

# 研究報告集 1

昭和55年版

科学技術庁  
金属材料技術研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

## 発刊の辞

当研究所は、昭和31年7月、科学技術庁の附属機関として設立され、本年で創立24年を迎えました。この間、金属材料に関する国立の総合研究所として、国民生活の向上に寄与するため、関係各方面からの要請に応え、研究活動を積極的に推進して参りました。

当研究所における研究活動は、すぐれた性能を有する新材料の開発、省資源・省エネルギーを指向した製鍊及び加工技術の開発並びに安全性、信頼性確保のための材料の評価などの諸課題に積極的に取り組む「プロジェクト研究」と、研究所の学術的、技術的水準を向上させ、各分野からの要請に即応し、研究開発能力の充実をはかる「経常研究」からなっており、それぞれの分野で数々の成果を生み出しております。

当研究所の現状や研究成果については、従来、「金属材料技術研究所研究報告」及び「Transactions of National Research Institute for Metals」(論文集)、「金材技研ニュース」(研究速報)、「クリープデータシート」及び「疲れデータシート」(試験データ集)、「業務概要」及び「要覧」(研究所の紹介)などの刊行をもって各方面へのご報告として参りましたが、今般、これら刊行物について見直し、検討を行い、先に刊行しました「年報」に引き続いで「研究報告集」を刊行することにいたしました。

この研究報告集は、昭和33年度から昨年度まで刊行された「金属材料技術研究所研究報告」の内容を一新したもので、当研究所で実施した研究課題が終了したとき、あるいは研究が一段落したとき、その成果をまとめて所の内外に公表し、研究成果の有効利用をはかることを目的としております。各論文は、総合論文形式で、公開講演会などで発表した研究成果や、既発表論文に、その他の成果などを追補して取りまとめられており、いわば研究活動の集大成という形になっているのが特長であります。

この「研究報告集」は、今後毎年刊行することとしておりますが、当研究所の国立研究機関としての使命に鑑み、その研究成果をできるだけ利用し易い形で公表するものであり、関係者に広く活用されることを希望いたします。

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

昭和55年3月

金属材料技術研究所長

荒木透

# 研究報告集 1

昭和 55 年版

## 目 次

### 特別研究

電子ビームによる精密安定化溶接に関する研究	1
-----------------------	---

### 原子力研究

原子炉用バナジウム合金に関する研究(第 1 報)	20
--------------------------	----

### 特調費研究

極低温用構造材料に関する研究	42
----------------	----

### 指定研究

耐熱鋳造合金の開発研究 —析出硬化型 Ni 基合金—	61
-------------------------------	----

水素貯蔵用金属材料に関する研究	71
-----------------	----

粉鉄鋼石のガス還元に関する研究	81
-----------------	----

非鉄金属の連続製錬に関する研究	105
-----------------	-----

高温高圧下におけるぜい性材料の機械的性質に関する研究	120
----------------------------	-----

### 一般研究

金属物性における電子間相互作用に関する研究	140
-----------------------	-----

17クロムステンレス鋼の集合組織制御に関する研究	150
--------------------------	-----

放射化法による金属中の酸素分析法に関する研究	160
------------------------	-----

鋳鉄の金型鋳造法に関する研究	170
----------------	-----

鋼材アーク溶接における品質向上に関する研究	179
-----------------------	-----

特殊なクリープ特性に関する研究	196
-----------------	-----

—高温ボルト材の長時間応力リラクセーション特性—
--------------------------

# 電子ビームによる精密安定化溶接に関する研究

特別研究

昭和50年度～昭和52年度

溶接研究部

稻垣道夫, 橋本達哉, 入江宏定, 塚本 進

## 要 約

電子ビーム溶接法は、溶込み深さが大きく、かつ幅が狭い溶接部を特徴としている。このため他の融接法と比べて、溶接入熱が少なく、溶接変形（ひずみ）も小さく精密溶接が可能である。しかし溶接変形を小さくし、精密度を増すほど欠陥が発生しやすくなる。本溶接法の特徴を十分に活用し、さらに利用範囲を拡大するためには、欠陥のない安定した溶接結果を生むことが不可欠である。本研究は精密溶接時に発生しやすい欠陥を防止することを目的としている。

最初に電子ビーム溶接時に発生する諸欠陥の形態を説明した後、主にS M50鋼を用いて溶接パラメータと諸欠陥の発生傾向及び欠陥の大きさとの関係を調べた。その結果は以下の通り。

良好な表ビードを得るために、電子ビームの焦点位置を被溶接物の上方に設定することが望ましく、溶接速度が低い程よい。しかし溶込み深さが増加すると許容最大速度が低下する。他方良好な裏波ビードを得るために、溶融金属量とその冷却速度が適切になるように溶接速度を選択し、かつ被溶接物を貫通するために必要な電子ビーム電流より多量必要とし、板厚が増す程、適正条件範囲が狭くなる。

溶込み先端部に発生するスパイクなどの欠陥に対しては、鋼では電子ビームの焦点位置を被溶接物表面より上方に設定することがよいが、アルミニウム合金では焦点位置に無関係に溶込み深さの増大とともに悪化する。

ビード縫割れは、焦点位置が被溶接物表面より上方にあり、溶込み深さが増大すると発生しやすい。

次にスパイクなどの防止法を検討した。ビーム電流、ビーム偏向角またはビーム焦点位置を連続的にかつ種々の周期で変動させた結果では防止はできなかった。このため欠陥の発生タイミングに合せてビーム電流値を制御する（フィードバック制御）方法を試みた。最初にスパイクの発生機構を調べた。その結果、電子ビームは特定の間隔で間欠的に固体金属を溶融すると同時に電源の脈動に対応した間欠的な溶融を行う。大きなスパイクはこの2種類の間欠性と溶融金属の状態とが重なって偶発的に発生する。本研究では前2者の間欠性を、電子ビームが直撃して過熱された部分から放出される電子を捕捉すること（プローブ法）で検出し、それに合せてビーム電流の制御を行い、スパイクを大巾に抑制できた。

## 1. 緒 言

わが国における電子ビーム溶接の本格的な実用化は1960年代に始まり、現在自動車工業、航空機工業など多くの分野で生産ラインに組込まれている。また近年電子ビーム溶接機の大形化が進み、圧力容器等の厚板、超厚板構造物への適用が計画され、実用化が図られている。

電子ビーム溶接の最大の特徴は、溶込み深さが著しく深く、かつ幅の狭い溶接部形状をうることができることである。この結果アーケ溶接により数十パスをも必要とする厚板材を電子ビーム溶接では1パスで溶接することができる、生産能率を向上させかつ省エネルギー化が可能となる。同時に溶融幅が著しく狭く、入熱が低いこ

とは、溶接時に発生する溶接変形（ひずみ）が非常に小さいことを意味し、本溶接法が融接法の中では精密溶接に属することを示している。たとえば無拘束の板厚100mm程度の鋼板を溶接する際、サブマージアーク溶接では3～4mmの横収縮を経験するが、電子ビーム溶接では1mm以下である。

このように、電子ビーム溶接は精密溶接であるが、その精密性を高める程、すなわちビード幅を狭くする程、様々な欠陥が発生しやすくなる。これは溶接部の溶融金属量が著しく少なく、急熱急冷であると同時に、電子ビームの電力密度が著しく高く、穿孔力（金属に孔を開ける力）が強いことに帰因する。この結果現在電子ビーム溶接を適用している分野では、欠陥の発生しにくい条件、

すなわち電子ビーム溶接の深溶込み特性をかなり犠牲にした条件が採用されている。このため電子ビーム溶接が今後その特徴を十分に活かされた上で、広く利用されるためには、欠陥を抑制除去し安定した信頼性のある溶接部を得ることが不可欠である。

本研究は、以上の観点から、とくに電子ビームによる下向き精密溶接時に発生しやすい諸欠陥の防止または抑制を目的として遂行した。

本報告では、最初にこのような条件下で発生しやすい欠陥の種類とその形態について述べた後、主にSM50鋼を用いて溶接条件と諸欠陥の関係、欠陥防止のために試みた種々の実験及びその結果について述べる。

## 2. 電子ビーム溶接欠陥の形態

一般構造用鋼SM50の電子ビーム溶接部に発生した欠陥について簡単に述べる。なお電子ビーム溶接では歴史が浅いため、欠陥の名称は確定されたものは少ない。したがって、ここでは比較的広く使用されている呼称を採用する。

### 2.1 表面及び裏面に現われるビード欠陥

電子ビーム溶接における表及び裏波ビードは溶接条件により種々の形態をとる。それらの代表的なものを写真1に示す。一般に良好なビードは写真中(a), (b)に示すように、適当に滑らかに盛上り、母材表・裏面とも母材と

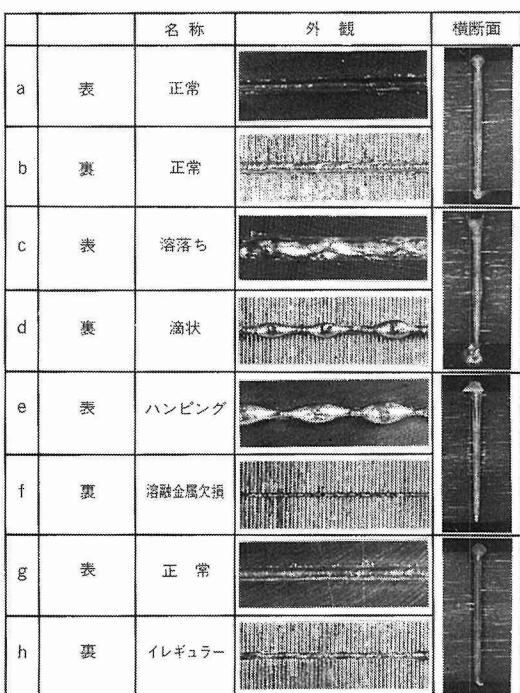


写真1 SM50電子ビーム溶接部のビード外観

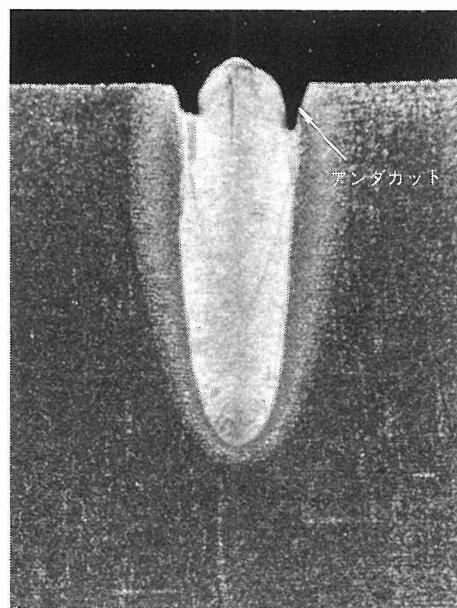


写真2 アンダカットビード(供試材: SM50)

の境界で切欠きを形成しないようなビードを示す。欠陥ビードとしては、表側にアンダカット、ハンピング及び溶落ちビードがあり、裏面側では滴状、溶融金属不足、イレギュラービードがある。

アンダカットビードは母材表面と溶接金属部の境界に溶融金属がなく、切欠きを形成したビードである(写真1(e)の一部と写真2)。ハンピングビードは写真1(e)に示すごとく、溶融金属が周期的にコブと谷間を形成し、谷間では溶融金属が不足する。このときアンダカットを伴うことが多い。溶落ちビードは溶融金属が重力により裏面側に落込み、表ビードが形成されず、切断状になるものを言う(写真1(c))。

滴状ビードは、写真1(d)に示すように、表側のハンピングビードと類似の形状が裏面側に現われ、溶融金属が周期的な滴を形成する。溶融金属欠損は表ビードがハンピングとなったとき必ず形成され、裏面側の溶融金属が吸上げられて、裏波ビードが切断状になるものを指す(写真1(f))。またイレギュラービードは写真1(h)に示すように、ビードが不規則に盛上り、荒れた状態を指し、虫食いビードとも呼ぶ。

### 2.2 内部に現われる欠陥

次に溶接金属部内に発生する欠陥について述べる。電子ビームを裏面まで貫通させないで行う、いわゆる部分溶込み溶接において、溶込み先端部にスパイク、ポロシティ、コールドシャットが現われる。その代表例を写真3に示す。スパイクは写真3に示されるように、溶込み

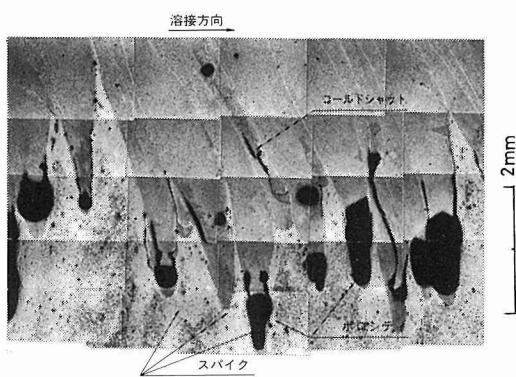


写真3 スパイク、コールドシャット及びルートポロシティ（供試材：SM50）

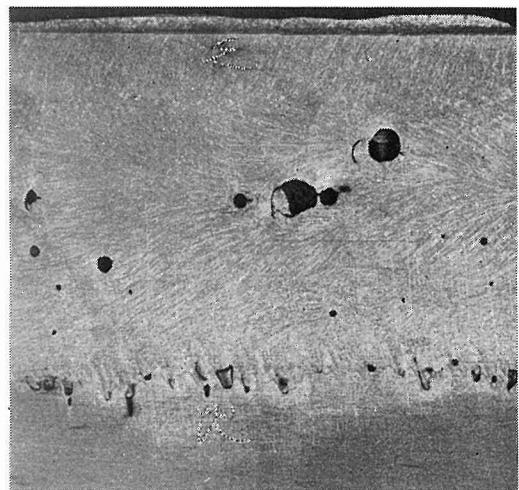


写真5 プローホール（供試材：SM50）

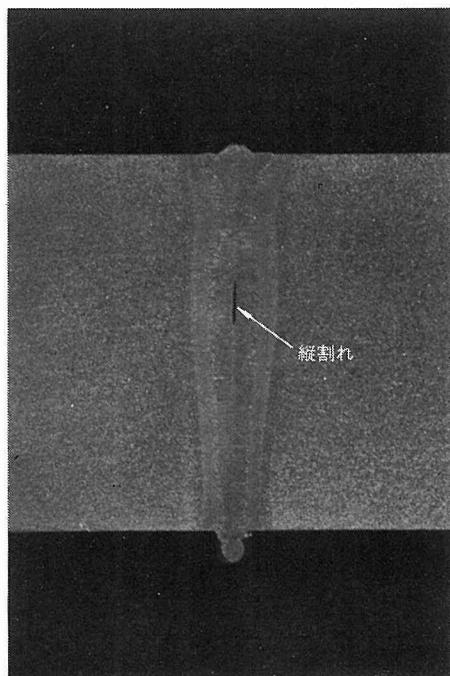


写真4 縦割れ（供試材：SM50）

先端部に現われる顕著に鋭い突出部のことを言い、これは後に詳述するように、電子ビームの穿孔作用と溶融金属の状態によりランダムに発生する。このスパイクは形成後、溶融金属が充満するが、このとき冷却速度が非常に速いため、ポロシティや溶融金属が周囲の壁と融合せ

ずに凝固して残る割れ（コールドシャット）が形成される。このポロシティは通常ルートポロシティと呼ばれる。したがってルートポロシティやコールドシャットは鋭いスパイクを抑制することにより大幅に減少すると期待される。これらの欠陥は完全溶込み溶接で、溶接電力を十分高めたときは消滅するが、精密な電子ビーム溶接では、部分溶込み溶接を採用することが多く、また厚板の溶接では両面からの2層溶接を行うこともあり、その際これらの欠陥は継手性能に重大な影響を及ぼすことが予想される。

そのほか、ビード中央部には縦割れ、ポロシティ及びプローホールなどが発生することがある。その代表例をそれぞれ写真4、5に示す。縦割れはビードの一部がふくらんだときに発生し、アーク溶接時の梨実形割れ、鋸造のひけす割れに対応すると考えられる。ポロシティやプローホールは溶融金属内に発生したガス(COガスやN<sub>2</sub>ガス)などの気泡が残留して発生したものと考えられる。

### 3. 溶接条件と欠陥との関係

前項に述べた種々の欠陥は常に起こるものとは限らず、溶接条件の選択により防止または抑制しうるものもある。したがって溶接条件と欠陥発生の関係を調べることは、電子ビーム溶接を利用する上で極めて重要であり、また溶接欠陥を防止するための方法を検討するためにも非常に重要な基礎資料となる。本章では溶接条件と欠陥の関係を調べた結果及び一部の欠陥の発生機構について報告する。

なお、電子ビーム溶接条件を決定する場合、通常加速電圧(V<sub>b</sub>)、ビーム電流(I<sub>b</sub>)、収束レンズ電流(I<sub>f</sub>)、溶接速度(v<sub>b</sub>)が使用される。これらのうち加速電圧はそれぞれの装置でほとんど変化させないため、他の因子を変化

させて実験を行った。さらに焦点位置の表示法としては、収束レンズ電流が溶接機により値が全く異なり、個々の装置においても被溶接物の位置に依存するため、通常用いられる  $a_b$  値(図 1 に表示、収束レンズ中心から被溶接物表面までの距離  $D_0$  と焦点位置までの距離  $D_F$ との比  $D_0/D_F$ )で表わす。従って  $a_b = 1$  が焦点が被溶接物の表面にあることを意味する。

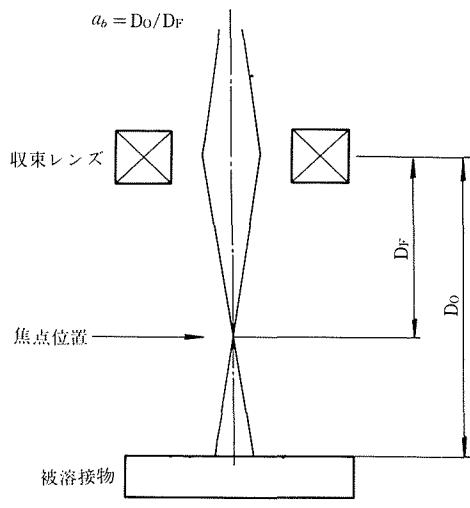


図 1 焦点位置の表示法

### 3. 1 表面に現われるビード欠陥

最初に、S M50鋼を用いてビード表面に現われるアンダカット及びハンピングビード発生に及ぼす溶接条件の影響を調べた。図 2 は他の条件を一定として、溶接速度及び焦点位置を変化させたときのアンダカット及びハンピングビードの発生領域を示す。ハンピングビードは  $0.83 \leq a_b \leq 1.0$  で  $v_b \geq 200 \text{ cm/min}$  の領域で発生する。一方、 $1.0 < a_b < 1.3$  の領域では、 $v_b = 280 \text{ cm/min}$ においてもアンダカット及びハンピングビードの両者とも発生せず、良好なビードが形成された。このように  $a_b$  値の選択により両欠陥を発生させずに、高速溶接が可能となる。しかしこのときの領域は狭く、実際の生産では収束レンズに金属蒸気(とくに強磁性の)が載積し、収束特性が変化したときビード形態が変化する。したがって今日までほとんど解明されていないハンピングビード発生の焦点位置依存性及び形成機構を調べることが、発生防止法を確立し、信頼できる溶接結果をうるための重要な課題となる。以下にこれらに関する実験結果を述べる。

図 3 に、ハンピングビード形成過程を高速度映画撮影した結果から模式的に描いた図を示す。よく知られているように、電子ビーム直下では板厚方向に細長い孔(ビーム孔)が形成されており、ビーム孔内部からは、後のスパイクの項で述べる電子ビーム焦点位置の時間変動周

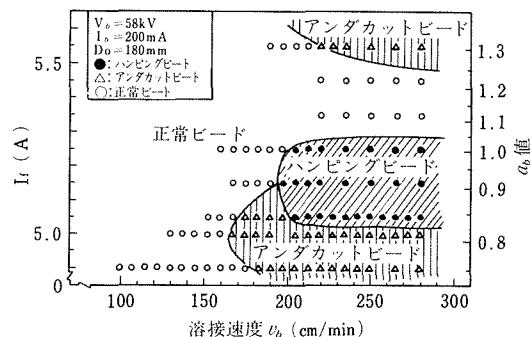


図 2 溶接条件とアンダカット及びハンピングビードの関係(供試材: S M50)

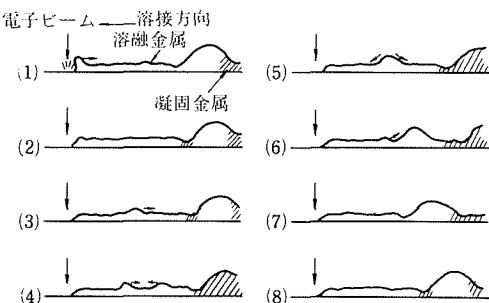


図 3 ハンピングビード形成過程

期(この装置では 100Hz)で金属蒸気が噴出し、これにともなって溶融金属がビーム孔から押上げられている。押し出された溶融金属は、波動として溶融池後方へと移動する。図 3 (1) は溶融金属が後方に塊り、コブ状にふくれ上った状態を示している。さらに溶接が進み溶融池の長さが長くなると、コブ前方のくびれた部分が凝固し(2)、次に送られてくる波動は凝固部ではね返され、前方へと反射する(3), (4)。この前方へ反射した波は、次に送られてきた波と衝突し、その位置で小さなコブが形成される。この小さなコブは、溶融池の長さが短い間はすぐに消滅するが(5)、溶融池の長さがある程度以上になると消滅せず(6)、次に送られてくる波を吸収し、次第に大きく成長する(7)。さらに溶接が進むと、再びコブ前方のくびれた部分が凝固し、ハンピングの 1 周期が完了する(8)。種々の溶接条件下においても、後述するように周期は異なるが、ハンピングの形成過程は同様であった。このように溶融池の長さがハンピングビード形成に重要な役割を果すことは、溶接速度が増大し、溶融池の長さが増加する程ハンピング形成傾向が強まる現象と一致する。

次に焦点位置の相異によりハンピングビード形成傾向が異なる原因について検討する。

写真 6 に一定条件下で焦点位置( $a_b$ )を種々変化させ

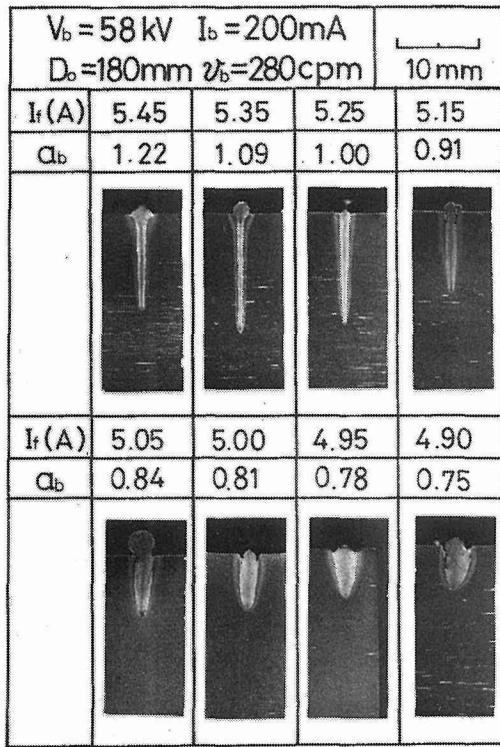


写真 6 焦点位置が溶込み形状に及ぼす影響(供試材: S M50)

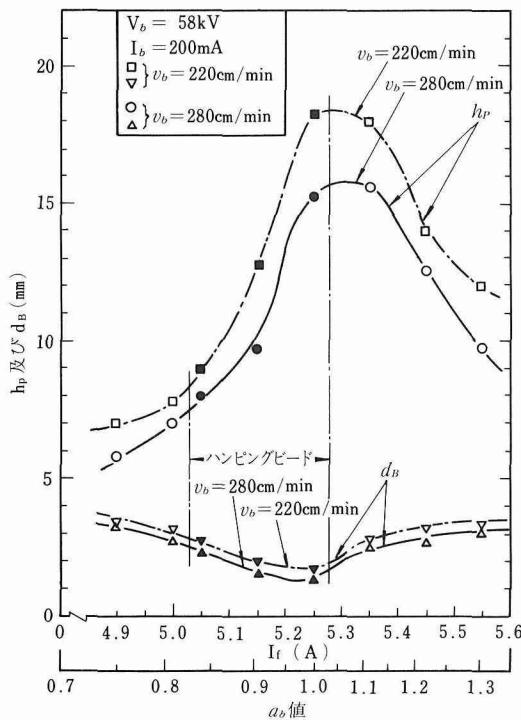


図 4 溶込み形状とハンピングビード発生領域の関係

たときのビード横断面を示す。 $a_b$  値が 1 より小さくなるにつれて、溶込み深さが浅くなり、楔形の溶込み形状を呈するようになる。また表面の溶融金属と母材の境界(ボンド部)では溶融金属と母材のねれ性が悪くなり、アンダカットを生じるようになる。一方  $a_b > 1$ においては、板厚方向へのビード幅の変化が少ない井戸形の溶込み形状を示しているが、ビード表面近傍では皿ねじ形(マッシュルーム形)にビード幅が増大し、アンダカットが形成されていない。図 4 には各  $a_b$  値における溶込み深さ( $h_p$ )と表面でのビード幅( $d_B$ )をハンピングビード発生領域とともに示す。深さ  $h_p$  に関してはハンピング発生領域との相関性はないが、幅  $d_B$  に関しては相関性が認められる。すなわち  $v_b = 220$  及び  $280 \text{ cm/min}$ において、 $d_B$  が狭い領域においてのみハンピングが発生している。とくに  $a_b$  値が 1 よりも少しでも大きくなると、皿ねじ形のビード形状となり、表ビード幅は急激に増大し、ハンピングビードは形成されない。以上の結果、ハンピングビード形成に対しては、表面ビード幅(形状)が大きな因子であることが理解できる。

一方ハンピングビードが形成される周期も、ハンピングビード形成原因を考える上で重要な因子となる。図 5 に各  $a_b$  値において、溶接速度がハンピング周期  $\lambda$  に及ぼす影響を示す。速度  $v_b$  が増大するに従って、 $\lambda$  の値が小

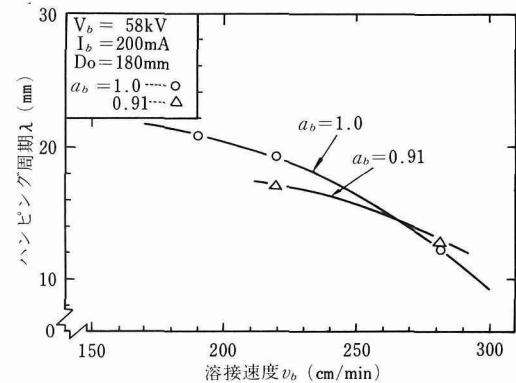


図 5 溶接条件がハンピングビード周期に及ぼす影響

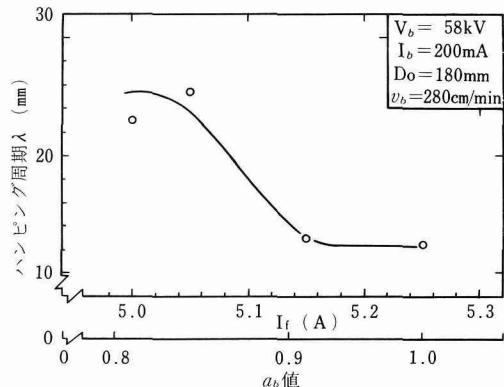


図 6 焦点位置がハンピングビード周期に及ぼす影響

さくなる。図6には、焦点位置 $a_b$ と周期 $\lambda$ の関係を示したが、 $a_b$ 値が小さくなるに従って $\lambda$ が大きくなる。図7にはこれらを総合して、ビード幅 $d_B$ と周期 $\lambda$ の関係を示すが、ハンピングビードが $d_B$ の減少とともに発生しやすくなるとの同様に、 $\lambda$ の値も $d_B$ の減少とともに小さくなる。この結果からも、 $d_B$ がハンピングビード形成にとって重要な因子であることが判る。

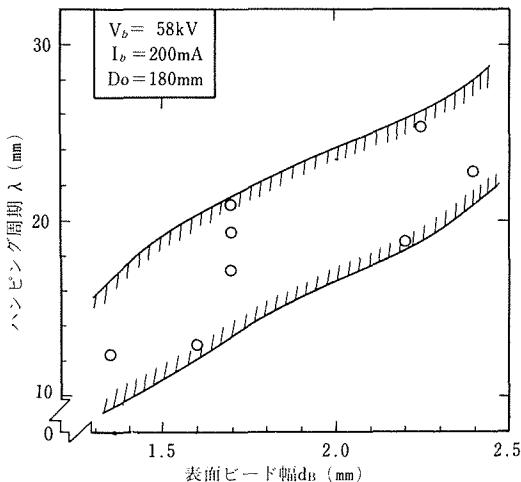


図7 ビード幅とハンピング周期

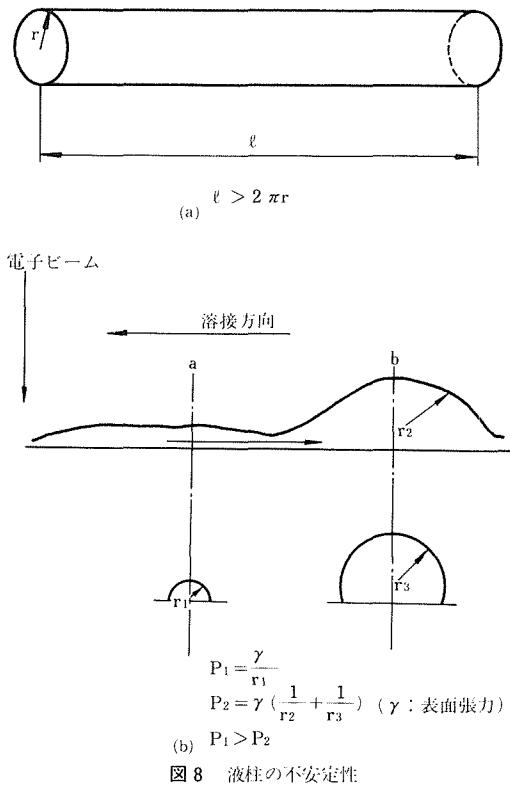


図8 液柱の不安定性

以上の諸結果から、ハンピングビード形成の機構について考察する。一般に溶接速度が増大すると、溶接池はしだいに長くなり、アンダカットを生じ、ついにはハンピングビードへと移行する。アンダカットが発生すると、写真2に示すように側壁とのぬれ性が悪くなり、溶融金属の形態が細長い液柱状に近似されるようになる。ハンピングビードの発生は、このような細長い液柱の不安定性に起因すると考えられる。Plateau及びRayleighら<sup>1)</sup>は細長い液柱の不安定性を理論的に解析している。その結果によると、図8(a)に示すように、半径 $r$ 、長さ $l$ の細長い液柱において、内部圧力の関係から、 $l > 2\pi r$ になると液柱は不安定となり、ちぎれようとする力が働く。さらに $l \approx 3\pi r$ で不安定は最大となる。この結果を定性的にハンピングビード形成に適用すると、溶接速度の増大とともに、溶接池が細長い液柱状となり、この長さがさらに増大すると不安定な領域に達する。いったん溶接池の不安定性が生じると、図8(b)に示すごとくコブが形成され、さらにa点での内部圧力 $P_1$ がb点での内部圧力 $P_2$ より大きくなり、溶融金属はますますb点に吸収され、ハンピングビードが形成される。

一方このような液柱が形成されるためにはアンダカットが重要な要素となるが、 $a_b \leq 1$ の領域では写真6に示したように、とくにアンダカットが形成されやすい。これはすでに報告したように、<sup>2)</sup>電子ビームの電力密度分布が、焦点よりレンズ側( $a_b < 1$ )では台形で、ビーム外側で急激に密度が低下するのに対し、焦点より遠方( $a_b > 1$ )では裾野が緩かに減少する正規分布形となることに起因すると考えられる。

このようにハンピングビードは溶融金属と母材とのぬれ性など、材料特性にも依存すると考えられるため、鋼材の種類によるハンピングビード形成傾向をも調べた。図9に、S M50鋼を中心として、C含有量の異なる鋼材、S含有量の異なる鋼材及びSUS304鋼のハンピングビード発生領域を示す。C含有量の異なる材料では、0.5%以下の含有量では、ほとんどその影響はないが、1%を超えると、急激にハンピングビード形成限界速度が増大し、発生しにくくなる。S含有量に対しては、含有量の減少とともに、わずかに発生しにくくなる傾向にある。一方SUS304鋼はもっともハンピングビードが発生しにくく、その限界速度はS M50鋼に比べて、約120 cm/minも増大する。図10には、これらの鋼材のうちS M50鋼、1.2%C鋼(C12)及びSUS304鋼における $d_B$ と $v_b$ の関係について示した。SUS304鋼の結果からもわかるように、速度 $v_b$ の増大とともに $d_B$ は小さくなり、アンダカットが発生すると $d_B$ は急激に減少し、その後は一定となる。同じ溶接速度において3鋼種の $d_B$ を比較すると、ハンピングビードの発生しにくい材料ほど $d_B$ が大きい。さらにアンダカットが形成される限界 $v_b$ も

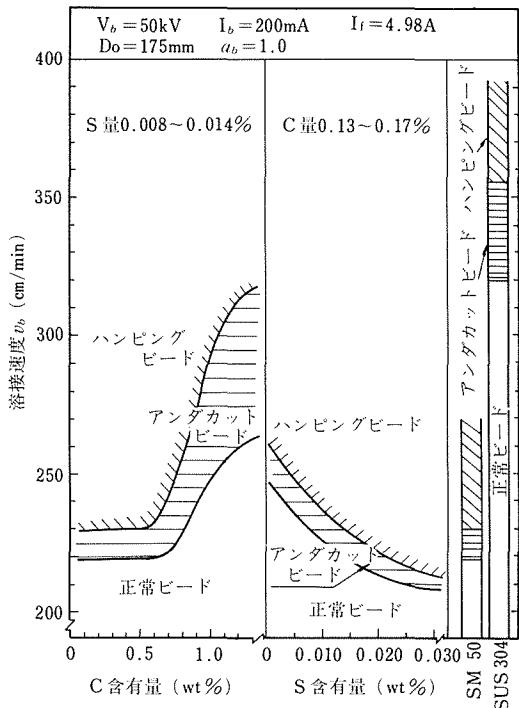


図9 合金成分が鋼のハンピングビード形成に及ぼす影響

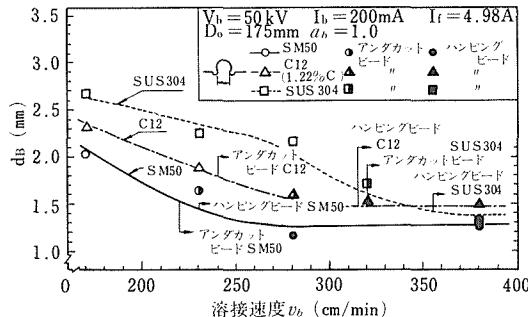
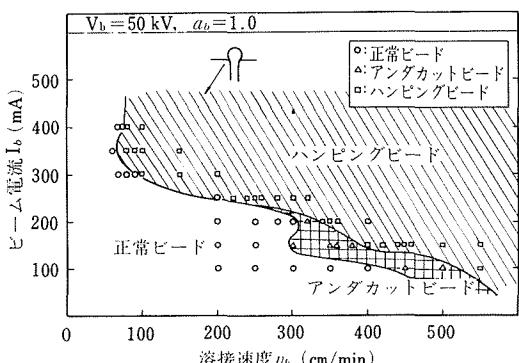


図10 各種鋼材におけるアンダーカットとハンピングビード形成の臨界速度

図11 ビーム電流がハンピングビード発生に及ぼす影響  
(供試材: SM 50)

異なっており、これらの2つの要因がハンピングビード発生傾向が異なる原因と考えられる。さらにこの理由としては鋼材により融点、熱伝導度、表面張力及び粘性等の物理的性質が異なるためと考えられる。

以上は定電子ビーム出力下での結果であるが、SM 50 鋼を用い電子ビーム電流を増加し、溶込み深さを大きくしたときの結果を図11に示す。図から明らかなように、溶込み深さが増加する程、ハンピングビード形成の限界溶接速度が低下し、形成されやすくなる。このときの表ビードはアンダカットは発生せず、図中の断面で示すようにビートが表面上に盛上り、円柱状となり発生する。

次に完全溶込み溶接時の裏波ビード形状について示す。図12及び13は板厚15及び20mm SM 50 鋼板溶接時に形成されるビード形状を示す。図中丸印の上半分が表ビード、下半分が裏波ビードの外観である。溶接速度が大きいとき ( $v_b = 203\text{cm/min}$ )、 $a_b$  が小さければ表ビードはハンピングビード、裏波ビードは溶融金属欠損状態となる。 $a_b$  が大きくなると表側は良好なビードが得られるが、裏波ビードはイレギュラーとなる。表ビードの形成は前述の通りであるが、ハンピング形成のとき表面側での溶融金属の表面張力が大きく溶湯が裏側まで下降せず溶融金属欠損となると考えられる。一方ハンピングが解消されても、後のスパイクの発生と同じ現象で裏側の溶融幅が不規則となり、かつ冷却速度も大きいため、裏波ビードは不規則に盛上り荒れると思われる。

溶接速度が低下し ( $v_b = 127\text{cm/min}$ ) 溶融金属量が増加し、その冷却速度が低下すると、電子ビームが貫通するだけの条件では前述のイレギュラービードが形成されるが、十分な電子ビーム電力下では良好な裏波ビードが形成される。

さらに溶接速度が低下すると ( $v_b = 50.8\text{cm/min}$ ) 溶融金属量が過多となり、表ビードは溶落ち、裏波ビードは滴状または滑らかではあるが余盛過多となる。

このように良好な表・裏波ビードを得るために、適切な溶接速度を選択し、かつ貫通に必要な電力よりもかなり多量の電力で溶接する必要がある。この余分の電力は板厚が大きくなる程大きくなる。たとえば 15mm 厚の溶接を行うとき、必要な最小ビーム電流が 160mA に対して良好なビードをうるためには 250mA 程度必要であり、20mm 厚では 220mA に対して 300mA となる。さらに 30mm 厚では 280mA に対して 400mA ( $v_b = 76.2\text{cm/min}$ ) となる。何故このように余分の電力を必要とするかについて調べた。図14に電子ビーム電流を増加したときのビート幅を、図15に被溶接材に吸収されなかった貫通ビーム電流  $I_{th}$  を示す。図13から明らかなように電子ビーム電流を増大させても表ビード幅はほとんど変化せず、裏波ビード幅だけが増加する。一方平均貫通電流  $\bar{I}_{th}$  から溶接中に被溶接材に吸収された電子ビーム電流値 ( $I_b - \bar{I}_{th}$ )

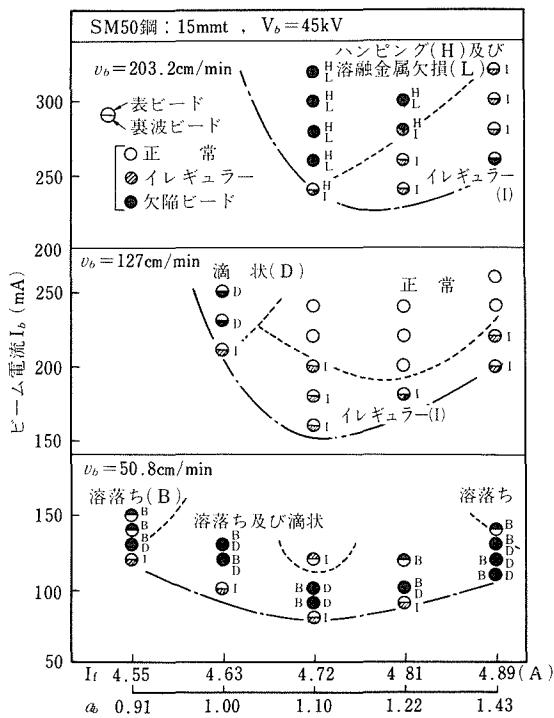


図12 溶接条件と裏波ビード形状

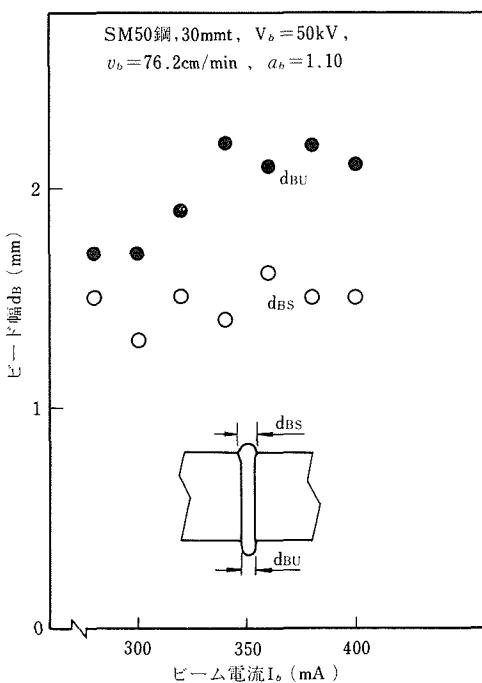


図14 電子ビーム電流値とビード幅

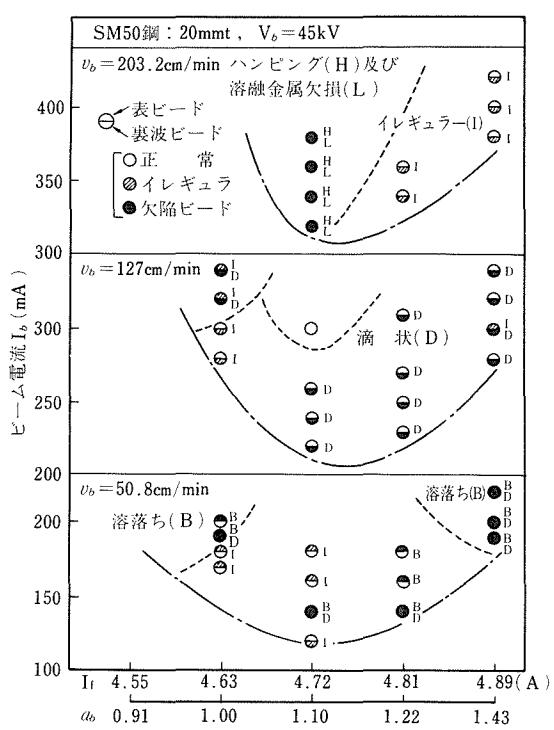


図13 溶接条件と裏波ビード形状

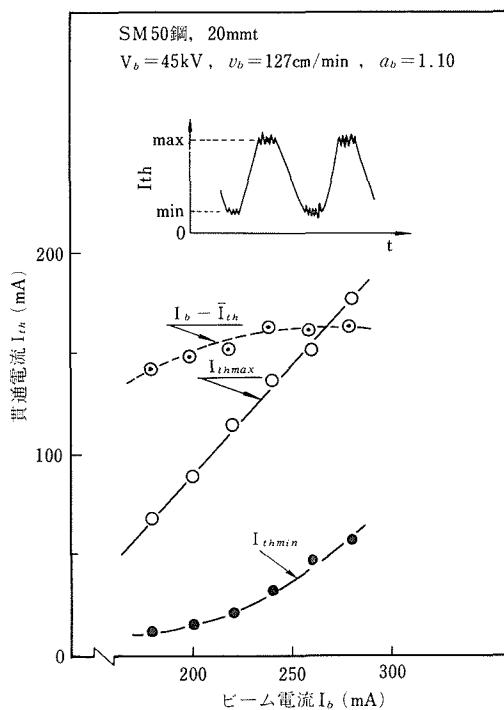


図15 電子ビーム電流値と貫通ビーム電流

は電子ビーム電流が増加してもわずかしか増加しない。

この結果、良好な裏波ビードを得るために加えた余分のビーム電流は、その一部が裏面側のビード幅を増加するためには用いられ、大部分は単に通過しただけである。

以上のように良好な裏波ビードをうるための溶接条件範囲は比較的狭く、板厚が増大する程困難になる傾向にある。

アルミニウム合金 (5083Al, 7N01Al 等) におけるビードは鋼ほど多種ではない。一般に溶融金属量が少なく、かつ冷却速度も速いため、溶融金属は溜ることなく凝固し、滑らかではないがある程度盛上った表・裏波ビードが形成されやすい。しかし溶融金属量が増加し、冷却速度が遅いときは溶落ちビードとなることもある。

### 3.2 溶接金属の内部欠陥

最初にスパイクについて報告する。スパイクは、後にその形成機構で述べるように、発生がランダムで、整理は非常にむずかしいが、ここではその最大の長さで表示する。図16と17に鋼及びアルミニウムにおけるビード形

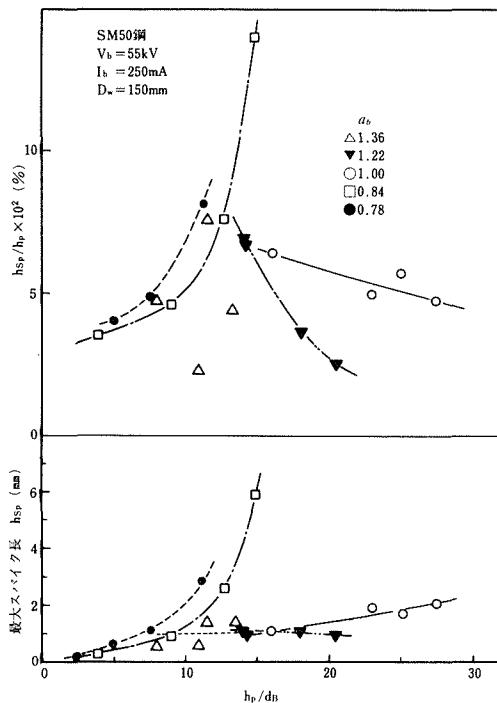


図16 鋼における溶込み形状とスパイク長

状 (溶込み深さとビード幅の比:ビードの鋒さ) と最大スパイク長の関係を示す。鋼においては、一般にビーム焦点が試料内部にあるとき ( $a_b < 1.0$ )、スパイクはビードの鋒さとともに増加する傾向にある。他方焦点が試料上方にあるときは、溶込み深さが増大しても、比較的スパイクの大きさは増加しない。とくに  $a_b = 1.2$  程度にすれば、スパイクを小さく保持したまゝ、溶込み深さを大き

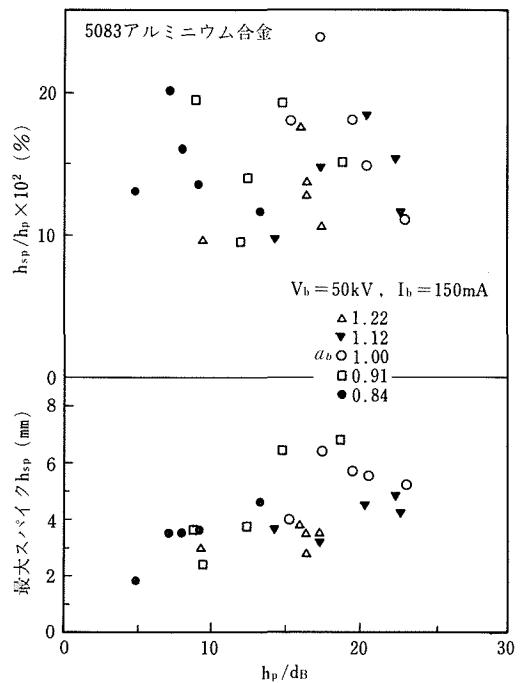


図17 アルミニウム合金における溶込み形状とスパイク長

くすることができ良好である。しかし生産機で  $a_b$  値を常に精密に制御することは非常に困難を伴うことがある。すなわち、収束レンズは被溶接物からの金属蒸気などにより汚染を受けやすく、磁性材の截積によりレンズ特性が変化しやすい。したがってレンズ電流を十分に制御しても、レンズを常にクリーニングしなければ、 $a_b$  値そのものは一定しない。さらに後述するように  $a_b > 1$  で溶込み深さを増加すると、ビード中央部が異常にふくらみ、その中央部では写真4に示された縦割れが発生しやすくなる。

アルミニウム合金におけるスパイクは鋼におけるよりも一層鋭く大きい。また図17に示されるようにスパイクの大きさと溶接パラメータの間にはあまり明確な関係はない、溶込み深さの増加とともにスパイクは大きくなる傾向にある。スパイクの発生機構については第5節に述べる。

次に縦割れについて述べる。写真7に鋼における典型的なビード横断面形状を示すが、一般に(a)形のようにその一部が上下の部分よりふくらんだときに発生しやすい。これは上下の狭い部分が先に凝固し、その後ふくらんだ部分が凝固するため、鋳造におけるひけ割れと類似の機構で発生するものと考えられている。この縦割れ発生傾向は溶込み深さと  $a_b$  値に依存する。図18に一定ビーム電力下でのビード形状を示す。図のように  $a_b = 1.2$  に

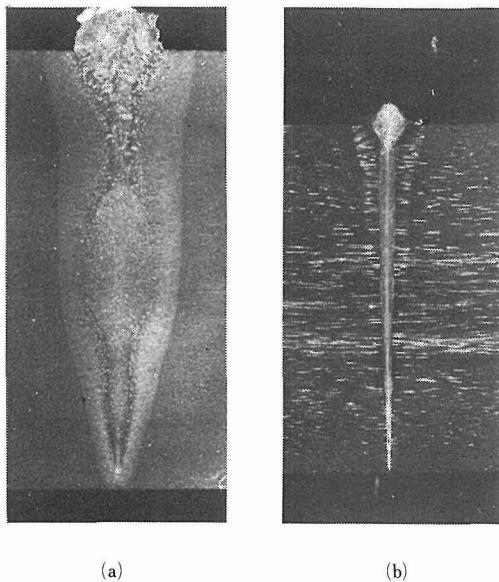


写真7 低速溶接時のビード断面形状

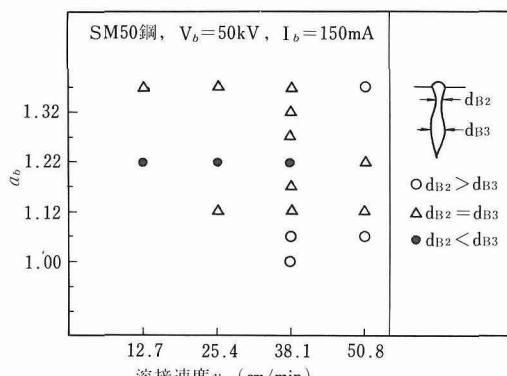


図18 種々の条件下におけるビード断面形状

なるとビード形状が(a)形となり危険である。またこの図で  $a_b > 1.2$  では(b)形となっているが、これは溶込み深さが浅いためで、これを大きくすると  $a_b > 1.2$  でも(a)形ビード断面となる。したがって  $a_b \leq 1.0$  に条件を選択すればよいが、このときは前述のようにスパイクなどビード先端部での欠陥が発生しやすい。

一方アルミニウム合金はビード形状は(b)形となり縦割れは発生しにくい。

電子ビーム溶接ではその他横割れ、水平割れなどが発生するが、これらは材質への依存度が大きい。溶接パラメータとの関連性としては、溶込みが浅く、高速溶接時に多く発生が認められた。

以上のように、各溶接欠陥は溶接条件の選定によってある程度防ぐことが可能である。しかしその適性溶接範

囲は狭く、個々の欠陥に対する条件が相反することや電子ビーム溶接の特徴（深溶込み、精密溶接性）をかなり犠牲にすることも多い。本研究では、さらに諸欠陥を熱源の制御あるいは金属学的な方法（溶加材の利用）で防止し、電子ビーム溶接の特徴を十分活かす方法を検討し、信頼性のある溶接継手を得るための研究を進めた。

#### 4. スパイク、コールドシャット及びルートポロシティの防止

最初に熱源の制御によりスパイク、コールドシャット及びルートポロシティを防止するため、種々の方法を検討した。その結果について述べる。

##### 4. 1 連続的な電子ビーム制御による欠陥防止

もっとも簡単な熱源制御方法として、電子ビームの諸特性を連続的にかつ周期的に変動させることにより、スパイクを防止することが考えられる。このため電子ビーム電流値、ビーム偏向(XまたはY)、焦点位置を種々の周波数と振幅で変化させてSM50鋼に発生するスパイク等の発生状況の変化を調べた。しかしながら、結果的にはこの制御方法はほとんど効果を発揮しなかった。

以下に代表例として、比較的制御の容易なビーム偏向及び焦点位置の制御結果を説明する。

図19にX方向（溶接線方向）のビーム振動の表現法を表わす。偏向コイルに加わる電圧を  $V_d$  とすると、 $V_d > 0$  は電子ビームが溶接前方方向（固体側）に偏向し、 $V_d < 0$  は逆に溶融金属方向に偏向したことを示す。同図右側のオシログラフに示すように、 $V_{dp} = A$  と表現したときは  $V_{dp} = 0$  から前方に振幅  $A$  で電子ビームを振動させたことを示し、 $V_{dp} = \pm A$  としたときは、 $V_{dp} = 0$  を中心に前後へ  $A$  ずつ振動させたことを意味する。電子ビームの偏向角は偏向コイルに流れる電流に比例するため、偏向コイル電流で振幅を表現するべきであるが、ここでは結果について  $V_d$  で表現しても変化しないため  $V_d$  で表現する。

最初に電子ビームを直流でX方向に偏向させて行った結果を図20に示す。横軸は偏向電圧（ $V_d = 0.1$  V のときの偏向幅は約2 mm）で  $h_p/h_{po}$  は  $V_d = 0$ （無偏向）時に対する溶込み深さの比、 $h_{sp}/h_{spo}$  は同様に最大スパイク長の比を表わす。図から明らかなように、ビームを前方または後方に偏向させて溶接を行っても、偏向幅が2 mm程度まではほとんど溶込み深さも、スパイク長にも変化がない。この結果直流偏向ではビードの改善は期待できない。

次に交流X偏向（振動）を行った結果を図21、22に示す。両図はそれぞれ振動の周波数を変化させたときの結果である。また写真8は図21での縦断面写真である。ここでは写真からも明らかなように溶込み深さの変動率がスパイクより大きいときもあるので、深さの変動率の比

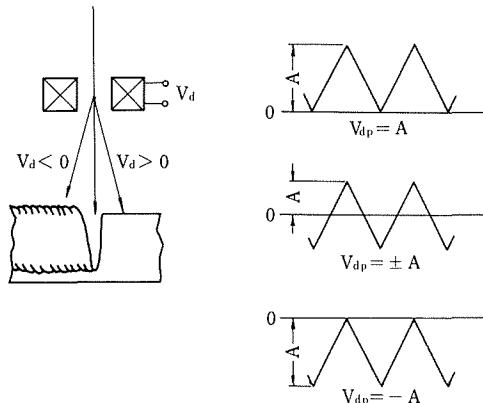


図19 ビーム偏向の表示法

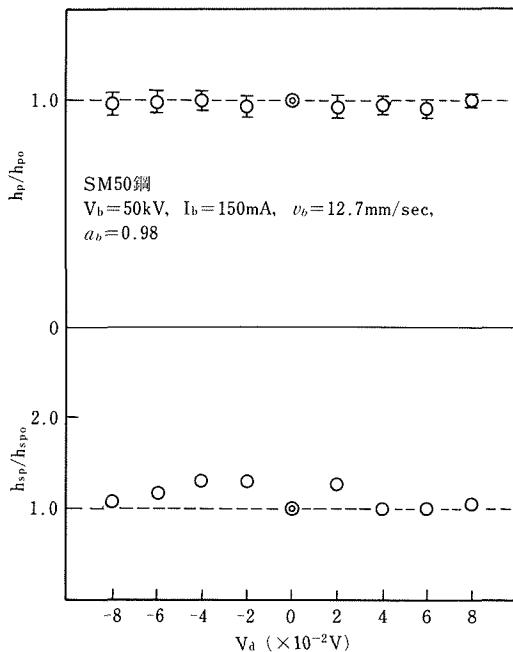


図20 直流X偏向時のビード形状

$\Delta h_p / \Delta h_{po}$  で表わしてある。図及び写真から明らかなように、周波数が 20Hz 程度までは、溶込み深さが電子ビームの振動に対応して増減し、その増減幅は低周波程大きい。しかし 50Hz 以上になると、溶込み深さのビーム振動に対する応答性は認められない。この深さの応答の限界周波数については後に述べる、電子ビームが金属を溶融して進む固有の周波数  $f_r$  であると考えられる(この条件下では  $f_r = 40 \sim 50\text{Hz}$ )。いま  $f_d > 50$  の結果を見ると、振幅が大きく、かつ電子ビームが中央または溶融金属方向に振動すると、50~100Hz の領域で、溶込み深さが無偏向時より増加し、スパイクも減少することがある。しかしこのときの縦断面写真からも明らかのように、溶

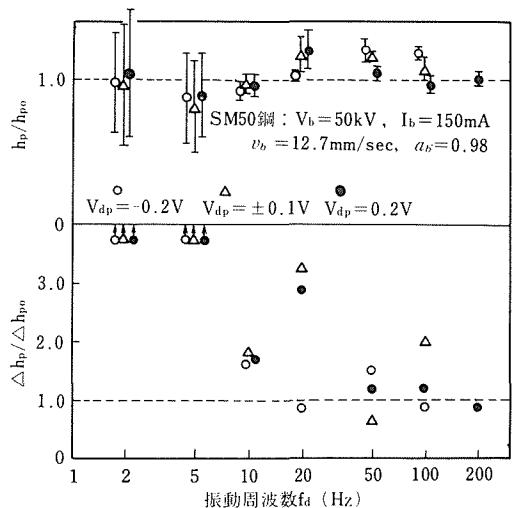


図21 交流X偏向溶接結果

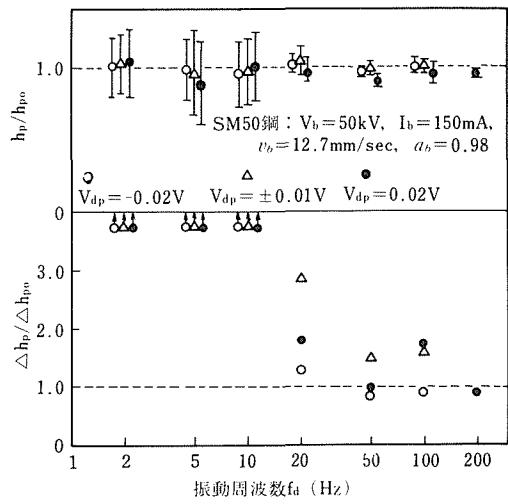


図22 交流X偏向溶接結果

接金属部は荒れ、無数の気孔または空洞が残留し、溶接ビードは悪化する。他の実験結果をも総合すると、溶融金属方向にビームが振動する場合、電子ビームが溶融金属方向に移動するのに従って、溶融金属は過熱され、ビーム照射個所から排除され、そして電子ビームは金属内部へとさらに深く侵透している。その結果溶込み深さは増大するが、過熱された溶融金属が激しく動き、ビードに多量の気孔が残留すると考えられる。

ビーム偏向としてはY偏向(溶接線と直角方向)が考られる。このときは溶接線を中心とした交流偏向のみが利用されるが、その結果を図23に示す。図では50個程度のスパイクの平均長で表わしてある。振幅を大きくすると、スパイク長は減少するが、溶融幅が増大し溶込み

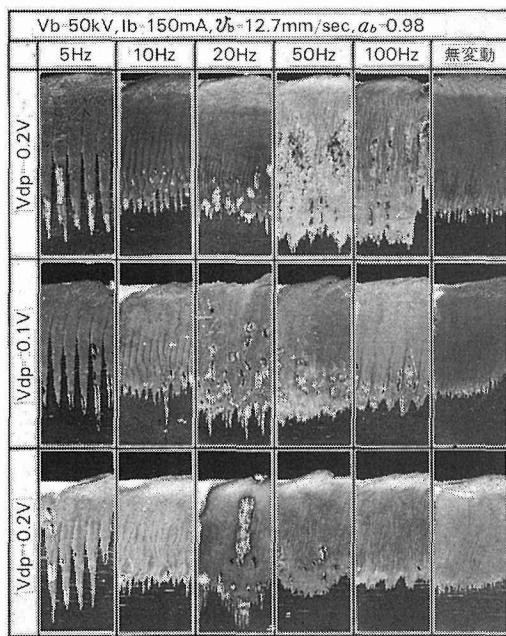


写真8 交流X偏向溶接ビードの縦断面

深さは減少する。この結果は無制御時に  $a_b$  値を大きくしたときと同じで、電子ビーム溶接の精密性はある程度犠牲になる。

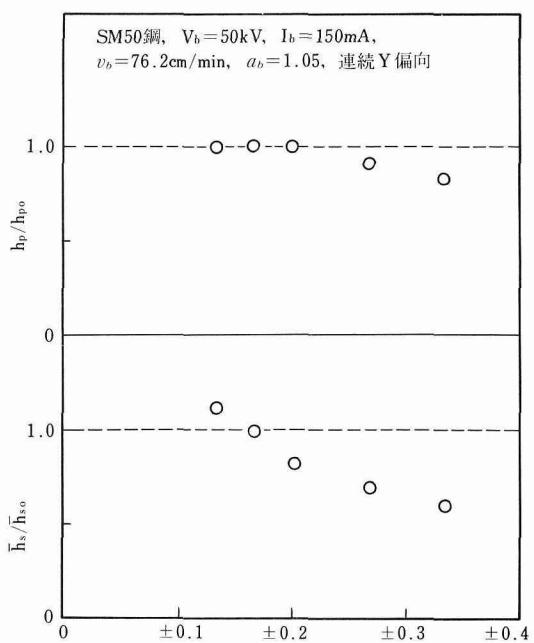


図23 交流Y偏向溶接結果

次に焦点位置(レンズ電流)を連続的に変化したときの結果の一例を写真9に示す。写真是基準焦点位置 ( $I_f$ )

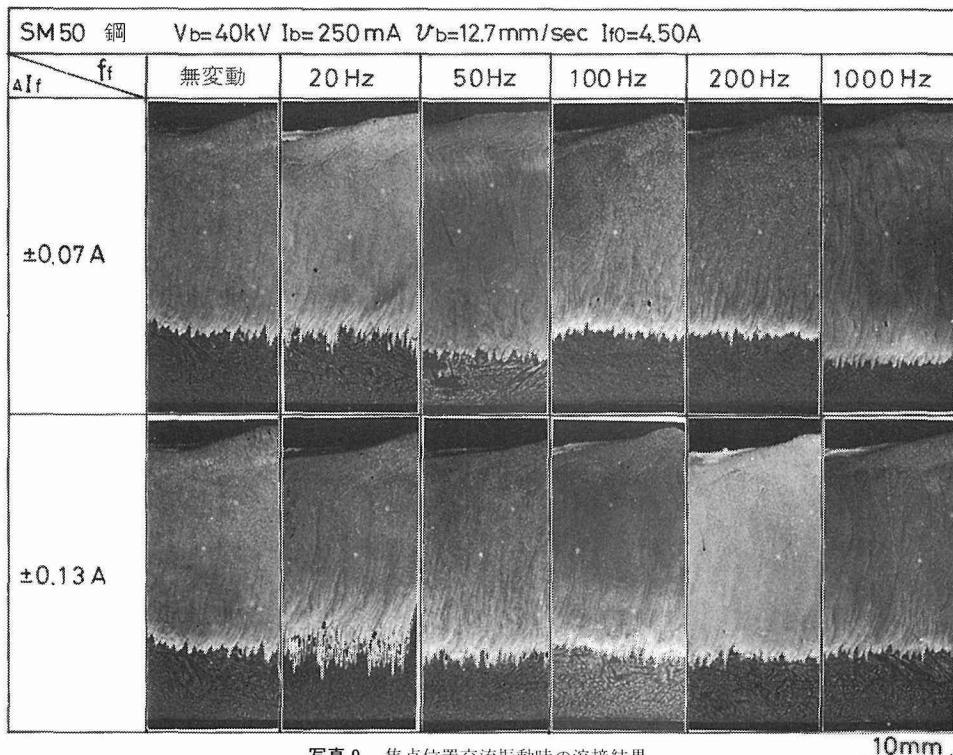


写真9 焦点位置交流振動時の溶接結果

10mm

$=4.50A$ ）に対して、 $\pm 0.07A$ （ $a_b$  値換算  $0.92\sim 1.06$ ）と  $\pm 0.13A$ （同  $0.81\sim 1.13$ ）の変動を  $20\sim 1000Hz$  の周期で与えた結果である。 $I_{f_0}$  が従来の電源ほど安定しないため、や、溶込み深さにばらつきがある。ビーム偏向時と同様に低周波変動では、溶込み深さは焦点変動に対応して変動する。周波数が増加するとこの現象はなくなるが、スパイク長そのものは焦点振動を与えて改善されない。

電子ビーム電流値の連続的な変動についても同様の実験を行ったが、とくにスパイクが防止されることはない。

#### 4. 2 フィードバック制御による防止

以上の結果、スパイク及びそれに付随するコールドショット、ルートポロシティを溶接パラメータの任意の連続制御（オープンループ制御）により防止することは困難であった。したがって制御方法としては複雑になるが、溶接現象に対応して、すなわちスパイク発生時点を探知して熱源を制御するフィードバック制御方式が必要である。このため電子ビームの溶込み機構及びスパイクの発生過程について調べた。さらにスパイクの検出方法を調べ、スパイク防止のための制御回路について検討した。

##### 4. 2. 1 スパイク発生機構

電子ビームの溶込み及びスパイク発生過程は、直接その観察方法がないため、多くの実験により推定した。ここではその主な実験結果と得られた現象論的な結果について説明する。電子ビーム溶接部の縦断面の溶込み先端部を観察すると写真10のように先端部が凹凸している。この突出部に対応して、いわゆる凝固線（リップル線）が上方に伸びている（ただし、突出部が後の大きなものに消されていることもある）。溶込み先端部での凝固速度は

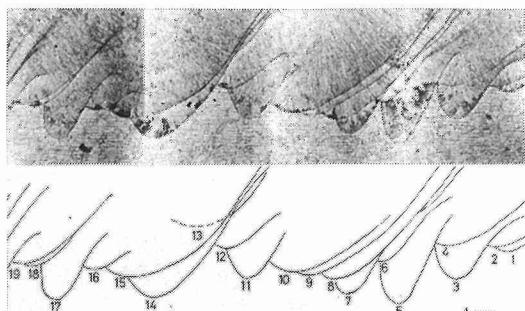


写真10 溶込み先端部のミクロ写真

非常に速く（たとえば先端部の熱影響部は非常に小さい）、突出部と凝固線は電子ビームの不連続な溶融過程とその結果の不連続な凝固を表わすものと考えられる。一般に鋼におけるリップル線は冷却速度の遅いビード中央部では消滅するが、アルミニウム合金などでは、下部のリッ

プル線が、ビード表面まで繋っている。この結果及びその他の実験結果から、電子ビーム溶接では電子ビームが不連続に前面の固体を上部から下部へえぐる形で溶接が進行すると思われる。この不連続性の周期は鋼及びアルミニウムにおいて溶接速度に関して測定した結果を図24に示す。図から明らかなようにリップル線の周期は溶接速度に比例する。換言すれば、リップル線の距離間隔は溶接速度に依存せず一定である。これは電子ビームが溶接中に前面の固体を溶融する過程は電子ビームの特性—電力密度分布などに依存するためと考えられる。

一方このような電子ビームの固有の溶融過程のほかに、電子ビーム溶接機が多少なりとも有する、電子ビーム特性の時間変動が存在する。すなわち電源が有するリップル成分（脈動成分）に対応した電子ビーム焦点位置の時間上下振動が存在する。<sup>2)</sup> 本装置の場合、この焦点位置の変動は  $100Hz$  である。また高電圧リップル含有率は  $3\%_{P-P}$  以下であり、これに起因する電子ビーム電流値のリップルもその程度であるが、任意の点における電子ビームのピークの電力密度値の変動は  $\pm 25\%$  にも達し、電子ビームの金属溶融過程には無視できない影響を及ぼす。そしてこの影響が図23の鋼において  $f_r$  が  $100Hz$  で飽和する現象として現われる。すなわちリップル線は図23の  $f_r$  の上に  $100Hz$  が重畳されたものに支配されて現われ

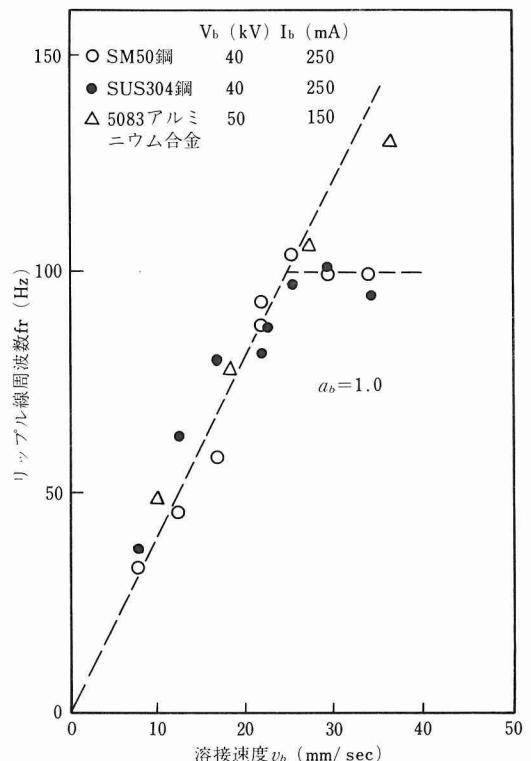


図24 凝固線発生周波数の溶接速度依存性

るが、鋼の場合、 $v_b \leq 25 \text{ mm/sec}$  では  $f_r$ 、 $v_b > 25 \text{ mm/sec}$  では  $f_r$  による凹凸が 100Hz 変動によるそれよりも小さく、見かけ上 100Hz が現われたものと考えられる。

スパイクはこのような不連続溶込み現象において、電子ビームがとくに深く侵入したものと考えられ、先端の  $f_r$  周期の変化のうちの一部と考えられる。そのスパイク

イクの発生タイミングを予見して、それに対応して電子ビームの穿孔力を弱めるか、あるいはある程度溶融金属を底部に溜めるようにすることが考えられる。

次に制御に不可欠なスパイクが発生する時点を検出するための方法について検討した。この方法として我々が開発したプローブ法<sup>3)</sup>を採用した。図27左側に示すように、被溶接物と収束レンズ間の空間に電極（プローブ）

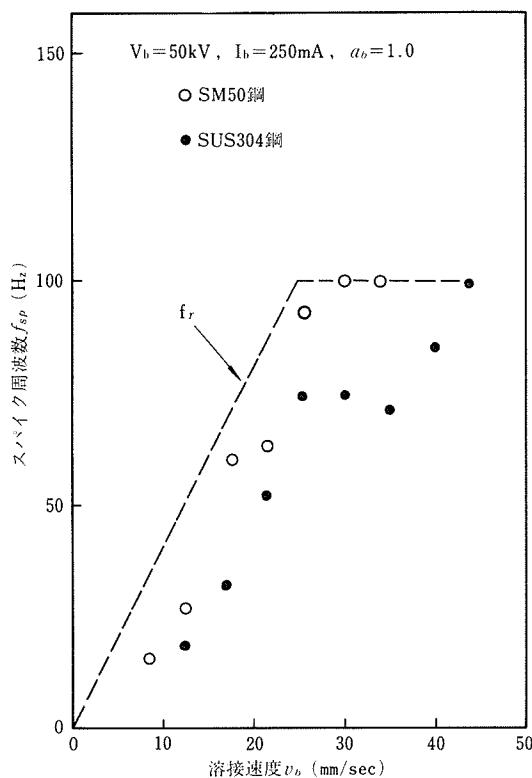


図25 鋼におけるスパイク発生周期

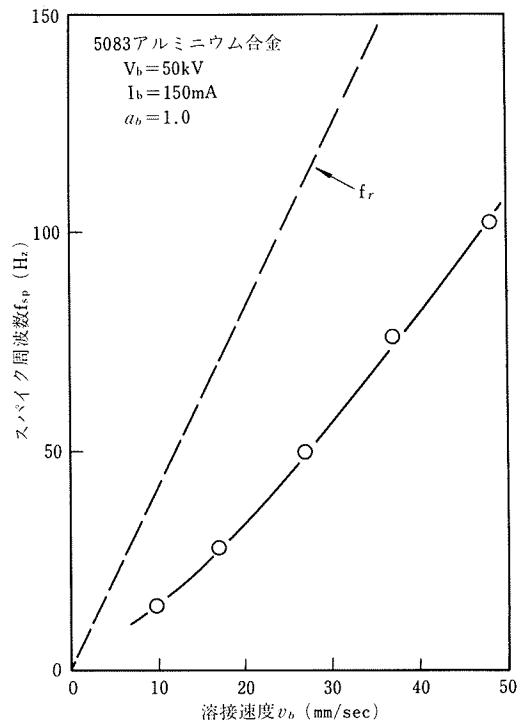


図26 アルミニウム合金におけるスパイク発生周期

の周期  $f_{sp}$  を測定したものを図25、26に示すが、鋼では  $f_r$  の  $\frac{1}{2} \sim 1$ 、アルミニウム合金では  $\frac{1}{2}$  程度となる。しかしスパイクの大きさについては、ほとんど規則性が認められなかった。スパイクが上述の電子ビームの特性だけに依存すると仮定すると、大きなスパイクは 2 つの周期  $f_r$  と 100Hz のビート ( $100 - f_r$ ) の周期で現われるが、このような周期は観測できなかった。このためスパイクは上述の 2 つの金属溶融の周期現象に現われるランダムな“ゆらぎ”現象と考えられる。この原因としては、たとえば、上述の電子ビームの断続的な溶込み過程で、電子ビームが底部を溶融する際、そこに十分な溶融金属が存在すれば、それ以上のビームの穿孔が阻止されてスパイクは発生せず、逆に溶融金属が底部に少ないとや底部母材部に介在物などがあれば、電子ビームはさらに穿孔してスパイクが発生する。

したがってスパイクを抑制するためには、大きなスパイ

クを配置する。このプローブに被溶接物に対して 6V の正電位を印加すると、電子ビームが直撃し過熱された溶融金属から蒸気とともに放出される電子を大量に捕集することができる。このプローブはある程度方向性を有し、金属蒸気が来るときは大量の電流が流れ、比較的表面近傍の溶融状態を検出する。すなわち電子ビームが表面近くを主として溶融しているときはプローブに電流が流れ、逆に内部を主として溶融しているときは、蒸気は鉛直方向に吹上げプローブに流れる電流は減少する。またプローブが上方にあるときは、電流量も多いが、被溶接物の近傍に配置すれば蒸気も達せず電流量は減少する。

この方法によりプローブ電流と比較的大きいスパイクの発生時点の関係について調べた。図26右上方に描かれたオシログラムを見ると、プローブ電流  $I_p$  は比較的周期性のある 100Hz 変動を示す。これは前述の電子ビームの

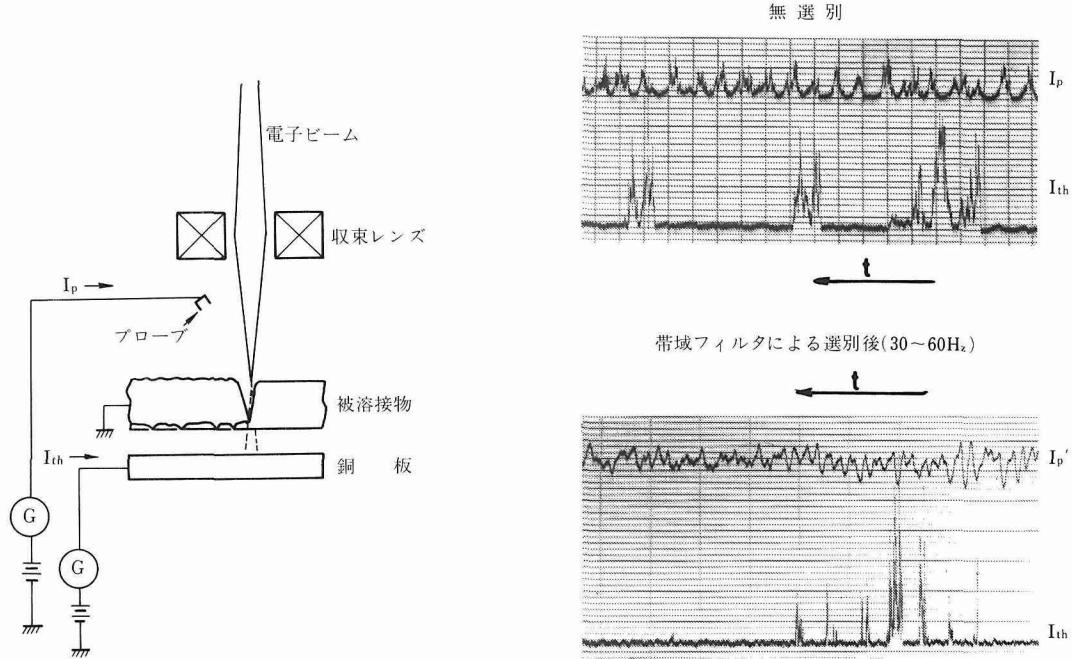


図27 プローブ法と測定結果

焦点位置の100Hzの脈動が、金属の溶融現象を通して増幅されて現われたものと考えられる。この波形を見ると、電子ビームが表面近傍を溶融している時間( $I_p$ が増大している時間)よりも、内部を溶融している時間が長いことが多い。いまスパイクの発生個所を調べるために、図26左側に示すように、被溶接物の下方に銅板を配置し、被溶接物を貫通した電子ビーム電流 $I_{th}$ を検出する。溶接条件を、大きなスパイクが発生したときだけ、電子ビームが銅板に達するように選定すると、 $I_{th}$ は右側のオシログラムのようにパルス状になる。 $I_p$ と $I_{th}$ の関係を調べると、フィルタを通さないとき(右上図)、 $I_{th}$ が流れ始める瞬間は $I_p$ が最小のとき、すなわち電子ビームが内部にあるときが非常に多い。

次に、前述のように、電子ビームは固有の周波数 $f_r$ で不連続溶融を行っているので、 $I_p$ のうち $f_r$ 成分(この条件では40~50Hz)だけを帯域フィルタ(遮断周波数:上限60、下限30Hz)を通して検出したのが右下図である。 $I_p'$ が一定した周波数でないため、フィルタによる位相のずれは一定ではないが、このとき $I_p'$ と $I_{th}$ にはフィルタを通さないときと同様の関係が認められる。すなわち $I_p$ の変動中、最小になる時点で大きなスパイクが発生する。

このようにプローブ法により、スパイクが起こりやすい時点を検出することが可能となる。(たゞ、スパイクが必ず発生する時点とは限らない)

この結果、プローブ法によりスパイクが発生しやすい

時点において熱源を制御することにより、スパイクを大幅に減少できるものと期待できる。

以下に制御対象として、電子ビーム電流を採用してスパイク防止を行った結果について述べる。

#### 4. 2. 2 電子ビーム電流制御によるスパイク防止

電子ビーム電流の制御を行うために、実験に使用した溶接機の特性と制御時の溶込み深さの応答性を調べた。

図28に本溶接機の電子ビーム電流制御のブロック図を示す。溶接機は3極管式で、フィラメント、ウエネルト電極、陽極から成り、電子ビーム電流の制御は、高電圧(フィラメント)とウエネルト間にバイアス電圧(最高-1.2kV)を印加して行う。電子ビーム電流制御回路は、外部からの制御電圧を10kHzの搬送波とミキシング(AM変調)した後、これを高電圧に昇圧し整流して、外部からの制御電圧を昇圧した形でウエネルト電極に印加する。この結果外部からの制御電圧は位相のずれを最小にしてウエネルト電極に伝えられる。いま外部信号として図の関数発生器から三角波状の交流電圧 $V_{IN}$ を制御回路に印加したときのビーム電流の変動を調べた。その結果を写真11の上部オシログラムに示す。 $V_{IN}$ に対する電子ビーム電流 $I_b$ の応答性は低周波ほど良好である。50Hz以上になると位相のずれが目立つようになる。

次に電子ビーム電流の変動に対する溶込み深さの応答性を調べた。

写真11下部に上部の $I_b$ 変動時の溶込み縦断面写真を示す。このように低い周波数では溶込み深さが電子ビーム

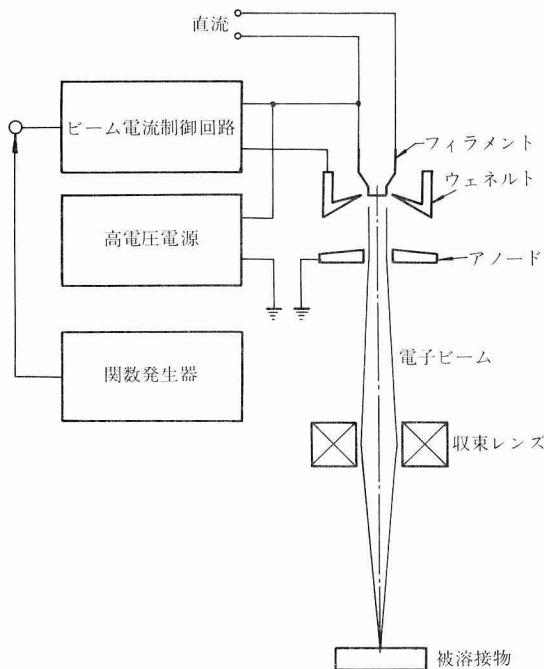


図28 電子ビーム電流制御回路

電流に応答して変化している。しかし高い周波数ほどその応答性は認められない。この模様をプロットしたものが図29である。 $v_b = 12.7\text{mm/sec}$  のときを見ると、溶込み深さの変動周波数  $f_{hp}$  はビーム電流変動周波数  $f_b$  が低

いときは

$$f_{hp} = f_b \quad (1)$$

となるが、ある周波数以上になると

$$f_{hp} = f_r \quad (2)$$

となる。この  $f_r$  は図23に示した電子ビームの固有溶込み周波数である。

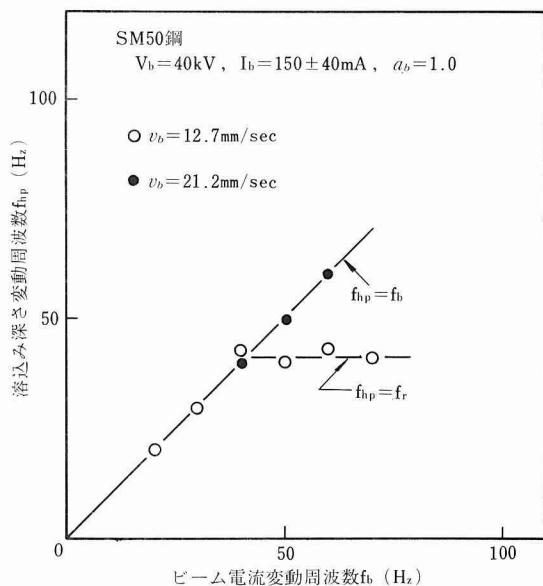
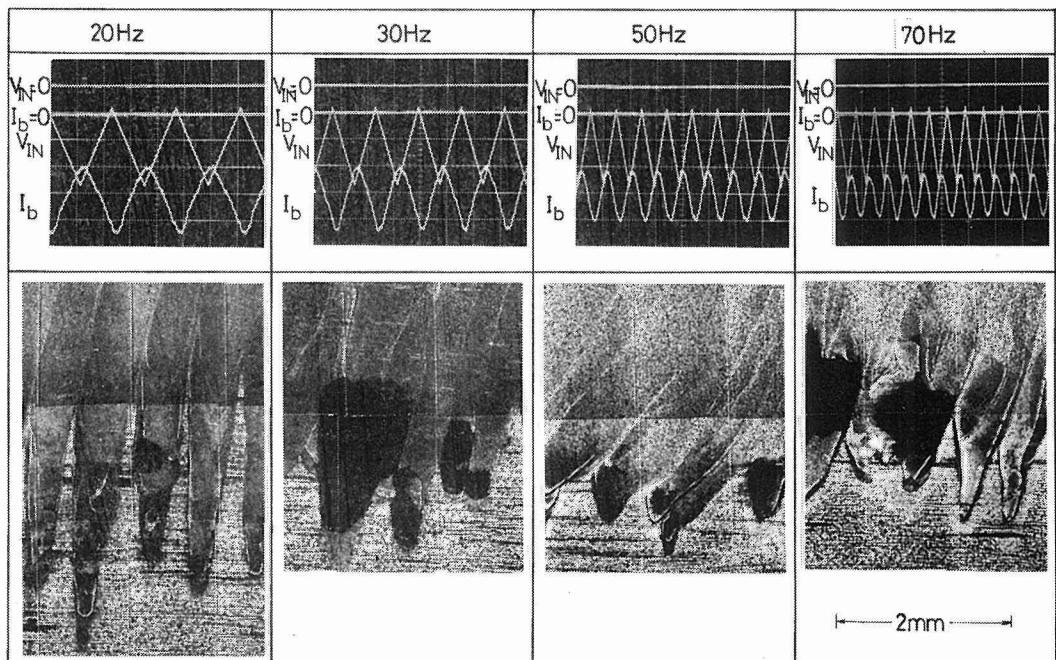


図29 電子ビーム変動時の溶込み深さの応答性



一方  $v_b = 21.2 \text{ mm/sec}$  に増加すると、(1)式の成立する臨界ビーム電流変動周波数は増加する。 $f_t > 60$  でのデータがないのは、この領域での溶込み先端部が完全な空洞となり測定不能のためである。したがって、このときは図24より 90Hz 程度で(2)式が成立すると予想される。

このように  $f_b < f_t$  において、溶込み深さが一応ビーム電流変動に応答することは、図25で  $f_{sp}$  が 100Hz で飽和することと、同一現象である。なおこの領域で  $f_{hp} = f_b$  となるのは見かけ上あって、写真11の最左図で認められるように個々の突出部には数個のリップル線が存在することから、ミクロ的には  $f_t$  の変動が共存していると考えられる。

この結果、溶込み深さを、換言すれば溶込み過程をマクロ的に変化させるような制御では  $f_b < f_t$  となる電子ビーム電流変動を利用し、逆に本質的に溶込み過程を維持して制御するためには  $f_b \geq f_t$  なる周波数を利用することになる。

以後上述の  $f_b \geq f_t$  領域で電子ビーム電流制御を行った結果について述べる。

本研究で試作したスパイク防止のためのフィードバック制御回路とその動作原理の一例を図30, 31に示す。図30は主として電子ビーム溶接中の電子ビーム電流値及びプローブ電流の検出回路を示す。電子ビーム電流値の直流分が所定の値になっているかどうかを検出するため、

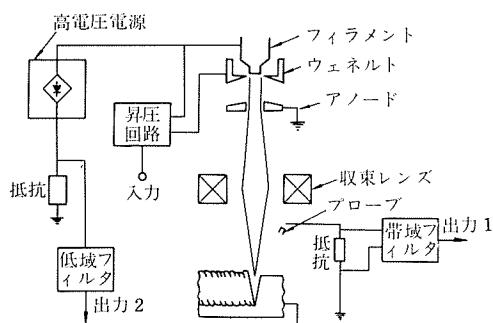


図30 フィードバック制御用信号検出回路

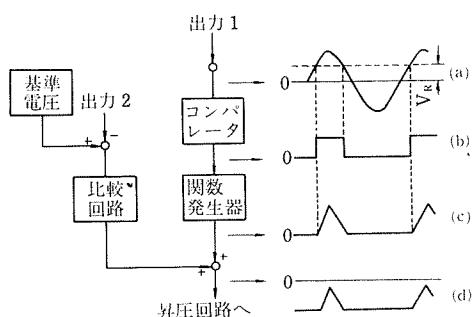


図31 フィードバック制御回路動作図

高電圧電源の出力側のアース側に抵抗を挿入して、高電圧電源回路に流れる電流（=電子ビーム電流）値を測定し、低域フィルターを通して、このうちの直流成分値だけを検出する（出力2）。一方プローブに流れる被溶接物からの電流は、同様に抵抗により電圧に変換し、帯域フィルタにより、希望する周波数（ $f_t$  または 100Hz）成分を取出すようにすると、図31の(a)図のような波形が得られる。

次に制御回路（図31）について説明する。制御方法としては、前述のように電子ビームが溶込み低部を主として溶融しているとき（波形(a)の負側）に電子ビーム電流値を減少させ、電子ビームの電力を瞬間に弱める方法と、溶込み先端部の溶融金属の状態をできるだけ一定に保つようにする方法がある。前者は直接的であるが、制御回路の特性などにより制御信号の波形がくずれたり、位相がくずれたりして、希望する時期に希望する形で電流を減少させるための制御信号の選択にかなりの労力を要する。他方後者は莫然としているが、本研究では電子ビームが主として被溶接物表面近傍を溶融している時点で、ビーム電流を増加させ、溶融を促進し、断続的な溶融をわざかにならすことを試みた。

図31は後者の方法を利用したときの制御回路である。直流分の制御は図30の出力2と希望する電子ビーム電流値に対応した基準電圧とを比較し、希望する電子ビーム電流値になるように、比較回路から負電圧を発生する。

他方スパイク制御回路の原理としては、帯域フィルタの出力波形(a)をコンパレータに加える。コンパレータは参考電圧  $V_R$  以上の電圧が加わったときに、波形(b)の矩形波を発振する。このパルスは関数発振器をトリガーして矩形波が発生した瞬間に適当な波形(c)を発振する。この発振電圧(c)と比較回路からの出力を加算し波形(d)として、図30の昇圧回路に入れ、ウェネルト電極のバイアス電圧とする。

この結果、一定の電子ビーム電流の上に、電子ビーム溶融状態に対応した電流増加が得られる。また逆に電子ビーム電流を減少させることも同様に可能である。

次に実際の制御結果を示す。図32に示す 100Hz のプローブ波形の3つのタイミング A, B, Cにおいて関数発振器を作動し、250Hz に相当する三角波のビーム電流増加（ピーク値で 10%）を行った。その結果を写真12に示す。なお参考までに種々のビーム電流における無制御時のスパイクの発生状態を写真13に示す。

写真13に示すように、 $I_b = 240 \text{ mA}$  のとき、スパイクの最大長は 2.6mm と大きく、ルートポロシティ発生率は 6.5 個/cm である。また  $I_b$  を変化させても、スパイク及びルートポロシティは改善されない。

一方写真12に示すように、A点での制御で 10% の電流（24mA）増加を与えたとき、スパイクの大きさは最大 0.5

mm, ルートポロシティ発生率1.7個/cmと大幅に改善された。しかしB点又はC点での制御ではほとんど改善されないか、スパイクが大きくなることもある。これは電流増加のタイミングが悪ければ、スパイク防止はできないうことを意味する。さらに任意にパルスを加えても（オープンループ制御）ビードは改善できないことを示している。

なお、この制御において、制御の結果がプローブ電流波形を制御前と異にするように選ぶと、制御回路が自分で形成したプローブ電流に応答し、本制御の目的と異なる結果を生むことがある。

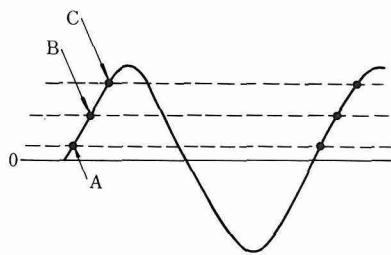


図32 制御信号発生タイミング

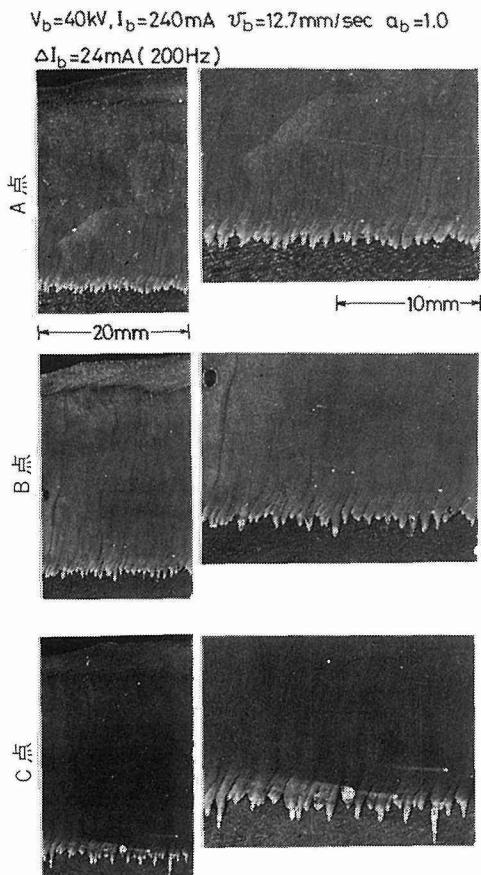


写真12 フィードバック制御結果

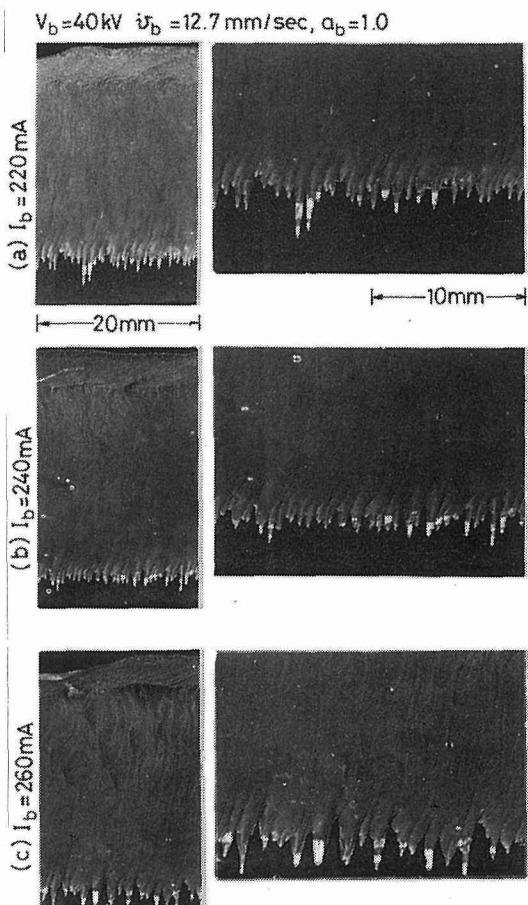


写真13 無制御時のスパイク

なお、本研究は引き続き当研究所の指定研究「電子ビーム溶接における欠陥防止に関する研究」において、他の欠陥の防止法についても行っている。

## 文 献

- 1) L. Rayleigh : "The theory of sound" Vol. II, New York : Dover
- 2) 入江, 橋本, 稲垣 : 溶接学会誌, 46 (1977), 642.
- 3) 入江, 橋本, 稲垣 : 溶接学会誌, 46 (1977), 721.

## 研 究 発 表

- (口頭)
- 電子ビーム溶接方向と溶込み現象（第3報）  
入江, 橋本, 稲垣, 溶接学会全国大会, 50. 10. 16
  - 電子ビームの穿孔現象に関する実験  
入江, 橋本, 稲垣, 溶接学会全国大会, 51. 4. 15
  - 電子ビーム溶接の過渡状態における溶込み形状（第2報）  
入江, 橋本, 稲垣, 溶接学会全国大会, 51. 11. 5
  - 電子ビーム溶接におけるハンピング現象について（第1報）  
塙本, 入江, 橋本, 稲垣, 溶接学会全国大会, 52. 4. 14
  - 電子ビーム溶接溶融過程に関する二, 三の実験  
入江, 橋本, 稲垣, 溶接学会全国大会, 53. 4. 6

電子ビームによる精密安定化溶接に関する研究

(誌上)

- 電子ビーム溶接の溶込み深さに関する研究（第1報）  
入江, 橋本, 稲垣, 溶接学会誌, 46, 1977, 421
- 電子ビーム溶接の溶込み深さに関する研究（第2報）  
入江, 橋本, 稲垣, 溶接学会誌, 46, 1977, 501
- 電子ビーム溶接の溶込み深さに関する研究（第3報）  
入江, 橋本, 稲垣, 溶接学会誌, 46, 1977, 642
- 電子ビーム溶接の溶込み深さに関する研究（第4報）  
入江, 橋本, 稲垣, 溶接学会誌, 46, 1977, 721

（特許）

- 電子ビーム加工における加工状態の探知方法  
稻垣, 橋本, 岡田, 入江  
登録第822596号 51. 7. 28
- 電子ビーム溶接法  
橋本, 稲垣, 入江, 塚本  
特願53-089982, 53. 7. 25
- 電子ビーム溶接法  
橋本, 稲垣, 入江, 塚本  
特願53-089983, 53. 7. 25

# 原子炉用バナジウム合金に関する研究(第1報)

原子力研究

原子炉材料研究部

渡辺亮治, 鈴木 正, 岩尾暢彦, 貝沼紀夫

野田哲二, 永田徳雄, 後藤 勝\*, 大竹 博\*\*

昭和45年度~昭和53年度

## 要 約

液体金属冷却高速増殖炉の燃料被覆管材料としてバナジウム合金は高温における強さが大きい、中性子の吸収断面積が小さい、高速中性子の照射によるスエリング及び脆化が少ない、鉄基及びニッケル基合金に比べて放射性腐食生成物の質量移行の問題が少ないなどの理由から注目されているが、侵入型不純物の酸素、窒素及び炭素との親和性が強いため液体ナトリウム中の共存性などに問題があつて実用化されていない。この研究は、高温特性及び液体ナトリウム中の共存性がすぐれたバナジウム合金を開発することをおもな目標にして行った。V及び添加金属の精製に電子ビーム溶解を、またV合金の溶製にアーク溶解を行つた。V及びV基二元合金（添加金属：Al, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, Fe）の一次加工性を圧延により検討し、V-Nb及びV-Ta合金の加工性がすぐれ、V-Cr及びV-Fe合金は加工しにくいこと、またV-Cr合金では侵入型不純物との親和性が強い金属の少量添加により改善されることを示した。引張特性はV及びV基二元合金について室温から1000°Cまでの温度範囲で求め、温度の上昇とともに強さが増して伸びが減るが、室温及び700°Cにおける強さはTa, Nb, Fe及びTiを含む合金の場合に大きく、Al及びCrの場合に小さいこと、室温及び700°Cにおける伸びはAlの場合を除いて約20%以上になること、さらに1000°Cにおける強さはTa, Nb及びTiで大きく、Alで小さいことを示した。クリープ特性では、700°Cにおける100h破断応力に及ぼす添加金属の影響は引張の耐力の試験結果にはほぼ一致するが、添加金属の濃度が大きいさい及び長時間のさいに破断応力はAl及びTiの場合に小さくなること、V-Nb合金は700°Cにおいて、またV-Mo合金は1000°Cの長時間試験においてすぐれていることを明らかにした。液体Na中の共存性の熱力学的考察では、Na系へ混入する侵入型不純物の影響が問題であり、酸素の影響が最も大きく、炭素がこれにつぎ、窒素は比較的小さいと推定した。また、酸素を飽和した普通純度の液体Na中のVの腐食を調べ、その機構をNa及びVを含む三成分酸化物の生成及び酸素の吸収によって説明し、V基二元合金のうち、V-Mo合金はVの選択的腐食によって合金表面にMoが富化されるため耐食性がとくに良好なことを明らかにした。

## 1. 緒 言

現在、各国において高速増殖炉の開発が積極的に進められており、わが国でもすでに高速実験炉“常陽”が運転中である。今後はさらに原型炉及び実証炉の開発を経て実用炉の開発が進められることになるが、これが実現にあたって核特性及び高温特性のすぐれた燃料被覆管材料の開発が重要な課題とされている。

高速炉では燃料の増殖比を1以上にしなければならないから、燃料密度を上げ高出力密度で運転される。したがつて熱流束は大きくなり燃料被覆管は薄肉小径でなければならない。経済性を主んずる実用炉ではより高い出

力密度が要求され、被覆管の高速中性子による照射は耐用期間中に600~700°Cで $2 \sim 3 \times 10^{23} \text{ n/cm}^2$ にも達するものとされている。このため実用炉ではこのような重照射によるボイドスエリングやFPガスの内圧による変形が小さく、また照射やNa環境下での高温特性がすぐれたものが望まれている。

高速実験炉及び原型炉では主に316ステンレス鋼が使用または計画されているが、ボイドスエリングが大きくまた高温特性が十分でないことが指摘されており、<sup>(1)</sup>これに代る新合金の開発が各国で進められている。<sup>(2)~(5)</sup>高温強度の点からはオーステナイトステンレス鋼が、耐スエリング性の点からはフェライト鋼が、また高温強度と耐スエリング性の点から高NiのFe-Ni-Cr系合金及びV合金が注目され、多くの研究が行われて来ている。

\*：現在大分大学工学部、\*\*：現在木島電線株式会社

このうちV合金はNa中に含まれる微量の酸素の吸収によって延性が失われ、また酸素濃度が高いと腐食速度が極端に大きくなるなどの欠点を有しているが、Fe及びNi基合金では放射性腐食生成物の質量移行による一次Na系の保守が問題となるに対し、V合金ではその心配がないことが指摘されている。<sup>(6)</sup>

Vはこれまでほとんど金属材料として実用されたことがなく、もっぱら合金元素や化合物として用いられてきている。Vは密度が小さく、融点の高いことからTiに競合するものとして研究されたが、<sup>(7)</sup> 大気中677°Cで液体酸化物V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を生成することが耐熱合金として大きな障害になつた。その後、高速増殖炉の開発にともなつて研究が進められたが、Na耐食性に劣ることが最大の障害とされており、むしろ核融合炉の第一壁候補材として関心が持たれるようになった。<sup>(8)</sup> また、最近では超電導性のすぐれたものとしてV<sub>3</sub>Ga線材が開発され、実用化を見るにいたつている。<sup>(9)</sup>

高速炉燃料被覆材としてのV合金の開発研究は1960年代から主にアメリカ<sup>(10),(11)</sup>、西ドイツ<sup>(12)</sup>などで進められた。アメリカでは成形加工性のすぐれたものとしてV-20wt%Ti合金が、また高温特性のすぐれたものとしてV-Cr-Fe系、V-Cr-Ta系、およびV-Fe-Nb系にZr(1.3wt%)、C(0.05wt%)を添加して炭化物による分散強化をはかったVanster合金<sup>(11)</sup>が開発されたが、いずれも耐Na性は十分ではない。わが国においてもV素材の製造、二元合金の機械的性質、及び耐Na性について開発研究が行われている<sup>(13)</sup>ほか種々の基礎研究が行われている。<sup>(14)</sup>

本研究は燃料被覆材として高温特性及びNa耐食性にすぐれたV合金の開発を目的として行われたものであり、本報告では固溶型V基二元合金の溶解、加工にかかる諸問題、高温機械的性質及び普通純度Na中の耐食性について得られた結果を述べた。V基三元合金の高温機械的性質、侵入型不純物によるV基合金の脆化、高純度Na中のV基二元及び三元合金のNa中耐食性及びMo被覆したV合金のNa中の挙動についてはひきつづき報告するつもりである。

## 2. 素材の溶解

本研究に用いたV素材は溶融塩電解法で精製した日本碍子(株)製のバナジウムフレーク(純度99.8%)で、主な不純物を表1に示してある。不純物濃度を範囲で示したのは、本研究を通じて用いた素材が同一バッチのものに限らなかったためであるが、これらの純度はヨウ化物法で精製したVに匹敵している。<sup>(15)</sup>

VはNb、Taと共にガス不純物の溶解度が大きく、これが機械的性質に大きな影響を及ぼすことが知られている。<sup>(15),(16)</sup> したがつてVの溶解にあたつて十分な注意が必要である。V中のガス不純物は電子ビーム溶解によつて必ずしも減少しないことが知られており、特に酸素はVOとVの蒸気圧の比が10<sup>-2</sup>以下であるため減少が期待できず、<sup>(17)</sup> また炭素もほとんど減少せず、窒素はむしろいく分増加の傾向がある。Wangら<sup>(18)</sup>は微量のAl、Siの添加やYをドープした後に電子ビーム溶解することによって酸素量の少ないものを得ているが、これによるVの損失量が大きく、35~80%にも及んでいる。

この点について予めV素材のタンクステン電極アーク溶解法及び電子ビーム溶解法について検討を行つた。

アーク溶解では得られたインゴットのビッカース硬さ、吸収酸素量及び溶解損失量に及ぼす予備排気圧、溶融時間、溶解電力などの影響をしらべたが、これらの増加によって吸収酸素量は増加し、同時に硬さの増加が認められ、溶解損失量は約3%であった。また用いた高純度アルゴン圧による影響は認められなかつた。

Vフレークを直接電子ビームで溶解する場合、ビームが試料を貫通して溶融プールができにくく、溶解が困難であった。またフレークをペレット状にしてから溶解すると内蔵ガスのため溶融初期にフレークが飛散し、このための損失量がかなり大きくなることが分かった。フレークを直接電子ビーム溶解したときのインゴットの硬さ、ガス不純物量及び溶解損失量に及ぼす溶解電力及び溶融時間の影響をしらべた結果、これらの増加による損失量の増加が顕著で、25~45%にも達することが分かり、また酸素量はほとんど変化しなかつたが、炭素はわずかに減少し、窒素はむしろ増加を示した。次いで、溶解損失量を軽減させるためにアーク溶解したインゴットについて電子ビーム溶解した結果、損失量は10~25%になった。

なお、この研究で得られたV中の酸素濃度とビッカース硬さの関係を図1に示した。

以上の結果から、溶解によるVの損失は実用上かなり深刻な問題である。V基二元合金の溶製にあたつてV素材の純度がかなり良く、また比較的高濃度までの合金組成を目標としたことなどから、アーク溶解によることとし、予備排気圧、溶解電力、溶融時間をできるだけ小さくするようにつとめた。用いた合金元素は高純度Al(99.998%)、スポンジTi(99.8%)、Nb粉(99.8%)、Ta粉(99.9%)、電解Cr(99.5%)、Mo粉(99.99%)、電解Fe(99.9%)の7種類であるが、このうち、Ti、Nb、Moは電子ビーム溶解したのち、また他はそのままで添加し

表1 V素材の化学分析値(wt%)

O	N	C	H	Al	Si	Cr	Fe	Cu
0.010~0.026	0.001~0.007	0.002~0.007	0.002~0.008	0.02~0.09	0.002~0.005	0.008~0.013	0.05~0.07	0.002~0.009

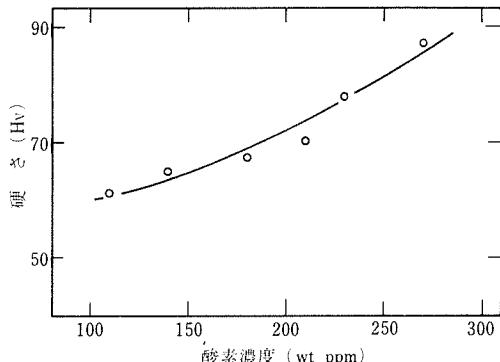


図 1 V 溶解試料中の酸素濃度による硬さの変化

た。なお得られた合金試料中のガス不純物濃度は酸素: 150~370 ppm, 窒素: 20~250 ppm, 炭素: 40~130 ppm であった。

V は毒性を有することが知られている。その毒性は Be よりもかなり低いとされているが、取扱いにあたって粉塵の吸入による中毒と特に  $V_2O_5$  による皮膚炎を警戒することが必要である。<sup>(19)</sup> このため本研究で溶解、加工などの処理は全て吸塵、換気設備を備えた実験室内において行った。

### 3. V 基二元合金の一次加工性

それぞれ Al, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo 及び Fe を含む V 基二元合金のアーカー溶解インゴットについて圧延による一次加工性を検討した。

ボタン状(約50 g)またはポート状(約100 g)のインゴットから約10 mm幅に切断した試料を冷間、温間または熱間で切断面に平行に圧延し、最終的に約0.5 mm厚の板状試片をつくることで加工性を評価した。熱間圧延は真空中で試料をステンレスシースに封入し、700~1000°C に加熱して行ない、また温間圧延(ロール温度約200°C)は試料をシリコン油中で約250°C に加熱して行なった。

図2に結果を示したが、一部の V-Mo, V-Cr 合金を除き溶製した全組成の合金について板状試片が得られた。V-Mo, V-Cr 合金ではそれぞれ 35at % Mo 及び 20at % Cr を含むものは熱間圧延によっても板状試片が得られなかった。V-Nb, V-Ta, V-Ti は中間焼純によって全て冷間圧延のみで、また他の合金系は熱間または温間圧延で鋳造組織を破壊した後、冷間圧延によって板状試片が得られた。なお、20~30at % Mo を含むものでは熱間圧延でのみ板状試片が得られた。これらの結果から、V-Nb, V-Ta 合金の一次加工性が最もすぐれており、V-Cr, V-Fe 合金が最も悪いことが分かった。

加工性の悪かった V-Cr 合金インゴットについて特に各温度における伸びの測定を行った(図3)。その結果、Cr 量の増加と共に延性 - 脆性せん移温度 (D B T T)

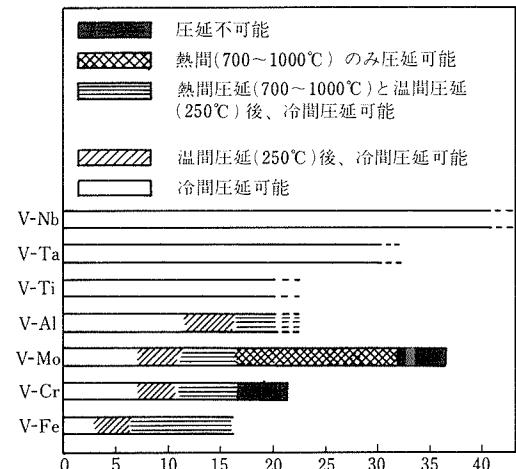


図 2 固溶型 V 基二元合金インゴットの圧延加工性と合金濃度

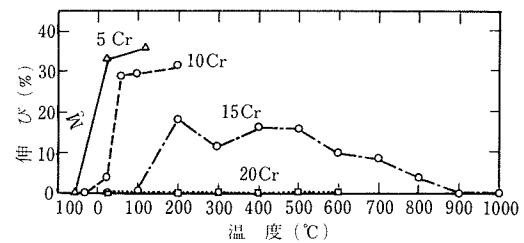


図 3 V-Cr 合金インゴットの伸びの温度依存性 (5 Cr ..... は V-5 at % Cr ..... を示す)

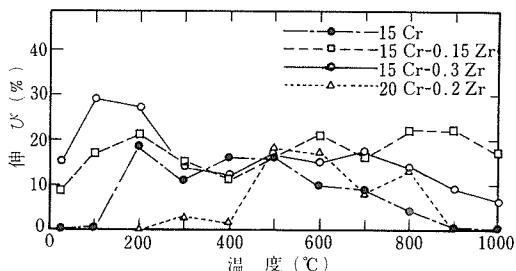


図 4 V-Cr 及び V-Cr-Zr 合金インゴットの伸びの温度依存性 (15 Cr ..... は V-15 at % Cr ..... を示す)

は高温側に移り、また 15at % Cr では 900°C 以上で延性が失われることが分かった。この高温脆性は組織観察から粒界脆性によることが分かった。V-Cr 合金の延性に及ぼす Zr 添加の影響を 15at % Cr 及び 20at % Cr 合金についてしらべた結果が図4である。これから、Zr の添加によって D B T T は低温側に移り、また全く延性のなかった 20at % Cr に延性が認められた。Zr の効果は特に高温脆性に顕著にあらわれ、かなりの伸びの回復が認められた。これは Zr が Ti と共に V 中の侵入型不純物に対して清浄化作用を示すためである。<sup>(16)</sup>

## 4. V及びV基二元合金の機械的性質

高温特性及び溶接性のすぐれたV基合金を開発するための基礎データを得る目的で固溶強化型V基二元合金について室温から1000°Cまでの引張性質、700及び1000°Cにおけるクリープ特性及び溶接材の室温及び700°Cにおける検討を行った。この研究では、高純度Vに置換型金属元素の添加による固溶強化を計り、Vanstar系合金のように分散相もつくって強化すること<sup>(20)</sup>は考えなかつた。置換型金属元素としてAl、Ti、Nb、Ta、Cr、Mo及びFeを用いた。Al及びTiを除けばいずれも化学的活性がVに比べて弱く、Na中の耐食性の観点からも好ましいものである。中でもNb、Cr、Mo及びFeはV中の固溶度が大きいため良好と考えられる。Taは中性子吸収断面積が大きく、しかもVと金属間化合物をつくる欠点はあるが、強化の点では良好である。また、引張性質の項ではとくに脆化が著しいV-Crに第三元素を添加して脆化の改善を試みた合金の結果も述べる。

## 4. 1 実験法

引張試験及びクリープ試験に用いた合金の組成及び均一な結晶粒度(約40μm)を得るための焼純温度を表2に示した。なお一部のV-Ta合金は析出型であったので溶体化処理を行なったものについて調べた。また溶接性の試験はV及び21Ti、12Nb、8Ta、10Cr、10Mo、5Feの各合金について行なった。

引張試験及びクリープ試験に用いた試験片の形状を図5に示した。

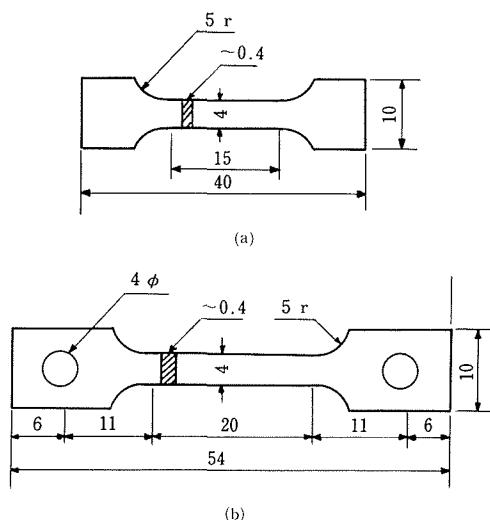


図5 試験片形状

(a) 引張試験 (b) クリープ試験

引張試験にはインストロン型の試験機を用い、高温の試験は高温引張試験用真空槽(真空圧: 加熱時で $7 \times 10^{-4}$

表2 試験に用いたV及びV基二元合金の組成と焼純温度

合金記号	合金配合値		合金分析値		焼純温度 °C
	at %	wt %	at %	wt %	
V	—	—	—	—	900
2.5 Al	2.5	1.4	—	—	950
5 Al	5	2.7	—	—	1000
10 Al	10	5.6	—	—	1050
15 Al	15	8.0	—	—	1100
20 Al	20	11.7	—	—	1100
5 Ti	5	4.7	—	—	1050
10 Ti	10	9.4	—	—	1100
15 Ti	15	14.2	—	—	1150
21 Ti	21	20	—	—	1200
6 Nb	5.7	10	6.2	10.8	1100
12 Nb	12.1	20	11.8	19.6	1200
19 Nb	19.0	30	18.8	29.7	1250
22 Nb	22.8	35	22.3	34.4	1300
26 Nb	26.8	40	26.4	39.6	1350
32 Nb	31.0	45	32.2	46.4	1400
35 Nb	35.4	50	34.9	49.4	1400
39 Nb	40.1	55	39.0	53.8	1400
* 5 Nb	5	9.6	5.1	8.8	1100
* 10 Nb	10	16.8	10.4	17.4	1100
* 15 Nb	15	24.3	15.2	24.6	1200
4 Ta	3.0	10	3.8	12.3	1200
8 Ta	6.6	20	7.6	22.5	1300
14 Ta	10.8	30	13.6	35.8	1300
20 Ta	15.8	40	19.6	46.4	1400
33 Ta	22.0	50	32.8	64.5	1400
* 5 Ta	5	15.7	—	—	1200
2.5 Cr	2.5	2.5	2.3	2.3	1000
5 Cr	4.9	5	4.6	4.7	1050
10 Cr	9.8	10	—	—	1100
15 Cr	14.7	15	14.8	15.0	1100
2.5 Mo	2.5	4.6	2.5	4.6	1050
5 Mo	5	9.0	5.0	9.0	1100
10 Mo	10	17.3	9.5	16.5	1100
15 Mo	15	24.9	15.2	25.2	1200
2.5 Fe	2.5	2.7	2.4	2.7	1000
5 Fe	5	5.5	4.8	5.2	1050
10 Fe	10	10.9	10.1	11.0	1100
15 Fe	15	16.2	—	—	1150

\*: クリープ試験に使用

Pa以下)を取付けて行なった。試験速度はクロスヘッドスピード:  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 、初期ひずみ速度:  $1.1 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ であった。

クリープ試験は直荷重型の高真空クリープ試験機(真

空圧は加熱時で  $4 \times 10^{-4}$  Pa 以下)を用い、試験中のガス不純物による汚染を避けるために試験片の平行部を Ta 箔で包んで行なった。また伸びの測定はダイヤルゲージによって行なった。

溶接性の試験は各合金焼純材 ( $40 \times 50 \times 0.4$  mm) について電子ビーム溶接機による溶接ビードを走らせた後、ビードと直角に 4 mm 間隔で切断した短冊状の試験片について引張試験を行なった。溶接条件は加速電圧: 50 kV, ビーム電流: 14~16 mA, 試料送り速度: 180 cm·min<sup>-1</sup>, 真空圧:  $10^{-3}$  Pa であった。溶接性の評価は硬さ分布の測定、組織観察及び破断部位の観察などによって行なつた。

第三元素添加による高温脆性改善の検討は V-15 at % Cr 合金にそれぞれ 0.2 at % の Al, 0.8 at % の Ce, 0.5 at % の Zr, 0.4 at % の Hf, 0.5 at % の Y を添加した合金の圧延、焼純材の引張試験によって行なつた。

#### 4. 2 結果と考察

##### 4. 2. 1 引張試験

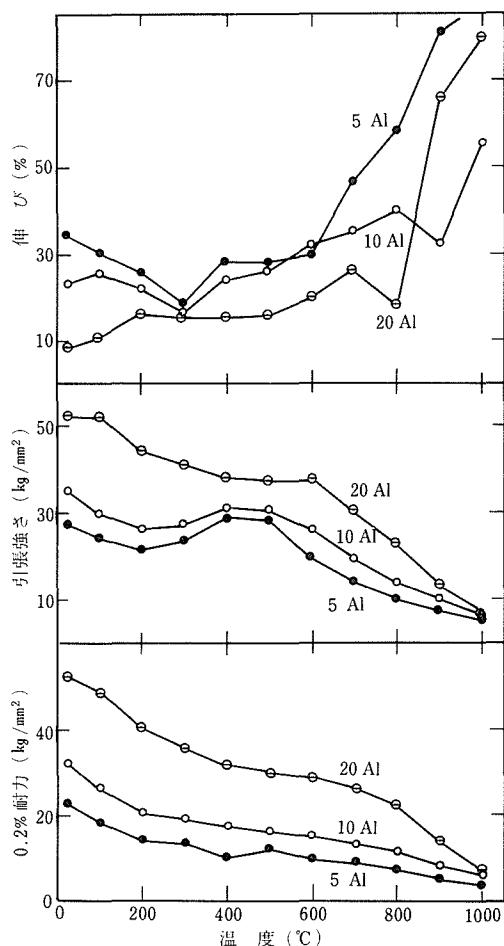


図 6 V-Al 合金の引張特性の温度依存性

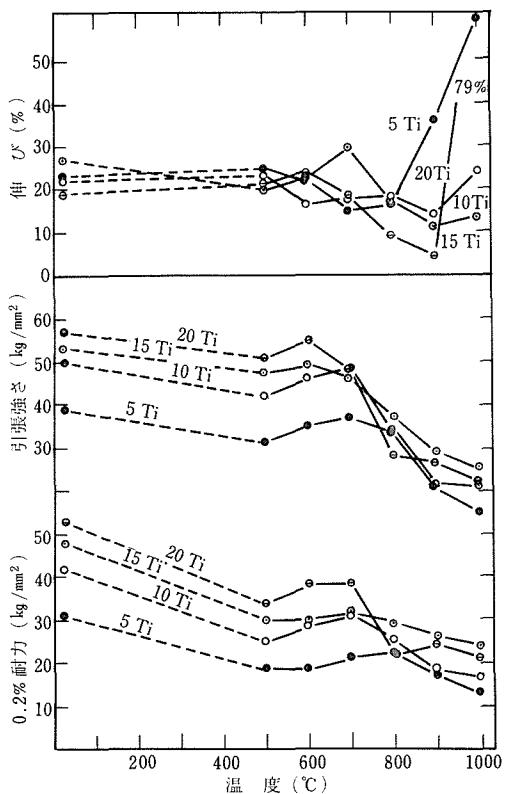


図 7 V-Ti 合金の引張特性の温度依存性

**引張特性の温度依存性** : Al, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, Fe を含む V 基二元合金の 0.2% 耐力、引張強さ、伸びの温度による変化をそれぞれ図 6~12 に示した。これらの図から耐力は低温で大きく温度の上昇と共に小さくなるが、引張強さは 400~600°C 附近で動的ひずみ時効による上昇が認められる、特に V-Nb<sup>21)</sup>, V-Ta<sup>22)</sup> 合金では 700 °C まで高い強度が保たれる。伸びは約 20% 以上を有しており、温度の上昇と共にやや低下し、動的ひずみ時効の生ずる 300~500°C 附近で最小となった後、温度の上昇とともに増加する。また、800~1000°C では伸びがふたたび低下することが多い。

**引張特性の合金濃度依存性** : 室温、700 及び 1000°C における引張強さと伸びの合金濃度依存性をそれぞれ図 13~15 に示した。いずれの合金系及び試験温度においても、合金元素の增加と共に強度は増加する。室温における引張強さの大きい、すなわち固溶強化の大きい合金元素は Ta, Nb, Fe, Mo 及び Ti であり、小さい元素は Al 及び Cr である。一方伸びはいずれの合金系においても合金濃度の増加と共に減少するが約 20% の値を保持している。しかし、15 及び 20 Al 合金だけが約 10% の低い値を示している。700°C において固溶強化の大きい元素は室温の場合に類似しているが Mo の固溶強化は小さく、Al 及び

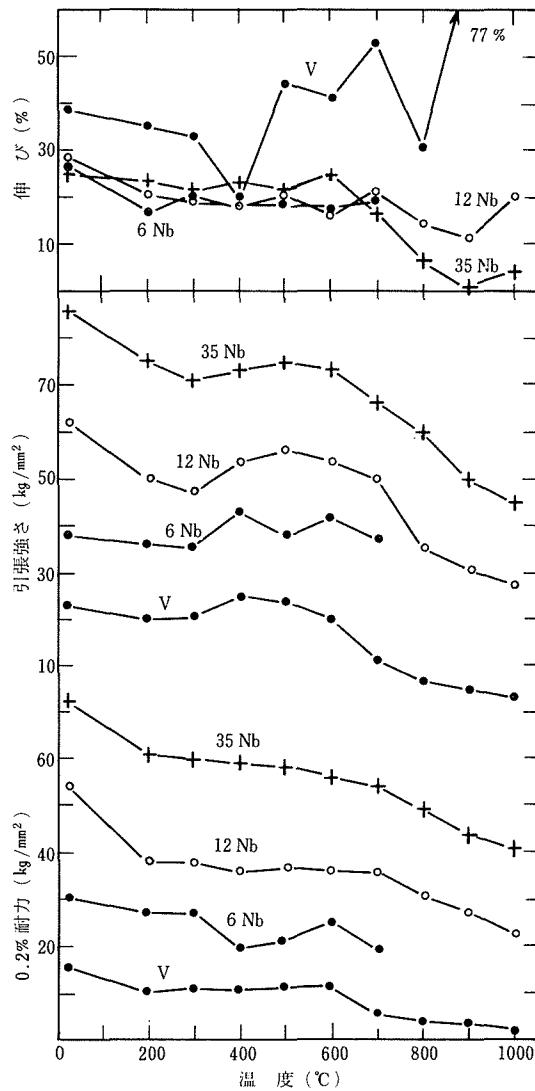


図8 V-Nb合金の引張特性の温度依存性

Crのそれに近くなっている。伸びは室温と同様の傾向を示しているが、Al, Cr, Mo, Feを含む低濃度合金でVと同様約50%の高い値を示している。1000°Cにおける固溶強化はTa, Nb, Tiで大きく、Feは室温と700°Cの場合に比べて小さく、Cr, Moに近い値を示し、Alは最も小さくほとんど強化が見られなかった。1000°Cの伸びでは8at%以上のTaを含む合金で低い値を示している。

室温、700°C及び1000°Cにおける耐力、引張強さ及び伸びの値を表3に示した。この表から700°Cにおいては33Ta合金の78kg/mm<sup>2</sup>が、また1000°Cにおいては35Nb合金の45kg/mm<sup>2</sup>が最も大きい値であった。

**V基二元合金の固溶強化：**V合金の固溶強化には添加元素による強化と侵入型不純物による強化が考えられる。室温では両者の強化機構が働いているものと考えられ

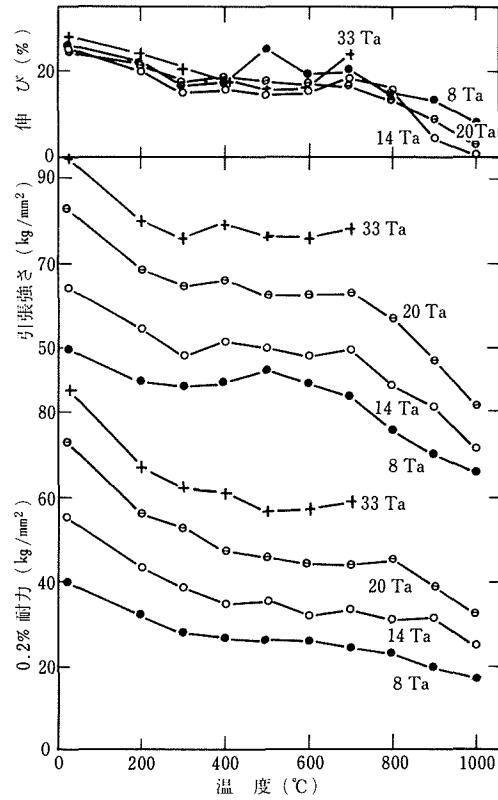


図9 V-Ta合金の引張特性の温度依存性

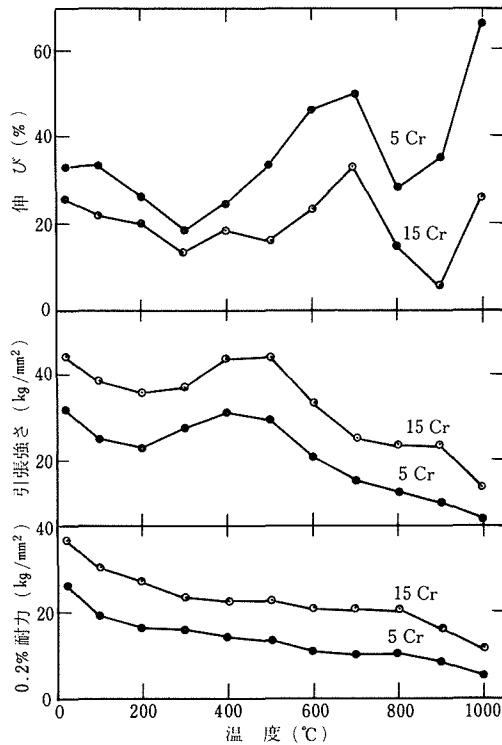


図10 V-Cr合金の引張特性の温度依存性

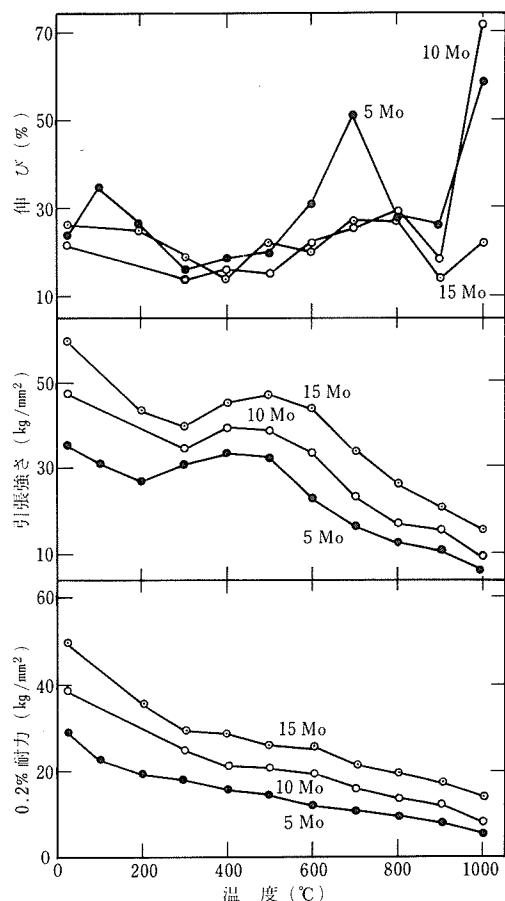


図11 V-Mo合金の引張特性の温度依存性

るが、700°Cでは、合金元素による固溶強化とともに動的ひずみ時効すなわち侵入型不純物と転位との相互作用によって生ずる応力の上昇が附加されている。1000°Cでは動的ひずみ時効による応力上昇は認められず、また侵入型不純物の拡散速度が大きいためにこれらによる固溶強化は無視することが可能であり、強化はもっぱら合金元素によるものと考えられる。図16は室温と1000°CにおけるVと合金元素の原子半径の差とVの原子半径との比 $|a_{\text{V}} - a_{\text{Me}}| / a_{\text{V}} \times 100$ を耐力に対して示したものである。室温に比べて1000°Cでは良い直線関係が得られ、この場合の固溶強化はVと合金元素との原子半径差に依存していることになる。一方室温においてはあまり良い直線関係が得られなかったが、これは侵入型不純物による固溶強化の程度が各合金によって異なるためと考えられる。

**焼純材の高温脆性**：図7～11から明らかなように特にV-Ti, V-Nb, V-Ta, V-Cr, V-Mo合金で添加金属濃度の増加と共に800～1000°C附近で著しく伸びが低下する現象が見られる。これらのうち特にV-Ta合金の場合は900°C以上で粒界反応型のLaves相( $\text{V}_2\text{Ta}$ )の析出(写

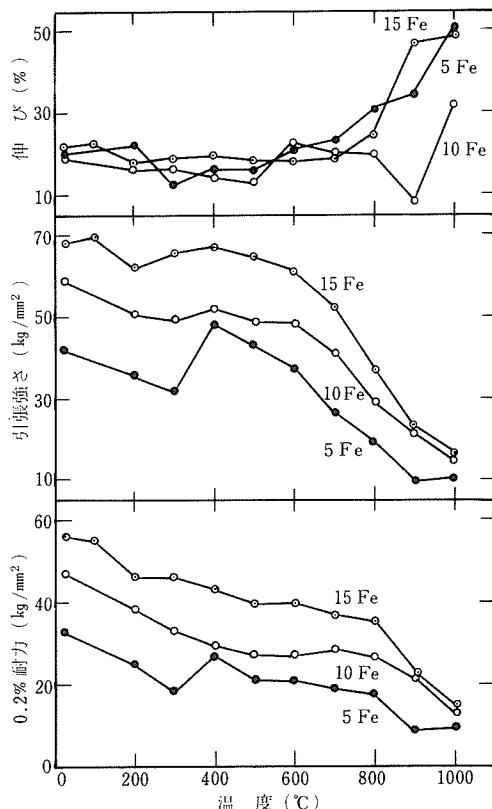


図12 V-Fe合金の引張特性の温度依存性

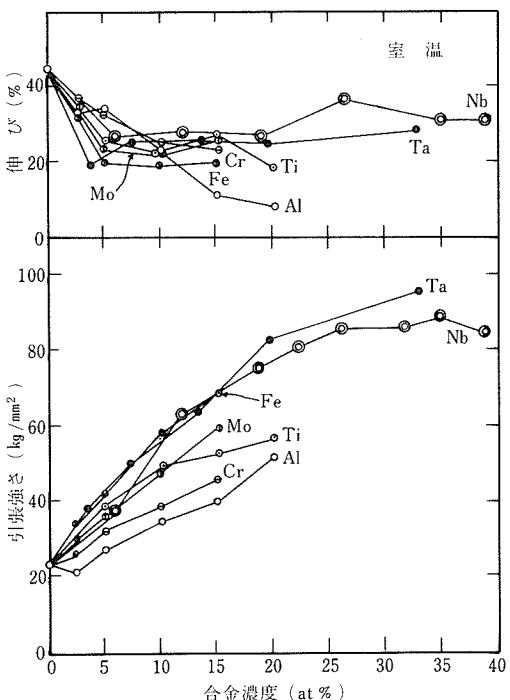


図13 V基二元合金の室温における引張強さと伸びの合金濃度依存性

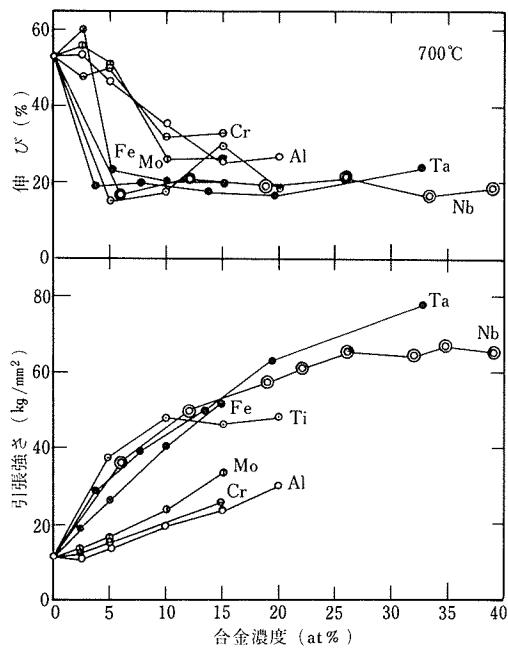


図14 V基二元合金の700°Cにおける引張強さと伸びの合金濃度依存性

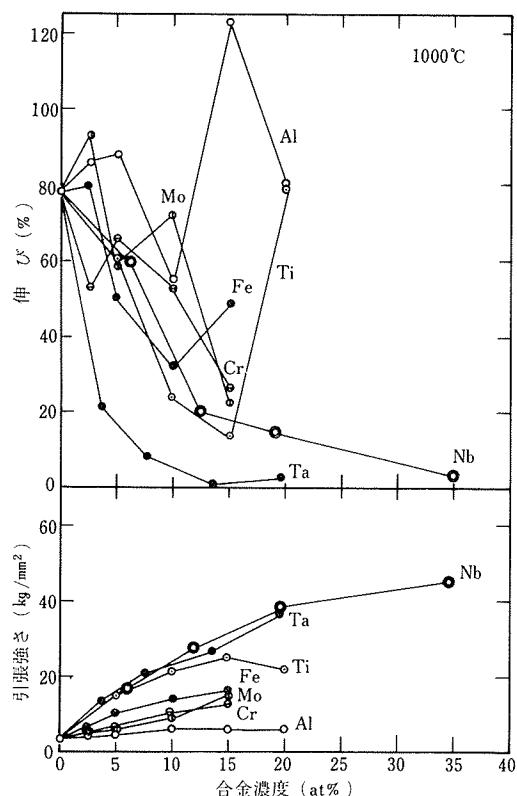


図15 V基二元合金の1000°Cにおける引張強さと伸びの合金濃度依存性

表3 V及びV基二元合金の引張特性

合 金 記 号	0.2% 耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )			引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )			伸 び (%)		
	室温	700°C	1000°C	室温	700°C	1000°C	室温	700°C	1000°C
V	15.5	4.5	1.8	23.1	8.7	3.1	45	53	77
2.5Al	14.9	6.8	2.8	20.9	11.2	4.2	33	53	87
5Al	22.9	8.3	3.5	72.4	13.9	5.0	35	47	88
10Al	32.6	13.3	5.6	35.2	19.5	6.4	23	35	55
15Al	38.8	18.2	5.3	38.8	32.9	5.6	11	25	123
20Al	58.4	26.7	6.6	58.4	30.6	6.6	9	27	80
5Ti	31.2	21.0	13.1	39.2	37.6	15.2	24	15	60
10Ti	42.0	31.0	20.1	49.5	47.9	21.6	23	18	24
15Ti	46.9	31.4	23.9	53.1	46.2	25.2	27	30	14
20Ti	52.8	38.8	21.4	56.8	48.2	22.2	19	18	79
6Nb	30.6	16.2	13.7	37.8	36.2	16.9	27	16	60
12Nb	53.8	32.3	21.5	63.1	49.6	27.1	28	20	20
19Nb	65.7	36.3	28.4	75.6	57.1	38.7	27	19	15
22Nb	70.5	39.3	—	80.2	61.0	—	31	25	—
26Nb	75.6	49.8	—	85.9	65.4	—	37	21	—
32Nb	67.2	45.3	—	82.2	64.2	—	28	21	—
35Nb	72.1	54.0	40.9	89.2	66.7	45.0	31	17	4
39Nb	65.5	46.6	—	85.2	65.0	—	31	19	—
5Nb	30.1	17.4	13.0	39.9	30.1	17.4	21	28	41
10Nb	42.6	26.5	19.8	54.1	41.5	26.4	29	25	34
15Nb	53.5	35.4	25.5	65.2	51.9	33.4	30	26	36
4Ta	28.5	16.4	10.9	37.5	28.4	13.7	20	19	21
8Ta	40.0	24.4	17.0	50.0	38.8	20.9	26	20	8
14Ta	55.1	33.5	24.9	64.2	49.6	26.7	25	18	0.7
20Ta	72.4	44.0	32.7	82.8	63.3	36.8	25	17	3
33Ta	85.6	59.2	—	95.3	77.8	—	29	24	—
5Ta	32.9	18.2	13.5	44.2	31.0	17.7	30	29	50
2.5Cr	18.6	8.0	3.5	26.0	11.9	5.0	37	48	53
5Cr	26.1	10.0	5.1	32.5	15.0	6.5	33	50	67
10Cr	31.4	19.7	9.4	38.9	30.0	10.2	25	32	53
15Cr	37.1	20.4	11.2	46.1	25.1	13.3	25	33	26
2.5Mo	23.6	8.0	3.5	30.3	12.3	4.9	34	56	93
5Mo	28.9	10.9	5.4	36.2	16.1	6.5	24	51	59
10Mo	38.4	16.3	8.4	47.5	23.3	9.7	22	26	72
15Mo	49.3	21.3	14.0	60.0	33.7	15.5	26	27	22
2.5Fe	27.2	12.7	5.1	34.4	18.6	7.0	33	60	82
5Fe	32.9	18.7	9.6	41.9	26.1	10.7	21	23	50
10Fe	46.9	28.6	12.7	58.9	40.9	14.2	19	20	32
15Fe	55.8	36.9	14.4	68.4	52.4	16.3	21	20	49

真1)による脆化であることが知られているが、<sup>(22)</sup> V-Nb, V-Cr, 及び V-Mo 合金では組織観察から写真2に見られるように粒界破壊による脆化であることがわかった。

第三元素の添加による高温脆性の改善：第三元素の添

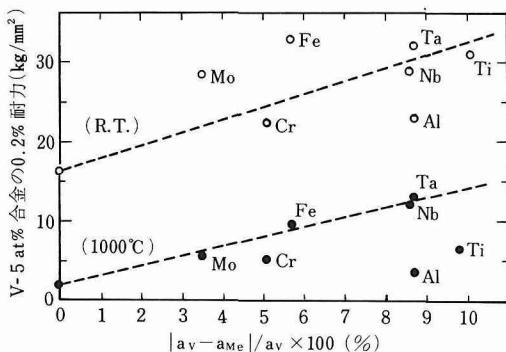


図16 室温及び1000°Cにおける各合金の0.2%耐力に対するVと合金元素との原子半径差の絶対値のVの原子半径に対する比

加によって高温脆性の改善をはかるため特にV-Cr合金についてそれぞれ微量のAl, Zr, Hf, Y, Ceの添加を試みた結果を図17に示した。これから900°Cで小さい値を示した15Cr合金の伸びはAlではほとんど改善されなかつたが、微量のZr, Hf, Y, Ceの添加によって改善されることがわかった。

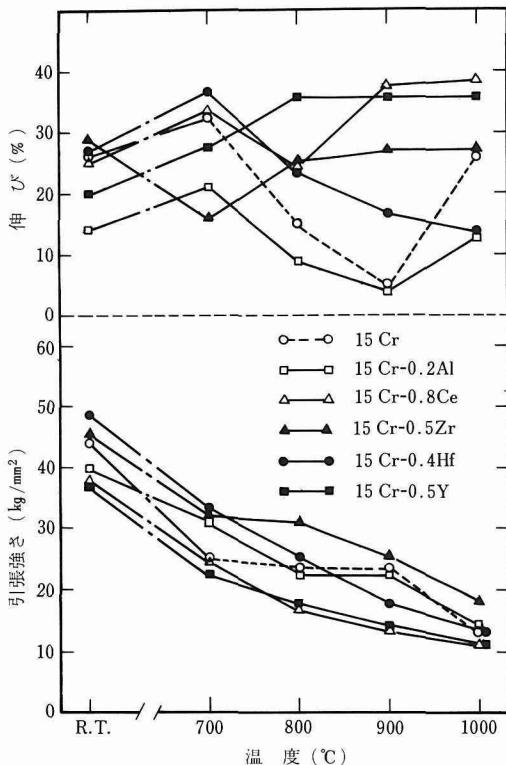


図17 15Cr合金及び15Cr合金を基とし微量のAl, Ce, Zr, Hf, Yを添加した合金の引張強さ及び伸びの温度依存性

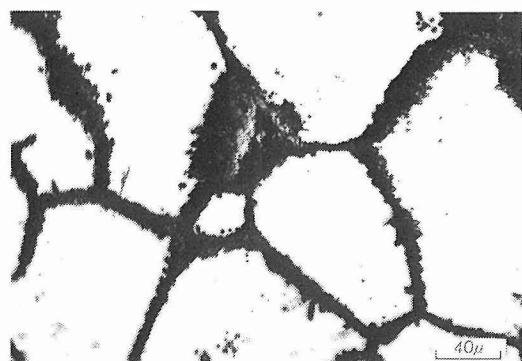


写真1 1000°Cで引張試験を行なった40Ta合金の顕微鏡組織

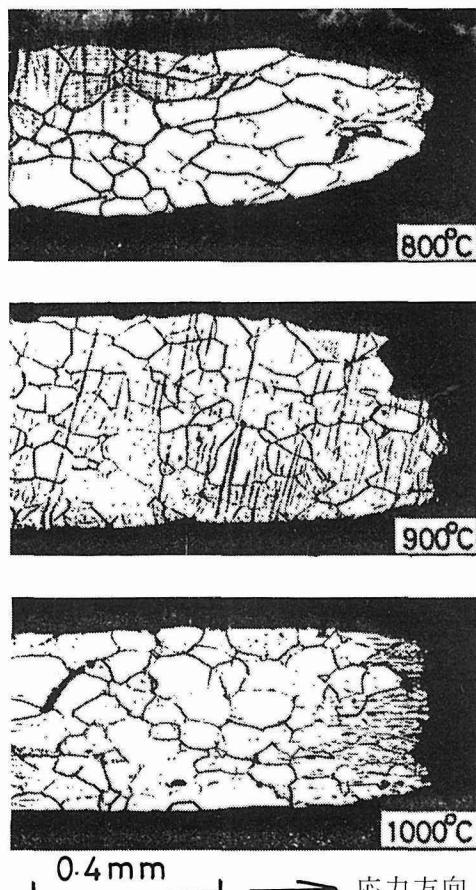


写真2 15Cr合金の高温引張破面近傍の顕微鏡組織

#### 4. 2. 2 クリープ

700°Cにおけるクリープ——クリープのひずみ一時間曲線の代表例としてV-15at%Nb合金の700°Cにおける結果を図18に示す。応力が低い場合には1~3次クリープがはっきり認められる。V, V-M (M=Al, Ti, Nb, Ta,

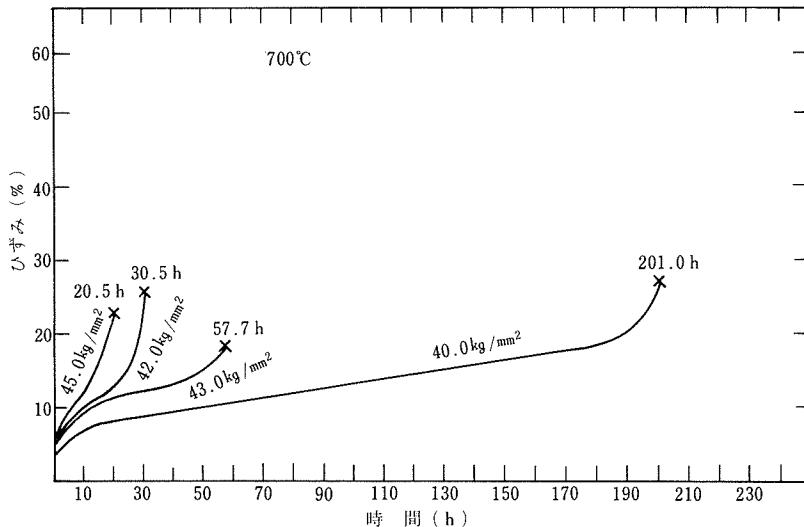


図18 V-15at%Nb合金の700°Cクリープにおけるひずみ-時間曲線

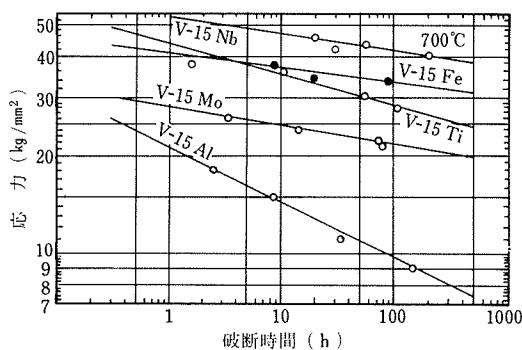


図19 V-15at% (M=Al, Ti, Nb, Mo, Fe)合金の700°Cにおけるクリープの応力と破断時間との関係

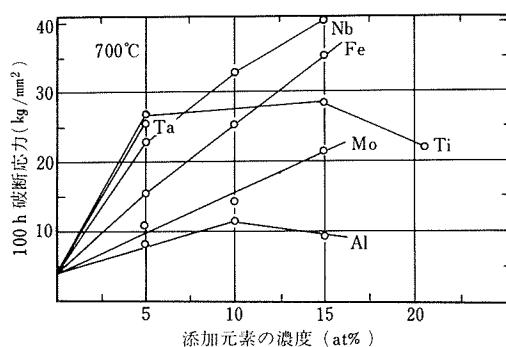


図20 V-M (M=Al, Ti, Nb, Ta, Mo, Fe)合金の700°Cにおけるクリープの100 h破断応力と添加元素濃度の関係

Mo, Fe) 及び316ステンレス鋼の700°Cにおけるクリープ及び引張試験の結果をまとめて表4に示す。

V-15 at% M (M=Al, Ti, Nb, Mo, Fe)合金の700°Cにおけるクリープの応力と破断時間との関係(図19)から、AlあるいはTiを添加した場合に時間の経過による破断応力の低下が著しいことがわかる。V-M合金の700°Cにおける100 hクリープ破断応力と添加元素濃度との関係を図20に示す。添加元素濃度が5at%の場合に破断応力の添加元素による順は

$$\text{Ti} > \text{Ta} > \text{Nb} > \text{Fe} > \text{Mo} > \text{Al}$$

になり、表4の引張試験の0.2%耐力の結果及びV-3/4 at%Zr-3/8 at% Cに添加元素を加えた合金の引張試験の耐力の結果<sup>(20)</sup>にはほぼ一致する。したがって、5at%の場合には、100 hクリープと引張との機構が似ていることになる。また、添加元素の濃度が10及び15at%の場合に破断応力の大きさの添加元素による順はそれぞれ

$\text{Nb} > \text{Ti} > \text{Fe} > \text{Mo} > \text{Al}$  及び  $\text{Nb} > \text{Fe} > \text{Ti} > \text{Mo} > \text{Al}$  になり、Ti及びAlでは濃度の増加とともに破断応力の低下が著しく、クリープの機構が著しく変わってくることがわかる。

V-15 at% M合金の700°Cにおけるクリープの応力と最小クリープ速度との関係(図21)から、同じ応力で、添加元素による最小クリープ速度を比較すれば

$$\text{Nb} < \text{Fe} < \text{Ti} < \text{Mo} \ll \text{Al}$$

になり、Nbの場合に最も小さく、Alの場合に著しく大きいことがわかる。Nbの添加が最も優れていることはV-3/4 at%Zr-3/8 at% Cに添加元素を加えた場合にも認められている。<sup>(20)</sup>

表4 V及びV基二元合金の700℃におけるクリープ及び引張試験の結果

組成 (at%)	引張			クリープ					引張			クリープ				
	0.2%耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張伸び (%)	応力 (kg/mm <sup>2</sup> )	破断時間 (h)	破断時の伸び (%)	最小クリープ速度 (%/h)	100h破断応力 (kg/mm <sup>2</sup> )	0.2%耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張伸び (%)	応力 (kg/mm <sup>2</sup> )	破断時間 (h)	破断時の伸び (%)	最小クリープ速度 (%/h)	100h破断応力 (kg/mm <sup>2</sup> )		
V	4.7	10.8	53.0	4.5	6.5	48.8	5.1	3.9								
				4.0	75.5	35.0	0.27									
				4.2	22.8	30.0	0.91									
V-5Nb	17.4	30.0	27.9	22.0	270.9	29.5	0.068	22.6								
				24.0	27.9	31.3	0.75									
				26.0	4.4	33.1	11.9									
				28.0	0.45	26.8	42.5									
V-10Nb	26.6	41.0	27.1	32.0	116.2	29.3	0.14	32.2								
				34.0	19.9	20.7	0.66									
				37.0	2.9	23.6	0.66									
V-15Nb	35.4	51.9	26.4	42.0	30.5	25.0	0.39	41.5								
				40.0	201.1	26.2	0.066									
				45.0	20.4	22.5	0.55									
				43.0	57.7	19.0	0.12									
V-5Mo	10.9	16.1	51.0	14.0	1.7	50.6	24.2	10.6								
				13.0	11.0	67.8	3.7									
				11.0	70.0	43.6	0.46									
				10.0	188.4	50.1	0.18									
V-10Mo	16.3	23.3	26.0	18.0	2.3	35.5	12.1	14.2								
				17.0	5.6	38.3	4.6									
				15.0	41.9	34.3	0.39									
				14.0	55.9	37.7	0.39									
				13.5	179.8	49.4	0.14									
V-15Mo	21.3	33.7	26.7	22.0	74.4	29.2	0.25	21.7								
				21.0	80.9	29.0	0.25									
				24.0	14.4	34.5	1.3									
				26.0	3.5	34.0	6.5									
V-5Al	8.3	13.9	46.7	9.0	28.2	35.5	0.45	8.0								
				10.0	9.6	49.2	3.7									
				8.0	95.7	52.3	0.37									
V-10Al	13.3	19.5	35.3	15.0	6.4	26.0	3.3	11.4								
				13.0	30.5	45.0	1.6									
				12.0	47.7	53.0	1.0									
(wt%)																
(V-20Ti)	38.8	48.2	17.6	30.0	6.2	5.8	0.43	22.0								
				26.0	6.8	3.6	0.40									
				24.0	64.6	12.9	0.10									
				22.0	81.4	16.9	0.061									
V-5Fe	18.7	26.1	21.3	22.2	1.2	35.5	17.5	15.5								
				19.0	6.7	28.5	2.7									
				17.0	29.6	7.2	0.025									
V-10Fe	28.6	40.9	18.7	30.0	6.9	17.5	1.3	25.3								
				28.0	19.5	21.5	0.40									
				25.0	117.3	15.0	0.013									
V-15Fe	32.9	43.0	20.0	37.0	8.8	17.5	10.1	32.9								
				35.0	19.9	11.2	0.38									
				33.0	92.1	11.5	0.015									
V-5Ta	18.2	31.0	28.6	25.0	146.6	18.0	0.059	25.5								
				26.0	44.0	22.5	0.31									
				27.0	1.9	19.0	5.9									
316SS	7.9	29.1	51.1	18.0	37.5	38.9	0.59	16.0								
				15.0	194.7	47.8	0.12									
				22.0	5.3	41.5	5.3									

1000°Cにおけるクリープ—— V-15 at % Nb 合金の1000°Cにおけるクリープのひずみ-時間曲線を図22に示す。

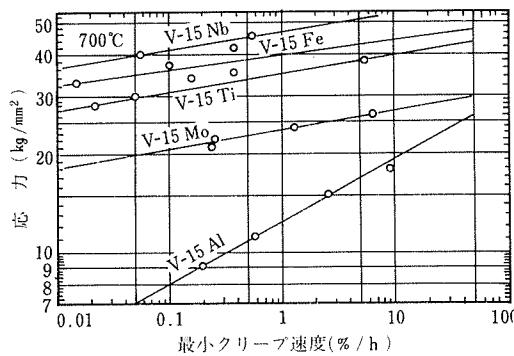


図21 V-15 at % M (M=Al, Ti, Nb, Mo, Fe) 合金の700°Cにおけるクリープの応力と最小クリープ速度との関係

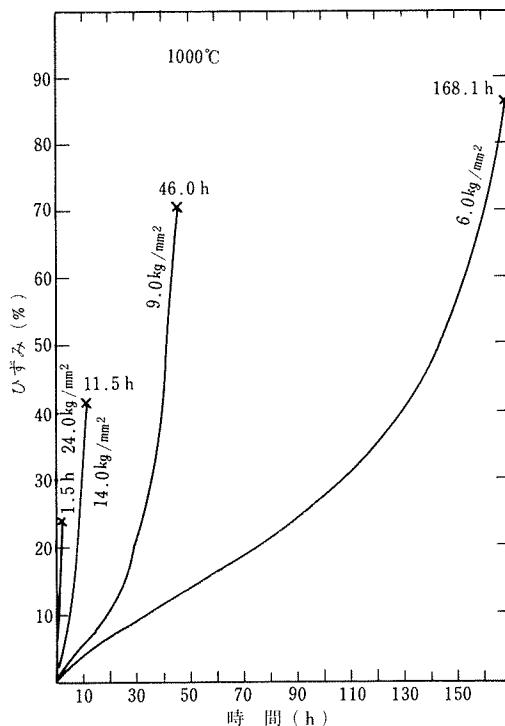


図22 V-15 at % Nb 合金の1000°Cクリープにおけるひずみ-時間曲線

700°Cの場合に比較して2次クリープが短かくて3次クリープが長く、また破断伸びが大きい。V-15 at % M (M=Nb, Mo, Fe) 及び V-20wt % Ti 合金の1000°Cにおけるクリープ及び引張試験の結果をまとめて表5に示す。破断時の伸びは V-20wt % Ti 合金でとくに大きいことがわかる。

表5 V基二元合金の1000°Cにおけるクリープ及び引張試験の結果

組成	引張			クリープ					
	0.2%耐力 (kg/mm²)	引張強さ (kg/mm²)	伸び (%)	応力 (kg/mm²)	破断時間 (h)	破断時の伸び (%)	最小クリープ速度 (%/h)	100h破断伸び (%)	100h破断応力 (kg/mm²)
V-15Nb	25.5	33.4	35.7	24.0	1.5	24.6	16.7	7.0	
				20.0	3.7	—	—		
				14.0	11.5	41.4	3.7		
				9.0	46.0	75.5	0.30		
				6.0	168.1	85.3	0.22		
				29.0	0.4	18.9	38.5		
(V-20Ti) (wt %)	21.4	22.2	79.1	4.0	11.5	80.4	5.8	2.0	
				3.0	28.6	100.9	2.7		
				2.0	92.1	100.9	0.68		
				7.0	2.4	81.4	36.4		
V-15Fe	12.3	13.0	34.7	106.0	11.6	63.2	28.0	4.0	
				8.0	7.0	57.1	26.6		
				12.0	0.7	37.4	25.4		
V-15Mo	14.0	15.5	20.7	6.0	11.6	57.1	26.8	4.2	
				4.0	146.5	73.3	28.0		
				8.0	1.9	40.2	25.6		

V-15 at % M (M=Nb, Mo, Fe) 及び V-20wt % Ti 合金の1000°Cにおけるクリープの応力と破断時間との関係(図23)から、100 h クリープ破断応力の大きさの添加元素による順は

$$Nb > Mo > Fe > Ti$$

になり、700°Cの場合の Nb > Fe > Ti > Mo とは著しく違っている。また、長時間におけるクリープ破断応力は V-Mo 合金の場合に大きいことが予想される。

高温度及び長時間におけるクリープ——V合金の応用を考えるには長時間及び高温度におけるクリープ特性を知る必要がある。そこで、Larson-Millerのパラメータ、<sup>(23)</sup>

$$P = T (C + \log t_B)$$

を用いて長時間の破断応力を推定した。ここで、T は温

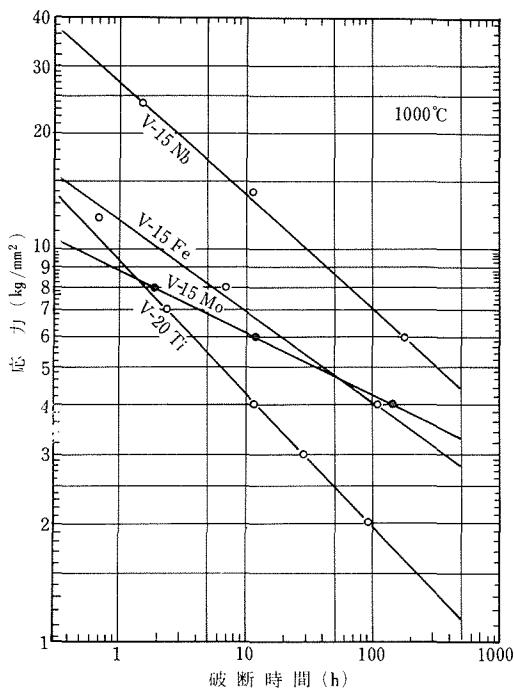


図23 V基二元合金の1000°Cにおけるクリープの応力と破断時間との関係

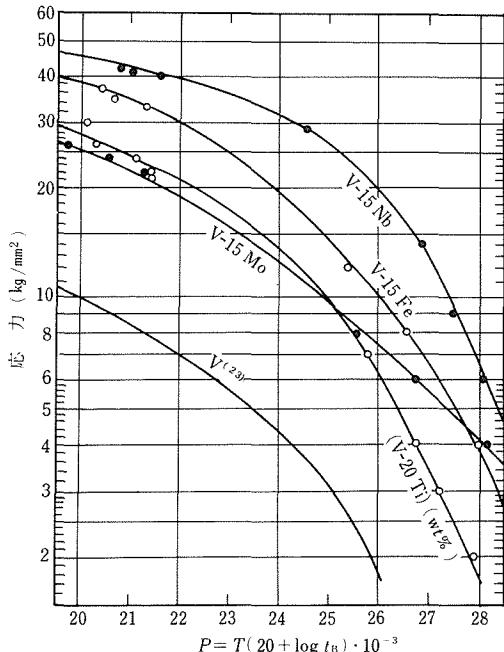


図24 V及びV基二元合金の700及び1000°Cにおけるクリープの結果をもとにして得た破断応力とLarson-Millerのパラメータとの関係

度(K),  $t_b$  は破断時間(h), またCは合金に特有な定数で約20になる場合が多い。図24にC値を20と仮定した場

合のV<sup>(24)</sup>, V-15at% M (M=Nb, Mo, Fe) 及びV-20wt% Ti合金の破断応力とLarson-Millerのパラメータとの関係を示す。V-15at% Mo合金はパラメータの増加による破断応力の減少が最も小さく、高温度及び長時間におけるクリープ特性が最も優れており、一方V-20wt% Ti合金は破断応力の減少が最も著しく、クリープ特性が悪いことがわかる。Böhmら<sup>(12)</sup>はV-Ti合金について同様な結果を得ている。

組織観察——V基二元合金のクリープ破断部付近の顕微鏡組織を写真3に示す。

700°Cで試験したV-10at% Mo合金では荷重方向に結晶粒が伸び、ポイドがないことがわかる。また、V-15at% M (M=Nb, Fe)合金も同様であったが、V-15at% Fe合金では結晶粒界の三重点にポイドが認められた。一方、V-20wt% Ti合金では結晶粒界、とくに荷重と直角方向の結晶粒界、に析出物が認められる。

1000°Cで試験したV-15at% Mo合金では700°Cの場合と同様に荷重方向に結晶粒が伸び、亜結晶粒の存在が認められる。また、V-15at% Nb合金では荷重方向に無関係な結晶粒及びポイドが認められ、V-15at% Fe合金も同様であった。一方、V-20wt% Ti合金では結晶粒の大きさが700°Cにおける50~100μmから10μm以下になって再結晶を起していること、また析出物が認められなくなることがわかる。

走査型電子顕微鏡を用いた破面観察により、V-Al, V-Nb, V-Mo及びV-Fe合金の700及び1000°Cにおける破断面はいずれも延性破面であった。Böhmら<sup>(12)</sup>はV-5wt% Ti及びV-20wt% Ti合金についてクリープ破断部付近の顕微鏡組織を調べ、800°Cで試験したV-5wt% Ti合金では亜結晶粒、またV-20wt% Ti合金では再結晶粒を認め、Ti濃度の増加とともに原子位置の交換が起こりやすくなるため破断伸びが大きくなると説明し、さらにV-Ti合金についてクリープの活性化エネルギーとTi濃度との関係、応力指数とTi濃度との関係などを詳細に調べ、Ti濃度が大きい場合のクリープ挙動はTiと侵入型不純物との相互作用によって説明できると報告している。<sup>(12), (25)</sup>しかし、彼らは、700°Cで試験したV-20wt% Ti合金に見られたような結晶粒界上の析出物を認めていない。

まとめ——V, V-(5~15)at% M (M=Al, Ti, Nb, Mo, Fe) 及びV-20wt% Ti合金のクリープ特性を調べた。

700°Cにおけるクリープ破断応力の添加元素による大きさの順は添加元素の濃度が小さい場合には、Ti>Ta>Nb>Fe>Mo>Alになり、引張試験の耐力の添加元素による大きさの順にはほぼ一致すること、添加元素の濃度の増加とともに破断応力が大きくなるが、V-Ti及びV-Al合金では小さくなること、また破断応力及び最小クリ

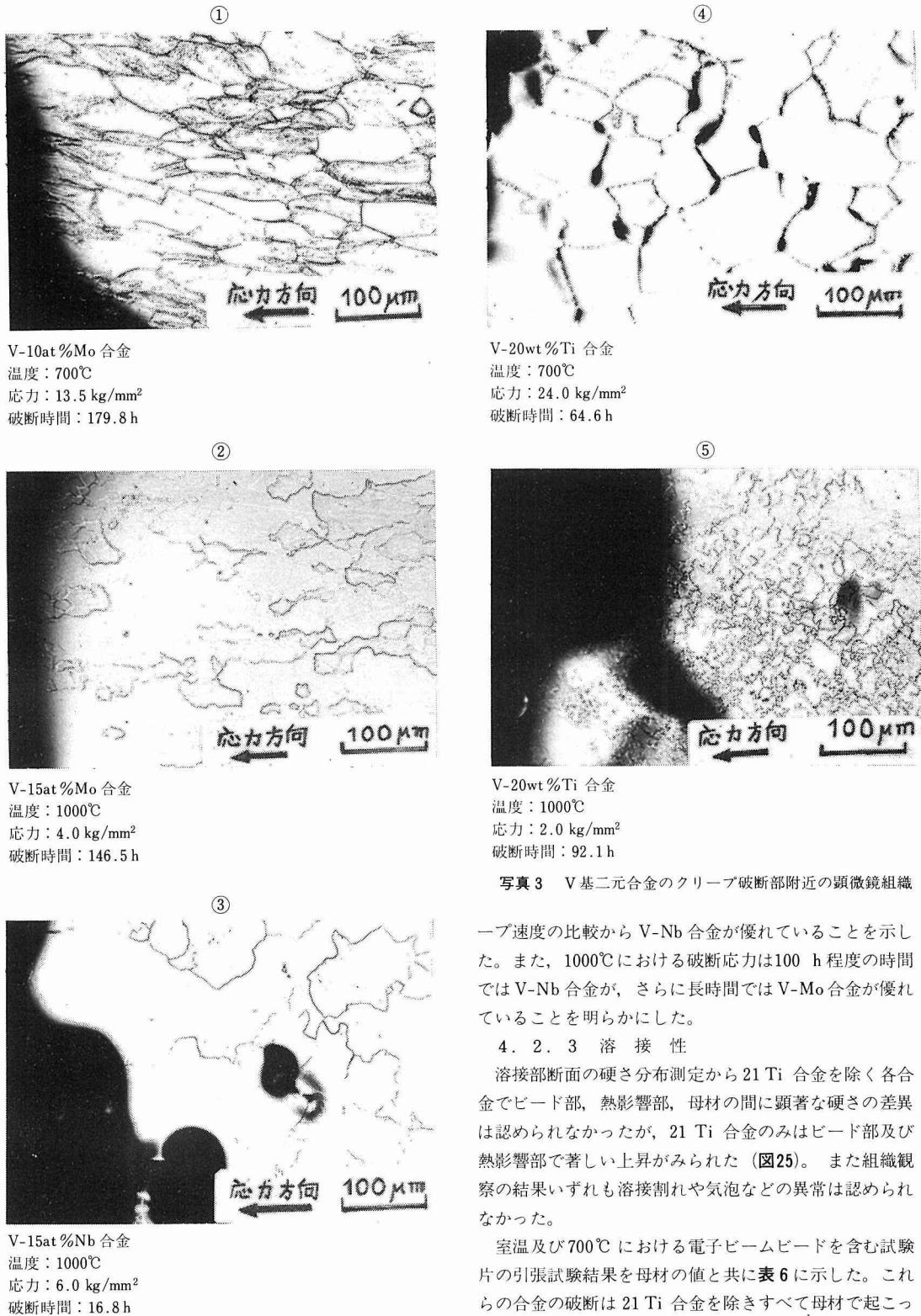


写真3 V基二元合金のクリープ破断部附近的顕微鏡組織

一速度の比較から V-Nb 合金が優れていることを示した。また、1000°Cにおける破断応力は100 h程度の時間では V-Nb 合金が、さらに長時間では V-Mo 合金が優れていることを明らかにした。

#### 4. 2. 3 溶接性

溶接部断面の硬さ分布測定から 21 Ti 合金を除く各合金でビード部、熱影響部、母材の間に顕著な硬さの差異は認められなかったが、21 Ti 合金のみはビード部及び熱影響部で著しい上昇がみられた(図25)。また組織観察の結果いずれも溶接割れや気泡などの異常は認められなかった。

室温及び700°Cにおける電子ビームビードを含む試験片の引張試験結果を母材の値と共に表6に示した。これらの合金の破断は 21 Ti 合金を除きすべて母材で起こっており溶接性の良好なことを示した。21 Ti 合金では、室温引張では母材で破断したが伸びは小さく、また 700°C

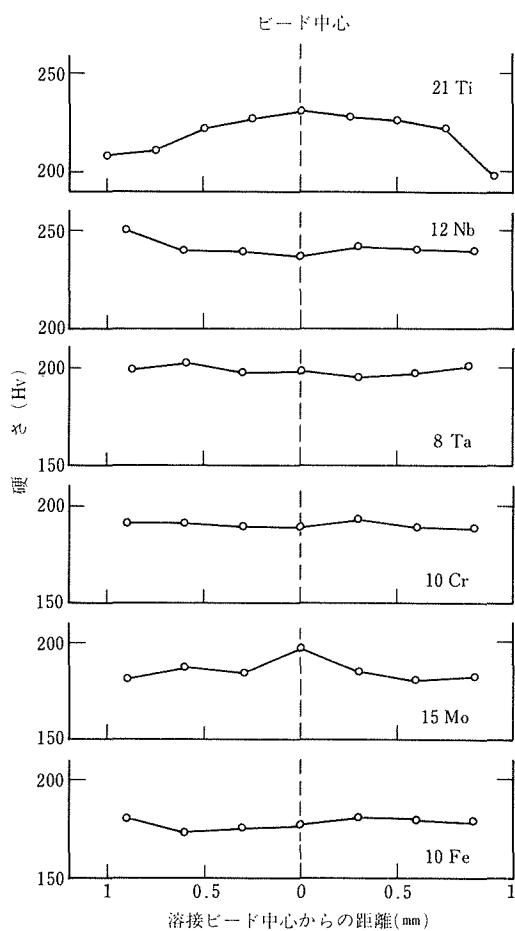


図25 V基二元合金溶接材断面の硬さ分布

表6 V及びV基二元合金の溶接材の室温及び700℃における引張特性

合 金 記 号	室 温			700℃		
	0.2% 耐 力 (kg/mm²)	引 張 強 さ (kg/mm²)	伸 び (%)	0.2% 耐 力 (kg/mm²)	引 張 強 さ (kg/mm²)	伸 び (%)
V	13 (14)	18 (17)	12 (24)	5.7 (4.7)	7.9 (11)	23 (53)
21Ti	63 (61)	67 (66)	6.8 (30)	43* (49)	54* (63)	9.3* (21)
12Nb	61 (60)	71 (69)	9.6 (23)	35 (31)	51 (50)	21 (20)
8Ta	44 (40)	53 (55)	22 (22)	26 (25)	38 (39)	14 (21)
10Cr	44 (45)	50 (53)	8.0 (23)	24 (24)	29 (30)	19 (42)
10Mo	43 (43)	52 (51)	22 (22)	22 (22)	28 (34)	14 (22)
5Fe	41 (38)	50 (45)	16 (10)	25 (18)	32 (28)	26 (29)

注) ( ) : 母材の値, \* : ビード部で破断

引張ではビード部で破断が起こり伸びも小さかったため溶接性が劣っている。

## 5. 液体ナトリウム中の共存性の熱力学的考察

Naは高速炉の冷却材として核的にはHeについて好ましく、一般的な構造材料の鋼との共存性が良好であり、高純度のものが安価に供給され、さらに融点が97.82℃、また沸点が881.4℃であるため、<sup>(26)</sup>広い温度範囲で低圧の炉運転が可能であるなどの理由から、LMFBRの冷却材にはもっぱら液体Naが用いられる。したがって、液体Na中の共存性が許容範囲にあることが燃料被覆材の必要条件になる。

LMFBRのNa系ではつきのような相互作用に起因して液体Na中の金属材料の劣化が進むと考えられる。

- (1) 液体Naと金属材料との相互作用
- (2) 液体Naと侵入型非金属元素との相互作用
- (3) 金属材料と侵入型非金属元素との相互作用

また、LMFBRのNa系には温度差があり、しかも液体Naはポンプによって高速度で流動しているため温度差による質量移行が進みやすい。

ここでは、V合金の液体Na中の共存性を熱力学的に考察する。Naに接触する燃料被覆管外面のhot spotの温度は約700℃になるため、Naの融点から約700℃までの温度範囲について考える。

### 5. 1 NaとV合金の成分金属との相互作用

V合金の設計のさいには成分金属がNaと反応しないこと及びNa中の溶解度が小さいことが第1条件になる。Cu, Ag, Zn, Cd, In, SnなどはNa中の溶解度が大きいため合金添加元素にならない。V及びV合金の添加元素として考えられる金属の700℃の液体Na中の溶解度を表7<sup>(27)</sup>に示す。Zr及びNbを除けば溶解度は非常に小さい。しかし、後述のように、Na中の酸素と反応してNa中へはげ落ちるような場合に溶解度の測定がむずかしいため、溶解度の値は不正確な場合もある。また、Naの固体金属中への溶解はほとんど考えられない。

### 5. 2 Na及びV合金の成分金属と酸素との相互作用

酸素はLMFBRの一次Na系へ水分として入りやすい。Na及びV合金の成分金属の酸化物の標準生成自由エネルギー、 $\Delta G_{\text{oxide}}^{\circ}$ 、と温度との関係<sup>(28), (29)</sup>を図26に示す。多数の原子価をとる金属では、還元性が強いNa中で問題になる最低原子価の酸化物を示した。Na中の酸素はNa<sub>2</sub>Oの形で存在すると考えられるから、酸素を飽和させたNa中で $\Delta G_{\text{Na}_2\text{O}}^{\circ}$ 値より貴な $\Delta G_{\text{oxide}}^{\circ}$ 値をもつ金属は酸化物をつくらず、一方卑な $\Delta G_{\text{oxide}}^{\circ}$ 値をもつものは酸

\*おもに鈴木正、野田哲二：防食技術 24 (1975) 529.  
を参考にした。

表7 V及びV合金の添加元素として考えられる金属の700°Cの液体Na中の溶解度<sup>(27)</sup>

金 属	Ti	Zr	V	Nb	Cr	Mo	Mn	Fe	Co	Ni
溶解度(wt ppm)	10±5	74	<2	34	2	<2	<5	1~10	<5	3

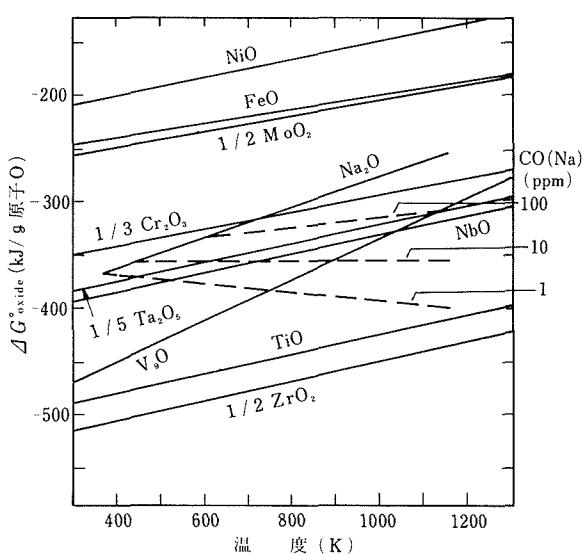
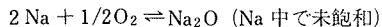


図26 Na及びV合金の成分金属の酸化物の標準生成自由エネルギー、 $\Delta G_{\text{oxide}}^{\circ}$ <sup>(28), (29)</sup>、及び反応、 $2 \text{Na} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O}$  (Na中で未飽和)、の自由エネルギー変化、 $\Delta G_{\text{Na}_2\text{O}}^{\circ}$ <sup>(29), (30)</sup>と温度との関係

化物をつくる。また、反応、



の温度  $T$  K における自由エネルギー変化を  $\Delta G_{\text{Na}_2\text{O}}$ 、Na 中の酸素濃度を  $C_{\text{O}(\text{Na})}$ 、また飽和酸素濃度を  $C_{\text{O}(\text{Na})}^{\circ}$  で表わし、また Na-O 系に Henry 則が成り立つと仮定すれば、式、

$$\Delta G_{\text{Na}_2\text{O}} = \Delta G_{\text{Na}_2\text{O}}^{\circ} + RT \ln(C_{\text{O}(\text{Na})} / C_{\text{O}(\text{Na})}^{\circ}) \quad (1)$$

が成り立つ。図27の  $C_{\text{O}(\text{Na})}^{\circ}$  値<sup>(30)</sup>を用いて  $C_{\text{O}(\text{Na})}$  値が 100, 10 および 1 wt ppm の時の  $\Delta G_{\text{Na}_2\text{O}}$  値を求めて図26に破線で示した。これらの破線から Na 中の酸素濃度が減少すると固体金属の酸化物の生成範囲がせまくなることがわかる。表面に生成する酸化物は Na 中にはげ落ちたり溶出したりするから、酸化物が生成するとやせ細る。しかし、酸化物が固体金属に密着性があり、しかも拡散を防ぐ膜になる場合には耐食性が良いことになるが、高温度の流動 Na 中の V 合金にはこのような膜の生成は考えにくい。

Na 中では二成分酸化物のほかに Na を含む三成分酸化物が生成する場合があり、 $\text{Na}_4\text{VO}_4$ <sup>(31)</sup>、 $\text{Na}_4\text{CrO}_4$ <sup>(32)~(34)</sup>、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ <sup>(32), (33)</sup>、 $\text{Na}_2\text{NiO}_2$ <sup>(32)</sup> などの存在が認められている。三成分酸化物の標準生成自由エネルギー、 $\Delta G_{\text{ternary oxide}}^{\circ}$ 、は二成分酸化物の  $\Delta G_{\text{oxide}}^{\circ}$  値に比べて卑になると一般に考えられるため、同じ条件の Na 中の V 合金が酸化

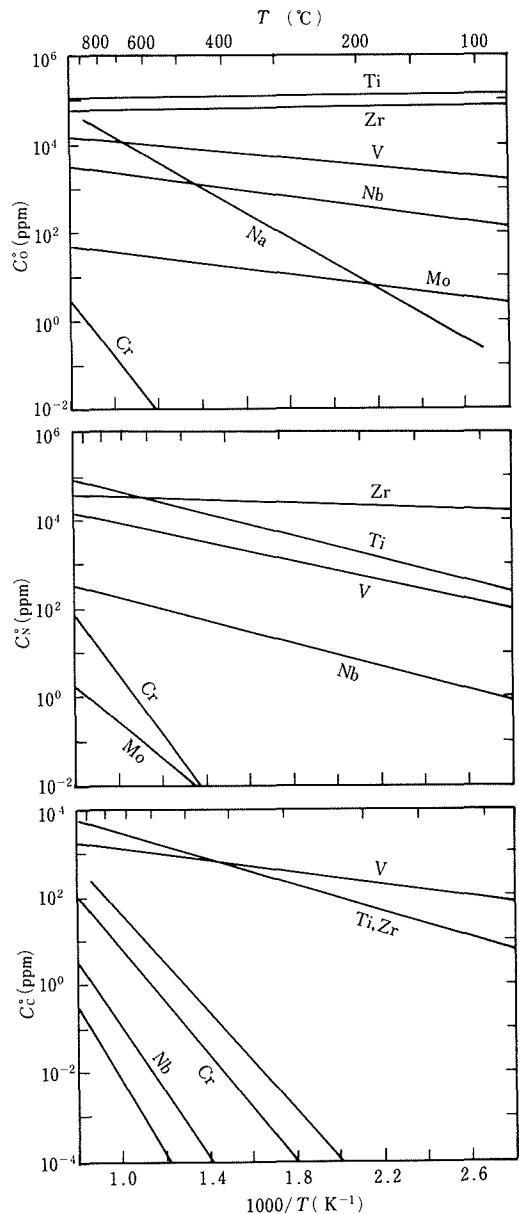


図27 Na及びV合金の成分金属の酸素<sup>(28), (30)</sup>、窒素<sup>(28)</sup>及び炭素<sup>(28), (35)</sup>の溶解度、 $C_{\text{O}}$ 、 $C_{\text{N}}$ 及び $C_{\text{C}}$ と温度との関係

物を生成する傾向の予想は図26をもとにするとよりも大きくなる。

図27に Na 及び V 合金の成分金属の酸素溶解度、 $C_{\text{O}}$ 、と温度との関係<sup>(28), (30)</sup>を示す。 $C_{\text{O}(\text{Na})}^{\circ}$  値は Na の融点付近の温度で 0.1 wt ppm の桁になるため、Na 中の  $\text{Na}_2\text{O}$

はコールド・トラップに捕獲しやすいことがわかる。また、V合金の成分金属の $C_o^*$ 値は $Ti > Zr > V > Nb > Mo > Cr$ の順になり、Ti, Zr, V 及び Nb ではかなり大きい。

固体金属、M, と Na との間の酸素の分配係数、 $K_{O(M-Na)}$ は、ナトリウム中でMがつくる酸化物を $M_xO_y$ で表わし、またM-O系にHenry則が成りたつと仮定すれば、平衡時に式、

$$\Delta G_{(1/y)M_xO_y} = \Delta G_{(1/y)M_xO_y}^* + RT \ln (C_{O(M)} / C_{O(M)}^*) \quad (2)$$

と式(1)とが等しくなるから、

$$\begin{aligned} K_{O(M-Na)} &= C_{O(M)} / C_{O(Na)} \\ &= (C_{O(M)}^* / C_{O(Na)}^*) \exp \{(\Delta G_{O_{2}O}^* - \\ &\quad \Delta G_{(1/y)M_xO_y}^*) / RT\} \end{aligned} \quad (3)$$

で表わされる。この値を図26及び27のデータから計算すると、Zr, Ti 及び V の場合にとくに大きいことがわかる。Vの $K_{O(V-Na)}$ 値は700°Cにおいて $10^3$ 以上になり、 $C_{O(Na)}$ 値が1 wt ppm の場合に $C_{O(V)}$ 値は0.1 wt % 以上になる。

一般に金属が非金属元素を固溶すると強さが増して延性が小さくなる。このため、V合金はNa中の微量の酸素を固溶して脆化することが予想される。また、 $K_{O(M-Na)}$ 値が小さいNb及びTaを液体Na中に浸せきすると、 $C_{O(M)}$ 値が特定の“しきい値”以上の場合に結晶粒界及び特定の結晶面に沿ってNaが侵入することが認められている。<sup>(36)</sup> この機構は、固体金属、Na及び酸素が固体金属の結晶粒界及び特定の結晶面に沿って三成分酸化物を生成し、この体積が大きいためあたかもくさびを打ちこんだようになってすき間が生じ、このすき間に沿ってNaが進入するのではないかと考えられている。<sup>(36)</sup> VはNb及びTaと同族の金属であるから、同様な現象が起ることも考えられる。

### 5. 3 Na及びV合金の成分金属と窒素との相互作用

酸素と同様に窒素もNa系へ入りやすいが、Naは安定な窒化物をつくらず、また $C_{N(Na)}^*$ 値は500°Cにおいて $10^{-4}$  wt ppm のオーダーとされ、<sup>(37)</sup> 無視しうるほど小さいことが酸素の場合と違っている。Na及びV合金の成分金属の窒化物の標準生成自由エネルギー、 $\Delta G_{\text{nitride}}^*$ <sup>(27),(28)</sup>、及び窒素溶解度、 $C_N^*$ <sup>(28)</sup>、と温度との関係をそれぞれ図28及び27に示す。Fe及びNiも安定な窒化物をつくらない。V合金の成分金属の $\Delta G_{\text{nitride}}^*$ 値は $\Delta G_{\text{oxide}}^*$ 値に比べて貴であり、また $C_N^*$ 値は $C_o^*$ 値よりも小さいため、窒素との相互作用は酸素とのそれよりも小さいと予想される。

### 4. 4 Na及びV合金の成分金属と炭素との相互作用

炭素は酸素及び窒素のように大気中からNa系へ入る恐れは少ないが、Na系のおもな構造材料であるステンレス鋼が炭素を含んでいるため、また炭素を含むNaポンプ用潤滑油のものも考えられるため問題になる。Na及びV合金の成分金属の炭化物の標準生成自由エネルギー、

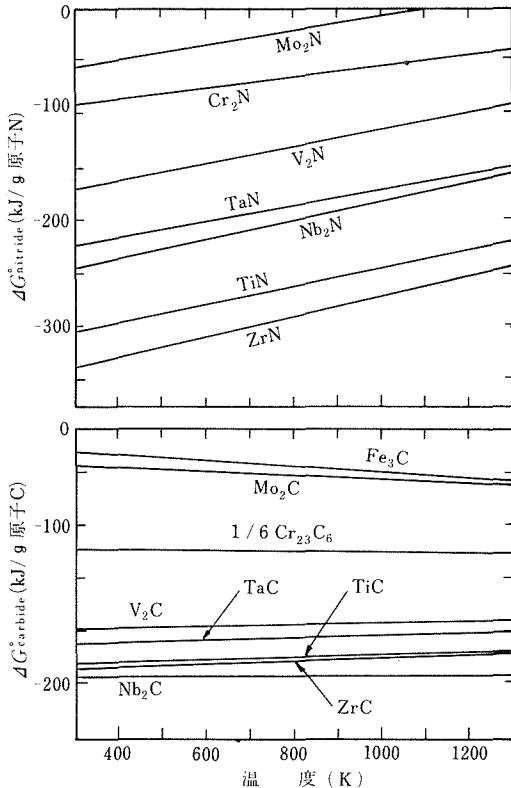


図28 Na及びV合金の成分金属の窒化物及び炭化物の標準生成自由エネルギー、 $\Delta G_{\text{nitride}}^*$ 及び $\Delta G_{\text{carbide}}^*$ と温度との関係<sup>(28),(29)</sup>

$\Delta G_{\text{carbide}}^*$ <sup>(28),(29)</sup>及び炭素溶解度、 $C_C^*$ <sup>(28),(35)</sup>、と温度との関係をそれぞれ図28及び27に示す。Na及びNiは安定な炭化物をつくらない。 $C_{C(Na)}^*$ 値は比較的小さいが、温度勾配が大きいため炭素の温度差による質量移行が起こりやすいと予想される。また、 $C_{C(Na)}^*$ 値はNaの融点付近の温度で非常に小さくなるが、Na中の炭素は $C_2$ の形で存在するとされているため<sup>(35)</sup>、コールド・トラップによる炭素の除去は考えにくい。V合金の成分金属の $\Delta G_{\text{carbide}}^*$ 値は $\Delta G_{\text{nitride}}^*$ 値よりさらに貴であり、また $C_C^*$ 値も $C_N^*$ 値よりも小さいため、炭素との相互作用は窒素とのそれよりも小さく思われるが、Na系へ入る炭素量が多いいため窒素の場合よりも問題がある。

### 4. 5 まとめ

酸素、窒素及び炭素のほかに水素も一次Na系へ水分として入りやすい。水素は酸素、窒素及び炭素に比べて挙動が著しく違う。

金属中の水素溶解度、 $C_{H(M)}^*$ 、と平衡水素分圧、 $P_{H_2}$ 、との間には

$$C_{H(M)}^* = K_S P_{H_2}^{1/2}$$

が成りたつ。ここで、 $K_S$ は各金属に特有な定数で、温度

の関数になる。かりに Na のカバーガス中の水素分圧が  $10^{-3}$  Torr と仮定しても,  $C_{\text{H}(\text{Na})}$ ,  $C_{\text{H}(\text{V})}$ ,  $C_{\text{H}(\text{Nb})}$ ,  $C_{\text{H}(\text{Cr})}$  及び  $C_{\text{H}(\text{Mo})}$  の平衡値はいずれも  $10^2$  wt ppm 以下になり,  $C_{\text{H}(\text{Ti})}$  及び  $C_{\text{H}(\text{Zr})}$  の平衡値のみが  $10^4$  になると計算されるため<sup>(38)</sup>, 水素との相互作用は問題にならないと思われる。

また, Na 中では比較的安定な  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  及び  $\text{NaCN}$  が生成する。しかし,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{NaOH}$  の生成量は LMFBR の一次 Na 系の  $C_{\text{O}(\text{Na})}$  値が約 2.0 ppm 以下<sup>(39), (40)</sup> で小さいため, また  $\text{NaCN}$  の生成量は  $C_{\text{N}(\text{Na})}^{\circ}$  値が極めて小さいため<sup>(37)</sup>, 問題にならないと考える。

以上, V 合金の液体 Na 中の共存性を V 合金の成分金属の Na 中の溶解度, 及び Na, V 合金の成分金属と侵入型非金属元素との相互作用に分けて考察した。

V は Na 中の溶解度が小さく, 合金の添加金属も溶解度の小さいものが選択されるため, Na 中の溶解度が共存性に及ぼす影響は小さいと思われる。一方, 侵入型非金属元素の酸素, 窒素及び炭素はいずれも Na 中へ混入しやすい上, V 及び V 合金中に溶解し, これらの固体金属と反応してそれぞれ酸化物, 窒化物及び炭化物を生成するため共存性に及ぼす影響が大きい。とくに, 酸素は Na とも反応して安定な  $\text{Na}_2\text{O}$  を生成し, これが固体金属と三成分酸化物を生成するため問題になる。また, V 合金の成分金属中の酸素, 窒素及び炭素の溶解度, 化合物の生成自由エネルギーの値なども考慮して, 共存性に及ぼす影響は酸素が最も大きく, 炭素がこれにつき, 窒素が比較的小さいと結論した。

## 6. 普通純度の液体ナトリウム中の腐食挙動の検討\*

V 及び V 合金の液体 Na 中の腐食では密着性がない腐食生成物の生成による腐食損<sup>(41), (42)</sup> 及び酸素の吸収による脆化<sup>(42)~(44)</sup> が問題になる。

この研究は V の腐食機構を調べ, また合金化による V の耐食性改善の可能性を探るために行った。

### 6. 1 実験方法

V 及び V-Cr, V-Fe, V-Al, V-Mo 合金を試料にした。V はアーク溶解後に冷間圧延したもの, また合金はアーク溶解のままのものを板状(約  $10 \times 5 \times 1$  mm)に切り出して真空焼鈍した。

用いた Na は普通純度の一般工業品と呼ばれるもので,  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  系溶融塩を電解して製造し, そのままレンガ状に固化して流動パラフィン中に保存したものである。

\* おもに T. Noda and T. Suzuki : Corr. Sci., 16 (1976) 413. 及び野田哲二, 鈴木 正, 岩尾暢彦, 貝沼紀夫, 渡辺亮治 : 日本特許出願 “耐ナトリウム腐食性に優れた V-Mo 合金” 出願番号 50-112062(昭和50年), 公告 昭和54年7月31日

特公昭54-035971を参考にした。

表 8 普通純度 Na の化学組成<sup>(45)</sup>

元素	C	O	Cl	B	Ca	Fe	Mg
含有量(wt ppm)	25	35	< 32	0.5	< 270	< 5	5
Mn	Al	Cu	Cr	Ni	Na		
< 5	5	5	< 10	< 10	(99.8 wt %)		

その化学組成を表 8 に示す<sup>(45)</sup>。製造時に混入した Ca 及び Cl の含有量が多く, C 及び O も多い。この研究では, 試験片の Na 中の浸せきに簡単な装置を用いたため, Na 中の酸素濃度を制御できなかったので, 普通純度の Na 及び  $\text{Na}_2\text{O}_2$  をアルゴン雰囲気のグローブ・ボックス中で 304 ステンレス鋼製のビーカに入れ, これをさらに Ni 製の容器に入れた後, グローブ・ボックスから取り出し, 電気炉内で加熱して酸素が飽和した液体 Na をつくって用いた。腐食後の試験片の取扱いもグローブ・ボックス中で行った。

V の表面の腐食生成物の同定には X 線回折を, また分析には E P M A を用いた。X 線回折のさいは腐食生成物と空気との接触をさけるため試験片をコロジオン膜で覆い, また E P M A 分析は試験片に付着した Na を真空中で約 200°C<sup>(46)</sup> に加熱して除いて行った。また, 試験片の表面に生成した腐食生成物はエチルアルコール及び水で洗浄した後, その洗液に塩酸を加えて完全に溶解させ, V 及び合金元素を原子吸光分析法により定量した。

### 6. 2 結果と考察

V の腐食—— 450°C において酸素を飽和した液体 Na に浸せきした V の表面に生成した腐食生成物から  $\text{Na}_4\text{VO}_4$ <sup>(47)</sup> と思われる回折ピークが認められたが,  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  などの酸化物は認められなかった。また, 腐食生成物をエチルアルコール及び水で洗浄した後は三成分酸化物は認められず,  $\text{V}_9\text{O}$  が認められた。また, E P M A 分析からも腐食生成物中に Na, V 及び酸素の存在が認められた。

Na に浸せきした V の表面に生成した腐食生成物の V 含有量と浸せき時間との関係を図 29 に示す。Na の酸素溶解度,  $C_0$  (ppm), と温度,  $T$  (K), の関係は

$$\log C_0 = 6.967 - 2809/T$$

で表わされる。<sup>(30)</sup> したがって, 250, 350, 450, 550°C における  $C_0$  値はそれぞれ 40, 290, 1200 及び 3500 ppm になる。図 29 で, V の腐食は温度が低い場合に放物線型の速度を, また温度が高い場合に直線型の速度を示す。また, 図 30 のように, 450°C において腐食速度は時間の経過とともに増加し, 550°C においても同様な傾向が認められた。この結果は 450°C 以上の場合に腐食生成物が保護作用をもたないことを示している。

添加金属の影響—— 腐食生成物の生成量に及ぼす添

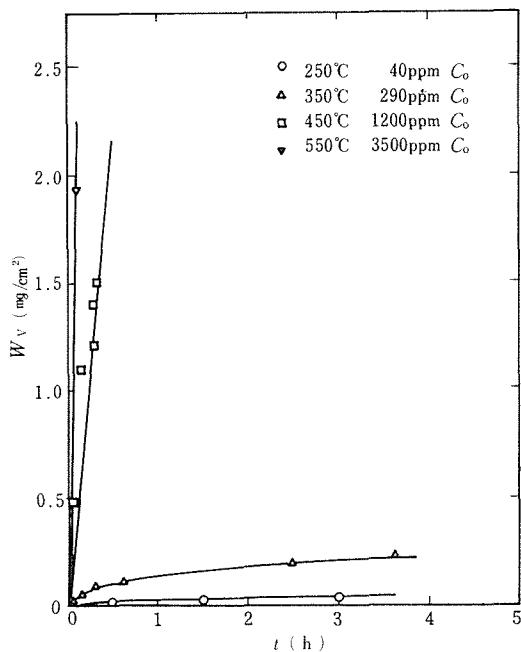


図29 250～550°Cにおいて酸素を飽和した液体Naに浸せきしたVの表面の腐食生成物のV含有量と浸せき時間との関係

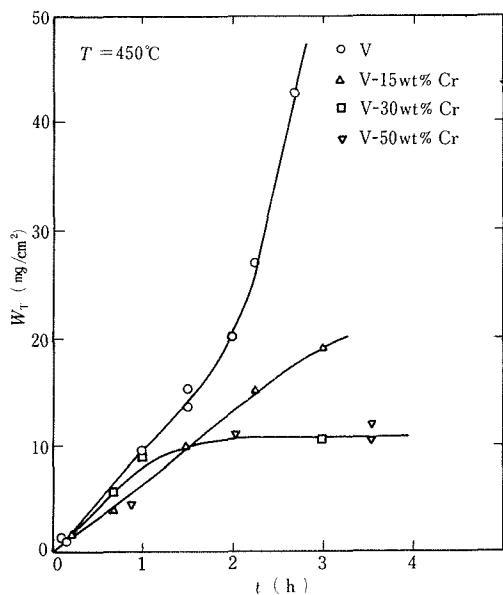


図30 V及びV-Cr合金の腐食生成物中の合金成分金属の含量,  $W_T$ , と時間,  $t$ , との関係

加金属の影響を450°Cで調べた。図30にV-Cr合金の腐食生成物中の合金成分金属の含量,  $W_T$ , と時間,  $t$ , との関係を示す。腐食速度はCr含有量の増加とともに減少したが、約30wt%以上では減少しなかった。また、図

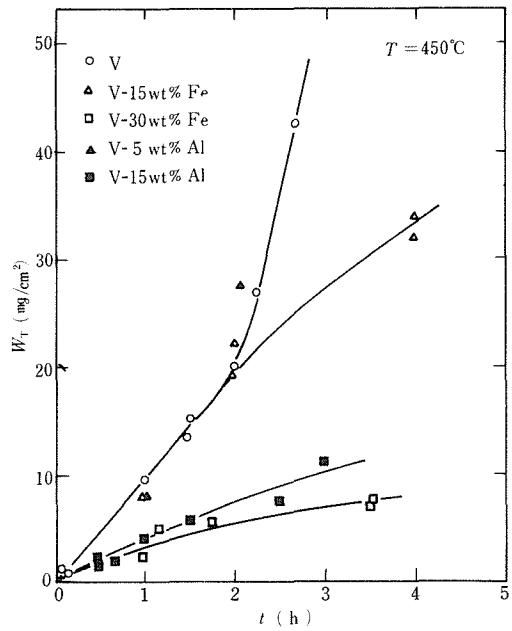


図31 V及びV-Fe, V-Al合金の腐食生成物中の合金成分金属の含量,  $W_T$ , と時間,  $t$ , との関係

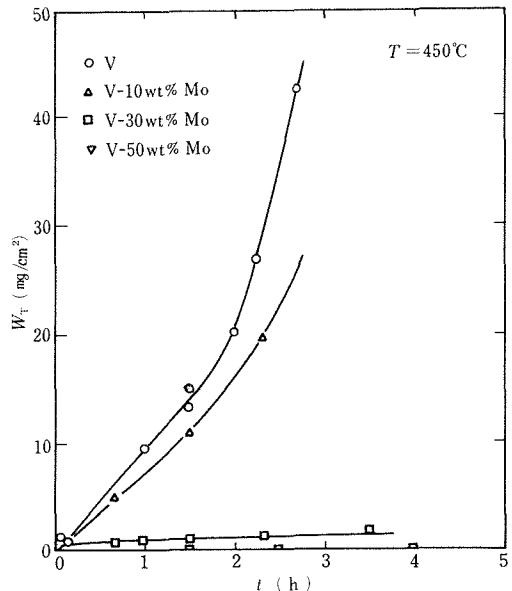


図32 V及びV-Mo合金の腐食生成物中の合金成分金属の含量,  $W_T$ , と時間,  $t$ , との関係

31のように、Fe及びAlも腐食速度を抑制した。V-Mo合金では、図32のようにMo濃度約10wt%では腐食速度に及ぼす影響は小さいが、さらに濃度が大きくなると腐食速度が著しく小さくなり、とくに50wt%で顕著であった。図30～32の結果をもとに図33をつくって添加金属の

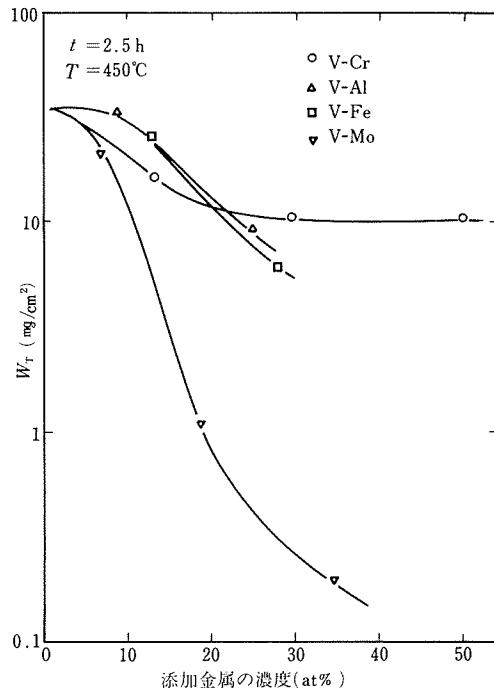


図33 V基二元合金の腐食生成物中の合金成分金属の含量,  $W_T$ , と添加金属の濃度との関係

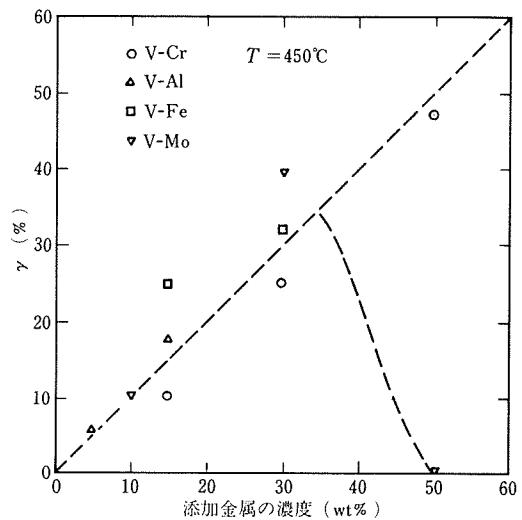


図35 V-Cr, V-Fe, V-Al 及び V-Mo 合金の  $\gamma$  値と添加金属の濃度との関係

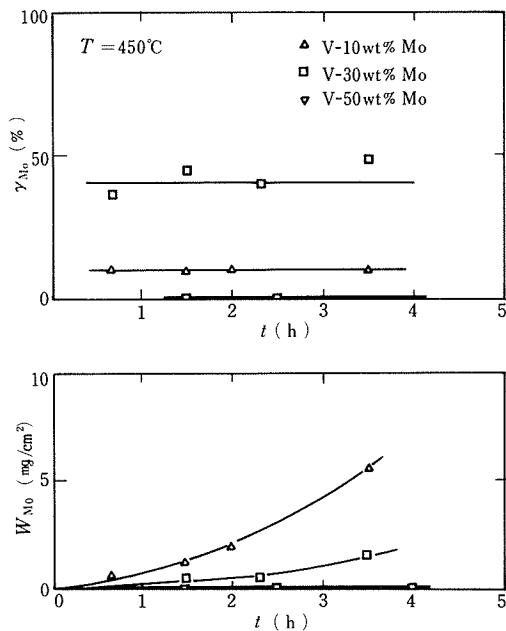


図34 V-Mo 合金の腐食生成物中の Mo 含有量,  $W_{Mo}$ , 及び  $W_{Mo}$  の  $W_T$  に対する比,  $\gamma_{Mo}$ , と時間,  $t$ , との関係

影響を比較する。V-50 wt % Mo (35 at % Mo) 合金はVに比べて腐食速度が2桁低い値になるが、V-Cr, V-Fe

及び V-Al 合金では1桁低い値になるに過ぎない。

V-Mo 合金の腐食生成物中の Mo 含有量,  $W_{Mo}$ , 及び  $W_{Mo}$  の  $W_T$  に対する比,  $\gamma_{Mo}$ , と時間との関係を図34に示す。 $W_{Mo}$  値は Mo 含有量の増加とともに減少し、また  $\gamma_{Mo}$  値は V-50 wt % Mo 合金で極めて小さく、腐食生成物中に Mo がほとんど認められなかった。一方、V-Cr, V-Fe 及び V-Al 合金では V-Mo 合金の場合のように  $\gamma$  値が小さくならなかった。図35に各合金の  $\gamma$  値と添加金属の濃度との関係を示す。V-50 wt % Mo 合金を除けば、いずれの合金の  $\gamma$  値も合金組成にほぼ一致するが、V-50 wt % Mo 合金では V のみが選択的に腐食されて合金表面に Mo が残ることがわかる。実験結果及び熱力学データから Cr, Fe はそれぞれ  $NaCrO_2$  及び  $Na_4FeO_3$  を生成すると考えられる<sup>(33)</sup>。図33から 450°C において酸素を飽和した液体 Na 中で酸化される Cr, Fe 及び Al の添加では V の腐食の抑制を期待できないが、Na 中で安定な Mo の添加により耐食性をもつようになる。とくに、V-50 wt % Mo 合金では腐食が進むにつれて表面の薄い層に Mo が富化されることによって安定になるとされる。

また、この研究では、V 及び V 合金の酸素の吸収を調べなかったが、V の腐食生成物の生成機構は Barker ら<sup>(48)</sup>が述べたように V の酸素吸収に密接な関係があると考えられる。したがって、Mo が酸素の溶解度を低くすることも耐食性を良好にする理由になっていると思われる。

### 6. 3 まとめ

酸素を飽和した普通純度の液体 Na 中の V の腐食は表面に生成する Na 及び V を含む三成分酸化物の生成、及び酸素の吸収によって説明される。しかし、この三成分

酸化物は450°C以上の温度では保護作用がない。  
VにMoを添加すると耐食性が著しく改善されるが、  
これはVの腐食の進行とともに合金表面の薄層にMoが  
富化されることに起因すると思われる。

## 謝 詞

この研究は科学技術庁の原子力平和利用研究として行  
われたものである。研究の遂行にあたって種々ご指導ご  
鞭撻をいただいた河田和美元所長および荒木透所長に深  
甚の謝意を表します。

## 文 献

- (1) J. W. Bennett and K. E. Horton : Met. Trans., 9A (1978) 143.
- (2) J. M. Dupouy : "Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials" Ed by M. L. Bleiberg and J. W. Bennett, Metall. Soc. of AIME, New York (1977), p. 1.
- (3) W. Dietz, K. Ehrich and J. J. Huet : (2)と同じ, p. 13.
- (4) D. R. Harries : (2)と同じ, p. 27.
- (5) J. J. Laidler, J. J. Holmes and J. W. Bennett : (2)と同じ, p. 41.
- (6) W. F. Brehm and R. P. Anantatmula : "Proceedings of the International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production", National Technical Information Service, U. S. Dept. of Commerce, (1976), p. 738.
- (7) A. S. Yamamoto, W. Rostoker and et al. : WADC Tech. Rep. 52-145, part 1 (1952), 2 (1954), 3 (1955).
- (8) M. Wechsler, B. Frost and J. McGurty : "Fusion Reactor First Wall Materials", Summary of Meeting held at AEC-Germantown, (1977), p. 97.
- (9) 太刀川, 田中, 井上, 伊藤, 浅野 : 低温工学, 11, No. 6 (1976) 252.
- (10) たとえば, W. R. Burt, Jr., W. C. Kramer and et al. : U. S. AEC Rep. ANL-6928 (1965).
- (11) G. Edison and G. A. Whitlow : Nucl. Appl. & Tech., 7 (1969) 443.
- (12) たとえば, H. Böhm and M. Shirra : J. Less-Common Metals, 12 (1967) 280.
- (13) 三島 : 新金属工業, 1月号 (1969) p. 1.
- (14) たとえば, 阿部, 吉永, 諸住 : 日本金属学会誌, 41 (1977) 202. K. Shiraishi, K. Fukaya and Y. Katano : J. Nucl. Mat., 54 (1974) 275. M. Eto, Y. Matsuo, S. Ishino and Y. Mishima : J. Nucl. Mat., 52 (1974) 309.
- (15) T. E. Tietz and J. W. Wilson : "Behavior and Properties of Refractory Metals" Univ. Tokyo Press, (1965), p. 331.
- (16) W. Rostoker : "The Metallurgy of Vanadium", John Wiley & Sons, Inc., (1958).
- (17) H. R. Smith, C. A' Hunt and C. W. Hanks : J. Metals, 11 (1959) 112.
- (18) C. T. Wang and E. F. Baroch : Met. Trans., 1 (1970) 1683.
- (19) 多田 : 新金属工業, 6月号 (1973) p. 145.
- (20) W. Pollack, R. W. Buckman, R. T. Begley, K. C. Thomas and E. C. Bishop : U. S. AEC Report WCAP-3487-16 (1967).
- (21) T. Shimomura, T. Kainuma and R. Watanabe : J. Less-Common Met., 57 (1978) 147.
- (22) N. Iwao, T. Kainuma, R. Watanabe and T. Shimomura : Trans. Japan Inst. Met., 20 (1979) 172.
- (23) F. R. Larson and J. Miller : Trans. ASME, 74 (1952) 765.
- (24) M. Schirra : KFK 2440 (1977).
- (25) H. Böhm and M. Schirra : Z. Metallkde., 59 (1968) 715.
- (26) H. J. Bömelburg, C. R. F. Smith, H. N. Royden, V. A. Swanson, A. W. Thiele and R. J. Tuttle : "Physical Properties, in Sodium-NaK Engineering Handbook, Vol. 1, Sodium Chemistry and Physical Properties", Ed. by O. J. Foust, Gordon and Breach, New York, (1972), p. 1.
- (27) R. L. Eichelberger and R. L. McKisson : U. S. AEC Report AI-AEC-12671 (1968), 12834 (1969), 12955 (1970).
- (28) D. L. Smith and K. Natesan : Nucl. Tech., 22 (1974) 392.
- (29) C. E. Wicks and F. E. Block : U. S. Bureau of Mines Bulletin, 605 (1963).
- (30) D. L. Smith and R. H. Lee : U. S. AEC Report ANL-7891 (1972).
- (31) T. Noda and T. Suzuki : Corr. Sci., 16 (1976) 413.
- (32) P. C. S. Wu, P. Chiotti and J. T. Mason : "Proceedings of the International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production", Ed. by M. H. Cooper, National Technical Information Service, U. S. Dept. of Commerce, Virginia, (1976), p. 638.
- (33) M. G. Barker and D. J. Wood : J. Less-Common Metals, 35 (1974) 315.
- (34) S. A. Jansson and E. Berkey : "Corrosion by Liquid Metals", Ed. by J. E. Draley and J. R. Weeks, Plenum Press, New York, (1970), p. 479.
- (35) R. Ainsley, L. P. Hartlib, P. M. Holroyd and G. Long : J. Nucl. Mat., 52 (1974) 255.
- (36) R. L. Klueh : "Corrosion by Liquid Metals", Ed. by J. E. Draley and J. R. Weeks, Plenum Press, New York (1970), p. 177.
- (37) F. A. Cafasso : U. S. AEC Report ANL-7399 (1967).
- (38) K. Natesan and D. L. Smith : Nucl. Tech., 22 (1974) 138.
- (39) J. T. Holmes, C. R. F. Smith and W. L. Olsen : "Proceedings of the International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production", Ed. by M. H. Cooper, National Technical Information Service, U. S. Dept. of Commerce, Virginia, (1976), p. 12.
- (40) 動力炉・核燃料開発事業団 : 高速増殖炉の開発 (1979), p. 34.
- (41) W. E. Ruther : U. S. AEC Report ANL-7520, part 1 (1968), p. 182.

- (42) R. L. Klueh and J. H. DeVan : J. Less-Common Metals, 30 (1973) 9, 25.
- (43) S. Greenberg, W. E. Ruther and H. A. Levin : "Alkali Metal Coolants, Proceedings of the Symposium", International Atomic Energy Agency, Vienna, (1967), p. 63.
- (44) G. A. Whitlow, R. J. Hornak, S. L. Schrock and E. C. Bishop : "Corrosion by Liquid Metals", Ed. by J. E. Draley and J. R. Weeks, Plenum Press, New York, (1970), p. 115.
- (45) 日本曹達株式会社: カタログ(1973)
- (46) M. G. Barker and D. J. Wood : "Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium-Proceedings of the Symposium", Ed. by S. A. Jansson, Metall. Soc. of AIME, New York, (1973), p. 373.
- (47) M. G. Barker and A. J. Hooper : J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1973) 1520.
- (48) M. G. Barker and D. J. Wood : J. Less-Common Metals, 34 (1974) 215.

研究発表\*

(口頭)

- V-Nb合金の機械的性質  
渡辺, 貝沼, 下村 日本金属学会第68回大会 昭和46年4月
- V-Ta合金の機械的性質  
貝沼, 岩尾, 渡辺 日本金属学会第69回大会 昭和46年10月
- V-Nb合金の低温変形挙動  
渡辺, 貝沼, 下村 日本金属学会第69回大会 昭和46年10月
- V-Cr合金の高温機械的性質  
貝沼, 岩尾, 永田, 渡辺 日本金属学会第71回大会 昭和47年10月
- V基二元合金の高温機械的性質  
貝沼, 岩尾, 永田, 渡辺 日本原子力学会分科会 昭和48年9月
- V-Cr合金鉄塊の加工性に及ぼすZrの影響  
岩尾, 貝沼, 渡辺 日本金属学会第73回大会 昭和48年10月

○V-Fe及びV-Mo合金の機械的性質

岩尾, 貝沼, 渡辺 日本金属学会第75回大会 昭和49年10月

○V及びV基二元合金の酸素飽和液体ナトリウム中における腐食

野田, 鈴木 腐食防食協会学術講演大会 昭和50年5月

○原子炉用バナジウム合金のクリープ特性  
貝沼, 岩尾, 渡辺 日本金属学会第77回大会 昭和50年10月

○バナジウム基二元合金のクリープ特性

貝沼, 岩尾, 渡辺 日本金属学会高融点金属基礎研究会 昭和54年7月  
(誌上)

○Taを含むV基二元合金の機械的性質

岩尾, 貝沼, 渡辺, 下村 日本金属学会誌, 39 (1975) 512.

○液体アルカリ金属中の金属材料の腐食(I), (II)

鈴木, 野田 腐食防食, 24 (1975) 529, 593.

○The Corrosion of Vanadium and Vanadium-Base Binary Alloys in the Oxygen-Saturated Liquid Sodium

T. Noda, T. Suzuki Corr. Sci., 16 (1976) 413.

○Mechanical Properties of Vanadium-Niobium Alloys

T. Shimomura, T. Kainuma, R. Watanabe

J. Less-Common Metals, 57 (1978) 147.

○Mechanical Properties of Vanadium-Tantalum Alloys

N. Iwao, T. Kainuma, R. Watanabe, T. Shimomura  
Trans. Japan Institute of Metals, 20 (1979) 172.

(特許)

○耐ナトリウム腐食性に優れたV-Mo合金

野田, 鈴木, 岩尾, 貝沼, 渡辺 日本特許出願番号 昭50-112062

公告 昭和54年7月31日

日特公昭54-035971

\* 第1報に関係するもののみを列記した。

# 極低温用構造材料に関する研究

特調費研究

強力材料研究部

津谷和男, 石川圭介, 古林英一

昭和50年度～昭和52年度

## 要 約

本研究は、科学技術庁特別研究促進調整費による“極低温科学技術に関する総合研究”的一部を担当したもので、77K（-196°C）以下の極低温下で信頼して使える構造用金属材料の開発を目標とした。すなわち、極低温において安定で優れた靭性をもち、ますます要求される高強度化にこだえるという観点から、鉄系フェライト合金を開発対象とした。まず、Fe-13% Niを基本組成とし、Mo, Ti, Al, Cr, V, Nb, Pなどを単独または複合して添加し、各種熱処理を行った場合について引張特性、低温靭性、破壊靭性などを調べた。その結果を破面観察結果、結晶粒度などの結果と対比して考察、さらに再加熱温度や強靭化をはかるために再加熱の前に追加実施した圧延の影響を調べ、合金組成の検討およびこれらの合金の極低温での使用の可能性の検討を行った。

その結果、本研究で用いた合金では4K（-269°C）においてさえ劈開破壊は認められず、低温靭性の優れた合金であることがわかった。とくに、これらの合金の中で、Fe-13% Ni-3% Mo-0.2% Ti合金がすぐれた特性を示した。また、これらの合金は300K（27°C）における耐力と77K（-196°C）における衝撃値のバランスに注目して評価されたが、この点でも上記組成の合金は優れていた。そこで、実際での使用を考え、上記合金をMIG溶接した際の性質および継手効率などを検討、溶接継手の性質は溶接金属のそれに左右されることを得、さらにすぐれた特性を得るには、さらに母材の合金組成の検討を行うとともに、このような合金に適した溶接方法および溶接金属の検討が望まれることを強調した。

## 1. 研究の概要

### 1.1 研究の背景

極低温科学技術については、昭和46年4月の科学技術会議の第5号答申において重要研究開発分野として強力にこれを推進すべきことが指摘され、さらに科学技術庁が重要研究開発分野の研究開発促進調査としてとりまとめた「極低温科学技術に関する報告書」（昭和50年11月）において今後の研究開発計画の方向が提言された。この極低温科学技術は、核融合、電力送電、MHD発電などのエネルギー関連分野、超高速磁気浮上列車への利用等の運輸関連分野、あるいは医療、低温生物学への利用等のライフサイエンス関連分野など極めてその利用範囲は広汎で、今後の革新的技術開発の鍵となるものである。しかし、一方において、その研究開発の基盤は極めて弱

く、その総合的な推進が望まれ、昭和50年度科学技術庁特別研究促進調整費による「極低温科学技術（流体の特性、安定化技術等）に関する総合研究」<sup>※</sup>が開始された。本「極低温用構造材料に関する研究」はその一部を担当し、総合研究の趣旨に沿って実施されたものである。

### 1.2 研究の目標

極低温科学技術の発展および実用化に伴ない、極低温領域で使用される機器等のための優れた構造材料の出現の要求が高まりつゝあるが、現在使用されている極低温用構造材料のほとんどは従来室温あるいは高温で使用するために開発された材料の中から極低温でも使用可能な材料を選んで（例えば、18-8ステンレス鋼など）使用しているに過ぎず、はじめから極低温での使用を目的に開発されたものはほとんどない。それで、この極低温下で使用することを目標とした構造材料の開発は、極低温下で使用される各種機器材料の信頼性を高め、最適化をはかるための基礎となるものである。現在、このために種々の材料が考えられるが、なかでも当面金属材料が重要である。この観点から、従来の金属材料に関する種々の調査をもとに、極低温下で信頼して使える金属材料の

※本総合研究には、本研のほかに、電子技術総合研究所、計量研究所および低温工学協会が分担参加し、本課題に関連する各分野の専門家をもって構成された研究委員会を開催、検討しながら研究は進められた。

開発を目標として研究が進められた。

### 1. 3 研究の概要

77 K (液体窒素温度) までを対象とした金属材料として 9% Ni 鋼があり、さらにそれ以下の温度での使用となるとオーステナイト系ステンレス鋼および Al 合金が考えられる。これらは高い低温靶性をもつても拘らず強度は低い。そして、前者はオーステナイトの不安定にもとづく低温靶性の劣化があり、その使用に際しての信頼性に問題がある。また、後者は熱伝導率が大きく、熱膨張特性にも難点がある。このような点を考慮し、極低温において安定すぐれた靶性を有し、ますます要求される高強度化にこたえる材料という観点から、本研究では鉄系フェライト合金を開発対象とした。まず、種々の検討の結果、Fe-13%Ni を基本組成に選び、これに Mo, Ti, Al, Cr, V, Nb, P などの元素を添加したものについて引張特性、低温靶性、破壊靶性などを調べた。その結果を破面の観察や結晶粒度などと関連させて考察、さらに結晶粒の微細化など組織を調整することにより強靶化をはかる目的で行った再圧延の影響なども調べ、それらの合金の極低温における使用の可能性を検討した。その結果、とくに Fe-13%Ni-3%Mo-0.2%Ti 合金がすぐれた特性をもっていることを認め、その溶接性もすぐれていることがわかった。しかし、さらにすぐれた合金を見出すために、合金の組成について一層検討を加えることが望まれること、および、実用化を考えた場合に、その合金に適した溶接材料と溶接方法の開拓が必要であることが強調された。

## 2. 研究の経過

### 2. 1 合金組成の検討

鉄系フェライト合金は低温で劈開破壊をおこす、いわゆる低温脆性を示し、著しく靶性が劣化する。この現象はシヤルピー試験を行うと明瞭に認められ、遷移温度が高くなることで判定される。この遷移温度は合金元素の添加によって変化し、図 1 に示されるように Ni が遷移温度の低下にもっとも有効である。さらに、この合金を液体ヘリウム温度 (4 K) で使用することを考慮すると、遷移温度を 0 K まで低下させる必要があることから、Ni 量として図 1 における外挿値である約 13% を選んだ。この Ni 量は体心立方格子が劈開破壊を起さない条件から導かれる値と一致する。この Fe-13%Ni 合金を強化するために Mo を加えた。すなわち強化の方法としては、析出強化と固溶強化が考えられるが、前者の場合は靶性の低下を起すことが多いため、Mo による固溶強化を試みた。固溶強化に有力な元素は炭素と磷であるが、炭素は遷移温度を上昇させ、かつ粒界に析出するので避けねばならないし、磷は 1%あたり Mo の約 6 倍の効果が期待されるものの、焼もどし脆性が顕著に現れるため使用

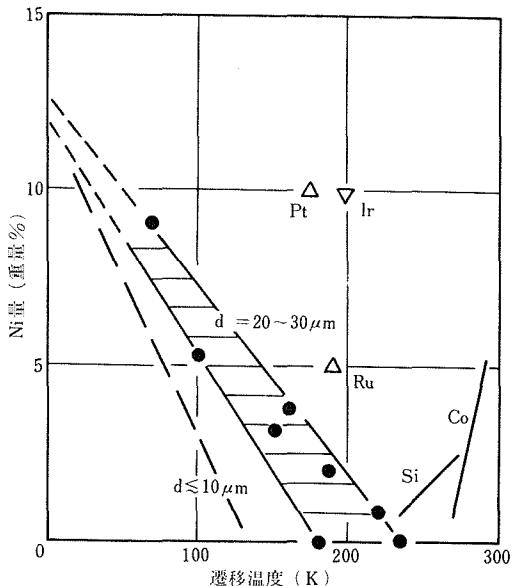


図 1 Ni およびおもな合金元素添加による遷移温度の変化。d: 結晶粒径

条件が限定される (後述)。一方、Mo は析出せず靶性の著しい低下をひき起さず、焼もどし脆性の防止にも有効であることから選ばれたが、固溶最大限の量が望ましい。さらに、図 1 からわかるように、靶性改善に結晶粒の微細化が有効であることから、その目的のために Al, Cr, Nb, Ti, V などを添加した。図 2 のように各元素とも結晶粒微細化の効果をもつが、とくに Al の効果が著しい。また、上記元素は靶性に対して有害な O, C, N など非金属元素を固定あるいは除去する役割をもつことも見逃せない。ただ、Al, Ti の過剰添加は熱間加工性に利点が考えられないため 0.5% 以下、Cr, Nb, V は固溶強化の効果も考えられるので 1% 程度の添加を行った。ここで、本研究において用いた合金の化学組成を表 1 にまとめて示す。これらの合金の化学組成についての評価は、それらの合金の各種の特性との関連で与えられる (後述)。

### 2. 2 強度と靶性および破壊靶性

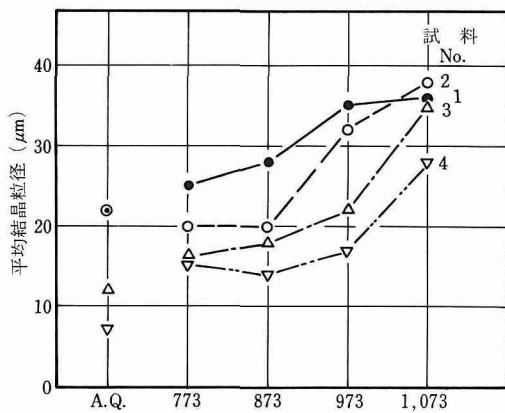
#### 2. 2. 1 引張特性

##### (1) 実験方法

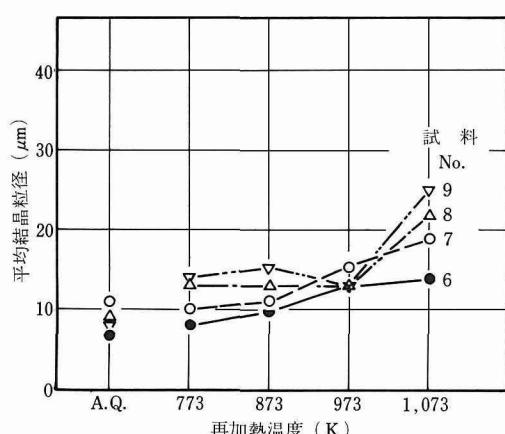
本合金の引張特性を常温 (300 K), 液体窒素温度 (77 K) および液体ヘリウム温度 (4 K) で調べた。4 K での試験には同時に 6 本の試験が順次にできるマルチ式治具 (図 3, 写真 1) をクライオスタット内に納めて行った。試験片の形状、寸法を図 4 に示す。

##### (2) 4 K における不連続変形

本合金の応力-伸び曲線は試験温度により著しく異なる。その 1 例を図 5 に示す。300 K においては均一伸びが小さい割に、くびれてからの伸びが大きい。77 K では



(a)



(b)

図2 焼入れおよび再加熱状態における平均前オーステン  
ナイト結晶粒径 (AQ: 焼入れ状態)  
焼入れ処理: 1,173K × 2h, 水冷  
再加熱処理: 各温度で 2 h, 水冷

表1 使用したおもな実験合金の化学組成  
(重量%)

No.	Ni	Mo	Ti	Al	C	X	Fe
1	13.22	2.92	0.087	0.024	0.003	—	Bal
2	13.22	2.89	0.24	0.027	0.008	—	Bal
3	13.19	3.08	0.47	0.063	0.004	—	Bal
4	13.26	5.00	0.44	0.039	0.004	—	Bal
5	13.26	3.17	0.83	0.038	0.008	—	Bal
6	13.26	2.87	—	0.29	0.005	—	Bal
7	13.21	3.20	—	0.11	0.007	V = 0.90	Bal
8	13.12	3.08	—	0.18	0.003	Nb = 1.86	Bal
9	13.32	2.99	—	0.069	0.005	Cr = 1.11	Bal

\* その他の実験合金の組成は、必要な場合、その都度示す。これらの合金は、17kg インゴットに鋳造、1,473 × 2 h 均質化、60 mm 角に鍛造後、1,473K で 13mm 角に圧延された。

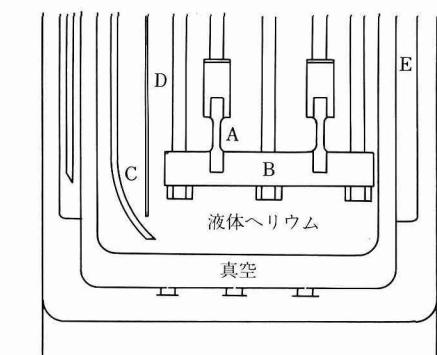
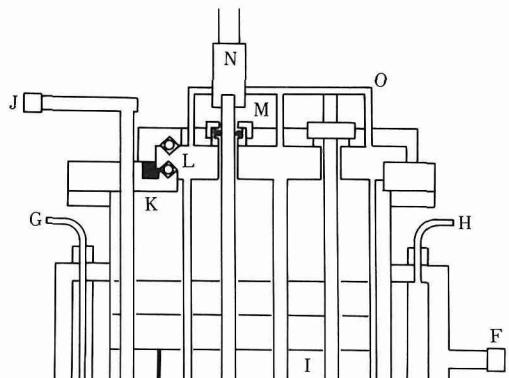


図3 引張試験用クライオスタッフとマルチ式治具の断面図。

A: 試料, B: 回転板, C: 輸送管, D: カーボン抵抗, E: 液体窒素室, F: 真空排気口, G: 液体窒素入口, H: 窒素ガス出口, I: 遊熱壁, J: 液体ヘリウム入口 (出口は図示せず), K: O リングシール, L: ベアリング, M: O リングシール, N: ロードセルへのジョイント, O: ハンドル

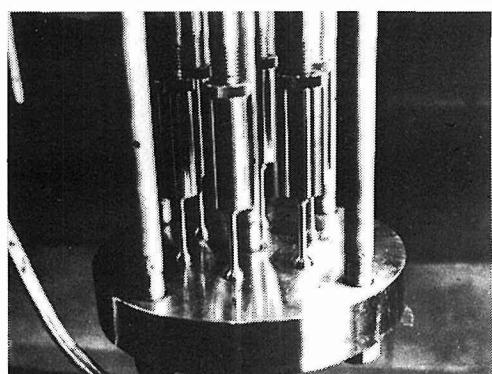


写真1 マルチ式治具 (回転板に固定された試験片)

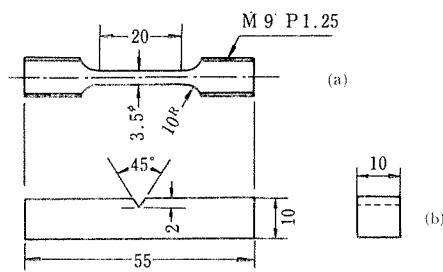


図4 試験片の寸法 (a)引張試験片 (b)衝撃試験片

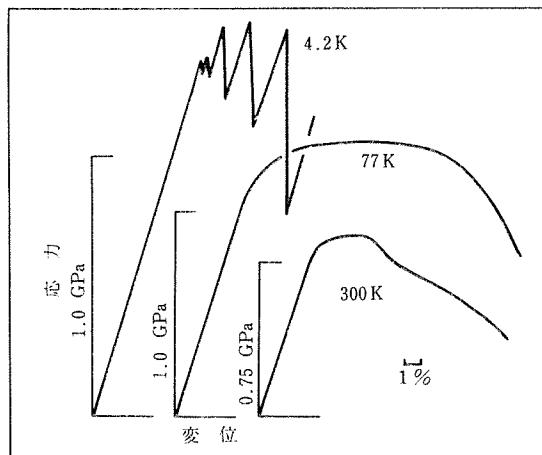


図5 種々の温度での引張試験における荷重-変位曲線  
試料: No.3  
熱処理: 溶体化後, 1,173K (900°C) で 2 hr 保持,  
水冷  
引張速度: 2 mm/min  
初期歪速度:  $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

均一伸びが増大する。4 Kにおいては音を伴った不連続変形(図5で鋸歯状の領域)を呈する。その場合、試験片には多重くびれが認められる。なお、その破断面の光学顕微鏡観察では全く双晶が認められないこと、塑性的および熱的に不安定なオーステナイト相の存在がほとんど認められないことから、塑性変形がなだれ的に発生し、断熱変形が支配した不連続変形が生じたと推論される。

### (3) 引張特性の温度依存性

図6は引張特性の試験温度による相異を示す。耐力(0.2%歪の応力)と引張応力は温度の低下にともない上昇しているが、純鉄の場合の上界に比べて小さく、4 Kで300 Kの場合の約2倍である。伸びは77 K近傍で最大を示す

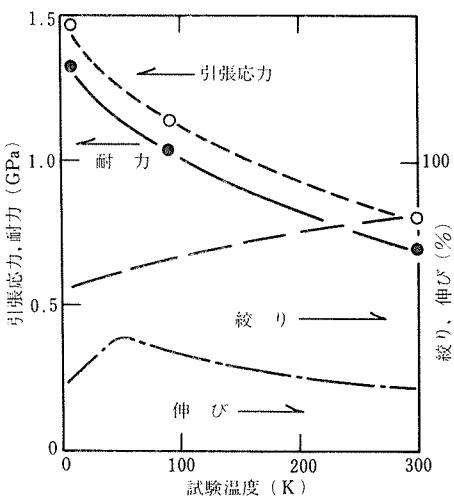


図6 Fe-13%Ni-3%Mo-0.2%Ti合金(圧延材を1,173 K × 2 hr オーステナイト化し、空冷、873K × 2 hr 再加熱)の引張特性。

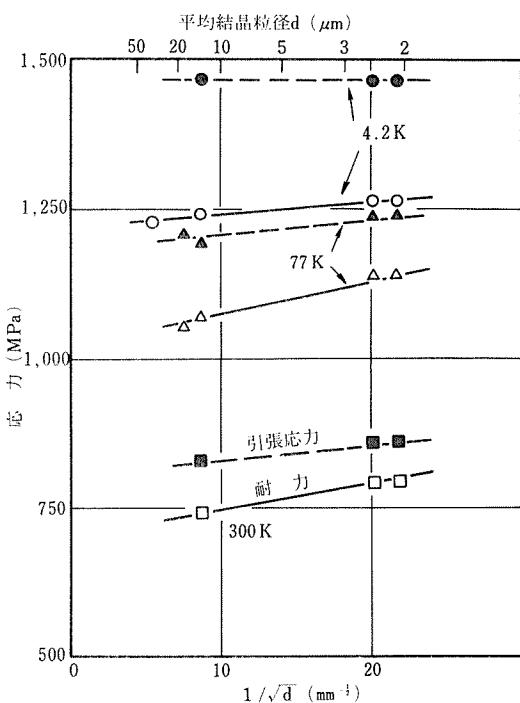


図7 結晶粒径と耐力(実線)および引張強さ(点線)の関係。

$d$ : 結晶粒径

が、これは図5で示した均一伸びが77Kの場合に増加することに対応すると考えられる。しかし、絞りは単調に減少している。したがって、伸びに比べて絞りは単純引張試験結果から靭性を推定する場合の尺度としてより良いと言えよう（後述）。

#### (4) 結晶粒径と強度

結晶粒径の強度におよぼす影響を調べた結果を図7に示す。すなわち、試料No.3に対して繰り返し熱処理を行ない結晶粒を細かくした後、すべて同一の873K(600°C) × 2 hrの再加熱を加え、結晶粒径のみが異なる試料を作り、各試験温度におけるこれらの試料の耐力と結晶粒径の関係を Hall-Petch の関係にしたがって描いたものである。この結果から、結晶粒径が小さくなるほど耐力が上昇することが確認される。

#### (5) 耐力におよぼす再加熱処理の影響

773K(500°C)から1,073K(800°C)の範囲の各温度で2 hr再加熱した場合の耐力を調べた。図8に、試料の結晶粒の変化を、図9にそれらの耐力および引張強さ

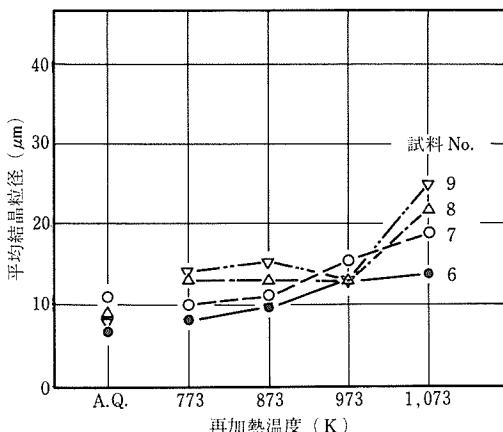
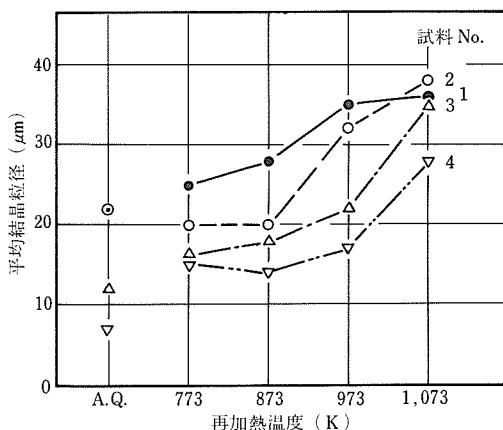


図8 再加熱処理による結晶粒の大きさの変化。A.Q.：焼入れのまゝ。

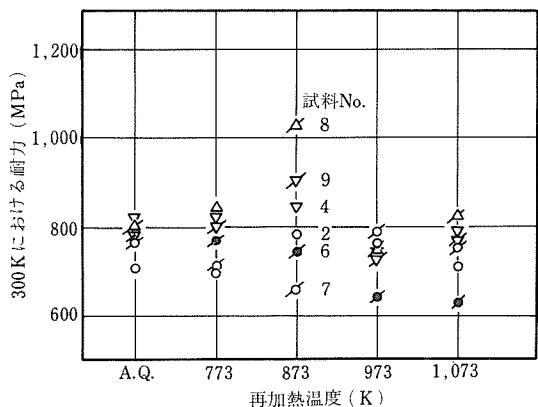
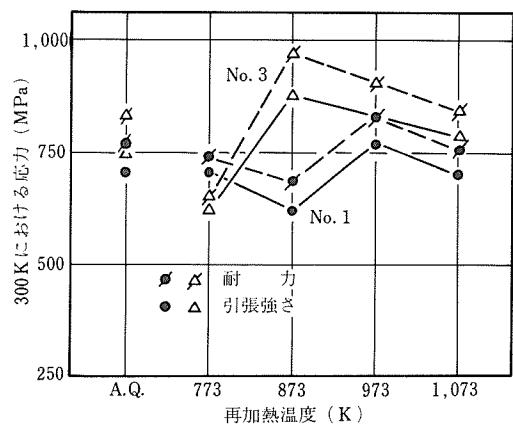
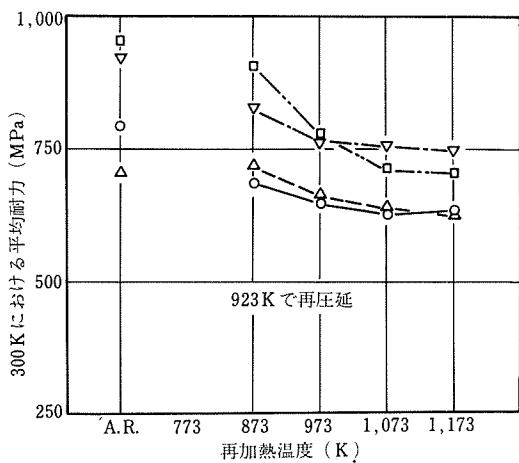
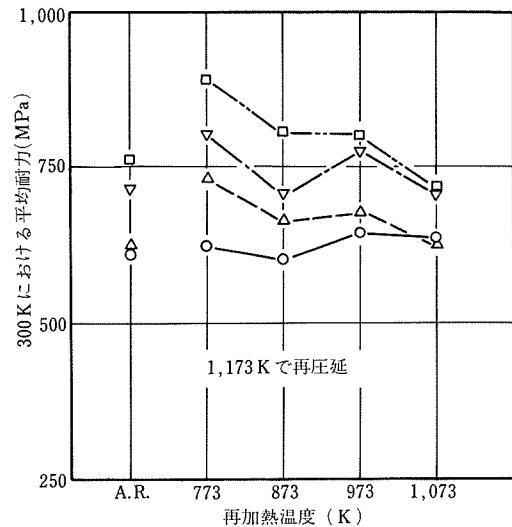


図9 再加熱処理による300Kにおける耐力および引張強さの変化。A.Q.：焼入れのまゝ。

の結果を示す。図8の結果から、各試料とも焼入れ状態においても結晶粒は比較的細かく、再加熱によっても低温の場合にはほとんど変化はないといえる。添加元素としては、Ti, Mo, Al, Nb, Cr とすべて結晶粒を細かくする効果をもち、とくに Al の効果が顕著であった。耐力に関しては、図9から分かるように、Ti 量の少ない合金（No.1）においてはそれほど再加熱の影響はなく、Ti を 0.5% 添加したものでは873Kで時効硬化現象が認められた。それ以外の元素添加では、ほとんどの場合に固溶強化および時効硬化が認められ、時効硬化においては Nb（試料No.8）、Cr（試料No.9）および Ti（試料No.3とNo.4）の効果が著しかった。

#### (6) 耐力におよぼす圧延温度の影響

1,473K(1,200°C)圧延、空冷、1,173K(900°C) × 2 hr 加熱、水冷した試料を標準とし、さらに強靭化の可能性を調べるために、(イ)1,173K(900°C)、(ロ)923K(650°C)および(ハ)室温(27°C)において圧延、それらを773K(500°C)～1,073K(800°C)の各温度に2 hr再加熱し



て300K（室温）における耐力の変化を調べた。圧下率は約60%とした。上記の条件(i)と(j)においては、それぞれオーステナイト温度域の圧延と（オーステナイト+フェライト）2相領域での圧延により動的回復・再結晶と相変態の相互作用を、条件(i)においては室温での圧延と

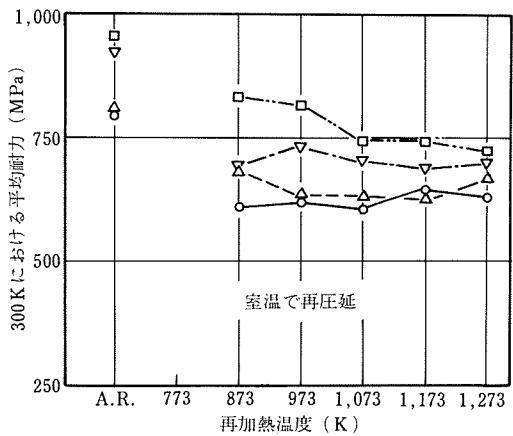


図10 各温度で再圧延した際の300Kにおける耐力の変化。

再加熱により静的回復・再結晶と相変態の相互作用の効果を期待した。その結果、図10に示すように、圧延温度の低下とともに圧延のまゝ（A.R.）の耐力は上昇するが、圧延後再加熱を行うと圧延温度が低い場合の方がその再加熱による軟化の程度が小さいことが注目された。本実験で用いた合金の組成と記号を表2に示した。

## 2.2.2 鞣性

### (1) 衝撃値に対する再加熱処理の影響

標準のV切欠シャルピー試験片（図4(b)参照）を用い、300K（室温）および77K（-196°C）で衝撃試験を行い、その衝撃値を韌性の尺度とした。図11は、各試料の77Kにおける衝撃値における熱処理の影響を示している。この再加熱処理の効果は、結晶粒径（図2）および耐力（図9）に対するその効果と比べると、大きな変化を示している。とくに、5%Mo添加（試料No.4）を除いて焼入れ状態でも相当に高い衝撃値を示していることが注目される。また、この5%Mo添加合金は再加熱しても衝撃値は改善されず、Fe-13%Ni合金へのMoの添加量の限界があることがこれから予測される。773K(500°C)および873K(600°C)での再加熱による衝撃値の改善に

表2 再圧延を施した合金の化学組成と記号

試料 No.	化 学 組 成 (重量%)								試料採取方向		
	Ni	Mo	Ti	Al	C	P	N	S	Fe	圧延方向	直角方向
1	13.26	—	0.10	0.048	0.003	0.0040	0.0015	0.0060	Bal	○	●
2	13.40	—	0.22	0.047	0.003	0.0040	0.0010	0.0060	Bal	△	▲
3	13.22	2.92	0.087	0.024	0.003	0.0030	0.0020	0.0060	Bal	▽	▼
4	13.22	2.89	0.24	0.027	0.003	0.0030	0.0010	0.0060	Bal	□	■

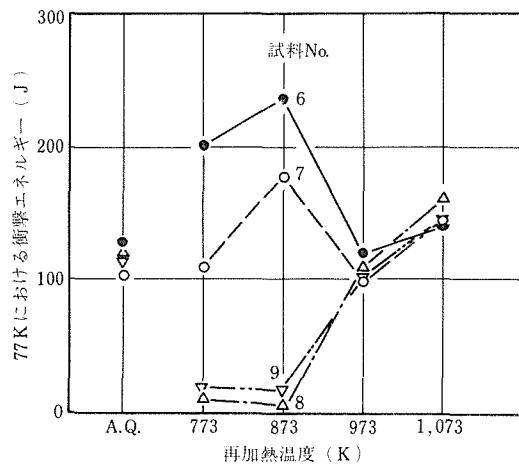
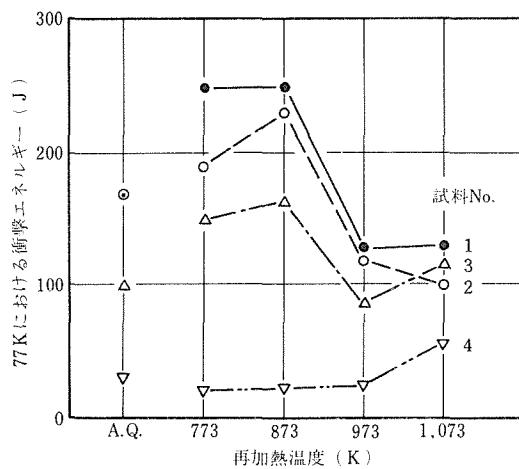


図11 77Kにおける衝撃値におよぶす再加熱処理の影響。  
A.Q. : 1,473 × 2 hr 均質化後, 鋳造, 空冷, 1,473  
Kで圧延, 空冷 1,173 × 2 hr オーステナイト化後水冷。  
再加熱処理: 各温度で 2 hr, 水冷

については、現時点での明快な説明ができないが、残留オーステナイトの存在、微細な析出相の出現、マルテンサイト内部組織や結晶粒界の形態の変化などが考えられる。

## (2) 鞣性に対する添加元素の影響

973K (700°C) で再加熱処理した Ti 添加合金の 300K における耐力および 77K における衝撃値の変化を図12 に示す。Ti 量增加に比例して耐力が増加するが、衝撃値は急激に低下する。また、図11 でも分わるように、Ti 添加合金では、高温再加熱により結晶粒粗大化に起因すると思われる衝撃値の低下があるが、Ti 添加 0.5% 程度までは全体として衝撃値は高い水準に保たれている。Al または V 添加も広い再加熱温度領域にわたり高い衝撃値

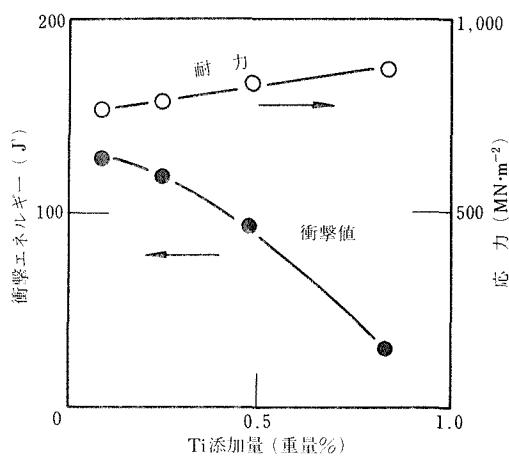


図12 300K での耐力および 77K での衝撃値に対する Ti 添加の影響。

を保っている。しかし、Nb (試料No.8) と Cr (試料No.9) 添加は、すでに述べたように、時効硬化が低温域で著しく、それに対応して衝撃値も低下している。

## (3) 再圧延およびその後の再加熱処理の靭性への影響

77K における衝撃値に対する再圧延とその後の再加熱処理の影響は、耐力に対するそれに比べ、大きな変化を与える、試験片採取方向による衝撃値の相異すなわち異方性も試料により差が著しい。その1例を図13に、その際使用した合金の組成と図13における記号は表2にすでに示した。No.4 試料を除いて、広い再加熱温度領域にわたって、圧延方向および圧延に対して直角方向の両方とも 100J 以上の高い衝撃値を保つためには、1,173K (900°C) での圧延が好ましいと言える。

## (4) 衝撃破面

シャルピー試験片の破面は巨視的には非常に大きい起伏を生じており、破面の中央部を走査電子顕微鏡で観察した結果の1例を写真2に示す。典型的なディンプル状の延性破壊を示している。このディンプルの大きさや深さなどには多少の差異が認められたが、本実験で調べたすべての試料は破面全域にわたってこのディンプル状破面であった。すなわち、77K における衝撃破面においては、劈開破面は認められなかった。

## (5) 引張試験における絞りと低温靭性の相関

さて、極低温下で衝撃試験を行うことは、実際面でそう簡単なことではなく、とくに 4K における衝撃試験になると装置面、試験作業面で多くの難点をかゝっている。そこで、引張特性と衝撃値の関係をもとめることにより、引張特性から靭性を評価することを試みた。

図14は、Fe-13%Ni-3%Mo合金の 300K および 77K における衝撃値と上記温度および 4K で試験して得た丸棒

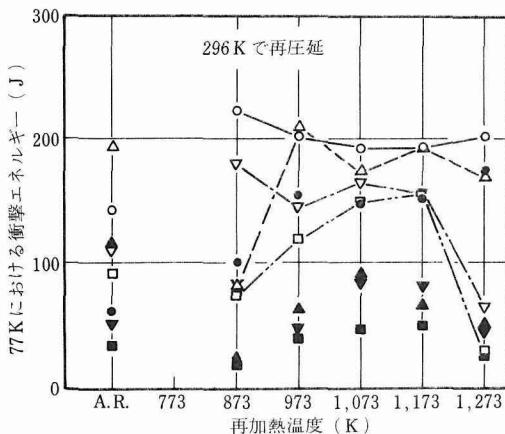
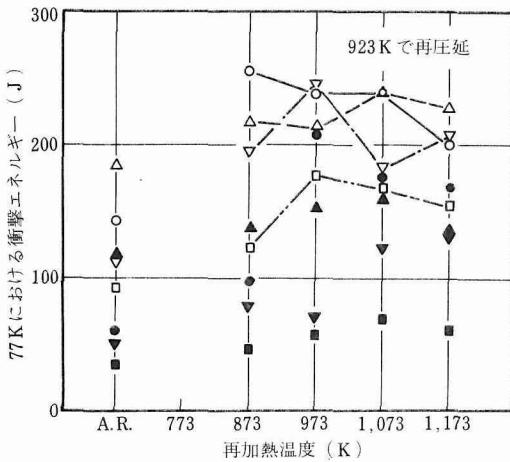
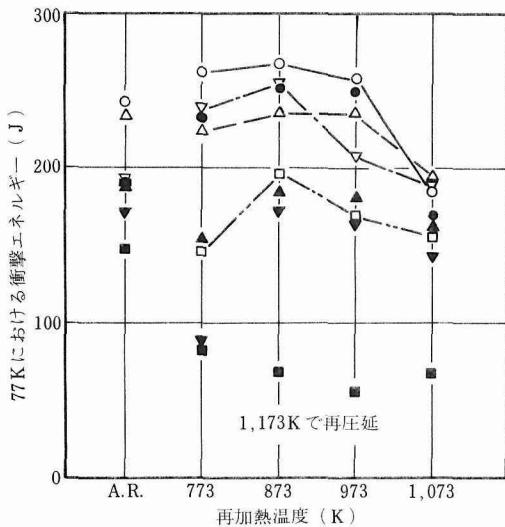


図13 再圧延およびその後の再加熱処理の衝撃値への影響。

再圧延温度：上から 1,173 K, 923 K, 296 K

A R : 再圧延前の状態

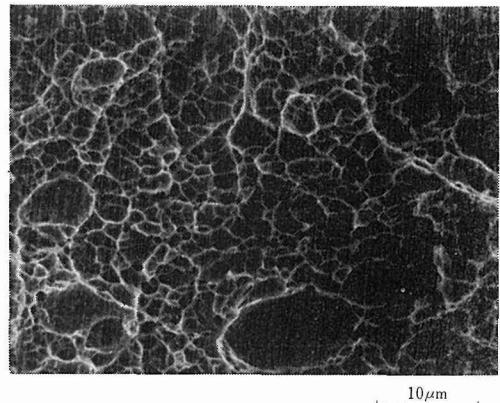
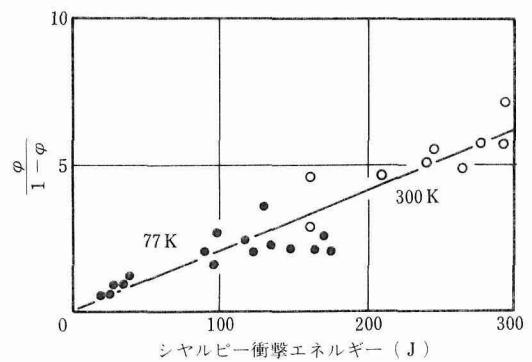
写真2 77 Kで衝撃試験して得た破面の走査電顕写真。  
(試料No.3)

図14 Fe-13%Ni-3%Mo合金における極低温での衝撃値と絞りの関係。

 $\varphi$  : 絞り

引張試験における絞り $\varphi$ を $\varphi/(1-\varphi)$ としてとった場合の良い相関を示している。試験片は焼入れ状態で結晶粒径が約12 μm であり、いずれの試験においても破面はディンプル状を呈した。本図からわかつることは、引張試験を行うことによって韌性が推定出来るということである。ただ問題は、両試験における試験条件の差異にある。すなわち、単純引張試験とシャルピー試験の大きな違いは歪速度差である。しかし、一般に構造用鉄合金においてはその影響は小さく、Fe-13%Ni-3%Mo合金の絞りは図15に示すように歪速度にほとんど影響されない。また、両試験間の応力状態に差があるが、すでに述べたように、破面はすべてディンプル状を呈し、衝撃破面ではティア一型式のため流れたディンプル、引張破面ではより多くの等軸ディンプルと相異はあるものの、いずれの場合も大きな塑性変形を生じた破壊形式ということから、エネルギーにより定性的に考察する場合にはディンプル破壊

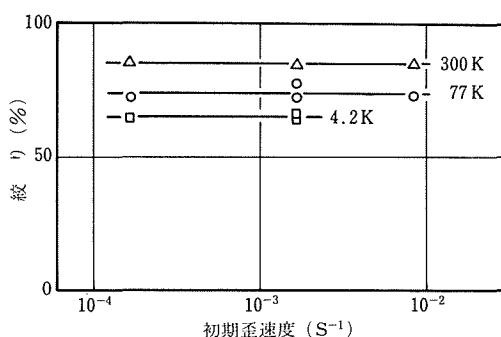


図15 Fe-13%Ni-3%Mo合金の引張試験における絞り値に対する初期引張歪速度の影響。

そのものに大きな差はないと考えられる。このような観点から、低温における靭性の推定に引張試験における絞り値の利用の可能性が提案された。そして、Fe-13%Ni-3%Mo合金については、その4Kにおける引張試験における絞りを得て、前記の相関を用い、4Kにおける衝撃値は約50Jと推定された。

### 2.2.3 室温強度と低温靭性の相互評価

#### (1) 本研究で用いた合金と現存材料の比較

構造材料の強度は、もちろん使用条件での強度も重要

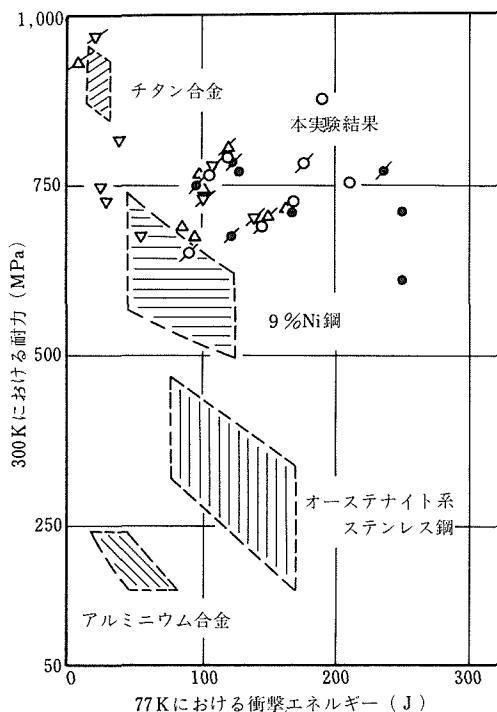


図16 現在使用されている低温用構造材料と本実験合金の300Kでの耐力と77Kでの衝撃値のバランスについての評価。

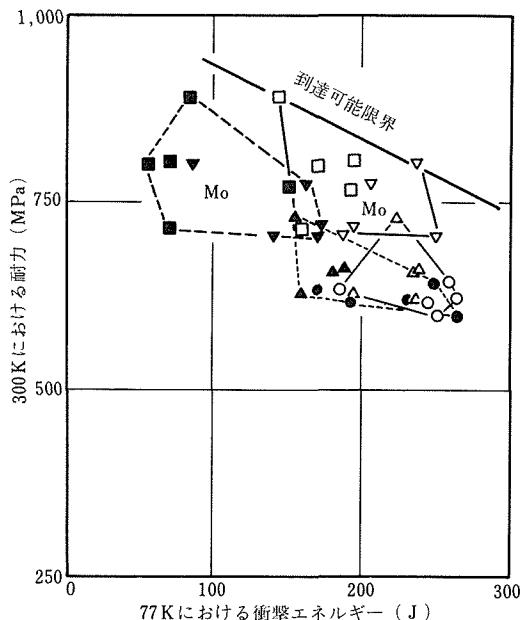


図17 1,173Kで再圧延した合金（組成は表2に示した）およびそれを各種温度で再加熱したものの300Kにおける耐力と77Kにおける衝撃値のバランス。

ではあるが、通常は設計応力として室温における強度を参考にする。それに対して靭性は使用条件下での値が重要になる。そこで、こゝでは300Kにおける耐力と77Kにおける衝撃値を比較して、合金の特性の相互評価を行った。

図16は、上記の観点に立って、低温用構造材料として現在使用されている各種材料と本実験で用いた合金（表1）の結果を比較したものである。この図から、本合金は強度において面心立方晶のオーステナイト系ステンレス鋼およびアルミニウム合金に比べて優れているうえに靭性においても十分それに匹敵しているといえる。しかし、類似材である9%Ni鋼と比べると、強度については若干望みがある程度で、靭性については合金組成の選択いかんによっては改善が可能と考えられる。こゝで注目されることは、靭性値のバラツキは熱処理によるものよりもむしろ合金組成による方が大きいことである。すなわち、合金組成によっては、あまり熱処理に依存することなく安定した強度と靭性の間の良いバランスを得ることは難かしくはないと考えられる。

#### (2) 再圧延を施した際の室温強度と低温靭性のバランス

再圧延および再圧延後再加熱処理を施した場合について上記同様の検討を行った例を図18と図17に示す。再圧延温度による傾向のちがいは大して認められないが、再圧延温度が低い場合にはデータが広範囲に分散している。

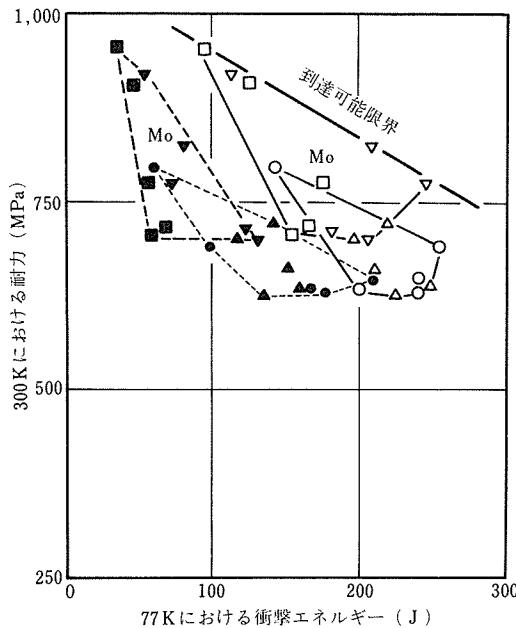


図18 923Kで再圧延した合金（組成は表2に示した）およびそれを各種温度で再加熱したもののが300Kにおける耐力と77Kにおける衝撃値のバランス

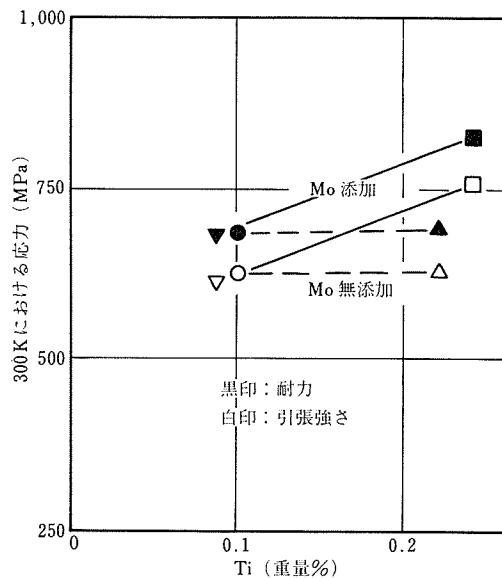


図20 焼入れ再加熱したFe-13%Ni合金の強度（最高の衝撃値を示した時の強度をとった）におけるMoとTiの影響。

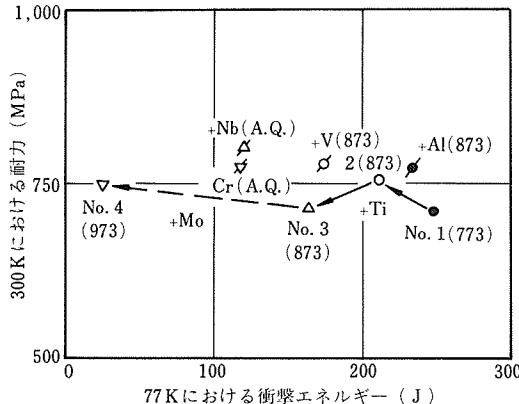


図19 最適加熱条件を与えた場合のFe-13%Ni-Mo系合金の強度と靭性の関係。（）内に再加熱温度（K）を示す。合金の組成は表1に示した。

これは、再圧延温度が低くなると再加熱処理により多様な組織が出現した結果と推定される。他方、1,173K(900°C)のような高い再圧延温度の場合には安定した強度と靭性のバランスがとれているといふことが出来よう。また、図14と図15の中に示した、各処理において本実験の範囲での最高到達可能な限界は、再圧延温度によらないと考えられるが、低温靭性だけの上限は再圧延温度の高い方が高くなっている。

### (3) 添加元素の効果

本合金と類似のFe-12%Ni合金について添加元素の効果が広範囲に調べられており、その際Al, Ti, Nbが好ましい元素として結論されているが、現象から判断したもので、必ずしもそれが最適とは結論出来ない。図19は、Fe-13%Ni-Mo系合金の強度と靭性の関係が最適と考えられるものを図示したものである。最適の再加熱条件は合金の組成で異なっているが、CrやNbのような析出を生ずることが予測される場合を除くと873K近傍になる。本図で分かるように、本実験の範囲内では、Tiは0.2%添加が適量と言える。Tiの添加は、その大部分が有害物の固定あるいは除去として働き、強度の上昇にそれほど寄与しないが、0.2%程度の添加は、若干の強化への寄与と同時に靭性をあまり低下させない利点がある。Alの添加は、強度、靭性とも良好な結果をもたらす。Moは強度の上昇の割には著しい靭性の低下をきたすので、あまりの增量は利点がない。Cr, V, Nbはその中間にある。

図20と図21は、表2に示した組成の合金を焼入れ再加熱した標準条件の場合の最高の衝撃値および耐力を示す。これから、Tiの効果はMoが存在する時にあらわることが分かる。そして、Moが存在してもTiの増加は靭性の低下をまねかない。従って、このFe-13%Ni合金に対するMoとTiの複合添加は強靭化をもたらすことになる。この傾向は圧延温度をかえても大きく変化しない。圧延材の最高の耐力をえた場合の低温靭性にお

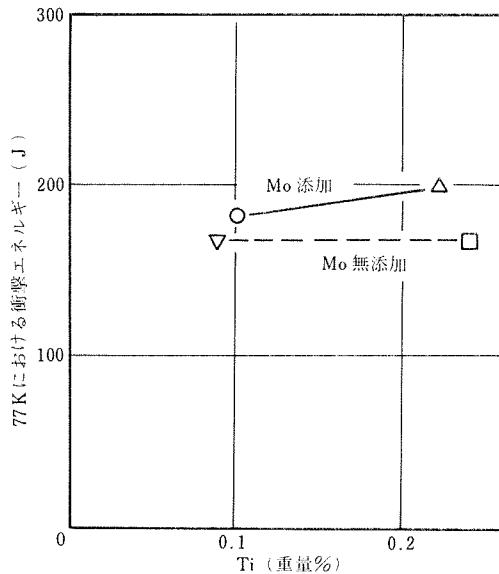


図21 焼入れ再加熱した Fe-13%Ni 合金の77Kにおける衝撃エネルギー（最高の耐力を示した時の衝撃値をとった）における Mo と Ti の影響。

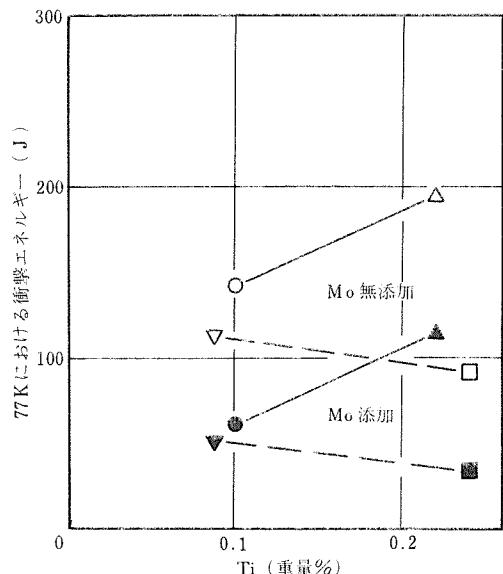


図23 923K 壓延し再加熱した合金が最高の耐力を示す場合の衝撃値。

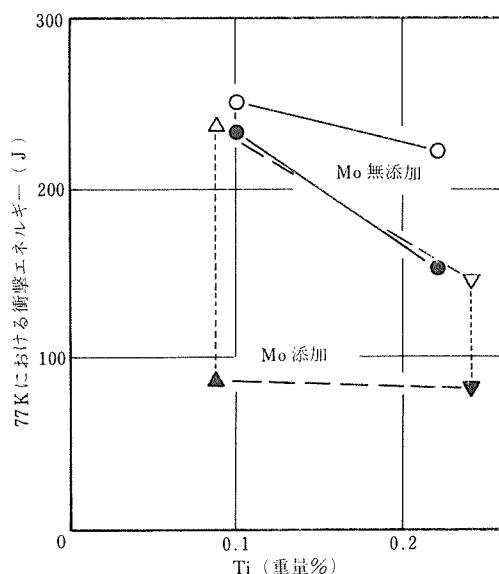


図22 1,173K 壓延し再加熱した合金が最高の耐力を示す場合の衝撃値。

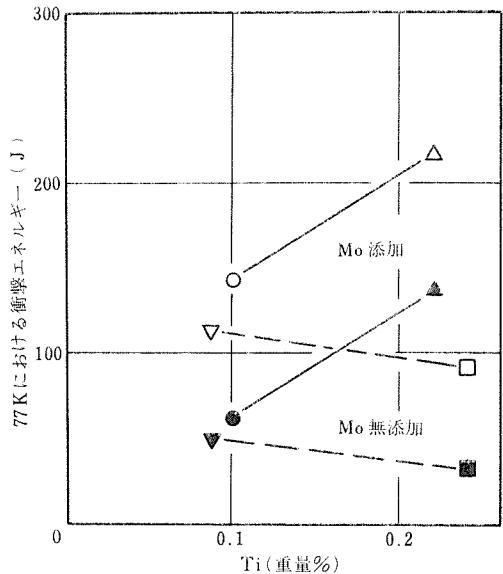


図24 室温で圧延し再加熱した合金の最高の耐力を示す場合の衝撃値。

よばす Mo と Ti の影響を図22, 図23, 図24に示す。923K 壓延と室温圧延のものは類似の結果を示した。それに対して、1,173K 壓延では、Mo が存在しない場合には総体的に高い衝撃値を示すかわりに Ti の增量は衝撃値を低下させている。Mo を加えると、全体としては衝撃値を

低下させるが、その衝撃値は 923K 壓延および室温圧延に比べて高い水準にあることがわかる。すなわち、Fe-13%Ni-Mo 系合金の韌性を保証する圧延温度としては、1,173K が Ti 添加の効果を有効にすると言えよう。さらに衝撃値の等方性を最良にした場合の耐力における Mo および Ti の影響を図25に示す。この図からも、Mo と

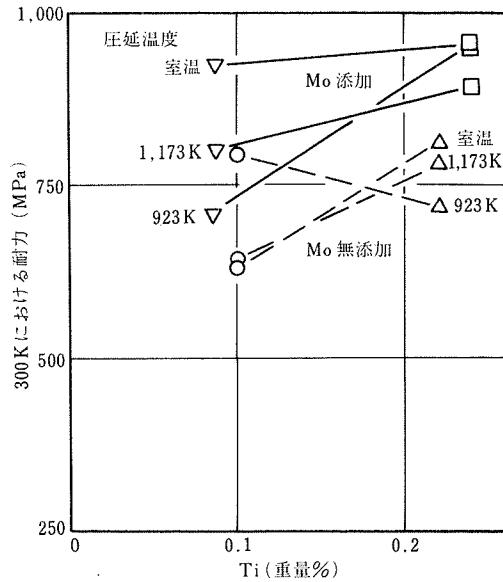


図25 室温で圧延し再加熱した合金の77Kにおける衝撃値の最高の等方性を示す場合の耐力におよぼすMoとTi添加の影響

表3 Fe-13%NiにPを加えた際の合金組成

No.	Ni	P	C	Ti	Al	O
P 1	13.3	0.11	0.006	—	—	0.073
P 2	13.4	0.21	0.004	—	—	0.028
P 3	13.4	0.053	0.005	0.68	—	0.003
P 4	13.4	0.10	0.004	0.68	—	0.002
P 5	13.3	0.2	—	0.1	—	0.001
P 6	13.3	0.1	—	—	0.1	0.001
P 7	13.3	0.2	—	—	0.1	0.001

Tiの複合添加は引張特性を向上させるのに有効であることがわかる。

ここでP添加の効果について考えてみる。はじめに記したように、BCC鉄合金において固溶強化が著しい添加元素はPであり、その1重量%当たりMo添加の場合の約6倍の効果をもつ。そこで表3に示す組成の合金について強度と低温靶性を調べ、その結果を図26に示す。表3において、TiとAlは強制脱酸のために加えられたものである。これらの試料は圧延・鍛造後、1,173Kでオーステナイト化し水冷、その後、種々の温度で焼戻し、あるいは繰返し熱処理が施された。その結果、873K焼戻しおよび繰返し熱処理の場合を除いて、低温における衝撃値は低く、粒界破壊を生じた。これはPの粒界への偏析による脆化と考えられる。しかし、丸棒引張試験にお

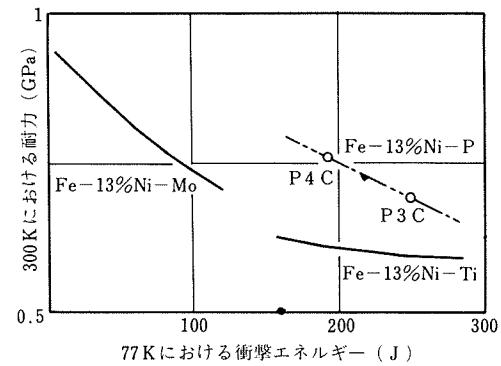


図26 Fe-13%Ni合金にPを添加した場合の強度と靶性。

いては、4.2Kですら焼入れ状態の試料でも4.8%もの絞りを示し、粒界破壊は顕著に認められなかった。強度と靶性の関連を他のFe-13%Ni系合金と比較すると、図26でわかるように、強度においてはFe-Ni-Ti系よりもすぐれ、靶性においてはFe-Ni-Mo系よりもすぐれている。しかし、前述のように、熱処理条件その他において制限があることが難点であろう。

#### 2.2.4 破壊靶性

前述のように、Fe-13%Ni-3%Mo-0.2%Ti合金は強度と靶性においてバランスがとれているものの1つであることがわかったので、それについて破壊靶性試験を行った。試料には標準的な熱処理すなわち1,173K×2hrオーステナイト化、空冷、873K×2hr再加熱を施した。破壊靶性試験に使用した試験片の寸法を図27に示す。図27(a)は標準のシャルピー試験片(2mmV切欠、R=0.25)

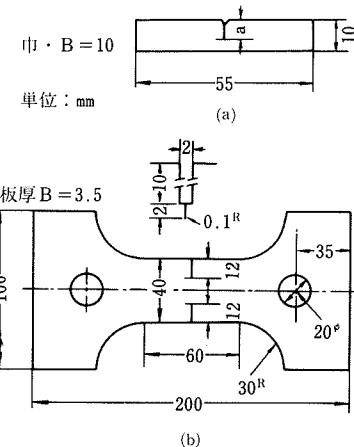


図27 破壊靶性試験で使用した試験片の寸法。

(a) 3点曲げ試験片  
(b) 切欠付平板試験片

に疲労亀裂を導入したものである。疲労亀裂の導入は、ASTM 規格によった。試験は、スパン距離40mmの3点曲げ試験により、300K（室温）、77K（液体窒素温度）および4K（液体ヘリウム温度）で行った。また、図27(b)は切欠付平板試験片で、放電加工により亀裂を導入し、300K, 181K, 77K, 20K および4Kで引張速度 2mm/min 一定で試験された。

### (1) 低温における破壊靭性値

各限界値の測定は、クリップ・ゲージを使わず、図28に示すように、荷重-クロスヘッドの変位曲線から求め

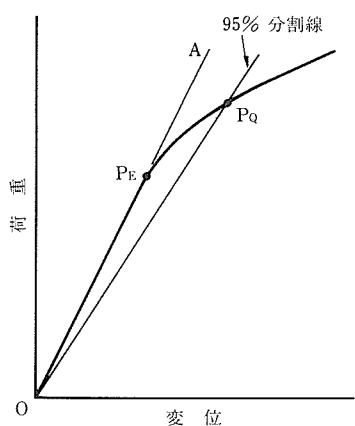


図28 限界値  $P_E$  および  $P_Q$  を決めるための荷重-変位曲線。（模式図）

た。すなわち、 $K_E$  の値は、弾性限からずれる点の荷重  $P_E$  から、 $K_Q$  の値は  $OA$  より勾配で 5% 低い直線との交点  $P_Q$  から、次式を使って求めたもので、厳密な意味の  $K_{IC}$  および  $K_C$  値ではない。これは、絶対値をもとめることは困難であり、あくまで温度依存性の相対的な変化に注目したためである。

3点曲げ試験片の場合の計算式

$$K = 6M a^{1/2} / B W^2 \cdot Y$$

$$Y = 1.93 - 3.07(a/W) + 14.53(a/W)^2 - 25.11(a/W)^3 + 25.80(a/W)^4 \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $M$  は  $PS/4$  で与えられる曲げモーメント、 $P$  は荷重、 $S$  はスパン距離 (40mm)、 $a$  は亀裂の全長、 $B$  は板厚、 $W$  は板幅である。

切欠付平板試験片の場合の計算式

$$K = P a^{1/2} / B W \cdot Y$$

$$Y = 1.98 + 0.36(2a/W) - 2.11(2a/W)^2$$

$$+ 3.42(2a/W)^3 \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $\bar{a} = (a_1 + a_2)/2$ 、 $a$  は亀裂の長さ。

図29でわかるように、300K（室温）と低温における荷重-変位曲線には大きな違いがある。300K および 77K での曲げ変形の初期に亀裂の不安定成長は認められない。しかし、77K では安定成長後に不安定成長が（図29でギザギザの個所）認められる。4Kにおいては、塑性変形の不連続性と判別が出来ないので、現段階では明確なことは言えない。

図30は、各温度における  $K_E$  および  $K_Q$  の値をプロッ

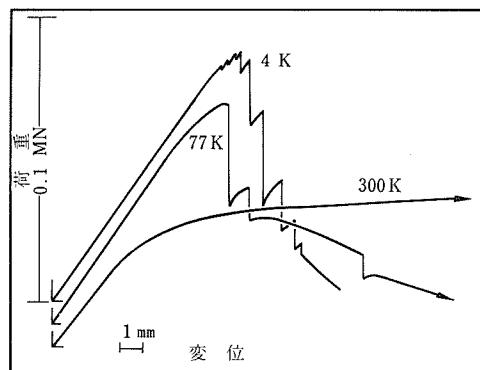


図29 3点曲げ試験における荷重-変位曲線

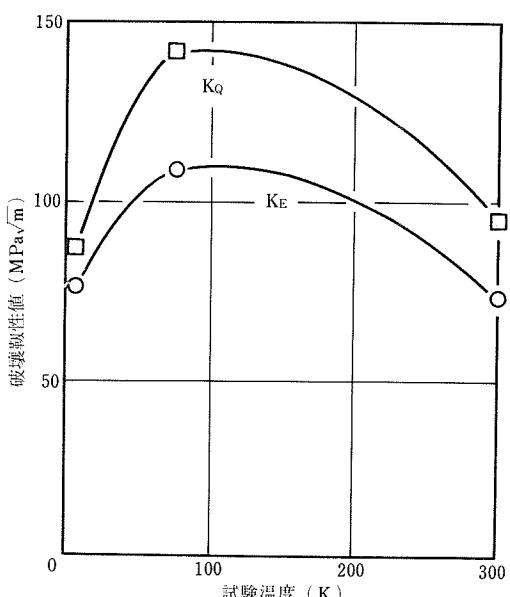


図30 3点曲げ試験における破壊靭性値  $K_E$  と  $K_Q$  の温度依存性。

したもので、いずれの値も途中でピークを示している。しかし、4 K の値は必ずしも 300 K におけるそれらの値より低下してはいない。このような傾向は他の鉄系材料においても認められており、降伏応力と伸びの温度による変化と関連するものと考えられる。

こゝで注目されるのは、K 値の温度依存性において、明瞭な遷移現象が認められないことである。また、この場合の試験片の破面を観察しても、延性破壊様式を示すディンプル状破面であり、本合金は 4 K までの極低温で劈開破壊に伴う低温遷移現象を示さないと言い得る。なお、本実験において、靭性値すなわち K 値、COD 値およびシャルピー衝撃値の間の関係を検討したが、広い温度範囲にわたって成り立つ相関は認められなかった。

### (2) 破壊靭性値と強度の関係

図31は、耐力と3点曲げ試験による破壊靭性値ならびにV切欠シャルピー衝撃値(CVN)の関係を描いたもので、耐力と CVN はほど直線関係が成り立っている。しかし、破壊靭性値と耐力の間には簡単な関係はなく、こ

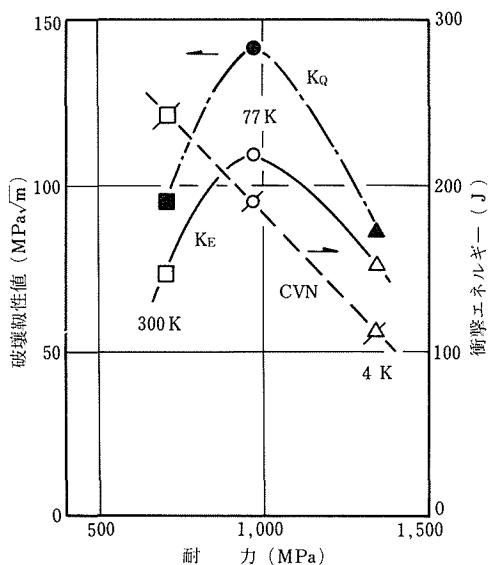


図31 耐力と破壊靭性値( $K_Q$ ,  $K_E$ )およびシャルピー衝撃値(CVN)の関係。

これらの関係を利用して極低温における破壊靭性を推定することは難しい。

### (3) Fe-Ni 合金の破壊靭性と Ni 量の関係

Ni の添加は BCC 鉄系合金の低温脆性を低減させることが知られている。そこで、破壊靭性値と Ni 量の関係を調べた。図32は、NBS (アメリカ・国立標準局) のデータと一緒に本合金 (13%Ni) のデータをプロットしたものである。こゝで、Ni 量によって変化する量とし

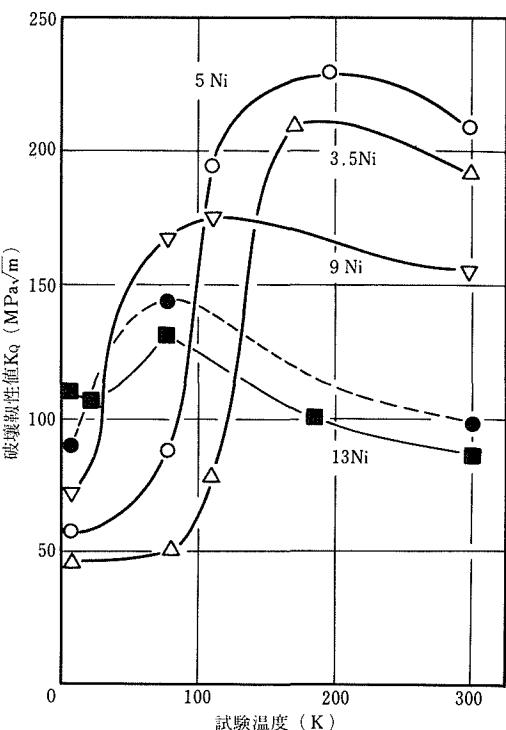


図32 種々の Ni 量を含有する Fe-Ni 合金の破壊靭性値の温度依存性。  
 ● 3点曲げ試験  
 ■ 切欠付平板試験

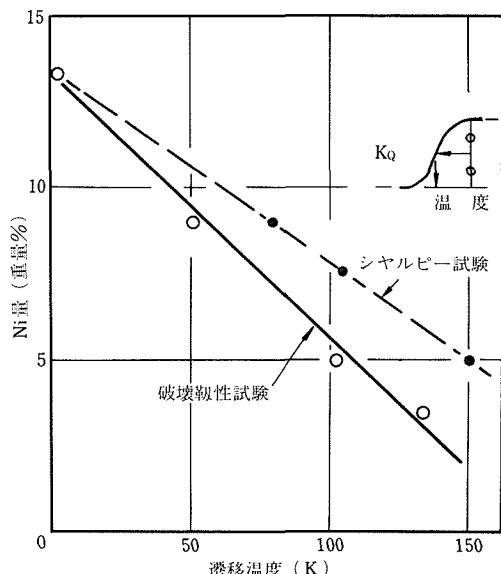


図33 Fe-Ni 合金の Ni 量と延性一脆性遷移温度の関係。

て遷移温度、シャルピー・シェルフエネルギー、破壊非性値が考えられるが、図33にはNi量と遷移温度の関係を示した。なお、遷移温度は、図中に示したように、4 Kと300 Kにおける  $K_{\alpha}$  値の差の  $1/2$  になる温度をとった。この図から、Ni量と遷移温度の低下は直線関係にあり、シャルピー試験および破壊非性試験のいずれの場合もNi 13%において遷移温度が0 Kになることがわかる。このことは初めにFe-Ni合金におけるNi量の選択において示した(図1)考え方と同じで、破壊非性試験からも確かめられたことになる。

### 2.3 MIG溶接したFe-13%Ni-3%Mo合金の強度と低温非性

本研究で調べた合金の実際への応用については、さらに多くの特性の把握と性能の改善が必要と思われるが、容器材としての使用を考え、溶接性をとりあげ、MIG溶接したものについて諸特性を調べ、母材のそれらと比較を行った。

#### 2.3.1 実験方法

本合金に対する溶接方法は確立されていないため、極低温における安全性の立場から9%Ni鋼で使用されているオーステナイト系溶接金属(Inconel 625)を使い、MIG溶接を行った。表4に使用した母材と溶接金属ワイヤーの化学組成を示した。なお、母材は、前述(2.2.4参照)

表4 母材と溶接金属の化学組成(重量%)

母材						
Ni	Mo	Ti	Al	C	N	Fe
13.27	3.14	0.21	0.049	0.003	0.001	Bal

#### 溶接金属

Ni	Mo	Ti	Nb	Fe	Cr	C	Al	Si
62.0	9.40	0.29	3.50	2.60	23.31	0.014	0.29	0.24

表5 溶接条件

溶接電流: 220~280A	ガス流速: 25L/min
アーク電圧: 27~32V	ルート間隔: 2~3mm
溶接速度: 360mm/min	溶接入熱: 10~15KJ/cm
シールドガス: アルゴン	

のような標準熱処理を施した後、アルゴンをシールドガスとして表5に示す条件および図34に示すようなビードの置き方で溶接された。こゝで、母材として6.5mm厚と13mm厚のものを用いたが、溶接後それから図35に示すように試験片を採取し、各種試験に供した。シャルピー試験片については、6.5mm厚の板材からはハーフ・サイズ(板

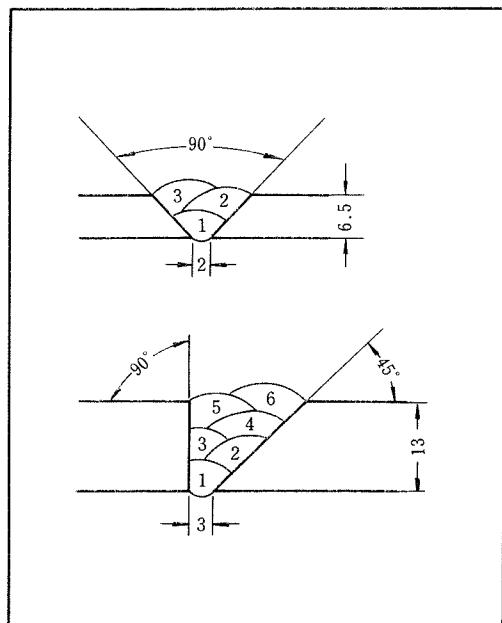


図34 溶接継手の形状とビードの置き方。

厚5mm)のものを採取した。

強度は引張試験、非性は切欠引張および切欠底の位置を変えた2mmV切欠シャルピー試験により評価し、また切欠付平板試験片を用い破壊非性も調べた。試験片の寸法を図36に示した。なお、同図の(d)試験片の切欠底は放電加工で導入し、その先端半径は約0.1mmであった。試験は、300K、77K、4Kで行ったが、衝撃試験だけは300Kと77Kで行った。

#### 2.3.2 実験結果

##### (1) 溶接部の硬さ変化

13mm厚板材の溶接部の硬さ変化を9%Ni鋼と対比して図37に示した。9%Ni鋼では炭素の再固溶による熱影響部の硬さの上昇がみられるが、本合金ではそれは認められない。これは、炭素量が少ないと考えられる。

##### (2) 溶接部の強度

丸棒および平板引張試験において、破断はすべての温度で溶着金属で生じた。丸棒試験片による引張応力と耐力を図38に、全伸びと絞りを図39に示した。溶着金属はオーステナイト相であるため、強度の絶対値そのものが低く、温度依存性も母材のそれに比べ小さい。絞りは、低温において溶着金属における低下が著しい。

図35より求めた継手効率を図40に示した。全温度域で70%以上が期待され、試験温度によらないようである。平板による試験でも同様な継手効率が得られた。

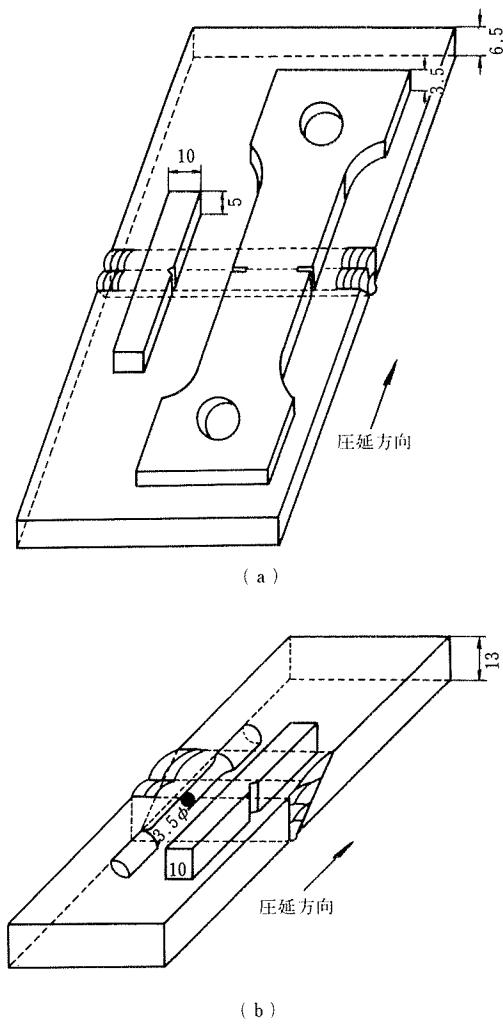


図35 溶接した板材からの試験片の採取。

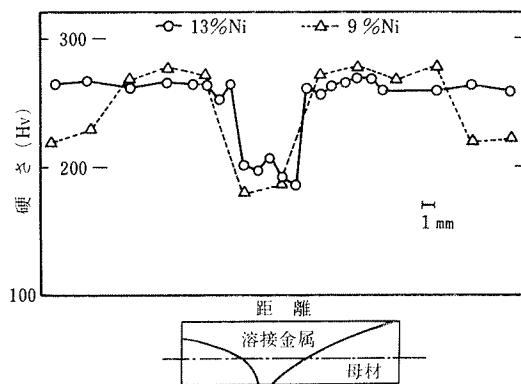


図37 溶接部の硬さ変化

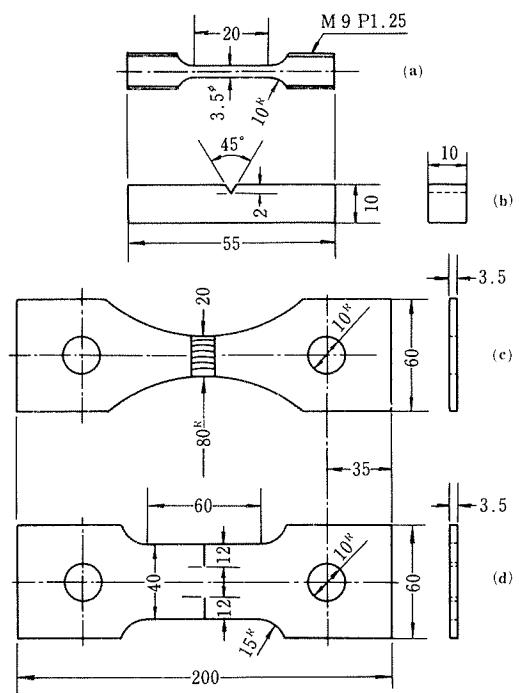


図36 各種試験片の寸法(単位: mm)

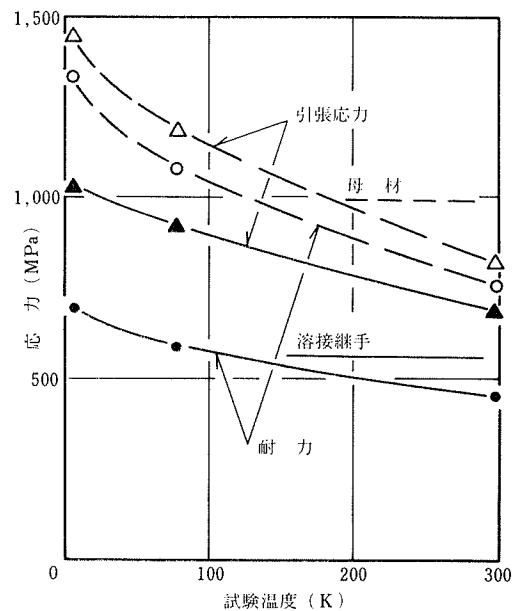


図38 丸棒試験片による引張特性(引張強さ, 耐力)

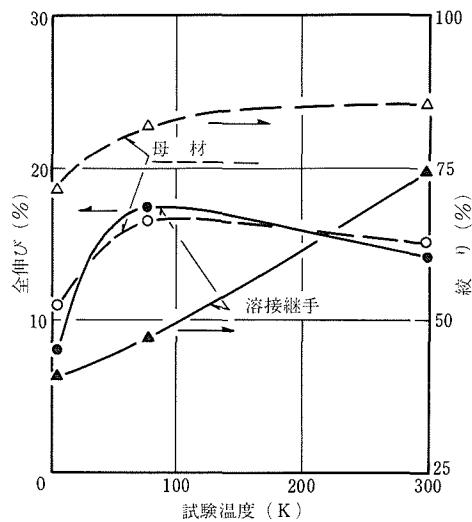


図39 丸棒試験片による引張特性（伸びと絞り）

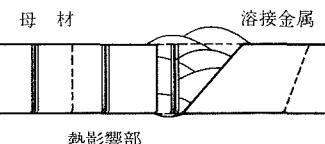
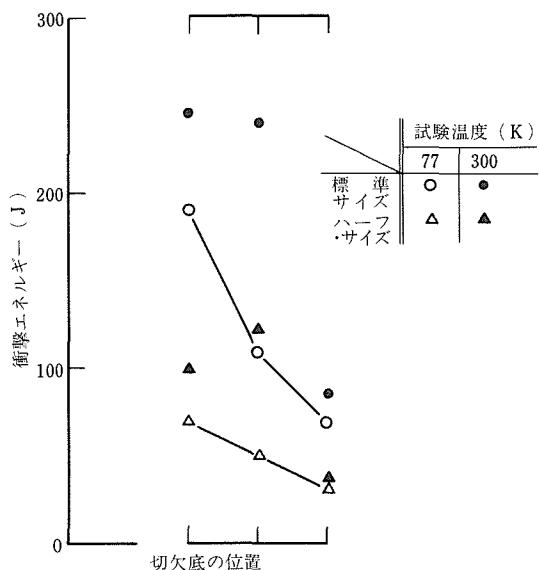


図41 衝撃値の変化

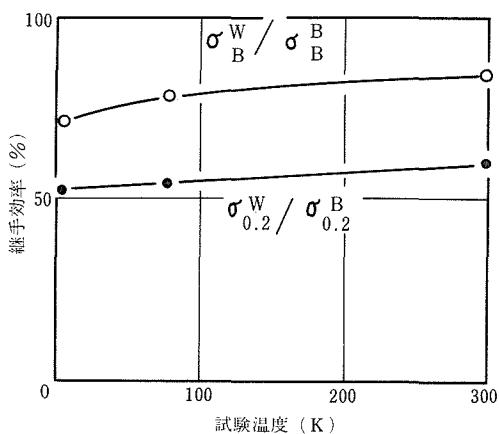


図42 継手効率

### (3) 溶接部の靭性

衝撃値の変化を図41に示す。低温において、熱影響部と溶着金属部両者の衝撃値の低下が著しく、とくに後者において顕著である。しかし、破面はすべて延性破壊の様相を示した。破壊靭性値および亀裂開口変位(COD)の温度による変化を図42に示す。破壊靭性値 ( $K_{max}$  と  $K_Q$ ) は試験温度が低下するに従って上昇し、図35に示した強度の上昇と同じ傾向を示している。

図43は溶接部の強度と靭性が母材のそれに比べて各試験温度でいかに低下するかを示したものである。

破壊の様相を調べると、破壊は切欠先端から発生するが、すぐに溶着金属部に入り、切欠のない試験と同様な破壊を生じた。結局は、本溶接部の特性は、すべて溶着

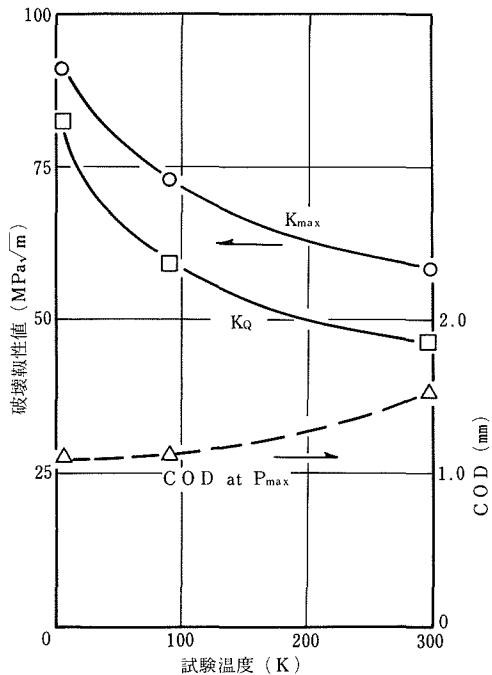


図43 溶接部の破壊靭性値

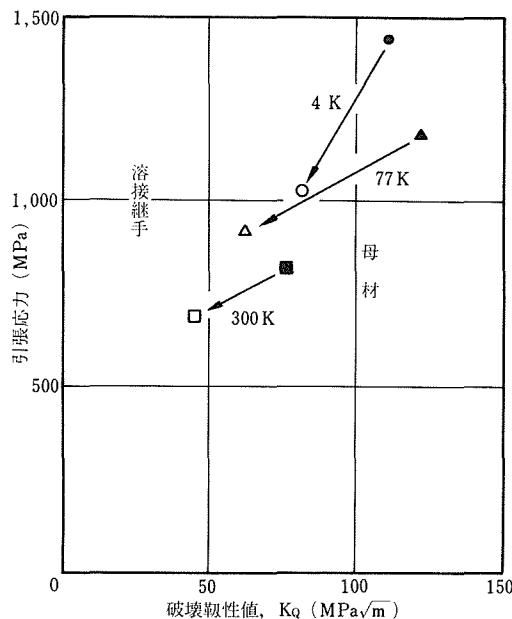


図43 溶接部と母材の引張応力と破壊靶性値の比較。

金属の特性で決まつくることが明白となった。従って、本合金に適合する溶接金属および溶接方法の検討が望まれる。

### 3. 本研究のまとめ

77K以下、とくに4Kでも強度と靶性を兼ね備えた鉄系フェライト系合金を開発対象として研究が進められた。その結果をまとめると次のようになる。

- (1) 鉄系フェライト合金は低温脆性を示し、遷移温度を上昇させる。遷移温度を低下させる元素としてNiが有効であり、遷移温度を0Kにまで下げる観点からFe-13%Niが基本組成として選ばれ、その妥当性がシャルピー試験および破壊靶性試験の結果および延性破壊の観点に立った考察などから確かめられた。
- (2) 各種合金元素をFe-13%Ni合金に添加し、引張特性（とくに300Kにおける耐力）と靶性（とくに77Kにおける衝撃値）の良いバランスの点から、Fe-13%Ni-3%Mo-0.2%Ti合金がすぐれていることを示した。
- (3) 上記(2)に示した組成の合金は、4Kにおける引張および靶性試験において、へき開破壊はまったく認められなかった。
- (4) 上記(2)に示した組成の合金は簡単な熱処理によって安定な特性が得られる利点をもっている。
- (5) 上記の合金は、低目のオーステナイト化温度領域で圧延すると室温強度と低温靶性のバランスのよい安定

した特性が得られる。

- (6) 上記の合金をInconel 625を用いMIG溶接した結果、溶接部の破断はすべて溶着金属部で生じ、溶接部の強度および靶性はこの溶着金属の特性によって左右されることを示した。また、本実験範囲内では、溶接継手効率は300K以下の全温度域において、約70%程度であった。

以上のことから、本研究の範囲では、Fe-13%Ni-3%Mo-0.2%Tiが最適の組成の合金として考えられるが、さらに添加元素について検討することにより、より一層のすぐれた特性を有する合金の開発が期待される。また、溶接金属および溶接方法の検討により、本合金の継手効率の上昇が期待される。

なお、本合金の実用化を考える場合には、その力学的特性のほかに、熱的特性などの把握が必要であらう。

### 研究発表

(口頭)

- (1) “高強度、高靶性Fe-13Ni-Mo合金の低温特性”石川、津谷：日本鉄鋼協会第90回講演大会、昭和50年9月
- (2) “Fe-13Ni-Mo高強度極低温構造材料の性質”石川、津谷：第19回材料研究連合講演会、昭和50年10月
- (3) “新しいフェライト系極低温構造材料”石川、津谷：第15回低温工学協会研究発表会、昭和50年11月
- (4) “Fe-13Ni-Mo合金の強度と低温靶性”石川、津谷：日本鉄鋼協会第91回講演大会、昭和51年4月
- (5) “Mechanical Properties of Cryogenic High Strength Fe-13%Ni-Mo Alloy”. Proc. 19th Japan Cong. Mat. Res. 昭和51年4月
- (6) “4.2KにおけるFe-13%Ni-Mo合金の引張特性と靶性”石川、津谷：第16回低温工学協会研究発表会、昭和51年5月
- (7) “極低温におけるFe-13%Ni-Mo合金の強度と破壊”石川、津谷：51年材料強度学会発表会、昭和51年5月
- (8) “Fe-13Ni-Mo合金の低温靶性に及ぼす圧延温度の影響”石川、津谷：日本鉄鋼協会第92回講演大会、昭和51年11月
- (9) “りんで強化されたFe-13%Ni合金の強度と低温靶性”石川、津谷：日本鉄鋼協会第92回講演大会、昭和51年11月
- (10) “極低温における靶性の評価”石川、津谷：日本鉄鋼協会第92回講演大会、昭和51年11月
- (11) “鉄および鉄合金の低温脆性機構”石川：日本金属学会第79回講演大会、昭和51年11月
- (12) “Fe-13%Niマルテンサイト合金の4.2Kにおける不連続変形”石川、津谷：日本金属学会第79回講演大会、昭和51年11月

- (13) “鉄系 BCC 極低温用構造材料の破壊” 石川, 津谷 : 日本鉄鋼協会第93回講演大会討論会, 昭和52年4月
- (14) “延性破壊における衝撃値と引張特性” 石川, 津谷 : 日本機械学会第54期講演大会, 昭和52年4月
- (15) “Fracture and Toughness of BCC Iron Alloys at Cryogenic Temperature” 石川, 津谷 : Int. Conf. Fracture, 昭和52年6月
- (16) “鉄および鉄合金の低温脆性機構について” 石川 : 第21回材料研究連合会講演会, 昭和52年10月
- (17) “極低温用構造材料の現状と開発研究” 石川, 津谷 : 第8回宇宙航空材料シンポジウム, 昭和53年1月
- (18) “極低温用 Fe-13%Ni-3%Mo 合金の強度と靭性” 石川, 津谷 : 日本鉄鋼協会第95回講演大会, 昭和53年4月
- (19) “MIG 溶接した Fe-13%Ni-3%Mo 合金の強靭性” 石川, 津谷 : 日本鉄鋼協会第95回講演大会, 昭和53年4月
- (20) “極低温における Fe-13%Ni-3%Mo 合金の破壊特性” 石川, 津谷, 丸山 : 第20回低温工学協会研究発表会, 昭和53年5月
- (21) “加工熱処理を施した Fe-13%Ni-3%Mo 合金の低温靭性” 石川, 丸山, 津谷, 平賀 : 日本鉄鋼協会第96回講演大会, 昭和53年10月
- (22) “マルテンサイト Fe-Ni 合金の4Kにおける不連続変形” 石川, 平賀, 丸山 : 日本金属学会第83回講演大会, 昭和53年10月
- (誌上)
- (1) “Fe-13%Ni-Mo 合金の強度と低温靭性” 石川, 丸山, 津谷 : 鉄と鋼, 64 (1978) 1031
- (2) “Fe-13%Ni-3%Mo-0.2%Ti 合金の低温における破壊靭性” 石川, 津谷, 丸山 : 鉄と鋼, 64 (1978) 1038
- (3) “Fe-13%Ni 合金の強度と低温靭性におよぼす圧延温度の影響” 石川, 津谷 : 鉄と鋼, 64 (1978) 1730
- (4) “Mechanical Properties of New High Strength Ferritic Iron Alloy for Cryogenic Service” 石川, 津谷 : Cryogenics, May (1977) 295
- (5) “Fracture and Strength of MIG Welded Fe-13%Ni-3%Mo Alloy for Cryogenic Service” 石川, 津谷 : Cryogenics, Oct. (1978) 585

# 耐熱鋳造合金の開発研究

## ——析出強化型 Ni 基合金 ——

指定研究

鉄鋼材料研究部

山崎道夫, 原田広史, 小泉 裕

工業化研究部

佐久間信夫

材料強さ研究部

古屋宣明

昭和50年度～昭和53年度

### 要 約

発電設備や航空機のジェットエンジンをはじめ、各種産業用にガスタービンが広く用いられている。ガスタービンの効率を上げるために、動翼と呼ばれる回転羽根に吹きつける燃焼ガス流の温度を上昇させるのが最も有効であることが知られている。そのためには、高温でも遠心力によるクリープ変形を起こしにくく、しかも燃焼ガス中に含まれるイオウによって引き起こされる硫化腐食にも耐える動翼材が必要である。

本研究は、クリープ強度と耐硫化腐食性の両方の点で既存合金を上回る性能の合金を開発することにより、各種ガスタービンの高効率化に寄与することを目的として行われたものである。

動翼材には、現在、 $\gamma'$ 析出強化型 Ni 基鋳造合金が用いられている。この合金は、Ni を主体とする高温強度の比較的高い結晶 ( $\gamma$  相) 中に、 $Ni_3Al$  を基本組成とする金属間化合物 ( $\gamma'$  相) を  $1\ \mu m$  以下の微細粒子として析出させることにより高温強度をさらに向上させたものである。

本研究では、まず、 $\gamma$  と  $\gamma'$  の組成は一定で量比のみ異なる一連の合金を設計し、 $\gamma'$  量とクリープ破断強度の関係を明らかにし、最適  $\gamma'$  量をみつけ出すことにした。その結果、 $\gamma' 65\text{mol\%}$  でクリープ破断強度が最大となり、それ以上  $\gamma'$  量を増加させると、共晶  $\gamma'$  と呼ばれる生成過程の異なる数  $10\ \mu m$  の大きさの  $\gamma'$  が生成し、逆にクリープ破断強度が低下することがわかった。

次に、 $\gamma$  と  $\gamma'$  の組成の点でもクリープ破断強度向上に最適な合金を選ぶための、電算機を用いた合金設計を行った。まず、この種の合金の多元状態図を数式化し、 $\gamma$  と  $\gamma'$  の組成と量比などをコントロールできるようにした。これに従って、 $\gamma$  と  $\gamma'$  の組成を変化させ、その中で 2 つの相がともに強度が大きくしかも高温で微細なまま安定に存在するようなものを選び出した。最後に、耐硫化腐食性を考慮して実験可能な数の合金を選び出し、これらについて、クリープ破断試験と耐硫化腐食試験を行った。その結果 TM-47, TM-49 と命名された合金に代表されるような、クリープ破断強度と耐硫化腐食性の総合性能で既存合金を上回る合金が開発された。

### 1. 研究目的

発電設備や航空機のジェットエンジンをはじめ、各種産業用にガスタービンが広く用いられている。ガスタービンの効率を上げるための研究は從来から内外で行われてきたが、将来予測される地球的規模での石油資源の枯渇化や、政治的背景をもつ近年の石油事情のゆえに、省資源・省エネルギーという見地から、改めてその高効率化の要求が高まっているのが現状である。

ガスタービンの効率を上げるには、タービン入口ガス

温度を上昇させるのが最も有効とされているが、この場合にネックとなるのが耐熱材料である。特に、燃焼ガスを受けて高速回転する動翼は、高温で遠心力による応力を受け同時に燃焼ガス中のイオウに起因する硫化腐食を受けさらされるという最も苛酷な条件で使用される。このため動翼に用いる材料の性能が効率を決定すると言っても過言でない。

本研究は、金属材料の立場から高性能の動翼材を開発し、ガスタービンの高効率化に寄与することを目的として行われたものである。

## 2. 合金設計法

## 2. 1 はじめに

ガスターイン動翼の中でも第1段動翼は高温強度を最も必要とするため、現用のガスターインではほとんどすべて $\gamma'$ 析出強化型Ni基耐熱合金が用いられるようになっている。この合金は $\gamma$ 相中に微細整合析出した規則格子 $\gamma'$ 相( $\text{Ni}_3\text{Al}$ を基としてこれに合金元素が固溶している)によって強化されている。実用合金では一般に $\gamma'$ 量の多いものほどクリープ強度が大きいことが知られている。しかし、実用合金中の $\gamma$ と $\gamma'$ の組成は合金によって異なっているため、 $\gamma'$ 量だけでなく組成による因子、たとえば $\gamma$ および $\gamma'$ の固溶強化の程度なども作用していると考えられ、したがって $\gamma'$ 量とクリープ強度の関係が正確にとらえられているとはいえない。また、 $\gamma'$ 量を実用合金以上に増加させたときのクリープ強度に関する報告は少ない。

そこで、まず  $\gamma$  と  $\gamma'$  の組成は一定で量比のみ異なる一連の合金を設計し、 $\gamma'$  量とクリープ破断強度の関係を明らかにし、最適  $\gamma'$  量をみつけ出すことにした。次に、 $\gamma'$  量が最適で、 $\gamma$  と  $\gamma'$  それぞれの組成の点でもクリープ破断強度の向上に有利な合金を、電算機を利用した合金設計により選び出す。最後に耐硫化腐食性を考慮して実験可能な数の合金を選択することとした。

## 2. 2 最適 $\gamma$ 量を決定するための合金設計<sup>1)</sup>

### 2.2.1 設計原理

いま、温度Tにおいて $\gamma$ と $\gamma'$ の2相が存在し、たがいに平衡している合金を仮定すると、以下のような思考実験が可能である。まず合金中から $\gamma$ と $\gamma'$ を構成する原子数（あるいはmol数）の比が $(1-f) : f$ となるような切片を切りとる。ただし、 $f$ は $0 \sim 1$ の任意の値とする。この切片を1つの新しい合金とみなすならば、 $\gamma$ と $\gamma'$ それぞれの組成はもとの合金と同じで、量比のみ異なる新しい合金が得られたことになる。

もし、もとの合金の温度Tでの平衡状態における $\gamma$ と $\gamma'$ の組成を知ることができれば、思考実験で切りとった新しい合金の組成を計算で求めることができる。すなわち、 $n$ 元合金中の $\gamma$ および $\gamma'$ に含まれる $i$ 元素濃度(at %)をそれぞれ $x_i$ ,  $y_i$ とすると、新しい合金中の $i$ 元素濃度(at %)は $x_i$ と $y_i$ の重みつき平均値で(1式)のように

表わされる。

これをベクトル表示すると(2)式となる。

$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = (1-f) \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_i \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} + f \cdot \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \dots \dots \dots (2)$$

(2)式は、 $n$ 次元直交座標空間内に表わした $\gamma$ と $\gamma'$ の組成を結ぶ線分、すなわち結線(tie line)の方程式にほかならない。つまり、思考実験で行った操作は、結線にそって合金組成を変化させたことになる。

### 2. 2. 2 合金組成の計算

表1はInconel 713C合金の組成と、Kriegerら<sup>2)</sup>が電解分離後化学分析して得たこの合金中の $\gamma$ と $\gamma'$ の組成である。 $\gamma$ と $\gamma'$ の組成を(2)式に代入し、 $f$ を0から1まで0.125きざみで変化させることにより、 $\gamma$ と $\gamma'$ それぞれの組成は713C合金中のそれらと同じで、量比のみ異なる計9個の( $\gamma + \gamma'$ )組成が計算できる。

微量添加元素である C, B, Zr は 713C 合金と同 at% となるように加える。ただし、単体の C と B を加えると他の元素と化合して炭化物、ほう化物を生成し、先に計算した  $\gamma$  と  $\gamma'$  の組成と量比が変化してしまう。そこで、炭化物、ほう化物を形成するに必要な元素も同時にたし合わせてこれを防ぐことにした。つまり、C は半量が、  
 $MC = (Ti_{0.5}Nb_{0.5})C$ , 残りの半量が  $M_{23}C_6 = Cr_{21}Mo_2C_6$  を形成し、B は全量が  $M_3B_2 = (Mo_{0.5}Ti_{0.15}Cr_{0.25}Ni_{0.10})_3B_2$  を形成するとして、M に相当する各元素を同時に加えた。こうして得られた合金組成と化学分析値を表 2 に示す。

### 2.3 新規合金開発のための電算機を用いた合金設計<sup>3)</sup>

### 2. 3. 1 設計方針

前項で設計した合金から、クリープ破断強度を最大とするような最適  $\gamma'$  量の値が得られる。しかし、このような多元合金の場合は、 $\gamma$  または  $\gamma'$  の組成は高い自由度で変化させ得る。したがって、 $\gamma$  と  $\gamma'$  の組成の点でも最適な合金を選ぶことにより、さらにクリープ破断強度の大きい合金が得られるはずである。

まず、 $\gamma$ 析出強化型 Ni 基合金の状態図を数式化し、この状態図に従って細かい間隔で組成を変化させた多数の

表1 Inconel 713C 合金とこの合金中の  $\gamma$  と  $\gamma'$  の組成

相	单位	C	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	B	Zr
合 金	wt %	0.16	12.6	4.7	6.8	0.8	2.1	0.012	0.10
	at %	0.724	13.28	2.67	13.7	0.91	1.23	0.060	0.060
$\gamma'$	at %	—	3.47	1.49	19.2	1.33	1.49	—	—
$\gamma$	at %	—	24.32	3.86	8.11	0.11	0	—	—

表2 設計された合金の公称組成(上段)と化学分析値(下段) (ともにwt%)

合金名	$\gamma$ mol %	C	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	B	Zr
TM-22	0	0.156	23.331	6.76	3.82	0.26	0.30	0.0117	0.098
		0.15	22.65	6.72	4.62	0.22	0.32	0.013	0.099
TM-23	12.5	0.157	21.006	6.30	4.50	0.389	0.61	0.0118	0.099
		—	—	—	—	—	—	—	—
TM-24	25	0.158	18.79	5.83	5.19	0.521	0.92	0.0119	0.099
		0.15	18.73	5.86	5.98	0.51	0.91	0.014	0.11
TM-25	37.5	0.159	16.49	5.36	5.89	0.654	1.23	0.0119	0.100
		—	—	—	—	—	—	—	—
TM-17	50	0.160	14.160	4.88	6.59	0.788	1.55	0.0120	0.130
		0.15	13.65	4.64	7.04	0.83	1.55	0.012	0.14
TM-18	62.5	0.161	11.80	4.40	7.30	0.924	1.87	0.0121	0.131
		0.15	11.57	4.35	7.74	0.94	1.95	0.012	0.14
TM-19	75	0.162	9.42	3.91	8.02	1.063	2.19	0.0122	0.132
		0.15	9.33	3.78	8.77	1.07	2.20	0.012	0.15
TM-20	87.5	0.163	7.01	3.42	8.75	1.202	2.52	0.0122	0.132
		0.15	7.02	3.34	9.45	1.20	2.55	0.012	0.15
TM-21	100	0.164	4.57	2.92	9.49	1.343	2.85	0.0123	0.133
		0.15	4.65	2.81	10.21	1.35	2.84	0.011	0.15

$\gamma$ - $\gamma'$ 対を設定する。この中の、2つの相がともに強度が大きく両者が高温で安定に存在するようなものを電算機を用いて選び出し、実験可能な数の合金についてクリープ破断試験と耐硫酸腐食試験を行って、両方に優れた合金を最終的に選ぶこととした。合金系として今回はNi-Co-Cr-W-Al-Ti-Ta系を選んだ。

### 2. 3. 2 状態図の数式化

(1)  $(\gamma + \gamma')$  領域

$\gamma'$ の基本組成は  $\text{Ni}_3\text{Al}$  であるが、実用合金中ではいろいろの元素で固溶強化されている。固溶強化元素をかりに A, B とすると、 $\gamma'$  析出強化型 Ni 基合金の組成は図 1

示すような模式4元状態図中に表わすことができる。このとき合金（図中合金）は矢印で示した組成の $\gamma$ と $\gamma'$ よりなり、量比は $(1-f) : f$ となる。斜線で示した面は $\gamma$ と平衡しうる $\gamma'$ が存在する面であるが、以後単に $\gamma$ 面とよぶ。本合金設計のように多元合金を扱う場合は、その状態図をこのように3次元空間に図示することはできない。しかし、以下のようにして、数式で表わすことは可能である。

Krieger ら<sup>2)</sup>は実用合金15種, Restall ら<sup>4)</sup>は実験合金9種について, 合金中の $\gamma$ と $\gamma'$ の組成を決定している。この場合の $\gamma'$ 組成は $\gamma'$ 面上にある。そこで, Al濃度を従属変数, Niを除く他の元素量を独立変数として重回帰分析することにより, 多元合金中の $\gamma'$ 面の方程式が表3のように得られた。ここに, YAl, YCr などはそれぞれ $\gamma'$ 中のAl, Crなどの濃度(at%)であることを示す。この重回帰式はt検定, F検定結果とも極めてよい値を示しており重相関係数も高い。つまり, 多元状態図の $\gamma'$ 面が平面の式でうまく表わされたことになる。

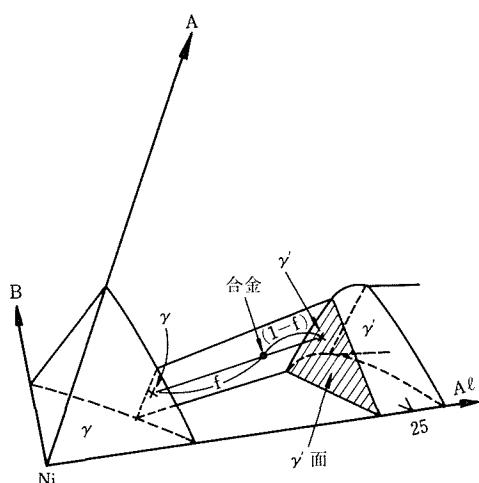


図 1 Ni-Al-A-B 4 元状態図(模式図)

表3 重回帰分析で得られた $\gamma'$ 面の方程式

YAl	$= 29.203 - 1.096 YCr - 1.195 YW - 1.220 YTi$
	$- 1.066 YTa - 1.950 YMn - 1.446 YNb$
<i>t</i> test*	0.1 0.1 0.1
	0.1 0.1 0.1
<i>F</i> test*	0.5
重相関係数	0.9873

\* 危険率(%)が示した値以下であることを表わす。

ただしこの式は、 $\gamma'$ 面（正確には面分である）の延長上の組成、つまり現実には存在しないほど各元素を固溶した $\gamma'$ 組成を含んでいる。そこで固溶指数（Solvability Index）という概念を(3)式のように定義し、上限値を設けることによってこれらを棄却した。

ただし、 $i$  は Cr を含めて  $\gamma'$  の Al 側に置換しうるすべての元素とする。Ni 側元素である Co とこれら Al 側元素の相互作用で固溶限を越える可能性もあるので PHA-COMP(相計算)<sup>5)</sup>の手法を用いて、合金の平均電子空孔数  $N_e$  を 2.50 以下に制限しておく。以上により  $\gamma'$  面上に  $\gamma'$  組成を設定することが可能となった。

$\gamma'$ 面上の任意の $\gamma'$ 組成について平衡する $\gamma$ の組成を計算するために分配比を用いる。分配比は $\gamma$ 中濃度と $\gamma'$ 中濃度の比と定義し、前述の Krieger らと Restall らのデータを重回帰分析して各元素について $\gamma'$ 組成の関数として表わしておく(表4)。重回帰分析が有意でないと判断されたW, Ti, Ta については24合金の平均値を用いることとする。 $\gamma'$ 組成は分配比を用いてたとえば  $XCr = YCr/CRDIV$ ,  $XAl = YAl \times ALMULT$  のようにして計算できる。

しかし、Ti, Ta, Wの分配比として平均値を用いたことと、重回帰分析の検定結果が必ずしもよくなないことから、計算される $\gamma$ 組成の中には $\gamma$ として安定に存在しないものが含まれている可能性がある。そこでBarrowsの開発したPHACOMP<sup>6)</sup>にしたがって、それらを除くこととする。

表4 重回帰分析で得られた分配比の計算式

CRDIV	=	0.1811	+	0.0070	YCo	-	0.0095	YTi			
<i>t</i> test*		5		0.1							
<i>F</i> test*		0.5									
重相関係数		0.7892									
CODIV											
	=	-0.0836	+	0.0177	YCo	+	0.0209	YAl	+	0.0492	YW
<i>t</i> test*		2		0.1							
<i>F</i> test*		0.5									
重相関係数		0.9121									
ALMULT	=	0.4104	-	0.0219	YW	-	0.0212	YTi			
			-	-0.0239	YNb	-	0.0551	YTa			
<i>t</i> test*		20		1							
		20		1							
<i>F</i> test*		2.5									
重相関係数		0.7000									
TIMULT	=	0.1017									
TAMULT	=	0.261									
WDIV	=	0.6753									

\* 危険率(%)が示した値以下であることを表わす。

以上により、たがいに平衡しかつ高温で安定に存在する $\gamma$ と $\gamma'$ （以後 $\gamma-\gamma'$ 対とよぶ）の組成を計算することができるようになった。 $\gamma-\gamma'$ 対は多元状態図中の結線で結ばれ、したがって前項(2)式がそのまま成立する。これを用いて目標とする $\gamma'$ モル分率 $f$ となる $(\gamma+\gamma')$ 組成は容易に計算できる。

## (2) $(\gamma + \gamma')$ 組成と炭化物, ほう化物の平衡

( $\gamma + \gamma'$ ) 組成に C と B を加えるにあたっては、前項の合金設計と同様、炭化物とほう化物を生成するに必要な元素とともに加えることとした。炭化物の重量比は Decker<sup>5)</sup> による重回帰式を、MC の組成は Restall<sup>4)</sup> の重回帰式を用いて ( $\gamma + \gamma'$ ) 組成に対して計算した。M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の組成は Cr<sub>21</sub>W<sub>2</sub>C<sub>6</sub> とした。新たに生成が予測された M<sub>6</sub>C は (Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Cr<sub>0.187</sub>)<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C とした。x と y は ( $\gamma + \gamma'$ ) 中の Ni と Co の原子%比になると仮定した。

Mo を含まない合金中のほう化物は M<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 型であることが小泉および著者らの研究<sup>7)</sup> で明らかになっており、本合金設計ではこれに従って (Cr<sub>1/2</sub>W<sub>1/4</sub>Ni<sub>1/12</sub>Ta<sub>1/12</sub>Ti<sub>1/12</sub>)<sub>5</sub>B<sub>3</sub> とした。Ta または Ti のどちらかを含まない場合には、もう一方の元素の構成比を 1/6 とした。

(3) まとめ

本項により、 $\gamma'$ 面上に設定された任意の $\gamma'$ 組成に対して、これと平衡する $\gamma$ 組成を計算し、両者の比が望みの値となる $(\gamma + \gamma')$ 組成を計算し、さらにこれと平衡する炭化物の種類と組成、ほう化物の組成が計算できるようになった。すなわち、実質的に $\gamma'$ 析出強化型Ni基合金の状態図を数式化した。

### 2. 3. 3 クリープ破断強度に関する因子の数量化

(1)  $\gamma'$  量

クリープ破断強度を最大とする  $\gamma'$  量の値は、前項(2.2)で設計された一連の合金より明らかになるので、その値を用いる。

## (2) $\gamma$ の強化

$\gamma$ 相のクリープ強度に関する因子としては(4式<sup>8)9)</sup> より  $\dot{\epsilon} = AD\Gamma^m (\sigma/E)^n$  .....(4)  
自己拡散係数D、積層欠陥エネルギー $\Gamma$ 、ヤング率Eの3つが考えられる。ただし $\dot{\epsilon}$ は定常クリープ速度、 $\sigma$ は応力、A, m, nは材料定数である。

Dと化学組成の関係についてのデータは少ない。そこで渡辺ら<sup>10)</sup>はNi-Cr, Ni-W系の比較から、Ni固溶体のDは格子定数が大きいほど小さくなるとして、格子定数でDを代表させた。オーステナイト鋼の定常クリープ速度が格子定数でうまく説明できるという報告<sup>11)</sup>、あるいはNi基固溶体の流動応力(flow stress)は格子定数とほぼ対応づけられる<sup>12)</sup>ことから、Dと組成の関係のデータが少ない現状ではDを格子定数で代表させることが最も良の方法であろう。

E と格子定数の関係は明らかでないが、渡辺ら<sup>10)</sup>が述

表5  $\gamma$ と $\gamma'$ の格子定数の計算に用いる定数と係数

格子定数	定数 (nm)	係数 (nm/at %)								
		Cr	Co	Mo	W	Ti	Nb	Ta	Hf	Al
$a_{\gamma}$	0.35240	1.20	0.20	4.35	4.12	3.40	6.45	6.30	7.00	1.85
$a_{\gamma'}$	0.35208	$\times 10^{-4}$								

表6 重回帰分析で得られた $\gamma$ の積層欠陥エネルギーの計算式

$S.F.E. (\Gamma/Gb \times 10^3)$		
$= 12.914 - 0.224 XCr - 0.356 XMo - 0.0826 XFe$		
$- 0.271 XNb - 0.822 XTi - 0.238 XAl$		
$- 0.113 XCo - 0.720 XW - 0.271 XTa$		
0.1	1	0.1
$t$ test*	50	0.1
	0.1	50
$F$ test*	0.5	
重相関係数	0.9767	

\* 危険率(%)が示した値以下であることを表わす。

べているように、Ni 及びこれに多量に固溶する Co, Cr, Mo, W の原子半径と弾性係数は直線関係にあり、合金のヤング率が各元素のヤング率の重みつき平均値で表わされるならば、これは格子定数で代表されうる。

以上のことから、 $\gamma$ のクリープ強度を表わす因子の1つとして格子定数を用いることは十分意味のあることと考えられ、本合金設計でも採用した。その値は表5に示した式を用いて $\gamma$ 組成に対して計算することができる。この式は Loomis<sup>13)</sup> の提案した式を基とし Cr と Ta について修正したものである。

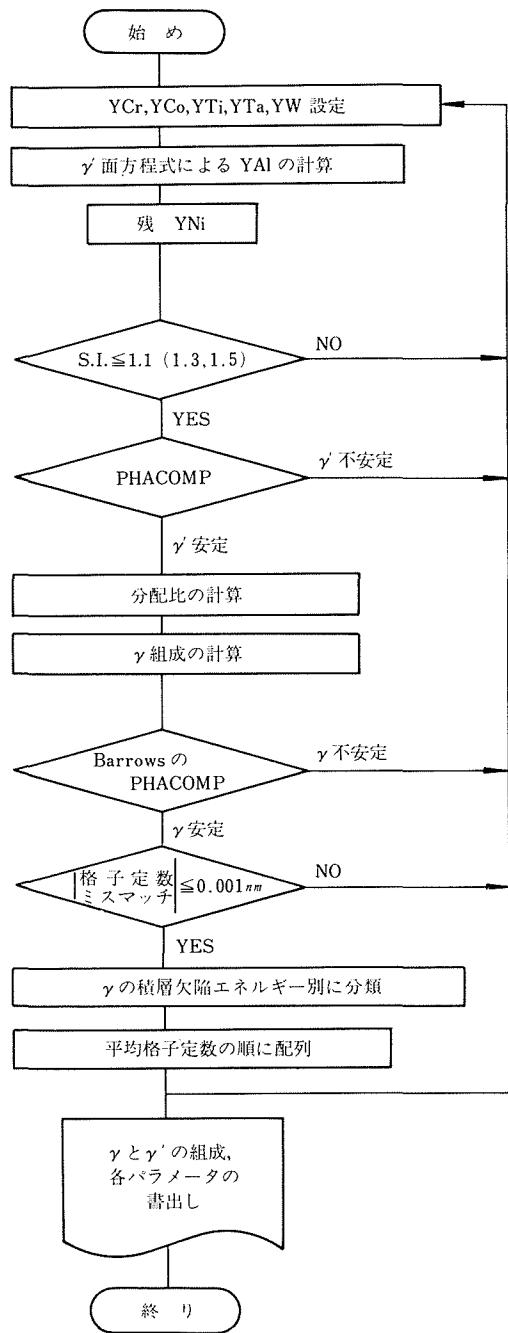
積層欠陥エネルギー $\Gamma$ は、測定例の最も多い Texture 法によるデータ<sup>14)~18)</sup>を用いて重回帰分析し $\Gamma/Gb$ を $\gamma$ 組成の1次式で表わした。(表6) ただし、(3)式の $m$ の値は通常 3.5 であるが、 $\Gamma$ が小さくなるにつれてその値が減少し、 $\Gamma$ の効果は小さくなるとされている。そこで本合金設計では、計算された合金を $\Gamma$ で分類するにとどめた。

### (3) $\gamma'$ の強化

$\gamma'$ の優れた高温強度は、転位に切られて逆位相境界 (Anti-Phase Boundary) を作ることに起因するとされている。しかし、 $\gamma'$ 組成と APB エネルギーの関係は定量的には明確でない。そこで、本合金設計では $\gamma$ と同様格子定数で高温強度を代表させることとした。格子定数の計算は表5の式を用いて行った。

$Ni_3Al$ の高温の降伏応力が Ti, Ta の添加によって増加し、1 at %あたりの増加量は Ta の方が大きいことが知られており<sup>19)</sup>、格子定数を $\gamma'$ の高温強度のパラメータとして用いるのが最も有効な手段であろう。

### (4) $\gamma$ と $\gamma'$ の適合性

図2 電算機による $\gamma$ - $\gamma'$ 対の選択のフローチャート(略図)

$\gamma'$  は  $\gamma$  中に微細整合析出するが、高温で長時間使用すると  $\gamma'$  粒子がだいに粗大化してクリープ強度が低下する。これを抑えるためには、駆動力となる界面の歪エネルギーを小さくする必要がある。そのためには、 $\gamma$  と  $\gamma'$  の格子定数の mismatch を小さくすればよいが、合金設計及び溶解の精度を考えて、絶対値を 0.001nm 以下に制限した。

### 2. 3. 4 電算機による合金選択

以上に述べてきた数式化された状態図と、数量化されたクリープ破断強度に関する因子を用いて、図 2 に示すフローチャート（略図）にしたがって電算機による合金選択を行った。

まず、表 7 の設定条件により  $\gamma'$  中の Cr, Co, W, Ti, Ta の濃度を設定する。組合せの数は 582120 通りとなり、これらすべてについて表 3 の  $\gamma'$  面方程式を用いて YAI ( $\gamma'$  中の Al 濃度) が計算され、YNi は残りとして 582120 個の組成が  $\gamma'$  面及びその延長上に設定されることになる。

このうち  $\gamma'$  として安定に存在しうるものについてのみ平衡する  $\gamma$  の組成が計算される。 $\gamma$  も安定でかつ  $\gamma'$  との格子定数 mismatch が小さいものについて、 $\gamma$  の積層欠

表 7  $\gamma'$  組成(at %) の設定条件

元素	固溶限	変化幅	きざみ幅	段階数
YCr	14.0	0~6.65	0.35	20
YCo	25.0	0~25.0	1.25	21
YW	5.8	0~5.8	0.58	11
YTi	16.5	0~16.5	0.97	18
YTa	8.0	0~6.0	1.0	7
組合せ总数		582120		

表 8 設計合金の公称組成(at %) と固溶指数(S.I.)、平均格子定数(M.L.P.)、格子定数ミスマッチ(L.M.)

合金名	Cr	Co	W	Ti	Ta	Al	S.I.	M.L.P.(nm)	L.M.(nm)
TM-34	17.1	0	0.81	2.66	2.30	10.2	1.09	0.35853	-0.00074
TM-35	15.2	0	2.13	2.05	1.58	11.3	1.08	0.35847	-0.00029
TM-36	16.1	4.64	0.80	4.00	1.55	9.6	1.05	0.35838	-0.00078
TM-37	16.1	8.94	0.80	5.34	0.79	8.8	1.05	0.35834	-0.00054
TM-38	15.3	4.00	2.12	3.41	0.80	10.5	1.07	0.35841	-0.00007
TM-39	15.0	11.07	2.12	4.82	0	9.3	1.09	0.35833	0.00004
TM-40	15.0	0	2.80	0.75	1.58	12.4	1.08	0.35853	0.00011
TM-41	14.5	0	3.47	1.45	0.81	12.2	1.09	0.35855	0.00052
TM-42	14.0	1.67	4.21	0.	0.90	13.3	1.10	0.35859	0.00083
TM-43	13.7	4.93	4.20	1.58	0	12.5	1.09	0.35850	0.00098
TM-44	14.4	5.88	2.79	3.38	1.62	8.9	1.29	0.35877	-0.00050
TM-46	14.8	6.49	2.11	4.69	1.62	7.9	1.29	0.35875	-0.00081
TM-47	14.5	9.54	2.78	4.76	0.83	8.1	1.29	0.35871	-0.00030
TM-48	14.1	12.09	2.11	6.08	0.83	7.1	1.28	0.35863	-0.00079
TM-49	13.5	11.72	2.79	6.89	0	6.9	1.29	0.35862	-0.00043
TM-50	13.8	7.92	3.45	4.71	1.67	6.9	1.49	0.35910	-0.00061

共通: C 0.55, B 0.06, Zr 0.06.

陥エネルギー別に分類されて、平均格子定数の大きい順に  $\gamma$  -  $\gamma'$  対の組成と各パラメータが書き出される。ただし固溶指数(S.I.) の上限の値は実験によってはじめて知ることができる。そこで 1.1, 1.3, 1.5 の 3 通りで合金設計を行うこととした。

### 2. 3. 5 最終的な合金選択

良好な耐硫化腐食性をも同時に得ることを目的として、 $\gamma'$  中 Cr 濃度が 4.2~5.25 at % と既存の最強合金(Mar-M200, IN-100, TRW-1900 では 3~4 at %) に比べて高めの  $\gamma$  -  $\gamma'$  対を選んだ。その数は、固溶指数 1.1 で 10 対、同 1.3 で 5 対、1.5 で 1 対の計 16 対とした。これらの  $\gamma$  -  $\gamma'$  対について、クリープ破断強度が最大となる ( $\gamma$  +  $\gamma'$ ) 組成 ( $\gamma'$  モル分率 = 0.65) を(2)式を用いて計算する。C, B, Zr は Ni 基铸造合金として平均的な量とし、C と B はさきに述べた方法で計算される炭化物、ほう化物の組成で加える。

表 8 に以上の計算で得られた 16 合金の組成と各パラメータの値を示す。

## 3. 性能評価試験法

### 3. 1 クリープ破断試験

合金の溶解は 3 kg 高周波真空溶解炉で行い、6 φ クリープ破断試験片 12 本どりのロストワックス鋳型に鋳込んだ。ただし鋳型はジルコンサンド系で、細粒化処理を行っていないものを用いた。この鋳型を金枠中にけい砂でバックアップして固定し、ガス炉にて 1173K で 3 h 加熱して焼成した。その後ただちに真空溶解炉にセットし、さらにカンタル線ヒーターで 1073K に保持しておいて鋳込んだ。鋳込み温度は凝固開始温度 + 150K とした。

鋳込み後はヒーターを切ってそのまま放冷し、得られた試験片は染色浸透探傷試験を経て as cast でクリープ破断試験に供した。試験条件は 1073K 343MPa, 1173K 245MPa, 1273K 117.6MPa, 1273K 68.6MPa の 4 つとし、ラーソンミラー・パラメータ (C=20) で整理したマスターカーブがなめらかになることを確認した。

### 3. 2 硫化腐食試験

るつば試験により、合金の耐硫化腐食性を検討した。NaCl 25wt% - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 75wt% の組成の混合塩 12 g を蓋なしの磁製るつば (容量 11ml) 中で 1173K で溶融させておき、as cast のクリープ破断試験片の平行部から切り出した 6φ × 4.5mm の試料をエメリー研磨してエーテルで洗浄して投入した。試験時間は 20h とし、終了後スケールをワイヤブラシでおとして重量減 (%) を測定し、これを表面からの合金の消耗量 (metal loss, 単位 mm) に換算した。20h で完全に消耗された合金については、3h の値を 20h に外挿して用いた。

## 4. 結果と考察

### 4. 1 γ' 量とクリープ破断強度の関係<sup>1)</sup>

#### 4. 1. 1 組織の検討

713C 合金をもとにして、 $\gamma$  と  $\gamma'$  の組成は一定で量比のみ変化するように設計した一連の合金について、まず設計どおりの組織が得られたかどうかを検討した。

写真 1 は、1273K で 200h 加熱後水冷することにより、1273K の組織を常温で観察したものである。やや黒っぽく見える部分が  $\gamma'$  である。 $\gamma'$  0% に設計した合金はほとんど  $\gamma$  と炭化物のみである。設計  $\gamma'$  量が増すにつながって  $\gamma$  中に微細析出する  $\gamma'$  の量が増加する。設計  $\gamma'$  量が 87.5% 以上になると、共晶  $\gamma'$  と呼ばれる  $\gamma'$  だけの領域が急増し微細析出領域は少なくなっていく。 $\gamma'$  100% ではほとんどすべてこの共晶  $\gamma'$  で占められている。

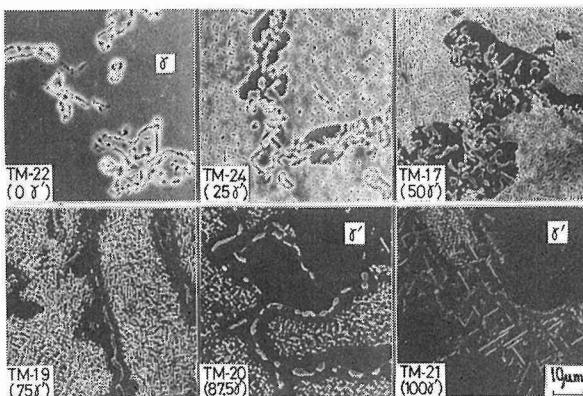


写真 1  $\gamma'$  量の異なる 6 合金の、1273K で 200h 加熱後水冷して得られた組織の走査電顕写真。粒界には  $M_{23}C_6$  炭化物と粒界  $\gamma'$  が生成している。

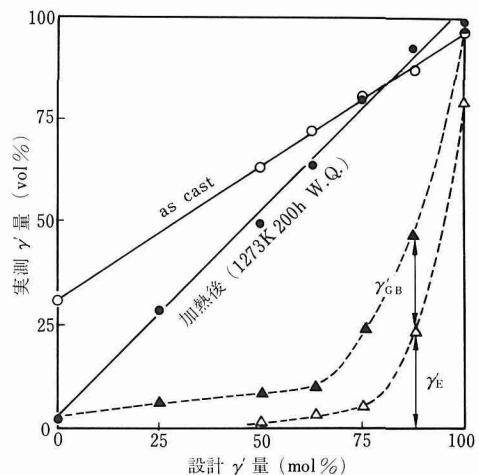


図 3 設計  $\gamma'$  量と実測  $\gamma'$  量の関係。粒界  $\gamma'$  ( $\gamma'_{GB}$ ) と共晶  $\gamma'$  ( $\gamma'_{E}$ ) の量も示す。

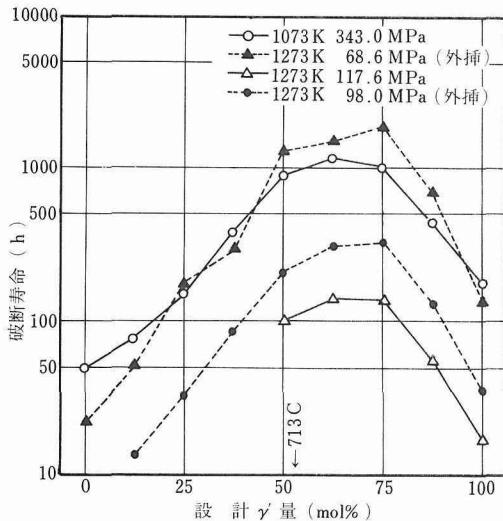
これらの合金中の  $\gamma'$  量を高倍率の組織写真も用いて実測して図 3 が得られた。この図より、1273K では  $\gamma'$  量はほぼ設計どおりであることがわかる。as cast 材のすれば、鋳造後徐冷されてより低温の組織となっているためである。

次に、 $\gamma$  と  $\gamma'$  の組成が一定となっているかどうかを、電子線微小部分析装置 (EPMA) によって調べた。ただし、 $\gamma'$  が微細に析出した領域の  $\gamma$  と  $\gamma'$  の組成は EPMA でも分離不可能なので、粒界  $\gamma'$  と共晶  $\gamma'$  及び  $\gamma'$  量が少ない合金の  $\gamma$  のみ測定した。その結果、 $\gamma'$  中の Cr 濃度が合金によって多少変化したほかは、かなり設計に近い組成となっていた。

以上の結果から、一連の合金はそれらが使用されるような高温においては当初設計したとおりの組織となることがわかった。

#### 4. 1. 2 組織とクリープ破断強度の関係

図 4 にクリープ破断試験結果を示す。あらゆる試験条件において、 $\gamma'$  65mol% 付近で最高のクリープ破断強度を示している。この結果はさきの図 3 に示した  $\gamma'$  量変化、特に微細析出  $\gamma'$  量と共晶及び粒界  $\gamma'$  量の変化に対応させてうまく説明できる。設計  $\gamma'$  量 50mol% までは共晶  $\gamma'$  は生成せず、試験中に生成する少量の粒界  $\gamma'$  のほかは微細析出  $\gamma'$  となっている。 $\gamma'$  量 50mol% までのクリープ破断強度の増加はこの微細析出強化によるものである。さらに  $\gamma'$  量を増加させていくと共晶  $\gamma'$  が生成するようになるがその量は設計  $\gamma'$  量 75mol% までは少量であり、この範囲でクリープ破断強度は最大となる。なおも  $\gamma'$  量を増加させると共晶  $\gamma'$  と粒界  $\gamma'$  の合計量が急激に増加し、それとともにクリープ破断強度は低下する。共晶  $\gamma'$  は、本合金系の場合、1273K 付近では  $\gamma'$  単相

図4 設計 $\gamma'$ 量とクリープ破断寿命の関係

となる。このような無析出領域が存在すると、それが $\gamma'$ であろうとも合金のクリープ破断強度を低下させることがわかる。

#### 4. 1. 3 まとめ

本合金系においては、 $\gamma'$ を増加させてゆき共晶 $\gamma'$ が多少生成するところ、 $\gamma'$ 量にして65mol %付近で最大のクリープ破断強度を示すことがわかった。その結果、次に述べる電算機を用いて新規に開発された合金は、すべて $\gamma'$ 65mol %に設計されることとなった。

#### 4. 2 新規設計合金の性能

図5は新しく開発された16合金のうち、クリープ破断強度の点で優れた9合金の、1273K 117.6MPaの試験条件でのクリープカーブである。TM-44, 46, 47合金（いずれも固溶指数1.3）の破断寿命は、当研究所で溶解・鋳造したMar-M200合金を大きく上回っている。また、

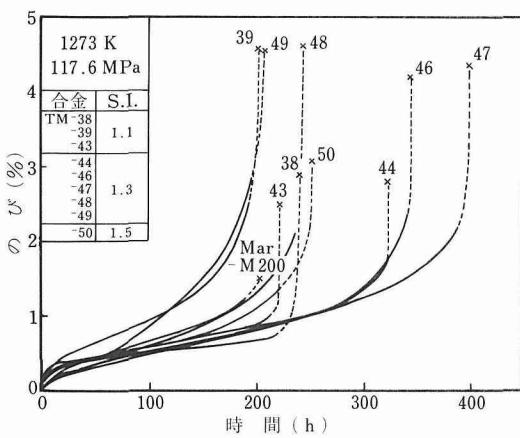


図5 1273K 117.6MPaでのクリープカーブ

Mar-M200合金よりも第3期クリープ領域の長い合金が多く、良好な破断のびを与えている。固溶指数1.5としたTM-50は開発合金の中で平均格子定数 $(a_{\gamma} + a_{\gamma'})/2$ が最大であり、計算上クリープ破断強度が大きくなるはずである。そのような結果が得られなかったのは、写真2に示したように、粒界付近にかなりの量の板状もしくは塊状の化合物が生じたためである。つまり、固溶指数1.5とした場合は固溶限を超えた $\gamma'$ 、言いかえると現実には存在しない $\gamma'$ の組成を設定していたことになる。TM-47（固溶指数1.3）にも1173Kでのクリープ破断後の組織中にごく少量の板状析出物が観察されたことから、本合金系でしかも本開発合金に近い組成をもつ合金の固溶指数の上限は1.3であることがわかった。

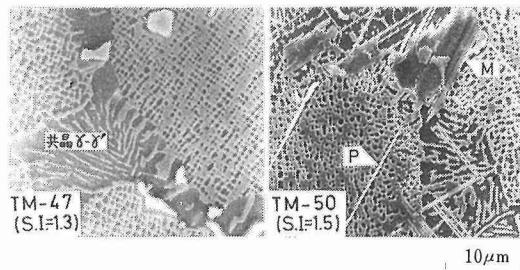


写真2 1273Kで200h加熱後水冷した組織の走査電顕写真。TM-50には板状(P)と塊状(M)の設計外の化合物が生成している。

#### 4. 2. 2 硫化腐食試験結果

図6は開発したすべての合金の硫化腐食量を、Cr量（13.5～17.1at%）を一定とみて $\gamma'$ 中または合金中Ti濃度に対してプロットしたものである。固溶指数をパラメータとしてTi濃度でよく整理できた。固溶指数の大きいものほど耐硫化腐食性が悪いのは、CrとTi以外で固溶

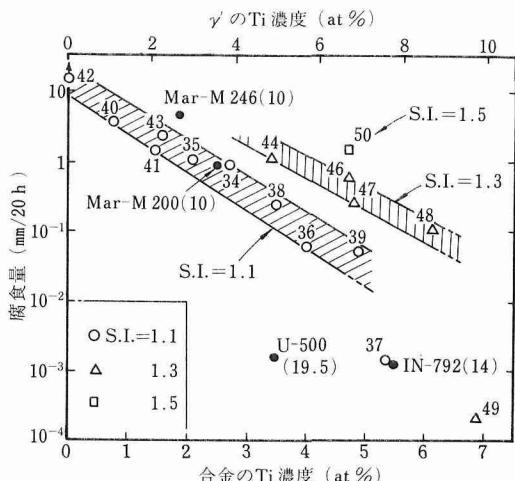


図6 合金または $\gamma'$ のTi濃度とつば試験での腐食量の関係。TM-49と37は優れた耐硫化腐食性を示している。既存合金のCr量は( )内に示す。

指標に関与する元素である Ta と W が耐硫化腐食性を低下させるためと考えられる。

#### 4. 2. 3 総合評価

図 7 は、本合金設計によって開発されたすべての合金と数種の既存合金について、耐硫化腐食試験結果に対して 1273K 117.6 MPa でのクリープ破断寿命をプロットしたものである。20 h での腐食量が小さくかつ破断寿命の大きい合金、つまり図中の左上部に位置する合金ほど総合性能が高い。この観点からみると、本合金設計によって開発された 16 合金のうち 7 合金が、図中曲線で示した既存合金を上回っており、破線の位置まで性能が向上したことになる。なお、既存合金のデータのうち Rikiloy 481, 3757 の破断寿命と耐硫化腐食性<sup>20)</sup>、及び U-500, IN-792 の破断寿命<sup>21)</sup>は文献より計算した値である。既存合金ではこれらを上回る性能のものはない。

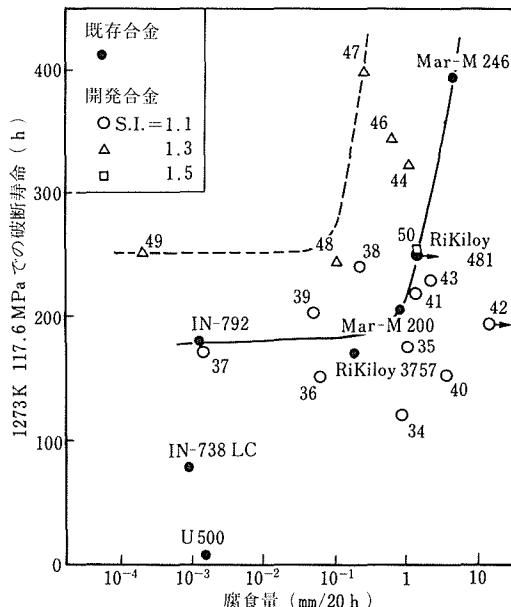


図 7 開発合金と既存合金の性能比較。本合金設計により図中破線まで性能が改善された。

縦軸に 1273K 68.6 MPa での破断寿命をとった場合には TM-38, 44, 47, 49 の 4 合金、1173K 245MPa では TM-47, 48, 49 の 3 合金、1073K 343MPa では TM-49 が既存合金を上回った。

以上より、ほとんどすべての試験条件で既存合金を上回る性能を示す合金として TM-47 と TM-49 が選ばれる。

TM-47 合金はクリープ破断強度が特に優れており、1073K 343MPa 以外の試験条件で Mar-M200 と同等以上の破断寿命を示した。耐硫化腐食性も Mar-M200 の 3 倍（腐食量が 1/3）と良好である。したがって、ジェット

エンジンの動翼のように、耐硫化腐食性よりもクリープ破断強度をより重視されるような材料に適している。

TM-49 の特徴は優れた耐硫化腐食性にあるが、クリープ破断強度も良好である。したがって、低質油で長時間連続運転するために耐硫化腐食性が特に必要とされる発電用ガスタービンの動翼材に適している。耐硫化腐食性とクリープ破断強度の両方に優れた合金として現在最も高く評価されている IN-738LC (最新型発電用ガスタービンの動翼材) や IN-792 を総合性能で上回っていることからも実用化が十分期待でき、これによって効率が上昇すると考えられる。

#### 5. 結 言

各種ガスタービンの動翼材を開発して効率の上昇に寄与する目的で、電算機を利用して、 $\gamma'$ 析出強化型 Ni 基鋳造合金の合金設計を行った。その結果、TM-47, TM-49 と命名した合金に代表されるような、クリープ破断強度と耐硫化腐食性の総合評価で既存の合金を上回る合金が開発された。

本研究の成果は、53年10月に発足した、工技院の省エネルギー技術（通称ムーンライト計画）の中の「高効率ガスタービンの研究開発」に引き継がれ、TM-49 をモデル合金とした各種確性試験、それをもとにした組成の適正化、動翼を製造するための各種加工技術などの研究が所内外で活発に行われ始めている。

終りに、本研究を遂行するにあたって、クリープ試験片の作成に協力いただいた本多均一技官はじめ溶解圧延班の方々に感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 原田, 山崎, 小泉: 鉄と鋼, 65 (1979) 1049.
- 2) O. H. Krieger and J. M. Baris: Trans. ASM, 62 (1969) 195.
- 3) 原田, 山崎: 鉄と鋼, 65 (1979) 1059.
- 4) J. E. Restall and E. C. Toulson: Metals and Materials, March, 1973, 134., April, 187. (Part I and II)
- 5) R. F. Decker: Symposium on Steel Strengthening Mechanisms, Climax Molybdenum Company, May 1969, Greenwich, Connecticut, U. S. A., 147.
- 6) R. G. Barrows and J. B. Newkirk: Met. Trans., 3 (1972) 2889.
- 7) 小泉, 山崎, 原田: 鉄と鋼, 63 (1977) 1037.
- 8) C. R. Barret and O. D. Sherby: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 1116.
- 9) R. M. Bonesteel and O. D. Sherby: Acta Met., 14 (1966) 385.
- 10) 渡辺, 千葉, 九重: 鉄と鋼, 61 (1975) 2405.
- 11) 松尾, 篠田, 田中: 鉄と鋼, 63 (1977) 980.
- 12) 吉田, 竹内, 福沢: 日本金属学会誌, 34 (1970) 821.
- 13) W. T. Loomis: "The Influence of Molybdenum on the  $\gamma'$  Phase Formed in Systematic Series of Experi-

- mental Nickel-Base Superalloys", Doctoral Thesis  
(The University of Michigan, 1969)
- 14) B. E. P. Beeston, I. L. Dillamore, and R. E. Smallman :  
Met. Sci. J., 2 (1968) 12.
- 15) P. S. Kotval and O. H. Nestor : Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969) 1275.
- 16) B. E. P. Beeston and L. K. France : J. Inst. Met., 96 (1968) 105.
- 17) 山田, 須藤: 学振第123委員会(耐熱金属材料)研究報告, 12 (1971) 31.
- 18) 須藤, 山田: 日本金属学会誌, 35 (1971) 231.
- 19) 青木: 東北大学工学研究科学論文(1975), (学振第123委員会(耐熱金属材料)研究報告, 18 (1972) 271. より引用)
- 20) 渡辺, 九重: 鉄と鋼, 61 (1975) 2274.
- 21) Metal Progress, Mid-June (1977) 87.

## 研究発表

(口頭)

713C の  $\gamma$  と  $\gamma'$  を量比を変えて組合わせた Ni 基鋳造合金

山崎, 原田, 小泉

日本鉄鋼協会第91回講演大会 51年4月

Ni 基鋳造合金への W と Hf の添加の検討

原田, 山崎

同 第92回講演大会 51年10月

ニッケル基超耐熱合金中の  $M_3B_2$  型ほう化物

山崎, 小泉, 原田

同 第92回講演大会 51年10月

 $\gamma'$ 析出強化型ニッケル基耐熱合金の合金設計法

(合金設計によるニッケル基耐熱合金………1)

山崎, 原田

同 第94回講演大会 52年10月

Ti, W, 及び Ta を含むニッケル基耐熱合金  
(合金設計によるニッケル基耐熱合金………2)

原田, 山崎

同 第94回講演大会 52年10月

開発ニッケル基耐熱合金 TM-47 の改良

(合金設計による Ni 基耐熱合金………3)

原田, 山崎

同 第96回講演大会 53年10月

(誌上)

ニッケル基超耐熱合金中の  $M_5B_3$  型ほう化物

小泉, 山崎, 原田

鉄と鋼 63卷, 1977年, 1037頁

713C 合金の  $\gamma$ - $\gamma'$  結線にある一連の耐熱合金

原田, 山崎, 小泉

同 65卷, 1979年, 1049頁

Ti, Ta, W を含む  $\gamma'$  析出強化型 Ni 基耐熱鋳造合金の合金  
設計 原田, 山崎

同 65卷, 1979年, 1059頁

## 特許

Ni 基耐熱合金 山崎 特願 51-109819 51年9月16日

原田

Ni 基合金 山崎 特願 53-022853 53年3月2日

原田

Ni 基合金 山崎 特願 53-022854 同

原田

Ni 基合金 山崎 特願 53-022855 同

原田

Nickel-Base Alloy M. YAMAZAKI 特願米国

H. HARADA 936,503 1978.8.24

# 水素貯蔵用金属材料に関する研究

指定研究

非鉄金属材料研究部

佐々木靖男, 天野宗幸, 松本武彦

昭和50年度～昭和52年度

## 要 約

水素は金属中に、侵入型固溶元素として、または金属水素化物の構成元素として貯蔵される。前者の場合については、金属ニオブ中への水素の固溶度を左右する因子を解明して固溶度の増大をはかり、後者の場合については金属間化合物 FeTi および Mg 合金への水素貯蔵量の増大、室温における平衡水素ガス圧力の制御、水素ガスの吸収および放出速度の増大などをはかった。

金属ニオブ中の水素固溶度はバナジウムやモリブデンの添加によって増大することを見出し、この効果は Nb-V-H 合金や Nb-Mo-H 合金のX線回折線の解析や核磁気共鳴吸収実験によって、Nb 中に固溶した H 原子が、V や Mo の周りの Nb 原子配列の歪を緩和するのに寄与しているためと解明した。

FeTi の水素貯蔵特性は、Fe の一部を Ti と Nb で置換した場合その改善が著しいことを見出し、一方 Mg 合金については平衡水素ガス圧力の制御については期待された結果を得たが、他の諸特性については更に研究を進めている。

## 1. ま え が き

国民生活の繁栄と国民の福祉の向上のためにエネルギーは不可欠であり、その需要は今後とも増加の一途にある。しかしエネルギー資源の主役である石油の残存量には限界があり、価格の上昇は避けることができない現状である。したがってわが国においても以下のような努力が要請されている。

(a) 経済規模の安定的拡大：需要量の微増的拡大、消費形態の転換、有効利用、価格や分配の適正化など。

(b) 環境保全：環境汚染の少ないエネルギー源への転換、汚染防止技術の開発と導入、エネルギー節約型産業への転換など。

(c) 安定供給の確保：他国間協定による資源開発、新エネルギー源の導入、国内資源の再開発と再利用など。

以上のような諸事項を満足させるエネルギー開発の具体例としては、化石燃料の探査および生産技術の再開発、原子力の安全利用、石炭のガス化や液化などの技術開発、太陽エネルギー及び地熱エネルギーの利用技術の開発、水素エネルギーの有効利用と一次エネルギー源との組み合せ技術の開発などがある。これらのうち水素エネルギーは太陽エネルギーなどの一次エネルギーとの有機的結合が工業的に可能になれば、大規模に発展する可能性がある。

もし、海水から製造された水素を燃料として使用する

と、燃焼に際して原理的には水が発生するのみで、環境保全に極めて有効である。また、海水から水素を製造するのに太陽熱によることができれば、前述(b), (c)の要請事項を理想的に満足することになる。水素はこのほかエネルギー貯蔵に極めて適切である。すなわち原子力発電や火力発電では負荷変動に応じて出力を調整することが容易ではなく、一般に定出力運転が行われる。したがってこれら発電ではオフピーク電力の利用、貯蔵の方法を講じておくことが必要である。揚水発電がこれらの目的を満足させるが、わが国においては地形的および地域的な制限が大きい。したがって水電解によって水素を製造し、それを貯蔵する方法は、最もすぐれた余剰電力の貯蔵法ということができる。さらに水素をパイプラインで輸送すると電力輸送よりも経済的かつ効率よく消費地に供給することができると試算されている。

したがって水素は二次エネルギーとしてすぐれた特徴をもち期待されているが、これを工業化するには解決すべき多くの問題点がある。すなわち水素の製造、精製、貯蔵、輸送などそれぞれの過程をいかに効率よく安全に進めるかに水素エネルギーシステムの成否がかかっている。

水素を精製、貯蔵及び輸送する方法で最も特色があり興味と関心がもたれている方法には金属水素化物の利用がある。この方法は、水素を気体や液体として貯蔵及び輸送する方法とは異なって種々の利点があり、今後の研

究が期待されている。

表1から明らかなように金属水素化物の水素密度は、気体水素に比べて約1,000倍である。すなわち1,000気圧に圧縮された気体水素に匹敵する。一般に金属水素化物の水素分解圧は低いので、金属水素化物として水素を貯蔵した場合には、必ずしも1,000気圧ポンベを必要とせず、また液体または固体水素として貯蔵する場合のように低温容器を必要としない。さらに金属水素化物の重量密度は表2に示すように小さく、現在の水素ポンベ方式よりも有利である。また水素ガスを一度金属水素化物として固形化し、つぎに熱分解させて得られる水素ガスは純度がよく、高純度の水素ガスとなる。

これらの利点からも金属水素化物が水素貯蔵用材料として脚光を浴びたのはけだし当然というべきである。

表1 水素密度の比較

気体水素(N.T.P.)	$5.4 \times 10^{19}$ 原子/cm <sup>3</sup>
-196°Cの液体水素	$4.2 \times 10^{22}$
-269°Cの固体水素	$5.3 \times 10^{22}$
TiH <sub>2</sub>	$9.1 \times 10^{22}$
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6.7</sub>	$7.6 \times 10^{22}$
ZrH <sub>2</sub>	$7.3 \times 10^{22}$

表2 7m<sup>3</sup>の水素の貯蔵に必要な重量と容積

気体水素	$\begin{cases} \text{ポンベ} & 55\text{kg} \\ \text{水素ガス} & 0.6\text{kg} \end{cases}$	
液体水素	$0.6\text{kg}$	9ℓ
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6.7</sub>	46kg	4.8ℓ
LaH <sub>3</sub>	30kg	4.5ℓ
TiH <sub>2</sub>	16kg	4.2ℓ
VH <sub>2</sub>	17kg	7.8ℓ
MgH <sub>2</sub>	8kg	5.5ℓ

## 2. 水素貯蔵の原理

水素はI族やII族の金属元素と一般に食塩型の結晶を形成し、H<sup>+</sup>イオンとして安定な化合物を構成する。III～V族の遷移金属とはH<sup>+</sup>からH<sup>+</sup>の中間的な特性で結合し、金属水素化物を形成し、これら金属中には多量の水素が貯蔵される。これら金属元素と結合している水素は、金属元素との結合力が弱いので加熱されると比較的容易に金属から放出される。VI～VII族の遷移金属はH<sup>+</sup>イオンとして水素を固溶し、Pdを除いて金属水素化物を容易には形成せず、したがってこれら金属元素の水素貯蔵能は小さい。

一般に少量の水素は金属中に固溶水素として貯蔵され、水素量の増大にともなって、金属中において水素は金属原子と結合して金属水素化物を形成する。したがって本

研究においては、固溶水素量を左右する因子を解明するため、まずニオブ中における水素の固溶度を増大させる添加元素の効果を次章において報告する。

さらに金属水素化物として水素を貯蔵するFeTiやMg系合金についての研究成果を第4章において報告する。

## 3. ニオブ合金の水素固溶度に関する研究

格子間位置に固溶する水素と不純物原子との相互作用は固溶水素と水素ガスや固溶水素と金属水素化物相中の水素との間の熱力学的な平衡関係に変化をもたらすことが知られている。その結果、固溶水素量が著しく変化するなどこの分野の研究には基礎的にも実用的にも多大な関心がもたれている。

本研究では、水素を発熱的に多量に固溶し、かつ水素化物形成金属であるニオブに着目し、ニオブに固溶した水素と不純物原子として添加された置換型溶質原子との相互作用とその機構の解明を試みた。

### 3-1. ニオブの水素固溶度におよぼす置換型溶質原子の添加効果

本研究では、置換型溶質原子としてバナジウム(V)、モリブデン(Mo)およびタンタル(Ta)を少量(5%以下)添加した場合のニオブの水素化物と平衡する水素固溶度の変化を求めた。

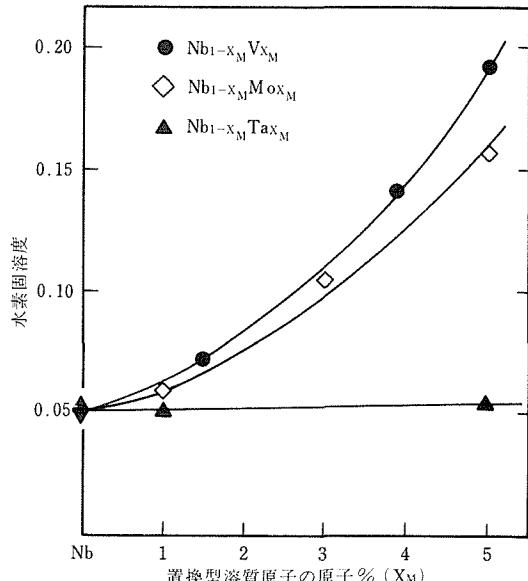


図1 Nb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>V<sub>x</sub>, Nb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>x</sub> および Nb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Ta<sub>x</sub> 合金における室温での水素固溶度の置換型溶質原子濃度依存性

その結果、図1に示されるようにバナジウムおよびモリブデンの添加はニオブの水素固溶度の著しい増加をもたらし、他方タンタルの添加はニオブの水素固溶度に殆んど影響を与えないことを見い出した。バナジウムある

いはモリブデンを添加した結果は、これらの置換溶質原子と水素との間の強い引力的相互作用によるものであると解釈された。すなわち、バナジウムやモリブデンを添加した場合にはニオブに固溶した水素にとっては水素化物相に比較して相対的に固溶体相が安定な状態であることを示している。さらに、この効果は表3に示されている置換型溶質原子とニオブの原子半径の違いによって引き起されたことを示した。すなわち、ニオブに比較して小さい原子半径のバナジウムやモリブデンはその周りの格子間位置に水素を引きつけた状態（トラップ状態）がニオブのなかで安定であり、その結果として水素固溶度が増加する。一方、タンタルの原子半径はニオブのそれとはほぼ等しいためにこのような効果があまり期待されない。

表3 ニオブと添加元素（置換型溶質原子）の原子半径

	原子半径 (Å)	
	本実験で得た値	純金属の格子常数から計算した値
Nb	1.430	1.428
V	1.322	1.313
Mo	1.355	1.363
Ta	1.432	1.432

この結果は、水素のトラップ効果を引き起す原子半径が異なる置換型溶質原子の添加が水素固溶度の調節にとって有効であることを示している。

### 3-2. ニオブ中の侵入型固溶水素と置換型溶質原子との相互作用

#### —— X 線回折線の解析 ——

ニオブの水素固溶度の増加をもたらす水素と置換型溶質原子との相互作用とその機構を明らかにしようと試みた。固溶水素は外部応力や残留歪などと相互作用することがしばしば報告されていることから、この研究において、とくに重視したことは置換型溶質原子によって生じる歪の役割であった。実際、ニオブに比較して原子半径の小さなバナジウムやモリブデンは水素と強い引力的相互作用することを水素固溶度の結果は示唆している。実験では、X線回折線の半価幅を測定し、置換型溶質原子や水素の添加にともなう内部歪の変化を明らかにした。

その結果、ニオブにバナジウムやモリブデンを添加することによって著しい拡がりを示したX線回折線は水素の添加によって減少し、水素濃度が置換型溶質原子濃度にはほぼ等しい場合に最も尖鋭化した。一方、タンタルの添加はX線回折線に拡がりを殆んど引き起さないばかりでなく、水素の添加による回折線の半価幅の減少も認められなかった。図2にはニオブ・水素合金での固溶体相の(110)回折線の回折角( $2\theta$ )と半価幅を水素濃度の

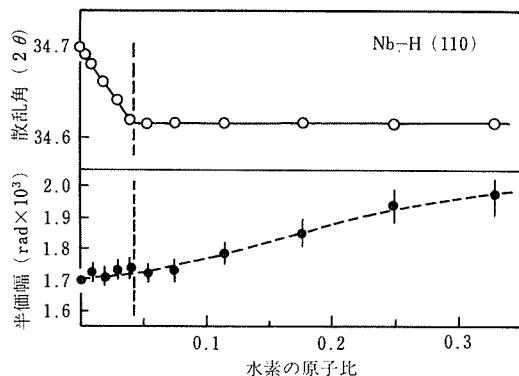


図2  $\text{NbH}_x$  合金における(110)回折線の半価幅と最大強度での散乱角( $2\theta$ )。室温で  $\text{CuK}_\beta$  線によって観測された。縦の点線は、固溶度を示している。

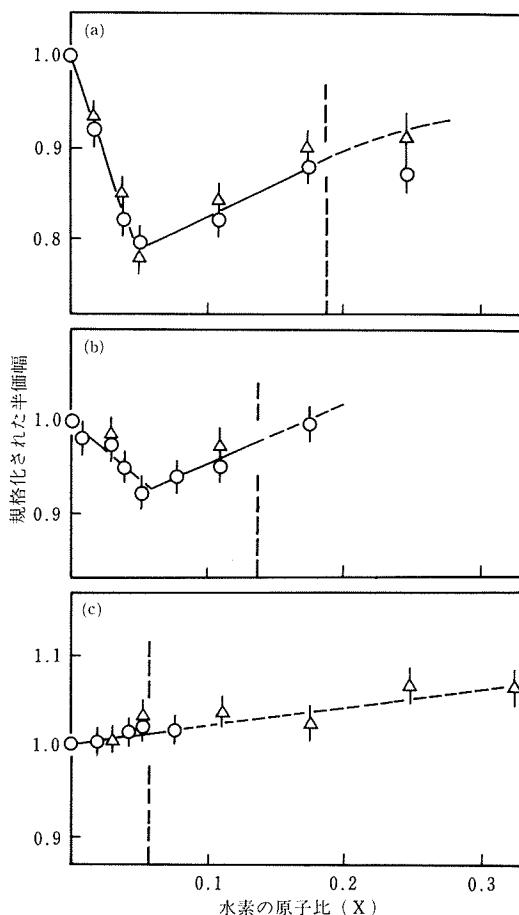


図3 室温での  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\Delta$ ) および  $\text{CuK}_\beta$  ( $\circ$ ) 線による(110)回折線の半価幅の水素濃度依存性。(a)  $\text{Nb}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{H}_x$ , (b)  $\text{Nb}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{H}_x$  および (c)  $\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{H}_x$  合金。縦の点線はそれぞれの合金の水素固溶度を示している。

函数として示してある。図から明らかなようにニオブでは回折角は水素化物相の折出が始まるまで水素濃度の増加にともなう格子常数の増加によって減少する。ところが一方、半価幅は二相共存（固溶体相と水素化物相）の領域を除くとほとんど変化しない。

図3には、ニオブにそれぞれバナジウム(a)、モリブデン(b)およびタンタル(c)を5%添加したニオブ合金での固溶体相の(110)回折線の半価幅の水素濃度依存性が示してある。バナジウムやモリブデンを含む合金では半価幅が水素の添加によって急激に減少し、水素濃度がほゞ5% ( $X=0.05$ ) で極小を示していることが図より明らかである。ニオブにバナジウムやモリブデンが固溶すると格子が収縮する。一方、格子間位置に固溶する水素は格子の膨張を引き起す。表4にはこれらの固溶原子の原子体積、 $\Omega_M$  と固溶によって生じる歪、 $\Omega_{S(M)}$  (置換型溶質原子については、 $\Omega_{S(M)} = (\Omega_M - \Omega_{Nb}) / \Omega_{Nb}$  : 水素原子については、 $\Omega_{S(H)} = \Omega_H / \Omega_{Nb}$ ) を格子常数の添加元素濃度依存性より求めて示した。

表4 ニオブとニオブ中に固溶したバナジウム、モリブデン、タンタルおよび水素の原子体積 ( $\Omega_M$ ) とそれらによって生じる歪 ( $\Omega_{S(M)}$ )。

	Nb	V	Mo	Ta	H
$\Omega_M$ ( $\text{\AA}^3$ )	18.01	14.23	15.32	18.08	2.92
$\Omega_{S(M)}$	0	-0.210	-0.149	0.004	0.162

M : Nb, V, Mo, Ta, H

この表より明らかなように、水素とバナジウムおよび水素とモリブデンではその歪は大きさではほゞ等しく極性が反対である。したがって、水素とこれらの置換型溶質原子との間の引力的相互作用（トラップ）の原因は、水素とバナジウムあるいはモリブデン原子とのペア（対）の形成が内部歪の緩和を引き起し、歪エネルギーで有利となるためであると解釈される。

さらに、バナジウムやモリブデン原子が1個の水素原子をトラップする時に半価幅は極小を示すとして導いた理論式からトラップ状態の束縛エネルギーを求めるときバナジウムでは0.15eV、モリブデンでは約0.09eVの値を得た。モリブデンを含む合金については水素の長範囲拡散での活性化エネルギーの測定から、この束縛エネルギーとして $0.07 \pm 0.04$ eVを得た。この値は半価幅の理論的な解釈から求めた値と妥当な一致を示している。

これらの諸結果により、ニオブ中における水素と置換型溶質原子との相互作用はこれらの固溶原子によって生じる歪が主要な原因であることを明らかにした。

### 3-3. ニオブ中の侵入型固溶水素と置換型溶質バナジウム原子との相互作用

——核磁気共鳴での研究——

侵入型水素と置換型溶質原子との相互作用の機構やそれらの原子の微視的な環境の変化を深く解明するために核磁気共鳴測定による研究を行った。とくに置換型溶質原子がバナジウムの場合には全ての構成原子について独立な情報が得られるこことにおいてX線回折実験に較べて核磁気共鳴実験が有利である。

その結果を要約すると、まず図4に示されるようにバナジウムの固溶によって顕著な拡がりを起こしたニオブの共鳴線幅は水素の添加によって急激に減少するが、水素濃度がバナジウム濃度を越すと殆んど変化しなかった。図5、6に示されるように水素添加にともなうバナジウムのナイト・シフトの増加の割合は水素濃度がバナジウム濃度以下では異常に大きく、それ以上では小さかった。さらに、水素原子の共鳴線幅の温度依存性から、水素原子が純ニオブ中に比較して低温度領域まで、はげしく運動していることが明らかになった。

これらの結果は、バナジウムの固溶によって生じる内部歪がバナジウムと水素との相互作用の主要な要因であるという解釈を裏付けるものである。図7に示すように、水素原子がバナジウムの周りの四面体格子間位置を占有、すなわち、バナジウム・水素対（ペア）を形成すると見

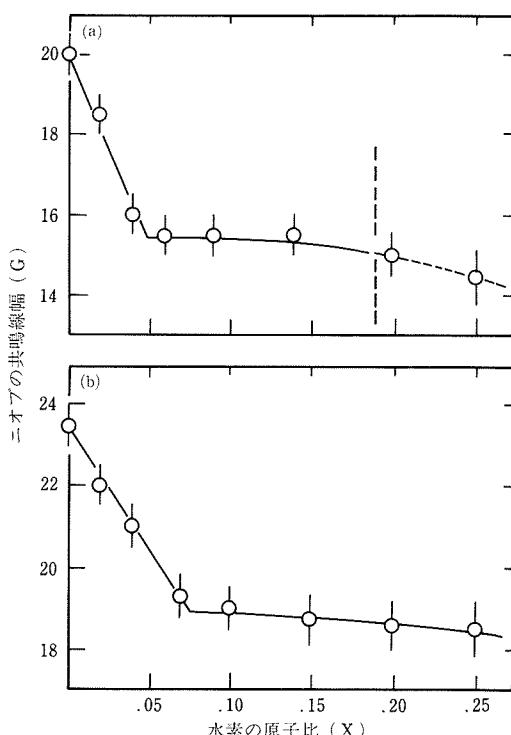


図4 (a)  $\text{Nb}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{H}_x$  と (b)  $\text{Nb}_{0.92}\text{V}_{0.08}\text{H}_x$  合金におけるニオブの共鳴線幅の水素濃度依存性。室温で 10.407MHz の周波数で観測された。(a)での縦の点線は固溶度を示している。

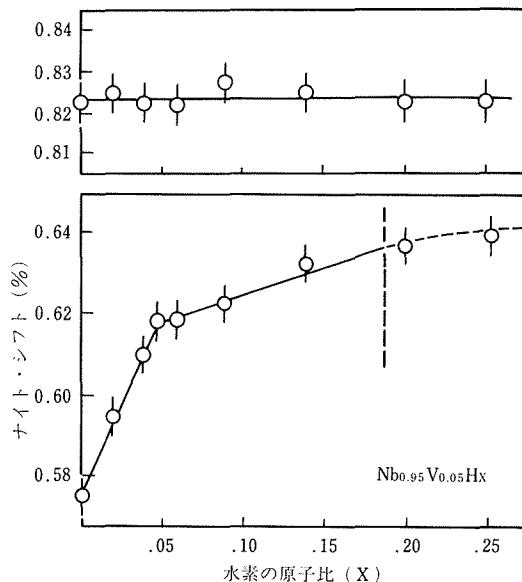


図5 Nb<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>H<sub>x</sub> 合金における室温でのバナジウムのナイト・シフトの水素濃度依存性。

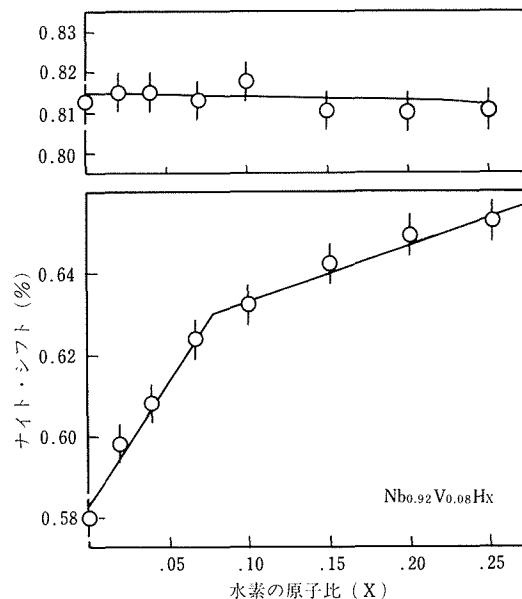


図6 Nb<sub>0.92</sub>V<sub>0.08</sub>H<sub>x</sub> 合金における室温でのバナジウムのナイト・シフトの水素濃度依存性。

掛上バナジウムの原子半径が増加するために、ニオブ母格子の原子配列の乱れが少くなる。そのためにニオブの共鳴線幅が減少すると解釈される。また、バナジウムのナイト・シフトの変化も水素原子がバナジウム原子にすぐ隣接した格子間位置を占有するために、水素原子の電子によってバナジウム原子核の位置での電子密度が急激

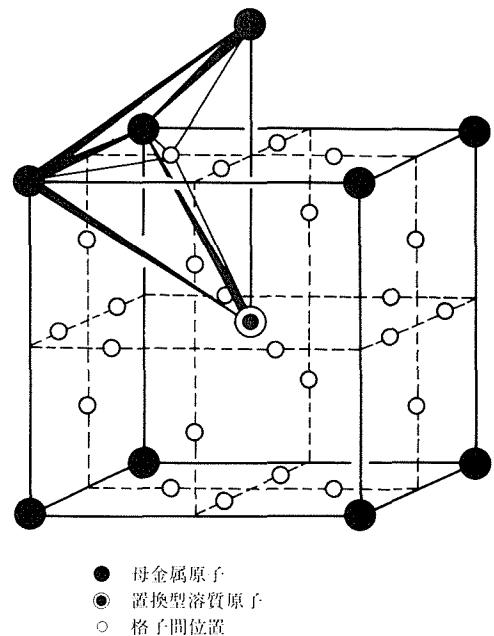


図7 置換型溶質原子を単位胞の中心に置いた b.c.c. 構造での四面体格子間位置。

に変化することによって説明される。さらに、水素原子の役割については、ペアの幾何学的関係(図7参照)からバナジウム原子の周囲にある24個のサイト間を格子振動に近いジャンプ頻度で移動し、バナジウムの周りのニオブの原子配列の歪を平均として緩和するのに寄与していると解釈される。

#### 4. 金属水素化物を利用した水素貯蔵

##### 4-1. FeTiの水素貯蔵特性

本研究においては、水素貯蔵用合金として実用化が有望されている金属間化合物FeTiおよびそれに関連した合金ならびにMg合金を研究の対象にした。この中でFeTiの水素貯蔵特性における熱処理、水素の吸収・放出の繰り返し処理、粒度および添加元素の影響に関する研究についてはかなりの成果が得られたので、それについて主に報告する。

金属間化合物FeTiはCsCl構造を有しており、その組成範囲は約49.5~52.5at. %Tiと狭い。この金属間化合物が優れた水素貯蔵特性を有していることをReillyとWiswallが報告している。それが安価で実用化に適していることもある。多くの研究者がFeTiを研究の対象にしてきている。

図8および図9に本研究で使用したFeTiの水素吸収等温曲線および水素解離等温曲線をそれぞれ示している。試料はアーカ溶解により作製した。これらの図から明ら

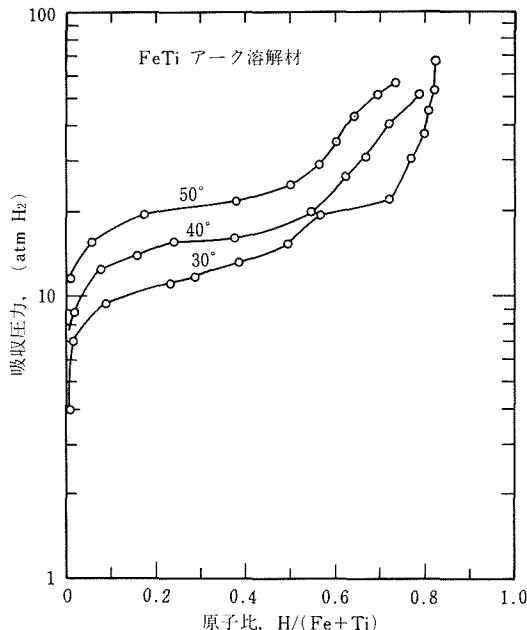


図8 FeTi-H系の圧力-組成吸収等温曲線

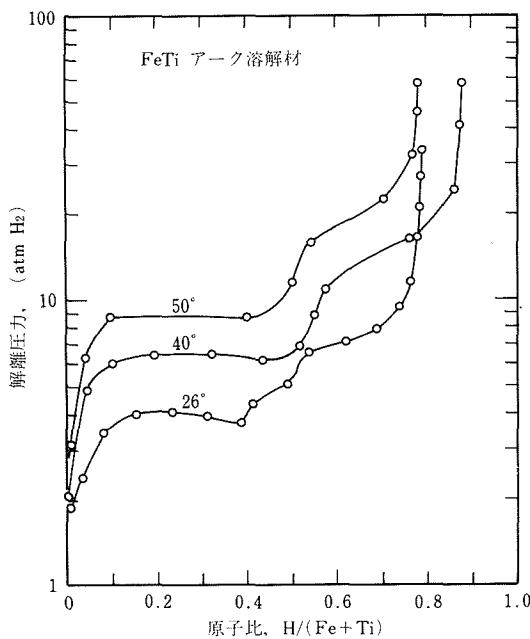


図9 FeTi-H系の圧力-組成解離等温曲線

かなように、FeTiは室温で水素圧力を変化させることにより多量の水素を吸収および放出することができる。FeTiは水素と反応することにより約FeTiH組成の $\beta$ 水素化物と約FeTiH<sub>2</sub>組成の $\gamma$ 水素化物を形成する。図8の吸収等温曲線では明瞭ではないが、図9の解離等温

曲線においては2つのプラトーが認められる。低圧力側のプラトーは $\alpha$ 固溶体相と $\beta$ 水素化物相の共存に基づくものであり、高圧力側のプラトーは $\beta$ 相と $\gamma$ 相の共存に基づくものである。

FeTiを水素貯蔵材として実用化する際に問題になる点は主に二つある。その一つは図8から明らかなように水素化物を形成するための平衡圧力がかなり高いことである。その圧力を下げるためにはより安定な水素化物にする。すなわち解離平衡圧を柔らかの方法で下げる必要がある。第二の点は最初の水素化が困難であることである。すなわち水素化するためには、まず水素との活性化を高める必要があり、粉碎後水素雰囲気中で200°C~400°Cに加熱するような処理が必要である。そのような処理は、多量に使用する際に困難になる。これらの問題点を改良することを本研究の目的の一つとし、FeTiの組成を変化させたり、第三元素を添加した場合の水素貯蔵特性の変化を検討した。また、FeTiを実用する際に問題となると思われる点、すなわちFeTiの水素貯蔵特性におよぼす熱処理、粒度及び水素の吸収・放出の繰り返し処理の影響に関する研究を併せて行った。

#### 4-2. FeTiの水素貯蔵特性におよぼす粒度、熱処理及び貯蔵・放出サイクルの効果

FeTiの水素貯蔵特性におよぼす粒度の影響を調べた結果の一例を図10に示す。試料はアーキ溶解後1,100°Cで30時間、1,000°Cで50時間焼純した。この試料を100~150メッシュ(-100+150メッシュ)及び325メッシュ

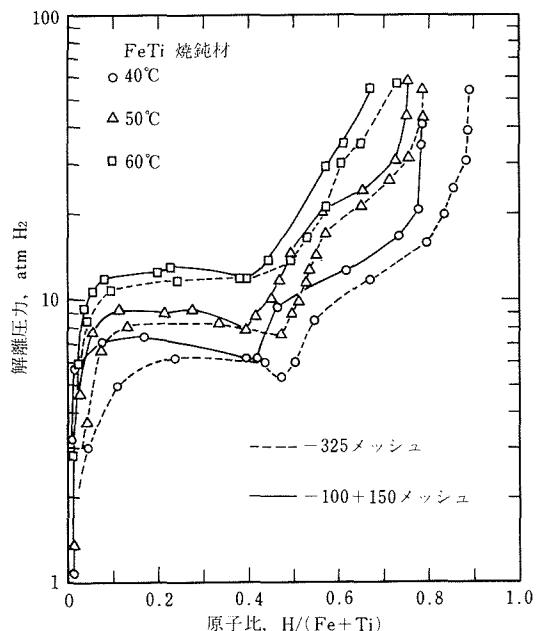


図10 FeTi-H系の圧力-組成解離等温曲線におよぼす粒度依存性。

以下に空気中で粉碎し、活性化処理してから水素放出特性を測定した。325 メッシュ以下の試料は 50atm の水素雰囲気中で 200°C に加熱後徐冷することにより活性化したが、100~150 メッシュの試料を活性化するためには 50 atm の水素雰囲気中 350°C まで加熱後徐冷しなければならなかった。それぞれの等温曲線は 25°C で 60atm の水素中においてほぼ平衡になるまで吸収させたのちに得られた。この図から明らかなように同一の温度と濃度において水素分解平衡圧を比較すると、325 メッシュ以下の試料のそれは 100~150 メッシュの試料のそれに比較してやや低い。また、25°C における水素貯蔵量は 325 メッシュ以下の試料の方が多くなっている。以上のような粒度依存性は水素の吸収・放出の繰り返し回数が多くなると認められなくなつた。水素の吸収・放出を 20 回繰り返すと、水素と反応する前に 100~150 メッシュであった試料の約 30% が 150 メッシュ以下になり、325 メッシュ以下に微細化したものは 10% あった。

次に、FeTi の水素貯蔵特性における焼純効果について検討した結果について述べる。図 9 に示している結果はアーカ溶解後焼純することなしに 325 メッシュ以下に粉碎した試料の結果である。図 9 と 10 との比較から明らかなように FeTi の場合には顕著な焼純の効果は認められない。一方、FeTi の化学量論的組成から Ti 側に組成がずれた試料においては著しい焼純効果が認められた。図 11 と 12 にその典型的な例を示している。図 11 はアーカ溶解後水冷鉄坩堝中で急冷した試料の水素解離等温

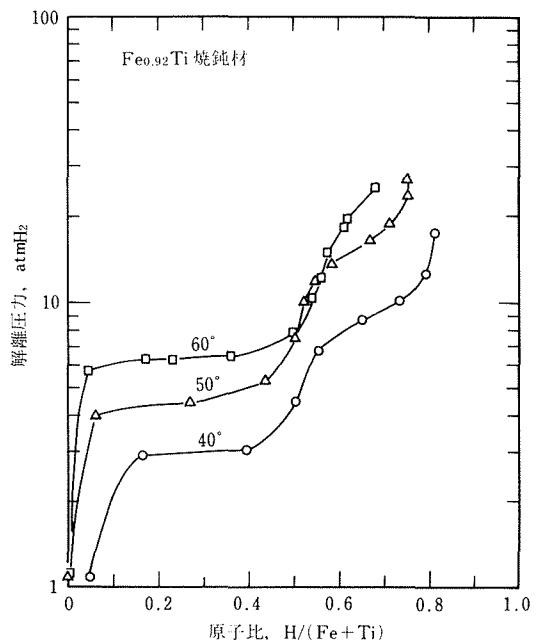


図 12 Fe<sub>0.92</sub>Ti-H 系の圧力-組成解離等温曲線。溶解後焼純された試料。

曲線を示しており、図 12 はアーカ溶解後 1,100°C で 30 時間、1,000°C で 50 時間真空焼純した試料の水素解離等温曲線を示している。図 11 と 12 の比較から明らかなように、焼純処理によりプラトーが認められるようになる。この現象は FeTi 相中の Ti 濃度の不均一が焼純処理により均一になるとすれば説明できる。FeTi 相中の水素化物の水素解離平衡圧は Ti 濃度に著しく依存している。したがって、溶解後急冷すると FeTi 相中に Ti 濃度の不均一が生じ、形成される水素化物の水素解離平衡圧が場所により異なってくるためプラトーは生じなくなる。

次に、FeTi の水素貯蔵特性における水素の吸収・放出の繰り返しの影響について検討した結果を以下に述べる。図 13 は 40°C における水素の吸収・放出の繰り返しに伴う水素の吸収および解離等温曲線の変化を示している。図中の数字は処理の順序を示しており、たとえば 200 回目の処理は吸収・放出の回数でいえば 100 回に相当する。40°C における各吸収過程の後に試料は 25°C まで冷却され、吸収量が平均値になるまで保持してから 40°C における放出特性を測定した。そのため、水素放出開始における組成では 40°C での水素吸収終了時の組成よりも増大している。この図から明らかなように、水素の吸収・放出の繰り返し回数が少いときは繰り返し処理ごとに吸収量が増大している。しかし 199 回目の処理における水素解離等温曲線及び 200 回目の処理における水素吸収等温曲線から明らかなように、吸収・放出の繰り返し回数が多くなると逆に水素貯蔵量は減少している。これは高

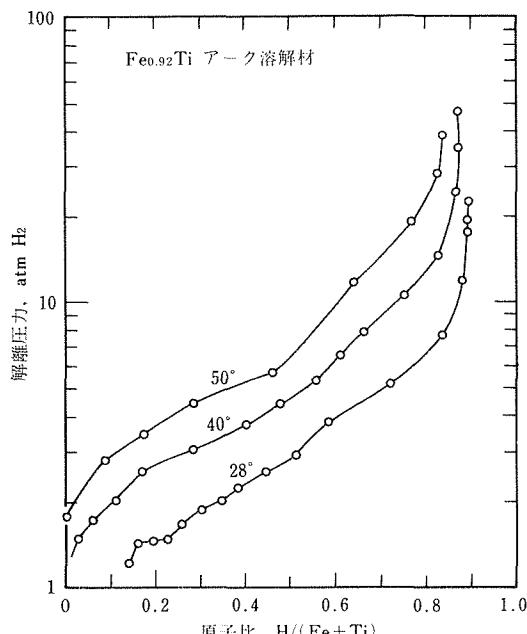


図 11 Fe<sub>0.92</sub>Ti-H 系の圧力-組成解離等温曲線。溶解後急冷された試料。

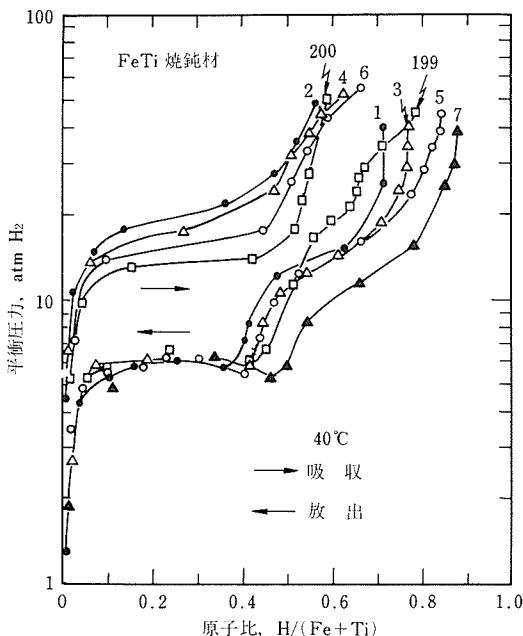


図13 Fe-Ti-H系の圧力-組成等温曲線。図中の数字は処理の順序を示している。

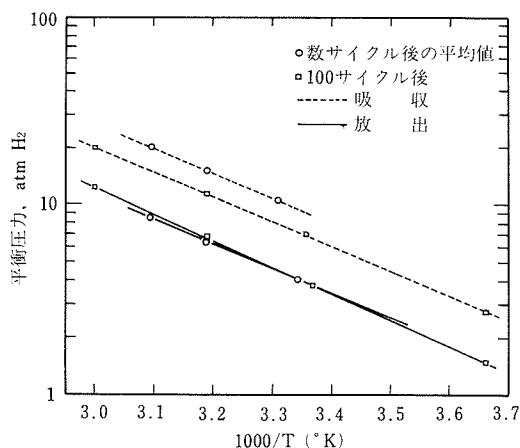


図14 FeTiH<sub>0.6</sub>における平衡吸収圧及び解離圧と温度の逆数との関係。

濃度側のプラトーが消失していくことに起因している。一方、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の共存に基づく低濃度側のプラトーは水素の吸収・放出を繰り返しても消失しておらず、また放出時のプラトー圧力は繰り返し数に依存していない。この点は $\beta$ 相の形成に関する熱力学的パラメーターを求めてみるとより明瞭になる。図14は水素の吸収・放出を数回および100回繰り返した試料のFeTiH<sub>0.6</sub>の組成(低濃度側のプラトー領域)における水素平衡圧と温度の逆数の関係を示している。いずれの場合も直線的関係が認められるから、Van't Hoffの式：

$$\ln P = A/T + B,$$

が成り立つ。ここにA、Bは常数、Tは絶対温度である。この式を利用して $\beta$ 相形成のためのエンタルピー及びエントロピーの変化を求めてみると表5のようになる。この結果から明らかなように、 $\beta$ 相の形成に関する熱力学的パラメーターは、水素の吸収と放出を繰り返してもほとんど変化しないことが分かる。水素の吸収・放出を繰り返すと $\gamma$ 相が形成し難くなり、水素貯蔵量が減少する現象は以上に述べた化学量論的組成からずれた試料においても認められた。図15にその典型的な例を示す。この図は52at.%Tiを含有するFe-Ti相(FeTi<sub>1.08</sub>)について水素の吸収・放出の繰り返し処理に伴う水素解離等温曲線の変化を示している。繰り返し数が約100回までは高圧側のプラトー領域の減少に基づく水素貯蔵量の減少が認められる。繰り返し数が100回以上になればもはや水素貯蔵量の減少は認められず、また低圧側のプラトーは繰り返し回数の依存性が認められない。したがって、繰り返しによる高圧側プラトー領域の減少、すなわち $\gamma$ 相が形成し難くなるのは酸化に基づくものではないことが

表5  $\beta$ 水素化物形成のための水素1molあたりのエンタルピー及びエントロピーの変化

処理		$-\Delta H$ (kJ/mol)	$-\Delta S$ (J/mol K)
100回サイクル後	吸 収	24.9	99.6
	放 出	26.4	100
数回サイクル後	吸 収	25.0	102
	放 出	25.4	96.2

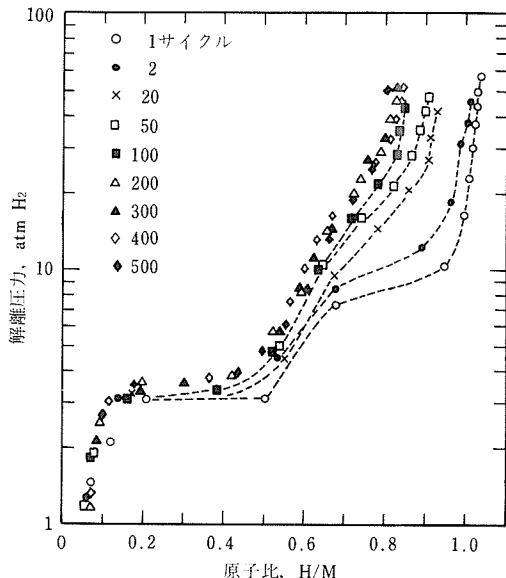


図15 40°Cでの水素の吸収・放出の繰り返しに伴うFeTi<sub>1.08</sub>-H系の圧力-組成解離等温曲線の変化。

分る。

Reilly と Wiswall によれば  $\text{FeTi}$ ,  $\beta$  水素化物 ( $\text{FeTiH}$  の組成) 及び  $\gamma$  水素化物 ( $\text{FeTiH}_{1.93}$  の組成) の密度はそれぞれ  $6.50$ ,  $5.88$  及び  $5.47 \text{ g/cm}^3$  である。すなわち,  $\text{FeTi}$  が水素と反応して  $\beta$  相を形成すると約  $10.5\%$ ,  $\gamma$  相を形成すると約  $18.8\%$  体積が増大する。したがって、これらの水素化物が表面などから不均一に形成すると大きな内部応力が発生する。この内部応力の一部は塑性変形によって、また一部は亀裂の発生によって緩和されると考えられる。本研究においても、水素の吸収・放出を繰り返すと試料の X 線回折幅が著しく増大することから、転位密度が増大していることが推察できた。また、その繰り返し処理により試料の微細化が確認された。水素化物の形成あるいは分解過程で高密度の転位が発生すると試料が硬化し、 $\beta$  相よりも水素濃度が高く、より体積変化が大きく不安定な  $\gamma$  水素化物が形成し難くなることは定性的に推察できる。

以上のことから  $\text{FeTi}$  を水素貯蔵用材料として室温で繰り返し使用する場合の有効水素貯蔵量は  $\beta$  相の組成、すなわち  $\text{H}/(\text{Fe} + \text{Ti})$  で約  $0.5$  になると見えるべきである。この量は水素貯蔵材として使用する場合に充分満足し得る値である。

#### 4-3. $\text{FeTi}$ の水素貯蔵特性におよぼす第三元素添加の影響

$\text{FeTi}$  中の Fe あるいは Ti の一部を他の第三元素で置換したり、 $\text{FeTi}$  の化学量論的組成から組成をずらした

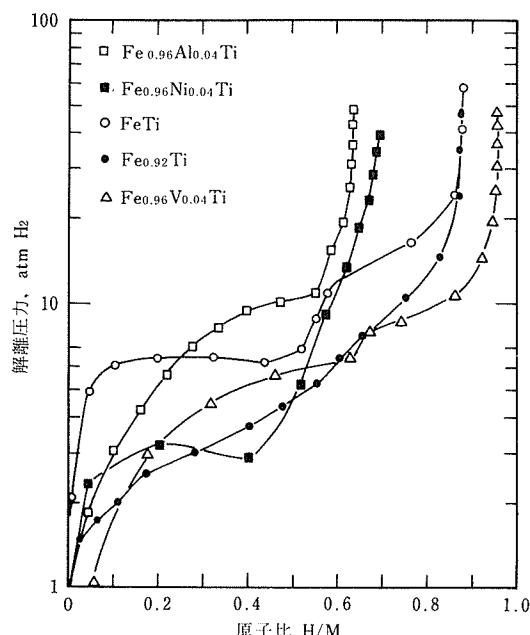


図16  $\text{FeTi}-\text{H}$  系及び  $\text{FeTi}$  基三元合金-H 系の  $40^\circ\text{C}$  における圧力-組成解離等温曲線。

場合の水素貯蔵特性の変化を検討した。図16にそれらの代表的な水素解離等温曲線を示している。この図から明らかなように  $\text{FeTi}$  中の Fe の 4 at. % を Ti を含めた他の元素で置換すると等温曲線が著しく変化することが分る。たとえば、添加元素が Ni の場合には低圧側のプラトー圧を著しく下げるが高圧側のプラトーは消滅させている。また添加元素が Al の場合には低圧側のプラトー圧を増大させ、しかも高圧側のプラトーを消滅させている。一方、添加元素が V の場合には  $\text{Fe}$  の一部を Ti で置き換えた場合には、全領域にわたって水素解離平衡圧を下げておりしかも水素貯蔵量を減少させていない。

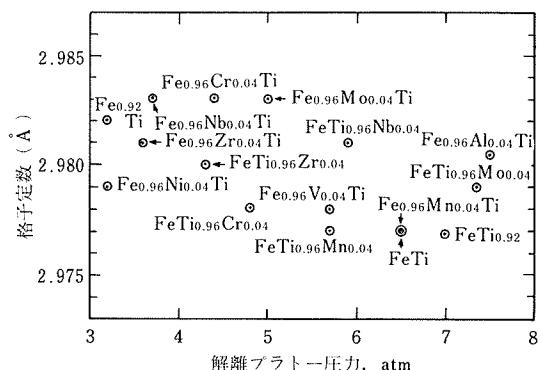


図17  $\text{FeTi}$  基合金の格子定数と  $40^\circ\text{C}$  における低圧側解離プラトー圧との関係。

図17は  $\text{FeTi}$  中の Fe あるいは Ti の各 4 at. % を他の元素で置換した合金の格子定数と低圧側の解離プラトー圧力(プラトーがない場合には  $\text{H}/\text{M} = 0.3$  における圧力)との関係を示している。この図から明らかなように格子定数と解離プラトー圧力との間には関連性が認められ、格子定数が大きいほどプラトー圧力が低下する傾向が認められる。また、Fe の一部を Fe 原子よりも原子半径の大きな元素で置換すると格子定数が増大する傾向が認められる。したがってこれらの元素は  $\text{CsCl}$  構造を有している  $\text{FeTi}$  相中の Fe の位置を占有して格子を拡張すると考えられる。

図18は各合金の格子定数と  $40^\circ\text{C}$  における水素吸収量との関係を示している。この図から明らかなように格子定数と水素吸収量との間には関連性が認められない。

水素貯蔵材として適しているのは水素貯蔵量が多く水素吸収圧力が低い、すなわち解離平衡圧が低い合金が好ましい。そのような見地に立って図17及び図18を見てみると、Fe の一部を Nb あるいは Ti で置換した合金などが好ましいことが分かる。

$\text{FeTi}$  を最初に水素化するには活性化処理が必要であることを先に述べたが、活性化処理することなしに水素化することができれば実用化する上で非常に便利である。

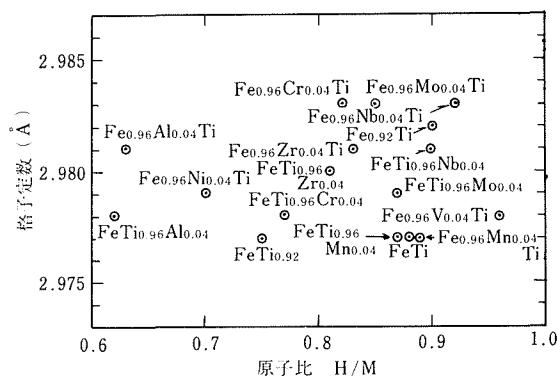


図18 FeTi 基合金の格子定数と40°Cにおける水素貯蔵量との関係。

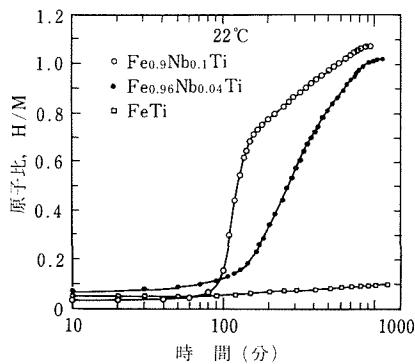


図19  $\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{Ti}$  及び  $\text{FeTi}$  の22°Cにおける水素吸収曲線。

本研究において  $\text{FeTi}$  中の  $\text{Fe}$  の一部を  $\text{Nb}$  で置換することなしに水素化することを見い出した。図19にその典型的な例を示している。この図は各合金を空気中で325メッシュ以下に粉碎したのち、22°Cで60atmの水素雰囲気に保持した場合の水素吸収量と時間の関係を示している。 $\text{Fe}$  の一部を  $\text{Nb}$  で置換した試料はある潜伏期間の後に水素化が始まることが分かる。またその水素化速度は  $\text{Nb}$  量が多いほど早くなっている。いずれの試料も一度水素化すれば、2回目からの水素化は潜伏期間なく、約10分間で完了するようになった。

#### 4-3. 水素貯蔵用Mg合金について

水素貯蔵用Mg合金として  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  及び  $\text{Mg}-\text{Y}$  合金などが優れていることがすでに報告されている。Mg合金の特長は  $\text{FeTi}$  や  $\text{LaNi}_5$  などの水素貯蔵用合金

よりも比重が小さく、単位重量あたりの水素貯蔵量が多いことである。したがって、Mg合金は自動車などに利用するが適していると考えられている。一方、Mg合金の短所としてMg合金の水素化物は安定であり、数気圧の水素解離平衡圧を得るために約300°Cに加熱しなければならない。したがってMg合金を利用するには約300°Cの廃熱などが自由に利用できるシステムにおいてのみ利用が可能であると考えられる。

本研究では、 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ などの水素化物をより不安定にする添加元素をさがし、より低い温度でより高い水素解離平衡圧を得ることを目的に研究している。この研究期間で問題になった点は、水素化物をより不安定にする元素を添加すると、水素貯蔵量が減少し、また組成の均一な合金が得難いことであった。したがってこの研究に関してはまだ十分な成果が得られておらず、本報告後も同じ目的をもって研究を継続している。

## 研究発表

### (口頭)

1. Nb-H合金の核磁気共鳴：松本、佐々木、日本金属学会秋期大会 50・10・2
2. ニオブ中の折出水素化物の成長機構：佐々木、天野、日本金属学会秋期大会 50・10・3
3. 非鉄材料における水素誘起脆性：佐々木、日本金属学会分科会シンポジウム 51・3・16
4. Nb-V, Nb-Mo 及び Nb-Ta合金中の水素固溶度と水素脆性：佐々木、天野、第2回金属中の水素に関する国際会議(パリ) 52・6・7
5.  $\text{FeTi}$  の水素吸収特性におよぼす熱処理の影響：天野、松本、佐々木、日本金属学会春期大会 53・4・4

### (誌上)

1. Interaction between Interstitial Hydrogen and Substitutional Solute Atoms in Solid Solution of Niobium-Base Ternary Alloys. T. Matsumoto, Y. Sasaki and M. Hihara. *J. Phys. Chem. Solids*, **36** (1975) 215.
2. Linewidth of  $^{93}\text{Nb}$  NMR Absorption Curve in  $\text{Nb}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{H}_x$ . T. Matsumoto, Y. Sasaki and T. Ito. *J. Phys. Soc. Japan* **39** (1975) 841.
3. 水素貯蔵用金属. 佐々木, 热処理, **16** (1976) 78.
4. Hydride Precipitation in Nb and Some Properties of NbH: H. K. Birnbaum, M. L. Grossbeck and M. Amano. *J. Less-common Metals*, **49** (1976) 357.
5. NMR Study of Interaction between Interstitial Hydrogen and Substitutional Vanadium Atoms in Niobium Metal. T. Matsumoto. *J. Phys. Soc. Japan*, **42** (1977) 1583.

# 粉鉄鉱石のガス還元に関する研究

指定研究

製鍊研究部

田中 稔, 尾沢正也, 神谷昂司

森中 功, 桜谷和之, 北原宣泰

大場 章, 郡司好喜, 武内丈児

有富敬芳, 檀 武弘, 中村博昭

清水治郎

工業化研究部

三井達郎, 高橋順次, 岩井良衛

佐久間信夫, 上平一茂, 小黒信高

昭和44年度～昭和52年度

## 要 約

現行製鉄法である高炉法は経済的にも、技術的にもきわめてすぐれた製鉄法として主流をなってきたが、近年原料炭の値上り、需給不安定に加えて環境問題に直面しその解決を迫られている。それらの問題解決のための対策技術の進歩には著しいものがあるが、一方原料炭に依存せず、幅広く多種類のエネルギーを利用でき、かつ環境問題の少ない製鉄法として直接還元法が注目されている。

直接還元法にもシャフト炉法、流動層法、レトルト法、回転炉法など多くの方法があるが、そのなかでもガスを還元剤とする方法ではシャフト炉法と流動層法が有力であると考えられている。日本ではシャフト炉法については操業実績の多いことなどの理由から、すでに国の大型プロジェクト研究として研究開発が進められている。一方流動層法については実用炉としてベネズエラで稼動中のHIB法、FIOR法も順調ではないと伝えられており、未解決の問題も残されている。シャフト炉法と比べて開発が遅れているのが現状である。

著者らは流動層法のいくつかの問題点を明らかにするために、まず基礎実験を行った。

第1は還元鉱の焼結の問題である。焼結を防止するために稀薄層を用いる微粉鉱の輸送層還元や粗粒（-1 mm）を用いる噴流層、流動層による還元を行い、高温（900°C）においても焼結することなく還元できることを示した。

第2は流動層内を上昇する気泡の問題である。大きな気泡による還元ガスのバイパスを防止するため流動層内に充填物を挿入して気泡の分散や還元に及ぼす影響について実験し、還元反応では気泡によるバイパスはほとんど影響のないことを明らかにした。

第3は多段化に必要な溢流管内鉱石流下の安定化の問題である。このためガラス製のモデルを用いて管内への流入ガス量を適当に保持すること、及びその制御条件を明らかにした。

第4は多室化するための分割板の問題である。段と室を併用することにより多槽化して効率の向上を図るために開口部に移動層をもつ分割板を開発し、その有効なことをコールドモデル実験によって明らかにした。

以上の基礎実験の結果に基づき内径25cm、生産量3 t/d（還元鉱換算）の高温加圧流動還元パイロットプラントを設計、製作し還元温度850～900°C、圧力8 atmの連続実験を行い、今まで流動層法で達成できなかった製品還元率（>95%）、ガス変換率（約23%）、生産性（約55 t/m<sup>3</sup>d）を得た。

## 1. 緒 言

格の昂騰と需給見通しの不安定に加えて、粉鉄鉱石の焼結工程などにおける環境問題に直面し、これらの問題解決を迫られている。その対策は技術的にも著しいものがあるが、一方エネルギーの安定確保と環境問題の少ない

現行製鉄法である高炉法は経済的、技術的にすぐれた方法であり長年主流を占めてきた。しかし近年原料炭価

製鉄法に対する関心が高まっている。

これらの背景の下に、原料炭のみに依存せずエネルギーの多様化に対応できて環境問題の少ない直接還元法が世界的に注目されてきた。直接還元法には多くの方法<sup>1)</sup>があり、それぞれ利点、欠点を有するので技術的検討とともにエネルギーへの対応性とその安定供給の可能性の有無が重要である。

現在、世界的にみて天然ガスを多量に生産する場所に直接還元プラントの発展が見られる。たとえばMidrex法、Purofer法などで代表されるシャフト炉法は400000t/年規模のプラントが米国、南米、西独で稼動している。HYL法で代表されるレトルト法も同程度規模のプラントが南米、インドネシアなどで稼動中であり、またHIB<sup>2)</sup>法、FIOR<sup>3)</sup>法<sup>4)</sup>で代表される流動層法はベネズエラで運転に入っている。日本においても日本鉄鋼協会を中心に検討がなされ将来の有力な直接還元法としてはシャフト炉法と流動層法であろうとの判断がなされた。その後シャフト炉法の操業実績の多い点などから、シャフト炉法の技術開発を目的として国の大型プロジェクト研究“高温還元ガスの利用による直接製鉄”が昭和48年から開始され現在に至っている。

以上述べたごとく流動還元法は有力な方法であるが現在もなお未解決の問題点も多く残されており、ベネズエラでの実規模での操業も順調でないといわれており詳細は明らかでなくシャフト炉法に比して実用化が遅れている現状である。このような背景において著者らは基礎研究としてこの方法の問題点である焼結、気泡の問題を検討するとともに多槽化の方法として必要な溢流管の安定化、分割板の開発を行った。さらにこれらの基礎研究の結果に基づき日産3t/dの高温加圧流動還元パイロットプラントを製作して実験し、良好な結果を得たので報告する。

## 2. 基 础 研 究

### 2. 1. 焼結防止に関する研究

流動還元法（通常の流動還元法は層下部のガス分散板によって層内へ均一にガスを導入しながら還元する方法）における大きな問題点の1つは鉄鉱石粒子の還元過程に起こる焼結現象である。この現象が起れば粒子の流動化は停止し操業不可能となる。この焼結は還元温度が高く、粒径が小になるほど生じ易い。したがってガス利用率と生産性の向上を要求される流動層還元法では高温還元（700°C以上）は絶対必要条件であるから、焼結防止の点から粗粒鉱を使用することがまず考えられ、微粉鉱の高温還元は非常に困難とされてきた。そこで著者らは粗粒鉱の高温還元としては噴流層還元（層下部は円錐形をなし、その頂部からガスを噴出させ高流速で粗粒を攪拌しながら還元する方法）、微粉鉱の高温還元としては輸送層還元

（微粉鉱をガス中に分散させ、高温ガスによって輸送しながら還元する方法）について実験し、還元挙動を検討した。

2. 1. 1. 微粉鉄鉱石の水素による輸送層還元  
 $44\mu\text{m}$ の微粉は比表面積が大きいために非常に焼結し易い上に均一分散が困難となり良好な流動化が得られない。そこで粒子の分散を図って粒子同志の接触を少なくできる輸送層を用いて高温還元を行った。輸送層プロセスについては、すでに粒状物質の空気輸送、燃焼ガスによる予熱、乾燥に用いられており、反応をともなうものでは、灯油の接触分解<sup>5)</sup>がある。鉱石の還元についても報告<sup>6)~8)</sup>があるが単一粒子の還元挙動を近似的に追跡したものであり給鉱量の影響に関する考慮がほとんどなされていない。

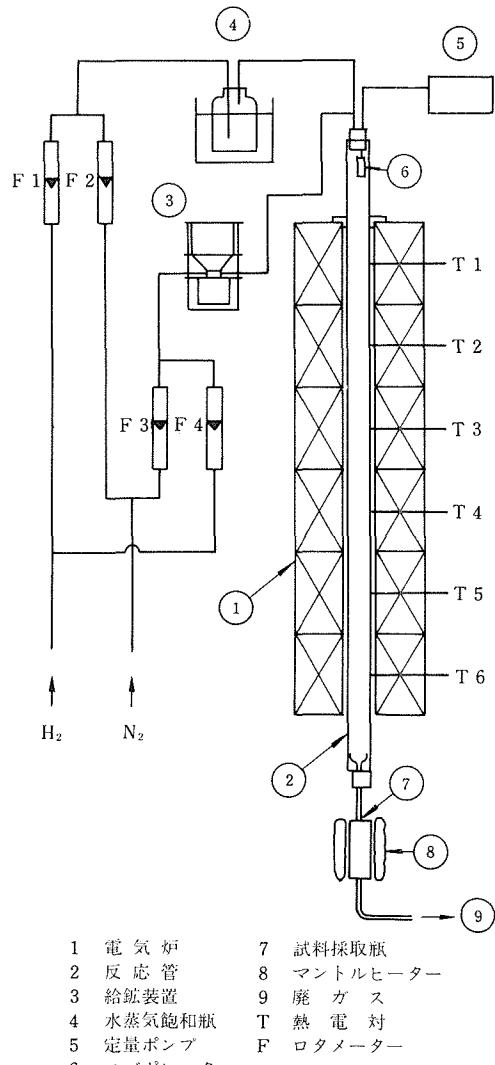


図1 輸送層還元装置

著者らは輸送管内における粒子の運動を検討するとともに微粉硫酸渣の還元について報告<sup>9)</sup>したが、さらに給鉱量を増したときの還元挙動について検討した。

### (1) 実験装置および方法

実験に用いたハマスレー鉱石の全鉄分は63.5%で粒径は約18μmであった。実験装置を図1に示す。反応管は内径30mmのSUS42ステンレス鋼製で6個の電気炉により加熱される。還元ガスとして水素ガスを使用し試料とガスを同一方向に流す下降法によって還元を行った。水素ガスへの水蒸気添加は飽和瓶に水素を通す方法と水の定量ポンプを用いたエバボレータを併用して行った。給鉱は振動を利用した気流輸送により0.2~20g/minの範囲で制御した。還元率は再酸化法により測定した。

### (2) 実験結果と考察

輸送層還元においては酸化鉄と水素は同一方向に流れるため還元によって生成する水蒸気の影響を強く受ける。したがって、ごく稀薄な輸送層について水蒸気分圧の影響をしらべ、つぎに給鉱速度S(g/min)とガス供給速度G(1/min)の比S/Gを変えた実験を行い検討した。

還元温度900°Cにおいて水蒸気分圧P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>(atm)を0~0.1まで変えたときの還元曲線を図2に示す。この実験にお

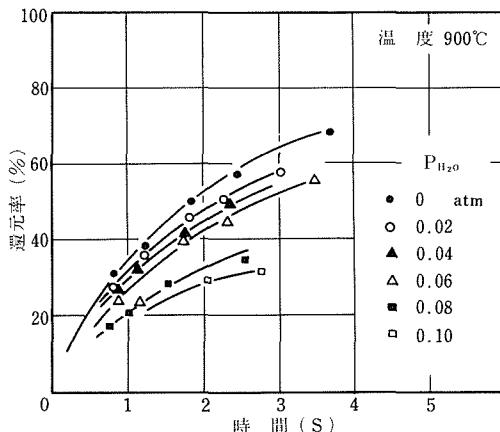


図2 900°Cにおける微粉赤鉄鉱石のH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O混合ガスによる還元曲線。

いては給鉱速度を0.3g/min以下とし、S/G<0.03としたため供給鉱石の還元による生成水蒸気の影響は実験誤差に対しほんと無視しうると考えられる。この図に見られるように微量の水蒸気添加の還元に及ぼす影響は著しく、P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=0.1atmにおいて還元速度はほぼ半減する。

微粉鉱の還元速度についてはN.J.Themelis<sup>4)</sup>らが指摘しているように粗粒とはかなり異った挙動が認められる。

著者らは還元機構の詳細には触れず、この図からR/(1-R) vs. tが直線関係を有することから見かけ上2次反応と

して解析を行った。すなわち、

$$R/(1-R) = kt$$

$$R: \text{還元率 } [-] \quad t: \text{時間 } [s]$$

$$k: \text{反応速度定数 } [s^{-1}]$$

温度700, 800, 900°CについてP<sub>H<sub>2</sub>O</sub>を変えて還元実験を行い、R/(1-R) vs. tについて整理して得た速度定数kをP<sub>H<sub>2</sub>O</sub>に対してプロットしたものを図3に示す。

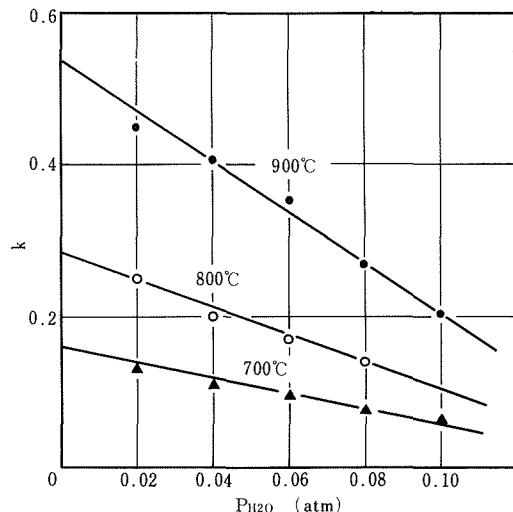


図3 水蒸気分圧P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>と反応速度定数kとの関係。

ここにみられるように速度定数はP<sub>H<sub>2</sub>O</sub>に対してほぼ直線的に減少し、おのおの

$$900^\circ\text{C}: k = 0.540 (1 - 6.20P_{H_2O})$$

$$800^\circ\text{C}: k = 0.285 (1 - 6.32P_{H_2O})$$

$$700^\circ\text{C}: k = 0.160 (1 - 6.44P_{H_2O})$$

とあらわされ、一般に

$$k = k_0 (1 - fP_{H_2O})$$

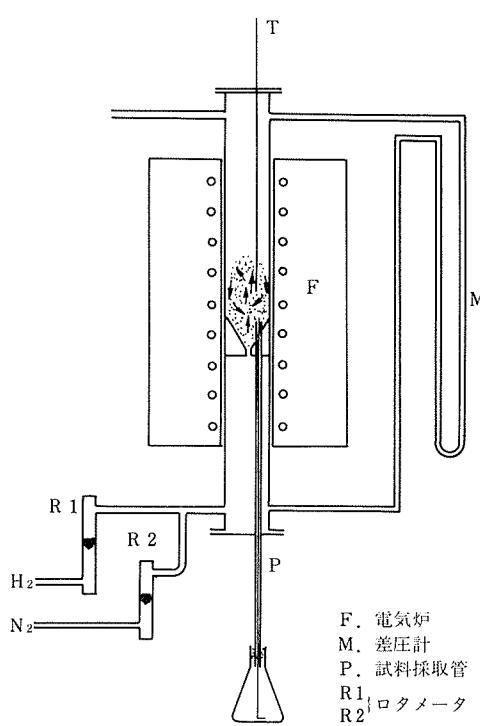
と記述できる。

ここで1/fはk=0におけるP<sub>H<sub>2</sub>O</sub>すなわちこの値でもはや還元の行われなくなる水蒸気分圧に対応するが、この値はFeO/Feの平衡水蒸気分圧と比較してかなり小さく、これは反応がきわめて短時間に行われたことが主な原因であると思われる。

つぎにP<sub>H<sub>2</sub>O</sub>を0~0.08atmまで変えたときの反応速度定数についてアレニウスプロットを試み、見掛けの活性化エネルギー5.52~5.73×10<sup>4</sup>J/molを得た。

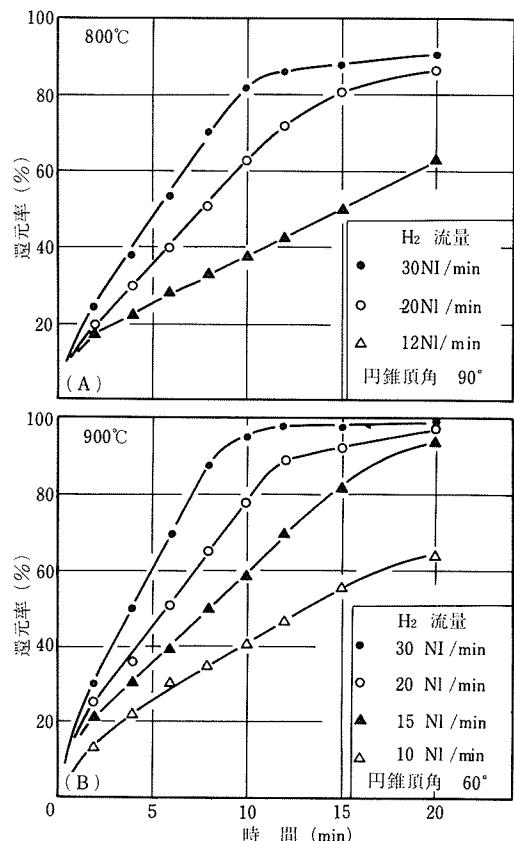
還元温度700, 800, 900°CにおいてS/Gを変えて行った実験から同一滞留時間につきS/G vs. Rをプロットし、さらにS/G=0, 0.1, 0.2, 0.3について還元曲線を求めた。その代表例として還元温度900°Cの場合を図4に示す。温度の低下とともに還元速度は下るが、





やかに進み、その後80%前後まで時間に対してほぼ直線的である。この流量範囲でいずれも焼結を生じなかった。流動還元において広範囲にわたり還元が時間に対して直線的に進行することは Ezz<sup>18)</sup> らにも同じような報告がある。この部分における還元速度をとてガス流量に対してプロットすると直線関係が得られ、還元速度が層内に供給される還元ガス量によって律速されることがわかった。

つぎに粒度、ガス流量を一定とし還元温度550~900°Cとして実験を行ったときの還元曲線を図8に示す。温度



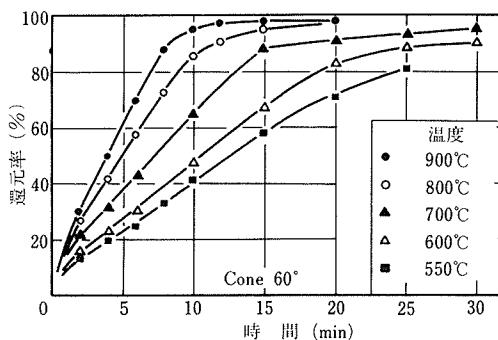
とともに還元速度は増大し、また到達還元率の点でも高温還元の有利さが認められた。通常報告されているような700°C付近における還元の停滞現象<sup>15)</sup> は本実験では認められなかった。

噴流層形式に関する円錐頂角の影響については異論<sup>16) 20) 21)</sup> があるが、円錐頂角を60°、90°と変えて行った還元実験では還元曲線に大きな差は認められなかった。

内径50mmの反応管について、下部のアタッチメントを取り換えて噴流層と流動層との還元曲線の比較をした例を図9に示す。図9(A)は800°C還元の場合であるが、ガス流量30Nl/minでは両者にはほとんど差がないが、12Nl/minでは流動層では少し焼結傾向があり還元の進行も噴流層に比して遅い。図9(B)は900°C還元の場合であるが、10Nl/minで流動層では焼結したが噴流層では焼結を生じなかった。

以上のように流動層では粒子の運動が十分でないため焼結を起すような低い流速条件でも噴流層では層内の攪拌が強いために焼結を生じなかった。しかし流速が高くなると両層とも差はなくなる傾向を示した。

噴流還元において鉱石粒度28~48メッシュ、16~28メ



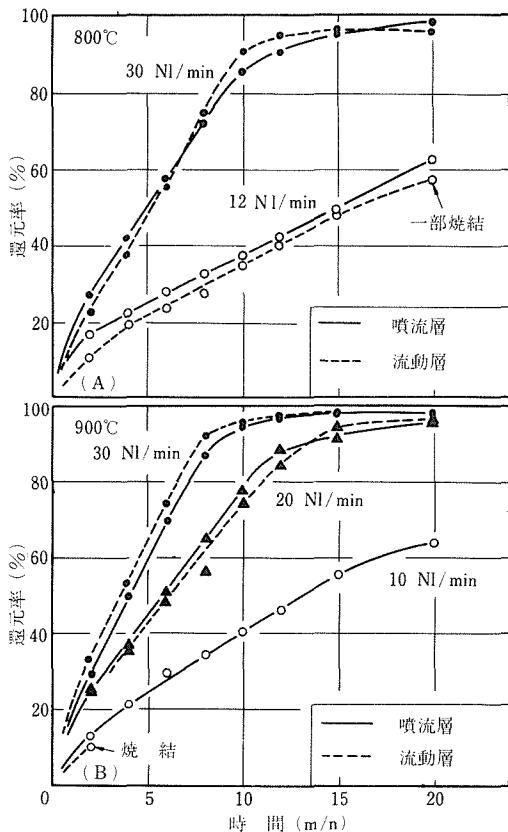


図9 噴流層と流動層の還元曲線の比較  
試料: 28~48メッシュ, インド鉄石

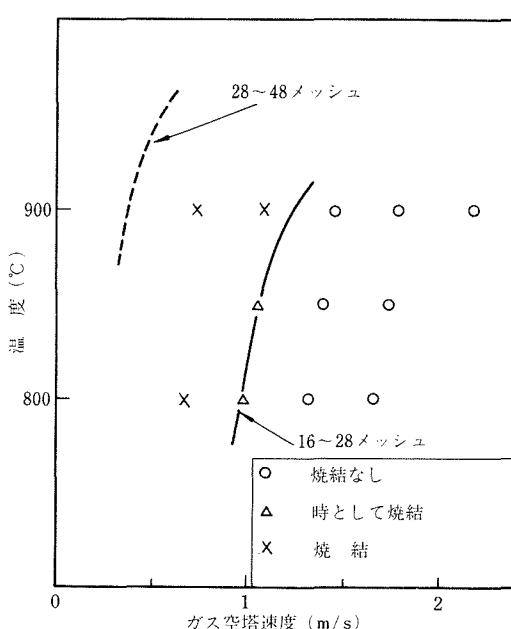


図10 噴流層還元における焼結発生の領域  
試料: インド鉄石

ッシュの各々について焼結発生の流速および温度条件を調べてみると図10のようになり、流速が模型実験で得た最小噴流化流速に近いことがわかった。

以上の実験によって粗粒鉄石を用いればガス流速を十分に大きくとることによって流動層、噴流層でも焼結トラブルなしに高温還元は可能であることが明らかになった。

## 2.2 流動還元における充填物の影響

流動層内の固体粒子の混合は主として、流動化ガスの気泡によって行われるため、気泡の役割は重要であるが、一方未反応のガスが大きい気泡となってそのまま、層内を通過し、ガス利用率を低下させることが避けられない。そこで流動層内に充填物を装入することにより、気泡の会合、成長を適切に抑制してガスと固体粒子の接触効率の向上が図られている。流動層を用いて鉄鉱石を還元する場合にも、充填物を挿入して還元ガスと鉱石粒子の接触効率を改善することにより、ガス利用率の向上が期待される。

Volk<sup>23)</sup>, Osberg<sup>24)25)</sup> らは流動層内に種々の充填物を挿入して流動化状態を観察したり、鉄鉱石のH<sub>2</sub>還元においてその効果について報告しているが、層高、気泡、ガス利用率との関係についての詳細は明らかでない。

著者らは2次元のガラス製モデル流動層により気泡の発生に及ぼす充填物の効果を調べ、次にこのコールドモデルと同一寸法の還元炉による鉄鉱石の水素還元を行い、コールドモデル実験との比較検討より気泡とガス利用率との関係を調べた。

### 2.2.1 実験装置および方法

実験試料としては焼結防止の点から粗粒を使用することとし、2次元コールドモデル実験にはハマスレー鉱石を粉砕、32~60メッシュに篩別、水洗、乾燥したもの用いた。還元実験試料も同じであり、TFe 65.07% である。

2次元コールドモデル実験には、気泡の発生位置および大きさを観察するため、長さ96cm、幅16.5cm、厚さ1.5cmの短ざく形の両面ガラス製の流動層を製作して用いた。また直径2mmの孔をピッチ20mmで8ヶもつガス分散板はモデル下端より10cmの位置にある。鉱石0.3~1.5kgを装入し、窒素により流動化させ気泡の状態を観察した。充填物には気泡の分散と鉱石の移動を考慮して、直径30mmの塩化ビニール丸棒を15mmの長さに切り、充填物の中心間距離が30mmとなるよう正三角形状に配列したものを用い気泡の状態を観察した。

還元実験はコールドモデルと同寸法のステンレス鋼製の反応炉を用いた。図11にその概略を示す。充填物の効果を見るために、コールドモデルと同一形状のステンレス鋼製充填物を使用した。

### 2.2.2 実験結果および考察

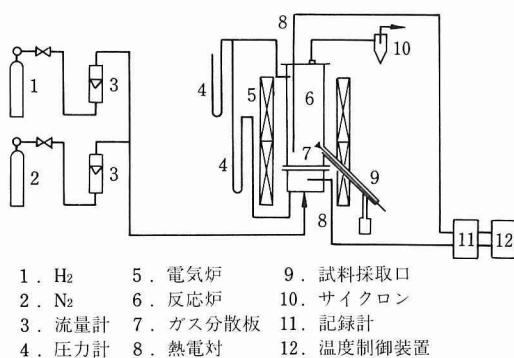


図11 実験装置

実験はまず2次元コールドモデルによって気泡の状態を調べた後、これらに対応する状態での還元実験を行い、気泡と還元速度との関係などについて検討した。

### (1) コールドモデル実験

鉱石量と空塔速度を変化させた場合の気泡の挙動と気泡に及ぼす充填物の影響を写真1、2に示す。 $u_0$ は空塔速度、 $u_{mf}$ は最小流動化流速であり、平均粒径 0.0354 cm

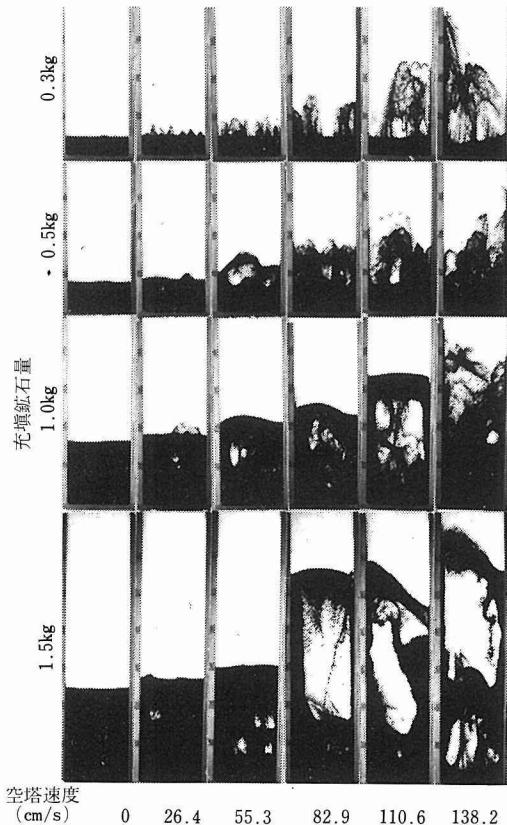


写真1 2次元コールドモデルにおける気泡の挙動

のハマスレー鉱の常温 N<sub>2</sub>による  $u_{mf}$  は 19.5 cm/s である。

これらのコールドモデル実験から、つぎのことが明らかになった。

- 1) 充填物によって気泡は細かくほぼ均一に層内に分散し、この傾向は流速の増大とともに顕著になる。
- 2) 気泡の発生位置は充填物のない場合、流速が大になると下方に移るが、充填物のある場合は分散板直上から発生し、どの気泡も細かく分散する。

これらの結果から、コールドモデルにおいて充填物によって気泡が細かく均一に分散した状態と同じ状態になるようなガス流速、層高での条件下で還元を行えば充填物のない場合に比べてガスと粒子の接触効率が改善されるので、充填物による還元速度への効果が得られると考えられる。

### (2) 還元実験

還元実験においては、流動層内部における粒子の流動化状態や気泡の挙動を直接に観察できないので、コールドモデル実験と還元実験との流動化状態の対応をつけるために最小流動化流速  $u_{mf}$  を基準とした。

ある一定の粒径に対して、 $u_{mf}$  はガスおよび粒子の物性値より(7)式で表わされる。<sup>26)</sup>

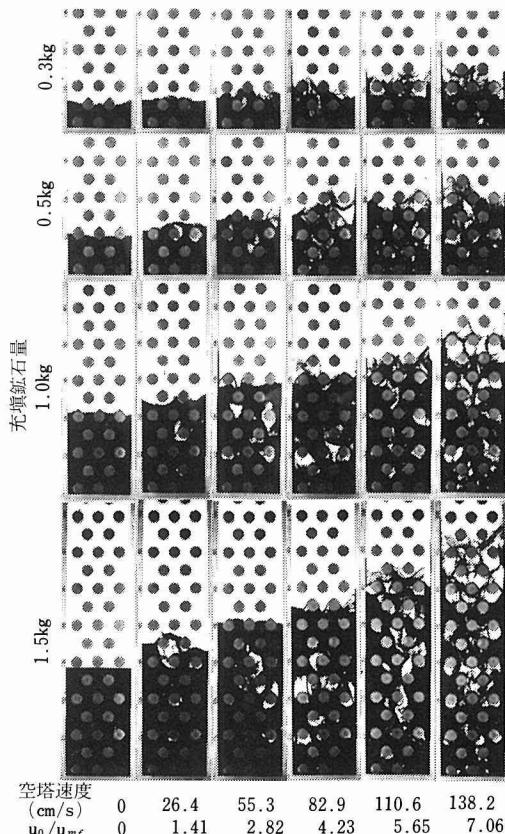


写真2 2次元コールドモデルにおける気泡に及ぼす充填物の効果

$$u_{mf} = \frac{\mu}{d_p \rho_g} \left[ \left( (33.7)^2 + 0.0408 \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \right)^{1/2} - 33.7 \right] \quad (7)$$

ここで、 $d_p$  は粒子径 (cm),  $\rho_g$ ,  $\rho_s$  はそれぞれガスおよび粒子の密度 (g/cm<sup>3</sup>),  $\mu$  はガスの粘度 (g/cm·s),  $g$  は重力加速度 (cm/s<sup>2</sup>) である。そこで空塔速度  $u_0$  と  $u_{mf}$  の比によって、流動化状態を比較することが可能である。鉱石の還元の進行とともに鉱石中の酸素の減少による  $\rho_s$  の低下、還元によって発生する水蒸気濃度による  $\mu$  の変化を考慮すると、700°C還元で  $u_0 = 148 \text{ cm/s}$  とした場合、還元過程全域において  $u_0/u_{mf} > 9$  であり、コールドモデル実験のときの  $u_0/u_{mf} = 7.06$  よりも大であることから、コールドモデル実験よりも還元実験の方が気泡の発生が多く、充填物の効果も十分期待できる。

#### (2.1) 充填物の粒子混合に及ぼす影響

流動層において、(層高)/(断面積)の値が大きになると、流動層内にスラッギング (slugging) 現象が発生し層内粒子の混合が阻害されることがある。また、充填物を装入することによって上下方向の粒子の混合も阻害されることも考えられる。そこで流動層内の粒子が完全混合しているかどうかを調べる目的で、分散板よりそれぞれ15cm, 30cm, 45cmの各レベルの試料採取口を使用し、一定時間間隔で3レベル同時にサンプリングを行い還元率の差を測定した。

充填物のない場合を図12、充填物のある場合を図13に示した。その結果、充填物の有無にかかわらず各サンプリングレベルにおける還元率の差はほとんど認められず、この程度の層高および充填物においては、 $u_0 = 148 \text{ cm/s}$  にとれば、層内の粒子は完全混合していることが確認された。流動層内粒子の還元率は層内のどの部分をとっても一定であるから、これ以後のサンプリングは分散板より15cmのレベルで行った。

#### (2.2) 充填物の還元速度に及ぼす影響

前述の条件のもとで行った充填物による還元速度への

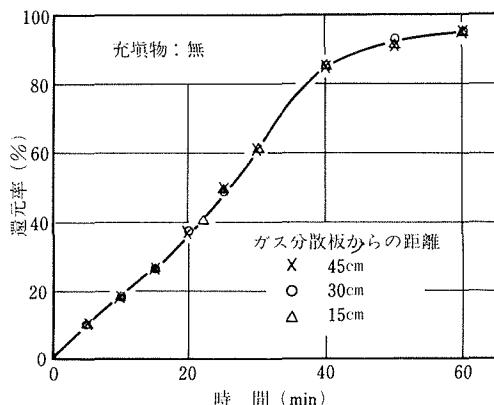


図12 700°CにおけるH<sub>2</sub>による還元曲線

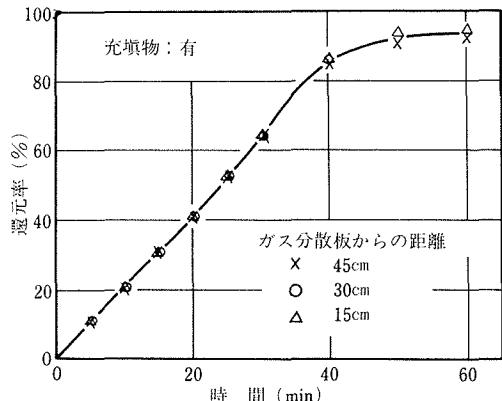


図13 700°CにおけるH<sub>2</sub>による還元曲線

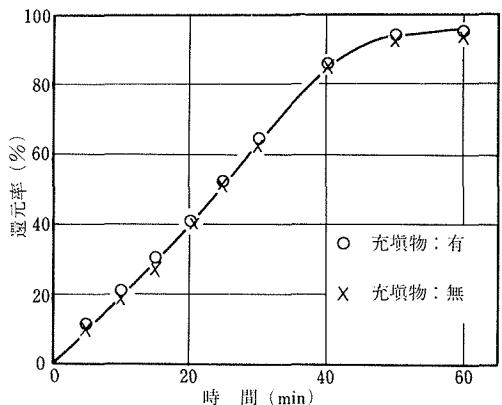


図14 700°Cにおける水素による還元曲線(充填鉱石量 = 2.5 kg,  $u_0 = 148 \text{ cm/s}$ )

影響を示したのが図14である。充填物の有無にかかわらず還元速度には差が認められず、還元曲線はほぼ一致したものになり、充填物の効果はほとんど認められなかった。

このことはバッチ法の700°C、H<sub>2</sub>による流動還元においては気泡の発生、会合が還元速度に影響を及ぼさないことになり、2次元コールドモデル実験結果より推察したものと相反した結果になった。

#### (2.3) 層高とH<sub>2</sub>の反応率との関係

気泡の成長によるガスと鉱石粒子との接触が悪くなつたにもかかわらず、還元速度に変化がみられなかった理由を解明するために、充填物を装入しない状態でH<sub>2</sub>の流量を一定とし、鉱石量を0.3kgから2kgまで変化させた還元実験を行い鉱石層高を変化させた場合のH<sub>2</sub>反応率の変化を調べた。

鉱石量を変化させた場合の還元曲線を図15に示すが、この図より鉱石量を減少させると反応速度が速くなることがわかる。鉱石の還元率およびH<sub>2</sub>の流量がわかっているから、流動層を通過したH<sub>2</sub>中のH<sub>2</sub>O濃度をこれらの

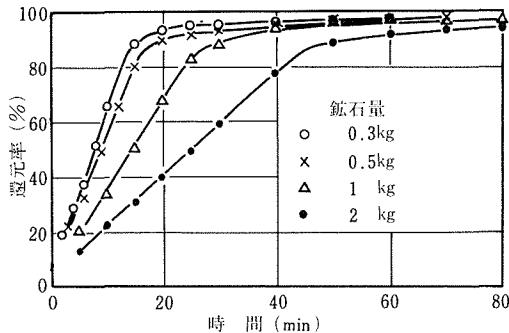


図15 700°C,  $H_2$ 還元における鉱石量の影響  
( $u_0 = 124.9 \text{ cm/s}$ )

還元曲線から計算で求めることができる。

$H_2O$ 濃度すなわちガス利用率と鉱石粒子の還元率との関係を鉱石量をパラメータにとって示したのが図16である。これより還元率20~70%の領域では還元速度がガス供給律速に近づくため各鉱石量とも一定レベルのガス利用率を示し、これ以上の還元率が70~90%の領域ではどの鉱石量でもいっせいにガス利用率の低下がみられる。

図16に示される還元率をパラメータにとって層高とガス利用率の関係を示したのが図17である。還元率20~70%の領域においては反応は層高が約16cm(鉱石量1kgに相当)のところでガス利用率の増加はほとんどなくなり、 $Fe$ - $FeO$ の700°Cにおける平衡 $H_2O$ 分圧に近づく。これは $H_2$ による還元反応が非常に速く分散板上約16cm以内で反応がほぼ完了し、それより上の部分においては $H_2$ による還元反応は $H_2$ 中の $H_2O$ 分圧が高くなり還元ガスの還元ポテンシャルが低下するためほとんど進行しないことを示している。したがって16cmより上の部分における

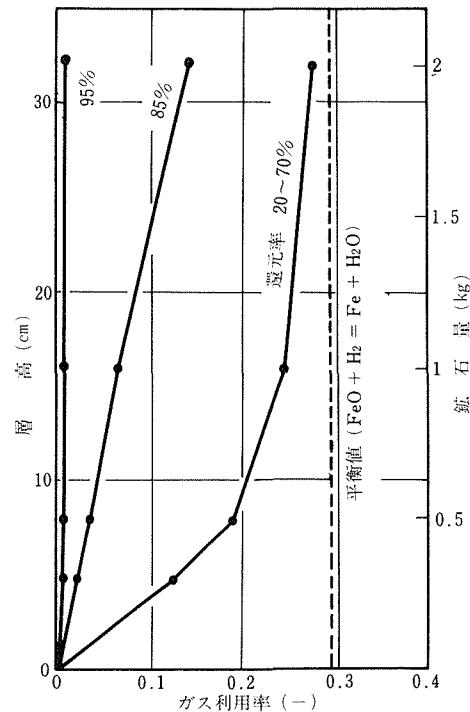


図17 700°C,  $H_2$ 還元における層高とガス利用率との関係

気泡の成長は鉱石粒子の還元にはほとんど影響を及ぼさないことになる。これが前述した還元速度に及ぼす充填物の効果がほとんど見られなかった理由と思われる。なお、還元率が80%以上の領域においては、流動層全体にわたって還元反応が進行するので充填物の有無による還元速度に差が認められるが、この場合は鉱石中の反応すべき酸素量も少くなり、鉱石の還元速度が還元率20~70%の場合と比べて相対的に遅くなるため、 $H_2$ が気泡となって流動層内をバイパスしても充填物による還元速度への影響が顕著にでなかったものと考えられる。

### 2.3 溢流管内鉱石流下の安定化条件

流動層は鉱石粒子についてはほぼ完全混合槽であると考えられるために、低還元率の鉱石粒子が製品中に混入して製品還元率を低下させることを防止したり、下段排ガス頭熱を上段で回収する目的で多段化する必要がある。このためには図18に示すごとく溢流管を用いて上段の鉱石を下段に流下させる方法をとる。この場合、下段の炉内圧は上段のそれより高いために、適正な条件下で流下させないと鉱石粒子の架橋による溢流管の閉塞、管内鉱石のガスによる吹き抜けが起こる。この鉱石流下の安定化条件として(8)式が報告されている。<sup>27)</sup>

$$d_p < d'/6$$

$$F > 0.24 \rho_s g^{0.5} (d' - d_p)^{2.5}$$

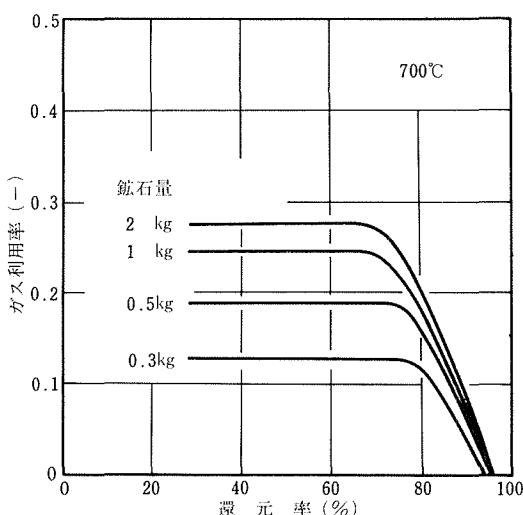


図16 ガス利用率と還元率の関係に及ぼす鉱石量の影響

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{F}{a \rho_b} \right)^2 / (gd_p) > 0.04 \left( \frac{a'}{a} \right)^3 \left( \frac{1}{l'} \right)^3 \\ \Delta P < 1.90 (d_p \rho_s)^{-0.3} D \rho_b \left( \frac{g}{g_c} \right) \end{array} \right. \quad (8)$$

a 溢流管断面積 (cm<sup>2</sup>)  
 a' 溢流管下端部オリフィス断面積 (cm<sup>2</sup>)  
 d' オリフィス径 (cm)  
 d<sub>p</sub> 粒子径 (cm)  
 D 流動層径 (cm)  
 F 給鉱速度 (g/s)  
 g 重力加速度 (cm/s<sup>2</sup>)  
 g<sub>c</sub> 重力単位換算係数 (g·cm/g·s<sup>2</sup>)  
 l 流動層高 (cm)  
 l' ガス分散板とオリフィス間距離 (cm)  
 ΔP 壓力差 (Pa)  
 ρ<sub>b</sub> 鉱石の見掛け密度 (g/cm<sup>3</sup>)  
 ρ<sub>s</sub> 鉱石の真密度 (g/cm<sup>3</sup>)

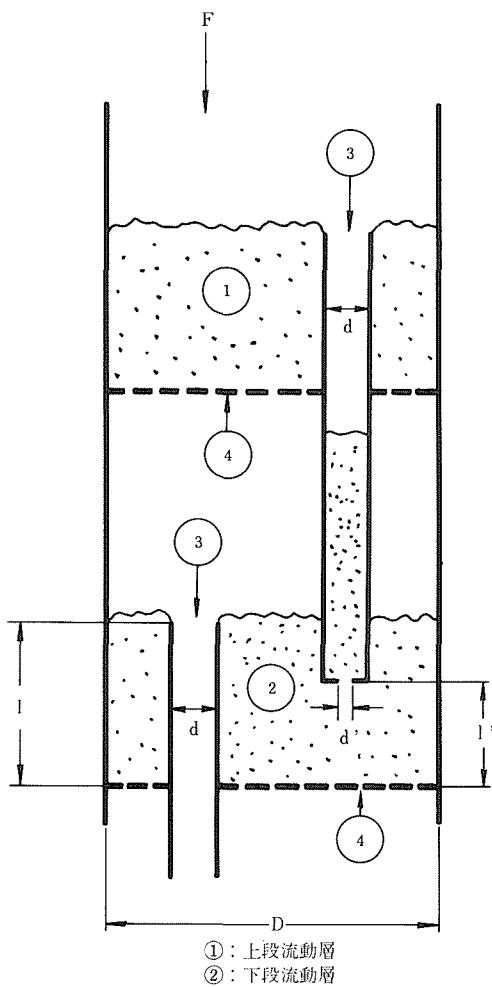


図18 連続流動層における溶液管の模式図

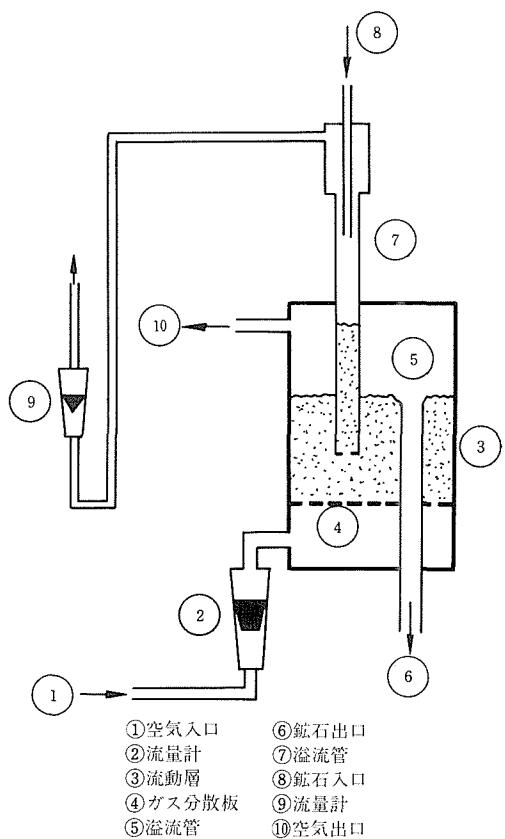


図19 連続流動層における溢流管内流入ガス量測定装置

(8)式は層内がスラッギングを起こさない範囲において給鉱速度  $F$  (g/s) を大とし溢流管下端部オリフィス断面積  $a'$  を小にして溢流管内へのガス流入量を可能な限り小にすれば鉱石流下は安定であることを示す。しかし著者らがガラス製モデルを用いて16~115メッシュのハマスレー鉱石を使用し、 $F=17\sim 34$ 、 $d=2.7$ 、 $d'=1.2\sim 1.85$ 、 $l=25$ 、 $l'=10\sim 20$ の(8)式で示される安定領域内で鉱石流下実験を行ったところ、溢流管は閉塞し良好な鉱石流下が得られなかった。この原因を知るために鉱石流下に大きな影響を与える管内へのガス流入量と諸因子との関係について検討した。

### 2. 3. 1 実験装置および方法

装置の概要を図19に示す。流動層は直径20cm、高さ80cmのガラス製円筒を使用し、風箱は直径20cm、高さ20cmの黄銅製の円筒を用いた。ガス分散板④は黄銅製の多孔板で孔径は0.1cmで開口比は0.7%である。連続実験においては鉱石は⑧より連続的に供給され内径4.1cmのアクリル樹脂製の溢流管⑦を経て層に入る。管内流入ガス量は流量計⑨により測定した。流動層からの排ガスは⑩から外装サイクロンを経て系外に放出した。排出鉱石は

内径 2.7cm のアクリル樹脂製の溢流管を経て密閉容器内に入る。流動化ガスとして空気を用い流量は流量計②により測定した。

使用鉱石はハマスレー鉱石で32~60メッシュに整粒して用いた、空塔速度  $u_0$  は 42.4cm/s とし溢流管高さはすべて 25cm で実験した。

回分式実験においては、溢流管⑦の下端部オリフィス径  $d'$  とガス分散板とオリフィス間距離  $l'$  の溢流管内流入ガス量  $q$  に及ぼす影響について調べた。

連続実験においては溢流管⑦に上方から連続的に給鉱している状態における  $q$  に及ぼす給鉱速度  $F$ ,  $d'$ ,  $l'$  の影響について検討した。

またバッチ、連続実験とともにガス排出口⑩には高温流動還元パイロットプラントの上段と同程度の圧力抵抗(約0.1 atm)を加えて実験し管内におけるガス流入及び鉱石流下について検討した。

### 2.3.2 実験結果と考察

### (1) パッチ実験

$d'$ をパラメータとした  $q_b$  と  $l'$  の関係を図20に示す。

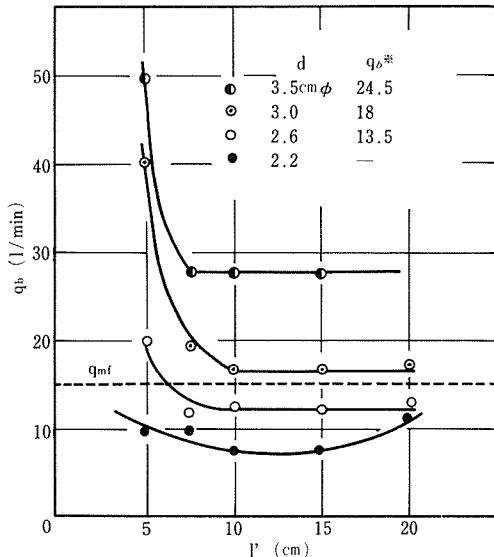


図20 溢流管内流入ガス量とl'との関係 ( $q_b^*$ : 計算値)

図中に破線で示されるガス量は溢流管内鉱石を最小流動化流速に保つために必要なガス量  $q_{mf}$  (計算値<sup>28)</sup> である。したがって  $q_{mf}$  以下では管内鉱石は流動化状態でなくなり充填層状態に近くなる。図から明らかなごとく  $q_b$  は  $d'$  が大になるとともに多くなる。また  $l' < 7.5\text{cm}$  では  $q_b$  が急増した。これは  $l'$  が小になるとガス分散板から噴出するガス流の影響を受けるためと考えられる。この影響を受ける  $l'$  の限界はガス分散板の構造、粉体の性状及び

ガス流速などにより変化すると思われる。したがって本実験はすべて  $l' > 7.5\text{cm}$  で行った。 $l' > 7.5\text{cm}$  では図に示すごとく  $d' \geq 2.6\text{cm}$  のとき  $q_b$  はほぼ  $q_{mf}$  に近いか、あるいはこれより大であり管内へのガス流入状態は安定であった。しかし  $d' < 2.6\text{cm}$  では  $q_b$  は  $q_{mf}$  より小となるため前述のごとく管内鉱石は充填層状態となった。このため管内鉱石高さは流動化状態の場合のようにモデル内圧力  $0.1\text{ atm}$  に対応して一定とならずガス流入状態は変動し不安定であった。

以上の実験結果から溢流管へのガス流入量  $q_b$  は(9)式で示される。

ただし

$$q_b \geq q_{mf}$$

1>1'>7,5

$Q_p$  は流動層の流動化ガス量 (l/min) で、  $\phi_b$  はバッチ実験のときの管内ガス流入効率であり、 図に  $\phi_b=1.0$  のときの管内ガス流入量  $q_b^*$  (計算値) を示した。  $d'=3.5\text{ cm}$  の場合はガス流入量が大であったため、 流量の変動が大きく正確な測定がやや困難であり実験値が  $q_b^*$  より大きい値を示しているが、 その他の場合は大体計算値と一致した。したがって(9)式において  $\phi_b$  はほぼ 1.0 に近い値と考えられる。

## (2) 連續審驗

$l' = 15\text{cm}$  一定とし  $d'$  をパラメータとした  $q_s$  と  $F$  との

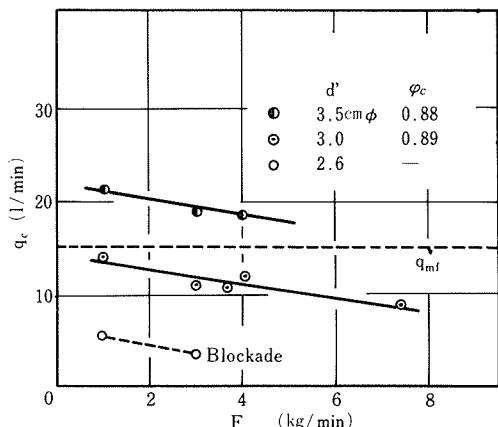


図21 連続流動層における管内ガス流入量と給鉱量との関係

関係を図21に示す。この図から  $q_c$  は  $F$  の増加に対して直線的に減少することがわかる。 $d' = 3.0\text{cm}$  では  $F = 1000\text{g}/\text{min}$  で  $q_c < q_{mf}$  となり鉱石流下は不安定となったが閉塞には至らなかった。しかし  $d' = 2.6\text{cm}$  では  $q_c$  は急減し溢流管は閉塞した。

以上の結果、 $q_c$ は(10)式のごとく示されることがわかった。

$$q_c = Q_p \left( \frac{d'}{D} \right)^2 \varphi_c - \frac{F}{\rho_s (1 - \varepsilon_f) \cdot 10^3} \dots \dots \dots (10)$$

ただし  $l > l' > 7.5$ ,  $q_c \geq q_{mf}$

$\varphi_c$  は連続のときの溢流管へのガス流入効率(−),  $\varepsilon_f$  は流动層の空隙率である。図. 21において  $F=0$ において  $q_c=q_b$  となるはずであるが(10)式に示すごとく  $q_c=q_b$   $\varphi_c^*$  となり,  $\varphi_c$  は約 0.9 とほぼ一定の値を示した。これは給鉱による管内抵抗の増大によるものと思われる。また  $q_c$  が過大になるとスラッギングにより閉塞しやすくなるため  $q_c$  は  $q_m$  に近く保持することが重要である。

## 2.4 流動層における分割板の効果

流動層を多段化することの必要性は前述したが、多段化のほかに多室化がある。多段化法は鉱石とガス流れが向流となるが、多室化法は十字流となる。したがって、ある段に分割板を用いることにより炉高はそのままで簡単に多室化して鉱石流れを押し出し流れに近づけ反応率の向上が期待される。流動層における分割板の効果に関しては、いくつか<sup>29)~30)</sup>の報告があるが、いずれの場合も分割板はガス分散板直上に普通の孔をもつものでありこの断面積当りの粒子の移動速度に適合した粒子の供給速度をとらねばならない。そこで著者らは粒子の供給速度が変化しても多室化の効果を得ることのできる分割板について検討した。

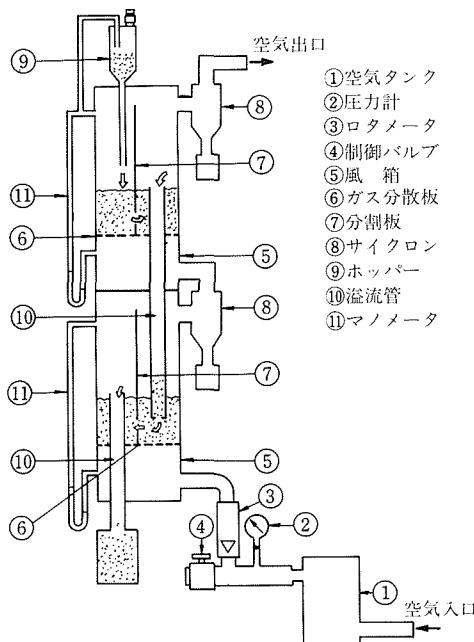


図22 分割板を用いた2段連続流動層の模式図

## 2. 4. 1 実験装置および方法

装置の概要を図22に示す。これは溢流管内鉱石流下の実験に用いたものと同一であるが2段の場合はこれに同寸法の上段を重ねて使用した。この場合上段鉱石を下段に流下させるための溢流管はアクリル樹脂製で内径2.7cm, オリフィス径は図21の実験結果を考慮して2.2cmとした。また分割板は塩化ビニール製で各種の形状の開口部をもつものを製作し流動層を等容積に2分割するようにして使用した。

本実験に使用した鉱石はハマスレー産焼結用原料をローラミルによって粉碎、整粒して得たものである。またこの原鉱石を流動還元して得た還元率約63%の還元鉱石をトレーサーとして用いた。原鉱石及び還元鉱の粒度分布を表1に示す。実験によって得たサンプル(原鉱石と

表1 ハマスレー原鉱石と還元鉱(トレーサー)の粒度分布

メッシュ	16~24	24~32	32~60	60~80	80~100	100~115	-115
原鉱石	20.4	17.4	37.4	11.5	6.8	3.1	3.4
還元鉱石	22.9	19.6	34.5	9.6	7.0	3.4	3.0

還元鉱石との混合物)はトレーサーの分離のためドラム型磁選機を用いて磁束密度1000ガウスで分離した。なお原鉱石中の磁着物と還元鉱石中の非磁着物はあらかじめ除去して使用した。この磁選の場合、磁着物中の非磁着物の混入量は全体の3%以内であった。磁選後の還元鉱石は残留磁気のため凝集したので消磁処理を行った後再使用した。

はじめにガス分散板から分割板の開口部までの高さが1, 15, 30cmにおける分割板左右の層高差とFとの関係について実験を行った。この場合は原鉱石を用いた連続実験を行い定常状態になった後に給鉱と流動化を停止して静止時の層高差  $\Delta H$  を測定した。

また開口部形状による多室化の効果をしらべる場合ははじめに還元鉱石のみによる連続実験を行い定常状態になつた後に給鉱を還元鉱石から原鉱石に切り替え所定時間ごとに試料を採取し、これを磁力分離して試料中の還元鉱石の残留濃度曲線を求めて理論濃度曲線と比較した。流動化ガスの流速は27.55 l/minとな

### 2.4.2 実験結果と考察

- (1) 層高差  $\Delta H$  と給鉱速度  $F$  との関係に及ぼす開口部位置の影響

分割板の開口部形状は高さ0.5cm, 幅6.0cmのスリット状とし  $u_0 = 37 \sim 55 \text{cm/s}$  において開口部位置の  $\Delta H$  と  $F$  との関係への影響をしらべた。その結果分割板開口部位置が低いほど、また  $u_0$  が大であるほど  $\Delta H$  に及ぼす  $F$  の影響は小となることがわかった。これらの原因を明らかにするために、開口部のない分割板により流動層を分割し、あらかじめ両室への鉱石装入量によって両室間に

196Pa の圧力差 (静止層高差  $\Delta H = 1 \text{ cm}$ ) を与えておいて流動化させ両室の同一高さ間におけるガス圧力変動を測定した。この結果、両室間の圧力差は測定位置が高くなるとともに、あらかじめ与えた値より小となつた。従って分割板開口部を通過する鉱石の移動速度は開口部位が低いほど大であることが明らかとなつた。

## (2) 分割板開口部形状の効果

トレーサ濃度一定の等容積の  $n$  個の完全混合槽が直列に並び、それにトレーサ濃度 0 の粒子が連続的に供給された場合、 $n$  槽目の混合槽からの排出物中の理論的なトレーサ残留濃度  $C_n$  は大島<sup>31)</sup> の報告により(11)式で示される。

$$C_n = e^{-t/\bar{t}} \left\{ 1 + \frac{t}{\bar{t}} + \frac{(t/\bar{t})^2}{2!} + \dots + \frac{(t/\bar{t})^{n-1}}{(n-1)!} \right\} \quad \dots (11)$$

$C_n$   $n$  槽目のトレーサ残留容積分率 (-)

$t$  時間 (min)

$\bar{t}$  粒子の平均滞留時間 (min)

分割板による多室化の効果は実験値と(11)式の計算値を比較して検討した。

はじめに、ほぼ同一断面積の長方形、楕円形の開口部を下部にもつ分割板(型式 1)を用い給鉱速度 2000g/min の連続実験を行つた結果を図23に示す。この図に示され

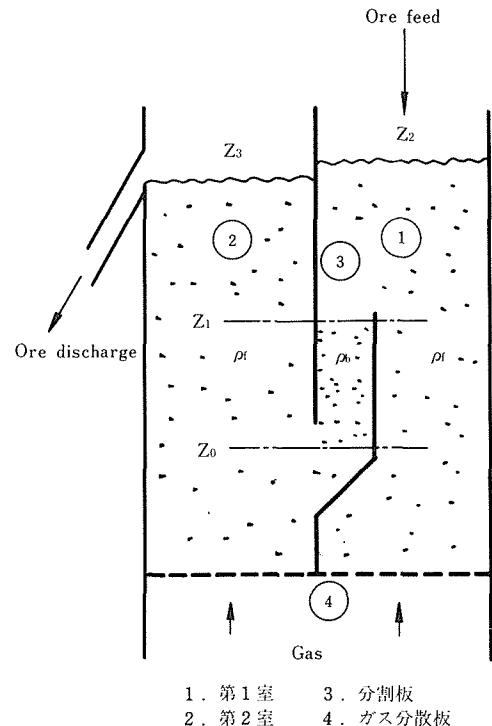


図25 分割板をもつ流動層

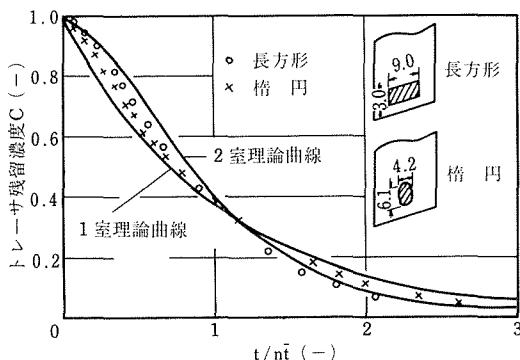


図23 トレーサ濃度曲線に及ぼす分割板の開口部形状の影響

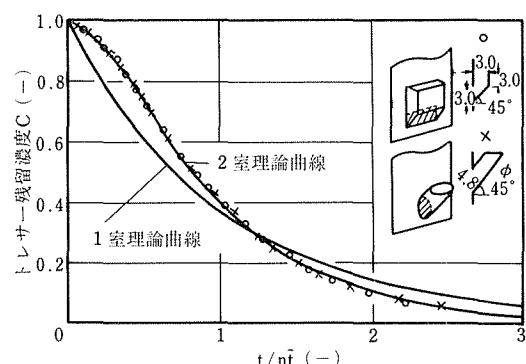


図24 トレーサ濃度曲線に及ぼす分割板の開口部形状の影響

るよう 2 つの形についての実験値は  $n=1.0$  と  $2.0$  の理論曲線から外れて中間的な挙動を示した。

次に開口部に部分的に鉱石の移動層が形成されるよう工夫した分割板(型式 2)を用い  $F=2,000 \text{ g/min}$  の連続実験の結果を図24に示す。この図に示されるように 2 種類の形態の分割板による実験値は理論曲線と良く一致した。分割板の型式として第 1 室(給鉱側)に突き出しの少ない直方体型を基本型式とした。

この直方体型の分割板が 2 室化の効果を示した理由を図25により説明する。レベル  $Z_0$  と  $Z_2$ ,  $Z_0$  と  $Z_3$  間の圧力損失をそれぞれ  $\Delta P_{Z_0-Z_2}$ ,  $\Delta P_{Z_0-Z_3}$  とし,  $\rho_f$  を流動化状態の鉱石密度とすれば(12)式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} \Delta P_{Z_0-Z_2} &= \{(z_1-z_0)\rho_b + (z_2-z_1)\rho_f\} \frac{g}{g_c} \\ \Delta P_{Z_0-Z_3} &= \{(z_1-z_0)\rho_b + (z_3-z_1)\rho_f\} \frac{g}{g_c} \end{aligned} \right\} \quad \dots (12)$$

この場合  $\rho_b > \rho_f$ ,  $z_2 \geq z_3$  が成立するので(13)式が成立する。

$$\Delta P_{Z_0-Z_2} > \Delta P_{Z_0-Z_3} \quad \dots (13)$$

以上の結果、分割板開口部の移動層の存在のため第 2 室から第 1 室へのガスの流入が少なく、したがって鉱石の逆流も減少したためと考えられる。

つぎに上段、下段ともに改良型式の分割板(B型)を用い上段 2 室、下段 2 室の合計 4 槽の連続実験を行つた

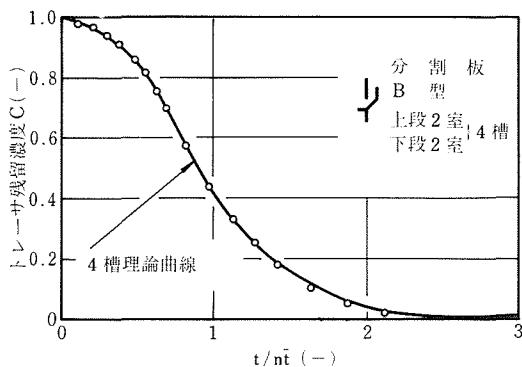


図26 4槽におけるトレーサー濃度曲線（B型）

この結果を図26に示す。この図から明らかなごとく段、室併用の4槽でもほぼ完全に  $n=4$  の理論曲線に一致した結果が得られた。なお  $F=1000 \sim 6000 \text{ g/min}$  に変化させたが同じように良好な結果が得られた。

### 3. 高温加压流动還元パイロットプラント実験

前述の基礎研究の結果、シャフト炉法に匹敵する操業成績を得るために、粗粒鉱石を用いる高温、加圧下における連続流动還元法の開発が必要であり、そのための技術的問題点も明らかにすることができた。

著者らはさらに大きな規模において実際に連続実験を行い、製品還元率、ガス利用率、生産性に及ぼす操業条件の影響、安定操業のための装置構造、技術的問題点を明らかにするため内径25cm、処理能力約3t/d（還元鉱換算）のパイロットプラントを設計、製作して実験を行った。また連続流动層における鉱石粒子の還元率分布を求め、これに基づき操業の理論解析を行った。

#### 3.1 実験装置および方法

このパイロットプラントは良好な操業成績を達成するために次のような特徴をもっている。

- 1) 還元速度を大にしかつガス利用率を高めるため、最終段温度を約900°Cとした。
- 2) このような高温での還元鉱粒子の焼結トラブルを防止するため微粉（-115メッシュ）の少ない粉鉱を使用した。
- 3) 製品還元率とガス利用率の向上のため溢流管による多段化と分割板による多室化の併用を行った。
- 4) 加圧することにより層内において適正なガス流速を保ちながら大量のガスの循環を可能とした。
- 5) 水素の加熱方法としては900°CまではLPG燃焼により間接ガス加熱炉で行い、900°C以上1200°Cまでは少量の酸素吹き込みによる水素の部分燃焼で行った。

装置の概要を図27に示す。粉碎、整粒された鉱石は貯

鉱槽16よりホッパー13、14を経てロータリーバルブ15により還元炉の上段に連続的に給鉱される。流动還元炉は上よりR-1, R-2, R-3の3段から成り、その内径は25cmでアルミナのキャスタブル耐火物でライニングされ、R-2, R-3の鉄皮は水冷ジャケットを備えている。各段にはサイクロンが内装されている。各段のガス分散板はノズル型で圧損失が適正な範囲になるようにそれぞれの開孔比を定めた。溢流管下端部にはオリフィスを設け各段の鉱石を連続かつ安定に流下させた。またR-3には著者らの考案した分割板を使用し製品還元率の向上を図った。各段の流动化状態や鉱石滞留量を知るために流动層上部とガス分散板下部に測定口を設け差圧の値やその振幅を記録、監視した。試料採取装置は各槽に1個ずつ設けた。R-3の還元鉱は一部水冷された溢流管を経て流动層冷却器9に流下する。冷却器は内径10cm、高さ110cmのステンレス鋼製で水冷ジャケットを備えている。この冷却器に流下した高温の還元鉱はサージタンク2から分岐された常温水素によって急冷され、溢流管を経て製品ホッパー10に貯えられ一定量に達した後系外に排出、秤量される。

還元ガスはコンプレッサー1によりサージタンクに送られ、一定圧力に保持された後流量制御される。このガスは還元炉排ガスと熱交換して200~300°Cに予熱後、水素加熱炉5に入り900°Cまで加熱されさらに部分燃焼炉6において酸素吹き込みにより1200°Cまで加熱されR-3に供給される。高温水素は各段を上昇しながら鉱石を加

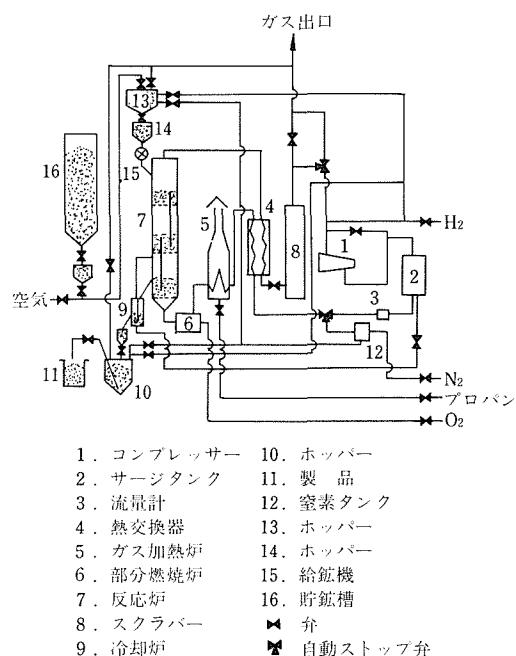


図27 パイロットプラント模式図

熱、還元し R-1 から排出される。この排ガスはスクラバー 8 において生成水蒸気とダストを除去後、新たに補給された水素と混合し循環される。

各段にそれぞれ所定量の鉱石を充てんした後、加圧-減圧法によって系内の空気を窒素、水素の順で置換し運転を開始した。実験はすべて炉内圧 8 atm で行った。

還元鉱試料は各槽から一定時間ごとに採取し再酸化法により還元率を測定した。低温還元試料は発火性であるため還元温度 700°C 以下の試料は窒素中で秤量した。

還元ガス組成の制御は系内への水素、窒素の補給と循環ガスの一部の系外放出により行った。一回の操業時間は約 20~40h で実験終了後は炉を解体して炉内の状況を観察した。

実験に使用した鉄鉱石はハマスレーの焼結用原料でこれをローラーミルで粉碎、整粒して得た 16~115 メッシュの粒度範囲のものである。この試料の粒度分布と化学分析値を表 2 に示す。前述のようにこの微粉(-115 メッシュ)の少ない粉鉱を用いて流動化流速を大にすること

表 2 試料鉱石の粒度分布と化学分析

メッシュ	16~24	24~32	32~60	60~80	80~100	100~115	-115
wt %	35.9	17.2	25.7	9.3	5.4	3.4	3.1
平均粒径 $\bar{d}_p = 0.0387\text{cm}$							
T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S		
65.07	0.64	3.42	2.04	0.056	0.008		

により層内における鉱石粒子の運動は激しくなり、還元温度 900°C においても焼結トラブルは起こらなかった。

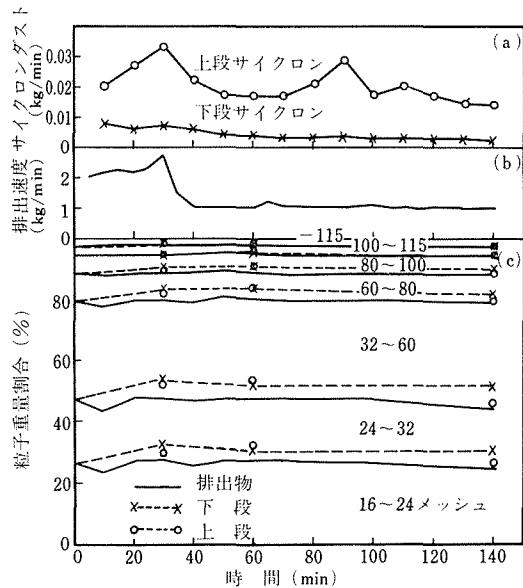
### 3.2 実験結果および考察

#### 3.2.1 常温常圧における鉱石粒子の流動化

鉱石粒子を層内において良好な流動化状態に保つことは最も重要なことである。そこで直径 20cm、高さ 80cm のガラス製流動層を用いて、これらの粗粒鉱について層の中心部、周辺部における各高さレベルにおける粒度分布を各空塔速度 (42.4, 53.1, 63.7 cm/s) で調べた。

この結果、中心部と周辺部の間には差はなく、ガス分散板から 10cm 以下の範囲では粗粒が多くなる傾向を示した。また  $u_0$  が大になるにしたがって各レベルにおける粒度分布の差が小になる傾向がある。

これらはバッチ実験の結果であるが、連続実験の場合、層下部に多かった粗粒鉱の挙動について調べた。 $u_0$  は層下部に粗粒鉱が多くなる傾向を示した 42.4 cm/s とした。得られた結果を図 28 に示す。排出鉱石の粒度分布は時間 0 に示される供給鉱石の粒度分布に対し給鉱速度による変化はほとんど見られなかった。30, 60, 140 min における上下各段の平均の粒度分布が図中(c)に示されているが、上下段ともに粗粒の割合が供給鉱石に比較して若干高め

図 28 連続流動層における層内及び排出物の粒度分布変化 ( $u_0 = 42.4\text{cm/s}$ )

になっている。しかし排出鉱石の粒度分布が供給鉱石とほとんど変わらないことから、流動層中の粗粒の割合は供給鉱石中の粗粒の割合よりも若干高めの値で動的に平衡し、層中での粗粒の割合はそれ以上に増加しないものと思われる。

#### 3.2.2 高温加圧下における鉱石粒子の流動化

常温常圧の連続実験において  $u_0/u_t = 0.27$  ( $u_t$ :粒子の終端速度 cm/s) を得たのでこれを基準として加圧及び昇温時におけるガスと粒子の物性値の変化を考慮して  $u_0$  を求めた。

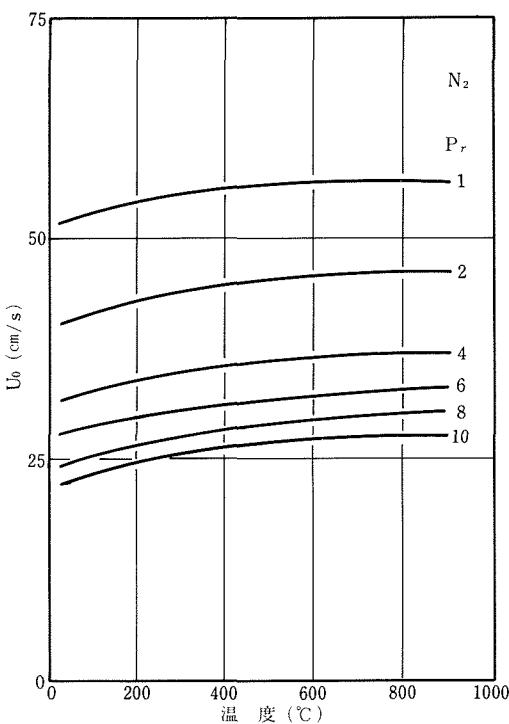
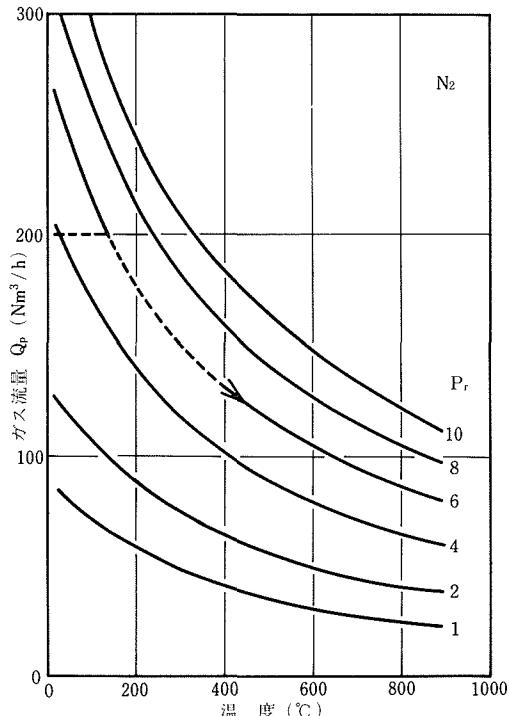
加圧下の操業では炉内を所定圧力にした後常温で鉱粒を流動化させながら昇温する方法が考えられるが、この方法では常温時においてガス流量を高温時の約 4 倍に増加させなければならず動力、設備の点で不経済になる。そこで常温時でのガス流量を少なくするために高温時の炉内圧力よりも低い圧力で操業を開始する方式を採用了。

この方法で操業するためにガスに関しては還元反応と酸素吹込みによる水蒸気濃度の増加及び昇温によるガス密度、ガス粘度の変化、鉱石粒子に関しては還元による  $\rho_s$  の変化を考慮して各段の流動化を適正に保ち得る炉内圧力  $P_r$ 、ガス流量  $Q_p$  について計算を行った。以下にその操業条件と操業結果について述べる。

##### (1) 窒素による運転条件

はじめに反応を伴わない窒素を用い温度と圧力のみが変化する場合の操業条件について検討した。

$P_r$  をパラメータにとった  $u_0$  と温度との関係を図 29 に示

図29 加圧窒素による鉱石粒子の<sub>0</sub>と温度との関係  
(P<sub>r</sub> 壓力 [atm])図30 窒素によるパイロットプラントの操業チャート  
(P<sub>r</sub> 壓力(atm))

す。この図から<sub>0</sub>に及ぼす温度の影響は小さいが圧力の影響は大きいことがわかる。

図30は図29の<sub>0</sub>を反応炉の径、圧力、温度を考慮して循環量 Q<sub>p</sub> [Nm<sup>3</sup>/h] に換算したものである。図の破線で示す操業ラインで昇温、昇圧、循環量を制御すれば鉱石粒子は良好な流動化状態を保つことができると考えられる。常温で P<sub>r</sub> = 4 で操業を開始すれば Q<sub>p</sub> = 200 でよく、昇温するのに従って P<sub>r</sub>一定のもとに Q<sub>p</sub> を減少する操業を考えた。R-1, R-2 の温度は R-3 より低いが流動層冷却器排ガス Q<sub>c</sub> [Nm<sup>3</sup>/h] が加わるため、ほぼ適正な流動化状態を保つことができると考えられる。

以上の点を考慮して窒素によるパイロットプラントの操業を R-3 の P<sub>r</sub>, Q<sub>p</sub> を基準として行ったがその操業条件と結果を図31に示す。この操業では循環ガスの圧力バランスの関係上、当初の計画より低い P<sub>r</sub> = 2.1 で操業を開始したので Q<sub>p</sub> = 175 一定とし昇温とともに昇圧を行った。u<sub>0</sub>/u<sub>t</sub> の値は R-1, R-2 でもほぼ 0.3 前後の値を示し、外装サイクロン回収量も給鉱速度 F [kg/h] の 1% 以下で 25 h にわたる順調な操業を行うことができた。

## (2) 水素による連続操業条件

反応を伴わない温度域においては窒素の場合に比べて

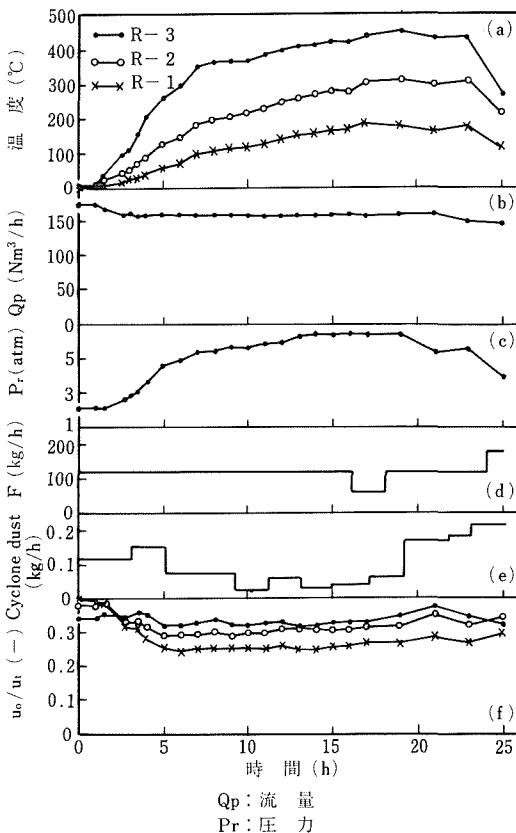


図31 窒素によるパイロットプラントの操業条件と結果

約3倍程度の $u_0$ が必要となる。パイロットプラントでは常温からの操業方法は  $P_r = 4$ ,  $Q_p = 625$  よりスタートし昇温に従って  $P_r$  を増加し  $P_r = 8$  に到達後  $P_r$  一定のもとに  $Q_p$  を減少する操業方法を採用した。

還元炉内が 400°C 以上になると還元が始まり、その結果炉内には水蒸気が発生する。また、パイロットプラントのように高温の還元ガスを得るために酸素による水素の部分燃焼を行えばこれによって水蒸気が発生する。また流动還元中に鉱石粒子の形状、大きさに変化がなければ鉱石粒子は還元によって酸素が除去されるので  $\rho_s$  は減少する。たとえば、還元率  $\bar{R} = 0$  の場合  $\rho_s = 4.95$  に対して  $\bar{R} = 1.0$  の場合  $\rho_s = 3.54$  となる。従って  $\bar{R}$  の増加とともに  $u_0$  は減少し、 $\bar{R} = 1$  の場合は  $\bar{R} = 0$  の場合の 70%程度となる。

このように多段連續流动還元の操業においては、各段の温度、圧力、ガス組成、鉱石の還元率を考慮してガス流量の制御を行わねばならない。パイロットプラントの高温における制御の例を図32の破線で示す。400°C付近から還元が進行するため、 $P_r = 8$ 、水蒸気濃度  $y = 0$ ,  $\bar{R} = 0$  のラインより  $Q_p$  を小にとる。500°C付近から水

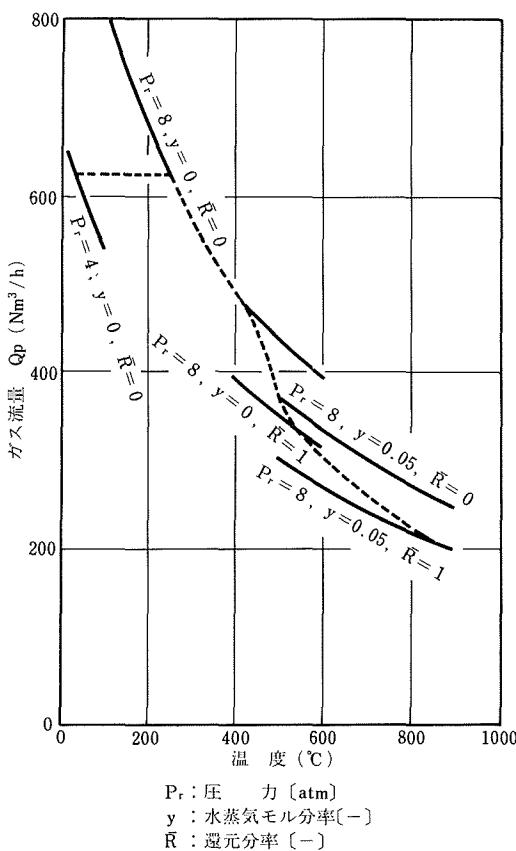


図32 昇温過程におけるパイロットプラントの操業チャート

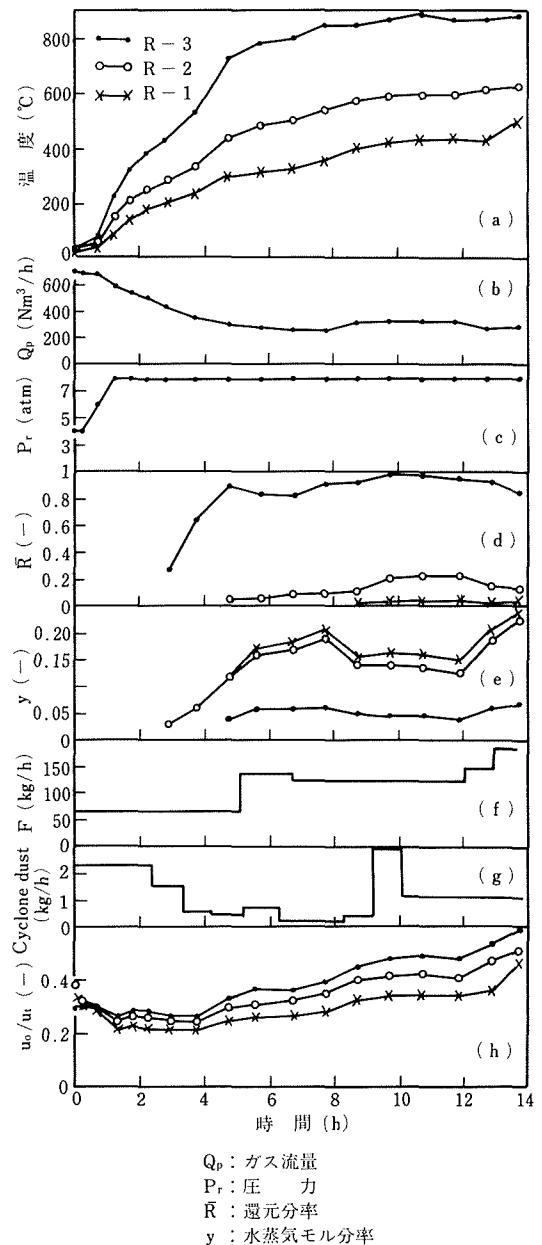


図33 水素によるパイロットプラントの操業条件と結果

素流量の 2.5% の酸素を部分燃焼に使用するため、 $Q_p$  を  $P_r = 8$ ,  $y = 0.05$ ,  $\bar{R} = 0$  のラインより小にとり、炉内が高温になり還元率の上昇とともに  $Q_p$  を  $P_r = 8$ ,  $y = 0.05$ ,  $\bar{R} = 1$  のラインに漸近させる操業方法をとった。

図33はパイロットプラントの連続操業における操業開始から定常状態に至る経過を示した例である。この図からわかるごとく、高温加圧流动層でも  $u_0/u_1$  をかなり広い幅 (0.2~0.6程度) に変化させても安定な操業を続け

ることができた。

### 3. 2. 3 ガス温度と吹込み酸素量及び各段温度との関係

このパイロットプラントでは鉱石の予熱を行っていないため、鉱石の加熱と反応熱の供給はすべて送入ガスの顯熱によってまかなわなければならない。このため少量の酸素吹き込みによる送入水素の部分燃焼を行った。間接ガス加熱炉で900°Cまで加熱された還元ガスの温度は途中の配管部分での熱損失のため低下し、流動炉入口温度  $T_{in}$  は750~800°Cとなるが部分燃焼炉への酸素吹き込み量  $q_{O2}$  の還元ガス流量  $Q_p$  に対する比  $q_{O2}/Q_p$  の増加に伴い直線的に増大し、 $q_{O2}/Q_p = 0.026$  で  $T_{in} = 1150^\circ\text{C}$  の高温が得られた。この場合R-3入口の還元ガス中の水蒸気モル分率は約0.05となるが還元反応への影響を考慮してこの値をおよその上限とした。このパイロットプラントでは途中の配管及び各段炉壁の熱損失に相当する熱量を補いR-3温度を850~900°Cに保持するため酸素吹き込み量は  $q_{O2}/Q_p$  の比で0.026程度必要であったが、これらの熱損失を減少することができればより少量の酸素吹き込みによって高い還元温度を得ることが可能と思われ

る。

### 3. 2. 4 操業条件と結果

さきに掲げた操業目標に対して

#### 1) 製品還元率の向上のためには

- a) 層温度の適切な選定により還元反応速度を増大する。
- b) 多槽化により未反応粒子の製品への混合を減ずる。
- c) (給鉱速度) / (水素流量) 比を低くとる。
- d) 層内滞留時間を増す。

などが考えられる。

#### 2) ガス利用率の向上のためには

- a) 水素による還元平衡の面で有利な高温にする。
- b) 多槽化による製品還元率の向上を図る。
- c) 反応速度の増大を図る。
- d) (給鉱速度) / (水素流量) 比を高くとる。

などが挙げられる。以上の各項を考慮して前記目標の達成のため、

1) 焼結トラブルを避け、かつ還元速度、平衡の面から有利な温度範囲としてR-3温度850~900°Cを選ぶ。

2) R-3に分割板を用いて2室とし鉱石流れを押し

表3 パイロットプラントの操業条件と結果

No.	単位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
給鉱速度	kg/h	56	112	93	153	209	113	124	124	155	122	
炉内圧力	atm	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
プロセスガス	流量	Nm <sup>3</sup> /h	330	280	331	341	333	275	264	261	294	250
	H <sub>2</sub>	%	98.4	97.9	96.8	97.2	97.2	85.0	97.7	97.7	94.3	85.6
酸素流量	Nm <sup>3</sup> /h	4.5	6.5	6.5	9.5	10.2	6.0	3.8	6.4	8.0	6.8	
温 度	R-1	℃	—	—	—	—	—	285	390	—	—	
	R-2		750	580	580	565	540	610	430	565	590	610
	R-3		890	894	900	860	780	870	651	772	842	873
	Na1				940	893	836	925	726	843	859	889
	Na2				1000	1100	1060	1180	1200	1100	1005	1155
還元率	R-1	%	—	—	—	—	—	0	4.5	—	—	
	R-2		53.5	17.1	30.0	11.2	11.9	21.1	4.2	15.2	15.5	14.1
	R-3		97.7	95.9	95.3	91.9	69.2	90.7	44.5	71.3	84.8	82.5
	Na1				98.1	95.7	80.0	97.6	63.9	87.6	91.0	92.0
	Na2				6.6	15.4	11.2	17.3	20.2	18.5	12.0	16.7
ガス変換率	R-1&R-2	%	3.6	2.7	3.4	2.0	3.0	4.0	0.8	2.9	3.4	3.2
	R-3		3.0	12.7	14.9	29.2	29.0	26.4	15.2	21.4	30.5	30.5
	Na1				0.6	1.4	5.5	2.6	7.3	6.2	2.9	4.3
	Na2				2.6	4.7	4.2	5.7	6.3	5.1	2.9	6.4
	小計				9.2	20.1	15.4	23.0	26.5	23.6	14.9	21.7
燃焼	合計											
生産量	t/d	1.0	2.0	1.6	2.7	3.9	2.0	2.4	2.3	2.8	2.2	
生産性	t/m <sup>3</sup> d	4.4	8.8	7.1	12.0	17.3	8.8	10.6	10.0	12.4	9.7	
	t/m <sup>2</sup> d	20.4	40.8	32.7	55.1	79.6	40.8	49.0	45.8	57.0	44.8	

出し流れに近づけ製品の平均還元率の向上を図る。

という基本条件に

3) 送入ガスに最大15%までの窒素を混入し水素流量の減少による層内への入熱の減少をこれで補って反応温度を確保し、(給鉱速度)/(水素流量)比の増大を図る。という条件を加え給鉱速度に応じて送入ガス流量、酸素吹き込み量を変化させて一連の実験を行った。その操業条件と結果を表3に示す。R-3温度を850℃以上に保持した場合のR-3第1室でのガス利用率は高い値を示し酸素吹き込みによる水素転換率と合わせれば層出口の水蒸気モル分率は平衡値にかなり近い値となっているため、全体のガス利用率を向上するためにはR-2温度を上昇しこの段でのガス利用率を高くすることが必要である。このパイロットプラントでは炉壁の熱損失を十分に減少できず、また鉱石の予熱も行わなかったがこれらの対策を行うことにより給鉱量を増大しても少量の酸素吹き込み量で各段の還元温度を保持し、ガス利用率を目標の0.3に近づけることができるであろう。

この表の実験No.4で得られた結果はガス利用率を除き操業目標をだしたい満足するものであり、この結果をこのパイロットプラントと同程度の規模の他のプロセスと比較したものを表4に<sup>32)～34)</sup>示す。著者らの方法の特徴は圧力、還元温度、生産性の高いこと、さらに鉱石の平均粒度が大きいことである。

表4 金材研法と他の方法との操業結果の比較

		NRI M法	Na-IRON法	八幡東研法
給 鉱 速 度	kg/h	153	113	30~60
ガス 流 量	N m <sup>3</sup> /h	341	177	150~250
H <sub>2</sub> 濃 度	%	97.1	85.0	80~97.5
導入ガス温度	℃	1180	870	600~650
炉 内 壓 力	atm	8.0	1.1~1.2	3~4
還元温度	℃	890	704	550
還元槽数	—	3	2	3
還元率	%	95.7	90.0	95.0~90.0
ガス利用率	%	17	30	11~12
平均滞留時間	h	0.52	17	3.2~4.5
生 産 量	t/d	2.7	2.0	1.1~1.4
生 産 性	t/m <sup>2</sup> d	55.1	14.5	15.6~19.8

均滞留時間の短いことである。ガス利用率は17.3%ではあるが部分燃焼による転換率を考慮すると全転換率23%となつた。

### 3.2.5 連続流動層における炉内鉱石層の還元率分布と還元速度

連続流動層においては粒子は完全混合と考えられ滞留時間に分布があるため炉内鉱石層中に還元率分布を生ずる。

る。従来はこのような還元率分布を知る方法はなく層内における鉱石粒子の還元速度は実験により得られた平均還元率から推定するほかなかった。著者らは特殊な磁選機（三菱重工製<sup>33)</sup>）を用いて還元鉱中の粒子を還元率の高低によって分離し還元鉱の還元率分布を調べ、これに基づき操業の解析を行った。

R-2, R-3の2段で還元を行った場合のR-3の層内の還元率分布を見るとR-2の還元率は約0.15前後であるが、R-3の層内には還元率0.3以下の粒子はほとんどなく、還元率0.3まではきわめて短時間に還元が行われR-2での還元はR-3内の還元率分布に影響しないものと考えられる。したがってこのような場合のR-3の還元率分布は1槽還元の場合と同様に取扱うことができる。

流動層内での粒子の混合は一般に完全混合に近いとされており、この場合の単段流動層における粒子の滞留時間分布関数  $E(t)$  は(14)式で示される。

$$E(t) = \frac{1}{t} e^{-t/\tau} \quad \dots \dots \dots \quad (14)$$

前述のような還元率分布を積分し(14)式の積分値と対応

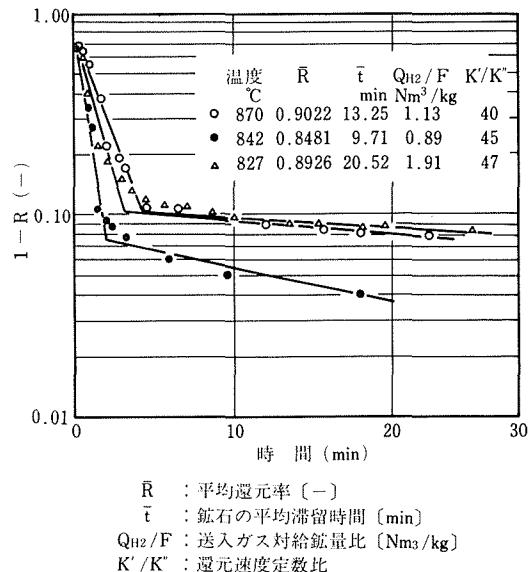


図34 層内鉱石粒子の還元率と時間との関係

させることにより鉱石粒子の還元曲線を求めることができる。これにより求めた還元曲線の例を図34に示す。この図よりR-3のような高温流动還元におけるハマスレ一鉱石粒子の還元について次のことが明らかになった。

- 1) 還元率約0.3まではきわめて短時間で還元される。
  - 2) 還元率約0.3から約0.9までは還元の進行が速く、  
鉱石の還元率に対して1次反応として取扱うことが

できる。

3) 還元率約 0.9 以上の段階では還元の進行が前記2)の場合に比べてかなり遅い。

したがって上記2), 3)の各還元段階のいずれも鉱石の還元率に対し 1 次反応として取扱うとすれば(15)式のように表すことができる。

$$\left. \begin{array}{l} R = R_0 \sim R_a; \quad 1 - R = (1 - R_0) e^{-K't} \\ R = R_a \sim 1; \quad 1 - R = (1 - R_a) e^{-K''(t-t_a)} \end{array} \right\} \quad \dots \dots \dots (15)$$

こゝで

$$K' = k'(y_e - \bar{y}), \quad K'' = k''(y_e - \bar{y}) \quad \dots \dots \dots (16)$$

と仮定する。

単段連続流動層からの製品の平均還元率  $\bar{R}$  は次式で示される。

$$1 - \bar{R} = \int_0^\infty (1 - R) E(t) dt \quad \dots \dots \dots (17)$$

$R_0 \sim R_a$  間の鉱石粒子の平均還元率を  $\bar{R}'$ ,  $R_a$  以上の鉱石粒子の平均還元率を  $\bar{R}''$  とし,  $\bar{R}''$  の粒子の存在割合を  $x$  とすれば  $\chi$  は(18)式で示される。

$$\chi = e^{-t_a/\bar{t}} = \left( \frac{1 - R_a}{1 - R_0} \right)^{1/K' \bar{t}} \quad \dots \dots \dots (18)$$

また  $\bar{R}$  は(19)式で示される。

$$1 - \bar{R} = (1 - \bar{R}') (1 - \chi) + (1 - \bar{R}'') \chi \quad \dots \dots \dots (19)$$

したがって(14), (15)式より

$$\begin{aligned} (1 - \bar{R}') (1 - \chi) &= \int_0^{t_a} (1 - R_0) e^{-K't} \cdot \frac{1}{t} e^{-t/\bar{t}} \cdot dt \\ &= \frac{1 - R_0}{1 + K' \bar{t}} - \frac{1 - R_a}{1 + K' \bar{t}} \chi \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (20)$$

$$\begin{aligned} (1 - \bar{R}'') \chi &= \int_{t_a}^\infty (1 - R_a) e^{-K''(t-t_a)} \cdot \frac{1}{t} e^{-t/\bar{t}} \cdot dt \\ &= \frac{1 - R_a}{1 + K'' \bar{t}} \chi \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (21)$$

以上により単段連続流動炉における製品に関する平均還元率は(22)式のように表される。

$$1 - \bar{R} = \frac{1 - R_0}{1 + K' \bar{t}} - \frac{1 - R_a}{1 + K' \bar{t}} \chi + \frac{1 - R_a}{1 + K'' \bar{t}} \chi \quad \dots \dots \dots (22)$$

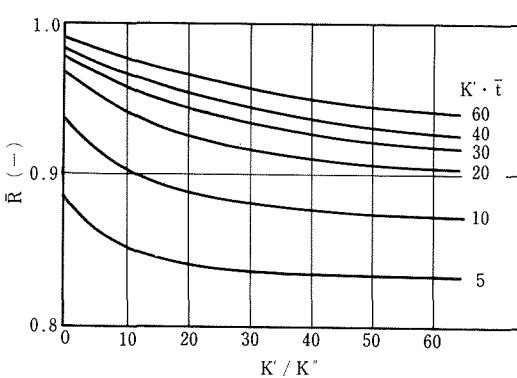


図35  $\bar{R}$  と  $K'/K''$  との関係

本実験においては  $R_0$  は約 0.3,  $R_a$  は約 0.9 で実験条件によりほとんど変化しなかったので  $R_0 = 0.3$ ,  $R_a = 0.9$  一定として取扱った。  $\chi$  は(18)式より  $K' \bar{t}$  の関数であるので(22)式において  $K' \bar{t}$  をパラメータとして  $\bar{R}$  と  $K'/K''$  の関係を求め図35に示した。本実験においては  $K'/K''$  は図34に示したように 40~50 であり、この範囲の  $\bar{R}$  の変動幅は約 0.01 程度にしか過ぎないので  $K'/K''$  は 50 一定として以後の検討を行った。

以上によりある操業条件が与えられたときの  $\bar{R}$  を予測するためには  $K'$  を求める必要がある。しかしそのためには  $k'$ ,  $k''$  を求める必要があり還元ガス及び鉱石粒子の挙動について次の仮定に基づく検討を行った。

1) 鉱石粒子は層内では完全混合の状態にある。

2) 還元ガスの流れは押し出し流れとする。

流動層の高さ方向の微小部分についてガス側の物質収支より(23)式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dz} &= \frac{1.5 F^* (R_0 - R_T)}{Q^*} + \frac{1.5 M^*}{Q^*} \\ &\times \{k'(1 - \bar{R}') (1 - \chi) + k''(1 - \bar{R}'') \chi\} \times (y_e - y) \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (23)$$

ここで

$$\begin{aligned} \frac{1.5 F^* (R_0 - R_T)}{Q^*} &= \lambda, \quad \frac{1.5 M^* k'(1 - \bar{R}')}{Q^*} = \beta', \\ \frac{1.5 M k'' (1 - \bar{R}'')}{Q^*} &= \beta'' \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (24)$$

とおくと(23)式は

$$\frac{dy}{dz} = \lambda + \{\beta' (1 - \chi) + \beta'' \chi\} (y_e - y) \quad \dots \dots \dots (25)$$

入口及び出口の水蒸気モル分率をそれぞれ  $y_{in}$ ,  $y_{out}$  とすれば  $z = 0$  で  $y = y_{in}$ ,  $z = 1$  で  $y = y_{out}$  となり (3.12) 式より

$$\frac{\lambda + \{\beta' (1 - \chi) + \beta'' \chi\} (y_e - y_{out})}{\lambda + \{\beta' (1 - \chi) + \beta'' \chi\} (y_e - y_{in})} = e^{-(\beta' (1 - \chi) + \beta'' \chi)} \quad \dots \dots \dots (26)$$

また層全体の物質収支より

$$y_{out} - y_{in} = \frac{1.5 F^* (\bar{R} - R_T)}{Q^*} \quad \dots \dots \dots (27)$$

これらの式に操業条件と実験により求めた  $K'$ ,  $K''$  を代入すれば  $k'$ ,  $k''$  が求められる。また逆に  $k'$ ,  $k''$ ,  $R_0$ ,  $R_a$  が既知であれば与えられた操業条件での  $K'$ ,  $K''$  も同様にして求められ、その値を上記のそれぞれの式に代入することにより  $\bar{R}$ ,  $y_{out}$  を算出することができる。このパイロットプラントにおける実験結果より求めた  $k'$  の温度依存性を図36に示す。

### 3.2.6 最下段第2室の平均還元率

給鉱に還元率分布がない場合の連続流動層の平均還元率は前述のように求められる。しかし R-3 第2室においては還元率分布のある還元鉱が第1室から供給されるので次のような取扱いが必要となる。すなわち、第1室

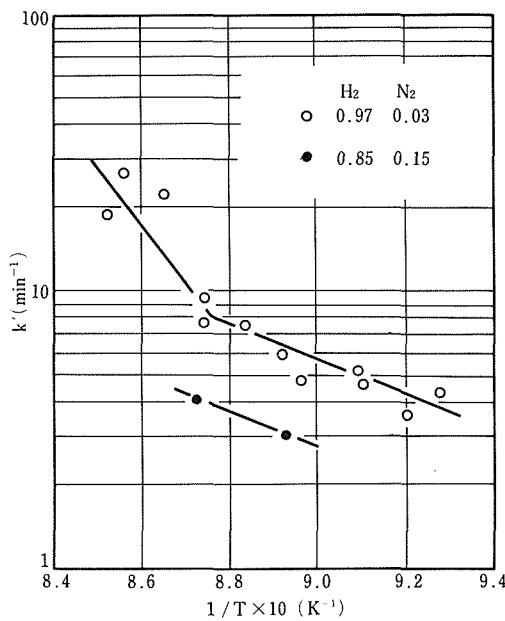


図36 水素-窒素混合ガスによるハマスレー鉱石の流動還元におけるアレニウスプロット

の還元鉱を還元率の微小変化ごとに区分し、その区分された粒子群においては均一還元率として取扱い、この粒子群が第2室において流動還元されて生ずる還元率分布については前節と同様にして計算し第2室全体の平均還元率を求めなければならない。

第1室の区分された粒子群ごとの還元率を  $R_{1,1}, R_{1,2}, \dots, R_{1,i}, \dots$  それぞれの存在割合を  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i$  とし、 $(R_{1,1}, \alpha_1), (R_{1,2}, \alpha_2), \dots, (R_{1,i}, \alpha_i), \dots$  の還元鉱粒子群が  $R - 3$  第2室に供給されて排出されるととき、このおののの粒子群ごとの第2室における平均還元率を  $\bar{R}_{2,1}, \bar{R}_{2,2}, \dots, \bar{R}_{2,i}, \dots$  とすると次の関係式が得られる。

$$1 - \overline{R}_{2,i} = \frac{1 - R_{1,i}}{1 + K_2' \frac{t}{t_2}} - \frac{1 - R_a}{1 + K_2'' \frac{t}{t_2}} x_{a,i} + \frac{1 - R_a}{1 + K_2''' \frac{t}{t_2}} x_{a,i}$$

$$R_{1,i} > R_a : \quad 1 - \bar{R}_{2,i} = \frac{1 - R_{1,i}}{1 + K_{\alpha} \frac{R_{1,i}}{2}} \quad \dots \dots \dots (29)$$

ここで  $x_{a,i}$  は還元鉱粒子群ごとの  $R_a$  以上の存在割合、したがって第2室に関し  $R_a$  以下のものの平均還元率を  $\bar{R}'_2$ 、 $R_a$  以上のものの平均還元率を  $\bar{R}''_2$ 、 $R_a$  以上の存在割合を  $x_2$  とすると第2室の平均還元率  $\bar{R}_2$  は(30)式で示される。

$$1 - \overline{R}_2 = (1 - \overline{R}_2') (1 - x_2) + (1 - \overline{R}_2'') x_2$$

$$\left. \begin{aligned}
 &= \sum_{i=1}^{m-1} \alpha_i \left( \frac{1-R_{1,i}}{1+K_2' \tilde{t}_2} - \frac{1-R_a}{1+K_2' \tilde{t}_2} x_{ai} + \frac{1-R_a}{1+K_2'' \tilde{t}_2} x_{ai} \right) \\
 &+ \sum_{i=m}^n \alpha_i \frac{1-R_{1,i}}{1+K_2'' \tilde{t}_2} \\
 x_2 &= \sum_{i=1}^{m-1} \alpha_i x_{ai} + \sum_{i=m}^n \alpha_i
 \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

但し  $i=m$  で  $R_{1,m}=R_a$

$$i=n \quad \text{で} \quad \sum_{i=1}^n \alpha_i = 1$$

第2室の  $y_{out}$  は操業条件及び  $\bar{R}_2$  より求められる。また  $y_{out}$  と  $K'$ ,  $K''$  との関係は(26)式と同様に求められるが供給される還元鉱の還元率は  $R_0$  より高いので  $\lambda = 0$  となるためこの関係は(31)式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{y_e - y_{out}}{y_e - y_{in}} &= e^{-(\beta_2'(1+x_2) + \beta_2''x_2)} \\ \beta_2' &= \frac{1.5M^*k'(1-\bar{R}_2')}{Q^*} \\ \beta_2'' &= \frac{1.5M^*k''(1-\bar{R}_2'')}{Q^*} \end{aligned} \right\} \dots \quad (31)$$

これらの関係から操業条件が与えられれば第2室の製品平均還元率は計算によって求められる。このようにして求めたパイロットプラントの操業条件からのR-3第2室の製品平均還元率の計算値を実験値とともに表5に示す。両者の値は比較的よく一致しており、以上の解析方法を用いれば、ある操業条件における製品の還元率をかなりの精度で推定することが可能である。

表 5 製品還元率の実験値と計算値の比較

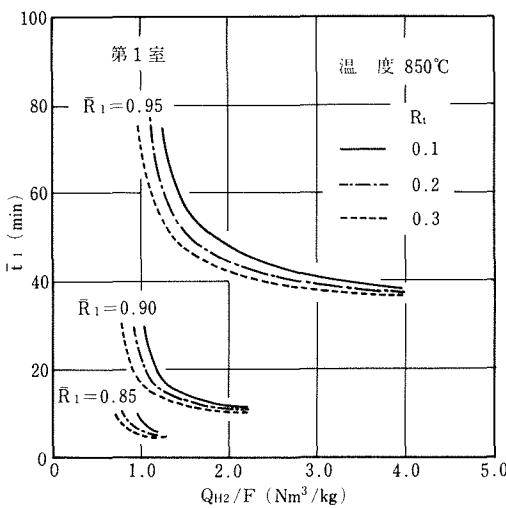
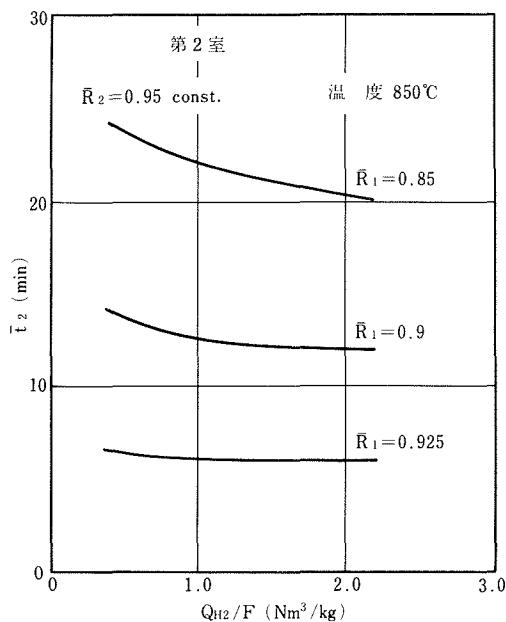
温 度 (℃)	k' (min <sup>-1</sup> )	給 純 速 度 (kg/h)	流 量 (H <sub>2</sub> ) (m <sup>3</sup> /h)	R <sub>2</sub>	
				計算 値	実 験 値
859	7.5	155	139	0.933	0.910
876	11.0	121	162	0.958	0.955
880	12.5	113	136	0.955	0.954
890	17.5	113	126	0.964	0.951

### 3. 2. 7 操業に及ぼす分割板の影響

この解析法に基づき操業に及ぼす分割板の影響について検討した。

分割板により2分割されたR-3の第1室にR-2で予備還元された鉱石が供給された場合の $Q_{H_2}/F$ と平均滞留時間 $\bar{t}_1$ との関係をR-2での還元率 $R_T$ とR-3第1室で得られる平均還元率 $\bar{R}_1$ をパラメータとして還元温度850°Cの場合を図37に示した。 $Q_{H_2}/F$ が小になると $\bar{t}_1$ を大きくとる必要があり、 $\bar{R}_1=0.95$ を得るための $\bar{t}_1$ は $\bar{R}_1=0.9$ の場合の4~5倍となる。

B = 3 第1案より第2案に供給された鉱石を  $\bar{R}_2 = 0.95$

図37 還元鉱 ( $\bar{R}_1 = 0.85 \sim 0.95$ )を得るための  $\bar{t}_1$  と  $Q_{H_2}/F$  との関係 (第1室)図38 還元率分布をもつ還元鉱 ( $R_1 = 0.85 \sim 0.925$ )が第2室において還元 ( $R_2 = 0.95$ )されるための  $\bar{t}_2$  と  $Q_{H_2}/F$  との関係

まで還元するのに要する第2室での滞留時間  $\bar{t}_2$  と  $Q_{H_2}/F$  との関係を  $\bar{R}_1$  をパラメータとして図38に示したが第2室においては  $\bar{t}_2$  に及ぼす  $Q_{H_2}/F$  の影響は第1室に比べて小さい。これは第2室における還元速度の小さいことに起因する。図37, 38を用いて分割板の効果を検討する

と、分割板のない場合、 $Q_{H_2}/F = 2.2$ 、 $R_T = 0.2$  とすれば  $\bar{R}_1 = 0.95$ を得るために  $\bar{t}_1 = 43\text{min}$  となる。これに対し分割板を用いて等分割した場合、第1室、第2室のそれぞれについて  $Q_{H_2}/F = 1.1$  となり第1室で  $\bar{t}_1 = 14\text{min}$  で  $\bar{R}_1 = 0.89$  に達し、さらに第2室で  $\bar{t}_2 = 14\text{min}$  で  $\bar{R}_2 = 0.95$  に達する。したがって  $R - 3$  での滞留時間の合計は約  $28\text{min}$  となり分割板のない場合の約  $2/3$  に短縮できる。

類似の温度条件における分割板を用いた場合と用いない場合の操業結果の比較を表6に示す。表から明らかなるごとく、分割板は製品還元率、ガス利用率、生産性の向上に有効であった。

表6 パイロットプラントにおける分割板の効果

実験 No.	I		II		III	
R - 3 の室数	1	2	1	2	1	2
R - 3 の温度 °C (第1室温度 °C) (第2室温度 °C)	813 (772) (843)	807 <sup>*</sup> (842) (859)	847 (842) (859)	850 <sup>*</sup> (859)	894 (860) (893)	877 <sup>*</sup> (893)
$H_2$ 流量 $Q_{H_2}$ Nm³/h	276	255	209	277	280	331
給鉱速度 F kg/h	112	124	112	155	112	153
$Q_{H_2}/F$ Nm³/kg	2.46	2.06	1.87	1.79	2.45	2.16
ガス変換率 —	0.184	0.217	0.255	0.258	0.201	0.230
製品還元率 —	0.877	0.876	0.863	0.910	0.959	0.957
生産性 $t/m^3 d$	41.3	45.8	41.4	56.3	40.8	55.1

\* 第1室、第2室の平均温度。

### 3章の記号

$E(t)$  : 鉱石粒子の滞留時間分布関数

$F$  : 給鉱速度 (kg/h)

$F^*$  : Fe モル数に換算した給鉱速度 (Fe-mol/h)

$K'$  :  $R_0 \sim R_a$  間の見かけの還元速度定数 ( $\text{min}^{-1}$ )

$K''$  :  $R_a \sim 1$  間の見かけの還元速度定数 ( $\text{min}^{-1}$ )

$k'$  : ガス濃度を考慮した  $R_0 \sim R_a$  間の還元速度定数 ( $\text{min}^{-1}$ )

$k''$  : ガス濃度を考慮した  $R_a \sim 1$  間の還元速度定数 ( $\text{min}^{-1}$ )

$M^*$  : Fe モル数に換算した層内鉱石量 (Fe-mol)

$Q_{H_2}^*$ ,  $Q_{H_2}$  : 水素流量 (Nm³/h)

$Q_F$  : 還元ガス流量 (Nm³/h)

$q_{O_2}$  : 酸素流量 (Nm³/h)

$R$ ,  $\bar{R}$  : 還元率, 平均還元率 (—)

$R_0$  : 高温できわめて短時間に到達する還元率 (—)

$R_a$  : 還元速度が急速に低下するところの還元率 (—)

$R_T$  : 給鉱の還元率 (—)

$R'$  :  $R_0 \sim R_a$  間の鉱石粒子の平均還元率 (—)

$R''$  :  $R_a \sim 1$  間の鉱石粒子の平均還元率 (—)

$\bar{R}_1$  : 第1室の平均還元率 (—)

$\bar{R}_2$ : 第2室の平均還元率	( - )
$\bar{R}_{1,i}$ : 第1室 $i$ 区分の平均還元率	( - )
$\bar{R}_{2,i}$ : 第1室 $i$ 区分の第2室における平均還元率	( - )
$t, \bar{t}$ : 鉱石粒子の層内滞留時間, 同平均値	(min)
$t_a$ : $R_a$ までの到達所要時間	(min)
$y$ : 水蒸気モル分率	( - )
$y_e$ : $FeO + H_2 = Fe + H_2O$ の平衡水蒸気モル分率	( - )
$y_{in}, y_{out}, \bar{y}$ : 層入口, 出口, 平均水蒸気モル分率	( - )
$z$ : 層高に対する無次元高さ	( - )
$\alpha_i$ : $R_{1,i}$ の還元鉱粒子の存在割合	( - )
$\beta', \beta'', \lambda$ : (12)式で定義された項	( - )
$x$ : $R_a$ 以上の鉱石粒子の存在割合	( - )

## 文 献

- 1) 西田 : 鉄と鋼, 62(1976)p.705
- 2) T. F. Reed, J. C. Agarwal, and E. H. Shipley : J. Metals, 12(1960)4, p.317
- 3) D. C. Violetta : Rev. M  t., 72(1975)10, p.721
- 4) D. C. Violetta : Rev. M  t., 72(1975)10, p.741
- 5) 国井 : 流動化法(1962), p.49 [日刊工業新聞社]
- 6) W. A. Leoyd and N. R. Amundson : Ind. Eng. Chem., 53(1961), p.19
- 7) I. G. Dalla Lana and N. R. Amundson : Ind. Eng. Chem., 53(1961), p.22
- 8) N. J. Themelis and W. H. Gauvin : Al Ch EJ, 8(1962), p.437
- 9) 田中, 尾沢 : 鉄と鋼, 53(1967), p.1168
- 10) E. G. Hamilton and B. O. Holland : The direct reduction of iron ores, (1969), p.113
- 11) R. A. Rubker and K. W. Bruland : Chem. Eng. Progress. Symposium Series, 59(1963)84
- 12) 森山, 大津, 井本 : 工化, 67(1964), p.1985
- 13) H. Shenk, et al : Arch. Eisenh  ttenw., 33(1962) p.211
- 14) 田中 : 鉄と鋼, 52(1966), p.225
- 15) J. W. Brown, et al. : J. Metals, 18(1966), p.237
- 16) M. Leva : "Fluidization" McGraw-Hill, (1959), p.169
- 17) N. S. Vavilov : IZV. VUZOV, Cher. Met., (1963), 5, 26.
- 18) S. Y. M. Ezz and R. Wild : JISI, 194(1960), p.211
- 19) J. O. Edstr  m : JISI, 175(1953), p.289
- 20) J. S. M. Botterill : Brit. Chem. Eng., 6(1961), p.327
- 21) R. H. Buchanan et al. : Brit. Chem. Eng., 6(1961), p.402
- 22) D. Kunii and O. Levenspiel : Fluidization Eng., John Wiley & Sons, (1969), p.72
- 23) W. Volk, C. A. Johnson and H. H. Stotler : Chem. Eng. Prog., 58(1962), p.44
- 24) J. P. Sutherland, G. Vassilatos, H. Kubota, and G. L. Osberg : A. I. Ch. E., 9(1963), p.437
- 25) G. L. Osberg and T. A. Tweddle : I & EC process design and development, 5(1966), p.87
- 26), 28) D. Kunii and O. Levenspiel : Fluidization Eng. (1969) John Wiley & Sons p.73
- 27) 化学工学協会編 : 化学工学便覧, (1968), p.143 [丸善]
- 29) 化学工学協会編 : 化学工学便覧, (1969), p.666 [丸善]
- 30) 神谷 : 化学工学, 19(1955), p.412
- 31) 大島 : 化学工学, 17(1953), p.396
- 32) 近藤 : 鉄と鋼, 60(1974), p.1542
- 33) T. F. Reed and J. C. Agarwal : Iron Ore Reduction (1962), p.174 [Pergamon press]
- 34) 市嶋, 近藤, 松本, 須賀田, 石川, 中沢 : 鉄と鋼,

## 4. 結 言

流動還元法におけるいくつかの問題点を基礎的に明らかにするとともに、これらの基礎実験の結果に基づいて、内径25cmの高温加圧流動還元パイロットプラントを設計、製作して連続操業を行い、今まで流動還元法では達成できなかった良好な操業成績を得ることができた。

この研究によって得られた結果は次のとくである。  
基礎研究

1. 流動還元法の第1の問題点である高温における還元鉱の焼結を防止する方法として、微粉鉱を稀薄な状態で還元する輸送層還元と粒子の強い攪拌と粒子相互の接触面積の小さいことを利用した粗粒鉱の噴流層還元、流動層還元における還元挙動を調べいすれの方法も900℃還元において焼結しないことを明らかにした。
2. 流動還元法の第2の問題点と考えられる層内の還元ガス気泡の挙動について2次元コールドモデルおよび2次元流動還元炉を用いて実験し、粗粒鉱の流動層内の気泡の挙動を調べ、還元速度への影響は小さいことを明らかにした。
3. 流動還元法において製品還元率、生産性の向上に必要な多槽化の方法として、段一室併用法を採用することを試み、コールドモデル実験によって多段化に重要な溢流管内鉱石流下の安定化条件を明らかにし、また多室化に重要な新しい分割板を開発した。

## パイロットプラント実験

1. 以上の基礎研究の結果に基づき日産約3t/d(還元鉱換算)の高温加圧流動還元パイロットプラントの操業を行った。その結果、運転スタートから定常状態までの非定常状態において鉱石粒子を良好な流動状態に保つための炉の操業方法を考案するとともに、従来の流動還元法で達成できなかった操業成績(製品還元率>95%, ガス変換率約23%, 生産性約55t/m<sup>2</sup>.d)を得た。

51(1965), p.649

35) 日本特許, 特開, 昭51-39456

## 研究発表

(口頭)

1) 微粉鉄鉱石の水素による輸送還元

尾沢, 田中, 日本鉄鋼協会第77回講演大会 昭44年4月

2) 噴流層による粉鉄鉱石の還元

尾沢, 田中 日本鉄鋼協会第79回講演大会 昭45年4月

3) 流動層還元における粒度別還元率について

尾沢, 森中, 北原, 田中 日本鉄鋼協会第86回講演大会 昭48年10月

4) 加圧流動還元

尾沢, 森中, 北原, 田中 日本鉄鋼協会第90回講演大会 昭50年10月

5) 鉄鉱石の流動還元における充填物の効果について

神谷, 桜谷, 田中 日本鉄鋼協会第90回講演大会 昭50年10月

6) 流動層における粒子混合に及ぼす有孔分離板の効果

神谷, 桜谷, 田中 日本鉄鋼協会第90回講演大会 昭50年10月

7) 加圧水素下における鉄鉱石の流動還元パイロットプラント操業

田中, 尾沢, 神谷, 森中, 桜谷, 北原 日本鉄鋼協会 第91回講演大会 昭51年4月

8) 加圧流動還元実験プラントにおける鉄鉱石の流動化について

桜谷, 森中, 北原, 神谷, 尾沢, 田中 日本鉄鋼協会 第91回講演大会 昭51年4月

9) 連続流動炉からの鉄鉱石粒子の還元率分布

森中, 田中 日本鉄鋼協会第91回講演大会 昭51年4月

10) 冷間圧縮した還元ブリケットの再酸化に及ぼす酸化温度の影響

神谷, 田中 日本鉄鋼協会第91回講演大会 昭51年4月

11) 小型流動還元炉の操業解析

森中, 田中 日本鉄鋼協会第93回講演大会 昭52年4月

12) 流動還元実験パイロットプラントの操業条件

田中, 尾沢, 神谷, 森中, 桜谷, 北原 日本鉄鋼協会第93回講演大会 昭52年4月

13) 熱間圧縮した還元ブリケットの性状

神谷, 田中 日本鉄鋼協会第93回講演大会 昭52年4月

14) 鉄鉱石の流動還元に及ぼす粒度分布の影響

森中, 桜谷, 田中 日本鉄鋼協会第96回講演大会  
昭53年10月  
(誌上)

1) 微粉鉄鉱石の水素による輸送層還元

尾沢, 田中 鉄と鋼 58(1972), p.821

2) 噴流層による粉鉄鉱石の還元

尾沢 鉄と鋼 59(1973), p.361

3) Reduction of Fine Iron Ores in Gas Conveyed Systems. Masaya OZAWA and Minoru TANAKA Transactions ISIJ, 13(1973), p.402

4) Spouted Bed Reduction of Iron Ores

Masaya OZAWA Transactions ISIJ 15(1975), p.128

5) 鉄鉱石の流動還元における充填物の影響

桜谷, 神谷, 田中 鉄と鋼 63(1977), p.1435

6) 多段多室連続流動層における溢流管と分割板について

神谷, 桜谷, 森中, 北原, 尾沢, 田中 鉄と鋼 65(1979), p.169

7) 高温加圧流動還元における鉄鉱石の流動化

桜谷, 北原, 森中, 神谷, 尾沢, 田中 鉄と鋼 65(1979), p.176

8) 高温加圧流動還元パイロットプラントの操業

森中, 神谷, 桜谷, 北原, 尾沢, 田中 鉄と鋼 65(1979), p.185

9) 粉状還元鉱を用いた冷間および熱間成形ブリケットの性状

神谷, 田中 鉄と鋼 65(1979), p.1517  
(特許)

1) 粉粒体供給装置

伊野口, 尾沢, 鈴木, 特許第716031, 昭49.1.31

2) 粉体の気流輸送装置

尾沢, 森中, 北原 特許第922569, 昭53.9.5

3) プラズマ還元装置

尾沢, 田中, 北原, 伊野口, 北原 特開53-61511 昭53.6.2

4) 流動床用溢流管

田中, 神谷, 桜谷 特許第899417 昭53.2.25

5) 流動床用分離板

田中, 神谷, 桜谷 特許第936548 昭53.12.26

6) 粉鉄鉱石の連続的流動還元法

田中 特許第903796 昭53.3.30

7) 粉鉄鉱石等の流動還元装置

田中, 尾沢, 神谷, 森中, 桜谷, 北原 特開53-61512 昭53.6.2

# 非鉄金属の連続製錬に関する研究

指定研究

製錬研究部

亀谷 博, 山内睦文, 青木愛子

武内丈児, 小川洋一, 三間達也

昭和50年度～昭和52年度

## 要 約

非鉄金属の湿式製錬の過半は、水溶液中に固体の粒子が懸濁した懸濁系の中で反応が進行する。製錬において懸濁系が主体となるのは、固・液分離と云う手段を通じて無機物質の分離・精製……最終的には純金属の採取と有価物の回収と云う目的を果すためであるが、一方懸濁系における広い粒子全表面積を利用して反応速度を高める目的も含まれている。このような懸濁系の反応は、固体及び溶液の物理的、化学的性質、固・液界面における化学的及び電気化学的反応(不均一系反応)、ならびに懸濁状態を保つための搅拌などの化学工学、の錯綜したものであり、その解明は基礎理論においても研究上の技術的問題にても多くの困難がある。

しかしながら、懸濁系は懸濁系として研究されるべきであり、その研究の蓄積の上に立って一方では工学上の基礎理論への刺激を与え、他方では応用上の展開がなされなければならないと考えられる。

このような観点から、本研究では〔湿式及び電解基礎〕においてまず実測により銅硫化物- $\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 系、鉛硫化物- $\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 系、及び単体硫黄- $\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 系のそれぞれの懸濁系の電位-pH図を作製し、基本的な問題点の把握とその解明を試みた。次いで鉛硫化物- $\text{Cl}$ 溶液の懸濁系の酸化反応速度を調べ、その結果に電気化学的考察を加えるとともに実用上応用可能な条件を明らかにした。

従来より継続している〔金属の懸濁電解〕においては、金属の濃度が極めて低い溶液でも懸濁電解が可能なことからその濃度の下限を調べる目的で、20g/lの銅を含む塩化物溶液を2段電解し、銅濃度を20～30ppmまで下げ得ることを明らかにした。

〔金属硫化物の懸濁直接電解〕は、上記の鉛硫化物の反応速度の研究から生れたものである。まず、酸化反応において添加する酸化剤を電解による酸化に置き換えて検討し、その推定を小型電解槽を用いて確認したのち、新しい鉛湿式製錬のフローシートを提案し、その主要な工程を実験した。

他方、電位-pH図の検討より生れた〔無電源電解〕においては、従来の銅硫化物などの他に固体炭素からのCOガス、廃ガス中の $\text{SO}_2$ を利用して銅を電解する方法を試みた。

## 1. 緒 言

非鉄製錬は広い意味では鉄鋼、合金鋼などを除く他のすべての金属の製錬であるが、金属の化学的性質によつていわゆるコモンメタルと呼ばれる一般非鉄金属の製錬と、軽金属及び“レスコモンメタル”の製錬に大別される。前者は一般に

鉱石-酸化・還元-粗金属-精製-純金属の工程から成るが、後者は

鉱石-精製-酸化物・塩化物-還元-純金属の工程から成る。これらを比較すると、精製工程の位置が異なることが判るが、これは比較的還元し易い非鉄金属は金属状態での精製、すなわち不純物除去が可能である

のに対し、還元し難い軽金属などでは金属にしてからの精製が困難であるため還元する前に予め精製しておかなければならぬことに因る。

いずれの製錬においても、要求されている高い純度の金属を得るためには高度の精製工程が必要であるとともに、製錬原料である鉱石中の多種多様な不純物を効果的に除去し、さらにそれらの中の有価物を有効に回収する幅の広い精製工程が要求される。例えば銅鉱石には二十種以上の金属が含有され、その約半分が直接的に、あるいは他金属の製錬にまわされて回収されている。このような立場から個々の金属製錬にとらわれずに総括的に非鉄製錬を見直すと、非鉄製錬とは無機物の物質分離の工学であると云えよう。

この場合の物質分離は、焙焼や還元のように化合物の組成を変えるエネルギー的要素の多い物質分離と、水溶液中の沈殿除去のように目的物の形態を変えない物質分離の2種類を含む。一般の製錬プロセスは、上記の何れかに属する物質分離の素工程の組合せから成り、その一連のプロセスの中で最も適した位置に金属への還元工程を置いている。この際、それぞれの素工程が工程としてすぐれた機能を持つとともに、プロセスの中で有機的に他工程と連結していることが要求される。この意味において、新しい製錬工程は、程度の大小はあるけれども必然的に製錬プロセス全体の改変を伴うものである。

物質分離のためには、異なる2つ以上の相を作ることが必要であり、金属と不純物を別々の相に分配しなければならない。この工程の機能をさらに詳細に見ると、

- (1) 与えられた原料（ある相）に他の一つの相を接触させる、あるいは新しい相を作る。
- (2) これらの相へ、有価物及び不純物が、蒸気圧、溶解度、化学的親和力などにより分配される。
- (3) 分配の終った2つ相を相互に分離する。

の3つのステップから成る。これらのステップは、より具体的には、反応速度：(1)、(2)と関連し新しい相の生成速度及び相間の質量移動速度、分配比：(2)と関連し濃度分配比及び質量分配比（例：収率）を含む、分相性：(3)と関連し相分離の良否、により与えられるが、(3)はさらに具体的な分離操作、すなわち装置の大小、操作の難易、回分か連続かを含めなければ工学とは云えない。実際的にはさらに汎用性の問題があり、応用範囲の広い工程（分離方法）はおのずから設計や資材の入手が容易になる利点が大きい。前に述べた2つの物質分離も、つきつめれば何れも上記の3つのステップより成っていることが判

る。

気相、液相、固相の3相の組合せについて、速度、分配比、分相性、操作及び汎用性の面から工程の代表的な例を定性的に比較したものが表1である。これら以外にも多種の素工程があり、取扱う元素の多い非鉄製錬では工程の組合せ方から見れば各製錬所で製錬プロセスが異なると云える。

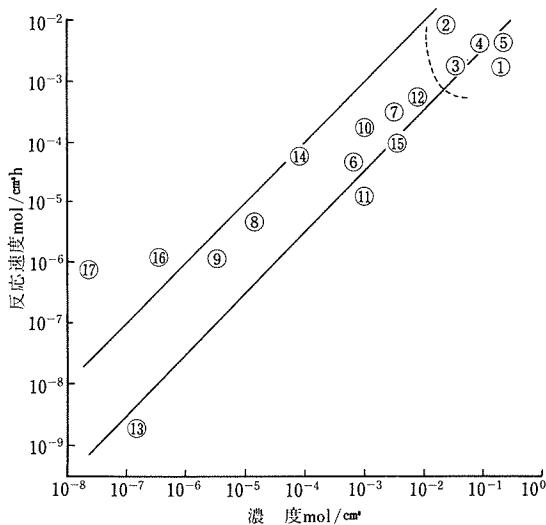
表1の観点に立つと、生産性とは上記5つの要素を勘案したものと云えよう。すべての条件を満足させることはできないので、最も必要とする所に重点を置き、その欠点を他の工程で補うように組合せることが必要になる。銅製錬で云えば、鉱石から粗銅までを速度の大きい熔鍊で時間を稼いだ後、分配比の大きい電解で精製して純銅としている。また、例えれば連続法と比較した場合の回分法の欠点を、徹底的な機械化と管理により克服した例も多い。多様化と複雑化が加速度的に進行しつつある現在では、ある工程ないしは工程全体の評価は不可能に近いと云えるが、基本的な面から総合的に顧みることは研究の一つの側面であろう。

表1におけるA、B、Cの評価は定性的なものであり多分に主観的なものを含む。5つの要素のなかで比較的に定量化し易い反応速度について、反応容器（付帯設備を含まず）の単位体積、毎時の反応速度( $mol/cm^3, h$ )と反応系の濃度( $mol/cm^3$ )を各種工程についてプロットしたのが図1である。図示した工程には製鉄を含む熔鍊から選鉱や青化法など多くの例があるが、熔鍊関係の点はすべて右上にかたまり、湿式製錬関係の工程は左下にかけて広く分布している。これは、反応速度の遅い熔鍊工程は熱損失のため実用化されないことを示すものであるとともに、濃度の低い所を湿式工程が分担している

表1 物質分離から見た各種工程の比較

相の構成	工程例	速度	分配比	分相性	操作	汎用性
気／気*	ウラン濃縮	C	C	A	B	C
液／液*	イオン透析	C	C	A	A～B	C
気一液	蒸溜	B～C	A～B	A	A	C
気一固	昇華	C	B	A	C	C
	焙焼、還元	A～B	B～C	A	B	B～C
液一液	溶媒抽出	B～C	A～B	A	A	C
	熔鍊	A	B～C	A～B	B～C	C
気一液一液	熔鍊	A	B～C	A～B	B～C	B
液一固	溶解、沈殿	B	A～B	B～C	B	A～B
	吸着	B～C	A～B	A	A	C
	板状	電解	B～C	A	A	B
固一固一液	浮選	B	B～C	B	A	C

\*隔膜等使用



①：製鉄高炉(Fe), ②：LD 転炉(C), ③：自熔炉(Cu), ④：転炉(Cu), ⑤：連続炉(Cu), ⑥：銅電解(Cu), ⑦：Zn 中性浸出(Zn), ⑧：Zn 第1段浄液(Cu), ⑨：Zn 第2段浄液(Cu), ⑩：Zn 加圧浸出(Zn), ⑪：Ni 加圧浸出(Ni), ⑫：Ni 加圧還元(Ni), ⑬：青化法(Au, Ag), ⑭：Ta 溶媒抽出(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), ⑮：選鉱(CuFeS<sub>2</sub>), ⑯：コットレル(ダスト), ⑰：廃ガス SO<sub>2</sub> 除去(SO<sub>2</sub>)

図1 各種工程の反応速度と濃度

ことを端的に示し、熔鍊と湿式の単なる反応速度の比較は正鵠をえたものではないことを明らかにしている。

このプロットの予想外の結果として、多くの工程は全体として 2 つの直線の間に位置し、反応速度  $R$  と濃度  $C$  の間には次の簡単な式が成立つ。

この式の常数  $0.03 \sim 1 \text{ h}^{-1}$  は  $10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  に相当する。(1)式がもつ意味については、次のように反応速度と拡散の 2 つの面から考えることができるであろう。

〔反応速度律準〕 均一系一次反応は(1)式の形で表わされ、速度常数は(時間)<sup>-1</sup>の次元をもつ。化学便覧(日本化学会編、丸善(1958)、760頁)によれば、液相一次反応の速度常数は $10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ の値をとる例が最も多い。この値と(1)式の常数との対比は無理な点が多いが、それでもこの一致は全くの偶然ではないであろう。

〔拡散律速〕 2相間の界面拡散が律速の場合にも速度式は近似的に(1)式と同じ形で表わされ、単位体積内の界面面積を  $A$  ( $\text{cm}^{-1}$ )、拡散係数を  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ )、界面拡散層厚さを  $d$  ( $\text{cm}$ ) とすると、速度常数は  $AD/d$  で与えられる。液相内にて  $D = 10^{-6}$ 、 $d = 10^{-2}$ 、 $A = 3$  と仮定すると、速度常数は  $3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  になる。

以上は(1)式を基にしたきわめて大雑把な推測であり、

さらに検討を要するが、このような面から製錬工程を総括的に見直すことは、新しい工程の位置づけに有意義であろう。

製錬プロセスの選択に当っては、上記のような生産性のみでなくさらに環境汚染や安全性が考慮されなければならないことは云うまでもない。使用原料や処理法について、環境汚染や設備の安全性を予め想定し、これらの危険性の大きい工程はたとえ生産性がすぐれっていても製錬プロセスから除くべきである。また、図1において明らかなように熔錬工程は大きな反応速度を持つが、ここで発生した廃ガスは集塵（コットレル）や亜硫酸ガス除去のような速度の遅い工程で処理されている。このような“律速段階”によってプロセス全体の生産性が低下することのないように注意する必要がある。

製鍊研究部では、前記のような観点に立って新しい非鉄製鍊プロセスの開発を目的とした一連の研究を行っている。この研究の発展を図2に系統的に示した（本研究の前後の研究を一部含む）。まず、湿式及び電解基礎において、金属及び金属硫化物（鉱石）などの懸濁系の電位-pH図を実測により作製するとともにその反応速度を調べ、新しい反応、方法の可能性を追求し、一方懸濁系の反応についてそのモデルを基礎的に検討している。

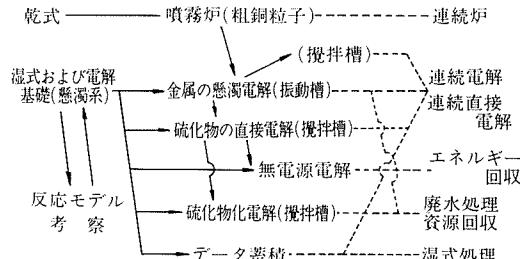


図2 サブテーマの系統的な経過

基礎研究における検討から、まず金属電解の連続化と高能率化を目的とした懸濁電解が生まれ、振動電解槽を用いた Cu, Pb, Ni, Zn の電解が行われ、次いでより簡単な構造の攪拌電解槽が開発された。また、銅の懸濁電解精製において必要となる粗銅粒子を作る目的で、銅かわ(鉢)の噴霧炉熔鍊の研究が継続して行われた。

次いで電解の陽極系に金属硫化物（鉛及び浮選精鉱など）を用いる懸濁直接電解に進んだ。これは従来の焙焼、還元、電解などの複雑な工程の単純化を目的としたものであり、陽極における酸化と陰極における還元を組合せたものである。

硫酸鉱中の硫黄は酸化する際に大きな熱を発生する。このような酸化エネルギーを電解槽の中で電気的エネルギーとして用い、外部の直流電源なしに金属を電解する

ことを目的としたものがその次の無電源電解である。

さて、湿式製鍊の多くの工程は精製のための不純物の除去と密接に関係しているが、これは廃水処理、すなわち有害重金属の除去と共に通する所が多い。本研究は非鉄製鍊が本来の使命であるが、金属の懸濁電解はそのまゝ、金属の回収と同時に廃水処理に応用することができる。本研究の一つの分枝として、単体硫黄懸濁系の基礎研究から生れたものが硫化物化電解であり、基本的には硫化物沈澱除去法の長所を備えながら、危険な硫化水素などを用いずに電解により親硫黄元素（重金属）を除去する方法である。

その他基礎研究において蓄積されたデータは、さまざま面で分離、精製、回収などの湿式処理に利用されている。

次に各サブテーマ毎に主要な結果、考察を説明する。

## 2. 湿式及び電解基礎

物質分離の点から見て湿式製錬は固相一水溶液の2相系を取扱うことが最も多く、液一液2相系（溶媒抽出）も最終的には固一液2相系を経て有価物（固相）が採取される。実操業に利用されている固相一水溶液の2相系は、板状電極を用いる現行電解法を除けば殆んどが固体粒子の懸濁系であり、これは表面積の増大による反応速度の増大や沈澱の生成など人為的、自然発生的な原因による。この懸濁系の反応は、元来が固体一水溶液間の界面における化学的及び電気化学的な不均一系反応である上に、固体粒子としての物理的性質、懸濁系としての化学工学を併せて含む複雑な反応系である。さらに非鉄金属は硫化鉱として産出する場合が多いが、このように硫黄／硫化物を含む系では、硫黄に特有の不均化反応ならびに準安定硫黄化合物の存在のために反応がより一層複雑になる。

このような複雑さを避けるために基礎研究では条件を簡略化する場合もあるが、ここでは懸濁系は懸濁系そのものとして理解すべきであると云う観点に立ち、平衡論ならびに速度論の基礎研究を行っている。

平衡論的な研究の主体は、懸濁系、準安定系における *in situ* の電位測定であり、さらにこれを基にした電位-pH 図の作製である。一般に電位-pH 図は既成概念として計算により作製されているが、製錬と関連した高濃度、高温の懸濁系においては、熱力学的に単純化された反応系をそのまま仮定して計算するのは問題が多い。また硫黄を含む系は多くの準安定化合物を含み、それらが不均化反応を起すので、地質学的な時間を要する平衡よりも、短時間で成立する準安定化合物を含む擬平衡の方が製錬では重要である場合が多い。

実測による電位-pH図作製によって、その系で起る反応とその条件が推定されるとともに、平衡または擬平衡

に達するまでの時間や電位測定の難易よりその反応の速度についておよその目安を得ることができる。湿式製錬の諸反応は従来化学的な面についての検討が多いが、固体一溶液の2相系反応をより本質的に理解しようとするためには、酸化還元反応のみに限らず一般の反応についてもイオン、電子の移動、交換、変化を調べねばならない。この考えに基いて速度論的な研究は、定電位酸化（還元）法による反応速度の測定とその電位依存性の検討を主体としている。この定電位酸化（還元）法は、懸濁系の電位を酸化（還元）剤の添加により一定に保ちつつ、反応を行わしめる方法であり、極めて基礎的なデータが得られるとともに、その結果は実操業の連続反応系にそのまま利用できる。

## 2. 1 実験装置及び方法

装置の概略を図3に示した。カチオン及びアニオン濃度を調整した溶液1ℓを用い、90℃(標準)、Ar雰囲気中にて粉末試料20~40gを懸濁させた。懸濁電位は回転白金電極と高温用カロメル電極を用いて測定し、読取値をそのまま、用いたpHは高温用ガラス電極で測定した。

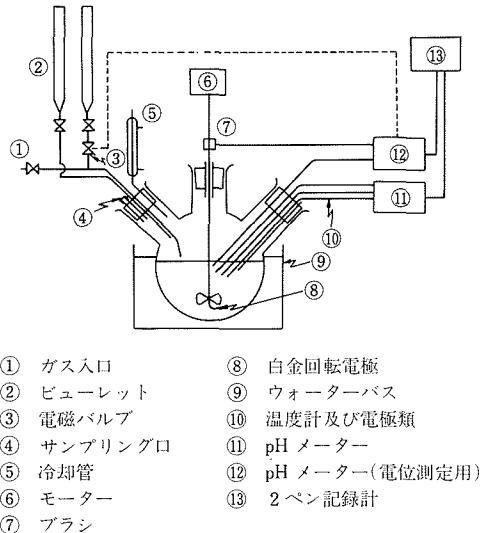
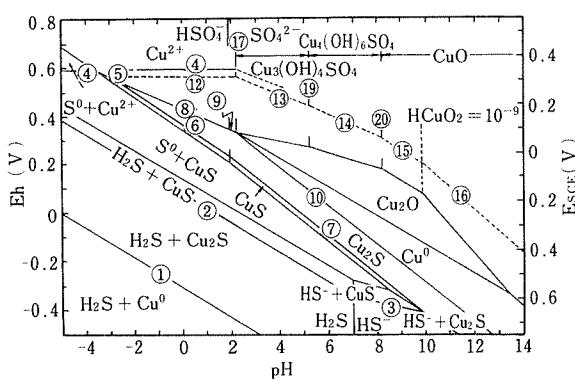
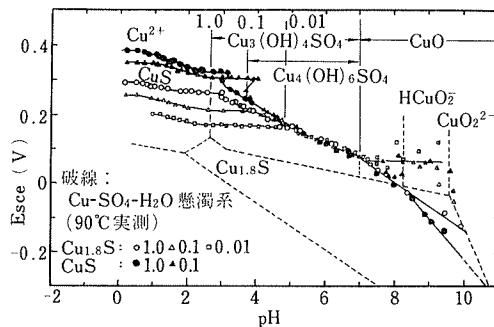


図3 実験装置

電位測定の場合には、一般に低いpHからNaOH溶液を少量添加してpHを上げ、懸濁電位が一定になって読取った後、さらにpHを上げ測定を繰返した。

定電位酸化の場合には、酸化剤として  $KMnO_4$  溶液を用い、懸濁電位がある設定値に低下した時に電磁バルブによりこの溶液が滴下するようにし、適当な時間毎にこの添加量を読み取った。反応中の pH は必要により酸またはアルカリ添加により一定に保った。反応速度は一般に添加  $KMnO_4$  量に比例する。この定電位酸化の時は、一般

図4 計算によるCu-S-H<sub>2</sub>O系電位-pH図(25°C)図5 Cu硫化物-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O懸濁系電位-pH図(90°C)

に溶液中に数g/lのFe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>を加えた。

## 2.2 銅硫化物-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O懸濁系の電位-pH図

計算により作製したCu-S-H<sub>2</sub>O系電位-pH図(25°C)を図4に示す。熱力学的には単体Sの安定領域は図右側の狭い区域に限定されているが、このS°が安定と仮定すると図中の点線のようになる。後述するように、実際に測定される電位はこの点線とは一致し熱力学的な結果とは大きく異なる。

使用したCu硫化物は現場白鉛(平均粒径0.1mm)Cu<sub>2</sub>Sであるが、これは酸性溶液中で容易に酸化されてdigenite Cu<sub>1.8</sub>Sになるので、重要な懸濁系はdigenite及びcovellite系である(図5)。これら硫化物の組成を表2に示した。

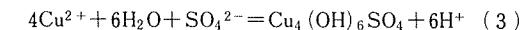
図5の電位-pH図(90°C, 1mol/l SO<sub>4</sub>)は、硫化物としてCu<sub>1.8</sub>S及びCuS、沈殿としてantlerite, Cu<sub>3</sub>

(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, brochantite Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>の2種類の塩基性塩(いずれも青白色)及び水和CuO(黒色)、イオンとしてCu<sup>2+</sup>及びHCuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>(いずれも図より推定)を含む。これら化学種間の反応は次の通りである。(Em: 電位測定値)。

[加水分解]



$$\log(\text{Cu}^{2+}) = 3.60 - 1.33\text{pH} \quad (2')$$



$$\log(\text{Cu}^{2+}) = 4.73 - 1.50\text{pH} \quad (3')$$



$$\text{pH} = 7.0 \quad (4')$$

[Cu<sub>1.8</sub>S懸濁系]



$$\text{Em} = 0.310 + 0.035\log(\text{Cu}^{2+}) \quad \text{pH} < 1 \quad (5')$$

$$\text{Em} = 0.260 + 0.035\log(\text{Cu}^{2+}) \quad \text{pH: 2} \sim \text{加水分解} \quad (5'')$$

塩基性塩/Cu<sub>1.8</sub>S

$$\text{Em} = 0.382 - 0.048\text{pH} \quad \text{pH} < 7.0 \quad (6)$$

CuO/Cu<sub>1.8</sub>S

$$\text{Em} = 0.560 - 0.069\text{pH} \quad (7)$$

[CuS懸濁系]



$$\text{Em} = 0.400 + 0.035\log(\text{Cu}^{2+}) \quad (8')$$

塩基性塩/CuS

$$\text{Em} = 0.465 - 0.063\text{pH} \quad \text{pH: 2.8} \sim 5.2 \quad (9)$$

$$\text{Em} = 0.382 - 0.048\text{pH} \quad \text{pH: 5.2} \sim 7.2 \quad (9')$$

CuO/CuS

$$\text{Em} = 0.98 - 0.12\text{pH} \quad (10)$$

これらの実測値を計算により作製した図4と比較すると、基本的にはS°生成反応((8)式参照)であることが判る。熱力学的にはすべてSO<sub>4</sub>生成でなければならないにも拘らずS°が生成することに対して現在充分な解答は与えられていない。これと関連して図5において問題になるのはpH7以上の領域であり、こでは1mol/lのように高濃度の水和CuOが存在する時は電位はほぼ理論通りに(7), (10)式のように低下するが、懸濁濃度が0.1mol/l以下の低い場合には図中点線の水平線,

$$\text{Em} = 0.07 \quad (11)$$

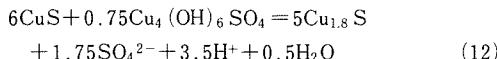
で表される。この水平線はCu-S系よりむしろS<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>

表2 銅硫化物試料の組成

	成分-%					原子比
	Cu	S	Fe	Zn	Pb	
白鉛 Cu <sub>2</sub> S	69.33	20.08	2.96	0.70	2.93	1.99: 1
digenite Cu <sub>1.8</sub> S	70.61	20.99	1.62	0.36	2.93	1.83: 1
covellite CuS	59.28	30.13	1.48	0.54	3.85	1.05: 1

$/S_2O_3^{2-}$  の redox 反応と関係があると推定され、これらの準安定な硫黄化合物が硫化物の反応過程に直接的に関与していることを示唆するものと云える。

図 5において塩基性塩/Cu<sub>1.8</sub>S の境界線は pH 7 以下にて(7)式の直線で与えられるが、塩基性塩/CuS の境界線、(9)式は pH 5.2 にて上記の境界線にぶつかり、それ以上の pH で両者は一致する(9')式は(6)式と同じ。これは pH 5.2 以上で CuS が Cu<sub>1.8</sub>S に変ることを暗示している。これを詳細に調べた結果、次の Cu, S を含む不均化反応、すなわち S の一部が酸化され一方 2 値 Cu が 1 値 Cu に還元される反応があることが確認された。



この反応は固相間反応であるため反応速度はや、遅く、合成 CuS を用いた場合、Ar 中で 15 時間で 72% が Cu<sub>1.8</sub>S に変る。

#### 〔白鉛懸濁系〕

白鉛をそのまま、用いると懸濁電位はや、不安定である。全 pH 領域にて測定した電位は Cu<sub>1.8</sub>S よりおよそ 50mV 低い電位を与える、Cu<sub>1.8</sub>S と同じ傾向を示した。

#### 2. 3 Pb°/PbS-Cl-H<sub>2</sub>O 懸濁系の電位-pH 図

使用した鉛精鉱は 64.9% Pb, 1.1% Zn, 3.4% Cu, 5.6% Fe, 16.4% S であり、この 16.4% の S の中 10.0% が PbS, 5.3% が CuFeS<sub>2</sub> に配分される。平均粒子径は 1.75m $\mu$  である。その他標本用の結晶方鉛鉱、合成 PbS を用い

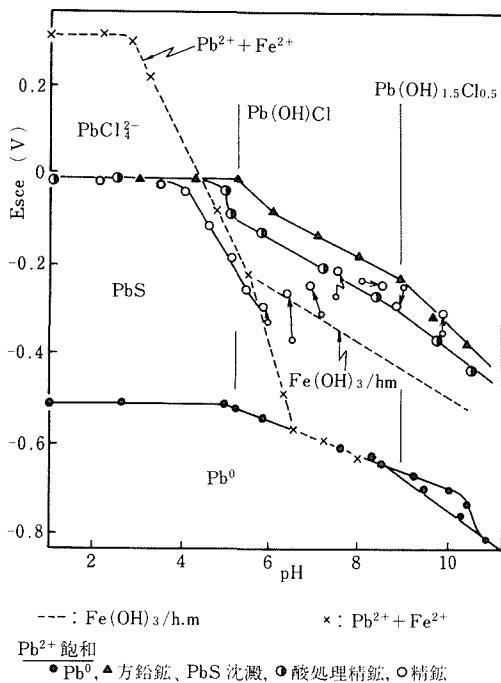
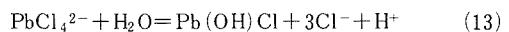


図 6 Pb 及び PbS/Pb 精鉱-Cl-H<sub>2</sub>O 懸濁系電位-pH 図

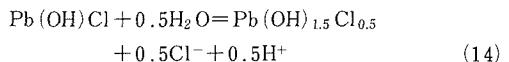
た。塩化物溶液には 3 mol/l NaCl を用い、小過剰の PbCl<sub>2</sub> を加えて、PbCl<sub>2</sub> 饱和の条件で実験した。結果を図 6 に示す。

図 6 の下の部分 (-0.5 V 以下) が Pb°-Cl-H<sub>2</sub>O 懸濁系であり、Pb°, クロロ錯イオン PbCl<sub>3</sub><sup>-</sup>~PbCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> (図では PbCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> で代表)、及び Pb(OH)Cl, Pb(OH)<sub>1.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> の 2 種の塩基性塩から成っている。図の上の部分は PbS 沈殿、方鉛鉱 (標本用結晶を磨鉱)、鉛精鉱、及び Fe を含む系である。これらの系に含まれている反応 (PbCl<sub>2</sub> 饱和) は次の通りである。

#### 〔加水分解〕



$$\text{pH} = 5.1 \quad (13')$$

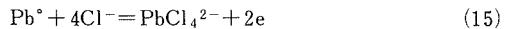


$$\text{pH} = 8.5 \quad (14')$$

滴定曲線では Pb(OH)<sub>2</sub> の生成は認められなかったが、Pb° 系では pH 10.4 にて屈曲があり、これが Pb(OH)<sub>2</sub> の生成と関連していると考えられるが、確認に至らなかった。

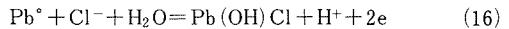
#### 〔Pb° 系〕

pH 5.1 以下の水平線は

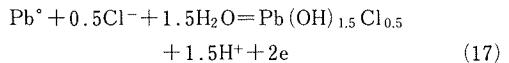


$$\text{Em} = -0.510 \quad (15')$$

で与えられ、この pH 以上では塩基性塩が反応に与る。



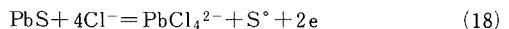
$$\text{Em} = -0.331 - 0.036\text{pH} \quad (16')$$



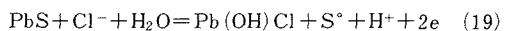
$$\text{Em} = -0.258 - 0.045\text{pH} \quad (17')$$

#### 〔PbS/方鉛鉱系〕

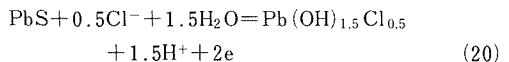
前記 Cu-S 系と同様に、反応は S° 生成反応に対応する。



$$\text{Em} = -0.020 \quad (18')$$

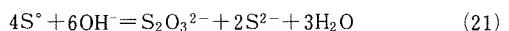


$$\text{Em} = 0.185 - 0.054\text{pH} \quad (19')$$



$$\text{Em} = 0.350 - 0.075\text{pH} \quad (20')$$

これらの Pb° 及び PbS 系の反応は、ほ、理論式に対応しているが、PbS 系では pH 9 以上で次式の S° の溶解が起るため電位がや、異なる。これは硫化物系の一般的な特徴で、前記の硫化銅系では(11)式の水平線が認められている。

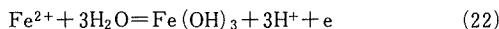


#### 〔鉛精鉱系〕

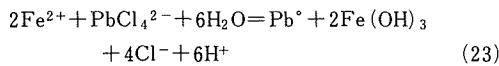
鉛精鉱をそのまま、用いて電位を測定すると、図 6 の白

丸のように pH 4 ~ 6 で電位が低下し、その後 pH 6 ~ 7.5 で極めてゆっくり電位が上昇する(矢印)。この鉛精鉱を予め塩酸を用いて約 1/5 だけ溶解したものを用いて実験すると、pH 4 における電位低下は認められず純 PbS や方鉛鉱と同じ挙動を示すがや、電位が低い。

pH 4 ~ 6 における電位低下は、精鉱から溶出した  $\text{Fe}^{2+}$  の“いたずら”が原因である。PbS を含まない  $\text{Pb}^{2+}$  及び  $\text{Fe}^{2+}$  混合液の pH を上げると図中点線のように pH 2.7 ~ 6.6 の範囲で (22) 式による電位低下が認められ、これは上記の鉛精鉱の電位低下と一致する。ただし、pH 5.5 以上では  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の代りにハイドロマグネタイト (hm と略記) が生成する。



この点線は pH 6.6 で  $\text{Pb}^\circ$  の領域にぶつかり、これ以上の pH で  $\text{Pb}^\circ$  が生成する。



この例が示すように、複雑な組成をもつ精鉱などの電位測定には充分な注意が必要であり、精鉱中の易溶性成分の影響や電位を支配し易い活性成分を常に考慮しなければならない。

#### 2. 4 $\text{S}^\circ - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 懸濁系の電位-pH 図

金属硫化物系の最も基本的な系は単体硫黄系であり、電位-pH 図(計算)では  $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  系を基にして金属の硫化物系が説明されている。しかしながら、(a)単体硫黄は良い絶縁体であるため通常の電極電位測定は不可能であり、さらに(b)単体硫黄は酸性領域では極めて安定で反応性に乏しい、などの特徴がある。これらのうち、(a)は懸濁電位測定により可能になるが、(b)は電位が弱く測定が困難であることを意味する。

この  $\text{S}^\circ$  懸濁系の電位-pH 図が基本的に重要な系であることから、従来もこの系の電位測定が試験的に試みられていたが、何れも再現性のある結果が得られなかつた。これらの試みでは、上記(b)の難点を軽減するため細い硫黄粒子を用い全表面積を大きくすることに重点が置かれていた。今回の試みは、や、粗い硫黄粉を用いて懸濁状態を安定にし、懸濁濃度をできるだけ高くなる方針で行われ、この結果再現性のある電位を測定できることが明らかになった。

用いた硫黄粉は特級試薬で、粒度は 40 メッシュ以上: 25%, 40~62 メッシュ: 25%, 62~100 メッシュ: 30%, 100 メッシュ以下: 20% である。この硫黄粉を 200g/l にて懸濁させると、電位は最初の 30 分に数十 mV 上昇し、次いで下降する複雑な変化を示すが、2 時間以上で安定になる。 $\text{S}^\circ$  のみの懸濁系及びこれに  $\text{H}_2\text{S}$  を吹込んだ系の実測結果を図 7 に示した。

##### [酸性領域]

実験は主として酸性 (pH 7 以下) で行った。図 7 の 2

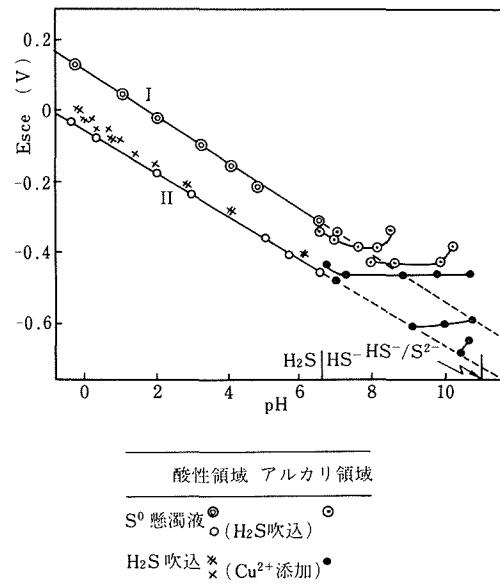


図 7  $\text{S}^\circ$  懸濁液における電位測定

つの直線はほぼ平行で、それぞれ次式で表わされる。

$$\text{S}^\circ \text{ 懸濁系 } E_m = 0.112 - 0.066 \text{ pH} \quad (24)$$

$$\text{S}^\circ + \text{H}_2\text{S} \text{ 系 } E_m = -0.064 - 0.061 \text{ pH} \quad (25)$$

$$\text{H}_2\text{S} \text{ 系 } E_m = -0.028 - 0.065 \text{ pH} \quad (26)$$

これらの実験式は次の反応に対応し、



$$E = 0.002 - 0.074 \text{ pH} - 0.037 \log (\text{H}_2\text{S}) \quad (100^\circ\text{C} \text{ 計算}) \quad (27')$$

こ、で  $\text{H}_2\text{S}$  濃度を  $10^{-3}$ ,  $10^2$  及び  $10^1$  (後 2 者は  $\text{H}_2\text{S}$  飽和) とすると、それぞれ(24), (25) 及び (26) 式に対応する。従って  $\text{S}^\circ$  懸濁系の電位は基本的に  $\text{S}^\circ/\text{H}_2\text{S}$  の電位であり、この  $\text{H}_2\text{S}$  の濃度によって変化すると云うことができ、この変化のために測定値の再現性が悪くなると推定される。

(27) 式に対応する電位は  $\text{S}_2\text{O}_3$  系 (pH 4 以下) などにおいても認められている。

##### [アルカリ領域]

pH 7 以上においては  $\text{H}_2\text{S}$  は  $\text{HS}^-$  に解離している。また(21)式による  $\text{S}^\circ$  の溶解が起り、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  や  $\text{S}^{2-}$  の存在も考慮しなければならない。アルカリ領域において pH 10~11 の溶液に  $\text{S}^\circ$  を投入すると、pH は迅速に低下して 7 ~ 8 に近づき、液は黄色ないし黄褐色を呈する。この間電位はほぼ一定であり、図 7 の如く水平線を与える。この領域の反応は詳細には検討していないが、種々のチオノ酸を含む不均化反応が存在すると推定される。

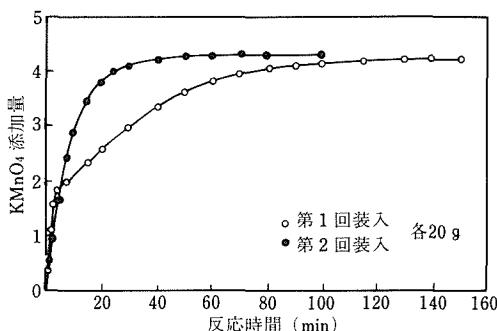
図 7 の結果から、例えば pH 1 の単体硫黄懸濁系の電位を -0.12 V まで下げると  $\text{H}_2\text{S}$  ガスが発生することが推定される。このような推定は次の研究段階で逐次実証され

てきている。

## 2. 5 鉛精鉱の定電位酸化

実験は 3 mol/l NaCl 溶液を用い,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  の存在の下で懸濁液の電位(Pt-SCE)が一定になるよう KMnO<sub>4</sub> 溶液を加えつつ鉛精鉱 20 g を酸化した。この時の酸化反応速度は KMnO<sub>4</sub> の添加速度で代表することができる。条件としては、懸濁電位(0.25~0.5 V), 温度(60~90°C), Pb 濃度(1.8 g/l ~ PbCl<sub>2</sub> 饰和), pH(0.3~1.2), 及び全 Fe 濃度(1.6~26.2 g/l) の影響を調べた。使用した精鉱は前記 2. 3 の精鉱と同じであり、その 20 g 中の PbS の酸化(S° 生成)に要する KMnO<sub>4</sub> 計算量は 3.96 g であるが、一般に約 4.2 g 添加で反応が終了し、ほぼ定量的に S° が生成する。

この基礎研究の結果で最も特徴的なものは、精鉱試料の繰返し投入において、第 1 回目の投入試料の反応と、これに続く第 2 回目のそれとが、反応の様相が著しく異なるのが見出されたことである。図 8 はこれを示したもので、第 1 回装入(黒印)では最初の数分に KMnO<sub>4</sub> が 1.8 g 迅速に消費されるが、以後反応は緩慢になりおよそ 150 分で終了する。これに対し第 2 回目の装入では初速は大きくはないが途中で速度が低下することはなくおよそ 60 分で終了する。この時の反応は同図図示の如く一次反応型である。



0.3V, pH 0.5, 3 mol/l NaCl, 10 g/l Pb<sup>2+</sup>  
3.7 g/l 全 Fe, 70°C

図 8 試料投入のくり返しの反応への影響

このように第 1 回と第 2 回で反応が異なることは、第 1 回の精鉱の酸化中に生成した生成物(硫黄の酸化化学種と推定される)が次の第 2 回の酸化反応に関与し、このため第 1 回とは異なる反応機構で第 2 回の酸化が進んだためと推定される。この推定は、2. 3 の実験により裏付けられているが、硫黄の酸化生成物についてはそれは微量であるため確認されていない。何れにしても実操業における連続操業を考えると、第 2 回装入の方がより重要なデータであるので、実験はすべて試料投入を 2 回行い、

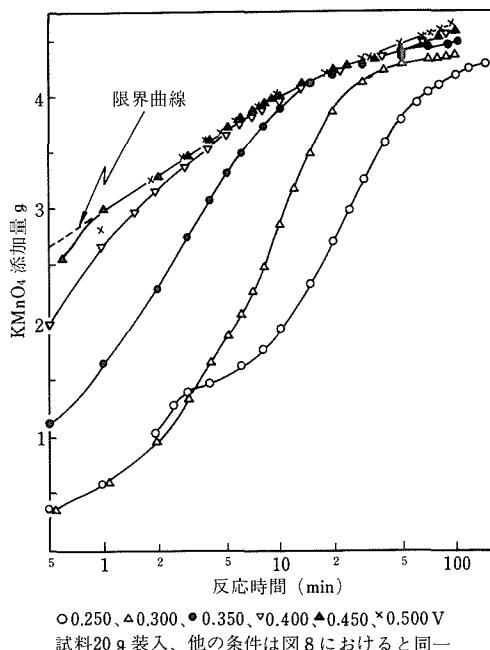


図 9 酸化反応の電位依存性

それぞれについて反応速度を調べた。

### [電位の影響]

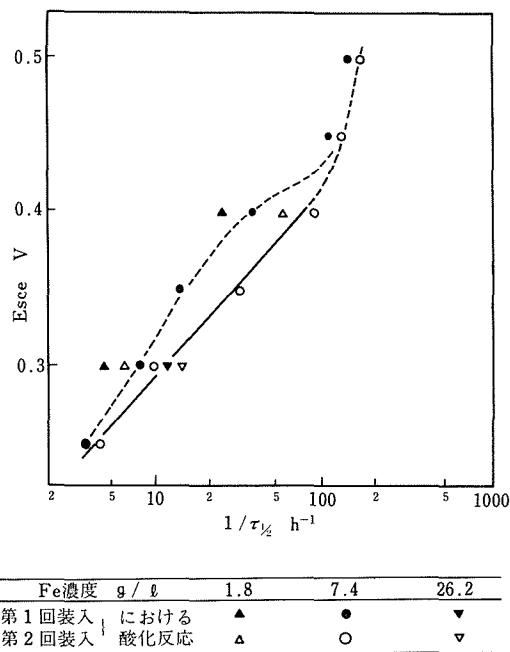
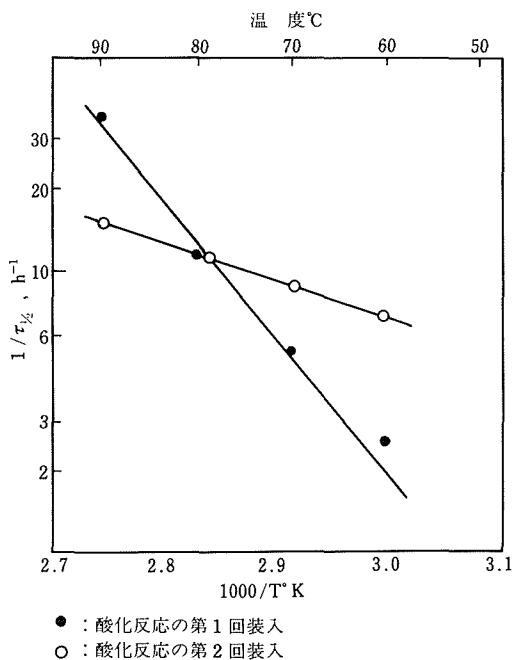
酸化反応の速度に最も影響が大きいのは懸濁電位である。第 2 回装入における電位の影響を図 9 に示した。この図は、時間(横軸)を対数目盛にしてあるが、このように図示すると反応機構が同じである限り速度曲線の形は同じになり、その速度の大小により平行に左右にずれる。

図 9 の結果は、反応曲線は全体として同じ形の S 型であり、詳細に調べると図 8 のように一次反応型であることが判る。電位が 0.25 V から 0.50 V に高くなると反応曲線はほぼ平行に右から左に移動する。0.25 V の曲線では反応の初期(3 分附近)に“コブ”があるが、これは一時 H<sub>2</sub>S が発生したと考えられ、第 1 回装入や低 pH、高温の時に多く現れる。電位が 0.4 V を超えると、反応の途中で左側の“限界曲線”にぶつかり、それ以後は電位には関係なくこの限界曲線に沿って反応が進む。

こ、で一次反応の半減期に準じて酸化が半分進んだ時の時間  $\tau_{0.5}$  を考えると、この逆数  $1/\tau_{0.5}$  によって反応速度を代表することができる。懸濁電位 E と  $1/\tau_{0.5}$  との間には図 10 のように 0.25~0.40 V の範囲で一次関係があり、これより

$$E = 0.18 + 0.12 \log(1/\tau_{0.5}) \quad (28)$$

の式が得られる。また、同図では右上方に限界曲線に対応した限界速度が存在し、電位を上げてもこの速度以上

図10 酸化反応速度( $1/\tau_{1/2}$ )の電位依存図11 酸化反応速度( $1/\tau_{1/2}$ )についてのアレニウスプロット

になることはないと推定される。

さて、(28)式において速度の代表量 $1/\tau_{0.5}$ を電流に対応させて考えると、この式は電極反応におけるターヴ

エルの式に対応させ得る。このように(28)式を電極反応として取扱うと、70°Cにおける $Fr/RT$  ( $Fr$  : ファラデー常数,  $R$  : 気体常数,  $T$  : 絶対温度) = 33.8として、(29)式に変形することができる。

$$\frac{1}{\tau_{0.5}} = 0.026 \exp \left\{ 0.28 \frac{2Fr}{RT} (E - E_0) \right\} \quad (29)$$

こ、で $E_0$ は-0.01V(図6参照)であり、 $E - E_0$ が分極になる。また係数0.28は透過係数である。このような計算を更に進めると、-0.01Vにおける交換電流密度(精鉱粒子表面に対する)は $10^{-6} A/cm^2$ のオーダーになり、ほ、妥当な値と考えられる。

#### 〔温度の影響〕

電位に次いで温度により反応速度が大きく変るが、この影響は第1回装入と第2回装入で著しい差が認められる。速度代表量 $1/\tau_{0.5}$ のアレニウスプロットを図11に示した。この図より活性化エネルギーを求めると、第1回装入は反応速度律速、第2回装入は拡散律速にそれぞれ対応し反応機構に著しい差があるよう見えるが、速度曲線から見ると第1回装入と第2回装入では曲線の形に著しい差は認められず何れも総括的には一次反応型である。こ、で得られた活性化エネルギーの差は、通常の化学的な反応機構の差ではなく、電気化学的な反応機構の差に起因すると考えられる。

#### 〔その他の影響〕

pHやPb濃度は実験条件の範囲内で影響はなかった。通常の反応では、反応生成物が飽和に達すると反応速度は減少するが、こ、で得られた結果では $PbCl_2$ 飽和の条件、すなわち生成した $PbCl_2$ がそのまま析出する場合にも反応速度の低下は全く認められなかった。全Fe濃度( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 比は電位により変化する)の影響は、電位一定にて $1/\tau_{0.5}$ が $Fe^{3+}$ 濃度の0.28乗に比例し、電位の影響と比較して著しく小さい。

このようにして得られた結果は、酸化剤の如何を問わず鉛精鉱の湿式酸化(連続法)にそのまま応用することができる。また、 $KMnO_4$ 添加速度を電流に対応させると、懸濁直接電解による鉛精鉱の陽極酸化と結び付けることができる(後述)。

### 3. 金属の懸濁電解

金属粒子を用いた懸濁電解は最初銅について研究されたが、この研究にて振動電解槽が開発され、これを用いて鉛、ニッケル、亜鉛などの電解が行われて、この電解法が一般的な普遍性をもつことが明らかにされた。これらの研究は、製錬の立場から小型の容器(電解槽)を用いてできるだけ電流を増大し生産能力を高めることを目的としたが、同時に懸濁電解の一つの特徴として極めて低い濃度における電解が可能であることも次第に明らかになって来た。このことから、懸濁電解によりどこまで

濃度を下げ得るか、を目的として行ったのが「懸濁電解による塩化物浴中の銅の電解採取」である。

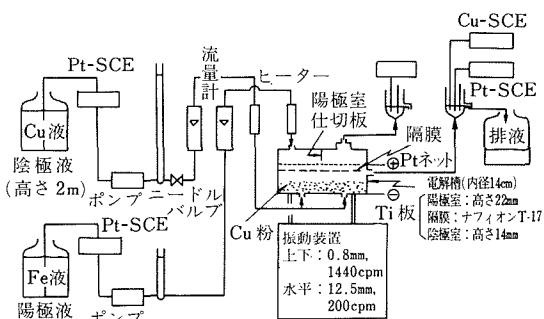
10~20g/l の Cu を含む溶液は、通常の電解には濃度が低過ぎるが、鉄置換などには高過ぎると云える。このような液の例として塩化揮発法における高 Cl<sup>-</sup> 濃度の含銅液を考え、20g/l の Cu を含む液より懸濁電解採取により Cu の回収を試み、併せてその電解の際の不純物の挙動を調べた。また、一回の電解で濃度を百分の一程度に下げることは可能であっても、このため槽電流が制限され從って装置が大きくなることが考えられるので、こゝでは高電流密度の第1段電解で 20g/l を 2g/l 程度に下げ、次いで第2段電解で可能な限り Cu 濃度を下げることにした。また、電解採取の場合に“遊んでいる”陽極については、こゝでは簡単で応用の広い Fe<sup>2+</sup> 酸化を行った。

### 3. 1 実験装置, 方法

装置の概要を図12に示した。できるだけ Cu を電解採取し、かつ電解を安定させるために、(a)電解槽底板（陰極）に設けた 6 ヶの孔から陰極室に給液した、すなわち陰極液は粒子懸濁層の下から層を通過する、(b)陰極排液中の Cu (I) 濃度を  $\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}^+$  電位で連続測定し、これによりニードルバルブの開閉を行い給液量を調節した。陰極液は  $19.0\text{ g/l Cu}^{2+}$ 、 $106\text{ g/l Cl}^-$  (INHCl 及び 2 NNaCl)、陽極液は  $20\text{ g/l Fe}^{2+}$ 、INHCl で電流により増減した。陰極 Cu 粒子は 35~48 メッシュ、400 g を用いた。

### 3. 2 実験結果および考察

電解の経過を図13(第1段電解)及び図14(第2段電解)に示した。第1段電解では、最初5Aの予備電解から始め、次第に電流を増して30A 3時間、40A 2時間及び50A 1時間の電解を行った。これらの槽電流はそれぞ



### 図12 実験装置

れ20, 27及び33A/dm<sup>2</sup>の電流密度になる。第2段電解は5A及び10Aで行った。陰極電流効率は表3に示すように第1段電解では  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^\circ$  として 81.7% であり、第2段電解では第1段で還元されるため  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^\circ$  として、47.9% であった。後者が低いのは、第一段電解後の保存中に酸化され一部  $\text{Cu}^{2+}$  になったためで、もし  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^\circ$  とすると 95.8% になる。

電解の陰極排液中の Cu 濃度は、給液流量と槽電流がうまくバランスがとれている時は  $0.9\text{g/l}$  (第1段, 30A) あるいは  $20\text{ppm}$  (第2段, 10A) のように低い値が得られた。電解が不安定な時期も含めて排液の全平均が第1段で  $3.1\text{g/l}$  であり、これを用いた第2段にて  $0.14\text{g/l}$  になった。

図13, 14の結果について槽電圧E, 槽電流A, 电流密度D (A/dm<sup>2</sup>), 及び給液流量V (ℓ/h) の関係を調べた結果は次の通りであった。

### 第1段電解 (約 3 g/l Cu)

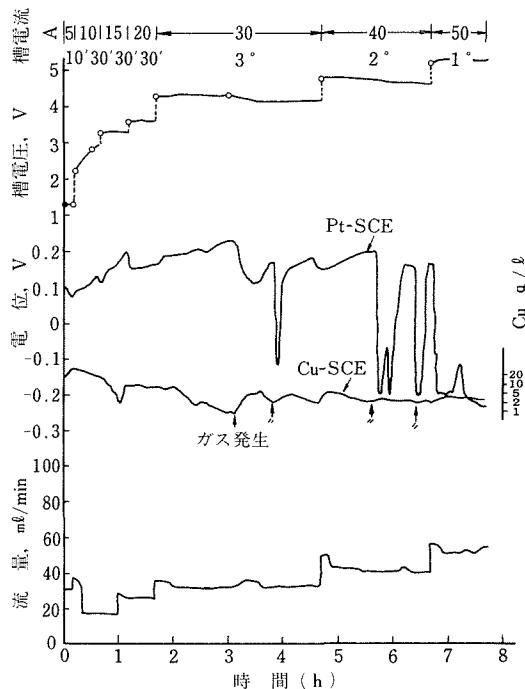


図13 電解経過 第1段

表3 銅の電解採取

電解	全時間	全電気量 Ah	陰極電流効率(%)		温 度 ℃	Cu 濃度(g/ℓ)			Cu 回収率(%)	
			粒 子	陰極板		電解前	排液平均	最低値	各 段	累 計
第1段	7°40'	243.3	81.7*	0.3	30~50	19.0	3.1	0.90	83.7	93.7
第2段	4°20'	28.3	47.9*	0.06	22~30	3.1	0.14	0.020	95.4	99.3

\*本文参照

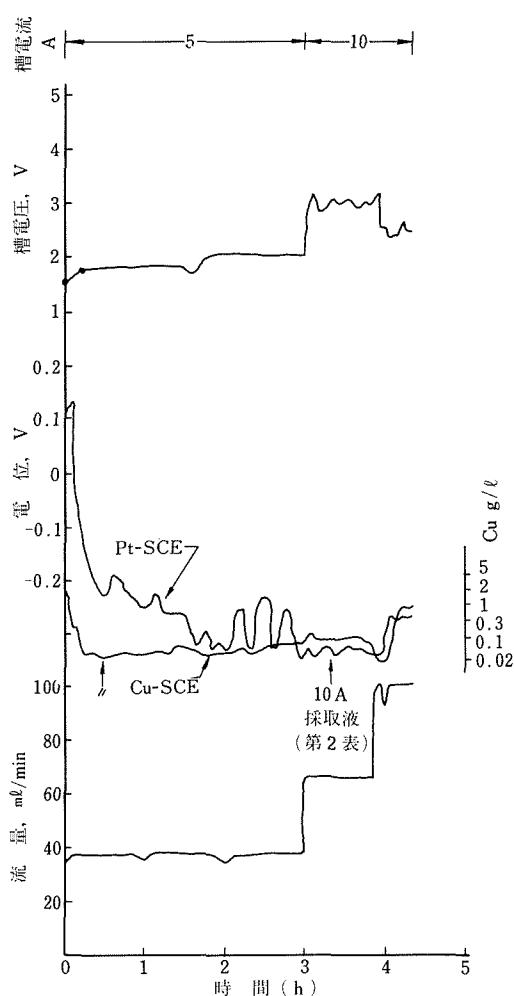


図14 電解経過 第2段

$$E = 2.30 + 0.095D \quad (30)$$

$$V(\ell/h) = 0.066A \quad (31)$$

第2段電解 (約0.03g/ℓ Cu)

$$E = 1.00 + 0.34D \quad (32)$$

$$V(\ell/h) = 0.42A \quad (33)$$

(30)～(34)式に更に設備費がDに反比例すると仮定して組合せると最も経済性のよい電解条件を見出すことができる。銅 t 当りの電力消費は上記のように電流密度により異なるが、第1段電解を20→3g/ℓ, 85%回収, 27A/dm<sup>2</sup>, 4.7V, 第2段電解を3→0g/ℓ, 15%回収, 6.7A/dm<sup>2</sup>, 2.5V とすると、それぞれ4,150及び330kwhで、合計4,480kwh/t Cu になる。

なお、この研究に当り御協力を頂いた光和精錬KKに謝意を表わします。

#### 4. 金属硫化物の懸濁直接電解

2. 5で述べた定電位酸化において、懸濁電位などの条件が一定であれば反応速度は基本的には酸化剤の種類などに関係なく一定であると考えられる。こゝで KMnO<sub>4</sub> の代りに陽極酸化を用いたのが直接電解であり、この場合には 1 g/h の KMnO<sub>4</sub> 添加速度は電流 0.84A に相当する。

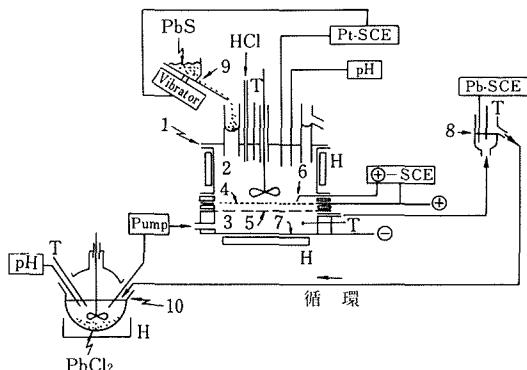
連続電解槽の陽極室を連続反応容器と見做すと、反応が一次反応、速度常数 kf で与えられる場合、容積 1 ℓ、滞留時間 t と反応率 α との関係は次式で与えられる。

$$\alpha = 1 - \frac{1}{1 + kf t} \quad (34)$$

定電位酸化の結果より電位 0.35V, 70°C にて kf = 20h<sup>-1</sup>, スラリー濃度を 200g PbS/ℓ とすると、α = 0.95 及び 0.90 の時、(34)式より 1 ℓ 当りそれぞれ 32 及び 61A を流すことができるようになる。これらの値は単純な推定値に過ぎず実際には分極その他の条件のため不可能と云えるが、一つの上限と考えることができ、鉛精錬の懸濁直接電解 (陽極酸化) について極めて大きな可能性を示唆すると言える。

#### 4. 1 実験装置及び方法

装置の概要を図15に示した。電解槽の内径は 14cm、上部の陽極室は 1.6 ℓ、下部の陰極室は 0.5 ℓ であり、水平のアニオン交換膜を隔壁とした。陽極液は 3 mol/ℓ NaCl, 15g/ℓ 全 Fe, で電解中鉛精錬を自動装入 (電位制御: 懸濁電位が設定値より高くなった時に鉛精錬がバイブ

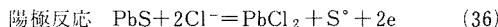
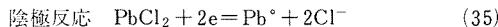


- |                   |                                |
|-------------------|--------------------------------|
| 1. 電解槽            | 7. 陰極 (底板)                     |
| 2. 陽極室            | 8. オーバーフロー                     |
| 3. 陰極室            | 9. Pb精錬装入                      |
| 4. 陽極 (網)         | 10. 陰極液 (PbCl <sub>2</sub> 過剰) |
| 5. 隔膜             |                                |
| 6. ルギン管 (陽極電位測定用) |                                |

H: ヒーター, T: 温度計, Pt-SCE 及び Pb-SCE: 本文参照

図15 実験装置

レーターより装入される)した。陽極は白金網、陰極(底板)はCuまたはTi板で、陰極液には $PbCl_2$ 飽和溶液を200ml/minにて循環させた。陰極及び陽極反応はそれぞれ(35)、(36)式であり、アニオン交換膜を用いると陰極で生成した $2Cl^-$ が隔膜を通して陽極に負の電荷を運ぶ。



ここで、既に述べたように陽極反応による生成物は、可溶性のクロロ錯イオンでなく、 $PbCl_2$ 飽和の条件下で析出した $PbCl_2$ 微小結晶であり、この析出は酸化速度には全く影響しない。その他の条件は、pH 1、温度70°C、設定懸濁電位0.38V (Pt対SCE)とした。

#### 4. 2 実験結果

電解の1例を次に示す。(Dc: 電流密度)

槽電流 30A (隔膜電流密度 20A/dm<sup>2</sup>)

槽電圧 3.1V

これをEとすると、 $E = 1.1 + 0.105Dc$ の関係がある。

陽極分極電位 1.0V (対SCE)

これをEaとすると、 $Ea = 0.6 + 0.02Dc$ の関係がある。

電解時間 1時間 (予備電解を含まず)

全電気量 37.5Ah ( " を含む)

鉛精鉱 全装入量 200g

装入速度 2.7g/min (30A)

陽極酸化 残渣 57g (除 $PbCl_2$ )

電流効率 陽極 (生成 $PbCl_2$ に対し) 82%

陰極 (析出 $Pb^+$ に対し) 104%

$S^+$ 生成率 (精鉱中 $PbS$ に対し) 102%

その他成分の浸出率

Zn 60%

Cu 30%

Fe 27%

こ、で鉛精鉱200gの装入は、Pb品位65% (2. 3参照) として80g/l Pbに相当し、この濃度は溶液中に溶解している鉛のクロロ錯イオンのみでなく析出した $PbCl_2$ 結晶を含めた濃度である。このようにして基礎研究と同じように懸濁電解(陽極酸化)においても飽和以上の $PbCl_2$ 析出の条件で支障なく電解できることが判明した。そしてこれに基いて次の電解製錬のフローシートが提案された。

#### 4. 3 鉛精鉱の電解製錬フローシート

現在の鉛製錬は乾式法を主とし、硫化鉛——焙焼、焼結(酸化物)——熔鉱炉(炭素還元)——粗鉛——電解精製(ペツツ法)——電気鉛のような複雑な工程を含む。この乾式法は、焙焼・焼結や熔鉱炉における亜硫酸ガスや鉛を含むダストの発生、電解における珪酸浴の使用など環境汚染の問題が多い。

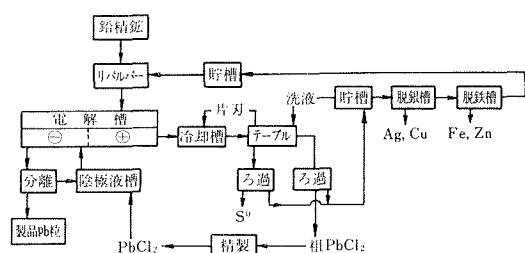


図16 製錬フローシート

これに対し塩化物浴による直接電解は、湿式クローズドシステムによる上記問題の根本的な解決を計り、あわせて主要工程の単純化を目的としたものである。非鉄金属に共通した最も基本的な懸濁直接電解による製錬法のフローシートを図16に示した。浮遊選鉱にて得られた硫化鉱精鉱はそのま、電解槽の陽極室に装入され、こ、で陽極酸化されて金属イオン(鉛の場合は塩化鉛結晶)と単体硫黄及び不溶残渣になる。この金属イオンを分離・精製した後、陰極室に送り陰極還元により金属(成長粒子)が得られる。こ、で、現行乾式法の焙焼工程が電解槽における陽極酸化に、熔鉱炉工程が陰極還元に対応すると云える。また現行法における精製は主として電解精製工程にて行われるが、直接電解製錬ではどちらかと云えば湿式法による精製が主体になるので、金属への還元に先立って精製が行われるタイプに属する(緒言参照)。

塩化物浴を用いる鉛の湿式製錬法は、有毒な珪酸浴に代るものとして従来より研究されて来たが、この浴の鉛の溶解度が低いことが難点であった。しかし懸濁電解によれば数g/lの低濃度でも電解可能である。さらに本研究2. 5(定電位酸化)において、溶液中の鉛が飽和濃度を超える $PbCl_2$ の結晶が析出する条件においても酸化反応の速度は等の影響を受けないことが示された。従って析出した $PbCl_2$ を含めて懸濁系全体としての鉛濃度を考えれば、最早飽和濃度(70°Cで十数g/l)に制限されることなく200g/lのような高濃度を保持できる。これは取扱う液量が10分の1ですむことを意味する。このような考えに基いて4. 1~2の直接電解の研究は精鉱200g/lの濃度で行われ、20A/dm<sup>2</sup>(隔膜)の高い電流密度の電解が可能であることを確認した。

このように $PbCl_2$ を含む懸濁液を考えると、陽極酸化にて同時に生成した単体硫黄や残渣などと $PbCl_2$ との分離、すなわち固・固分離があらたな問題になる。通常の陽極酸化の場合は、飽和濃度以下の可溶性金属イオンのみを考えるので、単体硫黄などとの分離は固・液分離、例えは濾過により容易に行うことができる。

この固・固分離を出来るだけ簡単に行うために、選鉱において従来より行われている揺動テーブルを応用した。

表4 電解実験結果

No.	電解				精鉱 kg	スラ リー 濃度 g/l	給鉱 速度 kg/h	陽極系				陰極系				電流効率		
	電流 A	電圧 V	時間 9°50'	全電 気量 Ah				電極 SCE V	Pt SCE V	pH	温度 ℃	生成 PbCl <sub>2</sub> kg	Pb AgCl V	pH	温度 ℃	析出 Pb kg	陽極 %	陰極 %
1	100	1.5	9°50'	899	6.0	100	0.60	0.80	0.38	1.0	70	3.66	-0.46	1.0	70	3.68	78.6	106
2	200	3.0	9°43'	1002	6.0	200	1.20	1.63	0.38	1.1	76	5.06	-0.46	不良	70	—	97.3	—

予備電解 50/100A 30'

(セット)

(調整)

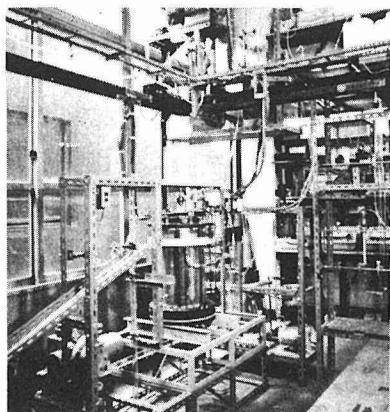
(対 PbCl<sub>2</sub>)

写真1 実験設備

中央上部（向う側）にリバーラバーがあり、鉛精鉱のスラリーを作る。これをポンプ（右上部）より円筒型の直接電解槽（中央、外径29cm、高さ60cm）の中の陽極室に送る。この陽極懸濁液は槽の下部より抜出し、ポンプ（左下方）で次の冷却槽（左方写真の外）に送られる。

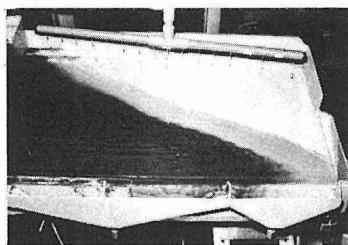


写真2 選鉱中の揺動テーブル

冷却槽から塩化鉛を含む懸濁液が左上方から給液され、重い粗塩化鉛（白色）は右方へ、軽い単体流黄（黒色）は下方に流れて両者が分離される。

すなわち、左右に揺動する盤上に陽極室より排出された懸濁液を流すと、軽くかつ細かい硫黄や残渣などの粒子と、重くかつ粗いPbCl<sub>2</sub>結晶を極めて容易に分離することができる。

以上のような特徴を生かして作成されたフローシートが図16である。次に主要な結果を述べる。

#### 〔電解槽〕

500 A を想定した連続電解槽を試作し研究している。

この電解槽（写真1）は内径29cm、高さ50cmの円筒型で、隔膜（径25cm）の内側が22ℓの陽極室、外側が7ℓの陰極室であり、基本的な構成や電解液は前記4. 1及び2と同じである。現在は陽極酸化が予想通りに行われるか否かに重点を置いて研究している。鉛精鉱6kgを用いた電解実験の結果を表4に示した。

#### 〔揺動テーブル〕

使用したテーブルはウイルフレー型、90×48cmで、本研究の規模ではやや大き過ぎる。実験1は電解とは別に行われ片刃も採取したが、実験2では電解と連続して操作した。これらの結果を表5及び6に示した。

表5 テーブル選鉱の結果(実験)

区分	乾量 kg	% Pb	含有 PbCl <sub>2</sub> kg	PbCl <sub>2</sub> 除去後		分布 (%)		
				乾量 kg	% S*	Pb	S°	不溶分
精鉱(粗PbCl <sub>2</sub> )	3.77	6.91*	3.50	0.12	19.5	97.1	4.2	10.6
片刃	0.22	21.1	0.062	0.15	24.2	—	—	—
尾鉱(S°、他)	1.55	5.02	0.104	1.46	36.3	2.9	95.8	89.4

\*: 純度: 92.7%

表6 テーブル選鉱の結果(実験2)

	乾量 kg	% Pb	含有 PbCl <sub>2</sub> kg	分布 (%)		
				Pb	S°	不溶分
精鉱(粗PbCl <sub>2</sub> )	4.35	70.0*	4.09	80.8	3.2	12.5
尾鉱(S°、他)	2.65	29.9	0.97	19.2	96.8	87.5

\*純度: 93.9%

#### 〔脱銀槽〕

槽容量は20ℓで亞鉛末置換法を用い、懸濁電位(Pt-AgCl)を-0.23V(実験1)及び-0.45V(実験2)に設定した。実験1における液組成分析値を表7に示した。

実験2では電解槽-冷却槽-揺動テーブル-脱銀槽を連結して実験したため、電解槽(陽極酸化)のみの成績は不明であるが、揺動テーブルで得られた粗PbCl<sub>2</sub>及び尾鉱中の全PbCl<sub>2</sub>(5.06kg)について電力消費を求めるところ98kwh/t Pb になる。この値は槽電流200Aの時の電

表7 電解液組成(実験1)

濃度 g/l	Pb	Zn	Cu	Fe	Sb	Bi	Ag
電解槽給液	1.52	0	0	3.57	0	0	0
冷却槽内液	3.86	0.38	0.58	4.10	—	—	—
浸出率%	—	52.0	25.5	14.3	—	—	—
脱銀槽	給液	3.87	0.27	0.35	3.47	0.043	0.030
	濾液	3.65	1.03	0.075	3.17	<0.01	<0.005
	回収率%	—	—	78.6	—	>77	>83
							>99

力消費であるが、槽電圧、従って電力消費はほぼ槽電流に比例するので、500Aにおいて4,000kWh/t Pbになると推定される。現行乾式法とは工程が全く異なるのでこの値の評価は困難であるが、製錬工程が著しく単純化されることを考慮すれば実用化が可能な範囲にあると思われる。前記の実験は陽極酸化-振動テーブルに重点を置いて行われたが、今後さらに陰極に鉛粒子を用いた懸濁電極を用いて実験を進める予定である。

### 5. 無電源電解

乾式製錬においては一般に硫化鉛中の硫黄の酸化熱を利用して焙焼や熔錬を行い、さらに廃ガスの保有熱を発電や蒸気として回収している。このような熱回収は熱力学的にまた伝熱の面から温度差が大きい程有利であり、湿式製錬における反応熱は大量の水に稀釈されて100°C以下の低温熱源になるため積極的な熱回収は困難である。従って湿式製錬においては、溶媒に稀釈された反応熱の回収ではなくて、熱になる前の反応エネルギーの回収を考えなければならない。

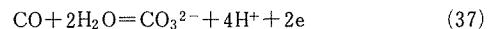
水溶液中の反応エネルギーの回収すなわち利用については、150年前のダニエル電池にその例がある。これは金属亜鉛が溶解する時のエネルギーと、銅イオンが金属に変る時のエネルギーの差を、電気的エネルギーとして取出すことを基本としている。この構成の電池において、亜鉛の溶解の代りに硫黄の酸化、その他の反応を置けば、反応エネルギーは電気的エネルギーになる。もっとも、製錬の立場では発電が目的でなく製錬工程におけるエネルギー回収が目的であるから、上記のようにしてできた電池は正極及び負極(それぞれ通称の陽極及び陰極)を短絡して無駄なロスを防止する。このようにして外部の直流電源なしに金属の電解析出が行われるので、無電源電解と呼ばれている。

ダニエル電池の構成の条件は、基本的には電池の中で進行する正極系(ここでは銅析出)及び負極系を含めた全反応が発熱であること、換言すれば負極系の電位が正極系の電位より低いことであり、この条件が満たされれば負極系は任意に選ぶことができる。また、実用上利用可能であるためには、電池系全体の反応速度が大きくな

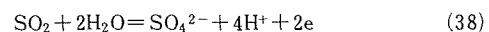
ければならないので、全表面積の大きい懸濁系がこの目的に適している。

硫酸亜性溶液中の  $Cu^{\circ}/Cu^{2+}$  の電位はおよそ0.1V(SCE基準)であるが、図5の  $Cu_2S/CuO$  の電位はpH 9~10において約-0.2Vである。従って、これらの系を隔膜を用いて接触させると0.3Vの起電力を生じ、両極を短絡すれば正極(前者)において銅の析出が起り、負極(後者)において硫化銅の酸化が起る。このような無電源電解は、負極系に銅(粉)、白鉛( $Cu_2S$ )及び $Fe(OH)_2$ などのアンモニア・アルカリ性懸濁液を用いて実験が行われ、負極懸濁液 1.5 l について 1 A 以上、短時間には 7 A の短絡電流が流れ、これに応じた銅析出が起ることが実証されて来た。

本研究では負極系の選択の範囲を拡げて、固体炭素ならびに廃ガス中の亜硫酸ガスの活用と絡んで、それぞれCOならびに  $SO_2$  ガスを吹込んだ系を、 $Cu^{\circ}/Cu^{2+}$  の正極系と組合せて研究した。CO系の反応は、



で与えられる。 $SO_2$ 系の反応は複雑で未解決の問題が多いが、全体としては



で与えられる。触媒として酸化銅粉末を添加したアンモニア・アルカリ性懸濁液にCO及び $SO_2$ ガスを吹込むと、70°C、pH 10以上にてそれぞれ-0.4~-0.5及び-0.2~-0.3Vの電位が得られる。図15と同じ電解槽を用い、上部の陽極室(ここでは負極室)に負極懸濁液を入れてガス吹込みを行い、下部の陰極室(ここでは正極室)に硫酸銅溶液を循環させて底板(正極)上に銅を析出させた実験において、COガスについて1.37A、 $SO_2$ ガスについて平均1.14Aの短絡電流が得られ、これらの短絡電流に対する銅析出の電流効率は92~96%であった。

### 6. 結 言

湿式製錬において利用されている懸濁系の反応は、基本的に見て固体及び溶液の物理的及び化学的性質、固・液界面における化学的、電気化学的反応、及び攪拌の化学工学の錯綜した複雑な反応である。例えば 1 m<sup>2</sup>/g の比表面積をもつ粉体は珍しくないが、この100 g を 1 l

に懸濁させると、大雑把には $10^{-3}$ cmの厚さの液が固体表面についていることになり、最早通常の拡散層などの概念は成立たなくなる。また、粒子すなわち表面と云われるように、マクロな物性と粒子の物性は区別されなければならない。

このような意味から、懸濁系は懸濁系そのままの状態で研究されるべきであるとの観点に立ち、基礎研究の蓄積とその検討を重ね、さらにそれを基にして応用上の展開を試みて来た。しかしながら、出発点が基礎的であればある程、実操業への応用に関連した技術的な問題は広い範囲に及ぶので、それらの解決には多大の人員、設備及び長期間の試験操業を要し、一研究室の限界を超えたものと云えよう。従って応用上の展開はあくまでも基本的に問題の解決にとどめ、基礎研究の蓄積によって新しい可能性を追求して行く予定である。

## 研究発表

(口頭)

懸濁電解による塩化物浴中の銅の電解採取	日本鉱業会学会	51. 3. 31
亀谷		
鉛精鉱の懸濁直接電解（第1報）	日本鉱業会学会	51. 3. 31
亀谷, 青木	“	“
鉛精鉱の懸濁直接電解（第2報）	日本鉱業会学会	51. 4. 1
亀谷, 青木	“	“
銅の噴霧熔錬に関する基礎研究	日本鉱業会学会	52. 4. 5
亀谷, 小川	“	51. 4. 1
ニッケル濃鉻の懸濁直接電解	日本鉱業会学会	52. 10. 18
山内, R. Kammel, 亀谷	“	52. 4. 5
鉛精鉱の湿式酸化と懸濁直接電解	日本鉱業会学会	52. 10. 18
亀谷	“	52. 10. 18

単体硫黄懸濁系の電位測定	亀谷, 青木	”	53. 4. 3
金属及び金属硫化物の懸濁電解	亀谷	電気化学協会	53. 10. 21
(誌上)			
Potential-pH-Diagramm für das Spurstein/Digenite/ Covellit- $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Suspensionssystem bei 90°C	H. Kametani, A. Aoki	Erzmetall 29 1976 175	
Preparation of Spherical Starting Particles Suitable for Suspension Electrolysis of Nonferrous Metals	H. Kametani, R. Hasegawa	Trans. NRIM 20 1978 13	
Anodische Oxidation saurer Nickelfeinstein-Suspensionen für die unmittelbare elektrolytische Metallgewinnung	Ch. Yamauchi, H. Kammetani, R. Kammel	Erzmetall	投稿中

〔その他〕

Oxidation Kinetics and Suspension Electrolysis of  
Lead Concentrate for Direct Winning of Lead

H. Kametani  
Hofmann Memorial Prize Competition (Lead Development  
Association), 1977

## 特許

金属懸濁電解装置	亀谷	特願 昭50-117146	50. 9. 30
銅の電気化学的採取法	亀谷, 青木	特願 昭51-88206	51. 7. 26
鉛の電解製錬法	亀谷, 青木	特願 昭51-127162	51. 10. 21
金属の電解製錬法	山内, R. Kammel, 亀谷	特願 昭52-006353	52. 1. 25

# 高温高圧下におけるぜい性材料の機械的性質に関する研究\*

指定研究

金属加工研究部

小口 醇, 信木 稔, 海江田義也,

太田口稔

昭和51年度～昭和52年度

## 要 約

材料の機械的性質は静水圧を加えると変化する。これについては既に多くの研究が行われて来たが、特に工業的に興味ある現象としては、高静水圧下における延性の増加がある。この延性の増加は温度によっても影響を受けるから、工業的応用の立場から見れば、材料の延性に及ぼす温度と圧力の影響を系統的に調べる事が重要である。更に、通常の条件下では全く塑性変形ができないぜい性材料の延性増加の現象を明らかにする事は、今後ますます重要な位置を占めるいわゆる機能材料の塑性加工や、これによる材質改善などに対する可能性を示唆する事にもなる。しかしこのような現象に関する研究はまだほとんど行われておらず、信頼すべきデータも少ない。そこで本研究では主として極めてもらい材料を対象とし、1300K(約1000°C), 1000 MPa(約10000kgf/cm<sup>2</sup>)までの高温高圧下で曲げ試験を行って、破壊や変形の挙動、ぜい性材料が延性となる条件、延性の増加などについて調べた。

まず実用材料のFe-6%Al-10%Si合金(高透磁率材料)を用い、ぜい性破壊応力 $\sigma_F$ 、降応力 $\sigma_Y$ 、及び延性が温度と圧力でどのように変化するかを総合的に調べた。その結果、 $\sigma_F$ は圧力によって顕著に変化するが、その変化の仕方は温度によって異なる事、 $\sigma_Y$ は圧力によってそれ程大きく変化しない事、また延性はある圧力によって急激に増加する事などが明らかとなつた。この中で $\sigma_F$ の変化は塑性変形がまったくできない状態から、できるようになるための条件を与えるものであり、また延性は破壊するまでにどの位変形できるかを示すものであるから、加工と言う面からは特に重要な現象である。そこで、 $\sigma_F$ の変化を詳細に調べるため、 $\sigma$ 相のFe-Cr合金を用いて実験を行った。一般にぜい性破壊は材料に存在する欠陥(クラックなど)が原因で生ずると考えられるが、この材料は $\sigma$ 相に変態させる時多くのクラックを生ずるので、このクラックに注目し、実験結果をもとにして理論的考察を行った結果、 $\sigma_F$ の圧力による変化を温度の影響も含めて説明する事ができた。次いで、 $\gamma$ -黄銅を用いて、延性の増加に対する圧力の影響を調べ、延性が急激に増加するためには必要な圧力が材料の $\sigma_Y$ の大きさ程度である事を見いだした。このような結果から、ぜい性材料でも適当な温度と圧力のもとでは、塑性加工が可能であると言う事ができる。

## 1. 緒 論

金属材料の応力-ひずみ曲線に及ぼす静水圧の影響については既に多くの研究がなされており、筆者らもこれについて種々の材料により系統的な研究を行い多くの結果を報告してきた<sup>(1)(2)</sup>。またぜい性-延性遷移現象や、延性(破断絞り)に対する圧力の効果についてもいろいろと議論がなされている。これ等の結果を総括すると、まず応力-ひずみ曲線は静水圧によって一般にはあまり大きな変化は示さないといえる。その変化は材料の弾性

定数の圧力による変化のオーダーである<sup>(3)～(7)</sup>。しかし変形中に相変態を生ずる場合には大きな変化がみられる<sup>(8)</sup>、<sup>(9)</sup>。一方、延性に対する静水圧の効果は大きく、大気圧下でぜい性なものあるいはごくわずかな塑性変形後急激に破壊するものが、ある圧力以上で大きな延性を示すようになる現象が知られている<sup>(10)</sup>。またこれに関連のある現象として、ぜい性破壊応力が、静水圧下で上昇する場合としない場合があるという報告<sup>(11)</sup>もされている。

このような現象はまた温度によっても影響を受け、特に延性の変化に対しては温度が大きく寄与することが知られている。したがって、通常ぜい性材料と呼ばれているものでも、十分な高温高圧のもとでは塑性変形が可能となり、塑性加工やこれによる機械的性質の改善などが

\* 本研究は「高温超高压を利用した塑性加工に関する研究」の一部として実施したものである。

期待できる。また高圧力を付加することによって、大気圧下におけるよりも低い温度で変形が可能になることや、高圧下で拡散が抑止される<sup>(12)</sup>ことなどから、高温高圧下の加工は加工材の再結晶や結晶粒の粗大化の防止などにも利用できよう。

このような、材料の加工や材質の改善に高温高圧を有効に利用するためには、(1)材料の機械的性質、特に変形や破壊の機構、降伏応力、破壊応力、応力一ひずみ曲線における温度と圧力の相乗効果、(2)ぜい性一延性遷移条件、(3)変態、再結晶、析出などの組織変化の過程における圧力の影響など、高温高圧下における材料の挙動を基礎的な立場から解明することが重要である。

しかし、これらに関する系統的な研究は現在までほとんど行われておらず、それらの本質はいまだに明らかにされていない。その理由は、この種の現象を研究するには高圧力と同時に高温のもとで実験を行う必要があり、必然的に圧力媒体としてはガスを用いざるを得ず、危険を伴うこと、装置が複雑になること、さらにこのような特殊な環境のもとでは定量的な検討に耐えるに十分な精度を持ったデータの収集が極めて困難なためである。

そこで本研究では、アルゴンガスを圧力媒体として、圧力は大気圧から最高1000MPaまで、温度は室温から最高1300Kまでの任意の条件下で曲げ試験を高能率、高精度に行える高温高圧下曲げ試験装置を製作し、この装置を使用して、まずFe-Al-Si合金(センダスト)を用い、降伏応力、破壊応力、延性などに及ぼす圧力と温度の相乗作用を総体的には握した。次いで、特に圧力の影響を顕著に受けるぜい性破壊応力、ぜい性一延性遷移現象、延性増加について、100% $\sigma$ 相のFe-Cr合金及び、金属間化合物の $\gamma$ -黄銅を用いて詳細な検討を行った。本報ではこれらの結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験方法

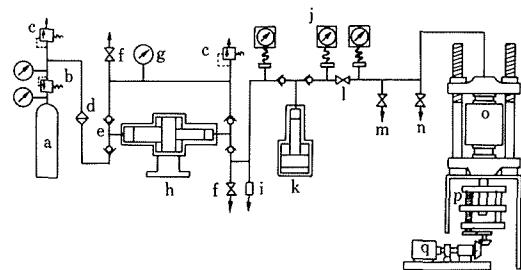
本研究では試験方法として曲げ試験を採用した。これは本研究では主として硬いぜい性材料を扱うので、この場合試料の採取を容易にし、さらに多くの実験を能率的に行うためである。この理由を一般に良く行われる引張試験の場合と対比して少し詳しく述べる。まず引張試験片には中央の試験部分より大きいつかみの部分を必ず作らなければならず、形が複雑になるのに対し、曲げ試験片は正方形断面の直方体形の試験片を用いる事ができるので、試験片は精密切断砥石で切断するだけで容易に作製できる。また、ぜい性材料の引張試験では往々にして試験片中央で破断せず、試験片肩部で破断しデータを放棄しなければならない事があるが、曲げ試験ではほぼ常に試験片中央で破断する。さらに引張試験片は形が複雑なのと、試験中つかみ部を確実に保持しておかなければ

ばならないため、高温高圧下での試験片の自動交換が困難であるが、曲げ試験片は形が単純で保持も簡単なので高温高圧下での試験片の自動交換が容易で、本研究で用いた実験装置によれば、最高50本の試験片を次々と能率良く試験ができる。

この曲げ試験において、曲げ荷重とたわみ量を同時に測定し、記録計に荷重一たわみ曲線を描かせ、これより破壊応力、降伏応力、たわみ量を求めた。また試験後、試験片外形観察、破面の光学顕微鏡観察ならびに電子顕微鏡観察を行って破壊の形態を調べた。

### 2.2 実験装置

実験装置については既に詳細に報告<sup>(13)</sup>したので、ここではその概要を述べる。まず本研究では高温の実験を行うので、通常の室温高圧下での実験に圧力媒体として使用されている油類やアルコール類のような液体は使用できず、気体を用いなければならない。本実験装置では装置内部と試験片の酸化や窒化を防止するため圧力媒体として不活性のアルゴンガスを用いた。



a : アルゴンガス・ポンベ b : 圧力調整器  
 c : 安全弁 d : フィルター e : 逆止弁  
 f : 排気弁 g : ブルドン管式圧力計  
 h : 一次増圧機 i : 破裂シリンダー j : 超高圧力計  
 k : 二次増圧機 l : しゃ断弁 m : 超高圧安全弁  
 n : 超高圧調整弁 o : 高圧シリンダー p : 試験機主ネジ  
 q : 可変速モーター

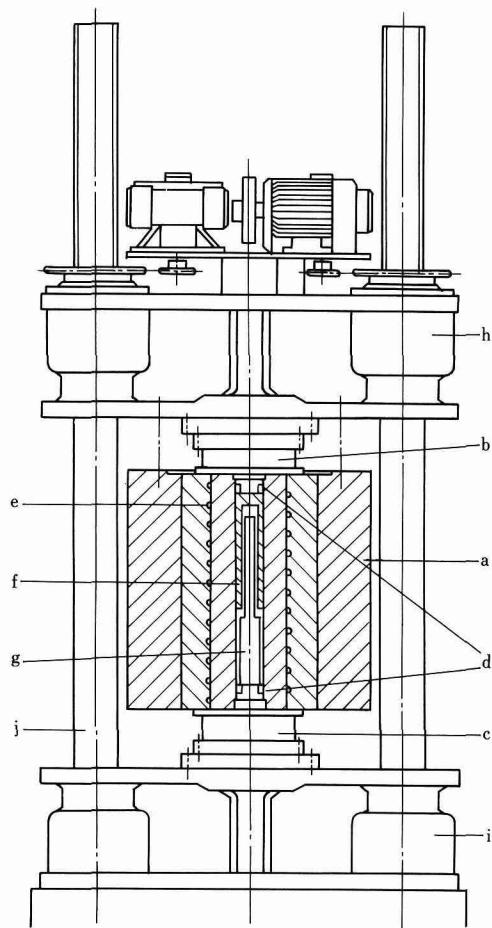
図1 装置の系統図

図1に本装置の構成を示す。図中左方に示したポンベより出たアルゴンガスは、いったん圧力調整器によって5MPaとなり、フィルターを通った後まず一次増圧機(複動二段型)の一段側で約30MPaまで圧縮される。このガスは同増圧機の二段側で約200MPaまで圧縮された後、二次増圧機(単動型)に吸入され、これによって最高1000MPaまで圧縮されて、図中右側に示した高圧容器に送られる。曲げ試験はこの高圧容器内で行われる。

図2に高圧容器の構造を、また写真1に外観を示す。容器は縦型の三層構造で、内径は90mm、長さは860mmである。

この高圧容器内に管状電気炉が設置されている。炉の内径は約35mmで、上端を閉じ下端は開いた構造となっている。発熱体にはカントル線を用い、最高1300Kまで

の加熱を行う事ができる。なお温度の保持精度は炉の上中下の位置（上と下の間隔は約200mm）による差が±10K、変動が±5K程度であった。



a : 三層高圧シリンダー b : 上部プラグ  
c : 下部プラグ d : 高圧シール e : 冷却水通路  
f : 炉 g : 曲げ試験装置 h : 上部可動ベッド  
i : 下部ベッド j : 柱

図2 高圧シリンダー詳細図

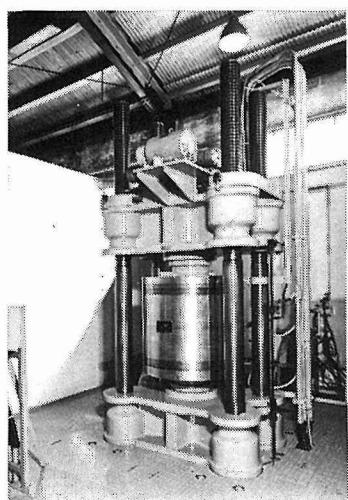


写真1 高圧シリンダー

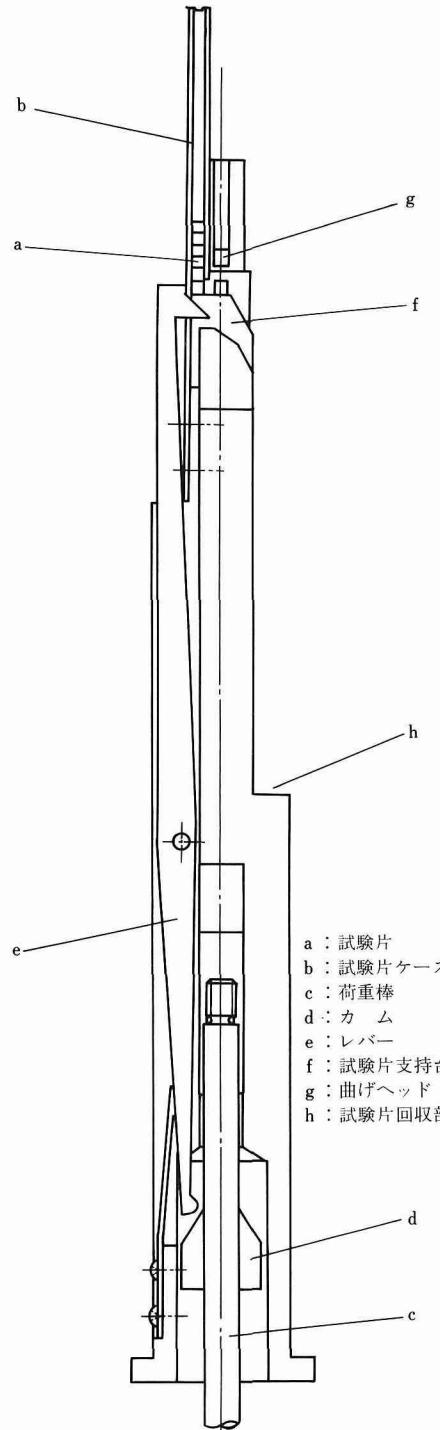


図3 連続曲げ試験装置

曲げ試験を行うための装置は下部プラグに取り付けられており、試験を行う部分が上記の加熱炉の下方よりそう入される。この試験装置の構造は図3のようになっている。試験片aは角柱状で、標準寸法は $3 \times 3 \times 20$ (mm)であり、試料ケースb内に最高50本まであらかじめ収納される。荷重棒cを上方へ押し上げると、カムdがレバーeの下端を外側へ押し、これによってレバーの上端が最初の試験片を曲げ支持台f上の試験位置まで押出す。次いで荷重棒を引き下げると、これに連結している曲げヘッドgが下り試験片に曲げの力を与える。曲げはスパン長15mmの三点曲げで、最大たわみ量は5mmである。試験片が折れ、あるいはたわみ量5mmまで変形したら荷重棒を上昇させると第二の試験片がケースから押し出され、第一の試験片はこれに押されて曲げ支持台の斜面からほぼ室温の回収部hに落ちる。この操作を繰返すことによって順次、温度あるいは圧力を変化させながら曲げ試験を行なうことができる。

曲げ荷重の測定は、曲げ試験装置の下方で荷重棒と直列に連結した磁わい型ロードセル<sup>(14),(15)</sup>によって行う。この型のロードセルは、荷重一出力特性に及ぼす静水圧

の影響が非常に小さく、諸特性が安定で寿命も十分長いという特徴をもっている。ただし荷重一出力特性は温度の影響を受けるため、ロードセルの設置位置を炉の下端より約150mm下とし、断熱層を設置して炉内を最高温度とした時にもロードセルの温度はほとんど変化しない事を確認して使用した。図4, 5, 6に本装置に用いたロードセルの構造と測定回路及び荷重一出力特性を示す。

荷重棒は高圧シールを介して下部プラグを貫通し高圧容器の下に出ている。この棒はモーターにより回転するネジによって、0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0mm/minの一定速度で上下動する事ができる。この場合、棒の出入によって高圧容器内の容積が若干変化するが、その量は全体の容積に比較して十分小さいから圧力の変動はほとんど生じない。なお、試験片のたわみ量はこの荷重棒の変位を高圧容器外で測定する事によって求める。

高压下での温度測定において、炉の制御用にはP R 熱電対を用いたが、試料の温度測定には起電力に対する圧力の影響の少いCA 熱電対<sup>(16)</sup>を用いた。また高压容器の保安上、容器内壁の最も高温となる部分へCA 熱電対を

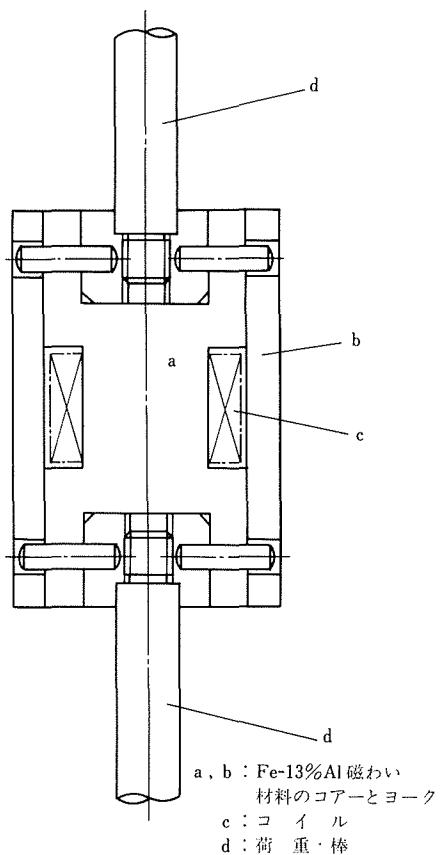


図4 磁わい型ロードセル

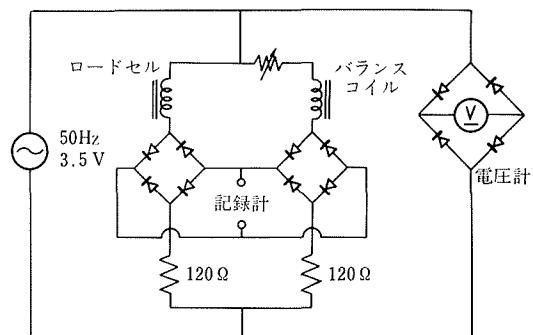


図 5 荷重測定回路

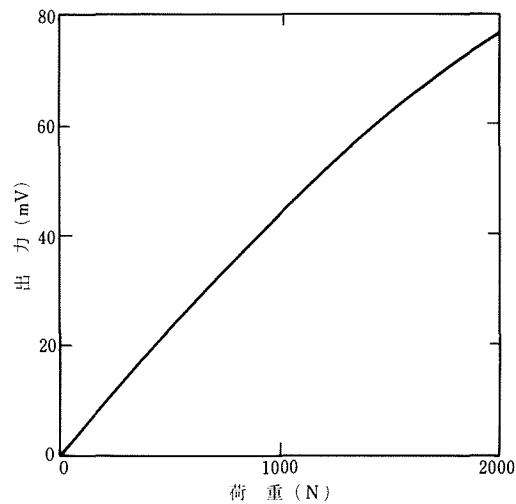


図 6 磁わい型ロードセルの荷重一出力特性

接触させて温度を測定した。

この装置の場合、上部プラグと高圧容器は上部可動ベッド（図2（h））に取り付けられており、また加熱炉は上部プラグに取り付けられている。一方、曲げ試験装置は下部プラグ上に取り付けられ、この下部プラグは下部ベッドに固定されている。上部ベッドは四本柱のネジにより上下動することができるので、これを上方へ移動させると高圧容器と加熱炉は上方へ持ち上げられ、曲げ試験装置は元の位置に残る。このようにして試験片の交換を容易に行うことができる。

### 2.3 実験材料

実験材料として、きわめて硬く、もろい性質を示すFe-Al-Si合金、Fe-Cr合金（ $\sigma$ 相）及び $\gamma$ -黄銅の三種類の材料を選んだ。

Fe-Al-Si合金の化学分析値はAl: 6.22wt.%, Si: 9.63wt.%, 残りFeであった。この鋳造材より断面3mm×3mm、長さ20mmの角柱状試験片を精密切断砥石によって切り出し、表面を研磨紙で仕上げ、真空中で1220K、3hの焼純を行った後実験に用いた。なお結晶粒径は約0.4mmであり、ビッカース硬度は約500であった。

Fe-Cr合金は電解鉄と電解クロムを用い、これに $\sigma$ 相の生成を促進する効果を持つシリコンを加えて、 $\sigma$ 相の組成の中心になるよう成分を調整し真空鋳造した。試料の化学分析値は、Cr: 46.52wt.%, Si: 0.74wt.%であった。この材料の場合には延性な $\alpha$ 相で塑性加工を行う事ができるので、これをいったん1270Kで24h保持の均質化熱処理を行った後、1570Kで5mmの厚さの板に熱間圧延した。これを形削り盤と表面研削盤によって、3mm厚の板に加工し、これから精密切断砥石で、3×3×20(mm)の角柱状の試験片を、圧延方向に平行に切り出し、表面を研磨紙で仕上げて寸法精度の良い試験片を作り、これを1020Kで3.5h真空中熱処理をして、100% $\sigma$ 相の状態とし実験に用いた。ビッカース硬度は900であった。

$\gamma$ -黄銅は無酸素銅と高純度亜鉛を原料として溶解しCO<sub>2</sub>プロセスによる砂型に鋳造した。これに約1000K、10hの均質化焼純を施した後、3×3×20(mm)の角柱状試験片を精密切断砥石で切り出し、研磨紙で仕上げた。化学分析値はCu: 34.75at.%であった。また結晶粒径は約0.5mmで、ビッカース硬度は約500であった。

上記のようにして作製した試験片のうち、Fe-Al-Si合金と $\gamma$ -黄銅については蛍光浸透探傷を行い、これにより欠陥が見られなかつたものを試験片とした。しかし、 $\sigma$ 相のFe-Cr合金では試験片の表面に写真2に示すようなクラックが一面に生じていたが、これを先在欠陥のある試験片として用いた。

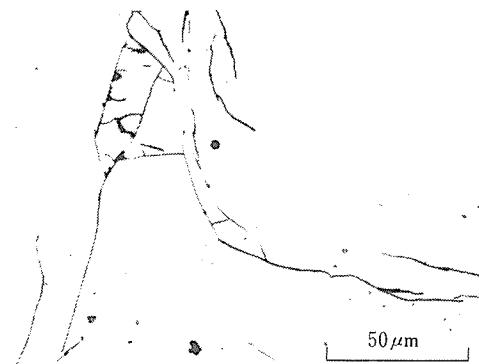


写真2  $\sigma$ 相の表面クラック

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 高温高圧下における材料の機械的性質の総合的把握

図7はFe-Al-Si合金について大気圧下及び800MPa下で得られた曲げ荷重-たわみ曲線の例である。曲げ速度は0.5mm/min一定とした。図中の数字は試験温度(K)を示している。大気圧下では温度約970Kまではほとんど巨視的な塑性変形を生じないで破壊したが、1040Kになるとわずかではあるが変形が認められ、1130K以上では3mm以上のたわみ量まで破壊せずに変形が可能であった。一方800MPa下では約920K以上で巨視的塑性変形が見られ始め、990K以上では全て3mm以上の曲げたわみ量を得ることができた。なお、いずれの場合にも、大きな変形を示す温度範囲では、荷重-たわみ曲線はほぼ平らな形となつた。

図8は図7に例を示したような荷重-たわみ曲線から降伏応力（ $\sigma_y$ ）及び破壊応力（ $\sigma_F$ ）を求めた結果を示したものである。これらの応力は次のようにして求めた。

三点曲げの場合、たわみ量が小さく弾性変形の範囲で

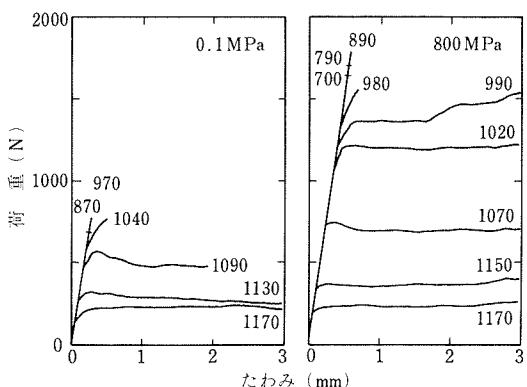


図7 Fe-Al-Si合金の曲げ荷重-たわみ曲線（図中数字は温度(K)）

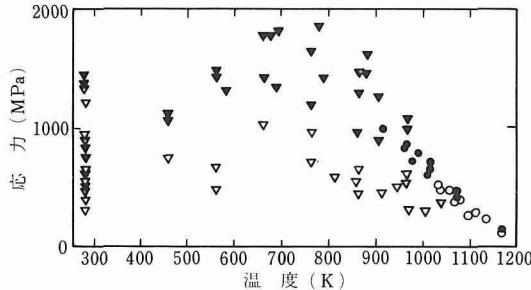


図 8 大気圧下(白)と 800 MPa 下(黒)における破壊応力(▽)と降伏応力(○)

あれば、引張及び圧縮の応力が最大となるのは試料の表面であって、その値の絶対値は等しく、曲げ荷重  $F$  の時次式によって表わせる。

$$F = \frac{2}{3} \frac{a^2 b \sigma}{l} \quad (1)$$

ここで、 $l$ ,  $a$ ,  $b$  はそれぞれ曲げスパン長、試料の厚み方向寸法及び幅方向寸法である。また  $\sigma$  は試料表面における引張または圧縮の応力である。本実験の場合、 $a = b = 3$  mm,  $l = 15$  mm であって、厳密には試料断面に働くせん断応力の影響を考慮に入れるべきであろうが、ここでは式(1)がそのまま用いられるものとする。

まず、試料が巨視的には弾性変形の範囲内で急激に破壊した場合には、その破壊時の荷重  $F$  を用いて式(1)より  $\sigma$  を求め、これを  $\sigma_F$  とした。すなわちここで言う  $\sigma_F$  は破壊時に試料の引張側表面に沿って働いている最大引張応力である。

次に、 $\sigma_Y$  は試料の引張側表面が降伏を生ずる時、この表面に沿って働いている引張応力として求めた。この場合、図 7 に示したような荷重一たわみ曲線から、試料表面が降伏を生じた点を求めるることは困難である。しかし非加工硬化性材料では、表面で降伏を生ずる時の曲げ荷重  $F_e$  と、試料断面全部が降伏する時の荷重  $F_0$  との間に

$$F_0 = \frac{3}{2} F_e \quad (2)$$

の関係があり、また  $F_0$  の値が曲げ荷重の極限となる事がわかっている。本実験の結果では図 7 に見られるように、大きな曲げたたわみ量が得られるような温度では、荷重一たわみ曲線が平らとなり加工硬化はほとんど無いと考えられるから、図 7 の曲線で荷重がほぼ一定となったところの値を  $F_0$  とし式(2)より  $F_e$  を求め、これより式(1)から  $\sigma$  を得て  $\sigma_Y$  とした。しかし塑性変形をしてもわずかであり、荷重が一定となる以前に破壊してしまったものについては、一応図 7 の曲線の立上り部において、曲線が弾性変形の関係からずれ始める点を  $F_0$  として用いた。

次に、破面の観察結果によれば、大気圧下、800 MPa

下共低温においては粒内のへき開破壊であったが、約 770 K 以上になると破面には粒界破壊の占める割合が増加した。そして巨視的塑性変形が見られる温度に近くなると破面は大部分が粒界となった。

写真 3 は 3 mm の曲げたたわみ量を与えた試料の引張側表面及び側面を示す。大気圧下の場合、図 7 に示したように 1130 K では 3 mm のたわみを与えることができたが、その変形後にはこの写真に見られるように多くの粒界クラックが観察された。しかし 800 MPa 下では 990 K においても、かなりの粒界すべりの跡は見られるがクラックは発生しなかった。またこのような光学顕微鏡で見える程度の粒界すべりの跡は低温では観察されなかつたが、温度が上昇して大気圧下では約 1020 K, 800 MPa 下では約 920 K になると明白に観察された。

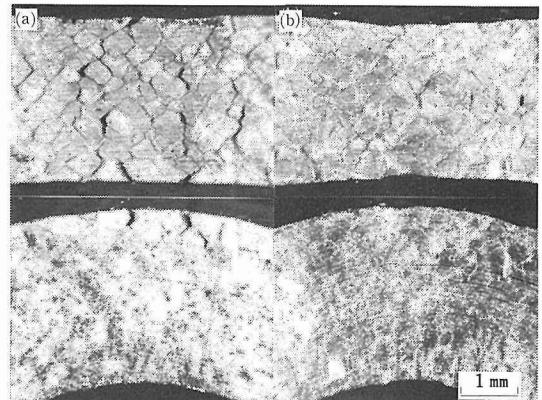


写真 3 試験片表面、(a)0.1 MPa, 1130 K, (b)800 MPa, 990 K

以上の結果から、降伏応力、破壊応力、ぜい性一延性遷移、延性に静水圧がどのように影響するかを概観して見ると以下のようである。

### 3. 1. 1 降伏応力

まず、ここで議論の対象とする  $\sigma_Y$  は実験装置の説明のところで述べたように、ロードセルを試験片と一緒に高圧容器内に入れて測定している値である。すなわち、静水圧( $-P$ )中の試験においては、試験片は負荷以前に( $-P$ )という圧縮応力状態となっており、真の応力で言えば外部負荷応力  $\sigma$  より  $P$  だけ小さい( $\sigma - P$ )の値である。即ち、 $\sigma_Y$  は大気圧下では(0)を、高圧下では( $-P$ )を出発点として加えられた外部負荷応力であり、真応力一ひずみ曲線に描けば両者を平行移動して原点を合わせて比較する事になる。ところでもし変形がせん断応力成分のみで決まり、垂直応力成分がまったく関係しないとすれば、このように原点を合わせて表示した時の応力一ひずみ曲線は一致するはずである。図 8 に見られる通り、降伏応力  $\sigma_Y$  は材料の巨視的降伏が見られる温度以上においては、温度の上昇と共に急激に低下するが、圧力に

よる変化はデータのばらつき以内であった。

一般に金属材料の降伏応力( $\sigma_Y$ )は、静水圧下で剛性率 $G$ の変化にはほぼ等しい変化を示すと考えられる<sup>(3)~(6)</sup>。この材料については $G$ の変化のデータは無いので、 $\sigma_Y$ の変化を推定することはできないが、一般に $G$ の変化はあまり大きく無い。上に述べたように本実験では測定された $\sigma_Y$ の値にはデータのばらつき以上に圧力による変化は認められなかったのは、この材料においても試験された温度範囲では圧力による $G$ の変化はあまり大きく無いと言えよう。

### 3. 1. 2 破壊応力

先に述べたように、ここでは破壊応力( $\sigma_F$ )も外部負荷応力の形で取扱う。そのように考えた時の本実験の結果は図8に示した通りであり、温度が低い時には $P$ の効果はデータのばらつき以上には認められない。すなわち、真の応力で考えると $P$ の圧力下では大気圧下の破壊応力より $P$ だけ低い外部負荷応力で破壊した。

しかし温度が上昇すると800MPa下での $\sigma_F$ は明らかに上昇し、700~800Kで観察されたその増加分は大略加えた周囲圧力のオーダーであり、両圧力下での真の $\sigma_F$ はほぼ同一であるように見える。

### 3. 1. 3 ゼイ性一延性遷移

図8にみられるように、ゼイ性一延性遷移温度( $T_d$ 温度)は約1020K(0.1MPa)と約920K(800MPa)であった。この $T_d$ 温度は図9に模型的に示したように、ゼイ性破壊応力と降伏応力が交わる点であるから、圧力による $T_d$ 温度の移動は、高圧下と大気圧下におけるゼイ性破壊応力の差 $\Delta\sigma_F$ の大きさと、温度に対する降伏応力の変化の傾向 $d\sigma_Y/dT$ によって決定される。 $d\sigma_Y/dT$ は既に述べたように、圧力ではあまり変化しないが、 $\Delta\sigma_F$ は上に述べたように複雑な変化をし、これに伴って $T_d$ 温度も変化する。この $T_d$ 温度の変化は、緒論において述べたようにゼイ性材料がより低温で加工できるか否かに密接に関係するものであるから、これを明らかにする事は重

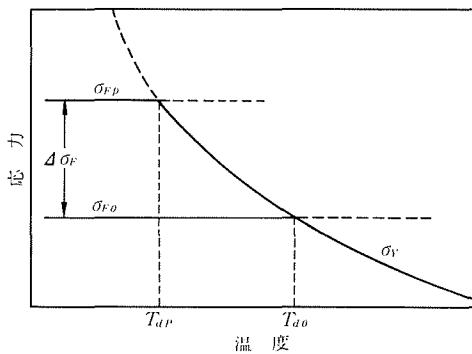


図9 壓力によるゼイ性一延性遷移、( $T_{dp}$ 、 $T_{d0}$ はそれぞれ高静水圧下、大気圧下におけるゼイ性一延性遷移温度)

要であるが、図8の結果では実験データのばらつきが大きく、定量的な検討は困難である。したがって実験データのばらつきをできるだけ小さくできるような方法を用いて、より詳細な検討を行う必要がある。

次に、 $T_d$ 温度以上になれば試験片は巨視的な変形を生ずるようになるが、この延性の変化の仕方の圧力依存性もせい性材料の加工という面からは $T_d$ 温度の変化と共に重要な問題である。ところで曲げ試験の場合、延性を表わす特性値として引張試験における絞りのような値を用いることができない。そこでここでは破壊後、試料の引張表面における幅収縮を求め、 $\ln(w_0/w_F)$ 、( $w_0$ 、 $w_F$ はそれぞれ試験前、試験後の試料の幅)の形で延性を表わす事を試みた。このようにすると、変形が進行して行く場合、表面の見掛けの引張ひずみの中にはクラックの開口によるひずみが大きい割合を占め、幅の収縮は小さく現われる。従ってこのような場合の延性を小さく表わす事ができ、延性の評価法の一つとして用いる事ができる。事実写真3に見られるように、(a)、(b)共3mmのたわみを与えたものであるが、表面クラックが開口しているもの(a)は幅ひずみは小さく、健全な状態で変形したもの(b)では、幅ひずみが大きい。

図10はこのようにして求めた延性の温度による変化を大気圧下、800MPa下の場合について示したものである。このように大気圧下、高静水圧下共延性は高温で増加するが、高静水圧下の方が増加し始める温度は低くまた増加の度合も急である。

また、図10に見られる通り、材料の延性が急に増加する温度は圧力によって変化する。言い換えれば、ある温度で、延性が急に増加するような圧力が存在する。図11は温度1070Kにおける圧力と延性の関係を示したもので、圧力約600MPaで延性の急激な増加が見られる。

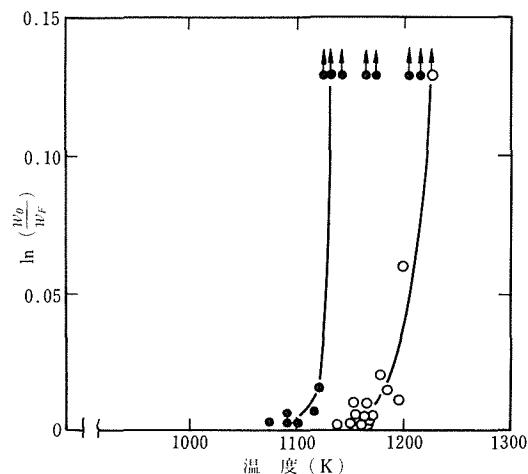


図10 温度に対する延性の変化  
(○大気圧、●800MPa)

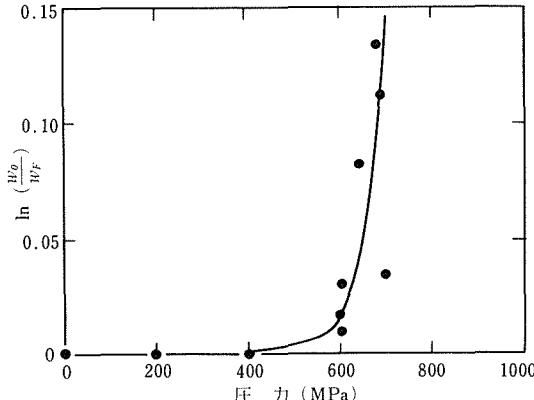


図11 圧力による延性の変化(1070K)

### 3. 1. 4 大変形を得る条件

図10, 図11のよう、温度と圧力による延性の増加はある所で急激に生ずる。これは大変形を得る条件となっているので、塑性加工の面から非常に興味が持たれ、この条件を明確にする事が重要である。

### 3. 1. 5 まとめ

以上のように Fe-Al-Si 合金を用いて、大気圧下、800 MPa 下において室温から約1200Kまでの曲げ試験を行い、高温高圧下における機械的性質の概略を握した。この結果から、このようなぜい性材料の破壊及び延性に対する温度と圧力の効果を一般的に解明するためには、ぜい性破壊応力の圧力による変化、延性の圧力による変化及び大変形を得るための条件を明らかにする必要があると考えられる。そこで以下には上の 3. 1. 2 ~ 3. 1. 4 について、それぞれさらに適した材料を用いて、これらの現象を詳細に調べた結果を述べる。

### 3. 2 ぜい性破壊応力

ぜい性破壊応力については、最近坂田ら<sup>(11)</sup>がガラスを用いた実験から、表面欠陥が破壊の原因となる場合について次のようにまとめている。(1)試験片に被覆を施さない場合は、静水圧下でのぜい性破壊応力  $\sigma_{FP}$  は圧力の影響をほとんど受けず、大気圧下での破壊応力  $\sigma_{F0}$  と同じである ( $\sigma_{FP} = \sigma_{F0}$ )。(2)圧力媒体が材料表面の欠陥に浸入しないように表面をゴムの薄膜で被覆した場合、静水圧下でのぜい性破壊応力は圧力の大きさ  $P$  だけ増加する ( $\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + P$ )。この理由は応力拡大係数  $K = \beta \sqrt{\pi c}$  ( $\sigma$  が1) の場合には常圧における値と同じになるのに対し、(2)の場合には  $K_{(p)} = \beta \cdot \sqrt{\pi c} \cdot (\sigma - P)$  となるため、応力拡大係数  $K$  が破壊じん性  $K_c$  に達したとき破壊が起ると考えると、上述の(1), (2)の結果になるというものである。ところで、先に前節で述べたように、Fe-Al-Si 合金の室温から約1200Kまでの機械的性質を、大気圧下と 800MPa の高静水圧下で調べた結果、室温付近の比較的低温では、ぜい性破壊応力は両圧力下であまり

異ならず、 $\sigma_{F0} \approx \sigma_{FP}$  であった。しかし温度の上昇に伴って  $\sigma_{FP}$  は増加して行き、800 K 付近の高温では、 $\sigma_{FP} \approx \sigma_{F0} + P$  となる結果を得た。そこで、このような現象を統一的に説明できることが望まれる。

このような問題を実験的に検討する上で障害となっているものは、Fe-Al-Si 合金の実験結果(図8)にみられたようなぜい性破壊強度のばらつきである。圧力の効果が小さい条件下では、その効果がこのばらつきの中に隠されてしまう懸念がある。ぜい性材料ではその先在クラックが破壊の原因となっていると考えられるが、このクラックの統計的分布という本質的なところを除けば、ばらつきの原因のほとんどは試験片の寸法精度と、試験片製作時に表面に導入される予想外の欠陥であると考えられる。したがって、寸法のばらつきが無く、また先在クラックの分布も均一な試験片が多量に製作でき、しかも破壊はへき開による完全なぜい性を示す材料を用いて実験を行うことができれば、ぜい性破壊応力におよぼす圧力の影響を明確にすることができるであろう。

そこで、ここでは  $\alpha$  相の Fe-Cr 合金を用い、先に試験片の作成方法について述べたような方法により、本質的なもの以外のばらつきの原因をできるだけ少くした試料を作成して、これによりぜい性破壊応力に及ぼす静水圧力の影響を、室温から1140Kまでの温度範囲にわたって調べた。

### 3. 2. 1 荷重一たわみ曲線

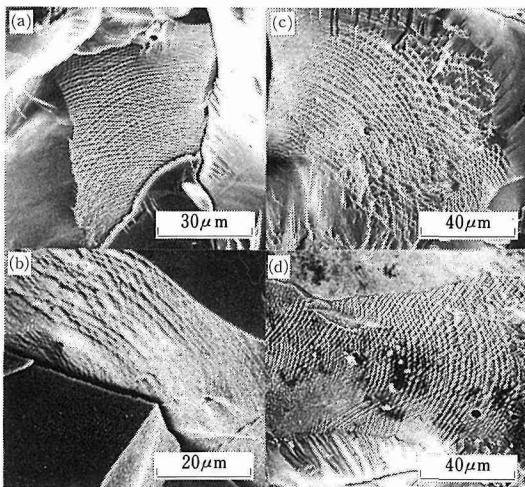
大気圧下と 800MPa 下で行った三点曲げ試験では、両圧力下ともにこの温度範囲では荷重一たわみ曲線は直線で試料はぜい性的に破壊した。実験後、試験片を付き合せると原形を保っており、光学顕微鏡では塑性変形のこん跡は見られなかった。

実験後の試験片の透磁率の測定から、両圧力下ともにこの温度範囲では  $\sigma \rightarrow \alpha$  逆変態を起こさず、 $\sigma$  一相を保ったままであることが確認された。状態図上では、1088 K を越えると  $\alpha$  相に変るはずであるが、実際には、1088 K 以上でも温度が低い間は、 $\sigma \rightarrow \alpha$  恒温逆変態には長時間を要することが明らかになっており<sup>(17)</sup>、本実験程度の保持時間(約30min)では1088~1140Kの温度範囲でも  $\sigma$  一相を保ったと考えられる。

### 3. 2. 2 破面の観察結果

ぜい性的に破壊し、なおかつ  $\sigma$  一相を保った室温から1140Kの温度範囲で実験を行った試料の破面を、走査型電子顕微鏡で観察したところ、両圧力下共に、室温から1140Kの全温度範囲で、すべて粒内のへき開破面であり、完全なぜい性破壊を起こしていることが分った。

この破面の型は、ぜい性材料で通常観察されるリバー・パターンと、伝ばするき裂先端と弾性衝撃波との干渉によってできるウォルナー・ライン<sup>(18)</sup>の混在したものであった。両圧力下での室温における破面の写真を写真4

写真4  $\sigma$ 相の破面に現われるウォルナー・ライン

(a), (c)に示す。どちらも写真中央の波紋状の部分がウォルナー・ラインである。周辺部はリバー・パターンの見えるへき開面である。このウォルナー・ラインは平行なへき開ステップとして現われており、非常に多い材料において現われるとされている<sup>(18)</sup>。写真4の場合は、2組のウォルナー・ラインが交差して波紋状をしたものである。

ウォルナー・ラインの成因については、解説があるので<sup>(19)</sup>ここでは詳しくは触れないが、ウォルナー・ラインからクラックの伝ば速度と方向が計算できる。そこで、大気圧、800 MPaの両圧力下での各温度における多数の破面写真について、クラックの伝ば速度を求めたところ、いずれも横波の音速の0.4倍程度であり特に圧力による差は見られなかった。

ここで求めたクラックの速度は、破面中のウォルナー・ラインの見える部分の局所的速度であって、これから破面全体のクラックの平均速度を出すことはできない。また同一破面中でも別な部分のウォルナー・ラインではまた違う速度が得られ、また一群のウォルナー・ラインの部分でも速度は変化した。しかしながら、本実験試料では両圧力下ともに室温から高温まで、横波の音速の約0.4倍という速い速度でクラックが伝ばする部分のある極めて多い材料であると言うことができる。

ウォルナー・ラインから得られるクラックの速度には上述のように、圧力、温度による明らかな差を見つけることはできなかったが、ウォルナー・ラインの見える部分の割合は室温から1000 Kまでは、ほぼ室温と同一であり、それから1140 Kまでは温度に伴ってウォルナー・ラインの見える破面の割合が少くなり、高温になるほどリバー・パターンの部分が支配的になった。この温度におけるウォルナー・ラインの例を写真4(b), (d)に示す。

### 3. 2. 3 両圧力下でのぜい性破壊応力

3. 2. 1と3. 2. 2の結果により、本材料では室温から1140 Kまでの温度範囲では、両圧力下で $\sigma$ 一相を保ち、なおかつ、その破面はへき開で非常にぜい性的な破壊をしたことが分った。そこでこの材料の実験結果から、前述の式(1)によって算出した大気圧下と800 MPa下でのぜい性破壊応力を図12に示す。図中▽は大気圧下、▼は800 MPa下での値である。図中の2本の曲線は後に説明する。この結果によれば大気圧下でのぜい性破壊応力は室温から約500 Kまでは、ほぼ一定と見なせるが、それ以上約1000 Kまでは温度の上昇に伴って漸増した。それ以後は1140 Kまで急激に増加した。

800 MPa下でのぜい性破壊応力も、温度に対しては同じ傾向を示すが、その値は常に大気圧下でのそれより少し大きい。この現象を明確に表すため、高静水圧力下でのぜい性破壊応力と大気圧下でのぜい性破壊応力の差 $\Delta\sigma_F$ を求めた。その結果を図13に示す。試験片の先在クラックの大きさや形状、分布は1本ずつ異っているはずであるから、ある程度のばらつきは避けられず、 $\Delta\sigma_F$ の値が負になっているものが幾つか有るが、全体として $\Delta\sigma_F$ の値は正であり、高静水圧力下の方がぜい性破壊応力が少しではあるが、確実に大きいことを示している。温度に対して見ると室温から約1000 Kまでは $\Delta\sigma_F \approx 0 \sim 30$  MPa程度であるが、1000 K以上で急激に大きくなり、最高100 MPa程度にまで上昇している。なお、図中の実線

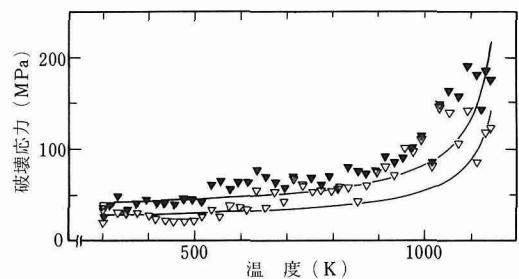


図12 温度に対する破壊応力の変化 (▽大気圧下、▼800 MPa下)

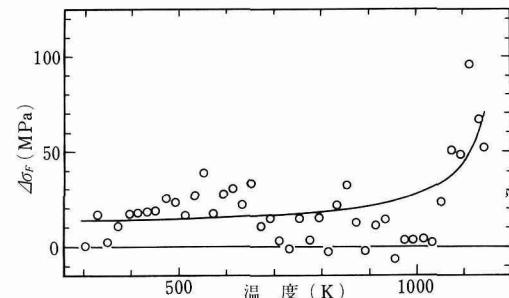


図13 温度に対する破壊応力差の変化

については後に説明する。

### 3. 2. 4 ぜい性破壊の条件と破壊応力の考察

ぜい性材料の破壊はグリフィスの理論によれば、材料中の微小なクラックが原因で生ずると考えられる。今ここで材料が完全弾性体、完全ぜい性と仮定して考察する。すなわち、(1)降伏応力  $\sigma_y$  は原子の結合応力  $\sigma_c$  より大きい。(2)クラック先端近傍でいかなる微小塑性ひずみも生じない、とする。この時、先在クラックが成長伝ばしてぜい性破壊するための必要十分条件は、(a)クラック先端の最大引張応力  $\sigma_{max}$  が原子の結合応力  $\sigma_c$  に達し、かつ、(b)クラックの成長によって系の自由エネルギーが減少することである。Telelman ら<sup>(20)</sup>は、クラックを長さ  $2c$ 、先端半径  $\rho$  の楕円形と近似した時の破壊の条件を、クラックの鋭さの程度によって2つに分け次のようにまとめている。すなわち、(1)十分鋭いき裂の場合 ( $\rho \leq 3a_0$ ,  $a_0$  : 原子間距離) には、クラックが成長することによって解放される系の弾性ひずみエネルギー

$$W_E = \pi \sigma^2 c^2 / E \quad (3)$$

( $E$  : ヤング率、 $\sigma$  : 外部負荷応力) の増分が新しい表面を作るのに必要なエネルギー

$$W_S = 4c\gamma_s \quad (4)$$

( $\gamma_s$  : 表面エネルギー) の増分を上まわればクラックは伝ばして、材料は破壊する。すなわち、

$$\frac{\partial (W_F)}{\partial c} - \frac{\partial (W_S)}{\partial c} = 0 \quad (5)$$

が破壊の条件で、このときの破壊応力は、内部クラック、表面クラックとともに

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi c}} \quad (6)$$

となる。(2)一方、鈍いクラックの場合 ( $\rho > 3a_0$ ) には、クラックの先端の原子結合を切ればそれが必要十分条件となる。原子の結合応力を  $\sigma_c$  とすると、クラック先端の応力集中を考えて、 $K_\sigma \cdot \sigma_F = \sigma_c$  ( $K_\sigma$  : クラック先端の応力集中係数) が破壊の条件であるから、

$$\sigma_F = \frac{\sigma_c}{K_\sigma} \quad (7)$$

となる。なお、

$$K_\sigma = 1 + 2\sqrt{\frac{c}{\rho}} \doteq 2\sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (8)$$

と表わせる。これらも内部クラック、表面クラックとともに成立つ。

ぜい性破壊応力に及ぼす圧力の影響を上記の理論によって考えるが、圧力媒体からへだたっている内部クラックの場合と圧力媒体に接している表面クラックの場合とでは理論の適用が異なる。

#### (1) 十分鋭いクラックの場合

##### (i) 内部クラックの場合

大気圧下では前述のように式(6)で表わされ、これを  $\sigma_{F0}$

とすると、

$$\sigma_{F0} = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi c}} \quad (9)$$

である。

高静水圧下では、クラックのまわりに働いている引張方向の真の応力は  $\sigma - P$  ( $P$  : 圧力の大きさ、絶対値) であり、これがクラックの成長によって応力 0 まで解放されるから、

$$W_E = \frac{\pi(\sigma - P)^2 c^2}{E} \quad (10)$$

となる。この場合引張方向に垂直な他の2方向の主応力は  $-P$  であるが、第1次近似としてこの効果は無視して考える。したがってこれを式(5)に用いると、ぜい性破壊する条件は、

$$\sigma - P = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi c}}$$

であり、圧力  $P$  中の破壊応力を  $\sigma_{FP}$  で表わせば、

$$\sigma_{FP} = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi c} + P}$$

が得られる。ここで、 $E$ 、 $\gamma_s$ 、 $c$  の圧力による変化を無視すれば、右辺第1項は式(9)により  $\sigma_{F0}$  であるから、

$$\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + P \quad (11)$$

となる。

##### (ii) 表面クラックの場合

大気圧下では内部クラックの場合 (式(9)) と同じく、

$$\sigma_{F0} = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi c}} \quad (12)$$

である。

高静水圧下では、内部クラックの場合と異なりクラックが成長するとその内側にも圧力媒体が浸入して圧力が働き、外側から働いている圧力と相殺する。この結果  $W_E$  は式(3)と同じものになる。したがって、 $E$ 、 $\gamma_s$ 、 $c$  は圧力中でも変わらないとすれば、

$$\sigma_{FP} = \sigma_{F0} \quad (13)$$

となる。すなわち、破壊応力は圧力中でも変化しない。

#### (2) 鈍いクラックの場合

##### (i) 内部クラックの場合

大気圧下では式(7)により、

$$\sigma_{F0} = \frac{\sigma_c}{K_\sigma} \quad (14)$$

高静水圧下では図14(a)に示すようにクラックには既に  $-P$  の圧力が働いているので、 $+P$  に相当する外部負荷応力をかけた時にはじめてクラックのまわりの真の応力が 0 となる。したがってクラック先端の真の応力が  $\sigma_c$  となるためには、さらに  $\sigma_c = K_\sigma \cdot \sigma$  となるように外部負荷応力を増してやる必要がある。したがってこの2つを加えて、

$$\sigma_{FP} = \frac{\sigma_c}{K_\sigma} + P$$

となり、圧力によって  $\sigma_c$ ,  $K_\sigma$  が変わらないとすれば、

$$\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + P \quad (15)$$

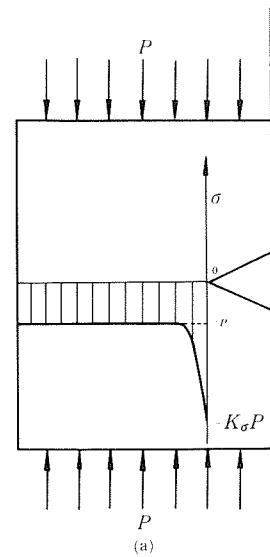
となる。

### (ii) 表面クラックの場合

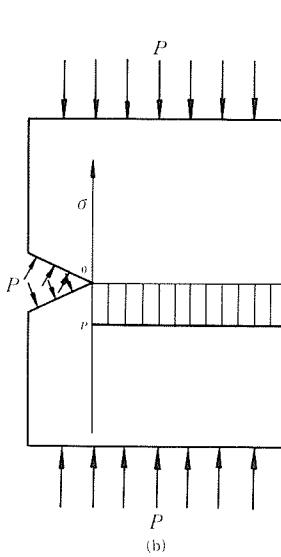
大気圧下では内部クラックと同じで、式(14)と同じく、

$$\sigma_{F0} = \frac{\sigma_c}{K_\sigma} \quad (16)$$

である。



(a)



(b)

図14 圧力中のクラック先端の応力分布、(a)内部クラック、(b)表面クラック

高静水圧下では、クラックの中にも圧力が働くので、図14(b)に示すように、圧力によるクラック先端の材料内の応力は  $-P$  である。一方、外部負荷応力によるクラック先端の応力は  $K_\sigma \cdot \sigma$  である。従って、クラック先端の真の応力はその和となり、せい性破壊の条件式は、

$$K_\sigma \cdot \sigma + (-P) = \sigma_c$$

すなわち、

$$\sigma_{FP} = \frac{\sigma_c}{K_\sigma} + \frac{P}{K_\sigma}$$

となる。圧力によって  $\sigma_c$ ,  $K_\sigma$  が変わらないとすれば、

$$\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + \frac{P}{K_\sigma} \quad (17)$$

が得られる。

以上の結論を表1にまとめた。内部クラックで破壊する場合は、表面クラックが存在しないか、表面クラックが破壊に関与しないのであるから、表面では  $K_\sigma = 1$  と考え、また、鋭い表面クラックで破壊する場合には  $K_\sigma \rightarrow \infty$  と考えると、表1中の四つの関係式は、

$$\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + P/K_\sigma$$

なる一つの関係式で統一できる。

表1 高圧下における破壊応力

	内部クラック	表面クラック
鋭いクラック	$\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + P \quad (11)$	$\sigma_{FP} = \sigma_{F0} \quad (13)$
鈍いクラック	$\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + P \quad (15)$	$\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + P/K_\sigma \quad (17)$

この圧力の効果によるせい性破壊応力の増分  $\Delta\sigma_F = \sigma_{FP} - \sigma_{F0} = P/K_\sigma$  は圧力の大きさに比例し、クラックの応力集中係数に反比例する。圧力が一定の場合の  $\Delta\sigma_F$  と  $K_\sigma$  の関係を計算した結果を図15に示す。これによればクラックが鋭い程圧力の影響は小さく、 $K_\sigma \approx 100$  以上では実質的には  $\Delta\sigma_F \approx 0$  と見なして良い。従って、前に述べた坂田ら<sup>(11)</sup>の報告で、ゴムの被覆をほどこした場合は表面クラックも内部クラックとして取扱われる事になるから、前記の  $K_\sigma = 1$  に対応すると考えれば、ここで求めた式は坂田らの二つの結果を包括しているものと考えられる。

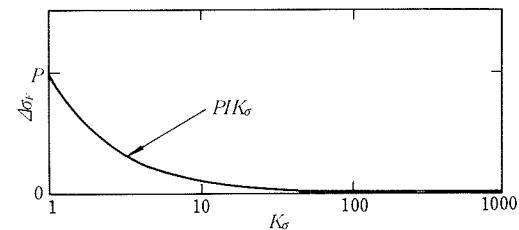


図15 破壊応力差の応力集中係数による変化

### 3. 2. 5 実際のクラックと破壊応力

今、表面に存在するクラックの長さを長径とし、幅を

短径とする楕円型クラックが、主応力方向に直角に存在すると仮定する。またこのクラックは材料内に半楕円状に入り込んでいると考えると、このクラックの応力集中係数は式(8)でおよそ表わされる。そこで本実験に用いた実際の試料の多くの場所を検鏡してクラックの長さと幅を測定し、これから  $c$ ,  $\rho$  を推定して計算したところ、 $2c \approx 180\mu\text{m}$ ,  $2\rho \approx 0.2\mu\text{m}$  で、およそ  $K_\sigma \approx 60$  と考えられた。

実際のクラックは写真2に示したように、湾曲しており、方向もまちまちである。またクラックは材料中に入り込んでいるので、複数のクラックによる干渉も考えられる。しかしながら、材料中を伝ばする超音波の減衰を調べてみたところ、試験片によらずほぼ一定であった。この減衰の主原因是材料中のクラックと考えられるから、試験片全体で考えれば、応力集中に関与するクラックの影響はほぼ一定と見なして良いと考えられる。ここでは  $K_\sigma = 60$  と考えて考察を進める。

さて、本実験の場合、3.2.1および3.2.2の項で述べたように、全温度範囲にわたってぜい性で、破面にはリバー・パターンと、特にもろい材料でしか観察されないと言わわれているウォルナー・ラインが観察された。従って、後に3.2.6のところで述べる高温の温度範囲を除いて、室温から500K程度の低温では、3.2.4の考察の前提となった完全弾性体、完全ぜい性の仮定に十分適合していると考えて良いであろう。

また、実験は曲げ試験で行ったので、最大主応力は表面にあり、表面クラックが破壊の起点となっていると考えられる。また、3.2.4の考察は簡単のため単純引張で考えたが、破壊に関係あるクラックのごく近傍だけを考え、外部負荷応力  $\sigma$  を式(1)で計算すれば、3.2.4の考察がこの実験にも適用できると考えられる。そこで図12に示したように、800MPaの圧力下では、大気圧下よりぜい性破壊応力が若干高くなつたのは、3.2.4で考察したように  $\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + P/K_\sigma$  の関係が成立つためと考え、 $\Delta\sigma_F = P/K_\sigma$  を求めてみる。本実験の場合、 $P = 800\text{MPa}$ ,  $K_\sigma = 60$  であったから、 $P/K_\sigma = 13\text{MPa}$  となる。この結果は室温から500Kの温度範囲での実験結果(図13)とおよそその一致を見た。

### 3.2.6 高温領域におけるクラックの鈍化

300Kから500Kの比較的の低温において、材料を完全弾性体、完全ぜい性と見なせる温度範囲については  $\sigma_{FP}$  と  $\sigma_{F0}$  の差を前項のように説明できた。しかしそれ以上の温度では、1000Kまでぜい性破壊応力が漸増し、1000Kから1140Kにかけて急増した。 $\Delta\sigma_F$  も同様の傾向にあり特に1000K以上では  $\Delta\sigma_F$  が50MPaから100MPaにも達し、3.2.5で述べた  $\Delta\sigma_F = P/K_\sigma = 13\text{MPa}$  の値と比べてはるかに大きい値となっている。以下にこの現象について考察する。

一般に、低温度では完全なぜい性を示す材料でも、温度が高くなると温度の上昇に伴って、わずかずつ硬さが

減少し、転位が動き易くなる。この時、クラックを開こうとする負荷応力が加えられると、クラック先端近傍の転位源の作用によるか、あるいはクラック先端から転位が射出されて、クラック先端に微小塑性領域を作り、クラック先端が鈍化する。このような場合には、微小塑性領域を形成するための塑性仕事(塑性仕事による応力増分)と、クラックの鈍化によって応力集中係数  $K_\sigma$  が減少するために式(7)により増さねばならない応力(クラック鈍化による応力増分)によって破壊応力は増加する<sup>(21)</sup>。

本実験試料も、破面の観察結果において述べたように図12の横軸の全温度範囲で  $\sigma$  一相を保ち、へき開破壊であったが、高温では低温で明りように見られたウォルナー・ラインの部分が少くなるように、温度に伴って幾分軟化して行く傾向が認められる。従って大気圧下での、温度上昇に伴う破壊応力  $\sigma_{F0}$  の増加は前述の塑性仕事による応力増分と、クラック鈍化による応力増分によるものであると考えられる。一方、800MPaの圧力下でも、破壊応力  $\sigma_{FP}$  の温度に対する傾向は  $\sigma_{F0}$  と同様であり、この場合も塑性仕事とクラック鈍化による応力増分を含んでいるであろう。そこで、ここでは完全弾性体、完全ぜい性の場合に成立する  $\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + P/K_\sigma$  の関係を、高温領域で微小塑性領域を形成しクラックが鈍化する場合にも成立するように拡張する事を試みて、このような温度範囲における  $\Delta\sigma_F$  の検討を行つて見る。

Neuber<sup>(22)</sup>は加工硬化性材料に負荷応力がかかる時のクラック先端領域の応力分布について、塑性応力集中係数  $K_\sigma^*$  を用いた近似解を求めた。これを用いれば、

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \varepsilon^n$$

なる応力-ひずみ曲線を持つ材料の場合、

$$K_\sigma^* = K_\sigma^{1-\frac{2n}{1+n}} \quad (18)$$

となる。<sup>(23)</sup>ここで  $\sigma_0$ ,  $n$  は定数であるが、一般には温度に依存すると考えられる。これによれば、材料が完全弾性ならば  $n = 1$  で、 $K_\sigma^* = K_\sigma$  である。しかし温度が上昇して材料が完全弾性から塑性領域を増す方向へ移行すると、 $n$  は  $n = 1$  から徐々に減少するため、 $K_\sigma^*$  は  $K_\sigma$  から段々小さくなる。そこで、今完全弾性の状態も含めて大気圧下での破壊応力が、

$$\sigma_{F0} = \sigma_0 / K_\sigma^* \quad (19)$$

で表わされると考えると、考察3.2.4で述べたのと同様の考え方から、 $\sigma_{FP}$  と  $\sigma_{F0}$  の間の関係は次のようになる。

$$\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + \frac{P}{K_\sigma^*} \quad (20)$$

ここで、実際のデータによれば  $\sigma_{FP}$  の方が  $\sigma_{F0}$  より少し大きいので、高圧力下では大気圧下に比べて破壊する時の微小塑性領域の大きさが若干大きくなり、それに伴うクラックの鈍化も少し大きく、 $K_\sigma^*$  が若干小さくなつて

いることが考えられるが、ここではそれを無視して、 $K_g^* = K_{g0}^* = K_{gp}^*$  と考えておく事にする。

ところで、前にも報告したように<sup>(1),(2)</sup> 材料の変形応力は圧力によってあまり変化しない。この事から、同一温度で比較すれば同じ大きさの微小塑性域を作るための応力増分は、高圧下でも大気圧下とほぼ同じと見なせるし、それによるクラック先端の鈍化の程度も同じと考えられ、式(19)の  $K_g^*$  が減少する事に起因する応力増分も同じ程度と考えられる。このように考えると、図13に示した  $\Delta\sigma_F$  の値は  $\sigma_{FP} - \sigma_{F0}$  であるから、上記の応力増分はいずれも差引かれてしまい、 $\Delta\sigma_F$  は式(20)の右辺第二項  $P/K_g^*$  のみで表わされると考えられる。そこで、 $K_g^*$  の温度による変化を推定する事ができる。今、図13の実験データを同図に実線で示した。

$$\Delta\sigma_F = \frac{3500}{1200 - T} + 10$$

( $T$  : 温度) で近似し、 $\Delta\sigma_F = P/K_g^*$  を用いて  $K_g^*$  を求め、さらに式(18)から  $n$  を求めると図16のようになる。これによれば  $K_g^*$  は室温では約60であったが、1140Kでは約12となる。また  $n$  は室温から 900 K 付近まで 1.0 から 0.8 と徐々に減少し、1000 K 付近から急激に下って、1140 K で  $n \approx 0.4$  になる。これらの値は直接比較すべきものが無いので妥当であるかどうか議論できないが、傾向としては以上のような微小塑性領域の形成による応力集中係数の減少で説明付ける事ができよう。

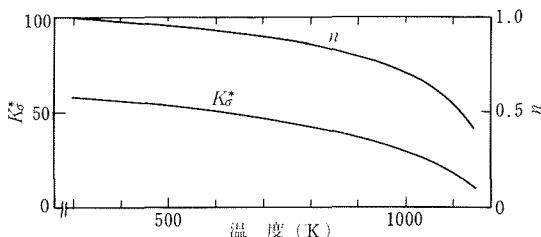


図16 塑性応力集中係数  $K_g^*$  と加工硬化指数  $n$  の温度による変化

次に、式(19)で  $\sigma_c$  は温度によってほとんど変わらないと仮定し、室温付近では  $\sigma_{F0}$  に実験値を用いれば、この式と図16の  $K_g^*$  の関係から、 $T$  に関する  $\sigma_{F0}$  の関係が得られる。またこの  $\sigma_{F0}$  の値と式(20)から  $\sigma_{FP}$  の値も導かれる。これらは図12の二つの実線で表わされる。図に見られるように、これらの実線はおよそ  $\sigma_F$  の傾向を表わしていると考えられる。しかし材料が極めてぜい性であると考えられた室温から 500 K より上の温度になると、温度の上昇と共に、実験データの方が実線より徐々に高い値を示すようになる。これは両実線を求めるに当って、式(19)に示すクラック鈍化による  $K_g^*$  の低下のみを考慮しているためで、この実験データと実線の差は微小塑性領域を

形成するための塑性仕事の項に相当すると考えられる。

本実験の場合は、1140Kで  $K_g^* = 12$  まで下ったと思われるが、800MPa の静水圧による破壊応力の増加は  $\Delta\sigma_F = P/K_g^* = 800/12 \approx 67$  MPa 程度である。これ以上の温度では  $\alpha$  相に逆変態し始めるので、データはとれないが、もし変態が起らないとすれば温度の上昇とともに  $K_g^*$  はさらに下る方向へ進み、最終的には  $K_g^* \approx 1$  となると考えられる。Fe-Al-Si 合金で行った実験の場合は、室温では  $\sigma_{FP} \approx \sigma_{F0}$  であったが温度の上昇と共に  $\sigma_{FP}$  が急激に上昇し、800K付近で、 $\sigma_{FP} \approx \sigma_{F0} + P$  となったのは、Fe-Al-Si 合金が Fe-Cr 合金の  $\sigma$  相より温度に対する軟化の程度が大きく、室温では  $K_g^*$  の値がかなり大きいが温度の上昇と共に減少し始め、800K付近で  $K_g^* \approx 1$  となったものと考えれば、 $\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + P/K_g^*$  の式によって説明が付けられるであろう。

### 3. 3 ぜい性-延性遷移現象

1節述べたように、Fe-Al-Si 合金では延性の増加の仕方が圧力によって影響を受ける事が明らかであった。この延性増加の過程に対する温度、圧力の相乗効果の詳細を明らかにする事は興味ある問題であるが、Fe-Al-Si 合金においては高温での破壊後の破面は圧力媒体に含まれるわずかの酸素によって酸化し、破面の詳細な観察は困難であり、この過程を十分観察する事ができなかった。

そこで、この節では高温破壊における破面の酸化も少ないと考えられる Cu-Zn 合金 (Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>,  $\gamma$ -黄銅) を用いて、巨視的降伏の開始から延性の急激な増加に至る過程について観察した結果を述べる。

#### 3. 3. 1 荷重-たわみ線図

図17, 18にそれぞれ大気圧下及び 800MPa 下で得られた荷重-たわみ線図の例を示す。図中の丸印は変形が更に可能である事を示している。図に見られる通り、両圧力下共室温付近ではきわめてろく、荷重-たわみ線図は直線で試験片はぜい性破壊した。しかし大気圧下で約 710K, 800MPa 下で約 670K 以上になるといずれの圧力下でも 3 mm 以上のたわみまで大きな変形が可能となつた。

ここで 685 K 前後の温度の場合について、両圧力下での結果を比較すると、大気圧下では全くぜい性であるのに、800MPa 下では完全に延性で大きなひずみを得る事

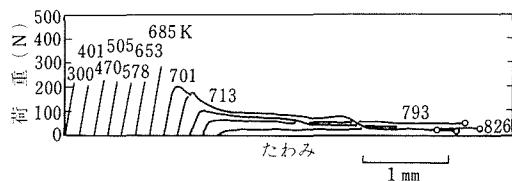


図17  $\gamma$ -黄銅の大気圧下での荷重-たわみ曲線

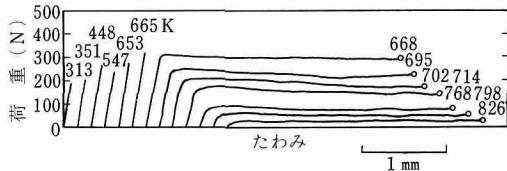


図18 800 MPa 下での荷重一たわみ曲線

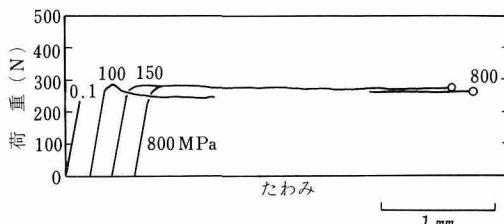


図19 荷重一たわみ曲線の圧力による変化(685 K)

ができる。そこで 685 Kにおいて周囲圧力を大気圧から 800 MPa まで変化させて、同様な実験を行った結果の一部を図19に示す。この一定温度における荷重一たわみ線図の周囲圧力による変化は、傾向として図17, 18に示した温度変化によるものと類似であった。

### 3. 3. 2 破壊の形態

図17, 18, 19に例を示した荷重一たわみ線図と、実験後の破面観察の結果、この材料の破壊の形態は次の A ~ E の五種類に分類できた。

**A型**：この型の破壊は、大気圧下では室温～653 K, 800 MPa 下では室温～665 K の実験において見られたもので、荷重一たわみ線図は直線であり、その最高荷重点で試験片はぜい性破壊した。実験後試験片を突き合わせてみると原形を保っており、光学顕微鏡では塑性変形のこん跡は認められなかった。破面は全部粒内のへき開破面でリバー・パターンが見られた。

**B型**：この型は大気圧下の681～695 K の温度範囲の実験で見られたもので、荷重一たわみ線図の形や巨視的塑性変形が見られなかった事は A型と同じである。しかしこの場合には破面のうち破壊の起点付近と考えられる部分に rock candy 型 の粒界ぜい性破面が観察された。その他の部分は全部粒内へき開破面であった。粒界ぜい性破面の部分には写真5(a)に示すように粒界のなめらかな面が観察されたが、その粒界面の一部には写真5(b)に拡大して示したように浅いディンプル・パターンが有りわずかに塑性変形している事を示している。

**C型**：この型は大気圧下では701 K の場合、温度を685 Kとした時には52～100 MPa の圧力範囲で見られた。試験片は巨視的な降伏を生じた後、変形量がある値まで進んだ所でぜい性破壊した。この破面には試験片の引張側表面に接し、破壊の起点付近に粒界ディンプル・パターンが見られたが、残りは全部粒内のへき開でリバー・パ

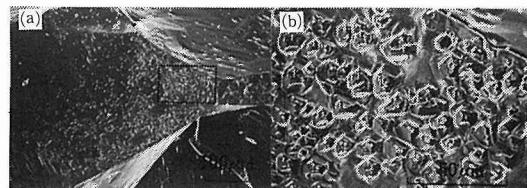


写真5 B型破壊の破面

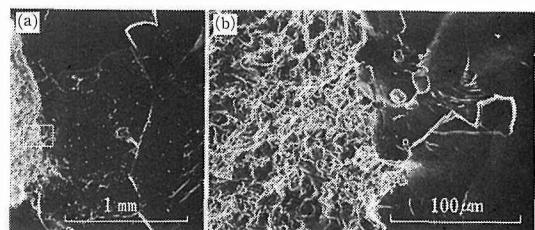


写真6 C型破壊の破面

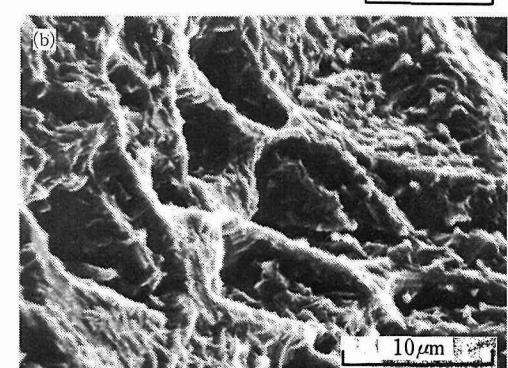
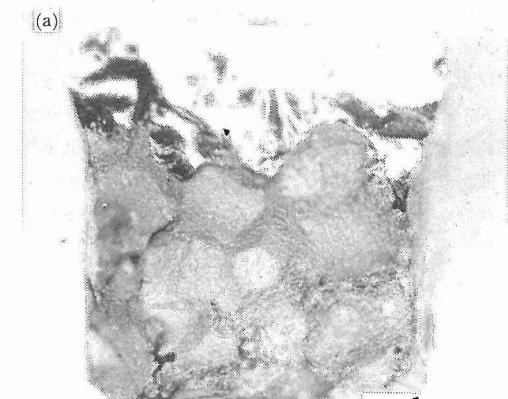


写真7 D型破壊の破面

ターンが見られた。写真6(a), (b)に破面の例を示す。写真(a)の左端が試験片の引張側表面で、破壊は左から右へ進行した。この面に接した縦長の明るく粗い領域がディンプル・パターンの部分、さらに右側の大部分の暗く滑らかな部分が粒内へき開破面のリバー・パターンの部分

である。(b)はこのディンプル・パターンとリバー・パターンの破面の境界附近を高倍率で観察したものである。

**D型**：この型は大気圧下において713~778Kの温度範囲で見られたもので、試験片が巨視的降伏を生じた後変形荷重は極大値を示し、その後徐々に低下した。しかし3mmのたわみまでぜい性破壊は生ぜず、試験片には引張側表面からき裂が入っていた。このき裂部の破面を写真7(a), (b)に示す。写真(a)の上部の白く光っている部分は、き裂部を観察するため、実験後室温大気圧下で試験片を破断した時に生じた粒内へき開面でリバー・パターンである。下部約2/3の部分が高温での実験中に進行したき裂の部分で、写真から分かるように全部粒界延性破面である。この部分を高倍率で観察すると、(b)に示したように、ボイドの成長・合体による粒界ディンプル・パターンであった。また試験片の破断部近くの表面には、粒界すべりの跡が観察された。

**E型**：この型は今まで述べてきたA~Dの型の破壊がたわみ3mmまで発生せず、大きな変形が得られたものである。大気圧下では793K以上、800MPa下では668K以上、また温度が685K一定の場合には150MPa以上でこの状態となった。すなわち試験片は巨視的降伏を起こした後、3mmのたわみまではほとんど荷重の低下無しに曲がり、また実験後の観察によればき裂の発生は認められなかった。試験片の表面には粒界すべりの跡が認められた。

以上に見られたようなA~Eの形態が、温度と圧力のどのような領域で生ずるかを示したものが図20である。図中の丸印は実験点を示している。

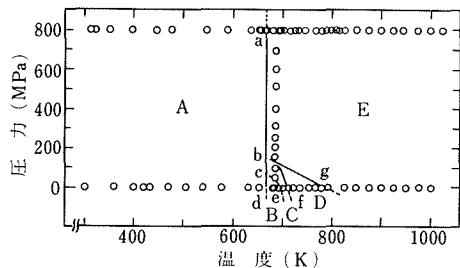


図20 温度と圧力による破壊の領域図

### 3. 3. 3 破壊の形態に及ぼす圧力の影響

以上に述べてきた破壊の形態は、図21に示すような破壊の機構<sup>(24)</sup>と関連していると考えられる。そこで以下に順を追って主として周囲圧力の効果について考察する。

**A型破壊領域** 図20におけるこの領域では温度が比較的低い状態であるので、粒内へき開強度が粒界強度よりも低く、破面は全部粒内へき開であった。

この領域において、前述したFe-Al-Si合金の場合及びFe-Cr合金の場合と同じ方法によって、式(1)からぜ

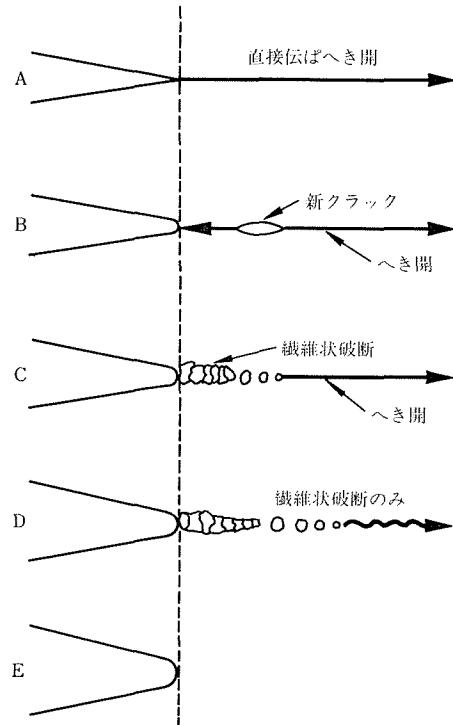


図21 クラック先端での種々の破壊過程

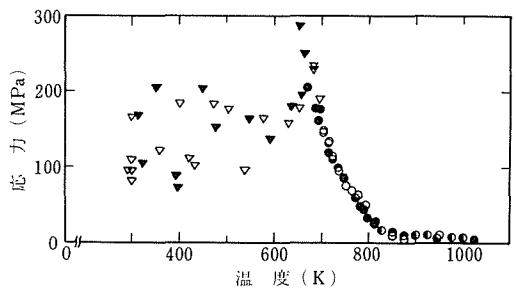


図22 大気圧下(白)と800MPa下(黒)における破壊応力(△)と降伏応力(○)

い性破壊応力  $\sigma_F$  を求めた。その結果を図22に示す。なお同図には同じ方法によるB型破壊領域でのぜい性破壊応力及び、荷重一たわみ線図が初めの直線部からずれ始める点の荷重を式(1)の  $F$  に用いて求めたC~E領域における降伏応力  $\sigma_y$  も合わせて示してある。

図に見られる通り、 $\sigma_F$  は100~200MPaの範囲にばらついている。これは試験片を鋳造材から切断砥石によって切り出した時に導入されたと考えられる微小な欠陥のばらつきによるものと思われる。しかし全体として見れば  $\sigma_F$  は低温の間は温度に対してほぼ一定と見なせ、また圧力による差は見られない。

Fe-Cr合金について述べたように、材料が極めてもろ

く、表面に存在する先在クラックから直接粒内へき開して破壊が生ずる場合、式17の関係が成り立つ。本実験の場合は  $P = 800 \text{ MPa}$  であるが、通常ぜい性材料を砥石等で切断する場合に導入される表面クラックの  $K_\sigma$  は非常に大きいと考えられるから、この表面クラックが破壊の起点となる場合には、 $P/K_\sigma$  の項はごく小さな値となり、 $\sigma_{FP} = \sigma_{F0}$  となる。従って図22において、およそ  $\sigma_{FP} = \sigma_{F0}$  と見なせる温度範囲(室温~650K)では、大気圧下、高静水圧下共このような極めて鋭い表面クラックから直接へき開が発生したものと思われる。

しかし温度が上昇して、巨視的降伏を開始する温度(図20のad線)に近付くと、先在クラックの先端に微小な塑性変形域を作つてクラックは鈍化するようになる。この場合破壊は、塑性域を作るための塑性仕事をしながら先在クラックから直接生ずるか、あるいはもう少し温度が上ってこれが困難になれば、先在クラックの前方に先行クラックを作つて生ずる。前者の場合にはFe-Cr合金の場合に考察したように、次のような事が考えられる。すなわち微小塑性域を作るための塑性仕事による応力と、クラックの鈍化によって $K_\sigma$ が減少するための応力増分によって大気圧下、高静水圧下共破壊応力が増加する。また $K_\sigma$ が減少すると、式17の $P/K_\sigma$ の項も無視できない程度に大きくなり、 $\sigma_{FP}$ と $\sigma_{F0}$ の差が現われる。後者の場合には先在クラックは圧力媒体から隔離された材料の内部に発生するものであるから、静水圧下では破壊応力は周囲圧力の分だけ増加する。しかし、ある圧力まではそれと同じ分だけ破壊応力は増加するが、圧力がそれ以上になると、その分だけ破壊応力を増すよりも、前者のように直接先在クラックから破壊する方が容易となり、破壊の形態は前者の形へ移行してしまう。いずれにせよ、この場合にも破壊応力は増加する。

図22によれば、巨視的降伏を生ずる温度付近で  $\sigma_F$  は増加しており、またその量は 800 MPa 下の方が大きい。これは前述の微小塑性域を作るための塑性仕事による応力増分と、 $K_\sigma$  が減少するための応力増分、それに高圧力中では  $P/K_\sigma$  の項による応力増分の和によるものと考えられるが、破壊の原因が表面の先在クラックによるものか、あるいは内部の先行クラックによるものかは破面観察の結果だけでは区別することはできない。しかし、図22のこのような  $\sigma_F$  の上昇する温度範囲はごく狭いから、図20の A 領域の中において、先行クラックがへき開である場合(図21、B)は存在しても ad 線のごく近くに限られ、ほとんどは先在クラックから直接へき開破壊を生ずるものと考えられる。

次に、実験結果によれば、このA領域の境界（図20, ad 線）は圧力軸にほぼ平行であった。つまりA型の破壊からB～E型への遷移には、実験した範囲において圧力はほとんど影響しない。これは次のように解釈される。

まず前述のように、ad 境界の温度に近付くとクラック先端に微小塑性域を形成するが、この塑性域の大きさがad 境界の温度付近で急激に増大するようになり、もはや、そのままでは先在クラックから直接粒内へき開破壊ができなくなる。一般に、材料の応力一ひずみ曲線は圧力によって大きくは変化しない<sup>(1)</sup>し、また図22に見られる通り、 $\sigma_Y$ の温度依存性も圧力によって余り影響を受けない。そこで同様の事がクラック先端の微小塑性域にも当てはまると考えれば、このような塑性域が急に拡大する温度はあまり圧力の影響を受けないと考えて良い。この理由によって ad 線は圧力軸にはほぼ平行になるのである。

ところで前に述べたように、A領域内で温度がad線に近付くと $\sigma_F$ の上昇が認められ、またその増加量は静水圧下の方が大きく、これは先在クラックの鈍化によるものと考えられた。また静水圧P中における $\sigma_F$ の増加は $P/K_\sigma$ で与えられた。従って、 $K_\sigma$ が大きな値であっても有限な値であれば、十分大きな圧力を加えれば $P/K_\sigma$ は大きくなり得るし、またad線付近でクラックの鈍化が生じて $K_\sigma$ が減少すれば $P/K_\sigma$ は一層大きくなり得る。その結果 $\sigma_{FP}$ がその温度における材料の降伏応力 $\sigma_Y$ を越えれば、材料は巨視的な降伏を起す事になる。従って厳密に言えば、ad線は高圧下において低温側に少し傾いていると考えられる。もし $K_\sigma$ が無限大のクラックを想定すれば、ad線はこのクラックが鈍化し始める温度に高圧側で漸近する形となり、この温度以下ではいくら高い圧力を加えても $\sigma_F$ の増加は期待できないから、A型の破壊の発生を抑止する事はできない事になる。

**B型破壊領域** 上に述べたように, ad 線を越えると圧力にほとんど関係なく, クラック先端の塑性域は急速に大きくなり, 先在クラックから直接粒内へき開破壊をするよりも, クラックの前方に新しいクラックを作って破壊する方が容易となる。本実験の場合, 大気圧下において ad 線を越える付近の温度で粒界ぜい性破壊強度が粒内へき開強度を下まわったため, この先行クラックは先在クラックの先方の塑性域に含まれる粒界に生ずる確率が高く, 破面において破壊の起点付近に粒界ぜい性破面が見られたものと思われる。しかし, この先行クラックが先在クラックと合体して, ある臨界のクラック長さに達し, 試験片が全面的に破壊する段階では, クラックは粒界に沿って大きく方向を変えながら進行するよりも, 粒内を貫通する方が容易であって, 残りの破面は粒内へき開であったと考えられる。

この粒界せい性により先行クラックが粒界に発生すると考えられて現象は、図20に示したように、ce線より高温あるいは高圧側では見られなくなり、前にも述べたように、粒界にディンプル型の先行クラックを作る延性破壊に移行する。

温度が高くなれば、へき開は生じなくなり、ディンプル型の破壊へ移行する事は良く知られている。これに対し、周囲圧力が上昇することによって、例えば図20の685 Kにおいて圧力を上昇させた時のように、粒界ぜい性型から粒界ディンプル型へ移行する現象は次のように考えられる。

先在クラックの前方の圧力媒体から離れた部分の真の応力は、負荷応力  $\sigma$  よりも周囲圧力の  $\frac{1}{2}P$  だけ減少している。従って、( $P$ ) が増加して  $(\sigma - P)$  の値が粒界ぜい性強度を下回れば、( $\sigma - P$ ) が正の値（引張応力）であっても、ぜい性破壊は生じなくなる。しかし、粒界滑りによってくさび型あるいは空洞型のボイドが粒界に発生し、このボイドが粒界に垂直なぜい性破壊応力の下で、空孔の粒界拡散によって成長できるとすれば、粒界ぜい性破壊が抑止されても、なおディンプル型の破壊が生ずる事になる。本実験の場合にはこのような理由によって、周囲圧力の上昇により B 型から C 型へ移行したものと考察できる。

**C型及びD型破壊領域** 上に述べたように、C型の破壊は先在クラックの前方の塑性域において粒界すべりによりボイドが発生し、これが成長と合体により先行クラックができ、これが先在クラックと連結する事を繰返してクラックが成長し、ある臨界長さに達した時試験片の残る部分がへき開によって最終的に破壊する形をとると考えられる。この最終的破壊を生ずるための臨界クラック長さが、B型の場合に比べて大きく、試験片には巨視的な塑性変形が観察されたと考えられる。またこの臨界クラック長さが極めて大きくなつた場合がD型の破壊であって、このクラック長さの変化は材料の破壊靶性値の変化に關係するものと考えられる。

周囲圧力を上昇させた場合の破壊靶性値の変化については、まだ詳しくは検討されておらず、本実験においても、これを明らかにするためのデータは得られていないので、現段階では議論する事はできない。この問題については今後検討して行きたい。

しかしいずれもとも、C及びD型の破壊では粒界すべりによりボイドが発生し、これが成長、合体して先行クラックができ、これと先在クラックが連結してクラックの長さを増して行くが、周囲圧力が高まりボイドの発生あるいは成長が完全に抑止されれば、もはや先行クラックはできなくなる。このようになれば先在クラックはその先端での大きな塑性変形によって鈍化するが、長さ方向へは成長できず、試験片は大きな変形をするようになる（E型への移行）。

**E領域への移行** C及びD型領域より高圧側では、試験片は急激に大きな延性を示す。この様子を示す一例を図23に示す。この図は図19に示した温度一定（685 K）で周囲圧力を変化させた実験において、試験片の破壊時の

たわみ量を求めた結果であり、Fe-Al-Si 合金の実験の図11と同じ内容のものである。図に見られる通り、たわみ量は約 150 MPa で急激に増加している。これは今まで述べて来たような過程を経て、破壊の原因となる先行クラックの発生あるいは成長が抑えられたためである。

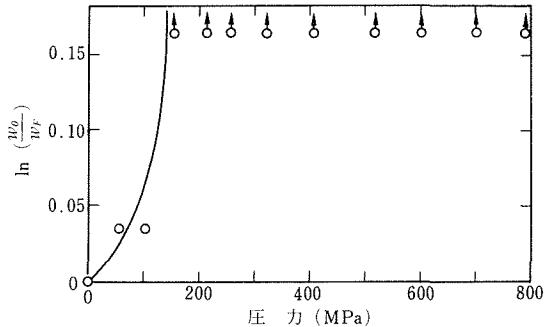


図23 圧力による延性の変化 (685 K)

### 3. 4 大変形を得る条件

3. 3 で図20の bg 線は破壊を起さず大変形する領域へ移行する境界を示すものであった。そこで、ここではこのような大変形を得るための条件について、検討した結果を述べる。

図24は Fe-Al-Si 合金の図10, 11の結果をまとめて、延性の急激な増加を生ずる圧力 ( $P_D$ ) を温度の関数として示したものである。この圧力の値は、同図に破線で示した各温度における材料の降伏応力におよそ等しい。このような大きな延性が得られる高温では、加工硬化をほとんど生じないと考えられるから、この値は材料の変形応力と考えて良いであろう。 $\gamma$ -黄銅でも延性の急激な増加を生ずる圧力を表わす図20の bg 線と図22の降伏

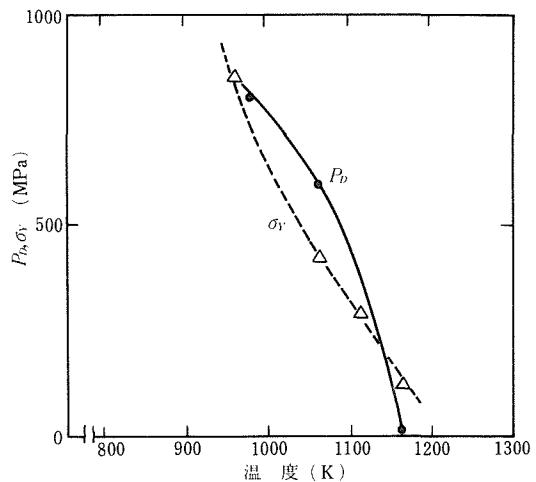


図24 Fe-Al-Si 合金の降伏応力(破線)と大変形が得られる周囲圧力(実線)

応力を同一温度で比較すると、およそ等しい大きさで、Fe-Al-Si 合金と同じ傾向を示した。そこで以下に  $P_D$  とこの変形応力の関係について考える。

前節で述べたように、このような大きな変形を得るために、粒界におけるボイドの発生あるいは成長が完全に抑止されなければならない。一般に粒界でクラックが発生するためには、粒界滑りが必要であると考えられている。またクリーブ試験の高応力の場合には、クラックは主として粒界の三重点にくさび型で発生する<sup>(25)</sup> と言われている。このくさび型のクラックの発生についてはいわゆる Stroh-McLean<sup>(25)</sup> の式を用いて、粒界すべりにより粒界の三重点にクラックが発生する事を抑止する周囲圧力の値を概略求められる。

すなわち、Stroh-McLean の式

$$\tau_{min}^2 = \frac{12\gamma G}{\pi L} \quad (21)$$

は、長さ  $L$  の滑り面（粒界）にせん断応力  $\tau$  が働けば、その前方に引張応力が発生し、この引張応力が材料の破壊応力に達した時クラックが発生すると考え、これにエネルギーのバランスから求められるクラックが成長し得る条件を考慮して導かれたものである。この式において、 $\gamma$  は単位面積当りの表面エネルギー、 $G$  は剛性率、 $L$  はすべり面の長さ（結晶粒径を考えている）で、 $\tau_{min}$  はクラックを作るに必要な最小せん断応力である。このように成長し得るクラックはすべり面の前方に生ずる引張応力によって生ずるもので、それを発生させるのに必要な最小のせん断応力が上式で与えられているものである。この場合せん断応力は主応力の差で与えられるから、周囲圧力の大きさには無関係となるが、それによって誘起される引張応力は、周囲圧力の存在のもとではその分だけ減少する。従って静水圧下の場合にも、材料中に生ずる引張応力成分が大気圧下と同じになった時、このようないくさび型のクラックが発生すると考えるべきであろう。

このように、成長できるクラックは周囲圧力の有無によらず、材料中に生ずる引張応力成分が一定の値になれば、まず最も好都合な場所、すなわち、Stroh-McLean のモデルによればすべり面に対して約70°の粒界に発生する。そして、応力の増加と共に、他の粒界にも発生するようになる。逆に外部負荷応力を一定に保って、周囲圧力を高めて行けば、クラックを発生できる粒界の数は減少し、最も好都合な粒界にもできなくなれば、もはやクラックは発生しない。

一方このモデルで発生するクラックは、材料中の引張応力成分の減少がなければ、成長した方が周囲のエネルギーを減少させる。材料が加工軟化を生じなければ、変形中に引張応力の減少はなく、いったん発生したクラックは成長を続ける事になろう。またこのクラックがある大きさ以上になれば、空孔の流入も成長を一層助長する

<sup>(26)</sup> 事になろう。

以上のように周囲圧力がある値以上になれば、少くとも成長する先行クラックは発生しない。この周囲圧力の限界値 ( $P_D$ ) を上記のことを考慮して式(21)より求める。まず式(21)はクラック発生に必要なせん断応力の形で表わされている。しかし、大気圧下において式(21)で与えられるようなせん断応力成分を生ずる引張応力がクラック発生の条件であって、静水圧下ではこの引張応力が圧力の分だけ相殺されるためクラックの発生が抑止されると考える事ができよう。

一般に  $\gamma$  は  $Ea_0/20$  ( $E$  : センゲ率,  $a_0$  : 格子定数) の程度であるから、 $E = (2 \sim 3) G \approx 300 \sigma_Y$  と仮定し、 $L$  の結晶粒径に Fe-Al-Si 合金の場合の 0.4mm を用いると、式(21)から  $\tau_{min} \approx 0.1 \sigma_Y$  となり、一軸引張応力では  $\sigma_{min} = 2 \tau_{min} \approx 0.2 \sigma_Y$  となる。すなわち材料の変形応力に比べて、かなり低い引張応力でクラックは発生できる事になる。そこで材料の変形応力（降伏応力  $\sigma_Y$ ）を  $\sigma_{min}$  以下とするような圧力、すなわち約  $0.8 \sigma_Y$  を加える事によって、最もクラックが発生し易い所においても、クラックの発生を抑える事ができる事になる。

上に求めた  $0.8 \sigma_Y$  の圧力の値はおよそ  $\sigma_Y$  のオーダーであって、Fe-Al-Si 合金の図12の結果を説明できるようと思われる。しかし図10, 11の結果は延性的な急激な増加を得る温度、圧力の関係であって、クラックの発生を完全に阻止し無限大的延性を得るものではない。従って上の考えは厳密なものではあり得ないが大体の傾向は示しているものと思われる。 $\gamma$ -黄銅の場合、図23に示したように 685 K において延性が急激に増加し、E 領域に遷移する圧力は約 150 MPa であった。一方図22に見られるように、この温度における降伏応力（加工硬化はほとんど無いと考えられるから、変形応力にはほぼ等しい）は約 180 MPa であった。 $\gamma$ -黄銅の結晶粒径は約 0.5mm で、Fe-Al-Si 合金の場合とほぼ同じであり、この場合にもおよそ同じ結果が得られたものと思われる。

ただし、これらの実験は曲げ試験で行っており、装置の都合から最高 3 mm の曲げたわみ量までしか実験していない。従ってさらに大きな変形を与えた時には、図20に示した大変形が得られる E 領域の中でも D 型の破壊を生じてくる可能性がある。すなわち図20の bg 線は厳密にはもっと高圧側へずれてくる可能性があろう。従って今後の問題として、この大変形を得るための条件を更に引張試験などによりもっと大きな変形まで確かめる必要があろう。

#### 4. 結論

圧力媒体にアルゴンガスを用い、最高 1300 K, 1000 MPa までの任意の温度、圧力下で曲げ試験を行う事のできる高温高圧下曲げ試験装置を試作し、ぜい性な材料の高

温高压下における機械的性質を研究した。

最初に Al 約 6%, Si 約 10% を含む Fe-Al-Si 合金(センドスト)の鋳造材を用い、800 MPa, 1200Kまでの条件下で曲げ試験を行って降伏応力、破壊応力、延性の変化を求める、これ等に及ぼす圧力と温度の相乗作用の概要を調べた。得られた結果は次の通りである。

(1) この材料は室温においては極めてもろく、800 MPa 下でもへき開により破壊した。しかし大気圧下では約 1040K, 800 MPa 下では約 920 K 以上の温度で巨視的な塑性変形を生ずるようになった。

(2) 巨視的な塑性変形を生ずる事なく破壊する温度範囲では、破壊応力は大気圧下の場合、室温から約 770 K まではほぼ一定と見なせるが、これ以上では温度の上昇と共に徐々に低下するよう見られた。しかし高圧下における破壊応力は、低温では大気圧下での値に比べて、データのばらつき以上の差は示さなかったが、温度が上昇すると増加し、670K~870Kにおいてその差はおよそ周囲圧力の大きさと同程度となった。

(3) 破壊様式は大気圧下、800 MPa 下共、低温では粒内のへき開破壊であったが、約 770 K 以上では粒界破壊を生じ始め、巨視的な塑性変形を生ずる温度以上では、ほとんど粒界破壊であった。

(4) 大気圧下では約 1130K 以上、800 MPa 下では約 990 K 以上の温度で、試料は 3 mm 以上のたわみまで変形が可能になった。しかし、大気圧下で変形した場合には、多くの粒界クラックが発生した。一方高静水圧下では、このクラックの発生は抑止され、欠陥の発生無しに大きな変形量を得る事ができた。また、ある温度において、この大きな延性を得るために必要な圧力の値は、およそその温度における材料の降伏応力と同程度であった。

次に、ぜい性破壊応力に及ぼす静水圧の影響を調べるために、延性な  $\alpha$  相の状態で試験片を塑性加工し、精密な試験片を製作した後、熱処理によって 100%  $\sigma$  相に変態させた Cr: 46.52wt.%, Si: 0.74wt.% の Fe-Cr 合金を用いて、大気圧下と 800 MPa 下で、広い温度範囲の三点曲げ試験と破面の走査型電子顕微鏡観察を行い、次の結果を得た。

(5) 室温から 1140K の温度範囲で試験片は両圧力下共  $\sigma$  一相を保ち、粒内のへき開破壊を起こした。破面にはこの温度範囲で、リバー・パターンとウォルナー・ラインが混在しており、この材料が極めてもろい事を示している。以下の結果はすべてこの温度範囲のものである。

(6) 破壊応力は、わずかなばらつきは避けられなかつたが、比較的良くそろい、温度の上昇に伴つて増加した。高静水圧下での破壊応力  $\sigma_{FP}$  は、大気圧下での破壊応力  $\sigma_{F0}$  より室温から約 1000K までは、常に少し大きく、それ以上の高温域ではその差が増加した。

(7) ぜい性破壊応力に及ぼす圧力  $P$  の影響を考察した

結果、次式を得た。

$$\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + P/K_\sigma$$

ここで  $K_\sigma$  は表面クラックの応力集中係数である。この式によって、表面にクラックが無い場合（材料の表面に適切な被覆を施したような場合も含む）には  $K_\sigma = 1$  と考れば、 $\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + P$  となり、一方極めて鋭いクラックの場合には  $K_\sigma \rightarrow \infty$  と考えれば、 $\sigma_{FP} = \sigma_{F0}$  となり、従来の説をも包含する。本実験の場合は、 $K_\sigma \approx 60$  であり、300K から 500K 程度の低温域では、実験結果はこの式によって説明できた。

(8) 高温域ではぜい性の程度が少しずつ減少していくので、クラックを開くような応力が掛かると、クラック先端で微小塑性領域を作り、クラックが鈍化する。この時にはクラックの応力集中係数に、Neuber の塑性応力集中係数  $K_\sigma^*$  を用いれば、ぜい性破壊応力と圧力は次の関係式で表わされる。

$$\sigma_{FP} = \sigma_{F0} + P/K_\sigma^*$$

高温域で、 $\sigma_{FP}$  と  $\sigma_{F0}$  との差が増大して行く現象は、温度の上昇に伴つて  $K_\sigma^*$  が減少するためと考えれば、この式で説明する事ができる。

最後に、特に延性增加に及ぼす静水圧の影響を明らかにするため、室温で極めて硬くもろい Cu 約 35at. % の Cu-Zn 合金 ( $\gamma$ -黄銅) を用いて、大気圧下及び 800 MPa の圧力下で、室温から約 1000K まで、また 685 K の一定温度下で大気圧から 800 MPa まで曲げ試験を行い次の結果を得た。

(9) 荷重一たわみ曲線と破面の観察結果から、実験した温度、圧力の範囲における破壊の形態は、次の五つの型に分類された。すなわち、A : 粒内へき開によるぜい性破壊、B : 破壊の起点付近で粒界ぜい性破壊、残りは粒内へき開のぜい性破壊、C : 巨視的降伏後粒界にボイドの成長・合体によるクラックの発生、その後粒内へき開のぜい性破壊、D : 粒界におけるボイドの成長・合体による延性破壊、E : クラックの発生無しに変形、である。

(10) A 型の破壊は静水圧の影響を受けず、約 670 K 以下の温度ではすべてこの型で破壊した。この温度以上では、温度あるいは周囲圧力の上昇によって、B, C, D, E の順に破壊の形態が遷移した。

(11) B, C, D の型の破壊は、材料の降伏応力と同程度の周囲圧力を加える事によって生じなくなり、材料はたわみ量 3 mm 以上までクラックの発生無しに変形が可能であった。これは Fe-Al-Si 合金の場合と同様の結果で、Stroh-McLean のモデルによって説明できた。

## 文 献

- 1) 吉田, 小口: 日本金属学会会報, 12 (1973), 225.
- 2) 小口: 塑性と加工, 15 (1974), 683.
- 3) 吉田, 小口: 日本金属学会誌, 34 (1970), 401.
- 4) 吉田, 小口, 信木: 日本金属学会誌, 34 (1970), 973.
- 5) 小口, 吉田, 信木: 日本金属学会誌, 35 (1971), 81.
- 6) 小口, 吉田, 信木: 日本金属学会誌, 35 (1971), 321.
- 7) J. O. Chua and A. L. Ruoff: J. Appl. Phys., 46 (1975), 4659.
- 8) 小口, 吉田: 日本金属学会誌, 36 (1972), 550.
- 9) 小口, 吉田, 太田口: 日本金属学会誌, 38 (1974), 559.
- 10) M. Brandes: Mechanical Behaviour of Materials under Pressure, Elsevier Pub. Co. Ltd., (1970), 236.
- 11) 坂田, 青木: 材料, 22 (1973), 532.
- 12) D. Lazarus and N. H. Nachtrieb: Solids under Pressure, McGraw-Hill Book Co., Inc., (1963), 43.
- 13) A. Oguchi, M. Nobuki, M. Otaguchi and Y. Kameda: Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 22 (1980), 38.
- 14) A. Oguchi and S. Yoshida: Jap. J. Appl. Phys., 7 (1968), 672.
- 15) 小口: 精密機械, 36 (1970), 474.
- 16) R. E. Hanneman and H. M. Strong: J. Appl. Phys., 36 (1965), 523.
- 17) E. Baerlecken and H. Fabritius: Arch. Eisenhüttenw., 26 (1955), 679.
- 18) B. V. Whetstone, A. Phillips and V. Kerlins: Techniques of Metals Research, Vol. 2, Part 1, Ed. by R. F. Bunshah, John Wiley & Sons, (1968), 486.
- 19) D. G. Holloway: The Physical Properties of Glass, Wykeham Pub. Ltd., London, (1973), (邦訳) 大井 訳: ガラスの物理, 共立出版社, (1977), 173.
- 20) A. S. Telelman and A. J. McEvily Jr.: Fracture of Structural Materials, John Wiley & Sons, (1967), 48.
- 21) ibid., 200.
- 22) H. Neuber: J. Appl. Mech., 28 (1961), 544.
- 23) 横堀: 材料強度学, 第二版, 岩波書店, (1974), 107.
- 24) A. S. Telelman and A. J. McEvily Jr.: Fracture of Structural Materials, John Wiley & Sons, Inc., (1967), 74.
- 25) D. McLean: J. Inst. Metals, 85 (1956-57), 468.
- 26) D. Hull and D. E. Rimmer: Phil. Mag., 4 (1959), 673.

## 研 究 発 表

## (口頭)

- 題目: 高温高圧下曲げ試験装置について  
発表者: 小口, 信木, 太田口, 海江田  
発表会名: 日本金属学会第78回大会  
年月日: 51. 4. 5

題目: 高温高圧下における Fe-Al-Si 合金の変形挙動

発表者: 小口, 信木, 太田口, 海江田  
発表会名: 日本金属学会第79回大会  
年月日: 51. 10. 4

題目: 高温高静水圧下における CuZn 合金の変形挙動

発表者: 海江田, 小口, 太田口  
発表会名: 日本金属学会第80回大会  
年月日: 52. 4. 5

題目: Plastic Deformation Behavior of a Brittle Material under High Pressure and High Temperature

発表者: 小口, 信木, 海江田, 太田口  
発表会名: 第六回国際高圧力会議, デンバー大会 米国  
年月日: 52. 7. 25

題目: 高温高静水圧下における Fe-Cr 合金(σ相)のぜい性  
破壊応力

発表者: 海江田, 小口  
発表会名: 日本金属学会第82回大会  
年月日: 53. 4. 4

(誌上)

題目: 高温高圧下曲げ試験装置  
発表者: 小口, 信木, 太田口, 海江田  
掲載誌: 日本金属学会誌  
巻年頁: 42. 1978, 573.

題目: 高温高圧下における Fe-Al-Si 合金の機械的性質

発表者: 小口, 海江田, 信木, 太田口  
掲載誌: 日本金属学会誌  
巻年頁: 42, 1978, 577.

題目: Plastic Deformation Behavior of a Brittle Material under High Pressure and High Temperature

発表者: A. Oguchi, M. Nobuki, Y. Kameda, and M. Otaguchi  
掲載誌: High-Pressure Science and Technology, Edited by K. D. Timmerhaus and M. S. Barber, Plenum Pub. Corp.  
巻年頁: 2, 1979, 519.

題目: 高温高静水圧下における Fe-Cr 合金(σ相)のぜい性  
破壊応力

発表者: 海江田, 小口  
掲載誌: 日本金属学会誌  
巻年頁: 43, 1979, 161.

題目: 高温高静水圧下における γ-黄銅のぜい性-延性遷移

発表者: 海江田, 小口  
掲載誌: 日本金属学会誌  
巻年頁: 43, 1979, 1158.

# 金属物性における電子間相互作用に関する研究

一般研究

金属物理研究部

能勢宏・浅田雄司

昭和50年度～52年度

## 要 約

強磁性や超伝導などの金属物性においては電子間相互作用が重要な働きをする。したがってこの相互作用を究明することによって新しい物性材料を求めるための基礎を築くことができる。本研究では希土類金属を含む非晶質強磁性体と磁性超伝導体とについて、その物性を支配している電子間相互作用を中心に究明する。

非晶質強磁性体としては希土類金属一遷移金属合金系の代表として Gd-Co 合金系を採り上げた。非晶質試料の作成法としては高周波スパッタリング法と蒸気急冷法とを採用し、その両者の差異に着目しながら、その磁性を強磁性共鳴の手段を用いて調べた。いくつかの重要な結果が見出された。1. スピン波共鳴が膜厚の厚い試料にて観測され交換結合定数が求められた。これは Co の量が増すと共に大きくなる。2. この合金系は非晶質になどもフェリ磁性を示し、共鳴磁場から求めた  $g$  因子は Tsuya-Wangsness 式に従う。3. 垂直異方性の磁化容易方向は、スパッタリング試料では膜面に垂直に向いているが、蒸気急冷試料では膜面内を向いている。4. この合金系を  $Gd_{1-x}Co_x$  と表すと、室温に磁気補償温度を持つ Co の量  $x$  は、予想の 0.8 よりずつで 0.64 になったが、これは真空蒸着中の選択酸化による Gd の磁気的不活性化が原因である。

磁性超伝導体としてはラーベス結晶型の  $DyRu_2-CeRu_2$  系の偽二元合金について研究した。先ず X 線マイクロアナライザーにより金相的に均一相をもつ試料であることを確認した後に、電気抵抗測定から超伝導遷移温度を求め、次に磁気測定では磁化曲線の温度変化から常磁性キューリー温度と強磁性キューリー温度とを求めた。その結果、この合金系を  $Dy_xCe_{1-x}Ru_2$  と表すとき、 $0.15 \leq x \leq 0.24$  の組成領域にて超伝導と磁性とが共存することを見出した。しかしこの領域の磁化曲線については、強磁性履歴曲線は示さず、その曲線の初期勾配は完全反磁性状態の値よりは小さい。したがってこの領域での磁性は、普通の強磁性と同様な長距離秩序の状態ではなくて、強磁性に近い短距離秩序の状態である。そこでこの共存領域では、超伝導ドメインとその境界に存在する磁性ドメインとから構成されているというモデルを提案した。

## 1. 非晶質磁性体

### 1. 1. 序

希土類金属 R と遷移金属 T との合金系  $R_{1-x}T_x$  は一般にフェリ磁性を示し、R の磁気モーメント  $M_R$  と T の磁気モーメント  $M_T$  とは逆平行に向く。この系の結晶質では数種の金属間化合物を形成するが、キューリー点以下の温度で  $(1-x)M_R = xM_T$  となって全体の磁化が 0 となるような磁気補償温度  $T_{comp}$  をもつ組成のものが存在する。これは Néel により N 型フェリ磁性と呼ばれているが、本研究で採用した Gd-Co 系では  $Gd_2Co_7$  のみが N 型となり  $T_{comp} = 450$  K をもつ。<sup>1)</sup> この系の非晶質でもフェリ磁性となり、組成を連続的に作成できるので、 $T_{comp}$  は広範囲に変えることができる。そこで  $T_{comp}$  が室温附近の試料が作成できると、この試料の飽和磁化の

値は小さいので垂直異方性が優ってバブル磁区が観測できるはずである。これが非晶質 R-T 合金系が磁気バブル材料として実用的に注目され始めた基である。これらは IBM グループにより見事に裏付けられた。<sup>2)</sup> Gd-Co 系では  $T_{comp}$  が室温になる磁気補償組成  $x_{comp}$  は 0.8 附近で現れる。

強磁性の起源は相隣る同志の磁気モーメント間の交換相互作用にあるのであるから、結晶構造によらずに非晶質であっても強磁性が存在することを最初に指摘したのは Gubanov であった。<sup>3)</sup> しかしフェリ磁性も同様であろうか。これを明かにするためには交換相互作用の詳細を調べる必要がある。

フェリ磁性体の  $g$  因子は Tsuya-Wangsness の式<sup>4)</sup> に従い、特に  $x_{comp}$  附近では 0 から無限大まで変化するとされているが、非晶質でも同様であろうか。

垂直異方性については起因が未だ明かにされていないが、試料作成法に大いに関係する。非晶質R-T系ではスパッタリング法で作成された試料は磁化容易軸が膜面に垂直となるが、蒸気急冷法で作成された試料はGd-Co系のみが膜面に平行となるらしいと言われている。

本研究では、Gd-Co系を採用してこれらの問題を明かにするために、第1に非晶質フェリ磁性体における交換相互作用についてスピン波共鳴の手段により調べる。第2に強磁性共鳴にてg因子を測定し、 $x_{comp}$ 附近の変化がTsuya-Wangsnessに従うかどうかを調べる。第3に垂直異方性の起因について、スパッタリング法と蒸気急冷法により作成法による差異に注目しながら調べる。

## 1. 2. 実験方法

### 1. 2. 1 試料作成

#### 1. 2. 1. 1 高周波スパッタリング法

アーク溶解により $x=0.8$ 附近の合金（直径28mm、中心附近7mm厚）を作成し、これをターゲットとして、高周波電源13.56MHz, 3.5KV, 0.5Aを用いてアルゴン気圧 $2 \times 10^{-2}$  Torr 中でスパッタリングを行った。下地間距離27mmで膜厚1000~4500Åの薄膜試料が作成できた。用いた下地は直径7mmの石英円板と18mm角のカバーガラスで、前者は強磁性共鳴測定用とXMA測定用に、後者は分割して膜厚測定用、磁化測定用、及び電子回折測定用に供した。

作成された薄膜を反射電子回折で測定すると、室温下地では時に局所的に多結晶デバイリングが見られる。下地保持器に液体窒素を注入し下地温度80~90Kで作成された薄膜ではすべてどこもハローが見られ非晶質であった。薄膜の組成はXMAで測定し原料 $x=0.8$ は0.9~0.95にずれることが判った。

#### 1. 2. 1. 2 蒸気急冷法

低温下地に真空蒸着を行う蒸気急冷法は、一般に極めて非晶質を作成し易いので、R-T合金系でも良く用いられる。本研究でもスパッタリング装置をそのまま、利用して行ったが、膜厚の厚い試料を得る目的で最初に市販小型アルミナルツボを用いた。しかし熱容量が大きいので熱輻射により下地温度を上昇させること、ルツボ不純物の混入により薄膜の磁性が変化すること、などの欠点を見出したこと、ルツボ法は断念した。そこでタンクステン線コニカルバスケットを用いて急速蒸着を行った。この場合は下地温度への影響も少く、不純物の影響も認められなかつたので、本研究では専らこの方法を採用した。しかし組成の制御が十分できること、膜厚は高々1500Åどまり、などの欠点は否めない。

真空度は蒸着前 $1 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着中 $(2 \sim 5) \times 10^{-6}$  Torr、蒸着速度 $10 \sim 20 \text{ \AA/sec}$ 、下地温度80~85Kであった。下地はスパッタリング法の場合と同様のものを用いた。蒸着源には合金と二元素混合物とを用いた。

これで作成された薄膜は、反射電子回析の測定からはすべてハローが観測され非晶質であった。

### 1. 2. 1. 3 強磁性共鳴

非晶質磁性薄膜での強磁性共鳴は、膜面に平行な磁場 $H_{\parallel}$ を加えた場合と垂直な磁場 $H_{\perp}$ を加えた場合とで異なる。前者での共鳴式は

$$(\omega/\gamma)_{\parallel} = \{H_{\parallel} (H_{\parallel} + 4\pi M_{eff})\}^{1/2} \quad (1)$$

で与えられ、後者での共鳴式は

$$(\omega/\gamma)_{\perp} = H_{\perp} - 4\pi M_{eff} + (2A/M_s)k^2 \quad (2)$$

で与えられる。こゝに $\omega$ はマイクロ波の角周波数、 $\gamma$ は磁気回転比で $\gamma = ge/2mc$ 、 $g$ はg因子、 $c$ は光速度、 $e$ と $m$ は電子のそれぞれ電荷と質量、 $M_{eff}$ は有効磁化で

$$4\pi M_{eff} = 4\pi M_s - H_k, \quad (3)$$

$$H_k = 2K_{\perp}/M_s \quad (4)$$

の関係がある、こゝで $M_s$ は飽和磁化、 $H_k$ は異方性磁場、 $K_{\perp}$ は垂直異方性定数。

(2)式の第3項はスピン波共鳴を表す項で、 $A$ は交換結合定数、 $k$ は波数でKittel理論<sup>5)</sup>が成立つ時は $k = p\pi/L$ （ $p$ は整数、 $L$ は膜厚）で与えられる。

Gd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>合金系のようにフェリ磁性体においてはg因子はTsuya-Wangsness式：

$$g = M_s / \{xM_{Co}/g_{Co} - (1-x)M_{Gd}/g_{Gd}\} \quad (5)$$

に従うはずであるが、非晶質フェリ磁性体では未だ確認されていない。

強磁性共鳴の測定は日本電子製3B型の改良装置を用い、周波数9.3GHz、TE<sub>102</sub>型試料共振器、反射型磁場変調方式で行われた。測定はすべて室温で行った。

### 1. 2. 1. 4 磁化測定

薄膜試料の飽和磁化 $M_s$ は試料振動型磁力計（PAR製155型）を用いて室温で測定した。カバーガラス下地用ホルダーを作つて薄膜試料の測定を容易にできるようにした、勿論ホルダーとガラス下地との磁化は補正が必要であった。試料によっては使用最大磁場14KOeでも飽和しないものもあったが磁場逆数法で飽和値を求めた。

非晶質薄膜における垂直異方性エネルギーとして

$$E_A = K_{\perp} \sin^2 \theta \quad (6)$$

と表現する、ただし $\theta$ は膜面に垂直方向から測った容易磁化方向とする。従つて垂直異方性定数 $K_{\perp}$ が正の時は面に垂直方向が容易磁化方向となり、負の時は面内が容易方向となる。これは異方性磁場 $H_K$ として、強磁性共鳴から $M_{eff}$ 、磁化測定から $M_s$ が判れば(3)式から求めることができる。

## 1. 3. 実験結果

### 1. 3. 1 スパッタリング薄膜

スパッタリング法により作成された薄膜はXMA測定によると原料 $x=0.8$ からずれて0.9~0.95となった。種々の組成領域で原料を用意するには多量に必要なのでこれ以上は行わなかった。測定例として $x=0.90$ にて $g=$

2.12,  $4\pi M_{eff} = 3116$  G,  $4\pi M_s = 8920$  G,  $H_K = 5.80$  K

Oe,  $A = 0.81 \times 10^{-6}$  erg/cm であった。

### 1. 3. 2 蒸気急冷薄膜

蒸気急冷法により作成された薄膜の場合は、原料が少量ですが、膜厚及び組成の制御に難点があった。作成された薄膜毎に組成分析が必要であるが、1000 Å 以下に薄い時は再現性も精度も問題が多い。強磁性共鳴の  $H_{\perp}$  と  $H_{\parallel}$  の  $x$  依存性を図 1 に、これより求めた  $4\pi M_{eff}$  と  $g$  とを図 2 に示す。 $H_{\perp}$  の場合に試料により低磁場側に弱い副共鳴が観測された。図 1 に小黒点で示したが、これは試料が十分飽和しないための多磁区共鳴と思われる。スピノ波共鳴は厚い膜にて観測されるが、その例を図 3 に示す。これは  $x = 0.53$  にて  $g = 1.90$ ,  $4\pi M_{eff} = 6032$  G,  $4\pi M_s = 1232$  G,  $H_K = -4.80$  KOe,  $A = 0.39 \times 10^{-6}$  erg/cm であった。

試料振動型磁力計による薄膜の  $M_s$  測定は、膜厚1000 Å 以下では誤差が多くなったが、異方性磁場  $H_K$  はすべて負の値で（1～6）KOe であった。

### 1. 4. 考 察

スピノ波共鳴は膜厚が薄いことと共鳴巾が広いことのために極めて稀にしか観測できなかったので、組成依存を詳細には求められなかった。試料作成法の差異を無視すると、 $x$  が増すと  $A$  の値が増す傾向が見出された。これは Gd-Co 間の交換相互作用の変化として妥当と考えられる。Gd に比べて Co では極めて大きいからである。

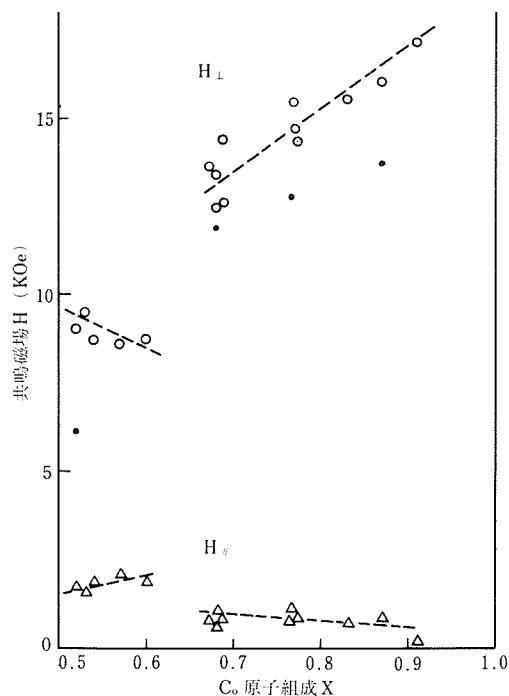


図 1 共鳴磁場の組成依存。○は垂直磁場  $H_{\perp}$ , △は平行磁場  $H_{\parallel}$ , ●は副共鳴。

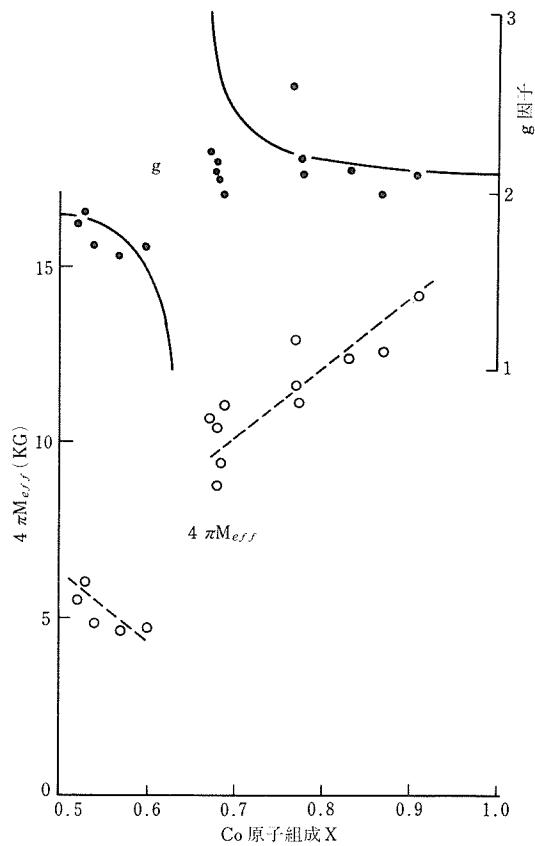


図 2  $g$  因子と有効磁場。●は  $g$  因子, ○は  $4\pi M_{eff}$ 。実線は Tsuya-Wangness 式による計算値。

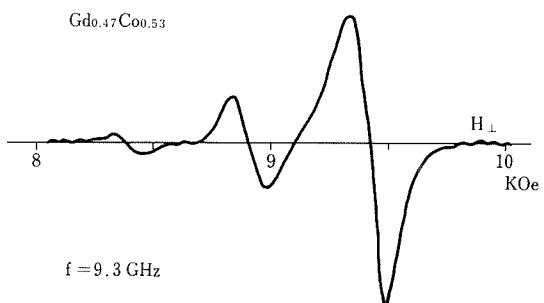


図 3 スピノ波共鳴の実例。膜厚2400 Å,  $A = 0.39 \times 10^{-6}$  erg/cm<sup>2</sup>

$g$  因子の組成依存について Tsuya-Wangness 式よりの計算値を第 2 図で実線で示してあるが、実験値との一致は大略良い。ここで  $g_{Gd} = 2.00$ ,  $g_{Co} = 2.10$ ,  $x_{comp} = 0.64$  を用いた。この  $x_{comp}$  については、XMA による誤差としてはずれ過ぎているが、この原因としては蒸着中に Gd が選択的に酸化して磁気的に不活性となるためであるとの Brunsch らの主張<sup>6)</sup>を支持する。本研究の真空装置ではベルジャー内も液体窒素で冷却されているの

で、Caswell<sup>7)</sup>の報告から推定すると酸素分圧(1~2) $\times 10^{-7}$  Torr となり  $x_{\text{comp}} = 0.5 \sim 0.6$  という Brunsch らの結果と一致するからである。

垂直異方性については、スパッタリング薄膜ではすべて  $H_k > 0$  となって膜面に垂直に磁化容易軸が向き、蒸気急冷薄膜ではすべて  $H_k < 0$  となって膜面内に容易軸が向く結果を得た。膜の成因から考えて、前者は選択的な再スパッタリング、後者は膜特有の残留応力による磁気弾性効果がそれぞれ優先していると思われるが、これについてはさらに他のR-T合金系も研究して確かめる必要がある。

### 1. 5. 結 論

非晶質フェリ磁性体としての Gd-Co 合金系にて、スパッタリング法と蒸気急冷法により薄膜試料を作成し、その強磁性共鳴を中心で研究した。

- スピン波共鳴からは、Co の量  $x$  が増すと交換結合定数  $A$  の値が増す傾向が見出され、Gd-Co 間の交換相互作用の一端を知ることができた。
- $g$  因子については Tsuya-Wangsness 式に大略従うことが見出された。
- 磁気補償組成  $x_{\text{comp}}$  が予想値 0.8 よりずれて 0.64 となつたが、これは蒸着中の Gd の酸化による磁気的不活性が原因であることを支持した。
- 垂直異方性については、その磁化容易軸がスパッタリング法の場合は膜面に垂直に、蒸気急冷法の場合は膜面内にあることを見出した。その原因については未だ確定的なことは言えない。

## 2. 磁性超伝導体

### 2. 1. 序 論

第二種超伝導体の研究は応用面に於ける超伝導材料の研究に大きく貢献したが、その中で磁性不純物は上部臨界磁場( $H_{\text{c}2}$ )の値を高めることができた。一方磁性不純物は(+)、(-)スピンを持つ電子に異った散乱を与える為にクーパー対を壊す働きがあり超伝導の遷移温度  $T_s$  を下げる。このような現状から超伝導にとって磁性不純物が及ぼす影響を研究する必要性が生れた。

1958年、Matthias, 等<sup>8)</sup>は超伝導化合物  $\text{CeRu}_2$  と強磁性化合物  $\text{GdRu}_2$  から成る偽二元合金  $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$  の超伝導遷移温度  $T_s$  と常磁性キュリー温度  $\theta$  の濃度依存性を測定した結果  $T_s(x)$  と  $\theta(x)$  はある点( $x, T$ )で交差することが発見された。これを略図で書くと図4のようになる。図の斜線部の領域では超伝導と強磁性が共存しているのではないかと考えられた。もし共存しているならば、超伝導とマグノンが何らかの形で同居していると思われる。また、超伝導も強磁性も共に低温ではエネルギー的に有利な秩序相(ordered state)である。極低温ではどちらの相が安定に存在するかという問題は学術

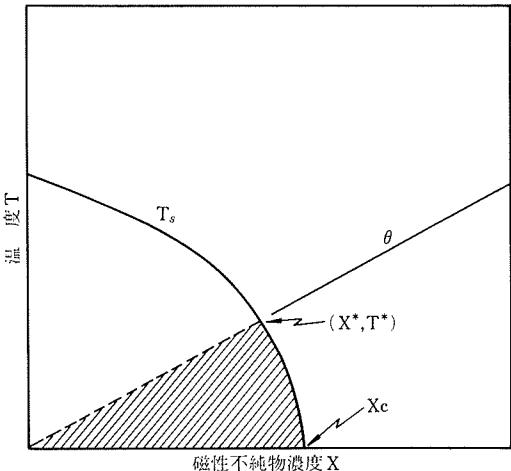


図4 超伝導及び強磁性遷移温度( $T_s$  及び  $\theta$ )の磁性不純物濃度依存性

的に興味ある問題である。

以上述べた理由から超伝導と強磁性の共存の可能性を研究する。即ち、真に金相学的に一相である試料で図4の斜線部のような共存領域が存在するだろうか、また、共存領域ではどのような状態が存在しているか、などを研究する。

上述の主題に合う試料として、二つの偽二元合金  $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$ 、 $\text{Dy}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$  を選んだ。その理由は前者は C15-C15 化合物間の偽二元合金で均一な試料が得られ易いと考えられたこと、後者は C15-C14 化合物間の偽二元合金であるが共存領域があると予想される合金系であることによる。 $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$  については既に報告してある。<sup>9)</sup> 本研究では  $\text{Dy}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$  の金相学的に均一な試料を作製し、電気抵抗、低温比熱、交流帶磁率、磁化曲線を測定し、これらの合金系に於ける超伝導と強磁性の共存の可能性について考察する。

### 2. 2 実 験

#### 2. 2. 1 試料作製

本研究では試料の均一性が重要であるから試料作製について少し詳しく述べる。本研究で用いる試料は C15 構造を持つ超伝導体  $\text{CeRu}_2$  と C14 構造を持つ強磁性体  $\text{DyRu}_2$  から成る偽二元合金である。均一な  $\text{CeRu}_2$  を作製する方法は、アーカー炉で予め溶融させておいた Ru に少しづつ Ce を加え最後に 34at% Ce-Ru を作り、これを真空中で 30 秒間電子ビームで再溶解し、その後 Ta のポートに入れ  $10^{-6}$  Torr の真空中で 1350°C 4 時間焼純することである。<sup>9)</sup>

上述の方法で  $\text{DyRu}_2$  を作り、 $\text{CeRu}_2$  と  $\text{DyRu}_2$  を適量計量してアーカー溶解法により  $\text{Dy}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$  を作る。これを電子ビームで再溶解し、真空中で ( $10^{-6}$  Torr)

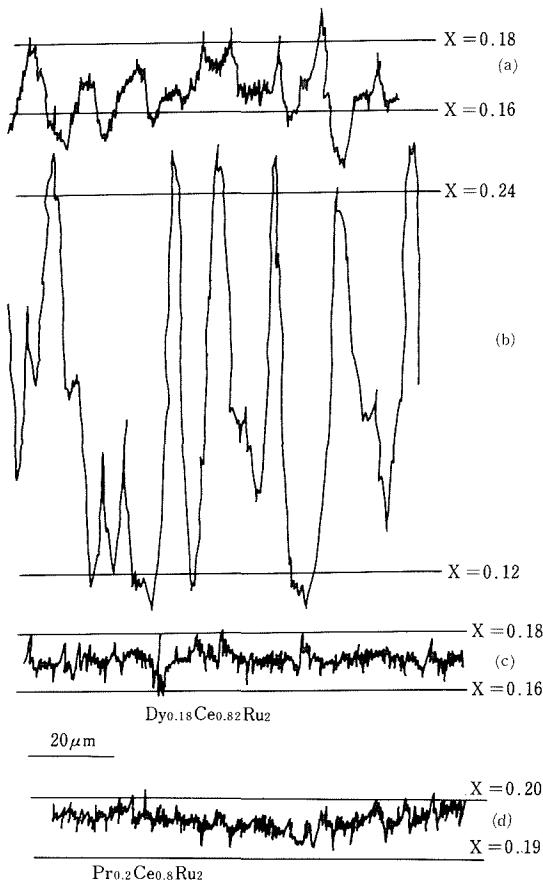


図 5 XMA による  $Dy_{0.18}Ce_{0.82}Ru_2$  の Dy 濃度の走査結果。  
(a)アーカ溶解のまま、(b)アーカ溶解→電子ビーム溶解→真空中焼純、(c)アーカ溶解→真空中焼純、(d)は  $Pr_{0.2}Ce_{0.8}Ru_2$  の Pr の走査結果。

1350°C 4 時間焼純した。試料の均一性を調べる為に X 線マイクロアナライザ (XMA) で三元素の空間的濃度変化を調べた。不均一な試料でも Ru の濃度は常に空間的に一定であることがわかったので均一度を示すには Dy の濃度変化を示せば十分である。図 5 は  $Dy_{0.18}Ce_{0.82}Ru_2$  の XMA による Dy の空間的濃度変化を示したものである。縦軸の濃度は x の値で示してある。図 5 の(b)が上述の方法で作製した試料で(a)はアーカ溶解したままの試料である。(c)は(a)の試料を 1350°C 5 時間真空中で焼純したものである。この図から C 15-C 15 系合金である  $Pr_xCe_{1-x}Ru_2$  を作製するときに用いた方法で作製した  $Dy_xCe_{1-x}Ru_2$  (b) は(a)に比べて Dy の濃度変化を拡大させることがわかる。従って  $Dy_xCe_{1-x}Ru_2$  はアーカ溶解後 Ta ポートに入れ 1350°C 5 時間焼純する方法(c)で試料作製を行った。比較の為に示した  $Pr_{0.2}Ce_{0.8}Ru_2$  (d) と比べると(c)と(d)はほぼ同程度に均一な試料といえる。本研究では(c)の方法で作製した試料を用いた。X 線回折の結果は 0 ≤

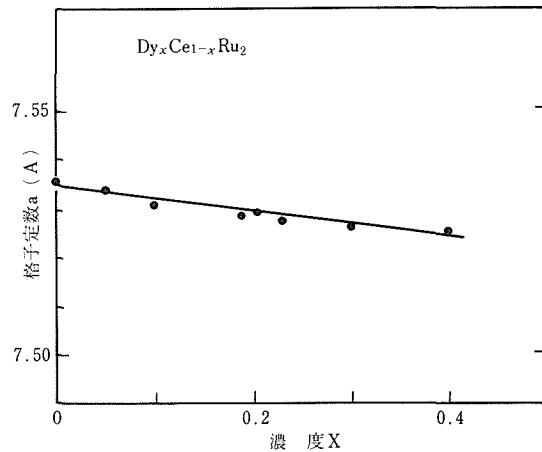


図 6  $Dy_xCe_{1-x}Ru_2$  の格子定数の変化。

$x < 0.4$  で C 15 構造を持つ単相を示し、 $x = 0.4$  では C 14 の回折線が僅かに現われる。 $x \geq 0.8$  では C 14 の単相である。C 15 相での格子定数の変化を図 6 に示す。

以上のようにして作製された試料をマルチワイヤー一切断機でそれぞれの測定に用いる試料を切り出した。磁気測定の為には試料を球形に成形した。

### 2. 2. 2. 電気抵抗の測定

$0.5 \times 1 \times 10 \text{ mm}^3$  に切り出した試料に点溶接で銅線を 4 本つけ、4 端子法により電気抵抗を測定した。温度測定にはカーボンの抵抗温度計を用いた。

### 2. 2. 3. 低温比熱測定

本研究で用いた装置及び測定方法は Satoh 等<sup>10)</sup> の論文に詳しい。温度計には高温でも十分な感度のある Ge 抵抗温度計を用いた。較正曲線は

$$\frac{1}{T} = \sum_{i=1}^n A_i (\log R_i)^{2-i} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

で  $n = 4$  とした。ここで  $T$  は温度、 $R$  は抵抗値、 $A$  は展開係数で最小自乗法により決める。

### 2. 2. 4. 静帯磁率及び磁化測定

試料振動型磁束計 (Princeton Applied Research 155) を用いて磁化を測定した。室温から 4.2 K までの測定には専用の Janis 社製のクライオスタットを使用した。静帯磁率は  $H = 10 \text{ KOe}$  に於ける磁化の値を使用した。吊線の試料と接する位置にカーボン抵抗を埋め込みその抵抗値により温度を測定した。プランクテストの結果、磁化の温度及び磁場依存性は本実験では無視出来る程小さかった。4.2 K 以下の磁化測定には引き抜き法を用いた。ヘルムホルツコイルを用いて低磁場を発生し、初期状態の磁化測定を行った。

### 2. 2. 5. 交流帯磁率の測定

Hartshorn ブリッジを用いて測定した。一次コイルの発生磁場は 80 Hz,  $\Delta H = 5 \text{ Oe}$  である。試料部分には室温

で200TorrのHeガスを入れ試料と温度計との熱接触を良くする。温度計はカーボン抵抗である。

### 2.3. 結果と考察

#### 2.3.1. 超伝導遷移温度 $T_s$

電気抵抗による超伝導遷移の様子を図7に示す。電気抵抗  $R$  の値は残留抵抗  $R_n$  で規格化した値で示されている。 $R/R_n = 0.5$  を示す温度を  $T_s$  と定義する。 $T_s$  の濃度依存性を図8に示す。この結果は Wilhelm 等の結果とほぼ一致している。超伝導体に磁性不純物を入れた場合の  $T_s$  の濃度依存性は Abrikosov and Gor'kov の理論 (AG理論)<sup>11)</sup> で与えられる。即ち

$$\ln \frac{T_s}{T_{so}} = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \rho_c\right) \quad \dots \dots \dots (2)$$

である。ここで  $\psi(x)$  は di-gamma 関数、 $T_{so}$  は不純物がないときの  $T_s$  の値、 $\rho_c (= 1/2\pi\tau_2 T_s)$  は不純物濃度

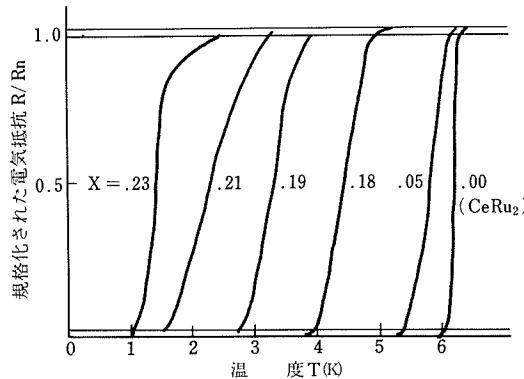


図7.  $Dy_xCe_{1-x}Ru_2$  の電気抵抗による超伝導遷移。

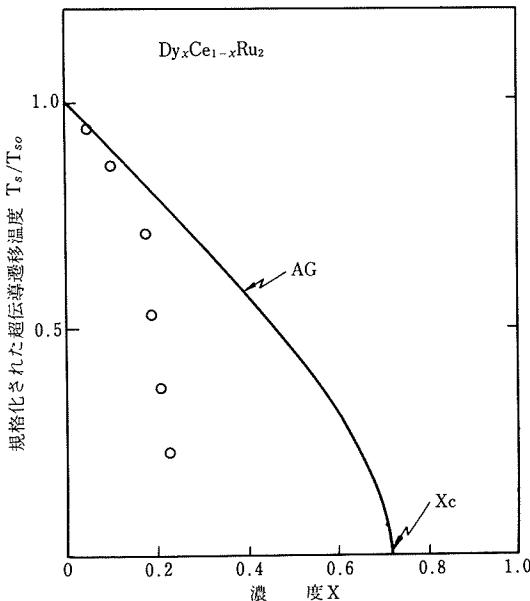


図8 超伝導遷移温度  $T_s$  の濃度依存性。

に比例するパラメータである。AG理論は磁性不純物を希薄に入れたときの  $T_s$  の濃度変化を与えるもので、不純物原子間に働く相互作用が無視出来ない高濃度領域では適要されないが、 $R_xLa_{1-x}Al_2$  (Rは希土類元素)などでは超伝導の臨界濃度  $x_c$  に可成り近い濃度に至るまで  $T_s(x)$  はAG理論と良く合うことが示されている。 $Dy_xCe_{1-x}Ru_2$  の  $T_s(x)$  に AG理論を適応してみよう。 $(dT_s/dx)_{x=0}$  に実験値 ( $-0.06K/at\% DyRu_2$ ) を入れると AG理論で計算される  $T_s(x)$  は図の実線で与えられる。結果は理論と合わない。 $Pr_xCe_{1-x}Ru_2$  の結果及び Wilhelm 等の結果<sup>12)</sup>とを加え総合すると C15構造を持つ  $R_xCe_{1-x}Ru_2$  (Rは希土類元素) はその  $T_s$  の濃度依存性が AG理論で説明出来ない系であるといえる。これは伝導電子が  $CeRu_2$  の Ce 位置に入った磁性原子の磁気モーメントと相互作用しないことを意味する。磁性不純物濃度が増し磁性原子間に相互作用が働いて磁気秩序が現われ始めると急激に  $T_s$  が低下する。低濃度領域で何故 AG理論で考えられている相互作用が有効に働くかは今後の研究課題であろう。

#### 2.3.2. 低温比熱

$0.0 \leq x \leq 0.25$  の合金について  $1.2 \sim 20K$ までの比熱を測定した。結果を図9に示す。xの増加に伴い  $T_s$  での比熱のとびが小さくなる。すなわちギャップレスの超伝導体に移行していることがわかる。低温に於ける比熱を

$$C = \gamma T + \beta T^3 + C_M$$

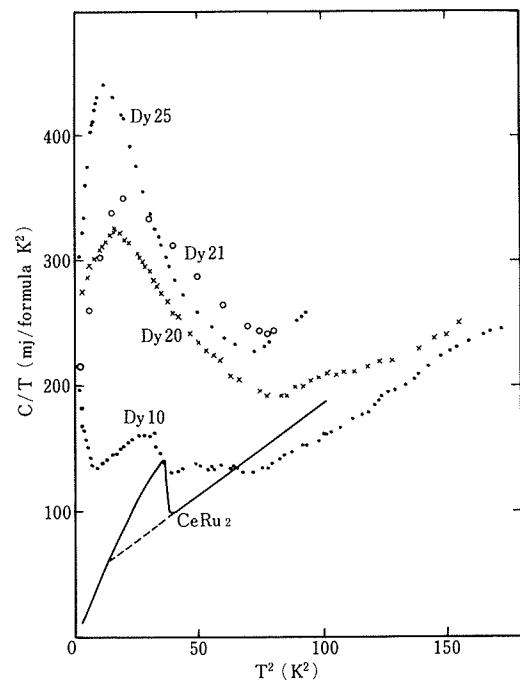


図9  $Dy_xCe_{1-x}Ru_2$  の低温比熱。

と表わす。 $\gamma$ は電子比熱係数,  $\beta (= \frac{1}{2} \pi^4 R \Theta_D^{-3})$ ,  $R$ は気体定数,  $\Theta_D$ はデバイ温度)は格子比熱の係数である。 $C_M$ は超伝導による比熱と磁気比熱の和である。 $C_M$ だけを取り出してみよう。 $C_n = \gamma T + \beta T^3$ として  $\text{Pr}_{0.1} \text{Ce}_{0.9} \text{Ru}_2$  の値 ( $\gamma = 57.0 \text{ mJ}/(\text{formula} \cdot \text{K}^2)$ ,  $\beta = 1.10 \text{ mJ}/(\text{formula} \cdot \text{K}^4)$ ) を用いて(3)式から  $C_M$  を求めた。その理由は  $\text{Dy}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  と  $\text{Pr}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  とでは常伝導状態の比熱は大きく違わないだろうと考えられることと,  $\text{Pr}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  は  $x \geq 0.1$  で  $\gamma$ ,  $\Theta_D$  が大きく変化しない為である。図9から  $C - C_n = C_M$  を求め、温度  $T$  の函数として図10に示す。 $x = 0.10, 0.20, 0.21$  は低温で超伝導になるから  $C_M$  の中には超伝導による比熱も含まれているがそれを分離することは出来ない。 $\text{Dy}10$  ( $x = 0.10$ ) の 5 K 近傍の比熱のピークは超伝導によるものと推論される。しかし  $\text{Dy}20$  ( $x = 0.20$ ),  $\text{Dy}21$  ( $x = 0.21$ ) の  $C_M$  の中の超伝導による分は無視出来る程小さいと考えて良いだろう。 $C_M$  が低温でピークを持つ現象は有効分子場モデル<sup>13)</sup>で説明される。このモデルで計算された比熱のピーク位置は磁性不純物濃度が増すと高温側に移動する。 $\text{Dy}21$  の  $C_M$  のピークを示す温度は  $\text{Dy}20$  のそれより高くモデルが示す傾向を良く表わしている。従って  $\text{Dy}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  の  $x < x_c$  の磁気比熱の挙動は有効分子場モデルで良く説明される。 $\text{Dy}25$  は 5.1 K に  $T_c$  を持つ強磁性体(以下で述べる)であるが磁気比熱  $C_M$  は強磁性転移に特有の  $\lambda$  型の明確な比熱のとびを示さない。 $\text{Dy}25$  の  $C_M(T)$  は  $\text{Dy}20, \text{Dy}21$  の  $C_M(T)$  に比べやや鋭いピークを持ち,  $C_M$

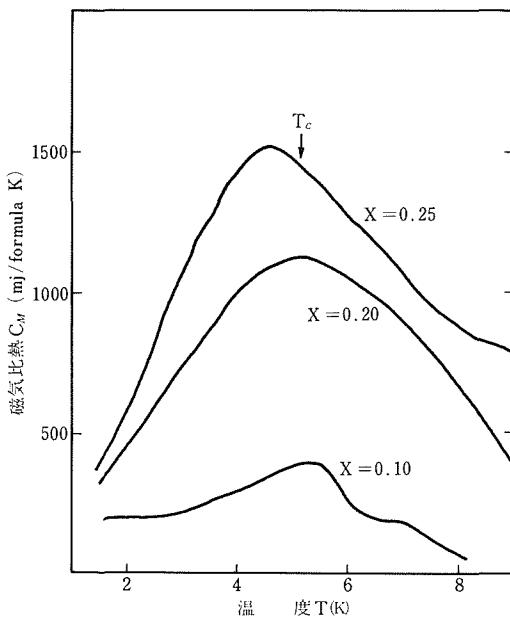


図10 全比熱を  $C = \gamma T + \beta T^3 + C_M$  と表わしたときの  $C_M$  の温度依存性。

( $T$ ) のピークを示す温度は  $\text{Dy}21$  のそれより低い。これらの結果は  $\text{Dy}25$  が強磁性に転移することと関係がある。

### 2. 3. 3. 磁化曲線及び帯磁率

帯磁率の温度変化を図11に示す。各濃度でキュリー-イス則に良く合っている。横軸との接点でキュリー温度  $\theta$  が求まる。 $T_s$  と  $\theta$  の濃度依存性を図12に示す。A は超伝導の領域で B は共存領域である。従って、 $\text{Dy}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  は金相学的に均一な相で共存領域が存在する。共存

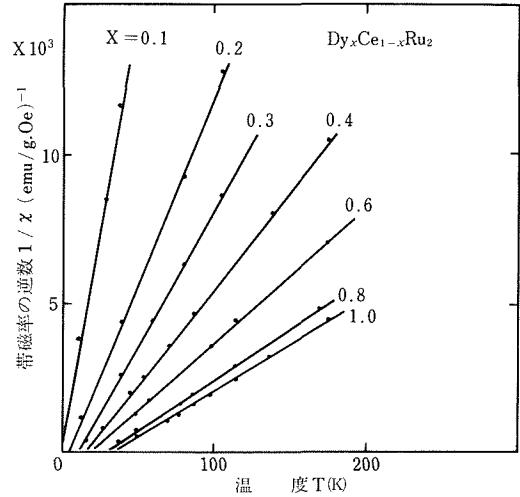


図11  $\text{Dy}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  の帯磁率  $\chi$  の逆数の温度変化。

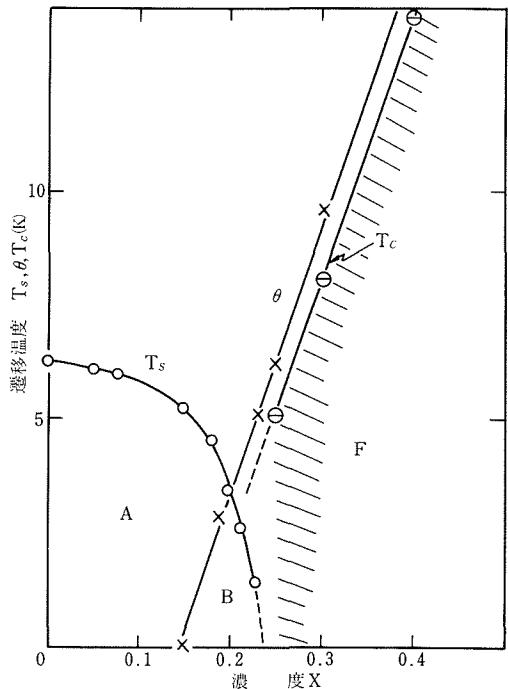


図12 超伝導遷移温度  $T_s$ , 常磁性及び強磁性キュリー温度  $\theta$ ,  $T_c$  の濃度依存性。

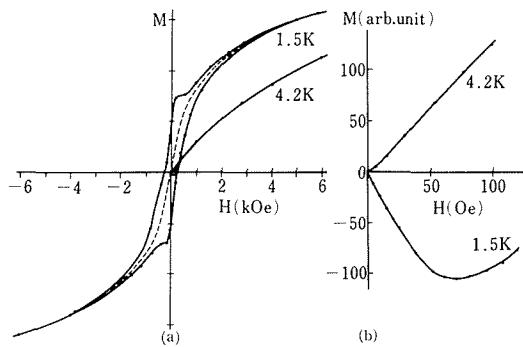


図13  $Dy_{0.18}Ce_{0.82}Ru_2$  の 1.5 K と 4.2 K に於ける磁化曲線(a). (b) は初期状態の磁化曲線。

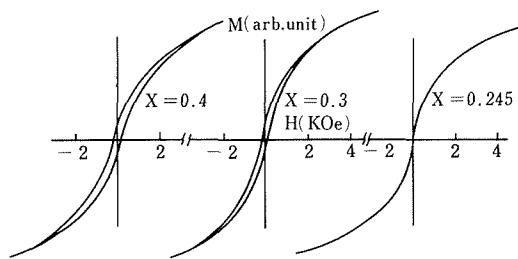


図14  $Dy_x Ce_{1-x} Ru_2$  の  $x = 0.4, 0.3, 0.245$  の 4.2 K における  
磁化曲線。

領域の磁化曲線を調べてみる。図13に  $x = 0.18$  の 4.2 K と 1.5 K に於ける磁化曲線を示す。(b)は低磁場に於ける磁化曲線で僅かに下に凸がみられ超伝導になっていることを示している。(a)の点線は磁場を上昇及び下降させた時の磁化曲線の中点を滑らかに結んだ曲線である。この図の 1.5 K に於ける磁化曲線は強磁性の履歴を含んでいるだろうか。この図からは判別することが出来ない。外挿法で考える。図14は  $x \geq 0.245$  の 4.2 K に於ける磁化曲線である。 $x = 0.4, 0.3$  は明らかに強磁性履歴曲線を示している。 $x = 0.245$  は残留磁化が観測されるのでやはり強磁性といえる。ここで強磁性とは自発磁化を持つことで定義し、実験的には残留磁化が存在することで定義する。 $x = 0.23$  の試料は 1.5 K まで残留磁化は観測されなかった。従ってこれより磁性不純物濃度の低い  $x = 0.18$  では 1.5 K に於いて強磁性履歴がないと考えるのが妥当である。図13(a)の点線は超伝導がない場合の磁化曲線といえる。

図13(a)は高磁場側で磁化曲線が常伝導の磁化曲線(点線)と滑らかに合致している。従って全磁化を次式で表わしてみよう。

$M_S$  は超伝導の、 $M_N$  は常伝導の磁化である。 $M_N$  として点線を用いると図から  $M_S$  を取り出すことが出来る。これを図15に示す。これは正にダーティな第二種超伝導体

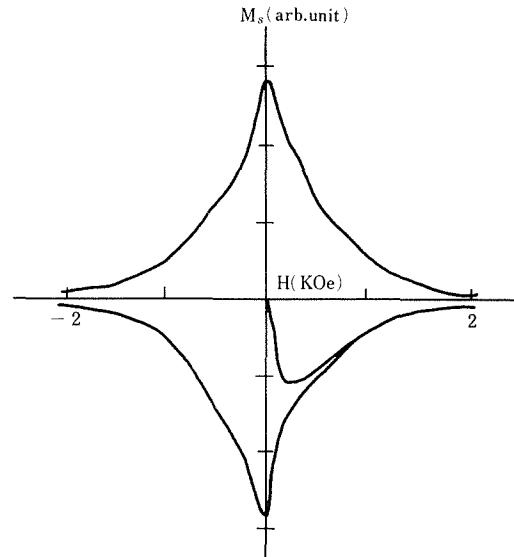


図15  $Dy_{0.18}Ce_{0.82}Ru_2$  の1.5Kにおける超伝導磁化曲線。

の磁化曲線である。これは(4)式が妥当であることを意味する。

次に(4)式が磁化曲線の初期状態でも成り立つかを調べる。試料が完全反磁性状態にあるとき、磁化曲線の初期勾配は、

$$\left( \frac{dM}{dH} \right)_{H=0} = - \frac{1}{4\pi(1-\mathcal{D})} \dots \quad (5)$$

で与えられる。4  $\pi D$  は反磁場係数である。試料が第二種超伝導体であるならば下部臨界磁場  $H_{c1}$  までは完全反磁性を示し、従って  $H < H_{c1}$  では(4)式は成り立たない筈である。 $x = 0.05$  と  $x = 0.18$  の2 試料についての 1.5 K における初期状態の磁化曲線を図16に示す。比較の為に確実に完全反磁性を示す Pb, CeRu<sub>2</sub> の結果も図示した。Dy 18 ( $x = 0.18$ ) の  $\left(\frac{dM}{dH}\right)_{H=0}$  の値は明らかに完全反磁性に対する値より小さい。これは磁化の初期段階でも既に完全反磁性状態ではなく、従って(4)式が成り立つことを示している。

一方第二種超伝導体でも  $H_{C1} < H$  では完全反磁性状態にはなく(4)式が成り立っても良い。Dy18の  $H_{C1}$  を求めてみる。一般にダーディーな超伝導体に対して

$$H_{C1} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \frac{\lambda}{\xi}, \text{ for } \lambda > \xi \quad \dots \dots \dots (6)$$

である。<sup>14)</sup>  $\lambda$ 、 $\delta$ はそれぞれ磁場侵入深さ、コヒーレンスの長さである。 $\phi_0 = 2 \times 10^{-7} \text{ G} \cdot \text{cm}^2$  は単位磁束である。これに  $H_{C2}$  の測定値から  $\delta$  (1.5K) = 125 A を得、残留比抵抗及び電子比熱係数の実測値から Goodman の式<sup>15)</sup> を使って  $G - L$  パラメータ  $\kappa$  ( $= \frac{\lambda}{\delta}$ ) = 40 を得る。従って  $\lambda = 5000 \text{ A}$  である。これらを(6)式に代入して  $H_{C1} = 230 \text{ Oe}$  を得る。試料は球状であるから(5)式の  $D = \frac{1}{2}$  を与えると

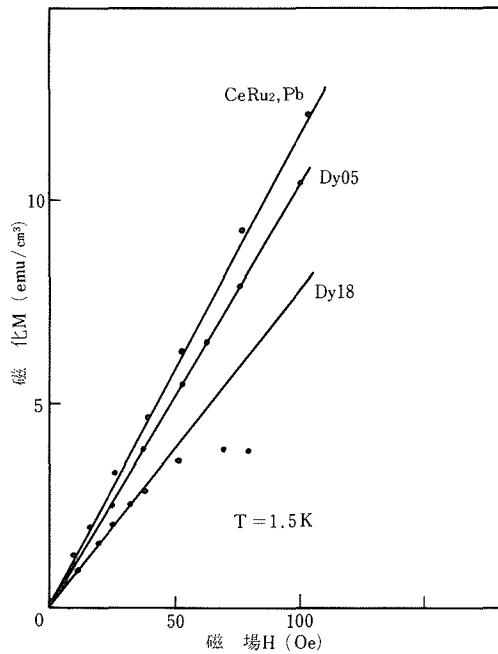
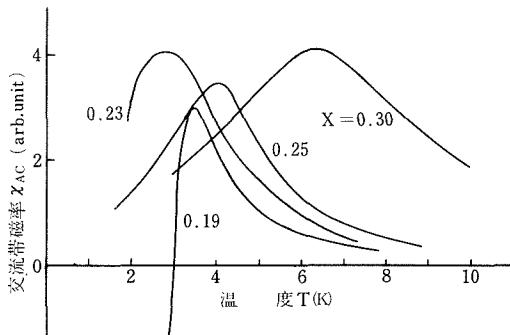


図16 初期状態の磁化曲線。

図17  $Dy_x Ce_{1-x} Ru_2$  の交流帯磁率。

$H_{C1}=15$  Oeを得る。図16の測定はここで与えられる  $H_{C1}$  より低い磁場から測定されている。これは共存状態では完全反磁状態が存在していないことを示している。

### 2. 3. 4. 共存領域に於ける磁性

共存領域に於いて超伝導と共存している磁性は強磁性、反強磁性及びスピングラスという諸説があった。既に前節で示したように共存領域では強磁性は存在しない。そこでスピングラスの存在の有無を調べる。スピングラスの存在は実験的には帯磁率の測定で良く示される。 $Dy_x Ce_{1-x} Ru_2$  の交流帯磁率  $\chi_{AC}$  の温度変化を図17に示す。 $x=0.30, 0.25$  は 3.3 で述べたように明らかに強磁性を示す試料である。磁化曲線から Arrott の方法で求めた  $T_c$  近傍になだらかなピークを持っていて、その様子は代表的なスピングラスの例と区別出来ない。共存領域を持

つ濃度の試料  $x=0.19, 0.23$  は可成り鋭いピークを持っている。このピークは電気抵抗が残留抵抗値より減少し始める温度より下にある。即ち、これらの試料は超伝導が発生した為に帯磁率が減少したものでスピングラスとは関係がない。次に  $x=0.2$  について磁化曲線を図18に示す。低温に於ける磁化曲線は強磁性に近い振舞いを示し、明らかにスピングラスのものとは異なる。磁性不純物濃度による磁性の分類<sup>16)</sup> に従えば共存領域に於ける磁性は不均一強磁性ということが出来るだろう。

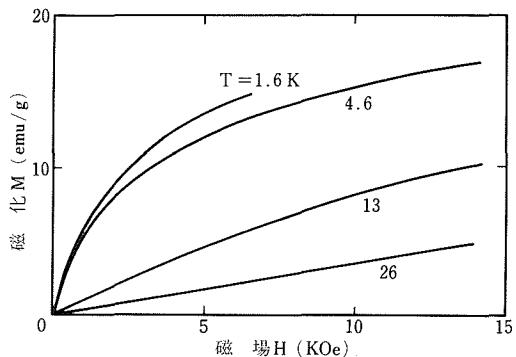
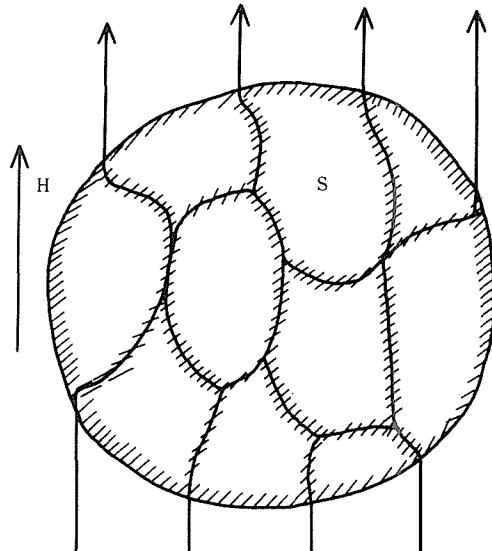
図18  $Dy_{0.2} Ce_{0.8} Ru_2$  の磁化曲線。

図19 共存領域の態様に関するモデル。S は超伝導領域を表わす。

### 2. 3. 5. 共存領域の態様

以上述べた結果から共存領域に於ける態様を考察しよう。2. 3. 3 に於ける結論は「全磁化は(4)式で与えられ、この式は磁化過程の非常に初期でも成り立つ」ということである。この結果を説明する為に図19のようなドメインモデルを提案する。即ち試料は超伝導の小さなド

メインから成り立ち、その境界は強磁性に近い磁性を持っている。この試料に磁場をかけると微少磁場は矢印のように試料内に侵入しそこから  $\lambda$  の範囲（斜線部）にある Dy の磁気モーメントは外場に対して反応する。従つて全磁化は(4)で表わせる。

2. 3. 3 で述べたように  $x = 0.25$  では強磁性を示す。これは  $\text{CeRu}_2$  の単位格子の 8 個の Ce 原子のうち平均として 2 個が Dy 原子と置換すると強磁性になることを意味している。 $x < 0.25$  では単位格子の中で 2 個以上の Dy 原子を持つものと 1 個以下の Dy 原子を持つものとが出来る。前者は強磁性的であり後者は超伝導的である。一般にこのような場合、両者の相互作用が競合して何れか一方の状態が実現するのであるが、今の場合、超伝導のコヒーレンスの長さが非常に短い為に互いに消滅せずに存在出来ているのであろう。

## 2. 4. 結論

以上の結果を要約すると次の通りである。

- i)  $\text{Dy}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  の超伝導遷移温度  $T_c$  の濃度依存性は AG 理論で説明出来ない。これは  $\text{R}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  ( $\text{R}$  は希土類元素) の超伝導の特性である。
- ii)  $\text{Dy}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  では共存領域が存在する。
- iii) 共存領域に於ける磁化は  $M_T = M_S + M_N$  で与えられる。
- iv) 共存領域では初帶磁率は完全反磁性状態の値より小さい。
- v) 共存領域では超伝導と磁性がドメイン状に共存している。
- vi) 共存領域に於ける磁性は不均一強磁性である。

$\text{Pr}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  の結果と比べると  $\text{Dy}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  のキュリー温度が Dy の非常に低濃度領域まで正の値を持っていることが共存領域の存在する原因である。また、結果 i) は、他に AG 理論で説明されない合金系がないだけに注目に値しよう。

## 文 献

- 1) E. Burzo : Phys. Rev. B 6 (1972) 2882.
- 2) P. Chaudhari, J. J. Cuomo, and R. J. Gambino : IBM J. Res. & Dev. 17 (1973) 66 ; L. J. Tao, R. J. Gambino, S. Kirkpatrick, J. J. Cuomo, and H. Lilienthal : AIP Conf. Proc. 18 (1974) 641 ; D. C. Cronemeyer : AIP Conf. Proc. 18 (1974) 85.
- 3) A. I. Gubanov : Sov. Phys.-Sol. Stat. 2 (1960) 468.
- 4) N. Tsuya : Prog. Theor. Phys. 7 (1952) 263 ; 12 (1954) 1. R. K. Wangsness : Phys. Rev. 86 (1952) 146 ; 91 (1953) 1085 ; 93 (1954) 68 ; 95 (1954) 339.
- 5) C. Kittel : Phys. Rev. 110 (1958) 1295.
- 6) A. Brunsch and J. Schneider : J. Appl. Phys. 48 (1977) 2641 ; IEEE Trans. Mag. MAG-13 (1977) 1606.
- 7) H. L. Caswell : "Physics of Thin Films" vol. 1 (1963) P1, Ed. by G. Hass, Academic Press.
- 8) B. T. Matthias, H. Suhl and E. Corenzwit : Phys. Rev. Letters 1 (1958) 449.
- 9) Y. Asada : J. Phys. Soc. Japan 41 (1976) 26.
- 10) T. Satoh and T. Ohtsuka : J. Phys. Soc. Japan 23 (1967) 9.
- 11) A. A. Abrikosov and L. P. Gor'kov : Sov. Phys. JETP 12 (1961) 1243.
- 12) M. Wilhelm and B. Hillenbrand : Z. Naturforsch. 26A (1971) 141.
- 13) S. H. Liu : Phys. Rev. 157 (1967) 411.
- 14) P. G. de Gennes ; "Superconductivity of Metals and Alloys" Benjamin, New York 1966.
- 15) B. B. Goodman : IBM Res. Develop. 6 (1962) 63.
- 16) J. A. Mydosh : IFF-Bulletin 7 (1975) 1.

## 研 究 発 表

### (口頭)

1.  $\text{Pr}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  の超伝導と磁性 II, 浅田・能勢, 日本物理学会第30回年会, 50. 4. 3
2.  $\text{Dy}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  の超伝導と磁性, 浅田・能勢, 日本物理学会第31回年会, 51. 4. 5
3. 非晶質薄膜のスピノ波共鳴, 能勢, 物性研究所短期研究会, 51. 7. 20
4. 非晶質 Gd-Co 薄膜の強磁性共鳴, 能勢, 日本物理学会分科会, 51. 10. 8
5.  $\text{Dy}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$  の超伝導と磁性 II, 浅田・能勢, 日本物理学会第32回年会, 52. 4. 5
6. 非晶質 Gd-Co 薄膜の強磁性共鳴 II, 能勢, 日本物理学会分科会, 53. 10. 3

### (誌上)

1. Superconducting and Ferromagnetic Properties of  $\text{Pr}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$ , Y. Asada, J. Phys. Soc. Jpn. 41 (1976) 26.
2. Magnetic Properties of Superconducting  $\text{Dy}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$ , Y. Asada, J. Phys. F : Metal Phys. 8 (1978) 2381.
3. Magnetic Order in Superconducting  $\text{Dy}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$ , Y. Asada, J. Low Temp. Phys. 36 (1979) 301.
4. Tsuya-Wangsness' Formula in Amorphous Ferrimagnetism, H. Nosé, Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) (in press).

# 17クロムステンレス鋼の集合組織制御に関する研究

一般研究

担当研究部

鉄鋼材料研究部

研究従事者

渡辺 敏\*, 宮地博文, 増本 剛\*\*

昭和49年度~昭和52年度

\* 現在: 法政大学 工学部

\*\* 金属物理研究部

## 要 約

フェライト系ステンレス鋼板はすぐれた耐食性を有しており、あらゆる工業分野で使用されている。元来鋼板には製造工程上必然的に集合組織が生じ、磁気的あるいは塑性異方性が現われる。フェライト系ステンレス鋼板の使用にあたっては、これらの異方性に起因する深絞り性の劣化や本鋼種に特有のリジングなどの問題が発生するが、一方ではこれらの異方性を積極的に利用して材質の改善を図ることができれば、耐食性電磁鋼板やキャンドモータ用鋼板への適用が可能になるものと考えられる。このように現在の苛酷な使用条件に耐え、将来の利用分野への開拓に応ずる理想的な鋼板を製造するためには、それぞれの目的にかなった集合組織を発達させるための制御法を確立することが必要である。

本研究は、以上の観点から鋼板製造過程で導入される諸因子の影響を明確にすることにより、集合組織形成機構を解明し、目的にかなった集合組織を有する鋼板製造の基礎原理を確立することを目的としている。

鋼板製造過程で導入されるおもな因子として、熱延、冷延および焼純条件の影響や第2相の種類、存在状態および析出時期の影響を調べた結果次のことが明らかになった。

- (1)  $\epsilon$ -Cu 相などの微細析出物の分散を図ると、 $\{111\}$  加工組織内での $\{110\}$  再結晶粒の発達が抑制されるため、深絞り用鋼板に適した $\{111\}$  再結晶組織が発達する。
- (2) 結晶の塑性異方性に基づいた考察によると、板面に $\{111\}$  を有し、これが同板面内でランダム配向した $\{111\} \langleuvw\rangle$  組織はリジング防止が可能であり、深絞り用鋼板製造と同一の制御法を適用できる。
- (3)  $\text{Cr}_2\text{N}$  などの析出物の粒界近傍への分散を図ると、同領域に核発生する $\{111\}$  再結晶粒の成長が抑制され、またこれがインヒビターの効果を持つため、電磁鋼板に適した $\{110\} \langle001\rangle$  再結晶組織が発達する。
- (4) 热延過程での再結晶の抑制を図ると、N.D. //  $\langle100\rangle$  軸まわりの回転成分からなる熱延組織が発達し、これは冷延焼純によりキャンドモータ用鋼板に適した $\{100\} \langle011\rangle$  組織となる。

## 1. 緒 言

### 1.1 深絞り用鋼板

従来フェライト系ステンレス鋼板の深絞り性は低炭素鋼板などにくらべかなり劣っていた。しかし同鋼板の深絞り性には低炭素鋼板と同様な結晶方位依存性があり、その改善を図るにはこれとまったく同一方位に集合組織制御すればよいことが明らかにされた。すなわち板面に $\{111\}$  方位成分が強く、 $\{100\}$  方位成分の弱い集合組織を発達させることが必要である。このような集合組織の

発達には、圧延と焼純の組み合せの過程において、微細析出物が重要な働きをすることが知られており、フェライト系ステンレス鋼板についても、このような析出物により集合組織を制御する試みがなされている。そこで著者は、Cu を含む鋼に析出処理を施すと微細な $\epsilon$ -Cu 相が析出する現象<sup>1)</sup>に着目し、これを初めてフェライト系ステンレス鋼に利用することにより、集合組織を制御することを試みた。すなわち本鋼種に Cu を少量添加し、析出処理、圧延および最終焼純などの条件の組み合せを通して $\epsilon$ -Cu 相が $\{111\}$  型再結晶集合組織発達過程にお

よぼす影響を詳細に検討し、またこれを深絞り性がすぐ  
れていることがすでに知られているTi添加材と比較した。

## 1. 2 リジング防止鋼板

フェライト系ステンレス鋼板は深絞り加工などの際、塑性変形を受けた部分にリジングが生じ、製品価値を著しくそこなう。同鋼板のリジング防止法の一つに集合組織をランダム化する方法が知られているが、その一つとして、熱延板にマルテンサイトを均一に分散させたのち冷延焼なましする方法<sup>2)</sup>がある。これは熱延板をオーステナイトとフェライトの二相共存域の一定温度範囲に加熱し急冷する方法であるが、市販の熱延板はきわめて不均質な層状組織からなっているため、これを加熱するとオーステナイトは著しく偏った場所に核発生し、均一分散をはかるのが困難である。そこで熱延板に均質化焼なましを施し、素地をできるだけ均質なフェライト組織にしておけば、二相共存域に加熱するさいオーステナイトをより均一に分散させることができると考えられる。本報においてはマルテンサイトの分散状態がリジングにおよぼす影響を調べるため、熱延板に前処理として均質化焼なましを施し、マルテンサイトの分散状態を均一化したときの効果およびその原因を検討した。

## 1. 3 耐食性電磁鋼板

耐食性のすぐれたフェライト系ステンレス鋼板に、電磁鋼板として適した磁気異方性を付与するためには、二次再結晶による  $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位の優先成長を図る必要がある。そのためには一次再結晶においても、同方位が発達していかなければならないと考えられる。著者は17Cr鋼に窒素を添加すると、同方位が一次再結晶で強く発達する現象を見出した。その発達過程におよぼす窒素添加の影響を明らかにするため、析出処理、冷延率および焼鈍条件の影響を調べた。さらに同方位の二次再結晶粒形成過程についても検討を加えた。

## 1. 4 キャンドモータ用鋼板

キャンドモータとは、気体や液体のポンプにモータを使用する場合や、モータの内部を保護するために、固定子と回転子のすきまに円筒状の薄板をはめ込み、完全に密閉したモータのことである。耐食性のすぐれた17Crステンレス鋼にキャンドモータ用鋼板として適した磁気異方性を付与し、モータの効率を改善するためには、その集合組織を  $\{100\} \langle 011 \rangle$  方位に制御すればよいといわれている。<sup>3)</sup> この目的のために同方位が強く発達するといわれている熱延板の集合組織の特徴と、これが冷延焼鈍集合組織におよぼす影響とを調べた。すなわち熱延をごく短時間で終了することにより、同過程での再結晶を抑えた熱延組織と、これを焼鈍再結晶させた再結晶組織を分離し、それぞれの組織の特徴を調べた。次いでこれらを冷延焼鈍したときの集合組織の変化を、それら熱延板と熱延焼鈍板とが有する方位の違いに注意しながら

調べた。

## 2. 供試材および実験方法

原材料には電解鉄と電解クロムを使用し、これにそれぞれの実験の目的に応じた少量の銅、炭素および窒素を添加し、高周波真空溶解炉で鋼塊を溶製した。次いでこれを熱延し、供試材としたが、一部の実験には市販の熱延板を使用した。

試験片の冷延後は化学研磨により板表面の不規則変形層を除いた。化学研磨液には  $\text{HNO}_3 : 30$ ,  $\text{HCl} : 15$ ,  $\text{HF} : 10$ ,  $\text{H}_2\text{O} : 45$  の混酸を使用した。熱処理は塩浴炉および電気炉を併用した。X線積分反射強度の測定には、集合組織中のおもな結晶方位成分である  $\{222\}$ ,  $\{211\}$ ,  $\{200\}$  および  $\{110\}$  面の積分反射強度を測定し、ランダム強度の倍数を求めた。測定には、X線ディフラクトメータを用いた。対陰極には Mo を用い、管電圧 40kv, 管電流 5 及び 10mA とした。試料は板から直径 34mm の円板状試料を切り出し、化学研磨あるいは機械加工によりその中心層を現出したのち、エメリー研磨と電解研磨した。電解研磨には Jacquet 浴  $\{\text{HClO}_4 (70\sim72\%) 170\text{ml, 無水酢酸} (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} (93\% \text{以上}) 765\text{ml, H}_2\text{O} 65\text{ml}\}$  を使用した。極点図の測定は X 線ディフラクトメータを用い、Schulz の反射法で  $\{110\}$  または  $\{200\}$  極点図を測定した。対陰極には Co を用い、管電圧 40kv, 管電流 5mA とした。なお二次再結晶粒の極点図の測定には傾角顕微鏡を使用した。光学顕微鏡組織は濃硝酸(比重 1.38)で電解腐食して観察した。エッチピットの作製は主として電気化学的方法を行った。すなわち研磨した試料を  $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$  (25°C) 中で過不働態域の 1200mV に 20m in 間保持して過不働態皮膜処理したのち、液を  $1\text{N-H}_2\text{SO}_4 + 0.1\% \text{NH}_4\text{SCN}$  (2°C) に変え、活性態域の -300mV に約 3m in 保持した。このとき主として  $\{100\}$  面ファセットのエッチピットが生成する。電顕組織観察は加速電圧 150kv で行った。薄膜はポールマン法で作製した。電解液には無水酢酸 + 過塩素酸溶液を使用し、液温 20°C, 電圧 60V, 電流密度  $20\text{A/cm}^2$  で行った。表面あらさの測定には表面あらさ計を使用した。この測定にはインストロン型万能引張試験機で 20% の引張変形を加えた試験片を用いた。かたさはビッカース硬さ計を使用した。モータの実体試験には通常の小型誘導モータを使用した。この場合磁束は回転磁界により、固定子から円筒型キャンの面に対する N.D. 方向を貫通し、すきまを経て回転子を通り、再びすきま、キャンを経て固定子に戻るような磁路を形成して回転子を回転させる。なおキャン材は円筒状に加工して固定子と回転子間のすき間にはめ込むが、通常のモータではこのすき間が狭い (0.1mm) ため、回転子部分を削り、これを 0.5mm に広げた。キャン材の板厚は 0.3mm とし、圧延方向が円周方向に一致し、また装着時に固定

子に密着し、しかもコイル全体を被うに十分な大きさの円筒状試料を作製した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 深絞り用鋼板

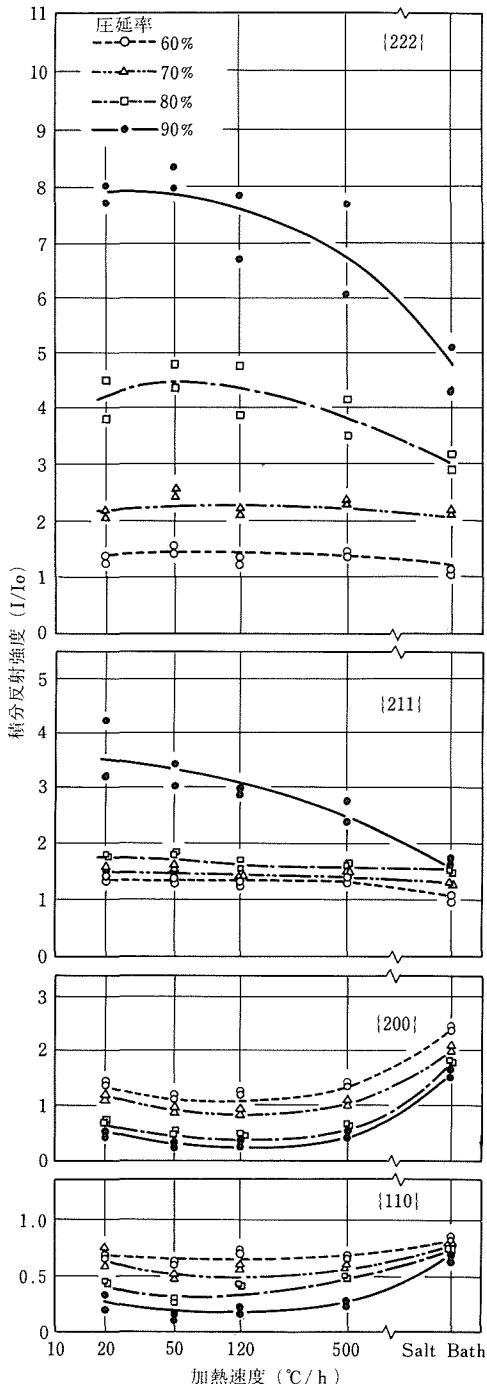


図1 冷延焼純後の積分反射強度におよぼす加熱速度と圧延率の影響。(Cu添加材)

本鋼種にCuを少量添加し、析出処理、冷延および最終焼純などの条件の組み合せを通して $\epsilon$ -Cu相が集合組織発達過程におよぼす影響を調べた結果、Cuを約0.6%含む熱延板をただちに強圧延し、引続き徐加熱焼純すると{111}板面強度のきわめて高い{111}<112>型再結晶集

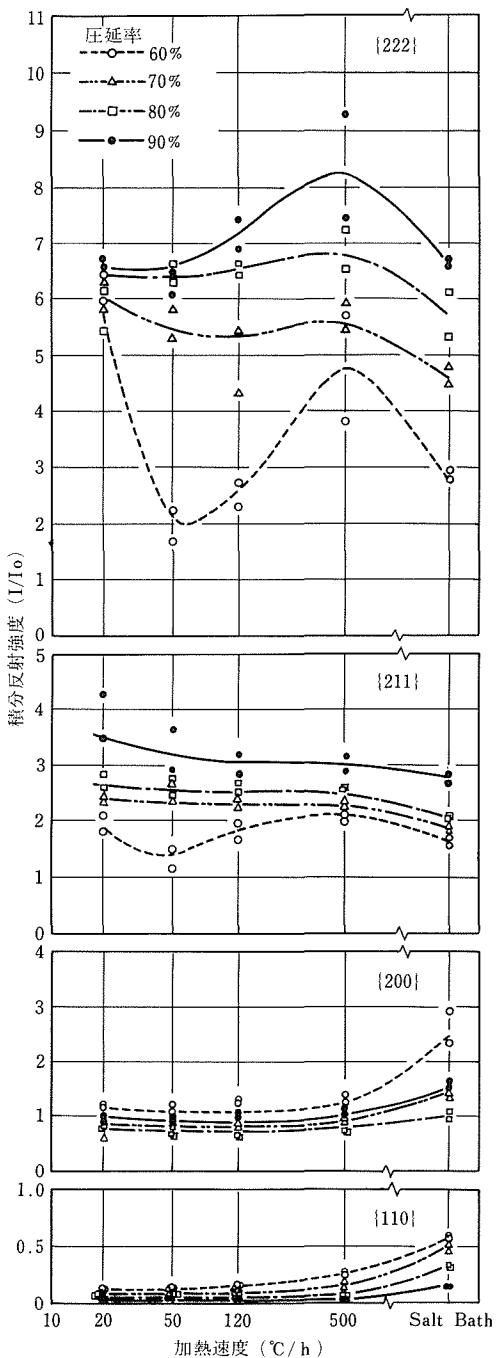


図2 冷延焼純後の積分反射強度におよぼす加熱速度と圧延率の影響。(Ti添加材)

合組織が発達することがわかった。図1および図2は同鋼板と、深絞り性がすぐれていることがすでに知られているTi添加材のそれぞれについて、焼純後の積分反射強度と加熱速度の関係を種々の圧延率について調べた結果である。それによると、Cu及びTi添加鋼は、いずれも圧延率が高いほど{111}方位に強く集積した再結晶集合組織が発達する。このとき積分反射強度には最終焼純時の昇温速度依存性があり、昇温速度が遅い時の方が、{111}面強度は高くなつた。写真1は再結晶終了直後の組織を示した一例であり、Cu添加により再結晶核生成

まわりの主として{111}<112>方位を有する領域への大傾角粒界移動による成長が拘束される。したがって回復は早くても再結晶の初期段階における増加はきわめてかんまんになる。これに対し、次の歪エネルギー順位の{111}方位は存在量がはるかに多いので、in situ的な核生成頻度が{110}方位より高く、またそれらはin situ的により速く成長すると考えられる。そして析出物の凝集が起こりはじめても、はじめに回復した{110}方位はすでにかなり成長した{111}成分に主としてとりまかれているので、大きくは増加しない。最も回復、再結晶の遅れる{200}方位は、時間の経過にしたがい析出物の粗大化が進むため、他の方位のすでに成長しつつある再結晶粒の粒界移動が容易になってくるので、それに蚕食され少なくなると考えられる。実際積分反射強度を測定すると、{200}方位は時間とともに低下しているのに、{222}方位は単調に増加しているのはこのことを示しているといえる。この場合CuおよびTi添加の差異がみられない理由は、転位密度の増加により析出サイトが急激に増大するため、析出物がその種類によらずきわめて微細に分散するためであろう。

次に圧延率が比較的低いとき(60%)にも昇温速度依存性、再結晶の遅滞あるいは再結晶粒が展伸する現象は高压延率の場合と同様に認められる。この場合の大きな特徴は、Ti添加材において{111}<110>型再結晶集合組織が発達することである。図1および図2からわかるように、昇温速度依存性はCu添加材とTi添加材ではまったく異なる。すなわちCu添加材ではそれが認められなかったのに対し、Ti添加材では低炭素アルミニド鋼や低炭素含銅鋼にきわめて類似した挙動を示した。すなわち積分反射強度に極大極小が存在すること、また{111}<110>型再結晶集合組織は極大値をとる昇温速度域で最も強く発達し、昇温速度が極端に遅くなるとむしろ{111}<112>型再結晶方位が優先することが認められた。この場合{222}面強度はいずれの昇温速度の場合も再結晶開始後いったん低下するが、粒成長段階で再び増加する。その程度は昇温速度の遅いほう(20°C/hr)が著しい。したがって低圧延率域での{111}<112>再結晶方位の発達にはoriented growthが重要であると考えられる。これらの実験事実を総括すると、低炭素含銅鋼の再結晶機構について阿部ら<sup>4)</sup>が提案したモデルがTi添加材の場合にも非常によく当てはまるのがわかる。すなわち{222}面強度の昇温速度による変化を{111}<110>方位からの寄与と{111}<112>方位からの寄与とに分離して考え、{111}<110>方位の再結晶粒は最も適切な昇温速度(約500°C/hr)のとき析出粒子の最も効果的な作用が与えられてoriented nucleateする。一方選択成長で{112}<110>変形結晶領域から発達する{111}<112>方位の再結晶粒は昇温速度が遅いほど再結晶の進行途中で

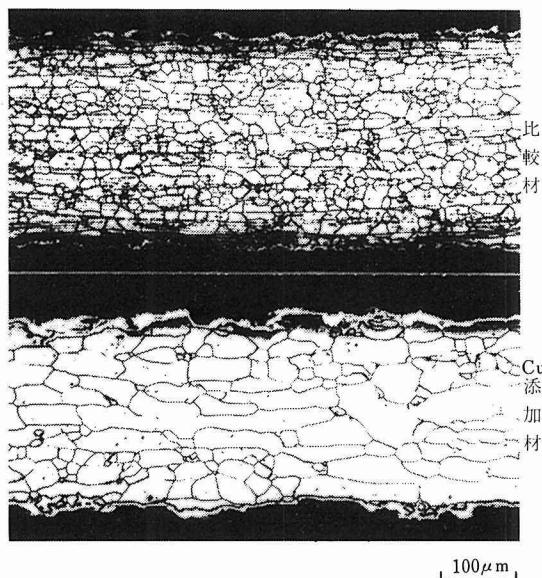


写真1 再結晶終了直後の光学顕微鏡組織

頻度が低下し、また圧延方向に伸長した組織が発達している。この原因として $\epsilon$ -CuやTiCなどの微細析出物が転位の再配列を阻害するため回復が遅れ、核生成頻度が低下することと、微細析出物が再結晶核成長の過程においても粒界の移動を阻害し、再結晶の進行を遅らせることが考えられる。この場合大傾角粒界の移動が強く抑制されin situ的な再結晶が優先すると考えられる。従って高压延率の場合少なくとも再結晶初期段階は、{111}<112>や{211}<110>方位を中心とした小傾角粒界移動によるin situ的な再結晶が優先すると考えられる。すなわちまず微細析出物を含まないときと同様に冷延組織中の{110}方位がほぼ同じ方位をもつsub-grainの合体により最も早く回復し始めるが、同じ方位の領域がほかの{222}、{211}および{200}などにくらべ非常に少なく、その領域がせまいため、成長しうる再結晶核の大きさに達するものが制限される。そして微細析出物が存在するため、

十分に oriented growth するため、顕著に発達すると考  
えることができる。

### 3.2 リジング防止鋼板

図3に示すように、熱延板に二相共存域直下あるいは直上で均質化焼なましを施したのち、同領域から空冷すると、 $\alpha'$  はいずれの処理の場合にもフェライト結晶粒

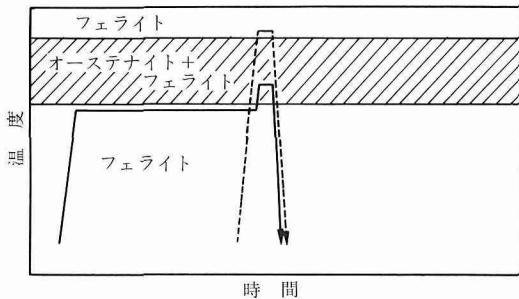


図3 热延板に施した熱処理の模式図

の粒内または粒界に均一に分散した。通常の極点図によるとこれらの試料の冷延焼鈍板には特定の優先方位は発達せず、再結晶組織はほぼランダム化した。同試料においてはリジングはまったく認められなかったが、これ以外の処理を施したものでは、ランダム化した試料であってもリジングを完全に消失させることはできなかった。このように再結晶集合組織におよぼす均質化焼なましの影響は通常の極点図の上では認められず、 $\alpha'$  の分散状態の差異による影響は小さい。一方リジングの程度にはその影響がはっきりあらわれている。これはリジングの程度が極点図のみで単純には評価できないことを示している。つまり極点図は試料のかなり広い範囲にわたる測定値の平均としてあらわされるので、かりに局所的な集合組織の差異がある場合でも、通常の極点図の上ではこの差異を知ることはできない。リジングの発生原因是局所的に固有の集合組織を有する層状組織が存在することによるとされているが、上に述べた結果はこの層状組織が破壊されたか否かを判定するには全体の集合組織を調べるのみでは不十分であり、局所的な領域の結晶方位を調べる必要があることを示している。写真2(a)は熱延板をただちに二相共存域に加熱したのち空冷し、引続き冷延焼なましたときの圧延面の光学顕微鏡組織である。これによると地（黒く腐食された領域）中に0.1~0.2mmの幅をもったバンド状組織（白く腐食された部分）が圧延方向に平行に並んでいるのが明瞭に認められる。一方熱延板に均質化焼なましを施したものでは、写真2(b)に示すように、バンド状組織はほとんど存在せず、全体が均一な組織となっている。エッチピット法によりこれら微小領域の結晶方位を調べた結果から、集合組織をラン

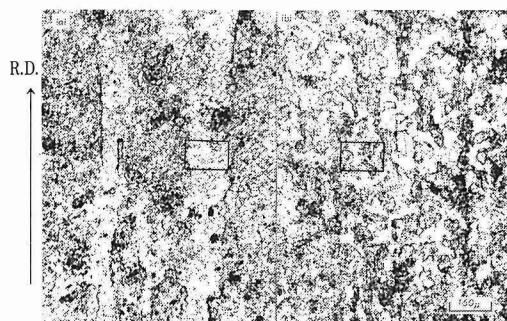


写真2(a), (b) 最終焼鈍後の顕微鏡組織におよぼす冷延前の熱処理条件の影響  
(a)1100°C × 10min 空冷  
(b)850°C × 20hr → 1100°C × 10min 空冷  
(圧延面に平行)

ダム化する手段の一つとしての $\alpha'$  の分散の効果を次のように考えることができる。すなわち、集合組織が通常の極点図の上でランダム化していても、局所的には規則的な集合組織をもつ領域が存在する。そして $\alpha'$  の分散の仕方が、極点図に差異をもたらすほどではないが、均一でない場合あるいは均一であってもその量が少ない場合には、上に述べた有害な組織の破壊のされ方が不完全であり、局所的に規則的な集合組織をもつ領域は一つ一つが大きく、あらい組織からなっていると考えられる。これに対し、適量の $\alpha'$  が均一に分散している場合には層状組織はより完全に破壊され、局所的に規則的な集合組織をもつ領域は一つ一つが非常に小さく微細な組織となっており、これらの相違が両者のリジングの程度に差異をもたらしたものと考えることができる。このようにリジングは固有の集合組織をもつ領域の種類と分布状態によると同時に、それら自身の大きさと形状に依存することができる。

次に17Crステンレス鋼板においては $\{111\} \langle 112 \rangle$ 型再結晶集合組織が発達しやすいが、リジングを防止するには結晶方位を三次元的にランダム化する必要のあることが確認された。一方すでに述べたように鋼板の深絞り性を改善するためには、 $r$ 値を高めまた面内異方性を小さくすることが重要である。この意味で $\{111\} \langle 112 \rangle$  単一方位は $r$ 値は高めるが、面内異方性を小さくすることはできない。従って両者を満たすには $\{111\}$ 面が板面に平行で、しかもそれが板面法線軸まわりに回転した多くの方位成分からなるいわゆる $\{111\} \langle uvw \rangle$ 型の再結晶集合組織が最も優れている。同組織は少くとも板面内ではランダム配向しており、この意味で同方位はリジングを防止できる可能性を持っているといえる。

リジング発生機構に関するおもな説としては Chao<sup>5)</sup> の transverse strain 説と武智ら<sup>6)</sup> の shear strain 説がある。これらを  $\{111\} \langleuvw\rangle$  型集合組織からなる鋼板に適用した場合のリジング発生の可能性について以下に検討する。塑性変形様式として Chao は板厚方向および板幅方向への歪みに、また武智らはせん断歪みに注目した。まず Chao 説を  $\{111\} \langleuvw\rangle$  型集合組織からなる鋼板に適用するため、(111)面が板面に平行な単結晶を板面内の種々の方向に引張ったときの板厚及び板幅方向への歪みすなわち板面内角度依存性を求める。Vieth ら<sup>7)</sup> はいろいろな方位を持つ鉄単結晶の薄板試験片の  $r$  値を結晶学的原理に基づいて計算しようとしたが、いくつかの仮定に基づいたモデルを立てた。それによると、(111)面が板面に平行でありさえすれば歪みは引張方向によらず板幅方向が常に板厚方向より大きいことがわかった。従って  $\{111\} \langleuvw\rangle$  型集合組織を有する板は、それらがどのような分布状態であろうと Chao のモデルによるリジングは発生しないといえる。次に武智らの説を  $\{111\} \langleuvw\rangle$  型集合組織からなる鋼板に適用するため、(111)面が板面に平行な単結晶を板面内の種々の方向に引張ったときの剪断歪み量の変化を調べる必要がある。松村ら<sup>8)</sup> は武智らのリジング発生機構に関するモデルを、すでに  $\{554\} \langle225\rangle$  単一方位に強く集積した鋼板に適用し、一軸引張りで生じるせん断ひずみ量の板面内角度依存性を計算した。 $\{554\} \langle225\rangle$  方位は  $\{111\} \langleuvw\rangle$  方位群の一つである。 $\{111\} \langle112\rangle$  方位と  $\langle110\rangle$  軸まわりわずか  $5^\circ$  程度の方位差である。従って両者の板面内角度依存性はきわめて類似しており、リジングに関する定性的な議論には彼らの求めた結果をそのまま用いてもさしつかえないと考えられる。それによると、せん断ひずみ量は引張方向により大きく変化し、圧延方向から  $30\sim45^\circ$  の  $\{111\} \langle110\rangle$  方向へ引張ったとき最大となることがわかった。従って鋼板中で剪断歪み量の絶対値が大きく、しかもその剪断方向が反対の結晶粒が隣接して分布している時は、武智らのモデルによるリジングが発生するであろう。これは Chao の注目した板厚および板幅方向への歪みの板面内角度依存性に関する結果と非常に異なる。しかし板面内での方位を異なる結晶粒が無秩序に分布していれば、武智らのモデルによるリジングは発生しないであろう。

### 3.3 耐食性電磁鋼板

図 4 は 80% 冷延後加熱速度を変えて  $800^\circ\text{C} \times 2\text{ hr}$  烧鈍した熱延板及びその析出処理材の積分反射強度である。同図によると、 $\{110\}$  面強度は析出処理温度が  $650^\circ\text{C}$  のとき最も強く発達し、また図 5 からわかるように、同温度における保持時間が 120min のとき極大値を示した。電顕観察によると、この析出処理材中には  $\text{Cr}_2\text{N}$  が粒界近傍に多数析出していた。 $\{110\} \langle001\rangle$  方位再結晶粒は、

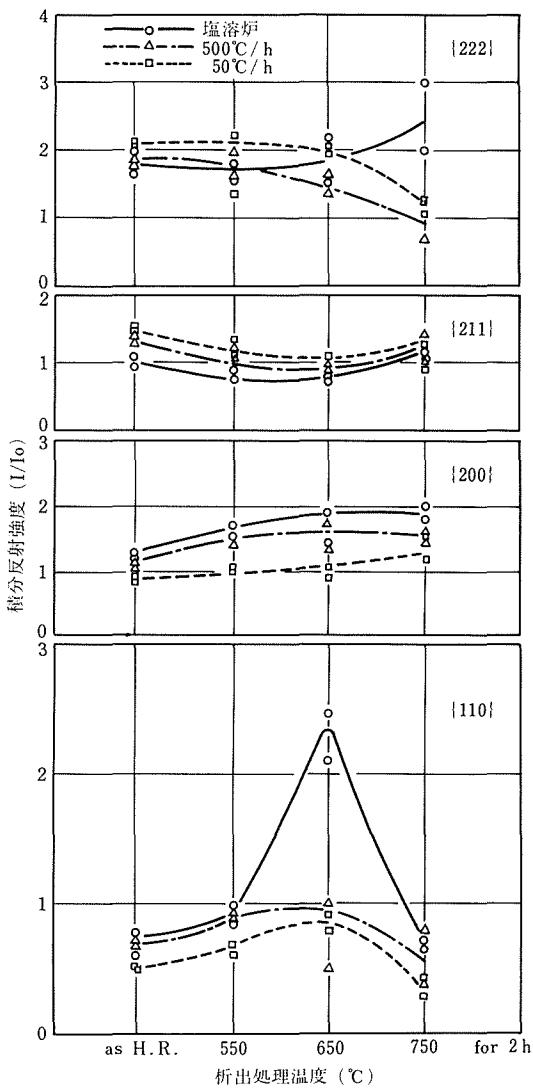


図 4 冷延焼鈍後の積分反射強度における析出処理温度の影響。

(冷延率: 80%, 烧鈍条件:  $800^\circ\text{C} \times 2\text{ hr}$ )

冷延板中の  $\{111\} \langle112\rangle$  変形方位中に発生する変形帯に沿って優先的に核生成することが明らかにされている。この場合同方位は互いに小傾角粒界を有した細粒の集団をなしているが、その核発生時期の違いにより粒径には大きな差が生じる。一方多結晶においては、冷延時に粒界近傍で不規則変形が起り、そこが再結晶核の生成サイトになる。この領域からは  $\{111\} \langle110\rangle$  や  $\{111\} \langle112\rangle$  方位に近い再結晶粒がおもに生成する。これらは再結晶の初期段階において互いに衝突するため、粒成長が抑制され粒径は比較的小さい。また方位差角はかなりの

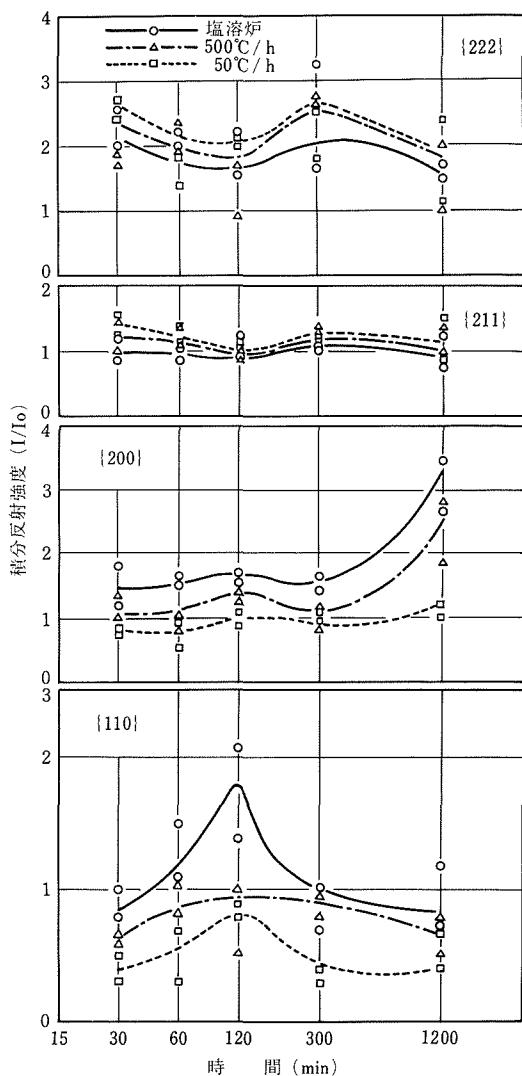


図5 冷延焼鈍後の積分反射強度におよぼす650°C析出処理材の保持時間の影響。  
(冷延率: 80%, 焼鈍条件: 800°C × 2 hr)

範囲まで分散しており、 $\{110\} \langle 001 \rangle$ のそれに比べてばらつきが大きい。この場合  $\text{Cr}_2\text{N}$  が粒界近傍において適当に分散していると、上述の  $\{111\} \langle 110 \rangle$  や  $\{111\} \langle 112 \rangle$  方位再結晶粒は、粒内への成長が強く抑制されるであろう。一方  $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位再結晶粒は、前述のように小傾角粒界を有した集団をなしているため、粒界の易動度が大きい。従って同方位群のうち最も大きな粒が、まわりの小さな  $\{110\} \langle 001 \rangle$  結晶粒と合体して大きく成長することができる。この場合方位差の大きな粒は吸収されにくいため、粒界の移動速度は不連続になり、凹凸のはげしい粒界が形成される。かくして  $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位再

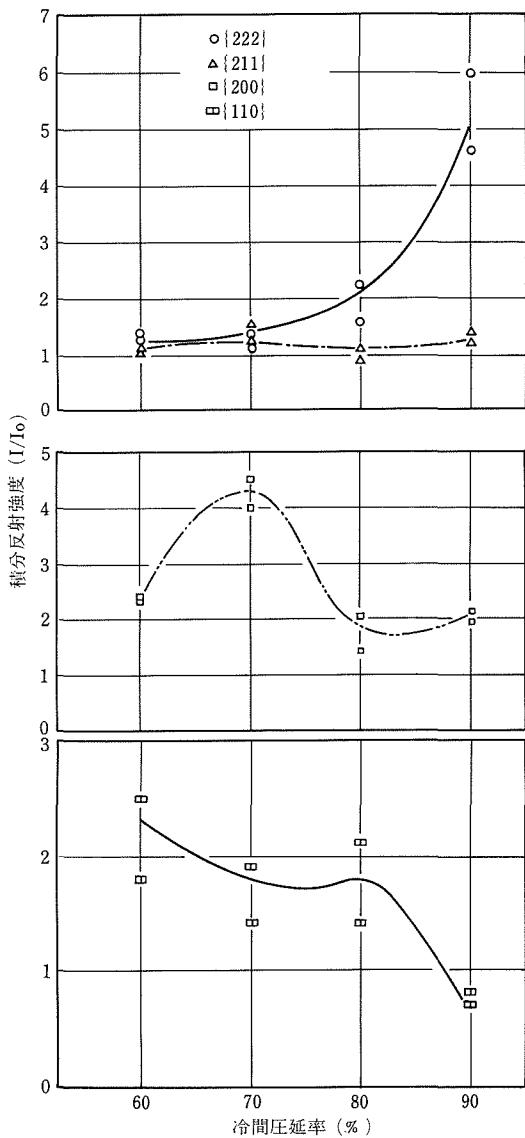


図6 650°C × 2 hr析出処理材の冷延焼鈍後の積分反射強度におよぼす冷延率の影響。  
(焼鈍条件: 800°C × 2 hr)

結晶粒は  $\{111\} \langle 112 \rangle$  変形方位の大半を占めると考えられる。焼鈍条件の影響として、図4及び図5からわかるように、加熱速度が速いほど、また焼鈍温度が高いほど、 $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位再結晶粒の発達が顕著になった。これは  $\text{Cr}_2\text{N}$  の分散状態が変化しないうちに再結晶が進行するためであると考えられる。また圧延率の影響は、図6からわかるように、圧延率が60%程度のときは、 $\{111\} \langle 112 \rangle$  変形方位が強く発達するため、同領域に  $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位再結晶粒が生成する。しかし圧延率が80%以

上になると、冷延組織として  $\{112\} < 110 >$  あるいは  $\{111\}$  が板面に平行な方位が発達する。従って前者からは  $\{111\} < 112 >$  方位再結晶粒が、また後者からは *in situ* 的な  $\{111\} < 110 >$  及び  $\{111\} < 112 >$  方位再結晶粒が顕著に発達し、 $\{110\} < 001 >$  方位再結晶粒は抑制される。

次に一次再結晶完了後の  $\{110\} < 001 >$  再結晶粒の粗大化機構を考える。この現象の駆動力は粒界エネルギーであるので、粒径の大小差が著しい  $\{110\} < 001 >$  結晶粒は粗大化しやすい。この場合それらは小傾角粒界をなしているので  $\text{Cr}_2\text{N}$  が分散していても、粒界移動は可能である。一方粒界近傍で再結晶した  $\{111\} < 110 >$  および  $\{111\} < 112 >$  方位群は、 $\{110\} < 001 >$  再結晶粒にくらべ粒径の揃った細粒であり、またそれらは  $\{110\} < 001 >$  方位より方位分散が大きいので、 $\text{Cr}_2\text{N}$  が存在していると粒界移動が困難になる。従ってこの領域における個々の再結晶粒は、細粒のまま勢力を均衡していると考えられる。このように  $\text{Cr}_2\text{N}$  が安定に存在する焼純条件においては、粒界近傍に存在する方位差角の大きい  $\{111\} < 110 >$  及び  $\{111\} < 112 >$  方位群が強固な障壁となる。この焼純期間中にはそれぞれの変形結晶粒内で、少数の  $\{110\} < 001 >$  再結晶粒の粗大化が徐々に進行するにとどまるであろう。これをさらに長時間あるいは高温で焼純すると  $\text{Cr}_2\text{N}$  がマトリックスに固溶し、もとの粒界や大傾角再結晶境界がその拘束から解放される。従ってそれぞれの粒内で粗大化した少数の  $\{110\} < 001 >$  再結晶粒は、拘束から解放された粒界近傍の一次再結晶粒を吸収しながら急速に成長し、二次再結晶を起こすであろう。

### 3.4 キャンドモータ用鋼板

図7は熱延板の積分反射強度と圧延率の関係を示したものである。同図によると、 $\{200\}$  面強度は圧延率が増すと急激に増加し、80%のときランダム強度の40倍に達した。極点図によるとその主成分は  $\{100\} < \text{uvw} >$  方位であった。一方他の結晶面の積分反射強度は圧延率による変化がほとんどなく、いずれもランダム強度にはほぼ等しい値であった。この理由として、試料寸法にくらべて圧延機のロール径が大きく、また各パスの圧下率が大きかったため、幅方向への変形量が増加したことが考えられる。これにより交叉圧延と同じ効果があらわれて  $\{100\} < 011 >$  方位が発達する。しかし本実験においては熱延方向がパスごとに多少ずれたため、理想的な  $\{100\} < 011 >$  方位からの分散が生じ、新たに N.D. に平行な、 $\langle 100 \rangle$  軸まわりの回転成分が発生したと推定される。図8は圧延率80%の熱延板を焼純したときの積分反射強度と焼純温度の関係を示したものである。同図によると、 $\{200\}$  面強度は焼純温度が800°Cまでは高い値を保持しているが、それ以上では再結晶が始まると、強度は急激に低下する。そして1000°Cではほぼランダム値に等しくなった。これは再結晶温度が高くなると、核生成頻度が増

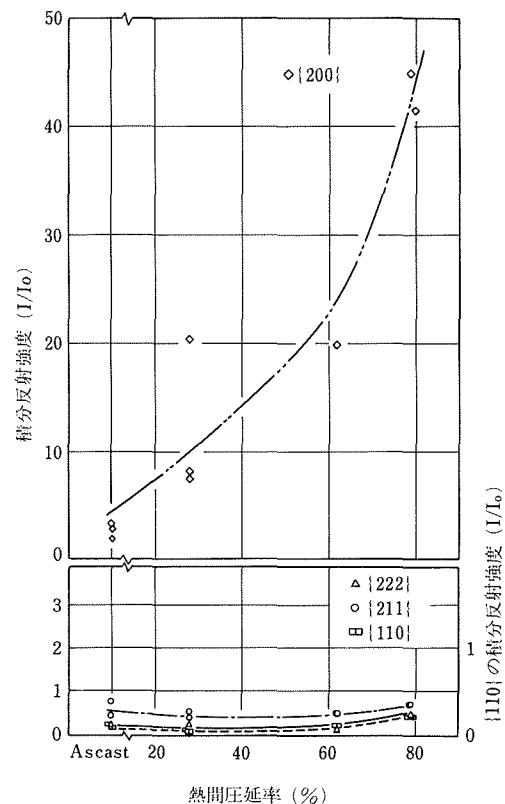


図7 热延板の積分反射強度におよぼす圧延率の影響。

加するため、ランダム核生成の確率が高まったためであると考えられる。図9は  $\{100\} < \text{uvw} >$  方位を有する圧延率80%の熱延板をただちに冷延したときの積分反射強度と圧延率の関係を示したものである。同図によると、 $\{200\}$  面強度は圧延率が30%までは高い値を保持しているが、それ以上では急激に低下し、90%ではランダム強度のほぼ8倍となった。一方  $\{222\}$  面強度はこれと逆の傾向を示し、圧延率と共に増加した。このような変化は次に示す二つの結晶回転が合成された結果であると考えられる。まず初期方位が  $\{100\} < 011 >$  方位に近い成分は、粒界をはさんで R.D. に平行な  $\langle 110 \rangle$  軸まわりに互いに逆方向に結晶回転し、 $\{hkl\} < 011 >$  方位成分が形成される。また初期方位が  $\{100\} < 001 >$  方位に近い成分は、(1) N.D. に平行な  $\langle 100 \rangle$  軸まわりの回転により  $\{100\} < 011 >$  成分が形成され、引き続き最初に述べた機構にしたがって R.D. に平行な  $\langle 011 \rangle$  軸まわりの回転が起こる。(2) 冷延途中で形成される遷移帶が粒界の働きをし、これによる結晶回転が起こる。次に焼純組織は、冷延率が70%程度のときは  $\{100\} < 110 >$  方位が冷延組織の主成分となるため、これがそのまま再結晶するか、未再結晶領域が部分的に加わって  $\{100\} < 011 >$  型集合組織が保たれた

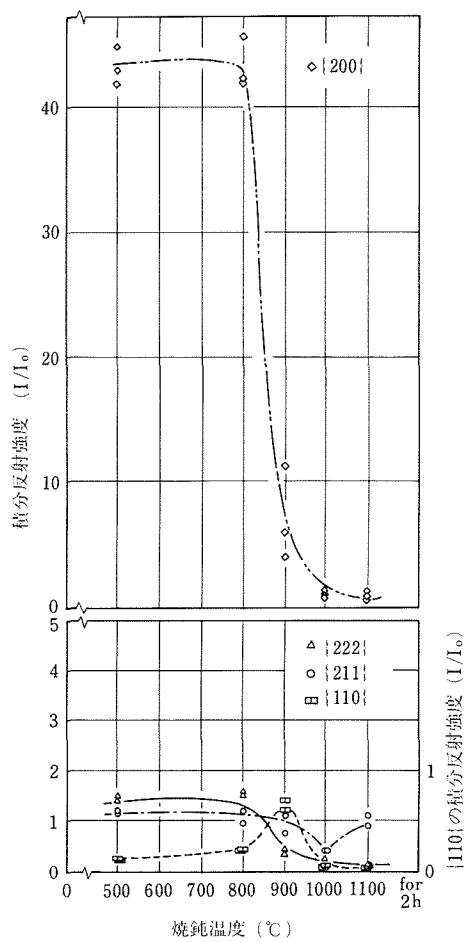


図8 80%熱延板を焼鈍したときの積分反射強度におよぼす焼鈍温度の影響。

と考えられる。

図10は実体試験に使用した試料のN.D.反転極点図である。本実験において $\{100\} \langle 011 \rangle$ 方位が最も強く発達するのは、強圧延した熱延板を冷延焼鈍したときである(同図(a))。これによるとN.D.方向には $\langle 100 \rangle$ 方位が非常に強く発達し、その集積度はランダム強度の30倍に達した。一方同図(b)は比較材であり、逆に磁化困難軸の、 $\langle 111 \rangle$ 方位が発達した板である。これらの試料を用いて実体試験を行うと、モータ効率は結晶方位の違いにより明瞭に変化し、 $\{100\} \langle 011 \rangle$ 方位を持つキャン材は比較材より約10%高い値を示した。さらにこの値はキャン材をはめ込まないときの値をもわずかではあるが上まわった。

#### 4. 結論

17Crステンレス鋼板を各種の用途に対して最適の状

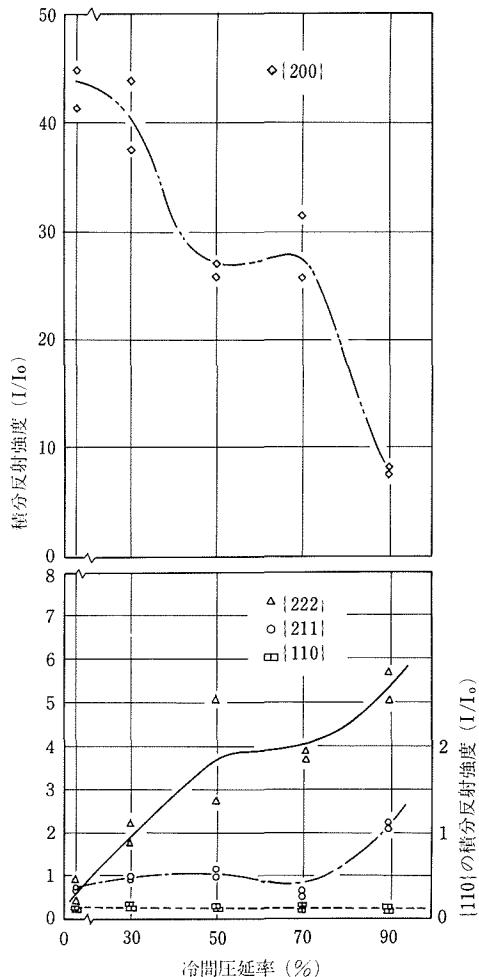


図9  $\{100\} \langle uvw \rangle$  方位の80%熱延板を冷延したときの積分反射強度におよぼす圧延率の影響。

態で使用するための集合組織制御を目的として鋼板製造条件と金属組織因子の影響を調べた。おもな結果は次のとおりである。

(1)  $\varepsilon$ -Cu相などの微細析出物の分散を図ると、 $\{111\}$ 加工組織内での $\{110\}$ 再結晶粒の発達が抑制されるため、深絞り用鋼板に適した $\{111\}$ 再結晶組織が発達する。

(2)結晶の塑性異方性に基づいた考察によると、板面に $\{111\}$ を有し、これが同板面内でランダム配向した $\{111\} \langle uvw \rangle$ 組織はリジング防止が可能であり、深絞り用鋼板製造と同一の制御法を適用できる。

(3)  $\text{Cr}_2\text{N}$ などの析出物の粒界近傍への分散を図ると、同領域に核発生する $\{111\}$ 再結晶粒の成長が抑制され、またこれがインヒビターの効果を持つため、電磁鋼板に適した $\{110\} \langle 001 \rangle$ 再結晶組織が発達する。

(4)熱延過程での再結晶の抑制を図ると、N.D. //  $\langle 100 \rangle$

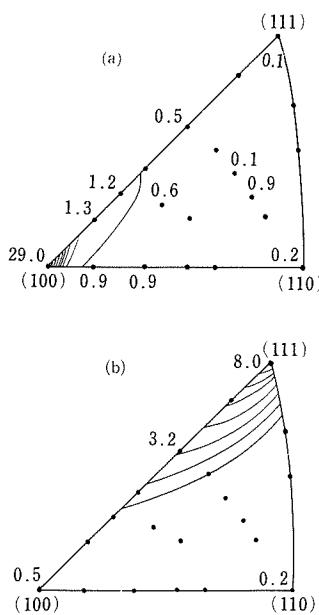


図10 板面法線方向の反転極点図

軸まわりの回転成分からなる熱延組織が発達し、これは冷延焼純によりキャンドモータ用鋼板に適した  $\{100\} \langle 011 \rangle$  組織となる。

## 文 献

- 1) E. Hornbogen and R. C. Glenn : Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), 1064.
- 2) Arakawa, S. Takemura and T. Ooka : Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11(1971), 890.
- 3) 公開特許公報 51-4510
- 4) 阿部, 鈴木, 戸川, 宮坂: 鉄と鋼, 60(1974), 1496.
- 5) H. C. Chao : Trans. ASM, 60(1967), 37.
- 6) 武智, 加藤, 角南, 中山: 日本金属学会誌, 31(1967), 7.
- 7) R. W. Vieth and R. L. Whiteley : Colloquium of International Deep Drawing Research Group, Institute of Sheet Metal Engineering, London, 1964.
- 8) 松村, 松尾, 大閑, 速水: 鉄と鋼, 62(1976), S. 228.

## 研究発表

(口頭)

- 1 「17Crステンレス鋼板の集合組織について」, 宮地, 渡辺: 日本金属学会, 48. 10. 19
- 2 「17Crステンレス鋼の熱延集合組織の特徴とそれが

冷延焼純集合組織に及ぼす影響」, 宮地, 渡辺, 金子:

日本金属学会, 52. 10. 4

- 3 「17Cr鋼の再結晶集合組織におけるCuおよびTiの影響」, 宮地, 渡辺: 日本金属学会, 53. 4. 5

- 4 「17Cr鋼の再結晶集合組織における窒素の影響」, 宮地, 渡辺: 日本金属学会, 53. 10. 5  
(誌上)

- 1 「17Crステンレス鋼板のリジングにおける熱延板中のマルテンサイトの分散状態の影響」, 宮地, 渡辺  
日本金属学会誌, 39(1975), 194.

「Effect of the Distribution of Martensite Phase in a Hot-Rolled Sheet on the Ridging Phenomenon in 17 Cr Stainless Steel」, H. Miyaji and S. Watanabe : Trans. NRIM, 20(1978), 281.

- 2 「17Crステンレス鋼板の集合組織について」, 宮地, 渡辺: 日本金属学会誌, 40(1976), 334.

- 3 「17Crステンレス鋼板における  $\{111\} \langle 112 \rangle$  型再結晶集合組織の発達におけるCu添加の効果」, 宮地, 渡辺: 日本金属学会誌, 40(1976), 341.

- 4 「17Crステンレス鋼の熱延集合組織の特徴とそれが冷延焼純集合組織に及ぼす影響」, 宮地, 渡辺, 金子: 日本金属学会誌, 42(1978), 266.

- 5 「17Crステンレス鋼の再結晶集合組織におけるCuおよびTiの影響」, 宮地, 渡辺: 日本金属学会誌, 42(1978), 688.

- 6 「17Crステンレス鋼の再結晶集合組織における窒素の影響」, 宮地, 渡辺: 日本金属学会誌, 42(1978), 999.

- 7 「Possibility of Prevention of Ridging in  $\{111\} \langle u v w \rangle$  Textured Sheet」, H. Miyaji and S. Watanabe : Trans. NRIM, 21(1979), 147.

## 特許

- 1 「リジングを防止するフェライト系ステンレス鋼板の製造法」, 宮地, 渡辺, 川原  
出願番号 48-1191 出願日 48. 1. 31  
登録番号 847261 登録日 52. 3. 9
- 2 「脱炭焼なましによるフェライト系ステンレス鋼のリジング防止法」, 渡辺, 宮地  
出願番号 48-56725 出願日 48. 5. 23  
登録番号 847262 登録日 52. 3. 9
- 3 「加工性の優れたCu添加フェライト系ステンレス鋼板の製造法」, 渡辺, 宮地, 川原  
出願番号 49-31535 出願日 49. 3. 22  
登録番号 858390 登録日 52. 5. 16

# 放射化法による金属中の酸素分析法に関する研究

一般研究

金属化学研究部

千葉 実, 安藤 勉

昭和51年度～昭和52年度

## 要 約

金属中の酸素はその金属のいろいろの性質に大きな影響があると考えられる。従来金属中の酸素分析には真空融解法や不活性気流中融解法など、金属中の酸素または酸化物と炭素の化学反応で生成する一酸化炭素を定量しておこなわれている。しかしこれらの方法はいずれも普遍的に用いることはできず、非鉄金属の多く、非金属に用いることはできない。

14 MeV 中性子放射化法ではこのような化学反応によらず核化学反応によるので、より多くの金属、元素中に元純物として含まれる酸素を定量することが可能である。この方法では<sup>16</sup>O (*n, p*) 反応で生成する<sup>16</sup>N の  $\gamma$ 線を測定して酸素を定量するが、異なる核反応が同一の<sup>16</sup>N を生ずるのはフッ素の<sup>19</sup>F (*n, \alpha*) 反応と<sup>15</sup>N (*n, \gamma*) 反応だけであり、金属中にフッ素の含まれることはごく稀な場合であるので考慮の必要はほとんどない。また窒素の場合には<sup>15</sup>N の存在比、核反応断面積の何れもが小さいので特別の場合を除けば問題になることはない。またこの方法の利点は<sup>16</sup>N の  $\gamma$ 線が特異的で他の  $\gamma$ 線と容易に区別できること、<sup>16</sup>N の半減期が照射、測定に都合のよい適当な短かさであることがあげられる。

この期間においてはガス噴霧法で作ったアルミニウム末、モリブデン板上に CVD 又は PVD 法で形成させた炭化ケイ素、窒化ケイ素の超耐熱被膜、および電子材料として重要なセレン中の酸素について検討した。

アルミニウム末中の酸素量は粒度に大きく依存し、微細な部分では約3,000 wtppm にも達することがわかった。

超耐熱被膜中の酸素量は炭化ケイ素では約 $160 \mu\text{gcm}^{-2}$ 、窒化ケイ素では約 $90 \mu\text{gcm}^{-2}$  であった。炭化ケイ素被膜は厚かったので剥離して真空融解法で分析するのに十分な量をとることができたがその結果は約 0.3 % で、14 MeV 中性子放射化法の結果から計算した値とよく一致した。

セレン中の酸素は粒状では約 100 wtppm で粉末では約 320 wtppm であった。

14 MeV 中性子放射化法によって酸素を定量する際に前もって検討すべき要点を決め、必要な諸条件を定めるための手法を定めた。

14 MeV 中性子放射化分析法の精度向上の一方で 14 MeV 中性子と同時に生成する  $\alpha$  粒子を測定するための装置を考案し、良好な結果を収めることができた。

## 1. 金属中の酸素の分析法に関する研究

### 1. 1. 研究目的

金属材料中の酸素分析には通常真空融解法や不活性気流中融解法が用いられ、酸化物と炭素との反応で生成する一酸化炭素の定量によって酸素が定量される。

しかし、これらの方法はその対象とする金属に多くの制限があり、すべての金属に応用できるわけではなく、極言すればこれらの方法で分析可能な金属中の酸素はごく一部に限られる。

すなわち、これらの常法で分析が困難である試料としては次のようなものが考えられる。

#### 1) 低融点、高蒸気圧の金属

これらの金属はゲッター作用によって定量的な酸素の分析を困難にし、更に金属蒸気が冷部に凝縮し、そこで炭素還元の逆反応が起きて酸素を固定し、低値を与えることが多い。

#### 2) 高融点金属

これらの金属は融解困難であるため、炭素の還元反応が遅いので定量が困難である。加熱方式を一般に用いられている電磁誘導式から炭素抵抗直熱式に変えることによって可能となるものがあるがその際には大幅な装置の改造が必要である。

#### 3) 酸化物または還元途上の低級酸化物の蒸気圧の高

## い金属

たとえばモリブデンもしくはモリブデンを多量に含む合金では三酸化モリブデンの昇華温度が低いため、これらの方法での分析は困難である。またケイ素もしくはケイ素を多量に含む合金では還元途上の一酸化ケイ素の蒸気圧が高いために定量的な酸素の抽出は困難であると考えられる。

即ち非鉄金属の多くおよび非金属のほとんどは上記の理由から常法では酸素分析が不可能もしくは困難であると考えられる。

すでに 14 MeV 中性子放射化法によってベリリウム、バナジウム、フェロシリコン、チタンーアルミニウムーコバルト合金、亜鉛末、マグネシウムなど、従来法では酸素分析が困難であると考えられる試料について検討したが、本研究においては金属セレン、アルミニウム末、モリブデン板上に CVD 又は PVD 法で形成させた炭化ケイ素、窒化ケイ素被膜中の酸素分析法について検討した。

## 1. 2. セレン中の酸素定量法の研究

電子材料として重要なセレン中の酸素の定量法としては赤外吸収スペクトルの測定<sup>1,2)</sup>、荷電粒子<sup>3)</sup>または制動 X 線<sup>4)</sup>による放射化分析法、<sup>35</sup>S を用いる放射化学的な方法<sup>5)</sup>、硫黄還元吸光光度法<sup>6)</sup>などが多く用いられている。

これらの方法にはそれぞれ一長一短があるので、比較的簡単な操作で定量できると予測される 14 MeV 中性子放射化法での定量を検討した。

マトリックスのセレンからは第 3 章の付表に示すような放射性核種を生ずる。実際にセレンを 14 MeV 中性子で照射したときには図 1-1 に示すような  $\gamma$  線スペクトルが得られた。また壊変曲線の解析の結果、<sup>16</sup>N の測定に影響を及ぼすおそれのあるマトリックスのセレンから生成する放射性核種は<sup>80</sup>As であることがわかった(図 1-2)，そしてその影響は測定する  $\gamma$  線のエネルギー範囲を 4.0~8.0 MeV としたときにはいくらか残るが、5.0~8.0 MeV とすると完全に除くことができ、<sup>16</sup>N のみによる計数値を考えることができる。

実際の試料について分析をおこなった結果、表 1-1 の値を得た。セレンをマトリックスとする場合にはセレンから 14 MeV 中性子照射によって生成する放射性核種が多量なので 14 MeV 中性子束密度または試料採取量に制限を設けざるを得ない。このようなことから試料中に存在する酸素から生成する<sup>16</sup>N の計数値もおのずから少なくなるので相対的な変動係数も大きくなるを得ない。

また試料の形状が粉末の場合にくらべると粒状の場合には相対的な変動係数が大きい。これは粒状の場合には採取試料の粒度分布と関連あるものと考えられる。

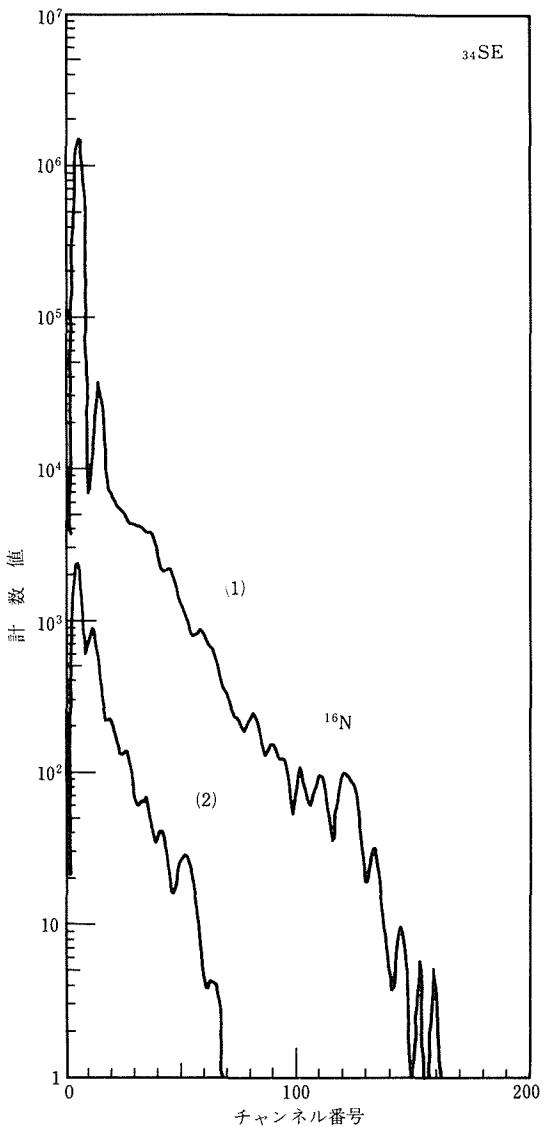


図 1-1 14 MeV 中性子照射した金属セレンの  $\gamma$  線スペクトル

照射時間 : 30s, 冷却時間 : (1)1.5 s,  
(2)300 s,

測定時間 : 30s, 14 MeV 中性子束密度 :  
 $4.7 \times 10^8 n \cdot cm^{-2} s^{-1}$ 。

数え落しの補正をおこなった後平滑

表 1-1 セレン中の酸素の分析結果

試料	酸素濃度*(wtppm)	変動係数*(%)
粒状 1.	1 0 1	4 8
2.	1 2 5	4 4
粉末	3 1 7	1 5

\* 三試料の平均値

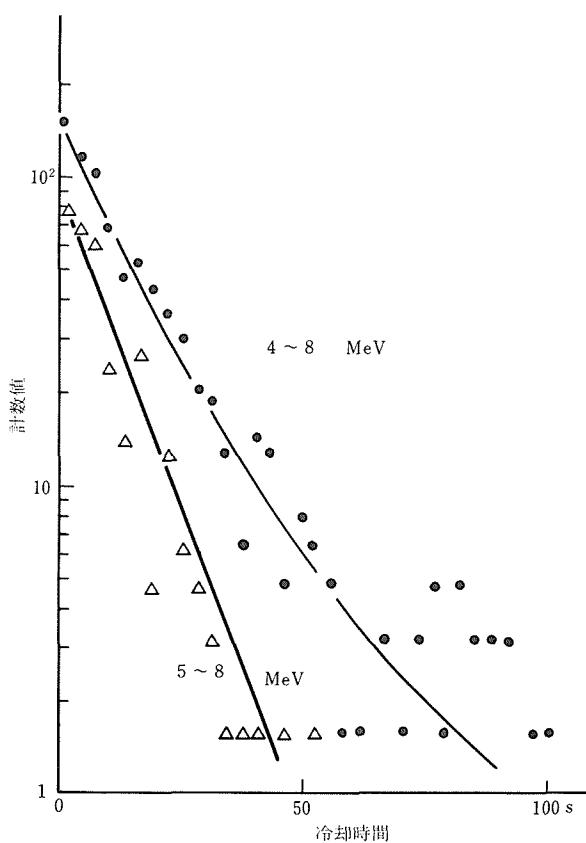


図1-2 14MeV中性子照射した金属セレンの $\gamma$ 線スペクトル  
照射時間：30s, 試料照射終了から測定開始まで：1.5s,  
測定時間：2s毎

### 1.3. アルミニウム末中の酸素定量法の研究

アルミニウム末の製造にはガス噴霧法<sup>7</sup>が主に用いられるが、噴霧ガスとして空気が用いられることが多いので相当部分が酸化しているものと考えられる。

アルミニウム中の酸素については、1.1.1)のような原因や酸化アルミニウムの高温での安定度が高い理由で常法で分析することは不可能であると考えられる。

アルミニウム中の酸素分析には化学的な方法<sup>7,8)</sup>、放射分析法も広く用いられそれには荷電粒子を用いる方法<sup>9~13)</sup>、高エネルギーの制動X線を用いる方法<sup>14~16)</sup>が用いられ、また14 MeV中性子放射化分析法<sup>17~21)</sup>での検討も多くみられる。

アルミニウム末のような粉体には14 MeV中性子放射法が最も適していると考えられる。

アルミニウムの14 MeV中性子照射によって図1-3に示すような $\gamma$ 線スペクトルが得られた。このスペクトルから明らかなように $^{27}\text{Mg}$ ,  $^{28}\text{Al}$ ,  $^{24}\text{Na}$ が生成し、特

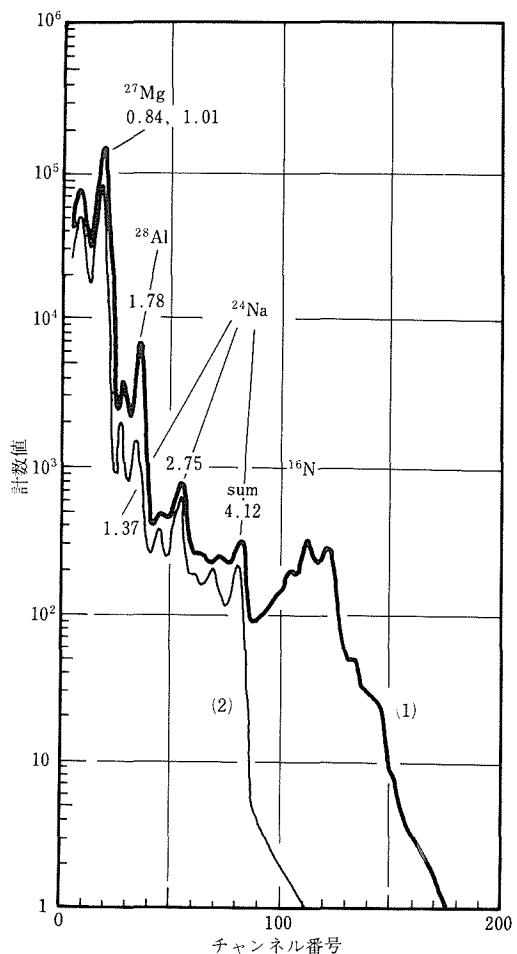


図1-3 14 MeV中性子照射したアルミニウムの $\gamma$ 線スペクトル  
照射時間：30s, 測定時間：30s,  
冷却時間：(1)1.5s, (2)300s  
14 MeV中性子束密度： $4.7 \times 10^8 \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

に短時間照射であるにもかかわらず無視できない量の $^{24}\text{Na}$ が生成することが知られた。 $^{24}\text{Na}$ は1.37および2.75 MeVの2本の $\gamma$ 線を放射するが、この $\gamma$ 線はカスケードで壊変するので測定の際に相手によって4.12 MeVの $\gamma$ 線として測定される可能性が大きく、 $^{16}\text{N}$ の測定を妨害することが推測される。このことは $\gamma$ 線の壊変曲線の解析によっても裏付けられ明らかに $^{24}\text{Na}$ が高エネルギー部まで影響していることがわかった図1-4, 1-5)。

この妨害を除くため、実際の分析操作の際には測定を2回おこない、2回目の計数値をバックグラウンドとして第1回目の計数値からさし引くこととし、満足な結果を得ることができた。

この酸素量はアルミニウムに対する酸素の固溶限界濃

度および表面吸着量から推定される量よりはるかに多いのでそのほとんどが酸化物として存在するものと考えられる。

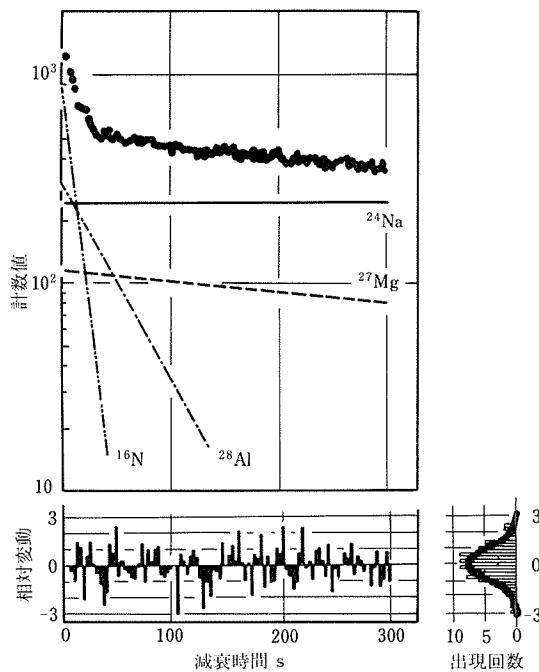


図1-4 14 MeV中性子照射したアルミニウムの $\gamma$ 線の計数値の減衰  
照射時間: 30 s, 測定時間: 各3 s,  
照射終了から測定開始までの時間: 1.5 s  
測定範囲: 1.0~8.0 MeV  
14 MeV中性子束密度:  $4.7 \times 10^8 \text{n cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

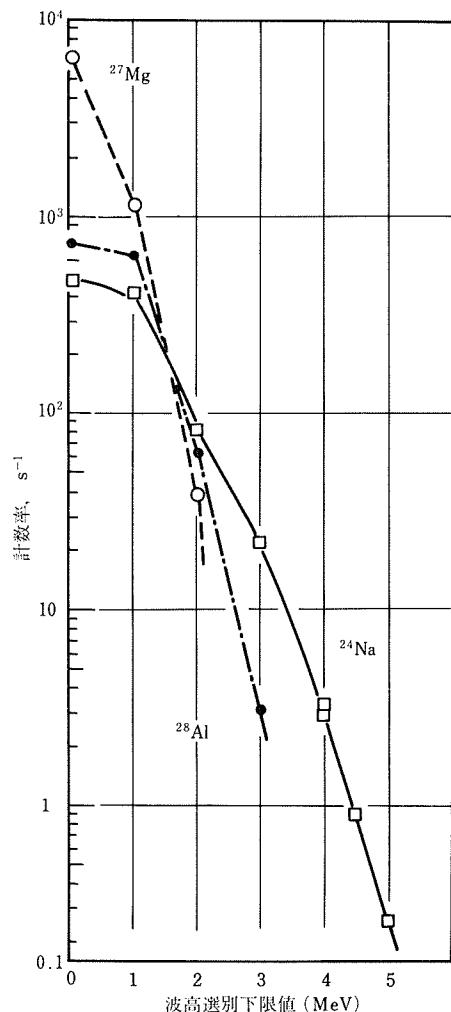


図1-5 14 MeV中性子照射でアルミニウムに生成する放射核種の計数率と波高選別の下限値との関係

表1-2 アルミニウム末の粒度と酸素濃度

分級した試料				
分級範囲 (タイラーメッシュ)	全体に対する割合 (%)	酸素濃度 (wt ppm)	標準偏差 (wt ppm)	変動係数 (%)
48~100	9.69	1640	95	5.8
100~150	13.56	1720	131	7.6
150~200	20.17	1740	38	2.2
200~270	9.84	1720	46	2.7
270~325	14.47	2140	120	5.6
325~400	32.27	2980	24	0.8

非分級試料				
実験値	2120	110	5.2	
上記から計算した値	2184	29	1.3	
三試料の平均値				

#### 1.4 モリブデン板上に CVD 法または PVD 法で形成させた炭化ケイ素または窒化ケイ素被膜中の酸素の定量

エネルギーの有効利用の上で熱効率を高める目的でタービン発電機などの温度が高くなり、そのため超耐熱材料を用いた金属材料の保護について注目が集められるようになつた。また核融合の研究の上でもこのような超耐熱材料による金属材料の保護が関心事となつてゐる。

これらの目的で研究されているものにケイ素系の耐熱材料があるが、これらは特に耐熱衝撃性の高い点が特徴である。しかし、その中に酸化ケイ素が存在するときはその能力が低下するとされ、その酸素濃度の正確な把握が必要である。

ケイ素系の材料についてはすでに 1.1.3) に述べたような問題がある。またこのような被膜中の酸素の分析法としては Auger 電子分光法<sup>22)</sup> が用いられているが絶対的な値を得ることはできない。

また剥離して真空融解法で分析する方法もおこなわれているが、被膜がうすいため十分量の試料をとることが困難であること、剥離の際に汚染する恐れの大きいことなどの理由であまり望ましいとはいえない。

このような被膜中の酸素分析については試料の照射時の位置の問題から、他の円柱状の試料に対して分析精度向上のために用いている外部標準法は使用できないので、いわゆる CR モニター法によって 14 MeV 中性子束密度の変動を補正した。

モリブデン板上に CVD 法で形成させた炭化ケイ素(図 1-6) および PVD 法で形成させた窒化ケイ素(図 1-7) 被膜の 14 MeV 中性子照射をおこなつた試料の  $\gamma$  線スペクトルは明らかに  $^{16}\text{O}(n, p)$  反応で生成した  $^{16}\text{N}$  の存在を示した。炭化ケイ素試料の場合には地のモリブデン板がうすいため、モリブデンから生成する放射性核種の存在は多量に生成する  $^{28}\text{Al}$  の  $\gamma$  線にかくれて明らかではない。窒化ケイ素試料の場合にはやや厚いためモリブデンによる放射性核種の存在が観察され、それと共に  $^{14}\text{N}(n, 2n)$  反応で生成する  $^{13}\text{N}$  の存在も見られる。

それぞれの試料について分析した結果、炭化ケイ素について約  $160 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、窒化ケイ素については約  $90 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  の結果を得た。炭化ケイ素は比較的被膜が厚かつたので剥離して真空融解法で分析可能な量の試料を採取でき、その結果 0.3% で 14 MeV 中性子放射化法で得られた結果から計算で求められた値とよく一致した。

#### 1.5 金属材料中の酸素分析法の諸条件を定めるための手法

酸素の 14 MeV 中性子放射化によって生成する  $^{16}\text{N}$  はそれから放射される  $\gamma$  線のエネルギーが極めて高く他に

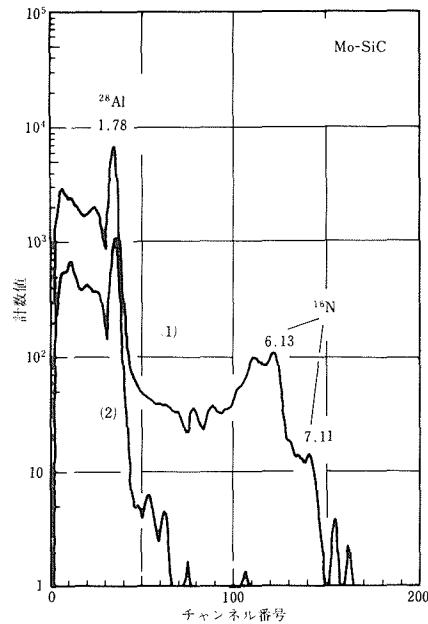


図 1-6 モリブデン板上に形成させた炭化ケイ素被膜の 14 MeV 中性子照射によって生成する放射性核種の  $\gamma$  線スペクトル  
照射時間: 30 s, 測定時間: 30 s  
冷却時間: (1) 1.5 s および (2) 300 s  
14 MeV 中性子束密度:  $4.7 \times 10^8 \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

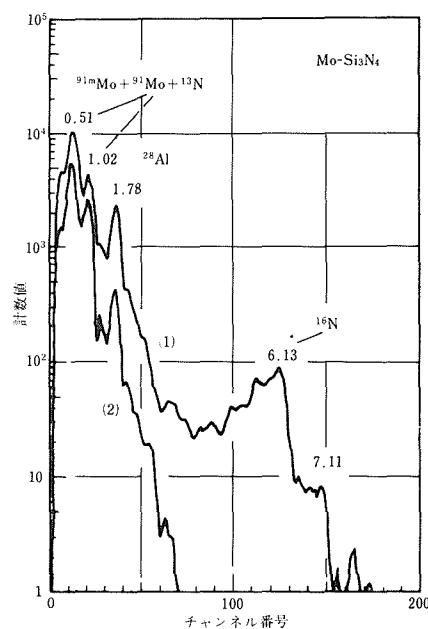


図 1-7 モリブデン板上に形成させた窒化ケイ素被膜の 14 MeV 中性子照射によって生成する放射性核種の  $\gamma$  線スペクトル  
実験条件は図 1-6 と同じ

あまり例がないので、他の元素から 14 MeV 中性子放射化によって生成する放射性核種からは比較的容易に区別することができる。

しかしながら、検出感度向上や精度向上のために<sup>16</sup>N の計数効率を上げる目的で大型の NaI(Tl) 放射線検出器、特に井戸型のものを用いる場合にはエネルギー分解能があまり良くなく、かつ時間分解能も良くないので予想放射性核種の核的な性質からは予期できぬような妨害を生ずることがあるので十分な検討が必要である。

今までの多くの経験から金属材料中の酸素分析については次の手順でいろいろの条件を決めるようにした。

### 1) $\gamma$ 線スペクトルの測定

全エネルギー領域すなわち<sup>16</sup>N の場合最高エネルギーの $\gamma$  線は約 8 MeV であるから、10 MeV 位までのエネルギー範囲をとれば十分である。この際、NaI(Tl) 検出器はエネルギー分解能は約 10% と推定されるから、マルチチャンネル PHA のチャンネル数は 200 チャンネル位で十分で、それより多いチャンネル数を使用してもあまり効果はない。試料と酸素だけの $\gamma$  線スペクトルを比較して、<sup>16</sup>N の $\gamma$  線のスペクトルに差があるかどうかを見る。差がある場合にはマトリックスから生成する放射性核種の影響によるものと考えられる。

### 2) $\gamma$ 線の壊変曲線の測定

壊変曲線を測定し、その解析によって適当な波高選別レベルを選ぶ。解析には予想される放射性核種を成分として最小二乗法を使用する。解析結果から計算した計算値と実験値の差と実験値の標準偏差との比の母集団の分散、歪、とがり、ずれを求める、それらが標準正規分布から理論的に求められた値と大差がない場合に正しい結果が得られたものとする。

マトリックスから生成する放射性核種が多量になる場合には偶然相和計数に原因する因子を考慮する必要がある。この場合には前記の母集団の値に傾向のある変動が観察される。

酸素定量の場合には波高選別の上限は 8.0 MeV と固定し下限を変えて測定をおこなうが、必要があれば上限もかえて狭いエネルギー範囲の壊変曲線をとる場合もある。

また反復照射をおこなって見掛けの計数値がどのようになるかによって妨害の有無を検討する方法があるが、この方法ではくりかえしのサイクルの時間によって影響が明らかになるものとならないものがある。一般にはこの方法で影響の現れるのは長寿命核種の場合で、短寿命核種の場合には全く影響の有無を明らかにすることはできない。

### 3) 検量線の作製

予想される酸素濃度になるように試料に酸化物またはショ糖のような化合物を添加して標準系列を作製する。

また対照標準系列として黒鉛末にショ糖を加えたものを作製する。この場合の問題は試料による<sup>16</sup>N の $\gamma$  線の自己吸収であるが、この現象は主に試料の密度に原因すると考えられる。

マトリックスの元素から比較的多量に長寿命核種を生成するときは反復照射によってその核種が蓄積されて思わぬ妨害を生ずることがある。このような場合には黒鉛末～ショ糖標準系列を用いて代用が可能かどうかを検討する。

## 2. $\alpha$ 粒子測定による 14 MeV 中性子束密度の測定

### 2. 1 研究目的

14 MeV 中性子を用いての分析において問題となることは 14 MeV 中性子束密度が比較的変動が大きいことがその一つである。その原因はこのような加速器の宿命的なものと、消耗するターゲットを使用するという二つがある。

この解決の目的にはいわゆる CR モニター方式<sup>23)</sup>で放射化の際の飽和係数を電気的に模倣して補正する方式が酸素分析の際には多く用いられている。

その外には 14 MeV 中性子発生と同時に $\alpha$  粒子が発生するのでその $\alpha$  粒子を測定して間接的に 14 MeV 中性子を測定する方式が考えられている。 $\alpha$  粒子は真空系外では測定することができないのでその検出器は真空系内に入れる必要があるが、従来この目的にはいろいろの検出器が用いられていたが<sup>24-30)</sup> いずれも割合に大型であったので位置的な制約が多かった。そのため重陽子ビームに対し 90° 方向の位置で使用されることが多かった(図 2-1, 2-2)。この方向に放射される $\alpha$  粒子エネルギーは重陽子加速電圧と関係なく一定である特徴を有しており、測定上は有利であるが、照射位置として多く選ばれる重陽子ビーム延長上に放射される 14 MeV 中性子とは何の関係もないこの 14 MeV 中性子を正確にモニターしているとはいえない。近年半導体の進歩に伴い検出部が小さくなつたので、取付けに制限が少なくなりこの 14 MeV 中性子と相關する可能性の大きい重陽子ビームに近い位置にとりつけることが可能になった<sup>31)</sup>。

すでにこの目的の市販の装置があるが(図 2-3-1)この装置を使用した経験から多くの問題点を含んでいることが明らかになった。即ちこの装置が測定した $\alpha$  粒子のスペクトルは(図 2-4-1)に示すよう二つのピークが観察された。ただしこの装置で測定を継続していくとピークが移動し極端なときは測定不能になることもあった。この現象は重陽子ビームの収束不良の場合に起りやすい。従ってこの現象は検出器保護に用いているタンタル板に重陽子ビームがあたって発生する熱輻射に原因するものと考えられる。

このような問題点を改善のため(図 2-3-2)のよ

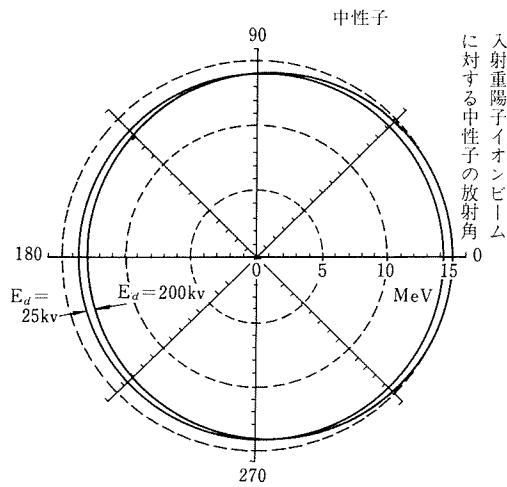
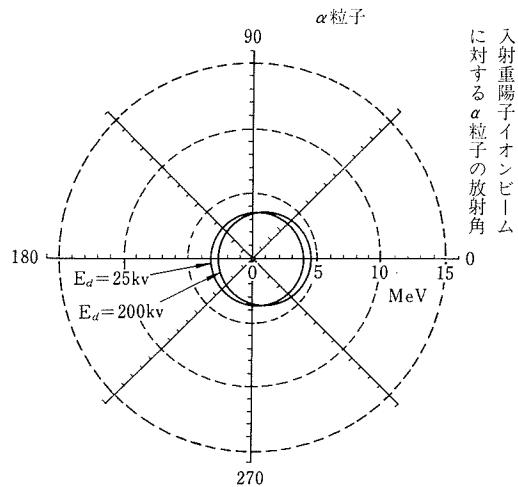
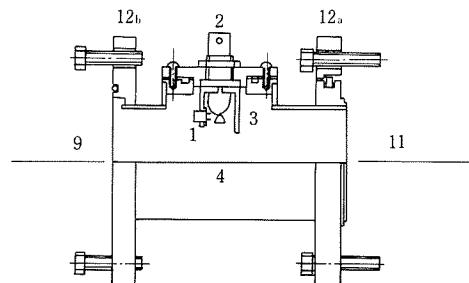
図2-1  ${}^3\text{H}(d, n){}^4\text{He}$  反応によって生ずる中性子のエネルギーの角度分布図2-2  ${}^3\text{H}(d, n){}^4\text{He}$  反応によって生ずるα粒子のエネルギーの角度分布

図2-3-1 市販のα粒子検出部

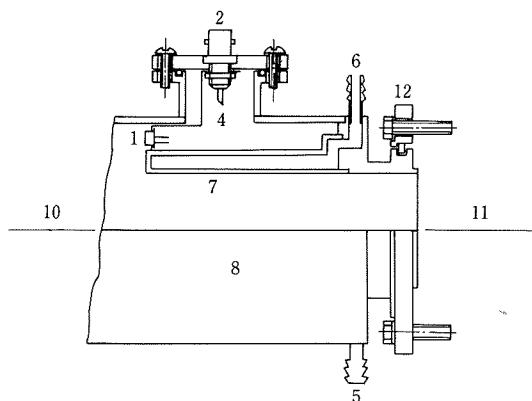


図2-3-2 改良したα粒子検出部

- |              |                 |
|--------------|-----------------|
| 1. α粒子検出用SSD | 7. SSD保護水冷ジャケット |
| 2. BNCコネクター  | 8. 延長管          |
| 3. タンタル板     | 9. 延長管接続部       |
| 4. ビームシールド   | 10. ターゲット部へ     |
| 5. 冷却水入口     | 11. 重陽子イオン発生部へ  |
| 6. 冷却水出口     | 12. 取付けフランジ     |

うな装置を作製して測定した。この装置は検出器の保護のため、真空系内に水冷ジャケットを取りつけ、それで検出器に熱影響が及ばないようにした。この装置の使用によって得られたα粒子スペクトルは(図2-4-2)に示されるもので長時間連続使用しても、また重陽子ビームの収束状況を変化させても変化は見られなかった。

この装置の性能を確かめるために、重陽子の加速電圧を変化させてα粒子スペクトルを測定した(図2-5)。その結果、重陽子加速電圧を上げることによってピークの位置の移動が見られた。このピーク位置の移動は計算で求めたα粒子エネルギーの変化<sup>32)</sup>とよく一致した(図2-6)。

実際に14 MeV 中性子放射化分析の際に補正に使用できるかどうかを確かめるため  ${}^{28}\text{Si}(n, p){}^{28}\text{Al}$  反応で生成する  ${}^{28}\text{Al}$  の計数値を補正して一定の値を与えるかどうかで確かめた。

まず14 MeV 中性子発生のための重陽子加速電圧、重陽子引き出し電圧、レンズ電圧を一定にしてターゲットの消耗だけが14 MeV 中性子束密度の変化の主因子となる場合について実験した。その結果は(図2-7)に示すように十分に良く補正できた。またこの場合には14 MeV 中性子束密度の変化の巾が約2と比較的小さいので、より大きな補正を必要とする場合の検討のために、重陽子加速電圧を変化させて実験した。この場合には14 MeV 中性子束密度の差すなわち補正係数の巾は約270倍になり、係数の大きいための標準偏差の大きさを考慮すれば十分に満足できる結果が得られた(図2-8)。

ただしこの場合には重陽子加速電圧を変えることによって重陽子ビームの収束状況が変化するので、重陽子引

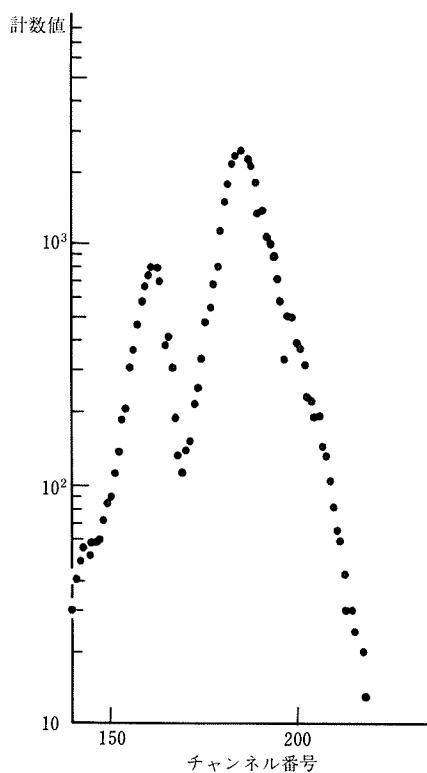


図 2-4-1 市販の装置で測定した  $\alpha$  粒子スペクトル

き出し電圧、レンズ電圧をかえて可能な限り良い条件を選んだが、前の実験条件に比較するとそのことに原因する計数値のバラツキの増大が見られるようと考えられる。

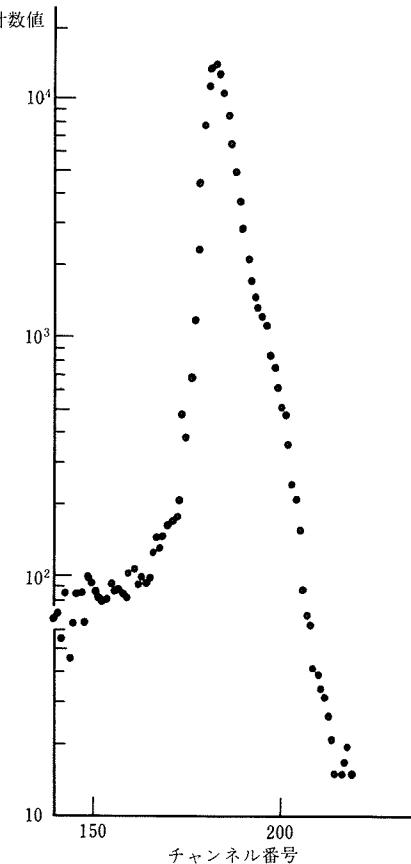


図 2-4-2 改良した装置で測定した  $\alpha$  粒子スペクトル

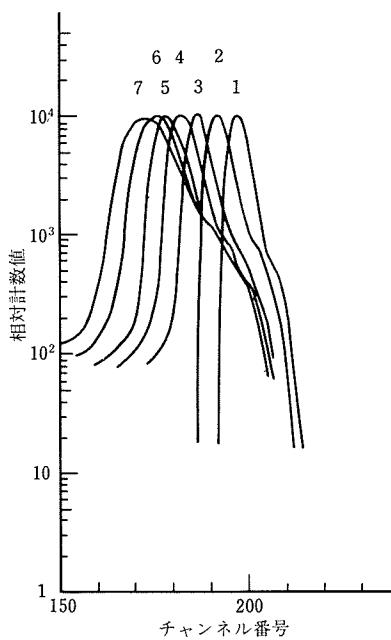


図 2-5 重陽子加速電圧と  $\alpha$  粒子スペクトルとの関係 1は 40 kV のスペクトル、後は 20 kV 每界圧

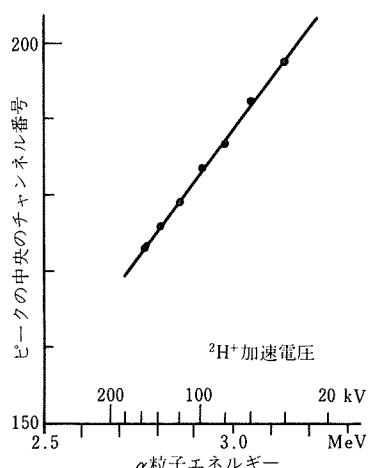


図 2-6 重陽子加速電圧と  $\alpha$  粒子スペクトルのピーク位置の関係

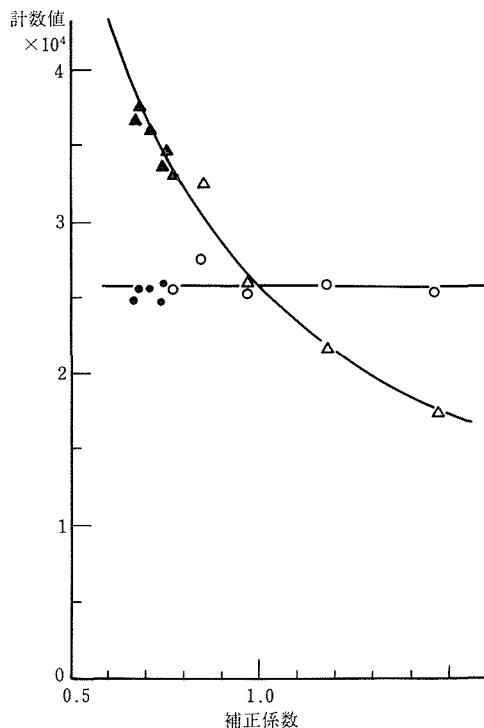


図 2-7 一定中性子発生条件下での $^{28}\text{Al}$  計数値の変化  
と補正後の $^{28}\text{Al}$  の計数値  
▲, △: 実験値  
●, ○: 補正值

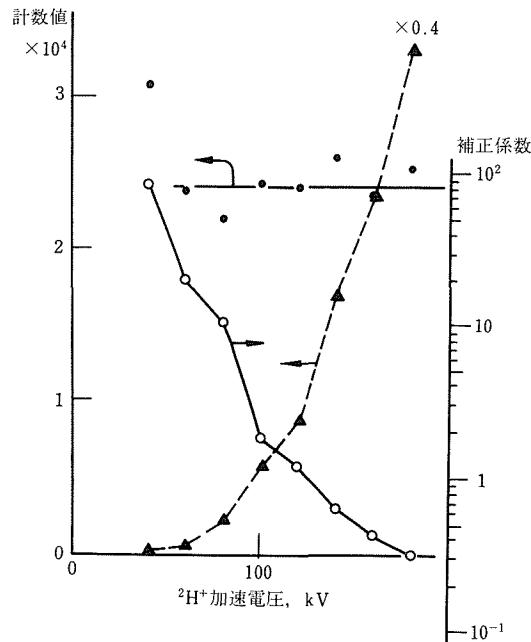


図 2-8 重陽子加速電圧を変化させた際の計数値,  
補正係数の変化と補正後の $^{28}\text{Al}$  の計数値

## 文 献

- 1) A. Vasko : Phys. Status Solidi : 8 (1965) K41; C. A. 62 (1965) 9783 f.
- 2) G. B. Abdullaev, S. I. Mekhtieva, G. A. Aliev and D. Sh. Abdinov : Phys. Status Solidi, 16 (1966) K31; C. A. 66 (1976) 51939h.
- 3) E. Schuster and K. Wohlleben : Z. Anal. Chem., 245 (1969) 239.
- 4) J. Gosset and Ch. Engelmann : Radiochem. Radioanal. Letters, 13 (1973) 29.
- 5) H. Gobrecht, P. Braetter, G. Willers, and S. Baum: J. Radionatl. Chem., 5 (1970) 271.
- 6) A. Kersting and R. Boring: Z. Anal. Chem., 259 (1972) 16.
- 7) R. Dufek and L. Kopa: Hutton Listy, 14 (1959), 620; C. A., 58 (1963), 7364 c.
- 8) H. Lepetit: Thesis, 1965; Nuclear Sci. Abs., 20 (1966), 476, No. 3878.
- 9) S. S. Markowitz and J. D. Mahony: Anal. Chem., 34 (1962), 329.
- 10) P. Albert, M. Deyris and G. Revel: Compt. Rend., Ser. C262 (1966), 1774.
- 11) M. Deyris and P. Albert: Compt. Rend., Ser. C262 (1966), 1675.
- 12) H. J. Born and P. Wilkniss: Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes, 10 (1961), 133.
- 13) J. J. M. de Goeij and J. P. W. Hautman: Proc. 1965 Intern. Conf. on Modern Trends in Activation Analysis, Texas A and M College, (1965), p. 372.
- 14) R. Basile, J. Huré, P. Léveque and C. Schulh: Compt. Rend., 239 (1954), 422.
- 15) P. Albert, C. E. Engelmann, S. May and J. Petit: Compt. Rend., 254 (1962), 119.
- 16) M. Kobayashi, S. Maeda, T. Sawai and S. Nagatsuka: Radioisotopes, 13 (1964), 1.
- 17) G. Aubouin, P. Guazzoni and J. Laverlochere: CEA-2358, pp. 25, 1963; Nuclear Sci. Abs., 18 (1964), 1339, No. 9966.
- 18) 藤井, 高田, 武藤: 分析化学, 15 (1966), 1239.
- 19) D. Gibbons, G. Olive, P. Sevier and J. E. Deutschman: J. Inst. Metals, 95 (1967), 280.
- 20) D. Brune and K. Jirkow: J. Radioanal. Chem., 2 (1969), 49.
- 21) F. Dugain, M. Andre and A. Speecke: Radiochem. Radioanal. Letters, 4 (1970), 35.
- 22) P. H. Holloway and H. J. Stein: Solid-State Sci. Tech., 123 (1976) 723.
- 23) I. Fujii, H. Muto, K. Ogawa and A. Tanj: 日本原子力学  
会誌, 5 (1963), 455. (英文)

- 24) M. E. Battat, F. L. Ribe : *Phys. Rev.*, 89(1953), 80.
- 25) A. V. Cohen, P. H. White : *Nucl. Phys.*, 1(1956), 73.
- 26) A. V. Cohen, S. B. Hyder, P. H. White : *ibid.*, 1(1956), 278.
- 27) J. P. Connor : *Phys. Rev.*, 109(1958), 1268.
- 28) S. Yasumi : *J. Phys. Soc. Japan*, 12(1957), 443.
- 29) E. Remy, K. Winter : *Nuovo Cimento*, 9(1958), 664.
- 30) W. E. Kreger, B. D. Kern : *Phys. Rev.*, 113(1959), 890.
- 31) D. Crumpton, A. J. Cox, P. N. Cooper, P. E. Francis, S. E. Hunt : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31(1969), 1.
- 32) J. B. Marion, F. C. Young : "Nuclear Reaction Analysis", North Holland, Amsterdam(1968)

### 研究発表

- (口頭)
  - 1. 14 MeV 中性子放射化法によるセレン中の酸素の定量  
千葉, 安藤 : 第13回理工学における同位元素研究発表会, 1976.7.1
  - 2. 14 MeV 中性子放射化法によるケイ素系耐熱材料中の酸素の分析  
千葉, 安藤 : 日本分析化学会第27年会, 1978.10.11  
(誌上)
  - 1.  $\alpha$  粒子計数法による 14 MeV 中性子強度の測定  
千葉 : *Radioisotopes*, 27(1978), 652.
  - 2. 14 MeV 中性子放射化分析法によるアルミニウム中の酸素の定量  
千葉, 安藤 : 日本金属学会誌, 43(1979), 1203.

# 鋳鉄の金型铸造法に関する研究

金属加工研究部

菊地政郎, 生井 亨, 宮田征一郎\*

大沢嘉昭

昭和50年度～昭和52年度

\* (株)富士工業所

## 要 約

本研究着手時、鋳鉄工場における最大の課題は公害と環境問題の解決であった。工場内外における騒音、振動、粉じん、臭気、排水及び産業廃棄物とう早急に解決せねばならない難問題が山積していた。当時は、緊急対応策として鋳鉄の製造行程、すなわち従来の公害発生源はそのままで、とにかく早急に問題を解決するため関連公害対策機器の研究開発に主たる努力がはらわれていた。

これに対して当研究者らは、現状はどうであれ、鋳鉄工場における公害の発生の根源は、鋳型を作るために使用している砂と各種粘結剤にあり、これらをつかわない鋳型製造法を研究開発しなければ根本的な解決にはならないと結論し、公害の発生しないこれからの鋳造法について種々検討した結果、鋳鉄の金型铸造法の開発に着手することとした。

この鋳鉄の金型铸造法は全く新しいプロセスと云うものではなく、当該技術研究者間では良く知られていた。これ迄このプロセスが利用されなかつた最大の難点は、鋳型材料に鋳鉄あるいは鋼を使うため鋳込んだ鋳鉄の凝固速度が、従来の砂鋳型と比較して著しく早く、その結果としてチル生成という切削不能な非常に硬い部分が生成し材質的欠陥が発生することと、金型の加熱一冷却による変形とクレージング割れ、すなわち金型の寿命が問題であった。

そこで本研究ではこれらの諸問題を解決するため、まずチル生成防止には、誘導炉溶解による銑鉄の迅速溶解法及び銑鉄接種法を開発し、34°Cの塗型無し温流水冷却銅板上でもチル生成を防止し共晶黒鉛ねずみ鋳鉄を得ることに成功した。ついで、金型については金型を水冷し金型の温度上昇を抑え、さらに金型材料を複合させ溶銑の触れる面には鋳鉄を、その裏材には強力な鋼材を複合組み合せるとか、あるいは溶湯に触れる面にはスリットの切り込みを入れるなどの方法を開発し目的を達成した。

以上の研究により誘導溶解炉と原料の一部に銑鉄を使用することにより共晶黒鉛ねずみ鋳鉄の製造法並びに変形の少ない、かつ寿命の長い金型铸造法の技術基盤を研究室規模において確立することができた。

なお本開発技術の実用化には原料銑鉄のコストが非常に変動し、鋼屑より著しく高価になりやすいこと、金型製造のハードの部分は解決したけれども、現状ではノウ・ハウが確立されていないことなどが難点となっている。

## 1. 溶解法に関する研究

### 1. 1 緒 言

本研究者らはこれまでに鋳鉄のチル生成に及ぼす溶解温度、溶解速度並びに銑鉄接種の影響などを検討し、チル抑制に対して溶解温度は低いほうが、そして溶解速度は高いほうがより効果的であることを明らかにし、さらに銑鉄接種の併用により無チルの共晶黒鉛ねずみ鋳鉄が得られることを報告<sup>1)～5)</sup> した。今回は、チル抑制に及ぼす接種用銑鉄中のいおう及び炭素の量並びに一般的チル抑制接種剤であるCa-Si合金の併用接種の効果を調べた。

### 1. 2 実験方法

#### 1. 2. 1 銑鉄接種材の溶製

銑鉄接種材中のいおう量のチル生成に及ぼす影響を調べるため、表1の化学組成の銑鉄（球状黒鉛鋳鉄用銑鉄を500 kg 携動とりべで脱硫したもの）各5 kgを10 kg用高周波溶解炉中でアルミナ質るつば中で1,450 °Cに溶解し、あらかじめ計量した硫化鉄を添加した。そして、0.0033～0.098 % Sまでの接種材（以後、中炭素銑鉄系接種材という）と、これとほぼ同じ化学組成の接種材を電解鉄に加炭、加けい、加硫して溶製したもの（以後、中炭素合成系接種材という）を準備した。

表1 原料鉄鉄の化学組成 (%)

C	Si	Mn	P	S
3.62	2.10	0.12	0.083	0.0033

次に鉄鉄接種材中の炭素量がチル生成に及ぼす影響を調べるために、同様の条件で鉄鉄各8kgをマグネシア質のつば中で約1800°Cに溶解し、電極黒鉛で加炭し、その後黒鉛片の浮上偏析を防止するため、るつばを炉から引き上げ空冷し、凝固後これを縦割りにして使用した。この場合にも、鉄鉄系（以後、高炭素鉄鉄系接種材という）と電解鉄系（以後、高炭素合成系接種材という）の接種材を溶製した。

### 1.2.2 溶解及びチル試験法

ここでも、表1の鉄鉄を原料鉄鉄とした。これの各2.5kgを前述の10kg用高周波炉でアルミナ質のつば中で溶解した。これの溶製条件を図1に示す。まず平均の昇温溶

接種方法 溶製速度	溶製速度											
	a	b	c	b	c	b	c	b	c	b	c	b
じん速												
緩徐												
溶製材, S%	0.0033	0.0007	0.0009	0.0026	0.0098							

写真1 中炭素鉄鉄系接種材中のいおう量がチル生成に及ぼす影響。

(a : 無接種, b : 鉄鉄接種, c : b+Ca-Si接種)

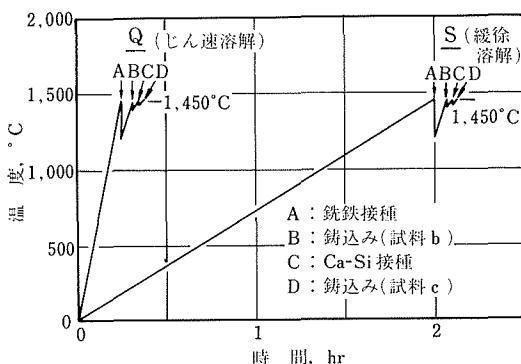


図1 試料の溶製条件

解速度は、実用の誘導溶解炉の溶解速度をある程度考慮に入れ、炉の入力（目標溶解温度に達するまで一定）を変えて125°C/min（じん速溶解、以後Qと示す）と12°C/min（緩徐溶解、以後Sと示す）にした。溶解温度が目標の1450°Cに達したとき、接種材各1.0kgで接種し、チル試験用CO<sub>2</sub>型（日本鉄物協会鉄溶湯迅速試験法—板チルC-3、約300g）、化学分析用金型（6φ×125mm）に鉄込んだ。これに続いて残湯に0.4%のCa-Si接種剤を接種し、鉄鉄接種と同様に各鋳型に鉄込んだ。なおチル試験には34°Cの温流水で冷却した水冷銅板を使った。

### 1.3 実験結果と考察

#### 1.3.1 中炭素鉄鉄系接種材中のいおう量の影響

チル試験片の破面を写真1に示す。チル深さを全体的に見ると、じん速溶解のほうが緩徐溶解よりも著しく少なく、あるものでは無チルである。とくに原料鉄鉄をじん速溶解しただけのもの、及びこれに鉄鉄接種したもの

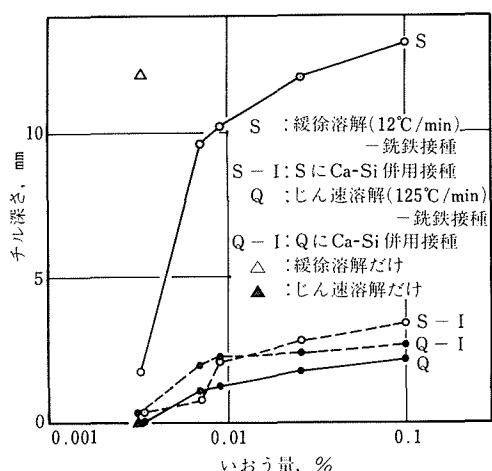


図2 中炭素鉄鉄系接種材のいおう量、平均昇温速度とチル深さとの関係

では無チルである。これはすでに報告<sup>1)~5)</sup>したように溶解速度の影響が大きいことを示す。接種材中のいおう量とチル深さとの関係を表2、図2に示す。

まず、表2の溶製接種材の化学組成はほぼ目標値どおりで、炭素及びけい素の量はいずれも一定であり、いおう量だけが変えられている。このほか問題となるのは各チル試験片の炭素量の違いであるが、これはじん速溶解、緩徐溶解のいずれでも、その系列内では炭素量の変化は少なく、チル生成に及ぼす炭素量の違いの影響は無視し

表2 実験結果 I-A (中炭素銑鉄系接種材中のいおう量の影響)

試料 No.	溶解 Q:迅速 S:緩徐	接種 a:無 b:銑鉄 c:b+Ca-Si	チル 深さ (mm)	化学組成 (%)					接種材 化学組成 (%)		
				C	Si	Mn	P	S	C Si S	$\bar{X}$ $\sigma$	
D-4	Q	a	0	3.82	2.05			0.006	3.62 2.10 0.0033	C 3.66 0.091	
		b	0								
		c	0.4								
	S	a	12.0	3.55	1.95	0.14	0.079	0.007			
		b	1.8								
		c	0.4								
76-14	Q	b	1.1	3.74	1.98			0.007	3.59 1.92 0.007		
		c	2.0								
	S	b	9.6	3.46	1.99	0.13	0.082	0.007			
		c	0.8								
76-15	Q	b	1.3	3.72	1.99			0.007	3.63 1.93 0.009	Si 1.98 0.071	
		c	2.3								
	S	b	10.2	3.50	1.99	0.15	0.080	0.008			
		c	2.1	3.35	2.14	0.13	0.080	0.006			
76-16	Q	b	1.8	3.80	1.98			0.013	3.62 1.92 0.026		
		c	2.4								
	S	b	11.9	3.50	1.97	0.12	0.083	0.011			
		c	2.8								
76-16B	Q	b	2.2	3.80	1.99			0.033	3.84 2.01 0.098		
		c	2.7								
	S	b	13.1	3.49	2.05	0.13	0.082	0.033			
		c	3.4								

得ると思われる。けれどもじん速、緩徐溶解両系列試料の比較では、炭素量は後者のほうが0.3%前後少ない。これは、昇温溶解中に燃焼したものと思われ、実験上やむを得ないが、両者のチル量を比較するうえでは考慮の必要がある。この点を考えに入れた上で、図2の接種材中のいおう量とチル深さとの関係をみると緩徐溶解では、いずれもチル深さが大きく、いおう量の影響は大きい。これに対してじん速溶解では、いずれもチル生成量ははるかに少なく、いおう量の影響は少ないといえよう。

以上は全体的なチル・レベルの比較であるがじん速、緩徐溶解のいずれもいおう量が増すとチル量が増える傾向は両者に共通している。ただ、じん速溶解ではいおう量の増加によるチル量の増加はあまり大きくなりが、緩徐溶解でははるかに大きい。以上の結果は両系列試料における炭素量の違いでは説明しにくく、やはり接種材中のいおう量並びに溶解速度の影響を考えたい。さらに緩徐溶解では、いおうレベルとチル深さとの間には密接な関係がある。すなわち、いおうレベルが $10^{-3}$ %程度ではチル深さは少ないが、 $10^{-2}$ %以上ではチル深さは飛躍的

に上昇する。

さらに、併用Ca-Si接種のチル生成防止効果は緩徐溶解で著しい。とくにチル深さの大きくなるいおう量の高い接種材を使った場合に、チル深さの減少が大きい。これに対してじん速溶解では、Ca-Si接種の併用により、わずかではあるが、いずれもチル深さは増加した。これは、じん速溶解一銑鉄接種のチル抑制効果を、Ca-Si接種がわずかではあるが減少させたことで、溶解条件によっては通常の接種処理が期待どおりの効果を及ぼさない場合があることの一例といえよう。

以上の結果は、チル抑制にはじん速溶解一銑鉄接種することが最も効果的であり、これにCa-Siを併用接種しても効果はない。さらに緩徐溶解では、接種用銑鉄材中のいおうレベルが $10^{-3}$ %程度であればチル深さは少ないが、およそ $10^{-2}$ %以上のいおうレベルではチル深さは著しく大きくなる。けれどもこの場合にはCa-Si合金の併用接種の効果は大きく、チル深さは著しく減少するといえる。

### 1.3.2 中炭素合成系接種材中のいおう量の影響

表3 実験結果 I-B (中炭素合成系接種材中のいおう量の影響)

試料 No.	溶解 Q: 迅速 S: 緩徐	接種 b: 銑鉄 c: b+Ca-Si	チル 深さ (mm)	化学組成 (%)					接種材 化学組成 (%)	
				C	Si	Mn	P	S	C Si S	$\bar{X}$ $\sigma$
76-17	Q	b	1.6	3.78	1.99			0.008	3.66	C
		c	1.3						1.85	
	S	b	10.7	3.52	2.02	0.10	0.059	0.008	0.009	3.64
		c	1.3						0.016	
76-18	Q	b	1.8	3.75	2.01			0.010	3.60	0.054
		c	1.4						1.98	
	S	b	11.6	3.49	2.03	0.099	0.059	0.010	0.016	Si
		c	1.7						0.10	
76-19	Q	b	5.0	3.76	1.99			0.033	3.67	1.91
		c	3.3						1.90	
	S	b	13.7	3.54	2.00	0.11	0.059	0.031	0.10	0.003
		c	3.0							

は小さいといえよう。

表3に各試料の化学組成とチル深さなどを示した。接種材の化学組成は、炭素量、けい素量いずれも共にほぼ一定で、いおう量だけが0.009~0.10%に変えられている。これは、目標値に適合する。また、じん速溶解、緩徐溶解両系列試料の炭素量の差は、表2の銑鉄系接種材の場合よりも幾分少なく、前者では0.3%前後であったが、ここでは0.25%前後である。これは、合成系接種材を使った溶湯のほうが、炭素はいくらか燃えにくかったといえよう。

図3の接種材中のいおう量とチル深さとの関係は、図

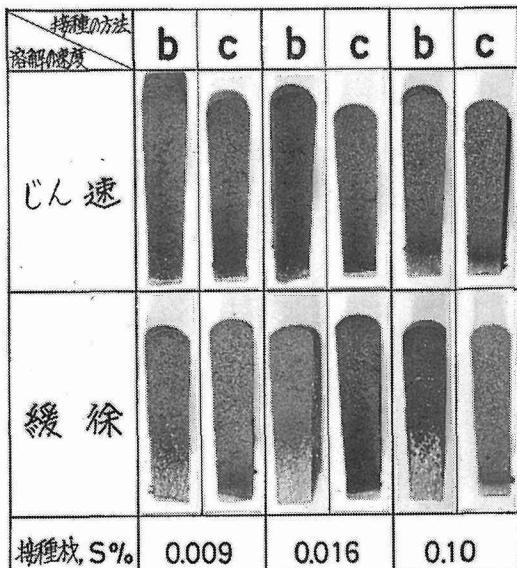


写真2 中炭素合成系接種材中のいおう量がチル生成に及ぼす影響 (b: 銑鉄接種, c: b+Ca-Si 接種)

チル生成の状態を写真2に示す。ここでも、写真1の銑鉄系接種材と同様の傾向がみられるが、ここでは無チルのものはない。このことから、電解鉄から合成した接種材は、銑鉄から溶製した接種材よりも、黒鉛核生成能

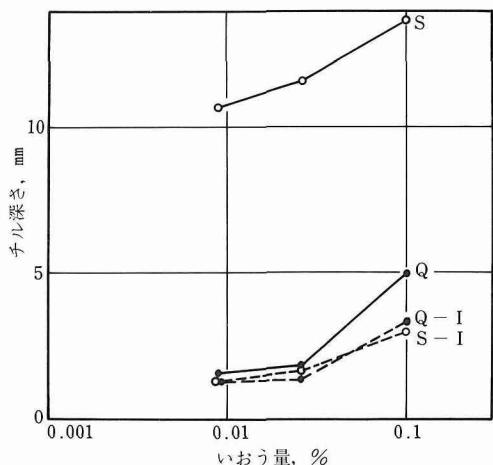


図3 中炭素合成系接種材のいおう量、平均昇温速度とチル深さとの関係

表4 実験結果 II-A (高炭素銑鉄系接種材中の炭素量の影響)

試 料 No.	溶 解 Q:迅速 S:緩徐	接 種 b:銑鉄 c:b+Ca-Si	チ ル 深 さ (mm)	化 学 組 成 (%)					接種材 化学組成 (%) C Si S
				C	Si	Mn	P	S	
76-7	Q	b	0.5	4.25	2.01			0.014	4.66
		c	0.6						2.05
	S	b	4.0	3.87	2.03	0.14	0.085	0.014	0.016
		c	1.0						
76-2	Q	b	0	4.32	2.03			0.006	4.98
		c	0						2.06
	S	b	1.3	4.08	2.02	0.13	0.087	0.007	0.004
		c	0.5						
76-6	Q	b	0.3	4.27	1.96			0.007	5.18
		c	0.3						2.05
	S	b	3.1	4.21	2.00	0.14	0.086	0.007	0.009
		c	0.7	4.08	2.17	0.15	0.085	0.006	

2の銑鉄系の場合とほぼ同じであるが、ここでは全体的にややチル・レベルが高いこと、無チルのものが無いこと、並びにじん速溶解-銑鉄接種したもののCa-Si接種を併用するとわずかではあるがチル深さが減少することなどが、銑鉄系接種材使用の場合とは異なる。これは、合成系では銑鉄系ほどの黒鉛核生成能がなく、全体的にチル生成量が大きくなつたのであり、じん速溶解-銑鉄接種によってもある程度のチル深さが残る場合には、Ca-Si併用接種の効果を期待できる。

### 1.3.3 銑鉄系接種材中の炭素量の影響

まず、高炭素銑鉄系接種材中の炭素量の影響を表4に示す。チル低さは全体的に低レベルにあり、無チルのものもある。銑鉄接種がチル抑制に及ぼす効果は、じん速溶解のほうが緩徐溶解よりも優れている。Ca-Si併用接種の効果は緩徐溶解の場合に大きく、じん速溶解では認められない。以上の傾向は、これまでと同じである。

接種材中の炭素量の影響をより広く検討するため、一応接種材中のいおう量の影響を無視し、表2の結果を加えて、炭素量とチル深さとの関係を検討したのが図4である。この場合、接種材中の炭素量が高いと、これで接種した試験溶湯の炭素量が増加するという影響を考慮に入れても、接種材中の炭素量がチル抑制に及ぼす効果は大きい。接種材中の炭素量の影響は、とくに緩徐溶解に大きく、じん速溶解では小さい。また接種材中の炭素量が5.0%程度よりも高いと、溶解速度のチル生成に及ぼす影響は小さい。逆にいえば、接種材中の炭素量がおよそ5%以上であれば、どんな溶解速度でもチル生成は少ないといえよう。

また、溶解速度の違いが各試料の炭素量に及ぼす影響

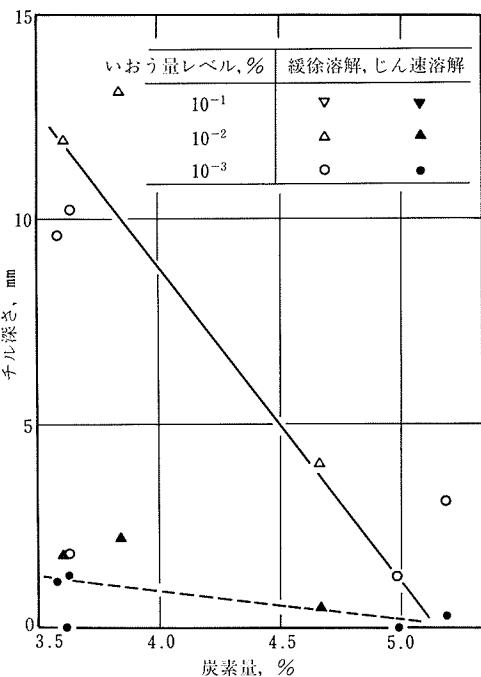


図4 銑鉄系接種材の炭素量、平均昇温速度とチル深さとの関係

は、表4のよう、緩徐溶解のほうがおよそ0.25%前後少ないが、この程度では、炭素量の差による影響はほとんどないと考えられる。ただし、じん速溶解した場合には、図4のよう、中・高両炭素量においていずれも無チルの点があるのが特徴的である。

表5 実験結果II-B (高炭素合成系接種材中の炭素量の影響)

試料 No.	溶解	接種	チル 深さ (mm)	化学組成 (%)					接種材 化学組成 (%)
				C	Si	Mn	P	S	
76-9	Q:迅速 S:緩徐	b:銑鉄 c:b+Ca-Si	0.4	4.14	2.15			0.015	3.89
		c	0.3						2.58
	S	b	3.9	3.95	2.17	0.10	0.068	0.013	0.004
		c	2.8						
76-4	Q	b	0.2	4.30	2.18	0.12	0.068	0.005	4.33
		c	0.2	4.20	2.34	0.11	0.068	0.004	2.55
	S	b	3.7	3.99	2.17	0.10	0.067	0.005	0.004
		c	2.6						
76-12	Q	b	0	4.32	2.03	0.12	0.070	0.006	4.47
		c	0	4.20	2.22	0.11	0.072	0.004	2.02
	S	b	2.1	3.98	2.02	0.098	0.068	0.006	0.004
		c	0.6						
76-8	Q	b	1.7	4.26	2.24			0.006	4.58
		c	1.3						2.76
	S	b	4.1	4.10	2.24	0.10	0.068	0.007	0.006
		c	3.4						

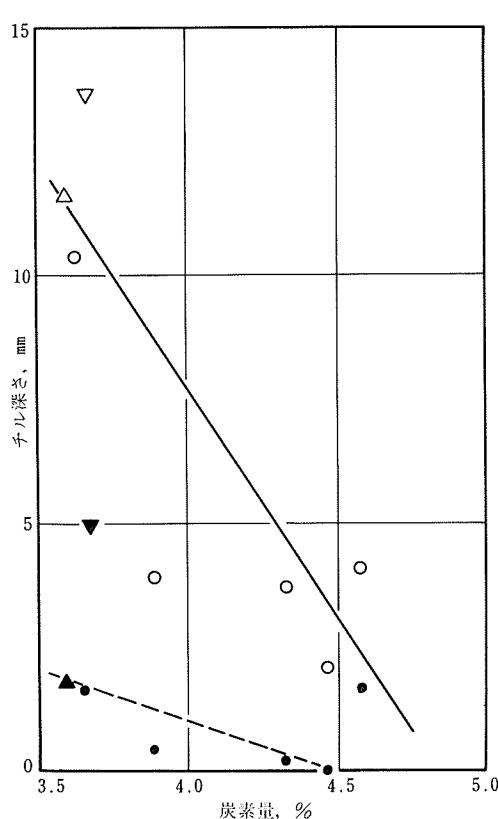


図5 合成系接種材の炭素量、平均昇温速度とチル深さとの関係。(図中の記号は図4と共通)

## 1.3.4 合成系接種材中の炭素量の影響

表5に示すとおり、この系の接種材の炭素量は表4の銑鉄系より少ないが、いおう量は $10^{-3}\%$ の低レベルに一定している。これは、銑鉄系、合成系いずれにも共通で、接種材のいおう量は1点を除いて $10^{-3}\%$ の低レベルにある。これは、接種材の溶製温度が高く、かつけい素量が2%前後あるため、いおうは、おそらく $\text{SiS}_2$ <sup>6)</sup>(溶融点1,090°C、沸騰点1,130°C)などの形で系外に出てしまうためと考えられる。

いずれにしても、この系列試料のチル生成傾向は表4の高炭素銑鉄系と同様で、ここでもじん速溶解には、無チルが1点あるが、緩徐溶解にはない。

ここでも、表3の中炭素合成系接種材を使用した結果を加えて、接種材中の炭素量とチル深さとの関係を調べた。これを図5に示す。この場合にも、接種材中の炭素量がチル深さに及ぼす影響は大きい。とくに緩徐溶解では、炭素量が増すとチル深さは著しく減少する。これは、銑鉄接種により各試料の炭素量が増加したことが主原因とは考えにくい。やはり、溶解速度などが溶湯の黒鉛核生成能に大きく影響したものと考えたい。

## 1.3.5 銑鉄接種のチル抑制効果の原因

銑鉄接種がねずみ鉄のチル抑制に著しい効果のあることは、これまでの研究結果から明らかである。この原因としては、現在次のことが考えられる。

まず、銑鉄接種処理の特徴から考えたい。これは、通常の接種に比較して、(1)添加量が非常に多い; (2)原料銑鉄そのものを接種材として使用すれば、溶銑の化学組成

は全く変わらない; (3)この場合には、銑鉄接種というよりも銑鉄の後期添加というほうが解りやすい、等のことである。

ただし、銑鉄中の金属元素に直接の接種効果があるとは考えにくい。したがって、接種材中のチル抑制有効物質のパーセントは非常に少ないと考えられる。では、その主体は何かということになるが、それは、以下の理由により銑鉄中の片状黒鉛と推測される。

銑鉄接種をする場合、原料銑鉄をじん速溶解すれば、チル深さは緩徐溶解に比較して著しく少ないと実験結果から、原料銑鉄中の片状黒鉛の一部分は未溶解のまま残るか、あるいは適当な大きさの、いわゆる尾崎らのいう炭素の微小集合体<sup>2)</sup>として分散して存在し、それが核になったと考えれば、一応納得できよう。この考え方では、銑鉄中の片状黒鉛の溶解速度が問題である。溶けはじめから溶解までの銑鉄を水冷して顕微鏡観察<sup>3)</sup>した結果では、黒鉛片はかなりの速さで溶解した。ただし、450°C/min の溶解速度で 1,350°C に溶解したのち、水冷却したものには未溶解黒鉛が認められた。

以上は、接種用銑鉄中の炭素量が増すとチル深さは減少する、という実験結果とも一致する。

以上のはかに、可能性としてはもう一つ考えられる。それは、銑鉄中の片状黒鉛が生成したとき黒鉛核となつた物質の存在である。それが何であるかは証明できないが、溶銑中の SiO<sub>2</sub> などの非金属介在物質が核になるとされる考え方、大いにありそうである。これは、考え方としては納得できよう。

また、すでに報告<sup>1,2)</sup>したとおり、溶解温度の影響も大きく、チルは低温溶解ほど出ない。さらに、じん速溶解したほうが、チルは現れない。このことは、上記二つの推測に同時にあてはまるので、銑鉄を低温にじん速溶解したほうがチルが出ないことは、実験的にも理論的にも妥当といえよう。

#### 1.4 結 言

銑鉄のチル抑制に及ぼす銑鉄接種の効果について研究し、これまでの結果に次の結論を加えることができた。

- 接種用銑鉄中のいおう量の少ないほうが、チル生成は少ない。とくに、10<sup>-3</sup>% レベルの場合に効果的である。
- 接種用銑鉄中の炭素量が多いほど、チル生成は少ない。とくに 5% 前後あれば、じん速、緩徐のいずれの溶解速度でも、チルは少ない。
- じん速溶解し、銑鉄接種したもののチル・レベルは低い。けれども、これに Ca-Si 合金を併用接種しても効果は期待できない。
- 緩徐溶解し、銑鉄接種したもののチル・レベルは高い。けれども、これに及ぼす Ca-Si 併用接種の効果は大きい。

## 2. 金型に関する研究

### 2.1 緒 言

本研究者らは、銑鉄铸造用金型の熱変形現象について研究し、前報<sup>8)</sup>では、金型材の常温強度の低いほうが、同じ材質であれば表面部に切込みをつけた、すなわち表面部の強度を低くしたもののが変形は少くなることを報告した。本研究ではさらに、金型表面の強度が金型の変形に及ぼす影響を知る目的で、機械的強度の異なる 4 種類の材料を選び、その表面を片状黒鉛鉄で鉄包むことにより表裏で材質の異なる試片を調整して、その試片の熱変形試験を行った。そして試片の表裏の材料の組み合わせ及びその厚さの比が変形挙動に及ぼす影響について研究した。

### 2.2 実験方法

まず、鉄包み試料の作製は次のとくにした。SK5, SIOC, FCD40 及び FC25 の 4 種類の鉄包まれる材料は、30mm × 120mm × 10mm の板に機械加工され、鉄包みが良好に行われるよう表面に無電解ニッケル・メッキが施された。図 6 は、鉄包み用鉄型の形状を示す。鉄型は、CO<sub>2</sub> 型で作製され、被鉄包み材が挿入されてから電気炉中で

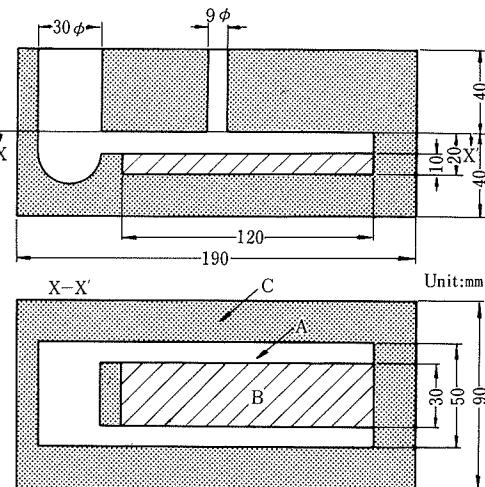


図 6 鉄包み用鉄型の形状

A : 鉄包み材, B : 被鉄包み材  
C : CO<sub>2</sub> 型

600°C まで昇温予熱された。銑鉄 (4.0% C, 1.7% Si) を高周波炉で溶解し、1500°C で上記の鉄型に注湯して鉄包みを行った。

変形試験：試験用金型の構成を図 7 に示す。試料の幅は 20mm、厚さは 10mm 一定とし、表面鉄包み材の厚さを 0, 3, 5 mm の 3 通りに変化させた。

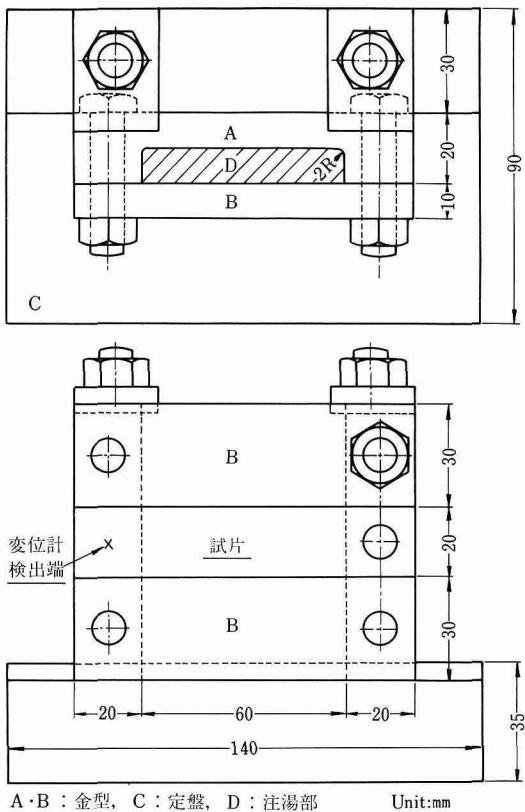


図7 試験用金型の構成

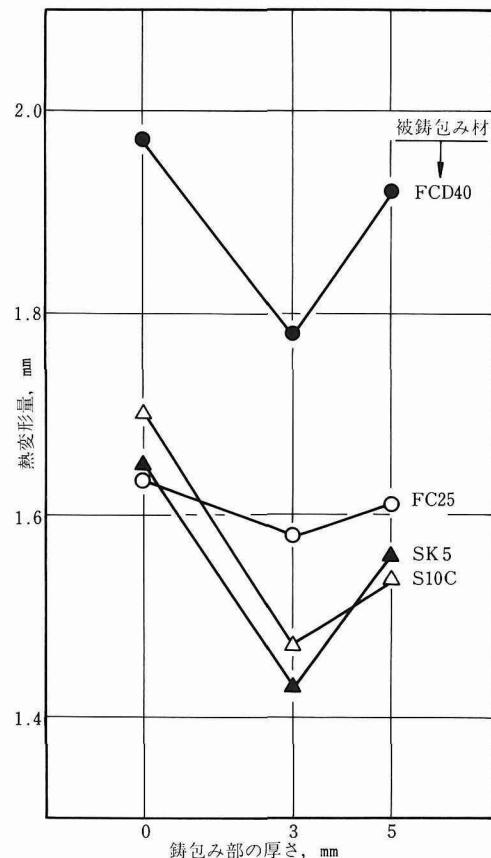
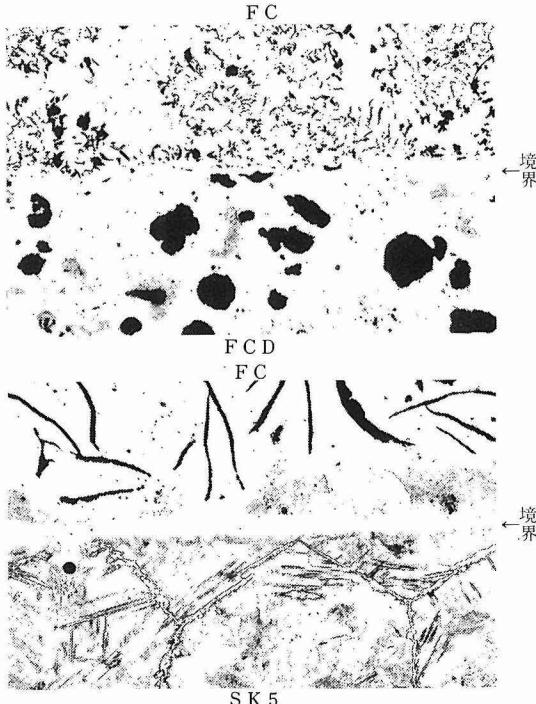


図8 鋳包材の厚さと最大変形量との関係

写真3 鋳包材接合部の顕微鏡組織 ( $\times 100$ )

### 2.3 実験結果と考察

写真3は、鋳包材接合部の顕微鏡組織で、組織に不連続な部分が認められることから接合は良好に行われたと考えられる。このように鋳込まれた試料について、鋳包材を表として変形試験を行うと、変形量は鋳込直後から急激に増大し、1.5~1.8秒で最大となり、その後徐々に減少する。その最大変形量を比較すると、図8のようになる。表裏ともに片状黒鉛鋳鉄の場合は別として、鋳包材の厚さが3mmのときに片状黒鉛鋳鉄による鋳包材の影響が顕著に認められる。しかし、鋳包材の厚さが5mmになると鋳包材の効果は減少している。

### 2.4 結 言

金型材の表面部を強度の低い片状黒鉛鋳鉄で鋳包することにより、その熱変形特性は改善されることが実験的に確かめられた。

### 文 献

- 1) 菊地, 宮田, 大越: 日本鋳物協会関東支部昭和47年度(1972)講演大会概要集, 1

- 2 ) 菊地, 宮田: 鋳物, 44 (1972), 713  
3 ) 菊地, 宮田: 鋳物, 45 (1973), 788  
4 ) 菊地, 宮田: 鋳物, 46 (1974), 749  
5 ) 菊地, 宮田: 日本鋳物協会第87回全国講演大会  
(1975) 講演概要集, 64  
6 ) O. Kubaschewski, E. LL. Evans : Met.  
Thermochemistry, (1956), 272  
7 ) 尾崎, 岡田, 三宅, 羅: 鋳物, 47 (1975), 415  
8 ) 生井, 菊地: 鋳物 (第89回全国講演大会講演概要集),  
(1976), 79
- Cast Iron : T. Namai, 第42回国際鋳物会議日本代表  
論文, (50. 10. 5 )  
2 ) Crazing Characteristics of Cast Iron with  
Directionally Arrayed Flake Graphite : T. Namai,  
Trans. of NRIM, 19, 1977, 58  
3 ) Study of the Formation of Craze Cracks in Cast  
Iron : T. Namai, Trans. of NRIM, 19, 1977, 307  
4 ) 鋳鉄のチル生成に及ぼす銑鉄接種の効果: 菊地, 鋳  
物, 50 (1978), 159

#### 研究発表

(口頭)

- 1 ) 鋳鉄の溶解速度と過冷度との関係: 菊地, 宮田, 日  
本鋳物協会第87回全国講演大会, 50. 6. 1  
2 ) 鋳造用金型の変形現象について: 生井, 菊地, 日本  
鋳物協会第89回全国講演大会, 51. 5. 18  
3 ) 鋳鉄のチル生成防止に及ぼす銑鉄接種の効果: 菊地,  
生井, 大沢, 日本鋳物協会第91回全国講演大会, 52.  
5. 30  
4 ) 片状黒鉛鋳鉄鋳ぐるみ材の熱変形試験: 生井, 大沢,  
菊地, 日本鋳物協会第92回全国講演大会, 52. 10. 6  
5 ) 鋳鉄におけるチル抑制銑鉄接種処理効果の持続性:  
菊地, 生井, 大沢, 日本鋳物協会第93回全国講演大会,  
53. 5. 27  
(誌上)  
1 ) Study of the Formation of Craze Cracks in

#### 特許

- 1 ) 鋳鉄のチル抑制方法: 菊地, 宮田, 日本特許  
第847257号, (51. 6. 9 )  
2 ) 鋳鉄のチル抑制方法: 菊地, 宮田, 日本特許  
第847258号, (51. 6. 9 )  
3 ) 金型用無チル鋳鉄の製造方法: 菊地, 宮田, 日本特  
許第847260号, (51. 7. 16 )  
4 ) 金型鋳造用鋳鉄の溶解法: 菊地, 宮田, 日本特許第  
876268号, (52. 1. 18 )  
5 ) 鋳造用金型: 生井, 菊地, 日本特許第899420号,  
(52. 7. 18 )  
6 ) 鋳造用金型: 生井, 菊地, 日本特許第899421号,  
(52. 8. 8 )  
7 ) 金型鋳造用鋳鉄の溶解方法: 菊地, 宮田, 特許願昭  
49-113130, (49. 9. 30 )  
8 ) ねずみ鋳鉄の鋳造法: 菊地, 生井, 特許願昭51-  
053345, (51. 5. 12 )

# 鋼材アーク溶接における品質向上に関する研究

一般研究

溶接研究部

稻垣道夫, 岡田 明, 春日井孝昌

穂村一夫, 村松由樹, 平岡和雄

昭和49年度～昭和52年度

## 要 約

鋼材アーク溶接における品質向上に関して、ビード形成制御による欠陥の防止、溶接部の材質劣化防止および各鋼種のラメラ割れに対する評価の三つの面から検討した。

1) アークや溶融金属の挙動を効果的に制御するためにイナートガスの動圧をアークや溶融金属に直接的に作用させる方法について開発研究を行ない、制御ガス噴流によりアークを偏向、変形あるいは拘束させ安定な溶接を可能にする方法および溶融池の後半部の溶融金属に噴流ガスを作用させ溶融金属に加わる力のバランスを制御し、アンダカットなどの欠陥を防止し従来の5倍の高速溶接を可能とする方法を開発した。

2) オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属の長時間加熱による材質劣化を防止するための溶接材料の選択と溶接施工指針を検討した。この結果溶接金属の劣化防止にはモフェライトを分散して不連続化することが必要であり、このためには溶接金属の化学成分をモフェライト量が約5%以下になるよう溶接材料と施工法を選択することと、小入熱溶接で2パス1層の積層法を採用することが望ましい。

3) ラメラテアの評価のために圧延方向にビードを積層するクランフィールド形試験法があるが、本研究では新たに板厚方向にビードを積層するZ方向クランフィールド形試験法を提案し、これと従来の積層方向の試験を併用することにより、ラメラテアと非金属介在物の関係を立体的に把握するとともに、各種HT50級鋼板のラメラテア感受性を割れ長さと伝ば方向から評価する方法を明らかにした。

## 1. 緒 言

溶接構造用鋼のアーク溶接における品質の向上とその構造物の信頼性を確保するには、溶接現象、溶接部の冶金ならびに力学の各面から総合的に検討する必要がある。

本研究では(1)アーク溶接制御法の開発、(2)アーク溶接部の材質劣化防止の研究、および(3)ラメラテア防止のための施工法の研究の各面から検討した。

まずアーク溶接制御法の開発については、アーク特性や溶融特性によりビード形成時に発生する溶接欠陥を積極的に防止するため、全く新しい考えによる制御方法を開発した。すなわち従来アーク溶接の制御というと溶接条件により入熱量を変えたりあるいは溶接材の成分を変え溶融金属の物性をある程度変化させることとどまっていた。しかしこのような消極的な方法ではアークの特性や溶融状態を大きく変化させることは不可能であり、アーク溶接の自動化や精密化に対する画期的な進展はあり得ないと考え、イナートガスの静圧や動圧によりアークや溶融金属の挙動を直接的に制御する方法を検討した。

次に溶接部の材質劣化防止の研究では、特に高温構造材料として用いられるオーステナイト系ステンレス鋼における溶接金属の長時間加熱による材質劣化とその防止について検討した。この材料の溶接では高温割れ防止のため溶接金属にはモフェライトを数%以上含ませている。このモフェライトは長時間加熱により組織変化し溶接金属を劣化させ、その度合はモフェライト量と溶接金属の化学成分および溶接条件などによって影響を受ける。そこでモフェライト量、溶接材料および施工条件を変えたときのモフェライトの形態を調べるとともに長時間加熱による溶接金属の材質変化を調べ、さらに劣化防止のための溶接材料の選択と施工指針とを検討した。

ラメラテア防止のための施工法の検討については、特にその基礎となるラメラテア感受性に対する評価方法を中心に検討した。ラメラテアは鋼板の圧延方向に並んだ非金属介在物が応力によりはく離割れを起し、それらが相互につながって生じる階段状の割れである。この割れ試験法に圧延方向にビードを積層するクランフィールド形試験法がある。本研究では新たに板厚方向にビードを積

層する方法を提案し、これと従来の方法とを併用することで、割れ発生・伝ば挙動と非金属介在物の形態との関連を明らかにし、さらに各鋼種の割れ感受性の評価方法を検討した。

## 2. アーク溶接制御法の開発<sup>1,2)</sup>

ガスの静圧や動圧を利用して、アークや溶融金属の挙動を直接的に制御し、きわめて効果的な制御方法を開発した。以下ここで開発される方法について報告する。なおここでの報告は全てティグ（タンクステン・イナートガス）アーク溶接についてであるが、当然他のアーク溶接にも適用が可能である。

### 2.1 噴流ガスによるアークならびに極点の制御

一般に野外での溶接においてアークは風に弱いと言われているようにただ単にガスをアークの側面から吹きつけたのではシールド効果を損ねるばかりかアークを乱しきわめて不安定にするのみである。ここでは噴流ガスをアークに有効に作用させ、シールド効果を損ねず安定にかつ効果的にアークを制御する方法について検討したものである。

#### 2.1.1 噴流ガスによるアークの偏向

アークを磁気的に制御する場合は磁界によりアークに横方向の力を生じさせ偏向させるが、この場合図1(a)のようにアークプラズマは制御方向に広がりアークが乱れる可能性がある。同図(b)は本方式を示し、制御ガス噴流を電極に対して傾斜させかつ電極先端部を通過するようになると、写真1に示すようにアーク柱は制御ガスによる熱ピンチ効果により噴流ガスに沿って硬直し、母板上のアーク発生位置を安定にかつ確実に移動させることができる。

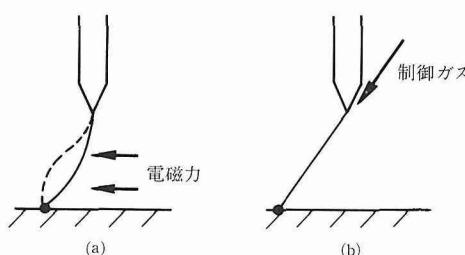


図1 アークの偏向方法

ここで制御ガスを一定周期で断続したりさらに制御ガスノズルを複数にし各制御ノズルからのガス流量を種々のパターンで変化させると、種々の振動パターンのウィビング溶接が自動的に行え、またアークの形状を制御することもできる。図2はこれらの制御方式を一覧したものである。

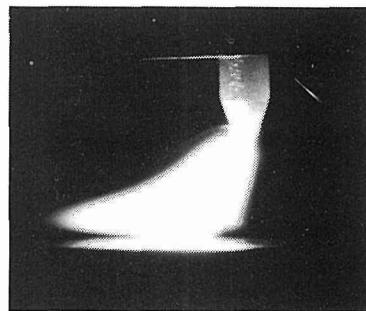


写真1 噴流ガス噴流による偏向アーク

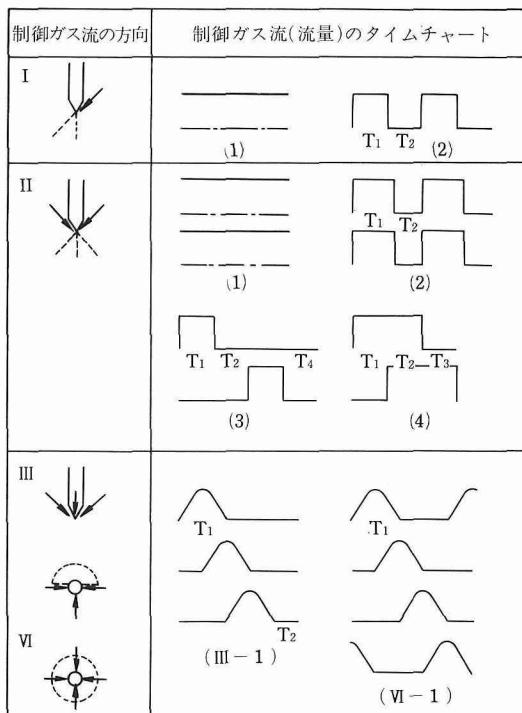


図2 噴流ガスによるアークの制御方式

#### 2.1.2 扇状噴流による楕円アークの形状

噴流ガスによって一般に円形なアーク柱断面を扁平な楕円形に形成する方法で図2のII-(1)を用いる。いま図3のように二つの管状ノズルから流体を噴出させるとその合成噴流は扇形で幅の薄い形状となる。ここで二つの噴流の交点付近に電極の先端を位置させるとアーク柱は扇状の合成噴流で拘束され、写真2に示すような扁平な楕円アークが形成される。

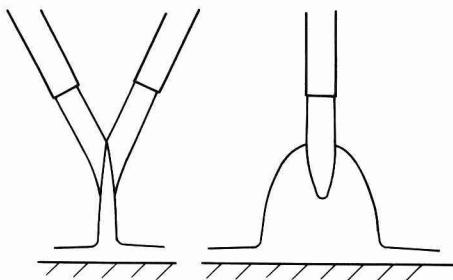


図3 扇状の合成噴流

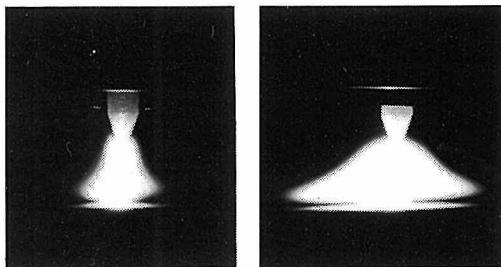


写真2 楊円アーク

### 2. 1. 3 極点の挙動の制御とアークの拘束によるビード欠陥の防止

精密な溶接を行う場合開先部分は機械加工を施さずが、この場合のように鋼の表面が全く酸化されていない状態では、アルゴンガス雰囲気でのアークの陽極点は不安定に動きやすく、局部的な溶込みの変動やビードの蛇行などの溶融の不均一性が問題となる。

従来このような場合手のほどこしがなかったのであるが、この極点の挙動を噴流ガスにより制御できる。すなわち扇状噴流でアークを両側面から拘束することにより溶接線に左右対称に二つの極点を安定に形成させることができる。

アークの性質による溶融現象で問題となるものとして図4のように開先内での溶接やすみ肉継手の溶接の場合、電極と母板との最短距離近傍でアークが発生してしまい開先やすみ肉の底部（ルート部）までアークが十分に達せずしばしば溶込み不足を生ずることがある。このような場合でも扇状噴流を用い左右に広がろうとするアークを両側面から拘束することによって、アークを底部まで到達させることができ、これらの欠陥を有効に防止できる。

### 2. 2 溶融金属の整形制御

もう1つのアークの重要な性質はアーク力の存在である。溶接は一般に電流が大きく、特に電極先端部分では

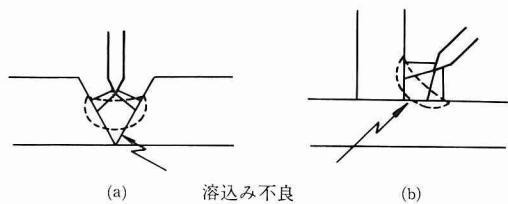


図4 アークの最短路発生による欠陥

電流密度がきわめて高く電磁ピッチ効果により高い圧力となり、この圧力によってプラズマ気流が溶融池に向かって発生し、このいわゆるアーク力が溶融池に作用する。このアーク力によって図5(a)のように母板の裏面まで溶融させる片面溶接の場合には裏波ビードの余盛が過大となったりさらには溶落ちを起す。また同図(b)のように母板を部分的に溶込む場合にはアーク力が作用する溶融池の前半部が大きくへこみアンダカットなどのビード欠陥が発生する。

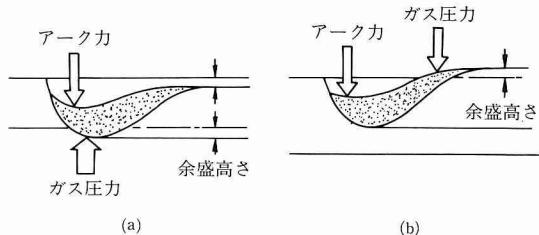


図5 溶融金属の整形制御

これらを防止するため、同図に示されているようにイナートガスの静圧や動圧により溶融金属形状を無接触で整形制御する方法を開発した。この図(a)の方式は小径固定管の円周突合せ自動溶接装置に適用し実用化されている。この装置は管内面に形成するビードの余盛高さをきわめて精密に制御でき、かつ管の曲率による溶融金属の収縮作用で従来不可能であった小径管のアーク溶接を可能にし、現在原子力・火力発電や化学工業プラントでの小径配管の溶接に大きな効果をあげている。

次に図(b)は溶融池の後半部にガスの動圧を与え、中央部での溶融金属のふくらみを押さえ周辺部を上昇させることによってアンダカットの防止や表ビードの整形をするもので、特にアンダカットの発生で制限されている溶接の高速化に大きい効果をもつ。

### 2. 3 アンダカットの防止と溶接の高速化

#### 2. 3. 1 噴流ガスによる溶融池の制限

電極の後方のシールドガス流路内に制御ガスノズルを設置し、制御ガスを噴出させることにより、(i)アーク力

に対応して溶融池後半部への加圧、(□)溶融池後半部の冷却、(△)アーカーの前方への偏向の三つの作用を行なわせることを目的としたもので、後続電極に負の熱源をもった二電極溶接法に相当し、高速溶接や全姿勢溶接には最適な方法である。

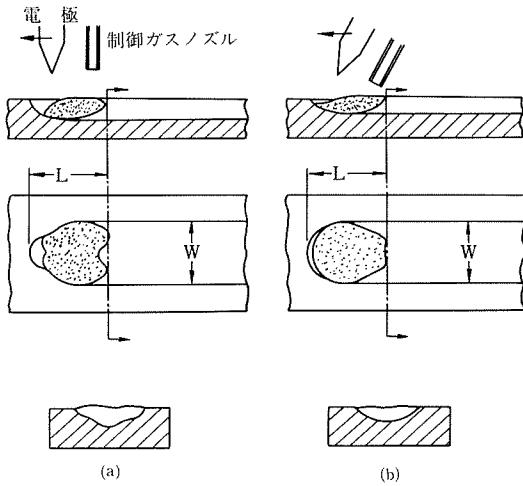


図6 噴流ガスにより整形された溶融池とビード形成

図6(a)(b)はこの方式で溶接したときの噴流ガスの三つの作用による特徴ある溶融池およびビード形状を示したもので、特にビードの止端部は滑らかとなりアンダカットは生じない。図7は図6(a)に相当する方式の溶融池の形状変化を示したもので、制御ガス流量を増加していくとある値(臨界値)で溶融池の長さおよび幅は急変し、これを境に溶融池形状は一般の卵形から図6(a)の形状に変化する。この溶融池制御の結果大電流での高速溶接におけるアンダカットの発生を防止できより高速化が可能となる。図8は一般の方法と図6(a), (b)の方法で適正はビードで形成される限界溶接速度の実験結果を比較したものである。

### 2.3.2 電極先端形状によるアーカー力の軽減

能率の面からはより大電流で高速度の溶接が望ましいが溶接電流を増加すると当然アーカー力も増大し、これに応じて制御ガス圧力を増大させるよりはアーカー力を軽減させるほうがより安定な溶接ができると考えられる。

本研究では、アーカー力が電極先端形状によって変化することをつきとめ、電極先端形状を種々変化させアーカー力を測定した。この結果を図9に示すが一般に使用されている円錐形状の場合に比し、切頭円錐形や楔形状のものが極端にアーカー力が小さい。この楔形状の電極を用いたときの限界溶接速度の測定結果も図8に示しているが、通常の場合の約2倍程度速度が増大し、さらに制御ガス噴流による溶融池制御法に楔形状電極を併用すると溶接速度は通常の場合の5倍以上に著しく向上する。

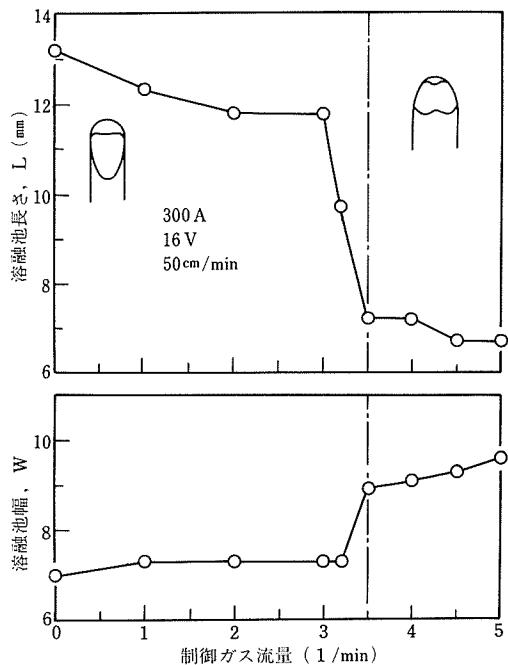


図7 制御ガス流量と溶融池形状の変化

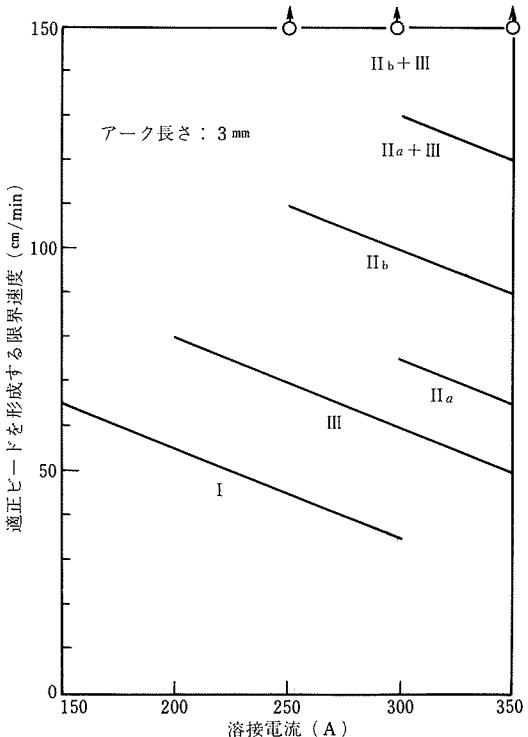


図8 適正なビードが形成される限界速度の比較  
(I:通常法, II<sub>a</sub>, II<sub>b</sub>:図6(a), (b)の溶融池制御を採用, III:楔形状電極を採用)

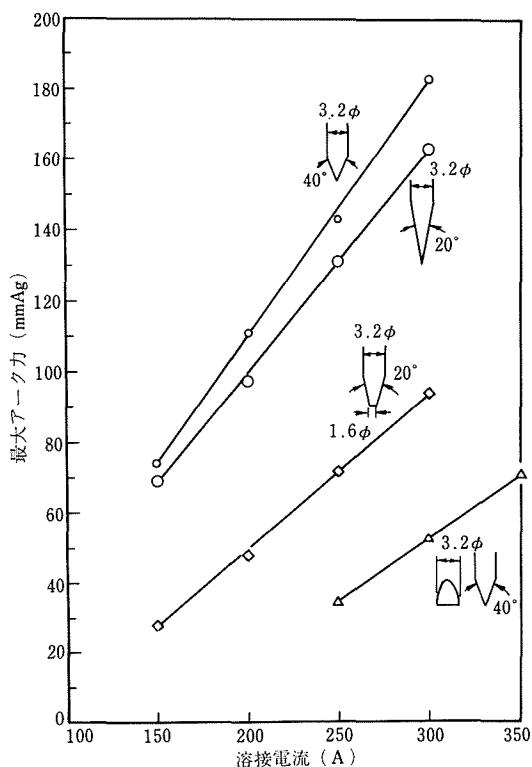


図9 電極先端形状によるアーク力の相異

以上イナートガスの静圧や動圧でアークならびに溶融池を直接的に制御することによって、アーク特性や溶融特性に起因して発生する溶接欠陥を積極的に防止し、より安定で能率的な溶接を可能にする方法について述べた。

### 3. アーク溶接部の材質劣化防止の研究

オーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性およびクリープ特性がすぐれしており、高温構造材料として化学プラントの反応容器や配管などの各方面に用いられている。このオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属には、溶接高温割れを防止するために、鋼種によって多少異なるが通常約5%以上のδフェライトを含ませている。しかし溶接金属を約500~800°Cに長時間加熱すると、δフェライトから炭化物やα相が析出して<sup>3)~6), 8)~11)</sup>材質劣化を生じ、切欠じん性がδフェライト量の多いほど低下する傾向がある。<sup>4)5)</sup>また溶接能率化の観点から大入熱少バス溶接を行なった場合の継手のクリープ破断強さは、少入熱多バス溶接の場合より低下する傾向にある。<sup>4)7)</sup>特に日本溶接協会原子力研究委員会FRW小委員会(主査稻垣)では、動燃事業団委託の「高速炉構造用ステンレス鋼の溶接施工に関する共同研究」を実施した結果、650°Cで

1000hr加熱後の常温における溶接金属のδフェライト量と切欠じん性との関係は、δフェライト量の多いものほど低下しており、316型の溶接金属では、308型のものより低下の度合が大きかった。<sup>5)</sup>また溶接材料308型を用い、溶接入熱を種々変化させて施工した溶接継手のクリープ破断特性は、小入熱でバス数を多くした溶接継手よりも大入熱少バス溶接した溶接継手の方が低下し、母材と比較してもあまりよくなかった。<sup>7)</sup>以上のように溶接施工法と継手性能との関係の試験結果を得たが、溶接金属中のδフェライトの材質的な挙動を明らかにする必要が生じた。

そこで本研究は、これらの問題をふまえ、サブマージアーク溶接における溶接材料および施工法を系統的に変化させてδフェライト量の異なる溶接金属を作成し、長時間加熱による組織変化を調べ、材質劣化防止のための溶接材料の選択および溶接施工指針を検討した。

#### 3.1 供試材料および溶接施工条件

溶接金属中のδフェライトの材質挙動を調べるために表1に示す上記共同研究で用いられたものと同様な鋼板および溶接材料を、表2に示す溶接施工条件で溶接した。供試鋼と溶接材料との組み合せは、大入熱および小入熱溶接いずれの場合もSUS304鋼に対して308L型、SUS316鋼に対して316L型および16-8-2型とした。

溶接継手の熱処理はソルトバスを用い、熱処理温度は溶接金属の材質変化を促進させるために650°Cとし、最高1000hrまで加熱した。

#### 3.2 溶接金属の組織変化

##### 3.2.1 溶接金属のマクロ組織

写真3にSUS304鋼大入熱および小入熱溶接継手のマクロ組織を示す。大入熱溶接継手の凝固組織は、左右ボンド部から溶接金属中央部に向って成長し、溶接金属中央部では各バス底部から表面あるいは裏面へ向かって成長した。小入熱継手の凝固組織は、各バスとともにボンド部から溶接金属表面へ成長した。本研究では大入熱および小入熱溶接継手ともに1バス1層溶接であり、溶接金属中央部は凝固組織が板厚方向と平行に成長した。凝固組織の成長方向はおもにバスのおきかたおよび入熱量に影響されていた。

##### 3.2.2 溶接金属のδフェライト量

表3に溶接金属の化学組成および表4に各溶接金属のδフェライト量を示す。δフェライト量はSUS304鋼:308L型の組み合せで約0.6~6%, SUS316鋼:316L型で約4~10数%, SUS316鋼:16-8-2型で約4~5%であった。δフェライト量のもっと少ない継手Cのδフェライトの分布は、溶接金属中心部のNo.1~3バス内に約1~2%存在した。またビード表面および裏面へ近づくにつれて急激に減少し、表および裏側それぞれ2バス中にはほとんど存在しなかった。他の溶接継手のδフ

表1 母材および溶接材料の化学成分

母材およびワイヤ	板厚あるいは ワイヤー径	化 学 成 分 (%)							
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
JIS SUS 304	20 t	0.05	0.60	0.96	0.018	0.006	9.00	18.30	.....
JIS SUS 316	20 t	0.07	0.77	1.54	0.034	0.011	11.85	17.61	2.52
308型	4 dia.	0.027	0.39	1.78	0.018	0.014	10.25	19.78	.....
316型	4 dia.	0.026	0.41	1.76	0.022	0.015	12.32	19.27	2.72
16-8-2型	4 dia.	0.061	0.34	1.75	0.019	0.010	9.03	16.58	1.73

表2 繰手形式および溶接条件

溶接入熱量	繰手形式	溶接順序	溶接条件	パス間温度
				≤ 200°C
大入熱溶接			NO. 1パス; 700A (AC), 34V, 30cpm (47, 600 J/cm) NO. 2パス; 800A (AC), 37V, 33cpm (53, 800 J/cm)	
			NO. 1パス; 450A (AC), 30V, 30cpm (27,000 J/cm) NO. 2 ~ NO. 7パス; 450A (AC), 32V, 30cpm (28,800 J/cm)	
小入熱溶接				

表3 溶接金属の化学成分

溶接入熱量	母材とワイヤの組み合わせ	試験片	化 学 成 分 (%)							
			C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
小入熱溶接	SUS 304; 308	C	0.038	0.65	1.53	0.024	0.010	10.55	18.23	.....
		D	0.040	0.67	1.40	0.024	0.011	10.17	18.96	.....
	SUS 316; 316	H	0.040	0.75	1.59	0.026	0.014	12.20	19.37	2.30
		I	0.041	0.80	1.60	0.025	0.015	12.10	20.56	2.15
大入熱溶接	SUS 316; 16-8-2	J	0.061	0.64	1.47	0.022	0.012	9.38	16.53	1.98
	SUS 304; 308	L	0.040	0.59	1.27	0.021	0.009	9.87	18.43	.....
		B	0.040	0.61	1.36	0.022	0.009	10.04	18.51	.....
	SUS 316; 316	E	0.054	0.74	1.66	0.027	0.012	11.72	19.14	2.41
		K	0.055	0.74	1.60	0.027	0.016	11.50	19.60	2.24
	SUS 316; 16-8-2	G	0.067	0.66	1.60	0.026	0.011	10.45	16.75	2.19
									0.0259	

\* δ-フェライト量はフラックスで調整

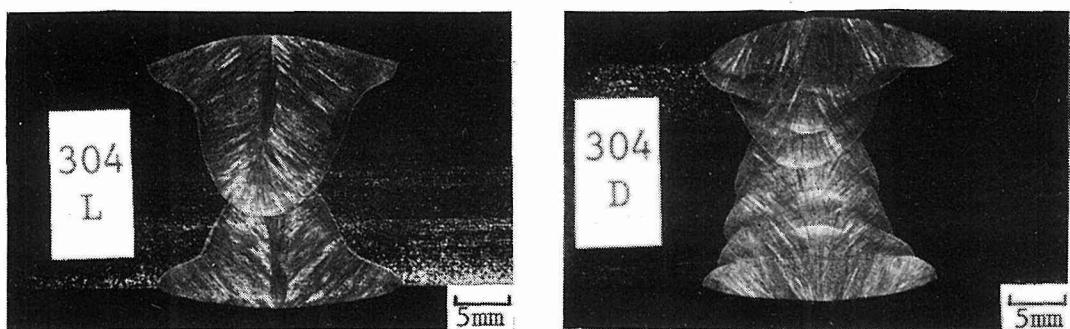
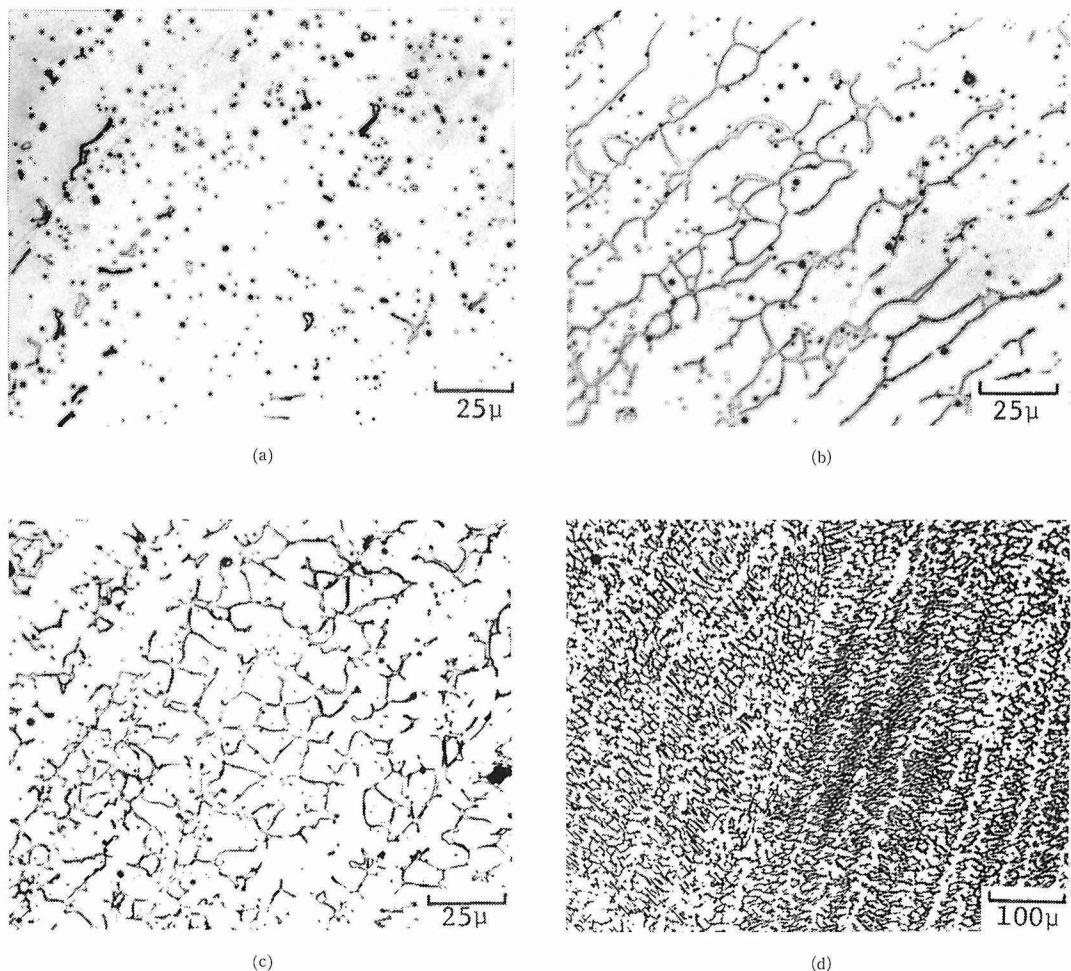


写真3 溶接継手のマクロ組織

表4 溶接金属の $\delta$ フェライト量

溶接入熱量	母材	試験片	マグネゲージ	リニア・アナリシス	フェライトインジケーター	デュロングの組織図
小入熱溶接	SUS 304	C	0.7	0.6	<1.5	0.8
		D	4.0	4.4	5~7.5	5.0
	SUS 316	H	6.9	7.7	10~15	11.0
		I	13.1	15.5	>15	16.0
		J	4.8	6.8	5~7.5	5.0
大入熱溶接	SUS 304	L	4.2	—	2.5~7.5	4.5
		B	6.3	—	7.5~10	4.0
	SUS 316	E	7.4	—	7.5~10	11.0
		K	9.0	—	10~15	14.0
		G	4.1	—	5~7.5	3.5

\*表中の数値は $\delta$ フェライト量(%)写真4  $\delta$ フェライト量の増加とともにバス中央部の $\delta$ フェライトの形態

(a) 溶接金属C (0.6% $\delta$ -F)	(b) 溶接金属J (4.8% $\delta$ -F)
(c) 溶接金属I (13.1% $\delta$ -F)	(d) 溶接金属J (4.8% $\delta$ -F)

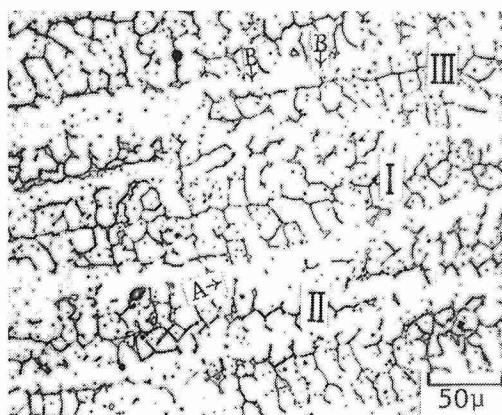
エライトの分布は、溶接金属全面に存在したが、溶接金属の場所によっていくらか差があった。

### 3. 2. 3 $\delta$ フェライトの形態

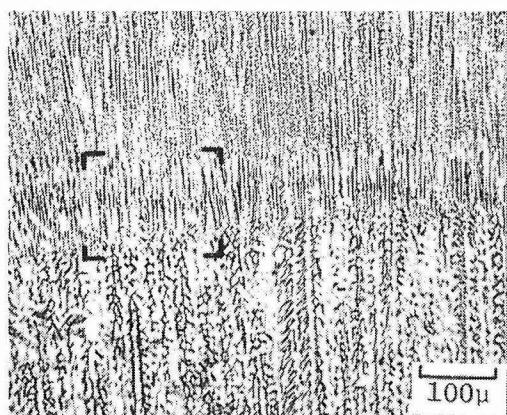
$\delta$ フェライト量による $\delta$ フェライトの形態の差異は $\delta$ フェライト量が極めて少ない場合、写真4(a)に示すようにパス中央部で粒状および棒状になり、 $\delta$ フェライトが約4%以上では写真4(b)のように網目状で溶接金属の $\delta$ フェライト量が増すと写真4(c)に示すように密となった。 $\delta$ フェライトはパス内で均一に分布せず、写真4(d)のように網目の疎密があった。

網目状 $\delta$ フェライトの三次元的つながりを調べるために試験片を何回も研磨；エッチングを繰り返して同一場所を観察した。写真5にその例を示す。写真(a)のI, IIおよびIIIは左右に長く連なる網目状 $\delta$ フェライトで互に

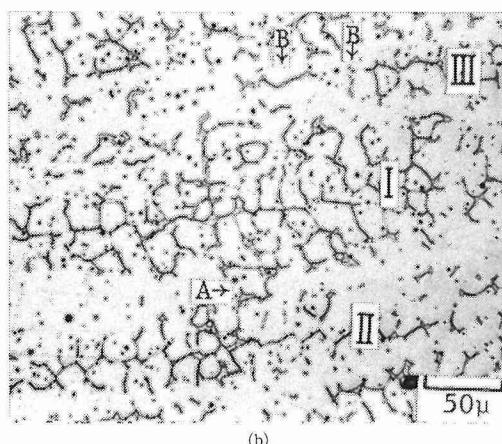
つながりがないが、(a)の位置からわずか試験片内部である(b)の写真によるとIおよびIIは矢印Aでつながっていた。また(b)の写真IIIの左端矢印B近傍には粒状および棒状 $\delta$ フェライトが存在しているが、この $\delta$ フェライトは(a)の矢印Bでは網目状 $\delta$ フェライトIIIの一部であることが観察された。したがって二次元的に観察された個々の網目状 $\delta$ フェライトは三次元的に大きく拡がっており、しかも隣接する網目状 $\delta$ フェライトとつながってネットワークをも形成していた。一方パス境界部では、写真6に示したように粒状および棒状の $\delta$ フェライトであり、三次元的にパス内部に拡がった網目状 $\delta$ フェライトのネットワークは、パス境界部でつながりを断っていた。このために網目状 $\delta$ フェライトのネットワークはパス数の多いほど小さかった。



(a)



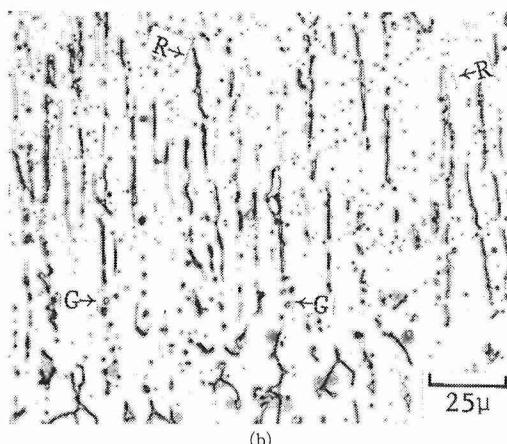
(a)



(b)

写真5  $\delta$ フェライトの三次元的観察

(b)は(a)を写真撮影後、数回研磨；エッチングをくり返したのち(a)と同一場所を写真撮影した。  
(溶接継手D, 4.0%  $\delta$ -F)



(b)

写真6 パス境界部における $\delta$ フェライトの形態。

(b)は(a)の枠内を拡大したものであり、Gは粒状 $\delta$ フェライト、Rは棒状 $\delta$ フェライトを示す。  
(溶接継手D, 4.0%  $\delta$ -F)

写真7に継手Dの表および裏側バス境界部付近を示す。凝固組織の成長方向は $\delta$ フェライトの長手方向であり、網目状 $\delta$ フェライトの長手方向であった。

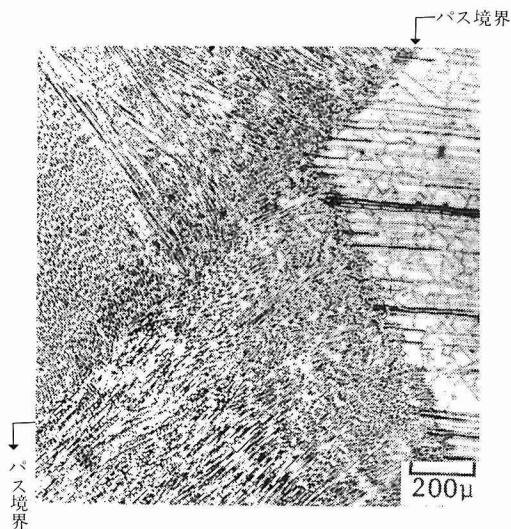
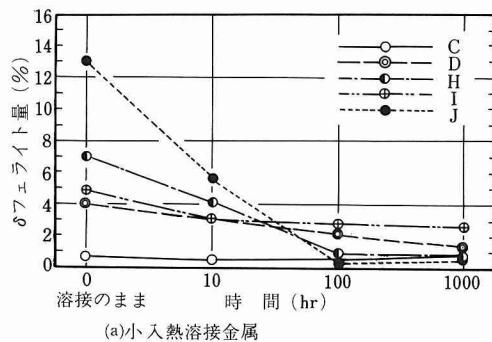


写真7 表側バスと裏側バスとの境界部における溶接金属の凝固方向と $\delta$ フェライトの分布状態  
(溶接継手D. 4.0%  $\delta$ -F)

### 3.3 長時間加熱による $\delta$ フェライトの挙動

各溶接金属を650°Cで長時間加熱した時の $\delta$ フェライト量の変化を図10に示した。いずれの溶接金属も加熱時間の経過とともに $\delta$ フェライト量が減少した。



(a) 小入熱溶接金属

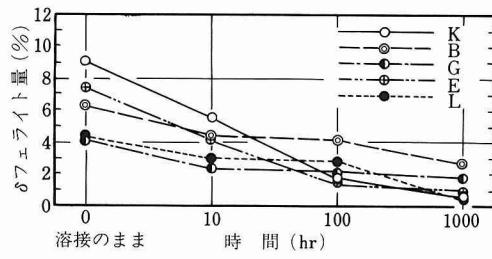


図10 650°Cにおける溶接金属の $\delta$ フェライト量変化

間の経過とともに $\delta$ フェライト量が減少したが、316L型溶接材料を用いた溶接金属(H, I, E, K)は、大入熱および小入熱溶接金属とともに他の溶接金属よりも $\delta$ フェライト量の減少がいちじるしかった。

図11に小入熱溶接金属を650°Cで熱処理した場合の炭化物の析出量を示した。この時の析出炭化物は本研究に関連した研究<sup>5, 9)</sup>によると、多くは $M_{23}C_6$ で $M_6C$ が若干混存している。炭化物の析出量はいずれの溶接金属も加熱時間が長くなるにしたがって増加し、特に溶接のままの状態で $\delta$ フェライト量がもっとも多い溶接金属Iは、

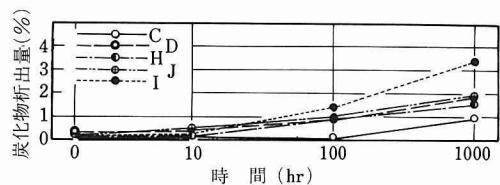


図11 650°Cにおける溶接金属の炭化物析出量

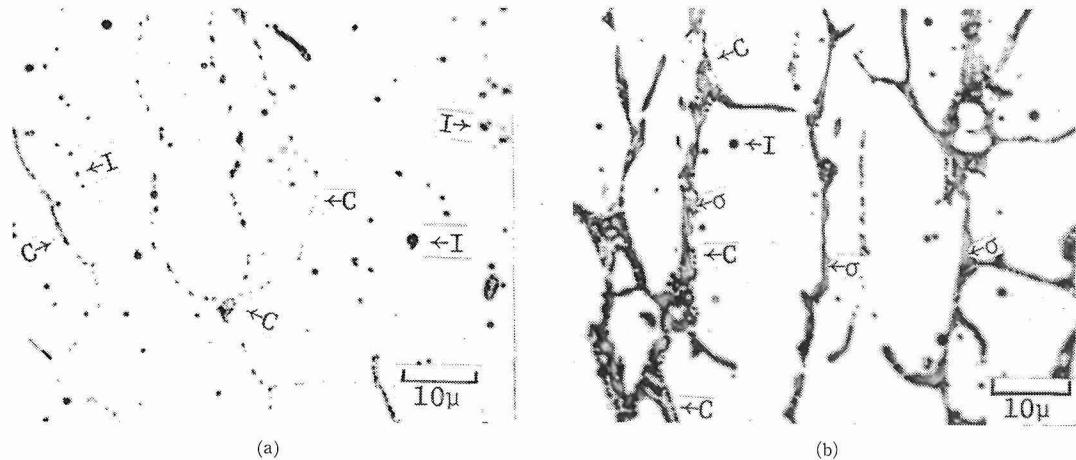
他の溶接金属よりも析出量が多かった。写真8は炭化物の析出状態を示したもので、炭化物の析出場所はほとんどの場合オーステナイト粒界および $\delta$ フェライト内、 $\delta$ フェライト内に析出する場合は $\delta$ フェライトとオーステナイト境界の $\delta$ フェライト側であった。加熱時間が長いものについては、 $\delta$ フェライト周辺のオーステナイト中にも炭化物が観察された。これは $\delta$ フェライトが長時間加熱によってオーステナイト、炭化物および $\sigma$ 相へ変化し、 $\delta$ フェライトとオーステナイトとの境界が $\delta$ フェライト内へ向かって移動するために $\delta$ フェライト中に析出した炭化物がオーステナイト中にとり残されたものと思われる。

長時間加熱による $\sigma$ 相の析出状況を表5に示す。 $\sigma$ 相は写真(b)に示すようにいずれの場合も $\delta$ フェライト内に析出し、SUS304鋼:308L型の組み合せがもっとも析出しにくく、Cr量およびMo量の多いSUS316鋼:316L型の組み合せのものがもっとも析出しやすかった。また小入熱溶接金属の場合の $\sigma$ 相は $\delta$ フェライト量が約5%以上になると析出しやすく、大入熱溶接金属では小入熱溶接金属よりも $\sigma$ 相が析出しやすかった。

以上のように、いずれの溶接金属も650°C×1000hrの加熱により炭化物および $\sigma$ 相が析出し、これらの2つの相はいずれも $\delta$ フェライト内に析出しやすいため、 $\delta$ フェライト量が多い溶接金属では長時間加熱によって $\delta$ フェライトのネットワークがほぼそのまま炭化物および $\sigma$ 相のネットワークへと変化する傾向を示していた。

### 3.4 長時間加熱による溶接継手の材質劣化とその防止法

以上のように溶接のままで $\delta$ フェライト量の多い溶接

写真8 650°Cで1000時間加熱したのち溶接金属内に析出した炭化物(C)および $\sigma$ 相(σ)

写真中のIは非金属介在物

(a) 溶接継手C (0.6%  $\delta$ -F) (b) 溶接継手I (13.1%  $\delta$ -F)表5 650°Cにおける $\sigma$ 相の析出

溶接入熱量	母材	試験片	$\delta$ フェライ ト量(%)	650°Cの保持時間			
				0 hr	10 hr	100 hr	1000 hr
小入熱溶接	SUS 304	C	0.7	X	X	X	O
		D	4.0	X	X	X	O
	SUS 316	H	6.9	X	O	O	O
		I	13.1	X	O	O	O
		J	4.8	X	X	X	O
大入熱溶接	SUS 304	L	4.2	X	X	O	O
		B	6.3	X	O	O	O
	SUS 316	E	7.4	X	O	O	O
		K	9.0	X	O	O	O
		G	4.1	X	O	O	O

\* O;  $\sigma$ 相ありX;  $\sigma$ 相なし

金属のクリープ破断強さ、じん性および延性の低下の原因は、長時間加熱によって $\delta$ フェライトから析出した三次元的ネットワークを形成する炭化物および $\sigma$ 相に起因するものと考えられる。さらに大入熱溶接金属のクリープ破断強さが小入熱溶接金属よりも低下する理由は、大入熱溶接金属中の広範囲なネットワークを形成した網目状 $\delta$ フェライトによるものであり、しかも $\sigma$ 相が小入熱溶接金属よりも生成しやすいことによるものであると考えられる。

これらの結果からオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の長時間加熱による材質劣化防止対策としては、溶接金属中の $\delta$ フェライト量を約5%以下におさえて網目

状 $\delta$ フェライトのネットワークを作りにくくするとともにこれらを分散することによって炭化物および $\sigma$ 相の析出を低減、分散することが効果的であると考えられる。そこで $\delta$ フェライト量を5%以下におさえるには、図12のDelongの図中に示した枠の領域内に溶接金属の化学成分範囲がおさまるように溶接材料および施工法を選択する必要がある。さらに図13に示すように2パス1層の溶接積層法をとり、凝固組織の成長方向を分散するとともに $\delta$ フェライトのつながりを不連続化するような小入熱溶接が推奨される。

### 3.5 まとめ

SUS 304 および 316オーステナイト系ステンレス鋼

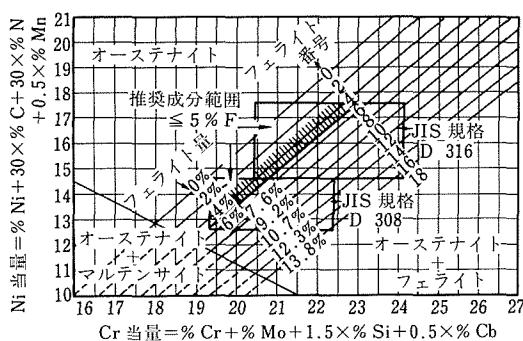


図12 SUS 304鋼およびSUS 316鋼溶接金属の長時間加熱による材質劣化防止のための成分範囲

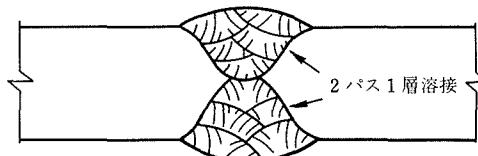


図13 ステンレス鋼溶接金属の長時間加熱による材質劣化防止のための積層方法

のサブマージアーク溶接金属の650°Cにおける長時間加熱による材質変化の状況を三次元的に詳細に観察して材質劣化防止の要因を検討した。この結果オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の長時間加熱による材質劣化防止対策として次の結果が得られた。

1) 溶接金属のδフェライト量は検出精度やフェライトの分布状態を考慮する必要があるが、この値を約5%以下におさえることが望ましく、これによってδフェライトを分散させ網目状δフェライトを作りにくくすることが材質劣化防止に効果があり、したがってできるだけ図12に示すような化学成分範囲におさまるような溶接材料と施工法を選択することが望ましい。

2) 溶接金属の凝固組織の成長方向を制御し、δフェ

ライトを分散させかつ不連続化させるために図13に示すような小入熱溶接で2パス1層の横層法を採用することが望ましい。

#### 4. ラメラテア防止のための施工法の研究

ラメラテア感受性の評価には種々の方法が考えられるが、“ラメラテアは鋼板中の層状非金属介在物に沿って生じた階段状の割れである”という定義から、どれだけ割れの伝ば方向が圧延面に沿うか調べることは最も基本的なことである。このためには割れの伝ばが発生から停止まで同じ方向ではなく途中で大きく変るような試験が必要である。本研究で新たに提案したZ方向クランフィールド形試験は従来のクランフィールド形試験と異なり、試験片の板厚方向に溶接ビードを横層するものである。この試験で発生した割れの長さと伝ば方向を従来の横層方向の試験結果と比較検討し、各種SM50鋼板のラメラテア感受性を評価し、あわせて割れ伝ば挙動における鋼中の非金属介在物の影響を調べた。

##### 4.1 実験方法

実験は図14に示すような試験片を用いて行った。図14(a)は本研究で新たに提案したZ方向クランフィールド形試験片であり、板厚方向より採取した試験片の圧延面と通常の圧延方向の鋼板を電子ビーム溶接により一枚の試験片としたものである。(b)はビードの横層方向が従来と同じ試験片である(X方向試験)<sup>12-14)</sup> (a)(b)とも支持板の板厚方向にビードを横層することにより支持板側の割れを防ぎ、また開先加工を省略することができた。

表6に供試鋼板の化学成分と機械的性質を示す。供試板にはサルファー量の異なる5種のSM50材と比較材として1種のHT80材を用い、各々にA, S, H, R, CおよびWなる記号を付す。それぞれの鋼板に含まれるMn-S系介在物に関するデータを表7に示す。X-Z面は圧延方向、Y-Zはそれに垂直な面で見た場合である。またサルファー量の多いA, SおよびHの3鋼種について介在物長さの度数分布を図2に示す。表2と図15よりA, S鋼に含まれる介在物は数多く細長く連った形状

表6 供試鋼板の化学成分と機械的性質

記号	鋼種	化 学 成 分 (%)										機械的性質		
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Mo	V	B	降伏点 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
A	SM50A	0.17	0.34	1.31	0.027	0.027	—	—	—	—	—	33	51	30
S	SM50B	0.16	0.48	1.42	0.007	0.016	—	—	—	—	—	35	51	28
H	SM50B	0.13	0.32	1.39	0.015	0.018	—	—	—	—	—	40	56	29
R	SM50B	0.17	0.46	1.47	0.013	0.003	—	—	—	—	—	33	52	36
C	SM50B	0.12	0.35	1.36	0.008	0.004	—	—	—	—	—	32	49	39
W	HT80	0.12	0.27	0.86	0.007	0.006	0.25	0.94	0.41	0.04	0.0012	83	87	24

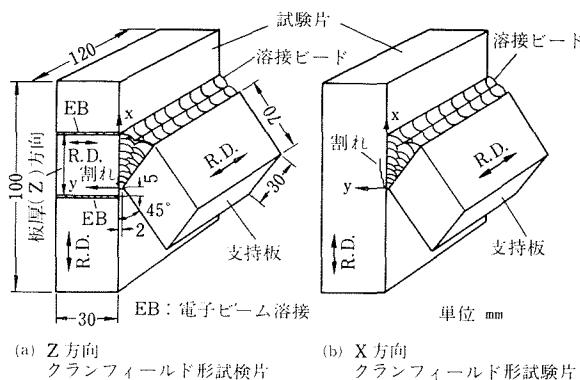


図14 試験片形状

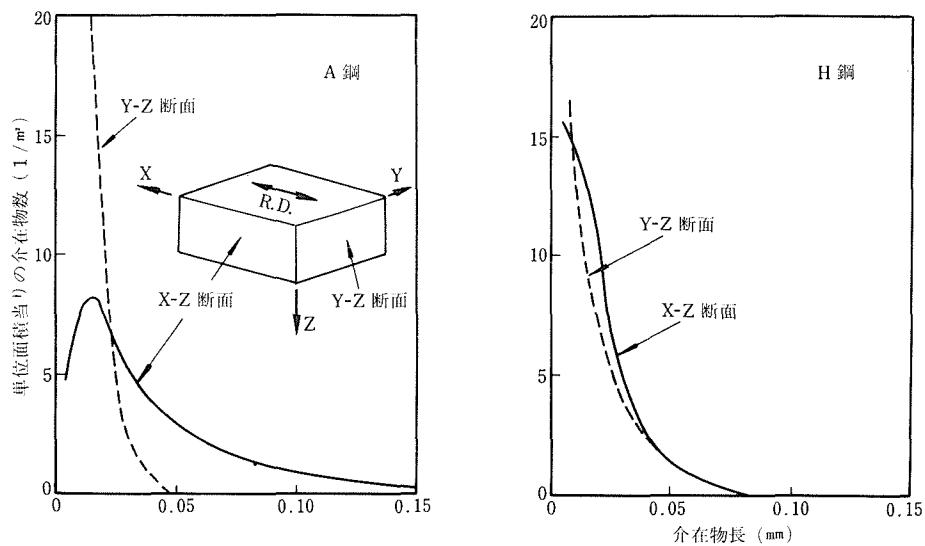
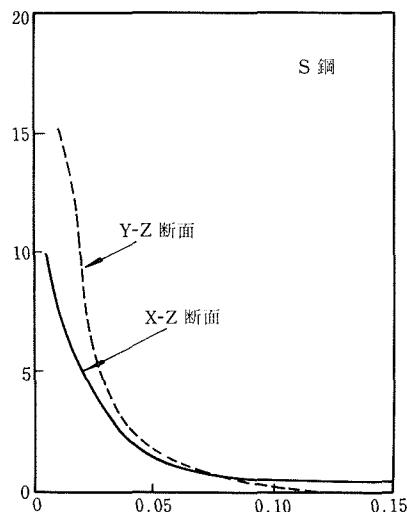


図15 介在物長さの度数分布

表7 供試鋼板中のMn-S系介在物のデータ

鋼	X-Z断面				Y-Z断面			
	n	Sn	ℓav	Sl	n	Sn	ℓav	Sl
A	40.0	8.3	0.044	0.036	83.2	20.2	0.010	0.006
S	30.3	13.4	0.041	0.062	45.1	23.0	0.021	0.022
H	44.2	9.4	0.019	0.016	40.0	15.0	0.018	0.017
R	4.1	3.3	0.026	0.017	—	—	—	—
C	1.5	2.7	0.019	0.014	—	—	—	—
W	15.5	6.2	0.016	0.011	—	—	—	—

n : 0.004mm長以上の介在物数

ℓav : 介在物の平均長さ

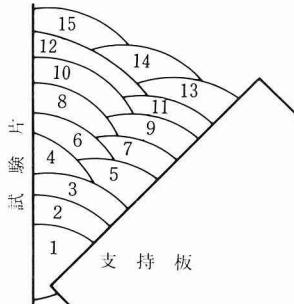
Sn or Sl : 標準偏差

を持ち、また表中の標準偏差からS鋼の介在物は長さにかなりばらつきがあり、局的に偏在していることがわかる。これに対しH鋼の介在物は数が多いが小型の円形ではば鋼中に均一に分布している。R, C鋼は耐ラメラテア鋼として製造されたものであり介在物の数は極めて

少ない。溶接条件および全溶着金属の化学成分を表8に示す。溶接棒には4mm径の低水素系棒を350°Cで1時間再乾燥して用い、溶接のパス数は15, 10および5パスとした。試験片は溶接後24時間以上放置した後5断面検査を行った。

表8 溶接条件および全溶着金属の化学成分と機械的性質

溶接棒:D5016 (4mm径)  
再乾燥条件:350°C×1hr  
溶接電流:170±10A (A.C.)  
アーク電圧:26±3V (A.C.)  
溶接速度:15cm/min  
パス間温度:50°C  
パス数:5, 10および15



全溶着金属	化学成分					機械的性質		
	C	Si	Mn	P	S	降伏点 (kg/mm²)	引張り強さ (kg/mm²)	伸び (%)
D5016	0.06	0.53	0.87	0.009	0.009	46	55	31

#### 4.2 実験結果および考察

##### 4.2.1 X方向試験結果

X方向試験により生じた割れの横断面マクロ写真(15パスの場合)を写真9に示す。各鋼とも割れはルート部から発生している。A鋼およびS鋼では割れはまずボンドに沿って伝ばした後、HAZ中を通り最終的にはHAZと母材の境界付近まで伝ばしており、両者とも典型的なラメラテアであるテラス・アンド・ウォール形を示している。H鋼の割れは、伝ば経路はA, S鋼とはほぼ同様であるがマクロ写真ではテラス・アンド・ウォールが見られず典型的なラメラテアではない。R, C鋼では割れはルート部より発生後すぐに溶接金属中を伝ばする。しかしパス数10パスの場合などではボンド付近を伝ばしたものもあった。比較材であるW鋼の割れは写真の例ではルート部から発生しHAZ中の母材との境界付近を伝ばし最後に折れ曲って溶接金属内に伝ばして止っている。R, CおよびW鋼の割れはいずれもラメラテアとは認められない。

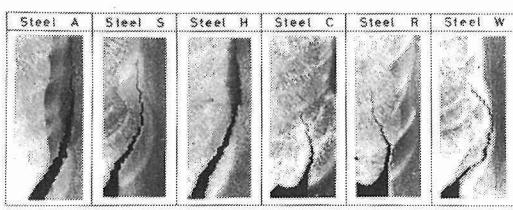


写真9 割れの横断面マクロ写真(X方向試験・15パス)

写真10に各鋼の割れの横断面ミクロ写真を示す。A, SおよびH鋼では割れは層状介在物に沿って伝ばしており、AおよびS鋼では割れの周囲にも介在物が開口したテラス状の微小な割れが生じているのが見られる。ルート部から発生した割れは、これらの開口した介在物をつなぐようにして進展するものと考えられる。H鋼の割れはマクロ写真では階段状に見えなかったが、ミクロ写真では小さなテラス・アンド・ウォールが多く見られる。図16はX方向試験における割れ長さとサルファー量の関係を

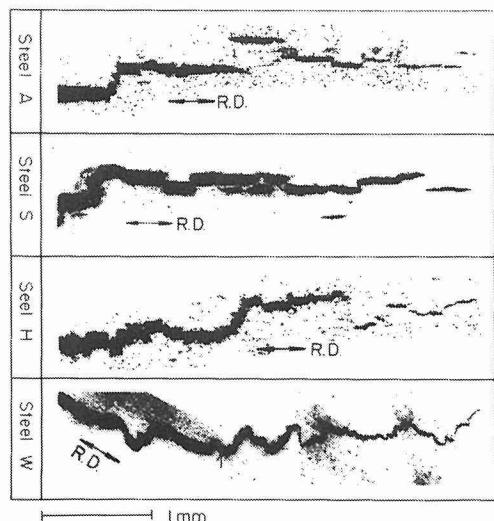


写真10 割れの横断面ミクロ写真(X方向試験・15パス)

示したものである。サルファー量が多い程、また溶接のパス数が多い程、割れ長さは増す傾向にある。そしてパス数が多い程、サルファー量の割れにおよぼす影響は顕著となっている。

HAZに沿って伝ばし、割れ長さがX方向試験に比べ2/3程度に減少した。A、SおよびH鋼に生じた割れがこのような伝ば形態を示したのはそれぞれの鋼中の介在物の状態と関係があり、AおよびS鋼の割れはH鋼のそれよりも介在物の影響が大きいと考えられる。

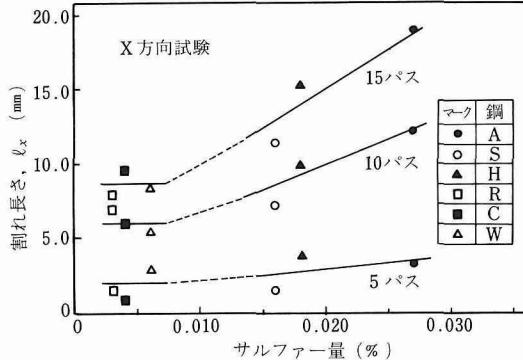


図16 割れ長さとサルファー量の関係(X方向試験)

#### 4. 2. 2 Z方向試験

図17にZ方向試験で生じた割れの長さとサルファー量の関係を示す。AおよびS鋼の割れがX方向試験と比べてかなり短くなっている。これは両鋼に生じた割れが伝ば途上で圧延方向に折れ曲ったためである。図16と図17を併せて見ると鋼板による割れ伝ば挙動の違いが明瞭である。なお図16、17とも割れ長さは発生点から先端までの直線距離をとった。

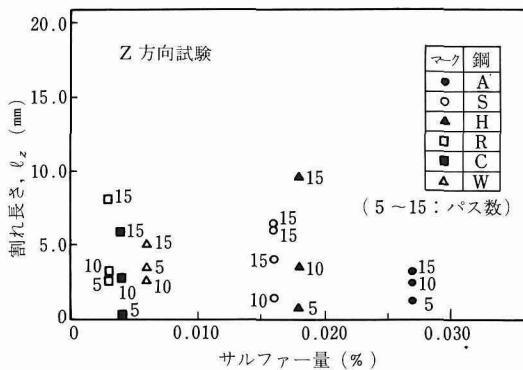


図17 割れ長さとサルファー量の関係(Z方向試験)

写真11にZ方向試験で生じた割れの横断面マクロ写真(15パスの場合)を示す。X方向試験と異なり、AおよびS鋼ではルート部から発生した割れはボンドに沿ってわずかに進展した後、停止するか圧延方向へ折れ曲る。また割れの伝ば途上で圧延方向への枝分かれが見られる。しかしH鋼では割れは折れ曲ることなく、ボンドおよび

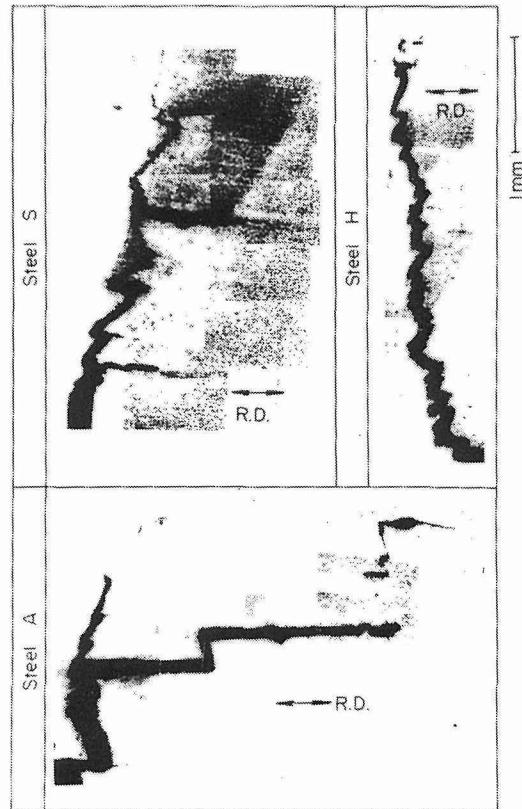


写真11 割れの横断面マクロ写真(X方向試験・15パス)

表2の介在物のデータと上記の結果からラメラテアの大きな原因のひとつである鋼中のMn-S系介在物の形状・寸法および分布状態とラメラテアの関係について考えてみる。A鋼とS鋼中の介在物とH鋼中の介在物の違いは、前者が細長い楕円形を示し、また何本も連って大きな一本の介在物のような形態を示している部分も多いのに対し、後者ではほぼ円形を示し、また連ることなく鋼中に均一に分布していることである。このように鋼板の介在物の初期分布と圧延履歴の相違等により、圧延鋼板に異方性を生じ、多層溶接時に鋼の層状介在物に沿って種々の形態のはく離が起る。その結果A、S鋼はZ方向試験ではその割れが圧延方向に折れ曲ったり分岐したりするため割れ伝ばは停滞し、長さは短くなる。またH

鋼ではX, Z両試験とも割れの形態がマクロ的には似通っている結果となった。

RおよびC鋼ではZ方向試験による割れはX方向試験と同様にルート部から発生した後ただちに溶接金属に伝ばした。W鋼の場合は写真に見られるようにシザグに割れた部分があり、X方向試験と比べて割れ長さもかなり短かかった。したがってW鋼にも割れに対する方向性がある。

写真12にZ方向試験のA, SおよびH鋼の割れの横断面ミクロ写真を示す。いずれも割れの周囲にX方向試験で見られるような介在物が開口した微小な割れが見られる。

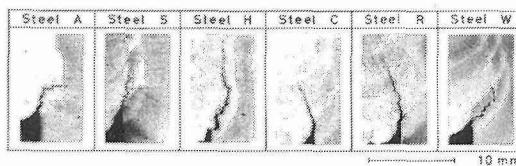


写真12 割れの横断面ミクロ写真 (Z方向試験・15パス)

#### 4. 2. 3 ラメラテア感受性の評価

図18および図19に各鋼種の割れ長さ  $\ell$  と割れ伝ば方向  $\theta$  の関係を示す。  $\ell$  と  $\theta$  は図中に示すように割れの直線長さとその角度とした。図18はA, SおよびH鋼の場合で、ヒゲの付いた印がZ方向試験のデータである。図中破線はボンド、一点鎖線はHAZと母材の境界を示し、実線は本実験で得られた割れの平均的な伝ば経路である。

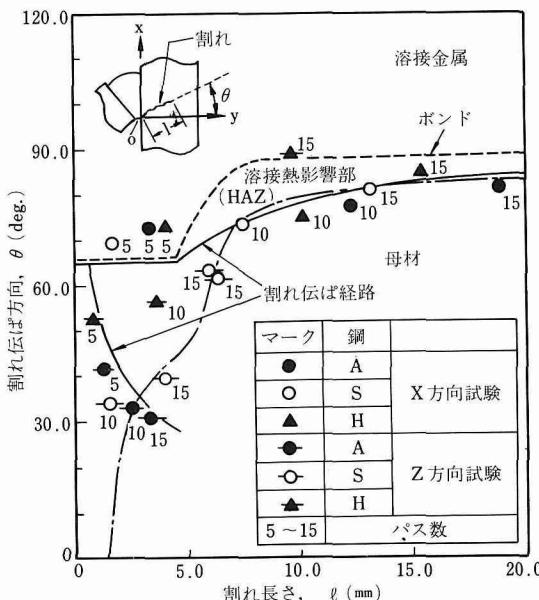


図18 割れ長さと方向の関係 (A, S, H鋼)

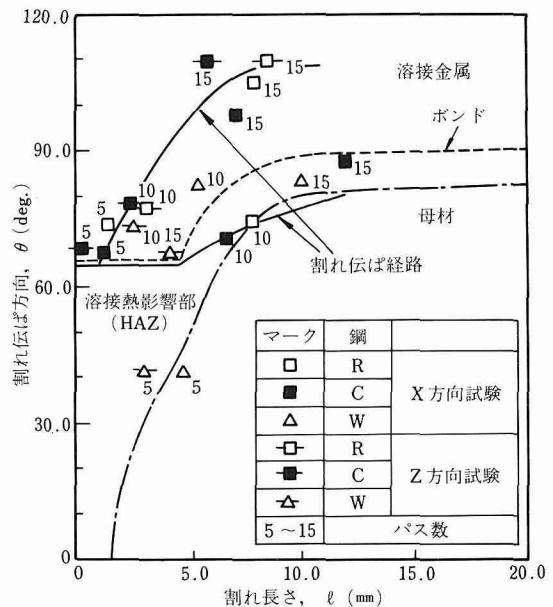


図19 割れ長さと方向の関係 (R, C, W鋼)

いずれの印も数回の実験結果の平均値であるがS鋼のZ方向試験 (15パス) は結果がややばらついたので個別のデータを示した。5パスの場合を除いて、割れは大体 HAZ と母材の境界付近を伝ばしている。下方に向った実線がZ方向試験で割れが折れ曲った場合の経路である。Z方向試験でS鋼の15パス溶接の場合、類似長さの割れが分岐したためプロット点がばらついた。S鋼のこのようなばらつきは介在物の長さや分布に偏りがあることに関連していると思われる。図19はR, CおよびW鋼の場合である。プロット点はC鋼のX方向試験を除いていずれも平均値である。割れはほとんど溶接金属へ伝ばしている。R鋼, C鋼でボンド又はHAZへ伝ばした一部の割れがいずれもX方向試験であることからRおよびC鋼においても穀くらか方向性があるようである。

図18, 19よりラメラテア感受性の高い鋼材はZ方向試験でプロット点が左下方にくる。つまり図の原点(0点)とプロット点(ヒゲ付)の距離によってラメラテア感受性をある程度量的に表わせるものと考えられる。そこで図20のようにZ方向試験における割れの伝ば方向および長さをタイプ別に表わし、図5, 6において原点と15パス溶接における測定点(ヒゲ付)を直線で結んでこの距離の逆数を求め、X方向およびZ方向試験でほとんど差のなかったR鋼の場合を1として表わすと図中の  $S_L (=L_R/L)$  の値のようになり、この数値が大きい程ラメラテアが生じ易く、数値の小さいタイプIIIは耐ラメラテア鋼となる。この値はラメラテア感受性を表わすひとつの指標となる。

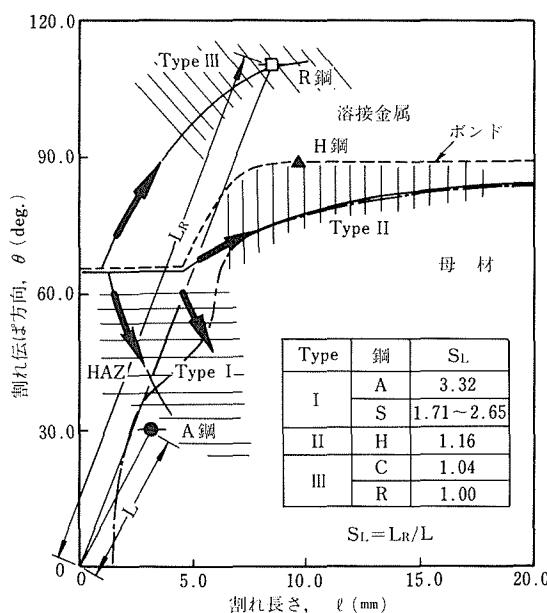


図20 ラメラテア感受性を示す模式図

### 4. 3 まとめ

本研究で得られた結果を要約すると次の通りである。

- 従来用いられていたX方向クランフィード形試験に対し新たにZ方向クランフィールド形試験を提案した。
- Z方向試験では鋼中の介在物の形状・分布状態により割れの伝ば形態に特徴的な違いがあり、細長く連った介在物を持つ鋼では割れは圧延方向へ分岐又は折れ曲る傾向にある。
- 2)で得られた結果とX方向試験結果とから鋼材のラメラテア感受性について検討し、その量的な評価法としてあらたに  $S_L$ なる感受性指数を提案した。

### 文 献

- 岡田：溶接学会溶接アーク物理研究委員会資料、第40回、No. 75-275(1975)
  - 岡田：溶接学会溶接アーク物理研究委員会資料、第53回、No. 78-390(1978)
  - O. H. HENRY, M. A. CORDOVI and G. J. FISHER: Welding J., Vol. 34(1955), No. 2, P. 75s
  - 日本溶接協会原子力委員会 FRW小委員会：“高速炉構造用ステンレス鋼の溶接施工に関する研究 I”，昭和46年8月
  - 同上：“同上 II”，昭和47年8月
  - J. E. SPRUIELL, W. E. FETT and C. D. LUNDIN: Welding J., Vol 56(1977), No. 9, P. 289s
  - 金属材料技術研究所、動力炉・核燃料開発事業団：“高速実験炉構造材料のクリープ試験に関する研究”昭和47年12月
  - I. OKANE, K. OSUMI, Trans. NRIM, Vol. 14(1972)
- No. 2, P. 67  
 9) 稲垣, 中村, 順娃: 溶接学会誌, 40(1971)6, P. 563  
 10) 山本, 高橋, 松本: 溶接学会講演概要, 第13集(1973), P. 108  
 11) 田中, 貢田: 溶接学会講演概要, 第16集(1975), P. 196  
 12) 赤沢, 堀川, 松井: 多層盛溶接割れ試験の研究, JSSC, 9-96(1973), 30-49  
 13) 永尾, 原沢: 溶接学会誌, 45(1976)2, P. 119  
 14) 金沢, 山戸, 井上: 溶接学会誌, 45(1976)3, P. 238

### 研究発表

- (口頭)
- 鋼の再現溶接熱影響部に析出する中間段階組織について  
春日井, 稲垣  
溶接学会全国大会, 昭和49年11月
- 予熱および溶接による冷却時間を推定する実験式の検討  
稲垣, 村松, 藤城, 小笠原, 小坂  
溶接学会全国大会, 昭和50年4月
- TIGアーケにおける裏波ビード形成についての二形態  
岡田  
溶接学会全国大会, 昭和50年10月
- 予熱および溶接による冷却時間を推定する実験式の検討(第2報)  
稲垣, 村松, 小坂  
溶接学会全国大会, 昭和51年4月
- 突合せ溶接における角変形とルート割れについて(第2報)  
稲垣, 村松  
溶接学会全国大会, 昭和51年4月
- 電極形状のアーケ圧力におよぼす影響(TIGアーケにおけるアーケ特性 第1報)  
平岡, 岡田, 稲垣  
溶接学会全国大会, 昭和51年4月
- イナートガス噴流によるアーケならびに溶融池の制御(第1報)  
岡田  
溶接学会全国大会, 昭和51年11月
- イナートガス噴流によるアーケならびに溶融池の制御(第2報)  
岡田  
溶接学会全国大会, 昭和52年4月
- オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の溶接条件と後熱による材質変化について  
稲垣, 春日井, 順娃, 五代, 田中  
溶接学会全国大会, 昭和52年10月
- ガス炎予熱における冷却時間の検討  
村松, 稲垣  
溶接学会全国大会, 昭和52年10月
- クランフィールド形Z方向割れ試験方法とその割れ伝ば挙動について  
稲垣, 村松, 平岡  
溶接学会全国大会, 昭和52年10月
- TIGアーケにおけるアーケ特性(第2報)  
平岡, 岡田, 稲垣  
溶接学会全国大会, 昭和52年10月

鋼材アーク溶接における品質向上に関する研究

アークによる溶融の変動現象と溶融池表面上の斑点の挙動

(第1報)

岡田

溶接学会全国大会, 昭和52年10月

アークによる溶融池の変動現象と溶融池表面上の斑点の挙動

岡田

溶接学会全国大会, 昭和53年4月

(誌上)

鋼材再現溶接熱影響部の変態挙動におよぼす合金元素の影響

(第1報 溶接用SH-CCT図におよぼすMnの影響)

春日井, 稲垣

溶接学会誌, 43(1974)10, P1004

鋼材再現溶接熱影響部の変態挙動におよぼす合金元素の影響

(第2報 溶接用SH-CCT図におよぼすSiの影響)

春日井, 稲垣

溶接学会誌, 44(1975)2, P136

鋼材再現溶接熱影響部の変態挙動におよぼす合金元素の影響

(第3報 溶接用SH-CCT図におよぼすMoの影響)

春日井, 稲垣

溶接学会誌, 44(1975)3, P220

鋼材再現溶接熱影響部の変態挙動におよぼす合金元素の影響

(第4報 溶接用SH-CCT図におよぼすCrの影響)

春日井, 稲垣

溶接学会誌, 44(1975)4, P323

鋼材再現溶接熱影響部の変態挙動におよぼす合金元素の影響

(第5報 溶接用SH-CCT図におよぼすNiの影響)

春日井, 稲垣

溶接学会誌, 44(1975)8, P687

特許

イナートガス噴流による溶接アークの制御方法

稻垣, 岡田

特許775865号 昭和50年7月23日

三菱電機㈱で実用化

ガス噴流で溶融池を制御するアーク溶接方法

岡田

特許922660号 昭和53年9月22日

三菱電機㈱で実用化

流体による近接検出方法およびその装置

岡田

出願51-73208号

被溶接物の表面と裏面の温度位相差による溶融状態の検出方法

法

岡田, 稲垣

特許876269号 昭和52年8月10日

# 特殊なクリープ特性に関する研究

## —高温ボルト材の長時間応力リラクセーション特性—

クリープ試験部  
田中千秋, 大場敏夫  
昭和50年度～昭和52年度

### 要 約

蒸気タービン用高温ボルト材においては、使用中ボルトの締付け力が低下する応力リラクセーションが起り、これは設計上及び保守安全上問題となっている。蒸気タービンは普通1年ないし2年の周期で開放点検され、ボルトは再締付けされる。したがって、少なくとも1年までの長時間における応力リラクセーションを明らかにすることが望まれているが、今までに系統的に長時間特性を明らかにした報告はほとんどない。

そこで、蒸気タービン用1Cr-0.5Mo-0.25V鋼（試験温度；450～550°C）、12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼（試験温度；500～650°C）及び19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼（試験温度；550～750°C）高温ボルト材について、原則として、初期負荷条件の全ひずみを0.10～0.25%とし、最長1年までのリラクセーション試験を行って長時間リラクセーション曲線を求めた。

そして、データのはらつき、全ひずみの影響を明らかにし、12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼及び19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼に生じた長時間側でのリラクセーション曲線の屈曲の原因が材料の試験中の組織変化であることを明らかにした。また、リラクセーションとクリープとの関連を検討し、組織変化の著しい材料では、種々なクリープ構成方程式を用いて解析を行ってもクリープデータよりリラクセーションデータを推定できないことを明らかにした。その原因の一つは、第2期リラクセーション（長時間・低残留応力側でのリラクセーション塑性ひずみ速度の挙動）が定常クリープに対応しないことであることを示した。さらに、新しい全ひずみ・時間パラメータ法を提案し、これにより組織変化の顕著な材料の場合を含めて、データを解析・整理することができることを示した。

### 1. 緒 言

蒸気タービンに用いられる構造部材の接合には、例えば蒸気管、排気管及び加減弁蒸気室などはタービンケーシングに溶接されるように、普通溶接継手が使われる。しかし、ケーシング本体及び蒸気止め弁などに定期点検の際開放が必要な部分の結合にはボルト継手が使われている。蒸気タービンの蒸気温度は、多くは主蒸気が538°Cで再熱蒸気が538～566°Cであり<sup>1)</sup>、このような温度下で使われるボルトには高温強度が大きいことなどが要求され、高温ボルト材が用いられる。高温ボルト材としては蒸気タービンメーカー独自の社内規格材が用いられており決っているわけではないが、例えば大型蒸気タービンの場合、次のような材料が用いられている。すなわち、高圧ケーシング植込ボルト、中圧外部両締ボルト及び再熱蒸気止め弁ボルト用として1Cr-0.5Mo-0.25V鋼(ASTM A193 B16相当品)、高圧ケーシング植込ボルト、中圧外部両締ボルト、主蒸気止め弁植込ボルト及びインタセプト弁ボルト用として12Cr-1Mo-1W-0.25

V鋼(AISI Type 422相当品)及び加減弁ボルト用として19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼(19-9 DL鋼)の直徑約50～150mm、長さ約300～1200mmのものなどが用いられる。

これらのボルトは高温においてある緊張力が加えられた状態で使用されるため、時間に依存する塑性ひずみ(クリープひずみ)が生じ、その緊張力は使用中低下する。すなわち、剛性の大きなフランジを締付けるのでボルトの締込部分の長さは変らず、クリープひずみが増加する分弹性ひずみが減少し、時間の経過とともに締付力が緩和する応力リラクセーションが生ずる。この応力リラクセーションが非常に大きくなると蒸気もれ事故となるので、これらの高温ボルトにとって応力リラクセーション（以後リラクセーションという）は安全上重要な問題である。

タービン用高温ボルトの設計においては、リラクセーション特性のほかに熱膨張係数とボルトのねじ（切欠による応力集中）による切欠弱化性の有無などが考慮されるが<sup>2)</sup>、リラクセーションを考慮した設計指針には公的

なものはなく（ボイラ及び圧力容器関係ではリラクセーション強度  $S_r$  値によるひずみ制限保証応力評価<sup>3)</sup>が決められている），設計は蒸気タービンメーカ独自の社内規準によって行われているのが現状である。

蒸気タービンは普通1年ないし2年の周期で開放点検され<sup>4)</sup>、その際高温ボルトは必要な締付力で再締付される。したがって、第一義的には高温ボルト材について1年ないし2年までの長時間におけるリラクセーション特性を明らかにすることが必要であり、そのことが実際問題の上からも望まれている<sup>4)</sup>。再締付を繰返すと塑性ひずみ（瞬間塑性ひずみ+クリープひずみ）が累積されて、高温ボルトはやがては破損に至るということにもなる。したがって、リラクセーション特性に及ぼす再締付けの影響を明らかにすることも大切な課題である。これらに係わって、クリープ温度領域でこのように長時間用いられる高温ボルト材は組織変化が起ることが考えられ、設計における材料選択及び安全性確保の面からみれば、長時間使用による材質変化を明らかにする必要もある。さらに、実際の設計の側面からは、ボルトよりも低温に保たれるワッシャ、ナット及びフランジによって締付力の低下が抑止される elastic follow-up<sup>5)</sup>の効果、締付け時に生ずるトルクが加わることによる多軸応力下のリラクセーション、クリープデータからのリラクセーション強度の推定、温度変動下のリラクセーションなどが問題とされる。

この高温ボルトの他にリラクセーションが問題となるものとしては、高温用ばね、焼ばめ部分の応力低下、内部応力除去のための焼なまし（以上高温）、及びPC鋼材、高張力ボルト、ピアノ線（以上約200°C～常温）などがある。高温ボルトを主としたこれらの実際問題に関連して、近年金属材料のリラクセーションに関する試験研究の重要性が高まり、米国、英国、フランス、ドイツ及びソ連はもとより我が国でも種々研究がなされている。高温におけるリラクセーションに関する従来の研究の内容を大別すると次のとおりである。(1)リラクセーション試験機及び試験方法<sup>6)～16)</sup> (2)リラクセーションデータの蓄積<sup>17)～29)</sup> (3)データの力学的解析による整理方法<sup>30)～43)</sup> (4)力学的及び図式解析によるリラクセーションとクリープとの関連<sup>44)～57)</sup> (5)パラメータ法によるデータの整理と内外挿<sup>58)～63)</sup> (6)リラクセーションに及ぼす再締付けの影響<sup>64)～67)</sup> (7)材料の成分及び熱処理とリラクセーション強度との関連<sup>68)～71)</sup> (8)elastic follow-up をともなう場合のリラクセーション<sup>72)73)</sup> (9)多軸応力下のリラクセーション<sup>74)～78)</sup> (10)動リラクセーション<sup>79)～81)</sup> (11)変温下のリラクセーション<sup>82)83)</sup> 及び(12)特殊雰囲気下のリラクセーション<sup>84)</sup>に関するものなどである。

これらの高温におけるリラクセーションの研究においては、目的が溶接残留応力や熱処理残留応力の焼なましによる応力除去過程を調べるものなどにあっては、試験

時間は数10h未満の極く短時間でよい<sup>16)82)</sup> しかし、約1年ないし2年の長時間におけるリラクセーション挙動を明らかにすることが要望されている<sup>4)</sup> 蒸気タービン用高温ボルト材に関しては、3、4の報告<sup>21)24)26)29)</sup> のなかに一部数1,000hのデータがあるのを除いて、ほとんどが1,000h未満のデータであり、長時間側のリラクセーション挙動には不明な点が多い。より長時間側のリラクセーション強度は、短時間データから visual な直線外挿<sup>19)66)</sup> や解析的外挿<sup>18)34)</sup> 及びパラメータ法による外挿<sup>59)～63)83)</sup> によって求められている。しかし、リラクセーション曲線が特異な挙動を示すデータ<sup>24)62)</sup> もみられ、長時間データを外挿によって求めることには多くの問題が残っている。

そこで、蒸気タービンに用いられる前記フェライト系の1Cr-0.5Mo-0.25V鋼、マルテンサイト系の12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼及びオーステナイト系の19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼実用高温ボルト材について、試験温度3～4水準、全ひずみ（初期負荷条件）3～4水準で最長1年（約10,000h）までのリラクセーション試験を行った。そして、(1)3鋼種についての長時間リラクセーション曲線、曲線の長時間側での屈曲、データのはらつき、全ひずみの影響を明らかにした<sup>85)～87)</sup> また(2)12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼及び19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼に生じた長時間側でのリラクセーション曲線上の屈曲の原因を明らかにし<sup>86)</sup> (3)3鋼種の同じ材料について最長約30,000hまでのクリープ試験を行い、得られたクリープデータとリラクセーションデータとの関連を検討し、<sup>85)86)</sup> リラクセーション曲線に屈曲が生ずる場合のリラクセーション実測値と種々なクリープ構成方程式を用いてクリープデータより求めたリラクセーション推定値は合わないことを明らかにした<sup>86)</sup> そして(4)リラクセーションにおける第2期リラクセーションについてクリープとの関連から検討し、第2期リラクセーションは、試験中の材料の組織変化により生ずるもので、定常クリープ（第2期クリープ）とは対応しないことを明らかにし<sup>88)</sup> クリープ構成方程式より求めた推定値と実測値とが合わない一因がこれにあることを示した。さらに(5)パラメータ法によるリラクセーションデータの解析を行い、組織変化の著しい材料のデータを解析する一手法として新全ひずみ・時間パラメータ法を提案し、長時間側で組織変化により生じたリラクセーション曲線の屈曲があるデータが整理できることを示した<sup>89)</sup>。

## 2. 供試材料と試験方法

### 2. 1. 供試材料<sup>87)</sup>

1Cr-0.5Mo-0.25V鋼、12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼及び19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼（以後それぞれCr-Mo-V鋼、12Cr系鋼及び19-9 DL鋼という）供試材は、

表1 供試材の製造履歴及び結晶粒度と硬さ

鋼種	溶解	インゴットの大きさ	脱酸	素材の寸法	製造及び熱履歴	結晶粒度No.	硬さ, HB
1Cr-0.5Mo-0.25V鋼	塩基性電気炉	1tonf	Siキルド	直径: 22mm 長さ: 3000~4400mm	圧延 930°C/25min 油冷 600°C/1h 空冷	9.5	262~285
12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼	塩基性電気炉	1tonf	Siキルド	直径: 25mm 長さ: 3000~4000mm	圧延 1050°C/25min 油冷 640°C/1h 空冷	5.5	302~321
19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼	高周波誘導炉	0.8tonf	—	直径: 65mm 長さ: 600~800mm	鍛造、ホットコールドワーク 1150°C/2h 水冷 900°C/1.5h 扇冷	6.2	263~269

表2 供試材の化学成分\*

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Ti	Nb+Ta	B	Co	Cu	Sn	Al		N	
																Sol.	Insol.	Sol.	Insol.	
1Cr-0.5Mo-0.25V	0.48	0.30	0.72	0.010	0.006	0.12	1.15	0.59	0.008	0.28	0.001	0.001	<0.001	0.018	0.063	0.008	0.003	0.004	0.0007	0.0086
12Cr-1Mo-1W-0.25V	0.21	0.44	0.62	0.023	0.004	0.85	11.46	0.97	0.94	0.28	0.090	0.002	0.0002	0.10	0.062	0.027	0.029	0.004	0.0216	0.0023
19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb	0.32	0.78	0.94	0.023	0.014	9.04	18.87	1.42	1.33	0.064	0.20	0.038	0.0004	0.23	0.058	—	0.005	<0.001	0.0010	0.0190

\*チェック分析値、重量パーセント

表3 供試材の引張性質

鋼種	常温引張性質				縦弾性係数*(kgf/mm <sup>2</sup> ) × 10 <sup>4</sup>					
	0.02%耐力(kgf/mm <sup>2</sup> )	引張強さ(kgf/mm <sup>2</sup> )	伸び(%)	絞り(%)	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C
1Cr-0.5Mo-0.25V	86	89	24	62	1.78	1.71	1.48	—	—	—
12Cr-1Mo-1W-0.25V	76	104	19	48	—	1.68	1.51	1.28	—	—
19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb	44	88	32	49	—	—	1.59	1.55	1.47	1.36

\*引張による静的測定方法により求めた (ASTM E 231 参照)

それぞれ1チャージの丸棒であり、その製造履歴などの詳細を表1、化学成分を表2及び引張性質を表3にそれぞれ示す。これらの丸棒より、JIS<sup>90)</sup>を満足する標点距離100mm、平行部直径10mmのエッジ付リラクセーション及びクリープ試験片を切り出して試験に供した。

## 2. 2. リラクセーション試験機<sup>87)</sup>

使用したリラクセーション試験機は、試作した最大荷重容量10tonのてこを利用した自動平衡型引張式のものである。定分鋼による荷重精度は±0.24%以下、動分鋼による荷重精度は±0.28%以下である。また伸びの感度は1μm以内であり、試験片温度は±3°C以内に一様かつ一定に保持した。これらの値はJIS<sup>90)</sup>を満足するものである。

## 2. 3. リラクセーション試験方法<sup>87)</sup>

試験温度はボルトの使用温度の実情を考慮して決め、原則としてCr-Mo-V鋼では450°、500°、550°C、12Cr系鋼では500°、550°、600°C及び19-9DL鋼では600°、

650°、700°Cとした。ボルトは塑性域になるような高応力では締付けず、一般に稼動温度において全ひずみの値が0.15~0.20%になるような応力で締付ける<sup>21)</sup>したがって、初期負荷条件の全ひずみは、各鋼について原則として0.10、0.15、0.20及び0.25%とし、最長約10,000hまで試験を行った。同一試験条件での試験の繰返しは原則として1本であるが、必要に応じて3~4繰返しを行った場合もある。試験前及び試験後の試験片については、必要に応じて硬さ測定、光顕・電顕組織観察、電解抽出残渣の化学分析とX線回折及びよう素アルコール法により抽出した残渣のAIN分析を行って検討を加えた。<sup>86)</sup>

## 2. 4. クリープ試験機及び試験方法<sup>87)</sup>

リラクセーションとクリープとの関連を検討するために行ったクリープ試験は、荷重容量5ton及び3tonの単式引張クリープ試験機を用い、リラクセーションと同じ試験温度において応力水準6~17で、各試験条件で試験片1本につき最長約30,000hまで行った。試験機及び

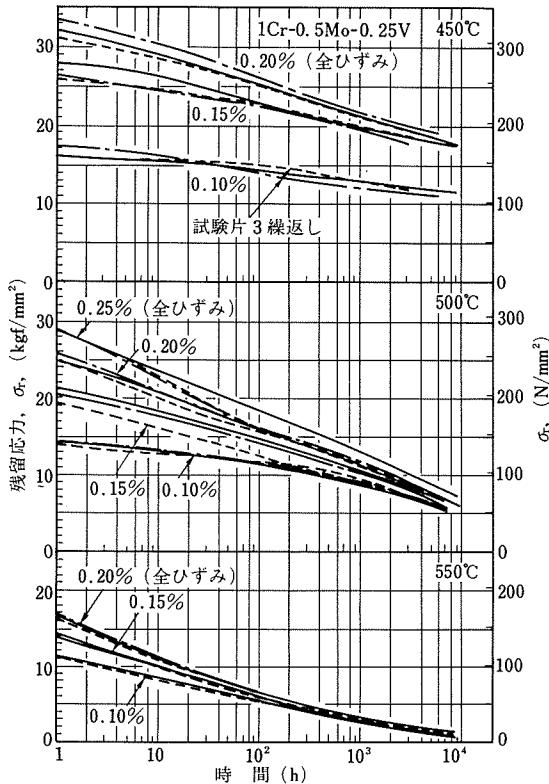


図 1 1Cr-0.5Mo-0.25V 鋼のリラクセーション曲線

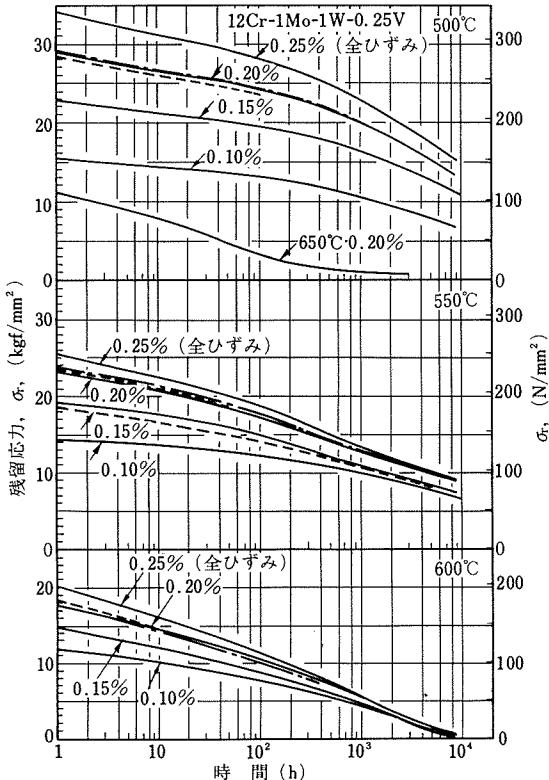


図 2 12Cr-1Mo-1W-0.25V 鋼のリラクセーション曲線

試験方法の詳細は JIS<sup>91)</sup> を満足するものである。

### 3. 長時間応力リラクセーションデータ

#### 3. 1. リラクセーション曲線<sup>85)~87)</sup>

Cr-Mo-V 鋼, 12Cr 系鋼及び 19-9 DL 鋼について得られた約 10,000 h までのリラクセーション曲線を図 1, 図 2 及び図 3 にそれぞれ示す。

Cr-Mo-V 鋼 (図 1) においては、各試験温度における残留応力は対数時間に対してほぼ直線的に低下している。450°C 及び 500°C における曲線は、篠田らの約 1,000 h までのデータ<sup>39)</sup> とほぼ同様な傾向を示しており、1,000 h リラクセーション強度はほぼ同じであった。550°C では残留応力は長時間側で非常に小さくなっている。この鋼をこの温度で使用することは不適当ということが示されている。なお、各温度における 0.20% 全ひずみの 1,000 h リラクセーション強度は A S T M のデータ<sup>19)</sup> のばらつきの下限の値とほぼ同じであった。

12Cr 系鋼 (図 2) 及び 19-9 DL 鋼 (図 3) においては、

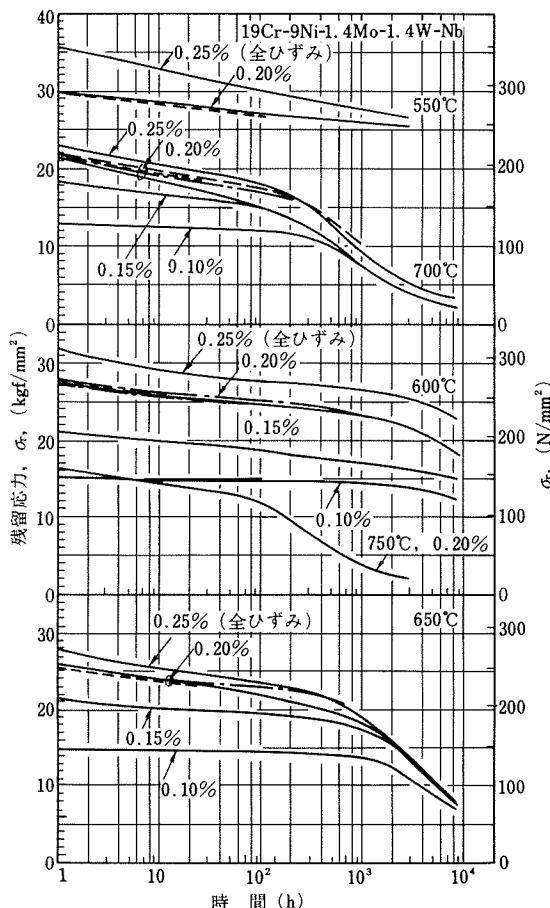


図 3 19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb 鋼のリラクセーション曲線

リラクセーション曲線はある時間帯でリラクセーション速度が急になる屈曲を示しており、この時間帯は高温になると短時間側に移行する傾向を示している。とくに19-9 DL鋼においては高温側で屈曲が著しく、屈曲の時間帯 (600°C; 3,000 h付近, 650°C; 1,000 h付近, 700°C; 300 h付近) は高温側になると短時間側に移行していることが明らかである。12Cr系鋼の0.20%全ひずみにおける100, 1,000あるいは10,000 hリラクセーション強度はASTM<sup>19)</sup>及び佐々木ら<sup>22)</sup>のデータの強度と比較的合っていた。しかし、19-9 DL鋼においては、図4に示すように、10,000 hにおける本リラクセーション強度はASTM<sup>19)</sup>の強度に比べておおよそ650°C以上の高温側では小さい。ASTMの10,000 h強度は短時間データを直線外挿して求めたものであって19-9 DL鋼が650°C以上の長時間側で屈曲を生ずるものだとすれば、ASTMの高温・長時間側のデータは設計上危険側を与えるということが指摘できる。

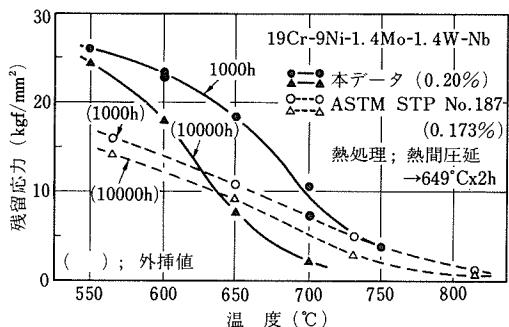


図4 19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼の得られたデータとASTMのデータ<sup>19)</sup>との比較

### 3. 2. リラクセーションデータのばらつき<sup>85)</sup>

本リラクセーション試験機と試験方法によって1溶鋼のデータのばらつきがどの程度生ずるかを、各試験条件において試験片3繰返しのあるCr-Mo-V鋼の場合を例にとって検討した。リラクセーション曲線のばらつきの様子は図1に示されるが、ばらつきの挙動を残留応力の大小を考慮に入れた標準偏差係数(標準偏差/残留応力の平均値)の不偏量でみた。その結果、全体的にみると標準偏差係数に対する各要因(温度、全ひずみ、時間)の依存性は強くないことがわかった。そこで、Cr-Mo-V鋼の各試験条件全体についてばらつきの大きさを標準偏差でみてみると、平均0.5kgf/mm<sup>2</sup>(最大1.3kgf/mm<sup>2</sup>)であった。

### 3. 3. 全ひずみの影響<sup>85)86)</sup>

残留応力に及ぼす全ひずみの影響は、Cr-Mo-V鋼と同種の鋼についての篠田ら<sup>39)</sup>の研究で調べられているが、長時間側での挙動についてはいまだ不明である。また、

12Cr系鋼及び19-9 DL鋼については初期締付け条件の影響は調べられていない。そこで、図1、2及び3より各試験時間(1, 10, 100, 1,000, 8,760 h)における残留応力と全ひずみとの関係を求めた。その一例として12Cr系鋼の場合を図5に示す。各鋼全体についての残留応力の全ひずみ依存性は、低温・短時間側ではあったが高温・長時間側ではほとんどなかった。

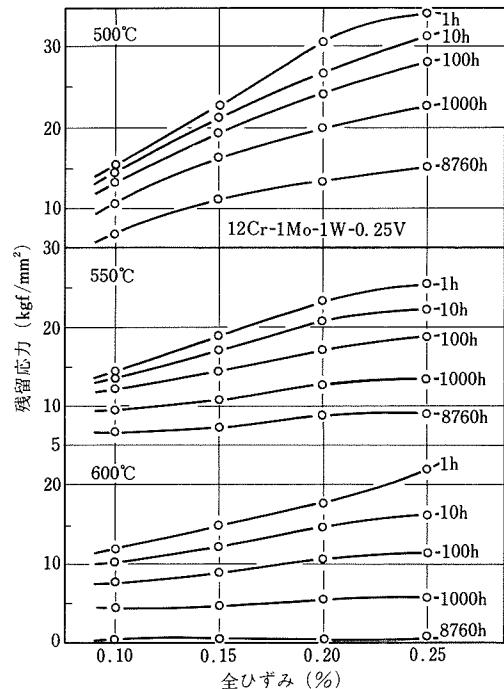


図5 12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼における残留応力の全ひずみ依存性

Cr-Mo-V鋼では、試験時間が1,000 h以上においては0.15%以上の全ひずみの値の場合、全ひずみの影響は450°C以上の各温度において無いといってよかつた。12Cr系鋼の550°C以上及び19-9 DL鋼の650°C以上において、約1,000 h以上の長時間側では残留応力にはほとんど差はなかった。これらのことは、上記の温度条件以上においては、初期応力をいくら高めてもすなわちボルトをいくら強く締めても、長時間使用するとその効果がなくなるという事を示している。

### 4. 12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼及び19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼のリラクセーション曲線における屈曲の原因<sup>86)</sup>

図2及び3に示したように、12Cr系鋼のリラクセーション曲線はある時間帯で屈曲し、長時間側で応力の緩和がやや加速されており、19-9 DL鋼ではある時間帯で著

しい屈曲を生じ、屈曲後の応力の緩和が急速化していた。12Cr系鋼においてはリラクセーション曲線に屈曲が生ずるという報告は今までにないが、19-9 DL鋼についての篠田らの報告<sup>62)</sup>では、700°Cの長時間側でリラクセーション速度が急速になる傾向があり、その原因は明らかでないとしている。そこで、全ひずみが0.20%の場合を取り上げて屈曲の原因を検討した。

#### 4. 1. 12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼の屈曲の原因

試験前の素材の組織は焼もどしマルテンサイトでM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物が認められ、 $\delta$ フェライトはみられなかった。試験後の組織は、光顕観察によると試験前と比べ変化は認められなかったが、電顕観察によると高温・長時間試験後の組織は焼もどしマルテンサイトのリーフがやや崩れて炭化物の凝集が起っているようであった。電解抽出残渣のX線回折の結果、600°C, 8,760 h及び650°C, 3,000 hではM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>に加えてLaves相が同定されたが、Laves相の析出と屈曲とは対応していなかった。硬さの時間変化も屈曲と明確に対応していなかった。

電解抽出において10%塩酸アルコールに溶けなかった

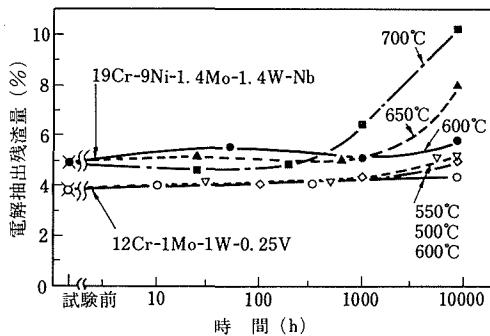


図6 12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼及び19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼の電解抽出残渣量の温度・時間依存性

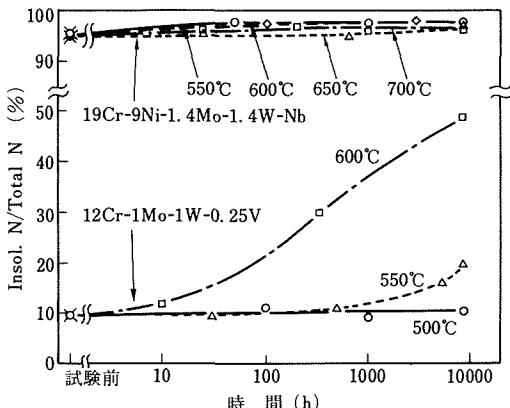


図7 12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼及び19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼のInsol.N/Total Nの温度・時間依存性

残渣が析出物量に対応するものとして、溶解量に対する残渣量(%)を求めた。その結果、図6に示すように、12Cr系鋼は温度及び時間にはほとんど依存していなかったので析出物量はほとんど変わらなかったものと思われる。また、残渣に含まれるCr, Mo, W, Vの添加量に対する分配率を調べた結果、分配率は温度・時間にはほとんど依存せずに変わらなかった。

12Cr系鋼<sup>92)93)</sup>及び低炭素鋼<sup>94)</sup>において微量に含まれているNの挙動とクリープ強度との関連が言及されている。そこで、まずTotal Nに対するInsol. Nの比の温度・時間変化を調べた結果が図7である。この図から明らかなように、12Cr系鋼においては高温・長時間側でInsol. Nが増加していることがわかる。Insol. Nは酸に溶けなかつたNということで、必ずしも析出物としてのN量をすべて表すものではないが、Nの挙動の大略はこの図でわかるものと思われる。

次に、NとAlは親和力が大きくAlNとして析出しているNも多いと思われるので、AlNを溶かさないよう素アルコール法により残渣を求めてNとAlの分析を行った。図8がその結果であるが、明らかに高温・長時間側でN及びAl量が増加しており、AlN析出物が増えていることがわかる。550°C及び600°CにおいてはNとAlの増加傾向は曲線の屈曲とよく対応していた。

以上調べてきた諸項目のうち微量に含まれるNの挙動と曲線の屈曲が比較的対応していたことを考えると、屈曲の一因としては、Nが試験中おもにAlNとして析出し侵入型の固溶Nが減少して、いわゆるIS硬化<sup>95)</sup>を減少

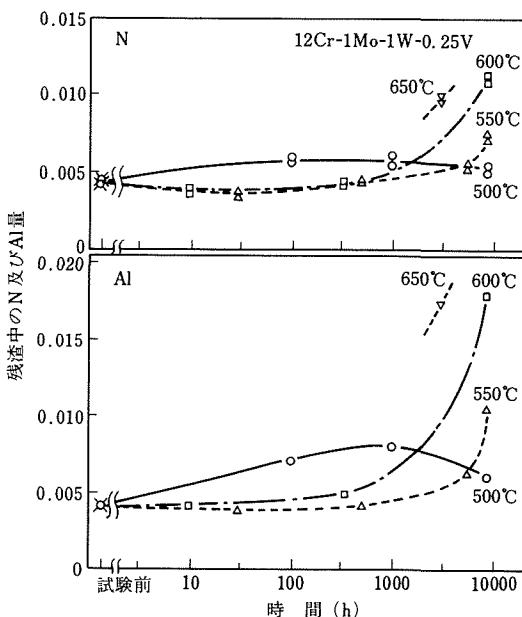


図8 12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼の残渣中のN及びAl量の温度・時間依存性

させたことが考えられる。

#### 4. 2. 19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼の屈曲の原因

試験前の素材は  $M_{23}C_6$  及び未固溶の NbC が存在するオーステナイト組織であった。試験後の試験片の光顕観察の段階で、曲線が屈曲した後のものは明らかに炭化物が凝集粗大化していた。しかも、残渣のX線回折の結果、屈曲後は  $M_{23}C_6$  と未固溶 NbC のほかに新たに  $\sigma$  相が析出していることがわかった。

本鋼は hot cold work 材であるということから、再結晶の温度と時間が低温・短時間側へ移行し、再結晶が屈曲と関連するのではないかと懸念された。しかし、試験後の硬さは屈曲後もほとんど変化せず、また組織観察でも再結晶は認められなかったので、屈曲には再結晶が関与していないことがわかった。

電解抽出残渣量(%)の各試験温度における時間変化は図6に示されているが、残渣量は温度・時間に依存し、高温・長時間側へ増加していた。各温度における残渣量一対数時間曲線の立ち上がりが開始する時間(600°C; 約3,000hr, 650°C; 約1,000hr, 700°C; 約300h)はリラクセーション曲線における屈曲の時間帯とよく一致している。また、残渣に含まれる Cr, Mo, W の添加量に対する分配率は、図9に示すように、高温・長時間側で明らかに増加している。この増加が開始する時間は各温度において Cr, Mo, W ともほぼ同じであり、屈曲の時間帯とよく一致している。このように量の増した析出物が細か

く素地中に分散していればリラクセーション速度が加速されることはないはずである。しかし、光顕でみられる程度に析出物が粗大化してしまったので、析出強化の効果がなかったものと思われる。なお、Cr, Mo, W の析出物への移行は、その析出の過程はともかくとして  $\sigma$  相の析出に寄与している。

このような W, Mo, Cr の析出物への移行は固溶量の減少をもたらし、固溶強化の効果を減少させる。すでに組織変化が起ってしまったと思われる 750°C × 525h 時効材の試験温度 750°C におけるリラクセーション曲線には屈曲がなく直線的に推移し、3,000h において as received 材の強度とほぼ一致した(図10)。このことは素地中の固溶元素量が減少することに起因する現象<sup>96)</sup>の一つであると思われる。

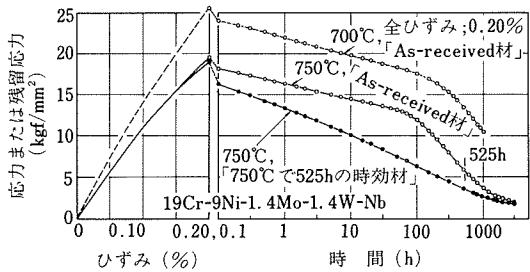


図10 19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼の時効材と as received 材のリラクセーション曲線の比較

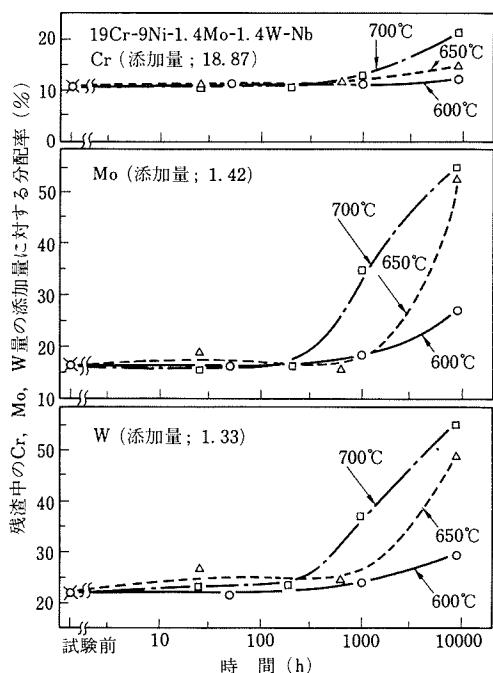


図9 19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼の残渣中に含まれる Cr, Mo, W 量の添加量に対する分配率の温度・時間依存性

19-9 DL鋼のリラクセーション曲線における高温・長時間側での屈曲の原因は、試験中の時効により固溶強化元素である W, Mo, Cr の固溶量が著しく減少して固溶強化による寄与が減少し、一方本来析出強化になるべき析出物が粗大化してしまったためその析出強化作用がきいていないためと思われる。

#### 5. リラクセーションとクリープとの関連の検討<sup>85)86)</sup>

クリープデータからリラクセーションデータを推定するため、両者の関連については今まで多くの研究、すなわちクリープ構成方程式を用いた解析的研究<sup>34)44)~54)</sup>や図式的研究<sup>46)55)</sup>がなされている。これらの研究のうちには、数10hの極く短時間のデータに対しては時間硬化則が適用できるとするもの<sup>57)</sup>ひずみ硬化則(クリープ回復を考慮したものを含む)がおおよそ適用できるとするもの<sup>46)48)50)</sup>双曲線則<sup>46)52)</sup>や全ひずみ理論<sup>46)</sup>などを適用したものがあるが、いずれのクリープ構成方程式を用いてもリラクセーションとクリープとは厳密には関連付けることができないとするもの<sup>34)44)45)47)</sup>などがある。このようにクリープデータからリラクセーションデータを推定するための方法には諸説があるが、おおか

たのところ変動応力下のクリープ問題の解析について一般に妥当であると認められているひずみ硬化理論<sup>5)</sup>がリラクセーションとクリープとの関連に關しても適用されるとみられている<sup>5)</sup>しかし、これらの研究においては比較的短時間のデータについての解析がほとんどであり、長時間データではどうなるか、かつ19-9DL鋼のようにリラクセーション曲線に屈曲が生じているような場合でも、クリープからリラクセーションが推定できるかどうかということは興味がもたれるところである。

そこでCr-Mo-V鋼、12Cr系鋼及び19-9DL鋼について、実測のクリープデータ<sup>8)</sup>より、クリープの代表的な構成方程式を適用して推定リラクセーション曲線を求め、それと1年までの実測リラクセーション曲線との比較を行って、各理論の適用性を検討した。

### 5. 1 検討方法

推定リラクセーション曲線は、得られたクリープデータの(i)遷移クリープに対して時間硬化則とひずみ硬化則とを適用し、(ii)定常クリープに対してはべき数則と双曲線則とを適用して求めた。リラクセーション曲線を求める式は次のとおりである。

$$t^\beta = \frac{1}{EA(\alpha-1)} \left( \frac{1}{\sigma_r^{\alpha-1}} - \frac{1}{\sigma_0^{\alpha-1}} \right) \quad (1)$$

遷移クリープ、時間硬化

$$t = \frac{-1}{\beta(EA)^{1/\beta}} \int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{(\sigma_0 - \sigma)^{1/\beta-1}}{\sigma_r^{\alpha/\beta}} d\sigma_r \quad (2)$$

遷移クリープ、ひずみ硬化

$$t = \frac{1}{EB(\gamma-1)} \left( \frac{1}{\sigma_r^{\gamma-1}} - \frac{1}{\sigma_0^{\gamma-1}} \right) \quad (3)$$

定常クリープ、べき数則

$$t = \frac{1}{EKa} \ln \left( \frac{\tanh \left( \frac{a\sigma_0}{2} \right)}{\tanh \left( \frac{a\sigma_r}{2} \right)} \right) \quad (4)$$

定常クリープ、双曲線則

ただし、 $t$ は時間、 $\sigma_r$ は残留応力、 $\sigma_0$ は初期応力、 $E$ は縦弾性係数及び $A$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $B$ 、 $\gamma$ 、 $K$ 、 $a$ はそれぞれ定数である。(2)式の積分はShimpsonの公式により数値積分した。

(1)式及び(2)式の定数 $A$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ は、遷移クリープの各試験応力( $\sigma$ )に対するクリープひずみ( $\epsilon_c$ )と時間( $t$ )との関係について、(5)式を用いて最小二乗法により曲線のあてはめを行って求めた。また、(3)式の定数 $B$ 、 $\gamma$ 及び(4)式の定数 $K$ 、 $a$ は、試験応力と最小クリープ速度( $\dot{\epsilon}_c$ )との関係について、それぞれ(6)及び(7)式を用いて最小二乗法により曲線のあてはめを行って求めた。

$$\epsilon_c = A\sigma^\alpha t^\beta \quad (5)$$

$$\dot{\epsilon}_c = B\sigma^\gamma \quad (6)$$

$$\dot{\epsilon}_c = K \sinh(a\sigma) \quad (7)$$

なおこの場合、(7)式の定数の値は簡単には求まらず、(8)式において適當な $a$ の値を与えて、 $f(a) = 0$ となる $a$ の値を求め、ついで $K$ の値を求めた。

$$f(a) = \{\sum \log \dot{\epsilon}_{ci} - \sum \log \sinh(a\sigma_i)\} / P - [\sum \{\sigma_i \coth(a\sigma_i) \log \sinh(a\sigma_i)\} - \sum \{\sigma_i \coth(a\sigma_i)\}] / \sum \{\sigma_i \coth(a\sigma_i)\} \quad (8)$$

ただし、 $P$ はデータの数及び $\dot{\epsilon}_{ci}$ 、 $\sigma_i$ は実測値である。

### 5. 2. 検討結果と考察

(5)式による曲線のあてはめの様子の一例としてCr-Mo-V鋼の500°Cの場合を図11に示す。各ポイントは実測データ及び実線は各試験応力( $\sigma$ )水準での(5)式による推定値である。これによると実測値と推定値はほぼ合っているが、厳密にみると偏りがみられデータプロットを連ねた直線の傾斜すなわち $\beta$ の値にやや応力依存性があることがわかる。

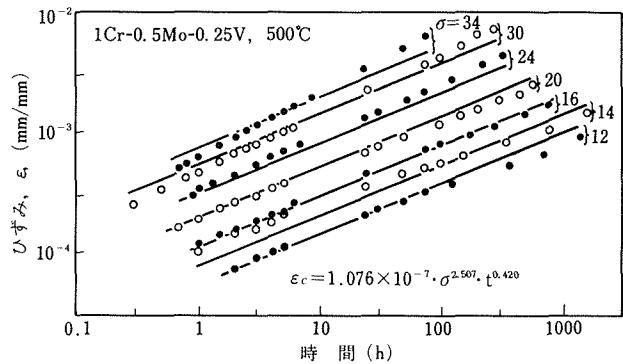


図11 遷移クリープデータへのNorton-Baileyの式による曲線のあてはめ(1Cr-0.5Mo-0.25V鋼、500°C)

クリープデータより以上のようにして求めたリラクセーションの推定曲線と実測値との比較の例を図12、図13及び図14に示す。点線及び一点鎖線はそれぞれ定常クリープに対するべき数則及び双曲線則による推定曲線であり、実線及び鎖線はそれぞれ遷移クリープに対するひずみ硬化則及び時間硬化則による推定曲線である。

これらによると、本試験時間の範囲内において、実測値(データポイント)に対するべき数則と双曲線則による推定曲線は、短時間側では各温度において常に大であるが、この傾向はDavis<sup>45)</sup>と平・鈴木ら<sup>34) 50)</sup>の解析結果と同じである。しかし、長時間側になると、両者の推定曲線は実測値に近づきかえって実測値よりも小さくなる傾向であった。べき数則と双曲線則とでは常に前者のほうが強めを推定した。これら両推定曲線が実測値に合わなかつた原因是、本リラクセーション試験における初期応力以下の応力水準でクリープ試験を行った場合、定常クリープよりむしろ遷移クリープが支配的であったためと思われる。すなわち定常クリープにおけるひずみ速

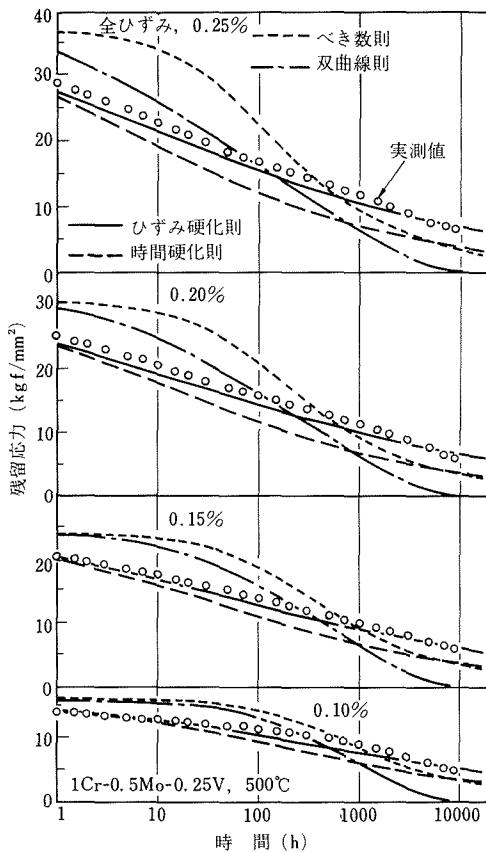


図12 実測リラクセーション曲線とクリープデータより求めた推定曲線との比較 (1Cr-0.5Mo-0.25V鋼, 500°C)

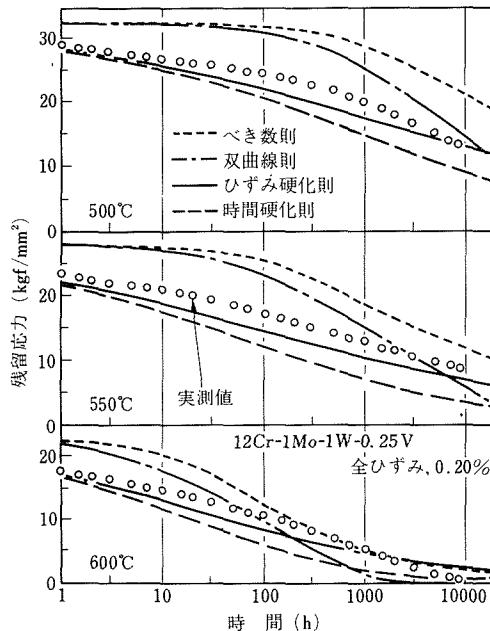


図13 実測リラクセーション曲線とクリープデータより求めた推定曲線との比較 (12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼, 0.20%)

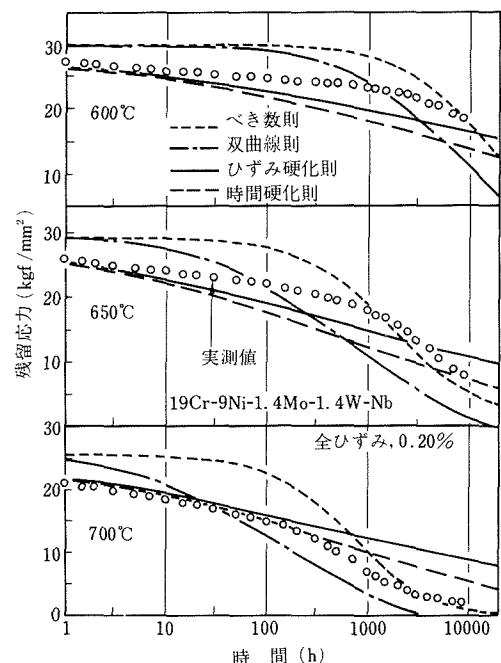


図14 実測リラクセーション曲線とクリープデータより求めた推定曲線との比較 (19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼, 0.20%)

度（最小クリープ速度）がリラクセーションの塑性ひずみ速度に一致するとして計算したところに問題があったものと思われる。事実、応力一最小クリープ速度曲線へリラクセーション塑性ひずみ速度をプロットしてみたところ両者はあまりよい一致は示さなかった。

ひずみ硬化則及び時間硬化則による推定曲線は各温度及び各全ひずみにおいて実測値に対する相対的な差異は同じ傾向であった。またひずみ硬化則と時間硬化則とでは常に前者の方が強めを推定するが、これはRoberts<sup>48)</sup>や平・鈴木ら<sup>34)50)</sup>の解析結果と同じである。

リラクセーション試験中に顕著な組織変化がなく<sup>97)</sup>リラクセーション曲線がほぼ直線的で屈曲のほとんどなかったCr-Mo-V鋼（図12）においては、べき数則及び双曲線則による推定曲線よりも、遷移クリープに対して解析を行ったひずみ硬化則及び時間硬化則による推定曲線のほうがおおよそ実測値に合う傾向であった。これは前述のごとく本リラクセーション試験に対応する応力水準でのクリープ試験では遷移クリープが支配的であったことと無関係ではないものと思われる。ひずみ硬化則と時間硬化則とを比べると、ひずみ硬化則による推定曲線は長時間側まで比較的よく実測値と対応する傾向を示した。

リラクセーション試験中に組織変化が生じ、リラクセーション曲線に屈曲が生じた12Cr系鋼（図13）及び19-9

DL 鋼 (図14)においては、これらの例のようにいずれの理論によっても推定値は実測値からずれてしまつて合わない。特に屈曲の著しい19-9 DL 鋼では、屈曲のないデータではおおよそよいとされたひずみ硬化則でも、長時間側で実測値の屈曲のために合つてない。このことは、クリープ構成方程式を用いた解析において屈曲という要因が入れられないことが一因である。

## 6. 第2期リラクセーションの検討<sup>88)</sup>

クリープと同様に応力リラクセーションにおいてもその塑性ひずみ速度はデータ解析上重要な因子の一つである。例えば、前節に述べたクリープデータからリラクセーションデータを推定する場合、クリープひずみ速度がリラクセーションにおける時間とともに増加する塑性ひずみの速度 (リラクセーション塑性ひずみ速度) と一致すると仮定して、推定値を算出している。リラクセーション塑性ひずみ速度は、一般に対数残留応力 (縦軸) と対数塑性ひずみ速度 (横軸) との関係図 (図15参照) として整理されている。<sup>18) 22) 34) 41) 50) 67) 98)</sup>

この図において、ある報告<sup>41) 50) 67)</sup>ではデータは屈曲のない1本の直線で表されているが、データは一般に二つの直線部分に分かれ<sup>22) 34) 50) 67)</sup>試験開始初期の高残留応力側の直線部分は第1期リラクセーション、長時間側で低残留応力範囲の直線部分は第2期リラクセーションと名付けられている。<sup>50)</sup> そして第1期リラクセーションはクリープの遷移領域に、第2期リラクセーションは定常クリープに対応するとの平ら<sup>50)</sup>の見解がある。篠田<sup>67)</sup>は第1期及び第2期リラクセーションが明りように表れるものとそうでないものがあり、高温ボルト材のリラクセーション塑性ひずみ速度の残留応力依存性は種々の挙動を示すとしている。そして第1期リラクセーションが遷移クリープに、第2期リラクセーションが定常クリープにそれぞれ対応することは基本的に正しいのではないかとしている。

しかし、上述の見解に対する実証的検討はなされていない。また筆者は前節のリラクセーションとクリープと

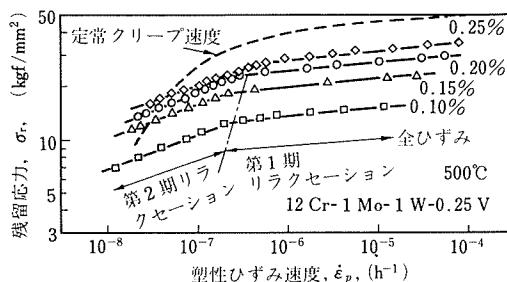


図15 リラクセーション塑性ひずみ速度の応力依存性 (12Cr-1Mo-1W-0.25V 鋼, 500°C)

の関連の検討の際に、第2期リラクセーションは定常クリープに必ずしも対応していないのではないかとの疑問をもち、特に定常クリープを対象としたべき数則及び双曲線則の関連付けの結果が不良な一因はこのことにあるのではないかと思った。

そこで、Cr-Mo-V 鋼、12Cr 系鋼及び 19-9 DL 鋼高温ボルト材の長時間リラクセーション試験データと、同時に求めたクリープ試験データ<sup>87)</sup>とを用いて、第2期リラクセーションが定常クリープに対応しているかどうかを検討した。

### 6. 1. 検討結果と考察

#### 6. 1. 1. 残留応力-塑性ひずみ速度曲線

所定の残留応力 ( $\sigma_r$ ) における塑性ひずみ速度 ( $\dot{\epsilon}_p$ ) は、リラクセーション曲線 ( $\sigma_r$  vs.  $\log t$ ,  $t$ ; 時間) から、(9) 式により求めた。E は綫弾性係数である。

$$\dot{\epsilon}_p = - (0.4343/Et) \cdot d\sigma_r/d(\log t) \quad (9)$$

その結果、 $\dot{\epsilon}_p$  の  $\sigma_r$  依存性は種々な挙動を示した。第2期リラクセーションが定常クリープに対応するための条件の一つとして、第2期部分の全ひずみの異なる各直線は一本の直線に纏まらなければならないが、ほとんどが図15の例のように全ひずみの依存性が認められ、条件を満足していなかった。

#### 6. 1. 2. 塑性ひずみ速度の残留応力依存性のクリープ曲線との対応

リラクセーションはクリープの変動応力問題としてとらえることができる。そこで、本リラクセーションデータがクリープのどの領域 (遷移、定常、加速) と対応するかを変動応力下 (リラクセーション) において一般に見とされている<sup>5) 46) 48) 50)</sup> ひずみ硬化理論によって図式的に検討した。

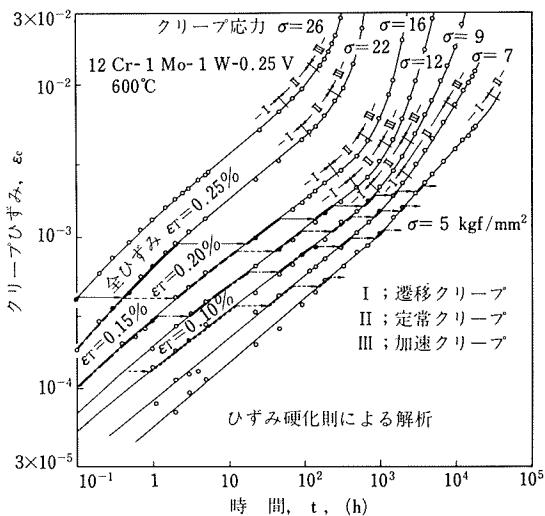


図16 ひずみ硬化則に従ってクリープ曲線上をトレースするリラクセーション塑性ひずみ (12Cr-1Mo-1W-0.25V 鋼, 600°C)

クリープ曲線上をリラクセーション塑性ひずみ( $\epsilon_p$ )がひずみ硬化理論によってトレースする図を求めた。その結果の例が図16である。この図において各全ひずみ( $\epsilon_T$ )の $\epsilon_p$ は遷移クリープをトレースしており、長時間・低試験応力側になっても定常クリープをトレースしていない。このような例が多かったが、なかには比較的初期の段階から定常クリープを $\dot{\epsilon}_p$ がトレースし、しかも加速クリープにまで入ってしまっているものもあった。

ひずみ硬化理論で検討したものについて、すべての試験条件におけるリラクセーションとクリープとの対応をみるために、 $\log \sigma_r$  vs.  $\log \dot{\epsilon}_p$ 曲線上の屈曲点(図15参照)における $\sigma_r$ の値とその $\sigma_r$ 値に対応する時間とを求めた。また、各試験応力( $\sigma$ )におけるクリープ曲線上に $\epsilon_p$ をトレースしたときに、クリープの遷移点(遷移クリープ→定常クリープ、定常クリープ→加速クリープ)を通過するであろうと思われるクリープの応力( $\sigma$ )と時間のおおよその値を図式的に内外挿して求めた。その結果として、 $\log \sigma_r$  vs.  $\log \dot{\epsilon}_p$ 曲線上の屈曲点における $\sigma_r$ の値とクリープ曲線上を $\dot{\epsilon}_p$ がトレースした場合に遷移点を通過するときの $\sigma$ の値との相関を図17に示す。各鋼においてあまりよい相関が得られていない。なお、点書の矢印プロットは外挿したときにその値以下であることを示す。45°に引いた1点鎖線を境にして、左上の領域は第1期リラクセーションに遷移クリープの他に定常クリープあるいは加速クリープが含まれることを示し、右下の領域は第2期リラクセーションに定常クリープあるいは加速クリープの他に遷移クリープが含まれることを示している。

$\log \sigma_r$  vs.  $\log \dot{\epsilon}_p$ 曲線上の屈曲点における試験時間とクリープ曲線上を $\epsilon_p$ がトレースした場合にクリープの遷移点を通過するときの時間(トレースの累積時間)との相関もよくなかった。

以上のひずみ硬化理論を用いた応力及び時間に関するそれぞれの相関についての検討から次のことがいえる。すなわち、応力に関する図17の左上領域及び時間に関する図において右下領域にプロットがなかったことから、リラクセーションが遷移クリープに対応していることはほぼ間違いないものと思われる。また、図17の右下領域及び時間に関する図の左上領域にはほとんどのプロットがあったことから、第2期リラクセーションに遷移、定常あるいは加速クリープが含まれるものと思われる。したがって、 $\log \sigma_r$  vs.  $\log \dot{\epsilon}_p$ 曲線上の屈曲点は遷移クリープ→定常クリープの遷移点に対応していないことがわかった。

### 6. 1. 3. リラクセーション塑性ひずみ速度と定常クリープ速度との対応

第2期リラクセーションが定常クリープに対応するならば、第2期リラクセーションの $\dot{\epsilon}_p$ の応力依存性が定

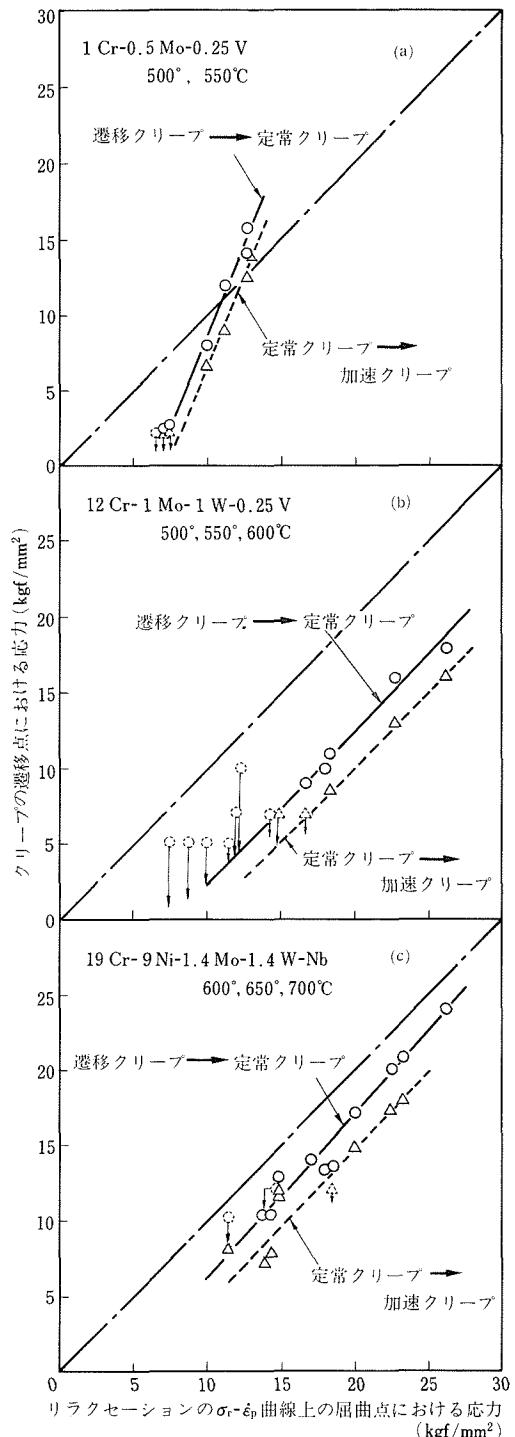


図17 リラクセーションの $\sigma_r$  vs.  $\dot{\epsilon}_p$ 曲線上の屈曲点における残留応力とひずみ硬化則に従って求めたクリープの遷移点における応力との相関

常クリープ速度の応力依存性と同じになるはずである。図15には、定常クリープ速度(最小クリープ速度、 $\dot{\epsilon}_{min}$ )の応力依存性を $\dot{\epsilon}_p$ の応力依存性とともに示してあるが合っていない。他の試験条件でもあまりよい合い方をしていなかった。したがって、このことからも第2期リラクセーションが定常クリープに対応するということに否定的となる。

#### 6. 1. 4. リラクセーションの見掛けの活性化エネルギー

図18に各試験温度における $\log \sigma_r$  vs.  $\log \dot{\epsilon}_p$ 曲線の一例を示す。この図から、屈曲前(第1期リラクセーション)と屈曲後(第2期リラクセーション)とに分けて、Arrheniusプロットを求め、見掛けの活性化エネルギー( $\Delta H_c$ )を求めた。その結果 $\Delta H_c$ に対する $\epsilon_T$ の依存性はほとんどなく、鋼種により程度の差はあるが、 $\Delta H_c$ は屈曲前に比べて屈曲後は低下していた(Cr-Mo-V鋼; 120→110kcal/mol, 12Cr系鋼; 120→100kcal/mol, 19-9DL鋼; 110→70kcal/mol)。

Garofalo<sup>99)</sup>は各種金属のクリープにおける $\Delta H_c$ の検討を行い、大きな組織変化のない場合 $\Delta H_c$ へのクリープひずみの影響がほとんどみられないことから、 $\Delta H_c$ は定常クリープと遷移クリープではほとんど変わらないであろうとしている。このことが本鋼(リラクセーションの $\Delta H_c$ への $\epsilon_T$ の影響はほとんどなかった)でもいえるとして、第1期リラクセーションが遷移クリープ、第2期リラクセーションが定常クリープにそれぞれ対応するならば、第1期リラクセーション(屈曲前)と第2期リラクセーション(屈曲後)で $\Delta H_c$ はほぼ同じはずである。しかし屈曲前と屈曲後において $\Delta H_c$ に無視し得ない差があったことはGarofaloの考えと合い入れない。この $\Delta H_c$ の差はむしろ組織変化による律速機構の違いによる<sup>100)101)</sup>ということを示唆している。

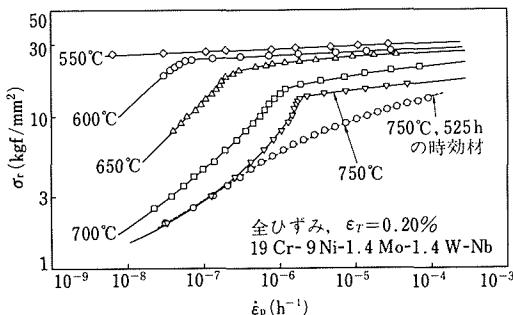


図18 各試験温度におけるリラクセーション塑性ひずみ速度の応力依存性(19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼, 0.20%)

#### 6. 1. 5. 試験中の組織変化と $\log \sigma_r$ vs. $\log \dot{\epsilon}_p$ 曲線の屈曲との対応

12Cr系鋼及び19-9DL鋼のリラクセーション曲線の屈曲の原因は材料の試験中の組織変化であった。図19は $\log \sigma_r$  vs.  $\log \dot{\epsilon}_p$ 曲線上的屈曲の時間と組織変化のおおよその開始時間との相関を調べたものである。両時間の相関は比較的よい。このことから $\log \sigma_r$  vs.  $\log \dot{\epsilon}_p$ 曲線上的屈曲は組織変化に対応しているものと思われる。事実、図18に示すように、19-9DL鋼の750°Cの試験においては、組織変化をほぼ完全に起してしまった750°C×525hの条件で時効した材料の $\log \sigma_r$  vs.  $\log \dot{\epsilon}_p$ 曲線はほぼ直線で、as received材にみられるような屈曲を示さない。

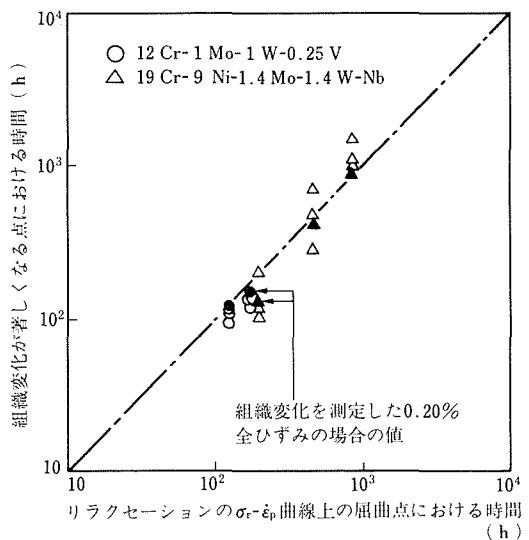


図19 リラクセーションの $\sigma_r$  vs.  $\dot{\epsilon}_p$ 曲線上的屈曲点における時間とリラクセーション試験中の材料の組織変化が著しくなる点における時間との相関

以上のことから、第1期リラクセーションは遷移クリープに対応することはほぼ正しいと思われるが、第2期リラクセーションは定常クリープに明確に対応するとは考えにくく、むしろ組織変化により第2期リラクセーションが生じたと考えた方がより適切と思われる。したがって、組織変化が生ずる材料について、長時間リラクセーションデータを定常クリープデータより解析的に推定することができないことがわかる。

#### 7. 全ひずみ・時間パラメータ法によるリラクセーションデータの整理<sup>89)</sup>

5節及び6節で示したように、長時間リラクセーション試験中に顕著な組織変化が生ずる材料にあっては既存の構成方程式を用いた解析には困難性があった。そこで、その問題を解決する一手法を本節では述べる。

所定試験温度における残留応力と時間との関係を表すリラクセーション曲線においては、全ひずみが助変数で

あり、全ひずみの値によって異なる曲線が得られる。所定温度における残留応力 ( $\sigma_r$ ) を全ひずみ ( $\epsilon_T$ ) と時間 ( $t$ ) とを組み合わせた変数 (全ひずみ・時間パラメータ) により実測データを有効に整理することができれば、補間全ひずみ値における推定リラクセーション曲線を求めることができることになり、設計に寄与できるものと考えられる。

初期負荷条件の全ひずみの値が弾性限度内にあれば、全ひずみを初期応力 ( $\sigma_0$ ) に置き換えることができる。Newhouse<sup>58)</sup> は  $\sigma_0$  が異なるリラクセーションデータを  $\sigma_r/\sigma_0$  vs.  $\log t$  の関係として表したが、うまい整理ができない。Gittus<sup>59)</sup> はクリープの時間硬化則に基づいて導き出した  $\log \ln (\sigma_0/\sigma_r) \text{ vs. } \log t$  で Nimonic 80A のデータはよく整理できたとしているが、著者の求めた長時間データ<sup>87)</sup>に適用してもよい整理ができなかつた。<sup>89)</sup> これは、この整理方法の導入が長時間のリラクセーション塑性ひずみをうまく表わせない時間硬化則<sup>50) 85)</sup> を用い、しかも応力指数を 1 と仮定したためで、限定したデータのみにこの整理方法が適用できたものと思われる。篠田ら<sup>61)~63)</sup> は、クリープに関する Norton-Dorn の式<sup>102)</sup> 《5式》に基づいて導き出したパラメータ法を提案している。これは変数  $\log (\sigma_r/\sigma_0)$  を温度、初期応力及び時間を組み合わせた変数で整理するものであり、温度が一定の場合のパラメータは  $\pi' = n' \log \sigma_0 + \log t$  である。ここで  $n'$  は定数である。各種実用鋼のデータは一部の例外を除いてこのパラメータによりよく整理されている。<sup>60)~63)</sup> しかしこのパラメータ法は、Norton の式《6式》の応力指数に対応する  $\gamma$  の値の  $\sigma_0$  及び  $t$  依存性が無視できない程度に大きくなつた場合に適用限界が生ずるとしており、彼らは解析に用いたデータにおいて応力緩和が急になる長時間側の一部データを省いている。<sup>60)</sup> また後述するように、リラクセーション曲線において長時間側で材料の組織変化による顕著な屈曲が生ずるデータ<sup>86)</sup> にはこのパラメータ法を用いることはできない。

そこで、Cr-Mo-V 鋼、12Cr 系鋼及び 19-9 DL 鋼の全ひずみが異なる長時間リラクセーションデータについて、帰納的手法により解析を行つて新たな全ひずみ・時間パラメータを求め、これによるデータの整理を行つた。

### 7. 1. 方法及び結果

#### 7. 1. 1. 塑性ひずみと全ひずみとの関係

所定温度においてある全ひずみ ( $\epsilon_T$ ) で試験した場合の、任意の試験時間における残留応力 ( $\sigma_r$ ) より、その時の塑性ひずみ (瞬間塑性ひずみ十クリープひずみ、この節では  $\epsilon_p$  とする) は 10 式で求まる。

$$\epsilon_p = \epsilon_T - \sigma_r/E \quad (10)$$

ここで、 $E$  はその温度における継弾性係数である。3 鋼種のリラクセーションデータより求めた各所定時間における  $\epsilon_p$  と  $\epsilon_T$  との関係につき種々検討した結果、 $\log \epsilon_p$

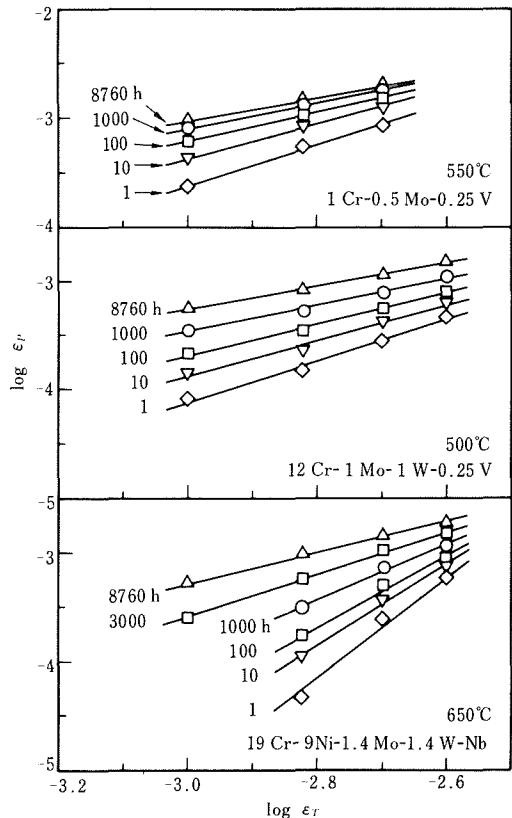


図20 所定時間における塑性ひずみと全ひずみとの関係

と  $\log \epsilon_T$  との関係において各所定時間のデータポイントに直線性があることがわかった。その例を図20に示すが、 $\epsilon_p$  と  $\epsilon_T$  との関係を表す関数形は (11) 式がよいということになる。

$$\epsilon_p = k \epsilon_T^m \quad (11)$$

データポイントに最小二乗法を用いて (11) 式をあてはめ、係数  $m$  及び  $k$  の値を求めた結果が図中の各直線である。

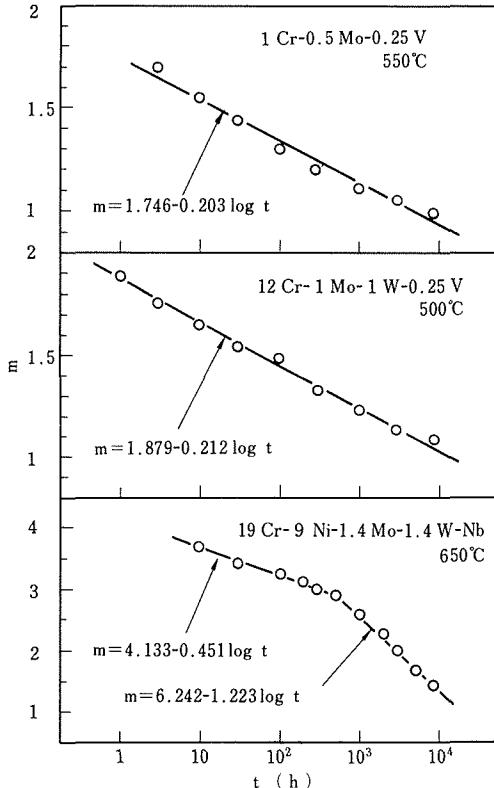
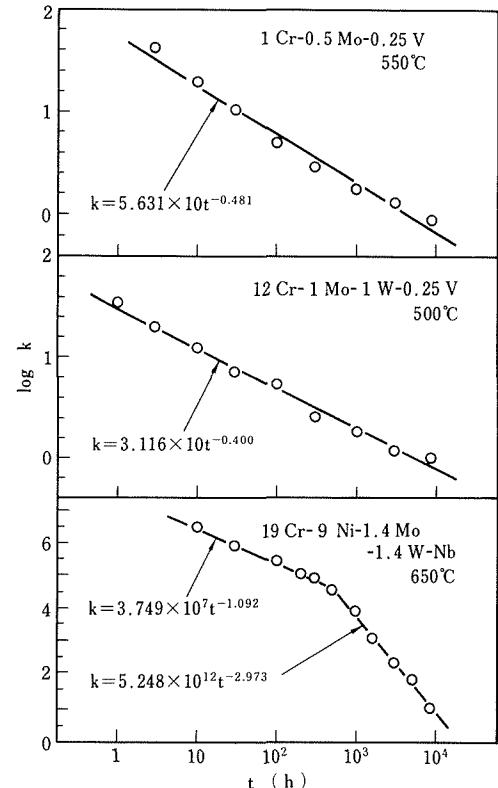
#### 7. 1. 2. 係数 $m$ 及び $k$ の時間依存性

図20より (11) 式の係数  $m$  及び  $k$  はそれぞれ試験時間 ( $t$ ) に依存していることがわかったが、 $m$  及び  $k$  の  $t$  依存性の例をそれぞれ図21及び図22に示す。これらの図においてデータポイントはほぼよい直線性があり、図中の各直線はそれぞれ (12) 式 (図21) 及び (13) 式 (図22) をあてはめたものである。

$$m = a_0 + a_1 \log t \quad (12)$$

$$k = b_0 t^{b_1} \quad (13)$$

ここで、 $a_0$ 、 $a_1$ 、 $b_0$  及び  $b_1$  は定数である。試験中顕著な組織変化が生じた 19-9 DL 鋼では、組織変化によりリラクセーション曲線上に生じた屈曲点の時間とほぼ対応する時間において、 $m$  vs.  $\log t$  及び  $\log k$  vs.  $\log t$  関係はそれぞれ屈曲していた。したがつてこの鋼の場合には、それらの時間付近を屈曲点としてデータポイントを 2 分

図21 (II)式の係数  $m$  の時間依存性図22 (II)式の係数  $k$  の時間依存性

し折れ線回帰を行っている。Cr-Mo-V 鋼の 550 °C の例のように、なかにはデータポイントの傾向が直線性からややはすれ放物線的なものもあった。

しかし総体的にみて、 $m$  vs.  $\log t$  及び  $\log k$  vs.  $\log t$  関係ともに第一近似的に直線性があるとみなせば、 $\epsilon_p$  は (11), (12) 及び (13) 式より (14) 式で示されることになる。

$$\epsilon_p = b_0 t^{b_1} \epsilon_T^{a_0 + a_1 \log t} \quad (14)$$

この (14) 式の検証を各鋼・各試験条件のものについて行った結果、全体的にみて、実測値と計算曲線とはほぼよいあてはめになっていた。

### 7. 1. 3. 全ひずみ・時間パラメータ

(10) 及び (14) 式より (15) 式が得られる。

$$\sigma_r / E = \epsilon_T - b_0 t^{b_1} \epsilon_T^{a_0 + a_1 \log t} \quad (15)$$

この式の右辺第 2 項は  $m$  vs.  $\log t$  及び  $\log k$  vs.  $\log t$  において第一近似的に直線性 (Cr-Mo-V 鋼の 550 °C の例のように、なかにデータポイントの傾向がやや放物線的なものもあったか?) があるので、(15) 式の左辺の値と右辺の値とが合うかどうかを調べてみた。その結果、 $\sigma_r / E$  と  $\epsilon_T - b_0 t^{b_1} \epsilon_T^{a_0 + a_1 \log t}$  には関数関係が明らかに認められた。そこで (16) 式のように、 $\sigma_r$  を整理する全ひずみ・時間パラメータ ( $P_T$ ) として (15) 式の右辺を用いることにする。

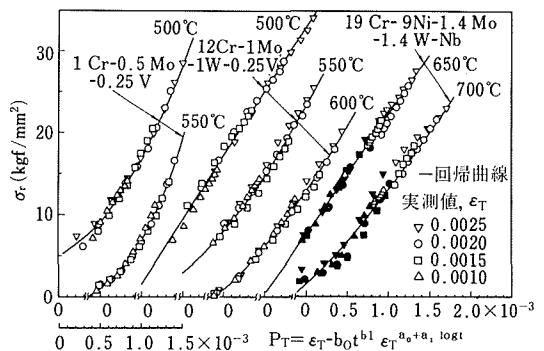


図23 全ひずみの異なるリラクセーションデータの全ひずみ・時間パラメータにより整理したマスター線図

$$P_T = \epsilon_T - b_0 t^{b_1} \epsilon_T^{a_0 + a_1 \log t} \quad (16)$$

このパラメータを用い、各鋼、各試験温度における全ひずみの異なるリラクセーション曲線を  $\sigma_r$  vs.  $P_T$  の関係として整理したマスター線図が図23である。データは考案したパラメータによりほぼよく整理されている。この図を求めるにあたって算出したパラメータの各係数の値を表4に示す。なお、 $m$  vs.  $\log t$  及び  $\log k$  vs.  $\log t$  関係に屈曲の生じた 19-9 DL 鋼では、図23において白ぬきポイントは屈曲前 (短時間側) を、黒ぬりポイントは

表4 16式及び17式の各定数と回帰係数の値

鋼種	試験温度(℃)	$P_T = \epsilon_T - b_0 t^{b_1} \epsilon_T^{a_0 + a_1 \log t}$				$\sigma_T = c_0 + c_1 P_T + c_2 P_T^2$			
		$a_0$	$a_1$	$b_0$	$b_1$	$c_0$	$c_1$	$c_2$	
1Cr-0.5Mo-0.25V	500	1,921	-0.155	$9.736 \times 10$	-0.310	4.980	$4.675 \times 10^3$	$7.215 \times 10^6$	
	550	1,746	-0.203	$5.631 \times 10$	-0.481	0.989	$5.507 \times 10^3$	$1.215 \times 10^7$	
12Cr-1Mo-1W-0.25V	500	1,879	-0.212	$3.116 \times 10$	-0.400	1.314	$1.579 \times 10^4$	—	
	550	2,876	-0.411	$2.741 \times 10^4$	-0.983	2.809	$8.723 \times 10^3$	$3.191 \times 10^6$	
	600	2,310	-0.356	$1.097 \times 10^3$	-0.831	0.992	$8.983 \times 10^3$	$2.742 \times 10^6$	
19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb	650	$t \leq 500h$	4,133	-0.451	$3.749 \times 10^7$	-1.092	0.257	$1.461 \times 10^4$	—
		$t > 500h$	6,242	-1.223	$5.248 \times 10^{12}$	-2.973			
	700	$t \leq 200h$	2,861	-0.200	$2.203 \times 10^4$	-0.411	1.498	$9.662 \times 10^3$	$1.769 \times 10^6$
		$t > 200h$	4,267	-0.866	$9.516 \times 10^7$	-2.123			

屈曲後（長時間側）を示している。各々において全ひずみの異なるデータはほぼよく整理され、かつ短時間側と長時間側のデータポイントはほぼ一本の線にまとまっておりうまく整理できている。 $\sigma_T$ は $P_T$ の関数としたので、 $\sigma_T$ を確定変数及び $P_T$ を確率変数として $\sigma_T$  vs.  $P_T$ で表されるマスターデータに対して1次あるいは2次の回帰式(17式)を最小二乗法によりあてはめた。

$$\sigma_T = c_0 + c_1 P_T + c_2 P_T^2 \quad (17)$$

定数 $c_0$ 、回帰係数 $c_1$ 及び $c_2$ の値は表4に示してある。図23の各線はこれにより求められた回帰線である。

#### 7. 1. 4 推定リラクセーション曲線

所定試験温度における全ひずみの異なるリラクセーションデータが、リラクセーション曲線において顕著な屈曲のあるデータを含めて、考案したパラメータによりほぼよく整理されたが、その整理結果より所定全ひずみにおける推定リラクセーション曲線を求め、それと実測リラクセーション曲線との比較を行った。すなわち、16及び17式より推定リラクセーション曲線を求めた結果の例が図24の各実線である。ここではリラクセーション曲線に

屈曲が生ずる場合について示したが、いずれの場合も推定曲線は実測値にはほぼ合っており、本パラメータ法は本試験条件範囲内では有効であると思われる。

#### 7. 2. 考 察

一定温度において全ひずみの異なるリラクセーションデータを整理する場合、全ひずみが弾性限度以内であれば $\epsilon_T = \sigma_0/E$ であるので、初期応力が異なるデータの整理方法が使える。

温度( $T$ )及び $\sigma_0$ の異なるデータを整理する方法として篠田・佐々木のパラメータ法<sup>61)~63)</sup>が提案されている。これはリラクセーション塑性ひずみ速度がNorton-Baileyの構成方程式<sup>102)</sup>に従うとして導き出されたものである。 $T$ が一定の場合のパラメータ( $\pi'$ )は(18式で表され、パラメータ定数 $n'$ の値は多項式回帰による統計的手法で決定される。

$$\pi' = n' \log \sigma_0 + \log t \quad (18)$$

このパラメータ法により各種実用鋼のデータはよく整理されているが、<sup>60)~63)</sup>適用限界も指摘されている。<sup>60)</sup>そこで、著者の求めた長時間データ<sup>87)</sup>についてこのパラメータ( $\pi'$ )を用いて整理を行った。その結果、リラクセー

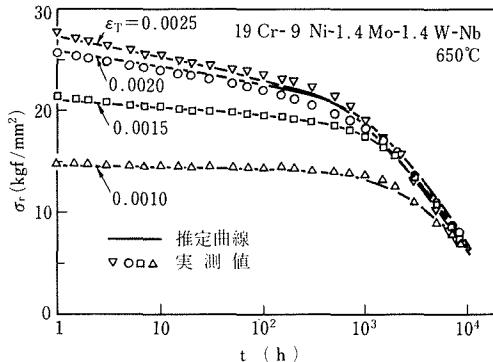


図24 16式及び17式を用いて求めた推定リラクセーション曲線と実測値との比較(19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼, 650°C)

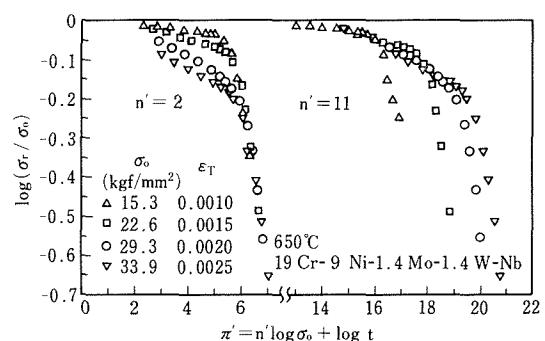


図25 リラクセーション曲線に顕著な屈曲が生ずるデータの篠田らのパラメータ法を用いた整理(19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼, 650°C)

ション曲線において急激な応力緩和速度の増加のない(屈曲が顕著でない)データについては、最適なパラメータ定数  $n'$  の値を用いれば、データはほぼよく整理された。しかし、リラクセーション曲線に組織変化による顕著な屈曲のあるデータでは、図25の例のようにうまく整理できなかった。この図の右のデータポイントは屈曲前のデータを、また左のデータポイントは屈曲後のデータをまとめることができるようにそれぞれ  $n'$  の値を決めたものである。このような顕著な屈曲を生ずるデータに対しては、著者が行ったと同様にデータを屈曲前後に2分して整理することができる。しかし図からわかるように、 $n'$  の値が異なるため  $\pi'$  の値も異り  $\log(\sigma_r/\sigma_0) \text{ vs. } \pi'$  のマスター線図上では屈曲前後のデータポイントは一つの曲線にまとまらない。

実際のボルトの締付けにおいては、全ひずみは塑性域になるような値をとらず  $0.15\sim0.20\%$  程度<sup>21)</sup> であるが、本パラメータを導入するにあたって解析したデータの最大全ひずみ値は  $0.25\%$  である。これは各鋼の最高試験温度において弾性限度をやや越える値である。そこで、 $\epsilon_p$  にはリラクセーション塑性ひずみの他に初期負荷時の瞬間塑性ひずみが含まれるとして解析を行ったことになる。 $\epsilon_T$  の値が弾性限度を大きく上まわる場合には、瞬間塑性ひずみが大きくなりこれによる材料の加工硬化が影響してくる。したがって、今後  $\epsilon_T$  の値が弾性限度を大きく上まわる場合のリラクセーションデータを求めて本パラメータ法の適用性を検討してみる必要がある。

## 8. 結論

1Cr-0.5Mo-0.25V鋼(試験温度；450~550°C)、12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼(試験温度；500~650°C)及び19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼(試験温度；550~750°C)高温ボルト材について、原則として  $0.10\sim0.25\%$  全ひずみにおける最長1年までの応力リラクセーション挙動を検討した。その結果を簡単に要約すると次のとおりである。

- (1) 得られた約10,000hまでのリラクセーション曲線(残留応力 vs. 対数時間線図)において、1Cr-0.5Mo-0.25V鋼のデータはほぼ直線的であったが、12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼及び19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼ではある時間帯でリラクセーション速度が急になる屈曲を示しており、特に後者においては高温・長時間側で顕著な屈曲を示していた。
- (2) 12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼におけるリラクセーション曲線の屈曲の一因としては、Nが試験中おもにAlNとして析出し侵入型の固溶Nが減少して、いわゆるIS硬化を減少させたことが考えられる。

19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼における屈曲の原因は、Cr, Mo, Wの固溶量が著しく減少して固溶強化によ

る寄与が減少し、一方析出物が凝集粗大化してしまったためその析出強化作用がきいていないためと思われる。

(3) 遷移クリープデータに対してひずみ硬化則と時間硬化則及び定常クリープデータに対してべき数則と双曲線則を適用して推定リラクセーション曲線を求め、長時間実則リラクセーションデータと比較検討したところ、定常クリープデータより求めた推定値は実測値とあまりよく一致しなかった。リラクセーション試験中に顕著な組織変化がなくリラクセーション曲線がほぼ直線的な1Cr-0.5Mo-0.25V鋼においては、遷移クリープデータを対象にしたひずみ硬化則による推定が比較的よかった。試験中の組織変化により、リラクセーション曲線に屈曲が生じた12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼及び19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼の場合は、いずれの理論によても推定値は実測よりずれてしまって合わなかった。特に屈曲の著しい後者の鋼ではよくなかった。

(4) 残留応力 vs. リラクセーション塑性ひずみ速度曲線の挙動とそれぞれクリープ曲線との対応及び試験中の組織変化との対応などを検討した結果、第1期リラクセーション(試験開始初期の高残留応力側のリラクセーション塑性ひずみ速度の挙動)は遷移クリープにほぼ対応していたが、第2期リラクセーション(長時間側で低残留応力範囲のリラクセーション塑性ひずみ速度の挙動)は定常クリープに明確には対応しておらず、むしろ組織変化により第2期リラクセーションが生じると考えられた。したがって、組織変化が生ずる材料について長時間リラクセーションデータを定常クリープデータより解析的に推定することができないことがわかった。

(5) 長時間リラクセーション試験中に顕著な組織変化が生ずる材料のリラクセーションデータを解析する一手法として、全ひずみ・時間パラメータ法によるリラクセーションデータの整理方法を提案した。この新パラメータ法により、リラクセーション曲線に顕著な屈曲のあるデータの場合を含めてデータはよく整理され、この整理結果より求められた推定リラクセーション曲線は実測値とよく合っていたので、本パラメータ法は有効であると考えられる。

以上述べたことは、高温ボルト材の応力リラクセーションに関する重要な問題点の一つであるが、緒言でも触れたように、他にも重要な課題が多くあり不明な点も多い。それらのうち、リラクセーション強度と再締付け(再負荷)及び金属組織との関係については実際問題に直結して重要な課題であるため、現在これらについての研究を進めている。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、暖い御支援と御鞭撻をいただいた本研所長河田和美博士ならびに前科学研究官吉田進博士に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) 帆足 純：「機械用金属の選び方・使い方」，日本機械学会第461回講習会テキスト，(1978) 89.
- 2) 砂本大造：「高温強度設計の実情と問題点」，日本機械学会関西支部安全設計と強度講習会テキスト，(1977) 1.
- 3) ASME B & PV CODE Sec III CASE 1592-10.
- 4) 佐々木良一：私信
- 5) 鈴木房幸「金属材料の高温強度」平 修二編，義賢堂 (1968) p. 144; p. 110.
- 6) J. Boyd : Proc. ASTM, 37 (1937) 218.
- 7) W. E. Trumpler, Jr. : J. Appl. Phys., 12 (1941) 248.
- 8) И.Я. Олинг: Вестник Машиностроения, X VI (1946) 1.
- 9) A. E. Johnson and N. E. Frost : Engineer, Dec., (1954) 834.
- 10) J. H. M. Draper : Engineering, 179 (1955) 564.
- 11) S. T. Watson : *ibid.*, 565.
- 12) 中川有三, 吉岡直哉, 古賀満男, 山本 元：材料, 14 (1965) 386.
- 13) M. Holt, K. O. Bogardus, and P. H. Jacobus : Trans. ASME, D, 92 (1970) 655.
- 14) N. S. Frantsuzov and A. P. Demenkov : Zavodskaya Laboratoriya, 37 (1971) 1510.
- 15) M. T. Manjoine : J. Mat., 6 (1971) 253.
- 16) 篠田哲守, 島貫 静, 佐々木良一：材料, 20 (1971) 858.
- 17) E. L. Robinson : Trans. ASME, 61 (1939) 543.
- 18) E. L. Robinson : Proc. ASTM, 48 (1948) 214.
- 19) ASTM-ASME Joint Committee : ASTM Special Tech. Publ. No. 187 (DS-14), (1956).
- 20) A. I. Smith, E. A. Jenkinson, D. J. Armstrong, and M. F. Day : Proc. Inst. Mech. Engrs., 171 (1957) 918.
- 21) A. I. Smith, D. J. Armstrong, and G. R. Tremain : Iron Steel, 20 (1961) 614.
- 22) 佐々木良一, 篠田哲守：材料, 13 (1964) 169.
- 23) A. H. Rosenstein : J. Mat., 6 (1971) 265.
- 24) A. Erker and K. H. Mayer : Eigenschaften Warmfester Stahle, Band I, V2, (1972).
- 25) K. Klausnitzer : *ibid.*, V3, (1972).
- 26) K. Detert and W. Bertram : *ibid.*, V5, (1972).
- 27) J. Hacon and M. Krause : *ibid.*, Band II, V1, (1972).
- 28) M. J. Manjoine : Proc. Inter. Conf. Creep and Fatigue in Elevated Temp. Applications, Inst. Mech. Engrs., London, C165/73, (1974).
- 29) G. D. Branch, J. H. M. Draper, N. W. Hodges, J. B. Marriot, M. C. Murphy, A. I. Smith, and L. H. Toft, *ibid.*, C192/73, (1974).
- 30) E. L. Robinson : Trans. ASME, 59 (1937) 451.
- 31) D. N. Frey : *ibid.*, 73 (1951) 755.
- 32) E. A. Davis : *ibid.*, 74 (1952) 381.
- 33) J. D. Lubahn : Trans. ASM, 45 (1953) 787.
- 34) 平 修二, 鈴木房幸, 山口 勝：日本機械学会論文集, 28 (1962) 459.
- 35) I. A. Oding : "Creep and Relaxation in Metals" (English ed.) Oliver & Boyd, (1965), (Original ed. 1959).
- 36) E. A. Kein : Zavodskaya Laboratoriya, 32 (1966) 86.
- 37) 佐々木良一, 篠田哲守 : 材料, 16 (1967) 150.
- 38) J. H. Gittus : Phil. Mag., 20 (1969) 1189.
- 39) 篠田哲守, 佐々木良一 : 材料, 18 (1969) 976.
- 40) 篠田哲守 : 材料, 20 (1971) 872.
- 41) H. Yamada and Che-Yu Li : Met. Trans., 4 (1973) 2133.
- 42) H. Yamada and Che-Yu Li : Acta Met., 22 (1974) 249.
- 43) J. C. Swearenger and R. W. Rohde : J. Eng. Mat. Tech., 100 (1978) 221.
- 44) C. C. Davenport : J. Appl. Mech., 60 (1938) A-55.
- 45) E. A. Davis : *ibid.*, 65 (1943) A-101.
- 46) D. N. Popov : *ibid.*, 69 (1947) A-135.
- 47) A. E. Johnson : Engineering, 168 (1949) 237.
- 48) I. Roberts : Proc. ASTM, 51 (1951) 811.
- 49) E. A. Kein : Zavodskaya Laboratoriya, 25 (1959) 83.
- 50) 平 修二, 鈴木房幸 : 材料試験, 11 (1962) 169.
- 51) J. J. Aklonis and A. V. Tobolsky : J. Appl. Phys., 37 (1966) 1949.
- 52) R. E. Read-Hill and E. P. Dahlberg : Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) 679.
- 53) A. A. Chizhik : Zavodskaya Laboratoriya, 32 (1966) 1106.
- 54) 田中甚吉, 小幡忠良 : 溶接学会誌, 36 (1967) 229.
- 55) S. T. Quaass : J. Inst. Metals, 96 (1968) 129.
- 56) M. P. Markovets : Zavodskaya Laboratoriya, 37 (1971) 1498.
- 57) Yu. N. Rabotnov : "Creep Properties in Structural Members" North-Holland, (1969) p. 355.
- 58) D. L. Newhouse : Proc. Inter. Conf. Creep, New York, (1963) D-109.
- 59) J. H. Gittus : Phil. Mag., 9 (1964) 749.
- 60) 佐々木良一, 篠田哲守 : 日本材料学会第8回高温強度シンポジウム前刷集, (1966) 86.
- 61) 篠田哲守, 佐々木良一 : 材料, 18 (1969) 240.
- 62) 篠田哲守, 佐々木良一 : *ibid.*, 19 (1970) 234.
- 63) T. Shinoda and R. Sasaki : Proc. Inter. Conf. Mech. Behavior Mat. (ICM), Kyoto, III (1972) 152.
- 64) R. W. Bailey : Proc. Inst. Mech. Engrs., 131 (1953) 131.
- 65) J. H. M. Draper : Iron Steel, 20 (1961) 622.
- 66) A. I. Smith, D. J. Armstrong, M. F. Day, and L. M. T. Hopkin : Proc. Joint Inter. Conf. Creep, New York, (1963) 6-1.
- 67) 篠田哲守 : 学位論文 "タービン用ボルト材のリラクセーション強度に関する研究", 東京工業大学, (1974) p. 72 ; p. 122.
- 68) 3.Н.Петропавловская: 金相学と熱処理(日本語訳), 44 (1973) 42.
- 69) И.Л. Миркин, 3.Н.Петропавловская, and С.А. Ильных: *ibid.*, 95.
- 70) J. Pellinen : Scandinavia J. Metallurgy, 3 (1974) 33.
- 71) 大野 鉄, 相原賢治: 鉄と鋼, 61 (1975) S702.
- 72) R. W. Bailey : Engineering, 144 (1937) 364 ; 419 ; 490 ; 538 ; 615 ; 647.
- 73) J. Marin : Trans. ASME, 60 (1938) 271.
- 74) J. E. Griffith and J. Marin : J. Mech. Phys. Solids, 4 (1956) 283.
- 75) 平 修二, 鈴木房幸, 岩上禎史 : 材料, 13 (1964) 175.

- 76) V. V. Osaayuk : Zavodskaya Laboratoriya, 32 (1966) 1368.
- 77) M. J. Siegel and D. P. Athans : Trans. ASME, D, 92 (1970) 627.
- 78) J. Henderson : Metals Technology, July, (1974) 338.
- 79) A. S. Ross and J. Morrow : Trans. ASME, D, 82 (1960) 654.
- 80) 鈴木房幸 : 日本機械学会講演論文集, No. 720-1, (1972) 163.
- 81) F. Suzuki : Proc. Inter. Conf. Creep Fatigue Elevated Temp. Applications, Inst. Mech. Engrs., London, C251/73, (1974).
- 82) J. C. Ritter and R. McPherson : J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 935.
- 83) J. C. Ritter and R. McPherson : *ibid.*, 211 (1973) 123.
- 84) 永田佐登司, 野村茂雄, 二瓶 熙, 柚原俊一, 中筋 孝 : 動燃事業団研究報告書, PNC SN941 78-90, (1978).
- 85) 田中千秋 : 材料, 24 (1975) 247; Trans. NRIM, 18 (1976) 168.
- 86) 田中千秋, 大場敏夫, 郡 宗幸 : 材料, 26 (1977) 221; Trans. ISIJ, 18 (1978) 412.
- 87) C. Tanaka and T. Ohba : Trans. NRIM, 20 (1978) 138.
- 88) 田中千秋 : 材料, 28 (1979) 365.
- 89) 田中千秋 : 材料, (掲載決定).
- 90) JIS Z 2276-1976 “金属材料の引張りラクセーション試験方法”.
- 91) JIS Z 2271-1978 “金属材料の引張クリープ試験方法”.
- 92) 藤田利夫 : 学位論文 “12%クロム耐熱鋼に関する研究”, 東京大学, (1960).
- 93) 横井 信, 新谷紀雄, 郡 宗幸 : 日本材料学会第14回高温強度シンポジウム前刷集, (1976) 48.
- 94) 横井 信, 新谷紀雄, 郡 宗幸, 田中秀雄 : 材料, 25 (1976) 249.
- 95) H. Suto : Proc. Japan-U. S. A. Seminar on the Physical Metallurgy of Heat Resisting Alloys, 13 (1972) 1.
- 96) 河部義邦 : 学位論文 “弱析出硬化型オーステナイト鋼の高温強度改善に関する研究”, 東京工業大学, (1969) p. 56.
- 97) 田中千秋, 大場敏夫 : 日本材料学会第15回高温強度シンポジウム前刷集, (1977) 6.
- 98) E. W. Hart and H. D. Solomon : Acta Met., 21 (1973) 295.
- 99) F. Garofalo 「金属クリープの基礎」 足立正雄訳, 丸善 (1968) p. 87.
- 100) 上館良興, 宮崎 亨, 矢島悦次郎 : 日本金属学会誌, 37 (1973) 1180.
- 101) 横井 信, 新谷紀雄, 田中秀雄 : 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告, 15 (1974) 113.
- 102) 村上澄男 : 材料, 28 (1979) 251.

## 研究発表

## (口頭)

- 1 Cr-0.5Mo-0.25V 鋼の長時間応力ラクセーション特性, 田中千秋, 日本材料学会第12回高温強度シンポジウム, 49. 10. 9.
- 12Cr-0.7Ni-1 Mo-1 W-0.25V 鋼の長時間応力ラクセーション特性, 田中千秋, 大場敏夫, 日本鉄鋼協会第89回講演大会, 50. 4. 4.
- 19Cr-9 Ni-1.4Mo-1.4W-0.4Nb-0.2Ti 鋼の長時間応力ラクセーション特性, 田中千秋, 大場敏夫, 日本鉄鋼協会第90回講演大会, 50. 10. 1.
- 19-9 DL 鋼及び 12Cr-Mo-W-V 鋼のリラクセーション曲線における屈曲, 田中千秋, 大場敏夫, 日本鉄鋼協会第91回講演大会, 51. 4. 5.
- 12Cr-Mo-W-V 鋼及び 19-9 DL 鋼の長時間応力ラクセーション特性, 田中千秋, 大場敏夫, 郡 宗幸, 日本材料学会第14回高温強度シンポジウム, 51. 7. 24.
- 1 Cr-0.5Mo-0.25V 鋼の応力ラクセーション特性に及ぼす熱処理の影響, 田中千秋, 大場敏夫, 日本鉄鋼協会第92回講演大会, 51. 10. 3. 及び日本材料学会第15回高温強度シンポジウム, 52. 12. 6.
- 1 Cr-0.5Mo-0.25V 鋼の応力ラクセーションに及ぼす結晶粒度の影響, 田中千秋, 大場敏夫, 日本鉄鋼協会第94回講演大会, 52. 10. 3.
- 全ひずみが異なる応力ラクセーションデータのバラメータ法による整理, 田中千秋, 日本材料学会第27回総会学術講演会, 53. 5. 24.
- 高温ボルト材の応力ラクセーションにおける第2期リラクセーションの検討, 田中千秋, 日本材料学会第16回高温強度シンポジウム, 53. 10. 14.

## (誌上)

- 1 Cr-0.5Mo-0.25V 鋼の長時間応力ラクセーション特性, 田中千秋, 材料, 24, 1975, 247.
- Long-time Stress Relaxation Properties of 1 Cr-0.5 Mo-0.25V Steel, C. Tanaka, Trans. NRIM, 18, 1976, 168.
- 12Cr-Mo-W-V 鋼及び 19-9 DL 鋼の長時間応力ラクセーション特性, 田中千秋, 大場敏夫, 郡 宗幸, 材料, 26, 1977, 221.
- Stress Relaxation Data of 1 Cr-0.5Mo-0.25V, 12Cr-1 Mo-1 W-0.25V, and 19Cr-9 Ni-1.4Mo-1.4W-Nb Bolting Steels, C. Tanaka and T. Ohba, Trans. NRIM, 20, 1978, 138.
- Long-time Stress Relaxation Properties of 12Cr-Mo-W-V and 19Cr-9 Ni-Mo-W-Nb Steels, C. Tanaka, T. Ohba, and M. Kori, Trans. ISIJ, 18, 1978, 412.
- 高温ボルト材の応力ラクセーションにおける第2期リラクセーションの検討, 田中千秋, 材料, 28, 1979, 365.
- 全ひずみ・時間バラメータ法による応力ラクセーションデータの整理, 田中千秋, 材料, 掲載決定.

---

---

## 研究報告集 1

(昭和55年版)

昭和55年3月20日 印刷

昭和55年3月31日 発行

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

本 所 〒153 東京都目黒区中目黒2丁目3番12号  
TEL (03) 719-2271(代)

筑波支所 〒305 茨城県新治郡桜村千現1丁目2番1号  
TEL (0298)51-6311(代)

印刷所 株式会社 三興印刷

〒160 東京都新宿区信濃町12  
TEL (03)359-3811

---

---