

# 効率的材料研究推進のためのコンピュータ利用 に関する調査研究

経常研究

材料物性研究部

星本健一<sup>\*1</sup>, 藤田充苗<sup>\*2</sup>, 横川忠晴<sup>\*1</sup>,

小池喜三郎<sup>\*1</sup>, 小沢英一<sup>\*3</sup>

昭和61年度～昭和62年度

## 要 約

材料研究におけるコンピュータ利用法のケーススタディとして、図形の表示法及び図形データのデータベース化手法及び図形表示システムの構築を行い、図形データの取扱いにおける問題点を検討した。その結果、材料設計などの材料研究支援に役立てたり、大量の図形収録のためには、データ圧縮、線の数値化、付帯的な知識情報の補完等が必要であることを明らかにした。そのため、今後引き続き検討を進め、使いやすいシステムにする必要がある。

合金元素の特徴を表すパラメータ等をデータベース化し、パーソナルコンピュータを用いて、任意の合金の特性についてのデータベース上の欠測値の予測、希望する特性値を有する合金組成の予測可能なシステムを構築し、そのシステムの適用性を検討した。その結果、任意の合金についてデータベースにない特性の大まかな補完が可能であり、また希望する特性の合金組成を定性的に予測するシステムのプロトタイプが構築できた。

## 1 はじめに

最近計算機による情報処理技術の目ざましい進歩が見られるが、この技術を材料研究に利用し、研究を効率的に進めるとともに新たなアイデアの発想を支援できるシステムの構築が望まれている。本研究はコンピュータの導入によって研究が効率的に進行すると思われる利用分野を整理、体系化し、具体的に利用すべき分野を選定し、その利用法を検討するものである。

コンピュータの研究開発への応用には

- 1) 理論計算・シミュレーション
- 2) 実験装置の制御・実験データ処理
- 3) データベース
- 4) 知識処理

などが挙げられる。これらのうち、1及び2については企業及び個人のベースで必要に応じて様々な試みがなされており、具体的な利用も進んでいる。これに

し、3及び4に関し、判断支援を中心とした専門家システムは現状はまだ研究段階にあり、かつ将来的には重要な分野に発展すると考えられる。そこで本研究ではまず、材料研究者に対する発想支援に目標を絞り、コンピュータによる材料知識の取扱い、知識のバックボーンとなるデータの取扱いを中心として、材料研究者を支援するシステムはどのようなものであるべきかの検討を行った。具体的には、ケーススタディとして、幾つかのソフトウェアを開発し、その問題点を検討した。

## 2 材料研究におけるコンピュータ利用法の検討

材料科学においては、状態図・等温変態図・極点図・破壊機構図等の多くの図形及び各種の金属組織の画像情報が取扱われ、新材料の創製や材料選択にそれらの情報が利用されている。そのため、材料研究の支援には図形情報を円滑に取扱えることが不可欠である。ここでは、数値データベースからの作図と画像データベースの構築における問題点の検討を行った。

### 2.1 図形表示法

材料研究を含めた一般の科学研究においては、「仮

<sup>\*1</sup>現在：材料設計研究部

<sup>\*2</sup>現在：力学特性研究部

<sup>\*3</sup>現在：(株)エールリキードラボラトリーズ

説の提起」→「検証」→「仮説の手直し」→「検証」→……という形で研究活動が進展していくと思われる。この中で「検証」の部分は既存のデータを当てはめるか、又はデータのない場合には実験を行うことになる。いずれにしろまず既存のデータが存在するかどうかを検索し、これを仮説に従って整理するという作業が必要である。この作業が研究者の思考の中断なしに行われるならば、研究の効率的な推進に大いに役立つと考えられる。

このような発想から、数値データベースに蓄えられたデータを取り出し、各種演算処理を施した後、CRTディスプレイ上にグラフィック表示するソフトウェアを開発し、利用上の問題点を検討した。このシステムは幅広い利用者を考慮してパーソナルコンピュータ上で稼働するものとした。機能は以下のとおりである。

- ・各データ及びその組合せに対する演算処理
- ・マルチウインドウによる複数図形の同時表示
- ・図形の拡大、縮小
- ・ズームング
- ・スケールの変更
- ・データの読み取り
- ・重ね合せ
- ・位置の変更

操作はすべてマウスによって行い、各画面に対応したメニューから希望の項目を選択することができる。現状でも研究者の発想支援ツールとして有効であると思われるが、更に研究における思考の流れをモデル化し、それに沿ったデータ処理機能を組込むことによって、より充実したシステムとしていきたい。

## 2. 2 図形のデータベース化

画像情報整理の一つとして、最近ファイリングシステムが利用され注目されている。これは整理と検索機能を容易にすることが主目的であり、材料科学で用いられる画像を非専門家が利用するには、専門家が利用する際の手法を意識しなくても利用できる専門家の知識を織り込んだ支援機能を備えた画像データベースが必要となる。その構築にあたっては、まず図形の計算機可読、編集処理の問題の把握が必要である。そのため、パソコンにより図形読み取りのできる高速イメージスキャナを用いて、平衡状態図等、図形データの取込みについて基本的な検討を行った。

図形データとして、63種類のTi二元系平衡状態図を使用することにした。データの収録はイメージスキャナを用いフロッピーディスクに記録し、検索、加工が可能な市販の図形処理ソフトによる操作性を調べた。

このシステムの流れ図を図1に示す。検索のメニューを図2(a)に、検索結果の一例を図2(b)に示す。一つの状態図の収録に必要なメモリー量は30~40KBであった。また図形の検索・表示には15秒の時間を要した。数少ないフロッピーディスクあるいはハ

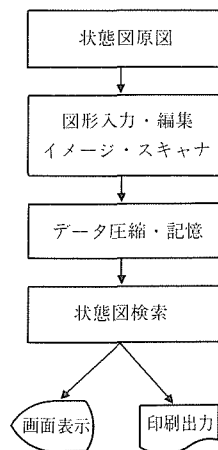


図1 状態図のデータベース化の流れ

文書名	Ti-Li	作成者	C.W.Bale	編集
区分	Ti-027	作成日	87/06/17	
文書名	Ti-La	作成者	J.L.Murray	削除
区分	Ti-026	作成日	87/06/17	
文書名	Ti-K	作成者	C.W.Bale	新規
区分	Ti-025	作成日	87/06/17	
文書名	Ti-Ir	作成者	J.L.Murray	一覧
区分	Ti-024	作成日	87/06/17	
文書名	Ti-In	作成者	J.L.Murray	印刷
区分	Ti-023	作成日	87/06/17	
文書名	Ti-Hg	作成者	J.L.Murray	終了
区分	Ti-022	作成日	87/06/17	

図2 (a) 図形データベースの検索メニュー例

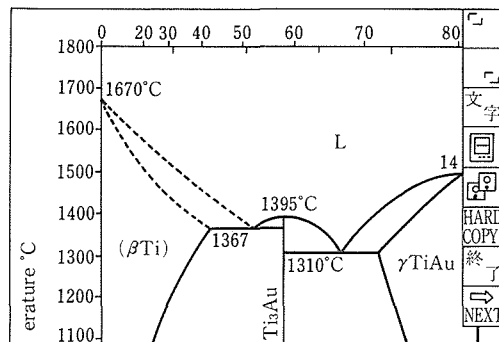


図2 (b) 状態図検索の画面表示の例



ードディスク上に収録できればパーソナルコンピュータの利用によって必要な状態図をディスプレイに表示又はハードコピーとして手軽に入手可能である。更に構内 LAN の整備が進めば状態図検索用ワークステーションの一つとして活用させることが可能であると言えよう。ここで構築したシステムは小規模のものであり、記載されていないデータについて、将来 WAN を通して外部の状態図データベースにアクセスすることを考えなければならない。

## 2. 3 小 括

材料研究におけるコンピュータ利用法のケーススタディとして、図形の表示法及び図形データのデータベース化手法及び図形表示システムの構築を行い、図形データの取扱いにおける問題点を検討した。

その結果、材料設計などの材料研究支援に役立てたり、大量の図形収録のためには、データ圧縮、相境界線の温度組成に対する数値化、相の結晶系等の知識情報の補完が必要であることを明らかにした。そのため、今後引続き状態図図形データの整備を行い、使いやすいシステムにする必要がある。

## 3 材料設計支援エキスパートシステムの基礎的検討

材料設計を行うには、同一基準で評価された特性と製造条件に関するデータの集合が必要である。しかし、先端的材料分野においては、充分評価されたデータの集合は得られない。そのため、数少ないデータと材料に関する基礎的な知識によって種々の特性を補完して材料設計がなされることが多い。したがって、材料設計支援のできるエキスパートシステムを考えるには、まず合金元素の特徴を表すパラメータ等によって、欠測の特性を推定できるシステムが必要になる。そこで、パーソナルコンピュータを用いて、データベースの欠測値の予測、希望する特性値を有する合金組成の予測可能なシステムを構築してそのシステムの適用性を検討した。

### 3. 1 システムの構築

合金元素の特徴を表すパラメータ、合金の相境界にかかわるパラメータをデータベース化し、任意の合金の特性予測と要求特性を満足する合金組成予測のできるシステムの構築を検討した。なお、パラメータはチタン合金によく使用されているものを第一段階として用いた。

特性予測と合金組成予測の計算は、合金の特性は構成するそれぞれの元素の分配則に従うと仮定した第一

近似の単純なものである。しかし、合金元素濃度が大きく変化しない範囲では種々の特性予測にしばしば用いられる方法である。システムの流れ図を図 3 に示す。特性と合金組成のどちらの予測を行うかを決めた後、予測したい特性を選択する画面が提示される。この画面を図 4 に示す。35 の特性を予測することができるが、それらの各合金元素についてのパラメータは DBASEIII を用いてデータベース化した。特性予測では、予測したい特性とその合金組成を入力すると、図 5 に示すような結果が CRT とプリンタに出力される。任意合金の特性を簡便にある程度予測できると言えよう。

また、合金組成予測では、予測したい特性と合金を構成する合金元素名、合金濃度の変動範囲と刻みを入力すると、図 6 に示すような結果が CRT とプリンタ

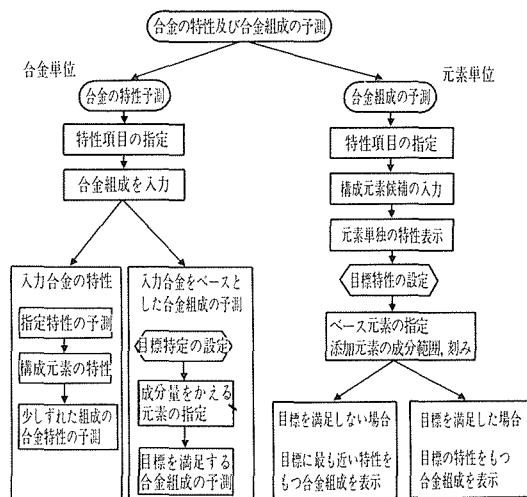


図3 合金の特性／合金組成の予測システムフローチャート

==== 検索項目一覧 ====		
1: 電気陰性度	13: ノーズ温度	25: Ms変態点
2: e/a	14: ノーズ時間	26: 分配比 1
3: 電気抵抗率	15: $\beta$ 変態点	27: 分配比 2
4: $\alpha$ -温度係数	16: $\beta$ 変態点温度差	28: Md値
5: 磁化率	17: 液相-固相温度差	29: 結合次数
6: 沸点	18: Cell偏析度	30: イオン価
7: 蒸発熱	19: Bound.偏析度	31: 共析温度
8: 融点	20: Al等量	32: 共析組成
9: 融解熱	21: Mo等量	33: $\alpha$ 固溶限
10: 平均比熱	22: 降伏強度	34:
11: 熱伝導率	23: 密度	35:
12: 線膨張率	24: 固溶強化度	

表示したい項目の番号を入力して下さい  
(最大10個まで、(,)で区切って下さい)

図4 検索項目選択画面

合金名: Ti-10Al-2V-2Sn-5Zr-3Mo-2Cr-2Fe  
 組成 Ti Al V Sn Zr Mo Cr Fe  
 (wt%) 74.00 10.00 2.00 2.00 5.00 3.00 2.00 2.00  
 (atm%) 72.46 17.38 1.84 0.79 2.57 1.47 1.80 1.68  
 ---項目--- ---単位--- ---計算値---

1:  $e/a$  3.97718  
 2: 密度  $g/cm^3$  4.47884  
 3: 電気抵抗率  $\mu\Omega\cdot cm$  4.25281  
 4: AL等量 11.496  
 5: 強度  $kg/mm^2$  152.378

図5 合金特性の予測計算結果

\*\*\*\*\*  
 \* 設定した特性を満足する合金組成(wt%)\*  
 \*\*\*\*\*  
 項目 設定値下限 設定値上限 単位  
 $e/a$  4 4.2  
 強度 130 150  $kg/mm^2$   
 1: 79Ti 6Al 1V 2Sn 5Zr 3Mo 2Cr 2Fe  
 2: 80Ti 6Al 1.5V 1Sn 5Zr 3Mo 1.5Cr 2Fe  
 3: 79.5Ti 6Al 1.5V 1.5Sn 5Zr 3Mo 2Cr 2Fe  
 4: 79.5Ti 6Al 1.5V 1.5Sn 4.5Zr 3Mo 2Cr 2Fe  
 5: 79.5Ti 6Al 1.5V 1.5Sn 5Zr 3Mo 1.5Cr 2Fe  
 6: 79Ti 6Al 1.5V 1.5Sn 5Zr 3Mo 2Cr 2Fe  
 7: 79.5Ti 6Al 1.5V 2Sn 4.5Zr 3Mo 1.5Cr 2Fe  
 8: 79Ti 6Al 1.5V 2Sn 4.5Zr 3Mo 2Cr 2Fe  
 9: 79.5Ti 6Al 1.5V 2Sn 5Zr 3Mo 1Cr 2Fe  
 10: 79Ti 6Al 1.5V 2Sn 5Zr 3Mo 1.5Cr 2Fe  
 11: 78.5Ti 6Al 1.5V 2Sn 5Zr 3Mo 2Cr 2Fe  
 12: 80Ti 6Al 2V 1Sn 4Zr 3Mo 2Cr 2Fe  
 13: 80Ti 6Al 2V 1Sn 4.5Zr 3Mo 1.5Cr 2Fe  
 14: 79.5Ti 6Al 2V 1Sn 4.5Zr 3Mo 2Cr 2Fe

計算結果が見たければ、その番号を指定してください。  
 (N: 次に進む B: 前に戻る E: 終わる)

図6 合金組成の予測計算結果

に表示される。表示合金が多ければ再度計算すること  
 も、最も良好な合金組成順に並べることも可能であり、  
 更に実際に合金を溶解し試験を行うべきか否かの判定  
 に使用できる一つの簡便なシステムであることがわか  
 る。

### 3.2 システム適用

構築したシステムで得られる結果の妥当性を調べる  
 ために、Ti三元系合金に対し特性の予測を試みた。  
 まず、収録された合金元素の特徴を表すパラメータと  
 金属組織あるいは機械的特性との相関関係をTi-Al-  
 Co系合金について調べ、他のTi-Al-X三元系合金に  
 どの程度適用できるかを検討した。このような検討は、  
 材料設計における論理操作として8種類に分類され  
 ている中で、置換の操作を適用したことになる。その  
 操作は表1<sup>1)</sup>に示すような、位置づけ、変形、合成、  
 分解、相以、置換、変換、補填の8種類であるとし  
 られている。

まず、Ti-Al-Co系合金について合金元素の特徴を  
 表すパラメータ( $e/a$ ,  $M_d$ , 結合次数, 密度等)と種  
 々の温度から焼入れたときの金属組織並び機械的性質  
 (特性値)との相関関係を求めた。その結果、 $e/a$ と  
 組織や性質との相関関係が最もよく、その関係を表2

表1 材料開発の方法

操作	操 作 説 明	具 体 例
位 置 づ け	分類, 類別化による問 題の整理	記憶合金(温度による 整理)
変 形	素材を加工, 拡大, 縮小	H型鋼, ハニカム構造, 超微粒子
合 成	素材の組合せ, 加法, 乗法	複合材料, 表面処理
分 解	分離, 抽出, 減法, 徐法	高純度化(高純度Pd)
相 似	類推, 対応	H Y 180等の高強度鋼, 耐熱チタン合金
置 換	要因を交換あるいは代 替	Al-Cu-Zn→Al-Li, Fe-Ni→Fe-Mn
変 換	反転, 反射, 回転. 通 常と逆の物	透明金属, 高温超電導 材
補 填	内外挿, 相殺, 補償	発泡金属, 制振鋼

表2 Ti-Al-Co系合金における特徴パラメータと  
諸特性値との相関解析結果

( $\alpha$ 相の安定な領域)

	組 織		引張強さ( $kgf/mm^2$ )		伸 び (%)	
	Fit Coef.	t	Fit Coef.	t	Fit Coef.	t
$T_q$	$5.71 \times 10^{-3}$	10.75	0.0529	4.79	0.0581	6.76
$(e/a)_{Al}$	-2.354	6.04	37.714	3.90	-28.1405	2.87
$(e/a)_{Co}$	—	—	24.372	3.77	-14.9434	2.20
$T_q^2$	$-1.3 \times 10^{-5}$	3.55	$2.59 \times 10^{-4}$	3.45	—	—
$(e/a)_{Al}^2$	—	—	174.439	2.30	—	—
$(e/a)_{Co}^2$	—	—	—	—	—	—
定 数	-1.343		7.67		-19.935	
相関係数	0.935		0.749		0.753	

( $\beta$ 相の安定な領域)

	組 織		引張強さ( $kgf/mm^2$ )		伸 び (%)	
	Fit Coef.	t	Fit Coef.	t	Fit Coef.	t
$T_q$	—	—	—	—	—	—
$(e/a)_{Al}$	—	—	—	—	—	—
$(e/a)_{Co}$	4.695	22.25	-73.643	8.31	—	—
$T_q^2$	—	—	$-1.97 \times 10^{-4}$	3.44	—	—
$(e/a)_{Al}^2$	—	—	—	—	-146.1	1.55
$(e/a)_{Co}^2$	-11.64	7.75	153.219	3.56	-173.54	4.34
定 数	4.87		104.457		11.24	
相関係数	0.989		0.944		0.776	

に示す。なお、組織は $\alpha$ から $\beta$ 相までを7段階に

順序づけした数値で表した。また、相関関係は重回帰分析を行って求めた。

次に、パラメータが Co と類似の合金元素である Fe, Cr を Co に置換したときの特性値を予測した。その結果を表 3 と図 7, 図 8 に示す。表 3 は焼入れ温度 900°C, Al 量を 3% に固定し, Co 量を 1~10% の間で変化させたときの組織, 引張強さ及び伸びの値と, それぞれの Co 量に対する Fe, Ni, Cr 及び Cu の量を示している。Ti-Al-Co 系において,  $e/a$  の値が等しくなる合金元素量であり, 言い換えれば元素を置換したときの特性値の予測を行ったことになる。図 7 は Al と Fe の量が 1:1 で変化する場合は本システムによる予測値と実測値とを比較したものである。 $\alpha + \beta + \text{TiFe}$  の範囲が広がっているが, ほぼ両者は一致した傾向にあると言えよう。図 8 は Al 量を 3% に固定し, Cr 量を変化させた場合の引張強さと伸びについての本システムによる予測を行った結果である。絶対値

表 3 Ti-Al-X(X=Co, Fe, Ni, Cr, Cu) 系合金における Co と置換元素の対応

Co (wt%)	組織	引張強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	Fe (wt%)	Ni (wt%)	Cr (wt%)	Cu (wt%)
1.00	$\alpha + \beta$	68.0	1.07	0.90	1.32	0.88
2.00	$\alpha + \beta$	69.8	2.13	1.79	2.65	1.77
4.00	$\alpha' + \beta$	81.4	4.27	3.58	5.31	3.53
6.00	$\beta$	70.1	6.41	5.39	7.98	5.29
8.00	$\beta$	65.3	8.55	7.18	10.65	7.06
10.00	$\beta$	67.1	10.69	8.98	13.34	8.80

焼入れ温度 900°C, Al 量 3(wt%)

$$\begin{aligned} \text{特性値} = & C + a_1 \cdot T_q + a_2 \cdot T_q^2 \\ & + a_3 \cdot X_{Al} \cdot (e/a)_{Al} + a_4 \cdot (X_{Al} \cdot (e/a)_{Al})^2 \\ & + a_5 \cdot X_{Co} \cdot (e/a)_{Co} + a_6 \cdot (X_{Co} \cdot (e/a)_{Co})^2 \end{aligned}$$

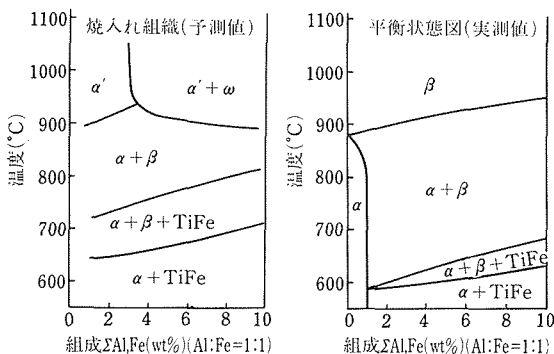


図7 Ti-Al-Fe 系合金の組織の予測

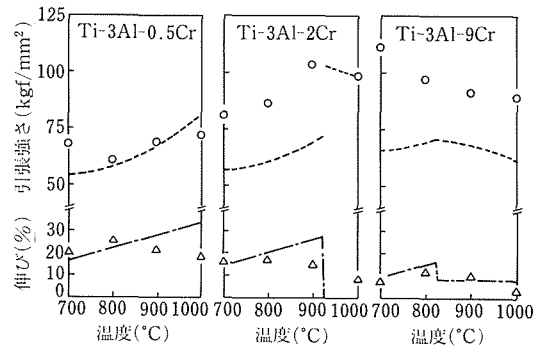


図8 Ti-Al-Cr 系合金の機械的性質の予測 (ここで図中の○と---は引張り強さ ( $\sigma_B$ ) の実測値と予測値,  $\Delta$ と---は伸び ( $\delta$ ) についての実測値と予測値である。)

の誤差は, 特に Cr 量の多い領域で大きくなっているが, 変化の傾向はよく一致している。したがって, 本システムは組織や機械的性質についての定性的な予測にはかなり有効なものであると言えよう。

### 3.3 小 括

合金元素の特徴を表すパラメータ等をデータベース化し, パーソナルコンピュータを用いて, 任意の合金の特性についてのデータベース上の欠測値の予測, 希望する特性値を有する合金組成の予測可能なシステムを構築し, そのシステムの適用性を検討した。

その結果, 任意の合金についてデータベースにない特性を第一近似ではあるが補完可能であり, また希望する特性の合金組成を予測できるプロトタイプのシステムが構築できた。

## 4 総 括

材料研究におけるコンピュータ利用法のケーススタディとして, 図形の表示法及び図形データのデータベース化手法及び図形表示システムの構築を行い, 図形データの取扱いにおける問題点を検討した。第1はデータベースに格納された数値データのグラフィック表示システムであり, 第2は二元平衡状態図表示システムである。材料設計などの材料研究支援に役立てたり, 大量の図形収録のためには, データ圧縮, 相境界線の温度組成に対する数値化, 相の結晶系等の知識情報の補完が必要であることを明らかにした。そのため, 今後引き続き状態図図形データの整備を行い, 使いやすいシステムにする必要がある。

合金元素の特徴を表すパラメータ等をデータベース化し, パーソナルコンピュータを用いて, 任意の合金の特性についてのデータベース上の欠測値の予測, 希

望する特性値を有する合金組成の予測可能なシステムを構築し、そのシステムの適用性を検討した。その結果、任意の合金についてデータベースにない特性の大きな補完が可能であり、また希望する特性の合金組成を定性的に予測するシステムのプロトタイプが構築できた。

#### 参 考 文 献

1) 牧島象二: Engineers, No.248 (1969), 2~6.

2) 足立正雄, 辻本得蔵: 金材技研報告, 5 (1962), 1~7.

3) Binary Phase Diagrams, ASM International, USA.

4) 金属データブック, 日本金属学会編, (1974).

#### 研 究 発 表

(口頭)

1) Ti合金の材料設計システム構築について, 横川忠晴, 栗原豊, 藤田充苗, 金子降一, 星本健一, 日本金属学会, 63. 10.

# 金属材料及びプロセス開発に伴う分析法の確立に関する研究

経常研究

材料物性研究部

大河内春乃\*, 斉藤守正\*, 鯨井 脩\*,  
広瀬文雄\*, 郡 宗幸\*, 鈴木俊一\*,  
高橋旦征\*, 清川政義\*, 吉岡孝之\*,  
佐藤幸一\*, 小林 剛\*, 中村佳右\*,  
山田 圭\*, 伊藤真二\*, 井出邦和\*,  
長谷川信一\*, 山口仁志\*

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

新材料及びプロセス開発の活発な推進とともに、化学分析評価技術に対する要望は多岐にわたっている。本研究において次のような成果を得た。

スパークイオン源質量分析法によりモリブデン中 B, Ca, Mg, Ag, Cr, Fe, Co, Nb, Ce, Cd, Sn, Cu, W, Pb 等の超微量元素の定量法を確立した。物理定数から算出する相対感度係数を用いる絶対定量法で良好な結果を得た。また、Zr の同位体希釈法を検討し、鉄鋼標準試料中 Zr の表示値の評価を行った。

微量試料による基準分析法の研究として、テフロン加圧容器内分解と黒鉛炉原子吸光法の組合せにより、鉄鋼試料 1mg を用いて 10 元素を定量する方法を確立した。

波長変調法を用いた原子蛍光法の基本特性の研究を行い、銅合金中 Zn, Co, Fe, Mn, Cu, Ni, Pb の定量を可能とした。

マイクロ波空気プラズマ発光分析法とゼーマン補正黒鉛炉原子吸光法を用いて、排気ガス中のガス状 Pb と粒子状 Pb を分別し連続測定する方法を開発した。

ICP 発光分析法により、ニッケル基及びコバルト基耐熱合金中 Ni, Co, Cr, Al, W, Ta, Ti, Mo, Nb, Fe, V, Mn, Cu, Zr の定量法を確立した。陰イオン交換クロマトグラフィーによるグループ分離により、スペクトル干渉のない方法を開発した。更に、鉛精鉱脱鉛残留物の湿式酸化溶液中 S, Fe, Mn, Zr, Cu, Pb, Al, Mg, Si の定量法を確立した。いずれも広範囲の濃度変化に対し、対応を可能とした。

ICP 発光分析における固体試料の直接導入に関する研究として、低圧スパーク放電によりエアロゾル化し、ICP に導入する方法について検討した。原子炉材料のジルカロイ中 Sn, Ni, Fe, Cr, Nb, Mo, W, Co, Si, Mn, Hf, Cu, Ti の定量に良好な結果を得た。

チタン合金とニッケル基耐熱合金の蛍光 X 線分析法を研究した。前者は標準試料 1 個を用いて、ファンダメンタル・パラメータ法によるマトリックス補正法により、Al, V, Cr, Fe, Zr, Mo, Sn の定量を可能とした。後者は理論  $\alpha$  係数補正法により、Cr, Mo, W, Co, Ti, Al, Nb, Fe, Mn の正確な定量法を確立した。更に、ニッケル基耐熱合金粉の定量を検討し、ガラスビード試料を用い、理論  $\alpha$  係数補正法による蛍光 X 線分析法を Cr, Mo, W, Co, Ti, Al, Nb, Ta, Zr, Fe, Y の定量に適用し良好な結果を得た。

二ケイ化モリブデン及びフェロシリコン中 Si の高精度定量法を研究した。ヘキサフルオロケイ酸カリウム沈殿分離後、温水に溶解し、フッ化物イオン選択電極で電位差滴定を行い

---

\*現在：計測解析研究部

良好な結果を得た。

高純度酸化鉄中微量 Si の定量に  $\text{SiF}_4$  蒸留分離—モリブデン青吸光光度法を検討し、定量下限 1.2ppm の方法を確立した。

アルミニウム系粒子分散強化型複合材料中酸素定量に不活性ガス融解—インパルス加熱抽出法の検討を行い、迅速で精度の良い結果を得た。

## 1 緒 言

新材料及びプロセス開発が活発に推進されるとともに、化学分析評価技術に対する要望はますます多岐にわたっている。主成分から超微量成分までの定量方法、精度よく正確に定量できる基準分析法から迅速多元素同時定量法まで必要である。更に、近年の高付加価値の材料においては分析試料も限られ、微量試料分析は、今後ますます重要性が増してくるであろう。一方、金属間化合物等における不定比組成決定のための主成分元素の高精度分析も必要である。対象元素は金属元素からガス成分を含む非金属元素までである。要望に対応するためには、従来の分析技術の研究とともに、新しい技術の開発が必要である。標準試料の得られない材料の比較分析及び絶対定量法に関する研究も重要な課題である。

本研究テーマにおいては、以上の観点より研究を行い次のような成果を得た。

電子材料、原子炉材料等に用いられる高純度モリブデンのスパークイオン源質量分析法による超微量元素定量法を研究した。B を含む 14 元素の定量に、物理定数から算出する相対感度係数による絶対定量法を検討し良好な結果を得た。更に、Zr の同位体希釈定量法を研究し、鉄鋼標準試料の Zr の表示値に対する評価に適用した。モリブデンシリサイド及びフェロシリコン中の Si の高精度定量法として、電位差滴定法の研究を行い、従来より 1 桁精度のよい定量を可能とした。

一方、微量 Si の基準分析が難分解性の高純度酸化鉄 (III) に対し要望されていた。テフロン加圧容器内で試料を分解し四フッ化ケイ素として蒸留分離後モリブデン青吸光光度法により定量する方法を検討し、定量下限 1.2ppm の方法を確立した。

微量試料による基準分析法の研究として、気密性の高いテフロン加圧容器内で鉄鋼試料 1mg を分解し、黒鉛炉原子吸光法で 10 元素の微量元素を定量する方法を開発した。

多元素同時定量法の研究として、チタン合金及びニッケル基耐熱合金の蛍光 X 線分析法の研究を行った。

前者は標準試料を 1 個で定量できるファンダメンタル・パラメータ法を検討した。後者は理論  $\alpha$  係数法の適用により精度及び正確さの向上を達成した。更に、ニッケル基耐熱合金粉の分析に対して、ガラスビード試料による、理論  $\alpha$  係数法適用の蛍光 X 線分析の研究を行い良好な結果を得た。

一方、ニッケル基及びコバルト基耐熱合金分析に、イオン交換分離—ICP 発光分析法を検討し、分光干渉の補正の必要のない 14 元素の定量法を確立した。本法は特殊合金への適用も可能である。

ICP 発光分析法を鉛銻脱鉛残留物の湿式酸化溶液の分析に適用し、広範囲の濃度変化を起こす本溶液中 S を含む 9 元素の定量法を確立した。

新しい分析技術の研究として、ICP 発光分析におけるジルカロイ試料の直接導入法について検討し、Hf を含む 13 元素の迅速多元素同時定量法を確立した。更に、波長変調法を用いた原子蛍光法の基本特性の研究を行い、銅合金分析に適用した。また、マイクロ波空気プラズマ発光分析法とゼーマン補正黒鉛炉原子吸光法を用いて、排気ガス中のガス状 Pb と粒子状 Pb の分別連続測定法を開発した。

機械的合金処理によるアルミニウム系セラミック粒子分散強化型複合材料は酸素含有量が力学特性に影響を与えるため、定量法が要望されていた。不活性ガス融解法を適用し、浴金属として Ni 箔を用いて検討し良好な結果を得た。

## 2 固体質量分析法による超微量定量及び精度向上の研究

### 2.1 モリブデン中超微量不純物の定量

ファインセラミックスの焼成用、半導体溶解するつば等に用いられる高融点金属の高純度化の研究が進行中で、定量法の要求が高まっている。半導体用基盤スパッター材としてのモリブデンシリサイド、核融合炉第 1 壁材用としてのモリブデンは特に高純度化が重点的に進められている。このような背景から、モリブデン中の ppm オーダーあるいはそれ以下の超微量多元素同時定量法を確立するため、スパークイオン源質量分析法で検討した。また、金属モリブデンの粒界割れを

防ぐため微量 B を添加する研究が進められている。  
微量 B の定量法をスパークイオン源質量分析法と湿式化学分析法とをクロスチェックしながら検討した。

### 2. 1. 1 方法

装置は AEIMS7 質量分析装置，イオン検出にはイルフォード Q2 乾板を用いた。当研究所で作製したモリブデン素材を低速カッターで切断し，ヤスリ研磨して，2mm  $\phi$   $\times$  15mm の電極用試料を作製し，酸で表面処理した。測定条件，定量計算は所定の方法によった。

### 2. 1. 2 実験結果

本法は試薬からの汚染が少なく超微量元素の定量には有利であるが，正確な定量を行うには標準試料を必要とする。しかし，現状では標準試料はない。先に相対感度係数を物理定数から求めて定量する絶対定量の可能性について報告した<sup>1)</sup>。この方法をモリブデン試料に応用し，他の分析法（原子吸光法等）と比較したところよい一致を示した（表 1）。

表 1 モリブデンにおける相対感度係数(RSF)の理論値と実験値の比較( $M_o = 1$ )

元素	RSF		元素	RSF	
	理論値	実験値		理論値	実験値
B	0.56		Co	0.83	0.90
Si	0.70	0.81	Ni	0.92	1.0
Al	2.0	2.2	Cu	2.1	2.0
P	0.32		Zn	7.0	
S	0.20		As	2.9	
K	21		Zr	1.2	
Ca	3.8	3.1	Nb	1.1	
Cl	10.0		Mo	1.0	1.0
Ti	1.4		Ta	0.8	
V	1.4		W	0.53	
Cr	3.5		V	11.2	
Mn	1.3		Th	0.69	
Fe	0.83	0.92			

当研究所製のモリブデン中 Ca, Mg, Ag, Cr, Fe, Co, Nb, Ce, Cd, Cu, Sn, W, Pb 等を定量したところ相対標準偏差 ( $n=6$ ) は 35% 以内であった。定量下限は 0.1ppm である。B の絶対定量法を他の方法と比較するため，蒸留分離—クロクミン吸光光度法<sup>2)</sup>についてモリブデン試料への適用を検討した。蒸留分離—クロクミン吸光光度法の定量下限は 0.05ppm，スパークイオン源質量分析法は  $1 \times 10^{-8}$  クーロンの露出量で定量下限は 0.02ppm であった。両者を比較した結果は表 2 に示すようによい一致を示した。

表 2 分析結果

試料	提案法 (ppm)	湿式化学分析値 (ppm)*	グロー放電質量分析値 (ppm)
No. 1	1.1		
2	<0.02		
3	2.5	3.4	3.1
4	1.3		
5	157	140	144
6	<0.02		<0.1
7	<0.02		
8	0.15	(0.16)	0.25
9	<0.02		
10	<0.02		
11	0.14		
12	<0.02		
13	<0.02		
14	0.39	0.59	0.56
15	28.2	28.8	

\*クロクミン吸光光度法

### 2. 2 同位体希釈法による鉄鋼中ジルコニウムの定量

標準試料の表示値（標準値）は JIS 法など湿式化学分析法によってもとめられているが，その表示値に対する評価も重要な課題の一つである。我々は標準試料の表示値の妥当性を原理的に正確さの高い同位体希釈法により検討を行っている。

鋼中 Zr の基準分析法としてはキシレノールオレンジ吸光光度法が用いられているが Nb 等の影響がある。そこで，鉄鋼標準試料中 Zr の正確さについて検討した。用いたスパイク用 Zr ( $^{92}\text{ZrO}_2$ ：濃縮度 98.2%) は Oak Ridge National Laboratory 製である。これを硫酸と硫酸アンモニウムを用いて加熱分解してスパイク溶液を調製した。鉄鋼試料を酸で分解，さらに残渣は二硫酸カリウムで融解し，この両溶液にスパイク溶液を添加，亜硫酸ナトリウムで鉄を還元後，冷却してクペロン溶液を加えて Zr を沈殿させる。濾過後，灰化し，高純度黒鉛粉末と混合し，試料成型器で電極を作製し， $^{92}\text{Zr}$  と  $^{90}\text{Zr}$  の同位体比を質量分析器で測定，定量する。

鉄鋼標準試料の分析結果を表 3 に示す。Zr の定量値は表示値より低値を示す傾向があった。これは Nb の影響のためかは明らかでない。本法の相対標準偏差 (RSD) は 0.01% の濃度で約 4% ( $n=6$ ) であった。

### 3 黒鉛炉原子吸光法による微量試料の分析

表3 同位体希釈ースパークイオン源質量分析法によるジルコニウムの定量

試料名	標準値 (%)	平均値 (%)(n=6)	相対標準偏差 (%)
JSS172-2	0.010	0.010 <sub>s</sub>	4.1
JSS173-2	0.017	0.015 <sub>s</sub>	1.2
JSS174-2	0.028	0.026 <sub>s</sub>	3.9
JSS175-2	0.048	0.047 <sub>4</sub>	4.0
NBS 463	0.20	0.23 <sub>0</sub>	3.1
NBS 464	0.01	0.009 <sub>9</sub>	4.4
NBS 1262	0.19	0.17 <sub>8</sub>	1.7
NBS 1263	0.049	0.047 <sub>5</sub>	2.0

材料開発の進歩に伴い微量試料中の微量不純物から成分元素までの広い濃度範囲について正確に高精度で行える定量法が要求されており、黒鉛炉原子吸光法により微量の固体試料を直接原子化する方法が報告<sup>3)</sup>されている。この方法は長所を有するが、分析精度が溶液法<sup>4)</sup>と比較すると悪く、また検量線の作成法などに問題がある。

本法では微量試料を少量の溶液で分解し定量する方法を検討した。重要な点は試料の質量測定及び少量溶液定容化、試料分解時の溶液の揮散を最小限にとどめること、及び原子吸光測定時の最適条件等にある。質量測定は高精度微量電子天秤を用いた。試料分解には気密性と安全性の高い小型の PTFE 製高压容器<sup>5)</sup>を用い、一定量の希酸溶液で行った。また、試料分解前後の分解容器の質量測定と揮散監視用として添加した Au の分析結果の両者により溶液の揮散を監視した。各種鉄鋼標準試料を用いて、粒界偏析などを起こしやすい As, Sn, Sb と、固溶性のよい Ni, Cr, Co を分析し 1mg 試料で ppm オーダーの 10 元素程度の定量を可能とした。

### 3. 1 装置及び試薬

原子吸光分析装置は Perkin-Elmer4000 型原子吸光度計に HGA-500 型黒鉛炉原子化装置及び AS-40 型オートサンプラーを用いた。黒鉛炉はパイロコーティング黒鉛管にプラットホーム<sup>6)</sup>を取り付けて使用した。天秤は Mettler 社製微量電子天秤 M3 型及び Sartorius 社製 2003MP1 型電子天秤を用いた。試料分解の高压容器は Parr 社製 (23ml) 及び Uniseal 社製 (5ml) を使用し、マイクロピペットは Eppendorf 社製 4710 型を用いた。試料分解用混酸 (A) は塩酸 415ml と硝酸 126ml に揮散監視用として金標準溶液 (Au: 500  $\mu$ g) を添加後 1000ml とした。混酸 (B) はフッ化水素酸 185ml と硝酸 252ml に金標準溶液

(Au: 500  $\mu$ g) 添加後 1000ml とした。混酸 (A-2) 及び (B-2) は混酸 (A) 及び (B) を正確に 5 倍に希釈して調整した。

### 3. 2 分析方法

微量金属片を用いて、1 片 1~5mg を微量電子天秤で質量測定後、あらかじめ質量測定済み的高圧容器内 PTFE 容器 (5ml) に入れ、混酸 (A-2) 又は (B-2) をマイクロピペットによって 1ml 注入する。PTFE 容器は再び質量を測定し、注入量を算出する。90°C の送風定温乾燥器内で 60 分間分解後、冷却し、高压容器内の PTFE 容器を取り出し質量測定を行って損失量を算出する。PTFE 容器を振とうし、溶液を均一にした後にオートサンプラーで 20  $\mu$ l を黒鉛炉内に注入し表 4 の条件で測定する。

表4 As, Sn, Co, Ni, Cr, Sb, Au の測定条件

分析元素	測定波長 (nm)	灰化温度 (°C)	原子化温度 (°C)	積分時間 (s)
As	197.3	800	2500	6
Sn	286.3	500	2100	5
Co	240.7	900	2400	10
Ni	232.0	900	2500	10
Cr	357.7	900	2500	10
Sb	217.5	900	2500	5
Au	242.8	800	2400	5

### 3. 3 実験結果

各元素の灰化曲線及び原子化曲線を作製し、最適測定条件を求めた。各元素の感度及び検出限界と黒鉛炉の使用可能回数を表 5 に示す。

高压容器による試料分解時の損失量について調べた。5ml 及び 1ml の混酸 (A-2) を用いて微量試料を各々 10 個を高压容器で 90°C-60 分間分解した。この場合、分解後の損失量については、用いた PTFE 容

表5 各元素の感度及び検出限界と黒鉛炉の使用回数

分析元素	感度 (pg/0.0044A)	1 mg 試料での 検出限界 (ppm)	炉の使用 可能回数
As	28	0.7	550
Sn	38	0.8	400
Co	20	0.3	600
Ni	13	0.3	400
Cr	4	0.2	550
Sb	9	0.3	350
Au	17	0.3	750



器の質量による空試験値 ( $n=10$ ) のばらつき ( $R: 0.0003g$ ) 以内であった。また、分解温度を 1 気圧で沸点以上の  $130^{\circ}C$  で 30 分間行った場合でも同様であった。以上のことから高压容器の溶液保持性は良好であることを確認した。更に、試料分解の適正酸濃度は塩酸-硝酸系で塩酸  $1kmol/m^3$ 、硝酸  $0.4kmol/m^3$ 、フッ化水素酸-硝酸系ではフッ化水素酸  $1kmol/m^3$ 、硝酸  $0.8kmol/m^3$  であった。

なお、本法の特殊材料等への適用は試料分解用溶液の選択とその適正濃度の選定によって可能である。

#### 4 原子発光／蛍光分析法とマイクロ波空気プラズマ発光分析法

連続光を光源とする原子蛍光分析法 (AFS) は多元素定量に使える。AFS のバックグラウンド (BG) を減少させるための信号変調として一般に振幅変調が使われるが、振幅変調は光源に関連したノイズを最小にできない。一方、波長変調法は光源に関連したノイズの最小化に有効である。本研究では波長変調法を用いた AFS の基本特性と銅合金の分析について検討した。

大気中の鉛汚染の主な原因は自動車に使われる有鉛ガソリンであり環境に極めて重大な影響を生じる。Pb は車の排気ガスの中でガス状 Pb と粒子状 Pb として存在する。従来の空気中の Pb の定量はおもに粒子状 Pb に限られ、空気中の Pb を連続測定する方法は少ない。本研究はマイクロ波空気プラズマ (CMP) 発光分析法とゼーマン補正黒鉛炉原子吸光法を用いて、排気ガス中のガス状 Pb と粒子状 Pb を分別し連続測定する方法を開発した。

##### 4. 1 実験方法

AFS のシステムは連続光源、アルゴン分離空気／アセチレン炎と波長変調モノクロメータからなる。石英屈折板はモノクロメータの入口スリットの後ろに置きサイン波で振動させた。信号は二次微分して検出した。

CMP では排気ガス源として草刈機のガソリンエンジンを用いた。排気ガスは空気ポンプを用いて 9m のチューブでプラズマに導入した。あらかじめ、鉛濃度を分析した有鉛ガソリンを蒸発させプラズマに導入し標準に用いた。プラズマトーチ直前の排気ガス導入チューブ内に濾紙をセットし粒子状 Pb を捕集した。濾紙は硝酸と塩酸の混酸で処理して溶液とした。粒子状 Pb の定量にはゼーマン補正黒鉛炉原子吸光法を用いた。

##### 4. 2 実験結果

波長変調法を用いる AFS は発光 (AE) と蛍光 (AF) からなる信号を生じる。Zn, Co, Fe, Mn, Cu, Ni, Pb の 7 元素の検出限界を測定した。本サイン波駆動波長変調法の検出限界は変調しない連続光源 AE/AF の場合の値と似ていた。本法の検出限界は振幅変調法よりも 35 倍悪く、矩形波駆動波長変調法よりも約 10 倍悪かった。これらはモノクロメータ内の石英板による信号の損失や効率の悪い波形を用いたためである。銅合金の分析ではスペクトル干渉と噴霧効率の影響を最小にするためにマトリックスを合わせた検量線溶液を用いたところ、上記の 7 元素を定量でき、本法が金属試料の分析に有効なことが示された。

CMP では  $405.8nm$  の Pb の発光線を高感度と低い BG のために選んだ。排気ガスを導入すると空気プラズマの BG の感度はわずかに変化した、スペクトル構造は変化しなかった。空気プラズマ発光分析法で測定した全 Pb とガス状 Pb 及び黒鉛炉原子吸光法で測定した粒子状 Pb のマスバランスは良好であった。

#### 5 ICP 発光分析による多元素同時定量

高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法により、ニッケル基、コバルト基耐熱合金の分析及び鉛精鉍脱鉛残留物の湿式酸化溶液の分析の研究を行った。ニッケル基、コバルト基耐熱合金は組成が複雑で日常分析法において操作が煩雑で時間がかかり精度・正確さに問題があり、前回はフッ化水素酸で試料を分解し、耐フッ化水素酸溶液導入システムを用い、スペクトル干渉を数値補正する方法を報告した<sup>7)</sup>。今回はスペクトル干渉が大きい元素について陰イオン交換樹脂を用いて単独もしくはグループに連続的に分離し、ICP 発光分析で測定し、補正を必要としない主成分及び少量成分 (Ni, Co, Cr, Al, W, Ta, Ti, Mo, Nb, Fe, V, Mn, Cu, Zr) の定量法を確立した。

鉛精鉍脱鉛残留物を湿式酸化したときに得られる反応溶液 (以下試料溶液と略記) は、反応機構や S の挙動解明のために高精度な元素分析が必要である。なかでも S の定量は特に重要である。試料溶液は酸化反応の進行とともに S, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Al, Mg, Si (以上、定量すべき元素) Na, K, 塩酸量の広範囲な濃度変化を伴い液組成がかなり変化する。本研究ではダイナミックレンジの広い ICP 発光分析法の適用を検討した。S 分析も可能な真空紫外の波長が測定できる真空型 ICP 発光分析装置により、これらの元素を多元素同時に迅速かつ正確で高精度に定量する方法を確立した。

固体試料の直接導入法の一連の研究を進めている<sup>8)9)</sup>。今回は、ジルコニウム及びジルコニウム合金を検討した。ジルコニウム合金は軽水型原子炉の核燃料被覆管として使用され、原子炉材料として重要な合金である<sup>10)</sup>。ジルコニウム合金中の Sn, Ni, Fe, Cr, Nb, Mo, W, Co, Si, Mn, Hf, Cu, Ti 等の分析を検討したところ日常分析として十分使用できる良好な結果を得た。

5. 1 装 置

使用した装置は島津製作所製 ICPV-1000 型（真空型ポリクロメータ）ICP 発光分析装置である。エアロゾルジェネレータは島津製作所製で低圧スパーク放電（300 回放電/s, 3  $\mu$ F, 10  $\mu$ H, 0  $\Omega$ ）を用いた。エアロゾルサイクロンは島津製作所製である。

陰イオン交換樹脂（強塩基性陰イオン交換樹脂，ダイイオン CA08P，粒径 75～150  $\mu$ m，交換容量 > 1.3meq/ml）20～22ml を 10mm $\phi$ ×300mm のカラムとした。

5. 2 ニッケル基，コバルト基耐熱合金の分析

5. 2. 1 分析方法

試料 0.5g をテフロンビーカー（200ml）にはかり取り，塩酸，フッ化水素酸，過酸化水素又は硝酸で加熱分解し，濃縮乾固後，フッ化水素酸 2.2M に溶解してイオン交換分離操作を行い，順次溶離液を用いて各元素を単独又はグループに分離，流出させ，溶出液は濃縮する。酸処理後，内標準元素を添加して全量を 100ml として，内標準法及び検量線法で測定した。

5. 2. 2 実験結果

内標準元素として，耐熱合金に含まれず，またスペクトル干渉を受けない Mg を用いた。試料分解から測定溶液の調製については第 1 分類（Ni, Cr, Al, Co, Fe, Mn, Cu, V 等）の溶出条件と吸着元素（Ti, W, Zr, Hf, Nb, Mo, Ta 等）の挙動を調べ，フッ化水素酸 2.2M とした。第 2 分類にはスペクトル干渉を考慮して（Ti, W, Zr, Hf）の 4 元素を分離した。スペクトル干渉が大きいので第 3 分類に Nb，第 4 分類に Mo，第 5 分類に Ta を単独に分離した。分析操作を図 1 に示す。流出，溶出液は 1～2ml 程度まで濃縮し，各元素の化学的安定性（2週間以上）及び ICP-AES 分析条件を調べ，測定溶液の調製を行った。すなわち，第 1 分類では HClO<sub>4</sub> 5ml を加えて，白煙処理，第 2 分類では 20% クエン酸溶液 1.5ml, HF 1ml, 4% ホウ酸溶液 20ml，第 3 分類では HF 1ml, 4% ホウ酸溶液 20ml，第 4 分類では HCl 5ml，第 5 分類では HF 1ml, 4% ホウ酸溶液 20ml を加えて内標準溶液（Mg: 0.1mg/ml）を

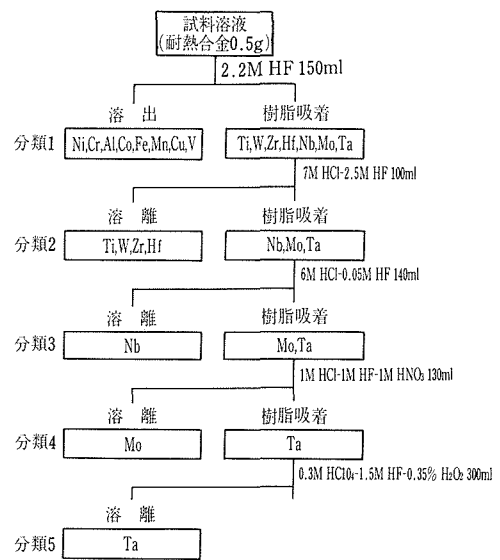


図 1 分析操作

10ml 添加した。本法によりニッケル，コバルト基耐熱合金試料の分析所要時間が大幅に短縮され，ニッケル基 IN-738LC，コバルト基 NBS SRM 168，その他の耐熱合金試料に対して本法の分析値は表示値とよい一致を示し，精度よく定量できた。定量結果を表 6 に示す。また，本法は他の特殊合金への適用も可能である。

表 6 分析結果 IN-738LC

元素	表示値	X線法	原子吸光法	定量値(±σ)	
				内標準法	検量線法
Ni	Bal.				
Al	3.40	3.49	—	3.47 ±0.06	3.39 ±0.05
Co	8.27	8.40	—	8.38 ±0.04	8.35 ±0.09
Cr	15.77	15.84	—	15.61 ±0.08	15.7 ±0.1
Cu	—	—	0.031	0.0290±0.0004	0.0300±0.0003
Fe	0.21	0.16	0.18	0.165 ±0.005	0.163 ±0.003
Mn	—	—	0.0026	0.0027±0.0005	0.0028±0.0005
Mo	1.77	1.73	1.71	1.754 ±0.005	1.77 ±0.04
Nb	0.78	0.72	—	0.806 ±0.007	0.750 ±0.008
Ta	1.67	1.70	—	1.640 ±0.003	1.67 ±0.01
Ti	3.38	3.51	—	3.54 ±0.02	3.41 ±0.05
V	—	—	0.0014	0.0010±0.0002	0.0012±0.00005
W	2.55	2.70	—	2.72 ±0.01	2.60 ±0.03
Zr	0.10	0.10	—	0.0980±0.0007	0.093 ±0.001

単位 (%)

### 5. 3 鉛精鉱脱鉛残留物の湿式酸化溶液の分析

#### 5. 3. 1 実験

試料原液は塩濃度が高くかつ変化し、複雑で測定上の変動要因が多く、更にトーチに目づまりが生じたため、希釈して測定することとした。合成試料を調製し、分析法を検討するとともに検量線溶液の調製条件を主として主成分の濃度変化の影響より検討した。塩酸量の相違は中和により求めてマッチングした。測定は精度のよいY内標準法によった。

#### 5. 3. 2 実験結果

希釈倍率が低いと液組成の影響を受け、高いと低濃度域の定量が困難となるため種々検討し、2及び10倍希釈で良好な結果が得られた。主成分として存在するNaCl, Fe,  $\text{KMnO}_4$ の濃度変化が他の測定元素に与える影響について検討したところ、それらの濃度変化の狭い範囲においてはY内標準法の適用により影響が小さいことが判明した。そのため、検量線溶液は共存成分濃度をマッチングして調製した。分光干渉の補正係数は単元素の標準溶液より実測した。波長表に不記載の分光干渉を二、三見だし、補正することにより正確さを向上させた。標準試料相当の合成試料を分析し、分析精度と正確さは同一溶液を6回繰り返し測定して得られた平均値と標準偏差で評価した。その結果、NaCl濃度の減少と多元素の広範囲な濃度増加にもかかわらず、上記9元素は10及び2倍希釈溶液を用いてY内標準法により定量することにより多元素同時に迅速で、正確、高精度に定量することができた。定量した濃度範囲はS: 10~700, Fe: 2000~3000, Mn: 10~2200, Zn: 10~900, Cu: 10~700, Pb: 10~250, Al: 10~400, Mg: 10~300, Si: 10~250  $\mu\text{g/ml}$ であり、分析値は3桁の表示が可能であった。

### 5. 4 ジルカロイ固体金属試料の直接分析

#### 5. 4. 1 実験

試料粒子をプラズマ中に導入せずにジェネレータ関係のアルゴン流量を変化させ、各元素のBGのスペクトル強度を測定した。Ar流量を減少させるとBGのスペクトル強度は急激に増加した。この現象はAr流量の減少により測光部分のプラズマ温度が上昇したものである。

実際にプラズマ中に試料粒子を導入して各元素のスペクトル強度を測定した結果、Ar流量の減少とともにスペクトル強度は急激に上昇した。この現象はプラズマ温度の上昇とAr流量の減少によるプラズマ中での試料粒子の滞留時間の延長の二つの理由に起因して

試料粒子の励起効率が良好になったものと考えられる。

Ar流量  $11\text{cm}^3/60\text{s}$  と比較して  $5\text{cm}^3/60\text{s}$  におけるスペクトル強度が大きいのはプラズマ中に導入される試料粒子量の増加によることが推定された。各Ar流量においてプラズマ中に導入される試料粒子を捕集し、測定した結果、 $5\text{cm}^3/60\text{s}$  で  $24\mu\text{g}$ ,  $8\text{cm}^3/60\text{s}$  で  $26\mu\text{g}$ ,  $11\text{cm}^3/60\text{s}$  で  $24\mu\text{g}$  とAr流量が変化してもほぼ一定であった。

その結果、スペクトル強度が  $5\text{cm}^3/60\text{s}$  のほうが大きいのは、プラズマ中に導入される試料粒子の増加ではなく励起効率のみに起因することが判明した。

Ar流量変化が検量線にどのように影響するかを図2に、一例としてHfの検量線について示した。10秒間積分で、キャリアガス流量を  $2.5\text{cm}^3/60\text{s}$  で一定にし、加速ガス流量を変えることにより全Ar流量を変化させた。 $5\text{cm}^3/60\text{s}$  では良好な検量線が作成されたが13, 11,  $8\text{cm}^3/60\text{s}$  では検量線作成が不可能であった。Mo, Wについても  $5\text{cm}^3/60\text{s}$  で良好な検量線が作成された。以上の結果は、前述のように、プラズマ温度の上昇と、試料粒子のプラズマ中での滞留時間の延長により試料粒子の励起効率が高くなったことを示すものと考察する。

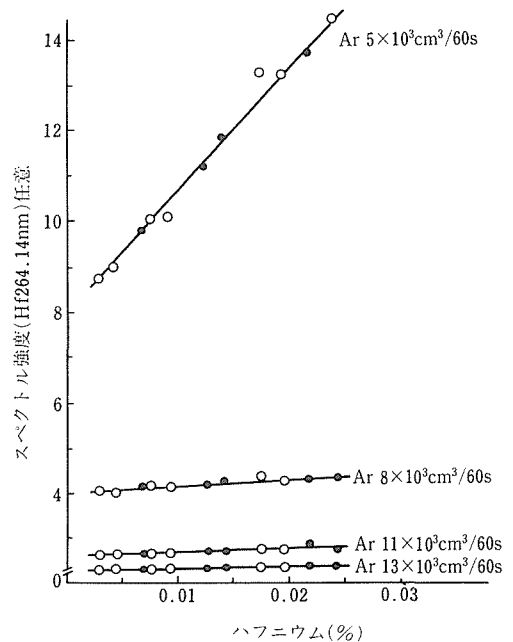


図2 アルゴンガス流量の変化によるHfの検量線への影響  
●JEERI; ○NBS SRMs; 定時間積分; 10s  
キャリアガス(Ar);  $2.5 \times 10^3 \text{cm}^3/60\text{s}$

表7 分析精度

	波 長 (nm)	表示値 (%)	ICP-AES				Spark-AES		
			Ar 11×10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> /60s		Ar 5×10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> /60s		波 長 (nm)	平均値 (%)	相対標準偏差 (%)
			平均値 (%)	相対標準偏差 (%)	平均値 (%)	相対標準偏差 (%)			
Sn	189.99	1.54	1.54	0.8	1.56	0.9	189.99	1.55	1.3
Ni	231.60	0.058	0.056	2.3	0.059	1.4	231.60	0.060	1.3
Fe	259.94	0.151	0.151	0.8	0.154	1.7	271.44	—	—
Cr	267.72	0.110	0.111	1.2	0.114	0.9	267.72	0.117	0.9
Nb	319.50	1.69	1.70	0.6	1.66	1.0	319.50	1.73	0.6
Mo	202.03	0.0090	—	—	0.0087	1.8	202.03	0.0087	8.0
W	207.91	0.0092	—	—	0.0077	6.7	220.45	0.0064	20.5
Co	228.62	0.0206	0.0215	5.2	0.0206	2.1	258.03	0.0198	4.5
Si	251.61	0.0165	0.0148	1.9	0.0157	1.3	212.42	0.0159	3.5
Mn	257.61	0.0028	0.0026	5.2	0.0027	3.0	293.31	0.0031	18.6
Hf	264.14	0.0244	—	—	0.0240	0.6	—	—	—
Cu	327.40	0.0393	0.0398	1.1	0.0385	8.1	327.40	0.0451	3.8
Ti	334.94	0.0187	0.0193	1.8	0.0186	0.7	337.28	0.0223	5.7

$n=10$ ; 試料: JAERI Z-2; Nb: JAERI Z-6; Mn: JAERI Z-12

#### 5. 4. 2 分析結果

分析精度を表7に示す。測定条件は、全 Ar 流量  $5\text{cm}^3/60\text{s}$  と、比較のため鉄鋼の測定条件に用いた  $11\text{cm}^3/60\text{s}$  で分析した結果を示した。分析試料として JAERI Z2 を用いた。なお、Nb は JAERI Z6, Mn は JAERI Z12 の結果を示した。いずれも、Zr (II 343.82nm) を内標準として定時間内標準法で 10 回繰返し測定した。その結果、 $11\text{cm}^3/60\text{s}$  では Mo, W, Hf は測定不可能であったが、 $5\text{cm}^3/60\text{s}$  にした結果、いずれも測定が可能となり十分良好な精度及び正確さが得られた。ただし、Cu は  $11\text{cm}^3/60\text{s}$  のほうが良好な結果が得られた。

### 6 蛍光 X 線分析法によるニッケル基耐熱合金とチタン合金の分析

Ni 基耐熱合金は高温ガス炉 (HTGR) や高効率ガスタービン用材料として種々の合金が設計開発されている。タービン翼材を中心とした分野では、超急凝固 (RSR) 法などの粉末製造技術と Gatorizing 法, HIP 法などの高密度化技術の進歩により、また、分散強化型 (ODS) 合金では Mechanical Alloying (MA) 法が開発され、高性能な材料が多数開発されており、これらの材料の合金粉を精度良く、迅速に定量する分析法が必要となっている。そこで、試料調製法として酸分解/ガラスビード法を用い、補正法として既にスラグ

分析<sup>11)</sup>などで良好な結果を得ている de Jongh による理論  $\alpha$  係数を用いる補正法<sup>12)</sup>を種々の Ni 基耐熱合金の分析に適用することを検討した。

Ni 基耐熱合金の固体試料の直接蛍光 X 線分析は迅速性の点から望ましい。しかし、標準試料が十分に整備されていない。そこで、自家製基準試料の作製及び共存元素補正法の検討を行った。高周波溶解-遠心铸造法で基準試料を作製し、理論  $\alpha$  係数を用いる補正法を適用し、補正の正確さなどを JIS 補正法<sup>13)</sup>と比較した。

Ti 合金等も材料の耐熱性や強度などの特性を向上させる目的で種々の合金元素が添加された新しい合金が開発されており、これらの材料分析に対しても市販の標準試料は整備されていない。そこで、プラズマ電子ビーム (PEB) 溶解法<sup>14)</sup>で基準試料を作製し、1 個の標準試料で分析が可能であるファンダメンタル・パラメータ (FP) 法による補正を検討した。FP プログラムは Criss の XRF-11<sup>15)</sup>である。

#### 6. 1 装 置

蛍光 X 線分析装置はフィリップス社製 PW1400 型、X 線管球は Ni 基合金では Rh 管球、Ti 合金では Au 管球 (比較として、Rh 管球) を使用した。

#### 6. 2 ガラスビード法によるニッケル基耐熱合金粉の分析

##### 6. 2. 1 分析方法

試料 0.2g を白金るつぽにはかりとり、フッ化水素酸 5ml 及び硝酸 1ml を加え、加熱分解後、蒸発乾固する。熱板上 (約 500℃) で 30 分間加熱し炭酸リチウム 2g 及び無水ホウ酸リチウム 4g を加え、ガスバーナー (約 900℃) で 5~10 分間加熱熔融する。ホウ酸リチウム 4g を追加し、完全に熔融し、ガラスビード試料とする。検量線は各元素の標準溶液を白金るつぽに段階的に添加し合成標準ガラスビード試料を作製した。重なり補正が必要な Zr, Nb, Mo, Ta 及び W については 2 元系 (Ni-X) のガラスビード試料を用いて求めた。

## 6. 2. 2 実験結果

試料分解、乾固及び溶解過程での揮散、損失の影響を Mo, W について調べた。Mo の揮散、損失は認められなかったが、W は添加量が増加すると回収率が若干減少したが、実用合金の濃度範囲外であり無視できるものと判断した。理論  $\alpha$  係数を用いる補正により正確さ ( $\sigma_d$ ) が向上した。Ni 基耐熱合金標準試料 NBS SRM 349 のチップ試料を用いて繰り返し精度を求めた結果、含有量の少ない Fe 及び Zr を除いては、いずれも RSD は 2% 以内と良好であった。Ni 基耐熱合金標準試料 NBS SRMs 864, 865, 349 及び BAS CRM 345 中の 8 元素を定量したところ、表示値とよく一致した。本法を用いて実用 ODS 合金粉及び RSR 合金粉の定量を行い、化学分析値と比較したところ、いずれの元素もよい一致を示した。

## 6. 3 ニッケル基耐熱合金及びチタン合金の分析

### 6. 3. 1 実験方法

実験に使用した標準試料は Ni 基合金分析では NBS, JAERI 及び自家製標準試料の 8 個、Ti 合金分析では FP 法用自家製標準試料 1 個を用いた。試料調整はコランダム系ベルト研磨布 (CC#80) を用いて乾式ベルト研磨を行った。

印加電圧及び電流は 50kV-60mA とし、マトリックス元素 (Ni 及び Ti) は 50kV-25mA とした。試料ホルダーは Cu 製  $\phi$  20mm を使用した。試料ホルダーからの X 線除去のためにコリメータマスク (26mm) を使用した。

### 6. 3. 2 理論 $\alpha$ 係数補正法による Ni 基耐熱合金分析結果

理論  $\alpha$  補正係数の効果を検量線作成用標準試料 8 個を用いて、各元素の補正の有無による定量値と表示値との差の標準偏差から正確さ ( $\sigma_d$ ) を比較した。その結果を表 8 に示した。各元素とも理論  $\alpha$  係数を用いる補正により正確さが向上し、特に Cr, Fe など

表 8 検量線における正確さ ( $\sigma_d$ ) の比較

元素	濃度範囲 (%)	未補正 ( $\sigma_d$ )*	補正 ( $\sigma_d$ )**
Cr	12.75 ~ 26.49	1.009	0.267
Mo	1.09 ~ 9.18	0.076	0.060
W	0.019 ~ 4.57	0.118	0.010
Co	0.39 ~ 8.90	0.067	0.059
Ti	0.35 ~ 3.44	0.042	0.033
Al	0.15 ~ 6.68	0.095	0.039
Nb	0.88 ~ 5.38	0.035	0.020
Fe	0.12 ~ 23.2	1.078	0.127
Mn	0.01 ~ 0.65	0.041	0.012

\* 直線回帰式を適用

\*\* 理論  $\alpha$  補正係数を用いる補正法を適用

の主成分元素では顕著であった。また、JIS 補正法との比較を行った結果、Cr を除いては本法の正確さが優った。本法を用いて Ni 基耐熱合金の定量を行い、化学分析値と比較したところとよく一致し、また繰り返し分析精度も微量の Al を除いて RSD で 0.25~1.27% と良好であった。

### 6. 3. 3 FP 法による Ti 合金分析結果

FP 法で用いる標準試料の表示値の正確さ及び均一性は分析結果に大きく影響する。PEB 法で作製した基準試料の均一性試験を蛍光分光分析で調べた。基準試料 5 ヶ所を測定して得られた蛍光強度の RSD は市販 Ti 合金標準試料 9 種を測定して得られた蛍光強度の RSD と同等であり、かつ深さ方向での偏析も認められず、基準試料として使用できるものと判断した。この基準試料の化学組成は JIS 法及び TIS 法に準拠して求めた。X 線管球について Au 管球と Rh 管球の感度比 ( $S_{Au}/S_{Rh}$ ) を比較したところ、Al については 0.28 と大きく減少したが、V, Cr, Fe, Sn について約 2 倍の感度が得られたので Au 管球が有効であると判断した。重なり補正では VK  $\alpha$  線に対する TiK  $\beta$  線, CrK  $\alpha$  線に対する VK  $\beta$  線について調べ、独自の補正式を提案した。V, Cr が共存する試料においても十分満足する結果が得られた。繰り返し分析精度を表 9 に示した。測定 X 線強度が弱い Al を除いて RSD はほぼ 1% 以内と良好であった。Ti 合金の定量を行い化学分析値と比較した結果、いずれの元素もよく一致した。

## 7 ニケイ化モリブデン及びフェロシリコン中のケイ素の電位差測定

近年の LSI の高密度化に伴い、高温プロセスに耐えられる低抵抗率の電極配線材料が必要となり、特に超

表9 Ti合金の繰返し分析精度

元素	化学分析値 (%)	蛍光X線分析値(%)		
		平均値	標準偏差	相対標準偏差(%)
Al	4.44	4.52	0.065	1.43
V	10.58	10.54	0.031	0.30
Cr	7.37	7.23	0.050	0.69
Fe	3.27	3.20	0.012	0.36
Zr	6.34	6.23	0.043	0.69
Mo	14.56	14.38	0.066	0.46
Sn	4.60	4.52	0.047	1.04

回数：6回； 試料：T-2

LSI用にモリブデンシリサイド膜が常用されつつある。それに伴い高精度なSi定量法が要求されている。従来法<sup>16)17)</sup>の適用は試料溶解のほか、精度に問題があった。

そこで、ヘキサフルオロケイ酸カリウムを温水に溶解した際にフッ化物イオンを解離することに着目し、フッ化物イオン選択性電極を使用した硝酸ランタンによる電位差滴定の検討を行った。その結果、電位差滴定の際に全イオン強度調整緩衝溶液(TISAB)<sup>18)</sup>を添加し、pHを調整することにより正確で高い精度の定量法が確立された。

### 7. 1 装 置

フッ化物イオン選択性電極、比較電極、pH及び電圧記録計は電気化学計器社製、滴定にはMetrohm AG Herisau ピストンビュレットを使用した。

### 7. 2 分析方法

試料100mgを硝酸-フッ化水素酸混液で分解し、少量の濾紙パルプを加えて1時間水冷し、低温維持漏斗を用いて濾過する。水冷した硝酸カリウム溶液で洗浄する。

回収した沈殿を加熱溶解し、硝酸ナトリウム溶液で500mlに希釈して試料溶液とする。50mlを分取し、TISABを3ml添加し、pH 5.3～5.4に調整した後、100mlとする。

硝酸ランタン標準溶液で電位差滴定を行い、滴定曲線を描き、作図より当量点を求める。

### 7. 3 実験結果

濃度範囲(20～80%)で合成試料による回収率を求めたところ、平均 $99.98 \pm 0.03\%$ となりマトリックスの影響のないことが判明した。また、Fe-Si標準試料(JSS720-3, Si:75.94%)を本法に適用したところ75.94%( $n=6$ ,  $RSD=0.054\%$ )となり、高い精度及び正確さを得たことで実試料に十分適用できるこ

とがわかった。

ニケイ化モリブデン中のケイ素定量を行ったところ、本法では36.64%( $n=7$ ,  $RSD=0.065\%$ )、中和滴定では36.4%( $n=7$ ,  $RSD=1.26\%$ )となり、本法により高精度な定量値を得ることができた。

## 8 吸光光度法による高純度酸化鉄中の微量ケイ素の定量

酸化鉄(III)は、それ自身分解が困難であり、更に酸化鉄(III)中のSiは大部分が二酸化ケイ素として存在するため分解が困難である。そこで酸化鉄(III)試料の分解に高压容器を用い、強硫酸酸性溶液中から、Siをフッ化物として分離する方法について検討した。ホウ酸溶液に定量的に吸収させ全Siをモリブデン青吸光光度法により定量した。結果を黒鉛炉原子吸光法と比較した。

### 8. 1 試薬及び装置

発生装置は、Perkin-Elmer製水素化物発生装置の一部を改良して用いた。吸収管及び搬送用チューブはPTFE製である。高压容器はParr社製(23ml)と、Uni-Seal社製(10ml)を用いた。吸光光度計は平間製、セルは1cmを用いた。原子吸光分析装置はPerkin-Elmer 4000型を用い、HGA-500型黒鉛炉はパイロコーティング黒鉛管にプラットホームを取り付けて使用した。オートサンプラーはAS-40型を用いた。

ケイ素標準溶液( $4\mu\text{g Si/ml}$ )は、二酸化ケイ素(Johnson Matthey製)を炭酸ナトリウムで溶融して調整し、標定は重量法により行った。硫酸の精製は、硫酸を白金ピーカー中でフッ化水素酸を数滴加え、加熱して硫酸白煙を数分間発生させて行った。

### 8. 2 分析方法

試料0.5gを高压容器にはかり取り、塩酸2ml、硝酸2ml、23V/V%フッ化水素酸1ml、蒸留水2mlを加え、120℃で2時間加熱分解する。冷却後、試料溶液を発生容器に移し入れ蒸留水で全量を10mlとする。吸収管に3%ホウ酸溶液10mlを入れる。硫酸20mlを発生容器に注入する。5分後、酸素ガスを1300ml/minで30分間流す。吸収管を外し、25mlのポリエチレン製フラスコに移し入れ、50%水酸ナトリウム溶液を用いpHを0.8～1.5に調整する。10%モリブデン酸アンモニウム溶液1.5mlを加え、10分間放置する。10%シュウ酸溶液2mlを加え、30秒以内に3%アスコルビン酸溶液を加えかき混ぜた後、蒸留水を用いて標線まで希釈する。全操作を通じて行った空試験溶液を対照として810nmにおける吸光度を

測定する。

### 8. 3 実験結果

モリブデン青発色には、塩酸及び硝酸は 2ml まで、フッ化水素酸は 1.5ml までは影響がなかった。また、四フッ化ケイ素の揮発に必要な硫酸量は 15~20ml であった。試料量については、鉄量が 700mg 以上となると硫酸塩が析出して低値となった。四フッ化ケイ素の生成反応は可逆的であり、生成した四フッ化ケイ素は速やかに搬送する必要がある。酸素流量 1300ml/min で 30 分間通気すれば Si は定量的に回収できた。

高純度酸化鉄試料 JSS 008-1 を用いて黒鉛炉原子吸光法と比較検討した結果、良い一致がみられた。10 $\mu$ g Si での本法の回収率は 96% であり、検出限界(空試験値の 3 $\sigma$ )は 0.2 $\mu$ g、定量下限は試料量 0.5g で 1.2ppm であった。

## 9 アルミニウム系粒子分散強化型複合材料中の酸素定量

近年、機械的合金処理によるアルミニウム系セラミック粒子分散強化型複合材料は、その優れた高温特性から自動車のエンジン部品等として研究開発が行われている。酸素含有量はその力学特性、耐熱性に大きな影響を与えることがわかってきた。このため原料粉中の酸素量と機械的合金処理工程で入り込む酸素量を明確にすることは品質管理上重要であり、正確かつ迅速な酸素定量法の確立が要望されている。著者らはアルミニウム中の酸素定量法に関して一連の研究を行っているが、既にアルミニウム粉及びアルミニウム合金粉中の酸素定量<sup>20)</sup>に不活性ガス融解法を適用し、浴金属として Ni 箔を用いて検討して良好な結果を得た。本研究では、アルミニウム系セラミック複合材料の塊状試料中の酸素定量への Ni 浴法の適用を検討し、迅速で精度のよい定量法を確立した。得られた酸素定量値は、現在アルミニウム中の酸素定量法でも最も信頼性の高い黒鉛カプセル法及び放射化分析法による値と比較検討した。

### 9. 1 実験方法

#### 9. 1. 1 装置

装置は不活性ガス融解—赤外線吸収酸素分析装置で LECO 社製 RO-316 型を使用した。黒鉛るつぼは LECO 社製 No. 775-433, 775-431 の二重るつぼ、及び No. 776-247 の単一るつぼを使用した。黒鉛カプセルは炭素興業社製で内径 5.3mm、長さ 16mm、厚さ 1mm のもので、単一るつぼに入れて約 2673K 以

上で空焼きしたものを用いた。るつぼの温度測定にはシグマ電子製 R-180-LFH を使用した。

#### 9. 1. 2 浴用金属及び供試料

Ni カプセルは質量約 0.3g 及び 0.5g のものを、Sn カプセルは質量約 0.3g、黒鉛粉末は LECO 社製 (No. 501-073) を用いた。実験に用いた試料は処理条件の異なる 3 種類の純 Al (99.7%), Al/15% 0.4 $\mu$ m Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 6061/15% 0.4 $\mu$ m SiC, 及び Al/15% 0.3 $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の塊状試料を用いた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%) は Johnson Matthey 社製を用いた。

#### 9. 2 分析方法

塊状の純 Al の分析方法は、二重るつぼを 2573K で 30 秒間脱ガスした後、るつぼの温度を 2373K に下げる。試料 0.05~0.1g を Ni カプセル約 0.5g に入れて包み、るつぼに投入し、30 秒間ガス抽出し、分析する。

Al/15% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及び 6061/15% SiC 複合材料の分析方法は、二重るつぼを 2573K で 30 分間脱ガス後、るつぼの温度を 2373K に下げる。試料各々 0.05g を Ni カプセル約 0.5g に入れて包み、るつぼに投入し、30 秒間脱ガス抽出し、分析する。

Al/15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の複合材料は、単一るつぼに黒鉛粉末約 0.3g (るつぼの容積の 1/2) を入れて、電流 1100A で 60 秒間脱ガス後、1000A に下げる。試料約 15mg を Sn カプセル約 0.17g に入れて包み、更にこれを Ni カプセル約 0.3g に入れて包み、るつぼに投入し、40 秒間以上ガス抽出する。

黒鉛カプセルを用いる定量方法は、He 雰囲気中で脱ガスした黒鉛カプセルに Sn 又は Ni に包んだ試料を入れて黒鉛栓で封じる。単一るつぼを 1100A で 60 秒間脱ガスした後、1000A に下げる。試料を入れた黒鉛カプセルをるつぼに投入し、40 秒間ガス抽出する。

### 9. 3 実験結果

酸素含有量 0.2, 1.1, 1.7% の 3 種類の Al 塊状試料中の酸素定量には、試料質量の 3 倍量の Ni を使用し、ガス抽出温度 2373K で分析することにより良好な結果が得られた。また、2273K 以上において Al のゲッター作用による分析値の低下は認められなかった。

Al/15% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及び 6061/15% SiC 複合材料の酸素定量には、試料質量の 2.5 倍量の Ni を使用し、ガス抽出温度 2273K で分析することにより再現性のよい定量値が得られた。Al/15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料のような Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を多量に含有する試料中の酸素定量には、黒鉛粉末を併用した Ni-Sn 浴を使用し、1000A 以上でガ

ス抽出を行う方法が最も酸素抽出量が高く、再現性のよい結果が得られた。

これらの得られた酸素定量値は、黒鉛カプセル法及び放射化分析法による値とよい一致を示し、信頼性の高い分析法であることを確認した。

## 参 考 文 献

- 1) 斉藤守正：分析化学，**35** (1986)，598.
- 2) 学振第 19 委—9775 (1974).
- 3) Frech, W., Lundberg, E. and Barboottl, M.: Anal.Chim.Acta, **131**(1981), 45.
- 4) Welz, B., Voellkopf, V. and Grobensi, Z.: Anal. Chim. Acta, **136** (1982), 201.
- 5) Bernas, B.: Anal. Chem., **40** (1968), 1682.
- 6) 小林 剛, 鯨井 脩, 広瀬文雄, 大河内春乃：日本金属学会誌，**48** (1984)，542.
- 7) Kujirai, O., Yamada, K., Kohri, M. and Okochi, H.: Appl. Spectrosc., **40** (1986), 962.
- 8) 高橋旦征, 吉岡孝之, 中村佳右, 大河内春乃：日本金属学会誌，**48** (1984)，418.
- 9) 高橋旦征, 吉岡孝之, 中村佳右, 大河内春乃：日本金属学会誌，**49** (1985) 463; Takahashi, K., Yoshioka, T., Nakamura, Y. and Okochi, H.: Trans. JIM, **26** (1985), 901.
- 10) 日本原子力研究所核燃料・炉材料等分析委員会：JAERI-M83-035 (1983), 85-028 (1985), 85-038 (1985), 85-194 (1985).
- 11) 佐藤幸一, 伊藤真二, 井出邦和, 大河内春乃：分析化学，**34** (1985), T57.
- 12) De Jongh, W. K.: X-Ray Spectrom., **2** (1973), 151.
- 13) JIS G1256 鉄及び鋼の蛍光 X 線分析方法 (1982).
- 14) 高橋順次, 藤田充苗, 川部義邦：鉄と鋼，**72** (1986), S1629.
- 15) Criss, J. W.: Adv. X-Ray Anal., **23** (1980), 93.
- 16) JIS G 1212 鉄及び鋼中のけい素定量法 (1981).
- 17) JIS G 1312 フェロシリコン分析法 (1977).
- 18) Frant, M. S. and Ross, Jr. J. W.: Anal. Chem., **40** (1968), 1169.
- 19) 武山主郎, 細谷 稔：分析化学，**33** (1984) 80.
- 20) 吉岡孝之, 山口仁志, 大河内春乃：日本金属学会誌，**49**, (1985) 650.
- 日本分析化学会，60. 10.
- 5) 低圧火花放電とエアロゾルサイクロンによるジルカロイの直接 ICP 発光分光分析, 高橋旦征, 中村佳右, 鈴木俊一, 大河内春乃, 第 21 回応用スペクトロメトリー東京討論会, 60. 11.
- 6) 硫化鉍の湿式酸化における溶液試料の ICP 発光分析, 山田 圭, 鯨井 脩, 郡 宗幸, 井出邦和, 大河内春乃, 日本金属学会, 61. 10.
- 7) 理論  $\alpha$  係数を用いるガラスビード法によるニッケル基耐熱合金粉の蛍光 X 線分析, 佐藤幸一, 伊藤真二, 中村佳右, 大河内春乃, 日本金属学会, 61. 10.
- 8) 鉄鋼における微量分析, 大河内春乃, 小林 剛, 井出邦和, 日本金属学会, 61. 10.
- 9) 微量試料を用いた溶液法の黒鉛炉原子吸光法による鋼中の微量元素定量, 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃, 日本鉄鋼協会, 61. 10.
- 10) 同位体希釈・スパークイオン源質量分析法による鉄鋼中のジルコニウムの定量, 斎藤守正, 大河内春乃, 日本分析化学会, 61. 10.
- 11) 耐熱合金のイオン交換分離—ICP 発光分析法, 郡 宗幸, 鯨井 脩, 山田 圭, 大河内春乃, 応用スペクトロメトリー東京討論会, 62. 3.
- 12) 黒鉛炉原子吸光法による金属材料中の極微量元素の定量, 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃, 日本鉄鋼協会, 62. 4.
- 13) スパークイオン源質量分析法による高純度モリブデン中の微量ホウ素の定量, 広瀬文雄, 斎藤守正, 大河内春乃, 日本金属学会, 62. 10.
- 14) 不活性ガス融解法によるアルミニウム系粒分散強化型複合材料中の酸素定量, 吉岡孝之, 山口仁志, 大河内春乃, 日本金属学会, 62. 10.
- 15) ファンダメンタルパラメータ法によるチタン合金の蛍光 X 線分析, 伊藤真二, 佐藤幸一, 高橋順次, 大河内春乃, 日本分析化学会, 62. 10.
- 16) 低圧火花放電とエアロゾルサイクロンによるニッケル基耐熱合金の直接 ICP 発光分析, 高橋旦征, 鈴木俊一, 中村佳右, 大河内春乃, 第 23 回応用スペクトロメトリー東京討論会, 63. 3.

(誌上)

- 1) Determination of Tungsten in High-Alloy Steels and Heat-Resisting Alloys by Isotope Dilution Spark Source Mass Spectrometry, Saito, M., Yamada, K., Okochi, H. and Hirose, F., Trans. NRIM, **27** (1985), 169.
- 2) Atomic Emission/Fluorescence Spectrometry with Second Derivative Wavelength Modulation and Its Application to Analysis of Copper Alloy, Kujirai, O., Davis, L. and Winefordner, J. D., Spectroscopy Letters, **18** (1985), 781.
- 3) Potential Method for Determination of Gaseous and Particulate Lead in Exhaust Gas by Microwave-Induced Air-Plasma Emission Spectrometry and Zeeman Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Vermaak, H., Kujirai, O., Hanamura, S. and Winefordner, J. D., Canadian J. Spectroscopy, **31** (1986), 95.
- 4) 理論  $\alpha$  係数を用いる補正法によるニッケル基耐熱合金の蛍光 X 線分析, 伊藤真二, 佐藤幸一, 井出邦和, 大河内春乃, 分析化学，**35** (1986), T33.
- 5) 同位体希釈・スパークイオン源質量分析法による鉄及び鉄

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) ニケイ化モリブデン中ケイ素のふっ化物イオン選択性電極による電位差滴定, 中村佳右, 山口仁志, 大河内春乃, 日本金属学会, 60. 10.
- 2) フッ化物分離-モリブデン青吸光度法による高純度酸化鉄中の微量全ケイ素の定量, 山口仁志, 小林 剛, 中村佳右, 大河内春乃, 日本金属学会, 60. 10.
- 3) スパークイオン源質量分析法による高純度モリブデン中の超微量元素の定量, 斎藤守正, 大河内春乃, 日本分析化学会, 60. 10.
- 4) 理論  $\alpha$  係数を用いる補正法によるニッケル基耐熱合金の蛍光 X 線分析, 伊藤真二, 佐藤幸一, 井出邦和, 大河内春乃,



- 合金中の微量硫黄の定量, 斎藤守正, 須藤恵美子, 分析化学 **35** (1986), T43.
- 6) Analysis of Heat-Resistant Alloys by Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry with Hydrofluoric Acid-Resistant Sample Introduction Systems, Kujirai, O., Yamada, K., Kohri, M. and Okochi, H., *Applied Spectrosc.*, **40** (1986), 962.
  - 7) Direct ICP Emission Spectrochemical Analysis of Low-Alloy Steels using Aerosol Cyclone with a Low Voltage Spark Discharge, Takahashi, K., Yoshioka, T., Nakamura, Y. and Okochi, H., *Trans. NRIM*, **28** (1986), 188.
  - 8) ニケイ化モリブデン及びフェロシリコン中のケイ素の電位差滴定のためのフッ化物イオン選択性電極の利用, 中村佳右, 山口仁志, 大河内春乃, 分析化学, **35** (1986), 603.
  - 9) 低圧火花放電とエアロゾルサイクロンによるジルコニウムおよびジルコニウム合金の直接 ICP 発光分光分析, 高橋旦征, 中村佳右, 鈴木俊一, 大河内春乃, 分析化学, **35** (1986), 662.
  - 10) Determination of Trace Amounts of Arsenic and Bismuth in Heat-Resisting Alloys by Hydride-Generation Atomic Absorption Spectrometry, Hirose, F., Kobayashi, T., Hasegawa, S. and Okochi, H., *Trans. NRIM*, **28** (1986), 258.
  - 11) mg 程度の試料を用いた溶液法の黒鉛炉原子吸光法による銅中の微量元素定量, 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃, 日本金属学会誌, **50** (1986), 921.
  - 12) Analysis of Nickel- and Iron-Base Heat Resisting Alloys by Spark Source Mass Spectrometry, Saito, M., Itoh, S. and Sudo, E., *Trans. JIM*, **27** (1986), 279.
  - 13) X-Ray Fluorescence Analysis on Powders of Nickel-Based Heat-Resisting Alloys by Glass Bead Technique and Matrix Correction Alpha Coefficients, Sato, K., Itoh, S., Nakamura, Y. and Okochi, H., *Trans. NRIM*, **30** (1988), 146.
  - 14) 理論 $\alpha$ 係数を用いるガラスビード法によるニッケル基耐熱合金粉の蛍光 X 線分析, 佐藤幸一, 伊藤真二, 中村佳右, 大河内春乃, 分析化学, **36** (1987), T46.
  - 15) Determination of Trace Silicon in Pure Iron Oxide by Combined Distillation-Spectrophotometry, Yamaguchi, H., Kobayashi, T., Nakamura, Y. and Okochi, H., *Fresenius Z Anal Chem.*, **326** (1987), 562.
  - 16) Si 添加法による純鉄中の超微量酸素定量, 斎藤守正, 須藤恵美子, 日本金属学会誌, **51** (1987), 673.
  - 17) Determination of Trace Elements in Iron and Steels by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Solution Samples of mg Order, Kobayashi, T., Ide, K. and Okochi, H., *Trans. JIM*, **28** (1987), 524.
  - 18) 誘導結合プラズマ発光分析法による鉛精鉱脱鉛残留物の湿式酸化溶液中の 9 元素の定量, 山田 圭, 鯨井 脩, 郡宗幸, 井出邦和, 大河内春乃, 分析化学, **36** (1987), T67.
  - 19) Determination of Hafnium, Molybdenum and Vanadium in Niobium and Niobium-Based Alloys by Atomic Absorption Spectrometry, Ide, K., Kobayashi, T. and Sudo, E., *Trans. NRIM*, **29** (1987), 158.
  - 20) The X-Ray Fluorescence Analysis of Nickel-Based Heat-Resisting Alloys by Matrix Correction using Theoretical Alpha Coefficients, Itoh, S., Sato, K., Ide, K. and Okochi, H., *Trans. NRIM*, **29** (1987), 163.
  - 21) Direct ICP Emission Spectrochemical Analysis of Zirconium and Zirconium Alloys using Aerosol Cyclone with Low-Voltage Spark Discharge, Takahashi, K., Nakamura, Y., Suzuki, S. and Okochi, H., *Trans. NRIM*, **30** (1988), 88.
  - 22) Determination of Trace Silicon in Pure Iron Oxide by Combined Distillation-Spectrophotometry, Yamaguchi, H., Kobayashi, T., Nakamura, Y. and Okochi, H., *Trans. NRIM*, **30** (1988), 93.
  - 23) Use of a Fluoride Ion-Selective Electrode for Potentiometric Titration of Silicon in Molybdenum Disilicide and Ferrosilico, Nakamura, Y., Yamaguchi, H. and Okochi, H., *Trans. NRIM*, **30** (1988), 234.

# イオン注入に伴う微視的構造変化に関する基礎的研究

経常研究

構造制御研究部

斎藤一男<sup>\*1</sup>, 松島忠久<sup>\*1</sup>

機能材料研究部

浅田雄司<sup>\*2</sup>, 笹野久興<sup>\*3</sup>

極低温機器材料研究グループ

前田 弘<sup>\*4</sup>

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

イオン注入法は、非熱平衡下での原子挿入あるいは原子混合法であり、材料表面、界面の微細構造を熱力学的制約なしに制御することができる。

本報告では、異種金属 Ti/Ni<sub>2</sub> 層膜及び異種材料 TiNi/石英ガラス 2 層膜への Ar イオン注入による界面構造の変化、界面反応を利用する界面改質について述べる。

Ti/Ni<sub>2</sub> 層膜は、通常の熱処理を施すと界面近傍にカーケンダルボイドが発生し、界面の結合性が著しく低下する。この Ti/Ni<sub>2</sub> 層膜を室温で Ar イオン注入すると、界面でミキシングが起こり、その結果、カーケンダルボイドは微細化し、均一分布となり、その粗大化が抑制された。これは、Ar イオン注入に伴う Ti/Ni 界面の非晶質化とボイドの核形成サイトの導入によると考えられた。

TiNi/石英ガラス 2 層膜では、Ar イオンミキシングにより室温のような低温で界面反応が誘起され、絶縁性ガラス基板上に導電性 Ti シリサイドが合成された。同時に種々の価数状態をもつ Ti 酸化物からなる遷移層が形成され、異種物質間の化学結合を構成していることが見出された。

## 1 緒 言

イオン注入法は、非熱平衡下での原子挿入あるいは原子混合法である。

本研究は、イオン注入法により材料表面、薄膜の微視的構造を制御し、その物性、特性を改変するための基本的原理と機構を明らかにすることを目的として、(1)非平衡相の合成に関する研究、(2)金属間化合物の表面改質に関する研究を行った。サブテーマ(1)については

- (i) 純鉄、鉄鋼材料表面への Ti イオン注入による非晶質化とそのセラミックス被覆技術への応用、
- (ii) Ti/Ni 系、及び TiNi/SiO<sub>2</sub>系異種界面の Ar イオ

ンミキシングによる界面非晶質化、及びシリサイド形成、

- (iii) Co-Ni 磁性薄膜への N イオン注入による非磁性化とその後のアニールに伴う構造変化と磁性変化、
- (iv) Mo 薄膜への N イオン注入による B1 型 MoN 化合物の合成とその超伝導特性、
- サブテーマ(2)については、
- (v) 軽量耐熱性金属間化合物 TiAl への N イオン注入による表面マイクロクラックの消去、
- などの表面改質に関する研究を行った。

これらの研究、(i), (iii), (iv)については、すでに昭和 63 年度研究報告集に報告した。また、(v)については、別報に報告する予定である。

本報告では、イオン注入法の 1 つの応用として、イオンビームを利用する原子混合、いわゆるイオンミキシングの実験を Ti/Ni 異種金属系、及び TiNi/ガラ

<sup>\*1</sup>現在：表面界面制御研究部

<sup>\*2</sup>現在：材料設計研究部

<sup>\*3</sup>現在：機能特性研究部

<sup>\*4</sup>現在：第 1 研究グループ

ス異種物質系2層膜について行った結果(ii)について述べる。

## 2 Ti/Ni 2層異種金属界面のイオンミキシングと非晶質化

### 2.1 はじめに

薄膜のイオンビーム誘起原子混合、いわゆるイオンミキシング<sup>1)</sup>は、近年、物理冶金の注目すべき話題の1つとされている。イオンミキシングの基本的機構<sup>2)</sup>は、まだ、十分理解されているとは言えないが、その技術は、表面層あるいは薄膜の物理的、化学的状态を高度に制御しながら改質するという点で応用の可能性をもっている。最近の実験的研究<sup>3-5)</sup>では、種々の金属/金属多層薄膜のイオンミキシングによって非晶質合金層が形成されることが示されている。一方、いくつかの金属/金属系薄膜のイオンミキシングでは、特定の金属間化合物が形成されるという実験的証拠<sup>4), 5)</sup>が得られている。

本研究は、透過電子顕微鏡法(TEM)とオージェ電子分光法(AES)によりTi/Ni 2層薄膜におけるイオンビーム誘起相変態を調べた。本研究の目的の一つは、TiNi化合物が形状記憶効果や摩耗抵抗、腐食抵抗など特異な機能や性質を示すことが知られているので、Ti/Ni 2層膜を低温でイオンミキシングすることにより金属間化合物TiNiが形成されるか否かを調べることである。我々の予備実験<sup>6)</sup>では、Ti/Ni 薄膜を熱処理しても金属間化合物は形成されず、界面境界近くにボイドの形成や薄膜の酸化が認められた。

### 2.2 実験方法

Ti/Ni 2層膜は、多結晶ニッケル基板上に種々の厚さにTi層をスパッタ蒸着して作製した。それらの試料に室温でArイオンを $1 \times 10^{14}$ から $1 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup>のドーズ範囲でTi膜側から150KeVの加速電圧で照射した。照射中の試料の温度上昇は、約100°C、あるいはそれ以下であった。LSS理論<sup>7)</sup>から、150KeV Arイオンの平均投影飛程と平均飛程偏差は、Tiに対して98, 30nm, Niに対して55, 16nmと計算された。平均損傷深さ<sup>8)</sup>は、平均イオン飛程よりわずかに小さく、Tiに対して80nmと見積られた。我々のイオンミキシングの実験では、Ti/Ni界面でミキシングが最大となるように、Ti膜の厚さをArイオンの平均飛程あるいは平均損傷深さにはほぼ等しくなるような条件で行った。TEM観察のため、照射試料は、裏側からジェット法により30%硝酸と70%メタノール電解液中で穴明け研磨した。蒸着したままおよび照射後の試料の組

成一深さプロファイルは、AES分析により行った。試料表面のスパッタ速度は、約10nm/minであった。

## 2.3 実験結果と考察

### 2.3.1 AES組成分析

Arイオン照射による原子混合過程を調べるために、種々のArイオン照射量における構成元素の組成一深さAES曲線を測定した。図1は、その結果を示す。 $1 \times 10^{15}$ 個/cm<sup>2</sup>のドーズでは、AES深さプロファイルは、そのTi/Ni界面でまだかなり鋭い界面の様相を示している。 $1 \times 10^{16}$ 個/cm<sup>2</sup>までArイオンのドーズ量を増加すると、AES曲線は、界面領域を横切って次第にブロードになる傾向を示す。 $1 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup>の高ドーズでは、Ni<sub>65</sub>Ti<sub>35</sub>組成に近いNi-rich側にステップが現われる。これは、高ドーズのイオンミキシングに

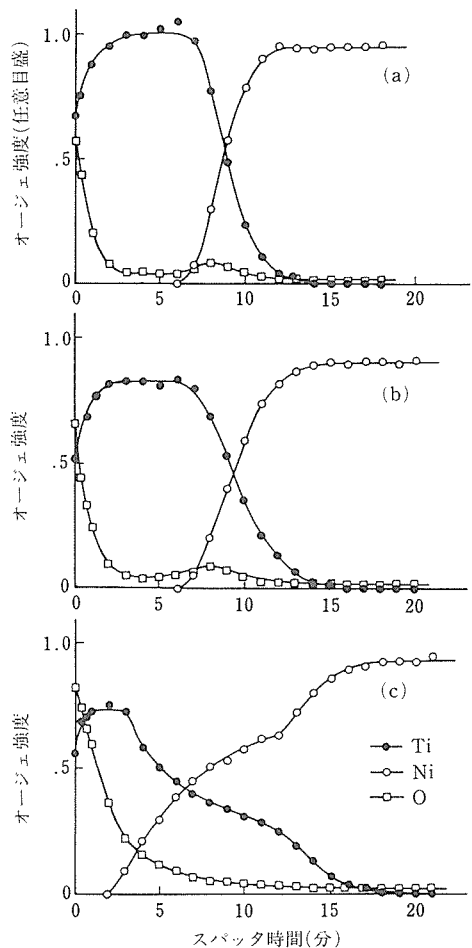


図1 Arイオン照射したTi/Ni 2層膜のAES組成深さプロファイル。(a)  $1 \times 10^{15}$ , (b)  $1 \times 10^{16}$ , (c)  $1 \times 10^{17}$  Arイオン/cm<sup>2</sup>

よって特定の相が形成されることを示唆するが、まだ明確な解析は行っていない。参考のために、図中に酸素のプロファイルを示した。興味深いことは、界面領域に存在する酸素ピークが、 $10^{16}$ 個/cm<sup>2</sup>のドーズ量まで残存し、その後 $1 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup>で平坦化することである。

さて、我々は、AES 界面プロファイルの幅  $W$  から原子混合の量を見積ることとする。 $W$  は、Ti あるいは Ni プロファイルの最大強度の 25% 及び 75% 位置から決定するとして、原子混合のパラメーター  $\Delta W$  は、次式で定義される。

$$\Delta W^2 = W_1^2 - W_0^2$$

ここで、 $W_0$  と  $W_1$  は、イオン照射前後において測定された界面プロファイルの幅である。図 2 に  $\Delta W$  が Ar イオン照射量とともに増加し、 $\Delta W \propto \phi^{0.75}$  の関係が成立することを示す。本実験では、Ti 膜の厚さは、平均 Ar イオン飛程  $\approx 98$  nm、あるいは、平均損傷深さ 80 nm にほぼ等しい。Ar イオン照射中に、Ti 膜のスパッタが起こるとすれば、高ドーズでその Ar イオン飛程は、Ti/Ni 界面を越えることになる。実際に、図 1 に示すように、Ti 膜の AES 曲線の幅変化から、 $1 \times 10^{17}$  個/cm<sup>2</sup> の照射で厚さ  $\Delta L \approx 25 \sim 30$  nm の Ti 膜がスパッタされていると推測される。したがって、平均イオン飛程は、 $\Delta L/2$  だけシフトし、イオン飛程の拡がりは、 $\Delta L$  の程度となり、そのピーク高さが減少することになる。このようにして、イオン照射による表面スパッタ現象は、Ar イオン飛程の形状、位置を変え、それに付随して損傷分布に変化を与える。以

上の議論から、観測された界面幅の拡がりの照射量依存性、 $\Delta W \propto \phi^{0.75}$  は、近似式とみなすべきである。ここで指数 0.75 は、等方的カスケード・ミキシングの場合に予測される 0.5 という値<sup>2)</sup>より若干大きくなっている。

もし、ある（非晶質）相変態が界面混合領域で起こるとすれば、変態層の厚さは、前述の界面幅  $\Delta W$  の程度であり、 $\Delta W$  の増加に比例して増加すると考えられる。本実験では、平均幅  $\Delta W$  は、 $1 \times 10^{15}$ 、 $1 \times 10^{16}$  及び  $1 \times 10^{17}$  個/cm<sup>2</sup> の Ar イオン照射後で、それぞれ、16、40 および 76 nm であった。

## 2. 3. 2 TEM 観察

Ti/Ni 2 層薄膜の蒸着したままの状態では、Ti 膜は平均粒サイズが 20～30 nm の多結晶膜であり、電子回折の結果、fcc Ni 基板上の hcp  $\alpha$ -Ti 多結晶膜である。

150 KeV の Ar イオンを照射した Ti/Ni 2 層膜の相変態の様相を TEM 観察した結果を写真 1、写真 2、写真 3 に示す。およそ  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> の臨界ドーズで、

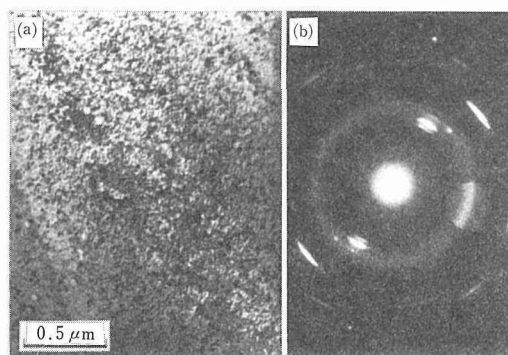


写真1 Ar イオン照射した Ti/Ni 2 層膜の (a) TEM 写真と (b) 電子回折図形 ( $1 \times 10^{15}$  Ar イオン/cm<sup>2</sup>)

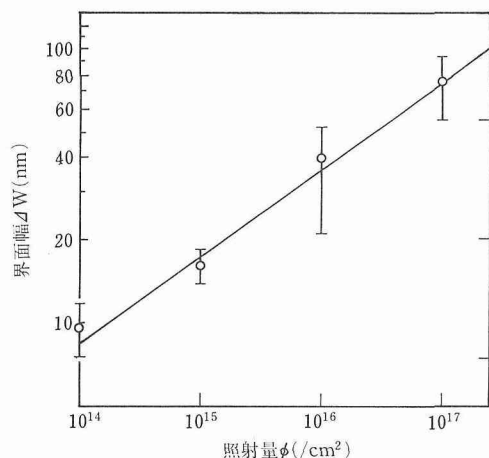


図2 各構成元素に対する AES 界面プロファイルの幅  $\Delta W$  の Ar イオン照射量にともなう変化

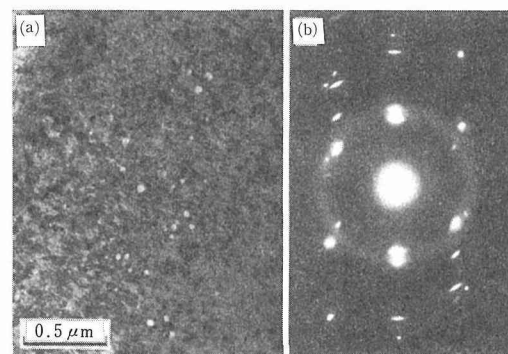


写真2 Ar イオン照射した Ti/Ni 2 層膜の TEM 写真と電子回折図形 ( $1 \times 10^{16}$  Ar イオン/cm<sup>2</sup>)

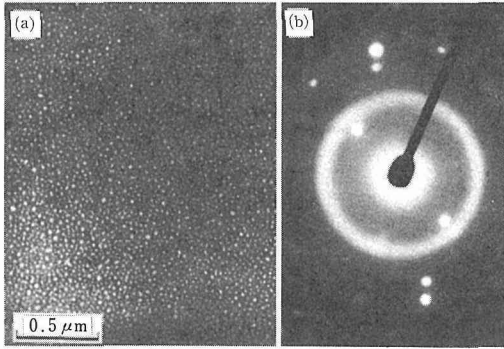


写真3 Ar イオン照射したTi/Ni 2層膜のTEM写真と電子回折図形 ( $1 \times 10^{17}$  Ar イオン/cm<sup>2</sup>)

写真1に示すように電子回折図形に散漫なハロー環が現われはじめ、Ti/Ni 2層膜界面に非晶質相が形成されたことを表わしている。このハロー環の平均半径は、金属間化合物 bcc TiNi ( $a=0.298\text{nm}$ ) の (111) 面間隔によく対応している。また、はじめ連続的な環状の  $\alpha$ -Ti の回折線は、短かい弧に分裂した。この段階では格子欠陥の明瞭なイメージを認められないが、写真1(a)にみられるようにモアレ縞がしばしば観察された。これらのモアレ縞は、わずかに方位、あるいは格子面間隔の異ったTiとNiの2つの結晶による2重電子回折の結果と考えられる。 $1 \times 10^{16}$ 個/cm<sup>2</sup>のドーズでは、写真2に示すように照射によって誘起された欠陥クラスター、転位ループ及びボイドが膜内に明瞭に観察された。電子回折図形における非晶質ハロー環は、その強度を増した。

$1 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup>の高ドーズになると、ハロー回折線は、写真3に示すように、更に強度を増すと同時に、弱い強度であるが第2番目のハロー環が現れる傾向が認められた。この段階で、 $\alpha$ -Ti の回折線は、斑点状となり、はじめ無秩序配向していた  $\alpha$ -Ti の微細結晶粒がArイオン照射中に再結晶し、ある方位をもつ結晶粒組織に発達することを示唆している。一方、照射試料内には、高密度の小さなボイドあるいは恐らくArバブルが存在した。それらバブルの直径は、10~25nmの範囲にあり、数密度は、約  $1 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup>であった。TEM観察の結果、Arバブルは、大部分Ni結晶粒内に存在し、一部は、非晶質層内にも存在することがわかった。これらのバブル位置は、本実験の2層系におけるArイオン飛及及び損傷深さの概念に一致する。とくに重要なことは、バブル形成に必要な平均拡散距離がNi中の150KeVArイオンの平均飛程偏差にはほぼ等しいということである。

さて、Arイオンミキシング処理を行わずTi/Ni 2層膜 450°~600°Cで熱処理した場合、いわゆるカーケンダルボイドが形成され、その様相は、写真4に示すように、ボイドの大きさや形状、分布にかなりのばらつきがあることがわかる。一方、Arイオンミキシング処理を施すと、写真3に示したように、ボイドは微細化し、かつ均一に分布するようになることがわかる。また、熱処理にともなうボイドの成長速度も、Arイオン照射した場合には、図3に示すように大幅に減少し、ボイド組織は安定化する。このようなボイ

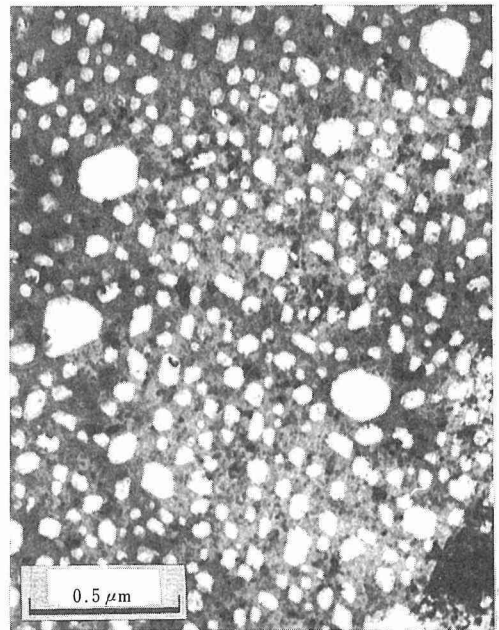


写真4 Ar イオン照射しないTi/Ni 2層膜の加熱時に発生するカーケンダルボイド

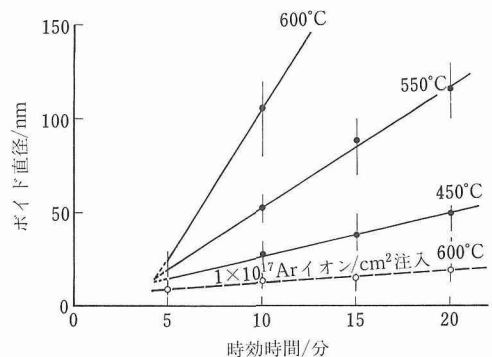


図3 各熱処理温度におけるボイドの成長速度。点線はArイオンミキシング後、600°Cに加熱した場合の成長速度。

ドの微細化と均一分布は、Ar イオン照射にともなう点欠陥の導入とボイドの核形成に密接な関連があると考えられる。すなわち、Ar イオン照射によって導入される空孔集合体は、カーケンダルボイドの核として作用するので、Ar イオン照射を低温で行い、ボイドの核となる空孔集合体を密に分布させれば、ボイドの微細化と均一分布化に寄与すると考えられる。実際に、Ar イオンを室温以上の 200°C で照射すると、その後の 600°C の加熱によって写真 5 に示すようなボイドの異常成長が認められた。これは、200°C 照射中に導入された空孔が Ti/Ni 界面に偏析し、それを核としてボイドが急速に成長するためと考えられる。この場合、その界面は、酸素や他の不純物ガス原子をトラップする可能性がある。

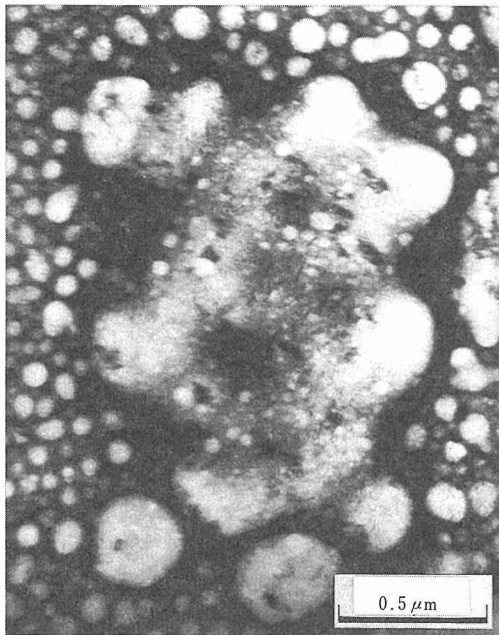


写真5 200°C の高温で Ar イオン照射 Ti/Ni 2 層膜の Ar パブルの異常成長 ( $1 \times 10^{17}$  Ar イオン/cm<sup>2</sup>)

照射試料を電子顕微鏡内で加熱ステージを使用してアニールすると、600°C 以下では前述のハロー環は、残存するが、600°C 以上になると急速に消失して 650°C では数分で消えてしまう。写真 6 (a) と (b) は、そのアニール試料の TEM 写真と電子回折図形であるが、電子回折図形のハロー反射上に新しい回折斑点が出現し、その位置は金属間化合物 TiNi の (111) 反射に一致した。これらの回折斑点による暗視野像から、写真 6 (c) にみられるように、再結晶が局所的

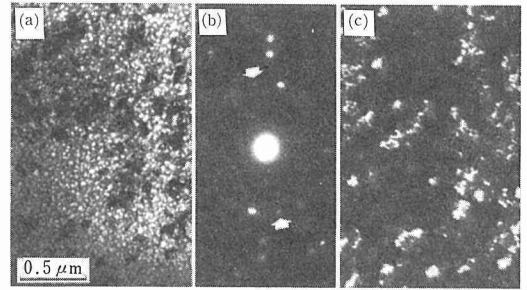


写真6 室温で  $1 \times 10^{17}$  個/cm<sup>2</sup> の Ar イオン照射後、650°C で 30 分アニールした薄膜試料。(a) 明視野像、(b) 電子回折図形、(c) 暗視野像

に起こることが示された。

### 2. 3. 3 イオンビーム誘起非晶質化

一般に、2 層膜のイオンミキシングは、各膜の結晶構造や構成元素の種類に依存して、それぞれ程度の異なる原子衝突、照射誘起拡散、熱スパイクなどの原子変位過程を伴って起こる。かくして、イオンミキシングによる相変態は、イオンによって混合され、かつ損傷状態にある物質が非晶質構造に緩和するか、あるいは、欠陥を含んだ結晶相に変態するかの競合反応があると考えられる。

Liu ら<sup>3)</sup>は、膜の構成金属が異った結晶構造をもつ場合、すなわち、fcc/bcc, bcc/hep, hep/fcc, などの金属/金属系のミキシングによって非晶質合金層が形成されるという現象論的法則を提案している。この法則は、非晶質相形成に対する熱力学的な共晶条件に密接に関係している。その後、Hung ら<sup>4)</sup>は、同じ結晶構造をもついくつかの Al/fcc 金属系のイオンミキシングによって非晶質相ができたり、bcc 型の化合物結晶ができたりすることを実験的に見出した。彼等は、この挙動をイオンミキシング相の結晶構造の損傷感受性の差異に結びつけていると示唆した。

Ti-Ni 2 元状態図には、3 つの金属間化合物、Ti<sub>2</sub>Ni (fcc)、TiNi (bcc) 及び TiNi<sub>3</sub> (hep) が存在し、前 2 つの化合物は、室温における高エネルギーの電子線<sup>9)</sup>あるいはイオン<sup>10)</sup>の照射下で容易に非晶質化することが知られている。その 2 つの化合物の照射誘起格子不安定性は、原子変位が化学量論組成からずれた局所領域を形成し、結晶格子のエネルギーの高い状態を形成することから、化合物相中の溶解度が小さいことに関係している。すなわち、TiNi の溶解度は、一原子%であり、Ti<sub>2</sub>Ni の溶解度はない、更に、α-Ti 中の Ni の溶解度は、実際に非常に小さく、共析温度、770°C でも 0.1 原子%以下である。

以上の事実から、Ti/Ni 2 層膜の Ar イオン照射は、Ti と Ni 原子の相互混合を誘起し、その準安定混合領域が熱スパイクを伴う照射損傷条件下で非晶質化すると考えられる。しかし、本実験の Ti/Ni 2 層膜のイオンミキシングにより、最初から特定の結晶性化合物が形成されるのか、あるいは非結晶質性の混合相が形成されるかは、現在のところ不明である。

## 2. 4 小 括

TEM 観察と AES 分析により、Ti/Ni 2 層薄膜の 150KeV Ar イオン照射により、約  $10^{15}$  個/cm<sup>2</sup> の臨界ドーズ量で原子混合が起こり界面領域の非晶質化が起こることがわかった。Ti/Ni 2 層界面における反応層の厚さは、Ar イオン注入量とともに増加した。 $1 \times 10^{17}$  個/cm<sup>2</sup> の最高ドーズでは、界面領域近くに高密度の Ar バブルが核形成し、照射欠陥によるほかの転位構造は認められなかった。観察された非晶質状態は、Ti/Ni 界面におけるイオンビームによる原子混合と照射損傷の 2 つの過程の協同作用に起因すると考えられた。

## 3 TiNi/ガラス 2 層異種界面のイオンミキシングとシリサイド形成

### 3. 1 はじめに

異種物質、すなわち金属と絶縁体、金属とセラミックス、金属とポリマーなどの 2 層膜あるいは多層膜のイオンミキシングは、金属物理やマイクロエレクトロニクス技術への応用の分野で注目を浴びている課題の 1 つである<sup>11)</sup>。イオンミキシング技術は、本質的に非熱平衡プロセスであり、特異な物理的・化学的性質をもった新材料を高度に制御しながら作製することに利用されようとしている。室温のような低温において原子混合が可能なことは、微細な電子回路の加工に便利であり、熱的に不安定であったり、機械的に破損しやすく、接触不良をまねきやすい材料の加工処理に適している。

金属薄膜と SiO<sub>2</sub> 基板のイオンミキシングによる界面反応は、導電性化合物シリサイドの形成に関連して、いくつかの応用研究が行われている<sup>12~14)</sup>。しかし、合金薄膜と SiO<sub>2</sub>、あるいは合金薄膜とボロンなどの軽元素不純物を含む SiO<sub>2</sub> との界面反応など、合金薄膜と不純物を含む SiO<sub>2</sub> 系の界面反応については、ほとんど実験的に調べられていない。また、金属結合性の構造と共有結合性の構造の間の原子ミキシングの機構を理解するためには、更に詳細な情報が必要である。

本研究では、TiNi 金属薄膜と SiO<sub>2</sub> ガラス基板界面

の室温における Ar イオン照射による原子混合を調べた。なお、ガラス基板として、石英ガラスとボロンを含むホウケイ酸ガラスを用いた。

TiNi/ガラス系の密着性は、圧子による膜破壊試験により調べた。Ar イオン照射により TiNi/ガラス界面の密着性改善が認められ、その原因を TiNi 膜とガラスの界面反応を考慮することにより検討した。

### 3. 2 実験方法

金属薄膜 TiNi を石英ガラスとホウケイ酸ガラス（パイレックス商標）上に高周波マグネトロン・スパッタ装置を使用して蒸着した。試料作製の詳細については、別報に述べた<sup>15)</sup>。TiNi 膜の厚さは、約 20, 30, 40, 60, 120nm とした。イオンミキシングの実験は、室温において 150KeV の Ar イオンを、 $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 及び  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> の注入量まで照射して行った。オージェ電子分光法により各構成元素の深さ分布や、オージェ信号の形状と位置から電子結合状態の変化を調べた。深さプロファイルは、2KeV の Ar イオンビームを用いて、約 5nm/min のスパッタ速度で試料表面を削りながら測定した。

ガラス基板上の厚さ 20nm と 40nm の TiNi 膜について 1MeVHe イオンを用いてラザフォード後方散乱を散乱角 150° において測定した。TiNi 膜とガラス基板との密着強度は、微小硬度計を使用してピッカー・ダイヤモンド圧子による膜破壊試験により評価した。

### 3. 3 実験結果と考察

#### 3. 3. 1 AES 深さ分布の変化

ガラス基板上的 TiNi 膜の化学組成の深さ分布を Ar イオン照射前後でオージェ電子分光法により調べた。TiNi 膜の厚さは、界面混合の膜厚依存性を調べるために、30nm から 60nm, 120nm まで変えて測定した。図 4 は、厚さ 30nm の TiNi 膜を石英ガラス上に蒸着した TiNi/SiO<sub>2</sub> 試料から得られたオージェ深さプロファイルである。Ar イオン照射前には、各構成原子の組成分布曲線は、その界面付近でかなり鋭い変化を示している。Ar イオン照射後には、その界面の様相は、図 4 (b) に示すように、明らかにブロードになる。各々の界面の幅は、程度の差はあるが、構成原子の種類に依存している。また、Ti の分布曲線の高さが Ni の分布曲線のそれよりも大きく減少している。注目すべきことは、Si の分布曲線が界面領域でステップをもつことで、それに対応して Ti の分布曲線も少し歪んでいるが同様の傾向を示している。ホウケイ酸ガラス基板上的 TiNi 膜の場合では、AES 深さ分布曲線の基本的な様相は、前述の TiNi/SiO<sub>2</sub> 試料の場合と同じ

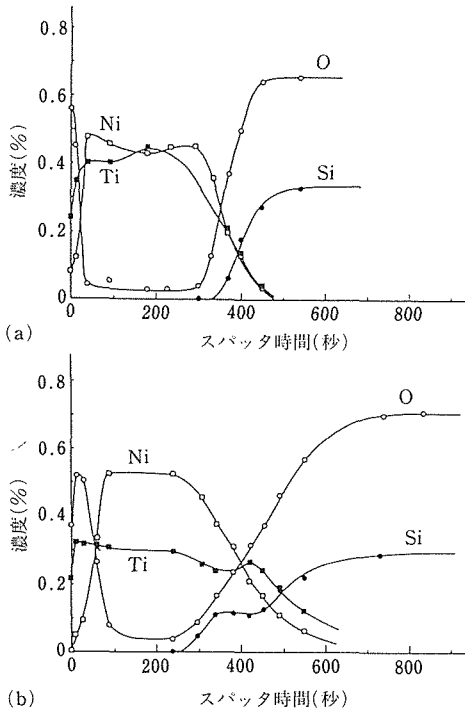


図4 30nmTiNi膜/石英ガラス基板のAES組成深さ分布曲線。  
(a) 未照射, (b) Ar イオン照射 ( $5 \times 10^{16}$ 個/cm<sup>2</sup>)

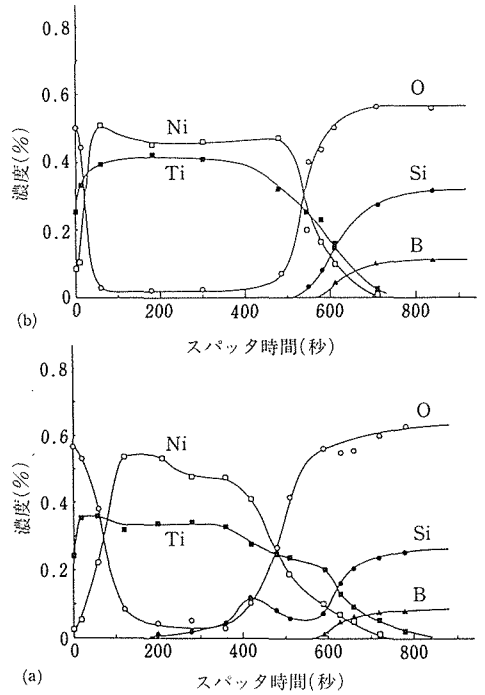


図5 60nmTiNi膜/ホウ化ガラス基板のAES組成深さ分布曲線。  
(a) 未照射, (b) Ar イオン照射 ( $5 \times 10^{16}$ 個/cm<sup>2</sup>)

であり、ボロンのシグナルがそれに加わるだけである。図5は、ホウケイ酸ガラス上に厚さ30nmのTiNi膜を蒸着した試料のAES深さ分布曲線を示す。B原子の分布曲線は、Arイオン照射後でも、他の構成原子の分布曲線に比較してその界面幅の変化が小さいことがわかる。

界面幅は、AES分布曲線の高さの25%と75%の位置から決定することにして、界面混合のパラメータ $\Delta W$ は、次のように定義される。

$$\Delta W^2 = W_1^2 - W_0^2 \quad (1)$$

ここで、 $W_0$ 、 $W_1$ は、イオンミキシング前後においてAES分布曲線から求めた界面幅の値である。図6には、ガラス基板上的の種々の厚さのTiNi膜に対してえられた界面幅の変化を示す。界面幅の増加は、TiNi膜の厚さの増加とともに減少する。その界面混合のパラメータは、各構成原子の間に若干の差異が認められる。すなわち、TiやNi原子のガラス基板内への前方向ミキシングでは、NiよりもTiの方がミキシングが大きく、一方、Si、O、B原子のTiNi膜への後方向ミキシングでは、SiのミキシングがOよりも大きく、Bのミキシングは非常に小さいことがわかった。

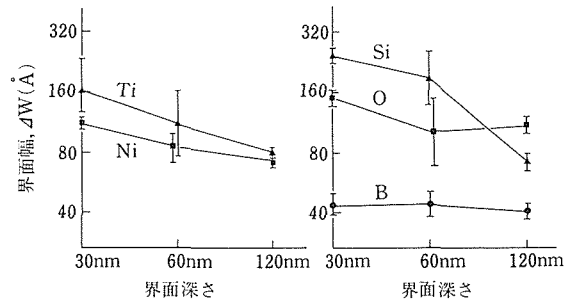


図6 2層膜の各構成原子の界面混合パラメータ $\Delta W$ の深さ依存性

### 3. 3. 2 界面反応とシリサイド形成

Arイオン照射中に界面領域でどのような反応が起こっているか知るために、界面の深さ領域近傍でのAESスペクトルの様相を詳しく調べた。

Arイオン照射を施さないTiNi/ガラス基板界面領域では、Si LVVの3つのピークが、約63, 78, 85eVのエネルギー位置に現れた。これらのピークは、SiO<sub>2</sub>からの線<sup>16)</sup>であり、界面を横切るに従って、それらの強度は増加し、やがて一定値に達する。酸素の



O KLL のピークも同様な挙動を示す。図 7(a)にその様子を示す。このように、Ar イオン照射前には、 $\text{SiO}_2$  の存在が認められるが、界面反応は起っていないと考えられる。しかし、Ar イオン照射後には、特徴的な単独ピークが、85~92eV のエネルギー範囲にはじめ出現し、これは金属 Si によるシグナルに対応する。界面領域を横切るにしたがって、図 7 (b) に示すように  $\text{SiO}_2$  による 3 つの Si LVV のピークが現れる。この結果は、Ar イオン照射中に Si 原子が TiNi 膜内に混合され、金属原子と反応して金属シリサイドを形成することを示唆している。このような金属 Si シグナルが観測されるスパッタ時間範囲は、30nm、60nm 厚さの TiNi 膜/ガラス基板系で、100~150s であり、120nm 厚さの TiNi 膜/ガラス基板に対しては、さらに短時間となった。以上の結果から、反応層の厚さは、およそ 10nm 程度あるいはそれ以下であると判定した。

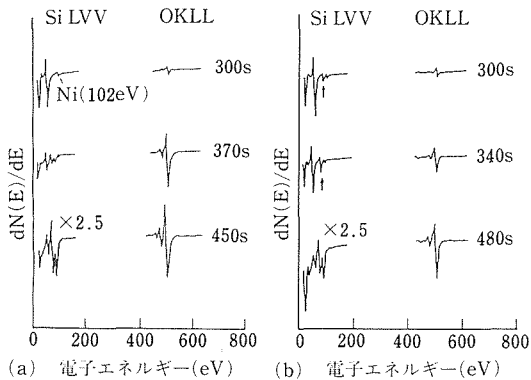
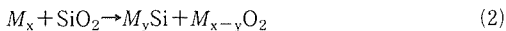


図7 30nmTiNi/ $\text{SiO}_2$ ガラス界面近傍における Si LVV と O KLL スペクトルの様相の変化。(a) 未照射, (b) Ar イオン照射 ( $5 \times 10^{16}$ 個/ $\text{cm}^2$ )

その界面反応は熱力学的に次の反応式にしたがって起こることが可能である。



金属  $M$  が Ti のように酸素に対して親和力が大きければ、金属シリサイドの形成が有利に起こる<sup>17)</sup>。実際に、イオンミキシング後の Si と Ti の AES 深さ分布曲線にはステップが生じており、ある特定の Ti シリサイド相が形成されていることを示唆している。

シリサイド形成に関する情報をえるために、Ar イオン照射前後においてラザフォード後方散乱 (RBS) の実験を行い、そのスペクトル変化を調べた。図 8 は、ホウケイ酸ガラス基板上に厚さ 20, 40nm の

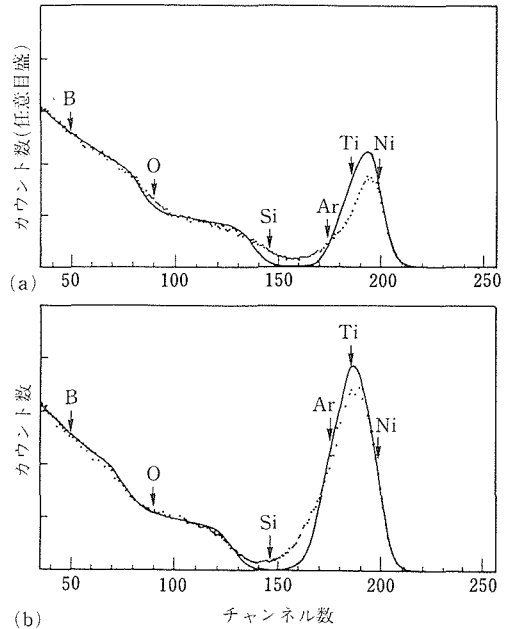


図8 TiNi/ホウ化ガラスの RBS スペクトル。(a) 20nm 厚さ TiNi, (b) 60nm 厚さ TiNi 膜。点線は、Ar イオン照射 ( $1 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^2$ ) 後を示す。

TiNi 膜を蒸着した試料から得られた RBS スペクトルの 1 例である。Ar イオン照射後には、TiNi プロファイルの散乱収率が減少し、Si シグナルの高エネルギー側に散乱収率の増加が認められる。このような散乱収率の変化は、TiNi 膜とガラス基板の界面においてミキシングが起っていることに対応する。シリサイドの厚さが非常にうすいために、我々の RBS データは、照射中にある組成範囲をもったシリサイド層が形成されることを示し、オージェ線の形状のスパッタ時間による変化のデータともよく対応する。

### 3. 3. 3 界面幅の増大 $\Delta W$ の物理的意味

スパッタ・イオンビームによる試料原子のミキシングや再配列は<sup>18~21)</sup>、AES 組成分布曲線を不鮮明にし、測定される界面幅に影響を及ぼすことを考慮しなければならない。

この場合、測定される  $\Delta W$  の値の信頼性は、次のような仮定にもとづいている。すなわち、TiNi,  $\text{SiO}_2$  及び界面相のスパッタ速度が一様であること、界面を横切る際にオージェ電子の発生効率に変化がないこと、更に、界面における偏析が起らないことなどが挙げられる。これらの影響を考えると、もっと信頼性のある実験は、非破壊的な RBS 分析である。図 8 に示すように、我々の RBS の結果は、150KeV の Ar イオン

照射により界面幅の増大が明らかに起こっていることを示している。しかし、その深さ分解能は、AES 分析に比べて高くない。以上の結果から、我々が求めた AES 界面幅  $\Delta W$  は、150KeVAr イオンビームによる界面幅の増大、あるいは界面ミキシング量の相対的な目安とみなしてよいであろう。

150KeVAr イオン照射による界面幅の変化は、いくつかの原子輸送過程<sup>22)</sup>によってもたらされる。すなわち、反跳ミキシング、カスケード混合、ギブスの熱力学的偏析および照射誘起偏析、更に熱拡散や照射増殖拡散がある。我々の 2 層膜系では、TiNi 膜と SiO<sub>2</sub> ガラスは、ともに非晶質構造であり、それらの構成原子の偏析や拡散挙動については何も情報が得られていない。しかしながら、これらの非晶質物質中で偏析が起こらず、各原子の拡散係数が、原子種によってさほど大きな差異がないと仮定すれば、衝突カスケードによる原子混合が、本実験で観測される界面幅の増大、あるいは界面混合にもっとも寄与していると考えられる。

### 3. 3. 4 イオンミキシング機構

LSS 理論<sup>13)</sup>に従って、150KeVAr イオンの平均イオン飛程は、Ni と Ti に対してそれぞれ 55nm と 98nm と計算される。したがって、Ar イオンは 30, 60nm の深さの TiNi 膜/ガラス界面には容易に到達することができるので、照射損傷下で界面混合を引き起こす。120nm 厚さの TiNi 膜/ガラス系に対しては、イオン飛程がその界面の深さ距離に達しないので、界面混合は前の 2 つの場合よりも小さいことになる。

原子混合の大きさ  $\Delta W$  は、TiNi/ガラス系の各構成原子の質量に依存して変化する傾向がみられる。すなわち、前方向混合では、Ti は Ni よりも少し深く浸入し、後方向混合では、Si, O, B の順に  $\Delta W$  が小さくなっている。とくに、質量の小さい B に対する  $\Delta W$  の値は、非常に小さく、150KeVAr イオン照射後でもその値はあまり変わらない。一般に、界面混合あるいは界面幅の増大は、Sigmund と Gras-Marti<sup>23)</sup>が提案した等方的カスケード混合のモデルによって説明される。本研究では、界面幅の増大  $\Delta W$  が、構成原子によって異なるという結果が得られたので、その結果を原子衝突にともなうエネルギー変換の機構により検討する。そのエネルギー変換因子  $\gamma_{12}^2$  は、入射原子の質量  $M_1$  と試料原子の質量  $M_2$  に依存し、界面幅の増大パラメーター  $\Delta W$  は、次式で与えられる。

$$\Delta W^2 \propto \gamma_{12}^2 \propto \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} E_1 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3)$$

ここで、 $E_1$  は、入射粒子の運動エネルギー、 $\theta$  は質量中心系における散乱角である。(3)式から、平均の変換エネルギーは、入射イオンと試料原子の質量が等しいとき、すなわち  $M_1=M_2$  のとき最大となり、質量の差が大きくなるとともに減少することがわかる。したがって、比較的重い原子である Ti, Ni, Si, O などは Ar イオンから比較的大きなエネルギーを受けて、比較的大きく、かつ密度の高いカスケードを界面領域に形成する。しかし、軽い B 原子は、Ar イオンとの衝突によって受けとるエネルギーは小さいため、小さなカスケードしか形成することができず、それらのカスケードも空間的に離散している。もし、重い原子の拡散混合が、それらの高密度カスケード内で進行するとすれば、重い構成原子のほうが、軽い B 原子よりも、カスケードの大きさ、密度及び空間分布状態に依存して、より拡散しやすいことになる。実際に、重い原子に対して観測される原子混合パラメーター  $\Delta W$  の大きさは、 $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> の Ar イオンの照射量に対して 100~250Å と算出され、この値は、単に衝突カスケードによる原子混合から期待される値よりもかなり大きな値である。したがって、これは、原子混合がカスケード体積内における格子原子や原子空孔の照射増殖拡散<sup>24)</sup>により加速されているためと考えられる。

更に、原子混合過程には、Ti 原子が酸素に対して強い親和力を持ち、種々の価数状態の Ti 酸化物を形成することから、化学的效果が重要な役割を果たすと思われる。これらの Ti 酸化物は、熱力学的に Ti シリサイドよりも安定である。図 6 では、O 原子のミキシングが 120nm 深さの界面に対しては、Si のミキシングよりも大きくなっている。これは、化学的效果が深い界面領域、すなわち、イオン照射による原子衝突や損傷量が比較的小さい領域で重要になることを示している。この場合、原子輸送は、イオンビーム加熱による熱拡散によって進行すると考えられる。

### 3. 3. 5 密着性の評価試験

TiNi 膜とガラス基板との密着性を調べるために、Ar イオン照射前後において、マイクロピッカース硬度計を使用して膜破壊テストを行った。その結果、未照射の TiNi/SiO<sub>2</sub> 基板に荷重 10gf 以上の圧子を印加すると、写真 7 (a) に示すような円形クラックが発生した。この円形クラックは、圧子の印加にともない圧痕周囲に膜はく離応力が働いき、TiNi 膜のはく離が起ったことを示すものであり、円形クラックの有無によって皮膜の密着性の良否を比較することができる。

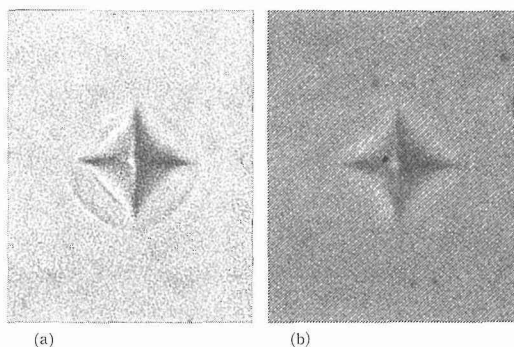


写真7 60nmTiNi/ガラス基板に 50gf 圧子を印加したときの TiNi 膜表面の光学顕微鏡写真。(a) 未照射, (b) Ar イオン照射 ( $5 \times 10^{16}$ 個/cm<sup>2</sup>)

一方, Ar イオン照射した後, 同様の試験を行ったところ, 写真 7 (b) に示されるように, 荷重 50gf まで円形クラックは観察されなかった。これは, Ar イオン・ミキシングによって TiNi 膜とガラス基板の界面の密着性が改善されることを意味している。TiNi/ガラス基板の硬さ変化を図 9 に示す。この場合, 硬さは, 圧子の平均侵入深さに対してプロットしている。図からわかるように, TiNi 膜/ガラス基板の硬さは, Ar イオンミキシングによって減少している。この軟化現象は, ガラスの網目構造を形成している Si や O が Ar イオン照射により抜け出たためと推測される。このようにして, ガラス基板に対する TiNi 膜の密着性向上は, Ar イオンミキシングによる特殊な遷移界

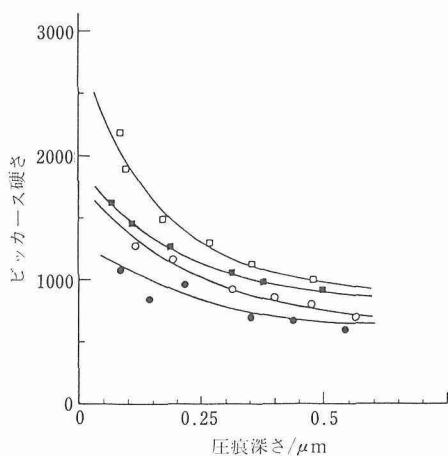


図9 60nmTiNi/ガラス基板の微小硬さの変化  
□, TiNi/SiO<sub>2</sub>  
○, TiNi/ホウ化ガラス  
黒印が照射 ( $5 \times 10^{16}$ 個/cm<sup>2</sup>) 後の値を示す。

面層の形成に起因するもので, その層内では化学結合状態が共有結合性から金属結合性へと連続的に変わっている。その遷移界面層の化学的安定は, 金属シリサイドと種々の価数状態をもつ Ti 酸化物の形成によってもたらされると考えられる。

### 3. 4 小 括

ガラス基板上的の TiNi 膜に Ar イオン照射すると, TiNi 膜/ガラス界面を通して構成原子の相互混合が起こる。その総体的な界面混合は, Ar イオンの飛程の深さ範囲内で起こり, ミキシングの程度は, TiNi 膜の厚さの増加とともに減少する。原子混合の大きさは, 各構成原子によって差異が認められ, 前方向ミキシングでは, Ti 原子が Ni 原子よりも深くガラス基板内に移動した。後方向ミキシングでは, Si 原子と O 原子が, ホウケイ酸ガラス中の B 原子よりもずっと多く移動した。このような原子混合の挙動は, 衝突による反跳ミキシングと衝突カスケード内の拡散によるミキシングの両方を考慮して, 等方的カスケード・ミキシング機構をもとに検討した。TiNi 膜とガラス基板との密着性は, Ar イオン・ミキシングによって改善されることがわかった。その原因は, Ar イオン照射によって界面混合が起こり, 金属シリサイドと種々の価数状態の Ti 酸化物が界面領域に形成されるためと考えられた。

### 参 考 文 献

- 1) Matteson, S. and Nicolet, M. A.: Metastable Materials Formation by Ion Implantation, eds., Picraux, S. T. and Choyke, W. J., Symp. Proc. of the Material Research Society, vol. 7 (North-Holland, New York, 1982), p. 3.
- 2) Sigmund, P.: Appl. Phys. **A30** (1983), 43.
- 3) Liu, B. X., Johnson, W. L., Nicolet, M. A. and Lau, S. S.: Appl. Phys. Lett. **42** (1983), 45.
- 4) Hung, L. S., Nastasi, M., Gyulai, J. and Mayer, J. M.: Appl. Phys. Lett. **42** (1983), 672.
- 5) Nastasi, M., Hung, L. S. and Mayer, J. M.: Appl. Phys. Lett. **43** (1983), 831.
- 6) Saito, K., Sasano, H. and Iwaki, M.: 未発表.
- 7) Lindhard, J., Scharff, M. and Schiøtt, H. H.: Matt. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **33** (1963), 14.
- 8) Winterbon, K. B., Sigmund, P. and Sanders, J. B.: Matt. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **37** (1970), 14.
- 9) Fujita, H., Mori, H. and Tndo, M.: Reprint of the Autumn Meeting of the Japan Institute of Metals (Akita University, Akita, 1983), p. 277.
- 10) Brimhall, J. L., Kissinger, H. E. and Charlot, L. A.: ref. 1), p. 235.
- 11) Paine, B. M. and Averback, R. S.: Nucl. Instrum. Methods, Sect. B, **7-8** (1985), 666.

- 12) Jacobson, S., Jonsson, B. and Sundqvist, B.: *Thin Solid Films*, **107** (1983), 89.
- 13) Banwell, T., Liu, B. X., Golecki, I. and Nicolet, M.-A.: *Nucl. Instrum. Methods*, **209-210** (1983), 125.
- 14) Clark, G. J., Baglin, J. E. E., d'Heurle, F. M., White, C. W., Farlow, G. and Narayan, J. in Hubler, G. K., Holland, O. W., Clayton, C. R. and White, C. W. (eds): *Ion Implantation and Ion Beam Processing of Materials*, p. 55 (North-Holland, Amsterdam, 1984).
- 15) Nakamura, K., Yoshihara, K. and Saito, K.: *Thin Solid Films*, **144** (1986), 93.
- 16) Johannesssen, J. S., Spicer, W. E. and Strausser, Y. E.: *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 3028.
- 17) Berti, M., Drigo, A. V., Cohen, C., Sieka, J., Bentini, G. G., Nipoti, R. and Guerri, S.: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984), 3558.
- 18) Littmark, U. and Hofer, W. O.: *Nucl. Instrum. Methods*, **168** (1980), 329.
- 19) Sigmund, P. and Gras-Marti, A.: *Nucl. Instrum. Methods*, **168** (1980), 389.
- 20) Anderes, H. H.: *Appl. Phys.*, **18** (1979), 131.
- 21) Wittmaack, K.: *J. Appl. Phys.*, **53** (1982), 4817.
- 22) Andersen, H. H. in Williams, J. S. and Poate, J. M. (eds.): *Ion Implantation and Beam Processing*, p. 127 (Academic Press, Sydney, 1984).
- 23) Sigmund, P. and Gras-Marti, A.: *Nucl. Instrum. Methods*, **182-183** (1981), 25.
- 24) Sigmund, P.: *Appl. Phys. A*, **30** (1983), 43.
- 11) イオン注入法による表面改質—金属材料への応用—, 斎藤一男, 金属表面技術協会春期セミナー, 62. 6.
- 12) イオン注入法による表面改質, 斎藤一男, 昭和 61 年度学術討論会シンポジウム, 日本金属学会, 日本鉄鋼協会東海支部, 61. 11.
- 13) イオンビームによる表面界面の構造制御とその挙動, 応用物理学関連連合講演会シンポジウム, 1988. 3.
- 14) イオン注入法による金属材料の表面・界面の改質, 斎藤一男, 粉体粉末冶金学会, 63. 5.
- 15) イオン注入法による表面改質—最近の研究動向—, 斎藤一男, 日本学術会議シンポジウム, 63. 5.
- 16) イオン注入法による材料開発研究, 斎藤一男, 素形材シンポジウム (素形材技術調査委員会表面改質技術調査部会), 63. 5.
- 17) イオン注入法による表面改質技術の現状と可能性, 斎藤一男, 化学工学協会, 63. 10.

(誌上)

- 1) Amorphization of Ti ion implanted Fe based alloy and its adhesion to Ti C films, Saito, K., Takei, A., Tosa, M., Yoshihara, K., Iwaki, M. and Nii, K., Proc. 9th Sympos. on Ion Sources and Ion-Assisted Technology (1985), 449.
- 2) Ion mixing of the interface between TiNi/grass substrates, Saito, K., Nakamura, K. and Iwaki, M., *Thin Solid Films* **147** (1987), 93.
- 3) Metallurgy of ion-implanted materials, Saito, K., Proc. 11th Sympos. on Ion Sources and Ion-Assisted Technology (1987), 93.
- 4) Ion mixing and amorphization in Ti/Ni bilayered thin films, Saito, K. and Iwaki, M., *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res.* **B718** (1985), 626.
- 5) Superconductivity and structural changes of N ion implanted Mo thin films, Saito, K. and Asada, Y., *J. Phys. F: Metal phys.* **17** (1987) 2273.
- 6) Electronic structure of superconducting Mo N thin films produced by ion implantation, Saito, K., *Nucl. Instr. Methods in Phys. Res.* **B39** (1989), 623.
- 7) Nitrogen ion implantation into intermetallic compound, Saito, K. and Matsushima, T., *Mater. Sci. and Engineering*, **A114** (1989), 355.
- 8) イオンプレーティング法により作製した Ti-Al 薄膜と窒素イオン注入によるその表面改質, 松島忠久, 斎藤一男, 武井厚, 石田章, 日本金属学会誌, **53** (1989), 685.
- 9) 金属薄膜 TiNi/ガラス界面の Ar イオンミキシングとシリサイド形成, 斎藤一男, 中村恵吉, 岩木正哉, 金属表面技術, **39** (1988), 13.
- 10) Ti イオン注入した純鉄および鉄基合金表面の微細構造と炭化チタンコーティング膜との密着性, 斎藤一男, 武井厚, 土佐正弘, 吉原一紘, 岩木正哉, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **53** (1989), 393.
- 11) N イオン注入した SUS304 鋼と炭化チタンコーティング膜との密着性, 斎藤一男, 岩木正哉, 広畑優子, 山科俊郎, 矢部勝昌, 鈴木正昭, 新居和嘉, 日本金属学会誌, **53** (1989), 880.

## 研究発表

(口頭)

- 1) Ti イオン注入した純鉄, 鉄基合金の非晶質化と TiC 膜との密着性, 斎藤一男, 武井厚, 土佐正弘, 吉原一紘, 岩木正哉, 新居和嘉, 第 9 回イオン工学シンポジウム, 60. 6.
- 2) 金属間化合物 TiAl への N イオン注入効果, 斎藤一男, 松島忠久, 日本金属学会, 60. 10.
- 3) TiNi/SiO<sub>2</sub> ガラス界面のイオンビーム・ミキシング, 斎藤一男, 中村恵吉, 岩木正哉, 日本金属学会, 61. 4.
- 4) N イオン注入した金属間化合物 TiAl 表面の構造変化, 松島忠久, 斎藤一男, 片野吉男, 有賀武夫, 勝田博司, 日本金属学会, 61. 10.
- 5) N イオン注入した Mo 薄膜の超伝導特性, 斎藤一男, 浅田雄司, 日本金属学会, 61. 10.
- 6) N イオン注入した Co-Ni 薄膜の磁性, 前田弘, 斎藤一男, 日本金属学会, 61. 10.
- 7) 金属間化合物 TiAl への高濃度 N イオン注入, 松島忠久, 斎藤一男, 第 2 回イオン注入表層処理シンポジウム, 61. 11.
- 8) イオン注入法による超伝導性 MoN 薄膜の合成, 斎藤一男, 浅田雄司, 第 2 回イオン注入表層処理シンポジウム, 61. 11.
- 9) イオン注入法により合成した MoN 化合物薄膜の超伝導性と電子構造, 斎藤一男, 浅田雄司, 日本金属学会, 62. 4.
- 10) イオン注入材のメタラジー, 斎藤一男, 第 11 回イオン工学シンポジウム, 62. 6.

# 機能性スパッタ膜の基礎物性に関する研究

経常研究

機能材料研究部

小川恵一<sup>\*1</sup>, 中村恵吉<sup>\*1</sup>, 武内朋之<sup>\*2</sup>,

池田省三<sup>\*1</sup>, 浅田雄司<sup>\*3</sup>, 青木晴善<sup>\*4</sup>,

羽多野毅<sup>\*1</sup>, 貝瀬正次<sup>\*1</sup>

構造制御研究部

吉原一紘<sup>\*1</sup>

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

スパッタ膜には超電導特性, 電気・磁気的特性, ガス原子との反応特性など特異な機能特性を示すものが数多くある。このような機能特性を一層向上させたり, あるいは新たな機能特性を付与するためには, スパッタ膜の性質を基礎的に理解することが不可欠である。

スパッタ法には原子間の結合エネルギーに比べて格段に高いエネルギーの原子を入射・堆積させる過程が含まれている。したがって, 必然的に膜面内には大きな圧縮ひずみがたくわえられている。スパッタ法にはまた, 他の方法に比べて膜の成長速度が大きく, 非平衡相が得られやすいという特徴がある。

1・2では過飽和固溶体  $\text{Mo-BN}_x$  スパッタ膜中に存在する侵入型原子 B, N と膜面内圧縮ひずみとの間に強い相互作用の存在することを示す。1・3では  $\text{Mo/Nb}$  積層膜の断面透過電顕観察結果を示す。Nb の電子線回折リングが膜厚方向に圧縮されていることを初めて観察し, これが膜面内圧縮応力とボアソン比に基づく膜厚方向のひずみ緩和とに関連づけられることを明らかにする。1・4では非晶質 Cr が超電導体になることを示し, 超電導転移温度  $T_c$  は約 2K であった。

非平衡相はまだ熱処理過程で相変態し, 最終的には平衡相となるが, その途中で様々な中間相や表面偏析現象が観察される。

2・2では  $\text{Mo-BN}_x$  過飽和固溶体や非晶質膜の表面に h-BN の偏析する過程を報告する。特に,  $\text{Mo-BN}_{30}$  非晶質膜の場合, 表面は完全に h-BN 膜で覆われ, それが 1000°C まで安定に存在することを示す。2・3では  $\text{Mo-BN}_{30}$  の上に Ti をスパッタ蒸着し, この  $\text{Mo-BN}_{30}/\text{Ti}$  複合膜を熱処理することにより, 黄金色の  $\text{TiN}$  膜が低温合成可能であることを示す。

スパッタ膜ではスパッタひずみ, 非平衡相, ひずみ緩和, 表面偏析を組合わせることにより, 極めてユニークな機能性材料の開発が可能となりうることを示した。

## 1 構造緩和と物性

### 1.1 序

スパッタ法で作製された薄膜あるいは積層膜には大きなひずみがたくわえられているのが普通である。そのおもな起源は, スパッタ過程そのものが数 eV から

100eV の高エネルギーをもった原子の堆積過程であるという事実に基づく。スパッタガス（ここでは Ar を使用）の圧力が  $10^{-3}$  Torr 程度以下の場合には膜面内に圧縮応力のたくわえられているのが普通である。これがひずみの第 1 の起源である。

単一膜, 積層膜のいかんを問わず, 薄膜である限り下地の上に膜を成長させる。下地と膜との間で整合性（コヒーレンシー）が存在する場合には, 両者での原子半径の違いに基づく整合ひずみが存在する。これが

<sup>\*1</sup>現在：表面界面制御研究部    <sup>\*2</sup>現在：第 5 研究グループ

<sup>\*3</sup>現在：材料設計研究部    <sup>\*4</sup>現在：基礎物性研究部

ひずみの第2の起源である。

積層膜の場合には上述の2つに加えて、積層膜の成分膜間でやはり整合ひずみが発生しうる。これが第3の起源である。

1.2ではMo中に過飽和に固溶した侵入型元素B, Nによる上記ひずみの構造緩和について述べる。1.3ではNb/Mo積層膜で見られるひずみについて述べる。

スパッタ膜は、その成長速度が分子線エピタキシ法に比べて一桁大きい。したがって、原子が自分の平衡原子位置を見付ける前に、次から次へと原子が堆積することになる。この結果スパッタ法では非晶質膜や過飽和固溶体が作製されやすい。この特徴を生かしてCr-BN非晶質膜（以下非晶質はアモルファスのaをもって表わすことにする。したがって前述の膜はaCr-BNと表わされる。）とaCr-BN/aMo-BN積層膜を作製した。これらの膜の超電導特性について述べる（1.4）。

## 1.2 Mo-BN<sub>x</sub>膜面内ひずみと侵入型原子BとN

Moを含むIVB族の体心立方格子型金属は侵入型原子の固溶度が極めて小さい。したがって、X線回折などの手法によって、侵入型原子の挙動を調べるのは困難である。本研究では高周波スパッタ法によって結晶性Mo-BN<sub>x</sub>膜（ $x < 10a/o$ ）を作製した。このようにして作製された膜面内には圧縮応力<sup>1)</sup>がたくわえられており、この応力は過飽和に固溶した侵入型原子B, N（BとNとを区別しないで、侵入型原子の全濃度を $x a/o$ とする）の誘起するひずみと相互作用する。この相互作用を多結晶X線回折パターンのシフトと関連づけ、相互作用の大きさが結晶方位に大きく依存することを明らかにする。

高周波スパッタ装置としてはアネルバSPF-210Hを使用した。ターゲットとしては直径100mm、厚さ3mmのMo板の上にBNの板状焼結体を小さくきざんだチップ（ $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ ）を一樣に置いた複合ターゲットを用いた。このターゲット上でBNチップの占める面積比 $x$ は作製されたMo-BN<sub>x</sub>膜の濃度 $x$ にほぼ等しいことが経験上わかった（図1）。実線は幾何学的に求めた面積比、 $\text{BN}/(\text{Mo} + \text{BN})$ を示す。計算値と実験値とはよい一致を示す。以下この面積比 $x\%$ をもって、Mo-BN膜中のBとNの総濃度に代える。

下地 $s$ としてはMo板（厚さ0.3-0.5mm）を使用した。下地から得られるX線回折パターンは蒸着膜に比べて下地の厚さがきわめて大きいいため無ひずみ状態での回折位置 $2\theta$ を与えることになる。図2にMo-BN<sub>5.8</sub>のX線回折パターンを示す。回折ピークに

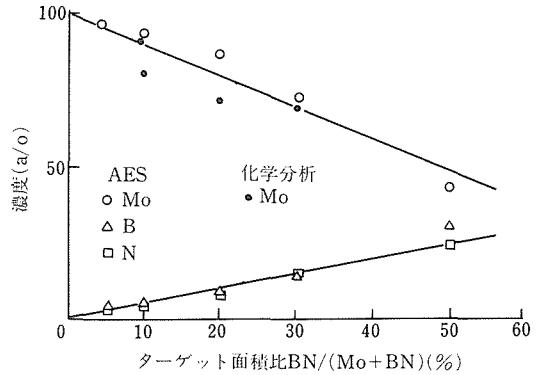


図1 Mo-BN<sub>x</sub>膜の(B+N)濃度とターゲットの面積比BN/(Mo+BN)との関係。Mo濃度についても同様にプロットされている。

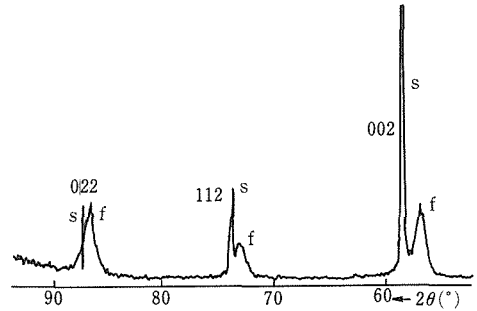
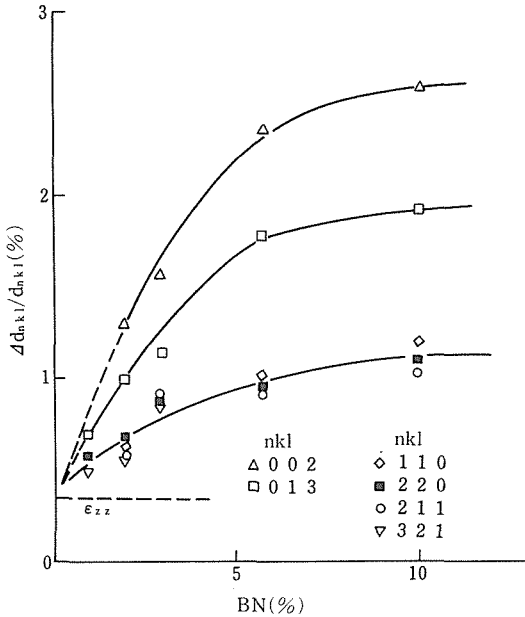
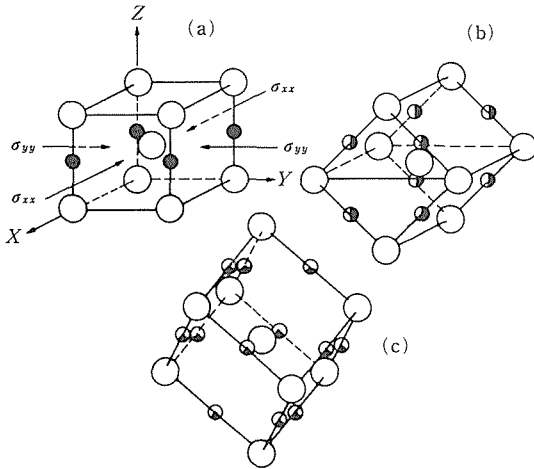


図2 Mo下地上にスパッタ蒸着したMo-BN<sub>5.8</sub>膜のX線回折パターン（CuK $\alpha$ ）。sは下地、fは膜からの回折パターン。

記入してあるs, fはそれぞれ下地と膜から得られる回折パターンを示す。どの回折パターンを見ても、ピーク位置fはsより低角側にずれている。これは膜面に垂直方向の原子間距離 $d_{hkl}$ が下地に比べて増加していることを示している。この増加が膜面内の様な圧縮応力によるものなら、回折角 $\theta$ の増加にともなって、ピーク位置s, f間のずれは大きくなるはずであるが、図2の実験事実とはこれと異なる。ひずみの大きさは結晶粒の方位(hkl)に依存していることを示している。

これをもう少し詳しくみるため $\Delta d_{hkl}/d_{hkl}$ のBN濃度依存性を求めた（図3）。どの(hkl)面に対応した曲線も $x \rightarrow 0$ では共通のひずみ $\epsilon_{zz} = 0.35\%$ となる。この $\epsilon_{zz}$ からのずれが侵入型原子B, Nによる格子緩和に対することになる。(002)面が一番顕著で、次に(013)面、残りは余り方位に依存しない。

この方位依存性は体心立方格子金属で侵入型原子が8面体位置を占めることと関連づけることができる（図4参照）。002結晶粒（下地面に平行に{002}面


 図3 Mo-BN<sub>x</sub>膜の相対的原子面間距離  $\Delta d_{hkl}/d_{hkl}$  と  $x$  の関係

 図4 2軸圧縮応力下 ( $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ ) のもとにある体心立方格子の侵入型原子位置。圧縮応力面はそれぞれ (a) 002, (b) 110, (c) 222。●, ○, ◆, はそれぞれ占有確率 1, 1/2, 1/3 を示す。ただし相対値である。

をもつ結晶粒) の場合, 正方晶軸  $[001]$  が下地面と垂直となり, 侵入型原子 B, N は膜面内の圧縮応力の力を借りて, 好んで  $[001]$  軸位置を占める。他の正方晶軸位置  $[100]$  と  $[010]$  は膜面内圧縮応力が不利に働くため, 空席となる。これとは異なり (222) 粒の場合には正方晶軸はすべて等価であり, (002) 粒にみられた方位依存性は全くみられない。(222)

と (002) の間にくるのが (110) 粒である。

次にこの方位依存性が熱処理によりどのように変わるかを見たのが図5である。ひずみがほぼ完全に回復する 1000°C の焼鈍では, Mo-BN<sub>5/8</sub>膜は Mo と Mo<sub>2</sub>B に分解し, N は完全に無くなっている。400°C でみられる  $\Delta d_{002}/d_{002}$  の急激な回復は B や N が拡散を始め, 膜表面に偏析したためと考えられる。この点については 2・2 で改めて述べる。

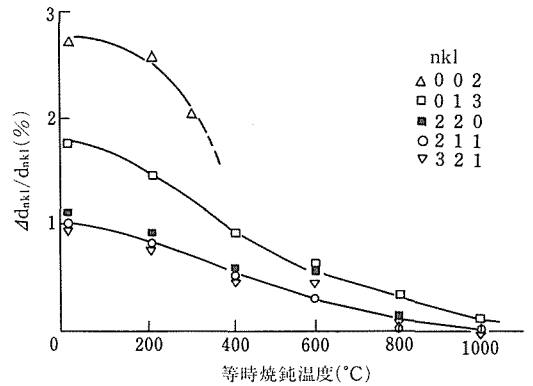


図5 等時 (1 時間) 焼鈍温度と原子面間距離の関係

### 1. 3 Mo/Nb 積層膜

Mo/Mb 積層膜の微細組織を調べる目的で透過電子顕微鏡観察を行った。Mo と Nb 層間の整合ひずみについても触れる。

Mo/Nb 積層膜は Mo と Nb の分割ターゲットを用い, 下地を分割ターゲット上に回転させて作製した。回転の速さにより積層周期を制御した。Mo と Nb の分割部分にはシールド板をたてて Mo と Nb の混合を防いだ。電頭用試料は次のようにして作製した。Mo/Nb 積層膜に下地 (Mo 単結晶) と同一材料を接着し, 砥粒を用いマルチワイアソーで厚さ 120  $\mu\text{m}$  に切断し, 回転ケメット銅板上で 0.3  $\mu\text{m}$  アルミナ懸濁液を用いて片面をまず平滑にした。次に反対側を約 10 度の傾斜で一端が擦り切れるまで研磨し, 最後にイオン研磨を行い, 電頭観察用の試料とした。

写真1に Mo/Nb 積層膜断面の明視野像 (a), 暗視野像 (b), 直径 0.6  $\mu\text{m}$  の領域からくる電子線回折リング (c) を示す。ほぼ平面状に, 周期 20nm で積層されている (写真1 (a))。また単相金属のスパッタ膜でよくみられる柱状晶が形成されている (写真1 (a), (b))。暗視野像から明らかなように, Mo/Nb 積層膜の場合一層おきに異種金属がはさまっているにも

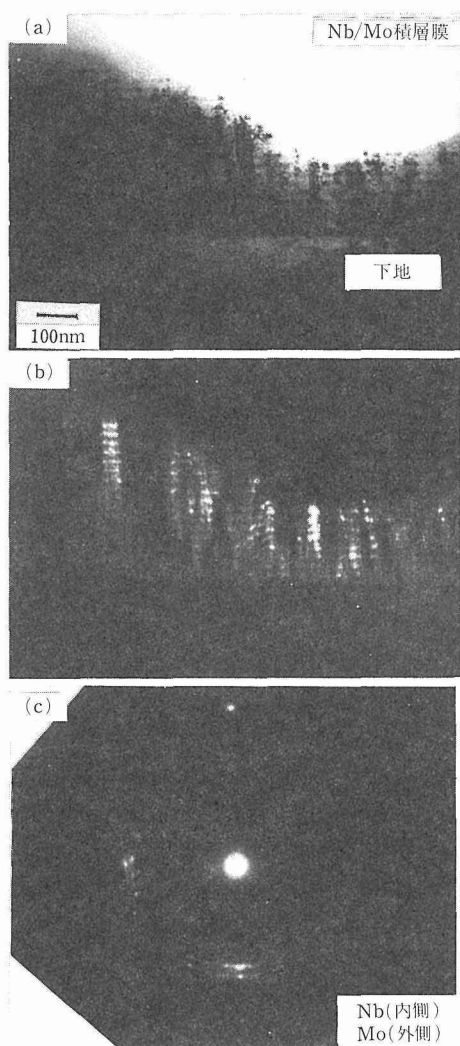


写真1 Nb/Mo 積層膜断面の透過電子顕微鏡写真 ((a) 明視野像と (b) 暗視野像) と電子線回折リング

かわらず、それらを貫いて柱状晶が成長している。したがって、同一柱状晶内では Mo と Nb が同一方位をとっている可能性が大きく、エピタキシャル成長しているものと考えられる。

写真 1 (c) の回折斑点はほぼ円状に分布しているが、110 反射の強度は写真の上下、左右方向に偏っている。したがって、写真の上下方向（すなわち、成長方向）と左右の方向には 110 方向の結晶粒が優先的に成長していることを示している。

また写真 1 (c) の回折斑点の位置を注意深く眺めると、外側の Mo による斑点がほぼ同一円上に並ぶのに対して、内側の Nb による回折斑点は上下方向を中

心の方へ押しつぶしたひずんだ円上にある。これは Nb の格子定数が積層膜に垂直な方向に拡大していることを示している。

以上の現象は 1) 純 Nb の格子定数が 3.3066, 純 Mo が 3.1468 と Nb のほうが 5% 大きいこと, 2) Nb の弾性定数が Mo の 1/3 と小さいこと, 3) Nb と Mo とはエピタキシャル成長していることとを合せ考えると説明できる。まず, 2) と 3) とにより Nb の膜面内の格子定数が圧縮され, その結果ボアソン比の関係で積層面垂直方向に Nb の格子定数が伸びるのである。すなわち, Nb の整合ひずみが弾性的に緩和されていることになる。

#### 1. 4 非晶質 Cr の超電導性

3d の磁性元素 Cr, Mn, Fe, Co, Ni は超電導性を示さない。コルバー・ハモンド則<sup>2)</sup>によれば, 非晶質状態にすると非磁性である 4d, 5d 系列の VIB 族は最高の  $T_c$  を示す。したがって, 非晶質状態の Cr (VIB 族) が超電導を示すか否かは興味深い問題といえる。

非晶質 Cr-BN<sub>x</sub> 合金は 1・2 で述べた Mo-BN<sub>x</sub> と同様の方法で作製した。x>15% では非晶質となることがわかった。15% 以下では体心立方格子の過飽和固溶体を形成した。

図 6 に aCr-BN<sub>18</sub> の電気抵抗対温度曲線を示す。0.8K 以下に急に電気抵抗は減少し, 0.76K で電気抵抗は 0 となる。図 2 に aCr-BN<sub>x</sub> の超電導転移温度  $T_c$  と x の関係を示す。参考のために aMo-BN<sub>x</sub> も合わせて示した。図 7 の x を 0 に外挿した  $T_c$  は Cr の場合 ~2K となる。これが純 Cr の非晶質状態における  $T_c$  と

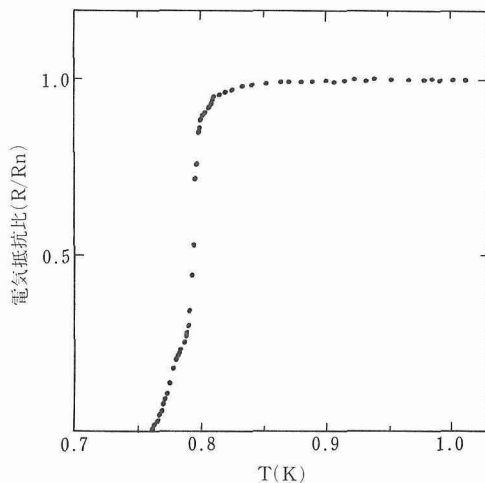


図6 非晶質 Cr-BN<sub>18</sub>合金の電気抵抗 (常電導状態の電気抵抗  $R_n$  で規準化) ・温度曲線



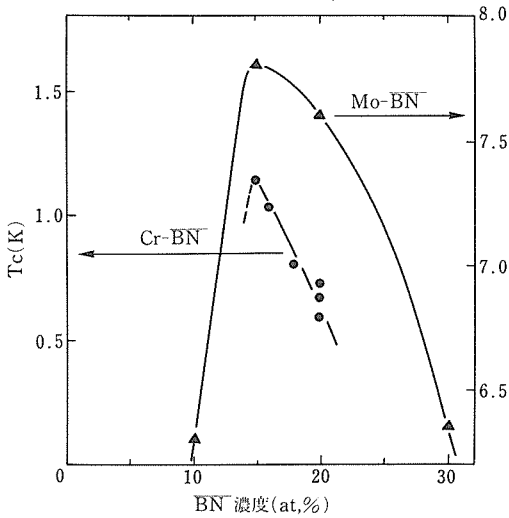


図7 超電導転移温度  $T_c$  と非晶質  $\text{Cr-BN}_x$  合金の (B+N) 濃度の関係。参考として非晶質  $\text{Mo-BN}_x$  も合わせてプロットしてある。BN は (B+N) を示す。

考えられる。同様にして、Mo の場合を求めると  $T_c \sim 8\text{K}$  となる。aCr と Mo の  $T_c$  にみられる差は磁性が関係していて、Cr の磁性が何らかの形で超電導状態を抑制し  $T_c$  を本来の 8K から 2K へ下げていると考えられる。

図8に分割ターゲット・下地回転法(1・2, 1・3参照)で作製した aMo-BN<sub>20</sub>/aCr-BN<sub>20</sub> 積層膜の  $T_c$  と積層周期  $\Lambda$  との関係を示す。積層周期  $\Lambda$  の大きい所では aMo-BN<sub>20</sub> の  $T_c$  を示し、 $\Lambda$  の減少とともに近接効果により  $T_c$  は単調に下った。更に  $\Lambda < 20\text{\AA}$  となる

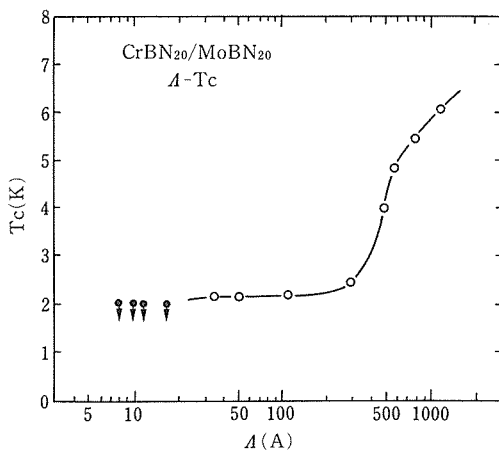


図8 非晶質  $\text{Mo-BN}_{20}$  / 非晶質  $\text{Cr-BN}_{20}$  積層膜の超電導転移温度  $T_c$  と積層周期  $\Lambda$

と Cr と Mo の合金化が道み、 $T_c$  は 2K 以下となった。

### 1. 5 小 括

スパッタは物質の結合エネルギーに比べて高エネルギープロセスであり、気相状態から固相状態への急冷プロセスでもある。体心立方格子過飽和固溶体  $\text{Mo-BN}_x$  合金ではスパッタひずみが侵入型原子 B, N の優先配列によって緩和されることを明らかにし、熱処理により BN の表面偏析、 $\text{Mo}_2\text{B}$  の析出へと更に緩和の進むことを示した。

Mo/Nb 積層膜では積層膜断面の透過電顕観察を行い、膜面内整合ひずみがボアソン比により膜面垂直方向に緩和されていることを示した。

Cr は 3d 磁性金属にもかかわらず、非晶質状態になると超電導性を示し、 $T_c \sim 2\text{K}$  と推定された。

## 2 表面偏析現象と応用

### 2. 1 序

ステンレス鋼 SUS304 に N, B, Ce を添加した合金では熱処理により表面に BN が析出する。この現象は“自己修復機能”と名付けられて昭和 57 年度-59 年度の本所特別研究で研究された<sup>3)</sup>。しかし試料を溶解法で作製する関係上、B や N の濃度は限られたものであった。例えば、B は 0.01w/o, N は 0.2w/o の程度である。他方、昭和 57 年から 58 年にかけて、創造科学技術“増本プロジェクト”に参加した小川らは Fe や Mo のスパッタ膜に B や N を過飽和に固溶させたり、非晶質化させたりすることに成功した<sup>4)</sup>。したがって、このような過飽和固溶体あるいは非晶質から出発すれば BN 膜を表面に一様に偏析させることは容易であると推察された。

2・2 では  $\text{Mo-BN}_x$  スパッタ膜から表面に BN 膜の偏析する過程について述べる。2・3 では  $\text{Mo-BN}_x$  膜の上に Ti を蒸着し、TiN 膜を形成する方法について述べる。

### 2. 2 $\text{Mo-BN}_x$ 膜と h-BN の表面偏析

過飽和に固溶した侵入型原子 B, N が、熱処理とともにどのように平衡状態に近づいていくかは興味深い研究課題である。本研究では 1・2 で述べた高周波スパッタ法で  $\text{MoBN}_x$  試料を作製した。下地として Mo 板 ( $10 \times 10\text{mm}^2$ ) を用いた。X 線回折により  $x < 10\%$  では結晶、 $x > 20\%$  では非晶質、 $x = 15\%$  では結晶質、非晶質の両方が認められた。Mo に対する侵入型原子 B, N の固溶度は極めて小さいので、今回の試料はすべて過飽和に B, N 原子を含んだ状態にある。これを真空中で熱処理するとまず表面に h-BN が偏析し、次

いで N は真空中に脱離して B は  $\text{Mo}_2\text{B}$  となった。  
h-BN 偏析過程を中心に研究結果を述べる。

表面偏析過程は“その場”オージェ電子分光 (AES) を用いて行った<sup>5)</sup>。Mo 下地の上にスパッタ蒸着された  $\text{MoBN}_x$  は AES 装置内で等時焼鈍 (各 1 時間) を行った (最高加熱温度は  $1000^\circ\text{C}$ )。加熱は試料裏側の Mo 板に電子ビームをあてることによって行った。真空度は  $1 \times 10^{-6}\text{Pa}$  であった。温度の測定には Pt-PtRh 熱電対を用いた。B と N の組成は AES 信号のピーク高さから求めた。表面偏析した B と N が実際に h-BN を形成しているか否かは組成のほか AES のスペクトル形状も判断の材料とした。

h-BN 膜の形成速度は  $\text{Mo-BN}_x$  ( $x=10, 20, 30, 40\%$ ) について測定した。焼鈍は  $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$  まで排気された石英管チューブ内で行った。焼鈍温度は  $750, 850, 950^\circ\text{C}$ 、焼鈍時間は各 1 時間であった。h-BN の深さ方向プロファイルは AES 測定と Ar イオンエッチングを併用することによって求めた。

図 9 に  $\text{Mo-BN}_{30}$  の表面偏析過程を示す。図に示されている各温度で 1 時間の等時焼鈍を行っている。N は  $400^\circ\text{C}$  以下でも表面へ偏析し始める。スペクトル形状から判断して、この段階での N は Mo 窒化物となっている。400 と  $500^\circ\text{C}$  の間で N の表面偏析は急速に進み、N は Mo 窒化物から h-BN へと変わる。これに対して B の表面偏析は N に比べて約  $50^\circ\text{C}$  遅れて始まる。 $700^\circ\text{C}$  では h-BN の表面偏析は試料表面を完全に覆い、Mo の AES 信号は消失する。h-BN の厚さは  $30\text{\AA}$  以上に達する。このようにして表面偏析した h-BN は  $1000^\circ\text{C}$  まで安定に存在した。

図 9 で最高温度  $1000^\circ\text{C}$  の等時焼鈍を終えた試料について、深さ方向プロファイルをとったものが図 10 である。この図より h-BN の厚さは  $800\text{\AA}$  に達するこ

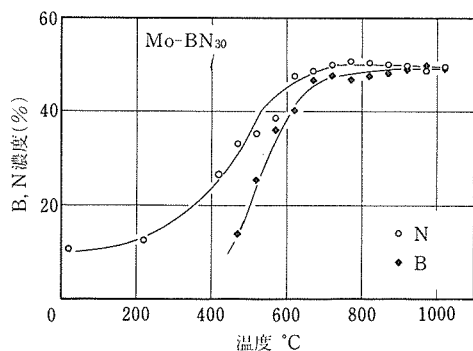


図9 非晶質  $\text{Mo-BN}_{30}$  合金の等時 (1h) 焼鈍と表面偏析過程

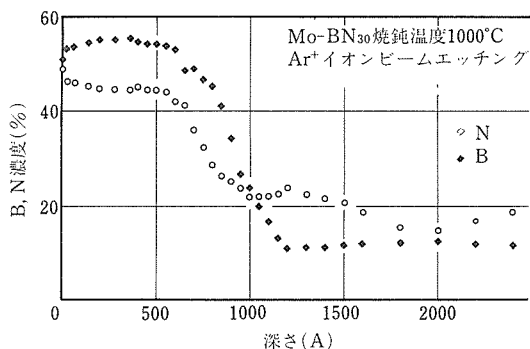


図10 図 10 の試料の深さ方向濃度プロファイル。表面に h-BN が形成されている。

とがわかる。h-BN 層の下にある  $\text{Mo-BN}_{30}$  膜の B, N 組成は 10% の程度である。 $1000^\circ\text{C}$  の熱鈍では本来脱離するはずの N (図 12 参照) がかなり残っているのは注目に値する。これは表面偏析した h-BN が表面を一様に覆い、N の真空中への放出を妨げているためであろう。

$750, 850, 950^\circ\text{C}$  の各温度で 1 時間焼鈍したときの h-BN 膜の厚さを図 11 に示す。h-BN 膜の成長速度は  $x=15\%$  を境にして 2 つの領域に分けられる。これは  $x < 15\%$  で  $\text{Mo-BN}_x$  膜が結晶、 $x > 15\%$  で非晶質

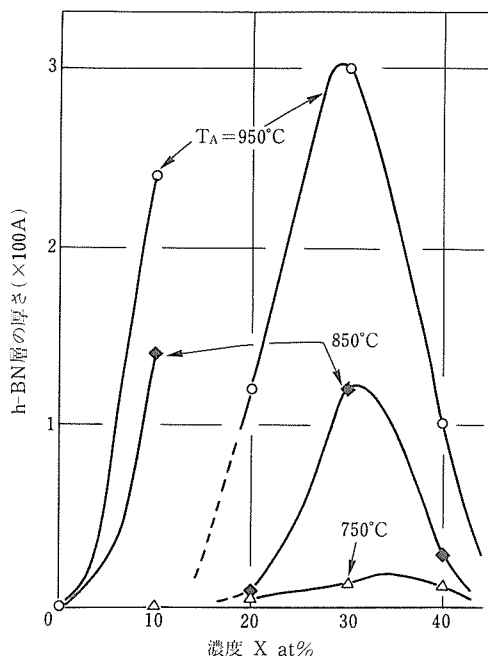


図11  $\text{Mo-BN}_x$  の等時 (1h) 焼鈍。焼鈍温度  $T_A=850, 950^\circ\text{C}$  の場合、h-BN 層の厚さは  $x=15\%$  で不連続になっている。

であることと符合する。焼鈍温度  $T_A = 850^\circ\text{C}$  と  $950^\circ\text{C}$  の場合、明らかに結晶質のほうが表面偏析は起こしやすい。これは B, N が体心立方格子の八面体位置に居るときのほうが非晶質の場合に比べてひずみが大きいためである。非晶質状態に限ると  $\text{Mo-BN}_x$  は  $x = 30\%$  のとき、表面偏析は最も効率よく生じる。

図 12 は h-BN 層を除いた  $\text{Mo-BN}_x$  基層の N 量を示す。N 残存比は次のようにして定義される。熱処理前の  $\text{Mo-BN}_x$  中の N 量を  $C_0$  ( $=x/2$ )、熱処理後のを  $C$  とすると、N 残存比は  $C/C_0$  で与えられる。 $x = 30$ ,  $40\%$  では N 残存比が高温になっても余り変化しないのは試料の表面一様に h-BN 層が比較的初期に形成され、N の離脱を防いでいるものと考えられる。しかし、 $x = 40\%$  では  $900^\circ\text{C}$  近くで、急激に N の離脱が進む。これに対して、 $x = 30\%$  では  $950^\circ\text{C}$  でも N の離脱は進まない。 $x = 10$ ,  $20\%$  では  $650^\circ\text{C}$  以下で N の離脱が急速に進み、 $650^\circ\text{C}$  以上では緩慢となる。特に  $x = 20\%$  では  $650^\circ\text{C}$  以下で  $70\%$  の N が失われる。 $\text{Mo-BN}_{20}$  の場合、X 線回折によれば  $650^\circ\text{C}$  で結晶化が進んでいる。h-BN 層の形成が表面を一様に覆う前に結晶化が進み、 $\text{Mo-BN}_{20}$  膜から N が離脱するものと考えられる。 $x = 10$  と  $20\%$  で N 残存量のレベルに差があるのは、h-BN 層の厚さ方向成長速度は結晶質のほうが非晶質に比べて大きいためである (図 11 参照)。

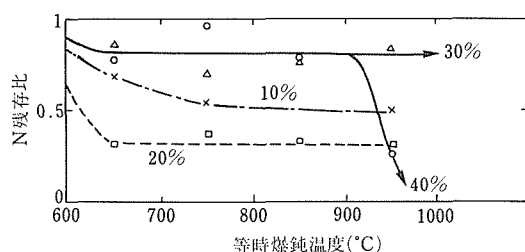


図12 表面偏析層を取り除いた後の  $\text{Mo-BN}_x$  基層に含まれている N 量。曲線に付されている数字は  $\text{Mo-BN}_x$  の  $x$  (%)。

### 2. 3 TiN 膜の新作製法

$\text{Mo-BN}_x$  膜を加熱するとまず表面に N が偏析し、次いで B が表面に到達して、h-BN 層を形成することを 2・2 で述べた。いま  $\text{Mo-BN}_x$  膜の上に N との親和力の大きい Ti を蒸着し、 $\text{Ti/Mo-BN}_x$  複合膜を加熱すれば表面に TiN 膜が低温で合成できるだろうか。次にそれが可能であることを示す。

Mo 下地の上に  $\text{Mo-BN}_{30}$  を約  $1.2\ \mu\text{m}$  スパッタ蒸着

し、更に Ti を  $160\text{nm}$  その上に蒸着する。このようにして作製された  $\text{Ti/Mo-BN}_{30}$  複合膜を真空中で  $850^\circ\text{C}$  30 分焼鈍した。焼鈍後試料は目にもあざやかな黄金色となった。

図 13 に熱処理後の上記複合膜についてとった、深さ方向 AES プロファイルを示す。 $387\text{eV}$  の信号は Ti と N の重なったもので、それと  $418\text{eV}$  の Ti のみの信号の強度比とから  $x = 0.6 - 0.9$  の  $\text{TiN}_x$  膜が表面に形成されたことがわかる。スパッタ時間 100 分はおよそ  $\text{TiN}_{80\text{nm}}$  に相当する。

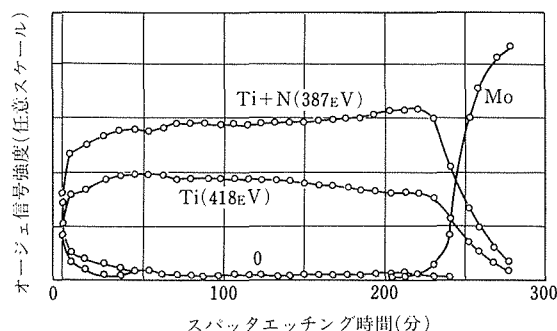


図13  $\text{Ti/Mo-BN}_{30}$  複合膜の熱処理 ( $850^\circ\text{C}$  30 分) 後の深さ方向濃度プロファイル。 $387\text{eV}$ ,  $418\text{eV}$  はオーグ電子のエネルギー。

### 2. 4 小 括

スパッタ法は 1・1 で述べたように非平衡相を作製するのに極めて適した方法である。通常の方法では困難な系でも、過飽和固溶体、非晶質固溶体と容易に作製することができる。このようにして作製された非平衡相を加熱すると最終的な平衡相に到達する前に、各種の中間状態を経ることが多い。表面偏析現象やガス原子の場合には真空中への離脱が観察される。スパッタ膜の場合、非平衡の度合は他の方法に比べて格段に大きく、それだけに表面偏析現象やガス原子の離脱も格段に顕著となる。

物質系としては  $\text{Mo-BN}_x$  を採用した。熱処理により  $\text{Mo-BN}_x$  膜表面に h-BN 層の表面偏析することがわかった。中でも  $\text{Mo-BN}_{30}$  の場合、表面は h-BN 膜で一様に覆われ、 $1000^\circ\text{C}$  まで安定に存在することがわかった。

また  $\text{Mo-BN}_x$  の上に Ti を蒸着し、熱処理すると過飽和の N が Ti と反応し、比較的低温 ( $850^\circ\text{C}$ ) で TiN 膜の形成されることがわかった。

## 3 結 言

スパッタ法, 特に高周波スパッタ法は金属, 半導体, 絶縁体のいずれにも応用可能である。中でもセラミックスをターゲットとして使用すると O, N などのガス原子も金属中へ容易に取込むことができ, 取扱える物質系の範囲は大巾に拡大される。

非平衡相, 中間状態相, スパッタひずみなどの利用により, 興味深い新物質が合成できることを, Mo-BN<sub>x</sub>, Cr-BN<sub>x</sub>, TiN を例にとって示した。

機能性スパッタ膜の将来は極めて多様性と可能性に富んでいると結論される。

## 参 考 文 献

- 1) Ogawa, K., Ohkoshi, T., Takeuchi, T., Mizoguchi, T. and Masumoto, T.: Jpn. J. Appl. Phys., **25** (1986), 695.
- 2) Collver, M. M. and Hammond, R. H.: Phys. Rev. Lett., **30** (1973), 92.
- 3) 吉原一紘ほか: 金属材料技術研究所研究報告集, **8** (1987), 1.
- 4) 唐門秀明, 小川恵一: 日本特許, 出願番号 59007319, 窒素を含む非晶質合金.
- 5) Yoshihara, K., Kurahashi, M. and Nii, K.: Trans. of the Japan Institute of Metals, **21** (1980), 425.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Mo-BN 系スパッタ膜からの窒素の離脱, 中村恵吉, 羽多野毅, 小川恵一, 日本金属学会, 60. 10.
- 2) スパッタ膜 Mo 中の侵入型原子と内部応力の関係, 中村恵吉, 羽多野毅, 松本武彦, 小川恵一, 日本金属学会, 60. 10.
- 3) 非晶質 Cr-BN 膜の超伝導, 青木晴善, 浅田雄司, 羽多野毅, 中村恵吉, 小川恵一, 牧野好美, 日本物理学会, 61. 4.
- 4) Mo/Mo(BN)<sub>x</sub> 人工格子の超伝導, 羽多野毅, 浅田雄司, 中村恵吉, 小川恵一, 日本金属学会, 61. 10.
- 5) 非晶質 Cr 合金の構造と超伝導特性, 青木晴善, 小川恵一, 牧野好美, 日本金属学会シンポジウム “非平衡相を利用した新しい合金相の形成”.
- 6) Nb/Mo 積層スパッタ膜の断面観察, 池田省三, 中村恵吉, 小川恵一, 日本金属学会, 62. 4.
- 7) 非晶質 Cr 合金の構造と超伝導特性, 青木晴善, 浅田雄司, 池田省三, 中村恵吉, 羽多野毅, 小川恵一, 牧野好美, 日本物理学会, 62. 4.

(誌上)

- 1) Anisotropic Lattice Strain and Grain Orientation of the Mo-BN Sputtered Films, Nakamura, K., Ogawa, K., Hatano, T. and Matsumoto, T., Acta Met., **34** (1986), 2171.
- 2) Superconductivity in Amorphous Cr Films, Aoki, H., Asada, Y., Hatano, T., Nakamura, K. and Ogawa, K., Solid State Comm., **60** (1986), 735.
- 3) アモルファスの加熱で金色 TiN を表面偏析させる, 中村恵吉, バウンダリー, **2** (1986), No2, p45.
- 4) Surface Segregation of h-BN on Mo(BN)<sub>x</sub> Films, Hatano, T. et al., (to be published).

# 偏晶型合金材料の製造に関する研究

経常研究

機能材料研究部

大森 悟郎<sup>\*1</sup>, 中野 理<sup>\*1</sup>, 池田省三<sup>\*2</sup>,

菅 広雄<sup>\*1</sup>, 佐久間信夫<sup>\*1</sup>, 本間一広<sup>\*3</sup>

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

比重差, 融点差が大きく, 相互にほとんど固溶限をもたない元素で構成される偏晶型の合金系は, 通常の溶解法では均質な鑄塊は得られない。こういった合金系に属するものとして, Al-Pb, Al-Bi, Al-In, Ni-Ag 系等があげられる。それら合金系について, 均質な鑄塊が得られるならば, 電子機器材, 超電導材, 軸受材, 制振材等, その機能特性の活用が期待できる。このような観点から, 本研究では, それら合金系の均質鑄塊の製造を目的とし, その手法として, 状態図に基づく高温の均一液相状態からの急速凝固を試み, 基礎的情報を得ることにした。

本実験においては, Al-Pb 系合金を用いることにし, Pb 量 30mass% までの合金を準備した。それらの原料は, Ar ガス雰囲気のもとで高周波誘導溶解炉によって均一液相状態まで加熱し, その溶湯を水冷式金型(幅 90, 高さ 80 そして厚さが 5, 10, 15, 20mm の鑄塊が得られる)に急速に鑄込むことにより急速凝固を行うようにした。本方法による Al 基地中への Pb の分散の状態は, 均一液相状態から 2 液相分離域にかけての冷却速度に依存すると思われる。そこで, 鑄込み条件を揃え, 2 液相分離域における冷却速度を求め, 組織観察の結果と併せて検討した。

本実験により得た miscibility gap 温度(2 液相分離開始温度)は, 状態図の Pb 5mass% で 1100K, Pb 30mass% で 1470K に対し, 5mm 厚さ鑄塊において, 前者で 950K, 後者が 1050K と低く, 偏晶温度も状態図の 931K に対し, 750K と低くなる。冷却速度は 10mm 厚さ鑄塊において, Pb 5mass% の場合, 2 液相分離域で  $3.0 \times 10^2 \text{K/s}$  そして Pb 20mass% で  $2.1 \times 10^2 \text{K/s}$  と求まり, Pb 量の増加に伴って遅くなる。組織は, この 2 液相分離域の冷却速度が速い場合には, Al 基地中に分散する Pb 粒子は微細, 均質であるが, それが遅くなるにつれて Pb 粒子は粗大化すると同時に分布は粗となり, やがて, 重質の Pb の沈降が優先し, 上下 2 相に分離してしまう。更に得られた合金の冷却速度が速い場合には, Al 基地中への Pb の固溶を示唆する結果を得た。

## 1 緒 言

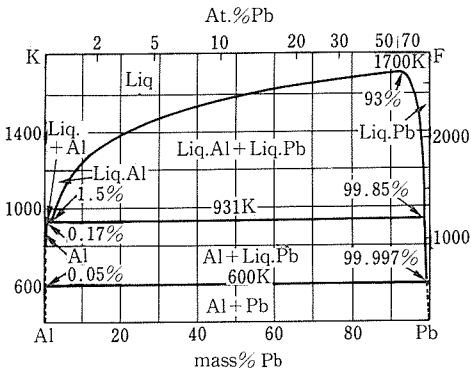
Al-Pb 系合金は, その状態図を図 1<sup>1)</sup>に示したが, 偏晶型の合金であり, 偏晶点を 1.5mass% Pb, 931K にもち, 過偏晶側に高温ならびに広い濃度範囲にわたって 2 液相分離域をもつ。更に, Al と Pb は相互にほとんど固溶限をもたず, 比重差も Al の

2.7 に比較し, Pb は 11.3 と大きい。こういった合金系は, 通常の溶解法では Al 溶湯中で重質の Pb の沈降が優先し, 均質な鑄塊は得られない。近年このような難均質性合金の研究が広くとりあげられて行われるようになったが<sup>2)~9)</sup>, なお開発途上にあり, 多くの課題が残されている。ところで, 偏晶型合金である Al-Pb, Al-Bi, Al-In, Ni-Ag 系等, これら合金の均質鑄塊が得られるならば, 超電導材, 軸受材, 制振材, 電子機器材等, その機能特性の活用が期待できる。こういった観点から, 本研究では, 組織の均質化が困難

<sup>\*1</sup>現在:組織制御研究部

<sup>\*2</sup>現在:表面界面制御研究部

<sup>\*3</sup>現在:計測解析研究部

図1 Al-Pb系平衡状態図<sup>1)</sup>

な Al-Pb 系合金をとりあげ、状態図に基づく均一液相状態からの急速凝固を試み、溶解法による鋳塊製造のための基礎的データを得ることにした。

## 2 実験方法

原料として純度 99.99mass% 以上の Al と 99.9mass% 以上の Pb を用い、Pb 量 5, 10, 15, 20 及び 30mass% の Al-Pb 系合金が得られるよう秤取した。溶解は高周波誘導溶解炉を用い、まず、アルミナ坩堝中に細片状にした Al を挿入して Ar ガス雰囲気中で溶かし、更に所定量の Pb を添加した後、状態図に基づく miscibility gap 温度以上の 1623K に加熱し、約 5min 保持して行った。铸造は炉内に設置した水冷式金型（幅：90、高さ：80、厚さ：5, 10, 15, 20mm の鋳塊が得られる）に素早く鋳込むようにして行った。冷却曲線は鋳型を通して直接湯湯に接するように R 熱電対を挿入し、トランジェントコンバータ（サンプリングタイム：5 $\mu$ s～25ms、メモリー：最大 4000 ワード）を通して求め、均一液相域、2 液相分離域、固液共存域の各領域の平均の冷却速度を求めた。測定箇所は鋳物正面の底部、中部、上部及び側面中間部より鋳物中心に向かって、その中間部とした。

得られた鋳物については、組織を光顕、走査型電顕（SEM）によって観察し、状態分析は EPMA により行い、機械的性質は引張試験を行うことにより求めた。

## 3 実験結果及び考察

### 3.1 急速冷却過程

本実験方法による溶湯から凝固にかけての冷却曲線から求めた miscibility gap 温度及び偏晶温度を図 2 に、状態図と併記して示した。miscibility gap 温度は Pb 濃度が増すに伴い若干高くなる傾向を示すが、平衡状

態図のそれと比較した場合の過冷度は Pb 濃度が高いほど大きい。偏晶温度も低く過冷の現象が認められる。

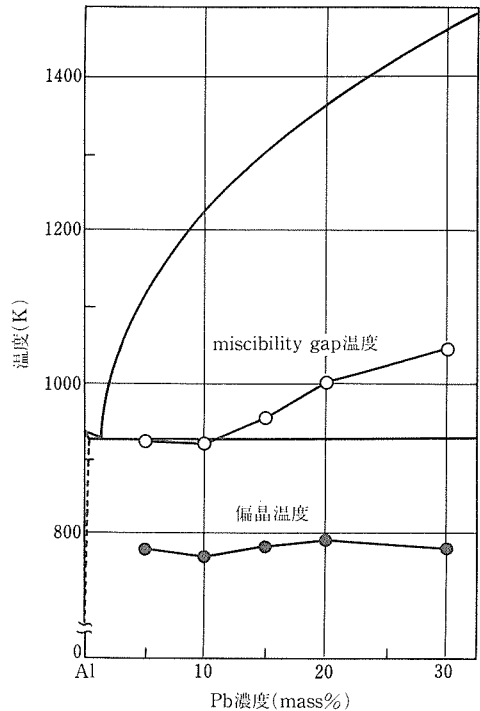


図2 急速凝固 Al-Pb 系合金、10mm 厚さ鋳塊製造の場合の miscibility gap 温度、偏晶温度と平衡状態図との対比

2 液相分離域における冷却速度を、Al-10mass% Pb 合金を例にとって示すと、鋳塊厚さ 5, 10 及び 20mm において、それぞれ  $3.7 \times 10^2$ ,  $2.7 \times 10^2$  及び  $1.3 \times 10^2$  K/s となり、冷却速度は鋳塊厚さが増すにつれて遅くなる。また、鋳塊厚さ 10mm について、Pb 量を 5, 10 及び 20mass% とした場合、冷却速度はそれぞれ、 $3.0 \times 10^2$ ,  $2.7 \times 10^2$  及び  $2.0 \times 10^2$  K/s となり、Pb 量が増すにつれて遅くなる。これより、Pb 量が増すにつれて冷却速度が遅くなる現象を、Al 及び Pb の諸物性値<sup>10)</sup>から検討し、Al 及び Pb の熱伝導率が強く影響していると考えているが、更に詳細に検討したい。

### 3.2 組織変化

急速凝固した Al-10mass% Pb 合金の鋳塊厚さ 5, 10 及び 20mm のものについて、走査型電顕による組織観察の結果を 1 例として写真 1 に示した。これより、基地は Al 富相 ( $L_1$  相) であり、球状を呈して分散しているのは Pb 富相 ( $L_2$  相) である。写真 1 (a)

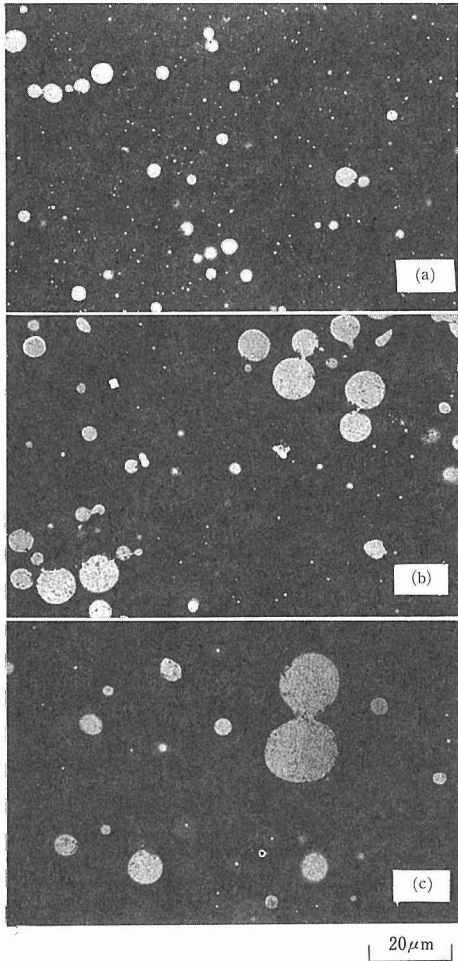


写真1 均一液相状態から急速凝固した Al-10mass%Pb 合金の鋳塊厚さ5mm (a), 10mm (b), 20mm (c) のSEM組織

は5mm厚さ鋳塊の中央部の組織であり、 $L_1$ 相基地中に球状の $L_2$ 相が微細かつほぼ均質に分布しているのがわかる。1 (b) は10mm厚さの鋳塊の組織であり、 $L_2$ 相の粒子は1 (a) のそれに比較して粗大化したものもあり、大きさも不揃いで分布も不均質となっている。1 (c) は20mm厚さの鋳塊のもので、 $L_1$ 相中の $L_2$ 相粒子の大きさならびに分布の状態は1 (b) のそれに比較して更に不均質となっている。

本実験での鑄造条件において、Al-30mass%Pb合金の厚さ20mmの鋳塊には、 $L_2$ 相が一部重力偏析しているのが認められた。

急速凝固した Al-Pb 系合金の組織観察より、鋳型壁面に近い周縁部において、 $L_2$ 相粒子の分布は中心部のそれに比較して密であり、微細であることを確認

している。本系合金の $L_1$ 相中への $L_2$ 相粒子の分散に関し、均一液相状態からの冷却に伴う相変化の過程を検討して見る。まず、miscibility gap 温度に達したところで、均一液相 ( $L$  相) から $L_2$ 相の核が生成する。同時に $L$ 相は組成変化 (Pb 濃度の低下) することになり、 $L_1$ 相となる。更に温度の降下にとまって $L_1$ 相のPb濃度は低下し、一方の $L_2$ 相はPbを拡散によって吸収し成長する。更にオストワルド成長<sup>11)~13)</sup>、ストークスマイグレーションによる成長<sup>8), 14)~15)</sup>などにより $L_2$ 相粒子として粗大化していくものと考えられる。そして偏晶点以下において、 $L_1$ 相は固化すると同時に液状の $L_2$ 相をその中に閉じ込めることになり、共晶点以下の温度では $L_1$ 相、 $L_2$ 相いずれも固体となる。したがって、Al 富相 ( $L_1$ 相) 基地中にPb 富相 ( $L_2$ 相) 粒子を微細かつ均質に分散させるためには、2 液相分離域における冷却速度を速め、Pb 粒子の粗大化ならびに重質であるその沈降を阻止するようにすることが肝要であることを示唆した。

### 3. 3 機械的性質

図3は急速凝固 Al-Pb 系合金の鋳塊厚さ10mmのものについての引張性質を示したものである。試料は鋳塊の中央部を鋳込み方向に垂直な面を板面として、厚さ約1mmに、高速度カッターで切り出し、それより引張試験片として、平行部20mm、標点距離15mm、

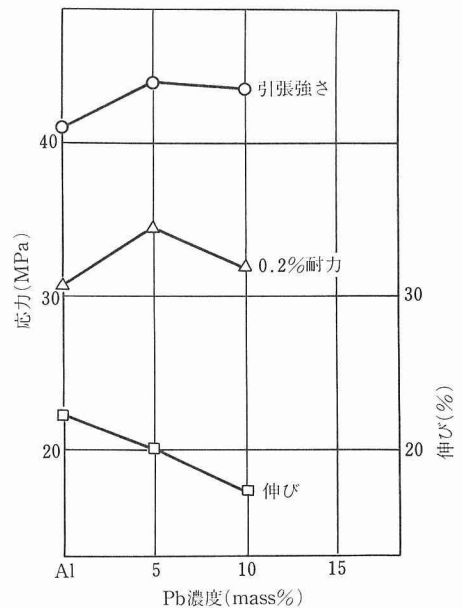


図3 急速凝固 Al-Pb 系合金、10mm 厚さ鋳塊の室温における引張性質

幅5mmに機械加工仕上げした。引張試験はインストロン型の試験機を用い、室温でひずみ速度  $5.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  で試験した。図3より、引張強さ、0.2%耐力はPb濃度5mass%で最大となり、それよりPb濃度が増すと低下する傾向を示した。伸びはPb濃度の増加に伴って単純に低下するようである。

図4は、Al-5mass%Pb合金の応力-ひずみ曲線を1例として示したものであるが、この合金系にはセレーションが認められた。こういった現象を通し、本実験の鑄造条件において得られた鑄塊には、Al基地中へのPbの強制固溶があることを示唆したものと受けとめている。つまり、引張強さが最大を示す最適Pb濃度があることは固溶体硬化によるもの、そしてセレーションの出現は転位とPb原子との弾性的相互作用が働いた結果に基づくと思われることなどである。しかし、この点に関しては、更に詳細な検討を要するところである。なお、引張強さが最大に達した後、Pb濃度の増加にともなって低下するのは、硬化に寄与する基地の有効断面積が軟質のPb粒子 ( $L_2$ 相) の出現によって低下したのに相応したものと考えられる。

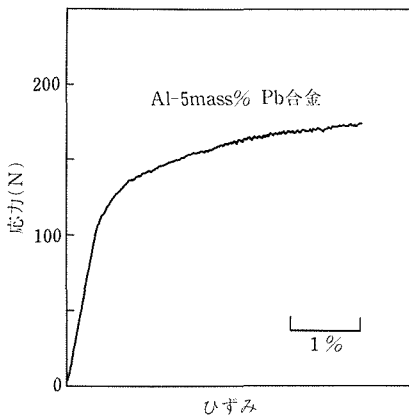


図4 急速凝固 Al-5mass%Pb合金、10mm厚さ鑄塊中央部より採取した板状試験片による室温における応力-ひずみ曲線

#### 4 結 言

偏晶型合金材料の製造法として、状態図に基づく高温の均一液相状態からの急速凝固を試み、組織の均質な鑄塊製造のための基礎的データを得るための実験を行い、次に示す結果を得た。

(1) 偏晶型合金としてAl-Pb系合金をとりあげ、状態図に基づく均一液相状態から水冷式金型(幅90、

高さ80そして厚さ5, 10, 15, 20mmの鑄塊が得られる)に素早く鑄込むことにより、Al基地中に球状のPb粒子が分散した鑄塊を得ることができた。このAl基地中へのPb粒子の分散の状態は2液相分離域における冷却速度に極めて敏感に影響されることがわかった。冷却速度が遅くなると、均一液相(L相)から分離したPb富相( $L_2$ 相)が成長し、やがて重質のPb富相( $L_2$ 相)が沈降する。こういった現象を阻止し、Al基地中にPb粒子を分散させた状態で固化させるためには、2液相分離域での冷却速度を、 $\sim 10^2 \text{K/s}$ 以上で行うことが必要であると推察される結果を得た。

(2) 高温の均一液相状態から同一条件で鑄造した場合、2液相分離域における冷却速度はPb濃度に影響され、Pb濃度が高い合金では冷却速度が遅くなる。また、同一組成の合金においては、質量が増すと冷却速度は遅くなる。

(3) 急速凝固Al-Pb合金の引張性質を、室温で求め、引張強さ、0.2%耐力が最大を示す最適Pb濃度範囲があることがわかった。また、Pb濃度がそれよりも増すと強さは低下する。本実験の条件において、その最適Pb濃度範囲は $\sim 5 \text{mass\%}$ であった。なお、伸びはPb濃度の増加にともなって単純な減少を示した。

(4) 応力-ひずみ曲線にはセレーションが認められた。このセレーションは、高強度の合金ほど顕著に現れた。組織観察の結果と併せ、急速凝固により、Al基地中へPbが強制固溶することを示唆したものと考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) Mondolfo, L. F.: "Aluminum Alloys, Structure and Properties" Butterworths, (1976).
- 2) Ang, C. Y. and Lacy, L. L.: NASA Document, TMX 58173 (1976).
- 3) Löhberg, K., Dietl, V. and Ahlborn, H.: NASA Technical Memorandum 78125 (1977).
- 4) Mackay, M. L., Cawley, L. J. and Kingsbway, G. R.: Automotive engineering, **113** (1976), 1.
- 5) Gells, S. H. and Markworth, A. J.: AIAA Journal, **16** (1978), No.5.
- 6) Carlberg, T. and Fredriksson, H.: Met. Trans., **11A** (1980), 1665.
- 7) 池田徹之, 西 成基, : 日本金属学会誌, **46** (1982), 645.
- 8) 神尾彰彦, 手塚裕康, 能井真次, 高橋恒夫, : 軽金属, **33** (1983), 179.
- 9) Schafer, C. F. et al: AIAA Journal, **16** (1978), 425.
- 10) 日本金属学会編: "金属データブック" 丸善, (1984).
- 11) Lifshitz, I. M. and Slyozov, V. V.: J. Exp. Theor. Physik., **35**



- (1958), 479.
- 12) Lifshitz, I. M. and Slyozov, V. V. : J. Phys. Chem. Solids, **19** (1961), 35.
- 13) Wagner, C. Z. : Electrochem., **65** (1961), 581.
- 14) Grugel, R. N. and Hellawell, A. : Met. Trans., **12A** (1981), 669.
- 15) Lindborg, U. and Torssell, K. : Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 94.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 急冷凝固 Al-Pb 合金の諸特性, 大森梧郎, 中野 理, 菅 広雄, 本間一広, 日本金属学会秋期大会, 60. 10.
- 2) Al-Pb 合金の急速凝固組織, 佐久間信夫, 中野 理, 本間一広, 大森梧郎, 日本金属学会春期大会, 62. 4.
- 3) Al-Pb 合金の凝固組織と機械的性質について, 中野 理, 佐久間信夫, 大森梧郎, 土肥春夫, 日本金属学会秋期大会, 62. 10.
- 4) Al-Pb 合金の急速凝固組織と加工性について, 中野 理, 佐久間信夫, 大森梧郎, 本間一広, 日本金属学会春期大会, 63. 4.

# 高性能水素分離膜用合金の開発に関する研究

経常研究

機能材料研究部

天野宗幸<sup>\*1</sup>, 佐々木靖男<sup>\*1</sup>, 中村恵吉<sup>\*2</sup>,

西村 睦<sup>\*1</sup>, 古牧政雄<sup>\*1</sup>, 柴田美智男<sup>\*3</sup>

昭和59年度～62年度

## 要 約

水素分離特性に優れた合金を開発することを目的として研究を行い、以下のような成果を得た。

- (1) 水素の拡散係数及び透過度が423～723Kの温度範囲で高精度に測定できる装置を製作した。
- (2) 2層膜中の水素の拡散理論を応用し、厚さが数ミクロン以下の合金薄膜中の水素の拡散係数及び透過度を測定する方法を確立し、Pd基板上のFeTiスパッタ膜（非晶質膜）及びそれを結晶化させた膜中の水素の拡散係数及び透過度を求めた。
- (3) 合金膜の被覆材として使用するPdの水素透過特性に及ぼすCO及びCO<sub>2</sub>の影響を、高濃度のCOあるいはCO<sub>2</sub>を含有する混合ガスを使用し、圧力及び温度の関数として測定した。
- (4) 水素分離膜用合金の探索を行い、V-10～15at%Ni合金及びV-10～15at%Co合金が有望であることを見出した。

## 1 研究の背景

高純度水素は薬品（アンモニア、メタノール等）の原料、半導体の製造、燃料電池の高効率化などのために多量の用途があり、今後もその需要の増大が予想される。水素ガスの精製法としては吸収法、深冷分離法、吸着法、拡散法などがあるが、最も高純度の水素が得られるのは合金膜を使用する拡散法であり、既にパラジウム合金膜がそのために実用化されている。

拡散法に用いられるパラジウム合金の大きな特長は酸化し難いこと、また水素化物の形成を抑制するAgなどの元素を含んでいるので水素脆性を超し難いことである。しかし、高価であるという短所がある。

一方、V、Nb、Taなどは水素の拡散速度がPdよりも速く、水素の固溶度も大きいので、本質的にはPdよりも大きな水素透過度を有している。しかし、これらの金属は酸化しやすく、また水素化物を形成して脆化する欠点を有しているために水素分離膜用材料として

は使われていない。本研究においては、Nb、Taほど強固で緻密な酸化皮膜を形成しないVをまず対象とし、Vの水素透過度を大きく損うことなく、それらの欠点である水素脆性を改善する添加元素を探索することを目的とした。

本研究の初期の段階において、水素の拡散係数及び透過度を精度よく測定するための装置の製作、合金薄膜試料中の水素の拡散係数及び透過度を求める方法の確立、合金膜の被覆材として用いるPdの水素透過特性に及ぼす高濃度のCO及びCO<sub>2</sub>の共存の影響の検討などを行った。それらを併せて報告する。

## 2 水素の拡散係数及び透過度測定装置の作製

金属及び合金膜の水素分離特性を評価する上で、水素の拡散係数及び透過度を測定することは欠かすことができない。しかし、それらを測定するための装置は既成品としてはないため、各研究に適した装置を製作する必要がある。本研究においても、かなり硬いV基合金中の水素の拡散係数と透過度も測定することができる装置を製作した。

図1に作製した装置の模式図を示している。試料支

<sup>\*1</sup>現在：機能特性研究部

<sup>\*2</sup>現在：表面界面制御研究部

<sup>\*3</sup>現在：材料試験業務課

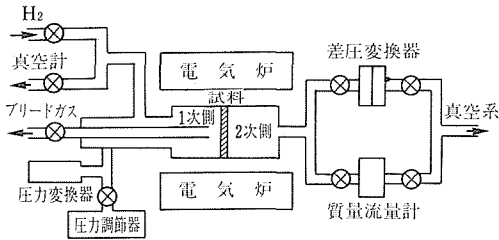


図1 水素透過特性測定装置模式図

持部は 316 ステンレス製で、フランジの直径は 12mm であり、使用可能な上限温度は 823K である。一次側の最高圧力は 0.3MPa とし、真空系には液体窒素のトラップ付きの油拡散ポンプを使用している。2 次側の圧力測定には、共和電業製の差圧変換器 (PD-100GA) を使用している。また、水素透過度を求めるために、Hastings 社の質量流量計 (ST-10) を用いている。

水素の拡散係数は time-lag 法<sup>1)</sup>を用いて測定した。図 2 には time-lag 法で水素の拡散係数を求める方法を示している。縦軸は、2 次側の回路を閉じて一次側に水素を導入した場合の 2 次側の圧力の変化を示している。水素の拡散係数は  $D=l^2/6t_L$  の関係から求めることができる。ここに  $l$  は試料の厚さ、 $t_L$  は圧力の変化が定常状態になった領域を時間軸に外挿して得られる時間である。

本研究を通じて、再現性のある水素の拡散係数及び透過度の値を得るためには、573K で 600s 間空気を導入するというようなベーキング処理がしばしば必要であった。

### 3 薄膜中の水素の拡散係数及び透過度の測定<sup>2)</sup>

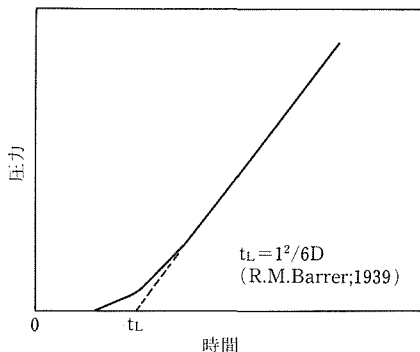


図2 time-lag 法説明図

### 3.1 緒言

水素分離用合金膜の性能を上げる方法としては、合金膜の水素透過度を大きくするというような材料の本質を改良する方法と、合金膜の厚さを薄く、また膜の表面積を大きくするというような技術的方法がある。

合金膜の厚さを極端に薄くする方法としてはスパッタ法、蒸着法などがある。これらの方法を利用すると通常膜にし難い金属間化合物のような脆くて硬い材料でも容易に薄膜にすることができ、数ミクロン以下の薄膜の場合には、通常の方法を用いてその水素の拡散係数及び透過度を測定することはできない。

本研究においては、Pd 板を基板とし、FeTi, Ni, Cu などのスパッタ膜を形成させ、更にその酸化を防ぐために Pd を蒸着法及びスパッタ法により薄く被覆した試料を作製し、2 層複合体中の水素の拡散式を応用して、スパッタ膜中の水素の拡散係数及び透過度を求める方法を確立した。

### 3.2 合金薄膜中の水素の拡散係数の求め方

Pd 基板上に形成した厚さ数ミクロン以下のスパッタ膜中の水素の拡散係数及び透過度は次に示す 2 層複合体中の水素の拡散方程式<sup>3)</sup>を利用して求めることができる。ただし、その方程式が成り立つためには以下に示す条件を満足しなければならない。

- (1) スパッタ膜の酸化を防ぐために被覆する Pd 膜の厚さはスパッタ膜に比較して十分に薄く、水素透過に対するその影響が無視できること。
- (2) 各層中の水素濃度は Sieverts の法則が成り立つ程度に低くなければならない。
- (3) 水素透過時、各位置で化学平衡が達成されており、各層における水素の化学ポテンシャルは層界面で等しいこと、またスパッタ膜における水素の透過が律速段階であること。

図 3 には 2 層複合体の模式図を示している。厚さ  $l$  の基板上に厚さ  $f$  の膜 (スパッタ膜) が形成されており、Sieverts の法則が適応できるとすると、定常状態の水素の流量  $J$  は次の式で表わすことができる。

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{-D_f S_f (C - C_1)}{S f} \\ = \frac{L (C_1 - C) D}{l} \quad (\text{at } x=0) \quad (1)$$

$$L = \frac{D_f S_f}{D S} \cdot \frac{l}{f} \quad (2)$$

ここに添字の  $f$  は膜を意味する。 $D$ ,  $D_f$  及び  $S$ ,  $S_f$  はそれぞれ基板及び膜中の水素の拡散係数と固溶度である。 $C$  は基板中の水素平衡濃度、 $C_1$  は膜がない場合

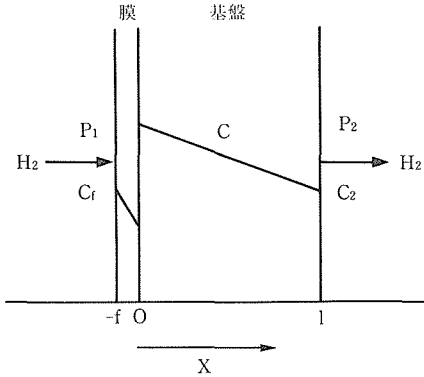


図3 2層複合体の模式図

の  $x=0$  での水素平衡濃度、すなわち、 $C_1=P_1^{1/2}S_f$ 。故に、膜の表面での水素濃度  $C_f$  ( $C_f=P_1^{1/2}S_f$ ) は  $C_1S_f/S$  と表現できる。また、各層の界面における水素の化学ポテンシャルが等しいという仮定のもとに  $x=0$  における  $C_f$  は  $CS_f/S$  と表わすことができる。 $x=l$  での水素平衡濃度を  $C_2$  とすると、 $x$  ( $0 \leq x \leq l$ ) における  $C$  は

$$C = \frac{L}{1-L} \cdot \frac{C_2-C_1}{l} x + C_2 - \frac{L}{1+L} (C_2-C_1) \quad (3)$$

また  $J$  は

$$\begin{aligned} J &= -D \cdot \frac{L}{1+L} \cdot \frac{C_2-C_1}{l} \\ &= -D_{eff} \cdot \frac{C_2-C_1}{l} \quad (4) \\ D_{eff} &= D \cdot \frac{L}{1+L} \end{aligned}$$

ここに  $D_{eff}$  は 2 層複合体中の水素の見掛けの拡散係数である。したがって、Pd の水素透過度 ( $DS$ ) が既知であれば、(2)と(5)式からスパッタ膜の水素透過度 ( $D_f S_f$ ) を求めることができ、更にスパッタ膜中の水素の固溶度がわかっておれば、スパッタ膜中の水素の拡散係数 ( $D_f$ ) を求めることができる。

### 3. 3 複合膜の作製

Pd 基板上に FeTi, NiTi などのスパッタ膜を形成させ、その上に約 50nm の Pd を蒸着法及びスパッタ法により被覆して試料とした。FeTi スパッタ膜を含有する試料をおもに調べたのでそれについて報告する。

基盤としては、0.7mm 厚の Pd 板を 1173K で 3600s 間焼鈍した後、0.05  $\mu\text{m}$  のアルミナで研磨したものを使用した。FeTi スパッタ膜の作製には、100mm 径で 5mm 厚の FeTi のターゲットを使用し、組成の調整はその上に Ti 片 (5 $\times$ 5 $\times$ 1mm) を均一に配列することにより行った。r.f. スパッタする前の

圧力は  $3 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 、成長速度は 1.4nm/s で 1Pa の Ar 雰囲気中で行った。FeTi スパッタ膜にまず蒸着法で、次にスパッタ法で Pd を被覆した。

### 3. 4 結 果

Pd の基板の上に 0.6 $\sim$ 7  $\mu\text{m}$  厚の FeTi スパッタ膜を形成し、更に約 50nm の Pd 被覆した試料の水素透過特性を調べた。0.65  $\mu\text{m}$  厚の FeTi スパッタ膜を含有する試料 Pd (50nm) /FeTi (0.65  $\mu\text{m}$ ) /Pd 基板 (0.7mm) に関するデータが最も再現性がよく、水素透過試験中にスパッタ膜が剥離するということがなかったので、以下にこの厚さの FeTi 膜を含有する複合試料の結果を示す。また、今回作製した FeTi スパッタ膜の中で FeTi<sub>0.96</sub>の組成のものが最も化学量論的組成に近かったので、この組成のスパッタ膜を含んでいる複合試料について報告する。

図 4 に複合試料の温度上昇に伴う見掛けの水素透過度の変化を示している。図から明らかなように 710K までは温度が上昇するにつれて水素透過度は増大しており、725K に保持すると徐々に減少している。760K 以上になると水素透過度は著しく減少し、773K 以上では一定値を示すようになっている。

約 760K における水素透過度の急激な減少は、Pd ではそのような現象は起こらないので、FeTi スパッタ膜の水素透過度の減少に帰することができる。

図 5 には、図 4 に示したと同様な試料について 773K に加熱する前後の X 線回折を行った結果を示している。加熱する前は Pd の回折線は認められない、すなわち FeTi スパッタ膜は非晶質膜であることがわかる。773K に加熱後は (100), (111) などの規則格子反射を含んだ FeTi の回折線が認められる。したがって、

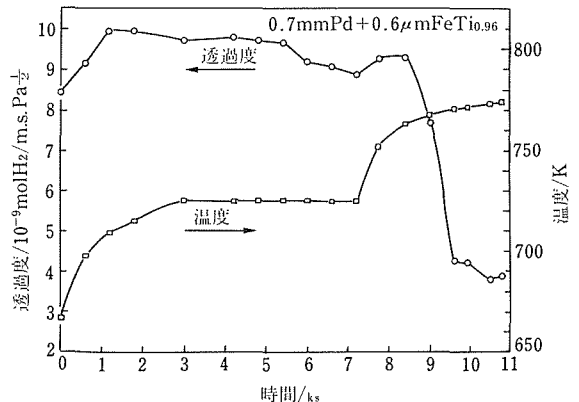


図4 複合試料の温度上昇に伴う見掛けの水素透過度の変化

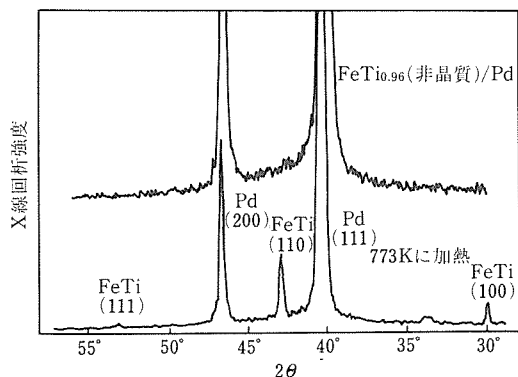


図5 複合試料の773Kに加熱する前後のX線回折プロファイル

図4で見られる水素透過度の急激な減少は、FeTiスパッタ膜が結晶化すること起因していることが明らかとなった。

また、X線回折において、823K以上に複合試料を加熱すると、FeTi膜と基盤のPdとの反応が顕著になり、新しい化合物に基づく回折線が認められるようになった。

図6には非晶質及び結晶質のFeTi膜を含んでいる複合試料及びPd中の水素拡散係数の温度依存性を示している。非晶質のFeTi膜を含んでいる複合試料中の水素の見掛けの拡散係数はPdのそれとほぼ等しいが、約573K以下では温度依存性がPdのそれに比べてやや大きくなっている。一方、結晶質のFeTi<sub>0.96</sub>

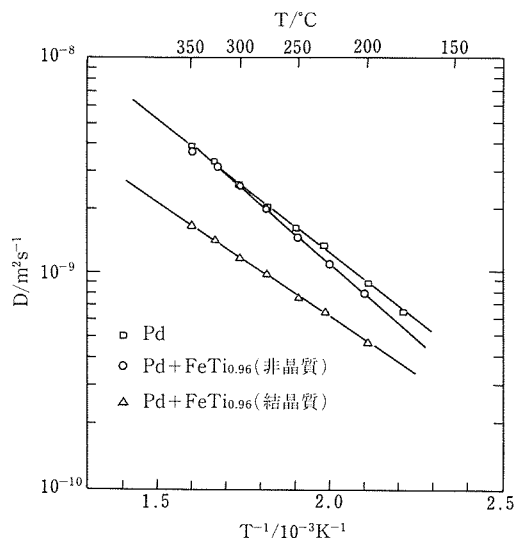


図6 非晶質及び結晶質のFeTi膜をそれぞれ含む複合試料中の見掛けの水素の拡散係数とPd中の水素の拡散係数

膜を含んでいる複合試料中の水素の見掛けの拡散係数はPdのそれに比べて著しく小さい。

図7は結晶質のFeTi膜を含んでいる複合試料のAugerによる深さ方向の分析を示している。分析前に空気にさらしているため、表面にはC及びOが70%以上の被覆率で存在しているが、皮膜内部になるとそれらの濃度はほぼゼロになっている。しかし、Pd皮膜とFeTi膜の界面にはC及びOがわずかに存在しているのが認められる。

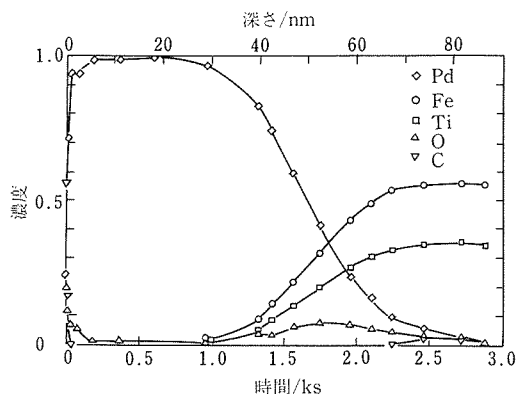


図7 結晶質のFeTi膜を含む複合試料のAESによる深さ方向の分析

### 3.5 考察

図5に示しているように、非晶質のFeTi膜を含んでいる複合試料中の水素の見掛けの拡散係数はPd中の水素の拡散係数とほぼ等しかったが、結晶質のFeTi膜を含んでいる複合試料のそれは著しく小さくなった。このことは結晶質のFeTi膜中の水素の拡散係数がかかなり小さいことを意味している。その点を3.2で述べた方法で以下に検討してみる。

まず、これまでに報告されているPd、非晶質及び結晶質FeTi中の水素の拡散係数と固溶度の値を用いて複合試料中の見掛けの水素の拡散係数を求めてみる。

表1及び表2に計算に用いたデータを示している。ここで結晶質のFeTi中の水素固溶度は本研究で測定した値を使用した。

図8は計算によって求めた複合試料中の見掛けの水素の拡散係数をPd中の水素の拡散係数と比較して示している。ここで注意すべきことは、計算に用いた結晶質及び非晶質FeTiの水素固溶度及び拡散係数の値は、厳密には同じ組成のものについて得られたものではなく、また測定温度も異なっているため、複合試

表 1 Pd, 非晶質 FeTi 及び結晶質 FeTi 中の水素の固溶度 ( $S = S_0 \exp(H/RT)$ )

試 料	$S_0 (\text{g} \cdot \text{atmH} / \text{m}^3 \text{Pa}^{1/2})$	$H (\text{kJ/mol})$	文献番号
Pd	$5.87 \times 10^{-1}$	9.67	4)
非晶質 FeTi	$3.5 \times 10^{-2}$	38.9	5)
結晶質 FeTi	$2.3 \times 10^{-1}$	9.20	—

表 2 Pd, 非晶質 FeTi 及び結晶質 FeTi 中の水素の拡散係数 ( $D = D_0 \exp(E/RT)$ )

試 料	$D_0 (\text{m}^2/\text{s})$	$E (\text{kJ/mol})$	文献番号
Pd	$2.90 \times 10^{-7}$	-22.2	6)
非晶質 FeTi	$1.14 \times 10^{-7}$	-31.8	7)
結晶質 FeTi	$7.2 \times 10^{-8}$	-48.1	8)
"	$1.7 \times 10^{-7}$	-41.7	9)
"	$3.0 \times 10^{-8}$	-19.9	9)

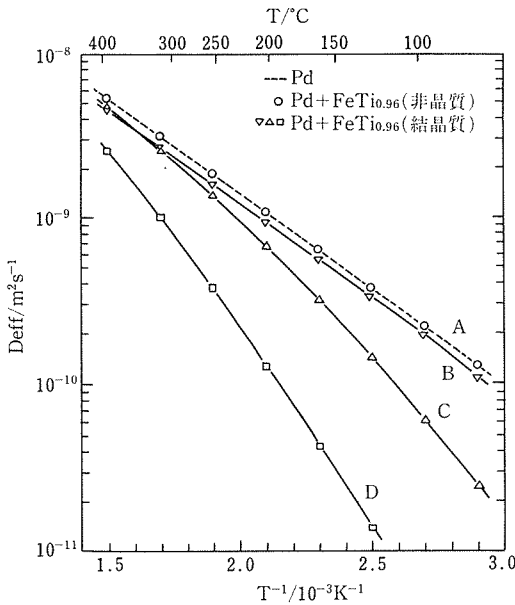


図8 複合試料中の見掛けの水素の拡散係数の計算結果。A (非晶質 FeTi) 及び B, C, D (結晶質 FeTi) は表 2 に示しているデータを使用した。

料中の見掛けの水素の拡散係数を正確に計算することはできないが、定性的な傾向は知ることができる。図 8 から明らかなように、非晶質の FeTi 膜を含む複合試料中の見掛けの水素の拡散係数は、Pd のそれとほとんど一致しており、図 6 に見られたような低温領

域における温度依存性は認められない。したがって、低温領域において非晶質 FeTi 膜を含む複合試料中の見掛けの水素の拡散係数が Pd のそれより減少するのは、図 7 で示したような、層界面に存在する C, O などの不純物による水素のトラッピング効果によるものと考えられる。

一方、結晶質の FeTi 膜を含んでいる複合体の見掛けの水素の拡散係数は Pd のそれに比較して小さくなっている。それらの減少量は使用したデータによって異なっているが、図 6 に示した実測値は計算によって得られた線 C と D の間に位置している。また、図 6 に示した結晶質の FeTi 膜を含んでいる複合体中の見掛けの水素の拡散係数と、表 1 及び表 2 中のデータ及び 3.3 における式(2)と(5)を用いて、結晶質 FeTi 膜中の水素の拡散係数の値を求めることができる。非晶質の FeTi 膜を含んでいる複合試料中の見掛けの水素の拡散係数は Pd 中の水素の拡散係数とほとんど同じなので上記の方法では非晶質膜中の水素の拡散係数は求めることができない。

図 9 に計算によって求めた結晶質の FeTi 膜中の水素の拡散係数をこれまでに報告されている FeTi 中の水素の拡散係数と比較して示している。計算結果を数式で示すと

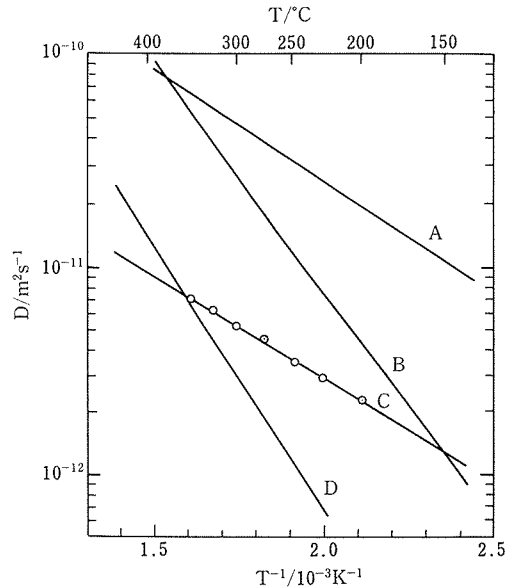


図9 計算によって求めた結晶質 FeTi 膜中の水素の拡散係数の温度依存性 (線 C) と中性子擬弾性散乱法 (文献 8: 線 D) 及びトリチウム走査法 (文献 9: 線 A, B) で求められた結晶質 FeTi 中の水素の拡散係数の温度依存性ととの比較

$$D = 2.84 \times 10^{-10} \exp\{(-19.0 \text{ kJ/mol})/RT\} \quad (6)$$

この式中の振動数項及び拡散のための活性化エネルギーは、表2に示した報告されている値に比較すると著しく小さい。このことは、結晶質のFeTi膜中の水素の拡散の律速過程になっているのは、バルク試料のそれとは異なり、結晶化過程において生じた高密度の結晶粒界などを通してショートサーキット拡散が主に起こっているためと考えられる。

### 3. 6 小 括

本研究において、厚さ数ミクロン以下の合金のスパッタ膜の水素透過特性を、Pdの基板を使い、2層複合体中の水素の拡散式を応用することにより検討することができることを明らかにした。本方法でスパッタ膜中の水素の拡散係数及び透過度を精確に求めることができるのは、それらがPdのそれらよりも大きく異なる場合である。多くの合金のスパッタ膜が今回のFeTiのスパッタ膜のように非晶質であることが報告されている。したがって、それらの非晶質から結晶質へ遷移する際の水素透過特性の変化は、本方法により調べることができる。

## 4 Pdの水素透過特性に及ぼすCO, CO<sub>2</sub>の影響

### 4. 1 緒 言

貴金属以外の金属あるいは合金の膜を水素分離膜として使用する場合には、酸化を防ぐために表面被覆が必要となる。水素透過度がかなり大きく、しかも酸化し難いPdはそのような被覆材として最適である。

CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>などのガスのPd表面における吸着及び相互反応などに関してはこれまでに多くの研究がなされてきている。しかし、これらの研究の多くは、Pdの単結晶を用い、真空中に近い条件下で行われており、基礎的に貴重な知見は得られているが、水素以外のガスが数十パーセント以上というような条件下での詳細な研究は行われていない。また、水素透過に及ぼす種々の不純物ガス<sup>10)11)</sup>あるいはオイルミスト<sup>11)</sup>などの水素透過に及ぼす影響もかなり調べられているが、これらの研究のほとんどが数パーセント以下の不純物ガスを含む混合ガスを用いて行われており、不純物ガスの濃度依存性、圧力依存性、温度依存性などに関する詳細な研究は行われていない。

本研究においては、Pdの水素透過に及ぼすCO及びCO<sub>2</sub>の影響を濃度依存性、圧力依存性、温度依存性の観点から詳しく調べることが目的とした。不純物ガスとしてCO及びCO<sub>2</sub>を対象にしたのは、それらは化石燃料から水素を製造するときに副産物として共存

するガスであり、水素分離膜の研究を行っていく上で重要な研究対象であると考えられるからである。

### 4. 2 実験方法

冷間圧延した0.7mm厚のPd板から12mm径のディスクを切り出した。それらを $1.3 \times 10^{-4}$ Paの真空中1173Kで3.6ks間焼鈍し、0.05μmのアルミナで研磨したものを試料とした。測定温度範囲は423-723Kであった。使用したガスは純度7n(セブンナイン)のH<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>-CO(10%, 50%), H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>(50%)の混合ガスである。使用した水素透過特性評価装置は2章に述べられているが、0.1MPa以上の混合ガスを使用し、長時間の水素透過試験を行う場合には、一次側のガスの組成を一定に保つために一部のガスを外部へ放出した。導入ガスと放出ガスの組成は四重極分析計によって分析した。水素透過試験を行った後の試料表面のAuger分光分析を行った。各水素透過試験において再現性のあるデータを得るためには、573Kで約6ks間の空気を導入するというようなベーキング処理が必要であった。

### 4. 3 実験結果

図10及び図11には、7nのH<sub>2</sub>を使用して得られたPd中の水素の透過度と拡散係数の温度依存性をそれぞれ示している。7nという高純度水素を使用した場合にも、再現性のあるデータを得るためには前述のベーキング処理が必要であった。

図12及び図13にはPdの水素の透過度と拡散係数に及ぼすCOの影響を温度の関数としてそれぞれ示して

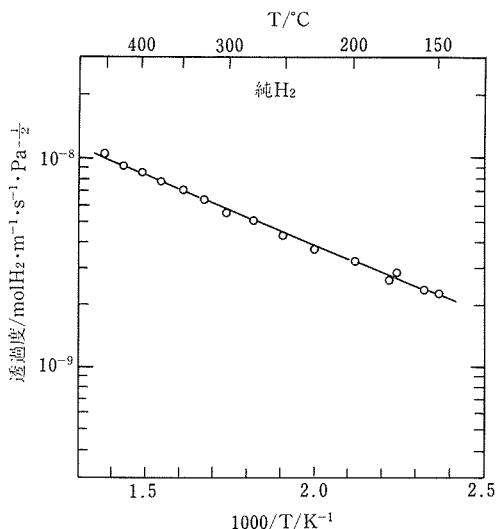


図10 Pd中の水素透過度の温度依存性。7nのH<sub>2</sub>を使用。

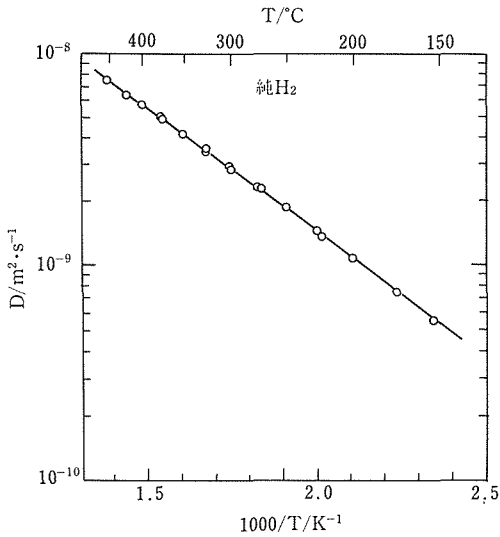


図11 Pd 中の水素の拡散係数の温度依存性。7n の H<sub>2</sub> を使用。

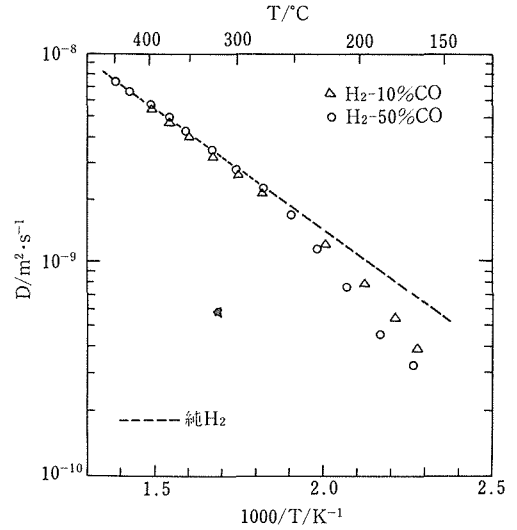


図13 Pd 中の水素の拡散係数の温度依存性。H<sub>2</sub>-CO (10%, 50%) の混合ガスを使用。

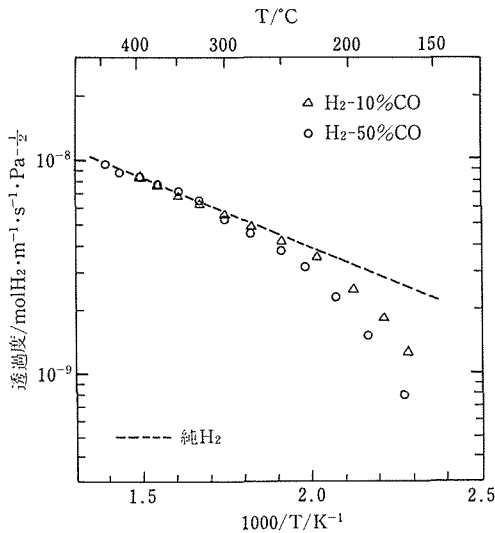


図12 Pd 中の水素透過度の温度依存性。H<sub>2</sub>-CO (10%, 5090) の混合ガスを使用。

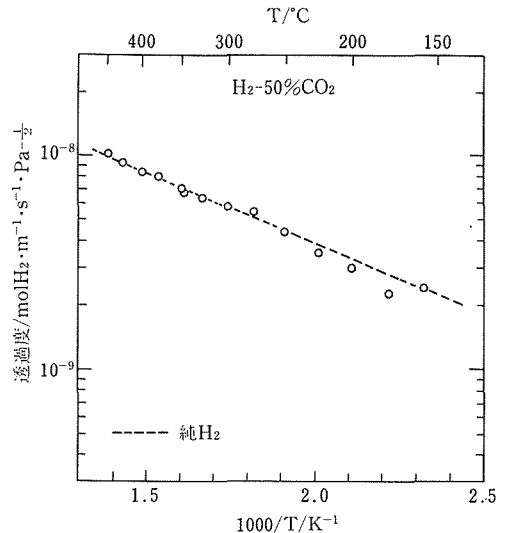


図14 Pd 中の水素透過度の温度依存性。H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (50%) の混合ガスを使用。

いる。各データは水素分圧で補正してある。7n の H<sub>2</sub> を用いた結果は比較のために点線で示している。いずれの場合においても約 573K 以下で劣化が認められる。また、50%CO を含むガスの方が 10%CO を含むガスよりも劣化が著しい。

図 14 及び図 15 には Pd の水素の透過度と拡散係数に及ぼす CO<sub>2</sub> の影響を H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (50%) を用い温度の関数としてそれぞれ示している。水素透過度の劣化が

473K 以下で認められるが、CO の影響ほど顕著ではない。一方、水素の拡散係数は 7n の H<sub>2</sub> を使用した場合とほとんど変わらないことは注目すべきことである。

図 16 に H<sub>2</sub>-CO (10%) ガスを使用し、473K と 573K における Pd 中の水素透過度に及ぼす圧力依存性を調べた結果を示している。この結果から明らかに、今回測定した 0.01～250KPa の混合ガスの圧力範囲では、圧力依存性は認められない。



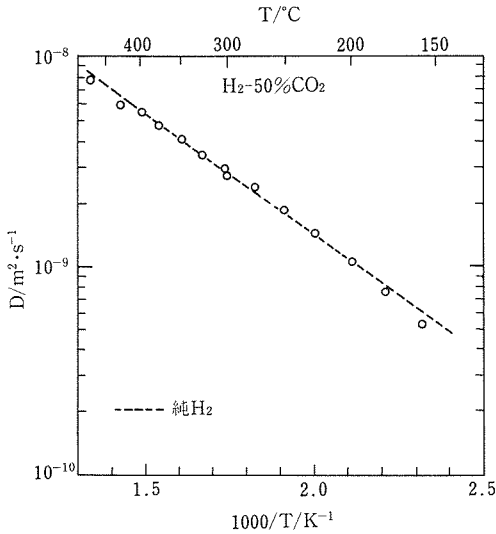


図15 Pd 中の水素の拡散係数の温度依存性。H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (50%) の混合ガスを使用。

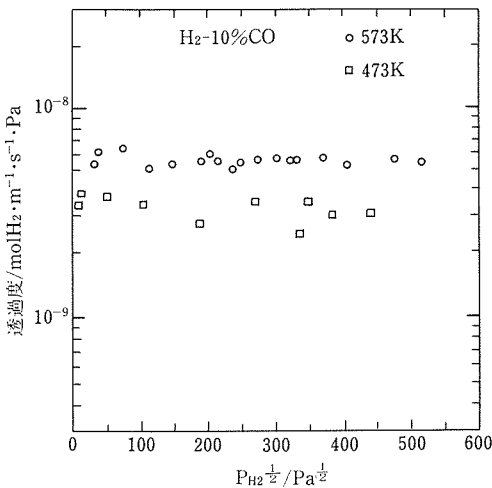


図16 473K と 573K における Pd 中の水素透過度の圧力依存性。H<sub>2</sub>-CO (10%) の混合ガスを使用。

H<sub>2</sub>-CO (10%) ガスを使用し、水素透過度の劣化が起こる 473K で 5 日間の水素透過試験を行った結果、水素透過度は初期の値の約 1/5 になった。その試料を取り出し、Auger 分光分析 (AES) を行った結果、表面に S の存在が認められたが、炭化物の形成は認められなかった。また、ブリードガスを四重極分析装置で分析したが、CH<sub>4</sub> の生成は認められなかった。

#### 4. 4 考 察

Pd の水素透過に及ぼす CO 及び CO<sub>2</sub> の影響は検討

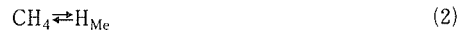
されているが<sup>10)11)</sup>、本研究のように高濃度の CO あるいは CO<sub>2</sub> が共存する影響を温度及び圧力の関数として調べられてはいなかった。

本研究において明らかになったことは、CO あるいは CO<sub>2</sub> の化学吸着が安定に起こらない温度領域においては、それらがたとえ高濃度に共存していても、高純度水素を使用したと同じ水素の拡散係数と透過度が得られることである。

Pd 表面上への CO 及び CO<sub>2</sub> の化学吸着に関しては、昇温脱離スペクトル (TDS)、電子励起脱離 (ESP) 及び低エネルギー電子回折 (LEED) などにより詳しく調べられている<sup>12)~14)</sup>。CO 及び CO<sub>2</sub> などのガスの吸着熱は、吸着面によりわずかに異なるが、低温で吸着した CO が表面から脱離するのは約 350~550K の温度範囲であり<sup>12)</sup>、今回水素透過特性の劣化が認められた 520K 以下では化学吸着している CO がかなり存在していると考えられる。一方、化学吸着している CO<sub>2</sub> が脱離するのは約 100~470K で起こることが報告されており<sup>14)</sup>、今回おもに検討した 473K 以上では化学吸着して残留する CO<sub>2</sub> 分子はほとんどないことがわかる。

上記の昇温脱離分析、表面分析などは真空中に近い低圧で、しかも単一ガスを使用して得られた結果であるが、今回のようにかなり高い圧力で、しかも水素が共存する状態において得られた結果も、上記の基本的な実験結果に基づいて定性的に説明できるように思われる。Pd 表面では CO あるいは CO<sub>2</sub> が H と反応して CH<sub>4</sub> になるような反応が起こりにくいことも現象を簡単にしていると思われる。

H<sub>2</sub> が Pd に溶け込む際には次の過程を経ると考えられている<sup>15)</sup>。



ここに H<sub>ad</sub> は吸着水素原子、H<sub>Me</sub> は固溶水素原子である。この 2 つの過程のなかで律速段階になるのは (1) の過程であるといわれている。したがって、CO のような不純物が短時間でも吸着し、全体的にみて表面の一部が不純物で覆われている状態になれば、水素分子が吸着して H に解離するための有効面積が減少し、(1) の反応が起こり難くなり、見掛けの水素の拡散係数及び透過度が減少すると考えられる。

図 12 に示したように、CO により水素透過度の劣化が約 520K 以下で認められ、それに CO の分圧依存性があったことは、CO の分圧が高くなれば CO が Pd 表面に吸着して滞在する時間が長くなることを示唆し

ている。

#### 4.5 小 括

水素分離用合金膜の被覆材として用いる Pd の使用限界を知るための研究の一環として、高濃度の CO あるいは CO<sub>2</sub> を含有する混合ガスを用いて Pd の水素透過に及ぼす影響を約 420~720K の温度範囲で調べた。CO<sub>2</sub> は測定した温度範囲では水素透過特性の劣化への寄与はほとんど認められなかったが、CO は約 523K 以下で劣化を起こすことが明らかとなった。これらは CO 及び CO<sub>2</sub> の化学吸着エネルギーの差によって定性的に説明できた。また、水素ガスが Pd に固溶する過程において、H<sub>2</sub> が H に Pd 表面で解離する過程が律速段階になっており、吸着不純物はその反応を遅らせると結論した。

### 5 水素分離膜用合金の探索

#### 5.1 緒 言

1 章の研究の背景で述べたように、既存の水素分離膜用 Pd 合金よりも特性が格段に優れた合金の開発をすることを目標とし、まず V 基合金を重点的に検討した。その結果 V-10~15at% Ni 合金、V-10~15at% Co 合金などが水素分離用合金として有望であることを見出した。

#### 5.2 実験方法

V 基合金の溶製はアルゴン中のアーク溶解法で行った。合金板の作製は、ボタンインゴットから約 1mm 厚の板を直接切り出す方法と、アルゴン中での熱間圧延によって板を作製する方法を行った。熱間圧延のための最高加熱温度は 1473K であった。約 1mm 厚の合金板から直径 12mm のディスクを切出し、通常の機械研磨で研磨し、0.05 μm のアルミナで仕上げをした。各ディスクに厚さ約 50nm の Pd メッキをした。メッキ液としては、塩化パラジウムナトリウム (5g/l)、亜硝酸ナトリウム (15g/l)、塩化ナトリウム (37.5g/l) からなるメッキ液を使用した。

上記の方法で、Ni、Co、Ti、Mn、Fe、Nb などそれぞれ数パーセントから数十パーセント添加した V 基合金の試料を作製した。

#### 5.3 実験結果

作製した合金試料の水素透過特性を測定した結果、V-Ni 合金及び V-Co 合金が水素分離膜として有望な特性が得られたので、それらの結果について述べる。

図 17 には Pd メッキした V-10at% Ni 合金及び V-15at% Ni 合金の水素透過度の温度依存性を Pd のそれと比較して示している。V 合金はいずれも Pd よ

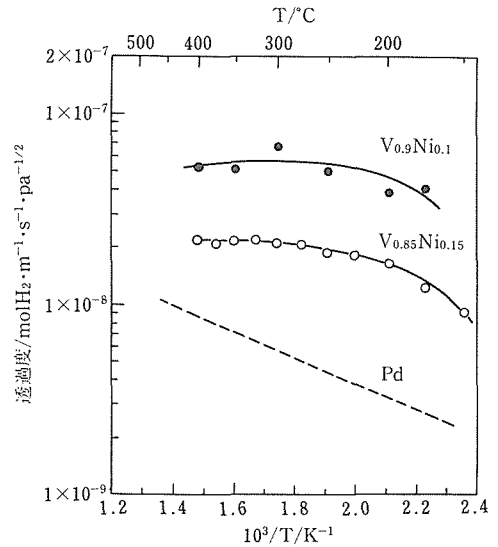


図17 Pd メッキした V-10at% Ni 合金及び V-15at% Ni 合金中の水素透過度の温度依存性

り大きな水素透過度を示している。特に、V-10at% Ni 合金は高い水素透過度を示しているが、473K 以下では数 10kPa の水素圧でき裂が発生した。一方、V-15at% Ni 合金は 473K で 0.2MPa の水素圧下においてもき裂が発生しなかった。

図 18 には Pd メッキした V-10at% Co 合金及び V-15at% Co 合金の水素透過度の温度依存性を Pd の

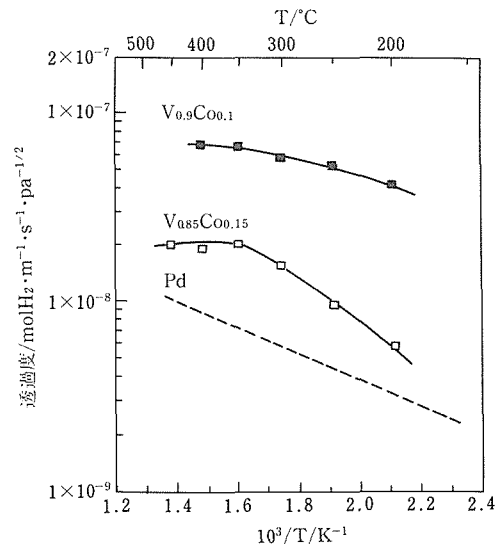


図18 Pd メッキした V-10at% Co合金及びV-15at%Co合金中の水素透過度の温度依存性

それと比較して示している。V-10at%Co 合金も V-10at%Ni 合金と同程度の大きな水素透過度を示しているが、473K では数 10kPa の水素圧でき裂を発生した。V-15at%Co 合金の水素透過度は Pd のそれより大きい、低温側で温度依存性が大きくなっている。この合金は 473K で 0.2MPa の水素圧下でもき裂を発生しなかった。

図 19 は V-15at%Ni 合金の水素圧力-組成等温線 (PCT) を示している。この合金は 0.01~5MPa の水素圧下で、448~623K の温度範囲では PCT にプラトーは認められない。すなわち水素化物が生成しないことがわかる。

図 20 は V-15at%Co 合金の PCT を示している。この合金も 0.01~5MPa の水素圧下で、448~623K の温度範囲では PCT にプラトーは認められない。水素固溶度は V-15at%Ni 合金に比較して小さいことがわかる。

V に Ni 及び Co を添加していくと、V の格子定数が減少した。その傾向は Co の方が大きかった。例えば、V, V-15at%Ni 合金, V-15at%Co 合金の格子定数はそれぞれ 0.3027nm, 0.2993nm, 0.2984nm であり、水素固溶度もこの順で小さくなっている。

#### 5. 4 考 察

V に Ni 及び Co を添加していくと、水素化物が生成し難くなり、水素脆性が改善されることが明らかと

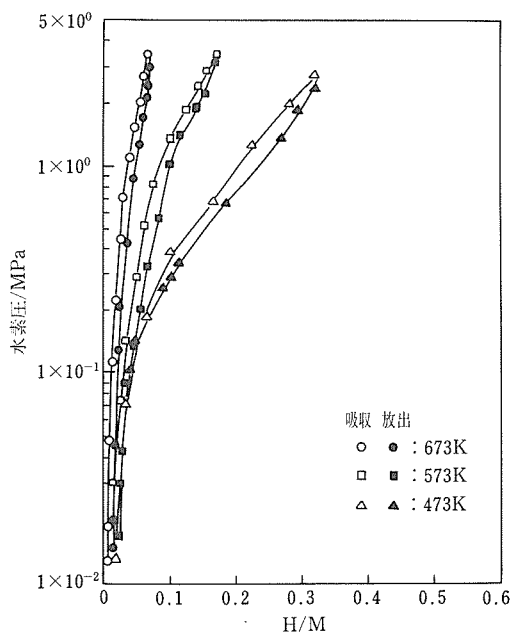


図20 V-15at%Co合金の圧力-組成等温線

なった。しかし、Ni あるいは Co の量が多くなると水素の固溶度が減少するために、水素透過度が減少する。したがって、水素分離膜用合金として最適な Ni 及び Co の量を決める必要があった。本研究において両元素とも 10~15at% が最適な量であることが明らかとなった。

本研究においては電解法で合金膜上に Pd メッキを行ったが、清浄で理想的なメッキ界面は得られていないと考えられる。それを示唆する実験結果として、図 17 及び図 18 に示した V-Ni 合金及び V-Co 合金の水素透過度は、低温側で温度依存性が大きくなっている。このことは不純物による水素のトラッピング現象が起こっていることを意味しており、そのトラッピングを引起こしているおもな不純物としては、メッキ界面近傍に固溶している酸素であると考えられる。メッキ界面に酸化皮膜が残存している可能性もあり、酸化皮膜が残存しておれば測定温度範囲全域にわたって水素透過度を減少させていることになっている。したがって、理想的な Pd 被覆が本研究で見出した V-Ni 合金及び V-Co 合金に施すことができるならば、結果で示したよりも更に大きな水素透過度を有する水素分離膜が得られると考えられる。

#### 5. 5 小 括

本研究において、水素分離用合金として V-10~15at%Ni 合金及び V-10~15at%Co 合金が有望であ

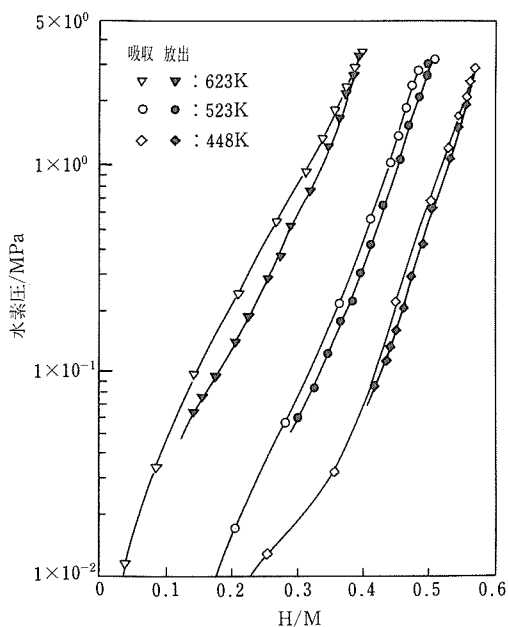


図19 V-15%Ni 合金の圧力-組成等温線

ることを見出した。これらの合金の水素透過度は Pd のそれに比較して 2 倍以上である。また、V は 473K では数百バスカルの水素圧でき裂を発生するが、Ni あるいは Co を 15at% 含有している合金は 200KPa の水素圧下で透過試験をしてもき裂を発生しない。これらの合金の酸化を防ぐために Pd メッキを行ったが、メッキ界面は清浄でないことが実験結果から推測された。したがって、理想的な Pd 被覆ができたならば、結果に示したよりも更に大きな水素透過度のものが得られると考えられる。

## 6 結 言

本研究においては、高性能な水素分離膜用合金を開発することを目的とした。本研究の初期においては、合金膜の水素分離特性を評価するための方法の確立及び合金膜の被覆材として用いる Pd の使用限界に関する研究などを行った。次に、V 基合金を対象にして水素分離用合金の探索を行った。その成果として、V-10~15at%Ni 合金及び V-10~15at%Co 合金が有望であることを見出した。これまで水素分離膜用合金としては Pd 基合金しか開発されておらず、Pd 基以外の合金は研究対象になっていなかった。本研究によって、水素分離膜に関する研究開発のための新しい道が開けたと思われる。

## 参 考 文 献

- 1) Barrer, R. M.: Trans. Faraday Soc., **35** (1939), 628.
- 2) Amano, M. and Nakamura, K.: Trans. JIM, **29** (1988), 308.
- 3) Nakamura, K.: Z. Physik. Chem. (N. F.), **116** (1979), 163.
- 4) Wicke, E. and Nernst, G. H.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **68** (1964), 224.
- 5) Nakamura, K.: Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **89** (1985), 191.
- 6) Völkl, J. and Alefeld, G.: Diffusion of Hydrogen in Metals, in Alefeld, G. and Völkl, J. (eds.): Hydrogen in Metals I, Top. Appl. Phys., **28** (1978), 321.
- 7) Nakamura, K.: Scripta Met., **18** (1984), 793.
- 8) Lebsanft, E., Richter, D. and Töpler, J.: J. Phys. F, **9** (1979), 1057.
- 9) Jungblut, B. and Sicking, G.: J. Less-Common Metals, **101** (1984), 373.
- 10) Musket, R. G.: J. Less-Common Metals, **45** (1976), 173.
- 11) Yoshida, H., Konishi, S. and Naruse, Y.: J. Less-Common Metals, **89** (1983), 429.

- 12) Behm, R.J., Christmann, K., Ertl, G. and Van Hove, M. A., J. Chem. Phys., **73** (1980), 2984.
- 13) Hieu, N. V. and Craig, J. H. Jr.: Surf. Sci., **145** (1984), L493.
- 14) Stuve, E. M., Madix, R. J. and Brundlie, C. R., Surf. Sci., **146** (1984), 155.
- 15) Wicke, E., Brodowsky, H. and Züchner, H.: Hydrogen in Palladium and Palladium Alloys, in Alefeld, G. and Völkl, J. (eds.): Hydrogen in Metals II, Top. Appl. Phys., **28** (1978), 74.

## 研究発表

(口頭)

- 1) FeTi スパッタ膜の水素透過, 天野宗幸, 中村恵吉, 柴田美智男, 佐々木靖男, 日本金属学会, 59. 10.
- 2) 結晶化した FeTi スパッタ膜の水素透過, 天野宗幸, 中村恵吉, 佐々木靖男, 日本金属学会, 60. 4.
- 3) Pd の水素透過度に及ぼす高濃度の CO, CO<sub>2</sub> の影響, 天野宗幸, 中村恵吉, 柴田美智男, 日本金属学会, 60. 10.
- 4) Fe-Ti-O 系水素貯蔵合金の耐久性, 天野宗幸, 柴田美智男, 佐々木靖男, 日本金属学会, 61. 10.
- 5) 水素吸蔵合金における組成とその特性, 天野宗幸, 日本金属学会シンポジウム, 62. 5.
- 6) ZrNi の自己伝播高温合成 (SHS), 西村 睦, 海江田義也, 天野宗幸, 日本金属学会, 62. 10.
- 7) 燃焼合成法により製造した ZrNi の水素吸蔵特性, 西村 睦, 海江田義也, 天野宗幸, 日本金属学会, 63. 4.
- 8) Hydrogen Storage Characteristics of ZrNi Prepared by Self-Propagating High Temperature Synthesis, Nishimura, C., Kaieda, Y. and Amano, M., The MRS International Meeting on Advanced Materials, Tokyo, 1988. 5
- 9) Applications of Hydrogen Storage Alloys to Energy Conversion Systems, Amano, M., The 2nd International New Materials Conference, Osaka, 1988. 10.
- 10) V-Ni, V-Co, V-Ni-Co 合金の水素透過特性, 西村 睦, 古牧政雄, 天野宗幸, 日本金属学会, 63. 11.
- 11) 燃焼合成した ZrNi 中の非平衡相と水素吸蔵特性, 西村 睦, 天野宗幸, 水素エネルギーシステム協会, 63. 11.

(誌上)

- 1) Fe-Ti-O 合金の水素化特性と耐久性, 天野宗幸, 柴田美智男, 佐々木靖男, 日本金属学会誌, **51** (1987), 871.
- 2) 水素吸蔵合金の耐久性, 天野宗幸, 機械の研究, **40** (1988), 189.
- 3) Hydrogen Permeability of Sputter-Deposited FeTi Film, Amano, M. and Nakamura, K., Trans. JIM, **29** (1988), 308.
- 4) Hydrogen Storage Characteristics of ZrNi Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Nishimura, C., Kaieda, Y. and Amano, M., Proc. of the MRS International Meeting on Advanced Materials, Tokyo, 1988, May. 30.

## 特 許

- 1) 水素分離膜, 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄, 柴田美智男, 特願昭 63-88128, 63. 4. 12.

# 高温耐食性表面処理に関する研究

経常研究

エネルギー機器材料研究グループ

武井 厚<sup>\*1</sup>, 石田 章<sup>\*1</sup>, 小野寺秀博<sup>\*2</sup>

機能材料研究部

辻本得蔵<sup>\*1</sup>

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

本研究テーマの中で、Ni 基耐熱合金と Ti 合金の高温耐食性を目的とした Al 拡散浸透処理の研究と、イオンプレーティングによる TiC 皮膜の密着性改善の研究を行った。Ni 基耐熱合金の高温耐食性表面処理としては、拡散浸透処理による NiAl 金属間化合物が、最も有望である。しかしこの層は非常に脆く、熱サイクルがかかるような条件では、被覆層に縦型のクラックがはいり、耐食性の劣化につながるおそれがある。そこで靱性改善のために、イオンプレーティングを用いて、Y, Mn, B, Hf, Zr, Nb などの微量元素の添加を試みた。

その方法は、最初にイオンプレーティングによって、上記添加元素を数  $\mu\text{m}$  被覆し、その後 Al の拡散浸透処理を行い、その熱処理過程で最初に被覆した添加元素を拡散させるものである。これらの複合被覆試料について、被覆層の靱性と高温耐食性を検討した。その結果、Hf と Y の微量添加が、靱性や高温耐食性の面で有効であることがわかった。

また、最近高温材料の候補として注目を集めている Ti 合金について、高温耐酸化性表面処理の研究を行った。初めに基礎研究として、純 Ti へ Al 拡散浸透処理を適用させるための処理条件の検討を行った。その結果を基に実用 Ti 合金に適用し、良好な高温耐食性表面処理層を得ることができた。

更に、反応性イオンプレーティングによって形成した TiC 皮膜の密着性改善の研究を行った。TiC 皮膜は硬質皮膜として、また耐食性皮膜として有望であるが、ステンレス鋼などの一般的構造材料を基材とした場合に、密着性に難点がある。そこで SUS304 基材と TiC 皮膜の密着性にかかわる要因解明についての研究と密着性改善の研究を行った。その一つはイオンプレーティングにおける TiC の作製条件と皮膜特性と密着性の関係であり、二つめはイオン化率と密着性の関係、そして Ni-TiC 複合皮膜の作製による密着性の改善の研究である。

## 1 Ni 基耐熱合金の高温耐食性表面処理層の靱性改善の研究

### 1. 1 緒 言

今までに、Ni 基耐熱合金上に、Al 拡散浸透処理を行うことによって、NiAl の金属間化合物の被覆層を形成させ、高温耐食性の向上を図ってきた<sup>1, 2, 3)</sup>。しかし、この NiAl 金属間化合物層は靱性が低く、硬く脆い欠点がある。このような靱性の低さは、一般に

粒界の弱さに原因があると考えられている<sup>4)</sup>。

そこで本研究では、Y, Mn, B, Hf, Zr, Nb などの、金属間化合物の靱性改善に有効と考えられる元素を、イオンプレーティング法によって NiAl 被覆層に添加することを試みた。その方法はイオンプレーティングで添加元素を数  $\mu\text{m}$  蒸着後、Al 拡散浸透処理により NiAl 金属間化合物層を形成させ、その熱処理過程で、添加元素を被覆層中に拡散させるものである。

これらの複合被覆試料について靱性、高温耐酸化性、高温耐食性の評価を行った。

### 1. 2 実験方法

<sup>\*1</sup> 現在：第 3 研究グループ

<sup>\*2</sup> 現在：材料設計研究部

本研究に用いた基材合金は、当金属材料技術研究所で開発したNi基耐熱合金TM-49である。

添加元素の被覆には、3章で示すようなイオンプレーティング装置を用いた。膜厚は1~2 $\mu\text{m}$ 狙いとされた。

Al拡散浸透処理はSUS310Sステンレス鋼で内張りしたマッフル型水素炉を用いた。処理条件は、処理剤組成を30% FeAl<sub>2</sub>、68% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2% NH<sub>4</sub>Clとし、1373Kで4hとした。雰囲気は水素ガスを1.5l/minの速度で流した。

被覆層の靱性と高温耐食性を評価するために、急熱急冷での高温酸化試験と高温硫化試験を行った。高温酸化試験は1373Kに加熱した横型管状炉に、試料を5h入れて酸化した後、急水冷を行った。この試料をデシケータ中で放冷した後重量変化を測定した。この操作を25回繰返した。

高温硫化試験は、75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>と25% NaClの混合熔融塩中で1173Kで20hの全浸漬試験によって、5回繰返した。これらの試料についてその都度重量変化を測定し、試験後の試料についてSEM観察を行った。

### 1. 3 実験結果と考察

#### 1. 3. 1 複合被覆層の形態と構造

各複合被覆試料とも、SEM観察からAl単独処理試料と同様に、2層構造であることが認められた。外層の被覆層は約60 $\mu\text{m}$ で、内層の拡散層は約20 $\mu\text{m}$ であった。X線回折の結果、被覆層は主としてNiAlの金属間化合物であることがわかった。

#### 1. 3. 2 繰返し酸化試験の結果

図1に各試料の繰返し高温酸化試験での質量変化曲線を示す。無被覆試料は最初の数回で著しい質量増加を示すが、その後急激な質量減少を示す。これは大きな酸化増量とその酸化層の剥離を示している。Zr-Al複合被覆試料も同様の結果を示しているが、他の複合被覆試料は質量変化が少なく比較的良好な耐酸化性を示している。

写真1に25回試験後の断面の顕微鏡写真を示す。この結果からも、無被覆試料に対して、各複合被覆試料は酸化量が少ないことが観察される。また被覆層にクラックが観察されているが、これは急熱急冷での熱サイクルにともなう、基材と被覆層の熱膨張率の差によって発生したものである。

被覆層を貫通しているクラックの数を、試料全体について数え、写真の中に示した。この結果によると、Hf添加試料中の数が最も少なく、次いでNb添加試料となっている。ZrとB添加試料のクラックの数はAl

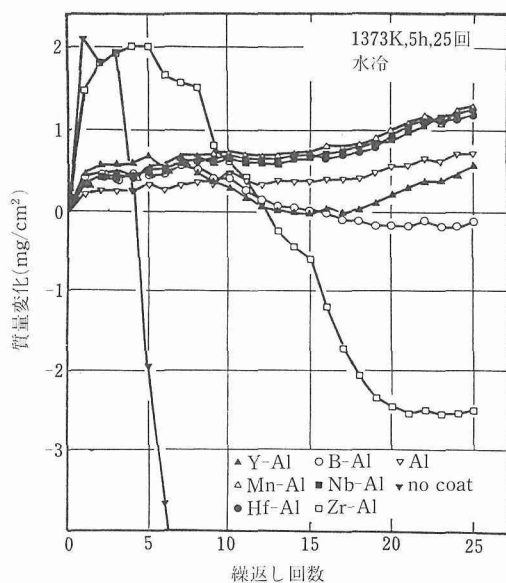


図1 繰返し酸化における質量変化

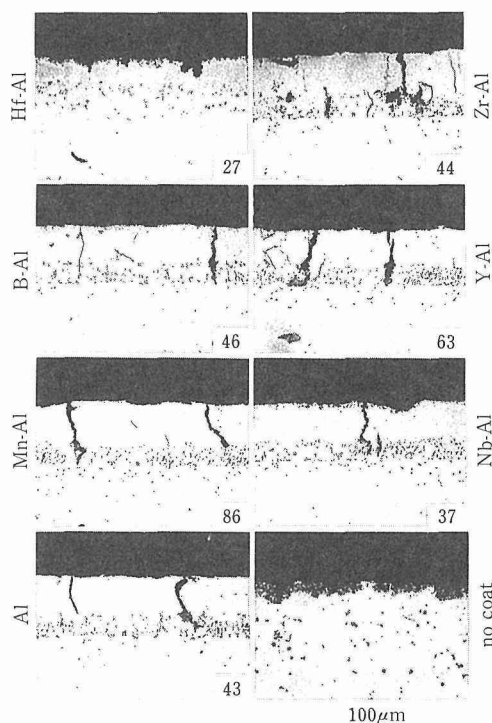


写真1 各種元素を添加したアルミナライジング試料の繰返し酸化後の断面の顕微鏡写真

単独試料とほとんど同じである。YとMn添加試料は多くなっている。このことから、Hfの添加がNiAl金属間化合物層の靱性改善に寄与していると考えられる。

なお、高温耐食性試験の結果では、Zr と Y 添加試料が変質層や内部浸食が見られず最も良好な耐食性を示した。

### 1. 3. 4 総合評価

各複合被覆試料のそれぞれの評価試験の結果を表 1 に示す。これらの結果を総合すると、Hf 添加試料が最も良好で、次いで Y 添加試料となっている。靱性の面では Hf 添加試料が、耐食性の面では Y 添加試料が優れている。しかし本実験の範囲では、被覆層の靱性と高温耐食性の間には相関が見られなかった。

表 1 総合評価

	靱性	耐酸化性	耐食性	変質層	総合評価
Hf-Al	◎	○	○	無	◎
Zr-Al	△	△	◎	有	△
B-Al	△	○	×	有	×
Y-Al	×	○	◎	無	○
Mn-Al	×	○	×	無	×
Nb-Al	○	○	×	有	△
Al	△	○	△	無	△

## 2 Ti 合金の高温耐酸化性表面処理

### 2. 1 緒 言

Ti 合金は軽量で比強度が高いために、航空機や宇宙関連材料を中心に開発されてきたが、最近高温材料としても注目を集めている。しかし高温耐酸化性が著しく劣るために、その使用温度が制限されている。本研究では、Ti 合金の耐用温度を上昇させることを目的として、拡散浸透法によるアルミナ化処理を試みた。最初に、基材として純 Ti 板を用いて、処理条件について検討し、そこで得られた最適条件を Ti 合金に適用した。これらの被覆試料の耐酸化性は、繰返し酸化試験によって評価した。また耐酸化性の劣化の機構は、酸化前後の被覆層の構造の変化から考察した。

### 2. 2 実験方法

本実験に用いた基材は、純 Ti と 2 種類の Ti 合金である。その一つは現在最も広く用いられている Ti-6Al-4V 合金であり、他の一つは当研究所で高強度を目的として開発した GT-33 合金である<sup>6)</sup>。

アルミナ化処理には、SUS310S ステンレス鋼を内張りしたマッフル型の電気炉を用いた。

### 2. 3 結果と考察

#### 2. 3. 1 処理条件の検討

処理条件としては、加熱温度 (1073–1273K)、加熱時間 (5–20h) 及び処理剤組成 (10–50% Al) について、純 Ti 板を用いて実験を行い検討した。

その結果の 1 例として、図 2 に処理剤中の Al 量と被覆量の関係を示す。この図は 1273K で 5h、Al 量を 10 から 50% まで変化させて処理した際の被覆量を示す。20% Al までは Al 量の増加とともに、被覆量は増加するが、20% 以上では 50% までほとんど変わらない。この結果から、最適組成としては、20% Al, 5% AlF<sub>3</sub>, 75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とした。

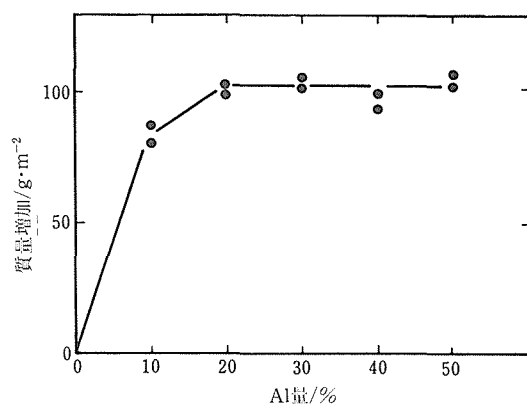


図2 処理剤中の Al 量と被覆量の関係

#### 2. 3. 2 被覆層の構造

上記の基礎実験の結果に基づいて決定した処理条件によって、Ti 合金にアルミナ化処理を施した。その被覆試料の断面について、EPMA の 2 次電子線像 (SEM) と線分析によって、被覆層の構造を測定した。1273K で処理した GT-33 合金についての結果を写真 2 に示す。この結果から、被覆層は Al と Ti が均一に分布しており、X 線回折の結果と合わせると、この層は Al<sub>3</sub>Ti の金属間化合物の単層であることがわかる。

#### 2. 3. 3 高温酸化実験結果

次に、2 種類の実用合金にアルミナ化処理を施した試料について、繰返し高温酸化試験を行った結果を示す。

その 1 例として、図 3 に 1173K での繰返し高温酸化試験の結果を示す。無被覆試料は 1 回目の酸化で急激な増量を示すが、被覆試料は緩やかな増量を示す。被覆試料でも純 Ti は 7, 8 回目で加速的な酸化が起

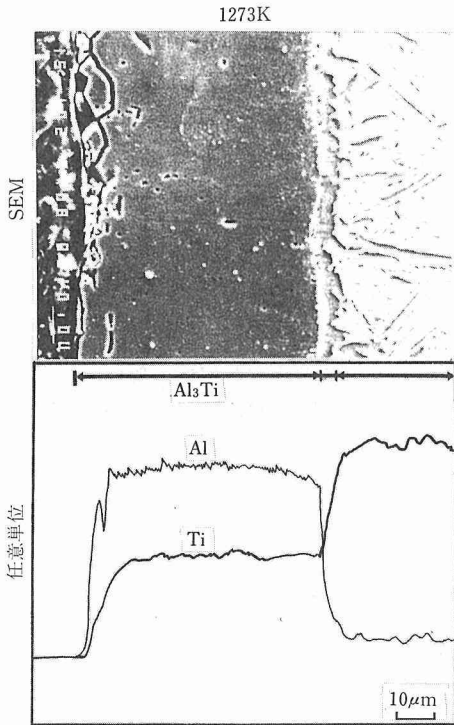


写真2 Ti合金のアルミナ化層の断面のEPMAによる線分析結果

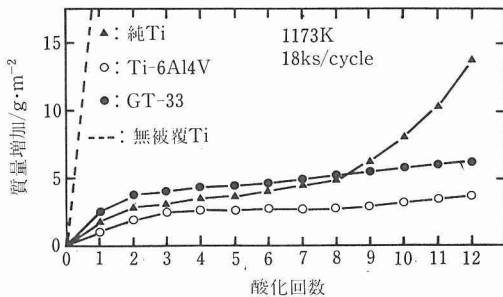


図3 アルミナ化処理をしたTi合金の1173Kでの繰返し酸化における酸化増量

き始めるが、被覆合金は12回の酸化でも酸化増量は非常に少なくなっている。このような傾向は1273Kと1073Kでの酸化実験でもみられた。しかし温度の高い1272Kでは、加速酸化が起きる時期が早く、温度の低い1073Kでは被覆試料は純Tiを含めて、30回の繰返し酸化でも緩やかな酸化増量を示した。

これらの1173Kと1273Kで酸化した3種類の試料についてX線回折で被覆層の構造を同定した。酸化前には3試料とも $\text{Al}_3\text{Ti}$ が主体であったが、酸化

後には、1173Kと1273Kともに、純Tiの被覆層としては $\text{AlTi}$ 相の回折線が強く、 $\text{Al}_3\text{Ti}$ の回折線は弱くなっていた。しかし合金試料については、2試料とも、酸化後も $\text{Al}_3\text{Ti}$ 相の回折線が強く残っていた。

酸化試験後の試料の断面について、EPMAによって被覆層の構造を調べた。写真3にGT-33合金のSEM像と線分析結果を示す。これらの結果によると被覆層は5層に分かれている。各層の構造は、X線回折の結果やGalilの結果<sup>7)</sup>を合わせると、図中に示したような相であることが推定される。すなわち最外層には $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{TiO}_2$ の酸化物層が形成され、第2層の $\text{Al}_3\text{Ti}$ はアルミナ化によって形成されたものであるが、第3層以下の $\text{Al}_2\text{Ti}$ 、 $\text{AlTi}$ 、 $\text{AlTi}_3$ などの、最外層の $\text{Al}_3\text{Ti}$ に比較してAl濃度の低い層は、酸化における熱処理過程での、Alの内方拡散の結果生じたものである。このような層構造は、緩やかな酸化を示している段階での典型的なものである。一方、加速的な酸化を示した試料の被覆層からは、第2層の $\text{Al}_3\text{Ti}$ 相は非常に薄くなっているか消失していた。

酸化実験の結果と構造測定の結果を合わせると、加速酸化が示された時期と $\text{Al}_3\text{Ti}$ 相が消失した時期が一致している。すなわち $\text{Al}_3\text{Ti}$ 相は耐酸化性を有するが、

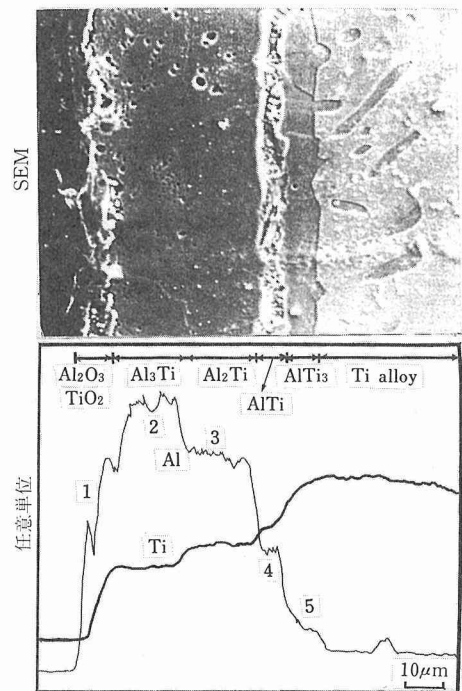


写真3 繰返し酸化後のTi合金のアルミナ化層のEPMAによる線分析結果



$\text{Al}_2\text{Ti}$  以下の Al 濃度の低い相は Ti 合金の耐酸化性に寄与しないものと考えられる。

### 3 活性化反応蒸着法による TiC 皮膜の特性と形成条件

#### 3.1 緒言

TiC は硬質皮膜として切削工具や耐磨耗工具に適用され、寿命延長や加工能率及び精度の向上に寄与している<sup>8, 9)</sup>。

しかし、イオンプレーティングには操作条件として非常に多くの可変因子があり、そのコーティング条件によって、形成される皮膜の特性も大きく異なる。これらのコーティング条件と皮膜の特性の関係は基礎的な研究によって明確にされなければならない。

コーティング膜にとって最も重要で基本的な因子は密着性である。イオンプレーティングの用途を、更に拡大するためには、一般的な実用基材、例えばステンレス鋼などとコーティング皮膜との密着性の改善を図る必要がある<sup>10, 11)</sup>。

本研究では、炭素の供給源としてアセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) ガスを用い、Ti と C の供給量をそれぞれ変化させた条件において、イオン化率、コーティング速度、形成された TiC の組成、格子定数、硬さ、更には密着性との関係を調べ、最適なコーティング条件を見出すことを目的とした。

#### 3.2 実験方法

本実験に用いたイオンプレーティング装置の概略図を図 4 に示す。蒸発源は 10kw の EB ガンで、ハースの直上にはリング状のプロープ電極が設置され、数 10V の正バイアスを印加すると蒸発粒子はイオン化する。基板には負の数 kV のバイアスをかけ、蒸発物質のイオンを加速し基板上に堆積させる。また皮膜の密着性を更に良くするために、タンタル (Ta) ヒーターによって基板加熱をすることもできる。ベルジャーの天井には、水晶板の振動数変化を利用した膜厚モニターが設置されている。活性化反応蒸着用として、反応ガスの導入口が付けられている。

#### 3.3 実験結果と考察

ARE 法によって TiC 皮膜を形成させるためには、EB によって Ti を蒸発させ、 $\text{C}_2\text{H}_2$  を導入する。この場合にも、再現性よく良質皮膜を形成させるためには、非常に多くの決定すべきパラメーターが存在する。次にこれらの実験条件を決定するために行った実験結果を示す。

図 5 は Ti の供給量を決める EB エミッションを

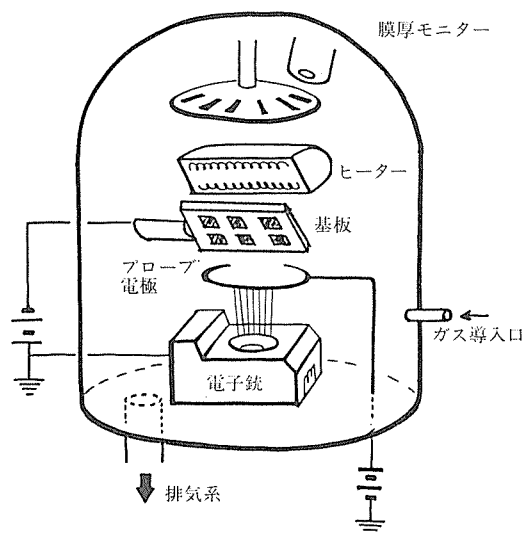


図4 イオンプレーティング装置の概略図

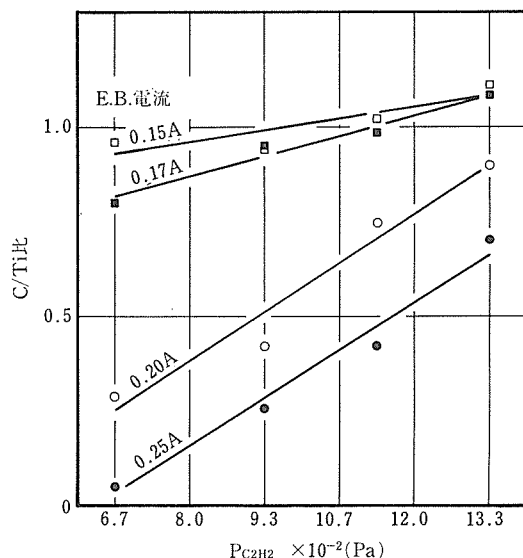


図5 TiC 皮膜の組成に及ぼす EB 電流とアセチレン圧の影響

10kV で 0.15 から 0.25A まで変化させ、カーボン (C) の供給量を  $\text{C}_2\text{H}_2$  圧で  $6.7 \times 10^{-2}$  から  $1.3 \times 10^{-1} \text{Pa}$  まで変化させて、イオンプレーティングを行った TiC 皮膜の組成を、C/Ti 比で示している。この結果から、 $\text{C}_2\text{H}_2$  圧が高いほどまたエミッション電流が低いほど、C 量が多くなり C/Ti が 1 に近づき、化学量論組成に近づくことがわかる。

これらの条件で形成された TiC 皮膜について、X 線回折によって格子定数を測定した。その結果、

$C_2H_2$ 圧が高く EB エミッションが小さく、化学量論組成に近い皮膜ほど、バルクの TiC の格子定数の  $4.33\text{\AA}$  に近く、C 量が不足すると格子定数の値は小さくなり、結晶にひずみが生じていることを示している。またマイクロビッカースによって測定した硬さも、化学量論組成に近づくほど大きくなることを示している。

EB エミッション電流とコーティング速度の関係は、電流値が大きくなるほどコーティング速度は大きくなる。また、イオンプレーティングの必要条件であるイオン化は、EB 電流値を  $0.17\text{A}$  以上にしないと起こりにくい。しかしこれらにはアセチレン圧の依存性は見られない。

各条件でコーティングした皮膜の表面の形態を、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。その結果、EB 電流が大きいの、また  $C_2H_2$  圧が高い皮膜にはクラックや剥離が生じて、皮膜の密着性が不良であることを示している。

以上の結果をまとめて図 6 に示す。(A) は蒸着速度とイオン化率から、 $C_2H_2$  圧に関係なく、EB 電流を  $0.17\text{A}$  以上にすることが必要であることを示している。(B) は C/Ti 比、格子定数及び硬さなどの皮膜の性質から、EB エミッションは低く  $C_2H_2$  圧は高いほうが良いことを示している。(C) は形成された皮膜の密着性から、EB 電流が小さく、 $C_2H_2$  圧も低いほうが良好であることを示している。これらの 3 種類の条件を重ねて (D) に示すと、本装置における TiC 皮膜作製の最適条件は、EB 電流が  $0.17\text{A}$  で、 $C_2H_2$  圧が  $1.1 \times 10^{-1}\text{Pa}$  の狭い範囲にあることがわかる。

上記のように求める特性によって、条件は相反することが多く、また各種特性を満足させる条件は非常に狭い範囲にある。そこでコーティング条件の設定には細心の注意が必要である。

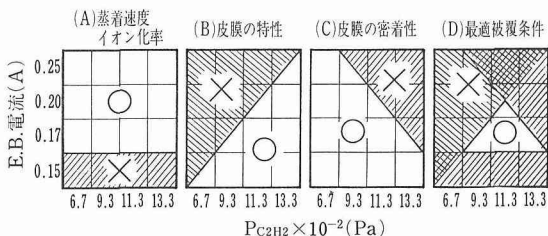


図6 TiC 皮膜の最適コーティング条件設定のための図

#### 4 イオンプレーティング法によって作製した TiC 膜の密着性に及ぼすイオン化の効果

##### 4.1 緒言

前章で述べたようにイオンプレーティングによって作製した TiC 皮膜の特性は、コーティング条件によって大きく異なる。そこで、本研究では、特に、TiC 皮膜を金属材料に被覆する際に問題となる密着性について、イオン化の効果を調べた。

##### 4.2 実験方法

基材には SUS304 ステンレス鋼板を用いた。基材の表面は、エメリー 600 番まで研磨したのち、アセトン中で超音波洗浄を行った。更に、コーティングの直前に、Ar 圧を約  $1\text{Pa}$  とし、基材に  $-4\text{kV}$  の電圧をかけることによって、アルゴンボンバードを 600s 行い、基材表面の清浄化を図った。

TiC のステンレス基材への被覆は、3 章で述べた Bunshah 方式のイオンプレーティング装置を用いて行った。Ti は、フィラメント電流  $0.20\text{A}$ 、加速電圧  $10\text{kV}$  の電子ビームによって加熱し、蒸発させた。一方、炭素は系内を  $0.11\text{Pa}$  の圧力一定で流れる  $C_2H_2$  ガスによって供給した。

気体粒子のイオン化はプローブ電極に  $150\text{V}$  までの正の電圧をかけることによって促進させ、この電極に流れる電流値 (プローブ電流) をイオン化の量の目安とした。これらのイオン化された気体粒子は  $2\text{kV}$  の負の電圧によって基材に向かって加速された。基材は皮膜の密着性を良くするために Ta ヒーターによって  $673\text{K}$  に加熱保持した。

イオンプレーティングの時間は  $600\text{s}$  と  $20\text{s}$  の 2 種類とした。このうち  $600\text{s}$  で  $5\mu\text{m}$  程度の厚さまで被覆した試料は密着性の評価と EPMA による分析に用いたが、電顕観察とオージェ分光には  $20\text{s}$  で数百 nm の厚さまで被覆した試料を用いた。

##### 4.3 結果

###### 4.3.1 皮膜の密着性

イオン化の量を変えて被覆を行った皮膜の表面の 2 次電子線像を写真 4 に示す。これからわかるように、プローブ電流の  $0\text{A}$  では皮膜は基材から剥離して脱落し、 $1\text{A}$  では皮膜の一部が剥離して割れが発生した。

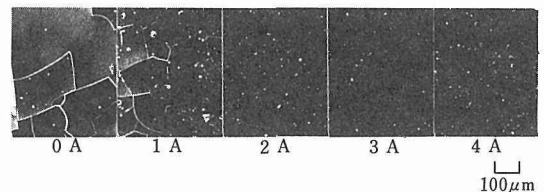


写真4 イオン化率を変えて被覆を行った TiC 皮膜の SEM 像

これに対して 2A 以上では割れは見られず、下地に密着した良好な皮膜が得られた。すなわち、イオン化の量を大きくすることによって皮膜の下地に対する密着性が向上することがわかった。

#### 4. 3. 2 皮膜の組成及び組織

イオン化の量を変えて作製した TiC 皮膜について EPMA による組成分析を行った結果、各試料の組成はほとんど変わらないことがわかった。また、オージェ分光を用いて、界面付近の組成分布を比較したが、イオン化による差は認められなかった。

そこで、皮膜組織の電顕観察を行った。写真 5 から明らかなようにイオン化の量を増やすと結晶粒が細くなり、加えて、結晶が特定方位を向いていることを示す斑点状の回折パターンが顕著になることがわかった。

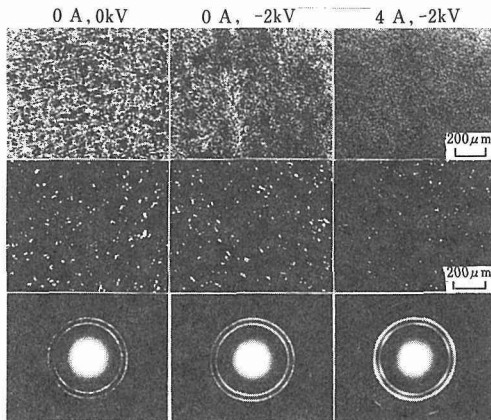


写真5 プローブ電流と基板バイアスを変えて被覆を行った TiC 皮膜の明視野像、暗視野像と回折パターン

写真 6 には、片面のみを電解研磨することによって基材を残した薄膜試料について制限視野回折を行った結果を示す。模式図は試料のエッジ部分の横断面を示している。写真 6 によれば a の部分、すなわち TiC の外側の層では多結晶の回折パターンを示す。しかしながら、界面付近の TiC 層を含む b の部分の回折パターンでは多結晶の回折リングに加えて斑点状の回折パターンが認められた。このことは特定方位に揃った結晶粒は TiC 被覆層の内側の層、すなわち SUS304 基材との界面近傍に存在することを示している。基材の SUS304 が残っている c の部分では TiC の回折パターンに加えて基材の明瞭な回折斑点が現れ、SUS304 の層が更に厚くなった d の部分の回折パター

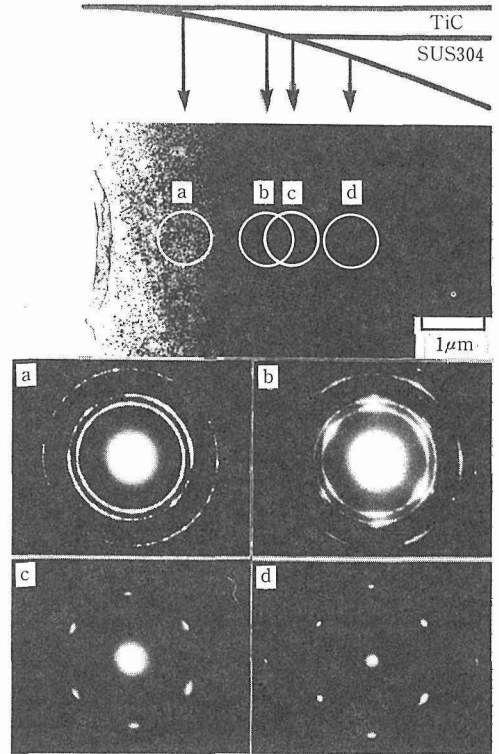


写真6 TiC 皮膜と SUS304 基材の電子回折パターン

ンでは基材の非弾性散乱によって TiC の回折パターンは見えなくなり、代って鮮明な SUS304 の (110) パターンが見られた。

#### 4. 4 考 察

本研究で用いた SUS304 基材は多結晶であるが、SUS304 に対して電子顕微鏡による結晶粒の方位解析を行った結果、SUS304 はそれぞれの結晶粒でわずかの方位差をもつ (110) [112] 圧延再結晶集合組織をもっていることがわかった。

図 7 には、このような SUS304 (110) 面上に形成された TiC 結晶粒の方位関係について実験結果から予測される 3 種類の方位関係を示した。本研究では SUS304 (110) 面上に形成された結晶に加えて、その他の (100) 面などの低指数の面にも別の方位関係をもった結晶が見出された。したがってイオン化量の多い条件で被覆を行った TiC では試料の広い範囲にわたって整合性の良い結晶が界面近傍に多数できているものと考えられる。このことから、イオン化の量を増やすと TiC 皮膜の密着性が改善される原因の一つとして、整合性をもった結晶が界面に形成されることによって界面の結合力が増し、その結果、皮膜の密着

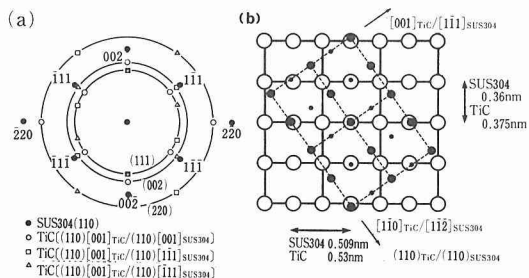


図7 (a) TiC 皮膜と SUS304 基材の結晶関係と (b) TiC 皮膜と SUS304 基材の界面における結晶格子の対応

性を向上させていることが考えられる。

#### 4. 5 小 括

- 1) イオン化の量を増すことによって密着性の良い皮膜が得られることがわかった。
- 2) 電顕観察の結果から、イオン化により、基材に対して整合性の良い TiC の結晶粒が TiC と SUS304 の界面近傍で生成されることがわかった。
- 3) 本研究では、このような整合性の良い結晶の形成が基材と被覆層の界面の結合力を増し、皮膜の密着性に対して寄与しているものと思われる。

### 5 反応性イオンプレーティング法による Ni-TiC 複合皮膜の作製

#### 5. 1 緒 言

既に述べたように、TiC 複合皮膜の金属基板に対する密着性は必ずしも十分ではない。そこで、本研究では、セラミック皮膜と金属基板の間に金属とセラミックスからなる中間層を挟むことによって、セラミック皮膜の密着性を改善することを考え、その第一歩として、2 種類の金属の炭素に対する反応性の差を利用した独自のイオンプレーティング法によってこのような複合皮膜の作製を試みた。

#### 5. 2 実験方法

3 章で示したような Bunshah 方式のイオンプレーティング装置を用いて、SUS304 ステンレス鋼基材上に Ni-TiC 複合皮膜の被覆を試みた。

蒸発源には、50%Ti-Ni 合金を用い、これらの原料をフィラメント電流 0.55A、加速電圧 10kV の電子ビームによって加熱し、蒸発させた。一方、炭素は 0.11Pa の圧力の  $C_2H_2$  ガス流によって供給した。気体粒子のイオン化はプローブ電極に 60V の電圧をかけることによって促進させ、イオン化された気体粒子は 2kV の負の電圧によって基材に向かって加速させた。基材は皮膜の密着性を良くするために Ta ヒーターに

よって 673K に加熱保持した。

被覆後、形成された皮膜について、X 線回折、EPMA、電子顕微鏡により構造解析、組成分析、組織観察を行った。

### 5. 3 結 果

#### 5. 3. 1 複合皮膜の組成

図 8 には作製した皮膜について X 線回折を行った結果を示す。X 線回折のピークはすべて Ni と TiC によって指数づけされ、Ni と TiC の 2 相からなる複合皮膜が形成されていることがわかった。また、EPMA による定量分析を行った結果、皮膜中の Ti : Ni : C の組成比は原子%で 21 : 62 : 17 であることがわかった。

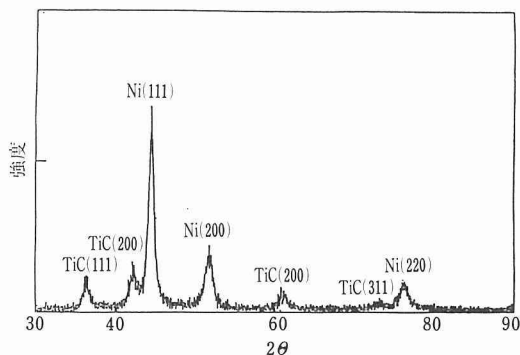


図8 Ni-TiC 複合皮膜の X 線回折結果

#### 5. 3. 2 複合皮膜の組織

写真 7 には複合皮膜の電顕組織を示す。これによれば、本研究で得られた複合皮膜は同じイオンプレーティング法によって作製した Ni 皮膜に比べて非常に微細な組織をもっていることがわかる。

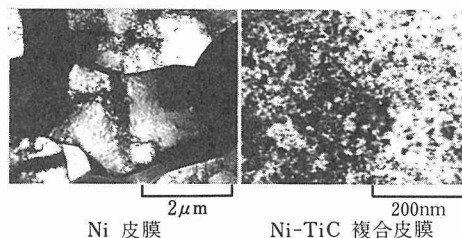


写真7 Ni-TiC 複合皮膜と Ni 皮膜の組織の比較

### 5. 4 考 察

Ni-Ti 合金を蒸発源に用いて反応性イオンプレーティングを行うことにより、微細組織をもった Ni-TiC

複合皮膜を形成できることがわかった。このような Ni-TiC 複合皮膜の微細組織は、Ni と TiC の二元同時蒸着によって薄膜形成時におけるそれぞれの結晶の粒成長が抑制された結果、形成されるものと考えられる。

## 5. 5 小 括

1) Ni-Ti 合金を蒸発源に用いて反応性イオンプレーティングを行うことにより、Ni と TiC の 2 相からなる複合皮膜が得られることがわかった。

2) このような複合皮膜は非常に微細な組織をもっていることがわかった。

## 6 結 言

本研究テーマの中で、拡散浸透処理による高温耐食性表面処理の研究と、反応性イオンプレーティングによって形成した TiC 皮膜の密着性改善の研究を行った。その結果次のような結論を得た。

- 1) Ni 基合金上に、Al の拡散浸透処理によって形成した NiAl 金属間化合物の靱性と高温耐食性の改善には、Hf と Y の微量添加が有効であることがわかった。
- 2) Ti 合金の高温耐酸化性は、Al の拡散浸透処理によって、表面に TiAl<sub>3</sub> 層を形成することによって、著しく改善されることがわかった。
- 3) 反応性イオンプレーティングによって、SUS304 基板上に TiC を被覆する場合、皮膜の特性や密着性を満足させるコーティング条件は、非常に狭い範囲にあることがわかった。
- 4) TiC 皮膜の密着性には、イオン化の効果が大きく、その原因は、SUS304 基材の集合組織に対する TiC のエピタキシャル成長の促進が、大きな要因であることがわかった。
- 5) Ni と Ti の C との反応性の差を利用して、反応性イオンプレーティングによって、Ni-TiC 複合皮膜の形成を試みた。その結果、微細結晶で高硬度かつ密着性の良い複合皮膜を形成することができた。

## 参 考 文 献

- 1) 武井 厚, 小泉 裕, 新居和嘉, 山崎道夫: 防食技術, **31** (1982), 208.
- 2) 武井 厚, 内野 勉, 新居和嘉, 山崎道夫: 防食技術, **31** (1982), 218.
- 3) Takei, A., Ishida, A., Nii, K. and Yamazaki, M.: Proc. of 9th ICMC, Toronto, Canada, **2** (1984), 86.
- 4) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, **43** (1979), 358.
- 5) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, **65** (1979), 1059.
- 6) 小野寺秀博, 大野勝美, 山縣敏博, 山崎道夫: 鉄と鋼, **72** (1986), 112.
- 7) Galis, M. F.: Proc. of 5th ICTC, **2** (1984), 965.
- 8) 土居 陽, 土井良彦: 日本金属学会報, **22** (1983), 22.
- 9) 高津宗吉: 実務表面技術, **32** (1985), 212.
- 10) 土佐正弘, 吉原一紘, 武井 厚, 新居和嘉: 表面科学, **5** (1984), 136.
- 11) 斎藤一男, 武井 厚, 土佐正弘, 吉原一紘, 岩木正哉, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **53** (1989), 393.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) ガスタービン用複合被覆層の高温耐食性, 武井 厚, 石田章, 新居和嘉, 山崎道夫, 学振 123 耐熱金属材料委員会, 60. 7.
- 2) イオンプレーティング法によって形成した TiC 皮膜の特性におよぼすイオン化率の影響, 武井 厚, 石田 章, 日本金属学会, 60. 10
- 3) イオンプレーティング法によって形成した TiC 皮膜の密着性に及ぼすイオン化率の効果, 石田 章, 武井 厚, 小川一行, 金属表面技術協会, 61. 3.
- 4) PVD と拡散浸透処理を組み合わせたガスタービン用高温耐食性表面処理, 武井 厚, 金属表面技術協会, 61. 3.
- 5) アルミナライジング層の靱性と高温耐食性の改善, 武井 厚, 石田 章, 山崎道夫, 腐食防食協会, 61. 10.
- 6) Ti 上のアルミナライジング処理条件の検討, 武井 厚, 石田章, 小野寺秀博, 山崎道夫, 金属表面技術協会, 62. 3.
- 7) Ti の Al 拡散浸透処理とその耐酸化性, 武井 厚, 石田 章, 小野寺秀博, 山崎道夫, 腐食防食協会, 62. 10.
- 8) イオンプレーティング法による Ni-TiC 複合皮膜の形成, 石田 章, 土肥春夫, 武井 厚, 金属表面技術協会, 62. 9.
- 9) Ti 合金のアルミナライジングと耐酸化性, 武井 厚, 石田章, 小野寺秀博, 山崎道夫, 日本金属学会, 62. 10.
- 10) イオンプレーティング法によって形成された Ni-TiC 複合皮膜の特性, 石田 章, 土肥春夫, 武井 厚, 日本金属学会, 62. 10.
- 11) Ti 合金のアルミナライジング層の構造と耐酸化性, 武井 厚, 石田章, 小野寺秀博, 山崎道夫, 金属表面技術協会, 63. 3.
- 12) Coating Conditions and Oxidation Resistance of Aluminized Titanium Alloys, Takei, A., Ishida, A., Onodera, H., and Yamazaki, M., MRS International Meetings on Advanced Materials, 1988. 6, Tokyo.
- 13) Coating Conditions and Oxidation Resistance of Aluminized Titanium Alloys, Takei, A., Ishida, A., Onodera, H., and Yamazaki, M., INTERFINISH '88, 1988. 10, Paris.
- 14) Ni-TiC 複合皮膜の硬さに及ぼす熱処理の影響, 石田 章, 土肥春夫, 武井 厚, 日本金属学会, 63. 11.
- 15) 反応性イオンプレーティング法による Ni-TiC, Al-TiC, Cu-TiC, Fe-炭化物系複合皮膜の作製, 石田章, 土肥春夫, 武井厚, 表面技術協会, 元. 3.
- 16) Ti 合金の高温耐酸化性と引張り特性に及ぼすアルミナライジング処理の影響, 武井 厚, 石田 章, 小野寺秀博, 日本金属学会, 元. 4.

(誌上)

- 1) 活性化反応蒸着法による TiC 皮膜の特性と形成条件, 武井 厚, 石田 章, 金属表面技術, **37** (1986), 239.
- 2) 拡散浸透処理を主体としたガスタービン用高温耐食性表面処理, 武井 厚, 材料科学, **23** (1986), 370.
- 3) イオンプレーティング法によって SUS304 上に形成した

TiC 膜の密着性, 石田 章, 小川一行, 武井 厚, 日本金属学会誌, **51** (1987), 57.

4) Relations between Coating conditions and Properties of TiC Layers Formed by the Method of Ion-plating, Takei, A. and Ishida, A., Trans. NRIM, **29** (1987), 198.

5) Coating Conditions and Oxidation Resistance of Aluminized Titanium Alloys, Takei, A., Ishida, A., Onodera, H. and Yamazaki, M., Proc. of INTERFINISH '88, **3** (1988), 983.

6) 反応性イオンプレーティング法による Ni-TiC, Al-TiC, Cu-TiC, Fe-炭化物系複合皮膜の作製, 石田 章, 土肥春夫, 武井 厚, 表面技術, **40** (1989), 100.

### 特 許

1) Ni-TiC 複合皮膜の被覆法, 石田 章, 武井 厚, 土肥春夫, 特願昭 62-167014.

# 特殊金属抽出技術に関する基礎的研究

経常研究

製錬研究部

神谷昂司<sup>\*1</sup>，森中 功<sup>\*2</sup>福沢 章<sup>\*2</sup>，

長谷川良佑<sup>\*2</sup>，吉松史朗<sup>\*3</sup>

材料物性研究部

大河内春乃<sup>\*4</sup>，佐藤幸一<sup>\*4</sup>，長谷川信一<sup>\*4</sup>

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

ガリウム資源開発を図るため、これまで未利用の資源、例えば複雑鉄鉱石中に存在するガリウムなど微量特殊金属の回収方法、還元方法及び鉄鉱石中の微量ガリウムの分析法の確立を目的とした基礎的研究を試みた。

本研究では鉄製錬中に生ずるスラグや煙灰等よりガリウムの回収の可能性を見出すため、従来法によらない新しい試みとして乾式法で塩素化する方法を行った。基礎実験であるため試薬酸化物を用い、液体塩素化剤として四塩化炭素による塩素化を行い、低温で塩素化できることを明らかにした。

また、 $Ga_2O_3$  の還元雰囲気中の反応挙動を調べ、 $CO$  気流中還元では、その昇華性生成物の急速冷却でアモルファス状となって析出すること、 $H_2$  の還元では  $1150^{\circ}C$  以下の還元で一部金属まで還元されることが知れた。

分析法の研究では、鉄鉱石中の微量ガリウムの定量法として、従来行われていたローダミン B 吸光光度法では迅速性、精度に欠けるため、黒鉛炉原子吸光光度法により、マトリックス修飾剤試薬の開発、ボート状黒鉛板の取付けなどの改善により、精度及び検出限界を大幅に向上できた。

## 1 緒 言

最近のエレクトロニクス関連企業の開発のテンポは、驚異的な速度である。特にエレクトロニクス新素材としてのレア・メタルの高純度化は、企業間で最もしのぎを削っている分野である。しかし、その資源としてのレア・メタルそのものは地殻の限られた場所、あるいは、非常に微量にしか分布しないため、その新資源の開発及び確保は重要な問題である。

本実験においては、レア・メタル中で電子材料として、あるいは半導体材料として注目を浴びているガリウムを対象として、新資源の開発及び、その製錬方法

の基礎的研究と微量分析法の開発を行うことを目的とした。

研究内容としては 1)ガリウムの塩素化に関する基礎的研究 2)酸化ガリウムの還元に関する基礎的研究 3)鉄鉱石中の微量ガリウムの定量及び少量試料による蛍光 X 線分析法の 3 部門より成る。

以下この順にそれぞれに分割して報告する。

## 2 ガリウムの塩素化に関する基礎的研究

### 2.1 目 的

ガリウムは地殻中に数 ppm 程度、平均して存在し、クラークナンバーでは 35 番目であり、元素の存在度は  $0.0013\%$ <sup>1)</sup>で、36 番目の鉛の  $0.0013\%$  より多い元素である。レア・メタルの中では、比較的存在量の多い元素として知られる。しかし、天然には濃縮され

<sup>\*1</sup>現在：日科情報株式会社

<sup>\*2</sup>現在：反応制御研究部

<sup>\*3</sup>現在：株式会社神戸製鋼所

<sup>\*4</sup>現在：計測解析研究部

ない元素であり、その鉱物としては、Gallite  $\text{CuGaS}_2$  のみが認められているに過ぎない。

また製錬の対象となるガリウム鉱石は現在のところなく、アルミニウムあるいは亜鉛製錬の副産物として回収されているに過ぎない。アルミニウム製錬の対象鉱石であるボーキサイト鉱中には、20～150ppm のガリウムが含まれていると推定され、南米（ジャマイカ、スリナム、ギアナ）、西アフリカ（ギニア、ガーナ）、オーストラリア等に産出するがガリウム含有量についての詳細なデータはない。今一つの資源としての亜鉛精錬廃液中には、ガリウムが他の有価金属とともに存在することが知られているが、そのガリウム含有量は 50ppm 程度であり、現在では、主原料はボーキサイト廃液（パイヤー液）350ppm 程度よりのアルカリ溶液の電解採取が主流と考えられる。我が国では、黒鉱よりのガリウム回収が同和鉱業で開発された<sup>2)</sup>が、この方法も溶媒抽出、電解を用いた方法であり、湿式精錬による方法となっている。

本実験では、ガリウムの回収方法として乾式法による回収の可能性を求めるための基礎実験として、塩素化法による検討を行った。

塩化物を経由する製錬法では、格子間侵入型不純物として問題となる酸素、窒素、炭素の混入のない高純度金属を得る可能性がある。また一般には、塩素化法としては主として塩素ガスを用いて行い、しかもこの塩素化法では気体の塩素と固体の炭素を用いなくては金属を塩化物として得ることはほとんど不可能である。このため、反応装置としては塩素ガスに耐える材料の選択がこの方法の最大の問題点であり、今日までなかなか良いものがなく実用化されなかった。

本実験においては、塩素と炭素を同時に含み、しかもこの 2 元素のみから構成される塩素化剤として四塩化炭素 ( $\text{CCl}_4$ ) を選び、取扱いやすい液体塩素化剤による塩素化法の基礎実験を行った。

試料としては、単味の試薬及びその混合物、それにガリウムの新資源開拓の一端として、中国四川省攀枝花鉄鉱石中よりのガリウム回収の可能性をテストしてみた。攀枝花鉄鉱石は、含チタン・バナジウム磁鉄鉱であり、ガリウムを 50ppm 近く含有する鉄鉱石である。

## 2. 2 実験装置及び実験方法

本実験の概要を図 1 に示す。ガス導入管の付いた石英反応管中に、あらかじめ秤量した粉末試料を石英ボートに乗せ、Ar ガスで管内を置換した後、所定温度に加熱してある炉中に挿入し、30min 保持した後、

ガス導入管内に、マイクロシリンジにより、 $\text{CCl}_4$  を Ar キャリア・ガスとともに 0.3ml/min で供給する。

反応生成物を水冷ジャケット壁に析出させた。回分実験としては、粉末試料 0.2g 秤量する。廃ガス及び水冷ジャケットに析出できなかった反応生成物は、U 字管沈殿物容器内に回収される。廃ガスは NaOH 溶液を満たした吸収管を通じて排出される。反応生成物は X 線回折及び化学分析に供した。

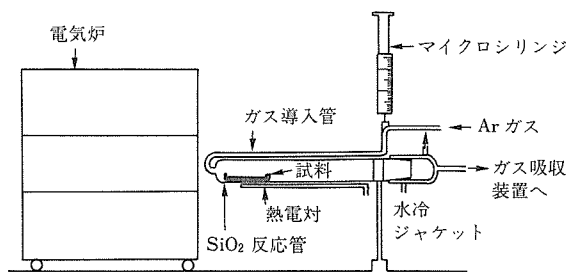


図1 実験装置略図

## 2. 3 実験結果及び考察

### 2. 3. 1 塩素化法について

非鉄金属廃滓中の微量有価金属、あるいは低品位鉱より目的金属を回収する方法は、種々の方法が考案されているが、その一つとして低品位銅鉱や酸化ニッケル鉱などにはセグレゲーション法など塩化揮発法が提案されている<sup>3)-4)</sup>。特に最近では、高純度化金属を得る方法としての塩素化法が注目されている。例えば高純度チタンやシリコンの精錬にはこの方法が主流となっている。

一般に金属塩化物は、酸化物や硫化物に比べて融点が低く蒸気圧が高いので容易にガスの状態にすることが可能で、更に金属塩化物を活性な金属、水素、熔融塩電解で還元することにより、酸素含有量の非常に低い純金属を得ることができる。したがって高純度化する方法として優れている。

塩素化の対象となる金属としては、一般に水溶液電解では得られない卑な金属の精錬に適し、塩化物溶液より熔融塩電解を行って純金属を得ることもあるが、この方法では上記の塩化揮発法ほど高純度とはならない。一般にはハロゲンの中で最も廉価な塩素が多く利用されて塩素化が行われているが、塩素ガスの場合は装置材料に対する腐食及び、そのハンドリングの危険性により、実用規模では固体塩化剤が利用される場合が多い。その代表的なものとしては  $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$  が挙



げられる<sup>5)</sup>。

酸化物の塩素化に対しては、例えば、次のような反応では生成される酸素により逆反応が生じ反応が進行しないことが多い。したがってこの発生期の酸素を速やかに反応系外に除去するために炭素の添加が必要である。



塩素化反応の速度を速めるためには、この生成酸素除去のための炭素をより反応性の良いものを選ぶ。一般には活性炭を使用する。

本実験においては、従来の塩素化法ではあまり使用していなかった炭素と塩素のみから構成される液体塩素化剤として四塩化炭素を選び、新しい塩素化法の基礎実験を行った。

#### (1) $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の $\text{CCl}_4$ による塩素化

試薬酸化ガリウムとしては三菱金属製 4N のものを使用した。塩素化結果は図 2 に示されるような結果である。温度の上昇とともに重量減少率は大きくなり、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$  等の固体塩素化剤より<sup>6)</sup>はるかに低温で塩素化される。

図によると、 $600^\circ\text{C}$  のほうが  $800^\circ\text{C}$  より塩素化されやすいようであるが、この原因を明らかにするため、 $400^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  及び  $800^\circ\text{C}$  に Ar 気流中で加熱した粉

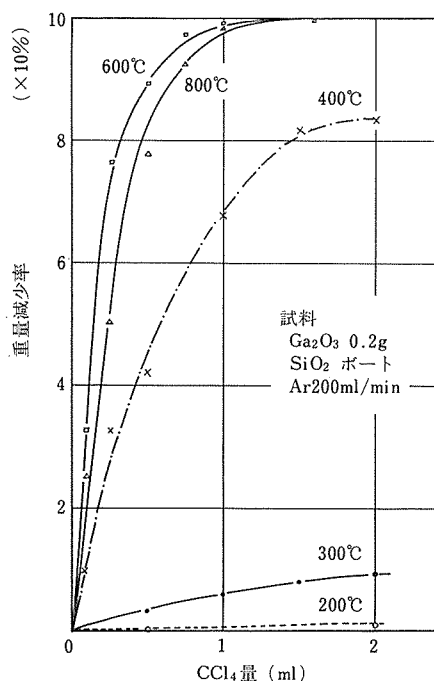


図2 四塩化炭素による酸化ガリウムの塩素化反応

末試料と  $\text{CCl}_4$  塩素化後の残渣試料の比表面積を柴田製迅速表面積測定装置を用いて測定した。結果は表 1 のようであった。このように  $600^\circ\text{C}$  の加熱のみで、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末は比表面積が大きくなることが知れた。一方、I. A. Sheka ら<sup>7)</sup>によると図 3 に示されるように  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の 5 つの同素体変態の中で、 $600^\circ\text{C}$  以上  $870^\circ\text{C}$  までで一番安定なものは、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  であり、しかも上記実験で示されるように反応性に富んでいる状態にあることが明らかになった。本実験に使用した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の X 線回折結果でも  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  であった。

表 1 酸化ガリウム粉末の比表面積測定結果 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

27°C	400°C	600°C	800°C
21.0	24.5	35.0	17.0

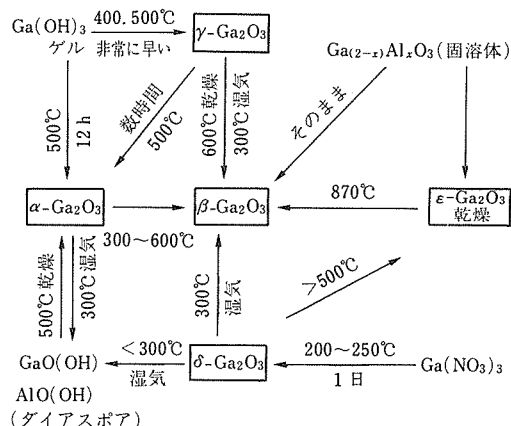


図3 酸化ガリウムの同素体変化図

#### (2) 酸化鉄の $\text{CCl}_4$ による塩素化

試薬酸化第二鉄としては、特級 (brown) と一級 (red)，それに特級四三酸化鉄を用いて  $\text{CCl}_4$  による塩素化を行った。実験結果は図 4, 5, 6 に示されるように、試薬により反応性が異なり、酸化第二鉄では一級のものが一番反応性が良く、四三酸化鉄が最も反応しにくいことが知れる。

#### (3) $\text{TiO}_2$ の $\text{CCl}_4$ による塩素化

試薬特級の二酸化チタンの  $\text{CCl}_4$  による塩素化結果を図 7 に示す。 $200^\circ\text{C}$  より塩素化は始まり、温度の上昇とともに塩素化は容易となる。 $800^\circ\text{C}$  よりも  $600^\circ\text{C}$  において塩素化されやすい結果となった。これは  $\text{TiO}_2$  が  $700^\circ\text{C}$  で、低温型の Anatase より高温型の Rutile に再結晶するためであると考えられる<sup>8)</sup>。すな

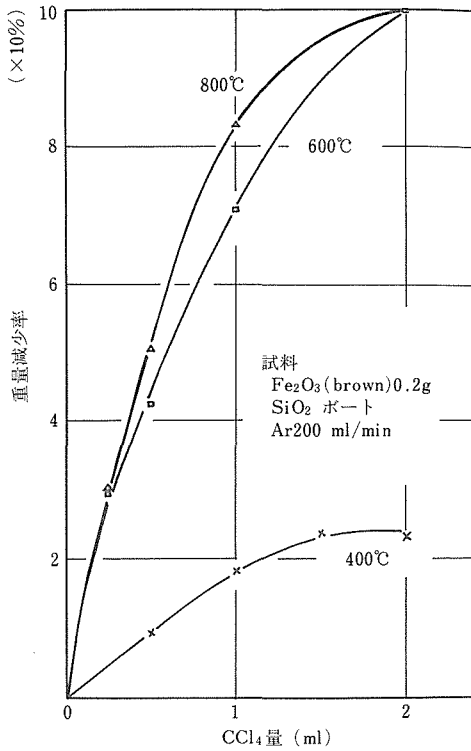


図4 四塩化炭素による酸化第二鉄(特級試薬)の塩素化反応

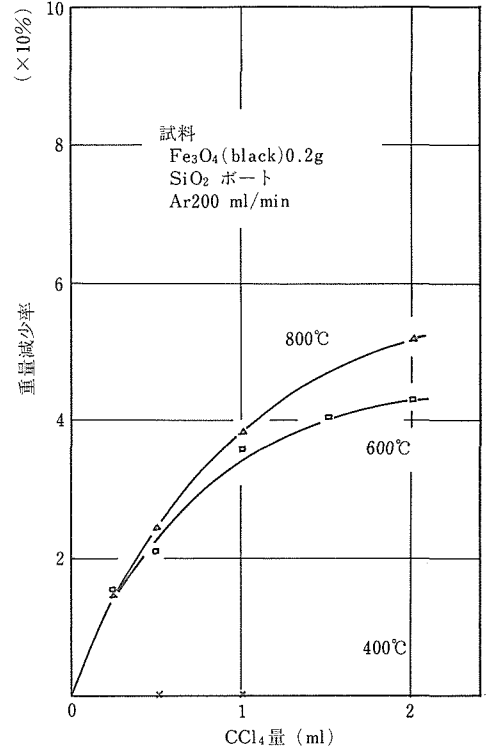


図6 四塩化炭素による四三酸化鉄(特級試薬)の塩素化反応

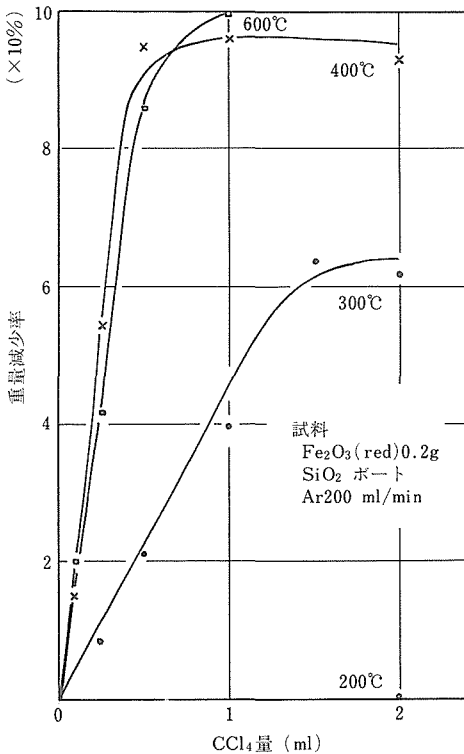


図5 四塩化炭素による酸化第二鉄(一級試薬)の塩素化反応

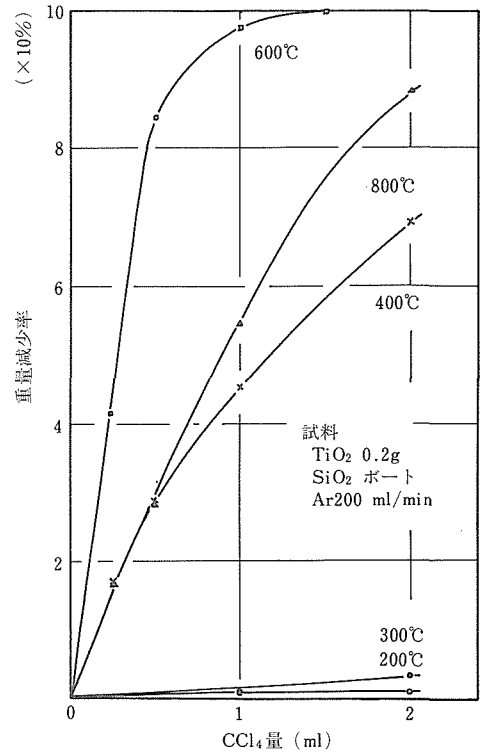


図7 四塩化炭素による酸化チタンの塩素化反応

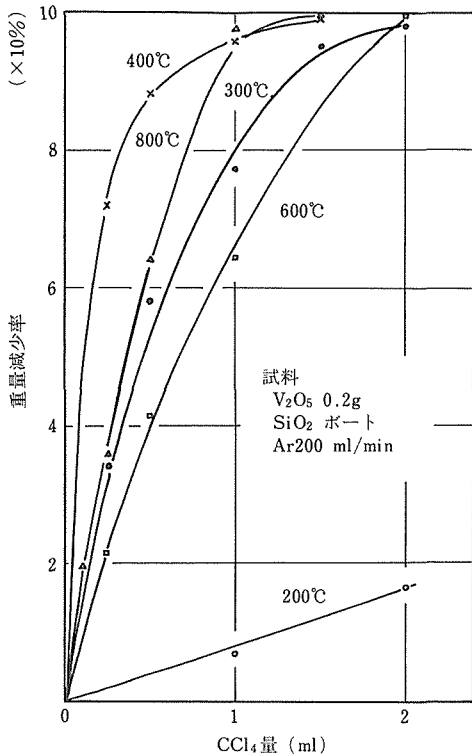


図8 四塩化炭素による五酸化バナジウムの塩素化反応

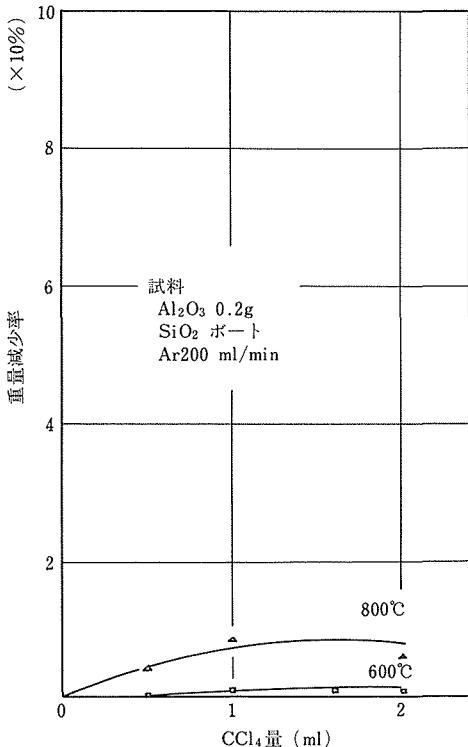


図9 四塩化炭素による酸化アルミニウムの塩素化反応

わち、両結晶とも Tetragonal で同じ結晶系であるが Anatase のほうが C 軸が長いので反応性が良いものと思われる。

#### (4) $V_2O_5$ の $CCl_4$ による塩素化

試薬特級の五酸化バナジウムの塩素化結果を図8に示す。200°Cより塩素化が始まり非常に反応しやすいことが知れる。バナジウムの塩素化ではオキシ塩化物が生成しやすく、しかもその生成物の色に特徴があり 300°Cでは茶色の析出物  $VOCl_3$ 、400°Cでは緑色の析出物  $VOCl_2$ 、600°Cではピンク色の析出物  $VCl_2$  がX線回折の結果、同定された。

#### (5) $Al_2O_3$ の $CCl_4$ による塩素化

試薬アルミナの四塩化炭素による塩素化結果を図9に示す。図のようにほとんど塩素化されないことが知れる。

### 2. 3. 2 混合試薬の塩素化

これまで乾式法による単味の試薬、金属酸化物の四塩化炭素による塩素化の実験を行い塩素化に必要な条件を確認してきた。ここでは、実際の鉱石やスラグ中から塩素化により目的金属を得る可能性を知るために、二つの金属酸化物を混合した場合の四塩化炭素による塩素化の実験を行った。実験試料としては酸化ガリウムと共存物質の比を10%以下とした。なお試料量としては、単味の試薬の場合と同じく0.2gとした。混合に際しては乳鉢により、試料が均一になるように毎実験ごとに試料の調整を行った。

#### (1) $Fe_3O_4 + Ga_2O_3$ の $CCl_4$ による塩素化

図10に四三酸化鉄と酸化ガリウムの割合を9:1とした試料の四塩化炭素による600°Cでの塩素化の時間に対する重量減少率との関係を示した。図10に示されるように単味の反応率より塩素化が容易でないことがわかる。試料は始め黒粉であるが塩素化されるに従って灰色となり、600°C、7分後には、酸化ガリウムだけの白色残渣となった。この白色残渣はX線回折の結果、 $\beta$ - $Ga_2O_3$ であることが認められた。このように四三酸化鉄と酸化ガリウムの混合物試料の塩素化においては酸化鉄のみが優先的に塩素化され、残渣は白色の酸化ガリウムのみとなることが知れた。単味の酸化ガリウムの四塩化炭素による塩素化は次式により、600°Cでの $\Delta G$ 値は $-249.9\text{kJ/mol}$ であり、また一方、四三酸化鉄の600°Cにおける $\Delta G$ は $-221.29\text{kJ/mol}$ であることより本来ならば、酸化ガリウムのほうが塩素化されやすいはずである。しかし四三酸化鉄のほうが塩素化が容易であったことより、次のような考察を行った。酸化ガリウムが、まず最初に

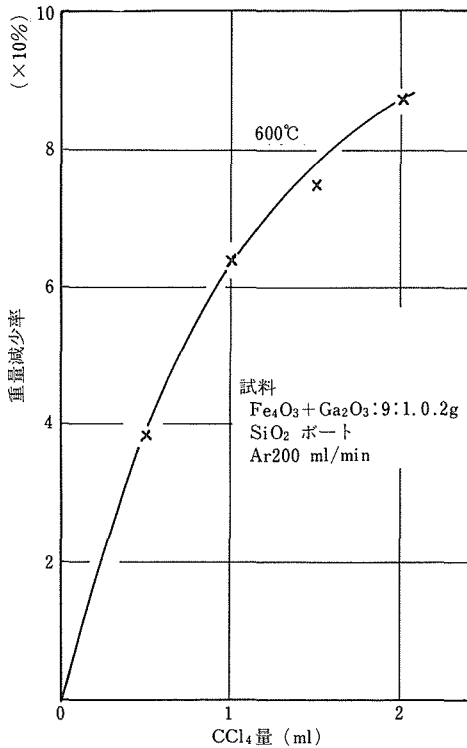


図10 四塩化炭素による四三酸化鉄と酸化ガリウムの混合物の塩素化反応

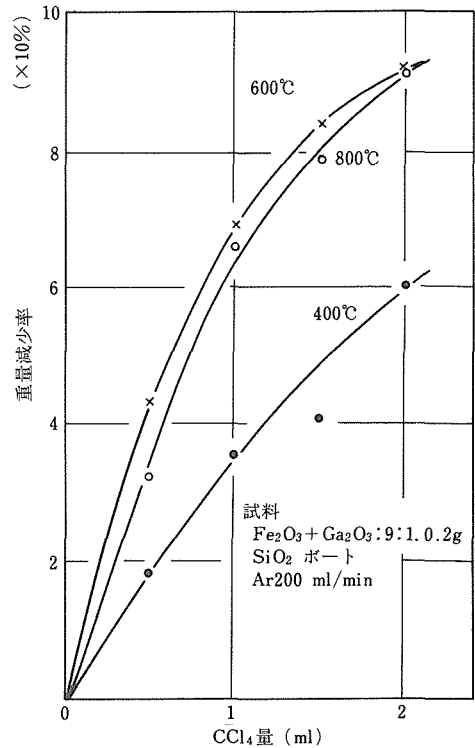
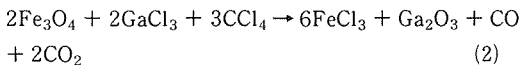


図11 四塩化炭素による酸化第二鉄と酸化ガリウムの混合物の塩素化反応

塩素化され、生成された塩化ガリウムが四三酸化鉄と反応すると考えると以下のような式が成立し、



この式の 600°C における  $\Delta G$  値は  $-247.78\text{kJ/mol}$  となり反応は成り立つ。この考え方はイルメナイト中の鉄分の選択除去の際の木村ら<sup>9)10)</sup>の考えとも一致している。したがって外見的には酸化鉄が塩素化され終わってから酸化ガリウムの塩素化が進行するものと考えられる。次に図 11 に酸化第二鉄と酸化ガリウムの割合を 9:1 とした試料の四塩化炭素による塩素化結果を示した。図に示すように相対的に単味試料の酸化ガリウムの塩素化結果である図 2 と類似であるが、塩素化の速度は図 2 や図 6 と比較して遅いことが知れる。

始め赤褐色の試料は塩素化されるに従ってピンク色となり、600°C、6 分後あるいは 800°C、7 分後には Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の場合と同じように白色残渣の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となった。

### 2. 3. 3 中国産バナジウムスラグの CCl<sub>4</sub> による塩素化

今までは試薬及び試薬混合物の塩素化を行ったが、ここでは中国産のバナジウムスラグについて塩素化実験を行った結果を示す。

中国産バナジウムスラグの化学組成を表 2 に示す。鉄、バナジウムをかなり多く含有しているスラグであり、確かに微量であるがガリウムも含有していることがわかる。ほかにも Al, Si, Ca, Mg, Cr, S を含有する。

図 12 に中国産バナジウムスラグの四塩化炭素による

表 2 中国産バナジウム・スラグの化学組成

組成	金属 Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
%	2.01	5.77	31.56	14.00	6.37	6.37	8.10	16.30	0.84	8.62
組成	CaO	CaF <sub>2</sub>	CaS	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ga					
%	0.22	0.15	0.18	0.05	0.013					

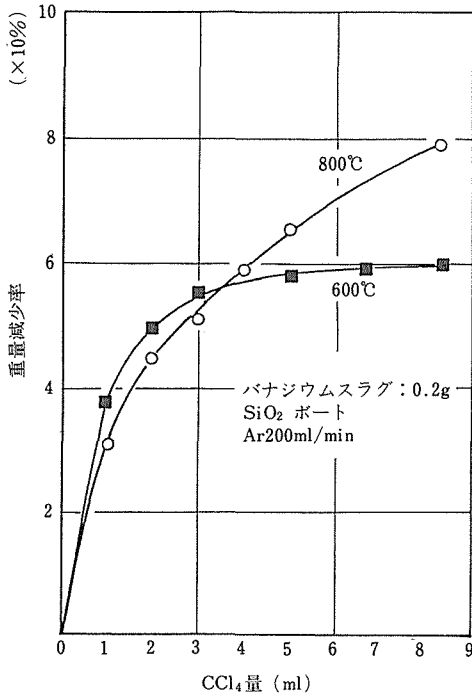


図12 バナジウム・スラグの四塩化炭素による塩素化反応

表3 塩素化後の残渣試料の分析結果

成分	温度 (°C)	塩素化時間 (min)							
		1	2	3	4	5	6・号	8・号	
Fe	600	25.56	23.76	19.56	20.24	20.92	21.82	20.26	
	800	36.14	31.50	27.50	20.83	16.08		1.29	
V	600	12.84	10.87	8.07	6.58	6.09	5.60	6.26	
	800	4.00	3.18	2.60	1.94	2.04		0.82	
Ti	600	5.29	4.18	3.76	2.56	2.48	2.41	2.53	
	800	6.22	8.11	8.48	9.78	10.30		3.08	
Ga	600	0.009	0.012	0.010	0.011	0.011	0.012	0.011	
	800	0.011	0.011	0.013	0.010	0.010		0.009	
Al	800	4.36	5.57	6.22	7.06	8.88		10.20	
Si	800	8.04	10.00	11.37	13.96	17.01		25.79	

る塩素化を示す。図に示されるように始めは600℃のほうが塩素化しやすいが重量減少率は60%止まりである。それに対して800℃では80%までの高率を示す。表3に塩素化後の残渣試料の分析結果を示す。表3より600℃において四塩化炭素の増加に従ってチタンは一定して減少し、バナジウム、鉄についてはあまり塩素化しないことがわかる。またガリウムにつ

いては含有率の点から全く塩素化による影響は見られなかった。800℃において鉄はしだいに減少していき、バナジウムも減少していく。チタンは5分までは増加、その後8分で減少する。8分後の残渣試料はシリカ、アルミナがほとんどであった。

このように混合物の塩素化と異なりスラグ中では、複雑化合物となり複雑な反応が行なわれているものと思われる。特にガリウムに関しては含有量が少ないこともあって、ほとんど変化しなかった。

## 2.4 小 括

酸化ガリウム及び金属酸化物の単味あるいは混合試料を四塩化炭素を用いて塩素化を行い、試料の加熱温度と塩素化時間による反応率をもとにして、塩素化の条件や優先塩素化の可能性を調べた。また塩素化反応の機構を解明するために熱力学的な検討を加えてみた。中国産の複雑鉄鉱石(四川省攀枝花磁鉄鉱)を還元し得られたスラグ中のレア・メタルについては、単味あるいは混合試料の塩素化結果とは異なり、複雑な反応が行われていることが示され、今後は各塩化物の分留が必要であること、及びスラグの硫化、酸化等の前処理が塩素化前に必要であることが示唆された。

本実験で、四塩化炭素を塩化剤として使用した結果、以下のような結論が得られた。

1. 四塩化炭素は沸点が77.5℃であるため容易にガスの状態にすることができ、分解して発生期の炭素を生じるため反応性がよく、低温より塩素化が可能であることが知れた。
2. 四塩化炭素は液体であるため、量的コントロールが容易である。
3. 四三酸化鉄と酸化ガリウムの混合物の塩素化では低温で選択的に塩素化することが可能である。
4. 今まで、塩素化にとって致命的な欠陥とされていた装置材料の腐食問題は、四塩化炭素の使用で、かなり有利となった。また取扱いも比較的容易で危険も少ないことが明らかとなった。

## 3 酸化ガリウムの還元に関する基礎的研究

### 3.1 目 的

ガリウムを含む複雑鉄鉱石はガリウムの新資源として貴重なものであり、このような鉄鉱石中のGa, Ti, V等のレアメタルを乾式法の一つである塩素化法により蒸気圧の高い塩化物として分離・回収することについて基礎的な検討が行われている。従来のガリウム資源はボーキサイト鉱石や亜鉛鉱石に随伴するものがほとんどであり、それぞれの製錬工程の中の湿式処理工

程から得られた含ガリウム副産物から金属ガリウムを回収する工程も湿式法により行われている。このように従来のガリウム製錬においては乾式法は行われていないが、乾式法は一般に湿式法に比べて工程が単純であり、大量処理に適しているという利点がある。

塩素化法による含ガリウム生成物を回収する最も簡単な方法は排ガス洗浄により水溶液に吸収し沈殿物として回収することであると思われる。本研究では、この含ガリウム沈殿物から焼成・還元という乾式法による金属ガリウムの回収の可能性を検討するため、還元ガスによる酸化ガリウムの還元挙動について基礎的な検討を行った。

### 3. 2 実験方法

#### 3. 2. 1 試料

酸化ガリウム ( $Ga_2O_3$ ) は G.G.G や蛍光体等の原料として使用される純度 99.9%、かさ密度  $680\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  の粉状  $Ga_2O_3$  を用いた。このほか、酸化鉄が共存した場合の  $Ga_2O_3$  の還元挙動を調べるために試薬特級のアルミナ ( $Al_2O_3$ )、酸化第二鉄 ( $Fe_2O_3$ ) と  $Ga_2O_3$  を混合した試料も用いた。これらの混合にはアルミナ乳鉢を使用した。

#### 3. 2. 2 装置及び方法

還元時の反応速度については熱天秤を用いた実験により、還元生成物については管状炉を用いたボート実験により調べた。

反応速度の測定には図 13 に概略を示したような熱天秤装置を用いた。本装置は成瀬科学製の磁気天秤の天秤部に反応管を取付けたものである。加熱にはカンタル炉を用い、温度制御は PID 制御のプログラム温度調節器により行った。反応管は気密性に優れた日本化学陶器製 SSA-S アルミナ管を使用し、反応容器も高温の還元雰囲気中で安定なアルミナ容器とした。また、

容器の釣り棒にもアルミナ絶縁管を加工したものを用いた。

熱天秤を用いた実験は以下の手順で行った。所定量の  $Ga_2O_3$  を試料容器に秤取し反応管にセットした後、He ガスを天秤部と反応管下端の両方向から系内に導入し天秤部と反応管との接続部に取付けたバルブより排気して系内の空気と置換した。この後、天秤部へ導入する He ガスのみを還元ガスに切替え、反応開始前に天秤部が還元ガス雰囲気となるようにした。還元温度に達した後、ただちに反応管への He ガスを止め、反応管下端よりの排気に切替え、反応管内に還元ガスが流入するようにした。反応終了後は還元ガスを He ガスに切替え、炉をブロワーで冷却し室温まで冷却した。なお、反応中のアルミナ容器の重量変化は認められなかった。

還元によって生ずる蒸気圧の高い生成物の挙動を調べるため、図 14 に示すような装置を用いてボート実験を行った。反応管はアルミナ製で、その内側に還元生成物が付着しないように石英管を挿入した。この石英管は実験のたびに外部へ取出し、付着した蒸着物を除去して使用した。また、生成した蒸気圧の高い還元生成物を急冷・凝縮させるために、内部に冷却水を流せるステンレス製の捕集管を反応管中心軸に沿って挿入した。還元は、所定量の試料を秤取したアルミナ製ボート及び上記の石英管、捕集管を反応管にセットした後、系内を  $N_2$  で置換し昇温を開始し、還元温度に達したときに還元ガスに切替え、一定時間行った。還元終了後は再度系内を  $N_2$  雰囲気中に切替え、室温まで冷却した後、ボート、石英管、捕集管を取出し残留量、蒸着物等の試料を採取し、X 線回折を行った。

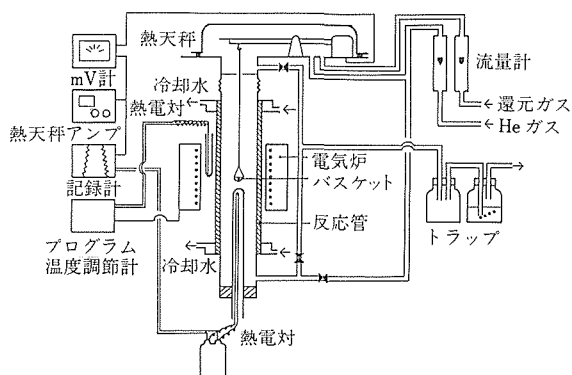


図13 熱天秤実験装置

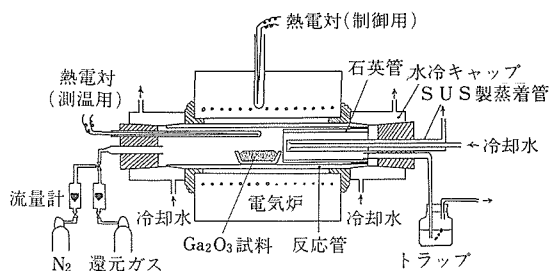


図14 ボート実験装置

### 3. 3 実験結果及び考察

#### 3. 3. 1 $Ga_2O_3$ の CO ガスによる還元

##### (1) 還元条件の検討

熱天秤を用いた CO ガスによる還元においては、

5.3°Cmin<sup>-1</sup>の昇温速度の条件でGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の還元開始温度は約890°Cであった。I. A. Shekaら<sup>7)</sup>は600°Cで低級酸化物まで還元されると報告しているが、得られた結果はこれに比べるとかなり高温であった。これは一定の昇温速度下での還元であるため反応による重量減少が高温側へずれたものと思われる。ガス流量を100cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>から順次増大していくと重量減少速度も増大するが、500cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>程度からは重量減少速度の著しい増大は認められなかった。大量のガスを流した場合は粉体試料の飛散の恐れがあるため、ほとんどの実験はガス流量540cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>で行い、還元温度は900°C以上とした。また、このガス流量で試料量を変えても重量減少速度はほとんど変化しなかったことから試料量は約180mgとした。

## (2) 反応生成物について

予備実験として反応が終了し重量減少が認められなくなるまで還元を行った結果、試料容器中には金属ガリウム等の残留物が認められなかった。これは、幾つかの報告<sup>11)12)</sup>にあるように、Ga<sub>2</sub>Oのような蒸気圧の高い低級酸化物まで還元され試料容器から蒸発したためと考えられる。実際にも熱天秤実験において反応管の低温部分に蒸着物が析出していた。このような還元による生成物について調べるため、試料量を多くできるボート実験による還元を行った。その結果、アルミナボートには白色粉体の残留試料、反応管内に挿入した石英管には白色や灰色の蒸着物、また反応管中心軸に沿って挿入した水冷蒸着管には灰白色の蒸着物が観察された。図15はこれらのX線回折結果を示したものである。残留試料は用いたβ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試料と全く同一の位置により明確なピークを示すことから、加熱に

より残留試料の結晶化が進んだためと思われる。蒸着物にもβ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが認められるが、500°C以下の低温の部分に蒸着したものはピーク強度が小さく、特に水冷した蒸着管に蒸着したものはほぼアモルファス化した状態であることがわかる。β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが認められた蒸着物をガラス板に押し広げ、裏面から観察すると金属光沢が認められた。ガリウムは過冷却しやすい金属であるため、微細な金属ガリウムが液滴状態で存在し、X線回折ではガリウムのピークが得られなかったものと考えられる。以上のことより、CO還元においては還元により低級酸化物蒸気が生成し低温部分に蒸着し、比較的温度が高い場合はβ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と金属ガリウムに分解するが、急冷された場合はアモルファス状態にとどまるものと思われる。

## (3) 還元曲線

一定の試料量及びガス流量で還元温度を変えて熱天秤実験を行った場合の試料の重量減少量を図16に示す。前述のように、重量減少は試料の還元によるものであり図の縦軸は反応量に相当する。熱天秤実験で用いた試料容器はアルミナすっぽの低部を切りだし作製したため半球状の形状となっており、試料層の厚みの減少に伴い試料層の表面積も減少する。ボート実験の結果から、還元による生成物が表層から雰囲気中に蒸発し試料表層の反応面には常にβ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体が存在すると仮定すれば試料表層の単位面積当たりの反応速度は反応初期と終期で変化せず、重量減少速度は次の式ようになる。

$$-\frac{dW}{dt} = -k\pi \left( h_0 - \frac{k}{\rho_s} t \right) \left( 2r - h_0 + \frac{k}{\rho_s} t \right) \quad (3)$$

$t=0$ で $W=0$ の条件で積分すれば

$$W = \pi (2r - h_0) h_0 k t - \pi \rho_s (r - h_0) \left( \frac{kt}{\rho_s} \right)^2 - \frac{\pi}{3} \rho_s \left( \frac{kt}{\rho_s} \right)^3 \quad (4)$$

ここで、 $W$ : 重量減少量 (mg)

$k$ : 単位面積当たりの反応速度 (mg · mm<sup>-2</sup> · min<sup>-1</sup>)

$\rho_s$ : 試料層かさ密度 (mg · mm<sup>-3</sup>)

$h_0$ : 試料層厚みの初期値 (mm)

$t$ : 反応時間 (min)

$r$ : 試料容器曲率 (mm)

この式により $k=0.062$ とした計算結果を図16に破線で示した。計算結果は1200°Cの場合の還元曲線とはほぼ一致している。したがって、この式により各温度の還元曲線と一致する $k$ を求め、アレニウス・プロットを行って求めた見掛けの活性化エネルギーは177.5kJ · mol<sup>-1</sup>とかなり大きな値となることから化

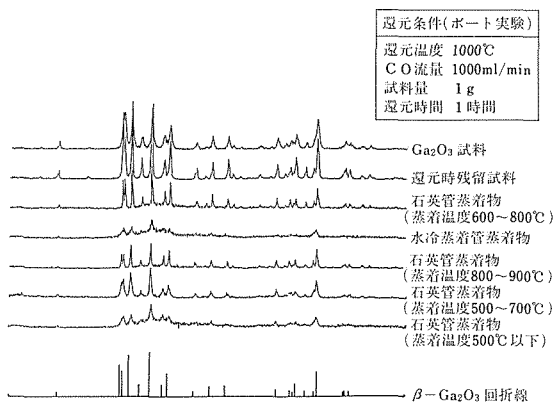


図15 CO還元における残留試料及び蒸着物のX線回折結果

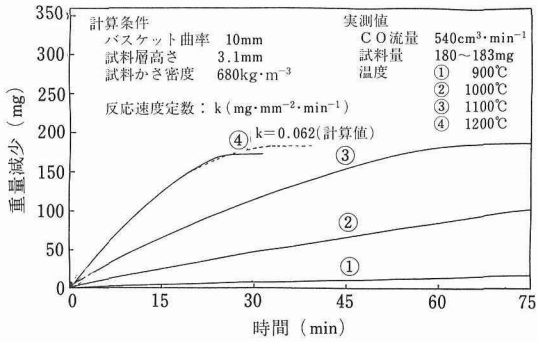


図16 CO還元における $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の還元曲線

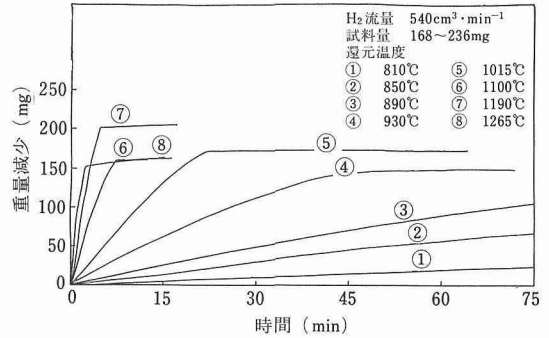


図17  $\text{H}_2$ 還元における $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の還元曲線

学反応律速のほうがより支配的であると思われる。

### 3. 3. 2 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の $\text{H}_2$ 還元

#### (1) 還元開始温度, 反応生成物

$\text{H}_2$ 雰囲気下における $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の還元開始温度は昇温速度  $5.3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件では約  $720^\circ\text{C}$ であり, CO還元比べてより低い温度で還元が始まった。また, 還元による重量減少が認められなくなるまで還元を行った場合は, 熱天秤の試料容器中に金属ガリウムが残留しているのが観察された。CO還元の場合と同様に, ボート実験において水冷した蒸着管を反応管内に挿入した場合はその表面に灰白色の蒸着物が認められたが, 蒸着管に替えてアルミナ管を挿入すると写真1に示すように金属ガリウムが表面に付着していた。これは蒸着後  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と金属ガリウムに分解した後  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が金属ガリウムまで還元されたか, 蒸着した低級酸化が分解せずに金属ガリウムまで還元されたかのいずれかである。

#### (2) 還元曲線

熱天秤による還元実験はCO還元の場合と同様にガス流量, 試料量をほぼ一定の値で行った。各温度の還

元曲線は図17に示すとおりである。還元曲線のパターンはCO還元の場合のパターンと類似しているが,  $\text{H}_2$ 還元では還元温度の低下にともない反応終了時の重量減少量は試料秤取量に比べて小さくなった。これは還元温度が低い場合には, CO還元と異なり試料の一部が金属ガリウムまで還元され容器中に残留するためである。しかし, ガリウムの密度は試料層のかさ密度に比べてはるかに大きく, 生成金属ガリウムが試料層の下に滴下した状態になると予想されるため, 還元の進行に伴う試料表層の面積の変化はCO還元の場合と大差ないと思われる。そこでCO還元の場合の反応速度の式を適用し, 見掛けの活性化エネルギーを求めると, 約  $1000^\circ\text{C}$ を境に見掛けの活性化エネルギーが異なっており, この温度より低温側では  $203.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 高温側では  $110.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。

上述のように還元温度が低い場合には金属ガリウムが反応終了後の容器中に残留するが, この場合の金属ガリウムの生成率を次のように定義し, 生成率と温度との関係

$$\text{金属 Ga 生成率}(\%) = \frac{\text{生成した金属 Ga 重量}}{\text{秤取試料中の Ga 重量}} \times 100 \quad (5)$$

を求めると図18のようになった。この図から, 金属ガリウムは還元温度が約  $1150^\circ\text{C}$ で生成し始め,  $900^\circ\text{C}$ 以下になると生成率が50%を超える高い値となることがわかった。生成率の変化が大きくなる温度は見掛けの活性化エネルギーが変化する温度とほぼ一致している。計算値として報告されている $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}$ の生成自由エネルギー<sup>13)</sup>から $\text{H}_2$ 還元における平衡計算を行い,  $950^\circ\text{C}$ 以上では $\text{Ga}_2\text{O}$ への還元が優先し,  $950^\circ\text{C}$ 以下では金属ガリウムの生成が優先するという結果が得られ, 図18に示した還元温度による金属ガリウムの生成率の変化の傾向と一致したが, 本研究では蒸気圧の高い生成物が $\text{Ga}_2\text{O}$ であるとの確認

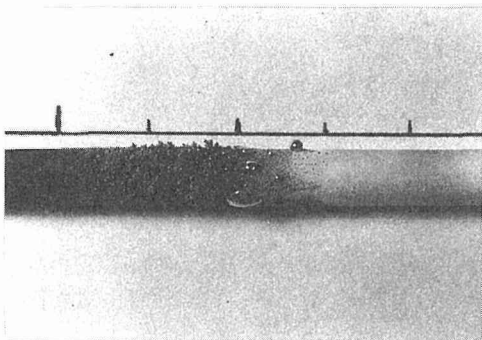


写真  $\text{H}_2$ 還元で反応管に挿入した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 棒上に生成した金属ガリウム



まではできなかった。しかし、これらの結果から、 $H_2$ 還元であれば乾式法で金属ガリウムを得ることが可能であり、また高い還元温度で $H_2$ 還元を行えば不純物との分離の可能性もあることが明らかになった。

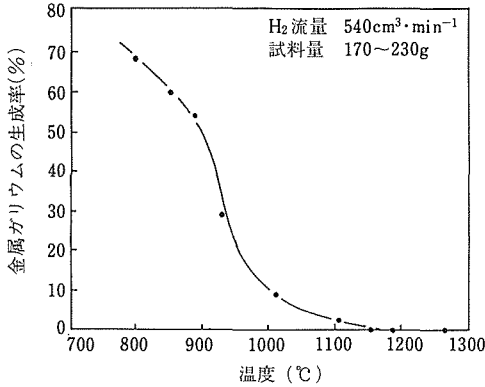


図18 金属ガリウムの生成率に及ぼす還元温度の影響

### (3) $Fe_2O_3$ が混在する試料の還元

複雑鉄鉱石からガリウムを塩素化法により分離する過程では不純物としてFeの混入が予想されるので、 $Ga_2O_3$ に $Fe_2O_3$ を混合した試料について $H_2$ 還元を行った。試料層の厚みをほぼ一定とする目的で、 $Al_2O_3$ を $Fe_2O_3$ の混合量に応じて加え試料重量を一定にして熱天秤実験を行った場合の重量減少量の時間変化を図19に示す。図の①の曲線は $Fe_2O_3$ の還元による重量減少を示し、③の曲線は $Ga_2O_3$ の還元による重量減少を示しており、②の曲線は $Fe_2O_3$ と $Ga_2O_3$ をそれぞれ曲線①、③と同じ量だけ秤取し混合した試料の重量減少を示す。破線は曲線①、③の重量減少量を加算した値であるが、混合試料の重量減少量はこの値より低い値となっている。前述の結果から、 $1100^{\circ}C$ では、 $Ga_2O_3$ はほとんどが蒸気圧の高い生成物となり蒸発す

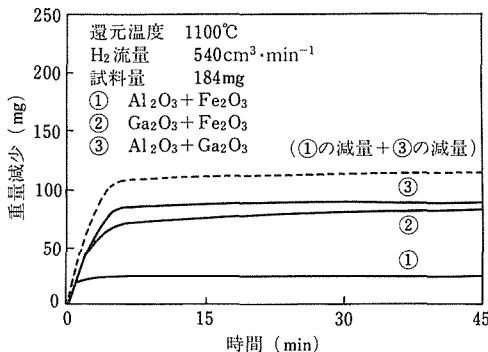


図19  $H_2$ 還元における混合試料の還元曲線

るはずであるが、 $Fe_2O_3$ が共存すると一部がFeとともに残留し最終的にはFe-Ga合金まで還元されるようである。表4は還元が終了した場合の残留物のFe, Gaの分析値及びその比を示したものであるが、かなりの量のGaがFeとともに残留することがわかる。したがって高温の $H_2$ 還元で $Ga_2O_3$ を蒸気圧の高い生成物まで還元し不純物と分離することはFeが不純物として存在する場合は著しく不利である。

表4 混合試料の還元によるGa/Fe比の変化

	混合試料	$1100^{\circ}C$ 還元	$1200^{\circ}C$ 還元
T・Ga	38.1 wt %	34.4 wt %	27.9 wt %
T・Fe	34.5	61.4	70.3
Ga/Fe比	1.10	0.56	0.40

$H_2$ 流量  $540\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ , 試料量 184mg

### 3. 4 小 括

複雑鉄鉱石に含まれるガリウムを塩素化法等により分離して得られる生成物より乾式法で金属ガリウムを回収するための基礎的な研究として、 $Ga_2O_3$ の還元ガスによる還元挙動を熱天秤実験等により検討した。

COガスによる還元では蒸気圧の高い生成物まで還元されるが、直接に金属ガリウムまで還元することは困難であることがわかった。この場合の見掛けの活性化エネルギーは約 $177\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。

$H_2$ ガスによる還元では、見掛けの活性化エネルギーは $1000^{\circ}C$ 以上では約 $111\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、以下では約 $204\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。また、 $1150^{\circ}C$ 以下の還元では一部が金属ガリウムまで還元され、還元温度の低下に従い金属ガリウムの生成率が増大した。また、高温の還元では蒸気圧の高い生成物として蒸発させることも可能であることが明らかとなったが、鉄が共存する場合はガリウムの一部が鉄とともに蒸発せず残存する。

以上により、複雑鉄鉱石を塩素化法等により処理して得られる生成物中にガリウムが $Ga_2O_3$ の状態で存在した場合は乾式法により金属ガリウム回収の可能性があることがわかった。しかし、不純物としての鉄はあらかじめ除去しておくことが望ましい。

### 4 鉄鉱石中の微量ガリウムの定量及び少量試料による蛍光X線分析法

#### 4. 1 目 的

近年、希少金属であるガリウムは半導体等の電子材料として注目されている。鉄鉱石中にはガリウムを微

量含有する場合があることから鉄鉱石からのガリウム製錬に関連し、正確で精度の良い迅速定量法が望まれている。

しかし、従来の分析法<sup>14)15)</sup>では試料分解に鉱酸を用いるため分解に24時間以上を要し、また、検出に吸光光度計などを用いていたため感度及び精度にも問題があった。そこで、試料分解にはアルカリ融解法を用い、8-キノリノール-クロロホルム抽出分離後、黒鉛炉にプラットフォーム<sup>16)</sup>を取付けた黒鉛炉原子吸光計で測定することにより検出限界(3 $\sigma$ )0.13ppmの高感度な定量法を確立した。

一方、ガリウムを回収するプロセス開発に際し、少量の塩素化物試料中主成分元素の正確で精度の良い分析法を必要とする。蛍光X線分析における必要な試料の大きさは、普通 $\phi$ 30mm以上である。しかし、試料が少量の場合蛍光X線分析を適用できない。このような場合の試料調整法としてガラスビード法<sup>18)19)</sup>が有用な手段となる。そこで、新たに融解鋳込み兼用型Pt-5% Au容器による $\phi$ 12mm、厚さ1mmのガラスビード試料作製法を開発し分析を可能とした。本法によると試料約10mgの中の主成分(含有量約50%)を相対標準偏差0.6%以内で定量できる。

#### 4. 2 8-キノリノール-クロロホルム抽出/黒鉛炉原子吸光法による鉄鉱石中の微量ガリウムの定量

##### 4. 2. 1 装置及び分析方法

###### (1) 装置

Perkin-Elmer社製4000型原子吸光光度計及びAS-40型オートサンプラーを用い、黒鉛炉には同社製パイロコーティング黒鉛管にプラットフォームを取付けて用いた。

###### (2) 分析方法

試料0.500g(0.1mgの桁まで秤量)をニッケルるつぼにはかり取り二酸化ナトリウム2gを加えてよく混合する。バーナー上で最初は弱く、注意しながら徐々に温度を上げ暗赤色程度に加熱し約5分間融解し続けた後放冷する。冷却後温水を用いて加熱浸出し塩酸(1+1)約20mlを加えて溶出物を加熱溶解する。この溶液に過塩素酸20mlを加え、更に加熱を続けて濃厚な過塩素酸の白煙が発生したら熱源から降ろし、放冷する。これを温水で溶解し10%アスコルビン酸溶液20mlで鉄などを還元する(ただし、チタンを酸化物として5%以上含有する試料の場合は20%アスコルビン酸溶液を25ml加える)。酢酸アンモニウム溶液でpH2.5 $\pm$ 0.1に調整し、200mlの分液漏斗に移

し、8-キノリノール-クロロホルム溶液40mlを加え3分間振りまぜる。水層を除去し有機層に1.5N硝酸溶液30mlを加え逆抽出する。水層を約1分間おだやかに煮沸して溶解しているクロロホルムを完全に除去し、マトリックス修飾試薬<sup>17)</sup>として硝酸ニッケル溶液(50mgNi/ml)を5ml加え、50mlメスフラスコに移し水で定容とする。この溶液20 $\mu$ lをオートサンプラーで黒鉛炉に注入し吸光度を測定する。吸光度はピーク面積積分値で求め、同一溶液を3回測定しその平均値を用いる。検量線は硝酸ニッケル溶液(50mgNi/ml)5mlにガリウム標準溶液(1 $\mu$ gGa/ml)をガリウムとして0~30 $\mu$ gまで段階的に添加し水で50mlに希釈した溶液を用いて作成する。

##### 4. 2. 2 結果

###### (1) 共存元素の影響

鉄鉱石は一般に鉄、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、カルシウム、マンガン、バナジウム、チタンなどの酸化物によって形成されているので、これらの共存元素の影響を調べた。含有酸化物相当量の鉄溶液に各種酸化物相当量の元素とガリウム標準溶液をガリウムとして5 $\mu$ g添加し、実験操作の過塩素酸白煙処理からの手順に従って定量した。また、鉄溶液にガリウム標準溶液を同量添加し同一の操作で定量し両者の値を比較してその回収率を求めた。その結果、チタンを多量に含有する場合、回収率に低値を与えることが判明した。これはチタンの還元が不十分であると考えられ、アスコルビン酸の濃度を上げることにより改善することができた。すなわち、アスコルビン酸溶液を20%とし、それを25ml添加することにより回収率はほぼ100%に達し、更に、この条件でチタンの濃度を0~15%まで変化させて回収率を求めた結果、チタン15%含有しても回収率99.6%と満足な値を示した。表5に共存元素存在下におけるガリウムの回収率を示した。チタン以外の元素は10%アスコルビン

表5 共存元素の影響

共存元素	濃度(%)	Ga, ppm	
		添加量	回収率
Ti *	15(酸化物相当)	10	9.9
Al	20 "	10	10.2
Mg	20 "	10	9.8
Ca	20 "	10	10.1
V	5 "	10	9.7
Ni	20	10	10.2

n = 2 ; \*アスコルビン酸(20%)25ml使用

酸溶液 20ml で還元操作を行い定量した。アルミニウム、カルシウム、マグネシウムは 20% まで、バナジウムは 5% まで存在しても抽出及び測定に影響なく定量できた。また、ニッケルはニッケルるつぽからの汚染を考慮して 100mg 添加したが検討範囲で抽出及び測定に影響はなかった。8-キノリノール-クロロホルム抽出の場合、微量ではあるがガリウムとともに鉄、チタン、バナジウムなども抽出され、測定時の試料溶液中にはこれらの元素が共存する。そこで上記ガリウムの回収率測定に用いた溶液をフレイム原子吸光法で分析したところ、チタン約 1mg、バナジウム約 4mg が抽出されていることが判明した。ガリウム 10  $\mu$ g にニッケル溶液 5ml を加え、チタン 0~2mg、バナジウム 0~9mg を段階的に添加して合成溶液を調整した。これらの溶液を黒鉛炉に注入し測定したが、いずれの溶液も測定値に影響を与えなかった。鉄及びニッケルについてはガリウムの分析波長を 417.2nm にすることでスペクトル干渉を受けずに定量できた。また、鉄溶液 (Fe350mg) に二酸化ナトリウム 2g を加え、過塩素酸白煙処理からの手順に従って空試験溶液を作製し、吸光度を測定したところ、その値は硝酸ニッケル溶液の空試験値と一致した。以上の結果より、検量線作製の溶液は硝酸ニッケル溶液にガリウム標準溶液を添加することにした。

## (2) 感度及び検出限界

感度としては検量線の勾配より 1% 吸収 (吸光度 0.0044) に相当する濃度を求めた。また、検出限界は検量線のブランク溶液を 20 回測定し、求めた標準偏差値の 3 倍とした。その結果、感度 37pg、検出限界 26pg (試料はかり取り量 0.5g で 0.13ppm) の値を得た。

## 4. 2. 3 実試料の定量結果

鉄鉱石標準試料を定量した結果を表 6 に示した。使用した鉄鉱石標準試料にはガリウムの表示値がないのでそれぞれにガリウム 10ppm 相当量を添加して定量し試料の分析値と比較した。この結果、添加量に対して良好な値を得た。また、JSS800-2 (ロンピン赤鉄鉱) を用いて 10 回くり返し試料を定量し本法による分析精度を求めた結果、平均値 0.00120%, 相対標準偏差は 1.62% と満足できる値を得た。

## 4. 3 少量試料を用いるガラスビード法による蛍光 X 線分析

### 4. 3. 1 装置及び試薬

XRF 装置は Philips 社製 PW1400 型、X 線管球は PW2182 (Rh 対陰極) を使用した。天秤は A&D 社

表 6 鉄鉱石中のガリウムの定量

試料	添加量 (ppm)	分析値 (ppm)
JSS 803-2	0	3
(ハマスレー赤鉄鉱)	0	3
	10	13
	10	14
JSS 850-2	0	43
(マルコナベレット)	0	44
	10	54
	10	54
JSS 800-2	0	12
(ロンピン赤鉄鉱)	0	12
	10	21
	10	22
JSS 830-2	0	47
(フィリップピン砂鉄)	0	47
	10	56
	10	57

製 ER-182A 型セミマイクロ電子天秤 (0.01mg) を用いた。ガラスビード試料の作製には図 20 に示すような溶解鑄込み兼用型 Pt-5% Au るつぽを作り用いた。酸化物標準物質は秤量誤差と融解時間の短縮を考え、無水ホウ酸リチウムで約 10 倍に希釈融解し粉末に粉碎し検量線作製の標準試料とした。

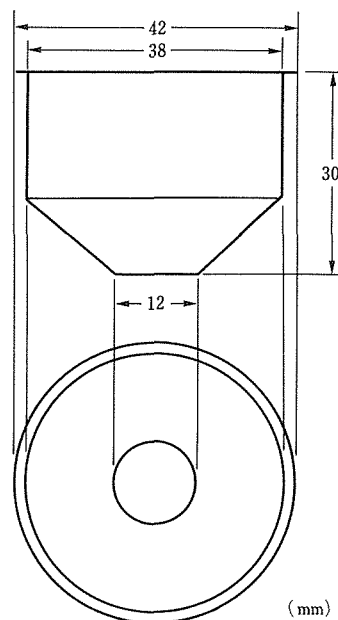


図20 融解鑄込み兼用型 Pt-5% Au るつぽ

酸化ガリウム (III) 標準試料 (9.513%) : 酸化ガリウム (III) (Johson Matthey 社製) 0.20189g を無水ホウ酸リチウム (Tomiya Chemical 社製) 2.00913g で融解し、粉碎して 100 メッシュ以下の粉末とした。

酸化バナジウム (V) 標準試料 (9.476%) : 酸化バナジウム (V) (Rare Metallic 社製) 0.25092g を無水ホウ酸リチウム 2.51171g で融解し、粉碎して 100 メッシュ以下の粉末とした。

混合融解剤は、無水ホウ酸リチウム、重吸収剤としての酸化ランタン (III) (Wako Chemical 社製)、助剤としての炭酸リチウム (Koso Chemical 社製) を 7 : 2 : 1 の割合で混合し使用した。

#### 4. 3. 2 試料調整方法

塩素化物試料 10mg (0.01mg の桁まで秤量) を電子天秤ではかりとり、混合融解剤 0.40g (0.1mg の桁まで秤量) とよく混合し融解鑄込み兼用 Pt-5% Au るつばに入れガスバーナーで約 900°C/5 分間時々攪はんし、完全に融解する。冷却し溶解物が 500°C になったとき Al の棒 ( $\phi$  12mm×150mm) で溶解物を上からプレスし室温まで冷却しガラスビード試料とした。

#### 4. 3. 3 結果

##### (1) ガラスビード試料作製の検討

測定元素の X 線強度は分析精度に影響し強いほうが望ましく、(試料+混合融解剤)/試料の希釈倍率が小さいほうが強い X 線強度が得られる<sup>20)</sup>。そこで、酸化物合成試料 (10mg) は一定として混合融解剤の量を 0.10g より徐々に増加させ少量で完全なガラスビード試料ができる量を求めた。その結果、混合融解剤を 0.40g 使用したときに  $\phi$  12mm、厚さ 1mm のガラスビード試料ができることがわかった。

##### (2) マスク内径と X 線強度の関係

ガラスビード試料は  $\phi$  12mm であるが試料マスクは  $\phi$  10mm を使用する。これは、通常使用している  $\phi$  30mm のマスクに比較して X 線の照射面積は 1/9 となり X 線強度が落ちる。そこで、酸化物合成試料 ( $V_2O_5$  50% +  $Ga_2O_3$  50%) を用いてガラスビード試料を作製し測定した結果  $\phi$  10mm のマスクの場合、 $\phi$  30mm のマスクと比べ VK  $\alpha$  の X 線強度は約 40%、GaK  $\alpha$  は約 60% となった。

##### (3) 分析精度

酸化物合成試料 ( $V_2O_5$  50% +  $Ga_2O_3$  50%) を用いてガラスビード試料を 7 個作製し、試料マスク  $\phi$  10mm と  $\phi$  30mm とで  $V_2O_5$  及び  $Ga_2O_3$  を定量し比較検討した。その結果、 $\phi$  30mm のマスクでは  $V_2O_5$  が

平均値 50.01%、相対標準偏差 0.266% に対し、 $\phi$  10mm のマスクでは平均値 49.98%、相対標準偏差 0.558% であった。また、 $Ga_2O_3$  の場合は  $\phi$  30mm のマスクでは平均値 49.98%、相対標準偏差 0.325% に対し、 $\phi$  10mm のマスクでは平均値 50.09%、相対標準偏差 0.597% であった。 $\phi$  10mm のマスクを使用したとき、VK  $\alpha$  の X 線強度が  $\phi$  30mm のマスクに比べ約 40%、GaK  $\alpha$  が約 60% 減少したにもかかわらず相対標準偏差は 0.6% 以内と良好であった。

#### 4. 3. 4 実試料の定量結果

塩素化物試料の定量した結果を表 7 に示す。二成分を合計するとほぼ 100% となり良好な結果を得た。

表 7 塩素化物試料の定量分析結果

試料名	$V_2O_5$ (%)	$Ga_2O_3$ (%)	合計(%)
GV-1	48.44	51.51	99.95
-2	46.16	54.77	100.93
-3	44.10	56.38	100.48

## 5 総 括

塩素化実験においては、四塩素化炭素を用いることで、低温で容易に塩素化されることが明らかになったが、資源の濃縮試料をいかにして得ることができるかは、今後の問題点であり高濃縮度の試料が得られれば、本方法で高純度のレアメタルの生成の可能性がある。

また、還元法の実験では、複雑鉄鉱石を塩素化法により得られたガリウムが  $Ga_2O_3$  の状態で存在した場合は乾式法による金属ガリウムの回収の可能性があるが、不純物としての鉄は予め除去しておくことが望ましいことが知れた。

微量ガリウムの定量法としては、試料の分解をアルカリ融解し、8-キノリノール-クロロホルム抽出分離後、黒鉛原子吸光光度法で感度、精度ともに改善された迅速法として確立できた。

なお、昭和 63~64 年度経常研究「金属塩素化物の合成と相互分離に関する基礎的研究」が 63 年度末で終了となったので、同研究についても、関連研究として本報告に含め報告されている。

## 参 考 文 献

- 1) Mineral Facts and Problems, Bureau of Mines Bulletin, 675 (1985).
- 2) 阿部秀来：日本鉱業会誌, 98, No.1133 (1987), 561.

- 3) Pinkney, E. T. and Plint, N. : Trans. Instn. Min. Met., **76** June (1967), C114.
- 4) Mackay, K. E. and Gibson, N. : Trans. Instn. Min. Met., **77** March (1968), C19.
- 5) 小笠原正巳 : 日本鉱業会誌, **98**, No.951 (1969), 879.
- 6) 江島辰彦, 亀田満雄 : 選鉱製錬研究所報告, **143** (1964), 6-29.
- 7) Sheka, I. A., Chaus, I. S. and Mityureva, T. T. : Trns, the Russian "The Chemistry of Gallium", Elsevier Publishing Co., (1966).
- 8) 旗 杏州, 山下智司 : 日本鉱業会秋季大会分科会資料 F-3, (1983), 9.
- 9) 木村悦治, 不破章雄, 福島清太郎 : 日本鉱業会誌, **95** (1979), 821.
- 10) 永田和広 : 鉄と鋼, **73** (1987), 1077.
- 11) Cochran, C. N. and Foster, L. M. : J. Electrochem. Soc., **109** (1962), 144.
- 12) Gesser, H. D., Vaidya, O., Baldwin, W. G., Chow, A., Book, E. and McBride, D. W. : J. Less-Common Metals, **60** (1987), 301.
- 13) Glassner, A. : The Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides and Chlorides to 2500 K, Argonne National Laboratory.
- 14) Culkin, F. and Riley, J. P. : Analyst (London), **83** (1958), 208.
- 15) Lypka, G. N. and Chow, A. : Anal. Chim. Acta, **60** (1972), 65.
- 16) L'vov, B. V. : Spectrochim. Acta, **33B** (1978), 153.
- 17) 小林剛, 広瀬文雄, 長谷川信一, 大河内春乃 : 日本金属学会誌, **49** (1985), 656.
- 18) 佐藤幸一, 伊藤真二, 井出邦和, 大河内春乃 : 分析化学, **34** (1985), T57.
- 19) 佐藤幸一, 伊藤真二, 中村右, 大河内春乃 : 分析化学, **36** (1985), T47.
- 20) Lee, R. F. and McConchie, D. M. : X-Ray Spectrom., **11** (1982), 55.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 8-キノリノール-クロロホルム抽出／黒鉛炉原子吸光法による鉄鉱石中の微量ガリウムの定量, 長谷川信一, 小林 剛, 広瀬文雄, 大河内春乃, 日本化分析化学会, 61. 10.
- 2) 複雑鉄鉱又は廃滓中のレアメタルの塩素化に関する基礎的研究, 神谷昂司, 森中功, 大河内春乃, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 62. 10.

(誌上)

- 1) 8-キノリノール-クロロホルム抽出／黒鉛炉原子吸光法による鉄鉱石中の微量ガリウムの定量, 長谷川信一, 小林剛, 広瀬文雄, 大河内春乃, 分析化学, **36** (1987), 371.

# 遠心噴霧法による粉末製造に関する研究

経常研究

粉体技術研究部

小口 醇<sup>\*1</sup>, 原田幸明<sup>\*2</sup>, 村松祐治<sup>\*2</sup>,

菅 広雄<sup>\*3</sup>

金属加工研究部

三井達郎<sup>\*3</sup>

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

遠心噴霧粉末製造法は溶融した金属や合金を高速で回転する回転盤上に連続的に注湯し、回転盤から与えられる遠心力により微粒化させて金属もしくは合金の粉末を得る方法である。この方法はガス成分による汚染の少ない清浄粉末や粒度のそろった球状粉末を製造することができ、従来の粉末製造技術ではこたえ得なかった新しい金属性粉体利用技術の分野に適合する粉末を提供し得る技術であると考えられる。

本研究では、この遠心噴霧粉末製造法を取上げ、その機構及び噴霧諸因子について検討をすすめ技術の総合的確立に必要な基礎事象を整理するとともに、遠心噴霧粉末製造法で得られる球状粉の焼結条件についても検討を行い、更に、遠心噴霧粉末製造法の持つ可能性の典型的な例として活性元素含有合金である高希土類含有合金の噴霧を試み、その可能性を検証した。

理論的検討には水溶液などの微粒化の解析手法を参照し、回転盤上の溶湯膜は極めて薄いこと、回転盤端での分裂は専ら滴状分裂によることを推測した。回転盤形状及び回転盤と溶液のぬれ性の影響については水モデルを用いたシミュレーション実験を行い、高速回転による微粒化及び円錐型回転盤の採用が短い飛しょう距離での粉末生成を可能とすることを明らかにするとともに、ぬれ性の違いが分裂のメカニズムさえも変化させることを明らかにした。更に、亜鉛を用いた噴霧実験では、回転速度の増大が生成粒子の微粒化をもたらすことを示し、また、亜鉛-アルミニウム合金粉末の噴霧実験では組成の変化が生成粉末の粒子径に影響を与えることを実験で示した。また、球状粉の焼結性の検討では初期焼結段階に相当する昇温過程での昇温速度が焼結の進行に影響し昇温速度をコントロールすることにより焼結体構造を制御しうる可能性のあることを示した。更に、活性な高希土類含有合金の噴霧を行い、低酸素量の粉末を得ることができることを実証した。

遠心噴霧粉末製造法の持つ広範な可能性からすれば本研究の成果はあくまで端的なものであり、今後、急冷や過冷却による特殊凝固組織粉末などの新奇性のある粉末の製造技術としての可能性を検討するとともに、噴霧因子や噴霧メカニズムなどの検討を系統的に進め、粉体設計の可能なプロセスにまで高めていく必要がある。

## 1 緒 言

近年、粉末冶金の技法を使った微細組織構造材料や

複合材料の製造が注目されており、それに応じてコストや生産性に眼目を置いた従来の焼結機械部品対応の原料金属粉末から新しい金属粉末の製造技術へと焦点が変わりつつある。アークプラズマ法をはじめとする超微粒子の製造技術、高圧水アトマイズや衝撃波アト

<sup>\*1</sup>現在：科学研究官

<sup>\*2</sup>現在：第4研究グループ

<sup>\*3</sup>現在：組織制御研究部

マイズによる数マイクロメートルオーダーのスーパーファインパウダーの製造、強制対流冷却や回転水噴霧などを用いた急速凝固粉末の製造など数多くの新しい粉末製造技術が開発されてきている。この中で、遠心噴霧粉末製造法は、①球形で比表面積が小さくかつガスの巻込みなどのない緻密な粉末が得られ、流動性や混合性などハンドリング特性が飛躍的に改善されるのみならず、②噴霧雰囲気ガスの制御に応じて活性な元素を多量に含む金属でも酸素や窒素などガス成分の汚染の少ない清浄粉を得ることができ、③溶湯液滴の微粒化による過冷却の増大もしくは強制対流冷却を併用することによる冷却能の向上により急速凝固組織を持った粉末を製造することができる、などの特長を持ち、今後の新しい粉体技術の一翼をなすものと期待される。

当研究所では、以前より菅ら<sup>1)</sup>がこの遠心噴霧粉末製造法に注目し、Ni-Ti 合金粉末などを製造するとともに、噴霧技術の開発を進めてきた。そこで本研究では、菅らの技術開発の成果をふまえた遠心噴霧粉末製造装置を設計・試作し、その装置を用いて遠心噴霧粉末製造法を総合的にとりあげ、その噴霧を制御し粉末の性状や生成条件に影響を与える因子について検討を進めるとともに、遠心噴霧粉末製造技術のもつ可能性の一つとして、反応性に富むために従来の粉末製造技術では困難であった希土類元素高含有合金の噴霧をとりあげ製造した粉末性状を検討したのでそれらを報告する。

## 2 遠心噴霧装置

遠心噴霧の概念図を図1に示した。溶融した金属は高速回転盤の中心に安定した層流のジェットとして流れ落ち、回転盤表面に広がるとともに遠心力で外周に引張られ薄い溶湯膜を形成する。溶湯膜は回転盤の周端で支えを失い滴状となり、遠心力によりその融滴が分離・飛散され、微粒化が起こる。微粒化された融滴は融滴自らの持つ表面張力により球状化されながら雰囲気ガスもしくは放射冷却により冷却され、凝固して粉体となる。

図2は遠心噴霧粉末製造装置の概略図である。装置は大別として噴霧部(1)と溶解部(2)に分けられ、溶解部の中には電気炉(3)があり、その中にノズル付きのつば(4)を置くようになっている。ノズルの部分は下方の噴霧室中に突出した形になるため、ノズルの冷却を防ぐ目的でノズルヒーター(5)が付けてある。噴霧室(1)の直径は1.2m、中心部に高速回転モーター部(6)が立上がり、ノズルと中心軸を合せて高速回転盤(7)が取付

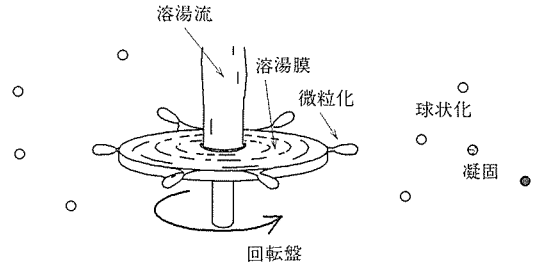
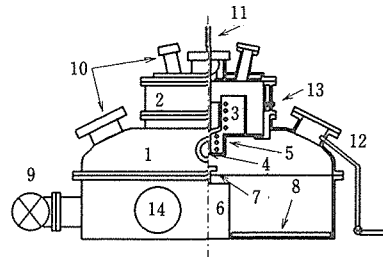


図1 遠心噴霧粉末製造法の概念図



- 1: 噴霧室 2: 溶解室 3: 電気炉  
4: ノズル付きのつば 5: ノズルヒーター  
6: 高速回転モーター 7: 回転盤  
8: 粉末回収プレート 9: 真空ポンプ  
10: のぞき窓 11: ストッパー  
12: ガス流入口 13: ガス流出口  
14: 回収口

図2 遠心噴霧粉末製造装置

けられる。底面は生成粉末の飛しょう距離が測定できるように水平にし、粉末回収用プレート(8)を置き回収を容易にした。噴霧室の内部はガス置換に先だって真空排気できるようにし(9)、溶解室も噴霧室を通じて真空に排気できる。真空排気後アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスによる置換を行うが、噴霧時不活性の雰囲気ガスが噴霧室ののぞき窓(10)の部分より流入するようにし、装置内に顕著な流れを生じない程度の微量のガスを流しながら噴霧を行った。溶解室は噴霧室とガスの絶縁されておらず、噴霧室からのガスが溶解室に流入し排出口(13)から流出する構造とした。

溶湯はあらかじめ成分を調整した後、るつば中で溶解され、所定の温度に保持した後、ストッパー(11)を上げることによりるつば下部のノズルを通して高速回転盤上へ垂直に自由落下する。ノズル長は  $1.0 \times 10^{-1} \text{m}$  と長くとり、自由落下に伴う注湯速度の変化をできるだけ小さくした。またノズルより回転盤までの距離は  $3.0 \times 10^{-2} \text{m}$  とした。生成した粉末は噴霧容器内を飛しょうし、容器底に落下する。噴霧終了後、回収口(14)から粉末を回収するが、その際、回収口をグローブボ

ックス形式とすることにより雰囲気壊さずに粉末が回収できるようにし、活性な合金元素を含む粉末にも対応できるようにした。

### 3 遠心噴霧の機構と理論

遠心噴霧法はもともと重油バーナーの噴霧装置や粉ミルクやリン酸などの噴霧乾燥機など液体の微粒化技術として第二次大戦の前から実用に供されてきた技術である<sup>2)</sup>。そのためこれらの融点の低い溶液や水溶液を対象にした研究は古くから行われてきている<sup>2,3)</sup>。しかし金属の場合、融点が高いため直接観察や直接測定の高速回転の必要性、更に飛しょう時に凝固過程を含んでおり、その間に雰囲気と反応した場合には表面張力等の物性値の変化が起こるなどの問題もあり噴霧のメカニズムや因子に関する検討例は Hodkin ら<sup>4)</sup> 草加ら<sup>5)</sup> 及び REP 法に関する Champagne<sup>6)</sup> の研究など数少ないのが現状である。ここではまず簡単な流体力学等の計算を用いて噴霧の様子を記述してみる。

#### 3.1 回転盤上の溶湯

平らな回転盤上の溶湯の流れを模式的に示すと図3のようになる。 $R$  は回転盤の半径であり、半径方向の距離  $r$  の位置で液膜の厚みが  $h$  とする。この部分で高さ方向  $z$  だけ回転盤表面から離れた位置にある溶湯が外周方向に向けて  $v$  の速度で移動しているとし、このとき円周方向への速度変化はないものと考え、粘性係数  $\mu$ 、密度  $\rho$ 、角速度  $\omega$  を用いて、粘性抵抗と遠心力の釣り合いより、

$$-\mu \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \rho r \omega^2 \quad (1)$$

と表され、 $z=0$  で  $v=0$ 、 $z=h$  で  $(dv/dz)=0$  の境界条件で解くことにより、

$$v = \frac{\rho \omega^2}{\mu} \left( -\frac{1}{2} r z^2 + r h z \right) \quad (2)$$

が得られる。流量  $q$  は同一距離  $r$  の円周上では保存されるため、高さ方向に対して積分し、

$$q = 2\pi \int_0^h v dz = 2\pi \rho \omega^2 r h^3 / 3 \mu \quad (3)$$

となり、 $r=R$  の周端での厚み  $\delta$  は

$$\delta = \left( \frac{3 \mu q}{2 \pi \rho \omega^2 R^3} \right)^{1/3} \quad (4)$$

となる。これは、例えば後述する実験の一条件である  $R=10\text{mm}$ 、 $\omega=4190\text{rad/s}$ 、 $q=1.8 \times 10^6 \text{m}^3/\text{s}$  の亜鉛の噴霧の場合にあてはめると  $6.62 \mu\text{m}$  となる。これは噴霧により得られる粉末の粒径より一桁小さな値で

ある。このことは、液膜が回転盤周端からはみ出して連続的に分裂するのではなく、粉末のサイズになるまでの成長過程が必要なことを意味しており、周端でいったん流れが止まり、そこにできる突起状の融滴が十分に成長した後に離脱して粉末となることを意味しており、滴状分裂<sup>7)</sup>として知られる分裂の状態に相当している。

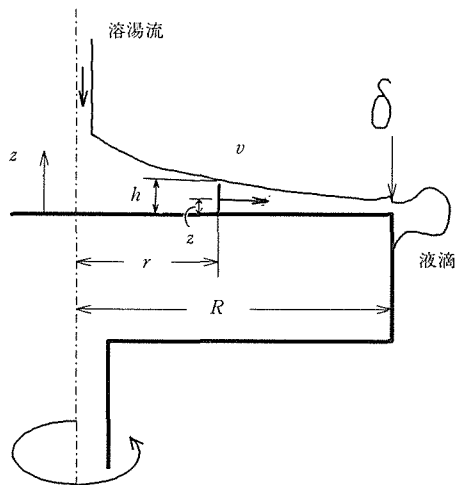


図3 回転盤上の溶湯の流れ

#### 3.2 粒径と飛しょう距離

粉化のメカニズムが滴状分裂であると考え、円盤周端にある個々の融滴がまさに離脱する瞬間、表面張力と遠心力が釣り合っているため、

$$d \pi \sigma = \rho \pi d^3 R \omega^2 / 6 \quad (5)$$

より、

$$d = \frac{\sqrt{6}}{\omega} \left( \frac{\sigma}{\rho R} \right)^{1/2} \quad (6)$$

が得られる。なお、 $d$  は粉末粒径、 $\sigma$  は融液の表面張力、 $\rho$  は融液の密度、 $R$  は回転盤半径、 $\omega$  は角速度である。なお、円盤周端の融滴は球状ではないため(6)式は厳密さには欠けるものであるが、水溶液の遠心微粒化などで経験的に得られている

$$d/R = \text{const.} \left( \rho \omega^2 R^3 / \sigma \right) \quad (7)$$

と同一の形をしており、生成粉末の粒径の粗近似的推定には有用である。

また、生成した粉末は周端速度  $R\omega$  に等しい初速度が与えられ、密度  $\rho_g$  の気体中を速度  $u$  で飛行した場合

$$F = C_D \rho_g u^2 A / 2 \quad (8)$$

の抵抗力を受ける。ここで  $A$  は粉末の断面積、 $C_D$  は抵抗係数であり  $Re$  数  $(=du \rho_g / \mu_g)$ 、 $\mu_g$  は気体の粘性



係数)の関数として表わされることが知られている。実際の噴霧条件では  $Re$  数は 0 から 200 の範囲であると考えられるから、 $C_D = 24Re$  と簡単に近似すると、速度変化及びその微分方程式を解いた時間  $t$  後における飛行距離  $L$  は

$$\frac{du}{dt} = -\frac{18 \mu_g u}{\rho d^2} \quad (9)$$

$$L = \frac{u_0 \rho d^2}{18 \mu_g} \{1 - \exp(-\frac{18 \mu_g}{\rho d^2} t)\} \quad (10)$$

となり、粉末がガスの抵抗で停止してしまう停止距離 (stopping distance)  $L_s$  は、(10)式の  $t$  を無限大とし、そこに噴霧条件として(6)式を代入すると

$$L_s = \sigma / (3 \mu_g \omega) \quad (11)$$

という簡単な式として得られる。

(6)及び(11)式により 20mm  $\phi$  の回転盤を 40000rpm で噴霧したときに予測される粒子径と停止距離 (= 飛しょう距離) を表 1 に示しておく。これらの数値は幾つかの単純化の仮定を含んでいるため厳密な数値を予測するものではないが、金属どうしを比較するときの一般的傾向は現れているものと思われる。

表 1 各種金属と水の理論平均粒径と飛しょう距離  
(20mm $\phi$  の回転盤で 40000rpm の回転速度を与えた場合)

物質名	平均粒径( $\mu\text{m}$ )	飛しょう距離(m)
銀	63.8	3.0
アルミニウム	126.0	3.0
銅	26.0	4.5
鉄	102.4	6.0
スズ	57.8	1.8
チタン	123.0	4.9
亜鉛	71.4	2.5
水	55.9	0.25

#### 4 噴霧パラメータの検討

遠心噴霧粉末製造法の噴霧条件を制御し、またそれにより生成される粉末の性状を決める因子としては次のようなものが考えられる。噴霧溶湯の物性、すなわち、密度、粘性、表面張力など。回転条件、すなわち、回転盤直径、材質、形状、温度、回転速度。溶湯の注湯速度及び注湯温度。雰囲気ガスの組成、温度、密度、粘性、熱伝達能、流速等である。これらすべてを実験的に検討するには膨大な実験量が必要となるので、本研究では、水を用いたシミュレーション実験によって

回転盤の性状の影響及び粉末の位置的分布状態を、亜鉛の噴霧によって回転速度の影響を、亜鉛-アルミニウム合金の噴霧によって合金組成の影響を検討したのでそれらを報告する。

##### 4. 1 水モデル実験

###### 4. 1. 1 目的

表 1 に示したように水の噴霧の場合は金属よりも飛しょう距離が短くなるため飛散状況などの傾向を比較的小規模の装置で把握することができる。また、常温で噴霧できるために、噴霧状態を観察しやすく、かつ、液と回転盤のぬれ性などの回転盤性状を的確に把握することができるなどの利点の水モデル実験にはある。そこで、本実験では回転盤の形状及び回転盤表面と水とのぬれ性を変化させて噴霧を行い、その状態を高速ストロボ写真撮影等により観察するとともに、液滴の飛散状態を調べ、上記因子の噴霧への影響を調べた。

###### 4. 1. 2 方法

直径 0.6m、高さ 0.2m の噴霧容器を作成し、その容器の底面と壁面に捕集紙を置き、中心にある高速回転盤上に水と墨汁を 1 対 1 に混合した溶液を滴下し、遠心微粒化された溶液の捕集紙上の痕跡を粒子形状解析装置 LUZEX にかげ液滴径とその位置的分布を得た。このとき、溶液の比重は 1.01 粘性係数は  $1.8 \times 10^{-1} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 、表面張力は  $0.08 \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$  であった。回転盤は軟鋼 (SS34) 製の直径 20mm  $\phi$  のものを、頂角 120 度及び 60 度の円錐形、平板状、内頂角 90 度の V 形、の 4 種の形状のものを用いた。また、回転盤は研磨し表面に薄くグリースを塗布した溶液とのぬれ性の悪いものと、表面を水分で湿らせ半日大気中に露出して溶液とのぬれ性を向上させたものとの 2 種類を使用した。

###### 4. 1. 3 結果と考察

図 4 に円錐形の回転盤を用いた場合の回転速度と飛散距離の関係を示す。回転速度が増大するほど短距離側に分布する粒子が増加している。この現象は、高速回転ほど回転盤の周端すなわち粒子の飛しょう初速度が増大することと矛盾するかのように見える。一方で各落下位置での粒子径を調べてみると、微細な粒子ほどより短距離側に分布し、高速回転の場合ほど粒子が微細になっている。すなわち微細粒子ほど飛しょう距離が短く、高速回転による粒子の微細化の効果が飛しょうの慣性力の増大に優っているため高速回転ほど粒子の位置的分布が短距離側にシフトすることとなる。

写真 1 に回転盤形状のみを変えて同一条件で噴霧

した場合の壁面への粒子飛散の状態の違いを示した。平板やV形のは高い位置まで飛散しているが、円錐状のものは壁面までの飛散量が少なくなっている。これは、平板状やV形のものは微粒化された粒子の離脱位置が回転盤周端になるため周端速度がそのまま粒子の初速度として与えられるのに対し、円錐形では生成液滴の径や間隔に合わせて表面張力と遠心力のバランスのとれた位置から粒子の離脱が起こるため、より小さい初速度となり飛ばす距離を短くすることができるものと思われる。

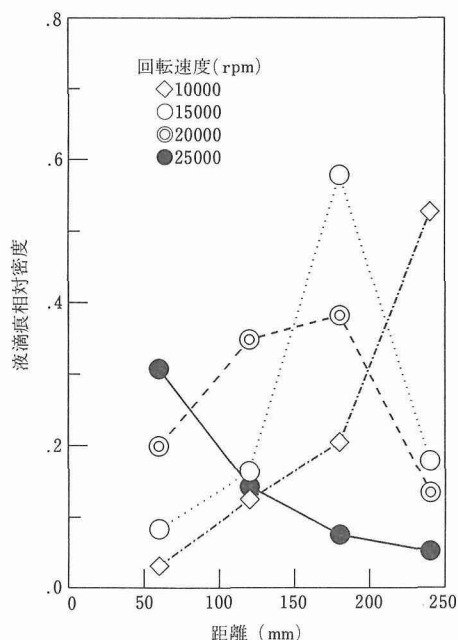


図4 飛散液滴の位置適分布

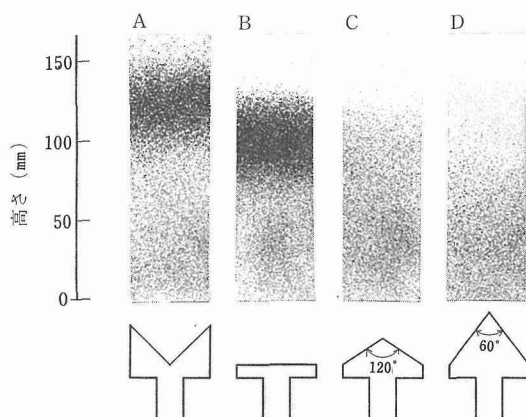
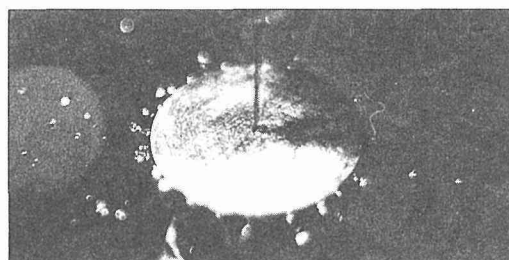
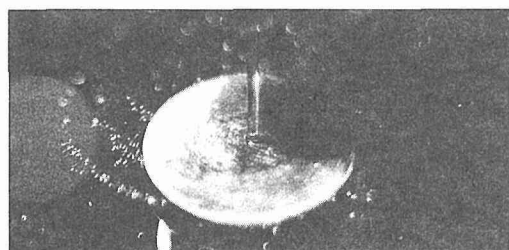


写真1 回転盤形状の分裂滴痕の容器壁飛散状態への影響

回転盤と溶液のぬれ性の違いが顕著に現れる例を写真2に示した。Aはぬれが良好な場合で典型的な滴状分裂の形態を示しており、Bでは円盤から数本のアームが出て分裂し、一種のひも状分裂<sup>8)</sup>に近い形態となっている。このことは溶湯と回転盤の耐火物のぬれ性は噴霧の機構にも係わる重要な因子となることを示している。



A) ぬれ良好



B) ぬれ不良

写真2 回転盤と溶液のぬれ性の違いによる分裂モードの違い

## 4.2 亜鉛及び亜鉛合金の噴霧実験

### 4.2.1 目的

回転速度は直接遠心力に関係し、遠心噴霧の噴霧諸因子の中で最も重要な因子と考えられる。そこで、融点も低く比較的取扱いの容易な亜鉛を対象に回転速度のみを変化させて噴霧を行い、生成率や粒径に与える影響を調べることにした。また、表1に示したように溶湯の成分の違いは大きく噴霧状態を変化させることが予想される。そこで、Zn-Al合金を用いて、噴霧された粉末の粒径と成分の違いについて検討した。

### 4.2.2 方法

先述の遠心噴霧粉末製造装置を用い、カーボンつばを使用、ノズル径を1.4mmφとした。回転盤はカーボン製20mmφとして噴霧温度は827KでAr雰囲気中で、回転速度を20000rpm、30000rpm、40000rpmと変化させて噴霧した。生成した粉末はその全量を回収し、ふるいにより分級してそれぞれの重量を測定し、生成率と粒度分布を得た。

Zn-Al 合金の噴霧においては溶湯の成分以外の噴霧条件をできるだけ一定に保つという目的で、一回の噴霧で同時に異なった組成の合金を噴霧し、得られた粉末の粒径と組成の関係を調べた。すなわち、アルミニウムと亜鉛の融点と比重の違いを利用してするつぼ中に下部から組成の異なる溶湯をつくり、それを底部から連続的に注湯して噴霧を行い、得られた粉末を亜鉛の場合と同様にふるい分け後それぞれの重量を測定し累積粒度分布を得るとともに、それぞれの粒度のものを化学分析にかけ粒度とアルミニウム含有率の関係を調べた。なお、噴霧条件は噴霧温度 927K、カーボン製回転盤 30mm  $\phi$  及び 20mm  $\phi$  のものを 30000rpm で回転して行った。

#### 4. 2. 3 結果と考察

図 5 にそれぞれ生成粉末の累積粒度分布と中心粒径（累積粒度分布の 50% に相当する粒径）及び 300  $\mu\text{m}$  以下の粉末の生成率を示す。累積粒度分布はほぼ対数正規分布に近い形をしており、回転速度が大きくなるほど微粒側にシフトしていつているが、傾きに相当する幾何標準偏差はほぼ同等になっている。中心粒径は回転速度の増加に伴い減少しており、300  $\mu\text{m}$  以下の粒子の生成率も回転速度の増大に伴って増加している。

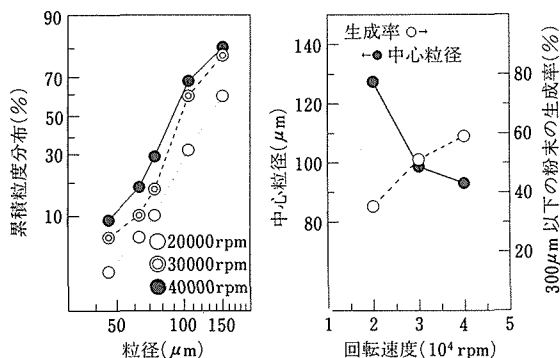


図 5 亜鉛粉の累積粒度分布と、回転速度と中心粒径及び生成率の関係

幾何標準偏差に大きな変化がないことは、この噴霧条件の領域では基本的に同一の噴霧機構によって微粒化が起きていることを裏付けている。また、累積粒度分布の微粒側へのシフトは中心粒径の減少に対応するものであるが、この中心粒径の減少と回転速度の関係は先述の(6)式によると反比例することとなるが、実際には回転速度に対して反比例よりややゆるやかな相関関係で微粒化されているように見える。この点に關

しては今後より詳しい実験が必要であろう。生成率が回転速度の増大に伴って増加することは粒径の減少が影響していることも一つの事実である。しかし、累積粒度分布を 300  $\mu\text{m}$  に外挿してみれば明らかなように 300  $\mu\text{m}$  付近の粒径の粒子は少なく、それが全体の生成率の値に与える影響は小さい。むしろ、先の水モデルの実験で示したように、微粒化に伴って飛しょう距離が短くなり、これが亜鉛の噴霧の場合には容器壁に衝突して付着する損失分を低減させている効果が大きい。

図 6 には亜鉛-アルミニウム合金の噴霧の場合の累積粒度分布と各粒度ごとのアルミニウム含有量を示した。微粒のもののほど亜鉛が多く粒径が増すほどアルミニウムが多くなっていることは亜鉛に富むものほど微粒化しやすいことを示しており、表 1 に示した計算結果の傾向と一致する。回転盤径 20mm のものが 30mm のものより顕著にこの傾向を示しているが、30mm 径の場合は周速が大きくなり飛しょうのための初速度も増大するため、同じく表 1 に示したように飛しょう距離の大きくなるアルミニウムに富む粉末は、噴霧容器壁に衝突・付着してしまうものが多くなるためである。また、そのために 30mm 径の回転盤で噴霧した粉末の累積粒度分布が粗粒側で緩やかな傾きとなってきたものと思われる。

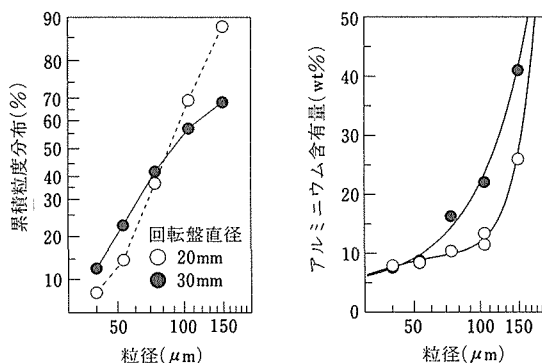


図 6 Zn-Al 合金粉の粒径と累積粒度及び Al 含有量の関係

#### 4. 3 小 括

遠心噴霧の噴霧因子の幾つかについて検討を行った結果以下のことが明らかとなった。①回転速度を増加は粒子の微粒化をもたらす。②微粒粒子ほど飛しょう距離が短くなり粒子の位置的分布は内側に寄ってくる。③溶湯組成が変化し、表面張力や比表面張力が小さくなると生成される粉末の粒径は粗大化し飛しょう距離

も大きくなる。④溶湯と回転盤のぬれ性も噴霧の様子を変える重要なパラメーターである。なお、本研究の遂行の過程で熔融金属と耐火物のぬれ性を評価する新しい手法を開発したが、紙面の都合で割愛する。参考文献<sup>9)</sup>を参照されたい。

## 5 球状粉の初期焼結条件の検討

### 5.1 目的

球状粉の製造は遠心噴霧粉末製造法の特長の一つである。この球状粉は流動性や混合性等のハンドリング特性には富むが、圧縮性、焼結性などの緻密化特性では既存の不規則形状粉には劣るため、緻密化材料よりも多孔質材料としての用途が期待できるものと考えられる。多孔質材料として用いる場合には焼結の初期過程での制御が重要になってくるが、昇温過程に含むこの領域での検討例は少ない。そこで昇温条件を変化させ、焼結追尾装置を用いて収縮経過を調べ、昇温条件の焼結に与える影響を検討した。

### 5.2 方法

試料は 280mesh 以下 320mesh 以上に分級した Cu 球形粉を用い、石英ホルダー中に充てんし十分にタッピングした後、焼結追尾装置にかけて焼結を行った。焼結雰囲気は、真空中、水素気流中、アルゴン気流中であり、昇温速度は 1K/min から 50K/min の間の一定の速度をそれぞれの実験に対して変化させて行った。焼結追尾装置はコンピュータに連結しており、焼結による収縮量のデータを記憶して収縮速度などを算定できるようにした。

### 5.3 結果と考察

図 7 に水素雰囲気の場合の収縮速度を収縮量との関係で示した。収縮速度は、焼結が進むにつれていったん増大し、その後減少してゼロに近づいていく。昇温速度が遅いと収縮速度は収縮の進行がある程度進んでから最大収縮速度に達するが、昇温速度が速くなるに従って最大収縮速度となる収縮位置が初期のほうに移動してくる。また、10K/min の昇温速度までは昇温速度の増大につれて収縮速度も増すが、それ以上では逆に収縮速度が小さくなる。この現象はアルゴン及び水素気流中で焼結した場合に顕著に現れた。

昇温速度による収縮速度の違いは、初期の表面拡散によるネックの成長段階の違いに対応すると考えられ、昇温速度が遅いとネックが成長してしまい体積拡散が優勢になってくる段階での収縮速度が小さくなる。一方で高速昇温になると短時間の物質移動が激しくなり短い時間で曲率などの形状に起因するエネルギー勾配

が緩和されるため、全体の収縮量が小さいうちに収縮速度も減少してしまう。遠心噴霧による球状粉で多孔質焼結体を得る場合には焼結が進みながらも収縮量が少なく寸法変化が小さい、高速昇温が適しているものと考えられる。

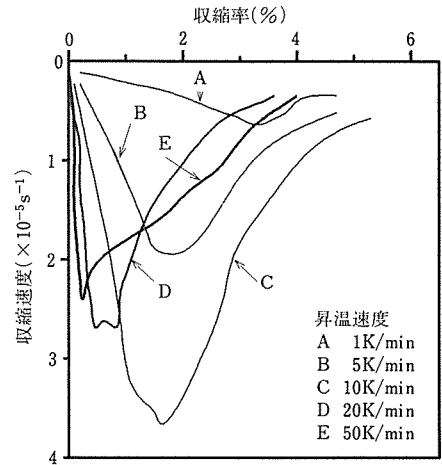


図 7 収縮速度と収縮量の関係

## 6 遠心噴霧による Fe-希土類合金粉末の製造

### 6.1 目的

希土類元素は、磁気的性質や光学的性質など特殊機能や発揮し広範な分野での新機能材料開発の中心的素材となっているグループであるが、化学的性質が非常に活性でありかつ偏析を起こしやすいためメタリッくな状態での取扱が難しい元素である。また、これらの元素を高含有する合金は偏析を起こしやすいため、一般の鑄造合金としては均質な組成のものを得ることは困難であり、均質化の手段として粉末法による混合・焼結法が注目されている。しかし、いったん鑄造したものを粉砕して粉末とする従来の技術では本質的に組織内部の偏析は除去できないのみならず、粉砕及びその前後処理の過程で雰囲気中の微量酸素との反応が起こり酸素含有量が飛躍的に増加してしまうという問題がある。

一方で、遠心噴霧粉末製造法の最大の魅力の一つとして清浄粉末の製造があげられる。この希土類高含有合金を遠心噴霧粉末製造法で製造することは、清浄粉末製造の可能性を検証することとなり、それ以外にも、偏析の少ない微細構造粉末、混合・調整のしやすい球形粉末と希土類高含有合金粉末に求められる幾つかの特性に同時に回答を出すものである。そこで本研究で

は、Fe をベースとし、Nd, Gd, Tb を共晶組成（約 70 から 75at%）まで含む合金を噴霧し、その形状、組織、表面性状、酸素含有量などを調べ、遠心噴霧粉末製造法による活性合金の清淨粉の製造の可能性について検討した。

## 6. 2 装置及び方法

遠心噴霧粉末製造装置は基本的には 2 で述べた装置と同等であるが、高希土類含有合金のため特に、溶解時間を短くするため熱源としてアーク溶解法を採用し、るつば及び回転盤との反応を避けるため BN るつば及び回転盤を使用した。原料の合金組成はほぼ共晶組成に近く表 2 に示すようになっている。噴霧条件を表 3 に示す。回転盤は滑らかな円盤上で、直径 45mm φ 厚さ 6mm つかみ代の径 10mm φ で溶湯ノズルの直下 40mm の位置に回転盤表面を水平にして置いた。得られた粉末はグローブボックス中で回収し不活性雰囲気中で分級した後、ガス成分の分析を行い、更に光学顕微鏡による断面観察、SEM による表面観察を行った。

表 2 噴霧合金原料の組成(wt%)

成分	Fe	Nd	Gd	Tb	O	N	C
Fe-Nd	10.64	87.44	—	—	—	—	0.024
Fe-Gd	13.16	—	86.58	—	—	0.056	—
Fe-Tb	13.61	—	—	84.58	—	0.017	—

—：未分析

表 3 噴霧条件

実験名	合金名	回転台	回転速度 (rad/s)	ノズル径 ( $\times 10^{-3}$ m)	アーク電流 (A)
A	Fe-Nd	BN	2100.	2.0	250
B	Fe-Nd	BN	2100.	2.5	250
C	Fe-Gd	BN	3100.	2.0	400
D	Fe-Tb	BN	3100.	2.0	400

## 6. 3 結果と考察

図 8 に得られた粉末の累積粒度分布を示す。いずれも対数正規分布に近く、また、傾きとして表される幾何標準偏差も同等であり、いずれも同一の噴霧メカニズムによって粉化されたことを示している。同じ Fe-Nd の場合にはノズル径が太い場合（実験 B）溶湯流量も多くなり粒度分布が粗大なほうにシフトしており、これは溶湯流量が増すことにより回転盤上に形成される溶湯の膜厚が増加することに対応しているもの

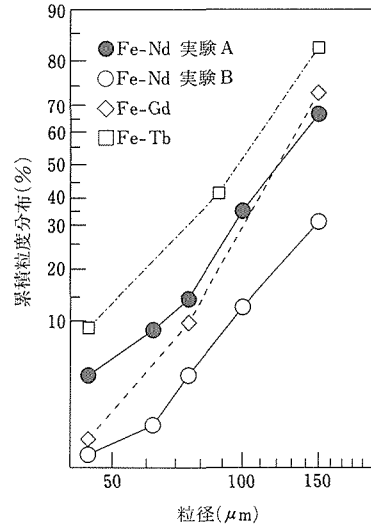


図 8 生成粉末の累積粒度分布

と思われる。Fe-Gd の噴霧がより高速の噴霧条件で行われたにもかかわらず粒度分布が微細側に移動していないのは、原料中に多量の酸素が含まれていたために表面張力が低減しているためと考察される。

図 9 に Fe-Gd 及び Fe-Tb の粒度毎の酸素と窒素の含有量を示す。酸素及び窒素とも粗粒側で若干の増大が見られるが、200 μm 以下では Fe-Gd の微粒を除いて原材料の含有量と同一のレベルに留まっている。原材料の酸素量の少ない Fe-Nd 合金の場合を図 10 に

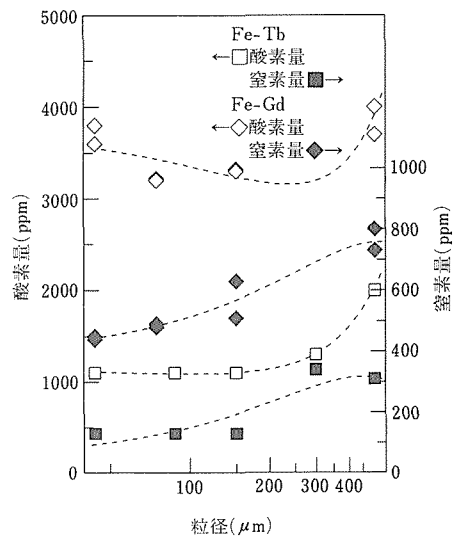


図 9 Fe-Gd, Tb 粉末の酸・窒素量

示した。窒素はほとんど変化がないが、酸素の場合は粗大粒を除いて粒径が微細になるほど酸素量が増大している。これは微粒ほど比表面積が増大することと対応しており、微粒化の後に酸化されたことを意味している。

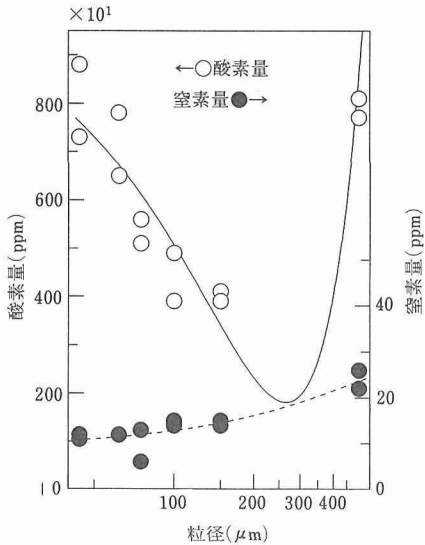


図10 Fe-Nd粉末の酸・窒素量

Fe-Ndの表面は写真3aのように滑らかであるが、Fe-Gdではbのようにき裂や陥没が随所に見られた。これは、Fe-Ndの酸化が噴霧後表面から進行しているのに対し、Fe-Gdでは凝固過程で既に酸素に富む層の偏在が起こっているものと思われる。また、写真4に示すように、Fe-Ndの凝固組織は微細粒子ほど細かく偏析も認められないが、粒径が大きくなると初晶のFe-Nd化合物の偏析が認められるようになる。このような偏析の存在が粗大粒の場合の酸素量の増加をもたらしているものと考えられる。

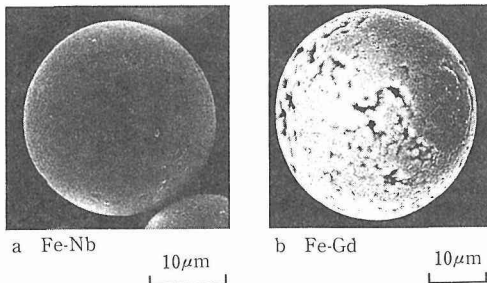


写真3 遠心噴霧で生成されたFe-Nb, Fe-Gd粉末

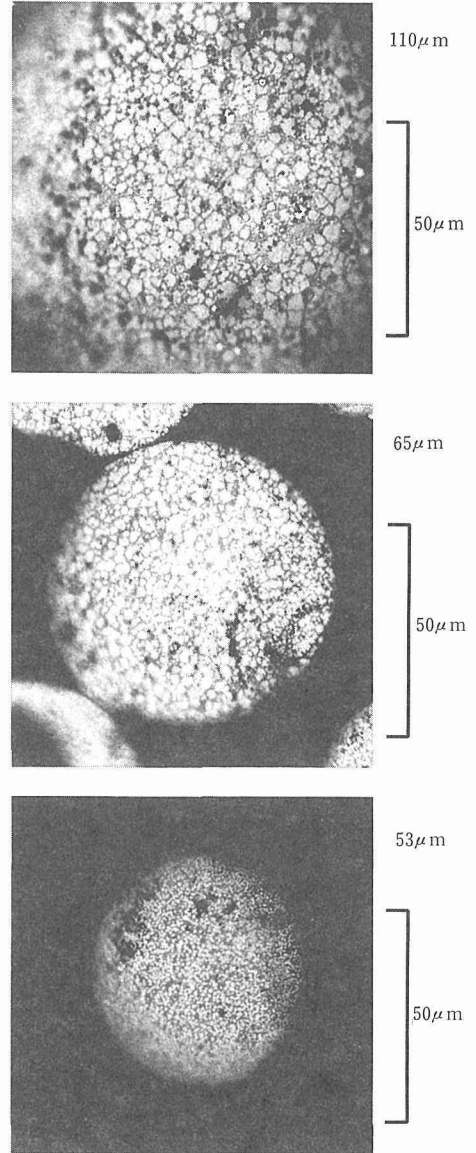


写真4 生成粉末(Fe-Nd)の断面

#### 6. 4 小 括

遠心噴霧粉末製造法により希土類高含有合金の清浄な球状粉を得ることができた。このとき生成粉末の凝固組織は粒径が小さくなるほど微細で偏析も認められなくなる。また原料合金自体に酸素が含有されている場合には遠心噴霧によって酸素量はほとんど変化せず、原料の酸素含有率が低い場合には噴霧の過程での雰囲気の不活性ガス中の不純物酸素による汚染はある程度避けられないが、極端な微細化をさけ100~200 μm程度の粒径にすることにより500ppm以下の酸素量

にすることができる。

### 参 考 文 献

- 1) 菅広雄, 上原重昭, 小黑信高, 笹野久興, 鈴木敏之: 粉体粉末冶金協会昭和 57 年度秋期大会講演概要集, (1982), 20.
- 2) 棚沢 泰, 本野春栄, 森 豊: 日本機械学会論文集, 7 (1941), II-5.
- 3) Hinze, J. O. and Milborn, H., : J. Appl. Mech., **17** (1950), 145.
- 4) Hodkin, D. J., Sutcliffe, P. W., Hardon, P. G. and Russel, L. E., : Powder Met., **16** (1973), 277.
- 5) 加藤哲男, 草加勝司, 洞田亮, 市川二郎: 電気製鋼, **54** (1983), 174.
- 6) Champagne, B., : Int. J. Powder Met. & Powder Tech., **16** (1980), 359.
- 7) 松本史朗, 高島洋一: 化学工学, **47** (1983), 540.
- 8) 棚沢泰, 宮坂芳喜, 梅原正彦: 日本機械学会論文集 (第II部), **25** (1959), 879.
- 9) 原田幸明, 村松祐治: 日本金属学会誌, **52** (1988), 43.

### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 焼結初期段階の収縮に及ぼす昇温過程の影響, 原田幸明, 村松祐治, 小沢英一, 日本金属学会, 60. 10.
- 2) イメージ処理による界面特性の測定, 原田幸明, 檀武弘, 村松祐治, 日本金属学会, 63. 4.
- 3) 遠心噴霧粉末製造法の噴霧因子の検討, 原田幸明, 日本金属学会, 元. 4.

(誌上)

- 1) 輪郭計測による溶融金属の表面張力と接触角の測定, 原田幸明, 村松祐治, 日本金属学会誌, **52** (1988), 43.
- 2) 遠心噴霧粉末製造法の噴霧諸因子, 原田幸明, 菅広雄, 粉体及び粉末冶金 (投稿中).
- 3) Centrifugal atomization of Fe-rare earth alloy, Halada, K., Suga, H. and Kiyama, A., Mater. Trans., JIM (投稿中).

### 特 許

- 1) 金属粉末または合金粉末の製造方法, 原田幸明, 菅広雄, 特1525440.

# 金属超微粒子及びその結合体の性質に関する研究

経常研究

粉体技術研究部

目 義雄<sup>\*1</sup>, 小沢英一<sup>\*2</sup>, 原田幸明<sup>\*1</sup>,

打越哲郎<sup>\*1</sup>, 大野 悟<sup>\*1</sup>, 村松祐治<sup>\*1</sup>,

宇田雅広<sup>\*3</sup>

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

超微粉は極めて大きな比表面積を有し、表面活性な性質を持つ。このような性質を保持したまま固化した超微粉多孔質結合体を利用形態として最も適しており、そのためには、超微粉の低温焼結性を明らかにする必要がある、また形態の制御された粉末を作製する必要がある。以上の観点から超微粒子の焼結に関する研究と液相法による酸化物微粉末の合成に関する研究を行った。

金属超微粉の低温焼結性を明らかにするため、比較的酸化しにくい Au, Ag 超微粉について比表面積の変化、その圧粉体について寸法変化を併用して測定した。これにより、従来明らかでなかった表面拡散によるネック成長と緻密化をとまなう焼結とを区別することができた。Au 超微粉（比表面積  $4.3\text{m}^2/\text{g}$ ）は、 $380\text{K}$  という極めて低い温度から緻密化を開始することがわかった。また、Ag 超微粉は、徐酸化した試料でも室温で表面拡散によるネック成長を引起し、2年間の保存で比表面積が約  $1/2$  になることを示した。ついで Cu, Fe などのように酸化しやすい超微粉について徐酸化処理した試料としていない試料について焼結性を検討した。これらの超微粉は、徐酸化処理及びその後の大気暴露により、酸化物のほかに多量のガスを吸着し、そのため焼結が著しく阻害された。そして、真空中で加熱すると表面に吸着した酸素、水のため酸化が更に進行した。液相法による粉末の合成は、対象を典型的な n 型半導体である ZnO とし、反応を制御しやすい均一沈澱法で行った。その結果合成条件を制御することにより、種々の形態を持つ ZnO 粉末を作製することができ、その焼結性についても検討できた。

## 1 緒 言

超微粒粉は、比表面積が大きく、活性であるという特徴を持ち、新素材の一つとして期待されている。利用に際しては、1)粉のまま、2)膜化する、3)固化化する、という形態が考えられる<sup>1)</sup>。そのうち、固化化の利用法として次の3点が挙げられる。

- (a) 超微粒子による焼結温度、時間の低減。
  - (b) 超微細構造物質の創製。
  - (c) 超微粒子多孔質結合体の創製。
- (a) は、超微粒子の易焼結性を利用しようという立場

で、W などの高融点金属の焼結において試みられ、焼結温度の低下に効果があることが報告されている<sup>2)</sup>。(b)、(c) は、超微粒子の粒子の微細さ、大きな比表面積を積極的に利用しようという立場から研究が進められている。金属超微粒子の緻密焼結体の作製法として二つの方法が報告されている。一つは、ガス中蒸発法で作製した超微粒子をそのまま高真空中で数 GPa の圧力で加圧成型、低温焼結をする方法で、ナノオーダーの粒径の超微細組織の焼結体が得られている<sup>3)</sup>。もう一つは、徐酸化処理した金属超微粒子について、成型、還元、焼結を巧みに組合せ常圧あるいは加圧下で焼結する方法で、ミクロンサイズ、サブミクロンサイズの焼結体が得られている<sup>4)5)</sup>。

超微粒子のように粒径が小さくなると、取扱いが難

<sup>\*1</sup>現在：第4研究グループ

<sup>\*2</sup>現在：エールリキードラボラトリーズ <sup>\*3</sup>現在：日新製鋼(株)



しくなる。一般に、超微粒子は非常に凝集しやすく、圧縮性、成型性が悪い。また、金属超微粒子は極めて活性であるため、生成したままの超微粒子を大気にさらすと発火してしまう。そこで、通常ゆっくり酸化させる徐酸化処理を行い表面を安定化させている<sup>6)</sup>。この際に、表面に酸化層が形成され、その後大気にさらすと多くのガスを吸着する。

これらの酸化物や吸着ガスが、焼結挙動にどのように影響するかをみるため、比較的酸化しやすいCu, Feについて、徐酸化処理した粉末と、していない粉末について焼結挙動を比較検討し、徐酸化処理により焼結が著しく阻害されることを明らかにした。また、別に、比較的酸化しにくいAg, Auについて焼結挙動を検討し、微粒子化することにより、焼結が著しく低温で進行することを明らかにした。

多孔質体の利用法として環境と表面との相互作用による状態の変化を信号としてとらえるセンサーが考えられる。ZnOは典型的なn型半導体であり、還元性ガスが接触すると、ガスとの反応により、吸着酸素量が減少し、それに伴い電子移動が起こり、表面ポテンシャル障壁の厚みと同程度のネック部の半径を持つ多孔質体の実現できれば格段に優れたガスセンサーが期待できる。このような観点からZnO粉末の合成を試み、種々の形態、粒径を持つ微粒子を合成した。

## 2 超微粒子の易焼結性

金属超微粉が格段に焼結しやすいことを示すために、酸化の影響を受けにくいAu, Ag超微粉について、焼結挙動を見た。焼結には、寸法変化を伴い緻密化を引起すものとネック成長のみで緻密化しない場合がある。本研究では、比表面積の測定と、寸法変化の測定を併用することにより、両者を区別することができた。

### 2.1 実験

用いた金属超微粉は真空冶金製でHe低圧ガス蒸発法で作られたものである。Au超微粉は作製後大気に暴露したもので不純物酸素量は、0.19mass%でそのうち、0.11%が物理吸着分であった。Ag超微粉は、室温保存中での焼結の進行を見るため、作製直後から大気に曝し2年間保存したものをを用いた。2年間保存した後の不純物酸素量は0.1mass%で物理吸着分は0.08mass%であった。

焼結過程は、ディラトメーターによる寸法変化の測定及びBET法による比表面積の測定の二つの方法により観察した。金型を用いて、相対密度約30%の圧粉体を作製し、真空中(約 $10^{-2}$ Pa)で、所定の温度

まで1.2ksで上温し、7.2ks保持し、その際の寸法変化の測定を連続的に行った。比表面積は、窒素ガスの吸着によるBET法により測定した。その際、種々の温度で7.2ks真空加熱し、比表面積の温度依存性を求めた。

### 2.2 結果及び考察

Au超微粉の真空中で加熱したときの寸法変化を図1に示す。図の左側は所定の温度まで1.2ksで昇温する間の寸法変化を、また図の右側は所定の温度に達してから保持に移った後の寸法変化を示している。またAu超微粉の比表面積の変化を図2に示す。

最初に粒子サイズと焼結速度の関係を理論式で考える。初期焼結の段階では、ネックの成長は、図3に示すように収縮が起らないで粒成長を示す場合と、収縮が起る場合とがある。図3において、粒子半径を $r$ 、ネックの半径を $x$ 、焼結時間を $t$ とすれば、

$$(x/r)^n = r^{(m-n)} K t \quad (1)$$

の関係がある<sup>8)</sup>。ここで $K$ はその温度により決まる定数で、 $n$ ,  $m$ の値は、表1に示すように、焼結機構により決まる。(1)式の左辺はネックの寸法変化を粒子半

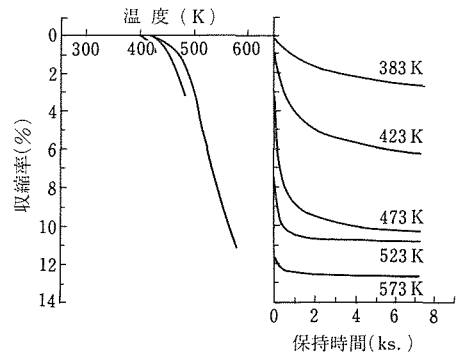


図1 Au超微粉の焼結収縮曲線

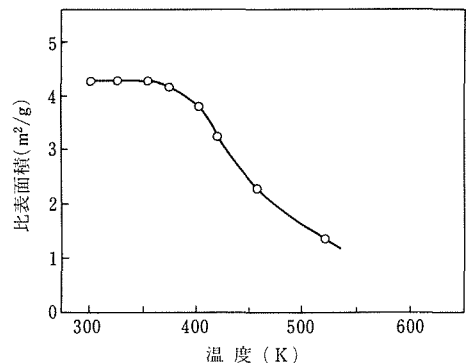


図2 Au超微粉の比表面積の変化

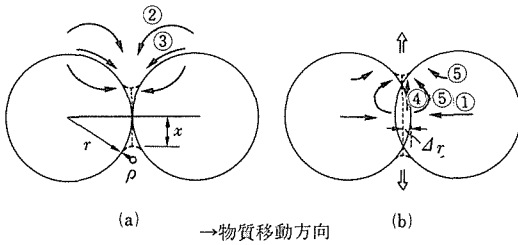


図3 2粒子のネック部の成長模式図

表1 焼結速度式

焼結機構	n	m	n - m	収縮の有無
粘性流動 ①	2	1	1	有
蒸発凝縮 ②	3	1	2	無
表面拡散 ③	7	3	4	無
粒界拡散 ④	6	2	4	有
体積拡散 ⑤	5	2	3	有

径との比で表しており、粒径の違いによらず一定値を示す。純金属の焼結は、ネック成長のみで収縮の起こらない表面拡散による焼結と収縮の起こる粒界拡散あるいは体積拡散による焼結が一般的である。いずれの場合でも、粒径の4乗あるいは3乗倍にきいてくるので、焼結時間は著しく短縮できる。また、一定時間の焼結を考えた場合、粒径が小さくなると(1)式のKつまり、拡散係数が小さくてもよいことになり、焼結温度が低くてもよいことになる。

単に焼結といっても図3 (a) のように収縮を伴わない焼結と図3 (b) のように収縮し緻密化を引起こす焼結を区別し議論しないと大きな誤りを犯してしまう。図2によりAuの超微粉の比表面積は380K付近から減少していることがわかる。この図だけからは図3の (a) (b) どちらの場合か判別できない。一方、図1から収縮は380K付近から始まっているが、後に記すように、この収縮が焼結によるものかあるいは、脱ガスなどにより見かけ上収縮したものか区別できない。そこで図1と図2を比較すると、収縮と同時に比表面積の減少も380K付近から始まっていることからAu超微粉の緻密化は380Kという非常に低い温度から開始することがわかる。

金属粉の緻密化は一般に、体積拡散あるいは粒界拡散によるが本研究からは判別できなかった。これは、金属超微粉の場合、たとえAuといえども吸着ガスがあり<sup>9),10)</sup>、そのため程度は少ないといえそれが焼結

に影響し、通常の焼結論では処理できないためである。

図4は生成直後のAg超微粉と室温で約2年間保持したAg超微粉の比表面積の温度依存性を示したものである。生成直後のクリーンなAg超微粉は室温から連続的に比表面積が減少し、室温でネック成長が起ることを示している。一方、大気暴露し、室温で2年間保持した試料はいったん比表面積が増加した後、400K過ぎから比表面積が減少している。この試料を理論密度比30%の圧粉体に成型し、真空中での焼結収縮挙動を調べたのが図5である。図4に見られる400K過ぎからの比表面積の減少は、図5で寸法変化がないことから、表面拡散によるネック成長に対応すると考えられる。また、図4に見られる比表面積の増加は、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>などのガスの脱離にともなって見かけ上増加したものである<sup>11)</sup>。

図6は生成直後から大気暴露した後、室温で保持

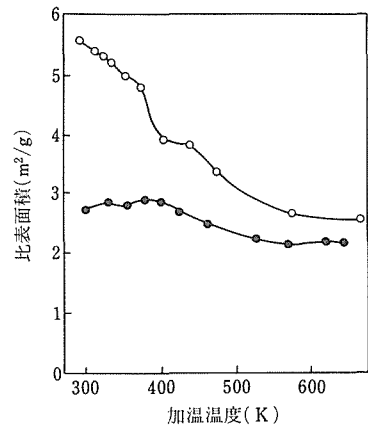


図4 Ag超微粉の比表面積の変化

○印は生成直後の試料

●印は徐酸化処理後室温で2年間保存した試料

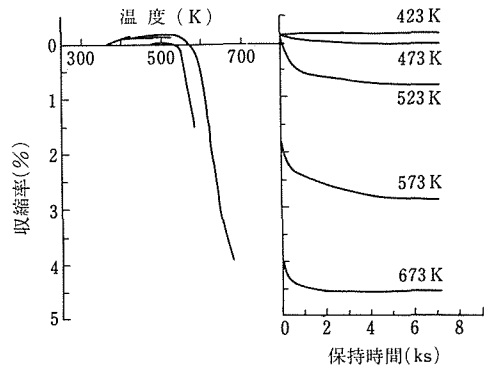


図5 徐酸化処理したAg超微粉の焼結収縮曲線

している際に比表面積がどのように変化するかを示したもので2年間で比表面積が約1/2になっていることがわかる。生成後大気に触れさせない金属微粒子について、ネック成長が起こることを報告した例はあるが<sup>12)</sup>、大気暴露後でもこのようにネック成長が起こることを示した例はない。この結果は、金属超微粉の保管方法についても注意を要することを示している。

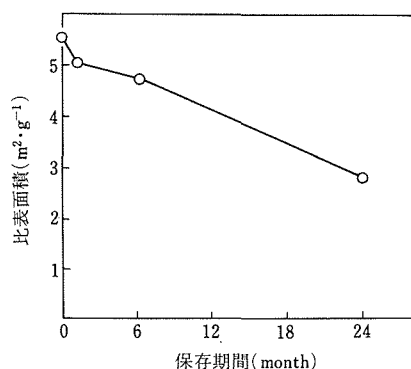


図6 室温保持した Ag 超微粉の比表面積の経時変化

### 3 徐酸化処理が焼結に与える影響

金属超微粒子の焼結を考える上で、特に考慮しなければならない問題は、表面酸化層と吸着ガスの影響である。そこで比較的酸化されやすい Cu, Fe 超微粉について徐酸化した試料としていない試料についてその焼結挙動を観察した。

#### 3.1 試料及び実験

用いた試料は、真空冶金製でガス中蒸発法で作製されたものである。Cu 及び Fe 超微粉の比表面積と酸素、炭素不純物量を表2に示す。Cu1 及び Fe1, Fe2 は徐酸化処理後大気暴露したもので、Cu2 及び Fe3 は徐酸化処理をしていない試料である。Cu2 及び Fe3 にもかなりの酸素が含まれているがこれは保管中に徐々

表2 超微粉の比表面積と酸素、炭素不純物量

試料名	比表面積 (m²/g)	酸素量 (mass%)	炭素量 (mass%)
Cu 1	6.7	9.9	0.1
Cu 2	5.1	1.7	0.19~0.25
Fe 1	54.0	27.4	0.19
Fe 2	32.6	15.0	0.083
Fe 3	31.8	10.6	0.065

に酸化したものと思われる。

焼結挙動は、2.1で述べた方法と同じである。ただし、ディラトメーターによる寸法変化の測定は真空中のほかに、水素雰囲気中でも行った。また焼結中の状態変化を調べるために、熱分析を行い、焼結後の試料の粉末 X 線回折を行った。また脱ガス挙動は、He,  $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  のキャリアガス中で  $0.17 \text{ K/s}$  で昇温し、ガスの脱離を熱伝導度検出器を用いて調べた。

#### 3.2 Cu 超微粉

2種類の Cu 超微粉を理論密度比約30%に成型し、真空中又は水素雰囲気中での  $5 \text{ K/min}$  の昇温速度における寸法変化を図7に示す。雰囲気及び Cu 超微粉の表面状態により大きな差が認められる。

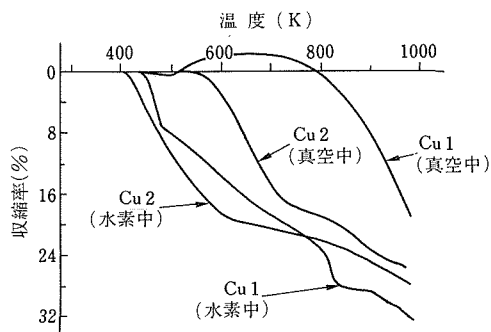


図7 Cu 超微粉の真空中と H<sub>2</sub>雰囲気中の焼結収縮曲線

最初に、真空中における焼結挙動について考える。Cu 超微粉の真空中における焼結は、表3に示すように三つの領域に分けられる。徐酸化処理した Cu1 は、450K 付近でわずかに収縮したのち、500 から 700K 付近までは逆に膨張するが、更に温度が上昇すると収縮する。一方クリーンな Cu2 は、540K 付近から収縮を始めている。図8は、比表面積の温度依存性を示している。また、図9は、He ガス中での昇温脱離曲線である。縦軸は熱伝導度検出器のレコーダー出力で脱離ガス量に相当する。領域1に相当する温度で激しいガスの脱離（主なガスは、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O であった<sup>13)</sup>）が観察される。またこの温度範囲では、比表

表3 Cu超微粉の焼結における3つの支配領域

Cu超微粉	領域1 (K)	領域2 (K)	領域3 (K)
Cu 1	< 500	500-700	> 700
Cu 2	< 500	500-540	> 540

面積は増加している。したがって、図7に見られる450K付近の収縮は、ガスの脱離に伴った見かけ上のもので、焼結による現象でないことがわかる。

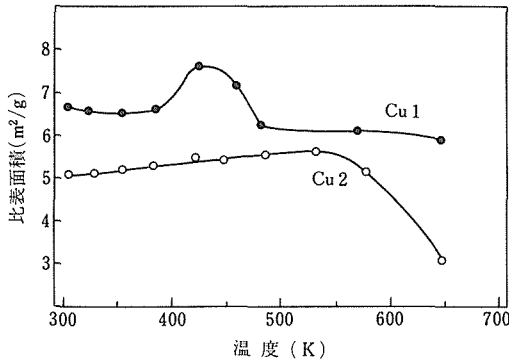


図8 Cu 超微粉の比表面積の変化

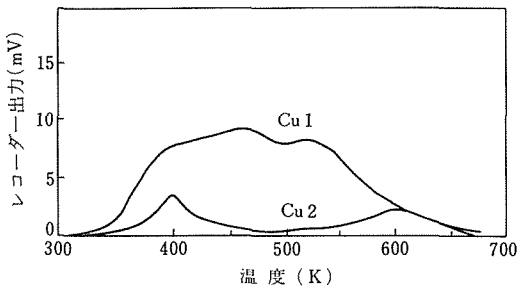
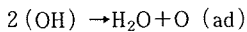


図9 Cu 超微粉の He 中の昇温脱離曲線

ついで領域2で、認められる膨張について考察する。図10は、真空中で2時間熱処理したのちのCu(100)とCu<sub>2</sub>O(111)及びCuO(111)とのX線強度比を示している。徐酸化処理した試料は、熱処理により酸化物が多量に生成することがわかる。したがって、Cu1で顕著にみられる膨張は、酸化物の生成のためであると考えられる。水はOH基の形で表面に吸着するが、H<sub>2</sub>Oとして脱離する際に、



の反応により酸素が生じ、既に表面に吸着していた酸素とともに、酸化反応に寄与すると考えられる<sup>13)</sup>。また第3の領域は、Cu2の比表面積が減少する領域とも対応することから、焼結による緻密化のためと考えられる。

図7より、水素雰囲気中の収縮は真空中に比べて著しく低い温度で始まっているのがわかる。また

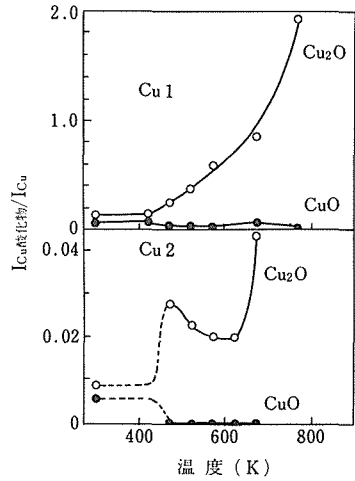
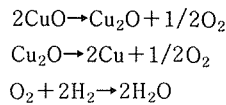


図10 Cu(100)で規格化したCuO(111)とCu<sub>2</sub>O(111)のX線強度

Cu2はCu1に比べて真空中と同様に低い温度から緻密化が始まっている。Cu超微粉は、410から480Kにおいて、大きな発熱反応をともなった還元が起こる。そして、この反応は、



で表わされる触媒反応である<sup>14)</sup>。Cu超微粉の水素雰囲気中での焼結においては、比較的低い温度で還元されるため、緻密化も低い温度で開始する。このとき、急激に昇温すると大きな発熱反応を伴うので注意する必要がある。

### 3.3 Fe超微粉

3種類のFe超微粉について、真空中で5K/minで昇温中での寸法変化の結果を図11に、真空中で

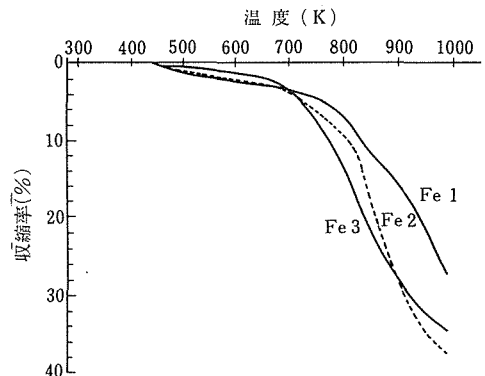


図11 Fe 超微粉の真空中の焼結収縮曲線

7.2ks 加熱した後の比表面積の変化を図 12 に示す。Fe 超微粉の場合も 3 つの領域に分類できる。領域 1 は、図 11 で寸法変化が認められない 440K まで、領域 2 は、440K から 600K の範囲でわずかに収縮が認められる領域、そして領域 3 は、急速に緻密化が起こる 600K 以上の領域とする。

領域 1 においては、Fe1 は比表面積が増加し、Fe2、Fe3 は減少している。比表面積の増加は、酸化によるものと吸着ガスによるものと考えられるが、この領域では、酸化の進行は X 線回折からは認められないことからガスの脱離によるものと考えられる。図 13 は He ガス雰囲気での昇温脱離曲線であるが、この領域でガスの脱離があり、Fe1 が最も脱離量が多い。それに対し、Fe2 と Fe3 はネック成長を始めている。

領域 2 は、図 13 の脱離曲線から明らかなように、ガスの脱離が最も激しく起こっている領域である。また、573K に等温保持してもその間、寸法の収縮が認められないことから、表面拡散によるネック成長の領域で図 11 で寸法わずかに減少しているのは、ガス脱離にともなった見かけ上のものと考えられる。

領域 3 は、等温保持時においても、寸法の減少が観察されることから緻密化の領域である。

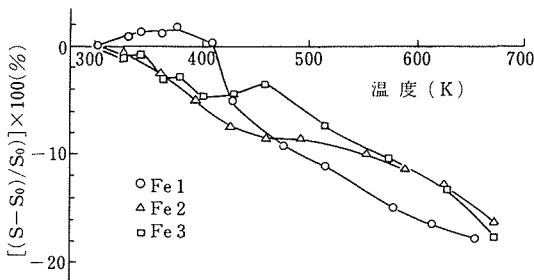


図12 Fe 超微粉の比表面積の変化  
So は室温における比表面積  
S は所定の温度で 7.2ks 加熱後の比表面積

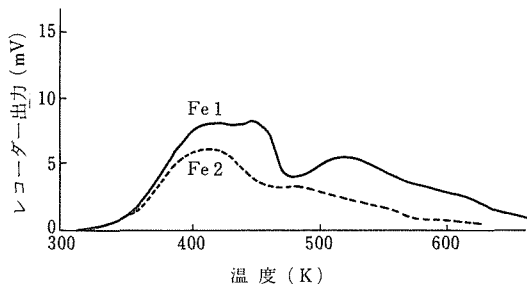


図13 Fe 超微粉の昇温脱離曲線

図 14 は所定の温度で 3.6ks 保持した後、粉末 X 線回折を行い、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (311) 及び  $\text{FeO}$  (200) の強度と  $\text{Fe}$  (110) の強度の比をとったもので、特に Fe1 は酸化が急速に進行しているのがわかる。これは Cu 超微粉の場合と同様に Fe の超微粉の表面に吸着した酸素、水が昇温にともなって、酸化に寄与するためと考えられる<sup>25)</sup>。

そこで金属超微粉の活性を取戻すため、還元処理が必要となる。図 15 に Fe の真空中と水素雰囲気中の焼結収縮挙動を示すが、還元により、顕著に焼結が促進される。Au 超微粉で示したように、クリーンな金属超微粉は極めて低い温度から焼結を引起こすことがわかる。

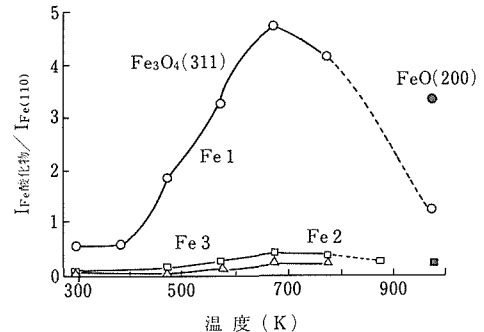


図14 真空加熱後の酸化物相と Fe (110) との X 線強度比。  
白印は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (311)、黒印は  $\text{FeO}$  (200) を示す。  
丸印は Fe1、四角印は Fe2、三角印は Fe3 を示す。

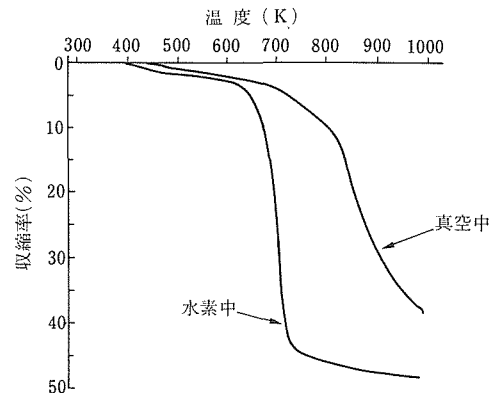


図15 Fe 超微粉(Fe2)の真空中と水素雰囲気中の焼結収縮の比較

#### 4 超微粉の合成と形態制御

ZnO 粉末の合成法として、大別して気相法と溶液法がある。気相法は、Zn 金属の蒸発酸化や Zn 塩の

気相熱分解で直接 ZnO を作ることができるが形態、粒径を制御するには反応が速いため特別な工夫が必要である<sup>16)</sup>。それに対し、溶液法は極めて簡便な方法であるが、多くは、熱分解過程を必要とするので形態制御が難しい。しかし、ヘキサメチレンテトラミンを沈殿剤とする均一沈殿法<sup>17)</sup>は、ZnO の構造で直接粉末を得られ、合成条件により、形態の制御、粒径の制御が可能と考えられる。このような観点から、均一沈殿法による ZnO の合成を試みた。

#### 4. 1 実験

硝酸亜鉛を蒸留水に溶解し、硝酸を加えて pH を 2 に調整した。この水溶液を 85℃ 又は 95℃ に加熱し、ヘキサメチレンテトラミン (HMT) を沈殿剤として投入後、その温度に保持することにより均一沈殿を行った。このとき硝酸塩水溶液の濃度は、0.01～0.1mol/l、HMT の濃度は、0.01～0.2mol/l、合成時間は、900s～14.4ks とした。沈殿物を吸引ろ過、室温で真空乾燥した後、X 線回折、SEM、TEM 観察した。粒径は電顕写真から c 軸方向 (長さ) と ab 軸方向 (幅) についてそれぞれ約 200 個の試料により測定したものの平均値をとった。またこの粉末を 340kg/cm<sup>2</sup> で加圧成型し、焼結収縮挙動をディラトメーターで観察した。

#### 4. 2 結果及び考察

上記条件で合成された粉末はすべて酸化亜鉛であることを X 線回折により確認した。図 16 に反応温度が 85℃ における硝酸亜鉛濃度、HMT 濃度と合成された酸化亜鉛粉末と粒径との関係を示す。図中、白印は c 軸方向の長さ (L)、黒印は、ab 軸方向の長さ (幅 W) を示す。硝酸塩濃度、HMT 濃度が減少するにつれて合成された酸化亜鉛の c 軸方向は長くなり、幅も大きくなるのがわかる。反応温度が 95℃ においても同様な傾向がみられたが、85℃ と比べて粒径は小

さくなった。また、合成条件により、写真 1 に示すように単分散した六角柱状、その両端が先細った形状、それらが多数集まったテトラポット状あるいは球状の形態の酸化亜鉛が得られることがわかった<sup>18)</sup>。そして、粒径を小さくするためには、金属塩濃度、沈殿剤濃度を高くすればよく、これは核発生が容易に起こるためであると解釈された<sup>18)</sup>。更に粒径を小さくするため、反応中に溶液の攪拌、あるいは異種核として AlN 超微粉の添加を試みた。いずれの場合も、粒径を約 1/2 に小さくすることができた。

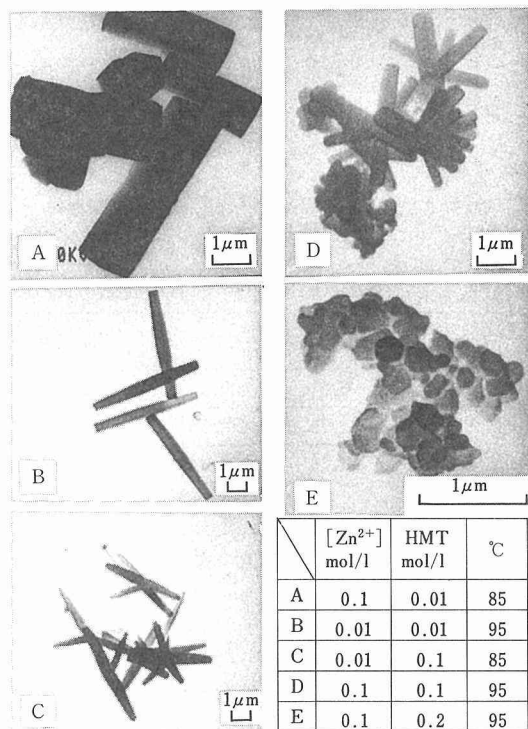


写真1 種々の形態の ZnO 粉と合成条件

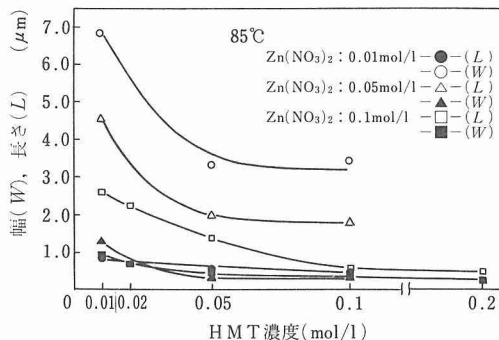


図16 HMT 濃度変化が粒径に及ぼす影響

図 17 に、表 4 に示す 3 種類の ZnO について、大気中及び Ar 雰囲気中での昇温中と等温保持中の焼結収縮を示した。粒径が小さいほどまた大気中より Ar 雰囲気の方がより焼結が低い温度で進行するのがわかる。雰囲気による焼結速度の違いは、酸素分圧と ZnO 中に生成される格子欠陥との関係及び焼結を律速している酸素イオンの拡散との対応により説明された<sup>19)</sup>。

本研究は、当初小沢がテーマ担当として始められたが、退職したため、目に引継がれた。また、最後の 62 年度は、重点基礎研究と重なったため、ガス吸脱着特

性、多孔質体の製造、評価などについては、本報告集の別の項で記述した。

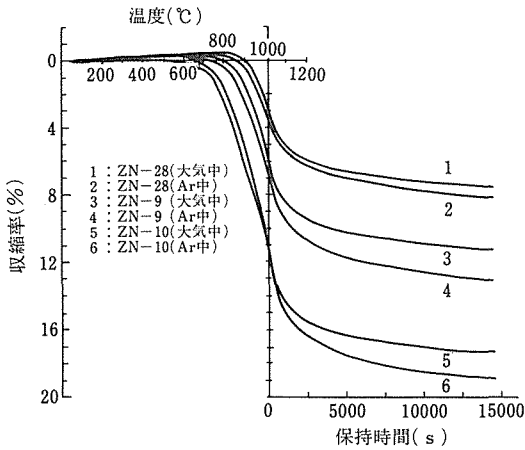


図17 3種類のZnOのAr中と大気中の焼結収縮曲線

表4 ZnO粉末のサイズ

試料名 寸法	ZN-28	ZN-9	ZN-10
幅(μm)	0.34	0.25	0.18
長さ(μm)	1.75	0.56	0.29
体積(μm <sup>3</sup> )	0.13	0.023	0.0059

## 参考文献

- 例えば、表面科学, **8** (1987), 297-460.
- 山本博司: 粉体および粉末冶金, **17** (1971), 198.
- Siegel, R. W. and Hahn, H.: CURRENT TRENDS IN THE PHYSICS OF MATERIALS, World Scientific Publ. Co., Singapore, (1987), 403.
- 林宏爾, 木原宏: 日本金属学会誌, **50** (1986), 1089.
- 林宏爾, 木原宏: 同上, **52** (1988), 343.
- 大野悟, 宇田雅広: 日本化学会誌, (1984), 924.
- 例えば, 一ノ瀬昇, 塩崎忠: エレクトロセラミックス, 技報堂出版, (1984), 194.
- 例えば, 松山芳治, 三谷裕康, 鈴木寿: 総説粉末冶金学, 日刊工業新聞社, (1972), 131.
- Sakka, Y., Uchikoshi, T. and Ozawa, E.: MRS International Meeting on Advanced Materials, Vol. 3(1989), 39.
- Sakka, Y., Uchikoshi, T. and Ozawa, E.: J. Less-Common Metals, **147** (1989), 89.
- 打越哲郎, 目 義雄, 小沢英一: 日本金属学会誌, **53** (1989), 614.
- Iwama, S. and Hayakawa, K.: Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981),

335.

- 目 義雄, 打越哲郎, 小沢英一: 日本金属学会誌, **53** (1989), 422.
- Sakka, Y.: J. Mater. Sci. Letters, **8** (1989), 273.
- Uchikoshi, T., Sakka, Y. and Ohno, S.: Proc. 1st Jap. Int. SAMPE Symposium & Exhibition (1989), 25.
- Suyama, Y., Takeyama, S. and Kato, A.: Yogyo-Kyokai-Shi, **93** (1985), 105.
- Fujita, F. and Kayama, I.: ibid., **88** (1980), 619.
- Sakka, Y., Halada, K. and Ozawa, E.: Ceramic Trans., **1** (1988), 31.
- Sakka, Y., submitted to J. Mater. Sci.

## 研究発表

(口頭)

- 加熱による銅超微粒子の状態変化, 小沢英一, 日本金属学会, 60. 10.
- FeCo 超微粉の低温焼結と状態変化, 小沢英一, 原田幸明, 目 義雄, 日本金属学会, 61. 4.
- 均一沈澱法によるZnOの合成, 目 義雄, 原田幸明, 小沢英一, 日本金属学会, 61. 10.
- Au および Ag 超微粉の低温焼結, 目 義雄, 打越哲郎, 小沢英一, 城後 章, 原田幸明, 村松祐治, 日本金属学会, 62. 10.
- Cu 超微粉の焼結と状態変化, 目義雄, 打越哲郎, 原田幸明, 小沢英一, 村松祐治, 日本金属学会, 62. 10.
- 均一沈澱法によるZnOの合成とキャラクターゼーション, 目 義雄, 打越哲郎, 小沢英一, 日本化学会, 62. 10.
- 鉄超微粉の焼結と状態変化, 目 義雄, 打越哲郎, 小沢英一, 日本金属学会, 63. 3.

(誌上)

- Application of Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy to the study of oxidation of ultrafine nickel particles, Johgo, A., Ozawa, E., Ishida, H. and Shoda, K., J. Mat. Sci. Letters, **6** (1987), 429.
- Synthesis of ZnO Particles by the Homogeneous Precipitation Method, Sakka, Y., Harada, K. and Ozawa, E., Ceramic Transactions, **1** (1988), 31.
- Low-Temperature Sintering and Gas Desorption of Gold Ultrafine Powders, Sakka, Y., Uchikoshi, T. and Ozawa, E., J. Less-Common Metals, **147** (1989), 89.
- Reduction and sintering of ultrafine copper powders, Sakka, Y., J. Mater. Sci. Letters, **8** (1989), 273.
- 銅超微粉の真空焼結における脱ガスと緻密化との関係, 目義雄, 打越哲郎, 小沢英一, 日本金属学会誌, **53** (1989), 442.
- 銀超微粉の焼結とガス放出, 打越哲郎, 目義雄, 小沢英一, 日本金属学会誌, **53** (1989), 614.
- Effect of the slow oxidation treatment on the characteristics of the ultrafine metal powders, Sakka, Y., Uchikoshi, T. and Ozawa, E., MRS International Meeting on Advanced Materials, **3** (1989), 39.

# 融体よりの素形材製造技術に関する基礎的研究

経常研究

金属加工研究部

佐藤 彰<sup>\*</sup>，生井 亨<sup>\*</sup>，大沢嘉昭<sup>\*</sup>，  
荒金吾郎<sup>\*</sup>

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

金属合金の凝固を利用して製品形状にできるだけ近く、かつ、新しい特性を有する素形材を製造する技術について検討した。検討項目は以下のように5課題に大別され、得られた結果は大略次のようである。

1. 無鑄型引上げ連続鑄造法：本法を実施するための装置を試作し、直径30mm以下の純Al丸棒の製造条件を確認する実験を行った。本法により、完全一方向凝固柱状晶から成る丸棒を得ることができ、丸棒の直径は熔融金属の過熱度、引上げ速度及びストランド冷却強さによって決定されることがわかった。丸棒の凝固界面は下に凸で、かつ、熔融金属の表面から5～20mm上に位置し、溶湯柱が形成していることを、温度分布測定とマクロ組織観察から結論できた。

2. 鑄鉄の超高速溶解：鑄鉄の薄肉部品製造の際に問題となるチルの生成を防止するには、超高速溶解・急冷凝固の条件により末溶解黒鉛を利用することが考えられる。直接通電方式により、5～40sで溶解し、砂型及び水冷銅鑄型で凝固させた。得られた試料の組織観察から、超高速溶解により組織が改善されることがわかった。

3. 過共晶 Al-Si 合金の一方向徐冷凝固：初晶 Si の分布を重力偏析を利用して制御することにより、材料の摺動面だけの耐摩耗性及び熱膨張性を向上させることを検討した。初晶 Si は沈降する傾向にあることから下方から徐冷凝固させることにより、試料の下部だけに初晶 Si を分布させることができ、摩耗試験及び熱膨張試験により初晶 Si の分布の影響を明らかにした。

4. 一方向凝固実験：金属合金の凝固組織を決定する合金元素濃度、温度勾配、凝固速度の3要因を厳密に制御した研究を行うための装置を作製した。Al-Si 合金を用いた予備実験により、装置を調整している。

5. 超音波振動による凝固組織制御技術：技術の進歩により超音波発振装置は強力になり、振動ホーンはファインセラミック又はセラミックコーティングにより高融点金属溶湯にも使用できると期待される。セラミックホーンの可能性を調査中である。

## 1 緒 言

金属を溶解して熔融金属とした後、様々な形状の空隙を有する鑄型に注入することにより、直接金属製品を作製する鑄造法は、遠い昔から利用されている方法

である。鑄物は現在でも各種金属機器部品製造において依然として重要な役割を果している。他方、この20年間に著しく発達した連続鑄造法は、スラブやビレットなど後工程で圧延加工される中間製品を作製することに用いられる。最近は省エネルギーの要請により、中間製品ではなくできるだけ最終製品に近いもの

<sup>\*</sup>現在：組織制御研究部



を連続鋳造することが試験されている。更に、金属合金の液体—固体変態を利用した新材料の研究開発も盛んである。

本研究では、金属合金の液体—固体変態である凝固を利用して新材料を開発するとともに、熔融金属から直接所期の特性を有する素形材を製造する技術进行研究することを目的としている。

## 2 無鋳型引上げ連続鋳造装置の試作及び純アルミニウム棒の製造

### 2.1 目的

製品形状にできるだけ近い素形材を熔融金属から直接製造することにより、省資源、歩どまり向上、省エネルギー、省力化を達成しようという目的で連鋳法は、種々様々な方法が提案され、各種の方法が実用化されている<sup>1)~4)</sup>。引下げ式及び水平連鋳法は既に実用化されたものも多く、かなり確立された技術とみなすことができる。他方、引上げ式連鋳法は、引下げ式及び水平式連鋳法にない種々の特長を有するにもかかわらず、これまで研究が少なく、今後の研究によって発展するものと考えられる。

そこで、これまで発表されている各種の引上げ連鋳法を参考にして、鋳型を使用しない引上げ連鋳法を検討することにした。本法が実現されると、下記の特長が得られると考えられる。

1. 引上げ連鋳法であることから得られる特長として; (a) 小型鋳塊の製造に適する。(b) プログラムによる完全自動化を実現できる。(c) ブレーク・アウト及びこれに関連する問題を回避できる。(d) スタート・アップ及びシャット・ダウンが極めて容易である。(e) 柱状晶、単結晶などの完全一方向凝固素形材を製造することができる。(f) in-situ 複合や繊維強化金属などを製造できる。(g) ブレーク・アウトの心配がないため、必要ならば鋳造中の鋳塊の熱処理が可能である。

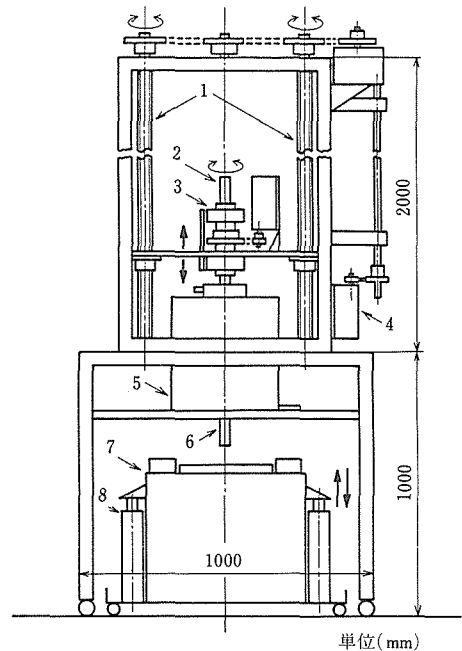
2. 鋳塊の断面形状を決定する鋳型を使用しないことから得られる特長として; (h) 鋳造中に断面形状を連続して変更することが可能となり、例えば、テーパ付き、段付きなどの製品に近い形状の素形材を製造することができる。(i) 鋳塊と鋳型との摩擦を回避することができ、これによって発生する諸欠陥がなくなる。(j) 沈降する介在物、結晶片等は完全に除去でき、浮上する介在物及び気泡も、鋳型がないため鋳塊から分離することができる。(k) 大量の溶湯から小さい鋳塊を製造するため、凝固の際の平衡分配係数に基づ

く精製が可能となる。特に、浮上又は沈降する相が発生する場合に著しく有効であると考えられる。

ここでは、無鋳型引上げ連鋳装置を試作し、純アルミニウム丸棒を製造する条件を検討した結果、丸棒を製造する際のストランド中心における温度分布におよぼす鋳造条件の影響、得られた鋳塊の寸法形状、凝固組織、及び表面状態を述べる。

### 2.2 無鋳型引上げ連鋳装置の試作

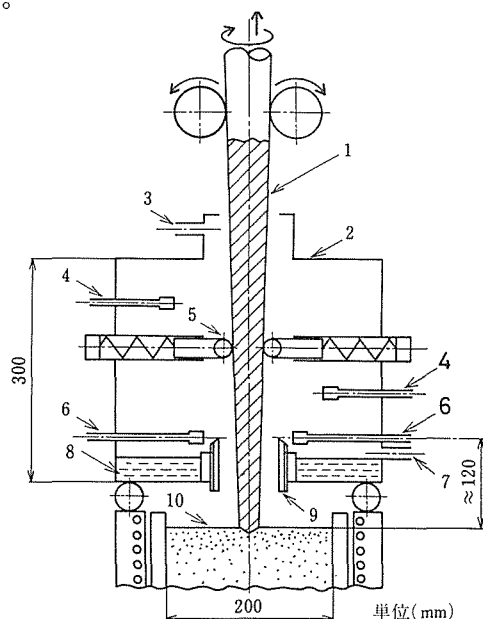
図1は試作した装置の概要を示す。装置は大別して、溶解保持炉、引上げ機構、冷却箱、ストランド回転機構の4部分から成る。溶解保持炉は、電気抵抗加熱により加熱保温し、 $\pm 5\text{K}$ に制御でき、エア・シリンダーにより昇降することができる。引上げ機構は、引上げが静かで円滑に、かつ、実験装置のため、精密な所定の速度で行えることを考慮して、親ネジ方式とした。引上げ速度は $0.0\sim 2.0\text{mm/s}$ を自由に選択できる。成長する結晶と融液との間に、相対的な運動があったほうが均一に凝固すると考えられるので、ストランドを回転させる機構を設置し、 $0.0\sim 3.3\text{s}^{-1}$ の回転速度にすることができる。冷却箱は水スプレー、ガス・スプレー、吸引排気、排水のための配管を有し、詳細は以下に述べる。



1. 親ねじ, 2. ダミー・バー, 3. ストランド回転装置, 4. ギア・モーター, 5. 冷却箱, 6. キャスト・ストランド, 7. 保持炉, 8. エア・シリンダー

図1 無鋳型引上げ連続鋳造装置

図2は本法の原理の概要を示す。冷却箱での冷却によりストランドを冷却して凝固させるので、通常の連鑄法の一次冷却である鑄型は使用しない。したがって、二次冷却に当る冷却箱は、できるだけ溶湯に近い位置でなければならない。溶湯に近い場合、熱によって冷却箱が変形しないように、冷却箱の底に水溜を設置して冷却した。実験では、引上げ中のストランドを観察するため、溶湯表面から約90mmとした。テーパー付き等の断面形状の変化するストランドを水スプレーで冷却するため、冷却箱の底にリングを設置し、周囲にガスを上向きに噴射することにより、ガス・シールし、水が溶湯に滴下しないようにした。実験では、直径30mm以下の丸棒を製造することにして、内径30mmのリングを取付けた。ガス及び水のスプレーノズルはfull-cone-nozzleで、最小通路直径が0.5mm、噴射角が48°～65°である。水は直径約100 $\mu$ mの液滴状態で噴霧される。箱内を负压にするため排気ファンを用いて強制排気した。ガス・スプレーノズルはリングの周囲に6個配置されている。水・スプレーノズルは上下2段、各3個ずつ設置されている。また、冷却箱には、ストランドが定位置を保持するように、ガイドを設けた。るつぼは内径200mm、深さ200mmのアルミナ製で、約15kgのAlを溶解保持する。



1. キャスト・ストランド, 2. 冷却箱, 3. ガス導入管, 4. 水スプレー・ノズル, 5. ストランド・ガイド, 6. ガス・スプレー・ノズル, 7. 水導入管, 8. 水スプレー, 9. ガス・シール・リング, 10. 溶融金属

図2 冷却箱

## 2. 3 実験方法

実験手順は以下のようである：保持炉中の溶湯を実験温度に1.8ks保持し、温度を安定させる。先端を所定の形状に加工したダミー・バーを回転機構にセットする。溶湯の表面を清浄にした後、保持炉を引上げ装置の直下に移動し、上昇させてダミー・バーを溶湯中に浸漬する。ダミー・バーを回転させ、ガス及び水スプレーを開始する。冷却箱の排気はあらかじめ開始しておく。ダミー・バーを溶湯に所定の深さで所定の時間浸漬した後、引上げを開始する。約100mm引上げたところで実験を終了した。同一条件について複数回の実験を行って再現性を確認した。用いた金属はAl地金JIS1種（Al：99.70%以上）、ダミーバーは直径20mmのJIS A1050BD（Al：99.50%以上）のアルミニウム棒であった。予備実験結果から、本装置による純アルミニウム棒の製造のおもな実験条件として、溶湯温度966K、引上げ速度 $4.2 \times 10^{-1}$ mm/s、ガス流量 $1.0 \times 10^{-3}$ m<sup>3</sup>/s、水流量 $2.5 \times 10^{-5}$ m<sup>3</sup>/sを選んだ。以下において、特に記載しない場合は、この条件で実験したものである。

得られた鑄塊の寸法を測定し、形状、表面状態、マクロ及びミクロ組織を観察した。

図3に示す方法によりストランドの中心部の温度を測定した。ダミーバーの代わりに外径20mm、肉厚2mmのJIS A1050TDアルミニウム管を用い、溶湯に浸漬するほうの端部には、Al丸棒を切削加工して組込み、先端又は先端から65mmの位置に2孔絶縁管により熱電対の接点を取付けた。溶湯への浸漬条件は温度測定しないときの実験と同じであった。Al管の他端には銅リングを装着し、ストランドが回転中でも熱電対の電圧を測定できるようにした。

## 2. 4 実験結果及び考察

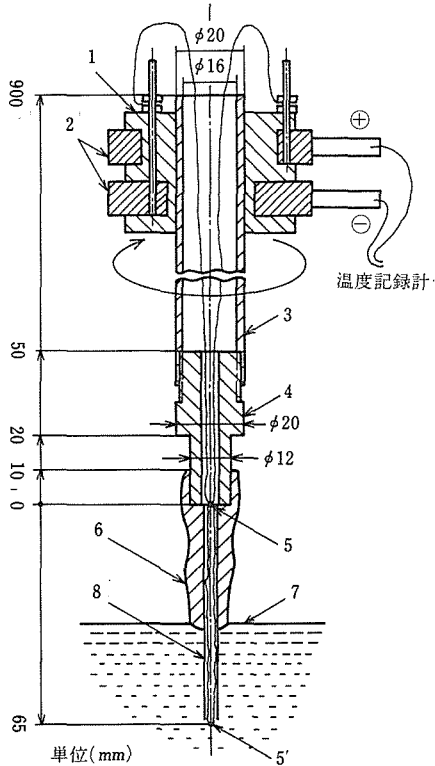
### 2. 4. 1 溶湯表面に水が滴下しない条件

直径約20mmのAl丸棒を製造することを目的とし、溶湯表面に水が滴下しない条件を求めた。ガス・シール用リングを、ガスの噴出流が上向きになる位置に設置することが重要であった。このため、リングの上端部は45°に傾斜させて切削した。

図4は溶湯表面への水の滴下を調査した結果を示す。水が滴下しないためには、ガス流量が高く、水の流量が低いほうが有利であることが、図から確認できる。この図に基づいて、ガス流量を $1.0 \times 10^{-3}$ m<sup>3</sup>/s、水流量を $2.5 \times 10^{-5}$ m<sup>3</sup>/sとする冷却条件を基本とした。

### 2. 4. 2 ストランド中心の温度

図5は熱電対の接点の浸漬深さが10及び75mmの



1. ベークライト, 2. 銅リング, 3. アルミニウム管, 4. ダミー・バー, 5, 5'. 熱電対, 6. 熔融金属, 8. 二孔絶縁管

図3 キャスト・ストランド中心温度測定法

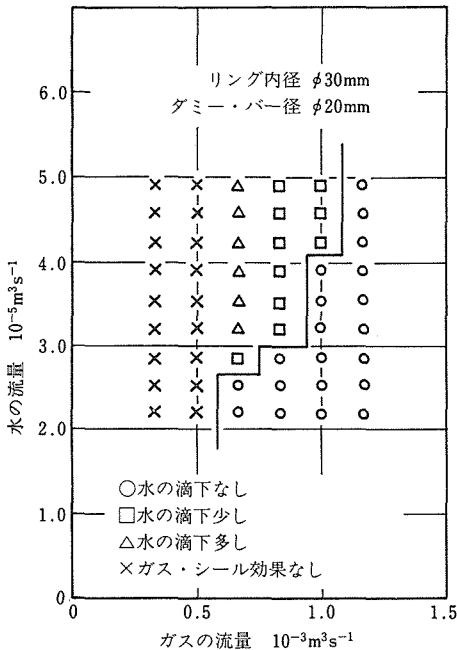


図4 ガス・シール条件

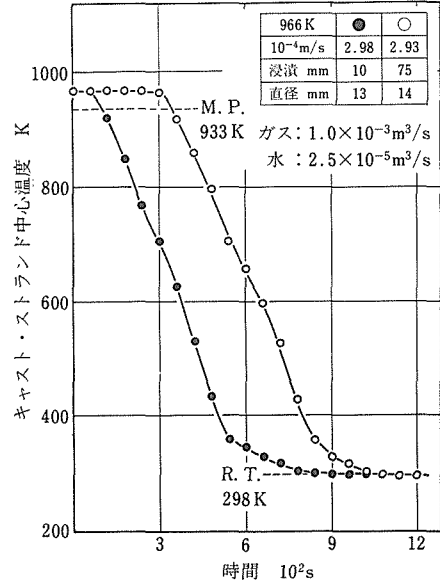


図5 キャスト・ストランド中心の冷却曲線

ときのストランド中心の冷却曲線を示す。ダミーバーの先端に熱電対の接点を装着したときでも、浸漬時間180sで溶湯温度に達していることがわかる。2孔絶縁管により溶湯中に75mm浸漬したとき、ダミーバーの先端に接点を装着したときとの差はほとんど認められない。図の温度はストランド中心の温度であり、ストランド直径の相違により温度が相違すると考えられる。

図6はストランド中心の冷却曲線に及ぼす引上げ速度の影響を示す。冷却速度は引上げ速度が高いほど大きい。引上げ速度が低いとき、ストランドの直径が太くなるため、ストランド中心の温度は高くなるものと考えられる。また、シール用ガスによる冷却のため、ガス噴射位置で急冷されるが、水スプレー位置に到達するまでに再加熱される場合もあることが認められた。

図7は図6の結果から求めたストランド中心の温度分布を示す。引上げ速度が高いほど温度勾配は急であることがわかる。また、凝固点が溶湯の表面から10~25mm上方にあることが確認される。

図8はストランド中心の温度分布に及ぼす冷却条件の影響を示す。溶湯温度から800Kまでは、冷却条件が温度分布に及ぼす影響はほとんど認められないが、ストランドの直径には大きな差が認められる。700K以下の温度においては、冷却条件の影響が大きいことがわかる。

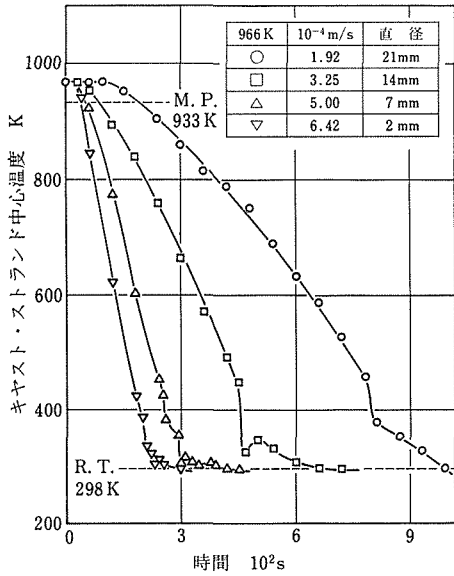


図6 キャスト・ストランド中心の冷却曲線におよぼす引上げ速度の影響

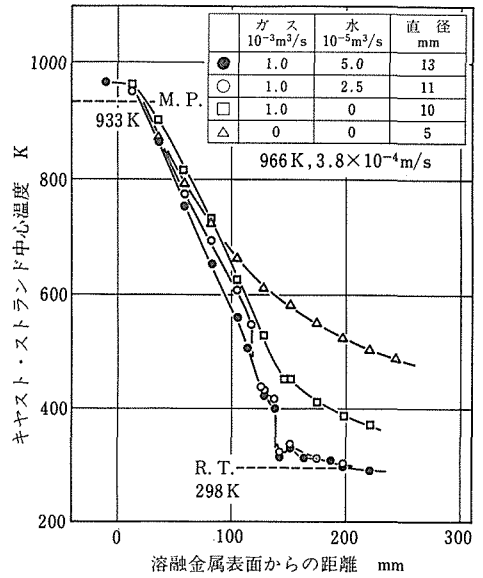


図8 キャスト・ストランド中心の温度分布におよぼす冷却条件の影響

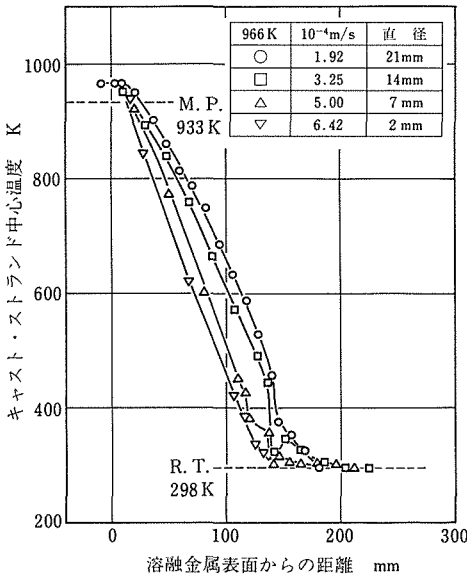


図7 キャスト・ストランド中心の温度分布におよぼす引上げ速度の影響

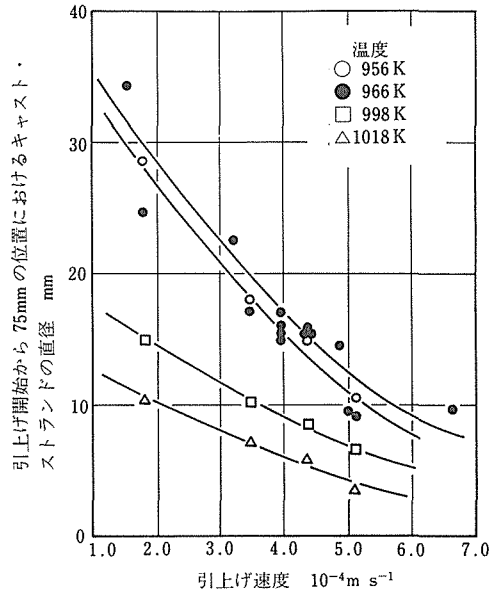


図9 引上げ開始から75mmの位置におけるキャスト・ストランドの直径におよぼす引上げ速度と溶融金属温度の影響

### 2. 4. 3 鋳塊の寸法形状

図9はストランドの直径に及ぼす引上げ速度と溶湯温度の影響を示す。ストランドの直径は、引上げ速度及び溶湯温度が高いほど減少した。

図10はストランドのテーパーに及ぼす引上げ速度と溶湯温度の影響を示す。負のテーパーは先細、正の

テーパーは先太を示す。溶湯温度が高いときには、引上げ速度を非常に低くしないと、テーパーなし、又は、正のテーパーにすることが困難であることがわかる。しかし、溶湯温度を適切に選定すれば、引上げ速度を変化させることにより、正及び負のテーパー付きの素形材を容易に製造できることが確認された。

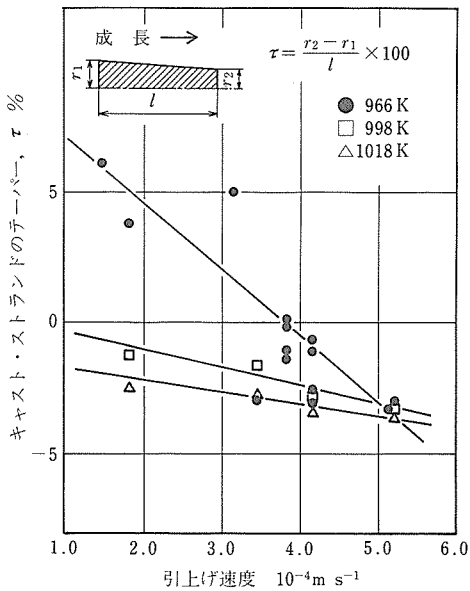


図10 キャスト・ストランドのテーパにおよぼす引き上げ速度と溶融金属温度の影響

2. 5 小 括

鑄型を用いない引き上げ連鑄装置を試作し、純 Al 棒の製造条件を確認する実験を行った。ダミー・バーの先端に熱電対を装着し、鑄造中のストランドの温度分布を測定し、得られた鑄塊の組織及び表面状態を観察した。ストランドの温度分布の測定と鑄塊の柱状晶の成長方向の観察から、ストランドの凝固界面は平面又はわずかに下に凸であり、溶湯の表面から 10～25mm 上方にあることがわかった。鑄塊の直径は、溶湯の温度、2 次冷却の強さ、及び引き上げ速度によって決定され、低温、強冷却、低速度のときにプラス・テーパ付き（先太）の棒が得られた。得られた鑄塊は一方凝固した柱状晶から成り、鑄塊が長くなると、結晶数が減少する傾向にあった。鑄塊の表面状態は、低ストランド回転速度、高溶湯温度、高ストランド引き上げ速度のときに良好になる傾向を示した。

3 鑄鉄の超高速溶解

3. 1 目 的

鑄鉄を金型鑄造あるいは薄肉化しようとするときチルの問題が生じる。しかしながら、末溶解黒鉛<sup>5)</sup>の存在する状態で鑄造すれば、チルの生成を防ぐことができるとの考えから、鑄鉄を超高速溶解・急冷凝固の条件で溶製し、鑄鉄組織に及ぼす末溶解黒鉛の影響を検

討した。

3. 2 実験方法

図 11 は、使用した超高速溶解装置の構成で、材料を急熱するため直接通電方式とした。母材鑄鉄は球状黒鉛鑄鉄用銑鉄と電解鉄を用いて 10kg 用高周波炉で溶製された。母材の調製条件をまとめると表 1 のようになる。素地組織は熱処理により変化させた。黒鉛組織は、FC 系では A 型片状、FCD 系では黒鉛球状化率が 76～81% の球状、そして FCV 系では球状と芋虫状が混在している形になっていた。溶解速度は、電源容量の最大と最小を使用して室温から溶け落ちるまでの溶解時間が 5～10s（R 溶解）と 25～35s（S 溶解）の 2 通りとした。凝固試料の中心部から得られた検鏡試料により組織観察を行い、元の組織にどのくらい近いかという判定基準を設けて組織を定量的に評価した。

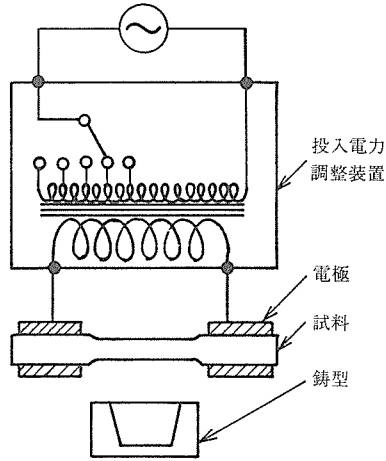


図11 超高速溶解装置の構成

表1 母材の調製条件

因 子	水 準
黒鉛形状	片状, C V, 球状
Sc	0.9, 1.1
素地	フェライト, パーライト
S 量, mass%	0, 0.01, 0.05, 0.1

3. 3 実験結果

溶解・凝固条件により試料の組織に変化が見られた。その結果を好ましい要因について整理すると、  
i) 母材の素地はフェライトよりもパーライト  
ii) 母材の Sc 値は高く

iii) 母材の黒鉛形状については統一的な傾向は認められないが、過共晶・金型鑄造の場合、片状<CV 状<球状の順となる。

iv) 溶解速度は速く (R 溶解)

v) 凝固速度は遅く (砂型)

### 3. 4 考 察

本研究の目的は、組織中の黒鉛を未溶解のまま残存させることであるから、固・液相 Fe 中の C 原子の拡散が重要な因子である。図 12 はその関係を模式的に示したものである。一般に拡散係数は温度が高くなるほど大きくなり、そして固相よりも液相になると著しく大きくなるので、黒鉛の溶解を遅くして未溶解黒鉛を残すには、溶湯を過熱せず、溶湯保持の時間を短縮する必要がある。その点で、溶解すると直ちに落下・鑄造される本研究の方式は妥当なものと考えられた。

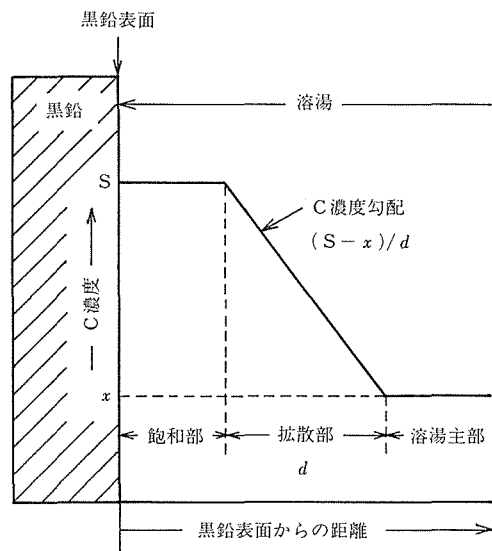


図12 鑄鉄溶湯中の黒鉛の溶解

### 3. 5 小 括

直接通電方式により鑄鉄を 5~40s の短時間で超高速溶解することにより鑄鉄組織の改善が認められた。

## 4 過共晶 Al-Si 合金の一方方向徐冷凝固

### 4. 1 目 的

過共晶 Al-Si 合金を対流のない状態で凝固させたときに初晶 Si が重力偏析する傾向が見られるという報告<sup>6)</sup>から、凝固条件を適当に制御して重力偏析を応用すれば、材料中の初晶 Si の分布が制御できると考え、

種々の条件で過共晶 Al-Si 合金の一方方向凝固を行った。

### 4. 2 実験方法

溶湯に余分な動揺を与えず、重力偏析の効果が十分に利用できるように、るつぼ吊下げ式一方方向徐冷凝固の方式を採用した。図 13 は、本実験に使用した装置の構成を示す。試料 (130g) は、内径 30mm φ、深さ 150mm のアルミナるつぼに入れて炉の最高温度部で溶解された。溶解温度は過熱度 100K とし、その温度で 1.8ks 保持後、るつぼごと炉中を所定の速度で 100mm 垂直に下降させた。試料の Si 量を 12, 15, 20, 25mass% の 4 通りに、そして凝固速度を  $5.6 \times 10^{-3}$ ,  $5.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.1 \times 10^{-1}$ ,  $2.8 \times 10^{-1}$  m/s の 4 通りに変化させて実験を行った。得られた試料について組織観察、摩耗試験、硬さ試験及び熱膨張試験を行い、組織の変化と各種特性との関連を検討した。

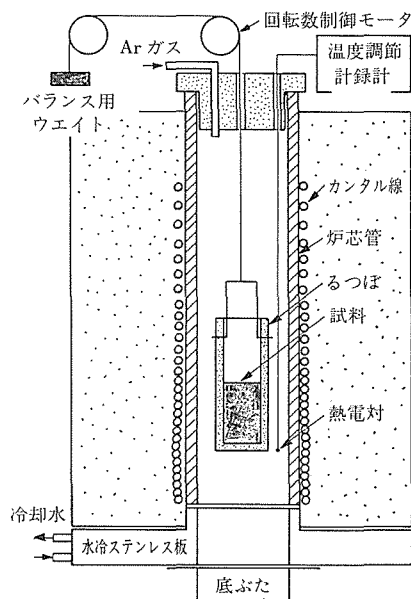


図13 一方方向徐冷凝固装置の構成

### 4. 3 実験結果

写真 1 は、試料のマクロ組織の一例で、Si 量が高い試料では凝固速度が遅くなると初晶 Si は試料下部に集積し上部の共晶組織域と明確に区分され、初晶 Si 域は Si 量が高くなると拡大される。全般的に、凝固速度が速くなると初晶 Si は微細化し上部にも広く分布するようになるのが観察された。

大越式迅速摩耗試験機による摩耗試験の結果、耐摩耗性は初晶 Si の分布状況により大きく影響されていた。また、硬さ分布についても初晶 Si の分布との関

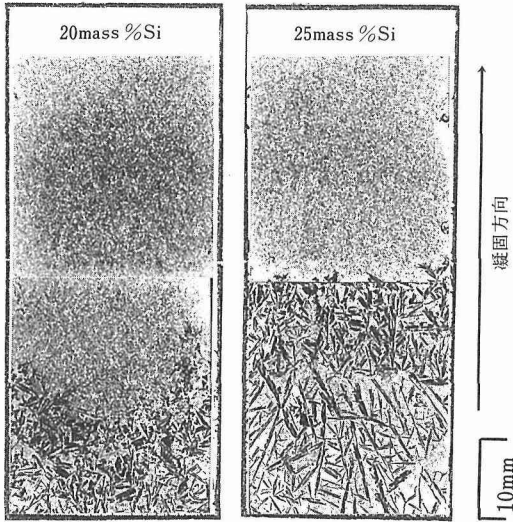
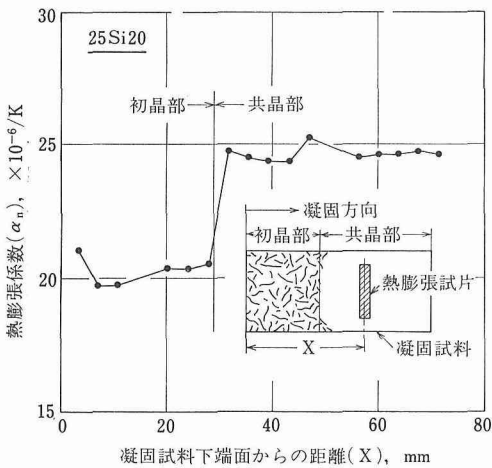


写真1 試料のマクロ組織

連が明りように認められた。図14は、試片採取位置と試片の375~773K間の平均熱膨張係数( $\alpha_m$ )の関係で、初晶Siの集積部の $\alpha_m$ は共晶部に比較して大きく減少している。

図14 試料中の位置と熱膨張係数( $\alpha_m$ )

#### 4.4 考察

初晶Siの試料下部への集積は溶湯中のSiの拡散速度よりも凝固速度が遅い場合に顕著であった。これについては、試料の下から上に向かって進行する凝固界面において晶出したSi量に見合うSiが上部の溶湯から十分に補給されるとともに、晶出したSiが溶湯との密度差にもとづき下方に沈降したためと考えられる。

#### 4.5 小 括

過共晶Al-Si合金を一方向徐凝固させることにより初晶Siの分布を制御し、材料の特定の部位だけに耐摩耗性及び熱膨張性を向上させることができた。

### 5 一方向凝固実験

#### 5.1 目 的

金属の凝固組織は、凝固中の温度勾配と凝固速度によりほぼ決定される。凝固組織形成の機構を観察するには一方向凝固法が適する。固液界面形態、固液共存域、固相拡散、変態などが凝固途中で水中急冷することにより凍結することができる。本研究では、凝固形態におよぼす凝固速度と温度勾配の影響を調べるのが目的である。しかしながら、このような実験は、過去において数多くの報告がなされている<sup>7)~16)</sup>。品田ら<sup>9)</sup>によれば過共晶Al-Si合金のけい素の偏析現象は、純アルミニウムにおける気孔の発生と成長過程によく似た挙動を示すことを明らかにしており、また、小林ら<sup>10)</sup>によればAl-Si合金においては、初晶としてけい素が共晶凝固に先だち溶湯中に存在するときよりも、アルミニウムが存在するときのほうが、共晶凝固時の過冷量が少ないなどの報告例があるので、本研究では、あまり報告例のない包晶反応域での組織を観察することにした。

包晶反応は、合金組成のせまい範囲で起こり、初晶として晶出した相がまわりの融液と反応し新たな相を晶出する。また、金属間化合物などもこの領域で晶出するためこの領域での組織観察は、極めて重要であると考えられる。

#### 5.2 実験装置

図15は試作した装置の概要を示す。縦型の電気炉とそれを移動させる駆動部、試料を急冷するための水タンクからなる。炉の移動速度は、 $1.7 \times 10^{-6} \sim 2.1 \times 10^{-4}$  m/sであり、移動距離は最大0.3mである。炉内は試料の酸化を防ぐためにArガスを約 $8 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s流通して不活性雰囲気にて保てるようにした。炉下部には急冷用の水タンクを設置し、ストッパーをはずすことにより試料を水中に落下させ急冷できるようにした。

図16は電気炉と試料支部の詳細を示す。電気炉は、外径273mm、長さ642mmで底ブタは水冷される。炉心管は、アルミ管(内径70mm、外径80mm、長さ500mm)で外周に $\phi 1.4$ mmのカンタル線を巻きつけた(最高連続使用温度1648K)。炉と急冷用の水タンクとは摺動するため水冷パイプを使用しOリングによって密閉し、中心に試料ホルダーを通し、これを

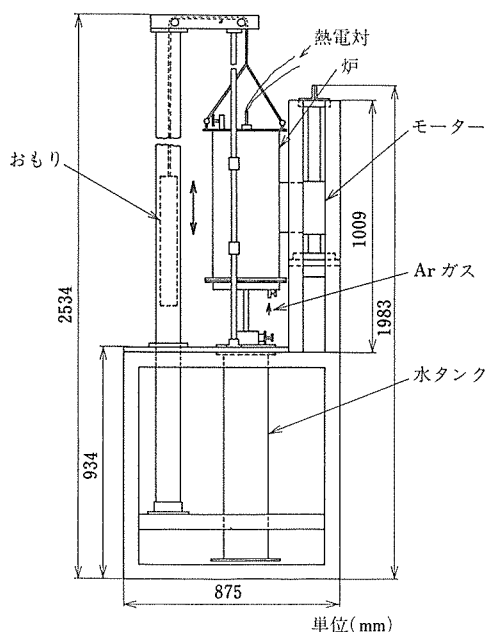


図15 試作装置の概略

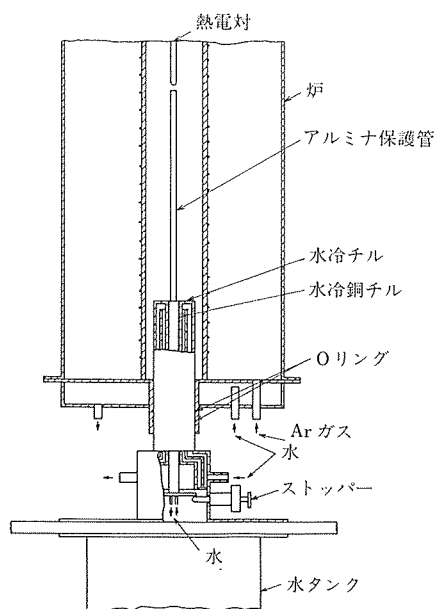


図16 電気炉と試料支持部の概略

ストッパーで支持した。試料ホルダーは水冷されている。

### 5. 3 実験方法

試作装置の特性を把握することを最初の目的とし、融点の低い Al-Si 合金を用いた。99.99mass%純アル

ミニウムと Al-25mass%Si 合金から、Al-8mass%Si (亜共晶合金)、Al-12.6mass% Si (共晶合金)、Al-17mass%Si (過共晶合金) の3種類を黒鉛るつばを用いて電気炉で溶解した。溶解量は 500g で溶け落ち後上部より内径 5mm のアルミナ管を挿入して Ar ガスを  $8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ , 600s 吹込んで脱ガス処理を行った。その後不透明石英管で吸上げて試料とした。試料寸法は、直径 4.5mm, 長さ 300mm である。

実験手順は、内径 5mm のアルミナ保護管に試料を入れ、試料ホルダーである水冷銅チルにニュートンメタルで固定し炉の下方から挿入してストッパーで止める。水中急冷用の水タンクをセットして密閉し、炉内を不活性雰囲気にした後に炉の温度を 1123K まで上昇させ 3600s 保持し安定状態にする。次に 1800s で 50K 上昇させて 1173K にする。さらに安定な界面を得るため 3600s 保持した後、炉を一定速度で上昇させ一方凝固させる。30~60mm 上昇させたところでストッパーをはずし試料を水中に落下させて凝固組織を凍結する。

炉の上昇速度は、 $3.3 \times 10^{-6}$ ,  $1.0 \times 10^{-5}$ ,  $1.7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$  で行った。温度勾配は、炉の温度勾配から求めた結果 3673~3873K/m であった。得られた試料は、埋込み樹脂に埋込み、凝固方向と平行な面を試料の中心まで研磨し、ミクロ、マクロ組織を観察した。

### 5. 4 実験結果及び考察

ミクロ組織を観察した結果、るつば壁(アルミナ保護管)に接していた部分に初晶 Si の晶出が見られるものの全体としては、炉の上昇と同方向に一方凝固していた。しかしながら、炉の移動距離に対して試料の凝固距離が短く、 $1.0 \times 10^{-5}$ ,  $1.7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$  の速度で 60mm 炉を移動させたもので 40~45mm 程度、 $3.3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$  の速度で 30mm 炉を移動させたもので 15~20mm 程度しか凝固していなかった。原因として考えられることは、炉心管が太く水冷チルが引上げ開始時に 100mm ほど炉心管の中に入っているために、水冷チルによって冷やされていた部分が炉の上昇により温度が上がるのがおもな原因と考えられる。改善策として、炉心管を細くし炉内温度の変化を極力さけるために炉下部の水冷方法の改良を考えている。

### 5. 5 小 括

凝固速度を変化させることにより初晶 Si の大きさが変化することが明らかになった。凝固速度が遅いほど初晶 Si はまわりの融液中の Si の拡散によって粗大化することが明らかになったが、炉の移動距離と試料の凝固距離が食い違うため、凝固速度と温度勾配の算



出が困難であるので、今後、炉内温度の変化を防ぐために水冷部分を改良する。

## 6 超音波振動による凝固組織制御技術に関する研究

### 6.1 目的

金属溶湯及びその凝固過程に超音波振度を付加することにより、脱ガスの促進、不純物の除去、金属溶湯中への金属融液や固体の分散、素形材の結晶組織、組成、純度を制御することができる。1960年代から研究が行われ、結晶粒の微細化が主目的であるが、超音波振動の出力は弱く、振動振幅も小さい。また取扱う金属も低融点金属がほとんどであった。近年、電子機器の発達や振動子材料の進歩により超音波加工機などは、飛躍的に高性能、高出力化が進んできた。振動の強さでは、ホーン先端での単位面積あたりの出力で表され、周波数と振幅の積の2乗に比例する<sup>16)</sup>。本研究においては、現在の最新技術による強力超音波振動を高融点金属溶湯に付加することを最終目標としている。

### 6.2 超音波振動装置の特性

超音波振動を金属溶湯に付加する方法としては、図17に示す方法<sup>17)</sup>が考えられる。中でも垂直方向の振動の付加であるCV1～CV4が、今までも多く用いられてきた。CV1は鋳型を直接振動するもので、この式では少量の溶湯しか処理できないことや、振動伝達効率の面で問題がある。下部及び側面から直接溶湯に振動を付加する場合(CV2, CH2)では、溶湯のシールド等に問題がある。CV3, CV4などの上部振動付加方式では、溶湯量の多少にかかわらず、また連続鋳造振動付加方式などへの発展が考えられる。このことより本研究方法としてはCV4を採用することにした。

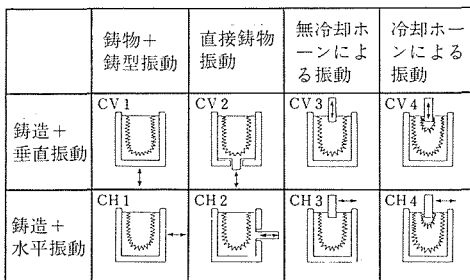


図17 溶融金属への超音波振動付加方法

直接超音波振動を溶湯上部へホーンにより付加する

場合、振動を付加するホーン材料には、(a)高温での機械的強さ及びエロージョン抵抗が大きい、(b)熱衝撃に対して強い、(c)金属溶湯と反応しないなど<sup>18)</sup>の制約がある。しかし従来行われていた金属製ホーンでは、溶湯によるホーンの侵食や溶湯の汚染が考えられる。そこで本研究では、銅製ホーン表面にセラミックコーティングを施すこと、及びホーンそのものをセラミックで作製することにした。また溶湯からの熱伝導、熱輻射によるホーン及び振動系全体への熱の影響を防止する必要がある。以上の観点を踏えて設計した超音波振動装置の概略を図18に示す。装置は大別して、超音波発振器、振動子、水冷プースター、ホーン、処理容器、非接触振幅測定器からなる。以下に主な項目の詳細を述べる。

a. 振動子、超音波発振器：ジルコン・チタン酸鉛系

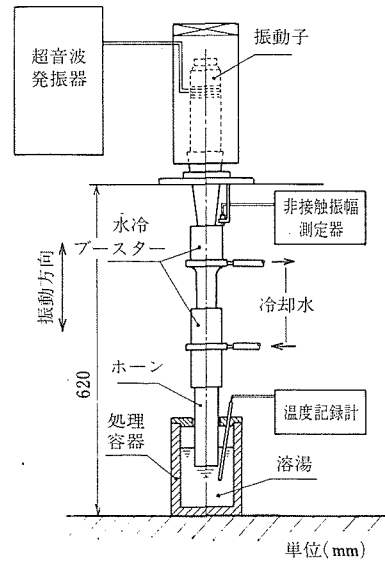


図18 超音波振動装置の概略

圧電磁器から成る振動子を用いた。振動変換効率がよく、キュリー点が高く約573Kまで使用できる。周波数は1MHz以下であり、本装置においては周波数19kHz、出力1.2kW、振幅は25又は50 $\mu$ mである。

b. プースター：通常振動子の振幅は数 $\mu$ mであり<sup>19)</sup>、ホーンにより増幅する。増幅が不足のときは多段ホーンにして用いる。本研究ではホーン及び振動子の温度上昇を防止するために、水冷プースターを使用した。

- c. ホーン：溶湯に直接振動を付加するため、銅製、セラミック製の2種のホーンを作製した。外径40mmの円柱状である。
- d. 非接触振幅測定器：ホーン先端での振幅を測定すること、及び溶湯中でのホーン先端振幅をモニターする。そして振動付加実験中でのホーン先端振幅を連続的にモニターすることを試みた。

### 6. 3 実験及び今後の課題

溶湯に浸漬する前のホーンの振幅は銅製ホーン先端で30 $\mu$ mあり、またブースターを取りかえることで60 $\mu$ mの振幅が得られ、強力超音波振動の発生を確認した。しかしセラミックホーンについては振幅が少なく、セラミック内部での減衰が大きいと考えられた。

1kg, 973Kの純Al溶湯へ振動している銅製ホーンを60s浸漬したら、長さ4mm溶損した。Al中へ0.6mass%Feが溶け込んだことになり、超音波振動による金属溶湯中への、金属ホーンの侵食は非常に大きいものであることが明らかになった。

今後の課題として、超音波振動によるホーンの圧縮・引張り環境下での強固なセラミックコーティングや先述したホーン材料への制約を具備した高強度セラミックホーンの開発を検討すべきである。

### 6. 4 小 括

本研究において高温の金属溶湯に強力超音波振動を付加する装置を開発した。この装置を用いて973KのAl溶湯への銅製ホーンによる超音波振動付加実験により、溶湯によるホーンの侵食、溶湯の汚染は非常に大きいことが明らかになった。

## 7 結 言

金属合金の凝固を利用した新材料及び素形材の製造技術について検討した。検討項目は以下の5課題である。1. 無鋳型引上げ連続鋳造法、2. 鋳鉄の超高速溶解、3. 過共晶Al-Si合金の一方向徐冷凝固、4. 一方向凝固実験、5. 超音波振動による凝固組織制御技術。

各検討項目とも本研究実施期間においては所期の目的の1部を達成したにすぎず、今後更に研究を継続する予定である。

## 参 考 文 献

- 1) Herrmann, E.: Handbuch des Stranggiessens, Aluminium Verlag, GmbH, Düsseldorf, (1958), 166.
- 2) Herrmann, E. and Hoffmann, D.: Handbook on Continuous Casting, Aluminium Verlag, Düsseldorf, (1980), 110.

- 3) 金属便覧, 日本金属学会編, 丸善, (1982), 264, 1518.
- 4) 鉄鋼便覧, II・製鉄・製鋼, 日本鉄鋼協会編, 丸善, (1979), 611.
- 5) Tuttle, B. L. and Livdysay, R. W.: Trans. AFS, **84** (1976), 681.
- 6) 桃野正, 井川克也: 軽金属, **29** (1979), 6, 240.
- 7) 品田与志榮, 西成基: 軽金属, **30** (1980), 384.
- 8) 品田与志榮, 上田徹完, 西成基: 軽金属, **33** (1983), 508.
- 9) 品田与志榮, 上田徹完: 軽金属, **36** (1986), 152.
- 10) 小林紘二郎, 新宮秀夫, 神原裕基, 尾崎良平: 軽金属, **24** (1974), 529.
- 11) 神尾彰彦, 間間梅夫, 雄谷重夫: 軽金属, **15** (1965), 218.
- 12) 神尾彰彦, 手塚裕康, 高橋恒夫: 軽金属, **31** (1981), 110.
- 13) 岡本 平: 日本金属学会々報, **17** (1978), 731.
- 14) 軽金属学会, 鋳造・凝固部会: 軽金属, **38** (1988), 54.
- 15) 山田 朗, 梅田高照, 鈴木 真, 荒金吾郎, 木原 宏, 木村康夫: 鉄と鋼, **73** (1987), 1676.
- 16) 堀芳郎, 上沢育三: 日本金属学会誌, **23** (1959), 168.
- 17) Campbell J.: Int. Metals Rev. (1981), 2, 71.
- 18) 堀芳郎: 金属, **28** (1958), 5, 452.
- 19) 根岸勝雄, 高木堅志郎: 超音波技術, 東京大学出版会, (1984), 59.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 鋳鉄の組織におよぼす迅速溶解の影響, 大沢嘉昭, 生井 亨, 菊地政郎, 佐藤 彰, 日本鋳物協会, 61. 5.
- 2) 無鋳型引上げ連続鋳造装置の試作, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 日本金属学会, 62. 4.
- 3) 無鋳型引上げ連続法による純Al棒の製造, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 日本金属学会, 62. 4.
- 4) 無鋳型引上げ連続法によるAl-Cu合金棒の製造, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 日本金属学会, 63. 4.
- 5) 一方向徐冷凝固させた過共晶Al-Si合金の組織と摩耗特性, 生井 亨, 大沢嘉昭, 佐藤 彰, 日本鋳物協会, 63. 5.
- 6) 無鋳型引上げ連続法によるAl-Si合金棒の製造, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 日本金属学会, 63. 11.

(誌上)

- 1) 鋳鉄の組織におよぼす超急速溶解の影響, 大沢嘉昭, 生井 亨, 菊地政郎, 佐藤 彰, 鋳物, **59** (1987), 607.
- 2) 無鋳型引上げ連続鋳造装置の試作および純Al棒の製造, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 日本金属学会誌, **52** (1988), 572.
- 3) Trial Production of Aluminum Rods by a Moldless Upward Continuous Casting Process, Sato, A., Ohsawa, Y. and Aragane, G.: Mater. Trans. JIM, **30** (1989), 55.
- 4) 一方向徐冷凝固させた過共晶Al-Si合金の組織と二, 三の性質, 生井 亨, 大沢嘉昭, 佐藤 彰, 鋳物, **61** (1989), 328.

## 特 許

- 1) 鋳型を使用しない引上げ連続法及びその装置, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 特願昭 62—029819, 62. 2. 13.

# 高 Ni 耐食合金溶接金属及び制御圧延鋼板溶接熱影響部の性能評価に関する研究

経常研究

溶接研究部

福島貞夫<sup>\*1</sup>, 春日井孝昌<sup>\*1</sup>, 衣川純一<sup>\*1</sup>,

小林志希夫<sup>\*2</sup>中村治方<sup>\*1</sup>, 岡田 明<sup>\*1</sup>

カナダ金属技術研究所

J. T. Bowker

日本ウェルディングロッド(株)

鬼束義美, 高津玉男, 三五哲也

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

本研究において明らかにされたおもな事項は次のとおりである。

非酸化性雰囲気において優れた耐食性を示す Fe-35Ni-20Cr-2Mo-3Cu-2Nb 系合金の多層溶接金属中に生じるマイクロ割れの発生機構は、オーステナイト粒界に存在した NbC が次パスによって 1100℃ 以上に再加熱されることで周囲のマトリックスと共晶熔融し、この融液がオーステナイト粒界に侵入すると同時に溶接に伴うひずみの付加によって生じるものと説明された。

また、このマイクロ割れの防止には溶接金属中の NbC の生成を抑制することが必要であり、このためには溶接材料中の C 量を 0.002% 以下にすることが望ましい。

造船用低温用鋼板の低温靱性評価において再現溶接熱影響部（再現 HAZ）試験片を用いる場合には、シャルピー衝撃試験による評価に比べ疲労予き裂付きの試験片を用いた COD 試験によるものがより明確な差を示した。

一方、再現 HAZ 試験片による結果と実際の溶接熱影響部から採取した同一形状の溶接 HAZ 試験片によるそれらとの間には、鋼種によっては甚だしい差異が認められ、再現 HAZ 試験片の作製方法に工夫を要することも明らかになった。

## 1 研究の背景と経緯

本研究は次章以後に述べるごとく二つの研究項目から構成される。

その 1 は苛酷な湿潤腐食環境に対して用いられる高 Ni 耐食合金の溶接金属中に発生するマイクロ割れの発生機構に関するものである。この割れに対する発生機構には諸説があり未解決の問題であると同時に、その割れ防止策が要望されている。本研究では割れ発生機構の解明をとおしてその発生の防止策を立案するものである。

その 2 は日加科学技術協力の一環として行ったもので、50 キロ級造船用低温用鋼の溶接熱影響部粗粒域における低温靱性評価に対するアプローチの一つとして、再現溶接熱影響部の靱性とサブマージーク溶接によるビード溶接部のそれとを比較し、再現試験の有効性をも確認したものである。

## 2 高 Ni 合金多層溶接金属における再熱割れ機構の解明

### 2.1 緒 言

Ni を含むオーステナイト系合金は Ni 量の少ないステンレス鋼から Ni 量の多いインコネル等の高 Ni 合金に至る各種の材料が使用されている。これらの合金に

<sup>\*1</sup>現在：組織制御研究部

<sup>\*2</sup>現在：都立練馬工業高等学校

は先行ビードの溶接金属が後続ビードによって加熱され、先行ビードの溶接金属にしばしばマイクロ割れが発生するという問題がある。この割れは後続ビードの再加熱によって発生するという観点から、一般にいわれている再熱割れの意味を拡大解釈して、以下、この割れを再熱割れと呼ぶことにする。溶接金属に発生する再熱割れは例えばFe-35Ni合金（インバー）溶接金属がMnS等の析出による延性低下割れであり<sup>1)</sup>、70Ni-14Fe-14Cr-4Mo-2Nb系インコネル溶接金属が低融点Ni-Nb-Si系偏析物による液化割れである<sup>2)</sup>といわれているように、成分系により再熱割れの要因が異なっている。

35Ni-20Cr-2Mo-3Cu-2Nb系合金（以後、35Ni合金と略称する）は非酸化性雰囲気優れた耐食性を有しており、化学プラント用高温耐食材料として期待されている。しかし、この合金の多層溶接金属は再熱割れの問題があり、その機構の解明及びその防止策が強く要望されている。そこで、本研究では溶接金属の化学組成と材質変化の関係を明らかにすることとおして再熱割れの機構解明とその防止策について検討した。

## 2. 2 実験方法

35Ni合金の母材、溶接材料及び溶着金属の化学組成を表1に示す。図1に示す開先をもつ母材を自動TIG溶接によりアーク電圧10V、溶接電流250A、溶接速度0.5mm/s、ワイヤ送給速度333mm/sで1パス1層溶接し、図2に示す再現試験片を作製した。本合金は通常0.9～1.8kJ/mmの入熱量で溶接される。本研究で入熱量を5kJ/mmと大きくしたのは1パス溶接金属から凝固再現試験片を作り、それによって再熱割れの再現試験を行うためである。

再熱割れの再現試験はThermorestor-Wを用いた。再現熱・ひずみサイクルを図3に示す。加熱速度は85°C/s、試験温度は900°C～1200°C、強制ひずみ量は0.2%～5%であり、試験温度で2s保持したのち所定のひずみを加えた。ひずみ付加後の冷却はArガスの吹付けによる急冷とした。試験片はひずみ付加時を除き自由膨脹—自由収縮させた。

破面観察は、試験片を室温で強制破断して行った。

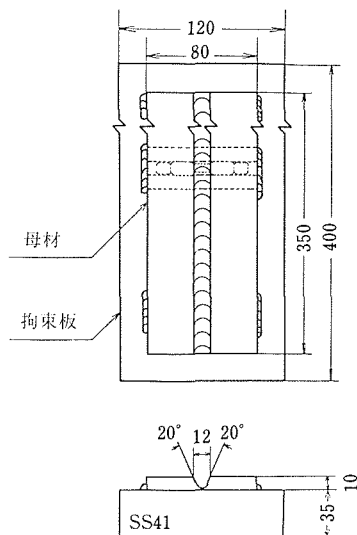


図1 供試母材形状と再現試験片採取位置

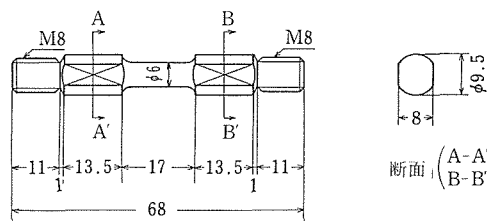


図2 再熱割れ再現試験片の形状

また、再熱割れに及ぼすCの影響を調べるために溶接材料を試作し、肉盛溶接による割れ感受性判定試験も一部行った。

## 2. 3 結果と考察

### 2. 3. 1 多層溶接金属の再熱割れ

75mm×150mm×25mmの軟銅板上に表1に示した35Ni合金溶接ワイヤを用いて入熱量約1.3kJ/mmで行った6層（10～12パス/層）のTIG肉盛溶接金属中に発生したマイクロ割れを光学顕微鏡（OM）及び走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。この割れは第4層目溶着金属中にある第5層目溶着金属ボン

表1 供試母材、溶加ワイヤ並びに溶着金属の化学組成

(質量%)

種 別	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb
母 材	0.050	0.50	0.91	0.013	0.003	33.34	20.42	2.60	3.41	0.77
溶加ワイヤ	0.020	0.34	2.05	0.007	0.008	33.40	20.34	2.37	3.30	0.39
溶 着 金 属	0.026	0.31	2.11	0.008	0.004	33.64	20.31	2.25	3.18	0.38

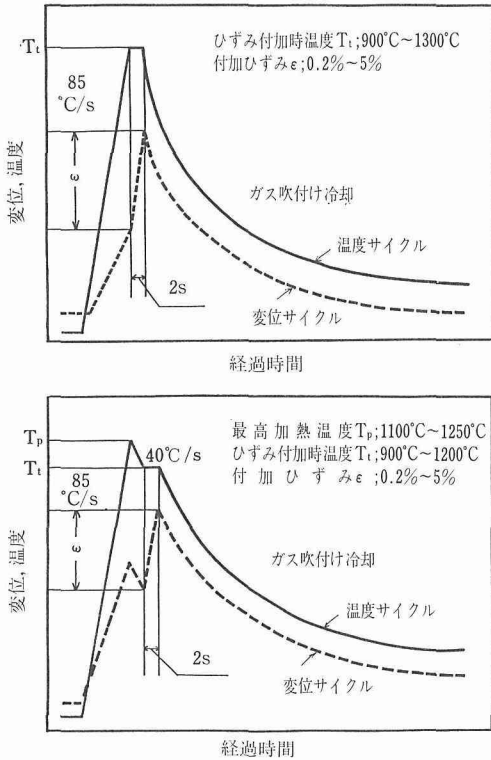


図3 再熱割れ試験用再現熱・ひずみサイクル

下部付近に発生したもので、ミクロ的にはオーステナイト粒界に存在しており、再溶融・再凝固の形跡が観察された。

### 2. 3. 2 強制ひずみ付加による高温割れ試験

加熱途上及び冷却途中の強制ひずみ付加による高温割れ試験で得られたマイクロ割れ発生限界ひずみ曲線を一括して図4に示す。溶接金属の再熱割れは加熱途

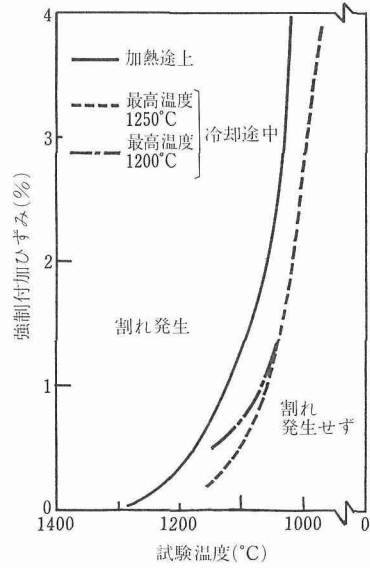


図4 高温マイクロ割れ発生限界ひずみ曲線

上の場合が約 1100°C 以上、冷却途中の場合には約 1050°C 以上の温度範囲で発生し、限界ひずみ量は試験温度が高いほど小さかった。冷却途中の再熱割れは加熱途上よりも低温低ひずみ量で発生した。高温割れ破面はいずれも写真1(a)に示すオーステナイト粒界割れ破面であり、この破面を詳細に観察すると(b)の介在物が溶融した跡や、(c)のように再溶融・再凝固の跡が観察された。したがって、この 35Ni 合金溶接金属の再熱割れは加熱時が約 1100°C 以上、冷却時が 1050°C 以上の温度域で発生する液化割れと考えられる。

### 2. 3. 3 溶接金属中の介在物

溶接金属から切出した試験片を電解研磨して試験片

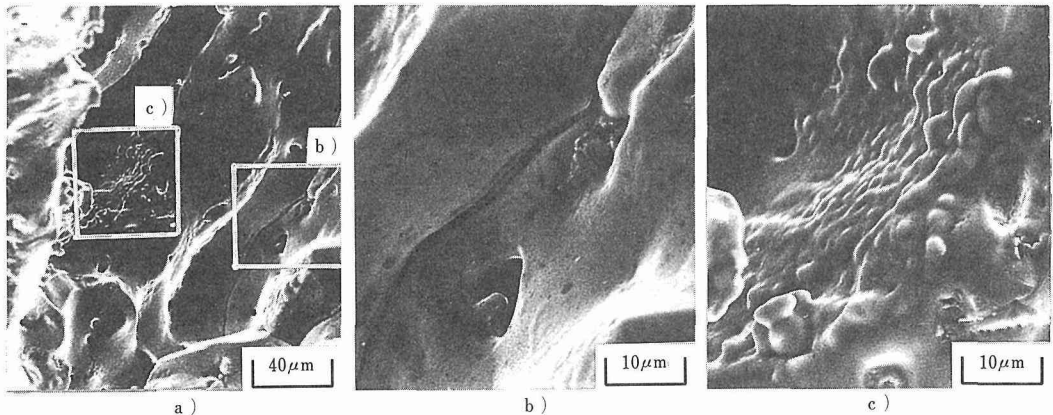


写真1 再現試験片の高温割れ破面フラクトグラフ (試験温度1200°C, 加熱途上で2%の強制ひずみ付加)

表面付近に存在する介在物を若干浮上がらせ、Ar 中で種々の温度に加熱して介在物の溶融状態を調べた。

写真2に介在物の再溶融の状況を示す。この写真に示す加熱前後の介在物はいずれも同一介在物である。

(a) の 900°C に加熱した場合は介在物の形状が変化していないが、(b) の 1100°C 加熱の矢印部分や (c) の 1250°C に加熱したものでは介在物が再溶融した痕跡が観察された。しかも、1250°C に加熱したものはオーステナイト粒界が再溶融介在物にピン止めされ、粒界に溶融物が浸み出したように観察される。このことは加熱途上の高温割れ試験において再熱割れが約 1100°C 以上の温度域で発生した結果とよく対応しており、再熱割れは加熱された介在物の再溶融によって生じたものと推定される。

溶接のままの溶接金属中の介在物を抽出レプリカで採取し、分析電顕の EDX によって成分分析した結果、測定対象の 10 試料中 4 試料で Nb の含有量が 80% 以上、2 試料で 67% 以上と多量の Nb が含まれており、Nb を含まぬものは Al、Si あるいは Ca を主成分とす

る介在物であった。また、Nb の含有量の平均値が 8.08% と少ない介在物においても、Nb が 88.60%、93.54% と局所に濃縮している部分のあることが判明した。

写真3は 1250°C に加熱して再溶融した介在物を EPMA を用いて特性 X 線像による面分析を行った結果で、再溶融介在物は主として C と Nb を主成分としたものであることが示された。Cr と Mo は Ni とほぼ類似した分布であり、また、P、S の偏析は認められなかった。更に、これとは別に溶接金属を電解抽出して得られた介在物の X 線回折結果にも NbC の極めて強い回折線が現れていた。

ところで、NbC の融点は約 3600°C であり、NbC 自身が約 1100°C に加熱されて溶融し始めるとは考えられない。したがって、上記の結果は NbC が何らかのものと反応して溶融したものと推察される。

#### 2. 3. 4 再熱割れ発生機構

ステンレス鋼では NbC とマトリックスであるオーステナイトとの共晶温度が約 1340°C といわれている。

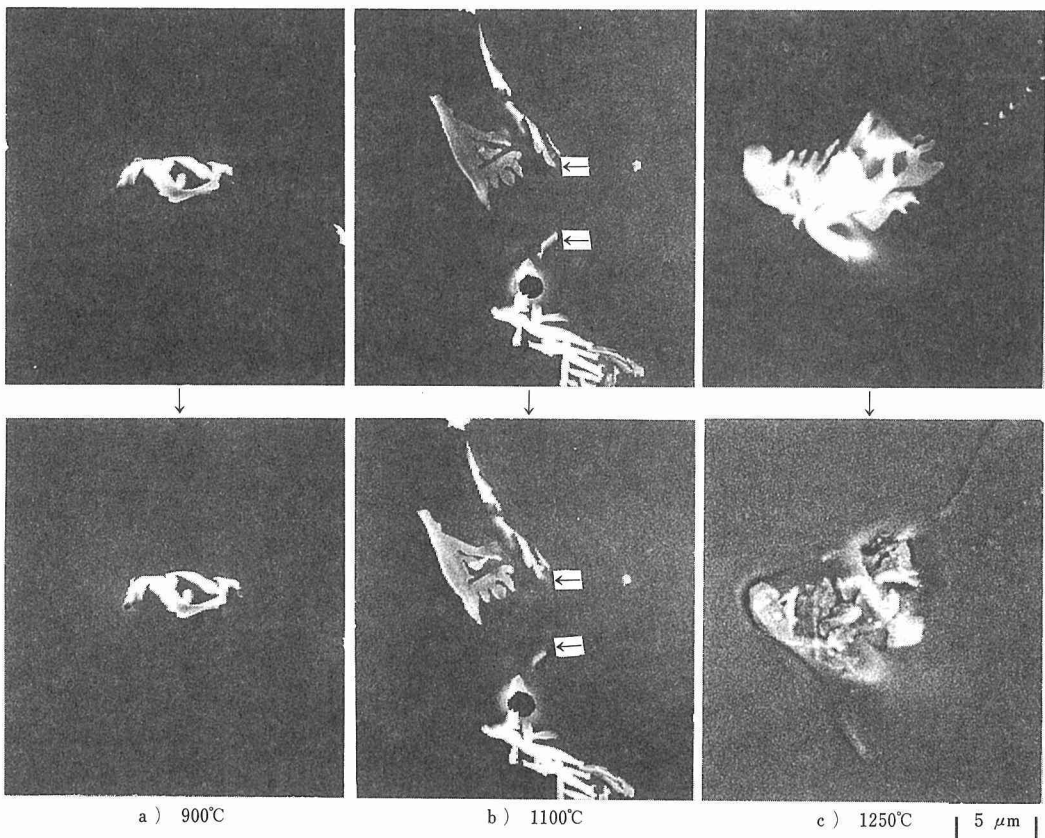


写真2 再加熱による介在物の共晶再溶融

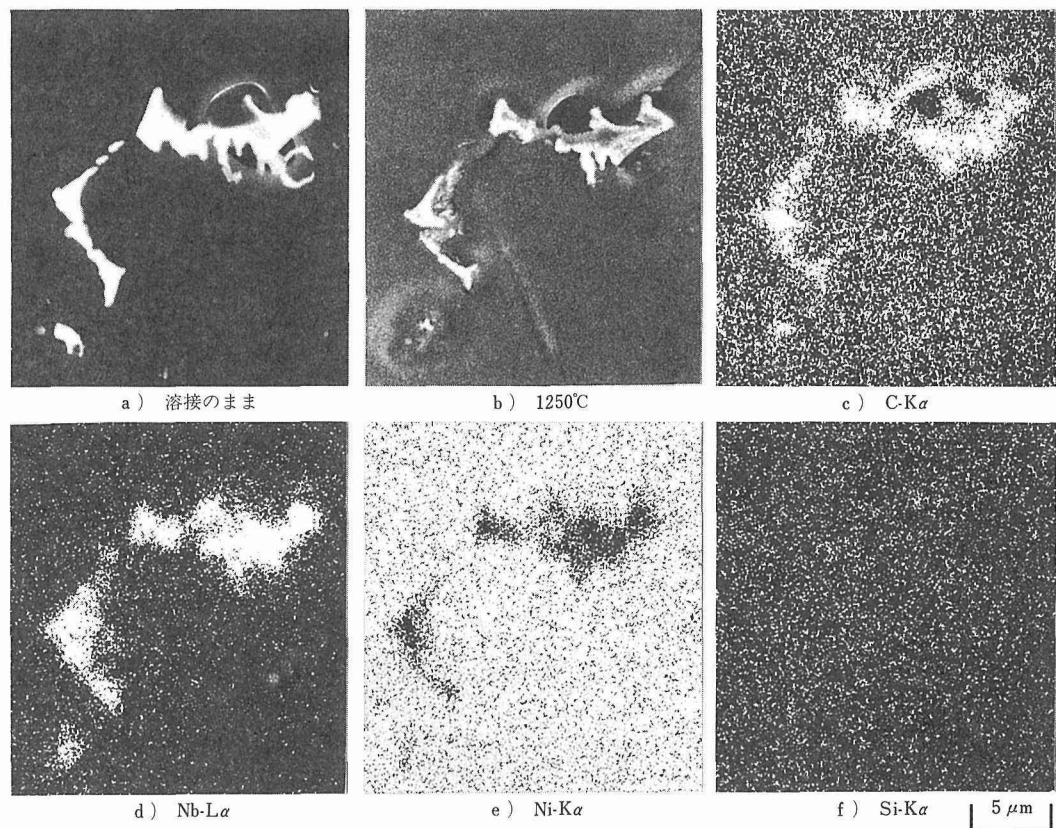


写真3 共晶再溶解した介在物の EPMA による特性 X 線像 (加熱温度 1250°C)

る<sup>3)</sup>。中尾ら<sup>4)</sup>は 24Cr-24Ni-1.5Nb 系鉄基合金溶接熱影響部の液化割れの研究の中で、NbC とマトリックスとの共晶温度はマトリックスの成分によって変化し、1280°C～1350°C の範囲にあるという結果を得ている。このことはマトリックスの成分が NbC との共晶温度に影響することを示唆するものである。Thompson ら<sup>5)</sup>の INCO718 合金 (50Ni-18Cr-5(Nb+Ti)-3Mo) 溶接熱影響部の高温割れ試験結果によると、加熱途上の高温延性は約 1100°C から急激に低下しており、INCO718 合金溶接熱影響部の高温割れは NbC とマトリックスとの共晶溶解による粒界液化が原因と述べている。このことから、Ni の増加は NbC とマトリックスとの共晶温度を低下させるものと考えられ、35%Ni 以上になると NbC とマトリックスとの共晶温度が約 1100°C 付近まで低下すると推定される。

中尾ら<sup>4)</sup>は上記鉄基合金の溶接熱影響部液化割れの要因は NbC、ラーベス相 (Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub>Nb 及び Cr 炭化物がマトリックスとの共晶溶解によって生じると

している。一方、堤ら<sup>2)</sup>は 70Ni-14Cr-4Mo-2Nb 系インコネル溶接金属の再熱割れは低融点 Ni-Nb-Si 系偏析物によるものであり、次パスビードの再加熱によって発生すると述べている。写真3の結果によると 35Ni 合金溶接金属のマトリックスと共晶溶解した介在物中には Ni, Cr, Si の偏析はみられず、本溶接金属の液化割れがラーベス相や Cr 炭化物とマトリックスとの共晶溶解あるいは Ni-Nb-Si 系低融点偏析物によるものではないと考えられる。また、本溶接金属と類似した Ni, Cr 量をもつ INCOLOY800 (32Ni-20Cr-0.3Ti-0.3Cu-46Fe) の溶接熱影響部高温割れに関し、Lippold<sup>6)</sup>はオーステナイトへ溶解した MC 及び M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 炭化物中の Ti が移動オーステナイト粒界に sweep up され、オーステナイト粒界の融点が Ti 濃度の増加によって低下し、約 1320°C 以上の温度域で割れが発生すると述べている。しかし、本溶接金属は Ti を含む介在物あるいは炭化物が少なく、しかも介在物中の Ti 量も少ないこと、INCOLOY800 よりも低温である 1100°C 付近から液化割れが発生したことなどから液



化割れの原因が INCOLOY800 とは異なると考えられる。

SUS347 に関して田村ら<sup>7)</sup>は移動オーステナイト粒界が未固溶の NbC にピン止めされ、その後 NbC とマトリックスが共晶熔融して粒界液化が生じると報告している。井川ら<sup>8, 9)</sup>は純 Ni 及び各種高張力鋼のオーステナイト結晶粒の成長が加熱途上の約 1100℃～1200℃ から著しくなると述べている。本溶接金属は写真 1 で示したように加熱途上の 1100℃ で液化割れが発生し始めており、この温度はオーステナイト結晶粒界の移動が始まる温度でもある。したがって、加熱途上の 1100℃ 付近では、オーステナイト結晶粒界上に存在する NbC が周辺のマトリックスと共晶熔融し、これ以上の温度域では共晶熔融した NbC に移動するオーステナイト粒界が衝突し、融液が結晶粒界へ浸透して再熱割れの要因になったと考えられる。また、これらの NbC は加熱途上で析出したものではなく、写真 2 に示したように熔融金属の凝固時にセルゲンドライト間で共晶反応により晶出したものと考えられる。

2. 3. 5 再熱割れの防止策

前述の結果並びに考察から、再熱割れの防止には液化割れの主たる原因となる溶接金属中の NbC を低下させることが必要と考えられる。そこで、表 2 に示す C 量の異なる溶接材料を試作し、溶着金属に発生する再熱割れを調べた。図 5 の図中に示す肉盛溶着金属は溶接電流 150A (電極径 2.4mm)、パス間温度 150℃ 以下の条件で手動 TIG 溶接により作製した。各層の厚さは図中に示したとおりである。割れ発生量の測定は、肉盛表面から所定の厚さを切削除去して得た各試験面における染色浸透探傷試験によった。割れ発生量はインディケーション数で示した。同図は、初層と第 2 層との境界部及び第 2 層と第 3 層との境界部の試験結果である。再熱割れは溶接材料中の C 量が 0.001% になると極めて減少しており、上記再熱割れに対する考え方の妥当性が証明された。また、この試験結果から本溶接金属の再熱割れ防止には溶接材料中の C 量を 0.002% 以下にすることが必要と考えられる。

2. 4 小 括

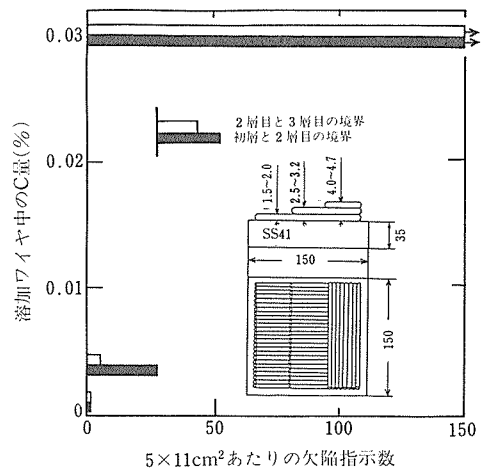


図5 肉盛溶着金属の再熱割れに及ぼす溶加ワイヤ中の C 量の影響

35Ni-20Cr-2Mo-3Cu-2Nb 系合金多層溶接金属に発生する再熱割れを調べ、次の結論を得た。

- 1) 再熱割れは、加熱途上が 1100℃ 以上、冷却途中が 1050℃ 以上で生じる液化割れであった。
- 2) 液化割れは、 i )次パススピードによって 1100℃ 以上に加熱されるとオーステナイト粒界上に存在した NbC とマトリックスとが共晶熔融し、 ii )融液がオーステナイト粒界に侵入して、 iii)溶接時のひずみにより発生するものと考えられる。
- 3) 再熱割れ防止には溶接金属中の NbC の生成を防止することが必要であり、このためには溶接材料中の C 量を 0.002% 以下にすることが望ましいと考えられる。

3 制御圧延鋼板溶接熱影響部の低温靱性評価

3. 1 緒 言

北極圏を含む寒冷地におけるエネルギー資源の開発に関連して、これら地域で用いられる造船用低温用鋼にはかなり厳しい低温靱性が要求される。また、これらの鋼材では作業能率向上の立場から大入熱での溶接が行われ、特に溶接熱影響部の靱性確保は重要な問題

表 2 試作溶加ワイヤの化学組成

溶加ワイヤ	(質量%)									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb+Ta
A	0.030	0.40	2.00	0.016	0.002	33.54	20.06	2.39	3.28	0.52
B	0.004	0.14	1.91	0.006	0.006	33.58	20.50	2.44	3.24	0.21
C	0.001	0.06	1.51	0.006	0.001	33.68	20.58	2.46	3.37	0.13



となっており、各鉄鋼メーカーはその解決に力を注いでいる。一方、これら鋼材の靱性評価には溶接継手について母材板厚の COD 試験が要求され、試験に要する費用は大変なものとなっている。

このような状況のもとで、本研究では 50 キロ級造船用低温用鋼 (EH36Mod.) を取上げ、溶接熱影響部粗粒域の低温靱性をミクロ組織及び化学組成との関連で比較を行うとともに、再現試験片による溶接継手の評価の可能性についても若干の考察を試みた。

### 3. 2 供試母材及び溶接材料

供試母材は  $-60^{\circ}\text{C}$  仕様の 30mm 厚 TMCP 鋼、 $-40^{\circ}\text{C}$  仕様の 26mm 厚 TMCP 鋼及び比較のための 25mm 厚 EH36 鋼である。母材の化学組成及び機械的性質の一部を表 3 に示す。A 鋼は C, Si, Mn が他の 2 鋼種に比べて若干少なく Ni 及び Nb が添加された Ti-B 処理鋼, C 鋼は同じく Ti-B 処理鋼であるが, Al が Total Al として 610ppm と他の 2 鋼種に比べて若干高く, かつ, 酸可溶 N が 20ppm と多くなっている。E 鋼は他の 2 鋼に比べて Ti が 140ppm と若干高く, かつ, B は 10ppm 以下となっている。

溶接材料としては鋼材メーカーの推奨するそれぞれの鋼に合わせたワイヤとフラックスを用いた。ワイヤ径はいずれも 4mm, フラックスはボンド形のもので, 粒度は 12 メッシュから 48 メッシュまたは 100 メッシュの範囲にある。

### 3. 3 実験方法

#### 3. 3. 1 溶接試験材の作製

本研究では、通常、溶接熱影響部において最も靱性が低下するとされるボンド部最近接の粗粒域を対象とした。靱性の試験方法にはシャルピー衝撃試験及び COD 試験を用いた。したがって、可能な限りき裂の進展面全面が脆化域に存在することが望ましい。このために、母材表面に直交した 10mm 以上の直線ボンド部を得るようにレ形溝を用いてビード溶接を行うこととした。また、再現熱サイクル付与の容易さを確保するため、熱サイクル上でピーク温度が二度現れることのない溶接条件が望まれる。このため、1 溶融池あたりの入熱が同一であるとしても電極間距離の大きな 2 電極溶接は適用し得ない。

このような制約下において、3 鋼種、3 入熱条件の計 9 条件を設定するため予備実験を行い、表 4 に示す電極配置及び溶接条件を選定した。鋼種によって電極配置及び入熱条件が異なるのは、使用した溶接フラックスの差に起因するものである。

供試母材は長さ 800mm (圧延方向, かつ, 溶接線方向), 幅 400mm で中央に表 4 に示すレ形溝を有している。また、母材には、後方に 200×200mm のエンドタブを付してある。板厚は A 鋼のみ両面から各 2.5mm を切削除去し 25mm としたが、他は受入のままである。

表 3 供試鋼材の化学組成と機械的性質

(質量%)

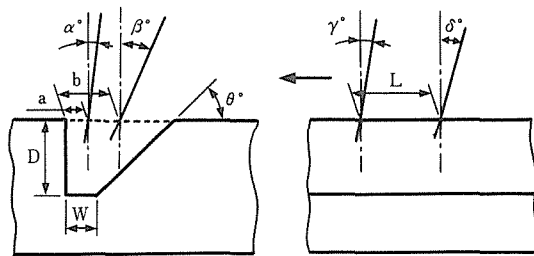
鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb
A	0.08	0.23	1.27	0.014	0.002	0.006	0.39	0.015	0.001	0.010
C	0.09	0.25	1.39	0.009	0.002	0.010	0.02	0.035	0.001	<0.002
E	0.09	0.27	1.43	0.008	0.002	0.01	0.00	0.04	0.01	<0.002
V		Ti	T. Al	Sol. Al	T. N	Sol. N	B	Ceq		
0.003		0.009	0.044	0.041	0.0031	0.0008	0.001	0.322		
0.003		0.008	0.061	0.058	0.0028	0.0020	0.001	0.331		
0.002		0.014	0.033	0.032	0.0023	0.0008	<0.001	0.339		
Ceq= C + Mn/6+ ( Cu+ Ni)/15+ ( Cr+ Mo+ V)/5										
鋼種	Y. P. (MPa)	T. S. (MPa)	El. (%)	C V N (℃) ( J )		50% FATT (℃)	備 考			
A	382	529	22	－60	364	－113	EH36-Mod., －60℃			
C	392	519	38	－60	209	－	EH36-Mod., －40℃			
E	441	510	21	－40	294	－	EH36			

引張試験片：圧延直角方向に採取

シャルピー試験片：圧延平行方向に採取

表4 開先形状、電極配置及び溶接条件

溶接入熱 (MJ/m)	開先形状 D-W- $\theta^\circ$	鋼種	電極配置 a- $\alpha^\circ$ - $\gamma^\circ$ - b- $\beta^\circ$ - $\delta^\circ$ -L	溶接電流×アーク電圧 (AxV)		溶接速度 (mm/min)	試験条件 番 号
				先行電極	後続電極		
3.5	9-2-45	A	5.0-2-0	800×36	—	498	3A
		C	5.5-4-0	800×36	—	495	3C
		E	5.5-4-0	800×36	—	480	3E
6	14-2-45	A	4.5-0-0- 7.5-0-15-14	825×35	580×38	500	6A
		C	4.5-0-0- 7.5-0-15-14	825×35	580×38	502	6C
		E	4.5-0-0- 7.5-0-15-14	780×35	600×38	500	6E
10	14-6-45	A	7.0-3-0- 13.0-0-9-50	900×42	520×40	353	10A
		C	7.0-3-0- 13.0-0-9-50	900×42	520×40	345	10C
		E	7.0-3-0- 13.0-0-9-35	900×42	720×40	402	10E



ボンド部の熱サイクルはCA熱電対を用いて溶接開始端から400mmの点(母材中央)と、これを挟む両側40mmの3点で測定した。得られた熱サイクルの特性値として1400℃以上に保持される時間並びに800℃から500℃までの冷却時間をとると、3.5MJ/mの入熱では0sと21s、6MJ/mでは4sと59s、10MJ/mでは5sと132sであった。この熱サイクルがそれぞれの鋼の再現試験片に付加される。

### 3.3.2 再現熱影響部試験片の作製

供試母材の1/4板厚位置から11×11×90mmの四角柱を長手方向が圧延方向と直角になるように切り出し、これに、3.3.1に示した特性をもつそれぞれの熱サイクルを再現した。すなわち、高周波誘導加熱装置により装置のほぼ最大出力を用い、室温から約7sで1400℃まで加熱し、以後、実測した溶接熱サイクルに従って冷却をプログラムコントロールした。3.5MJ/m及び6MJ/mの再現試験片の冷却は、Arガス

の吹付けと試験片を把握している銅ブロックの吸熱によった。加熱用高周波コイルの長さは約30mmである。

### 3.3.3 評価用試験片の作製

再現熱影響部のシャルピー試験片及びCOD試験片は、再現熱サイクルを付与した上記11×11×90mmの角柱を10×10mmの断面になるよう4面を仕上げたのち、測温用熱電対を取付けた位置において板厚貫通形の切欠きを加工して作製した。また、溶接熱影響部のそれらは切欠長さの中央部にボンド部が位置し、かつ、その長さが最大となるように切出した。そして、溶接進行方向側の面に板厚貫通形の切欠きを加工した。

以後これらを再現HAZ試験片及び溶接HAZ試験片と呼ぶ。

### 3.3.4 シャルピー衝撃試験

前項の要領により作製した再現HAZ試験片及び溶接HAZ試験片を用いて試験を実施した。切欠形状は

2mmVである。試験温度は、室温、 $-20^{\circ}\text{C}$ 、 $-40^{\circ}\text{C}$ 、 $-60^{\circ}\text{C}$ 及び $-80^{\circ}\text{C}$ とし、各温度において3本宛試験を実施した。なお、再現HAZについては、測定値がばらついた温度に対して、試験を追加してある。また、一部の試験片については $-20^{\circ}\text{C}$ を省略して $-100^{\circ}\text{C}$ で試験を行ったものもある。

### 3.3.5 COD試験

COD試験はBS 5762:1979に準拠して実施した。試験片は $10\times 10\times 46\text{mm}$ のサブサイズのものとし、深さ2.7mm、幅1.0mm、先端角度60度、先端部半径0.1mmの機械切欠きの先端に2.3mmの疲労き裂を導入してある。疲労き裂の導入は3点曲げにより、応力拡大係数の最大値 $K_{max}$ が $20\sim 25\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の範囲に入るようき裂の進展に伴って荷重を減じて行った。そして、最終段階では $K_{max}$ が $18\sim 21\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の範囲に入るように荷重調整を行っている。なお、応力比は0.06、繰返し速度は27Hz、き裂導入完了までの繰返し数はほぼ $10^5$ 回であった。

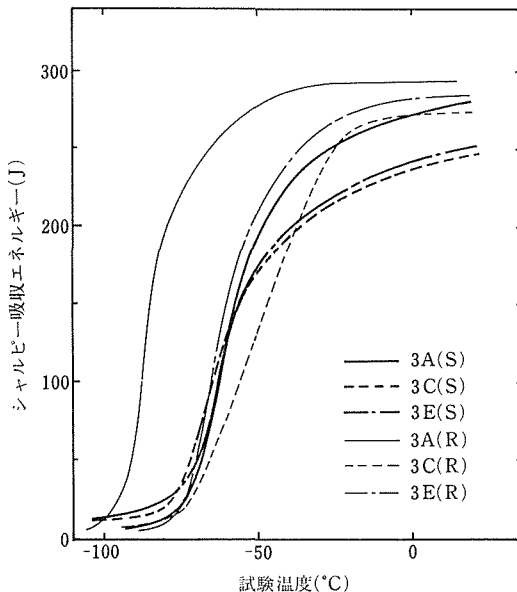
COD試験は、 $-50^{\circ}\text{C}$ のアルコール中で、クロスヘッ드의移動速度を $2\text{mm}/\text{min}$ とする支点間隔が4Wの3点曲げにより実施した。なお、1試験条件につき5本の試験片を充当した。測定値からのCTOD値の算出はBS5762の8.2に示されている式によった。ここで、ポアソン比は0.3を、降伏応力は別途作製した再

現HAZによる $-50^{\circ}\text{C}$ での引張試験により求めた0.2%耐力を用いている。なお、本試験では、すべての試験片について予き裂長さのみを用いてCTOD値を算出した。

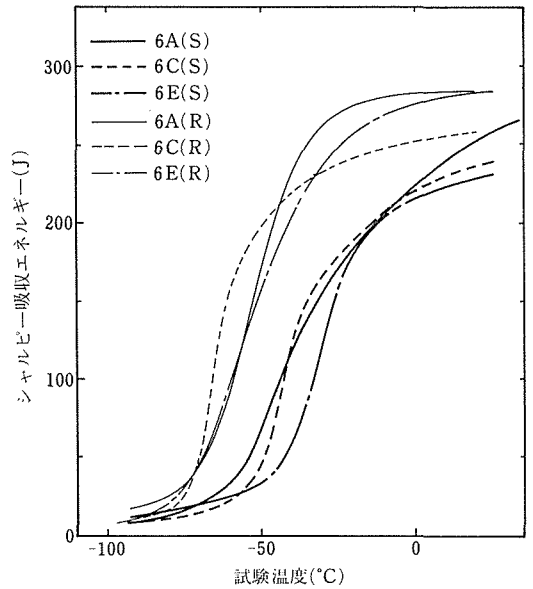
### 3.4 試験結果及び考察

#### 3.4.1 シャルピー衝撃試験結果

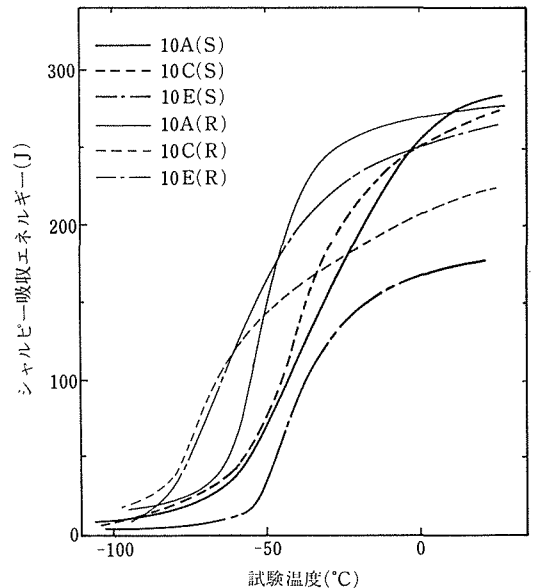
図6 (a), (b), (c)に3.5MJ/m, 6MJ/m,



(a) 3.5MJ/m



(b) 6MJ/m



(c) 10MJ/m

図6 再現HAZ試験片及び溶接HAZ試験片によるシャルピー試験結果 ((S)は再現HAZを、(R)は溶接HAZを示す)

10MJ/m の各入熱による再現 HAZ 及び溶接 HAZ の吸収エネルギー曲線を示す。

同図 (a) に示すように、3.5MJ/m と入熱が少ない場合には、再現 HAZ の吸収エネルギー曲線の遷移部分には 3 鋼種間でほとんど差異は認められなかった。エネルギー遷移温度は $-58^{\circ}\text{C}$  から $-60^{\circ}\text{C}$  までの間にある。溶接 HAZ については、A 鋼の吸収エネルギー曲線が極端に低温側に移行しており、C 鋼及び E 鋼の吸収エネルギー曲線は再現 HAZ のそれらと重なった。

入熱が 6MJ/m と中程度になると、同図 (b) に示すように、再現 HAZ の吸収エネルギー曲線は 3.5MJ/m のそれらと比べて約  $20^{\circ}\text{C}$  高温側に移行した。また、E 鋼は A 鋼及び C 鋼と比べて約  $10^{\circ}\text{C}$  高温側にずれており、E 鋼の切欠靱性劣化の程度は他の 2 鋼種のそれよりも大であることがわかる。一方、溶接 HAZ の吸収エネルギー曲線は 3.5MJ/m の再現 HAZ のそれらと重なった。

このことは、後述のごとく、溶接 HAZ 粗粒域の切欠靱性が再現 HAZ のそれと同じであったとしても、溶接 HAZ においては切欠靱性の良好な細粒域あるいは溶接金属がその周辺に存在するため、これが吸収エネルギーの底上げをしたものと解釈される。

入熱が 10MJ/m まで増加すると、同図 (c) に示すように、E 鋼再現 HAZ の吸収エネルギー曲線は A 鋼及び C 鋼のそれらと比べて右下すなわち高温、低エネルギー側に移行した。しかし、3 鋼種ともエネルギー曲線の遷移温度域は 6MJ/m のそれらと比べてほとんど差は認められなかった。

写真 4 は、3 鋼種 3 入熱条件の各組合せによって得られた再現 HAZ のミクロ組織の例を一覧したものである。各鋼種とも入熱の増加とともに粒内の組織が粗くなる傾向が認められた。

写真 5 は 3 鋼種 3 入熱条件の各組合せによって得られた溶接 HAZ のミクロ組織を一覧したものである。これらの写真はボンド部の Bay の部分又はその近傍から撮られている。再現 HAZ (写真 4) と比べて溶接 HAZ の粒内組織にはさほど大きな差は認められないが、旧  $\gamma$  粒径は再現 HAZ のそれらより小さめであること及び粒界フェライトがやや多めであることがわかる。溶接金属の組織は、A 鋼及び C 鋼では微細なアシキュラーフェライトとなっているのに対し、E 鋼では柱状晶境界に粒界フェライトが析出しており、その量は入熱の増加とともに増大した。なお、写真としては示していないが、溶込みの底部に近付くほど粗粒域というよりは混粒域に近い組織となっていた。これ

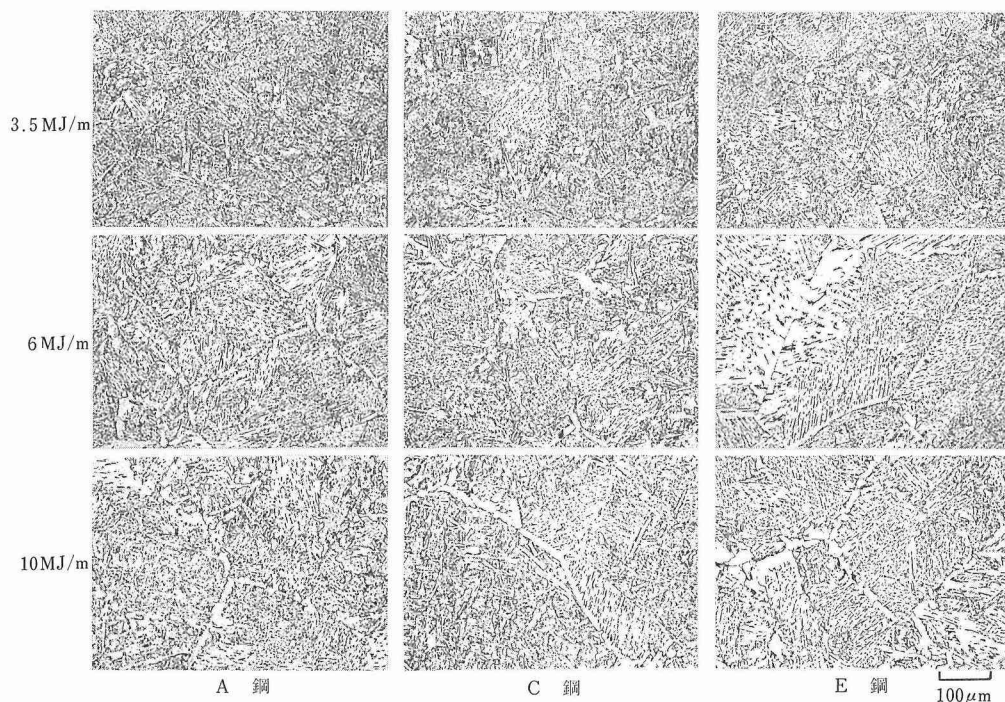


写真4 各鋼種、各溶接入熱間での再現 HAZ ミクロ組織の比較

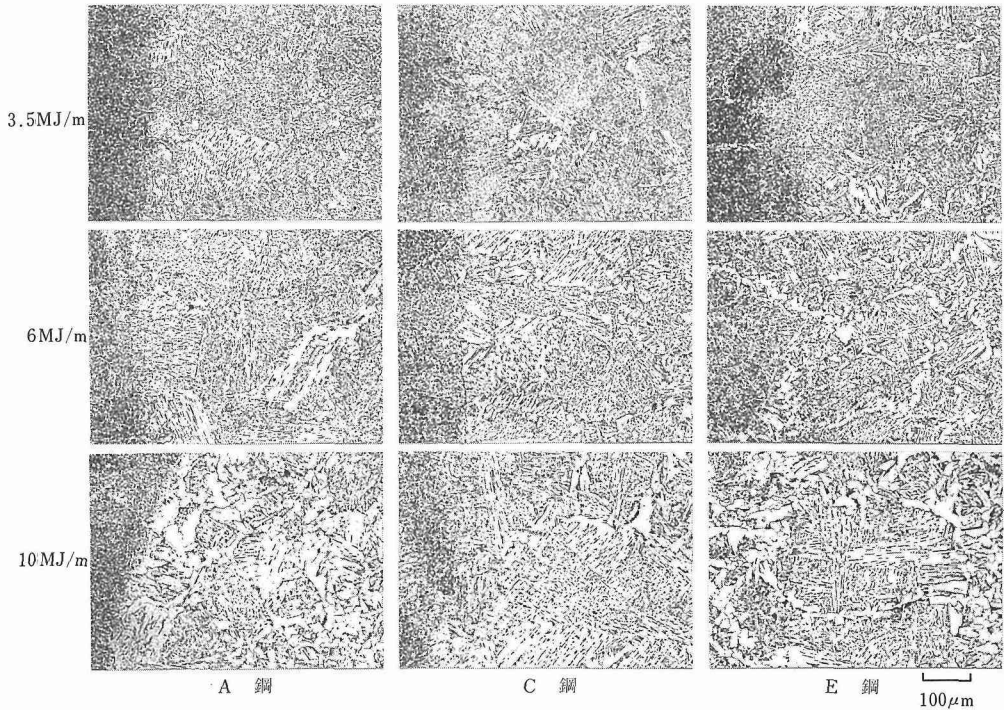


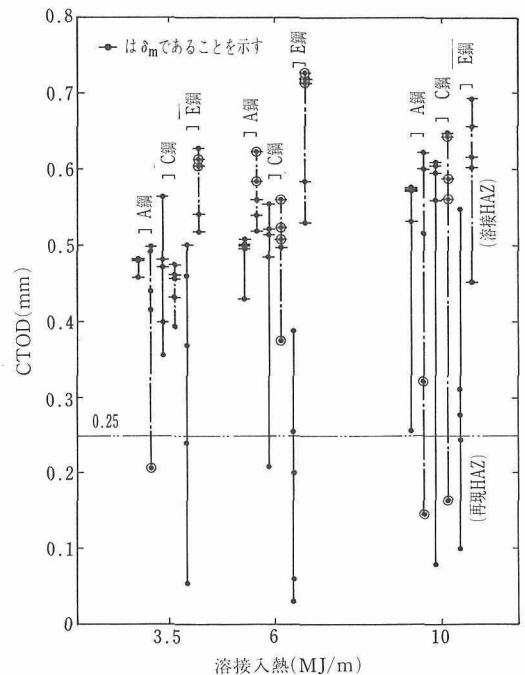
写真5 各鋼種、各溶接入熱間での溶接 HAZ ミクロ組織の比較

に加え、溶接 HAZ では直線のボンドが得られていないことから、シャルピー試験片の切欠き底部には溶接金属、粗粒域及び混粒あるいは細粒域が存在する。したがって、シャルピー衝撃破面にはこれらの各組織が含まれることになり、前掲の図 6 において溶接 HAZ の吸収エネルギー曲線が再現 HAZ のそれらより低温側に位置したのは、破壊の進行面内に切欠靱性の劣化が甚だしくない部分が含まれたことによるものと解釈できる。

### 3. 4. 2 COD 試験結果

図 7 は再現 HAZ 及び溶接 HAZ の  $-50^{\circ}\text{C}$  における CTOD 値を溶接入熱に対して示したものである。同図において横線を付してあるデータは最大曲げ荷重においてき裂が急速に進展したものと及び塑性崩壊を生じたものを示している。(まとめて  $\delta_m$  で示す。)

再現 HAZ の試験結果をみると、傾向としては各入熱において A 鋼, C 鋼, E 鋼の順に低温靱性が低下していることがわかる。特に、E 鋼では 15 試料中 14 試料までが最大荷重点到達以前にき裂の伝播を開始しているのに対し、A 鋼及び C 鋼では、各入熱において全試料あるいは 5 試料中 4 試料までが最大荷重点においても破壊を生じていない。このことから、E 鋼は他の 2 鋼種より靱性低下が甚だしいと判断された。

図7 再現 HAZ 試験片及び溶接 HAZ 試験片による  $-50^{\circ}\text{C}$  での COD 試験結果

溶接 HAZ については、CTOD 値のばらつきはともかくとして、A 鋼及び C 鋼の結果は再現 HAZ のそれらと類似であると判断される。これに対し E 鋼では、各入熱においてすべての試験片が  $\delta_m$  を示した。なお、前述のごとく、溶接 HAZ において予き裂先端には各種の組織が含まれている。そこで、COD 試験後試料を破断して予き裂先端部のマイクロ組織を観察した。同図において二重丸を付してある試料は、試験片の中央部を粗粒域（混粒域までを含めてある）が占めていたものである。

CTOD 値には予き裂を挟む両側の材料の機械的性質が影響を与えることは既に報告<sup>10)</sup>されている。そこで、特に E 鋼にみられた差異を検討する目的で、各鋼の再現 HAZ 及び溶接金属から引張試験片を採取し、 $-50^{\circ}\text{C}$  における真応力-対数ひずみ曲線を求めた。A 鋼及び C 鋼は、3.5MJ/m 及び 6MJ/m の条件では溶接金属の降伏点は再現 HAZ の 0.2% 耐力より大であったが、ひずみが 0.015 を超えると両者はほぼ同じ値を示した。また、10MJ/m の条件では溶接金属は再現 HAZ よりも高い強さを示した。すなわち、力学的な傾向としては、A 鋼及び C 鋼の溶接 HAZ は再現 HAZ と類似の CTOD 値を又は前者が若干小さめの値

を示すものと思われる。これに対し、E 鋼では 6MJ/m 及び 10MJ/m の条件では溶接金属が軟らかく、したがって、この場合には溶接金属側の開口量が CTOD 値を増すように作用したとも考えられる。

しかし、3.5MJ/m の条件においては溶接金属及び再現 HAZ が力学的に類似の挙動を示したにもかかわらず溶接金属の CTOD は  $\delta_m$  となった。このことから、E 鋼における差異の原因を溶接金属の挙動に帰するのは不適當と判断された。

そこで、再度、切欠き先端部のマイクロ組織に注目すると、写真 6 に一例を示すごとく、再現 HAZ では明らかに粗い組織であったのに対し、溶接 HAZ では混粒域の組織となっており、これが溶接 HAZ において  $\delta_m$  を与えた理由と判断された。

### 3. 5 小 括

最低使用温度の保証値が異なる 3 種の鋼材を対象として、溶接入熱を変化させた場合の溶接熱影響部におけるシャルピー衝撃特性、CTOD 特性を、再現及び溶接の両試験片を用いて比較した。

1) 再現熱影響部試験片によるシャルピー衝撃試験では、A 鋼と C 鋼の間の差異は明瞭には現れず、E 鋼が前二者と比べて特性が劣ることが示された。これに

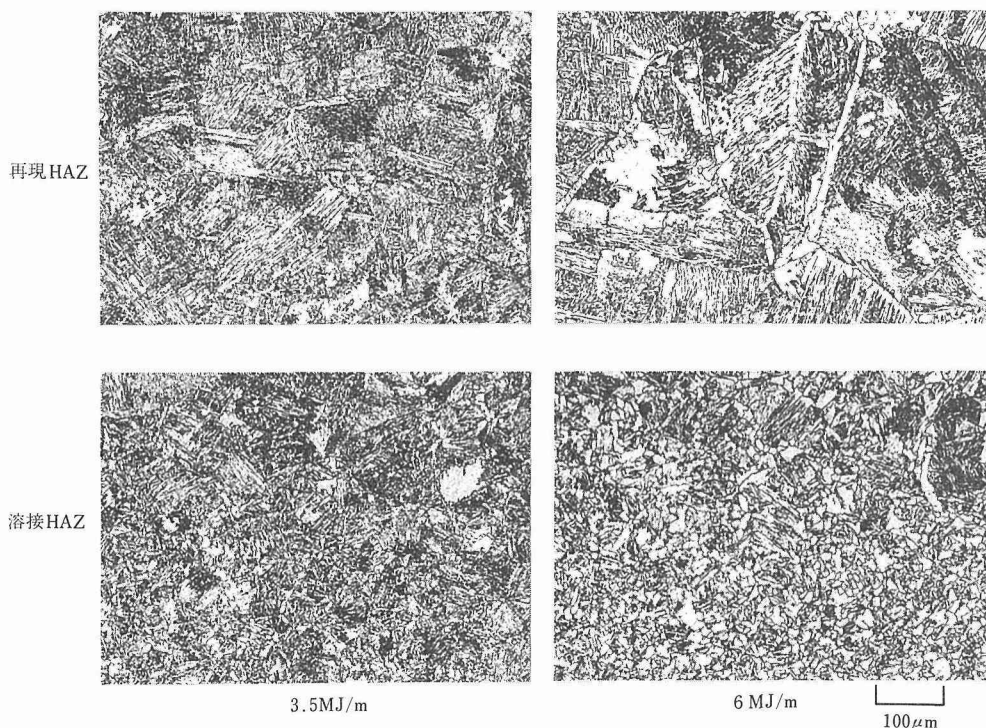


写真6 E 鋼溶接 HAZ 並びに再現 HAZ における COD 試験片のき裂先端部マイクロ組織の比較

対して COD 試験では、A 鋼、C 鋼、E 鋼の順に低温靱性が低下していることが明示された。すなわち、鋼種間の低温靱性の比較においても COD 試験を用いるのが望ましいことが確認された。

2) 本研究では、溶接熱影響部のシャルピー衝撃特性は再現熱影響部のそれよりも良好であった。これは前者における粗粒域の結晶粒が後者のそれと比べて細かくなっていることに加え破壊伝ば経路に靱性の高い組織が含まれていたことによる。

3) 溶接熱影響部試験片による COD 試験においてもシャルピー試験の場合と同様のことが生じるが、今回の実験では A 鋼と C 鋼は再現試験片による結果と類似の結果を示した。一方、E 鋼では溶接試験片の結果と再現試験片のそれとに甚だしい不一致が認められた。これは予き裂先端が正確に粗粒域に位置していなかったことに加え、組織の観察から溶接 HAZ 粗粒域の結晶粒粗大化が再現 HAZ のそれほど著しくはないなど再現試験片が溶接試験片を十分に再現していないことが確められ、鋼種によっては再現試験片の作製方法を工夫する必要があることが明らかになった。

#### 4 結 言

第 2 章において述べた研究では、高 Ni 耐食合金の溶接金属中に生じるマイクロ割れの発生機構について、オーステナイト粒界上に存在した NbC とマトリックスとの共晶反応が主因であることを立証し、これに基づいて割れ防止に必要な溶接材料中の C 量の上限を明らかにした。この結果は溶接材料設計における指針の一つとして有効に活用されるものと考えられる。

第 3 章に述べた溶接熱影響部の低温靱性評価における再現試験の有効性については、いくつかの問題点が明らかになった。これは、一つには再現溶接熱サイクル付与のための加熱装置の問題であり、他はビード溶接において板厚に直交する真直ぐなボンドの確保である。前者については直接通電による抵抗発熱の利用と試験片形状の工夫によって加熱域の幅を狭めることが可能かもしれない。後者については今後の課題であろう。

#### 謝 辞

第 2 章で述べた研究に関して有益な御助言をいた

だいた大阪大学溶接工学研究所中川博二氏、Thermorestor-W の実験に協力された当研究部額娃一夫氏、第 3 章で述べた研究において試験用鋼板と溶接材料の提供をいただいた(社)日本溶接協会鉄鋼部会所属の各社、COD 試験片の予き裂導入並びに試験に関し御助言をいただいた当所青木孝夫、安中高の両氏、試験片並びに試験用治具の製作に協力された当所技術課工作係の各氏に深甚の謝意を表する。

#### 参 考 文 献

- 1) 松田福久, 中川博二, 張月嬌: 溶接学会論文集, **4** (1986), 125.
- 2) 堤紳介, 小西正人, 杉野毅, 高橋英司: 溶接冶金研究委員会資料, WM-1145-86 (1986).
- 3) Asbury, F. E., Mitchell, B. and Toft, L. H.: Brit. Weld. J., **7** (1980), 667.
- 4) 中尾嘉邦, 大重広明, 古賀信次, 西原久尅, 杉谷純一: 溶接学会誌, **51** (1982), 989.
- 5) Thompson, R. G. and Genculu, S.: Weld. J., **62** (1983), 337s.
- 6) Lippold, J. C.: Weld. J., **62** (1983), 1s.
- 7) 田村博, 渡辺健彦: 溶接学会誌, **42** (1973), 489.
- 8) 井川博, 新成夫, 大重広明, 山根伸, 中山菊雄: 溶接学会誌, **42** (1973), 791.
- 9) 井川博, 新成夫, 大重広明, 野井伸悟: 溶接学会誌, **44** (1975), 161.
- 10) たとえば, 有持和茂, 中西睦夫, 佐藤進, 南二三吉, 豊田政男, 佐藤邦彦: 溶接学会誌, **52** (1983), 148-154.

#### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 船体構造用低温用銅溶接熱影響部粗粒域の低温靱性について, 福島貞夫, 春日井孝昌, Bowker, J., 溶接学会, 62. 10.
- 2) 35Ni 合金多層溶接金属の再熱割れ機構, 春日井孝昌, 中村治方, 鬼東義美, 高津玉男, 三五哲也, 溶接学会, 62. 10.
- 3) Reheat Cracking of AWS ER320 and ER320LR Stainless Steel Weld Metal, Kasugai, T., Nakamura, H., Onitsuka, Y., Takatsu, T. and Sango, T., 70th Annual AWS Convention, 1989. 4.

(誌上)

- 1) 低温構造用銅溶接熱影響部粗粒域の低温靱性について, 福島貞夫, 春日井孝昌, Bowker, J., 圧力技術, **26** (1988), 324-333.
- 2) 35Ni-20Cr 系合金多層溶接金属のマイクロ割れ, 春日井孝昌, 中村治方, 鬼東義美, 高津玉男, 三五哲也, 溶接学会論文集, **7**, (1989), 374-379.



# 界面接合における局部未接合の防止に関する研究

経常研究

溶接研究部

雀部 謙\*, 大橋 修\*

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

ろう接と拡散接合に大別して、研究を行った。

ろう接については、従来統一的に整理するのが困難とされていた疲労強度について、接合間隙に注目して整理することを試みた。

ろう接部の疲労き裂の発生と成長に対する母材の影響について理論的考察を行った結果、初期き裂発生過程には接合間隙中のろう全体の変形に対する母材の拘束作用が影響し、き裂成長速度にはき裂先端塑性域に対する母材の拘束作用が影響することが推定された。突合せ継手の引張り及びねじり疲労試験により考察の妥当性を検討した結果、接合間隙に注目することによりろう接継手の疲労強度がよく整理されることがわかった。

拡散接合については、接合部での空隙や未接合部等の局部未接合部をを消失させる方法として、拡散接合部を HIP 処理する方法について検討した。

今までの研究で接合面の接合面積割合が 30% 以上になると、接合界面に残留する空隙が外部から遮断されることを見だしている。すなわち、真空中で一軸加圧して予備的に拡散接合したものは、そのまま HIP 処理することができる。この方法によれば、形状変化がほとんどない状態で、中空部品や複雑な形状の部品の接合もできることを明らかにした。

なお、従来の HIP 処理による拡散接合ではいずれも接合面に Ar ガスが侵入しないように、接合物の外周を溶接したり、あるいは接合物を容器内に真空封入した後、HIP 処理を行っている。

## 1 ろう接

### 1. 1 はじめに

ろう接継手は接合部に母材とは異なる材料からなる薄層を含んでいること、接合部にしばしば欠陥を内在することなどから、その疲労挙動は複雑なものとなり、統一的に整理することは困難であるとされてきた。しかし、疲労破壊の機構そのものは一般の材料と何ら変わらないはずである。そこで、本研究ではろう接継手の疲労破壊を特徴づけるパラメータとして接合間隙に注目し、ろう接継手の疲労強度に対するその基本的な作用機構を解明することを試みた。

### 1. 2 接合部のろうの中の疲労き裂成長速度

一般の材料の疲労き裂は、き裂先端に微小な塑性変

形を伴って成長し、き裂が成長する場所はその変形領域に限られる。このき裂先端塑性域の大きさはろう接継手における接合間隙（接合部のろうの厚さ）とオーダー的に同程度であるため、接合部のろう中でき裂が成長する場合には、き裂先端の塑性変形に対して母材が拘束作用を及ぼす場合が生じることが予想される。

図 1 は、その様子を模式的に示したものである。き裂先端の塑性域の大きさは応力拡大係数範囲  $\Delta K$  によって規定され、 $\Delta K$  の増大に伴って大きくなる。 $\Delta$

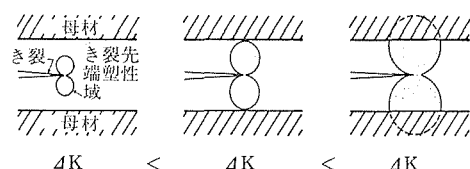


図1 接合間隙とき裂先端塑性域の関係

\* 現在：組織制御研究部



$K$ がある値に達すると塑性域は母材との境界面まで拡大し、 $\Delta K$ がそれ以上のときはき裂先端の塑性変形は何らかの形で母材の拘束を受け、自由な変形を妨げられるであろう。このような現象が生じれば、 $\Delta K$ の値が同一であってもき裂先端開口変位は異なったものとなると考えられる。そのため、き裂成長速度にも変化が生じ、それがろう接継手の疲労破壊に特有のき裂成長挙動を生じさせることになると考えられる。

この関係を荷重繰返し数とき裂成長との関係で示すと、図2のようになる。すなわち、ある一定の大きさの繰返し荷重下で長さ $a_0$ の初期き裂がき裂先端の塑性変形に対する母材の拘束を受けずに成長するときには、き裂長さは荷重繰返し数の増加に伴って単調に増加し、繰返し数 $N_{f1}$ で破壊に至る。

これに対して、き裂がある大きさ $a_i$ に達したときにき裂先端の塑性変形に対する母材の拘束効果が作用し始めるとすると、その時の繰返し数 $N_i$ 付近からき裂成長は遅延し、繰返し数 $N_{f2}$ で破壊することになる。また、接合間隙が十分に小さい場合、あるいは応力拡大係数範囲が十分に大きい場合には、き裂の大小にかかわらずき裂先端の塑性変形は母材の拘束を受け、そのためにき裂の成長はさらに遅延して $N_{f3}$ で破壊に至る。

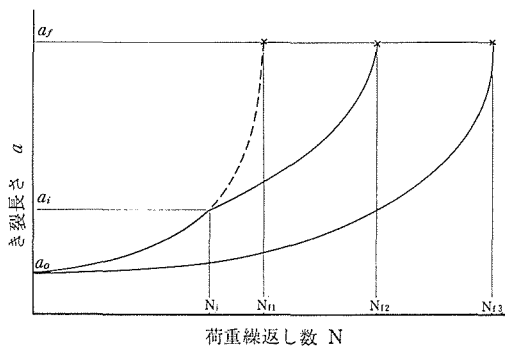


図2 き裂先端塑性変形に対する母材の拘束とき裂成長の関係

### 1. 3 疲労き裂成長に及ぼす接合間隙の影響

き裂先端塑性域の大きさと接合間隙との関係から、継手の疲労き裂成長速度について次のように考えることができる。

接合面に平行なき裂を含む接合間隙中のろうがせん断荷重を受けるとき、き裂先端の塑性変形域の外周の軌跡は(1)式で表される<sup>1)</sup>。

$$r = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{K_{II}}{\tau_{ys}} \right)^2 \left( 1 + \frac{1}{3} \sin^2 \theta - \frac{3}{4} \sin^2 \theta \right) \quad (1)$$

ここで、 $\tau_{xy}$  はせん断応力、 $K_{II}$  は面内せん断型の変形に対するき裂先端の応力拡大係数、 $r$  及び  $\theta$  はき裂先端からの距離と角度である。

このときき裂先端塑性域のろう厚さ方向の半幅  $W$  は、 $\theta = 135^\circ$  のときに最大値  $W_{max}$  となるので、(1)式から  $W_{max}$  と  $\tau / \tau_{ys}$  の関係を求めると、図3のようになる。この関係から、 $2W_{max}$  が接合間隙  $d$  に等しくなると、すなわち、き裂先端塑性域が母材に到達する条件を求めることができる。図3から、接合間隙が小さいほど、き裂先端塑性変形は母材の拘束を受けやすいことがわかる。

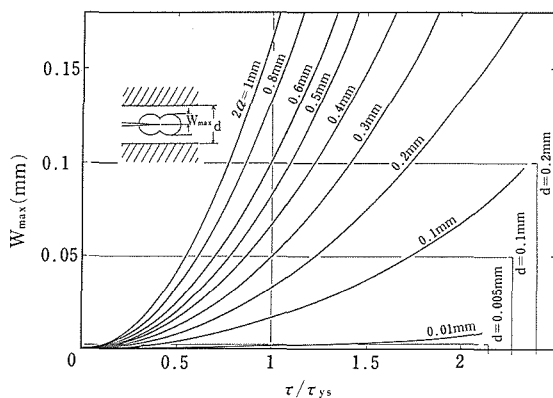


図3 せん断荷重下でのき裂先端塑性域の最大幅

同様に、突合せ継手において接合面に直角方向に引張り荷重が加わる場合、き裂先端塑性域は次式で与えられる。

$$r = \frac{1}{2\pi} (K_I \sigma_{ys})^2 \cos^2 \frac{\theta}{2} \{ (1 - 2\nu)^2 + 3 \sin^2 \frac{\theta}{2} \} \quad (2)$$

ここで  $K_I$  は開口き裂型変形に対するき裂先端の応力拡大係数、 $\sigma_{ys}$  は単軸引張りのときのろうの降伏応力、 $\nu$  はポアソン比である。

引張り荷重下でのき裂先端塑性域の最大半幅  $W_{max}$  は、 $\theta$  が  $90^\circ$  のときに得られ、 $W_{max}$  と  $\sigma / \sigma_{ys}$  との関係をもとめると、図4に示す関係が得られる。この図から、 $2W_{max} = d$  になると、すなわち、き裂先端塑性域が母材に到達するときの  $\sigma / \sigma_{ys}$  の値は、 $d$  の大小にかかわらず約 3.2 であることがわかる。

このことは、引張り荷重下においては、き裂先端塑性域に対する母材の拘束作用は接合間隙が異なってもそれによって大きく変化することはないことを意味している。したがって、き裂成長速度は応力拡大係数に

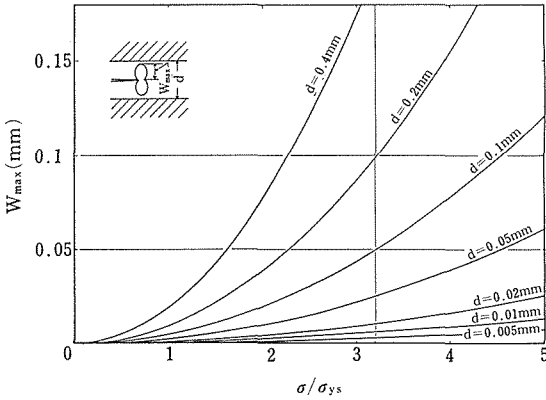


図4 引張荷重下でのき裂先端塑性域の最大幅

単純に依存し、そのため、接合間隙の増大に伴って単純に増大することになる。

#### 1. 4 引張り荷重下における突合せ継手の疲労き裂成長速度

せん断荷重下における疲労挙動については、炭素鋼の銅ろうによる薄肉円管突合せ継手のねじり疲労試験の結果が、上記の考察に対応した結果を示した<sup>2)</sup>。

一方、引張り荷重下における疲労き裂進展挙動については、図 5 に示す炭素鋼平板の銅ろうによる突合せ継手による疲労試験を行い、上記考察の妥当性を検討した。

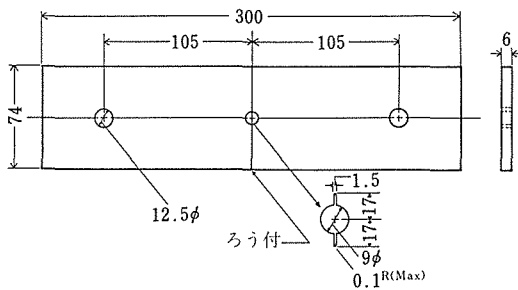


図5 突合せ継手の疲労試験片

図6~9はそれぞれ接合間隙  $200\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$  及び  $5\mu\text{m}$  の継手について、応力拡大係数とき裂成長速度との関係を示したものであり、これらはいわゆる疲労き裂成長の第2b及び第2c段階を示している。図6~8では第2b段階の勾配が2.1であることから、き裂成長はいずれの場合もほぼストライエーション形成機構にのみ依存しているものと考えられ、この接合間隙の範囲ではき裂先端付近のろうの塑性変形は十分に

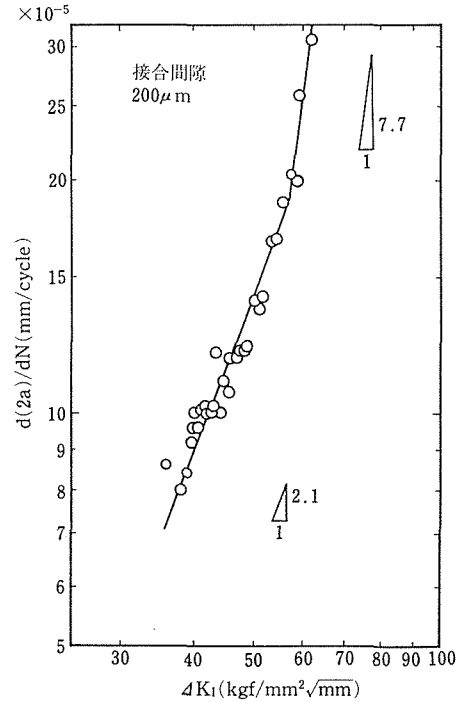


図6 接合間隙  $200\ \mu\text{m}$  の継手の疲労き裂成長挙動

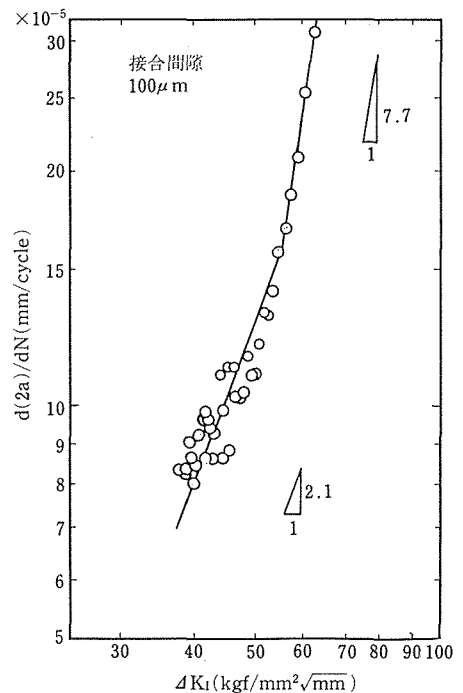


図7 接合間隙  $100\ \mu\text{m}$  の継手の疲労き裂成長挙動

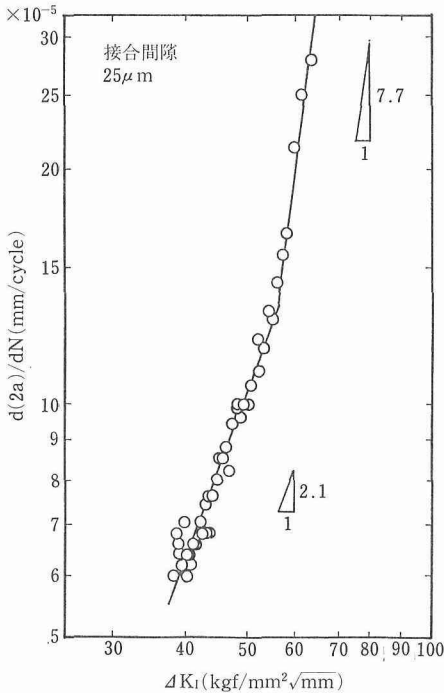


図8 接合間隙 25  $\mu\text{m}$  の継手の疲労き裂成長挙動

大きく、靱性があることを示しているといえる。

これに対して、図9に示した接合間隙 5  $\mu\text{m}$  の場合は勾配が6.1であり、き裂成長挙動が他の場合と異なることを示している。

これらの結果はSEM観察結果にも対応しており、接合間隙 25~200  $\mu\text{m}$  のものでは勾配が2.1の範囲では破面はストライエーションのみである。また、接合間隙 5  $\mu\text{m}$  の場合は破面のほぼ全域にわたってストライエーションに粒界割れが混在し、き裂の進展はかなり脆性的であることを示している。

#### 1. 5 引張り荷重下における疲労寿命と接合間隙の関係

引張り荷重下における疲労強度と接合間隙の関係を調べるために、丸棒突合せ継手の回転曲げ疲労試験により荷重繰返し数とき裂長さの関係を調べた。この試験では一定の荷重繰返し数ごとに一定時間荷重を小さくし、低荷重時のき裂成長速度が高荷重時のき裂成長速度に比べて極端に小さくなるようにした。その結果、高荷重域での疲労破断面が一定面積を持つものに対し、低荷重域の破断面は線状となり、肉眼あるいは顕微鏡で視認できるリング状のマークとなる。したがって、このマーク間の距離を測定することにより、その時間内に成長したき裂長さを知ることができる。

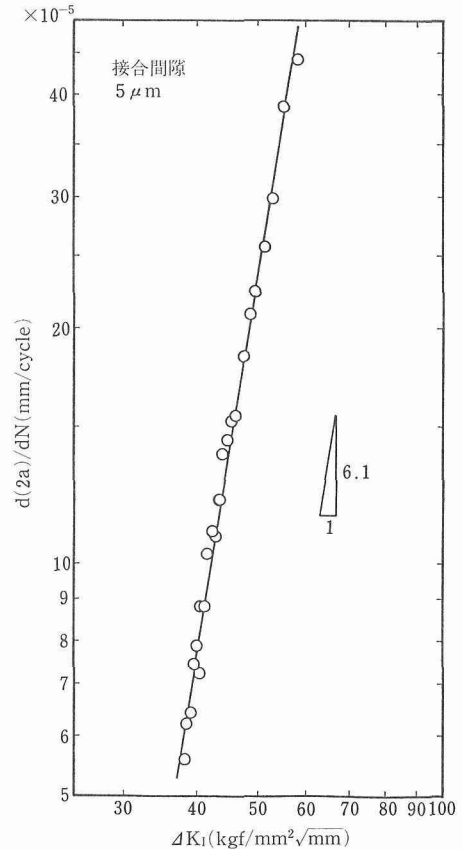


図9 接合間隙 5  $\mu\text{m}$  の継手の疲労き裂成長挙動

この方法による疲労破断面の一例を、写真1に示す。写真1の左側の破面写真は破断面を上下に鏡面对称に開いたものであり、接合部ろう中のほぼ中央部

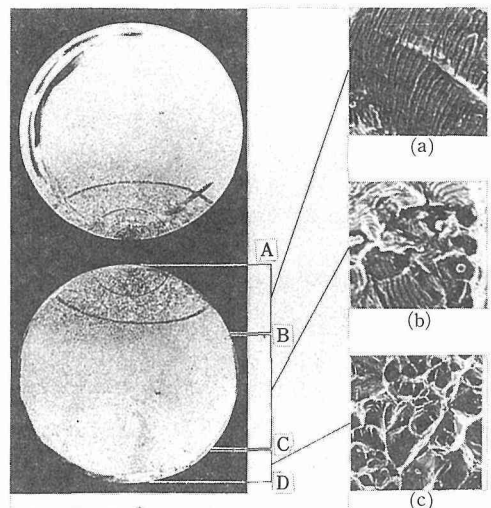


写真1 疲労破断面のき裂成長マークと各部のSEM観察像

で破断している。試験片破面の A 付近から D 方向へ同心円状の弧が 6 本認められるが、これは疲労試験の際の低荷重時にき裂が成長した部分であり弧と弧の間は高加重時にき裂が成長した部分である。すなわち、き裂は A 点付近で発生し、D 方向へほぼ等方的に進展したことを示している。したがって、この弧と弧の間隔を測定することにより、その間に進展したき裂長さを知ることができる。

写真 1 の右側の写真は破断面の各位置の SEM 観察像であり、A-B 間はストライエーション形成によるき裂成長、B-C 間はストライエーションにディンプルが混在する領域、C-D 間はディンプル破面であることを示している。このことから、疲労き裂は A で発生し、C-D が最終破断部であることがわかる。

試験結果の一例を図 10 に示す。接合間隙が広くなるのに伴い破断寿命が短くなり、接合間隙と疲労寿命は一定の明確な関係を持っているといえる。他の組合せにおいても、同様の結果が得られた。

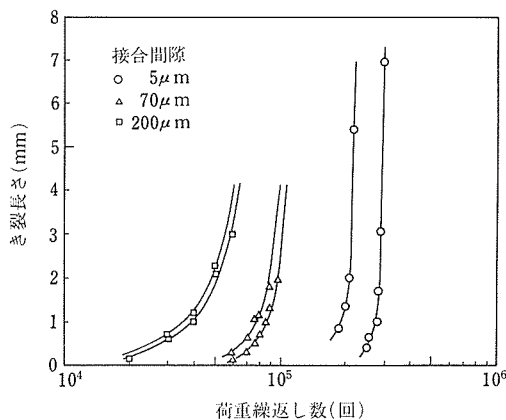


図10 疲労き裂成長挙動と接合間隙の関係

一方、図 11 は、図 10 を応力拡大係数範囲とき裂成長速度の関係で表したものである。図 11 では接合間隙 100  $\mu\text{m}$  及び 200  $\mu\text{m}$  の継手のき裂成長速度がほぼ同一であるのに対して、間隙 5  $\mu\text{m}$  の継手では成長速度が約 2 倍である。このような傾向は、前述の中央き裂引張平板試験片による疲労試験結果においても認められた。

図 10 における破断寿命が接合間隙に反比例する傾向を示したのに対して、図 11 におけるき裂成長速度は接合間隙が極端に小さくない場合には接合間隙依存性がないと思われることから、本実験における接合間隙の相違による疲労寿命の差はき裂成長速度に依存

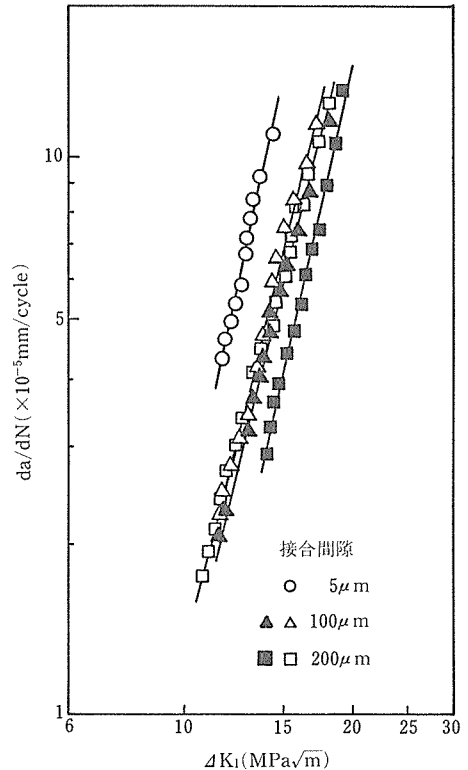


図11 疲労き裂成長速度と接合間隙の関係

するのではなく、き裂発生時期に依存しているものと推定される。

すなわち、前に考察したように、引張り荷重下ではき裂先端塑性域は母材に到達しないので、き裂先端の塑性変形は母材による拘束を受けず、そのためき裂成長速度は接合間隙の影響を受けない。しかし、初期き裂は材料のすべりによる突出しと入り込みによって生成されるので、初期き裂発生時間は接合間隙中のろう中の転位の易動度に支配される。接合間隙中のろう中の転位の外力による易動度は間隙の減少に伴って小さくなる傾向にあるので<sup>3)</sup>、初期き裂発生時間は接合間隙が小さいほど長くなるものと考えられる。そのため、疲労寿命に対してき裂発生時間が支配的である材料をろう材とした場合には、疲労寿命は接合間隙が小さいほど長くなる。このことから、接合間隙の相違による疲労寿命の差は、き裂発生時間の差によるものと考えられる。

#### 1. 6 き裂発生時間に対する接合間隙の影響

疲労き裂発生時間に対する接合間隙の影響を調べるために、薄板付合せ継手において欠陥のない継手、接合部のろう中に気泡状の欠陥を持つ継手、及び端部が鋭

い鋭角の断面の欠陥を持つ継手について、疲労試験を行った。試験片接合部の欠陥の断面の一例を、写真2に示す。気泡状欠陥の端部は半球に近い形状で、接合間隙が小さいほどその曲率半径が小さい。

これらの欠陥を持つ継手について疲労寿命を測定した結果を、図12に示す。欠陥を含まない継手及び気泡状の欠陥を含む継手では、接合間隙が小さいもののほうが疲労寿命が長い傾向を示しているようである。また、欠陥を含まない継手は欠陥を含む継手よりも長寿命側にある。くさび状欠陥を含む継手は、接合間隙に無関係に最も短寿命側にある。

これらの結果に対して、次のように考えることができる。すなわち、欠陥を含まない継手では間隙の小さいほうがろうのすべりに対する母材の拘束効果が大き

いためにき裂発生時間が長くなり、疲労寿命が長くなったものと思われる。気泡状の欠陥を持つ継手では、欠陥端部の応力集中によりき裂発生時間が短くなって、欠陥がない場合より疲労寿命が短くなるが、間隙が小さい場合にはろうのすべりに対する母材の拘束効果により初期き裂発生が遅延させられる効果が同時に作用するために、間隙の相違による疲労寿命の差が生じたものと思われる。

くさび状の欠陥を含む継手では、間隙中のろうのすべりに対する母材の拘束効果よりも欠陥端部の初期き裂としての効果が支配的であるため、接合間隙による差が生じなかったものと推定される。

### 1.7 小 括

上述の結果及びこれまでの一連の実験結果<sup>1, 2, 3)</sup>から、疲労強度と接合間隙の関係を次のように整理できるであろう。

疲労破壊はき裂の発生とその進展の過程で特徴づけられるが、その両過程とも、材料のミクロ的なすべり挙動に依存している。しかし、き裂の発生とその成長は機構が異なるため、それぞれのすべりに対する母材の拘束効果も作用の仕方が異なる。すなわち、

A：間隙中のろうの全体的な変形に伴うすべり面上の転位の移動が母材によって拘束される場合には、疲労初期き裂発生過程がその影響を受ける。その拘束の程度が大きいほどき裂発生時間が長くなり、それに応じて疲労寿命が長くなる。

拘束の程度は接合間隙に依存し、接合間隙が小さいほど拘束が強くなる。したがって、接合間隙が小さいほどき裂発生時間が長くなり、それに応じて疲労寿命が長くなる。

B：き裂先端のミクロ的塑性変形が母材によって拘束される場合には、き裂成長過程がその影響を受ける。その拘束の程度により、き裂成長速度が変わる。

継手に加わる荷重が引張り荷重の場合は、接合間隙が極端に狭い場合を除き、通常の荷重の範囲ではき裂先端塑性域は母材の拘束を受けないので、き裂成長速度は接合間隙の影響を受けない。継手に加わる荷重がせん断荷重の場合は、接合間隙がある値よりも小さい場合又は荷重がある値以上の場合にき裂先端塑性変形が母材の拘束を受けるために、き裂成長速度が小さくなる。

これらの関係を接合間隙と疲労寿命の一般的関係として、図13のように整理することができる。

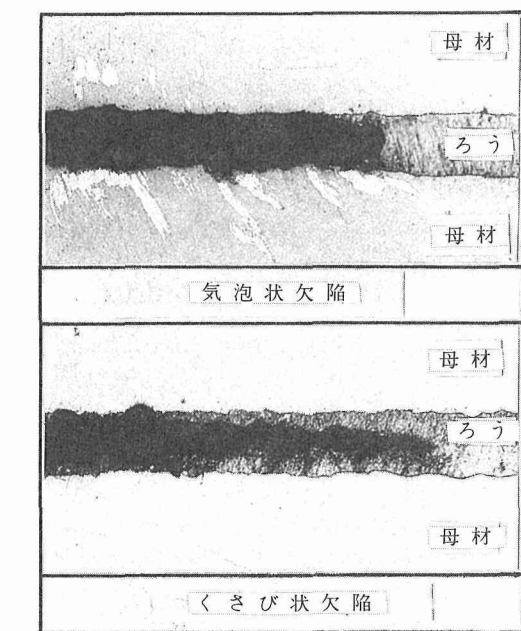


写真2 接合部に含まれる欠陥の代表的形態

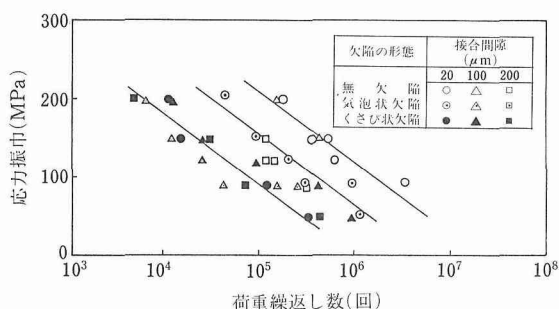


図12 疲労強度におよぼす接合間隙の影響の仕方

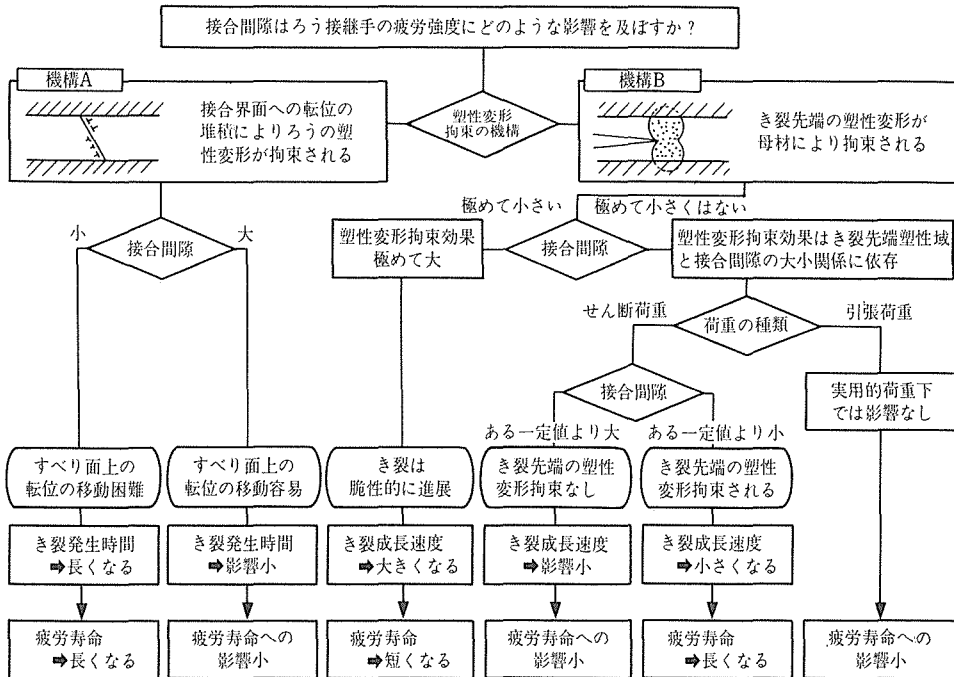


図13 疲労強度におよぼす接合間隙の影響の仕方

## 2 拡散接合

### 2.1 はじめに

拡散接合部の欠陥には、空隙や介在物などがある。これらの欠陥は接合部に残りやすく、継手の機械的性能に大きく影響する<sup>5)</sup>。この空隙を少なくするには、すなわち接合面積を増やすには、図14の一軸加压に

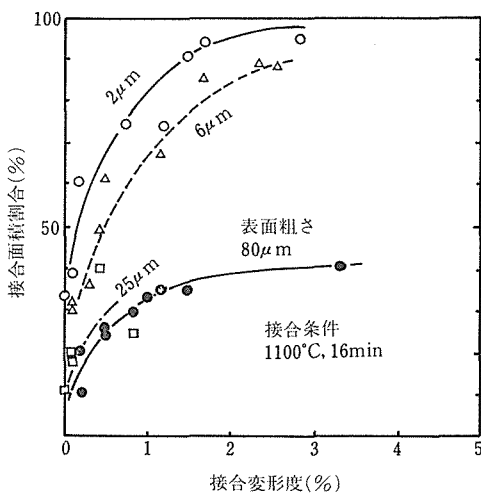


図14 1軸加压による拡散接合時の接合部の接合面積割合と接合変形度との関係

よる接合結果に見られるように、接合面の粗さを細かく、また接合部の変形度を増やせばよい。接合部の空隙量は粗さに敏感であり、欠陥のない継手を保証するには、接合部に大きな変形を与えねばならないのが現状である。したがって、現在少ない変形で接合しても、接合部に欠陥の生じない接合法の開発が望まれている。

拡散接合部の空隙に類似した欠陥として、焼結した材料内に残る空隙<sup>6)</sup>、鋳造品の内部欠陥<sup>7)</sup>及び溶接部割れ<sup>8)</sup>等がある。これらの欠陥はHIP処理によって消失し、性能が向上することが報告されている。

HIPを利用した拡散接合の報告は、いずれも接合面にArガスが侵入しないように、接合物の外周を溶接したり、あるいは、接合物を容器内に真空封入した後、HIP処理した接合実験である。この場合の問題点として、中空部品の組立接合が非常に困難なことがある。

拡散接合過程についての次に示す基礎的な研究から、拡散接合部の空隙は外部から遮断されていることが予想される。図15の接合破面のSAM分析結果から、接合中に表面皮膜の酸素が消失し、空隙面が大气に汚染されずに保持されていること。また、図16に示すようにAr雰囲気中で接合した試験片を超高真空中で破断すると、空隙からArガスが放出されることからである。

このように、拡散接合部の空隙の特徴は外部から遮

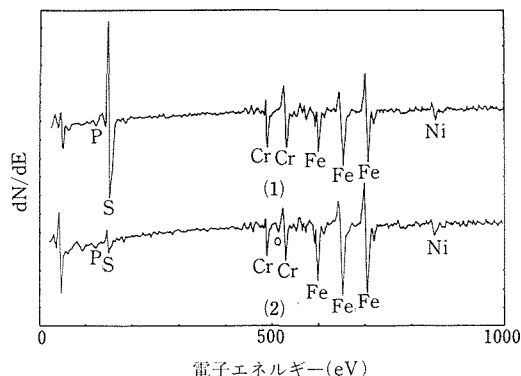


図15 ステンレス鋼拡散接合部のSAM分析結果  
(1)未接合部 (2)接合部の破断箇所

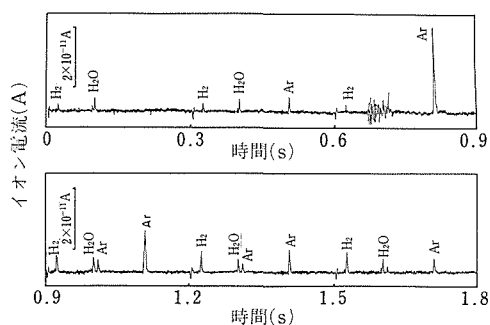


図16 アルゴン雰囲気中でのステンレス鋼拡散接合継手を破断した際に放出されるガスの質量分析結果

断されていることから、従来のHIPによる拡散接合時に行われているキャンニング処理等の前処理なくして、HIPによって空隙が消失することが期待される。

そこで、本研究では拡散接合部の空隙を消失させる目的で、拡散接合部をHIP処理し、その効果について調べた。さらにHIP効果が現れる拡散接合部の条件及びHIP処理による継手の特性について検討した。

## 2.2 実験方法

供試材として、直径12mmのステンレス鋼棒を使用した。供試材を30mmの長さで切断し、その端面を旋盤加工して接合面とした。接合面の粗さを変えるために加工条件を変えた。加工後、アセトン中で超音波洗浄し、接合に供した。なお接合面の粗さ( $R_{max}$ )を触針型表面粗さ計で測定した結果、80, 25, 6, 2  $\mu\text{m}$ であった。

接合に際しては、接合装置内に試験片の接合面を突合せて設置し、てこによる一軸加圧で所定の圧力を加えた。装置内を $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下の雰囲気圧力に排気

した後、1秒間に3~4℃の速さで高周波誘導加熱し、接合温度1100℃で16min保持して接合した。

引張試験は、常に接合部で破断するように、平行部が4mmと短い(平行部径8mm)形状に加工して、引張強さ及びびりについて調べた。

HIP処理に際しては、一軸加圧による拡散接合試験片をHIP装置(日機装製, モデル30L5.0-11.0GU200)内に設置した。図17にHIP圧力100MPaで処理した際の熱サイクルと圧力変化を示す。昇圧に際して、室温で250MPaまでコンプレッサーで昇圧し、引続き加熱によるガスの膨張によってガス圧力を上げる。温度1100℃で100MPaの圧力となるように微調整した。処理温度1100℃での圧力をHIP圧力とした。なお、HIP圧力を変化させた場合の熱サイクルもほぼ同様である。本実験では、高純度Arを使用した。

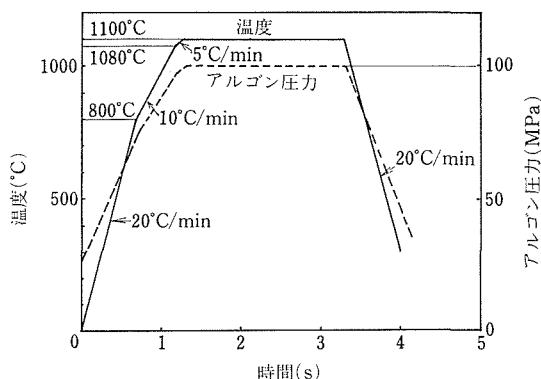


図17 HIP圧力100MPaで処理した際の熱サイクルと圧力変化

## 2.3 拡散接合部のHIP処理

機械的に一軸で加圧して接合した拡散接合部をHIP処理し、HIP処理の効果を調べた。まず、接合面の粗さ2  $\mu\text{m}$ の試験片を各種の圧力で接合し、接合部での空隙量を変えた試験片を作製した。これらの試験片を各種のHIP圧力で処理し、継手の引張強さと接合圧力との関係を、拡散接合のままの試験片の結果と併せて図18に示す。HIP圧力0.1MPaではあまりその効果が見られないが、50MPa以上では、接合圧力が2~2.5MPaの試験片でHIPによる効果が見られ、引張強さが著しく向上した。このHIP処理による性能の向上は、接合部の断面及び破面観察から、接合部での空隙の消失に起因していることがわかる。

HIP処理による空隙の消失効果は、拡散接合部に残留する空隙の状態、すなわち空隙の大きさ、分布状態、空隙内の残留ガスによって異なるものと考えられる。

そこで、空隙の大きさ及び空隙の分布状態がどのような状態になると HIP 処理により、空隙が消失するかを破面観察から調べた。写真 3 は、HIP 処理前の接合試験片の引張破面で、接合面の粗さが  $80\mu\text{m}$  の結果

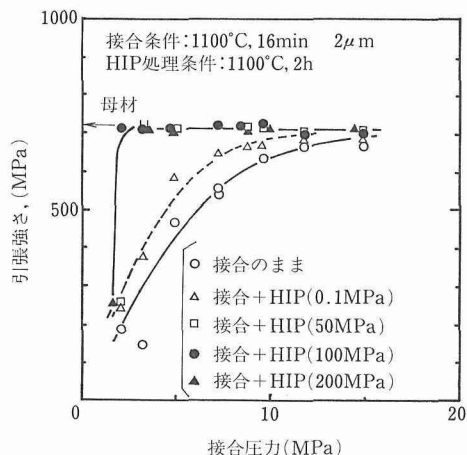


図18 一軸加圧による拡散接合時の接合圧力と継手の引張強さとの関係に及ぼす HIP 圧力の影響

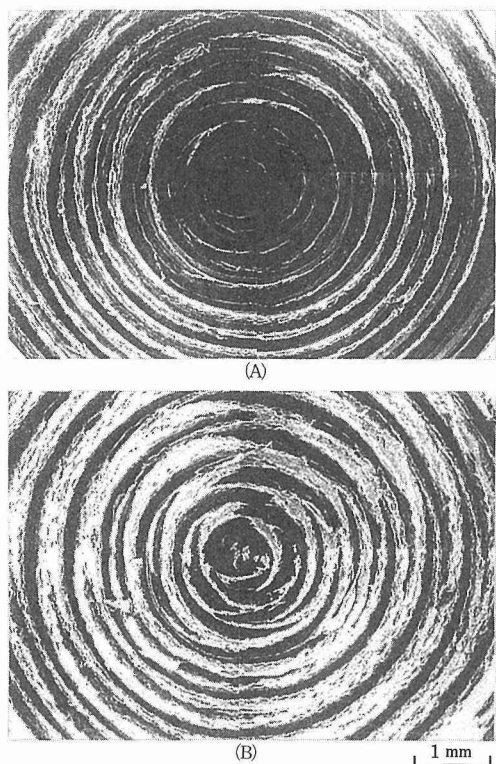


写真3 HIP 処理前の継手の引張破面  
(A)接合面積割合: 26% (B)接合面積割合: 46%

である。(A) は接合面積割合が 26% の引張破面であるが、黒く見える空隙部が帯状に連なって分布しており、空隙が外部の雰囲気へと通じていた。(B) は、接合面積割合が 40% の引張破面で個々の空隙が外部と遮断されていた。このように、接合面の粗さに関係なく、接合部の空隙が外部から遮断されると、HIP 処理によって空隙が消失するのがわかった。

図 19 は、HIP 処理による接合面積割合の変化を接合面の粗さについて整理した結果を示している。拡散接合の際の接合面積割合が 30% 以下においては、いずれの表面粗さの試験片においても HIP 処理によって接合面積割合は増加しなかった。しかし、拡散接合の際の接合面積割合が 30~35% になると、接合面の粗さに関係なく、空隙が外部と遮断され、HIP 処理によって空隙が消失したことがわかる。本実験では、接合面の粗さは旋盤の加工速度を変えることによった。したがって、接合面の形状がほぼ相似形であることから、接合面の粗さに関係なく、HIP 処理の効果の現れる接合面積割合のしきい値が 30~35% とほぼ一定になったと考えられる。もちろん、接合面の処理法が変わり、表面形状も変われば、HIP 効果の現れるしきい値も変化するものと考えられる。一方、Ar 雰囲気中で拡散接合すると空隙内に Ar ガスが残留し、図 20 に示すように、真空中で接合した試験片と比べて機械的性能が劣る。図 20 の真空中接合の継手で、空隙がほぼ消失するにもかかわらず絞りの値が母材並に向上しない。これは継手の破面観察の結果、介在物が原因である。この介在物量は、接合後の熱処理時間の増加とともに減少し、この減少に伴って絞りも向上した。この介在物量の加熱時間による減少は、介在物を形成

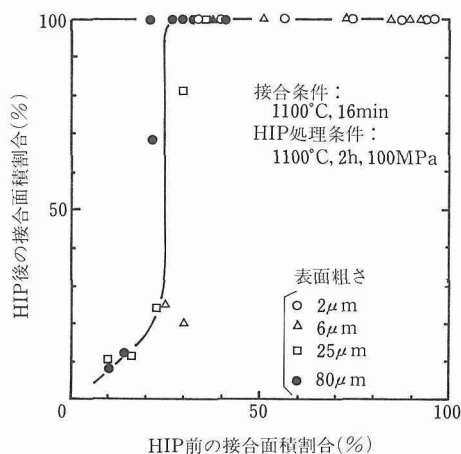


図19 HIP 処理による接合面積割合の変化



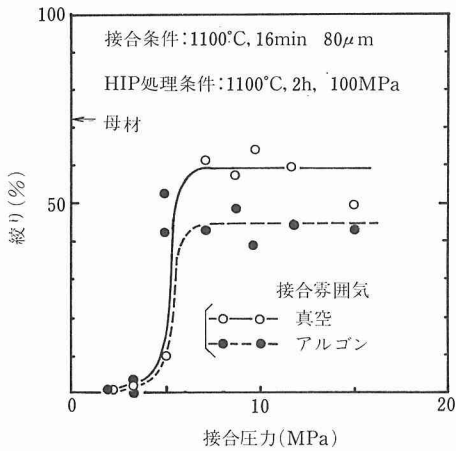


図20 一軸加压による拡散接合時の接合雰囲気の影響

している酸化物が分解して母材に溶解するためであり、特に HIP の効果は認められなかった。

#### 2. 4 キャンレス HIP 拡散接合

図 14 からわかるように、0.1~1%の変形を与えて接合すると接合面積割合が 30~35%となり、空隙は外部から遮断される。すなわち、図 21 に示すように真空中で 0.1~1%の変形を与えて接合した後、HIP 処理すれば空隙は消失する。HIP 処理による変形がほとんど生じないことから、非常に少ない変形で空隙のない継手を作ることができる。本法では、従来の HIP による拡散接合のようにキャンニング処理が不用である。拡散接合と HIP 処理を組合せたキャンレス HIP 拡散接合では図 22 に示すような箔を積層して、複雑な通路を持った部品の組立接合も可能となる。また従来の拡散接合と比べ、表面粗さの影響を受けがたいこともある。

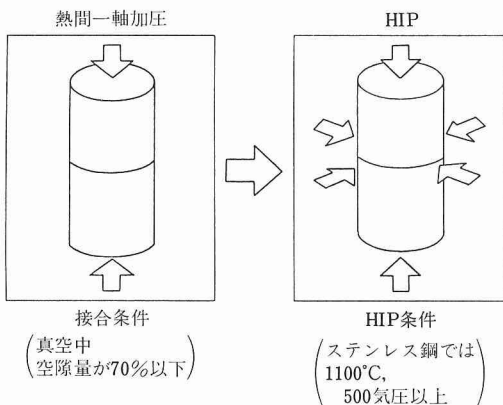


図21 キャンレス HIP 拡散接合法

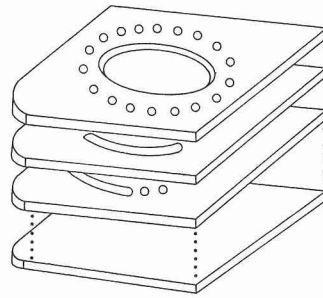


図22 複雑な中空部品の組立方法

写真 4 は 0.2mm 厚のフォトエッチングした円形のステンレス箔を円周方向にわずかにずらして積層し、キャンレス HIP 拡散接合した例である。中心の穴の形状はストレートの丸い孔であるが、周辺部の四角い穴はら旋状となっている。もちろん、キャンレス HIP 拡散接合したステンレス鋼箔の積層材は母材破断した。

写真 5 はパイプのキャンレス HIP 拡散接合の後、

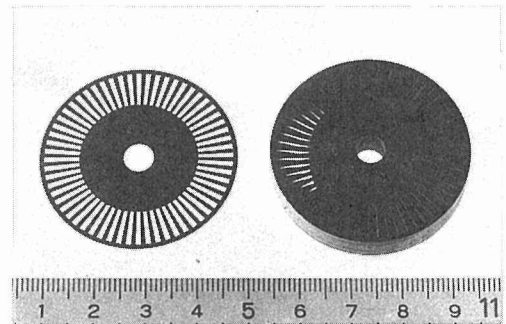
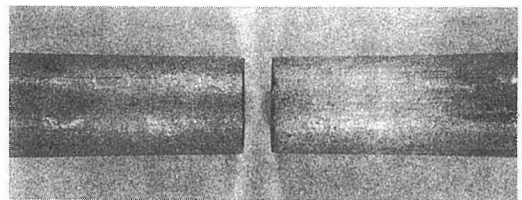


写真4 キャンレス HIP 拡散接合による 0.1mm 厚フォトエッチングステンレス鋼箔の 70 枚の積層部品



(A)



(B)

写真5 パイプの接合継手の引張破断外観

(A)一軸拡散接合法 (B)キャンレス HIP 拡散接合法

その引張試験の破断外観を示している。外径 21mm, 内径 16mm のステンレス鋼の結果である。拡散接合継手では, (A) に示すように接合部で破断するが, キャンレス HIP 継手では (B) に見られるように母材破断に至っている。

## 2. 5 小 括

拡散接合部に残留する空隙は HIP 処理によって消失する。消失するための空隙の必要条件は, 外部から遮断された空隙で, 空隙内にガスが残留しないことである。ステンレス鋼の拡散接合部の空隙は, 1100℃では 500MPa 以上の HIP 圧力で空隙は消失する。つまり, 接合面の粗さにもよるが真空中で 0.1~1% の小さい断面積の増加量で, 真空中で接合すればよい。拡散接合と HIP 処理を組合せたキャンレス HIP 拡散接合では, 形状変化がほとんどない状態で, 中空部品や複雑な形状の部品の接合ができる。このように, 他の分野の知見や技術と拡散接合とをうまく組合せることによって, 拡散接合の可能性がますます広がり, 新しい加工技術分野を築くものと考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) 雀部謙, 岡根功: 溶接学会論文集, **3** (1985), 31-39.
- 2) 雀部謙, 岡根功: 溶接学会論文集, **1** (1983), 431-436.
- 3) 雀部謙, 岡根功: 溶接学会誌, **47** (1978), 115-120.
- 4) 雀部謙, 岡根功: 溶接学会論文集, **7** (1989), 265-268.
- 5) 大橋修, 雀部謙: 溶接学会論文集, **6** (1988), 98-103.
- 6) 土井陽, 原昭夫: 粉末冶金協会秋季講演概要集, (1976), 148.
- 7) Freeman, W. R.: Metal Progr., Aug (1977), 33-38.
- 8) 山本彰利, 安田耕三, 山田 猛, 香名宗春: 溶接学会講演概要集第 27 巻, 232-233.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) ろう接継手の疲労き裂成長速度, 雀部 謙, 岡根 功, 溶接学会論文講演, 60. 4.
- 2) 接合状態に及ぼす表面皮膜と空隙内残留ガスの影響, 大橋修, 溶接学会, 61. 10.
- 3) SUS304 鋼の HIP 処理, 大橋 修, 海江田義也, 溶接学会, 62. 4.

- 4) ろう接継手の疲労強度に及ぼす接合間隙の影響, 雀部 謙, 岡根 功, 溶接学会, 62. 10.
- 5) 拡散接合の欠陥除去, 大橋 修, 海江田義也, 溶接学会, 63. 4.

(誌上)

- 1) ろう接継手の疲労き裂成長速度, 雀部 謙, 岡根 功, 溶接学会論文集, **3** (1985), 31.
- 2) Strömungsvorgänge in Kapillar Spalten beim Löten, Sasabe, K. und Siegfried, E., Schweißen und Schneiden, **37**, 11, (1985), 585.
- 3) Yield of Filler Metal in Brazed Butt Joint under Torsional Stress, Sasabe, K. and Okane, I., Trans. NRIM, **28**, 2 (1986), 146.
- 4) Auger Microanalysis of Surface Film on Diffusion-welded Interface, Ohashi, O., Tanuma, K. and Yoshihara, K., IHW-335-86-OE, (1986).
- 5) Fatigue Strength of Brazed Joint under Shear Stress, Sasabe, K. and Okane, I., Trans. NRIM, **28**, 2 (1986), 151.
- 6) 拡散溶接部の空隙内の残留ガスに及ぼす接合雰囲気の影響, 大橋 修, 溶接学会論文集, **4** (1986), 514.
- 7) Behavior of Oxide Film on Void Surface in Diffusion-welded Joints, Ohashi, O. Tanuma, K. and Yoshihara, K., Trans. NRIM, **29** (1987), 150.
- 8) 拡散溶接部の機械的性質に及ぼす接合雰囲気の影響, 大橋修, 溶接学会論文集, **6** (1988), 98.
- 9) Fatigue Crack Growth Rate of Brazed Joint, Sasabe, K. and Okane, I., Trans. NRIM, **30**, 3 (1988), 130.
- 10) SUS304 ステンレス鋼拡散接合部の HIP 処理, 大橋 修, 海江田義也, 溶接学会論文集, **6** (1988), 494.
- 11) ろう接継手の疲労強度に及ぼす接合間隙の影響, 雀部 謙, 溶接学会論文集, **7** (1989), 264
- 12) Effect of welding atmosphere on residual gas in void at diffusion-welded joint, Ohashi, O., Proc. of the MRS Int. Meeting on Advanced Materials. **8** (1989), Metal-Ceramic, 203.

## 特 許

- 1) 熱間等方圧プレスによる拡散接合法, 大橋 修, 海江田義也, 特開昭 61-30292, 61. 2. 12.
- 2) アルミニウムまたはアルミナセラミックスの拡散接合法, 大橋 修, 雀部 謙, 特願昭 62-050342, 62. 3. 6.
- 3) アルミニウムまたはアルミナセラミックスの拡散接合法, 大橋 修, 雀部 謙, アメリカ登録第 4838474号, 元. 6. 13.

# 酸化物系セラミックスのプラズマ溶射に関する研究

経常研究

溶接研究部

北原 繁\*, 福島 孟\*, 黒田聖治\*

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

プラズマ溶射による酸化物系セラミックスの皮膜形成において、80kW 級の高出力トーチを使用した場合のプラズマジェットの温度、流速等の特性を明らかにし、得られた結果を基に、主として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の成膜実験を試みた。

また、適正溶射条件の選定及び形成皮膜の物理的、機械的特性を制御する上で基本的な要素となる皮膜形成時における厚さ測定並びに残留応力の発生機構等について検討を行った。

本研究で得られた結果は、次のように要約される。

- 1) プラズマジェットの温度と流速は、作動ガス流量を 45ℓ/min 一定にし、作動電流を 550～1200A に変えた場合では作動電流の増大に伴い上昇する。また、作動電流を 1000A 一定にし、作動ガス流量を 30～60ℓ/min に変えた場合では、ガス流量の増加に伴って温度は低下するが流速は増加する。
- 2) 一般に適正溶射距離とされているトーチノズル出口からの距離 100mm では、いずれの作動条件においてもジェット中には 85% 以上の空気が混入していて、ジェットは酸化雰囲気となっていることがわかった。
- 3) 溶射皮膜の形成状態は、作動電流 800～1200A、作動ガス流量 30～60ℓ/min の範囲において、作動電流を一定にした場合は低作動ガス流量側で、作動ガス流量を一定にした場合では高作動電流側で良好な皮膜が得られることがわかった。
- 4) 溶射皮膜の膜厚をその場測定するために、レーザを用いた光学式変位計を試作し、その可能性を検討した。その結果、試料面の熱膨張などによる変位を水冷によって制御することにより 30 μm 程度の精度で測定ができた。
- 5) 溶射皮膜の残留応力発生機構を調べるために、溶射中の試料の曲率をその場測定する装置を開発した。その結果、溶射中の試料変形が、1) 素材と皮膜の界面形成、2) 皮膜積層、3) 冷却の 3 段階に特有の過程からなることを明らかにした。また、平均残留応力と溶射中の試料温度との関係についても検討した。

## 1 高出力トーチによるプラズマジェットの特性と皮膜形成

### 1. 1 緒 言

従来のプラズマ溶射装置は、使用電流 600A 前後の 40kW 級トーチが用いられ、プラズマジェットの性質についても検討されているが<sup>1)</sup>、近年、装置の高出力化が進み使用電流 1500A 前後の 80kW 級トーチ

による被覆が広く行われている。しかし、本報による成膜及び皮膜の特性に影響を及ぼすと思われるプラズマジェットの性質並びに成膜の最適溶射条件の選定についての報告は極めて少ない。

本研究では、80kW 級溶射トーチを用いて、大気中溶射で酸化物系セラミックスとして最も一般的に用いられている  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を対象に、最適溶射条件選定の指針を得るために、まず、作動電流、作動ガス流量などプラズマジェットの作動条件を変えて、ジェットの温度、流速などジェットの性質を明らかにし、次に、ジ

\*現在：組織制御研究部

ジェットの性質を検討したと同様の溶射条件で成膜を試み、得られた皮膜の形成状態及び性質などについて検討を行った。

## 1. 2 プラズマジェットの性質

溶射を行う際には、溶射トーチから素地にいたる領域におけるジェットの温度、圧力などを知ることは、そこを飛行する粉末に対する加熱、冷却及び種々の反応を考察し、かつ、良好な溶射皮膜を得るために重要である。

そこで本研究では、80kW 級の高出力のプラズマ溶射装置を用いて、良好な皮膜を得るための基礎資料を提供することを目的として、プラズマジェットの作動電流、作動ガス流量及びノズル出口からの距離を変化させた場合のジェットの温度、流速などを検討した。

### 1. 2. 1 ジェット中における気体構成

ジェット中を飛行する溶射材粉末、特に金属粉末の反応は溶射の機構を検討する上で重要である。そこで、ジェットの種々の位置における気体の混合割合を検討した。測定装置の全体を図 1 に示す。トーチ①の前方の測定位置にピトー管②をおき、真空ポンプ④によって緩やかに気体を吸引して、その途中から気体を捕集器⑨で捕集し、ガスクロマトグラフ③で気体を分析する。本実験では作動ガスにアルゴンを用い、大気中で行っているため、気体中の窒素あるいは酸素量を知ることによって、ジェット中への空気の混入量が逆算できる。

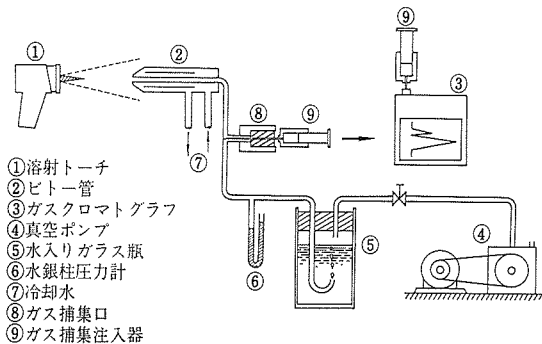


図1 プラズマジェットのガス組成測定方法

図 2 は、ノズル出口から種々の距離におけるジェットへの空気の混入量 (%) を、作動ガス流量を 45 l/min に一定し、作動電流を 550 ~ 1200 A に変化させた場合について示したものである。いずれの場合にも、ノズル出口から 75 mm で既に約 85 % 以上の空気が混入しているが、作動電流の変化による差はみ

られない。なお、作動電流を 1000 A 一定にし、作動ガス流量を 30, 45, 60 l/min に変えた場合では、低ガス流量で幾分空気の混入量が減少するがその差はわずかであることを確認している。したがって、溶射にあたって適正溶射距離とされているノズル出口より 100 mm 前後においては酸化雰囲気となっていることが明らかとなった。本実験では、ノズル出口から 75 mm 以内ではジェットが高温であるため、水冷ピトー管が溶融して測定不可能であった。

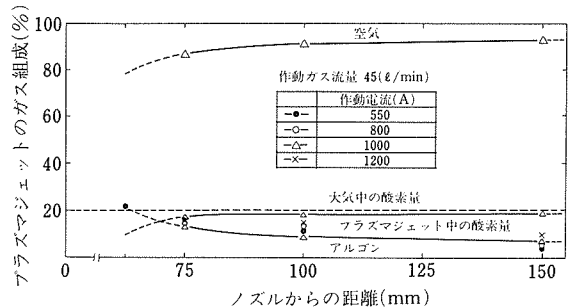


図2 ノズル出口からの距離とプラズマジェットのガス組成の関係

### 1. 2. 2 ジェットの流速と温度

溶射に際して、送給された溶射粉末が素地に衝突するエネルギーは、ジェットの流速に、また、粉末の加熱、溶融はジェットの温度に依存するところ大である。

そこでまず、既報<sup>2)</sup>と同様な手法で水冷ピトー管と静圧管を用いて、ノズル出口から種々の距離におけるジェットの動圧と静圧を水柱圧力計及び差圧トランスジューサで測定し、その圧力からジェットの流速を算出した<sup>3)</sup>。なお、静圧は使用した 2 種類の圧力計いずれもほとんど 1 atm であることを確認している。

次に、ジェットの温度を測定した。測定に際して、大気中における 1873 K 以下の測温には Pt-PtRh 熱電対を、それ以上の測温にはアルゴン雰囲気中で W-WRe 熱電対を用いた。アルゴン雰囲気中での測温結果が大気中であるなら示すであろう温度を既報<sup>4)</sup>と同様に算出した結果、Pt-PtRh 熱電対による実測値とよく一致することを確認している。

表 1 に実験条件を一覧する。熱電対による直接の測温結果は、よどみ点温度であり、速度をもつ気体が測温点で速度が 0 に減速されることによる温度上昇が加えられているので、既報<sup>4)</sup>と同様な計算を行い静温度を求め、得られた流速を再算出した。

図 3, 4 は作動ガス流量を 45 l/min 一定にし、作動電流を 550 ~ 1200 A に変えたとき及び作動電流を

表1 実験条件

作動電流	: 550, 800, 1000, 1200(A)
作動ガス流量(Ar)	: 30, 45, 60( $\ell$ /min)
ノズル出口からの距離	: 75, 100, 150(mm)
素材温度	: 293, 373, 473, 573(K)
素材	: S 45 C (板厚 3 mm)
素地の粗さ(Rmax)	: 30, 90( $\mu$ m)

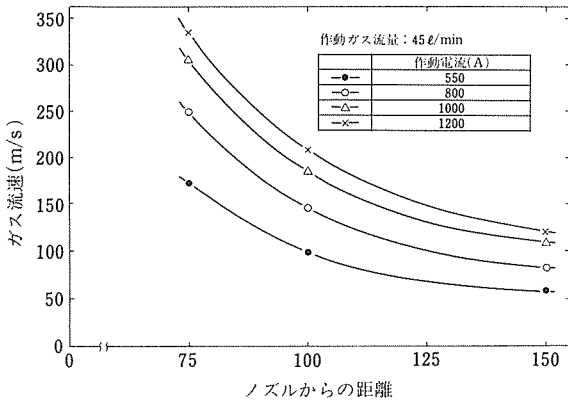


図3 ノズル出口からの距離とガス流速の関係

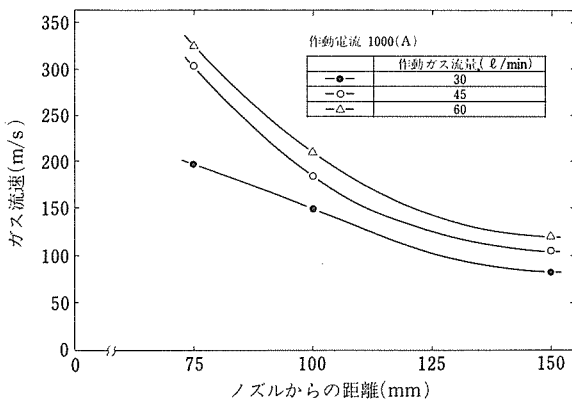


図4 ノズル出口からの距離とガス流速の関係

1000A一定にし、作動ガス流量を30, 45, 60  $\ell$ /minに変えた場合のジェットの高流速を示したものである。

流速は、いずれの作動電流においても距離の増大に伴い減速している。また、同一距離においては、作動電流の増大とともに高速となっている。例えば、作動電流1000Aにおいて、距離75mmでは約300m/s、

100mmでは約184m/s、150mmでは約108m/sとなっているまた、作動ガス流量の変化については、ガス流量の増加に伴い高速となっている。

図5, 6は作動ガス流量を45  $\ell$ /min一定にし、作動電流を変化させた場合及び作動電流を1000A一定にしガス流量を変化させた場合の種々の距離におけるジェットの最高温度を示したものである。

ジェットの最高温度は、いずれの作動電流においても距離の増大に伴い急激に低下している。また、同一距離においては、作動電流の増大に伴い高温となっている。一方、作動電流を一定にしガス流量を変化させた場合では、いずれのガス流量においても距離の増大

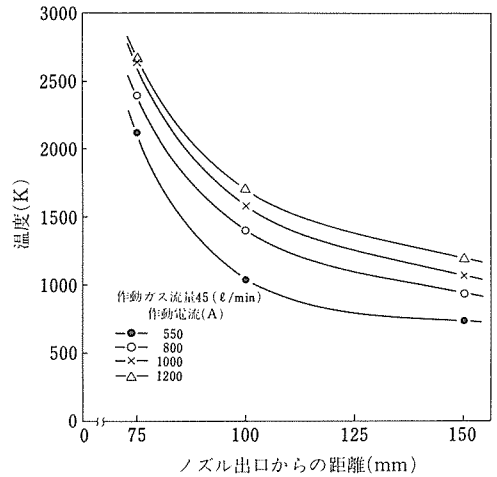


図5 ノズル出口からの距離とジェットの温度

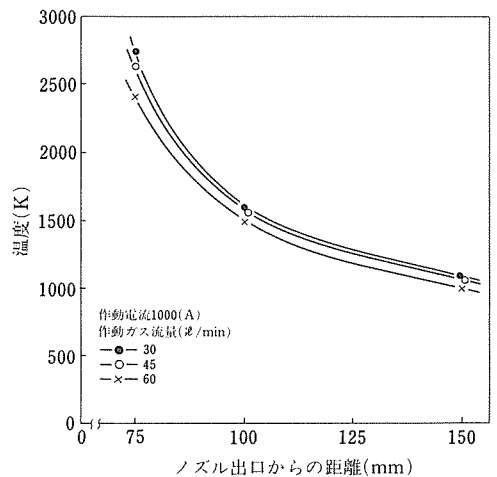


図6 ノズル出口からの距離とジェットの温度

とともに温度は低下する。しかし、同一距離においてはガス流量の増加に伴う温度の差は作動電流の増大による変化ほど大きくない。

以上、ジェットの流れと温度を求めたが、それぞれについて若干の考察を行う。

まず、作動電流の増大に伴ってジェットが高温、高速になるのは、電流の増大に伴い入熱が増加してジェットの温度が上昇し、それに伴い作動ガスであるアルゴンガスが膨張するため流速も高速となることによる。

次に、ガス流量の増加に伴ってジェットが高速になる反面、温度が幾分低下するのは、ノズル孔の径は一定であり、そこを流れる気体の多少によって速度が異なる。すなわち、ノズル孔の断面積が一定であるのでそこを流れる気体の速度はガス流量が増加するほど速度が増加すること、ガス流量を増加させることによってガスの解離に費される電気入力(入熱)が増加し見掛け上の入熱が増加する。しかし、入熱の増加分はガスの解離に消費されむしろガスの加熱に必要な熱量が減少するため温度が低下するためと推察される。

### 1. 3 溶射粉末の溶融状態

溶射粉末の溶融状態を知ることは、良好な皮膜を得るために重要である。そこで一例として、作動電流を750A、作動ガス流量を45ℓ/min一定にして種々の距離における $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末(融点2303K、粒径10~44 $\mu\text{m}$ )<sup>5)</sup>の素地への付着状態を検討した。粒子の付着状態を容易に観察できるように、素材としてガラス板を用いた。その結果を写真1に示す。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の付着状態は、距離60~70mmでは粉碎粒子である原粉末が溶融し、ガラス板に衝突して円板状になり、一部が飛散している。距離100mmでは粒子は円板状をしているが周囲への飛散が前者に比べて多くなっている。距離150mmでは、粒子はガラス板に衝突するものの円板状とはならずほとんど飛散した状態で付着し、更に、200mmでは一部が付着しているのみでほとんどの粒子は脱落している。このことはまず、距離60~70mmでは前記のごとくジェットの温度が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の融点以上であり、粒子がよく溶融した状態でガラス板に付着する。次に距離100mmではジェットの温度は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の融点以下となっているので粒子は凝固途上にあると思われるが、高速のジェットによって加速されガラス板に衝突したときに飛散する割合は増すが溶融しているため円板状に付着する。更に、距離150mm以上になると、ジェットの温度、流速ともかなり低下するので、小さな粒子は凝固してガラス板に付着せず、溶融している大きな粒子のみが

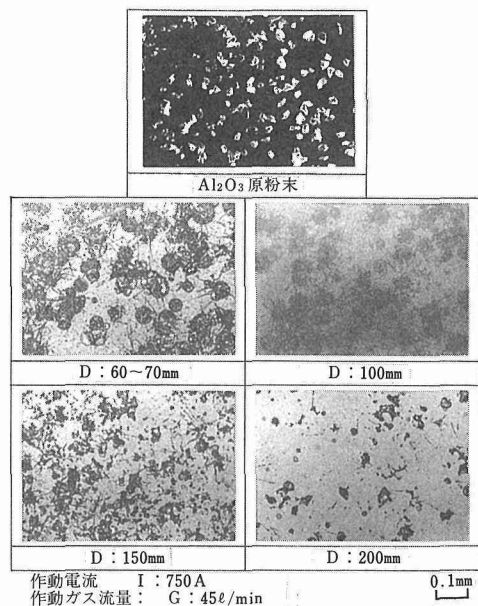


写真1 溶射粒子の付着状態

ガラス板に衝突、飛散して付着したためと思われる。

### 1. 4 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の形成

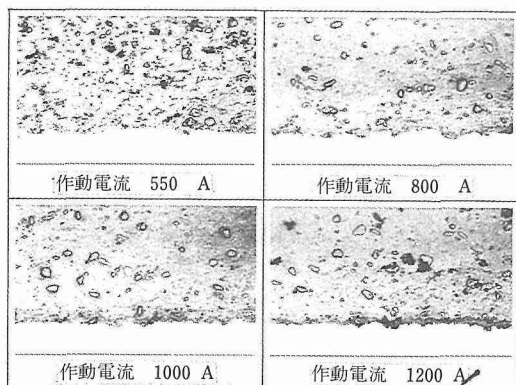
溶射皮膜の形成にあたっては、溶射粉末の加熱、溶融を左右する前述のジェットの特性のほかに、溶融した粒子が素材に付着する場合の素地の粗さ及び素材の温度などが問題となる。

素地を粗面化することは、素地と皮膜の密着性を向上させるに必須である。しかし、素地の粗さによっては素地と皮膜間に欠陥を生じ密着性を低下させる原因になる。また、素材の温度は加熱、溶融された粒子が素地に衝突した際に急冷されるが、素材の温度によっては、溶融粒子のぬれ性、凝固後の残留応力の度合などに影響するものと思われる。そこで、素地の粗さと素材の温度による皮膜形成状態及びそれらの引張強さへの影響を検討した。

本実験に用いた素材は、板厚3mmの軟鋼(S45C)であり、溶射条件は作動電流を800~1200A、作動ガス流量を30~60ℓ/min、素地の粗さを $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及びスチールグリットにより30, 90 $\mu\text{m}$ ( $R_{\text{max}}$ )に、素材温度をホットプレートにより373~573Kに変化させ、溶射距離を100mm一定にして皮膜形成を行った。

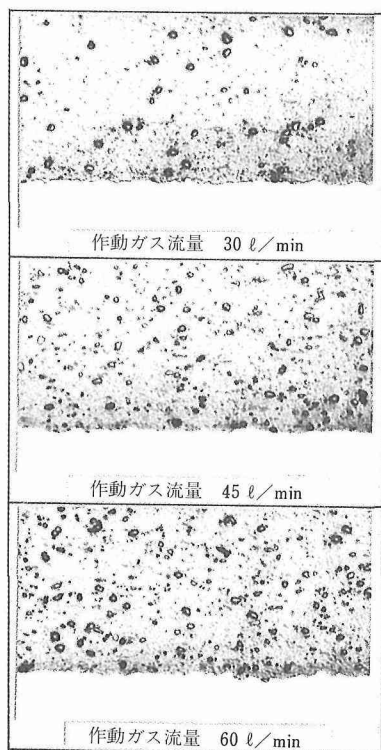
まず、良好な溶射皮膜が得られる条件を得るために室温(293K)で作動電流及び作動ガス流量の組合せで成膜を行った。

写真2, 3に作動ガス流量を45ℓ/min一定にし、作動電流を550~1200Aに変えた場合及び作動電流を



作動ガス流量 45 l/min  
溶射距離 100 mm

写真2 作動電流と皮膜の組織



作動電流 1000 A  
溶射距離 100mm

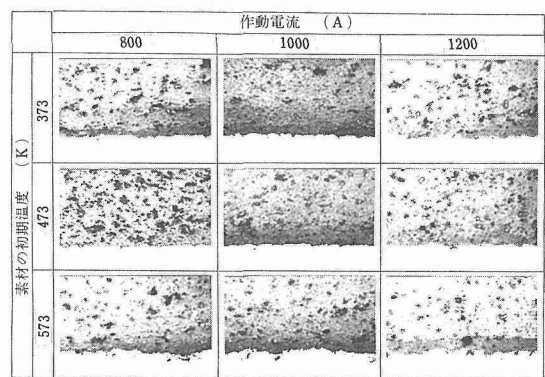
写真3 作動ガス流量と皮膜の組織

1000A 一定にし作動ガス流量を 30, 45, 60 l/min に変化した場合の得られた皮膜の形成状態を示す。

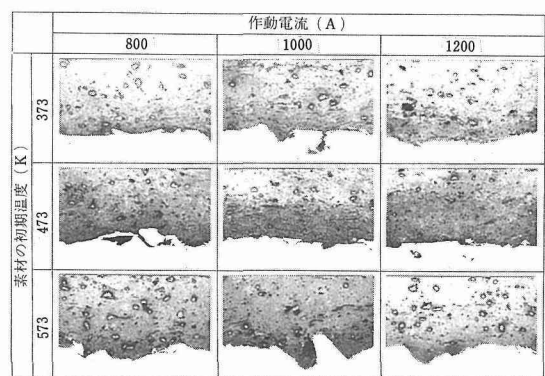
写真2において、作動電流 550A では気孔及び未溶融の粒子が散在する上に各積層粒子間の境界が明確

に認められるのに対し、800A 以上においては気孔及び未溶融粒子は散在するが気孔の数が減少し、積層粒子間の境界も判別しにくくなっている。また、写真3においては、作動ガス流量の増加に伴い未溶融粒子の数が増加している。これらのことは、低作動電流においては、前述のごとくジェット温度及び流速いずれも低下しており溶射粒子が十分な溶融状態にないこと、低ガス流量側ではジェットの流速は低下するが高温領域が増大し、粒子の溶融が促進されるが、高ガス流量側ではジェットの温度が幾分低下すると逆に流速が増し、そこを飛行する粒子も加速されるので粒子の溶融が不十分になるためと思われる。したがって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の溶射においては本実験の範囲内では、作動電流 1000A、作動ガス流量 45 l/min 前後において良好な成膜が行えるものと思われる。以上の知見をもとに、以下作動電流として 800A~1200A、作動ガス流量として 45 l/min を採用し、素地の粗さと素材温度の変化について成膜を行った。

写真4 (a), (b)に、作動ガス流量 45 l/min、素地の



(a) 溶射皮膜の組織 作動ガス流量 45 (l/min) 素材の表面粗さ 30 (μm)



(b) 溶射皮膜の組織 作動ガス流量 45 (l/min) 素材の表面粗さ 90 (μm)

写真4 素材温度及び表面粗さによる成膜状態

粗さ  $30\mu\text{m}$  一定にし、作動電流を  $800\sim 1200\text{A}$ 、素材温度を  $373\sim 573\text{K}$  に変えた場合及び、素地の粗さ  $90\mu\text{m}$  における場合の成膜状態を示す。

写真4において、作動電流  $800\text{A}$  を除いてはいずれの素材温度においてもほぼ同様な積層状態を示して、粒子もほぼ素地に平行に積層している。一方、素地の粗さ  $90\mu\text{m}$  において皮膜はいずれも同様のものが得られているが、素地の平坦な部分では素地に平行に粒子が積層されているのに対し、凹凸の大きな部分においては不規則な積層状態となっておりと同時に、溶射時に陰となる部分では気孔が存在している。したがって、素地の粗さを大きくすると気孔の存在や不規則な積層状態となりやすいことが明らかとなった。

### 1.5 溶射皮膜の引張強さ

得られたそれぞれの皮膜について引張試験を行った。試験方法は、図7に示すごとく素材に膜厚が  $0.3\text{mm}$  直径  $24\text{mm}$  となるように溶射を行い、エポキシ系接着剤を用いて接着面をブラスト処理した同径の丸棒を接着し、十分に硬化してからインストロン型引張試験機で引張速度  $1\text{mm/min}$  で行った。

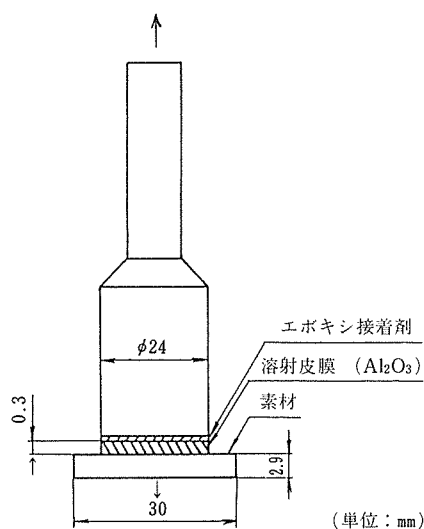


図7 引張試験用試料

図8は、作動ガス流量を  $45\ell/\text{min}$ 、溶射距離を  $100\text{mm}$  に一定し、作動電流を  $800\sim 1200\text{A}$ 、素地の粗さを  $30, 90\mu\text{m}$  に変えた場合の素材温度と引張強さの関係を示したものである。

引張強さは、作動電流及び素地の粗さいずれにおいても素材温度の上昇に伴い高い値を示す傾向にある。

素地の粗さによる強さは、 $473\text{K}$  以上においては

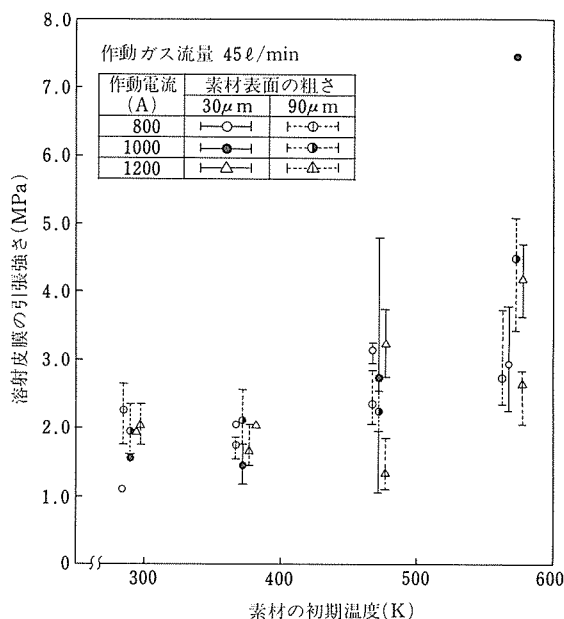


図8 素材の初期温度と溶射皮膜の引張強さの関係

$30\mu\text{m}$  の方が  $90\mu\text{m}$  に比べて高い値を示す傾向にあるがそれ以下の温度においては大差は認められない。

以上の結果から素材温度が高くなると強さが増すのは、溶融粒子と素地のぬれ性が増し、より強固に接合されること、素地の粗さが大きくなると不規則な積層状態及び気孔の存在が欠陥として強さを低下させること及び  $473\text{K}$  以下においては素材温度による影響が小さいため大差のない強さになったものと思われる。

### 1.6 小 括

本研究で得られた結果を以下に要約する。

#### (1) ジェットへの空気混入

ノズル出口から  $75\text{mm}$  において既に  $80\%$  以上の空気が混入しており、適正溶射距離とされている  $100\text{mm}$  では約  $90\%$  の混入量となりジェットは酸化雰囲気となっている。また、作動電流及び作動ガス流量による大差は認められない。

#### (2) ジェット中心部の流速

ノズル出口からすべての距離において、作動電流及び作動ガス流量が増すほど、高速となる。

#### (3) ジェット中心部の温度

ノズル出口からすべての距離において、作動電流の増大とともに高温となるが、作動ガス流量の増加は温度を幾分低下させる。したがって、温度に与える影響は作動ガス流量より作動電流のほうが大であるといえる。



また、距離 100mm においては、いずれの作動電流、作動ガス流量においても  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の融点より低い温度となっている。

#### (4) 成膜に及ぼす素地の粗さと素材温度の影響

素地の粗さが粗いと溶射粒子が不規則に積層されたり気孔が残存するため素地との密着強さが低下する。また、素材温度は 473K 以上になると皮膜の引張強さが向上する。

終りに、本実験に熱心に協力された、杉田聖也君、山口裕司君に深甚の謝意を表する。

## 2 溶射皮膜の厚さ測定と残留応力発生機構

### 2. 1 溶射皮膜厚さのその場測定

溶射皮膜の膜厚の制御は、皮膜の品質管理や工程の自動化のために重要な技術である。そのためには溶射施工中に膜厚を非接触でその場測定できる方法が望まれるが、既存のマイクロメータ、超音波膜厚計、渦電流膜厚計などではこうした要求を十分満たすことができない。そこで溶射皮膜の厚さ測定を目的とした光学式変位計を試作しその可能性を検討した。

#### 2. 1. 1 原理

試作した変位計の構成を図 9 に示す。試料 S は固定されその前面を溶射トーチが往復する。変位測定の原理は、試料表面に設けた輝点の変位を斜めから観測

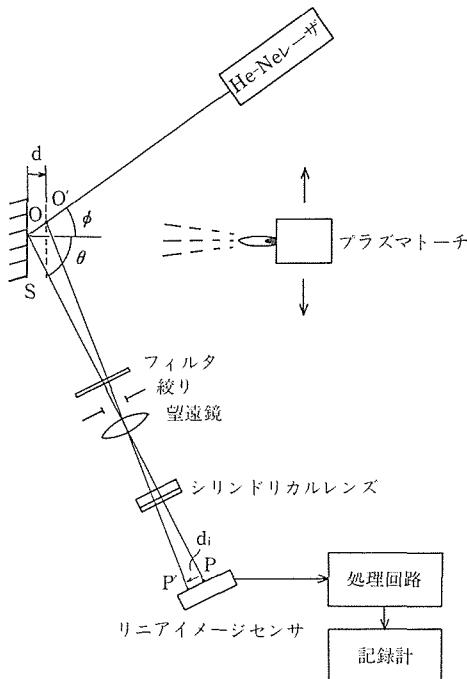


図9 光学式変位計の原理

することによって検出するものである<sup>6, 7)</sup>。すなわち、試料の表面にはほぼ垂直な方向におかれた出力 5mW の He-Ne レーザより照射されたレーザ光が表面で散乱され輝点 O を生じる。この輝点の拡大像を望遠鏡によって 1 次元イメージセンサ上の P 点に結ぶ。試料表面の変位によって輝点が O から O' へ  $d$  だけ移動するとその実像は P から P' へ  $\Delta$  だけ移動し、両者の間には近似的に次式が成立する。

$$d = \Delta / (M \cdot \sin \theta) \quad (1)$$

$M$  は光学系の倍率、 $\theta$  は観測角である。シリンドリカルレンズは輝点の像を縦方向に圧縮して輝点の実像全体の光をイメージセンサに取込み測定精度を向上させるために挿入されている。

#### 2. 1. 2 測定結果

#320 のサンドペーパーを試料面としてマイクロメータヘッドで微動させた際の、変位量と変位計出力の関係を図 10 に示す。試料と望遠鏡の距離は 1m で、3 種の観測角いずれについても誤差は  $10 \mu\text{m}$  程度であり、単純な試料面の平行移動に対しては十分な精度で変位測定が可能である。

この変位計を用いて溶射中の試料表面の変位を測定し、試料支持台の温度変化とともに示したのが図 11 である。試料と望遠鏡の距離は 60cm、観測角は  $60^\circ$  でプラスト処理した 3mm 厚のスチール板に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 ( $10 \sim 44 \mu\text{m}$ ) を溶射した際のものである。試

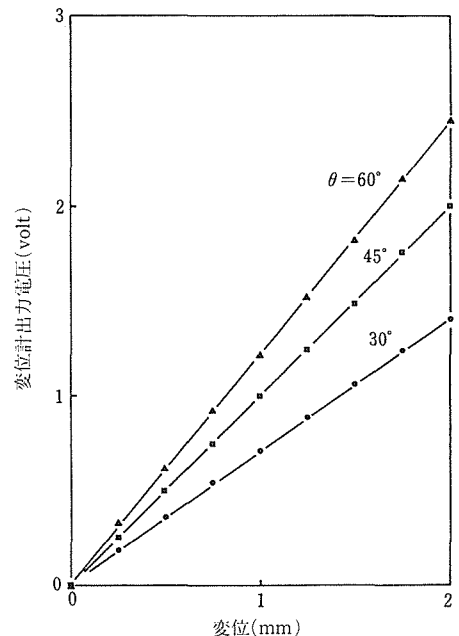


図10 変位と変位計出力の関係

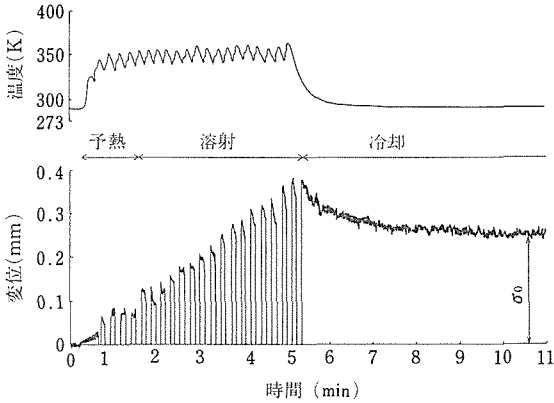


図11 溶射中の試料表面変位と試料支持台の温度の時間変化

料の支持台は過熱と熱膨張による変位を抑えるために水冷されている。変位計の出力が周期的にゼロになるのは、レーザ光の光路を溶射トーチが横切り、輝点が消失するためであり、また出力に重畳されている小振幅の振動はおもに排気ダクトなどの機械振動によるものである。変位信号には、プラズマジェットによって試料を予熱すると、温度上昇に伴い熱膨張によって試料面が約  $70\text{ }\mu\text{m}$  変位するのが記録されている。その後粉末を溶射するに従い、溶射トーチ 1 往復ごとに皮膜が積層される過程が記録されている。溶射終了後、冷却に伴い試料面の変位は一定値に向かって漸減する。このように溶射施工中の試料表面の動的変位を測定できるのが本方法の特徴である。溶射終了後 5 分経過した時点の変位計出力と予熱開始前の出力の差を本変位計によって測定された膜厚とし、マイクロメータによって測定した膜厚と比較した結果を図 12 に示す。

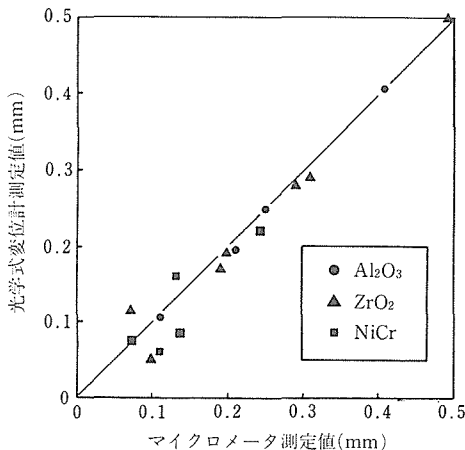


図12 光学式変位計とマイクロメータの測定値の比較

両者の差の  $ms$  値は、約  $30\text{ }\mu\text{m}$  であった。

### 2. 1. 3 考察

光学式変位計を溶射中の皮膜厚さ測定に適用した場合、以下の問題点により単純な変位測定に比べて精度が低下すると考えられる。

- 1) トーチ 1 パスごとに皮膜が積層され試料の表面形状が変化するため、輝点の実像内の光強度分布が変化し誤差を生じる。
- 2) 皮膜厚さ以外の原因、特に試料及び試料支持台の熱膨張による変位と皮膜厚さとの分離が一般的には必要である。

1)の問題については、望遠鏡の対物レンズにできるだけ  $f$  値の小さいものを用い、シリンダリカルレンズで像を縦方向に圧縮することがかなり有効である。

2)については、状況に応じて適当な方法をとる必要がある。例えば試料の両面から同時に変位測定ができれば、両者の差から常に正味の膜厚を測定することが可能と考えられる<sup>6)</sup>。次節 2. 2 の実験ではこの方法を採用した。また、同一形状の試料に同一条件で溶射を繰返す場合、あらかじめ溶射回数と熱膨張による変位の関係を調べておけば逐次膜厚を推定できる可能性もあると思われる。

## 2. 2 溶射中の試料変形のその場測定

溶射皮膜に発生する残留応力は皮膜の剝離や施工物の変形の原因として重大な関心が寄せられている。従来、溶射終了後の試料の反りや、機械的切削による応力解放にともなうひずみを測定することによって応力発生機構が研究されてきたが十分ではなかった。そこで溶射中の試料の曲率をその場測定する装置を開発し、素材予熱から、皮膜積層、冷却の過程を通じて応力発生過程を連続的に計測した。

### 2. 2. 1 実験

図 13 (a) に実験装置の概略図を示す。長方形の軟銅板 ( $2\text{mm} \times 15\text{mm} \times 100\text{mm}$ ) を石英製のナイフエッジ上に固定し、その中央部裏面の変位  $\delta$  を接触式の変位計で測定する。また表面の変位  $\delta^-$  は光学式変位計で測定し、皮膜の厚さ  $h$  は

$$h = \delta - \delta^- \quad (2)$$

試料の曲率  $1/R$  は

$$1/R = 8\delta^2/l^2 \quad (3)$$

として測定される。ここで、 $l$  はナイフエッジの間隔である。熱膨張による測定誤差を小さくするために変位計をのせる台はインバー合金で作製し、測定器の大部分を水冷銅のケース内に設置した。試料の温度は溶射トーチに取付けた空冷ノズルから吹出す空気流量に

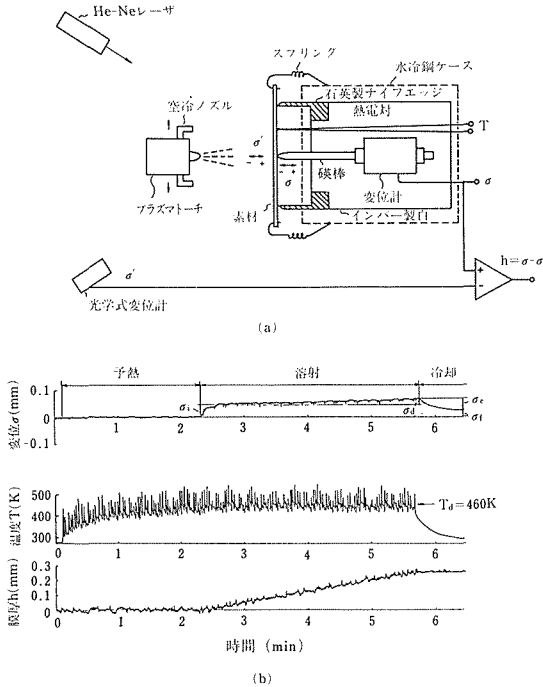


図13 (a) 実験装置の概略, (b) Mo を溶射した際の変位  $\delta$ , 温度  $T$ , 及び膜厚  $h$  の測定例

によって調節し, 試料裏面の温度を熱電対で測定した。素材は溶射前に軽く  $\text{Al}_2\text{O}_3$  グリットによってブラスト処理して表面を粗面化し, アセトンで脱脂後使用した。溶射粉末としては市販の Mo, 80Ni-20Cr 合金, Al 及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末を用い, 大気中で Ar ガスを作動ガスとしてプラズマ溶射した。溶射トーチは試料から 100mm の距離を保ちながら蛇行し, 膜厚が約 0.2mm に達した時点で溶射を停止した。

## 2. 2. 2 結果

図 13 (b) に Mo を溶射した際の試料裏面の変位  $\delta$ , 温度  $T$  及び膜厚  $h$  の測定例を示す。プラズマジェットによって素材の予熱を行い, 一定の平衡温度に達した時点で粉末を送給し溶射を開始した。温度  $T$  に現われている鋭いスパイク状の変化は, トーチが熱電対の前方を通過することに対応している。溶射温度  $T_d$  は図に示すように溶射中の平均温度として定義する。試料の変形過程は, 1) 溶射開始時の鋭い立上がり, 2) 皮膜積層中の一定割合の変化, 3) 冷却時の変化の 3 段階よりなっていることがはっきりわかる。それぞれの段階の変位量を  $\delta_i$ ,  $\delta_d$ ,  $\delta_c$ , また最終変位を  $\delta_f$  と定義する。

また溶射中の変位  $\delta$  に周期的な小さい負方向の変

化が認められる。これはトーチが試料前面を通過する度に試料表面が溶射粒子と高温ガス流によって加熱されて生じる試料の厚さ方向の温度勾配による変形であり, ジェットや冷却空気, 粉末粒子の衝突によって押される方向とは逆の方向に試料が反っていることに注意する必要がある。

## 2. 2. 3 考察

異なる溶射温度における 3 段階の変位量を各材料について図 14 に示した。この結果から以下のことが考察できる。

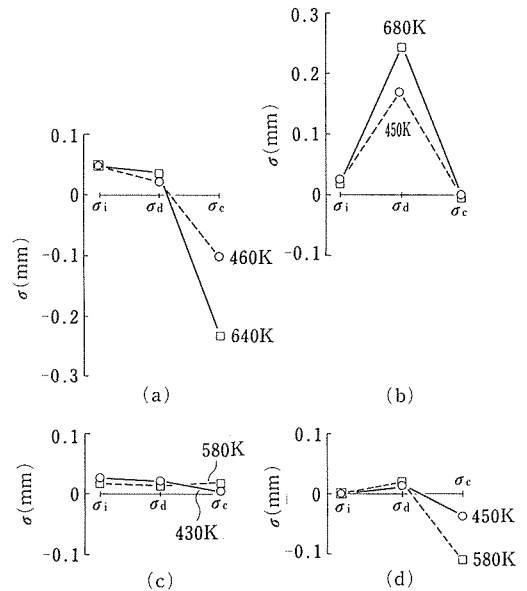


図14 溶射中の 3 段階の変位 ( $\delta_i$ : 初期変位,  $\delta_d$ : 皮膜積層中の変位,  $\delta_c$ : 冷却中の変位): (a) Mo, (b) 80Ni-20Cr 合金, (c) Al, (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 1) 溶射開始時の変位 $\delta_i$

金属系の粉末についてはすべて正の  $\delta_i$  が測定されたが,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  については立上がりの変化は認められなかった。Mo や, Al 溶射皮膜と軟鋼素材との境界部には拡散層や合金層, 金属間化合物が認められているが<sup>8, 9)</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜についてはこうした反応層は認められておらず機械的なアンカー効果によって皮膜と素材が結合していると考えられている。 $\delta_i$  と皮膜/素材の結合機構との関係は今後の研究課題だが, ある種の材料の組合せでは両者の境界に大きい引張応力が存在していることが示された。

### 2) 皮膜積層中の変位 $\delta_d$

用いたすべての材料について,  $\delta_d$  は正で, 膜厚に比例して増加した。この現象は, 熔融状態で入射した

粒子が衝突して偏平になり、冷却凝固する過程で収縮が拘束されて引張応力が発生するためと定性的には考えられる。

### 3) 冷却中の変位 $\delta_c$

冷却中の試料の変形は皮膜と素材の熱収縮量の違いによるものと考えられる。表2に用いた材料の熱膨張率を示すが  $\delta_c$  の符号は熱膨張率の大小関係と良い一致を示しており、また溶射温度が高いほど  $\delta_c$  の絶対値も大きくなっている。

表2 各材料の熱膨張率  $\alpha$  ( $T$ はそれらが測定された温度範囲)

材 料	Mo	80Ni-20Cr	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	軟 鋼
$\alpha(10^{-6}/K)$	4.9	17.6	23-28	8.8	13-14
$T(K)$	293-373	343-1273	293-773	273-1273	293-673

### 4) 最終変位 $\delta_f$

最終的な皮膜断面の平均残留応力  $\sigma_f$  を  $\delta_f$  から Stoney の式によって計算した<sup>10)</sup>。

$$\sigma_f = \frac{E_o h_o^2}{6Rh} = \frac{4E_o h_o^2 \delta_f}{3l^2 h} \quad (4)$$

ここで  $E_o$  と  $h_o$  はそれぞれ素材の弾性率と厚さである。各材料について  $\sigma_f$  の溶射温度依存性を図15に示す。ただし、1)で述べたように皮膜/素材界面に大きい応力が分布している場合もあるので、この計算結果はあくまでみかけの平均残留応力と考えるべきである。試料の変形を小さくしたいという場合、一般的には溶射温度を低くするのが有効と考えられているが、Moのような材料では膜厚にもよるが最適温度があることがわかる。

以上述べたように本方法には溶射の各段階ごとの応力発生量を測定できるという特長があり、施工物の残留応力や変形を制御するための有用な情報を得ることができる。今後、各段階の応力発生機構について更に研究を進める必要がある。

## 参 考 文 献

- 1) 蓮井淳, 北原繁, 福島孟: 「溶射に用いるプラズマジェットの性質について」溶接学会誌, **36** (1967), 571~579.
- 2) 同上 574.
- 3) 同上 573.
- 4) 同上 576~577.
- 5) 蓮井淳: 「溶射工学」, 養賢堂, (1969), 92.
- 6) Kerr, J.: J. Quantum Electron., **5** (1969), 338.
- 7) 三井公之他: 日本機械学会論文集, **44** (1978), 321.
- 8) Kitahara, S., Hasui, A.: J. Vac. Sci. Technol., **11** (1974), 747.
- 9) Baxter, C., Reiter, H.: Proc. 8th Int. Thermal Spraying Conf., Miami, 1976, p. 271.

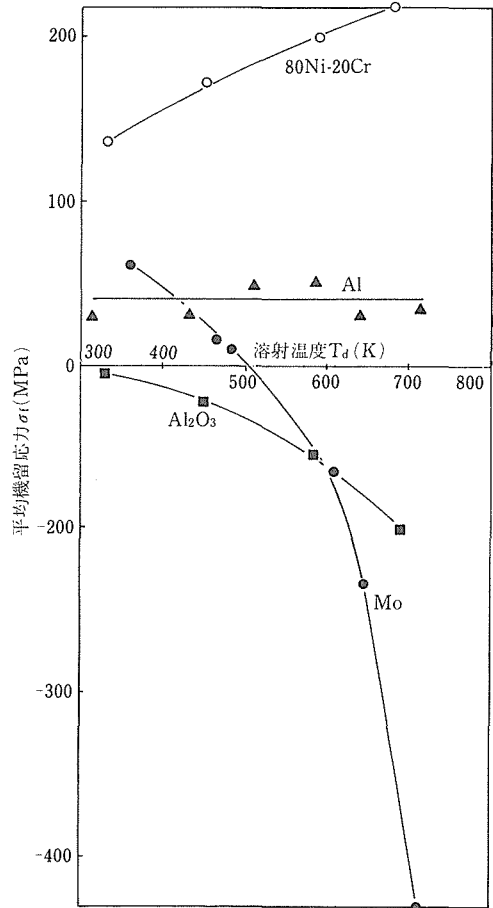


図15 平均残留応力  $\sigma_f$  の溶射温度依存性

10) Stoney, G.: Proc. R. Soc. London, **A82** (1909), 172.

## 研究発表

(口頭)

- 1) 光学式変位計による溶射皮膜厚さのその場測定, 黒田聖治, 福島孟, 北原繁, 溶接学会, 61. 4.
- 2) 溶射中の皮膜及び母材に発生する歪の測定, 黒田聖治, 福島孟, 北原繁, 溶接学会, 62. 4.

(誌上)

- 1) In situ Measurement of Coating Thickness during Thermal Spraying using an Optical Displacement Meter, Kuroda, S., Fukushima, T., Kitahara, S., J. Vac. Sci. Technol., **A5** (1987), 82.
- 2) Simultaneous Measurement of Coating Thickness and Deposition Stress during Thermal Spraying, Kuroda, S., Fukushima, T., Kitahara, S., Thin Solid Films, **164** (1988), 157.

## 特 許

- 1) 光学式変位測定装置, 北原 繁, 黒田聖治, 特願昭 60-258453, 60. 11. 20.

# 深地層における金属材料の耐久性評価に関する研究

経常研究

腐食防食研究部

小玉俊明<sup>\*1</sup>，馬場晴雄<sup>\*2</sup>

昭和61年度～昭和62年度

## 要 約

使用済核燃料の地層処分で用いられる人工バリア材料の耐久性評価と関連する基盤研究として(1)深地層模擬環境下における腐食モニタリング手法としての電気化学計測定の開発、及び(2)地層環境に対する化学評価システムの開発を行った。腐食モニタリングとして定電流パルス法が深地層模擬環境に対し有効であることを示すとともに、化学ポテンシャル図の自動作図システムの開発を行った。本研究は昭和62年度中断し、63年度より原子力研究として引継がれることとなった。

使用済核燃料を再処理した後に残る高レベル放射性廃棄物は、ガラス固化体にしてステンレス鋼製容器(キャニスタ)にモールドされる。ガラス固化体は数十年間管理貯蔵され、冷却と放射能の減衰が得られた後、深地層中に埋設処分(地層処分)することが計画されている。地層処分においてはキャニスタの上にオーバーパックと呼ばれる厚い金属材料で覆うとともに、その周辺にベントナイトなど透水性が低くかつイオン交換能が大きく、放射性物質の捕足能の高い物質(緩衝材)を配置し、金属製容器が損傷しても、人間環境へ放射性物質が流出しないよう多重の防御が企られている。キャニスタ及びオーバーパックなどの金属材料は深地層環境において1000年程度の寿命が期待されており、これら人工バリア材料の長期健全性の実証は地層処分計画の成否において重要な鍵となっている。

地層処分はプロジェクトと規定され、動力炉核燃料事業団が中心となり来世紀に実施されることが計画されているが、当研究はその材料の健全性に関する基礎データを集積することを目的として昭和61年度より開始した。昭和63年度より、原子力安全研究として「地層処分における人工バリア材料の耐食性評価に関する研究」に発展的に継続することとなったので、62年度までの研究経過を述べることとする。

## 1 腐食モニタリング

腐食環境としての地層処分環境は緩衝材としてのベントナイト(粘土)と地下水が共存する状態でもって模擬される。この環境は電気抵抗が高く、腐食速度を電気化学的にモニタリングするには、通常の手法では困難を伴うが、計測法を改良することにより有用な手法であることが示された。

腐食試験環境としてはNa置換ベントナイトを純水に懸濁させた溶液、又はその遠心分離した溶液を用いた。液温は85℃に保った。高抵抗環境に対しても対処しうる電気化学的腐食モニタリング法として定電流パルス法の開発を行った。これは腐食試験片に $0.2\mu\text{Acm}^{-2}$ の定電流を0.2s程度与えた後、電流をoff(開回路状態)での電極電位の経時変化を計測し、これより腐食速度を推定するものである。すなわち電極の二重層容量を $C(\text{Fm}^{-2})$ とし、これに定電流パルス( $i_0, \text{Am}^{-2}$ )を $t_0\text{s}$ 与えたときの電位変化 $\Delta E$ はオーム成分を除いて

$$\Delta E \doteq i_0 t_0 / C$$

で与えられる。電流をoffにした後の電位変化は電極の分極抵抗を $R(\Omega\text{m}^2)$ として、最も単純には次式で与えられる。

$$E = \Delta E \cdot (1 - \exp(-t/CR))$$

分極抵抗の逆数 $1/R$ は直接腐食速度に比例する値であるが、電流offの時の電位経時変化を計測解析する

<sup>\*1</sup>現在：環境性能研究部

<sup>\*2</sup>現在：損傷機構研究部

ことにより求めることができる。これらの計測及び解析系はすべて CPU コントロールでできるようになっている。

電流パルス法は過渡特性測定時に外部電流は印加されないため、測定電位にオーミック成分は加算されず、電気抵抗の高い環境での測定に適した方法であることが判明した。また高抵抗環境での計測ではノイズに影響を受けやすくなるが、その対策としてデジタルフィルタリングによるノイズ除去が有効であることが示された。

## 2 地層環境の化学状態解析システム

深地層は従来の経験が少なく、未知な要因を多く含む環境である。このような未踏環境の化学的安定性を推定するには、金属材料や核分裂生成物の与えられた環境下における安定性を系統的に評価するシステムの開発が必要である。当システムにおける化学的安定性の評価は化学熱力学によるものであるが、化学熱力学データの収集、化学反応式の熱力学的評価及び安定な反応生成物の推定及び化学ポテンシャル図の作成などで構成される。化学ポテンシャル図とは化学ポテンシャル（酸素分圧や pH など）及び電位、温度などを軸として安定な反応生成物相互相図として表現する図であり化学熱力学データが与えられたとき、相律をもとに計算されるものである。乾食系の解析に用いられるエリンガム図（ $\mu_{O_2}$ -T）図は一つの化学ポテンシャル図である。また湿食反応の解析に利用される化学ポ

テンシャル図として E-pH 図が有名である。地層処分の解析に E-pH 図は解析システムが次の条件を満たす必要がある。1) 高温水中イオンの熱力学解析に対処できるものでなければならないこと。2) また、環境の化学ポテンシャル因子が pH だけでなく炭酸塩や硫化物などの化学ポテンシャルの影響までも対処できる必要がある。3) U や Pu その他超ウラン元素や核分裂生成物の水溶液成分（イオン種）に関する熱力学データベース中に集録されていることが必要となる。本研究では上記の 3 条件を満たす化学熱力学解析システムの開発を行った。これにより各種条件下での化学ポテンシャル図の作成が容易に行えるようになったが、核燃料の処理処分に広く適用可能なシステムにするためには特にその評価も含めた熱力学データの収録活動が必要とされよう。

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 化学ポテンシャル図の自動作図, 小玉俊明, 腐食防食協会, 62. 5.
- 2) Optimization in Anode Arrangements in High Electric Resistance Media, Kodama, T., 10th International Congress on Metallic Corrosion, 1987. 11, Bombay.

(誌上)

- 1) Potential and Current Distribution and Conformal Transformation, Kodama, T., Corrosion Engineering, **36** (1987), 109.

# 複合荷重下における耐熱鋼のクリープ疲労相互作用に関する研究

経常研究

クリープ試験部

八木晃一<sup>\*1</sup>, 久保 清<sup>\*1</sup>, 金丸 修<sup>\*1</sup>,

大場敏夫<sup>\*1</sup>, 田淵正明<sup>\*1</sup>, 金子隆一<sup>\*2</sup>,

鈴木房幸<sup>\*3</sup>, 梅澤 修<sup>\*4</sup>, 田中千秋<sup>\*1</sup>

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

高温機器で使用される代表的耐熱鋼についての合理的な寿命評価法の確立に資することを目的としてクリープ疲労複合荷重試験方法を用い、クリープ疲労相互作用に関して金属学的な面から研究を進めている。

SUS316 鋼についての従来の研究で、複合荷重下の破断寿命はクリープ損傷様式の影響を強く受けること、複合荷重下の破壊条件はクリープ損傷様式ごとに分類できること、そしてクリープ損傷様式を考慮することによって従来よりも高精度に寿命予測できることを明らかにした。しかし、SUS316 鋼で観察されるクリープ損傷様式は限られている。そこで、本研究では、特徴のあるクリープ損傷様式を示し、高温機器でよく使用される 2.25Cr-1Mo 鋼、NCF800H 合金、SUS321 鋼についてクリープ疲労複合荷重試験を行い、クリープ損傷様式とクリープ疲労相互作用との関連を調べた。クリープ疲労複合荷重試験で破断までに蓄積されるクリープ損傷量 ( $\phi_c$ ) と疲労損傷量 ( $\phi_f$ ) は線形寿命損傷則を使って評価された。得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係はクリープ損傷様式ごと、すなわちキャビティやき裂が形成されにくいクリープ荷重条件、くさび型き裂が形成されるクリープ損傷様式条件、キャビティが形成されるクリープ損傷様式条件で分類できることを示し、材料ごと・クリープ損傷様式ごとの破壊条件式を提示した。

また、SUS316 鋼について長時間応力リラクセーション特性を調べ、特異な応力リラクセーション挙動と金属組織変化との関連を明らかにした。

## 1 緒 言

高温機器の起動、停止や出力変動に伴って構造部材は過渡的熱応力変動を受ける。この熱応力が大きい場合には残留応力が機器の運転中に材料をクリープさせる<sup>1)</sup>。このため、高温機器構造部材の設計や維持管理においては、荷重変動(疲労)とクリープとの重畳作用が構造材料に与える影響を明らかにすることが重要である。高温塑性疲労においてクリープが重畳すると寿命が著しく低下することから、この分野で多くの研

究が行われてきた<sup>2)</sup>。

一方、クリープ破壊に関する研究が進み、破壊様式は温度や応力条件に依存することが明らかにされつつある<sup>3)</sup>。クリープ疲労下の破断寿命に対してクリープの影響が無視できないとするならば、クリープ破壊様式との関連からクリープ疲労重畳効果を研究することが必要であると思われる。しかしながら、クリープ破壊機構を視野に入れたクリープと疲労との重畳効果についての研究は行われてきていない。そこで、著者らはクリープ損傷様式との係り合いからクリープ疲労相互作用を研究するための実験方法としてクリープ疲労複合荷重試験方法<sup>4)</sup>を選択し、この方法を用いて主として SUS316 鋼について検討を進めてきた<sup>5)</sup>。

<sup>\*1</sup>現在：環境性能研究部

<sup>\*2</sup>現在：材料設計研究部

<sup>\*3</sup>客員研究官(横浜国立大学) <sup>\*4</sup>現在：第1研究グループ

SUS316 鋼のクリープ疲労複合荷重試験結果について破断までに蓄積されたクリープ損傷量 ( $\phi_c$ ) と疲労損傷量 ( $\phi_f$ ) とを線形寿命損傷則を用いて評価し、種々検討した結果、 $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係はクリープ損傷様式に依存することを見出すとともに、クリープ損傷様式を考慮することによって従来よりも高精度な寿命予測が可能であることを指摘し、新しい寿命予測法を提案した<sup>6)7)</sup>。

工業材料のクリープ破壊様式は、その複雑な金属組織変化の影響を受けていろいろな形態がみられる。そこで、本研究は、前研究<sup>6)</sup>で得られた成果をより確かなものとするため、特徴のあるクリープ損傷様式を示し、高温機器でよく使用される 2.25Cr-1Mo 鋼、NCF800H 合金、SUS321 鋼を使ってクリープ疲労複合荷重試験を行い、クリープ損傷様式とクリープ疲労相互作用との関連を検討したものである。

実機構造部材は残留応力によるクリープ損傷をひずみ保持の条件下で受けることが多い。この場合、まず最も基本的な特性として一定ひずみ下の応力リラクセーション挙動を把握することが重要である。そこで、本研究では、SUS316 鋼について長時間応力リラクセーション試験を行い、応力リラクセーション挙動と金属組織変化との関連についても検討した。

## 2 供試材料及び実験方法

### 2. 1 供試材料

クリープ疲労相互作用の研究に用いた 2.25Cr-1Mo 鋼、NCF800H 合金及び SUS321 鋼の化学成分を表 1 に示す。2.25Cr-1Mo 鋼は、疲労荷重を受けた場合にごく初期に硬化するものの寿命の大部分で繰返し軟化挙動を示し<sup>8)</sup>、またクリープキャビティが形成しにくい材料である<sup>9)</sup>として選択した。本供試材料の 2.25Cr-1Mo 鋼は焼ならし焼戻し処理を施した板厚 100mm の圧力容器用鋼板で、その熱処理条件を表 2 に示す。

SUS316 鋼の研究からくさび型き裂が形成されるクリープ損傷様式の場合には厳しいクリープ疲労相互作

表 2 2.25Cr-1Mo 鋼の熱処理条件

930℃/1h → 空冷
740℃/2h → 空冷
700℃/4h → 炉冷

用があらわれることが認められた<sup>6)7)</sup>。そこで、くさび型き裂が形成されるクリープ損傷様式の場合のクリープ疲労相互作用に関する知見を深めるため、くさび型き裂の形成によって粒界破壊しやすい NCF800H 合金を供試材料として選択した。本供試材料の NCF800H 合金は直径が 25mm の丸棒で、固溶化熱処理条件は 1150℃/5h→水冷であり、オーステナイト結晶粒度番号は 3.3 である。

SUS321 鋼はクリープ中に生じた表面き裂の進展により粒界破壊すると報告されており<sup>10)</sup>、これまでに検討した SUS304 鋼<sup>11)</sup>や SUS316 鋼<sup>12)13)</sup>とは違ったクリープ破壊様式を示す材料であるので供試材料として選択した。SUS321 鋼ではクリープ疲労相互作用に及ぼす結晶粒度の影響を検討した。本供試材料の SUS321 鋼は直径が 22mm の丸棒で、1040℃/15min→水冷の固溶化熱処理を施したもので、オーステナイト結晶粒度番号は 9.6 である（今後この材料を SUS321 鋼細粒材又は単に細粒材と呼ぶ）。この細粒材丸棒について再固溶化熱処理（1200℃/15min→水冷）を施してオーステナイト結晶粒度番号が 3.5 の供試材料を得た（今後この材料を SUS321 鋼粗粒材又は単に粗粒材と呼ぶ）。

応力リラクセーション特性の研究に用いた供試材料は、以前の研究<sup>6)</sup>で用いた SUS316 鋼で、板厚 24mm の鋼板である。化学成分は表 1 に示してある。固溶化熱処理条件は 1100℃/0.5h→水冷であり、オーステナイト結晶粒度番号は約 6 である。

### 2. 2 実験方法及び実験条件

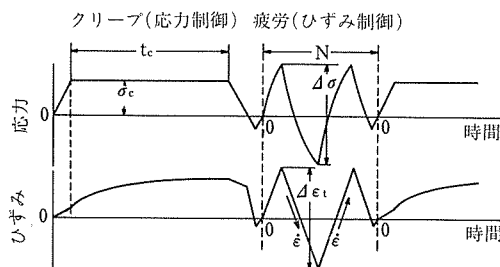
#### 2. 2. 1 クリープ疲労複合荷重試験

クリープ疲労複合荷重試験では、図 1 (a) に示すように荷重制御のクリープと変位制御の疲労との負荷

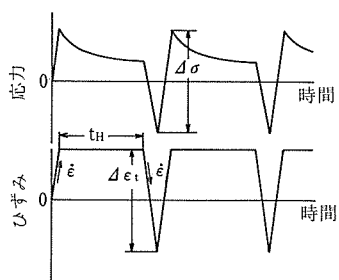
表 1 供試材料の化学成分 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Co	Ti	Al	B	N	Nb+Ta
2.25Cr-1Mo 鋼	0.12	0.29	0.48	0.015	0.007	0.05	2.20	0.99	0.07	—	—	0.017	—	0.0095	—
NCF800H 合金	0.08	0.23	0.92	0.009	0.001	31.46	20.31	0.031	0.06	0.072	0.35	0.34	—	0.0180	—
SUS321 鋼	0.05	0.46	1.71	0.034	0.006	9.29	17.35	—	—	—	0.58	—	—	—	—
SUS316 鋼	0.05	0.70	1.10	0.034	0.003	12.60	17.05	2.24	0.31	—	0.03	0.003	0.003	0.017	0.001





(a) クリープ疲労複合荷重試験



(b) 引張ひずみ保持台形波疲労試験

図1 クリープ疲労複合荷重試験及び引張ひずみ保持台形波疲労試験の負荷波形

が交互に繰返される。この試験方法は、クリープ荷重部分のクリープ応力 ( $\sigma_c$ ) 及びクリープ時間 ( $t_c$ ) と疲労荷重部分の全ひずみ幅 ( $\Delta \epsilon_t$ ) 及び繰返し数 ( $N$ ) の4つの試験因子を有している。本試験を実現するための実験装置の構成や試験方法の詳細は別報<sup>4)</sup>に記してある。

クリープ疲労複合荷重試験の試験温度及びクリープ応力 ( $\sigma_c$ ) は、各供試材料のクリープ破断材の観察をもとに作成したクリープ破断様式図を参考にして決めた。2.25Cr-1Mo 鋼の試験温度は 550°C、NCF800H 合金は 600、650 及び 750°C、SUS321 鋼は 600°C である。クリープ時間 ( $t_c$ ) は 10h とした。疲労荷重部分の全ひずみ幅 ( $\Delta \epsilon_t$ ) は 1% であり、ひずみ速度は 6%/min である。このような  $\sigma_c$ 、 $t_c$ 、 $\Delta \epsilon_t$  の条件で  $N$  を 3~90 回に設定してクリープ疲労複合荷重試験を行った。

## 2. 2. 2 引張ひずみ保持台形波疲労試験

クリープ疲労相互作用に関する負荷波形効果を検討するため、2.25Cr-1Mo 鋼について引張ひずみ保持台形波疲労試験を行った。引張ひずみ保持台形波疲労試験の負荷波形を図1 (b) に示す。本試験の負荷及び除荷のひずみ速度 ( $\dot{\epsilon}$ ) は 6%/min で、引張ひずみ保持時間 ( $t_H$ ) は 0.1 及び 1h である。

## 2. 2. 3 クリープ試験及び三角波疲労試験

クリープ疲労複合荷重試験結果の損傷評価に必要な基礎データの取得のために、2.25Cr-1Mo 鋼、NCF800H 合金及び SUS321 鋼についてクリープ試験及び三角波疲労試験を行った。クリープ破断材について破面や金属組織を観察し、クリープ破断様式を調査して各供試材料のクリープ破断様式図を作成した。疲労試験はひずみ速度が 6%/min の三角波形で、クリープ疲労複合荷重試験と同一温度条件で行った。

## 2. 2. 4 応力リラクセーション試験

応力リラクセーション試験は、SUS316 鋼について最大荷重容量 10ton の自動平衡型引張式リラクセーション試験機を用いて、既報<sup>14)</sup>と同様の方法で行った。試験温度は 500~750°C であり、全ひずみ ( $\epsilon_T$ ) は 0.10~0.53% で、最長試験時間は約 10000h である。

## 2. 3 試験片

試験片は鋼板及び棒材とも圧延方向と試験片軸とが一致する方向から採取した。三角波疲労試験、クリープ疲労複合荷重試験及び引張ひずみ保持台形波疲労試験は直径が 6mm、標点距離が 13.2mm の試験片を用いて行った<sup>4)6)</sup>。応力リラクセーション試験片は直径が 10mm、標点距離が 100mm である<sup>14)</sup>。

## 3 2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ疲労相互作用<sup>15)</sup>

### 3. 1 クリープ破断様式

クリープ試験結果を図2に示す。破断後の試験片について破断様式を調べた。すべての実験条件でカップアンドコーン型の破断形態を示しており、延性粒内破断であった。キャビティやき裂は確認されなかった。図2中の矢印はクリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件 (温度及び  $\sigma_c$ ) を示す。

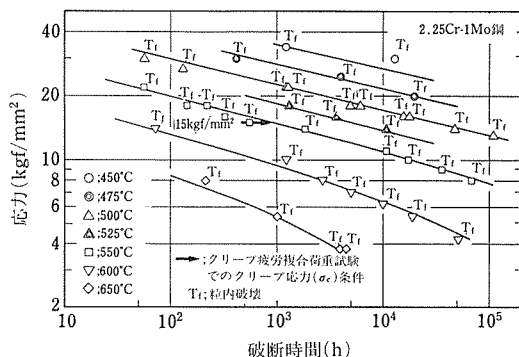


図2 2.25Cr-1Mo鋼のクリープ破断試験結果と破断様式

### 3. 2 クリープ疲労複合荷重試験結果の線形寿命損傷則による評価

クリープ疲労複合荷重試験結果に対して線形寿命損傷則<sup>16)</sup>を適用し、破断までに蓄積されるクリープ損傷量 ( $\phi_c$ ) 及び疲労損傷量 ( $\phi_f$ ) を前報<sup>6)</sup>と同様に次式を用いて評価した。

$$\phi_c = N_c \cdot \frac{t_c}{t_R} \quad (1)$$

$$\phi_f = N_c \left( \frac{N-1}{N_f} + \frac{1}{N_{ff}} \right) \quad (2)$$

ここで、 $N_c$ は破断までの複合荷重波形のブロック数、 $t_R$ は応力  $\sigma_c$  でクリープ試験した場合の破断時間、 $N_f$ は全ひずみ幅  $\Delta \epsilon_t$  で三角波疲労試験した場合の破断繰返し数、 $N_{ff}$ は疲労荷重部分での第  $N$  サイクル目のひずみ幅に対応する破断繰返し数である。

図3はクリープ疲労複合荷重試験結果に対して式(1)及び(2)を使って計算した結果を示す。本供試材料 2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ損傷量 ( $\phi_c$ ) と疲労損傷量 ( $\phi_f$ ) との関係は  $\phi_c$  値が約 1.3 と  $\phi_f$  値が約 1 との間を凸の曲線で結ぶ関係となっていた。図2に示したように、本試験でのクリープ荷重条件は、クリープ試験でカップアンドコーン型の破壊形態により粒内破壊する領域に対応していた。本試験で得られた 2.25Cr-1Mo 鋼の  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係は、SUS304 鋼<sup>11)</sup>、SUS316 鋼<sup>12)13)</sup> 及び 1Cr-Mo-V 鋼<sup>17)</sup> について粒内破壊に対応するクリープ荷重条件でクリープ疲労複合荷重試験を行った場合に得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係と同じ形、すなわち、クリープ疲労複合荷重下の破断寿命が

クリープ損傷量か疲労損傷量のどちらか一方のみの蓄積によって決まるという関係であった。

### 3. 3 $\phi_c$ vs. $\phi_f$ 関係に及ぼす負荷波形効果

図4は 2.25Cr-1Mo 鋼についての引張ひずみ保持台形波疲労試験結果から得られたクリープ損傷量 ( $\phi_c$ ) と疲労損傷量 ( $\phi_f$ ) との関係を示す。この場合に引張ひずみ保持台形波疲労試験のクリープ損傷量の算出は、破断繰返し数の半分の繰返し数で得られた応力リラクセーション曲線に基づいて行った。また、同図に比較のため、図3に示したクリープ疲労複合荷重試験結果から得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係も示す。図に示すように、引張ひずみ保持台形波疲労試験で破断までに蓄積されたクリープ損傷量はクリープ疲労複合荷重試験に比べて少ないという評価結果になっている。引張ひずみ保持中に緩和する応力値は、クリープ試験をした場合に粒内破壊するクリープ損傷様式条件に対応しており、同じクリープ損傷様式に対応するクリープ荷重条件で行ったクリープ疲労複合荷重試験から得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係と一致することが期待されていた。しかし、キャビティやき裂が形成されにくいという同じクリープ荷重条件で試験を実施したにもかかわらず、クリープ疲労複合荷重試験と引張ひずみ保持台形波疲労試験とから得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係は異なっていた。そこで、この点について若干の検討を行った。

図5は以前に報告した SUS316 鋼のクリープ疲労複合荷重試験から得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係<sup>12)13)</sup> と引張ひずみ保持台形波疲労試験から得られた関係を比較して示したものである。SUS316 鋼について 2 種類のクリープ損傷様式条件、すなわち 550°C のくさび型き

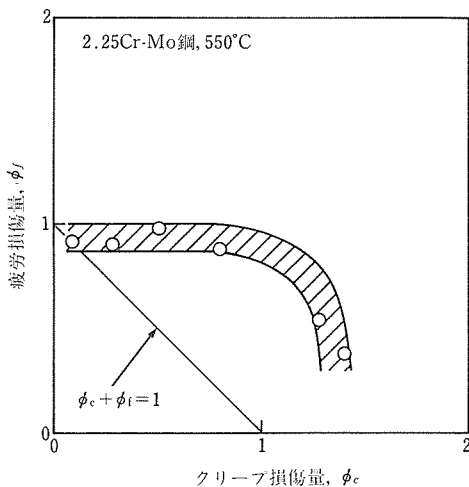


図3 2.25Cr-1Mo鋼の  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係

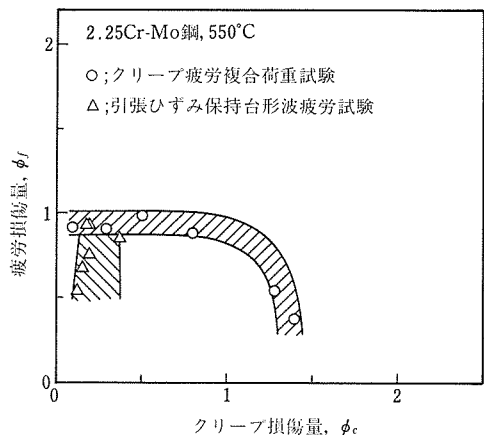


図4 2.25Cr-1Mo鋼の  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係に及ぼす試験負荷波形の影響

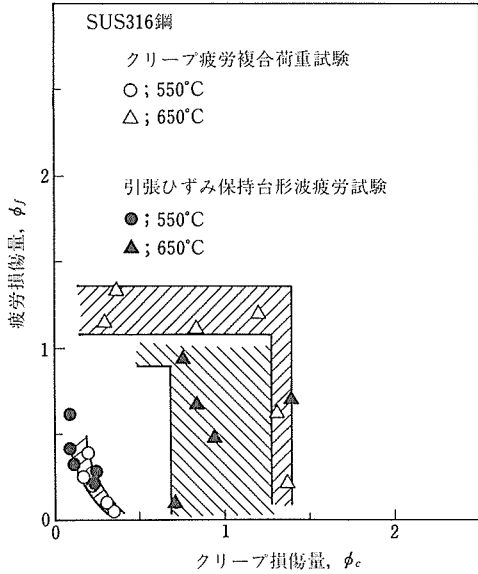


図5 SUS316鋼の $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係に及ぼす試験  
負荷波形の影響

裂が形成されるクリープ損傷様式と、650°Cのキャビティやき裂が形成されず、クリープ試験で粒内破壊になるクリープ荷重条件とで検討が行われた。図6は1Cr-Mo-V鋼についての同様の検討結果を示す<sup>18)</sup>。1Cr-Mo-V鋼の場合には2.25Cr-1Mo鋼と同じように引張ひずみ保持台形波疲労試験から得られた $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係とクリープ疲労複合荷重試験から得られた $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係とは異なっており、引張ひずみ保持台形波

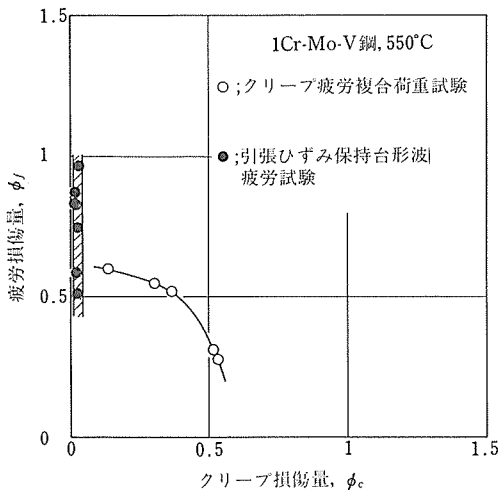


図6 1Cr-Mo-V鋼の $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係に及ぼす  
試験負荷波形の影響

疲労試験の場合はクリープ損傷量のわずかな蓄積で破断したという評価結果であった。

2.25Cr-1Mo鋼について引張ひずみ保持台形波疲労試験した試験片の表面き裂を観察した。表面き裂は粒内を進展しており、き裂内部に酸化物がつまっていた。この破壊形態は三角波疲労試験でも同じであった。一方、クリープ疲労複合荷重試験では酸化物のつまった長い表面き裂は破断部以外に観察されなかった。2.25Cr-1Mo鋼及び1Cr-Mo-V鋼はSUS316鋼に比べて酸化しやすい。このことから、2.25Cr-1Mo鋼でみられた負荷波形による $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係の違いは酸化の影響の受けやすさが関係していると考えられる。2.25Cr-1Mo鋼の引張ひずみ保持台形波疲労試験では繰返し軟化することと引張ひずみ保持中応力緩和するため、クリープ荷重条件での応力が低く、クリープ損傷量は小さく評価される。このため、酸化しやすい2.25Cr-1Mo鋼では引張ひずみ保持台形波疲労試験の場合に破断寿命が酸化の影響によって決まるため、わずかな $\phi_c$ 値の蓄積で破断するという評価結果になったものと思われる。

#### 4 NCF800H合金のクリープ疲労相互作用<sup>19)</sup>

##### 4.1 クリープ破壊様式

クリープ試験結果を図7に示す。破断後の試験片について破壊様式を調べた。その結果も同図中に示す。600°Cの高応力側で粒内破壊であった以外、他の条件ではくさび型き裂が観察され、粒界破壊であった。くさび型き裂の形成によって粒界破壊した試験片について更に詳細に観察すると、2種類のくさび型き裂の形態が観察された。550°Cの低温度側では結晶粒界に析

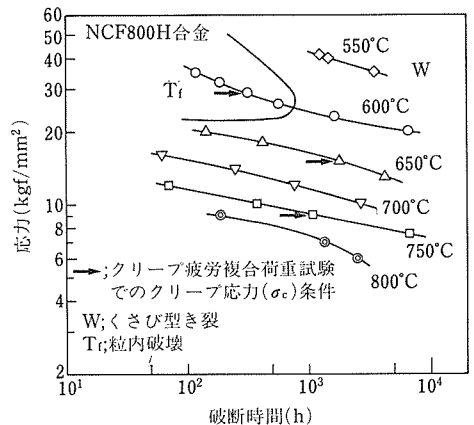


図7 NCF800H合金のクリープ破断試験結果と破壊様式

出物がほとんどみられず、鋭い形のくさび型き裂が観察された。一方、650℃以上の高温側では結晶粒界の析出物に隣接してキャビティが形成され、それが成長してくさび型き裂が形成したような形態を示し、低温側の場合よりもき裂は口が開いた形をしていた。図7の矢印はクリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件（温度及び $\sigma_c$ ）を示す。

#### 4.2 クリープ疲労複合荷重試験結果の線形寿命損傷則による評価

クリープ疲労複合荷重試験において破断までに蓄積されるクリープ損傷量（ $\phi_c$ ）及び疲労損傷量（ $\phi_f$ ）を式(1)及び(2)を用いて計算した。得られた $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係を図8に示す。600℃の場合、 $\phi_f$  値が大きくなると $\phi_c$  値はやや小さくなっているものの $\phi_c$  値に対する疲労の影響は少なく、 $\phi_c$  値は0.6～0.8であった。650℃の場合、 $\phi_f$  値が小さいときには破断寿命はクリープ損傷と疲労損傷との影響を受けたと評価されたが、 $\phi_f$  値が大きい場合には疲労によって寿命が決まったと評価される結果を示した。750℃の場合の破断寿命はクリープ損傷と疲労損傷との影響を強く受けたと評価された。650℃と750℃のクリープ疲労複合荷重試験は同じくさび型き裂の形成によるクリープ損傷様式に対応するクリープ荷重条件で実施されたが、得られた $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係は650℃と750℃とで異なっており、750℃でより著しいクリープ疲労相互作用がみられた。くさび型き裂が形成される条件でのクリープ疲労相互作用に関しては今後更に検討することが必要な課題であるが、いずれにしてもNCF800H合金及びSUS316鋼<sup>(12)(13)</sup>ともにくさび型き裂が形成される

クリープ損傷様式条件では厳しいクリープ疲労相互作用になることが明らかになった。

### 5 SUS321 鋼のクリープ疲労相互作用<sup>20)</sup>

#### 5.1 クリープ破壊様式

細粒材及び粗粒材のクリープ試験結果と破断した試験片について破壊様式を調べた結果をそれぞれ図9及び図10に示す。細粒材と粗粒材とでクリープ破断強度は異なるが、いずれも低温・高応力側では粒内破壊、高温・低応力側では粒界破壊であった。ただし、本供試材料の場合に破壊様式を明瞭に分けることが難しい場合が多く、粒内破壊とした中にも一部に表面き裂が観察されたり、粗粒材では破断部近傍だけであるがくさび型き裂が観察された例もみられた。図9及び図10に示した破壊様式は十分な考察に基づいて分類したものでなく、どちらかといえば粒内破壊又は

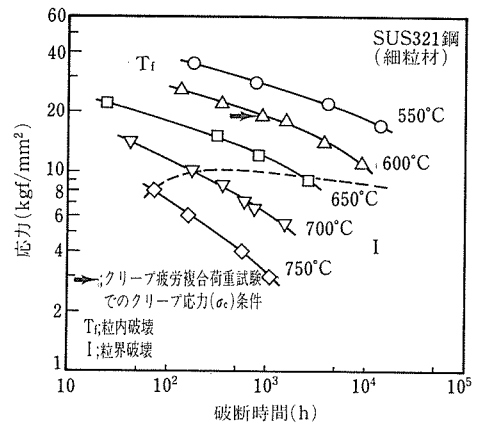


図9 SUS321鋼細粒材のクリープ破断試験結果と破壊様式

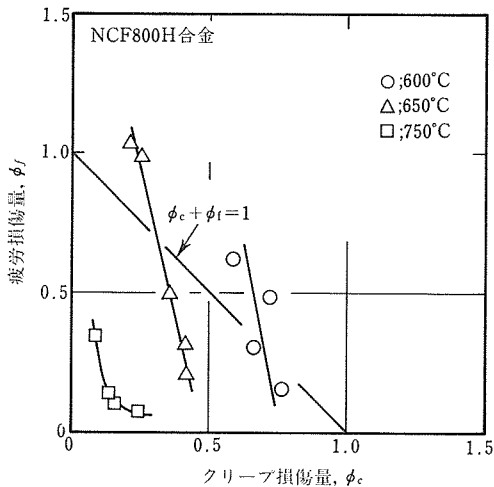


図8 NCF800H合金の $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係

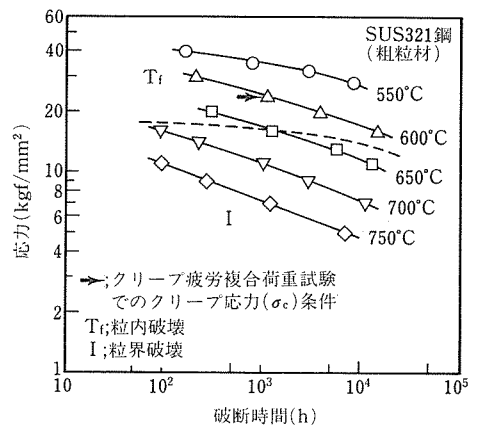


図10 SUS321鋼粗粒材のクリープ破断試験結果と破壊様式

粒界破壊という程度であり、まだ変わる可能性がある。図中の矢印はクリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件（温度及び $\sigma_c$ ）を示しており、細粒材及び粗粒材ともにクリープ試験で粒内破壊となるクリープ荷重条件を選択した。

## 5. 2 $\phi_c$ vs. $\phi_f$ 関係に及ぼす結晶粒度の影響

細粒材及び粗粒材のクリープ疲労複合荷重試験結果について破断までに蓄積されたクリープ損傷量（ $\phi_c$ ）及び疲労損傷量（ $\phi_f$ ）が式(1)及び(2)を使って計算された。結果を図 11 に示す。細粒材及び粗粒材ともに  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係は  $\phi_c$  軸と  $\phi_f$  軸との間を凸の曲線で結ぶ関係になっている。これと同様の傾向をもった  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係は SUS304 鋼<sup>11)</sup>、SUS316 鋼<sup>12)13)</sup>、2.25Cr-1Mo 鋼<sup>15)</sup>、1Cr-Mo-V 鋼<sup>17)</sup> についてキャビティやき裂が形成されにくいクリープ荷重条件でクリープ疲労複合荷重試験を行った場合に得られている。細粒材と粗粒材の  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係を比較すると、特に破断までに蓄積される  $\phi_c$  値に違いがみられ、細粒材の  $\phi_c$  値は SUS304 鋼や SUS316 鋼の場合に近い値であり、粗粒材の  $\phi_c$  値は 1Cr-Mo-V 鋼や NCF800H 合金に近い値であった。

## 6 クリープ損傷様式とクリープ疲労相互作用との関連<sup>21)</sup>

### 6. 1 粒界クリープ損傷を受けにくいクリープ荷重条件でのクリープ疲労相互作用

クリープ試験を行った場合にキャビティやき裂が形成しにくく、粒内破壊となるクリープ荷重条件で各種材料についてクリープ疲労複合荷重試験をした場合に

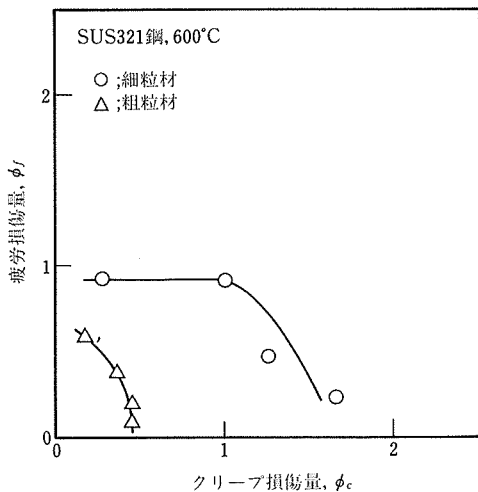


図11 SUS321鋼の $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係に及ぼす結晶粒度の影響

得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係をまとめて図 12 に示す。 $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係はどの材料においても  $\phi_c$  軸と  $\phi_f$  軸との間を上側に凸に結ぶ関係であったが、破断までに蓄積される  $\phi_c$  値は材料により違いがみられた。そこで、 $\phi_c$  値に及ぼす材料の影響について若干の検討を行った。

図 13 は各供試材料の試験前のビッカース硬度とクリープ疲労複合荷重試験後及び三角波疲労試験後のビッカース硬度との比を示す。疲労荷重を受けて SUS304 鋼、SUS316 鋼、SUS321 鋼及び NCF800H 合金は試験前より硬くなっているが、1Cr-Mo-V 鋼では試験後軟くなっている。2.25Cr-1Mo 鋼は試験前と試験後でほとんど同じ硬度であった。この結果は、SUS321 鋼粗粒材及び NCF800H 合金の場合を除いて、図 12 に示した各材料の  $\phi_c$  値の違いと対応しているように思える。そこで、 $\phi_f$  値が小さくなったときの  $\phi_c$  値とクリープ疲労複合荷重試験及び三角波疲労試験による硬度の上昇率との関係を調べてみた。結果を図 14 に示す。図中に示す縦軸方向のデータの幅は図 12 の  $\phi_c$  値のばらつきを、また横軸方向のデータの幅は図 13 の硬度上昇率のばらつきをあらわしている。図 14 から  $\phi_c$  値と硬度上昇率との間に関係があるようにみえる。しかし、その関係はかなり複雑そうである。

SUS321 鋼粗粒材及び NCF800H 合金を除いて、材

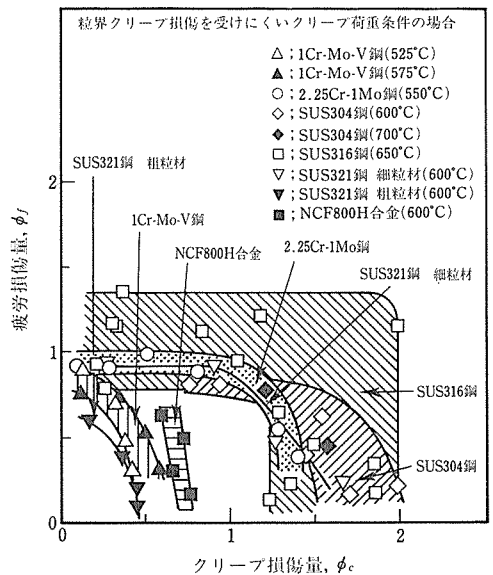


図12 粒界クリープ損傷を受けにくいクリープ荷重条件での $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係

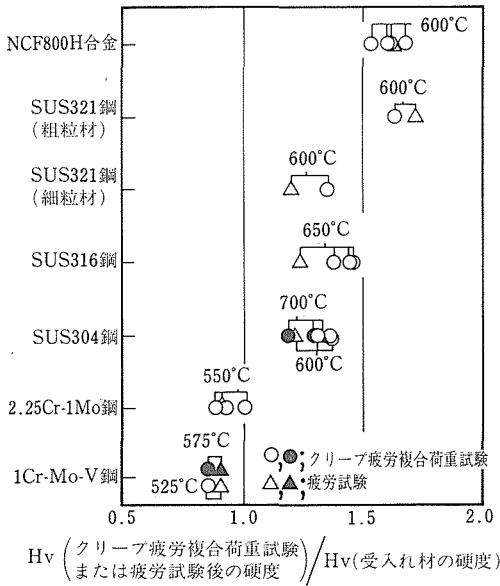


図13 クリープ疲労複合荷重試験及び三角波疲労試験後のビッカース硬度の上昇率

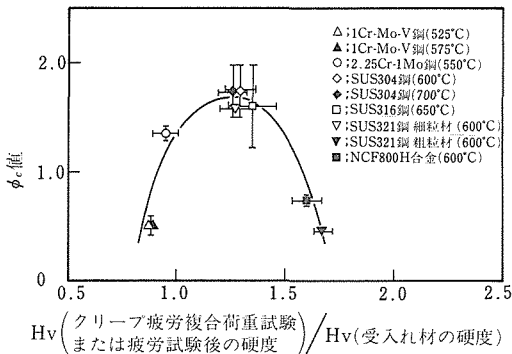


図14  $\phi_c$ 値とクリープ疲労複合荷重試験及び三角波疲労試験後のビッカース硬度の上昇率との関係

表3 クリープ破断寿命に及ぼす前疲労の影響

材 料	$N_a$ , 回	$N_a/N_f$	$t_{aR}$ , h	$t_{aR}/t_R$
1Cr-Mo-V鋼	300	0.268	637	0.303
	600	0.536	264	0.126
2.25Cr-1Mo鋼	300	0.366	893	0.997
	600	0.722	459	0.512
SUS316鋼	300	0.341	2967	2.903
	600	0.613	3686	3.607

試験した場合の破断時間,  $t_R$  は各材料のクリープ破断時間である。1Cr-Mo-V 鋼の場合は  $t_{aR}/t_R$  の値が 0.1~0.3 で前疲労の影響を強く受け、クリープ破断強度が大きく低下しているが、2.25Cr-1Mo 鋼の場合は  $t_{aR}/t_R$  の値が 0.5~1 であり、クリープ破断強度は前疲労の影響をあまり受けていない。一方、SUS316 鋼の場合は  $t_{aR}/t_R$  の値が 2.9~3.6 で、前疲労によってクリープ破断強度が増大している。クリープ破断強度に及ぼす前疲労の影響の仕方の各材料による違いは、クリープ疲労複合荷重試験から得られた  $\phi_c$  値の各材料による違いと対応している。これらの結果から、 $\phi_c$  値は、疲労荷重を受けたことによる材料の硬化や軟化に対応して、材料のクリープ強度が強化したり弱化したりにすることに依存して変化することがわかった。

SUS321 鋼粗粒材や NCF800H 合金では、図 14 に示すように、クリープ疲労複合荷重試験後の硬度上昇率が SUS304 鋼、SUS316 鋼や SUS321 鋼細粒材よりも大きいにもかかわらず  $\phi_c$  値は 1 以下になっている。SUS321 鋼粗粒材及び NCF800H 合金についてクリープ疲労複合荷重試験した破断材の破壊様式を調べた結果、表面及び内部にくさび型き裂が多数観察された。SUS321 鋼粗粒材や NCF800H 合金のように疲労荷重によって硬度が大幅に増加する場合には粒界で割れが形成しやすくなるようである。このことから、多結晶金属材料の場合、 $\phi_c$  値は疲労荷重による硬化・軟化に依存するのみでなく、結晶と結晶粒界との相対的強度にも関係していると考えられる。

## 6. 2 くさび型き裂が形成されるクリープ荷重条件でのクリープ疲労相互作用

クリープ試験を行った場合にくさび型き裂が形成され、粒界破壊するクリープ荷重条件で各種材料についてクリープ疲労複合荷重試験をして得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係を図 15 に示す。 $\phi_c$  と  $\phi_f$  との和は一部の例外を除いて 1 よりも著しく小さく、くさび型き裂が形成されるクリープ損傷様式の場合には破断寿命はクリー

料による  $\phi_c$  値の違いは疲労荷重を受けることによる材料の硬化や軟化と関係しているようである。そこで、1Cr-Mo-V 鋼、2.25Cr-1Mo 鋼及び SUS316 鋼についてあらかじめ疲労荷重を与え、この前疲労材についてクリープ試験を行ってクリープ強度に及ぼす前疲労の影響、すなわち疲労荷重による硬化や軟化の影響を検討した。ここで、疲労試験及びクリープ試験の条件は図 12 に示した各材料のクリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件及び疲労荷重条件と同じにした。結果を表 3 に示す。 $N_a$  は前疲労での繰返し数、 $N_f$  は各材料の疲労破断繰返し数、 $t_{aR}$  は前疲労材をクリープ

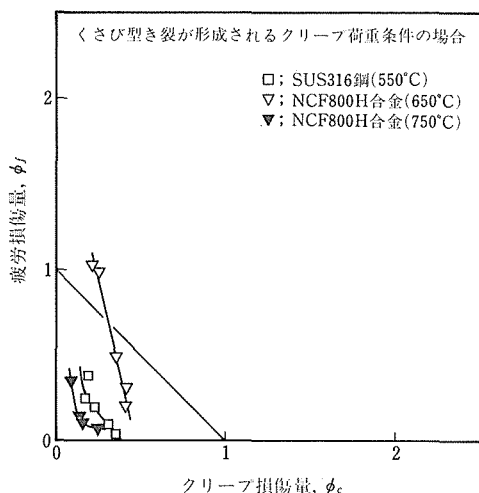


図15 くさび型き裂が形成されるクリープ荷重条件での  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係

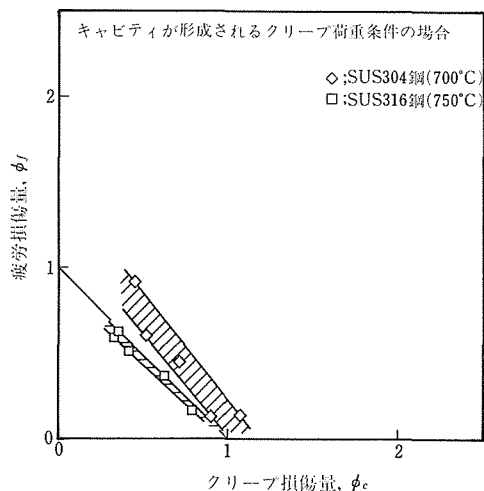


図16 クリープキャビティが形成されるクリープ荷重条件での  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係

プと疲労との影響を強く受け、厳しいクリープ疲労相互作用を示す。

### 6. 3 キャビティが形成されるクリープ荷重条件でのクリープ疲労相互作用

クリープ試験を行った場合にキャビティが形成され、粒界破壊するクリープ荷重条件でクリープ疲労複合荷重試験をして得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係を図 16 に示す。 $\phi_c$  と  $\phi_f$  との和はほぼ 1 である。

### 6. 4 クリープ損傷様式と $\phi_c$ vs. $\phi_f$ 関係との関連

図 12, 図 15 及び図 16 に示したように,  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係はクリープ損傷様式と密接な関連があった。実験から得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係を記述する最も簡単な関数式として, 次式のような線形損傷和項に相互作用項を付加したものが提案されている<sup>22)23)</sup>。

$$(\phi_c - \phi_{c0}) + \alpha [(\phi_c - \phi_{c0})(\phi_f - \phi_{f0})]^{0.5} + (\phi_f - \phi_{f0}) = 1 \quad (3)$$

ここで,  $\phi_{c0}$ ,  $\phi_{f0}$  及び  $\alpha$  は定数である。 $\phi_{c0}$ ,  $\phi_{f0}$  及び  $\alpha$  の値はクリープ損傷様式ごとの各材料の実験データに式(3)があてはまるように求められた。表 4 は得られた  $\phi_{c0}$ ,  $\phi_{f0}$  及び  $\alpha$  の値を示す。くさび型き裂が形成されるクリープ損傷様式条件では  $\phi_{c0}$  及び  $\phi_{f0}$  の値は 0,  $\alpha$  の値は 3~6 である。粒界クリープ損傷が形成されにくい条件の場合には,  $\phi_{f0}$  の値は -0.2~0.3,  $\alpha$  の値は約 -0.8 であり, 両値とも材料には無関係のようであるが,  $\phi_{c0}$  の値は材料に依存し, 前述のように疲労荷重を受けたときのクリープ強度の増減と粒界の割れやすさに関係しているようであった。キャビティが形成されるクリープ損傷様式条件では

表 4 破壊条件式(3)の定数

材 料	クリープ損傷様式								
	くさび型き裂			無粒界クリープ損傷			キャビティ形式		
	$\phi_{c0}$	$\phi_{f0}$	$\alpha$	$\phi_{c0}$	$\phi_{f0}$	$\alpha$	$\phi_{c0}$	$\phi_{f0}$	$\alpha$
1Cr-Mo-V鋼				-0.5	-0.2	-0.76			
2.25Cr-1Mo鋼				0.3	-0.1	-0.76			
SUS304鋼				0.5~1	-0.2	-0.75	0	0	0
SUS316鋼	0	0	2.7	0.3~1	0~0.3	-0.82	0	0	0
SUS321鋼(細粒材)				0.5	-0.1	-0.76			
SUS321鋼(粗粒材)				-0.5	-0.3	-0.75			
NCF800H合金	0	0	5.9	-0.3	—	—			

$\phi_{c0}$ ,  $\phi_{f0}$  及び  $\alpha$  の値は 0 であり, 線形損傷和則が満足される。

## 7 SUS316 鋼の長時間応力リラクセーション特性<sup>24)25)</sup>

### 7. 1 応力リラクセーション挙動に及ぼす温度及び全ひずみの影響

SUS316 鋼について 500～750℃ で, 全ひずみが 0.20% の条件で応力リラクセーション試験を行った。応力リラクセーション曲線を図 17 に示す。550℃ 以下の温度では応力リラクセーション曲線の初期の残留応力の低下が小さく, その後一般的な応力リラクセーション挙動と違って, 時間の経過に従って残留応力が上昇し, その後また低下するという現象がみられた。一方, 600℃ 以上の温度では時間の経過とともに残留応力は減少するのみであった。650℃ 以上の温度では 1000～3000h 付近で残留応力の急速な低下がみられた。

特徴的な応力リラクセーション挙動を示した 550℃ 及び 650℃ において, 応力リラクセーション挙動に及ぼす全ひずみの影響を調べた。550℃ で全ひずみが 0.10～0.20% の場合に応力リラクセーション曲線には残留応力の上昇がみられたが, 全ひずみが 0.53% と大きい場合には残留応力の上昇は認められなかった。650℃ で全ひずみが 0.10～0.25% の場合の応力リ

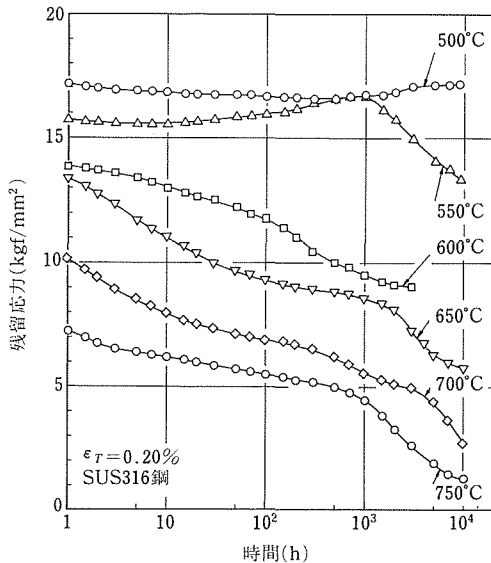


図17 SUS316鋼の全ひずみ0.20%の場合の応力リラクセーション挙動に及ぼす温度の影響

クセーション曲線には 2000h 付近で残留応力の急激な低下がみられ, この残留応力の急減は全ひずみ値に関係しないようである。

### 7. 2 金属組織変化

550℃ における残留応力の上昇及び 650℃・2000h 付近での残留応力の急減は金属組織変化に関係した現象であると予測された。そこで, 本供試材料について熱時効を行い, その金属組織変化を調べ, 時間・温度・析出物線図 (TTP 線図) の作成を試みた。作成した TTP 線図を図 18 に示す。図から, 550℃ の金属組織変化は  $M_{23}C_6$  の析出であり, 650℃ の金属組織変化は  $M_{23}C_6$  の析出, 約 2000h での Laves 相の析出, 約 20000h での  $\sigma$  相の析出であることがわかる。

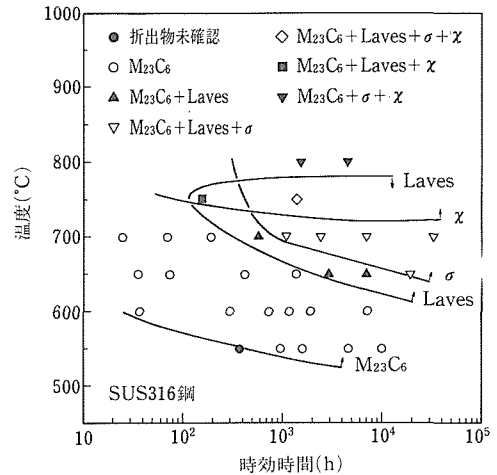


図18 SUS316鋼の時間・温度・析出物線図

### 7. 3 550℃ における応力リラクセーション挙動

全ひずみを一定にする応力リラクセーション試験では, 残留応力の上昇は材料が縮んだときに現れると考えられる。そこで, 本供試材料について 550℃ で熱時効し, 寸法変化の測定を行った。結果を図 19 に示す。本供試材料は 550℃ で縮み, その縮み量 ( $\epsilon_d$ ) ははじめ急速で, その後時間 ( $t$ ) とともに 1000h まで直線的に変化している。

550℃ での金属組織変化は  $M_{23}C_6$  の析出であった。電解抽出残渣量は時間とともに増加していた。電解抽出残渣量の増加から推測される  $M_{23}C_6$  の析出量と材料の縮み量 ( $\epsilon_d$ ) とはほぼ対応していた。本供試材料は約 3% の  $\delta$  フェライトを含有しているが,  $M_{23}C_6$  はその  $\delta$  フェライト中に析出していて, 粒内及び粒界にはほとんど析出していなかった。以上の結果から,



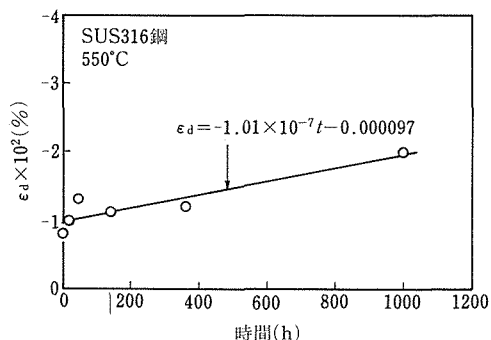


図19 SUS316鋼の550℃での縮み量

本供試材料の550℃での縮みは、炭素が $M_{23}C_6$ として $\delta$ フェライト中に析出することにより結晶中の固溶炭素量が減少するためであると考えられる。なお、 $\delta$ フェライトを含有しないSUS316鋼について検討した結果でも同様な残留応力の上昇がみられ、この場合には $M_{23}C_6$ が粒界に析出していた<sup>24)</sup>。このことから、SUS316鋼の縮みは $M_{23}C_6$ の析出による結晶中の固溶炭素量の減少と関係があることがわかった。

複雑なクリープ変形挙動が起こる場合、クリープ変形の構成方程式を決めることは難しく、たとえ構成方程式が得られたとしてもその式から応力リラクセーション曲線を推定することは容易でない。そこで、ひずみ硬化則に基づく図式解法<sup>26)</sup>により本供試材料について縮みを考慮してクリープ曲線から応力リラクセーション曲線を推定することを試みた。解析結果を図20に示す。推定した応力リラクセーション曲線は実測した曲線とよく一致している。このことから、550℃以下の温度でみられた残留応力の上昇は、炭化

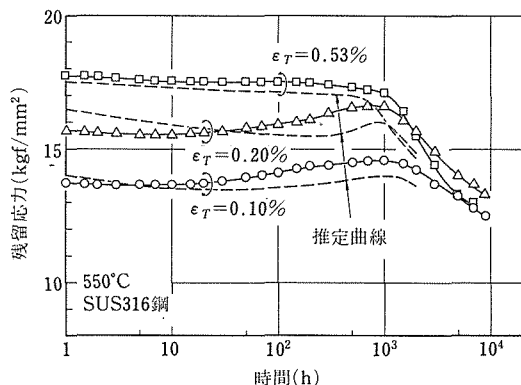


図20 SUS316鋼の550℃での縮みを考慮して推定した応力リラクセーション曲線と実測曲線との比較

物の析出に伴う固溶炭素量の低下と関連した材料の縮みが原因であることがわかった。一方、全ひずみ値が大きい場合には、推定のため使用するクリープ曲線の変形速度が縮み速度よりも常に大きいので、全ひずみを一定に保つには残留応力を低下させなければならなかった。このため、応力リラクセーション曲線の残留応力の上昇は、全ひずみ値が小さく、応力リラクセーション中のクリープ変形速度が縮み速度よりも小さくなる条件の場合に生ずることがわかった。

#### 7. 4 650℃における応力リラクセーション挙動

650℃におけるクリープ曲線を図21に示す。応力が13kgf/mm<sup>2</sup>以上では一般的なクリープ曲線であるが、11.5kgf/mm<sup>2</sup>の場合には定常クリープ域が2段に分かれている。定常クリープ域での変形速度の加速が約2000hで起こっている。このことから、650℃・2000h付近でみられた応力リラクセーション曲線の残留応力の急減の原因は、クリープ曲線でみられた定常クリープ域の変形速度の加速の原因と同じであると考えられる。図18に示したTTP線図から、この現象はLaves相の析出と関係していると思われる。

Laves相( $Fe_2Mo$ )の析出はマトリックス中の固溶Mo量に影響を与えると考えられる。図22は薄膜試料について電顕観察を行い、析出物が認められない位置でエネルギー分散分析を行って得たMo量を示すものであり、この値はマトリックス中の固溶Mo量に対応していると考えられる。Laves相が析出し出す約2000hからマトリックス中のMo量は減少し始めている。以上の結果から、650℃・2000h付近での残留応力の急減はLaves相の析出に伴う固溶Mo量の低下によって、Moによる固溶強化が弱まり、クリープ変形抵抗が減少するためであると考えられる。

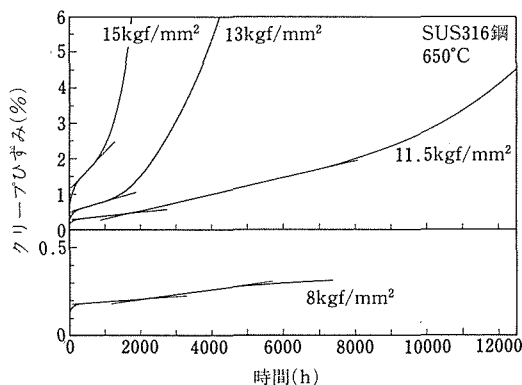


図21 SUS316鋼の650℃でのクリープ曲線

あらかじめ熱時効によって Laves 相を析出させた試料を作り、応力リラクセーション試験を行い、応力リラクセーション曲線の顕著な屈曲に及ぼす Laves 相の有無の影響について調べた。結果を図 23 に示す。熱時効材の応力リラクセーション曲線には受入れ材のような残留応力の急減はみられず、滑らかな曲線になっている。長時間側では熱時効材と受入れ材の残留応力値はほぼ一致し、熱時効の影響はみられない。このことから、 $650^{\circ}\text{C} \cdot 2000\text{h}$  の応力リラクセーション曲線における残留応力の急減は Laves 相の析出に伴う過渡的現象であるとみなすことができる。

## 8 結 言

特徴のあるクリープ損傷様式を示し、高温機器で多く使用されている 2.25Cr-1Mo 鋼, NCF800H 合金, SUS321 鋼についてクリープ疲労複合荷重試験を行い、クリープ損傷様式とクリープ疲労相互作用との関連を検討した。クリープ疲労複合荷重試験において破断までに蓄積されるクリープ損傷量 ( $\phi_c$ ) と疲労損傷量

( $\phi_f$ ) を線形寿命損傷則を用いて評価した。得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係は材料によって分類するよりも、クリープ損傷様式によって、すなわちキャビティやき裂が形成されにくいクリープ荷重条件、くさび型き裂が形成されるクリープ損傷様式条件、そしてキャビティが形成されるクリープ損傷様式条件によって分類する方がクリープ疲労相互作用の特徴をつかみやすいことがわかった。そして、実験から得られた  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係データに対して  $\phi_c$  と  $\phi_f$  の線形損傷和項と相互作用項を含めた関係式をあてはめ、材料ごと・クリープ損傷様式ごとの複合荷重波形下の破壊条件式を得た。しかし、 $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係の形はクリープ損傷様式によって分類できたものの、個々の  $\phi_c$  値及び  $\phi_f$  値は材料の疲労荷重を受けた場合の硬化・軟化特性や結晶粒度に関係していることが明らかになった。また、酸化しやすい 2.25Cr-1Mo 鋼では  $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係に対して負荷波形の影響がみられた。

SUS316 鋼について応力リラクセーション特性を求め、 $550^{\circ}\text{C}$  での残留応力の上昇と  $650^{\circ}\text{C} \cdot 2000\text{h}$  付近での残留応力の急減について金属組織変化との関連を明らかにした。

## 参 考 文 献

- 1) Timo, D. F.: Proc. of Int. Conf. on Thermal Stresses and Thermal Fatigue, Berkely, (1969), No. 9.
- 2) 例えば, Skelton, R. P.: High Temperature Fatigue Properties and Prediction, Elsevier Applied Science, (1987).
- 3) 新谷紀雄: 日本金属学会会報, **26** (1987), 801.
- 4) 八木晃一, 田中千秋, 久保 清: 材料試験技術, **30** (1985), 53.
- 5) 田中千秋, 八木晃一, 久保 清, 大場敏夫: 金属材料技術研究所研究報告集 5, (1984), 142.
- 6) 田中千秋, 八木晃一, 久保 清, 金丸 修, 大場敏夫: 金属材料技術研究所研究報告集 8, (1987), 209.
- 7) Yagi, K., Kanemaru, O., Kubo, K. and Tanaka, C.: Fatigue Fract. Engng Mater. Struct., **9** (1987), 395.
- 8) 金澤健二: 金材技研疲れデータシート資料 4, 高温機器用材料の低サイクル疲れ特性に及ぼす温度, ひずみ速度の効果, 金属材料技術研究所, (1985).
- 9) 京野純郎, 今井義雄, 九島秀昭, 新谷紀雄: 鉄と鋼, **71** (1985), S507.
- 10) 新谷紀雄, 横井 信, 今井義雄, 京野純郎: 鉄と鋼, **67** (1981), S1151.
- 11) 八木晃一, 久保 清, 金丸 修, 田中千秋: 材料, **34** (1985), 1333.
- 12) 八木晃一, 田中千秋, 久保 清: 材料, **33** (1984), 1533.
- 13) Yagi, K., Tanaka, C., Kubo, K. and Kanemaru, O.: Trans. ISIJ, **25** (1985), 1179.
- 14) Tanaka, C. and Ohba, T.: Trans. NRIM, **20** (1978), 138.
- 15) 久保 清, 八木晃一, 金子隆一, 梅澤 修: 材料, **37**

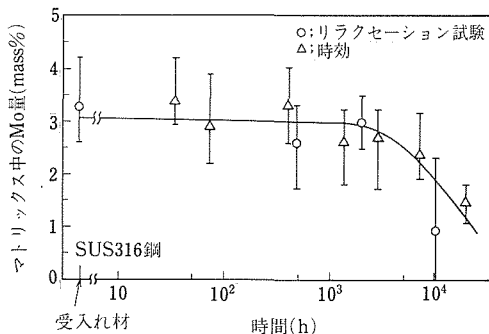


図22  $650^{\circ}\text{C}$  で時効したSUS316鋼のマトリックス中のMo量

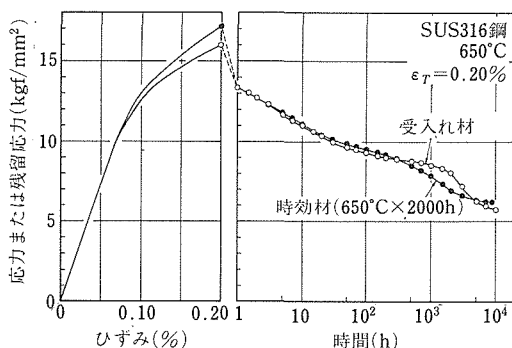


図23 SUS316鋼の受入れ材と時効材との $650^{\circ}\text{C}$ での応力リラクセーション挙動の比較

- (1988), 67.
- 16) Taira, S.: Creep in Structures, ed. by Hoff, N. J., Springer-Verlag, (1962), p. 96.
  - 17) 八木晃一, 久保 清, 金丸 修, 田中千秋: 材料, **35** (1986), 434.
  - 18) Yagi, K., Kubo, K., Kanemaru, O., Ohba, T. and Tanaka, C.: Proc. of 2nd Int. Conf. on Low Cycle Fatigue and Elastic-Plastic Behaviour of Material, ed. by Rie, K. -T., Elsevier Applied Science, (1987), p. 234.
  - 19) 八木晃一, 金丸 修, 久保 清, 秋山幸一, 鈴木房幸: 日本材料学会第 25 回高温強度シンポジウム前刷集, (1987), 51.
  - 20) 久保 清, 金丸 修, 八木晃一: 日本鉄鋼協会講演論文集, 材料とプロセス, **2** (1989), 1945.
  - 21) Yagi, K., Kubo, K., Kanemaru, O., Tanaka, C. and Masuda, H.: Proc. of 7th Int. Conf. on Fracture, Advances in Fracture Research, ed. by Salama, K., Ravi-Chandar, K., Taplin, D. M. R. and Rama Rao, P., Pergamon Press, (1989), p. 1715.
  - 22) Lagneborg, R. and Attermo, R.: Metall. Trans., **2** (1971), 1821.
  - 23) Wood, D. S.: Welding Research Supplement, **45** (1966), 90.
  - 24) 大場敏夫, 八木晃一, 田中千秋, 久保 清: 材料, **36** (1987), 117.
  - 25) Tanaka, C., Yagi, K. and Ohba, T.: Proc. of 2nd Int. Conf. on Residual Stress, Residual Stress in Science and Technology, Vol. 2, Informationsgesellschaft Verlag, (1987), p. 637.
  - 26) 田中千秋: 学位論文 [東京大学], (1984), p. 57.
- 研 究 発 表**
- (口頭)
- 1) 複合荷重下の破断寿命に及ぼす疲労ひずみ速度の影響, 八木晃一, 久保 清, 大場敏夫, 金丸 修, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 60. 10.
  - 2) SUS316 鋼の長時間応力リラクセーション挙動, 八木晃一, 大場敏夫, 田中千秋, 日本材料学会第 23 回高温強度シンポジウム, 60. 11.
  - 3) SUS316 鋼におけるクリープ疲労複合荷重下の破断寿命に及ぼす疲労荷重条件の影響, 八木晃一, 久保 清, 大場敏夫, 金丸 修, 日本鉄鋼協会, 61. 4.
  - 4) 2 1/4 Cr-1Mo 鋼の長時間応力リラクセーション特性, 大場敏夫, 八木晃一, 坂本正雄, 金丸 修, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 61. 10.
  - 5) 複合荷重下の 2 1/4 Cr-1Mo 鋼のクリープ疲労相互作用, 久保 清, 八木晃一, 金子隆一, 梅澤 修, 日本鉄鋼協会, 61. 10.
  - 6) クリープ疲労荷重下の寿命予測, 八木晃一, 久保 清, 金丸修, 田中千秋, 日本压力容器会議シンポジウム第 2 回压力容器の信頼性——压力容器の経年損傷と寿命予測——, 61. 9.
  - 7) 1Cr-Mo-V 鋼の長時間応力リラクセーションにおける残留応力の予測, 大場敏夫, 八木晃一, 金丸 修, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 62. 10.
  - 8) 316 ステンレス鋼のクリープき裂伝播挙動に及ぼす破壊様式の影響, 田淵正明, 八木晃一, 大場敏夫, 日本鉄鋼協会, 62. 10.
  - 9) Alloy800H のクリープ疲労相互作用とクリープ損傷様式との関連, 八木晃一, 金丸 修, 久保 清, 秋山幸一, 鈴木房幸, 日本材料学会第25回高温強度シンポジウム, 62. 12.
  - 10) NCF800H 耐熱合金の長時間応力リラクセーション特性, 大場敏夫, 金丸 修, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, 63. 4.
  - 11) 低合金鋼の複合荷重下の破断寿命に及ぼす酸化の影響, 久保 清, 金丸 修, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, 63. 11.
  - 12) SUS321 鋼のクリープ疲労相互作用とクリープ損傷様式との関連, 久保 清, 金丸 修, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, 元. 9.
- (誌上)
- 1) クリープ試験の新しい動向, 八木晃一, 材料試験技術, **32** (1987), 88.
  - 2) SUS316 鋼の長時間応力リラクセーション特性, 大場敏夫, 八木晃一, 田中千秋, 久保 清, 材料, **36** (1987), 117.
  - 3) Stress Relaxation Behaviour for Austenitic Stainless Steel, Tanaka, C., Yagi, K. and Ohba, T., Proc. of Int. Conf. on Residual Stress, Residual Stress in Science and Technology, Vol. 2, (1987), 637.
  - 4) Damage Evaluation and Life Prediction under Creep-Fatigue Loading Condition for Austenitic Stainless Steels and Low Alloy Steel, Yagi, K., Kubo, K., Kanemaru, O. and Tanaka, C., Current Japanese Materials Research, Vol. 3, "High Temperature Creep-Fatigue", ed. by Ohtani, R., Ohnami, M. and Inoue, T., Elsevier Applied Science, (1988), p. 115.
  - 5) 複合荷重下の 2 1/4 Cr-1Mo 鋼のクリープ疲労相互作用, 久保 清, 八木晃一, 金子隆一, 梅澤 修, 材料, **37** (1988), 1429.
  - 6) Relationship between Creep Damage Modes and Creep-Fatigue Interaction, Yagi, K., Kubo, K., Kanemaru, O., Tanaka, C. and Masuda, H., Proc. of 7th Int. Conf. on Fracture, Advances in Fracture Research, (1989), 1715.

# 高温超電導材料の合成に関する研究

経常研究

極低温材料研究グループ

福富勝夫\*, 田中吉秋\*, 浅野稔久\*,

前田 弘\*

昭和62年度

## 要 約

スパッタリング法により、熱平衡条件では得られない新超電導材料の合成とその導体化の研究を行った。特にハステロイ-X テープ上に約  $10\ \mu\text{m}$  の B1 型 NbN 厚膜をマグネトロンスパッタで高速成膜し、液体 He 温度、12.5T で  $5 \times 10^5\ \text{A}/\text{cm}^2$  と従来のものより 1 桁高い臨界電流密度を有するテープ導体開発の可能性を示した。

液体窒素温度で使用可能な酸化物超電導体の出現に伴い、気相蒸着技術による当物質の膜状化の研究に着手した。MgO などの一連のバッファ層を設けた金属テープ基材を開発し、マグネトロンスパッタ法により、酸化物超電導体の膜状導体作製の見通しを得た。

## 1 研究の背景と経緯

He 冷却 (4.2K) に依存する従来の超電導技術にとって、より高臨界温度超電導材料の開発は緊要な課題であった。この点に関し本テーマでは、低温プラズマなどを利用した非平衡物質の合成手法を用い、超電導材料の高  $T_c$  化を研究目的とした。非平衡相物質に着目したのは、Nb, Mo 窒化物系、Nb-Si 系などで、理論及び経験則から高  $T_c$  化の可能性の高い化合物群の存在が予測されていたためである。

当課題研究に着手して間もない昭和 62 年春、液体窒素温度 (77K) で使用可能な酸化物系超電導物質が発見された。そこで、研究の主体を、低温プラズマを使った酸化物超電導膜によるテープ導体の開発に移行させた。同時に本研究テーマは終了させ、現在はプロジェクト研究の一環として引き続き酸化物超電導体の膜状化研究を進めている。以下には、初期に手がけた B1 型 NbN 膜及び酸化物超電導体の膜状導体化の予備的研究成果について報告する。

## 2 B1 型 NbN テープ導体の開発

B1 型 NbN は A15 型に次ぐ高い  $T_c$  を有する。これまでに厚さ  $0.1\ \mu\text{m}$  の NbN 薄膜で  $H_{c2} 50\text{T}$ ,  $J_c$  (20T,

4.2K)  $\sim 10^6\ \text{A}/\text{cm}^2$  という高い値が報告されている<sup>1)</sup>。更に NbN はひずみや中性子照射による特性劣化が小さいこともあり核融合炉などの大型高磁界マグネット用の超電導線材として本格的実用化研究が開始されている。例えば 2 連のスパッタ電極を装備した蒸着装置で NbN を連続被覆したハステロイテープ (1.3m) が試作され、小コイル試験の結果長尺化に明るい見通しが得られている<sup>2)</sup>。ところで従来の NbN 膜では、薄膜のみで高  $J_c$  値が得られている。導体としてはより厚い膜で  $J_c$  の優れたものの開発が望まれる。図は 6

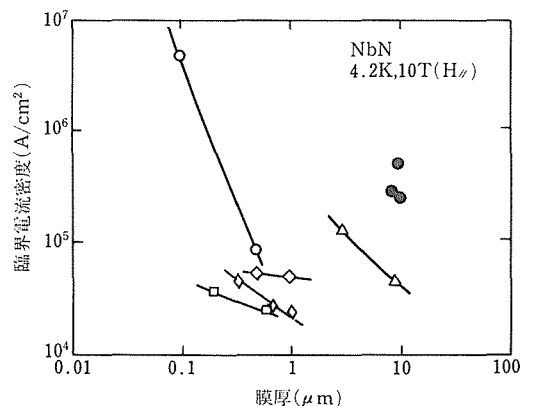


図 臨界電流密度( $J_c$ )と膜厚の関係

●：本研究結果、他は研究者により記号を変えて表示

\*現在：第 1 研究グループ

インチ Nb ターゲットを用いたマグネトロン方式の反応性スパッタにより、ハステロイ-X テープ上に作製した NbN 厚膜の  $J_c$  値を従来報告されている値と比較整理したものである。成膜のおもな条件は、基板温度; 903K, スパッタ圧力; 1.33Pa ( $N_2/Ar=4/1$ ), 時間; 6.6ks であった。 $T_c$  はほとんどの試料で 16–17K が得られ、また図からわかるように厚膜でも従来より 1 桁高い  $J_c$  値を得ることができた。これまでに 12.5T でも  $5 \times 10^5 A/cm^2$  が得られているが、今後はより高磁界下 ( $\sim 20T$ ) での  $J_c$  特性の改善及び長尺化が課題である。

### 3 酸化物高温超電導体の膜状導体化

現在、酸化物超電導体の導体化研究は種々の方法で精力的に試みられている。このうち気相蒸着による膜状化は異方性の強い酸化物超電導体の結晶方位配列、緻密化、可撓性の点で期待できる手法といえる。

これまでにハステロイ金属テープに  $MgO$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaF_2$  などのバッファ層を介しマグネトロンスパッタ法で  $YBaCuO$  系超電導膜を得る方法を開発した。単一ターゲットを使ったスパッタにより、熱処理なしで  $T_c$ ; 80.4K,  $J_c$ ;  $200A/cm^2$  (77K),  $10^4 A/cm^2$  (60K) のものが再現性よく得られている。最近では三元スパッタを使い  $T_c$  は 85K まで上昇してきており、 $J_c$  (77K) 値も改善できるものと思われる。今後は超電導特性の改善と併せ、レーザー蒸着、CVD 等によ

り高速成膜の可能性も検討していく計画である。

なお、本テーマは昭和 62 年度のみで、昭和 63 年度以降は「気相急冷法による酸化物系超電導体の複合加工 (官民特定)」及び「気相反応法による新超電導材料のテープ化技術に関する研究 (マルチコア)」に移行した。

### 参 考 文 献

- 1) Gavalier, J. R., Gregg, J., Wilmer, R., and Ekin, J.: IEEE Trans. Magn., **MAG-19** (1983), 418.
- 2) Kampwirth, R. P., Capone II, D. W., Gray, K. E., Ho, H., and Chumbley, S.: Applied Superconductivity Conf., Baltimore, 1986.

### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 金属基材を用いた酸化物高温超電導膜の作製, 福富勝夫, 田中吉秋, 山本 孝, 和田 仁, 前田 弘, 応用物理学会, 62. 10.

(誌上)

- 1) Effect of various buffer layers on the properties of high  $T_c$  superconducting films deposited onto metallic substrate, Fukutomi, M., Tanaka, Y., Asano, T., Wada, H., and Maeda, H., MRS, Int'l. Mtg. on Adv. Mats. vol 6 (1989) 863.

### 特 許

- 1) 酸化物高温超電導膜, 福富勝夫, 田中吉秋, 和田 仁, 前田 弘, 特願昭 62-204239, 62. 8. 19.

# マンガン基合金に関する研究

経常研究

機能材料研究部

川原浩司\*

昭和59年度～昭和61年度

## 要 約

クロム、ニッケル、アルミニウム、銅、炭素などを含有したマンガン基合金に関して、熱間及び冷間圧延の可能性を検討し、冷間圧延が可能であった試料に関しては、それらの合金の機械的性質並びに耐食性試験を行った。

銅はマンガン基合金の加工性改善に効果があり、共存元素の差異にかかわらず約5%くらいからその効力が見いだされた。銅はニッケルとの共存が最も有効であった。クロムとニッケルの共存はそれらを単独に添加した場合よりも有効であった。クロム添加はデルタフェライトを出現させ、加工性を損ねる傾向が見られた。このフェライト量は熱処理あるいは組成調整などによって変化した。加工性の優れたマンガン基合金は、Mn-Cr-Ni系、Mn-Cr-Ni-Cu系及びMn-Al-Cu系のそれぞれの系における各元素の組合せによって広範な組成域にわたって創製しうる可能性を見いだした。

引張試験によれば、90%冷延したままの試料の場合、Mn-Cu-C系が1370MPaという最も高い引張強さを示した。Mn-Cu系は最も低い値であった。いずれのマンガン基合金においても、冷延のまま試片を1173K以下の比較的低い温度で加熱した際、それらの試片は脆化をともなった。しかし、この脆化はその低温加熱に先だって溶体化処理を施すことによって防ぐことが可能であった。銅あるいはニッケルの単独又は複合的添加はその脆化を抑制し、あるいは低温加熱で生ずる脆化開始温度を低下させる傾向を示した。耐食性試験は塩酸、硫酸、硝酸、弗酸、燐酸、等の10%及び濃縮溶液下で試みた。クロムは概して耐食性の向上に有効であった。硝酸に対してはクロムが最も効果的であり、還元性溶液にはニッケルが銅の単独あるいはそれらの複合添加が有効であった。濃硫酸に浸漬した場合、いずれのマンガン基合金においても瞬間的に表面は不働態化を生じた。

## 1 緒 言

マンガンをベースとした合金はあまり知られていない。マンガン自体が硬く、脆く、鋳びやすいことに起因しているからと思われる。しかし、Dean<sup>1)</sup>及びSully<sup>2)</sup>のレビュー、なかでも1940年代のDeanら<sup>1)</sup>のマンガン基合金に関する研究によれば、熱伝導・熱膨張・電気抵抗・制振性・磁性などに興味深い現象が記されており、これから推してマンガン基合金は期待できそうな合金と見られる。近いところではHedley<sup>3)</sup>もこの系の合金への興味を喚起させている。最近、増本らはマンガン自体の非磁性に着目した一連の研究から、インバー及びエリンパーなどの実用合金を開発し

ている<sup>4)~31)</sup>。これもマンガンの特色を踏まえた研究であり、マンガン基合金の今後の発展の可能性を示唆している。加えて、資源問題に絡んだマンガン団塊中のマンガンの利用は重要な今日的な課題であり、マンガン合金の積極的な開発が注目の的となっている。

マンガン合金は構造材料及び機能材料の両面において使途の可能性があり得るが、いずれにしても、その諸性能の開拓にはまず加工性の克服が肝要とみられる。ついで、耐食性・機械的性質の課題に移り、任意の寸法・形状の試験片が取得できれば機能性の現出に関する各種の試験が容易となり、多才な性能の発見に通ずると考えられる。

マンガンは周期律表の位置が鉄に近く共に遷移金属に属している。しかも互いに同素変態を有し、状態図を比較しても似た系が多い<sup>32)</sup>。したがって、マンガ

\*現在：機能特性研究部

ンの未知な側面は第一近似として鉄の諸性能から類推できる。マンガンの加工性並びに耐食性なども例外ではない。Mn-Cu, Mn-Ni-Cu などの加工性は Dean<sup>1)</sup>と Zwicker<sup>33)</sup>の報告からみて良好とみられるが、マンガンへのクロムの添加効果は明らかにされていない。増本らは Mn-Cr-Ni 系を扱っているが<sup>23)</sup>、詳細な言及はない。鉄の場合、クロム及びニッケルの効果はステンレス鋼のうえでよく知られているが、マンガンに対しても有効であると予想できる。本研においては、マンガンに対しクロム、ニッケル、アルミニウム、銅などを添加し、二元あるいは多元系の合金を溶製し、これらの合金の加工性、機械的性質並びに耐食性に関する全般的な概略の把握を試みた。

## 2 実験方法

原料は可能なかぎり高純度な材料を用いた。マンガン、クロム、ニッケル、銅は電解製品を用い、コバルト、アルミニウム、バナジウム、炭素なども 99.9% 以上の製品を使った。

溶解はアルゴン加圧下のもとに高周波炉で行い、長さ 100mm、径 40mm のテーパ付の金型に鑄込み、約 870 グラムの鑄塊を溶製した。るつぼは多孔質性のアルミナを使用した。

熱処理はその鑄塊をアルゴン気流の炉に挿入し 1173K 前後で溶体化処理し、15mm 角くらいまで熱間鍛造し、ついで焼鈍を行い、熱間圧延によって 5mm の板に加工した。5mm 以下の薄板は、その熱延板を再度焼鈍しそれを水冷した後に中間焼鈍を経ず一挙に強圧延して取得した。一部の試料を除けば、90% くらいまでの冷間圧延は容易であった。薄板の熱処理はアルゴン雰囲気中か、アルゴン入りの石英管に封入して行った。

組織観察用の腐食液は主として 1~5% のナイトール液、又は 1~5% クエン酸水溶液を用いた。合金によっては腐食の際に表面に厚い被膜が形成され、そのために内部の組織を忠実に反映し得ない場合があった。

引張試験片は切削加工あるいはプレスによる打抜き of のいずれかで準備した。試験片のサイズは全長 40、標点距離 15、幅 4、厚さ 0.5~1mm を採用した。引張速度はクロスヘッドにして毎分 2mm で行った。

腐食試験は常温で行った。試料は冷延のままと焼鈍したものを比較試験したが大差はなかったので、冷延試片で行った。試験方法は、1 l の容器に所定の溶液を準備し、10mm 平方に切断した板をそこへ投入し、一定時間後にそれを引上げ、その試片の減量を測定し

た。耐食性は初めの重さを  $W_0$ 、一定時間経過後の重さを  $W_t$  としたとき、その減少量と最初の重量との比、すなわち  $(W_0 - W_t) / W_0$  を求め、これを耐食性の目安とした。したがって、数値が小さいほど耐食性は良好であると評価した。

## 3 実験結果

### 3. 1 加工性

マンガン合金は予想以上に脆かった。金型から鑄塊を取り出す段階で既に鑄塊が破碎又は粉碎されていた試料もあった。破碎されてはいなかったが、ハンマーで軽く打つだけで粉碎したものもあった。一見して健全な鑄塊であっても、溶体化のための加熱途中で破碎した場合もあった。全く加工操作を与えなくとも破碎したこれら三種の試料は表の中において IC で表してある。

合金によって熱間加工あるいは冷間圧延の段階で割れが生じ、それ以上の加工は不可能であった。表中においてはそれぞれを HC, CC で表してある。90% まで冷延が達成できた合金には D を付してある。

#### 3. 1. 1 Mn-X 系

鉄基合金においてよく用いられる合金元素を単独添加し、そのマンガン基におよぼす影響を調べた。炭素、ニッケル、クロム、コバルト、バナジウム、銅、アルミニウム、鉄、などである。それぞれを原子パーセントで 2~50 くらいまで添加した試料を溶製した。

これらの多くは鍛造以前にすでに破碎した。大部分の試料はこの部類に属していて脆く、加工性の良好なマンガン基合金の開発は単純でないことが示唆される。鉄基でなじみな元素は少なくとも二元系においては有効ではなかった。30Cr, 35Cr, 30V, 50Al の 4 合金は加熱処理までは成功したが熱間鍛造の際に割れが生じ熱延板は得られなかった。

加工性に寄与した元素はニッケルと銅であった。ニッケルの場合は 20% のみで、それ以下では効果はなかった。これに対し銅においては 5% くらいから効力が現れ、この系は例外なくいずれも靱性に富み、焼鈍温度が適切であれば中間焼鈍をせずに 90% 以上にまで冷間圧延が可能であった。

Mn-Ni, Mn-Cu 系の鑄造組織は樹枝状晶が発達していたため熱間加工は注意が必要であった。特に、銅が問題である。樹枝状晶は銅に富んでいるため熱間加工に際して赤熱脆性を発生しやすいからである。したがって、例えば 30Cu においては 1073K くらいの比較的低温で熱間加工を進め、その後で均質化処理を施

すとよい。ニッケル含有合金においてはこの類の脆化はなかった。炭素を含んだ系はやはり脆い試料ではあったが、鑄塊の薄いバリの部分には靱性の兆しがみえた。その部分はおそらく鑄造の際に急冷されたからと考えられる。Gudzenko らによれば<sup>34)</sup>、二元系マンガン基合金の高速冷却による実験において高温相を比較的容易に常温に持ち来すことができると述べているから、炭素以外の場合にも靱性を呈する系はあるかもしれないが、本実験に用いた方法ではニッケルと銅のみしか加工性に寄与することはなかった。

### 3. 1. 2 Mn-C-X 系

Mn-5C 系に対し、ニッケル、アルミニウム、銅のそれぞれを 5～30% 添加した場合の靱性を調べた。

靱性を示したのはニッケルと銅のそれぞれを含んだ系のみであった。他の試料は鑄塊において破碎を生じた。ニッケルと炭素のそれぞれは 5% の単独添加の場合は脆性を示したのに対し、それらを 5% ずつ複合添加させることによって靱性が得られた。ただし互いに 2% ずつではその効果は現れなかった。

### 3. 1. 3 Mn-Cu-Al 系

アルミニウムはマンガン基合金の軽量化と特殊な環境下での耐食性などに効果が生ずるものと予想される。しかし、アルミニウムの単独添加は加工性改善に効果は全くみられなかった。一方、銅は 5% くらいから効果が出るから、一定量の銅が共存すればアルミニウムの合金化も可能と考え、若干の試料を溶製した。

溶製した合金の組成と加工の是非を表 1 に示した。これによれば、加工性にとっては銅の共存は重要であり、最低でも 5% は要求される。しかし、銅がそれを超えて存在してもアルミニウムの添加量がそれに比例して許されるわけではない。5% の銅が共存する限りアルミニウムは 10% まで許されるが、これ以上のアルミニウム添加は熱間加工の途中で割れが発生した。銅が 10% であれば、20% アルミニウムでもある程度まで冷延が可能であった。アルミニウムと銅をそれぞれ 30% くらいにした場合は熱間圧延までは可能であったから、高アルミニウム合金の製品化は容易でないにしても必ずしも不可能とはいえないようである。

### 3. 1. 4 Mn-Cr-Ni 及び Mn-Cr-Ni-Cu 系

クロムが共存しない Mn-Ni-Cu 系においては広い組成範囲にわたって加工性の良好な合金が得られるとみられるが<sup>1)</sup>、クロムの効果に関する詳細は知られていない。

マンガンの耐食性を向上させる策の一つは、鉄基でよく知られているようにクロムあるいはニッケルを単

表 1 Mn-Cu-Al 系合金の加工性

試料番号	組成 <sup>a</sup>		加工性
	Cu	Al	
115	10	2	D
116	10	5	D
117	10	10	D
118	20	2	D
119	20	5	D
120	20	10	D
121	5	10	D
122	5	20	I C
123	5	30	I C
124	10	20	C C
125	10	30	H C
126	20	20	C C
127	20	30	H C
128	2	10	I C
129	5	15	H C
130	30	5	D
131	30	10	D
132	30	20	H C
162	30	30	H C

a : 原子%                      C C : 冷間加工割れ

I C : 鑄塊割れ                  D : 靱性合金

H C : 熱間加工割れ

独的または複合的に添加することであると考えられる。クロムの単独添加は加工性に対して効果がなかったが、ニッケルは 20% で有効であったから、両者を合わせることで狙いがかなうと思われる。そこで Mn-Cr-Ni 系及び Mn-Cr-Ni-Cu 系を試験した。まず、加工性におよぼす添加元素の種類の効果を求めた。結果を表 2 に示した。

銅が共存しない場合、クロムを 10%～20% 添加してもなお十分な加工性を発現させるには 15% のニッケルが必要である。ニッケルの単独添加においては 20% を要したにもかかわらず、クロムの共存下では 15% に減じて延性は得られている。しかし、ニッケルを 10% に下げると加工性は極度に劣化する。銅が 5% 共存した場合、ニッケルは 10% まで減じて大きな加工性が得られる。Mn-Cr-Ni の三元系で得られる加工の容易な合金組成は銅の共存下においてニッケルを 5% ほど下げても同様な効果が維持されている。加工性の観点のみに注目すれば銅はニッケルの節約に寄与している。

このような加工性におよぼす組成の影響は同時に組織の変化とも関連している。クロムを含有した合金に



表2 Mn-Cr-Ni-Cu系合金の加工性

試料番号	組成 <sup>a</sup>			加工性	試料番号	組成 <sup>a</sup>			加工性
	Cr	Ni	Cu			Cr	Ni	Cu	
36	10	5		H C	106	10	10	5	D
37	20	10		H C	59	20	15	5	D
50	25	10		C C	60	15	15	5	D
51	15	10		H C	61	10	15	5	D
52	10	10		H C	78	20	5	5	C C
53	20	15		D	89	20	5	5	C C
54	15	15		D	90	17.5	7.5	5	C C
55	10	15		D	101	17.5	7.5	5	C C
56	20	10	5	D	103	15	7.5	5	C C
100	17.5	10	5	D	105	12.5	7.5	5	C C
57	15	10	5	D	107	10	7.5	5	C C
102	15	10	5	D	80	10	5	5	C C
58	10	10	5	D	92	10	5	5	C C
104	12.5	10	5	D	91	15	5	5	H C

a：原子%

C C：冷間加工割れ

I C：鑄塊割れ

D：靱性合金

H C：熱間加工割れ

共通した組織上の特色はクロムに富んだデルタ・フェライトの出現である。ステンレス鋼においてはこの相の存在は加工性に強い影響を及ぼすことがよく知られている。一般的にこの相が多いほど加工性は損なわれる傾向にあるが、マンガン基合金においても同様であった。

その加工性の低下はこのフェライト量の体積率に比例していた。このフェライト量はクロム量に比例し、ニッケル及び銅の量に逆比例していた。したがって、耐食性の向上を考慮してクロムの増加を計れば、反面加工性の減退が余儀なくされる。このジレンマの克服は一つにはニッケルあるいは銅を単独又は複合添加することによってフェライト出現量を調整することである。ほかには、熱処理によってその相を可能な限り固溶させる方策である。

表3には若干の合金に関したデルタフェライトの量と熱処理によるその変化を示している。試料53と56が最もフェライトに富んでいる。一般的にみれば、クロムが少ないほど、また、ニッケルあるいは銅が多いほどフェライトは減じている。試料55、58にみられるように、熱鈍温度が高いほどフェライトは固溶する傾向を呈するが、試料53、60にみられるように変化の少ないものもある。熱処理だけによるフェライト相の除去は適切な温度範囲が狭く、したがってその調整は実用的には困難な場合が多いと考えられるから、フェライト対策の中心は組成調整が無難である。

表3 デルタ・フェライトの体積におよぼす熱処理の影響

試料番号	組成 <sup>a</sup>	焼鈍条件 <sup>d</sup>			
		1325K <sup>b</sup>	1273K <sup>c</sup>	1173K <sup>c</sup>	1073K <sup>c</sup>
53	20Cr-15Ni	27.2	26.2	26.1	32.6
59	20Cr-15Ni-5Cu	13.5	25.9	14.8	29.0
56	20Cr-10Ni-5Cu	24.9	29.9	26.7	34.9
54	15Cr-15Ni	6.5	20.8	20.1	22.1
60	15Cr-15Ni-5Cu	18.9	18.7	9.8	21.0
57	15Cr-10Ni-5Cu	8.6	17.0	13.6	31.7
55	10Cr-15Ni	0	5.3	8.6	6.7
61	10Cr-15Ni-5Cu	7.3	6.5	1.5	4.2
58	10Cr-10Ni-5Cu	0	5.1	1.9	21.9

a：原子% b：1800秒 c：3600秒 d：体積率%

### 3. 2 冷間圧延板の機械的性質

冷間圧延したまま及び各種の焼鈍後の引張強さと伸びを表4に示した。

予想できることではあるが、冷延のままの状態が最も高い強度を示している。それを加熱処理することによって機械的性質は大幅に変化している。1273Kでの処理をみれば、冷延試料に比べ強度は低下しているが伸びは大きく向上している。加熱温度が更に低い1173Kの場合、1273Kの各試料と比較すればその強度からみて冷延の影響が残存しているといえる。一般的にいて、強度は高く伸びは小さいからである。しかし、冷延の効果が残存していることだけでは説明でき

表4 冷延状態のマンガン基合金の機械的性質におよぼす再加熱の影響

試料 番号	組成 <sup>a</sup>	冷延後に各温度で600秒加熱したときの機械的性質 <sup>b</sup>													
		冷延状態		1273 K		1173 K		1173 K		973 K		873 K		773 K	
13	5Cu	667	2.0	407	22.7	465	0.3	*	4.3	*		*		*	
14	5Cu-5C	1370	1.0	759	40.0	694	24.3	662	6.3	*		*		*	
15	5Ni-5C	1180	0.1	726	27.7	671	16.3	683	43.0	*		*		*	
21	20Ni	850	5.0	408	40.3	422	50.0	429	2.0	438	17.0	689	6.0	698	6.7
53	20Cr-15Ni	1010	0.7	662	7.7	711	6.3	794	1.3	253	0.1	596	0.1	720	0.1
54	15Cr-15Ni	1040	2.3	641	12.7	681	7.3	234		*		441	0.1	752	0.7
55	10Cr-15Ni	912	0.7	528	10.7	—		—		—		—		738	1.0
56	20Cr-10Ni-5Cu	865	0	637	9.7	637	0.3	—	3.3	—		—		—	
57	15Cr-10Ni-5Cu	933	1.0	648	10.3	617	7.0	714	0.3	613	0.1	392	0.1	408	0.1
58	10Cr-10Ni-5Cu	930	1.0	654	19.0	632	12.0	466	1.0	—		305	0.1	680	0.1
59	20Cr-15Ni-5Cu	952	1.7	613	9.3	699	9.3	723	14.7	662	0	606	0	368	0
60	15Cr-15Ni-5Cu	896	0.3	605	13.3	672	14.4	765	25.0	563	0	1080	0	773	0.7
61	10Cr-15Ni-5Cu	923	4.0	594	21.0	634	20.0	756	43.0	864	10.0	1220	0.3	903	0.7
81	20Ni-5Cu	925	3.7	432	33.3	472	40.3	475	29.3	498	37.0	539	35.7	855	7.3
82	10Ni-5Cu	814	3.3	382	30.3	405	37.3	424	30.7	461	3.3	654	6.7	676	6.3
83	5Ni-5C-5Cu	1200	5.3	682	35.7	729	35.7	725	2.4	704	0	*		538	0.3
100	17.5Cr-10Ni-5Cu	1100	4.7	732	23.8	718	18.2	804		1060	3.8	991	4.0	674	0
104	12.5Cr-10Ni-5Cu	1030	3.8	679	27.3	*		*		679	0	*		734	0
112	10Cu	677	5.7	—		391	36.7	*48.3		*		*		57	0
113	20Cu	642	3.5	—		382	47.5	392	45.7	605	1.7	*		685	0.6
114	30Cu	675	3.7	350	49.7	402	43.9	431	5.7	558	25.2	*		779	0.7
115	10Cu-2Al	667	5.6	358	37.8	376	41.8	582	5.3	*		*		*	
116	10Cu-5Al	667	5.8	338	43.2	362	42.3	583	2.0	*		*		*	
117	10Cu-10Al	706	0	365	47.5	404	47.8	608	44.5	*		*		*	
118	20Cu-2Al	633	3.2	350	46.0	359	48.2	378	49.0	562	2.0	80	0	595	0.2
119	20Cu-5Al	654	3.3	—		363	43.8	381	44.5	672	3.7	*		611	0.1
120	20Cu-10Al	734	4.3	477	8.7	415	49.3	448		*		*		143	0
121	5Cu-10Al	739	8.8	383	37.5	*		*40.5		*		*		*	
130	30Cu-5Al	666	0.1	—		340	37.3	384	47.2	567	4.5	*		*	
133	20Ni-5Al	799	1.1	400	57.3	421	54.4	555		*		*		*	
136	5Ni-5Cu-10Al	1000	2.1	388	43.7	461	28.0	*23.2		*		*		*	
139	5Ni-10Cu-10Al	696	1.1	362	41.1	397	43.2	342		*		*		*	
142	10Ni-5Cu-10Al	707	2.4	433	44.0	431	39.2	*34.7		*		*		*	
145	10Ni-10Cu-10Al	780	4.3	336	14.9	500	41.3	511	63.5	*		*		*	
148	15Ni-5Cu-5Al	722	2.4	368	63.5	406	61.3	423	42.7	470	40.8	608	1.9	656	0.8
150	20Ni-2Cu-5Al	809	1.6	409	55.7	446	56.0	517	13.1	726	3.7	*		803	0.5
151	20Ni-2Cu-10Al	1050	1.1	703	16.5	476	8.0	725	40.0	*		*		*	
152	20Ni-5Cu-5Al	799	1.1	354	53.3	451	54.7	417	11.2	702	12.8	724	7.2	860	2.4
153	20Ni-5Cu-10Al	1100	1.3	379	1.9	574	7.2	683	37.3	*		*		*	
156	30Cu-10Al	788	2.4	562	3.7	747	15.2	445	29.1	699	5.1	*		*	
158	10Ni-20Cu-10Al	1010	4.0	438	2.4	299	3.2	549	29.1	631	25.9	*		*	

b：引張強さ(MPa)及び伸び(%)

\*：脆性的

—：未測定

a：原子%

ない伸びの減少が目だっている。No.13, 104, 121などの試料は著しく脆化しているといえる。1073Kでは脆化を呈する合金は更に数を増している。この脆化開始温度は合金によって異なっている。その開始温度に差はあるがすべての合金に同様な脆化の傾向がみられる。しかし、20Ni, 20Ni-5Cu, 10Ni-5Cuなどにみられるように、銅とニッケルの単独あるいはそれらの共存添加量が多い場合は、その開始温度は低く、脆化を抑制する傾向がみうけられる。No.55と61を比べれば、それらはニッケルとクロムが等しく、銅の含有の有無のみが異なっているから、この比較から銅の効果が判定できる。すなわち5%の銅の存在で脆化は大幅に改善されていることが理解できる。Mn-Cu系では銅が増すほど脆化開始温度は低下し、5%Cuでは1173Kであったのが、30Cuでは873Kである。試料59～61の比較から、Mn-Cr-Ni-Cu系の場合はクロム量の増加は開始温度を上昇させている。また、アルミニウムは脆化を促進している。一般的に、アルミニウムが高まるほど脆化温度は上昇している。アルミニウムを一定とした場合は銅の添加によってその温度は低下している。クロムの影響と同じく、アルミニウムの悪影響は銅の同時添加によって改善されている。

この脆化は焼鈍あるいは時効処理中に析出するアルファあるいはベータ・マンガンが関係するからと思われる。マンガンは高温から低温に向かってデルタ、ガンマ、ベータ、アルファの各相への変態を経ることができ。Mn-Cu系の時効処理におけるベータ・アルファ相の析出はよく知られているが<sup>35)～47)</sup>、脆化におよぼすこれらの相の影響は明らかにされてはいない。しかし、Mn-Cu系においては時効処理にともない局部的にマンガン又は銅に富んだクラスターが形成され、変態点を変動させるといわれているが<sup>35)～37), 39)～43), 48)～51)</sup>、これが事実であれば、時効によって局部的にアルファあるいはベータ相の析出は十分に可能である。X線アナライザーの結果によれば、銅の少ない領域を有する合金は脆化をともなったことから、局部的なクラスターの形成は重要な役を担っているとみてよい。ベータとアルファ相は結晶構造が複雑で塑性を示す可能性はない<sup>52)</sup>。ゆえに、そのような相の析出は靱性を損なうと考えられる。ただし、アルファマンガンの析出は脆化をもたらすという積極的な報告はないから、ベータマンガンの析出が問題の相と考えられる。また、マトリックスにひずみが存在することによってこれらの相の析出が促されるらしく、したがってこれを阻止するには、一つの対策として、

鉄基においてオーステナイト安定化元素があるように、マンガン基合金においてもガンマ・マンガンを安定化させる処置として銅・ニッケル・クロムなどの合金化が要求される。

このような熱処理にともなう脆化現象は実用面において大きな問題である。使用中に試料が昇温した場合、材料によってはそれらの相の析出が促され、部品の破損による信頼性の消失をじゃこ起するからである。したがって、昇温によるこの種の脆化がマンガン基合金に特有な属性であれば、実用合金としては著しい制約が生ずる。幸いなことに、この種の脆化の傾向は低温加熱に先立つ高温焼鈍の実施を導入することによって除去できることがわかった。その結果を表5に示した。

これは冷延試料を前もって溶体化処理させた後に再び低温で処理した結果である。溶体化温度は合金で異なり、1073-1273Kにまたがっている。全般的にみて、脆化の改善はりよう然としている。例えば、No.104に注目すれば理解しやすい。冷延のままを1173Kで加熱したときは脆化していたこの合金は表4にあったように著しい脆化を示したが、表5のように、1273Kで予備焼鈍した後に低温加熱しても脆化はみられない。子細にみれば、No.136, 142, 151, 153などはまだ問題を残しているが、事前の溶体化処理は脆化対策として有効であることは確かといえる。恐らく、ひずみの存在によって脆化の原因となる条件、すなわちベータ・マンガンの析出が促進されやすい条件であったものが、前加熱でそのひずみが除去されたためその条件が変化したからとみられる。この前加熱の温度は加熱途中に析出するベータ・マンガンの再分解する温度以上であればよく、必ずしも高温が好ましいのではない。

### 3.3 耐食性

マンガン基合金に関する耐食性の系統的な研究は知られていない。増本がMn-Cu-Cr<sup>6)</sup>、Mn-Cu-Ni<sup>7)</sup>、Mn-Cu-W<sup>8)</sup>、Mn-Cr-Ni<sup>23)</sup>系に関する海水中の耐食性に言及し、耐食性が良好な組成範囲を指摘しているが、詳細な記述はない。日頃よく使われる酸である、塩酸、硫酸、硝酸、弗酸、燐酸について、10%希酸と濃酸中における試片の溶解率を測定し、耐食性の評価を試みた。結果を図1～図12に示した。煩雑を避けるため合金は試料番号で記してある。その組成は表4を参照されたい。また、比較のため18クロム並びに18-8ステンレス鋼の実測値を記載してある。

濃塩酸の場合を図1, 2に示す。図1においてはひずみの試料も同様に反応が速く1ks以内に溶解が進

表 5 脆化したマンガン基合金の機械的性質の回復におよぼす前加熱の効果

試料 番号	組成 <sup>a</sup>	前加熱後に各温度で600秒加熱したときの機械的性質 <sup>e</sup>							
		1073 K		973 K		873 K		773 K	
100	17.5Cr-10Ni-5Cu <sup>b</sup>	804	18.3	893	13.0	825	14.5	804	11.3
104	12.5Cr-10Ni-5Cu <sup>b</sup>	748	10.6	849	17.7	771	21.7	725	23.8
112	10Cu <sup>c</sup>	406	36.5	444	29.8	477	26.5	454	30.8
113	20Cu <sup>c</sup>	368	42.5	402	42.2	454	36.0	566	29.2
114	30Cu <sup>c</sup>	392	42.8	392	38.5	444	42.5	553	31.9
115	10Cu-2Al <sup>c</sup>	386	35.3	419	32.0	429	34.5	448	32.5
116	10Cu-5Al <sup>c</sup>	380	39.0	408	35.9	413	31.3	417	37.3
117	10Cu-10Al <sup>c</sup>	410	41.5	458	33.3	471	29.3	448	40.0
118	20Cu-2Al <sup>c</sup>	364	49.8	382	40.7	416	40.8	506	34.5
119	20Cu-5Al <sup>c</sup>	368	49.0	391	42.7	419	40.5	501	27.2
120	20Cu-10Al <sup>c</sup>	410	49.7	477	33.3	501	29.2	534	33.0
121	5Cu-10Al <sup>b</sup>	409	20.7	398	11.1	402	17.0	409	24.2
130	30Cu-5Al <sup>c</sup>	346	38.2	394	39.6	382	35.9	497	25.7
133	20Ni-5Al <sup>c</sup>	466	57.8	458	53.2	455	49.7	473	56.7
136	5Ni-5Cu-10Al <sup>b</sup>	416	33.3	375	27.6	299	6.9	266	1.1
139	5Ni-10Cu-10Al <sup>c</sup>	417	38.6	414	27.5	451	30.3	414	19.5
142	10Ni-5Cu-10Al <sup>c</sup>	447	35.1	365	8.5	*		*	
145	10Ni-10Cu-10Al <sup>c</sup>	457	45.7	470	34.5	457	22.8	499	23.4
148	15Ni-5Cu-5Al <sup>c</sup>	407	61.5	421	62.7	417	52.5	438	62.2
150	20Ni-5Cu-5Al <sup>c</sup>	470	52.5	471	59.1	449	51.6	482	58.7
151	20Ni-2Cu-10Al <sup>b</sup>	582	2.7	*		*		*	
152	20Ni-5Cu-5Al <sup>c</sup>	481	53.3	482	51.2	456	54.8	491	54.9
153	20Ni-5Cu-10Al <sup>d</sup>	639	6.3	360	4.4	*		6 *	
156	30Cu-10Al <sup>d</sup>	466	35.1	492	8.5	503	7.0	576	12.2
158	10Ni-20Cu-10Al <sup>d</sup>	579	26.3	613	31.7	624	3.9	725	9.5

b : 1273 Kから焼入れ      c : 1173 Kから      d : 1073 Kから

e : 引張強さ(MPa)及び伸び(%)      a : 原子%      \* : 脆性的

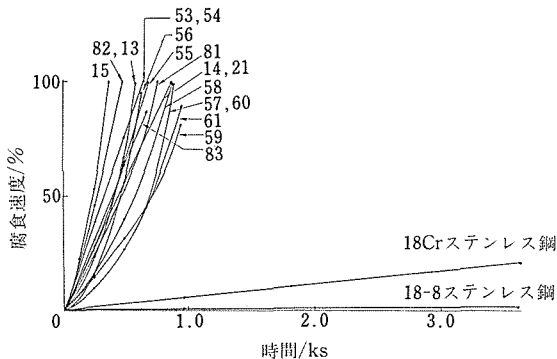


図 1 マンガン基合金の濃塩酸中における腐食率(1)

行している。最も速いのは 5Ni-5Cu 合金で、最も遅いのは Cr-Ni-Cu 系であった。ステンレス鋼に比し反応

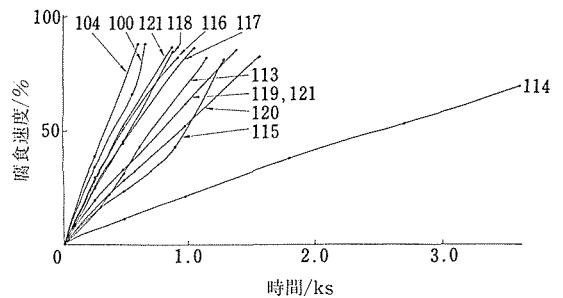


図 2 マンガン基合金の濃塩酸中における腐食率(2)

がいかに活発であるが理解できる。図 2 には異なる試料を記してあるが、Cr-Ni-Cu や Cu-Al 並びに低含有銅合金に比べ 30Cu 合金の反応のみが目立って遅れている。このことから耐塩酸用には銅の高含有が好ま

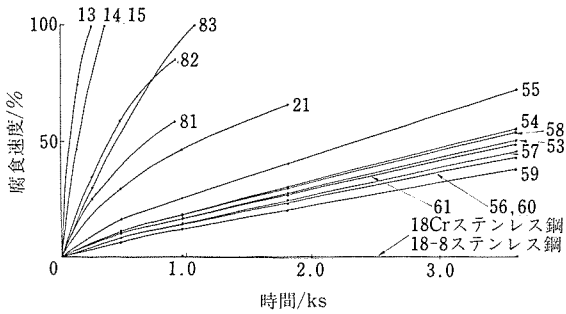


図3 マンガン基合金の10%塩酸溶液中における腐食率

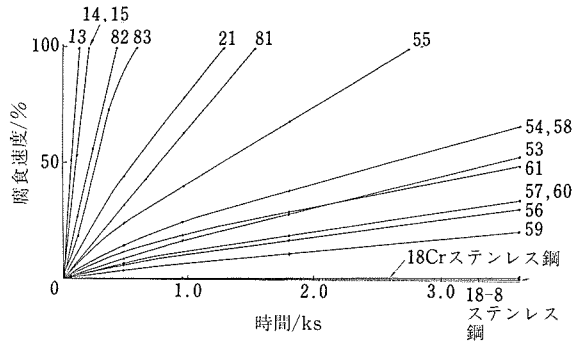


図7 マンガン基合金の10%硫酸溶液中における腐食率(1)

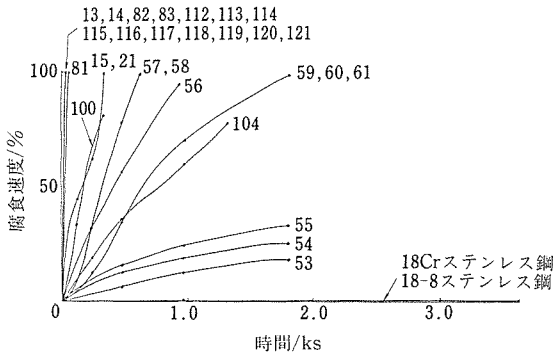


図4 マンガン基合金の濃硝酸中における腐食率

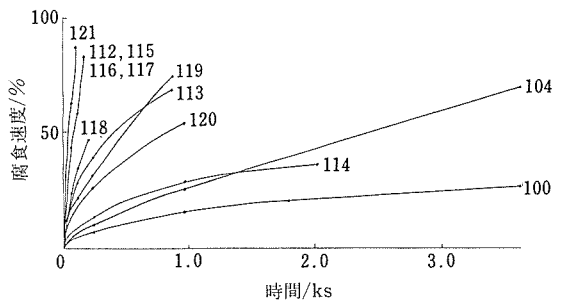


図8 マンガン基合金の10%硫酸溶液中における腐食率(2)

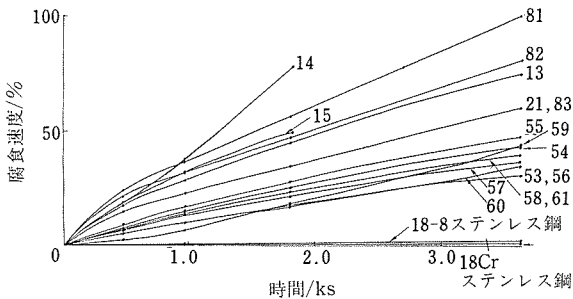


図5 マンガン基合金の10%硝酸溶液中における腐食率

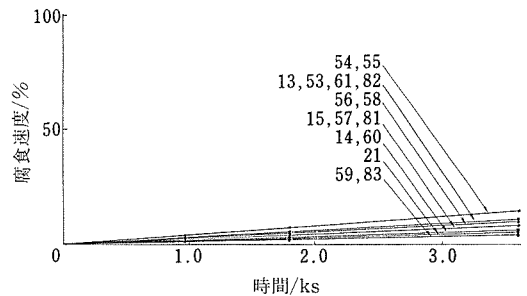


図9 マンガン基合金の濃硫酸中における腐食率

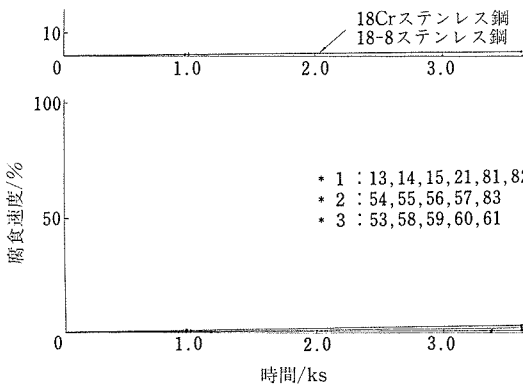


図6 マンガン基合金の濃硫酸中における腐食率

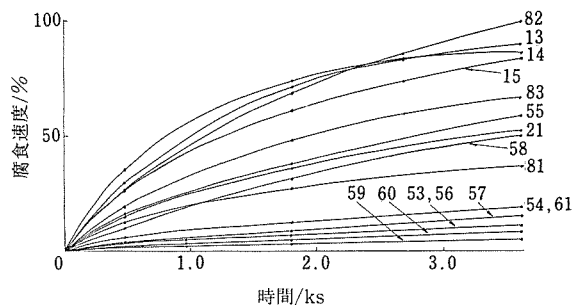


図10 マンガン基合金の10%弗酸溶液中における腐食率

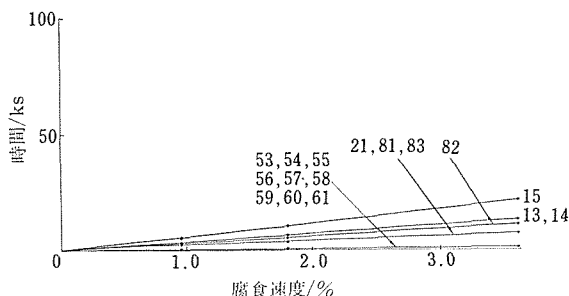


図11 マンガン基合金の濃リン酸中における腐食率

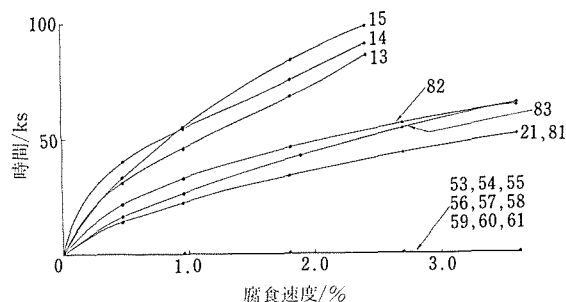


図12 マンガン基合金の10%リン酸溶液中における腐食率

しい元素と言える。10%希塩酸溶液（図3）においては、図1の系の合金のみのデータであるが、合金の系に大きな差異が生じている。添加元素が少ない系のNo.13, 14, 15は濃塩酸の場合より反応は促進しているが、ニッケルが高いものはいくらか耐食的となっている。Cr-Ni系及びCr-Ni-Cu系は明らかに耐食性の改善がみられる。これら塩酸溶液の試験からみてマンガン基合金は希よりも濃塩酸に弱いと言える。

濃硝酸の例を図4に示した。反応の速いグループがある。No.13のグループである。これらに共通していることはクロムを含有していない点である。Cr-Ni-Cu系にいたって若干耐食的になっている。最も良い結果を呈しているのはNo.53, 54, 55などの銅を含まないCr-Ni系であった。すなわち、濃硝酸に対してはクロムが有効であり、ニッケル及び銅は不利な作用をもたらすと言える。この点、鉄基合金に類似しているといえる。図5は10%希硝酸の結果である。全試料が濃硝酸よりも良い耐食性を示している。

濃硫酸の結果を図6に示す。各試料とも反応は小さく、ステンレス鋼に匹敵するほどの値になっている。その溶液に浸漬した瞬間は反応が生じ、試料表面全体から泡が発生したが即座にそれは消滅した。したがってそれは不動態化したためと考えられる。図7は

希硫酸の例である。耐食性は合金組成によって大きく変動しており、添加元素の量に比例して耐食性は向上している。No.13 (5Cu) が最も反応性に富んでいる。Cr-Ni系よりもCr-Ni-Cu系のほうが良い結果を現している。図8に他の系を記してある。30Cuも例外的に良結果を呈している。銅が低いあるいはCu-Al系は耐食的ではない。最も優れているのはCr-Ni-Cu系である。クロムは他の溶液におけると同様に耐食性にとって有効な元素ある。

濃弗酸における結果は図9にある。いずれの合金も弗酸には比較的強い。あえていえば、Cr-Ni系が最も非耐食的である。図10は10%希薄溶液の結果である。クロムが15%以上からなるCr-Ni-Cu系は最も優れている。No.81と82の違いはニッケルの量であり、81のほうがニッケルが10%ほど多い。この耐食性の差である81の優越性からみてニッケルの効果が大いことがわかる。

濃燐酸の例を図11に示した。クロムを含まない場合か、ニッケルあるいは銅が5%くらいの合金では反応が進行しているが、Cr-Ni又はCr-Ni-Cu系においてはほとんど反応していない。図12は10%溶液であるが、同様にクロムの存在は強く影響している。その他の合金は希薄溶液のほうが反応性に富んでいる。

#### 4 結 言

銅は加工性改善に有効で他の元素の共存の有無にかかわらず5%くらいからその効果を發揮した。ニッケルと銅の共存は加工性に最も強い効力をもたらした。クロムを含有した合金はデルタ・フェライトの問題を起こし、加工性に影響を与えた。クロムとニッケルはそれぞれ単独的であるよりも複合的添加が加工性に対して有効であった。クロムとニッケルあるいはそれらに銅を添加した系においては、広い範囲にわたって加工性の良好な合金の創製が可能であることが考えられる。

引張強さは、90%圧下した試料の場合、640～1370MPaにまたがり、Mn-Cu系が低く、Mn-Cu-C系が最高を示した。Mn-Cr-Ni-Cu系が比較的高強度を呈した。強圧延した試料は1173K以下で加熱した場合、多くの試料に著しい脆化が生じた。ニッケル及び銅の共存はその脆化開始温度を低温側へ下げる傾向があった。その低温加熱に先立つ溶体化処理の実施によってほとんどの合金においてはその脆化を抑制することが可能であった。

耐食性試験によれば、一般的にクロム、ニッケル、

銅などの含有量が高いほど耐食性を高める傾向があった。硝酸に対してはクロム、還元性溶液にはニッケルと銅が効果的であった。濃硫酸中においては不動態化現象が観察された。総じて、鉄基合金の耐食性に類似性がみられた。

## 参 考 文 献

- 1) Dean, R. S.: Electrolytic Manganese And Its Alloy, Ronald Press Comp., New York, (1952).
- 2) Sully, A. H.: Manganese, Butterworths Scientific Publications, London, (1955)
- 3) Hedley, J. A.: Metall. Mater. Tech., **12** (1980), 497.
- 4) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **35** (1971), 723.
- 5) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **35** (1971), 1143.
- 6) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **35** (1971), 1150.
- 7) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **35** (1971), 1155.
- 8) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **36** (1972), 498.
- 9) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **38** (1974), 749.
- 10) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **43** (1979), 13.
- 11) 増本量, 菊地紀雄, 中山孝文: 日本金属学会誌, **45** (1981), 107.
- 12) 増本量, 菊地紀雄, 中山孝文: 日本金属学会誌, **46** (1982), 291.
- 13) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **46** (1982), 407.
- 14) 増本量, 菊地紀雄, 中山孝文: 日本金属学会誌, **46** (1982), 999.
- 15) 増田量, 菊地紀雄, 中山孝文: 日本金属学会誌, **47** (1983), 510.
- 16) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **36** (1972), 57.
- 17) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **36** (1972), 176.
- 18) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **36** (1972), 492.
- 19) 増本量, 菊地紀雄, 谷沢昭八: 日本金属学会誌, **39** (1975), 67.
- 20) 増本量, 菊地紀雄, 沢谷昭八: 日本金属学会誌, **39** (1975), 127.
- 21) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **41** (1977), 199.
- 22) 増本量, 渡辺清, 三寺正雄: 日本金属学会誌, **43** (1979), 361.
- 23) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **36** (1972), 881.
- 24) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **36** (1972), 886.
- 25) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **36** (1972),

- 1116.
- 26) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **37** (1973), 333.
- 27) 増本量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **37** (1973), 1005.
- 28) 増本量, 中山孝文, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **48** (1984), 442.
- 29) 中山孝文, 増本量, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **49** (1985), 84.
- 30) 菊地紀雄, 増本量, 中山孝文: 日本金属学会誌, **49** (1985), 684.
- 31) 中山孝文: 日本金属学会誌, **51** (1987), 234.
- 32) Hansen, M. and Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York, (1958).
- 33) Zwicker, U.: Z. Metallkde., **42** (1951), 331.
- 34) Gudznko, V. N. and Polesya, A. F.: Russ. Metallurgy, (5) (1975), 153.
- 35) Butlfer, E. P. and Kelly, P. M.: Trans. AIME, **242** (1968), 2099.
- 36) Butler, E. P. and Kelly, P. M.: Trans. AIME, **242** (1968), 2107.
- 37) Birchon, D., Bromley, D. E., Healey, D.: Met. Sci. J., **2** (1968), 41.
- 38) Goodwin, R. J.: Met. Sci. J., **2** (1968), 121.
- 39) Hedley, J. A.: Met. Sci. J., **2** (1968), 129.
- 40) 杉本孝一, 水谷啓司: 日本金属学会誌, **39** (1975), 503.
- 41) Vitek, J. M. and Warlimont, H.: Met. Sci., **10** (1976), 7.
- 42) Vintaykin, Ye. Z., Litvin, D. F., Udovenko, V. A.: Phys. met. metallo., **37** (6) (1974), 92.
- 43) Smith, J. H. and Vaance, E. R.: J. Appl. Phys., **40** (1969), 4853.
- 44) Schwaneke, A. E. and Jensen, J. W.: J. Appl. Phys., **33** (1962), 1350.
- 45) Butler, E. P. and Kelly, P. M.: Sixth Inter. Congress for Electron Microscopy, Kyoto, (1966), 451.
- 46) Dean, R. S., Long, J. R., Potter, E. V., Hayes, E. T.: Trans. ASM, **34** (1945), 443.
- 47) 植田昭二, 竹田頼正, 弘本晃, 福田正勝: 三菱重工技報, **11** (1974), 769.
- 48) Gray, E. M. and Smith, J. H.: J. Phys., F., **5** (1975), L171.
- 49) Vintaykin, Ye. Z., Dmitriyev, V. B., Udovenko, V. A.: Phys. met. metallo., **44** (5) (1977), 107.
- 50) Vintaykin, Ye. Z., Udovenko, V. A., Litvin, D. F., Serebryakev, V. G.: Phys. met. metallo., **49** (4) (1980), 182.
- 51) Spooner, S., Child, H. R., Hsu, F. H., Vance, E. R., Smith, J. H.: phys. stat. sol., (a) **63** (1981), 31.
- 52) Preston, G. D.: Phil. Mag. **5** (1928), 1198.

## 研 究 発 表

(誌上)

- 1) クロムとニッケルを含むマンガン基合金の加工性, 川原浩司, 佐久間信夫, 木村隆, 日本金属学会誌, **53** (1989), 119.
- 2) クロムとニッケルを含むマンガン基合金の機械的性質と耐食性, 西崎泰, 川原浩司, 日本金属学会誌, **53** (1989), 792.

# ラーベス相化合物の加工性に関する研究

経常研究

機能材料研究部

大庭幸夫\*

昭和60年度～昭和61年度

## 要 約

MgCu<sub>2</sub> ラーベス相金属間化合物の変形挙動を圧縮試験によって研究した。MgCu<sub>2</sub> は 673K 以上の温度で、低ひずみ速度の条件下では塑性変形が可能である。

673～873K の温度範囲内では、応力の大きな温度依存性とひずみ速度依存性及び小さな活性化体積が得られた。このことは、変形がパイエルス機構によって支配されていることを示唆している。化学量論組成の試料は 673～973K の範囲内では、通常の金属間化合物に見られるような大きなひずみ硬化を示す。しかしラーベス相の範囲内で Cu あるいは Mg 過剰の試料では、降伏時においてゆるやかな応力低下を示す。しかし、その量や型は組成や試験条件によって異なる。溶融状態より急冷された試料は低ひずみ速度及び室温の下では、応力誘起変態によるとと思われるゴム弾性を示す。

## 1 前 言

ラーベス相金属間化合物の種類は数百にも達し、これらの化合物のうち、幾つかのものは超電導や磁性において、特徴的な性質を示すことが知られている<sup>1)2)</sup>。例えば MgCu<sub>2</sub> (C15 型) は、MgZn<sub>2</sub> (C16 型) がその電気抵抗の温度依存性や結晶格子型やその他から金属結合性の強い化合物と考えられているのと同じく、金属結合の特質を示す化合物と考えられるが、現実にはこの化合物は脆い合金として知られている。

ラーベス相化合物の脆性や高温変形についての報告は意外に少なく、わずかに Paufler らによって高温クリープの結果が報告されているに過ぎない<sup>3)-5)</sup>。彼らの研究によると、MgZn<sub>2</sub> は 673K 以上の温度では延性を示し、その塑性変形を支配しているのはパイエルス力であろうと推定している。ラーベス相化合物の脆性や変形についての情報は明らかに不足しており、ラーベス相化合物の塑性の実情は、いまだに未知の領域に属しているといえる。

この研究の目的は、MgZn<sub>2</sub> と並んでラーベス化合物の代表的なものの一つである MgCu<sub>2</sub> を取上げ、そ

の高温変形挙動を詳しく調べることにある。

またこの研究の過程において、急冷試料を室温で変形させた場合、恐らくマルテンサイト変態によるとと思われる特異な変形挙動を示すことがわかった。この結果についても報告したい。

## 2 実 験

### 2. 1 試料の製作

試料は黒鉛のつば中で、アルゴン雰囲気中で高周波溶解した。素材として 99.9% Mg と 99.99% Cu が用いられた。次の 3 種類のインゴットが溶製された。

A：溶解後、徐冷されたインゴット

B：溶解後、他の黒鉛るつば中に鑄造したインゴット（やや急冷試料）

C：溶解後、黒鉛板上に鑄造した円板状インゴット（急冷試料）

インゴットの組成（溶解前）は表 1 に示されている。試料 No.1 と No.9 の組成は、それぞれラーベス相の範囲を Cu と Mg 側において越えている。溶解中の Mg の蒸発損失は化学分析によって 0.1～0.2% であることがわかった。このことから、試料 No.4 と No.5 が化学量論組成に最も近いことがわかる。これは、後で述べる粉末 X 線回折から得られた組成と格子常数の

\*退官



表1 溶解前の化合物の組成(原子%)

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
Mg	30.30	32.36	32.97	33.44	33.67	34.01	34.48	35.09	36.10
Cu	69.70	67.64	67.03	66.56	66.33	65.99	65.52	64.91	63.90

溶解後  $\left\{ \begin{array}{l} \text{N} \quad 25\text{ppm (原子\%)} \\ 0 \quad <60\text{ppm} \end{array} \right.$

関係とも一致している。試料の熱処理はアルゴン雰囲気中で黒鉛カプセル中で行われた。

## 2. 2 圧縮及び曲げ試験

高温圧縮試験はインストロン型試験機を用いて行った。試験温度が873K以下の場合、圧縮試験は $10^{-5}$ torrの真空中で行い、試験温度が873K以上の場合、試料表面からのMgの蒸発を防ぐため、アルゴン雰囲気で行った。圧縮試験片はインゴットから精密切断機を用いて、注意深く切り出し、最終的には、30% $\text{HNO}_3$ 溶液を用いて表面を化学研磨して仕上げた。試験片の寸法は $6 \times 6 \times 7$  (高さ) mmであった。また曲げ試験は室温で行った。曲げ試験片の寸法は6 (曲げスパン)  $\times$  1 (厚さ)  $\times$  8 (幅) mmであった。

## 2. 3 X線測定

ラーベス相の同定と格子常数の測定は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて粉末X線回折法で行った。

## 2. 4 顕微鏡組織

微細組織を現出させるため、主として0.5% $\text{CuSO}_4$  + 5% $\text{HNO}_3$ 腐食液を用いた<sup>6)</sup>。

## 3 実験結果

### 3. 1 インゴットの組織と硬度

最初にインゴットがラーベス相から構成されているか否かを粉末試料を用いてX線回折によって調べた。試料No.1とNo.9以外の試料はラーベス相のみで構成されていることが確かめられた。インゴットの格子常数と組成の関係は図1に示されている。写真1はほぼ化学量論組成を持つ試料No.4Aの微細組織を示している。その試料には焼鈍双晶が発達しているので、積層欠陥エネルギーは低いと思われる。化学量論組成及びややMg過剰のインゴットには、写真2に示するような亜粒界とも見られる網目状組織が観察された。しかし、これらは亜粒界ではなく、ややMg過剰の島状組織が、あたかも列島のように連なっている偏析組織であった。

次に、インゴットAの切断面上で、マイクロ・ビッカース硬度を室温において測定した。測定値は大きくばらつき160~450の値を示した。そして、低硬

度値は上記網目上もしくはその近傍で得られた。粒界上では、硬度値の異常は認められなかった。インゴットAを873Kにおいて48時間焼鈍すると、網目組織はほとんど消失するが、なお、写真3に示すような残留微細組織が認められた。

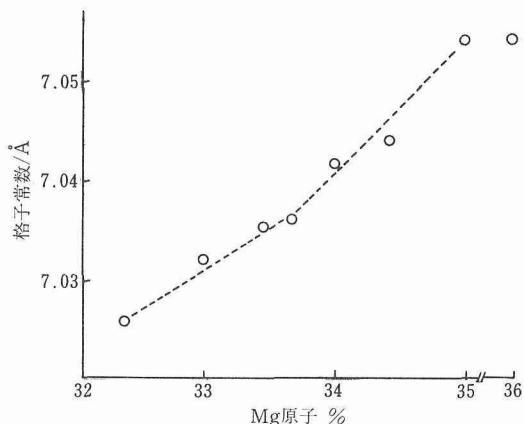
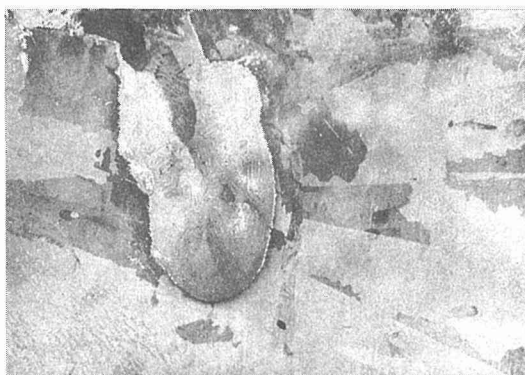
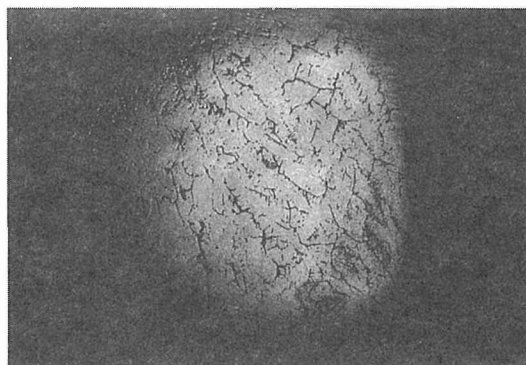


図1 格子常数と合金組成の関係

写真1 試料No.4 Aに見られる微細組織  $\times 2 \times 0.7$ 写真2 試料No.5 Aに見られる網目組織  $\times 10 \times 0.7$

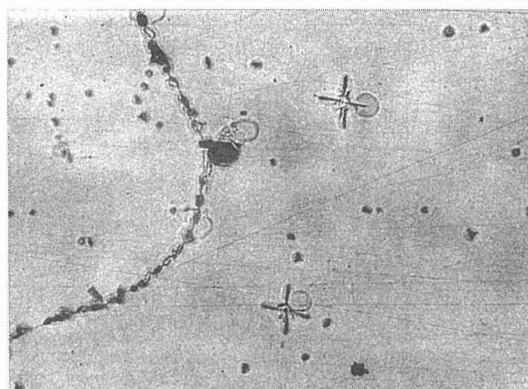


写真3 873Kで48時間焼鈍された試料No. 5 Aに見られる微細組織(十字組織)。  $\times 200 \times 0.7$   
左のひも状組織は粒界

また、焼鈍試料では、硬度値のばらつきは少なくなり、350~400の範囲に落ちついた。これらの硬度値の組成依存性は、室温においては小さいものであった。熱処理及び組成に関係なく、すべての試料は室温では脆性を示した。

### 3. 2 高温圧縮試験

インゴット B の結晶粒は場所にもよるが、平均 $\sim 2 \times 1 \text{ mm}$   $\phi$ の柱状晶であって、混粒であった。図2に

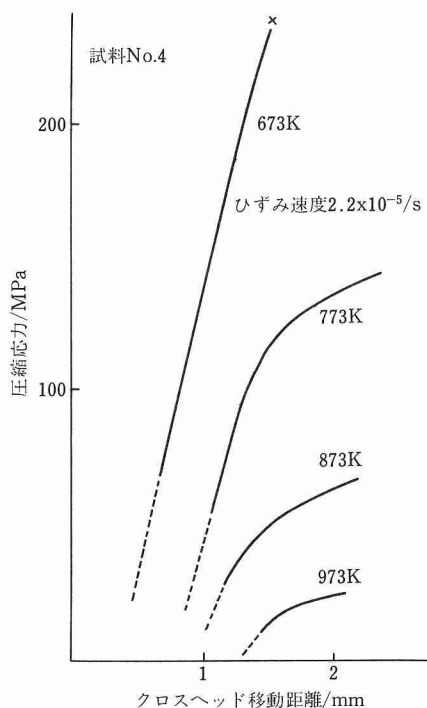


図2 試料No. 4 B の応力-ひずみ曲線

は 673~973K の温度範囲,  $2.2 \times 10^{-5} \text{ s}$  のひずみ速度において行った試料 No. 4B の応力-ひずみ曲線を示す。試料は 773K あるいはそれ以上の温度では延性を示した。それらの応力-ひずみ曲線には予備降伏現象が顕著に発達していた。予備降伏現象のため降伏点を明確に決定することが困難であったので、便宜的に 1% 流動応力をもって、降伏応力に代えた。図3には試料 No. 4B の 1% 流動応力の温度とひずみ速度依存性を示す。この図には、873K で 48 時間の焼鈍を行った試料で得られた結果を併記してある。少なくとも試料 No. 4B 試料においては、1% 流動応力は焼鈍処理に大きく影響されず、変形温度とひずみ速度のみに依存した。図4は 1% 流動応力の組成依存性を示した。この実験条件の範囲では、その組成依存性は小さかった。

上述した試料中に存在している微細組織が変形の際どのような影響を与えているかを試料 No. 3B も用いて調べてみた。1% 流動応力の約 1/2 の圧縮応力を加え、その後、応力を取り去った後の圧縮軸に沿った試

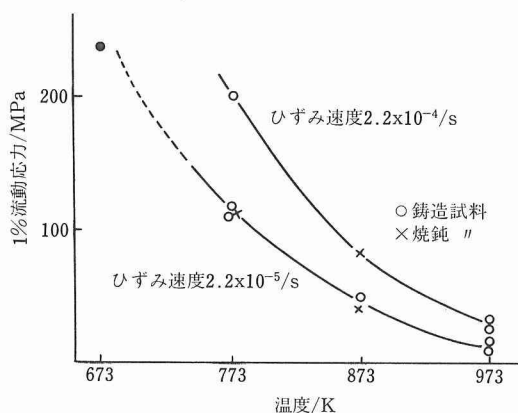


図3 試料No. 4 B の 1% 流動応力に及ぼす温度とひずみ速度の影響

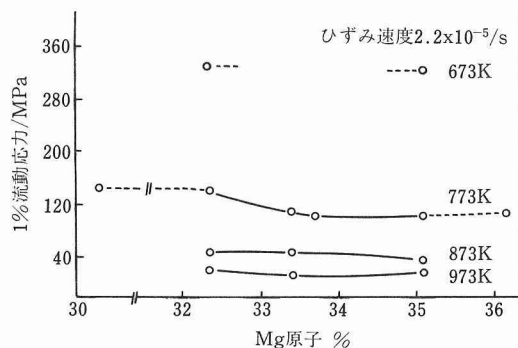


図4 1% 流動応力と合金組成の関係

料寸法の変化は、973Kでの試験の場合は、塑性変形が弾性限の初期から始まっていること、また773Kの場合は塑性変形は実験の範囲内では全く起こっていないことがわかった。

恐らく、高温時におけるそのような弾性限内での変形は、試料中に存在する柔らかい微細組織があって、それらの組織内における局所的塑性変形と思われる。しかし、それらの柔らかい組織が写真3に示した微細組織と関係しているかどうかは判然としない。

このような実験結果を得たので、X線回折ではラーベス相以外の異相は検出されなかったけれども、第二相の存在もしくは相自体の不安定性を無視することができなくなった。

### 3.3 ひずみ速度変化試験

もしも、第二相が存在し、そして高温変形におけるその影響が大きければ、その影響は適切な実験によって検出されるはずである。その目的で、著者らは一連のひずみ速度変化実験を行い、得られたデータをArrhenius型のひずみ速度方程式を用いて解析した。運動転位の熱活性化機構を調べることも目的の一つとした<sup>7)-9)</sup>。図5にはひずみ速度変化実験の応力-ひずみ曲線の一例を示した。この曲線は通常の金属や合金のひずみ速度変化実験の応力-ひずみ曲線とは異なった点を示しているように見えた。すなわち、ひずみ速度が瞬間的に増加された場合、通常出現する一定の高応力水準が見られず、その代り著しい加工硬化現象が出現した。そのため、ひずみ速度変化に伴う応力増加量を正確に決定することが困難であった。それゆえに、応力変化量はひずみ速度の減少の場合について測定された。この方法で得られたデータは解析においても良い結果を生じた。

転位の熱活性化すべりは、一般的にArrhenius型の

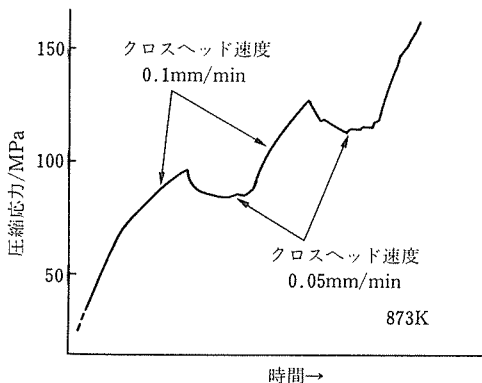


図5 ひずみ速度変化実験の応力-ひずみ曲線の一例

ひずみ速度方程式

$$\dot{\gamma} = \rho b v = B \exp \left[ -\frac{\Delta H(\tau^*)}{kT} \right] \quad (1)$$

によって表される。

ここで、 $\dot{\gamma}$ はひずみ速度、 $\rho$ は可動転位密度、 $v$ は可動転位の平均速度、 $\Delta H$ は活性化エンタルピー、 $B$ は頻度因子、 $\tau^*$ は応力の熱活性化成分である。Bergersベクトルは、カゴメ面をすべり面として算出している。

ひずみ速度感受値 $m$ 、活性化体積 $\tau^*$ 、活性化エンタルピー $\Delta H$ は、(1)式より誘導される次の式によって求められた。

$$m = \frac{\Delta \ln \dot{\gamma}}{\Delta \ln \tau}, \quad \dot{\gamma} \rightarrow 0, \quad m \rightarrow m^* \quad (2)$$

$$V^* = kT \left( \frac{d \ln \dot{\gamma}}{d \ln \tau} \right)_T \quad (3)$$

$$\Delta H = -kT^2 \left( \frac{d \ln \dot{\gamma}}{d \ln \tau} \right) \left( \frac{d \tau}{dT} \right)_{\dot{\gamma}} \quad (4)$$

図6には各温度におけ $m$ 値のひずみ依存性を示した。図7には塑性変形（見かけ上の）の初期段階で得られた $V^*$ と $\tau^*$ の関係を示した。活性化体積は

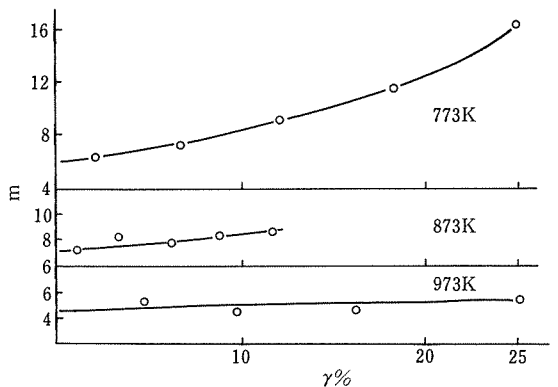


図6 試料No. 4 Bのひずみ速度感受値 $m$ に及ぼすひずみと温度の影響。 $\tau \approx 0.5\sigma$ ,  $\dot{\gamma} \approx 0.7\epsilon$

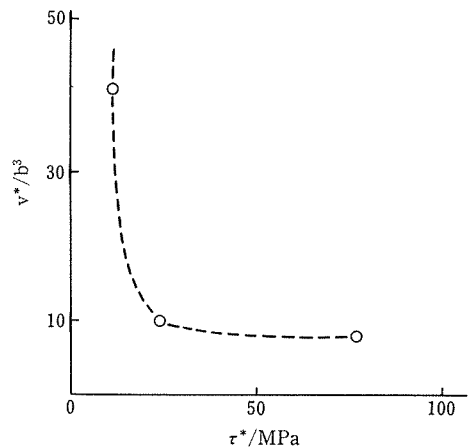


図7 見かけ上の塑性変形の初期段階における活性化体積。試料No. 4 B

$\tau^*$ が25MPa(973K)まで減少すると、急激な増加を示した。

### 3.4 ひずみ硬化

図8には試料No.4B, No.2BとNo.8Bの塑性変形の初期段階における応力—ひずみ曲線を示した。試料No.1Bは組成がラーベス相からかなり逸脱しているのであるが、そのデータも併せて示した。この実験条件の範囲内では、試料No.4Bのひずみ硬化の様相は、通常の化合物で報告されているものと変わらない。ひずみ硬化率はひずみ速度の減少又は温度の上昇とともに大巾に低下する。しかしながら、試料No.2Bと試料No.8Bのひずみ硬化は、試験温度が673K~773Kの範囲では、特有の挙動を示す。試料No.2Bの応力—ひずみ曲線は773Kにおいては、ゆるやかな降伏応力低下を示す。そしてこの現象は試料No.1Bではもっと顕著に現れる。一方、いわゆる三段階加工硬化に類似した応力—ひずみ曲線が試料No.8BとNo.9Bにおいて見られた。

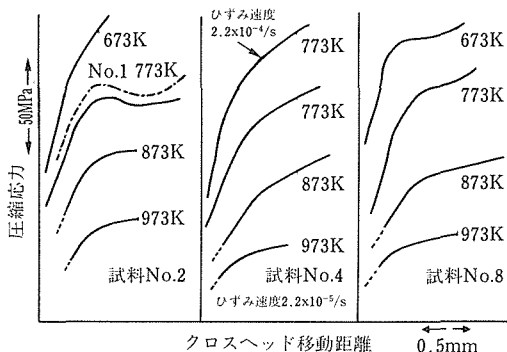


図8 試料No.4B, No.2B及びNo.8Bのひずみ硬化に及ぼす合金組成と温度の影響。応力水準は比較のため任意に取ってある。

### 3.5 曲げ試験

試料Cを用いて、室温付近で曲げ試験を行った際、特徴ある応力—ひずみ曲線が得られた。試料No.2CとNo.3Cの結果を図9と図10に示した。図10における試料No.3Cの応力—ひずみ曲線に示されているように、室温において~0.01mm/minの低クロスヘッド速度で曲げ試験を行うと、約20MPaの応力において、まず鋭い降伏点が出現し、次にあたかも塑性変形が進行しているかのように思われる応力の平坦部が現れる。そして、そのような変形がしばらく続いた後、突然の応力増加を生じて試料は破断する。

しかしながら、試験後の観察では、計算上は80°

曲げられたはずの試料においても、永久変形は大変小さかった。このような結果から、試料はいわゆるゴム弾性によって変形していると思われる。同様な結果が異なった組成を持つ他の試料No.Cにおいても見られるが、試料ごとに若干のばらつきが見られた。この試験でひずみ速度あるいは温度を増加させると、全体の応力水準の増加、降伏点の消失及び平坦部の長さの減少が見られることがわかった。

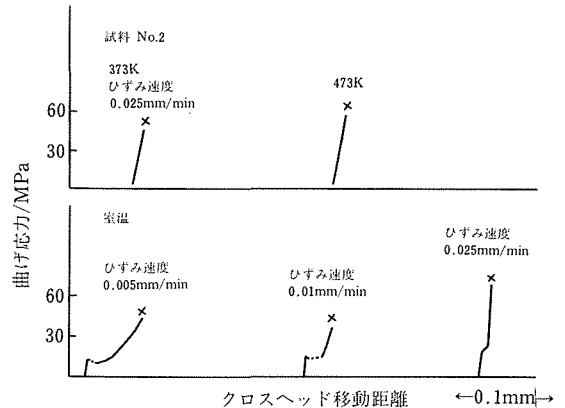


図9 試料No.2Cの曲げ試験の応力—ひずみ曲線

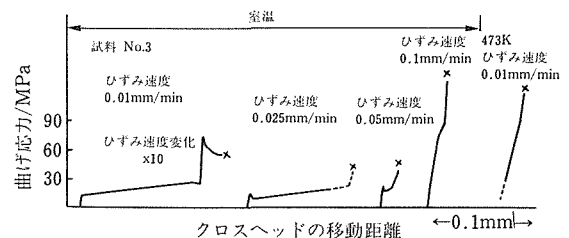


図10 試料No.3Cの曲げ試験の応力—ひずみ曲線

## 4 考察

### 4.1 高温変形

1%流動応力の温度、ひずみ速度依存性及び得られた $m$ 値や活性化体積の値は、Arrhenius型のひずみ速度方程式を用いて大きな矛盾なく解析できた。このことは大体において変形が単一の熱活性化機構によって支配されていることを意味する。しかし、データを細かく検討すると、二三の問題点が残されているようである。

(1) 873Kにおいて、 $m^*$ 値の温度依存性に多少の乱れが認められる。

(2)  $\Delta H/kT$  の値も 873K において乱れが認められる。すなわち、 $\Delta H/kT$  は 773K, 873K と 973K においてそれぞれ 25.3, 58.0 と 28.3 である。

$\Delta H/kT$  の値は、もしも変形が単一の機構で進行しているならば、元来一定値を取るはずである。しかしながらこの程度の解析値のばらつきは、量的に考察すると、解析の全体的枠組を否定するような重要な矛盾とは思われない。このような見地から、この研究において得られた高温強度はラーベス相そのものから発現されたものであるし、高温変形は、結晶格子の複雑性や低活性化体積から予期されるように、パイエルス力によって支配されているのであろう<sup>3)-5)9)11)</sup>。しかしながら、温度が 973K に達すると、拡散の役割が大きくなり、転位の上昇運動が変形を律速するようになると思われる。

#### 4. 2 応力—ひずみ曲線の組成依存性

化学量論組成より Cu 原子過剰側では、Cu 原子の増加とともに格子常数は単調に増加する。一方、Mg 原子過剰側では、Mg 原子の増加とともに逆に格子常数は減少する。この実験データは過剰の Cu 原子は、Mg 原子の位置に置換型として入っていることを意味する。しかし過剰の Cu 原子のうち一部は侵入型として入っている可能性はある。

Cu 原子の原子半径は Mg 原子よりかなり小さいので、その拡散を考えると試料 No.2B において出現した Johnston 型の降伏応力低下は、山口らによって報告されている Ag-Mg 化合物の降伏応力低下と類似の機構によって生じていると考えても不合理とは思われない<sup>10)</sup>。

彼らは Ag-Mg の降伏応力低下を、Ag 原子と運動転位の間の相互作用に基づく“引きづり”現象であろうと報告している。

図 8 に示したように、ラーベス相から逸脱した Cu 過剰の試料 No.1B では、773K においてより顕著な降伏応力低下が出現している。この試料の組織は、ラーベス相粒をラーベス相と Cu の共晶組織が包囲している組織を持っている。それゆえに、早急な結論は避けねばならぬが、上述のような共晶組織が降伏応力低下と直接関連しているとは考え難いので、このより明瞭な降伏応力低下は過剰 Cu 原子の増加による“引きづり”効果の増大によるものと思われる<sup>10)13)</sup>。

また一方、試料 No.8 における応力—ひずみ曲線上の三段階ひずみ硬化は、試料中において形成される格子欠陥の複雑さを反映しているのであろう。この現象はやや低温の 673K においても観察されているので、

もしもこの三段階ひずみ硬化も Johnston 型の降伏応力低下の一つの変形であると考ええるならば、この場合、空孔が役割を演じていると考えられる。現時点では、 $MgCu_2$  の拡散やすべり系についての実験データは得られないので、議論をこれ以上進展させることは難しい。

#### 4. 3 ひずみ硬化

一般に、金属間化合物のひずみ硬化は著しく大きいことはよく知られている。この実験でも試料 No.4 は一般的規則に従っている。負荷応力は二つの部分に分割して考えることができる。

$$\tau_A = \tau^* + \tau_i \quad (5)$$

ここで  $\tau_i$  は内部応力である。(1)式から

$$m^* \Delta \tau / \ln \gamma_2 / \gamma_1 = \tau^* + 1/2 \Delta \tau \quad (6)$$

が誘導できる。この式を用いて算出された  $\tau^*$  の値が表 2 に示されている。この表から、ひずみ硬化の大部分が  $\tau_i$  の増加によっていることがわかるし、また 773K においては、 $\tau^*$  がひずみの増加とともに大きく減少していることがわかる。そのような  $\tau^*$  の減少は、例えば可動転位密度の増加を必要とする  $\Delta \tau$  の減少に依存している。この現象はラーベス相格子の複雑さを考えれば、驚くべきことではないかもしれないが、今後の検討課題であろう。

表 2 応力の熱活性化成分とひずみの関係

773(K)	$\gamma$	2.0	6.4	11.7	17.8	24.4(%)
	$\tau^*$	64	53	45	38	29 (MPa)
873	$\gamma$	1.2	4.4	5.7	8.4	11.2
	$\tau^*$	24	22	25	25	25
973	$\gamma$	4.6	9.4	15.9	24.5	
	$\tau^*$	11	16	17	17	

しかし、もう一つの課題が残されている。図 5 に示されたように、ひずみ速度変化実験においてひずみ速度を急激に変化させると、通常の合金の場合は予期される急速な応力増加の後、応力は定常状態を示すのであるが、この実験ではそれが示されずに、著しいひずみ硬化現象が現れた。この現象は低ひずみ速度では動き得る転位が、急速なひずみ速度変化の後、ある時間が経過しても依然として動き得ないことを意味している。そして、このことは転位の運動が大きな格子摩擦力によって制約されているのはもちろん、この金属

間化合物特有の転位運動の制約機構が働いていると思われる。同様な現象がSiCの高温変形の際にも観察されている<sup>11)</sup>。

金属間化合物の著しいひずみ硬化については多くの機構が提案されている。それらの大部分は超格子や逆位相粒界に関連している<sup>14)</sup>。ラーベス相の場合は、主すべり系はカゴメ面であるといわれている<sup>3)-5)</sup>。

しかし、もしもほかのすべり系が働けば、超格子や逆位相粒界が形成され、ひずみ硬化に役割を演ずることとなる。

#### 4. 4 室温付近での曲げ試験

試料Cを用いて低ひずみ速度、室温で曲げ試験を行うと、極端な低応力において特有な変形挙動が見られた。それは大塚らによって報告されている形状記憶の性質を持つ、急冷されたCu-Al-Ni合金の単結晶の引張試験の際観察された変形挙動に類似している<sup>15)-19)</sup>。彼らによると、そのような特徴的な変形は $\beta_1$ 相(マトリクス)から $\gamma_1'$ 相(マルテンサイト)あるいは $\gamma_1'$ 相(マルテンサイト)から $\beta_1'$ 相(マルテンサイト)への応力誘起変態によるものである。応力-ひずみ曲線上の最初の鋭い降伏点、次の応力の平坦部と急速な応力増加は、それぞれマルテンサイトの核形成、その成長期及び変態の最終段階であるとしている<sup>15)16)</sup>。彼らの説明は我々の応力-ひずみ曲線にもそのまま適用できるように思われる。更に、我々の実験では、応力-ひずみ曲線の形は温度、ひずみ速度や組成によっている。同じC15型結晶格子を持つZrV<sub>2</sub>ラーベス相は100Kにおいて斜方晶への変態を示すことが報告されている<sup>20)</sup>。我々の場合、温度の影響は別として、ひずみ速度の影響は応力水準や平坦部の長さに対して非常に大きい。このことは原因が応力誘起変態ならばあり得ることかも知れないが、このひずみ速度の応力-ひずみ曲線に及ぼす影響の大きさは注目すべきであろう。

最後に、マルテンサイト組織は、現在までX線回折や顕微鏡観察によって明確に検出されていない。電気抵抗や弾性率の測定あるいは電顕観察など基礎的な研究が必要であろう。ここでは曲げ試験による結果のみを簡単に報告した。

謝辞：この研究に対して有益な議論をいただいた古林博士に厚く感謝いたします。また実験に協力していただいた物理分析室の方々に謝意を表します。

#### 参 考 文 献

- 1) Inoue, K., Kuroda, T. and Tachikawa, K.: IEEE Trans. Mag., Mag-15 (1979), 635.
- 2) Abbundi, R. and Clerck, A. E.: IEEE Trans. Mag., Mag-13 (1977), 1519.
- 3) Paufler, P. and Schulze, G. E. R.: Phys. Stat. Sol., 24 (1967), 77.
- 4) Hinz, D. Paufler, P. and Schulze, G. E. R.: Phys. Stat. Sol., 36 (1969), 609.
- 5) Paufler, P., Marschner, J. and Schulze, G. E. R.: Phys. Stat. Sol., 40 (1970), 573.
- 6) Koster, W. and Muller, F.: Z. Metallkde, 39 (1948), 352.
- 7) Conrad, H.: J. Metals, 16 (1964), 582.
- 8) Michalak, J. T.: Acta. Met., 13 (1965), 213.
- 9) Takeuchi, S., Tomizuka, A. and Iwanaga, H.: Phil. Mag. A, 57 (1988), 767.
- 10) Yamaguchi, M. and Umakoshi, Y.: Phil. Mag. A, 39 (1979), 33.
- 11) Fujita, S., Maeda, K. and Hyodo, S.: Phil. Mag. A, 55 (1987), 203.
- 12) Baeta, R. D. and Ashbee, K. H. G.: Phil. Mag., 22 (1970), 601.
- 13) Asada, H., Horiuchi, R., Yoshinaga, H. and Nakamoto, S.: Trans. Japan Inst. Metals, 8 (1967), 159.
- 14) Sastry, S. M. L.: Phil. Mag., 32 (1975), 801.
- 15) Otsuka, K., Nakai, K. and Shimizu, K.: Script. Met., 8 (1974), 913.
- 16) Otsuka, K., Sakamoto, H. and Shimizu, K.: Script. Met., 9 (1975), 491.
- 17) DeMorton, M. E.: J. Appl. Phys., 40 (1969), 208.
- 18) Oishi, K. and Brown, L. C.: Met. Trans., 2 (1971), 1971.
- 19) Krishnan, R. V. and Brown, L. C.: Met. Trans., 4 (1973), 423.
- 20) Snead, C. L. and Bussiere, J. F.: Phil. Mag. A, 52 (1985), 441.

#### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) MgCu<sub>2</sub>ラーベス相金属間化合物の破面の色、大庭幸夫、日本金属学会第100回講演大会、62.4.
- 2) MgCu<sub>2</sub>ラーベス相化合物の加工性 (I) インゴットの組織及び高温加工性、大庭幸夫、佐久間信夫、日本金属学会第103回講演大会、63.11.
- 3) MgCu<sub>2</sub>ラーベス相化合物の加工性 (II) 加工時に見られる特性、大庭幸夫、佐久間信夫、日本金属学会第103回講演大会、63.11.

(誌上)

- 1) High Temperature-Room Temperature Deformation Behavior of MgCu<sub>2</sub> Laves Phase Intermetallic Compound, Oba, Y. and Sakuma, N., Acta Metall., 37 (1989), 2377.

## 新超電導材料の創製に関する基礎的研究

総合研究

構造制御研究部

小川恵一<sup>\*1</sup>, 中村恵吉<sup>\*1</sup>, 池田省三<sup>\*1</sup>,  
浅田雄司<sup>\*2</sup>, 羽多野毅<sup>\*1</sup>, 貝瀬正次<sup>\*1</sup>

材料物性研究部

松本武彦<sup>\*3</sup>, 松下明行<sup>\*3</sup>, 青木晴善<sup>\*3</sup>,  
小口多美夫<sup>\*3</sup>, 星本健一<sup>\*2</sup>, 大河内春乃<sup>\*4</sup>

製錬研究部

長谷川良佑<sup>\*5</sup>, 本多均一<sup>\*5</sup>

粉体技術研究部

海江田義也<sup>\*6</sup>, 目 義雄<sup>\*7</sup>

極低温機器材料研究グループ

前田 弘<sup>\*8</sup>, 田中吉秋<sup>\*8</sup>, 福富勝夫<sup>\*8</sup>,  
浅野稔久<sup>\*8</sup>, 戸叶一正<sup>\*8</sup>, 吉田勇二<sup>\*8</sup>,  
熊倉浩明<sup>\*8</sup>, 竹内孝夫<sup>\*8</sup>, 関根 久<sup>\*8</sup>,  
伊藤喜久男<sup>\*8</sup>, 上原 満<sup>\*1</sup>

昭和62年度

本総合研究は当初昭和 62 年度から 64 年度までの 3 年間の予定で、以下述べるような理由であわだしくスタートした。しかし昭和 63 年度には科学技術庁超電導材料研究マルチコアプロジェクトが発足した。金属材料技術研究所は 15 コアのうち 6 コアを分担し、まさしくマルチコアプロジェクトの中核的役割を果たすことになった。このようにして本総合研究は一年限りとなり、マルチコアプロジェクトへ発展的に引継がれることになった。

昭和 62 年度に得られたおもな成果を簡略に記して、本報告とする。

昭和 61 年 4 月 IBM チューリッヒの BEDNORZ と MÜLLER によって発見された  $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$  系酸化物高温超電導体は基礎から応用開発にわたる幅広い分野の研究者に大きなインパクトを与えた。ここ 3 年間の間に物質探索は La 系から Y, Bi, Tl 系へと急速に展開し、超電導転移温度  $T_c$  は Tl 系で 125K に達した。

<sup>\*1</sup>現在：表面界面制御研究部

<sup>\*3</sup>現在：基礎物性研究部

<sup>\*5</sup>現在：反応制御研究部

<sup>\*7</sup>現在：第 4 研究グループ

<sup>\*2</sup>現在：材料設計研究部

<sup>\*4</sup>現在：計測解析研究部

<sup>\*6</sup>現在：第 3 研究グループ

<sup>\*8</sup>現在：第 1 研究グループ

本総合研究は金属材料技術研究所が長期間にわたって培ってきた超電導に関する基礎から応用開発にまたがる総合力を生かして、酸化物高温超電導体の研究を強力に推進することを目標としてスタートした。

当研究所は昭和 62 年 3 月初めに Y 系酸化物高温超電導体の合成に成功し、液体窒素温度で電気抵抗が零となることを確認した (図 1)<sup>1)</sup>。成分、組成 (中目黒本所では  $\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.48}\text{CuO}_2$ 、筑波支所では

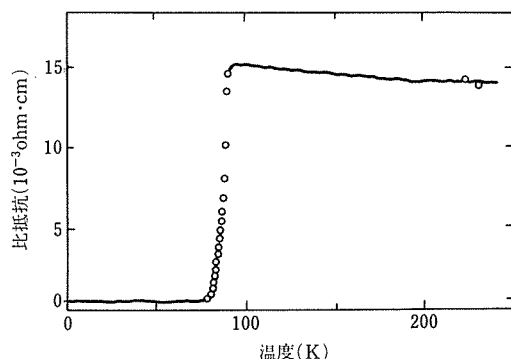


図1 1000°C、11 時間焼鈍後徐冷した  $\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.48}\text{CuO}_2$  の超電導転移。 $T_c$  は液体窒素温度 (77K) をこえている。

$\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Cu}_1\text{O}_x$ <sup>2)</sup>) 焼結条件などを公開して、この方面の日本での研究の推進に大きく寄与した。そればかりではなくこの物質の基礎的な性質を明らかにする上でも大きく寄与した。すなわち、磁氣的測定から酸化物といえども臨界電流密度が大きくとれること<sup>3)</sup>、磁場をかけると電気抵抗零の点が大きく低温側へずれること<sup>4)</sup>、酸素の濃度が超電導特性を大きく変えること<sup>5)</sup>、酸素の挙動は秩序・無秩序変態として理解されること<sup>6)</sup>、変態双晶の観察<sup>7)</sup>など先駆的な成果を数多く挙げることができた。

Y 系の薄膜化、線材化にも取組んだ。プラズマスプレー法によって Y-Ba-Cu-O 系超電導皮膜の作製に成功した<sup>8)</sup>。

昭和 62 年 12 月には Bi-Sr-Ca-Cu-O 系新超電導物質が本総合研究の前田らのグループにより発見され<sup>9)</sup>その超電導転移は 75K と 105K の 2 段から成っていることがわかった (図 2)。75K 相と 105K 相の違いは  $\text{BiO}_2$  2 重層間の Cu-O 面数の違い (75K 相は 2 枚、105K 相は 3 枚) により、また 75K 相と 105K 相は層間成長によって生じることを明らかにした<sup>10)</sup>。

本総合研究では Y 系の合成に始まって、Bi-Sr-Ca-Cu-O 系の発見に終るという実り多い成果を短期間のうちにあげることができた。

酸化物高温超電導体の薄膜化、線材化研究はマルチコアプロジェクトに引継がれることとなった。

## 参 考 文 献

1) Matsushita, A. et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L332.

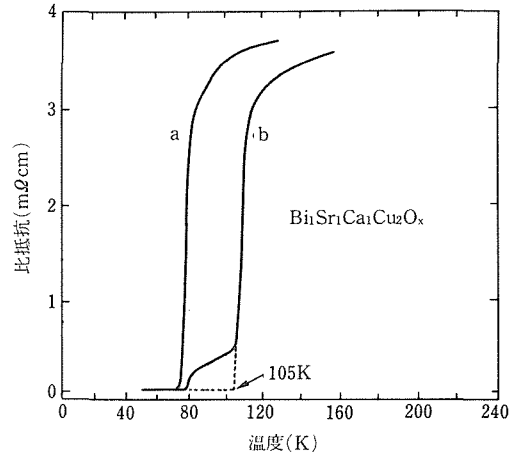


図2 Bi Sr Ca Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> の比抵抗・温度曲線。(a) は 800°C, 8 時間焼鈍後徐冷, (b) は 882°C 20 分焼鈍後, 更に 872°C, 9 時間焼鈍したもの。

2) Togano, K. et al.: Appl. Phys. Lett., **51** (1987), 136.

3) Kumakura, H. et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L655.

4) Aoki, H. et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L711.

5) Hatano, T. et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L721.

6) Nakamura, K. and Ogawa, K.: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988), 577.

7) Ikeda, S. et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L729.

8) 吉田勇二, 井上 廉, 北原 繁: 日本学術振興会, 非鉄冶金第 69 委員会第 17 回研究会, 特殊金属小委員会第 17 回研究会, 合同会議資料 (昭和 63 年 1 月 19 日~20 日).

9) Maeda, H. et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988), L209.

10) Ikeda, S. et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988), L999.



# 金属材料強度データベース構築のためのデータ評価法の開発

総合研究

疲れ試験部

西島 敏<sup>\*1</sup>, 金澤健二<sup>\*2</sup>, 二瓶正俊<sup>\*3</sup>,

山口弘二<sup>\*1</sup>, 石井 明<sup>\*2</sup>, 小林一夫<sup>\*1</sup>

クリープ試験部

田中千秋<sup>\*2</sup>, 門馬義雄<sup>\*3</sup>, 八木晃一<sup>\*2</sup>,

坂本正雄<sup>\*1</sup>, 宮崎昭光<sup>\*4</sup>, 永井秀雄<sup>\*2</sup>,

森下 弘<sup>\*3</sup>

材料強さ研究部

横井 信<sup>\*5</sup>, 新谷紀雄<sup>\*1</sup>

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

近年、科学技術、産業技術の基盤としての材料強度データベースの整備が強く望まれている。しかし、生の数値データだけの情報提供では、その利用価値は少なく、データの解析・評価結果を合わせて、初めて工学的に意味のある情報となる。このため、材料強度データベースでは、正当なデータ評価法を備えておくことが、その価値を左右することになる。

本研究では、材料強度特性のうち高温引張り、クリープ破断、クリープひずみ、高サイクル疲労、低サイクル疲労、疲労き裂進展及び繰返し応力ひずみデータを対象に、比較的共通的に使われているデータ評価法をソフトウェアとして実現する技術開発を行った。

中途打ち切りデータの取扱い、非線型最小自乗法における反復計算、統計的に保証可能な区間推定などについて、いくつかの新しい試みを行い、その有用性を試作した小規模な材料データベースにより確認した。更に、共通的な課題として汎用のグラフィックス・ルーチンの整備の必要性を指摘した。

検討されたデータ評価手法の一部は、現在オンライン・サービスが行われている NRIM-JICST 金属材料強度データベースで活用されている。

## 1 緒 言

金属材料技術研究所では創立以来、金属材料の品質改善及び新材料の開発のための基準参照データを取得し、広く産学界に提供することに力を注いできた。特に、実用金属材料について、取得が困難ではあるが基盤的なニーズの高いクリープ及び疲労特性に関するデータシート作成計画を推進し、得られた成果をクリープ及び疲労データシート・シリーズの刊行物として内外に公表してきた<sup>1,2)</sup>。

近年、コンピュータ及び通信技術の発達により、材料に関するファクト・データをデータベース化し、評価システムと組合せることにより CAD/CAM/CAE の構成要素とする技術開発が大きな流れとなりつつある。また、科学技術庁の施策としても、金属材料の強度特性のような、科学技術の基盤的要素として共通性の高い情報のコンピュータ化、すなわちファクト・データベース化を国家的な立場から構築・整備して、公的オンライン・サービスを行うことを推進している。著者らはこの立場から特殊法人日本科学技術情報センター(JICST)に呼びかけ、昭和60年度より共同で金属材料強度に関するファクト・データベース開発に着手しており、平成2年3月からオンライン・サービスが

<sup>\*1</sup>現在：損傷機構研究部      <sup>\*2</sup>現在：環境性能研究部

<sup>\*3</sup>現在：第5研究グループ      <sup>\*4</sup>現在：材料設計研究部

<sup>\*5</sup>現在：東海大学

開始されている。このデータベースでは、データベース中の金属材料の強度特性を検索できるばかりでなく、利用者が検索したデータ集合に対して、標準的なデータ評価法によるオンライン解析を可能としていることに大きな特徴がある。

当研究所では、従来からクリープ及び疲労データシート作成と並行して、金属材料の強度特性を解析・評価する様々の技法を開発している。本研究の目的は、これらのデータ評価技法をオンライン・サービスの中で実現するための原型ソフトウェア開発にあり、併せて小規模な材料データベースの試作により、その有用性を確認することにある。

## 2 クリープデータ評価法の確立

クリープデータシートでは実用金属材料の静的引張特性（高温引張試験）、クリープ破断特性（クリープ破断試験）、クリープひずみ特性（クリープ試験）のデータを対象としている。本章ではこれらの諸特性について、標準的と考えられる評価法とそのソフトウェア技術を検討する。

### 2.1 高温引張特性： $\sigma-T$ 曲線

材料の静的強度（降伏点、耐力、引張強度）及びそれと関連する伸び、絞り、は、引張試験によって数値として報告される。これらの値は強度評価における最も基本的なものである。例えば、高温構造設計において材料の最大引張許容応力を設定するには、材料強度の温度依存性を数式的に表現<sup>3)</sup>する必要がある。

実用金属材料の静的強度は対数正規分布することが知られている<sup>4)</sup>ので、温度  $T$  を説明変数とする次のような多項式回帰を適用するのが自然である。

$$\begin{aligned} \log(YS) \text{ 又は } \log(TS) \\ = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \cdots + a_k T^k \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $YS$  は耐力または降伏点、 $TS$  は引張強度を意味する。式(1)の適用に当っては、次数  $k$  の決定及び高次の桁落ち対策が必要である。このためのソフトウェア技法として直交多項式の応用<sup>5)</sup>が効果的である。直交多項式を用いると高次項の有意性を  $F$  検定で一意的に決定できるばかりでなく、高次の計算に個々の桁落ちを避けることができる。なお、多くの実用材料では中間温度領域（300～400℃）で強度の上昇が認められるが、許容応力の設定などにおいては、これを無視することが慣例となっている。

式(1)は平均的な強度推定（確率 50%）に対応するものであるが、線型回帰の区間推定法を併用すること

により、確率及び信頼度を指定した次のような統計的保証可能区間の推定もできるソフトウェアを開発した。

図1は予測区間（PI）及び同時許容区間（STI）<sup>\*)</sup>の例である。STIは標本変動と予測時点における誤差項の変動を分離して考えるのでPIよりかなり広い範囲となるが、現実的な予測の状況に対してはSTIが最も実用的かつ理にかなっているとされる<sup>6)</sup>。

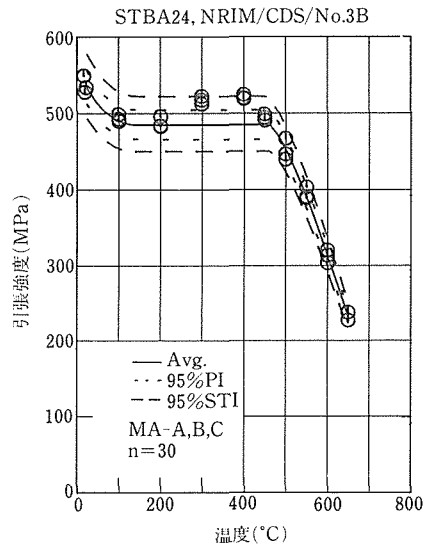


図1 温度の多項式回帰による高温引張強度の評価例（STBA24）

### 2.2 クリープ破断特性： $\sigma-t_R$ , $\sigma-P$ 曲線

クリープ破断試験によるデータ（通常は数千時間まで）とその材料を使った実機における運転寿命（数十年）との間のギャップを埋めるために、化学反応速度論をベースとした時間・温度パラメータ（TTP：Time-Temperature Parameter）法<sup>7)</sup>が1950年代から検討され、クリープ破断データの外挿法として適用されている<sup>7,8)</sup>。TTPの基本となる式は、一組のクリープ破断データ（ $T$ ,  $\sigma$ ,  $t_R$ ）に対して、

$$P(T, t_R) = f(\sigma) \quad (2)$$

\*) 予測区間（PI：Prediction Intervals）は一組の標本観測データに基づいた回帰式を用いて、特定の説明変数値（この場合は温度）に対応する予測を行うとき、目的変数  $y_0$  [=  $\log(YS)$  又は  $\log(TS)$ ] の真値が指定された確率  $1-\alpha$  で含まれる区間。同時許容区間（STI：Simultaneous Tolerance Intervals）はこのような  $y$  の予測を多数回行うとしたとき、予測した区間の中に真値の存在する確率は  $1-\alpha$  である、ということを示す。図1では  $\alpha=0.05$ 、 $\gamma$  はPIについては0.5、STIについては0.05である。

と表現する。 $\sigma$  は応力,  $t_R$  は破断時間である。

$P$  の表現式については, 様々の提案があるが, 標準的に用いられているのは次の 4 種類である。

$$\text{Larson-Miller: } P = T_K \cdot (C + Y) \quad (3)$$

$$\text{Orr-Sherby-Dorn: } P = Y - Q / (19.1425 T_K) \quad (4)$$

$$\text{Manson-Succop: } P = Y + B \cdot T_K \quad (5)$$

$$\text{Manson-Haferd: } P = (Y - Y_a) / (T_K - T_a) \quad (6)$$

ここで,  $T_K = T (^{\circ}\text{C}) + 273.15$ ,  $Y = \log t_R$  であり,  $C$ ,  $Q$ ,  $B$ ,  $Y_a$  及び  $T_a$  は材料定数で, パラメータ定数とも呼ばれている。

式(2)の右辺には, 一般に対数応力 ( $X = \log \sigma$ ) の多項式が用いられる。

$$f(\sigma) = b_0 + b_1 X + b_2 X^2 + \dots + b_K X^K \quad (7)$$

式(1)の場合と同様に, 式(3)~(7)に対しても直交多項式の考え方を適用できる。このとき  $Y$  の残差平方和が最小となるようにパラメータ定数を最適化するアルゴリズム<sup>9,10)</sup>を採用した。式(4)の TTP によるクリープ破断データ解析の例を図 2 に示す。なお, 式(6)の Manson-Haferd 法については非線型となるため, 反復計算が必要である。

上記 4 種類の TTP による計算結果の比較例を表 1 に示す。ここで, RMS は破断時間が 3000h 未満のデータのみを用いて回帰式を求め, 3000h を超える実測データとの比較により対数破断時間の誤差を求めたもので, 外挿の精度を表している。検討した 4 種類の TTP はあてはめ性 (SEE) についてはほぼ満足できたが, 外挿性 (RMS) については Manson-Haferd 法を除いては不十分な精度であった。この Manson-

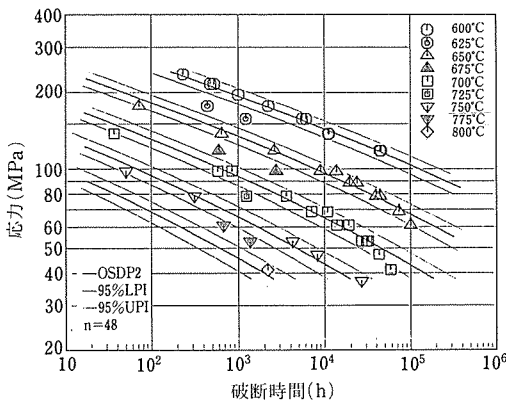


図 2 Orr-Sherby-Dorn パラメータ法によるクリープ破断データ整理例  
(SUS304HTB, NRIM/CDS/No.3B, ヒート ABE)

表 1 TTP 法によるクリープ破断データ整理の比較例  
(SUS304HTB, NRIM/CDS/No.4B, ヒート ABE)

TTP	k	PC	SEE	COD	RMS
Larson-Miller	1	16.7233	0.153	0.971	0.445
Orr-Sherby-Dorn	2	3.724E+5	0.119	0.983	0.359
Manson-Succop	2	2.097E-2	0.154	0.971	0.476
Manson-Haferd	4	Ta=650 Ya=10.05027	0.067	0.995	0.090

SEE: 標準誤差, COD: 決定係数,

RMS: 外挿値の平均二乗誤差

Haferd 法は ISO6303 (圧力容器鋼—長時間破断強度の導出) でも推奨されている柔軟性のある方法と言える。

### 2. 3 クリープひずみ特性: $\epsilon - t$ 曲線<sup>11)</sup>

高温の一定荷重下でのクリープ変形は, 一般に次式で表現される<sup>12)</sup>。

$$\epsilon_t = \epsilon_0 + \epsilon_c \quad (8)$$

ここで,  $\epsilon_t$  は任意の時間  $t$  の全ひずみ,  $\epsilon_0$  は負荷直後の瞬間伸びに対応する弾塑性ひずみ, そして  $\epsilon_c$  は時間依存性のクリープひずみである。クリープ曲線データに対して, これまでに提案されている 10 種類以上のクリープ構成方程式をあてはめる汎用のソフトウェアを開発したが, 比較的広く用いられている次の 3 式について詳細な検討を行った。

McVetty-Garofalo:

$$\epsilon_c = \epsilon_i \{1 - \exp(-rt)\} + \dot{\epsilon}_m \cdot t \quad (9)$$

Blackburn:

$$\epsilon_c = \epsilon_i \{1 - \exp(-rt)\} + \dot{\epsilon}_s \{1 - \exp(-st)\} + \epsilon_m \cdot t \quad (10)$$

θ 投影法:

$$\epsilon_c = \theta_1 \{1 - \exp(-\theta_2 t)\} + \theta_3 \{\exp(\theta_4 t) - 1\} \quad (11)$$

ここで,  $\epsilon_i$ ,  $r$ ,  $\dot{\epsilon}_m$ ,  $\epsilon_s$ ,  $s$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\theta_3$  及び  $\theta_4$  はクリープ曲線パラメータである。これらの式は一般にパラメータについて非線型なので, 特別な最小二乗法を適用する必要がある。ここでは数理統計研究所から発表されている擬 Newton 法による汎用のルーチン<sup>13)</sup>を用いた。様々のケースを想定したクリープ曲線データを用いて計算機実験を行った結果, これらのソフトウェアの利用に当たっては各パラメータの初期値を適切に与えることが非常に重要であることが判明した。計算の過程で発散するような初期値を与えるとオンライン・システムではシステム・ダウンにつながる場合がある<sup>14)</sup>。ここでは最も使用実績がある Blackburn

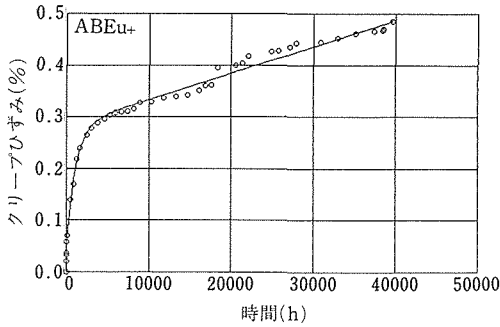


図3 Blackburnの式を用いたクリープひずみデータのあてはめ例(SUS304HTB, ヒート ABE, 600℃, 98MPa)

法を採用した。図3は式(10)によるあてはめ例である。

## 2.4 小 括

本章では高温における静的な材料強度特性データとして、高温引張、クリープ破断及びクリープひずみ特性の解析におけるソフトウェア化の問題点を検討した。引張りとクリープ破断特性については、国際的にも認められ、客観性ある標準的な評価法がほぼ確立されつつあるが、クリープひずみ特性についてはクリープ構成方程式(モデル)の妥当性について検討が不十分である。最近、米国ではクリープ破断強度の外挿を1ヒートに対する単純なTTP法適用ではなく、マルチヒートのデータベースを前提にして、ヒート間の統計的な偏りを計算するヒートセンター法が主流となりつつあるが、わが国ではまだ普及していない。また、ここではとりあげなかったが、応力リラクセーション特性はクリープ疲労性の評価にも深い関連がある。これは今後の課題である。

更に、次章とも関連する共通的な課題として、汎用のグラフィックス・ルーチンの整備がある。材料データベースにおけるユーザインターフェースとして、個別の材料特性に対するグラフ表現は必須である。本研究では、おもにパーソナル・コンピュータのハードウェアに依存するグラフィックス・ルーチンを用いた。今後は高機能EWS(Engineering Workstation)の普及が考えられるので、GKS(Graphics Kernel System)のような装置独立性の高いグラフィックス・ルーチンの普及が強く望まれる。

## 3 疲労データ評価法の確立

この章では疲労特性データのうち、寿命特性に関する① $\sigma$ - $N$ データ及び② $\varepsilon$ - $N$ データ、き裂伝ば特性の③ $da/dN$ - $\Delta K$ データ、それに繰返し応力ひずみ特性の④ $\sigma$ - $\varepsilon$ データについて、それぞれ最も標準的と考

えられる評価法を選定し、それぞれコンピュータプログラミングにおける問題点を検討する。

### 3.1 高サイクル疲労寿命特性： $\sigma$ - $N$ 曲線

#### 3.1.1 折れ線近似

高サイクル疲労寿命特性を表わす $\sigma$ - $N$ 曲線の数式表示に関しては、古くからいろいろな方法が提案されている<sup>15)</sup>。ここでは、工学的に最も広く使われているものとして、縦軸に応力 $\sigma$ 、横軸に繰返し数 $N$ をとった両対数紙上で、右下がりの傾斜した直線と水平の直線からなる、折れ線近似を採用する<sup>16)</sup>。すなわち、

$$y = e - a(x - d), \quad (x < d) \quad (12a)$$

$$y = e \quad (x \geq d) \quad (12b)$$

ただし、 $y = \log \sigma$ ,  $x = \log N$ ,  $e = \log \sigma_w$ ,  $d = \log N_w$ で、 $a$ は傾斜部の勾配、 $e$ は水平部の高さで $\sigma_w$ は疲労限度、 $d$ は折れ曲がり点の位置を表わす定数で $N_w$ はその繰返し数である。

式(12a)に対するデータの当てはめは、同時回帰と呼ばれる方法<sup>17)</sup>による。この方法は、データの分布幅に比べデータのばらつきが大きい場合にも、安定した解析を行いやすい利点がある。

また、式(12b)に対しては、求められた式(12a)に対する $y$ 方向の残差平方和から疲労強度の標準偏差を推定し、疲労強度のばらつきが正規分布に従うと仮定して、標準偏差既知の条件の下に小標本のプロビット法<sup>18,19)</sup>により、 $x=d$ における疲労強度の平均値を求め、これを $\sigma_w$ として、 $e$ を決定する。

式(12a, b)をモデルとするこの方法については更に後述するが、これは日本材料学会の疲労部門委員会における疲労データ整理の方法としても採用されている。

図4に解析結果の例を示す。この計算においては、始めに $d$ をデータの右端に適当に仮定して折れ線を計算し、 $d$ を順次左側に動かしながら繰り返し計算を行って、計算された折れ線に対する $y$ 方向の全データの残差平方和を最小にする $d$ を採用する。

#### 3.1.2 同時回帰法

ここで、同時回帰法について若干補足しておこう。通常の最小二乗法においては、回帰のモデルが

$$y = ax + b \quad (13)$$

の形のとき、説明変数 $x$ には誤差を含まず目的変数 $y$ にのみ誤差があるとして、曲線に対するデータの $y$ 方向の残差平方和を最小にするように係数 $a$ ,  $b$ を決めている。その結果、 $a$ の推定値は

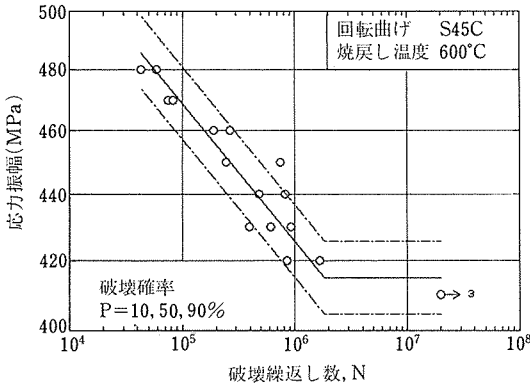


図4 折れ線近似による高サイクル疲労データ解析例 (S45C, ヒート CB, 600℃焼戻し)

$$a = S_{xy}/S_{xx} \quad (14)$$

と定まる。ここで、 $S_{xy}$  は  $x$  と  $y$  の共分散、 $S_{xx}$  は  $x$  の分散である。もう一つの係数  $b$  は

$$b = (\sum y - a \sum x) / n \quad (15)$$

から求める。 $n$  はデータの個数である。

一方、同時回帰法<sup>17)</sup>というの、いわば  $x$  にも  $y$  にも誤差の要因があると考えるもので、データの曲線に対する垂直方向の残差平方和が最小になるようにする。その結果、 $a$  の推定値は

$$a = \pm \sqrt{(S_{yy}/S_{xx})} \quad (16)$$

となる。複号は  $S_{xy}$  の符号と等しいほうをとる。ここで  $S_{yy}$  は  $y$  の分散である。 $b$  の求め方は式(15)と等しい。

なお、参考までに述べると、同時回帰で求められる  $a_0$  の値は、 $y$  の  $x$  に対する回帰から求まる値  $a_x$  (これが式(14)のケースである) と、 $x$  の  $y$  に対する回帰から求まる値  $a_y$  との幾何平均

$$a_0 = \sqrt{(a_x \cdot a_y)} \quad (17)$$

になっている<sup>16)</sup>。

### 3. 1. 3 小標本プロビット法

プロビット法については、著者らの一人が確率疲労特性の把握に有用であることを示して以来<sup>20)</sup>、かなり普及するようになったが、基本的に大標本が必要なことが問題とされていた。しかし、もし、標準偏差又は変動係数が既知であれば、プロビット法はたかだか数個の小標本にも十分適用可能であることが示されてから<sup>15,18)</sup>、適用範囲が極めて拡大され、その後、日本機械学会の統計的疲労試験方法基準<sup>19)</sup>にも採用さ

れている。

プロビット法では、いくつかの応力水準  $\sigma_i$  で、それぞれ  $n_i$  個ずつの試験を行い、そのうちの何個ずつかが破壊したかにより  $\sigma_i$  と破壊確率  $p_i$  の関係を知る必要がある。この結果から、例えば  $p=0.5$  に対応する平均強度  $\sigma_m$  や、疲労強度の標準偏差  $s$  を推定しようとするのがプロビット法である。この場合、基本的には  $\sigma$  を説明変数、 $p$  を目的変数とし

$$u(p_i) = 1/s \cdot \sigma - \sigma_m/s \quad (18)$$

をモデルとした回帰分析を行う必要があるため、 $i$  や  $n_i$  をある程度大きくとる必要があった。ここで  $u(p_i)$  は確率  $p_i$  に対する標準正規偏差である。しかし、もし標準偏差  $s$  が既知なら、式(18)の右辺第2項の定数だけを求めればよいことになるから、 $i$  は極端な場合1でもよいことになる。また、変動係数  $s/\sigma_m$  が既知の場合でも同様で、その場合は第1項の係数だけを求めればよいことになる。

具体的な計算方法については、基準<sup>19)</sup>に譲る。

### 3. 2 低サイクル疲労寿命特性： $\epsilon-N$ 曲線

低サイクル疲労寿命特性に関しては、両対数紙上で塑性ひずみ振幅  $\epsilon_{pa}$  と寿命  $N$  の関係が直線で表されるという Coffin-Manson の式と、同様に弾性ひずみ振幅  $\epsilon_{ea}$  と寿命の関係も直線とする Basquin の式を組合せて用いる方法が広く用いられている。すなわち、

$$\log \epsilon_{pa} = \log C_p - K_p \log N \quad (19a)$$

$$\log \epsilon_{ea} = \log C_e - K_e \log N \quad (19b)$$

又は、

$$\epsilon_{ta} = \epsilon_{pa} + \epsilon_{ea} = C_p N^{K_p} + C_e N^{K_e} \quad (20)$$

ここで  $\epsilon_{ta}$  は全ひずみ振幅、 $C_p$ 、 $K_p$ 、 $C_e$ 、 $K_e$  はそれぞれ定数である。

図5は、この場合の解析例である。ここでは、慣例に従って式(19)の係数を定めるのに、 $x = \log N$  を目的変数とし、 $y_p = \log \epsilon_{pa}$  又は  $y_e = \log \epsilon_{ea}$  を説明する最小二乗法を採用した。

しかし、実際のところ、説明変数と考えられる  $y_p$  や  $y_e$  にも実験技術上の誤差を免れ得ず、 $x$  と同様に誤差を含むことは明らかであるから、前節の主旨に従えばここでも同時回帰法によるのが妥当とも考えられる。この点については更に世論の喚起を待ちつつ、今後の課題と考えたい。

### 3. 3 き裂伝ば特性： $da/dN-K$ 曲線

疲労き裂伝ば特性は、き裂伝ば速度  $da/dN$  と応力

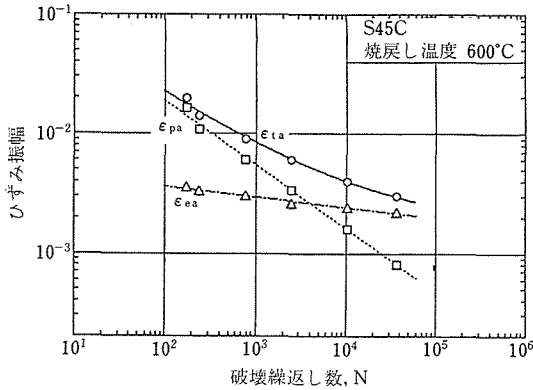


図5 低サイクル疲労データの解析例  
(S45C, ヒート CB, 600°C焼戻し)

拡大係数  $\Delta K$  の間に

$$da/dN = C (\Delta K)^m \quad (21)$$

なる関係があるという Paris による評価法が広く用いられている。式(21)は両辺の対数をとれば1次式となるから、通常の回帰分析によって係数  $C$  と  $m$  を決めることは容易である。これについては説明を省略する。

### 3. 3. 1 下限界領域を含む評価

下限界領域も含めたいき裂伝ば速度と応力拡大係数の関係は

$$da/dN = C [(\Delta K^m) - (\Delta K_{th}^m)] \quad (22)$$

と表される<sup>21)</sup>。 $\Delta K_{th}$ は下限界応力拡大係数である。データを式(22)に当てはめて、 $\Delta K_{th}$ 、 $C$ 、 $m$ の3つの未知係数を決定するのであるが、これは実はそう簡単ではなく、いくつかの工夫が必要である。

まず、式(22)を変形して

$$y = mx + n \quad (23)$$

のように書く。ただし、

$$\begin{aligned} y &= \log (da/dN + A), \\ A &= C (\Delta K_{th})^m \quad (A > 0), \\ x &= \log (\Delta K), \\ n &= \log C \end{aligned}$$

とする。そして、 $A$ を適当な小さな値に仮定して回帰の寄与率、すなわち  $x$  と  $y$  の相関係数  $R$  の2乗を計算し、 $A$ を少しずつ増しながら寄与率を最大にする  $A$  の値を最適解として採用する。

$$R^2 = S_{xy}^2 / S_{xx} S_{yy} \quad (24)$$

ひとたび  $A$  が定まれば  $y$  が確定するから、あとは通常の回帰分析により、 $m$ 、 $n$  を決定することができる。解析例を図6に示すが、この場合はデータのスパンがばらつきに比べて遙かに大きいから、 $m$  を決定するときに  $x$  の  $y$  に対する回帰を考えても、 $y$  の  $x$  に対する回帰を考えても、実質的な差はほとんど生じない。ここでは、データの工学的な取扱の便宜上、 $x$  を目的変数とし  $y$  を説明変数として計算している。

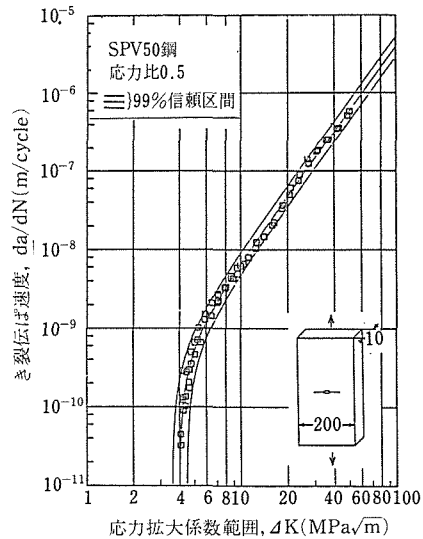


図6 下限界領域を持つ疲労き裂進展データの評価例  
(SPV50, 応力比 0.5)

### 3. 3. 2 データの偏りの補正

ここで実際には困った問題がある。それは、下限界応力拡大係数  $\Delta K_{th}$  は、工学的には重要な特性であるため、是非これを精度よく求めたいのであるが、これはき裂伝ば速度の極めて小さい領域の特性であるからデータの数が圧倒的に少ないことである。そのため  $A$  値の決定に際し、どうしてもデータ数の多い  $da/dN$  の高い側に引きずられてしまい、確からしい  $\Delta K_{th}$  が得られ難いことが多いのである。

この点を解決するため、ここではデータの密度に反比例する重みをつけて回帰分析を行うことにした<sup>21)</sup>。すなわち、

$$w_i = [r_{(i+1)} - r_{(i-1)}] / 2B \quad (25)$$

ただし、

$$\begin{aligned} B &= r_{(n)} - r_{(1)} \\ r_{(i)} &= \log (da/dN)_{(i)} \end{aligned}$$

である。回帰に際しては、例えば  $S_{xy}$  の計算を

$$S_{xy} = \sum wxy - \sum wx \sum wy / \sum w \quad (26)$$

のようにするのである。

実際の計算においては、例えば式(25)で分母を1とおいてもよいし、ほかにもさまざまな便法が考えられるが、このようなデータの密度に反比例する重み付けを行ってデータの偏りの影響を補正する方法は、データベースにおけるモデル式に対するデータの当てはめにおいて、一つの重要な手法になると考えられる。

### 3. 4 繰返し応力ひずみ特性： $\sigma$ - $\epsilon$ 曲線

低サイクル疲労特性の一つとして、繰返し応力ひずみ特性は工学的に重要なものと認識されている。この場合、静的な応力ひずみ特性とのアナロジーから、

$$\sigma_a = C (\epsilon_{pa})^n \quad (27)$$

と書く。これは両辺の対数をとれば1次式であるから、通常の最小二乗法で未知数  $C$  と  $n$  を決定することが容易である。

また、全ひずみに対しては、

$$\epsilon_{ta} = \epsilon_{pa} + \epsilon_{ea} = (\sigma_a / C)^{1/n} + \sigma_a / E \quad (28)$$

の関係が用いられる。ここで、 $E$  はヤング率である。

なお、工学的には式(27)の形を全ひずみについて表した

$$\sigma_a = C' (\epsilon_{ta})^{n'} \quad (27)$$

も多く用いられている。

ところで、式(28)を任意の全ひずみ  $\epsilon_0$  に対して逆に解くことはそう容易ではない。一般に  $x = f(y)$  なる関係から、逆にある  $x_0$  に対する  $y$  を求めたい場合、よく知られた Newton-Raphson の方法を用い、とりあえず適当な  $y_1$  から計算を始め、

$$\delta = [f(y_1) - x_0] / x_0 \quad (29a)$$

$$y_2 = y_1 - \delta x_0 / f'(y_1) \quad (29b)$$

としてより確からしい値  $y_2$  を求め、それを再度  $y_1$  において、 $\delta$  が十分小さくなるまで繰り返す方法がある。ただし、 $f'$  は  $f$  の導関数である。式(27)は、このような場合の初期値  $y_1$  を定めるのにも利用できる。

### 3. 5 小 括

以上、この章では疲労特性データのうち、寿命特性に関する①  $\sigma$ - $N$  曲線と②  $\epsilon$ - $N$  曲線、き裂伝ば特性の③  $da/dN$ - $\Delta K$  曲線、それに繰返し応力ひずみ特性の④  $\sigma$ - $\epsilon$  曲線について、それぞれ最も標準的と考えられる評価法を選定し、プログラミング上の検討を加え

た。このうち、②と④については特に新しい提案というものではないが、①と③については著者らの独自の提案を含み、この分野では注目される成果と考えられる。

特に、①と③は、解析例の図を参照すれば明らかのように、縦横軸を入れ換えても同じ種類の解析を行っているとも言え、解析手法として互換性のあるルーチンとして扱える可能性がある。また①では、プロビット法を導入することにより中途打ち切りデータを解析に加えることに成功しているが、このような手法は他に例を見ないものであって、第2章で検討したクリープ破断などの他の特性データの解析に応用できる可能性を秘めている。

いずれにしても、この4種類の特性曲線に関しては、例えば多項式高次曲線を用いるなどの、他の提案もあり得るのであって、今後、国際的に共通の評価法を確立するためには、国内外でコンセンサスを得ていくことが必要と考えられる。

この分野で残された課題としては、上で指摘した点以外に、3・3節で指摘したデータ分布の偏りの修正方法を他の特性値の場合にも適用可能とするためルーチン化すること、通常の間帰と同時間帰の手法を使い分ける基準を確立すること、また2章で検討したような区間推定法を確立することであろう。

## 4 NRIM-JICST 材料強度データベースの開発

本章では、本研究実施と並行して、日本科学技術情報センターと共同開発を進めた材料強度データベースについて、その背景と概要に触れておく。この作業は本研究をベースとする JICST との共同研究の中で実施したものである。

### 4. 1 我が国における金属材料強度データの整備状況

材料の強度特性は産業技術の基盤として不可欠であり、これに関する試験、研究結果は論文、資料などで数多く報告されている。しかし、その中から必要な材料の特性データを見つけ出すことは一般に容易ではない。このため学協会等において、クリープ破断特性<sup>22)</sup>や疲労特性<sup>23, 24)</sup>データを収集、整理した資料集が作られたり、磁気テープ等の機械可読媒体により提供されたりするようになった。

諸外国においても、国家的規模で収集された高温強度特性データ集<sup>25, 28)</sup>や、疲労き裂進展特性データ集<sup>29)</sup>、低サイクル疲労データ集<sup>30, 31)</sup>などがある。

しかし、このようなデータ集、資料集などもある程度整備されつつあるが、それでもこれらを通覧して必

要とするデータを探すことは必ずしも簡単ではなく、またそれらに新しいデータを追加することも容易ではない。機械学会の設計資料<sup>23)</sup>の改訂が初版出版後ほぼ20年を経て行われていることをみても改訂の困難さがうかがえる。

材料データをファクト・データベースとしてコンピュータ化することの重要性は、コンピュータの普及が進んだ今日、広く認められており、欧米諸国においても活発な活動がなされている<sup>32), 33)</sup>。国内でも民間機関等においては、材料強度に関するコンピュータ化したデータベースを備えているところもあるが<sup>34)~39)</sup>、強度評価システムの中に組込まれているものも多く、いずれも自社内向けで、一般に公開されているものは我が国にはない。このような立場から当研究所とJICSTとは共同で材料強度データベースシステムを構築し、通信回線を介して、一般ユーザの利用に供し得る体制を整備することとした。そしてこの方針は、昭和60年10月に開催された金材技研金属材料強度データベース懇談会において、当研究所の施策として確認されたのである。

#### 4. 2 強度データベースのニーズの把握

金属材料強度データベース構築を進めるに先立ち、将来のユーザのニーズを知る目的で同データベース計画に関するアンケート調査を実施した。調査時期は昭和61年6月—7月で、調査対象は金材技研データシート<sup>40)</sup>の利用機関及びJICST 科学技術文献速報関連分野の購読者から選んだ機関計579機関とした。アンケートの回収率は45%であった。以下にその要約を示す。%は回答数に対するものである。

○ 回答者の関連分野：回答者の関連分野は素材産業から機器・構造物メーカーまで広範囲にわたっている。

○ 金属材料強度データの利用状況：回答者の約半数がしばしば（月1回以上）金属材料強度データを利用している。利用する強度データは引張り、硬さ、高サイクル疲労、衝撃値、低サイクル疲労、破壊靱性、応力腐食割れ、疲労き裂伝ば、クリープ破断、曲げ強度、クリープ伸び、熱疲労、水素脆化割れ等である。材料強度データの利用目的は、材料選択が最も多く（60%）、次いで最近のニーズを反映した寿命・余寿命評価（50%）、機器・構造物の設計（44%）が目立っている。

○ 情報源：強度データの入手源はデータ集や学術文献などが主であるが、約20%の機関が自社内の情報システムを利用している。データの入手時の問題点としては、データの所在が不明（37%）及び時間・

経費がかかり過ぎる（35%）、次いでデータの信頼性に不満がある（23%）等が指摘されている。

○ 金属材料強度データベースについて：金材技研がJICSTと共同して開発を進めようとする強度データベースに対しては、極めて強い関心がある（39%）、多少関心がある（45%）となっており、その成果に期待が寄せられている。

データベースに格納すべきデータのカテゴリーとしては、生データ、評価済みデータ、規格データがほぼ同等の評点で重要視されているが、ハンドブックにあるような代表的データに対する要望も多い。

希望するサービス形態については、オンライン即時サービスよりも、検索したデータを加工し、結果をリモートバッチで伝送するような使い方のイメージが多い。これは、この種のファクトデータは生データばかりでなく、何らかの加工（評価）が必要と考えられているためと思われる。またダウンロードやオフラインのデータファイル・サービスの要望も多い。

オンラインでアクセスした強度の数値データについて、利用者が必要と考えている出力様式及び標準的なデータ評価法は非常にバラエティに富んでいるが、比較的一致した回答には疲労データのS-N曲線（28%）、 $\Delta K-da/dN$ （18%）、 $\epsilon-N$ 曲線（12%）、クリープ破断曲線（16%）、クリープ曲線（12%）などがある。

#### 4. 3 材料強度データベースの構成・内容概要

アンケート調査結果を踏まえ、第1段階として、1990年のオンラインサービス開始を目標に、以下の構成、内容を持つ金属材料強度データベースを開発することになった。

○ 基本目標：金材技研では取得されたクリープ及び疲労データシート試験<sup>40)</sup>によるデータを中核として、金属材料の強度特性に関するデータベースを構築し、JICSTはこれを全国規模でオンライン・サービスする。

○ 利用目的：本データベースは素材産業や各種機械・構造物に係わる設計技術者、研究開発者、材料技術者及び安全管理技術者などを対象とする。利用の目的としては、材料選択、機械・構造物の設計、安全基準の設定、材料開発、品質保証、寿命・余寿命推定などを考える。

○ 材料：対象とする材料は規格化された国産の構造物材料で、材料規格としてはJISなどの国内だけでなく、ASTM等の外国規格も含め、当面は鉄鋼、特殊鋼、耐熱合金などから取上げる。非鉄金属材料については次の段階で考える。

○ 材料特性：構造物材料として必要な強度特性デー



表2 材料強度データベース基本メタデータリスト

分類	項目数	項目
材料, 出典	72	規格コード, 材料名, 溶解プロセス, 脱酸方法, 製品形状, 非金属介在物, 化学組成, 熱処理法, 室温引張強度, 資料名, 発行年 など
溶接	23	継手形式, 溶接法, 開先形状, 溶接姿勢, 止端処理の有無, 余盛形状, PWH Tの有無 など
引張特性	20	試験機, 試験片採取方向, 試験片形状, 試験雰囲気, 試験温度, ひずみ速度, 0.2%耐力, 引張強度, 破断伸び, 破断絞り など
衝撃特性	11	試験機, 試験片採取方向, 試験温度, 衝撃値 など
クリープ特性	24	試験機, 試験片採取方向, 試験雰囲気, 試験温度, 応力, 破断時間, 破断伸び, ひずみ など
疲労特性	65	試験形式, 試験機, 試験片採取方向, 試験片形状, 応力集中係数, 試験環境, 試験温度, 応力比, 応力振幅, 破断繰返し数, ひずみ波形, 全ひずみ振幅, き裂長さ, 応力拡大係数, き裂伝ば速度 など

タを主に考える。強度特性としては、硬さ、衝撃値、引張り、クリープ及び疲労特性とする。

○ データソース：強度特性については当面金材技研クリープデータシート及び疲労データシート<sup>40)</sup>を用いる。それ以外の導入については引続き検討し、データベースの充実を図る。

○ サービス機能：検索したデータに対し標準的な方法により解析・評価した結果を合わせて図形出力する。

以上のような基本構想の下に、データベースに含める表2に示すような基本メタデータリストを作成し、その定義、表示法、単位などを順次検討した。

#### 4. 4 データベースに取り入れたデータ評価法

このデータベースのアクセス・イメージを図7に示す。材料強度データベースの利用に当っては、単に所要の材料特性を検索し、抽出したデータを見るということだけでなく、抽出したデータに何らかの加工（解析・評価）を加えることにより、内外挿やばらつきの評価が可能となり、データを最も有効に利用できるようになる。そこで、このデータベースでは、金属材料の代表的な強度特性について標準的と考えられる評価法による解析結果を合わせて提示できるようにする。ここでは、前章までに検討した各種特性データ評価法の中から、比較的広い範囲で使用され、その基本的な手順がほぼ確立していると考えられる評価法を採用することにした。オンライン・システムとしての制約のため、当面は表3に示すように、各特性に対して1種類のためのデータ評価法を許すことになってい

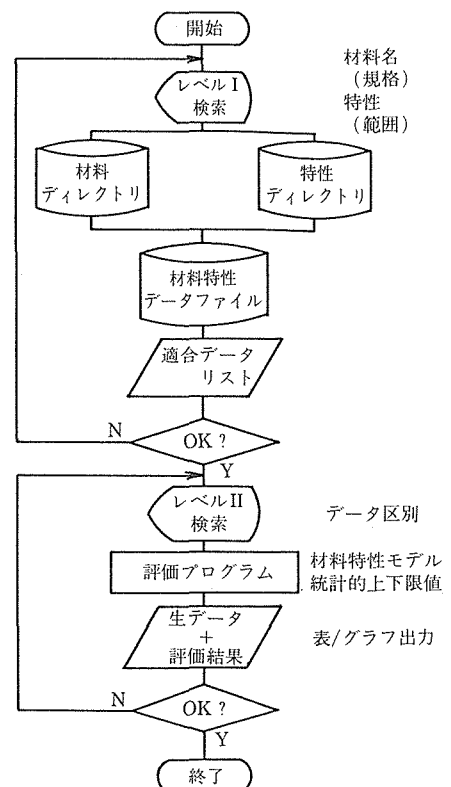


図7 材料データベースのアクセス・イメージ

る。このうち、クリープ特性評価に関しては、本データベースに入れるデータそのものが未整備のため、実

表3 材料強度データベースに取り入れた解析法

特 性	解 析 法
高温引張り	耐力あるいは引張強度データを目的変数とする温度の多項式回帰(2. 1節参照)
クリープ 破 断	TTP(温度・時間パラメータ)法による破断データのあてはめ。ここではMH(Manson-Haferd)パラメータ法による解析を採用(2. 2節参照)
クリープ ひずみ	クリープ構成方程式モデルのうち、ここではBlackburnのモデルによる解析を採用(2. 3節参照)
高サイクル 疲 労	傾斜部と水平部より成る折れ線により、S-N曲線のあてはめ(3. 1節参照)
低サイクル 疲 労	弾性及び塑性ひずみ成分と寿命の関係を合成した $\epsilon$ -N曲線のあてはめ(3. 2節参照)
き 裂 伝 ば	Paris 則による直線回帰と、 $\Delta K_{th}$ 領域を含む非線型の場合とを採用(3. 3節参照)
繰返し応力 -ひずみ	全ひずみと応力及び塑性ひずみと応力の関係式のあてはめ(3. 4節参照)

際のサービスは今後検討される予定である。なお、繰返し応力-ひずみ特性については、3・4節で述べたように、塑性ひずみと応力の関係を基本とした式(28)を採用したかったが、ヤング率のデータが本データベースから欠落してしまったため、式(27)、(27')の採用に止めた。

#### 4. 5 小 括

以上、金材技研がJICSTと共同構築中の金属材料強度データベースについて、その背景と計画の概要について述べた。

将来は対象材料、対象特性及びデータソースの拡大や、メニュー形式により複数の解析・評価法の選択の自由度を利用者に持たせることや、抽出データのダウンロード・サービスなど、改善へ向けて多くの課題を含んでいる。また現在、VAMAS(新材料と標準に関するベルサイユプロジェクト)活動の一環として、材料データベースの構築及び相互利用に関する国際協力の途が検討されている。本研究の範囲外であるが、今後はこれらの面についても考慮されるべきである。

### 5 結 言

近年、科学技術、産業技術の基盤としての材料強度

データベースの整備が強く望まれている。しかし、生の数値データの情報提供では、その利用価値は少なく、データの解析・評価結果を合わせて、初めて工学的に意味のある情報となる。このため、材料強度データベースでは、正しいデータ評価法を備えておくことが、その価値を左右するといっても過言でない。

本研究では、材料強度特性のうち高温引張り、クリープ破断、クリープひずみ、高サイクル疲労、低サイクル疲労、疲労き裂伝ば及び繰返し応力ひずみデータを対象に、比較的共通的に使われているデータ評価法をソフトウェアとして実現する技術開発を行った。

中途打ち切りデータの取扱い、非線型最小二乗法における反復計算、統計的保証可能な区間推定などについて、いくつかの新しい試みを行い、その有用性を実証した。更に、共通的な課題として汎用のグラフィックス・ルーチンの整備の必要性を指摘した。

検討されたデータ評価手法の一部は、サービスが開始されたNRIM-JICST金属材料強度データベースで活用されている。

### 参 考 文 献

- 1) 研究報告集3, 昭和57年版, p. 66, 金属材料技術研究所(1982).
- 2) 研究報告集4, 昭和58年版, p. 50, 金属材料技術研究所(1983).
- 3) 例えば, ASME Boiler and Pressure Vessel Code Case N-47.
- 4) 西村昭: JSCC, 5 (1969) No.48, 日本鋼構造協会.
- 5) Kawada, T., Yokoi, S., Tanaka, T., Monma, Y. and Shinya, N.: Trans. ISU, 11 (1971), 167.
- 6) 佐和隆光: 回帰分析, 朝倉書店(1979).
- 7) Goldhoff, R. M.: ASTM Testing and Evaluation, 2 (1974), No.5.
- 8) 藤田利夫, 門馬義雄, 松崎明博, 木原重光, 志賀正男, 笠原晃明: ISO 6303に準拠したクリープ破断データ外挿法の手引, 日本鉄鋼協会(1983).
- 9) Mendelson, A., et al.: NASA TN-D-2975 (1965).
- 10) 横井信, 門馬義雄: 鉄と鋼, 65 (1979), 831.
- 11) 丸山公一, 及川洪: 鉄と鋼, 73 (1987), 26.
- 12) 山田嘉昭: 非弾性構造解析法の実用化に関する研究, (I) (II), 日本機械学会(1977, 1979).
- 13) 田辺国土: 非線型最小自乗法の最近の進歩, 統計数理研究所(1981).
- 14) 鈴木一明: 私信, 日本科学技術情報センター, (1988).
- 15) 西島敏: 日本機械学会論文集, 46A (1980), 1303.
- 16) 西島敏, 石井明: 材料, 34 (1985), 340.
- 17) Nishijima, S.: in "Statistical Research on Fatigue and Fracture". Tanaka, T., Nishijima, S., and Ichikawa, M., Eds., (1987), 1, Elsevier Applied Science Publisher.
- 18) 西島敏: 材料, 29 (1980), 24.
- 19) 日本機械学会基準 S002-1981, 「統計的疲労試験方法」

(1981), 24.

- 20) 西島敏, 増田千利: 材料, **22** (1973), 1097.
- 21) Ohta, A., Soya, I., Nishijima, S., and Kosuge, M.: Engg. Fracture Mechanics, **24** (1986), 789.
- 22) 日本鉄鋼協会, 金属材料高温強度データ集 第1編 (1972) ~第5編 (1985).
- 23) 日本機械学会, 金属材料疲労強度設計資料 I (1961 初版, 1982 改訂)~IV (1983).
- 24) 日本材料学会, 金属材料疲労強度データ集 (1982). 金属材料疲労き裂進展抵抗データ集 (1983). 金属材料応力腐食割れ・腐食疲労強度データ集 (1987).
- 25) ASTM Data Series DS-5.
- 26) BSCC High Temperature Data, ISI, (1973).
- 27) Ergebnisse Deutscher Zeitstandversuche Langer Dauer, VDEh, (1969).
- 28) Results of High-Temperature Creep Tests of French Steels. IRSID, (1972)
- 29) Damage Tolerant Design Handbook, MCIC, Battelle, (1973).
- 30) Dehnungswechselcurven, Vorschungsvereinigung Verbrennungskraft-maschinen, (1980).
- 31) Boller, C. and Seeger, T.: Materials Data for Cyclic Loading, Part A-E (1987), Elsevier.
- 32) "Computerized Materials Data Systems", edited by Westbrook, J. H. and Rumble, J. R., (1983).
- 33) "Materials Data Systems for Engineering ", edited by Westbrook, J. H., et al., (1985).
- 34) 加納敏, 和田雄作, 上嶋裕和: FUJITSU, **34** (1980), 637.
- 35) 植西正祐, 中村宏, 堀川武, 市村丈夫, 谷沢正, 高杉俊二: 材料, **29** (1980), 1108.
- 36) 宮田寛, 小嶋弘行, 木本寛, 小谷純久: 圧力技術, **22** (1984), 57.
- 37) 草野陽介, 岡部永年, 金井康晴: 第3回設計自動化工学講演会前刷集, (1985), 72.
- 38) 石川島播磨重工業技術研究所構造強度部: 石川島播磨技報, **26** (1986), 1.
- 39) 征矢勇夫, 横田彦二郎, 田中洋一, 大内博史: 溶接学会 FS 委員会資料 FS-691-86, (1986).
- 40) 金属材料技術研究所, 金材技研クリーブデータシート No.0 (1972)~No.39 (1988), 金材技研疲労データシート No.0 (1978)~No.59 (1988).

## 研究発表

(口頭)

- 1) 国産金属材料の強度データベース計画, 西島敏, 門馬義雄, 金澤健二, 二瓶正俊, 江里口恭子, 小野寺夏生, 阿部篤史, 日本鉄鋼協会第114回講演大会, 62. 10.
- 2) 金属材料強度データベースにおけるデータ解析・評価法, 西島敏, 金澤健二, 門馬義雄, 二瓶正俊, 石井明, 宮崎昭光, 坂本正雄, 日本鉄鋼協会第114回講演大会, 62. 10.
- 3) Japan Progress in Materials Databases, Nishijima, S., Monma, Y. and Kanao, M., ASTM Symposium on Computerization and Networking of Materials Property Databases, 62. 10.
- 4) 金属材料強度データベースの構築, 西島敏, 金澤健二, 門馬義雄, 二瓶正俊, 江里口恭子, 志村和樹, 日本材料学会第1回機械, 構造物の強度設計・安全性評価シンポジウム, 62. 12.
- 5) 疲労度データベースにおける欠測特性の予測, 石井明, 二瓶正俊, 金澤健二, 西島敏, 日本材料学会第1回機械, 構造物の強度設計・安全性評価シンポジウム, 62. 12.
- 6) Fatigue Databases in Japan, Kanazawa, K. and Nishijima, S., Fatigue Data Workshop, 63. 1.
- 7) Results of NRIM Fatigue Data Sheet Project, Kanazawa, K. and Nishijima, S., Fatigue Data Workshop, 63. 1.
- 8) NRIM-JICST 金属材料強度データベース, 金澤健二, 東北大金研短期研究会「材料データベース構築の方途」63. 9.
- 9) 材料データベース国際協力の問題点, 門馬義雄, 東北大金研短期研究会「材料データベース構築の方途」63. 9.
- 10) 材料強度データベースに基づく鋼の機械的性質と疲労特性の解析, 二瓶正俊, 金澤健二, 西島敏, 日本材料学会信頼性部門委員会, 63. 9.
- 11) マルチヒート・クリープ破断データの取扱について, 門馬義雄, 坂本正雄, 森下弘, 西島敏, 日本材料学会信頼性部門委員会, 63. 9.
- 12) 金材技研における強度データベース構築の現状, 金澤健二, 日本材料学会第11回材料講習会, 63. 12.

(誌上)

- 1) 材料信頼性とデータベース, 西島敏, 日本機械学会誌, **90** (1987), 1296.
- 2) 材料強度データベース, 門馬義雄, 材料, **37** (1988), 684.
- 3) Japan Progress in Materials Databases, Nishijima, S., Monma, Y. and Kanao, K., ASTM STP **1017** (1989), 80.

# クリープ損傷の生成と制御に関する研究

総合研究

材料強さ研究部

新谷紀雄<sup>\*1</sup>，池田清一<sup>\*1</sup>，京野純郎<sup>\*1</sup>，  
岸本 哲<sup>\*1</sup>，堀内 良<sup>\*2</sup>

クリープ試験部

田中秀雄<sup>\*3</sup>，今井義雄<sup>\*4</sup>，村田正治<sup>\*3</sup>，  
貝瀬正次<sup>\*5</sup>，江頭 満<sup>\*1</sup>，九島秀昭<sup>\*3</sup>，  
田中千秋<sup>\*3</sup>

構造制御研究部

吉原一紘<sup>\*5</sup>

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

長年使用した高温機器の合理的な設備管理技術が求められ、その一環として耐熱鋼の損傷・劣化の計測・評価や余寿命予測技術の高度化が重要な研究課題として取組まれており、緊急対応的な応用研究から、基盤強化的な基礎研究まで幅広く行われている。このような研究は継続中であり、長期的な観点から取組まれるべきと考えるが、本研究では、より先行的な研究として、クリープ損傷生成の抑制、更には制御につながるような基礎的な研究を含め、従来の研究成果<sup>1)</sup>を展開させた。

まず、主要なクリープ損傷であるクリープキャビティの発生とP、S等の不純物の粒界偏析量との関係、クリープ中に発生する表面クラックと粒界すべりとの関係等、クリープ損傷生成過程を明らかにした。次にクリープキャビティの成長を抑制する手段として、キャビティ表面への炭化物や窒化物の析出現象の利用を検討し、キャビティ表面へのTiC及びBNの析出を確認した。しかし、部分的析出にとどまり、析出によるキャビティ成長抑制効果をもたらすには至らなかった。キャビティの収縮・消滅化については等温加熱、静水圧下加熱及び単軸圧縮下加熱の各方法を試み、単軸圧縮下加熱が早期にキャビティを焼結させること、また焼結を律速しているのは粒界拡散速度ではなく、粒界拡散を拘束している粒界におけるひずみの緩和過程であることを明らかにした。クリープ損傷と他の損傷との相互作用に関しては、硫化腐食と表面クラック生成による相乗作用について調べ、腐食表面から粒界を通っての硫黄の拡散による粒界脆化が表面クラック成長を著しく加速し、そのため、クリープ破壊特性を低下させることなどを明らかにした。

## 1 研究の概要

クリープ損傷の計測・評価やクリープに関する余寿

命予測法の開発を目的とし、科学技術振興調整費プロジェクト「構造材料の信頼性評価技術の開発に関する研究」において、サブテーマ「クリープ損傷・破壊寿命の定量的評価法の開発」を昭和58年度から昭和60年度にかけて実施してきた。この研究<sup>1)</sup>において、クリープ破壊につながる損傷の明確化、クリープキャビティの定量的計測法としての高精度密度変化測定装

<sup>\*1</sup>現在：損傷機構研究部

<sup>\*2</sup>客員研究官（宇宙科学研究所）

<sup>\*3</sup>現在：環境性能研究部

<sup>\*4</sup>現在：機能特性研究部

<sup>\*5</sup>現在：表面界面制御研究部

置の開発、クリープ破壊機構の解析とクリープ破壊機構領域図の作成等を行ってきた。

本研究では、この研究で得られたクリープ損傷に関する知見をより深め、確かなものとするための(1)「クリープ損傷の生成に関する研究」、寿命延長化等の指針を得るための(2)「クリープ損傷の制御に関する研究」、そして、実環境において実際に生じている問題への応用を目的とした(3)「腐食・クリープ損傷相互作用に関する研究」を行った。クリープ損傷をベースにしているものの多様な内容であり、複数研究部にわたる知見、技術、装置等を必要としたので総合研究として、実施した。

## 2 クリープ損傷の生成に関する研究

### 2.1 緒言

クリープ損傷として、表面クラックとクリープキャビティを対象とし、その生成過程及び生成に及ぼす金属学的因子を明らかにすることを目的とした。

前者の表面クラックは321ステンレス鋼等のクリープ強度を高めた材料に生成し、また表面クラックに起因する破壊は広い温度及び応力範囲に及んでいることが、そのクリープ破壊機構領域図<sup>2)</sup>において示されている。表面クラックの形態はくさび型クラックと類似であるので、粒界すべりが生成素過程と考えられ、その関連を明らかにすべく検討した。

後者のクリープキャビティの発生には耐熱鋼中の不純物が著しく影響し、促進することが知られている。この促進効果の実証データの取得とそのメカニズムの解析を行った。

### 2.2 実験方法

表面クラック生成に関する実験には、ボイラ熱交換器用ステンレス鋼管、SUS321HTBを用いた。粒界すべり測定及び表面クラック生成過程観察のためのクリープ試験はAr+4% $H_2$ 雰囲気中で、しかも脱着ガス中の酸素を除くため、酸素ゲッターとしてTi箔で試験片周囲を覆った。

粒界すべりの測定は、クリープ試験を中断して行った。試験片表面に平行な方向のすべりは、ダイヤモンドペーストでつけた微細な引っかき線のずれにより、また垂直方向のすべりは、干渉顕微鏡を用い、干渉じまのずれより求めた。なお、より精緻な粒界すべり測定を行うため、電子線リソグラフィを応用した高温用マイクログリッドを作成し、一部の試料に用いた。

クリープキャビティの発生に及ぼす不純物の影響に関しては、Cr-Mo-V 鋼及び304ステンレス鋼のク

リープ破断及びクリープ中断試験片から、3.3mm $\phi$ の丸棒を採取し、オージェ電子分光装置中で低温破壊させ、その粒界破面の分析を行った。

### 2.3 結果と考察

#### 2.3.1 表面クラック生成

##### (1) 粒界すべり

写真1に干渉顕微鏡を用いた粒界すべりの観察結果の一例を示す。クリープ試験前は平行な直線であった干渉じまが試験中の変形に伴う表面の凹凸によって曲線となり、また粒界すべりを生じている粒界では干渉じまにずれが生じている。このずれ及び試験片表面につけた微細な引っかき線の粒界におけるずれから粒界すべりの方向成分別、すなわち、応力軸に垂直で試験片表面に平行な成分、 $u_x$ 、応力軸に平行な成分、 $u_y$ 、及び試験表面に垂直な成分、 $u_z$ 、についてクリープ中の変化を調べた。結果を図1に示す。測定値の平均値、 $\bar{u}_x$ 、 $\bar{u}_y$ 、及び $\bar{u}_z$ のクリープ中の増加傾向は、詳細に見れば違いがあるものの基本的には同様である。そこで、クリープ中の粒界すべりの増加傾向を把握するため、引っかき線により求めた粒界に沿ったすべり量

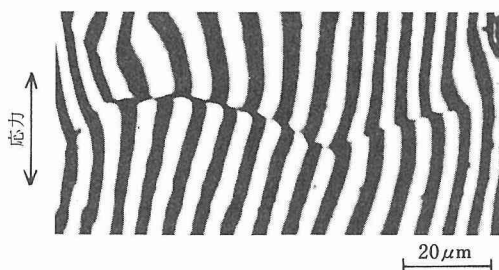


写真1 粒界すべりによる干渉じまのずれ(321ステンレス鋼を650°C、196MPaで180hクリープさせた試料)

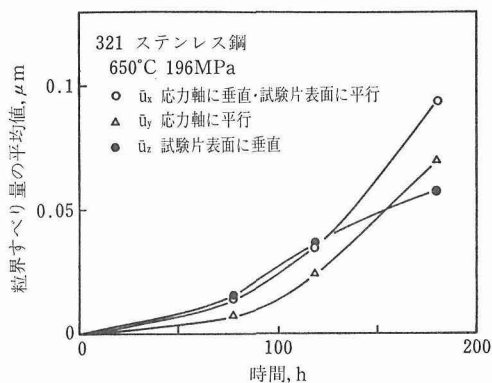


図1 クリープ中の方向成分別粒界すべり

$u^1$  ( $u^1 = \sqrt{u_x^2 + u_y^2}$ ) を代表値として測定し、得たクリープ中のすべり量の平均値  $\bar{u}^1$  の変化をクリープひずみと合わせて示したのが図2である。 $u^1$  は第1期クリープ段階では極めて小さく、この段階におけるクリープ曲線とは対応していない。しかし第2期のクリープ以降の  $u^1$  の増加傾向とクリープ曲線とはよく対応している。図中の  $u^1$  測定データポイントに表面クラックの有無を示してあるが、表面クラックの発生は第3期のクリープ段階の  $\bar{u}^1$  が急増する時期と対応している。

粒界すべり  $\bar{u}^1$  は第2期クリープ以降のひずみとよく対応しているので、瞬間ひずみや第1期クリープの非拡散律速型の変形量、 $\epsilon_i$  を除いたひずみ量 ( $\epsilon - \epsilon_i$ ) を算出し、 $\bar{u}^1$  との関係求めた。結果を図3に示す。 $(\epsilon - \epsilon_i)$  を用いて整理したことにより、3応力条件のデータは類似した傾向をもった曲線として

表せる。すなわち、 $(\epsilon - \epsilon_i)$  が3%程度までは、 $\bar{u}^1$  は  $(\epsilon - \epsilon_i)$  にほぼ比例しており、拡散支配型の変形と強い関連があることを示している。また表面クラックは  $\bar{u}^1$  がおよそ  $0.3 \mu\text{m}$  の所で生じていた。

## (2) 表面クラックの生成過程

写真2はクリープ中の表面クラック生成過程を示す走査電顕写真である。まず、粒界にすべりが生じはじめ、それに伴い、粒界にクリープキャビティが生成し始める(写真2a)、粒界すべりが大きくなるに従ってクリープキャビティが粒界面に沿って長く成長し一部合体してクラック状となる(写真2b)、更に粒界すべりが進み、クラックが長く成長し、また幅広となる(写真2c)。

写真3はクリープキャビティの合体により生成した表面クラック(写真3a)が粒界すべりの進展に伴い、くさび型を呈する(写真3b)様子を示す。くさ

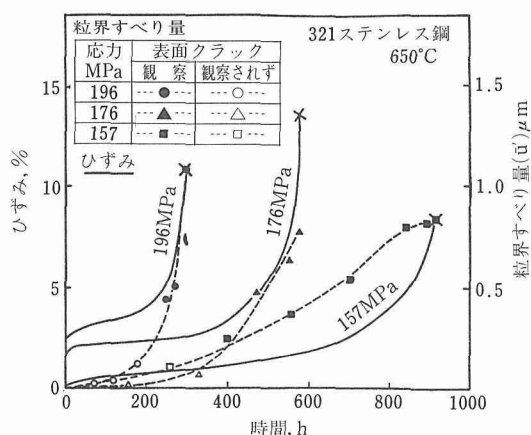


図2 クリープ中の粒界すべりとクリープ曲線との比較

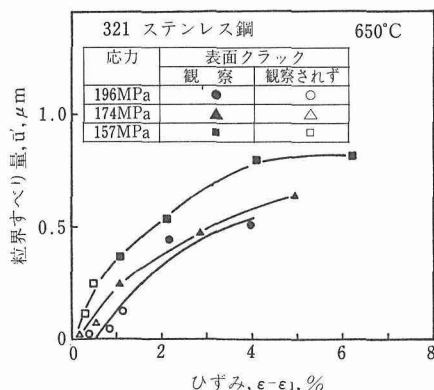


図3 粒界すべりのクリープひずみ、 $\epsilon - \epsilon_i$  (ここで  $\epsilon_i$  は初期ひずみ) 依存性

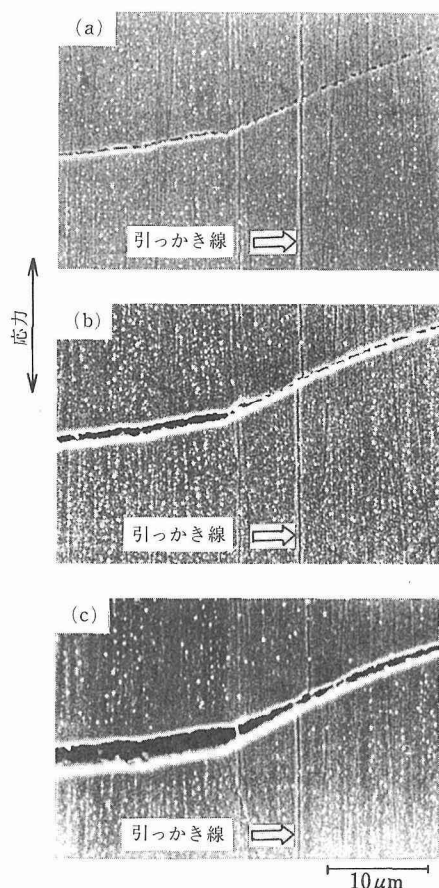


写真2 表面クラック生成過程を示す走査電顕写真。クリープ条件:  $650^\circ\text{C}$ , 96MPa, (a) 180h, (b) 247h, (c) 272h

び型クラックの開口量と隣接する粒界すべりの大きさはほぼ一致している。写真4には破断直前(寿命比  $t/t_r=0.99$ )の試験片に生成している表面クラックの内部の走査電顕観察例である。粒界に沿って成長した扁平なクリープキャビティが合体していることが示されている。

以上をまとめると表面クラックの生成は次のようなプロセスを経てくさび型クラックとなる。すなわち、①微小な粒界すべりによりクリープキャビティが発生する。②粒界すべりの進展により粒界に沿ってキャビティが成長する。③キャビティが合体して表面クラックとなる。④隣接粒界のすべりによりクラックの一端が開口し、くさび型形状のクラックとなる。

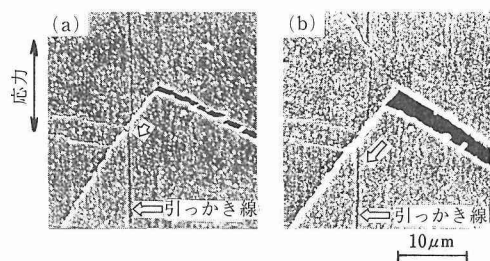


写真3 粒界すべりによる表面クラックがくさび型状を呈する過程を示す走査電顕写真。クリープ条件：650℃、176MPa、(a) 477h、(b) 556h

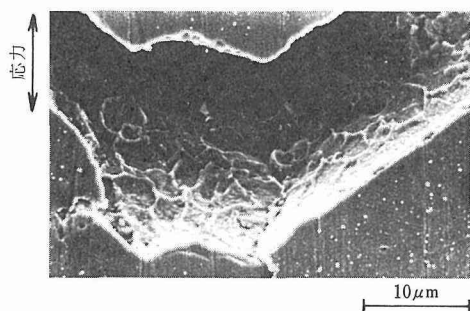


写真4 表面クラック内側の扁平状クリープキャビティを示す走査電顕写真。クリープ条件：650℃、196MPa、300h

キャビティ発生を容易にすると考えられる。そこで、Cr-Mo-V 鋼の9チャージについて、クリープ破断試験片を用い、微量不純物のクリープ中の粒界偏析量をオージェ電子分光装置にて測定した。結果を図4に示す。種々の不純物が粒界に偏析しているが、これを各不純物の規格化した値の総和、すなわち、粒界において不純物が占める割合で表すと、このような割合が多いほどキャビティの発生数が多く、したがって、破断延性が低くなっていた。

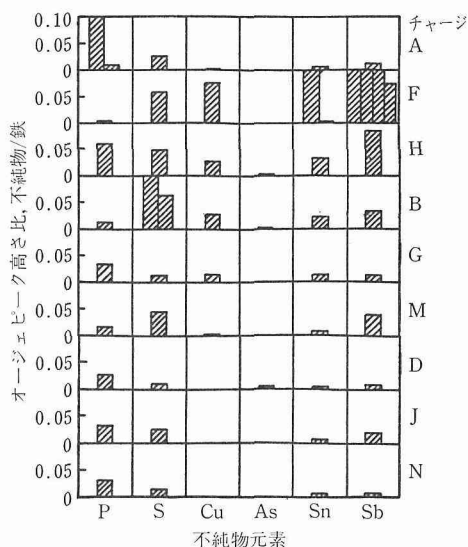


図4 Cr-Mo-V 鋼のクリープ破断試験片(550℃、177MPa)の粒界で測定された不純物のオージェピーク

上記のような微量不純物の影響は粒界偏析だけでなく、キャビティ表面への偏析による効果も考えられる。図5はクリープキャビティ表面及び粒界への不純物の偏析を調べた結果である。キャビティ表面への偏析がより著しいことを示している。キャビティ発生の容易さは、キャビティが焼結されないで成長をし始めるキャビティの大きさ、すなわち臨界サイズ( $r_c$ )が目安となる。 $r_c=2\gamma_s/\sigma$  (ここで、 $\gamma_s$ は表面エネルギー、そして $\sigma$ は負荷応力である。)である<sup>3)</sup>ため、キャビティ表面へのS等の偏析は $\gamma_s$ を低下させ、その結果 $r_c$ を小さくし、キャビティ発生を容易にする効果も考えられた。

## 2.4 小括

クリープ中の表面クラックの生成過程を321ステンレス鋼を用いて調べ、次の結論を得た。  
(1) 粒界すべり量はクリープひずみに依存しており、

## 2.3.2 クリープキャビティの発生に及ぼす不純物の影響

Cr-Mo-V 鋼のクリープ中に生成するクリープキャビティ数は鋼に含まれる不純物量が多いほど多く、キャビティは破断延性の低い粒界破壊へと導びく。この不純物は粒界に偏析し、粒界エネルギーを低下させ、

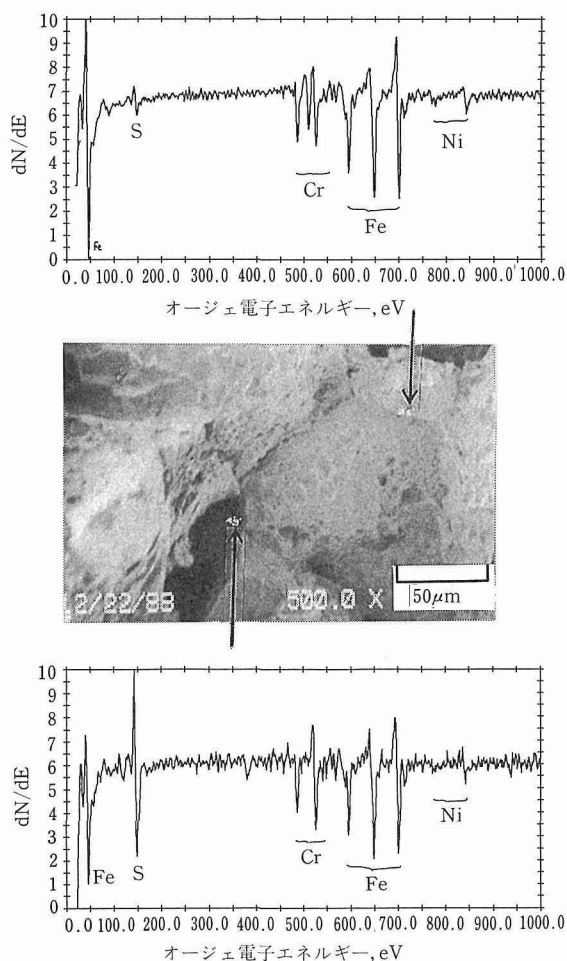


図5 キャビティ表面及び粒界面におけるオーグեսペクトラムの比較  
試料：304 ステンレス鋼，750°C，47MPa,1200h，クリープ試験材

特に第2期クリープ以降のひずみによく対応している。

(2) 表面クラックは第3期の初期段階で発生するが、この発生までの粒界すべり量はほぼ同じであり、表面クラック発生は粒界すべりによると考えられた。

(3) 表面クラック生成過程の観察と粒界すべり測定の結果から、まず粒界にクリープキャビティが発生し、それが粒界に沿った成長・合体によってクラックとなり、更にクラックの成長が進みくさび型を呈するようになる。これらの過程のすべてにわたり、粒界すべりが関与している。

クリープキャビティの発生に及ぼす不純物の影響については、不純物の粒界偏析量と発生数とは強い関連

があることを実証した。またS等の不純物は粒界よりもキャビティ表面への偏析のほうがより顕著であり、表面偏析はキャビティ成長の臨界サイズを小さくし、キャビティ発生を促進することが考えられた。

### 3 クリープ損傷の制御に関する研究

#### 3.1 緒言

低延性のクリープ破壊を招く主要なクリープ損傷として表面クラック生成と粒界クリープキャビティ生成とがある。これらクリープ損傷の発生や成長を抑制し、さらには生成した損傷を回復、消滅化させようと試みた。

表面クラックは、粒界すべりによりクリープキャビティが発生し、くさび型クラックへと成長したものであり、このようなクラックは内部にも同様に生成するが、表面に比べると、その生成はかなり遅い。したがって、表層部のみの改質により、かなりのクリープ破断性質の向上が期待されるので、表面層の耐クラック性向上を目的とした改質化を試みた。

クリープキャビティの成長は粒界拡散速度によって律速されると一般的にいわれている。この場合、キャビティ表面の拡散速度が十分速いと仮定している。この仮定は通常成立するが、キャビティ表面に安定な析出を起こさせ、析出物でコーティングさせることができるなら、表面拡散は十分遅く、キャビティ成長を凍結化させることが期待できる。そこで、このような可能性を検討した。

クリープ損傷の回復に関しては、生成したクリープキャビティを通常の耐熱鋼の使用温度近くでの収縮・消滅化の可能性及び収縮・消滅化の機構について検討した。

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 表面クラック抑制のための表層部の細粒化

供試材として321ステンレス鋼(SUS321HTB)を用い、クリープ試験片を採取した。採取した試験片表面をショットピーニングにより加工硬化層を導入した。その後、窒素雰囲気中に石英管封入し、1120°C×20minの固溶処理を施した。

このようなプロセスを経た試験片のクリープ破断試験を行い、表面クラック抑制効果等を走査電顕等で調べた。

##### 3.2.2 クリープキャビティ表面への安定化合物析出

321ステンレス鋼及び304ステンレス鋼にB、N、



Ce を添加した材料を用い、クリープ試験を行い、クリープキャビティを導入した。このようにしてキャビティの導入された試験片の一部はキャビティ表面への化合物析出促進を目的とした高温時効を行った。これら試料をオージェ電子分光装置によりキャビティ表面の分析を行った。

### 3. 2. 3 クリープキャビティの収縮・消滅化処理

1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼 (SBV2) 及び 316 ステンレス鋼を用い、クリープ試験によりクリープキャビティを導入し、その後、等温加熱、静水圧下加熱及び単純圧縮下加熱によりクリープキャビティの焼結によるキャビティの収縮・消滅化を図った。クリープキャビティの導入量及び焼結量は高精度密度測定装置<sup>4)</sup>を用い、密度変化により把握した。

### 3. 3 結果と考察

#### 3. 3. 1 表面クラック生成の抑制

321 ステンレス鋼のショットピーニングにより表面から約 0.5mm 程度の硬化層が得られた。窒素中の固溶化処理により写真 5 に示すような表層部に極く細粒が、内部になるに従って粗粒になる組織が得られた。窒素中の加熱により、窒素が侵入し、TiN が全面に析出しているが、表層部ほど早期から密に析出している。この TiN が再結晶後の粒成長を抑制し、表層部に細粒層をもたらしたと考えられる。

このような細粒層をもつ試験片を 650°C, 177MPa でクリープ試験を行った。結果を図 6 に示す。細粒層をもつ試験片は通常のものに比べ、クリープ速度が

速いが、第 3 期クリープ領域でのクリープ速度の加速が緩やかであり、この領域が長く、その結果、寿命は逆に 1.6 倍長くなっている。

写真 6 は破断した試験片の表層部を示す。通常の試験片では写真 6a に示すような大きな表面クラックが多数生成しており、破壊の直接原因となっている。それに対し、細粒層をもったものは大きな表面クラックは生成してなく、写真 6b に示すような小さな表面クラックがあるもののその生成数は少ない。

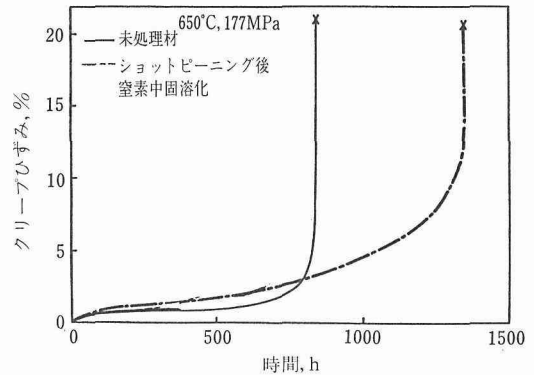


図6 未処理材及びショットピーニング後窒素中固溶化処理材のクリープ曲線の比較



写真5 ショットピーニング後窒素中固溶化処理により得られた表面細粒層

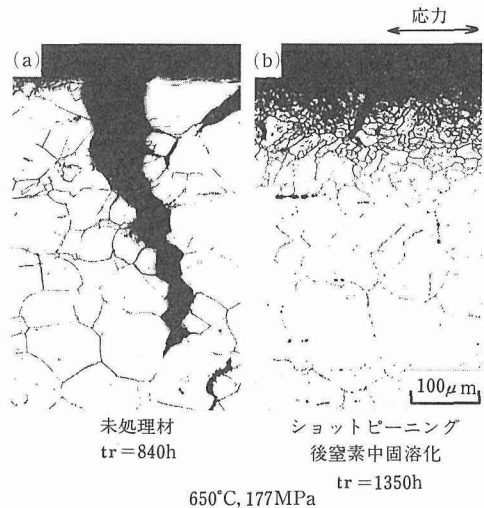


写真6 未処理材及びショットピーニング後窒素中固溶化処理材のクリープ破断試験片に観察された表面クラック

#### 3. 3. 2 クリープキャビティ表面析出

321 ステンレス鋼 (B: 0.0007%, N: 0.0094% 含む) の 550°C, 300MPa, 2600h でのクリープにより粒界に微小なクリープキャビティを試験片に導入し

た。次にこの試験片から4個の試料を採取し、700°Cで加熱し、加熱後、オージェ電子分光装置により粒界破面上のキャビティ表面の偏析元素を分析した。その1例を図7に、また700°C加熱時間とともにキャビティ表面に偏析している様子を図8に示す。550°Cの低温側で導入したクリープキャビティ表面にはほと

んど溶質元素の偏析がみられないが、700°Cの加熱時間とともにS, B, Nの偏析が増加する。加熱時間が長くなるとB及びNの偏析量が急増する。B量とN量の比からBNを形成していると考えられた。粒界においてはこのようなBNの形成はみられなかった。

このようなキャビティ表面へのBN析出を効果的<sup>5)</sup>とするためB及びN量を高め、Sを除くためCeを添加した材料を溶製し、クリープ試験を行ったが、キャビティ表面への明確な析出がみられていない。この原因を検討しているが、まだ明らかにはなっていない。

### 3. 3. 3 クリープキャビティの焼結

1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼及び 316 ステンレス鋼について実験を行ったが、結果はほぼ同じであったので、1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼についてのみ述べる。

550°Cで118MPaで900h ( $t/t_r=0.6$ ) クリープさせ、クリープキャビティを導入し、密度変化 $\Delta D/D=-2.0 \times 10^{-2}$ を生じた試料を用いた。

図9に等温加熱によるクリープキャビティの焼結量をクリープキャビティ生成により生成により減少した密度の減少の回復した割合で求めた。図10は単軸圧縮応力下でのクリープキャビティの焼結を示す。550~700°Cの等温加熱では焼結されるキャビティ量は少ないが、圧縮応力を負荷すると、550°C加熱でも焼結速度は格段に大きくなる。

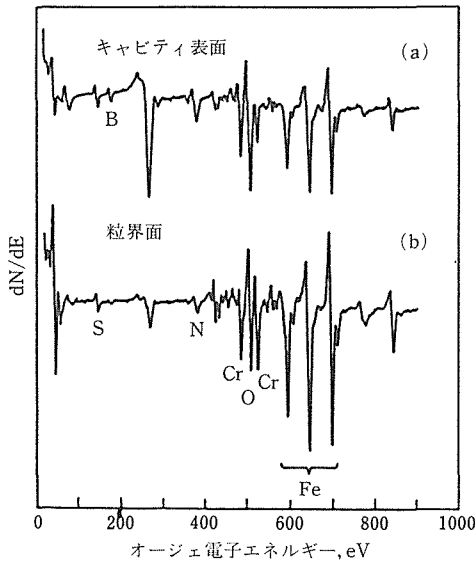


図7 クリープキャビティを導入した 321 ステンレス鋼 (写真7) の700°C, 150h 時効後のクリープキャビティ表面及び粒界面におけるオージェスペクトラム

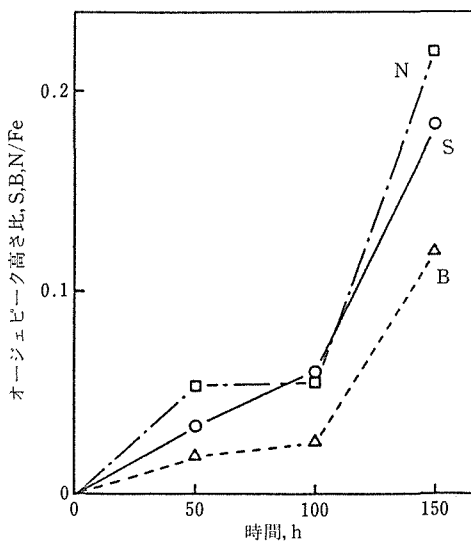


図8 導入したクリープキャビティ表面への700°C時効によるS, B及びNの偏析量変化

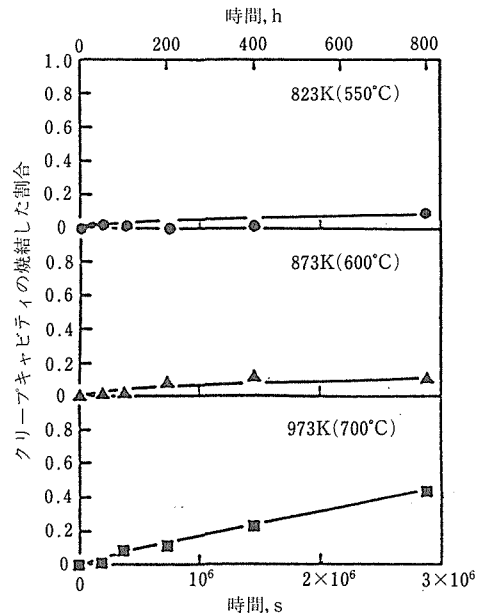


図9 等温加熱によるクリープキャビティの焼結 (1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼)

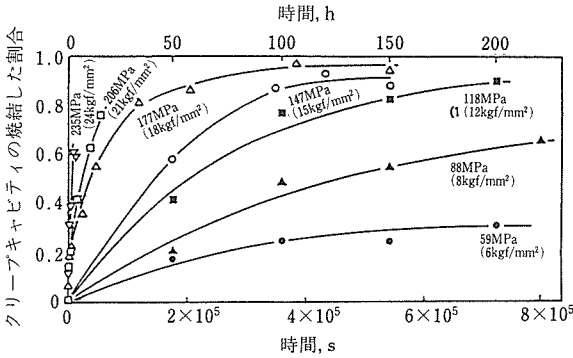


図10 圧縮応力下 550°C 加熱によるクリープキャビティの焼結 (1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼)

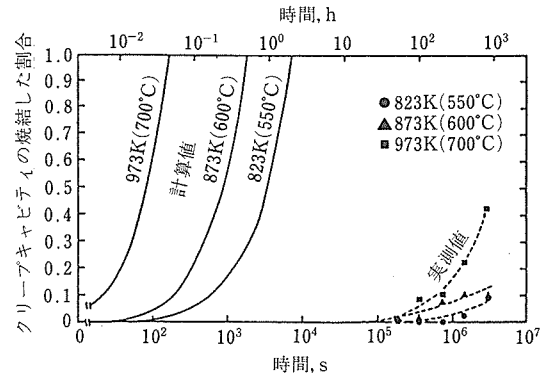


図11 単純拡散律速モデルによる焼結速度の計算値と実測値との比較

クリープキャビティの成長モデルとして、数多くの提案があるが、主流は拡散成長モデルである。このような拡散成長モデルの中で最も正確とされているのが Speight と Beere<sup>6)</sup>の式である。等温加熱によるクリープキャビティの焼結では、キャビティ表面のほうが粒界より空孔の化学ポテンシャルが高いため、空孔の流れが成長の場合とは逆向きになるが、律速過程は同じと考え、Speight と Beere の式の応力を 0 として次式より焼結速度を計算した。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\Omega D_{gb} \delta \gamma_s}{r^3 k T [\ln \lambda / 2r - (1 - 4r^2 / \lambda^2) (3 - 4r^2 / \lambda^2) / 4]} \quad (1)$$

$t$  : 時間

$T$  : 絶対温度

$r$  : ボイド半径  $t=0$  のとき,  $r=6 \times 10^{-7} \text{m}$

$\lambda$  : ボイド間距離  $\lambda=3 \times 10^{-6} \text{m}$

$\Omega$  : 原子体積  $\Omega=1.2 \times 10^{-29} \text{m}^3$

$D_{gb}$  : 粒界拡散係数

$$D_{gb} = 0.224 \exp(-174000/RT)$$

$\delta$  : 粒界厚さ  $\delta=5 \times 10^{-10} \text{m}$

$\gamma_s$  : 表面エネルギー  $\gamma_s=2.2 \text{J/m}^2$

$k$  : ボルツマン定数  $k=1.4 \times 10^{-23} \text{J/K}$

ここで,  $r$  及び  $\lambda$  は 1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼のクリープキャビティ導入試料の実測値を用いた。他は文献データである。得られた計算値と実測値との比較を図 11 に示す。計算値と実験値は 4 桁以上も異なっており、単純な拡散律速によってはキャビティの焼結が生じていないことを示している。

Dyson<sup>7)</sup>はクリープキャビティの成長に伴い粒界に堆積する原子の層の増加速度がこの粒をとりまく結晶のクリープ速度よりも速い場合には、キャビティの拡

散成長に拘束が働くとしている。このような拡散に対する拘束は圧縮クリープ下のキャビティ焼結にも同様に生じると考え、Dyson のモデルの引張ひずみを圧縮ひずみに代えた(2)式を用いて焼結速度を計算した。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\epsilon \lambda^2 d}{16r^2} \quad (2)$$

$\epsilon$  : 圧縮クリープひずみ速度

計算した結果と実測値とをクリープひずみで整理し、両者を比較して図 12 に示す。実測値は圧縮応力 118MPa 以下のクリープ速度が遅い領域では応力依存性を示さず、圧縮ひずみに対応する分だけキャビティ焼結が生じていること、またこの領域の焼結速度は計算値と一致していることが示されている。

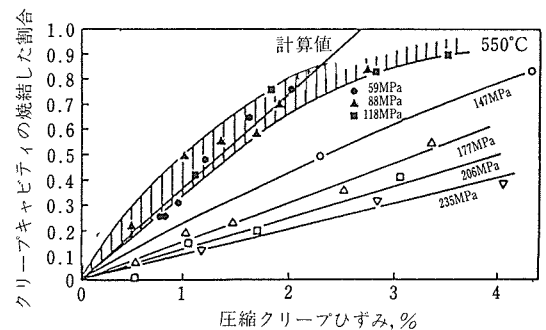


図12 粒界拡散に対する拘束を考慮したモデルによる焼結速度の計算値と実測値との比較

### 3. 4 小 括

低延性のクリープ破壊の直接的な原因となるクリープ中の表面クラック生成及びクリープキャビティ生成の抑制、回復化を試みた。得られたおもな結果は次の

とおりである。

(1) クリープ中に生成する表面クラックは、粒界すべりにより粒界三重点に生じる。このような表面クラック生成を抑制する目的でショットピーニング後窒素中加熱により表層部のみ細粒化させた。このような処理によりクリープ中の表面クラック生成を防ぐことができた。

(2) クリープキャビティ表面に熱的に安定な化合物を析出させ、キャビティ成長を凍結化させようとの試みを行った。しかしキャビティ表面に一部、BNを析出させることができたが、硫黄の優先的なキャビティ表面への偏析等により十分に表面析出させることができず、キャビティ成長へ影響を与えるに至らなかった。

(3) クリープキャビティ焼結方法と焼結機構を検討した。その結果、クリープキャビティの焼結速度を支配しているのは粒界拡散ではなく、粒界からキャビティ表面への原子の移動に伴って生じる粒界でのひずみの緩和過程であること、このひずみが拡散を拘束していることを明らかにした。また、このひずみを除くため、圧縮応力を負荷することにより、粒界拡散が十分働き、速やかにクリープキャビティが焼結されることを実証した。

#### 4 腐食・クリープ損傷相互作用に関する研究

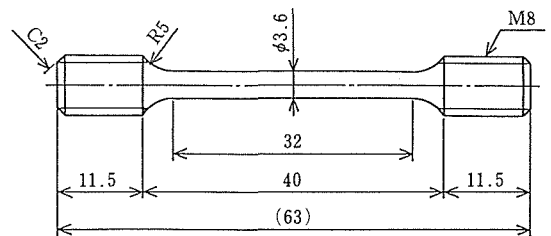
##### 4.1 緒言

火力発電の過熱器管や再熱器管の高温部には、オーステナイト系ステンレス鋼が使用されており、化石燃料の燃焼に伴って発生する溶融塩の燃料灰が材料表面に付着し、保護皮膜を破壊して、硫化物が形成される。熱負荷の高い部分では腐食による減肉<sup>8)</sup>が生じ、更に結晶粒界を選択的に腐食し、侵食が内部まで進展する化学的損傷を受ける<sup>9)~11)</sup>。それに機械的損傷が加わると材料寿命を短くすることがあるので、腐食環境下でのクリープ特性の把握とその影響因子の解明を行うことが必要となる。硫化腐食環境下のクリープ破断強度は、大気中よりも著しく低下することが知られている<sup>13)14)</sup>。そこで本報告では、ボイラ管用 SUS304 及び 321HTB について、加速試験の媒体をアルカリ硫酸塩 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) と塩化ナトリウムとし、試験片表面に混合塗布して Ar-2% $\text{SO}_2$  腐食雰囲気中でクリープ試験を実施して、硫化腐食とクリープが重畳する場合の損傷形態を明確にし、損傷形成の機構について調べた。

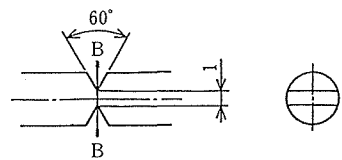
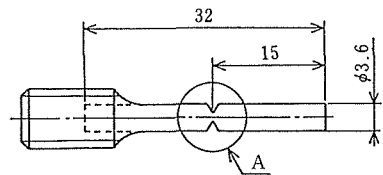
##### 4.2 試料及び実験方法

供試材はボイラ熱交換器用 SUS304 及び 321HTB を用いた。試験片は肉厚 9mm の管中心部から直径 3.6mm、平行部 32mm のクリープ試験片を作製した。試験片の形状及び寸法を図 13 (a) に示す。試験片平行部表面にはエメリー紙 400 番で最終研磨した後、アセトンで超音波洗浄を行った。

クリープ試験は 700°C の一定温度で、117.7MPa から 147.1MPa の間の 4 応力で行った。高温腐食環境を得るため、試験片に塗布する腐食媒体は市販の試薬特級の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及び NaCl を用い、その混合割合は 80% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -20%NaCl と一定にした。塗布量はバナジウム腐食試験法に関する学振法<sup>16)</sup>を参考にして、腐食媒体を乳鉢でよく混合して、適量のアセトンを加えて懸濁液にし、クリープ試験片平行部に 0.4kg/m<sup>2</sup> になるようにできるだけ均一に塗布した。試験中は試験片への繰返し塗布は行わなかった。試験の雰囲気は、主として Ar-2% $\text{SO}_2$  の混合ガスを微量定量ポンプによって  $2.78 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  になるように調整して供給した。腐食媒体を塗布しない試験片の Ar 中試験も並行して行った。



クリープ試験片(a)



A部詳細

B-B断面

オージェ分析試験片(b)

図13 試験片の形状及び寸法

クリープひずみはブルロッド先端に取付けたダイヤルゲージで定期的に測定した。クリープ試験後の試験片平行部の縦・横断面について、光学顕微鏡及びSEM観察を行い、粒界侵食部の元素濃度分布はEPMAにより同定した。

一部の試験片については、前掲図13(b)に示したオージェ分析用試験片を作製し、オージェ電子分光分析によって硫黄の分布を調べた。オーステナイト系ステンレス鋼では、粒界破面が得られにくいので、 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ に $250\text{mg/l}$ の $\text{As}_2\text{O}_3$ を添加した電解液を用いて、電流密度を $100\text{mA}/\text{cm}^2$ として $80^\circ\text{C}$ で50h陰極電解法によって水素チャージを行った。試験片はオージェ分光分析装置内で液体窒素を用いて低温破壊させ、得られた粒界面に偏析する硫黄の分布を測定した。

#### 4. 3 実験結果及び考察

##### 4. 3. 1 高温腐食挙動

Ar-2% $\text{SO}_2$ 環境で、腐食試験を行った結果、質量増加量は時間とともに増すが、その量はわずかであった。 $\text{SO}_2$ ガスの平衡分圧は $P_{\text{O}_2}=1.28\times 10^{-5}\text{Pa}$ 、 $P_{\text{S}_2}=6.36\times 10^{-6}\text{Pa}$ となり、したがって低酸素と低硫黄による酸化及び硫化が生じ、両者が混在した酸化物及び硫化物が形成しているものと思われる。そこで質量増加を $\Delta w$ として $\Delta w^n=kt$ によって $n$ を求めると4.19となり、酸化及び硫化反応は遅いことがわかった。腐食媒体を塗布して大気中で腐食試験を行うと、表面はかなり激しく腐食され、表面の保護性が失われ、腐食媒体と直接反応して加速的に腐食された。そこで表面に形成した皮膜を18% $\text{NaOH}$ -3% $\text{KMnO}_4$ の沸騰溶液中で30分浸漬し、更に10%クエン酸アンモニウム溶液で同時間の脱スケール処理を行い、単位面積当たりの質量減少量を算出した。その結果を図14に示す。腐食時間の経過とともに質量減少量は増加し、 $n$ の値を求めると1.86となり、放物線則に近いことがわかった。脱スケール後の試験片について顕微鏡観

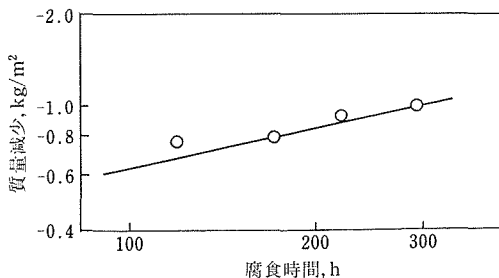


図14 脱スケール後の質量減少と腐食時間の関係 (SUS321HTB)

察した結果、粒界に沿って侵食が進展し、特に局所的な粒界侵食もなく、長時間の場合でも粒界侵食深さが増すだけで一様であった。これらの粒界侵食深さを時間で整理したものを図15に示す。高温腐食による質量減少量の変化を比較しても、粒界侵食の進展速度が激しいことがわかる。

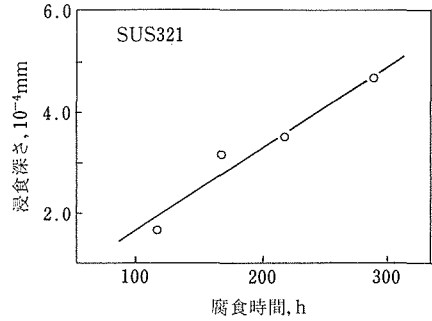


図15 腐食時間と侵食深さの関係

##### 4. 3. 2 高温腐食とクリープの相互作用

高温腐食環境下で応力を負荷した場合の影響について調べた。 $700^\circ\text{C}$ で $117.7\text{MPa}$ のAr中及び腐食環境中でクリープ試験を実施し、得られたクリープ曲線の1例を図16に示す。腐食媒体を塗布して腐食環境で試験した場合のクリープ破断時間は、Ar中と比較すると短時間側となり破断伸びも減少した。しかしながらAr-2% $\text{SO}_2$ 環境では、Ar中の場合と近似しており、破断時間の低下はわずかであり、破断伸びもほとんど変わらなかった。他の負荷応力の場合でも同様の結果が得られた。

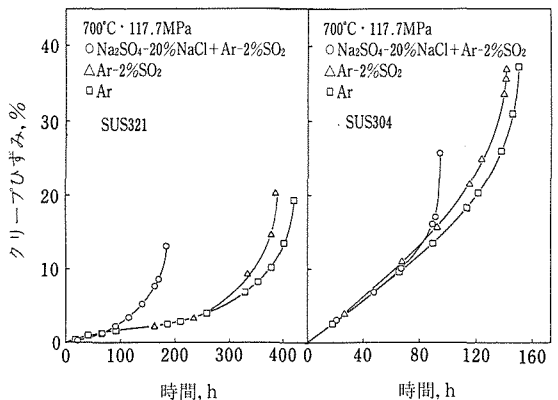


図16 SUS321及び304ステンレス鋼のAr中及び腐食環境下におけるクリープ曲線

図 17 はクリープ試験を行った結果を応力と破断時間の関係について示す。塗布による影響は、304 よりも 321 のほうがより顕著であった。Ar 中では SUS321 のクリープ中に粒界に生成する  $\sigma$  相及びキャビティの成長が破断特性を支配しているが、特に 321 の腐食環境下では、粒界すべりによる局所的な変形がクリープき裂の発生と考えられる。粒界すべりによるき裂の発生と伝ば効果の関連<sup>13)17)</sup>も示されており、粒界侵食により脆性破断になるとの報告<sup>18)</sup>もある。そこで同一時間の腐食試験片とクリープ破断後の試験片平行部縦断面について、光学顕微鏡によってき裂の損傷形態を調べた。その結果を写真 7 に示す。腐食試験片では、粒界に沿って腐食による侵食が生じており、損傷深さも一様である。それに対してクリープ試験片では、表面き裂から粒界に沿って侵食が生じ、割れは応力軸と垂直方向が特に割れ幅も広く、き裂も深くなる。き裂の進展は応力軸と垂直な粒界割れが最も起こりやすいともいわれ<sup>19)</sup>、割れ先端で硫化物の粒子の形成による微少割れ<sup>20)</sup>などが考えられている。

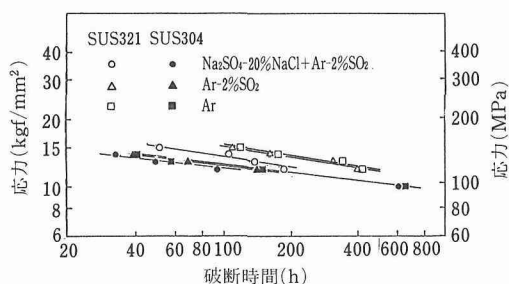


図17 700°C の Ar 中及び腐食環境中における SUS304 及び 321 ステンレス鋼のクリープ破断強度

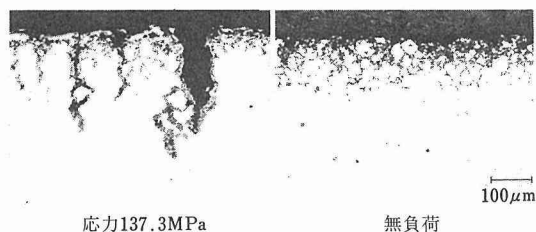


写真7 700°C で 9/h 試験したときの SUS321 ステンレス鋼の顕微鏡写真

次に縦断面について EPMA により各元素の濃度分布を調べた。その例を写真 8 に示す。表面近傍では、鉄の硫化物又は酸化物が生成しており、その内部には

Cr と Ni が富化され、き裂先端部では、硫黄濃度が高くなっている。酸素は金属との親和力が高いので、粒界壁で酸化物として消費され、酸化物近傍では局部的に硫黄濃度が雰囲気より高められたためと推察できる。また粒界では Ni 及び Cr の欠乏層ができるために材料が劣化することも考えられる。

次に AES によって粒界に偏析した硫黄の分布を調べた。粒界におけるオージェのスペクトラムを図 18

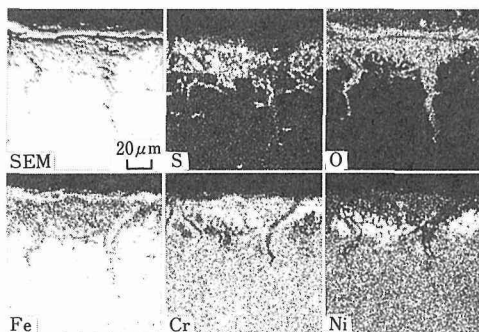


写真8 700°C, 137.3MPa でクリープ試験後の SUS321 ステンレス鋼の EPMA による元素濃度分布

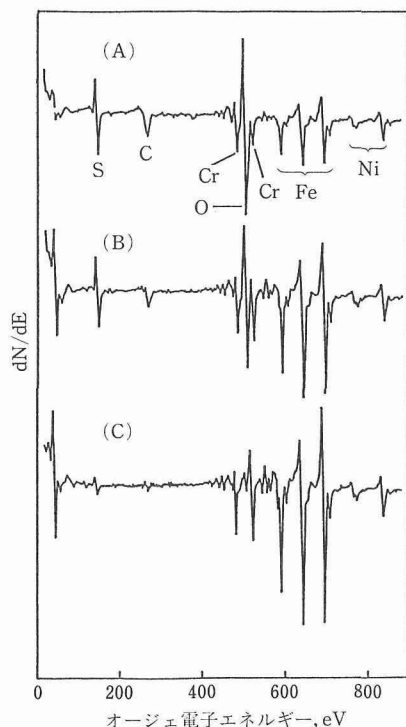


図18 700°C, 137.3MPa でクリープ試験した後の粒界破面のオージェスペクトラムの比較

に示す。これからも明らかなように、試験片中心部(C)及びその近傍(B)の粒界破面では清浄表面が得られているが、試験片表面き裂近傍(A)では、Ni、Fe及びCr濃度の減少が見られ、酸素及び硫黄の偏析が多く認められる。このオージェスペクトラムから鉄のピーク高さを基準にして硫黄のピーク高さとの比(S/Fe)でもって粒界に偏析する硫黄分布を調べた。

図19は304及び321の粒界破面の硫黄のオージェピーク高さの比と表面き裂の先端からの硫黄濃度変化を調べたものである。いずれも環境中のSO<sub>2</sub>によって表面き裂先端では著しく高濃度となっており試験片中心部に向うに従って硫黄濃度は徐々に低下した。304に比べ321では硫黄濃度の低下の度合は少なく、この硫黄の偏析がき裂の成長を著しくさせていると考えられた。これらのことから、腐食媒体塗布と環境中のSO<sub>2</sub>によって、表面き裂が生成された場合には低延性の破壊が急速に進展することが示された。

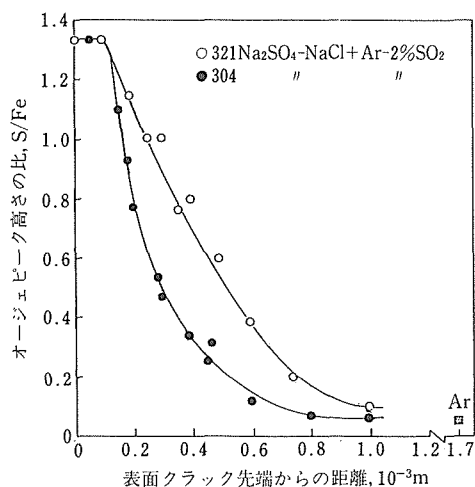


図19 700°C, 137.3MPaの腐食環境中でクリープ破断した試験片の硫黄の粒界偏析

#### 4.4 小 括

ボイラ熱交換器用 SUS304 及び 321 ステンレス鋼について高温腐食環境下でクリープ試験と腐食試験を実施し、得られた結果を要約すると次のようになる。

- 1) 高温腐食試験を行った結果、質量減少量と侵食深さを比較すると粒界侵食の進展速度が激しいことがわかった。また局所的な粒界侵食はなく、粒界侵食深さは時間とともに増加した。
- 2) 腐食環境下でのクリープ試験の結果では、SUS304 よりも SUS321 ステンレス鋼がクリープ破断

に対する感受性は顕著であった。

- 3) 表面き裂が生成される場合には、SO<sub>2</sub>の供給によって選択的に粒界が侵食されるために、低延性の破壊が急速に進展するものと思われた。

#### 参 考 文 献

- 1) 科学技術庁研究開発局：構造材料の信頼性評価技術に関する研究（第1期成果報告書），(1986).
- 2) 新谷紀雄：日本金属学会報，**26** (1987), 801.
- 3) Balluffi, R. W. and Seigle, L. L.: Acta Met., **3** (1955), 170.
- 4) 貝瀬正次, 江頭満, 岸本 哲, 新谷紀雄：耐熱金属材料第123委員会研究発表，**26** (1985), 11.
- 5) 吉原一祐, 新居和嘉：真空，**27** (1984), 373.
- 6) Speight, M. V. and Beere, W.: Metal Sci., **9** (1975), 190.
- 7) Dyson, B. F., Metal Sci.: **10** (1976), 349.
- 8) 深堀和美, 植良治夫, 原田良夫：火力原子力発電，**28** (1977), 639.
- 9) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大：鉄と鋼，**67** (1981), 996.
- 10) 日下邦男, 鶴見州宏：鉄と鋼，**57** (1971), 614.
- 11) Viswanathan, R.: Corrosion, **24** (1968), 359.
- 12) 西田恵三：鉄と鋼，**61** (1975), 113.
- 13) 砂本大造, 西田 隆：材料，**20** (1971), 381.
- 14) 吉葉正行, 宮川大海, 水野裕之：日本金属学会誌，**52** (1988), 1070.
- 15) Page, R. A. and Hack, J. E.: Met. Trans., **14A** (1983), 2063.
- 16) 宮川大海：日本金属学会会報，**13** (1974), 883.
- 17) 渡辺忠雄：日本金属学会会報，**12** (1973), 884.
- 18) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大：防食技術，**31** (1982), 187.
- 19) Floreen, S. and Kane, R. H.: Met. Trans., **15A** (1984), 5.
- 20) Floreen, S. and Kane, R. H.: Met. Trans., **13A** (1982), 145.

#### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼における粒界キャビティの焼結，京野純郎，丸島秀昭，新谷紀雄，日本鉄鋼協会，61. 4.
- 2) 321 ステンレス鋼におけるクリープ中の表面クラックの生成挙動，田中秀雄，新谷紀雄，貝瀬正次，岸本哲，今井義雄，日本鉄鋼協会，61. 4.
- 3) 粒界キャビティ表面への溶質元素の偏析とその影響，池田清一，今井義雄，新谷紀雄，吉原一祐，日本鉄鋼協会，61. 4.
- 4) 粒界キャビティの焼結に及ぼす応力の影響，京野純郎，新谷紀雄，堀内良\* (\*宇宙研)，日本鉄鋼協会，61. 10.
- 5) 304 ステンレス鋼のクリープ破断特性向上に対するB及びNの役割，今井義雄，池田清一，新谷紀雄，吉原一祐，日本鉄鋼協会，61. 10.
- 6) 321 ステンレス鋼のクリープ中の粒界すべりと表面き裂の生成，岸本 哲，新谷紀雄，田中秀雄，日本材料学会高温強度シンポジウム，61. 12.
- 7) オーステナイトステンレス鋼のキャビティ及び微細き裂の焼結，貝瀬正次，田中秀雄，村田正治，新谷紀雄，堀内良\* (\*宇宙研)，日本鉄鋼協会，62. 4.

- 8) オーステナイト系ステンレス鋼のクリープ破断特性に及ぼす高温硫化腐食の影響, 池田清一, 吉原一紘, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会, 62. 4.
  - 9) 粒界キャビティの焼結とその支配因子, 京野純郎, 九島秀昭, 新谷紀雄, 堀内良\* (\*宇宙研), 日本鉄鋼協会, 62. 4.
  - 10) クリープ損傷の回復処理, 新谷紀雄, 田中秀雄, 京野純郎, 堀内良\* (\*宇宙研), 日本金属学会, 62. 7.
  - 11) 粒界クリープキャビティの焼結速度の解析, 京野純郎, 九島秀昭, 新谷紀雄, 堀内良\* (\*宇宙研), 日本鉄鋼協会, 62. 10.
  - 12) 316 ステンレス鋼の粒界クラックの焼結処理とクリープ挙動, 村田正治, 田中秀雄, 新谷紀雄, 堀内良\* (\*宇宙研)
  - 13) 316 ステンレス鋼のクリープ損傷の回復処理, 村田正治, 田中秀雄, 新谷紀雄, 堀内良\* (\*宇宙研), 日本材料学会高温強度シンポジウム, 62. 12.
  - 14) 電子線描画マイクログリッドによる高温変形挙動の観察, 岸本哲, 新谷紀雄, 江頭満, 日本材料学会高温強度シンポジウム, 62. 12.
  - 15) 電子線リソグラフィーによる微小変形測定技術の開発, 江頭 満, 岸本哲, 新谷紀雄, 日本材料学会高温強度シンポジウム, 62. 12.
- (誌上)
- 1) 321 ステンレス鋼のクリープ中の粒界すべりと表面き裂の生成, 岸本哲, 新谷紀雄, 田中秀雄, 材料, **37** (1988), 289.

## 特 許

- 1) 構造材料の損傷検出法, 新谷紀雄, 江頭満, 岸本 哲, 特願昭 62-311041, 62. 12. 10.



# 突合せ溶接継手のクリープ変形挙動に関する研究

総合研究

クリープ試験部

門馬義雄<sup>\*1</sup>，山崎政義<sup>\*1</sup>，本郷宏通<sup>\*1</sup>，

渡部 隆<sup>\*1</sup>，横井 信<sup>\*2</sup>，田中千秋<sup>\*3</sup>

溶接研究部

衣川純一<sup>\*4</sup>，村松由樹<sup>\*4</sup>，中村治方<sup>\*4</sup>

昭和59年度～昭和62年度

## 要 約

高温機器の溶接継手に生じたクリープ変形が損傷と破損に至った過去の経験から，溶接部に累積するクリープひずみを予測し，供用期間中に一定の制限を超えないようにすることが求められている。しかし，溶接部には母材，溶接金属及び熱影響部よりなる材質の不均質があり，クリープの性質も様でないため，個々の部分のクリープデータからそのひずみの挙動を予測することが難しい。実際には，いずれの部分をも含むように切り出した継手試験片のデータで事前の評価を行うことが多いが，この場合，試験片の形状と寸法によっては，安全な評価とならないことがある。

本研究では，溶接継手のクリープ変形の予測とクリープ性能評価の参考に供する一つの事例として 304 ステンレス鋼厚板の突合せ継手を取上げ，そのクリープ変形挙動を有限要素法 (FEM) により計算した。その結果，1) 得られたクリープ曲線が実際のそれと高い精度で合致すること，並びに，2) 溶接部の局所的なひずみの分布を推定しうることがわかった。

次いで，丸棒状及び全厚さを含む平板状の継手試験片について，負荷より破断までの挙動を比較し，一般に行われている加速試験の負荷条件のもとでは，1) 負荷開始時より母材部と溶接金属部の断面積に明らかな差があり，それぞれの部分はクリープ試験中終始異なった応力下にあること，並びに，2) 丸棒状試験片では，母材部のくびれの発達が著しく，この部分の応力が上昇して，母材の破断強さが高いにもかかわらず母材部で破断するが，3) 平板状試験片では，母材部にくびれが生じにくいいため破断強さの低い溶接金属部で破断する傾向があることを示すとともに，継手のクリープ性能の評価に当たっては，用いた試験片の変形挙動の把握が重要であることを述べた。

## 1 緒 言

高速増殖炉などの高温機器を組み立てる溶接の継手部は，延性の乏しい溶接金属及びひずみの集中しやすい熱影響部を含んでおり，生じたクリープ変形が損傷と破損に進んで機器の安全な稼働を妨げた過去の事例から，この部分に累積するひずみを予測し，供用期間中に一定の制限を超えないようにしておくことが求め

られている<sup>1)</sup>。しかし，母材，溶接金属及び熱影響部でクリープの性質が異なるため予測が難しく，具体的な予測の方法として確立されたものはまだないようである。

これまでに，継手を「複合則」の成り立つ一種の複合材料とみなし，母材，溶接金属及び熱影響部のクリープデータから継手としての挙動を説明することが試みられているが<sup>2-4)</sup>，単純な複合則のモデルで定量的な予測を行うことには無理があろう。有限要素法 (FEM) による数値計算も行われているが<sup>5-8)</sup>，その結果を実際の試験結果と比較して予測の手段としての

<sup>\*1</sup>現在：第 5 研究グループ

<sup>\*2</sup>現在：東海大学

<sup>\*3</sup>現在：環境性能研究部

<sup>\*4</sup>現在：組織制御研究部

FEM の評価を行うには至っていない。

したがって、モデルの解析や数値計算による予測が一般に行われているわけではなく、母材、溶接金属と熱影響部のいずれをも含むように切り出した継手試験片を用い、実際に、クリープ試験を行って事前評価のデータを得ているのが現状である。しかし試験機の容量の上限から、試験片を板の全厚さにはわたらない小形のものとし、また、時間の制約から、加速試験となる応力の条件を用いざるをえず、この場合、評価が必ずしも安全側とはならないことが指摘されている<sup>9)</sup>。

このような事情にもかかわらず、溶接で組立てた多数の高温機器が稼働中であり、今後も溶接で組立てられることは疑いない。したがって、それらの保守と設計に万全を期するために、溶接継手のクリープ変形挙動を予測し、かつ、継手試験片のデータを正しく評価する方法を早急に確立しておくことが望まれる。

そこで、本研究では、予測と評価の参考に供する一つの事例として、厚さ 50mm の 304 ステンレス鋼と

308 溶接金属よりなる狭開先 SAW 突合せ継手を取上げ、その全厚さを含む横断面の 550°C におけるクリープ変形挙動を FEM により計算して実際の試験結果と比較した。また、厚さの一部のみを含む小形の丸棒状試験片及び全厚さを含む大形の平板状試験片が負荷により変形し、それぞれが異なる位置で破断するまでの挙動を検討した。

## 2 供試継手

供試継手は、溶体化処理を施した 304 熱間圧延ステンレス鋼を母材とし、308 系の電極ワイヤ及びボンドフラックスを用いた狭開先 SAW により作製した。母材とワイヤの化学組成及びフラックスの主要成分を表 1 に、開先の加工と溶接施工条件を表 2 に示す。

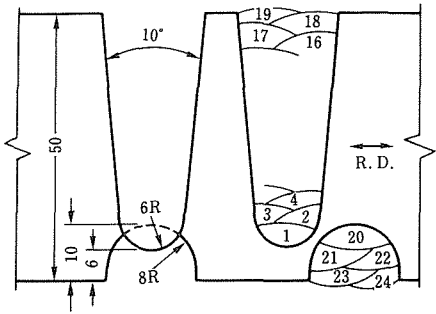
溶接後の継手断面のマクロ組織を写真 1 に、Cr<sup>6+</sup>を含む沸騰硝酸で腐食したボンド線近傍のミクロ組織を写真 2 に示す。ボンド線より母材側へ 3.5mm の位置を境に、その外側の母材では $\gamma$ 粒のはく落が生じて

表 1 母材、電極ワイヤ、溶接金属及びフラックスの化学組成(質量%)

材 料	JIS	寸 法	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	V	N	O
母 材	SUS304HP*	50mm t	.051	.50	.95	.027	.006	8.93	18.40	.140	.030	.060	.0492	.0019
電極ワイヤ	Y 308	4mm D	.05	.16	1.73	.022	.001	9.71	19.52	.01	.028	.10	.0390	.0134
溶 接 金 属	板の上面より厚さの $\frac{1}{4}$ の位置		.550	.34	1.56	.026	.004	9.50	18.94	.030	.011	.083	.0474	.0654
	板厚の中央部		.552	.32	1.53	.026	.004	9.44	18.94	.036	.010	.082	.0408	.0620
	下面より $\frac{1}{4}$ の位置		.550	.34	1.53	.026	.004	9.51	18.86	.037	.011	.082	.0389	.0620
フラックス	種 類	粒 度	SiO <sub>2</sub> CaO MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											
	ボンド型	12×10	500°C×2h				18.5	11.1	24.5	23.6				

\*溶体化処理

表 2 開先形状及び溶接施工条件

	溶 接 姿 勢 電 極 数 電 極 性 バ ス 間 温 度		水平下向き 1 交流 <150℃			
	層	パス	アーク電流 (A)	アーク電圧 (V)	溶接速度 (cm/min)	溶接入熱 (kJ/cm)
	1	1	400	32	40	19
	2	2, 3	450	30	40	20
	3-9	4-17	450	30	35	23
	10	18, 19	400	34	35	23
反転して裏はつり						
	11	20	400	30	35	20
	12	21, 22	400	30	40	18
	13	23, 24	450	30	35	23

いるが、ボンド側の領域ではほとんど生じていない。本報告では、はく落が生じないこの領域を溶接熱サイクルにより $\gamma$ 粒界が強化された一種の「熱影響部」と

みなすこととする。熱サイクルの測定結果より、熱影響部の外縁のピーク温度は約  $660^{\circ}\text{C}$  であることがわかった。

母材の上面より厚さの  $1/4$ 、 $1/2$  及び下面より  $1/4$  の位置の溶接金属より切り屑を採取し、化学分析を行った結果を表 1 中に記入してある。溶接金属の組成は位置によらずほぼ一定している。

### 3 試験片

供試継手の図 1 に示す位置より試験片を切り出し、 $550^{\circ}\text{C}$  での短時間引張り及びクリープ試験に供した。それぞれの形状・寸法と使用の目的は次のとおりである：

#### 3.1 全溶接金属試験片（図 1 中の WM1-WM3）

本試験片は供試継手の溶接金属部よりその溶接線方向に沿って切り出した平行部の直径 6mm、標点距離 30mm の丸棒状のものであり、FEM の計算と破断位

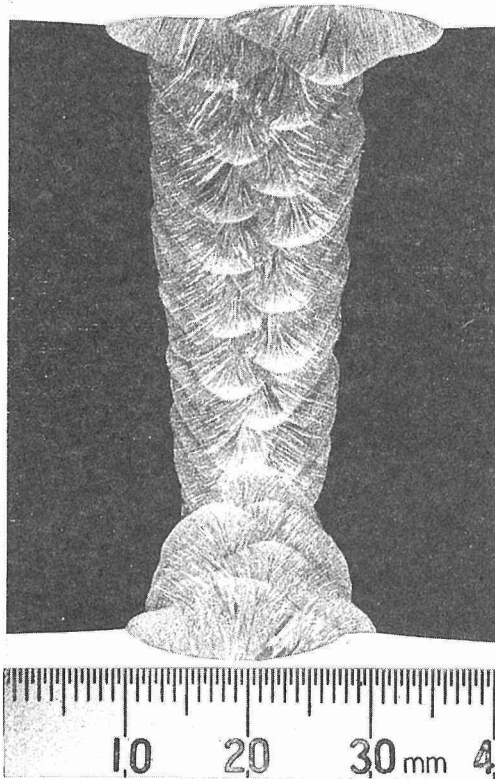


写真1 継手の断面のマクロ組織

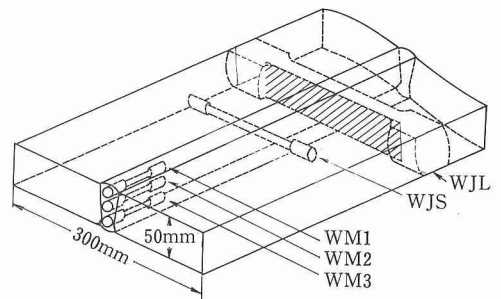


図1 試験片の切り出し位置

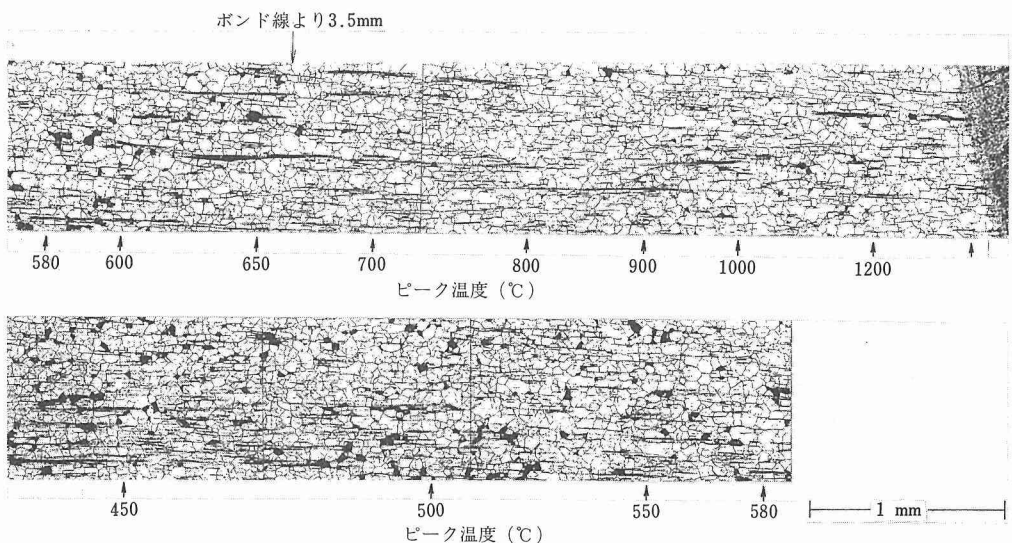


写真2 ボンド線近傍のミクロ組織（腐食：50%硝酸+100g/ℓ 6価クロム、 $100^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ ）

置の検討に必要な短時間引張り、クリープ及びクリープ破断のデータを得るために用いる。WM1は母材の上面より厚さの1/4、WM2は1/2及びWM3は下面より1/4の位置より採取し、それぞれより得たデータで溶接金属を3分割した上部、中央部及び下部の性質を代表させる。

### 3.2 全厚さを含む継手試験片 (WJL)

本試験片は溶接線に直角な方向を荷重方向とし、その標点間に全厚さの母材、熱影響部及び溶接金属を含む平板状のものである。そのクリープ曲線及び図1中の斜線を施した面のひずみ分布についてFEMの計算結果と実際の試験結果との比較を行う。その厚さは、計算時に仮定する「平面応力状態」に近いものとなるよう、試験片に加工しうる限界の10mmとしている。平行部の長さは160mm、その間の86%を母材部が占め、10%が溶接金属部(WM1-3)、4%が熱影響部である。斜線を施した面の中央部100mmの範囲には、250本/25.4mmのモアレ用耐熱格子を食刻し、クリープ試験途上のひずみ分布を試験を中断・除荷して求める。なお、本研究では、継手における材質の不連続に注目することとし、形状の不連続を生じる余盛は削除した。

### 3.3 丸棒状の継手試験片 (WJS)

本試験片は溶接線に直角な方向を荷重方向とする平行部の直径10mm、標点距離100mmの丸棒状のものであり、76%の母材部、17%の溶接金属部(WM1)及び7%の熱影響部よりなる。この種の試験片は継手のクリープ性能の評価に実際に用いられているので、その変形と破断の挙動を把握しておくことは特に重要であり、FEMの計算の対象とするべきものである。しかし、計算時に仮定する「軸対称」のモデルでは、クリープひずみの非圧縮性の取扱いが難しく<sup>10)</sup>、本研究では、とりあえず、負荷の開始より破断に至るまで、短時間引張り及びクリープ試験を随時中断・除荷して母材と溶接金属各部の直径を測定することとする。また、この間に含まれる熱影響部については、直径の減少量よりその荷重方向の塑性ひずみとクリープひずみを推定する。

ほかに、母材のデータを得るための母材試験片及び熱影響部のデータを推定するため、その溶接熱サイクルを母材に与えた「再現」熱影響部試験片を作製した。

### 3.4 母材試験片 (BM)

母材よりその圧延方向に沿って切り出した平行部の直径10mm、標点距離50mmの丸棒状試験片である。

### 3.5 「再現」熱影響部試験片 (SH1350 及び SH700)

母材より直径13mmの丸棒を切り出し、その中央部を長さ40mmにわたって直径6mmまで削り落とした後、周囲より高周波誘導加熱とガス吹付け冷却を行って熱影響部の熱サイクルを与えた。与えた熱サイクルは図2に示すボンド線近傍及びこれより3mm母材側(熱影響部の外縁より0.5mm内側)での測定結果を時間間隔6sの折れ線で近似したものであり、それぞれのピーク温度は約1350°C(試験片SH1350)及び700°C(SH700)である。熱サイクルを与えた後、更に平行部の直径4mm、標点距離23mmの試験片に仕上げた。

以下の図表では、試験片の表示に本節中に示した記号(WM1, WM2, ..., SH700)を用い、また、丸棒状の継手試験片WJSに含まれる実際の熱影響部のデータにはHAZと記すこととする。

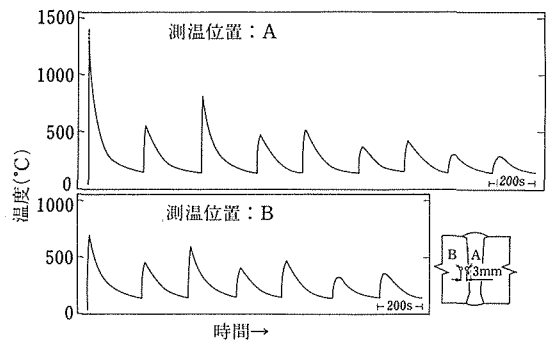


図2 ボンド線近傍及び3mm母材側の溶接熱サイクル

## 4 継手を構成する各部の諸性質

### 4.1 短時間引張試験結果

継手を構成する母材と溶接金属及び「再現」熱影響部について、550°Cで短時間引張試験を行った結果を表3に示す。溶接金属の0.2%耐力は母材のそれの約2倍であるが、引張強さはほぼ同じであり、延性は明らかに小さい。溶接金属の内部では、厚さの中央部が若干強く、延性はわずかに小さくなる傾向が認められる。「再現」熱影響部の諸性質は、0.2%耐力が少し高いことを除いて、ピーク温度によらず、母材のそれらと変わりが無い。参考に、丸棒状の継手試験片WJSについても試験を行い、結果を表3中に記してある。その強さは母材と変わらないが、延性は溶接金属程度であり、破断も溶接金属部で生じた。

表3 短時間引張試験結果(550℃, JIS G 0567)

材 料	試験片	0.2%耐力(MPa)	引張強さ(MPa)	伸び(%)	絞り(%)
母 材 溶 接 金 属	B M	125	397	44	76
	上 部	WM 1	350	28	58
	中央部	WM 2	366	26	56
	下 部	WM 3	357	32	62
	「再現」熱影響部				
ピーク温度1350℃ 700℃	S H 1350	145	390	40	70
	S H 700	156	393	42	76
継 手	W J S	149	390	26	59

FEM の計算には、各部分の真応力-真ひずみ曲線が必要であり、これらを図3に示してある。「再現」熱影響部試験片 SH1350 及び SH700 の曲線は母材試験片 BM のそれとほぼ一致しており、熱サイクルを与えた効果が現れていない。したがって、「再現」熱影響部試験片のデータで実際の熱影響部のそれらに替えることは検討を要するものと考えられる。そこで、丸棒状の継手試験片 WJS の引張試験の途上で、これに含まれる実際の熱影響部の直径を試験を中断・除荷して測定し、中断時の荷重と直径の减小量からこの部分の真応力-真ひずみ曲線を推定することとした。

本試験片に含まれる円盤状の熱影響部が近似的に単軸応力の状態にあるものとすれば、塑性変形中の体積は不変であるから、

$$\pi d_o^2/4 = (1 + \epsilon_p) \pi d^2/4$$

ここで、 $d_o$  と  $d$  は、それぞれ、負荷前及び荷重  $L$  を負荷後の熱影響部の直径、また、 $\epsilon_p$  は  $L$  により生じた荷重方向の公称の塑性ひずみである。

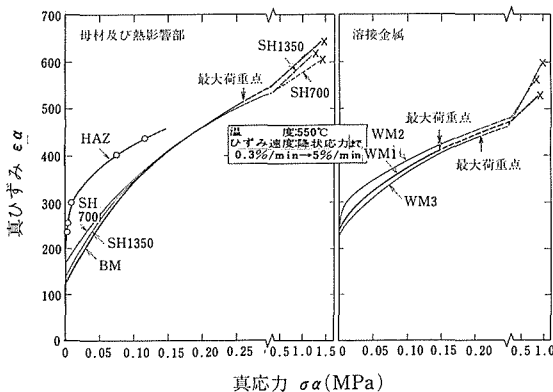


図3 真応力-真ひずみ曲線

$d$  の測定結果を上式の式に代入して  $\epsilon_p$  を算出し、真応力  $L / (\pi d^2/4)$  - 真ひずみ  $\ln(1 + \epsilon_p)$  曲線を求めて図3中に記入してある。「再現」熱影響部試験片の曲線は丸棒状の継手試験片より求めた実際の熱影響部のそれよりも低応力側にあることがわかる。この理由として、「再現」熱影響部試験片には熱サイクルのみを与え、溶接応力とひずみのサイクルを「再現」しなかったため、下部組織を構成する転位の導入が行われなかったことが考えられる。そこで、「再現」熱影響部の真応力-真ひずみ曲線はFEMの計算には採用せず、丸棒状の継手試験片より求めたそれを用いることとした。

計算に用いる各部の真応力-真ひずみ曲線の実験式を表4に示す。実際の熱影響部のヤング率は明らかでなく、ここでは、仮に、母材のそれと同じとした。

表4 真応力  $\sigma_a$  - 真ひずみ  $\epsilon_a$  曲線の実験式(550℃)

$\sigma_a < \sigma_Y'$ $\sigma_a = E \cdot \epsilon_a$ $\sigma_a \geq \sigma_Y'$ $\sigma_a = c \cdot (a + \epsilon_{ap})^m$					
$\sigma_Y$ : 降伏応力 $E$ : ヤング率 $\epsilon_{ap}$ : 真の塑性ひずみ $c, a, m$ : 定数					
試験片	E (GPa)	$\sigma_Y$ (MPa)	C (MPa)	a	m
B M	177.3	126.3	1006	0.0117	0.5093
H A Z	177.3	120.3	586.7	0.00001	0.1376
W M 1	111.4	243.2	650.3	0.0238	0.2631
W M 2	112.7	276.1	595.2	0.0198	0.1959
W M 3	97.5	234.4	692.2	0.0320	0.3146

## 4. 2 クリープ試験結果

試験片 BM, WM1-3 及び SH1350 と SH700 の 550℃ におけるクリープ曲線の例 (公称応力 :

235MPa)を 図 4 に示す。溶接金属では、化学組成をほとんど同一とするにもかかわらず(表 1)、中央部(WM2)のクリープ速度が上部(WM1)及び下部(WM3)のそれらよりも小さいことがわかる。この理由として、クリープの諸性質が転位、析出物などの下部組織に敏感であり、後続パスの熱サイクルが重なる中央部では、重なるの少ない上部や下部よりも弾性ひずみの解放に伴う転位密度の上昇が起こりやすく、また、析出も進むこと<sup>11)</sup>などが挙げられる。

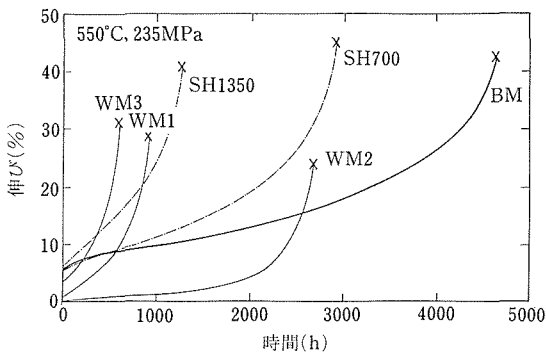


図4 クリープ曲線の測定例

ところで、FEM の計算では、クリープ曲線に現れる第 1 期でのクリープ速度の低下傾向及び第 2 期におけるクリープ速度の最小(定常)値の真応力に対する依存性を求めておく必要がある。しかし、定荷重のもとでのクリープ曲線では、クリープの進行に伴って真応力が上昇し、どのような真応力のもとでこれらのクリープ速度が得られたかを決定することが難しい。そこで、ここでは、便宜的に、第 1 期及び第 2 期において刻々上昇する真応力をそれぞれの期間における平均値で代表させることとした<sup>12)</sup>。図 5 はその求め方を示したものである。すなわち、図の下段に示した

第 1 期におけるクリープ速度の低下傾向及び第 2 期でのクリープ速度の最小値は上段に示したそれぞれの期間における真応力の平均値のもとで得られたものとする。

測定されたクリープ曲線は Garofalo (McVetty) の提案した構成式<sup>13)</sup>を用いて表すこととした。これを表 5 に示す。本構成式において、 $\epsilon_0$  は短時間引張時の瞬間ひずみ、 $\epsilon_t$  は第 1 期におけるクリープひずみの最大値、 $r$  は第 1 期より 2 期に至る速度の低下を表す定数及び  $\dot{\epsilon}_m$  は最小クリープ速度である。母材 BM と溶接金属 WM1-3 のクリープ曲線上でそれぞれの  $\epsilon_t$ 、 $r$  と  $\dot{\epsilon}_m$  を求め、これらを前述した真応力の平均値で整理すると図 6 のようになる。

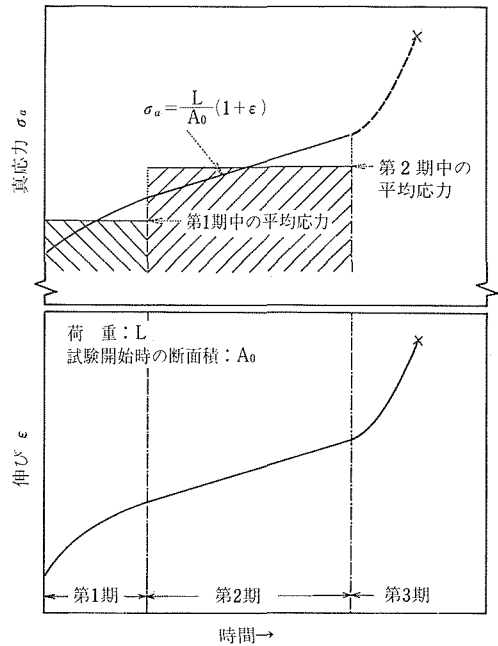


図5 定荷重クリープ試験における真応力の求め方

表 5 クリープ構成式及びそれに含まれる定数の真応力依存性(550℃, 約200-300MPa)

試験片	真応力 $\sigma_a$ (MPa) と $\epsilon_t$ , $r$ , $\dot{\epsilon}_m$ との関係: $\epsilon_t = c_1 \cdot \sigma_a + c_2$ , $r = c_3 \cdot \exp(c_4 \cdot \sigma_a)$ , $\dot{\epsilon}_m = c_5 \cdot \sigma_a^n$					
	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$n$
BM	$-4.57 \times 10^{-3}$	2.32	$8.57 \times 10^{-5}$	$1.85 \times 10^{-2}$	$2.39 \times 10^{-27}$	10.0
WM 1	$8.92 \times 10^{-3}$	-1.46	$8.26 \times 10^{-6}$	$3.47 \times 10^{-2}$	$1.57 \times 10^{-63}$	25.3
WM 2	$9.61 \times 10^{-3}$	-1.95	$6.81 \times 10^{-11}$	$8.46 \times 10^{-2}$	$4.81 \times 10^{-77}$	30.8
WM 3	$5.71 \times 10^{-3}$	-0.517	$7.01 \times 10^{-7}$	$4.68 \times 10^{-2}$	$1.91 \times 10^{-53}$	21.2
H A Z			$\sigma_a > 200 \text{ MPa},$ $\sigma_a \leq 200 \text{ MPa},$		$1.06 \times 10^{-51}$ 0	20.1

熱影響部については、「再現」熱影響部試験片 SH1350 及び SH700 のクリープ曲線上で求めた最小クリープ速度  $\dot{\epsilon}_m$  と丸棒状の継手試験片 WJS に含まれる実際の熱影響部の直径を第 2 期の途上で試験を中断・除荷して測定し、直径の減少がすべて第 2 期クリープによって生じたものとして算出した  $\dot{\epsilon}_m$  との比較を行った。熱影響部の直径の減少量よりその荷重方向のひずみを算出する手順は 4. 1 節において短時間引張時の塑性ひずみを算出したそれと同様である。それぞれの  $\dot{\epsilon}_m$  を図 8 中に併記してある。同一の真応力のもとで、「再現」熱影響部の  $\dot{\epsilon}_m$  は実際の熱影響部のそれよりも大きいことがわかる。この理由として、熱サイクルのみを与えた「再現」熱影響部では、溶接応力とひずみのサイクルが加わる実際の熱影響部と異なり、転位が導入されなかったことが考えられる。そこで、「再現」熱影響部試験片の  $\epsilon_t$ ,  $r$  と  $\dot{\epsilon}_m$  は FEM の計算に採用せず、実際の熱影響部の  $\dot{\epsilon}_m$  を用いることとした。また、実際の熱影響部の  $\epsilon_t$  と  $r$  が明らかでないので、この部分では第 2 期クリープのみが生じることとした。

計算に用いる各部の  $\epsilon_t$ ,  $r$  と  $\dot{\epsilon}_m$  の真応力依存性を実験式で表して表 5 に示す。

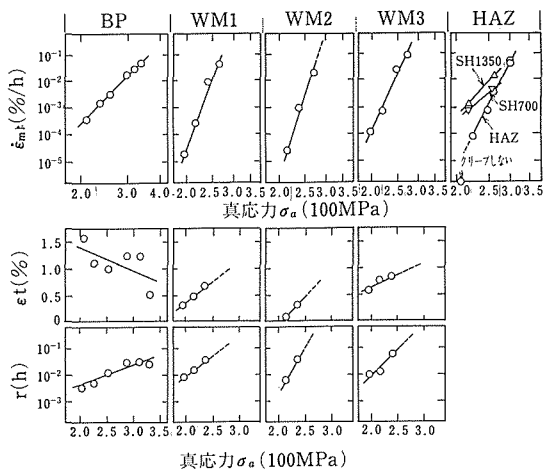


図6 クリープ構成式に含まれる定数  $\epsilon_t$ ,  $r$  と  $\epsilon_m$  の真応力依存性

#### 4. 3 クリープ破断試験結果

母材と溶接金属の 550°C におけるクリープ破断線図を図 7 に示す。これに基づいて継手の破断位置を予測すると、試験片の形状と寸法によらず、設定した応力（公称）が約 220MPa 以上であれば溶接金属部で生じることとなる。

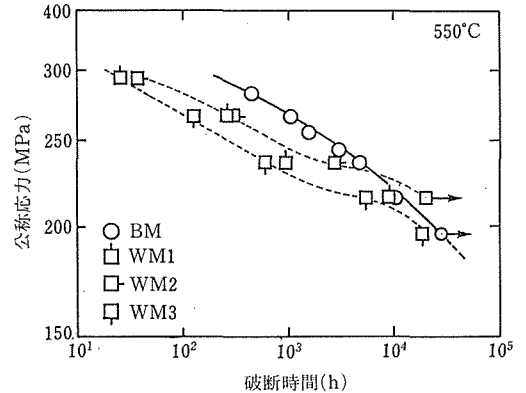


図7 クリープ破断線図

別に、公称応力に替えて、負荷荷重を破断したくびれ部の断面積で除した値—くびれに伴う断面積の減少を考慮した試験片の形状と寸法によらない材料固有の破断強さ—を縦軸としたクリープ破断線図を作成し、図 8 に示してある。ここで、特に累積損傷則を考慮することなく、単に、最終的な応力が時間のみによって定まる材料固有の破断強さに達すれば破断が生じるものとすれば、この図を用いて継手試験片の破断位置を予測する手順は次のようになる：

(1) 各部の変形挙動を何らかの方法—FEM の計算あるいは類似した試験片の変形に関する測定結果を参照するなど—により予測する。

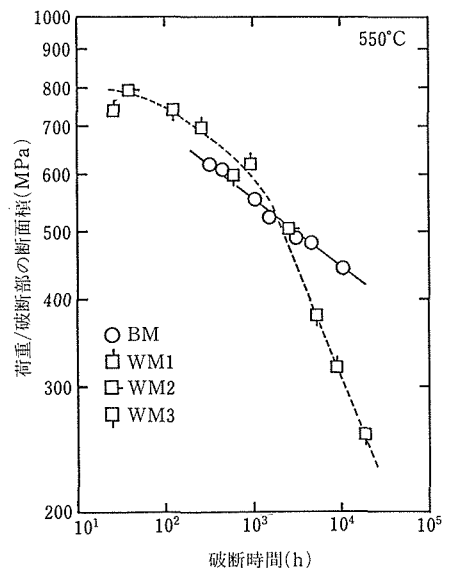


図8 縦軸を（荷重/破断部の断面積）としたクリープ破断線図

(2) 荷重、断面積などより推定した各部の応力の時間的変化を図中に記入し、その応力が破断強さの線に最初に達した部分で破断する。

図9は母材 BM 及び溶接金属 WM1-3 のクリープ破断延性を示したものである。BM については、本試験の範囲では、破断伸び及び絞りとも 50% 程度であり、時間とともにわずかに低下している。一方、WM1-3 の破断伸びは 1000h までは母材よりも低い 35% に一定し、その後急激に低下している。絞りも同様であるが、高い応力のもとで短時間で破断する場合には母材よりも狭い範囲に著しくびれが生じたため、値としては高いものとなった。

なお、前掲の図8では、長時間側での溶接金属の破断強さが母材のそれを下回っており、図7の傾向とは異なっているが、これは長時間側で溶接金属の絞りが母材のそれよりも小さくなったことによるものである。

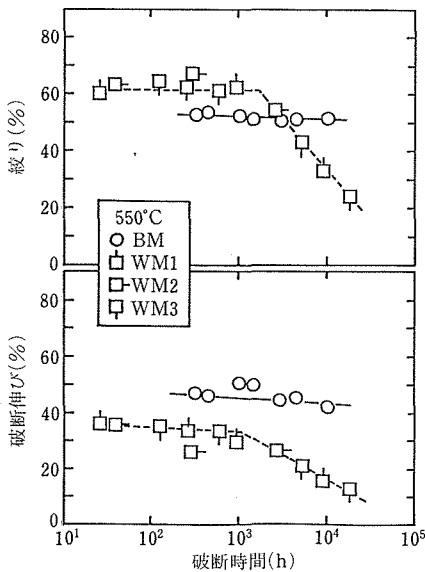


図9 クリープ破断延性と破断時間の関係

## 5 FEM による継手のクリープ変形挙動の計算

継手を構成する各部毎に真応力と真ひずみの関係(表4)及びクリープ構成式に含まれる定数の真応力依存性(表5)が定まったので、これらを用いて全厚さを含む継手試験片 WJL のクリープ曲線とひずみ分布を FEM により計算し、得られた結果を実際の測定結果と比較した。

### 5. 1 計算の仮定と手順

計算に際しては次のことを仮定する：

- (1) 引張荷重のみを受ける継手試験片 WJL では、骨組や板殻のような幾何学的非線形性<sup>14)</sup>はないと考えられるので、「微小ひずみ」の取扱いを行う。
- (2) 塑性変形時の硬化は等方硬化則、塑性とクリープの流れは Mises の流れ則によるものとし、それぞれの間に相互作用はないものとする。
- (3) 一般に、残留応力は、対応する弾性ひずみの値(最大でも 0.2% 程度)を超えるひずみが生じれば、直ちに再配列して緩和・消滅するものと考えられる。ここでは、試験片 WJL のクリープひずみが各部分の弾性ひずみを大きく上回るようになる段階を対象とすることとし、試験片に存在する溶接残留応力を無視する。

なお、ポアソン比は、クリープ変形と弾性変形で変わらず<sup>15)</sup>、0.33 とする<sup>16)</sup>。

計算の手順は次の通りである：

#### (1) 継手試験片のモデル化

1) 図1の試験片 WJL の斜線を施した面を3角形の要素に分割する。

要素の分割を図10に示す。継手はほぼ左右対称であるので、計算は片側のみについて行う。

2) 試験片の厚さは 10mm であり、50mm の幅と比較して薄いので、その厚さ方向(溶接線方向)の応力を無視し、「平面応力状態」にあるものと見なす。

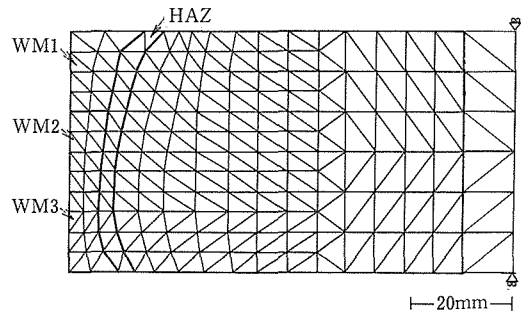


図10 継手試験片 WJL の要素分割

#### (2) 短時間引張りの弾塑性解析

3) 表4の値を入力する。

4) 増分法により弾塑性解析を反復しつつ試験片に所定の荷重を負荷し、全要素の応力を求める<sup>17)</sup>。

#### (3) クリープの弾性解析<sup>15), 18)</sup>

5) 表5の値を入力する。



6) 時間  $t$ , 全要素における相当クリープひずみ  $\bar{\epsilon}_c$  及びクリープにより生じる応力  $\sigma_c$  を零とする。

7) 各要素の応力を Mises の相当応力  $\bar{\sigma}$  に換算する。

8)  $\bar{\sigma}$  のもとで各要素のクリープ定数  $\epsilon_t$ ,  $r$  と  $\dot{\epsilon}_m$  (表 5 参照) を算出する。

9) クリープ構成式：

$$\bar{\epsilon}_c = \epsilon_t \{1 - \exp(-r\tau)\} + \dot{\epsilon}_m \tau$$

を Newton 法により仮の時間  $\tau$  (6) の時間  $t$  とは別} について解く。

10) 仮の時間  $\tau$  における相当クリープひずみの速度  $\dot{\bar{\epsilon}}_c = r\epsilon_t \exp(-r\tau) + \dot{\epsilon}_m$  を算出する。

11) 7-10) の諸量が微小な時間刻み  $\Delta t$  の間一定に保たれるものとし, いずれの要素においてもこの間に生じる相当クリープひずみの増分  $\Delta \bar{\epsilon}_c = \dot{\bar{\epsilon}}_c \Delta t$  が弾性ひずみ量  $\bar{\sigma}/E$  ( $E$ : ヤング率) の  $1/10$  を超えることのない  $\Delta t$  を見出す<sup>18)</sup>。

12) 各要素におけるそれぞれの方向へのクリープひずみの増分は  $\Delta \bar{\epsilon}_c = \dot{\bar{\epsilon}}_c \Delta t$  を偏差応力に応じて配分したものとする。

13) これらのクリープひずみの増分を一種の「初期ひずみ」と見なし弾性解析を行い, クリープによって各要素に生じる応力の増分  $\Delta \sigma_c$  と各節点の変位を得る。

14) 得られた変位分だけ節点の座標を移動させる—試験片をクリープ変形させる。

15) クリープにより生じる応力  $\sigma_c$  が  $\Delta \sigma_c$  だけ増加する<sup>19)</sup>。

16) 座標を移動させたモデル—クリープ変形が進んだ試験片—に所定の荷重を負荷して弾性解析を行い, 各要素の応力を求める。

17) 負荷により生じる応力にクリープにより生じる応力  $\sigma_c$  を加えれば, クリープ試験中の応力が得られる。

18) 相当クリープひずみ  $\epsilon_c$  が  $\Delta \bar{\epsilon}_c$  だけ増加する。

19) 時間  $t$  を  $\Delta t$  進める。

20) 7) に戻って 19) までの手順を反復する。

21) 所定の時間となれば終了する。

## 5. 2 計算結果と測定結果の比較

以上の手順で計算した全厚さを含む継手試験片 WJL のクリープ曲線を測定したそれと比較した例 (公称応力: 235Mpa) を図 11 に示す。縦軸には, 試験片の平行部の長さの変化をもとの長さ 160mm で除した値を記している。試験の開始より破断の直前まで

計算結果は測定結果とはほぼ合致していることが認められる。

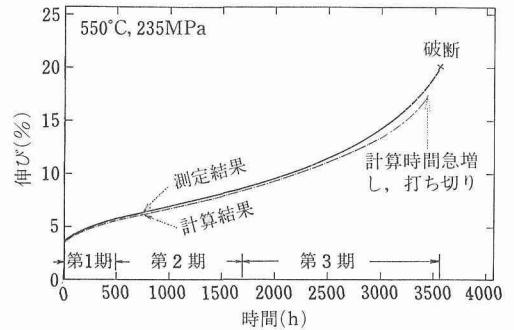


図11 継手試験片 WJL のクリープ曲線の計算結果と測定結果

図 1 中の斜線を施した面内におけるひずみ分布については, 計算結果をモアレ法による測定結果と比較した。クリープ試験片を中断・除荷後観察した荷重方向のひずみによるモアレじまの例 (公称応力: 235MPa, 中断時間: 400h) を写真 3 に示す。写真中, しまの間隔が広い部分ほどひずみが小さい。

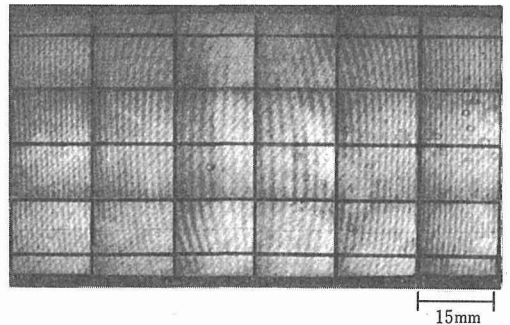


写真3 継手試験片 WJL で観察されたモアレじま (550°C, 235MPa, 400h)

図 11 に示したクリープ曲線の 400h (第 1 期) 及び 1200h (第 2 期) の時点における荷重方向のひずみの等高線を計算し, 測定結果と比較して図 12 に示す。計算によるひずみは測定したそれよりも溶接金属内で若干大きく, かつ, ボンド線近傍での勾配も急である。この相違は, 計算では, 「平面応力状態」を仮定したが, 実際の試験片では応力が 3 次元に分布していること, 並びに, 溶接金属の上部, 中央部, 下部と熱影響部のそれぞれにおいてクリープの性質を一樣としたが, 実際には一樣でないことによるものと考えられる。更に計算の精度を向上させるには, 3 次元の

モデル及び“Impression creep”試験<sup>20)</sup>などの手法を導入してより局所的なクリープデータを得ることが必要となろう。しかし、計算結果と測定結果は極端にひずみの集中する箇所のないこと及び母材部の等ひずみ線がおおむねボンド線に平行していることで合致している。また、仮に、溶接部に累積するひずみが母材のその1/2を超えるか否か<sup>1)</sup>を判定するとすれば、1200h経過後の母材試験片BMのひずみ約10% (図4参照) に対して最終層付近のひずみの計算値が6%であり、測定値も6%に達しているから、「超える危険性のある」ことを計算により事前に判定し得る。

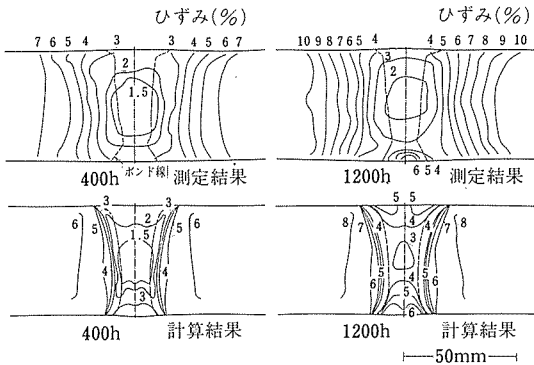


図12 継手試験片WJLにおける荷重方向のひずみの等高線

## 6 継手試験片の形状と寸法によるクリープ変形・破断挙動の相違

本章では、3章に示した厚さの一部のみを含む小形の丸棒状継手試験片WJSと全厚さにわたる大形の平板状継手試験片WJLについて、負荷時の短時間引張りとその後のクリープによる変形挙動、母材部と溶接金属部の応力及び最終的な破断位置と破断時間を調べた。

### 6.1 継手試験片の変形挙動

図13は継手試験片WJSとWJLの550°Cにおけるクリープ曲線の例を示したものである。ここで、一般に行われている加速試験の破断時間が数千時間程度であることを考慮し、その参考に供するように、WJSの破断時間が4780h、WJLのそれが3560hとなる235MPaの負荷応力(公称)を選んである。更に、比較のため、母材試験片BMのクリープ曲線を併記した。いずれの継手試験片も平行部の過半を母材部が占めるにもかかわらず[WJSで76%, WJLでは86% (3.2と3mm)], それぞれの曲線は異なる瞬間ひずみより

始まり、その後に現れる最小クリープ速度も、BMの $3.0 \times 10^{-3} \% / \text{h}$ に対して、WJSで $1.8 \times 10^{-3} \% / \text{h}$ 、WJLでは $2.2 \times 10^{-3} \% / \text{h}$ であり、BMのそれとは明らかに相違する。

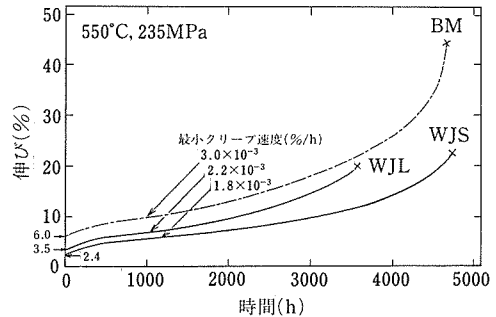


図13 継手試験片WJSとWJLのクリープ曲線の例

そこで、試みに、継手試験片の母材部のみにクリープ変形が生じるとした応力一定の簡単な「複合則」のモデルを考えると、WJSの最小クリープ速度は $3.0 \times 10^{-3}$  (母材の速度)  $\times 0.76$  (母材の占める比率)  $= 2.3 \times 10^{-3} \% / \text{h}$ 、WJLのそれは $3.0 \times 10^{-3} \times 0.86 = 2.6 \times 10^{-3} \% / \text{h}$ となる。これらの値は、溶接金属部や熱影響部の変形を加えれば更に大きなものとなるから、図13中に示した実際の継手試験片での値を説明するものとはいえない。このことから、WJSとWJLにおけるクリープ曲線の相違は、単に各部の構成比が異なることによるのではなく、例示した235MPaの負荷応力のもとで、負荷時の短時間引張りの段階で既にそれぞれの試験片の各部で瞬間ひずみに差が生じ、これに伴う断面積の相違に応じてその後のクリープ試験中終始異なった応力が作用したことによるものと考えられる。

### 6.2 継手試験片の断面における平均応力

235MPaの応力(公称)を負荷した継手試験片WJSとWJLについて、負荷直後及びその後のクリープ試験を中断・除荷して各部の断面積を測定し、更に、断面積で負荷荷重を除して各断面内の平均応力を求めると図14のようになる。いずれの試験片においても、溶接金属部にはくびれが生じにくく、その断面内の平均応力も母材部に生じたくびれ部のそれよりも低くなっている。この理由は、図3において235MPaを負荷した母材BMに5%程度の塑性ひずみが生じるのに、溶接金属WM1-3ではほとんど生じないから、負荷直後については明らかに各部における短時間引張性質の

差によるものである。その後のクリープの段階では、図4に示したように、この応力のもとで溶接金属上部 WM1 と下部 WM3 のクリープ速度は母材 BM のそれよりも大きく、継手内で母材部と溶接金属部のそれぞれが自由に变形すれば、WM1 のみを含む継手試験片 WJS では溶接金属部のほうがくびれやすいはずである。しかし、幅の狭い溶接金属部では、両側の熱影響部と母材部に荷重に直角な方向の变形を強く拘束されるから、応力の状態が多軸化して相当応力が低下する「塑性拘束」の効果が著しく、クリープ変形が減じてくびれの発達を妨げたものと考えられる。

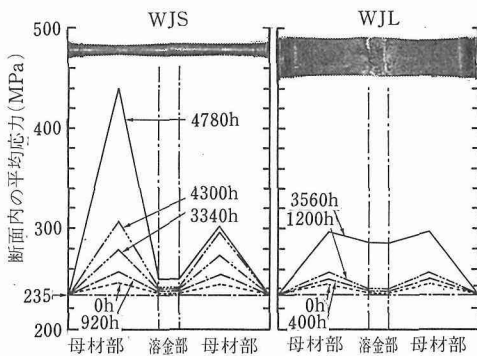


図14 継手試験片 WJS と WJL の各部における断面内平均応力

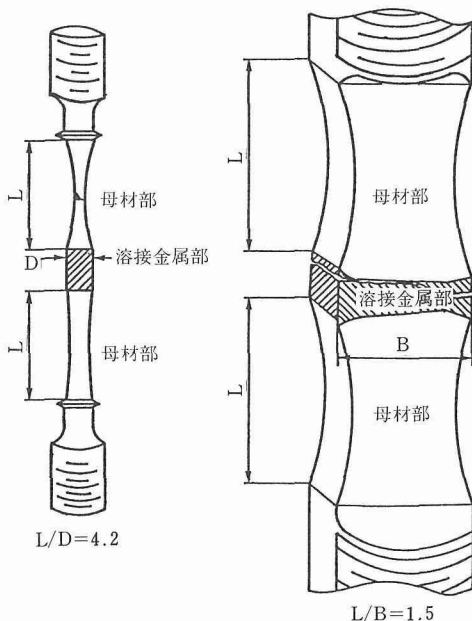


図15 継手試験片 WJS (左) と WJL (右) における母材部の「細長さ」

丸棒状の WJS における溶接金属部のくびれが平板状の WJL のそれよりも更に生じにくい理由は明らかでないが、「軸対称の応力状態」のほうが「平面応力状態」に近い場合よりも応力が多軸化していたことが考えられる。

母材部については、くびれは WJS で生じやすく、この理由として、それぞれの試験片に含まれる母材部の「細長さ」の差が挙げられる。「細長さ」を図15のように表すと、WJS で4、WJL では1.5 となり、より細長い WJS の母材部のほうがつかみ部と溶接金属部による「塑性拘束」を受けにくかったと考えられる。

### 6. 3 継手試験片の破断位置と破断時間

図7の公称応力で整理したクリープ破断線図によれば、235MPa を負荷した継手試験片 WJS と WJL のいずれも破断は溶接金属部で生じることとなる。しかし、前節において、それぞれの試験片における実際の応力が公称応力とは負荷開始時より異なり、また、試験片の各部でも相違することを述べた。

そこで、改めて、くびれによる断面積の減少を考慮した図8の破断線図により WJS と WJL の破断位置を検討した。

それぞれの試験片について、図14より母材のくびれ部と溶接金属部における断面内の平均応力を求め、これらが設定した235MPaより時間とともに上昇していく経路を図8に記入すると図16ようになる。WJS では、母材部にくびれが生じやすく、溶接金属部にはほとんど生じないため、母材部のみ応力の上昇が急速であり、1000h 以降は母材の破断強さが溶接金属のそれよりも高いにもかかわらず、応力が破断強さに最初に達するのは明らかに母材部である。したが

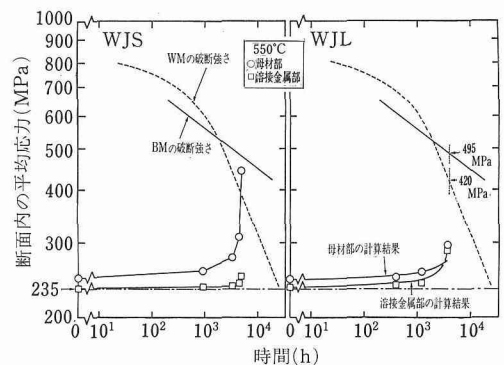


図16 継手試験片 WJS と WJL の母材のくびれ部及び溶接金属部における断面内平均応力の時間的変化

って、図7に基づく場合とは異なり、破断は母材部で生じるものと判定される。実際にも、図14中に示したように、破断は母材部で生じている。

WJLでは、母材部の応力が溶接金属部のそれよりも終始高く保たれてはいるが、WJSと比較して母材部にくびれが生じにくいいため、その差は小さく、3560hでは母材部の応力295MPaに対して溶接金属部の応力は290MPaであり、ほぼ同じである。一方、この時点で、溶接金属の破断強さは420MPaであり、母材の強さ490MPaよりも明らかに低い。したがって、溶接金属部の応力が最初にその破断強さに達するとみられ、破断もこの部分で生じるものと判定される。実際にも、図14中に示したように、破断は溶接金属部で生じている。

以上により、図8を用いれば、継手試験片の破断位置を正しく判定し得るものといえる。しかし、このような手順で事前の評価を行うには、継手試験片各部の変形挙動、特に、母材部のくびれの挙動を高い精度で予測しなければならない。

参考のため、継手試験片WJLについては、5章に述べたFEMの手法により、溶接金属部と母材のくびれ部における断面内の平均応力を計算した。その結果を図16中に記入してある。溶接金属部については、計算結果は断面積の測定値より求めた結果と比較的よく合致している。しかし、母材のくびれ部については、1000h以降の一致が十分でなく、長時間経過後に生じるくびれの急速な発達を予測するには至っていない。この理由として、計算では、試験片の過半を占める母材部でクリープの性質を一樣としたが、実際には、初期不整や材質の不均質があり、これらがくびれの発達を加速・拡大したため<sup>21)</sup>と考えられる。今後これらを考慮したクリープ挙動の予測法を確立することが望まれる。

ところで、溶接金属内のクリープ速度が場所によって異なることは4.2節で述べた。このため、継手試験片WJLに含まれる全厚さの溶接金属部では、写真3と図12に見られるように、クリープ変形が均等に生じず、これがその断面内の応力分布、更には、破断にも何らかの影響を及ぼすと考えられる。

WJLの溶接金属部断面における荷重方向の応力について、その全厚さにわたる分布をFEMにより計算した例(公称応力:235MPa)を図17に示してある。図において、クリープ速度の小さい厚さの中央付近で応力が高くなっており、これは変形しにくい部分が容易に変形する部分よりも多く荷重を負担することを示

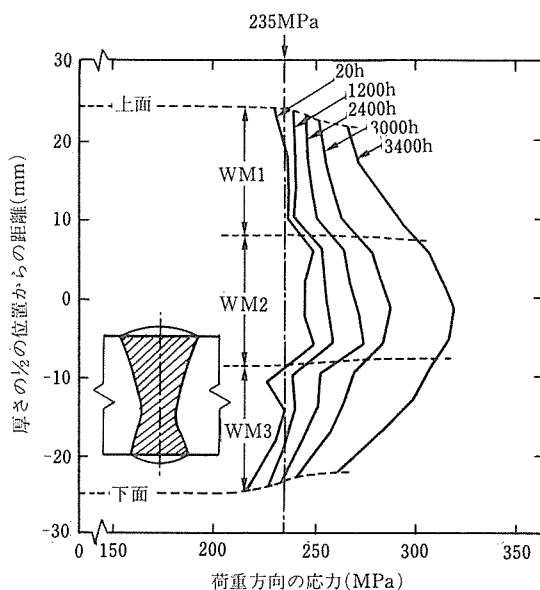


図17 継手試験片WJLの溶接金属部における応力分布のFEM計算例

唆するものである。

継手試験片WJLの破断が溶接金属部で生じることは既に述べた通りであるが、このようなクリープ速度の不均一による局所的な応力の上昇は溶接金属部の破断を更に助長するものと考えられる。

以上は、継手試験片WJSとWJLについて、公称応力235MPaのもとでそれぞれの破断位置が異なる理由を検討したものである。この他の応力を設定した場合の破断試験結果は図18にまとめて示してある。高い応力を設定した場合に、試験片の形状と寸法によらず溶接金属部で破断が生じることは図7より予測されることと変わりはない。この理由は、図9に関して述べたように、高い応力のもとでは、母材よりも溶接金属のほうがくびれが生じやすいためと考えられる。また、低い応力のもとでは、変形そのものが小さく、継手試験片の各部に作用する応力も公称応力とそれほど変わらないから、この場合に母材部で破断することも図7より予測されるとおりである。しかし、その中間の応力では、継手試験片の破断位置に関して本報告に述べたような検討を行う必要があろう。

破断時間については、比較のため、図18中に母材の破断試験結果が記入してある。継手試験片の破断時間は、溶接金属部で破断した場合にも母材のそれに近づいている。この理由は、幅の狭い溶接金属部が塑性拘束され、その相当応力が減じたためと考えられる。

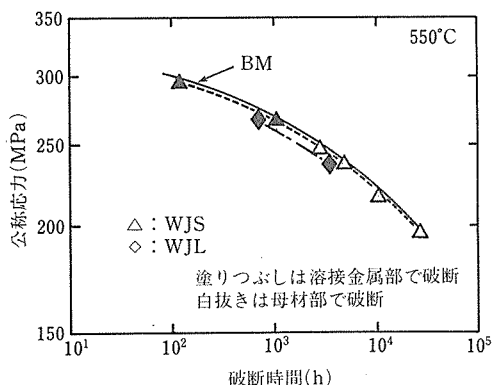


図18 継手試験片 WJS と WJL のクリープ破断線図

## 7 結 言

溶接継手のクリープ変形挙動の予測とクリープ性能評価の参考に供するため、304 ステンレス鋼狭間先突合せ SAW 継手のクリープ変形・破断挙動を調べ、次の知見を得た：

### (1) 有限要素法による継手のクリープ変形挙動の計算

継手のクリープ変形挙動を母材、溶接金属及び熱影響部の短時間引張試験データとクリープ試験データを用いて有限要素法により計算し、得られた結果を測定結果と比較して次の結論を得た：

- 1) 計算により破断の直前に至る継手のクリープ曲線を高い精度で予測し得る。
- 2) 本研究の段階では、溶接部の局所的なひずみ分布を定量的に予測することは難しい。しかし、溶接部と母材部におけるひずみの比の概略を事前に推定するような場合には、有限要素法は有力な手段となり得る。なお、計算に用いる溶接金属と熱影響部のデータの取得に当たって、次のことに注意する必要がある：
- 3) 溶接金属のクリープ速度は、化学組成をほとんど同一とする場合でも場所によって異なり、母材の厚さの中央部にある溶接金属の速度が小さくなる。
- 4) 母材に熱影響部の熱サイクルを与えた「再現」熱影響部では、その真応力-真ひずみ曲線が実際の熱影響部のそれよりも低応力側にあり、クリープ速度はより大きくなる。

### (2) 継手試験片の形状と寸法によるクリープ変形・破断挙動の相違

板の厚さの一部のみを含む小形の丸棒状継手試験片と全厚さにわたる大形の平板状継手試験片の変形と破断の挙動を比較し、次の結論を得た：

- 1) 一般に行われている加速試験の負荷条件のもと

では、クリープ変形に先立つ負荷開始時の塑性変形の段階で既に母材部と溶接金属部の断面積にかなりの差がある。したがって、それぞれの部分に作用する応力も設定した公称応力の値とは異なっており、従来の公称応力で整理した母材と溶接金属のクリープ破断線図では、破断位置を予測できないことがある。

2) 母材部に生じるくびれの発達は小形の丸棒状試験片で著しく、その部分の応力が上昇して、母材の破断強さが溶接金属のそれよりも高くなる時間の範囲でも、母材部破断となる傾向がある。

3) 大形の平板状継手試験片では、母材部にくびれが生じにくく、溶接金属部と母材部に作用する応力にそれほど差がないため、溶接金属の破断強さが低い時間の範囲では、溶接金属部で破断する。更に、全厚さにわたる溶接金属部でクリープ速度が一様でなく、速度の遅い部分の応力が高くなって溶接金属部の破断を助長することも考えられる。

以上、継手試験片によるクリープ性能評価に当たって、用いる試験片の形状と寸法によっては、得られた結果が継手としての性能ではなく、単に、試験片の各部におけるくびれの傾向を示すものに過ぎない場合のあることを述べた。更に、破断位置を予測する一つの方法として次の手順を示した：

- 4) 継手を構成する各部ごとに、公称の応力に替えて荷重を破断部の断面積で除した値を用いる新しいクリープ破断線図を作成する。
- 5) 各部の応力の時間的変化を推定して 4) の破断線図に記入し、その応力が破断強さの線に最初に達する部分で破断が生じる。

なお、試験片各部の応力を推定するにはそれぞれの変形挙動、特に、くびれの挙動を把握しておくことが重要であり、これらに関する実験結果の積み重ね、更には、FEM などによる計算手法を確立することが望まれる。

## 参 考 文 献

- 1) ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Sec III, Div. 1, Case N-47, Class 1 Components in Elevated Temperature Service (1978).
- 2) LeMay, I. and White, W. E.: Proc. of the 3rd Int. Conf. on Pressure Vessel Technology ASME (1977), 861.
- 3) 佐藤邦彦, 豊田政男, 松井繁朋, 森英介, 清水茂樹, 佐藤瓊介: 溶接学会誌, **51** (1982), 98, 他.
- 4) Monma, Y., Yokoi, S. and Yamazaki, M.: Proc. of the 5th Int. Conf. on Pressure Vessel Technology, Vol. II-Materials and Manufacturing, ASME (1984), 1366.
- 5) 砂本大造, 遠藤忠良, 左近淑郎: 三菱重工技報, **14** (1977),

- 203.
- 6) Manjoine, M. J. : Weld. J., **61** (1982), 50s.
  - 7) Roode, F., Etienne, C. F. and vanRossum, O. : Proc. of Int. Conf. "Engineering Aspects of Creep (Vol. II)", I Mech E (1980), 123.
  - 8) Williams, J. A. : Proc. of European Symposium "Behaviour of Joints in High Temperature Materials", Applied Science Publishers (1982), 187.
  - 9) 鈴木春義, 稲垣道夫, 岡根功 : 溶接学会誌, **32** (1963), 805.
  - 10) See for example, Nagtegaal, J. C., Parks, D. M. and Rice, J. R. : Comp. Meth. Appl. Mech. Engng., **4** (1974), 153.
  - 11) 財前孝, 青木司郎, 鈴木克巳, 坂東誠志郎 : 溶接学会誌, **52** (1983), 37.
  - 12) Lawton, C. W. : The Generation of Isochronous Stress-Strain Curves, ASME (1972), 49.
  - 13) Garofalo, F. : Fundamentals of Creep and Creep Rupture in Metals, The Macmillan Co. (1965), p. 12.
  - 14) 山田嘉昭著「塑性・粘弾性 日本鋼構造協会編コンピュータによる構造工学講座 II-2-A」培風館 (1972), p. 103.
  - 15) Zienkiewicz, O. C., Watson, M. and King, I. P. : Int. J. mech. Sci., Pergamon Press. (1968), 807.
  - 16) 「金属材料の弾性定数」出版分科会編「技術資料 金属材料の弾性定数」日本機械学会 (1980), pp. 99-100.
  - 17) 文献 14) , pp. 173-225.
  - 18) 矢川元基, 宮崎則幸共著「有限要素法によるクリープ・熱伝導解析」サイエンス社 (昭 60) , pp. 190-195.
  - 19) 文献 14) , p. 38.
  - 20) Chu, S. N. G. and Li, J. C. M. : J. Mat. Sci., No. 12(1977),

2200.

- 21) 例えば, 北川浩 : 機械学会論文集, **48** (1982), 250.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 多層溶接した 308 溶接金属の高温強度特性, 門馬義雄, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部隆, 村松由樹, 日本鉄鋼協会, 61. 10.
- 2) 304/308 厚板突合せ溶接継手のクリープ及びクリープ破断挙動, 門馬義雄, 山崎政義, 渡部隆, 本郷宏通, 衣川純一, 村松由樹, 日本鉄鋼協会, 62. 10.
- 3) 304 ステンレス鋼溶接継手のクリープ変形とその有限要素法による計算, 衣川純一, 村松由樹, 門馬義雄, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部隆, 溶接学会溶接冶金研究委員会, 62. 11.
- 4) 304/308 厚板突合せ溶接継手のクリープ性能評価, 山崎政義, 門馬義雄, 本郷宏通, 渡部隆, 衣川純一, 村松由樹, 日本材料学会・第 26 回高温強度シンポジウム, 63. 12.

(誌上)

- 1) 304 ステンレス鋼溶接継手のクリープ変形とその有限要素法による計算, 衣川純一, 村松由樹, 門馬義雄, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 溶接学会論文集, 7 (1989), 117.
- 2) 小形及び大形継手試験片による 304 鋼厚板突合せ溶接継手のクリープ破断挙動, 山崎政義, 門馬義雄, 本郷宏通, 渡部隆, 衣川純一, 村松由樹, 材料, (掲載決定) .
- 3) Creep Behaviour and FEM Analysis of Welded Joints of 304 Stainless Steel, Proc. of 2nd. Int. Conf. on "Computer Technology in Welding", The Welding Institute (1988), Paper 3.

# 磁性流体の利用に関する調査

調査研究

機能材料研究部

中谷 功\*, 土方政行\*, 高橋 務\*

昭和61年度～昭和62年度

## 要 約

磁性流体熱機関は、液体状の磁性流体を用いて、熱エネルギーを運動エネルギーに変換する熱機関である。磁性流体を閉じた流体回路中に充填し、流体回路の中で、室温の磁性流体を磁界中で磁化した後、加熱し、その後磁界から離して消磁し、室温まで冷却する。この一連の熱力学的過程でのエントロピー変化は運動エネルギーに変換され、運動エネルギーは磁性流体自身が回路内を流動する現象となってあらわれる。ここで利用した磁性流体はパラフェンベースの Mn-Zn フェライトの磁性流体である。その結果高熱源温度 70℃ 低熱源温度を 20℃ (水温) の条件では装置的条件も加味して羽根車は約 70rpm で回転する。連続運転による性能持続時間は現在のところ 200 時間以上である。本装置については流体力学的にも、熱力学的にも検討されている。

## 1 緒 言

高温熱源から熱量  $Q_1$  を受けて低温熱源に熱量  $Q_2$  を放出し、外部に対して仕事  $W=Q_1-Q_2$  をする過程を循環的に行う装置が熱機関であり、その循環的な過程を熱機関サイクルという。その際仕事をする物質を作業物質と言うが、通常の熱機関では作業物質が気体である。仕事の一般的定義は力  $X$  変位である。気体熱機関の場合は圧力  $P$  をかけ体積  $V$  が変化するときの仕事を利用するが、仕事は内部エネルギーの変化をもたらすものであれば何であってもよく、磁性体の磁気エネルギーか磁界により変化するのも利用することができる。その際力に相当するのは磁界  $H$  であり、変位に相当する磁化  $I$  の変化である。磁性流体は磁界により磁化が大きく変化し、またそれ自身が流体であるため、それを作業物質として循環的に作動するシステムを構成するのに好都合である。

磁性流体熱機関の提案は最初 Resler, Rosenweig<sup>1)</sup> によりなされ、実験的検討もなされた。また Matsukiら及びKamiyamaらにより装置の製作<sup>2)</sup>、粒性流の解析<sup>3)</sup>がそれぞれなされた。しかしそれら初期のものは運動性が乏しいものであった。

本研究では流体力学的検討を行った上で、磁性流体熱機関装置を改善し、運動エネルギーを取出すよう運動性を高め、更にその装置に対して磁気熱力学的検討を行った。

## 2 実験及び実験結果

### 2. 1 磁性流体熱機関試作装置

本研究で製作した磁性流体熱機関を写真 1 に、またその詳細を図 1 に示す。①はその内部を磁性流体が流れる閉回路で、回路の全長は 1000mm である。圧力が発生し磁性流体が駆動力を得る部分には内径 17mm、その他部分には内径 9mm のそれぞれ銅製パ

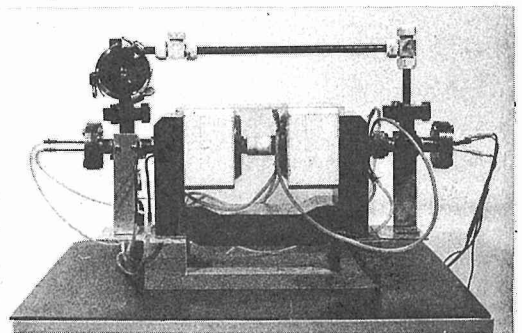


写真1 磁性流体熱機関試作装置

\*現在：機能特性研究部

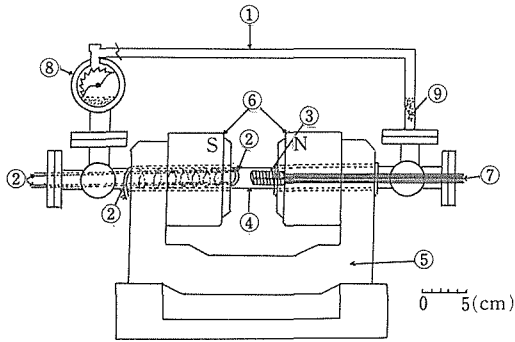


図1 磁性流体熱機関試作装置詳細図

イプを用いた。②及び③はそれぞれ低温熱交換器及び高温熱交換器である。低温熱交換器には外径 3mm のヘアピン形水冷銅パイプを流体回路内に直接挿入したものと、回路の外壁に螺旋状に巻付けたものを併用した。一方高温熱交換器は図 2 に示すように無誘導巻きした抵抗発熱体に熱接触をとった 6 枚の銅-ベリリウム合金製薄板フィンをもち流線と平行に回路内に直接挿入するものである。高温部と低温部で急激な温度差を得るために両熱交換器の間の回路部分にマコール製パイプ④を用いて回路の高温部分と低温部分との間を断熱した。⑤は両熱交換器にまたがって磁性流体回路に磁界をかけるための磁場装置である。この磁場装置は Nd-Fe-B の永久磁石を⑥を備えた片ヨーク型磁気回路であり、磁極間隙は 50mm、磁極面の直径は 80mm である。磁極面中央にうがった直径 26mm の穴に流体回路が貫通している。

⑦は磁性流体の流れに沿った温度分布測定のため熱電対である。また流体回路の途中に直径 39mm、重量 18g のアルミニウム製の羽根車⑧を設け、磁性流体の運動エネルギーを回転運動エネルギーに変換した。羽根車の回転軸は流体回路内を流れる磁性流体自身でシールした磁性流体軸受けを通して系外に取出し、非接触光センサーによりその回転速度を測定した。

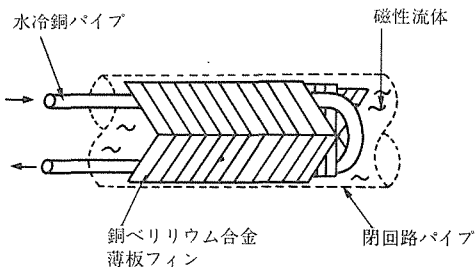


図2 高温熱交換器の詳細図

作業物質である磁性流体⑨としてはパラフィンベースの Mn-Zn フェライト磁性流体（東北金属（株）製，MZ-10 型）を用いた。磁性流体の粘性係数は回転粘度計により測定した。また磁性流体の磁化は試料振動型磁化測定装置により，20～170℃ の種々の温度で 15kOe までの磁界中で測定した。

## 2. 2 実験結果

図 3 に本装置に用いた磁場装置の磁界分布，並びに後述する作動状態すなわち流体回路内を磁性流体が完常的に流動している状態での磁性流体回路中心線に沿った温度分布を示す。 $H_{//}$ は磁界ベクトルの流線方向（Z 方向）と平行な成分  $H_{\perp}$ は磁界ベクトルの流線と垂直方向の成分を示す。図中実線は回路中心軸（O O Z）に沿った分布を示し，図中の破線は回路中心軸から 10mm 隔たった（10 O Z）に沿った分布を示す。この図から回路中心軸では広い範囲にわたって磁界はほぼ流線に平行であり，回路中心軸からそれた磁性流体パイプ内面に沿った位置での磁界の向きは磁極中央部では流線に平行であるが，磁極面近傍では流線に対して傾いていることがわかった。また磁界は約 60mm の幅にわたって分布しており，その最大値は磁極中央部で 0.32MA/m（4kOe）であった。

また高温熱交換器に 33cal/s の熱エネルギーを供給され，作動状態にある磁性流体の流体回路軸に沿った温度は，磁界の存在する部分で 20℃ から 70℃ に変化することがわかった。

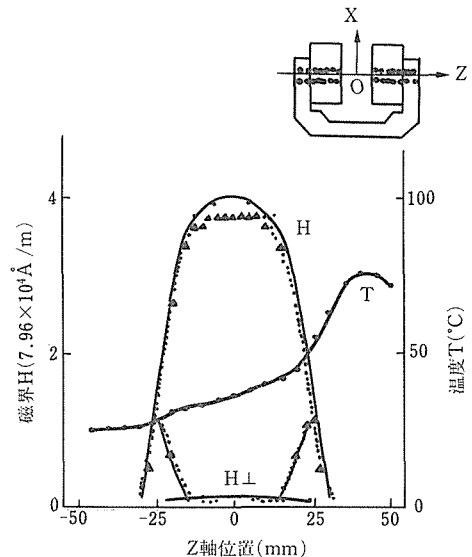


図3 磁場装置の磁極間隙部の磁界分布及びそこでの磁性流体の温度分布



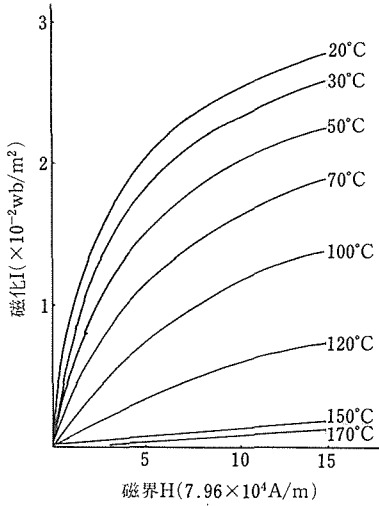


図4 磁性流体の磁化曲線

用いた磁性流体の磁化曲線を図4に示す。磁化はヒステリシスを示さず、その大きさは温度の上昇とともに著しく減少し、100°Cで20°Cの値の約半分になる。微粒子個々の磁気モーメント  $m$  の分布に対数正規分布  $g(\ln m)$  を仮定し、平均磁気モーメント  $\bar{m}$ 、標準偏差  $\ln \sigma$ 、及び微粒子の数密度  $N$  をパラメーターとし、磁化曲線  $I(H, T)$  を磁気モーメントの分布の重みをつけた Langevin 関係

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} g(\ln m) m \left( \coth \left( \frac{mH}{KT} \right) - \frac{KT}{mH} \right) d(\ln m) \quad (1)$$

で曲線最適化法 (Davidors-Fletcher-Powell 法) により再現し、 $\bar{m}$  の値及びその温度変化、 $\ln \sigma$  及び  $N$  を決定した。その結果、本実験に用いた磁性流体は

$$N = 1.21 \times 10^{18} / \text{CC}$$

$$\ln \sigma = 0.767$$

また 20°C において平均モーメント

$$\bar{m} = 2220 \mu_B$$

であった。

また粘性係数 25°C 及び 50°C において、それぞれ 23.8 及び 13.0 mPa · s であった。

本装置の動作条件及び諸元は表1の通りである。

また連続運転による性能の劣化は少なく、200 時間以上運転しても運動性の変化は認められない。

### 3 考 察

#### 3. 1 流体力学的検討

単位体積の磁性流体が磁界中で持つ磁氣的ポテンシ

表1 装置の動作条件と諸元

高熱源温度	70°C
低熱源温度	20°C
供給熱量	33cal/s
羽根車回転数	70rpm
重 量	24kg

ャルエネルギー  $\psi$  は

$$\psi = - \int I dH \quad (2)$$

で与えられる。(2)式中  $I$  は磁化、 $H$  は磁界である。磁界中に存在する磁性流体磁界から受ける力  $F$  は磁性流体の単位体積当たり、次の式で与えられる。

$$F = - \nabla \psi \quad (3)$$

$$= \nabla \int I \left( - \frac{\partial H}{\partial Z} \right) dZ \quad (4)$$

したがって図5に模式的に示した磁性流体回路を考えると、磁性流体が押し流される圧力  $P$  は力  $F$  を流体回路一周にわたって積分すればよく

$$P = \oint F dZ \\ = \oint I \left( - \frac{\partial H}{\partial Z} \right) dZ \quad (5)$$

で与えられる。しかし磁界が及ばない範囲では圧力の発生は起こり得ないので、積分範囲は磁界が存在する

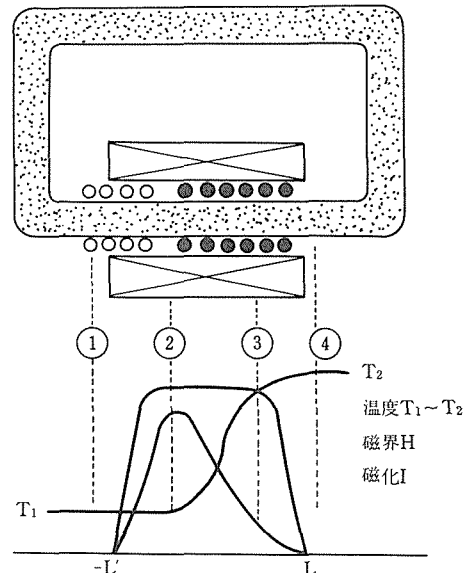


図5 磁性流体熱機関サイクルの温度分布と磁界分布

図5中の $-L$ から $L$ の範囲のみでよく、(5)式は次のように表される。

$$P = \int_{-L}^L I \left( \frac{\partial H}{\partial Z} \right) dZ \quad (6)$$

これがいわゆる「圧力ヘッド」と呼ばれるものである。

一方磁性流体が図5中の $-L$ から $L$ まで移動する間に磁性流体の状態は図6に示す閉曲線①→②→③→④を描いて一周するので(6)式の積分は次のように $I$ ,  $H$ 座標系の閉曲線に沿った積分で表すこともできる。

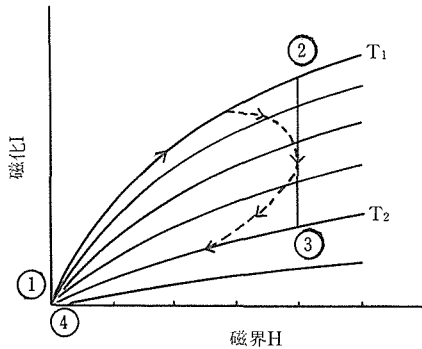


図6 磁性流体熱機関サイクルの磁化-磁界線図

$$P = \oint I dH \quad (7)$$

そこでもし、図5に示すように磁性流体が①→②で等温的に磁化され、②→③で一定磁界中で加熱され、③→④で等温的に消磁されるというように過程を単純化すれば、磁性流体は図6の実線で示す二つの等温的な磁化曲線をつないだ角ばった状態変化を受けることになり、圧力 $P$ は簡略化され(8)式ようになる。

$$P = \int I(T_1) dH - \int I(T_2) dH \quad (8)$$

ここで $T_1$ と $T_2$ は高熱源温度と低熱源温度である。

$I$ に次の Langevin 関数

$$I = Nm \left\{ \coth \left( \frac{mH}{KT} \right) - \frac{KT}{mH} \right\} \quad (9)$$

を(8)式に代入し積分を実行すると、圧力 $P$ は

$$P = \left[ NKT \left[ \ln \sinh \left( \frac{mH}{KT} \right) - \ln \left( \frac{mH}{KT} \right) \right] \right]_{T_2}^{T_1} \quad (10)$$

(9)(10)式で $N$ は粒子の数密度、 $m$ は粒子の磁気モーメントである。(10)式より発生する圧力 $P$ は二つの磁化曲線に囲まれた面積に等しい。しかしながら現実には磁界並びに温度はなだらかに変化し、磁性流体の状態は $(I, H)$ 面上で図6の破線のような丸みをおびた経路をたどって変化するので、現実を得られる圧力は

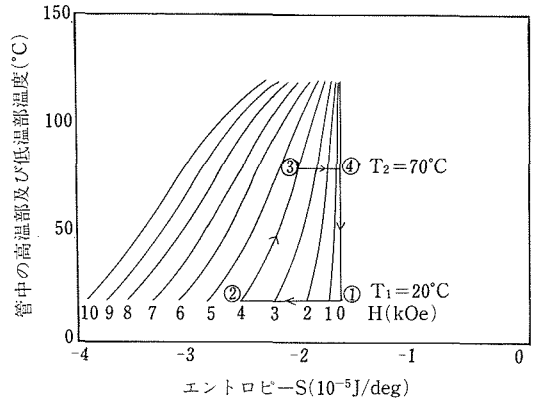


図7 熱サイクルの温度—エントロピー線図

(①～④は図5の①～④の場所を示す)

(10)式から求められる圧力より常に小さい。

以上の議論は静止した磁性流体系に発生する圧力に関するものであるが、磁性流体の流体回路内での運動を考えた場合、磁性流体に磁界をかけたとき、磁界と垂直方向の流動に関して粘性が特に増大する。粘性抵抗を小さくするために流動する磁性流体の流線と平行に磁界をかけることが重要である。

### 3. 2 熱力学的検討

磁性流体の状態方程式は Langevin 関数(9)で与えられる。また可逆過程の内部エネルギー変化 $du$ は

$$du = Tds - IdH \quad (11)$$

$$= \delta Q + \delta W \quad (12)$$

である。マックスウェルの関係式を用いると、等温過程での磁気的エントロピーの変化 $ds$ は、

$$dS = \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_H dH \quad (13)$$

と表せるので、状態方程式を用いると、磁気的エントロピー $S$ は次のようになる。

$$S = -mN \left\{ \frac{H}{T} \coth \left( \frac{mH}{KT} \right) - \frac{K}{m} \ln \sinh \left( \frac{mH}{KT} \right) + \frac{K}{m} \ln \left( \frac{mH}{KT} \right) \right\} \quad (14)$$

磁性流体の粒子当りの磁気モーメントの温度変化の測定値を用い、計算した種々の温度における磁気的エントロピーの磁場変化を図8に示す。数 kOe の磁界で磁気的エントロピーはめだって減少を示し、その減少の程度は温度の上昇とともに小さくなる。図7において図5に示す液体回路内の $-L$ から $L$ まで移動するとき、磁性流体の状態は温度—エントロピー曲線上で①→②→③→④の閉曲線を描いて一周する。そのと

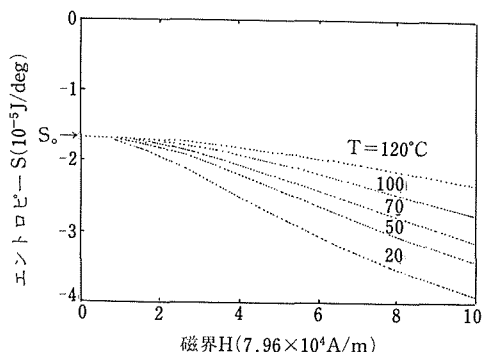


図8 Mn-Zn 磁性流体の磁気的エントロピーの種々の温度における磁界依存性

きの 1 サイクル当り授受される正味の熱量  $Q$  は

$$Q = \oint T ds \quad (15)$$

で与えられ、温度-エントロピー曲線でかこまれる面積に等しい。

一方 1 サイクル当たり磁性流体が外界に対してなす仕事  $W$  は

$$W = \oint IdH \quad (16)$$

で与えられるので、単位体積の磁性流体が 1 サイクルを完結することにより、図 6 における磁化曲線で囲まれる面積に等しい運動エネルギーが得られることがわかる。熱力学的検討はもちろんのことであるが実際に作成した熱機関の効率はこちらに検討した内容のような効率を示すわけでないので、あくまでここで述べている内容は理想状態を示したと仮定した場合のことである。実際の効率は測定してはいないが理論値より

かなり低いものと思われる。

## 4 結 論

磁性流体を作業物質とした熱機関を製作し、その運動性を調べた。その結果高熱源温度を  $70^{\circ}\text{C}$ 、低熱源温度を  $20^{\circ}\text{C}$  とし、 $33\text{cal/s}$  の熱量を供給することにより、流体回路に組込んだ羽根車を  $70\text{rpm}$  で回転させることができた。また 200 時間連続運転による性能の劣化はほとんど認められなかった。更に本装置について流体力学的検討並びに熱力学的検討を行った。

## 参 考 文 献

- 1) Resler, E. L. and Rosensweig, R. E. : Trans. ASME, **89** (1967), 399.
- 2) Matuki, H., Yamasawa, K. and Kurakami, K. : IEEE Trans. Magn. **MAG-13** (1977), 1143.
- 3) Kamiyama, S. Koike, K. and Oyama, T. : J. Magn. Magn. Mat., **39** (1983).

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 磁性流体熱機関の試作とその考察, 中谷功, 土方政行, 高橋務, 日本金属学会 103 回大会, 63. 11.
- 2) 磁性流体熱機関の試作とその考察, 中谷功, 土方政行, 高橋務, 磁性流体連合講演会, 63. 12.

## 特 許

- 1) 磁性流体熱機関, 中谷功, 土方政行, 高橋務, 特願昭 62-165187, 62. 7. 3.
- 2) 磁性流体熱機関, 中谷功, 土方政行, 高橋務, 特願昭 62-165188, 62. 7. 3.
- 3) 磁性流体熱機関, 中谷功, 土方政行, 高橋務, 特願昭 63-257027, 63. 10. 14.

# 極限的耐熱・耐食材料の動向と将来についての調査

## 調査研究

エネルギー機器材料研究グループ

山崎道夫<sup>\*1</sup>，山県敏博<sup>\*1</sup>，有富敬芳<sup>\*2</sup>，

渡辺 亨<sup>\*3</sup>，富塚 功<sup>\*1</sup>，大野勝美<sup>\*1</sup>，

新井 隆<sup>\*1</sup>，武井 厚<sup>\*2</sup>

昭和62年度

本調査研究は昭和 62～63 年度の計画で開始されたが，都合により途中で中止となり，その内容の大部分は新しい調査研究「宇宙往還機等とその材料に関する調査研究」に引継がれることとなった。そこで，本稿では中止になった時点までに調査した内容の極く大筋を記し，詳細は新しい調査研究の報告で記述する。

### 1) 超合金

いわゆる超合金とは実質的にはニッケルもしくはコバルトを基材とする合金のことである。この系統の合金については成書も多数刊行されているほか，定期的に大きな国際会議の proceedings が刊行されている。超合金で今後飛躍的な材料が開発される見込みはないが，量的には超高温用金属材料でこれに代り得るものではなく，性能面での地味な進歩や経済性の向上に関する研究開発が今後も継続されるものと思われる。

超合金の製品としては近年単結晶合金と粒子分散強化合金とが成果をおさめている。単結晶合金とは通常の方法で作製した鑄造合金の中で機械的に最も強度が弱い結晶粒界をすべて取除くことによって高温クリープ強度の向上を図ったもので，試作合金の中には 1040℃ で荷重 14kgf/mm<sup>2</sup> 下のクリープ破断時間が 4995 時間というものもある。粒子分散強化合金とは金属材料中に細かい不溶性の粒子を分散させて，応力下での転位の移動を抑制しクリープ強度の向上を狙ったものである。この系統の合金には 1050℃ で荷重 16kgf/mm<sup>2</sup> 下でのクリープ破断寿命が 9005 時間という試作品もあるが，加工技術が確立していないためガスタービンの翼材としては実用化されてはいない。

### 2) 耐火金属（リフラクトリーマタル）とその合金

1850℃ 程度より融点の高い金属を総称して，リフラクトリーマタルと称するが，実際に話題になるのはクロム，バナジウム，ニオブ，モリブデン，タンタル，タングステンなどに限られている。この系統の合金の共通点は融点が高いことであるが，これらの金属を用いた超高温用金属材料の開発研究は数が少なく，日本は特にこの傾向が強い。

### 3) 金属間化合物

金属間化合物は比較的最近急に注目を集め始めた高温用金属材料である。金属系の材料としては比較的高温まで強度が高く，セラミックス系の材料に比べれば延性が大いことがその理由である。最も研究が進んでいるのは Ti と Al の間の化合物で，これには化学量論的な Ti<sub>3</sub>Al，TiAl，TiAl<sub>3</sub> の 3 種類がある。化学量論的な組成の化合物では伸びが室温では相当小さいが，これらの化学量論的な化合物の Ti もしくは Al が過剰になった非化学量論的な化合物が存在し，それが更に第 3 の元素を固溶するので，これを利用して伸びを向上させる研究が進められている。

### 4) 複合材料

高い温度の下では強度と化学的安定性を同時に備えている材料を見出すのが難しいため，それぞれの条件を満たす素材を個々に用意し，これらを組合せて所定の条件を満たすような工夫が広く行われている。これにはコーティング，繊維強化，傾斜機能材料などがある。

コーティングは主として熱輻射が基材金属に及ぼす影響を低減するための遮熱コーティングと基材の化学的なアタックを阻止するための耐食コーティングとに大別される。遮熱コーティングとして最も普及しているものは酸化物の細かい粉末をプラズマで熔射するものである。耐食コーティングは材料の置かれる環境と

<sup>\*1</sup>現在：材料設計研究部

<sup>\*2</sup>現在：第 3 グループ

<sup>\*3</sup>退官

基材の種類によって様々な方法があるが、NiCoCrAlY などと称する金属粉末を熔射する方法、PVD と呼ばれる金属のガスを電場をかけてコーティングする基材に引寄せする方法、CVD と呼ばれる熱分解によって耐食性の物質が生成するようなガスを高温に保持した基材の上に流してコーティングする方法、原理的にはCVD と軌を一にするバックコーティングなどがおもなものである。

繊維強化材料は潜在的には非常に大きな将来性があるとされているが、技術的には未開発の要素が多く、実用化はされていない。繊維強化材料にはマトリック

スと繊維とを同時に育成するいわゆる in situ のものと、繊維と金属とを別々に作製したのち複合材料とするものがある。後者のための繊維としてはタングステンなどの金属繊維、炭素繊維、炭化物、酸化物繊維、炭化物や酸化物のホイスカーなどが検討されている。

傾斜機能材料は2つの層を積み重ねて両者の境界をぼかした材料と考えることができる。宇宙飛翔体が大気圏への再突入の際の熱による機体の温度上昇を防ぐためにこの傾斜機能材料を使用することを意図して、科学技術庁を中心として研究が進められている。

# 超電導導体用シース材の極低温特性の研究

共同研究

極低温機器材料研究グループ

石川圭介<sup>\*1</sup>，平賀啓二郎<sup>\*2</sup>，長井 寿<sup>\*1</sup>，

由利哲美<sup>\*1</sup>

溶接研究部

塚本 進<sup>\*3</sup>

新日本製鐵(株)第二技術研究所ステンレス

・チタン研究センター

安保秀雄，中澤崇徳，竹下哲郎

昭和62年度～昭和63年度

## 要 約

本研究では、当所で開発した Fe-Ni-Mn-Cr 系超合金を大容量の Nb<sub>3</sub>Sn 超電導マグネットのケーブルシース材として使用することを想定し、超電導コイルの製作工程に準じた加工と熱処理を施して電子ビーム溶接性、熱処理組織の安定性、並びに母材及び溶接継手の低温強度と靱性を調べた。その結果本研究の Fe-Ni-Mn-Cr 系超合金は、高強度かつ非磁性で良好な溶接性を示し、Nb<sub>3</sub>Sn の拡散反応処理に相当の熱処理によっても脆化せず、シース用材料として優れた基本特性を有することが明らかとなった。

## 1 緒 言

Nb<sub>3</sub>Sn 超電導コイルの特性は電磁力ないし熱応力によって生ずるひずみによって低下する。したがって、核融合実験炉用などの大容量マグネットでは、超電導ケーブルを高強度かつ非磁性のシース材に包含あるいは固定させ、ひずみの発生を抑止することが不可欠である。この場合、シース材はコイルの製造過程で冷間加工、溶接、更に Nb<sub>3</sub>Sn の拡散熱処理 (973K 近傍で数 10 時間) を受けるが、これらは極低温で多用されている SUS300 系列合金や窒素強化型合金にとって過酷であり、母材や溶接部の著しい脆化を引起こす<sup>(1)(2)</sup>。また、近年極低温用として着目されている Fe ないし Ni 基超合金は、上記の拡散熱処理によっても脆化しないが、溶接性が低い<sup>(3)</sup>、あるいは極低温で強磁性を示す等の問題点を有する。このような事情

から、高強度かつ非磁性であるとともに良好な溶接性を有し、かつ上記の加工・熱処理後も強度と靱性が保持されるシース用材料の開発が現在強く求められている<sup>(1)</sup>。

このような要求に対して、本研究所で開発した Fe-Mn-Ni-Cr 系超合金<sup>(4)</sup>は室温及び極低温で高強度を示し、かつ熱処理条件が Nb<sub>3</sub>Sn の拡散処理のそれと一致するために、シース用新材料としての可能性を有している。このような観点から本研究では、Fe-Ni-Mn-Cr 系開発合金の母材並びに溶接材に関して超電導ケーブル用シース材としての性能評価を行い、更に実用化のための要件を明らかにすることを目的とした。

## 2 実験方法

### 2. 1 対象材の組成設計

従来明らかにした基礎的知見によれば、脆化相 (粒界反応型析出物<sup>(5)</sup>、 $\sigma$  類似相<sup>(6)(7)</sup>、粒界析出物<sup>(5)</sup>を

<sup>\*1</sup>現在：第 1 研究グループ

<sup>\*2</sup>現在：第 2 研究グループ

<sup>\*3</sup>現在：組織制御研究部

生成させずに高強度，高靱性，良好な溶接性<sup>(8)</sup>を得，更に非磁性材料で代表的な SUS316LN よりも弱磁性 (4K) とするためには，表 1 の条件をすべて満たすことが必要である<sup>(9)</sup>。ただし表中で， $e/a$  (total) は全体組成の平均価電子数， $e/a$  (matrix) は 973K で時効後の母相組成について算出した平均価電子数<sup>(6)</sup>， $N_{eq}$  (matrix) は時効後の母相組成の Ni 当量<sup>(9)</sup>を表す。 $M_s'$  (cal.) は時効後の母相組成並びに  $\gamma'$  量とから計算される 4K における見かけの飽和磁化<sup>(10)</sup>である。ここで時効後の  $\gamma'$  析出量と母相組成は，973K における Ti と Al の固溶限をそれぞれ 0.9 及び 0.05mass%，更に C は時効中に TiC を形成し，これらの分を除く Ti と Al が  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub> (Ti, Al) の析出に与るとして算出する。 $\gamma'$  量の実測値<sup>(9)-(11)</sup>，格子定数測定<sup>(9)</sup>，並びに磁気変態点の測定<sup>(10)-(12)</sup>から，この組成計算は， $e/a$  (matrix) が 7.8 以上となる領域で妥当となることが示されている。

本研究では，(1)~(7)の条件をすべて満たすものとして図 1 の組成を設定し，Ar 雰囲気下で 50kg インゴットに溶製した。溶解材の化学分析値並びに表 1 の組成パラメータを表 2 に示す。インゴットを

1423K で均一化焼鈍した後，熱間圧延によって 15mm，3.1mm 及び 2.5mm の板材として，更に 1253K で 0.5h 溶体化して水冷した。溶体化材の平均結晶粒径は約 30  $\mu$ m であった。

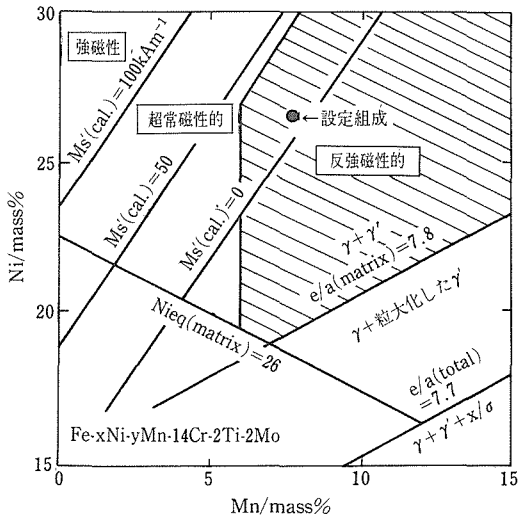


図 1 表 1 の組成条件および供試材の設定位置

表 1 組成設定条件

目 的	組成条件
(1) 粒界反応型析出・粒界析出の抑止，高靱性，および溶接性向上	: C < 0.01%，Mo > 1%，Si < 0.1% P 及び S < 0.005%
(2) 強化量の確保	: 2~2.5%Ti
(3) 溶体化組織の $\gamma$ 単相化 (溶体化温度: $T_s$ )	: $e/a$ (total) $\geq 8.79 - 7.64 \times 10^{-4} T_s$
(4) $\gamma'$ の粗大化と析出量低下の抑止	: $e/a$ (matrix) $\geq 7.8$
(5) 4 K における $\alpha'$ 及び $\epsilon$ 変態の抑止	: $N_{eq}(\text{matrix})^* \geq 26$
(6) 4 K における非磁性 (304LN よりも弱磁性)	: Mn $\geq 6\%$ かつ $M_s'(\text{cal.})^{**} < 40\text{kA/m}$
(7) 20%冷間加工-973K時効での脆化相生成を抑止	: $e/a$ (matrix) $\geq 7.95$
* $N_{eq}(\text{matrix}) = W_{Ni} + 0.50W_{Mn} + 0.40W_{Cr} + 0.41W_{Mo} + 0.91W_{Al} + 0.34W_{Si}$	
* $M_s'(\text{cal.}) = (1 - V_f)[10.7X_{Ni} - 7.94\{X_{Cr} + X_{Mo}\} - 14.6X_{Mn} + 39.5] + V_f M_s(\gamma')$	
ただし， $W_i$ と $X_i$ はそれぞれ時効した $\gamma$ 母相中の $i$ 元素の質量%とモル分率， $V_f$ は $\gamma'$ の体積率， $M_s(\gamma')$ は 4 K で Mn < 6% のとき 100kA/m <sup>(11)</sup> ，XMn $\geq 6\%$ のとき 0 kA/m <sup>(12)</sup> 。	

表 2 溶解材の化学分析値と組成パラメーター

化学分析値/mass%										
C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	B	P, S	N
0.003	<0.05	7.94	26.54	13.43	1.69	2.14	0.107	0.0036	<0.003	<0.002
組成パラメーター										
$e/a$ (total)		$e/a$ (matrix)	$N_{eq}(\text{matrix})$		$V_f(\text{cal.})/\text{vol}\%$		$M_s'(\text{cal.})/\text{kA/m}$			
8.00		7.97	35.9		6.7		16			

2. 2 加工熱処理のシミュレーション

本研究では米国 (Large Coil program) <sup>(13)</sup> と欧州 (Next-European-Torus) <sup>(14)</sup> の大容量マグネットの製作プロジェクト例に基づき、シース材の加工熱処理過程を図 2 (a) のようにシミュレートした。薄板 (3.1' 及び 2.5' mm) 溶体化材に、同図の手順で冷間圧延、無拘束の貫通 bead-on-plate 電子ビーム溶接、及び時効処理を行って、溶接性、組織の安定性、並びに図 2 (b) に A, W, W・A…等の略号で表記した各処理材について、極低温での機械的性質を調べることとした。電子ビーム溶接は熱間及び冷間圧延方向に対して垂直方向に施した。なお厚板 (15' mm) については、Q, A, CR, 及び CR・A 材を試験対象とした。

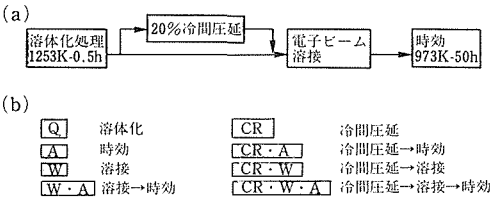


図 2 供試材の加工、溶接及び熱処理  
(a) シース材加工のシミュレーション  
(b) 供試材の処理手順

2. 3 組織観察及び磁気測定

A 材 (母材) について 4K での磁気特性を試料振動型磁力形を用いて測定した。各処理材の組織観察には光顕、SEM、及び TEM を、また破面観察には SEM を用いた。溶接部の  $\delta$  フェライト生成の有無は 300K での磁気測定によって調べた。

2. 4 引張及び衝撃試験

薄板及び厚板材からそれぞれ平板 (ゲージ部: 2'×3.5'×20mm) 及び丸棒 (同: 3.5'×26mm) 引張試験片を圧延方向と平行 (L 方向、溶接方向に対しては垂直) に切り出した。溶接ビードはゲージ部の中央に位置させた。インストロン型試験機でそれぞれ初期ひずみ速度  $1.7 \times 10^{-3}$  及び  $1.3 \times 10^{-3}$ /s で引張試験を行い、強度と延性を調べた。

薄板材から 2'×10'×55mm、厚板材からは 10'×10'×55mm (JIS4 号) の 2mm-V-ノッチ衝撃試験片をそれぞれ L-S 方向に切り出した。溶接材のノッチはビードの中心に設けた。薄板材では試験片を 5 枚重ね、JIS4 号に準じた試験を行って衝撃値を求めて参考値とした。このようにして得られた衝撃値は、同一処理を施した厚板 (JIS4 号) 材よりも低い傾向にあ

表 3 母材の機械的性質

供試材		温度 (K)	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	衝撃値*/J	K <sub>IC</sub> (J)/MPa√m
A	厚 板	300	776	1123	24.8	102	
		77	904	1427	37.0	104	291
		4	1046	1596	36.3	112	289～301
	薄 板	300	790	1080	24.7	(59)	
		77	928	1397	39.2	(60)	
		4	1032	1551	34.4	(60)	
C R ・ A	厚 板	300	992	1211	15.0	51	
		77	1160	1573	28.4	45	122
		4	1317	1767	26.6	44	130～150
	薄 板	300	969	1147	17.1	(42)	
		77	1138	1498	29.6	(43)	
		4	1275	1693	27.6	(44)	
A286 993K－16h		4	890～	1461～	32～	55～	117～
時効材(文献値)			1036	1584	46	70	218
S U S 316LN (文献値)	溶体化材	300	340	670	53	245	
		4	1075	1410	49	134	
	973K-50h 時効材	300	350	690	54	183	
		4	970	1130	< 1	< 15	

\* 薄板材の値は参考値



り、Q 及び A 材では厚板材の 50～60%，CR 及び CR・A 材では 90% 程度の値を示した。以上の試験は各条件でそれぞれ 3 本行い、冷媒には液体ヘリウム (4K) 及び窒素 (77K) を用いた。

## 2. 5 破壊靱性試験

厚板材の A 及び CR・A 材よりそれぞれ厚さ 12.5 及び 9.0mm の 1/2-CT 試験片を L-S 方向に採取した。ASTM E813-81 に準拠して室温で疲労予き裂を導入後、コンピュータ制御油圧サーボ型試験機<sup>(15)</sup>を用い、4K と 77K で各条件について 2 本ずつ  $J_{IC}$  試験を行った。得られた  $J_{IC}$  値から、 $K_{IC} (J) = (E \cdot J_{IC})^{1/2}$ 、により破壊靱性値  $K_{IC} (J)$  を求めた、ただし  $E$  はヤング率である。

## 3 実験結果および考察

### 3. 1 母材の低温強度と磁気特性

表 3 に、A 及び CR・A 材の機械的性質を、既存の代表的な  $\gamma'$  強化型鉄基合金 (A286)<sup>(16)-(18)</sup> 及び窒素強化ステンレス (SUS316LN)<sup>(2)</sup> のデータと比較して示す。対象合金と A286 の強度の温度依存性が小さく、かつ衝撃値がほとんど温度によらないことは  $\gamma'$  強化型合金に共通して認められる傾向である<sup>(19)</sup>。本研究の A 材の衝撃吸収エネルギーと  $K_{IC} (J)$  値は A286 を上回っており、優れた低温靱性を示している。これは、破碎や (母相/粒子) 界面の剥離を通じて粒界及び粒内破壊の起点として働く粗大析出粒子<sup>(5)</sup>が、表 1 の添加元素制御によって、写真 1 に示すように著しく減少したことに起因する。

SUS300 系列や窒素強化型のオーステナイト ( $\gamma$ ) 合金は、図 2 の CR・A 処理によって粒界や変形帯に炭化物や  $\sigma$  類似相が密に析出し、著しく脆化 (鋭敏化) することが知られている<sup>(1)(2)(20)</sup>。しかし本研究の合金では、表 1 の組成制御によってこれらが抑制されるために、CR・A 処理によって加工硬化と析出硬化とが重畳して強度が大きく増加し、これに見合った靱性が保持されている。

図 3 と表 4 に A 材の 4K における磁化曲線と磁気特性を既存材のデータ<sup>(10)(21)</sup>と比較して示す。ここで  $M_s'$  は高磁界側の直線状部分を磁化軸に外挿して求めた見かけの飽和磁化である。既存の鉄基超合金 (A286, JBK75) は磁気変態によって 4K で強磁性を示す<sup>(10)</sup>が、本研究の合金は反強磁性的で、窒素強化非磁性合金として代表的な SUS316LN よりも磁性が弱い。

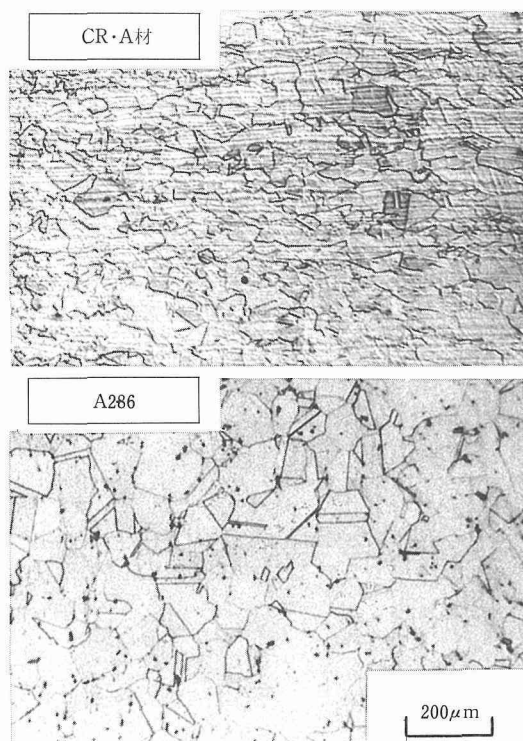


写真 1 供試材 (CR・A) と A286<sup>(5)</sup> の光顕組織

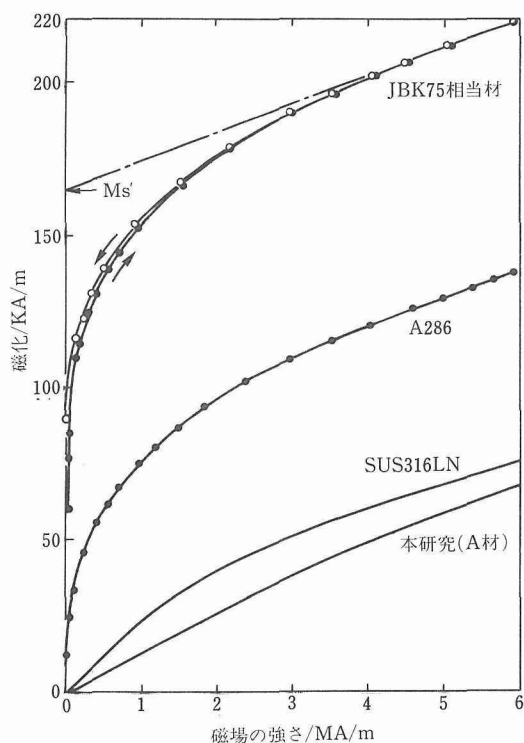


図 3 供試材 (A 材) 及び既存合金の 4 K における磁化曲線

表 4 4 Kにおける磁気特性

供 試 材	初磁化率 ( $10^{-2}$ )	見かけの 飽和磁化 (kA/m)	磁 性
本研究合金(A材)	1.2	15	反強磁性的
SUS316LN	2.3	32	超常磁性的
A286	60	87	強磁性
JBK75	990	165	強磁性

### 3. 2 電子ビーム溶接性

シース材近似の薄板材について、広く条件を変えて検討した結果、ビーム焦点を板表面、加速電圧 40kV、ビーム電流 60mA、溶接速度 17mm/s とした場合に、冷間圧延の有無によらずに良好なビード形状が得られた。溶接部のマイクロ組織の例を写真 2 に示す。上記条件では、溶融幅は表側約 1.7mm、裏側で約 1mm であり、熱影響部 (HAZ) 及びデンドライト組織の溶融金属部に熱間割れや  $\delta$  フェライトの生成は認められなかった。

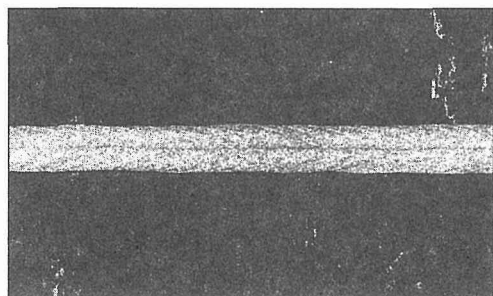


写真 2 溶接材 (CR・W) のマクロ組織

### 3. 3 溶接部の時効硬化と組織

973K-50h 時効した溶接材の光顕組織を写真 3 に示す。本研究の合金では W・A 材及び CR・W・A 材の場合とも、母材部、熱影響部 (HAZ) 及び溶融金属の粒界、変形帯、及びデンドライト境界に粗大炭化物や粒界反応型析出等を生じなかった。

写真 4 (a) に示すように、W・A 及び CR・W・A 材の溶融金属には既存の A286 ないし JBK75 の場合と同様に微細粒子の分散が認められた。これらの粒子は Ti が富化した  $\chi$  相と同定された。時効した溶融金属のデンドライトは、写真 4 (b) のように、 $\gamma'$  が高密度に析出した領域と  $\gamma$  単相領域とがラス状に積層した組織を呈す。以上のような組織は、いずれも Ti のミクロ的な凝固偏析に起因すると考えられる。

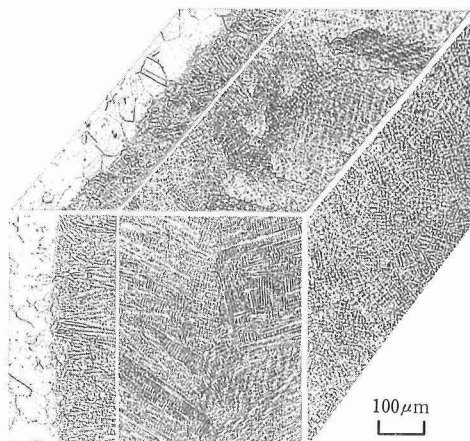


写真 3 溶接・時効材 (CR・W・A) の光顕組織

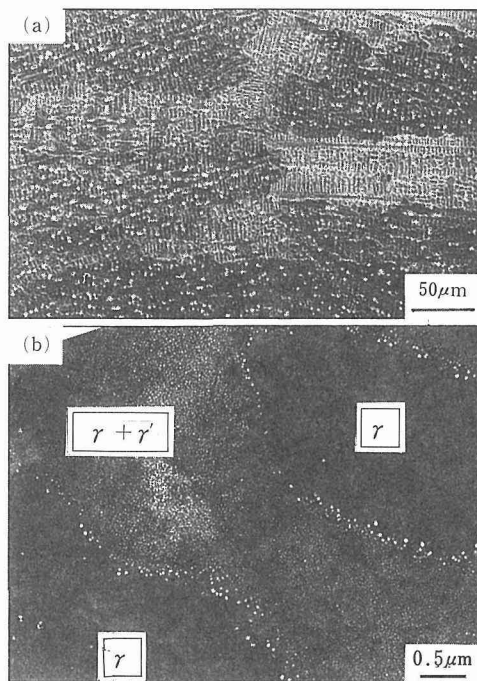


写真 4 時効した溶融金属の組織 (CR・W・A 材)

- (a) 走査型電顕像 (白点は  $\chi$  相粒子)  
(b) 001 $\gamma'$  反射による透過電顕暗視野像

図 4 に溶接まま材 (W, CR・W) と溶接・時効材 (W・A, CR・W・A) の硬さ分布を示す。W・A 材の溶融金属部は、上記のような不均一な  $\gamma'$  強化組織にもかかわらず、時効硬さは母材部及び HAZ とはほぼ等しくなることがわかる。一方 CR・W・A 材では、母材部は加工硬化の重量によって  $H_v400$  に達するが、溶融金属の時効硬化は W・A 材と同じなので、両部

位間に約  $H_v90$  の硬さギャップを生ずる。

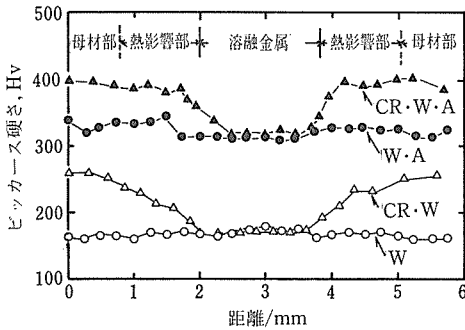


図4 溶接材(W, CR·W)及び溶接・時効材(W·A, CR·W·A)のピッカース硬さ分布。荷重 1 kgf で測定。

### 3. 4 溶接まま材の低温強度

図5に溶接した薄板材(W, CR·W)の機械的性質を母材(Q, CR)と比較して示す。W及びCR·W材とも溶接部は $\gamma$ 単相であり、引張及び衝撃試験片はいずれも溶融金属部で延性的に破壊した。顕微鏡観察では必ずしも明瞭ではなかったが、溶接材の衝撃破面は母材よりも微細なディンプルで覆われており、溶融金属の微細介在物の量が母材よりも増加していると考えられた。

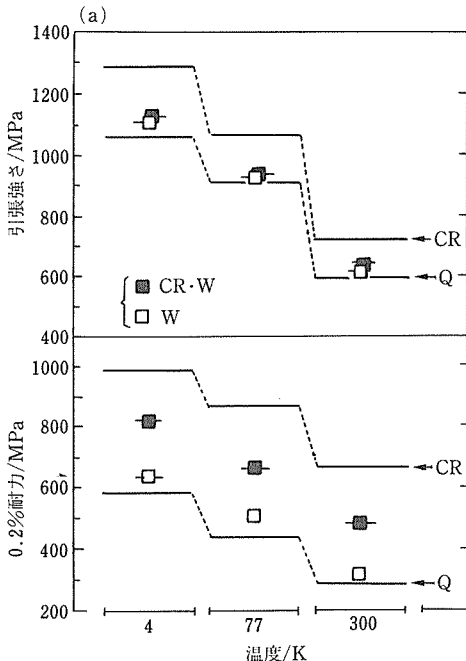
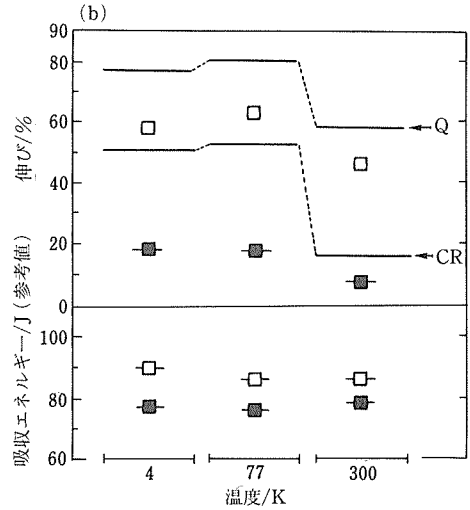


図5 溶接材(W, CR·W)の機械的性質。母材(Q, CR)と比較して示す。(a) 0.2%耐力と引張強さ



(b) 伸びと衝撃吸収エネルギー

W材の強度はQ材とほとんど同様である。耐力がやや高いが、これは微細なデンドライト組織が粒間硬化に効くためであろう。W材の伸びがQ材よりもやや低いのは介在物の増加に起因しよう。

CR·W材は軟質部を含む溶接継手に一般的に見られる<sup>(22)(23)</sup>のと同様の傾向を示す。すなわち、CR·W材の溶融金属部の硬さはW材と同様であるが(図4)、高強度の母材部から塑性拘束を受けるために、0.2%耐力はW材よりも高く、Q材とCR材の中間の値を示す。ただし、使用試験片の板厚/板幅比が小さい(1.75)ので、引張強さに対する塑性拘束の効果は弱い<sup>(23)</sup>。20mmのゲージ長に対してとった伸びがCR材よりも大きく減少するが、これは溶融金属とHAZとからなる軟化部に引張ひずみが集中<sup>(22)</sup>することによる。

衝撃吸収エネルギーはW及びCR·W材ともほとんど温度依存を示さない。この傾向は次節の溶接・時効材(W·A, CR·W·A)でも共通して認められる。

### 3. 5 溶接・時効材の低温強度

図6に溶接・時効材(W·A, CR·W·A)の機械的性質を母材(A, CR·A)と比較して示す。溶接・時効材の引張性質の温度依存性の全体的傾向はA, CR·A材及び図5の各処理材とよく類似しており、窒素強化合金の溶接材で報告されている低温脆化<sup>(13)</sup>などの特異な挙動は認められない。写真5に示すように、溶接・時効材の引張及び衝撃試験片はいずれも溶融金属部で延性的に破断し、衝撃破面は、それぞれの母材に比べて、より細かなディンプルで覆われてい

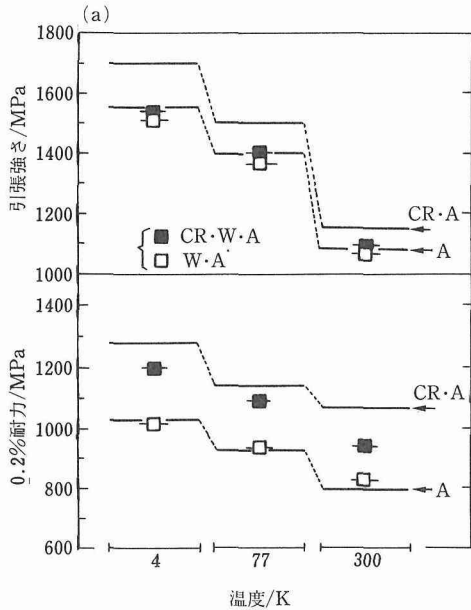
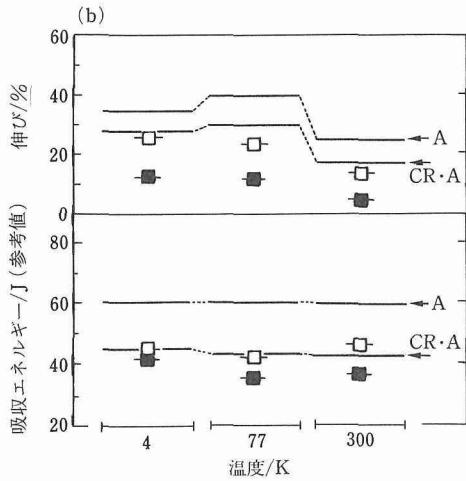


図6 溶接・時効材(W・A, CR・W・A)の機械的性質。母材(A, CR・A)と比較して示す。  
(a) 0.2%耐力と引張強さ



(b) 伸びと衝撃吸収エネルギー

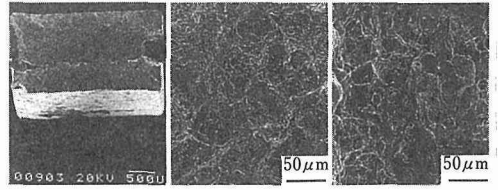


写真5 4Kで破断した溶接・時効材(CR・W・A)及び母材(CR・A)のSEM破面

た。

W・A及びCR・W・Aの耐力と引張強さは、溶接ままのW及びCR・W材のそれらを約400(4K, 77K)ないし500MPa(300K)高強度側に平行移動させた値を示している。次に母材との比較を行うと、W・A材の場合、写真4のように $\gamma'$ が不均一に析出しているにもかかわらず、耐力と引張強さはA材とほとんど等しい。CR・W・A材では、図4に見られるように溶融金属の時効硬さがW・A材のそれと同じであるために、母材(CR・A)よりも強度が低い。しかしながらCR・W材の場合と同様に、高強度の母材部からの塑性拘束によって、W・A及びA材よりも約110(300K)～180(4K, 77K)MPa高い耐力を示す。引張強さはW・A材よりもわずかに高い程度であり、CR・W材と同じ理由で拘束の効果は弱い。

溶接・時効材の伸びはそれぞれの母材よりも低い。CR・W・A材では、溶融金属の時効硬さがW・A材と同じであるために、引張ひずみが当該部に集中して、CR・A及びW・A材よりも伸びが低下する。溶接・時効材の吸収エネルギーはCR・A材よりもわずかに小さいかあるいは同程度であった。

従来の研究では、炭化物や介在物粒子の分散は低温域でのA286<sup>(5)</sup>や窒素強化型合金<sup>(24)</sup>の延性破壊抵抗を減少させる結果が得られている。本研究の溶接・時効材の場合にも、溶融金属の介在物やひずみの局部集中のほかに、写真4(a)の $\chi$ 相粒子の分散析出が伸びや衝撃値を減少させる一因となっていると考えられ

表5 溶接・時効材の機械的性質

供試材	温度(K)	耐力(MPa)	引張強さ(MPa)	継手効率(%)	伸び(%)	衝撃値(参考値)(J)
W・A	300	829	1063	98	13.3	46
	77	932	1366	98	23.1	42
	4	1015	1507	97	24.4	44
CR・W・A	300	938	1087	95	4.2	36
	77	1092	1395	93	11.5	93
	4	1198	1540	91	11.3	42

る。

表5に溶接・時効材の機械的性質を一括して示す。超電導コイルシース材への要求は、米国<sup>(13)</sup>及び欧州<sup>(14)</sup>の例では、溶接材の4Kにおける耐力が1000MPa以上でかつ伸びが5～10%以上とされる。本研究のW・A及びCR・W・A材の強度と延性はいずれもこの水準を上回っている。

#### 4 総合評価と今後の課題

3. 1～3. 5節の結果から、強磁性かつ難溶性の既存の鉄基超合金及び溶接・時効(W・A, CR・W・A)処理によって脆化する窒素強化合金に比べて、本研究のFe-Ni-Mn-Cr系超合金はシース材用の高強度非磁性材料として優れた基本特性を有すると結論される。今後は、今回取扱わなかった溶接部の破壊靱性や疲労特性についても評価が望まれる。

時効した溶融金属に関して本研究の合金で特徴的なことは、凝固偏析に起因した $\gamma'$ の不均一析出と $\chi$ 相粒子の分散である。前者はマクロ的な強度にほとんど影響しないが、後者は延性や衝撃吸収エネルギーを減じる一因と推察された。これらは、強化元素としてTiを用いて $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(Ti, Al)によって析出強化させている合金に、必然的に随伴する傾向である。しかしながら、時効した溶融金属の延性や靱性を向上させる観点から、凝固偏析を軽減させるような溶接条件や溶接施行法の検討が望ましい。

なお、共同研究者の接合研究センターで別途行われたCO<sub>2</sub>レーザー溶接試験では、拘束の厳しい場合(溶接拘束)にビード表面割れを生じ、粗粒化した熱影響部の粒界にはTiやAl等の溶質の偏析ないしは割れが認められた。またBはこのような傾向を助長することが示唆された。したがって、レーザー溶接や強い拘束下での溶接を本合金に適用する場合は、溶質元素、特にBなどの添加元素の構成をさらに検討し、母材性能を損なわない範囲で修正することが必要であろう。

#### 参 考 文 献

- 1) Morris Jr., J. W.: Adv. Cryo. Eng., **32** (1986), 1.
- 2) Nohara, K., Kato, T., Sasaki, T., Suzuki, S. and Ono, Y.: Au-

stenitic Steels at Low Temperatures, Plenum Press, (1983), p. 117.

- 3) Brooks, J. A. and Krenzer, R. W.: Weld. J., **53** (1974), 242s.
- 4) 平賀啓二郎, 石川圭介: 米国特許 No.4784827, 特開昭61-207553.
- 5) 平賀啓二郎, 石川圭介, 長井 寿, 緒形俊夫: 日本金属学会誌, **50** (1986), 507.
- 6) 平賀啓二郎, 石川圭介: ibid., **48** (1984), 950 及び 957.
- 7) Hiraga, K., Ishikawa, K., Nagai, K. and Ogata, T.: Adv. Cryo. Eng., **30** (1984), 203.
- 8) Hiraga, K., Nagai, K., Ogata, T., Nakasone, Y., Yuri, T. and Ishikawa, K.: ibid., **32** (1986), 111.
- 9) Hiraga, K. and Ishikawa, K.: ibid., **34** (1988), 141.
- 10) 平賀啓二郎, 石川圭介: 日本金属学会誌, **51** (1987), 488.
- 11) 平賀啓二郎, 石川圭介: ibid., **51** (1987), 479.
- 12) Hiraga, K.: Adv. Cryo. Eng., **34** (1988), 427.
- 13) Sanger, P., Adam, E., Grabinsky, G., Gregory, E., Ioriatti, E. and Rhothschild: ibid., **28** (1981), 751.
- 14) Muster, W. J.: 私信.
- 15) Nagai, K., Yuri, T., Ogata, T. and Ishikawa, K.: Cryogenic Materials 88, vol. 2 (1988), p. 901.
- 16) Reed, R. P., Tobler, and Miksell, R. P.: Adv. Cryo. Eng., **22** (1977), 68.
- 17) 高野正義, 森山俊哉, 嶋田雅生, 鈴木 章: 鉄と鋼, **71** (1985), 1956.
- 18) 平賀啓二郎, 緒形俊夫, 長井 寿, 由利哲美, 石川圭介, 吉岡純夫, 井上彰夫, 高柳貞敏: ibid., **73** (1987), 158.
- 19) 平賀啓二郎, 石川圭介: 日本金属学会誌, **51** (1987), 715.
- 20) Weiss, B. and Strickler: Met. Trans., **3** (1972), 851.
- 21) Materials Handbook for Fusion Energy Systems, NBS, (1986), HA10-3250, HA20-3250.
- 22) 佐藤邦彦, 豊田政男: 溶接学会誌, **40** (1971), 885.
- 23) 藤田充苗, 河部義那, 入江宏定, 塚本 進: 鉄と鋼, **71** (1985), 274.
- 24) Sakamoto, T., Nakagawa, Y., Yamauchi, I., Zaizen, T., Nakajima, H. and Shimamoto, S.: Adv. Cryo. Eng., **30** (1984), 137.

#### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Fe-Ni-Mn-Cr系 $\gamma'$ 強化型鉄基合金の極低温における強度と靱性(極低温用非磁性鉄基超合金の開発…Ⅲ), 平賀啓二郎, 長井 寿, 由利哲美, 石川圭介, 竹下哲郎, 中澤崇徳, 安保秀雄, 日本鉄鋼協会, 63, 10.
- 2) 電子ビーム溶接したFe-Ni-Mn-Cr基合金薄板材の低温強度(極低温用非磁性鉄基超合金の開発…Ⅴ), 平賀啓二郎, 塚本 進, 長井 寿, 石川圭介, 竹下哲郎, 中澤崇徳, 安保秀雄, 日本鉄鋼協会, 元, 10.

# 各種極低温構造材料の極低温特性評価\*

## 第1研究グループ

石川圭介，長井 寿，緒形俊夫，梅澤 修，  
由利哲美

## 第2研究グループ

平賀啓二郎，中曽根祐司

## 要 約

当研究グループにおける約10年間にわたる極低温（液体ヘリウム温度付近）における試験評価技術に関する研究成果及び各種極低温構造材料の液体ヘリウム温度における測定データをまとめた。引張試験，シャルピー衝撃試験，破壊靱性試験，高サイクル疲労試験などについて具体的に述べている。

## 1 緒 言

液体ヘリウム温度における超電導磁石利用技術の展開において，極低温構造材料が果たす役割は大きい。まして超電導磁石がエネルギー機器，輸送手段等に実用化される場合，そのシステムの安全性の保証が不可欠となり，構造部材に対する要求はより厳しくなる。また，技術のいっそうの発展のために新たな要求が課せられることが考えられる。いずれにしても各種構造材料の特性を正確に把握し，適切な材料選択，構造設計を行うことが求められる。しかし，現在これに応え得るデータベースが確立していないばかりか，厳密には極低温における機械試験法の標準化も達成されていない。当研究グループは10年近くにわたって極低温構造材料の試験評価技術の開発，確立の研究を行うとともに各種材料の極低温特性評価に取り組んできた。いま国際共同研究として極低温構造材料の試験評価技術の標準化の取組みが軌道に乗りつつある現在，当研究グループの従来の成果をまとめ，現段階の到達点を明らかにしつつ，この分野の今後の発展の一助としたい。なお，紙幅の都合上，例示が不十分な点があるが，細部については末尾の発表論文を参照していただきたい。

## 2 評価技術の確立

### 2.1 液体ヘリウム温度での材料試験における一般

\*特別研究「極低温利用機器材料の研究開発」（昭和55年度～平成元年度）にかかわる技術報告

### 的問題点とその克服

#### 2.1.1 冷媒使用と断熱（コストパフォーマンス）

まず第1の問題はコストである。超低温容器使用による設備価格の上乗せ，使用冷媒の高価格が避けられない。対策として必要冷媒量の低減と断熱性能，機動性に優れた超低温容器の開発が必要である。当グループでは使用治具の高強度化，液体窒素予冷の徹底，軽量低温容器の使用などによってマンパワー，経費低減を図ってきた。

#### 2.1.2 測定基本要素（荷重，変位）

荷重は治具を通して超低温容器外部のロードセルで測定されることが多い。したがって，極低温測定という問題はないとされている。ただ超低温容器の大型化を避けるために設計最高強度に限界が生じること，治具による荷重緩和の可能性などの問題点はある。

変位の測定はほとんどが冷媒中で行われている（図1）。しかし，現在これに関する規格，標準法がないことと対応して，液体ヘリウム温度使用を保証した測定手段は市販されていない。ひずみゲージ法，変位計法，その他の方法が使われているが，高信頼性，簡便性をあわせもった方法の標準化が求められている。当グループでは機械試験としては操作性，校正の容易さから変位計法の確立が最適と考えている。ひずみゲージは微小変位の測定，構造安全性評価のセンサーとして極めて重要で，その標準化も当然検討されねばならない。

#### 2.1.3 極低温特有の現象

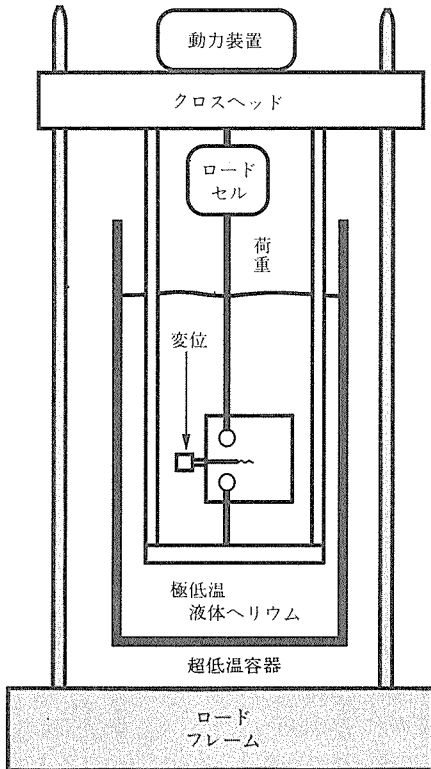


図1 一般的な極低温試験装置の概念図

金属材料の極低温における比熱、熱伝導度は室温の千分の一程度であるため、ごくわずかな熱発生でも局所的に急激な温度上昇を引起こしうる。一般に強度は温度に対して負の依存性を持っているので、荷重負荷状態での局所的な温度上昇は、そこでの局所的な塑性変形を誘発し、それが更にいっそうの温度上昇、塑性変形をもたらすカストロフィックな現象となる。ここではこれら一連の現象による不均一変形を、極低温特有の荷重-伸び曲線形状(図2)の表現である「セレーション変形」で一般化して呼ぶことにする。

金属材料の機械試験において塑性変形を全く伴わない場合を考えることはできない。また、カストロフィックな変形となるので機器の安全性と深く関係する。よってこの現象がもたらす材料変形、特性評価への影響を考慮しない評価方法は無意味となる。

## 2.2 各 論

以下に主として当グループで検討した各試験法における問題点を整理し、当グループにおける試験設備の紹介を行う。以下の降伏強さ(YS)、引張強さ(UTS)、伸び( $\delta$ )、絞り(RA)、シャルピー吸収エ

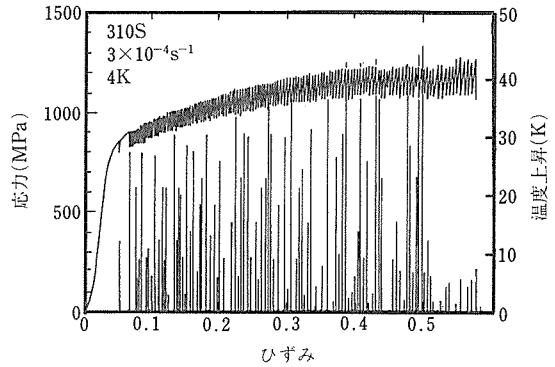


図2 典型的な応力-ひずみ曲線と温度上昇

ネルギー(CVN)、破壊靱性値( $K_{IC}$ )については括弧内のように略称する。

### 2.2.1 引張試験

#### ①評価法確立における諸問題

##### i) 試験片形状

丸棒試験片と板状試験片の違い…その重要性にもかかわらず板状試験片での系統的データは少ない。セレーションは板で細くなる。

大きさ…試験機系の容量の制約を受ける。室温規格のサブサイズとならざるを得ない。

平行部径(丸棒)の影響…YS, UTS, RA に対する影響は小さい。 $\delta$  に対する影響は未定。セレーション開始伸びは大径ほど小さい。

平行部長(丸棒)の影響…YS, UTS, RA に対する影響は未定(小さい)。 $\delta$  については後述する。

##### ii) 試験法

試験機…変位制御、荷重制御、歪制御、ストローク制御などの制御方式でそれぞれの荷重-変位(伸び)曲線の形状が異なってくる。YS に対する影響は小さいと考えられるが、UTS, RA,  $\delta$  に対しては何等かの影響があると考えられ、変形制御方式及びそれに基づいて試験機についても選択の必要がある。

冷却方法…氷凍結等の悪影響を避けるための、冷却方法の推奨法を示すべきである。それに関連して、本来は避けるべき複数試験片装着機構の有用性が生じる。

変位(ひずみ)測定方法…標準法(規格)がない。後述のようにゲージ長をどこにとるかで大きく値が違う可能性がある。

変位速度…高歪速度( $> 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ )では、試験片の発熱のため、UTS が低下することが認められている(図3)。YS に対する影響は無視できるが、セレーション開始応力を大きく左右する。

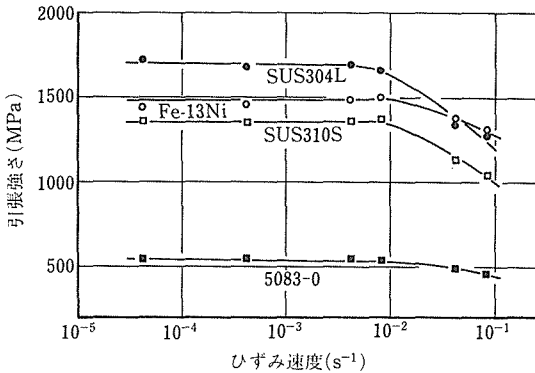


図3 引張強さのひずみ速度依存性

YS 決定法…0.2% OFFSET 耐力の評価について、セレーション変形とのかかわりで、決定法を定める必要がある。

UTS 決定法…最高荷重点による評価で問題はない。

RA について…一般に高加工硬化指数材料では「多重くびれ」、低加工硬化指数では「一点くびれ」が起こるが、これらの現象と RA の意味を再確認する必要がある。

$\delta$  決定法…前項と同様の問題がある。「一点くびれ」材料では、ゲージ長が大きくなるほど見かけ上測定される  $\delta$  は小さくなる。これは、試験片の変形が「一点」に集中することによる。逆に「多重くびれ」材料では、ゲージ長の増加とともに、測定される  $\delta$  が増加する傾向が認められる。

## ②試験設備

当グループではネジ駆動式クロスヘッド速度一定試験を引張性質評価の基本としている。試験機は島津オートグラフ 10T である。試験治具としては 10T 用単一試験治具、2T 用 6 本多連治具があり、前者は M12、平行部  $6.25 \phi \times 32\text{mm}$ 、後者は M9、平行部  $3.5 \phi \times 20\text{mm}$  の試験片を標準としている。ともに専用の液体窒素—真空二重シールド型超低温容器を備えている。一本当たりの液体ヘリウム使用量は前者で 15l 以下である。現在、コストパフォーマンスの向上のために治具—超低温容器系の小型化を図っている。変位の測定には MTS 社製の各種変位計を用いている。

## 2.2.2 シャルピー試験

### ① 評価法確立における諸問題

CVN が直接設計強度に関係することはないかもしれないが、材料選択、安全性保証のために保証値が求められることがある。しかし、従来の規格の冷媒使用手順に従って試験を行っても、ハンマー打撃時には試

験片の温度はかなり上昇している。1秒で 20K 以上上昇するという測定結果もある。したがってハンマー打撃時に液体ヘリウム温度を保証することが最も重要な問題である。ただ打撃時の強度の変形によって試験片破断部がどれほど温度上昇するかは保証の限りではない。

### ② 試験設備

必要設備…30kgf-m 容量のシャルピー試験機、ヘリウム貯蔵容器、特製ヘリウム移送管

断熱カプセルの使用 (図4に概念図)…当グループ発案の方法は既に金材研方式として多く採用されている。これは断熱材として発泡スチロール薄板で JIS4 号試験片を包み、セロハンテープで補強したものである。この方法の利点は、材料費が安価、製作が容易、使用ヘリウム量が少量で済むなどである。液体窒素予冷なしでも試験片は約 1 分で液体ヘリウム温度に冷却され、1l 以下の冷媒使用で済む。この方法による系統誤差などについても十分バックデータが得られている。

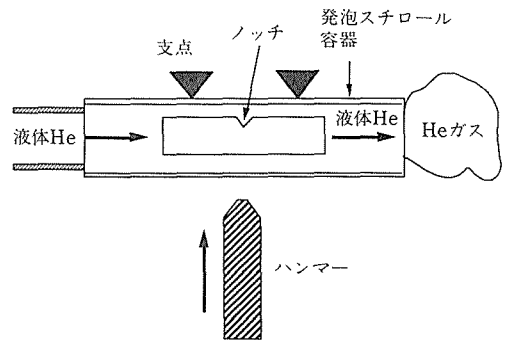


図4 液体ヘリウム温度でのシャルピー衝撃試験

## 2.2.3 破壊靱性試験

比較的低靱性の低い材料では平面ひずみ破壊靱性値が従来法で求められ、特に問題点はなく、予き裂導入条件、セレーションと pop-in の区別などが留意点であろう。しかし、比較的高靱性の材料ではいまだ室温においても十分試験法が確立していない弾塑性破壊靱性値  $J_{IC}$  の評価が必要となる。ここではこの点について詳述する。

### ① 評価法確立における諸問題

#### i) 試験片形状

試験片形状…検討されている材料のほとんどが高靱性材料であるので、小型試験片である曲げ試験は向かない。しかし試験機容量に制約があるので、1 インチ厚 Compact Tension 試験片 (1CT) 程度が標準的な



大きさ、形状にならざるを得ない。

寸法効果…0.5T から 4T の範囲の検討で小さいほど測定された  $J_{IC}$  値が大きいという傾向が認められている。設計基準と関連するが、検討を要する問題である。

サブサイズ…厚さ (B) の影響についての検討はない。

サイドグループ…簡便的に side groove を重用しているグループもあるが、その意味については議論がある。見かけ上は, ungrooved よりも小さな  $J_{IC}$  値を与える。

#### 疲労予き裂導入条件

導入温度…室温導入の正当化が求められる。従来の規格による制限で十分であることを高靱性材料では確認した。

$K_{max}$  …前項と同様である。

長さ…試験機の容量と関連するが、0.65w 以下であることが望ましい。長い予き裂では、一回のセレーションに伴う変形量が大きくなり、不安定破壊を生じやすくなる。長さによる  $J_{IC}$  への影響は上記の範囲で無視できる。

#### ii) 試験法

試験機…クロスヘッド変位制御、開口変位制御によらず、測定される  $J_{IC}$  値は影響を受けないが、R 曲線の形状、傾きは異なってくる。セレーション発生時の変形制御を考えると開口変位の高速フィードバック制御が望ましい。

複数個試験法と単数個試験法…単数個試験法（ここでは除荷コンプライアンス法）の正当化が望ましい。従来の ASTM 法による  $J_{IC}$  値評価では両者に差は認められないことを確かめた。再現性については換算  $K_{IC}$  値で平均値  $\pm 10\%$  以内である。

変位測定法…標準法がない。

き裂長さ推定法…ヤング率測定の標準化が必要。

R 曲線の決定… $J$  の決定に際して、セレーションによる影響をどう評価するかが問題である。セレーションに伴って、き裂進展に飛び（急成長）が観察されるが、この現象について本質的な理解が必要である。

$J_{IC}$  値の決定…blunting curve の決定が困難な材料がある。例えば、高マンガン鋼では blunting 部で「負のき裂進展」が観察される。これは除荷コンプライアンス法のもたらす現象であると考えられるが、原因についてはわかっていない。

#### ②試験設備

除荷コンプライアンス法は複雑なデータ処理を一部

必要とするので、コンピュータによる制御、解析が望ましい。試験片の開口変位制御変形が  $J_{IC}$  値試験法の本質であるが、途中の除荷、再負荷等の過程を開口変位制御で行うことは精度上好ましくない。よって、当グループでは変形を開口変位制御、除荷、再負荷を荷重制御で行う実験プログラムを組んでいる。(図 5)。しかし、変形途上で試験機の制御モードを変更することは決して容易ではない。しかも、それを比較的演算速度の遅いパーソナルコンピュータで実行するには多くの工夫が必要である。

図 6 に破壊靱性値測定試験機の制御、測定系概念図を示す。本装置は MTS 社製 10T 油圧サーボ式疲労試験機を基礎とし、プログラマブル関数発生器、特別仕様の制御モード変更器及び PC9801 を用いて上記のことを可能にしている。すなわち、試験機系に設定されたメインフィードバックルーチンにパーソナルコンピュータによるソフトサブルーチンが割り込みをかけて試験条件を変更するようになっている。試験データの収集、解析、作図も自動的にできる。開口変位の計測も MTS 社製クリップオンゲージを用いている。

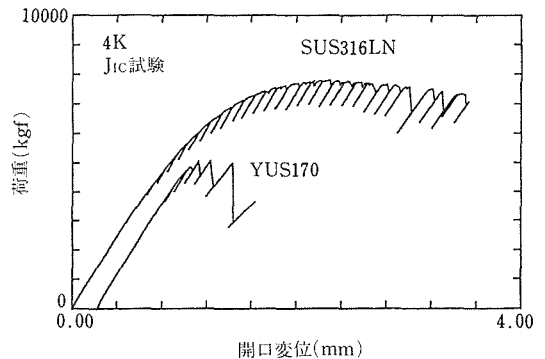


図5 破壊靱性試験における荷重-開口変位曲線の例

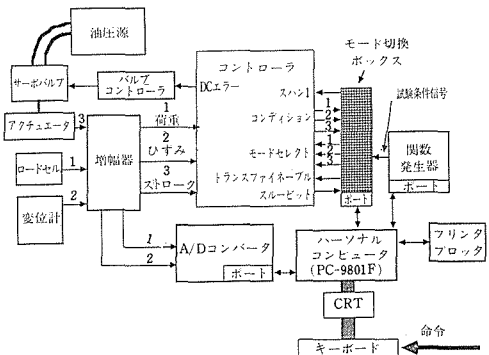


図6 極低温破壊靱性試験機のシステム構成図

もう一つの特徴は液体窒素シールド層を省いた国産軽量超低温容器の使用である。これは真空 SI シールドのみで、ステンレス製である。内径が 200mm  $\phi$ 、深さが約 800mm、重量が 17kg であり、一人で操作が可能である。液体ヘリウム蒸発速度は 1.5l/h 程度で 3 時間程度の試験が可能である。

## 2. 2. 4 高サイクル疲労試験

### ① 評価法確立における諸問題

#### i) 効果的な試験設備

繰返し変形を受ける部材の疲労特性の評価は極めて重要である。しかし今までに十分な高サイクル疲労データが得られてこなかったのは、言うまでもなく経済性の問題である。破断寿命  $10^6$  回以上の領域を含む一本の S-N 線図を得るのに数百時間は必要である。ここで使用している程度の大きさの試験片の装着に必要な規模の超低温容器を考えると液体ヘリウムの蒸発速度は 1l/h 程度にならざるをえない。また、1 本の破断時間が数日に及ぶ可能性がある。これらの条件を満たし得るマンパワー、経費を保証するのは容易なことではない。

#### ii) 温度管理

繰返し変形は「発熱」試験でもある。前述したように極低温ではこれはいっそう厳しい条件となる。温度上昇 1K 以下を保証するために当グループでは 4Hz を試験周波数としている。これは試験波形に依存するもので、例えば三角波ではより厳しくなる。

液体ヘリウムの途中補充の際に、急激な温度変化が治具内に荷重擾乱を起こす場合がある。また、開放型の超低温容器においては長期にわたる使用で氷結が悪影響を及ぼすことも考えられる。

### ② 試験設備

当グループの極低温疲労試験機（図 7）は、ここで述べたような諸点の解決を図ったものである。すなわち再凝縮冷凍方式の採用により、液体ヘリウム無補給長時間試験を可能にした。現在までに 700 時間無補給試験、1000 時間連続運転の実績がある。

試験片の交換も容易で約 1 時間で、冷凍機の運転中断なしに次の試験を開始できる。その際の液体ヘリウム使用量は約 10l である。

冷凍機回りは高压ガス製造設備で運転管理が必要であるが、コンピュータにより計器値をモニターし、管理を容易にしている。

## 2. 2. 5 その他

以上のほかにも次に述べるような試験設備を整備している。まだ経験が浅いものもあり、十分試験条件等

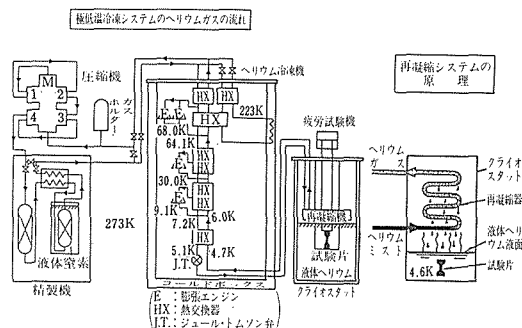


図 7 極低温疲労試験機の概念図

を把握していない点もあるが、簡単にその特長を述べる。

#### ① クリープ

化合物系の超電導材料などはわずかな変形を受けて性質を低下させる。したがって、構造として極めて厳しい許容変形基準が求められることが多い。弾性、塑性変形のみならず、材料によってはクリープ変形が無視できないことが考えられる。

当グループでは島津製油圧サーボ型疲労試験機を援用し、荷重制御の長時間クリープ（200h 程度）を評価している。比較的高強度の材料を扱う限り油圧式による荷重擾乱はほぼ規格値をクリアできるが、より大きい問題点は長時間にわたる安定した微小変形量の計測である。比較的高感度の変位計を用い、ドリフトの小さいひずみアンプを現在採用しているが、いっそうの技術的改良が求められる。

アルミ製真空 SI シールド型の軽量、低蒸発量の超低温容器、更に高比強度材料、断熱材などを組合せた治具を用い、長時間安定試験を可能にしている。70 時間以上、液体ヘリウムの補給が必要ない。

#### ② 低サイクル疲労

部材によっては変形ひずみ管理の必要なものも考えられる。この場合も試験片の温度上昇を抑えるために変形速度を制御する必要がある。オーステナイト系ステンレス鋼において完全両振りの三角波の場合、ひずみ振幅で 3% では試験周波数 0.1Hz 以下、ひずみ速度にして  $6 \times 10^{-3}$  以下としなくてはならない。（図 8）。そのようにしてもセレーションに伴う温度上昇は避けられないが、ベースとして液体ヘリウム温度は維持できる。

座屈を避けるために治具の剛性を十分高くするので、治具、超低温容器は比較的大型とならざるを得ない。そのため、長時間試験を容易にするために液体ヘリウ

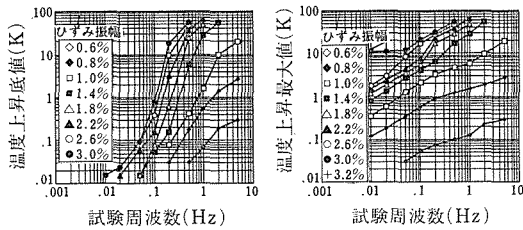


図8 定ひずみ振幅疲労試験における試験片の温度上昇 (SUS310S：完全両振り)

ム貯蔵量を大きくする工夫が超低温容器になされている。

③ 疲労き裂伝播速度

変動荷重を受ける構造物の安全性評価において、重要な評価基準となる低  $\Delta K$  領域の疲労き裂伝播速度 ( $\Delta K_{th}$  を含む) の測定は従来あまり行われていない。またその測定については、多くの技術的問題とともに、学問上も未解決な問題が考えられる。

特に  $\Delta K_{th}$  の評価については室温においても十分に評価法が確立しているとはいいがたいが、極低温ではより問題が深刻になる。一つは微小変動する変位の高感度で安定性の高い測定が肝要であるが、上で述べてきたように現在では技術的に問題点をはらんでいる。更に長時間試験を行うために液体ヘリウムの中途補給を行う場合、その原因は十分明らかではないが、コンプライアンス法による信頼性の高いき裂長さ計測が困難になる。試験片、治具回りの温度安定性、感度の高い変位計測ひいてはき裂長さ測定技術の確立が求められる。

3 各材料の極低温特性

2章で述べた試験装置を駆使して、以下にあげるような多くの材料の諸特性を評価してきた。ほとんどの室温、77K のデータも同時に得ているが、ここでは紙幅の都合上、液体ヘリウム温度 (4K) のデータに限る。

表1 各種材料の4 Kにおける引張特性、シャルピー衝撃値、破壊靱性値  
(a)オーステナイト系ステンレス鋼

合金名	試料	圧下率 (%)	方向	降伏強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)	衝撃値 (J)	$K_{Ic}$ MPa $\sqrt{m}$
SUS310S		0	L	784	1303	63	53	199	
SUS310S		0	T	755	1274	67	57	198	
SUS310S	冷間圧延	20	L	1078	1529	46	50	158	
SUS310S	冷間圧延	20	T	1039	1480	62	51	116	
SUS310S	冷間圧延	40	L	1333	1627	37	48	94	
SUS310S	冷間圧延	40	T	1333	1686	38	41	98	
SUS304L		0	L	294	1627	44	55	218	
SUS304L		0	T	255	1607	46	54	184	
SUS304L	冷間圧延	20	T	666	1715	38	49	131	
SUS304L	冷間圧延	20	T	735	1725	40	51	99	
SUS304L	冷間圧延	40	L	1196	1833	37	51	54	
SUS304L	冷間圧延	40	T	1205	1813	38	36	41	
SUS316L		0	L	559	1519	43	36	293	
SUS316L	鋭敏化処理	0	L	641	1486	53.5	46.5	85	208
SUS316L		0	T	568	1529	50	55	217	
SUS316L	冷間圧延	20	L	921	1637	39	33	245	
SUS316L	冷間圧延	20	L	969	1616	44.6	39.7	138	319
SUS316L	冷間圧延+鋭敏化処理	20	L	758	1560	45.2	45.5	58	186
SUS316L	冷間圧延	20	T	892	1646	58	50	110	
SUS316L	冷間圧延	40	L	1186	1705	45	48	188	
SUS316L	冷間圧延	40	T	1245	1764	44	50	90	
SUS316LN		0	L	1072	1697	54.7	60.1	273	240
SUS316LN	鋭敏化処理	0	L	1135	1493	14.7	15.7	12	67
SUS316LN	冷間圧延	20	L	1560	1982	43	37	147	156
SUS316LN	冷間圧延+鋭敏化処理	20	L	1263	1617	13.8	14.8	13	64

## 各種極低温構造材料の極低温特性評価

## (b)高マンガン鋼, オーステナイト鋼, 鉄基超合金, フェライト鋼

合 金 名	試 料	圧下率 (%)	方向	降伏強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)	衝撃値 ( J )	K <sub>IC</sub> MPa√m
22Mn		0	L	1203	1672	36.6	54.7	121	133
22Mn	鋭敏化処理	0	L	1230	1532	15.2	14.4	12	70
22Mn	冷間圧延	20	L	1653	1959	19.3	50	38	74
22Mn	冷間圧延+鋭敏化処理	20	L	1224	1636	23.8	21	14	39
25Mn 熱間圧延材		0	L	925	1508	46.6	49.6	164	
25Mn 熱間圧延材		0	T	927	1506	49.2	48	103	296
25Mn 熱間圧延材	冷間圧延	20	T	1413	1790	18.4	36.4	34	
25Mn 熱間圧延材	冷間圧延	40	T	1714	2109	9.9	23	24	
25Mn 溶体化処理材		0	L	952	1555	43.5	47.5	81	
25Mn 溶体化処理材		0	T	958	1529	42.3	44	68	255
25Mn 溶体化処理材	冷間圧延	20	T	1518	1865	14.8	41.3	27	
25Mn 溶体化処理材	冷間圧延	40	T	1877	2222	4.8	22.1	18	
32Mn		0	L	1060	1420	42.5	53.8	143	
32Mn		0	T	1118	1417	47.4	52.8	141	143
32Mn	冷間圧延	20	T	1379	1628	49.5	49.5	37	77
32Mn	冷間圧延	40	T	1786	1978	6.9	31	16	60
YUS170		0	T	1400	1909	38	39	60	118
JN1		0	T	1263	1807	34	38	150	211
A286		0	L	932	1548	45.7	37.7	71	190
A286	溶接	0		803	1424	40.1	46.2		
A286	熱処理後溶接	0		790	1184	22.9	34.1		
Ni-Cr-Mn-Mo-Ti	鋭敏化処理	0	L	1046	1596	36	46	113	295
Ni-Cr-Mn-Mo-Ti	冷間圧延+鋭敏化処理	20	L	1317	1767	27	34	45	140
Fe-13Ni-Mo-Ti(A)		0		1391	1554	15.55	56.6	78	106
Fe-13Ni-Mo-Ti(B)		0		1500	1674	15.55	56.6	50	93
Fe-13Ni-Mo-Ti(C)		0		1338	1453	11	71.3	112	98

## (c)チタン及びチタン合金

合 金 名	試 料	圧下率 (%)	方向	降伏強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)	衝撃値 ( J )	K <sub>IC</sub> MPa√m
C P Ti-1		0	L	755	1177	51.6	52	46	
C P Ti-2		0	L	919	1287	46.2	60	68	
C P Ti-3		0	L	1070	1287	22.6	19	7	
Ti-5Ta		0	L	795	1134	37.4	50	19	48
Ti-5Al-2.5Sn		0	T L	1603	1663	6.4	15.2	13	48
Ti-5Al-2.5Sn		0	L T	1684	1728	5.7	14.6	11	54
Ti-5Al-2.5Sn ELI		0	L S	1405	1483	10.	20	12	94
Ti-6Al-4V	鍛造材	0	L	1753	1764	2.2	27.5	15	18
Ti-6Al-4V	圧延材	0	L	1865	1865	0.1	25.1	14	
Ti-6Al-4V ELI	鍛造材	0	L	1705	1716	2.1	27.2	14	45
Ti-6Al-4V ELI	圧延材	0	L	1819	1819	0.2	27.4	15	
Ti-6Al-4V SPELI	鍛造材	0	L	1599	1599	5.3	33.4	20	63
Ti-6Al-4V SPELI	圧延材	0	L	1674	1674	2.3	37.3	20	
Ti-6Al-4V ELI(2)		0	T L	1573	1656	10.5	23.4	15	51
Ti-6Al-4V ELI(2)		0	L T	1663	1724	3.6	18.5	15	54
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al		0	L T	1462	1610	0.6	2.6		22
Ti-15Mo-5Zr-3Al		0	L T	1892	2169	1.3	4.7		18

表1はいままで試験した材料と4Kでの引張特性、衝撃特性、破壊靱性値をまとめて示したものである。それぞれの材料でこれらの値を持つ意味については末尾にあげた発表論文に述べてあるので、ここでは異なった整理を試みる。

図9、図10、図11、図12はYSと $\delta$ , RA, CVN,

$K_{IC}$ の関係をまとめたもので、CVN,  $K_{IC}$ では合金の種類別も示している。図13、図14、図15は延性、靱性の相互関係をそれぞれまとめたものである。これらの整理は必要な特性値の組合せを持つ材料の選択に役立つばかりか、それぞれの破壊機構を比較して考察するのもにも利用可能である。

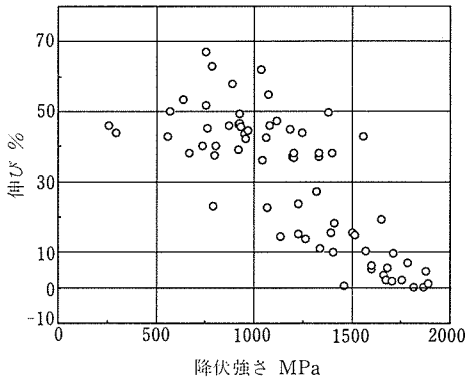


図9 降伏強さと伸びの関係 (4 K)

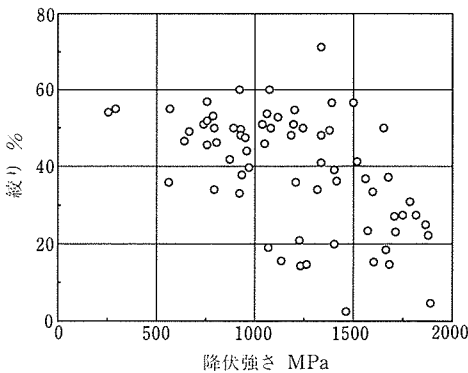


図10 降伏強さと絞りの関係 (4 K)

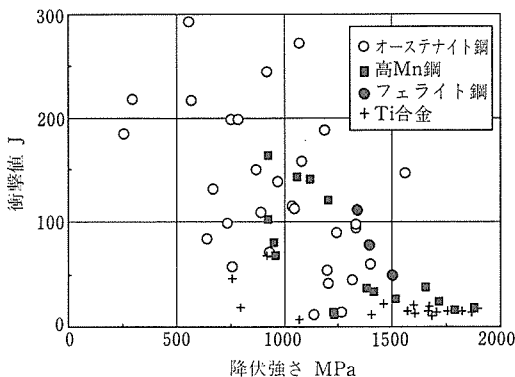


図11 降伏強さと衝撃値の関係 (4 K)

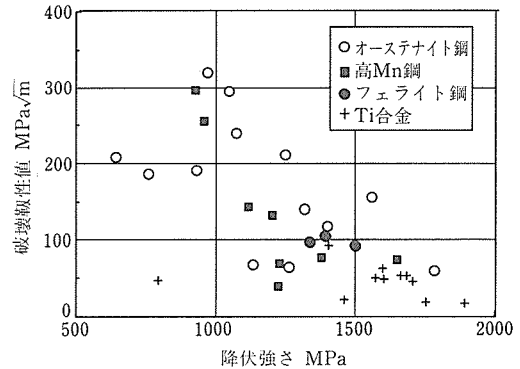


図12 降伏強さと破壊靱性値の関係 (4 K)

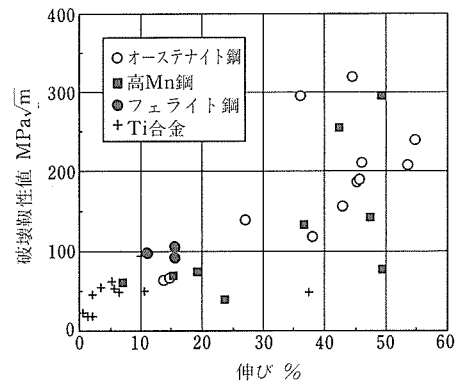


図13 伸びと破壊靱性値の関係 (4 K)

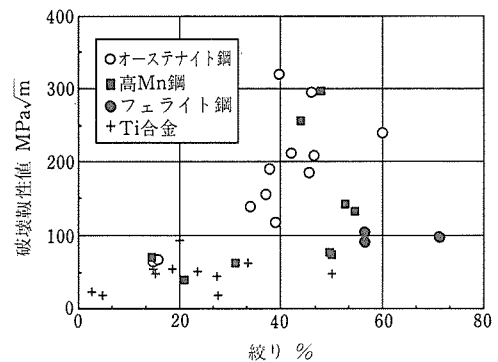


図14 絞りと破壊靱性値の関係 (4 K)

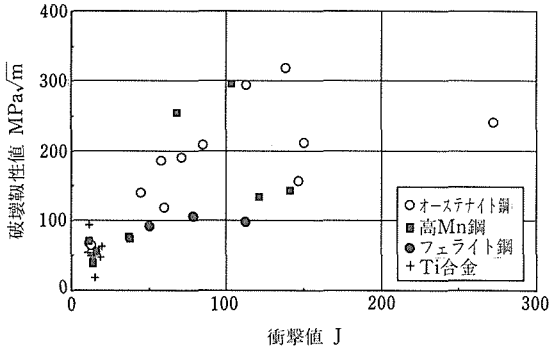


図15 衝撃値と破壊靱性値の関係 (4 K)

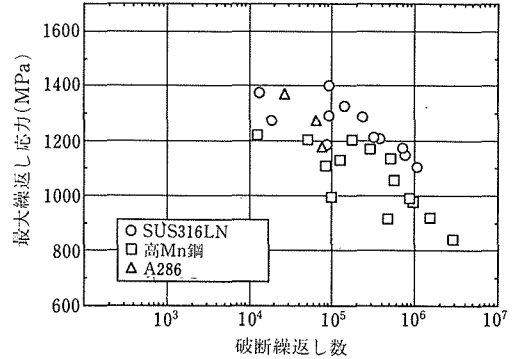


図16 鉄系合金の4 KにおけるS-Nデータ

表2は現在までに4KでS-N線図を取得した材料の一覧である。これらの多くは室温、77KのS-N曲線も取得している。図16、図17に4KでのS-Nデータをまとめて示す。

その他、クリープ (図18)、低サイクル疲労 (図19)、低 $\Delta K$ 領域での疲労き裂伝ば速度 (図20)の測定例を示す。

#### 4 今後の課題

以上述べてきたように当グループは、系統的に各試験法に及ぼす試験条件因子の影響を調べてきた。現在、極低温材料の試験評価はその重要性から、国際的にも

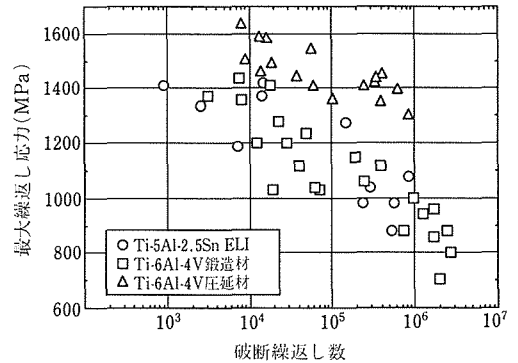


図17 チタン合金の4 KにおけるS-Nデータ

表2 4KでS-N線図を取得した材料の一覧

材 料 名	
SUS316LN	受入れまま 冷間圧延 冷間圧延+鋭敏化処理
25Mn 鋼	受入れまま 溶体化処理
32Mn 鋼	溶体化処理
A286	
Ti-5Al-2.5Sn ELI	
Ti-6Al-4V 鍛造	
通常	
ELI	
Sp. ELI	
圧延	
通常	
ELI	
Sp. ELI	

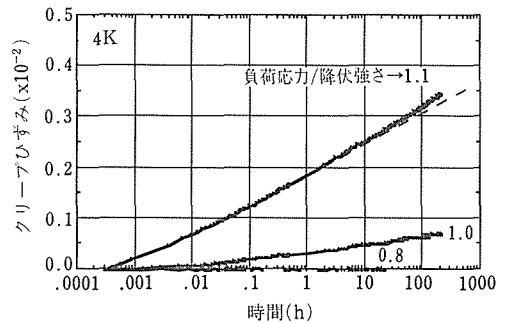


図18 4 Kにおけるクリープ測定例(SUS310S)

共同で標準化のための基盤整備を目指す研究が推進されている。当グループはその責任の一端を積極的に担っており、今後とも先頭に立ってこの分野の研究の前進に寄与するつもりである。

引張試験、破壊靱性試験、高サイクル疲労試験などのいわば基礎的な機械試験については、ほぼその基盤が整備され、国際的標準化へのアプローチが現実の課

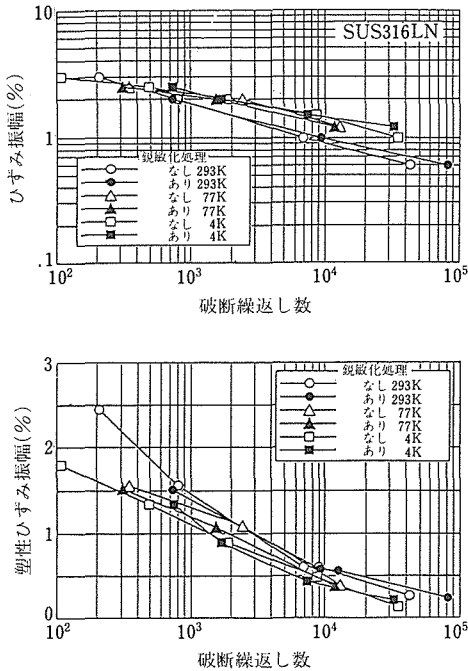


図19 低サイクル疲労試験結果の一例

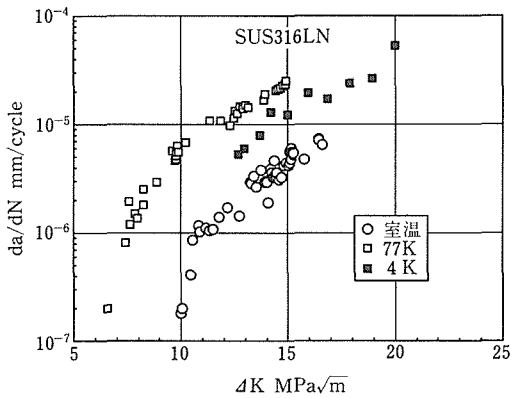


図20 疲労き裂伝ば速度測定試験の一例

題となっていると考えられる。しかし他の試験法については更に検討を重ねることが求められている。

一方、極低温構造材料は単なる極低温環境を維持する、他の部材を補強するなどのいわゆる力学的特性だけでなく、磁性、熱・電気伝導性などの物理的機能もあわせて求められることが多い。データベースの確立を目指すためには、力学的特性、物理的特性など総合的な性質の把握が必要になると考えられる。例えば図21は図12のx-y軸を比重で除したもののだが、異なった様相を呈することがわかる。また図22は表1に

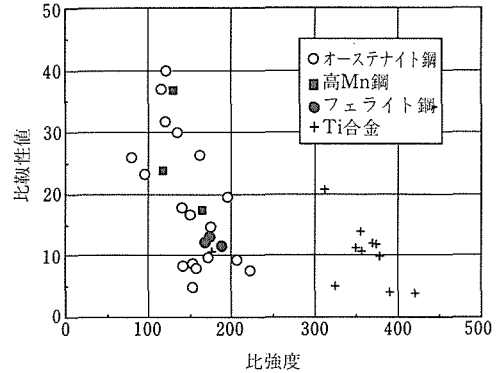


図21 比強度と比靱性の関係 (4 K)

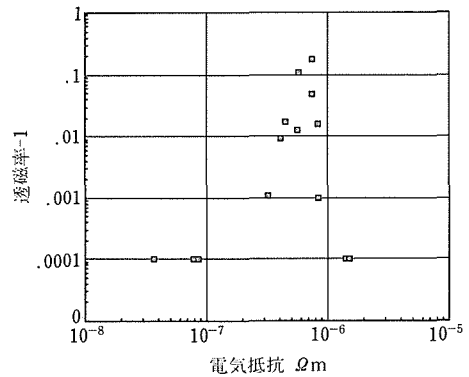


図22 各材料の4Kにおける電気抵抗と透磁率

示した幾つかの材料について当グループが求めた4Kでの電気抵抗一透磁率の関係を示している。これらの図が単なる強度一靱性関係とは全く別の材料選択基準を与えてくれることは明らかである。

また、超電導磁石周辺技術においては材料が変形+低温+強磁場の環境に置かれているにもかかわらず、現在までに強磁場の影響を考慮した研究が極めて限られている点も大きな関心となりつつある。特に相変態が関係する材料での力学的特性への影響、物理的性質の変化など必ず明らかにしなければならない課題が山積みされている。今後関係者が共同して、精力的、系統的にこれらの研究に取り組むことが望まれている。

## 発表論文

(誌上のみ)

- 1) Fe-13%Ni合金の強度と低温靱性におよぼす圧延温度の影響, 石川圭介, 津谷和男, 鉄と鋼, 64 (1978), 1790.
- 2) Fe-13%Ni-3%Mo-0.2%Ti合金における破壊靱性, 石川圭介, 津谷和男, 丸山典男, 鉄と鋼, 64 (1978), 1038.

- 3) Fe-13%Ni-Mo 合金の強度と低温靱性, 石川圭介, 丸山典男, 津谷和男, 鉄と鋼, **64** (1978), 1031.
- 4) Fracture and Strength of MIG Welded Fe-13%Ni-3%Mo Alloy for Cryogenic Service, Ishikawa, K. and Maruyama, N., Cryogenics, **18** (1978), 585.
- 5) Mechanical Properties of New High Strength Ferritic Iron Alloy for Cryogenic Service, Ishikawa, K. and Tsuya, K., Cryogenics, **18** (1978), 296.
- 6) 極低温用高 Mn-Cr-Ni オーステナイト鋼の強度と低温靱性, 石川圭介, 丸山典男, 鉄と鋼, **65** (1979), 219.
- 7) Effect of EB-weld on Low Temperature Strength and Toughness of Cold-rolled Austenitic Steels, Ogata, T., Hiraga, K., Nagai, K., Ishikawa, K. and Irie, H., Proc. Int. Cryogenic Materials Conf. (1982), p. 108.
- 8) A Simplified Method for Charpy Impact Testing Near Liquid Helium Temperature, Ogata, T., Ishikawa, K., Hiraga, K. and Nagai, K., Cryogenics, **22** (1982), 481.
- 9) Low Temperature Mechanical and Physical Properties of Austenitic Fe-Ni-Cr-Mn Alloys Hardened with Titanium, Hiraga, K., Ishikawa, K., Ogata, T. and Nagai, K., Proc. Int. Cryogenic Materials Conf. (1982), p. 41.
- 10) 極低温用 Fe-Ni-Cr-Ti オーステナイト合金の強靱性に及ぼす Ti と時効処理の影響, 平賀啓二郎, 石川圭介, 日本金属学会誌, **46** (1982), 892.
- 11) 液体ヘリウム温度における簡便なシャルピー衝撃試験法, 緒形俊夫, 平賀啓二郎, 長井 寿, 石川圭介, 鉄と鋼, **69** (1983), 641.
- 12) Low Temperature Properties of High-Manganese-Molybdenum Austenitic Iron Alloys, Ishikawa, K., Hiraga, K., Ogata, T. and Nagai, K., Austenitic Steels at Low Temperatures, (1983) p. 295.
- 13) Low Temperature Mechanical and Physical Properties of Age Hardened Fe-Ni Alloys, Hiraga, K., Ishikawa, K., Ogata, T. and Nagai, K., Austenitic Steels at Low Temperatures, (1983), p. 277.
- 14) Effect EB-weld and Cold-rolled on Low Temperature Strength and Toughness of Austenitic Stainless Steels, Ogata, T., Nagai, K., Hiraga, K., Ishikawa, K. and Irie, H., Austenitic Steels at Low Temperatures, (1983), p. 211.
- 15) Mechanical Properties of Coldrolled and Aged Fe-Ni-Cr-Ti Austenitic Alloys for Low Temperature Use, Hiraga, K., Ishikawa, K., Nagai, K. and Ogata, T., Advances in Cryogenic Engineering, **30** (1984), 203.
- 16) A Simplified Method for Charpy Impact Test at Liquid Helium Temperature, Ogata, T., Hiraga, K., Nagai, K. and Ishikawa, K., Trans. Nat. Res. Inst. Met., **26** (1984), 238.
- 17) Fe-Ni-Cr-Ti オーステナイト合金の時効組織に及ぼす Mn の影響, 平賀啓二郎, 石川圭介, 日本金属学会誌, **48** (1984), 957.
- 18) Fe-Ni-Cr-Ti オーステナイト合金の溶体化組織に及ぼす Mn の影響, 平賀啓二郎, 石川圭介, 日本金属学会誌, **48** (1984), 950.
- 19) Low Temperature Strength and Toughness of Thermomechanically Treated and EB Welded Fe-13%Ni-3%Mo-Ti Alloys, Ishikawa, K., Hiraga, K., Ogata, T. and Nagai, K., Advances in Cryogenic Engineering, **30** (1984), 283.
- 20) Heat Treatments and Low Temperature Fracture Toughness of a Ti-6Al-4V Alloy, Nagai, K., Hiraga, K., Ogata, T. and Ishikawa, K., Advances in Cryogenic Engineering, **30** (1984), 375.
- 21) Effects of Ti and Aging on Strength and Toughness of an Fe-Ni Austenitic Alloys for Cryogenic Use, Hiraga, K. and Ishikawa, K., Trans. Nat. Res. Inst. Met., **27** (1985), 10.
- 22) 極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の機械的性質におよぼす冷間圧延と Ni 当量の影響, 緒形俊夫, 石川圭介, 鉄と鋼, **71** (1985), 1647.
- 23) Temperature Rise during the Tensile Test in Superfluid Helium, Ogata, T., Ishikawa, K., Hiraga, K., Nagai, K. and Yuri, T., Cryogenics, **25** (1985), 444.
- 24) Discontinuous deformation of Austenitic Stainless Steels in Superfluid Helium, Ogata, T. and Ishikawa, K., Journal of Materials Science Letters, **4** (1985), 1079.
- 25) 極低温疲れ試験装置の概要と運転状況, 緒形俊夫, 石川圭介, 平賀啓二郎, 長井 寿, 中曽根祐司, 由利哲美, 鉄と鋼, **71** (1985), 236.
- 26) Cryogenic Temperature Mechanical Properties of  $\beta$ -Annealed Ti-6Al-4V Alloy, Nagai, K., Hiraga, K., Ogata, T. and Ishikawa, K., Trans. JIM. **26** (1985), 405.
- 27) ステンレス鋼, 銅およびアルミニウム合金の極低温引張試験におけるひずみ速度の影響, 緒形俊夫, 石川圭介, 長井 寿, 鉄と鋼, **71** (1985), 1390.
- 28) Fatigue Testing at 4K with Helium Recondensation System, Nagai, K., Yuri, T. and Ishikawa, K., Advances in Cryogenic Engineering Materials, **32** (1986), 329.
- 29) Tensile Behaviour of Fe-13%Ni-3%Mo Alloys Deformed in Liquid Helium, Ishikawa, K., Journal of Materials Science Letters, **5** (1986), 377.
- 30) Weldability and Mechanical Properties of Age-Hardened Fe-Ni-Cr-Mn-Ti Austenitic Alloy for Cryogenic Use, Hiraga, K., Nagai, K., Ogata, T., Nakasone, Y., Yuri, T. and Ishikawa, K., Advances in Cryogenic Engineering Materials, **32** (1986), 111.
- 31) ヘリウム再凝縮冷凍システムを備えた 4K での疲れ試験装置と疲れ試験, 由利哲美, 緒形俊夫, 長井 寿, 石川圭介, 低温工学, **21** (1986), 35.
- 32) 液体ヘリウム温度における Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金の疲れ破壊, 長井 寿, 緒形俊夫, 由利哲美, 石川圭介, 西村 孝, 溝口孝達, 鉄と鋼, **72** (1986), 641.
- 33) 極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の変形挙動と試料温度の変化, 緒形俊夫, 石川圭介, 低温工学, **21** (1986), 99.
- 34) Effects of Gage Diameter and Strain Rate on Tensile Deformation Behavior of 32Mn-7Cr Steels at 4K, Nagai, K., Yuri, T., Nakasone, Y., Ogata, T. and Ishikawa, K., Advances in Cryogenic Engineering Materials, **32** (1986), 313.
- 35) 極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の時間依存変形, 緒形俊夫, 石川圭介, 低温工学, **21** (1986), 93.
- 36) Time-dependent Deformation of Austenitic Stainless Steels at Cryogenic Temperatures, Ogata, T. and Ishikawa, K., Cryogenics, **26** (1986), 365.
- 37) Strength and Fracture Toughness of Ti-5Al-2.5Sn ELI Alloy at Cryogenic Temperatures, Nagai, K., Ishikawa, K., Mizoguti,



- T. and Ito, Y., *Cryogenics*, **26** (1986), 19.
- 38) A New Liquid Helium Temperature Fatigue Testing System, Ogata, T. and Ishikawa, K., *Transactions of ISIJ*, **26** (1986), 48.
- 39)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  繊維強化 Al の室温および極低温における引張強度特性, 中曽根祐司, 新富孝和, 石川圭介, 日本機械学会論文集 (A編), **53** (1986), 185.
- 40) Fe 基超合金の時効組織と極低温における機械的性質に及ぼす添加元素の影響, 平賀啓二郎, 石川圭介, 長井 寿, 緒形俊夫, 日本金属学会誌, **50** (1986), 507.
- 41) 極低温におけるステンレス鋼鑄造材の機械的性質, 緒形俊夫, 石川圭介, 長井 寿, 鉄と鋼, **73** (1987), 207.
- 42)  $\gamma'$  相を含むオーステナイト鉄合金の極低温における磁気特性, 平賀啓二郎, 石川圭介, 日本金属学会誌, **51** (1987), 479.
- 43)  $\gamma'$  強化型鉄基合金の加工誘発変態と極低温における機械的性質, 平賀啓二郎, 石川圭介, 日本金属学会誌, **51** (1987), 715.
- 44)  $\gamma'$  強化型鉄基合金の極低温における磁気特性とオーステナイト相の安定性, 平賀啓二郎, 石川圭介, 日本金属学会誌, **51** (1987), 488.
- 45) 高強度オーステナイト合金 (A286) の極低温における機械的性質に関する研究, 太刀川恭治, 石川圭介, 平賀啓二郎, 長井 寿, 由利哲美, 二川曉美, 吉岡純夫, 井上彰夫, 高柳貞敏, 金材研究報告集, **8** (1987), 277.
- 46) 極低温くり返し応力下での金属材料の温度上昇と変形挙動, 緒形俊夫, 石川圭介, 長井 寿, 由利哲美, 鉄と鋼, **73** (1987), 160.
- 47) 極低温荷重制御引張試験における温度上昇と変形挙動の直接観察, 緒形俊夫, 梅澤 修, 由利哲美, 石川圭介, 低温工学, **22** (1987), 128.
- 48) Fatigue Fracture of Ti-5Al-2.5Sn ELI Alloy at Liquid Helium Temperatures, Nagai, K., Ogata, T., Yuri, T., Ishikawa, K., Nishimura, T., Mizoguchi, T. and Ito, Y., *Transactions of ISIJ*, **27** (1987), 377.
- 49) 低温構造材料としてのチタン及びチタン合金, 長井 寿, 由利哲美, 石川圭介, 梅澤 修, 低温工学, **22** (1987), 374.
- 50) A286 合金溶接材の 4K および 300K における機械的性質と低サイクル疲労強度, 平賀啓二郎, 緒形俊夫, 長井 寿, 由利哲美, 石川圭介, 吉岡純男, 井上彰夫, 高柳貞男, 鉄と鋼, **73** (1987), 1770.
- 51) Fatigue Strength of Alloy A286 at Cryogenic Temperature, Inoue, A., Yoshioka S., Takayanagi, S., Hiraga, K., Ogata, T., Nagai, K., Yuri, T. and Ishikawa, K., *Fatigue* **87**, 1 (1987), p. 547.
- 52) Experimental Factors and Validity of Unloading Compliance Method in Determination of Fracture Toughness, Nagai, K., Yuri, T., Ogata, T. and Ishikawa, K., *Cryogenic Materials '88*, **2** (1988) p. 901.
- 53) 極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の引張り変形挙動と温度上昇に及ぼす試験片形状の影響, 緒形俊夫, 石川圭介, 由利哲美, 梅澤 修, 低温工学, **23** (1988), 133.
- 54) Low Temperature Magnetic Properties of  $\gamma'$ -Strengthened Iron-Base Alloys, Hiraga, K., *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, **34** (1988), 427.
- 55) Effects of Specimen Geometry on Temperature and Discontinuous Deformation during Tensile Test at Liquid Helium Temperature, Ogata, T., Ishikawa, K., Umezawa, O. and Yuri, T., *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, **34** (1988), 209.
- 56) Cryogenic Temperature Mechanical Properties of Ti Alloys, Nagai, K., Yuri, T., Umezawa, O. and Ishikawa, K., *Cryogenic Materials '88*, **2** (1988), p. 727.
- 57) Loading Rate Effects on Discontinuous Deformation in Load-control Tensile tests, Ogata, T., Ishikawa, K., Reed, R. P. and Walsh, R. P., *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, **34** (1988), 233.
- 58) VAMAS Interlaboratory Tensile Test at Liquid Helium Temperature, Nagai, K., Yuri, T., Ishikawa, K., Shibata, K. and Fukushima, E., *Cryogenic Materials '88*, **2** (1988), p. 893.
- 59) Discontinuous Deformation during Load- and Displacement-controlled Tensile Tests and Optical Observation in Liquid Helium, Ogata, T., Ishikawa, K., Umezawa, O. and Yuri, T., *Cryogenics*, **28** (1988), 511.
- 60) Manganese-modification of Iron-base Superalloys for Cryogenic Applications, Hiraga, K. and Ishikawa, K., *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, **34** (1988), 141.
- 61) Effect of Specimen Size Side-grooving and Precracking Temperature on J-integral Test Result for AISI 316LN at 4K, 緒形俊夫, 石川圭介, 由利哲美他, NBS, 東北大, *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, **34** (1988), 259.
- 62) 冷間圧延した 32Mn-7Cr 鋼の極低温における強度と靱性, 由利哲美, 長井 寿, 石川圭介, 鉄と鋼, **74** (1988), 2161.
- 63) 極低温荷重制御引張り試験におけるオーステナイト系ステンレス鋼の変形挙動, 緒形俊夫, 石川圭介, 低温工学, **23** (1988), 171.
- 64) Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金の極低温高サイクル疲労におけるき裂の内部発生, 梅澤 修, 長井 寿, 石川圭介, 鉄と鋼, **75** (1989), 159.

科学技術庁金属材料技術研究所

編集委員会研究報告集小委員会

編集委員長	佐々木	靖男
委員長	中島	宏興
委員	青木	晴善
〃	川原	浩司
〃	桜谷	和之
〃	生井	亨
〃	中澤	興三
〃	吉原	一紘
〃	林	武次郎
事務局	管理部企画課普及係	

---

## 研 究 報 告 集 11

(平成2年版)

平成2年1月23日 印刷

平成2年2月1日 発行

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所  
本 所 〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12  
TEL (03) 719-2271(代)

筑波支所 〒305 茨城県つくば市千現1-2-1  
TEL (0298) 51-6311(代)

印刷所 株式会社 三興印刷  
〒162 東京都新宿区西早稲田2-1-18  
TEL (03) 205-5991