究グループ第1サブグループリーダー 北島正弘

イオン照射を受けると材料表面の物理化学的性質は変化する。これはイオンの衝突による原子散乱や表面への電子移行現象及びそれに伴う異原子の注入や材料構成原子の再配列が起き、材料表面の電子状態や結晶構造が変化するためである。我々はレーザーラマン分光法によってイオン照射過程におけるフォノン特性などの過渡的な変化を実時間で測定することに成功した。それに基づき、イオン照射による結晶構造変化の速度論及びそれに伴う光物性変化について検討を進めている。

本講演では、二次元構造を有するグラファイトについて照射中の格子乱れ及びその熱緩和現象の速度論的考察を例として報告する。

#### 2. 固体／液相界面で原子はどう動くか

損傷機構研究部主任研究官 升田博之

金属が錆びる、溶けるという現象や、メッキなどのように溶けている金属を材料の表面に析出させる技術はいろいろな所で目にする。これらは、電気化学反応に基づくものであるが、適切な観察手段がなかったためその初期過程は長い間ほとんど知ることができなかった。しかし、十数年前走査トンネル顕微鏡(STM)が発明されて以来、この初期過程を原子レベルでその場観察することが可能となり、いま次第にベールがはがされつつある。

本講演では、電気化学STMによる原子レベルからミクロンオーダーの反応のその場連続観察、原子レベルでの反応の定量化の試み、量子効果が関与する反応現象などについて紹介する。

14:45 ~ 15:00

## ＜ 休 憩 ＞

＝ 融 け て 固 ま る ＝

15:00 ~ 17:00

(座長：組織制御研究部長 佐藤 彰)

### 3. 高エネルギービームを利用した材料プロセス

組織制御研究部主任研究官 塚本 進

高出力電子ビームはパワー密度が非常に高いため、わが国を中心に100mmを越える厚板の溶接に実用化が図られている。しかしながら、溶込みが深くなるに従い、溶接現象が複雑となるため、これに伴って発生する本溶接法特有の欠陥が問題となる。これを本質的に防止するには、電子ビームによって材料がどのように溶融し、溶けた金属がどう流れ、凝固するかを解明する必要がある。

本講演では、電子ビームによる複雑な溶接現象がどのように起きているのかを述べ、その解析から考案したビーム形状制御による欠陥防止法について紹介する。さらに、電子ビームの新しい利用分野として、精細な熱履歴管理の必要なNb<sub>3</sub>Al超電導線材の創製や急冷凝固を利用した準安定相の創製についても紹介する。

### 4. 固体表面に衝突・凝固する溶融粒子の挙動

組織制御研究部主任研究官 黒田 聖治

雨滴がガラス窓に当たり飛び散る様子は、我々が日常目にする馴染み深い現象である。溶射では、雨滴の代わりに10ミクロンオーダーの高温溶融粒子が固体表面に衝突し、広がり、凝固するという現象の繰り返しによって皮膜が形成される。衝突時、粒子と固体表面には大きな温度差があるために粒子は急冷され、雨滴とは異なる現象が起こる。また、溶融粒子が金属かセラミックスかによっても表面に付着した粒子の形態や結晶構造が違ってくる。

本講演では、溶融粒子の変形、熱伝導、凝固の過程を概説した後、粒子が急冷されるために発生する応力について、その測定法、発生の機構、皮膜特性との関係などについて詳しく述べる。また、積層粒子間の気孔の性質について水銀ポロシメータによる解析結果などに基づいて議論する。

### 5. スペースシャトルエンデバー号での宇宙実験から 一微小重力下での凝固, 結晶成長一

機能特性研究部第3研究室長 中谷 功

スペースシャトルエンデバー号は昨年(1992年)9月12日フロリダ州NASAケネディー宇宙センターから打ち上げられ、計画していた日本の22種類の材料科学実験と12種類の生命科学実験のすべてを遂行して、9月20日同センターに無事帰還した。この材料科学実験では過去の宇宙実験と同様に結晶成長や凝固分野で多くの実験が行われた。結晶成長や凝固現象は流体が関与した現象であること、また、系の外部からの力学的作用により発生する擾乱に敏感な相転移現象であることが、この種の実験を微小重力下で積極的に行うことの理由と意義を与える。

本講演では、日本が得意とする実験装置であるイメージ炉を用いて行った化合物半導体インジウムアンチモンの大型結晶の成長実験を中心に、宇宙実験とその結果について紹介し、微小重力環境で起こる様々な現象と材料科学との係わりについて議論する。

＜問い合わせ先：企画課普及係 TEL 03(3719)2271(代)＞

## 11月の研究発表（国内分）

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者(所属)
第12回熱電国際会議（横浜・横浜パシフィックコンベンションプラザ）	11.9～11.11	1. Al添加FeSi <sub>2</sub> の半導体特性と熱電特性 2. ボロン添加鉄けい化物の半導体的性質と耐熱衝撃性	今井 義雄（機能）他 磯田 幸宏（計測）他
強磁場におけるフロンティア（東京・東大物性研究所）	11.10～11.12	1. Field Induced Transition of Electron Nature in CeRu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> .	青木 晴善（強磁場）他
溶接構造シンポジウム'93（大阪・三田出版センター）	11.25～11.26	1. 高疲労強度の溶接構造物作製手段の提案	太田 昭彦（環境）他
第13回表面科学講演大会（東京・早稲田大学総合学術情報センター）	11.30～12.1	1. AES・XPSにおける装置特性に関するラウンドロビン(I)	吉武 道子（4G）他

### ◆ 短 信 ◆

#### ●外国人研究員の受入れ

氏 名 朴 萬                      テーマ 透過型電子顕微鏡基礎技術の習得と照射欠陥観察への応用  
所 属 韓国原子力研究所        期 間 平成5年10月25日～平成6年1月25日

## 筑波地区研究本館，特殊実験棟完成

当研究所の筑波研究学園都市への全面移転に備え、筑波千現地区に建設を進めてきた研究本館（管理・厚生部門を含む）と、精密計測，ファインプロセス，材料強度，材料創製の4特殊実験棟は，9月末に完成しました。最先端の材料研究を行うにふさわしい新しい研究所の完成に向け，10月より順次移転してまいります。

また，つくばテクノパーク桜地区に建設している管理・研究棟及び磁界実験棟，ビーム実験棟も，計画通り本年12月末に完成する予定です。



研究本館正面全景  
(左側：管理・厚生ゾーン，右側：研究ゾーン)



プラザ側から見た研究本館の研究ゾーン  
(左側：標準実験室，右側：研究居室)

### 電話・FAX番号変更のお知らせ

当研究所(筑波支所)の電話およびFAX番号が，平成5年10月4日(月)から以下のように変更になりました。  
〔筑波支所〕 (新) TEL (0298)53-1000(ダイヤルイン)，FAX (0298)53-1005

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所  
(本 所) 〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12  
TEL (03)3719-2271, FAX (03)3792-3337  
(筑波支所) 〒305 茨城県つくば市千現1-2-1  
TEL (0298)53-1000(ダイヤルイン), FAX (0298)53-1005

通巻 第418号                      平成5年10月発行  
編集兼発行人                      石井利和  
問合せ先                              管理部企画課普及係  
印刷所                                  株式会社三興印刷  
    東京都新宿区西早稲田2-1-18