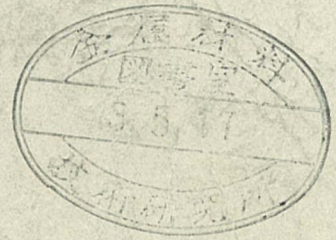


ISSN 0285-7030

# 研究報告集 12



平成 3 年版

科学技術庁  
金属材料技術研究所  
NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

## 研究報告集12(平成3年版)の発行にあたって

平成3年版の研究報告集をお届け致します。本報告集は昭和63年度に終了した研究課題（プロジェクト研究14テーマ，経常研究16テーマ，調査研究1テーマ，その他技術報告1テーマ，計32テーマ）の研究成果を収録したものです。各テーマのなかから個々の研究成果は，その時々々の学協会に口頭又は誌上で発表しておりますが，本報告集ではそれらを集大成し，総合論文の形にまとめております。これにより各研究課題の成果が皆様に十分ご理解いただけ，広く活用されるようになることを期待しております。

なお，当研究所は，現状及び研究成果を次のような刊行物により各方面へご報告しております。

- (1) 金属材料技術研究所研究報告集（年1回発行）
- (2) 金属材料技術研究所年報（年1回発行）
- (3) Transactions of National Research Institute for Metals（欧文，年4回発行）
- (4) 材料強度データシート（随時発行）
  - 1) 疲労データシート（英文）
  - 2) クリープデータシート（英文）
  - 3) 材料強度データシート資料（和文）
- (5) 金材技研ニュース（毎月発行）
- (6) 要覧（和文：年1回，英文：隔年発行）

当研究所は，今後とも各位のご期待に沿うべく一層の努力を払う所存でありますので，なお一層のご理解とご協力をお願い申し上げます。

平成3年2月

金属材料技術研究所  
所長 新 居 和 嘉

# 研 究 報 告 集 12

平 成 3 年 版

## 目 次

### 特 別 研 究

軽量耐熱金属間化合物材料の開発に関する研究…………… 1

### 原 子 力 研 究

核燃料輸送容器用金属材料の低温脆性評価に関する研究…………… 19

核融合炉用新超電導線材の特性に関する研究…………… 27

### 科学技術振興調整費研究

#### ( 総 合 研 究 )

ハイブリッド化構造設計技術による新材料創製のための基盤技術に関する研究… 41

新材料の試験評価技術に関する国際共同研究…………… 61

#### ( 重 点 基 礎 研 究 )

CVD法を用いたマイクロ複合化技術に関する基礎的研究…………… 89

半導体量子井戸細線の創製技術に関する基礎研究…………… 93

イオンビーム法による薄膜表面における特異な電気伝導特性の変化機構の  
解明に関する基礎的研究…………… 97

超音波顕微鏡による複合材料の変形・破壊挙動解析に関する研究…………… 103

電子線リソグラフィによる材料損傷素過程計測と解明に関する研究…………… 109

燃焼合成法による金属間化合物の製造に関する研究…………… 113

#### ( 個 別 重 要 国 際 共 同 研 究 )

ガリウムの気化抽出特性に関する研究…………… 121

### 他省庁経費研究

複合材料の研究開発…………… 125

高性能結晶制御合金の研究開発…………… 135

## 経常研究

### (一般研究)

固体の伝導性と表面活性に関する研究	153
鋼の形状記憶効果とその実用化に関する研究	163
制振性材料に関する研究	169
気相拡散浸透法による機能性合金の製造と諸性質に関する研究	177
極細繊維構造金属の合成と特性に関する研究	183
金属炭化物・酸化物の疲労特性に関する研究	193
異相混合状態を利用した組織制御に関する研究	203
タングステン単結晶の製造と応用に関する研究	213
金属加工用高密度エネルギービームのビームモードに関する研究	219
バリエーション選択則の解析法に関する研究	231
高硬度材料の機械加工性評価に関する研究	237
X線マイクロアナライザーのデジタル画像処理に関する研究	245
非破壊的材料評価手法に関する研究	255
疲労破壊における新生表面の挙動に関する研究	267
応力腐食環境における構造用鋼の強度限界の評価法に関する研究	275
電子機器用及び構造用金属材料の耐食性評価に関する研究	283

## 調査研究

生体用金属材料に関する調査研究	295
-----------------	-----

## 技術報告

溶融塩を圧力媒体とした高温バルジ加工	299
--------------------	-----

# 軽量耐熱金属間化合物材料の開発に関する研究

特別研究

第 3 研究グループ

辻本得藏, 信木 稔, 橋本健紀,  
有富敬芳, 笠原和男, 海江田義也,  
太田口 稔, 大庭幸夫<sup>\*1</sup>

力学特性研究部

中村森彦<sup>\*2</sup>, 倉部兵次郎<sup>\*2</sup>, 高橋順次,  
河部義邦

表面界面制御研究部

斎藤一男, 松島忠久, 吉原一紘<sup>\*3</sup>

組織制御研究部

三井達郎, 佐久間信夫, 菅 広雄,  
浅井義一, 古牧政雄, 佐藤 彰

計測解析研究部

古林英一<sup>\*4</sup>, 土肥春夫

損傷機構研究部

山口弘二, 下平益夫, 西島 敏

材料設計研究部

中沢静夫, 山崎道夫

反応制御研究部

吉松史朗<sup>\*5</sup>

機能材料研究部

鈴木敏之<sup>\*6</sup>

第 4 研究グループ

小口 醇<sup>\*7</sup>

科学研究官

新居和嘉<sup>\*8</sup>

客員研究官

鈴木朝夫 (東工大), 竹内 伸 (東大)

昭和60年度～昭和63年度

## 要 約

金属間化合物 TiAl は軽量耐熱材料として非常に優れた高温特性をもつこと、この化合物には常温における低延性・高温における難加工性という短所はあるものの、これらは克服不可能な程激しい欠点でないことが、過去 5 年間にわたる研究から判明していた。昭和 60 年度より始めた本特別研究の目的は、TiAl がもつこのような短所を合金学的工夫・塑性加工法の開発などにより克服するとともに、TiAl をベースとした材料の基本的な製造方法を確立することにある。そしてこの研究の戦略的な狙いは、TiAl という優れた新素材を工業用

\*1 退官

\*5 現在：神戸製鋼所(株)

\*2 現在：第 3 研究グループ

\*6 現在：工学院大学

\*3 現在：第 4 研究グループ

\*7 現在：科学研究官

\*4 現在：反応制御研究部

\*8 現在：所長

構造材料として世の中に認知させることにある。

本研究では合金設計, 溶解・凝固, 塑性変形, 粉末冶金, 表面改質 5 つの分野が主として研究された。合金設計では組成と組織の制御が TiAl 基合金の構造や特性にどのような影響を与えるかを調べた。特筆すべき成果は, Mn を添加しかつ  $Ti_3Al$  を分散させた合金は 3% の常温延性を発現すること, 及び Si 添加が耐酸化性を向上させることを見出したことである。溶解・凝固では, プラズマ・ビーム炉による溶解法と CaO りつぽを用いた真空高周波溶解法を研究した。プラズマ・ビーム溶解では健全な TiAl 基合金を溶製できたが, 簡便な方法である高周波溶解では鋳塊の酸素含有量がプラズマ溶解材の 3 倍程度になるのを避け得なかった。塑性変形では, 化合物の加工と組織制御に有効な恒温鍛造法を研究するために加工シュミレーション装置を開発し, TiAl の高温塑性挙動や加工法, さらに恒温鍛造に際して使用する潤滑材の研究を行った。TiAl に対し粉末冶金法を適用するために, 原材料, 成形・焼結条件, 機械的性質の関係を研究した。常温圧粉成形体の焼結では空隙のない材料は得られず, 粉末をステンレスに封入して HIP することが必要であった。HIP 材の特性は原料粉末の製造法に依存した。TiAl の表面改質には窒素イオンを注入する方法を用いた。注入窒素の分布や生成窒化物が解析されるとともに, 注入による表面硬化や耐食性改善などが研究された。

## 1 緒言

より高温で使用できる軽量材料というのは, 高温用機器設計サイドから常に求められる要望である。ところが典型的な金属材料ではその性能は開発され尽しており, 特性は飽和状態に近づいていると考えられる。しかしセラミックスを一般構造用材料の対象とするには, その展延性・靱性・製造性に問題があり過ぎる。それよりも金属とセラミックスの間には金属間化合物という本質的に両者の中間の特性をもつ構造材料としては未開拓な分野が存在するので, この分野に画期的な構造用新素材を求めようとするのが本研究のベースとなる考え方である。

金属間化合物の中には強度の逆温度依存性という耐熱材料としては願ってもない特性を有するものがある。ところがそのような化合物は通常脆い。このような化合物に属する  $Ni_3Al$  の粒界脆性が微量のボロン添加により画期的に改善されることが最近見出された<sup>1)</sup>。これは特に非金属性が強い金属間化合物でない限り, 合金学的工夫により常温延性が改善できることを意味する。では強度の逆温度依存性をもつ金属性金属間化合物のうち開発価値が最も高いものは何か。この答として金材技研では融点が 1753K で比重が 3.7 である金属間化合物 TiAl を選んだ。この化合物は金属チタンと同程度の電気伝導性を持ち, かつ軸比が 1.02 の  $Ll_0$  型という比較的対称性の良い結晶構造をもっている。

金材技研では本特別研究を初める 5 年前より TiAl に着目し, 一般研究・指定研究と研究規模を拡大して

来た。その間に Ti-rich な TiAl は当時信じられていた程脆くなく常温で 20% 以上の圧縮変形が可能であること, 1073K で 400MPa・1273K で 250MPa という高い耐力をもつこと, 特殊な方法を用いれば高温塑性加工が可能であること, 切削加工が可能であることなどを明らかにして来た。これらの成果に基づいて昭和 60 年度から開始した本特別研究の目的は, TiAl を工業用新材料として定着させるために必要な特性を開発するとともに, 材料の基本的な製造方法を確立する点にある。本特別研究で得た成果は, 学界のみならず産業界の注目するところとなった。現在では TiAl をベースとした材料は, 多くの大学及び金属系大手企業で盛んに研究されるようになっている。

## 2 合金設計

金属化合物 TiAl を実用化するに当っては, 常温延性および 1073K 以上の高温において低下する酸化特性を改善する必要がある。この問題を解決するためにここでは合金元素の添加による方法を検討した。

化合物の延性は結晶構造と密接に関連しており, 常温延性を合金元素の添加により改善しようとするとき, 添加元素の固溶に伴う化合物の結晶構造変化などが基本データとなる。本節 2. 1 では合金元素の添加に伴う TiAl の結晶構造変化の傾向を予測する手法について検討を加えた。また, 本節 2. 2 では組織に及ぼす添加元素の影響を延性に対応ずけて検討し, 常温延性改善に必要な組織学的因子を抽出した。

一方, 耐酸化特性の改善については種々の耐熱合金に対して蓄積された手法を TiAl 相に適応し, 基礎的

データの検討を行った。すなわち、2.3節では従来耐酸化特性を改善するといわれる元素、Y, Si, Cr, Alなどの添加とTiAlにおける酸化増量の関係を、900°C近傍の温度において検討した。

## 2.1 TiAlの結晶構造に及ぼす第3元素添加の影響

### 2.1.1 実験方法

1) 供試材：第3元素を添加したTiAl基金金をアルゴン・アーク溶解により作製した。化学組成を表1に示す。ここでZrとNbはTiやAlよりも原子直径が大きい元素であり、MnとVは原子直径が小さい元素である。

2) 結晶構造の解析：X線解析により、格子定数の測定、及び副格子における元素分配量の決定を行った。なお本研究において、副格子における元素分配量の決定法に関して新しい解析法を開発した。

### 2.1.2 結果及び考察

1) 2元素化合物における長範囲規則度の解析法を3元素系に拡張する方法を検討した結果、規則度を求める積分強度比を最低2組測定することにより、添加元素を含むTiAl結晶の2つの副格子における元素分配量は決定できることが明らかになった。この手法を用いて求めた結果の一例を図1に示す。図中、□, ○, △はTi原子が本来占める副格子位置(Tiサイト)、及び■, ●, ▲はAlが本来占める副格子位置(Alサイト)に入る元素量を示し、丸・四角・三角印はそれ

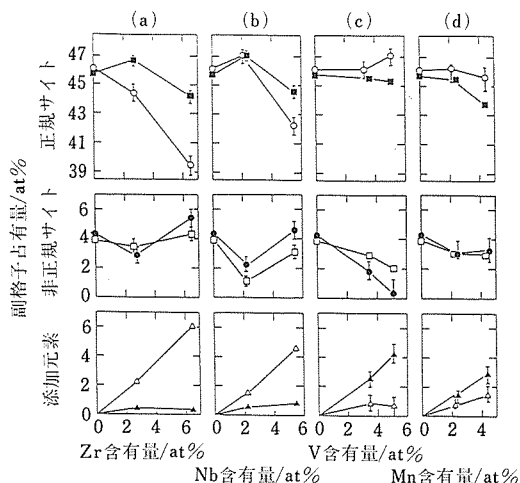


図1 Ti副格子及びAl副格子を占める構成元素量

ぞれTi, Al, 第3元素を意味する。同図(a)及び(b)の下段に示すように、Zr及びNb添加では白三角印の値が大きく、ZrとNbは主にTiサイトに入ることがわかる。同様に、(c)及び(d)からMnとVはAlサイトに優先的に入ることがわかる。また同図中段の黒丸印と白四角印が示すように、Zr及びNbの少量添加はTiとAl元素の相互置換量を低下させる。すなわち、規則度が向上する。これに対して、Mn及びVの添加では添加量の増加は相互置換量を減らし、規則度を上げる。これらの第3元素の固溶に伴う元素配分の変化から、TiAl相の改質に対して幾つかの予測を得る。例えばMnやVはTiAl相のAlと置換し、相中のTi/Alの原子比を増加させるが、このことは結晶における共有結合性の低減とそれに伴う常温延性の向上を示唆する。

2) 副格子における元素分配と同様に、結晶の単位格子の大きさや格子の非等方性も常温延性と密接な関係があると考えられる。図2に第3元素の固溶に伴うTiAl結晶格子の変化を示す。原子半径の大きい元素Zr, Nbの添加は結晶格子を膨張させ、小さい元素Mn, Vの添加は格子を収縮させることがわかる。また、結晶格子の非等方性を表わす軸比 $c/a$ は $D_{Ti}/D_{Al}$ で表わした副格子平均原子直径比と逆比例の関係を示すことから、 $c/a$ は添加元素量と置換位置により決定されることが結論される。格子の収縮はへき開破壊強度を増加させるという観点に立てば、これらのデータから、MnやVの添加は常温延性を改善すると予測することができる。またMnおよびZrの添加は格子の非等方性を改善することから、変形の等方性を増加さ

表1 化学組成(wt%)

Ti-34.00Al	Ti-34.89Al- 3.10Zr
Ti-32.78Al- 3.58Mn	Ti-33.89Al- 5.86Zr
Ti-31.59Al- 7.09Mn	Ti-31.92Al-11.33Zr
Ti-30.42Al-10.52Mn	Ti-30.08Al-16.44Zr
Ti-31.99Al- 5.91Nb	Ti-28.36Al-21.23Zr
Ti-30.11Al-11.43Nb	Ti-35.37Al- 1.76V
Ti-28.36Al-16.58Nb	Ti-34.75Al- 3.37V
Ti-32.03Al- 5.81Zr	Ti-38.00Al
Ti-30.18Al-11.24Zr	Ti-36.61Al- 3.67Mn
Ti-28.45Al-16.33Zr	Ti-35.25Al- 7.25Mn
Ti-33.15Al- 2.50V	Ti-35.72Al- 6.04Nb
Ti-32.30Al- 5.00V	Ti-33.58Al-11.67Nb
Ti-31.52Al- 7.50V	Ti-35.75Al- 5.94Zr
Ti-36.00Al	Ti-33.65Al-11.48Zr
Ti-35.64Al- 1.02Mn	Ti-36.10Al- 5.00V
Ti-35.32Al- 1.90Mn	
Ti-34.70Al- 3.62Mn	
Ti-33.42Al- 7.17Mn	

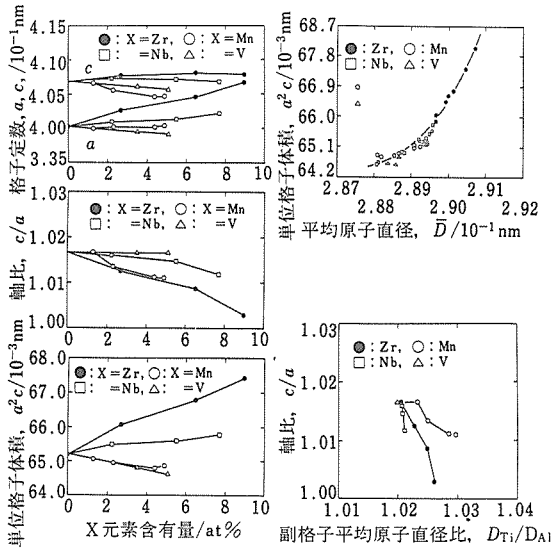


図2 添加元素の固溶に伴うTiAlの格子定数変化

せ、常温延性が向上する可能性を含んでいる。

2. 1. 3 まとめ

合金元素添加による常温延性の改善に際して基本的データであるTiAlの結晶温造に及ぼす第3元素添加の影響について検討を行った。

a) TiAl相に添加した第3元素の置換位置及びTiとAlの相互置換量を本研究で開発した解析法により求めた。これにより第3元素の固溶に伴う機械的性質変化の傾向予測が可能になった。

b) 第3元素添加に伴う格子定数変化の規則を定めることができた。すなわち、大きな元素の添加は格子を膨張させ、小さい元素の添加は収縮させる。また結晶格子の軸比c/aは添加元素量と置換位置が決まれば決定できる。この結果、破壊強度の増加や変形の等方向性の増大に適した元素の選定基準を得ることができた。

2. 2 TiAl基合金の組織と機械的性質に及ぼす第3元素の影響

2. 2. 1 実験方法

- 1) 供試材：用いた合金組成は前節のものと同じ。
- 2) 組織解析：光学顕微鏡，走査型電子顕微鏡及び電子線マイクロ・アナライザを用いた。
- 3) 機械的性質は硬さ測定，3mm×3mm×7mm角状試験片を用いた圧縮試験，及び，2.5mm×5.0mm×25mmの板状試験片を用いた3点曲げ試験により調べた。

2. 2. 2 実験結果及び考察

組織解析の結果を図3に示す。ここでγはTiAl相

であり、α<sub>2</sub>はTiAl基合金において第2相として出現するTi<sub>3</sub>Alである。同図からTi過剰組成の合金の場合、Zr及びNbの添加はα<sub>2</sub>相の体積率を増加し、組織を微細化すること及びTiAl相におけるTi/Al原子比を低減させることがわかる。また、Vの添加はα<sub>2</sub>相の体積率及び原子比を変えないが、Mnの添加は体積率を低減しかつ原子比を増加することがわかる。このように同図から第3元素添加に伴う組織変化の予測ができる。さらにMn及びVの添加は焼鈍双晶を増加させ、これによる組織の微細化が生じることなどが明らかになった。常温における圧縮及び曲げひずみ量を図4に示す。図に記入された34seriesなどの表示はTiAl基合金中のAl/(Ti+Al)を34wt%に固定し、第3元素を添加したことを意味する。Ti過剰

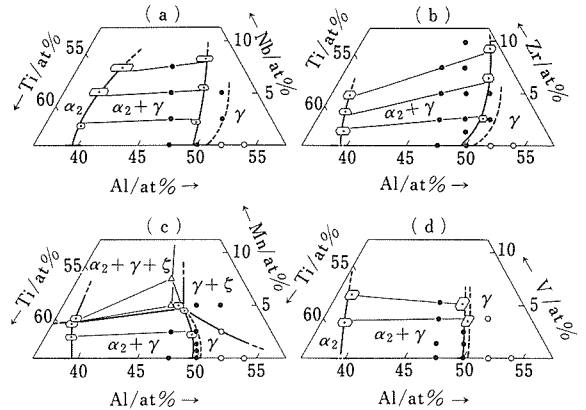


図3 1273KにおけるTiAl相周囲の相平衡 実線及び破線で示すα<sub>2</sub>+γ/γ相境界はそれぞれ短時間および長時間熱処理材に対するもの。

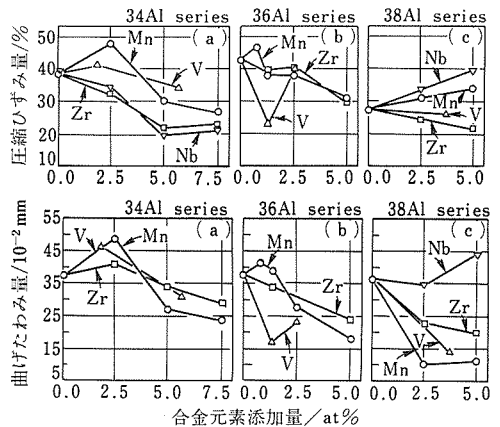


図4 合金元素添加に伴う圧縮及び曲げひずみ量の変化



側の組成では Mn と V の少量添加は圧縮延性を増加させ、Al 過剰側では Nb の多量添加が延性を改善する。同様な傾向は曲げ試験でも認められる。このような合金元素添加効果と結晶構造変化を総合して検討した結果、TiAl の結晶格子の安定性を減少させる元素が延性改善に適している添加元素であり、具体的には Ti 過剰の組成では Mn、また Al 過剰の組成では Nb であると結論された。

### 2. 2. 3 まとめ

常温延性改善に適した構成元素の選定基準を得るために、添加元素と結晶構造および合金組織変化の関係を系統的に明らかにし、予測と実測した常温延性の比較を行った。

a) Al 過剰の TiAl 基合金に多量の Nb 添加は圧縮及び曲げ延性を向上させる。延性向上の要因は少量の  $\alpha_2$  相の分散による組織の微細化、軸比の低減及び単位格子の体積がほぼ固定されることにある。

b) Ti 合金 過剰の TiAl 基合金に少量の Mn 添加は圧縮及び曲げ延性を向上させる。延性向上の要因は少量の  $\alpha_2$  相の分散と焼鈍双晶による組織の微細化、軸比及び単位格子の体積の減少、及び原子比  $Ti/Al$  の増加にある。

## 2. 3 TiAl 基合金の酸化特性に及ぼす第 3 元素添加効果

### 2. 3. 1 実験方法

1) 供試材：用いた TiAl 基合金の化学組成を表 2 に示す。ここで添加元素 Y は酸化被膜の密着性を改善し、Ni-Cr 合金の酸化特性を改善することで良く知られている。Cr はステンレス鋼、Si はオーステナイトステンレス鋼で添加されており、生成する酸化被膜が緻密で保護特性に優れていることで知られている。Mn

表 2 合金の化学組成(wt%)

36Al	Ti-36Al
38Al	Ti-38Al
Cr-1	Ti-36Al -0.69Cr (0.5at%)
2	1.38Cr (1.0)
3	2.76Cr (2.0)
Y-1	Ti-36Al -1.17Y (0.5)
2	2.34Y (1.0)
3	4.68Y (2.0)
Mn	Ti-345Al-1.50Mn (1.0)
Si-1	Ti-36Al -0.15Si
2	0.30Si
3	0.50Si
4	1.00Si

は TiAl 基合金の常温延性を改善す元素である。

2) 酸化実験は大気中で 1173K-1223K において行った。

### 2. 3. 2 結果及び考察

添加元素によらず、生成酸化物被膜は外側より、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、そして  $TiO_2$  と  $Al_2O_3$  の混合物層からなっている。TiAl 相の耐酸化特性は Ti 合金に比べ明らかに優れている。この原因は TiAl に多量の Al が存在することにより、 $Al_2O_3$  が形成されるためである。図 5 に TiAl 合金の 1173K における酸化増量を示す。Cr、Mn、Y の添加は耐酸化特性を低下させるが、Si の添加は明らかに耐酸化特性を向上させる。酸化被膜の構造解析の結果、この原因は  $SiO_2$  は連続した酸化被膜を形成し、これが酸化イオン及び金属イオンの拡散を抑制するためであると結論される。また Y の添加は酸化被膜の密着性を改善すること、および Cr や Mn 添加による耐酸化性の低下は  $Al_2O_3$  層を多孔質にするためであることが判明した。

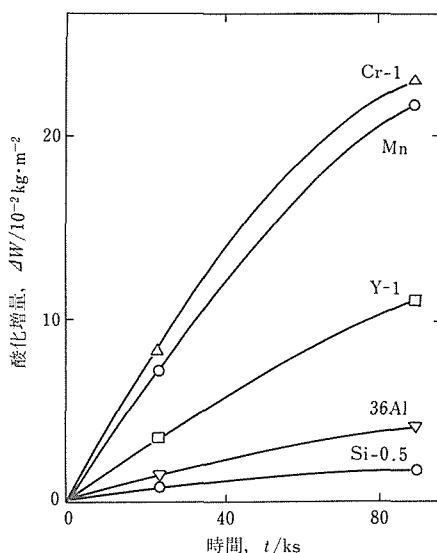


図 5 1173K における酸化増量曲線

### 2. 4 小 括

TiAl の室温における破壊様式はへき開破壊または凝へき破壊であり、またすべり変形は強い平面性を示す。そこで、TiAl 相の常温延性を改善するには合金元素の添加による方法が最も妥当であると考え、本研究では TiAl 相の常温延性に影響を及ぼす添加元素の影響について検討を行った。また耐酸化性に関する研究も行った。得られた結果を要約すると以下のように

なる。

a) 固溶により TiAl 相の結晶格子を収縮させ、かつ格子の非等方性を低減し、原子比 Ti/Al を増加させる合金元素、例えば Mn は TiAl 基合金の常温延性を改善する。

b) TiAl 相に固溶し、酸化過程において緻密性の良い酸化被膜を形成する元素、例えば Si が TiAl 相の耐酸化特性を改善する。

### 3 溶解・凝固

TiAl を溶解する場合、少量ならば Ar 雰囲気中でアーク溶解できるが、数 kg またはそれ以上になるといろいろな問題が生じてくる。たとえば、消耗電極型真空アーク炉ではアークの安定上、溶解速度が速く、そのためマイクロ割れが発生しやすくなる<sup>2)</sup>。一方、電子ビーム炉では炉内圧力が  $10^{-2} \sim 10^{-4}$  Pa と低いと、Al が蒸発して溶解ができない<sup>2)</sup>。

そこで、本研究では溶解速度が自由に調節でき、さらに炉内圧力が電子ビーム炉より 2 桁高いプラズマビーム炉を用いて、TiAl の溶解を行った。

次に、高周波溶解の可能性を調べた、同法は経済性及び作業性からみても望ましい溶解法である。しかし、Ti 及び Ti 合金は活性で容易に反応し、溶湯を汚染するため、高周波溶解は不可能とされている。しかし、TiAl は Ti の原子比が半分になるため、活性度が低下し、るつぼ溶解が可能のように考えられるので、化学的に最も安定で一般的な工業材料である CaO るつぼについてその可能性を検討した。

#### 3.1 実験方法

TiAl のプラズマビーム溶解には 60KVA の炉を使用した。炉の原理は高周波重畳直流電源を用いて、Ta 管（陰極、13mm 内径）内で Ar ガスを低圧プラズマの高温ガスにし、それから発生する熱電子により、陽極とした試料を溶解する方法である。プラズマ用 Ar ガスは 0.8 l/min、溶解電流は 900A とした。また、最適溶解時の炉内圧力は 2.7Pa 前後である。水冷銅ハース（巾 60mm、深さ 40mm、長さ 1000mm）による一次溶解用原料には、スポンジチタンと Al 棒（3mm 直径）の切断片の混合物をプレスした圧縮体を用いた。得られた棒材を引下げ法により 2 次溶解して直径 80mm のインゴット（5.2kg）を得た。

TiAl の高周波溶解には内径 74mm、外径 94mm、高さ 170mm で高純度、高密度の市販 CaO るつぼを用いた。また、CaO るつぼの反応性を抑えるため、5%、10%CaF<sub>2</sub> を配合した焼結るつぼも使用した。

0.7~1.1kg の TiAl を 5kW、10kHz の高周波溶解炉で溶解した。溶け始めるまでは炉内を 0.53Pa に保ち、溶け落ち後 Ar ガスを通して  $2.1 \times 10^4$  Pa にし、3 分位保持して、約 1873K で金型に铸込んだ。

### 3.2 実験結果

#### 3.2.1 プラズマビーム溶解

Ti-36wt%Al を数回溶解したが、目的組成のものが得られなかった。すなわち、得られたインゴットの Al 量は 34~32wt% (Al 歩留 95~89%) の範囲でバラツキを示し、溶解毎に異なった。この Al 歩留の減少は溶融プール面からの Al の蒸発によるもので、溶解後ハース面に純 Al に近い蒸着層が生じたことから理解された。なお、この Al の蒸着層の清掃は面倒な作業となる。

次に、再現性について調べた。この装置の標準マニュアルに従って溶解しても、溶解中の炉内圧は 0.93~4.0Pa の範囲で変動した。この炉内圧力の変動が Al の蒸発に関係あると考えられたので、炉内圧力と Al の蒸発速度の関係を調べた。蒸発速度は棒材の溶解時間と重量減から求めた。なお、プールの大きさは巾 60mm、長さ 70mm である。得られた結果を図 6 に示す。すなわち、通常の溶解で生ずる炉内圧の変動範囲内における Al の蒸発速度は高真空側では低真空側の 2 倍にも達し、この現象が Al の歩留に大きく影響することが明らかになった。この問題を解決するため、炉内圧力を一定に保つように、常にプラズマ用 Ar ガス流量を微調整することにより、良好な再現性が得られた。炉内圧力の最適条件は 6~7 Pa で、Al の歩留

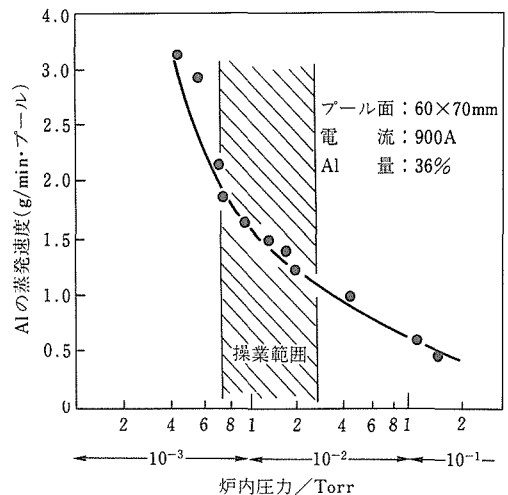


図6 Alの蒸発速度に及ぼす炉内圧力の影響

は96%であった。

次に、Ti-34.5wt%Al-1.5wt%Mnを溶解した。前述の条件で溶解した結果、Mnは殆んど蒸発してインゴットには認められなかった。そこで、Mn配合量の増加にも限度があるので、溶解可能な最低電流、750Aで溶解した。それでも棒材溶解時で40%、引下げ溶解時で50%のMnが蒸発した。最終的には4.5%Mnを配合して、1.5%Mnのインゴットが得られた。このように、Mn入りTiAlをプラズマビーム炉で溶解することはむずかしい現状にある。

得られたインゴットの材質を調べた。インゴットの上、下、横方向から試料を採取し、EPMAでミクロ、及びマクロ偏析を調べたが、溶解・凝固によって生じたと思われる偏析はなく均質なインゴットが得られた。また、ミクロポーロシティ、ミクロクラックもなく健全な材質であった。一方、Mn入りのインゴットでは低温溶解のため、Al、Ti、Mnに若干の偏析が認められたが、特に問題になるほどではなかった。

### 3.2.2 高周波溶解

図7にインゴットの酸素量とCa量を示す。TiAlをCaOるつぽで溶解した場合、インゴット中の酸素量は0.10~0.15%の範囲になる。この値は図7に示すプラズマビーム炉の0.04%Oにくらべ約3倍高い値になっている。なお、酸素の低減化を図るため、Tiと反応しないCaF<sub>2</sub>を配合したるつぽを用いたが、酸素については効果がなかった。

一方、CaO介在物としてのCa量は0.02~0.04%で、それ程多い値でない。しかし、非金属介在物として問題になるので、鉄鋼の非金属介在物測定法に従って、

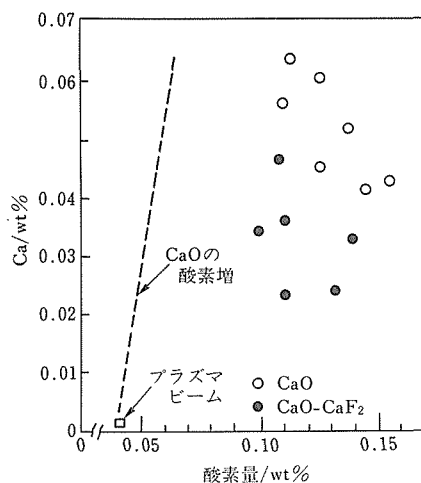


図7 TiAlインゴット中の酸素量とCa量

面積率を求めた。その結果、高純度CaOるつぽでは0.12~0.17%で、この値は市販の肌焼鋼の値、0.1~0.2%と同程度で特に問題になるような量ではない。なお、CaF<sub>2</sub>配合るつぽでは面積率は0.08%となり、非金属介在物の減少には効果があった。また、非金属介在物の大きさは1~5μm程度で機械的性質に特に悪影響を及ぼすとは考えられない。

表3にプラズマビーム炉による溶解材との比較を示す。Mg、Clは殆んど同じで問題はない。

表3 TiAlインゴットの分析値(wt%)

	O	Ca	Mg	Cl
CaOるつぽ	0.10 ~0.15	0.02 ~0.07	0.003 ~0.007	0.02 ~0.04
プラズマビーム	0.02 ~0.04	0	0.001 ~0.005	0.02 ~0.03

### 3.3 考察

TiAlをプラズマビーム炉で溶解する場合、炉内圧力を一定にすれば目的組成をもつ、健全なインゴットが得られた。溶解法としてはすぐれた方法であるが、工業的に利用する場合次の問題点が考えられる。(1)溶解原材料のプレス成形、(2)棒材溶解と引下げ溶解の2工程に長時間を要すること。すなわち、能率的な溶解法ではない。この意味からも、高周波溶解技術の確立が提起される。

高周波溶解で得たTiAlの酸素量はいずれの場合も0.10~0.15%の範囲にあり、平均値は0.13%であった。この値はCaOるつぽを用いたときの平衡値のように考えられる。このことは次の現象からも理解される。すなわち、純TiをCaOるつぽで20分間保持したときの平衡酸素量は1.0~1.3%である<sup>3),4)</sup>。また、Kubachewskyら<sup>5)</sup>が1473KでTi-O系の部分モル生成自由エネルギーを求めているが、この値からCaOと平衡するTi中の酸素量を計算すると1.3%となり前述の実測結果<sup>3)</sup>と一致する。一方、筆者らの研究によるとTiAl中のTiの活量は約1/10<sup>3)</sup>であるところから、CaOるつぽを用いたときの酸素量は0.13%となる。すなわち、CaOるつぽを用いてTiAlを溶解した場合約0.13%Oになるのは避けがたい現象である。そのため、酸素を低下させるにはCaOの活量を低下させたるつぽ材の開発が必要である。

### 3.4 小括

(1) TiAlをプラズマビーム炉で溶解する際、Alが蒸

発して組成の再現性に問題を生ずるが、炉内圧力を一定にすれば解決する。得られたインゴットは組成の均一な、しかも鑄造欠陥のない健全なインゴットが得られた。  
 (2) CaO るつばを用いて TiAl を溶解した場合、両者が反応して酸素含有量は約 0.13% となる。これはプラズマビーム炉の 0.04% に比べて高いが、避けがたい現象である。また、るつば溶解材には CaO 非金属介在物が認められるが、面積率で 0.1~0.2 程度で、特に問題になるような値ではないと考えられる。  
 (3) CaO を主成分にした新しいるつば材の研究が必要である。

#### 4 塑性変形

TiAl 金属間化合物を構造材料として実用化するために精密鑄造、粉末冶金、塑性加工等の成形加工技術の開発研究が積極的に進められている<sup>(6), (7), (8)</sup>。

我々は、この種の難加工性材料に対して恒温鍛造等の塑性加工により成形加工と同時に材質向上を図ることを目的として、金属間化合物の高温塑性加工をシミュレートするための装置を開発した<sup>9)</sup>。そしてこの装置を用いて TiAl 化合物の高温変形挙動<sup>10)</sup>、高温加工性<sup>10)</sup> および恒温鍛造における潤滑特性<sup>9)</sup> について調べた。

##### 4.1 装置試作のための予備的考察

金属間化合物等の難加工材の塑性加工において考慮すべき主要な因子を以下に示す。

(1) 高温加工性：加工性の評価方法は、応力およびひずみ状態が単純で再現性が高いことや対象とする材料の試験片作製の難しさ等を考慮すれば単純圧縮法によるのが最も優れている。本装置ではこの方法を採用することに以下に技術上の問題点を抽出した。圧縮試験では材料と工具間のまさつの影響が問題となる。一樣変形の範囲では相当応力 ( $\sigma$ ) と真応力は一致する。試料と工具間のまさつを考慮すれば  $\sigma$  は次の(1)式で表示できる。

$$\sigma = P / (1 + \mu D / 3H) \quad (1)$$

ここで、 $P$  は平均圧縮圧力、 $\mu$  はまさつ係数、 $D$ 、 $H$  は変形中の試験片の直径と高さである。

圧縮試験により変形能を定量的に評価することは困難である<sup>11)</sup>。しかし圧縮試験片に生ずる割れが一定のひずみ以上で生ずるか否かで比較して評価できる。

(2) 加工工具及び加工方法：セラミックスは高温において  $Mo^{12)}$  よりも高い応力に耐えられる。しかし破壊靱性が合金と比較して極めて小さい。実用上厳しい条件に耐えるように設計上の工夫が必要である。本装置

ではサイアロンを用いることを考慮した。

(3) 潤滑剤の特性：1400K 以上の恒温加工における潤滑についてはまだほとんど解明されていない。ここでは高温でも比較的安定なガラス、BN 潤滑について検討した。

(4) 変形組織：動的再結晶等の下部組織の動的特性については、Ar 等のガス噴射により急冷することで変形状態を凍結し室温において調べることを考慮した。

(5) 加工後の材質：通常の熱間加工が困難な材料であるために加工による材料特性の変化を調べられる試料を得られることも考慮した。

##### 4.2 試作した装置の仕様および性能

前節に述べた各因子の条件を満足することを目標にして装置を試作した。その装置の模式図および主要性能を図 8 に示す。試験はすべてパーソナルコンピュータによりプログラム制御し、試験結果はプロッタにより出力した。

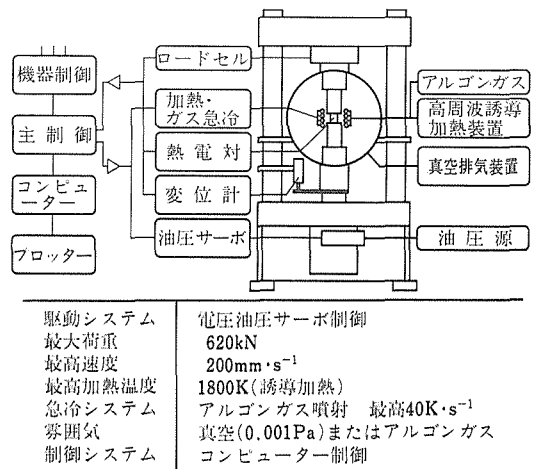


図 8 高温加工シミュレーション装置の模式図および主要性能

##### 4.3 高温塑性変形の実験および検討

(1) 誘導加熱および輻射加熱による実験

直径 25mm 高さ 30mm の TiAl 化合物の試験片を用いて 4K/s の昇温速度で誘導加熱を行い 5K 以内の追従遅れで満足する結果を得た。

写真 1 は TiAl 化合物を誘導加熱して、高温圧縮変形直後 Ar ガス噴射により急冷した後の組織観察例を示す。いわゆるバルジング機構による動的再結晶組織 (a) および双晶変形と粒界近くの一部に微細な再結晶がみられる (b)。

(2) 熱間加工のためのセラミックス工具

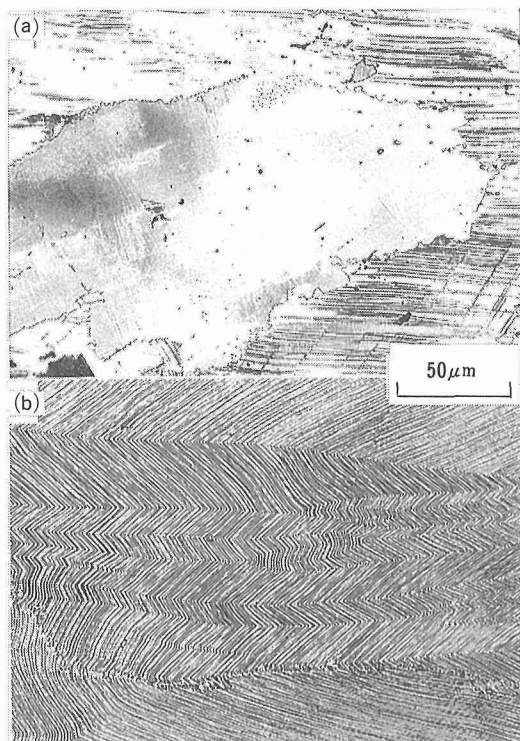


写真1 高温圧縮変形直後アルゴンガス急冷したTiAl化合物の光学顕微鏡組織  
 (a) Ti-52.4mol%Al, 温度 1350K, ひずみ速度  $0.01s^{-1}$ , 真ひずみ 0.1 まで変形  
 (b) Ti-46.4mol%Al, 1550K,  $0.01s^{-1}$ , 0.3

TiAl 化合物を BN あるいはガラスで潤滑し, 平均圧力 300MPa で真ひずみ 1.2 以上の恒温アブセット加工を行った結果 3~5 回でセラミックス工具が破損することがあった。そこで, Mo あるいは W の板を挿入するかあるいは, セラミックス繊維を加工工具の周囲に引張応力を加えて巻つける方法を採用することにより加工工具の耐久性が大幅に向上することを明らかにした。

(3) 定ひずみ速度の圧縮試験

TiAl 化合物を用いて定ひずみ速度の圧縮試験を行った。ここで, 応力は(1)式によりまさつの影響を, さらにひずみは試験機系の剛性をそれぞれ補正して求めた真応力-ひずみの関係を図9に示す。 $\gamma$ 単相材を 1445K,  $0.01s^{-1}$  で試験した例では真ひずみが約 0.2 で最大応力を示し, それ以上のひずみでは応力は漸減しほぼ一定値となる。 $\gamma$ 単相材にはこうしたピーク応力が見られる。一方,  $Ti_3Al$  を含む  $\gamma/\alpha_2$  二相材を同じ条件で試験した結果では  $\gamma$ 単相材と比較して最大応力が現れるひずみが小さく, その応力は高い。また,

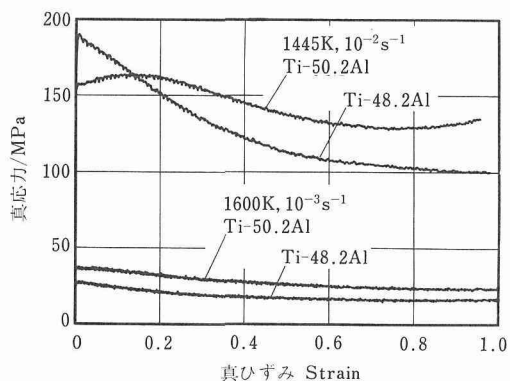


図9 TiAl 化合物の高温における真応力-ひずみ関係  
 Ti-50.2mol%Al ( $\gamma$ 単相材) および Ti-48.2mol%Al ( $\gamma + \alpha_2$  相材) 高温鍛造材を圧縮試験

ほぼ一定となる応力は逆に低い。 $\gamma/\alpha$  二相領域で真応力-ひずみの関係に見られるこの特徴的な様相は以下の様に考えられる。降状応力は二相組織の方が単相組織よりも高い。ひずみの増加に伴う応力の低下は, 局所的な粒界すべりとひずみの増加に伴う粒界付近からの微細な動的再結晶組織の進行のために生じた。これは急冷組織観察の例でも明らかである。

我々は, TiAl 化合物の変形応力と温度およびひずみ速度の関係は双曲線関数でよく表示できることを既に報告している<sup>13)</sup>。この方法で TiAl 化合物の最大変形応力を求め, さらに, 変形能について調べた結果をまとめて図10に示す。これらの結果から, TiAl 化合物は高温かつ低ひずみ速度であれば良好な加工性を示すことを明らかにした。

(4) 恒温鍛造におけるガラス, BN 潤滑

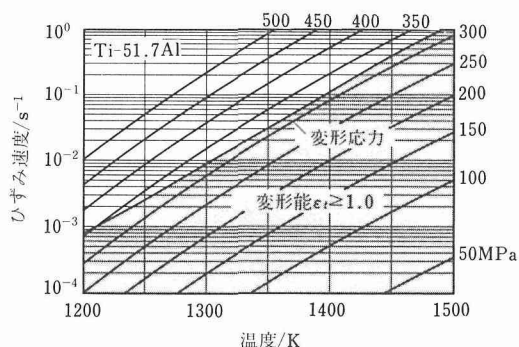


図10 Ti-51.7mol%Al 溶解材の高温加工性マップ  
 各曲線の右端に付けた数値は最大変形応力を示す。変形能は真ひずみ 1.0 以上健全に圧縮変形が可能な温度とひずみ速度の条件を示す

TiAl 化合物の標準リング試験片を用いて、六方晶系 BN 粉末 (BN) 及びガラスの潤滑を施したセラミックス工具で恒温鍛造を行い、Marle らが示した校正曲線<sup>14)</sup>を用いてまさつ係数を求めた。その結果を図 11 に示す。この実験の結果、BN が最も安定した潤滑特性を示した。

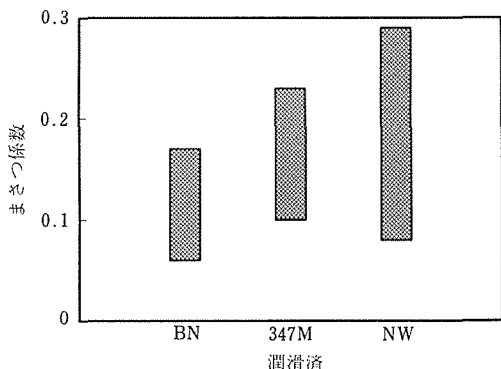


図11 TiAl 化合物の恒温鍛造における潤滑剤と摩擦係数  
BN: 六方晶系ボロンナイトライド粉末, 347M, NW: ガラス粉末熱間加工用潤滑剤, サイアロン鍛造工具を使用して温度 1200~1500K, ひずみ速度  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} s^{-1}$  の範囲で鍛造

#### 4. 4 小 括

従来の方法では加工が困難な金属間化合物等の高温加工をシミュレートするための試験機の開発を行った。

試作した装置により、TiAl 化合物の高温変形挙動、高温加工性や変形組織等を調べ、本装置の有用性および TiAl 化合物の高温塑性加工のためのいくつかの基本的な問題を解明した。今後いわゆる加工熱処理法をこの種の化合物に適用して材質の向上を図ることが期待される。

おわりに、本装置の試作にあたり多大の協力をいただいた(株)東京衡機製造所、富士電波工機(株)、日立金属(株)、NKK (株)に深く感謝します。

### 5 粉末冶金

TiAl は熱間鍛造、熱間圧延、熱間押出など通常の加工法によっては、1273K 以上であっても塑性加工することは困難である。このため室温延性の改善、塑性加工法の向上するための研究が種々行われてきた。

加工法の困難を避けるひとつの方法は、粉末冶金技術を用いてニヤー・ネット・シェイプ (near net shape) の焼結部材を作製する方法である。またこれ

は組織を微細化する便利な方法でもある。細かい粉末から作製した TiAl 焼結体は粗大な铸造組織を持たず、巨視的に均質なバルク材となると考えられる。また急冷凝固粉末を用いれば、微細結晶粒の焼結体が得られることが期待できる。

本報告では粉碎粉末、遠心噴霧粉末、燃焼合成法 (SHS) 粉末を用いて、焼結体の組織、室温から高温の機械的性質を調べた。

#### 5. 1 実 験

粉碎粉末は Consolidate Astronautics 社 (米国) 製で、TiAl 溶解材から作製した -200 メッシュの粉碎粉末である。遠心噴霧粉末は、He ガス中カルシア坩堝で TiAl を高周波溶解し、高速回転するグラファイト円盤上に注いで作製した急冷凝固粉末である。粉末は 100~200  $\mu m$  の粉径を中心とした -60 メッシュ粉末である。

他は Ti 粉末と Al 粉末を混合して、燃焼合成によって作製したスポンジ様の合金を機械的に粉碎して粉末にした SHS 粉末で、微細な粒の集合から出来ている粉末である。

これらの粉末の化学組成を表 4 に示す。粉碎粉末は Fe (0.02wt%), O の不純物を多量に含んでおり、粉末化の過程で混入したものと考えられる。遠心噴霧粉末はおおよそ 0.2wt% の O を含み、Ti-6Al-4V 合金のような通常の Ti 合金に見られるものに近い。SHS 粉末は多量の不純物 O を含むが、製造方法の改良により低減できると考えられる。

粉碎粉末および SHS 粉末焼結体は、CIP (冷間静水圧プレス) により室温、4000 気圧で圧粉成形後、1623K 以下で焼結して作製した。遠心噴霧粉末および SHS 粉末は、ステンレス管に真空封入後、1000 気

表 4 TiAl 粉末の化学分析値 (wt%)

	Al	V	C	O	N	Mg	Ti
粉碎粉末	34.87	...	...	2.5	...	0.024	64.08
遠心噴霧粉末							
D1	36.7	...	0.031	0.227	0.004	...	bal.
D4	37.5	...	0.044	0.195	0.004	...	bal.
D6	35.2	...	0.061	0.130	0.005	...	bal.
D7	33.7	2.13	0.047	0.165	0.005	...	bal.
D9	32.7	2.26	0.067	0.248	0.005	...	bal.
SHS 粉末							
KA	34.90	...	...	0.72	...	0.040	bal.
KB	35.63	...	...	0.78	...	0.060	bal.
KC	36.84	...	...	0.96	...	0.033	bal.

圧, 1473KでHIP (高温静水圧プレス) して焼結体を作製した。焼結体を均質化のためさらに 1273K, 100時間焼鈍した。

機械的性質はインストロン型試験機を用い, 圧縮試験およびスパン 18mm の 3 点曲げ試験により調べた。

## 5. 2 結果および検討

### 5. 2. 1 焼結体の組織

室温で CIP 後, 真空焼結した粉碎粉末, および SHS 粉末は焼結温度が 1632K でも多くの空隙を持ち, 相対密度は, 前者でおよそ 91%, 後者でおよそ 70% で,  $Ti_3Al$  と  $TiAl$  の二相層状組織を示した。こうした組織は, その後の HIP 処理, 1273K での均質化焼鈍によりくずれていくが, 空隙は焼結体の HIP 処理によってもなくなり, 健全なバルク材を得ることが出来なかった。

HIP 焼結体では SHS 粉末, 遠心噴霧粉末ともに相対密度 100% のバルク材が得られた。両者共  $30\mu m$  程度の細かい結晶粒からなり, 前者では層状組織がいくらか見られたものの, 後者ではほとんど観察されなかった。

### 5. 2. 2 焼結体の機械的性質

真空焼結体では二相層状組織が熱処理によりくずれて行くに従って室温圧縮延性は増大するが, 曲げ試験による延性は得られなかった。圧縮変形では, きれつは残留空隙から発生し, 空隙を連結しながら粒内を進展し, 破壊にいたることが認められた。

HIP 焼結体では, 遠心噴霧粉末および SHS 粉末とも, 室温で 26% 以上の圧縮変形が可能であった。図 12 に遠心噴霧粉末焼結体 (D1) の圧縮応力の温度依存性を示す。圧縮応力はおよそ 1073K 付近まで低下せず, その後急激に低下する。加工硬化も 973K 付近まで変化しないことを示している。こうした傾向は溶解材の結果と同様である。図 13 に遠心噴霧粉末 HIP 焼結体 (D1), 図 14 に SHS 粉末 HIP 焼結体 (KA) の真空中での曲げ特性の温度依存性を示す。室温では両

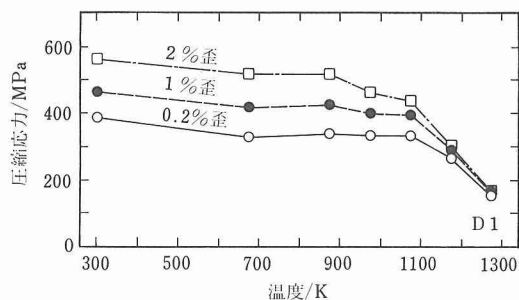


図12 遠心噴霧粉末 (D1) HIP 焼結体の圧縮応力の温度依存性

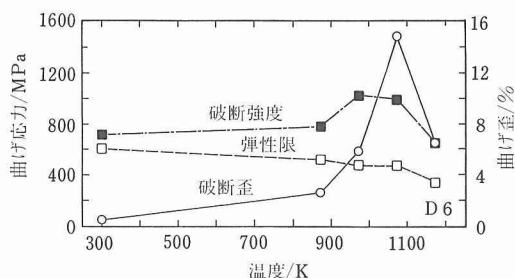


図13 遠心噴霧粉末 (D6) HIP 焼結体の曲げ特性

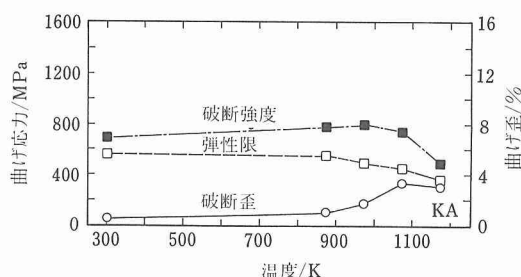


図14 SHS 粉末 (KA) HIP 焼結体の曲げ特性

者とも 0.5% 程度の曲げ延性を持ち, 973K 以上では曲げが増大するが, 前者では 1073K で 15% 以上の延性を示すのに対して, 後者では 4% 程度の延性しか認められない。また両者とも 1173K では延性は低下する。対応する破面を写真 2, 3 に示す。両者とも室温では劈開, 1073K では結晶粒界, 1173K では前粉末境界破面を示す。室温での延性は焼結体に含まれる酸素量には大きくは影響されないが, 高温での結晶粒界割れ, 前粉末境界割れには大きな効果を持つことも考えられる。

焼結体の強度, 延性は室温大気中で環境の影響を受ける。大気中では変形速度の速いほど大きな曲げ延性, 強度を持ち, 大気中での曲げ延性, 強度は真空中に比べて低い。ピッカース圧痕を応力集中源として, 大気

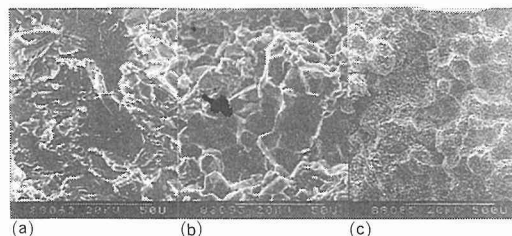


写真2 遠心噴霧粉末 (D6) HIP 焼結体の曲げ破面, a) 室温, b) 1073K, c) 1173K

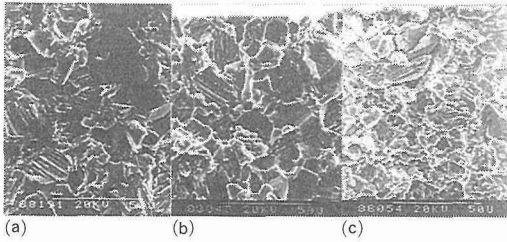


写真3 SHS粉末(KA)HIP焼結体の曲げ破面, a)室温, b)1073K, c)1173K

中で曲げ荷重による遅れ試験を行うと、図15に示すように時間とともにき裂の成長が認められ、遅れ破壊されつ面は結晶粒界破面を呈した。

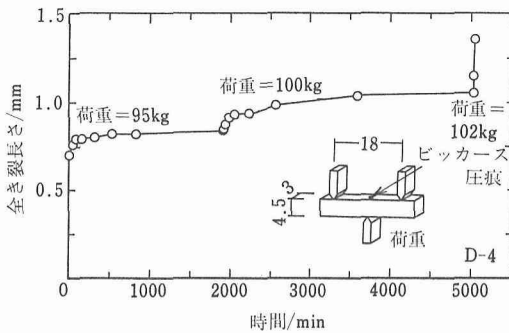


図15 遠心噴霧粉末(D4)HIP焼結体の曲げ遅れ破壊されつ成長, (室温, 大気中, 応力集中源: ビッカース圧痕)

### 5.3 小 括

(1) 粉末冶金技術を用いてニヤー・ネット・シェイプのバルク材を作製するには室温圧粉成形+焼結が望ましいが、本化合物では、粉砕粉末でもSHS粉末でも、CIP+真空焼結によっては空隙のない健全な焼結体を得ることは出来なかった。

(2) 遠心噴霧粉末, SHS粉末をステンレス管に真空封入後, HIPすることにより結晶粒の小さな, 相対密度100%の焼結体が得られた。

(3) 遠心噴霧, SHS粉末焼結体とも真空中では室温で約0.5%の曲げ延性を持ち, 劈開破面を呈する。曲げ延性は約1073Kまで温度と共に増大し, 1173Kでは低下した。延性が大きくなる温度では粒界破面を, 延性の低下する高温では前粉末境界破面を呈した。

(4) 焼結体は大気環境により影境を受け, 遅れ破壊されつが結晶粒界に沿って伝播することが認められた。

TiAl焼結体の高温での前粉末境界破壊を防ぎ, 延性を改善するためには十分な熱処理, あるいは熱間加

工を行う必要がある。また含有酸素の少ないSHS粉末をHIP焼結することにより遠心噴霧粉末焼結体と同様の延性を示すことが期待される。室温での強度, 延性に及ぼす環境の効果, 高温での酸素の効果についてもさらに検討が必要であろう。

## 6 表面改質

L1<sub>0</sub>面心正方格子をとるTiAlのTi-Al間の原子結合は, Ti-TiあるいはAl-Al間と異なり典型的な金属結合ではない。このような結晶に構成元素と結合性の強い元素を格子中に導入すれば, その元素を介してTiAl格子の結合力を増大させる可能性が考えられる。特に窒素は, TiAl格子に侵入型元素として入りL1<sub>0</sub>型→B1型とより対称性の高い規則格子を形成し, 更に, Ti及びAlと反応して安定な化合物を作り, 粒内及び粒界の結合力を増大することが期待される。以上の観点に立ってイオン注入法による金属間化合物TiAlの表面改質を試みた。すなわち, TiAl材料表面に窒素イオンを注入し, 注入表面層の微視的構造変化と機械的性質の変化を調べた。

### 6.1 試料と実験方法

#### 6.1.1 試料作製

Ar雰囲気中でのアーク溶解で約100gのボタンインゴットとArプラズマビーム溶解による約2.5kgの鋳塊を作成した。

これらの材料は, 真空中で1473Kに1.8ks保持し加工歪を除去し, さらに1273K, 605ksの均質化処理をした。これをバフ研磨および電解研磨により鏡面仕上げの後イオン注入用の試験片とした。

#### 6.1.2 イオン注入と各種測定

イオン注入は, 室温で加速電圧150kVでN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを2×10<sup>17</sup>~1.8×10<sup>18</sup>個/cm<sup>2</sup>注入した。各試料についてX線回折法(XRD), X線光電子分光法(XPS), オージェ電子分光法(AES)などにより生成物, 組成分布, 注入窒素の深さ方向濃度分布などを測定した。さらに注入層の微視的構造解析のため透過型電顕(TEM), 走査型電顕(SEM)観察を行った。超微小ビッカース硬度計による硬さ測定を行った。耐食性試験には硝酸の混酸を水で稀釈した腐食液を用い, 室温で30sエッチングした。常温3点曲げ強度特性は短冊状(3×45×0.7mm)の試料を用い, インストロン型引張試験機によりクロスヘッド移動速度8.3×10<sup>-6</sup>m/sで測定した。

## 6.2 実験結果と考察

(1) 硬さ変化



図16は、 $2 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup> 及び  $5 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup> の窒素イオンを注入した TiAl 試料の硬さ増加と組成との関係を示す。電解研磨材では、化学量論組成 50at%Al で硬さの極小が顕著に認められ、V 字型の曲線がえられる<sup>15-17)</sup>。このような組成依存性は、Ti-vich 側では Al 格子空孔、Al-vich 側では置換型 Al 原子が存在するためと考えられている<sup>15)</sup>。窒素注入により、硬さは上昇し、化学量論組成の両側で未注入材の硬さの 2~3 倍に増加している。Ti-vich 側で硬さ増加が大きいのは、イオン照射によって導入される点欠陥のうち安定な空孔型点欠陥が硬化に寄与しているためと考えられる。また機械的に研磨したバフ研磨材では、窒素注入による硬さ増加は、Ti-vich 側で小さくなっている。これは、表面加工によって導入された転位線が点欠陥のシンクとして作用するため点欠陥による硬化を減殺すると思われる。以上のように、窒素注入による表面硬さの増加は、過飽和固溶窒素による内部歪硬化と窒化物の形成による析出硬化の他に、イオン照射によって導入された点欠陥による硬化が寄与していると考えられる。

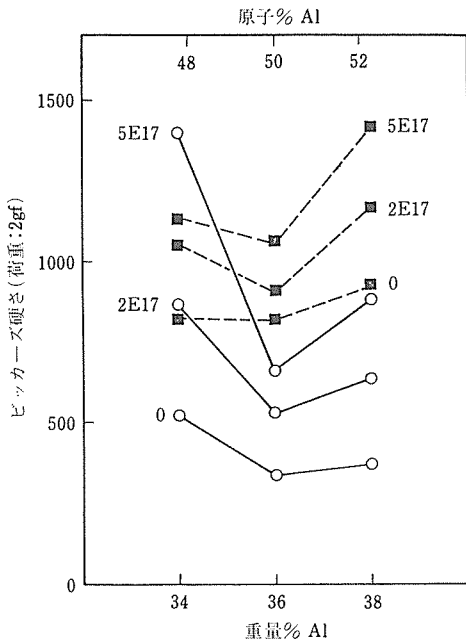


図16 150KV 窒素イオンを注入による TiAl 試料表面の硬さ変化 (○電解研磨材, ■バフ研磨材)

(2) 注入窒素の分布と窒化物の同定

図17は、Ti-48at%Al 試料に窒素注入したときにえ

られる XPS 組成分布曲線である。 $5 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup> の注入で、深さ~80nm において最大濃度~40at% に達している。注入した窒素の結合状態を調べるために、XPS スペクトルの深さ方向変化を測定した結果の 1 例を図18に示す。最大の窒素濃度に達する 70 分スパッタ後の N1s スペクトルをみると、AlNあるいは TiN の結合エネルギーに対応する 396.7eV あるいは 397.0eV あたりにピークが出現している。さらに、Ti2p スペクトルを調べると、金属 Ti と TiN の結合エネルギーの中間位置にピークが存在することがわかった。以上の結果は、AlN の形成と準化学量論組成の窒化物 Ti<sub>2</sub>N の形成を示唆している。

図19は、窒素注入した試料からえられた X 線回折図形の 1 例である。Ti<sub>2</sub>N 及び AlN 回折線は観察されるが、TiN の生成は認められなかった。注入後に Ar

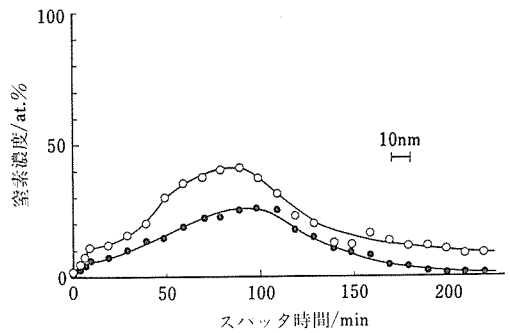


図17 注入窒素の深さ分布曲線 (● $2 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup>, ○ $5 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup>)

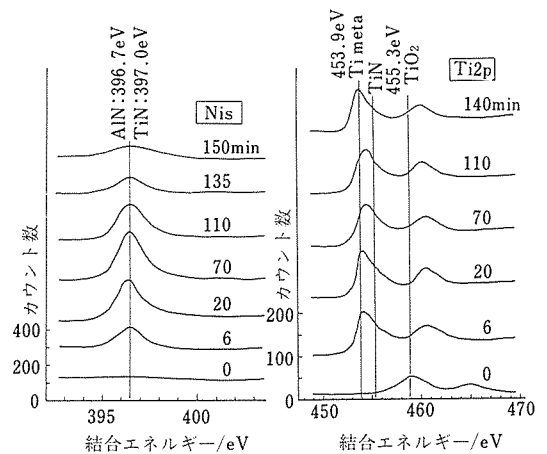


図18  $5 \times 10^{17}$  /cm<sup>2</sup> の窒素イオンを注入した XPS スペクトルの深さ変化

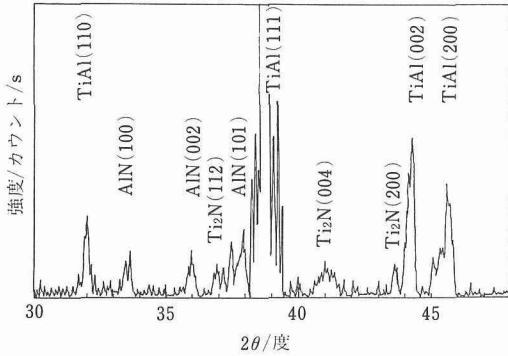


図19 Ti-52at%Al 試料の X 線回析図形 ( $5 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup> 注入)

雰囲気中 773~973K で 1.8Ks の熱処理した試料でも、TiN の形成は確認できなかった<sup>18),19)</sup>。このような Ti<sub>2</sub>N の形成は窒素量の不足によるのではなく照射欠陥の存在が関与していると考えられる<sup>20)</sup>。

(3) 表面マイクロ・クラックの消去と耐食性の改善

バフ研磨した試料表面を腐食すると発生するマイクロ・クラックは、表面加工の際の応力に起因する応力腐食割れと考えられている。<sup>21)</sup> 写真4は 48at%Al 材に現れるマイクロ・クラックが窒素注入とともにその発生が防止され (図(b)), さらに耐食性が向上すること (図(c)) を示している。これは注入された固溶窒素による表面付近の強い圧縮応力に起因するクラック発生阻止作用と、耐食性の窒化物が多量に生成した結果と考えられる。

(4) 曲げ試験と破壊挙動

TiAl 試料の破壊挙動を調べるために、曲げ試験を行った。写真5は、破壊後に引張側表面を腐食し観察した光学顕微鏡写真である。未注入材の場合には、破

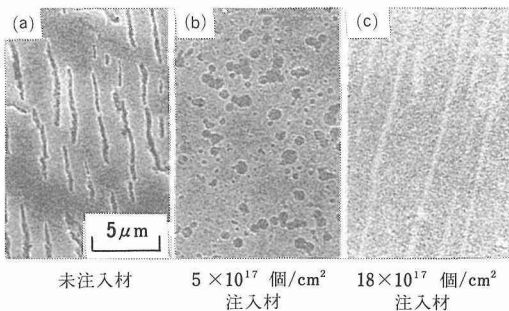


写真4 注入によるマイクロ・クラックの抑制効果, (a) 未注入材, (b)  $5 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup>注入材, (c)  $1.8 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup>注入材

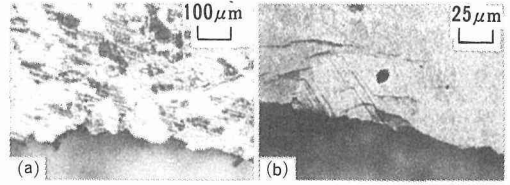


写真5 TiAl 試料の破断エッジの光学顕微鏡写真, (a) 未注入, (b)  $1.7 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup> 注入

壊が粒界に沿って優先的に起っている。一方、注入材では、破断エッジがむしろ滑かで破壊が粒内を貫通している様相を示し、破断エッジ近くに局所的なすべり線と曲げ軸に沿って数個のクラックが観察される。注入材では、腐食処理により粒界が現われないことが特徴であるが、窒素イオン注入によって破壊モードが粒界破壊から粒内破壊へと移行する可能性を示す重要な結果である。まだ、詳細な究明は行っていないが、粒界に注入窒素が偏析し、あるいは微細な窒化物として析出することにより粒界構造が改変され粒界強化<sup>22),23)</sup>をもたらすことが期待される。

窒素注入により TiAl 試料の曲げ強度は、未処理材よりも低下する。しかし、注入表面を腐食した後、曲げ試験を行うと曲げ強度は、顕著に回復し改善された。特に  $2 \times 10^{17}$  個/cm<sup>2</sup> の比較的 low 注入された Ti-51at%Al では、腐食材の曲げ強度が未処理材の曲げ強度を上回るまでに向上することが見出された。これらの結果は、図20に示すように注入の際に形成される表層の照射損傷層や酸化層などが、き裂発生サイトとなって曲げ強度を低下させ、腐食によりそれら欠陥層を除去すれば真の窒素注入改質層が表面側に現れ、曲げ強度が向上すると考えられる。欠陥層と改質相の生成の度合いは、注入量に依存するが、本実験の範囲では、 $2 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup>程度あるいはそれ以下の少量注入の方が有効であることを示唆している。

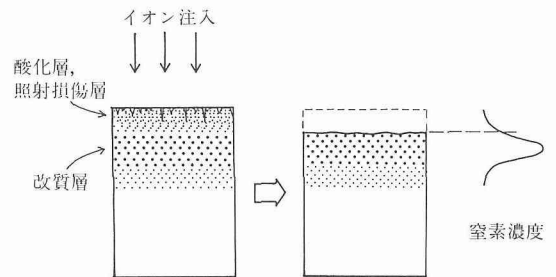


図20 注入表面層の構造変化と曲げ強度変化との関係を示す模式図

### 6. 3 小 括

金属間化合物 TiAl は、窒素イオン注入により次のような表面改質の効果が認められた。バルク材では

- (1) 表面硬さが窒素注入により 2~3 倍増加した。
- (2) 未注入材に発生する表面マイクロ・クラックが消去されるとともに耐食性が著しく改善された。
- (3) 曲げ破壊モードが粒界破壊型から粒内破壊型に移行する傾向が認められた。さらに曲げ強度の向上が比較的 low ドーズ注入に対して認められた。

以上の効果は、注入窒素の過飽和固溶による内部歪あるいは内部圧縮応力の導入と化学的に安定な Al-N, Ti-N 結合あるいは Al 窒化物, Ti 窒化物の均一、微細分布によってもたらされると考えられる。

### 7 結 言

本特別研究は新素材である金属間化合物 TiAl に実用構造用材としての市民権を得させるための基盤整備を目的に行われたものである。なお、ここでいう基盤は材料の性能や製造性など実用性に直結したものを指している。

本研究によって TiAl の最大の材質的難点であった常温延性が、伸びで 3% 程度得られる見通しがついた。これは従来の設計基準によっても構造用材料としての使用が検討対象になり始める数値である。合金設計の手法を駆使して行われたこの研究の結論は、延性化は Mn 添加と  $Ti_3Al$  の少量分散によって達成できるというものであった。TiAl の第 2 の欠点であった高温塑性加工性も本研究により高温加工シミュレーション装置を導入した結果、恒温鍛造法により克服できる見込みがきつ々ある。塑性加工による形状付与技術は今後この路線に沿って大きく進展するものと見込まれる。TiAl は軽量材料としては優れた高温強度と耐酸化性をもっているが、今後 1073K 以上における使用も企てられると思われるので、耐酸化性の向上を図り Si 添加が有効であることを見出した。Ti を多量に含む材料の溶解には通常大量溶解に適した真空アーク溶解炉が用いられる。生産規模に融通性をもたせるため、本研究では数 Kg 程度のインゴットを得る方法としてプラズマアーク溶解法を開発した。より簡便な溶解法として CaO るつばによる高周波溶解も研究したが、得る材質に問題があり、今後一工夫する必要があることが判明した。一方粉末冶金に関しては、冷間圧粉と焼結の組合せではうまく行かないが、HIP 用いれば 100% 充填度の TiAl 焼結体を得られることが判明した。しかし現状では良質な TiAl 粉末を得るという点

に問題を残した。イオン打込みによる表面改質は表面硬化と耐食性向上に有効であることが判明した。この技術の有用性は今後 TiAl がどのような用途に利用されるかという点にかかっている。

### 参 考 文 献

- 1) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌 **43** (1979), 1190.
- 2) スーパーチタン合金研究会: チタニウム・ジルコニウム, **36** (1988), 81.
- 3) 池田隆果, 岡田 実, 荒堀忠久, 馬場良治: チタニウム・ジルコニウム, **34** (1986), 270.
- 4) 三井達郎, 佐久間信夫, 倉部兵次郎, 辻本得蔵: 材料とプロセス, **3** (1990), 336.
- 5) Kubachewsky, O. and Dench, W. A.: J. Inst. Met., **82** (1953), 87.
- 6) 次世代金属・複合材料研究開発協会: 研究調査報告書, 359-5, 素形材センター, (1989).
- 7) Kim, Y-W.: J. Met., July, (1989), 24.
- 8) Nieh, T. Z., McNally C. M. and Wadasworth, J.: J. Metals, Sept., (1989), 31.
- 9) Nobuki, M., Furubayashi, E. and Tsujimoto, T.: Proc. 1st Japan International SAMPE Symposium, (1989), 163.
- 10) 信木 稔, 高橋順一, 辻本得蔵: 金属学会誌, **53** (1989), 840.
- 11) Sellars, C. M. and McG Tegart, W. J.: Int. Metall. Reviews, **17** (1972), 1.
- 12) Catalogue of Hitachi Ltd., (1985).
- 13) 信木 稔, 橋本健紀, 辻本得蔵, 浅井義一: 金属学会誌, **50** (1986), 840.
- 14) Marle and Cockcroft: J. Inst. Metals, **93** (1964), 38.
- 15) Elliot R. P. and Rostoker W., Acta Metall., **2** (1954), 884.
- 16) Ogden, H. R., Maykuth, D. J., Finaay, W. L. and Jaffee, R. L., Trans. AIME, **197** (1953), 267.
- 17) Bumps E. S., Kessler H. D. and Hansen M., Trans. AIME, **194** (1952), 609.
- 18) Pivin, J. C., Zheng, P. and Ruault, M. O., Proc. Intern. Conf. on Surface Modification of Metals by Beams, Riva der Grada, Italy, (1988), p.79.
- 19) Pivin, J. C., Pons F., Takadoum, J., Pollock H. M. and Farges G., J. Mat. Sci., **22** (1987), 1087.
- 20) Denker, S. P., J. Less-Common Met., **14** (1968), 1.
- 21) 橋本健紀, 中野 理, 土肥春夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **48** (1984), 489.
- 22) Simpson, C. J., Winegard, W. C. and Aust, K. T.: Grain Boundary Structure and Properties, eds., Chadwick, G. A. and Smith, D. A. (Academic Press, New York, 1976) p.201.
- 23) Stein, D. F., Johnson, W. C. and White, C. L.: *ibid.*, p.301.

### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Zr を添加した TiAl 基合金の結晶構造と機械的性質, 笠原和男, 橋本健紀, 土肥得蔵, 辻本得蔵, 日本金属学会, 1985, 10, 予稿集 478.
- 2) 金属間化合物 TiAl に添加した第 3 元素の固溶挙動, 土肥春夫, 橋本健紀, 笠原和男, 辻本得蔵, 日本金属学会, 1985, 10, 予稿集 470.

- 3) TiAl 基合金の酸化特性に及ぼす第 3 元素の影響, 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵, 日本金属学会, 1986. 10. 予稿集 529.
  - 4) Mn を添加した TiAl 基合金の機械的性質とその組織, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵, 日本金属学会, 1986. 10. 予稿集 169.
  - 5) TiAl 基合金の酸化特性に及ぼす Si 添加の影響, 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵, 日本金属学会, 1987. 10. 予稿集 313.
  - 6) Mn と Si を含む TiAl 基合金の高温酸化特性と機械的性質, 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵, 日本金属学会, 1988. 10. 予稿集 501.
  - 7) 高橋順次, 倉部兵次郎, 日本鉄鋼協会, 1989. 4., 材料とプロセス, **2** (1989), 324.
  - 8) 三井達郎, 佐久間信夫, 倉部兵次郎, 辻本得蔵, 日本鉄鋼協会, 1990. 4., 材料とプロセス, **3** (1990), 336.
  - 9) 佐久間信夫, 三井達郎, 倉部兵次郎, 辻本得蔵, 日本鉄鋼協会, 1990. 10., 材料とプロセス, **3** (1990), 1647.
  - 10) TiAl 化合物の高温加工性, 信木 稔, 浅井義一, 金属学会, 1985. 10.
  - 11) 高温加工シミュレーション装置の試作, 信木 稔, 古林英一, 金属学会, 1988. 3.
  - 12) TiAl 化合物の恒温鍛造における潤滑, 信木 稔, 古林英一, 金属学会, 1989. 4.
  - 13) TiAl 化合物の高温変形に及ぼす  $Ti_3Al$  の影響, 信木 稔, 高橋順次, 倉部兵次郎, 辻本得蔵, 金属学会, 1989. 4.
  - 14) TiAl の高温変形, 信木 稔, 金属学会, 1989. 7.
  - 15) TiAl 金属間化合物の材料特性と加工プロセス, 信木 稔, 塑性加工学会, 1989. 10.
  - 16) 恒温鍛造した TiAl 化合物の高温引張り特性, 信木 稔, 辻本得蔵, 金属学会, 1989. 10.
  - 17) Superplasticity of TiAl Intermetallics, Nobuki, M. and Tsujimoto, T., C-MRS International '90, 1990. 6.
  - 19) 化合物粉末からつくった TiAl 焼結体の組織と機械的性質, 中村森彦, 海江田義也, 日本鉄鋼協会, 1986. 10.
  - 20) TiAl の粉末自己伝播高温合成 (SHS), 海江田義也, 中村森彦, 尾家政敏, 志手秀司, 日本金属学会, 1987. 4.
  - 21) Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Intermetallic Compounds, Kaieda, Y., Ohtaguchi, M., Odawara, O., Nakamura, M., Ie, T. and Shite, S., Int. Symp. on "Science and technology of sintering", Tokyo, 1987. 11.
  - 22) TiAl 焼結体の組織と機械的性質, 中村森彦, 海江田義也, 日本金属学会, 1989. 4.
  - 23) 金属間化合物 TiAl への N イオン注入効果, 齋藤一男, 松島忠久, 橋本健紀, 辻本得蔵, 古林英一, 日本金属学会, 1985. 10.
  - 24) 金属間化合物 TiAl への N 注入効果, 齋藤一男, 松島忠久, 第 1 回イオン注入表層処理シンポジウム, 1985. 11.
  - 25) 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, 齋藤一男, 片野吉男, 有賀武夫, 勝田博司, 日本金属学会, 1986. 10.
  - 26) 金属間化合物 TiAl への高濃度 N イオン注入, 松島忠久, 齋藤一男, 第 2 回イオン注入表層処理シンポジウム, 1986. 11.
  - 27) イオンプレーティング法により作成した金属間化合物 TiAl 薄膜の構造と N イオン注入効果, 松島忠久, 齋藤一男, 武井厚, 石田章, 日本金属学会, 1988. 10.
  - 28) イオンプレーティング法により作成した金属間化合物 TiAl 薄膜の構造と N イオン注入効果, 松島忠久, 齋藤一男, 第 4 回イオン注入表層処理シンポジウム, 1988. 11.
  - 29) N イオン注入した金属間化合物 TiAl の曲げ強さ, 松島忠久, 齋藤一男, 日本金属学会, 1990. 4.
  - 30) 窒素イオン注入した金属間化合物 Ti-Al の腐食環境下での曲げ強さ, 松島忠久, 齋藤一男, 第 13 回イオン工学シンポジウム, 1990. 6.
- (誌上)
- 1) Zr を添加した TiAl 基合金の結晶構造と硬さ, 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, **51** (1987), 278.
  - 2) 第 3 元素を添加した TiAl 基合金の組織と結晶構造, 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫, 日本金属学会誌, **52** (1988), 810.
  - 3) 金属間化合物 TiAl 基合金の機械的性質に及ぼす第 3 元素添加効果, 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫, 日本金属学会誌, **52** (1988), 1159.
  - 4) 金属間化合物 TiAl に添加した第 3 元素の X 線回折法による固溶サイトの決定, 土肥春夫, 橋本健紀, 笠原和男, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, **53** (1989), 1089.
  - 5) Structures and Properties of TiAl-base Alloy Containing Mn, Tsujimoto, T. and Hashimoto, K., MRS. Proc., (1988), 391.
  - 6) 金属間化合物 TiAl の高温酸化挙動, 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, **53** (1989), 58.
  - 7) Variation of Lattice Spacing in TiAl Phase with Addition of Third Elements : Hashimoto, K., Doi, H., Kasahara, K., Tsujimoto, T. and Suzuki, T., Proc., 1st. Japan Int. Conf. SAMPE Symp., (1989), 153.
  - 8) TiAl 金属間化合物の高温変形, 信木 稔, 橋本健紀, 浅井義一, 辻本得蔵, 金属学会誌, **50** (1986), 840.
  - 9) 高温加工シミュレーション装置の試作と TiAl 金属間化合物研究への適用, 信木 稔, 古林英一, 辻本得蔵, 金属学会誌, **53** (1989), 953.
  - 10) TiAl 金属間化合物大型溶製材の高温変形, 信木 稔, 高橋順次, 辻本得蔵, 金属学会誌, **53** (1989), 809.
  - 11) Workability of TiAl Intermetallic Compound During Isothermal Forging, Nobuki, M., Furubayashi, E. and Tsujimoto, T., Proc. 1st Japan Int. SAMPE Symp., (1988), 163.
  - 12) TiAl 化合物の材料特性と加工プロセス, 信木 稔, "新材料創出のための材料技術と加工技術", 塑性加工学会, (1989), 10.
  - 13) TiAl 金属間化合物の高温加工性, 信木 稔, "日本でチタン材料について何を研究しているか", 鉄鋼協会, (1989), 209.
  - 14) Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Intermetallic Compounds, Kaieda, Y., Ohtaguchi, M., Odawara, O., Nakamura, M., Ie, T. and Shite, S., Proc. Int. Symp. on "Science and technology of sintering", Tokyo, 1987. vol. 1, pp 557-562.
  - 15) Microstructure and Mechanical Properties of Sintered TiAl, Nakamura, M. and Kaieda, Y., Powder Met., **31** (1988), 201.
  - 16) Mechanical Properties of Sintered TiAl Prepared by Canning Hipping, Nakamura, M. and Kaieda, Y., Powder Met., **33** (1990), 133.
  - 17) Nitrogen Ion Implantation into Intermetallic Compound, Saito, K. and Matsushima, T., Mat. Sci. Eng., **A114** (1989), 355.
  - 18) 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, 齋藤一男, 武井厚,

石田章：日本金属学会誌，53 (1989), 685.

- 19) Ion Implantation into Intermetallic Compounds, Saito, K., Proc. the 7th Symposium on Ion Beam Technology (1988), p.17.
- 20) Bending Strength of Nitrogen Ion Implanted Intermetallic Compound Ti-Al in a Corrosion environment, Matsushima, T. and Saito, K., Proc. the 13th Symposium on Ion Sources and Ion-Assisted Technology, (1990), p.337.

### 特 許

- 1) 金属間化合物 TiAl 基耐熱合金，橋本健紀，土肥春夫，辻本得蔵，中野理，信木稔，日本特許 1.395.560; 米国特許 4.661.316.
- 2) 金属間化合物 TiAl 基合金の成形法，中野理，小黑信高，西本直博，加藤忠男，辻本得蔵，特許 1.458.304.
- 3) 金属間化合物 TiAl 基合金の製造法，佐久間信夫，菅 広雄，三井達郎，本間一広，大越恒雄，中野理，辻本得蔵，特許 1.525.421.
- 4) 金属間化合物 TiAl 基合金材料の表面改質法，斎藤一男，松島忠久，橋本健紀，辻本得蔵，古林英一，特開昭 62-199764.
- 5) Si を添加した金属間化合物 TiAl 基耐熱合金，笠原和男，橋本健紀，土肥春夫，辻本得蔵，特許 1.540.147.
- 6) 塑性加工用セラミック工具，信木稔，関口英男\*，東洋三\*，高木愛夫\*，西尾浩明\*，千葉雄幸\*，特開平 01-233011，\*NKK(株).
- 7) Al 含有金属間化合物のプラズマ電子ビーム溶解鑄造方法，倉部兵次郎，高橋順次，特願昭 63-323545.
- 8) Mn 添加 TiAl 金属間化合物の溶解鑄造方法，高橋順次，倉部兵次郎，特願平 1-46469.

# 核燃料輸送容器用金属材料の低温脆性評価に関する研究

原子力研究

材料強さ研究部

安中 嵩<sup>\*1</sup>, 岩尾暢彦<sup>\*2</sup>, 斉藤鉄哉<sup>\*3</sup>,

古屋宣明<sup>\*4</sup>, 中野恵司<sup>\*1</sup>

昭和 60 年度～昭和 63 年度

## 要 約

動的破壊靱性を測定するために、落重を利用してコンパクトテンション (CT) 試験片に引張衝撃を加えることができる装置をデザインし、製作した。また特に製作した高パルス繰返し周波数の超音波測定器を用いて衝撃試験中のき裂の伝ば開始を測定することに成功した。これらに加えて電子光学式変位計による予き裂開口変位の測定、電子計算機による記録、解析などを含む動的弾塑性破壊靱性測定システムを開発した。

25mm 厚の CT 試験片を用いて、輸送容器用炭素鋼及び厚肉球状黒鉛鋳鉄の静的弾塑性破壊靱性  $J_{IC}$  及び動的弾塑性破壊靱性  $J_{Id}$  などを測定し、その温度及び負荷速度依存性を明らかにした。

炭素鋼及び球状黒鉛鋳鉄は低温において脆化し破壊靱性は低下する。そして  $J_{Id}$ -温度曲線は  $J_{IC}$ -温度曲線を高温側にずらせたものになっている。炭素鋼の延性破壊領域の靱性は高い。したがって、炭素鋼の評価は動的破壊靱性の延性-脆性遷移温度によってなされる。一方球状黒鉛鋳鉄については延性破壊領域の破壊靱性も比較的小さいので、延性-脆性遷移温度とともにこの領域の破壊靱性を評価する必要がある。

低温脆化により  $J_{Id}$  が低下し始める温度は両材料とも  $-40^{\circ}\text{C}$  より高かった。しかし緩衝材を装備した輸送容器の 9m 落下試験時の負荷速度は本研究における負荷速度より遅いと考えられ、より正確には適正な負荷速度の推定値による評価が必要である。また球状黒鉛鋳鉄について破壊力学による評価を行った結果、少なくとも延性破壊領域においては輸送容器用材料として使用できることが示唆される。

## 1 緒 言

使用済核燃料輸送容器のうち、高レベルの放射性物質を輸送する B 型輸送容器については、9m 落下などの事故時の衝撃に耐えられることが要求されている。また国際原子力機関 (IAEA) の放射性物質安全輸送規則によると、設計は  $-40^{\circ}\text{C}$  から  $70^{\circ}\text{C}$  の周囲温度を考慮し、この温度範囲における材料の劣化の可能性に対して特別な注意を払わなければならないとされている。我国においてもこの規則に適合する安全基準の確立が求められている。

低温における脆性破壊については、シャルピー衝撃試験から求めた延性-脆性遷移温度や無延性遷移温度

などによって評価されてきた。これらは特定の条件下での評価法ということができ、材料の靱性の比較には有用である。しかし破壊は温度のみならず、負荷応力、変形速度、欠陥寸法、塑性拘束などに依存するものであり、より正確には破壊力学に基づく評価が合理的である。衝撃的な荷重が加わった場合は動的破壊靱性に基づく評価となる。

輸送容器の本体材料としては、オーステナイトステンレス鋼及び炭素鋼が用いられている。炭素鋼には低温脆性があり脆性破壊に対する検討が必要である。また近年高レベル放射性物質の発生量の推定から、近い将来において中間貯蔵の必要性が認識されている。経済的見地から中間貯蔵兼用の輸送容器用として、球状黒鉛鋳鉄製容器が考えられ、我国でもその開発がはかられている。球状黒鉛鋳鉄は低温脆性はもちろん、多量の黒鉛を含むため靱性の低下はいなめず、延性領域

<sup>\*1</sup>現在：環境性能研究部 <sup>\*2</sup>現在：日本科学技術情報センター

<sup>\*3</sup>現在：計測解析研究部 <sup>\*4</sup>退官

においても靱性の評価が必要と思われる。

日本機械学会において輸送容器の構造解析のための材料データの調査が行われた<sup>1)</sup>。しかし評価の基礎となる輸送容器用材料の系統的破壊靱性データは少なかった。特に動的破壊靱性データは非常に少なかった。

本研究は動的破壊靱性測定システムを開発し、これを用いて輸送容器用炭素鋼及び球状黒鉛鋳鉄の破壊靱性などの材料特性を明らかにし、そして破壊力学に基づいた脆性破壊評価を行って脆性破壊防止の安全基準の確立に資することを目的としている。

## 2 試料及び機械的性質

供試材としてSA350 鋼 (以下炭素鋼という) 及び球状黒鉛鋳鉄を用いた。その化学成分を表に示す。炭素鋼は外径 1.8m, 長さ 5m, 厚さ 360mm の輸送容器本体端部の試験用材から切り出したものである。球状黒鉛鋳鉄は厚肉 (500mm) の大型輸送容器模擬円筒から採取したもので、JIS FCD37 に相当するものであった。機械的性質の温度による変化を図 1 に示す。強

表 試料の化学成分(重量%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni
炭素鋼(SA350)	0.11	0.28	1.25	0.008	0.005	1.48
球状黒鉛鋳鉄	3.56	2.04	0.15	0.03	0.001	—

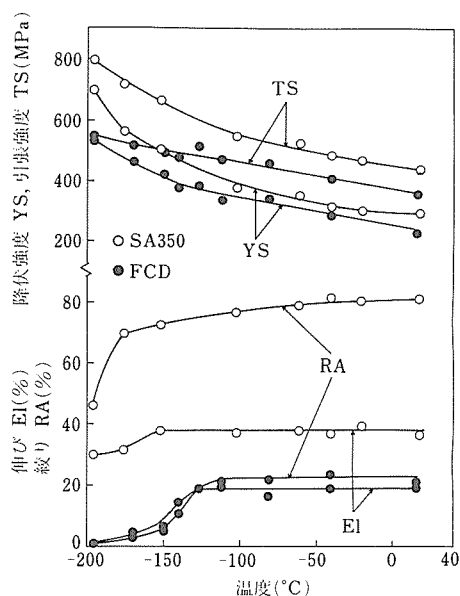


図 1 炭素鋼及び球状黒鉛鋳鉄 (FCD) の機械的性質の温度依存性

度は温度の低下につれて増加している。延性破壊領域では温度の低下による絞りの変化は小さい。また図 2 及び図 3 にみられるように炭素鋼の上部棚領域 V 切欠シャビー吸収エネルギーは球状黒鉛鋳鉄の 10 数倍大きい。炭素鋼及び球状黒鉛鋳鉄の吸収エネルギー遷移温度はそれぞれ  $-70^{\circ}\text{C}$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$  であった。

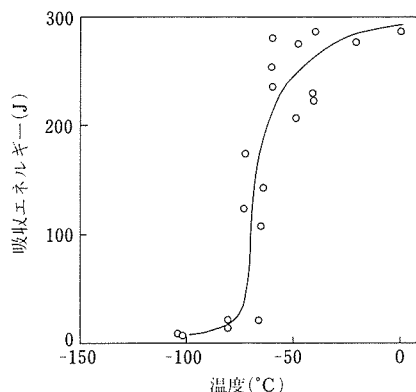


図 2 炭素鋼のシャルピー吸収エネルギー遷移曲線

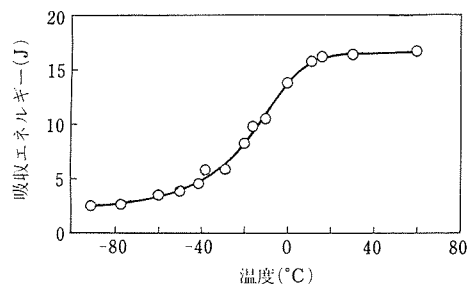


図 3 球状黒鉛鋳鉄のシャルピー吸収エネルギー遷移曲線

## 3 静的破壊靱性の測定

静的破壊靱性は 25mm 厚の CT 試験片を用いて、ASTME813-81 ないし JSME S001 に準拠して  $J_{IC}$  を測定した。試験はインストロン引張試験機を用い、クロスヘッド速度  $8.3 \times 10^{-3} \text{mm/s}$  で引張って行った。図 4 に  $J_{IC}$  測定のプロック図を示す。き裂の伝ば開始は超音波法<sup>2)</sup>によった。測定データは電子計算機を用いて記録解析した。図 5 は荷重と超音波パルス高さの代表的な変化である。図中の矢印はき裂の伝ば開始点である。球状黒鉛鋳鉄においてもき裂の伝ば開始は超音波法によって検出できた。

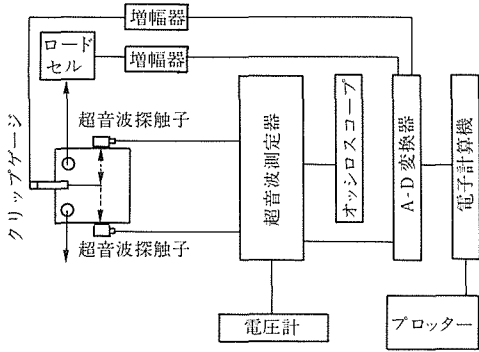


図4  $J_{IC}$ 測定のプロック図

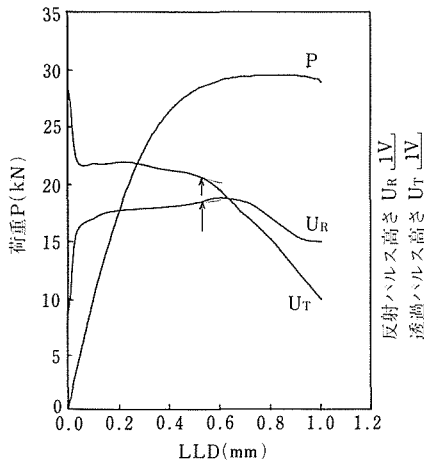


図5  $J_{IC}$ 測定試験における荷重と超音波パルス高さの代表的変化, 矢印はき裂伝ば開始点, 室温, 球状黒鉛鉄

#### 4 動的破壊靱性の測定

##### 4.1 落重式衝撃引張試験装置の開発

動的弾塑性破壊靱性  $J_{Id}$  を測定するために落重を利用した衝撃引張試験装置をデザインし、製作した。その概略図を図6に示す。CT試験片の下に負荷棒が吊り下げられ、その下端にストッパーがある。重錘は120kgから500kgまで変化させることができるが、本研究では200kgとした。重錘はいったん捲上げ装置によって安全ピン上の最高位置まで巻き上げられたのち試験直前に所定の高さにセットされる。衝撃引張は重錘を油圧駆動のフック装置から切りはなしストッパー上に落下させることによって行われる。重錘の最大落下高さは2mである。試験片は液体窒素を冷却槽中に噴霧させることによって所定の温度に自動制御される。ただし試験片は噴霧される液体窒素とは遮蔽板

によって遮られ間接的に冷却される。荷重の測定のために試験片保持具の上下にロードセルがある。なお下部の緩衝器は試験片破断後のストッパー及び重錘の落下衝撃を防止するためのものである。

計測システムのプロック図を図7に示す。荷重はロードセルの出力を応答周波数60kHzの動ひずみ計によって増幅測定した。開口変位は電子光学式変位計によって測定した。引張速度は負荷棒の上部に取り付けた赤外発光ダイオードの位置の変化を光学式変位計を用いて測定することによって算出した。また負荷荷重の推定のために試験片に接着したストレインゲージの出力を応答周波数100kHzの動ひずみ計を用いて測

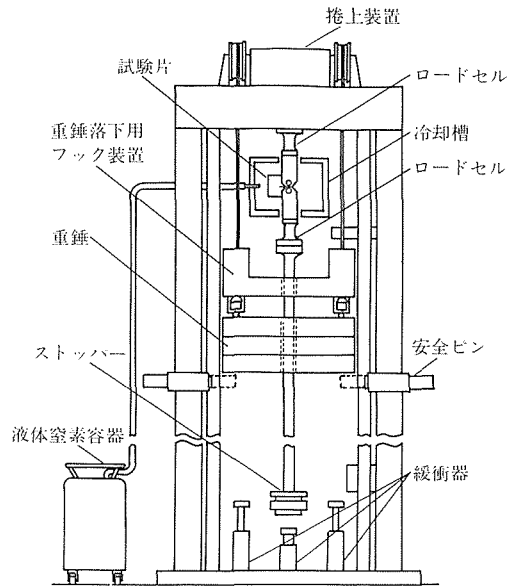


図6 落重式衝撃引張試験機の概略図

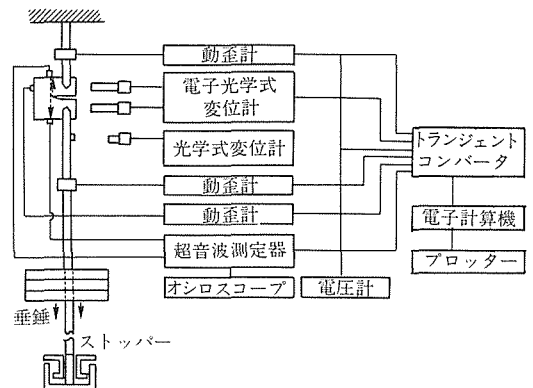


図7  $J_{Id}$ 測定のプロック図



定した。さらにき裂伝ばの開始を検出するために、試験片上下面に接着した圧電素子を用いて超音波パルス高さを測定した。用いた超音波測定器はパルス最大繰返し周波数 200kHz 以上の特別に製作されたものである。データはトランジェントコンバータ中に記憶され、そして電子計算機及びプロッターにより記録、解析、表示される。

#### 4. 2 測定技術の開発

##### 4. 2. 1 引張速度

引張速度が大きい場合、慣性力と弾性波の影響があらわれる。Nakamura ら<sup>3)</sup>は衝撃初期における運動エネルギーと変形エネルギーを計算によって調べ、それ以後は静的試験と同様に取り扱うことができる(遷移時間)を提案している。したがって初期における衝撃を或時間以上緩和すれば測定データは静的な取扱が可能となると思われる。一方各センサー間の距離による出力の時間のずれも問題になる。これをできるだけ小さくするためには、各センサーは試験片に取り付けることが望ましい。しかし試験温度を変化させ、また弾塑性範囲にわたる荷重を測定するために、荷重はロードセルで測定することにした。

ストッパーに鉄ブロックを用いた場合、引張速度はストッパーに衝突するときの重錘の落下速度に等しかった。しかし得られたデータは静的な取扱いができず、かつセンサー出力間の時間のずれも大きかった。これに対し油圧器を内蔵させたストッパーを用いることによって、初期の衝撃を緩和し、より遅い速度で引張ることができた。図8は500mmの高さから重錘を落下

させたときの引張変位と荷重の一例である。引張速度が一定になり始めるときの荷重は疲労予き裂導入時の最大繰返し荷重に近く、実質的に引張速度は一定とみなしてよいと思われる。引張速度と重錘落下速度の関係は図9に示される。両者には比例関係がみられる。

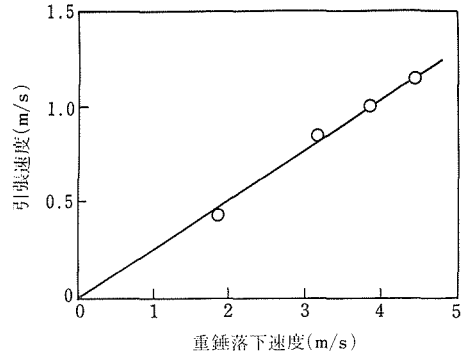


図9 引張速度と重錘落下速度の関係

##### 4. 2. 2 動的荷重

荷重の測定はロードセルによってなされるが、その正否は試験片の表面のひずみによって推定される荷重と比較することによってなされる。試験片の予き裂挿入面に対し反対側の背部表面上にストレインゲージを接着し、静的負荷をかけることによって荷重とひずみ量の関係を示す多項式が求められた。そして各試験片のストレインゲージの出力をあらかじめキャリブレーションしておくことによって、背面部のひずみから荷重を推定することができた。なお荷重にはストッパーと負荷棒の重さを余荷重として加え補正した。

図10に上部ロードセルによる動的荷重とストレインゲージによる推定荷重の関係を示す。引張速度 1m/s 以下では動的荷重は上部ロードセルによって測定できると思われる。

##### 4. 2. 3 荷重線変位

本研究においては開口変位はCT試験片の切欠側端部表面において測定した。したがって、開口変位から荷重線変位を推定する必要がある。き裂先端開口変位<sup>4)</sup>、応力拡大係数<sup>5)</sup>、荷重線コンプライアンス<sup>6)</sup>により荷重線変位  $V_{LL}$  は次式で与えられる。

$$V_{LL} = \frac{\left\{ \frac{a}{a+d} \right\} V + \left\{ \frac{d}{a+d} \right\} f_1 \left( \frac{a}{W} \right)^2 (1-\nu^2) P^2}{1 - \left\{ \frac{d}{a+d} \right\} \left\{ \frac{0.4b}{0.4b+a} \right\} CP}$$

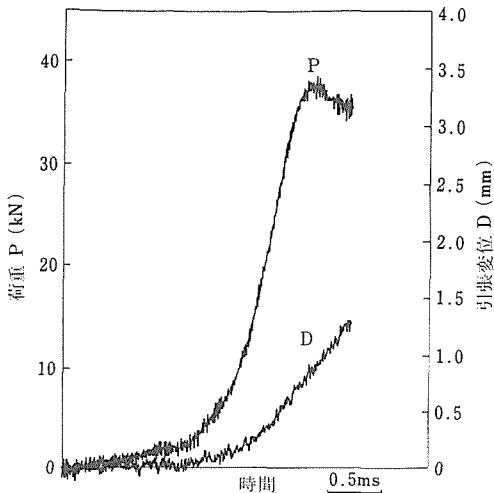


図8 荷重と引張変位の代表的変化

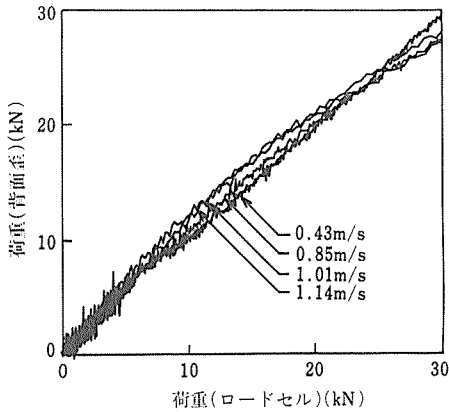


図10 ロードセル (上部) で測定される荷重と背面ひずみから推定される荷重の関係

$$f_1(a/W) = \{(2 + a/W)(0.886 + 4.64(a/W) - 13.32(a/W)^2 + 14.72(a/W)^3 - 5.6(a/W)^4) / (1 - a/W)^{3/2} \\ C = (2/BE) \{(1 + a/W) / (1 - a/W)\}^2 \{2.1630 + 12.219(a/W) - 20.065(a/W)^2 - 0.9925(a/W)^3 + 20.609(a/W)^4 - 9.9314(a/W)^5\}$$

ここで  $V$  は開口変位,  $a$  は予き裂長さ,  $W$  は試験片幅,  $B$  は試験片厚さ,  $b$  は初期リガメント幅,  $d$  は荷重線から開口変位を測定する端部表面までの距離,  $P$  は荷重,  $\nu$  はポアソン比,  $\sigma_y$  は降伏強さ,  $E$  はヤング率である。図11は静的試験によって実測した荷重線変位と開口変位からこの式によって推定される荷重線変位の比較である。両者はよく一致しており、この式によって荷重線変位は推定される。

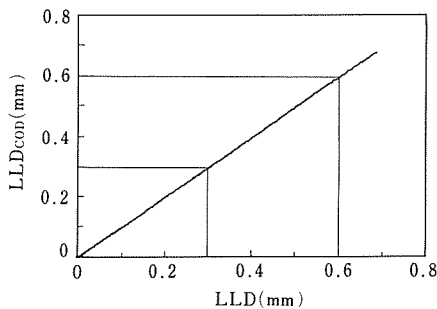


図11 荷重線変位 (LLD) と開口変位から推定される荷重線変位 (LLD<sub>COD</sub>) の比較, 静的試験

#### 4. 2. 4 き裂伝ばの開始

動的弾塑性破壊靱性の測定にはき裂が伝ばを開始す

る時を測定することが必要である。この測定には電位差法やコースティックスなどが用いられているが、難しい測定の一つである。ここでは超音波法を適用した。超音波法は破壊条件の最も厳しい試験片厚さ中央部のき裂伝ば開始を検出できるという特色を持っている。試験片の上下表面上で予き裂先端に対応する位置に直径 5mm の 5MHz 用圧電素子 2個を接着した。繰り返し周波数 50kHz 超音波パルスを送信し、反射及び透過パルス高さの変化を測定した。球状黒鉛鑄鉄においては反射法が有効であった。図12にその一例を示す。最大荷重にいたる前に矢印のところでき裂は伝ばを開始している。

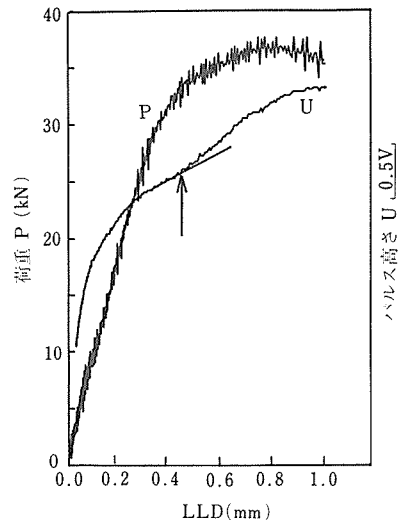


図12  $J_{IIa}$ 試験における荷重と超音波反射パルス高さの代表的変化、矢印はき裂伝ば開始点、室温、球状黒鉛鑄鉄

## 5 破壊靱性

前述のように 1m/s 以下の引張速度ではロードセルによる荷重とストレーンゲージにより推定される荷重がよく一致することから、破壊靱性は静的な負荷荷重の場合の計算式により算出できる<sup>7)</sup>。

炭素鋼の破壊靱性に及ぼす負荷速度 (応力拡大係数増加速度  $K$ ) と温度の影響を図13に示す。この鋼の靱性は延性領域では大きく、 $J_{IC}$ ,  $J_{IIa}$ は有効値が得られなかった。図は脆化領域における靱性の低下を示している。負荷速度の増加にともなって、延性-脆性遷移温度は上昇する。

球状黒鉛鑄鉄の破壊靱性についての同様の影響を図14(a)に示す。温度が限界以下になると脆化により靱

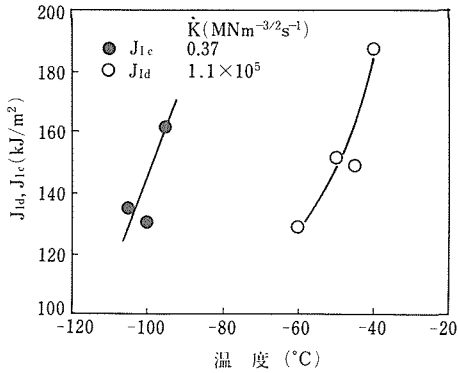


図13 炭素鋼の破壊靱性の負荷速度と温度による変化 (白丸は動的, 黒丸は静的)

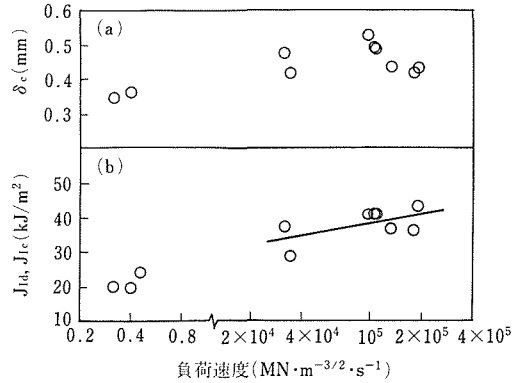


図15 球状黒鉛鋳鉄の破壊靱性及び臨界荷重線変位  $\delta_c$  に及ぼす負荷速度の影響

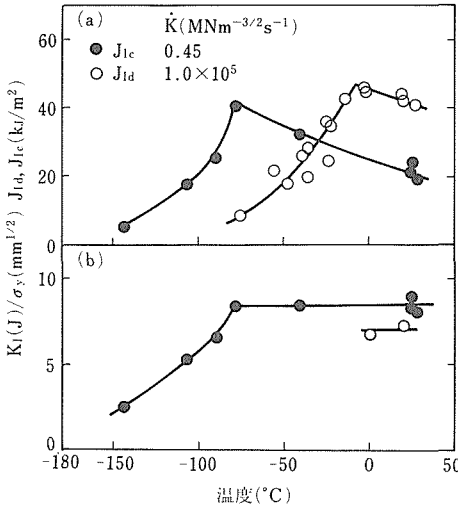


図14 球状黒鉛鋳鉄の破壊靱性の負荷速度と温度による変化 (白丸は動的, 黒丸は静的)

性は低下する。脆化領域では破壊靱性の低下は試験片破面にあらわれる脆性破面の割合に対応していた。すなわち、破壊がへき開破壊によって進行する割合に対応して破壊靱性は低下する。延性領域では破壊靱性は温度の低下とともに増加する。これは主として温度の低下とともに強度の増加(図1)によるものである。そして  $J_{Id}$ -温度曲線は  $J_{Ic}$ -温度曲線を高温側へ移行させたものとなっている。なおこの材料では図14(b)に示されるように、平面ひずみ破壊靱性  $K_{Ic}$  ( $J_{Ic}$  から換算) を降伏強度で割った値は延性領域では温度によらず一定で、材料常数とみなすことが可能と思われる。

球状黒鉛鋳鉄の室温における  $J_{Id}$  と負荷速度の関係を図15(b)に示す。負荷速度の増加とともに  $J_{Id}$  は増加

する傾向がみられる。この負荷速度の範囲では破壊はいずれも延性破壊であった。図15(a)に示されるように、き裂が伝ばを開始するときの臨界開口変位に及ぼす負荷速度の影響は小さかった。延性破壊領域においては  $J_{Id}$  の増加は負荷速度の増加にともなう強度の増加に主として起因するものと思われる。

## 6 破壊靱性の評価

材料の脆性破壊に対する評価としては、低温脆性への遷移温度の評価と延性破壊領域における破壊靱性の大きさの評価がある。

延性破壊領域における炭素鋼の破壊靱性は前述のように大きく、有効な破壊靱性値は得られなかった。炭素鋼の場合、延性-脆性遷移温度のみによる評価が可能である。球状黒鉛鋳鉄については延性破壊領域の靱性が比較的低いのでその評価を行う必要がある。この評価は動的破壊靱性に基づいて行うことができる。

輸送容器の9m水平落下の場合、容器の落下側中央表面に垂直に入った表面欠陥があるときに最も厳しい破壊条件と考えられる。図16に示すような肉厚  $t$  の容器に表面深さ  $a$ 、長さ  $2b$  の半楕円状の表面欠陥が存在すると仮定する。容器の水平落下衝撃の際には曲げ応力が加わる。しかし  $a/t$  は小さく、き裂寸法に比べて曲げ支点間距離は大きいと考えられるので、簡単のために曲げ応力は厚肉容器の表面欠陥部では均一な引張応力として近似できるものとする。そして引張応力は表面欠陥部に垂直に作用すると仮定する。A点において応力拡大係数は最も大きくなり、破壊の臨界条件は次式で与えられる。

$$K_{Ia}/\sigma_y = (\sigma/\sigma_y) M (\pi a/Q)^{1/2}$$

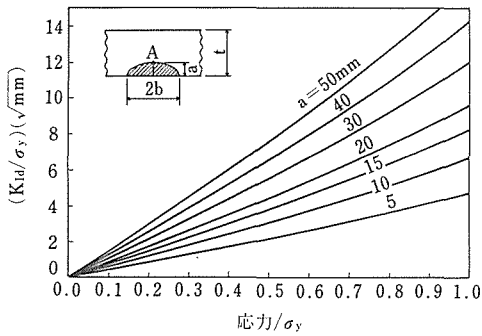


図16 破壊靱性と作用応力，臨界欠陥深さの関係

ここに  $K_{Id}$  は動的平面歪破壊靱性

$\sigma_y$  は降伏強度

$\sigma$  は作用応力

$M, Q$  は補正係数

である。

ここで、 $t=400\text{mm}$ 、 $b/a=6$  とすると、 $K_{Id}$ 、 $a$ 、 $\sigma$  の関係は結果的に図16のように表される。前述のように延性破壊領域では図の縦軸の値  $K_{Id}/\sigma_y$  は材料によって一定で材料定数とみなすことができる。非破壊検査で十分検出できる欠陥の大きさは  $10\text{mm}$  とされている。 $K_{Id}$  として  $J_{Id}$  からの推定値 (図14) を用いて評価すると、本研究の場合、延性破壊領域では許容欠陥深さは  $10\text{mm}$  以上であった。すなわち、球状黒鉛鋳鉄は適正に製造されるならば、少なくとも延性破壊領域においては輸送容器用材料として使用できる可能性があると思われる。

## 7 結 言

落重式衝撃試験機は速度範囲が狭いという短所はあるが、構造が簡単のため、経済的で、保守管理が容易であるという長所を持っている。普通は曲げ試験機として用いられているが、動的破壊靱性を測定するために、落重式の衝撃引張試験機をデザインし、製作した。ストッパーに油圧器を内蔵したものをを用いることにより、初期の衝撃を緩和し、かつ重錘の落下速度より遅い速度で引張試験を行うことができた。これにより測定データは静的な取扱が可能となった。また特に製作した高パルス繰返し周波数の超音波測定器を用いて、衝撃試験中のき裂伝ばの開始を検出、測定することができた。これに加えて電子光学式変位計による予き裂開口変位の測定、電子計算機による記録解析などを含む動的弾塑性破壊靱性測定システムを開発した。

$25\text{mm}$  厚の CT 試験片を用いて、炭素鋼及び球状黒

鉛鋳鉄の静的及び動的弾塑性破壊靱性を測定した。炭素鋼の延性破壊領域における靱性は大きく、有効な弾塑性破壊靱性値は得られなかった。炭素鋼については延性-脆性遷移温度のみによる評価が可能である。球状黒鉛鋳鉄の靱性は延性破壊領域においても比較的小さく、その安全性の評価も必要である。

延性-脆性遷移温度は負荷速度、結晶粒度依存性があり、これを考慮した評価が必要になる。本研究に用いた材料では、負荷速度約  $1 \times 10^6 \text{MNm}^{-3/2}\text{S}^{-1}$  においては、いずれも低温脆化により  $J_{Id}$  が低下し始める温度は  $-40^\circ\text{C}$  より高かった。しかし実際に想定される  $9\text{m}$  落下条件では、負荷速度はこの場合よりも小さいと思われ、脆化の始まる温度も低いと推定される。今後、評価に際し基準となるべき適正な負荷速度の推定とその負荷速度における評価が必要である。

球状黒鉛鋳鉄の延性破壊領域における動的破壊靱性を評価すると、許容欠陥は非破壊検査で検出可能な大きさ以上となり、少なくとも延性破壊領域においては球状黒鉛鋳鉄は輸送容器用材料として使用できる可能性があると思われる。

## 参 考 文 献

- 1) 日本機械学会，RC-62 キャスク構造解析研究分科会：使用済核燃料輸送容器の構造解析プログラムの開発・整備に関する調査報告書 (III)，日本機械学会 (1985)
- 2) 安中 嵩，岩尾暢彦，古屋宣明，山脇 寿，松本庄次郎，木村勝美：鉄と鋼，71 (1985)，1398
- 3) Nakamura, T., Shih, C. F. and Freund, L. B. : Eng. Fract. Mech., 25 (1986)，323
- 4) British Standard BS5762 (1979)
- 5) ASTM Standard E399-83
- 6) Saxena, A. and Hudak, S. J., Jr. : Int. J. Fract., 14 (1978)，453
- 7) ASTM Standard E813-81

## 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 厚肉球状黒鉛鋳鉄の破壊靱性とその評価，安中 嵩，古屋宣明，斉藤鉄哉，日本鉄鋼協会，62，10
- 2) 落重式衝撃引張試験による動的弾塑性破壊靱性の測定，安中 嵩，中野恵司，日本鉄鋼協会，1，4
- 3) 球状黒鉛鋳鉄の動的破壊靱性とその評価，中野恵司，安中 嵩，日本鉄鋼協会，1，4
- 4) Fracture Toughness and Microstructure of Ductile Cast Iron for Casks, Specialist International Meeting on DIC Cask, Yasunaka, T., Nakano, K. 1990. 1, Cent. Res. Inst. Elect. Power Ind.

(誌 上)

- 1) Determination of Dynamic Elastic-plastic Fracture Toughness by a Drop-weight Impact Testing Machie, Yasunaka, T., Nakano, K. and Saito, T., ISIJ International, (to be published)

# 核融合炉用新超電導線材の特性に関する研究

原子力研究

極低温機器材料研究グループ

和田 仁<sup>\*1</sup>, 黒田恒生<sup>\*1</sup>, 伊藤喜久男<sup>\*1</sup>,

湯山道也<sup>\*1</sup>, 井上 廉<sup>\*1</sup>, 太刀川恭治<sup>\*2</sup>,

粉体技術研究部

海江田義也<sup>\*3</sup>

昭和 59 年度～昭和 63 年度

## 要 約

本研究では核融合炉で超電導線材が経験する環境をシミュレートした条件（超流動ヘリウム冷却，応力，変動磁界）下において，超電導線材の特性を評価するための試験技術を開発した。さらに，その試験技術により各種超電導線材の特性を評価し，核融合炉用線材としての実用性を検討した。

超流動ヘリウム中特性評価試験に関しては，超流動ヘリウム冷却によって 12T までの磁界発生が可能な，VTiTa 新超電導合金を開発した。化合物系では， $V_3Ga$  テープ線材， $(Nb, Ti)_3Sn$  及び  $V_2$  (Hf, Zr) 極細多芯線が，超流動ヘリウム温度域において 20T 近傍の磁界発生用線材として有望であることを明らかにした。また，実際の核融合炉マグネットの冷却運転をシミュレートするため加圧超流動ヘリウム中冷却装置を試作し，模擬試験を行った。

応力下特性評価試験では，ブロンズ法  $Nb_3Sn$  線材について静的応力下で臨界温度および臨界電流の評価を行い，線材に占めるブロンズマトリクスの体積比率が応力下における超電導特性に著しい影響を及ぼすことを明らかにした。また，NbTi， $Nb_3Sn$  よび  $V_2$  (Hf, Zr) 極細多芯線について繰り返し応力下特性試験を行った。繰返し歪の負荷が臨界電流特性に及ぼす影響は，割れ等の機械的損傷を受け易い化合物系線材においても，繰返し歪の大きさが可逆歪範囲内である限り，小さいことが明らかとなった。

変動磁界中特性評価試験では，変動磁界中で超電導体に生じるエネルギー損失であるパルス損失を測定するための装置を試作した。また，複合加工法により作製された  $Nb_3Al$  極細多芯線について磁化測定により交流損失を評価した。その結果， $Nb_3Al$  線材は交流損失が小さく，変動磁界中で使用する線材として有望であることが明らかになった。

さらに，核融合炉用新超電導線材として，熱間あるいは冷間静水圧プレスを利用し，応力下で安定した特性を示す  $Nb_3Sn$  線材の作製法や  $YBaCuO$  酸化物超電導体の線材作製のための基礎的研究を行なった。

## 1 緒 言

約 30 年の歴史を持つに至った原子力発電においては，重い原子核の分裂反応による放出エネルギーを利用している。一方，軽い原子核の融合反応を動力炉として実現させようとする試みが各国で盛んに行われている。現在最も開発の進んでいるトカマク型核融合炉

では，極めて高温のプラズマの閉じ込めに強磁界を利用する。この強磁界の発生に常電導の銅マグネットを使用すると，核融合反応からの出力を上回る莫大な電力を消費する。したがって実用炉では消費電力をほとんど必要としない超電導マグネットの使用が不可欠である。

核融合の実験炉あるいは実用炉の段階で考えられている超電導マグネットは直径が数 m 以上，発生磁界が 12T (テスラ) 以上等と，研究室規模のものに比べてはるかに大型化する。その結果，マグネットのコ

\*<sup>1</sup>現在：第 1 研究グループ

\*<sup>2</sup>現在：東海大学

\*<sup>3</sup>現在：第 3 研究グループ

イルに巻込まれた超電導線材には巨大な電磁力がかかる。この場合、磁界としては定常的な磁界の他に強いパルス磁界が作用するため繰返し力が加わるとともに、磁界の変動によるエネルギーのロス（パルス損失）が生じる。また、核融合炉では超電導線材はその限界に近い高磁界域で使用されることになるため、通常の液体ヘリウム中（4.2K）ではなく、これより特性が向上する加圧超流動ヘリウム中（1.8K 付近）での使用を検討しておく必要がある。さらに、核融合反応において発生した大量の中性子による照射も超電導特性に著しい影響を及ぼす。以上の理由から核融合炉用の超電導線材としては次の条件を満たすものが望ましい。

- (1) 4.2K~1.8K において高磁界での臨界電流密度が大きいこと。
- (2) 応力下、特に繰返し応力に対して超電導特性が安定していること。
- (3) 変動磁界中でのパルス損失が小さいこと。
- (4) 中性子線照射に対する超電導特性の劣化が小さいこと。

現在、実用化されている超電導線材は、NbTi 合金と Nb<sub>3</sub>Sn 化合物及び V<sub>3</sub>Ga 化合物である。各国ではこれらの中で核融合炉として、線材の製造コストと性能の面から、NbTi 及び Nb<sub>3</sub>Sn が検討されている。

しかしながら、NbTi は応力と中性子照射への耐性は優れているものの高磁界特性が不十分で、4.2K での発生磁界は 8~9T が上限である。一方、Nb<sub>3</sub>Sn 及び V<sub>3</sub>Ga は高磁界特性が優れており 12~18T の磁界発生を期待できるが、化合物特有の機械的脆さとともに中性子照射への耐性に問題があるとされている。このように現在実用化されている超電導線材は核融合炉用マグネットを作製するにはいずれも十分とは言えず、高性能の核融合炉用新超電導線材の開発が望まれている。

当研究所では NbTi, NbTiHf 等の合金系において、極細多芯型線材の高磁界特性を向上させるため線材製造条件の最適化等を行なうとともに、新しい合金系線材の開発も進めてきた。さらに、化合物系においても、Nb<sub>3</sub>Sn や V<sub>3</sub>Ga に比べ 10 倍以上の中性子線照射に耐え、高磁界特性も優れている V<sub>2</sub>Hf 系ラーベス相化合物の線材化を検討し、複合加工法による V<sub>2</sub> (Hf, Zr) 極細多芯線の試作に成功した。一方、Nb<sub>3</sub>Sn 極細多芯線の高磁界特性を改良するため第 3 元素添加の効果を研究し、Ti の添加が高磁界の特性を改善する上で特に著しい効果があることを明らかにした。また、応力下での特性が極めて安定な in-situ 型の新線材、あ

るいはパルス損失の少ない極細多芯型の種々の新しい線材の開発等も進めてきた。しかしながら、実際の核融合炉で超電導マグネットが置かれる厳しい環境下においてこれらの新線材がどのような挙動を示すかという点についてはいまだほとんど明らかになっていない。さらに、そのような環境に対する線材の性能の最適化も問題である。

本研究では、核融合炉環境下における超電導線材の特性評価試験技術を開発するとともに、当研究所で開発された各種の新超電導線材に対してその試験技術を適用することによって核融合炉用超電導線材としての実用性を検討することを目的とした。

## 2 超流動ヘリウム温度域における特性評価試験

4.2K では 9T 以下の磁界発生用に限定される NbTi 合金系線材でも、1.8K まで冷却すると上部臨界磁界 H<sub>C2</sub> が著しく上昇するため 12T 程度の磁界発生が可能であることが報告されている<sup>1)</sup>。このため各国で核融合炉の運転に超流動ヘリウム冷却と合金系線材の使用が検討されている。そこで本研究では、超流動ヘリウム中における超電導線材の特性評価試験技術を開発し、各種核融合炉用超電導線材の特性評価を行うことを目的とした。

### 2.1 合金系超電導線材

今日までに知られている合金系超電導材料のうち、4.2K では NbTi 系合金が最高の超電導特性を示す。しかし、これより低い 2K 前後の超流動ヘリウム温度域での使用に対しては、NbTi に匹敵あるいはこれを上回る特性の合金が見いだされる可能性がある。本研究では、そのような可能性を持つ合金系として 0K における H<sub>C2</sub> の理論値が 20T を越え、NbTi に対する値をはるかに凌ぐことが知られている VTi 系に注目し、H<sub>C2</sub> を抑えているパウリ常磁性効果を弱め、H<sub>C2</sub> を高める効果のある重い元素 (Ta) を添加し、超流動ヘリウム温度域での使用に適した合金線材の開発を行なった。

図 1 に V-60at%Ti- (0, 3, 6, 9) at%Ta および Nb- (56, 60) at%Ti の H<sub>C2</sub> の温度変化を示す。H<sub>C2</sub> の測定は抵抗法により測定電流密度 10A/cm<sup>2</sup> において行い、常電導に遷移したときの 1/2 の抵抗に相当する磁界と定義した。VTi 系では Ta を添加することにより、H<sub>C2</sub> が 4.2K ではわずかしか増加しないが、2.0K では著しく増加した。V-60at%Ti-9at%Ta の H<sub>C2</sub> は 2.5K 以下では Nb-60at%Ti を上回り、0K に外挿した値は 16.3T であった。この値はこれまで合金

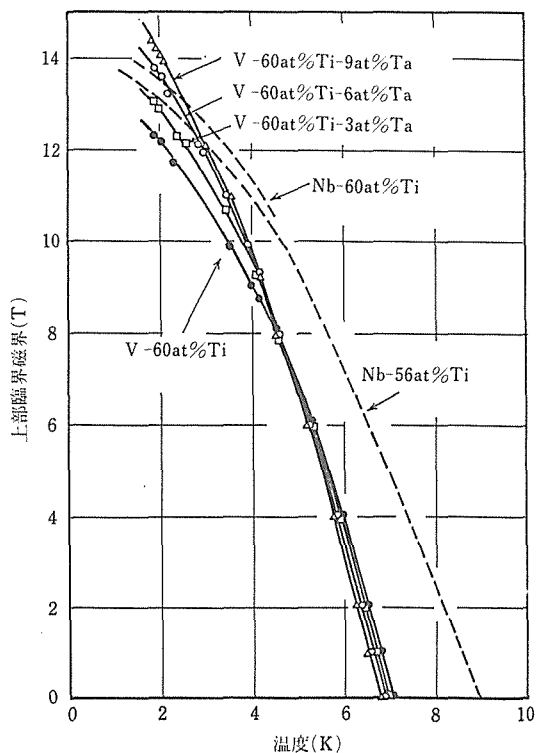


図1 VTi系合金とNbTi系合金の上部臨界磁界の温度変化の比較

系超電導材料について報告されている最大の値(NbTiTa)に匹敵する。このようにVTi合金にTaを添加すると4.2K以下の $H_{C2}$ が著しく向上し、超流動ヘリウム温度域(2K付近)での使用に適した超電導材料になる見通しが得られた。今後は、臨界電流密度 $J_C$ を高める方向での研究が必要である。

## 2.2 化合物系超電導線材

図2に表面拡散法及びin-situ法 $V_3Ga$ テープ、ブロンズ法(Nb, Ti) $_3Sn$ 極細多芯線及び複合加工法 $V_2$ (Hf, Zr)極細多芯線の4.2Kと1.8Kにおける線材全断面積当りの $J_C$ の磁界依存性を示す。いずれの線材においても4.2Kから1.8Kへの冷却により、線材全断面積当りの $J_C$ は著しく増加することがわかった。1.8Kでの $J_C$ の磁界特性は、4.2Kでの $J_C$ の磁界特性をそれぞれの線材につき $H_{C2}$ の増加分だけ高磁界側に移動させたものにはほぼ対応しており、 $J_C$ の高磁界特性の改善に温度を下げるのが非常に有効であることを示している。1.8Kで線材全断面積当り $J_C=2 \times 10^4 A/cm^2$ となる磁界(発生可能磁界の目安)は、表面拡散法 $V_3Ga$ テープで21.5T, (Nb, Ti) $_3Sn$ 極細多芯線お

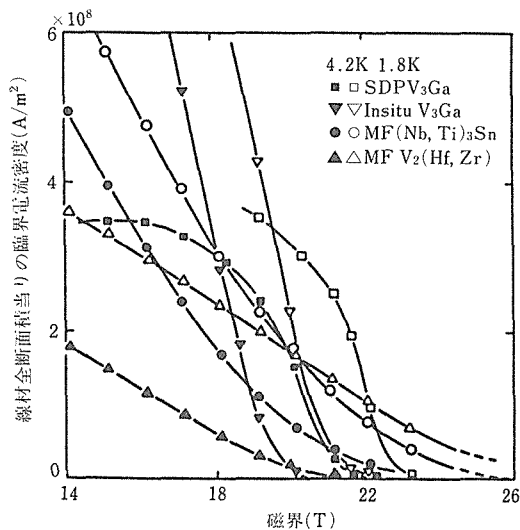


図2 各種化合物系超電導線材の4.2Kと1.8Kにおける線材全断面積当りの臨界電流密度の磁界依存性

よび $V_2$ (Hf, Zr)極細多芯線で19.5Tであり、これらの線材が超流動ヘリウム温度域で20Tの磁界発生に有望であることを示している。

## 2.3 加圧超流動ヘリウム冷却装置の試作

上記の超流動ヘリウム中における特性評価試験では、超流動ヘリウムは通常の液体ヘリウムをポンプで減圧することにより得た。しかし、実際の核融合炉マグネットを超流動ヘリウムで冷却する場合には、ポンプで減圧した状態は不安定であるため、加圧超流動ヘリウムによる冷却が行われる。この方が安定で冷却効率も優れているためである。そこで加圧超流動ヘリウム中での超電導線材の特性試験および超流動マグネットの冷却を行うことができる加圧超流動ヘリウム冷却装置を設計・試作し、模擬マグネットの冷却試験を行った。図3にその原理図を示す。この装置は3000リットル/分の排気能力を持つ真空ポンプを用いて直径30cmの空間に1.8Kの温度の加圧超流動ヘリウムを発生させることができる。模擬冷却試験は、直径30cm、高さ30cmのステンレス製模擬マグネットを本冷却装置に組み込んで行った。また、コイル電流を模擬するため、400Aと200Aの電流を加圧超流動ヘリウム槽中に導入して、このような熱源が槽中に存在する場合についても冷却試験を行った。その結果、約1.5時間で4.2Kから1.7Kまでの冷却に成功した。このクライオスタットに超流動マグネットを組み込めば、実際の核融合炉の環境に近い状態が実現し、しかもその中で超電導線材の特性試験を行うことができる。

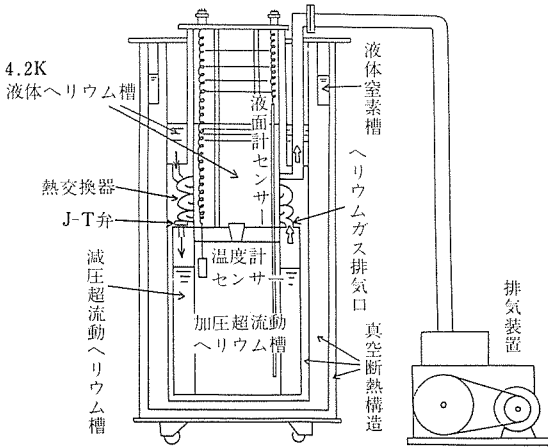


図3 加圧超流動ヘリウム用クライオスタットの原理図

### 3 応力・歪下における特性評価試験

超電導線材をマグネットに使用する場合、超電導線材が受ける応力としては、主として、巻線時における曲げや引張り、マグネット運転温度への冷却による熱応力、また、励磁時の電磁力がある。核融合炉用超電導マグネットは数mのの coils径を持つ極めて大型の高磁界マグネットとなる。このため、このような大型マグネットでは、その大きさが coils半径に比例する電磁力が特に大きくなり、応力による超電導線材の特性の劣化が問題となる<sup>2)</sup>。そこで本研究では、応力・歪下における超電導線材の特性を評価する試験技術を確認し、各種超電導線材の特性評価を行うことを目的とした。

#### 3.1 静的応力・歪下での特性評価試験

現在、核融合炉用線材として最も有望視されている化合物系超電導材料はブロンズ法 Nb<sub>3</sub>Sn 線材である。ブロンズ法によって作製された線材では、ブロンズマトリクスと Nb<sub>3</sub>Sn の熱収縮係数に大きな差があるため、マグネット運転温度 4.2K では、Nb<sub>3</sub>Sn はブロンズマトリクスから圧縮応力を受ける。この圧縮応力は外部から引張り応力を負荷した時の線材の超電導特性に大きな影響を及ぼす。そこでブロンズマトリクスの応力・歪効果への影響を調べるため、種々のブロンズ/Nb 体積比を持つ線材を作製した。これらの線材について、外部引張り応力下での臨界温度 T<sub>c</sub>及び臨界電流 I<sub>c</sub>、ブロンズマトリクスを除去した時の I<sub>c</sub> を測定した。

図4に引張り応力下で超電導線材の T<sub>c</sub>を測定するための試料ホルダーの模式図を示す。本方式では T<sub>c</sub>

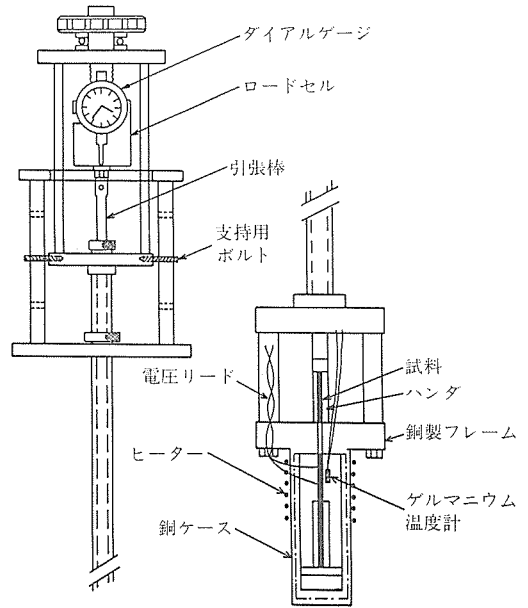


図4 引張応力下臨界温度測定用試料ホルダーの模式図

は4端子抵抗法により測定した。約11cmの長さの試料の一端30mmの部分を試料ホルダーの底部に固定された銅ブロックに、また、他端30mmの部分を引き張り棒に連結された銅ブロックにそれぞれハンダで固定した。これらの銅ブロックは電極の役目も果たしている。約5mmの間隔を置いて電圧リード線を試料にハンダ付した。引張り荷重は手で負荷した。歪は引張り棒の変位をダイヤルゲージで測定し、歪ゲージで校正した。試料温度は、試料と液体ヘリウム面との距離および試料を囲む銅ケースに巻いたマンガン線のヒーターの出力を調節することにより変化させた。

図5に引張り応力下で超電導線材の I<sub>c</sub>を測定するための装置のブロックダイヤグラムを示す。装置の詳細は、下記の繰り返し応力・歪下における特性評価試験の項に記す。

試料の作製法は次のとおりである。外径6mm、内径がそれぞれ3.1mm、2mm、1.6mmのCu-7at%Sn合金パイプにNb丸棒を挿入した複合体(ブロンズ/Nb)の体積比でそれぞれ約3/1、5/1、9/1、15/1)を600°Cで中間焼鈍を施しながら外径0.5mmの線に加工した。この線を石英管中に真空封入し、750°Cで48時間熱処理して5~6μmの厚さのNb<sub>3</sub>Sn層を生成させた。

図6にブロンズ/Nb比が9/1の試料についての



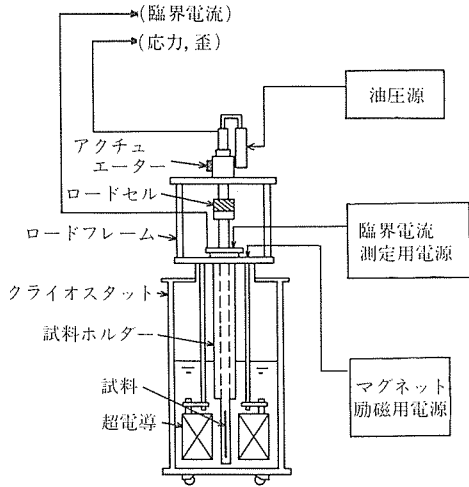


図5 引張応力下臨界電流測定装置のブロックダイアグラム

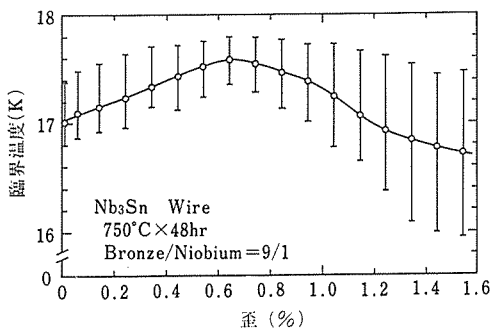


図6 ブロンズ/Nbの体積比が9/1のNb<sub>3</sub>Sn線材の臨界温度の外部から負荷した引張歪による変化

引張り応力下における  $T_C$  特性を示す。 $T_C$  は、最初歪とともに上昇し、最大を示した後低下した。最初  $T_C$  が上昇するのは、ブロンズマトリックスの熱収縮により Nb<sub>3</sub>Sn 層に生じていた圧縮応力が、外部から負荷した引張り応力により打ち消されるためと考えられる。すなわち、Nb<sub>3</sub>Sn 層には  $T_C$  が最大を示す歪までは圧縮応力が、それ以上の歪においては引張り応力が負荷していると考えられる。このように Nb<sub>3</sub>Sn の  $T_C$  は圧縮応力、引張り応力のどちらが作用しても低下する。また、遷移の midpoint も圧縮側と引張り側で歪に対して同様な低下の割合を示した。遷移の幅は、歪が 0.8% を越えると急速に増大するが、これはブロンズマトリックスの不均一な塑性変形により Nb<sub>3</sub>Sn 層に生じる歪が不均一になるためと考えられる。

図7にブロンズ/Nb比が3/1, 9/1, 15/1の試料

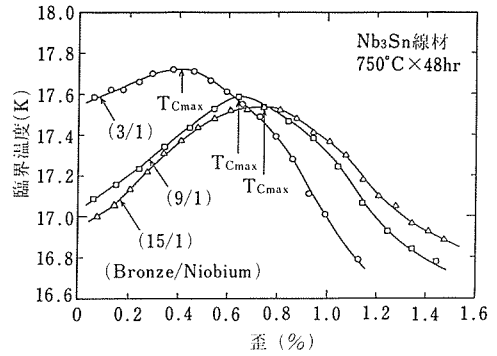


図7 種々のブロンズ/Nbの体積比を持つ Nb<sub>3</sub>Sn 線材の臨界温度の midpoint の外部から負荷した引張歪による変化

の  $T_C$  の遷移の midpoint の歪依存性を示す。外部から引張り応力を負荷する前の無歪状態での値は、3/1, 9/1, 15/1 の試料でそれぞれ 17.55K, 17.05K, 16.95K でブロンズ/Nb比が大きくなるとともに低下した。外部から引張り応力を負荷するとどの試料においても  $T_C$  は歪とともに上昇し、最大を示した後低下した。 $T_C$  が最大を示す歪値は、3/1, 9/1, 15/1 の試料でそれぞれ 0.4%, 0.64%, 0.75% で、ブロンズ/Nb比が大きくなるとともに増加した。図8にブロンズ/Nb比が3/1, 5/1, 9/1, 15/1の試料について外部から引張り応力を負荷する前の無歪状態での値で規格化した  $I_c$  (5T, 4.2K) の歪依存性を示す。 $T_C$  の歪依存性と同様に、どの試料においても  $I_c$  は最初歪とともに増加し、最大を示した後減少した。また、 $I_c$  が最大を示す歪値についてもブロンズ/Nb比が大きくなるとともに増加した。

このように  $T_C$  あるいは  $I_c$  が最大を示す歪値、すな

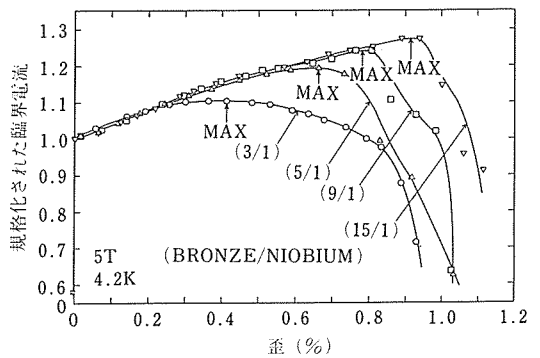


図8 種々のブロンズ/Nbの体積比を持つ Nb<sub>3</sub>Sn 線材の臨界電流の外部から負荷した引張歪による変化

わち Nb<sub>3</sub>Sn 層に生じている圧縮歪量  $\epsilon$  は、ブロンズ/Nb 比が大きくなるとともに増加するが、この  $\epsilon$  は複合体である線材の構成要素、ブロンズ、Nb<sub>3</sub>Sn、Nb が弾性的に変形すると仮定すると (Nb<sub>3</sub>Sn+Nb) の力の釣合から、

$$\epsilon = \Delta \alpha \Delta T (E_m/E_C) (R^{-1} + E_m/E_C)^{-1}$$

で与えられる。ここで  $\Delta \alpha$  ; ブロンズと Nb<sub>3</sub>Sn の熱収縮係数の差,  $\Delta T$  ; Nb<sub>3</sub>Sn の生成熱処理温度と 4.2K との温度差,  $E_m$  ; ブロンズのヤング率,  $E_C$  ; Nb のヤング率,  $R$  ; Nb に対するブロンズの体積比率である。また、ここでは Nb<sub>3</sub>Sn と Nb の熱収縮係数およびヤング率を等しいとしている。図 9 に示されている様に計算値と実測値は定性的にはよく一致した。R が小さい程計算値と実測値の差が大きくなるのは、ブロンズの体積比率が小さくなることによりブロンズの強度が低下し、熱処理温度から 4.2K に冷却する間に塑性変形してしまうためと考えられる。

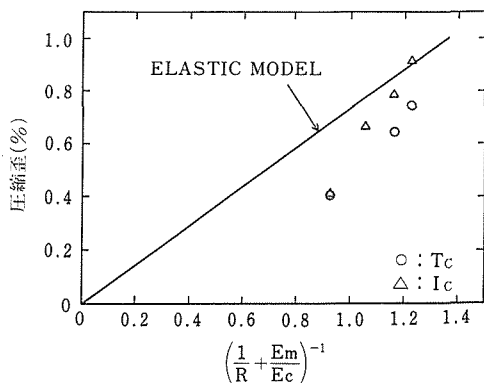


図 9 4.2K において Nb<sub>3</sub>Sn 線材に生じる圧縮歪とブロンズ/Nb の体積比; R, ブロンズのヤング率; E<sub>m</sub>, Nb のヤング率; E<sub>C</sub> との関係

以上は線材に外部から引張応力を負荷した場合の超電導特性の変化の測定結果であるが、次にブロンズマトリクスをエッチングで除去する前後における I<sub>C</sub> の変化を 21T までの磁界中で測定した結果を図 10 に示す。外部から引張応力を負荷する前の無歪状態での T<sub>C</sub> の値から予想されるように、ブロンズ/Nb 比が 3/1 の試料は 15/1 よりも数 T 高い H<sub>C2</sub> を示した。ブロンズマトリクスを除去すると両試料とも H<sub>C2</sub> および I<sub>C</sub> が著しく増加し、15/1 の H<sub>C2</sub> は 3/1 の値にほぼ等しくなった。

以上、ブロンズ/Nb 比が異なる Nb<sub>3</sub>Sn 線材につい

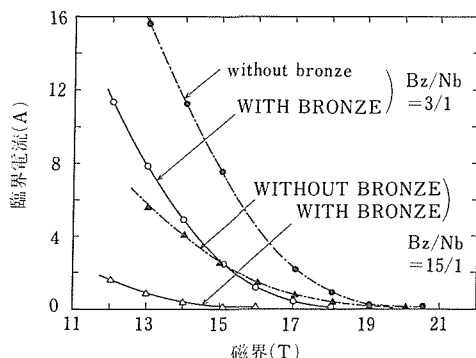


図 10 ブロンズ/Nb の体積比が 3/1 と 15/1 の Nb<sub>3</sub>Sn 線材において、ブロンズマトリクスを除去する前後の臨界電流の臨界電流の磁界特性

て外部からの引張応力あるいはブロンズマトリクスを除去して超電導特性を調べ、ブロンズマトリクスの体積比率の大小が Nb<sub>3</sub>Sn 線材の超電導特性に著しく影響することを明らかにした。

### 3. 2 繰返し応力下での特性評価試験

現在、最も開発の進んでいるトカマク型核融合炉の電磁石は、プラズマをドーナツ状に保持するためのトロイダルマグネットとプラズマを加熱し安定に保持するためのポロイダルマグネットから構成されている。トロイダルマグネットは、直流で動作する。コイル直径は 8~12m に達し、最大磁束密度も約 12T と高いため、強大な電磁力に耐える構造が必要である。一方、ポロイダルマグネットは、コイルの最大磁束密度はトロイダルマグネットよりも小さいが、10T/秒程度の速い磁束変化が要求される大型のパルスマグネットであるため、10 万回程度の機械的疲労に耐えるコイル構造が必要となる。したがって、超電導線材を核融合炉用磁石線材として使用するためには、静的荷重ばかりでなく繰返し荷重に対して線材の超電導特性がどのように変化するかを調べておく必要がある。

繰返し荷重を線材に負荷した時の特性評価試験法については、従来の静的荷重を負荷した時の特性評価試験法の開発の経験を踏まえ、よりコンパクトで簡便な装置を開発した。従来の装置では荷重は、この作用を利用してレバーにより試験片に伝達する方式であったが、本装置ではクライオスタット上にロードフレームを組立て、アクチュエーターを設置し、電気油圧式サーボ機構により繰返し荷重を負荷する方法を開発した。また、ロードフレームを回転させることにより、試料ホルダーのクライオスタットへの出し入れを容易

にする等、作業性も改良した。測定法は、4.2Kの液体ヘリウム中で、鉛直方向に保持された試料に垂直にスプリットマグネットにより6/5.5Tの磁界を印加し、電気油圧式疲労試験機で試料ホルダーの引張り棒を介して繰り返し荷重を負荷しながら $I_c$ の変化を調べた。試料の長さは約17cmで、その両端40mmの部分を銅ブロックにハンダ付けし、試料の掴みとした。このハンダによる掴みでは、径が0.6mmの試料で約30kg・重の荷重まで掴み部のすべりは見られなかった。銅ブロックの一方は、試料ホルダーの底部に固定され、もう一方は引張り棒に連結した。これらの銅ブロックは電流端子としての役割も持たせた。20mmの間隔を置いて電圧リード線を試料にハンダ付けし、 $I_c$ は試料の長さ1cm当り $1\mu V$ の電圧が生じたときの電流値として定義した。歪は、引張り棒の変位を疲労試験機に取り付けられている差動変圧器で測定し、テープ状試料に張り付けた歪ゲージにより校正した。繰り返し荷重下での特性評価試験は、変位制御、零応力—引張応力モード、正弦波の波形の荷重を0.5あるいは10Hzの繰り返し速度で負荷し、一定の回数繰返した後、荷重を負荷した状態における $I_c$ の変化を測定した。また、繰り返し荷重の負荷により破断した線材の破面を走査型電子顕微鏡で観察し、線材の微細組織と超電導特性との関連を調べた。本研究では、合金系、化合物系超電導材料においてそれぞれ代表的な線材であるNbTi、Tiを添加したブロンズ法 $Nb_3Sn$ および特に核融合炉用線材として有望な $V_2$ (Hf, Zr)の3種類の線材について特性評価試験を行った。

図11にNbTi線材の $I_c$ の静的及び繰返し歪依存性を示す。まず静的に引張歪を負荷した場合、 $I_c$ は負荷と同時に減少を始め、歪の増大とともに単調に減少した。3%の歪で $I_c$ は、無歪状態の値の約70%に低下した。 $I_c$ は測定した3%の歪範囲において可逆的であり、永

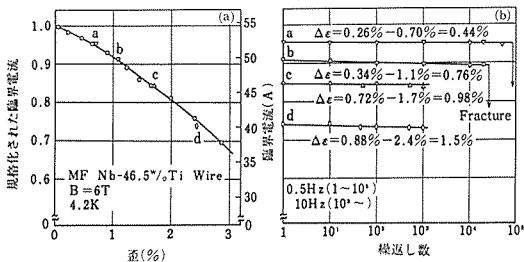


図11 NbTi線材の静的および繰返し歪下における臨界電流特性

久的な劣化は示さなかった。次に繰返し荷重下での特性評価は次のようになされた。まず同じNbTi線材の別の試験片に0.7%の歪を負荷する。この時の $I_c$ と歪の関係は図11(a)のaに対応する。荷重を除去すると線材は0.26%の塑性歪を示した。次いで0.26%（零荷重に対応）と0.7%の間の繰返し歪を $10^5$ 回まで負荷した。繰返し歪の負荷は、1000回までは0.5Hzでまた1000回以上では10Hzの繰返し速度で負荷した。 $I_c$ の測定は、繰返し歪負荷試験を定期的に中断し、0.7%の歪を負荷した時の $I_c$ 値の変化を調べた。このような試験を更に大きな歪まで負荷した時の結果を図11(b)に示した。図に示されている様に、いずれの歪レベルにおいても繰返し歪の負荷による $I_c$ の劣化は見られなかった。0.26%と0.7%の歪の間で繰返された試料は、 $9 \times 10^4$ 回後、0.34%と1.1%の試料では、 $3 \times 10^4$ 回後疲労により破断した。

化合物系超電導材料については、従来の静的な歪下における特性評価の研究から、 $I_c$ -静的歪特性は、歪範囲に関して2つの領域に分けられることが明らかになっている。負荷歪が小さい時、 $I_c$ は歪に対して可逆的な挙動を示し（可逆歪範囲）、 $I_c$ 値は主に超電導線材の $H_{c2}$ の歪依存性によって決まる。負荷歪がある値を越えると、 $I_c$ は永久的に劣化し始める（不可逆歪範囲）。これは化合物材料の機械的脆さのため超電導化合物層に微小な割れが生じるためと考えられている。図12、13に $Nb_3Sn$ 、 $V_2$ (Hf, Zr)線材の繰返し歪下での $I_c$ の試験結果を示す。 $Nb_3Sn$ 、 $V_2$ (Hf, Zr)線材とも可逆及び不可逆のそれぞれの歪範囲において同様な挙動を示した。静的歪下での特性評価試験によって決められた可逆歪範囲では、繰返し歪の負荷による $I_c$ の劣化は見られなかった。一方、不可逆歪範囲

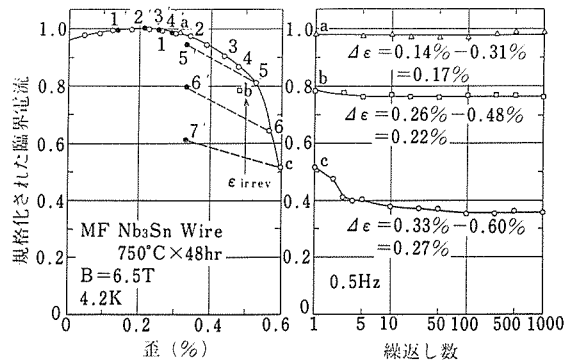


図12  $Nb_3Sn$ 線材の静的および繰返し歪下における臨界電流特性

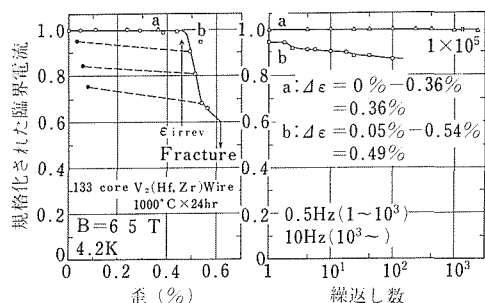


図13 V<sub>2</sub>(Hf, Zr)線材の静的および繰返し歪下における臨界電流特性

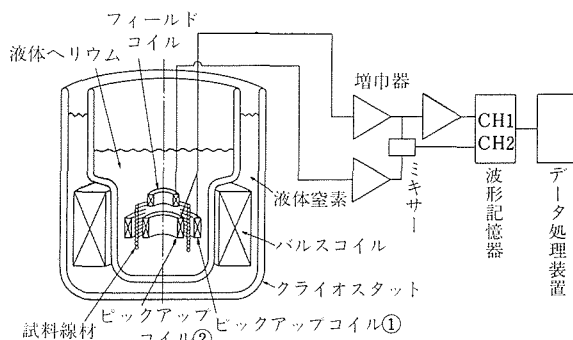


図14 パルス損失計測回路図

では、 $I_c$ は最初繰返し数とともに劣化した。しかしこの劣化が進行するのは最初の10あるいは100回までであり、これ以上の回数になると $I_c$ は一定の値に落ち着いた。

以上の測定から、繰返し歪の負荷は、安定化銅の劣化という問題を除けば、超電導線材の特性に重大な悪影響は及ぼさないことがわかった。特に、割れ等の機械的損傷を受け易い化合物系線材においても、繰返し歪の大きさを可逆歪範囲に抑える限り、大きな特性劣化は生じないことが明かになった。

#### 4 変動磁界中における特性評価試験

超電導体は磁界の変動がなければ、 $H_{c2}$ 以下では電気抵抗ゼロでエネルギー損失は無いが、パルス磁界のように変化があると次のような原因でエネルギー損失を生ずる<sup>3)</sup>。

- (1) 線材の超電導部分芯内部での磁束線の運動のヒステリシス。
- (2) 極細多芯線の場合、芯間が近いと電流のカップリングが起り、間の常電導部分に電流が流れる。
- (3) 超電導芯周囲の安定化銅に渦電流が発生する。

磁界の変化速度が大きいとこれらの損失は無視できない程大きくなり、液体ヘリウムの大量蒸発や超電導マグネットの不安定性を引き起こす。トカマク型核融合炉のポロイダルマグネットでは磁界の変動幅や変動率が大きいため、この損失をいかに小さく抑えるかが開発上の問題となっている。本研究では種々の核融合炉用超電導線材を対象に、変動磁界下におけるエネルギー損失を測定する基礎技術の確立を図った。

##### 4.1 パルス損失測定装置の試作

図14に試作したパルス損失測定装置の回路の概略を示す。測定試料に加える外部磁界は既設の瞬間強磁界

発生装置を一部改造し、そのコンデンサーバンクに蓄えられたエネルギーを磁界コイル（銅巻線ソレノイド型、液体窒素浸漬）に放出することで発生する。試料をセットする磁界空間が45mmと大きく、また、11T迄の強磁界を瞬時に試料に印加できるのが特徴である。磁界はほぼ正弦波的に印加され、1/2周期分の単パルス状のものとなる。試料はスパイラル状にしてマグネット中心部に置く。パルス損失は試料の内と外に置いたピックアップコイルが発する電圧を積分し、磁界波形との積を計算することによって求める。なお、データの逐次記録および処理はコンピューターによりデジタル化して行う。また、本装置はパルス損失のうちヒステリシスに起因する成分を分離抽出する目的で、既設の超電導マグネットと組み合わせてゆるやかな磁界変化に関する実験ができるように設計した。

##### 4.2 Nb<sub>3</sub>Al 極細多芯線の磁化特性

Nb<sub>3</sub>AlはNb<sub>3</sub>Snを凌ぐ40T以上の臨界磁界と優れた応力特性をもっており、核融合炉用超電導材料として期待の大きい超電導材料である。これまでの実用線材化技術としては、Nb及びAlの混合粉体をチューブにつめて加工する粉末冶金法や、NbとAlの箔を交互に積み重ね、ロールケーキのように巻いて加工するジュリーロール法等があるが、十分な超電導特性が得られていない他、安定性や機械的性質に問題があった。当研究所では、最近、NbチューブとAl合金棒との複合体を多数本束ねて冷間加工するという手法により、10Tでの $J_c$ が $10^5 A/cm^2$ を超える超電導線材の試作に成功した。この線材は、 $0.1 \mu m$ 程度の極めて細いNb<sub>3</sub>Al芯で構成されており、磁化履歴による交流損失の極めて小さい線材であることが予想される。そこで、我々はこの製法により作られたNb<sub>3</sub>Al線材の磁化を測定することにより、交流損失を評価し、核融合炉用線材としての可能性を検討した。

測定に用いた線材は、Nb マトリクス中におよそ 180 万本の Nb<sub>3</sub>Al 芯を含む多芯線材である。その作製法は、Nb マトリクス中に Al-1at%Cu-1at%Ge 合金芯を挿入した複合体を伸線加工し、さらにこの単芯線約 120 本を Nb チューブに挿入、伸線加工する工程を繰返す。最終線径は、0.5mm, 0.75mm, 1.0mm の 3 とおりとし、また、Nb<sub>3</sub>Al を生成させる熱処理は 850°C で 70 分、4 時間、20 時間の 3 とおりとした。磁化測定は、試料として約 5.5mm 長の線 5~20 本を束ねたものを用い、試料振動型磁力計により行った。

図15に線材全断面積当りの J<sub>C</sub> の磁界依存性を示す。J<sub>C</sub> は、線径が細く、また、熱処理時間が短いほど高く、70 分熱処理した 0.5mm 径試料で最高となった。

図16は磁化測定で得られた線材全体積当りの磁化ループの 1 例である。図16(a)は磁界振幅 ±2T での測定例であり、±0.5T 以内に現われる大きな磁化履歴は、線材体積の約 90% を占める Nb マトリクスからのもので、その形状や大きさは、熱処理条件や線径に依らず一定であった。図16(b)は 0~8T での測定例であり、1.5T 以上の磁界での磁化履歴は、Nb<sub>3</sub>Al からのものである。

臨界状態モデルによれば、磁界上昇、下降時の磁化の差 ΔM と J<sub>C</sub> との間には

$$\Delta M = (4/3\pi) J_C d_{\text{eff}}$$

の関係がある。ここに、d<sub>eff</sub> は等価超電導芯径であり、超電導芯どうしの物理的または電磁氣的結合がなければ、

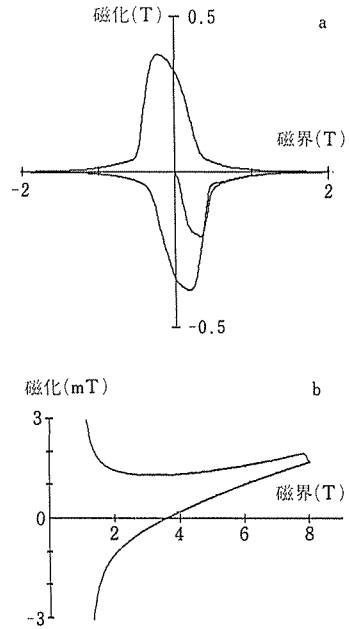


図16 Nb<sub>3</sub>Al 線材の磁化曲線の 1 例。  
磁界振幅(a)±2T, (b)0~8T

ば、実際の超電導芯径に等しい。等価芯径は、超電導線の性能を評価する重要な指標の一つであり、この値が小さいほど超電導線として安定性が高く、また交流損失も小さい。図17には、上式を使って求めた等価芯径の磁界依存性を示す。8T での等価芯径は 2~4 μm で、従来の粉末冶金法（等価芯径 4~6 μm）やジェリーロール法（20 μm）で得られた値よりかなり小さい。しかし、予測される Nb<sub>3</sub>Al 芯径（約 0.1 μm）に比べるとかなり大きく、複合単芯線の 120 本束の寸法（外径 0.5mm の線で約 1.8 μm, 1mm の線で約 3.8 μm）に相当する大きさである。すなわち、電磁氣的

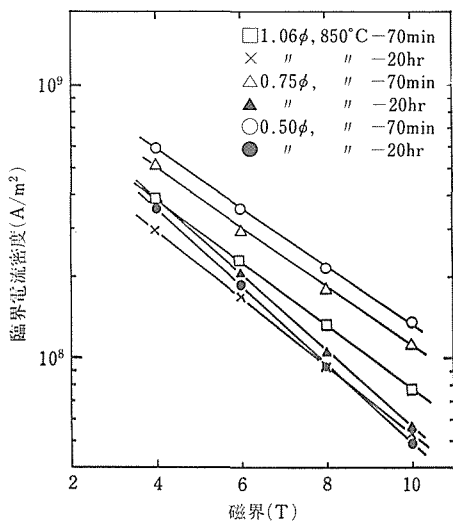


図15 Nb<sub>3</sub>Al 線材の臨界電流密度の磁界特性（線径 0.5mm, 0.75mm, 1mm。熱処理 850°C×70 分, 20 時間）

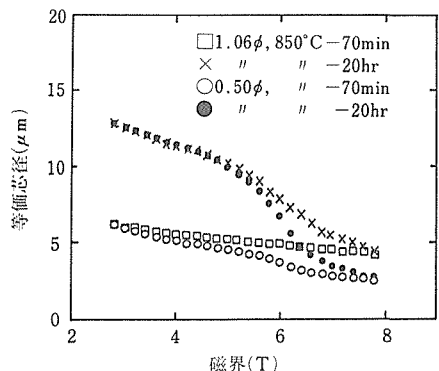


図17 Nb<sub>3</sub>Al 線材の等価芯径の磁界依存性

を見ると、1本1本のNb<sub>3</sub>Al芯は互いに分離しておらず、120本の芯束が1体となって振舞っているようだ。複合単芯線の段階でのNb/Al構成比を工夫したり、束ねる本数を減らす等により、等価芯径をさら減らすことは可能と思われる。図17から、等価芯径は低磁界側で増大する傾向にあるが、その理由は不明である。

このように、当研究所で開発を進めているNb<sub>3</sub>Al線材は等価芯径が小さく、核融合炉用線材として他の化合物系超電導材料より有望であるが、実用化のために克服すべき課題も残されている。安定性や交流損失に限って見ても、低磁界での高交流損失の原因であるNbマトリクスの量を減らすこと、高磁界での等価芯径をさらに減らすこと、Cuの複合を図り、安定性を高めること等が必要であろう。

## 5 新超電導線材の開発

### 5.1 Nb<sub>3</sub>Sn線材の新製造法

高温静水圧プレス (HIP 処理) は、セラミックス等の焼結体の靱性を改善するために利用されているが、本研究では、このHIP処理をNb<sub>3</sub>Sn線材の製法に適用し、J<sub>c</sub>及び応力特性の改善を目的とした。

現在、Nb<sub>3</sub>Sn極細多芯線の製造法として実用化されているブロンズ法では、Nb<sub>3</sub>Sn超電導化合物相の生成にCu-Sn合金中のSn原子と芯のNb原子間の相互拡散を利用している。この場合、Sn原子のほうがNb原子よりも拡散が速いため、過剰の空孔がCu-Sn合金中に流入し、これらの空孔が集まってNb<sub>3</sub>Sn相とCu-Sn合金との界面あるいはその近傍に顕微鏡的な大きさの空洞 (カーケンドール・ボイド) が形成されることが報告されている。このような空洞は、線材に荷重が加わった場合、割れの発生の起点となり、線材の応力・歪に対する特性を劣化させる原因の1つとなる。従来の研究では、熱処理後HIP処理を施し、カーケンドール・ボイドを消滅させた例が報告されているが、本研究では、熱処理自体をHIP装置中で行い、高温静水圧下でNb<sub>3</sub>Sn相を形成させ、カーケンドール・ボイドの形成の抑止に加えて、均質な超電導相の形成等の効果をも検討した。

試料は複合単芯線材で、外径0.4mm、芯径約0.2mm、マトリクスの組成がいずれもCu-7at%Sn、芯の組成がそれぞれNb、Nb-2at%Ti、Nb-4at%Tiの3種類である。これらの試料について750~850°Cにおいて100時間、最高1GPaまでHIP処理を行い、T<sub>c</sub>及びI<sub>c</sub>を測定した。また、Nb<sub>3</sub>Sn層の厚さ、結晶

粒径および組成をそれぞれ光学顕微鏡、X線マイクロアナライザーにより調べた。

T<sub>c</sub>へのTi添加の影響については、T<sub>c</sub>はTi添加により上昇すると報告もなされているが、本実験の結果ではTi添加の影響はあまり見られなかった。T<sub>c</sub>と圧力の関係では、750°Cおよび800°Cでは圧力の増加とともにT<sub>c</sub>は若干減少する傾向を示した。また850°Cの熱処理温度では、T<sub>c</sub>は10MPa近傍で最大を示した。このようにT<sub>c</sub>は熱処理温度と圧力に対して複雑な変化を示した。

一方、Nb<sub>3</sub>Sn層厚については、静水圧下の熱処理によりいずれの試料においてもNb<sub>3</sub>Sn相の形成は抑えられ、層厚は圧力とともにほぼ単調に減少した。静水圧下では原子の拡散が抑制されることを示している。

Nb<sub>3</sub>Sn層の組成については、まずNb芯へのTi添加により層中のTi濃度が増加した。そして層中のTi濃度の増加とともにNb濃度に変化は見られないが、Sn濃度は明らかに減少した。この実験事実だけから断定はできないが、TiはNbでなくSnと置換するものと考えられる。1GPaまでの静水圧は、形成されたNb<sub>3</sub>Sn層の組成に対してあまり顕著な効果を示さなかったが、圧力の増加とともにNb濃度は減少し、Sn濃度は上昇する傾向が認められた。静水圧はNb原子とSn原子の拡散のどちらにも影響を与えるのか興味深い。

図18に12Tの磁界中における各線材のそれぞれの熱処理条件でのI<sub>c</sub>の静水圧依存性を示した。Nb芯へのTi添加によりI<sub>c</sub>は改善された。静水圧中で熱処理した試料は、圧力をかけずに熱処理した試料よりもI<sub>c</sub>は増大し、750°Cと800°Cの熱処理温度で10MPa近傍で、また850°Cでは100MPaで最大を示した。このように静水圧下での熱処理は、線材のI<sub>c</sub>特性を改善する上においても有効であった。今後、HIP処理材の応力下でのI<sub>c</sub>特性を評価する必要がある。

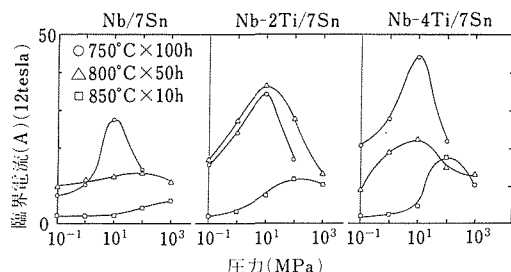


図18 HIP処理したNb<sub>3</sub>Sn線材の臨界電流の圧力依存性

## 5. 2 Y系酸化物超電導体の製造方法

ペドノルツとミュラーによるLa系酸化物高温超電導体の発見に次いでチューらにより発見されたY系酸化物超電導体は、90K以上の極めて高い $T_c$ を示すため、この材料について結晶構造の解析、磁氣的性質や比熱等の物性測定が広範に行われ、ミクロな性質についてはかなりの程度明らかになってきた。しかしながら、この材料の液体窒素温度(77K)における $J_c$ はかなり小さく、この材料を実用化する上で大きな問題となっている。

本研究では、上述の等方加圧処理を施した $Nb_3Sn$ 線材において $J_c$ 特性が向上するという結果を踏まえ、Y系酸化物超電導体の製造におけるCIP(冷間等方加圧)処理の効果を検討した。その際、構成原料の一部を焼成時のバインダーとして混合した場合の効果も調べた。

$Y_2O_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $CuO$ 粉末を $Y:Ba:Cu=1:2:3$ の比になるように混合し、 $900^\circ C \sim 950^\circ C$ で15時間仮焼した。仮焼した試料を粉碎して5分割し、それぞれに $Y_2O_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $CuO$ および金属銅粉を $Y, Ba, Cu$ 換算で10mol%混合した。混合した粉末を150MPaで板状に機械的プレスを行い、仮焼と同じ温度で15時間酸素気流中( $2cm^3/sec$ )で焼結した。焼結後、試料は炉内で徐冷した。 $T_c$ および液体窒素温度(77K)での $J_c$ を4端子抵抗法により測定した。

$T_c$ はすべての試料で80K以上の値が得られた。 $J_c$ については、 $CuO$ を添加した試料のみ無添加の試料に比べ改善が見られた。この結果から、添加物として $CuO$ を選び、添加量とCIPの効果を詳しく調べた。

$CuO$ の添加量として $Cu$ 換算で0, 2.5, 5.0, 7.5, 10mol%混合した試料を仮焼、プレス後400MPaまで等方的に加圧した。最後に $900^\circ C$ あるいは $950^\circ C$ で酸素気流中で15時間焼結し、 $700^\circ C$ で15時間保持した後、炉冷した。焼結試料のX線回折の結果により、試料は斜方晶と正方晶の $(Y, Ba)_3Cu_3O_{7-x}$ から成ることがわかった。

図19に異なる $CuO$ 添加量の試料の $J_c$ のCIP圧による変化を示した。 $J_c$ は、 $CuO$ 添加量およびCIP圧に強く依存した。 $900^\circ C$ で焼結した試料では、7.5mol%の $CuO$ 添加と300MPaのCIP圧の条件で、最大約 $300A/cm^2$ の $J_c$ が得られた。 $950^\circ C$ の焼結では、2.5mol%, 300MPaで最大約 $440A/cm^2$ の $J_c$ が得られた。

図20には77Kにおける $(Y, Ba)_3Cu_3O_{7-x}$ の体積率を $CuO$ の添加量の関数として示した。この体積率は、

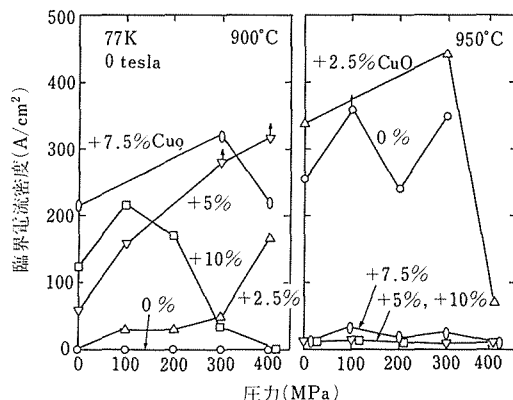


図19 0~10%の $CuO$ を添加した $(Y, Ba)_3Cu_3O_{7-x}$ 焼結体の77Kにおける臨界電流密度のCIP圧による変化

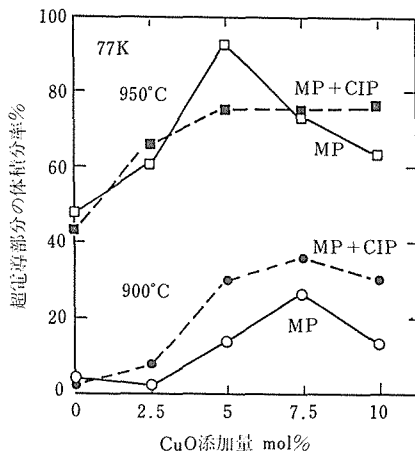


図20 77Kおよび零磁場における $(Y, Ba)_3Cu_3O_{7-x}$ 酸化物の体積分率の $CuO$ の添加量による変化

磁化曲線の零磁場近傍の傾きから反磁場効果を見逃して求めた。 $CuO$ の添加は $900^\circ C$ 及び $950^\circ C$ の両焼結温度に対し $(Y, Ba)_3Cu_3O_{7-x}$ の量を増加させる効果が見られたがCIP処理は $900^\circ C$ でのみ有効であった。また、走査電子顕微鏡の観察により、 $CuO$ の添加は結晶粒を大きくする効果があることが明らかとなった。

本研究により、Y系酸化物超電導体の生成において $CuO$ を結合助剤として用いると、 $J_c$ を向上させる効果があることが明らかになった。

## 5 結 言

本研究では、核融合炉で超電導線材が曝される環境(超流動ヘリウム冷却、応力、変動磁界)において、

超電導線材の特性を評価するための基礎試験技術を開発し、その技術によって各種超電導線材の特性評価を行なった。

(1) 超流動ヘリウム温度域における特性評価に関しては、超流動ヘリウム冷却によって12Tまでの磁界発生が可能なVTiTa超電導合金を開発した。また、化合物系については、表面拡散法V<sub>3</sub>Gaテープ線材、ブロンズ法(Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn極細多芯線及び複合加工法V<sub>2</sub>(Hf, Zr)極細多芯線は、超流動ヘリウム温度域において20Tまでの磁界発生に应用できる可能性がある。

(2) 応力下での特性評価に関しては、静的応力下におけるブロンズ法Nb<sub>3</sub>Sn線材の臨界温度および臨界電流に対して、線材に占めるブロンズマトリクスの体積比率が著しい影響を及ぼす。また、NbTi合金、Nb<sub>3</sub>Sn化合物およびV<sub>2</sub>(Hf, Zr)化合物の極細多芯線について、繰返し歪は安定化銅の劣化を生ずるものの、超電導特性に重大な影響はない。割れ等の機械的損傷を受けやすい化合物系線材においても、繰返し歪の大きさを可逆歪範囲に抑える限り、大きな特性劣化は生じない。

(3) 変動磁界中特性評価試験では、パルス損失を測定するための装置を試作した。また、複合加工法によるNb<sub>3</sub>Al極細多芯線は、磁化測定により評価される実効芯径が小さく、核融合炉用パルス線材として有望である。

(4) 高温静水圧プレスHIP中で熱処理を施したNb<sub>3</sub>Sn線材では圧力をかけずに熱処理した場合より臨界電流が増大した。これにより静水圧下での熱処理は、線材の耐応力特性とともに臨界電流特性の改善にも有効である。

(5) (Y, Ba)<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>酸化物超電導体の製造におけるCIP(冷間等方圧加圧)処理の効果を検討した。CuOを結合助剤として適当な熱処理およびCIP処理を施すと、(Y, Ba)<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>の臨界電流密度が向上する。

### 参 考 文 献

- 1) Berlincourt, T. G., and Hake, R. R., Phys. Rev., 131 (1963), 140.
- 2) Miller, J. R., et al., IEEE Trans. Mag., MAG-23 (1987), 1547.
- 3) Shen, S. S., and Verhoeven, J. D., IEEE Trans. Mag., MAG-17 (1981), 248.

### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Temperature dependence of superconducting critical current density and upper critical field for V<sub>2</sub>(Hf, Zr) multifilamentary

wire, 井上 廉, 黒田恒生, 太刀川恭治, 応用超電導国際会議, 1984. 9, San Diego.

- 2) NbTi系超電導線のピン止め力に及ぼす加工の影響, 和田仁, 太刀川恭治, 山田 稔, 村瀬 暁(東芝総合研究所) 59. 11.
- 3) Superconducting properties of V<sub>2</sub>(Hf, Zr) Laves phase multifilamentary wires, 井上 廉, 黒田恒生, 太刀川恭治, 第1回核融合炉材料国際会議, 1984. 12, Tokyo.
- 4) Superconducting properties of V<sub>2</sub>(Hf, Zr) multifilamentary wire, 井上 廉, 黒田恒生, 太刀川恭治, 高磁界超電導材料日米ワークショップ, 1984. 12, Tsukuba.
- 5) V-Ti-Ta<sub>3</sub>元合金の超電導特性に及ぼす材料処理の影響, 井上 廉, 太刀川恭治, 低温工学協会, 60. 5.
- 6) 超電導材料-線材化技術, 和田 仁, 日本金属学会, 60. 5.
- 7) HIP処理を用いたNb<sub>3</sub>Sn超電導線材の作製, 和田 仁, 海江田義也, 日本金属学会, 60. 10.
- 8) 超電導線材の加工技術, 和田 仁, 塑性加工シンポジウム, 60. 10.
- 9) High field properties and pinning behavior in alloy superconductors, 和田 仁, 伊藤喜久男, 太刀川恭治; 山田稔, 村瀬 暁(東芝総研), 1985. 11, Fukuoka.
- 10) HIP処理を用いたNb<sub>3</sub>Sn超電導線材の作製(第2報), 和田仁, 黒田恒生, 海江田義也, 日本金属学会, 61. 4.
- 11) Fabrication of new superconductors, 和田 仁, 太刀川恭治, 未来加速器国際委員会, 1986. 5, Tokyo.
- 12) 繰返し応力による超電導線材の特性変化, 黒田恒生, 和田仁, 太刀川恭治, 日横金属学会, 61. 10.
- 13) 超流動ヘリウム中での各種化合物線材の高磁界特性, 井上廉, 戸叶一正, 黒田恒生, 竹内孝夫, 太刀川恭治, 低温工学協会, 61. 11.
- 14) Evolution in the development of superconductors and magnet technology for the coming fusion machines in Japan, 和田 仁, 太刀川恭治, プラズマ物理及び制御核融合に関する国際会議, 1986. 11, Kyoto.
- 15) 超電導材料, 和田 仁, 日本材料学会シンポジウム, 62. 3.
- 16) 超電導線材の歪効果と遷移パラメーターn値, 黒田恒生, 和田 仁; 太刀川恭治(東海大学), 日本金属学会, 62. 4.
- 17) 応力・歪による超電導線材の特性変化(第一報), 黒田恒生, 和田 仁; 太刀川恭治(東海大学), 低温工学協会, 62. 5.

+

- 18) Fatigue and strain effects in NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn and V<sub>2</sub>(Hf, Zr) multifilamentary superconductors, 黒田恒生, 和田 仁; 太刀川恭治(東海大学), 国際低温材料会議, 1987. 6, Denver.
- 19) 核融合炉用超電導材料の開発とその技術的課題, 和田 仁, 「原子力の日」記念講演会, 62. 10.
- 20) 応力・歪による超電導線材の特性変化(第2報), 黒田恒生, 和田 仁, 低温工学協会, 62. 11.
- 21) Synthesis of superconductive YBaCuO by CIP, 和田 仁, 伊藤喜久男, 黒田恒生, 海江田義也, 日米科学技術協力核融合分野ワークショップ, 1987. 11, Fukuoka.
- 22) ブロンズ法Nb<sub>3</sub>Sn線材の歪効果, 黒田恒生, 和田 仁, 日本鉄鋼協会, 63. 3.
- 23) Nb/Al合金複合加工法によるNb<sub>3</sub>Al極細多芯線の応力・歪効果, 黒田恒生, 湯山道也, 和田 仁, 竹内孝夫, 伊藤喜久男, 飯島安男, 井上 廉, 日本金属学会, 63. 11.
- 24) Nb<sub>3</sub>Sn線材の超電導特性に及ぼす横方向圧縮応力効果, 黒田恒生, 湯山道也, 和田 仁, 低温工学協会, 63. 11.



(誌上)

- 1) Superconducting properties of  $V_2$  (Hf, Zr) Laves phase multifilamentary wires, Inoue, K., Kuroda, T., and Tachikawa, K., *Advan. Cryogenic Eng. Mater.*, 30 (1984), 707.
- 2) 合金系超電導体の高磁界特性の改性とピンニング挙動, 和田仁, 伊藤喜久男, 太刀川恭治; 山田 穰, 村瀬 暁 (東芝総研), *日本金属学会誌*, 48 (1984), 1126.
- 3) Effect of cold working on pinning behaviour and critical current densities in NbTi-based superconductors, Wada, H., Ito, K., Tachikawa, K., Yamada, M., and Murase, G. (東芝), *J. Appl. Phys.*, 57 (1985), 4415.
- 4) 超電導材料-線材化技術, 和田 仁, *先端材料の設計指針*, 91.
- 5) 超電導線材の加工技術, 和田 仁, *新素材と塑性加工*, 35.
- 6) Temperature dependences of superconducting critical current density and upper critical field for  $V_2$  (Hf, Zr) multifilamentary wire, Inoue, K., Kuroda, T., and Tachikawa, K., *IEEE Trans. Mag. MAG-21* (1985), 467.
- 7) Superconducting properties of  $V_2$  (Hf, Zr) Laves phase multifilamentary wires, Inoue, K., Kuroda, T., and Tachikawa, K., *J. Nucl. Mater.*, 133 & 134 (1985), 815.
- 8) Evolutions in the development of superconductors and magnet technology for the coming fusion machines in Japan, Wada, H., and Tachikawa, K., *Proc. of 11th Inter. Confer. on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Res.*, 3 (1986), 357.
- 9) 超電導材料の線材化, 和田 仁, *新素材プロセス総合技術*, 104.
- 10) 金属系超電導材料, 和田 仁, 「エンジニアのための材料技術」資料, 5-1.
- 11) A modified synthesizing process of the superconductive YBaCuO, Wada, H., Itoh, K., Kuroda, T., and Kaieda, Y., *Proc. of 5th Japan-US Workshop on High-Field Superconducting Mater. and Standard Procedures for High Field Superconducting Mater. Testing*, 138.
- 12) 超電導材料の特性と負荷応力による挙動, 和田 仁, *機械の研究*, 40 (1988), 166.
- 13) Fatigue and strain effects in NbTi,  $Nb_3Sn$ , and  $V_2$  (Hf, Zr) multifilamentary superconductors, Kuroda, T., Wada, H., and Tachikawa, K., *Adv. Cryogenic Eng.*, 34 (1988), 577.
- 14) Superconducting critical current densities and flux trapping in sintered YBaCuO, Itoh, K., Wada, H., Kuroda, T., Kaieda, Y., Odawara, O. (東工大), and Oie, T. (共立窯業), *Cryogenics*, 28 (1988), 575.

# ハイブリッド化構造設計技術における新材料創製のための 基盤技術に関する研究（Ⅱ）

科学技術振興調整費研究

材料物性研究部

青木晴善<sup>\*1</sup>，小口多美夫<sup>\*1</sup>

構造制御研究部

小川恵一<sup>\*2</sup>，中村恵吉<sup>\*2</sup>，池田省三<sup>\*2</sup>

浅田雄司<sup>\*2</sup>，羽多野毅<sup>\*2</sup>，貝瀬正次<sup>\*2</sup>

機能材料研究部

中谷 功<sup>\*3</sup>，高橋 務<sup>\*3</sup>，土方政行<sup>\*3</sup>

古林孝夫<sup>\*3</sup>，小澤 清<sup>\*3</sup>，花岡博明<sup>\*3</sup>

昭和62年度～昭和63年度

## 要 約

本研究では、原子・分子レベルで制御したハイブリッド化構造技術の開発を行い、高性能・多機能な新材料の効率的な開発を目的とする。第Ⅱ期では異系列物質間のハイブリッド材料を中心に次の2テーマ、すなわち(1)積層化による超電導材料に関する研究、(2)微粒子化技術による磁性流体等材料に関する研究を行った。

### (1) 超電導材料に関する研究

異系列ハイブリッド化材の作製手法として、自然に存在する層状構造の物質を人工的に合成あるいは修正することを試みた。MBE法ではPd-Te系、スパッタ法ではBi系酸化物高温超電導体の合成を試みた。Pd-Te系ではPdとTe<sub>2</sub>分子線の同時蒸着法、交互蒸着法、Te<sub>2</sub>分子線変調法を試みた。同時蒸着法ではPd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub>、PdTe、PdTe<sub>2</sub>をエピタキシャル成長させることに成功した。PdTe薄膜の超電導転移温度は約3.56K、PdTe<sub>2</sub>薄膜は約1.73Kであった。交互蒸着法ではRHEEDの鏡面反射強度の潜伏時間をモニターすることにより、化学量論組成のPdTe薄膜をホモエピタキシャル成長させることにより成功した。また、分子線変調法という新手法によりPdTe/PdTe<sub>2</sub>人工超格子の作製に成功した。

Bi系酸化物高温超電導体ではBi金属とSr-Ca-Cu-O酸化物ターゲットを用いて、交互スパッタ蒸着法により人工超格子Bi-O/Sr-Ca-Cu-Oを作製した。基板温度を650°Cにすることにより、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>Ox (n=1, 2, 3, 4)が人工的に合成されることがわかった。このようにして作製された人工超格子膜表面はきわめて平坦で、c面配向を示し、熱的にも安定であった。X線回折パターンで判断する限り、22(n-1)n (n=1, 2, 3, 4)相が合成された。しかし、これらの人工超格子膜は蒸着後熱処理なしでは超電導転移を示さなかった。

### (2) 微粒子化技術による磁性流体等材料に関する研究

界面活性剤ポリアミンを添加した油アルキルナフタレンの表面に連続的に金属を真空蒸着する真空蒸着法を開発し、Fe、Co、Ni、Cr、Pd、あるいはFe-Co合金のそれぞれ粒径2~3nmの微粒子が、更にCu、Ag、あるいはAuの粒径5~10nmのそれぞれ微粒子が高濃度で分散した金属微粒子コロイドを合成した。電子線回折並びに分析電子顕微鏡を用い、これらの微粒子の結晶構造並びに合金組成を調べた。Fe、及び<sup>57</sup>FeをドープしたCo、及びNi微粒子についてメスパワー効果測定と磁化測定から、1原子当たりの磁気モーメントの大きさ、及び内部磁場を測定し、バルクの状態のそれらと比較した。

X-バンドマイクロ波の強磁性共鳴をNi及びCo微粒子について測定し、微粒子の磁気緩和の特徴を明らかにした。

更に、真空蒸着法による強磁性金属コロイドに対して熱処理に施し、微粒子径を制御する一連の後処理技術を開発し、Fe, Co, Ni及びFe-Co合金のそれぞれ金属磁性流体を合成した。最も性能がよいのはCo磁性流体であり、その飽和磁束密度は0.068Tであった。

また、窒化鉄微粒子並びに窒化鉄微粒子コロイドを合成するためのRFプラズマCVD法を開発し、 $\gamma$ 相、及び $\epsilon$ 相窒化鉄微粒子をそれぞれ単一相で得ることができた。先の真空蒸着法と同じ液体下地に吸着させることにより、 $\epsilon$ 相を主体とする窒化鉄磁性流体を合成した。その飽和磁束密度は0.022Tであった。

## 1 緒言

本研究では、原子・分子レベルで制御したハイブリッド化構造作製技術の開発を行い、高性能・多機能な新材料の効率的な開発を目標とする。第Ⅱ期では異系列物質間のハイブリッド化を取上げ、次の2方向から研究を進めた。すなわち、(1)積層化による超電導材料に関する研究、(2)微粒子化技術による磁性流体等材料に関する研究である。

(1)積層化による超電導材料に関する研究では、積層化の手法により薄膜を合成し、超電導特性などの物性値を測定することにより積層化の効果を調べた。

(2)微粒子化技術による磁性流体等材料に関する研究では第Ⅰ期で開発した金属微粒子/有機分子複合体の合成手法を更に発展させ、次の項目について研究を行った。すなわち、金属磁性流体の合成、窒化金属微粒子及び窒化金属磁性流体の合成、磁性体微粒子のメソパワー効果、磁性体微粒子のマイクロ波磁気共鳴、窒化鉄微粒子の物性である。

## 2 積層化による超電導材料に関する研究

Ⅰ期では金属が機能発現の中心的役割を果す金属系積層薄膜を作製し、超電導特性を中心に物性評価を行った。Ⅱ期では金属/半導体という異系列積層薄膜を作製し、やはり超電導特性を中心に物性評価を行った。

積層界面の導入により超電導特性を発現させるためには、界面における拡散の抑制が研究の中心課題となる。そこで、もともと積層構造をとっている金属間化合物あるいは層状酸化物から出発して、その積層構造を修正するという方法をとった。この場合、界面をはさんだ両層間でのケミカルポテンシャルの傾きは小さいと考えられるからである。

金属間化合物系としてPdTe/PdTe<sub>2</sub>、酸化物系としてBi-O/Sr-Ca-Cu-O系について積層薄膜を作製した。

### 2.1 PdTe/PdTe<sub>2</sub>系

#### 2.1.1 実験方法

本積層薄膜は分子線エピタキシャル法(MBE)で作製した。蒸着前の圧力は $2 \times 10^{-9}$  Pa、蒸着中では $2 \times 10^{-7}$  Paに下った。Pd分子線には電子線加熱方式を用いた。蒸着速度は0.01~0.04nm/sの範囲で制御した。蒸発速度のモニターとして水晶振動子式膜厚計とイオンゲージの両方を用いた。一方、Te<sub>2</sub>分子線にはクヌードセンサー加熱方式を用いた。蒸発速度は0.005~1.20nm/sの範囲で制御した。蒸着速度のモニターとしては水晶振動子式膜厚計のみを用いた。装置の概略図と排気系を図1に示す。

基板としては大気中でへき開したMoS<sub>2</sub>(0001)基板を用いた。蒸着前に超高真空中( $2 \times 10^{-9}$  Pa以下)で数回、880°Cでフラッシュ加熱し、基板表面の清浄化を行った。この清浄化プロセスにより主たる汚染層を形成している炭素、酸素はX線光電子分光法(ESCA)の検出感度以下に抑えることができた。

本実験でMoS<sub>2</sub>(0001)を基板として用いたのはいわゆるファンデワールスエピタキシャル成長を起こさせるためである。<sup>1)</sup> 薄膜成長において、表面にダングリングボンドが現れないような物質を基板に用いるとファンデワールス力のみを相互作用としてヘテロ成長が進む。このため、エピタキシャル成長を起こすための格子整合条件は緩和され、また基板と薄膜と

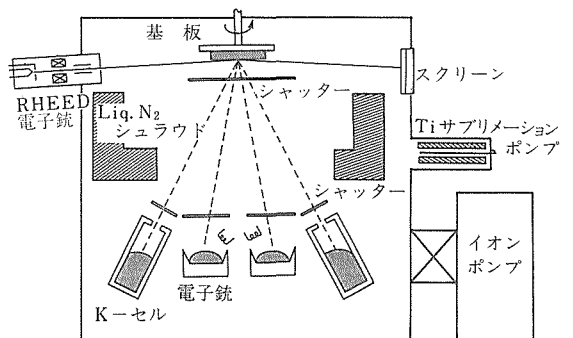


図1 Pd-Te系金属間化合物薄膜作製に用いた分子線エピタキシャル(MBE)装置

の界面における欠陥が少なくなると考えられるからである。

基板温度  $T_s$  は  $250^\circ\text{C} \sim 510^\circ\text{C}$  の範囲で変えた。基板温度の効果については §2.1.2(1) で詳しく触れる。

薄膜形成過程の動的観察手段としては反射高速電子線回折法 (RHEED) を用いた。表面状態の変化をモニターするため鏡面反射電子線の強度は連続的に記録した。結晶性の評価には X 線回折パターンの解析, 高分解能透過電顕 (HRTEM) による薄膜の断面観察を行った。表面トポグラフィーの観察には高分解能走査型電顕 (HRSEM) を用いた。薄膜組成の深さ方向プロファイルにはオージェ電子分光 (AES) とスパッタエッチを合せ用いた。物性評価としては電気抵抗・温度曲線を測定した。電気抵抗の測定には通常の 4 端子法を用いた。この電気抵抗温度曲線から超電導転移温度  $T_c$  を求めた。

## 2. 1. 2 実験結果と考察

### (1) Pd, $\text{Te}_2$ 分子線の同時入射の場合

基板温度  $T_s$  と Pd,  $\text{Te}_2$  分子線強度比を適当に選ぶことにより 3 種の Pd-Te 系金属間化合物  $\text{Pd}_9\text{Te}_4$  (010), PdTe (001), PdTe<sub>2</sub> (001) をエピタキシャル成長させることに成功した。このようにして作製された金属間化合物の X 線回折パターン ( $\text{CuK}\alpha$ ) と RHEED パターンとを 図 2 に示す。例えば  $T_s = 450^\circ\text{C}$  に保持して, Pd と Te の分子線強度比を  $1 \cdot 5$ ,  $2 \cdot 0$ ,  $8 \cdot 0$  と変化させるとそれぞれ PdTe<sub>2</sub> (001), PdTe (001), Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub> (010) のエピタキシャル膜が得られた。一方, 分子強度比を  $2 \cdot 0$  に保持し,  $T_s$  を  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  と変化させるとそれぞれ PdTe<sub>2</sub> (001), PdTe (001) のエピタキシャル膜が得られた。基板温度が上がるにしたがって Te 成分の少ない金属間化合物が形成される。これは融点の低い Te が Pd に比べて再蒸発しやすいためと考えられる。

RHEED のその場観察によれば, 上記いずれの金属間化合物についても共通の成長様式が観察された。すなわち, 薄膜成長初期には基板 2H-MoS<sub>2</sub> (0001) 上に 3 次元 (島状) 成長し, 平均膜厚にして 4~5 原子層の厚さになると次第に 2 次元 (層状) 成長し始めることがわかった。

電気抵抗の測定により, このようにして作製された PdTe 薄膜は約 3.56K, PdTe<sub>2</sub> 薄膜は約 1.73K の超電導転移温度  $T_c$  をもっていた。

### (2) Pd, $\text{Te}_2$ 分子線の交互入射の場合

(1)の方法であらかじめ形成した PdTe (0001) バッファ層の表面に, Pd と  $\text{Te}_2$  の分子線を交互入射さ

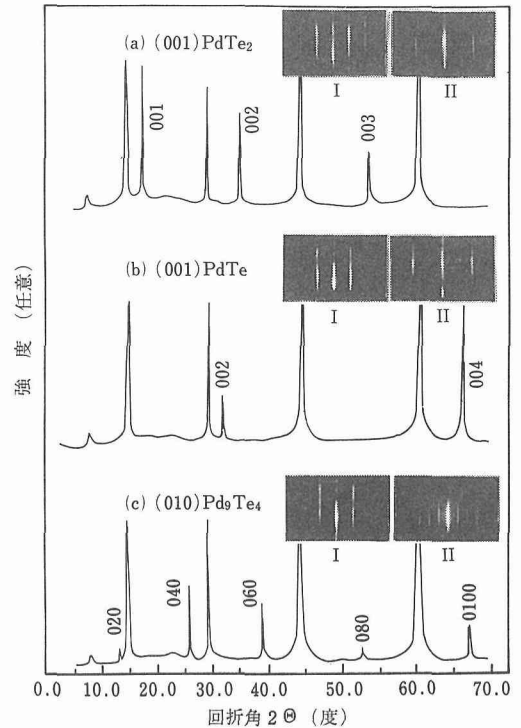


図 2 Pd,  $\text{Te}_2$  分子線の同時入射により 2H-MoS<sub>2</sub>(0001)基板上にエピタキシャル成長させた Pd-Te 系金属間化合物膜の反射高速電子線回折パターンと X 線回折パターン 分子線強度比  $2I(\text{Te}_2)/I(\text{Pd})$  と基板温度  $T_s$  はそれぞれ (a) 3.0,  $300^\circ\text{C}$ , (b) 3.0,  $450^\circ\text{C}$ , (c) 1.0,  $450^\circ\text{C}$  である。ただし  $I(\text{Pd}) = 6.8 \times 10^{13} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$ . RHEED 入射電子線の入射方向は I の場合  $\langle 110 \rangle_{\text{MoS}_2}$ , II の場合  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\text{MoS}_2}$ .

せた。PdTe 薄膜がバッファ層の上にホモエピタキシャル成長することがわかった。

それぞれの分子線の入射開始, 停止のタイミングは RHEED の鏡面反射強度 (電子線の入射方向は PdTe  $\langle 110 \rangle$ ) 変化をモニターすることによって決定できることを見出した。基板温度を  $450 \sim 510^\circ\text{C}$  の範囲で一定に保持した PdTe (001) 面上にまず Pd 分子線を入射すると鏡面反射強度は, ある一定の潜伏時間 ( $\tau_{\text{Pd}}$ ) の後急激に減少し, その後一定値を保つ。ここで Pd 分子線の入射を停止し, 続いて  $\text{Te}_2$  分子線を入射すると, 反射強度は再び潜伏時間 ( $\tau_{\text{Te}}$ ) を経た後に急激に増加し, Pd 分子線入射前のレベルまで回復する (図 3)。このとき,  $\text{Te}_2$  分子線の入射を停止する。

このプロセスを繰り返すことにより, PdTe 膜をホモエピタキシャル成長させることができた。成長膜厚は Pd 分子線の入射量により一義的に決まる。また成膜組成の化学量論的値からのずれはそれぞれの分子線

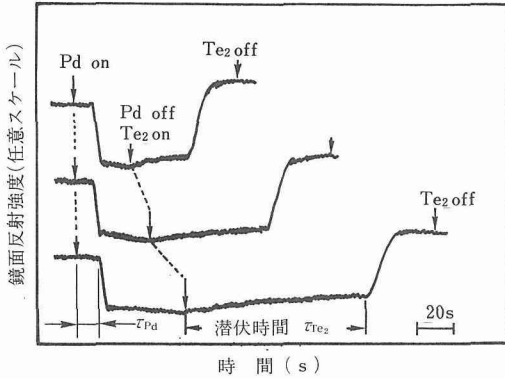


図3 PdとTe<sub>2</sub>分子線の交互入射によるRHEED強度の時間変化。Pd分子線の入射時間が長いほど(図3では下のグラフほど)潜伏時間も長い。onは分子線のシャット開, offは閉を意味する。

入射時の潜伏時間  $\tau_{Pd}$ ,  $\tau_{Te}$ により自動的に補償されることが明らかとなった。

この交互入射法を(1)で述べた同時入射法と比較した場合次の長所をもつ。すなわち①入射中の分子線強度が変化しても容易に化学量論的組成の膜を作成することができる。②Pd分子線の入射量をモニターすることによりPdTe金属間化合物の成長膜厚が実時間で見積れる。したがって、この潜伏時間  $\tau_{Pd}$ ,  $\tau_{Te}$ を利用した成長方法は1原子層オーダの膜厚制御と化学量論的組成の精密制御を可能にする新しい金属間化合物薄膜作製方法である。

金属間化合物薄膜の成長機構、特に潜伏時間の物理的意味については今後の研究課題として残された。

(3) 変調分子線法によるPdTe/PdTe<sub>2</sub>人工超格子の作製

Pd, Te<sub>2</sub>分子線の同時入射法により, PdTe (001)やPdTe<sub>2</sub> (001) 薄膜の作製できることはすでに(1)で述べた。またPdTe (001) かそれともPdTe<sub>2</sub> (001) かは成長条件の選択によることもすでに述べた。成長条件として次の2方法が可能である。すなわち①基板温度を一定にして, 分子線強度比を変化させる, あるいは②分子線強度比を一定にして, 基板温度を変化させる, の2方法である。ここでは①の方法でPdTe/PdTe<sub>2</sub>人工超格子を実際に作製した。

PdTeはNiAs型の結晶構造, PdTe<sub>2</sub>はCdI<sub>2</sub>型の結晶構造をとる(図4)。これらの結晶構造はc軸方向に沿って見ると, Pd原子面とTe原子面の積層構造をなしている。また平衡状態図では, PdTe相とPdTe<sub>2</sub>相とはお互いに共存しうる相である。したがっ

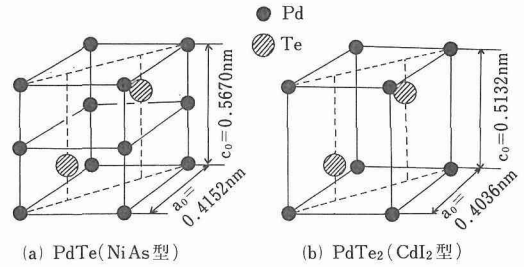


図4 PdTe(a)とPdTe<sub>2</sub>(b)の結晶構造。

てPdTe相とPdTe<sub>2</sub>相間には相互拡散の駆動力は無い。これは両相間の拡散を抑える上できわめて好都合である。

①によるPdTe/PdTe<sub>2</sub>人工超格子の作製は図1の装置を用いて行った。蒸発源としてPd系に1つ, Te系に2つを用いる変調分子線法を試みた。この方法では, まずPd分子線の強度とTe<sub>2</sub>分子線(2個ある蒸発源のうち的一方)の強度, とを一定にして基板(温度一定)上に同時入射する。強度比と基板温度はちょうどPdTeが形成されるような範囲内に設定する(①参照)。残りのTe<sub>2</sub>分子線には, シャットの開閉によりその強度に“on-off”の変調をかけ, 最初の強度一定のTe<sub>2</sub>分子線に重ねる。変調分子線が“on”状態のとき, 2つのTe<sub>2</sub>分子線強度の総和とPd分子線強度の比がちょうどPdTe<sub>2</sub>相の形成条件を満たすように変調分子線強度を設定する。このように各分子線の強度を調整して, これら3種類の分子線を同時入射させると, 変調分子線が“on”状態のときPdTe<sub>2</sub>相が, “off”状態のときPdTeが形成される。

変調分子線法により20周期積層に(001)PdTe/(001)PdTe<sub>2</sub>金属間化合物人工超格子のRHEEDパターンと断面TEM像を写真1, 2に示す。明らかに

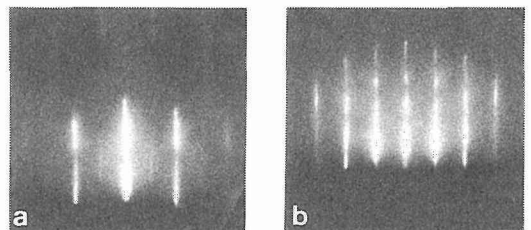


写真1 変調分子線法により作製したPdTe/PdTe<sub>2</sub>金属間化合物人工超格子のRHEEDパターン。最外層はPdTe(001)表面。方位関係は(001)PdTe//(001)PdTe<sub>2</sub>//(0001)MoS<sub>2</sub>, <100>PdTe//<100>PdTe<sub>2</sub>//<2110>MoS<sub>2</sub>(a)は電子線入射方向が<110>PdTe, (b)は<100>PdTeである。

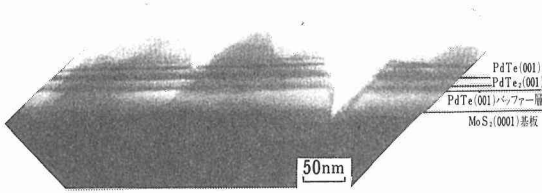


写真2 変調分子線法により作製したPdTe/PdTe<sub>2</sub>金属間化合物人工超格子の断面TEM像。

(001)PdTe/(001)PdTe<sub>2</sub>人工超格子が形成されている。

積層周期を系統的に変化させて、超電導転移温度などの物性変化と関連づけることは今後の研究課題として残された。

### 2. 1. 3 小 括

異系列ハイブリッド材の作製手法として層状金属間化合物から出発して、その積層構造を修正することを試みた。その第1歩としてPd-Te系層状金属間化合物薄膜の作製手法を確立した。MBE法によりPd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub>(010), PdTe(001), PdTe<sub>2</sub>(001)金属間化合物薄膜の作製に成功した。

蒸着法として、PdとTe<sub>2</sub>分子線の同時蒸着法、交互蒸着法、Te<sub>2</sub>分子線変調法を試みた。同時蒸着法では基板温度と両分子線強度比を適当に選ぶことによりPd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub>(010), PdTe(001), PdTe<sub>2</sub>(001)をエピタキシャル成長させることに成功した。このようにして作製されたPdTe薄膜の超電導転移温度は約3.56K, PdTe<sub>2</sub>薄膜では約1.73Kであった。

交互蒸着法ではRHEEDの鏡面反射強度の潜状時間 $\tau_{Pd}$ ,  $\tau_{Te}$ をモニターすることにより、PdTe薄膜をホモエピタキシャル成長させることに成功した。潜状時間のモニターにより化学量論的組成の制御が可能であることを見出した。

またTe<sub>2</sub>分子線変調法により、PdTe/PdTe<sub>2</sub>人工超格子の作製に成功した。人工超格子の作製法として分子線変調法という新方法を確立した。

## 2. 2 Bi-O/Sr-Ca-Cu-O系

### 2. 2. 1 実験方法

Bi系酸化物高温超電導体はその発見当初から、高温相(すなわち、110K相)を単相化することのきわめて困難であることが知られていた。<sup>2)</sup> それはBi-O二重層Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によってサンドイッチされたCuO<sub>2</sub>層が層間成長を起こしやすいためである。したがってBi系酸化物高温超電導体の組成は一般にBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>

Cu<sub>n</sub>O<sub>x</sub>(ただしn=1, 2, 3,...)と表すことができる。以下では上の組成で表される相を単に22(n-1)nと表すことにする。

Bi-O二重層間にはさまれたCuO<sub>2</sub>面の枚数nを人工的に制御するには、Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>x-2</sub>積層膜を作製するのが最も直接的である。

交互蒸着法には図5に示した反応性2元スパッタ装置を用いた。2個あるターゲットのうち一方のターゲットは高周波(rf)用で、他の一方は直流(dc)スパッタ用である。dc用のターゲットとしては金属Bi, rf用には酸化物焼結体Sr-Ca-Cu-Oを使用した。その組成はSr:Ca:Cu=2:2:2であった。使用された電力はBiに対して5W, Sr-Ca-Cu-Oに対して140Wであった。スパッタガスとしては10から30%のO<sub>2</sub>を混入したArを用いた。スパッタ中のガス圧は1~1.2Paであった。基板としてはMgOのへき開面(100)を用いた。基板温度は室温から700°Cの範囲で変えた。スパッタ時間はBi-O/Sr-Ca-Cu-O積層膜1周期当たり28~46sであった。この周期を100回繰り返して積層化した。積層過程中に金属元素を充分酸化させるため、膜表面に酸素ガスを吹きつけた。また一部の膜については図5の装置から取出して、810~850°Cの範囲で1h空気中で焼鈍した。

積層膜の評価はX線回折(CuK $\alpha$ )と走査型電顕(SEM)を用いて行った。積層膜の電気抵抗は通常の4端子法で測定した。

### 2. 2. 2 結果

図6には、このようにして作製したBi-O/Sr-Ca-

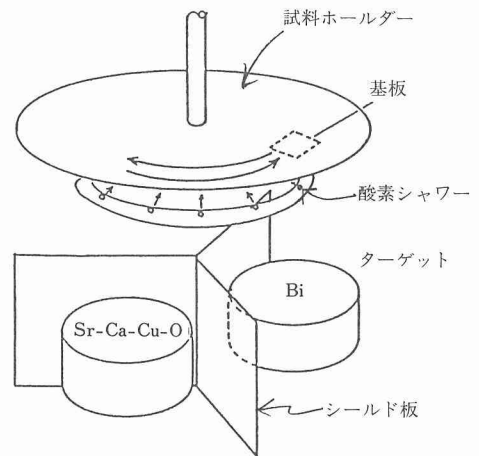


図5 交互蒸着用スパッタ装置。基板ホルダーの回転運動はコンピュータ制御されている。

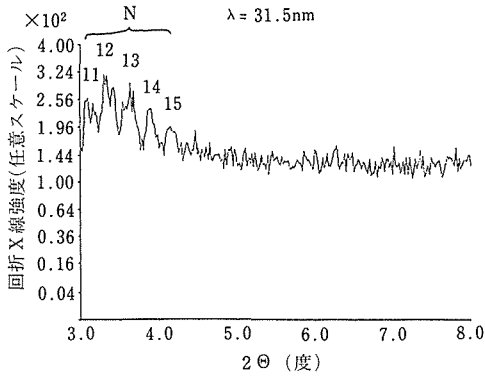


図6 積層膜のX線回折パターン。超格子反射ピークが認められる。Nは超格子反射次数。λは積層周期。

Cu-O積層膜のX線回折パターンを示す。下地温度は室温、10周期繰り返したものである。図6には一連の超格子反射が観察される。超格子反射ピークの次数Nはそれぞれ図6に示されている。この超格子反射ピーク間の角度差から、積層周期λは31.5nmと計算される。この値は積層膜の厚さを繰り返し数の10で割った値と一致していた。

次に、基板温度Tsの効果を示そう(図7)。図7の積層膜の周期λは図6の約10分の1に減じてある。1次の超格子反射ピークが例えば図7(a)の場合 $2\theta = 3.0^\circ$ のところに観察される。ブラッグ反射の条件より、積層周期λは2.84nmと計算される。図7では超格子反射、基板MgOからくる反射、不純物相CuOからくる反射に加えて、 $2\theta = 22^\circ$ 附近にハローパターンが見られる。これは基板温度が低すぎたために、蒸着膜の一部が非晶質相となっていることを示している。

基板温度Tsを250°C、350°C、450°Cと増加させるにしたがって、超格子反射ピークは高角側へ移ってゆくの観察される(図7)。Ts=450°Cに達すると図7(c)から明らかのように、結晶化にもなって新たなブラッグ反射ピークが高角側に観察される。しかしながら、これらのピークがどういう結晶構造の相から生じているのかは不明であった。

図8は基板温度Ts=650°Cで蒸着した積層膜のX線回折パターンである。Bi-O/Sr-Ca-Cu-O積層膜の構造は2201, 2212あるいは2223相の結晶構造にちょうど等しくなるように積層周期λが選んである。Uと印したピークを除くと、他の主なピークは全てそれぞれの相の(00l)反射によって指数付けが可能である。これはc面が基板面に平行になっていることを示している。図8のパターンはAdachiら<sup>3)</sup>の結果と

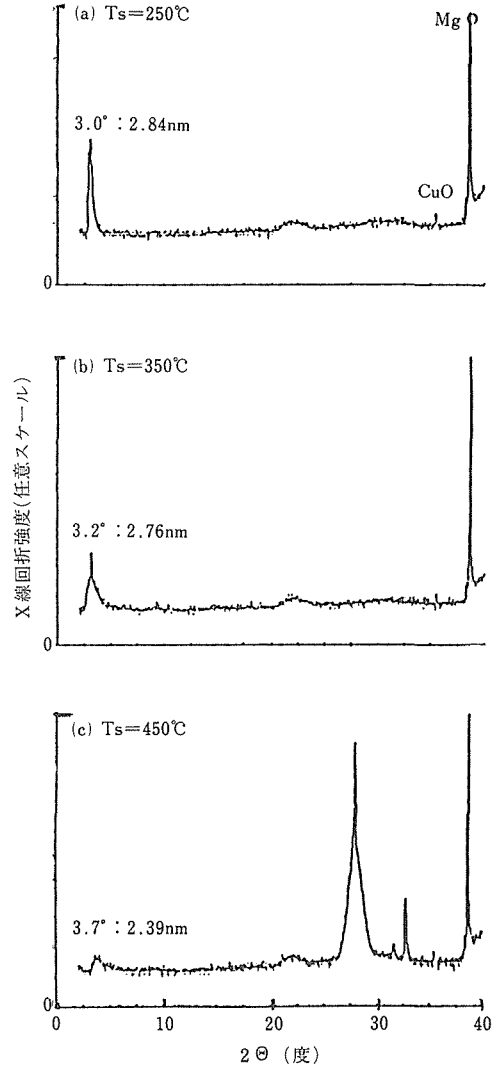


図7 積層膜のX線回折パターンと基板温度の関係

ほぼ一致する。彼らのパターンには不純物相CuOからの反射が認められるが、図8には無い。

基板温度Ts=650°Cで交互蒸着した積層膜の表面はSEMで観察する限り、平坦そのもので何ら特徴的なコントラストは認められなかった。これに対して、Bi-Sr-Ca-Cu-Oの単一ターゲットからTs=650°Cの基板上へ蒸着した膜をSEM観察すると、無数の微粒(粒径 $\leq 1\mu\text{m}$ )から成る多結晶膜であった。

図8で示した積層膜の電気抵抗・温度曲線を図9に示す。2201, 2212, 2223のどの相も半導体的温度依存性を示した。これは図8から予想される結晶構造の焼結体、2201, 2212, 2223相の示す電気抵抗・

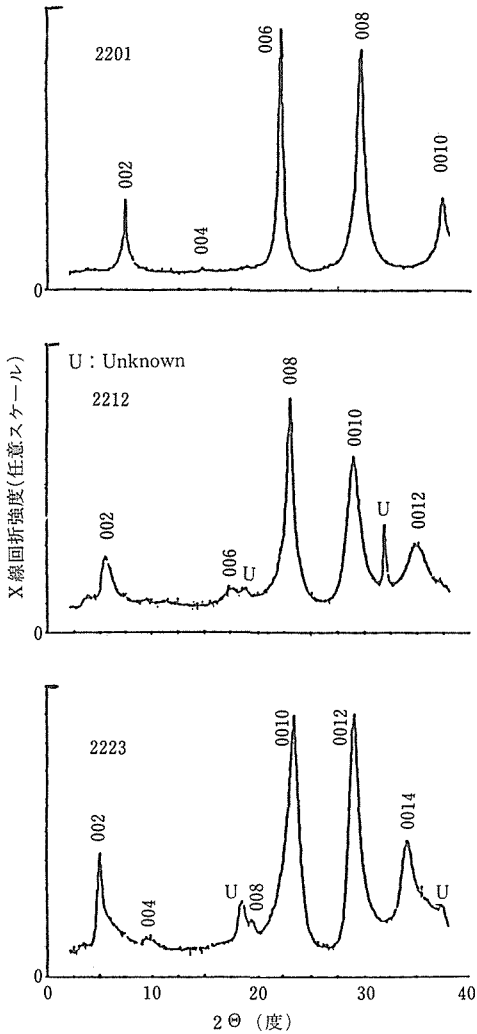


図8 交互蒸着法により人工的に合成された2201, 2212, 2223相のX線回折パターン。基板温度は650°C。

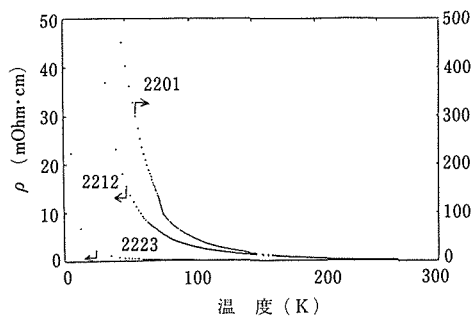


図9 2201, 2212, 2223相積層膜(蒸着後熱処理なし)の電気抵抗・温度曲線。2201相のスケールは右側, 2212, 2223相は左側。

温度曲線とは異なる。それぞれ, ~10K, 80K, 110Kで超電導転移を示し, 常伝導状態ではいずれも金属的温度依存性を示すからである。

図8の積層膜を810°C, 1h空气中で焼鈍した後の, 電気抵抗・温度曲線を図10に示す。2212, 2223のいずれの積層膜も110°Kに, 電気抵抗・温度曲線に段が観察される。2223相は本来なら超電導転移温度 $T_c=110K$ で電気抵抗は零となるはずであるが,  $T_c$ は低温側へ大きくずれていのが観察される。ところで, 2201積層膜は810°C, 1h空气中の熱処理で完全に蒸発してしまった。これは2212, 2223積層膜に比べて, 2201積層膜ではBiがより多く含まれているためと理解される。

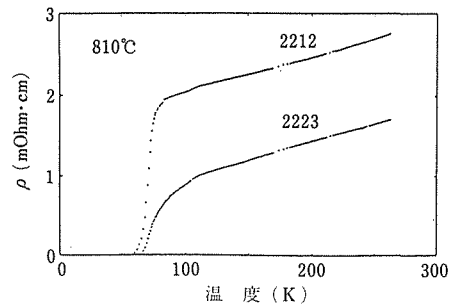


図10 2212, 2223相(810°C, 1hの空气中焼鈍)の電気抵抗・温度曲線。

### 2. 2. 3 検 討

交互蒸着法により, 人工的に構造  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  ( $n=1, 2, 3$ ) を作製することに成功した(図8)。その電気的性質は半導体的であり, 蒸着のままの状態では超電性を示さなかった(図9)。この原因には次の2つが考えられる。すなわち, 1) Sr-Ca-Cu-O層の化学組成がストイキオメトリ  $Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  からずれていること, 次に2) Sr-Ca-Cu-O層中のSrとCaの配列に化学的無秩序状態が残されていることである。これはSrとCaが類似の化学的性質をもっていることから推察される。

しかし810°C, 1hの熱処理後は図9の積層膜は超電導性を示す(図10)。この熱処理の過程で何が起こったのであろうか。図11に2234積層膜の低角側X線回折パターンを示す。熱処理温度の上昇とともに, 2212, 2201相に対応したピークが現れるが, CuOなどの不純物ピークは認められない。この結果は,  $T_s=650°C$ でMgO基板上に蒸着された積層膜は熱的にきわめて安定で, 化学組成のストイキメトリから



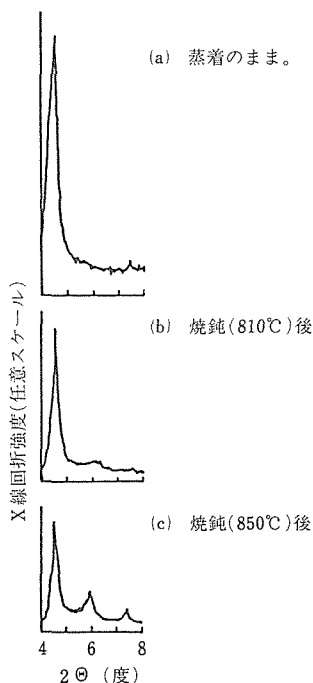


図11 2234相の熱的安定性。(a), (b), (c)の順で焼鈍温度が上がる。

ずれば  $n$  の異なった  $22(n-1)n$  相を析出させることによって調節されていることを示している。しかし、熱処理後といえども 2223 相は  $T_c=110\text{K}$  以下に電気抵抗・温度曲線がすそ野を引いている。この原因は Sr と Ca の化学的無秩序状態が熱処理後も依然として残されているからと推察される。

今後の研究課題として、Bi-O 二重層中の酸素が蒸着過程で充分供給されたかどうか、またもし Bi-O 二重層中に酸素欠損があればそれが電気抵抗・温度曲線にどのような影響を与えるかなどの問題が残された。

#### 2. 2. 4 小 括

異系列ハイブリッド材の作製手法として、もともと層状構造をもつ Bi 系高温超電導体について積層化による人工的合成を試みた。基板温度  $T_s$  を  $650^\circ\text{C}$  にすることにより、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  ( $n=1, 2, 3, 4$ ) が人工的に合成されることがわかった。このようにして作製された Bi 系積層膜の表面はきわめて平坦であり、 $c$  面配向を示し、熱的にも安定であった。X 線回折パターンで判断する限り、 $22(n-1)n$  ( $n=1, 2, 3, 4$ ) 相が合成された。しかし、これらの積層膜は蒸着のままの状態では超電導転移を示さなかった。その原因として、化学組成のストイキオメトリからのずれ、Sr と Ca の化学的無秩序状態、そして Bi-O 二重層中

の酸素欠損が検討された。蒸着後熱処理により、化学組成は調整されるが Sr と Ca の化学的秩序化は達成困難であることがわかった。蒸着後熱処理をした 2223 相の電気抵抗・温度曲線にみられる  $T_c=110\text{K}$  の低温側すそ野はこの化学的無秩序状態に帰された。Bi-O 二重層中の酸素欠損は今後の研究課題として残された。

#### 2. 3 まとめ

異系列ハイブリッド材の作製手法として、自然に存在する層状構造の物質を人工的に合成あるいは修正することを試みた。MBE 法では Pd-Te 系、スパッタ法では Bi 系酸化物高温超電導体の合成を試みた。それぞれ 1)  $\text{Pd}_9\text{Te}_4(010)$ ,  $\text{PdTe}(001)$ ,  $\text{PdTe}_2(001)$ ,  $\text{PdTe}/\text{PdTe}_2$  積層膜, 2) Bi 系の 2201, 2212, 2223, 2234 相の合成に成功した。Pd-Te 系も, Bi 系も超電導性の発現には成功したが, 超電導転移温度  $T_c$  をハイブリッド化の手法により格段に上昇させるには至らなかった。

### 3 微粒子化技術による磁性流体等材料に関する研究

粒径が極めて小さい微粒子は通常の大さきをもつバルク材料にはない特異な性質を示すことが多く、これらの性質を測定し、理解することにより、我々が通常経験することができない自然科学の原理にかかわる一面を見ることができ、基礎研究の面から重要である。一方、これらの特異な性質を積極的に発現させ、それらを利用することにより、通常材料では果たし得ない特異な機能をもった新材料を創り出すことができると考えられ、微粒子の研究は応用面からも重要である。

しかし、金属微粒子はその表面が酸化しやすく、また寄り集まって大きなクラスターを作りやすいので、微粒子が本来持っている本質的な性質をそのままの形で引き出すことは容易でない。これらの困難が微粒子物性の基礎研究の進展を阻み、また微粒子を新素材として応用する際の困難さにつながっていた。

本研究はハイブリッド化という材料研究の新しい方法論を導入することにより、従来の材料研究手法では解決が困難であった金属微粒子の物性、及び金属微粒子の応用技術上の諸問題を解決しようという目的で行ったものである。すなわち直径数 nm の金属微粒子を、有機分子で被覆することにより、金属微粒子の酸化を防ぎ、同時に微粒子どうしが凝集するのを防いだ構造をもつ金属微粒子-有機分子複合体（以下では金属微

粒子コロイドという)を創り出す合成手段を開発し、合成された微粒子に対し、磁氣的性質に着目して微粒子磁気物性を研究した。更に上記の基礎技術及び基礎物性を踏まえて金属微粒子コロイドを金属磁性流体という有用な機能をもった新素材に発展させた。

### 3. 1 実験方法

最初に真空蒸着法による金属微粒子コロイドの新しい合成法について研究した。これは固体下地上に金属を真空蒸着するとき、連続的な蒸着膜が形成される初期に、島状構造と呼ばれる直径数 nm の孤立した微粒子が下地上に形成されるという事実を応用したものであり、下地として固体の代わりに界面活性剤を含んだ油を用いることを特徴としたものである。種々の改良を加えながら装置を試作し、また下地として用いる油、及びそれに添加する界面活性剤の種類を選択を行い、合成技術として完成させた。

次に、窒化鉄微粒子並びに窒化鉄微粒子-有機物複合体(以下窒化鉄微粒子コロイドという)を合成するために、プラズマ化学反応を利用したプラズマ CVD 法について研究した。これはグロー放電プラズマ中で窒化金属の微粒子を発生させ、それらを先の真空蒸着法と同様な原理で界面活性剤を含んだ油下地に吸着させることを特徴としたものである。この方法についても新しい概念で装置を試作し、また合成条件のパラメータの最適化を行い、合成技術を完成させた。

以上のようにして得られた微粒子コロイド中の金属成分については燃焼法、あるいは原子吸光法により、窒化鉄微粒子中の窒素成分についてはケルダール法によりそれぞれ定量分析を行った。また X 線回折計、並びに電子顕微鏡を用いて、微粒子結晶構造、微粒子の形態並びに微粒子粒径を測定した。なお X 線回折は室温で行うほか、ヘリウムガス冷凍機を用いて極低温下でも行った。また電子線回折は通常の制限視野回折のほか、マイクロビーム電子線回折も併用し、微粒子個々の電子線回折並びに組成分析を行った。

次に微粒子の磁化測定は試料振動型磁化測定を用いて、15kOe までの磁界中で液体ヘリウム温度から室温の間で行った。十分低温にしたとき現れる強磁性状態の磁化曲線から求めた飽和磁化を OK に外挿し、さきの化学分析結果を用い、微粒子を構成する遷移金属原子の 1 原子当りの磁気モーメントを決定した。またそれより高温部で現れる超常磁性状態の磁化状態の磁化曲線から、最小自乗法を用いたフィッティングにより、微粒子の平均体積、微粒子体積の分布、及び微粒子数密度を決定した。更に Fe、 $^{57}\text{Fe}$  をドーブした

Co 及び $^{57}\text{Fe}$  をドーブした Ni 微粒子についてはメスバウワー効果を室温と液体ヘリウム温度との間で測定し、微粒子表面の酸化層の有無、磁氣的秩序状態、並びに内部磁場を測定した。また、X-バンド (9GHz) のマイクロ波磁気共鳴を液体窒素温度から室温の間で測定し、微粒子磁気モーメントの交番磁界下での動的な運動について解析した。

先に述べた金属微粒子コロイド並びに窒化鉄微粒子コロイドの合成技術に加えて、熱解理を含む後処理プロセスを施し、金属磁性流体を合成した。金属磁性流体は先の微粒子コロイドを熱処理することにより、微粒子を金属磁性流体として望ましい粒径にまで増大させ、濃縮し、微粒子の分散安定性を保持しながら、磁化の値を高めたものである。また、微粒子コロイドの熱処理による微粒子表面に吸着した界面活性剤の化学的な変化はフーリエ変換赤外線吸収スペクトロメータにより測定した。

### 3. 2 結果及び考察

#### 3. 2. 1 真空蒸着法による金属微粒子コロイドの合成

本研究で開発した真空蒸着法概念図を図12に、また、試作した装置を写真3に示す。蒸発源はアルミナ製のルツボにタングステン線発熱体を巻き付け、周囲をタンタル板製の輻射防止板で輻射断熱を施したもので、蒸着槽の中央に固定されている。蒸着槽は固定された蒸着源の回りに周囲が回転するドラム状をしており、底部に界面活性剤を添加した低蒸気圧の炭化水素油 100cc が入っている。ドラムの回転に伴い、底部の液体は膜状になりドラムの上部内壁に展開し、その上に蒸発した金属原子が付着し、そこで蒸着膜形成初期の島状構造微粒子が形成される。形成された金属微

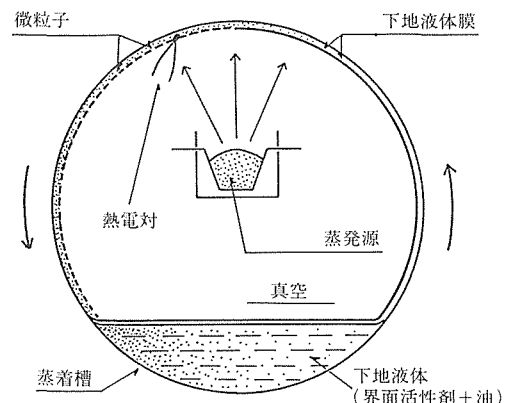


図12 金属微粒子コロイドの合成のための真空蒸着法概念図

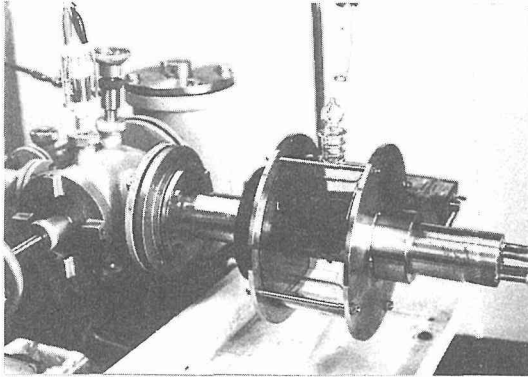



写真3 真空蒸着装置

粒子は回転により底部にもどって行くと同時に新しい液体がドラム上部に供給される。この過程が連続して進行するにつれ、底部の液体は高濃度の金属コロイドに変化する。なお下地油にはアルキルナフタレン\*を用い、アルキルナフタレンに溶解する数多くの界面活性剤を試験した結果、界面活性剤としては分子量約1300のテトラエチレンテトラミノポリプテニルコハク酸イミド\*\*が最適であることがわかった。界面活性剤は蒸発金属原子の油面に対する付着係数を高めると同時に、微粒子どうしが会合しコロイドが凝集するのを防ぎ、更に微粒子の酸化に対する強い保護作用を示すことがわかった。蒸着時の真空度は  $5 \times 10^{-5}$  Torr、蒸発速度は0.3g/min、下地温度は40°C、ドラム回転数は2回/min、見かけの付着係数は約60%である。蒸発原料としてそれぞれの塊状の金属元素を用いることにより、Fe、Co、Ni、Cr、Cu、Ag、Au及びPdコロイドが得られた。

また Fe-30at%Co 合金原料を用いて、Fe-50at%Co コロイドが得られた。一例として、Co コロイドの電子顕微鏡写真を写真4に、その写真から読みだした粒径のヒストグラムとともに示す。粒径は2~3nmとよくそろっており、粒子は会合することなく孤立して分散している。粒子数密度は高く約  $10^{18}$  個/ccである。また粒子は酸化していないことが特徴である。

\*アルキルナフタレン、  $C_{18}H_{37}$ —

\*\*テトラエチレンテトラミノポリプテニルコハク酸イミド、

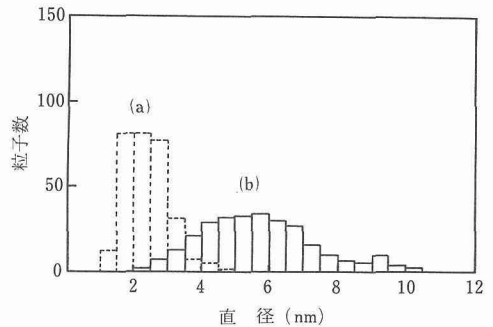
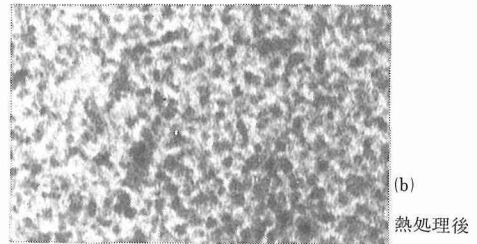
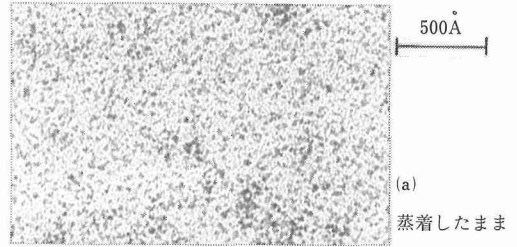
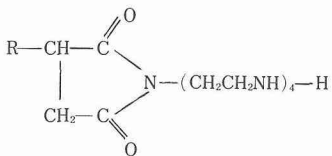


写真4 Co微粒子コロイドの電子顕微鏡写真。(a)真空蒸着したままのCo微粒子コロイド、(b)(a)を280°Cで40min熱処理したもの。それらは粒径分布のヒストグラムにそれぞれ対応している。

表1はこの方法により作製した微粒子コロイドの作製条件とその結果をまとめて示したものである。蒸気圧が低いFe、Co、Ni、Cr、Pd及びFe-Co合金では蒸発源ヒーターに400W以上の大きな電力を必要とする。一方、蒸気圧が高い金属Cu、Ag、Auなどのコロイドは200W以下の小さい電力で合成が可能である。また、コロイド微粒子径は蒸発速度や、蒸着槽の回転速度などのパラメタにはほとんど依存せず、蒸発金属の種類により、ほぼ一定の値をとる。微粒子径は融点が高い金属・合金では小さく、Fe、Co、Ni、Cr、Pd、Fe-Coでは2-3nmであり、これらのコロイドを室温に数年以上放置しても微粒子が融合成長し粒子が増大することはない。そして融点が高いものほど微粒子径は大きい傾向があり、融点の低いAgではそのコロイドを室温に放置すると、Ag微粒子は融合成長し、粒径は除々に増大していく。

これらのコロイドは希薄なときそれぞれ独特な透過色を呈し、Cu コロイドは黒緑色を、Ag コロイドは黒赤色を、Au コロイドは濃紫色を、他のコロイドは濃い黒色を呈する。

この方法により合成されたコロイドはそれらを閉じた容器に入れて、室温あるいは冷凍保存すると、金属微粒子が酸化などの変成することなく、また分散性が損なわれることもなく、長期間安定である。

表1 微粒子コロイドの合成条件とその結果

物質	蒸発原料	1900℃での蒸気圧(Torr)	ヒータ電力(W)	粒子径(nm)	微粒子の結晶構造
Fe	Fe	1	440	2~3	bcc
Co	Co	1	430	2~3	fcc
Ni	Ni	1	420	2~3	fcc
Cr	Cr	7	440	2~3	bcc
Cu	Cu	9	200	5~7	fcc
Ag	Ag	200	120	~10	fcc
Au	Au	4	190	5~7	fcc
Pd	Pd	0.7	440	2~3	fcc
Fe-50at% Co alloy	Fe-30at% Co alloy	1	420	2~3	bcc

### 3. 2. 2 プラズマ CVD 法による窒化鉄微粒子の合成

本研究では、N<sub>2</sub>ガスの高周波グロー放電プラズマを用い、窒化鉄微粒子、並びに窒化鉄微粒子コロイド合成法を確立した。本研究で開発したプラズマ CVD 装置の概略を図13に示す。パイレックスガラス製の直径 140mm の回転し得る球状反応容器に電極を兼ねたガス吹き出し口から 3cc/min の Fe (CO)<sub>5</sub>蒸気とともに、N<sub>2</sub>及び Ar の混合ガスを導入し、同時にメカニカルプースターポンプ付き回転真空ポンプで排気し、反応容器内の圧力を約 1mbar と一定にした。またガス吹き出し口とそれに対向して約 40mm 隔たった円板状の接地電極を設け、それらの間に 13.56MHz の高周波電界をかけグロー放電プラズマを発生させ、反応容器を 3 回/min の速さで回転させながらプラズマ化学反応を行った。各原料ガスの流量制御は熱質量流量計を用いて行い、反応容器内のガス成分の分析は四重極質量分析計を用いて行った。なお、高周波電力は 100W とし、ガス吹き出し口を圧搾空気により、また反応容器をファンによりそれぞれ空冷した。また原料としての Fe(CO)<sub>5</sub>ガスは純度 99.5% の Fe (CO)<sub>5</sub>液

体を入れ 0℃ に保持した蒸発器から供給した。また Ar ガスは 800℃ に加熱した Ti のカラムを通して純化し、N<sub>2</sub>ガスは酸化マンガンシリケートを通して水分を除去して反応系に導入した。生成した微粒子は反応容器内壁に一様に堆積し、生成速度は約 1.2g/h であった。また、微粒子粒径は 2~10nm であった。

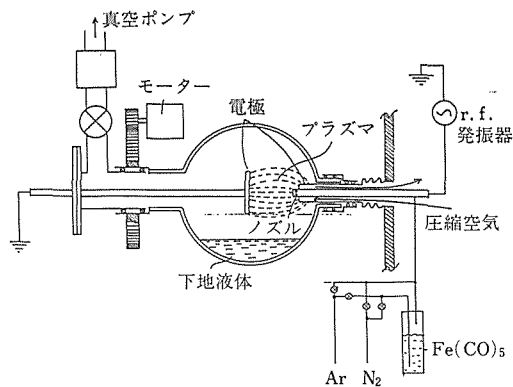


図13 窒化鉄微粒子並びに窒化鉄微粒子コロイドの合成のためのプラズマ CVD 装置

窒化鉄微粒子の合成条件とその結果を表2にまとめて示す。Fe(CO)<sub>5</sub>ガス流量を一定とし、N<sub>2</sub>と Ar ガスの混合ガスにおける N<sub>2</sub>ガスの割合を 0 から 100% まで変えることにより、αFe、γFe 及び εFe<sub>3</sub>N をそれぞれ単一相として得ることができた。化学分析の結果、微粒子中には炭素原子が合成条件にかかわらずほぼ一定濃度で含まれていることがわかった。図14にそれぞれの合成各件のもとで得られる微粒子の粉末 X 線回折図形を示す。

表2 プラズマ CVD 法による窒化鉄超微粒子の合成条件とその結果

ガス流量			微粒子相	組成		室温における磁化 (emu/g)
Fe(CO) <sub>5</sub> (mg/m)	N <sub>2</sub> (cc/m)	Ar (cc/m)		N (at%)	C (at%)	
24	0	200	αFe	1.1	10.1	152
24	20	180	αFe + γFe	4.3	9.1	51
24	35	165	γFe	5.2	12.0	29
24	90	110	γFe + εFe <sub>3</sub> N	12.3	8.5	91
24	200	0	εFe <sub>3</sub> N	14.6	7.7	

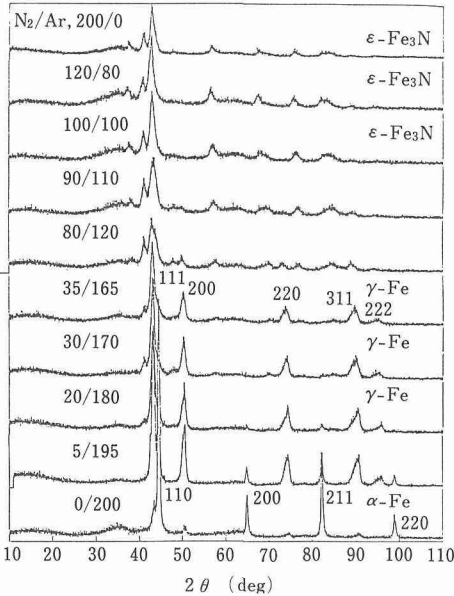


図14 種々の混合比の窒素-アルゴン混合ガスのもとでプラズマCVD反応により合成した窒化鉄微粒子のX線回折図形。

### 3. 2. 3 金属微粒子, 及び窒化鉄微粒子の結晶構造

電子線回折法により金属微粒子, 及び窒化鉄微粒子の結晶構造をそれぞれのバルク状態の結晶構造との相違に着目して調べた結果, それらの結晶構造は表1, 及び表2に示すとおりであった。すなわちCo微粒子, 並びに $\gamma$ 相窒化鉄微粒子を除いてすべての微粒子の結晶構造はバルクのそれらと同一であった。Co微粒子の結晶構造はfcc構造であり, バルク状態での高温相に相当し, 高温相がマルテンサイト変態をしないで室温にもち来たされたものである。なお, fcc構造をもつCoは低温下地に蒸着された蒸着薄膜にも見られるものである。また,  $\gamma$ 相窒化鉄もバルク試料では高温でのみ存在するマルテンサイト高温相である。これらの事実から, 微粒子ではマルテンサイト変態が抑制されて, マルテンサイト高温相が室温でも安定に保持されやすいことがわかった。しかしながら, Fe微粒子は測定したすべての試料でマルテンサイト低温相である $\alpha$ 相であり, マルテンサイト高温相の $\gamma$ 相はみられなかった。

次に2~3nmの粒径をもつFe-Co合金微粒子について微小ビーム分析電子顕微鏡を用いて, 微粒子個別の組成を分析した結果, 微粒子間の組成のばらつきは分析精度の範囲で認められず, Fe=50at%Coと一樣なものであった。このことは一般の合金バルクにおい

て合金組成の場所的ゆらぎを考える上で, 参考になる事実である。

なお, 写真5にFe-Co合金微粒子の微小ビーム電子顕微鏡による像並びに1個の微粒子の電子回折図形を示した。これからわかるとおり, 微粒子は単結晶である。またその他の金属微粒子についても同様にそれぞれ単結晶である。

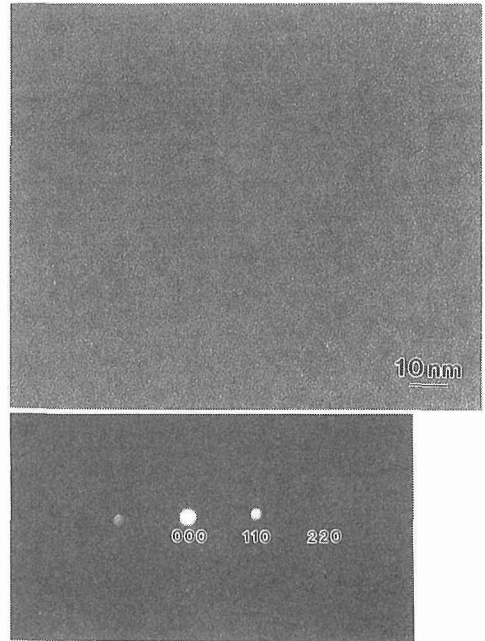


写真5 微小ビーム電子顕微鏡によるFe-Co合金微粒子の電子顕微鏡像と電子回折図形。

### 3. 2. 4 強磁性金属微粒子コロイドの磁気的性質

#### 3. 2. 4 (1) 強磁性金属微粒子コロイドのメスバウワー効果

強磁性体は表面の原子まで強磁性なのかどうか, 強磁性結晶の末端の原子のもつ磁気モーメントの大きさ, あるいは磁気異方性等, 磁性体の基本的な物理量が表面と内部とでは異なるのではなからうか。このような磁性体における表面, 界面での問題に対する実験的説明が困難である理由は, 仮に表面の効果が表面の第1原子層では顕著であっても, 数原子層内部に入ると減衰してしまう点にある。ところが本方法による蒸着したままの直径2nmの微粒子では, 体積に対する表面積の割合が大きく, 約50%の原子が表面の第1層に存在している。またその表面は酸化を受けていないため, 磁性体表面の効果が明確に現われてくる。

図15は粒径約2nmのコロイド状の鉄超微粒子のメスbauerスペクトルである。4.7Kでのメスbauerスペクトル(A)は強磁性成分と常磁性的な成分の重ね合わせとして解釈できる。強磁性成分は全体の93%を占め、大きな線幅をもち内部磁場の広い分布を示している。残りを占める常磁性的な成分は磁場を加えても大きく変化せず(B)これが超常磁性ではなく常磁性の成分によることが示された。またこの常磁性成分は不安定であり、室温で7日間放置した後の測定(C)試料では消失する。室温で放置した前後のスペクトルの差から考えて、この常磁性成分は室温で放置することにより強磁性の金属鉄に変化したと推定される。したがってこの常磁性の起源として酸化物やイオンは考えにくい。この起源が試料の中でも特にサイズの小さな超微粒子によるものであり、室温で放置した結果融合してサイズが大きくなり、メスbauerスペクトルがよりバルクの状態に近づいた、ということが考えられる。4.5kで磁場を加えた測定(図15B)からは、約1T以上の磁場下では強磁性成分はほぼ磁場の方向に配向することがわかった。

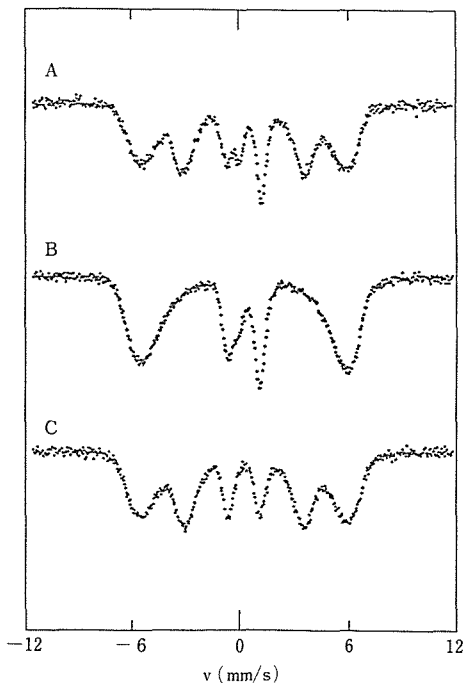


図15 コロイド状Fe微粒子のメスbauerスペクトル。Aは試料作製直後、測定温度は4.7K、無磁界、Bは試料作製直後、測定温度は4.7K、印加磁界は1T。Cは室温で7日間放置後、測定温度は4.5K、無磁界。

室温で放置した後のメスbauerスペクトラムでは、内部磁場の平均値は350kOeであり、バルクFeの内部磁場340kOeより大きく観測される。また磁化測定から求めた1原子当たりの磁気モーメントは、4.2KでFeでは $2.28 \mu_B$ であり、バルクFeの値 $2.22 \mu_B$ より約3%大きく、先の内部磁場の測定結果と一致している。一方、Co及びNiではそれぞれバルクの値と比較して10%及び50%減少していることがわかった。

また粒径2nmのNi超微粒子に $^{57}\text{Fe}$ を0.7at%加えた試料を作製しメスbauer効果の測定を行った。図16に示すように、77Kでは超常磁性、4.2Kでは強磁性となることが示される。これは磁化測定の結果と一致する。また酸化物によるスペクトルは検出されなかった。4.2Kでの内部磁場は約260kOeと求められ、バルクのNi中での値、280kOeに比べ減少している。このことは飽和磁気バルクに比べて減少しているという磁化測定の結果と同じ傾向を示しており、Niの強磁性が微粒子化によって弱められたものと考えられる。

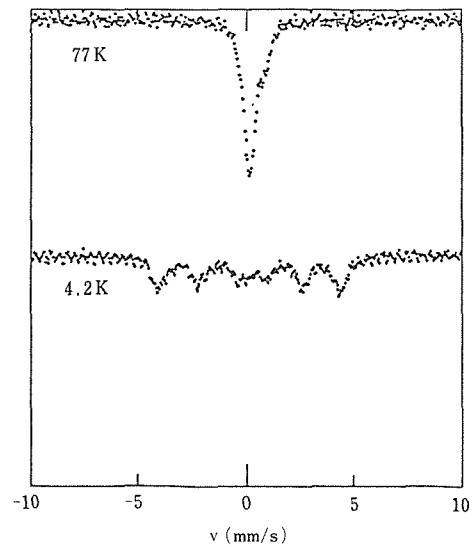


図16 各温度でのコロイド状Ni微粒子のメスbauerスペクトル。

### 3. 2. 4 (2) 強磁性金属微粒子コロイドのマイクロ波磁気共鳴

静磁界において超常磁性を示す直径約2~3nmのNi及びCo微粒子のマイクロ波強磁性共鳴(FMR)を

調べた。これらの微粒子は単磁区構造をしており、微粒子個々の磁気モーメントの磁界中での運動はLarmor歳差運動に磁気モーメント自身の熱ゆらぎによるストカスティックな運動が重畳したものである。この磁気モーメント自身の熱ゆらぎの効果が重なって現れることが微粒子系の強磁性共鳴がバルクや薄膜の強磁性共鳴と異なる点である。ストカスティックな運動の周期は微粒子の粒径が小さくなるのに伴い短くなり、直径数 nm で  $10^9 \sim 10^{10}$  Hz となり、ちょうど X-バンドマイクロ波周波数 (9GHz) に近くなる。このような系の動的磁化率  $\chi$  は次の Landau-Lifshitz の運動方程式から導かれる  $\chi$  において、

$$\chi = \gamma ML(\alpha) \{ \omega_0(1 + \zeta^2) + j\zeta \omega \} / \{ \omega_0^2(1 + \zeta^2) - \omega^2 + 2j\zeta \omega_0 \omega \}, \quad (1)$$

$$\omega_0 = \gamma H, \quad (2)$$

磁気モーメントの熱ゆらぎを考慮しないバルクの減衰定数  $\zeta$  の代わりに、次式で与えられる有効減衰定数  $\eta$  を用いて記述することができる。

$$\eta = \zeta \{ 1/L(\alpha) - 1/\alpha \}^{-1} \quad (3)$$

ただし、 $\gamma$  は磁気回転比 ( $=g \cdot e / (2mc)$ ),  $M$  は微粒子の磁気モーメント、 $\omega$  はマイクロ波の角周波数である。ここで  $L(\alpha)$  は Langevin 関数

$$L(\alpha) = \coth \alpha - 1/\alpha \quad (4)$$

であり、そのパラメータ  $\alpha$  は微粒子体積を  $v$ , 微粒子に加えられる直流磁界を  $H$  とすると、

$$\alpha = MvH/kT \quad (5)$$

で与えられる。

本研究では先に述べた真空蒸着法により作製した Ni 及び Co 微粒子コロイドを種々の濃度に希釈した試料に対し、X-バンドマイクロ波分光計を用い、磁場変調法により 100K~室温の間でそれらの FMR を測定した。微粒子形状を球と仮定し、 $g$ -因子  $g$  は共鳴磁界  $Hr$  から、球に対する次の共鳴式(6)を用いて決定した。

$$\omega = \gamma Hr \quad (6)$$

Ni, Co コロイドともに数密度の高い濃厚な状態では非対称な複雑な吸収線を示すが、コロイドを希釈するのに伴い、対称な 1 本の広幅の吸収を示すようになる。表 3 に示すとおり、 $g$ -因子、共鳴線幅は一定の値に収束し、 $g$ -因子は Ni コロイドでは 2.90, Co コ

表 3 Ni 及び Co 微粒子コロイドの強磁性共鳴

金属 (結晶構造)	平均粒径 (nm)	粒子数密度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	$g$ -因子	共鳴線幅 (Oe)
Ni(fcc)	2.2	$1.7 \times 10^{18}$	2.29	1180
		$2.4 \times 10^{15}$	2.28	1080
		$3.4 \times 10^{14}$	2.29	1020
Co(fcc)	2.7	$6.3 \times 10^{17}$	2.00	930
		$3.2 \times 10^{17}$	2.17	460
		$3.9 \times 10^{16}$	2.17	470
		$2.4 \times 10^{15}$	2.18	460

ロイドでは 2.17 であり、これらの値はバルク結晶での値とほぼ等しいことがわかった。一方、共鳴線幅は Ni コロイドでは約 1000 Oe, Co コロイドでは約 500 Oe であるが、前者の値は微粒子個々の磁化容易軸の統計的な分布から期待される値より数倍大きいことがわかった。

図17(a), 及び(b)にそれぞれ Ni 及び Co コロイドの共鳴吸収微分曲線の温度変化を示す。Ni コロイドについては温度の低下とともに、吸収線幅は減少し、同時に吸収強度も増大する。この共鳴吸収微分曲線は先の(1)~(3)式を用いて、ほぼ再現することができる、しか

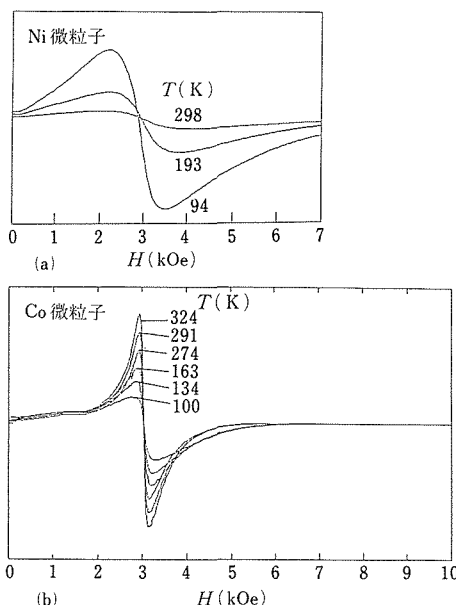


図17 各微粒子コロイドの種々の温度における X-バンドマイクロ波強磁性共鳴吸収微分曲線。(a)粒子径 2~3nm の Ni 微粒子, (b)粒子径 2~3nm の Co 微粒子。

しながら、Coコロイドについては温度の低下に伴って共鳴線幅は増大し、また吸収強度は減少し、先の理論では解釈できない。

### 3. 2. 5 真空蒸着法による金属磁性流体の合成

金属磁性流体は従来からあるフェライト微粒子を分散させた酸化物磁性流体と比較して大きな磁化をもつことが期待されている。

3. 2. 1で述べたとおり、真空蒸着法により、2~3nmの粒径を持つ強磁性金属・合金の微粒子コロイドが得られたが、金属磁性流体として用いる微粒子コロイドは微粒子径が7~10nmともう少し大きく、同時に加速度や磁界勾配のもとでも微粒子が凝集することなく、優れた分散安定性をもつものでなくてはならない。

その目的で先に述べた真空蒸着法による強磁性金属微粒子コロイドの作製過程に続いて、図18に示す一連の後処理プロセスを開発した。そのとき使用した装置を図19に示す。すなわち真空蒸着法により作製した微粒子コロイド溶液を攪はんしながら1気圧のアルゴンガス雰囲気下で280℃で40分間熱処理を行った。この熱処理プロセスは後で示すように、微粒子を積極的に融合成長させ、必要な大きさに粒径を増大させる

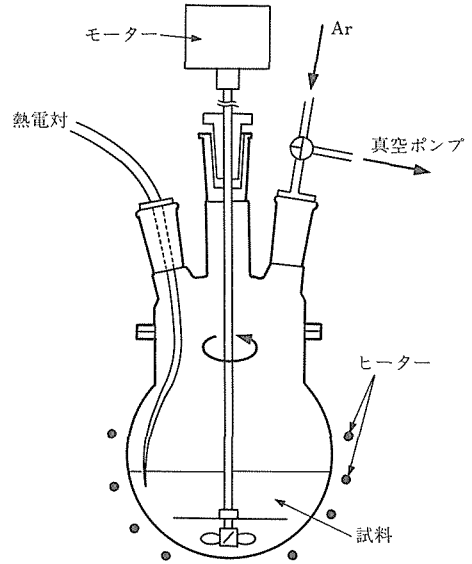


図19 熱処理装置の略図。

ために考えられた方法である。冷却後、アセトン、ジオキサンなどの両親媒性液体のトルエン溶液を添加し、微粒子成分のみを沈澱させ、磁界勾配中で分離回収した。更にこの沈澱物をアセトントルエン溶液を用いて振とう洗浄し、真空蒸着過程で下地液として用いたアルキルナフタリン並びに余分の界面活性剤を除去した。次に洗浄後の沈澱成分をロータリーエバポレーターに移し、適切な量の界面活性剤のトルエン溶液を添加し、アセトン成分を加温蒸発させると、沈澱成分は解こうし、再びコロイド溶液となって分散する。その後、更に温度を上げ、トルエン成分を除々に蒸発させ、必要な濃度までコロイド溶液を濃縮し、目的の金属磁性流体が得られた。以上のようにしてFe, Co, Ni並びにFe-Co磁性流体を合成した。

先に示した写真4において写真4(b)は写真4(a)の真空蒸着したままCoコロイドに対して、280℃において40分間の熱処理と上に述べた一連の後処理プロセスを施して得たCo磁性流体の電子顕微鏡写真とその粒径分布である。微粒子粒径は約2倍に増大し、かつ分散性は優れていることがわかる。

蒸着したままのCo微粒子コロイドからCo微粒子成分のみを分離させた試料と、熱処理・洗浄後のコロイドからCo微粒子成分のみを分離させた試料の赤外吸収スペクトルを比較して、それぞれ図20(a)及び(b)に示す。蒸着したままの微粒子では図20(a)からわかるとおり1770~1660cm<sup>-1</sup>、また1560cm<sup>-1</sup>にそれぞれ

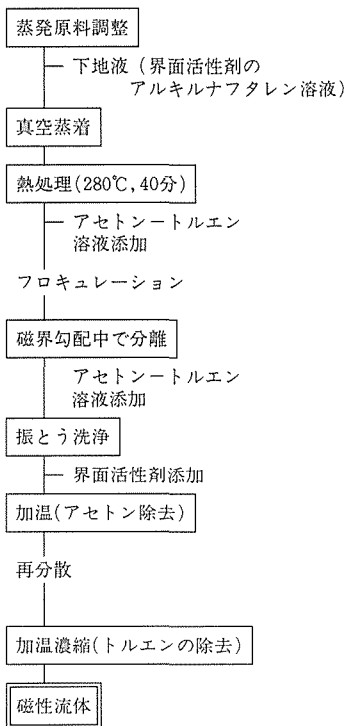


図18 金属磁性流体の合成プロセス。



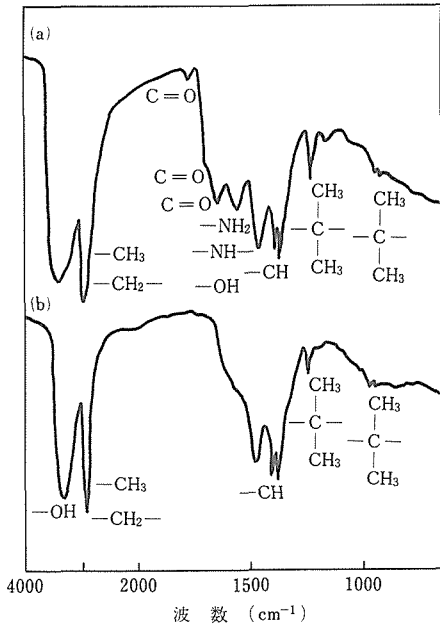


図20 Co 磁性流体のフーリエ変換赤外線吸収スペクトル。(a)蒸着したままの Co 微粒子コロイドから分離した Co 微粒子成分, (b)熱処理, 洗浄後の Co 微粒子コロイドから分離した Co 微粒子成分。

=0, -NH<sub>2</sub> または =NH の界面活性剤の親水基を特徴づける吸収ピークが認められる。また蒸着後の下地液に含まれる界面活性剤濃度も減少していることも認められ, 蒸着後の Co 微粒子表面には界面活性剤の吸収層が存在していると考えられる。一方, 熱処理・洗浄を経た Co 微粒子では図20(b)から, 界面活性剤の親水基を特徴づける上記の吸収ピークが消失していることがわかる。蒸着後において吸着していた界面活性剤は熱処理によって変成を受けるものと考えられる。

3. 2. 6 金属磁性流体の磁氣的性質

熱処理を行い粒径を 5~7nm に増大させ, その後適切な分散処理をほどこしたコロイドは金属磁性流体としてすぐれた性質を示す。図21は一例として上記の方法により作製した Co 磁性流体の磁化  $I$  を磁界  $H$  と温度  $T$  に関してプロットしたものである。246K 以上では磁化は  $H/T$  に関し, 一定の曲線に乗る。またこの温度以上では磁化  $I$  は磁界変化に対してヒステリシスを示さない。このことからこの温度範囲で超常磁性を示すことがわかる。これら超常磁性を示す磁化曲線  $I(H/T)$  は, 各微粒子の磁気モーメント  $m$  が(5)式に示す対数正規分布  $f(m)$  をもつと仮定すると, 古典的な Langevin 関数に対数正規分布の重み  $Nmf(m)$  を

かけて積分した(6)式で正確に再現される。

$$f(m) = 1/(\sqrt{2\pi}s) 1/m \times \exp\{-\ln m - \ln m_0\}^2 / (2s^2)\} \quad (5)$$

$$I(H/T) = N \int_0^\infty m f(m) \left\{ \coth\left(\frac{mH}{kT}\right) - \left(\frac{kT}{mH}\right) \right\} dm. \quad (6)$$

ただし  $N$  は単位体積当りの微粒子数,  $k$  はボルツマン定数,  $s$  は標準偏差である。また微粒子の平均の磁気モーメント  $\bar{m}$  は次式で与えられる。

$$\bar{m} = m_0 \exp(s^2/2) \quad (7)$$

また磁性流体の飽和磁化  $I_s$  は(4)式で与えられる。

$$I_s = N \int_0^\infty m f(m) dm = N\bar{m} \quad (8)$$

本研究において作製した Co, Ni, 及び Fe-Co 合金磁性流体について, 飽和磁化  $I_s$  の値, 粒子数密度,  $N$  微粒子の平均粒径, 及び粒径の対数正規分布の標準偏差  $s/3$  をまとめて, 表 4 に示す。Fe は室温の飽和

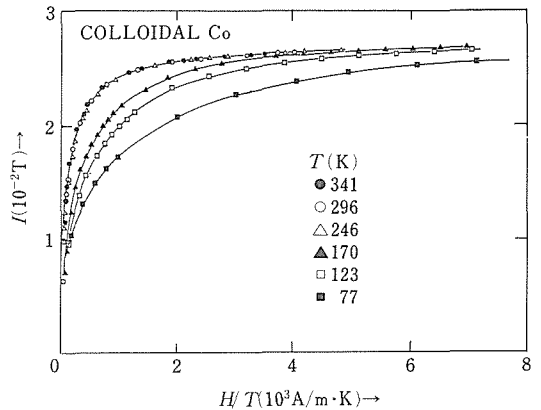


図21 Co 磁性流体の種々の温度における磁化曲線。磁化  $I$  と  $H/T$  の関係を示す。

表 4 真空蒸着法により合成した種々の金属磁性流体の磁氣的性質

磁性流体種類	微粒子	飽和磁束密度 ( $\times 10^{-4}$ T)	平均粒径 (nm)	粒径分布標準偏差 ( $s/3$ )	微粒子数密度 ( $m^{-3}$ )
コバルト磁性流体	Co	680	3.8	0.48	$6.78 \times 10^{21}$
ニッケル磁性流体	Ni	80			$5.0 \times 10^{20}$
鉄-コバルト合金磁性流体	Fe-50 at%Co	563	3.6	0.67	$6.65 \times 10^{21}$
	Fe-30 at%Co	492	3.2		

磁化が元素中で最も大きい物質であるが、Fe 磁性流体はプロセス中に酸化しやすいために、大きな飽和磁化を示すものが得られにくい。一方、Co 磁性流体は酸化に対しても比較的安定であり、取扱いも容易であり、飽和磁化の大きいものが得られやすい。

### 3. 2. 7 プラズマ CVD 法による窒化鉄磁性流体の合成とその磁気的性質

図13に示した RF プラズマ CVD 装置において、真空蒸着法において用いたものと同様な下地液体を反応容器の底部に保持し、反応容器を回転させながら、微粒子の合成時と同様な条件でプラズマ CVD 反応をさせた。下地液は反応容器の回転に伴って膜状になり反応容器内壁に沿って展開し、生成した微粒子はこの液体膜表面に吸着する。吸着した微粒子は反応容器の回転により反応容器の底部に回収され、同時に新しい液体膜が反応容器内壁に展開する。この過程を約 20 時間連続して行うことにより、底部に高濃度の窒化鉄コロイド溶液が得られた。なお界面活性剤を含んだ下地液は、合成条件下のプラズマに対して化学的に安定である。

以上のようにして得られた窒化鉄微粒子コロイドに対して、先にのべた金属磁性流体の合成プロセスと同一のプロセスをほどこし、窒化鉄磁性流体を作製した。

プラズマ CVD 反応により合成したままの窒化鉄コロイド微粒子は結晶性が悪く電子線回折図形に散漫散乱を与えるが、熱処理を行うことにより微粒子の結晶性は改善され、シャープな回折図形が得られるようになる。表 5 に合成条件と電子顕微鏡観察から求めた微粒子径、化学分析から求めた Fe 濃度、また室温における飽和磁化並びに Fe 原子 1 個当りの磁気モーメントをまとめて示す。微粒子は雰囲気中の  $N_2$  ガス濃度にあまり依存せず、 $\epsilon$  相を主体としたものであり、Fe1 原子当りの磁気モーメントもバルク  $\epsilon$  相のそれとほぼ等しい。微粒子粒径は 2~10nm の範囲に範囲に幅広く分布し、また粒径制御も困難であった。そのため磁性流体として分散性は良好でなく、その飽和磁化は最

も大きいもので 0.022T であった。

### 3. 3 小 括

界面活性剤のポリアミンを添加した油のアルキルナフタレンの表面に連続的に金属を真空蒸着する真空蒸着法を開発し、Fe, Co, Ni, Cr, Pd, あるいは Fe-Co 合金のそれぞれ粒径 2~3nm の微粒子が、更に Cu, Ag, あるいは Au の粒径 5~10nm のそれぞれ微粒子が高濃度で分散した金属微粒子コロイドを合成した。電子線回折並びに分析電子顕微鏡を用いた測定から、これらの微粒子の結晶構造はバルクのそれらと同一であることがわかった。また Fe-Co 合金微粒子については、各微粒子ごとの合金組成のゆらぎは小さく、測定限界内で各微粒子は同一な組成をもっていることが分かった。これらの Fe, 及び $^{57}\text{Fe}$  をドーブした Co, 及び Ni 微粒子はメスbauer効果測定と磁化測定から、微粒子表面第一層も酸化していないことや、1 原子当りの磁気モーメントの大きさがバルクの状態のそれと比較して、Fe では 3% 大きく、Co, 及び Ni では 10%, 及び 50% それぞれ減少していることが分かった。

X-バンドマイクロ波の強磁性共鳴を粒径 2~3nm の Ni 及び Co について 77K から室温の間で測定した結果、Ni では温度の上昇に伴って、吸収曲線が共鳴型から室温近傍で緩和型に変わり、一方 Co では室温まで共鳴型の吸収を示すことが分かった。

更に、真空蒸着法による強磁性金属コロイドに対して熱処理に施し、微粒子径を制御する一連の後処理技術を開発し、Fe, Co, Ni 及び Fe-Co 合金それぞれの金属磁性流体を合成した。最も性能がよいのは Co 磁性流体であり、その飽和磁化は 0.068T であった。

また、窒化鉄微粒子並びに窒化鉄微粒子コロイド RF プラズマ CVD 法を開発し、 $\gamma$  相、及び  $\epsilon$  相窒化鉄微粒子をそれぞれ単一相で得ることができた。先の真空蒸着法と同じ液体下地に吸着させることにより、 $\epsilon$  相を主体とする窒化鉄磁性流体を合成した。微粒子径は 2~10nm に分布しており、均一性が悪く、その飽和磁化は 0.022T であった。

表 5 プラズマ CVD 法による窒化鉄磁性流体の合成条件とそれらの結果

流 量			相	粒子径 (nm)	Fe 濃度 (%)	比重	室温における 飽和磁化	
Fe(CO) <sub>5</sub> (mg/min)	N <sub>2</sub>	Ar					×10 <sup>-4</sup> T	Fe 原子 当り ( $\mu_B$ )
24	10	110	$\epsilon$	2~10	14.7	1.05	220	1.41
24	60	60	$\epsilon$	2~10	5.9	1.03	80	1.11

### 参 考 文 献

- 1) Koma, A., Sunouchi, K. and Miyajima, T. : Microelectronic Eng., 2 (1984), 129.
- 2) Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M. and Asano T. : Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L209.
- 3) Adachi H., Kohiki, S., Setsune, K., Matsuyu, T. and Wasa, K. : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988), L1883.

謝 辞

Bi 系の研究にあたっては、共同研究著佐藤淳一氏 (日立電線) に負うところの大きいことを記して感謝の意を表したい。

研究発表

(口 頭)

- 1) Y, Ba, Cu 金属同時スパッタ法による Y-Ba-Cu-O 超電導薄膜合成における BaF<sub>2</sub> 添加の効果, 貝瀬正次, 佐藤淳一, 中村恵吉, 小川恵一, 日本金属学会, 63. 4.
- 2) Y, Cu, Ba, BaF<sub>2</sub> 同時スパッタ法により作製した薄膜のアニール過程における F の挙動と膜構造, 貝瀬正次, 佐藤淳一, 中村恵吉, 小川恵一, 日本金属学会, 63. 4.
- 3) TEM and HREM Studies of New High Tc Bi-Sr-Ca-O Superconductors, 小川恵一, 池田省三, 市野瀬英喜, 石田洋一, 前田 弘, '88MRS 先端材料国際会議 (池袋), 63. 6.
- 4) 80K and 105K Superconducting Transitions in Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Films, 中村恵吉, 貝瀬正次, 佐藤淳一, 小川恵一, '88MRS 先端材料国際会議 (池袋), 63. 6.
- 5) 酸化物高温超電導体の合成と物性-格子欠陥の観点から, 小川恵一, 格子欠陥会議 (野呂高原), 63. 12.
- 6) Synthesis of BiSr<sub>2</sub>Ca<sub>n</sub>Cu<sub>n+1</sub>O<sub>x</sub> Films by Multilayer Deposition Technique, Sato, T., Kaise, M., Nakamura, K. and Ogawa, K., Conf. on the Science and Technology of Thin Film Superconductors, Colorado Springs (USA), 63. 11.
- 7) Synthesis and Characterization of Artificially Layered Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Films, Sato, J., Kaise, M., Ikeda, S., Nakamura, K., and Ogawa, K., ISTEC Workshop on Superconductivity, Oiso, 63. 2.
- 8) Synthesis and Characterization of Artificially Layered Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Films, Sato, J., Kaise, M., Ikeda, S., Nakamura, K. and Ogawa, K., Japan-China Oxide High Tc Superconductors Symposium (Tsukuba), 1. 4.
- 9) 2H-MoS<sub>2</sub> (0001) 基板上 Pd-Te 系多層膜のエピタキシャル成長過程, 矢田雅規, 浅田雄司, 中村恵吉, 青木晴善, 日本金属学会, 1. 4.
- 10) 分子線法による Pd-Te 金属間化合物薄膜の合成・エピタキシャル成長, 矢田雅規, Reboul, P., 中村恵吉, 青木晴善, 宇治進也, 小川恵一, 応用物理学, 1. 9.
- 11) 金属間化合物薄膜の MBE 成長-属状 2H-MoS<sub>2</sub> (0001) 基板上 Pd-Te 薄膜の断面 TEM 観察-, 矢田雅規, 池田省三, 中村恵吉, 青木晴善, 宇治進也, 浅田雄司, 小川恵一, 応用物理学, 2. 3.
- 12) 交互蒸着法による金属間化合物薄膜 PdTe のエピタキシャル成長, 矢田雅規, 中村恵吉, 小川恵一, 応用物理学, 2. 9.
- 13) Ferromagnetic Resonances of Metallic Fine Particles, I. Nakatani, T. Furubayashi and H. Nose : Int. Symp. Phys. Mag. Mater., 1987. 4.
- 14) Preparation and Magnetization of Colloidal Fine Particles of Fe, Co, and Ni, T. Furubayashi and I. Nakatani, Int. Symp. Phys. Mag. Mater., 1987. 4.
- 15) Fe<sup>57</sup> doped Co 超微粒子の Mossbauer 効果, 中谷 功, 古林孝夫, 羽田紘一, 後藤公美, 粉体粉末冶金協会, 62. 5.
- 16) 強磁金属コロイドの作製とその磁性, 中谷 功, 金属表面技術協会シンポジウム, 62. 6.
- 17) 真空蒸着法により作製した Co 微粒子コロイドの熱処理の効果, 中谷 功, 山本浩和, 小澤 清, 花岡博明, 菅野隆夫, 幸田 穰, 日本化学会, 62. 10.
- 18) 強磁性金属微粒子分散系の強磁性共鳴, 中谷 功, 古林孝夫, 日本物理学会, 62. 10.
- 19) 超微粒子磁性流体とその応用, 中谷 功, 新技術開発懇談会, 62. 10.
- 20) 磁性流体, 中谷 功, 日本金属学会新材料創製討論会, 62. 11.
- 21) 界面活性剤液面連続真空蒸着法により作製した Co 微粒子コロイドに対する熱処理の効果, 中谷 功, 山本浩和, 磁性流体連合講演会, 62. 12.
- 22) 強磁性金属微粒子コロイドの物性とその磁性流体への応用, 中谷 功, ナノ材料技術調査部報告, 62. 12.
- 23) 強磁性金属微粒子コロイドの物性と応用, 中谷 功, 関西化学工学協会シンポジウム, 62. 12.
- 24) 磁性流体の基礎とその応用, 中谷 功, 高温学会総合学術講演会特別講演, 63. 5.
- 25) 鉄コロイド超微粒子のメスパウワー効果, 古林孝夫, 中谷功, 日本物理学会, 63. 10.
- 26) 真空蒸着法による Fe-Co 合金磁性流体の作製, 高橋 務, 中谷 功, 晴山幸哉 (大塚化学㈱), 日本金属学会, 63. 11.
- 27) プラズマ CVD 法による窒化鉄微粒子の合成とそれらの磁性, 中谷 功, 古林孝夫, 小澤 清, 日本金属学会, 63. 11.
- 28) 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, 63. 11.
- 29) プラズマ CVD 法による窒化鉄磁性流体の作製とその磁気的性質, 中谷 功, 松永茂樹 (日本精工㈱), 古林孝夫, 磁性流体連合講演会, 63. 12.
- 30) 磁性流体熱機関の試作とその考察, 土方政行, 中谷 功, 高橋 務, 磁性流体連合講演会, 63. 12.
- 31) Ni 超微粒子の <sup>57</sup>Fe のメスパウワー効果, 古林孝夫, 中谷功, 日本物理学会, 64. 3.
- 32) 鉄コロイド超微粒子のメスパウワー効果, 古林孝夫, 中谷功, 日本物理学会, 64. 3.
- 33) Trend Toward Intelligence in the Research and Development of Metallic Materials, I. Nakatani, Int. Workshop Intelligent Mater. 1989. 3.

(誌上)

- 1) Synthesis of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n</sub>Cu<sub>n+1</sub>O<sub>x</sub> Films by Multilayer Deposition Technique, Sato, J., Kaise, M., Nakamura, K., and Ogawa, K., Science and Technology of Thin Film Superconductors, ed. by McConnell, R. D. and Wolf, S. A., Plenum Pr. (1989), p253
- 2) Hydrogen Absorption in Nb/V Multilayer Films, Nakamura, K., and Ogawa, K., Z. Phys. Chem. N.F. **163** (1989), 104.
- 3) Synthesis of Artificially Layered Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Films and Their Thermal Stability, Nakamura, K., Sato, J., Kaise, M., and Ogawa, K., Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989), L437.
- 4) Preparation and Magnetic Properties of Colloidal Ferromagnetic Metals, Nakatani I., Furubayashi T., Takahashi T., and Hanaoka H.: J. Mag. Mag. Mater. **65** (1987), 261.
- 5) Magnetic Moment and Hyperfine Field in Colloidal Fine Particles of Iron, Furubayashi T., Nakatani I. and Saegusa N.; J. Phys Soc. Jpn. **56** (1987), 1855.
- 6) Ferromagnetic Resonances of Metallic Fine Particles, Nakatani I., Furubayashi T. and Nose H.: Proc. Int. Symp. Phys. Mag. Mater. (1987), P184.
- 7) Preparation and Magnetization of Colloidal Fine Particles of Fe, Co, and Ni, Furubayashi T. and Nakatani I.; Proc. Int.

Symp. Phys. Mag. Mater. (1987), P182.

- 8) 磁性流体, 中谷 功: 新素材ハンドブック (丸善), (1988), 264.

### 特 許

- 1) 磁性流体の製造法: 中谷 功, 増本 剛, 日本国特許, 第 1374265, 62. 4. 22.
- 4) 金属磁性流体: 中谷 功, 古林孝夫, 特開昭 62-011207, 62. 1. 20.
- 5) 磁性流体の製造法: 中谷 功, 古林孝夫, 花岡博明, 特開昭 62-093910, 62. 4. 30.
- 6) 磁性流体の製造装置: 中谷 功, 古林孝夫, 花岡博明, 特開昭 62-093911, 62. 4. 30.
- 7) 金属またはセラミックス微粒子の製造装置: 中谷 功, 古林孝夫, 花岡博明, 特開昭 62-102827, 62. 5. 11.
- 8) Process for Producing Ferromagnetic Liquid, I. Nakatani and K. Masumoto, U. S. Pat. No. 4599184, 1986. 7.
- 9) Process and Apparatus for Producing Magnetic Fluids, I. Nakatani, T. Furubayashi and H. Hanaoka, U. S. Pat. Application, 921253, 1986. 11.
- 10) Plasma CVD Apparatus, I. Nakatani and T. Furubayashi, U. S. Pat. Application, 77673, 1987. 11.
- 11) プラズマ気相反応装置, 中谷 功, 古林孝夫, 特開昭 63-031536, 63. 2. 10.
- 12) プラズマ気相反応装置, 中谷 功, 古林孝夫, 特開昭 63-033572, 63. 2. 13.
- 13) 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.
- 14) 磁性流体熱機関, 中谷 功, 土方政行, 高橋 務, 特願昭 62-165188, 62. 7.
- 15) 遷移金属ほう化物繊維の製造法, 中谷 功, 小澤 清, 特願昭 62-232368, 62. 9.
- 16) 磁性流体の製造装置, 堀 直樹, 中谷 功, 実願昭 63-6212, 63. 1. 21.
- 17) Process for Producing Transition Metal Boride Fibers, I. Nakatani and K. Ozawa, U. S. Patent Application 245298, 1987. 9. 18.
- 18) 金属ほう化物繊維の製造法, 中谷 功, 小澤 清, 特願昭 63-210580, 63. 8. 26.
- 19) 化学気相反応による金属ほう化物繊維の製造装置, 中谷功, 小澤清, 特願昭 63-210581, 63. 8. 26.
- 20) 磁性流体製造装置, 中谷 功, 花岡博明, 実願昭 63-1212608, 63. 9. 19.
- 21) 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.
- 22) プラズマ気相反応装置, 中谷 功, 古林孝夫, 特願昭 63-319429, 63. 12. 20.

# 新材料の試験評価技術に関する国際共同研究

科学技術振興調整費研究

第1研究グループ

前田 弘, 和田 仁, 伊藤喜久男, 黒田恒生,  
湯山道也, 井上 廉, 石川圭介, 長井 寿,  
緒形俊夫, 梅澤 修, 由利哲美, 太刀川恭治<sup>\*1</sup>

表面界面制御研究部

吉原一紘<sup>\*2</sup>, 藤原 純

材料設計研究部

山崎道夫

第3研究グループ

石田 章, 武井 厚

計測解析研究部

広瀬文雄, 小林 剛

環境性能研究部

田中千秋, 八木晃一, 田淵正明, 大場敏夫,

久保 清, 金澤健二, 石井 明, 木村 恵

損傷機構研究部

西島 敏

第5研究グループ

門馬義雄, 坂本正雄, 森下 弘

昭和61年度～63年度

(但し5, 6, 7章のテーマは昭和62年度～63年度)

## 要 約

多くの先端科学技術の発展にとって不可欠な各種の試験評価技術の開発を国際共同研究により推進した。

(1) 超電導材料の諸特性の中で、実用的に重要な臨界電流及び交流損失に関して試験評価技術の確立を図った。日・米・欧の研究機関の参加の下に国際ラウンドロビンを実施した。各研究機関から報告された測定値のバラツキは予想以上に大きかった。バラツキの原因について分析した結果、臨界電流では試料ホルダーの材質や試料固定法等の、特に試料歪に関する試験条件を厳密に規定することが、また、交流損失では磁化の校正方法などを統一することが、試験評価技術を確立する上で重要との結論を得た。

(2) 極低温構造材料の機械的性質評価法の標準化を図るために、共通試料に基づく国際的なラウンドロビンを実施した。日米欧6カ国、20機関が参加し、SUS316LN, YUS170鋼について液体ヘリウム温度における引張試験、破壊靱性試験を行い、試験諸条件の影響を明らかにした。またこの試験を遂行するために国際的な研究協力体制を構築し、緊密な研究連絡体制を築いた。

(3) オージェ電子分光法の定量精度の向上のために、Au-Cu合金を用いたラウンドロビン試験を19機関の参加を得て行った。Au-Cu合金は純金属を含む5試料で、当研究所で作製

\*1客員研究官(東海大学工学部)

\*2現在, 第4研究グループ

し配布した。その結果は次の通りである。①相対感度係数の機関間の変動係数は20%~40%である。②相対感度法によりAu-Cu合金の濃度を求めると表面組成値の変動係数は7%~20%程度である。③各機関で純金属を標準として用いると変動係数は3%~7%程度である。

(4) バーナーリグ溶融塩腐食試験法の標準化を図るために、各試験機関で行っている腐食試験の方法について調査を行い、その調査結果に基づいて標準試験法の試案を作成した。さらに、この標準的な試験法に従って、Ni基耐熱合金と耐食コーティングの4種類の共通試験片のバーナーリグ腐食試験を行い、国内3機関で得られた試験結果を相互比較することにより、上記試案の妥当性を検討した。

(5) クリープき裂進展に関する試験法及び評価法の標準化を図ることを目標に共同研究を行った。Cr-Mo-V鋼を用いて、主としてクリープき裂進展速度に及ぼすCT試験片の寸法効果を検討した。クリープき裂進展速度を $C^*$ パラメータを用いて評価した場合、クリープき裂進展速度に及ぼす試験温度、試験荷重、試験片板幅の依存性は認められなかったが、試験片板厚の影響がみられ、板厚が厚いほどクリープき裂進展速度は速くなった。これは、板厚が厚い場合にクリープき裂進展に伴う変形の拘束が大きく、平面ひずみ状態に近い条件でクリープき裂が進展したためと考えられる。

(6) 材料のファクト・データベースが各国で構築されているが、相互利用性に関しては統一がとれていない。そこで金属材料特性データベースの基本メタデータを検討し、また特性データを各国に配布してデータ評価法の国際ラウンドロビン比較を行った。材料特性データの基本的な評価法に関しては国際的に共通性のある方法が使われている分野もあるが、その場合でも計算の細部に違いがあるため、結果はかなりばらつくことがわかり、材料データベースの構築と相互利用を推進する上で、非常に重要な視点であることを明らかにした。

## 1 まえがき

新材料の研究開発は、今後の科学技術の発展を左右するものとして、国内外で精力的に取り組まれている。この材料研究開発を実用にまでもっていくには、試験と評価が不可欠であり、そのための技術の確立が緊急の課題となっている。このような観点から、多くの先端技術分野の発展にとって不可欠な、①重要新材料の試験評価技術、②共通基盤の試験評価技術、③材料データベースの相互利用の促進、を3本柱とした各種の試験評価技術について国際的合意(VAMAS: Versaille Project on Advanced Materials and Standards)に基づき、ラウンドロビンを中心に国際共同研究が推進された。この研究には国内外の多くの研究機関が参画した。

以下、当研究所が参画した分野の第I期の成果について記述する。

## 2 超電導材料の試験評価技術

### 2.1 緒言

近年、優れた超電導特性をもつ超電導材料や、それを用いた超電導利用技術の進歩に伴い、科学技術、産業の広範な分野において超電導の応用が進められている。それとともに基盤となる超電導材料に関して標準的な

試験評価技術を確立する必要性が急速に高まってきた。

試験評価の対象となる超電導特性には、超電導臨界特性[臨界温度、臨界磁界、臨界電流(密度)]、交流損失、安定性、機械的性質、絶縁特性等があるが、このうち臨界電流及び交流損失は実用上特に重要である。

臨界電流とは電気抵抗ゼロのまま超電導線に流せる電流の上限である。線材断面積当りの臨界電流を臨界電流密度といい、臨界電流密度の大きい線で巻いたマグネットほど、強い磁界をコンパクトに発生できる。従って、臨界電流は超電導線の能力を表す基本特性であると同時に、マグネットの最も重要な設計パラメータの一つである。一方、交流損失とは、変動する磁界中に置かれた超電導線が発生する損失であって、極細多芯形式の超電導線の場合、超電導芯の磁気特性に基づくヒステリシス損失、超電導芯どうしの電磁氣的結合に基づく結合損失の寄与が大きい。超極細多芯線(超電導芯の寸法1ミクロン以下)を用いた超電導発電機や、パルスの磁場発生する核融合炉ポロイダルコイル等変動磁界で使われる超電導線材では実用上極めて重要な特性である。

臨界電流は通常4端子抵抗法で測定されるが、極低温、強磁界、大電流、試料空間が狭いこと等、試験装置や試験条件に厳しい制約がある。ASTMでは既に複合超電導線について臨界電流測定法の大枠を示し

ているが<sup>1)</sup>、著しく性能の向上した今日の実用超電導材料の試験法としては必ずしも十分なものではない。交流損失はカロリメトリックな方法や電磁気的方法で測定される。しかし、その具体的な方法や試験条件のヴァリエーションが大きいために、試験法の統一標準の糸口すらつかめない現状にある。

本研究は、国際ラウンドロビントテストやデータの交換を通じて、臨界電流や交流損失特性の試験評価技術に関する国際的共通基盤を確立することを目的とし、VAMAS との連携の下に実施された。VAMAS では、日本を議長国とする超電導・極低温構造材料専門部会 (TWP) が結成され、当研究所を中心に国際ラウンドロビントテストの企画や結果の検討に当たっている。テストに参加した日、米、欧の研究機関を表 2. 1 に示す。

## 2. 2 臨界電流ラウンドロビントテスト

### a) 実施方法

実用に供されている Nb<sub>3</sub>Sn 極細多芯線材線材の中

より 3 種 (日本, 米国, 欧州各 1 種, 順不同に試料 A, B, C と名付ける) を選定し, ラウンドロビントテスト試料とした。テスト試料の仕様及び熱処理の条件を表 2. 2 に, また, 線材の断面を写真 2. 1 に掲げる。試料 A 及び B はブロンズ法で製造され, 高磁界特性改善のため少量の第三元素を添加した線材であるのに対し, 試料 C は内部錫拡散法で製造され第三元

表 2. 2 臨界電流ラウンドロビントテスト試料の線材仕様

試料名	試料 A	試料 B	試料 C
製法	ブロンズ法	ブロンズ法	内部錫拡散法
線径	0.8mm	1.0mm	0.68mm
構成	NbTa/CuSn	Nb/CuSnTi	Nb/Cu/Sn
銅比	0.22	1.68	0.88
ブロンズ比	2.8	2.5	3.1
超電導芯径	3.6μm	4.5μm	2.7μm
超電導芯数	~10,000	5,047	5,550
熱処理条件	700°C×96h	670°C×200h	700°C×48h

表 2. 1 臨界電流及び交流損失ラウンドロビントテスト参加機関

臨界電流	交流損失
<b>欧州</b>	<b>欧州</b>
Atominst. Ost. Univ. (Austria)	Atominst. Ost. Univ. (Austria)
Inst. Expml. Phys. Ost. Univ. (Austria)	Alstom D.E.A. (France)
S.C.K./C.E.N. (Belgium)	KfK (F.R.G.)
S.N.C.I., C.N.R.S. (France)	Siemens (F.R.G.)
KfK (F.R.G.)	C.I.S.E. (Italy)
Siemens (F.R.G.)	Univ. Twente (Netherlands)
Vacuumschmelze (F.R.G.)	Clarendon Lab. (UK)
E.N.E.A., Centro di Frascati (Italy)	
Univ. Nijmegen (Netherlands)	
Clarendon Lab. (UK)	
Rutherford Appleton Lab. (UK)	
<b>米 国</b>	<b>米 国</b>
Brookhaven National Lab.	Battelle
Francis Bitter National Mag. Lab.	Brookhaven National Lab.
Lawrence Livermore National Lab.	N.I.S.T.
N.I.S.T.	
Univ. Wisconsin	
<b>日 本</b>	<b>日 本</b>
Electrotechnical Lab.	Center Res. Inst. Elec. Power Industry
Furukawa Electric Co.	Electrotechnical Lab.
J.A.E.R.I.	J.A.E.R.I.
Hitachi	Kyushu Univ.
Kobe Steel.	Nihon Univ.
N.R.I.M.	N.R.I.M.
Osaka Univ.	Tohoku Univ.
Tohoku Univ.	Toshiba

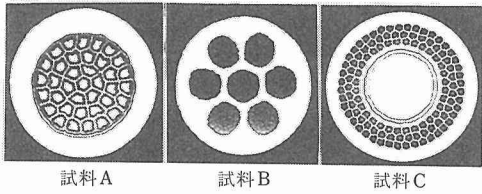


写真 2. 1 臨界電流ラウンドロビンテスト試料の断面

素の添加はない。また、超電導性の安定化のための銅は、試料 B, C では線材の外周に、試料 A では内部に配されるなどそれぞれ特徴ある断面構成をもっている。熱処理ホルダーにスプリング状に巻いて一括熱処理した試料は、各参加機関に配布され、参加機関では、測定用試料ホルダーに移し換えた後、両端を電極にハンダ付けして測定試料とした。測定方法は参加機関の自由とし、予め TWP で定めた共通データフォーマットにその詳細を記入し、報告することとした。測定温度は液体ヘリウム温度 (4.2K) であった。

b) テスト結果

図 2. 1 に示すのは各機関で得られた臨界電流測定値の磁界依存性である。10 T (テスラ) での測定値のバラツキ (標準偏差/平均値) は、試料 A, B, C でそれぞれ 6.5%, 6%, 12% であったが、高磁界になるほど増大し、15T では、それぞれ 12%, 6%, 27% 達した。これらの研究所間バラツキは、均一性試験で得られた線材固有のバラツキ (試料 A, B でそれぞれ約 2%) に比べて相当大きく、各参加機関の試験方法に

問題が多いことが分かった。報告された試験方法のうち研究所間で差異が大きかったのは、測定試料の長さ (最短で 215mm, 最長で 2000mm), 電圧端子間距離, 試料ホルダーの材質 (FRP, ステンレス鋼, アルミナなど), 試料のホルダーへの固定方法であった。統計処理の結果, 前 2 者は測定値と殆ど相関関係がないのに対し, 後 2 者ではある程度の相関を示すことが分かった。すなわち図 2. 2 に示すように, ハンダやエポキシ系接着材で強くホルダーに固定した試料の臨界電流値は (アルミナホルダーを除き) 概ね小さく, 逆にルーズに固定された試料では大きかった。図 2. 3 に示すように, Nb<sub>3</sub>Sn 線材の臨界電流値は試料に加

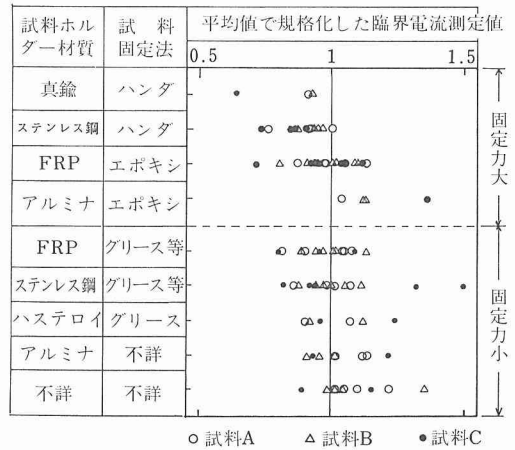


図 2. 2 臨界電流値と試料ホルダー材質・試料固定法との関連

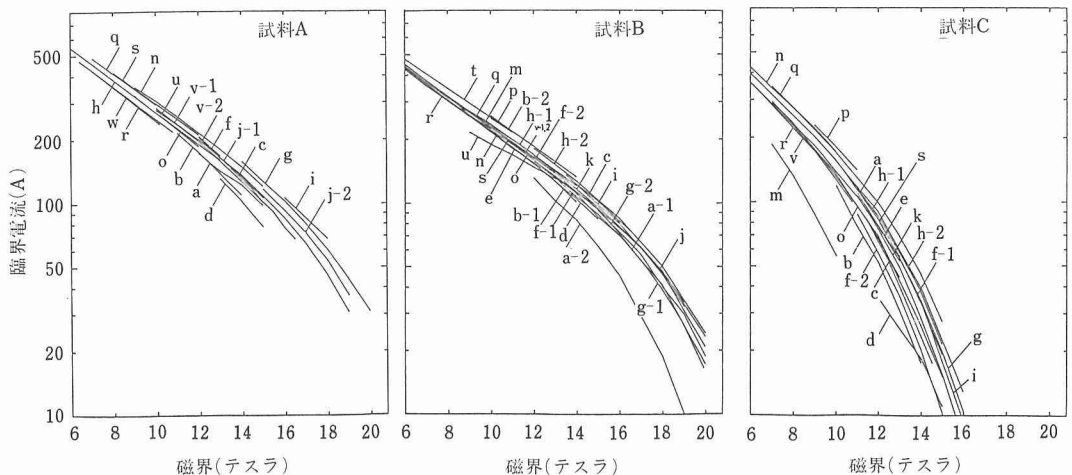


図 2. 1 臨界電流値の研究所間比較



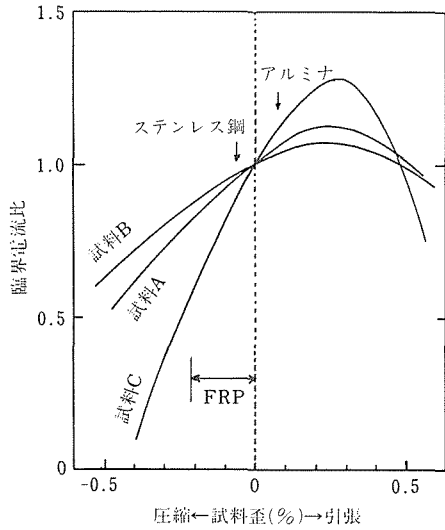


図 2. 3 臨界電流の引張歪依存性と、試料ホルダー材質との熱収縮差から予想される試料歪

わる歪に敏感であり、引張歪（約 0.2% まで）で増加し、圧縮歪で減少した。ホルダーに強く固定された試料の臨界電流値は、試料ホルダーの熱収縮の影響を強く受けるので、引張歪が加わるアルミナホルダーでは大きく、圧縮歪の加わるステンレス鋼では小さくなる。FRP ホルダーの場合、材質のバラツキや異方性からくる肉厚効果のために熱収縮率のバラツキが大きく<sup>2)</sup>、従って測定値のバラツキも大きい。また、ルーズに固定された場合は、ホルダーの種類に依らず、ほぼ無歪状態となるので、測定値は総じて大きい。さらに、測定値のバラツキが高磁界側、また、試料 C で大きいことも、臨界電流の試料歪敏感性から同様に解釈できる。このような解釈から、測定値のバラツキの主な原因は、試料冷却時に生じる試料歪のバラツキにあると結論される。

試料歪のほかに、臨界電流値に影響する測定因子には、温度、磁界精度、磁界均一性、電極部での発熱、分流効果等が考えられる。今後、試料ホルダーの材質や試料固定法など、試料歪が影響する諸条件を統一したラウンドロビンテストなどにより、これらの因子の影響についても調査を進める必要があろう。

## 2. 3 交流損失ラウンドロビンテスト

### a) 実施方法

テスト試料は、交流損失の比較的大きい NbTi 線材 2 種（試料 D, E）と小さい NbTi 線材 2 種（試料 F, G）である。各試料の仕様を表 2. 3 に示す。前者は試料には直接通電せず、外部磁界の変化により生じる交流損失、特に磁界 0~1 テスラ間でのヒステリシス損失と 1 テスラ付近での芯間結合時定数（結合損失を特徴づける時定数）を測定し、研究所間で比較した。後者は交流機器用に開発された線材で、長さ約 160mm 外径約 20mm のボビンに数 1000 ターン巻いたコイルをテスト試料とし、50Hz の交流通電により生じる交流損失（コイル損失）を測定し、その結果を比較した。前者は各参加機関に等長で配布したが、後者の場合、コイルの個性による特性のバラツキが懸念されたので、同一コイルを幾つかの機関の持回りで測定することとした。

### b) テスト結果

各参加機関で得られたヒステリシス損失の研究所間バラツキは試料 D, E ともに約 12% であった。試料 E での測定値を横軸、試料 D を縦軸にしてプロットしたのが図 2. 4 である。測定点は、原点と試料の損失平均点とを結ぶ直線（図中に破線で示す）の周りに分布しており、試料 D で高目の測定値をした機関は、試料 E でも高目の測定値を出すという相関関係にあることが分かった。また、試料振動型磁力計による測定値のバラツキは比較的小さかった。試料振動型磁力

表 2. 3 交流損失ラウンドロビンテスト試料の線材仕様

試料名	試料名 D	試料 E	試料 F	試料 G
線径	0.742mm	0.35mm	0.14mm	0.2mm
超電導芯径	4.6 $\mu$ m	6.3 $\mu$ m	0.5 $\mu$ m	0.175 $\mu$ m
超電導芯数	10,980	760	168 $\times$ 85=14,280	242,892
NbTi/Cu/CuNi	1/1.38/0	21.5/44.1/34.4	1/1/3.5	18.6/2.0/79.4
ツイストピッチ	13mm	6mm	1.9mm	0.8mm
絶縁皮膜	None	polyester	polyester	None
臨界電流	653 A (3 T)	50 A (3 T)	12 A (1 T)	
配布試料長さ	~10m	~100m	~560m (※)	~250m (※)

(※)コイル仕様

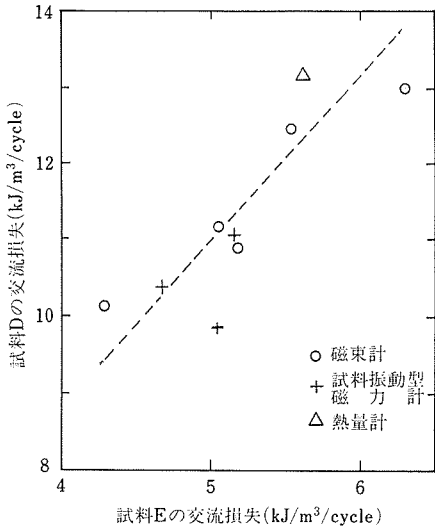


図 2. 4 試料 D におけるヒステリシス損失測定値と試料 E におけるそれとの関連

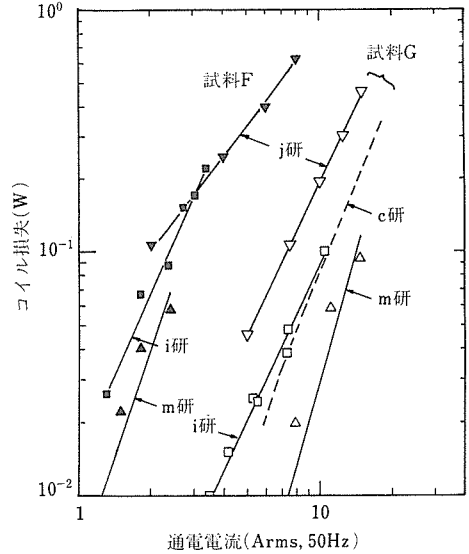


図 2. 5 コイル損失の研究所間比較

計ではニッケルの飽和磁化を利用して磁化の校正を行うが、反磁場の影響がないために、その校正精度は高い。一方、磁束計では、第 1 種超電導体の完全反磁性を利用して磁化校正するが、反磁場の影響が強く、その評価方法<sup>3)</sup>が確立していないために、校正精度は高くない。交流損失測定値の大きなバラツキをもたらす原因としては、このような磁化の校正精度の善し悪しの影響が大きいようである。

試料 F, G のコイル損失測定値を研究所間で比較して図 2. 5 に示す。j 研究所は電磁氣的測定法の一つである  $\tan \delta$  計による測定、それ以外はカロリメトリックな測定であった。同一コイルの持回り測定にもかかわらず、研究所間のバラツキは極めて大きかった。交流損失量の校正方法の他に、無通電時の損失 (バックグラウンド) の取り方にも問題があるようである。

## 2. 4 小 括

Nb<sub>3</sub>Sn 線材を対象とした臨界電流に関する、また、NbTi 線材を対象とした交流損失に関するラウンドロビンテストを、各国から多くの研究機関の参加を得て実施した。参加者がそれぞれの装置を用いて最善と考えられる方法で測定したにもかかわらず、研究所間の測定値のバラツキは予想以上に大きかった。バラツキの主な原因は、臨界電流では試料歪を十分に把握していないことに、また、交流損失では磁化の校正方法の不統一にあることが分かった。今後、基礎的な研究により測定値に影響する諸因子の定量的な理解を深めるとともに、より厳密に規定された条件でのラウンドロ

ビンテストを実施し、国際的に合意できる試験法の標準化を図る必要がある。また、Nb<sub>3</sub>Al 等の先進材料や大容量導体にまで対象範囲を広げることにより、試験法の普遍化を図ることも重要である。

## 3 極低温構造材料の試験評価技術 (液体ヘリウム中の機械的性質の測定法に関する研究)

### 3. 1 緒 言

超電導関連技術の発展を支える極低温構造材料の開発は目ざましいが、その特性の試験評価において国際的に共通性のある標準法は確立されていない。これは超電導技術のいっそうの発展を妨げるものである。そこで本研究では、液体ヘリウム温度における引張特性や破壊靱性値の評価法の標準化のための共通基盤を確立するために国際的なラウンドロビンテストを行った。

### 3. 2 国際ラウンドロビンテストの実施方法

まず参加研究機関を国内外に募り、試験設備、可能な試験条件の調査を行った。その結果、表 3. 1 に列挙した国内 10、米国 4、欧州 4 機関の参加同意を得た。共通試料としては、極低温変形挙動に明確な差があり、かつ新材料として有望視される SUS316LN、YUS170 の 2 鋼種を選定した。材料はわが国で製造されたもので、それらの化学成分を表 3. 2 に示す。

試験片形状、試験条件の細部は各研究機関の通常法にのっとることを基本とした。しかし引張特性の評価では、変形速度を一定値以下に抑える必要があるの<sup>1)</sup>で、引張速度にのみ一定の制限を定めた。試験片は

表 3.1 VAMAS 参加試験研究機関と国際共同研究体制  
(参加試験研究機関)

米国および欧州(8)	日本(10)
NIST (米国)	東京大学
LLNL (米国)	東北大学
Materials Research and Engineering Inc. (米国)	日本鋼管
Teledyne (米国)	新日本製鉄
KfK (西独)	神戸製鋼所
TU Wien (オーストリア)	川崎製鉄
RAL (英国)	日立製作所
EMPA (スイス)	東芝
	原子力研究所
	金属材料技術研究所

<中核機関とTWP(技術作業部会)>

Central Labs	TWP Member
NIST (米国)	R. P. Reed
KfK (西独)	A. Nyilas
金材技研(日本)	石川圭介

表 3.2 試験材料の化学成分(重量%)

	C	Si	Mn	P	N	S	Ni	Cr	Mo
YUS170	0.015	1.12	0.78	0.035	0.37	0.001	13.52	25.06	0.76
316LN	0.019	0.50	0.84	0.025	0.18	0.001	11.16	17.88	2.62

各機関の図面に基づいて当研究所で一括加工された。これは試験条件以外の因子の影響を最小限にするための措置である。試験結果および試験条件については、定められたフォーマット用紙でできるかぎり詳細な報告を受けることとした。試験結果等はすべて当研究所(国際的事務局)に一旦集中し、後述する中核機関と協議しつつ、最終報告案として当研究所がまとめ、各参加機関の意見を加えて、TWP(技術作業部会)において最終報告を作成することとした。

国際ラウンドロビンテストを有効に遂行し、かつ成果を共有するには、国際的共同研究体制の確立が肝要である。極低温構造材料分野においては、日、米、欧州地域でそれぞれ4機関以上の参加が予定された。各地域毎に中核となる研究機関を選任し、それが地域内をまとめ、中核機関同士が密接な連絡にある共同研究体制の確立が最適と判断され、TWPでかかる体制が承認された。それによって当研究所(国際的事務局も兼ねる)が日本、NISTが米国、KfKが欧州の中核機関にそれぞれ選任された。

### 3.3 引張試験国際ラウンドロビンテスト

#### 3.3.1 試験条件

実施された試験は概ね室温規格<sup>2)</sup>に準拠したものであった。唯一求められた歪速度  $2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  以下という制限は守られ、 $1.3 \sim 11.1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  の歪速度範囲で各試験が行われた。その他の試験因子の変動範囲は、試験機：モーター駆動ネジ式試験機、油圧サーボ式試験機、試験機容量：98～500kN、平行部径：4.0～7.0mm、平行部長さ：16.0～60.0mmであった。また歪計は大別して、歪ゲージと変位計(歪ゲージ式、キャパシタンスゲージ式、光学的方式など)であった。図3.1に両鋼の荷重—伸び曲線の例を示す。

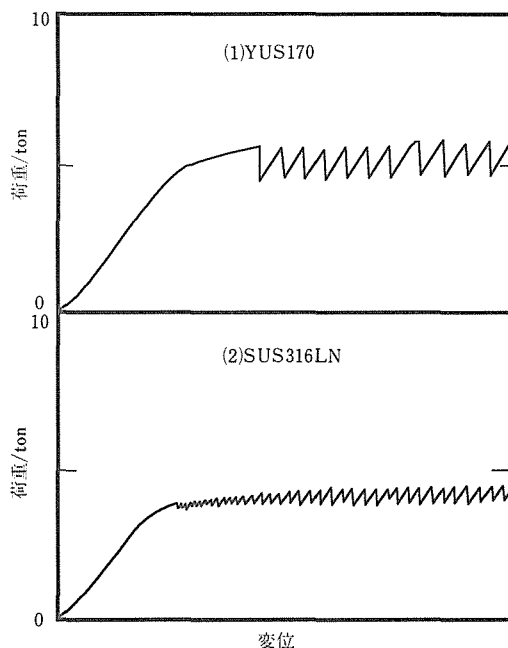


図 3.1 液体ヘリウム温度における代表的な荷重—伸び曲線

#### 3.3.2 測定値のまとめ

引張試験結果を表3.3に整理した。それぞれ30個前後のデータ数があるので、標準偏差でばらつきを整理した。降伏強さ、引張強さ、ヤング率において標準偏差は平均値の1～6%程度であるが、伸び、絞りでは少し大きくなって5～12%となる。これらは標準化を考えると十分信頼性の高い段階に達していることを示している。しかし最大、最小の差は、降伏強さでかなり大きく、例えばYUS170鋼においては300MPaもあり、見過ごすことはできない。次節では、より精度の高い共通の測定法の確立のために、検討を

表 3.3 引張試験国際ラウンドロビンテストの結果

1 : YUS170

	試験数	最大値	最小値	平均値	標準偏差	標準偏差 / 平均値
降伏強さ(MPa)	34	1493	1187	1389	60.3	0.043
引張強さ(MPa)	34	1920	1802	1850	29.1	0.016
伸び (%)	33	33.4	22.3	28.1	2.5	0.090
絞り (%)	32	60.5	38.1	44.4	5.4	0.122
ヤング率(GPa)	29	221	192	205	7.3	0.036

2 : SUS316LN

	試験数	最大値	最小値	平均値	標準偏差	標準偏差 / 平均値
降伏強さ(MPa)	35	1115	935	1037	39.2	0.038
引張強さ(MPa)	34	1764	1569	1687	42.2	0.025
伸び (%)	33	56.0	44.3	51.4	2.4	0.047
絞り (%)	33	64.0	45.5	53.3	5.5	0.102
ヤング率(GPa)	28	229	178	206	11.9	0.058

要する事項について述べる。

### 3.3.3 試験結果の検討

#### (1) 引張強さ

材料自体の不均一性などによる一定の固有のばらつきがある。さらに引張強さの測定値には、a) 材料自体のばらつき、b) 試験片径の測定誤差、c) ロードセルの較正誤差、d) 最高荷重点の再現性に関する誤差などが重畳される。このうち最高荷重点の再現性については、歪速度などの試験因子による有意な影響は認められなかった。また、試験片径の測定誤差についても 1% 以下と考えられるので除外される。

ところで各機関では数本ずつ同一条件で試験を行っているが、それらの平均値を機関間で比較すると明確な差が存在する。そこで、図 3. 2 のようにそれぞれの機関における平均値の小さい方から順番にデータを並べてみた。同一機関内でのばらつきはいずれの鋼においても大きくて 30~40MPa 程度である。これは材料固有のばらつき程度である。それに対して機関別平均値の最大最小差は YUS170 で 100MPa 程度、SUS316LN でも異常に低い最小平均値を除けば 100MPa 程度の差となる。また、各機関の平均値の高低順は両鋼でほぼ一致している。このことを説明できるのは、各機関間のロードセル較正誤差である。ロードセル較正は各国に標準法が存在し<sup>3)</sup>、通常一定期間

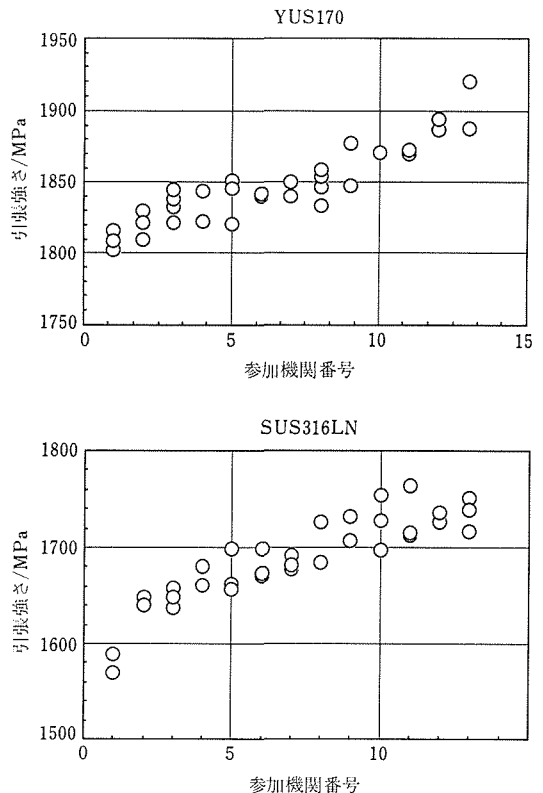


図 3. 2 研究機関別の引張強さと測定値

毎に室温で行われるが、今回はその較正結果の報告は集約していない。今後この種のラウンドロビテストにおいては、ロードセル較正に関する報告も求める必要がある。

(2) 降伏強さ

降伏強さおよびヤング率の測定においては、前項で述べた諸要因のほかに微小変位測定法に起因する測定誤差がさらに重畳される。微小変位測定においては、測定手段に起因するものと装着などの機械的操作に起因する誤差がある。ところで極低温における微小変位測定に関する標準法は国際的にみても未確立である。現状では室温規格<sup>4)</sup>に準拠して測定が行われている。

図3.3は、微小変位測定法を、1：歪ゲージ法（歪ゲージを試験片平行部に直接貼付して歪を検出）、2：変位計法（変位を電圧変換する種々の手段による変位計を試験片平行部に装着）に大別して、それぞれの方法による降伏強さ測定値のばらつきを示した。しかし前項で明かになったロードセル較正誤差の影響を除いて考えるために、各降伏強さは対応する引張強さの値で規格化して示してある。両鋼の結果から分かるように、歪ゲージ法の測定値に明らかにより大きなば

らつきがある。それは変位計法のほぼ倍であり、変位計法では表3.3に示した最大最小差は少なくとも半減することになる。

歪ゲージ法にはいくつかの技術的問題点がある。ブリッジ電流による発熱での温度不安定性、個々のゲージの現品較正が不可能なこと、極低温における接着面の剥離などはすべて測定誤差の直接原因となる。しかし、歪ゲージは安価でしかも形状が小さいので、変位センサーとしては重要な手段である。したがって今後その信頼性を高める検討が必要である。

3.4 破壊靱性試験国際ラウンドロビテスト

3.4.1 試験条件

破壊靱性試験には国内外10機関が参加を申し込んだが、最終的には9機関（表3.4）が実験終了した。試験材料は引張試験と同じロットのSUS316LN、YUS170 両鋼である。試験片の形状は概ね1インチ（25mm）厚のコンパクトテンション試験片であるが、15mm厚、20mm厚のものもあった。さらにサイドグループを施した例もある。大別して4とおりの破壊靱性評価法（Multiple Specimens法、除荷コンプライアンス法、2種類のKey Curve法）があり、クロスヘッド速度が0.4~2.0mm/min、変形制御モードが歪、ストローク、荷重などと試験条件が多様なデータが報告された。図3.4に破壊靱性試験の荷重-変位曲線

表3.4 破壊靱性試験参加機関

米国および欧州	日 本
NIST(米国), KfK(西独) EMPA(スイス)	東京大学, 東北大学 神戸製鋼所, 日立 東芝, 金属材料技術研究所

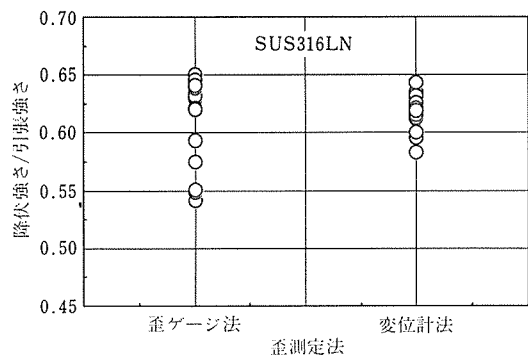
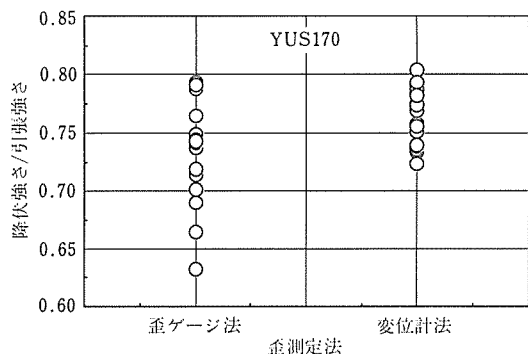


図3.3 微小変位測定法の違いによる測定値のばらつき (1:歪ゲージ法, 2:変位計法)

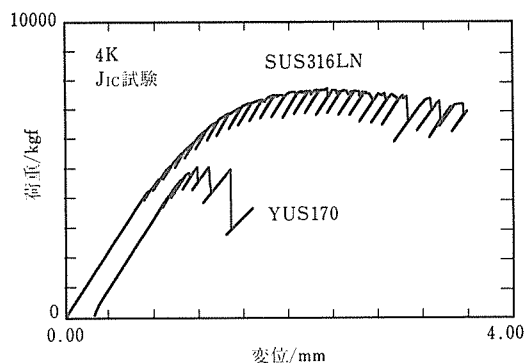


図3.4 除荷コンプライアンス法による荷重-変位曲線（破壊靱性試験）

の例を示す。

### 3. 4. 2 試験結果のまとめ

9機関のうち主として除荷コンプライアンス法による6機関は、両鋼種共に比較的近いばらつきの小さい測定値を報告した。しかし残りのうち1機関は両鋼において全体の平均値より15%以上高い値を報告した。他の2機関は両鋼もしくはYUS170で低い値を報告している。前者は参加者中最大の変形速度を採用しており、後者のうち1機関は疲労予き裂を77Kで導入している唯一の機関である。

### 3. 4. 3 試験結果の検討

必ずしも系統的な検討ができないが、ここでは報告された範囲で試験諸条件と測定値の関係を検討する。

図3. 5は試験片厚さと報告された破壊靱性値の関係を示す。今回の共通試料のような高靱性材料では弾塑性破壊靱性値 ( $J_{Ic}$ ) が試験片厚さに依存し、薄いほど高いことが言われている<sup>5)</sup>。この図の結果はそれと同じ傾向を示している。

図3. 6は変形速度と測定値との関係をまとめたものである。両鋼において高変形速度ほど高い値となる傾向が示されている。き裂先端は変形が集中しており、液体ヘリウム温度ではかなりの発熱を伴うことが確か

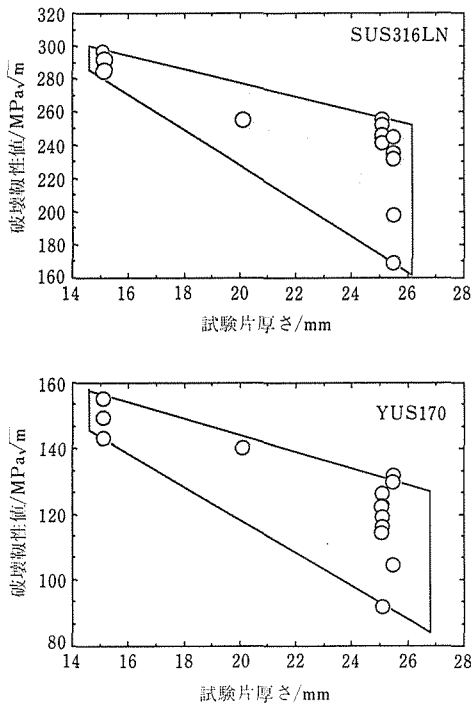


図3. 5 試験片厚さと破壊靱性値

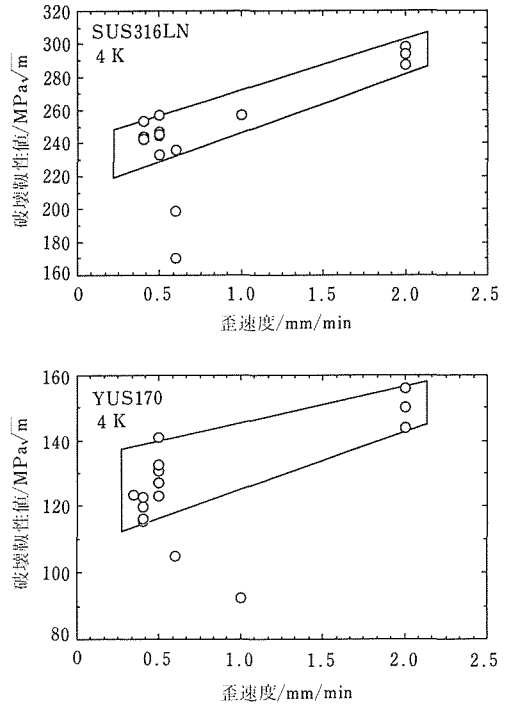


図3. 6 変形速度 (歪速度) と破壊靱性値

められている<sup>6)</sup>。その上に高変形速度はより大きい温度上昇をもたらす可能性があるので、歪速度の影響についてはより詳しい検討が必要である。

### 3. 5 小 括

本研究を通じて、引張試験、破壊靱性試験の標準化のための基本的知見を得ることができた。特に国際的に多数の専門的な研究機関が参加して得られたこれらの結果は貴重なものである。今後、本研究による知見を基礎として国際的な標準化の検討がなされるものと考えられる。しかしながら、対象材料がオーステナイト鋼に限られていたため、金属材料一般に適用するには未だ裏付けが十分でない側面がある。この問題点の解決のために他の有望な金属材料において、引続き国際ラウンドロビンテストを継続中である。とりわけて破壊靱性値においては室温においても試験法の規格が十分確立したとは言えない状態であるので<sup>7)</sup>、より詳細な研究を継続させることが肝要である。

また、機械的性質の評価に関連して、歪測定などのより基本的評価技術の確立の遅れが重大な影響を及ぼしていることも明らかになった。

## 4 表面化学分析試験評価技術

### 4. 1 緒 言

オージェ電子分光法 (AES), X 線光電子分光法 (XPS), 二次イオン質量分析法 (SIMS) をはじめとする表面化学分析法は実用化されてからの年月が浅く, いまだ標準的分析手順等が決まっておらず, また測定器の型式も各社まちまちで, 得られるスペクトル形状も測定機関ごとに大きく異なっているのが現状である。しかし, 近年の半導体産業をはじめとする多くの分野で, 表面組成が材料の物性を支配する重要な因子となっており, 表面のキャラクタリゼーションが特許の重要なポイントとなっている例も少なくない。そこで, VAMAS ではこれらの表面分析法に関して, 現状の分析精度を把握すると同時に, それを向上させるための手段を検討することとし, まず, Au-Cu 合金をラウンドロビン試料として作製し, AES の定量信頼性を把握するための共同研究を実施した。

#### 4. 2 Au-Cu 合金標準試料について

##### 4. 2. 1 作成法

所定の量の純度 99.99% の Au 及び純度 99.9% の Cu を黒鉛ルツボを用い, アルゴンアークにより溶解した後, 圧延, 焼鈍, 急冷というプロセスにより厚さ約 0.3mm の板にする。その後, 0.05  $\mu\text{m}$  のアルミナペースト研磨により鏡面仕上げをし, アセトンにより脱脂洗浄した。このようにして, 3 種類の合金 (Au75%-Cu25%, Au50%-Cu50%, Au25%-Cu75% : 原子比) を作成し, 共通試料として 10mmx10mm の大きさに裁断したものを参加機関に配布した。

##### 4. 2. 2 純度

これら合金の組成を測定し, また, 純度をスパークマス分析法により調べた。これら合金の純度は 99.7% 以上であり, また, 含まれる不純物の成分からみても, 溶解中に C 等の余分な成分は混入していない。

##### 4. 2. 3 組成の均一性

圧延した Au-Cu 合金を 28 個の試験片に切断し, それから 7 個を抜き取り, それらについて, 蛍光 X 線分析法により Cu の濃度を調べた。試験片の Cu 濃度の変動係数は 0.50% ~ 0.64% の範囲におさまっており, 配布した試料は同一組成であることが保証された。

##### 4. 2. 4 構造

作成された合金の構造の均一性を調べたためのために X 線回折を行った。観測された回折線は全て立方晶に属し, その (111) 面の面間隔は組成と共に, 直線的に変化している。このことから, これらの合金には金属間化合物の析出物はなく, Au と Cu は完全に固溶しているものであるといえる。

これらの結果から, 作製した合金は十分共通試料として使えるものであることが分かる。

#### 4. 3 オージェ分析結果について

##### 4. 3. 1 測定方法

測定する前のアルゴンイオンスパッタリングの条件は, 原則として加速電圧 1kV で, 表面から C 及び O が観測されなくなるまで行うこととした。

主な測定条件は以下の通りである。

①試料位置は 2kV の一次電子線の弾性散乱ピークが最大になる点とする

②一次電子線の電圧は 5kV とする

③スペクトルは微分形で取得する (アナログでもデジタルでも良い)

④モデュレーション電圧は 5V 相当とする

典型的な Au50%-Cu50% 合金のオージェスペクトルを図 4. 1 に示す。測定に使用したピークは図中に示してある。各機関によって取得したスペクトルのピーク高さを図 4. 1 に示すように測定し, それらを互いに比較検討した。

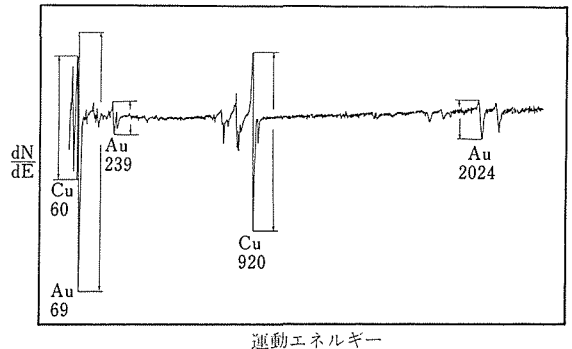


図 4. 1 Au50%-Cu50% 合金のオージェスペクトル

##### 4. 3. 2 相対感度の測定結果

各機関の分光器の感度のエネルギー依存性を相互比較するために, 各機関の Au の Cu に対する相対感度比を求め, それらがそれぞれの装置によってどの様に変化するかを調べた。

C を濃度, n を原子密度, I をオージェピーク高さ, R を背面散乱係数,  $\lambda$  を脱出深さ,  $i$  を合金を示す下付き文字,  $^{std}$  を純物質を示す上付き文字とすると

$$C_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

$$\frac{n_i}{n_i^{std}} = \frac{I_i / (R_i \cdot \lambda_i)}{I_i^{std} / (R_i^{std} \cdot \lambda_i^{std})} \quad (2)$$

いま、簡単のために、脱出深さは化合物になっても変わらないとすると

$$\lambda_i = \lambda_i^{std} \quad (4)$$

$$\frac{C_{Cu}}{C_{Au}} = \frac{n_{Cu}^{std}(I_{Cu}/I_{Cu}^{std}) \cdot (R_{Cu}^{std}/R_{Cu})}{n_{Au}^{std}(I_{Au}/I_{Au}^{std}) \cdot (R_{Au}^{std}/R_{Au})} \quad (4)$$

ここで、Au と Cu の場合の相対感度  $\alpha$  を次式のように定義すると

$$\frac{C_{Cu}}{C_{Au}} = \frac{I_{Cu}/\alpha_{Cu}}{I_{Au}/\alpha_{Au}} \quad (5)$$

$$\frac{I_{Au}^{std}}{\alpha_{Au}^{std}} = \frac{I_{Cu}^{std}}{\alpha_{Cu}^{std}} \quad (6)$$

$$\frac{\alpha_{Au}^{std}}{\alpha_{Cu}^{std}} = \frac{n_{Au}^{std}}{n_{Cu}^{std}} \cdot \frac{R_{Au}^{std}}{R_{Cu}^{std}} \cdot \frac{R_{Cu}}{R_{Au}} \cdot \frac{\alpha_{Au}}{\alpha_{Cu}} \quad (7)$$

$$= K \cdot \frac{\alpha_{Au}}{\alpha_{Cu}} \quad (8)$$

ここで、 $n_{Au}^{std}/n_{Cu}^{std} = 0.695$  である。

K は志水・一村らによって報告されている背面散乱係数の値を用いれば計算することができる。

各機関の測定結果の中、Au50%-Cu50% の場合についてのみ示す。図4. 2 は Au の 69eV のオージェピークと Cu の 920eV のオージェピーク高さを基準にしたときの相対感度比について検討した結果である。縦軸は純 Au と純 Cu につて測定された値から求めた相対感度比であり、横軸は Au50%-Cu50% 合金について測定された値から求められた相対感度比である。図中の小文字は各参加機関に対応する。(8)式に表わされる直線を図4. 2 に示す。(8)式が正しいとすれば相

対感度比は図に示される直線上になければならない。この図から分かるように、全ての参加機関の相対感度比はほぼ直線 K 上の上のっていることが分かる。このことは、各参加機関がそれぞれの分析管の感度のエネルギー依存性をきちんと把握すれば、定量分析が可能であることを示している。

同様の検討を他のオージェピークについても行った。その結果、相対感度比のバラつきは高エネルギー側の方が小さく、また同一機種にするとそれはもっと小さくなることが分かった。すなわち、各参加機関の相対感度比の変動係数は低エネルギー側では 40% 程度、高エネルギー側では 20% 程度であり、同一装置メーカーにするとそのバラツキは半分となることが示された。

### 4. 3. 3 表面組成の測定結果

Au の表面組成はオージェピーク高さから以下の式により計算することができる。

$$C_{Au} = \frac{C_{Au}}{C_{Au} + C_{Cu}} = \frac{1}{1 + (C_{Cu}/C_{Au})} \quad (9)$$

$$= \frac{1}{1 + [(I_{Cu}/I_{Cu}^{std})/(I_{Au}/I_{Au}^{std})]x(1/K)} \quad (10)$$

$$= \frac{1}{1 + (I_{Cu}^*/I_{Au}^*)x(1/K)} \quad (11)$$

$$= \frac{I_{Au}^*}{I_{Au}^* + I_{Cu}^*(1/K)} \quad (12)$$

この式を用いて Au2024eV と Cu920eV の組み合わせから求めた各機関の Au50%-Cu50% 合金の表面組成を計算した結果を図4. 3に示す。横軸は各機関で純金属を標準として求めた値、縦軸は装置メーカーで発表している相対感度を用いて計算した値である。なお、K は 1 としている。他の合金成についてもほぼ同様の結果が得られ、これらをまとめると、Au の表面濃度はマトリックス効果を考慮しないとバルク濃度よりも大きく、また、相対感度法により Au-Cu 合金の濃度を求めた場合には表面組成値の変動係数は 7%~20% 程度であり、各機関で純金属を標準として用いると変動係数は 3%~7% 程度であることが示された。

### 4. 4 小 括

19 機関の参加によるオージェ定量分析に関するワーキンググループの結果をまとめた。共通テストに用いた試料は 3 種類の Au-Cu 合金 (Au75%-Cu25%, Au50%-Cu50%, Au25%-Cu75%) と純 Au, 純 Cu である。これらの合金を用いてオージェピーク高さから計算により求めた Au と Cu の相対感度比、および表面

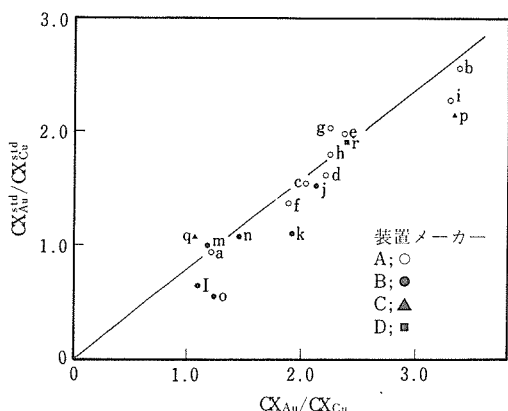


図4. 2 Au (69eV) と Cu (920eV) の相対感度比の機関間のバラツキ (縦軸はAu50%-Cu50% 合金から得られた値。横軸は純 Au と純 Cu から得られた値)



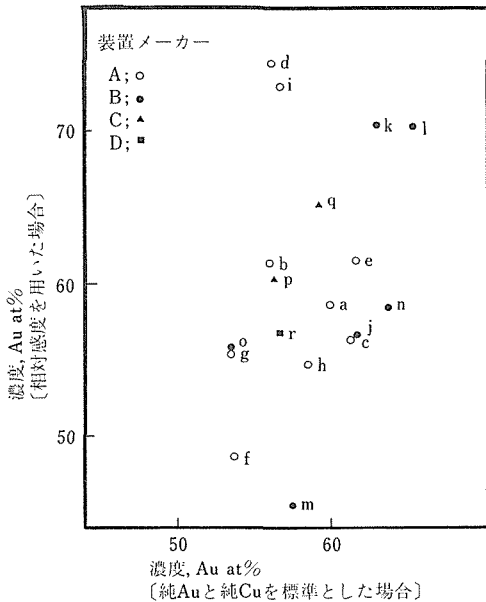


図 4. 3 Au50%-Cu50%合金のAu表面濃度、縦軸は装置メーカーで発表された相対感度を用いて計算した値、横軸は各研究機関がそれぞれ測定した純Auと純Cuの値を基準として計算した値（使用したピークはAu(2024eV)とCu(920eV)）（参加機関の値は装置メーカーごとに分類してある）

組成が装置間によってどの様に変化するかを検討した。得られた結果は以下のようである。

- (1) 相対感度比のバラつきは高エネルギー側の方が小さく、また同一機種にするとそれはもっと小さくなる。
- (2) 他機関と定量結果などを比べるときには、装置間の差がでにくい高エネルギーの値を使った方が良い。
- (3) 低エネルギー側のピークは測定条件によって影響を受けやすく、そのため参加機関間の相対感度のバラつきが大きくなるのであろう。
- (4) 相対感度法によりAu-Cu合金の濃度を定量分析しようとするすると7%~20%程度の誤差が生じる事が分かった。
- (5) 各機関で純金属を標準として用いるとAu-Cu合金の濃度のバラつきは3%~7%程度である
- (6) 計算により求めたAuの表面組成はマトリックス効果を考慮しないとバルク組成より大きい。

## 5 溶融塩腐食試験評価技術

### 5.1 緒言

ガスタービン等において、燃料中の硫黄分と空気中の塩分から生じる溶融塩により材料が激しい高温腐食

を受けることが大きな問題となっている。このような材料の腐食による劣化を予測し評価する試験法として、近年、実際に燃料を燃やして腐食試験を行うバーナーリグ試験法が注目されている。しかしながら、各試験機関で独自な試験を行っているためにデータの相互比較が困難な状況にある。そのため、VAMASの1テーマとしてバーナーリグ試験法の標準化を目的とした国際共同研究が提案された。本研究は、その一部を積極的に分担、実施することによって、バーナーリグ試験法の標準化を推進することを目的として行われた。

### 5.2 実験方法

ラウンドロビン試験に先立て、各試験機関で行っている試験方法について調査を行い、調査結果に基づいて標準的な試験法の試案を作製した。

さらに、この標準的な試験法に従って、4種類の共通試験片とPt比較試験片のラウンドロビンをテストを行い、得られた結果について検討を行った。以下に、当研究所において実施されたラウンドロビンテストの概要を示す。

(共通試験片)

IN738, RENE80, IN738+RT22 (プラチナアルミナイドコーティング), RENE80+ATD2B (CoCrAlYコーティング)の4種類について行った。試験片の形状は直径10mm、長さ120mmの丸棒とした。

共通試験片には、予定していた英国NPLからの試験片の供給が大幅に遅れたために、日本の3機関分について独自に作製したものを用いた。いずれの試験片も国内で鋳造加工したが、コーティングについては米国クロマロイ社に発注した。表5.1に共通試験片の化学組成、熱処理状態及びコーティング厚みを示す。

(試験条件)

各試験片について、次のような2条件でバーナーリグ試験を行った。

- 1) 試験片温度：700℃、燃焼ガス温度：750℃、燃焼ガス速度：309m/s、SO<sub>2</sub>分圧：164vpm、Na供給量：40mg/cm<sup>2</sup>・h(人工海水として添加)、試験時間：10時間×5回
- 2) 試験片温度：900℃、燃焼ガス温度：950℃、燃焼ガス速度：331m/s、SO<sub>2</sub>分圧：199vpm、Na供給量：40mg/cm<sup>2</sup>・h(人工海水として添加)、試験時間：5時間×10回

(測定項目)

試験後、以下の項目について測定あるいは分析を行い、他機関で得られた結果と比較した。

表 5.1 供試体の化学組成, 熱処理状態及びコーティング厚み (wt%)

元 素	C	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Zr	Ta	Nb	Ni
IN738	0.15	8.44	16.25	1.82	2.61	3.49	3.43	.070	1.74	0.89	Bal.
RENE80	0.18	9.55	13.9	3.96	3.93	3.05	5.00	.03	<.10	<.10	Bal.

IN738, IN738+RT22(約50 $\mu$ )共に熱処理状態は以下のとおり。

COATING, 1121 $^{\circ}$ C $\times$ 2Hrs, Ar gas fan cool, and 843 $^{\circ}$ C $\times$ 24Hrs, Air cool.

RENE80, RENE80+ATD2B(約100 $\mu$ )共に熱処理状態は以下のとおり。

1205 $^{\circ}$ C $\times$ 2Hrs, Ar gas fan cool, and 1093 $^{\circ}$ C $\times$ 4Hrs, Ar gas fan cool, and

COATING, 1052 $^{\circ}$ C $\times$ 4Hrs, Ar gas fan cool, and 650 $^{\circ}$ C $\times$ 10min, and

843 $^{\circ}$ C $\times$ 16Hrs, Ar gas fan cool.

- 1) 腐食後試験片の重量測定
- 2) 腐食後試験片の目視検査
- 3) 試験片表面のSEM 観察
- 4) 試験片表面のEDX 分析
- 5) 試験片表面に付着した溶融塩の化学分析
- 6) 試験片断面の腐食組織の観察
- 7) 腐食量の測定

### 5.3 実験結果

#### 5.3.1 腐食後試験片の重量測定

900 $^{\circ}$ Cの試験では, IN738 と RENE80 が大きい腐食減量を示し, このうち RENE80 が最も大きい腐食減量を示すことがわかった(図5.1)。一方, 700 $^{\circ}$ Cの試験では, RENE80のみ重量減少を示したが, その大きさは900 $^{\circ}$ Cに比べるとはるかに小さいことがわかった(図5.2)。

#### 5.3.2 腐食後試験片の目視観察

写真5.1に腐食後の試験片を上流側からみた様子を示す。いずれの試験片においても上流側中心部に腐食を受けて変色した領域が認められるが, その大きさは試験片によって異なることがわかった。写真5.2

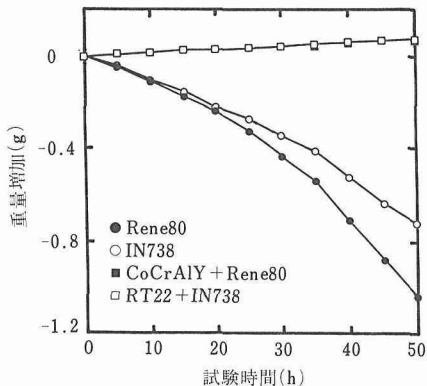


図 5.1 900 $^{\circ}$ C 腐食試験における試験片の重量変化

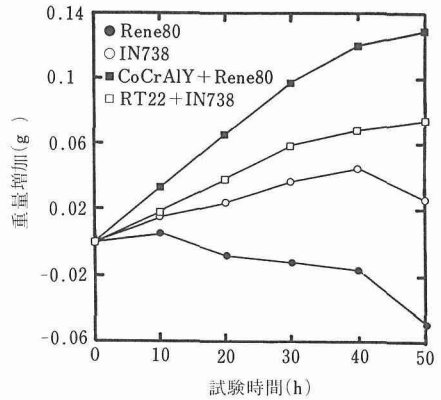


図 5.2 700 $^{\circ}$ C 腐食試験における試験片の重量変化

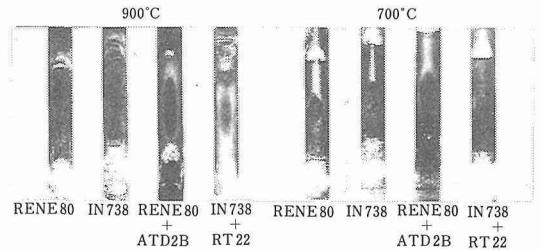


写真 5.1 腐食後試験片の上流側の外観

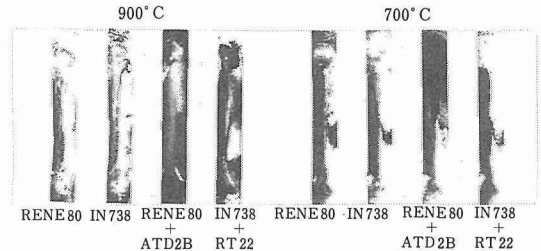


写真 5.2 腐食後試験片の側面の外観

に各試験片を側面からみた様子を示す。700°C と 900°C のいずれの試験においてもコーティング材は腐食による目立った減肉を示さなかった。一方、重量測定において大きな重量減少を示した IN738 と RENE80 の 900°C の試験片は、目視観察によっても確認できるほどの減肉を示しており、このような腐食損傷は上流側に集中していることがわかった。

### 5. 3. 3 試験片表面の SEM 観察と EDX 分析

上流側および下流側の試験片表面について SEM 観察を行った結果、写真 5. 3 に示すように下流側では上流側と異なって厚い塩で覆われていることがわかった。また、この付着した塩について EDX による定性分析および化学分析（吸光光度法，原子吸光法）による定量分析を行った結果，Na, S, K, Ca の成分が含まれており，X 線回折の結果， $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を主体とする塩であることがわかった。

### 5. 3. 4 腐食組織の観察

900°C の試験の断面腐食組織を写真 5. 4 に示す。RENE80 と IN738 は典型的な高温腐食の形態を示したが、その内部腐食組織の厚さは場所によって異なる

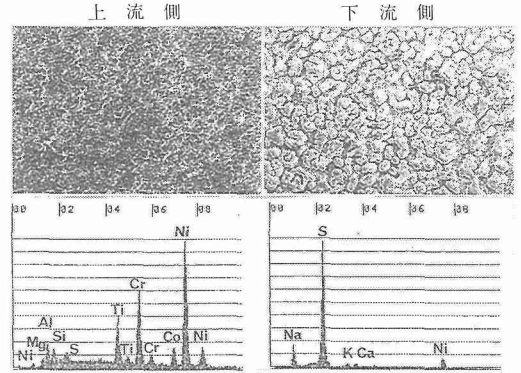


写真 5. 3 腐食後試験（900°C）後の IN738 試験片表面の SEM 写真と EDX 分析

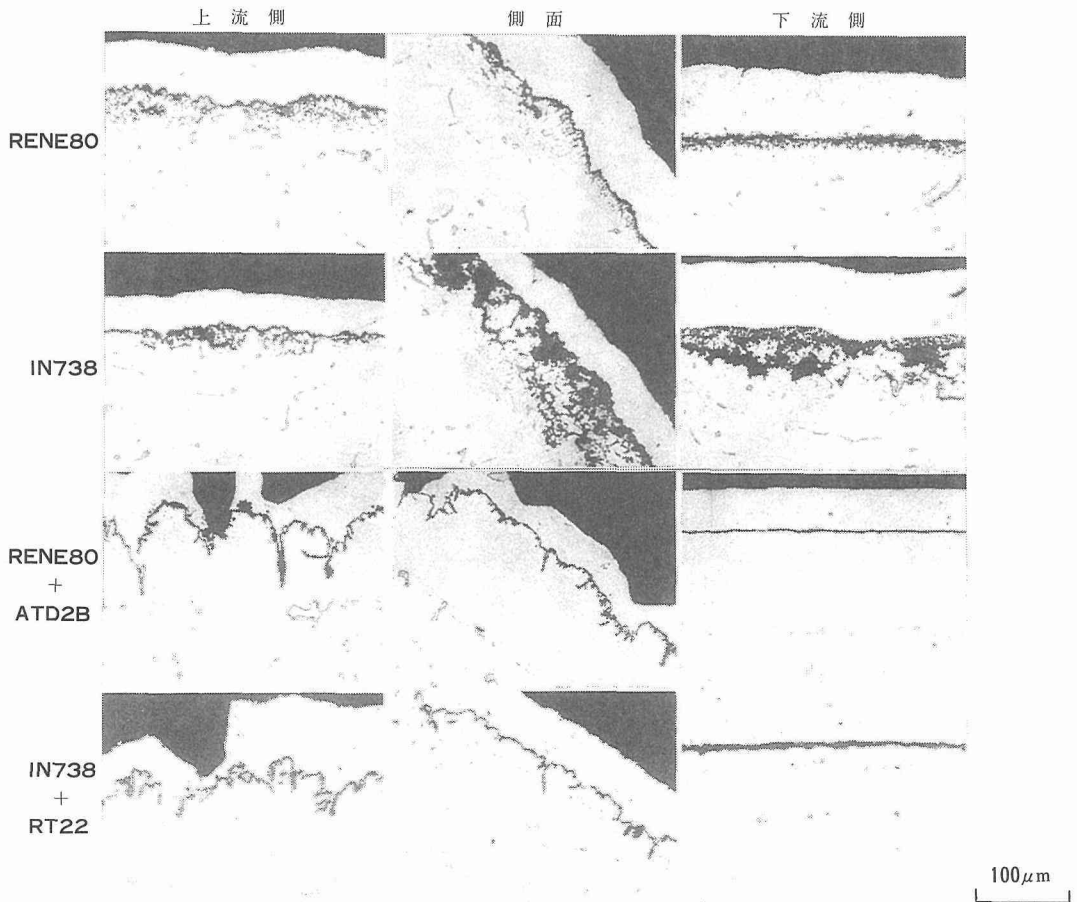


写真 5. 4 腐食試験（900°C）後の試験断面の腐食組織

ことがわかった。一方、ATD2BとRT22のコーティング材は明らかに試験開始あるいは終了時に試験片が受ける熱サイクル（特に上流側では高速の燃焼ガスによって急激な温度変化を受けやすい）によってできたコーティング層の割れと腐食の効果が重なっており、正確な腐食量を測定することは難しいことがわかった。写真5.5に、700°Cの試験の断面腐食組織を示す。700°Cの試験では、IN738とRENE80の場合、900°Cの試験にみられるような明確な高温腐食組織は形成されることがわかった。また、コーティング材の場合には側面および、下流側において900°C試験で観察された組織とは異なるピット状の腐食組織が認められ、これはいわゆる低温腐食の組織に対応することがわかった。

### 5.3.5 他機関で得られた結果との比較

川崎重工で得られたデータと比較を行った結果、腐食量及び腐食組織に関して、以下のようなことがわか

った。

1) 川崎重工の試験は、各試験片の腐食量は900°Cの試験より700°C試験において大きくなる傾向が認められた。これは当研究所とは逆の結果である。

2) 900°Cの試験の場合、IN738とRENE80は双方の機関で類似の腐食組織を示すが、ATD2BとRT22は異なった腐食組織を示すことがわかった。一方、700°Cの試験の場合には、ATD2BとRT22は、上流側を除いて双方の機関で類似の腐食組織を示すが、IN738とRENE80は異なった腐食組織を示すことがわかった。

### 5.4 考察

国内の3機関で得られた試験結果について相互比較を行った結果、腐食量および腐食組織に関して川崎重工と当研究所の間に大きな差異が認められた。川崎重工の場合、700°C試験の腐食量が900°C試験の腐食量に比べて大きくなったのに対して、当研究所の場

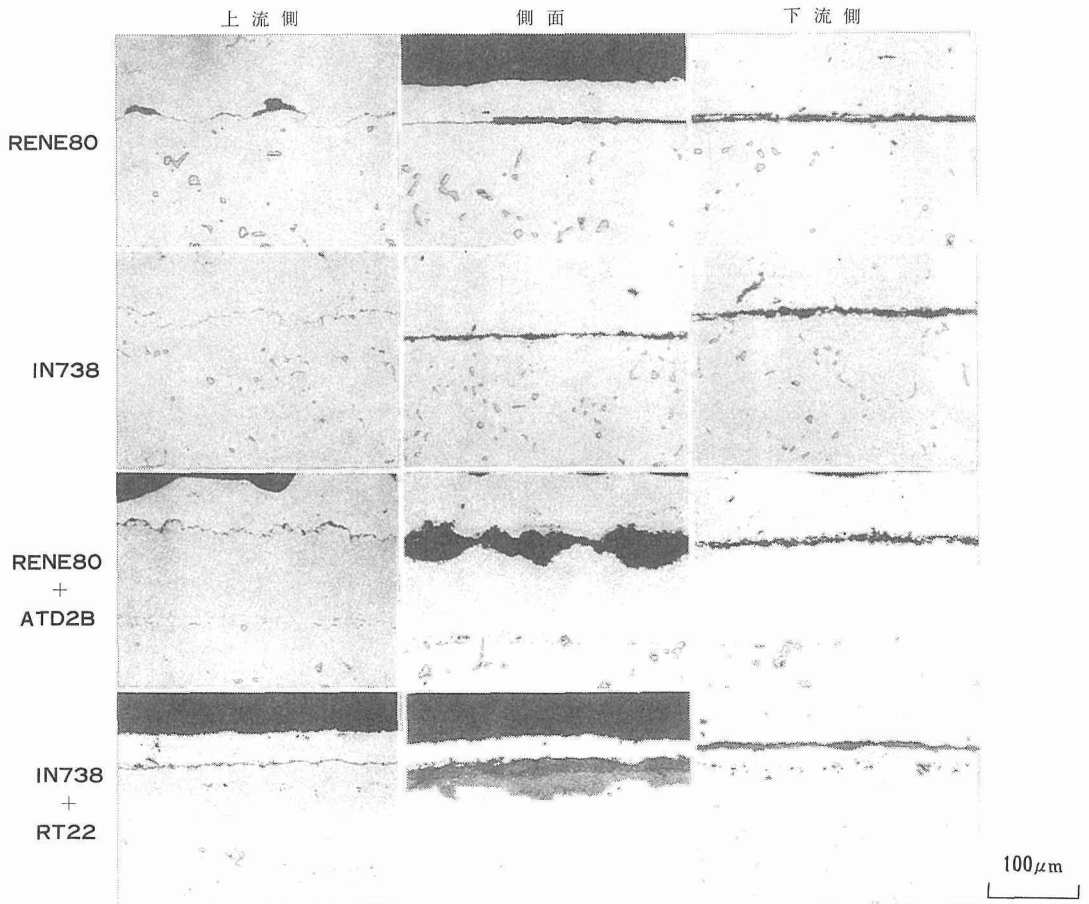


写真5.5 腐食試験(700°C)後の試験断面の腐食組織

合には逆に 900°C 試験の腐食量の方が大きくなった。この理由として、それぞれの試験機関で用いた Na 供給量の違い（川崎重工は  $4\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 、当研究所は  $40\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ）が考えられる。即ち、腐食反応は高温ほど激しく進行すると考えられるが、同時に試験片表面に付着した溶融塩の量にも依存する。溶融塩の付着量は温度が高くなるほど少なくなるために腐食速度はある温度でピークを示す。この温度は Na 供給量が大きいほど高温側にずれることが十分予想される。本研究では、このような腐食量の違いに加えて、さらに腐食組織にも大きい違いが認められた。当研究所で得られた結果（写真 5. 4 および写真 5. 5）によれば、腐食組織は試験片の部位によっても大きく異なる。これは溶融塩の新陳代謝の程度や付着量が場所によって異なるためと考えられる。このことはバーナーリグ試験による腐食が外部から把握しにくい燃焼ガス雰囲気の局所的変動によって影響を受けやすいことを示しており、種々のバーナーリグ試験機を用いて得られた試験結果の相互比較を難しくしている原因になっていると考えられる。例えば、川崎重工の試験では試料が回転しており、そのため同じ場所が上流側になったり、下流側になったりする。それに対して当研究所の場合は、試料が固定されており、そのため場所による腐食組織の違いが顕著に現われたものと考えられる。

また、腐食組織の観察から、上流側では熱サイクルの影響を受けやすいことがわかった。このことは、腐食試験法を決める際に試験サイクルを決めておく必要があることを示唆している。

## 5. 5 小 括

国際的なラウンドロビンテストのスケジュールが遅れているために、先行して国内 3 機関によるラウンドロビン試験を実施した。得られた結果について相互比較を行った結果、試験結果に大きな差異が認められた。このため、さらに合理的な標準試験法を確立していくために、できるだけ多くの試験機関からデータを収集して各試験機関の間にみられる相違点を調べ、その原因について検討を行う必要があるように思われる。遅れていた諸外国のラウンドロビンテストもようやく実施されつつあり、今後、試験が終了して各機関のデータが出そろえば、より詳細な解析が進むものと期待される。

## 6. 高温での機械的性質の試験評価技術

### 6. 1 緒 言

き裂が存在する可能性のある高温機器の部位につい

てはき裂進展の観点から機器の安全性・信頼性を保証することが必要である。しかしながら、クリープき裂進展挙動は材料、荷重条件、温度などに依存する複雑な現象であるため、いまだその力学的特性が明確にされているとは言えない。また、クリープき裂進展に関する試験法や評価法の基準がないため、クリープき裂進展試験は研究機関や事業所ごとに種々の試験片形状、荷重形式、き裂長さ測定法を用いて行われ、得られたクリープき裂進展速度はき裂先端の状態を表現する種々のパラメータを使って評価されている。その結果、複数の機関で得られた試験データの相互比較が難しい場合もあり、試験法及び評価法の標準化が望まれている。このため、欧米や我が国で独自に個々のグループがそれらの標準化にむけての活動を行ってきた。VAMAS プロジェクトのテーマの一つとしてクリープき裂成長が取上げられ、技術作業部会（TWP）の設置が 1985 年に合意された。VAMAS プロジェクトのクリープき裂成長 TWP の活動は、既にクリープき裂進展の試験法及び評価法の標準化にむけて国際的または国内的に活動している各グループの活動を統合し、クリープき裂進展に関する最適な試験法及び評価法を検討するための国際的な共同作業の機会を与えるものとして位置づけられている。

VAMAS クリープき裂成長に関する国際共同研究の第 I 期では、参加グループが共通に供試材として取上げているタービンロータ材 Cr-Mo-V 鋼について検討された。当研究所では、VAMAS における国際共同研究の動きに対応して、国内の高温破壊力学に関する専門家の意見を参考に、VAMAS プロジェクトに対してクリープき裂進展特性に及ぼす試験片寸法効果の面から貢献することとし、その試験計画を作成した。そして、本研究が昭和 62 年度から科学技術振興調製費課題として採択されたのを機に、国内体制を組織して共同研究に着手した。

共同研究ではあらかじめ定めたガイドラインのもとに参加担当機関でラウンドロビンテストを実施した。VAMAS クリープき裂成長 TWP のガイドライン<sup>1)</sup>は ASTM 及び EGF（ヨーロッパ破壊グループ）のガイドラインと調整して提案されている。本共同研究では ASTM と同じガイドラインを採用したため、VAMAS 案と若干異なる。

本共同研究に参加し、試験を実施したのは、東北大学工学部機械工学第 2 学科（横堀寿光）、金属材料技術研究所環境性能研究部第 3 研究室、石川島播磨重工業（株）技術研究所金属材料部の 3 機関である。

本研究を推進するにあたって高温試験評価技術分科会(主査:横堀武夫)が組織され、試験の計画、試験結果の解析・評価のため大学・企業から委員が参加した。

本報告では、共同研究で得られた成果<sup>2)</sup>のうち、当研究所が分担した試験によって得られた研究成果を主に記す。

### 6. 2 研究内容

#### (1) 試験材料

本研究ではタービンロータ材 1Cr-Mo-V 鋼を供試材として用いた。供試材はタービンロータの端部に取り付けたテストブロック(φ1100×605mm)から採取された。クリープき裂進展試験用のCT試験片は、き裂の進展方向がテストブロックの中心から外周部へ向うように採取された。

#### (2) 試験片

本研究では、2種類の板幅のCT試験片、すなわちASTMでも使用している試験片と同じ板幅(W)を持つ一般的な通常CT試験片と、それらの5倍の板幅を持つ大型CT試験片を使用した。使用したCT試験片の形状及び主要寸法(W;板幅, B;板厚)を図6.1に示す。

クリープき裂進展中にき裂の前縁でトンネル化が起きないように、疲労予き裂の導入後、図6.1に示すように機械加工によって試験片にサイドグループが付けられた。疲労予き裂は室温で、通常CT試験片の場合に約3mm、大型CT試験片の場合には約15mm導入した。疲労予き裂の導入は、試験片にその影響を与えないように、疲労荷重を段階的に減少させ、最終の疲労荷重がクリープき裂進展試験の負荷荷重以下となるようにした。

#### (3) 試験装置

通常CT試験片については最大荷重容量30kNの単式クリープ試験機を用い、大型CT試験片については当研究所が所有する最大荷重容量500kNの大型ク

リープ試験機を用いた。

#### (4) き裂長さ及び荷重線変位の計測

試験中のき裂長さ及び荷重線変位の計測方法を図6.2に示す。き裂長さの計測は直流電気ポテンシャル法を用いて行った。すなわち、一定の直流電流(当研究所では5A)を図6.1に示したCT試験片の上面と下面の端子間に流し、試験片前面に着けた端子間の電位差変化を試験中計測、記録した。計測された電位差からき裂長さへの換算はJohnsonの式<sup>3)</sup>を用いて行った。

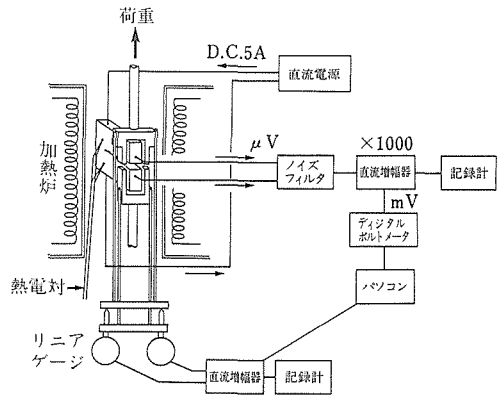


図6.2 き裂長さ及び荷重線変位の計測方法

### 6. 3 クリープき裂進展速度の評価

クリープき裂進展速度を評価するための種々のパラメータが提案されている。その代表的なものは応力拡大係数 $K^4$ 、正味断面応力 $\sigma_{net}^5$ 、 $C^*$ パラメータ<sup>6)</sup>、 $C_I$ パラメータ<sup>7)</sup>などである。本報告では、 $C^*$ パラメータによる評価結果のみを示す。き裂先端でのクリープ域が大規模である場合、 $C^*$ は荷重線変位速度 $\dot{\delta}$ を使って次式のように簡便に算出される<sup>8)</sup>;

$$C^* = \frac{P \dot{\delta}}{B_N W \eta} \quad (1)$$

ここで、Pは荷重、Wは試験片の板幅、 $B_N$ はサイドグループ底の板厚、 $\eta$ は無次元因子である。本研究ではCT試験片の $\eta$ としてSaxenaらの提案式<sup>9)</sup>を用いた。

### 6. 4 実験結果

#### (1) クリープき裂進展試験結果

クリープき裂進展試験から得られたクリープき裂長さ( $a_c$ )及び荷重線変位( $\delta$ )の例を図6.3に示す。 $a_c$ 及び $\delta$ ともクリープ曲線と同じように遷移、定常、加速領域を示す。図6.3に示した試験から得られるクリープき裂進展速度( $da/dt$ )を式(1)で計算される

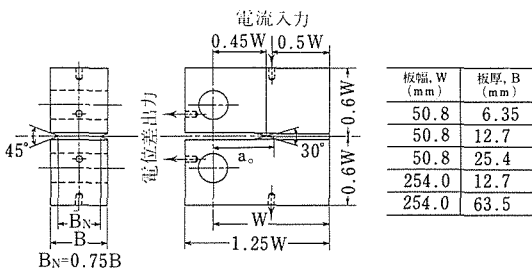


図6.1 CT試験片の形状及び主要寸法

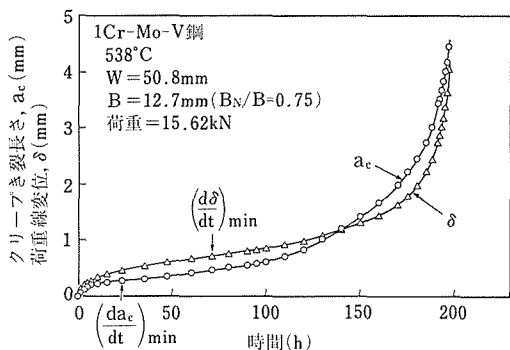


図 6. 3 クリープき裂進展試験から得られたクリープき裂長さ及び荷重線変位

C\*パラメータを使って評価してみた。結果を図 6. 4 に示す。クリープき裂進展の初期にテール部<sup>10)</sup>と呼ばれる複雑な現象がみられる。これは a<sub>c</sub> と δ との挙動が 1 対 1 で対応していないこと、a<sub>c</sub> と δ 時間変化率で最小値を持つ時間が一致していないことなどに起因する。この現象は微小き裂の挙動を評価する上で重要であるが、その原因については解明されておらず、引き続き第 II 期でも重要課題として取上げることになっている。そこで、本報告ではとりあえず da/dt が最小値を示した以降の挙動のみについて検討した。

(2) クリープき裂進展速度に及ぼす試験片寸法の影響  
板厚 (B) が 12.7mm と共通である通常 CT 試験片と大型 CT 試験片についてのクリープき裂進展速度と C\* 値との関係を図 6. 5 に示す。両試験片の da/dt -

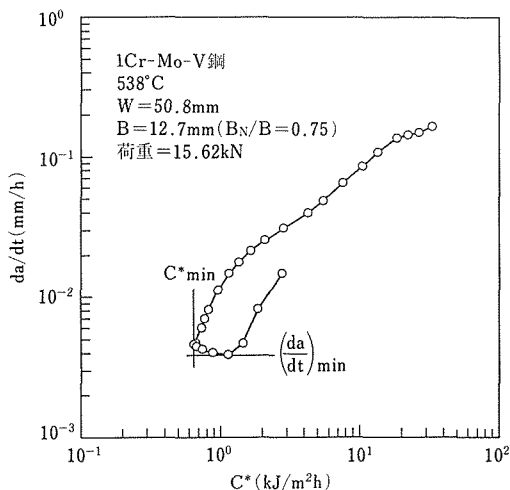


図 6. 4 図 6. 3 に示したクリープき裂進展試験結果から得られたクリープき裂進展速度 (da/dt) と C\* 値との関係

C\* 関係はほぼ等しく、クリープき裂進展速度を C\* パラメータで評価した場合、CT 試験片の板幅の影響は認められない。図 6. 6 は、当研究所で実施した各種寸法のクリープき裂進展試験結果をまとめて示す。サイドグループのない薄い試験片の da/dt が最も遅く、板厚が厚くなるに従って da/dt は速くなっている。この傾向は、大型 CT 試験片を用いてクリープき裂進展試験を行っている MPA Stuttgart の研究者らによっても報告されている<sup>11)</sup>。

クリープき裂進展試験後の破面を観察した。クリー

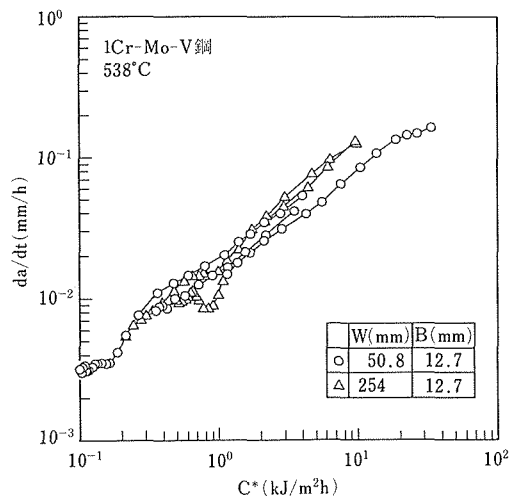


図 6. 5 クリープき裂進展速度 (da/dt) に及ぼす CT 試験片板幅 (W) の影響

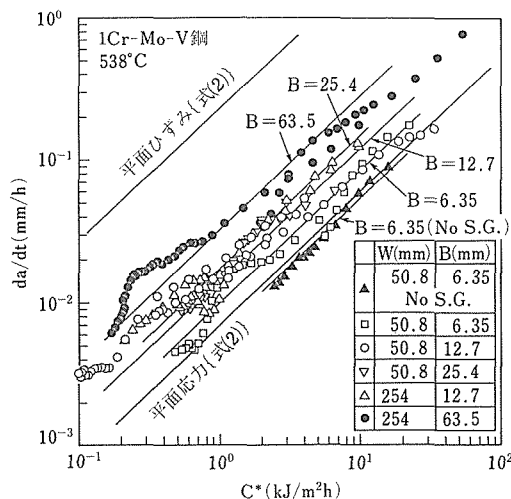


図 6. 6 クリープき裂進展速度 (da/dt) と C\* 値との関係

ブき裂の進展に伴って、試験片板厚方向に変形が起こり、板厚が薄くなっている。そこで、クリープき裂長さ $a_c$ と試験後の試験片の板厚( $B_f$ )との関係を調べた。サイドグループを持つ試験片の場合、 $B_f$ は試験後のサイドグループ底間の幅である。結果を図6.7に示す。サイドグループがなく、板厚の薄い試験片は最も板厚の変化が大きく、板厚が厚くなるほど、板厚の減少は少なくなっている。すなわち、板厚の薄い試験片の場合、クリープき裂先端での板厚方向の変形に対する拘束が小さく、板厚の厚い試験片では板厚方向の変形に対する拘束が大きい。これは、板厚の薄い試験片では平面応力状態に近い条件でクリープき裂が進展し、板厚の厚い試験片で平面ひずみ状態に近い条件でクリープき裂が進展していることを示している。

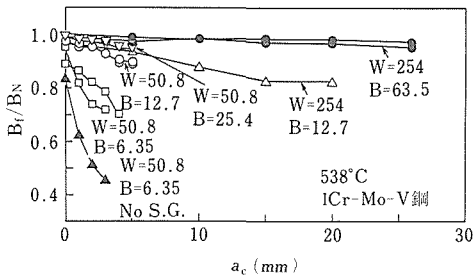


図6.7  $B_f/B_n$ とクリープき裂長さ( $a_c$ )との関係

(3) クリープき裂進展速度及ばす変形モードの影響  
 クリープき裂進展速度に及ぼす変形モード、すなわち平面応力及び平面ひずみ条件の影響はNikbinら<sup>12)</sup>によって次式で予測されている；

$$\frac{da}{dt} = \frac{n+1}{\epsilon_f^*} A \frac{1}{I_n^{n+1}} \left( \frac{1}{I_n} \right)^n C^* \frac{n}{n+1} r_c \frac{1}{r_c^{n+1}} \quad (2)$$

ここで、 $n$ 及び $A$ はクリープ速度Nortonの式( $\dot{\epsilon}_{\min} = A \sigma^n$ )で表したときの材料定数、 $I_n$ は $n$ の関数、 $r_c$ はき裂先端のプロセスゾーンの大きさ(本報告で結晶粒径 $50 \mu\text{m}$ と仮定)、 $\epsilon_f^*$ は平面応力条件の場合にクリープ破断延性 $\epsilon_f = \ln \{100 / (100 - RA)\}$ 、 $RA$ は破断絞り(約80%)、平面ひずみ条件の場合に $\epsilon_f / 50$ とする。式(2)の予測値を図6.6に示す。平面応力条件での予測値はサイドグループがなく、板厚の薄い試験片の実測値と一致しているが、平面ひずみ条件での予測値は実測値よりもかなり大きい。この相違は、本研究で使用した試験片の板厚が平面ひずみ条件を満足させるには十分でなかったことと式(2)でのクリープ破断

延性の取り方が合理的でないことによると思われる。クリープき裂進展速度に及ぼす変形モードに関する検討は、実用上からも重要であり、第Ⅱ期で引き続き行うことになっている。

(4) 外国グループとのデータの比較

本共同研究で得られたCr-Mo-V鋼に関するクリープき裂進展速度とASTMおよびEGFで得られたデータとの比較を図6.8に示す。図に示した $da/dt$  vs.  $C^*$ 関係には、各グループでの試験温度、試験数、試験片形状、試験片寸法の違いから生ずるばらつきを含んでいる。また、本共同研究グループのデータにはクリープき裂進展の初期段階のデータも含んでいるため、低き裂進展速度域でのばらつきが大きくなっている。EGFのデータがやや高めているが、これはEGFで試験に供したCr-Mo-V鋼のクリープ破断延性が本研究グループやASTMの場合と比較して低かったことによると考えられている。

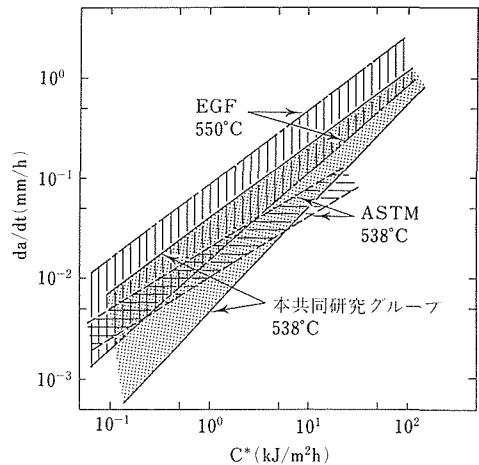


図6.8 本共同研究グループ、ASTM、EGFで得られたCr-Mo-V鋼のクリープき裂進展速度の比較

6.5 小 括

VAMASクリープき裂成長に関する国際共同研究で用いたガイドラインに基づき、Cr-Mo-V鋼についてクリープき裂進展試験を行った結果、共通の試験方法及び評価方法を使うことによって、有効なクリープき裂進展速度データが得られることが明らかになった。しかし、本文中にも記したように、クリープき裂進展の初期段階の複雑な現象やクリープき裂進展速度に及ぼす変形モードの影響については引き続き第Ⅱ期でも検討することになっている。第Ⅰ期では高延性材料



Cr-Mo-V 鋼について評価法の有効性を明らかにしたが、この結果が高温脆性材料についても適用できるかどうかを検討することが必要である。第Ⅱ期では、この点に関してIN100超合金を用いて検討する計画である。

## 7 材料データベース相互利用の促進

### 7.1 緒言

材料データをコンピュータ化したファクト・データベースが各国で構築されているが、アクセス法、検索指令、メタデータ、データ評価法などの相互利用性に関しては統一がとれていないため、国際間で互いに利用することはほとんど不可能となっている。

本研究では、金属材料特性データを国際間で相互に交換するためのフォーマットの基礎となる基本メタデータについて、海外の実情を調査し、わが国の現状が必要なので、金属材料の代表的な特性であるクリープと疲労について、共通のデータを用いて評価法の国際ラウンドロビン比較を実施した。

### 7.2 研究方法

材料試験法として規格化されている金属材料特性について、欧米のコンピュータ化の現状を調べ、わが国の状況との対比を行って問題点を抽出する。さらに代表的な金属材料について、当研究所が取得した長時間クリープおよび疲労特性を機械可読のメディア（フロッピーディスク）で内外の研究者に送付し、コンピュータを用いて日常的に行われている材料特性評価法によりデータ解析を行い、その結果を返送してもらっ

て全体の取りまとめを行う。

## 7.3 研究成果

### 7.3.1 基本メタデータの検討

わが国のデータ集及びデータベースに含まれているメタデータを検討し、その共通集合として作成された基本メタデータリストの一例<sup>1)</sup>を表1に示す。各データ項目について、定義、表示法、単位などを詳しく検討している。

ASTM E-49 (Computerization of Material Property Data) 委員会<sup>2)</sup>で検討している引張特性に関するメタデータと、わが国の現状とを比較した。その結果、引張強度 (MPa) を表すにしても、わが国では引張応力 (最大荷重/試験片断面積) だけを考えているが、ASTM ではそのほかに荷重 (N) と試験片断面積 (mm<sup>2</sup>) も入力するようになってきていることわかった。これは今後、マイクロコンピュータ等によるデータの自動記録とデータベースの自動入力が普及することを想定したものとも考えられる。

金属材料の基本メタデータについては、現行の材料及び材料試験規格をベースに、ある程度の国際流通性をもつリストが作成されつつあるが、各国規格間の微妙な食い違いを調和させることが今後の課題である。金属以外の材料分野ではメタデータの抽出についての提案はほとんどない。

### 7.3.2 材料特性データ評価法の国際ラウンドロビン比較

#### (1) 背景と動機

材料データベースの利用においては、必ずしも検索した生データそのものが必要というのではなく、検索したデータを用いてある種の評価を行い、内挿、外挿

表7.1 金属材料特性に関する基本メタデータ項目の例

分類	項目
材料, 出典	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	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, P W H Tの有無 など
引張特性	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	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	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	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

などにより必要とする特性値を得ようとするのが一般的である。

材料データベース利用におけるデータ解析の重要性については、材料のファクトデータベースに関するVAMAS報告書(1987年7月)<sup>3)</sup>においても指摘されているが、ごく簡単にしか触れられていない。材料特性データの解析(あるいはモデル化)方法は、ほぼ標準化されているものもあるが、研究機関あるいは研究者ごとに全く異なるものなど様々のレベルにある。したがって、同じ生データに対する評価においても、評価法が異なれば得られる結果も異なることが予想される。国際間においてデータベースの相互利用の必要性が指摘されるなかで<sup>3)</sup>、評価法が1つでなく、異なる評価法を用いることにより、異なる結果が得られるという状態は問題である。そこで、クリープ破断特性や疲労特性などの材料データについて、内外の試験研究機関で用いられているデータ評価法の現状を把握するため、金属材料技術研究所強度データシートを共通データとして、国際ラウンドロビン比較を行った。

(2) 実施方法

この国際ラウンドロビン比較は、通常使われている代表的なデータ評価法によって行われることとしたが、ラウンドロビンの参加者がこのために新しいプログラムを書くのではなく、既に手元にあるデータ評価プログラムを用いて評価した結果を持ち寄ることに意義があると考えた。

材料特性としては、実用鋼及び合金のクリープ及び疲労を選んだ。これらに対しては比較的よく知られたデータ評価方法があり、おそらく広く用いられていると考えられる。データは当研究所のクリープデータシート<sup>4)</sup>及び疲労データシート<sup>5)</sup>のものとした。データセットには、通常、材料データベース利用者が直面するような解析評価しやすい良性的ふるまいを示すデータと、悪性のデータの両方を含めることとした。

表7.2及び表7.3は、このデータ解析のための

材料特性と材料データの組合せを示す。参加者はこの中からデータセットを任意に選べるようにした。

参加者には、より詳しい情報と記入用紙及び生データを、ASCII文書による機械可読な形式(IBM PC/XT/AT用5.25インチ両面倍密フロッピーディスク、9セクタ/トラック、360kB)を送付した。

参加者は同じデータセットを使ってデータ評価を行い、結果の数値や図面を報告することとした。評価結果の報告事項のうち、以下の項目を必須項目とした。

- a) データセットの区別: 作業した材料と特性
- b) データ評価法
- c) 計算された材料パラメータ、定数及び回帰係数(数値は最低でも6桁は必要)
- d) SEE(標準誤差)とCOD(決定係数)あるいはR<sup>2</sup>(寄与率)

また、どの従属変数に対してこれらの統計パラメータを計算したかも記すこととした。

(3) 結果

事前調査でこのラウンドロビンに参加の意志を表明した約20名のうち、5ヶ国12機関15名が結果を送付してきた。なお、何人かの参加者は提供されたフロッピーディスクのデータを自分のシステムに移入(import)するのに苦労したと述べている(パーソナルコンピュータと大型機のリンク)。材料データの交換に関する標準がないことが、材料データシステムの利用者に実際に大きな障害となっていることが判明した。

表7.2 ラウンドロビン比較のための材料特性データ

分野	記号	材料特性	データ項目
クリープ	A	クリープ破断	温度, 応力, 破断時間
	B	クリープひずみ	温度, 応力, 時間, ひずみ
疲労	C	高サイクル疲労	応力, 繰返し数
	D	疲労き裂進展	き裂伝ば, 応力拡大係数

表7.3 材料と特性の組合せ

材料特性	鋼規格	炭素鋼 S45C	低合金鋼 SNCM9	溶接継手 S M50B	低合金鋼 STBA24	ステンレス鋼 SUS304HTB	耐熱合金 NCF800HTB
	記号	a	b	c	d	e	f
クリープ破断	A	-----	-----	-----	A-d	A-e	A-f
クリープひずみ	B	-----	-----	-----	B-d	B-e	B-f
高サイクル疲労	C	C-a	C-b	-----	-----	-----	-----
疲労き裂進展	D	-----	-----	D-c	-----	-----	-----

-----: この組合せはなし

当研究所ではこのラウンドロビンにおいて、材料特性の4分野に参加したが、大部分の参加者はクリープ破断または高サイクル疲労のいずれか一方のみを選択していた。なお、クリープひずみ-時間特性と疲労き裂進展特性については、その評価手法はまだ開発段階にあるためか、回答者も少なかった。また、何人かの参加者からは、一組のデータセットに対して複数の評価法を適用した結果が寄せられた。

以下に報告の多かったクリープ破断及び高サイクル疲労特性に対する結果を述べる。

(i) クリープ破断特性

5ヶ国、8機関から延べ77通りの評価法による結果(表7.4)が報告された。SUS304HTB鋼のデータに対する、最も代表的なTTP(時間-温度-パラメータ)法であるLarson-Miller(LMP), Orr-Sherby-Dorn(OSDP)及びManson-Haferd(MHP)の方法による解析結果をクリープ破断曲線で表したのが図7.1である。また、特定の応力に対する推定破断時間あるいは特定破断時間に対する推定強度を比較した

のが図7.2である。

良質なデータセットに対しては種々の方法によって評価された結果の差は大きくないが、悪性のデータセットに対しては差が大きくなる。高温材料の設計許容応力を決めるのに必要とされる10万時間あるいは30万時間といった長時間に対する応力の外挿値には、評価法に依存して大きな差が認められる。

(ii) 高サイクル疲労特性

2ヶ国5機関から8通りの評価法による結果(表7.5)が報告された。S45C鋼のデータに対する解析結果をS-N曲線で表したのが図7.3である。また、特定の応力振幅に対する推定寿命あるいは特定寿命に対する推定疲労強度を比較したのが図7.4である。SNCM439鋼についても同様の結果が得られている。

評価方法は未破断データの扱い方の相違により以下の3通りに分けることができる。

(i) 未破断データを解析に取り入れない。

(ii) 未破断データを破断データとして扱う。

(iii) プロビット法などの統計的手法により、未破断

表7.4 報告されたクリープ破断データの解析方法

S: 応力(MPa),  $t_r$ : 破断時間(h),  $X = \log(S)$ ,  $Y = \log(t_r)$ ,  $T_k = T(^{\circ}C) + 273.15$ ,  
モデル:  $P(Y, T_k) = f(X)$

No.	温度-時間パラメータ法	パラメータ定数	報告数	バリエーション
A 1	Larson-Miller $T_k(C+Y)$	C	6	最適化TTP定数
A 2	Orr-Sherby-Dorn $Y-Q/(\ln(10) \cdot R \cdot T_k)$	Q	5	ヤング率の温度依存性
A 3	Manson-Haferd $(Y-Y_a)/(T_k-T_a)$	$T_a, Y_a$	5	直交多項式
A 4	Manson-Succop $Y+B \cdot T_k$	B	2	応力関数
A 5	Minimum Commitment $P+(1+A \cdot P)Y$ $P=R_1(T-T_m)+R_2(1/T-1/T_m)$	A, $R_1, R_2, T_m$	2	
A 6	Goldhoff-Sherby $(Y-Y_b)/(T_k-T_b)$	$T_b, Y_b$	2	
A 7	Manson-Brown $(Y-Y_a)/(T_k-T_a)^{RR}$	RR, $T_a, Y_a$	1	
A 8	Sub-Aviation $Y+D \cdot \log(T_k)$	D	1	
A 9	Soviet Method $T_k(Y-a-b \cdot \log(T_k))$	a, b	1	
A 10	Hart-Johnson $B+\beta P_{OSD}$	B, $\beta, Q$	1	
A 11	修正 Minimum Commitment $\frac{P_{LM}+\alpha P_{OSD}+\beta P_{MH}}{3} + \tau_1 + \tau_2$	B, C, Q, $T_a, Y_a,$ $\alpha, \beta, \tau_1, \tau_2$	1	

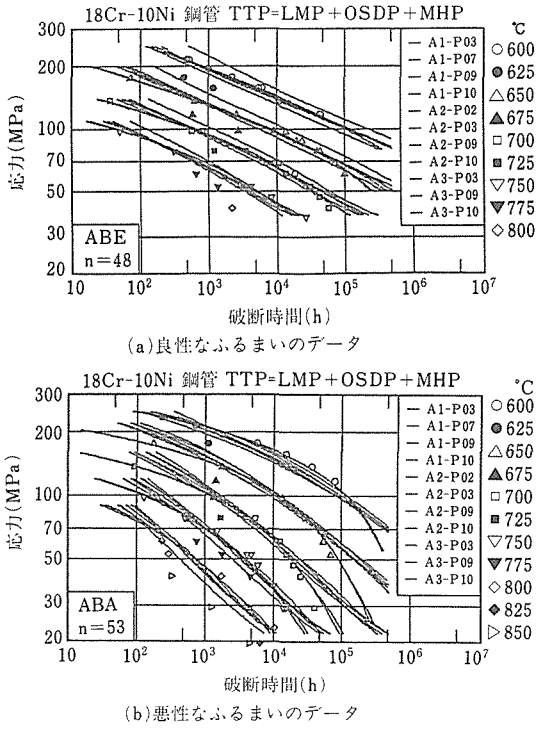


図 7. 1 18Cr-10Ni ステンレス鋼のクリープ破断データに対する評価結果の比較

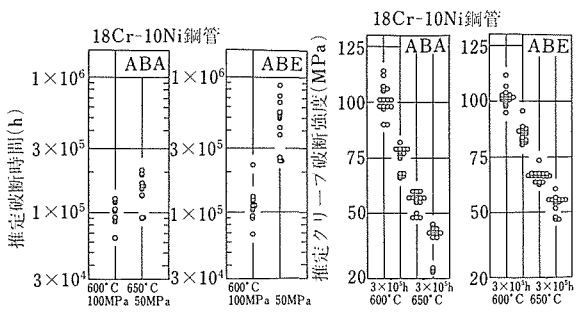
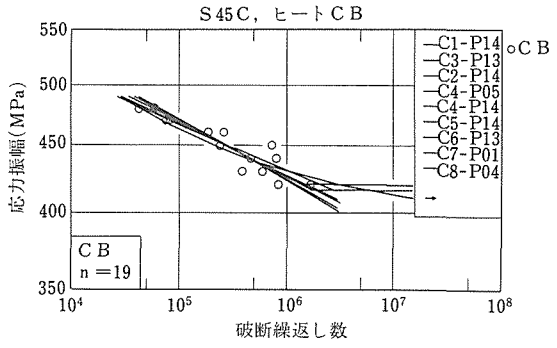


図 7. 2 特定応力に対する推定破断時間、及び特定破断時間に対する推定クリープ強度のばらつき

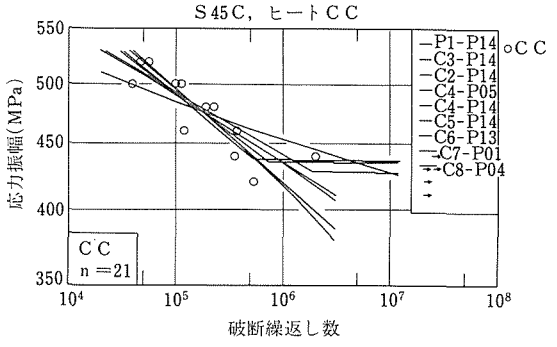
データを未破断データとして扱う。  
 未破断データの扱い方により評価結果が大きく異なることがある。また、データのばらつきが大きい場合は、独立変数、従属変数をそれぞれ何にするかによっても評価結果に差が生じてくる。悪性なふるまいをするデータセットの方が良性的なデータセットに比べ、評価法の相違の影響が大きく、また、疲労強度より寿命に対する推定値の方が評価法の相違による差が大きか

表 7. 5 報告された高サイクル疲労データの解析方法  
 S : 応力振幅(MPa), N : 破断繰返し数,  
 $N_E$  : 折れ曲がり点の繰返し数

評価法 コード	モデル 形式	回 帰 モ デ ル		備 考	
		式	式		
C 1	片対数		S	未破断データ 解析に含めず	
C 3	直線	$\log(N)$	S		
C 2	両対数	$Y = \alpha X + \beta$	$\log(S)$	未破断データ を破断データ として扱う	
C 4	直線		$\log(N)$		$\log(S)$
C 5	両対数 2漸近線		$\log(N)$	$\log(S-b)$	
C 6			$Y = \alpha X + \beta$ :	$\log(N)$	$\log(S)$
C 7	両対数	$X < \log(N_E)$	$\log(S)$	$\log(N)$	ステアケース法
C 8	2直線	$Y = Y_0$ $X > \log(N_E)$	$\log(N)$	$\log(S)$	プロビット法 と主成分法



(a) 良性なふるまいのデータ



(b) 悪性なふるまいのデータ

図 7. 3 S45C 炭素鋼の高サイクル疲労 (S-N) データに対する評価結果の比較

った。  
 疲労限設計のためには、疲労限が表示できる解析が必要である。一方、ランダム荷重下の疲労寿命推定に修正マイナー則を適用する場合は、未破断データを破

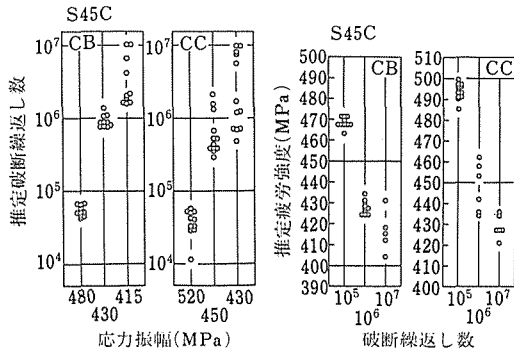


図7.4 特定応力に対する推定破断寿命, 及び特定破断寿命に対する推定疲労強度のばらつき

断データとして扱った解析結果を用いると、危険側の評価結果を与えることになるので、破断データのみを使った結果を外挿する方法がより合理的である。

全てのデータ点を忠実に表現する方法としては、水平部を有する2直線モデルが優れている。疲労限を定める方法として3通り報告されている。実験計画の段階でステアケース法を考えていないデータセットにステアケース法を適用する場合は、解析に利用されないデータが生じることもある。どの方法が最良であるかは、さらに専門家による議論が必要である。

#### 7.4 小 括

- 1) 材料特性のメタデータ標準については、欧米で国際的な作業が進行中であり、わが国でも今後、対応した活動が必要となると考えられる。
- 2) 金属材料特性データについては、比較的データベースも多く、メタデータのレベルでは互いに重なる部分も多いので、標準化についても国際的に合意できる可能性が高い。しかし、標準参照データのほとんどない新材料については、試験法やデータ評価法の進歩に合わせた対応が必要である。
- 3) 材料データはパーソナル・コンピュータ (PC)、エンジニアリング・ワークステーション (EWS)、そして大型コンピュータの間を自由に移動できるようにすべきであり、そのための方策を確立すべきである。
- 4) 材料データ評価法の国際ラウンドロビン比較によれば、ほぼ標準的とみなされているデータ評価法であっても細部に違いがあるために、データ評価結果にかなりの差が認められた。どの方法が最良であるかなどの判断には、さらに専門家による議論が必要である。なお、以上の成果は VAMAS Technical Report 6 及び 7 として出版した<sup>6)7)</sup>。

## 8 おわりに

この報告で記述された内容は、第I期の成果で、中間報告的色彩が強い。現在、5章の熔融塩腐食試験評価技術に関する研究以外は、すべて第II期(平成1年度～3年度)に移行し、標準化に向けて精力的に推進されている。最終段階では、いずれの試験評価技術においても標準的な試験法の提案がなされるものと期待される。

このような研究の推進によって、新材料の試験評価技術が国際的共通基盤として確立されるならば、新材料の研究開発の一層の発展をもたすと同時に、今後、材料研究開発においても国際共同研究の推進が可能になるものと期待される。

## 参 考 文 献

(2章)

- 1) Annual Book of ASTM Standards, ASTM B714-82, Part 2.03, American Society for Testing Materials, Philadelphia, (1983), 595
- 2) Goodrich, L. F., Bray, S. L. and Stauffer, T. C., IEEE Trans. Magn., MAG-25 (1989), 2375
- 3) Sumiyoshi, F., Irie, F. and Yoshida, K., J. Appl. Phys., 51 (1980) 3807

(3章)

- 1) 緒形俊夫, 石川圭介, 長井 寿: 鉄と鋼, 71 (1985), 1390
- 2) Standard Methods of Tension Testing of Materials, ANSI/ASTM E8-82, 1983 Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Section 3, vol. 03.01
- 3) Standard Methods of Load Verification of Testing Machines, ASTM E4-83
- 4) Standard Methods of Verification and Classification of Extensometers, ASTM E83-67
- 5) Yoshida, K., Kakajima, H., Oshikiri, M., Tobler, R. L., Shimamoto, S., Miura, R., and Ishizaka, J.: Advances in Cryogenic Engineering Materials, 34 (1988), 225
- 6) Nagai, K., Yuri, T., Ogata, T., and Ishikawa, K.: Cryogenic Materials '88, 2 (1988), 901
- 7) Standard Test Method for Jic, A Measure of Fracture Toughness, ASTM E8113-81

(6章)

- 1) Saxena, A. and Hollstein, T.: VAMAS Creep Crack Growth, A State-of-the-Art Report, Issue 1, ed. by T. B. Gibbons, NPL, (1989), p.3.
- 2) 横堀武夫, 田中千秋, 八木晃一, 北川正樹, 富士彰夫, 田淵正明, 横堀寿光: 鉄と鋼, 76 (1990), 503.
- 3) Johnson, H. H.: Materials Research and Standard, 5 (1965), 442.
- 4) Siverns, M. J. and Price, A. T.: Int. J. Fracture, 9 (1973), 199.
- 5) Landes, J. D. and Begley, J. A.: Mechanics of Crack Growth, ASTM STP590, (1976), p.128.
- 6) 大路清嗣, 小倉敬二, 久保司郎: 日本機械学会論文集 (第1部), 44 (1975), 1831.

- 7) Saxena, A. : Fracture Mechanics. 17th Volume, ASTM STP905, (1986), p.185.
  - 8) Koterazawa, R. and Mori, T. : Trans. ASME, J. Eng. Mat. and Tech., 99 (1977), 298.
  - 9) Saxena, A., Ernst, H. A. and Landes, J. D. : Int. J. Fracture, 23 (1983), 245.
  - 10) Yokobori, A. T. and Yokobori, T. : Eng. Fract. Mech., 29 (1988), 931.
  - 11) Granacher, J., Tscheuschner, R., Maile, K. and Eckert, W. : Steel Research, 11 (1989), 514.
  - 12) Nikbin, K. M., Smith, D. J. and Webster, G. A. : Trans. ASME, J. Eng. Mat. and Tech., 108 (1986), 186.
- (7章)
- 1) 西島 敏, ほか : 金属材料技術研究所研究報告集, 11 (1990), 419.
  - 2) Krockel, H., Reynard, K. and Rumble, J. : VAMAS TWA 10 : Factual Materials Databanks—The Need for Standards—, July 1987
  - 3) ASTM E-49, Draft for Tensile Tests, E8 (49E. 02-001R2), (1988).
  - 4) 金材技研クリーブデータシート No. 3B (1986), No. 4B (1986), No. 26A (1983).
  - 5) 金材技研疲労データシート No. 3 (1978), No. 25 (1981), No. 21 (1980).
  - 6) Nishijima, S., Monma, Y., and Kanazawa, K., VAMAS Technical Report 6 (Oct 1990), pp. 22.
  - 7) Monma, Y., Kanazawa, K., and Nishijima, S., VAMAS Technical Report 7 (1990), pp. 77.

## 研究発表

(口頭)

(2章)

- 1) 超電導多芯線短尺試料の臨界電流評価法, 伊藤喜久男, 和田仁, 低温工学会, 1987. 5
  - 2) VAMAS 臨界電流ラウンドロビンテスト : 国内結果, 伊藤喜久男, 太刀川恭二, 西正孝, 永田明彦, 渡辺和雄, 梅田政一, 文珠義之, 相原勝蔵, 田中靖三, 低温工学会, 1987. 11
  - 3) VAMAS 臨界電流ラウンドロビンテスト : 全体結果, 伊藤喜久男, 和田仁, 太刀川恭二, 低温工学会, 1988. 5
  - 4) VAMAS 臨界電流ラウンドロビンテスト : まとめ, 伊藤喜久男, 和田仁, 太刀川恭二, 低温工学会, 1988. 11
  - 5) VAMAS Proposed Round Robin Test on AC Loss Measurement in NbTi, Tachikawa, K. and Itoh, K., 6th Japan-US Workshop on High Field Super-conductors, 1989. 2
  - 6) 交流損失測定に関する VAMAS 国際比較, 伊藤喜久男, 和田仁, 安藤俊就, 清水えり子, 伊藤大佐, 岩熊成卓, 山藤 馨, 永田明彦, 渡辺和雄, 久保田洋二, 小笠原武, 秋田 調, 梅田政一, 木村錫一, 太刀川恭治, 低温工学・超電導学会, 1989. 5
  - 7) VAMAS Intercomparison of AC Loss Measurement : Japanese Results, Itoh, K., Wada, H., Ando, T., Yoneda, E., Ito, D., Iwakuma, M., Yamafuji, K., Nagata, A., Watanabe, K., Kubota, Y., Ogasawara, T., Akita, S., Umeda, M., Kimura Y. and Tachikawa, K., CEC/ICMC '89, 1989. 6
  - 8) The VAMAS Intercomparison in the Area of Superconducting and Cryogenic Structural Materials, Tachikawa, K., CEC/ICMC '89, 1989. 6
  - 9) Strain Effects in VAMAS Round Robin Test Wires Katagiri, K., Saito, K., Ohgami, M., Okada, T., Nagata, A., Noto, K., Watanabe, K., Itoh, K., Wada, H., Tachikawa, K., Ekin, J. W. and Walters C., CEC/ICMC '89, 1989. 6
  - 10) Nb<sub>5n</sub> 極細多芯線の臨界電流値に対する諸因子の影響 : VAMAS 国際協力の報告(1), 伊藤喜久男, 和田仁, 太刀川恭二, 日本金属学会 1989. 9
  - 11) 交流損失測定に関する VAMAS 国際比較 (その2) -ワイヤロス, 伊藤大佐, 永田明彦, 岩熊成卓, 山藤 馨, 伊藤喜久男, 和田仁, 安藤俊就, 梅田政一, 木村錫一, 秋田 調, 太刀川恭治, 渡辺和雄, 久保田洋二, 小笠原武, 低温工学・超電導学会, 1989. 11
  - 12) 交流損失測定に関する VAMAS 国際比較 (その3) -コイルロス, 久保田洋二, 小笠原武, 永田明彦, 岩熊成卓, 山藤 馨, 伊藤喜久男, 和田仁, 安藤俊就, 梅田政一, 木村錫一, 秋田 調, 太刀川恭治, 清水えり子, 伊藤大佐, 渡辺和雄, 低温工学・超電導学会, 1989. 11
- (3章)
- 1) 長井, 由利, 緒形, 石川, 除荷コンプライアンス法を用いた液体ヘリウムにおける JIC 値の評価, 材料プロセス, 1 (2), 411 (1988)
  - 2) 長井, 緒形, 石川, 柴田, 福島, 液体ヘリウム温度における VAMAS 引張ラウンドロビンテストの結果, 低温工学会予稿集 (1988. 5), 118, C2-14
  - 3) 緒形, 長井, 石川, 柴田, 福島, 液体ヘリウム温度における VAMAS ラウンドロビンテスト (破壊靱性試験) の結果, 1989 年度春期低温工学・超電導学会
- (4章)
- 1) Au-Cu 合金を用いた AES 分析条件の検討, 藤原純, 吉原一紘, 日本材料科学会, 1987. 5
  - 2) Au-Cu 合金を用いた AES 分析法の定量化, 藤原純, 吉原一紘, 日本金属学会, 1987. 10
  - 3) AES を用いた金銅合金の定量分析, 吉原一紘, 第2回表面・界面分析に関するヨーロッパ会議, 1987. 10
  - 4) Au-Cu 合金を用いた AES 分析法の評価, 藤原純, 吉原一紘, 日本表面科学会, 1987. 12
  - 5) AES 分析法による金銅合金の表面組成の定量, 藤原純, 吉原一紘, 日本材料科学会, 1988. 5
  - 6) AES の N (E) 曲線による Au-Cu 合金の表面組成分析, 藤原純, 吉原一紘, 日本金属学会, 1988. 11
  - 7) ピークフィット法による界面の AES 分析, 藤原純, 吉原一紘, 日本金属学会, 1989. 10
- (5章)
- 1) XPS による金銅合金の定量, 吉武道子, 吉原一紘, 日本表面科学会, 1989. 12
- (5章)
- 1) 高速燃焼ガス中でのニッケル基超耐熱合金 MM-247 の高温腐食組織に及ぼす環境因子の影響, 石田章, 富塚功, 武井厚, 山崎道夫, 腐食防食協会春季大会 63. 5
- (6章)
- 1) クリーブき裂伝播速度に及ぼす試験片寸法効果の大型 CT 試験片による実験的検討, 田淵正明, 八木見一, 田中千秋, 日本機械学会, 元. 10.
  - 2) Effect of Geometrical Constraint on Creep Crack Growth Behaviour of 1Cr-Mo-V Turbine Rotor Steel, Tabuchi, M., Yagi, K., Kubo, K. and Tanaka, C., 4th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, 1990. 4, Swansea.

(7章)

- 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, 門馬義雄, 金澤健二, 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) Fatigue Databases in Japan, Kanazawa, K. and Nishijima, S., Frature Data Workshop, 63. 1.
- 6) Results of NRM Fatigue Data Sheet Project, Kanazawa, K. and Nishijima, S., Frature Data Workshop, 63. 1.
- 7) NRM-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.
- 8) 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.
- 9) マルチヒート・クリーブ破断データの取り扱いについて, 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.
- 10) 材料技術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.
- 11) 材料データ評価法のVAMASラウンドロビン(中間報告), 門馬義雄, 金澤健二, 西島 敏, 東北大金研 ワークショップ「材料研究とデータベースのあり方」, 1. 10.
- 12) クリーブ特性評価法に関するVAMASラウンドロビン, 門馬義雄, 金澤健二, 本郷宏通, 渡部 隆, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第119回講演大会, 2. 4.
- 13) 疲労特性評価法に関するVAMASラウンドロビン, 金澤健二, 門馬義雄, 坂本正雄, 森下 弘, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第119回講演大会, 2. 4.
- 14) 材料強度データベースの構築, 金澤健二, 日本材料学会第201回疲労部門委員会, 2. 5.

(誌上)

(2章)

- 1) Critical Current Round Robin Test-- Results at NRM and Other Japanese Laboratories, Itoh, K., Proc. 5th Japan-US Workshop on High Field Superconducting Materials for Fusion, (1987), 196
- 2) VAMAS Intercomparison of Critical Current Measurement in Nb<sub>3</sub>Sn Superconducting Wires, Tachikawa, K., Itoh, K. and Wada, H., Cryogenics, **28** (1988), 575
- 3) Progress in Bronze-Processed Nb<sub>3</sub>Sn Superconductors and Their Practical Application, Kamata, K., Moriai, H., Tada, N., Itoh, K., Tachikawa, K., Watanabe, K., Noto, K. and Muto, Y., Proc. MRS Int. meeting on Adv.Mat. (1988)
- 4) VAMAS Intercomparison of Critical Current Measurement in Nb<sub>3</sub>Sn Wires, Tachikawa, K., Itoh, K., Wada, H., Gould, D., Jones, H., Walters, C. R., Goodrich, L. F., Ekin, J. W. and Bray, S. L., IEEE Trans. Magn., **MAG-25**, (1989), 2368
- 5) The VAMAS Intercomparison of Critical Current Measurements in Superconducting Nb<sub>3</sub>Sn Wires, Tachikawa, K.,

Cryogenics, **29** (1989), 710

- 6) Recent Activities in the VAMAS International Cooperation, Tachikawa, K., Proc. of the 6th Japan-US Workshop on High Field Superconductors (1989), 81

(3章)

- 1) 由利, 長井, 石川, 冷間圧延した32Mn-7Cr鋼の極低温における強度と靱性, 鉄と鋼, 74 (11), 2161 (1988)
- 2) Ogata, T., Ishikawa, K. and Yuri, T., Effects of Some Experimental Variables on JIC Test Results for AISI316LN Stainless Steel at 4 K, Advances in Cryogenic Engineering Materials, **34**, 259 (1988)
- 3) Nagai, N., Yuri, T., Ogata, T. and Ishikawa, K., Experimental Factors and Validity of Unloading Compliance Method for Determination of Fracture Toughness at Liquid He Temperature, Cryogenic Materials '88, **2**, 901 (1988. 6. China)
- 4) Nagai, K., Ogata, T., Ishikawa, K., Shibata, K. and Fukushima, E., VAMAS Interlaboratory Tensile Test at Liquid Helium Temperature, Cryogenic Materials '88, **2**, 893 (1988. 6. China)
- 5) Shibata, K., Fujita, K., Sakamoto, H., Fukushima, E., Nagai, K. and Ishikawa, K., Serration of Metallic Materials and Its Effects on Measuring of Tensile Properties at Liquid Helium Temperature, Cryogenic Materials '88, **2**, 865 (1988. 6. China)

(4章)

- 1) AESのN(E)曲線によるAu-Cu合金の表面組成分析, 藤原 純, 吉原一紘, 表面科学, 8 (1989), 215.
- 2) オージェ電子分光法による定量分析標準化へのアプローチ, 吉原一紘, 真空, 33 (1990), 402.
- 3) Au-Cu合金のオージェ定量分析, 吉原一紘, 表面化学分析作業部会報告書 (1989) 34.
- 4) オージェ電子分光法, 吉原一紘, 表面技術, 40 (1988), 1239.
- 5) Quantitative Surface Chemical Analysis of Au-Cu Alloys with AES, K. Yoshihara and R. Shimizu, Surf. Interf. Anal., **12** (1988), 125.
- 6) The Reliability of Quantitative Analysis with AES, K. Yoshihara and R. Shimizu, Surf. Interf. Anal., **14** (1990), 205.
- 7) Evaluation of Correction Accuracy of Several Schemes for AES Matrix Effect Corrections, S. Tanuma and K. Yoshihara, Surf. Interf. Anal., **14** (1990), 228

(5章)

- 1) パーナーリグ試験法, 石田章, 武井厚, 山崎道夫, 防食技術, 36 (1987) 249.
- 2) 高速燃焼ガス中におけるニッケル基超耐熱合金MM-247の高温腐食組織, 石田章, 富塚功, 武井厚, 山崎道夫, 防食技術, 38 (1989) 211.
- 3) Hot corrosion tests with the NRM burner rig, A. Ishida, I. Tomizuka, A. Takei and M. Yamazaki, High Temperature Technology, **7** (1989), 219.
- 4) Effects of Environmental Factors on Hot Corrosion of a Nickel-base Superalloy MM-247 in Flowing Combustion Gases, Akira Ishida, Isao Tomizuka, Kazuyuki Ogawa, Yoshio Sato and Michio Yamazaki, Transactions of National Research Institute for Metals, **30** (1988), 15.

(6章)

- 1) Effect of Geometrical Constraint on Creep Crack Growth Behaviour of 1Cr-Mo-V Turbine Rotor Steel, Tabuchi, M., Yagi,

- K., Kubo, K. and Tanaka, C., Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, The Institute of Metals, (1990), p.729.
- 2) クリープき裂進展の試験と評価に関する VAMAS 国際共同研究, 横堀武夫, 田中千秋, 八木晃一, 北川正樹, 富士彰夫, 田淵正明, 横堀寿光, 鉄と鋼, 76 (1990), 503.
  - 3) Effect of Specimen Size on Creep Crack Growth Rate Using Ultra-large CT Specimens. Tabuchi, M., Kubo, K. and Yagi, K., Eng. Fract. Mech., 投稿中.
  - (7章)
  - 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), 484.
  - 3) Japan Progress in Materials Databases, Nishijima, S., Monma, Y. and Kanao, K., ASTM STP 1017 (1989), 80.
  - 4) Significance of Data Evaluation Models in Materials Databases, Nishijima, S., Monma, Y., and Kanazawa, K., VAMAS Technical Report 6 (1990), pp. 22.
  - 5) Computational Models for Creep and Fatigue Data Analysis, Monma, Y., Kanazawa, K., and Nishijima, S., VAMAS Technical Report 7 (Oct 1990), pp. 77.



# CVD法を用いたマイクロ複合化技術に関する基礎的研究

重点基礎研究  
材料設計研究部  
板垣孟彦, 新井隆, 小林敏治  
昭和63年度

## 要 約

高融点金属やセラミック材料の焼結原料として複合粉末の需要がある。ここでは W-Hf-C 系材料を例に行なった流動層 CVD による複合粉末製造プロセスの検討結果について報告する。

W 粉末は室温で容易に流動するが高温では表面の酸化物が昇華するため流動しなくなる。これに対する対策として流動層の強制攪拌, W 粉末表面の予備被覆処理などの工夫が必要である。

HfC の CVD 被覆は Hf の直接塩化法を併用することにより 1400°C 程度の温度で行なうことができた。これにより, 反応容器材料への負担があまり大きくないプロセスの可能性が確認された。

本プロセスの要諦は粉末物質の流動層技術にあり, この点に目途がつけば可能性の高い技術といえる。

## 1 緒 言

高融点金属, セラミック等, 焼結に頼らざるを得ない材料において, 原料粉末の調製およびそれらの混合による成分の調整は極めて重要である。通常これらの材料の成分は純物質粉末の混合により調整される。しかし, 微量元素, 焼結助剤等, 添加される物質の量が極めて少ない場合や添加物質の密度等の特性が主原料粉末と著しく異なる場合などには, 混合によってマクロ的均一性を達成することがしばしば困難になる。このような困難さを解決する方法の一つとして合金粉末があげられるが, この方法は焼結助剤のようにミクロ的不均一性を条件とするものに対しては適用できない。それに代るものとして複合粉末があり, その多くは共沈法, めっきなど, 液相法により作られるが, 必ずしも任意の物質系に対して適用できるわけではない。W-Hf-C 合金を例に挙げると, 合金粉末の製造は事実上不可能であり, Hf が酸化されやすいため液相法による複合化も極めて困難である。ここでは気相法をとりあげ, 流動層 CVD による W-HfC 複合粉末製造の可能性について検討した結果について報告する。

## 2 プロセスの概要

W-Hf-C 合金は高温強度の大きな材料として知られている。この合金は実験室的には溶解法によりつくられるが, 焼結プロセスになじまないため, いまだ工業的に生産されるにいたっていない。W, Hf および C, あるいは W と HfC の粉末を混合, プレスすると Hf 粒子の平均距離は 40  $\mu\text{m}$  程度になり, このため Hf を焼結工程で十分に拡散させることができず, できあがった材料は所期の性能を発揮することができない。もし W 粉末表面に Hf あるいは HfC を被覆することができれば Hf の拡散距離は W 粉末の半径程度の数  $\mu\text{m}$  ですむはずであり, 通常の焼結工程で十分に均一化できると期待される。

流動層 CVD 法による粒子の被覆は核燃料の製造等で使われている技術であるが<sup>1-2)</sup>, いずれも数 100  $\mu\text{m}$  程度の粗い粒子に対して行なわれており, 複合粉末の製造に用いられた例はない。これは流動層技術が微細粒子に適用しにくいためである。ここでは直径 3~5  $\mu\text{m}$  の W 粉末を Ar ガスで流動させ, これに HfC を CVD 被覆することを考える。

プロセスの概要を図 1 に示す。分散板の上に W 粉

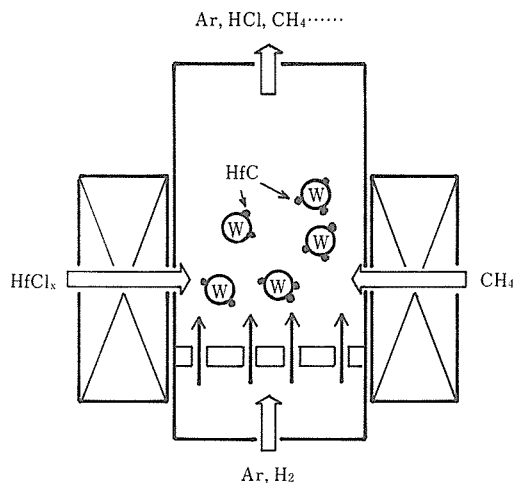
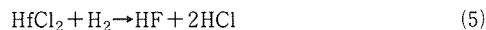
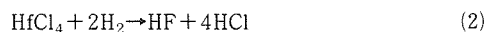
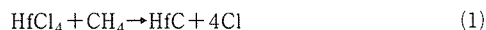


図1 流動層 CVD プロセスの概要

末を装填し、下方から Ar ガスを流してこれを流動させる。CVD 原料ガスは塩化ハフニウム、メタンおよび水素である。析出相による分散板の閉塞を避けるためには水素のみを分散板の下方から供給し、他を分散板の上方から供給する必要がある。

流動層の形成条件は主として粉末の粒子径、分散板の構造およびガス流速により決まる。これらの条件は装置の仕様にかかわるので、装置を試作する前に予備実験を行なって決定しておく必要がある。

装置の材質面から考えると反応塔および分散板にはアルミナ質のものを想定せざるを得ず、その耐熱特性を考慮すると反応温度は 1400°C 以下に抑制する必要がある。ここで可能な CVD 反応として例えば次のようなものが考えられる<sup>3)</sup>。



このうち自由エネルギーの計算から 1400°C 以下の温度で可能な反応は(3)および(4)のみである。他の反応には 1800°C 以上の温度が必要である。試薬として市販されている塩化ハフニウムは  $\text{HfCl}_4$  のみであるが、これを Hf 源として使用するはこの点から不都合と考えられる。そこで金属 Hf に塩素を反応させ、得られたガス状の塩化ハフニウムのうち低次のものを CVD 原料として用いることとした。

### 3 流動層形成の条件

流動層形成の条件を求めめるため室温で予備実験を行った。流動層の様子を目視で観察できるように反応塔には内径 40mm のガラス管を使用した。ガラス管は下から約 50mm のところで 2 分割されており、分散板の交換が可能な構造になっている。分散板として使用可能なセラミックフィルターには大きくわけて 2 種類ある。ひとつはセラミック粒子を焼結した通常の構造のもので、他は超耐熱合金の精密鋳造時に介在物を濾過するために用いられるフォームフィルターと呼ばれるものである。そこで 2 種類の化学実験用ガラスフィルター G1, G2 (孔径 150~200  $\mu\text{m}$  および 100~150  $\mu\text{m}$ ) と孔数 100ppi (1 インチあたりの孔の数が 100 個) の LAS ガラスフォームフィルターについて流動層実験を行なった。

実験の結果を図 2 に示す。図の各線は Ar ガス流量を増減させたときの分散板上下の圧力差を示したものである。実線部分は流動層が形成された範囲、破線部分は流動層の形成が認められなかった範囲に対応する。化学実験用ガラスフィルターは 2 種類とも良い結果を示したが、孔径の大きな G1 フィルターでは若干量の W 粉末が分散板を通して落下するのが認められた。LAS ガラスフォームフィルターの場合、1 回だけ理想的な流動層が形成されるのが認められた。このタイプのフィルターはガスの増減を繰り返すとすぐ目詰りをおこし簡単に流路が閉塞されることから、分散板として

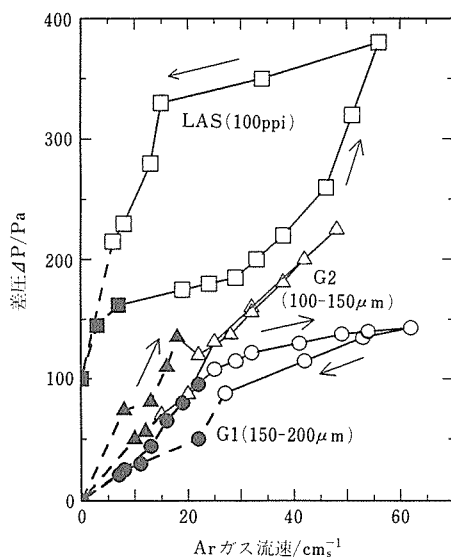


図2 3種のガラスフィルターによる室温での流動実験の結果

は不適當であることがわかる。

室温での実験の結果、孔径 100–150  $\mu\text{m}$  の通常の構造をしたフィルターが適當であることがわかったので市販のアルミナ質焼結フィルター (No.5HD 球状フィルター、濾過精度 100  $\mu\text{m}$ ) を用いて高温の流動実験を行なった。流動実験は図 4 に示す装置の加熱炉と Ar ガス導入経路のみを活かし、他の部分をすべて停止した状態で行なった。W 粉末の流動状態は反応塔上部から目視で観察した。まず前記の各条件にしたがって室温で流動層を形成し、そのまま徐々に加熱を行なったところ、約 800°C で突然流動層の停止するのが認められた。この粉末に焼結の形跡は認められなかったが、さらに室温での実験に供しても 2 度と流動しないことから加熱によるなんらかの影響をうけていることがあきらかである。図 3 は加熱前後の W 粉末の XPS 分析の結果である。加熱前の粉末表面に認められる  $\text{WO}_3$  が加熱によって減少しているのが認められる。 $\text{WO}_3$  の昇華温度は約 800°C であり、これから W 表面の微量の酸化物が昇華によって失われたことがわかる。W 粉末は本来流動しにくい性質をもちていると考えられ、この粉末による流動層 CVD を行なうためには、攪拌流動層、あるいはごく微量の高温で安定な化合物による W 粉末の予備被覆処理などが必要と考えられる。

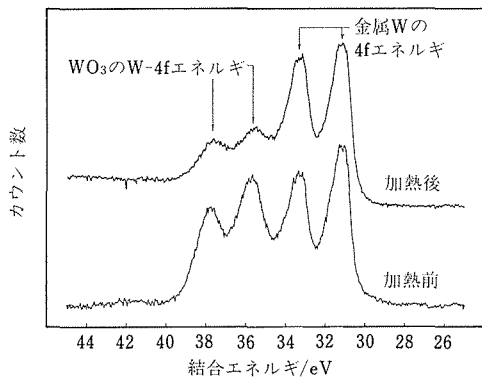


図 3 加熱前後の W 粉末の XPS 分析結果

#### 4 CVD 実験

図 4 に試作した装置の概要を示す。図中央の部分が流動層 CVD を行なう反応塔である。反応塔はムライト製、分散板はアルミナ製のものをもちいた。流動ガスは構内の集中配管の Ar に精製装置を通して使用した。CVD の原料となる塩化ハフニウムとメタンは上

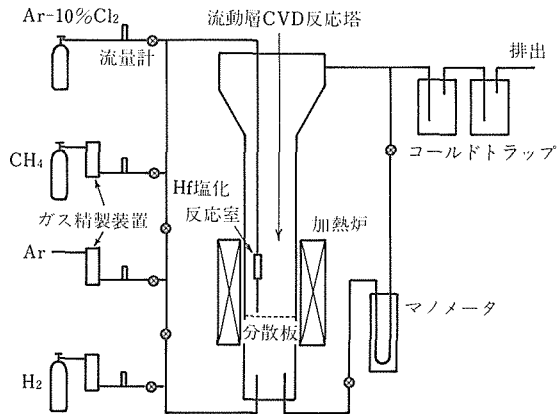


図 4 試作した流動層 CVD 装置の概要

方から、還元剤の水素は下方から供給される。前述のように  $\text{HfCl}_4$  の還元には高温を要するので、ここでは Hf の直接塩化法を採用した。 $\text{HfCl}_4$  の昇華温度は 317°C である。あらかじめ反応塔内の温度分布を調べておき、約 300°C になる位置に金属 Hf を設置した石英カプセルをおき、これに塩素ガスを作用させる。生成した  $\text{HfCl}_x$  は直ちに昇華し、高次のものから低次のものまで混合された状態でキャリアーガス (Ar) にのせて塔内の最高温度部まで導かれる。

CVD 実験は直径 4mm の W 棒を用いて行なった。分散板をはずし、W 棒を反応塔内に縦に設置して温度による析出状態の変化を調べた。設定温度 1400°C、反応時間 30min で行なった CVD における、反応塔内の温度分布と生成物の X 線回折結果を図 5 に示す。図からわかるように最高温度部より高いところで HfC と WC の析出が認められ、反応塔下部の分散板に近いところで W の析出が認められる。W および WC は Hf 塩化室で消費しきれなかった余剰の塩素により W 棒の一部が侵食され、再析出したものと考えられる。

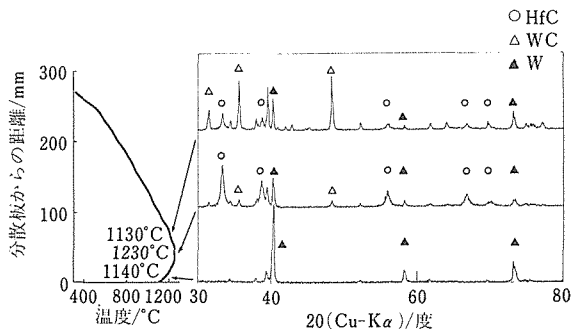


図 5 CVD 析出物の X 線回折結果

図には示さないが、反応塔上部の温度の低いところでもこれらの析出物がかなりの量析出しているのが認められたが、これは高温部で生成した化合物がガスの流れにより上部まで吹上げられたためと考えられる。以上のことから HfC の他に W, WC などが随伴して析出することがわかるが、本研究の目的が単一物質による緻密な被膜をつくることにあるわけではないので、これらの複数の物質が同時に析出することはとくに障害ではない。

#### 4 結 言

流動床 CVD 法により HfC 被覆 W 粉末を製造するプロセスの検討を行ない、以下の結論を得た。

1) W 粉末 (粒径 3~5  $\mu\text{m}$ ) は流動層を形成しにくい性質をもっている。市販の W 粉末を室温で流動させることは可能であるが、これは表面にごく薄い酸化物被膜が形成されてあることによるものである。これを 800°C 程度に加熱すると、酸化物の昇華が起こり、

清浄な金属表面が露出する結果、流動性が失われる。したがって W 粉末による流動層の形成のためには流動層の強制攪拌、高温で安定な化合物による W 粉末の予備被覆処理などの対策が必要である。

2) HfC の CVD 析出およびそれによる W 表面の被覆は Hf の直接塩化技術を併用することにより比較的低温で行なうことができる。したがって反応塔、分散板にはアルミナ質のものが使用可能である。流動層技術の用途がたてば、この方法による W-HfC 系複合粉末の製造は原理的に可能と思われる。

#### 参 考 文 献

- 1) Lackey, W. J., Pechin, W. H. and Sease, J. D. : Ceramic Bulletin, 54(1975), 718-724
- 2) Minato, K. and Fukuda, K. : J. Nuclear Materials, 149 (1987), 233-246
- 3) Kaplan, R. B. : Proceedings of third international conference on CVD, American Nuclear Society, (1978), P. 176-182.

# 半導体量子井戸細線の創製技術に関する基礎研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究

表面界面制御研究部

小口信行, 橋本伸哉\*, 高橋 聡

昭和63年度

## 要 約

Ⅲ-V族化合物半導体である InSb の量子井戸細線あるいは量子井戸箱を作製するための新しい結晶成長法を提案する。この方法は、超高真空中で In の微小液滴に Sb 分子線を照射することにより InSb 微結晶を作製する方法であり、大きさ約150nm×200nm×70nm のピラミッド型の多数の InSb 微結晶を、これと格子整合するⅡ-VI族化合物半導体 CdTe 上にエピタキシャル状態で成長させた。

## 1 緒 言

電子のド、ブレイ波長(約10nm)と同程度の寸法の半導体極微細構造の内部では、電子の波動性が顕在化するため、従来の3次元的なバルク半導体には期待できないさまざまな物性や機能が現れてくることが予想されている。このような半導体極微細構造を作製しその性質を利用する試みは、従来主に極薄膜あるいはその多層構造を対象として進められてきた。

このような2次元系の研究は今後も継続的に発展すると考えられるが、最近著しい進歩を遂げている分子線エピタキシャル結晶成長法(MBE)あるいは有機金属気相成長法(MOCVD)等の薄膜成長技術及び微細加工技術を駆使することにより、電子を1次元あるいは0次元的に閉じ込めた構造を作製しようとする研究が活発に行なわれるようになってきた。これらの構造は量子井戸細線あるいは量子井戸箱と呼ばれている。

半導体量子井戸細線の作製法として現在研究の行なわれている方法は、大別すると、結晶成長を利用する方法と、微細加工を利用する方法がある。結晶成長を利用する方法としては、分数エピタキシャル成長及びフェット成長と呼ばれる2種類の成長技術が考えだされている。これらの方法で作製された量子井戸細線に関しては透過電子顕微鏡によりその構造が確認されているが、まだ細線の太さが単原子の精度で制御される

までには至っていない。

微細加工を利用する方法としては、反応性イオンエッチングを利用する方法と集束イオンビームを利用する方法がある。この方法によれば、直線ばかりではなく任意の形状の細線が描けるが、加工損傷を受けやすいことと加工をする際に細線部分を大気中に露出させる必要があるという欠点をもつ。これらの欠点は、細線のレーザー等への光学的応用を考える場合には発光効率の低下をまねくので極めて重要な問題である。

10nm 寸法の量子井戸箱を作製することは容易ではなく、現在のところ微細加工技術を用いた方法が試みられているに過ぎない。リソグラフィには電子線直接描画技術が用いられているが、まだ最小30nm 直径の円柱が作製されているに過ぎない。この寸法を更に小さくすることは、現在の技術ではまだ困難であるうえ、この微細加工技術を用いる方法は、加工に伴う損傷の影響が大きく、量子井戸箱の光学的、電気的な応用を考える際には、重要な問題になる。また、これらの応用を考える際には、多数の量子井戸箱を標準偏差が10%以内で均一な大きさにそろえる必要性が指摘されているが、加工損傷を伴わないでこのような量子井戸箱を作製する方法はまだ提案されていない。

本研究においては、InSb と CdTe の組合せを対象とし、加工損傷を伴わない均一な大きさの量子井戸細線あるいは量子井戸箱を作製するための新しい結晶成長技術として、MBE 中で In の液滴に Sb 分子線を照射することにより InSb の微結晶を作製する方法を検討した。なお InSb と CdTe は結晶構造が同じで、格子

\*現在、東京水産大学

定数の不整合度も  $3.6 \times 10^{-4}$  と小さく、エネルギーギャップは InSb より CdTe の方が大きいため、この組合せは量子井戸細線あるいは量子井戸箱を作製するための材料として適している。

## 2 実験方法

実験には、液体窒素シュラウドで囲まれた容量  $40\text{cm}^3$  のクヌッゼンセルを3本、及び加速電圧  $30\text{kV}$  の反射高速電子線回折装置 (RHEED) を備えた MBE 装置を使用した。この MBE 装置の到達真空度は  $5 \times 10^{-8}\text{Pa}$  であり、成長中の真空度は約  $5 \times 10^{-6}\text{Pa}$  であった。

クヌッゼンセルにいった In, Sb 及び CdTe を分子線源とし、InSb 単結晶ウェーハの (001) 面を基板として用いた。化学洗浄を行った基板を MBE 装置にいい、 $5 \times 10^{-6}\text{Pa}$  の真空中において  $703\text{K}$  で  $5\text{min}$  加熱することにより基板表面の清浄化を行った。その後同温度で InSb を  $30\text{min}$  堆積させることにより厚さ約  $200\text{nm}$  のバッファ層を作製した。この時の In 及び Sb の分子線強度はそれぞれ  $4 \times 10^{14}\text{atoms/s} \cdot \text{cm}^2$ 、及び  $9 \times 10^{14}\text{atoms/s} \cdot \text{cm}^2$  に保持した。バッファ層を堆積させた後、基板温度を  $473\text{K}$  に下げ CdTe を  $30\text{min}$  成長させた。CdTe の厚さは約  $200\text{nm}$  であった。

次に  $473\text{K}$  の基板温度のまま CdTe 表面に In を InSb 換算で8原子層分堆積させた。この時の In の分子線強度は InSb バッファ層の成長時と同じ強度にした。次にこの試料表面に、 $1 \times 10^{14}\text{atoms/s} \cdot \text{cm}^2$  の強度をもつ Sb 分子線を  $100\text{s}$  照射した。

得られた試料の表面状態は、電界放射型の電子線源をもつ高分解能走査電子顕微鏡 (HRSEM) で観察し、また試料の構造は  $400\text{keV}$  の加速電圧をもつ透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。さらに試料表面の組成はオージェ電子分光法により測定した。

## 3 結果及び考察

成長の各過程において  $\langle 110 \rangle$  及び  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$  方向から観察した RHEED 図形を写真1に示す。InSb バッファ層成長中の表面は Sb 安定化面である擬  $(1 \times 3)$  の超構造をもっているが、バッファ層成長終了後基板温度を  $473\text{K}$  に下げると In 安定化面である  $c (8 \times 2)$  の超構造に変化する(a)。このバッファ層の上に堆積させた CdTe は Te 安定化面である  $(2 \times 1)$  の表面超構造をもつ(b)。さらにこの上に In を堆積させると、この  $(2 \times 1)$  構造がぼやけるとともに In 液滴からのハロウ図形も現れる(c)。このような状態の試料に Sb 分子線

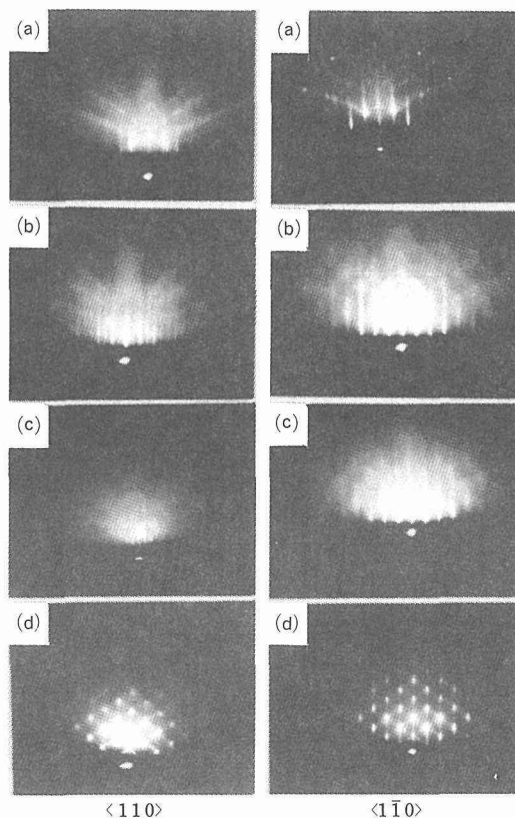


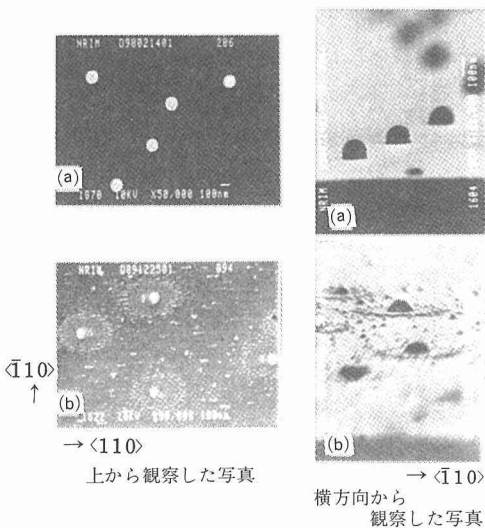
写真1 成長の各過程において観察される RHEED 図形

- (a)  $473\text{K}$  における InSb バッファ層表面
- (b) CdTe エピタキシャル膜表面
- (c) CdTe 上に In を堆積した後の表面
- (d) Sb 分子線を照射した後の表面

を照射すると RHEED 図形は、 $2, 3\text{s}$  後に  $\langle 111 \rangle$  及び  $\langle 100 \rangle$  方向にストリークの発達した点状の透過型回折図形に変化する(d)。また Sb 分子線の照射時間が約  $60\text{s}$  を越すと Sb からのデバイリングも重なってくる。この時  $\langle 110 \rangle$  方向から観察した回折斑点は点状に近いのに対し、 $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$  方向から観察した回折斑点は試料表面に垂直な方向にやや細長くのびており、またこの方向からの回折図形には双晶からの斑点も現れる。これらの結果は、CdTe 上に堆積された微小な In 液滴が Sb 分子線の照射により  $(111)$  及び  $(100)$  ファセットで囲まれた InSb エピタキシャル微結晶に変化し、この微結晶の  $(111)$  A 面は  $(111)$  B 面よりファセットが発達しにくく、また  $\langle 110 \rangle$  方向には伸びやすくこの方向で双晶ができやすいことを示している。

CdTe 基板上に堆積させた In 液滴及びこれに Sb 分

子線を照射した後の基板表面の状態を HRSEM で観察した結果を**写真 2** に示す。それぞれ同じ試料の表面を上から観察した写真と横から観察した写真を示してある。これらの写真から、CdTe エピタキシャル膜上の In は直径が約120nm の半球状になっており、その大きさは良く揃っており分布の標準偏差は約10%であることがわかる。オージェ電子分光法による表面の組成分析の結果によれば、In 液滴以外の基板表面の平坦な部分にも In が存在し、これは表面から1原子層程度の深さにわたって Cd と置換していることがわかる。InSb と CdTe の超格子を MBE により作製している他の研究者の結果によれば、523K の成長温度においてはこれらの界面に  $\text{In}_2\text{Te}_3$  ができることがわかっている<sup>1)</sup>。したがって本実験においても厚さ1原子層程度の  $\text{In}_2\text{Te}_3$  ができていると考えられる。なおこの  $\text{In}_2\text{Te}_3$  は欠陥を含んではいるが CdTe 及び InSb と同じせん重鉛鋳型の結晶構造をもち、また格子定数もこれらと5%程度しか違わない。したがって  $\text{In}_2\text{Te}_3$  は CdTe 上で歪を含んだエピタキシャル状態になっており、これがこの試料の RHEED 図形がぼやける原因になっていると考えられる。



**写真 2** 高分解能走査電子顕微鏡写真  
 (a) CdTe エピタキシャル膜上に堆積させた In 液滴  
 (b) Sb 分子線照射後の表面

Sb 分子線を照射することにより、この In 液滴は (111) 及び (100) ファセットで囲まれたピラミッド状の微結晶に変化する。 $\langle 110 \rangle$  方向からわずかに傾いた横方向から電子線を入射させることにより撮影



**写真 3** 透過電子顕微鏡により観察した微結晶

したこの微結晶の TEM 写真を**写真 3** に示す。この写真には InSb の (111) 面の面間隔に一致した格子縞が現れており、In 液滴が Sb 分子線を照射することにより InSb エピタキシャル微結晶に変化することがわかる。この微結晶の大きさは底面が150nm $\times$ 200nm で高さ約70nm である。これは In 液滴が InSb に変化するとき、横方向に広がるように成長することを示している。**写真 2** からこの横方向への成長の際、微結晶は  $\langle 110 \rangle$  方向へはあまり広がらないが明確な (111) B 面のファセットが現れ、一方  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  方向へはより長く伸びるが明確な (111) A 面ファセットが現れないことがわかる。この結果は前述の RHEED による観察結果と一致する。

TEM 観察の結果によれば、まだ未反応の In が微結晶の周辺に残っていることがわかる。更に基板には大きさが約50nm 以下の不規則な形の微結晶も堆積しておりこの密度は In の液滴周辺では高くなっている。これらの微結晶は Sb 分子線照射後の試料を573K で1min 加熱することにより消失する。更に加熱前の試料表面からは Sb のオージェ信号が観察されるのに対し加熱後の試料表面からは Sb のオージェ信号は観察されない。したがって、これらの不規則な形をした微結晶は Sb と考えられる。

この方法で得られる InSb 微結晶の大きさは、CdTe 上に堆積した In 液滴の大きさに依存する。基板温度を473K とした場合、In 液滴の大きさは上述したように約120nm であるが、この場合と同じ分子線強度で同じ量の In を堆積させると基板温度を423K 及び403K とした場合には、それぞれ約80nm および20nm と小さくなる。なお、バルク状の In の融点は428K であるが、微細な液滴の場合には388K で固化することが RHEED で観察された。

以上の結果から推察される InSb 微結晶の成長の様子を模式的に**図 1** に示す。まず CdTe 上に堆積された In 液滴に Sb 分子線を照射すると、気相から供給され

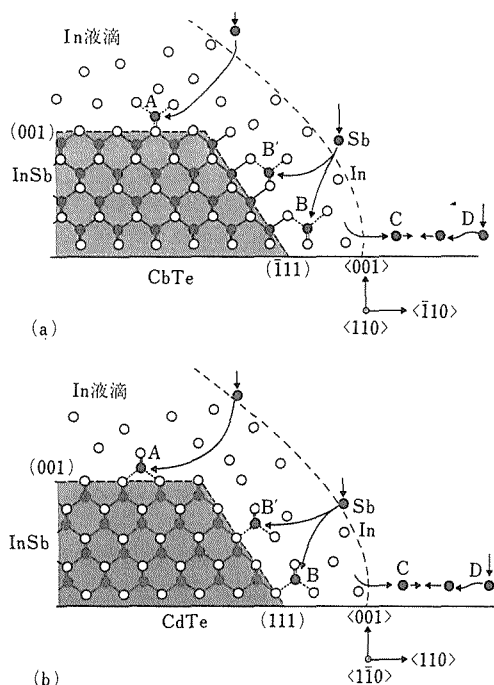


図1 InSb 微結晶成長の模式図  
(a) <110> 方向から観察 (b) <1-10> 方向から観察

た Sb 分子は In 液滴の中に溶解する。In 液滴表面と、In 液滴中の基板との界面において Sb の過飽和度に差が生じ、基板との界面において InSb が基板とエピタキシャル状態になるように析出する。気相から飛来した Sb 分子は In 液滴中の過飽和度の差を駆動力として基板界面まで拡散し InSb の成長が起こる。この時、In 液滴内の表面附近における Sb の溶解度には限界があるので、気相から飛来あるいは基板上を拡散してきた Sb 分子のうち In 液滴中に溶解されなかった Sb 分子の一部は再蒸発するとともに、残りの部分は In 液滴周辺に拡散して基板上に Sb 微結晶として析出すると考えられる。

In 液滴内における InSb エピタキシャル成長の際、本来 Sb 分子で終端されているはずの (111) B 面は周囲に液体状態の In 原子が存在するため In で終端されることになる。したがって In 中を拡散してきた Sb 原子は図 1 (a) の B に付着しても B' に付着してもエネルギー的に等価であるため、横方向には余り広がらないと同時に明確な (111) ファセットが現われるよう

に成長する。一方、もともと In で終端されている (111) A 面では、同図(b)に示すように、基板との界面における位置 B が位置 B' より安定であるため、<110> 方向への横方向成長を起しやすいたとも明確な (111) ファセットは現れにくいことになる。

#### 4 結 言

CdTe エピタキシャル膜上に In 液滴を堆積させた後 Sb 分子線を照射することにより In 液滴の中から InSb エピタキシャル微結晶が成長することが明らかになった。今後、未反応の In 及び基板上に存在する余分な Sb 結晶を無くすることができ、またこの InSb 微結晶を CdTe エピタキシャル膜で覆うことができれば InSb 量子井戸箱が形成できるであろう。また斜め研磨基板、CdTe 結晶の成長あるいは昇華表面等に現れるステップに In 液滴を線状に集めることができれば、これに Sb 分子線を照射することにより量子井戸細線を形成することもできると考えられる。今後の進展に期待したい。

#### 謝 辞

オージェ電子分光法の測定においては、吉原一紘、藤原 純の両氏にお世話になりました。知京豊裕氏には TEM 観察をしていただきました。また、In 液滴の形成に関して小川部長に有益な討論をしていただきました。ありがとうございました。

#### 参 考 文 献

1) Mackey, K. J., Allen, P. M. G., Herrenden-Harker, W. G. and Willams, R. H.: Surf. Sci., 178 (1986), 124.

#### 研 究 発 表

(口頭)  
1) 液滴を利用した MBE による微小 InSb のエピタキシャル成長、小口信行、高橋 聡、知京豊裕、第37回応用物理学関係連合講演会、3, 3.  
2) MBE による液滴を利用した微小 InSb のエピタキシャル成長、高橋 聡、小口信行、混晶エレクトロニクスシンポジウム、2, 7.  
(誌上)  
1) Droplet Epitaxy of InSb, S. Takahashi and N. Koguchi, 9th Symposium Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics, (1990), 117.



# イオンビーム法による薄膜表面における特異な電気伝導特性の変化機構の解明に関する基礎的研究

科学技術振興調整費研究による重点基礎研究

表面界面制御研究部

斎藤一男, 貝瀬正次, 松島忠久

昭和63年度

## 要 約

Bi系超伝導酸化物薄膜に低温10Kおよび室温300KでArイオン照射を行い、それら薄膜試料の電気抵抗を照射中にその場測定、あるいは照射後300Kまで昇温しながら測定した。低温10Kの照射により薄膜の超伝導状態が破れ、照射による熱スパイク効果が観測された。熱スパイク領域における温度分布変化の計算結果から、熱スパイクの高温・急冷作用により、高 $T_C$ 相の核が生成される可能性を提唱した。実際に、照射後アニールによって高 $T_C$ 相が成長することを見出した。Arイオン照射にともなう抵抗増加率は、高 $T_C$ 相よりも低 $T_C$ 相に対する値の方が大きかった。両者の損傷感受性の差異は、それぞれの層状構造相に含まれるCa層の枚数の違いに起因すると考えられた。以上の結果は、Arイオン照射によりBi系薄膜の構成元素中、Ca原子の原子変位が優先的に起こることを示唆する重要な結果である。

## 1 緒 言

イオン注入あるいはイオン照射は、物質表面の結晶構造や化学組成の微視的变化をもたらすとともに、各種の照射欠陥を導入する。そこで、イオンビームは、材料表面あるいは薄膜の物理的、化学的性質を高精度に制御しながら改変する手段として各材料分野でその利用が試みられている。しかし、イオンビームを利用し、材料開発を推進しようとする場合、他の方法では実現不可能であって、イオンビーム特有の特質、特徴を生かした利用法が期待される。そのため、イオンビームと固体表面との相互作用に関する基礎データを蓄積し、それに裏付けられた基礎概念を土台として、イオンビームを新しい材料開発へ応用することが望まれよう。

本報告では、最近、当研究所で発見されたBi系超伝導酸化物に焦点を当て、Bi系超伝導酸化物薄膜へのArイオン照射効果を調べた結果について述べる。一般に、酸化物は、金属に比べて熱伝導率が数桁小さいので、イオン照射による熱スパイクの影響が顕著に現われると期待される。また、Arイオンとの核弾性衝突過程を考慮に入れると、Bi系酸化物の構成原子のうちCa原子の散乱断面積が最も大きいことから、

Ca原子の格子位置、組成を制御するなど特殊なイオン照射効果が期待される。

## 2 Arイオン照射によるBi系超伝導酸化物薄膜の熱スパイクと損傷効果

### 2.1 はじめに

Bi系超伝導酸化物は、3つの明確な超伝導相を持ち、それらは特徴的な層状構造を有することが知られている<sup>1)</sup>。すなわち、高 $T_C$ 相( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  2223相,  $T_C \approx 105\text{K}$ )、低 $T_C$ 相( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  2212相,  $T_C \approx 85\text{K}$ )及びCa欠乏相( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_0\text{Cu}_1\text{O}_x$  2201相,  $T_C < 20\text{K}$ )が存在する。しかし、高 $T_C$ 相あるいは低 $T_C$ 相の単相酸化物をえることは、実験的に容易なことではなく、これは、両相の形成過程が競合的であり、わずかな熱処理条件の違いによって複雑に変化することから、通常の熱処理方法では単相生成の最適熱的条件を再現性よく実現することが困難なことを示唆している。

Bi系の酸化物超伝導体の電気抵抗に及ぼすイオン照射効果については、数件の報告<sup>2),3)</sup>があり、イオン照射は、その電気抵抗の増加と超伝導遷移温度 $T_C$ の減少を引き起こすことを示している。照射による $T_C$ の減少は、イオン照射後の高温アニールによってある

程度回復することが観測された。これらの電気的性質の変化は、照射によって導入された格子欠陥の存在とそのアニール挙動により説明されている。

本研究は、BiSrCaCuO系酸化物超伝導薄膜の微視的構造と電気抵抗に及ぼすArイオン照射効果を調べた。ここで、注目すべきことは、Arイオンと各構成元素の弾性衝突散乱断面積<sup>4)</sup>を計算すると、Ca原子に対する散乱断面積の値が最も大きいことである。このような照射条件下では、高エネルギーの入射Arイオンは、Ca原子を最も高頻度に変位させ、2枚、1枚、0枚と異った枚数のCa原子層をもつ層状構造、すなわち、高T<sub>C</sub>相、低T<sub>C</sub>相およびCa欠乏相に対して特異な構造変化をもたらすことが期待される。

本研究の主要な目的は、上述のCaに対して特徴的な照射条件下におけるBiSrCaCuO系超伝導酸化物薄膜中の層状化合物の構造変化あるいは相変化を調べ、異った枚数のCa原子層を持つ低T<sub>C</sub>相あるいは高T<sub>C</sub>相の安定性を調べることである。

## 2. 2 試料と実験方法

BiSrCaCuO系薄膜は、高周波マグネトロン・スパッタ法により混合組成Bi<sub>2.25</sub>Sr<sub>1.95</sub>Ca<sub>2.3</sub>Cu<sub>3.5</sub>O<sub>x</sub>のターゲットを使用し、MgO基板上に0.5 μm厚さに作製した。室温の基板に蒸着された薄膜は、非晶質であるが、空气中1148Kで3hアニールすることによって結晶化し超伝導性を示す。本研究では、このようにして作製された薄膜は、低T<sub>C</sub>相と高T<sub>C</sub>相を双方を含むものである。

薄膜試料に低温10Kおよび室温300Kにおいて加速電圧100KVのArイオン照射した。薄膜試料の電気抵抗は、Arイオン照射中および照射後に四端子法により測定した。試料は、Heガス圧縮冷凍機に接続する冷却ステージに接着し、室温から10Kまで冷却した。図1は、電気測定のための実験装置の構成を模式的に示す。試料温度は、試料前面および背面に接着

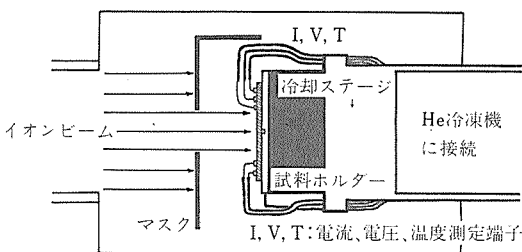


図1 イオンビーム照射試料のその場電気抵抗、温度測定のための冷却ステージ及び試料ホルダーの模式図

させた二組のクロメル-金・鉄熱電対により測定した。薄膜の結晶構造は、CuKα線を使用したX線回折法により、表面組織は、走査型電子顕微鏡により調べた。

## 2. 3 実験結果と考察

### 2. 3. 1 照射試料の電気抵抗、温度のin-situ測定

図2は、低温10KにおいてArイオン照射中に薄膜試料の電気抵抗および温度をその場測定した結果の1例である。30 μA以下のArイオン電流密度の場合、照射初期段階では超伝導性が維持され、照射開始とほとんど同時に試料温度の上昇が観測され、照射ビームを切ると直ちに温度降下が起こる。50 μA以上のイオン電流密度で照射を続行すると、図にみられるように残留抵抗が現われ始め、ビーム遮断後も抵抗が残存するようになる。照射中の試料の温度上昇は、Arイオンビーム照射に伴う熱スパイク効果に起因するものである。非常に短時間内に局所的な温度上昇を伴うもので、大抵の金属では通常ピコ秒の間に起こると言われている<sup>5)</sup>。図3には、Arイオン電流密度の関数として実験的に観測される試料の温度上昇量をプロットした。その直線性から次式の関係式に従って薄膜の熱伝導率を算出できる<sup>6)</sup>。

$$K = \alpha qa / \Delta T \quad (1)$$

ここで、qはArイオンビームを連続的熱源とみなしたときの熱流密度、aは照射面積の中心からの距離、ΔTは照射開始後ある臨界時間経過したときの試料温度の上昇、そしてαは試料形状に依存する幾何学的因子でおよそ1のオーダーの量である。

ここで、重要なことは、えられた熱伝導率が、10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup> Wcm<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>程度であり、通常の金属の値よりも数桁小さいことである。熱スパイクのモデルでは、高速に加速されたイオンのエネルギーが非常に小さい領域で瞬間的に放出されるため、温度の局所的

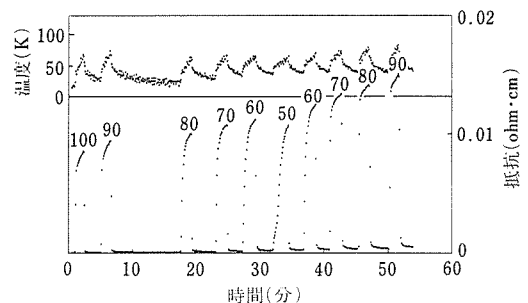


図2 10KにおいてArイオン照射中のBi系薄膜試料の電気抵抗及び温度のその場測定

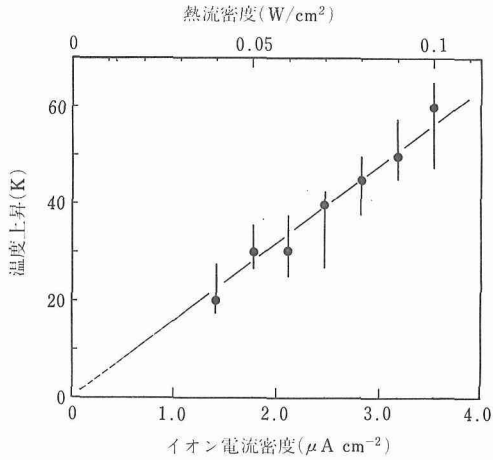


図3 Ar イオン照射による薄膜試料の温度上昇とイオン電流密度との関係

上昇をもたらし、その温度上昇が固体中の熱伝導の法則に従って拡がるとともに急速に冷却される。もし、試料の熱伝導率が小さければ、その温度分布の様子は、金属の場合に比べて、比較的長時間にわたって変化し、比較的広い距離範囲にわたって拡がって行くことになる。図4は、ナノ秒単位の時間  $t$  の関数として試料の温度分布  $T(r, t)$  を計算した結果である。この計算は、Veneyard によって導出された次式にもとづいている。

$$T(r, t) = (F_d / 4\pi Kt) \exp(-C_0 r^2 / 4Kt) \quad (2)$$

ここで、 $F_d$  は単位長さ当たりイオンによって放出さ

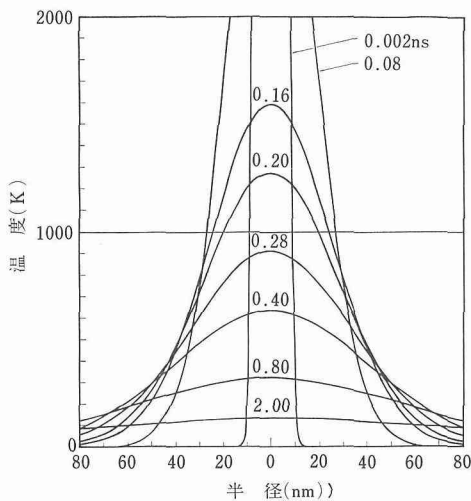
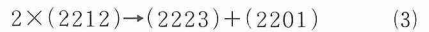


図4 熱スパイクモデルで計算した照射試料の温度分布の時間変化 (数字は ns 単位の時間を表わす)

れる平均エネルギー、 $C_0$  は試料の熱容量である。本実験の場合、妥当な値として  $F_d \sim 200 \text{ eV}/\text{\AA}$ 、 $K \sim 10^{-3} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、および  $C_0 \sim 10^{-2}$  をとった。

図5は、 $4 \times 10^{17}$  個/cm<sup>2</sup> の Ar イオン照射前と照射後の薄膜の表面組織写真を示す。照射された表面は、あたかも局所的な熔融が起きたように、凹部領域に質量移動が起こり表面の凹凸が平滑化する傾向が認められる。その様相は、イオンによる表面スパッタリングが起きたときに観察される表面組織とは異っている。Bi 系酸化物では、高  $T_C$  の生成条件として高温で部分的に熔融させて、その固相線温度 ( $\sim 1163\text{K}$ ) 直下から急冷することが必要であると言われている<sup>7)</sup>。一方、低  $T_C$  相の成長は、固相温度からむしろ徐冷することが望ましいとされている<sup>7)</sup>。いま、固相線の温度範囲  $T_s$  を図4において 1143~1163K にとる。熱スパイク領域内における冷却速度は、中心からの距離に依存し、外周部に行くほど大きくなるので、前述の高  $T_C$  相生成に対する最適の熱的条件は、特定の半径範囲の熱スパイク領域において満足される可能性がある。このような照射中の熱的条件下において低  $T_C$  相は、次の反応に従って高  $T_C$  相と Ca 欠乏相に分解するであろう。



高  $T_C$  相の核形成過程を図6に模式的に示す。

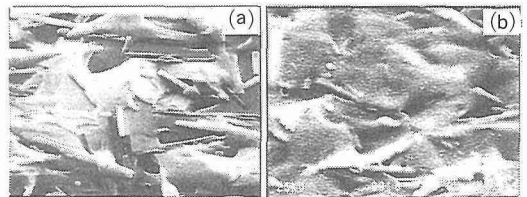


図5 Bi系薄膜表面のSEM像 (a) 未注入, (b)  $4 \times 10^{17}$  個/cm<sup>2</sup> 注入

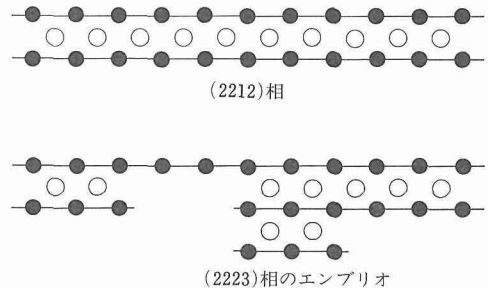


図6 低  $T_C$  (2212) 相から高  $T_C$  (2223) 相の核形成過程 (●: CuO<sub>2</sub> 面, ○: Ca原子)

照射したままの状態では、このような高  $T_C$  相のエンプリオは、局所的に孤立して生成しているが、高温でのアニールによって成長し、お互いに連結するようになると考えられる。実際に、低温 10K で照射した薄膜の X 線回折パターンには、Ca 欠乏相の生成が認められ、アニールにより高  $T_C$  相が成長してくることが判明した<sup>8)</sup>。

### 2. 3. 2 低 $T_C$ 相と高 $T_C$ 相の損傷感受性の差異

図 7 と図 8 は、それぞれ 300K および低温 10K で Ar イオン照射した BiSrCaCuO 薄膜の電気抵抗—温度曲線を示す。その薄膜試料は、高  $T_C$  相と低  $T_C$  相の両方を含むので、抵抗—温度曲線は、105K と 80K 付近に超伝導遷移による 2 つのステップを示す。ここで、遷移の開始温度 ( $T_C$  オンセット) は、Ar イオンのドーズ量によってほとんど変化していないことがわかる。300K 照射の場合、抵抗は、Ar イオン注入量とともに単調増加し、 $2 \times 10^{17}$  個/cm<sup>2</sup> 以上の注入量では半導体的挙動を示す。10K 照射の場合にも同様な結果がえられるが、Ar イオン注入量ともなう抵抗

増加率は、300K 照射の場合よりも大きい。10K において  $4 \times 10^{17}$  個/cm<sup>2</sup> 注入した試料では、図中に示したように、約 20% の抵抗が室温まで昇温しそこで 12h 保持することによって消滅する。これは、照射によって導入された点欠陥の一部が室温 300K で動いて試料表面や結晶粒界のようなシンクに消えて行くか、再結合によって消滅することを示している。図 9 には、10K および 300K で Ar 照射したとき低  $T_C$  相および高  $T_C$  相に対する抵抗増加量の相対値  $\Delta R/R$  を Ar イオン注入量の関数としてプロットした。次式の反応速度式を仮定すると

$$\Delta R/R = kD^n$$

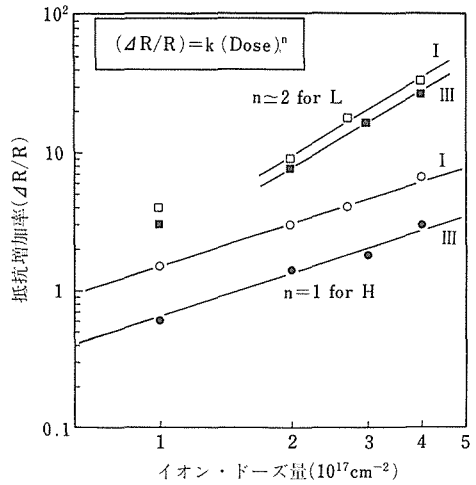


図 9 低  $T_C$  相及び高  $T_C$  相に対する抵抗増加率の Ar イオンドーズ量依存性 (I : 10K, III : 300K にて照射)

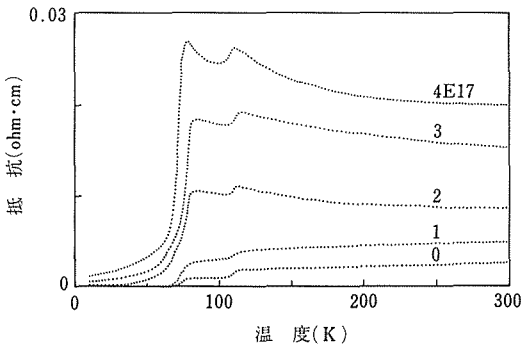


図 7 300K で Ar イオン照射した試料の電気抵抗—温度曲線

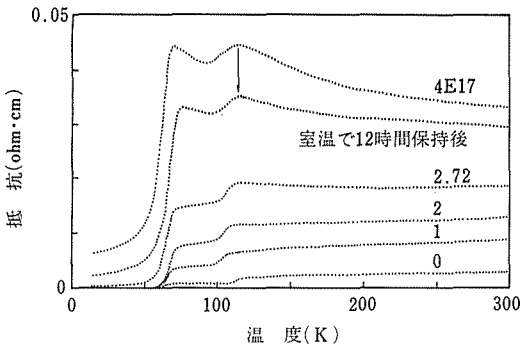


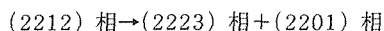
図 8 10K で Ar イオン照射した試料の電気抵抗—温度曲線

高  $T_C$  相に対しては、 $n=1$  がえられ、定数  $k$  は 300K 照射よりも 10K 照射の方が大きな値となった。一方、低  $T_C$  相に対しては、 $n=2$  がえられ、 $k$  値は 10K と 300K 照射の場合であまり差異がないことがわかった。 $n$  の値は、低  $T_C$  相が高  $T_C$  相よりも照射損傷に対して敏感であることを意味する。高温相に対する  $k$  の値が低温 10K で大きいのは、照射によって導入された点欠陥の拡散が低温で抑制されるためであろう。Ar イオン照射下における低  $T_C$  相および高  $T_C$  相との損傷感受性の差異は、 $\text{CuO}_2$  面に挟まれた Ca 層の枚数の違いに関連していると考えられる。すなわち、低  $T_C$  相は、2 枚の  $\text{CuO}_2$  面に 1 枚の Ca 層が挟まれている構造であり、一方、高  $T_C$  相は、3 枚の  $\text{CuO}_2$  面に 2 枚の Ca 層が挟まれている構造である。もし、両相の

層構造に対する損傷率が同じであるとすれば、高  $T_c$  相の場合には、Ca 層あるいは  $\text{CuO}_2$  面の枚数が多いので、それらの  $\text{CuO}_2$  面のうち損傷を受けない領域を連結するように、あるいはトンネルすることによって伝導パスを選ぶことができる。したがって、高  $T_c$  相の層状構造は、低  $T_c$  相の構造よりも電氣的により安定であると考えられる。他の原因として単層の Ca 層と複層の Ca 層では Ca 原子の結合エネルギーに差異が生じて、両相の損傷率自身に差異をもたらす可能性も考えられる。

## 2. 4 まとめ

超伝導性  $\text{BiSrCaCuO}$  系酸化物薄膜を 10K および 300K において Ar イオン照射を行いながら、薄膜の電気抵抗をその場測定した。その結果、低温 10K における Ar イオン照射は、Bi 系薄膜の超伝導状態を破ることがわかった。その原因は、Ar イオン照射中の熱スパイクに伴う試料の温度上昇によると考えられる。熱スパイクに伴う試料温度分布の時間変化の計算結果から、高温における部分熔融と固相線近傍からの急冷作用により高  $T_c$  相のエンブリオが形成される可能性を提案した。相分解は、局所的に次の反応で起こると考えられた。



Ar イオン照射後の Ca 欠乏相 (2201) の生成は、照射薄膜試料の X 線回折解析により確認された。また、高  $T_c$  相の成長は、比較的低温、903~1003K のアニール段階で起った。

Ar イオン照射量の増加にともなう薄膜試料の抵抗変化を調べた結果、低  $T_c$  相に対する抵抗増加率は、高  $T_c$  相に対する抵抗増加率よりも大きいことが判明した。低  $T_c$  相と高  $T_c$  相の損傷感受性の差異は、それぞれの層状構造中の Ca 原子層の枚数が 1 枚と 2 枚と異なることに起因すると考えられた。

## 3 結 言

Ar イオンビームを利用して Bi 系超伝導酸化物薄膜中の Ca 層の構造、組成を改変し、その後の相分離過程を制御する方法を見出した。この方法は、Ar イオンと Ca 原子の質量がほぼ等しいことから、Ar イオンとの弾性衝突断面積が Ca 原子に対して最大になるという核衝突理論に基づいている。また、熱スパイクをとまなうイオン照射環境下において Bi 系超伝導相の相分離による高  $T_c$  相生成の可能性を実験的に示した。このように非熱平衡下において薄膜中の層状構造の特定原子層を分解し、あるいは再編成するなど、

薄膜の微視構造を人為的に制御することは、他の方法では実現不可能なことであり、イオンビームと固体原子との独得の相互作用を利用した新しい方法と言える。

## 参 考 文 献

- 1) Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M. and Asano T., Jap. J. Appl. Phys. **27** (1988) L 209.
- 2) Matsui S., Matsutera H., Yoshitake T., and Satoh T., Appl. Phys. Lett., **53** (1988) 2096.
- 3) Aruga T., Takamura S., Hoshiya T., and Kobiyama N., Jap. J. Appl. Phys., **28** (1989) L 964.
- 4) Carter G. C. and Grant W. A., Ion Implantation of Semiconductors (Edward Arnold, London (1976) p. 34
- 5) Vineyard G. H., Radiation Effects, **29** (1976), 245.
- 6) Carslaw H. S. and Jaeger J. C., Conduction of Heat in Solids (Oxford, London 1965) , p. 255.
- 7) Aldica Gh., Popescu M., Cruceanu E., Miu L., Jaklovsky J. and Mandache S. J. Superconductivity, **2** (1989) 501.
- 8) Kaise M. and Saito K., Proc. 13 th Sympos. on ISAT (1990) p. 333.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Electronic structure of superconducting MoN thin films produced by ion implantation, Saito, K., The 6 th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, 1988. 6.
- 2) Ar イオン照射による Bi 系超伝導酸化物薄膜の熱スパイク効果と損傷効果, 齋藤一男, 貝瀬正次, 日本金属学会, 平成 2. 4.
- 3) Ar イオン注入による Bi 系超伝導酸化物薄膜の構造変化と時効特性, 貝瀬正次, 齋藤一男, 日本金属学会, 平成 2.4.
- 4) Thermal spike and damage effects in Ar-ion irradiated superconducting  $\text{BiSrCaCuO}$  thin films, Saito, K. and Kaise, M., 第 13 回イオン工学シンポジウム, 平成 2. 6.
- 5) Structural changes and aging behavior of Ar-ion implanted  $\text{BiSrCaCuO}$  superconducting thin films, Kaise, M. and Saito, K., 第 13 回イオン工学シンポジウム, 平成 2. 6.
- 6) Ar イオン注入による Bi 系超伝導酸化物薄膜の Ca 組成制御と超伝導特性, 貝瀬正次, 齋藤一男, 日本金属学会, 平成 2. 9.
- 7) Ar イオン照射による Bi 系超伝導酸化物薄膜の原子変位効果と相変化, 齋藤一男, 貝瀬正次, 日本物理学会, 平成 2. 10. (誌上)
- 1) Electronic structure of superconducting MoN thin films produced by ion implantation, Saito, K. Yabe, K. and Nishimura, O., Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B **39** (1989), 623.
- 2) Thermal spike and irradiation damage effects of Ar-ion irradiated  $\text{BiSrCaCuO}$  thin films, Saito, K. and Kaise, M., Proc. the 13 th Symposium on Ion Sources and Ion-Assisted Technology (1990), 329
- 3) Structural changes and aging behavior of Ar-ion irradiated superconducting  $\text{BiSrCaCuO}$  thin films, Proc. the 13 th Symposium on Ion Sources and Ion-Assisted Technology (1990), 333

# 超音波顕微鏡による複合材料の変形・破壊挙動解析に関する研究

重点基礎研究  
損傷機構研究部  
増田千利, 田中義久  
機能特性研究部  
塩田一路  
第5研究グループ  
二瓶正俊, 住吉英志  
昭和63年度

## 要 約

金属基複合材料 (FRM) の変形・破壊挙動解析のため、まず各種の代表的な FRM を用い内部繊維の観察、繊維あるいは粒子とマトリックスの超音波特性の相違、疲労損傷部における超音波速度の変化等について超音波顕微鏡を用いて基礎的な検討を行った。き裂先端部における塑性域が観察可能であり、長繊維強化複合材料では不連続繊維部あるいは繊維の割れなどによりマトリックス材の変形、破壊の検討、粒子及びウイスカ強化材では分散、偏析状況などの解析、また疲労き裂の発生、伝ばのモデルを破壊力学的に検討することが可能であると考えられる。定量的解析を行うことにより FRM のき裂の発生、成長に及ぼす変形挙動の影響などが解析可能であることが明らかとなった。

## 1 結 言

複合材料は少なくとも2種類以上の物性の異なる材料を組み合わせて単独では得られない機械的性質あるいは物性を創製するために人為的に製造された材料である。複合材料は最近になって広範囲に利用されているが、例えば土壁に藁を混ぜることなど、古くから利用されていた。現在では主に航空・宇宙分野、スポーツ用品などに利用されている。構造材料としての複合材料はプラスチックをベースとしたFRPが一般的に利用され、更に研究も進んでいるが、温度、環境が問題となる分野ではFRPではなく金属をベースとしたFRMが、更に高温下ではセラミックをベースとしたFRCなどが利用される。

FRPとFRMでは製造時に繊維と基地材料との間で反応が生じるかどうか両者の大きな違いと言われていいる。すなわちFRMでは界面に生じる反応相が脆性であるために、そこが破壊の起点となるために破壊強度は複合則 (ROM) より予測される値を下回る例が多い。FRMの場合反応相内に破壊の起点が生じた後、どのように繊維と基地を成長していくかは現在正確には

明らかにされておらず、破壊条件を仮定した上で破壊過程を計算機でシミュレートしているのが実状である。

FRMの破壊条件を検討するためには破壊した繊維の端部での応力集中の程度、き裂の発生、成長挙動を解析する必要がある。これにはき裂の先端などで塑性変形挙動解析や切欠き部周囲の応力解析などに用いられているモアレ法等で検討された例では、マクロな変形挙動解析には有効であることが示された。また塑性変形域を調べるには試験片の表面を腐食する方法や焼鈍法もあるが、いずれも対象材料がFRM基地材料であるアルミ合金等では利用できない。

超音波顕微鏡 (SAM) は物質内部の欠陥、き裂、表面コーティングの剝離等の観察や物質の音速の変化を調べることにより、応力の分布などが解析できる可能性がある。ここではこれをFRMの変形・破壊挙動解析に利用するため、まずFRM内部の強化繊維の観察、繊維と基地材料の音速の変化、変形域における音速の変化の計測など基礎的研究を行った。

## 2 超音波顕微鏡 (SAM) の構成

今回用いたSAMは反射型で、図1にその構成図を

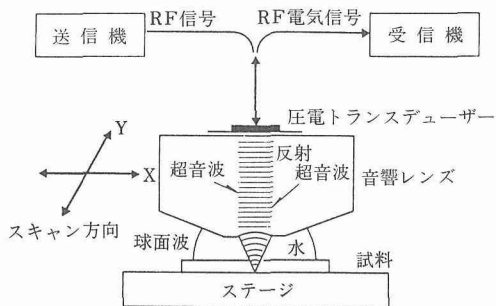


図1 超音波顕微鏡の構成図

示す。送信機により音響レンズの上部の圧電トランスデューサに高周波パルスを送り、同一周波数の超音波を発生させる。音響レンズは発生した超音波を細かく絞り、カップラーを通して試料に照射させる。照射された超音波は、試料の音響特性に応じて反射、透過、吸収、散乱、位相変化を受ける。その中で反射超音波を音響レンズで受け、圧電トランスデューサにより高周波信号に変換する。これが試料一点の情報となる。音響レンズと試料との相対的位置を X, Y 2次元に走査して構成画像を得る。

ここでは FRM 内部の強化繊維の観察を行った。この他表面近傍他表面弾性波速度の計測から FRM の構成物質の音速の変化と画像コントラストとの関係、変形域と音速の変化等、材料の物理的性質の評価のための基礎的検討を行った。尚本実験でのカップラーは 60℃ の水を使用した。

### 3 供試材

ここでは FRM の内部観察及び表面におけるき裂先端の超音波速度を基に塑性変形域の評価の可能性を検討する目的で、代表的な3種の FRM を用いた。FRM は B 長繊維強化 A6NO1 (B<sub>1</sub>/A6NO1), SiC ウィスカ強化 A7075 (SiC<sub>w</sub>/A7075) 及び SiC 粒子強化 A357 (SiC<sub>p</sub>/A357) 複合材料である。B/A6NO1 材はホットプレス法で、SiC<sub>w</sub>/A7075 材は粉末法で、更に SiC<sub>p</sub>/A357 材は鋳造法で作製したものである。この他変形域の基礎的評価のために FRM の基地材料である A6NO1 も用いた。試料表面はすべて 1 μm の粒子を含むダイヤモンドペーストで研磨してある。

### 3 実験結果及び考察

#### 3.1 B<sub>1</sub>/A6NO1 材の内部観察

超音波 200MHz の音響レンズを使用し、航空機胴体に用いられている B<sub>1</sub>/A1 複合材料を観察した例

を写真 1(a), (b) に示す。これは B 繊維を 2 層にしてホットプレスで製造したものである。この写真上で上下が繊維の長手方向である。写真 1(a) は試料表面部の観察例で右側に上下方向に幅約 50 μm で直線状に認められるのが表面に顔を出した B 繊維である。複合材料を製造した後表面をダイヤモンドペーストで研磨したために表面に顔を出したものと考えられる。

表面から 150 μm 内部を観察した例を写真 1(b) に示すが、写真 1(a) で増面に顔を出している繊維に対応した部分では繊維の径が大きく観察されている。更にその両側に B 繊維が認められる。特に左端の B 繊維は製造中かまたは取扱中に繊維が破断したと思われる箇所が認められる。英字 A で示した繊維では繊維径が写真上で上の方が細くなっているがこれは繊維が面内で傾斜しているためである。

これは 2 層の繊維を積層して製造したものであるため、この下にも一層ある可能性がある。特に写真 1(a) で B 繊維が認められた部分に更に幅の狭い繊維が認められているが、これは下側の繊維の可能性である。

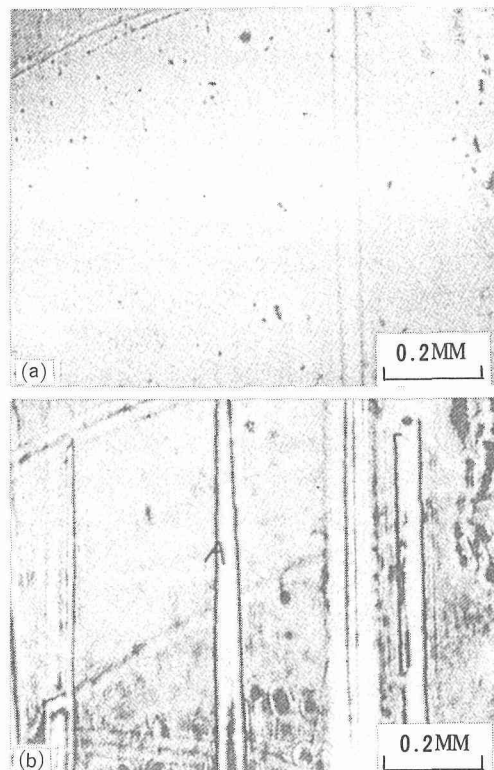


写真1 B/A6NO1の超音波顕微鏡察 (200MHz)

- (a) 試料表面
- (b) 表面から 150 μm 内部

ただし定量評価にはアルミ合金でレンズのワーキング  
 デイスタンスと焦点距離との関係を求め求めておくこと  
 が必要となる。

### 3. 2 SiC<sub>p</sub>/A357 材における表面近傍の観察

自動車部品等に用いられようとしている  
 SiC<sub>p</sub>/A357 (粒子含有率20%) の観察結果を写真 2(a),  
 (b), (c)に示す。超音波周波数は 800 MHz を使用した。  
 まず光学顕微鏡で観察すると写真 2(a)に示すように  
 SiC 粒子は黒くあるいは灰色にアルミは白く見える。

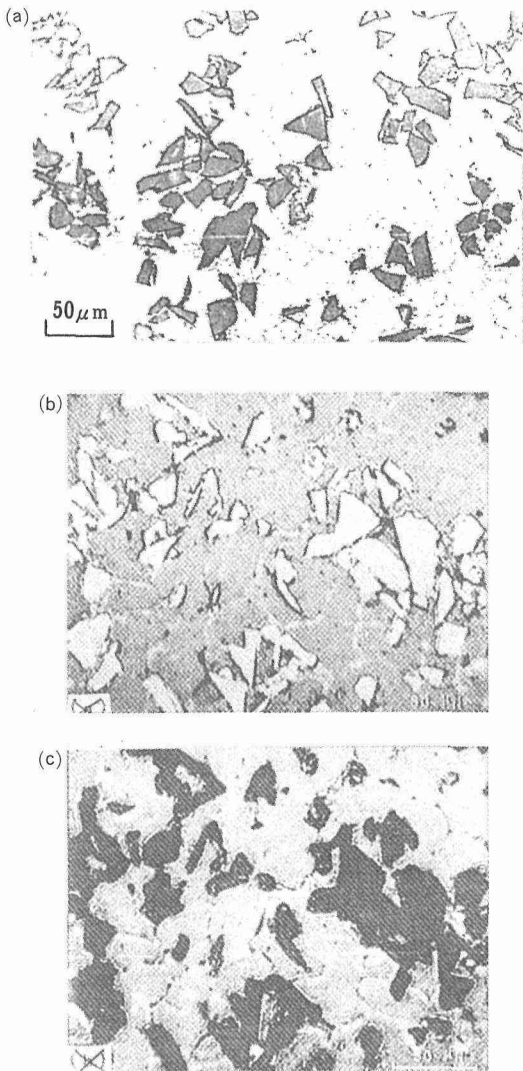


写真 2 SiC<sub>p</sub>/A357 材の光学顕微鏡と超音波顕微鏡 (800MHz)  
 の観察

- (a) 光学顕微鏡
- (b) 超音波顕微鏡による試料表面観察
- (c) 超音波顕微鏡による表面から 4 μm 内部観察

これに対して表面を超音波で観察すると写真 2(b)に示  
 すように光学顕微鏡の観察の場合とは逆に SiC は白く  
 アルミは黒く観察される。また写真 2(c)は表面から 4  
 μm 内部の観察例であるが SiC 粒子とアルミのコント  
 ラストが逆転し顕微鏡の観察と同じになっている。

この超音波像が逆転する現象は次のように解釈でき  
 る。まず表面における明暗は基地材料と SiC 粒子との  
 超音波の反射率の違いに起因して生じる。超音波の反  
 射率 Pr は式(1)で表される。

$$Pr = \left( \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \right)^2 \quad (1)$$

ここで Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>はそれぞれ媒体としての水及び物質の  
 音響インピーダンス (密度×音速) である。Prはアル  
 ミ合金と SiC でそれぞれ 0.70, 0.86 となり SiC の  
 方が大きいために SiC の方が白く見える。

一方内部に超音波の焦点を移動した場合には図 2  
 に示すような V - D<sub>z</sub> 曲線が得られる。V 及び D<sub>z</sub> は  
 それぞれ反射超音波の出力 (dB) 及び垂直方向の焦  
 点移動距離 (μm) で、試料表面に焦点がある場合を  
 D<sub>z</sub>=0 とし、負の方向は試料をレンズに近づけた場合  
 である。なおこれは 400 MHz の周波数で調べたもの  
 である。図中太線と細線は SiC, Al の場合を表す。  
 図からわかるように D<sub>z</sub>=0 μm で最大の出力を示し  
 た後ある周期で増減しながら全体に減少する。この傾  
 向は物質の音速と周波数により出力及び周期は変わる。  
 これから D<sub>z</sub> の位置に対して Al, SiC の超音波像で  
 もコントラストは変化することがわかる。

一般に超音波の周波数が大きい方が V - D<sub>z</sub> 曲線上

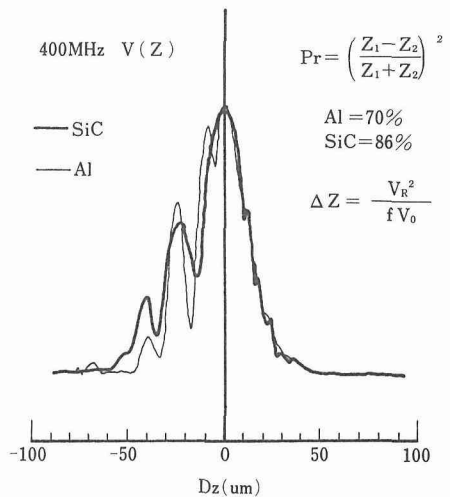


図 2 Al と SiC の -D<sub>z</sub> 曲線



の平均ピーク間隔 ( $\Delta D_z$ ) は小さくなる。なお  $\Delta D_z$  は式(2)で表される。

$$\Delta D_z = C_R^2 / (f \cdot C_0) \quad (2)$$

ここで  $C_R$ ,  $C_0$  はそれぞれ物質のレイリー波速度及び水の音速,  $f$  は超音波の周波数を示す。A1 のレイリー波速度及び  $H_2O$  の音速は約 2900 及び 1500 m/s であるために,  $f = 400 \text{ MHz}$  では A1 の場合  $\Delta D_z$  は約  $14 \mu\text{m}$  である。これは図 2 の A1 のそれに近い。SiC のレイリー波速度は側定されていないので, 逆に式(2)から求めると約 3500 m/s となる。この場合  $\Delta D_z = 20 \mu\text{m}$  とした。これは SiC の横波の速度 7, 500 m/s に比べかなり小さい。

これから  $f = 800 \text{ MHz}$  の場合を式(2)から推定すると A1, SiC それぞれ  $\Delta D_z$  はそれぞれ約 7 及び  $13 \mu\text{m}$  となる。写真 2(b) の場合  $4 \mu\text{m}$  深さでは A1, SiC の出力  $V$  が逆転するため, それらのコントラストも逆になることが考えられる。正確には SiC の  $C_R$  を実験で求めておく必要がある。同様な観察は次の SiC<sub>w</sub>/A7075 材でも認められた。

また粒子を連ねるように粒界がうっすらと観察されている。これは casting 材であり凝固時に SiC が粒界に偏析したことによると考えられる。一方粒界あるいは粒子の周辺に白く見えているところがあるが, 通常の合金に比べて Mg が多少多く含まれることから, Mg が偏析した可能性がある。このことを確認するには EPMA などの分析と併せて検討する必要がある。

以上のように音響インピーダンスが異なる物質からなる粒子分散強化複合材料では粒子の分散, 偏析状態を定量的に解析可能であると思われ, さらに他の分析結果と組み合わせて検討することが重要である。

### 3. 3 SiC<sub>w</sub>/A7075 (含有率 20%) 材

SiC<sub>w</sub>/A7075 (含有率 20%) は粉末法で作製した後押しだし加工をし, 板厚 4mm, 板幅 25mm の試験片の両側に切欠きをつけ  $\Delta K = 7.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  にて疲労試験を行ったものである。SiC<sub>w</sub>/A7075 材の切欠き底の観察例を写真 3(a), (b), (c), (d) に示すが, 写真上で水平方向は押しだし方向でしかも繰返し応力負荷方向である。

光学顕微鏡観察例を写真 3(a) に示すがウイスカは押しだし方向にバンド状になっている。800MHz の音響レンズを用い超音波で観察した結果, 写真 3(b) の表面観察では粒子の場合と同様に SiC ウイスカは白く, アルミの部分は黒く見えた。写真 3(c) の表面から  $4 \mu\text{m}$  内部ではコントラストが反転しており白く見えているところがアルミである。

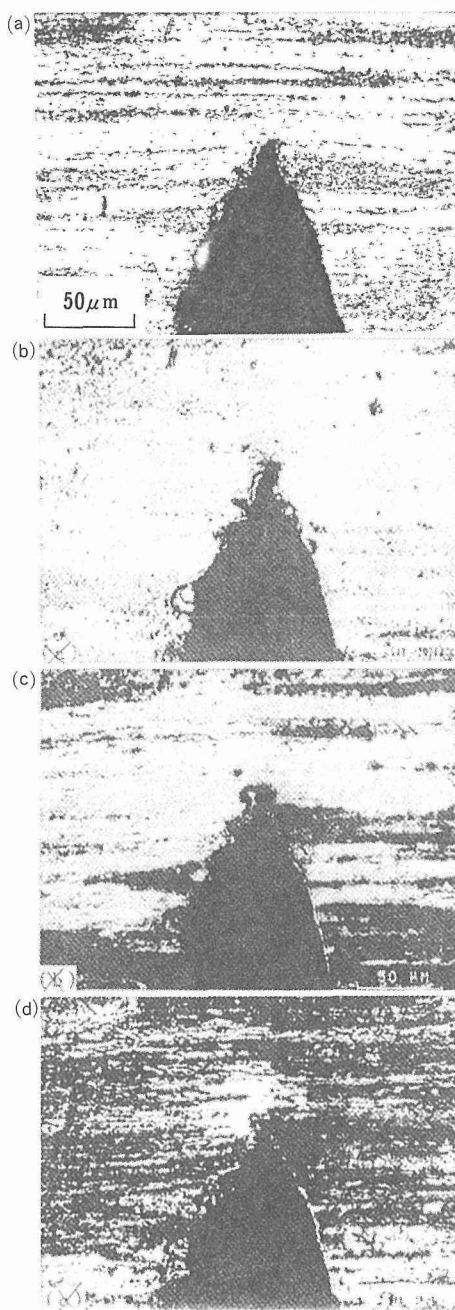


写真 3 SiC<sub>w</sub>/A7075 材の光学顕微鏡と超音波顕微鏡 (800MHz) の観察

- (a) 光学顕微鏡
- (b) 超音波顕微鏡による表面観察
- (c) 超音波顕微鏡表面から  $4 \mu\text{m}$  内部観察
- (d) 超音波顕微鏡による表面から  $10 \mu\text{m}$  内部観察

写真 3(d) の  $10 \mu\text{m}$  内部の観察ではさらにコントラストが反転しアルミは黒く, ウイスカは白く見える。

これは3. 2で述べた理由によると考えられる。切欠き底にウイスカのバンド状に見えるのははじめているが白く見える部分は3. 4のA6N01材の検討の結果から繰返し応力によりマトリックスのアルミが塑性変形を生じている部分であると考えた領域である。これら塑性域はウイスカのバンドを避けるように形成されていることがわかる。これからき裂の発生は比較的弱いマトリックス材から発生し、ウイスカはき裂の発生抵抗になると考えられる。

### 3. 4 疲労き裂先端部の観察

アルミ合金A6N01材は板厚5mmのコンパクト試験片を用い電気油圧式サーボ疲労試験機により応力比 $R=0.1$ 片振り引張圧縮の疲労試験を行い、予き裂を導入後 $\Delta K=11\sim 19\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ にてき裂を成長させたものである。

A6N01アルミ合金の疲労き裂先端における表面から $18\mu\text{m}$ 内部の観察例を写真4(a)に示す。超音波周波数は600MHzを使用した。横方向が繰返し応力方向である。表面ではき裂周辺におけるコントラストの差はあまり見られなかったが、写真から明かのように内部ではき裂周辺また先端部にコントラストが生じている。すなわち疲労き裂の周囲あるいは先端部には塑性域が形成され、それがき裂の開閉口に大きく影響を及ぼすことが知られている。このことから写真上で観察されるコントラストの差は塑性域に関連した可能性が高い。A部で示した領域は比較的塑性域が少なく矢印で示したところのき裂がモードIIあるいはモードIIIのすべりにより急速に成長したため不連続になったと考えられる。またB部は結晶方位と主応力方向とが一致することにより塑性変形したものと考えられる。

同様にき裂先端部を拡大したものを写真4(b),(c)に示す。写真4(c)の表面では矢印で示すサブクラックが観察され写真4(c)の内部と併せると粒界にき裂が発生していることがわかる。 $\Delta K$ の大きいときは粒界にサブクラックが発生しそれらが連結されてき裂は急速に伝ばすると考えられる。き裂先端の塑性域範囲を試験片表面で平面応力として次式を使って計算することができる。

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\Delta K}{\sigma_{yc}} \right)^2 \quad (1)$$

ここで $\omega$ は塑性域寸法、 $\Delta K$ は応力拡大係数範囲、 $\sigma_{yc}$ は静的降伏応力である。(1)式により塑性域範囲を計算すると $0.73\text{mm}$ となりSAMで観察された塑性域寸法とほぼ一致する。なおここではA6N01アルミ

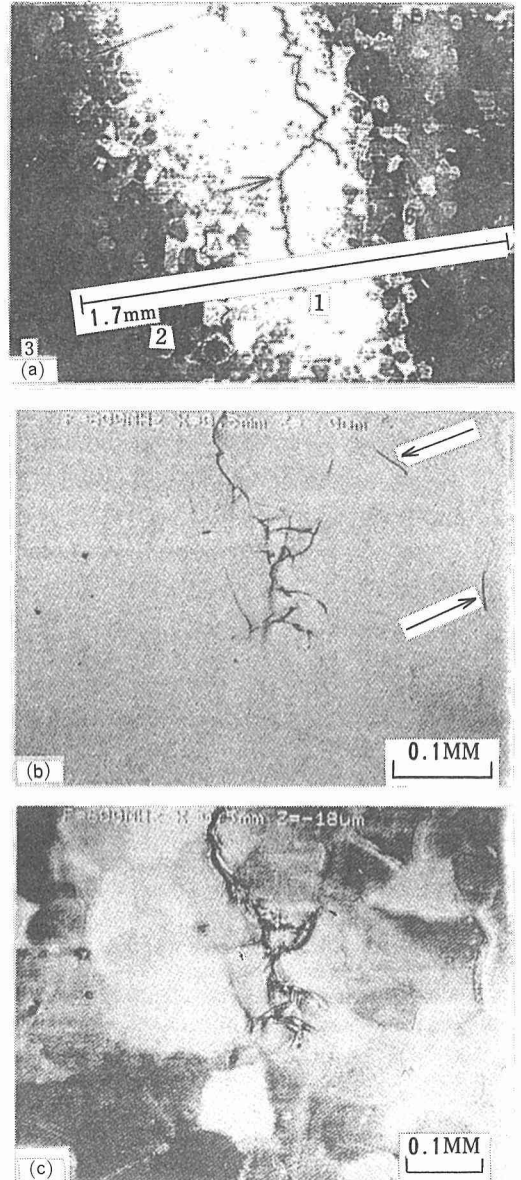


写真4 AbNo1材の超音波顕微鏡(600MHz)による疲労き裂先端部の観察

- (a) 表面から $18\mu\text{m}$ 内部観察
- (b) き裂先端部の表面観察
- (c) き裂先端部の表面から $18\mu\text{m}$ 内部観察

合金の引張強度を求めていないので、参考のため化学成分が比較的近いA6061アルミ合金のそれ(280MPa)を用いた。

写真4(b)中に示した1, 2, 3の位置でのレイリー波速度を計測すると、それぞれ2959, 2927, 2914m/sと変化した。塑性変形が生じていると考え

られるき裂先端位置 1 とほとんど塑性変形が生じていないと思われる位置 3 では速度が約 2% 異なっている。ここでは各位置での塑性変形量を別の方法で測定していないので、定性的にしか判断できないが、今後定量的な検討を行うには、応力と速度との関係を予め求める必要がある。

## 5 結 言

SAM を用い FRM の表面及び内部を観察した結果有用な情報が得られることが明らかとなった。き裂端部における塑性域が観察可能であり、長繊維強化複合材料では不連続繊維部あるいは繊維の割れなどによりマトリックス材の変形、破壊の検討、粒子及びウイスカ強化材では分散、偏析状況などの便析、また疲労き裂の発生、伝播のモデルを破壊力学的に検討することが可能であると考えられる。定量的解析を行うことにより FRM の破壊モデルの解析が可能である。

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) SiC ウイスカ及び SiC 粒子強化アルミ合金の疲労破面, 増田千利, 田中義久, 日本材料学会第 6 回フラクトグラフィシンポジウム, 昭和 63. 6. 2
  - 2) Fatigue Properties of SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Aluminium Matrix Composites, C. Masuda and Y. Tanaka, 7th Int. Conf. of Fracture, 1988. 3, Houston.
  - 3) Fatigue Fracture Mechanism for SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Composites, C. Masuda and Y. Tanaka, 1st Japan Int. SAMPE Symp. and Exp., 1989. 12, Chiba.
  - 4) SiC ウイスカ及び粒子分散複合材料の疲労特性, 増田千利, 田中義久, 日本鉄鋼協会第 118 講演大会, 平成 1. 9.
  - 5) SORX 線 CT による複合材料の内部観察条件の検討, 増田千利, 田中義久, 宇佐美勝久, 平野辰巳, 日本鉄鋼協会第 118 講演大会, 平成 1. 9.
  - 6) ボロン繊維の特性評価, 増田千利, 田中義久, 日本鉄鋼協会第 118 講演大会, 平成 1. 9.
  - 7) SiC ウイスカ及び粒子分散複合材料の疲労き裂成長特性, 増田千利, 田中義久, 日本鉄鋼協会第 118 講演大会, 平成 1. 9.
  - 8) Development SiC Whisker Reinforced TiAl Intermetallic Compound Composite., C. Masuda, Y. Kaieda, Y. Tanaka, M. Ohataguti, N. Ohata, Japan-U.S SH S Seminar, 1990. 1, Tsukuba,
  - 9) SR を用いた単色 X 線 CT による金属基複合材料の内部繊維観察, 増田千利, 田中義久, 宇佐美勝久, 平野辰巳, PF シンポジウム, 1990. 2.
  - 10) SiC ウイスカ強化アルミ合金の高温疲労特性, 田中義久, 増田千利, 日本金属学会第 106 回講演大会, 平成 2. 4.
  - 11) SR を用いた単色 X 線 CT による金属基複合材料の内部破断繊維観察, 増田千利, 田中義久, 宇佐美勝久, 平野辰巳, 日本金属学会第 106 講演大会, 平成 2. 4.
  - 12) Fatigue Fracture Mechanism of SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Aluminium Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, 1st French-Japanese Composites Seminar, 1990. 3, Paris.
  - 13) SiC ウイスカ強化アルミ合金の高温疲労破面, 田中義久, 増田千利, 日本材料学会第 7 回フラクトグラフィシンポジウム, 平成 2. 6.
  - 14) ボロン繊維の引張り破面解析, 田中義久, 増田千利, 日本材料学会第 7 回フラクトグラフィシンポジウム, 平成 2. 6.
  - 15) Fatigue Crack Propagation Mechanism of Discontinuous Fiber Reinforced Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, 6th Japan-US Composites Seminar, 1990. 6, Hattioji.
  - 16) 超音波顕微鏡による FRM 疲労試験片の観察, 田中義久, 増田千利, 日本材料学会第 7 回 X 線材料強度シンポジウム, 平成 2. 7.
- (誌 上)
- 1) 超音波顕微鏡, 増田千利, 金属, 1988, 82.
  - 2) Fatigue Properties of SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Aluminium Matrix Composites, C. Masuda and Y. Tanaka, Proc. of 7th Int. Conf. of Fracture, Houston, 4 (1988), 3089.
  - 3) SiC ウイスカ及び SiC 粒子分散複合材料の疲労特性, 増田千利, 田中義久, 鉄と鋼, 75 (1989), 1753.
  - 4) Variation of Fractographic Appearance for Different Microstructures in Welded Joints Having the Same Fatigue Crack propagation Properties, C. Masuda, A. Ohta, M. KOSUGE, S. Nishijima, Int. J. Fatigue, 9 (1987), 233.
  - 5) Fatigue Fracture Mechanism for SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, Proc. of 1st Japan Int. SAMPE Symp. and Exp., Chiba, (1989), 1049.
  - 6) Fatigue Properties of SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Aluminium Matrix Composites, C. Masuda and Y. Tanaka, J. Mat. Sci., (印刷中)
  - 7) Development SiC Whisker Reinforced TiAl Intermetallic Compound Composite., C. Masuda, Y. Kaieda, Y. Tanaka, M. Ohataguchi, N. Oguro, Proc. of Japan-U.S SHS Seminar, (1990-1), 198.
  - 8) Algorithm for 3-dimensional Analysis of Cleavage Facet and Its Application for Brittle Fracture Surfaces of Steels, T. Takano, H. Sumiyoshi, C. Masuda, JSIJ, (1990), 522.
  - 9) SiC ウイスカ及び SiC 粒子分散複合材料の疲労強度に及ぼす含有率依存性, 増田千利, 田中義久, 日本複合材料学会 (印刷中).
  - 10) SiC ウイスカ強化複合材料の高温疲労破壊機構, 田中義久, 増田千利, 材料 (印刷中)
  - 11) ボロン繊維の引張り破面解析, 田中義久, 増田千利, 材料 (印刷中)

# 電子線リソグラフィによる材料損傷素過程計測と 解明に関する研究

重点基礎研究

損傷機構研究部

新谷紀雄, 江頭 満, 岸本 哲

昭和 63 年度

## 要 約

切欠きや粗大な介在物による応力集中部や粒界三重点等における局所的な不均一変形を測定するために電子線モアレ法を開発した。この手法は、電子線リソグラフィを利用して試料上に従来のモアレ法よりもはるかに微細なモデル格子を作製し、マスター格子に代わる電子線走査を行い、二次電子発生量の違いによりモアレ縞を発生させ、変形量を求める方法である。従来のモアレ法では測定不可能であった数百ミクロンの微小な領域でも変形量を測定することが可能である。

さらにこの手法の実証試験としてポリイミド樹脂材料の引張り荷重下における微小円孔部および微小円孔部に発生したき裂周辺のひずみ分布を測定した。

## 1 緒 言

材料破壊の初期過程は、切欠きや粗大な介在物による応力集中部や粒界すべりによる結晶粒界三重点等における局所的な不均一変形によって生じることが多い。このため、このような微小領域の局所的な不均一変形を精度よく計測する技術が求められている。不均一な変形を観察・計測する方法として、モアレ法<sup>1)</sup>が知られている。モアレ法は規則的な幾何学的模様（格子）を重ね合わせることで現われる明暗の縞（モアレ縞）よりひずみ分布を求める方法であり、切欠き部周辺のひずみ分布等の変形観察に用いられている。しかし、従来のモアレ法の中で最も精度がよいとされているフォトエッチング法<sup>2)</sup>においてもその格子作製技術およびグリッドシートを重ね合わせるモアレ縞作製技術では材料損傷生成過程の観察や解析を可能とするような微小領域での不均一な変形の観察・計測に適用できるほどのモアレ縞の線密度が得られていない。

そこで本研究では、電子線リソグラフィを応用し、微細な格子を試料上に作製し、この試料に対して電子線を格子状に走査させ、電子線が照射された時の二次電子発生量の大小によりモアレ縞を発生させる方法（以下、この方法を電子線モアレ法と呼ぶ）を開発した。この電子線モアレ法は微小な領域での局所的な不均

一ひずみの観察・計測に適用可能と考えられる。その実証実験として、微小領域でも比較的一様に変形すると考えられる高分子材料のポリイミド樹脂を用い、その微小円孔部周辺のひずみ分布測定を行った。

## 2 電子線モアレ法の原理と方法

### 2.1 原理

モアレ法は、試料上に規則的な幾何学的模様（モデル格子）を描き、これに他の規則的な模様（マスター格子）を重ね合わせ、重なり合った部分と重なり合わない部分とで形成される濃淡の縞（モアレ縞）より変形量を求める方法である。電子線モアレ法においては図1に示すようにモデル格子として試料表面に試料とは二次電子発生量の異なる物質を蒸着して作製した格子を用いる。マスター格子に代わるものとしては格子状に走査される電子線を用いる。電子線が試料表面に照射された時に発生する二次電子量の違いが明暗の差を生じモアレ縞を形成する。

図1(a)において間隔  $d$  で発生している電子線モアレ縞は図1(b)のように試料が荷重を受け、モデル格子の間隔が大きくなるとモアレ縞の間隔は  $d'$  へと変化する。

### 2.2 方法

#### 2.2.1 モデル格子の作製法

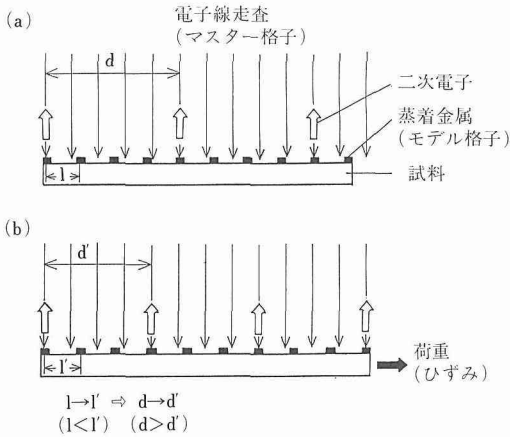


図1 電子線モアレ縞の原理

- 1) 研磨した試料表面に均一に電子線レジストを塗布し、ベーキングを行う、
- 2) 塗布した電子線レジスト上に電子線走査を行い格子状に露光させる、
- 3) 溶剤にて電子線の照射された部分を取り除く、
- 4) 二次電子発生量が試料とは異なる物質を蒸着する、
- 5) 溶剤にて電子線レジストを取り除き、試料表面に蒸着金属だけを残す。

なお、導電性のないセラミックスや高分子材料を試料として用いるときには、上記手順の研磨後、まず金属の蒸着を行い、導電性をもたせる必要がある。

モデル格子の一例を写真1に示す。これは白金を蒸着させた高分子材料上に金を蒸着させて作製した格子である。格子間隔は約 $7.9 \mu\text{m}$ 、金蒸着による線の幅は約 $2 \mu\text{m}$ である。

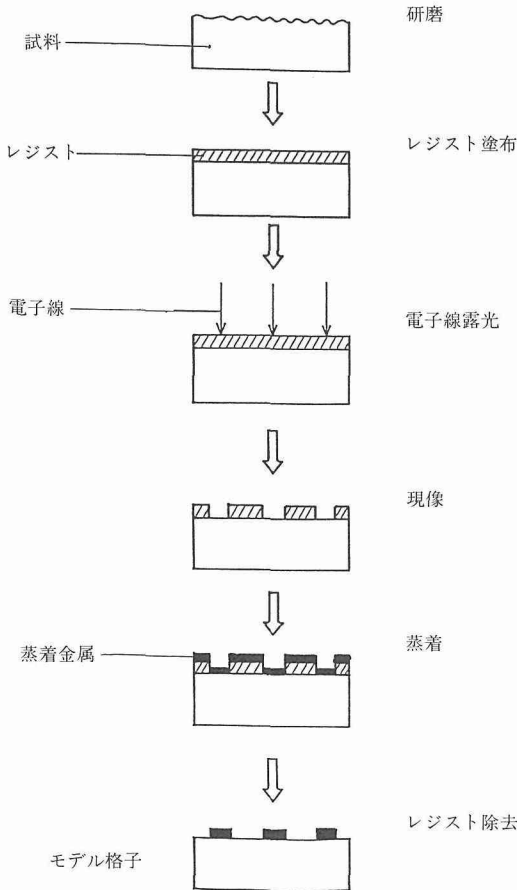


図2 モデル格子の作製手順

図2に電子線リソグラフィーによるモデル格子作製の流れ図を示す。モデル格子の作製手順は、

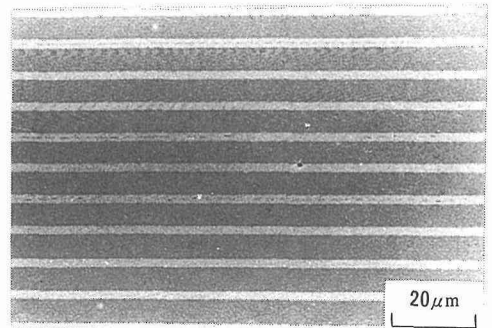


写真1 モデル格子

### 2. 2. 2 電子線モアレ縞

写真2に電子線モアレ縞の一例を示す。写真2(a)は写真1のモデル格子に $7.1 \mu\text{m}$ 間隔の電子線をモデル格子に対して平行に走査したもの、写真2(b)は写真1のモデル格子に $7.9 \mu\text{m}$ 間隔の電子線をモデル格子の平行線に対して $2$ 度傾けて走査したものである。ほぼ平行に明暗の縞が等間隔で存在している。従来のモアレ法と同様に電子線モアレ法においてもモアレ縞はモデル格子とマスター格子の間隔の不一致(ミスマッチ、写真2(a))および格子同子が交わる(ミスアライメント、写真2(b))ことによって生ずる。

なお、モデル格子作製および電子線モアレ縞観察に用いた装置は、通常の走査型電子顕微鏡にビームブランピング装置およびパターンジェネレータを取り付けたものであり、比較的容易に作製・観察できる。また、電子線モアレ法では走査型電子顕微鏡観察と電子線モアレ縞観察が同時に行える利点を持つ。

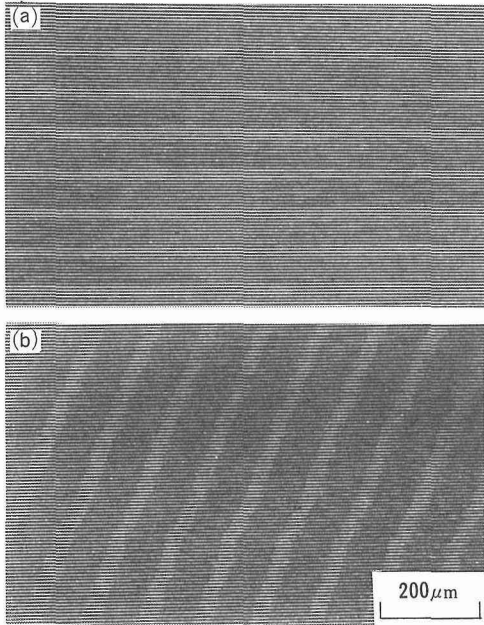


写真2 電子線モアレ縞 (ミスマッチ：(a), ミスアライメント：(b))

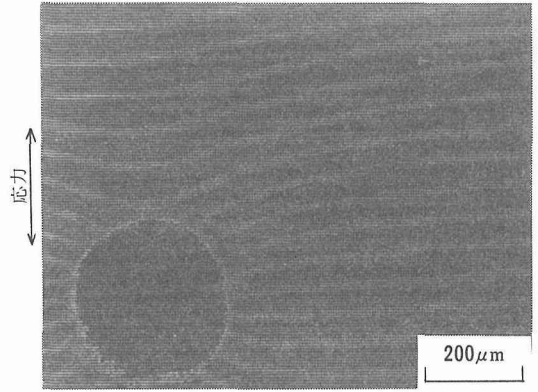


写真3 円孔部周辺に発生した電子線モアレ縞

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 円孔部周辺のひずみ分布測定

電子線モアレ法を用いて実際に微小領域でのひずみ分布を観察・計測した。まず、ポリイミド樹脂にイオン研磨によって微小な円孔(直径約300 μm)を形成し、その円孔部周辺にモデル格子を作製した。その後、リン青銅を馬蹄型に曲げた荷重負荷装置を用い、走査電顕中において引張荷重を負荷しながら電子線モアレ縞観察を行った。写真3にその電子線モアレ縞の写真を示す。電子線走査はモデル格子と平行に行っており、モアレ縞はミスマッチにより形成されている。電子線モアレ縞は応力方向に垂直な方向の円孔の両端部付近で縞の間隔が最も密になっており、そこから遠くなるにしたがって縞の間隔が広くなり、その後一様な平行線となる。

このモアレ縞の間隔より求めた応力軸方向に平行のひずみ分布を図3に示す。このひずみ  $\epsilon_y$  はモアレ縞の間隔  $d$  およびマスター格子の間隔(電子線走査幅)  $a$  より次式<sup>3)</sup>より求めた。

$$\epsilon_y = \frac{a}{d-a} \quad (1)$$

本実験では初期よりモアレ縞を形成させ、その変化を見る目的でマスター格子の間隔  $a$  を最初からモデル

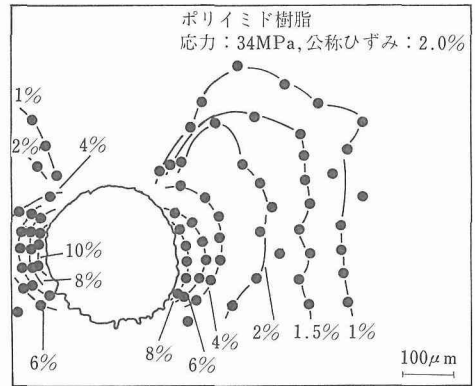


図3 円孔部周辺のひずみ分布

格子の初期間隔よりも数%小さくした。そのためひずみ算出に際しては、(1)式より得られる値からその小さくした分を補正した。ひずみは、モアレ縞間隔の密な円孔部近傍が最も大きく、円孔より遠く離れるに従って小さくなる。このように電子線モアレ法は数百 μm 程度の微小領域でも測定に十分なモアレ縞を得ることができ、微小領域での局所ひずみ分布の観察・計測が可能である。

写真4には110MPaの応力を負荷し、き裂が発生した状態での電子線モアレ縞の写真を示す。モアレ縞は連続的に変化し、き裂先端部で最も密な流線状のモアレ縞が得られている。図4には写真4のモアレ縞より得られた応力軸に平行なひずみの分布を示す。き裂先端部で最も大きな値となり、き裂先端に変形が集中することを示している。

### 4 結 言

(1) 電子線リソグラフィを用いて微小モデル格子を

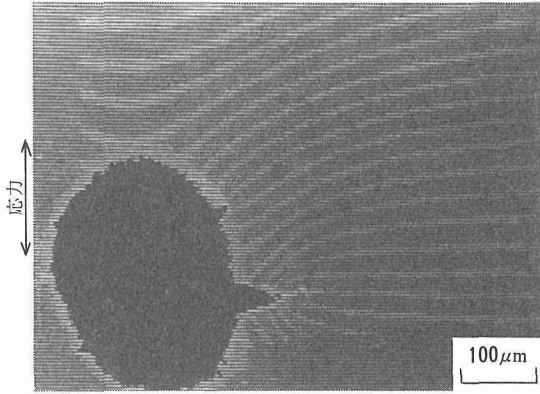


写真4 き裂周辺に発生した電子線モアレ縞

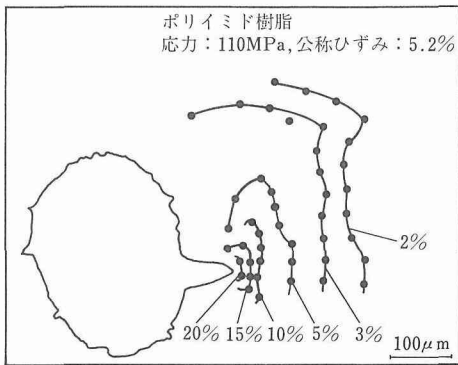


図4 き裂周辺のひずみ分布

作製し、マスター格子として電子線走査を行い、二次電子発生量の違いによりモアレ縞を求める電子線モアレ法を開発した。

(2) 電子線モアレ法を用いて微小円孔部および微小円孔部に生じたき裂周辺のひずみ分布を求めた。従来のモアレ法よりもはるかに微小な間隔のモアレ縞観察ができるため、本方法は微小領域でのひずみ測定に有用である。

### 参考文献

- 1) Vinckier A., Dechaene R.: Trans. ASME D, 82 (1960), 429.
- 2) 島田平八, 小幡充男: 非破壊検査, 22 (1973), 627.
- 3) 小幡充男, 島田平八: 日本機械学会論文集, 43 (1977), 2100.

### 研究発表

(口頭)

- 1) 電子線リソグラフィーを利用した材料の変形挙動の観察, 江頭 満, 岸本 哲, 新谷紀雄, 第32回材料研究連合講演会, 63.12.
- 2) 電子線モアレ法による高温微小変形挙動の観察, 岸本 哲, 江頭 満, 新谷紀雄, 第27回高温強度シンポジウム, 元. 12.

### 特許

- 1) 変形測定法, 岸本 哲, 江頭 満, 新谷紀雄, 特願昭63-262680, 63.10.20.

# 燃焼合成法による金属間化合物の製造に関する研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究

第3研究グループ

海江田義也, 太田口稔, 小黑信高

昭和63年度

## 要 約

NiTi 形状記憶合金は、通常、高周波真空溶解法によって製造されている。この合金は、0.1mass% の組成の変化でマルテンサイト変態温度が約 10K 上下するので、精密に組成を制御して、変態温度を制御することは非常にむずかしいといわれている。

本研究では、この組成の制御を比較的容易に調整できる Ni と Ti の素粉末を用い、新しい製法の一つである燃焼合成法で、NiTi 形状記憶合金のインゴットを作った。この方法は、まず Ni と Ti の粉末を Ni50at% に配合し、乾式ボールミルで混合した。この混合粉末を黒鉛ルツボに充填し、真空 ( $10^{-4}$ Pa) およびアルゴンガス中でタングステンヒータ加熱により、試料上部一端に点火し燃焼合成させた。次に合成されたインゴットを HIP 処理を行なったのち塑性加工により板材や線材に加工した。

点火実験は、点火時の試料温度が室温から 873K までの温度において行なった。高真空中およびアルゴンガス中で確実に点火することができ、反応が自己伝播することがわかった。燃焼合成した試料は、点火時の試料温度にかかわらず、いずれの温度でも NiTi 金属間化合物に合成されていたことが X 線回折によって確認された。燃焼合成直後のインゴットは、相対密度が 50~60% で多孔質であったが、HIP 処理 (温度 1203K, 圧力 100MPa) することにより、相対密度を 100% まで上げることができた。この高密度化されたインゴットを用い、熱間圧延、熱間溝ロール、熱間および冷間スエージングマシン、冷間線引きを行い、塑性加工の可能性を調べた。合成した試料の酸素量が 0.5mass% 以上では  $\phi$  0.25mm まで加工できた。一方酸素量が 0.07% では  $\phi$  0.09mm 以下の線材まで加工できた。線材は形状記憶性能を有し、その形状記憶温度は約 370K であった。

## 1 緒 言

NiTi 系形状記憶合金は通常、高周波真空溶解法によって製造されている<sup>1),2)</sup>。この合金は、わずかに 0.1mass% の組成の変化でマルテンサイト変態温度が約 10K 上下する<sup>3)4)</sup>ので、真空溶解法では精密に組成を制御して変態温度を制御することは難しいといわれている<sup>5)</sup>。この組成の制御を比較的容易に行うことができる方法として、合金粉末焼結法<sup>6)7)</sup>と素粉末焼結法<sup>8)11)</sup>の 2 種類の粉末冶金法が提案されている。合金粉末焼結法では、まずアーク溶解法によって合金化した溶湯を、ガス・アトマイズ法で粉末化し、HIP 焼結後塑性加工している。この方法は、線材等を作るまでの塑性加工は可能だが、生産コストが高すぎて商業化までには至らなかった。素粉末焼結法は、生産コストは低いが、焼結材の酸素濃度が高すぎて塑性加工を行

うことができず、線材や板材を製造することができないと報告されている<sup>8)11)</sup>。

本研究は、NiTi の金属間化合物を形成する際に生ずる反応生成熱を利用する方法、すなわち、燃焼合成法<sup>12)18)</sup>によって、NiTi 形状記憶合金の多孔質の焼結体を作製し、これを熱間等方圧加圧プレス (HIP) によって、相対密度 100% の焼結体を作製し、塑性加工 (圧延、スエージング、線引き) によって板材および線材を製造することを試みたものである。その結果、従来の粉末冶金的手法とは異なる新しい素粉末法によって実際に使用可能な NiTi 形状記憶合金の線材や板材を、工業的に製造できるプロセスの基礎を初めて構築したので報告する。

## 2 原料粉末

実験に用いた原料粉末は、表 1 に示すような化学組



表1 NiとTi粉末の化学組成と粒度

試料		O	C	Ni	Ti	Na	粒 度	金属粉末の製造方法
A	Ni	0.12	0.20	>99.8	—	—	3~5 $\mu$ m	カーボニルNi
	Ti	0.34	0.009	—	>99.5	0.078	<350mesh	ナトリウム還元法
B	Ni	0.052	0.057	>99.8	—	—	5~20 $\mu$ m	カーボニルNi
	Ti	0.072	0.005	—	>99.5	0.050	<200mesh	ナトリウム還元法

成および粉末粒度で、市販のものを用いた。混合粉末は、原料粉末の酸素量の違いによって、混合粉末A(酸素を0.12mass%含むNi粉末と酸素を0.34mass%含むTi粉末)、混合粉末B(酸素を0.052mass%含むNi粉末と酸素を0.072mass%含むTi粉末)の2種類に分けて実験を行なった。これによって、粉末を燃焼合成した後、線材や板材を製造するための塑性加工に影響を与える酸素量の役割と塑性加工そのものの可能性を主に検討した。写真1に原料粉末と混合粉末のSEM写真を示した。Ni粉末は混合粉末Aに用いたものも、Bに用いたものもカーボニルNiなので、球状をしている。Ti粉末はどちらも破碎粉末なので不定形をしているが、Bの方が酸素量を少なくするため、

Aより粒度を粗くしている。

### 3 実験方法

燃焼合成法によるNiTi合金の製造工程を図1に示す。この製造工程図に従い実験方法および実験条件を示す。まずNiとTiの素粉末をNi量が50at.%になるように秤量した。これを乾式ボールミルで一回に0.6kg~2kg、処理時間36ks~180ksの条件でアルゴンガスを封じて混合した。混合粉末は、必ず化学分析およびSEM観察を行い、混合の状態を確認した。次に混合粉末を黒鉛ルツボ(内径30mm~40mm、内長70mm~150mm)に100g~400g充填した。これをアルゴンガス中および真空中( $10^{-4}$ Pa)で、タングステンヒータの強熱加熱により混合粉末の上部の一端に非接触で点火し、燃焼合成を開始させた。試料は電気炉の中に設置し、あらかじめ試料を希望の温度に保持しておくことが出来るようにした。本実験では点火時の試料温度を室温~873Kまで種々変えて行った。点火によって試料が着火し、合成反応が試料の着火点から他端まで自己伝播して、試料全体が燃焼合成できた場合は、X線回折で試料の相の同定を行い、化学分析によって配合値と燃焼合成後の化学組成との関係を調べた。次に、燃焼合成が完了した試料の相対密度を上げるために、熱間等方圧縮(Hot Isostatic Pressing, HIP)処理を行った。HIP処理の前に、燃焼合成した試料を真空中 $10^{-4}$ Paでチタン製の容器に封じ込めた。この封じ込めた試料を、温度1203K、圧力100MPa、保持時間10.8ksでHIP処理を行い、NiTi合金の円柱状の試料(直径約30mm~60mm、長さ80mm~

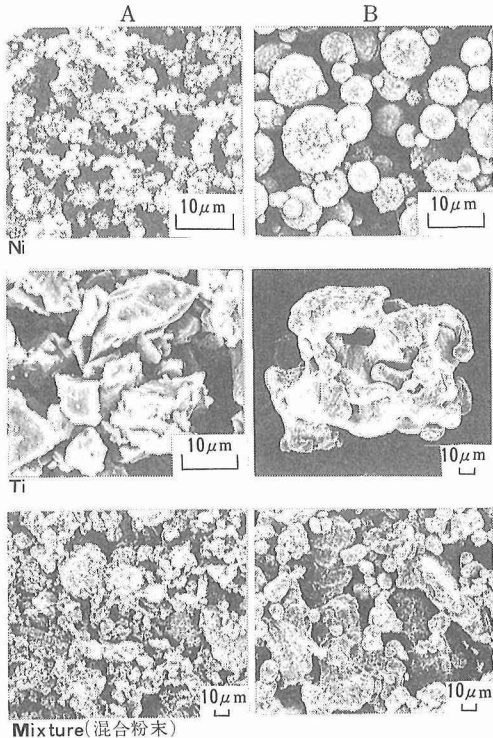


写真1 TiとNi及びその混合粉末の走査型電子顕微鏡像。  
A：通常粉，B：低酸素粉。

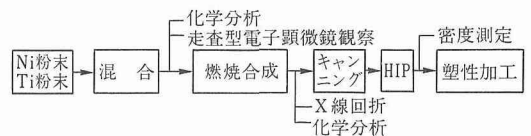


図1 燃焼合成によるNiTi形状記憶金属間化合物の製造プロセスのフローチャート

150mm) を作製し、相対密度の測定及び光学顕微鏡観察を行った。

HIP 処理を施した NiTi の試料は、封じ込めたチタン製の容器の除去加工を行い、次いで、圧延および線引き等によって塑性加工の可能性を調べた。熱間加工時の試料の加熱温度および冷間加工時の焼きなまし温度は 1173K~1223K で、アルゴンガス気流中で行った。

板材を得るための塑性加工には、特殊な熱間雰囲気圧延機を使用して行った。この圧延機を使用した場合の加工条件は、雰囲気：アルゴンガス気流中、圧延速度：約 17mm/s (1 m/min)、圧下量：1~0.5mm/1 パスであった。

線材を得るための塑性加工には、一般的な熱間圧延機を使用して行った。この圧延機を使用した場合の加工条件は、雰囲気：大気中、圧延速度：約 0.28m/s (17m/min)、圧下量：0.75mm/1 パスであった。この圧延機で直径 30mm の円形断面形状素材を 1 辺が 14.5mm の角材になるまで加工した。次の工程として、熱間溝ロール圧延機を用い、圧下量：0.5mm/1 パスの圧延条件で、1 辺が 14.5mm の角形素材から 6mm の角材になるまで塑性加工を行った。次の工程として、熱間スウェージング・マシンを用いて、圧下量は直径で 0.5mm~0.25mm/1 パスの加工条件で、1 辺が 6mm の角形素材から直径 2mm の丸材になるまで塑性加工した。この後の加工としては、希望の寸法になるまで冷間線引き加工を行った。線材に加工した試料は、コイル状に加工し、形状記憶処理を施し、温水にて形状記憶性能の有無を確かめることと、示差走査熱量計 (DSC) によって変態点を測定した。形状記憶処理条件としては、大気中で温度 723K、保持時間 3.6ks とし、保持後空冷した。

#### 4 燃焼合成の原理

燃焼合成とは、二種類以上の物質の生成熱を利用して、その化合物に合成するもので、図 2 に元素と化合物の絶対温度 T に対するエンタルピー H の変化と生成熱  $\Delta H$  を模式的に示す。

外界との熱の出入りが無いと仮定して、混合粉末が燃焼合成により、化合物 AB となった時に到達する温度を断熱温度  $T_{ad}$ 、また比熱を  $C_p$ 、初期温度  $T_0$  での化合物の生成熱を  $-\Delta H_{T_0}^0$  とすると、これらの間の関係は次に示す式で表される。

$$-\Delta H_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p (AB) dT$$

すなわち、混合粉末の初期温度が  $T_0$  の時に点火し

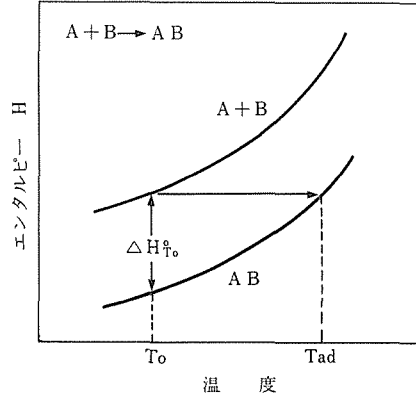


図 2 元素と化合物のエンタルピー変化と生成熱

た場合、反応によって、 $-\Delta H_{T_0}^0$  の生成熱を放熱し、断熱温度  $T_{ad}$  に達する。断熱温度  $T_{ad}$  が化合物の融点  $T_m$  以上であれば、その時の反応中に液相が生じるので、原子の拡散は飛躍的に促進され燃焼合成が容易に進行する。図 3 は燃焼合成の実験の説明図である。原料混合粉末の上部の一端を強熱し点火すると、点火部では化学反応が起こり生成熱を生じる。この熱が点火部周辺に伝達されて再び化学反応を誘起し、新たな生成熱を生じさせる。この過程が連鎖反動的に混合粉末全体に伝播し、最終的に試料全体が化合物となるのである。

ここで、Ni と Ti の素粉末から燃焼合成反応によって、NiTi 金属間化合物ができる時に発生する反応生成熱とエンタルピー変化を検討し、この時の断熱温度

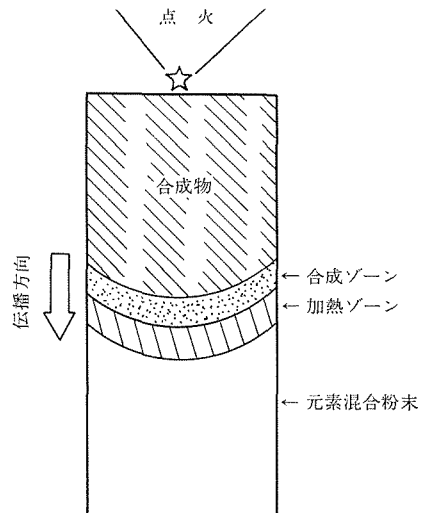


図 3 燃焼合成法の模式図

がどの位になるのか計算により求めてみた結果を図4に示す。NiTi 金属間化合物の反応生成熱は、Kubaschewski の実測値<sup>19)</sup>によれば 67.8kJ/mol である。この生成熱量はセラミックスの場合に比べてかなり小さい<sup>18)</sup>が、燃焼合成反応を起こすに足る熱量であった。また、理論的にも、室温で点火して燃焼合成反応を起こさせた場合には、図4から断熱温度が NiTi 合金の融点である  $T_m=1513\text{K}$  付近に達し、液相ができることになる。以上のことから NiTi 金属間化合物は、燃焼合成で作製することができるがわかる。

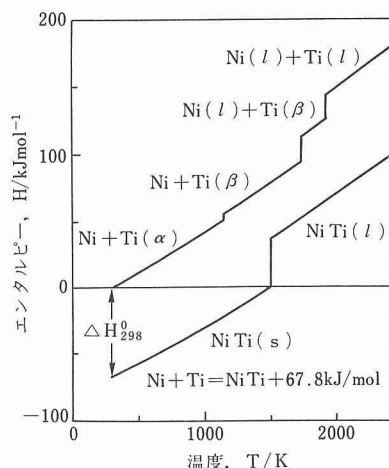


図4 Ni+TiとNiTiのエンタルピー変化とNiTiの生成熱

### 5 点火および伝播反応

乾式ボールミルで混合した試料は、写真1のSEM写真で示すように、大きなTi粉末のまわりを小さなNi粉末が覆っていた。また、原料混合粉末の種々の部分の化学分析を行ったところ、その結果からは各部分の場所の違いによる差は無く、混合が充分行われていたことが確認できた。この混合粉末AおよびBを所定のルツボに充填し、アルゴンガスおよび真空中の2つの環境条件で点火した。

混合粉末Aの場合は、アルゴンガスおよび真空中のどちらの環境条件でも、また、試料の初期温度が室温から873Kまでのいずれの温度でも、容易に点火でき、燃焼反応が自己伝播することを確認できた(写真2)。

一方、混合粉末Bの場合は、試料の初期温度が室温の場合は、アルゴンガスおよび真空中のどちらの環境条件下でも、室温では点火することができなかった。

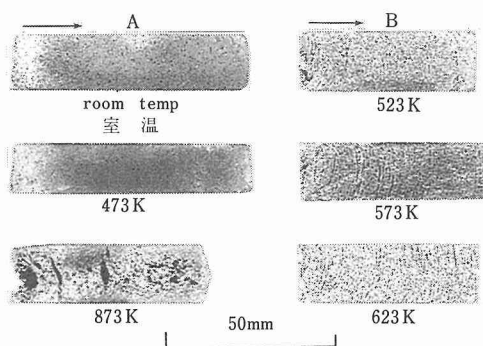


写真2 種々の温度で点火され、燃焼合成されたNiTiの長手方向縦断面のマクロ構造。原料はそれぞれA：通常粉、B：低酸素粉。矢印は伝播方向を示す。

そこで混合粉末を電気炉で加熱保持して、初期温度を室温より高くして、点火する実験を行った。アルゴンガス中では約453Kで反応が伝播したが、この伝播反応は試料の途中で停止した。473Kでは伝播反応が持続して、原料混合粉末の最後部まで進行し、試料全体の燃焼合成が起こった。一方、真空中での実験では、初期温度が503Kでは伝播反応が途中で停止したが、初期温度が約523K以上になると安定した伝播反応を起こし、試料全体が合成物になった。

原料混合粉末の粒度はAとBとでそれぞれ異なるが、ルツボへの充填率、点火の方法等の実験条件はまったく同一である。しかし、混合粉末Aの場合は、混合粉末Bの場合より低い温度で点火でき、伝播反応が起った。この理由としては、混合粉末Aの場合はBの場合より、粉末の粒度が小さく比表面積が大きいので、粉末同士の接触が良好で、点火時や反応の伝播時の熱の伝達が良好で、反応時の異種粉末間の原子の拡散が容易になったことが考えられる。

また混合粉末Bの場合は、試料をとりまく環境がアルゴンガス中か真空中かによって、点火や燃焼合成の伝播が可能となる試料の初期温度が異なった。この理由は、熱伝達の違いから生じた結果であると考えられる。すなわち、真空中では、粉末間の熱の伝達は主として、粉末の接触点を介した固体熱伝導と輻射による。これに対し、アルゴンガス中では、これらの熱伝達方式の他に、ガスの対流による熱伝達が加わり、隣接する粉末への熱伝達が真空中の場合よりはるかに大きくなり、点火および伝播反応が容易になったと考えられる。

混合粉末Bが安定した点火および伝播反応を起こす最低の温度は、アルゴンガス中では473K、真空中

では 523K であった。点火時の加熱時間は、共に 5s ~ 10s の時間を要した。混合粉末 B で、初期温度が室温から約 500K までの温度範囲で、点火はできたが伝播反応が途中で止まった現象は、次のように考えられる。すなわち、点火用のヒータで数秒間加熱したため、付近の温度が、伝播反応を起こし得る温度に達し、その点火部分の近傍だけが伝播反応を起こし、下部の原料混合粉末は温度が低いため、伝播反応が途中で止まってしまったと考えられる。一方、混合粉末 A の場合は、粉末の粒度が小さく、粉末間の接触面積が大きいいため、真空中でも、アルゴンガス中でも、熱の伝達が良く、室温でも伝播できたものと考えられる。

写真 2 は、真空中で左側的一端で点火し矢印の方向へ燃焼合成反応が進行した試料の縦断面である。この写真から伝播の様子が観察できる。自己伝播速度は粉末粒度や充填密度および点火時の試料温度によって異なったが、写真 2 に示した混合粉末 A の伝播速度は、真空中で初期温度が室温で点火した場合、約 4mm/s であった。また伝播反応温度を直径 0.2mm の PR 熱電対を試料中に埋め込み測定した結果、NiTi 合金の融点 (1513K) と一致した。これは、図 4 のグラフにおいて、燃焼合成の初期温度が室温から 900K までの場合、断熱温度  $T_{ad}$  が NiTi の融点にまで達することと一致している。

## 6 燃焼合成試料の特性

写真 3 は写真 2 で示した試料の光学顕微鏡組織写真

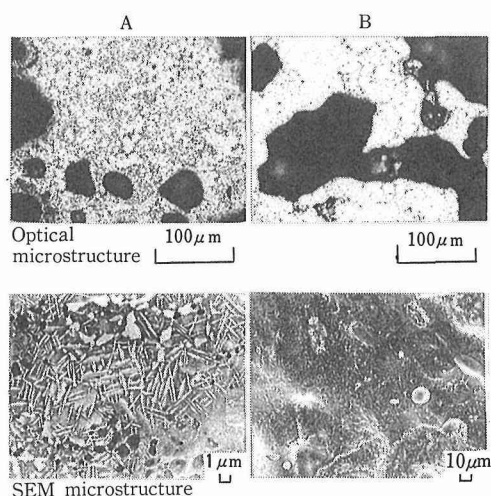


写真 3 A と B の原料粉を使用して燃焼合成した NiTi の光学顕微鏡(上部)及び走査型電子顕微鏡(下部)写真。A : 通常粉, 室温点火, B : 低酸素粉, 523K 点火。

と SEM 組織写真である。写真 2 及び写真 3 の上部写真からわかるように、燃焼合成しただけの試料はこのように多孔質の状態である。これを高倍率の走査電子顕微鏡で観察すると、写真 3 の SEM 写真からもわかる様に、A, B 共にデンドライト組織が観察され、伝播反応は熔融しながら進行したことがわかる。点火時の試料温度を高くすると、図 4 からわかるように、試料の初期温度を上げても、断熱温度は変わらないが、エンタルピーが上昇し、反応が激しくなり、大きな孔が残留することになると考えられる。燃焼合成した試料の相の同定を X 線回折によって行った。図 5 に数例示すように、点火時の試料温度にかかわらず燃焼合成した試料には全て NiTi の金属間化合物相のピークが確認された。以上のことから、相対密度の高い NiTi の試料を得るには点火時の試料の初期温度はできるだけ低いほうがよいと考えられる。

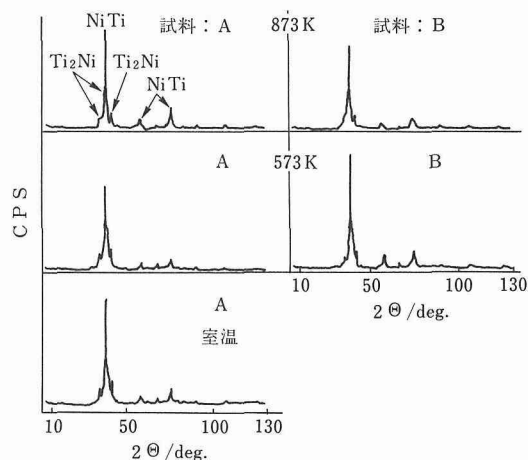


図 5 種々の温度で点火され、燃焼合成された NiTi の X 線回折パターン。A : 通常粉, B : 低酸素粉。

表 2 は、混合粉末の化学組成と燃焼合成(真空中点火)後の組成の変化を示したものである。試料 A, B 共に燃焼合成後の Ni の組成の変化は、配合値の 0.1% 以内に入っていた。一方、酸素量は、混合時の酸素量に比べかなり低くなり原材料の酸素量近くまで下がっていることがわかる。これは点火するまでの工程で、高真空中 ( $10^{-5}$ Pa) で試料温度を 873K まで上げ、充分脱ガス処理を行い、さらにその後高真空中で燃焼合成反応を起こさせたため、混合処理等で表面に吸着した酸素が脱離したためと考えられる。いわゆる素粉未焼結法ではこの脱ガス作用は見られず、各工程ごと

表2 試料AとBの混合粉末(Ni+Ti)と  
燃焼合成粉末(NiTi)の化学組成

試料		化学組成(mass%)			
		混合粉末		合成粉末	
A	Ni	55.0	Ni	55.10	
	Ti	45.0	Ti	44.20	
	O	0.45	O	0.36~0.45	
B	Ni	55.0	Ni	54.90	
	Ti	45.0	Ti	44.33	
	O	0.10	O	0.05~0.07	

に酸素量が増加して、最終的に酸素量が0.6mass%以上となり、塑性加工ができないと報告されている<sup>8)</sup>。これに対し、本研究で明らかになったように、燃焼合成法では脱ガス作用が起こり試料の酸素量が下った。この脱ガス作用は、燃焼合成法の大きな利点と考えられるが、素粉末焼結法では脱ガス作用が見られず、燃焼合成法では脱ガス作用が起こる原因としては、素粉末焼結法では、液相がでないように焼結するのに対し、燃焼合成法では液相が現れ、酸素の離脱が容易になることが考えられる。

### 7 塑性加工の可能性

燃焼合成した試料は、写真2および写真3に示すように多孔質のインゴットで50%~60%の相対密度のため、この状態ではA材B材共に塑性加工ができなかった。そこでこの多数存在する孔を除去し、密度を上げるためにHIP処理を行った。HIP処理は、真空で容器に封じた後、実験条件の項で述べた条件で行い、写真4に示すようなミクロ組織の相対密度100%の良好なインゴットを得ることができた。このインゴットを用いて塑性加工の実験を行った。

圧延加工は通常の熱間圧延機(圧延速度:17m/min)と、圧延速度が遅い熱間雰囲気圧延機(圧延速度:1m/min, アルゴンガス気流中)を使用した。試料A(酸素量:0.35mass%~0.45mass%)のインゴットでは、熱間圧延→熱間溝ロール→熱間スウェージングの加工工程で、素材の直径が30mmから最終的に直径2.5mmの棒材にまで加工することができたが、線材を得るためのスウェージング加工および冷間線引き加工は不可能であった。これは試料Aのインゴットの酸素量が0.35mass%~0.45mass%もあり、脆くなっていたためと考えられる。

試料Bのインゴット(酸素量:0.05mass%~

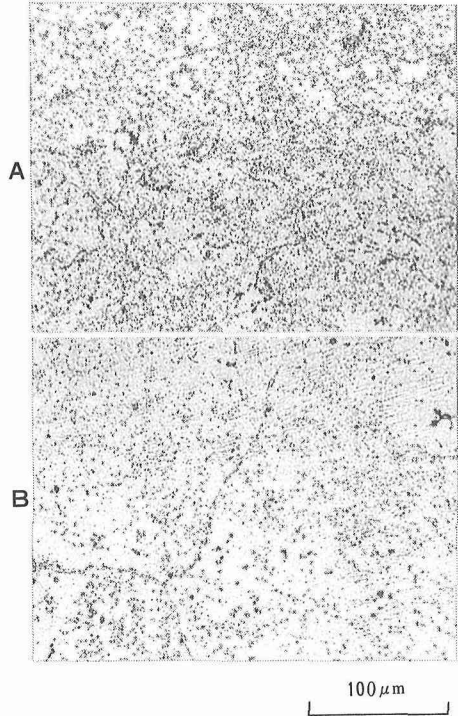


写真4 原料粉末にAとBを使用して燃焼合成したNiTiのHIP後の光学顕微鏡写真。A:通常粉, B:低酸素粉。

0.07mass%)では、塑性加工が容易で、熱間雰囲気圧延機で厚さ1.7mm, 幅45mm, 長さ600mmの板材を得ることができた。次に線材を得るための加工実験では、所定の条件において、通常熱間圧延→熱間溝ロール→熱間および冷間スウェージング→冷間線引き加工の各工程で塑性加工が可能で、直径0.9mmまで線材を得ることができた。以上の塑性加工性の結果をHIP前後の酸素量や相対密度の測定値とともにまとめると、表3のようになる。また、実際に塑性加工を行った試料の例を写真5に示す。

B材から得られた線材が実際に形状記憶性能を持っているのかどうかを簡便に調べるため、線材をコイル状にして熱処理温度723K, 保持時間90ksの条件下で形状記憶熱処理を施し、温水で確かめた結果、形状記憶温度が約370Kであり回復ひずみも大きく、十分な形状記憶性能も有していることが確かめられた。この様子を写真6に示す。また、この材料の変態温度を精密に調べるため、示差走査熱量計(DSC)で同一試料を調べた結果を図6に示す。同図による変態温度はコイル状にして実際に形状の変化を調べた場合と一致していた。

表3 HIP前後の試料AとBの酸素濃度、相対密度及び塑性加工特性

	HIP前			HIP後		
	酸素濃度	相対密度*	塑性加工特性 (1173Kで圧延)	酸素濃度	相対密度*	塑性加工特性
A	0.36mass%~ 0.45mass%	50%~60%	不可能	0.36mass%~ 0.45mass%	99.9%~100%	熱間加工は可能
B	0.05mass%~ 0.07mass%	50%~65%	不可能	0.05mass%~ 0.07mass%	99.7%~100%	可能

\*真密度=6.45×10<sup>3</sup>kg/m<sup>3</sup>として計算

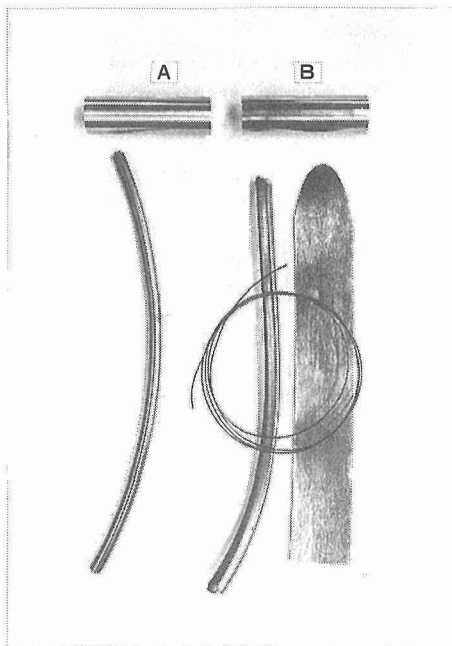


写真5 原料粉末にAとBを使用して焼結合成したNiTiのHIPしたインゴットと圧延した棒材。及びBを使用した圧延板材と線材。A：通常粉，B：低酸素粉。

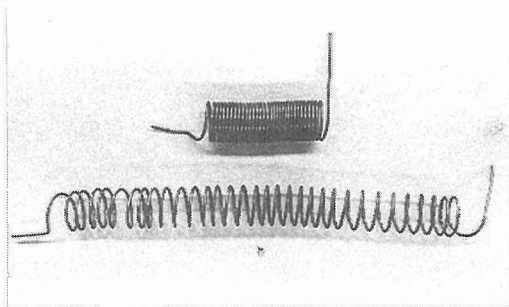


写真6 焼結合成法で作製され塑性加工で成形されたNiTi形状記憶金属間化合物の線材の室温における原形と形状記憶した(上部)と塑性引っ張りを受けた状態(下部)。

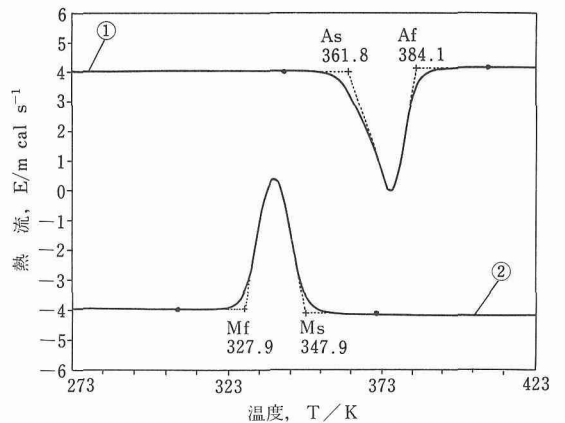


図6 焼結合成法で作製され塑性加工で線材に成形されたNiTi形状記憶金属間化合物の示差走査型熱量測定図と各種変態温度。

## 8 結 言

市販のNiとTiの素粉末を用い、新しい製法である焼結合成法で、NiTi形状記憶合金の製造の可能性を検討し、次の結果を得た。

- 1) NiとTiの混合粉末を、室温から873Kまでの温度において、高真空中およびアルゴンガス中で焼結合成することができた。
- 2) 焼結合成した試料は、点火時の試料温度に関係なく、NiTi金属間化合物に合成されていたことがX線回折によって確認された。
- 3) 焼結合成された試料は、HIP処理により相対密度を100%まで上げることができた。
- 4) 焼結合成した試料の酸素量が0.5mass%以上でもφ2.5mmまで加工できた。一方酸素量が0.07mass%はφ0.9mmの線材まで加工することができた。
- 5) 焼結合成と塑性加工によって製作した線材は十分な形状記憶性能を有していた。

参 考 文 献

- 1) 古河電工㈱：特許公報昭 43-1245.
- 2) 杉本孝一：「形状記憶合金とその応用」，大阪工研協会主催セミナー・テキスト，(昭和 57 年 3 月 17 日) 35.
- 3) 本間敏夫，武井広見：日本金属学会誌，39 (1975) 175.
- 4) 浜田糾，浦谷文博，花立有功，宮城正和：大阪府立工業技術研究所報告，82 (1983),20.
- 5) 鈴木雄一：日本金属学会報，24 (1985), 41.
- 6) 阿部浄：日本金属学会講演概要，(1983・10 月)，171.
- 7) Johnson, W. A., Domingue, J. A. and Reichman, S. H. : Proc. of the Int. Conf. on Martensitic Transformation, Supplement to the Journal de Physique, 43 (1982), C4-85.
- 8) 林宏爾，板橋正敏：粉体および粉末冶金，30 (1983), 218.
- 9) 真島一彦，祖浜喜男，三谷裕康：粉体および粉末冶金，28 (1981), 125.
- 10) 上原重昭，笹野久興，海江田義也，本間一広，鈴木敏之：粉体および粉末冶金，31 (1984), 34.
- 11) 鈴木敏之：金属 (1984), 34.
- 12) Merzhanov, A. G. and Borovinskaya, I. P. : Dokl. Akad. Nauk SSSR, 204-2 (1979) 366.
- 13) Merzhanov, A. G. and Borovinskaya, I. P. : Comb. Sci. Techn., 10 (1975), 195.
- 14) Merzhanov, A. G. : Int. Chem. Eng., 20-1 (1980), 150.
- 15) Merzhanov, A. G. : Archivum Combustions, 1-1/2 (1981), 23.
- 16) J. F. Crider : Ceram. Eng. Sci. Proc., 3-9/10 (1982), 519.
- 17) Merzhanov, A. G. Shkiro, V. M. and Borovinskaya, I. P. : USSR Patent No. 25521 (1971), U. S. Patent No. 3726643 (1973), 日本国特許第 1098839 号 (1982).
- 18) 小田原修，海江田義也：塑性と加工，28 (1987-1), 3.
- 19) Kubaschewski, O., Villa, H. and Dench, W. A. : Trans. Farad. Soc., (1956), 52, 214.

研究発表

(口頭)

- 1) Self-Propagating High Temperature Synthesis of NiTi Alloy : A New Production Method of Shape Memory Alloy, Kaieda, Y., Otaguchi, M., Oguro, N., Oie, T. \* , Shite, S. \* and Hatakeyama, M. \* , (\* Kyoritsu Ceramic Materials Co., LTD.), MRS International Meeting on Advanced Materials, June 1988.
- 2) 自己燃焼焼結，海江田義也，日本金属学会関東支部第 37 回研究会，63. 5.
- 3) Combustion Synthesis of Intermetallic Compounds. Kaieda, K., Otaguchi, M., Oguro, N., American Ceramic Society, Fall Meeting, October 1988.

(誌上)

- 1) Self-Propagating High-Temperature Synthesis of NiTi Alloy : A New Production Process of Shape Memory Alloy from Elemental Powder, Kaieda, Y., Otaguchi, M., Oguro, N., Oie, T. \* , Shite, S. \* and Hatakeyama, M. \* , (\* Kyoritsu Ceramic Materials Co.,LTD.), Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials, Vol. 9 "Shape Memory Materials", (1989), 623.
- 2) 燃焼合成法による NiTi 金属間化合物製造の可能性，太田口稔，海江田義也，小黒信高，志手秀司，尾家正，日本金属学会誌，54 (1990), 214.

# ガリウムの気化抽出特性に関する研究

反応制御研究部

吉松史朗\*, 福沢 章, 福沢安光, 松本文明,

渡辺敏昭

昭和63年度

## 要 約

プラズマ炉による溶銲, 溶鋼中に含まれるガリウムの分離の可能性について検討した。水素及び酸素プラズマ雰囲気下におけるガリウムの挙動の時間変化を見たところ, 水素では最大30%のガリウムの減少が認められたが, 酸素では溶鋼を対象とした場合10%程度の減少は見られたが, 溶銲ではほとんど変化が認められなかった。

## 1 緒 言

本研究は日中科学技術協力協定に基づいて締結された本研究所と北京科技大学(旧北京鋼鉄学院)間の共同研究「レアメタル含有複雑鉱の総合利用に関する研究」に係わるものである。中国四川省の攀枝花製鉄所で得られる銲鉄には数10ppmのガリウムが含まれていることが, 共同研究に先立つ調査で明らかになった。このため製鉄工程でガリウムを抽出回収することが共同研究の主要テーマとなったが, ここではプラズマ炉を用い溶鉄中のガリウムを低級酸化物として気化抽出する可能性について検討を進めた。

ガリウム—酸素系においてガリウムの低級酸化物( $Ga_2O$ )が高温で気相として存在することは報告されているが, 溶鉄中に含まれる微量のガリウムを低級酸化物として気化抽出する試みは全く行われていない。しかし本研で別途進められている銀中のガリウムの酸化挙動に関する平衡実験において, 酸素分圧を低くした場合に試料の減量が認められ, その程度が金属ガリウムの蒸気圧から推算される値を超えたものであったことが本研究の発端である。

## 2 実験方法

実験に用いたプラズマ炉は定格出力60kWのリングプラズマ型で, その概略を図1に示す。この炉の特徴は, トーチのガス供給管が2重になっており, 内管から酸素あるいは粉体をトーチの先端を損傷することな

く供給できること, およびトーチ周囲に回転磁界発生用コイルを設けプラズマの安定化を図っている点にある。コイル電流は全実験を通して5A一定とした。

供試試料は低炭素鋼と炭素飽和鉄の2種類とし, 前者は真空溶解により, 後者は黒鉛るつぼによる大気溶解で溶製した。低炭素鋼の分析値は0.043%Ga, 0.067%C, 炭素飽和鉄のそれは0.047%Ga, 4.57%Cである。低炭素鋼は凝固後鍛圧加工し26mm $\phi$ に成形し旋盤加工で1個200gの円柱状とした。炭素飽和鉄は溶解後アルミなるるつぼに分鑄したのち旋盤で1個150gに仕上げた。

実験は全プラズマ処理時間が一定(25min)になるように以下の手順で行った。まず, この試料を60mm $\phi$ の水冷銅るつぼ内に置き, アルゴン50 l/min, プラズマ電流500Aで5min溶解した。次にこれを反転

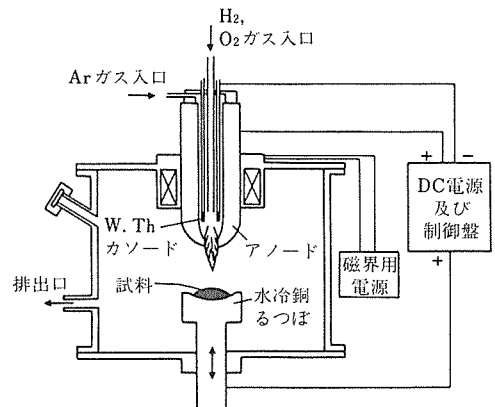


図1 リングプラズマ炉

\* 現在:(株)神戸製鋼所



し同様の処理を行い出発原料とし、引続き水素あるいは酸素を所定流量、所定時間アルゴンに添加し10min後再度反転し同一処理を行い分析に供した。

### 3 実験結果

#### 3.1 溶鋼中のガリウムの挙動

表1に含ガリウム低炭素鋼をプラズマ処理した結果を示す。

アルゴンのみを吹き付けた場合 (S1), ガリウムの減少はほとんど認められず、プラズマ電流による差も認められなかった。なお、本実験で用いたアルゴンは4Nの市販品で、これを無精製で使用した。

酸素添加実験の結果を表1のS2~S7に示す。酸素の添加方法は、例えばS7では、片面10minの吹精時間のうち6min間酸素添加し、反転後再度同一処理をすることにより全酸素料60ℓを供給した。これは水素の場合も同じである。

表から酸素添加により最大10%程度のガリウムの減少が認められるが、プラズマ中の酸素分圧、あるいはプラズマ電流の違いによる系統的な傾向は認められなかった。酸素添加実験では全酸素量2ℓの場合を除き、溶鋼表面に酸化鉄の生成がみられ、プラズマアーク電圧が不安定になったことも、ガリウムの減少傾向が不明確だった一因と考えられる。

水素添加の影響を表1のS8~S11に示したが、酸素の結果と異なり全水素量が増えるに従いガリウム濃度の低下が認められた。ただしS9にピークがみられるが、これは溶鋼中の易蒸発元素がまず散逸したため相対的にガリウム濃度が上がったことによると考えられる。

脱炭におよぼす雰囲気の影響は、プラズマ電流500Aの場合酸素添加実験で最も脱炭が進み0.005~0.01%まで低下した。アルゴン単体では0.011%, 水素添加では0.02%まで低下した。一方、プラズマ電流750Aの場合水素添加実験で最も脱炭が進み、0.002%まで低下した。アルゴン単体の場合水素ほどではないが、0.004%まで下がった。これに対し酸素添加では0.004~0.006%以下には下がらず、酸化反応による脱炭には限界があることが判った。この脱炭の停止には溶鋼表面の酸化被膜の存在が関与しているものと思われる。

#### 3.2 溶銑中のガリウムの挙動

表2に含ガリウム炭素飽和鉄をプラズマ処理した結果を示す。表から明らかなように、水素分圧を高くしたH8実験を除いてガリウム濃度にほとんど変化がみられなかった。

これに対し炭素は酸素添加実験では全酸素量に比例して減少し、脱炭に使われた酸素の全酸素に対する割合は20~30%であった。アルゴン単体の場合0.14~0.22%の減少があった。水素添加では0.3%程度減少する場合もあったが、H8の実験のようにほとんど初期濃度と変わらない結果も存在した。

#### 3.3 プラズマアーク電圧の影響

プラズマのエネルギーを規定する因子としてプラズマ電流とプラズマの発生に必要な電圧(プラズマアーク電圧)があげられる。本実験におけるプラズマアーク電圧の測定結果を表3に示す。プラズマアーク電圧は気体分子が解離しプラズマ化するのに必要なエネルギーに関連付けられる。表から明らかなようにここで用いた気体の内、アルゴンが最も低電圧で解離しやすく、

表1 溶鋼のプラズマ処理

実験 番号	プラズマ処理条件				プラズマ電流 500 A		750 A	
	Ar [ℓ/min]	O <sub>2</sub> [ℓ/min]	H <sub>2</sub> [ℓ/min]	全 O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> 量 [ℓ]	初期濃度 [%]	処 理 後 [%]	初期濃度 [%]	処 理 後 [%]
S 1	50	—	—	—	0.044	0.043	0.042	0.041
S 2	50	0.5	—	2	0.041	0.039	0.041	0.039
S 3	50	0.5	—	4	0.041	0.037	0.041	0.038
S 4	50	1	—	10	0.043	0.039	0.041	0.038
S 5	50	1	—	20	0.043	0.038	0.041	0.038
S 6	50	5	—	40	0.044	0.039	0.044	0.041
S 7	50	5	—	60	0.044	0.040	0.044	0.041
S 8	50	—	5	40	0.042	0.041	0.042	0.036
S 9	50	—	10	80	0.042	0.044	0.042	0.038
S 10	50	—	20	160	0.042	0.035	0.042	0.030
S 11	50	—	20	160	0.043	0.033	—	—

表2 溶鉄のプラズマ処理

実験 番号	プラズマ処理条件				プラズマ電流500[A]		750[A]	
	Ar [ℓ/min]	O <sub>2</sub> [ℓ/min]	H <sub>2</sub> [ℓ/min]	全 O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> 量 [ℓ]	初期濃度 [%]	処 理 後 [%]	初期濃度 [%]	処 理 後 [%]
H 1	50	—	—	—	0.044	0.043	0.042	0.041
H 2	50	1	—	4	0.047	0.046	0.047	0.044
H 3	50	1	—	10	0.047	0.046	0.047	0.045
H 4	50	1	—	20	0.047	0.046	0.047	0.048
H 5	50	—	10	40	0.047	0.047	0.047	0.048
H 6	50	—	10	80	0.047	0.046	0.047	0.047
H 7	50	—	10	160	0.047	0.046	0.047	0.045
H 8	50	—	20	320	0.047	0.035	—	—

表3 プラズマアーク電圧に対するプラズマガス成分の影響

プラズマガス流量			溶 鋼		溶 鉄		実 験 番 号	
Ar ℓ/min	O <sub>2</sub> ℓ/min	H <sub>2</sub> ℓ/min	500 A	750 A	500 A	750 A	溶 鋼	溶 鉄
50	—	—	40 V	44 V	40 V	48 V	S 1	H 1
50	0.5	—	41	44			S 2, S 3	
50	1	—	41	48	42	48	S 4, S 5	H 2, H 3, H 4
50	5	—	46	54			S 6, S 7	
50	—	5	52	60			S 8	
50	—	10	58	62	62	68	S 9	H 5, H 6, H 7
50	—	20	66	70			S 10	
30		20	70		70		S 11	H 8

次に酸素が解離しやすく、水素を添加すると高アーク電圧が必要になることがわかる。

溶湯に供給されるエネルギーはプラズマ電流と電圧の積に比例すると見なせることから、水素添加実験において最もエネルギーを溶湯に供給したことになり、結果的に他に比べより高温が得られたと考えられる。この結果ガリウムの蒸発が促進されたことが、水素添加実験でガリウムの減少が進んだ原因と思われる。アーク電圧70Vの時、各実験条件(S10, S11, H8)で最少のガリウム濃度となり、約30%のガリウム除去率が得られたことからアーク電圧の効果がわかる。

### 3.4 ガリウムの蒸発速度

実験S11を例にガリウムの蒸発速度について以下に検討する。ガリウムの蒸気圧は次式で与えられる。<sup>1)</sup>  
 $\log P = -14330/T - 0.844 \log T + 11.42$   
 ここでP: Ga蒸気圧 (mmHg), T: 絶対温度 (K)  
 仮に溶鋼表面温度を2000°Cとするとガリウムの蒸気圧は199mmHgとなる。この値をラングミュアの蒸発速度式に代入しガリウムの蒸発速度を求めると

2.06g/cm<sup>2</sup>・secとなる。溶鋼中のガリウムの蒸気圧がラウール基準に従うとすればその蒸発速度は0.049g/cm<sup>2</sup>・minになる。この値はS11において水素添加時間8minで0.01%のガリウムが減少したとして得られる減少速度0.0025g/minよりはるかに大である。

溶鋼表面温度を1700°Cとすると蒸発速度は0.0064g/cm<sup>2</sup>・minとなり実験結果に近い値が得られるが、より定量的な解析には溶鋼の有効表面積あるいは溶鋼中のガリウムの活量など基礎的なデータが必要である。

## 4 結 言

以上のことから、溶鉄からガリウムを気化抽出するには水素プラズマが有効であることがわかったが、その離脱形態がガリウム単体か、低級酸化物かを想定するには至らなかった。今後、質量分析計による排出ガスの同定など、溶鉄プラズマ界面反応に関する一層の検討を進めることにより、より蒸発速度の高いプラズマ炉の開発が期待される。

参 考 文 献

- 1) Kubaschewski,O., Evans,E., and Alcock,C.B.:Metallurgical Thermochemistry, 4th ed.(1967),pergamon Press.

# 複合材料の研究開発

他省庁経費研究

機能材料研究部

塩田一路<sup>\*1</sup>，池野 進<sup>\*1</sup>，今井義雄<sup>\*1</sup>，

渡辺 治<sup>\*2</sup>，

昭和 57 年度～昭和 63 年度

## 要 約

近年の航空機などでは、軽量・高強度で、かつ 500～600℃ のような中高温で使用可能な Ti (合金) 母材 FRM が着目されている。一方、複合材料は 2 種類以上の素材が共存することにより、熱力学的に非平衡状態にある。したがって高温における成形・使用時に、繊維と母材の間でしばしば反応が起こり、破壊の起点となり得る。この反応の抑制のための基礎的研究として、母材金属の合金化を主とした改質による高温適合性の向上について検討を行った。

その結果、繊維単体の加熱では SiC 系の繊維である SCS-6 が最も劣化が小さい事が明らかとなった。また母材金属である Ti および Ti-6Al-4V とも単体の加熱では劣化が小さかった。

純 Ti を母材とした FRM を加熱処理した場合、繊維近傍に TiC が、またその外側に Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> が生成する。この反応層の厚さの増大とともに FRM の強度が劣化する傾向がみられた。

母材改質によりこの界面反応および高温使用時の強度劣化を抑制するための添加元素としては、Ti の α 相、β 相を安定化する Al、V、Mo などが有効であった。これらの元素は複数種の添加により反応抑制の効果が増大した。合金母材の場合の反応生成物は、純 Ti を母材とする場合とほぼ同じく、TiC、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> を基本として、それに Al、V、Mo などを固溶したものである。

FRM の強度劣化は、反応層の厚さと密接な関係があるが、厚さのみでは論ずることができない場合があることが明らかとなった。

## 1 緒 言

次世代産業基盤技術研究において、昭和 56 年度より昭和 63 年度まで金属・複合材料に関するプロジェクト研究が行われた。このプロジェクトは金属系と複合材料系の研究より成り立っているが、これらのうち表記「複合材料の研究開発」においては先進複合材料について総合的な研究がなされた。この分野でのうち、実用化の進んでいる繊維強化プラスチック基複合材料 (FRP) においては、さらなる特性の向上を目的として基礎的な力学的特性の検討からはじまり、母材プラスチックの開発、成形法、データベースの構築ま

で研究された。

一方、同じく先進複合材料のうち、金属基複合材料 (FRM) についても素材の開発から、成形法の検討、適合性など種々の方面からのアプローチがなされた。金属系の複合材料は、FRP の成功を基礎として、その弱点である高温特性、耐候性などを改善するために研究が進められている。FRM に用いられる強化繊維は、セラミックス系繊維と金属繊維に大別される。セラミックス系繊維はさらに、直径 20 μm 以下の前駆体系繊維と直径 100 μm 以上の CVD 系繊維およびウイスキーに大別される。

母材金属は目的特性に応じて選択されるが、軽量・高強度を目的とする場合は Al、Mg あるいはそれらの合金が用いられる。これらの金属・合金を母材とした

\*<sup>1</sup>現在：機能特性研究部

\*<sup>2</sup>現在：東栄産業(株)顧問

FRMの長時間の使用限界温度は300°C程度であろう。

一方、近年の航空機などでは材料に対する要求が厳しくなり、軽量・高強度でかつAl, Mgの耐用温度より高い500~600°Cのような中高温で耐える材料が要求されるようになった。このような条件で使用可能なFRM用素材としてはTi(合金)を母材とするのが適当であり、次世代の材料として期待されている。また1000°C以上の耐熱性を重視するジェットエンジンのタービブレードなどを目的とするFRMの場合には超耐熱合金がその候補となる。

工業的なFRMの成形法は固相法と液相法に大別される。液相法は、母材金属の融点以上の温度で成形する方法であるが、この方法では当然ながら一定の時間繊維と金属が高温で共存する必要がある。また母材金属の融点以下で成形する固相法においては、母材金属が塑性変形によって繊維の間隙を充填し、かつ金属同士が拡散接合する必要がある。したがって固体状態とはいえ、成形には相当の高温・長時間を必要とする。またFRMはFRPの弱点である高温特性の向上を目的とすることから、使用条件としては高温を目的とすることが多い。

一方、複合材料は2種類以上の素材が共存することにより、各素材の長所を助長し、あるいは欠点を補完することを目的とするが、このような材料は熱力学的に非平衡状態にある。したがって上述のような高温で成形や使用を行うと、しばしば繊維と母材の間で相互溶解が起り、繊維あるいは母材が劣化する。また、繊維と母材の組み合わせによって脆い反応生成物を生成することがある。この場合には反応生成物が破壊の起点となり得る。

これらの界面反応を抑制するための基本的なアプローチとしては、

①繊維を改質し、母材金属と濡れ性が高く、しかも反応性の小さいものとする。

②繊維と母材の間に上述と同様の効果を持つ中間層を形成する。

③母材を改質し、同様の効果を持たせる。などの方法がある。

以上のような背景の下に、本研究所は昭和57年より研究に参入した。この研究では次世代基盤技術研究の目的に鑑み、中高温で使用可能な軽量高強度FRMとしてCVD系繊維で強化したTiまたはTi合金複合材料に着目した。そしてその基礎的研究として、母材金属の合金化を主とした改質による高温適合性の向上について研究することを目的とした。

## 2 実験方法

### 2.1 素材

#### 2.1.1 CVD系繊維の種類と特性

FRMの強化材としてのCVD系繊維は、大別してB系とSiC系の2種類がある。B系の繊維には、表面に処理を施していない繊維(以下B繊維と表記する)、B繊維の表面に約10 $\mu$ mの厚さのB<sub>4</sub>Cを被覆した繊維(B<sub>4</sub>C/B繊維と表記)、およびB繊維表面に2 $\mu$ m程度のSiCを被覆した繊維(SiC/B繊維と表記)の3種類がある。

SiC系の繊維には、当初表面処理の施されていないもの(以下SiC繊維と表記)が市販されていた。このSiC繊維には直径12 $\mu$ m程度のWを芯線としたものと、直径約30 $\mu$ mのCを芯線としたものがある。これらの繊維の表面はいずれもSiCであり、強度特性、母材金属との反応性については大差がないので本稿では一括する。

一方、同じくSiC系の繊維であるが、当初の製品の改良品として、後にAlまたはAl合金を母材として想定した商品名SCS-2と呼ばれるもの(SCS-2と表記)と、TiまたはTi合金を母材として想定した商品名SCS-6(SCS-6と表記)と呼ばれる繊維が開発された。これらの繊維の構造は、中心に直径約30 $\mu$ mのC芯線を持ち、その表面にSiCをCVD被覆して製造されている。着目すべきは、SCS-2とSCS-6は金属母材との適合性の向上を目的とした特殊な表面被覆処理が施されている点である。この表面部分の組成分布を図1に示す。この図は、繊維表面を原点とした場合の、繊維中心方向への距離と組成の関係をAugerで

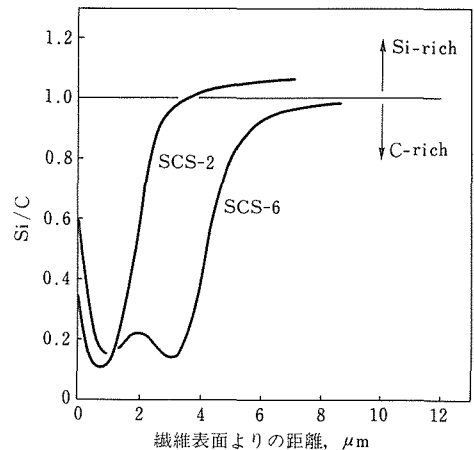


図1 Auger分析による繊維表面近傍の組成

分析した結果である。この結果に見られるように SCS-2 と SCS-6 の内部はいずれも Si : C がほぼ 1 : 1 の SiC 組成であるが、繊維表面は、いずれも C 富な組成になっており、その最大 C 濃度は両繊維とも同程度である。しかし SCS-6 はその C 富の層の厚さが SCS-2 の 2 倍程度になっており、かつ C 富層の厚さ方向の中心部分、すなわち表面より 2 μm 程度の部分は若干 Si が多くなっている。

これらの CVD 繊維の as-received の状態の力学的特性を表 1 に示す。密度は B 系の繊維が 2.3g/cm<sup>3</sup> 程度であり、SiC 系繊維が 3.4g/cm<sup>3</sup> 程度である。CVD 系の繊維のように脆性な繊維では強度のばらつきが大きく、sampling によって値が異なることがある。しかし SCS-6 繊維の強度は他よりも若干大きい傾向が認められる。

表 1 CVD 繊維の種類と特性

種類	密度 Mg/m <sup>3</sup>	引張り強度 GPa	弾性率 GPa	直径 μm	製造会社
B	2.31	3.24	402	142	AVCO
B <sub>4</sub> C/B	2.34	3.42	402	142	AVCO
SiC/B	2.32	3.24	402	142	CTI
SiC	3.44	3.43	358	142	AVCO
SCS-2	3.44	3.43	358	142	AVCO
SCS-6	3.44	4.08	358	142	AVCO

### 2. 1. 2 母材金属

母材金属としては、基本的には 2 種類の形態のものを用いた。1 つは主として単繊維複合材料の製造に用いたもので、HCD 型の PVD 法で蒸発させるため脱ガスを十分行ったショット状の純 Ti である。また同法で繊維表面に Ti 合金を母材として形成される場合の合金元素としては、4-nine の Ni、5-nine の Cu、Al、3-nine の V、Mo を用いた。また 2 重被覆による複合材料の作製には、硫酸ニッケル、硫酸銅を基剤とする無電解メッキ液を用いた。

Ti 基の塊状複合材料の製造は、Ti が活性であり、かつ Ti の融点が 1670°C と高温であるゆえ、液相法を用いることができない。したがって固相法を用いることとなるが、この方法では母材となる金属の箔あるいは粉末が必要である。母材の素材として、純 Ti 箔は国産のものが、また合金箔としては米国製の Ti-6Al-4V 箔は入手容易である。ここではそれぞれ厚さ 70 μm の箔を用いた。

Ti-6Al-4V 以外の Ti 合金については、箔、粉末と

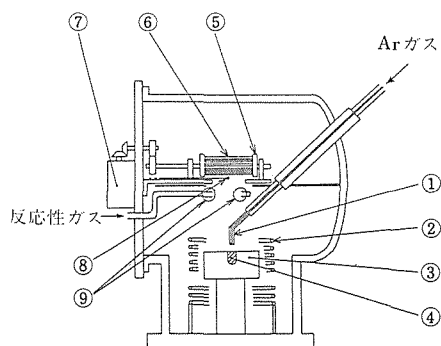
も入手が困難である。したがって Mo の効果を検討するために、Ti-6Al-4V 合金箔に Mo を含んだ層を配した。この製造は、まず Ti-6Al-4V 合金箔を硝酸とフッ酸の混合液を用いて化学研磨により 12 μm 薄くした。その合金箔の表裏面に各 6 μm の厚さで Ti-Mo 合金を被覆し、前述の Mo を含まない場合と同様 70 μm とした。この被覆には PVD 法を用いた。得られた被覆層中の Mo の濃度は 7.5wt% であった。

## 2. 2 複合材料の製造方法

### 2. 2. 1 単繊維複合材料の製造

上述の CVD 繊維と金属・合金母材の間の適合性を検討するためには、複合材料を製造する必要がある。工業的な FRM の製造法には上述の固相法、液相法がある。これらの方法では、通常多数の繊維を適宜分散させた金属の粉末や箔などをホットプレス、HIP などで成形する。これらの手法では繊維と金属の界面状態の制御が困難であり、また成形時に制御不可能な繊維の損傷を招来する可能性がある。さらに成形準備段階、成形時において繊維表面が汚染する可能性があり、この汚染が界面反応の検討の障害となる。

これらの問題を避けるため、図 2 に示す中空陰極放電型 (HCD 型) の物理蒸着 (PVD) 装置を用いて CVD 繊維の表面に Ti または Ti 合金を被覆した。合金の被覆の場合は、蒸着に先立って Ti と所定量配合した合金元素金属を水冷銅ルツボの中で Ti とともに溶解し、十分均一になるまで保持した。繊維はホルダーに設置し、これを回転することにより繊維周囲に均一に金属を被覆できる構造となっている。被覆された繊維は一本のみの繊維を含む単繊維複合材料である。



- ① HCDガン
- ② 集束コイル
- ③ 水冷銅ルツボ
- ④ 蒸発源金属
- ⑤ 回転式繊維ホルダー
- ⑥ CVD 繊維
- ⑦ モーター
- ⑧ 熱電対
- ⑨ ガス吐出口

図 2 HCD 型 PVD 装置

2重被覆による複合材料を製造する場合には、まず繊維にNi, Cuなどの金属を繊維に無電解被覆した。そしてその上にPVD法によってTi(合金)を被覆することにより、母材が2層よりなる複合材料を製造した。

### 2. 2. 2 塊状複合材料の製造

塊状複合材料の強化繊維としては、前述の単繊維複合体で良い結果が得られたSCS-6のみについて検討した。この繊維を142 $\mu\text{m}$ の間隔で等間隔に整列し、<sup>すだね</sup>簾状のものを作った。

塊状複合材料は、整列したSCS-6繊維を、TiあるいはTi合金箔と交互に積層し、ホットプレスにより $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 程度の真空中で、1183K, 30MPa, 1.8ksの条件で加圧成形した。

本FRMは強度が高く、通常の引っ張り試験片形状では試験が困難と考えられる。そこで複合材料成形時に上下面に厚さ1mmの純Ti板を配し、成形と同時にtabとなる部分を拡散接合した。成形された材料の大きさは、長さ110mm×幅50mm×厚さ3mmである。この3mmの内、上下面の各1mmのTiのみの部分はtabとなる部分であり、中心の1mmの部分のみに強化繊維を含んでいる。引っ張り試験片は、上記材料から幅10mmに切り出し、繊維部分を損傷しないように注意を払いつつ、純Ti部を削り取った。この試験片の平面および側面の形状を写真1に示す。

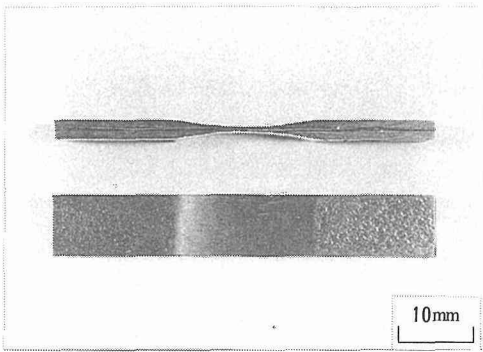


写真1 SCS-6/Ti-6Al-4V 塊状複合材料引っ張り試験片形状

## 3 結果と考察

### 3. 1 加熱処理による素材の強度変化

#### 3. 1. 1 強化繊維

複合材料の力学的特性に与える加熱の影響を検討するに際し、まず単体の繊維のみを加熱した場合の強度変化について知る必要がある。そこでこれらの繊維の

みを $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ の真空中で、Ti(合金)基FRMの製造温度である1123K(850 $^{\circ}\text{C}$ )までの温度で3.6ks加熱した場合の加熱温度と強度の関係を調べた。その結果を図3に示す。SiC系の繊維としては表面処理のないものを示している。この図では、as-receivedの繊維強度を100%として加熱後の繊維強度を相対強度で表している。この図に見られるように、いずれの繊維も加熱処理によって強度劣化を示す。特にB繊維、SiC/B繊維は劣化が著しく、750 $^{\circ}\text{C}$ で元の繊維強度の70%程度の強度維持率となる。これに対し、 $\text{B}_4\text{C}/\text{B}$ 、SiC繊維では劣化が小さく、850 $^{\circ}\text{C}$ においても85~90%の強度維持率を示す。SCS-2とSCS-6は適合性向上を目的とした表面処理以外は基本的には表面処理のないSiC繊維と同様の構造を持ち、その加熱処理温度に対する強度の劣化は、最大の場合で表面処理のないSiC繊維と同程度であり、通常はほとんど劣化が起らない。

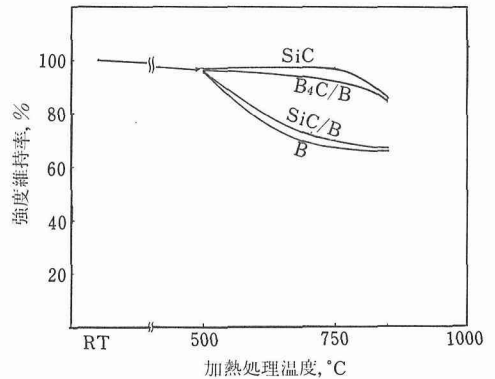


図3 繊維のみの加熱処理による強度変化 (保持時間 3.6Ks)

これを示したのが図4である。この図は、SCS-6繊維について、 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ の真空中で1123Kで温度を一定にし、360ksまで時間を变化させた場合の、加熱時間に対する繊維強度分布を調べた結果である。この結果にみられるように、360ksの加熱においても強度の劣化は見られず、Weibull係数はむしろ上昇している。すなわち、SCS-6繊維単体では加熱による強度の変化は極めて小さいことが明らかとなった。

#### 3. 1. 2 母材金属

単体における母材金属についても同様に加熱による強度変化を調べた。この場合は $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ の真空中で、1123Kの一定の温度で、360ksまで時間をえて加熱した。その結果を図5に示す。この図に見られるように、as-receivedの純Ti箔は500MPa、

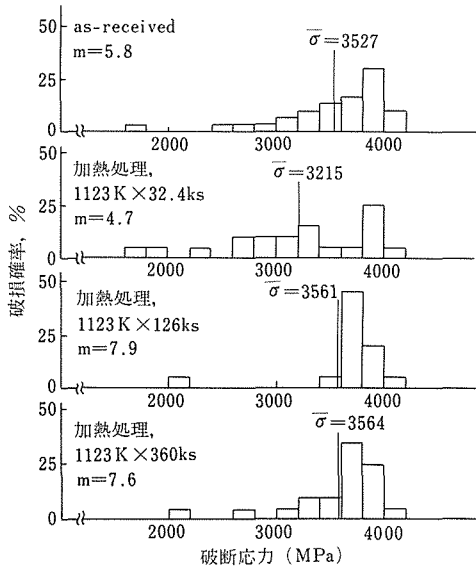


図4 SCS-6 繊維の強度分布 (加熱処理による依存性, ゲージ長: 50mm)

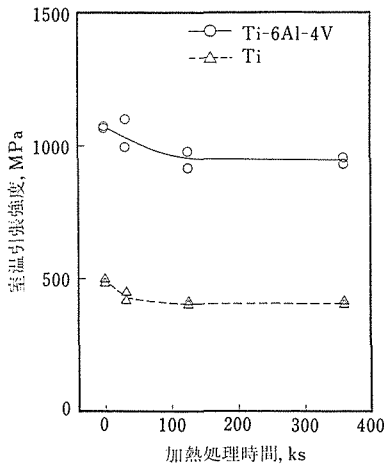


図5 マトリックス金属の強度特性 (加熱温度 1123K)

Ti-6Al-4V 箔は 105MPa 程度の強度を持っている。これらを加熱した場合、126ks まで徐々に強度劣化が起きるが、以後 360ks まではほとんど変化がなかった。最終的な 360ks における強度維持率は純 Ti で約 84%, Ti-6Al-4V で 88% 程度であった。すなわち金属単体の加熱では、FRM 強度に著しい影響を与えるほどの劣化はないことが明らかとなった。

### 3. 2 単繊維複合材料

#### 3. 2. 1 単繊維複合材料の強度

前述のように、繊維単体の加熱処理によっても B

繊維および SiC/B 繊維の強度劣化は著しい。これを基礎として、ここでは単繊維複合材料の加熱処理による強度の変化について検討した。加熱処理条件は最高 850°C まで温度を変え、加熱時間は 3.6ks 一定とした。この 850°C、3.6ks は、CVD 繊維強化 Ti (合金) 複合材料の成形時の熱的条件に相当する。図 6 に加熱温度に対する単繊維複合材料強度の測定結果を示す。この図に見られるように、B 繊維では 500°C において 80%、750°C 以上では 50% 程度の強度維持率しかない。

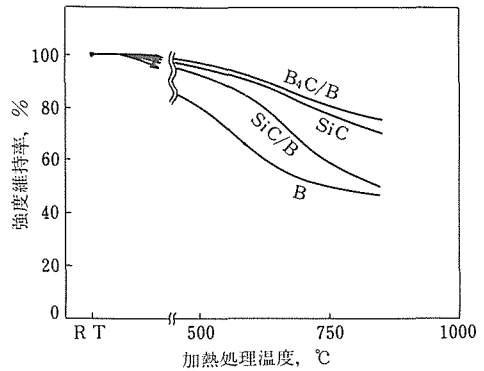


図6 Ti 基単繊維複合材料の加熱処理による強度変化 (保持時間 3.6ks)

一方、SiC/B 繊維の場合、500°C では 90% 以上の強度を維持しているが、750°C では 60% 程度、850°C では 50% 程度の強度の強度維持率しかない。これに対し B<sub>4</sub>C/B、SiC 繊維では 850°C においても 70~75% 程度の強度維持率を示している。すなわち Ti と共存する場合も、繊維単独で加熱する場合と同様、後 2 者が強度劣化に対して大きな抵抗を示す。いずれにしても繊維単体で加熱処理する場合に比較して、複合材料の場合は劣化が著しい。このように強度が劣化したのは界面反応による。この界面状態については後述の塊状複合材料の項において詳述するが、反応層の厚い場合は強度の劣化が著しい傾向がみられる。

#### 3. 2. 2 単繊維複合材料における母材の改質

以上のごとく、純 Ti を母材とする複合材料は、いずれの繊維とも加熱処理によって界面反応が惹起され、それが原因となって強度の劣化が著しい。ここでは界面反応の抑制、強度劣化に対する抵抗の向上を目的とした母材の改質について述べる。母材の改質とは、Ti 母材に合金元素などを添加することにより特性を変化させ、繊維に対する反応性を抵減することである。こ



の場合、添加元素が全ての Ti 結晶粒子に固溶し、母材 Ti 全体にわたって均一に反応性の低減がされることが望ましい。反応性の低減には、

①繊維構成元素などを予め添加して Ti との反応を終了させておく。

② Ti と繊維構成元素との親和性以上に強力な結合力を持つ合金元素を添加することにより Ti を安定化する。

③繊維構成元素と緻密な化合物を形成し得る元素を添加することにより、繊維に保護皮膜を付与する。

④繊維構成元素である B, Si, C に対して Ti よりも親和性の小さい元素を添加することにより Ti の反応性を減ずる、などがある。

このような添加元素の候補としてはまず①の繊維構成元素自身を添加することが考えられる。しかし B は Ti に固溶せず、C, Si は  $\alpha$ -Ti にそれぞれ最大 0.5wt%, 0.4wt% しか固溶しない。さらに上述の繊維構成元素は Ti と化合物を形成し、硬くて脆い TiB (分解温度 2060°C), TiB<sub>2</sub> (MP 2790°C), Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (MP 2120°C), TiSi (分解温度 1760°C), TiSi<sub>2</sub> (MP 1540°C), TiC (MP 3250°C) などを生成する。これらの融点はいずれもかなりの高温であり、結合力がかなり強いことを示唆する。すなわち Ti に繊維構成元素を少量添加した場合は、Ti 母材中に化合物が分散した状態となりやすいと考えられる。したがって化合物を生成していない部分の Ti は添加元素の影響を受けず、反応性の低減が期待できない。さらにこれらの化合物は母材 Ti に均一に分布し難いので破壊の起点となり得る。繊維構成元素以外の元素添加によって Ti を化合物化し、母材 Ti の反応性の低減を図るには、Ti 全部を化合物化する必要がある、この場合は Ti 合金母材とはならない。以上より、繊維構成元素などの添加は不適当と考えられる。

②の場合、合金化によって化合物生成の抑制を期待できる元素は見当たらない。これは合金化の場合の結合力は通常化合物生成の結合力より小さいゆえである。

③の様な保護皮膜を形成するためには、Ti に対する添加元素としては Ti よりも繊維構成元素に対する親和性が大きくなくてはならない。この様な元素としては、たとえば繊維構成元素である C に対しては、常温では Zr がある。しかし生成エネルギーの差は小さい。また 1600~1700°C 以上の温度では Ta, Mo があるが、この温度域は通常の成形温度をはるかに越えており、実用的でない。

④に関して、Ti に固溶し、かつ Ti の特性を劣化さ

せない添加元素としては、Al, Cr, Mo, Sn, V, Zr などがある。これらは通常の Ti 合金に対する添加元素である。また Cu, Ni は  $\alpha$ -Ti 中への固溶限が小さいが、 $\beta$ -Ti にはそれぞれ最大 17wt%, 13wt% 固溶する。以上の元素で、電析法または HCD 型 PVD 法により単繊維複合材料の製造可能な合金を選び、その界面反応速度を調べた結果を図 7 a~d に示す。また Cu, Ni については、最初に繊維にこれらの金属を無電析法で被覆し、後に Ti を PVD 被覆する 2 重被覆したものについての結果も含まれている。この図において A なる元素を  $\chi$  wt% 合金を蒸発源として被覆したものは Ti- $\chi$ A と表記し、2 重被覆したものは A+Ti と表記している。

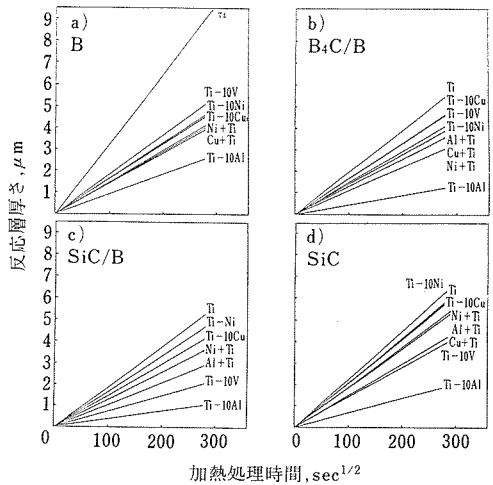


図 7 単繊維複合材料の加熱時間に対する反応層厚さの変化 (加熱温度: 850°C)

この結果にみられるように、B 繊維、B<sub>4</sub>C/B 繊維に対しては Ti 中への Al の添加が、また SiC/B 繊維、SiC 繊維には Al, V が有効である。これらは Ti の  $\alpha$  相、または  $\beta$  相を安定化する元素である。

これらの界面反応生成物についての EPMA 分析の結果については、後述の塊状 FRM の項で詳述するが、ここでは EPMA によって得た組成比から推定される化合物の種類のみを表 2 に示す。反応生成物はいずれも Ti と繊維構成元素との化合物を基本とし、その化合物に各添加元素が固溶した組成となっている。

繊維の種類で見ると、B<sub>4</sub>C/B, SiC/B, SiC 繊維の反応性が小さいが、前 2 者の繊維は現在では入手困難である。すなわち現在入手可能な繊維で安定性の高いものは SiC 系の繊維である。そこで SiC 系の繊維と

表2 単繊維複合材料の界面反応生成物

母材 繊維	Ti	Ti-10Al	Ti-10V	Ti-10Cu	Ti-10Ni
B	TiB <sub>2</sub> TiB	(Ti, Al)B <sub>2</sub> (Ti, Al)B	(Ti, V)B <sub>2</sub> (Ti, V)B	(Ti, Cu)B <sub>2</sub> (Ti, Cu)B (Ti, Cu) <sub>2</sub> B	(Ti, Ni)B <sub>2</sub> (Ti, Ni)B
B <sub>4</sub> C/B	TiB <sub>2</sub> TiB(C) TiC(B)	TiC	(Ti, V)B (Ti, V) + (C)	(Ti, Cu)C + (Ti, Cu)B	TiC + (Ti, Ni) B
SiC/B	TiB TiB+TiC TiC(B)	Ti(C) (Ti, Al)(C)	(Ti, V)C +(Si) (Ti, V) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	(Ti, Cu)B (Ti, Cu) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + (Ti, Cu)C	TiC(B) (Ti(Si))
SiC	TiC + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (C)	TiC (Ti, Al) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	(Ti, V)Si + (Ti, V)C (Ti, V) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	(Ti, Cu) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + (Ti, Cu)C	(Ti, Ni) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + TiC

注：TiB(C)は「TiBにCが固溶」を表す。(Ti, Al)Bは「TiBのTiのsiteの一部にAlが置換」を表す。以下同じ。

して、SCS-2、SCS-6について同様の検討を行なった。その結果を図8に示す。この図には、Tiに合金元素を複数種添加した結果も示している。この結果にみられるように、SCS-6の反応性は小さく安定である。またこれらの合金元素を組合せた場合はその効果が更に大きい。

### 3.3 塊状複合材料

以上の単繊維複合材料による結果は、理想的な状態で製造された複合材料についてである。しかし実際の複合材料は成形時における界面の汚染のほか、多数の

繊維が含まれていることによる反応時の繊維同士の干渉なども考えられる。したがって上述の単繊維複合体の結果を実際の複合材料に適用するためには、実用複合材料に近い形態として多数の繊維を含む塊状複合材料について、界面状態と強度の関係について検討する必要がある。

#### 3.3.1 塊状複合材料の界面状態

##### 3.3.1.1 界面の組織

Hot-pressingによって得られた純Ti基の複合材料の断面を写真2に例示する。また写真3は、Moを配した複合材料の断面の高倍率写真である。この写真で繊維の周囲および母材の中央部に淡い灰色で緩やかな

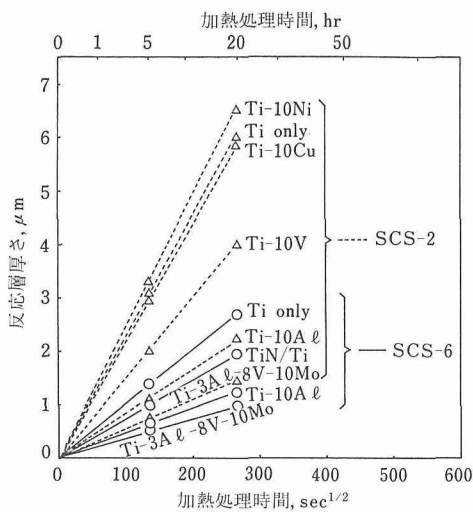


図8 単繊維複合材料の加熱処理時間に対する反応層厚さの変化 (加熱温度、1123K)

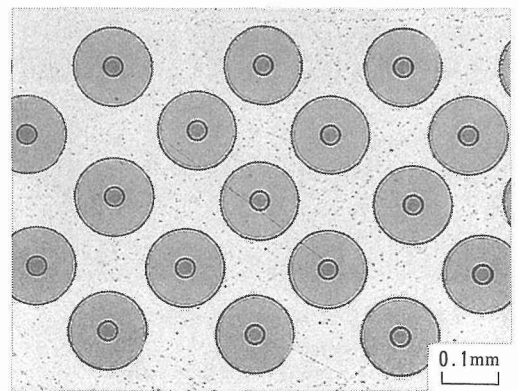


写真2 SCS-6/Ti 塊状複合材料断面 (繊維含有率 Vf=40%)  
 中心部 (半径 0~15 μm) : C芯線  
 外周部 (半径 15~68 μm) : SiC 部  
 周囲部 (半径 68~72 μm) : C-rich 層

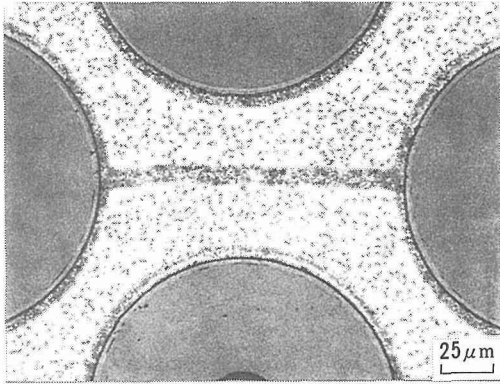


写真3 SCS-6/Ti-Mo/Ti-6Al-4V 塊状複合材料断面 (繊維含有率 Vf=40%)  
繊維外周部および母材内中央の暗灰色部：Ti-Mo 層

波状に見える部分が Mo を配した Mo-Ti 合金層である。この場合の界面状態については後に詳述するが、若干の反応生成物が認められた。

以上の試験片を、温度 1123K、 $2 \times 10^{-3}$ Pa の真空中で 32.4ks, 126ks, 360ks の時間、加熱処理した。この試験片の断面を研磨し、光学顕微鏡、SEM 観察すると同時に、EPMA によって繊維と母材の界面における反応生成物の検討を行なった。また冷却後の試験片について引張り試験を行った。

この FRM を加熱処理した場合の繊維-母材の界面を写真4に示す。各写真の右側の黒い部分が繊維の一

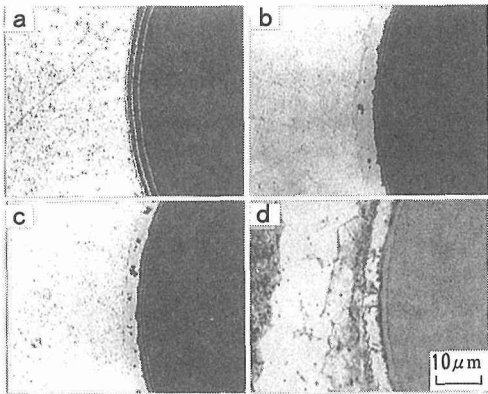


写真4 SCS-6/Ti (合金) 塊状複合材料断面  
a : Ti-6Al-4V 母材, as-fabricated  
(繊維周辺の白線より外周部は C-rich 層部, 界面に  $0.4 \mu\text{m}$  の厚さの反応生成物が見られる。他の母材も同様。)  
b : Ti 母材 (界面に反応生成物が  $5 \mu\text{m}$  程度成長)  
c : Ti-6Al-4V 母材 (  $\sim$  が  $3 \mu\text{m}$  程度成長)  
d : Ti-Mo/Ti-6Al-4V 母材 (  $\sim$  が  $3 \mu\text{m}$  程度成長)  
1123K, 360ks 加熱処理

部で、左側の白い部分が母材である。繊維の表面近傍にみられる細い白線は後述する SCS-6 の表面の C 富部の内部における組成の異なる部分の境界である。塊状複合材料においても、繊維と母材の界面に灰色の反応層がみられる。この反応層の厚さは、反応時間とともに増大している。しかし Mo を配した複合材料における Mo の分布は、360ks の加熱処理を施した場合も写真3に示した状態からほとんど変化しない。

反応層の厚さを母材の種類で比較すると、Ti-6Al-4V 合金およびそれに Mo を配した母材では、純 Ti よりも反応層の成長が小さく、明らかに添加元素による反応抑制効果が認められる。しかしいずれの母材においても、反応層がみられる場合には、その厚さには 20% 程度の凹凸がある。

### 3. 3. 1. 2. 界面近傍の組成分布

これらの界面の状態を EPMA によって同定した結果を図9に示す。まず SCS-6 繊維表面の構造について述べる。as-fabricated の試料に見られるように、繊維表面には明らかに約  $4 \mu\text{m}$  程度の厚さの C 濃度の高い部分がみられる。この C 濃度は  $4 \mu\text{m}$  の範囲で一

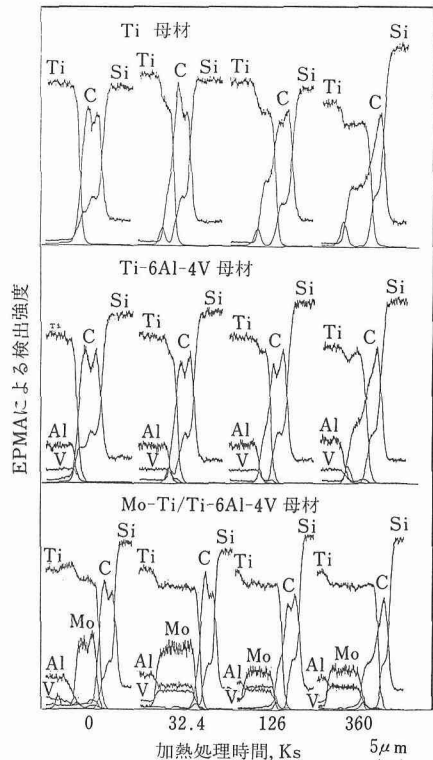


図9 SCS-6 繊維強化 Ti (合金) 基塊状複合材料の加熱時間に対する界面組成の変化 (加熱温度, 1123K)

様ではなく、中央部分で若干C濃度の小さい3層構造になっている。これに対してSiの検出濃度も3層となっているのが認められる。この結果は、ほぼ図1と対応している。

これらの試料を1123Kで32.4ksの時間加熱処理した場合、純Ti母材ではTiの検出線にショルダーが現れ、それに対応する位置のSiにピークが認められる。これらのEPMAの検出強度の解析から、この部分は $Ti_5Si_3$ なる化合物に相当する組成であることが明らかになった。また $Ti_5Si_3$ とSiC繊維との界面にTiCに相当する化合物が存在する。Ti-6Al-4Vの場合は、純Tiよりも反応層の厚さが小さい。またその反応層の中にはAl、Vが少量固溶しているのが認められる。しかしC、Si、Tiに関しては純Tiの場合とほぼ合様である。Moを配した場合、加熱時間と共に界面におけるMoの存在する位置にAl、Vが拡散してくるのが認められる。またMoの存在する層の中においては、繊維の構成元素であるSiCの濃度は小さい。一方、Moの濃度に着目すると、熱処理時間と共にそれが低下する傾向が認められたが、その変化は小さく、Ti-6Al-4V合金中および繊維へのMoの拡散は小さい。

これらの結果は写真4と対応しており、反応層の範囲を明らかにすることができる。図10に反応層の平均厚さを反応時間(t)の平方根に対して示した。この時間の範囲ではこれらの関係は一応直線と見なすことができ、また反応層の厚さは繊維直径に比較して小さいことから、この反応は拡散律速であることが示唆される。

### 3. 3. 2 塊状複合材料の強度

つきに、塊状複合材料の強度におよぼす加熱処理の

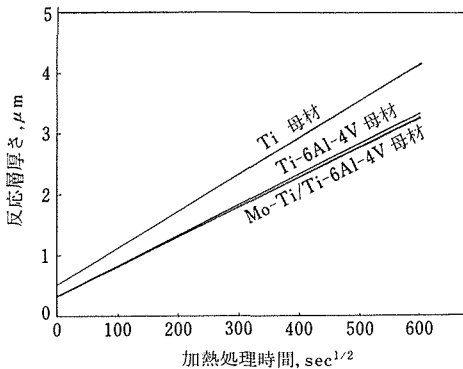


図10 SCS-6 繊維強化 Ti (合金) 塊状複合材料の加熱処理時間に対する反応層厚さの変化 (加熱温度, 1123K)

影響について述べる。1123Kで真空保持した場合の保持時間に対する強度の変化を図11に示す。この結果にみられるように、as-fabricated複合材料の強度は、純Tiの場合1500MPa、Ti-6Al-4V合金では1900MPa、それにMoを配した場合は2050MPaである。

これらを1123Kで加熱処理したところ、いずれの母材の場合も126ksまでは変化が小さいが、360ksでは強度の劣化が著しい。しかしMoを配した場合、この劣化の程度が比較的小さいことが認められる。

この強度劣化をas-fabricatedにおける強度を100%として表示すると、360ksにおける強度維持率は純Tiの場合60%程度であるのに対し、Ti-6Al-4V合金の場合には70%程度、それにMoを配した場合は約80%である。すなわちFRMの劣化の抑制に対し、合金元素添加による母材の改質が大きな効果がある。図9の結果によると、Ti-6Al-4V合金の場合と、それにMoを配した場合は反応層の厚さに関してはほとんど変わらない。現時点ではこの理由は明らかでないが、Moを配した場合はTi-6Al-4V合金のみの場合よりも劣化が小さいことは明らかである。

## 4 結 言

軽量・高強度で中程度の耐熱性を有するFRMとして、CVD 繊維強化Ti基複合材料に着目し、母材を改質した場合における繊維との適合性について基礎的な

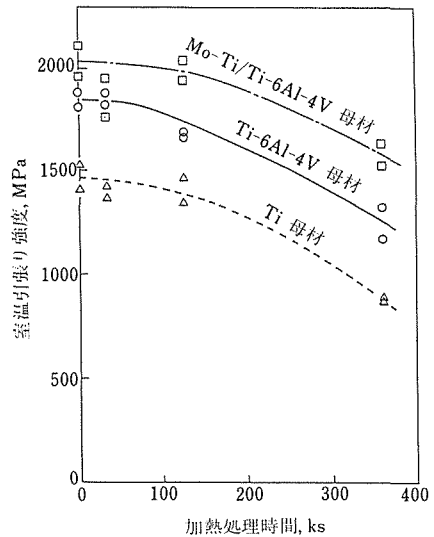


図11 SCS-6/Ti (合金) 塊状複合材料の加熱処理時間に対する室温強度変化 (加熱温度, 1123K)

検討を行った。

その結果、繊維単体の加熱では SiC 系の繊維である SCS-6 が最も劣化が小さい事が明らかとなった。また母材金属である Ti および Ti-6Al-4V とも単体の加熱では劣化が小さかった。

純 Ti を母材とした FRM を加熱処理した場合、繊維近傍に TiC が、またその外側に  $Ti_5Si_3$  が生成する。この反応層の厚さの増大とともに FRM の強度が劣化する傾向がみられた。

母材改質によりこの界面反応および高温使用時の強

度劣化を抑制するための添加元素としては、Ti の  $\alpha$  相、 $\beta$  相を安定化する Al, V, Mo などが有効であった。これらの元素は複数種の添加により反応抑制の効化が増大した。合金母材の場合の反応生成物は、純 Ti を母材とする場合とほぼ同じく、TiC,  $Ti_5Si_3$  を基本として、それに Al, V, Mo などを固溶したものである。

FRM の強度劣化は、反応層の厚さと密接な関係があるが、厚さのみでは論ずることができない場合があることが明らかとなった。

# 高性能結晶制御合金の研究開発

他省庁経費研究

材料設計研究部

山崎道夫, 山根敏博, 大野勝美, 原田広史,  
小野寺秀博, 富塚 功, 川崎要造, 沼田英夫,  
呂 芳一, 中沢静夫, 小泉裕

基礎物性研究部

楠 克之

第3研究グループ

武井 厚, 石田 章

計測解析研究部

山本重男

昭和 57 年度～昭和 63 年度

## 要 約

この研究は、通産省工業技術院による「次世代産業基盤技術研究開発制度」の1テーマであり、当研究所は下記(1)～(4)の合金開発と(5)及び(6)の評価試験を行った。

- (1) 超耐熱単結晶合金 (Ni 基) : EPMA による平衡相の成分分析を基にした合金設計法を構築し、格子定数のミスマッチなどを考慮して公式目標を超える合金を提案した。
- (2) 酸化物粒子分散強化合金 (Ni 基) :  $\gamma'$  量 55%, 65% 等の合金を開発した。いずれもクリープ破断強度では目標を大きく超えたが、伸びは目標をやや下まわった。この系統の合金は 1073K 程度の中温度域で単結晶合金よりクリープ破断強度が低いという欠点があるが、 $\gamma'$  量の多い合金はこの点で有利であった。
- (3) Ni 基耐熱超塑性合金 : ガスタービン・ディスク用材料を念頭において超塑性加工可能な合金の開発を試みた。超塑性加工可能な合金は多数得られたが、使用温度である 1033K での強度については目標を達成できなかった。しかし、 $\gamma'$  量, B 添加量, 熱処理, HIP 等の影響について多くの知見が集積された。
- (4) Ti 基超塑性合金 : 973K-1073K において超塑性加工が可能で、573K で比強度の高い合金を得るべく、 $\alpha$  相と  $\beta$  相の量比がほぼ 1:1 の合金を設計した。相の組成の推定には経験的な手法のほか熱力学的な手法ももちいた。目標を大幅に超えるいくつかの合金が得られた。
- (5) 高温疲れ特性の評価 : Ni 基単結晶合金と Ti 合金について低サイクル疲労特性を評価し種々の知見を得た。例えば、Ni 基単結晶合金では、 $\gamma/\gamma'$  界面の整合性が失われると疲労強度が低下する。
- (6) 耐食性の評価 : Ni 基単結晶合金について、パーナールグテスターで高温耐硫化腐食性の評価を行った。添加元素として、Mo は W ほど耐食性に害がないことなどが示された。提案された合金について、プロジェクト内の共同研究として他機関により製造研究が行われ、多くの成果が得られた。また、プロジェクト全体の成果のデータベース化に貢献した。

## 1 諸 言

材料関係の国家プロジェクトとして「高効率ガスタービン」および「高性能結晶性御合金」の研究が行われた。前者では、2種類のNi基超耐熱合金に関する

研究が昭和53年度から59年度にかけて行われた。後者では、3種類のNi基合金と1種類のTi合金に関する研究が、昭和56年度から63年度にかけて行われた。両プロジェクトとも、工業技術院が主宰したものである。第1のプロジェクトでは、ガスタービン

の最高温部の部材である動翼と静翼用の Ni 基普通鑄造合金の研究とそれを用いた空冷動翼と空冷静翼の製造研究が行われた。更にこのプロジェクトでは、Ni 基一方凝固柱状晶合金とそれを用いた一方凝固柱状晶空冷動翼の製造研究が行われた。

本報告が関与する第 2 のプロジェクトでは、第 1 のプロジェクトの成果を踏まえ、第 1 のプロジェクトと同じくガスタービン及びジェットエンジンの動翼用として、更に高性能な Ni 基単結晶合金と Ni 基粒子分散強化合金の開発を当研究所が担当し、他機関が開発合金を用いたタービン翼の製造研究を行った。

また、ガスタービンやジェットエンジンのタービンディスクの製造を目指して Ni 基の超塑性合金とプロセスの研究、及びガスタービンのコンプレッサのディスクの製造を目指して、超塑性強力 Ti 合金の開発とプロセスの研究が行われた。前 2 者と同じく当研究所は、合金開発を分担した。

## 2 超耐熱単結晶合金の研究開発

### 2.1 はじめに

Ni 基超耐熱単結晶合金は 1970 年代末に開発された合金で、高温強度が従来の最強の柱状晶合金を大幅に上回っている。その特徴は、単結晶一方凝固後高温で熱処理を行い凝固組織を完全溶体化し凝固偏析を解消した後時効処理を行い、 $\gamma'$  粒子を均一に再析出分散させることができることにある。その為、多結晶及び柱状晶合金に含まれていて完全溶体化の妨げになる粒界強化元素 (C, B, Zr, Hf) の含有量が不純物程度に規定されている<sup>1)</sup>。

次世代制度では、発足当時の世界レベルを超える高い開発目標「1313K の高温中において、137.3MPa の応力に 3.6Ms 以上耐えられ、かつその時の破断伸びが 10% 以上ある合金を開発する」が設定された。前期では試験片形状で、後期では複雑形状部品で目標性能を満足する合金の開発を目指して研究を行った。合金開発には、普通鑄造 Ni 基耐熱合金用に開発された合金設計法<sup>2)</sup>を適用し、当初はクリーブ破断強度に大きな影響を及ぼす  $\gamma'$  相の体積率、 $\gamma'$  相中の Ta, W, Mo 量及び組織安定性に大きな影響を及ぼす固溶指数 (SI 値) 等を重視して合金の設計を行い、後半では高温側の強度に大きな影響を及ぼすことが明らかになった格子定数ミスマッチをも考慮した合金設計を行うとともに、合金の比重の低減化を目指して合金設計を行った。開発目標を越える性能を有する数多くの合金の開発に成功した。

さらに、開発及び既存合金を含む 30 種類の合金の熱処理機について  $\gamma$  と  $\gamma'$  相の組成を EPMA を用いて状態分析し、旧合金設計プログラムのうちの相平衡計算部分を高精度化するのに成功するとともに、これを用いて単結晶合金のクリーブ破断寿命予測式を更新し合金設計法のバージョンを行った。そして、この新合金設計法を用いて比強度の優れた合金を効率よく開発するのに成功した。

### 2.2 実験方法

設計した合金の単結晶は、原材料またはメルティングストックを溶解した 1820K の溶湯を、水冷銅板上に固定され 1773K の温度に加熱された下端部開口鑄型に注湯した後、鑄型を加熱部から下方に 0.056mm/s の速度で引抜く方法で一方凝固した。得られた単結晶について、溶体化温度範囲の測定、熱処理材の組織観察による有害相の有無を確認した後、溶体化及び時効熱処理をした試験片をもちいて 1073K, 735.5MPa 及び 1313K, 137.3MPa の条件下でクリーブ破断試験を行った。

### 2.3 $\gamma'$ 体積率及び $\gamma'$ 中の Ta/W 比の影響

普通鑄造合金用に開発した高強度合金 TM-210 をベースに、 $\gamma'$  体積率、 $\gamma'$  相中の Ta/W 比の異なる 10 種類の合金を設計しその特性を評価した。結果を図 1 に示す。 $\gamma'$  体積率が 75% の合金系の高 W 側の TMS-15, 18 合金では  $\alpha$ -W 相が晶出し  $\gamma$  と  $\gamma'$  の 2 相平衡が崩れていた。 $\gamma'$  体積率が 65% の合金系では、高 W 側の TMS-2 で溶体化熱処理中に  $\alpha$ -W 相の析出が起こり 2 相平衡組織安定性が低下していた。クリーブ破断寿命は、TMS-1, 2, 6, 12, 16, 17 の 6 合金で開発目標を上回っていた。この中の TMS-1 は、1073K~1313K の広い温度範囲で第 1 世代の単結晶合金 Alloy454, NASAIR100 の特性を上回る優れたクリーブ破断強度を有していた。(図 2)。

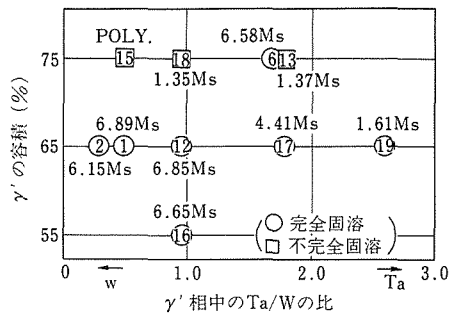


図 1 開発合金の溶体化条件及び 1313K, 137.3MPa におけるクリーブ破断寿命に及ぼす  $\gamma'$  量及び  $\gamma'$  中の Ta/W 比の影響

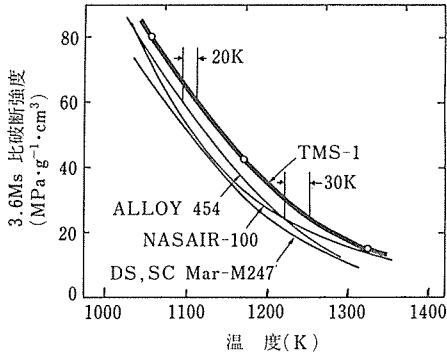


図2 開発合金 TMS-1 と既存合金 Alloy454, NASAIR100 の比強度の比較

2. 4 固溶指数の影響

組織安定性と強度特性に優れていた TMS-1 及び TMS-12 の 2 合金を前期評価用に提案した。しかし、これらの合金は  $\gamma'$  相の析出強化に加えて Ta と W で最大限に固溶強化されていたため、製造チャージによっては組織が不安定になり提案時の特性が試作時の特性を大幅に下回ることが生じた。組織観察及び成分分析の結果、その原因が固溶指数 (SI) の変動に起因していることが明らかになった。そこで  $\gamma'$  相中の Ta/W 比を変えずに Ta と W 量を変えて SI 値を 1.4, 1.3, 1.2 の 3 段階に変動させた改良合金を設計し、その特性を評価した。溶体化処理後 TMS-31, 32, 12-1 の 3 合金に  $\alpha$ -W の析出が観察された。析出量は 31 が多く 32, 12-2 では僅かで同程度であった。クリーブ破断特性を表 1 に示す。1313 K では、

表 1 改良合金のクリーブ破断特性

合金	1073 K, 735.5MPa			1313 K, 137.3MPa		
	寿命 (ks)	伸び (%)	断面収縮率 (%)	寿命 (ks)	伸び (%)	断面収縮率 (%)
TMS-31	885.6	16.3	19.3	4114.8	17.3	47.6
SI=1.4	849.6	23.7	32.7	4690.8	16.0	49.5
TMS-32	414.0	32.3	29.9	5292.0	18.3	42.7
SI=1.3	1494.0	26.3	29.9	5385.6	19.9	44.9
TMS-33	1090.0	24.7	25.8	3142.8	18.7	56.3
SI=1.2	813.6	25.7	29.4	3366.0	27.0	48.9
TMS-12-1	565.2	30.0	36.5	10414.8	14.3	49.6
SI=1.4				10717.2	15.5	51.8
TMS-12-2	507.6	33.7	38.4	8377.2	11.7	51.9
SI=1.3				7938.0	7.7	42.2
TMS-12-3	565.2	34.3	36.7	3366.0	17.3	56.6
SI=1.2				3625.2	26.0	60.2

TMS-12 系合金の強度が TMS-1 系合金の強度を上回っていた。両合金系とも SI 値が増すと強度は大幅に上昇すること、 $\alpha$ -W 量が多いと強度低下を引起こすが少しの場合は殆ど影響のないことが明らかになった。1073K では、高温側とは逆に TMS-1 系合金の強度が TMS-12 系合金の強度より高くなっていた。TMS-12 系合金の強度は  $\alpha$ -W の析出, SI 値によらずほぼ一定であった。

この中から、目標性能を満たす合金として TMS-32 及び TMS-12-2 を中間形状用に提案した。

次に、固溶指数を一定にした場合の Ta/W 比の最適値を明らかにすることを目的に、TMS-32 (SI=1.3) をベースにして改良合金を設計した。クリーブ破断試験結果を表 2 に示す。Ta/W 比が 0.49 から 0.63 (TMS-34) へ増加すると強度は上昇したが、その比がさらに増すと強度は急激に低下した。TMS-12 系合金では SI 値が 1.3 で Ta/W=1.0 の合金の破断寿命は 8.38Ms であることから、最大強度が得られる Ta/W 比の値は合金系により大きく異なっていることが明らかになった。1073K の強度は、Ta/W 比にも影響されないことが明らかになった。

2. 5 Mo, Ti 等添加元素の影響

$\gamma$  と  $\gamma'$  の 2 相組織がより安定でかつ高温強度のより優れた合金を開発することを目的に、Co を含む合金 TMS-25 をベースに Mo (26), Ti (27), Mo+Ti (28), Mo+Ti+Nb (29), 及び Re (30) を添加した合金を設計した。合金元素添加に際して  $\gamma'$  量,  $\gamma'$  相の SI 値は一定に保った。そのために、各元素の添加量は  $\Delta SI=0.1$  相当量とし、Mo は W と、Ti, Nb は Ta と置換した。ただし、Re については計算が出来なかつたので全体組成で Re を 2.5wt% 添加し W を 2.5wt% 減らした。これらの合金の熱処理材を組織観察した結果、TMS-25 には  $\alpha$ -W 相が析出していたが、

表 2 開発合金のクリーブ破断特性に及ぼす  $\gamma'$  中の Ta/W 比の影響

合金	1073 K, 735.5MPa			1313 K, 137MPa		
	寿命 (ks)	伸び (%)	断面収縮率 (%)	寿命 (ks)	伸び (%)	断面収縮率 (%)
TMS-32	414.0	32.3	29.9	5292.0	18.3	42.7
(0.49)	1494.0	26.3	29.9	5385.6	19.0	44.9
TMS-34	763.2	23.3	23.6	715.2	12.0	37.3
(0.63)				7351.2	14.7	37.1
TMS-35	1296.0	28.3	28.0	4820.4	27.7	51.6
(0.93)				4705.2	18.3	48.8



Mo等を添加した合金には $\alpha$ -W相の析出は認められなかった。これらの元素の添加は組織安定性の向上に有効な手段であることが明らかになった。クリーブ破断試験結果を表3に示す。1313Kの条件では、Moの単独添加合金(TMS-26)が最も優れた強度と延性を示した。Tiの単独添加は強度特性の向上に有効な手段ではなかった。TMS-26へのTi及びNbの複合添加は強度の低下を引起こしていた。Reの単独添加はMo単独添加合金に次ぐ優れた強度特性を示した。1073K, 735.5MPaの条件では、Mo単独添加合金が高温側と同様最も優れた強度特性を示したが、Re単独添加合金は高温側とは逆に強度が大きく低下していた。Ti単独添加も強度の低下を引起こしていた。TMS-26へのTiの添加は高温のような強度低下はおこらなかったが、TiとNbを複合添加すると強度の低下が起こった。

以上、開発目標を越える強度特性を有する数多くの合金を開発してきたので、それらの合金の特性と開発目標との関係を既存の単結晶合金の特性とともに図3に示す。PWA1484はAlloy454を改良した合金でReを3wt%含んでいるのが特徴であるが強度の上昇はあまり大きくはない。一連のCMSX系合金はNASAIR100の改良合金でCMSX-4の特徴はReを3wt%含んでいることにある。MXONはCMSX系合金である。SC-83合金はMo量の多い合金で破断強度は非常に優れているが延性に欠けている。既存合金の強度特性と比べると開発合金の強度特性が非常に優れていることがわかる。

表3 Mo, Ti等添加合金のクリーブ破断特性

合金	1073 K, 735.5MPa			1313 K, 137.3MPa		
	寿命 (ks)	伸び (%)	断面収縮率 (%)	寿命 (ks)	伸び (%)	断面収縮率 (%)
TMS-25	860.8	25.7	31.1	2156.4	23.3	55.5
	975.6	25.2	28.4	2156.4	24.0	55.9
TMS-26	1242.0	26.3	29.4	6026.4	27.0	46.7
Mo	910.8	27.7	27.8	6390.0	21.3	46.2
TMS-27	511.2	22.7	29.0	2602.8	37.7	49.7
Ti	651.6	20.7	29.6	2667.6	16.8	50.8
TMS-28	784.8	19.7	16.0	4820.4	7.3	26.2
Mo+Ti	1202.4	21.7	25.8	4813.2	8.0	25.2
TMS-29	471.6	25.3	25.4	4212.0	11.3	23.2
Mo+Ti+Nb	864.0	21.3	18.0	4075.2	9.3	26.2
TMS-30	565.2	31.3	18.0	5644.8	24.7	40.2
Re	630.0	34.2	34.3	5529.6	17.0	39.1

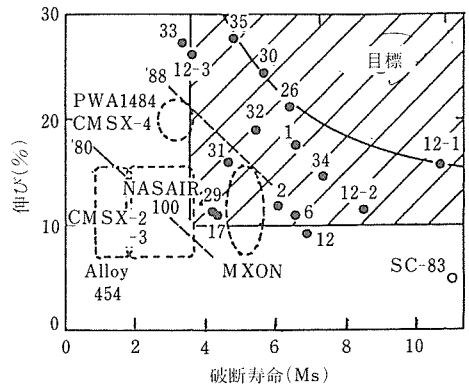


図3 1313K-137.3MPaの試験条件でのクリーブ破断寿命と破断伸びによる性能比較。黒丸(●)は著者らの開発合金。斜線は次世代プロジェクトでの開発目標を示す。

## 2.6 合金設計法の高精度化

以上述べてきた合金設計法の相平衡計算式は熱処理の異なる $\gamma$ と $\gamma'$ 相の組成をベースに構築されていたのでその精度に限界があった。また、Reの計算も不可能であった。そこで、1173K熱処理材のEPMAによる状態分析値をもちいて、旧合金設計プログラムのうちの $\gamma'$ 面方程式及び各元素の両相への分配比の計算式を改良した。新しい $\gamma'$ 面方程式を用いて計算した $\gamma'$ 中のAl濃度とEPMAによる実測値との間には高い相関が認められた。さらに、40種類の開発合金単結晶材の成分分析を行い、その値を上記相平衡計算式を用いて $\gamma$ と $\gamma'$ 組成に分離計算し1313K, 137.3MPaにおける寿命予測式を得た。また、格子定数ミスマッチの推定式も得た。

## 2.7 新合金設計法による合金開発

新合金設計法をもちいて、 $\gamma'$ の体積率=60at%、比重<8.6 (g/cm<sup>3</sup>)、熱処理温度幅>40K、Cr量>7.0 (at%)、SI値<1.1の条件のもとに探索型プログラムより比重の小さい合金を設計した。組織安定性として比重8.5の合金の中から選んだ合金TMS-64(推定寿命25.48Ms)について、原材料溶解で単結晶を作り、熱処理温度幅、比重、クリーブ強度を測定した。温度幅は~48K、比重は8.48と計算とよく一致していた。破断寿命は17.89Msで推定値に近い値であった(図4)。新合金設計法の精度が非常に高いことが明らかになった。

## 2.8 小 括

開発目標を上回る強度特性を有する数多くの合金を開発することができた。代表的な開発合金の組成を表4に示す。合金設計法のバージョンアップに成功し、

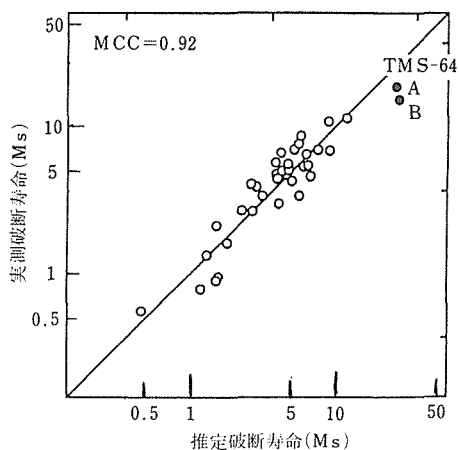


図4 予測式によるクリープ破断寿命と実験値との比較。白抜き(○)は予測式作成に用いたデータを、黒丸(●)は設計合金のデータを示す

表4 代表的な開発単結晶合金の組成(質量%)

合金名	Cr	Cr	Mo	W	Al	Ta	Ni
TMS-1	7.46	5.48	—	16.61	5.22	5.05	残
TMS-12-2	—	6.60	—	12.60	4.92	7.58	〃
TMS-26	8.15	5.56	1.85	10.90	5.11	7.68	〃
TMS-34	7.84	6.00	—	14.91	5.07	5.42	〃
TMS-64	—	6.5	8.4	1.0	5.8	6.7	〃

設計精度が向上するとともに要求特性にあった合金の設計が可能になった。

### 3. 酸化物粒子分散合金の研究開発

#### 3.1 はじめに

酸化物粒子分散(ODS : Oxide Dispersion Strengthened)合金は、耐熱合金の高温強度を上げることを目的に開発された合金で、一般に基地に既存又は開発超耐熱合金を用い、酸化物粒子を均一に分散させた合金である。その製造工程は機械的合金化法(Mechanical Alloying)<sup>3, 4)</sup>とそれに続く押出加工、一方向再結晶熱処理からなっている。

本プロジェクトの最終目標は、既存合金 MA6000 の強度特性より高い「1373K, 137.3MPa のクリープ条件で 3.6Ms 以上のクリープ寿命(試験機の性能を考慮して、1323K, 156.9MPa のクリープ条件で 3.6Ms 以上のクリープ寿命と同等とする)に耐え、かつその時 5% 以上の延性が保証されるとともに、加工性、再結晶性、耐食性等にも優れた合金を開発する」ことである。

ODS 合金の開発には、普通鑄造 Ni 基耐熱合金用に開発された合金設計法<sup>2)</sup>を適用し、主として基地合金の  $\gamma'$  体積率を重視して合金開発を行い、開発目標を越える優れた強度特性を有するいくつかの合金の開発に成功した。

#### 3.2 合金設計

ODS 合金の設計の基本的な考え方を、研究開発の過程に従って記述する。設計した合金の組成を表5に示す。

1) ODS 合金の組成から、酸化物(イットリヤ :

表5 合金とその相の化学組成(質量%)

合金	$\gamma'$ (%)	Ni	Al	Co	Cr	Ti	Ta	W	Mo	Zr	C	B	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	その他
TM-220	65	58.9	4.9	9.0	5.2	1.0	3.7	14.6	1.8	0.05	0.11	0.01	0.8	Hf;0.8
TM-303	55	59.1	4.2	9.9	6.0	0.8	4.8	12.5	2.3	0.05	0.1	0.01	0.6	Hf;0.6
TMO-2	55	58.4	4.2	9.7	5.9	0.8	4.7	12.4	2.0	0.05	0.05	0.01	1.1	
$\gamma'$ phase(原子%)		65.0	16.4	7.8	2.7	1.8	2.4	3.4	0.5					
$\gamma'$ phase(原子%)		62.9	2.7	13.9	12.6	0.2	0.6	5.0	2.2					
TMO-19	0	55.8	1.1	12.4	9.9	0.2	1.9	14.3	3.2	0.05	0.05	0.01	1.1	
TMO-9	35	57.7	3.1	10.7	7.4	0.6	3.7	13.1	2.4	0.05	0.05	0.01	1.1	
TMO-8	45	58.3	3.7	10.2	6.6	0.7	4.3	12.7	2.2	0.05	0.05	0.01	1.1	
TMO-7	65	59.5	4.9	9.2	5.1	1.0	5.4	12.0	1.7	0.05	0.05	0.01	1.1	
TMO-20	75	60.1	5.5	8.7	4.3	1.1	6.0	11.6	1.5	0.05	0.05	0.01	1.1	
TMO-21	55	59.5	4.4	9.8	5.9	0.9	4.9	12.5	2.0	0.05	0.05	0.01	—	
MA6000	52	68.4	4.6	—	15.2	2.5	2.0	4.0	2.0	0.15	0.05	0.01	1.1	
$\gamma'$ phase(原子%)		72.8	15.5		3.9	5.2	0.8	0.8	0.5					
$\gamma'$ phase(原子%)		62.7	3.5		29.6	0.5	0.2	1.4	1.9					

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 除くと普通鑄造合金の組成と同等となる。それで ODS Ni 基合金の開発には、Ni 基鑄造合金の合金設計法をそのまま適用した。

2) 既存の ODS 合金 MA6000 の組成から Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を除いた組成 (母相合金) から、合金設計法を用いて  $\gamma$  と  $\gamma'$  相の組成を計算し  $\gamma'$  相の固溶強化度を示す固溶指数 (SI:  $\gamma'$  相中の各元素の濃度をその元素の  $\gamma'$  相への固溶で割った値の総和) を求めると、その値は 0.97 であった。この値は、当研で開発している鑄造合金の SI 値約 1.3 に比べて小さく固溶強化の程度が少ないことが明らかになった。この結果をもとに普通鑄造合金用に開発した高強度鑄造合金 TM-220 をもとに、延性を重視して、W を減らし、Ta を増やし、 $\gamma'$  相量を 65% から 55% に減らした鑄造用の合金 TM-303 (SI=1.27) を設計し、開発合金 TMO-2 の母相 (イットリヤを除いた合金) に用いた。この TM-303 と MA6000 の母相とを鑄造し、1273K、117.7MPa のクリープ条件で試験した結果、TM-303 の寿命は、2934ks (伸び 4.9%) で、MA6000 の 698ks (伸び 4.9%) より長く、クリープ強度が高いことを確認した。合金設計法で計算した TM-303、MA 6000 の物性値を表 6 に示す。

表 6 合金設計プログラムで計算した物性値

パラメタ	TM-303	MA 6000C
S. l.	1.27( $\gamma'$ )0.79( $\gamma$ )	0.97( $\gamma'$ )0.61( $\gamma$ )
N <sub>v</sub>	2.37( $\gamma'$ )1.83( $\gamma$ )	2.37( $\gamma'$ )2.27( $\gamma$ )
N <sub>v</sub> -N <sub>v</sub> <sup>c</sup>	0.22	0.00
SFE	3.19	3.21
LM	-0.011(0.012*)	-0.0002

\* TMO-2の測定値

S. l. ; 固溶指数

N<sub>v</sub> ; Decker の電子空孔数

N<sub>v</sub>-N<sub>v</sub><sup>c</sup> ; Darrows の電子空孔数(クリティカル値との差)

SFE ; 積層不整エネルギー

LM ;  $\gamma$  と  $\gamma'$  の格子定数の差

3) ODS 開発合金 TMO-2 は、TM-303 に分散物としてイットリヤを加えて製造した。TMO-2 は、2 次再結晶組織も良く、高温クリープ破断強度は MA6000 より優れ、目標値に達しているが、伸びは、MA6000 と同程度であり、目標値に達していない。また中低温度域の強度は Ni 基単結晶合金の強度より劣っていて、単結晶の代替合金になりにくい。

4) これらの欠点を解決するための知見を得る目的で、TMO-2 ( $\gamma'$  量; 55%) の  $\gamma'$  と  $\gamma$  相の組成を変えず、

$\gamma'$  を 0, 35, 45, 65, 75% に変えた合金を設計し、試料作製後特性を評価した。鑄造合金では、クリープ強度は、 $\gamma'$  量 65% 前後に最高値を示し、伸びは、 $\gamma'$  量の増加とともに減少することが知られている<sup>2)</sup>。 $\gamma'$  量を変えた ODS 開発合金の 1323K、176.5MPa のクリープ寿命は、 $\gamma'$  量 65% 前後に最高値を示した。それに対して、1123K、392.3MPa のクリープ寿命は、 $\gamma'$  量増加とともに、高くなった。伸びは、 $\gamma'$  量 35% 合金で小さく、 $\gamma'$  量との関係は見られなかった。 $\gamma'$  量 75% 合金の 1173K、392.3MPa のクリープ寿命は、単結晶のその 4 倍以上であった。これらの事実について、詳細に述べる。

### 3. 3 実験方法

#### 1) ODS材の製造

ODS 材の製造は、Benjamin<sup>3)</sup>の機械的合金化法を用いて行った。原料粉末としてカーボニル・ニッケル粉末 (INCO #123; 3~7 $\mu$ m, 0.1wtC), Mo, W, Ta, Co (-44 $\mu$ m), Cr (-77 $\mu$ m), 粉碎しえ作った母合金粉末として (数字は質量%) Ni-46Al, Ni-18Al-28Ti, Ni-30Zr, Ni-4B (-77 $\mu$ m) およびイットリヤ微粉末 (20nm) を用いた。

これらの原料粉末を表 5 の組成になるように配合し、アトリッター (主に株・三井三池製 MA-3D, 容量 0.003m<sup>3</sup>) で、粉末 3kg とスチールボール (9.5mm  $\phi$ ) 50kg とを充填して、Ar ガス中、180ks 機械的に混合して、複合粉末を作った。

粉末の固形成形は、押出加工で行った。複合粉は、軟鋼缶 (外径 70mm, 内径 56mm) に充填し、723K で、 $2 \times 10^{-3}$ Pa になるまで 10~15ks 脱気し、TIG 溶接法で封入した。この軟鋼缶を 1323K で 7.2ks 保持し、押出比 15:1, ラム速度 400mm/s で押出加工して、ODS 材を製造した。

帯域焼鈍熱処理 (ZA) は、適した温度で、0.028mm/s の移動速度で行った。

#### 2) 試験方法

硬度測定は、押出材を各焼鈍温度で、3.6ks 熱処理した後室温で行った。クリープ試験片は、ZA 後 1573K (または 1553K)  $\times$  1.8ksAC + 1353K  $\times$  14.4ksAC + 1143K  $\times$  72ksAC (AC; 空冷) の溶体化時効熱処理を行った。

試験片は、ねじなしの、平行部 4 $\phi$ mm  $\times$  16mm, 肩を 10R に機械加工した。クリープ試験は、大気中、加重前 72ks 規定試験温度で保持した後、肩に荷重をかけて行った。硬度は、マイクロ・ピッカース硬度計で、500g, 15s の条件で行った。

### 3. 4 実験結果と考察

#### 1) アトリッター加工複合粉末

複合粉末の構造は、押出材に見られる FCC と同じ回折線は示さず、原料粉末の BCC と FCC の主回線のまわりに広がった回折線を示し、BCC と FCC の混じた構造であった。

#### 2) 2次再結晶挙動

ODS Ni 合金は押出状態では、微細な 1 次再結晶粒組織からなっているので、高温構造材としての強度は、非常に弱い。この合金はその後の帯域焼鈍による 2 次再結晶熱処理で一方向に伸びた、GAR (grain Aspect Ratio) の大きい組織を作って、はじめて高温強度を持つようになる<sup>4)</sup>。そのため 2 次再結晶挙動が大切になる。

2 次再結晶温度と  $\gamma'$  相量との関係を、図 5 に示す。2 次再結晶のトリガーについて考察する。(1)  $\gamma'$  相量 0% から 45% までの合金の 2 次再結晶温度は、 $\gamma'$  量の増加と共に減少している。 $\gamma'$  量の少ない合金は、1 次再結晶粒径が大きく、粒界エネルギーが小さいので、再結晶エネルギーが小さくなり、2 次再結晶が起りにくくなる。この間の 2 次再結晶のトリガーは、1 次再結晶粒界の成長による。(2)  $\gamma'$  量 55% と 65% の 2 次再結晶温度は一定であり、そのトリガーとして、変化のないイットリヤが原因として考えるのが妥当である。(3)  $\gamma'$  量 75% 金の 2 次再結晶温度は、上昇する

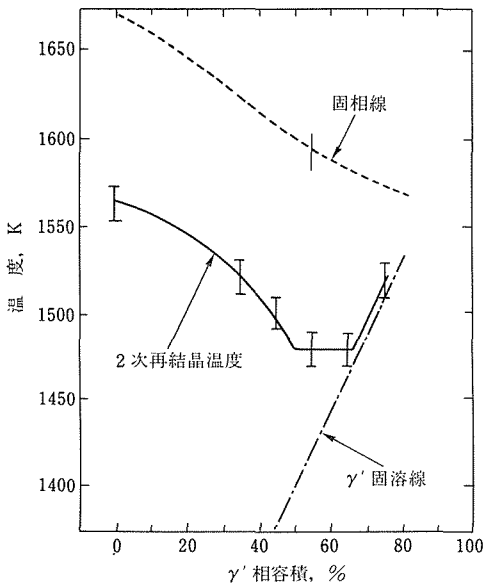


図 5 TMO-2 系合金の 2 次再結晶温度、 $\gamma'$  相固溶温度および固相線温度と  $\gamma'$  量との関係

が、ほぼ  $\gamma'$  固溶温度と一致するので、析出  $\gamma'$  の固溶が 2 次再結晶の引金になっている。

ODS 合金の 2 次再結晶や溶体化熱処理は、2 次再結晶温度と融解温度との間で行っているため、 $\gamma'$  量 75% 合金では、非常に狭くなっている。それでこの合金の 2 次再結晶処理が難しくなる。

押出材を帯域熱処理した、種々の  $\gamma'$  量の ODS 合金の押出方向に垂直な横断面の X 線回折図形を図 6 に示す。 $\gamma'$  量 35% と 55% 合金は、主に  $\langle 110 \rangle$  繊維集合組織を示し、 $\gamma'$  量 65% と 75% 合金は、主に  $\langle 111 \rangle$  繊維集合組織を示す。中低温強度は、この  $\langle 111 \rangle$  繊維集合組織によって強化されている。

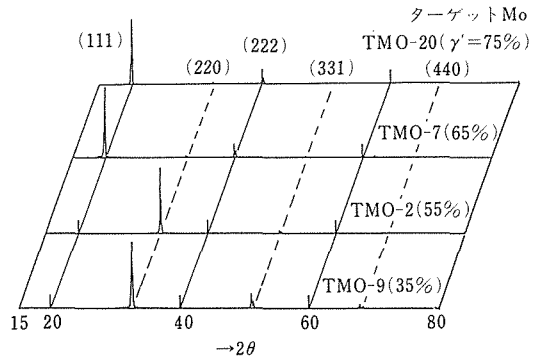


図 6 帯域焼鈍した ODS 合金の X 線回折図形と  $\gamma'$  量との関係

#### 3) クリープ破断特性

$\gamma'$  量 35%, 55%, 65%, 75% の合金 TMO-9, 2, 7, 20 について、種々のクリープ条件で試験した結果を表 7 に示す。 $\gamma'$  量 35% の TMO-9 合金では、ZA 材のクリープ特性は、1573×3.6ks 熱処理材と比べると、寿命、伸び共に大きく優れ、粗大で伸長した結晶組織を作ることで改善されている。

$\gamma'$  量 55% の TMO-2 では 1273K, 117.7MPa クリープ条件で大気中で、180Ms 以上 (約 6 年間経過して、まだ破断していない)。同条件のもう一本の試験片を 180.04Ms で中断して、試料の径を測定した結果、表 7 に示すように絞りは小さくほとんど細くならず、このことはこの合金が 1273K での耐酸化性に優れてることも示している。またこの合金は、他の合金と比べて破断伸びが大きい (より高応力の試験で)。

$\gamma'$  量 65% の TMO-7 では、1323K, 176.5MPa クリープ条件で、16.32Ms の寿命を示し、高温強度が一番高い。



この設計に当って、金属材料は以前から研究していた鑄造合金用の合金設計法の考え方を鍛造合金に援用し、所要のパラメーターを鍛造合金用に改める方針で臨んだ。この考え方とは、「析出相によって強化されているタイプの二相ニッケル基合金では、合金のいろいろな特性は次の5つの因子で決まる」とするものである。5つの因子とは、1)  $\gamma'$ 相の量、2)  $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相の組成、3) 炭素、ほう素、ジルコニウムなどの微量添加元素の量、4) 熱処理の条件、5) 合金粉末の作製・HIP・超塑性鍛造などの熱処理以外の材料の製造過程の条件、の5つである。

この考えに基づいて合金を設計するには、これらの因子と1033Kでの引張試験特性との関係を確立しなければならない。本研究では上の5つの因子のうち3)と4)の2つの因子は実験によって直接求め、1)と2)については合金設計プログラムを利用して合金全体の組成から間接的に求めた。

以下に、得られた結果を紹介する。

#### 4. 2 $\gamma'$ 相の量の影響

本合金設計ではまず最適  $\gamma'$ 相量を検討した。

この問題は市販のRene-95をモデルとし、この合金の中に含まれている $\gamma$ と $\gamma'$ 相の組成を一定に保ち、その量比を変えた一連の合金によって検討した。試料合金には $\gamma'$ 相の含有量が100%を越えているものも含まれているが、これは $\gamma'$ 相単独の組成と $\gamma$ 相単独の組成とを結ぶタイラインを $\gamma'$ の領域の中に延長し、例えば $\gamma'$ 相量125%の合金ではその延長した長さがタイラインの全長の25%になる点の組成を表わす。 $\gamma'$ 相量は同一の組成の合金でも温度によって異なり、温度が上昇すると $\gamma'$ 相の含有量が減少する。ここでは特に断らない限り、1033Kでの $\gamma'$ 相量をもってその合金の公称 $\gamma'$ 相量とするものと約束する。そのため公称 $\gamma'$ 相量が100%を越えている合金でもこれより高い温度では $\gamma/\gamma'$ 2相合金となる可能性がある。なお、公称 $\gamma'$ 相量は全て計算値であり、実測値ではない。

##### 4. 2. 1 超塑性特性に及ぼす影響

合金が超塑性を示すための必要条件の一つとして、超塑性を起こす温度で当該の合金が二相構造であることが挙げられている<sup>5)</sup>。そこで超塑性鍛造を行なう際の子備実験の一環として超塑性特性に及ぼす $\gamma'$ 相量の影響を検討した。

実験は各合金を回転円盤法で粉末とし、これを鋼製の缶に詰め、HIPにより固化したのち、得られたブロックを円柱に加工し、これをシースに詰め、押し出し、得られた試料の超塑性特性を測定する方法によった。

得られた材料のある条件で測定した超塑性特性は $\gamma'$ 相量に依存した。変形抵抗の最大値に及ぼす $\gamma'$ 相量の影響は単純ではなく、 $\gamma'$ 相量50%までは増加の傾向に有り、その後100%までは一旦低下し、100%以上では再び増加の傾向にあった。ただし、超塑性特性の試験を行なった1373Kでは $\gamma'$ 相量が、公称値の基準である1033Kと異なることを考慮し、1373Kで二相合金である範囲にのみ注目すると、変形抵抗は $\gamma'$ 相量の増加とともに減少した。

超塑性延びに及ぼす影響では $\gamma'$ 相量が80%を超える部分についてはデータが得られなかった。これは $\gamma'$ 相量が多い合金では押し出し材の中にひび割れがあり、信頼できる超塑性延びが測定出来なかったことによる。超塑性延びは1373Kで二相合金であるような $\gamma'$ 相量の範囲では単調に増加するものと推定された。

超塑性特性は押し出し条件によっても変化した。粉末をいろいろな条件で押し出した場合のデータによると、得られた材料の超塑性特性は押し出しの温度、押し出し比、押し出しの前に粉末をHIPで固化するかしないかなどによって異なっていた。超塑性の目安として変形時の延びを用いると、これは1423Kまでは押し出し温度に関係せず、500%内外であったが、それより温度が高くなると延びが減少する場合は現れ始め、1523Kでは全ての合金とも延びがほとんどなくなった。また、押し出し比も超塑性特性に影響し、押し出し比が大きい場合は超塑性特性を示さなくなる押し出し温度が50K程度低くなるようであった。さらに同じ押し出し比と押し出し温度で比較すると、押し出し前にHIP処理を行なうことは超塑性特性の劣化に繋がるようであった。

##### 4. 2. 2 超塑性鍛造に及ぼす影響

次に超塑性鍛造の変形抵抗と $\gamma'$ 相量との関係を検討した。超塑性鍛造時の変形抵抗は、一般に変形の進行度によって変化し、変形の当初(変形度3%付近まで)急激に増加した後、一旦やや減少し、その後変形度35%付近から再び増加に転じた。これらの変曲点(3%と35%)および変形の終了点に近い変形度70%の時点に於ける変形抵抗と $\gamma'$ 相量の間関係をプロットしたところ、変形抵抗は $\gamma'$ 相の含有量が125%の合金を除いては $\gamma'$ 相量に大きくは依存しなかった。この結果を前に述べた超塑性特性と $\gamma'$ 相量との関係と比較すると、必ずしも良い対応があるとは称し難く、材料がそれほど大きな超塑性を示さなくとも超塑性鍛造が可能であることが明らかとなった。

なお、超塑性鍛造の製品には $\gamma'$ 相量が125%の合金を除いては特に欠陥は認められなかった。 $\gamma'$ 相量

125%の合金はひび割れが多く、引張試験を行なえるような試料を採取することは出来なかった。

#### 4. 3 主要元素の含有量の影響

$\gamma/\gamma'$ 二相合金の主要元素の含有量を決めるに当っては、まず $\gamma'$ 相に着目し、その組成を固溶強化のほか所要の特性を予め得られている重回帰式を参考にして考え、次にこれと平衡する $\gamma$ 相の組成を計算し、最後に合金全体の組成を算出するという手順をとった。この手順自体は鍛造合金でも同一であるのでここでは詳細は省略する。

図8はこのようにして求めた計算上の強度および伸びと実測の強度および伸びとを比較した一例である。この図を見ると、UTSについては相関性は十分良く、プロットのある範囲では重回帰式は十分実用に耐えると考えられる。伸びについては相関性がやや落ちるが、やはり傾向は捉えられていることがわかる。

ちなみに、図8に示してある範囲では回帰式の相関性は極めて良いが、これは回帰式が実測点の外の範囲でもそのまま利用できることを意味してはいない。計算上は高性能であるはずの合金を試作したが、期待した強度は得られなかった。

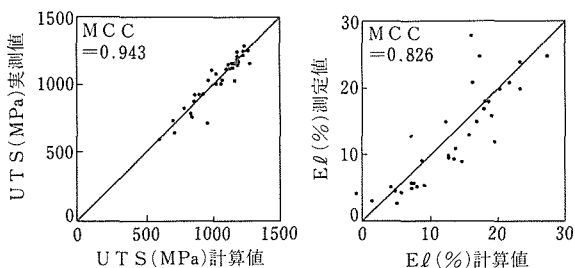


図8 元素の添加に基づく強度(UTS)と伸び(El)の変化を推定する重回帰式の正しさを検定するための計算値と実測値との比較。

#### 4. 4 ほう素および炭素の含有量の影響

鍛造もしくは鍛造系のニッケル合金には通例微量のほう素、炭素、ハフニウム、ジルコニウムなどが添加される。今回はこのうち特にほう素、炭素の含有量の影響をほう素の含有量を0.00-0.02%の範囲で、また炭素の含有量を0.02-0.20%の範囲で変化させ、これらの元素の添加量の影響を検討した。

最適な熱処理と思われる1523Kでの液体化処理の場合、強度は、炭素量が一定の場合はほう素量に対してはわずかな極大が有り、ほう素量が一定の場合は炭

素量に対してほう素量に応じてわずかに増加もしくは減少した。伸びは炭素量が一定の場合はほう素量に対して極大が有り、ほう素量が一定の場合は炭素量が増すと低下する模様であった。

#### 4. 5 熱処理条件

熱処理の影響の検討では溶体化処理、時効処理およびこれらの中間に行う1回の間熱処理について検討した。

##### 4. 5. 1 溶体化処理

溶体化処理では一般に温度、時間、熱処理後の冷却速度の3点が重要で、時にはさらに熱処理の雰囲気も問題になる。今回は前の3点の影響を述べるにとどめ、雰囲気はアルゴンガス雰囲気に固定して考えた。温度：温度の影響の検討には粉末にHIPを行ったのち超塑性鍛造を行った試料を使用した。熱処理は1時間所定の温度に保持した後、炉外に放置して室温まで冷却し、その後再び1033Kに72ks保持するという2段階のものとした。

UTSはいずれの $\gamma'$ 相量でも、ある熱処理温度で最大になり、それ以上の温度になると低下の傾向にあった。UTSが最大になる溶体化温度は $\gamma'$ 相の含有量で異なった。 $\gamma'$ 相量の比較的少ない合金ではこれは低い温度にあり、 $\gamma'$ 相量にほとんど依存しなかった。これは $\gamma'$ 相量の低い合金ではソルバス温度が超塑性鍛造の温度附近にあり、溶体化処理の前に溶体化および再結晶が進行していることによる。 $\gamma'$ 相の含有量がこれよりやや多い中程度の $\gamma'$ 相量の領域では $\gamma'$ 相量の増加に従い、UTSが最大になる温度は急速に高温側に移行した。別に行った熱膨張の測定結果や組織観察の結果と比較した結果、この温度は合金のソルバス温度よりやや高い所にあることが判明した。また、UTSが最大になる $\gamma'$ 相量は65%附近で、この $\gamma'$ 相量ではUTSの熱処理温度感受性が最も顕著であった。 $\gamma'$ 相量がこれより多い領域では再びUTSの熱処理温度依存性が小さくなった。また、このような合金では $\gamma'$ 相が完全に $\gamma$ 相の中に溶込まないうちに合金の部分溶融が始まった。

溶体化処理温度と $\gamma'$ 相量が伸びに及ぼす影響はUTSや0.2%耐力の場合とかなり異った。 $\gamma'$ 相量の極く多い場合と少ない場合とを別にすれば、 $\gamma'$ 相量を固定して考えた場合には伸びが極大になる溶体化処理温度が2箇所あり、高温側の極大の方が大きくなった。低温側の極大は $\gamma'$ 相量によらずほぼ1323K附近にあったが、高温側の極大は $\gamma'$ 相量とともに上昇した。熱処理温度を固定して $\gamma'$ 相量の影響を見ると、

$\gamma'$  相量が 0% の場合が最も伸びが大きく  $\gamma'$  相量の増加とともに減少の傾向にあったが、この減少の傾向は熱処理の時間により異なった。

時間：この問題はタングステンをかなり多量に含み、平衡に達する時間が長いと想像される合金で検討した。実験は 1523K に 3.6~14.4ks 保持したのち、空气中で室温まで冷却し、その後再び 1023K で 72ks 熱処理したものの 1033K での引張強度特性を比較する方法による。その結果は時間を長くすると強度と耐力はわずかずつ上昇したが、伸びは時間が 1 時間を越えると時間とともに減少した。これから見て、今回の試料のようにタングステンの含有量の多い合金でも第一次の冷却時間は 1 時間で十分で、長すぎるのは有害のように思われる。

#### 4. 5. 2 冷却速度

冷却速度と引張試験強度との関係は、上と同じ組成と製法の材量を 1523K 3.6ks 保持した後、水冷、油冷、空冷、炉冷の 4 つの速度で室温まで冷却し、これをさらに 1033K で 72ks の熱処理を行なった試料の 1033K での引張強度の特性を測定して検討した。

まず、水冷の場合であるが、この場合は試料にひび割れが入り、引張試験の試験片を作製することができなかった。炉冷から空冷へと冷却速度を上げた場合には、強度、耐力ともに上昇し、伸びはそのままに保たれた。冷却速度をさらに上げて油冷にすると、耐力はそのまま保たれたものの、強度や伸びは低下に転じた。

#### 4. 5. 3 中間熱処理

この問題は上と同一の合金を用いて溶体化と時効の条件を固定して中間にいろいろな温度で 1 時間の熱処理を挿入して検討した。この際の溶体化は 1523K で 1.8 ks、時効は 1033K で 72ks 行った。中間熱処理は 1448K の場合を除けば強度や耐力には余り影響しなかったが、伸びは中間熱処理の温度とともに単調に減少した。

#### 4. 5. 4 時効処理

引張試験の温度と同一の 1033K で 72ks 行った結果、行わない場合と比べ、強度と耐力は増加し、伸びは低下した。ただし、その差はわずかであった。

#### 4. 6 小 括

プロジェクトの期間中に既存の合金をやや上回るような合金を開発するのに成功したが、これを大幅に上回るような合金を得るこのには成功しなかった。とくに伸びについては今後研究すべき点が多いものと考えられる。

## 5. Ti 基超塑性合金の研究開発

### 5. 1 はじめに

Ti 合金は、軽量で強靱性に富み、航空宇宙機器用材料として最適である。しかし、Ti 合金の切削加工性は悪く、また航空機部材の様な複雑形状部材の場合には、製品重量歩留りが著しく低いため、切削で部品を製造する際のコストが高いことが問題となっている。加工歩留りの向上には超塑性加工が有効であることから、本研究は、超塑性特性が優れ、かつ機械的特性の優れた Ti 合金の開発を目的として行われた。開発目標は、① 573K における比強度が 274.6MPa/(g/cm<sup>3</sup>) 以上、②このときの伸びが 10% 以上で、さらに③加工歩留りが従来法の 3 倍以上であることである。本研究開発では、まず多元系  $\alpha$ - $\beta$  型 Ti 合金の合金設計法を構築し、ついでこれを用いて効率的に合金開発を行った。

### 5. 2 合金設計法

Ti 合金の強度に関して、1 種類の  $\beta$  安定化元素を添加した場合よりも、複数の  $\beta$  安定化元素を複合添加した場合の方が強化度が大きであるとの報告がある<sup>6)</sup>。そこで本研究開発では、Ti-Al-Sn-Zr-V-Mo-Cr-Fe 8 元系 Ti 合金について研究開発を行った。多元系 Ti 合金における  $\alpha + \beta$  2 相平衡組織を設計するため、以下に示す 3 種類の手法 (A, B, C) を開発した。

#### 5. 2. 1 A 法

Ti と各合金元素の Ti-j (j=Al, Sn, etc.) 2 元系状態図に基づく手法で、以下の手順による。

① まず、Al と Ti 以外の  $\beta$  相の組成 ( $X_j^\beta$ ) を各元素の固溶限度内で種々の値に設定する。

②  $\beta$  面の方程式 (1) から、設定温度における  $\beta$  相中の Al 濃度 ( $X_{Al}^\beta$ ) を計算する。 $\beta$  面の方程式は、Ti-j 2 元系状態図における変態温度 ( $T_\beta$ ) を j 元素濃度の関数として表し、各合金元素の効果を加算することにより求めた。

$$T_\beta = 1155 + \sum [a_j \cdot (X_j^\beta)^2 + b_j \cdot X_j^\beta] \quad (1)$$

1155 : 純 Ti の変態温度 (K),

$X_j^\beta$  : j 元素の濃度 (at%),

$a_j, b_j$  : 定数 (表 8 参照)

表 8 Ti-j 2 元系状態図から求めた(1)式中の定数

j	Al	Sn	Zr	V	Mo	Cr	Fe
$a_j$	-0.300	0.646	0.152	0.226	0.093	0.630	0.340
$b_j$	18.241	-9.893	-3.107	-17.057	-19.047	-24.430	-18.048



③ ①及び②で設定したβ相と設計温度で平衡するα相の組成を分配比(2)式)を用いて(3)式から求める。

$$C_{Al} = 1.426 - 0.0148 \cdot X_{Al}^{\beta}$$

$$C_{V} = 0.731 - 0.263 \cdot X_{V}^{\beta}$$

$$C_{Zr} = 0.914 - 0.032 \cdot X_{Zr}^{\beta}$$

$$C_{Sn} = 0.928, C_{Mo} = 0.078, C_{Cr} = 0.081,$$

$$C_{Fe} = 0.089 \quad (2)$$

$$X_j^{\alpha} = C_j \cdot X_j^{\beta} \quad (3)$$

④ α相の組成に関して、有害相であるα<sub>2</sub>相の析出の有無をAl当量(4)式)により確認する。

$$X_{Al}^{\alpha} + X_{Sn}^{\alpha} / 3 + X_{Zr}^{\alpha} / 6 + 10 \cdot X_{O}^{\alpha} \leq 9 \text{mass\%} \quad (4)$$

$$X_i^{\alpha} : (4) \text{式中でのみ mass\%}$$

⑤ 設計温度におけるα相の体積率(V<sub>α</sub>)を設定し、合金全体組成を(5)式により計算する。

$$X_j = V_{\alpha} \cdot X_j^{\alpha} + (1 - V_{\alpha}) \cdot X_j^{\beta} \quad (5)$$

### 5. 2. 2 B 法

設計精度の向上を目的として、平衡するα相とβ相の組成データに基づく合金設計B法を開発した。B法は、当研究所で行なっているγ+γ'型Ni基超耐熱合金の設計手法<sup>2)</sup>を参考にしている。

1173Kで平衡させた21種類の合金試料における、α相とβ相のEPMAによる分析組成データを用いて重回帰分析を行い、β面の方程式及び分配比に相当する回帰式を得た。

B法を用いることにより、1173Kにおいては、A法に比べてより高精度の合金設計が可能となった。

### 5. 2. 3 C 法

Hillertの準正則溶体モデル<sup>7)</sup>を用いて、多元系Ti合金におけるα相とβ相の平衡に関する熱力学計算を行なった。各純元素の自由エネルギー及び相互作用パラメータの値としては、主にKaufmanら<sup>8)</sup>の報告値を用いた。

種々の温度におけるα相の体積を計算した結果、実測値と良い一致を示した。また、各合金元素の両相への分配比についても良い一致を示した。この結果から、8元素を含む多元系のTi合金においても、熱力学による相平衡計算が可能なが解った。

## 5. 3 合金開発

### 5. 3. 1 超塑性特性

最適な超塑性加工及びその温度におけるα相とβ相の体積率を明らかにし、超塑性加工に適したTi合金の設計基準を得ることを目的として、β-Transusの大幅に異なる4種類の合金(GT-9, 33, 45, 及び46, 表9参照)を用いて、1023~1323Kの種々の試験温度で、 $6.7 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度で超塑性試験を行

表9 代表的な開発合金の化学組成(mass%)

Alloy	Al	V	Sn	Zr	Mo	Cr	Fe	O	Ti
GT-5	3.6	—	6.3	12.1	1.1	—	—	0.09	bal.
GT-9	5.7	0.5	1.4	3.9	1.0	1.3	1.0	0.12	bal.
GT-10	5.0	0.7	1.2	9.1	0.5	0.6	0.7	0.11	bal.
GT-11	5.2	0.5	2.7	5.5	0.6	0.6	1.2	0.12	bal.
GT-15	4.8	0.7	2.1	3.7	0.7	0.6	1.0	0.11	bal.
GT-16	6.0	0.6	1.1	10.6	0.5	0.5	1.2	0.10	bal.
GT-33	6.5	1.4	1.4	1.0	2.9	2.1	1.7	0.11	bal.
GT-45	6.4	2.9	0.9	1.1	2.5	2.5	1.6	0.11	bal.
GT-46	5.7	1.5	0.9	5.1	2.5	3.5	2.6	0.16	bal.

った。その結果、各合金とも1123K以下の温度で400%を越える大きな伸びを示した。一方、最大変形応力は各合金とも1123~1223Kの温度範囲で20MPa近傍の低い値を示したが、1073K以下では急激に上昇した。以上の結果から、超塑性加工温度としては、1073K~1123Kの温度が最適と考えられた。また、GT-33合金が、設計合金の中で最も大きな伸びと最も低い変形応力を示したことから、設計温度としても1123K近傍の温度が最適と考えられた。

### 5. 3. 2 573Kにおける引張特性

当初は、合金設計A法を用いて、1173Kでα相とβ相の量比が1:1となるように合金設計を行い、17種類の合金(GT-1~17)を作製した。表2に代表的な合金の化学組成を示す。各合金について、1173K×3.6ks→水冷の溶体化処理後、種々の温度で14.4ksの時効を行ない、573Kで引張試験を行った。その結果、GT-9合金は、本プロジェクトの開発目標(図9の斜線部分)をほぼ満足する比強度と伸びを示した

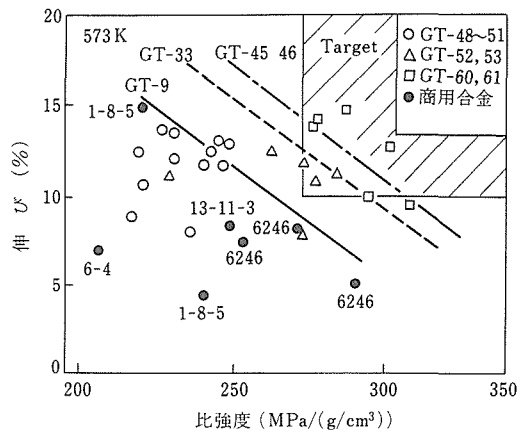


図9 開発合金の573Kにおける引張特性

(図9参照)。

次いで、設計温度(ここでは、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の量比が1:1となる温度)を1173K(GT-1~17)から1123K(GT-33), 1073K(GT-46)及び1023K(GT46)と低下させることにより、V, Mo, Cr, Fe等の $\beta$ 安定化元素添加量を増やした合金を設計した(表9参照)。その結果、GT-33, 45及び46各合金は、いずれも開発目標を上回る特性を示した(図9参照)。

溶体化時効材の引張特性に及ぼす各種組織因子(一次 $\alpha$ 相の体積率( $V_\alpha$ ), 結晶粒径( $d_\alpha$ ))及び組成因子(一次 $\alpha$ 相の固溶強化度( $dDE^\alpha$ ), 旧 $\beta$ 相の電子/原子比( $e/a^\beta$ ))の影響を定量的に明らかにすることを目的として、これら因子と図1に示した引張特性との関係を重回帰分析を用いて検討し、以下の回帰式を得た。

$$\sigma_u(\text{MPa}) = 2037.0 - 3092.3 \cdot V_\alpha + 1171.2 \cdot V_\alpha \cdot dDE^\alpha + 1746 \cdot (1 - V_\alpha) \cdot (e/a^\beta - 4) - 186 \cdot (1 - V_\alpha) \cdot T_{ag}/100 \quad (6)$$

$$El.(\%) = -19.86 - 9.28 \cdot V_\alpha + 13.08 \cdot dDE^\alpha + 2.95 \cdot T_{ag}/100 \quad (7)$$

$dDE^\alpha$ は、SasanoとKimuraの $\alpha$ -Tiの固溶強化に関する研究結果<sup>9)</sup>を多元系Ti合金に拡張した次式で表した。

$$dDE^\alpha = \sum X_i \cdot |(D_i - D_{Ti})/D_{Ti}| \cdot 100 + \sum X_j \cdot \Delta \rho_j \quad (8)$$

i: 遷移金属元素, j: 非遷移金属元素

$X_i, X_j$ : 一次 $\alpha$ 相中のi, j元素濃度(at%)

$D_i, D_{Ti}$ : 原子半径(表10参照)

$\Delta \rho_j$ : j元素を単位濃度添加したときの電気抵抗の変化量( $\Omega \cdot \text{cm/at\%}$ , 表10参照)

表10 (8)式中の定数

パラメタ	遷移金属(i)					非遷移金属(j)	
	V	Zr	Cr	Mo	Fe	Al	Sn
$ (D_i - D_{Ti})/D_{Ti}  \cdot 100$	8.93	9.69	13.56	5.71	14.15	—	—
$\Delta \rho_j(\Omega \cdot \text{cm/at\%})$	—	—	—	—	—	14.40*	17.61*

\* Sasanoら<sup>9)</sup>による。

### 5. 3. 3 引張特性と超塑性特性の最適化

5. 3. 1及び5. 3. 2の結果をもとに引張特性と超塑性特性の最適化を図った。1123Kにおける両相の量比を1:1とし、3. 2の結果から得られた知見をもとに強化パラメータ( $dDE^\alpha$ ,  $e/a^\beta$ )を最適化することにより、従来の開発合金を上回る性能のGT-60及び61合金を開発した(図1参照)。

## 6 高温疲労特性の評価

### 6. 1 はじめに

航空機用ガスタービンのコンプレッサー翼のように高温でチタン合金を利用する場合は、クリープや低サイクル疲労が問題となる。 $(\alpha + \beta)$ 型チタン合金のクリープ寿命は、これら2相の量比によって大きく変化する。いっぽう、高温低サイクル疲労については、微視組織、粒寸法、温度、環境等の影響が調べられているが<sup>10-12)</sup>2相の量比の効果について不明である。そこで2相のそれぞれの化学組成を一定にして、その量比のみを変えた一連のチタン合金を設計し、高温低サイクル疲労特性への2相の量比の影響を調べた。

### 6. 2 実験方法

開発チタン合金(GT-69~71)は、超塑性特性及び573Kでの比強度にすぐれたGT-60合金の $\alpha$ 相と $\beta$ 相の組成をもとに、1173Kで $\alpha$ 相の体積率をそれぞれ68, 27, 10%と変化させて設計した合金である。それらの合金の化学組成を表11に示す。

これらの合金をArガス雰囲気中で二重アーク溶解後1173~1223Kで鍛造圧延し直径30mmの丸棒を得た。丸棒を平行部直径8mm×長さ20mmの平滑丸棒試験片に加工し、1173Kで3.6Ks保持後水焼入れを行い、773Kで14.4ksの時効処理を施した。大気中、試験温度773Kにおいて油圧サーボ式疲れ試験機を用いて引張及び低サイクル疲労試験を実施した。疲労試験条件は、歪波形が三角波、歪速度が $1.67 \times 10^{-2}\%/s$ 歪範囲を $\pm 0.25, \pm 0.50, \pm 1.00\%$ の三種で行い、破断繰返数を求めた。

表11 GT-69~71合金の化学組成 (mass%)

GT	Al	V	Sn	Zr	Mo	Cr	Fe	O	N	Ti
69	8.49	1.23	0.52	0.99	0.35	0.51	1.76	0.11	0.005	残
70	7.20	1.78	0.49	0.85	0.43	0.91	3.23	0.15	0.005	残
71	6.78	1.84	0.51	0.97	0.56	1.10	3.88	0.15	0.005	残

### 6. 3 結果と考察

熱処理後の各合金の微視組織は、写真1のように一次 $\alpha$ 相はGT-69合金では等軸、GT-70,71合金では針状であり、 $\beta$ 相は各合金とも微細な析出 $\alpha$ 相と焼戻しマルテンサイト相で構成されていた。GT-69合金の平均粒寸法は $\alpha$ 相が $5.8 \mu\text{m}$ 、 $\beta$ 相が $3.5 \mu\text{m}$ 、GT-70,71合金の針状 $\alpha$ 相の場合は、長さが $6 \sim 7 \mu\text{m}$ 、幅 $1.4 \mu\text{m}$ であり、旧 $\beta$ 相は約 $400 \mu\text{m}$ であった。

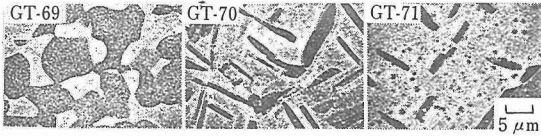


写真1 GT-69~71の熱処理後の微視組織(黒地が $\alpha$ 相, 白地が $\beta$ 相)

773Kでの引張試験及び低サイクル疲労試験の結果をそれぞれ表12及び図10に示す。破断繰返数 $N_f$ は、各合金とも全歪範囲 $\Delta \epsilon_t$ が0.50, 1.00及び2.00%に対して、それぞれ $10^4$ ,  $10^3$ 及び $10^2$ の析であり、2相の量比の変化は $N_f$ に大きな影響を与えないことが判明した。 $(\alpha + \beta)$ 型チタン合金の疲れ寿命は、針状 $\alpha$ 相より等軸 $\alpha$ 相の方が長いことが知られている<sup>13)</sup>。合金間で寿命を比較すると、 $\alpha$ 相の体積率の一番大きいGT-69合金がいずれの $\Delta \epsilon_t$ においても最長であった。体積率のより小さいGT-70, 71合金では、 $\Delta \epsilon_t$ が0.50%を除き、 $\alpha$ 相の体積率の少ないGT-71合金がGT-70合金より長かった。この原因として、き裂発生の難易度が関係していると考えられた。破断後の長手方向断面の単位長さ当りのき裂の発生数を測定した結果、き裂発生数の少ない方が寿命が長いことが認められた。(表13参照)

#### 6.4 小 括

$\alpha$ 相と $\beta$ 相の組成がそれぞれ同じで量比の異なるチ

表12 GT-69~71合金の引張性質

GT	温度 (K)	$\epsilon$ (1/s)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_{UTS}$ (MPa)	伸び (%)	R.A (%)
69	773	$6.65 \times 10^{-5}$	578	715	20	82
70			685	720	30	97
71			640	788	32	99

R. A : 断面収縮率

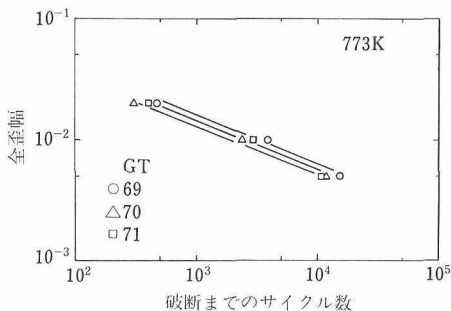


図10 GT69~71合金の低サイクル疲労試験結果

表13 長手方向断面の単位長さ当りのき裂発生数

GT	$\epsilon_t$ (%)		
	0.50	1.00	2.00
69	0.00	0.22	2.95
70	0.07	0.64	6.83
71	0.08	0.35	3.08

$\epsilon_t$ : 全歪

タン合金を設計し、高温低サイクル疲労寿命への2相の量比の効果を調べた。

(i) 2相の量比の変化は高温低サイクル疲労寿命に大きな影響を与えなかった。

(ii) 合金間の寿命は単位長さ当りのき裂発生数と関係していた。

#### 7 耐食性の評価

Ni基単結晶合金の強度向上にはW, Ta, Moなどの添加が重要な役割を果たしている。そこで本研究では、これらの強化元素の添加が合金の耐食性にどのような影響を与えるかについて、バーナーリグ試験法により検討を行った。供試材には表14に示すTa/W比およびMo/W比を変えた一連のNi基単結晶合金を用いた。バーナーリグ試験片温度1173K, 燃焼ガス流速マッハ0.5, NaCl濃度5ppm(対焼用空気重量比), 硫黄濃度0.5%(対燃料重量比), 試験時間25.2ksの試験条件で行った。図11には合金の腐食量に対するW/Ta比の効果を示す。W/Ta比の大きいTMS-1,-12,-17に比較して、W/Ta比の小さいTMS-19の腐食量は著しく低下することがわかった。これらの合金の断面腐食組織を写真2に示す。腐食量の大きい3合金では、表面酸化物がほとんど残っていないのに対して、腐食量の少ないTMS-19では表面に厚い酸化物層が観察される。EPMA分析およびX線回折によれば、

表14 バーナーリグ腐食試験片の組成(原子%)と腐食量

合金名	Cr	Al	Co	W	Mo	Ta	その他	腐食量 ( $\mu\text{m}$ )
TMS19	8.0	11.0	—	2.7	—	4.4		312
TMS17	8.0	11.3	—	3.4	—	3.9		809
TMS12	8.0	12.2	—	4.4	—	2.7		811
TMS1	6.7	12.3	8.1	5.8	—	1.8		1001
TMS50	6.58	10.5	9.69	2.34	2.73	2.63	0.013Nb	449
TMS48	6.58	10.7	9.26	3.01	2.04	2.57	0.02Nb	494
TMS39	6.63	10.9	9.06	3.77	1.2	2.5		620
TMS64	7.34	12.8	—	0.32	5.18	2.2		526

Ni; 残

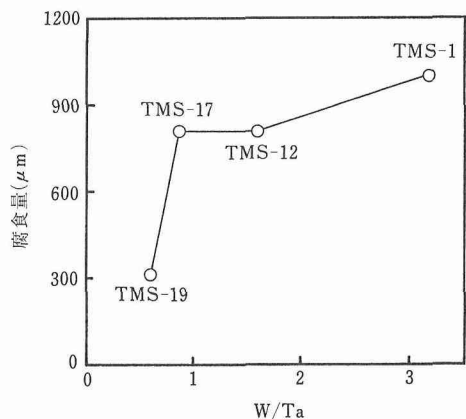


図11 腐食量に対する W/Ta 比の効果

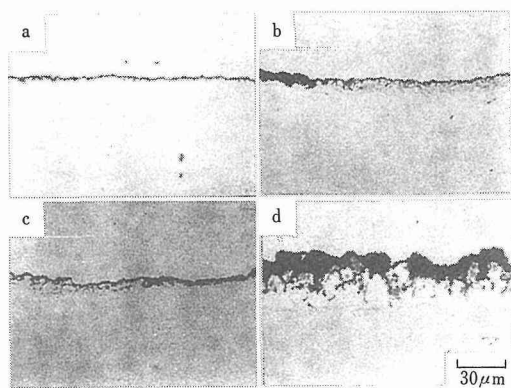


写真2 バーナーリグ試験後の腐食組織  
(a) TMS-1, (b) TMS-12, (c) TMS-17, (d) TMS-19

この厚い酸化物層は NiO と同定され、さらにこの厚い酸化物層の内側には連続的な薄い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の層が形成されていることがわかった。Ni 基単結晶合金のように Al 含有量の多い合金では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の層が酸化に対する保護皮膜として働くことが知られている<sup>14)</sup>。従って、TMS-19 の場合も連続的な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保護皮膜の形成が腐食量の少ない直接の原因になっていると思われる。その際、表面にみられる厚い NiO 層は合金の内部で Al の選択的な酸化が起きるような低酸素ポテンシャル雰囲気を作ることによって間接的に合金の耐食性に寄与しているものと考えられる。一方、W の多い TMS-1, -12, -17 の 3 合金では、W の酸化物が NiO の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中への溶解を助長する<sup>15)</sup>ため、TMS-19 にみられるような厚い NiO 層が形成されない。これらの合金では、表面において種々の合金元素の酸化が同時に起こっており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の連続的な保護

皮膜が形成されないために全面的な腐食を受けるものと考えられる。

上述のような W の効果は Mo についても報告されている<sup>15)</sup>。そこで W/Mo 比を変えた合金(TMS-50, -48, -39)の腐食挙動について検討を行った。表14に各合金の腐食量を示す。合金の腐食量は Mo の増加ともなって減少することがわかった。この理由として、Mo の酸化物は揮発性が高く、バーナーリグ試験のような高速燃焼ガス雰囲気中では試験片表面に残留しにくいために W に比べて腐食を加速させる効果が小さいことが考えられる。

図12には提案合金の高温腐食特性を示す。TMS-64 は初期に提案された TMS-1, -12 に比べて優れた高温強度特性を有しているにもかかわらず、バーナーリグ試験による腐食量は少ないことがわかった。これは、TMS-1, -12 が W によって強化された合金であるのに対して、TMS-64 は Mo によって強化された合金であることに関係していると考えられる。

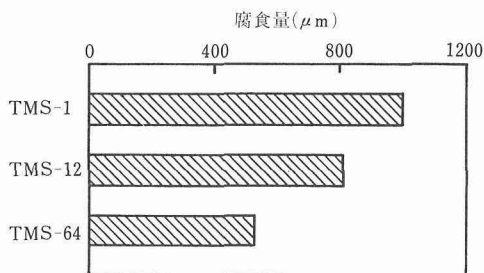


図12 提案合金の腐食量

## 8 結 言

8 年間にわたり、高性能結晶制御合金の研究が行われ、無事研究が終了した。高性能結晶制御合金とは、成分のみでなくプロセスも高度に制御して合金の結晶状態を組成に適した最高の状態にしようとする発想のもとにつけられたプロジェクトの名前である。このような範囲に属する材料とプロセスとしてはかなり多くのものが考えられよう。しかし、予算等の関係から Ni 系 3 種、Ti 系 1 種の計 4 種について研究が実施された。

多くの方々の御努力により、大きな成果が得られたと自負している。

本プロジェクトは当研究所の他、2 国立研と関係民間会社 7 社が参画して、工業技術院及び次世代金

属・複合材料研究開発協会の推進と調整のもとに行われた。本報告では、当研究所の担当分のみを記載した。関係各機関の永年にわたる御努力と当研究所に対する御助力に感謝申し上げます。

### 参 考 文 献

- 1) Gell, M., Duhal, D. N. and Giamei, A. F.: Proc. of the Fourth Int. Sympo. on Superalloys 1980, p205.
- 2) Haranda, H., Yamazaki, M., Koizumi, Y., Sakuma, N., Furuya, N. and Kamiya, H.: Proc. of Conf. on "High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982" p721.
- 3) Benjamin, J. S.; Metall. Trans., 1 (1970) 2943.
- 4) Cairns, R. L., Curwick, L. R. and Benjamin, J. S.: Metall. Trans., 6A (1975) 179.
- 5) 小林 勝: 材料科学, 25 (1989) 242.
- 6) Khlrve, A. I.: Proc. 3rd Int. Conf. on Titanium, AIME, (1976) 2111.
- 7) Hillert, M. and Waldenstrom, M.: Scand. J. Met., 6 (1977) 211.
- 8) Kaufman, L. and Bernstein, H.: "Computer Calc. of Phase Diagrams", Academic Press, New York and London, (1970).
- 9) Sasano, H. and Kimura, H.: Proc. 4th Int. Conf. on Titanium, AIME, (1980) 1147.
- 10) Iman, M. A. and Gilmore, C. M.: Metall. Trans. 14A (1983) 233.
- 11) Steele, R. C. and McEvily, A. J.: Titanium and Titanium alloys (1982) P1845, Plenum Press.
- 12) Eylon, D., Rosenblum, M. E. and Fujisiro, S.: Titanium'80, (1980) 1845.
- 13) 皆川邦典: 鉄と鋼, 75 (1989) 36.
- 14) Goward, G. W.: J. Met. (1970) 31.
- 15) Goebel, J. A., Pettit, F. S. and Goward, G. W.: Metall. Trans. 4 (1973) 261.
- 8) Ni 基単結晶耐熱合金中の $\gamma$ 及び $\gamma'$ 相の格子定数の差の測定, 大野勝美, 原田広史, 山県敏博, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第113回大会, 62. 4.
- 9) 開発 Ni 基単結晶耐熱合金 TMS-32 の高温低サイクル疲れ挙動, 呂 芳一, 山県敏博, 原田広史, 富塚 功, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第114回大会, 62. 10.
- 10) 放射光による Ni 基単結晶耐熱合金中の $\gamma$ 及び $\gamma'$ 相の格子定数の差の測定, 大野勝美, 原田広史, 山県敏博, 山崎道夫, 大隅一政 (高エネ研) 日本鉄鋼協会第115回大会, 63. 4.
- 11) Ni 基単結晶合金の設計と特性評価, 山県敏博, 原田広史, 山崎道夫, 日本材料科学会学術講演会, 63. 4.
- 12) Ni 基単結晶合金の組織及びクリープ破断特性に及ぼす添加元素の影響, 山県敏博, 原田広史, 中沢静夫, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第117回大会, 64. 4.
- 13) 高強度 Ni 基単結晶超合金の設計, 原田広史, 山県敏博, 大野勝美, 中沢静夫, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第117回大会, 64. 4.
- 14)  $Y_2O_3$  分散強化型 Ni 基開発合金の製作とそのクリープ破断特性, 川崎要造, 楠 克之, 中沢静夫, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第108回大会, 59. 10.
- 15)  $Y_2O_3$  分散強化型 Ni 基開発合金のクリープ特性に及ぼす帯域焼鈍の効果, 川崎要造, 楠 克之, 中沢静夫, 山崎道夫, 越智茂樹 (住電), 美野和明(IHI), 日本鉄鋼協会第110回大会, 60. 10.
- 16) イットリヤ粒子分散型 Ni 基合金の押出材の圧縮変形とその再結晶, 川崎要造, 楠 克之, 土肥春夫, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第113回大会, 62. 4.
- 17)  $\gamma'$ 相析出型 Ni 基酸化物分散強化合金の2次再結晶, 楠 克之, 角野一彦, 川崎要造, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第115回大会, 63. 4.
- 18) Ni 基超耐熱合金の超塑性変形特性に及ぼす押出加工条件の影響, 石田 章, 小泉 裕, 原田広史, 富塚 功, 山崎道夫, 松島忠久, 日本金属学会秋期大会 59. 10.
- 19) Ni 基超耐熱合金の超塑性変形特性に及ぼす $\gamma'$ 量の影響, 石田 章, 小泉 裕, 原田広史, 富塚 功, 山崎道夫, 松島忠久, 日本金属学会秋期大会 59. 10.
- 20) Ni 基超耐熱合金の被削性, 山本重男, 原田広史, 中島宏興, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第108回大会, 59. 10.
- 21) ニッケル基合金粉末 HIP・超塑性鍛造した素形材の機械的特性に及ぼす加工条件の影響, 中沢静夫, 富塚 功, 小泉 裕, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第110回大会, 60. 10.
- 22) ゲートライジング法における押出工程の温度及びそれに先立って行う HIP の効果, 中沢静夫, 富塚 功, 小泉 裕, 原田広史, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第111回大会, 61. 4.
- 23) Ni 基合金の超塑性及び760°Cの強度に対する $\gamma'$ 量の影響, 中沢静夫, 富塚 功, 原田広史, 小泉 裕, 前田達之, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第112回大会, 61. 10.
- 24) Ni 基耐熱鋳造合金の切削抵抗に及ぼす合金成分の影響, 山本重男, 中島宏興, 原田広史, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第112回大会, 61. 10.
- 25) Ni 基合金鍛造材, HIP 材及び超塑性鍛造材の熱膨張挙動と高温強度に対する炭素地含有量の影響, 小泉 裕, 富塚 功, 原田広史, 中沢静夫, 前田達之, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第113回大会, 62. 4.
- 26) 粉末冶金法で作製した Ni 基耐熱合金の高温強度に及ぼす B 含有量の影響, 小泉 裕, 富塚 功, 中沢静夫, 前田達之, 原田広史, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第115回大会, 63. 3.

### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 高強度 Ni 基単結晶耐熱合金の合金設計, 山県敏博, 原田広史, 中沢静夫, 山崎道夫, 中川幸也 (IHI), 日本鉄鋼協会第107回大会, 59. 4.
- 2) Ni 基耐熱合金単結晶のクリープ特性に及ぼす熱処理の影響, 山県敏博, 原田広史, 中沢静夫, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第108回大会, 59. 10.
- 3) Ni 基単結晶耐熱合金の高温強度に及ぼす $\gamma'$ 相中の Ta/W 比の影響, 山県敏博, 原田広史, 中沢静夫, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第109回大会, 60. 4.
- 4) Ni 基単結晶超耐熱合金のクリープ強さ, 山県敏博, 日本材料科学会研究討論会, 61. 1.
- 5) 燃焼ガス雰囲気中における単結晶 Ni 基耐熱合金の高温腐食に対する Ta/W 比の効果, 石田 章, 武井 厚, 山崎道夫, 腐食防食協会秋期討論会, 61. 10.
- 6) Ni 基耐熱合金中の $\gamma/\gamma'$ 界面転位網の形成とその $\gamma'$ 析出物寸法・形状への影響 (I), 原田広史, H. K. D. H. Bhadeshia, 日本金属学会秋期大会 61. 10.
- 7) Ni 基耐熱合金中の $\gamma/\gamma'$ 界面転位網の形成とその $\gamma'$ 析出物寸法・形状への影響 (II), 原田広史, 山県敏博, H. K. D. H. Bhadeshia, 日本金属学会秋期大会 61. 10.

- 27) Ti-6Al-4V 系合金の超塑性特性に及ぼす  $\alpha/\beta$  比の影響, 呂 芳一, 小野寺秀博, 山県敏博, 山崎道夫, 日本金属学会第 94 回大会, 59. 4.
- 28) EPMA データを用いた Ti 合金の設計, 小野寺秀博, 山県敏博, 山崎道夫, 大野勝美, 日本金属学会第 95 回大会, 59. 10.
- 29) 超塑性加工に適した比強度の高い Ti 合金の開発, 小野寺秀博, 呂 芳一, 山県敏博, 山崎道夫, 日本金属学会第 96 回大会, 60. 4.
- 30)  $\alpha/\beta$  型 Ti 合金の強度に及ぼす  $\beta$  安定化元素添加量の影響, 小野寺秀博, 南大野勝美, 山県敏博, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第 110 回大会, 60. 10.
- 31)  $\alpha$  相及び  $\beta$  相の量比を変えた一連のチタン合金のクリープ特性, 小野寺秀博, 山県敏博, 大野勝美, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第 112 回大会, 61. 10.
- 32) 超塑性加工に適した Ti 合金の設計, 小野寺秀博, 大野勝美, 山県敏博, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第 113 回大会, 62. 4.
- 33) 多元系チタン合金における  $\alpha-\beta$  相平衡の計算法, 小野寺秀博, 大野勝美, 山県敏博, 山崎道夫, 日本金属学会第 101 回大会, 62. 10.
- 34)  $\alpha + \beta$  型 Ti 合金設計支援エキスパートシステムの開発(1), 横川忠晴, 小野寺秀博, 山崎道夫, 星本健一, 日本金属学会第 102 回大会, 63. 4.
- 35) 開発チタン基合金の高温低サイクル疲れ, 呂 芳一, 小野寺秀博, 大野勝美, 山県敏博, 富塚 功, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会第 117 回大会, 64. 4.
- Yokokawa, T., and Yamazaki, M., Proc. of the Sixth Int. Sympo. on Superalloys 1988, p733.
- 11) 単結晶合金合金設計技術, 山県敏博, 第 6 回次世代シンポジウム予稿集, 1989. 3.
- 12) 燃焼ガス雰囲気中における Ni 基耐熱合金単結晶の高温腐食に対する W/Ta 比の効果, 石田 章, 武井 厚, 山崎道夫, 鉄と鋼 76 (1990), 1544
- 13) 粒子分散強化 Ni 基超合金の合金設計, 楠 克之, 第 2 回次世代シンポジウム予稿集, 1984. 11.
- 14) 高性能結晶制御合金プロジェクトにおける合金設計技術, 山崎道夫, 第 3 回次世代シンポジウム予稿集, 1985. 10.
- 15) Ni 基超耐熱合金と超塑性 Ti 合金の設計, 山崎道夫, 金材技研, 創立 30 周年記念講演会予稿集, 1986. 7.
- 16) 粒子分散強化合金設計技術, 川崎要造, 第 4 回次世代シンポジウム予稿集, 1986. 11.
- 17) 酸化物分散強化型ニッケル基超合金の開発, 川崎要造, 楠克之, 中沢静夫, 山崎道夫, 鉄と鋼, 75 (1989), 529.
- 18) 粒子分散強化合金設計技術, 川崎要造, 第 6 回次世代シンポジウム予稿集, 1989. 3.
- 19) Ni 基超塑性合金の合金設計, 原田広史, 第 6 回次世代シンポジウム予稿集, 1984. 11.
- 20) Alloy Design of Nickel-base Superalloys and Titanium Alloys, Yamazaki, M., Prog. in Powder Metall., 41 (1986), 531.
- 21) Ni 基合金粉末を HIP・超塑性鍛造した素形材の機械的特性に及ぼす加工条件の影響, 中沢静夫, 富塚 功, 小泉 裕, 山崎道夫, 鉄と鋼 72 (1986), 1701.
- 22) 耐熱強靱合金の合金設計技術, 富塚 功, 第 4 回次世代シンポジウム予稿集, 1986. 11.
- 23) ゲートライジング法における押出条件と押出しに先立つ HIP の効果, 中沢静夫, 富塚 功, 小泉 裕, 原田広史, 山崎道夫, 鉄と鋼 72 (1986), 2256.
- 24) Effects of  $\gamma'$ -Phase Content in Rene-95 and Its Derivative Alloys on Parameters in Superplastic and Tensile Properties at 1030k (1) Superplasticities and Tensile Strengths of the Rods Extruded from HIP-Consolidated Alloy Powder, Tomizuka, I., Harada, H., Nakazawa, S., koizumi, Y. and Yamazaki, M., PM Aerospace Materials, 1987.
- 25) Effects of  $\gamma'$ -Phase Content in Rene-95 and Its Derivative Alloys on Parameters in Superplasticity and High Temperature Tensile Properties (2) Superplastic Forging of HIP-Consolidated Powder and Tensile Properties of Obtained Materials, Tomizuka, I., Maeta, T., Nakazawa, S., Koizumi, Y., Harada, H. and Yamazaki, M., PM Aerospace Materials, 1987.
- 26) Effect of Processing Factors on Mechanical Properties of "Pancake" Prepared by Hot Isostatic pressing and Superplastic Forging from Nickel-base Alloy Powder, Nakazawa, S., Tomizuka, I., koizumi, Y. and Yamazaki, M., Trans. ISIJ 27 (1987) 878.
- 27) Effect of Conditions of Hot Isostatic Pressing and Extrusion on Superplasticity of a Nickel-base Superalloys, Nakazawa, S., Tomizuka, I., Koizumi, Y., Harada, H. and Yamazaki, M., Trans. ISIJ 27 (1987), 884.
- 28) 耐熱強靱合金合金設計技術, 富塚 功, 第 6 回次世代シンポジウム予稿集, 1989. 3.
- 29) Design of Titanium Alloys, Onodera, H., Ro, Y., Yamagata, T., Yamazaki, M., Proc. of 5th Int. Conf. on Titanium, (1984),

## 研究発表

(誌上)

- 1) 単結晶合金技術と粒子分散強化合金技術, 山崎道夫, 日刊工業新聞社主催シンポジウム予稿集, 1983. 3.
- 2) 超合金単結晶化技術の概要と合金設計, 山崎道夫, 第 1 回次世代シンポジウム予稿集, 1983. 7.
- 3) Alloy Design for High Strength Nickel-base Single Crystal Alloys, Yamagata, T., Harada, H., Nakazawa, S., Yamazaki, M. and Nakagawa, Y. (IHI). Proc. of the Fifth Int. Sympo. on Superalloys 1984, p147.
- 4) 単結晶用 Ni 基超合金の合金設計, 山県敏博, 第 2 回次世代シンポジウム予稿集, 1984. 11.
- 5) Effect of Ta/W Ratio in  $\gamma'$  Phase on Creep Strength of Nickel-base single crystal Superalloys, Yamagata, T., Harada, H., Nakazawa, S. and Yamazaki, M., Trans. ISIJ, 26 (1986), 638.
- 6) 単結晶合金設計技術, 原田広史, 4 回次世代シンポジウム予稿集, 1986. 11.
- 7) Development of Nickel-base Superalloys in National Project in Japan, Yamazaki, M., "Proc. of Conf. on High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Application 1986" p945.
- 8) Nickel-base Single Crystal Superalloys Developed for a National Project in Japan, Yamagata, T., Harada, H. and Yamazaki, M., Proc. of 1987 Tokyo Int. Gas Turbine Congress, III -p239.
- 9) X-Ray Diffractometric Measurement of Lattice Misfit Between  $\gamma$  and  $\gamma'$  Phase in Nickel-base Superalloys, Ohno, K., Harada, H., Yamagata, T. and Yamazaki, M., Trans. ISIJ, 28 (1988), 219.
- 10) Phase Calculation and Its Use in Alloy Design Program for Nickel-base Superalloys, Harada, H., Ohno, K., Yamagata, T.,

1883.

- 30) Ti 基合金の合金設計, 小野寺秀博, 第 2 回次世代シンポジウム予稿集1984. 11
  - 31)  $\alpha$ - $\beta$ 型チタン合金の引張特性に及ぼす $\beta$ 安定化元素量の影響, 小野寺秀博, 大野勝美, 山県敏博, 山崎道夫, 鉄と鋼, 72 (1986), 284.
  - 32) Ti-Al-V 系合金の超塑性挙動に及ぼす $\alpha$ 相及び $\beta$ 相の量比の効果, 呂 芳一, 小野寺秀博, 大野勝美, 山県敏博, 富塚 功, 山崎道夫, 鉄と鋼, 72 (1986), 276.
  - 33) The Effect of Volume Fractions of  $\alpha$  and  $\beta$  Phases in Ti-Al-V Alloys on Superplastic Properties, Ro, Y., Onodera, H., Ohno, K., Yamagata, T., Tomizuka, I. and Yamazaki, M., Trans. ISIJ, 26 (1986), 322.
  - 34) X-Ray Microanalysis for Alloy Design, Ohno, K. and Yamazaki, M., Advances in X-Ray Analysis, 30 (1987), 67.
  - 35) 軽量強靱合金, 合金設計技術, 山県敏博, 第 4 回次世代シンポジウム予稿集, 1986. 11.
  - 36) 超塑性加工に適した Ti 合金の設計, 小野寺秀博, 大野勝美, 山県敏博, 大越恒雄, 山崎道夫, 鉄と鋼, 74 (1988), 123.
  - 37) Design of Superplastic Titanium Alloys Having Improved Strength-Density Ratio. Onodera, H., Ohno, K., Yamagata, T. and Yamazaki, M., Proc. 6th World Conf. on Titanium, (1988), 1191.
  - 38) Penetration of Oxygen and Its Partitioning Between  $\alpha$  and  $\beta$  Phases in Multicomponent Titanium Alloy During Superplastic Forming, Ohno, K., Onodera, H., Yamagata, T. and Yamazaki, M., Proc. 1988 MRS Int. Meeting in Advanced Materials, (1988), 83.
  - 39) The effect of  $\beta$  Stabilizer Content on Tensile Properties of  $\alpha$ - $\beta$  Titanium Alloys, Onodera, H., Ohno, K., Yamagata, T. and Yamazaki, M., Trans. NIRM, 30 (1988) 57.
  - 40) Methods for Calculation of  $\alpha$ - $\beta$  Equilibria in Multicomponent Titanium Alloys, Onodera, H., Ohno, K., Yamagata, T. and Yamazaki, M., Trans. ISIJ, 28 (1988), 802.
  - 41) 軽量強靱合金合金設計, 小野寺秀博, 第 6 回次世代シンポジウム予稿集 1989. 3.
- 特 許**
- 1) 単結晶 Ni 基耐熱合金及びその製造法, 山崎道夫, 山県敏博, 原田広史: 登録番号 1411392, (1987)
  - 2) Nickel-base Single Crystal Superalloy and Process for Production Thereof. Yamazaki, M., Yamagata, T., and Harada, H., U. S. Pat. 4707192 (1987).
  - 3) Ni 基単結晶耐熱合金, 山県敏博, 原田広史, 山崎道夫, 特願昭 61-262634
  - 4) Heat-Resistant Nickel-Base Single Crystal Alloy, Yamagata, T., Harada, H. and Yamazaki, M., U. S. Pat. 4830679 (1989).
  - 5) 高強度 Ni 基単結晶耐熱合金, 原田広史, 山県敏博, 山崎道夫, 大野勝美, 中沢静夫, 特願平 1-46468.
  - 6) イットリヤ粒子分散型 $\gamma'$ 相析出強化ニッケル基耐熱合金, 川崎要造, 楠 克之, 中沢静夫, 山崎道夫, 特開昭 61-048550 (1986).
  - 7) イットリヤ粒子分散型 $\gamma'$ 相析出強化ニッケル基耐熱合金, 川崎要造, 楠 克之, 中沢静夫, 山崎道夫, 特開昭 62-099433.
  - 8) Gamma-Prime Precipitation Hardening Nickel-Base Yttria Particle Dispersion Strengthened Superalloy, Kawasaki, Y., Kusunoki, K., Nakazawa, S. and Yamazaki, M., U. S. Pat. 4717435 (1988)
  - 9) イットリヤ粒子分散型 $\gamma'$ 相析出強化ニッケル基耐熱合金, 楠 克之, 川崎要造, 中沢静夫, 山崎道夫, 特開昭 63-118038.
  - 10) 超塑性鍛造用 Ni 基合金及びその製造方法, 富塚 功, 原田広史, 小泉 裕, 石田 章, 山崎道夫, 登録番号 62-1411402 (1987).
  - 11) 超塑性鍛造用 Ni 基合金及びその製造方法, 石田 章, 小泉裕, 原田広史, 富塚 功, 山崎道夫, 登録番号 1504647 (1989).
  - 12) 超塑性鍛造用 Ni 基合金及びその製造方法, 小泉 裕, 原田広史, 富塚 功, 中沢静夫, 前田達之, 山崎道夫, 特願昭 62-045130.
  - 13) 超塑性鍛造用耐熱 Ni 基合金及びその合金ならびに鍛造物製造方法, 中沢静夫, 富塚 功, 原田広史, 楠 克之, 小泉裕, 山崎道夫, 特願昭 63-174948.
  - 14) 超塑性加工用高強度チタン合金, 小野寺秀博, 山県敏博, 呂 芳一, 山崎道夫, 登録番号 1389522 (1987).
  - 15) 高温比強度の高い超塑性加工用高強度チタン合金 (イ), 小野寺秀博, 山県敏博, 山崎道夫, 登録番号 1585026 (1990)
  - 16) 高温比強度の高い超塑性加工用高強度チタン合金 (ロ), 小野寺秀博, 山県敏博, 山崎道夫, 登録番号 1585027 (1990)
  - 17) 超塑性加工に適した高強度耐熱チタン合金, 小野寺秀博, 山県敏博, 山崎道夫, 登録番号 1462741 (1988).
  - 18) 超塑性加工に適した高比強度耐熱チタン合金 (イ) 小野寺秀博, 山県敏博, 山崎道夫, 特開平 01-039336.
  - 19) 超塑性加工に適した高比強度耐熱チタン合金 (ロ) 小野寺秀博, 山県敏博, 山崎道夫, 特開平 01-039337.

# 固体の伝導性と表面活性に関する研究

経常研究

基礎物性研究部

大河内真, 八木沢孝一, 下田正彦

平田俊也, 吉川明静, 浅田雄司

昭和61年度～昭和63年度

## 要 約

遷移金属の機能性に着目して、個体の低次元電気伝導性や表面活性と微細構造との関係を調べるために、次の4つのサブテーマについて研究を行い、次の成果を得た。

### (1) モリブデンブロンズ系物質の探索

ナトリウムを添加した材料を熔融冷却法と電解法で単結晶作成を試み、成功した。X線回析と化学分析の結果、 $\text{Na}_{0.8}\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ の分子式をもつ新しい物質であることが判明した。また、銅を添加した材料についても溶解冷却法を適用し、新物質  $\text{Cu}_{0.55}\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  および  $\text{Cu}_2\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  の単結晶作成に成功した。

(2) 光電子分光法により、低次元物質であるモリブデンブロンズ中の伝導電子の分布を実験的に求めた。 $r\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ 及び $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ については、この結果は、bond length-bond strengthの関係式から得られるものと良く一致した。

(3) 水素濃度の異なる金属間化合物  $\text{FeTi}_{1.14}\text{O}_{0.03}$ からの水素放出について、圧力モニター、示差走査熱測定質量分析により調べた。高純度水素中で水素化した試料の放出過程は2段階で起こり、それぞれ  $\text{FeTi-H}_2$ 系の水素化物  $\alpha$ 、 $\beta$ の分解に相当している。それらの水素放出の活性化エネルギーはそれぞれ  $95 \pm 5$ 、 $120 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ 、速度次数(2次)、頻度因子 ( $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) が決められた。高純度水素で水素化した試料と  $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$ を含む不純水素で水素化した試料の水素放出過程のキネティクスに大差はなかった。

(4) 微粒子触媒の粒径効果に関するデータベースを構築した。4つのファイルからなる独立型データベースの形式をとった。粒径特性を分類して、微粒子になる程触媒反応の増大する正のタイプの構造活性相関を求めた。有望材料についての提示を行った。

## 1 緒 言

遷移金属は、その環境により複数の原子価をとり得るために、特殊な機能性を有する。遷移金属を含む材料の低次元電気伝導性や表面活性などの物性が、遷移金属を中心とした微細構造と、どのような関係にあるか調べることは、新しい物性を求めるのに必要不可欠なことである。ところが、物性と微細構造との関連に関する研究は重要であるにもかかわらず、あまり研究されていない。本研究では、第1にモリブデンブロンズの単結晶作成の実験を行った。新物質については、その分子式を原子配列を考慮して決定した。第2に、 $\alpha\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ を中心に光電子分光法により伝導電子の分布を実験的に求めた。周囲の酸素との関係で原子価が決定されることが判明した。第3に、金属間化合物の表

面活性について、示差走査熱測定による水素放出の過程を調べた。水素放出の理論式との比較により、水素化物  $\alpha$ 、 $\beta$ の分解に伴う過程の活性化エネルギー、反応次数・頻度因子などの重要な情報が得られた。第4に、微粒子触媒について、データベースの研究を行った。データベースの構築に多大の努力が払われた。データ解析の結果、微粒子触媒の構造活性相関から有望材料を提示できた。

## 2 モリブデンブロンズ系物質の探索

### 2.1 序

モリブデン酸化物に第3元素を添加した化合物は一般にモリブデンブロンズと呼ばれている。その中で最もよく知られているものはアルカリ金属(Li, Na, K, Rb, Cs)を添加したアルカリ・モリブデンブロンズ



で結晶構造的、物性的に低次元性を示す一群として注目されて来ており、 $A_{0.04}MoO_3$  ( $A=Li, Na, K, Rb, Cs$ ),  $A_{0.3}MoO_3$  ( $A=K, Rb$ ),  $A_{0.33}MoO_3$  ( $A=Li, K$ ),  $A_{0.9}Mo_6O_{17}$  ( $A=Li, Na, K, Rb, Cs$ ) がある。これらの中で  $K_{0.3}MoO_3$  は特異的な1次元電気伝導異方性を示すことからその結晶構造および電気伝導機構に関して集中的に研究され、多くの成果が挙げられて来たが、それに比べると他の化合物の研究はあまり行われておらず、アルカリ・モリブデンブロンズに関して上記以外の化合物が存在する可能性がある。ナトリウムは元素周期律上でカリウムと隣接し、化学的性質が互いに類似しているが、これを添加元素とするナトリウム・モリブデンブロンズ系について研究が未だ充分に行われておらず、新奇な物性を有する物質の発見が期待される場所である。また、アルカリ金属以外の元素、例えば貴金属や遷移金属を添加元素とするモリブデンブロンズに関しては研究が全く行われておらず、今後の探索が待たれる分野である。このような状況から、本研究では添加元素として主にナトリウムに注目し新しいナトリウム・モリブデンブロンズの発掘を試みることにした。また、先鞭をつける目的で銅を添加元素とするモリブデンブロンズの合成を試みることにした。

## 2. 2 新しいナトリウム・モリブデンブロンズの探索

### 2. 2. 1 単結晶の作成

未知の物質の探索に際しては、新しい組成の未知物質を合成すると同時にその物性の特異性—これらは異方性、濃度依存性に現われることが多い—を発見するため、単結晶の作成を試みた。アルカリ・モリブデンブロンズの単結晶の作成法としては(1)溶融冷却法、および(2)電解法が一般的に用いられており、大きい単結晶を得るのに成功している。ナトリウム・モリブデンブロンズ単結晶の作成にもこの2つの方法を採用することとした。多くの組成のものについて、結晶合成を試みたが、その中で組成が新しく、比較的大きな単結晶作成に成功したものについて以下に記す。

#### (1) 溶解冷却法

モリブデン酸ナトリウム ( $Na_2MoO_4$ )、三酸化モリブデン ( $MoO_3$ )、二酸化モリブデン ( $MoO_2$ ) の各粉末特級試薬を原料として、これらをモル比0.42:4:1の割合で混合し、石英管 (11mm  $\phi$ ) に真空封入した。これを電気炉中で650°Cに加熱、溶融した後2°C/hの速度で冷却した。この熱処理によって試料中に約5mm程のナトリウム・モリブデンブロンズの大きい

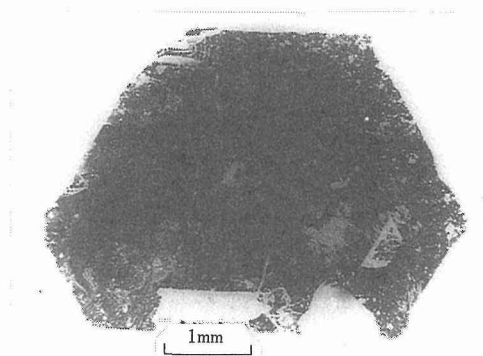


写真1 溶融法で作成した  $Na_{0.86}Mo_5O_{14}$  単結晶

単結晶を作成することができた。(写真1)。

#### (2)電解法

モリブデン酸ナトリウムおよび三酸化モリブデンの各粉末特級試験をモル比3:1の割合で混合し、アルミナルツボに入れ、電気炉中、大気下で550°Cの溶融状態にした後、陽極として白金線 (1mm  $\phi$ )、陰極として白金板 (厚さ0.2mm, 巾5mm) を用い、電解条件3V-100mA/cm<sup>2</sup>の下で24時間電解を行った。これによってナトリウム・モリブデンブロンズの単結晶を得たが、その大きさは溶融冷却法の場合と同じく約5mm程であった。

### 2. 2. 2 化学組成および結晶構造

溶融冷却法および電解法で得られたナトリウム・モリブデンブロンズをそれぞれQブロンズおよびEブロンズと呼ぶことにする。化学分析の結果、Qブロンズの組成は  $Na_{0.86}Mo_5O_{14}$ 、一方、Eブロンズは  $Na_{0.76}Mo_5O_{14}$  であることがわかった。これらは従来、パープルブロンズの呼称で知られているブロンズ  $Na_{0.9}Mo_6O_{17}$  とは組成を異にしており、後述するように構造も異なる。これらは文献で見ると限り該当するものではなく、新発見の物質と言える。ただし、パープルブロンズと類似したものと思われる。QブロンズとEブロンズのX線回析パターンは互いに殆んど同じであることから、両者はナトリウムの含有率が少し異なる以外は同一の物質と見られる。QブロンズとEブロンズの回析パターンとパープルブロンズの回析パターンを比較するとよく似ていることがわかるが、パープルブロンズに現われている回析線がQブロンズおよびEブロンズに現われていなかったり、またその逆の場合もあって結晶構造的に少し異っていることが明らかである。QブロンズおよびEブロンズの結晶構造は単結晶系に属し、格子定数は  $a = 0.9546\text{nm}$ ,  $b =$

1.0952nm,  $c=1.2988\text{nm}$ ,  $\beta=90.37^\circ$ であることが回析パターンの解析の結果がわかったが, これらをパープルブロonzの格子定数  $a=0.9565\text{nm}$ ,  $b=0.5525\text{nm}$ ,  $c=1.2978$ ,  $\beta=90.09^\circ$ と比べて見るとb軸が約2倍になっていることがわかる。パープルブロonzの原子配列はSteffenson, Onoderaらが調べているが, それによると単位胞は $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ の分子2つから成ること, および結晶の〔000〕点と〔111〕点を結ぶ対角線上に3個の空隙が並んでおり, 各空隙は酸素イオンが入る大きさ ( $\text{O}^{2-}$ の半径0.35nm,  $\text{Mo}^{4+}$ の半径は0.068nm)を有していることがわかる。この一連の空隙に $\text{MoO}_2$ 分子がO-Mo-Oの形に入っている単位胞と入っていない単位胞がb軸方向に交互に積み重なっているのがQブロonzであるいはEブロonzであるとするパープルブロonzに比べてb軸が2倍になっていることが理解できる。また, パープルブロonzのNaサイトに相当する位置にNaが100%占めているとすると化学組成は $4\text{NaMo}_6\text{O}_{17} + \text{MoO}_2 = 5\text{Na}_{0.8}\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ となって化学分析の結果とよく符号する。

### 2. 2. 3 電気伝導度の異方性

作成したナトリウム・モリブデンブロonzの電気低抵抗値を温度の関数として測定した。温度範囲は10Kから300Kまでである。測定法としては(1)直流法と交流法があるが, 本研究ではこの2つの方法で測定した。電気低抵抗値は結晶の(001)面に平行な方向のほうが, 垂直な方向よりも小さいことがわかった。(001)面に平行な方向の低抵抗値の温度依存性を図1に示す。図を見てわかるように, 約80Kを境にして低抵抗値の温度

依存性が異なっており低温側では半導体的挙動, 高温側では金属的挙動を示しており80K付近に相変態点があるものと見られる。なお, 直流法と交流法では測定結果に差異が殆んどないことがわかる。結晶の(001)面に垂直な方向では単結晶試料の厚さが充分でなかったため, 低抵抗値の精度より測定できなかったが, (001)面に平行な場合にくらべて2桁程度高いことがわかり, 伝導性は2次元的であると結論される。

伝導度の2次元性は結晶構造を反映しているものと思われる。すなわち, Mo原子を6個のO原子が囲んでできた正八面体から成る層が4層, (001)面に平行に積層して整然と2次元的にひろがっているのに対して(001)面に垂直な方向では, 4層と次の4層の間に, 正四面体(Mo原子を4個のO原子が囲んだ形の)から成る層が一枚はさまった形になっており, この面の存在が荷電子の伝導を妨げているものと思われる。電気伝導異方性を示すモリブデン化合物の一つに $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ があるが, この化合物も正八面体から成る層と正四面体から成る層とがあり, 正四面体から成る層をよぎる方向の伝導性が低いことから見て, 伝導度異方性をもたらす機構はナトリウム・モリブデンブロonzと $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ に共通しているものであろう。

### 2. 4 銅・モリブデンブロonz単結晶の作成

銅酸化物( $\text{Cu}_2\text{O}$ )と2種のモリブデン酸化物( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ )を種々の割合で混合し溶融冷却法で新しい銅・モリブデンブロonz単結晶の作成を試みた。その結果, 2種の化合物を発見することができた。それについて記す。

(1)  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ をモル比2:5.7:1の割合で混合し, 石英管に封入して $650^\circ\text{C}$ で溶融, 冷却した。このような処理を施した試料中に大きさ5mmの単結晶が形成された。(写真2)。化学分析の結果, 組成は

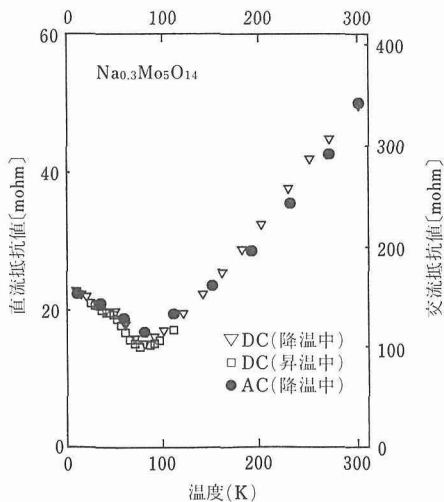


図1  $\text{Na}_{0.86}\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ の電気低抵抗値の温度依存性。

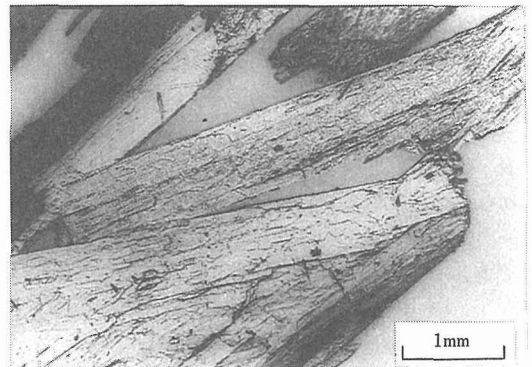


写真2  $\text{Cu}_{0.55}\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ 単結晶

$\text{Cu}_{0.55}\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ であることがわかった。

(2) 上記の3種の酸化物をモル比1:3:1の割合で混合し、(1)に述べた方法と同じ熱処理を施した結果、試料中に大きさ3mmの単結晶が形成された。(写真3)。

その化学組成は $\text{Cu}_2\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ であることがわかった。

上記の2種の化合物はいずれも従来知られていなかった新物質である。これらの単結晶を粉末化してX線回折を行なったが、両者とも複雑な回折パターンを示し、これまでのところ解析に成功しておらず、結晶構造は不明である。電気伝導度の測定を10Kから300Kまで行った結果、 $\text{Cu}_{0.55}\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ と $\text{Cu}_2\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ はともに半導体であることがわかった。

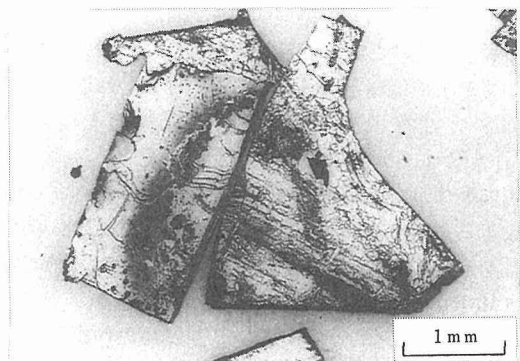


写真3  $\text{Cu}_2\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ 単結晶

### 3 低次元物質の電子状態

#### 3.1 序

Mo 酸化物や Mo ブロンズは、一般に一次元的もしくは二次元的な結晶構造をとり、低温で Peierls 不安定性のため電荷密度波 (CDW) が生じるものが多い。この研究では、二次元系の  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$  一次元系の  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$  を取り上げ、電気伝導性、光学的性質及び電子状態について調べた。このうち電気伝導性と光学的性質に関しては、62年度の重点基礎研究の中心テーマであり、すでに報告した。ここでは光電子分光で調べた電子状態について報告する。研究の目的は、これらの導電性低次元物質において、伝導電子が確かに一次元もしくは二次元的にかたよった混合原子価状態であることを実験的に確認することと、経験的な bond length-bond strength (BL-BS:結合距離:価数) の関係が複雑な Mo ブロンズでも成り立っていることをみることである。

#### 3.2 実験方法

試料は多結晶のものを用いた。清浄表面を得るために超高真空中で表面をダイヤモンドやすりを用いて研磨した後測定した。X線源は単色化した  $\text{AlK } \alpha$  線 (1486.8eV) を用いた。エネルギー分解能は0.75eV であった。

#### 3.3 結果と考察

図2に  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$  と  $\text{MoO}_3$  の Mo-3d-XPS スペクトルを示す。二つのピークは、 $\text{Mo-3d}_{5/2}$  と  $\text{Mo-3d}_{3/2}$  に相当する。 $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$  のスペクトルが  $\text{MoO}_3$  のスペクトルに比べて幅が広いのは、 $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$  では結晶学的に異なる4つの Mo が存在<sup>1)</sup>し、各々が環境に応じて異なったスペクトルを与えているためと考えるのが自然である。価数についてみると、酸素はいつでも-2価と考えられるから、この化合物での Mo の平均価数は+5.5価となる。Mo のとり得る価数は、+4、+5および+6であるが、 $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$  においては、+4の Mo は存在していない。それは、 $\text{Mo}^{4+}$  の典型的な物質である  $\text{MoO}_2$  のスペクトル<sup>2)</sup>と比較して、 $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$  は+4価に相当する位置にスペクトル成分を持たないからである。

そこで以下のような仮定のもとでこのスペクトルを分解することを試みた。

①各 Mo は伝導電子の存在のために+5価と+6価の二

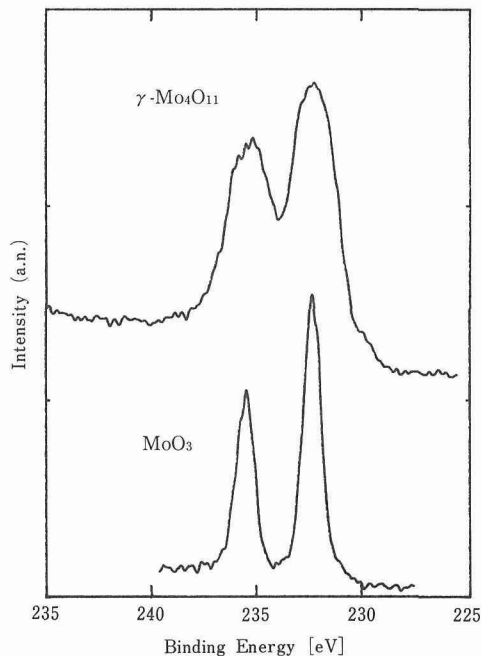


図2  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$  及び  $\text{MoO}_3$  における、Mo3d-XPS スペクトル。

つの状態間を揺らいでいる。

②揺らぎの時間は、XPSの観測時間より遅く、+5価と+6価成分が分解できる。

③+6価の成分はMoO<sub>3</sub>のスペクトルと同じ形であるが、環境によってE<sub>B</sub>(=結合エネルギー)はシフトする。

④+5価の成分もMoO<sub>3</sub>のスペクトルと同じ形とする。

i番目(i=1~4)のMoからのスペクトルS(i)は、+6価の成分のE<sub>B</sub>(i)、+5価のE<sub>B</sub>'(i)、+6価の成分の比率r(i)(+5価は、1-r(i)をパラメーターとして与えられる。ただし、酸素はすべて-2価であるので、4つのMoの総価数が22価でなければならない。この条件から、Σr(i)=2.0である。

図3に、分解されたスペクトル、及びそれらからの再合成したγ-Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>の全体スペクトルを示す。表1にこれらのスペクトル成分についてのデータ、及び比較のためにMoO<sub>3</sub>のE<sub>B</sub>を記す。ただし、ここではE<sub>B</sub>(i)、E<sub>B</sub>'(i)の値はMo-3d<sub>5/2</sub>ピークのものである。表1から分かるように、E<sub>B</sub>(i)とE<sub>B</sub>'(i)は独立に決めたにもかかわらず、ΔE<sub>B</sub>(i)=E<sub>B</sub>(i)-E<sub>B</sub>'(i)はほぼ一定の0.6eVとなり、この解析が妥当であることを示している。

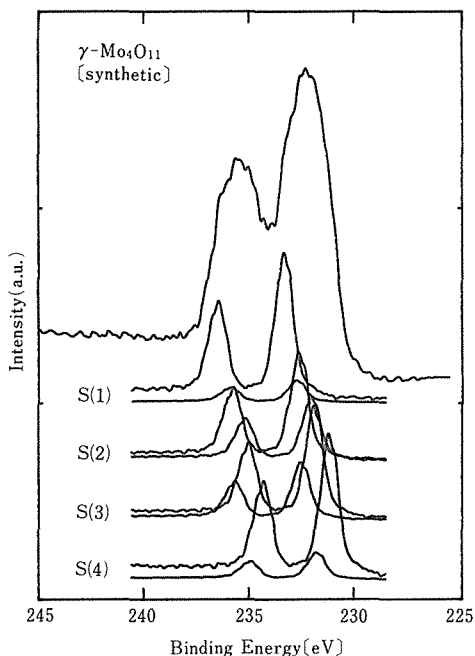


図3 S(i) (i=1~4) はγ-Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>のMo 3d-XPSスペクトルを4種類の結晶学的に異なるMoに対応する成分に分解したものの。各成分は、さらに+6価と+5価の寄与に分解したので全部で8個のスペクトルになる。上はこれらを再合成して得たスペクトル。

表1 分解して得られた各スペクトル成分のMo3d<sub>5/2</sub>ピークの結合エネルギーE<sub>B</sub>(+6価の成分)、E<sub>B</sub>'(+5価の成分)。ΔE=E<sub>B</sub>-E<sub>B</sub>'、rは+6価の成分の割合、⟨V⟩は平均価数。

	E <sub>B</sub>	E <sub>B</sub> '	ΔE	r	⟨V⟩	Site
S(1)	233.35	232.75	0.60	0.87	5.87	Mo-1
S(2)	232.64	232.06	0.58	0.63	5.63	Mo-2
S(3)	232.57	231.93	0.64	0.34	5.34	Mo-3
S(4)	231.83	231.23	0.60	0.16	5.16	Mo-4
Mo 3d <sub>5/2</sub>	232.5	for MoO <sub>3</sub> used in present work				
3d <sub>3/2</sub>	235.6	as reference				

る。平均価数⟨V⟩は、6×r(i)+5×(1-r(i))から求めた。ここで得られた各成分スペクトルの4つのMoへのアサインメントは、表2に示すような、BL-BSの関係<sup>1),3)</sup>から得られる各Moの平均価数と⟨V⟩を比較して行った。

この対応の妥当性を見るために、E<sub>B</sub>(i)のシフトについて考えてみる。Mo-1にアサインされたS(i)は、他の3つに比べて大きなE<sub>B</sub>を持つ。これは、Mo-1が唯一四面体配位にあり、マーデルングエネルギーの寄与が小さいことで説明できる。また、Mo-2とMo-3は結晶学的には等価ではないが、等価に近い環境にあり、酸素との結合距離もよく似ているので、近いE<sub>B</sub>を持つのも自然である。Mo-4も6配位であるが、伝導電子が集中して緩和の効果が大きいと考えられ、E<sub>B</sub>が最も小さいことと矛盾しない。

以上の考察よりγ-Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>は、伝導電子が主にMo-4の相に集中している2次元物質であることが分かった。XPSで得られた各Moの平均原子価はBL-BSの関係から計算される値とほぼ一致した。

同様の解析をK<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>についてもおこなった。

表2 BL-BSの関係式、 $s = \exp[(1-d/1.882)/0.166]^3$ から計算された、γ-Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>、K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>及びNa<sub>0.9</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>17</sub>中のMoの価数。γ-Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>ではMo-1は、4配位の位置、Mo-2、Mo-3はMo-1と0を共有してつながっている6配位の位置にあるMoで、Mo-4はMo-2とMo-3の間にある6配位のMo。これらは、1:1:1:1で存在する。これに対し、K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>及びNa<sub>0.9</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>17</sub>では3種類の位置があり、その存在比はそれぞれ1:2:2及び1:1:1である。

	Mo-1	Mo-2	Mo-3	Mo-4
γ-Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	5.99	5.85	5.40	5.02
K <sub>0.3</sub> MoO <sub>3</sub>	5.88	5.69	5.69	*
Na <sub>0.9</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	5.19	5.43	6.10	*

K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>では、結晶学的に位置の異なる3種類 Mo が 1:2:2の比で存在するが、この比を考慮して解析したところ、確かに一次元的に伝導電子が分布しており、BL-BS の関係から得られる値とほぼ一致する原子価分布であることがわかった。

表3 スペクトルの分解から得られた結晶学的に異なる位置の Mo の平均価数

	Mo-1	Mo-2	Mo-3	Mo-4
γ-Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	5.87	5.63	5.34	5.16
K <sub>0.3</sub> MoO <sub>3</sub>	5.90	5.67	5.63	*
Na <sub>0.9</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	5.05	5.75	5.75	*

## 4 金属間化合物

### 4.1 序

材料から水素放出を調べると、放出のための活性化エネルギー、放出過程の速度次数、吸収もしくは吸着量などについて重要な情報が得られる、ここでは、金属間化合物の表面活性に関する研究の一貫として、FeTi<sub>1.14</sub>O<sub>0.03</sub>からの水素熱放出について調べた。

### 4.2 実験方法

実験に使用した金属間化合物は FeTi を主に、β-Ti、酸化物の3相より成り、化学分析に従って、FeTi<sub>1.14</sub>O<sub>0.03</sub>と表わされる、16~32メッシュ以下に粉碎した試料からの水素熱放出について、圧力モニター、示差走査熱測定、質量分析によって調べた。

### 4.3 データの取り扱い

水素放出の一般式は次式で与えられる。

$$-dCH_{rem}/dt = CH_{rem}^x \nu_x \exp(-E_d/RT)$$

ここで、CH<sub>rem</sub>は時間tで試料中に残存している水素濃度、x、速度次数、ν<sub>x</sub>、頻度因子、E<sub>d</sub>、水素放出のための活性化エネルギー、R、気体定数、T、温度である、E<sub>d</sub>、ν<sub>x</sub>が温度に依存しないと仮定すれば、一定の加熱速度βに対して次式を得る。

$$CH_{rem} = CH_0 \exp(-\alpha \nu_1 / \beta); x=1$$

$$CH_{rem} = \beta CH_0 / (\beta + \alpha \nu_2 CH_0); x=2$$

α は  $\exp(-E_d/RT) (RT^2/E_d) - \exp(-E_d/RT_0) (RT_0^2/E_d)$  であり、CH<sub>0</sub>は熱放出のスタートときの温度T<sub>0</sub>における試料中の初期水素である。Tまでに放出される水素濃度(水素金属原子比H/Mで表す)、CH<sub>evol</sub>(CH<sub>rem</sub>=CH<sub>0</sub>-CH<sub>evol</sub>)は次式で与えられる。

$$CH_{evol} = A/T_0 [P_T - (P_0 + B(T - T_0))]$$

P<sub>T</sub>とP<sub>0</sub>はTとT<sub>0</sub>における圧力、Bは温度上昇に伴う圧力増加dP<sub>0</sub>/dTで実験的に決められる

Aは試料の質量、気体定数、系の容積などに依存する定数である、このようにして、一定容積の系内における熱放出に伴う圧力変化は次のように表わされる。

$$P_T = P_0 + B(T - T_0) + T_0 CH_0 / A [1 - \exp(-\alpha \nu_1 / \beta)]; x=1$$

$$P_T = P_0 + B(T - T_0) + T_0^2 \alpha / A (\beta + \nu_2 CH_0); x=2$$

CH<sub>rem</sub>またはP<sub>T</sub>の実験値と上式による計算との比較から、より妥当なE<sub>d</sub>、ν<sub>x</sub>の値を求めることができる。

### 4.4 結果と考察

図4は高純度水素、410ppmCO、680ppmO<sub>2</sub>を含む不純水素で水素化した試料に対するCH<sub>rem</sub>もしくはP<sub>T</sub>の温度に対する曲線を示す、CH<sub>0</sub><0.5の試料に対する熱放出は1段階であるが、それ以上の水素濃度の試料に対しては、2段階で起こることがわかった。

図5は高純度水素で水素化した試料(CH<sub>0</sub>=0.33)に対するCH<sub>rem</sub>もしくはP<sub>T</sub>の実験値と、適当な速度パラメーターで計算した曲線を比較したものである。比

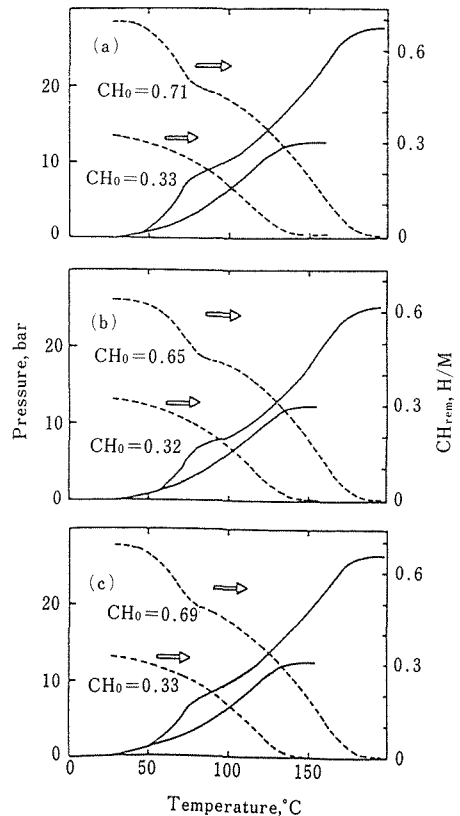


図4 高純度水素 (a), 410ppmCO (b), 680ppmO<sub>2</sub> (c) を含む不純水素で水素化した水素濃度の異なる試料に対するCH<sub>rem</sub>もしくはP<sub>T</sub>の温度に対するプロット

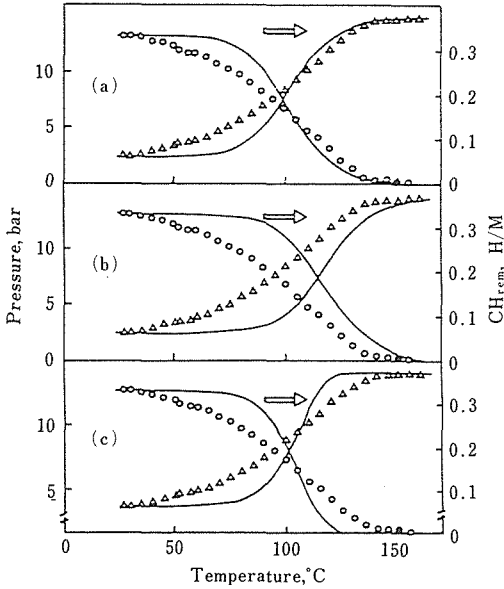


図5 高純度水素で水素化した ( $CH_0=0.33$ ) 試料の $CH_{rem}$ もしくは $P_T$ の実験値と次のパラメーターによる計算曲線との比較  
 (a)  $\nu_2=5 \times 10^{13} S^{-1}$ ,  $E_d=115 KJ/mol$ ,  $X=2$   
 (b)  $\nu_2=10^{13} S^{-1}$ ,  $E_d=115 KJ/mol$ ,  $X=2$   
 (c)  $\nu_1=10^{13} S^{-1}$ ,  $E_d=115 KJ/mol$ ,  $X=1$

較から、水素放出過程の速度次数は2次で、 $E_d=115 KJ/mol$ 、 $\nu_2=5 \times 10^{13} S^{-1}$ であることがわかった。実験値との一致は $\nu_2$ を少し修正する方が、 $E_d$ が $f=CH_{rem}/CH_0$ の増加とともに直線的に、減少する ( $E_d^f=E_d^0-cf$ ;  $c=E_d^0-E_d^1$ ) と考えるよりも良い一致が得られた。

図6は高純度水素で $CH_0=0.71$ まで水素化した試料に対する、 $CH_{rem}$ または $P_T$ の実験値と2つの異なる $E_d$ 、 $\nu_2$ 、 $CH_0$ の値で計算した曲線の重ね合わせたものと比較したものである。実験値と計算曲線は比較的良好一致を示している。示差走査熱測定は $CH_0 < 0.50$ の試料に対して、 $50^\circ C$ 附近に小さい吸熱ピークを示したが、 $CH_0 > 0.50$ の試料に対してはこの小さいピークは観察されなかった。この小さいピークはFeTi-H<sub>2</sub>系における $\alpha$ 水素化物の分解によるものである。m/e=2 [H<sub>2</sub><sup>+</sup>]のイオン電流の温度に対するモニタリングによっても $CH_0 > 0.50$ の試料に対して、2つのピークが観察された。

高純度水素もしくはCO、O<sub>2</sub>を含む不純水素で水素化した試料の水素放出の速度論に顕著な差異は認められなかった。

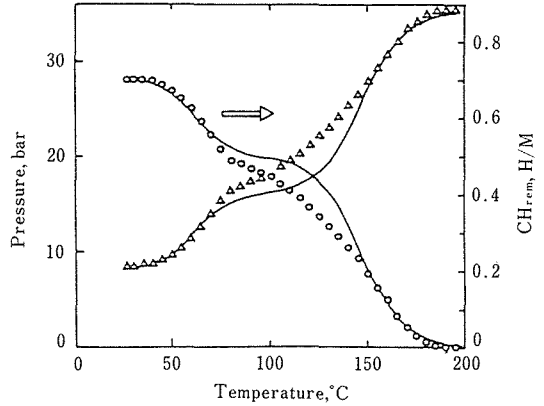


図6 高純度水素で $CH_0=2.71$ まで水素化した試料に対する $CH_{rem}$ もしくは $P_T$ の実験値と、2つの異なる $E_d$  (95, 115KJ/ml)、 $\nu_2$  ( $10^{13} s^{-1}$ )、 $CH_0$  (0.21, 0.50)で計算した曲線の重ね合せたものと比較

## 5 微粒子触媒データベース

### 5.1 序

材料設計という観点に立って、微粒子データを概観すると、データ数の比較的多量に存在する表面活性・触媒性の領域がデータベースの構築に適していることが判る。しかし、微粒子触媒のデータは不完全で体系化されていない。その様な不完備なデータ群から、有効な法則性を抽出するには、従来の指導的原理が確立している領域での目的指向型材料設計とは別に、発想支援型材料設計という新しい概念を導入する必要がある。不完備なデータ群より、如何にして法則性を抽出するか、本研究では微粒子データベースの構築を通して、明確化することを目的とした。

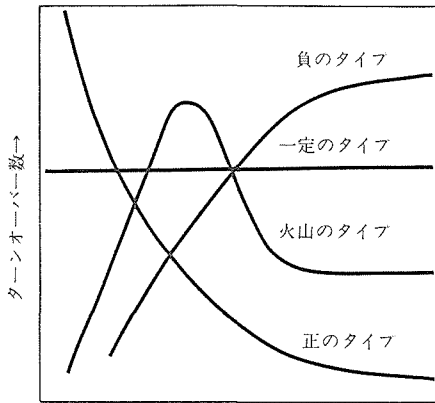
### 5.2 データベースの構成

微粒子触媒のデータは、すべて研究論文等の離散的発表データより収録した。構成は、情報源ファイル・粒径特性ファイル・データ単位ファイル・数値データファイルから成り立っている。情報源ファイルには、登録番号、題名、著者、アドレス等が収納されている。登録番号は、文献コピー番号であり、このデータの詳細な検討を要する場合には、論文がすぐに取り出せるようになっている。微粒子触媒の粒径特性ファイルには触媒・担体・反応式・反応条件が記録されている。触媒データ単位ファイルには、各データの単位系、XY軸の変数が記録されている。数値データファイルには、X値に対するY値が記録されている。これら各データ・ファイルが相互に結合できるように結合パ

ラメータが各ファイルに付属している独立型データベースの形式になっている。

### 5. 3 結果と考察

微粒子は、その粒径が100nm以下になると bulk の性質とかなり異なる性質が出現する。触媒性は表面反応のために、材料の単位表面積当りの反応量と比較しなければならない。この単位表面積当りの反応量をターンオーバー数といい、図7に微粒子触媒の粒径特性の分類が示してある。この中で、微粒子触媒の粒径が小さくなればなるほど、ターンオーバー数が著しく増大する傾向を正のタイプと呼ぶ。微粒子の特徴がプラスの方向に現われたという意味で、正のタイプの粒径特性と言う。



微粒子触媒の粒径→

図7 微粒子触媒の粒径特性の分類

微粒子触媒の特性のデータ群の中で、正のタイプの微粒子触媒の特性の占める割合は、表4に示すように全数値データの28%である。データ数が極端に少ないので確実なことは言えないが、不完備なデータから有用な概念を抽出する手段として統計解析を行った。その結果を表5に示す。ここで、報告データの欄は、各項目が占める報告数の全報告数に対する割合を表わしている。例えば、触媒金属について言えば、白金 Pt の項が33%というのは、全報告数の33%が白金に関係する報告であることを表わしている。また、正のタイプの欄は、各項目に関する報告数の中の何割のデータが、正のタイプの粒径特性に属しているかを表わしている。たとえば、触媒金属について言えば、コバルト Co が100%ということは、コバルトに関する報告データの全部すなわち100%が正のタイプの粒径特性に属していることを意味している。

表4 表4 微粒子触媒データベースのデータ数

情報源データ	56件
反応特性データ	96件
反応数値データ	169件
全数値データに対する正のタイプの割合	28%

表5 微粒子触媒の構造活性相関の例

検索項目	報告データ		正のタイプ	
触媒金属	Pt	33%	Co	100%
	Pd	15	Ni	42
	Rh	10	Ir	40
触媒担体	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27%	Mica	50%
	SiO <sub>2</sub>	26	TiO <sub>2</sub>	40
	Zeolite	20	SiO <sub>2</sub>	39
反応物質	Hydrogen	45%	Propanol	100%
	Oxygen	14	Metanol	100
	Carbon-monooxide	14	Ethanol	100
触媒反応	Hydrogen-ation	17%	Isomeri-zation	50%
	Hydrogen-olysis	17	Ad-(de)-sorption	43
	Ad-(de)-sorption	14	Hydrogen-olysis	32

表4で判る通り、触媒金属・触媒担体・反応物質・触媒反応のすべてにわたって、報告データと正のタイプの欄の各項の並び方が、まったく違う。このことは全体として正のタイプの粒径特性に関心をはらわないで、触媒研究や触媒開発が進められていることを意味している。

表4の結果は、新しい発想でデータ解析を行って得られた、隠されていた構造活性相関という法則性の現れと見なすことが出来る。微粒子触媒の粒径が小さくなるほど、触媒機能が増大する有望材料は、「触媒金属としてコバルトを用い、かつ、触媒担体としてマイカを用い、反応物質としてプロピルアルコールを用いて触媒反応は異性化反応にする」と提示することが出来る。この有望材料はアルコール類の純化に役立つだろう。

### 参 考 文 献

- 1) Ghedila M. Vincent H. Marezio M. Marcus J. and Furcaudot G., J. solid state chem. **56** (1985) 66.
- 2) Werfel F. and Minni E., J. Phys. **C16** (1983) 6091.
- 3) Zachariasen W. H., J. Less-Common metals **62** (1978) 1.
- 4) Bart J. C. Cariati F and Sgamellotti A., *Inorgan. Chim. Acta* **48** (1979) 105.

研究発表

(口頭)

- 1)  $\gamma$ - $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  の結晶異方性と色, 下田正彦, 八木沢孝平, 大河内真, 吉川明静, 日本金属学会, 61. 10.
- 2) 活性化後の  $\text{FeTi}_{1.14}\text{O}_{0.08}$  上での CO の水素化反応, 平田俊也, 日本金属学会 61. 10.
- 3)  $\gamma$ - $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  の反射スペクトル, 下田正彦, 八木沢孝平, 大河内真, 吉川明静, 日本金属学会, 62. 4.
- 4)  $\gamma$ - $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  の色彩異方性の電子構造モデル, 下田正彦, 八木沢孝平, 大河内真, 吉川明静, 日本金属学会, 62. 10.
- 5) The Density and Stability of Amorphous Alloy, T. Hirata, JIMIS-5 Non-Equilibrium Solid Phase 63. 3.
- 6)  $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  単結晶の作製と電気伝導度, 下田正彦, 八木沢孝平, 大河内真, 吉川明静, 日本金属学会, 63. 4.
- 7)  $\gamma$ - $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  の光電子分光, 下田正彦, 平田俊也, 八木沢孝平, 大河内真, 吉川明静, 日本金属学会, 63. 11.

(誌上)

- 1) A Study of Reaction of CO or  $\text{CO}_2$  on  $\text{FeTi}_{1.14}\text{O}_{0.03}$  by Gas Chromatography, Hirata. T. J. Mater. Sci. Lett **5** (1956) 528.
- 2) Synthesis of Hydrocarbons by the Reaction of CO with  $\text{H}_2$  on  $\text{FeTi}_{1.14}\text{O}_{0.03}$ , Hirata. T., J.Less-Common Metals **124** (1986) 11.

- 3) Anisotropy of Colour Properties in  $\gamma$ - $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , Shimoda. M., Yagisawa. K., Okachi. M., and Yoshikawa. A., J. Mater. Sci. **6** (1987). 1331.
- 4) 材料設計支援のためのデータベース, 大河内真, 情報管理 **30** (1988) 1143.
- 5) Polarized Reflectance Spectra of  $\gamma$ - $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , Okochi. M., Shimoda. M., and Yagisawa. K. J. Mater. Sci. Lett. **7** (1988) 599.
- 6) Hydrogenation of CO over  $\text{FeTi}_{1.14}\text{O}_{0.03}$  after Activation, Hirata. T., J. Less-Common Metals **136** (1988) 217.
- 7) The Density and Stability of Amorphous Alloys. Hirata. T., Proc. JIMIS-5 **29** (1988) 245.
- 8) Deconvolution of Mo 3d. X-ray Photoemission Spectra in  $\gamma$ - $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ : Accord with the Prediction from Bond Length-Bond Strength Relationships, Shimoda. M., Hirata. T., Yagisawa. K., Okochi. M., and Yoshikawa. A. J. Mater. Sci. Lett. **8** (1989) 1089.
- 9) Thermal Desorption of Hydrogen  $\text{FeTi}_{1.14}\text{O}_{0.03}$  Hirata. T., Z. Phys. Chem. (N. F) **164** (1989) 1331.



# 鋼の形状記憶効果とその実用化に関する研究

経常研究

機能特性研究部

梶原節夫, 菊池武正, 大塚秀幸

昭和 61 年度～昭和 63 年度

## 要 約

Fe-Ni-C 合金の形状記憶合金としての最大の欠点である形状変形温度 ( $\sim 77\text{K}$ ) の低さを改善すべく, Fe-Ni-C 合金をベースにした Fe-Ni-Co-Al-C 合金を多数作り, オースエイジの効果を利用して室温近くまで上昇させることを試みた。その結果, 250K 近くまで上昇させることに成功したものの, 今度は逆変態完了温度  $A_f$  が上昇し, 形状回復温度が 1170K 近くまでになってしまった。これはオースエイジによって生じたペロブスカイト型析出物が冷却によって母相と共にマルテンサイト変態し, これがマルテンサイトを安定化させるためと推論される。

## 1 緒 言

これまでに完全な形状記憶効果を示す合金は数多く見いだされている。しかし, そのほとんどが非鉄合金である。例えば, Ti-Ni, Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Si, Cu-Al-Ni などである。<sup>1-3)</sup> 一方鉄基合金で完全な形状記憶効果を示す合金の数は, きわめて少なく Fe-Pt<sup>4-5)</sup>, Fe-Pd<sup>6)</sup>, Fe-Ni-Co-Ti<sup>7-10)</sup>, Fe-Mn-Si<sup>11-15)</sup> および Fe-Mn-Si-Cr-Ni のみで 5 種類しかない。最後に記した合金系は, Fe-Mn-Si とほぼ同等の機能特性をもつが, 耐蝕性を高めるため Cr と Ni を添加したもので, 実質的には 4 種類の鉄基形状記憶合金しか見いだされていない。これらの形状記憶合金のうち広範囲な分野で実用化されているのは極めて高価な Ti-Ni 合金のみで, ごく最近になって安価な Fe-20.4Mn-5Si-8Cr-5Ni 合金 (重量%) が実用化されようとしている。筆者たちも, 数年前から鉄基合金で良好な形状記憶効果を示すものはないかと探索してきた。その結果, 古くから鋼の基本合金系の一つとされている Fe-Ni-C 合金も, ある種の条件さえ満たされれば, ほぼ完全な形状記憶効果を示すことを見いだした<sup>16-18)</sup>。その条件とは, 1) マルテンサイトの形態が板状であること, 2) マルテンサイトの軸比が大きいこと, 3) オーステナイトがある程度硬くて, 塑性変形されにくいことである。これらの条件を満たす組成は Ni: 27~31%, C: 0.4~0.8% (重量%) であ

った。この Fe-Ni-C 合金の形状記憶合金としての最大の欠点は形状変形が低温の液体窒素温度 (77K) 近くで行われなければならないことである。形状回復は約 670K で起こるので回復温度については問題ない。なお, 前述した 3) の条件はこの合金の場合, 室温で加工する (オースフォーム) ことによって満たされた。なお, 1), 2) の条件は相界面の可逆的移動を可能にするための必要条件である。

本研究は, Fe-Ni-C 合金をベースにした種々の多元系合金を用いて (添加した元素は Al と Co), 上記 3 条件を満たし, かつ形状変形温度を室温近くまで上昇させることができるかどうかを調べた。

## 2 実験方法

数 10 種類以上の Fe-Ni-Al-C 合金および Fe-Ni-Co-Al-C 合金を真空溶解で作った。合金の組成範囲は, Ni: 20~30%, Al: 3~6%, Co: 4~12%, C: 0.4~0.8% である。真空溶解で作った 3kg の角型 (45×45×70mm) インゴットを熱間鍛造, 熱間圧延で 20mm の厚さにし, これより 15×17×70mm の角柱試料を切り出して, 1470K で均一化熱処理をした。さらにこの試料より, 0.5mm の厚さの板状試料を冷間圧延により作成した。溶体化熱処理は 1370~1470K で 30 分~1 時間行い, 続いて, 試料を塩水中に焼き入れた。熱処理はすべて, 試料をシリカチューブで真空封入して行った。塩水中でこのシリカチュー

ブを割ることにより、急冷効果を高めた。得られた試料の表面層を厚さにして0.1mmだけ化学研磨により取り除いた。というのは、この部分は真空熱処理中にC元素が減少したかもしれないからである。試験片の大きさは、Ms点を知るための電気低抗測定や硬度測定には3×22mm, マルテンサイトの軸比を測定するためのX線回折用のは8×10mmであった。逆変態を起こし、形状回復を得るためには、試料を高温のソルトバスに浸した。

### 3 実験結果および考察

Fe-Ni-Al-C および Fe-Ni-Co-Al-C の両合金とも、オーステナイトの状態の試料を室温以上のある適当な温度で時効する（オースエイジ）とペロプスカイト型の析出物を生じる。この析出物は、微細でオーステナイトと整合性を保っているため、母相の硬度を高め、共にマルテンサイト変態するのでマルテンサイトの軸比を増大させるなどの作用をする。この析出物はFe<sub>3</sub>AlCあるいはFe<sub>3</sub>(Co・Al)Cで表される一種の金属間化合物である。ここでは、この析出物をうまく利用して、まえがきで示した条件を満足させ、かつ形状変形温度（これは実はMs温度）を高めようと試みた結果について述べる。

図1は、焼入れしたままの試料の硬度およびMs温度に及ぼすCo濃度の影響について示したものである。合金はFe-22Ni-4Al-xCo-0.6CおよびFe-20Ni-4Al-xCo-0.8C（重量%）についてのものでCo成分の増加につれてオーステナイトの硬度もMsも共に著しく増大している。しかも、マルテンサイト形態も図に示したようにレンズ状からプレート状に変化している。これより、Coが12%の合金を基本にして、オースエイジの効果を調べることにした。

図2は、Fe-26Ni-12Co-4Al-0.4C、Fe-28Ni-12Co-4Al-0.4C および Fe-32Ni-12Co-4Al の3種類の合金についてオーステナイトの硬度に及ぼすオースエイジの効果を示したものである。これら3種類の合金を今後、それぞれ26Ni4C、28Ni4C、32Ni0Cと略記する。C元素を含まない32Ni0C合金はオースエイジするとNi<sub>3</sub>Alまたは(Ni・Co)<sub>3</sub>Alの析出物を生じる。（これらの金属間化合物はL<sub>2</sub>型の規則格子を有している。）この合金は炭素を含むものと比較するために調べた。オースエイジの効果は、オースエイジの温度にも依存することが分かる。すなわち、26Ni4C合金では870Kの時効温度が最適で、この温度で20分間時効することにより、320VHNの最高硬

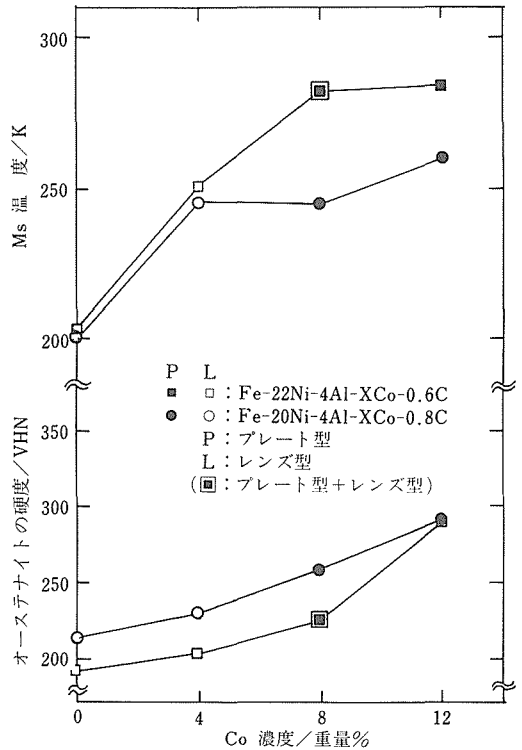


図1 Co濃度とオーステナイトの硬度および変態温度(Ms)の関係。また、マルテンサイトの形態の変化も示す。

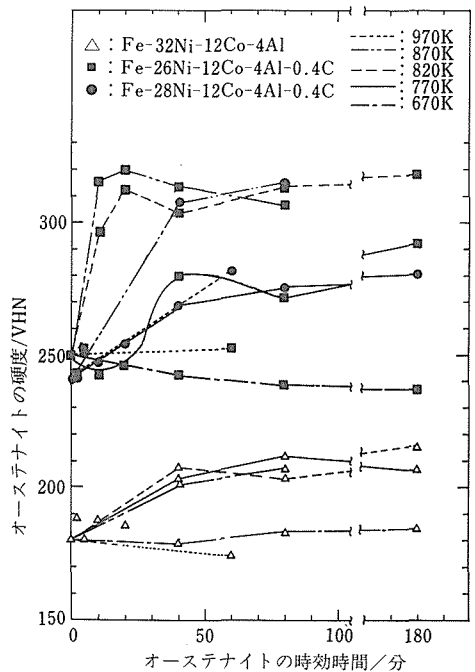


図2 オーステナイト状態での時効時間とオーステナイトの硬度の関係

度を得ている。炭素を含む合金と含まない合金との差は歴然としており、両者の最高硬度を比較すると100VHNの差がある。

図3はマルテンサイトの軸比(c/a)に及ぼすオースエイジの影響を調べたもので、32Ni0Cと26Ni4Cとを比較してある。これまた両者の差は歴然としている。c/aは時効時間と共に増大し、最大の軸比は、26Ni4C合金で820Kで40分時効したもので、c/a=1.07を得ている。

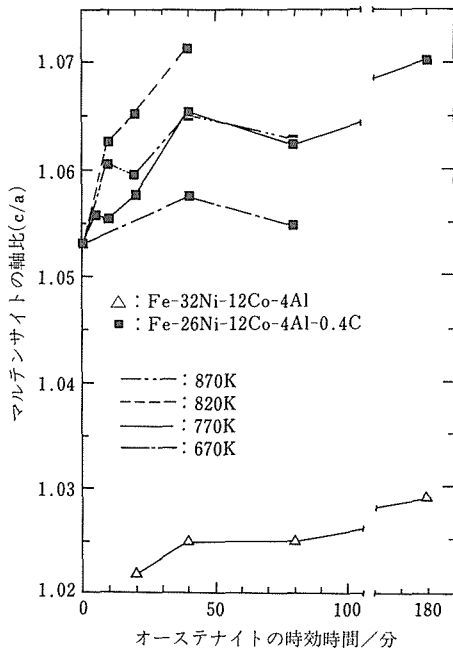


図3 オーステナイト状態での時効時間とマルテンサイトの軸比との関係

図4はMs温度に及ぼすオースエイジの効果を調べたもので、28Ni4Cと32Ni0CのMs温度は無時効のときは77K以下であったものが、770Kで1分間の時効でそれぞれ150Kと220Kにまで上昇している。また26Ni4Cでは無時効のとき217KのMsが、820K10分の時効で257Kまで急激に上昇している。このような時効によるMsの変化は硬度の変化とほぼ対応している。すなわち、オーステナイトの硬度を高めると同時にMsも高くなっている。また、前述したように、軸比も同時に大きくなっている。マルテンサイトの形態は、無時効のものもオースエイジしたものも板状であるので、まえがきで述べた条件をオースエイジにより満足させることができ、しかもMsを上昇

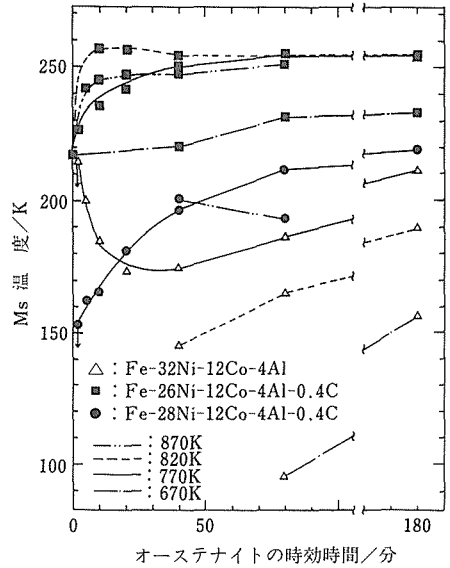


図4 オーステナイト状態での時効時間と変態温度(Ms)との関係

させることができたので、一応当初の目的を果たすことが可能となった。オースエイジによってこのような効果があるのは、Co元素が10%以上入っているからであるということが、図5によって示される。この図は、主としてFe-Ni-Al-C合金の変態温度Msおよびオーステナイトの硬度に及ぼす770Kでのオースエイジの効果を調べたものである。使用した合金の組成については図中に記してある通りで、Ni:23~30%, Al:3~6%, C:0.4%である。この他、Coが4%入ったFe-23Ni-6Al-4Co-0.4C合金についても示してある。図から分かるように、すべての合金について時効時間と共にMsは低下し、硬度もほとんど変わらない。Co組成が4%の合金についても同様な現象が見られるということは、Co量がある値以上なければ、図2と図4に示したようなことは起こらないと言えそうである。

さて、形状記憶効果についてのテストであるが、最も良い効果が期待される26Ni4C合金について、820K40分オースエイジしたもの(Ms=250K, 硬度:300VHN, 軸比c/a=1.07)を用いた。260K近くで曲げ変形(約2%歪)を行い、1120Kに急熱したところ、約80%の形状回復が起こった。残念ながら、これが形状記憶効果についての最良の結果であった。しかも1120Kにまで加熱しなければ形状回復しないという事実は、逆変態完了温度Afが大変高いことを

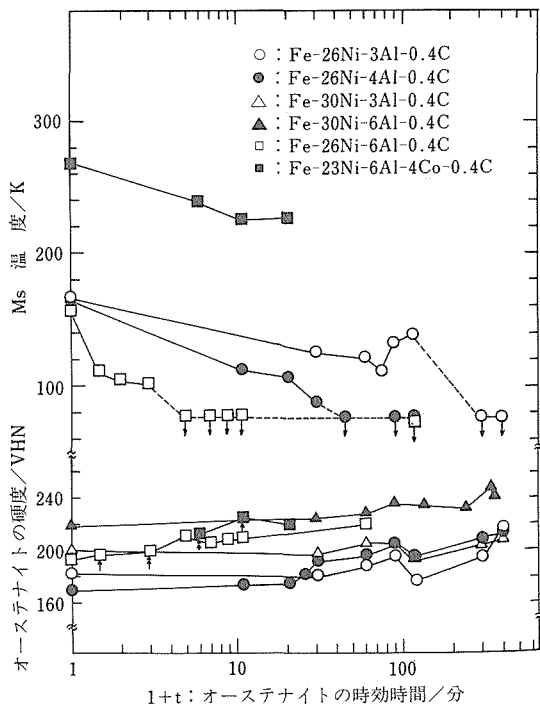


図5 オーステナイト状態での時効時間(時効温度は770 K)とオーステナイトの硬度および変態度(Ms)との関係。主としてFe-Ni-Al-C合金について示す。

意味し、ペロブスカイト型析出物を含むマルテンサイトは極めて安定で、板状でも界面の移動は容易ではないことを示唆している。

オースエイジした試料は、マルテンサイトの安定化が著しく、Af点が極めて高いとなれば、焼き入れしたままの材料を使用するしか他に方法はなさそうである。この場合、マルテンサイトの形態、軸比(c/a)およびMsとの関係を調べておく必要がある。表1にFe-Ni-C, Fe-Ni-Al-CおよびFe-Ni-Al-Co-Cについて、マルテンサイトの軸比, Msおよびマルテンサイトの形態, すなわち, レンズ状(L)か板状(P)かを記してある。この表をもとにして、横軸にMs温度、縦軸に軸比をプロットしたのが図6である。黒い印が板状マルテンサイトであることを意味し、白ぬきの印がレンズ状マルテンサイトを意味する。両者を区別するのに右上がりの1本の直線によって区分できる。すなわち、Msが高いほど板状のマルテンサイトを作るのに軸比が大きくなってはならない。良い形状記憶効果を得るためには、前にも述べたように板状マルテンサイトが生成しなければならない。形状変形は通常Ms点よりほんのわずかな温度で行われなければならない

表1 種々のFe-Ni-C, Fe-Ni-Al-Co-C合金について、無時効の場合のマルテンサイトの軸比(c/a)と変態温度(Ms)およびマルテンサイトの形態を示す。Pはプレート型, Lはレンズ型のマルテンサイトの意味する。Ni, Al, Co, Cの欄はこれらの組成を重量%で表したものである。(但しnominalな値で、分析値ではない。)

合金番号	Ni	Al	Co	C	c/a	Ms(K)	形態
1 A	31	—	—	0.3	1.050	120	P
2 A	26	—	—	0.4	1.026	200	L
2 B	26	3	—	0.4	1.033	167	L
2 C	26	4	—	0.4	1.039	165	L
2 D	26	6	—	0.4	1.059	157	P
2 E	27	—	—	0.4	1.030	194	L
2 F	28	—	—	0.4	1.031	169	L
2 G	29	—	—	0.4	1.041	130	L
2 H	30	—	—	0.4	1.059	120	P
3 A	28	—	—	0.6	1.073	130	P
3 B	22	4	—	0.6	1.055	203	L
3 C	22	6	—	0.6	1.070	192	P
3 D	22	4	4	0.6	1.049	251	L
3 E	22	6	4	0.6	1.070	226	P
4 A	20	—	—	0.8	1.044	199	L
4 B	20	6	—	0.8	1.086	191	P
4 C	20	4	4	0.8	1.067	246	L
4 D	20	6	4	0.8	1.086	200	P
4 E	22	—	—	0.8	1.053	169	L
4 F	24	—	—	0.8	1.077	145	P
4 G	26	—	—	0.8	1.088	114	P

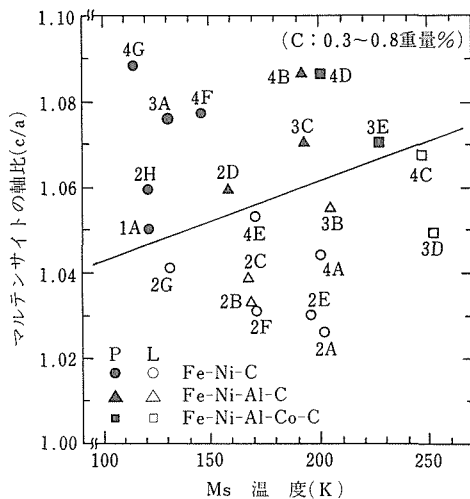


図6 マルテンサイト変態温度(Ms)とマルテンサイトの軸比および形態との関係。黒印がプレート型マルテンサイトで白印がレンズ型マルテンサイトを示す。印のそばの記号は、表1の合金番号を示す。

らないので、図6の横軸は形状変形温度と読みかえてもよい。Fe-Ni-Cの場合、低温でしか形状変形できないことがすぐ分かる。高い温度で変形しようとするれば、AlとかCoを添加した合金にしなければならない。しかし、AlやCoを添加した合金は高温から焼き入れ途中ですでに微細なペロプスカイト型析出物を生じるので、オースエイジしなくてもAf点が高くなってしまう。従って、形状回復温度が高くなる。

#### 4 結 言

以上述べたように、良い形状記憶効果を得るための3つの条件を満たしても、試料中にペロプスカイトの微細な析出物が生じれば、Af点がきわめて高くなるので、形状回復温度が高くなってしまって、実用には使用することができない。

本研究では、変形温度を室温近くにするには一応成功したが、形状回復温度を800K以下にすることはできず、実用に供されるような合金を開発することはできなかった。

今後、析出物を利用して本研究と同じような目標に挑むとすれば、ペロプスカイト型以外の金属間化合物を析出する合金系で行うべきであろう。

#### 参 考 文 献

- 1) PerKins, J. Ed. "Shape Memory Effects in Alloys", Plenum Press, New York, (1975).
- 2) Otsuka, K. and wayman, C. M., "Rev. Deformation Behavior of Materials", ed. Feltham, P., 11-2, (1977), p. 81
- 3) 特集：形状記憶合金とその応用，日本金属学会会報，第24巻，(1985).
- 4) Wayman, C. M., Scripta Met. : 5 (1971) 489.
- 5) Foo, M., Frants, C., and Gantois, M. : "Shape Memory Effects in Alloys" ed. Perkins, J., Plenum Press, New York, (1975) p.407.
- 6) Sohmlura, T., Oshima, R. and Fujita, F. E. : Scripta Met., 14 (1980) 855.
- 7) Koval', Yu. N., Kokorin, V. and Khandros, L. G. : Fiz. Metal. Metalloved., 46 (1979) 1309.
- 8) Maki, T., Kobayashi, K. and Tamura, I. : Proc. Int. conf. "Martensitic Transformation", Leuven, Belgium, 1982 J. physique, C4-541.
- 9) Maki, T., Kobayashi, K., Minato, M., Tamura, I. : Scripta Met. 18 (1984) 1105.
- 10) Maki, T. and Tamura, I. : Proc. Int. Conf. "Martensitic Transformation, Nara, Japan, 1986 (The Japan Institute of Metals, 1987) p. 963.
- 11) Sato, A., Chishima, E., Soma, K. and Mori, T : Acta Met. 30 (1982) 1177.
- 12) Sato, A., Chishima, E., Yamaji, Y., and Mori, T. : Acta Met. 32 (1984) 539.

- 13) Sato, A., Yamaji, Y. and Mori, T. : Acta Met., 34 (1986) 287.
- 14) Murakami, M., Otsuka, H., Suzuki, G. and Matsuda, S. : Proc. Int. Conf. "Martensitic Transformation", Nara, Japan, 1986 (The Japan Institute of Metals, 1987) p. 985.
- 15) Sato, A., Takagaki, K., Horie, S., kato, M. and Mori, T. : ibid, p. 979.
- 16) Kajiwar, S. : Trans. Japan Inst. Met., 26 (1985) 595.
- 17) Kajiwar, S., kikuchi, T. and Sakuma, N. : Proc. Int. Conf. "Martensitic Transformaion", Nara, Japan, 1986 (The Japan Institute of Metals, 1987) p. 991.
- 18) Kajiwar, S. and Kikuchi, T. : Acta Metall. Mater. 38 (1990) 847.

#### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Co 超微粒子のマルテンサイト変態，梶原節夫，大野悟，本間一広，宇田雅広，日本金属学会，61. 10.
- 2) 等温マルテンサイトの生成初期段階の電顕観察 (II)，梶原節夫，菊池武丕児，日本金属学会，61. 10.
- 3) Co-Fe 超微粒子のマルテンサイト変態，梶原節夫，大野悟，本間一広，宇田雅広，日本金属学会，62. 4.
- 4) Mn 鋼の薄膜試料におけるマルテンサイトの軸比，菊池武丕児，梶原節夫，日本金属学会，62. 4.
- 5) 高 Ni 鋼における形状記憶効果 (II)，梶原節夫，菊池武丕児，日本金属学会，62. 4.
- 6) Influence of Al and Co addition on transformation behaviour and shape memory effects in high nickel steels, Kajiwar, S., Phase Transformation-87, 1987. 7, Cambridge.
- 7) Martensitic transformation in ultrafine particles of pure Co and Co-Fe alloys, Kajiwar, S., Ohno, K., Honma, K. and Uda, M., Phase Transformation-87, 1987. 7, Cambridge.
- 8) 高 Ni 鋼の変態挙動と形状記憶効果に及ぼす Al および Co 添加の影響 (I)，梶原節夫，菊池武丕児，日本金属学会，62. 10.
- 9) 高 Ni 鋼の変態挙動と形状記憶効果に及ぼす Al および Co 添加の影響 (II)，梶原節夫，大塚秀幸，日本金属学会，62. 10.
- 10) 多結晶 Cu-Al-Zn 形状記憶合金のマイクロ変形挙動，梶原節夫，De graf, 日本金属学会，62. 10.
- 11) Relationships between martensite tetragonality, morphology and shape memory effect in Fe-Ni based alloys, Kikuchi, T. and Kajiwar, S., Int. Meeting on Advanced Materials of M R S, 1988. 5, Tokyo.
- 12) Effect of alloying content and ausaging on martensite morphology and transformation behaviour in Fe-Ni-Al-C and Fe-Ni-Al-Co-C alloys, Ohtsuka, H. and Kajiwar, S., Int. Meeting on Advanced Materials of M R S, 1988. 5, Tokyo.
- 13) Strengthening of austenite by reverse martensitic transformation in high nickel steels, Kajiwar, S., Int. Conf. on Physical Metallurgy of Thermomechanical processing of Steels and Other Metals (THERMEC-88), 1988. 6, Tokyo.
- 14) Fe-Ni-Co-Al-C 合金における変態挙動と形状記憶効果，大塚秀幸，梶原節夫，日本金属学会，63. 11.
- 15) Fe-Ni 超微粒子のマルテンサイト変態 (II)，梶原節夫，大野悟，本間一広，日本金属学会，63. 11.
- 16) Fe-Ni-C 合金における逆変態過程のその場観察，梶原節夫，日本金属学会，63. 11.

- 17) 鋼のマルテンサイト軸比異常に及ぼす諸因子, 菊池武丕児, 梶原節夫, 日本金属学会, 63, 11.
  - 18) Co および Co-Fe 超微粒子のマルテンサイト変態 (II), 梶原節夫, 大野悟, 本間一広, 日本金属学会, H1. 4.
  - 19) Fe-Ni-C 合金における逆変態過程のその場観察 (II), 梶原節夫, 日本金属学会, H1. 4.
  - 20) Fe-Ni-C 微粉体におけるマルテンサイト変態, 菊池武丕児, 梶原節夫, 皆川和己, 日本金属学会, H1. 4.
  - 21) Fe-Ni-Co-Al-C 合金における逆変態挙動と転位構造 (II), 大塚秀行, 梶原節夫, 日本金属学会, H1. 4.
- (誌上)
- 1) Roles of dislocations and grain boundaries in martensite nucleation : Kajiwara, S., *Met. Trans.*, **17A** (1986), 1693.
  - 2) On the Burgers vector of dislocations produced by a cyclic b. c. c./9R martensitic transformation : Marukawa, K. and Kajiwara, S., *Phil. Mag.*, **A55** (1978), 85.
  - 3) A new crystal structure of pure cobalt formed in ultrafine particles, Kajiwara, S., Ohno, S., Honma, K. and Uda, M., *Phil. Mag. Letters* **55** (1987), 215.
  - 4) 高ニッケル鋼における形状記憶効果, 梶原節夫, *応用物理*, **56** (1987), 1642.
  - 5) Influence of Al and Co additions on transformation behavior and shape memory effect in high nickel steels, Kajiwara, S., *Proc. Int. Conf. on Phase Transformation, Cambridge*, (1988), 288.
  - 6) Martensitic transformation in ultrafine particles of pure Co and Co-Fe alloys, Kajiwara, S., Ohno, S., Honma K. and Uda, M., *Proc. Int. Conf. on Phase Transformation, Cambridge*, (1988), 216.
  - 7) Strengthening of austenite by reverse martensitic transformation in high nickel steels, Kajiwara, S., *Proc. Int. Conf. on Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals (THERMEC-88), Tokyo*, (1988), 895.
  - 8) High resolution electron microscopy of ultrafine twins in martensite in an Fe-Al-Mn-C alloy, Kajiwara, S., Uehara, S. and Nakamura, Y., *Phil. Mag. Letters*, **58** (1988), 285.
  - 9) Relationships between martensite tetragonality, morphology and shape memory effect in Fe-Ni based alloys, Kikuchi, T. and Kajiwara, S., *Proc. Int. Meeting on Advanced Materials of MRS, vol. 9, Shape Memory Materials, Tokyo*, (1989), 463.
  - 10) Effect of alloying content and ausaging on martensite morphology and transformation behavior in Fe-Ni-Al-C and Fe-Ni-Al-Co-C alloys, Ohtsuka, H. and Kajiwara, S., *Proc. Int. Meeting on Advanced Materials of MRS, vol. 9, Shape Memory Materials, Tokyo*, (1989), 469.
  - 11) 鉄系形状記憶合金とマルテンサイトの形態, 梶原節夫, *材料科学*, **25** (1988), 84.

# 制振性材料に関する研究

経常研究

機能特性研究部

川原浩司

昭和62年度～昭和63年度

## 要 約

Mn をベースとした合金はあまり知られていないが、興味を喚起させる現象がいくつかあり、そのなかでも高制振材料としての可能性は強い。これまでに二、三の制振合金が実用化されているが、その開発に関する詳細は報告されていない。それに Mn 基合金の組織観察は困難な面が多く、制振機構に関する研究も少ないのが現状である。それらを踏まえて、本研においては制振材料開発の基礎的知見を得るために、Mn-Cu の二元系はもとより、他の合金元素として、Ni, Cr, Al などとの複合添加を計り、本稿においてはそれら一連の合金の制振性能の測定結果を主題とし、その性能と合金系の関連を調べ、今後の研究の礎石とした。

多結晶合金の強加工試料を測定対象とした今回の結果においては、20Cu-2Al合金の空冷条件が最高の対数減衰率を示したに過ぎなかった。しかし、マルテンサイト変態点を常温付近に移行させ、FCC 母相に対する固溶率の大きい元素の添加によって制振性能の向上が示唆された。

## 1 緒 言

Mn を主成分とした合金はあまり知られていない。報告は限られているが<sup>1,2)</sup>、若干の興味深い性能が知られている。なかでも、高制振性能合金の開発の可能性はきわだっている。James<sup>3)</sup>によれば、Mn-Cu の二元系合金においては高性能な値が出るとされている。実際には、その他の元素を何種類か添加した実用合金が開発されている<sup>4,5)</sup>。

今日においては、制振材料には二つのタイプがある。ひとつは、複合材料で、もうひとつは従来から知られている非複合化材料、すなわち単一材料である。複合材料の代表として制振鋼板がよく知られている<sup>6)</sup>。最近は複合化の方法にも工夫が施され、多種類の改良型材料が報告されている<sup>7)</sup>。

単一材料に関しては、杉本の優れたレビューがある<sup>8)</sup>。Mn-Cu 系合金は制振材料として上位の位置を占めている。Mg 合金とアルミ・ブロンズには若干およばないとされているが、これらに近い性能は知られている。性能の観点から見れば今のところ制振鋼板が抜きん出ている。しかし、複合材料は複数の板（二枚の板の場合が多い）をなんらかの方法で（樹脂で接着したり、鉄粒子を介して機械的に固着させたり、スポ

ット溶接したりする）で張り合わせた構造であるため、制振材料としての用途は単一材料に比べ制約が強い。その点単一材料は、どのような形状の要求に対しても応じられる自由度があるから、長期的には将来性は高いと考えられる。しかも、優れた制振性能をもつ単一材の複合化によっては従来にない高性能制振材料の創製は疑いの余地がない。

Mn 基合金は単一材料の中でも最も発展の可能性が高いと考えられる。加工性・耐食性・機械的性質からみて<sup>9,10)</sup>、実用合金として扱いやすい面がある。Mg 合金は材料強度、ブロンズは加工性という決定的な問題がそれぞれに付随している。これに比べ Mn 合金は、加工性は良好であり、強度はブロンズには劣るが Mg 合金よりも高いことは疑えない。

これまで、Mn-Cu 系合金に関してはソノストン、インクラミュートなどの合金が実用化されている<sup>4,5)</sup>。Mn 基合金の制振性能に関する研究は多数報告されているが、組成が同じ合金であっても報告者によって制振性能に大きな差異が認められる。また、Mn 基合金は一般的に顕微鏡下における組織観察が困難であるため、報告の数の割には制振機構の解明は取り残されている。それに、単純な Mn-Cu 系といえども系統的な研究に欠けているのが現状である。本報告はその

Mn-Cu 系からはじめ、多元系にまで幅を広げ、従来以上の制振性能を備えるべく材料の開発・改善の基礎的研究の一環として得られた一部の成果を報告する。

## 2 測定方法

### 2.1 試料

原料は純度の高い品種を用いた。Mn, Cr, Ni, Cu, Fe, Co は99.9%の電解製品を使った。Al は99.99%の高純度品を利用した。

溶解はアルゴン雰囲気のもとに高周波炉で行った。鑄塊は、高さ100mm, 最大径40mm, 最小径30mmのテーパーつきの金型に鑄込むことで作製した。押湯を含めて鑄塊の総重量は870grであった。

試料の熱処理はアルゴン中あるいは塩浴炉で行った。まず、鑄塊はカンタル炉により900°C 1時間の焼鈍後に熱間鍛造し、5mmの粗板に加工した。それを再加熱し、900°C から水冷し、冷間圧延に供した。1mm以下の試験片の熱処理は、塩浴炉あるいはアルゴンとともに試験片を封入した石英管をシリコニット炉に挿入して行った。

### 2.2 制振性の測定法

振動の減衰を測定する方法は古くから多数知られているが、試料が薄く、厚さが0.5~1mm位の板状試験片を利用する都合上、本研においては片持梁による方法を採用し、対数減衰率 ( $\delta$ ) をもって評価した。この片持梁による報告は数少なく、従ってデータの比較に多少の問題をもたらすことがあるが、本研究においては高橋<sup>11)</sup>の優れた報告に準拠して測定を行った。

片持梁の測定原理図を図1に示す。試験片をバイスで固定し、自由端にカムを接触させ  $y_0$  を調整して初期振幅  $y_1$  を設定する。その振幅の設定後にモーターでカムを回転させ、試験片に振動を起動させる。試験

片長  $l_0$  をもつ試験片に対し所定の位置  $x_1$  に渦電流センサーを固定させ、振動の変位変化をセンサーの電圧から取り出し、この電圧を記録計にデジタル変換して記憶させた。記録時間は60ms~120secの間で8段階に設定できるワード数4000を有する理化電機製のR50マルチペン・レコーダーを使用した。渦電流センサーは8mm径のエミック社製の502F型センサーを用いた。試験片とセンサーとの間隔は電圧で出力されるが、前もってその間隔と電圧間に直線的相関関係が成立するように測定試験片毎にイコライザーを用いて調整した。記憶されたデジタル値はRS232Cを介してコンピューターに転送し、解析した。この方法は常温においてしか測定できない欠点はあるが、簡便的な装置であることが特徴である。しかも、コンピューター処理が容易であるため短時間に多数の試験片を解析することが可能である。

片持梁の場合、歪振幅はバイスの固定端で最大になる。固定端表面での最大歪振幅 ( $E_{max}$ ) は、片持梁の振動  $y$  を下記のように近似する<sup>11)</sup>。

$$y = y_0 \left( 1 - \cos \frac{\pi x}{2l_0} \right)$$

かくして、距離  $x_1$  での変位振幅  $2y_1$  に対応する  $E_{max}$  の値は以下のように表現される<sup>11)</sup>。

$$E_{max} = \frac{t}{2} \frac{\pi^2}{8l_0^2 \left( 1 - \cos \frac{\pi}{2l_0} x_1 \right)} 2y_1$$

ここで、 $t$  は板厚、 $l_0$  は振動試料長である<sup>11)</sup>。 $y_1$  は距離  $x_1$  における振幅である。この  $y_1$  はセンサーをステージにセットしてミクロンオーダーの微調整が可能であった。試験片の厚さは0.5~1mm, 幅は12mm, 長さ70mmの寸法を主として用いた。標準測定条件は、バイスと試料先端の間隔  $l_0$  は55mm, センサー中央とバイス間  $x_1$  は45mmで行った。 $E_{max}$  が一定値  $2 \times 10^{-4}$  になるように試料厚に応じて  $y_1$  を変化させた。

## 3 測定結果

### 3.1 試料の種類とその組成

用いた試料とその組成を表1に示す。大別して7種の合金系からなっている。Mn-Cu, Mn-Ni, Mn-Ni-Cu, Mn-Cr-Ni-Cu, Mn-Cu-Al, Mn-Ni-Al, Mn-Ni-Cu-Al系合金である。前報<sup>9,10)</sup>で用いた試料の中から加工性の優れた合金のみを選択して測定対象とした。

制振性は試料の履歴に影響されることが多い。本研では冷延のままの試料の他に、冷延後の焼鈍とその温

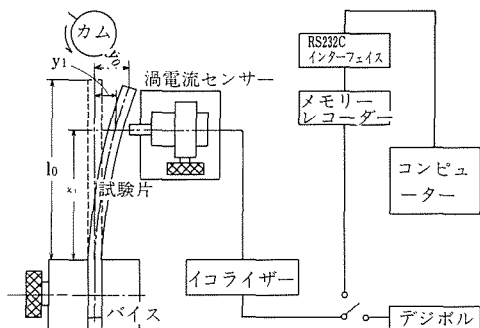


図1 片持梁による制振性測定の寸法因子と測定原理概略図



表1 用いた試料とその組成

試料 組成(原子%)					試料 組成(原子%)				
番号	Cu	Ni	Cr	Al	番号	Cu	Ni	Cr	Al
13	5				121	5			10
112	10				115	10			2
113	20				116	10			5
114	30				117	10			10
21		20			118	20			2
82	5	10			119	20			5
81	5	20			120	20			10
133		20			130	30			5
150	2	20		5	131	30			10
151	2	20		10	156	30			10
136	5	5		10	58	5	10	10	
142	5	10		10	106	5	10	10	
148	5	15		5	104	5	10	12.5	
152	5	20		5	57	5	10	15	
153	5	20		10	102	5	10	15	
139	10	5		10	100	5	10	17.5	
145	10	10		10	56	5	10	20	
158	20	10		10	61	5	15	10	
					60	5	15	15	
					59	5	15	20	

度からの冷却速度ならびに400°Cにおける時効処理の影響についても検討した。これら一連の合金の制振性測定の結果から、Mn 基合金のより一層の高性能実用合金の開発指針が得られるものと考えられる。機械的性質、耐食性などは前報<sup>9,10)</sup>を参照されたい。

### 3.2 Mn-Cu 系合金の制振性

最も単純な Mn-Cu 系合金の制振性におよぼす時効処理の影響を図2に示した。図2(a)は900°Cからの水冷処理後にいずれも400°Cで時効した結果である。時効前の水冷状態を見ると、10%Cu合金が最も高い0.08という $\delta$ 値を示している。しかし、この10%Cu合金は時効によっても $\delta$ 値はあまり上昇していない。20%Cu, 30%Cu合金はいずれも焼入れ状態が10%Cu合金の場合よりも低い。時効すると初期値の低い合金ほど $\delta$ 値は高くなっている。ピークの値はCu含有量が低いほど短時間側へシフトしている。 $\delta$ 値はピークが長時間側にシフトするほど高く、30%Cu合金が最高を示し、3時間で0.135である。

図2(b)は、900°Cから空冷した結果とその後の400°C時効処理の影響をみている。20%Cu合金の初期値が最高を示している。ついで、10%Cu, 5%Cuの順で低下している。これら時効した場合、20%Cu合金においては時効によって急激な降下が見られる。

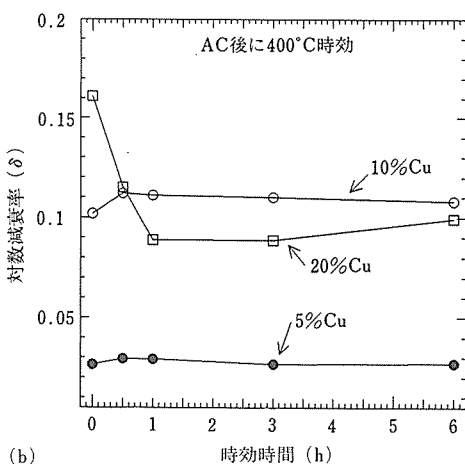
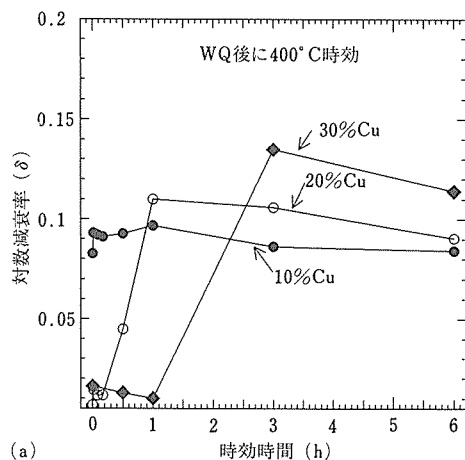


図2 Mn-Cu系合金の対数減衰率におよぼすCu含有量と時効の影響

10%Cuではわずかに上昇している。5%Cu合金では低いままである。

焼入れた試料を時効した場合、30%Cu合金が最高を示したが、20%Cu合金の空冷のままの状態よりは劣っている。空冷処理は焼入れ温度から常温に達する途中で時効処理の効果が関与したと考えられる。20%Cu合金は水冷後の時効処理よりも空冷条件の効果の方が高い値を示すのに有効に作用したとみられる。Mn-Cu二元系合金の場合、20%Cu合金の焼鈍と冷却速度の組合せによってはさらに高い $\delta$ 値も現れると考えられる。

### 3.3 Mn-Cu-Al系合金の制振性

図3～図6はMn-CuにおけるCu量を5, 10, 30%を基にしてそれぞれにAl添加量を変化させた場合の焼入れ条件と時効処理の影響である。図3は

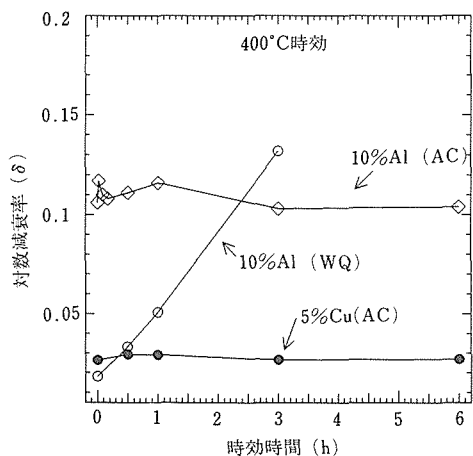
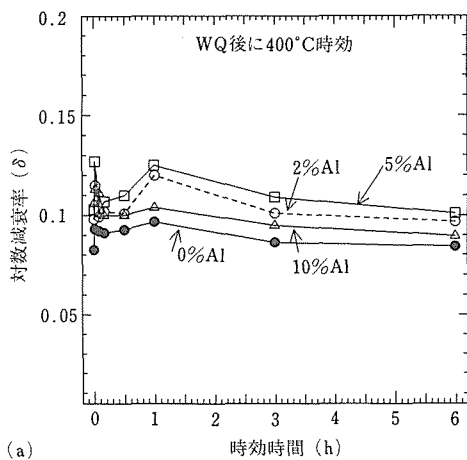


図3 Mn-5Cu-Al 系合金の対数減衰率におよぼす Al 含有量と時効の影響

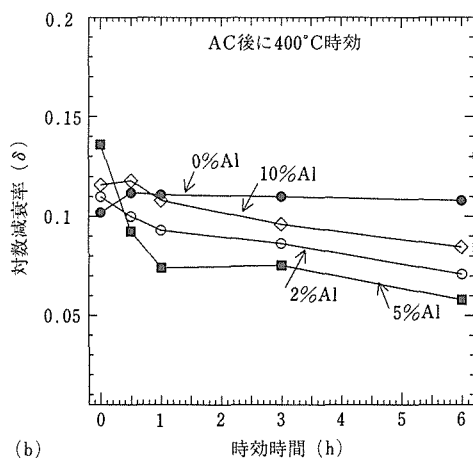
Mn-5Cu-10Al 系合金である。参考のため Al を含有しない合金も併記してある。Al を含まない Mn-5Cu 合金の場合は時効による効果はみられないが、Al を 10% 添加した合金は時効処理によって  $\delta$  値を上昇させている。空冷の場合ははじめから  $\delta$  値は高く、0.1 以上を示しているが、時効による効果は小さい。同じ 10%Cu でも、水冷試料においてははじめは低く、0.02 位であるが、時効処理によって上昇し、空冷試料と同等かそれを超えている。

図4は Mn-10Cu 合金における Al 添加の影響を示した。図4(a)にみられるように、水冷試料においては  $\delta$  値におよぼす Al の効果は小さいが存在している。Al を含有しない場合が最も低い値になっている。5%Al が最高を呈し、Al がそれ以上でもそれ以下でも性能を下げる傾向がでている。図4(b)の空冷試料においては、5%Al が最高の初期値を示している。Al を含まない合金は時効処理によって若干の上昇がみられるが、Al 含有合金はいずれも時効によって  $\delta$  値を下げていく。時効による  $\delta$  値の減少の最も著しい合金は最高の初期値を呈した 5%Al 合金であった。

図5は Mn-20Cu 合金がベースである。図5(a)における水冷試料の場合、時効処理を施しても 5%Al 以下の合金では大差はない変化とみられる。2%ならびに 5%Al が 0.13 のピークを示し、その後は減少している。10%Al が例外的に時効による立ち上がりが遅れている。図5(b)の空冷試料は初期値がそれぞれ異なり、図5(a)と比べて図形の様子が一変している。空冷過程においてすでに時効処理の影響が介入したと考えられるが、2%Al が最高であり、 $\delta$  値は 0.18 であっ



(a)



(b)

図4 Mn-10Cu-Al 系合金の対数減衰率におよぼす Al 含有量と時効の影響

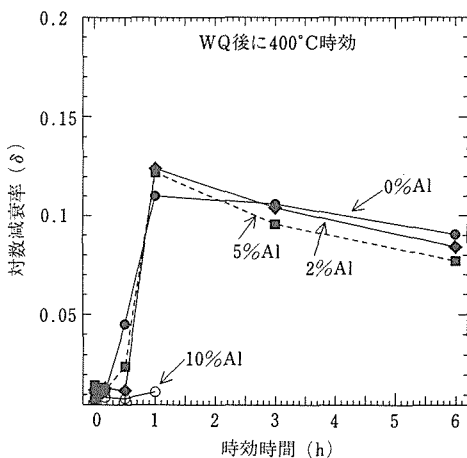


図5(a) Mn-20Cu-Al 系合金の対数減衰率におよぼす Al 含有量と時効の影響

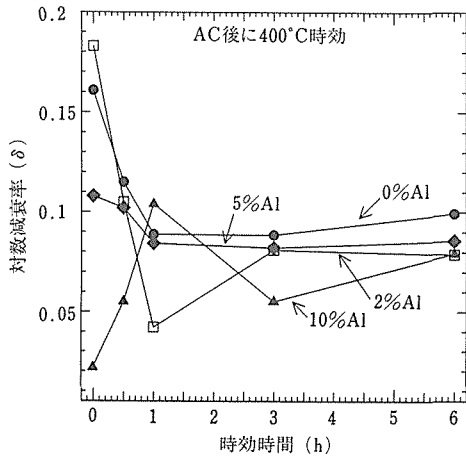


図5(b) Mn-20Cu-Al系合金の対数減衰率におよぼすAl含有量と時効の影響

た。5%Alは時効による立ち上がりはない。10%Al合金ではAl含有量が少ない他の合金とは異なり、空冷状態でも $\delta$ 値が0.02と低いが、時効とともに増加があり、0.1のピークを示している。

図6はMn-30Cu-Al合金である。冷却条件に関係なく、初期値は小さく、時効とともに $\delta$ 値は増している。しかし、ピークはAl添加量の増加とともに低下している。

以下のように、Mn-Cu系合金におよぼすAlの影響を検討してきたが、Alの存在は20%Cuの空冷条件においても最も顕著に現われた。なかでも2%Alが最高値を示したが、この値は時効によってではなく焼鈍温度からの空冷条件に依存した値であった。

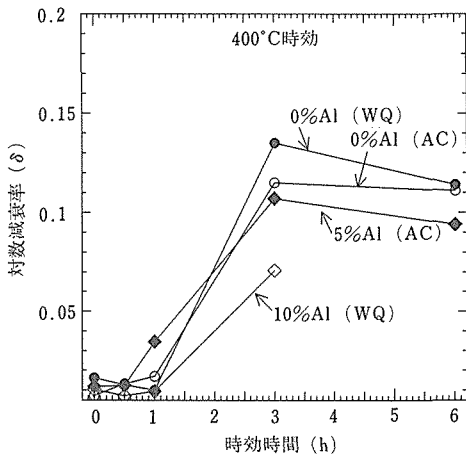


図6 Mn-30Cu-Al系合金の対数減衰率におよぼすAl含有量と時効の影響

### 3.4 Mn-Ni-Cu合金と制振性

図7はMn-Ni系ならびにMn-Ni-Cu系合金の制振性能と時効処理の効果を示している。Mn-20%Ni合金は冷却条件が水冷の場合に高く、空冷では低い。いずれも時効による上昇はない。Mn-10Ni-5Cu合金の場合は冷却条件に関係なく水冷も空冷もそれぞれ初期値が最高を示している。空冷試料の方が水冷試料より上回っている。いずれも時効によっては下降は認められるが上昇はない。図には示していないが、Mn-20Ni-5Cu合金の $\delta$ 値は低く、0.01以下であり、時効による上昇はなかった。

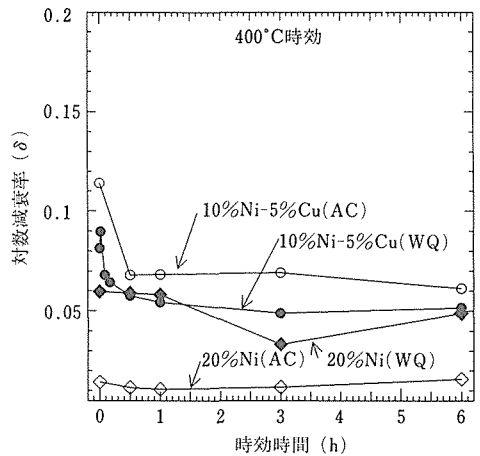


図7 Mn-20NiならびにMn-10Ni-5Cu系合金の対数減衰率におよぼす時効の影響

### 3.5 Mn-Ni-Al-Cu合金と制振性

図8にはMn-10Ni-10Al-Cu系合金の結果を示した。Cuを5%とした場合にのみ効果がみられる。それ以上のCu添加は相が安定したためと思われるが、時効しても安定を維持して上昇は生じていない。

図9はMn-10Al-5Cu-Ni系である。Niが5~20%に変化した場合の $\delta$ 値である。Niを含まない合金が最も高く、0.1を超えている。Niが増加するほど $\delta$ 値は低下する傾向が出ている。5%Niでは0.06である。10%、20%Niではさらに低い値を示している。Ni添加による常温におけるFCC相の安定化によると考えられる。

図10はMn-10Al-10Cu-Ni系である。図9との違いはCu量にある。図10が10%Cuである。ここにおいてもNiが存在しない場合が最もよい性能を示している。5%Niの添加で性能向上は長時間側にシフトし、

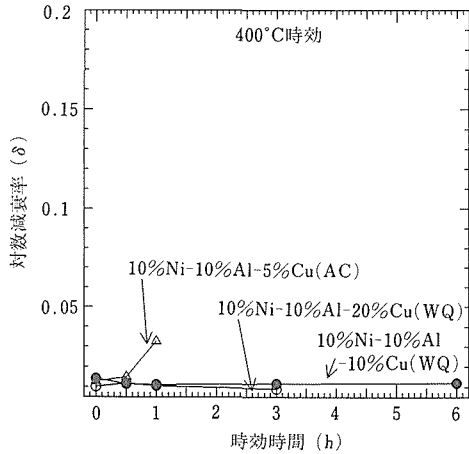


図8 Mn-10Ni-10Al-Cu 系合金の対数減衰率におよぼす Cu 含有量と時効の影響

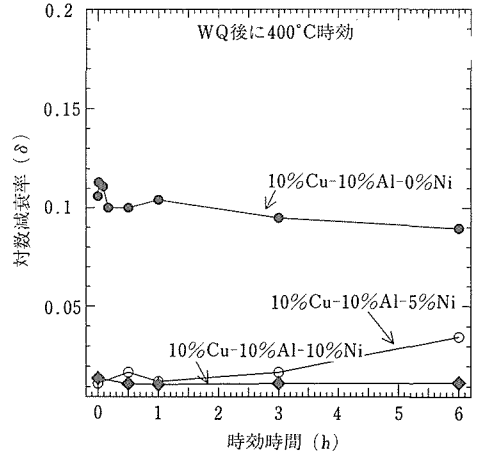


図10 Mn-10Cu-10Al-Ni 系合金の対数減衰率におよぼす Ni 含有量と時効の影響

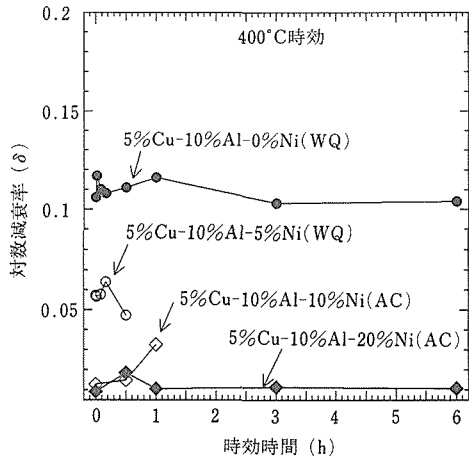


図9 Mn-5Cu-10Al-Ni 系合金の対数減衰率におよぼす Ni 含有量と時効の影響

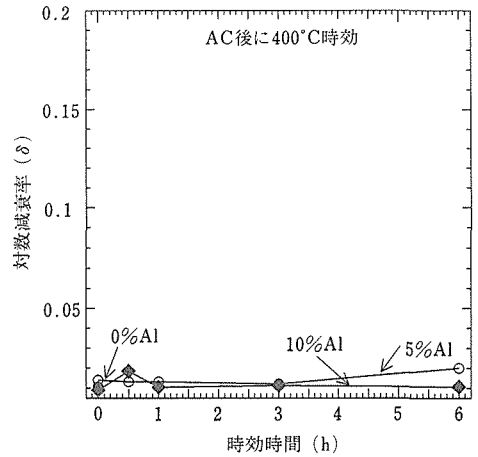


図11 Mn-20Ni-5Cu-Al 系合金の対数減衰率におよぼす Al 含有量と時効の影響

10%Ni ではもはや図中の時間内にはあらわれていない。

図11は、安定した相である Mn-20Ni-5Cu 合金における Al 添加の影響である。Mn-20Ni-5Cu 合金は常温において FCC 相が安定であり、Al を添加しても影響を受けないため、制振性にも変化がおよばないと考えられる。

### 3. 6 Mn-Cr-Ni-Cu 系合金と制振性

Cr ならびに Ni 添加は耐食性改善に有効であった<sup>10)</sup>。しかし、制振性におよぼす影響は知られていない。図12は Ni と Cu をそれぞれ 10%, 5% と一定とした場合の Cr の制振性におよぼす時効処理の影響を示す。Cr

は 0~17.5% にまたがって変化させた時の  $\delta$  値である。水冷状態の  $\delta$  値によく反映されているように、Cr 添加量が高いほど  $\delta$  値は低くなっている。ピークの最高値は 0%Cr 合金にみられる。全体的には、10%Cr のレベルが高い値である。17.5%Cr が最も低い値にとどまっている。Cr 量の増加はデルタ・フェライトの増加と関係があり、耐食性改善にとっては有効ではあるが、制振性ばかりではなく加工性をも著しく損なう傾向がある。デルタ・フェライトは Cr に富んだ BCC 相であり、変態点を有しないから、その相の増加は制振性能にとって負の効果を誘発することになり、極力その相を抑制する必要がある。

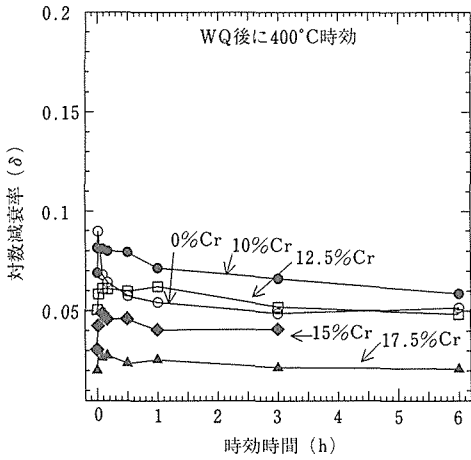


図12 Mn-10Ni-5Cu-Cr 系合金の対数減衰率におよぼす Cr 含有量と時効の影響

#### 4 結 言

Mn-20Cu-2Al 合金の空冷状態が最高の対数減衰率 0.18 を示した。FCC 相を安定にするための合金化は

減衰率低減の傾向を高めるが、Al の添加によってそれを解消することがあった。Cr 添加は減衰率を下げる作用があった。制振性改善にはマルテンサイト変態が常温近くに存在し、FCC 母相に対する固溶率が大きい元素と関係していると考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) Dean, R. S. : Electrolytic Manganese And Its Alloys, Ronald Press Comp., New York, (1952)
- 2) Sully, A. H. : Manganese, Butterworths Scientific Publications, London, (1955)
- 3) James, D. W. : Materials Science And Engineering, 4 (1969), 1
- 4) Hedley, J. A. : Metall. Mater. Tech, 12 (1980), 497
- 5) 小倉忠利, 八幡誠朗: 金属材料, 15 (1975) (11), 24/高原秀房, 本庄俊夫, 田中静一: 金属材料, 15 (1975) (11), 21
- 6) 佐々木雄貞, 遠藤紘, 座間芳正, 白石正彦: 日本金属学会会報, 21 (1982), 459/千葉範夫: 鉄と銅, 71 (1985), 1742
- 7) 松本千恵人, 諫山知明, 肥後裕一, 篠田研一: 鉄と銅, 73 (1987), S1500
- 8) 杉本孝一: 鉄と銅, 60 (1974), 2203
- 9) 川原浩司, 佐久間信夫, 木村隆: 日本金属学会誌, 53 (1989) 119
- 10) 西崎泰, 川原浩司: 日本金属学会誌, 53 (1989), 792
- 11) 高橋政司, 岡本篤樹, 飯田久雄: 住友金属, 30 (1978), 235

# 気相拡散浸透法による機能性合金の製造と諸性質に関する研究

経常研究

機能材料研究部, 材料物性研究部

鈴木敏之\*<sup>1</sup>, 笹野久興\*<sup>2</sup>, 上原重昭\*<sup>2</sup>, 本間一広\*<sup>3</sup>

## 要 約

高温において蒸気圧が高い亜鉛やカドミウム等を蒸発源として、密閉容器内の離れた位置に置いた材料に蒸発源から発生した金属元素の蒸気を拡散浸透させて合金を製造する、気相拡散浸透法の基本原理を明らかにした。気相拡散浸透法によって合金を製造する際の製造条件を定めるためには、合金を構成する個々の構成相中の拡散速度などの基礎データが必要である。本研究ではこれらの基礎データの収集と、種々の機能特性を有する規則格子体心立方晶である CuZn, AgCd などの  $\beta$  相の成長速度について考案した。また本方法で Cu-Zn-Al 形状記憶合金, Ag-Cd 色記憶合金および Cu-Al-Zn 色記憶合金を作成し、形状記憶特性および色記憶特性の評価を行った。さらに色記憶合金について極く細く絞ったレーザービーム加熱による色変化挙動について調べることを試みた。

## 1 緒 言

密閉した容器内の離れた位置に蒸発源となる金属と試料を置き、これらをそれぞれ異なった温度に加熱することによって、蒸発源から発生した金属元素の蒸気を試料に拡散させて合金を製造する気相拡散浸透法の基本原理の確立を図った。また拡散層における合金元素の拡散速度を求めるなど、製造条件を定めるための基礎データの収集と、本法で製造した材料の性能評価を行った。

気相拡散浸透法は、製品形状に原材料を加工して置き、これに合金元素を拡散浸透させて製品を製造するため、塑性加工が困難な合金製品を製造することができる利点を有している。本研究では、本方法と粉末冶金法を組合せてニアネットシェイプの Cu-Al-Zn 形状記憶合金を製造する条件を調べるとともに、Cu-Al 合金に亜鉛を拡散浸透させた Cu-Al-Zn 形状記憶合金の線材を製造し、この合金の特性評価を行った。また銀に亜鉛またはカドミウムを拡散浸透させた Ag-Zn, Ag-Cd 色記憶合金, Cu-Al に亜鉛を拡散浸透させた Cu-Al-Zn 色記憶合金の板材を作成し、熱処理にともなう色変化挙動について調べた。

色記憶合金は、熱処理によって色調が可逆的に変化

するため、書き換え可能なレーザーディスクとしての応用が考えられるが、本実験では出力 15mW、ビーム径  $3\ \mu\text{m}$  の He-Ne レーザによって 1mm 厚の板材表面を加熱して、レーザーディスクとしての可能性を調べた。しかし、用いたレーザの出力不足、He-Ne レーザの波長域での合金の反射率が高いことおよび合金の熱伝導度が高いことなどのために、色変化を示さなかった。そこで、微小領域のレーザ加熱条件を確認するために、反射率、焼入性等の諸物性がわかっている数種の工具鋼について、出力が大きな炭酸ガスレーザを用いて焼入れを行い、焼入硬化深度と微小領域の急速加熱・冷却にともなう熱伝達計算結果と対比した。

## 2 気相拡散浸透法の原理

図 1 に気相拡散浸透法の原理図を示す。密閉した容器内の一端に蒸発源となる物質を置き、これと離れた位置に素材を置いて、温度傾斜炉の低温側に蒸発源、高温側に素材が位置するように容器をセットする。蒸発源ではその温度での平衡蒸気圧になるまで蒸発が起り、容器内は蒸発源の温度で決まる蒸気圧の蒸気で満たされる。蒸気は高温に加熱された素材の表面で吸収され、内部に拡散浸透し、素材は合金化される。

本実験では、蒸発源として純亜鉛と純カドミウムを用いた。素材として純銅、純銀、Cu-Al 合金を用いた。使用した温度傾斜炉は、内径 60mm、長さ 1m の管状電気炉で、長さ約 300mm の 3 つのゾーンに加熱帯が

現在：\*1 工学院大学  
現在：\*3 計測解析研究部

現在：\*2 機能特性研究部

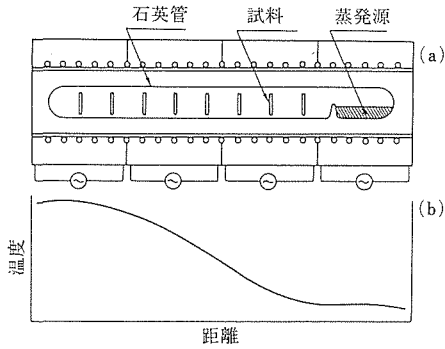


図1 気相拡散浸透法の原理図

分れたものである。炉内の一定位置3個所の温度制御精度は±0.1Kであった。容器は、両端を封じた内径15~20mmの石英管を用いた。

### 3 気相拡散浸透法の基本原理の確立

気相拡散浸透法によって、希望する組成の合金を製造するためには、蒸発源温度、素材加熱温度などの条件と拡散層の組成の関係を明らかにする必要がある。主として素材を純銅、蒸発源を純亜鉛とした実験を行った。

素材は純度99.9%以上、厚さ1mmの純銅板を用いた。これを70%硝酸水溶液で酸洗いを施した後、1073Kで1時間の焼なましを施し、結晶粒径を約300 $\mu$ mとした。焼なましした試料を図1のように、内径15~20mmの石英管中の数個所に置き、一方の端に粒状の亜鉛を入れて真空封入した。この石英管を温度傾斜炉の中で低温側に亜鉛蒸発源、高温側の所定の位置に素材を置くようにして加熱した。亜鉛蒸発源の温度は823~1023Kの範囲で50Kおきに5通りとした。この状態で加熱すると、石英管内の亜鉛の蒸気圧はいずれの位置でも一定であり、亜鉛蒸発源の温度のみによって決まるものと考えられる。亜鉛の蒸気圧はKubashewskiらのMetallurgical Thermochemistry<sup>1)</sup>に記載されている式によることとした。本実験条件では4.4~123torrの亜鉛蒸気圧となる。

亜鉛を拡散浸透させた試料断面について、X線マイクロアナライザの線分析によって、亜鉛濃度分布を測定した結果の例を図2に示す。この例では亜鉛源温度は973K、加熱時間は2時間である。素材と亜鉛源の加熱温度の差が小さいほど試料表面の亜鉛濃度は高くなり、同時に拡散層は厚くなる傾向を示した。すなわち、素材加熱温度が低いほど拡散浸透する亜鉛量が多

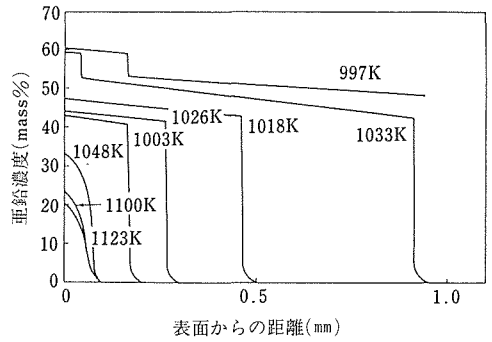


図2 亜鉛を拡散浸透させた純銅試料断面の亜鉛濃度分布 (亜鉛源温度973K、加熱時間2時間)

くなることを示している。また素材加熱温度が低いほど高亜鉛濃度の化合物が形成する。例えば、1003Kの場合は、表面から $\gamma$ 相、 $\beta$ 相、 $\alpha$ 相が形成し、1018Kの場合は $\beta$ 相、 $\alpha$ 相が形成している。また1048K以上では素材表面から中心部まで $\alpha$ 相であった。本実験は蒸気-固体拡散対による実験であるので、2相共存領域の組成の拡散層が得られないのは当然であるが、 $\beta$ 相と $\alpha$ 相の間の境界が存在する場合の境界近傍で急激な亜鉛濃度の低下を示した。銅-亜鉛2元系の平衡状態図での $\alpha$ 相の固溶限における亜鉛濃度は、本実験の試料加熱温度では30~40%である。しかし本実験の $\alpha/\beta$ 境界近傍の $\alpha$ 相中の亜鉛濃度は著しく低く、 $\alpha$ 相が表面に形成される場合の表面亜鉛濃度よりもはるかに低い。これは後述するように $\beta$ 相中の亜鉛の拡散速度が $\alpha$ 相中のものに比べて著しく速く、 $\beta$ 相が $\alpha$ 相を侵食して成長するためと考えられる。

図2に示したX線マイクロアナライザによる亜鉛濃度分析結果と同様の種々の実験条件における結果から、試料表面濃度を求めた。試料表面濃度と試料加熱温度の関係を平衡状態図<sup>2)</sup>上にプロットしたものを図3に示す。図中の各曲線は同一亜鉛源温度、すなわち一定亜鉛蒸気圧中で加熱された試料の表面亜鉛濃度を結んである。いずれの実験条件でも、試料表面の組成は、平衡状態図の単相領域と一致している。また亜鉛源温度を973K一定として、加熱時間を2時間と6時間に変化させた場合も、実験点は同一曲線上にプロットされる。これらの結果は、試料表面組成は、常に容器内の亜鉛蒸気圧と平衡する組成となることを示している。

図3から、気相拡散浸透法によって単相領域内の任意の組成の拡散層を得ることができることが分る。また拡散時間すなわち加熱時間を長くすれば、試料中心

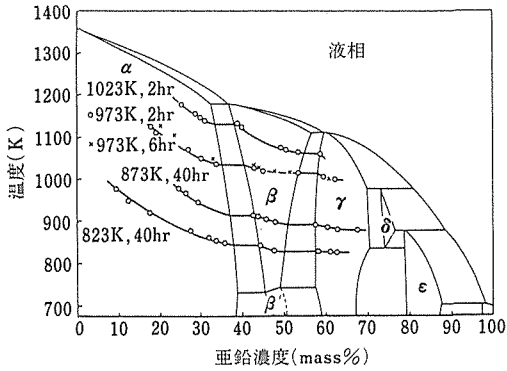


図3 試料表面の亜鉛濃度と試料温度の関係

部まで均一な任意組成の合金の製造ができるはずである。

以上の銅-亜鉛2元素のほかに、素材を銅-アルミニウム合金、蒸発源を純亜鉛とした銅-アルミニウム-亜鉛3元合金、素材を純銀、蒸発源をカドミウムまたは亜鉛とした銀-カドミウム2元合金、銀-亜鉛2元合金についても、銅-亜鉛合金の場合と同様の結果を得た。

#### 4 拡散層の成長速度

形状記憶効果や色記憶特性を示すβ相合金を気相拡散浸透法によって製造する場合には、β相の成長速度について検討しておく必要がある。β相の成長速度はβ相中とα相中の拡散速度に支配されるはずである。

図2に示した銅-亜鉛2元系のα相のみが存在する場合の濃度分布曲線および異なった実験条件下における同様の濃度分布曲線から、俣野-Boltzmannの方法によってα相中の相互拡散係数を求めた。この結果、実験を行った872~1076Kの温度範囲で、亜鉛濃度が高いほど相互拡散係数 $\bar{D}$ は高くなる傾向を示し、値は $1 \times 10^{-12} \sim 3 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ であった。

β相中の相互拡散係数の測定のために、気相拡散浸透法によって中心部まで均一な組成のβ相合金を作成し、これにβ相の組成領域内で脱亜鉛させる方法を試みた。この場合β相中の拡散が著しく速いために、正確な相互拡散係数の測定ができなかった。得られた値はα相中の相互拡散係数の1000倍程度であった。β相中の相互拡散係数についてLandergrenらは $5 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ であると報告しており<sup>3)</sup>、この値は本実験で述べたα相中の相互拡散係数の100~1000倍となっており、やはりβ相中の拡散が著しく速いことを示している。

一般にある元素が単一相内を拡散する距離は拡散時間と拡散係数の平方根および濃度勾配に比例する。気相拡散浸透法で表面にβ相が形成される条件下でのβ相の成長は、表面で試料に浸透する亜鉛の量とβ/α相境界を通して試料内部へ浸透する亜鉛の量との差に比例するはずである。銅-亜鉛2元系においては、β相中の拡散がα相中に比べて100倍から1000倍と速いため、α相中に浸透する亜鉛量はほとんど無視できる。したがって形成されるβ相の厚さWは

$$W \approx A(C_\beta - C_{\beta\alpha}) \sqrt{t \bar{D}_\beta} \quad (1)$$

となる。ここで $C_\beta$ は表面の亜鉛濃度、 $C_{\beta\alpha}$ はβ/α相境界におけるβ相中の亜鉛濃度、tは加熱時間、 $\bar{D}_\beta$ はβ相中の相互拡散係数である。ここで $\bar{D}_\beta$ を通常温度依存性を表す式 $\bar{D}_\beta = D_{0,\beta} \exp(-Q_\beta/RT)$ とすると、

$$W \approx A(C_\beta - C_{\beta\alpha}) \sqrt{t \exp(-Q_\beta/2RT)} \quad (2)$$

となる。この式に従って実験結果を整理すると、β相中の相互拡散の活性化エネルギー $Q_\beta$ は23.8kcal/molとなった。この値は、Landergrenらが求めたβ相中の相互拡散の活性化エネルギー19.2kcal/mol<sup>3)</sup>とほぼ一致した。

(2)式によって任意の厚さのβ相を気相拡散浸透法によって得るための条件の決定が可能となった。

#### 5 気相拡散浸透法による合金の製造とその特性

##### 5.1 Cu-Al-Zn形状記憶合金線

実用されている銅基の形状記憶合金は、数mass%のアルミニウムと約20mass%の亜鉛を含んでいる。この合金は、Cu-Al-Zn3元系のβ相領域でβ/α+β相境界に近い組成のものである。この合金の形状回復温度は、組成に強く依存し、0.1mass%の亜鉛量の違いが、約10Kの形状回復温度の違いをもたらす。したがって、希望する形状回復温度の合金を製造するためには、組成を制御する技術が極めて重要である。通常の溶解法では、約20mass%の亜鉛を含む合金の亜鉛量を0.1mass%の精度で制御することは極めて難しい。そこで気相拡散浸透法をCu-Al-Zn形状記憶合金製造へ適用することを試みた。

素材は6.39mass%と4.12mass%のアルミニウムを含むCu-Al2元合金で、0.5mmφと1mmφの線および厚さ1mmの板を用いた。これらの素材はα相の固溶範囲内の組成であり、冷間加工は容易であった。板材を用いた予備実験によって中心部まで均一組成のβ



相を得るための条件を求め、この結果に基づいて形状記憶金線を作成した。

図4は、作成したCu-Al-Zn形状記憶合金線のマルテンサイト変態温度とその逆変態温度を4端子電気抵抗法で測定した結果である。この場合の素材は0.5mmφの線、亜鉛蒸発源温度は973K、加熱時間は45時間である。マルテンサイト変態温度(M<sub>s</sub>点、M<sub>f</sub>点)と逆変態温度(A<sub>s</sub>点、A<sub>f</sub>点)はいずれの合金においても滑らかな曲線上にプロットされ、素材加熱温度を制御することによって、これらの変態温度を正確に制御できることがわかる。加熱温度が1K上昇すると、変態温度が約9K上昇する。すなわち±0.1K精度で加熱温度を制御すれば、10.9Kの精度で形状回復温度を制御できることになる。

図5は、本方法で作成した形状記憶合金線の引張試験結果の一例である。試験片は6.39mass%Al合金の1mmφの線を素材とし、亜鉛蒸発温度980K、試料加熱温度1152.5K、加熱時間65時間の条件で作成したものである。マルテンサイト変態温度は、M<sub>s</sub>:291K、M<sub>f</sub>:280K、A<sub>s</sub>:286K、A<sub>f</sub>:296Kであった。試験温度がA<sub>s</sub>点以上になると形状記憶合金特有の擬弾性を示し、A<sub>f</sub>点以上ではほぼ完全な擬弾性を示した。また、A<sub>f</sub>点以下で変形を与え、引張りひずみを残存させたものを、A<sub>f</sub>点以上に加熱すると試験前の長さに戻る形状記憶効果を示した。形状記憶効果を示す限界のひずみ量は約3%伸びであり、本方法で製造した合金は、通常の溶解法で製造したものに比べて遜色がないことを示している。

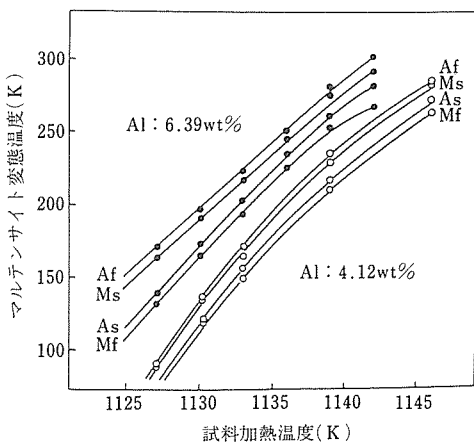


図4 Cu-Al-Zn形状記憶合金のマルテンサイト変態温度と気相拡散浸透法における試料加熱温度の関係 (亜鉛源温度973K)

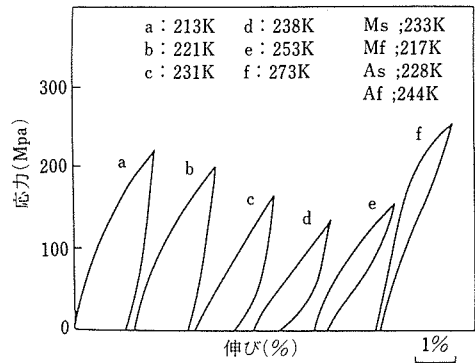


図5 気相拡散浸透法によって作成したCu-Al-Zn形状記憶合金の応力-ひずみ曲線

### 5.2 傾斜組成の形状記憶合金線

気相拡散浸透法では、素材を温度傾斜炉中で加熱し、素材の加熱温度を部分的に変化させることにより、製造する合金の組成を部分的に変化させることができる。すなわち傾斜組成の合金を製造することができる。本実験では、0.5mmφ、6.39mass%Al合金の素材を、コイル径5.5mmφ、ピッチ1mm長さ50mmのコイルに加工し、これに温度傾斜炉中で亜鉛を拡散浸透させた。製造したコイルは形状回復温度が、コイルの一端で約173K、他端で約323Kであり、この間の形状回復温度が連続的に変化したものを製造することができた。

### 5.3 粉末冶金法と気相拡散浸透法との組合せによる形状記憶合金の製造

前述したように形状記憶合金の形状回復温度は組成に強く依存する。したがって溶解法によってこれを製造するよりも要素粉末原料を正確に秤量し、均一に混合すれば、粉末冶金法による方が形状回復温度の制御が容易であり、しかも塑性加工が比較的困難な形状記憶合金のニアネットシェイプの製品を造ることができる。しかし、通常の粉末冶金的手法である冷間でプレスして圧粉体を造り、これを焼結するという方法では、カーケンドル効果によるポイドが多量に発生するため密度が上昇しにくい。気相拡散浸透法でCu-Al-Zn形状記憶合金を造る場合には、約20mass%の亜鉛を浸透させるため、約20%の体積の増加が見込まれる。したがって、要素粉末を原料とした粉末冶金法と気相拡散浸透法を組合せて、密度が高い形状記憶合金を造ることを試みた。

用いた原料は200メッシュ以下の銅粉、アルミニウム粉およびCu-8mass%Al合金粉である。これらの

原料を Cu-8mass%Al になるように秤量し、均一に混合した後 500MPa の圧力で冷間プレスを行い約 5mm × 12mm φ の圧粉体を作った。比較のために標準試料となる Cu-25%Zn-6%Al 混合圧粉体も同様な方法で作った。亜鉛を含まない圧粉体を 25mass% の亜鉛量となる条件で亜鉛蒸気中で加熱し、焼結と同時に亜鉛を拡散浸透させて Cu-25%Zn-6%Al 合金焼結体を作った。試料の加熱条件は 973 ~ 1073K とした。1073K で 20 時間の加熱により均一な組成の合金圧粉体ができ、これと Cu-25%Zn-6%Al 混合圧粉体を真空中で焼結したものの密度を比較すると、亜鉛を拡散浸透させたものの方が密度が高いという結果を得た。

#### 5. 4 色記憶合金

Cu-Al-Zn3 元合金を製造条件を検討する過程で、亜鉛量が増すに従って合金の色調が金色、ピンク色、灰白色と変化を示すことを発見した。峯村らは、Ag-Zn2 元合金および Cu-Al-Ni3 元合金の β 相の一部の組成の合金はピンク色であり、熱処理条件によってピンク色から銀白色または金色に色調が可逆的に変化することを報告している<sup>4)</sup>。これらの合金の β 相は、高温で不規則格子の体心立方晶の結晶構造であるが、急速に冷却しても規則格子の体心立方晶 B2 型構造あるいはこれに近い DO<sub>3</sub> 型の規則相へ変態する。この B2 型構造またはこれに類似の相は、特異な色調を示し、熱処理によって色調が可逆的に変化する可能性があることが予想された。そこで Ag-Cd, Cu-Al-Zn3 元系について、気相拡散浸透法によって β 相組成領域内の種々の組成の合金を作成して、組成と色調の関係、熱処理にともなう色調変化について調べた。

Ag-Cd2 元系の β 相組成の合金の色調は、カドミウム濃度によって変化し、50mass% 以下の合金は淡い金色であり、50mass% 以上になるとピンク色を呈した。またカドミウム量が増すほど濃いピンク色となった。55mass% 付近の濃いピンク色の合金に熱処理を施すとピンク色と淡い金色の間で可逆的な色調変化を示した。この過程を分光反射スペクトルの変化として図 6 に例示する。溶体化処理を施した状態ではピンク色であり、この分光反射率は波長が 600nm のところで低下している。573 ~ 673K で熱処理を施すと淡い金色となり、550nm 付近の分光反射率の低下は認められない。773K 以上の温度で熱処理すると、再び 550nm 付近の反射率が低下する。すなわち、熱処理温度が 673K と 773K の間で色調が可逆的に変化する。このことは、本合金がレーザディスク等の情報記録材料としての可能性を持っていることを示している。

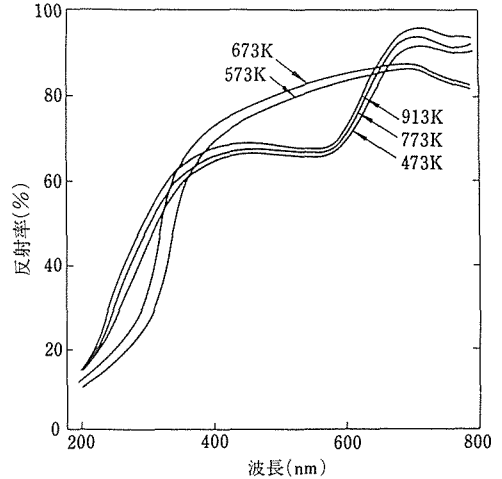


図 6 Ag-55.5mass%Cd 合金の熱処理にともなう分光反射スペクトルの変化

#### 5. 5 レーザビーム加熱条件の検討

色記憶合金のレーザディスク用材料としての適否を調べるために、出力 15mW、ビーム径 3 μm の He-Ne レーザによる Ag-Cd 合金 1mm 厚板材の表面局部加熱を試みたが、色調の変化は認められなかった。この原因としては、He-Ne レーザの波長における合金の反射率が高いこと、板材の熱伝導率が高いこと、レーザ源の出力が不十分なことなどが考えられた。そこで色記憶合金をレーザディスクに適用した場合の適切なレーザ源を検討することを最終目標として、微小領域のレーザビーム走査加熱にともなう試料の加熱—冷却状況を解析し、熱伝導方程式を解いた結果と諸物性値が明らかになっている数種の工具鋼を最大出力 5kW の炭酸ガスレーザによって加熱した場合の焼入れ硬化深度の測定結果を対比させた。

図 7 は、エネルギー密度 497W/mm<sup>2</sup> で 1.4mm 幅の長さ無限大のレーザビームを鋼に照射した場合の試料局部の加熱—冷却曲線の計算結果である。エネルギー密度は、1.6mm φ の円形ビームで 1kW の出力のレーザビームを照射した場合と等しくしてある。レーザビームの先端が試料表面のある点に達すると、極めて短時間にその点の温度は高温に達し、レーザビームの後端が通りすぎると極めて急激に冷却される。これと同様の計算結果と SKS61, SKS31, SKD11 の厚さ 2mm 板材にレーザ走査照射を行い、焼入れ硬化深度測定をした結果を対比させた。この結果、計算結果は焼入れ硬化深度の測定結果をよく説明できることが明らかになった。

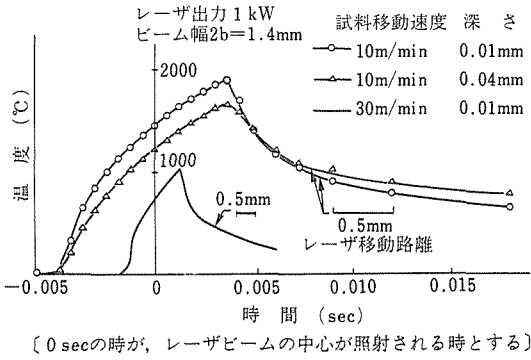


図7 レーザビーム走査にともなう試料局所の加熱—冷却曲線

### 参考文献

- 1) Kubashewski, O., Evans, E. L. and Alcock, C. B. ; Metallurgical Thermochemistry, 4th ed. (1967), Pergamon Press.
- 2) ASM Handbook Committee; Metals Handbook 8th ed., vol.8, (1973), ASM.
- 3) Landergren, U. S., Birchenall, C. E. and Mehl, R. F. ; Trans. AIME, **206**(1956), 73.
- 4) 金子寿輝, 前田佳均, 峯村哲郎, 生田勲, 安藤寿, 日本金属学会誌, **51**(1987), 911.

### 研究発表

(口頭)

- 1) Fatigue Behavior of TiNi Shape Memory Alloy, Sasano H. and Suzuki, T., 1986 International Conference on Titanium Products and Applications, San Francisco, 1986, 10.
- 2) Effect of Oxygen on the Martensitic Transformation Temperature of the TiNi Compacts Prepared by Blended Elemental Powder Metallurgy, Uehara, S., Sasano, H. and Suzuki, T., 1986 International Conference on Titanium Products and Applications, San Francisco, 1986, 10.

- 3) 形状記憶合金の疲労特性に及ぼす熱処理の影響, 笹野久興, 鈴木敏之, 日本熱処理技術協会, 1986, 11.
- 4) 気相拡散浸透法による AgCd 合金の製造と性質, 笹野久興, 鈴木敏之, 大越恒雄, 本間一広, 日本金属学会, 1987, 4.
- 5) Cu-Al 合金圧粉体および Cu-Al 混合圧粉体の亜鉛蒸気中での焼結, 上原重昭, 笹野久興, 鈴木敏之, 本間一広, 日本金属学会, 1987, 10.
- 6) 気相拡散浸透法による Cu-Zn-Al および Ag-Cd 合金の組成制御, 笹野久興, 鈴木敏之, 日本金属学会, 1987, 10.
- 7) 粉末冶金法と気相拡散浸透法の組合せによる Cu-Zn-Al 形状記憶合金の製造, 上原重昭, 笹野久興, 鈴木敏之, 日本熱処理技術協会, 1987, 11.
- 8) 亜鉛蒸気中での焼結による Cu-Zn-Al 形状記憶合金の製造, 上原重昭, 笹野久興, 本間一広, 鈴木敏之, 日本金属学会, 1989, 9.
- 9) 工具鋼のレーザー表面焼入れ, 笹野久興, 入江宏定, 日本金属学会, 1989, 9.

(誌上)

- 1) Fatigue Behavior of TiNi Shape Memory Alloy, Sasano, H. and Suzuki, T., Proceedings of 1986 International Conference on Titanium Products and Applications, (1987), 593.
- 2) Effect of Oxygen on the Martensitic Transformation Temperature of TiNi Compacts Prepared by Blended Elemental Powder Metallurgy, Uehara, S., Sasano, H. and Suzuki, T., Proceedings of 1986 International Conference on Titanium Products and Applications, (1987), 840.
- 3) Structure Images of Unaged Martensite Containing a High Carbon Content, Kajiwar, S., Uehara, S. and Nakamura, Y. Phil. Mag. Letter **60**(1986), 147.

# 極細繊維構造金属の合成と特性に関する研究

経常研究

機能特性研究部

中谷 功, 小澤 清, 古林孝夫

昭和62年度～平成元年度

## 要 約

種々の金属, 合金粒子を担持したグラファイト製基板を用い,  $\text{TiCl}_4\text{-BBr}_3\text{-H}_2$ の混合ガス及び  $\text{TiCl}_4\text{-BBr}_3\text{-Ar}$  の混合ガスを用いた2種類のCVD反応を用いて  $\text{TiB}_2$  ウィスカの育成について実験を行なった。 $\text{TiCl}_4\text{-BBr}_3\text{-H}_2$ の混合ガスを用いた系においては, 基板上に担持する粒子が24.5at%Ni-Ti合金粒子で, 基板温度が950~1100°Cの範囲で, かつ反応ガス組成  $P_{\text{BBr}_3}/(P_{\text{BBr}_3} + P_{\text{TiCl}_4})$  が0.25~0.51の範囲のとき, 目的とする  $\text{TiB}_2$  ウィスカが成長した。ただし  $P_{\text{BBr}_3}$ 及び  $P_{\text{TiCl}_4}$ は反応系に導入する  $\text{BBr}_3$ と  $\text{TiCl}_4$ それぞれの成分分圧である。基板温度が1000°C, 反応ガス組成が0.51の条件が  $\text{TiB}_2$  ウィスカの育成に最適であり, このような条件で得られた  $\text{TiB}_2$  ウィスカは直径が1nmから数百nmに分布し, 長さは長いもので約100  $\mu\text{m}$ である。またウィスカの成長方位は成長条件にかかわらず  $[10 \cdot 1]$ である。ウィスカの先端にはNiを含む小塊が存在し, このことはウィスカの成長が気相-液相-固相機構であることを示唆している。

次に,  $\text{TiCl}_4\text{-BBr}_3\text{-Ar}$ 系について同様な実験を行った。その結果,  $\text{TiB}_2$  ウィスカの成長にはSi粒子が有効であることが分かった。すなわちSi粒子を担持したグラファイト基板の温度が1000°Cで, 反応ガス組成が0.26~0.51の範囲で  $\text{TiB}_2$  ウィスカが得られた。それらの  $\text{TiB}_2$  ウィスカは六角柱の形状をしており, 直径は100~500nm, 長さは数十  $\mu\text{m}$ である。また成長方位は  $[00 \cdot 1]$ である。この反応系により得られた  $\text{TiB}_2$  ウィスカには分析電子顕微鏡による測定の結果ウィスカの先端においてもまたウィスカの側面においてもSi成分は検出されなかった。

## 1 緒 言

金属ほう化物<sup>1)</sup>は金属原子とほう素原子の組成比により種々の型があるが, いずれも特異な構造の化合物をつくる<sup>2)</sup>。ほう素原子の割合が大きくなるのに伴い, ほう素原子どうしが直接結合し, 鎖状格子 (例えば  $\text{TiB}$ ,  $\text{FeB}$  など), 二重鎖状格子 (例えば  $\text{Ta}_3\text{B}_4$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  など) 六角網目格子 (例えば  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{AlB}_2$  など), 3次元格子 (例えば  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{LaB}_6$  など) をとり, 結晶格子の中の骨格を形作っている。一方ほう素原子は金属原子との間にかかなり強い結合をなしており, 通常の原子価法則に合わない。これら一連のほう素化合物の中で, 一般に二ほう化物が最も融点が高く, 化学的にも安定である。二ほう化チタン ( $\text{TiB}_2$ ) の結晶構造を図1に示す。B原子がグラファイトと同じ六角網目格子の骨格を作り, Ti原子がその網面の中間に存在し, 12個のB原子によって作られる六角柱の中央に位置

している。その結果B原子層とTi原子層が交互に積み重なった層状構造を作っている。晶属は六方晶であり, その空間群は  $P6/mmm$ である。図1中に実線で示した  $a=0.303\text{nm}$ ,  $c=0.323\text{nm}$ の単位胞中に  $\text{TiB}_2$ 1分子が含まれ, 最近接B-B間距離は0.175nmである。

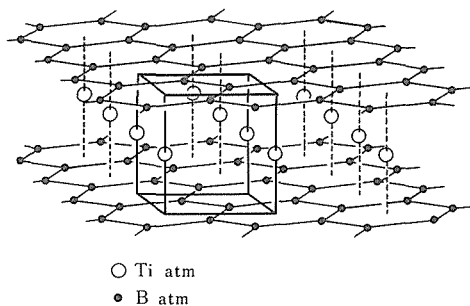


図1 二ほう化チタン ( $\text{TiB}_2$ ) の結晶構造のモデル, 実線は単位胞を示す。

Ti原子は電子をB層に与え2価の正イオンとなり、一方B原子はB<sup>-</sup>となり、炭素原子と等価な電子配置(sp<sup>2</sup>, p<sub>z</sub>)をとり、その結果グラファイトと同じ六角形の平面格子を形成していると考えられる。しかしTiB<sub>2</sub>がグラファイト層間化合物と異なる点は、層間の結合が強く3次元性が強いことである。これと同型の結晶構造をとる物質にはMgB<sub>2</sub>, AlB<sub>2</sub>, 第4列遷移金属二ほう化物, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, 第五列遷移金属二ほう化物, VB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, 及び第6列遷移金属二ほう化物CrB<sub>2</sub>, MoB<sub>2</sub>がある。これらの化合物は高い融点と高い化学的安定性に加えて、高硬度と優れた力学的性質、並びに高い電気伝導度、及び熱伝導度を共通してもっており、その傾向は第4列遷移金属二ほう化物において特に著しい。表1にTiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>の化学的性質、熱的性質及び力学的性質をまとめて示す<sup>3)-6)</sup>。比抵抗ρは母体金属のTiよりも約一桁小さく、Fe位である。また比抵抗の温度係数は正で金属的である。ホール係数は負で他の金属と

比較すると著しく大きい。したがって伝導型はN型で、表中に示したとおり、ホール係数から計算した電子濃度nは小さく、単位胞当たり約0.1個である。伝導帯はほとんど空に近く<sup>7)-9)</sup>、その意味でこれらの物質は電気的には半金属に位置付けられる。低い比抵抗は次式により、電子移動度μが高いことに結び付けられる。

$$1/\rho = n\mu |e| \quad (1)$$

ここでeは電子の電荷である。表中の数値を用いて計算すると、TiB<sub>2</sub>では電子の移動度は約300cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>となり、他の金属と比較して著しく大きい。

TiB<sub>2</sub>のバンド構造の計算もなされており<sup>6)</sup>それによると、図2に示すようにフェルミ準位はバンド5とバンド6を横切っており、状態密度が極小の点にある。

TとT'点近傍のバンド6には少量の電子があり、それと等量のホールがA点近傍のバンド5に存在する。

表1 TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> 及び HfB<sub>2</sub> の電気的, 化学的及び力学的性質<sup>2)-5)</sup>

	TiB <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>	HfB <sub>2</sub>	備考
格子定数 (Å)	a=3.030 c=3.232	a=3.165 c=3.520	a=3.144 c=3.479	
X線の密度 (g·cm <sup>-3</sup> )	4.52	6.09	10.5	
融点 (°C)	2980	3040	3100	
比抵抗 (Ω·cm) (室温)	9×10 <sup>-6</sup>	7×10 <sup>-6</sup>	15.8×10 <sup>-6</sup>	} 焼結体のデータを密度100%に外挿した値
ホール係数 (V·cm·A <sup>-1</sup> ·G <sup>-1</sup> ) (室温)	-2.4×10 <sup>-11</sup>	-2.0×10 <sup>-11</sup>	-1.7×10 <sup>-11</sup>	
電子濃度 (cm <sup>-3</sup> ) (室温)	3×10 <sup>21</sup>	3×10 <sup>21</sup>	4×10 <sup>21</sup>	
標準生成エンタルピー (kcal·mol <sup>-1</sup> )	-70	-72.1	—	
比熱 (cal·°C <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> ) (室温)	0.17	0.11	0.06	
熱伝導度 (cal·s <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> ) (室温)	0.07*	0.07**	0.06***	*95.5%密度 **97%密度 ***93%密度のそれぞれ焼結体
熱膨張係数 (°C <sup>-1</sup> )	8.6×10 <sup>-6</sup> *	7.6×10 <sup>-6</sup> *	7.6×10 <sup>-6</sup> **	*99%密度の焼結体 **ゾーン精製を行った多結晶
ヤング率 (dyne·cm <sup>-2</sup> ) (室温)	4.3×10 <sup>12</sup> *	5.1×10 <sup>12</sup> **	—	*95%密度 **98%密度のそれぞれ焼結体
曲げ強度 (g·cm <sup>-2</sup> ) (室温)	2.5×10 <sup>6</sup> *	1×10 <sup>6</sup> **	—	*93~97%密度 **75~80%密度の焼結体
ヌーフ硬度 (kg/mm <sup>2</sup> ) (室温)	3250	2000	3800	いずれも単結晶

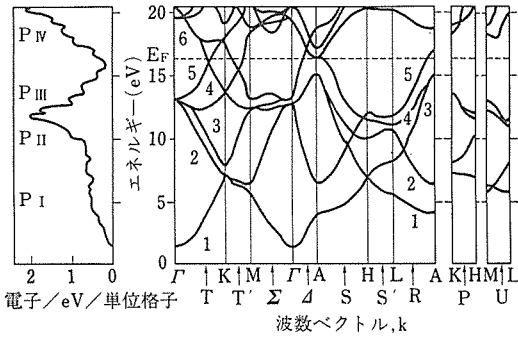


図2 TiB<sub>2</sub>のバンド構造と状態密度。

このバンド構造はドハースファンアルフェン効果の測定結果<sup>7)</sup>ともよく一致している。状態密度のピーク P I と P II は B 原子の sp<sup>2</sup>混成状態に対応しており、大きいピーク P III は Ti 原子と B 原子それぞれの d 軌道と p 軌道の混成結合軌道に対応し、フェルミ面近傍では B 原子の p<sub>z</sub>状態を含んでいる。このことから、TiB<sub>2</sub>では弱いけれども基本としてグラファイト的な B 原子の六角形の結合があり、Ti 原子と B 原子の間に支配的な強い結合が存在すると考えられる。

従来 TiB<sub>2</sub>は、粉末及び薄膜で得られているほか、単結晶も育成されている。粉末 TiB<sub>2</sub>は古くから知られている TiO<sub>2</sub> と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の各粉末に炭素の粉末を加え、均一に混合した後、2000°C に数時間加熱するという炭素による還元反応を用いて合成されている<sup>2)</sup>。また各単体の粉末を化学量論比に混合した粉末を石英管に真空封入し、1000°C で数時間加熱し、直接反応させても得られる。この反応系は大きな反応熱を伴うので、反応は激しく実際は短時間で終了するようである。

TiB<sub>2</sub>薄膜は TiCl<sub>4</sub>、BCl<sub>3</sub> 及び H<sub>2</sub> を用い、925°C に誘導加熱したグラファイト基板上に CVD 法により作製されている<sup>11)</sup>。炭素繊維表面に TiB<sub>2</sub> 被覆層を形成することも行われている<sup>12)</sup>。この場合 Zn 蒸気存在下で CVD 反応を行うのが特徴であるが、Zn 蒸気存在することにより、TiCl<sub>4</sub> の還元反応が進行しやすくなるものと考えられる。

TiB<sub>2</sub>単結晶は熔融金属をフラックスとしたフラックス法により育成されている。フラックスには Fe、Co、Ni が用いられ、1600~1700°C から徐冷することにより、数 mm の六角形薄板状単結晶が得られている<sup>13)</sup>。また Al をフラックスとして用いる方法<sup>14)</sup>も報告されているが、熔融 Al は TiB<sub>2</sub> に対してわずかの溶解度しかもたないために、得られる TiB<sub>2</sub>単結晶の大きさは数十 μm である。

TiB<sub>2</sub>粉末はその高強度や、良好な熱及び電気伝導性に着目した種々の用途開発がなされている。TiB<sub>2</sub>粉末のホットプレス法による焼結体は高い靱性をもち、金属の冷間加工用のダイス、その他高強度耐熱工具への用途が検討されている<sup>15)</sup>。また、SiC と TiB<sub>2</sub> との粒子分散型複合セラミックスは、SiC 焼結体の低靱性を改善し、同時にその放電加工法を向上させたものとして期待されている<sup>16)~17)</sup>。また炭素繊維表面を TiB<sub>2</sub> で被覆する研究が、炭素繊維分散 Al 合金の炭素繊維と Al 間のぬれ性を改善する目的で<sup>12)</sup>、またほう素繊維表面を TiB<sub>2</sub> 薄膜で被覆する研究が、ほう素繊維と Al 間の化学反応性を抑える目的<sup>18)</sup>でそれぞれ進められている。

一方、TiB<sub>2</sub>ウイスキーの作製についての報告は過去に本島によりなされている<sup>19)</sup>のみであり、結晶成長法について更に検討が必要である。また TiB<sub>2</sub>ウイスキーの結晶学的性質、物性、その応用についてはまだ研究されていない。しかしながら、4 節で述べるように、TiB<sub>2</sub>ウイスキーは複合材料としての有用性が期待され、同時にその電気的性質にも興味もたれる。

そのような見通しをもって本研究では気相-液相-固相機構<sup>20)~21)</sup>を応用して TiB<sub>2</sub>ウイスキーの作製を行った<sup>1)</sup>。

## 2 実験方法

図3に反応装置の略図を示す。内径 40mm の透明石英製の反応管の中央にグラファイト製ホルダーを置き、そのホルダー上に反応管の中心軸に沿って後で述

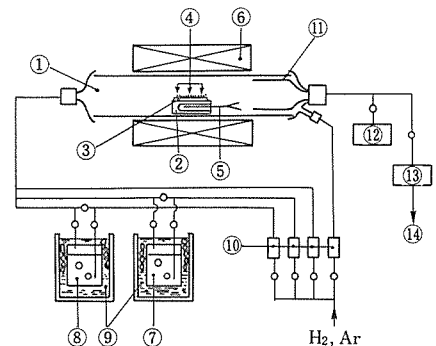


図3 TiB<sub>2</sub>ウイスキー育成のための CVD 装置の概略図。①透明石英製反応管、②グラファイト製ホルダー、③グラファイト基板、④金属または合金粒子、⑤熱電対、⑥管状電気抵抗炉、⑦ BBr<sub>3</sub> 蒸発器、⑧ TiCl<sub>4</sub> 蒸発器、⑨ 氷水定温槽、⑩ 流量計、⑪ ダンパー管、⑫ 回転真空ポンプ、⑬ トラップ、⑭ 排気。

べる単体金属あるいは合金の粒子を担持したグラファイト製基板を置いた。中心軸を境に上下に開閉可能な管状の電気抵抗炉を用いて、反応管を加熱した。原料の  $\text{TiCl}_4$  (純度 99.9%)\*, 及び  $\text{BBr}_3$  (純度 99.9%)\* それぞれを入れた蒸発器を氷水で定点に保持し、それらにキャリアガスを導入し、飽和させた後さらにキャリアガスにより適宜希釈し、それぞれを反応管に導入した。なおキャリアガスとして  $\text{H}_2$  ガスを用いる場合と  $\text{Ar}$  ガスを用いる場合の2種類の反応系について実験を行った。これらのガス流量は熱量流量計により制御することにより、反応管内の  $\text{BBr}_3$  の分圧  $P_{\text{BBr}_3}$ , 及び  $\text{TiCl}_4$  の分圧  $P_{\text{TiCl}_4}$  をそれぞれ調節した。また反応管の下流部からも反対向きにキャリアガスを導入し、排ガスと共にダンパー管を通じて反応管外に排出した。ダンパー管は反応管下流部から上流部へ汚染物質の拡散をエアカーテンにより遮るために使用した。排ガスは炭酸カルシウムを充填した円筒上のフィルターとアルキルナフタリンをいれたバブラーをつないだトラップを介して排出した。なお反応装置下流部に回転真空ポンプを設け、反応管内のパーキングに使用した。

基板上に担持する単体金属としては、Ti (純度 99.9%)\*\*、Si (99.999%), Fe (99.9%\*\*\*), Ni (99.9%\*\*\*), Pt (99.95%\*\*\*\*), Pd (99.9%\*\*\*\*) のそれぞれ 100 メッシュの粉末を用いた。一方、合金粒子としては Ti と B のどちらか一方の成分を含み、平衡状態図上で低い共晶点をもち、ウイスカーの成長温度で均一な液相をもつ二元共晶合金を選択し、24.5at%Ni-Ti (共晶点 955°C), 50at%Ni-B (共晶点 990°C をもつ共晶合金 56at%Ni-B の近傍の組成), 36.5at% Pt-B (共晶点 800°C), 60at%Pd-B (共晶点 850°C をもつ共晶合金 78at%Pd-B の近傍の組成) の 100 メッシュの粉末を用いた。これらの合金粉末は各元素粉末をひょう量し、均一に混合し、透明石英ガラスのアンブルに真空封入した後、電気炉で加熱し、固相固相反応法により合成した。なお加熱条件は Ni-Ti 合金では 890°C で 40h, Ni-B 合金では 1250°C で 4h, Pt-B 合金では 1150°C で 1h, Pd-B 合金では 1250°C で 4h である。それらを徐冷後取り出し、めのう鉢で 100 メッシュの粒度に粉碎して前述の各粉末を作製した。これらの粉末約 50mg をグラファイト基板上に  $1\text{cm}^2$  の広さに一様

に散布し、反応管内に装填した。

まず、キャリアガスとして  $\text{H}_2$  を用いた  $\text{BBr}_3$ - $\text{TiCl}_4$ - $\text{H}_2$  系の場合とキャリアガスとして  $\text{Ar}$  ガスを用いた  $\text{BBr}_3$ - $\text{TiCl}_4$ - $\text{Ar}$  系の場合の二つについて、それぞれグラファイト基板上になにも担持しない場合、および上述の金属あるいは合金粒子を担持した場合の各々について、基板温度を 1000°C とし、反応ガスの組成  $P_{\text{BBr}_3}/(P_{\text{BBr}_3}+P_{\text{TiCl}_4})=0.5$  の条件で CVD 反応を行い、基板上に析出する反応成生物、並びにその形態を調べた。

次に  $\text{BBr}_3$ - $\text{TiCl}_4$ - $\text{H}_2$  系において、24.5at%Ni-Ti 合金粒子を担持した場合について、 $P_{\text{BBr}_3}/(P_{\text{BBr}_3}+P_{\text{TiCl}_4})=0.25\sim 0.76$  の範囲で、また基板温度を 750~1100°C の範囲で変化させ CVD 反応を行い、反応成生物とその形態を調べた。一方、キャリアガスに  $\text{Ar}$  を用いた  $\text{BBr}_3$ - $\text{TiCl}_4$ - $\text{Ar}$  系においては、Si 粒子を担持した場合について、 $P_{\text{BBr}_3}/(P_{\text{BBr}_3}+P_{\text{TiCl}_4})=0.21\sim 0.95$  の範囲で、また基板温度を 750~1100°C の範囲で変化させ CVD 反応を行い、先と同様な測定を行った。なお結晶成長時間はいずれの場合も 90min とした。

得られた反応成生物はグラファイト基板から剥し、加速電圧 125KeV の透過型電子顕微鏡で観察した。また制限視野回折図形から同定を行うと共に、 $\text{TiB}_2$  ウイスカーの結晶学的性質を調べた。また加速電圧 200KeV の分析電子顕微鏡を用い、成長時に用いた粒子の成分元素の個々の  $\text{TiB}_2$  ウイスカーにおける分布を測定した。また形状の観察には光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡も併用した。

### 3 実験結果

#### 3.1 $\text{TiCl}_4$ - $\text{BBr}_3$ - $\text{H}_2$ 系<sup>1)</sup>

この反応系では反応ガスの組成  $P_{\text{BBr}_3}/(P_{\text{BBr}_3}+P_{\text{TiCl}_4})$  を 0.5 とし、基板上になにも担持しないとき、実験を行ったすべての温度範囲 750~1100°C において、基板上及び反応管内壁に金色または銀灰色の金属光沢をもった  $\text{TiB}_2$  多結晶薄膜が一様に析出した。このことから  $\text{H}_2$  ガスによる  $\text{TiCl}_4$  と  $\text{BBr}_3$  の有効な気相還元反応が上記の温度範囲で起きていることがわかった。つぎに先に述べた種々の金属、合金粒子を担持し、基板温度が 750~1100°C の範囲で同様な CVD 反応を行った結果、Pt 粒子に対しては、B ウイスカーが得られ、すでに報告がなされているとおりでである。また Si, Ni, Pd, Fe, 50at%Ni-B, 36.5at%Pd-B, 及び 60at%Pd-B 粒子をそれぞれ担持したものについても

\*Cerac 社製

\*\*大阪タタン(株)製

\*\*\*Mining and Chemicals 社製

\*\*\*\*(株)高純度化学研究所製

同様に B ウィスカーが得られた。これらの B ウィスカーは 950°C 以上では菱面体晶ほう素であり、900°C 以下では非晶質ほう素であった。

一方、24.5at%Ni-Ti 合金粒子を担持して CVD 反応を行った結果、目的とする  $TiB_2$  ウィスカーが成長した。図 4(a) に 24.5at%Ni-Ti 合金粒子を用いた場合について、成長温度並びに原料ガス組成に関して得られる物質の種類及びその形態の違いをまとめて示す。原料ガスの組成  $P_{BBr_3}/(P_{BBr_3}+P_{TiCl_4})$  が 0.5 の場合は、実験を行った基板温度 750~1100°C の広い範囲で  $TiB_2$  が晶出し、基板温度が 850°C 以下では六角板状の形状をもつ  $TiB_2$  の微小結晶が、また基板温度が 950°C 以上では  $TiB_2$  のウィスカーが成長した。基板温度が 1000°C においてその生成量は最も多く、約 200mg であった。次に反応ガスの組成の変化に関してであるが、 $TiCl_4$  の  $BBr_3$  に対する相対濃度が高い側で  $TiB_2$  ウィスカーが成長し、 $BBr_3$  の成分の相対濃度が高い側では稜面体晶の B ウィスカーが成長しやすい。

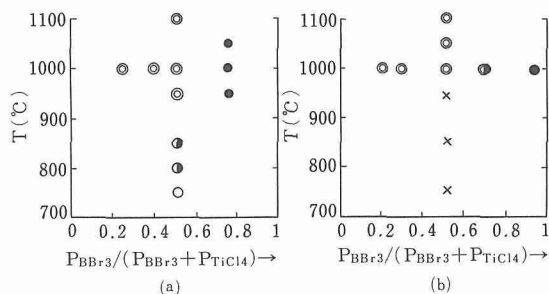


図 4 導入する反応ガスの組成  $P_{BBr_3}/(P_{BBr_3}+P_{TiCl_4})$  と基板温度  $T$  に関する成長物質及びその形態の違い。ただし  $P_i$  は成分  $i$  の分圧を表している。また図中で◎は  $TiB_2$  ウィスカーが、○は  $TiB_2$  薄膜または微小結晶が、●はウィスカーが成長したことをそれぞれ意味し、×は析出物がほとんど認められなかったことを表している。(a)  $TiCl_4$ - $BBr_3$ - $H_2$  系で 24.5at%Ni-Ti 合金粒子を担持した場合、(b)  $TiCl_4$ - $BBr_3$ -Ar 系で Si 粒子を担持した場合をそれぞれ示している。

$TiB_2$  ウィスカーは基板上の合金粒子が存在する部分のみに選択的に成長した。写真 1(a) は基板温度 1000°C、反応ガス組成  $P_{BBr_3}/(P_{BBr_3}+P_{TiCl_4})$  が 0.5 の条件において育成した  $TiB_2$  ウィスカーの電子顕微鏡写真である。ウィスカーは直径が数 nm~数百 nm の範囲に分布し、長さは長いもので数十  $\mu m$  である。また直線的なものも屈曲したものも存在し、それらの

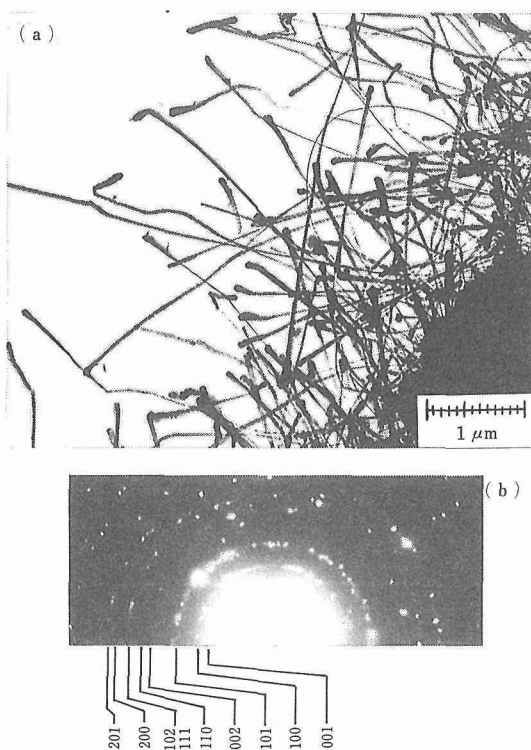
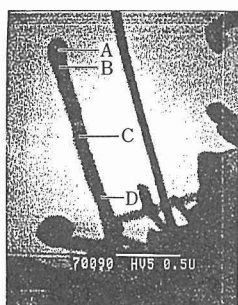


写真 1  $TiCl_4$ - $BBr_3$ - $H_2$  系で 24.5at%Ni-Ti 合金粒子を用いて成長させた  $TiB_2$  ウィスカー。(a)透過電子顕微鏡写真、(b)電子回折図形。

形態はさまざまである。写真 1(b) はウィスカー集合の制限視野電子線回折図形である。回折線はすべて  $TiB_2$  回折線として指数付けされる。また個々のウィスカーについて撮影した多数の回折図形についてフィルム上へ投影されたウィスカーの長手方向を極点投影し、ウィスカーの成長軸の方向を決定した。その結果、ウィスカーの成長方向はすべて  $[10\cdot0]$  であった。

ウィスカーの成長に用いた Ni-Ti 合金の Ni 成分に注目して、ウィスカーの根元から先端に至る Ti に対する Ni の相対原子濃度の分布を分析電子顕微鏡により測定した。その結果を図 5 に、分析電子顕微鏡の 2 次電子像と共に示す。ウィスカーの先端を除いて Ni 成分は分析精度の範囲内で存在が確認できないが、先端では Ni 濃度が特に高く、Ni 成分はウィスカーの先端に偏在していることが明らかになった。また電子顕微鏡像においてもそれぞれのウィスカーは先端が晶癖面を示さず、丸みを帯びている。これらの事実からウィスカーの成長機構が気相-液相-固相機構であることが分かった。





	$\alpha$
A	3.3
B	0.2
C	0.2
D	0.2

図5 24.5at%Ni-Ti合金粒子を用いて成長させたTiB<sub>2</sub>ウィスカーにおけるTiに対するNiの相対原子濃度 $\alpha$ の分布。

### 3. 2 TiCl<sub>4</sub>-BBr<sub>3</sub>-Ar系

この反応系は先に述べたTiCl<sub>4</sub>-BBr<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>系においてキャリアーガスとして用いたH<sub>2</sub>ガスに代わってArガスを用いたものである。先に述べたとおりTiCl<sub>4</sub>-BBr<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>系の反応ではH<sub>2</sub>ガスが金属ハロゲン化物に対する有効な還元作用を示したが、このTiCl<sub>4</sub>-BBr<sub>3</sub>-Ar反応系が先のTiCl<sub>4</sub>-BBr<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>系と異なる点は原料気相中に還元作用を示す成分ガスが含まれていないことである。事実、グラファイト基板上に何も担持しないで先の実験条件と同じように、原料ガスの組成 $P_{BBr_3}/(P_{BBr_3}+P_{TiCl_4})$ が0.5の場合について基板温度750~1100°Cの温度範囲でCVD反応を行った結果、基板には何も析出しなかった。

次に、種々の金属、合金粒子をグラファイト基板上に担持し、原料ガスの組成 $P_{BBr_3}/(P_{BBr_3}+P_{TiCl_4})$ を0.5とし、基板温度1000°Cの条件でCVD反応を行った結果は次のとおりであった。すなわちPt, Pd粒子を担持した場合は基板には何も析出しなかった。それに対してNi, Ti, 24.5at%Ni-Ti合金粒子を担持した場合は、それら粒子が存在する箇所及びその周辺にTiB<sub>2</sub>薄膜あるいはTiB<sub>2</sub>微小結晶が析出した。

一方、Si粒子を担持した場合は目的とするTiB<sub>2</sub>ウィスカーが成長した。図4(b)はSi粒子を用いた場合について、成長温度並びに原料ガス組成に関して得られる物質の種類及びその形態の違いをまとめて示したものである。原料ガスの組成 $P_{BBr_3}/(P_{BBr_3}+P_{TiCl_4})$ が0.5の場合は、基板温度1000°C以上でTiB<sub>2</sub>ウィスカーが析出し、基板温度が950°C以下では基板上になにも析出することなく、また担持したSiも消費されない。反応ガスの組成の変化に関してはTiCl<sub>4</sub>のBBr<sub>3</sub>に対する相対濃度が高い側でTiB<sub>2</sub>ウィスカーが成長し、BBr<sub>3</sub>成分の相対濃度が高い側ではTiB<sub>2</sub>ウィスカーに混在して稜面体晶のBウィスカーが支配的に

成長する。

写真2(a)はSi粒子を用いて、基板温度1000°C、反応ガス組成 $P_{BBr_3}/(P_{BBr_3}+P_{TiCl_4})$ が0.5の条件において育成したTiB<sub>2</sub>ウィスカーの光学顕微鏡写真であり、写真2(b)はその走査型電子顕微鏡写真である。TiB<sub>2</sub>ウィスカーはSi粒子の箇所から放射状に伸びており、その長さは約10 $\mu$ mで比較的均一である。また写真2(b)から分かるとおり、個々のウィスカーは六角柱の形状をしており、直線的でその先端は成長軸に対して垂直で平坦である。また分析電子顕微鏡によりウィスカーの成長に用いたSiのウィスカーの根元から先端に至る分布を測定した結果、分析精度の範囲でSiの存在は検出することができなかった。

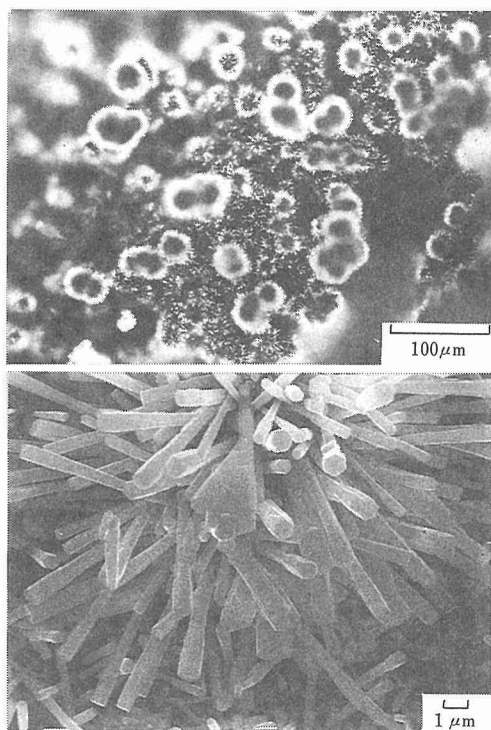


写真2 TiCl<sub>4</sub>-BBr<sub>3</sub>-Ar系でSi粒子を用いて成長させたTiB<sub>2</sub>ウィスカー。(a)光学顕微鏡写真、(b)走査型電子顕微鏡写真。

写真3(a)は一本のウィスカーのa\*c\*面の電子線回折図形であるが、一本のウィスカーは単結晶であり、回折斑点はTiB<sub>2</sub>の単位胞で指数付けすることができる。またc面での積層不整に伴う散漫散乱などは認められず、個々のウィスカーの結晶完全性は高い。

写真3(b)は挿入写真に示した基板からほぼ平行に伸びたウィスカーの集合に対する電子線回折図形である。

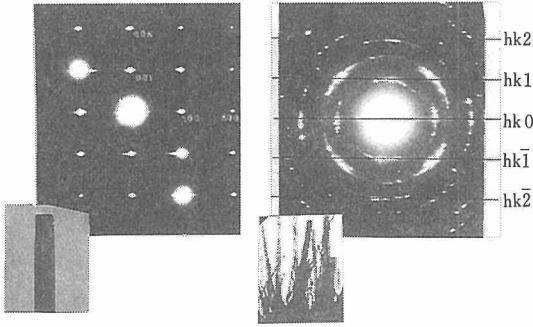


写真3 TiCl<sub>4</sub>-BBr<sub>3</sub>-Ar系でSi粒子を用いて成長させたTiB<sub>2</sub> whiskerの制限視野電子回折図形とその電子顕微鏡像(挿入写真)。(a)一本のTiB<sub>2</sub> whiskerによるもの、(b)ほぼ平行に伸びたTiB<sub>2</sub> whiskerの集合によるもの。

これらの回折点は繊維集合組織の繊維軸から傾いた方向から電子線が入射したとき得られる回折図形と同等な層線図形を呈している。これらに対して指数付けを行うとhk0, hk1, hk2といった層線図形であることがわかる。[uvw]を各単結晶が共有し、その軸のまわりにランダムに回転している軸の方位とし、逆格子点をhk1とすると、各層線は $hu + kv + lw = 0, 1, 2$ に対応するわけであるから、各単結晶は[001]軸を共有していること、すなわち各whiskerの成長軸は[001]であることがわかる。

以上のようにグラファイト基板上にSi粒子を担持して成長させたTiB<sub>2</sub> whiskerは、先の24.5at%Ni-Ti粒子を担持して成長させたそれらと比較して、whiskerの形態においても、また結晶成長方向においても異なっている。またwhiskerの先端にSi粒子が見えないので結晶成長機構が気相-液相-固相機構との確証は得られない。

#### 4 考察

TiCl<sub>4</sub>-BBr<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>系において、一連の実験結果から推察されるTiB<sub>2</sub> whiskerのおおよその成長機構は次のように推察され、その模式図を図6に示す。(a)のように24.5at%Ni-Ti合金粒子をグラファイト基板上に担持し、(b)加熱すると、合金粒子は融解し、基板上に液滴を形成する。気相中においてTiCl<sub>4</sub>とBBr<sub>3</sub>の還元反応の進行により遊離したTi及びB原子が微小液滴中に融解する。そこで液滴-気相界面と、液滴-基板界面の界面エネルギーの間に溶質原子が後者の界面に析出することにより液滴全体でみた界面エネルギーが減少するという条件が満たされれば、(c)に示すように気相から溶解したTi及びB原子は液滴内部を拡散し、

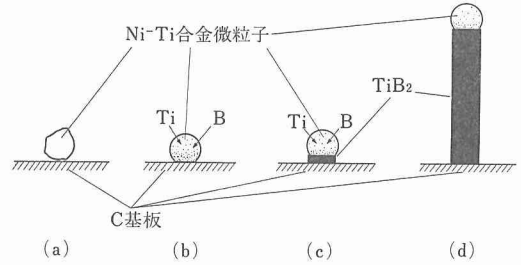


図6 気相-液相-固相機構によるTiB<sub>2</sub> whiskerの成長のモデル。

液滴-基板界面にTiB<sub>2</sub>となって析出すると考えられる。さらにNiのTiB<sub>2</sub>に対する分配係数が小さければ、(d)に示すように、whiskerの成長の過程で液滴中のNi成分が消費されることなく、気相からTi及びB成分が供給される限り、whiskerの成長は持続すると考えられる。このようなモデルに基づけば、whiskerの成長に有効な微粒子の合金種の選択の判断がある程度可能となり、良質のwhiskerを得るためのガイドラインが得られるものと思われる。

一方、TiCl<sub>4</sub>-BBr<sub>3</sub>-Ar系においては、基板上に担持する粒子自身が気相中のTiCl<sub>4</sub>及びBBr<sub>3</sub>に対して還元作用を持ち得て、粒子の種類によってのみ基板上にTiB<sub>2</sub>が析出するかどうか左右される。そのとき析出したTiB<sub>2</sub>が薄膜状になるかあるいはwhiskerとしての形態をとるかについては以上の研究結果のみから議論することはできない。

whiskerの多くは完全結晶に近く、きわめて高い抗張力を持ち、中には理論強度に近いものもある。このことがwhiskerが複合材料の分散強化材として用いられる理由である。しかしwhisker分散複合材料が複合則から期待される強度をもつためには、whiskerはマトリクスに対してぬれ性をもたなくてはならない。しかもwhiskerとマトリクスとの間に相互拡散や化学反応がなく、相互が化学的に安定でなくてはならない。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiCなどのセラミックwhiskerは一般に金属とのぬれ性がわるいため、whisker表面をTiやNiで被覆することが行われている。一方、FeやCuなどの金属whiskerは金属マトリクスとの界面反応による劣化のため、工業的価値は必ずしも高くない。TiB<sub>2</sub>は両者の中間的な性格を持ち、金属との間に適度なぬれ性を持ちながら、界面は化学的に安定であることが、C繊維の被覆層としてTiB<sub>2</sub>を用いた研究<sup>12)</sup>などで確認されている。したがってTiB<sub>2</sub> whiskerはwhisker分散強化合金として有

用であるばかりでなく、同時にウイスキー分散強化セラミックスとしての有用性も期待される。

また、強化繊維材として  $TiB_2$  ウイスキーの力学特性を利用するよりも、短繊維としての特徴を生かし、金属系複合材料として金属中に分散させることにより、金属材料の耐摩耗性を向上させる目的で用いたり、高分子系複合材料として高分子材料に導電性をもたせるなどの使い方も期待される。セラミックス系複合材料としては、SiC 中に  $TiB_2$  ウイスキーを分散させ焼結することにより、 $TiB_2$  の酸化安定性を SiC のマトリクスにより補い、かつ SiC 焼結体の靱性を向上させ、また導電性の向上により放電加工も容易になるなど、有用なセラミックス系複合材料が得られるものと期待される。

直径の  $TiB_2$  単結晶では、自由電子の直径方向の運動量がとびとびの値となり、また高移動度であることから、自由電子の非弾性散乱長も大きいことが予想される。そこで特に細い  $TiB_2$  ウイスキーでは 1 次元的な電気伝導の特徴が見られるのではないかという興味もある。

## 5 結 言

種々の金属、合金粒子を担持したグラファイト製基板を用い、 $TiCl_4$ - $BBr_3$ - $H_2$  の混合ガス及び  $TiCl_4$ - $BBr_3$ -Ar の混合ガスを用いた 2 種類の CVD 反応を用いて  $TiB_2$  ウイスキーの育成について実験を行った。 $TiCl_4$ - $BBr_3$ - $H_2$  の混合ガスを用いた系においては、基板上に担持する粒子が 24.5at%Ni-Ti 合金粒子で、基板温度が  $950 \sim 1100^\circ C$  の範囲で、かつ反応ガス組成  $P_{BBr_3}/(P_{BBr_3} + P_{TiCl_4})$  が 0.25~0.51 の範囲のとき、目的とする  $TiB_2$  ウイスキーは成長した。ただし  $P_i$  は反応系に導入する  $i$  成分の分圧である。基板温度が  $1000^\circ C$ 、反応ガス組成が 0.51 の条件が  $TiB_2$  ウイスキーの育成に最適であり、このような条件で得られた  $TiB_2$  ウイスキーは直径が 1nm から数百 nm に分布し、長さは長いもので約  $100 \mu m$  である。またウイスキーの成長方位は成長条件にかかわらず  $[10 \cdot 1]$  である。ウイスキーの先端には Ni を含む小塊が存在し、このことはウイスキーの成長が気相-液相-固相機構であることを示唆している。

次に、 $TiCl_4$ - $BBr_3$ -Ar 系について同様な実験を行った。その結果、 $TiB_2$  ウイスキーの成長には Si 粒子が有効であることが分かった。すなわち Si 粒子を担持したグラファイト基板の温度が  $1000^\circ C$  で、反応ガス組成が 0.26~0.51 の範囲で  $TiB_2$  ウイスキーが得られ

た。それらの  $TiB_2$  ウイスキーは六角柱の形状をしており、直径は  $100 \sim 500 nm$ 、長さは数十  $\mu m$  である。また成長方位は  $[00 \cdot 1]$  である。この反応系により得られた  $TiB_2$  ウイスキーには分析電子顕微鏡による測定の結果ウイスキーの先端においてもまたウイスキーの側面においても Si 成分は検出されなかった。

## 参 考 文 献

- 1) 中谷 功, 小澤 清: セラミックス, 24(1989), 304.
- 2) A. F. Wells: "Structural Crystal Chemistry", Clarendon Press (1975) pp. 833.
- 3) H. J. Juretschke and R. Sateinitz: J. Phys. Chem. Solids, 4 (1958), 118.
- 4) P. Villars and L. D. Calvert: "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases", Vol. 2, American Society for Metals (1985) pp. 1373.
- 5) "Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials", Vol. 4, The Macmillan Co. (1985) pp. 239.
- 6) J. C. Bailar, Jr. et al.: "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press (1973) pp. 383.
- 7) H. Ihara, M. Hirabayashi and H. Nagakawa: Phys. Rev. B, 16 (1977), 726.
- 8) T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Phys. C: Solid State Phys., 13 (1980), 6671.
- 9) R. W. Johnson and A. H. Saane: J. Chem. Phys., 38 (1963), 425.
- 10) P. G. Perkins and A. H. J. Sweeney: J. Less-Common Metals, 47 (1976), 165.
- 11) H. O. Pierson, E. Randich and D. M. Mattox: J. Less-Common Metals, 67 (1979), 381.
- 12) M. F. Amateau: J. Composite Mater., 10 (1976), 279.
- 13) K. Nakano, H. Hayashi and T. Imura: J. Cryst. Growth, 24/25 (1974), 679.
- 14) A. A. Abdel-Hamid: J. Cryst. Growth, 71 (1981), 744.
- 15) 尾形知彦: 私信.
- 16) H. Endo, M. Ueki and H. Kubo: J. Mater. Sci., 25 (1990), 2503.
- 17) M. A. Janny: Am. Ceram. Soc. Bull., 66 (1987), 322.
- 18) J. Bouix, H. Vincent M. Boubehira and J. C. Viaka: J. Less-Common Metals, 117 (1986), 83.
- 19) S. Motojima, F. Sugimori, Y. Takahashi and K. Sugiyama: Bull. Chem. Soc. Jpn. 48 (1975), 3156.
- 20) R. S. Wagner and W. C. Ellis: Appl. Phys. Letters, 40 (1964), 89.
- 21) P. R. Tornton, D. W. F. James, C. Lewis and A. Brandford: Phil. Mag., 14(1966), 165.

## 研 究 発 表

(口頭発表)

- 1) CVD 法による  $TiB_2$  ひげ結晶の作製, 小澤 清, 中谷 功, 昭和62年度日本金属学会秋期大会, 昭和62年10月.
- 2)  $TiB_2$  ひげ結晶の作製, 小澤 清, 中谷 功, 昭和64年度日本化学会年会, 平成元年4月.
- 3) ほう化チタンウイスキーの作製, 中谷 功, 小澤 清, 平成元年9月.

(誌上发表)

1) ニホウ化チタンウイスキー, 中谷 功, 小澤 清, セラミックス, 24 (1989), 304.

(特許)

1) 遷移金属ほう化物繊維の製造法, 中谷 功, 小澤 清, 特願昭 62-232363, 62. 9. 18. 特開平 01-076910, 1. 3. 23.

2) 金属ほう化物繊維の製造法, 中谷 功, 小澤 清, 特願昭 63-210580, 63. 8. 26. 特開平 02-059419, 2. 2. 28.

3) 化学気相反応法による金属ほう化物繊維の製造装置, 中谷 功, 小澤 清, 特願昭 63-210581, 63. 8. 26. 特開平 02-059420, 2. 2. 28.

4) 金属ほう化物繊維の製造方法, 小澤 清, 中谷 功, 特願平 01-308953, 1. 11. 30.

5) Process for Producing Transition Metal Boride Fibers, I. Nakatani and K.Ozawa, US Patent Application 245298, Sept. 16, 1989.

# 金属炭化物・酸化物の疲労特性に関する研究

経常研究

力学特性研究部

堀部 進, 中村森彦\*, 角田方衛

昭和61年度～昭和63年度

## 要 約

炭化ケイ素及び窒化ケイ素セラミックスの静的荷重下並びに繰返し荷重下における疲労挙動を調べ、その損傷機構についても検討を加えた。その結果、常圧焼結炭化ケイ素のき裂進展挙動は大気環境の影響を受けるが荷重繰返しの影響はないこと、またクリーブ現象が生ずる高温条件下でも荷重繰返しの効果は存在しないことを明らかにした。常圧焼結窒化ケイ素や反応焼結窒化ケイ素ではともに  $K_{ISCC}$  以下の応力拡大係数の繰返しでもき裂は進展し、静疲労だけでは説明できない荷重繰返しの効果が存在することを明確にした。更に繰返し疲労で進展した表面き裂の両側に微小な隆起が形成され、その隆起部のすそ野に新たなき裂が発生する事実を明らかにした。これらの実験事実を基に、き裂面の asperity-contact がセラミックスの疲労現象と密接に関係することを指摘した。

また従来より試験が困難とされていたセラミックスの両振り疲労に対してC型形状の試験片を利用する新しい試験法を開発・提案した。この試験法は、試験片と治具との固定のために締めつけを行う必要がなく、不要な応力の発生が極めて少ないという長所をもっている。常圧焼結窒化ケイ素を対象とした実験でも非常にばらつきの少ないデータが得られた。

## 1 炭化ケイ素焼結体の疲労損傷

### 1.1 緒 言

炭化ケイ素はセラミックス材料の中でも最も耐熱・耐摩耗性に優れているため、高温機械構造材料として有望視されている。しかしながら機械的性質の信頼性に乏しいことから実用化までには今後多くの研究が必要と考えられる。本研究では、2種類の常圧焼結炭化ケイ素について、き裂進展挙動に及ぼす環境効果と荷重繰返し効果を明らかにすることを目的としている。

### 1.2 実験方法

表1に示した2種類の常圧焼結炭化ケイ素を供試材とした。およそ4mm×5mm×45mm寸法の焼成材に研削加工、ラッピング研磨を施すことにより3mm×4mm×40mmの疲労試験片を作製した。疲労試験に先立ち試験片表面中央に49Nの荷重でVickers圧子を作用し、予き裂を導入した。

疲労試験は電気油圧式疲労試験機を用いて4点曲げ方式（外側スパン：30mm、内側スパン：10mm）で

行った。繰返し荷重による疲労損傷の有無を調べるため、最も簡便で信頼性が高いと考えられる次の方法（試験法A）を採用した（図1）。まず荷重繰返しの最大応力に相当する荷重を試験片に静的に付与し（静疲労試験）、その状態でき裂進展が完全に停止するまで十分に放置する。次いで試験片に繰返し荷重を作用し、この過程におけるき裂進展挙動を観察した。き裂長さの測定は400倍の光学顕微鏡を用いて行った。この

表1 常圧焼結炭化ケイ素の助剤と密度

試料	粉末	助剤	密度(g/cm <sup>3</sup> )
S-1	P-1	1wt%B-2wt%C	3.05
S-2	P-2	0.1wt%B-2wt%C	3.12

P-2: 0.39wt%Al含有

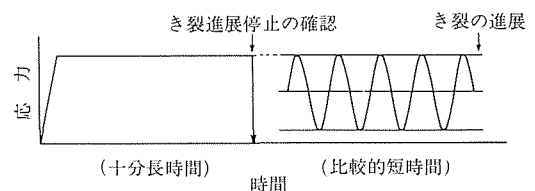


図1 荷重繰返し効果の判定のための負荷方法

\*現在：第3研究グループ

方法により、 $K_{ISCC}$  (応力腐食割れが生ずる最小の応力拡大係数) 以下での繰返し過程におけるき裂進展に関する情報が得られる。この試験手法の合理性は図2に示した応力拡大係数  $K$  とき裂長さ  $a$  の関係<sup>1)</sup> から理解できる。すなわち、負荷を受けた圧痕き裂材の  $K$  値は引張残留応力成分  $K_r$  と外力成分  $K_a$  の和であり、あるき裂長さのところで最小値をとる傾向を有する。

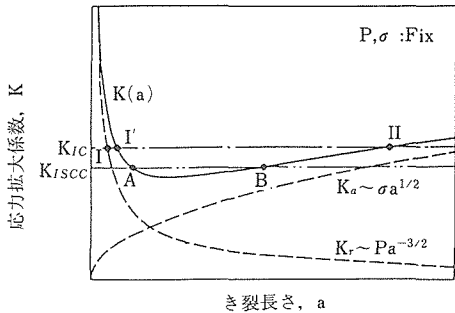


図2 圧痕予き裂の応力拡大係数  $K$  とき裂長さ  $a$  の関係

### 1. 3 実験結果及び考察

#### 1. 3. 1 動疲労及び静疲労特性

図3はVickers圧子により予き裂を導入したS-1材の $10^{-3} \sim 10^0 \text{ MPa sec}^{-1}$ の応力負荷速度域での動疲労特性(室温大気中)を示している。高応力速度域で若干のばらつきはあるものの破断応力には応力速度依存性が認められる。したがって、この材料のき裂進展には環境の効果が関与していることが明らかである。またこの環境効果は大気中とArガス中で行った静疲労実験によって更に明確となった(図4)。

#### 1. 3. 2 繰返し疲労特性

図5は図1の方法で求めた疲労試験結果である。S-1材では118MPa以下の応力の作用による室温大

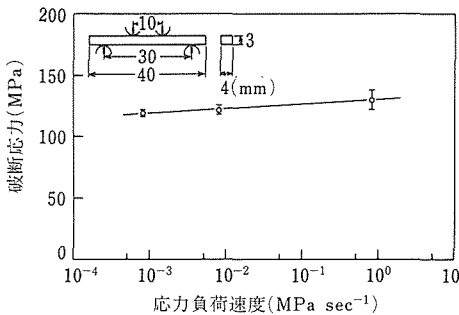


図3 予き裂をもつS-1材の破断応力と応力負荷速度の関係

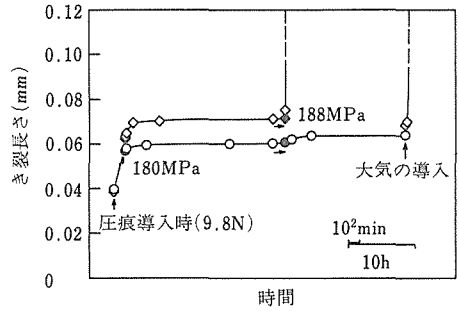
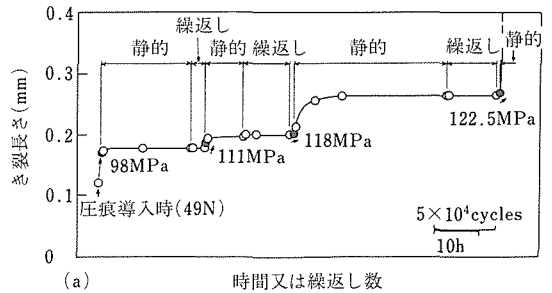
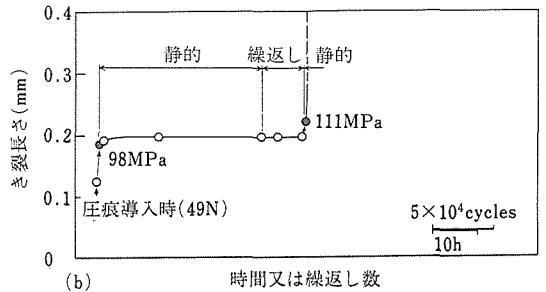


図4 S-1材の静疲労き裂進展に及ぼす環境の影響(◇:大気中, ○:Arガス中), Arガス中で停留したき裂が大気への導入によって伝播を再開している点に注意



(a) 時間又は繰返し数



(b) 時間又は繰返し数

図5 試験法Aによって得られた疲労き裂進展挙動(a)S-1材, (b)S-2材

気中静疲労条件下でき裂は初期段階に急速に進展した後、すみやかに停止する。その後、荷重繰返しを行ってもき裂進展は認められなかった。したがって本材料では荷重繰返しの効果は存在しないと断定できよう。122.5MPaの応力を作用した場合、静疲労き裂は停留することなく急速に進展し、最終破壊が生じた。S-2材でも全く同様の傾向が認められた。

1500°Cにおいても同様の実験を実施したが、き裂進展挙動に及ぼす荷重繰返しの効果は認められなかった<sup>2)</sup>。そこでS-2材の平滑試験片を用いて静的荷重と繰返し荷重を交互に作用し、その際のクリープ速度

(たわみ速度)を調べた。結果を図6に示す。繰返し負荷の場合の結果として2本の曲線を示してあるが、これらは同一データから得たもので、上の曲線は最大応力に保持した時間を、下の曲線は繰返しに要した全時間を、それぞれクリープ速度の計算に用いている。静的負荷の場合のたわみ速度が繰返し負荷の場合の2つの曲線の間に位置することから、クリープ挙動に対しても荷重繰返しの効果はほとんどないと結論づけられよう。

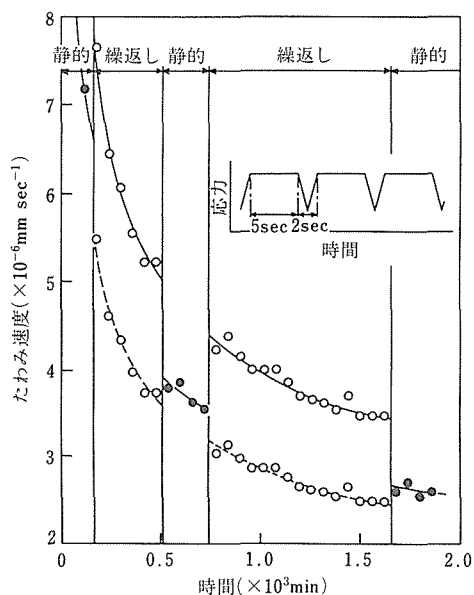


図6 静荷重および繰返し荷重下におけるS-2平滑材のクリープ速度(たわみ速度)の変化(1500°C, Ar ガス中)

### 1. 4 小 括

常圧焼結炭化ケイ素の動疲労、静疲労及び繰返し疲労特性を調べ、以下の結論を得た。

1) 室温におけるき裂進展挙動は大気環境の影響を受けるが、荷重繰返しの効果は存在しない。

2) クリープ現象が生ずる高温条件下においても、荷重繰返しによるクリープ速度の加速は認められず、本材料においては荷重繰返しの効果は存在しない。

## 2 窒化ケイ素焼結体の疲労損傷

### 2. 1 緒 言

ある種のセラミックス材料は繰返し荷重下においてき裂進展挙動を示すが、その損傷機構に関してはほとんど明らかにされていない。金属疲労の基本過程である「転位運動に起因する不可逆的塑性変形」はセラミックス疲労の主要因とは考え難く、別の過程を求めざるを得ない。これまでに考えられる機構・モデルはいくつか提案されてはいる<sup>3)-8)</sup>が、それらはいずれも実証データを欠いている。本研究は、窒化ケイ素セラミックスに焦点をあて、疲労損傷機構解明のための基礎的知見を得ることを目的としている。

### 2. 2 実験方法

本研究に用いた窒化ケイ素セラミックスの製造条件と特性を表2に示した。A材はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を助剤として用いた常圧焼結材である。B材、C材及びD材は反応焼結材である。B材は1450°Cで焼成されたものでα相とβ相の混晶である。C材は、B材を1700°C(5h)で再加熱し、α相をすべてβ相に変態させた材料である。したがってB材とC材とは晶形が異なるとともにマイクロポアの大きさ等微細組織にも違いを有する。材料の機械的性質に対しては、晶形よりもむしろマイクロポア寸法の影響の方が大きいと考えられている<sup>9),10)</sup>。D材は高純度のSi粉末を用いて1500°Cで焼成されたものでβ単相から成っている。A材のポア体積率は2%以下であるが、反応焼結材のそれは非常に高く、B材及びC材で約15%、D材では約34%であった。写真1はB、CおよびD材の破面写真を示している。

本研究でも1. 2で述べたと同様の疲労試験法Aを採用した。Vickersインデンテーション荷重は98Nとした。また疲労寿命(S-N曲線)を求めため、

表2 供試材の製造条件と特性

	製造法	製造条件	晶形	密度(g/cm <sup>3</sup> )	マイクロポア寸法
A材	常圧焼結	助剤: Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 焼成温度: 1750°C	β	3.2	—
B材	反応焼結	焼成温度: 1450°C	α+β	2.69	小
C材	反応焼結	B材を1700°Cで再加熱	β	2.69	大
D材	反応焼結	焼成温度: 1500°C	β	2.10	大

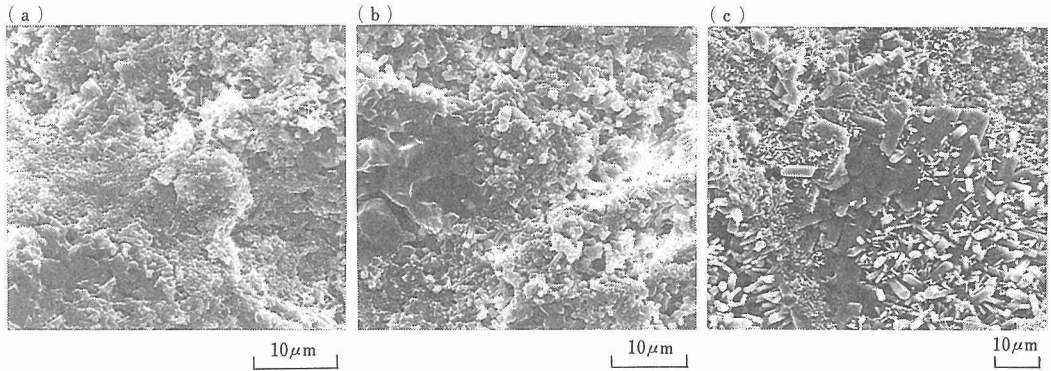


写真1 3種類の反応焼結材の破面のSEM写真(a)B材, (b)C材, (c)D材

Vickers 圧子により3つの予き裂を導入した試験片を用い、静疲労試験を先行させることなく、種々の応力レベルでの繰返し疲労試験を行った(試験法B)。この試験法Bでは除荷条件を同一にするため繰返し過程における最小応力を約9.8MPaとした。なお、3個の予き裂をもつ試験片での疲労試験は単一予き裂試験片での試験に比べて安全側の疲労寿命データを与えることになる。

## 2. 3 実験結果

### 2. 3. 1 疲労特性

図7は試験法Aで得られた疲労き裂進展挙動の例を示している。いずれの材料においても炭化ケイ素の場合と同様に静的負荷によってき裂ははじめ成長し、その後停留する傾向が認められた。しかしながら、引き続き繰返し荷重を作用すると、再びき裂の成長が見られた。したがって材料の製造法やその結果としての微細組織を問わず、用いたすべての窒化ケイ素系セラミックスで  $K_{ISCC}$  以下での繰返し条件下においても荷重繰返しの効果が存在することが判明した。

図8は4種類の材料に対するS-N曲線を示したものである。図9に模式的に示すように各々のS-N曲線は3つの領域(I, IIおよびIII)から構成されている。金属材料のS-N曲線は2つの領域(IIとIII)から成るのが一般的である。領域IIは疲労寿命が応力振幅に依存する領域であり、領域IIIでは疲労限が与えられる。領域Iは金属材料でも認められることがあるが、それはクリープや応力腐食割れ(SCC)のような時間依存型要因が材料の損傷に関与する場合である。窒化ケイ素焼結体のS-N曲線に領域Iが存在する事実は、比較的高応力振幅下での繰返し疲労にはSCCによる静疲労が重畳していることを示唆している。

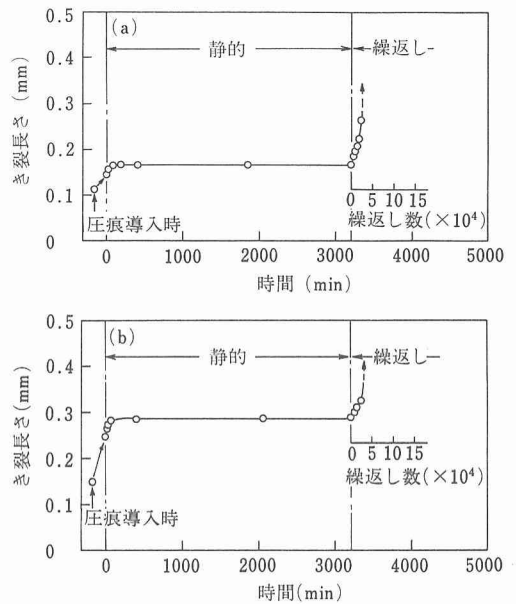


図7 試験法Aによって得られた疲労き裂進展挙動の例(a)A材,  $\sigma_{max}=170\text{MPa}$ , (b)B材,  $\sigma_{max}=104\text{MPa}$  C材およびD材でも同様な挙動が認められた

3種類の反応焼結材の曲げ強度あるいは比較的低サイクル(高応力)域での疲労強度は、それらのポア体積率やポア寸法に依存してかなり異なる。しかしながら、それらの疲労限にはほとんど差がない点は注目すべきであろう。予き裂材の疲労限はき裂伝播の下限界値に対応するので、上記結果は、その下限界条件がポアの密度・寸法といった微細組織には依存せず、反応焼結窒化ケイ素材に固有な値によって規定されていることを暗示するものである。



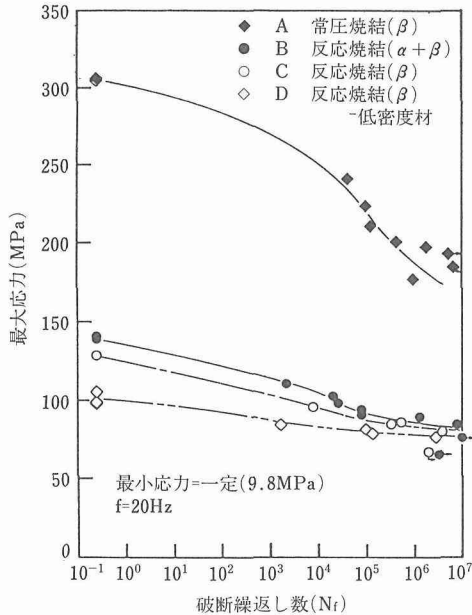


図8 4種類の窒化ケイ素材料のS-N曲線

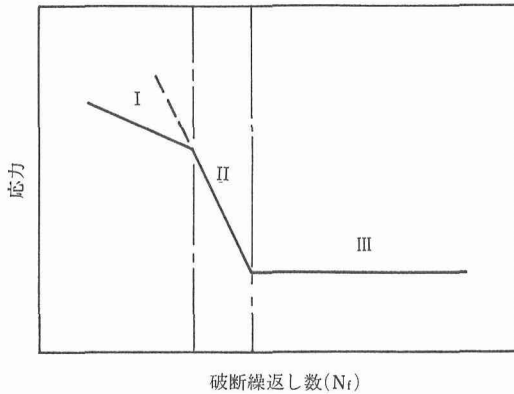


図9 S-N曲線の3つの領域

### 2. 3. 2 表面き裂部の形態

写真2はA材の表面疲労き裂の通常の走査型電顕(SEM)による観察例である。き裂が粒界を伝播しているのはわかるが、き裂近傍域の細部にわたる形態は明瞭でない。そこで電子線表面形態解析装置(ESA-3000, Elionix Inc.)を用いた。本装置は2個の2次電子検出器を備えており、表面トポグラフィが求められるものである。すなわち、2次電子の差信号を利用して表面形態に関する情報が得られる。繰返し疲労試験を行った試料の表面を本装置により観察したところ、き裂の両側に局部的に微小な表面隆起が生じて

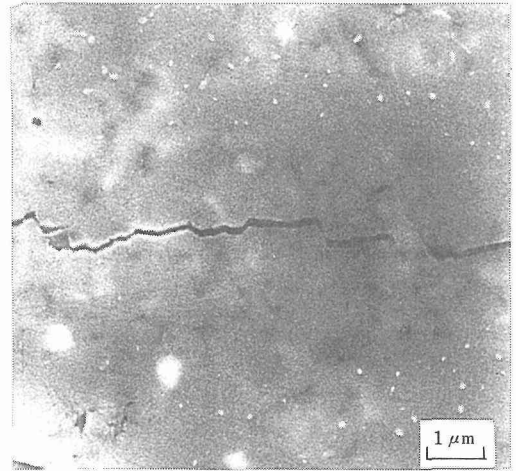


写真2 通常のSEMで観察したA材の表面疲労き裂

いるのが認められた。(写真3a)。その箇所の定量解析(写真3b)によれば、隆起部の幅は約 $0.1\mu\text{m}$ 、高さは約 $0.02\mu\text{m}$ であった。同様な隆起現象は反応焼結材でも認められた。これらの表面隆起はき裂面の

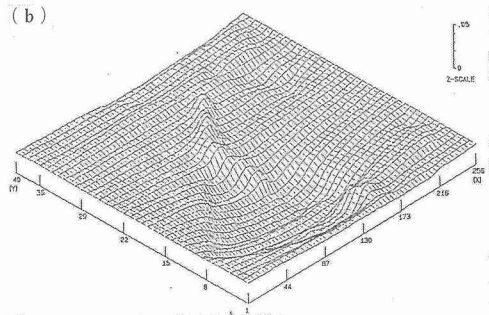
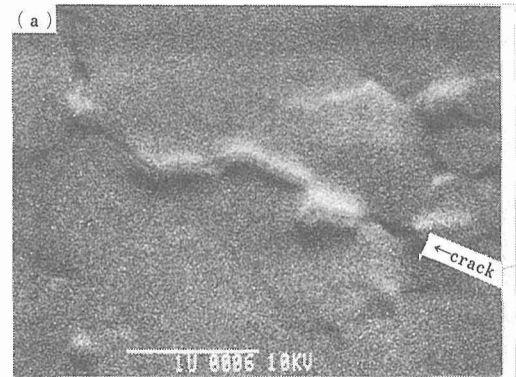


写真3 A材の表面疲労き裂の形態(a)トポグラフィ写真、(b)定量解析データ

asperity-contact によって生じた塑性域であると推定された。写真3で示した試験片に対し再度繰返し疲労試験を行い、同一領域を観察した結果を写真4に示した。もとのき裂とは異なる別の位置に、すなわち表面隆起部のすそ野に新たなき裂が発生伝播しているのが認められる。このような特異なき裂挙動から、セラミックス材料では金属材料とは異質な疲労損傷メカニズムが発現していると考えられた。



写真4 写真3の試験片を再疲労試験した後の表面形態

### 2. 3. 3 破壊の巨視的様相

比較的高い荷重の Vickers インデンテーションによって導入された予き裂をもつ材料が、単調負荷を受けたり、静的あるいは繰返し荷重を受けた場合、そのき裂が成長し最終破壊に至るのが一般的である。事実、A材、B材およびC材ではそのような傾向にあった。しかしながら図10aに示すように、D材が単調負荷を受けた場合、き裂成長は導入欠陥から起こらず別の箇所を生ずる。これは材料の既存欠陥寸法の方がインデンテーションで導入された欠陥寸法より大きいためと考えられる。D材が低密度材であることを考えればこ

れは当然であろう。この事実にもかかわらず、繰返し負荷の場合、インデンテーションで導入されたき裂が成長し、最終的にそれが破壊を導く傾向が常に認められた(図10b)。このことからインデンテーションは繰返し疲労損傷の累積に適切な状態をつくり出す作用があると推察された。すなわち、インデンテーションにより導入されたき裂は既存欠陥とは異なる特性をもち、たとえそのき裂長さが短くても繰返し荷重に対して敏感に反応すると考えられた。

### 2. 4 考 察

これまでにセラミックス材料の繰返し疲労に対していくつかのメカニズムが提案されている<sup>3)-8)</sup>が、現時点ではどのメカニズムも実証データを欠いているため強く支持できる段階にはない。

繰返しによる疲労き裂進展が起こるためには、き裂先端で次の2つの条件のいずれかが実現する必要がある。

(1)繰返し過程で実際には見かけの最大応力拡大係数  $K_{ap}$  よりも高い  $K$  がき裂先端につくり出される。この  $K$  が何らかの理由によって  $K_{ISCC}$  を越えれば、 $K_{ap} < K_{ISCC}$  の条件下でも繰返し過程でき裂は進展し得る。これは静疲労損傷の累積に他ならない。

(2)繰返し過程でき裂部に不可逆的な新しい組織状態がつくられる。この場合には  $K$  が  $K_{ap}$  を越える必要はない。

これまでに提案されているメカニズムのうち、上記条件の一方もしくは両方を満足すると思われるものについて以下にまとめてみよう。

#### 2. 4. 1 転位運動による不可逆的塑性変形

これは金属疲労の基本メカニズムであるが、セラミックスに対しても転位運動が活発となる高温疲労では発現可能である。しかしながら、セラミックス多結晶体の常温疲労においては主過程ではあり得ない。

#### 2. 4. 2 残留応力

セラミックス材料には熱収縮異方性に基因して生じた残留応力が存在している<sup>4)-6)</sup>の一般的なものである。Lewis<sup>7)</sup>は応力繰返しの1サイクルの中で破壊モードが変化することによって疲労損傷が生ずると考えた。例えば、引張過程にモードI型破壊が生じ、圧縮過程でモードIIまたはIII型破壊が起こるというものである。LewisとRice<sup>6)</sup>は残留応力による別のタイプのメカニズムを考えた。すなわち、最初の荷重サイクルで一部の粒界が破壊し、それによって隣接粒の残留応力が解放される。このため粒子間に misfit が生じ、除荷過程で wedging や局部的接触応力あるいは剪断応力によ

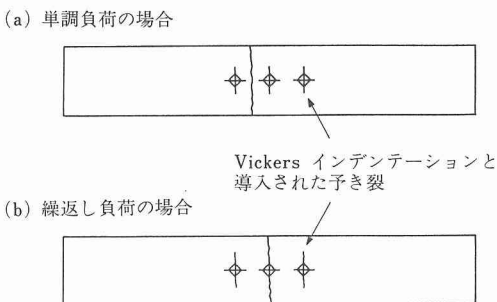


図10 D材の破壊の巨視的様相

る引張応力が生じ、ひき続き粒界破壊がひき起こされるといふものである。これらの残留応力に基因するメカニズムはセラミックス材料では十分に可能性がある。

### 2. 4. 3 き裂面の asperity

セラミックスではき裂面に asperity が生じ易い。これは前述の残留応力もしくは摩擦・摩耗<sup>8)</sup>、相変態等によって形成される。これらの asperity は2つのタイプの損傷を生じさせると考えられる。

#### a) インデンテーション損傷<sup>5)</sup>

応力サイクルの除荷もしくは圧縮過程にき裂面の asperity-contact 部に非常に大きな応力が生じ、その結果としてそこにインデンテーション損傷が起こる。このモデルは Evans<sup>5)</sup> により提案されたもので図11に示した。圧縮応力により生じた局部的塑性変形は除荷過程に lateral crack を発生させることになる。それによって全き裂長さは増大するわけである。

#### b) wedge 効果または粒子 trapping 効果

セラミックス材料の中には微細粒子が容易にマトリックスから脱落するものがある。これら脱落粒子のき裂面への trap が asperity-contact の発生原因の1つと考えられる。これらの asperities は図12に模式的に示すように別のタイプの効果を生む可能性がある。引張過程にき裂の内側に trap された粒子は、その後の除荷もしくは圧縮過程でき裂先端での応力を増大させ得る。これはセラミックス粒子が非常に硬く塑性変形しにくいためである。

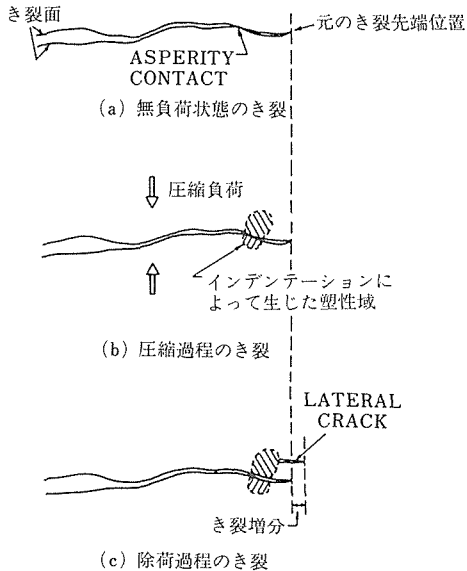
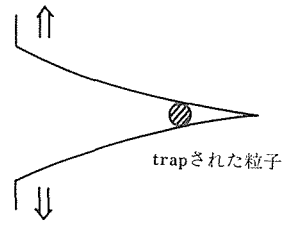


図11 き裂面に形成される lateral crack (Evans<sup>5)</sup>)

#### (a) 引張負荷過程



#### (b) 除荷もしくは圧縮負荷過程

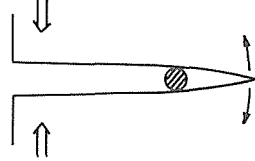


図12 き裂面に trap された脱落粒子がその後の除荷・圧縮過程で K 値を増大させる

窒化ケイ素焼結体ではき裂進展は粒界を経路としているのが観察されている(写真2)が、繰返し効果の認められない炭化ケイ素焼結体ではき裂経路は粒内である。このことからセラミックスの繰返し疲労損傷はき裂面の asperity と密接に関係していると考えられる。特にき裂近傍の形態の観察結果(写真3, 4参照)は lateral cracking 機構の発現を示唆している。また、繰返し過程で最大寸法の既存き裂が伝播せずに新たに導入したインデンテーションき裂が成長する事実も asperity に関係するこれらのメカニズムやモデルを支持するものである。

### 2. 5 小 括

常圧焼結窒化ケイ素と反応焼結窒化ケイ素の繰返し疲労特性を調べ、これまでに提案されている疲労損傷メカニズムの妥当性を検討した。得られた主たる結果は以下のとおりである。

- 1) 本研究で用いた窒化ケイ素焼結体では、 $K_{max} < K_{ISCC}$  条件下の繰返しでもき裂は進展する。
- 2) 繰返し荷重下で進展している表面疲労き裂の両側に微小な隆起が生じ、更にこの隆起部のすそ野に別のタイプのき裂 (lateral crack と推定) が形成される。
- 3) セラミックス材料の疲労き裂進展に対する明確なメカニズムはまだ明らかでないが、き裂面の asperity-contact が疲労損傷と密接に関係していると考えられた。

### 3 セラミックスの引張/圧縮両振り疲労のための新試験法

#### 3.1 緒言

セラミックス材料の片振り疲労試験は3点曲げもしくは4点曲げ方式を採用してよく行われている。一方、負荷方向が1/2サイクル毎に変わる両振り疲労試験は材料の基本疲労特性を知る上で重要であるにもかかわらず、その報告データは非常に少ない。軸荷重の引張/圧縮疲労試験が疲労特性の最も基本的な値を与えてくれるため、両振り試験法として最も望ましい。しかしながらこの方法では試験片と治具との間の完璧な軸調整を行うことが難しく、脆性材料の試験方法としては適切でない。軸調整が十分でないと曲げモーメントが生じ、極端に低い応力の作用で試験片が破断してしまうからである。またそれによって、特に平滑材の疲労試験では実験データに大きなばらつきを生ずることになる。したがってこのような引張/圧縮の繰返しでのセラミックス疲労の研究は数えるほどしかない<sup>11), 12)</sup>。平面曲げ<sup>13), 14)</sup>や回転曲げ<sup>15), 16)</sup>といった他の方法でも両振り疲労試験が試みられているが、同様の理由で実験データのばらつきはかなり大きい。したがって試験片を治具に締めつける必要のない荷重伝達システムを開発する必要がある。

本研究ではセラミックス材料の両振り疲労試験が可能な新方法を提案し、この方法を用いて常圧焼結窒化ケイ素の疲労寿命データを求めた。

#### 3.2 新試験法の提案

本試験法の概念図を図13に示した。試験片はパイプ材から容易につくり出すことができる。すなわち、まずパイプ材を輪切りにして、ある厚さをもつリング状サンプルを作る。その後、その一部を取り除くことによりC型試験片(図13a)ができる。

この試験片において最大応力が常に生ずる領域Aにまず引張応力を作用させる必要がある。そのために

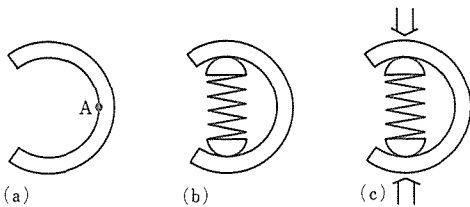


図13 新試験法の概念図(a)C型試験片、(b)コイルバネの挿入、(c)繰返し圧縮応力の作用

は油圧装置の利用が望ましいが、簡便のために、耐疲労性の優れたコイルバネを用いればそれで十分である(図13b)。圧縮したバネを試験片に挿入し、それを通常の試験機の平坦面に置き、試験機で圧縮応力を繰返し作用する。(図13c)。この圧縮応力とバネで生じた引張応力の比によって、領域Aには種々の応力比の条件、すなわち引張—引張、引張—圧縮および圧縮—圧縮の応力繰返しを作用させることができる。この方法では線接触があるだけで、試験片と治具との締めつけを行っていない点が特徴である。

#### 3.3 実験方法

本方法で常圧焼結窒化ケイ素の完全両振り疲労試験( $R=-1$ )を行った。同じシステムを用いて片振り疲労試験( $R=0$ )も2, 3実施した。用いた試験片寸法は、内径: 24.5mm, 厚さ: 2.75mm, 幅: 5mmである。試験片表面の研磨は特に領域A近傍を重点的にダイヤモンドペースト(最終仕上げ: Buehler  $6\mu\text{m}$ 使用)で行った。疲労試験は室温大気中で繰返し速度3Hzで実施した。

#### 3.4 実験結果及び考察

図14に繰返し疲労寿命曲線(S-N曲線)を静疲労データとともに示した。この結果から、実験データのばらつきが非常に少なく、今回提案した方法はセラミックスの繰返し疲労試験に適切であると考えられる。

$R=-1$ の条件下での繰返し疲労限(約330MPa)は静疲労限(約520MPa)よりもかなり低く、この材料で荷重繰返しの効果が存在することは明確である。この傾向は類似材料の疲労き裂進展試験の結果<sup>17), 18)</sup>とも一致する。片振り疲労( $R=0$ )の場合のS-N曲線は静疲労の場合の寿命曲線と両振り疲労( $R=-1$ )の寿命曲線の間に位置しており、このことから応力繰返しの圧縮成分が疲労損傷を加速していることが示唆される。

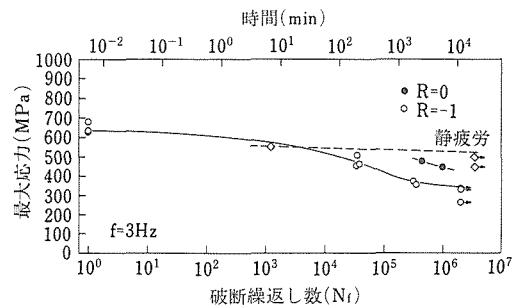


図14 新試験法で求めた疲労寿命曲線

金属材料の平滑試験片が繰返し荷重を受けた場合の疲労挙動は3つの段階、すなわち i) 歪の局在化、ii) き裂の発生およびiii) き裂の伝播から成っていることがよく知られている。一方、塑性変形が強く抑制されるセラミックス材料では、歪の局在化やそれに続くき裂発生段階は存在しないと一般に考えられている。このような観点からすれば、 $R=-1$  の条件下での疲労寿命が  $R=0$  の条件下での疲労寿命より短いという今回の結果は、両条件下でき裂伝播過程の損傷度が異なることによると考えられる。

上述の考察は、セラミックス材料の疲労現象は既存欠陥のき裂進展過程により排他的に規定されるとするものであるが、SEMによる試料表面の観察によれば、繰返し過程で新たなき裂が形成されることも考えられた。写真5は疲労破面のSEM写真である。矢印はき裂進展の開始点と同定された箇所を示している。 $R=-1$  の条件下で繰返しを受けた試験片のいくつかに表面剝離 (chipping) が観察された。写真6は、写真5の矢印の箇所での表面剝離の状態を示している。このような表面剝離現象は  $R=-1$  で繰返しを受けた試験片のすべてに観察されたわけではないが、 $R=0$  で疲

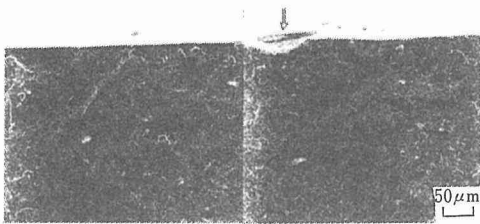


写真5  $R=-1$  の条件下で疲労破壊した材料の破面のSEM写真、矢印はき裂進展の開始点を示している

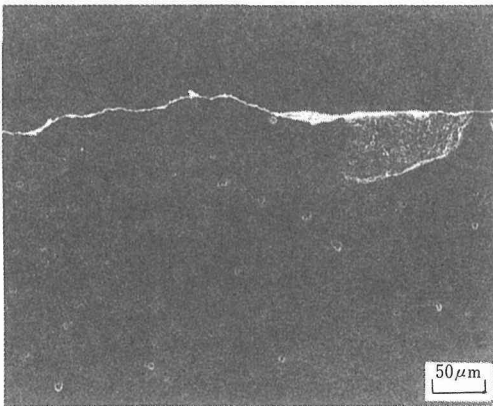


写真6 写真5の矢印で示した箇所の表面形態

勞した試験片では全く認められなかった。この点は重要であろう。したがって、このような表面剝離は圧縮荷重を受けるセラミックス材料の疲労き裂発生と関連を有すると推定される。

図15に引張/圧縮繰返しの際のセラミックス材料に対するき裂発生モデルを示した。応力繰返しの引張過程とその後の圧縮過程で表面欠陥の内側に脱落粒子が trap され (図15 b.c), その結果として粒子と接触した領域が塑性変形する (図15 c)。その後の除荷過程で lateral crack が表面層に形成される (図15 d)。このモデルでは lateral crack の形成が繰返し疲労き裂進展の引き金の役割りを演じると考えている。

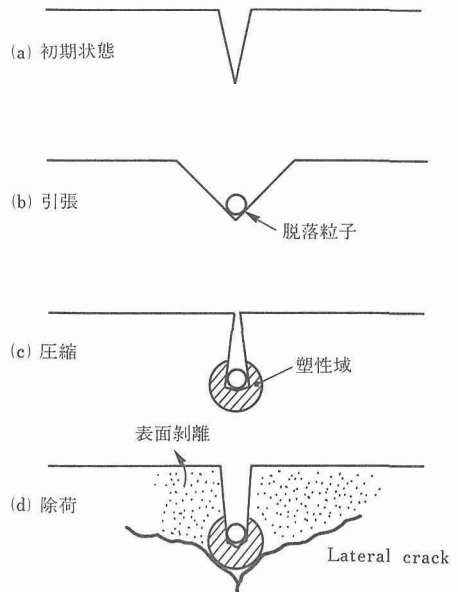


図15 引張/圧縮繰返しの際のセラミックスの疲労き裂発生モデル

### 3.5 小 括

1) 脆性的なセラミックス材料に対してC型試験片を用いた両振り疲労試験法を提案した。この試験法は試験片と治具とを締めつける必要がないため不要な応力の発生が少ない。

2) 本試験法を用い常圧焼結窒化ケイ素のS-N曲線を求めた。その結果、非常にばらつきの少ないデータが得られ、本試験法はセラミックスの両振り試験法として適切であると考えられた。

3) 両振り疲労試験を行った試験片のき裂進展開始点には表面剝離が観察された。この結果を基に、セラ

ミックス材料の疲労き裂発生に対する1つのモデルを提案した。

#### 4 結 言

セラミックス材料はその種類によって繰返し疲労を生ずるものと生じないものがある。両者の差異はその材料のき裂伝播経路にある(前者が粒境界型, 後者が粒内型)と考えられるが, 今後これらを含め微細組織に着目しながらさまざまな種類の材料について繰返し疲労特性を注意深く調べていく必要がある。そうすることによって脆性材料の疲労損傷メカニズムもしだいに解明されよう。

セラミックス疲労の研究成果はコンクリートや岩石, 骨といった他の脆性体の疲労現象にも適用可能である。今後はこれら異分野との情報交換も積極的に推進し, 有機的な結びつきを深めていく必要があると考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) Marshall, D. B. and Lawn, B. R.: J. Am. Ceram. Soc., **63** (1980), 532.
- 2) 角田方衛, 堀部 進, 丸山典夫: 「高性能材料開発のための表面・界面制御技術に関する研究」第Ⅱ期成果報告書, (1986), 256.
- 3) Krohn, D. A. and Hasselman, D. P. H.: J. Am. Ceram. Soc., **55** (1972), 208.
- 4) Evans, A. G.: Acta Metall., **26** (1978), 1845.
- 5) Evans, A. G.: Int. J. Fract., **16** (1980), 485.
- 6) Lewis, D. and Rice, R. W.: Ceram. Eng. Sci. Proc., **3** (1982), 714.
- 7) Lewis, D. III: Ceram. Eng. Sci. Proc., **4** (1983), 874.
- 8) Grathwohl, G.: Mat.-wiss. Werkstofftech., **19** (1988), 113.
- 9) Heinrich, J. and Hausner, H.: In Energy and Ceramics, Proc. 4th Int. Meeting on Modern Ceram. Tech., ed. by P. Vincenzi. Elsevier, Amsterdam, 1980, 780.
- 10) Ziegler, G. and Heinrich, J.: Science of Ceramics, **11** (1981), 511.
- 11) Guivi, F.: J. Mater. Sci., **13** (1978), 1357.
- 12) Masuda, M., Soma, T., Matsui, M. and Oda, I.: J. Ceram. Soc. Jpn **96** (1988), 277.
- 13) Yamada, T., Hoshide, T. and Furuya, H.: J. Soc. Mater. Sci. Jpn **33** (1984), 28.
- 14) Yamauchi, Y., Sakai, S., Ito, M., Ohji, W., Kanematsu, W. and Ito, S.: J. Ceram. Soc. Jpn, **94** (1986), 631.
- 15) Ko, H. N.: J. Mater. Sci. Lett., **5** (1986), 464.
- 16) Ko, H. N.: J. Mater. Sci. Lett., **6** (1987), 175.
- 17) Kawakubo, T. and Komeya, K.: J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987), 400.
- 18) Horibe, S.: J. Mater. Sci. Lett., **7** (1988), 725.

#### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体の繰返し疲労, 堀部 進, 日本金属学会, 63. 4.
- 2) 窒化ケイ素焼結体の疲労き裂進展挙動, 堀部 進, 日本セラミックス協会, 63. 8.
- 3) 窒化ケイ素焼結体の疲労特性に及ぼす組織の影響, 堀部 進, 平原竜平, 日本金属学会, 63. 11.
- 4) セラミックスの両振り疲労のための新試験法, 堀部 進, 平原竜平, 日本金属学会, 63. 11.
- 5) 窒化ケイ素セラミックスの繰返し荷重下における疲労損傷, 堀部 進, 先進材料科学技術研究会創立記念シンポジウム, 1. 3.

(誌上)

- 1) Fatigue Behavior of Sintered SiC; Temperature Dependence and Effect of Doping with Aluminium, Horibe, S. and Sumita, M., J. Mater. Sci., **23** (1988), 3305.
- 2) Cyclic Fatigue Crack Growth from Indentation Flaw in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Horibe, S., J. Mater. Sci. Lett., **7** (1988), 725.
- 3) セラミックスの繰返し疲労, 堀部 進, 鉄と鋼, **75** (1989), 578.
- 4) A New Method for Tension-Compression Fatigue Testing of Ceramic Materials, Horibe, S., J. Mater. Sci. Lett., **9** (1990), 745.
- 5) Fatigue of Silicon Nitride Ceramics under Cyclic Loading, Horibe, S., J. European Ceram. Soc., **6** (1990), 89.

# 異相混合状態を利用した組織制御に関する研究

経常研究

組織制御研究部

田頭 扶<sup>\*1</sup>, 城田 透<sup>\*1</sup>, 小島重信<sup>\*2</sup>

斎藤 正<sup>\*1</sup>, 渡辺 治<sup>\*2</sup>, 塩田一路<sup>\*3</sup>

昭和 61 年度～昭和 63 年度

## 要 約

異種材料を複合化するには、材料組合せや複合形態によって、さまざまな方法が考えられているが、それらのなかでも組合せる材料がそれぞれ液相、固相という異相混合の状態において複合化される方法は多くのバリエーションが考えられ、適用範囲も広い。

本研究は、熔融金属の流動性、浸透性、反応性を利用して固相材料との複合材、または複合組織を得ようとするために行なったもので、熔融金属を固相材料に加圧・浸透させる方法を基本としている。

その1つとして、分散粒子を含む多孔質成形体に熔融金属の加圧溶浸を行うことにより部分的に複合材を包含させるような加工方法を提案した。マトリックス材にAlを、分散材にアルミナを選び、まず加圧溶浸を前提とした多孔質体の成形条件を吟味するとともに、この成形体に加圧溶浸を行なった。これより、相対密度90%以下では開放気孔が大部分を占める多孔質成形体を得られ、その範囲では加圧溶浸によって粒子分散型の部分複合材が得られることを確かめた。

加圧溶浸法は金属基複合材料の製造法の1つとして最も期待されている方式でもある。ここではその中の繊維強化型複合材を取り上げ、その基礎的な研究として前駆体系SiC繊維にアルミニウム合金を加圧溶浸させた複合材の繊維劣化に及ぼす主要合金元素(Cu, Mg, Si, Zn)の影響を調べた。その結果、各元素の影響効果を明らかにするとともに、SiC繊維の出発原料がポリカルボシランかポリチタノカルボシランかによって、それらの効果にかなりの差があることを明らかにした。

前記の繊維の劣化挙動にも関連する基礎的な課題として固相と液相の界面反応の問題がある。ここでは特に固相材料に対する塑性変形の付与が固液界面反応に及ぼす効果に着目し、熔融Sn中でのCu及びAlの引張り試験を行なった。これより、塑性変形が界面反応を促進することを確かめ、これが表面酸化皮膜の破壊による効果が支配的であることを明らかにした。

## 1 緒 言

材料の加工にあたって、鋳造、塑性加工、粉末冶金、接合、表面処理などのさまざまな加工技術が利用されているが、その多くは個別のミクロ的な問題を残してはいるものの要素技術としてはほぼ成熟した段階に達しつつある。しかし一方では、新素材の創製あるいはその2次的加工などに際し、在来技術では対応が困難なものも多く、新しい加工技術の登場も期待されて

いる。特に複合材料の作製や成形にあたっては加工技術そのものも時間的、空間的に組合せた複合的な加工法を採用せざるを得ないものが多く、その場合それぞれの要素技術は確立した方法であっても、組合せたことによる境界領域的な研究課題が新たに生じてくる。

本研究も異種材料の複合化ということに眼目を置き、組合せるべき材料が固相と液相という異相混合状態を利用して複合材としての組織・形態を得ようとするものである。具体的には固相である多孔質体や繊維束に液相である熔融金属を加圧溶浸させて混合材を得る方式を研究対象の基本としており、ここには加圧成形という塑性加工、粉末冶金や、溶融、浸透、凝固と云う

<sup>\*1</sup>現在：組織制御研究部

<sup>\*2</sup>：退官

<sup>\*3</sup>現在：機能材料研究部

鑄造技術, さらに固液界面反応を伴う接合などの要素技術が含まれている。

## 2 加圧溶浸による粒子分散型複合材の作製

セラミックなどのように金属との濡れ性が悪い材料を分散複合化するのに多くの方法が考案されているが<sup>1)</sup>, その1つに, あらかじめ分散材を含んだ多孔質の予備成形体に熔融金属を強制的に加圧溶浸させる方法がある<sup>2)</sup>。本節で述べる研究は, この加圧溶浸法による粒子分散型複合材の作製に関するもので, まず加圧溶浸を前提とした場合の多孔質予備成形体の成形固化条件を検討し, 次に金型に内筒を挿入した独自の加圧溶浸方式により粒子分散型の部分複合材を作製した結果について報告する。

### 2.1 実験方法

実験では, まずマトリックス材となるアルミニウム粉末と分散材となるアルミナ粉末を金型で成形固化して予備成形体を作製し, 得られた成形体の相対密度, 成形性及び気孔形態を, 加圧力, 分散材体積率, 粒度組合せなどと関連づけて調べた。図1に加圧成形に用いた金型を示す。得られる予備成形体は, 外径27.9mm, 内径16.9mmのリング状であり, 相対密度が100%と仮定した場合に断面が正方形となる体積をもつ。成形圧力は13~207MPaの範囲で両押し式の加圧を行った。次に, 上記の方法で得られた多孔質の予備成形体に対し, 図2に示すような方式で熔融アルミニウムの加圧溶浸を行った。ここで金型に挿入した内筒は溶湯と金型の直接接触による表面凝固を防ぎ, 熱容量の小さい溶湯の加圧に極めて有効である。

予備成形体の供試材は表1に示すように, マトリックス材として空気アトマイズ法による純Al粉末を, 分散材として研磨用アルミナ粉末を選び, おおの2

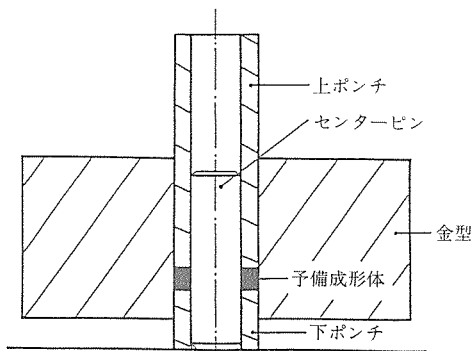


図1 予備形金型

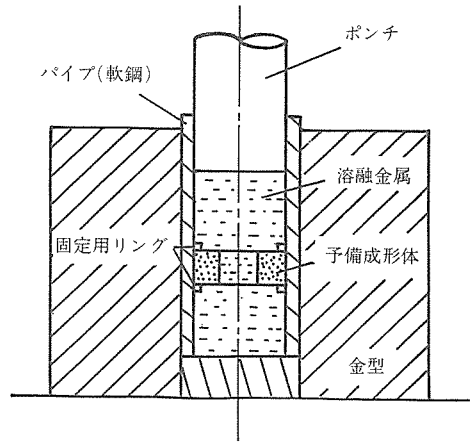


図2 加圧溶浸概念図

表1 供試材

	原料粉末	粒度(平均粒径) $\mu\text{m}$	記号
マトリックス	純Al	粗 250	粗Al
		細 63	細Al
分散粒子	アルミナ	粗 125	粗 $\text{Al}_2\text{O}_3$
		細 25	細 $\text{Al}_2\text{O}_3$

水準の粒度を組合せた。また加圧溶浸材に99.7%の純Alを溶解して用いた。

### 2.2 実験結果及び考察

#### 2.2.1 予備成形体の加圧成形条件

加圧溶浸を前提とした場合に予備成形体の具備すべき条件として, 1) 成形固化しうる, 2) 分散粒子の体積率を制御し得る, 3) 加圧溶浸中の取扱いにも形状を維持する, 4) 開放気孔を有する, などが挙げられる。粉体の成形という点では通常の粉末冶金と共通している点もあるが, 2)~4)の条件を満たすことが要求され, この点に留意した実験を行った。

図3にAl粒子とアルミナ粒子との粒度組合せが最も異なる2例の場合について, アルミナ粒子の体積率( $V_f$ )と成形圧力( $P_s$ )及び相対密度( $R$ )の関係を示す。両者とも, 相対密度は成形圧力の増加とともに増大するが, 圧力一定ではアルミナ粒子の体積率の増加とともに直線的に減少する。図中で点線は成形限界を示しており, この線の下側では形崩れを生じて成形不能である。またAl粒子とアルミナ粒子の粒度組合せの影響に着目してみると, 明らかに粗Al-細 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の方が成形固化し得る範囲が狭い。これは成形固化がアルミニウムの塑性変形によるからみ合いとア



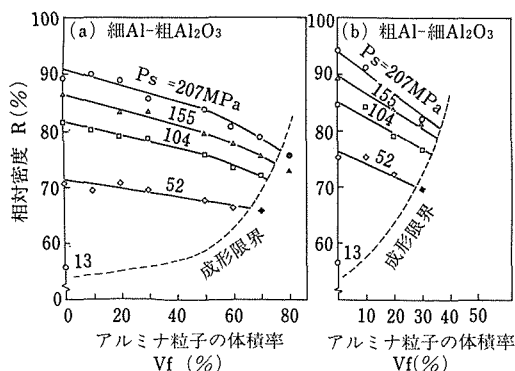


図3 成形体の相対密度におよぼすアルミナ粒子体積率ならびに成形圧力の影響

ルミナのアンカー効果によるからであり、細粒のアルミナがAl粒を取囲み、しかもアンカー効果が期待できないほどの量になると形状保持が困難となる。なお粗Al-粗Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び細Al-細Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組合せでの成形可能範囲は図3に示す2例の中間に位置する大きさであった。

### 2. 2. 2 予備成形体の強度

予備成形体は、この後に加圧溶浸の工程が控えており、その取扱いに耐える強度が必要である。図4に図3に対応する条件で作られた成形体の圧壊強度を示す、圧壊強度は加圧力とともに増大し、またアルミナ粒子の体積率の増加とともに急激に減少する。そして図3との対比より、成形範囲が大きな粒度組合せの方が圧壊強度も全体的に高いことがわかる。

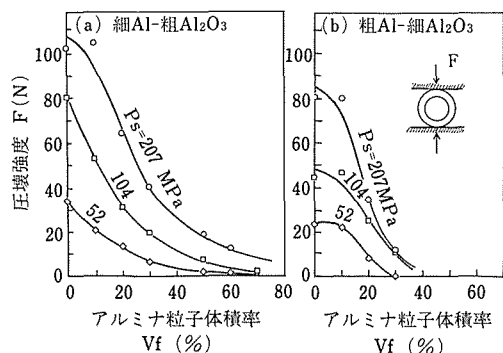


図4 圧壊強度におよぼすアルミ粒子体積率ならびに成形圧力の影響

### 2. 2. 3 予備成形体の気孔の状態

先に述べたように、加圧溶浸に供する多孔質体では

存在する気孔のすべてが開放気孔であることが望ましい。前記実験で得られた成形体より相対密度が約70%以上の試料について気孔の状態を調べた結果を図5に示す。なお、開放気孔率はテトラリン液中でのアルキメデス法により求めた。これより、開放気孔率( $V_0/V$ )は全気孔率( $V_a/V$ )と全域ではほぼ一致しており、Al粒子の大小や分散粒子の有無を問わず、相対密度が90%以下では気孔の大部分が開放気孔であることを確かめた。しかも加圧成形法では分散粒子を含んだ場合、90%以上の相対密度を得ることは難しく、この点では結果的にあまり問題とならないことが判明した。

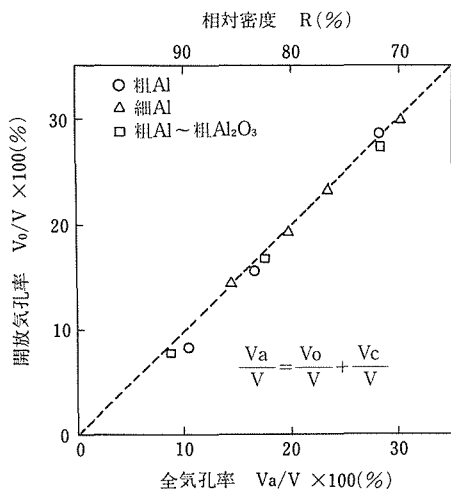


図5 全気孔率と開放気孔率との関係

### 2. 2. 4 溶湯加圧による溶浸

前述の加圧成形により得られた予備成形体に図2に示すような方式により各種の条件でAl溶湯の加圧溶浸を行った。溶浸状態は加圧力( $P_m$ )、注湯温度( $T_p$ )、金型温度( $T_d$ )、加圧タイミング( $t$ )などの影響を受けるが、実験より $P_m = 190\text{MPa}$ 、 $T_p = 1023\text{K}$ 、 $T_d = 313\text{K}$ 、 $t = 10\text{s}$ の条件では相対密度90%の緻密な成形体でも良好な溶浸が行われることを確認した。結果の例として、相対密度85%、アルミナ体積率30%で粒度組合せの異なる溶浸複合材の組織を写真1に示す。いずれも微細な空隙まで溶湯が浸透しており、所期の分散型部分複合材が得られることに成功した。

### 2. 3 小 括

加圧成形によりAl粉末にアルミナ粉末を分散し

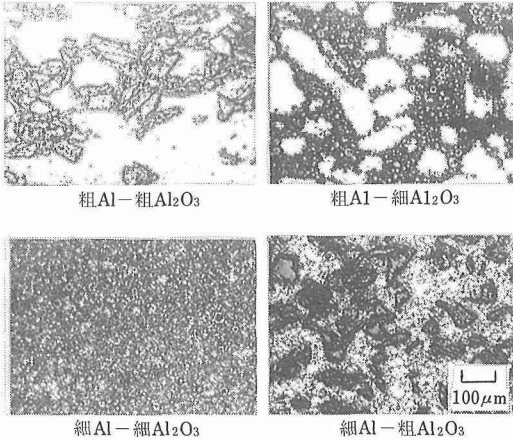


写真1 溶浸複合材のマイクロ組織 (R=85%, Vf=30%)

た多孔質の予備成形体を作製し、溶浸を前提とした場合の成形条件を検討した。またこの予備成形体に Al 溶湯の加圧溶浸を行い、粒子分散型の部分複合材を得た。

主な結果を要約すると、

- 1) 予備成形体の成形性は、細 Al-粗 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粒度組合せが最も良好で、アルミナ粒の体積率の制御範囲も広い。
- 2) 相対密度 90% 以下の予備成形体はその気孔の大部分が開放気孔であり、加圧溶浸に供し得る多孔質体であることを確かめた。
- 3) 作製した予備成形体に Al 溶湯の加圧溶浸を行ない粒子分散型の部分複合材が得られた。

本研究は複合法というプロセス自身に主眼を置いたものであり、複合材料の用途を特定したときの最適な材料組合せや、それに対応した加工条件を見出ししていくことは、今後の課題である。

### 3 SiC 繊維への Al 合金の加圧溶浸

金属基の繊維強化複合材料の製造法として多くの方法が提案されているが、加圧溶浸または高圧鑄造による複合法は、生産性、生産コスト、形状付与の自由度、品質の安定性などの点で最も現実性の高い方法の 1 つとみなされている<sup>1)</sup>。しかし加工中及び使用中における繊維のマトリックスと反応による劣化は常に問題となる点である。SiC 繊維は Al との反応が小さいということが注目され、最近研究が進められている<sup>3)4)</sup>。

SiC 繊維は製造法によって大別すると、CVD 法に

よる繊維、前駆体 (Si, C を含む有機材) を出発原料とする繊維、ウイスキーの 3 種類となる。これらの繊維の使い分けは用途に応じてなされるが、ここでは小半径の曲げに耐えられて小型部品への適用可能な前駆体系繊維を取上げた。現在開発されている前駆体系 SiC 繊維には、ポリカルボシランを出発原料とするもの (以後 SiC<sub>(PC)</sub> と略記)、及びポリチタノカルボシランを出発原料とするもの (以後 SiC<sub>(PTC)</sub> と略記) の 2 種類あり、これらの異なる 2 種の比較も行った。

マトリックスの Al 合金については繊維との反応を抑制する合金も報告されており、ここでは Al 合金の主要合金元素である 4 元素 (Cu, Si, Mg, Zn) を取上げた。それらの元素を個別に 2 元 Al 合金に溶製し、前記 2 種の SiC 繊維との加工時及び使用時の適合性を検討した。

#### 3.1 実験方法

マトリックスとなる Al 合金の添加元素として Cu, Si, Mg, Zn を取上げ、各元素の影響を個別に知るため、それぞれ純 Al に独立に添加した 2 元合金として溶製した。表 2 に各合金の組成とそれぞれの液相線温度、固相線温度、その温度差及び念頭に置いた JIS 相当合金の記号を示してある。

用いた SiC<sub>(PC)</sub> は平均直径約 15 μm の単繊維が 500 本集まった捻り糸であり、SiC<sub>(PTC)</sub> は平均直径 9 μm の単繊維 800 本から成っている。これらの捻り糸を整理して加圧溶浸に供するため、長さ 50mm、幅 25mm の鉄製の枠に巻きつけた。この繊維を巻いた鉄枠を内径 28.0mm の鉄パイプに入れてダイスに装着し、673K で 900s の予備加熱をした後、直ちに熔融 Al 合金を注湯して加圧溶浸を行った。加圧方式は前節の図 2 とほぼ同様であり、ここでは省略する。加圧条件は、それぞれの合金の液相線温度より 90K 高い温度で注湯し、140Mpa の圧力で 60s 保持した後にダイスのまま注水冷却を行った。

表 2 マトリックスの組成ならびにその凝固特性および JIS 相当 Al 合金

マトリックスの組成 (wt%)	液相線温度 L (K)	固相線温度 S (K)	ΔT L-S (K)	JIS 相当 Al 合金
pure Al	933	935	0	JIS 1×××
Al-5Cu	913	821	92	JIS 2×××
Al-6Si	893	850	43	JIS 4×××
Al-5Mg	908	848	60	JIS 5×××
Al-8Zn	918	898	20	JIS 7×××

### 3. 2 繊維の適合性評価法

加圧溶浸により複合化された材料を繊維平行方向に切出し、その1部は823K及び873Kで3600sの加熱処理をした。これらの温度は、繊維とマトリックスの反応を促進するため、この系の複合材に想定される使用温度（～500K）より高めである。

As-fabricated（加圧溶浸のまま）の材料及び加熱処理した材料からマトリックス Al 合金を塩酸または苛性ソーダ溶液で溶解し、繊維を抽出した。また比較のため as-received 繊維についても抽出液中で浸漬処理を行なった。

これらの繊維について、それぞれの劣化度を調べるため引張り試験を行った。ここで最も重要なパラメータである繊維直径はレーザー回折法により3桁の精度で測定した。

### 3. 3 結果と考察

加圧溶浸により得られた複合材の断面を観察したところ、繊維束の中の単繊維間の間隙に至るまでマトリックス合金は十分浸透しており、気孔などもみとめられず、適合性に必要な繊維とマトリックスの接触は完全であった。

加圧溶浸およびそれを加熱処理した複合材からの抽出繊維の強度を  $\text{SiC}_{(\text{PC})}$  と  $\text{SiC}_{(\text{PTC})}$  に別けて、それぞれ図6 (a) (b) に示す。ここで、各繊維とマトリックス合金との適合性を検討する目的で、縦軸は絶対強度ではなく強度維持率で表わしてある。

まず純 Al をマトリックスとした場合、as-fabricated の状態では両繊維とも10～20%の劣化が起こる。それらを加熱処理した場合、 $\text{SiC}_{(\text{PC})}$  は823～873Kにおいて劣化が進行し、強度維持率が73%になるのに対し、 $\text{SiC}_{(\text{PTC})}$  では873Kの高温でもほとんど劣化せず、80%強度を保っている。

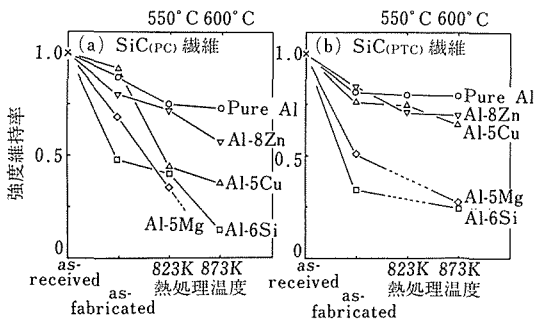


図6 2種類のSiC繊維の強度におよぼす合金元素ならびに熱処理温度（加熱時間3600s）の影響

Al-Zn合金では、as-fabricatedの状態では、両繊維とも約80%の強度を維持している。しかし $\text{SiC}_{(\text{PC})}$ 繊維では873Kで大きく劣化が進み、60%の強度維持率となる。これに対して $\text{SiC}_{(\text{PTC})}$ では823Kで12%の強度劣化が起こるが、873Kでもそれ以上の劣化は進まず、70%ほど強度を維持している。これらの結果より、Al-Zn合金、すなわちJIS70系などでは $\text{SiC}_{(\text{PC})}$ より $\text{SiC}_{(\text{PTC})}$ のほうが高温まで安定といえる。

Al-Cu合金による影響は、 $\text{SiC}_{(\text{PC})}$ と $\text{SiC}_{(\text{PTC})}$ で大きく異なる。 $\text{SiC}_{(\text{PC})}$ ではas-fabricatedの繊維は95%の強度を維持しているが、熱処理により急激に強度劣化が起こり、873Kでは37%まで強度が低下する。一方、 $\text{SiC}_{(\text{PTC})}$ はas-fabricatedの状態では75%の強度しかないが、873Kという半溶融状態で加熱しても65%の強度を維持している。これらの結果から、as-fabricatedで用いる限りJIS20系Al合金と $\text{SiC}_{(\text{PC})}$ との組合せが高強度を示す。

MgまたはSiを含むAl合金の場合、 $\text{SiC}_{(\text{PC})}$ 繊維では、どちらの合金に対してもas-fabricated→823K→873Kの処理ではほぼ直線的に強度劣化が進み、最終的に15%ほど強度維持率となる。 $\text{SiC}_{(\text{PTC})}$ 繊維では、いずれの元素に対してもas-fabricatedの段階から著しい強度劣化を示し、873Kでは25%程度の強度維持率となる。すなわち、Siを含むJIS40系、Mgを含むJIS50系合金には、両繊維とも適合性が良くないといえる。

### 3. 4 小 括

前駆体系のSiC繊維にAl合金を加圧溶浸して製造した複合材料について、繊維の劣化に及ぼす合金元素の影響を検討した結果、以下のことが明らかになった。

1) 純Alをマトリックスとした場合は、加圧溶浸により $\text{SiC}_{(\text{PC})}$ では90%に $\text{SiC}_{(\text{PTC})}$ では80%に強度維持率が低下する。一方これらを加熱処理した場合は、 $\text{SiC}_{(\text{PC})}$ ではさらに15%程劣化が進むのに対し、 $\text{SiC}_{(\text{PTC})}$ ではほとんど劣化しない。

2) 常温使用を前提とするなら、 $\text{SiC}_{(\text{PC})}$ とCuを含むJIS20系合金の組合せが適しており、また高温使用では、 $\text{SiC}_{(\text{PTC})}$ とJIS20系、またはZnを含むJIS70系合金が適当と考えられる。

3) Siを含むJIS40系合金及びMgを含むJIS50系合金に対しては、いずれの繊維とも適合性が悪い。

これらの結果は、Al合金の主要な添加元素の影響を個別に明らかにしたものであるが、実際の多元素合金における各元素の相乗効果については検討すべき余地を残している。

#### 4 固液界面の反応に及ぼす塑性変形の影響

本研究にかかわる基礎的な問題として、固相と液相の界面反応がある。固液反応は熱的活性によるものであるから、基本的には温度により反応を制御することができる。しかし実際には、固相金属の表面は酸化膜におおわれており、これが反応のさまたげになる場合が多い。そこで、何らかの方法で固相金属に塑性変形を与えれば、酸化膜の破壊、新生面の露出などにより反応の促進が期待できる。筆者らは、このことを接合または複合化に利用するような加工方法を提案し、それを裏づける良好な結果を得ている<sup>5)6)</sup>。

ここでは、この問題を基礎的に検討するため、熔融金属中で固相金属に引張り変形を与え、固液界面の反応性に及ぼす塑性変形の効果を調べた。

##### 4.2 実験方法

図7は熔融金属中で引張り試験を行うための装置であり、これをインストロン型の試験機に装着して実験を行った。チャック部は、試験開始及び終了時に試験片とともにホルダーから容易に着脱できる構造になっている。用いた試験片は直径4mmの棒材で、変形部のみを細く加工してあり、変形部の長さ及び直径は、それぞれ10mm及び $\phi$ 3mmである。

固液材料の組合せとしては、固相金属に純銅（以下

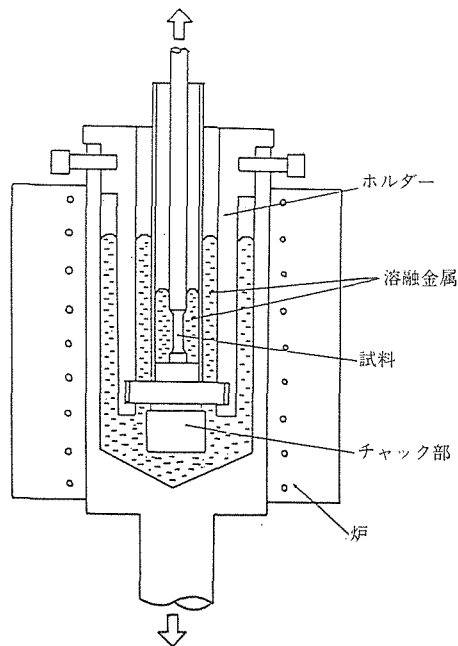


図7 熔融金属中引張り試験治具

Cuと略記)及び純アルミニウム(以上Alと略記)を、液相金属に純スズ(以下Snと略記)を用いた。

図8は、試験片の熔融金属中への浸せきや引張り変形付与のタイミングなどの実験手順を、時間的経過として模式的に表したものである。表3は実験条件の一覧である。反応性の評価にあつては、試験片の反応前後の重量差を求めた。この際、試験片に付着したSnは硝酸水溶液で溶解除去した。

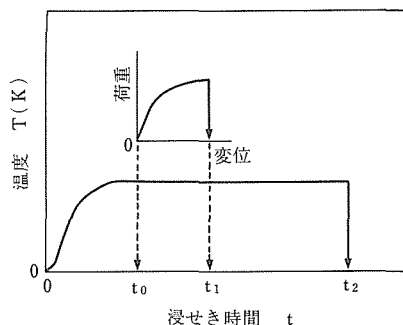


図8 試料辺傍の熔融金属の温度と引張り変形付与のタイミング

表3 熔融金属中における引張り実験条件

固液の組み合わせ	Cu~Sn	Al~Sn
熔融金属の温度 T (K)	603~703	673~803
引張り変形開始のタイミング $t_0$ (s)	90	120
浸せき時間 $t_2$ (s)	210~600	210~420
引張りひずみ $e$ (%)	0~30	0~40
クロスヘッド速度 $V_{CR}$ (mm·s <sup>-1</sup> )	0.3	0.8

#### 4.3 実験結果及び考察

##### 4.3.1 Cu-Snの組合せ

この組合せでは、界面反応として溶解反応と合金層生成反応が知られているが、ここではそれぞれの反応について塑性変形付与の効果を検討する。

##### 1) 溶解反応に及ぼす塑性変形の影響

図9は溶解反応量と引張りひずみ量との関係である。反応量はひずみ量の増加とともに増加する傾向にあり、この傾向は温度が高くなるほど顕著である。この図より塑性変形が溶解反応を促進することは明らかである。図10は溶解反応量の時間的変化(以下、溶解曲線と呼ぶ)をみたものであり、黒丸は25%の引張りひずみを与えた場合(以下変形材と呼ぶ)で、白丸は無ひずみの場合(以下、無変形材と呼ぶ)である。両曲線ともほぼ同じ形を示しているものの、無変形材の立ち上

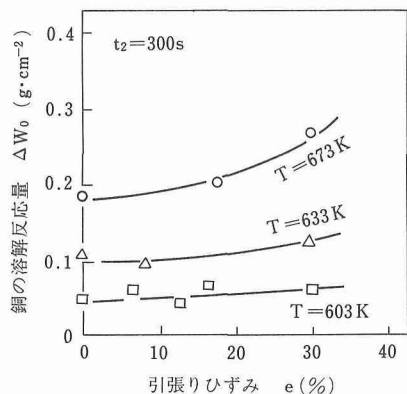


図9 溶解反応量と引張りひずみとの関係

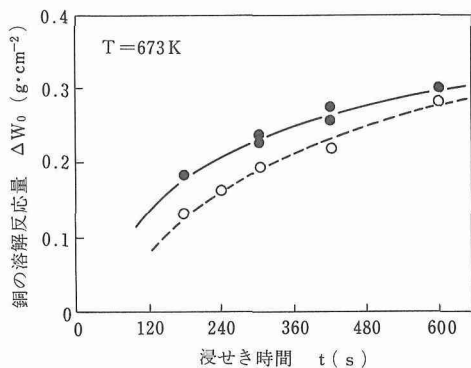


図10 溶解反応量と浸せき時間との関係 (Cu~Sn)

りは変形材のそれに比べてやや遅れたものとなっている。Cuの表面酸化膜がSn浴により還元され得ることは良く知られている。無変形材における溶解反応の遅れは、上記の還元過程により、もたらされたものと思われる。逆に塑性変形付与の場合は、塑性変形が表面酸化膜を破壊するので、還元に要する時間を待つことなく、溶解反応の開始を早めると解釈できる。

#### 2) 合金層成長に及ぼす塑性変形の影響

この材料組合せでは、溶解反応とともに合金層の生成がある。本実験の温度範囲では写真2に示すようにε相、η相の合金層が現れる。ここでは合金層の成長途中で試験片に塑性変形を与え、その影響を調べた。

図11(a)はSn浴中で780秒間合金層を成長させ、引張りひずみを与えた後、得られた合金層の厚さと引張りひずみ量との関係を求めたものである。これより、塑性変形は合金層成長にも影響を及ぼしており、ひずみ量の増加とともに合金層は薄くなる。図11(b)は変形を与えるタイミング( $t_0$ )を変えたもので、浸せ

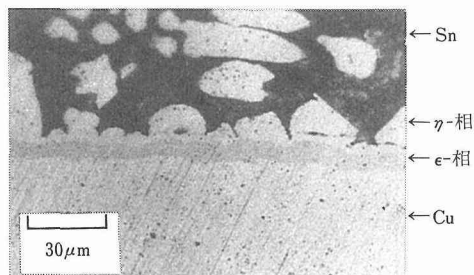


写真2 Cu-Sn界面における合金層

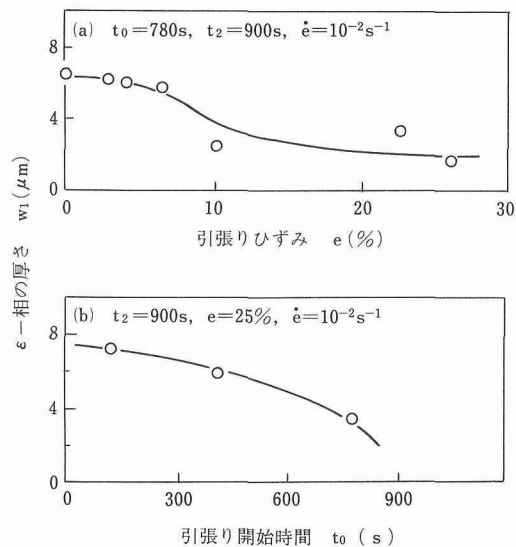


図11 合金層の厚さに及ぼす (a) 引張りひずみならびに (b) 引張り開始時間の影響

き時間( $t_2$ )は一定であるから、 $t_0$ が大きいほど変形後の浸せき時間は短いことになる。そして変形後の浸せき時間が短いほど合金層は薄くなる。これらのことから、塑性変形の付与により合金層が薄くなるのは、一旦生成、成長した合金層が変形により破壊ないしは離されるためと考えられる。以上のように、塑性変形は見掛け上合金層の成長を抑制する効果をもたらすことが確認できた。

#### 4.3.2 Al-Snの組合せ

この材料組合せでは、固相のAl表面に極めて安定な酸化皮膜があることと、両材料間の界面にいわゆる合金層は生成し得ないという特徴がある。

##### 1) 溶解反応に及ぼす塑性変形の影響

図12は反応時間を一定(120s)として、各温度ごとに溶解反応量と引張りひずみ量との関係をみたものである。ひずみを与えない場合( $e=0$ )は、どの温

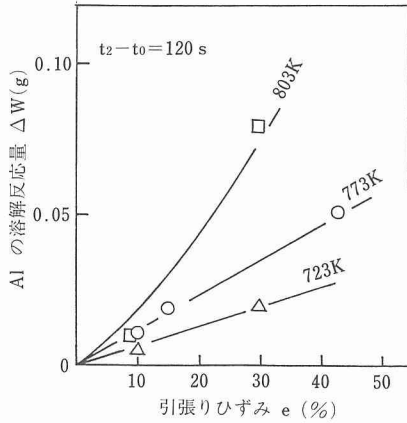


図12 溶解反応量と引張りひずみとの関係

度においても溶解反応は起こらない。これはAl表面の安定な酸化皮膜が反応を妨げるためである。しかしAl試験片にひずみがか加わると溶解反応が起こり始め、ひずみ量の増加とともに反応量は増大する。このように塑性変形により溶解反応が生じるのは、変形による酸化皮膜の破壊が反応のきっかけを与えたためである。

写真3は反応を起こした部分の界面のマイクロ組織である。この材料組合せでは界面に合金層の生成はないが、Snのマトリックス中にAlリッチの初晶がみられ、界面で溶解反応が起こったことを証明している。

図13は、引張りひずみを30%一定としたときの溶解反応量と温度との関係である。この条件では、溶解反応は700K以上から起こり始めており、それ以下では与えたひずみが30%にもかかわらず、反応は全くみとめられなかった。これはAl表面の新生面における浴中での再酸化が考えられ、700K以上で溶解の反応速度が酸化速度を上まわるためと思われる。

2) ひずみを考慮した溶解速度式の検討

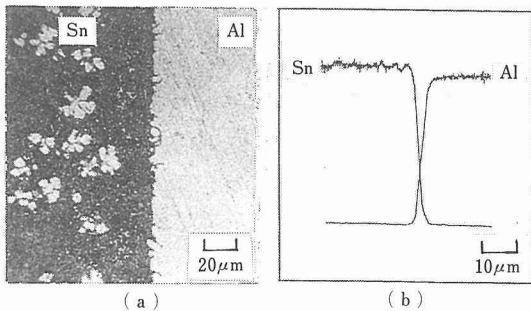


写真3 Al-Sn界面のマイクロ組織 (a) 光顕 (b) EPMA

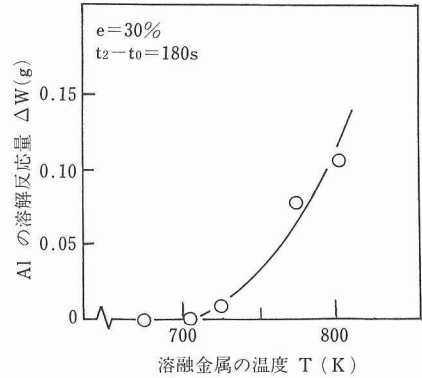


図13 溶解反応量と温度との関係

実験より、ひずみ量に対応した溶解反応が起こることを確認したが、これは変形による酸化皮膜が破壊し、新生面が露出したためと解釈できる。そこでこの仮説のもとに溶解反応とひずみ量との定量的な関係を検討してみた。

一般に固相金属の溶解速度は次式で表わされる<sup>7)</sup>。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{AK(C_S - C)}{V} \quad (1)$$

ここではCは溶質の濃度、C<sub>S</sub>は飽和濃度、Aは反応面積、Vは液相金属の体積、Kは速度定数である。式(1)を解くにあたり反応面積Aは新生面の量として、これは引張り変形を加えたときの表面積の増加分であると仮定する。A<sub>0</sub>を変形前の表面積、ひずみ量をe<sub>1</sub>、ひずみ速度をe<sub>1</sub>とすると

変形中、すなわちt<sub>1</sub> ≤ t < t<sub>0</sub>では

$$A = A_0 e_1 t / 2 \quad (2)$$

変形後、すなわちt > t<sub>1</sub>では

$$A = A_0 e_1 / 2 \quad (3)$$

と近似できる。式(2)(3)を式(1)に代入して積分し、濃度を溶解減量(ΔW)で表わせば、

t<sub>1</sub> ≤ t ≤ t<sub>0</sub>のとき

$$\Delta W = MC_S \{1 - \exp(-A_0 K e_1 t^2 / 4V)\}$$

t > t<sub>1</sub>のとき

$$\Delta W = MC_S \{1 - \exp\{-A_0 K e_1 (t - t_1) / 2V\}\}$$

ここに、Mは液相金属の重量である。

上記仮定に基づく計算結果と実測値を比較したところ、図14に示すように良好な一致がみとめられ、本速度式の妥当性が確認された。

4.4 小 括

溶融スズ浴中で銅及びアルミニウムに引張り変形を与え、固液界面反応に及ぼす塑性変形の影響を検討した。得られた結果をまとめると次のとおりである。

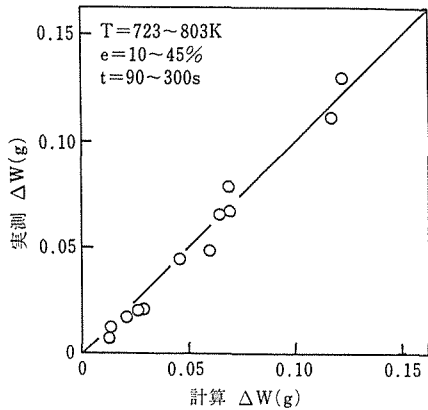


図14 溶解反応量の計算値と実測値との比較

1) Cu-Sn の場合、表面酸化膜が不安定なため塑性変形を与えなくても溶解反応は起こる。しかし塑性変形を付与すると初期の還元過程の分について反応が促進される。一方、界面の合金層の成長に対しては、塑性変形の付与による抑制効果がみとめられる。

2) Al-Sn の場合、表面酸化膜が安定なため、浸せきだけでは反応は起きないが、塑性変形を与えると溶解反応が起こり始め、ひずみの増加とともに反応量は増加する。また、ひずみを考慮した溶解速度式を求め、その妥当性を実験的に確かめた。

## 5 結 言

本研究は、材料が液相と固相の異相混合状態にあることを利用して組織を制御するという考えに基づき、加圧溶浸法を中心に実験を行なったものである。すなわち、固相の多孔質体に熔融金属を強制的に浸透させて、複合組織を得ようとするもので、自然溶浸または溶製では得られない材料組合せや組織形態が可能である。ここでは熔融金属の流動性、浸透性あるいは固液界面の反応などが問題となる。実験ではまず、セラミック分散型の部分複合材の作製を試み、Al とアルミナの組合せで、加圧溶浸を前提とする多孔質体の成形条件を検討するとともに、所期の分散型複合材を作製し得ることを確かめた。次に、加圧溶浸法を繊維強化複合材の作製に適用し、SiC 繊維の Al 合金マトリックスへの適合性について検討を行なった。ここで、溶

湯が繊維間の細隙に十分溶浸することを確認するとともに、主要合金元素の繊維劣化に及ぼす影響を個別に明らかにした。最後に、基礎的問題として、固相金属に対する塑性変形が固液界面反応に及ぼす影響を Cu-Sn, Al-Sn の材料組合せで検討し、変形による表面酸化膜の破壊が界面反応を促進することを明らかにした。

## 参 考 文 献

- 1) 中田栄一：鑄物, 52-5(1980), 32
- 2) 長田純夫, 坂本 満, 松田公扶：金属学会報, 25-12(1986), 1026.
- 3) Iseki, T., Kameda, T. and Maruyama, T. : J. Mater. Sci., 19(1984), 1692.
- 4) Kagawa, Y. and Choi, B. H. : Proc. Jpn.-USCCM- III, Tokyo(1986), 537.
- 5) 城田 透, 小島重信, 田頭 扶：塑性と加工, 28(1987), 1324.
- 6) 城田 透, 小島重信, 田頭 扶, 木内 学：塑性と加工, 30(1989), 57.
- 7) 川勝一郎, 山口 洋：金属学会誌, 31-12(1967)1387.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 加圧溶浸による分散型複合材料の製造に関する研究, 小島重信, 城田 透, 田頭 扶：第 20 回塑性加工春季講演会, 平成元年, 5.
- 2) Effect of Plastic Deformation on Bonding Behavior between Solid and Liquid Metals, Shirota, T., Kojima, S., Dendo, T., and Kiuchi, M. 3rd ICTP(Kyoto, July1990).

(誌上)

- 1) 前駆体による SiC 繊維と Al の適合性に関する添加元素の影響, Bechet, D., 塩田一路, 渡辺 治, 小島重信, 城田 透, 田頭 扶：日本複合材料学会誌, 14-5(1988), 188.
- 2) 固液接合挙動に及ぼす塑性変形の効果, 城田 透, 小島重信, 田頭 扶, 木内 学：塑性と加工, 30(1989), 57.
- 3) 溶融スズ中における固体銅の界面反応に及ぼす塑性変形の影響, 城田 透, 小島重信, 田頭 扶, 木内 学：塑性と加工, 30(1989), 1547.
- 4) 固体アルミニウムと液体スズとの界面反応に及ぼす塑性変形の影響, 城田 透, 小島重信, 田頭 扶, 木内 学：塑性と加工, 31(1990), 647.
- 5) Effect of Plastic Deformation on Bonding Behavior between Solid and Liquid Metals, Shirota, T., Kojima, S., Dendo, T. and Kiuchi, M. : Adv. Tech. Plast., (1990), Vol. III, 1611.
- 6) 溶融鉛及びスズ中における固体銅及び黄銅の引張り変形挙動, 城田 透, 小島重信, 田頭 扶, 木内 学：塑性と加工, 31(1990), 1215.

# タングステン単結晶の製造と応用に関する研究

経常研究

組織制御研究部

藤井忠行

第2研究グループ

平岡 裕<sup>\*1</sup>

昭和61年度～昭和63年度

## 要 約

金属材料の中でいわゆる高融点金属と称せられる素材物質は周期律表IV～VIII族内に多く位置する。中でもVI<sub>6</sub>族に属するCr, Mo, Wおよびこれらの高融点合金は高温において比強度に優れ、熱膨張係数が小さく、熱伝導度が大きいという金属学的性質を背景に超高温耐熱材料および高温における高性能機能材料として有望視されている。しかしながら、有効な用途開発および実用化が十分にはなされていない典型的な金属であるともいえる。その原因は上記金属の再結晶後の結晶粒界の本質的な“脆弱さ”に起因し、実用材料の観点からこれら金属の致命的な欠陥となっている。そこで上述金属の粒界脆性は結晶粒界の存在しない、いわば実用的規模の単結晶材によって克服されると考えられる。

本研究では、2次再結晶法による巨大W単結晶の製造に関する冶金学的因子及び得られた単結晶材料の機械的特性を検討した結果について報告する。

(1)2次再結晶（異常結晶粒成長）現象を生じさせることのできる基本的因子は第2相微細分散粒子（ドーパ元素）の選択によって決定される。特に酸化物微粒子としてCaO, MgO単独及び両元素の混合インヒビターが2次再結晶粒の成長に大きな役割を演じていることが金属組織学的に実証された。さらに、その添加方法、量、Tc（2次再結晶温度）についても詳細な検討を行い第2相微細分散粒子が本再結晶法による単結晶化に重要な因子であることを明らかにした。

(2)異常結晶粒成長現象を効果的に生じさせることの出来る副次的因子は素材の加工条件によって決定されることを明らかにした。すなわち、加工度、1次再結晶後の粒径、加工及び1次再結晶後の集合組織が単結晶化に及ぼす影響を検討することによって実用上可能な加工条件を見出した。

(3)本再結晶法で製造された単結晶材料の機械的性質は多結晶材料がかなり高い延性-脆性遷移温度を示すのに対して、室温近傍まで下げることも可能であった。また、単結晶独特の結晶方位依存性及び延性は従来報告されている帯溶融法による単結晶材料に劣ることのない特性が得られた。

## 1 再結晶法によるW巨大単結晶の製造

### 1.1 まえがき

一般に金属を塑性変形以上に加工した後、高温で焼鈍すると1次再結晶完了後みられる再結晶粒成長挙動は“正常結晶粒成長”と“異常結晶粒成長”に区分されることが知られている<sup>1)</sup>。後者の異常結晶粒成長

挙動は2次再結晶現象と通常呼称され、この現象を支配する金属学的因子として次の二つが考えられている。一つは素材に適切な不純物（ドーパント）としての第2分散相（インヒビター）を含有させること（Impurity Inhibition）であり、もう一つは素材に強い加工および1次再結晶集合組織を制御すること（Texture Inhibition）であるとされる。著者ら<sup>2,3)</sup>はすでに上記の金属学的因子を制御し、2次再結晶現象を効果的に生じさせることにより、高融点金属の代表で

<sup>\*1</sup>現在：岡山理科大学



ある Mo 金属巨大単結晶を容易に製造することに成功している<sup>4)</sup>。

しかしながら、高融点金属の高温焼鈍過程における 2 次再結晶粒成長挙動に及ぼす第 2 分散相の役割については十分に解明されていないのが現状である。本報告では Mo 金属と同様、W 金属の単結晶を製造することを目的として高温焼鈍過程における 2 次再結晶粒 (異常結晶粒) 成長挙動に及ぼすドーピング剤の影響について検討した。

## 1. 2 実験方法

### 1. 2. 1 試料作製

実験試料は W や Mo 素材の製造に最も一般的に應用されている粉末冶金法により作製し、微量添加したドーピング W 熱延板を用いた。試料作製工程を **図 1** に示す。最終圧延率 75% でストレート圧延した熱延板は、純 W で板厚 1.5mm、ドーピング W で板厚 2.5mm、幅 30mm、長さ 160mm に切断して実験に供した。試料の化学成分を表 1 に示す。

### 1. 2. 2 高温焼鈍後の再結晶粒径の測定

純 W (A-1) およびドーピング W 試料 (B-1~B-3) の高温焼鈍後の再結晶粒径を測定するために、試料を直接通電方式<sup>5)</sup>により 1873K~2873K までの各温度で 21.6Ks 焼鈍した。焼鈍後、村上試液 [10gNaOH + 10gK<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> + 100mlH<sub>2</sub>O] により腐食した後点計数法により再結晶粒径を測定した。

### 1. 2. 3 ドーピング元素の分析および観察

高温焼鈍過程で再結晶粒成長挙動に及ぼすドーピング元素の役割を明らかにするために、ドーピング W 試料 (B-4) を 2 次再結晶温度前後の 2673K および 2873K である所定時間等温焼鈍し、急冷した。

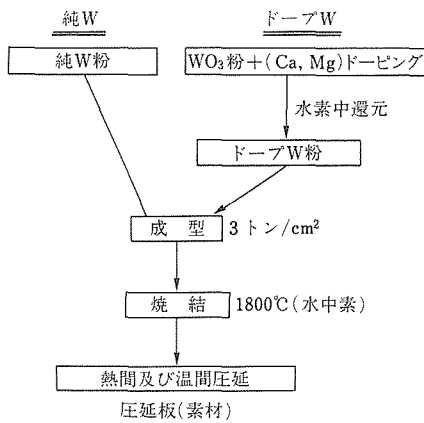


図 1 粉末冶金法による W 素材の作製工程

表 1 純 W 及びドーピング W 熱延板の化学成分(重量%)

試料番号	Ca	Mg	Fe	Mo	Ni	C	N	O	
純 W	A-1	—	—	0.001	0.004	0.000	0.001	0.000	0.003
ドーピング W	B-1	0.002	—	0.001	0.004	0.000	0.001	0.000	0.004
	B-2	—	0.002	0.001	0.004	0.000	0.001	0.000	0.004
	B-3	0.001	0.002	0.001	0.004	0.000	0.001	0.000	0.005
	B-4	0.003	0.002	0.001	0.004	0.000	0.001	0.000	0.006

後試料中のドーピング元素の様相および形態を、SEM および EPMA により詳細に観察した。また、試料のドーピング元素 (Ca, Mg) は原子吸光分析装置 (日立, 170-10 型)、O, N は酸素窒素同時分析装置 (LECO, TC-136 型) および C は炭素分析装置 (LECO, IR-12 型) により分析した。

## 1. 3 実験結果及び考察

### 1. 3. 1 高温焼鈍後の再結晶粒成長挙動

図 2 に純 W とドーピング W 試料について、焼鈍温度 (保持時間、6 時間) と平均結晶粒径との関係を示す。純 W (板厚 1.5mm) は 1873K~2773K の温度範囲において、結晶粒径が焼鈍温度の上昇とともに徐々に増加して最終的にほぼ板厚に対応した粒径に達し、いわ

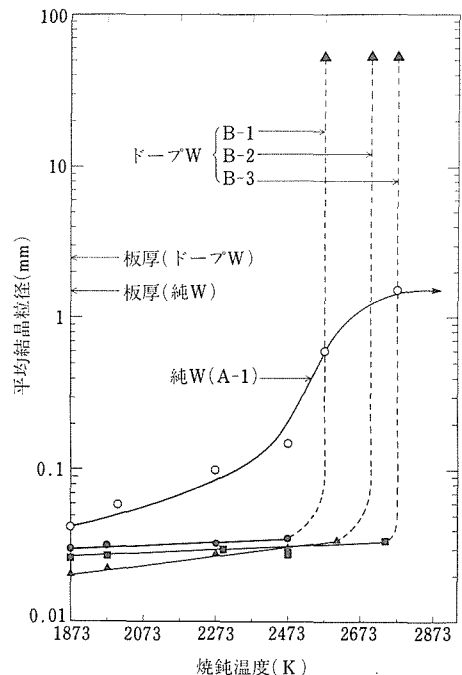


図 2 純 W (A-1) 及びドーピング W (B-1~3) の高温焼鈍温度と結晶粒径の関係 (焼鈍時間 21.6ks)

ゆる正常結晶粒成長を示す。純 W に対するこのような結晶粒成長挙動は Farrell 等<sup>6)</sup>の報告した 1 次再結晶以後の高温焼鈍の再結晶粒成長の結果とよく一致している。また、すでに著者等<sup>2)</sup>によって報告してある純 Mo の場合と類似した挙動を示している。

これに対して、ドーブ W (板厚 2.5mm) ではドーブ元素の種類によらず 2473K 付近まで結晶粒成長はかなり抑制されるが、それ以上の温度になると急激な結晶粒成長を示した。すなわち異常結晶粒成長を生ずる。また、異常結晶粒成長を開始する温度 (2 次再結晶温度) がドーブ元素の種類によって異なり、Ca 単独, Mg 単独および Ca と Mg の複合ドーブの順に各々, 2573K, 2703K, 2773K と高温側に移行している。上述したドーブ W 試料に認められた特徴的な高温焼鈍における結晶粒成長挙動は、ドーブ Mo の場合<sup>2)</sup>と類似した挙動を示す。特に本実験において明白に認められたドーブ元素の種類と異常結晶粒成長開始温度の関係は、後節で述べる結果と合わせて考えると次のように説明できる。W 中に分散しているドーブ元素 (Ca, Mg) は酸化物の形態で存在し、2 次再結晶開始温度がこれらの酸化物の分解温度に対応しているものと考えられる。また複合ドーブ (Ca+Mg) の場合、2 次再結晶開始温度が単独ドーブの場合より高温側に移行しているのは明白でないが、ドーブ量の総量に依存して分解に要する時間との関係によるものと考えられる。写真 1 に、2773K, 72ks 焼鈍後のドーブ W (単結晶) および純 W (多結晶) 試料の macroscale 写真を示す。

### 1. 3. 2 高温焼鈍時の 2 次再結晶粒成長に及ぼすドーブ元素の役割

ドーブ W 試料の高温の高温焼鈍時に観察された 2

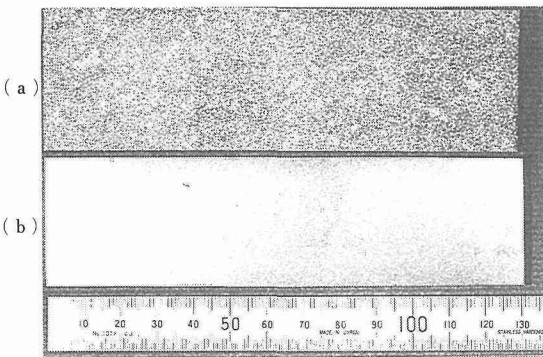


写真 1 2773k, 72ks 焼鈍後のドーブ W (単結晶) および純 W (多結晶) 試料の macroscale 組織。  
(a) 純 W, (b) ドーブ W

次再結晶粒 (異常結晶粒) 成長に及ぼすドーブ元素の役割を明らかにする前に、2 次再結晶温度以下でのドーブ剤の形態と様相を調べた。写真 2, 3 に比較の

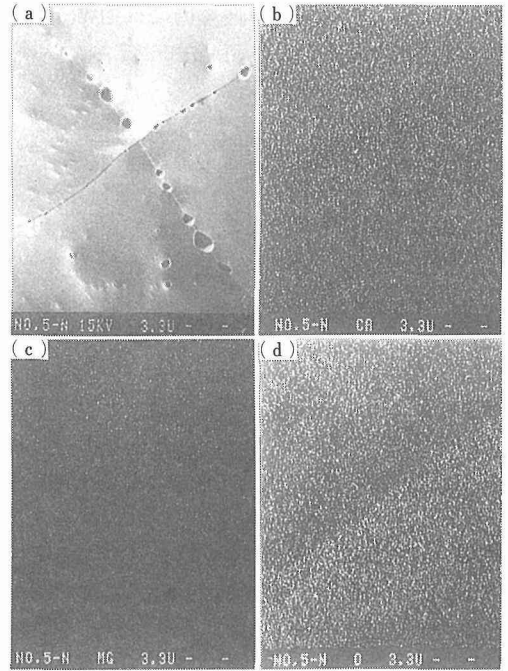


写真 2 2673k, 21.6ks 焼鈍後の純 W 試料の結晶粒界面  
(a) SEM 像 (b) Ca の X 線像 (c) Mg の X 線像 (d) O の X 線像

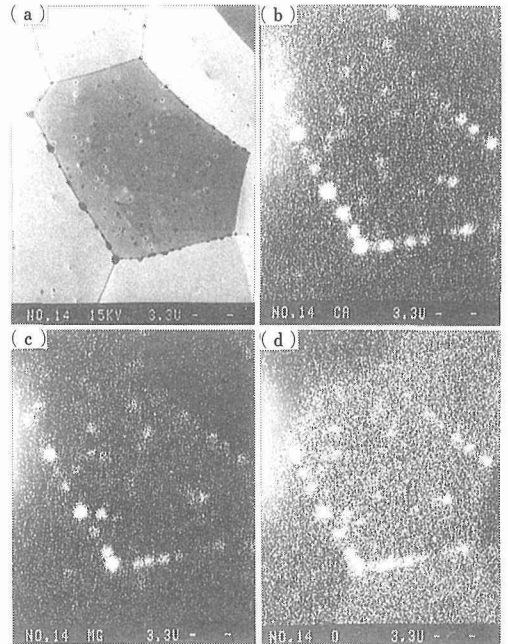


写真 3 2673k, 21.6ks 焼鈍後のドーブ W 試料の結晶粒界面  
(a) SEM 像 (b) Ca の X 線像 (c) Mg の X 線像 (d) O の X 線像

ため用いた純 W とドーブ W 試料を 2673K (2 次再結晶開始温度以下), 21.6ks 焼鈍後の各試料の結晶粒界面を, SEM および EPMA によって観察した結果を示す。

純 W 試料の再結晶粒界と粒内には, Wronski と Fourdeux<sup>7)</sup>の指摘する粉末冶金法で製造した W 特有のガスバブルやボイドの存在が認められるが, ドーブ元素やその他の不純物を検出することは出来なかった。

一方, ドーブ W 試料の結晶粒界に微細な粒子が多数存在していた。これらを EPMA で分析したところ, 写真 3 で明らかなようにドーブ元素である Ca と Mg およびガス成分の O が同時に検出された。したがって, ドーブ元素が 2 次再結晶温度直下まで CaO および MgO の酸化物の形態でドーブ W の再結晶粒界に存在していることは明らかである。次に, 2 次結晶初期段階の 1 次再結晶粒および 2 次再結晶粒成長の役割を詳細に解明するために, 2873K でドーブ W 試料を等温焼鈍し, ある所定時間保持後急冷してドーブ元素量 (Ca, Mg), ガス不純物量 (C, N, O) さらに金属不純物量 (Mo, Ni, Fe) の変化を焼鈍時間の関数として調べた。これらの結果を図 3, 4 に示す。図から明らかなように, ドーブ元素である Ca および Mg は焼鈍時間に対して濃度変化が認められず, ガス成分の C, N 並びに金属成分の Mo, Ni, Fe についても同様

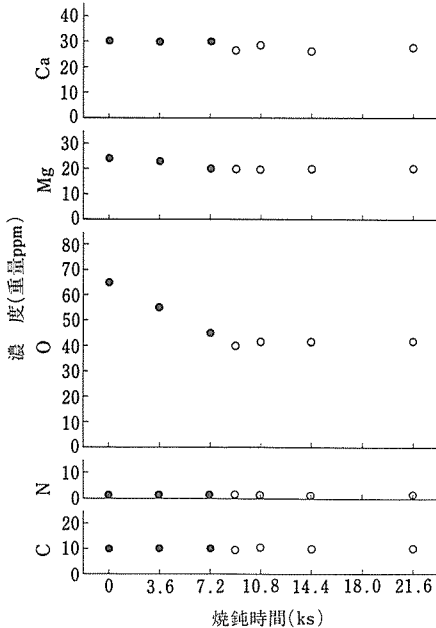


図 3 ドーブ W 試料 (B-4) の焼鈍時間に対する濃度変化。  
○印は単結晶状態, ●印は多結晶状態

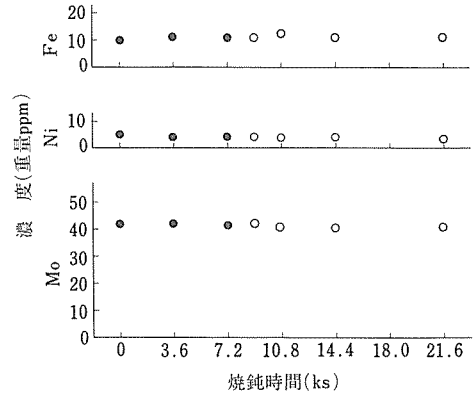


図 4 ドーブ W 試料 (B-4) の焼鈍時間に対する濃度変化。  
○印は単結晶状態, ●印は多結晶状態

である。このことは, ドーブ W が 1 次再結晶後の多結晶状態から 2 次再結晶後の単結晶状態になる過程でも前述の化学成分の濃度変化を生じることなく, 単結晶状態においても上記元素は残存していることを示している。これに対して, ガス不純物中 O のみが焼鈍時間とともに大きく減少し, 特に単結晶化直前において著しい減少を示している。

したがって, ドーブ元素である Ca および Mg はすでに述べたように, 酸化物の形態で 2 次再結晶開始時間まで 1 次再結晶粒界のピンニング作用としての役割を果たしているが, 2 次再結晶粒の発生および成長とともに分解し, 酸素のみが 1 次再結晶粒の粒界を通して拡散し, 放出されるものと考えられる。

上記に述べた結果から, ドーブ元素が 2 次再結晶初期段階で 1 次再結晶粒の粒界駆動力を抑える役割を果たす中で 2 次結晶粒の発生と成長が進行する素過程を模式図で示すと図 5 のようになる。すなわち, 第 1 素過程では 1 次再結晶粒界はそのに存在する CaO および MgO の微細粒子によってピンニングされている。その結果 1 次再結晶粒自身の成長に対してバックストレス (Back Stress) が働く<sup>8)</sup>。次に第 2

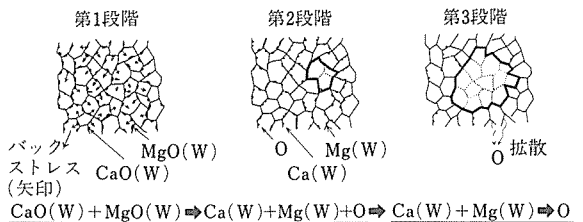


図 5 2 次再結晶初期段階における 2 次再結晶粒成長とドーブ元素の役割を示す素過程

素過程では特定の1次再結晶粒（1次再結晶粒中弱方位成分を持つ粒—マトリックスに対して大傾角粒界の関係にある方位粒）が微細粒子の分解により幾何学的合体を起こす。第3素過程では1次再結晶粒の合体によりある一定の大きさ（少なくとも1次再結晶粒の平均粒径の2倍以上）を持つ2次再結晶核粒は、分解したCaおよびMgがマトリックスのW中に固溶し、一方解離した酸素は粒界を通して放出されることによって、1次再結晶粒によって包圍された粒界のピンニング作用が減少すると同時に急激かつ律速段階的に成長する。したがって、上述のモデル化した素過程によってドーブ元素が高温焼鈍中2次再結晶粒の成長を促進させる役割を果たしているものと考えられる。

## 2 再結晶法により製造したW単結晶の機械的性質

### 2.1 まえがき

W単結晶の塑性挙動に関する研究はすでに多数の報告がなされているが、用いられている単結晶試料は溶解法（例えばゾーン精製）によって得られたものが主である<sup>9,10</sup>。本報告では前節によって述べたように再結晶法により製造されたW単結晶の機械的性質の一部について述べる。

### 2.2 W単結晶の延性—脆性遷移温度

#### 2.2.1 実験方法と結果

実験に供した試料は2次再結晶法によって製造した巨大W単結晶板の中から結晶方位関係を基本として3種の試料を選択した。ここで各試料を“結晶A”（板厚1.3mm），“結晶B”（板厚2.0mm），“結晶C”（板厚2.0mm）と呼称する。試料中に含有するガス成分は酸素が40質量ppm、窒素が10質量ppm以下、炭素が10質量ppm以下であった。各試料共に表面に島結晶が存在し、特に結晶Aには多く、結晶B、Cは比較的少なかった。各試料は単結晶素材から機械的に切断後、2273K、3.6ks真空焼鈍を施し、歪を除去した。ここで、各試料の結晶学的方位関係及び試験に用いた試料サイズを図6に示す。一方、W単結晶材の延性—脆性遷移温度を検討するために、曲げ試験により評価を行った。曲げ試験は3点曲げとし、クロスヘッド速度 $1.67 \times 10^{-2}$ mm/s、温度範囲77Kから363Kで行った。

図7、8に結晶A、B、C試料に対して曲げ延性及び応力の関係を試験温度の関数として示す。すべての結晶は室温近傍である一定の曲げ延性が認められる。特に結晶AよりB、Cで高い延性を示す。また、結晶

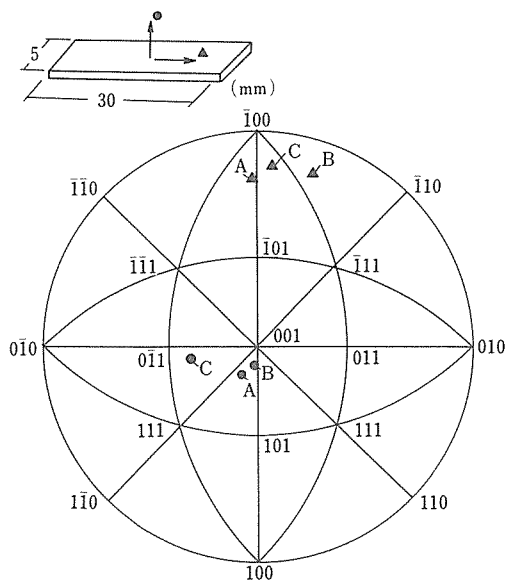


図6 W単結晶A、B、Cの結晶方位関係を示すステレオ投影図

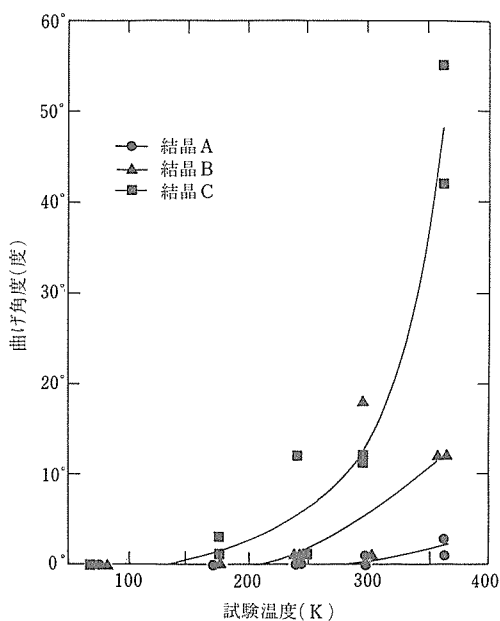


図7 W単結晶の曲げ角と試験温度の関係

B、Cは結晶Aより全体的に破断応力が高く、曲げ角とも一致している。これらの結晶A、B、Cでみられる延性及び破断応力の差は表面に残存する島結晶と関係していると考えられる。一方、結晶Bの降伏応力は結晶AまたはCに比べて100MPa高い。この結果は結晶方位に関係していると思われる。結晶A、Cの

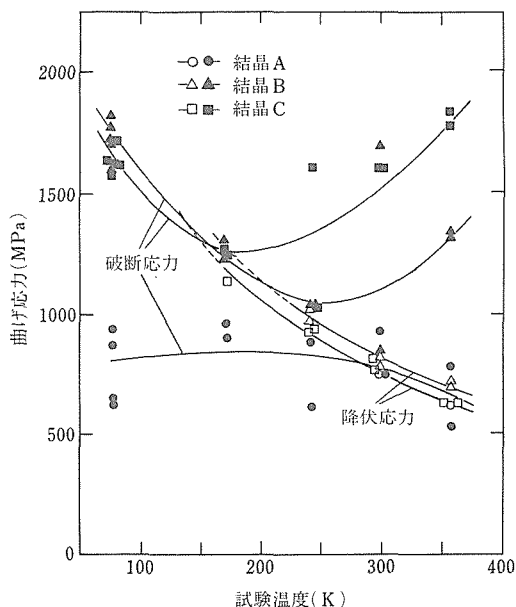


図8 W単結晶の曲げ応力と試験温度の関係

軸方位は結晶Bより<100>方位に接近している。一般にB, C, C金属の場合, <100>方位の引張軸を有する結晶は373K以下の低温で, <110>又は<111>方位の引張軸を有する結晶より低い降伏応力を示す<sup>11)</sup>。

曲げ試験のデータを用いて, DBTT (延性-脆性遷移温度を決定した。この場合, 各結晶のDBTTは降伏応力が破断応力に等しい時の温度によって表わした。この結果を表2に整理して示した。表中の再結晶材及び応力緩和材はそれぞれ2073K, 3.6ks焼鈍後, 及び1173K, 3.6ks焼鈍後の試料である。この表から, 第1に単結晶のDBTTは再結晶材に比べてかなり低いといえる。第2に, 結晶B, CのDBTTは結晶Aより低く, 応力緩和材(多結晶材)に匹敵する。

表2. Wの延性-脆性遷移温度の比較

試料	延性-脆性遷移温度 (DBTT)
単結晶材	
結晶A	280 K
結晶B	200 K
結晶C	164 K
多結晶材	
再結晶材	>363 K
応力緩和材	215 K

再結晶法によって得られた単結晶は一般に表面に島結晶が残存することから, 特に低温における粒界脆性の厳しいW, Mo<sup>12)</sup>に関して機械的特性の試験評価は今後十分に検討する必要がある。

参考文献

- 1) 阿部:再結晶, 共立出版, (1969), 139.
- 2) Fujii, T., Watanabe, R., Hiraoka, Y. and Okada, M.: J. Less-Common Metals, 96 (1984), 297.
- 3) Fujii, T., Watanabe, R., Hiraoka, Y. and Okada, M.: J. Less-Common Metals, 97 (1984), 163.
- 4) Fujii, T., Hiraoka, Y. and Watanabe, R.: U. S. Patent No. 4491560
- 5) Fujii, T., Hiraoka, Y., Okada, M., Watanabe, R. and Okamoto, K.: 11th International Plansee Seminar '85, Proceedings 1 (1985), 28.
- 6) Farrell, K., Schaffhauser, A. C. and Stiegler, J. O.: J. Less-Common Metals, 13 (1967), 141.
- 7) Wronski, A. and Fourdeux, A.: J. Less-Common Metals, 8 (1965), 149.
- 8) Hillert, M.: Acta Metall., 13(1965), 227.
- 9) For example, see "Tungsten. Its Metallurgy, Properties and Applications", ed. by Smithells, C. J. (Chemical Publishing Co., New York, (1953).
- 10) in "Behaviour and Properties of Refractory Metals", ed. by Tiez, T. E. and Wilson, J. W. (University of Tokyo Press, Tokyo, 1965), p. 274.
- 11) Rose, R. M., Ferriss, D. P. and Wulff, J.: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962) 981.
- 12) Hiraoka, Y., Okada, M., Fujii, T. and Watanabe, R.: J. Less-Common Metals, 97 (1984) 109.

研究発表

(口頭)

- 1) 2次再結晶法によるタングステン単結晶の製造, 藤井忠行, 平岡 裕, 粉体粉末冶金協会, 63.5.
- 2) 2次再結晶法により作製したタングステン単結晶の延性-脆性遷移特性, 平岡 裕, 藤井忠行, 2.4.
- 3) Effect of Dopant on the Secondary Grain Growth in Tungsten Sheet, Fujii, T. and Hiraoka, Y., The 12th IPS, 1.5.

(誌上)

- 1) 熱延タングステン板の二次再結晶粒成長に及ぼすドーパ剤の影響, 藤井忠行, 岡本謙一 (東タンKK), 粉体および粉末冶金, 36 (1989), 819.
- 2) Effect of Dopant on the Secondary Grain Growth in Tungsten Sheet, T. Fujii, Y. Hiraoka, Prac. 12th IPS, 1 (1989) 171.
- 3) Ductile-to Brittle Transition Characteristics in Tungsten Single Crystals, Hiraoka, Y. and Fujii, T., Z. Metallk (投稿中)
- 4) 純タングステン薄板の圧延集合組織の発達に及ぼす圧延方法の影響, 藤井忠行, 平岡 裕, 森 道雄 (東タンKK), 秋山隆 (東タンKK)。粉体および粉末冶金, 35 (1988), 266.

特許

- 1) タングステン単結晶及びその製造法, 藤井忠行, 平岡 裕, 渡辺亮治 (東洋大), 岡本謙一 (東タンKK), 特許公開番号特開昭 61-6197.

# 金属加工用高密度エネルギービームのビームモードに関する研究

経常研究

溶接研究部

入江宏定\*, 塚本 進\*

昭和 61 年～昭和 63 年度

## 要 約

高密度エネルギービーム（レーザー及び電子ビーム）をそれぞれの特徴を活用しつつ広範な材料プロセッシングに利用するため、両熱源の 1 つの大きな特徴であるビームモード選択のフレキシビリティに着目し、さまざまな材料プロセッシングに適したモードについて検討した。

レーザーにおいては、深溶込みを前提とする溶接、切断などにはピークエネルギー密度の高いモード（リングまたはシングル）の下焦点が望ましい。一方表面改質のような局部表面処理では均質エネルギー分布のマルチモード系のモードを上焦点で利用することが望ましい。しかし表面処理層を溶融する上での溶融深さには限界があり、それ以上では急激に深溶込みのキーホール溶融に遷移する現象が存在する。また溶融形態はシールドガスの種類と供給方法にも大きく影響される。

一方電子ビームはレーザーのような溶融の不連続性を発生することがなく熱源の形態によりかなり自由に溶融形状を選択することができる。そこでさらに電子ビーム熱源の特徴である、ビームモード変換の高速変換制御性を材料の溶融過程に利用できるか否かを検討するため、高速現象である電子ビーム溶接のスパイクの防止に効果があるかどうかを検討し、モード制御により溶融現象を制御できる可能性を明らかにした。

## 1 緒 言

高密度エネルギー熱源である電子ビーム及びレーザーは連続出力において  $10^9 \text{W/cm}^2$  にも達する出力密度を得ることが可能であり、また大出力においても加熱面積を  $0.1 \text{mm}$  以下に限定することが可能である。その結果得られる深溶込み特性を利用すれば溶接や切断に、また局部加熱特性を利用すれば表面改質と総称される極めて限定された面積と深さの表面層に特定の熱履歴を与えたり、新たな表面層を形成して母材よりも特定の優れた性能を付与することが可能である。たとえば、高速での溶融凝固を行えば  $10^{10} \text{Ks}^{-1}$  以上の冷却速度が報告されている。

これらの高密度エネルギー熱源は処理する物質とは無関係に熱源を制御できる点にも大きな特徴があるが、単に出力やビーム径が制御できるだけでなく、そのモード＝ビーム形状とエネルギー密度分布をも人為的

に制御することができる。しかしながらこのビームモード選択は材料プロセッシングでの基礎的要素であり、かつ両熱源を利用する上での有利なパラメータであるにも拘らず、モード変換の煩雑さあるいはパラメータ増加による現象解折の複雑さのため今日まで断片的にしか検討されてきていない。そこで本研究では著者らのこれまでの研究成果に基づき、両熱源のさらに広範囲な利用を目的としてビームモードと溶融現象に関する検討を行った。

## 2 金属加工用レーザー

レーザーは電子ビーム熱源としてはほぼ同質のものであるが、材料プロセス上本質的に異なる点は、

- 1) ビームモードをより容易に選択することができる。
- 2) 大気中の加工が可能である。

これらはレーザー熱源が材料プロセッシングにおいてよりフレキシビリティを有することを特徴としているが、逆に設定すべきパラメータ数が増加するためより現象

\*現在：組織制御研究部

が複雑化することを示している。

ビームモードについては、シングルモード（ガウスモード）、低次マルチモード、高次マルチモード及びリングモードが共振器ミラーの組み合わせにより原則的に選択可能である。さらに反射ミラーを工夫すれば方形、長方形のビーム断面形状も比較的容易に達成することができる。しかしこれらを基本的のみみるとエネルギー密度分布が中央部が先鋭なピークを示すものと、比較的均質エネルギー密度分布を呈するものに分類できる。そこで本研究で議論を簡単化するため前者の代表例としてリングモードを、後者の代表として低次マルチモード  $TEM_{11}$  を選択し実験を行った。

また加工雰囲気について考慮すると、使用するガスの種類によっても溶融特性が異なることが予想される。さらに溶融特性はガスの供給方法にも依存することが予想される。しかし本研究ではビームモードと金属溶融特性が主題であるため、ガスには代表的な He と Ar を選択し、主としてセンタシールド方式を採用し、供給方法に関する検討は若干行うのにとどめた。

### 2. 1 実験方法及び材料

図1に示すように、5kWCO<sub>2</sub>レーザー発振器から出力したリングモード及びマルチモードのレーザーを折り返しミラーにより下方へ転換し、ZnSeレンズにより集束して材料に照射する。材料はさまざまなものを利用したがここではSUS316オーステナイト系ステン

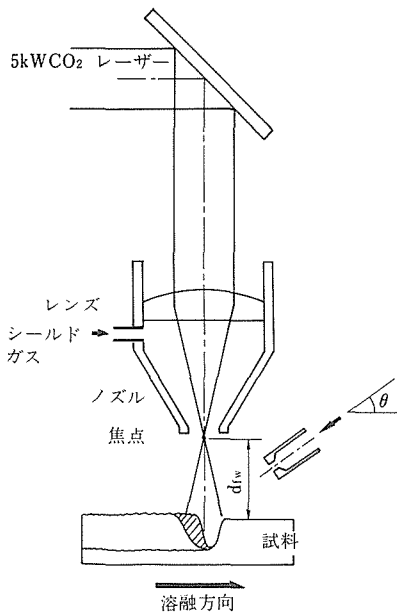


図1 レーザ照射系概略図

レス鋼での結果を示す。シールドガスはレーザー光軸と一致させたセンタシールドを主として採用したが図に示すように斜め上方よりサイドノズルによる供給も比較のために行った。レーザーは電子ビームに比べ一次径を大きくし比較的焦点距離の短いレンズにより小さなスポット径を実現できる。このため焦点深度が浅くなり、焦点位置と試料表面との相対位置が溶融特性にとって非常に重要な因子となる。そこで一般的表現に基づいてその距離  $d_{fw}$  により焦点位置を表した。 $d_{fw}$  が正のときは焦点が試料表面よりレンズ側に位置することを示している。

なお試料はNCによるX-Yテーブルで駆動した。

図2は本装置により得られるビーム特性を示す。本装置ではリングモードとマルチモードでは反射ミラー系を取替えるため、リングモードでの発散角が大きくなり最小スポット径はリングモードの方が大きい。

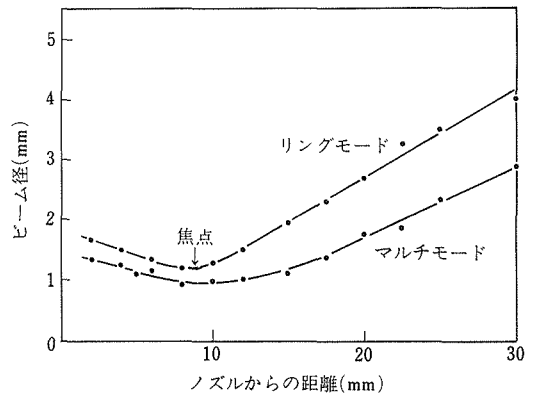


図2 レーザ集束特性

### 2. 2 実験結果

最初にマルチモードビームを用い、基本的な溶融特性とシールドガスの影響について調べた。

図3はセンタシールドによりHeおよびArガスを吹き付けたときの溶融深さである。図から明らかなように両ガスでは全く異なる溶融特性を示す。Arにおいては焦点が上方にあるときは浅く安定な溶融形状を示すが、焦点が表面より下方にありガス量が少なくなるとレーザーは金属を全く溶融しない。これは瞬間的な溶融の時発生した金属イオンが引き金となってプラズマが発生し、これがレーザーの吸収・散乱を起こしたためと思われる<sup>1)</sup>。この場合でも流量を増加させたとき、すなわちプラズマを吹き飛ばせば溶込みは増加する。一方He雰囲気中では、特に下焦点においてAr

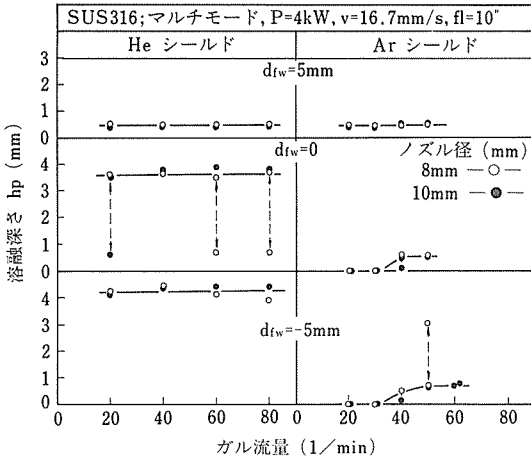


図3 シールドガスと溶融深さ

と著しく異なりキーホール形の深溶込み形状を呈する。従って He 雰囲気では比較的プラズマの形成が少ないと思われる。

この結果溶接や切断など深溶込み特性を得るためには He シールドが望ましい。しかし He ガスはコストが非常にかかるため Ar ガスの使用が望まれる。このためには溶融部での Ar ガス圧を増加することが望ましい。センタシールドではレーザー光を通過させるためノズル径を絞ることは困難である。そこで小径のサイドノズルによりプラズマ除去を試みた。図4は2mm径のノズルで Ar 流量を変化させたときの溶込み形状を測定した結果である。図から明らかなようにある程度ガス量により下焦点においてキーホール溶融が可能である。しかしガス流量が大きいほど表面での溶融幅は減少する。後述するように溶融深さは溶融金属を

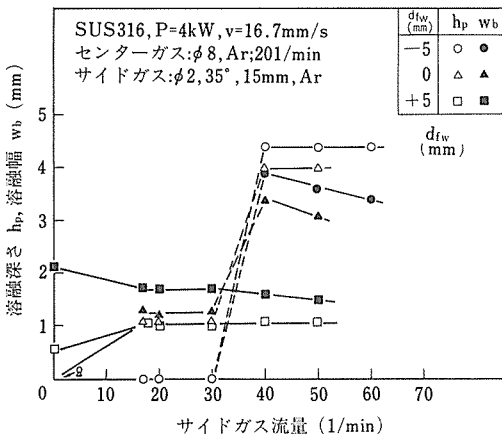


図4 高速ガス流による溶融形状の改善

後方に移動させるほど大きくなるため、従ってガス圧は溶融金属の流動にも影響を及ぼしており、単にプラズマ除去の作用だけではないと考えられる。どちらの効果もが中心のものを調べるため同一条件で He ガスを噴出した。その結果、He ガスでは極端な溶融深さの増加は観察されなかった。従って上記の結果はプラズマ除去の効果の方が大きいものと考えられる。以上の実験は前方からのガスの噴射であったが後方からも同様の効果が期待できる。

図3の He シールドにおいて、 $d_{fw}=5\text{mm}$  と  $-5\text{mm}$  では非常に大きな溶融深さのギャップが存在した。そしてその中間、たとえば同図の  $d_{fw}=0$  においては、同一溶融ビードの中で両者の溶融深さの不連続な増減が発生した。一般にこのような現象を溶融状態の遷移というが<sup>3)</sup>、このような現象は一台のレーザーを多目的に使用する場合好ましくない。

次にリングモード及びマルチモードにおける  $d_{fw}$  の影響を調べた。結果を図5に示す。

両モードとも本質的には著しい相違はなかった。 $d_{fw}>2\text{mm}$  においては両ビームとも浅く幅の広い溶融形状を示す。そして  $d_{fw}=10\text{mm}$  程度までほとんど焦点位置に関係なく溶融形状は一定であった。しかしさらに詳細に検討するとマルチモードビームの方が比較的底部が平坦で矩形断面に近い形状を示し、一定の幅を必要とする表面改質技術には適していた。一方  $d_{fw}<0$  においては一般にキーホール形状を示す。一般にはリングモードビームはマルチモードビームよりも溶

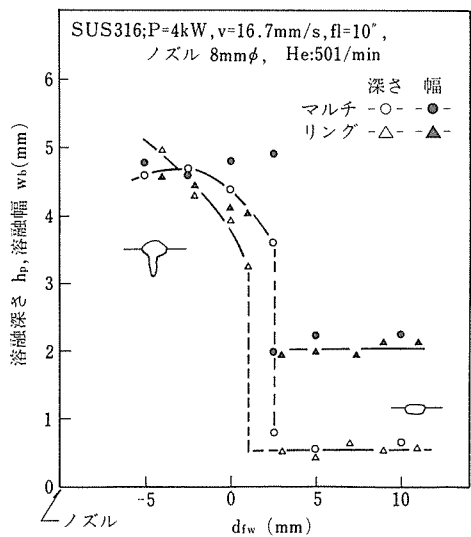


図5 レーザービームモードと溶融形状



込み深さは大きいと報告されている<sup>2)</sup>。しかし今回の実験では図のようにほとんど差を生じていない。これは図2に示したようにビーム形が同一レンズを使用した場合、前者の方が大きくなるためである。したがって同一径に集束できると前提した場合はリングモードの方が溶込み深さに関し有利であり溶接、切断に適していると言える。

溶融深さの遷移現象に関しては両ビームともほぼ焦点が表面よりわずかに上方に設定したときに発生している。溶融形状の遷移は中間の溶融深さの処理が困難であることを意味し、レーザーの多目的利用にとって非常に不利となる(図5では0.5mmから3mmの間の処理が不可能なことを示している)。そこで遷移現象が条件設定により解消可能か否かについて詳細に検討した。

図6はレーザー出力を変化させたときの溶融形状を観察した結果である。リングモードとマルチモードでは結果が異なる。マルチモードでは焦点位置に無関係にあるレーザー出力で遷移現象が発生する。それに対しリングモードでの下焦点では遷移現象が発生せずキーホール状の溶込みを示し、その深さは出力に比例する。しかし上焦点では非常に広範囲(3KW以上)で遷移現象が発生した。このためリングモードについてさらに詳細に検討した結果が図7である。焦点位置が表面より上方に移動するほど遷移現象が発生するレーザー出力は大きくなりかつその範囲は広がる。逆に表面に近づくに従い範囲は狭くなる。 $df_w < -1\text{mm}$ になると遷移現象は発生せず溶融深さはレーザー出力に比例し連続的に増大する。

したがって、ある程度自由な溶融深さを得るためにはリングモードビームを利用し、下焦点での溶融が望ましい。ただし表面改質に適した平坦な溶融は

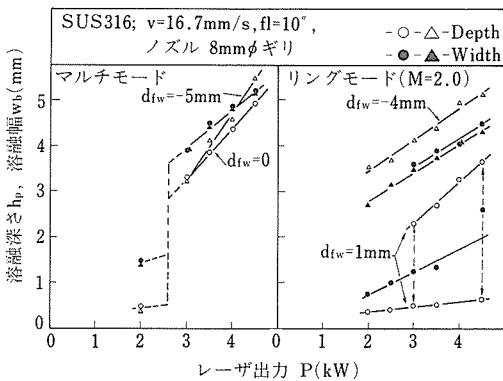


図6 レーザビームモードと溶融遷移現象

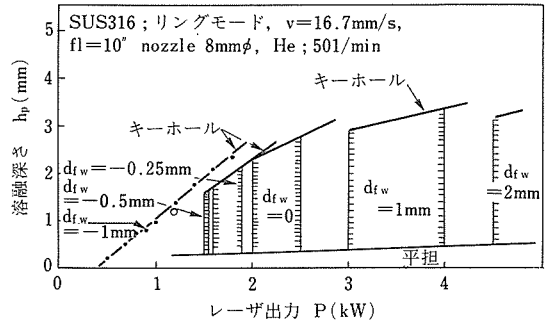


図7 リングモードレーザー照射下での焦点位置と遷移領域

0.5mm以下である。

さらに溶融速度について整理したものが図8である。図はマルチモードで遷移現象を発生しやすい出力での結果であるが、レーザー出力を変化させたときほど顕著な現象は現れない。しかし平坦な溶融からキーホール溶融に移行する際、溶融現象は非常に不安定になり、これは遷移現象とほぼ同じ現象と考えられる。したがって速度を変化させたとしても平坦な溶融深さは0.5~0.6mm以下であった。

この遷移現象の原因を明らかにするため、同質の熱源である電子ビームの溶融現象と比較した。図9, 10はその結果を示す。レーザー溶融は明らかに電子ビームでの溶融深さに比べ著しく小さい。これはレーザーの金属表面での反射とプラズマによるエネルギー密度の減少、大気中での溶融のための金属蒸気の蒸散速度の低下による溶融金属排除力の低下などに起因すると思われる。今問題としている遷移現象に注目すると、電子

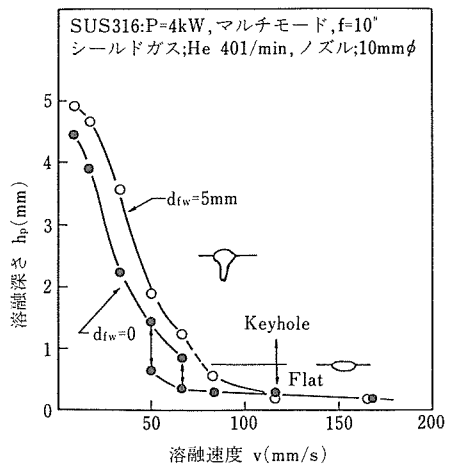


図8 溶融速度変化時の遷移領域

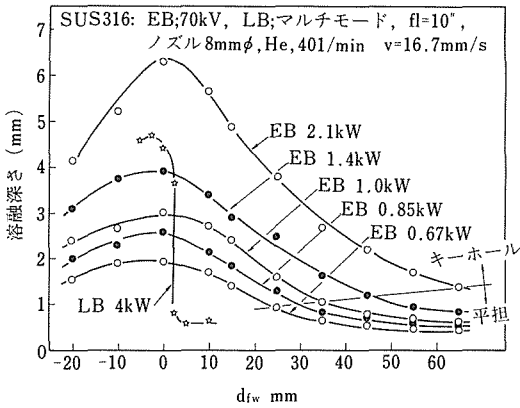


図9 電子ビームとレーザーの溶融深さの比較

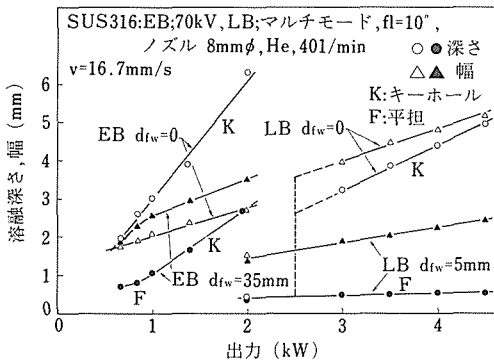


図10 電子ビームとレーザーによる溶融形状変遷の比較

ビーム溶融では全く遷移現象が発生せず平坦溶融(F)からキーホール溶融(K)へとスムーズな移行を示し、遷移現象がレーザー特有の溶融現象であると判断できる。

したがって以上の結果から遷移現象の発生機構は次のように考えられる。金属表面はCO<sub>2</sub>レーザーのような赤外レーザー光に対し大きな反射率を有する。もしレーザーのエネルギー密度が充分大きく金属蒸気の蒸散が激しくなると、電子ビームと同様の穿孔作用によりキャビティが形成される。このときレーザー光はキャビティの壁で反射されるが、反射方向は金属内部を指向し実質的に金属に吸収され、さらに穿孔現象を加速し、溶融深さを増大させる。それに対しエネルギー密度が充分でなければ穿孔は発生せず、レーザー光は表面で反射され吸収エネルギー量は非常に少なくなり、溶融量も少ない。遷移領域では、穿孔作用が発生しキーホールが形成されることもあるが、何らかの擾乱により溶融金属がキャビティを埋めることがあると直ちに平坦な溶融過程に移行するものと思われる。穿孔作用はピー

ムのエネルギー密度分布の内特にピーク密度に大きく左右されると考えられるため、ピーク密度の大きいリングモードビームでは焦点位置が大きく表面からはずれてもレーザー出力さえ充分であれば穿孔は発生しやすい。

このように遷移現象はレーザービームの穿孔能力と溶融金属の挙動に左右されると考えられるため、高速気流による溶融金属のキャビティからの排除がその防止に効果があると考えられた。このためサイドノズルから気流を吹き付けた。結果を図11に示す。図のように遷移現象は解消できなかった。これは前述のように気流がプラズマ除去には効果的であるが溶融金属の流動に大きな効果が期待できないこと、ノズル角度が充分大きくとれないことなどが考えられるが、第1にはビームのプロフィールが大きく影響しているためと考えられる。

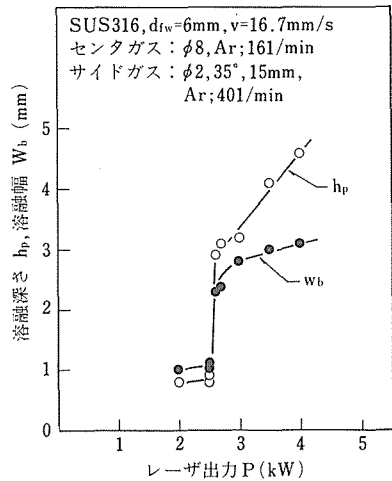


図11 高速ガス吹き付け時の溶融遷移現象

以上の結果レーザー溶融においては、表面改質などの表面処理にはマルチモードビームのようなトップフラット形のエネルギー密度分布のビームの上焦点での照射が有効である。一方溶接や切断などの深溶込みにはリングモードやシングルモードのピークエネルギー密度の大きいビームの下焦点での照射が望ましい。しかし均質な溶融深さをマルチモードで達成する場合かなりその深さには制限がある。このため深い表面処理を達成するためには、さらに穿孔力の低下させたビーム、たとえばカライドミラーやインテグレートッドミラーによる方形、矩形のビームによる低速溶融が必要となる。

### 3 金属加工用電子ビーム

電子ビームにおけるビームモードをレーザと比較したときの本質的な相違は、

- 1) モード変換は電磁場による変換が基本になり、ある程度限定される。
- 2) レーザのような幾何学的な変換と異なり、電気的変換であり、かつ高速での制御が容易である。の2点にある。

これまでの研究「始末端部の電子ビーム溶接施工法に関する研究」において電磁場によるビームモードのガウスモードから楕円モードへの変換装置の開発を行った<sup>4)</sup>。またすでに前章のレーザにおける研究の中で示したように、電子ビームは表面改質を前提とした表面溶融ではレーザとほぼ同じ程度の溶融深さが容易に達成できるうえ、特に不連続現象も発生しないため、ビームモードをガウスモードから楕円モードに変換しこれを表面改質などに適用することは比較的容易である。

したがって、ここでは電子ビームの最大の特徴である深溶込み特性を利用した溶接において、高速モード変換の特徴をそこでの材料溶融過程に適用し得るか否かを、溶接欠陥の防止をモデルとして選択し、検討した。

これらの欠陥のうち今日までの研究において溶融現象と密接に関連し、かつ高速現象であるといわれているものに電子ビーム溶接先端部でのスパイク及びこれに付随して発生するルートポロシティがある<sup>5)</sup>。しかしながら、溶融機構についての未解明な点が多く、これらの欠陥の形成機構に関する明確な見解が出されていないのが現状である。

本項では、電子ビームが母材を溶融する際に発生するX線の挙動と溶融金属の流動挙動を同時に観測することにより、溶融機構並びにスパイクの形成機構を明らかにし、得られた結果をもとに高速ビームモード変換によるスパイクの防止を試みた。

#### 3. 1 スパイクの発生に及ぼす溶接パラメータ及び供試材の影響

スパイク並びにルートポロシティの発生は、溶込み先端(ルート部)付近でのパワー密度に大きく依存する。図12には、各焦点位置のもとで求めた溶込み深さ $h_p$ 、平均スパイク長 $\Delta h_p$ 、ルートポロシティサイズ $L_p$ とそれぞれの条件でのルート部におけるビーム径を示す。これを見ると、ルート部でのビーム径が最小となる条件( $D_0=165\text{mm}$ )、すなわちルート部に焦点

が存在するときにスパイク並びにルートポロシティが最も顕著に発生することがわかる。また、溶込み深さもこの条件で最大値を示し、シャープな溶込みを得ようとすればする程、スパイクがより発生しやすくなる。

供試鋼材の種類によってもスパイクの発生状況が異なる。図13(b)には、鋼材中に飽和蒸気圧の高いMnを20%含有したFe-Mn合金を、スパイクが最も発生しやすい条件下で溶接したときの結果を示す。SM50A鋼と比べてスパイクの発生が著しく抑制されていることがわかる。

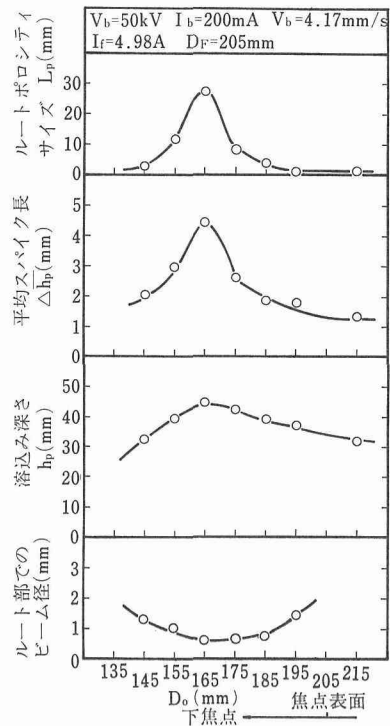


図12 スパイク及びルートポロシティの発生に及ぼす焦点位置の影響

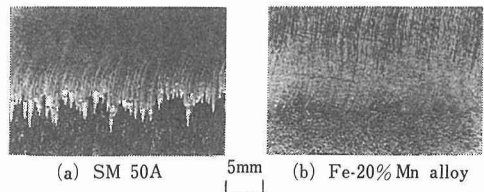


図13 スパイクの発生に及ぼす供試材の影響

#### 3. 2 スパイクの形成機構

電子ビーム溶接においては、ビーム直下で細長い

ビーム孔が形成され、この前面で母材が溶融される。その過程は必ずしも連続的ではなく、表面からルート部へ向って間欠的な溶融が周期的に繰り返されているといわれている<sup>6-8)</sup>。このため、溶込み方向の特定な位置でビームが照射した際に発生する X 線量を計測すれば、間欠的な溶融現象に呼応した変動が観察されるはずである。そこで図14に示すように、試験片側面の測定すべき箇所には幅 3mm の溝を施し、これと鉛製コリメータにより溶込み方向の特定な 3mm の範囲から発生した X 線のみを選別し、Xe 比例計数管でその測定を行った。また、これと同時に溶接部表面付近での溶融金属の挙動を高速撮影し、両者を対比することにより溶融過程並びにスパイクの形成機構を調べた。

さらに、溶接部斜め後方に 6V の正電位を印加したプローブを設け、これによりビームプラズマ中の電離電子並びに照射位置から発生する熱電子等を捕捉し、得られた波形と溶融過程を比較検討することにより溶融過程のモニターとしての有効性を調べた。供試材には溶接構造用鋼 SMC50A を用い、スパイクが最も発生しやすい条件のもとで溶接を行った。

図15にこのときの溶融金属の流動挙動を模式的に示す。ビーム直下では、15~16Hz の周波数で激しい金属蒸気の放出が起こっており (図15(a))、これに伴って、ビーム孔内から大量の溶融金属が噴出し (図15(b))、溶融池後端へと移動する (図15(c))。後端まで達した溶融金属は (図15(d))、一部は表面付近で凝固し、一部はビーム孔内へと流入する。その後再び金属蒸気の激しい発生が起こり、同様な現象が繰返される。すなわちスパイクが顕著に発生する条件のもとでは、激しい溶融金属の噴出とビーム孔内への流入が交互に繰返される。また、(a)の時点から溶融金属がビーム直下に存在しなくなる(c)の時点までは、噴出途上の溶融金属に電子ビームが照射され、金属蒸気の発生が持続する。

図16には、ルート部付近で測定した X 線量の変動

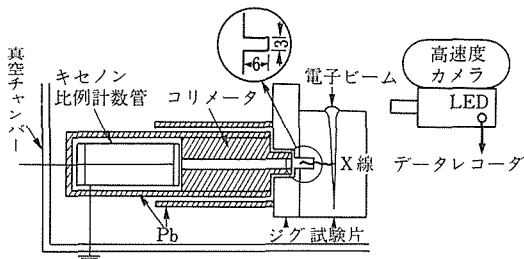


図14 溶融機構を調べるための実験方法

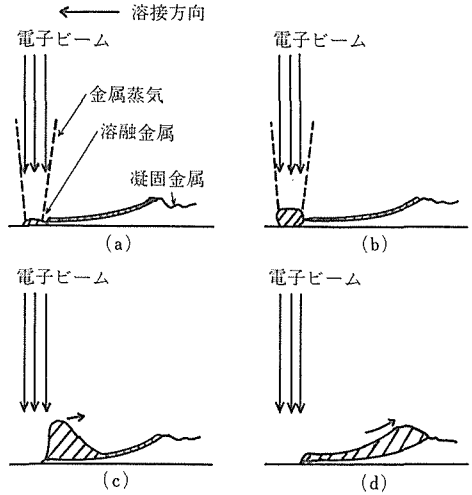


図15 スパイクが最も発生しやすい条件下での溶融金属の流動挙動

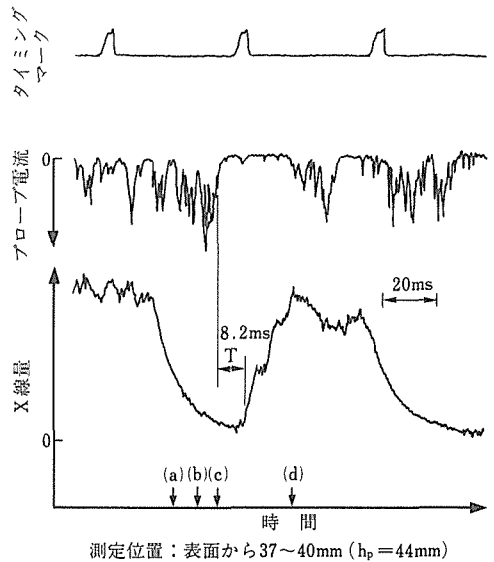


図16 ルート部付近で測定した X 線量の変動挙動とプローブ電流波形

波形を示す。図中に示した(a)~(d)は、図15の(a)~(d)の時点に相当する。ルート部では、溶融金属が電子ビームを相互作用を起こさなくなる(c)の時点から、若干の時間 T が経過した後に X 線が検出され始め、溶融池表面を流動する間これが持続する。図17は、これよりさらに 6mm 上方で測定した結果を示す。この場合、X 線の変動挙動はルート部とほぼ同様な傾向を示すが、時間 T が短くなっており、ルート部より早い時点で X 線の検出が認められた。すなわち溶込み底部におい

では、大量の溶融金属がビーム孔外へと噴出し、ビームと溶融金属の相互作用が無くなった直後において、電子ビームが上から下へと穿孔する。

図18には、表面から溶込み深さの約60%の位置で測定した結果を示す。この位置では、ルート部での結果と異なり溶接中常にX線の検出が認められた。また、激しい金属蒸気の噴出が起こる(a)の時点でX線量のピークが認められることが多く、図15(2)で示した金属蒸気の発生はこの付近で起こっていると推定された。図19は、表面付近で測定した結果を示す。この位置では、多くの場合、ルート部での結果とは逆に、溶融金属が噴出する(a)~(c)の過程でX線量が大きく、電

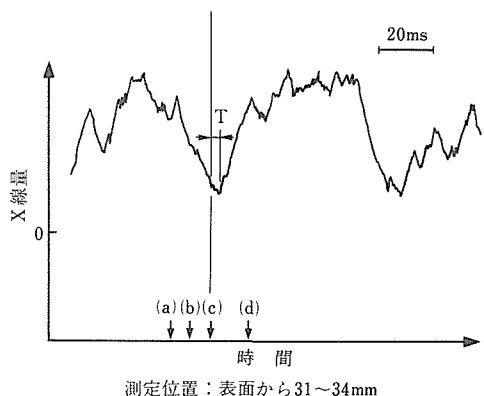


図17 ルート部から6mm上方におけるX線量の変動挙動

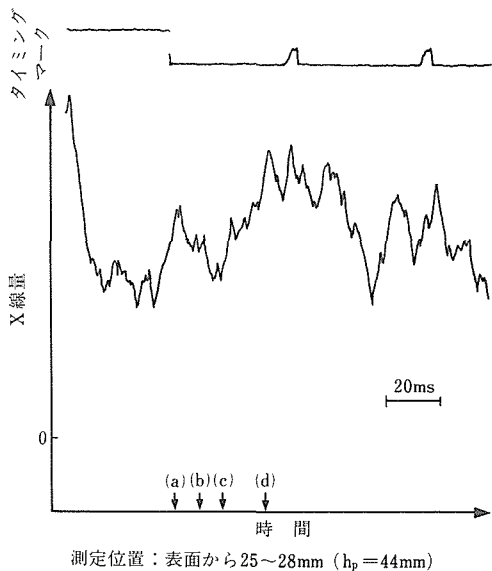


図18 表面から溶込み深さの約60%の位置でのX線量の変動挙動

子ビームがルート部付近を穿孔する過程においてその減少が認められた。

以上の結果は、間欠的な溶融現象が、ビーム孔後方に存在する溶融金属の周期的な流動に依存して起こることを示唆している。図20には、その機構を模式的に示す。ビーム孔内に存在する溶融金属量は、周期的かつ激しい溶融金属の流動を考えると必ずしも一定しておらず、図20(1)に示すように、溶融池表面に噴出した溶融金属がビーム孔へと戻る時点では、次第にその量が増加する状況にある。これがある程度以上に達すると、底部(溶込み深さの約60%の部分)に流入した溶融金属が電子ビーム照射により異常に加熱され、激しい金属蒸気の発生によりビーム孔外へと勢よく噴出する(図20(2))。このとき、溶融金属の多くが溶融池表面へと放出されるため、ビーム孔周辺にはほとんど溶融金属が存在せず、電子ビームが容易にルート部

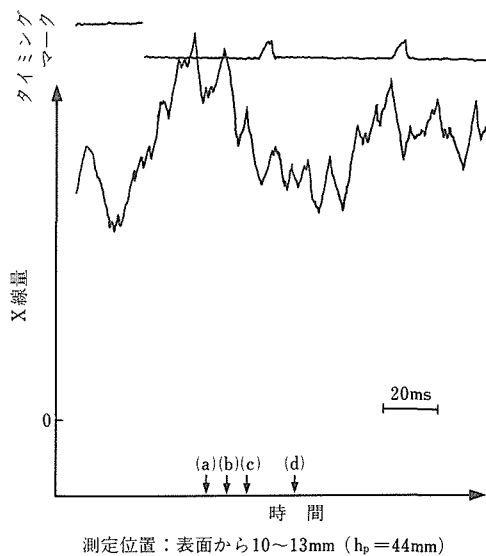


図19 表面付近におけるX線量の変動挙動

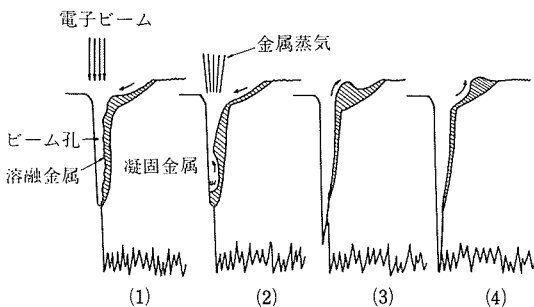


図20 電子ビームによる母材の溶融機構とスパイクの形成機構

を穿孔し、スパイクを形成する(図20(3)(4))。その後噴出した熔融金属が再びビーム孔内へと戻り始め、同様な現象が周期的に繰り返される。すなわち、電子ビームによる間欠的な溶融とその結果として生じるスパイクの形成は、熔融金属が周期的に流出することにより、ビーム孔が大きく広がる状態が周期的に発生し、この時点で電子ビームがルート部を激しく穿孔することにより起こる。

図21には、供試鋼材中のMn含有量を変えた場合に、ルート部付近で測定されたX線の波形がどのように変化するかを示した。鋼材中のMn量が増加すると金属蒸気の発生が活発となるため、噴出した熔融金属がビーム孔内へと戻りにくく、その多くが溶融池表面で凝固する。その結果、ビーム孔内で溶融過程を支配する熔融金属の量が減少するため、図21(c)(d)に示すように、X線強度の変動も著しく減少する。またこれらの材料のルート部を観察すると、Mn量の増加に伴いスパイクの発生が著しく抑制され、図13に示したように、Fe-20%Mn鋼ではほぼフラットな溶込み深さが得られていた。これらの結果は、ビーム孔内での熔融金属の量並びにその変動が小さくなるに従い溶融過程の間欠性が次第に失われ、その結果スパイクの発生が抑制されることを意味する。

以上述べたように、間欠的な溶融現象並びにその結果として生じるスパイクは、ビーム孔後方に存在する熔融金属の周期的な流動に起因した現象といえる。そこで次に、熔融金属が周期的に流動する機構について若干の検討を加えた。

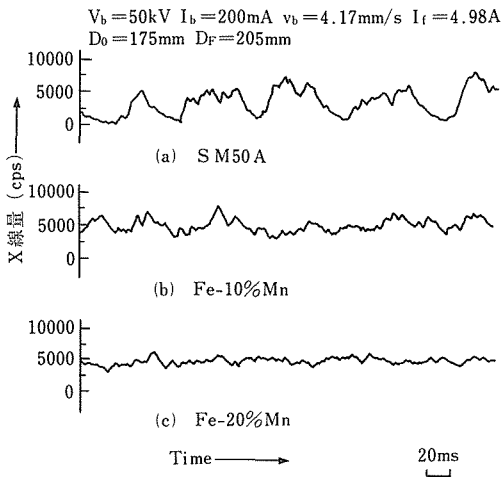


図21 ルート部付近で測定したX線量の変動挙動に及ぼすMn含有量の影響

まず、本研究で流動の周期性が明確であった下焦点において溶接速度を種々変化させ、熔融金属が流動する平均周波数(流動周波数)を求めた。図22には、同一出力のもとで溶接速度を変えた時の流動周波数の推移を示す。速度が1.67~8.3mm/sの範囲では、大量の熔融金属の噴出とビーム孔内への流入が交互に繰返され、その周波数は、約14Hzから23Hzまで速度の上昇と共に緩やかに増加した。一方同一溶込み深さのもとで流動周波数を比較すると、速度に依存せずほぼ一定な値を示した。すなわち、この領域では溶込み深さに依存して流動周波数が変化する。

溶接速度が8.3mm/s以上になると、熔融金属の噴出と流入は交互に繰返されず、噴出した熔融金属が溶融池表面を流動中に再び新たな噴出が起っていた。またその周波数は、電源のリップルに対応した100Hzでほぼ一定な値となった。一方、Fe-20%Mn合金を母材とした場合には、低速で溶込み深さが大きな領域でも熔融金属の流出と流入が交互に繰返されず、電源変動に対応した100Hzで小さな噴出が認められた。

以上の結果により、熔融金属が周期的な流動を起す原因として次の2つの要因が挙げられる。その第1は電源のもつリップルであり、第2は熔融金属固有の振動に起因した現象である。両者のうちいずれが熔融金属の流動に対して支配的であるかは、熔融金属に働く力のバランスに起因したビーム孔内での熔融金属量に依存すると考えられる。

すなわち、熔融金属に働く駆動力がビーム孔を埋める力に対して十分に強く、常に大きなビーム孔が安定して形成される状態では、後者の振動が起こりがたく、

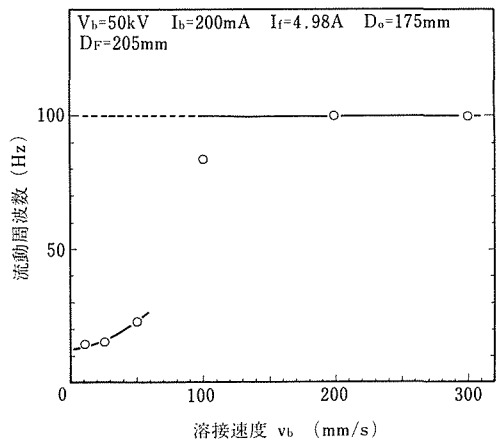


図22 熔融金属の流動周波数と溶接速度の関係 (mm/s)

電源変動に呼応して溶融金属が噴出を繰返す。高速で溶込み深さが小さな領域では、重力ヘッドの低下により安定したビーム孔が形成され、流動周波数は電源変動に依存する。また、溶込み深さが大きくても、Fe-20%Mn 合金を母材とした場合には、激しい金属蒸気の発生により駆動力が十分に大きくなり、この場合も電源変動が支配的となる。

一方、母材に SM50A を用いた場合には、溶込み深さの増加に伴い重力ヘッドが増し、大きなビーム孔を安定して形成することが次第に困難となる。その結果、ビーム孔底部に流入した溶融金属が電子ビームの直接照射により急激に加熱され、駆動力の急速な増加に伴い溶融金属が一旦にビーム孔外へと噴出する。噴出した溶融金属は、溶融池後端で反射し、再びビーム孔内へと戻ることにより、同様な現象が繰返される。すなわち、溶込み深さが大きな領域では、溶融金属固有の振動が流動挙動を支配する。

また、周期的な流動が活発であるか否かは、焦点位置に大きく依存する。これは、周期的な流動を起こす発生源が、ルート部付近で起こるビームと溶融金属の相互作用にあるためである。すなわち下焦点、特にルート部付近に焦点位置が存在する場合には、ルート部でのパワー密度が高いため振動の発生源が大きく、より周期的な流動が活発となる。さらに、電子ビームがルート部を照射している時点では、より高パワー密度の電子ビームが激しくルート部を穿孔するため、鋭いスパイクが形成される。したがって、スパイクを抑制するには、ルート部でのパワー密度を小さくすることが望ましい。

また、このような間欠的な溶融過程は、溶接部後方に設けたプローブによりうまく検出することができる。プローブ電流波形と高速度撮影結果を対比してみると、金属蒸気が発生したときのみプローブ電流が検出されることが判明した。すなわちプローブ電流の測定は、金属蒸気の発生状況をモニターしていることになる。図16には、ルート部付近で測定した X 線量の変動波形と共に、このときのプローブ電流の変化も示した。これを見ると、電子ビームがルート部を照射している時点においてプローブ電流がほぼ 0 となる状態が持続していることがわかる。これは、この時点でビーム孔内に存在する溶融金属量が少なく、ビームとの相互作用によって生じる金属蒸気の発生がほとんど無いためである。したがって、プローブ電流を検出することにより、電子ビームがルート部を穿孔する時点を知ることができる

### 3. 3 電子ビーム形状のフィードバック制御によるスパイク防止

既に報告したように、4 極子コイルを用いて電子ビームの形状を制御すると、形成機構の異なった数種の欠陥を同時に防止することができる<sup>4)</sup>。例えば、図 23 に示すように、溶接部表面では溶接方向に、またルート部ではこれと直角方向に伸びた楕円形電子ビームを用いると、表面でビーム孔の開口が細長く伸びることにより溶融金属が円滑流動し、ポロシティや凝固割れの発生を防止することができる。またルート部ではこれと直角方向に電子ビームのパワーが分散するため、鋭いスパイクの発生を抑制することができる。しかしながら本ビームを用いた場合には、最大溶込みを得る条件（もっともスパイク並びにルートポロシティが発生しやすい条件）と比較すると、溶込み深さが 15~20% 程度低下する。

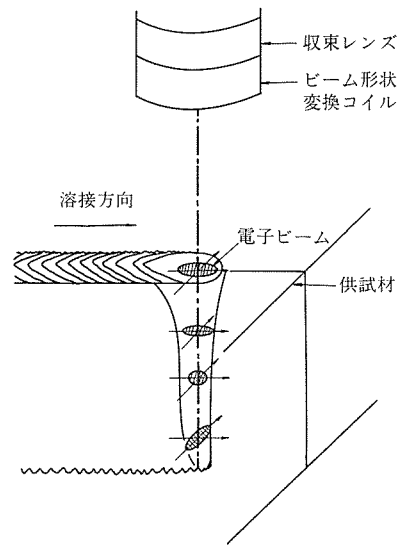


図23 形状を制御した電子ビーム

一方、歪の少ない高精度な溶接が要求される場合には、できるだけシャープな溶込みを得たうえでスパイクを抑制することが必要となる。前述したように、溶接部後方に設けたプローブによりプラズマ電子及び熱電子等を捕捉すると、電子ビームがルート部を穿孔する過程でプローブ電流がほぼ 0 となり、スパイクの形成時点を検出することができる。したがって、通常は円形断面の電子ビームで溶接を行い、ルート部を穿孔する過程においてのみビーム形状を図23に示した形状に制御してやれば、シャープな溶込みを維持した状

態でスパイクの発生を抑制できると予想される。

そこで、図24に示すように、プローブ電流を電圧に変換し、これがあるスレッシュホールド電圧  $V_{th}$  より低い時点でのみビーム形状変換コイルを作動し、ビーム形状のフィードバック制御を試みた。図25にその結果を示す。これを見てもわかるように、 $V_{th}$  の増加に伴いスパイク並びにルートポロシティが次第に抑制され、 $V_{th}=1.5V$  において最も顕著な抑制効果が認められた。またこの時の溶込み深さは無制御時と比較して約 9.5% 低下したが、無制御時にスパイクによる溶込

み深さの変動が約 10% あることを考えると、スパイク分だけ低下したことになり、その低下率は非常に小さい。

以上のように、ビーム形状のフィードバック制御を行うことにより、比較的シャープな溶込みを維持した状態でスパイク並びにルートポロシティの発生を大幅に抑制することができた。

#### 4 結 言

レーザ及び電子ビームにおけるビームモードと金属溶融現象の関係について調べた。得られた主な結果は以下の通りである。

1) レーザ溶融においては表面改質のような表面のみの溶融にはマルチモードのような均質エネルギー密度分布が適している。

2) レーザを溶接・切断のような深溶込みに利用する場合はリングあるいはシングルモードのような高いピークを有するモードが適している。

3) それぞれには最適の焦点位置がある。

4) 表面溶融と深溶込み溶融には不連続な溶融深さの変化をもたらす遷移現象があり、その中間の溶融深さはピーク密度を有するモードでなければ達成できない。

5) 電子ビーム溶融ではレーザ溶融と同様の溶融形状を得ることが可能であり、かつ溶融深さの不連続現象も発生しない。

6) 電子ビーム溶融におけるビームモードの変化を高速溶融現象の制御に利用できるか否かを検討するため、高速溶融現象の代表的なスパイク現象の防止に適用した。溶融現象を、ビームと金属の相互作用により発生する電子を検出してモニターし、これをフィードバックしてモードを変換することでスパイク等の欠陥を大幅に低減できた。この結果モード変換は溶融状態の高速制御に使用できる可能性が示された。

#### 参 考 文 献

- 1) Dixon, R. D. : Proc. ICALCO'83, (1983), 44
- 2) 木村, 佐野: 自動化機械 17, (1985), 52
- 3) 荒田吉明: 高温学会誌 12, (1986) 1, 3
- 4) 入江宏定, 塚本進: 金材枝研研究報告集, 9 (1988), 241
- 5) Irie, H. Hashimoto, T. and Inagaki, M. : Trans. NRIM, 25 (1983), 55
- 6) Weber, C. M., Funk, E. R. and McMaster, R. C. : Weld. J. 51 (1972) 90 s
- 7) Nazarenko, O. K. et al : Avt. Svarka, 8 (1973) 75
- 8) Mara, G. L., Funk, E. R., McMaster, R. C. and Pence, P. E. : Weld. J., 53 (1974) 246s

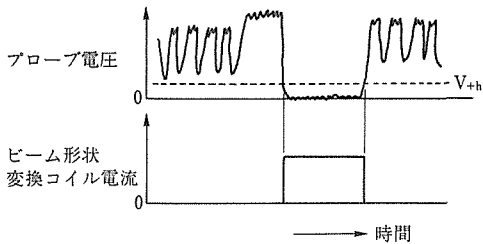


図24 ビーム形状のフィードバック制御

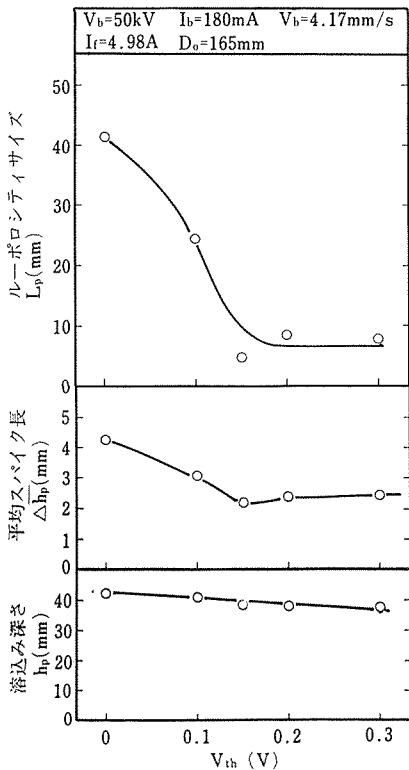


図25 ビーム形状のフィードバック制御によるスパイク並びにルートポロシティの抑制



## 研究発表

(口頭)

- 1) 電子ビーム溶接における溶融金属の挙動 (第4報) -4 極子コイルによる電子ビーム形状の制御-, 塚本進, 入江宏定, 溶接学会, 62. 4
- 2) 同上 (第5報) -ビーム形状制御によるスパイクの防止-, 塚本進, 入江宏定, 溶接学会, 62. 10
- 3) 電子ビームによる母材の溶接過程とスパイクの形成機構-電子ビーム溶接現象に関する研究 (第6報) -, 塚本進, 入江宏定, 溶接学会, 1. 9
- 4) 電子ビーム溶接時の溶融過程に及ぼす供試材料並びに溶接パラメータの影響-電子ビーム溶接現象に関する研究 (第7報) -, 塚本進, 入江宏定, 溶接学会, 1. 9
- 5) Irie, H. and Tsukamoto, S., IIW Annual Meeting, Doc. IV-547-90, (1990), Montreal.

(誌上)

- 1) Modification of Beam Configuration in Electron Beam Welding, Tsukamoto, S. and Irie, H., Proc. Int. Conf. Electron and Laser Beam Welding, (1986), 347, Tokyo
- 2) Distribution of Filler Metal in Electron Beam Welds, Tsukamoto, S. and Irie, H., Trans NRIM, 29 (1987), 81
- 3) Fundamental Study on Electron Beam Welding Phenomena, Irie, H. and Tsukamoto, S., Proc. 4th CISFFEL, (1988), 123, Farnce
- 4) 電子ビーム溶接における溶融金属の挙動 (第1報) -縦割れの発生機構, 入江宏定, 塚本進, 溶接学会論文集, 6 (1988), 473
- 5) 電子ビームによる母材の溶融機構とスパイクの形成機構-電子ビーム溶接現象に関する研究 (第1報) -塚本進, 入江宏定, 溶接学会論文集, 8 (1990), 掲載予定

# バリエント選択則の解析法に関する研究

経常研究

金属加工研究部

古林英一<sup>\*</sup>，宮地博文<sup>\*2</sup>，信木 稔<sup>\*3</sup>，  
谷治治男<sup>\*4</sup>，齊藤 正<sup>\*2</sup>，浅井義一<sup>\*2</sup>，  
清水哲夫<sup>\*2</sup>，古牧政雄<sup>\*5</sup>，中島宏興<sup>\*2</sup>，  
三井達郎<sup>\*2</sup>，佐久間信夫<sup>\*2</sup>，山本重男<sup>\*2</sup>

機能材料研究部

梶原節夫<sup>\*5</sup>

計測解析研究部

桜井健次

昭和 61 年度～昭和 63 年度

## 要 約

立方体方位集合組織及び鈍銅型方位集合組織がそれぞれ発達した  $\gamma$  状態の Fe-Ni 合金を、圧延後及び圧延中に変態させ、生成したマルテンサイトの集合組織（変態集合組織）を極点図法で決定した。

一方、材料に作用する三軸応力とマルテンサイト変態のベイン歪みの間でなされる仕事量の大きさでさまるバリエント選択モデルを提案した。

このモデルにより上記実測集合組織及び処理によるそれらの違いが、圧延の応力状態をシミュレートすることにより説明できた。

## 1 緒 言

加工熱処理法は鋼の微細組織と集合組織を制御するための有効な手段になっている。本研究は、加工熱処理におけるマルテンサイト変態において発達する集合組織を人為的に制御する方法を見出すことを目的としている。

バリエント選択現象は、オーステナイト ( $\gamma$ ) からマルテンサイト ( $\alpha$ ) への集合組織の遷移を理解するうえで最も重要な問題の一つになっている。これは一つの  $\gamma$  結晶から K-S 関係の場合 24 の異なった  $\alpha$  方位（これをバリエント又は兄弟晶という）が生成可能であり、またベイン関係の場合 3 が可能であるが、実際にはこれらのうち限られたものだけが現れるという現象である。<sup>1-3</sup>。マルテンサイト変態は一種のせん

断変形であるため、圧延などの変形に基づく応力がバリエント選択に影響すると考えられる。本研究は加工熱処理をうけた Fe-Ni 合金の変態前及び変態後の集合組織を実測し、これの計算機シミュレーションによりバリエント選択機構を解明するために取り上げられた。

## 2 バリエント選択モデルの予備的構成

著者らはすでに圧延に基づく応力を取り入れた新しいバリエント選択モデルを提案した。モデルは以下の仮定をもとにして構成されている。

(1) ベイン関係、即ち図 1(a)における格子対応の関係がマルテンサイト変態前と後の方位を関係づけるものとして採用された。

(2) 二つの物理量、即ち CSN と CSS がモデルを記述するために用いられた。ここで CSN はマルテンサイト変態に伴う歪みであり、同変態の現象論におけるベイン歪み（格子変形）を表わしている。鋼の場合この歪みは、図 1 に示されているように、Z 軸に沿った

<sup>\*</sup>現在：反応制御研究部

<sup>\*2</sup>現在：組織制御研究部

<sup>\*3</sup>現在：第 3 研究グループ

<sup>\*4</sup>現在：管理部

<sup>\*5</sup>現在：機能特性研究部

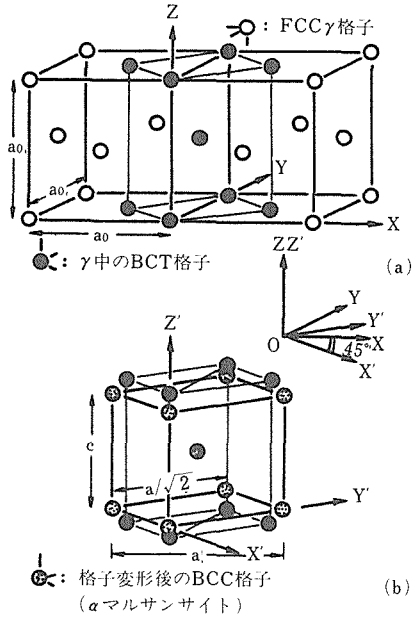


図1  $\gamma$ から $\alpha$ へのマルテンサイト変態に関する(a)格子対応と(b)ベインひずみ

約20%の圧縮とこれに垂直なXおよびY軸に沿った13%の膨張である。Z軸を“ベイン圧縮軸<sup>8,9)</sup>”と呼ぶことにし、以後BCAで示す。CSSは圧延に基づく応力であり、それぞれ板の直角方向、圧延方向及び垂直方向(即ちTD, RD及びND)に沿った式(1)で表わされる三軸応力として定義される。

$$\vec{CSS} = \xi \cdot \vec{\sigma}(TD) + \eta \cdot \vec{\sigma}(RD) + \zeta \cdot \vec{\sigma}(ND) \quad (1)$$

ここで $\vec{\sigma}(TD)$ ,  $\vec{\sigma}(RD)$ 及び $\vec{\sigma}(ND)$ はそれぞれTD, RD及びND方向の仮想的な一軸応力ベクトルであり、また $\xi$ ,  $\eta$ 及び $\zeta$ は応力方向を表す方向余弦である( $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = 1$ )。

(3)バリエーション選択則は以下のように記述される。即ち、CSSによりCSNに対してなされる仕事量が最大のベインバリエーションの一つが選択される。

このモデルは既に他の研究者のモデル<sup>2-7,10,11)</sup>と共に、計算機シミュレーションによる理論的集合組織

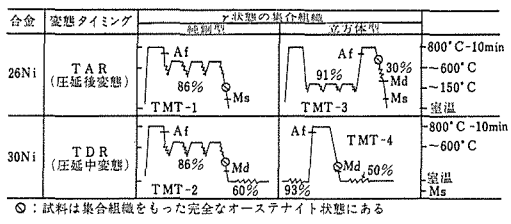
を計算するために使用され、Fe-Ni合金<sup>3,12)</sup>の実測集合組織と比較された。その結果このモデルは集合組織を説明するうえで他より優れているだけでなく、圧延変形における変態のタイミングに応じて集合組織が変化する可能性があることがわかった。しかしこのタイミングの効果を直接証明できる実測集合組織はまだ得られていない。

### 3 実験手順

本実験は上述のタイミング効果を実証するために企てられた。このため類似の組成と変態後同じラスマルテンサイト組織となる二つの異なる試料が必要である。即ち、一つはTAR(圧延後変態)用試料であり、他の一つはTDR(圧延中変態)用試料である。表に用いたFe-Ni合金の化学組成と、変態および再結晶温度が示されている。試料は電解鉄と電解ニッケルを真空誘導炉で3kgのインゴットに溶製したのち1200°Cで12mm厚の板に熱延し、表面を研削して10mm厚とした。理論との比較を厳密にするため、以下の二つの $\gamma$ 集合組織を発達させた。一つは強圧延と焼鈍による立方体方位であり、他の一つは鈍銅型の圧延集合組織である。 $\gamma$ 集合組織および変態タイミングを制御するための加工熱処理法および合金組成が図2に示されている。

合金組成は以下の点を考慮して決定した：

- (1)  $M_d$ 及び $M_s$ は圧延と変態のタイミングを調整し、また集合組織決定のため $\gamma$ 相を室温まで安定に持ちこ



◎：試料は集合組織をもった完全なオーステナイト状態にある

図2 2通りの $\gamma$ 集合組織を発達させ、さらに変態のタイミングを2通りに変化させる加工熱処理法の模式図。

表 化学組成と変態及び再結晶温度

合金	組成 (重量%)							変態及び再結晶温度(°C)			
	Ni	Mn	Al	C	N	Si	S	A <sub>r</sub>	M <sub>s</sub>	M <sub>d</sub>	T <sub>r</sub>
26Ni	25.76	0.085	0.025	0.001	0.0012	0.002	0.003	560	90	~240	700<
30Ni	29.67	0.085	0.025	0.001	0.0011	0.002	0.003	490	-10	~140	700<

たすため、適当な温度範囲にしなければならない。

(2) TDR 試料における  $\alpha$  相の体積率は、集合組織を決定できる程度に多くなければならない。

(3) マルテンサイトの形態は転位型（ラス型）でなければならない。双晶型マルテンサイトはバリエントの数が2倍になるため、選択則を見出すのが困難になる。

マルテンサイトの形態は TEM 観察によりラス型であることを確認した。 $\gamma$  及び  $\alpha$  相の (100) 極図形は、化学研磨により薄くした試料を通常のシュルツ（反射）とデッカー（透過）法で測定した。

## 4 実験結果

### 4.1 立方体集合組織の場合

Fe-30Ni 合金の  $\gamma$  の立方体集合組織の (100) 極図形を図 3(a)に示す。同集合組織は Fe-26Ni 合金においても発達した。図 3(b)および(c)は、TAR と TDR 試料のそれぞれに対する変態集合組織を示す。極密度（ランダム試料に対する相対的な X-線強度）はアラビア数字で示されている。

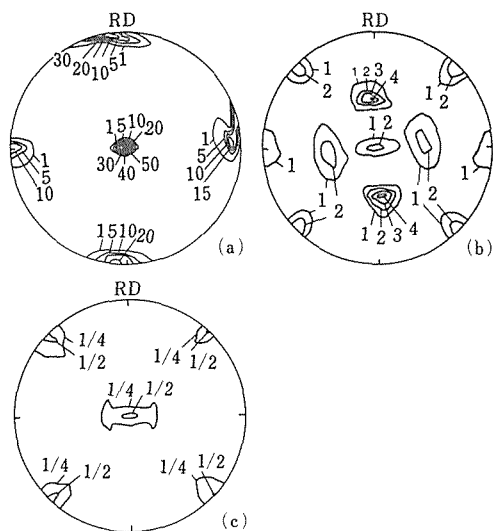


図3 立方体集合組織試料の(100)極図形  
(a)  $\gamma$  状態の集合組織  
(b)及び(c)変態マルテンサイトの集合組織 ((b): TMT-3 による TAR 試料, (c): TMT-4 による TDR 試料)

### 4.2 純銅型集合組織の場合

Fe-30Ni 及び 26Ni 合金の  $\gamma$  相の集合組織は、ここには示されていないが、典型的な純銅型であった。図 4(a)及び(b)に純銅型  $\gamma$  集合組織から、それぞれ

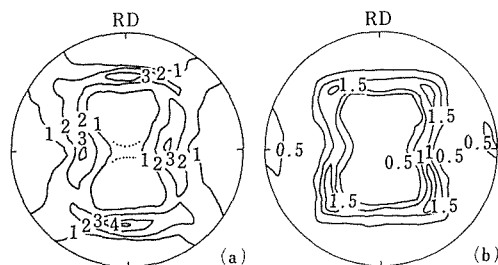


図4 純銅型試料に発達する変態集合組織の(100)極図形  
(a)TAR 処理後の  $\alpha$  集合組織 (TMT-1)  
(b)TDR 処理後の  $\alpha$  集合組織 (TMT-2)

TMT-1 及び TMT-2 処理により変態した TAR 及び TDR 試料の  $\alpha$  集合組織を示す。極密度は(a)と(b)の試料の変態相の体積率が異なるため、異なっている。

## 5 集合組織の計算機シミュレーション

### 5.1 計算方法

2 節で述べたバリエント選択モデルに基づいて図 3 と 4 の実測変態集合組織を説明するため、以下のように計算機の助けをかりて理論的集合組織が構成された<sup>8,9)</sup>。

(a) 360 あるいは 720 個の初期  $\gamma$  方位の発生。

すなわち、立方体集合組織に対して 360 個、また純銅型集合組織に対して 720 個。

(b) おおのこの  $\gamma$  方位から変態した個々の  $\alpha$  方位の計算。

バリエント選択の計算における CSN は式(2)及び(3)の  $\epsilon_1$  と  $\epsilon_2$  で数式化できる。すなわち、オーステナイト格子（格子定数： $a_0$ ）がベイン変形（図 1）の結果正方晶格子（パラメータ： $a$  及び  $c$ ）に変態すると、BCA（あるいは Z）に沿った歪み  $\epsilon_1$  と垂直軸 X 及び Y に沿った歪み  $\epsilon_2$  は式(2)及び(3)により表される。

$$\epsilon_1 = (c - a_0) / a_0 < 0 \quad (2)$$

$$\epsilon_2 = (a - a_0) / a_0 > 0 \quad (3)$$

CSN に対し  $\sigma$ （すなわち  $\sigma$  (TD),  $\sigma$  (RD) 又は  $\sigma$  (ND)) によりなされる仕事 W は式(4)により表される。

$$W = -(\sigma \cos \theta) \cdot \epsilon_1 - (\sigma \sin \theta) \cdot \epsilon_2 = \alpha \epsilon_1 [\cos \theta - \lambda \sin \theta] \quad (4)$$

ここで  $\lambda$  はベイン歪みの比  $-\epsilon_2 / \epsilon_1$ （この場合 0.64）、 $\theta$  は BCA と  $\alpha$  の方向のなす角度である。どのバリエントが作動するかを決定するため、相互作用の強さを表すパラメータ WB が式(5)により計算された。

$$WB = \cos \theta - \lambda \sin \theta \quad 0 < \theta < 90^\circ \quad (5)$$

圧延において実際に作用する応力の方向は複雑である。しかし戸沢ら<sup>13)</sup>により示唆されたように、ND, TD及びRD (以後3軸と表示する) に沿った3軸圧縮応力が極図形を測定した板の中心層に発生すると考えられる。そして3軸応力のそれぞれに対してWBが計算され、それらの代数和がWBとして式(6)で用いられた。

またバリエーション選択の強さを表す別のパラメータ  $\rho$  が導入され、“式(6)を満足するようなバリエーションが選択される” ということができる。

$$(WB + \lambda) / (1 + \lambda) > \rho \quad 0 < \rho < 1 \quad (6)$$

$\rho$  に適当な値を与えることにより式(6)の計算が行われ、二つ以上のバリエーションが同式を満足するときは、それらの一つがランダムな方法で選ばれた。さらに以下の二つのパラメータが導入された。

$\chi$  : 三つのうち一つのバリエーションが式(6)を満足する割合

$\psi$  : 二つのバリエーションが式(6)を満足する割合。

$\chi$  及び  $\psi$  は  $\rho$  よりも物理的意味があり、これらのパラメータが  $\xi$ ,  $\eta$  及び  $\zeta$  と共に図に示されている。

### 5. 2 立方体集合組織試料に対するシミュレーション

図3(a)の実測極図形に含まれている  $\gamma$  方位が、計算機により図5(a)のようにシミュレートされた。これはオイラー空間内に(100)と(111)の極分布が実測値と最もよく合うような特定体積を設し、同体積内に乱数を用いて多数の方位を発生させて作ったものである。

図5(b)及び(c)は、図3(b)及び(c)をそれぞれシミュレートした  $\alpha$  集合組織の例である。これは(001)[100]方位からベイン関係で変態したマルテンサイト方位を予測するため、 $\gamma$  の三つの(100)極の一つを回転軸(回転角  $45^\circ$ )として選ぶことによりバリエーション選択したものである。これによるとTDRをうけた図5(c)と3(c)の集合組織はNDに近い軸を持つただ一つのバリエーションを含んでいるが、TARをうけた集合組織(図5(b)と3(b))は三つ(すべて)のバリエーションを含んでいる。

図5(c)の理論集合組織は、式(1)における  $\zeta$  が  $\xi$  や  $\eta$  より大きければ発達することがわかった。一方図5(b)は広い範囲の応力状態やランダムなバリエーション選択に対して得られた。

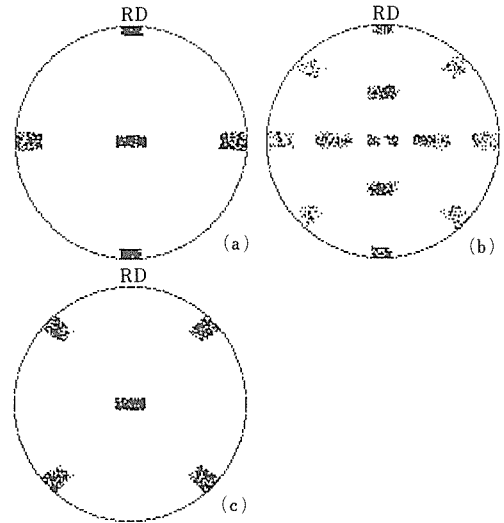


図5 立方体集合組織の場合についてシミュレートした(100)極図形  
(a)変態前の  $\gamma$  集合組織  
(b)TARにおいてバリエーション選択により変態した  $\alpha$  集合組織 ( $\xi=0.38$ ,  $\eta=0.38$ ,  $\zeta=0.3$ ,  $\chi=0$ ,  $\psi=0.21$ )  
(c)TDRにおいてバリエーション選択により変態した  $\alpha$  集合組織 ( $\xi=0.4$ ,  $\eta=0.29$ ,  $\zeta=0.57$ ,  $\chi=1$ ,  $\psi=0$ )

### 5. 3 純銅型集合組織試料に対するシミュレーション

図6(a)は  $\gamma$  の純銅型圧延集合組織の(100)極図形を前と同じ方法でシミュレートしたものである。図6(b)はバリエーション選択なしにシミュレートした  $\alpha$  方位である(すなわち3つのバリエーションのうちの一つがランダムな方法で選択された)。図6(b)の(100)極図形は図7<sup>8,9)</sup>に示されたような三つのシリーズA, B及びCに分類できる。図4(a)と(b)の実測極分布に共通した性質は、それらが主としてシリーズCでできているということである。シリーズBは図4(a)においてかなり認められたが、図4(b)においては認められなかった。またシリーズAは図4(b)においてみられたが、図4(a)においてはみられなかった。

シリーズCは計算では、 $\xi$ ,  $\eta$  及び  $\zeta$  がほぼ同じ大きさの3軸状態の広い範囲で存在した。これは3次元のバルク材料内に埋め込まれた変態結晶をシミュレートすると考えられる(図8参照)。一方シリーズBは、ND方向の応力が他より弱い3軸状態のとき現われた。シリーズAは、図6(c)に示されているように、最強の応力がND方向にある3軸状態のとき現われた。

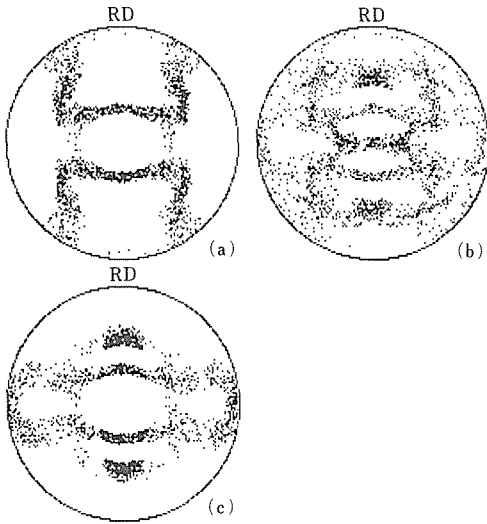


図6 純銅型集合組織の場合についてシミュレートした(100)極図形  
 (a)変態前の $\gamma$ 集合組織  
 (b)バリエント選択なしに変態した $\alpha$ 集合組織  
 (c)TDRにおいてND方向の一軸圧縮応力のもとでバリエント選択により変態した $\alpha$ 集合組織 ( $\xi=0, \eta=0, \zeta=1, \chi=0.65, \psi=0.34$ )

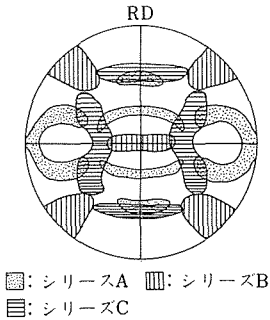


図7 図6(b)の(100)極図形に現われる極分布の分類<sup>8,9)</sup>

これらの結果は著者らのモデルが、圧縮応力の最も強い軸と $\gamma$ の3つの $\langle 100 \rangle$ 軸のうちこれに最も近い $\langle 100 \rangle$ 軸との間に最も強い相互作用が働くという立場に立っているため現われる。この関係は、図9に示すように、 $\gamma$ の(100)極図形(例えば図6(a))上に最も強い圧縮応力の方向の極Pと、これを取り巻く $\rho$ に逆比例した半径を持つ円Cを描くことにより模式化することができる。同図の円内にある $\langle 100 \rangle$ 極は、変態の回転軸として活動する。このような直観的に理解しやすい模式図は、解析に(100)極図形とベイン関係の二つを採用することによってのみ可能にな

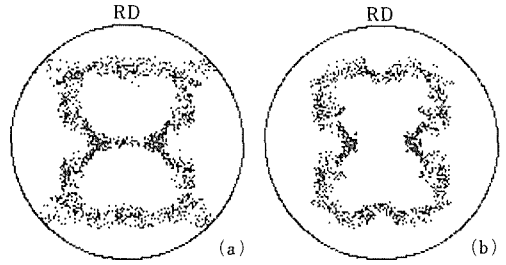


図8 図6(a)の純銅型集合組織からバリエント選択により変態した $\alpha$ 集合組織の(100)シミュレーション極図形  
 (a)3軸条件下でのTARシミュレーション ( $\xi=0.76, \eta=0.53, \zeta=0.38, \chi=0.42, \psi=0.58$ )  
 (b)3軸条件下でのTDRシミュレーション ( $\xi=0.63, \eta=0.58, \zeta=0.52, \chi=0.62, \psi=0.37$ )

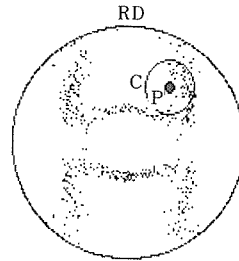


図9 純銅型 $\gamma$ 相の(100)極図形上へプロットされた圧縮応力成分が最大の軸の極p。パラメータ $\rho$ により規定される半径を持った円C内の $\langle 100 \rangle$ 極は作動バリエントの回転軸になる。

る。

## 6 結 言

- (1) 鋼の $\gamma$ から $\alpha$ への変態集合組織は、圧延などの応力状態や、これに対する変態のタイミングを変更することにより制御できることが明らかになった。
- (2) 変態集合組織の解析にはベインの方位関係と(001)極図形を組み合わせると直観的理解が可能になるなど多くのメリットがある。

## 参 考 文 献

- 1) S. R. Goodman and H. Hu : Trans. TMS AIME, **230** (1964), p. 1413.
- 2) J. C. Bokros and E. R. Parker : Acta Met., **11** (1963), p. 1291.
- 3) H. Abe, K. Ito and R. Fukumoto : J. Japan Inst. Metals, **31** (1967), p. 37 ; ibid. p. 1300.
- 4) J. Kubotera, K. Nakaoka and T. Tagaminé : Tetsu-To-Hagane, **52** (1966), p. 1171.
- 5) S. Watanabe, T. Araki and H. Miyaji : Suppl. to Trans ISIJ, **11** (1971), p. 1020.

- 6) Y. Higo, F. Lecroisey and T. Mori : Acta Met., **22** (1974), p. 313.
  - 7) M. Kato and T. Mori : Acta Mat., **25** (1977), p. 951.
  - 8) E. Furubayashi : Tetsu-To-Hagané, **71** (1985), p. 1155 ; ibid. p. 1359.
  - 9) E. Furubayashi, H. Miyaji and M. Nobuki : Trans. ISIJ, **27** (1987), p. 513.
  - 10) F. Borik and R. H. Richman : Trans. TMS AIME, **239** (1967), p. 675.
  - 11) A. J. Bogers and W. G. Burgers : Acta Met., **12** (1964), p. 255.
  - 12) J. Grewen and Wassermann : Texture, **2** (1975), p. 45.
  - 13) Y. Tozawa, M. Nakayama and T. Ishikawa : J. Jpn. Soc. Technol. Plast., **17** (1976), p. 37.
- 2)バリエント選択則による Fe-Ni 合金板の変態集合組織解析, 宮地博文, 古林英一, 信木 稔, 山本重男, 村松祐治, 日本鉄鋼協会, 63.4.  
(誌上)
  - 1)低炭素鋼の変形・回復・再結晶に対する転位と溶質原子の相互作用の効果—— Mn-C ダイポールを念頭に——, 古林英一, 日本鉄鋼協会低炭素鋼板研究委員会報告書, 62.4.
  - 2) Variant Selection in Martensitic Transformation of Fe-Ni Alloys, Miyaji, H., Nobuki, M., Sakuma, N., Mitsui, T., Nakajima, H., and Furubayashi, E., Proceedings of International Conference on Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals (THERMEC-88), (1988), 815.

## 研究発表

(口頭)

- 1) オーステナイト鋼の焼鈍双晶密度, 信木 稔, 宮地博文, 古林英一, 日本金属学会, 62.10.

# 高硬度材料の機械加工性評価に関する研究

経常研究

金属加工研究部

中島宏興<sup>\*1</sup>，山本重男<sup>\*1</sup>

エネルギー機器材料研究グループ

山崎道夫<sup>\*2</sup>

昭和 61 年度～昭和 63 年度

## 要 約

鋼材の被削性の評価は、旋盤を用いて試験材を切削し、工具寿命を測定することなどによって行われてきたが、この方法では多量の試験材と多大な試験時間を必要とした。そこで、まず従来の被削性試験の問題点を解消する新しい被削性試験機を開発した。この被削性試験機は往復式の金切鋸盤を改造したもので、その特長は、1) 手動弓鋸用の刃(ハンドソー)が取付けられ、2) 鋸刃に加わる荷重が調整でき、3) 切削速度が可変できるなどの機能を持つことである。このため、10mm×10mm 程度の断面を持つ小片を被削材とし、短時間の試験で被削性を評価できる。

次いで、焼入れ焼戻しによって硬さを HV180～770 に変化させた軸受鋼を用いて、上記被削性試験機による被削性試験を行い、旋削及びドリル切削による被削性試験と比較検討した。その結果、これらの試験では切削形態が異なるにもかかわらず類似した結果が得られた。すなわち、被削材の硬さ HV350 近傍において、切削抵抗(切削時間)の極小値が共通して認められた。これらの値を被削材の機械的性質との関連で重回帰分析した結果、被削材の引張強さ・硬さが増すに従って切削抵抗が増大し、反面、伸び・絞りが増すことによっても切削抵抗が増大する計算式が得られた。

更に、被削性試験機の切削条件に対応した速度域で旋削中の切りくず生成状態を観察した結果、硬さ HV350 程度の被削材は切削部の加工硬化と熱軟化の割合によって強固な構成刃先を生成させ、切削抵抗合力の極小を招いていることが示唆された。一方、硬さ HV180～250 と HV430～500 の被削材を切削したときの切削抵抗の増大は、前者でせん断領域の増大によるが、後者ではせん断領域における単位面積当たりの変形抵抗の増大によることが明らかとなった。このような旋削中の切りくず生成機構は、迅速被削性試験及びドリル切削においても生じていることが示唆された。

## 1 緒 言

鋼の被削性評価は旋削やドリル切削において、工具摩耗幅に及ぼす影響などを基準として行われてきたが、これらの評価方法ではかなりの量の被削材と時間を要した。本研究では、当所が開発した迅速被削性試験機を用いて、旋削及びドリル切削の際の切削抵抗との関連を検討した。被削材としては焼入れ・焼戻しによって硬さを HV180～770 に変えた軸受鋼を用いた。この被削材は硬さが大きく変化している割にはマイクロ組

織の変化が少ないことと、最近の切削加工分野における一つの特徴として、耐摩耗性の優れた切削工具や剛性の高い工作機械が出現し、このため、従来は研削仕上げされていた焼入れ・焼戻し状態の高硬度の鋼が仕上げ切削され<sup>1),2)</sup>、生産工程の省略と生産速度の増大につながっていることなどを考慮したものである。

## 2 供試材料

供試材料は精密工学会・切削加工専門委員会・被削性小委員会の共同実験試料である軸受鋼(SUJ2)を用いた。表1にその化学組成を示す。

熱処理はソルトバスを用いて行い、焼入れは被削材

<sup>\*1</sup>現在：組織制御研究部

<sup>\*2</sup>現在：材料設計研究部



表1 試料の化学分析値(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
SUJ2	0.96	0.24	0.39	0.008	0.016	0.05	0.03	1.37

を550°Cに予熱後820°Cで40分間保持し油冷した。焼戻しは大気中の各温度で60分間保持し空冷した。

図1は焼入れ材を各温度で焼戻した試料の常温における機械的性質を示す。引張試験片の形状は平行部の直径4mm・長さ20mmであり、切削加工後熱処理してエメリーパーで平行部を仕上げた。試験は引張速度1mm/minで行った。引張強さ(T・S)は焼戻し温度250°Cの試料で230kgf/mm<sup>2</sup>程度と極大値を示し、そのときの降伏強さ(Y・S)は180~190kgf/mm<sup>2</sup>である。比較材として用いた球状化材は引張強さ60kgf/mm<sup>2</sup>、降伏強さ35kgf/mm<sup>2</sup>である。焼戻し温度200°C以下では脆性破壊を示すため、十分な強度に達していない。伸び(E)、絞り(R・A)は焼戻し温度250°Cから増加し始めている。硬さは焼入れ状態でHV770~780を示し、焼戻し温度の上昇とともに急激な減少を示している。

図2は焼入れ焼戻し材の昇温域を中心とした衝撃圧縮試験結果である。試験片の形状は直径10mm・長さ10mmであり、向かい打型のハンマーにより衝撃的に

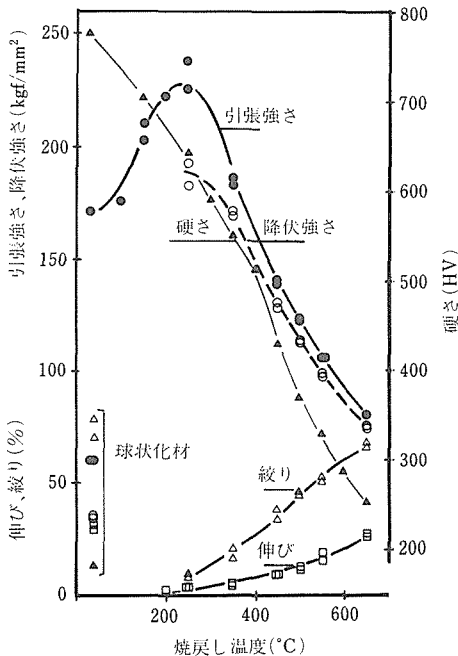


図1 各温度で焼戻した試料の常温における機械的性質と硬さ

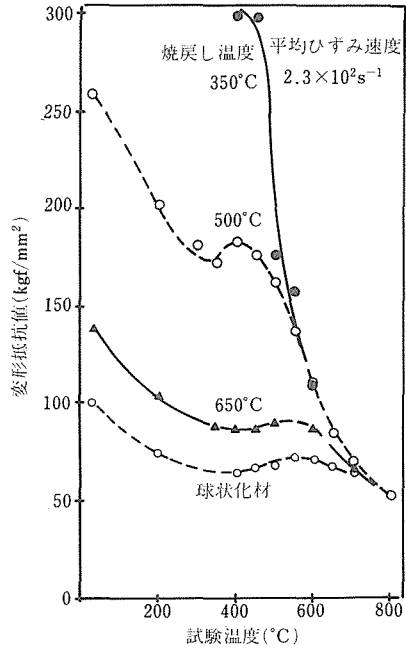


図2 各温度で焼戻した試料の昇温域における衝撃圧縮による変形抵抗値

圧縮した。平均ひずみ速度は $2.3 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ であり、各試験温度で20分間保持後試験した。変形抵抗値( $K_f$ )は次式によって求めた<sup>3)</sup>

$$K_f = E / [V \cdot \ln(h_0/h)]$$

ここで、 $E$ :ハンマーのもつエネルギー、 $V$ :試験片の体積、 $h_0$ :試験前の試験片の厚さ、 $h$ :試験後の試験片の厚さ、である。

球状化材及び焼戻し温度650°Cの試料は、500~600°Cの試験温度で青熱脆性のピーク域を示している。しかし、500°Cで焼戻した試料の青熱脆性域は400°Cでピークを示し、その領域は狭い。350°Cで焼戻した試料は450°C以上の試験温度で急激な軟化を示した。

### 3 被削性試験法

被削性試験はドリル切削、旋削、そして当所が開発した迅速被削性試験機によって行った。迅速被削性試験機は鋸盤を改造したもので<sup>4)</sup>、その特長は、1) 手動弓鋸用の刃(ハンドソー)が取付けられ、2) 鋸刃に加わる荷重が調整でき、3) 切削速度が可変できることである。このほか、切削抵抗(主分力及び背分力)の測定、切りくず生成状態の観察を行うための切削状態の急停止機能をもつ。被削材の形状は幅25mm・厚さ10mm・長さ100mmである。

迅速被削性試験機の鋸刃に加わる荷重は、非切削状態において、被削材の位置に取付けた小型検力計に鋸刃の中央部を接触させ、所定の荷重になるように調整した。切削抵抗の測定は工具動力計を用いて、鋸刃のすくい面に加わる主分力及び逃げ面に加わる背分力について行った。これらの切削抵抗は各ストロークにおいて、切削始めと終わりの段階で急上昇するが、鋸刃の中央部近傍における切削では安定した極小値を示すので、この値を測定した。工具摩耗の測定は同一鋸刃で被削材を10回切削後に行った。更に機械鋸刃（マシンソー）を用いて、切削時間と逃げ面摩耗幅を測定した。いずれも水溶性の切削剤を用いた。

迅速被削性試験機による切削条件の設定は、通常の往復型鋸盤で用いられている切削速度15~25m/minの範囲において、一定形状の鋼及び非鉄材料を荷重10~25kgfに変化させて切削し、切削時間を求めた。次いで、各材料ごとに硫黄快削鋼（SUM 24L）の切削時間を分子とした切削時間比率（%）を求めた。そして、各材料ごとに知られている被削率と上記の切削回数比率を比較して、双方が比例関係を示す切削条件として、切削速度20m/min、荷重15~20kgfを選定した。

ドリル穿孔抵抗の測定に用いたボール盤は、フロアタイプのテーブルを持つ直立型であり、動力計はひずみゲージ式でトルクとスラスト測定用である。ドリルの形状は直径6mmで先端角は軟らかい鋼切削用の118°と硬い鋼用の135°、逃げ角は二段で6°と20°とした。試験片の厚さは10mmで、切削速度7~13m/min、送り0.07mm/rev、切削油を用いて試験した。

旋削抵抗の測定は切削性試験旋盤を用いて行った。工具は高硬度材料の切削に適したセラミック（サイアロン系）であり、その形状はTNGN-332で角度ホーニングがなされている。切削条件は切削速度10~150m/min、切込深さ1.0mm、工具送り量0.05と0.1mm/revである。更に切削の急停止状態を得るため、特殊な刃物台を用いて切削部を採取し<sup>3)</sup>、切込深さの中央断面について光学顕微鏡による観察及びマイクロピッカース硬さの測定を行った。なお、マイクロピッカース硬さは荷重が小さい場合、通常のピッカース硬さより50~100程度その硬さが大きかった。試験片の形状は直径100mm、厚さ10mmである。

## 4 被削性試験結果

### 4.1 迅速被削性試験機による切削

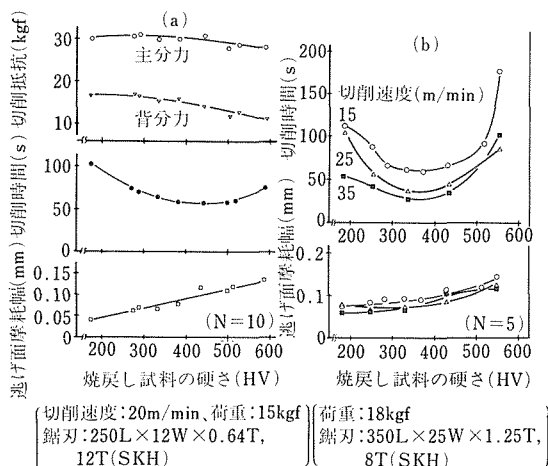


図3 焼戻しによって硬さを変えた試料の迅速被削性試験による切削時間、切削抵抗及び工具摩耗  
(a): 手動弓鋸用の刃を使用, (b): 機械鋸刃を使用

図3(a)(b)に迅速被削性試験機による切削抵抗、切削時間、工具逃げ面摩耗幅を示した。図3(a)はハンドソーを用いた切削である。切削抵抗主分力は焼戻し材の硬さにあまり依存しないが、背分力は硬さの大きい試料で減少傾向を示している。この原因は被削材の硬さが異なることによって、構成刃先の生成挙動が異なるためと思われる。切削時間は被削材の硬さHV400~500で極小値を示している。特に、硬さHV600に近い被削材より球状化材（HV180）のほうが切削時間が増しており、構成刃先の生成状態に影響されていると思われる。そして、逃げ面摩耗幅は硬さの大きい被削材ほど増大する傾向を示している。図3(b)はマシンソーを用いた切削である。切削時間は各切削速度域において、被削材の硬さHV350~400で極小値を示している。逃げ面摩耗幅はハンドソーによる切削と同一傾向を示している。

### 4.2 ドリル切削

図4(a)(b)はドリル穿孔抵抗を示す。スラストはドリル先端角が異なる場合でも、被削材の硬さHV350近傍で極小値を示しているが、全体的にはドリル先端角118°のほうが135°より低下している。ドリル先端角が大きくなるほど切削状態は不安定になりやすく、このため安定した構成刃先が生成し難く、スラストを増していることが予想された。トルクは球状化材（HV180）の穿孔時に若干増加している程度で、被削材の硬さとの関連は少ない。穿孔抵抗におよぼす切削速度の影響は構成刃先や発熱状態と複雑に関連しているためか、一義的ではない。

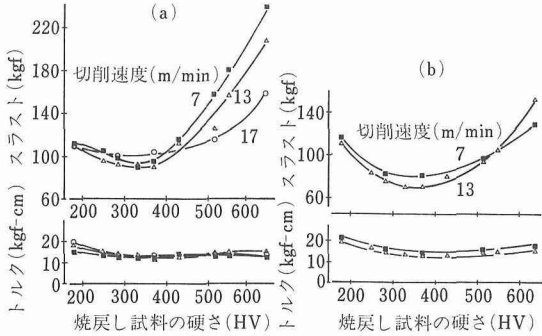
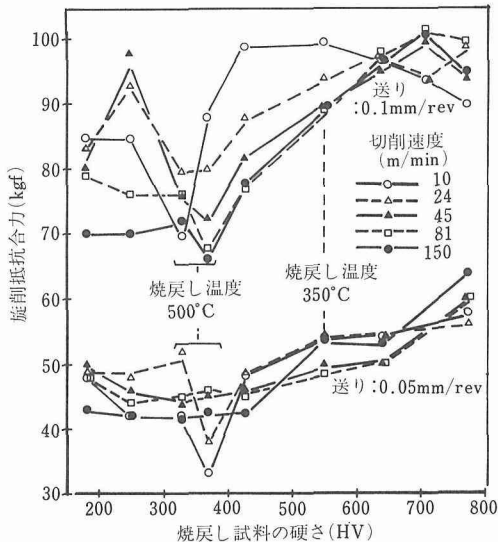


図4 焼戻しによって硬さを変えた試料のドリル穿孔抵抗  
(a):ドリル先端角135°, (b):ドリル先端角118°

### 4. 3 旋削及び切削部の観察

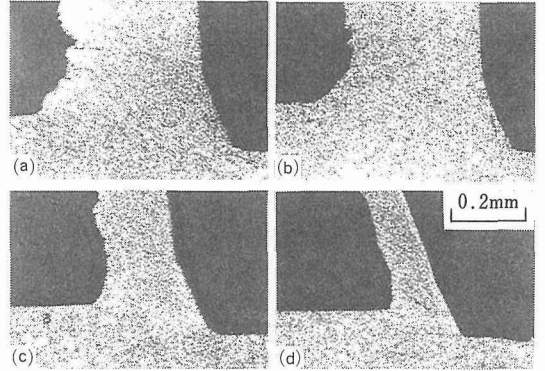
図5は旋削工具に加わる主分力、送り分力、背分力から求めた施削抵抗合力( $R$ )である。工具送り量( $F$ ) 0.1mm/revにおいては被削材の硬さHV350近傍で各切削速度域における抵抗合力が極小を示している。このような傾向は $F$ :0.05mm/revにおいても、低速切削域で認められる。

写真1(a)~(d)は切削速度20m/minにおいて切削部の急停止装置を用いて採取した切りくず生成状態である。工具の切刃部がホーニングしてあるため切りくず裏面側が折れ曲っている。写真1(a)は球状化材を切削



工具:セラミック(サイアロン系)[-6,-6,6,6,45,15,0.8]  
切込深さ:1.0mm、乾切削

図5 焼戻しによって硬さを変えた試料の旋削抵抗合力



(a)球状化材 (b)焼戻し温度:650°C  
(c)焼戻し温度:500°C (d)焼戻し温度:350°C  
{ 切削速度:20m/min  
送り:0.1mm/rev }

写真1 焼戻しによって硬さを変えた試料の切りくず生成状態

中のものであり、写真1(b)に示した焼戻し温度650°Cの切りくず生成状態と類似している。写真1(c)の焼戻し温度500°Cの被削材は焼戻し温度650°Cの被削材より切りくず厚さが減少し、写真1(d)の焼戻し温度350°Cの被削材ではこの傾向は更に著しい。工具一切りくず接触長さは焼戻し温度350°Cの被削材で減少し、ホーニング部分だけで切削している。しかし、この場合でも抵抗合力は図5の硬さHV550の試料に示すように、焼戻し温度500°Cの被削材(硬さHV370)より大幅に増大している。このことは焼戻し温度500°Cの被削材を切削中の切りくずせん断域に比較して、単位面積当たりの変形抵抗が著しく増大していることを示唆している。

図6(a)~(d)は写真1で示した切削部のマイクロピッカー硬さである。基質、切りくず及び構成刃先と思われる部分の硬さをそれぞれ測定した。測定点は各10点づつであるが、確率紙にプロットして25%以下及び75%以上の各点を除いた形で示した。図6(a)の球状化材では切りくずと構成刃先の硬さに大差ないことが示されており、図6(b)の焼戻し温度650°Cの場合も同様な傾向である。これに対して図6(c)の焼戻し温度500°Cの場合には切りくずと構成刃先の硬さの差が大きく、顕著な構成刃先が生成していることがわかる。図6(d)の焼戻し温度350°Cの場合、基質と切りくず硬さの差は小さく、発熱によって切りくずが軟化された状態と思われる。構成刃先の硬さは(c)の場合を若干上回る。

写真2(a)~(c)に高速切削域における被削材の焼戻し温度と切りくず形状の関連を示した。写真2(a)の焼入れ状態の被削材の切削では、鋭い切りくず表面が示さ

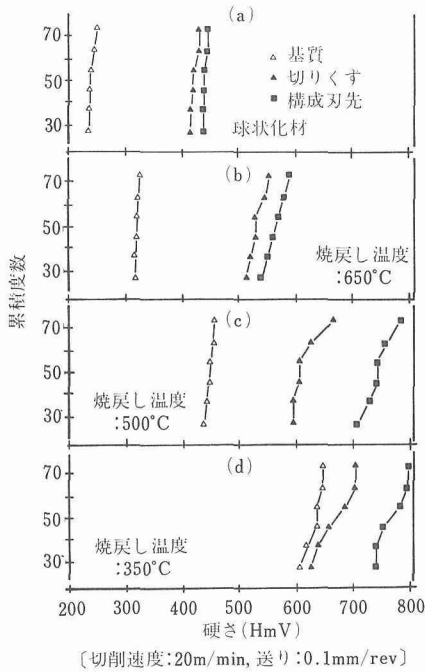


図6 写真1に示した切削部の硬さ測定

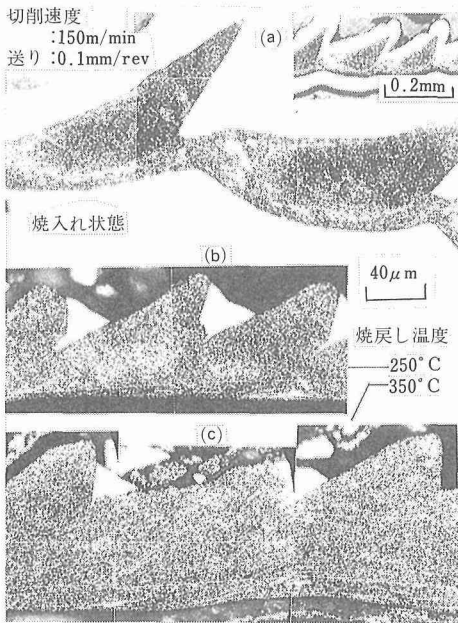


写真2 旋削による焼入れ及び焼戻し試料の切りくず形状

れているが、焼戻し温度が上昇するに従って、写真2 (b)(c)のように切りくず表面の鋭さが減少している。更に、焼戻し温度 450°C では通常の凹凸の少ない切りくず表面となる。写真2に示した切りくずは、その形

状から鋸歯状切りくずと呼ばれている。その生成機構については、例えば、切りくずせん断域におけるせん断ひずみがある限界に達したときにクラックが発生することによるとされている<sup>5)</sup>。しかし、本実験では赤熱した状態の鋸歯状切りくずが生成しており、加工硬化やクラックの伝ばは考え難い。

図7に各切削速度域における切りくず硬さと被削材の硬さの関係を示した。この際の切りくず硬さは図6で示した切りくず硬さより、最大HV100程度減少しているが、図7の切りくずは切削抵抗を測定の際に採取したものであり、切削時間が10~20s間に刃物台の下に堆積した切りくずである。これら昇温域にある切りくずどうしの中で、ある程度の焼なましが行われたと考えられる。硬さの小さい被削材の切削において、切りくずは加工硬化している。そして、被削材の硬さHV≒550では、その切りくず硬さは被削材の硬さとほぼ同じであり、加工硬化は切削部の発熱によって回復したことがわかる。更に硬さの大きい被削材の切削では、切削速度150m/min及び81m/minにおいて赤熱した鋸歯状の切りくずが生成した。切削速度24m/minにおいても切りくずの酸化色から推測して、被削材の焼戻し温度を大幅に上回る発熱が予想され、これらのため、その硬さは被削材を下回る。一方、切削速度と切りくず硬さの関連を見ると、切削速度81と150m/minでは切りくず硬さが近似しているが、24m/minではこれらの硬さを上回っている。低速切削域ほど切りくず厚さが増して、切りくずせん断域でのひずみ量が大きいことと、発熱が低いことに原因していると思われる。

## 5 考察

### 5.1 切削抵抗と機械的性質の関係

焼入れ焼戻しした軸受鋼のドリル切削と旋削の際の

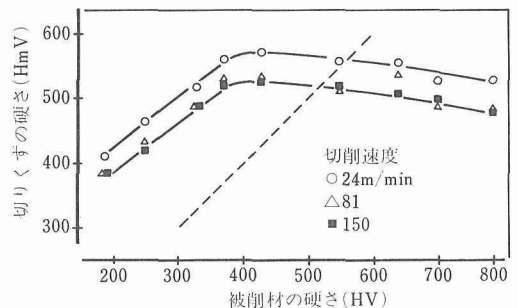


図7 旋削による切りくずの硬さと被削材の硬さの関連

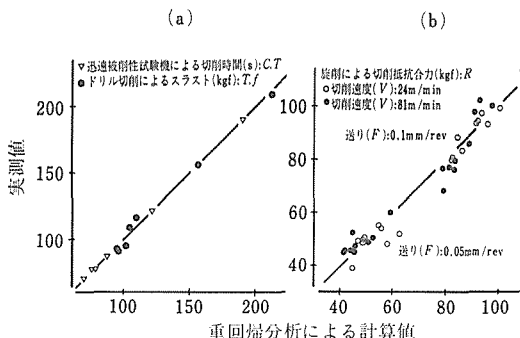
切削抵抗及び迅速被削性試験機による切削時間について、機械的性質との関係を重回帰分析した。この際、機械的性質のそれぞれの値については危険率10%以下のものだけを計算式に取り込んだ。図8(a)は迅速被削性試験機による切削時間(C.T)及びドリル切削のスラスト(T.f)について示したもので、切削時間は引張強さ(T.S)と伸び(E)との相関が大きい。すなわち、引張強さが大きいほど切削時間は増すが、逆に、引張強さが小さく、伸びが大きい場合にも切削時間は増す。スラストは引張強さと伸びだけにより相関を示している。図8(b)は旋削の際の旋削抵抗合力(R)であり、切削速度24m/minと81m/minの値について示した。旋削試験においては切削速度(V)が低速から高速までであり、切削条件と機械的性質のRにおよぼす効果を検討した。Rは工具送り量(F)の増加によって著しく増し、Vの上昇に伴って減少している。一方、硬さ(HV)及び伸び(E)が増すほどRが増加しており、同図(a)に示された引張強さに替って硬さがRとの相関を増している。迅速被削性試験機で求められた切削時間(C.T)はドリル切削及び旋削と同じように、鋸刃に一定送り量加わるといった切削条件では切削抵抗に置換わる性質の値であろう。したがって、切削形態の異なる場合でも、その切削抵抗は材料の機械的性質で表すことが可能である。奥島<sup>6)</sup>は被削性におよぼす材料の性質として、軟らかさ・硬さ及び、ねばさ・もろさの概念を用いて定性的な説明を行っているが、この考え方を切削抵抗の観点から具体的に実証した形となっている。

## 5. 2 切削抵抗と切削挙動の関連

硬さの異なる鋼の切削抵抗を切削挙動との関連で考察する。図7に示したように、硬さの小さい球状化材の旋削時には加工硬化が大きく、被削材の硬さよりも切りくず硬さが増す。しかし、焼入れ状態のように硬さの大きい被削材では、発熱量が大きく熱軟化のため、切りくず硬さは被削材より小さくなる。前者では切りくず表面が比較的平滑であるが、後者の切りくずは凹凸の激しい鋸歯状である(写真2)。この変化はある硬さ以上の被削材で突然生ずるものでなく、切削部における加工硬化と発熱量の連続的な変化に基づくと思われる。写真1の切りくず生成状態で示したように、球状化材や高温焼戻した被削材の旋削では、切りくずせん断領域が広い。そこでの単位面積当たりの変形抵抗(図2)は小さくても、せん断領域の大きいことが原因となって抵抗合力が増している(図5)。これに比較して、焼戻し温度350°Cの被削材では切りくずせん断域が縮小している(写真1)。しかし、切削合力は増しており(図5)、これは切りくずせん断域における単位面積当たりの変形抵抗が著しく増大していることを示している。このことは図2の変形抵抗値の著しい増大と一致する。すなわち、試験温度450°Cよりの急激な軟化から推察して、写真1(d)の切りくずせん断域の温度は450°C以下で、かつ、加工硬化された切りくずが被削材と同程度の硬さまで軟化される発熱量に達していることが推測された(図6(d), 図7)。

旋削の際、焼戻し温度500~550°Cで硬さHV≒350の被削材は抵抗合力の極小値を示した。この原因としては顕著な構成刃先の生成によることが認められた(図6(c))。構成刃先が工具すくい角を増すような形で生成しており、切りくずせん断域を狭めていることによる。図3において、ハンドソーとマシンソーを用いた切削では、切削時間の極小値が硬さの異なる被削材で現れている。ハンドソーで切削したときには刃幅の厚いマシンソーの場合より切削部の発熱が小さく、硬さの大きい被削材側で構成刃先が最適な形状を保持しているためと思われる。そして、ドリル切削についてもこのような構成刃先の生成と被削材の硬さの関連が予想された。

旋削中に生ずる鋸歯状切りくずは、焼戻し温度350°C以下の硬さHV550以上の鋼を高速切削したときに生じた(写真2)。鋸歯状切りくずの生成は、切りくず全体が赤熱状態であることと凹凸のピッチが規則的であることから、切りくずせん断域における周期



$$C.T = -117.9 - 1.39(HV) + 10.73(T.S) + 15.86(E) + 5.79(R.A)$$

$$T.f = -132.9 + 42(T.S) + 4.98(E)$$

$$R = -25.9 + 0.067(HV) + 0.84(E) - 0.058(V) + 757(F)$$

図8 異なる切削形態における切削抵抗、切削時間と被削材の機械的性質 (a)迅速被削性試験機による切削時間(C.T)(図3(a), V=15m/min)とドリル穿孔抵抗(T.f)(図4(a), V=7m/min) (b)旋削抵抗(R)(図5)

的な発熱に伴う著しい軟化域で生じるせん断変形によることが推察された。図9(a)~(d)は凹凸の最も激しい鋸歯状切りくずの生成過程を模式化したものである。図9(a)から(b)への過程では見かけ上の切りくずせん断角( $\phi$ )が増加し、切りくず流出速度( $V_c$ )が増している。しかし、図9(b)の状態では切りくずせん断域の縮小によって切削抵抗が減少し、工具一切りくず間の発熱は急激に低下し始め、この部分の摩擦係数( $\mu$ )を増大させる。図9(c)では $\mu$ の増大によって前のサイクルの切りくずの流出が抑制され、切りくずせん断角が減少する形で切削抵抗が増す。この場合、切りくずせん断域に発熱が集中し、その部分が軟化してせん断変形が生じ、新たなサイクルの切りくず( $C_n$ )が生成し始める。図9(c)から(d)の過程では、前のサイクルの切りくずが新たなサイクルの切りくずに押し上げられ、最も切りくず厚さの減少している部分で座屈が生ずる。そして、新たなサイクルの切りくずは流出速度を増しながら図9(a)となる。

写真2(a)の切りくずは赤熱状態に達した後の組織であり、激しい変形跡はあまり認められないが、その形状から前述のような鋸歯状切りくずの生成機構が推察された。更に、写真2(b)(c)に示した焼戻し温度250°C及び350°Cの被削材の切りくずは、図9(c)に示した過程で、発熱が集中する段階において塑性変形も同時に生じたため、切りくず表面に丸みが生じたものと思われた。

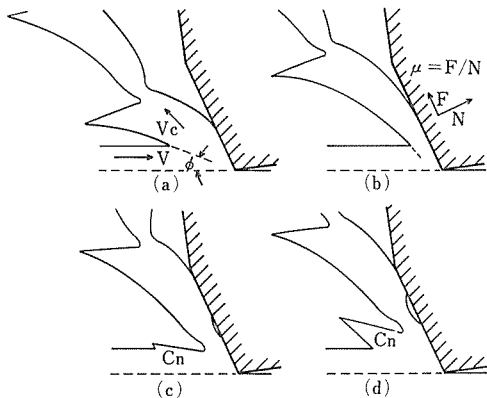


図9 鋸歯状切りくずの生成過程の模式図

## 6 結 言

焼入れ焼戻しによって硬さをHV180~770に変えた軸受鋼を切削形態の異なるドリル切削、旋削及び迅

速被削性試験機を用いて切削し、それぞれスラスト、旋削抵抗合力及び切削時間を測定した。そして、これらの結果を機械的性質との関連及び切削機構の観点から考察した。

1) 各切削状態において被削材の硬さHV350近傍に切削抵抗(切削時間)の極小値があり、これらの値を機械的性質との関連で重回帰分析した結果、被削材の引張強さ・硬さ及び伸び・絞りが増すことによって切削抵抗が増大する計算式が得られた。

2) 硬さHV350程度の被削材は切削部の加工硬化と熱軟化の度合によって強固な構成刃先を生成させ、抵抗合力の極小を招いていることが示唆された。一方、硬さHV180~250とHV430~550の被削材を切削したときの切削抵抗の増大は、前者でせん断領域の増大によるが、後者ではせん断領域における単位面積当たりの変形抵抗の増大による。

3) 硬さHV550~770の被削材では高速切削域で赤熱した鋸歯状切りくずが生成した。鋸歯状切りくずの生成機構は、切りくずせん断域において、発熱の集中によって生じた軟化域でせん断変形が引き起こされるためと推察された。

## 参 考 文 献

- 1) 大谷敏明, 藤瀬健領, 横川 洪: 精密工学会誌, 54(1988), 1969.
- 2) 新谷一博, 藤村善雄: 精密機械, 51(1985), 1053.
- 3) 荒木 透, 山本重男, 内仲康夫: 鉄と鋼, 54(1968), 444.
- 4) 山本重男, 中島宏興: 実用新案, 出願番号 63-139936(1988).
- 5) 中山一雄: 精密機械, 43(1977), 117.
- 6) 奥島啓式: 機械の研究, 17(1965), 1463.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Ni基耐熱鋳造合金の切削抵抗におよぼす合金組成の影響, 山本重男, 原田広史, 中島宏興, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 61. 10.
  - 2) 焼入れ・焼もどした軸受鋼の被削性, 山本重男, 中島宏興, 日本鉄鋼協会, 62. 10.
- (誌上)
- 1) Principles as the Basis of Improved Machinability of Workpiece Low Alloy Steels with Optimum Microstructures, Araki, T., Yamamoto, S. and Nakajima, H., Proceedings of International Conference on Strategies for Automation of Machining-Materials and Processes, (1987), 73.
  - 2) 焼入れ焼もどした軸受鋼の被削性に及ぼす硬さの影響, 山本重男, 中島宏興, 鉄と鋼, 76(1990), 105.

## 特 許

- 1) 迅速被削性試験装置, 山本重男, 中島宏興, 実願 昭 63-139936. 63. 10. 28.

# X線マイクロアナライザーのデジタル画像処理に関する研究

経常研究

計測解析研究部

深町正利 木村 隆 小川一行 本間一広

昭和61年度～昭和63年度

## 要 約

電子プローブ X 線マイクロアナライザー (EPMA) を応用して、固体の表面層を非破壊方式で 3 次元定量分析する方法を開発した。

EPMA を応用して材料組織を画像として観察するためには、非常に多数の試料位置について分析を繰り返してデータを収集し処理することが必要である。そのため、EPMA 分析の原理にもとって分析法を検討するとともに、データの収集と収集したデータの処理を効率よく高速度で行う総合的なシステムを構築した。

構築したシステムを運用するために、分析装置とコンピュータ間のデータ転送方法やコンピュータ間のデータ転送方法を検討した。複数の小型コンピュータを使ってデータ処理を実用になるような時間内に行うために、SRM 方式のローカル・エリア・コンピュータ・ネットワークを応用したデータ処理方法を検討した。

このシステムを応用して、チタン中に分散させた  $\text{TiO}_2$  粒子や、その粒子が分解して生成した酸素濃度の高い領域の 3 次元的な分布を材料組織の画像として非破壊方式で観察することができた。

## 1 緒 言

電子プローブ X 線マイクロアナライザー (EPMA) は、固体試料の成分元素の組成を分析する機器分析装置である。フランス人キャスタンが考案し実用化したものとされる。この機器分析装置の原理は、真空中に分析試料を置き、高速度に加速した電子束で試料を照射することによって X 線を発生させ、発生した X 線を結晶の格子面を使って X 線分光分析することにある。EPMA 分析することにより、元素に固有な波長をもつ特性 X 線の存在の有無を調べて特定の元素が試料に含有されているか否かを判断できる (定性分析)。成分濃度のわかった標準試料より発生する X 線強度と分析試料より発生する X 線強度を比較し、数値計算処理をほどこすことにより、成分元素濃度を測定することもできる (定量分析)。<sup>1,2)</sup>

現在、材料の研究、製造、検査などの広い分野において、EPMA は信頼の置ける機器分析装置としての地位を確立している。分析法としての特徴は非破壊方式で微小領域の成分元素の分析ができることである。直径が  $\mu\text{m}$  程度の細い電子プローブ分析試料を照射し、

X 線発生領域を数  $\mu\text{m}$  程度の小さい領域に制限して分析することが可能である。小さい径の電子プローブを応用していることから、EPMA は電子顕微鏡の微細な材料組織を観察する機能と化学組成を分析する機能とを合わせもつ構造になっている。

化学組成を分析する方法も確立されており、次のような分析法が、試料において特定の元素の存在の有無を調べたり、濃度を測定したり、化学組成の局所的な偏りの有無やその程度を調べたりすることに使われている。

[1] 点分析法では、電子プローブを試料の 1 点に停めておいて、その位置から充分な X 線信号を収集して精度のよい成分元素の分析を行う。

[2] 面分分析法では、電子顕微鏡像を観察するように、電子プローブで試料の表面を走査し、その過程で発生する特性 X 線強度が試料上の場所によって変化することを画素の濃淡度に反映した画像を作成することで、試料表面における元素のおおざっぱな分布を観察する。

[3] この 2 つの分析法の中間である、試料表面に仮に引いた線に沿って成分元素の濃度の変化を調べる、

線分析法と呼ばれる分析法がある。

EPMA 分析においては、測定した X 線強度を成分元素濃度に換算するための数値計算にコンピュータ処理が早い時期から導入されていた。これらの計算処理は大型の汎用計算機で行われてきた。近年、コンピュータの性能や操作性が向上し、コンピュータ操作を専門のオペレータの手を借りることなく手軽にコンピュータを利用できるようになった。このようなコンピュータは、パーソナル・コンピュータ、オフィス・コンピュータ、ワークステーション、制御用コンピュータ、などと呼ばれており、広く色々な分野でコンピュータ処理の効用が認められている。<sup>3)</sup>

機器分析においても、データ収集、データ管理、データ解析、などに小型・中型の電算機が分析システムの 1 部として付属するようになり、分析作業を効率良くまた精度良く実行するのに貢献している。コンピュータを応用することで、同じ手順にしたがった分析を高速度で多数回繰り返すことによって、材料組織評価の信頼性を向上させたり、分析データを付加価値の高いデータに変換することによって、新しい分析法も開発されるようになった。例えば、コンピュータに支援された EPMA を用いて面分析データをカラー・マップに変換する分析法がある。この分析法では、計測された X 線強度を濃度に換算した後、濃度値を適当な区分範囲に分割し、これら区分範囲に適当な色を割り当てて、成分元素濃度の分布より抽出される分析者の必要とする情報がひとめでわかるように彩色したマップを作成して分析データを利用する。この分析法は、鉄鋼メーカーが注目し、ルーチンの分析作業に利用されている。鉄鋼協会の作業グループでこの分析法の精度について研究が行われている。金属材料技術研究所においても、本研究で開発中の EPMA 総合システムを応用して、作業グループの構成員として、カラー・マップ分析における諸問題点の検討をした。<sup>4)</sup>

本研究の目的は、EPMA 分析法にコンピュータ・データ処理を応用した新しい材料組織の評価法を開発することであった。そのために、EPMA 分析法の原理にさかのぼり分析法を検討するとともに、分析装置の付属装置としてコンピュータの専門家の助けなしで運用できるような小型のコンピュータの利用法を検討し、EPMA 分析とコンピュータ・データ処理を有効に結びつけた新しい分析法の開発を試みた。本研究では、試料の表面層を非破壊方式で 3 次元定量分析することを選びその可能性を追及した。この分析法では [1] EPMA 分析法の特徴である非破壊で固体試料の

成分元素を分析すること、[2] コンピュータ制御を応用した分析装置の特徴である、決められた手順の分析操作を繰り返し実行すること、[3] 分析法データに数値計算処理をして付加価値の高いデータに変換すること、[4] コンピュータのデータ変換能力を応用して分析データを内容の把握しやすい形のデータに変換して利用すること、など EPMA 分析にコンピュータ処理を応用することが総合的に検討されている。

## 2 方 法

### 2. 1 3 次元定量分析法の原理

EPMA 分析において、高速度に加速した電子束で照射して X 線を発生させる際に、電子が試料表面より試料内部に侵入して X 線を発生させる領域の表面からの深さは、電子の運動エネルギーの増加とともに深くなる。

非破壊方式による 3 次元定量分析法では、電子束の加速電圧を、小さい電圧からはじめて、段階的に増加させ、X 線が発生する表面よりの深さを増加させながら、X 線強度の変化を測定する。加速電圧を増加させる段階的ごとに、新たに X 線発生に加わるより深い領域からの X 線信号とそれまでに系統的に収集した分析データとに数値計算処理をほどこすことにより、新たに X 線発生に加わった領域の化学組織を求める。

これを繰り返すことによって、深さ方向に沿った成分元素の濃度変化を非破壊方式で測定する。各加速電圧ごとに、面分析することで、表面に平行なスライス層における成分元素の濃度分布が測定される。スライス層の試料表面からの深さは、加速電圧の増加とともに深くなり、成分元素の 3 次元分析ができることになる。

非破壊方式の 3 次元定量分析法で使用する、深さ方向に沿った濃度を求める数値計算処理の内容を、図 1 を参照して、簡潔に説明する。

[1] まず、X 線強度  $I_0$  と成分元素濃度  $C$  の間の関係を求めておく。例えば検量線式を使うとすれば

$$I_0 = A \times C + B \quad (1)$$

である。

$A$  と  $B$  は定数である。

[2] 深さ方向に均一な濃度  $C$  をもつ試料（いわゆる標準試料）から発生する、X 線が検出器で測定される強度は次ぎのようなモデルにしたがって決められると考える。



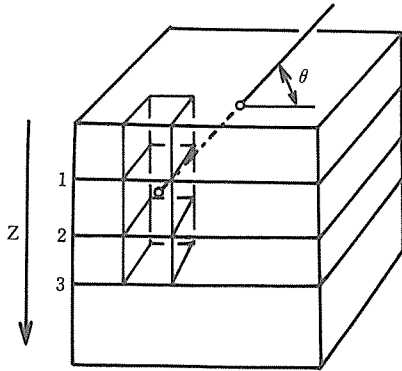


図1 非破壊方式3次元分析法の原理。

(1) 各電圧において、深さ方向に沿って単位深さあたり均一にX線が発生するとする。すなわち、X線発生領域を深さ方向に垂直に*i*個の層に分割した場合に、*j*番目の層(深さ  $Z_j \sim Z_{j-1}$  にわたる)で発生するX線強度はその層の厚さに比例するとする。

$$F_j = I_0 \times (Z_j - Z_{j-1}) / Z_i \quad (2)$$

スライス層の分割は段階的に増加させていく加速電圧に対するX線発生深さの増加量とする。

(2) この層より発生したX線は、吸収をうけ、試料内部を通過してX線検出器に入るまでに強度が減少し  $I_j = f_j \times F_j$  になる。

$$f_j = \exp \left[ -(\mu/\rho) \rho (Z_{j-1} + Z_j) / \{2 \sin(\theta)\} \right] \quad (3)$$

ここで、 $(\mu/\rho)$ 、 $\rho$ 、 $\theta$ は特性X線に対する試料の質量吸収係数、試料の密度、X線の取り出し角度である。

(3)成分濃度が均一な、いわゆる、標準試料で計測されるX線強度  $I_0$ は、このように分割されたそれぞれの層*j*より発生して検出器で測定される強度  $I_j$ の和であり、その和についてX線強度と濃度の関係式(例えば式(1)で表される検量線の関係)が成立するとする。

$$I_0 = \sum_{j=1}^i I_j$$

$$I_0 = A \times C + B$$

[3] 分割した層ごとに濃度が違う一般の試料(いわゆる未知試料)は次のようにあつかう。

- (1) 1番表面に近い層は、通常の分析にしたがって、計測されたX線強度を化学組成に換算する。
- (2) 表面より*i*個の層に分割した試料について、表面か

ら(*i-1*)番目までの層の化学組成が求まっている場合、1番下の*i*層の濃度  $C_i$ は、以下のように計算で求める。

表面より(*i-1*)番目の層までの検出器で測定されるX線強度を、次のようにして計算する。

濃度が  $C_j$ である層*j*で発生したX線が、X線検出器で計測される強度  $I_j$ は、標準試料におけるX線強度と濃度の関係式(例えば、検量線の関係式)と(2)、(3)を用いて決める。

$$I_{0j} = A \times C_i + B$$

$$I_j = I_{0j} \times (f_j \times F_j / \sum_{k=1}^i f_k \times F_k) \quad (4)$$

ここで、 $F_i$ 、 $f_i$ は式(2)、(3)で与える。 $I_{0j}$ は加速電圧が低くX線発生深さが*j*層までである場合に、X線検出器で測定される深さ方向に沿って濃度が一定である標準試料のX線強度である。

表面より(*i-1*)番目の層までのX線強度の合計は

$$\sum_{j=1}^{i-1} I_j \quad (5)$$

となる。

(3) 1番深いところにある層*i*の濃度  $C_i$ の求めかたを説明する。この層より発生して測定されたX線強度は、測定される全X線強度  $I_0$ と式(5)で与える層*i*より浅いところで発生して測定されたX線強度との差として求める。

$$I_i = I_0 - \sum_{j=1}^{i-1} I_j$$

強度  $I_j$ を標準試料におけるX線強度と濃度の関係式で用いる強度値  $I_{0i}$ に次式を用いて換算し

$$I_{0i} = I_i \left( \sum_{k=1}^i f_k \times F_k / f_i \times F_i \right)$$

強度を層*i*の濃度に換算する(例えば検量線の関係を使って)。

$$C_i = I_{0i} / A + B$$

(4)これを加速電圧の段階的な増加ごとに逐次繰り返して、深さ方向に沿った濃度分布を数値計算で求める。

## 2. 2 X線発生深さ

段階的に加速電圧を増加した場合におけるX線発生深さの増加分を3次元分析における試料表面に平行なスライス層の厚さとした。この値はこれまでに発表されている研究報告を用いて決めた。

高速度で運動する電子の照射により発生するX線の発生深さを理論的に評価した研究例を示す。X線発生深さを与える関係式として次ぎのものが提案されて

いる。以下の式に用いられている記号を説明する。

$V_0$  X線を発生させる電子線の加速電圧 (kV)

$V_c$  特性X線を発生させるための最低限度の加速電圧 (kV)

$A$  原子量

$\rho$  試料の密度 ( $\text{g/cm}^3$ )

$Z$  元素の原子番号

$T$  X線発生深さ ( $\mu\text{m}$ )

$$T=0.033 \{V_0^{1.7}-V_c^{1.7}\} A/\rho Z \quad (\text{Castaing}^{5})$$

$$T=0.077 \{V_0^{1.5}-V_c^{1.5}\} / \quad (\text{Reed}^{6})$$

$$T=0.0068 \{V_0^{1.68}-V_c^{1.68}\} / \rho \quad (\text{Anderson-Hasler}^{6})$$

$$T=0.0276 \{V_0^{1.67}-V_c^{1.67}\} A/\rho Z^{0.889} \quad (\text{Kanaya-Okayama}^{6})$$

図2は、これらのモデルを用いて、ルチル ( $\text{TiO}_2$ ) におけるX線発生深さを特性X線  $\text{Ti-K}\alpha$ ,  $\text{Ti-L}\alpha$ ,  $\text{O-K}\alpha$  について計算したものを示す。太い線は本研究で使用したキャストンの式で表される関係である。

丸印は本研究で用いた加速電圧を表す。X線発生深さはモデルにより最大値と最小値で1.8倍程度の差を生じることがわかる。

### 2.3 X線の試料による吸収

X線発生深さは加速電圧の増加とともに深くなるけ

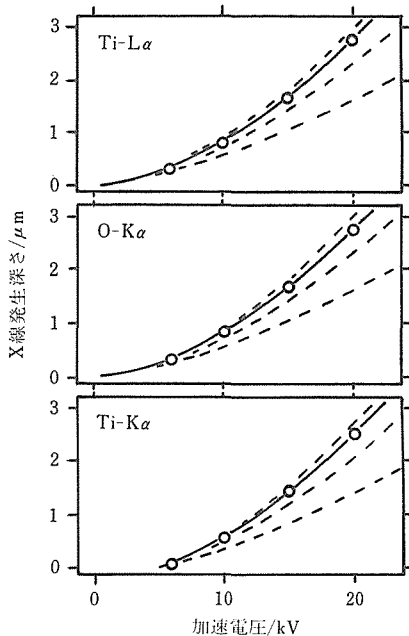


図2 4例のモデルを応用して計算した加速電圧とX線発生深さの関係。

れども、深いところで発生したX線は試料の外にでてX線検出器で計測される前に、分析試料内で吸収をうけて強度が減少する。この効果を3次元分析では式(3)であつかっている。図3は、本研究で用いた特性X線  $\text{Ti-K}\alpha$ ,  $\text{Ti-L}\alpha$ ,  $\text{O-K}\alpha$  について  $\text{TiO}_2$  におけるX線発生位置と測定される強度と発生強度の比の間の関係を示す。丸印は加速電圧が6, 10, 15, 20kVである場合に、3次元分析において表面に平行にスライスされる層の中心位置を表す。 $\text{TiO}_2$  を分析する場合には、 $\text{Ti-K}\alpha$  線を用いると試料の深いところからX線信号をとりだせるが、 $\text{O-K}\alpha$  線を用いると吸収による信号の減衰が大きく充分なX線信号の得られるのはごく表面に近い領域に限られることがわかる。

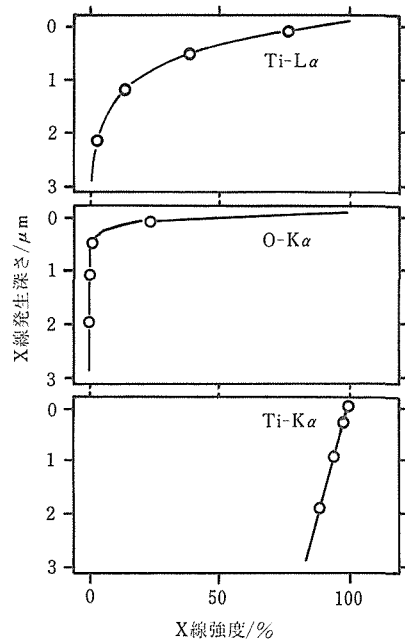


図3 X線発生深さ位置と吸収による強度の減少の関係。

### 2.4 X線信号の強さと画質

EPMA分析ではX線発生効率が低く、精度の良い分析を行うためには、充分な信号量(X線カウント数)を試料より得ることが必要である。通常の点分析では1回の分析に5~10秒間X線強度を測定し、これを10回繰り返して平均値を用いることでX線強度の測定における統計変動を小さくし、分析精度を向上させている。

面分析をするために、この実験におけるように

256×256点について各点に5秒間測定するとすると、1回の面分析に3.8日かかることになる。そのため、面分析を実用化するために、1点あたりの測定時間を短縮しなければならない。例えば、測定時間を0.1秒間にすると、256×256点の面分析を1.8時間にすることができ。これ以上測定時間が長くなると、3次元分析のような数組の面分析データを必要とする分析は共同研究設備を使用する場合においては実用的ではなくなる。また、時間制限の少ない専用の研究設備を使用できたとしても、長時間の分析は分析装置における分析条件の安定性の限界を越えてしまうので、信頼のおける分析データの収集ができなくなる。

面分析データの面素あたりに計測されるX線量子数はポアソンの統計分布にしたがっており<sup>7)</sup>、X線量子のカウント数が $N$ である場合の、統計変動の大きさは $\sqrt{N}$ である。したがって、計測されるX線量子数が $N$ である場合の分析精度は $\sqrt{N}/N=1/\sqrt{N}$ となる。ところで、非破壊方式の3次元分析では、このような数組の面分析データに対して数値計算処理をしなければならない。各分析データの質（画素あたりのX線量子の平均カウント数）が同じであれば、データ間に加減算を $n$ 回すると $\sqrt{n}$ 倍だけ統計変動が大きくなる。したがって、X線データに数値計算を $n$ 回繰り返すと分析精度は $\sqrt{n}/\sqrt{N}$ となる。EPMA分析を応用した3次元分析においては、面素あたりに計測されるX線量子数を大きくし、十分な精度をもたせて分析データを解析することが必要である。

表1に本研究で3次元分析に用いたX線データの信号強度を画素あたりのX線量子のカウント数として示した。通常のEPMA分析では、点分析において、数千～数万カウントのX線信号を使って分析が行われるのに比較すると、コンピュータで支援されたEPMA面分析においては画素あたりのX線量子の計測数が非常に少ないことがわかる。

表1 TiO<sub>2</sub>において計測されるX線量子数

特性X線の種類	カウント数/画素
Ti-K $\alpha$	20
Ti-L $\alpha$	1000
O-K $\alpha$	200

### 3 実験システムの構成

この研究においては、以下のデータの収集・処理に

かかる方法を開発することが必要であった。

- [1] EPMAより3次元分析に使用できる分析データを収集すること
- [2] 分析データをデータ処理を専門にするコンピュータ系に転送すること
- [3] 分析データを数値計算処理して、3次元分析を行う。
- [4] 数値としてあつかわれているデータを、画像のような利用しやすい型のデータに変換して出力すること。

可能な限り市販の装置に付与されている機能を利用したが、必要な場合には装置を改造する方法で、研究システムを構築した。また、システムを作動させる応用プログラムは必要なものを本研究において作成した。このよにして、3次元分析のできる装置をシステムとして構築し、その性能を検討した。

図4に装置の概略を示す。EPMA分析データ収集系と数値計算用のコンピュータ・ネットワーク系の2つに大別できる。

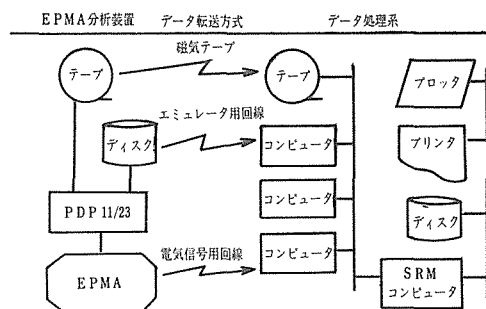


図4 3次元分析のために構築した分析システムの概略。

#### 3.1 分析データの収集と転送

X線分析データを収集するEPMAとして、コンピュータで支援されたEPMA（日本電子 JCMS-733）を使用した。このEPMAはDECのPDP 11/23 2台で支援されておりEPMAメーカーから提供されている装置制御に使用する言語JASCALをもちいて、EPMA本体とそれに付属する装置を操作する応用プログラムを作成した。

加速電圧を段階的に増加させて面分析データを収集しEPMA付属装置の磁気ハードディスクに記録した。

EPMAには磁気テープ記録装置が付属しており、ハードディスクに記録された分析データを磁気テープに移すことができる。

### 3. 2 分析データのデータ処理系コンピュータへの転送

EPMA (JCMS-773) より得られる分析データをデータ処理を目的とするコンピュータ系に入力するために、3つの方法を試みた。

[1] EPMA の付属する分析データ保存用の磁気テープ記録装置とデータ処理系のコンピュータに付属する磁気テープ記録装置を使用して、磁気テープを仲介として分析データを SRM の磁気ディスクに転送する。

[2] EPMA 分析中に X 線分光分析に関係する電気信号を EPMA の外へとりだし、データ処理系のコンピュータのもつ A/D 変換インターフェイスとパルス・カウンターを介して、コンピュータであつかえる信号に変換し、SRM の磁気ディスクに記録する。

[3] データ処理系コンピュータを EPMA に付属しているコンピュータ (DEC PDP 11/23) のエミュレータとして機能させ、EPMA 磁気ディスクに記録された分析データを EPMA に付属するコンピュータの代わりに分析データを管理し、EPMA の磁気ディスクに記録されている分析データを SRM の磁気ディスクに転送する。

これらの3方法を試みたところ、転送に必要な時間の長さ、システム操作の簡便さ、システムの信頼性、などを総合的に評価して、1番効率のよい方法は EPMA に付属するコンピュータ管理の下で分析データを収集し、分析終了後 EPMA に付属するデータ保存目的の磁気テープ記録装置に分析データを出力し、分析データを記録した磁気テープをデータ処理系コンピュータに付属する磁気テープ記録装置で読み取ることであった。

### 3. 3 データ処理系のコンピュータ

データ処理系のコンピュータで使用した応用プログラムは、データの転送、数値計算処理、SRM 制御を含めてベーシック言語 (HP ベーシック 5.0) を使って、本研究において、作成した。3台のワークステーションは、どれでも、分析データの転送、数値計算処理、分析結果の出力、などの作業をすることができる。

SRM (Shared Resource Management) はローカル・エリア・ネットワークの1種である。SRM コンピュータは分析データ、応用プログラム、プリンタ、プロッタを管理しており、SRM ネットワークに結ばれたワークステーションはどれでも SRM の管理する資源 (ソフトおよびハード) を使用することができる。

応用プログラムは SRM コンピュータが管理してお

り、どのワークステーションでも応用プログラムを SRM より受け取り使用することができる。ワークステーションはどれでも、データの転送、データ処理、データ出力まで3次元分析を目的とした一連の作業をすることができる。作業を分割して、3台のワークステーションに専門の仕事を割り当てて、3次元分析することもできる。作業の流れをいくつか分割したり、作業を平行して行うことにより、データ処理速度を大きくすることができた。これまでのところでは、数値計算処理をするコンピュータが  $N$  台加わりとデータ処理時間は  $1/N$  になる。

SRM 方式のローカル・エリア・ネットワークは、分析データの管理と処理を効率よく行うのに有効であることがわかった。

計算処理した結果は、CRT や SRM の管理するプロッターを使用して出力した。

## 4 非破壊方式による表面層の3次元分析例

### 4. 1 分析データの収集

粉末チタンの中にルチル ( $\text{TiO}_2$ ) 粒子を分散させて焼結した試料を用いて分析法の検討をした。この試料は、分散させた  $\text{TiO}_2$  粒子、粒子が分解して生成した酸素濃度の高い領域及び地のチタンより構成されている。酸素濃度の高い領域は、チタン  $\text{TiO}_2$  粒子が地のチタンで還元されてできたところである。

実験に用いた試料は Ti-O 2 元系であるので、どちらか一方の成分元素濃度を分析することにより材料組織を観察できる。また、両方を分析した結果を比較して、3次元分析法の精度を評価することができる。

EPMA 分析において、試料を照射する電子線束の加速電圧を 6kV~20kV の範囲で変化させて、X 線の発生深さを変化させて面分析を行った。分析条件は表 2 にまとめて示す。

図 5 は成分元素の検出に Ti-K  $\alpha$  特性 X 線, Ti-L  $\alpha$

表 2 EPMA 分析条件

加速電圧	6, 10, 15, 20kV
照射電流	$1 \times 10^6 \mu\text{A}$
X 線分光結晶	LiF (Ti-K $\alpha$ 特性線) STE (Ti-L $\alpha$ 特性線) STE (O-K $\alpha$ 特性線)
試料ステージの送りステップ	$1 \mu\text{m}$ (縦方向) $1 \mu\text{m}$ (横方向)
面分析データを構成する画素数	$256 \times 256$
X 線取り出し角度	40度
X 線計測時間	0.1秒/画素

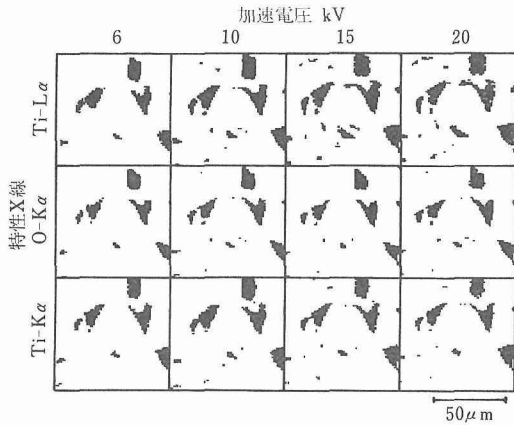


図5 3次元分析のために収集したX線面分析画像。黒い領域がTiO<sub>2</sub>の化学組成をもつところである。

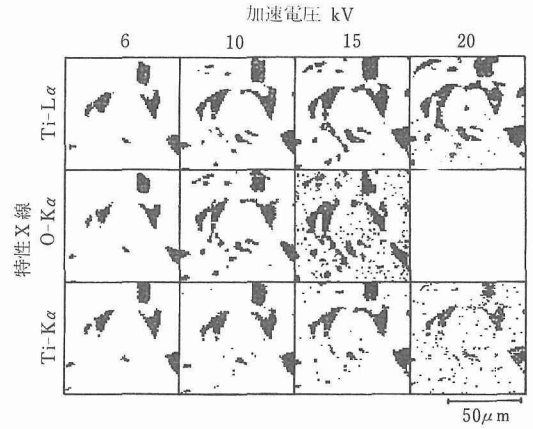


図6 図5にしめた画像データを3次元分析した結果。黒い領域がTiO<sub>2</sub>の化学組成をもつところである。

特性線及びO-K $\alpha$ 特性線を用いて、加速電圧6kV、10kV、15kV及び20kVで面分析したX線像を示す。収集したままの分析データであり、3次元分析処理をほとんどしていない。検出したX線強度を化学組成濃度に変換し、ルチル(TiO<sub>2</sub>、チタン60wt%、酸素40wt%)が存在することになる成分元素濃度をもつところを黒く塗って表示している。各加速電圧における面分析データは、3個のX線検出器を用いて、3種類の特性X線について、1回の分析ごとに、同時に測定している。EPMA分析で得られる256 $\mu$ m $\times$ 256 $\mu$ mの面分析画像データの1部分を切り出して表示したものである。画像はすべて試料表面の同じ場所から収集している。

#### 4.2 分析データの解析

図6は2節で紹介した方法を用いて、図5に示した面分析データを3次元分析したものである。

図2に示された各電圧でのX線発生深さで区切られた各層においてルチル(TiO<sub>2</sub>)の成分元素組成をもつ領域を黒く塗っている。次ぎのことがわかる。

- [1] 試料表面からの深さの増加とともにルチルの存在する領域の広さと形が変化したり、新たに発生したりしているところがある。
- [2] X線発生深さがほぼ等しい、Ti-L $\alpha$ 特性X線とO-K $\alpha$ 特性X線は、充分なX線強度が測定される範囲の深さの層については、同じ画像を与えている。このことは、3次元分析法が合理的な分析法であることを示す。
- [3] 3次元分析に適用できるX線信号が少ない層(特性X線Ti-K $\alpha$ を応用した場合、特性X線O-K $\alpha$ を応用した加速電圧15kVの場合)につい

ては画像ノイズが大きく細かい組織がはっきりしなくなる。

表3表4および表5は、各加速電圧において検出器で計測されるX線強度全体に区分した各層で発生したX線の占める割合を示す。なお、X線カウント数の大きさは表1に示してある。特性X線Ti-K $\alpha$ を応用するほうが特性X線Ti-L $\alpha$ を応用するよりも試料の深い場所から発生したX線を吸収をうけることかく取り出すことができるわけであるが、信号の絶対量が小さいために特性X線Ti-K $\alpha$ を使用した場合には、数値計算を繰り返して深いところの濃度を計算すると

表3 計測されるTi-K $\alpha$ 特性X線量子数に占める各層より発生したX線の割合(%)

層の深さ範囲 ( $\mu$ m)	加速電圧 (kV)			
	6	10	15	20
0 ~0.10	100	16.83	7.12	4.21
0.1 ~0.59		83.17	35.19	20.82
0.59~1.44			57.69	34.13
1.44~2.51				40.84

表4 計測されるTi-L $\alpha$ 特性X線量子数に占める各層より発生したX線の割合(%)

層の深さ範囲 ( $\mu$ m)	加速電圧 (kV)			
	6	10	15	20
0 ~0.35	100	60.5	50.3	48.4
0.35~0.85		39.5	32.8	31.6
0.85~1.69			16.9	16.3
1.69~2.77				3.7

表5 計測される0-K $\alpha$ 特性X線量子数に占める各層より発生したX線の割合(%)

層の深さ範囲 ( $\mu\text{m}$ )	加速電圧 (kV)			
	6	10	15	20
0 ~0.32	100	95.99	95.96	95.96
0.32~0.78		4.01	4.01	4.01
0.78~1.56			0.03	0.03
1.56~2.54				0.00

もに計算誤差が大きくなり、画像ノイズが加わり、深いところの材料組織を観察することが困難になる。十分なX線信号が得られることが、3次元分析解析することによって、深さ方向の成分元素濃度の変化を観察するために必要な条件となることを示す。

#### 4.3 画像処理を加えた3次元分析

3次元分析を行うためには、X線信号量の大きい分析データを使用する必要がある。そのためには試料を照射する電子線束の電流を増加させたり、画素あたりの計測時間を長くして、画素あたりに記録されるX線量子数を増加させればよい。しかし、データ収集済みの分析データに数値計算処理をすることで、ある程度の画質の改良をして3次元分析することが可能である。例えば、フィルター・サイズ $S \times S$ の移動平均の平滑化処理を行うと、X線量子の統計変動の大きさは $1/S$ になる<sup>7)</sup>。ここで例を示すように、より細かい濃度変化を観察するような精度のよい分析が可能になる。

画質の改良を試みた例を図7と図8に示す。スライス層の試料表面からの位置が把握しやすいように、単点透視図で描いた図を添えてある。Ti-L $\alpha$ 線とO-K $\alpha$ 線を使って、酸素濃度40% (TiO<sub>2</sub>) のところ (黒い領域)、酸素濃度範囲40%~10%のところ (灰色の領域) 及び酸素濃度10%未満のところ (白い領域) を抽出して描いたものである。Ti-L $\alpha$ 線とO-K $\alpha$ 線

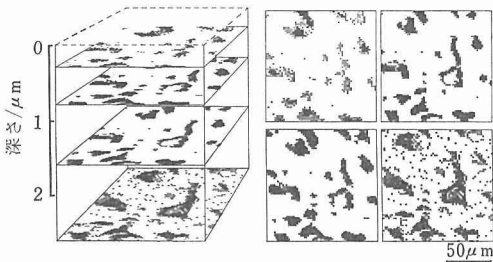


図7 チタンの特性X線を使った、非破壊方式3次元分析によるTiO<sub>2</sub>粒子の観察。

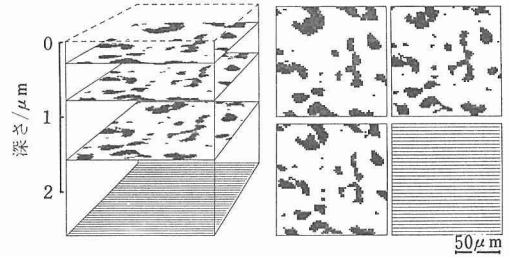


図8 酸素の特性X線を使った、非破壊方式3次元分析によるTiO<sub>2</sub>粒子の観察。

で観察した組織が一致している。画質の改良処理を用いることで、X線信号量の少ない面分析データを処理することが可能となり、3次元分析の応用範囲がひろがると思われる。

なお、図8には深さが0.78~1.56 $\mu\text{m}$ の層の化学組成を示してあるが、表5や図3によればこの深さの領域で発生したX線はごくわずしか計測されないことになる。3次元分析プログラムを応用して計算すると鮮明な材料組織を示す画像となる。この原因について深く考察する時間がなかったが、おそらく酸素の吸収係数が実際には文献には記載されている値よりも小さいか、この研究で使用したX線発生深さを与える式が実際よりも小さい値を与えることを示すのであろう。

## 5 結 言

EPMA分析を応用した非破壊方式による3次元定量分析法をEPMA分析の原理より検討するとともに、コンピュータを応用した分析データの収集とデータ解析を有効に結合したシステムとしてまとめ、その効用を検討した。その結果次ぎの結論が得られた。

- (1) プロトタイプの実験システムの実験として成功したと思われる。構築したシステムは分析システムとして稼働し、材料の3次元構造を示す画像が得られた。
- (2) 理論面から3次元分析法をいろいろと検討する余地があると思われる。例えば、X線発生深さは使用するモデルにより1.8倍程度の差がある。発生したX線がX線検出器で強度を計測されるまでの過程をこの研究ではごくおおよさばに見積もったけれども、もっときちんと精度よく評価する必要があるかもしれない。
- (3) コンピュータをEPMA分析に応用する環境は、装置の価格をのぞけば、研究をはじめたころに比較すると、大変良好である。信頼性、処理速度、扱いやす

さ、など、分析装置に付属するコンピュータは大きな改良がなされている。データ処理系と分析装置との結合も手軽に、容易に行える可能性がでてきた。例えば、金属材料技術研究所では、異種コンピュータを結合して、データ処理するためのローカル・エリア・ネットワークの機能が共同で使用する汎用大型電算機を管理する部門から提供をうける計画がある。パーソナル・コンピュータのローカル・エリア・ネットワークもしだいに普及してきている。複数のコンピュータを使用してデータ処理を高速度で行う支援態勢が整えられる傾向にあるといえる。

(4) システム開発の研究には、原理の検討、使用する装置の性能と特性の把握、材料組織評価に求められていることがらについての現状の把握、など検討することがたくさんあり、それらが総合的にからみあっている。複雑な課題である。EPMA 分析を高精度化する新システムの開発を短期間で行えたこと、また構築したシステムが研究課題を消化する中で鉄鋼メーカーの複数の研究所と協力して EPMA 分析法の検討をする余力のあるものであったことは、研究にたずさわった者にとって大きな喜びであった。

この研究に協力と支援をいただいた方々に感謝します。

### 参 考 文 献

- 1) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄:「X線マイクロアナライザー」, 日刊工業新聞社, (1972).
- 2) 副島啓義:「電子線マイクロアナリシス」, 日刊工業新聞社, (1987).
- 3) 高橋三雄:「わかりやすいコンピュータ用語事典」, ナツメ社, (1989).

- 4) 「金属材料の新しい画像解析技術」: 日本鉄鋼協会画像解析による材料評価部会研究成果報告書, (1989), 165.
- 5) Castaing, R: In Advances in Electronics and Electron Physics, ed. L. Marton, Academic, New York, vol. 13, (1960), 317.
- 6) EDAX ユーザース・スクール資料: 日本フイッブス株式会社 (1990), 516.
- 7) Fukamachi, M and Kimura, T: ISIJ, 30, (1990), 516.

### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) CMA を応用した新しい金属材料組織の評価法 I, 木村 隆, 本間一広, 深町正利, EPMA・表面分析ユーザースミューティング (日本電子), 60, 7.
- 2) CMA を応用した新しい金属材料組織の評価法 II, 木村 隆, 本間一広, 深町正利, EPMA・表面分析ユーザースミューティング (日本電子), 61, 7.
- 3) CMA を応用した新しい金属材料組織の評価法 III, 木村 隆, 本間一広, 小川一行, 深町正利, EPMA・表面分析ユーザースミューティング (日本電子), 62, 7.

(誌上)

- 1) パーソナル・コンピュータを応用した高性能画像処理システム, 深町正利, 鉄と鋼, 71 (1985), 912.
- 2) EPMA を応用した非破壊方式による表面層の 3 次元定量分析, 深町正利, 木村 隆, 熱処理 26 (1986), 265.
- 3) X線マイクロアナライザーの画像処理, 深町正利, 木村 隆, 金属 6 (1986), 65.
- 4) X線マイクロアナライザーの画像解析, 深町正利, 木村 隆, 小川一行, 本間一広, 画像処理による材料組織解析の現状/金属材料技術研究所・日本鉄鋼協会編 (1986), 193.
- 5) 金属材料の画像処理, 深町正利, 未来産業技術 VI (1988), 468.
- 6) コンピュータ画像処理を応用した高性能 X線マイクロアナライザー開発のこころみ, 深町正利, 木村 隆, 表面科学 9 (1988), 32.
- 7) 表面の 3 次元計測, 深町正利, 素形材 29 (1988), 29.

# 非破壊的材料評価手法に関する研究

経常研究

損傷機構研究部

斎藤鉄哉\*, 松本庄次郎\*\*, 伊藤秀之,

福原熙明, 植竹一蔵, 山脇 寿

昭和 61 年度～昭和 63 年度

## 要 約

構造用金属材料に存在する欠陥あるいは材質の変化を、非破壊試験法により検出し定量的に評価するための基礎的研究として、大別して 2 種類すなわち、(i) 微視組織評価に関わる研究、(ii) 高精度探傷法に関わる研究の非破壊試験法について検討した。

(i) 熱処理により黒鉛の形状を 2 種類に変えた鋳鉄を用いて超音波の音響特性を調べ、黒鉛の球状化率と中心周波数との間に良い相関関係があるが、遷移的变化を伴う傾向があるため、超音波の周波数解析による評価は低球状化率の場合に特に有効であることを明らかにした。また高球状化率の黒鉛鋳鉄に関して磁化特性を検討した結果、磁気履歴曲線から得られる種々の磁気特性値が球状化率と良い相関があることを明らかにした。

(ii) 高精度超音波斜角探傷技術の確立に関しては、精密斜角探傷に影響を及ぼす各種因子の理論的裏付けが可能な斜角探傷数値実験法を提案するとともに、その適用例を示した。更に、漏洩磁束探傷におけるホール素子の寸法、欠陥寸法、リフトオフ距離等の影響因子について検討し、漏洩磁束とホール素子の寸法との関係を定式化できた。

## 1 緒 言

各種の構造物が大型化し、高性能化するにつれて、構造物部材の信頼性の確保はますます重要な問題となってきた。それに伴って、材料の非破壊検査の手法も従来の欠陥検出・探傷だけでなく、材料の微視的組織の同定をも含めた材料評価法として、より広い領域で適用されるようになりつつある。そこで本研究においては、非破壊的検査手法を広く材料評価法として捉え、金属材料の微視組織、材質を非破壊的に評価することを目的に基礎研究を行うとともに、探傷面においては評価の定量化・高精度化を目指した検討を行った。

## 2 微視組織・材質評価法の検討

### 2. 1 鋳鉄の黒鉛球状化率と超音波特性との関係

#### 2. 1. 1 はじめに

鋳鉄の強度、靱性に大きい影響を及ぼす微視的組織の非破壊的評価の重要性は従来から指摘されており、

その一手段として超音波による鋳鉄の組織と音響特性との関係が調べられている<sup>(1)</sup>。しかし、そのほとんどが縦波についてしか行われておらず、非破壊検査に不可欠である横波および、他の手法の報告はほとんど見当たらない。そこで縦波のみならず横波を含め音速、周波数特性など超音波伝搬特性と黒鉛球状化率の関係を詳細に検討した。

#### 2. 1. 2 実験方法

黒鉛球状化率を変化させた鋳鉄を高周波溶解炉で実験室的に溶製し、鑄込みまま材のほか基地組織を 2 種類の熱処理、すなわちパーライト基地 (900°Cx1hr 保持後空冷)、フェライト基地 (920°Cx2hr 保持後炉冷 550°C から空冷) 用熱処理を施し、合計 3 種類の供試材を製作し、試料 (40×40×20mm) とした。写真 1 にはフェライト基地の黒鉛球状化率の小さい場合と大きい場合の組織の違いの例を示す。それらの黒鉛球状化率は JIS に基づいて測定した<sup>(2)</sup>。また化学組成は表に示す。

実験装置は広帯域のパルサー・レシーバー、公称周波数 5MHz の広帯域縦波探触子、横波探触子 (いずれもパナメトリクス社製) を使用した。音速測定には

\*現在：計測解析研究部

\*\*平成元年退職



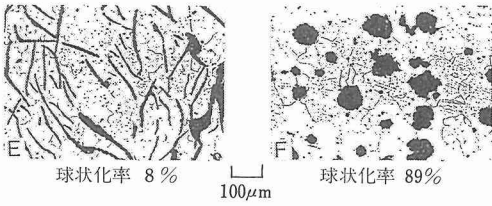


写真1 黒鉛球状化率の違いと金属組織の例 (フェライト基地)

表 供試材の化学組成

試料 番号	化学組成 (%)					
	C	Si	Mn	P	S	Mg
1	3.51	2.30	0.36	0.044	0.016	0.005
2	3.51	2.30	0.26	0.044	0.018	0.019
3	3.47	2.24	0.29	0.045	0.015	0.031
4	3.48	2.22	0.27	0.045	0.015	0.053
5	3.51	2.19	0.30	0.043	0.011	0.068
6	3.55	2.20	0.27	0.044	0.013	0.046
7	3.58	2.08	0.28	0.042	0.013	0.026
8	3.57	1.97	0.30	0.046	0.014	0.037
9	3.58	1.98	0.32	0.046	0.014	0.031
10	3.59	2.11	0.30	0.041	0.012	0.030

更にオシロスコープ (横河ビューレットパッカード社製) を用い, 厚さ 20mm の底面エコー  $B_1$ ,  $B_2$  のそれぞれの第 1 波のピーク間で超音波の伝搬時間を求めて音速を算出した。周波数解析は FFT 波形解析装置 (data6000) を用い,  $B_1$  エコーのスペクトラムにより中心周波数を求めた。音響特性以外に金属組織の性質を表すものとして硬さ測定を行った。これにはビッカース硬度計 (明石製作所製) を使用した。

### 2. 1. 3 実験結果と考察

黒鉛球状化率と音速の関係に関する測定結果を図 1 ~ 2 に示す。図 1 は縦波音速の場合であり, 図 2 は横波音速の場合である。いずれも黒鉛球状化率の増加で音速は増加しているが, 縦波の方が横波より変化が大きい。また, フェライト基地とパーライト基地の間には黒鉛球状化率に対する音速差は認められなかったが 鑄込みまま材はこれらより僅かに高い音速を示す傾向を有している。

図 3 ~ 4 は同一の試料についての硬さの変化に対する音速変化の関係を縦波と横波の場合について示す。硬さと音速の関係は 1 本の曲線では表わすことはで

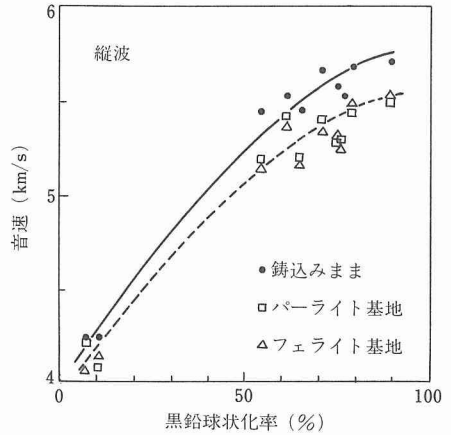


図 1 3 種の熱処理の異なる鑄鉄の縦波の音速に及ぼす黒鉛球状化率の影響

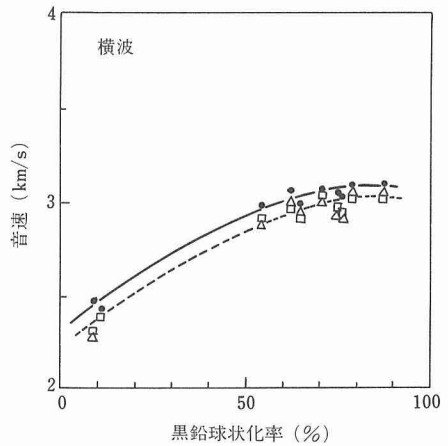


図 2 3 種の熱処理の異なる鑄鉄の横波の音速に及ぼす黒鉛球状化率の影響 (記号は図 1 に同じ)

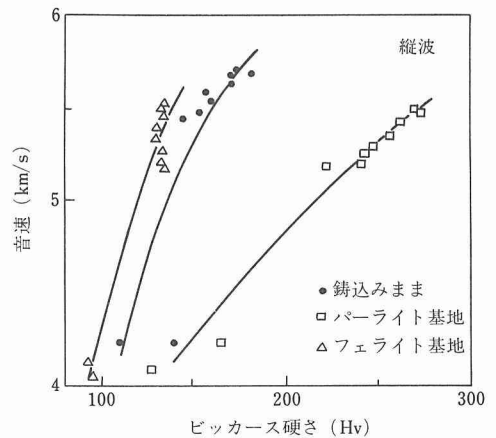


図 3 球状化黒鉛鑄鉄の硬さと縦波の音速の関係に及ぼす熱処理の影響

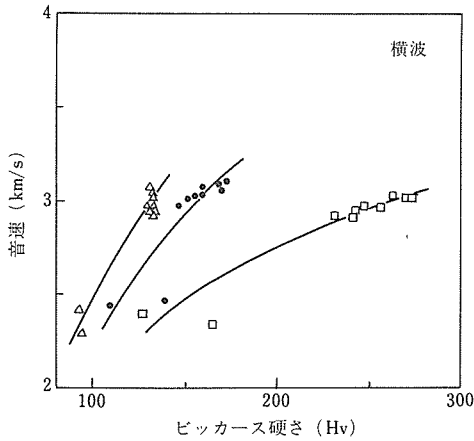


図4 球状化黒鉛鑄鉄の硬さと横波の音速の関係に及ぼす熱処理の影響 (記号は図3と同じ)

きず、熱処理に起因する基地によって3本の曲線に分かれ、その影響が明瞭に現れている。

これらの結果から鑄鉄の音速変化の支配的因子は黒鉛の球状化率であって、基地の違いは硬さの変化の原因となるが、音速変化を統一的に説明できる因子ではないといえる。

図5～6は黒鉛球状化率の変化に対する中心周波数の変化を示している。基地の影響はほとんどなく統一的に表現できる。ただ、黒鉛球状化率の極めて小さい領域と比較的大きい領域とでは1本の線で統一的に表現するには難があり、むしろ遷移的变化を伴う2本の線で表わすべきであろう。また、縦波と横波とは

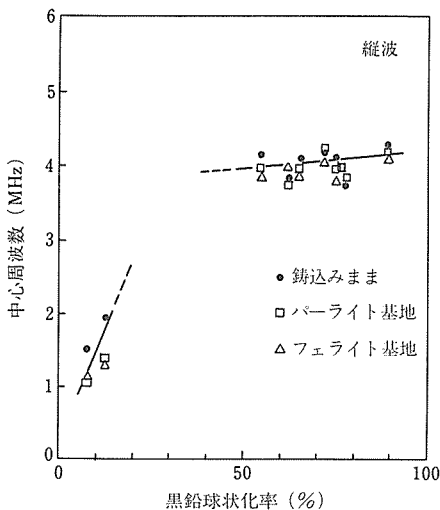


図5 鑄鉄中の縦波の周波数特性に及ぼす黒鉛球状化率の影響

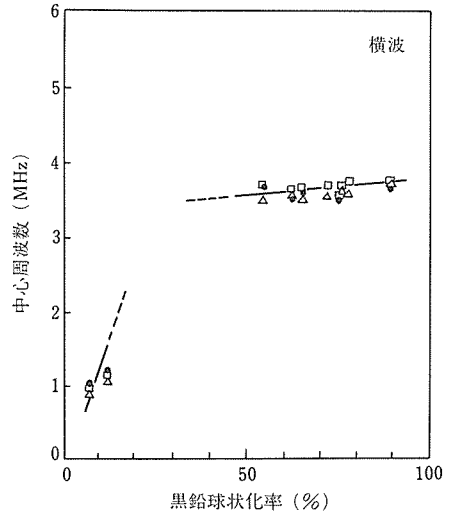


図6 鑄鉄中の横波の周波数特性に及ぼす黒鉛球状化率の影響 (記号は図5と同じ)

全く同様な挙動を示している。このことは探触子の周波数特性が異なってもなお上述のことを支持しているといえる。

以上の結果から球状化率の小さい範囲においては超音波により評価できるが、球状化率の高い範囲では評価が困難であるといえる。

#### 2. 1. 4 小 括

鑄鉄の強度、靱性に大きい影響を及ぼす微視的組織の非破壊的評価の手段として超音波による鑄鉄の組織と音響特性との関係を検討した。その結果、黒鉛球状化率と音速との間にはよい相関があることを示した。また、黒鉛球状化率と中心周波数との間にもよい相関が存在するが遷移的变化を伴う傾向にあることを明らかにした。特に球状化率の低い範囲で本手法が有効であることが明らかになった。

### 2. 2 鑄鉄の黒鉛球状化率と磁気特性

#### 2. 2. 1 はじめに

金属材料の材質判別は非破壊試験の1分野として開発されてきた。最近では、球状黒鉛鑄鉄の材質評価方法の開発が注目され、超音波、磁気、バルクハウゼン効果を利用した方法が研究されている。球状黒鉛鑄鉄の組織は、大別してマトリックス(地)と分布する黒鉛の性状となるが、特に鑄鉄の機械的性質に大きな影響を与える因子として、黒鉛の形状(球状化率)が挙げられる。黒鉛球状化率と磁気特性との間には、因子分析により初透磁率、磁束密度などと相関が大きいことが知られているが、材質判別上問題となる40～

90%の黒鉛球状化率の領域での対応については明らかでない。一方、超音波音速測定による方法もこの領域で黒鉛球状化率を十分に分別することは難しい。

黒鉛球状化率の推定に利用できる物理的特性の変化は、材料のマイクロ組織との関連が大きいと考えられ、ここでは微小磁化過程に対応するマイナーループ磁化特性に着目し、鑄鉄の黒鉛球状化率と磁気特性の関連について基礎的検討を行った。

### 2. 2. 2 実験方法

#### (1) 供試材

実験に用いた鑄鉄試料は、2. 1 項に示した実験において調整した材料の1部（鑄込みまま材）で、化学組成はC = 3.51 ~ 3.59, Si = 1.97 ~ 2.24, S = 0.012 ~ 0.01, Mg = 0.0005 ~ 0.037 (重量%) である。また、黒鉛球状化率は3 ~ 13%, 55 ~ 89%の範囲の10試料を用いた。

#### (2) 磁気測定

試料は、機械加工によって磁気測定用環状試験片（外径32, 内径20, 高さ6mm）に加工し、巻線した。磁気測定は、自動直流磁化特性測定装置（横河3257型）を用いて一般の磁気履歴曲線（最大磁界500e）及びマイナーループ磁化曲線を測定した。マイナーループ磁化曲線は、図7に示すように磁気履歴曲線上の点（測定点磁界）から磁界を逆方向に変化（最大で90e）し、再び測定点磁界に帰る磁界変化によって求めた。

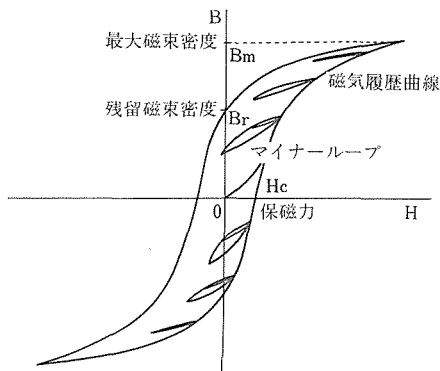


図7 磁気履歴曲線

### 2. 2. 3 実験結果と考察

図8は、各試料について得られた磁気履歴曲線（H = ±300e）から得られた最大磁束密度  $B_m$ 、最大透磁率  $\mu_m$ 、残留磁束密度  $B_r$  及び保磁力  $H_c$  と黒鉛球状化率との関係を示す。図から  $B_m$ 、 $\mu_m$  及び  $B_r$  は黒鉛球状

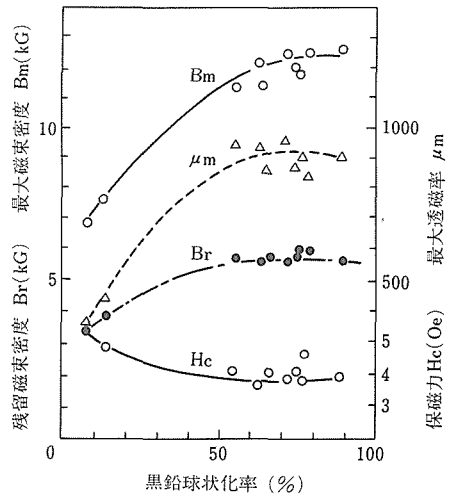


図8 鑄鉄の黒鉛球状化率と各種磁気特性

化率とともに増加、 $H_c$  は減少の傾向を示す。また、黒鉛球状化率約60%以上では、これらの磁気特性は飽和を示してほぼ一定の値となり、球状化率の低い片状黒鉛組織の鑄鉄とは差がある。

試料作成上、黒鉛球状化率20~50%の試料を得ることが困難でその領域のデータが得られないが、図8に示されるように、一般の磁気履歴曲線から得られる磁気特性から黒鉛球状化率20%以下（片状黒鉛鑄鉄）と60%以上の鑄鉄が区別できる。一般に黒鉛球状化率70%以上を球状黒鉛鑄鉄と称しているが、このような特性によって鑄鉄の大略の判別ができる。

図9は、マイナーループ測定において、変化磁界  $\Delta$

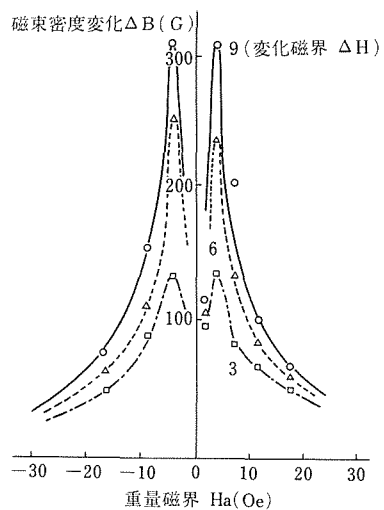


図9 マイナーループにおける磁束密度変化

H を 3, 6 及び 90e とした場合に得られた磁束密度変化,  $\Delta B$  と測定点磁界  $H_a$  との関係を示す。 $\Delta B$  は図に示すように,  $H_a = \text{約 } 40e$  において最大値を示し, その点の  $H_a$  の値は, 試料の黒鉛球状化率の値によらず, 保磁力  $H_c$  にはほぼ近い値であった。

図10は  $H_a = 40e$  において  $\Delta H = 6$  及び  $30e$  における  $\Delta B$  の差を示したものである。 $\Delta H$  による  $\Delta B$  の差は,  $\Delta H = 3 \sim 60e$  の組合せに近いところで最大となるのでこの組合せを採用した。黒鉛球状化率による磁気特性の差は, 図10に示すように  $\Delta H$  による  $\Delta B$  の差でみられる。 $\Delta H$  による  $\Delta B$  の差は, 黒鉛球状化率が低い場合には小さな値を示し, 50% 近傍で最大値となるが, あと黒鉛球状化率とともに急速に減少する。このような  $\Delta B$  の変化の理由については現在明確でないが, 黒鉛球状化率の増大に伴うマトリックスの変化及び黒鉛形態による磁壁移動に対するピンニング作用の差によるものと考えられる。一方, 現象的にはマイナーループにおける  $\Delta B$  の差が, 60~90% の高い黒鉛球状化率の差をより詳細に判別するのに有用であることが示された。

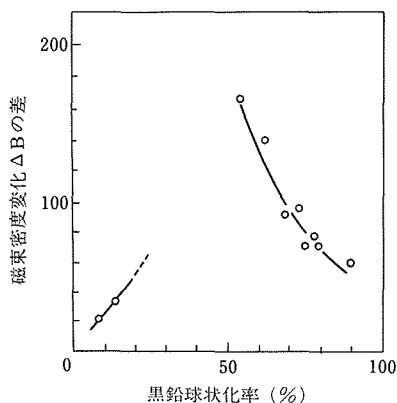


図10 黒鉛球状化率と磁束密度変化の差 (変化磁界: 3 及び 6)

### 2. 2. 4 小 括

黒鉛球状化率 10~90% の鑄鉄材 (鑄込ま材) について, 磁気履歴曲線及びマイナーループ磁化曲線の測定を行い, 黒鉛球状化率を磁気的に検出する方法の基礎的検討を行った。得られた結果を次に示す。

- (1) マイナーループ磁化曲線において, 変化磁界の差による磁束変化の差を利用することにより, 従来困難とされた 60% 以上の黒鉛球状化率が可能であることがわかった。
- (2) 黒鉛球状化率 20% 以下及び 60% 以上の鑄鉄の判

別は, 磁気履歴曲線から得られる最大磁束密度などにより判別できる。ただし 60% 以上の鑄鉄についてより詳細な区別は難しい。

- (3) 鑄鉄の磁気特性は, 黒鉛形状及びマトリックスの性質の影響を受ける。今後の問題として異なるマトリックス, 熱処理の鑄鉄について検討が必要である。

## 3 高精度探傷法の検討

### 3. 1 超音波探傷の高精度化

#### 3. 1. 1 はじめに

高精度超音波斜角探傷の樹立には欠陥寸法推定精度に影響を及ぼす支配的因子の解明が重要である。斜角探傷は斜めに超音波を入射させる探傷であるため, 流体接触している異なった固体二重媒質の境界における平面弾性波の斜め入射の際の反射率, 及び通過率の問題, 位相の問題, 送受音場, 送受指向性<sup>(3)</sup>, 欠陥からの反射挙動, 超音波減衰など多くの因子が複雑にからんでいる。

そこで, これらの因子を含んだ送受の音場と指向性の数値計算法を導くとともに, 任意の形状の反射源の前後走査グラフを計算できる斜角探傷を模擬した数値実験法の樹立を試みた。更に, この数値実験の適用により精密斜角探傷に影響を及ぼす各種因子について理論的検討を行った。

#### 3. 1. 2 円筒面波の通過率

今, 図11に示すように, 媒質 1 の P 点に媒質の線音源を仮定し, 十分に細いビームが音源 P から入射角  $\alpha$  で距離  $l_1$  伝播して境界面に入射したとする。その際, 媒質 2 ではスネルの法則により屈折角  $\beta$  で屈折し,  $l_2$  なる距離伝播したとする。もし平面波なら  $S_1$  なるビーム幅のビームは屈折後  $S_2$  なるビーム幅に減少する。ところが円筒面波であるからビームの拡散がある。 $\Delta \alpha$  なる角度変化を伴った入射波は屈折後  $\Delta$

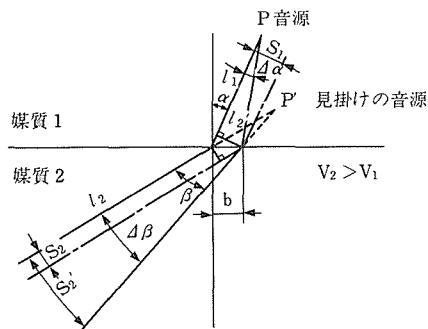


図11 往路の円筒面波の通過率の計算モデル

$\beta$  の屈折角の変化があるから、

$$\Delta \beta = \frac{\cot \alpha}{\cot \beta} \cdot \Delta \alpha \quad (1)$$

$V_2 > V_1$  の条件下では、図のように媒質 1 の音源 P は媒質 2 側でみると、あたかも P' にあり、そこから、円筒面波が放射されているように見える。このときの音源 P' の距離  $l'_2$  は次式で与えられる<sup>(4)</sup>。

$$l'_2 = \frac{\cot \beta}{\cot \alpha} \cdot \frac{\cos \beta}{\cos \alpha} \cdot l_1 \quad (2)$$

今、 $\Delta \alpha$  の微小角変化をするビーム及び入射角  $\alpha$  なる平面波の境界面上の幅を  $b$  とすれば境界面近傍のビームの幅  $S_1$  は次式で与えられる。

$$S_1 = b \cdot \cos \alpha \approx l_1 \cdot \Delta \alpha \quad (3)$$

一方、平面波の屈折後のビーム幅  $S_2$  は、

$$S_2 = b \cdot \cos \beta = \frac{\cos \beta}{\cos \alpha} \cdot S_1 \quad (4)$$

となる。音源 P' から  $\Delta \beta$  の角度幅をもって放射された音が  $l_2 + l'_2$  の距離伝播したときのビーム幅  $S'_2$  は、

$$S'_2 = (l_2 + l'_2) \cdot \Delta \beta \quad (5)$$

となる。したがって、平面波と媒質との距離  $l_2 + l'_2$  におけるビーム幅の比  $K_{12}$  は、

$$\begin{aligned} K_{12} &= \frac{S'_2}{S_2} = \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \cdot \frac{l_2 + l'_2}{l_1} \cdot \frac{\Delta \beta}{\Delta \alpha} \\ &= \frac{l_2 + l'_2}{l_1} \cdot \frac{\sin \beta}{\sin \alpha} \cdot \frac{\cos^2 \alpha}{\cos^2 \beta} \end{aligned} \quad (6)$$

となる。音圧はビーム拡散面積の平方根に逆比例するから、ビームが拡散する媒質の場合の往路の音圧通過率  $t^s_{12}$  は次式で与えられる。

$$t^s_{12} = \frac{(l_1 \cdot \sin \alpha)^{1/2}}{((l_2 + l'_2) \cdot \sin \beta)^{1/2}} \cdot \frac{\cos \beta}{\cos \alpha} \cdot t^p_{12} \quad (7)$$

ここで、 $t^p_{12}$  は平面波の往路の音圧通過率である<sup>(5)</sup>。

同様にして、図12に示すように媒質 2 に媒質の音源 Q がある場合の音圧通過率  $t^s_{21}$  は次式となる。

$$t^s_{21} = \frac{(l_2 \cdot \sin \beta)^{1/2}}{((l_1 + l'_1) \cdot \sin \alpha)^{1/2}} \cdot \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \cdot t^p_{21} \quad (8)$$

ここで  $t^p_{12}$ 、 $t^p_{21}$  は平面弾性波の往路の通過率、復路の通過率で次式で表わせる<sup>(5)</sup>。

$$t^p_{12} = \frac{4a_1 a_2 \mu_1 (b_1^2 - 1)(b_1^2 + 1)}{\Delta} \quad (9)$$

$$t^p_{21} = \frac{4a_2 b_2 \mu_2 (b_1^2 + 1)(b_2^2 + 1)}{\Delta} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Delta &= a_1 \mu_2 (b_2^2 - 1)^2 (b_1^2 + 1) + a_2 [4a_1 \mu_2 b_2 (b_1^2 + 1) \\ &\quad + \mu_1 (b_1^2 - 1)^2 (b_2^2 + 1) + 4a_1 b_1 \mu_1 (b_2^2 + 1)] \end{aligned}$$

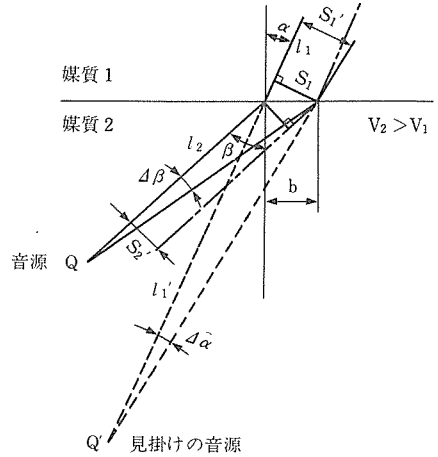


図12 復路の円筒面波の通過率の計算モデル

$$\begin{aligned} a_1 &= \cot \theta_{1L}, \quad b_1 = \cot \theta_{1S}, \quad a_2 = \cot \theta_{2L}, \\ b_2 &= \cot \theta_{2S} \end{aligned}$$

$\theta_{1L}$ 、 $\theta_{1S}$ 、 $\theta_{2L}$ 、 $\theta_{2S}$  は媒質 1 における縦波反射角、横波反射角、媒質 2 における縦波屈折角、横波屈折角であり、 $\mu_1$ 、 $\mu_2$  は媒質 1 及び媒質 2 におけるせん断弾性係数である。

図13は、鋼とアクリル樹脂間の弾性波の通過率においてすべての通過率を屈折角 38 度の値で基準化して示したものである。 $l_2/l_1$  が同じなら往路と復路の通過率は同じ曲線上にのり、 $l_2/l_1$  が大きければ復路の平面波の通過率に接近し、逆に、 $l_2/l_1$  が小さければ

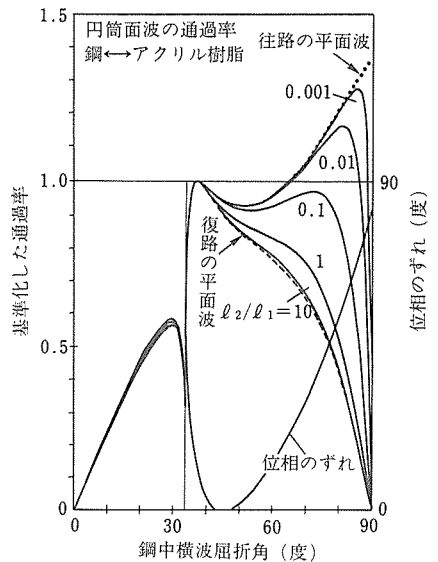


図13 円筒面波の通過率の角度依存性

往路の平面波の通過率に接近するのがわかる。図中には屈折横波の位相のずれも合せ示した。

指向性理論では送受の指向性は等しい。平面波の通過率、反射率の角度依存性は往路と復路で異なり、これを指向性に適用すると異なった送受指向性を与えるが、ここに導いた媒質の音圧通過率、音圧反射率の角度依存性は、任意の距離において往路、復路ともに相等しいため、斜角探触子の任意の距離における指向性理論に媒質の通過率の適用が可能となった。

### 3. 1. 3 斜角探触子の指向性

#### 3. 1. 3. 1 送波の音場

図14に示すように流体接触している固体二重媒質において、その境界面を x-y 座標の x 軸に選び、媒質 1 中に任意の形状の振動子を、媒質 2 中に任意の形状の反射源を考える。今、B なる大きさの振動子の微小面積要素  $\Delta B_j$  の中点から  $\gamma_{1j}$  の方向に放射された超音波が  $r_{1j}$  伝播して、境界面に  $\alpha_j$  の入射角で入射し、 $\beta_j$  の屈折角で屈折し、距離  $r_{2j}$  伝播して S なる大きさの反射源上の微小反射源要素  $\Delta S_m$  の Q 点に  $\gamma_{2j}$  の入射角で入射するとき、Q 点の音圧を考える。Q 点には振動子全体から音が集まってくる。今、Q 点のみを考えて、振動子の微小面積要素の数を N とすれば、Q 点の音圧  $P_Q$  は次式で与えることができる。

$$P^T_Q = \sum_{j=1}^N C^T_j \cdot D^T_j \cdot t^S_{12j} \cdot K_j \cdot \exp[i \phi_j] \quad (11)$$

ここで、 $C^T_j$  は音源に関する定数、 $t^S_{12j}$  は媒質の通過率、 $D^T_j$ 、 $K_j$ 、 $\phi_j$  は、

$$D^T_j = 1/(r_{1j})^{1/2}$$

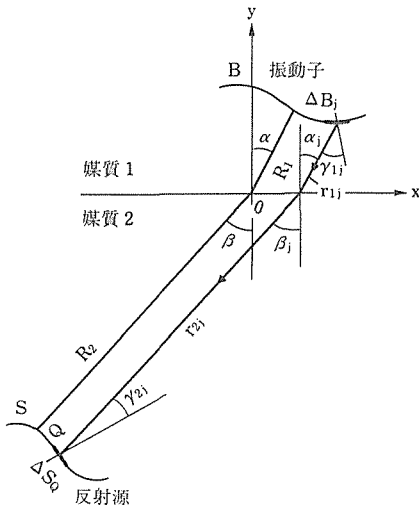


図14 超音波斜角探傷計算モデル

$$K_j = \cos \gamma_{1j} \cdot \cos \gamma_{2j} \cdot \exp[-(\alpha_1 r_{1j} + \alpha_2 r_{2j})]$$

$$\phi_j = k_1 r_{1j} + k_2 r_{2j} + \delta_j$$

$k_1, k_2, \alpha_1, \alpha_2$  は媒質 1, 2 における位相定数、減衰定数を、 $\delta_j$  は通過の際の位相のずれで、一般にはサフィックスを除いて次式で与えられる。

$$\delta = \tan^{-1} \frac{\Delta_a}{\Delta_b} \quad (12)$$

ここで、

$$\Delta_a = a_1 \mu_2 (b_2^2 - 1)^2 (b_1^2 + 1)$$

$$\Delta_b = ia_2 (4a_1 \mu_1 b_1 (b_1^2 + 1) + 4a_1 \mu_2 b_2 (b_1^2 + 1) + \mu_1 (b_1^2 - 1)^2 (b_2^2 + 1))$$

である。

#### 3. 1. 3. 2 受波の音場

図14において、逆に Q 点を点音源とし、そこから放射された音波を振動子で受信する場合を考える。

$$P^R_Q = \sum_{j=1}^N C^R_j \cdot D^R_j \cdot t^S_{21j} \cdot K_j \cdot \exp[i \phi_j] \quad (13)$$

ここで、 $C^R_j$  は音源に関する定数、 $t^S_{21j}$  は媒質の復路の通過率であり、 $D^R_j$  は

$$D^R_j = 1/(r_{2j})^{1/2}$$

他は送波の場合と同様である。

#### 3. 1. 4 数値実験法の基礎

斜角探傷を模擬した数値実験法を確立するには任意の反射源の前後走査グラフの計算が可能でなければならない。

Q 点を点反射源とし、探触子を x-y 座標の x 軸に沿って前後走査したときのエコー高さは、

$$h_{QX} = \sum_{j=1}^N P^T_{QX} \cdot C^R_{Xj} \cdot D^R_{Xj} \cdot t^S_{21Xj} \cdot K_{Xj} \cdot \exp[i \phi_{Xj}] \quad (14)$$

により計算することができる。

今、反射源が点でなく、ある大きさ S を有した任意の形状であるとし、その反射源上に微小面積要素  $\Delta S_Q$  の中点で代表される点反射源が M 個あるとすると、この反射源のエコー高さ及び前後走査グラフは次のようになる。

$$h_{SX} = \sum_{Q=1}^M h_{QX} \cdot \exp[i \phi_{QX}] \quad (15)$$

ここで、 $\phi_{QX}$  は探触子の距離が X で、反射源が Q 点のときの受信波の位相である。

これらの式は任意の形状の反射源の音場、あるいは任意の形状の反射源からのエコーの高さ、前後走査グラフを与えるものである。

#### 3. 1. 5 実験方法

実験に使用した超音波探傷器はUM-721 (東京計器製), 斜角探触子はJISの形式表示法に従えば, 5Z10X10A45で, 検査技術研究所製である。指向性測定に使用した試験片は厚さ90mm, 半径100mmの半円柱試験片で, 回転テーブル上に取付けた。斜角探触子は半円柱面の中央にバネを介して取付け, 円柱面上における超音波信号の大きさを電磁超音波センサーにて試験片の円周にわたって回転テーブルを回転させながら測定し, 指向性を求めた。

### 3. 1. 6 実験による計算結果の実証

図15は5Z10X10A45の探触子の距離 $R_2=100\text{mm}$ における指向性の計算結果と実験結果の比較である。実験結果を計算はよく説明している。

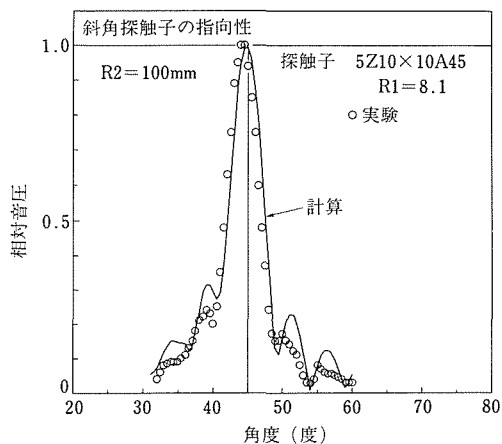


図15 斜角探触子の指向性のシミュレーション結果と実験結果の比較

### 3. 1. 7 高精度化へのアプローチ

先に述べた斜角探触子の音場計算では振動子の形状は任意とした。したがって, 振動子の形状を变化することによって, 種々の超音波ビームを計算できる。図16は振動子の形状を円筒面(曲率半径50mm)とし, 公称屈折角45度の場合の集束音場を通常の振動子の場合と比較して示したもので, 超音波ビームが絞られている様子がよくわかる。

図17は端部エコー法<sup>(6)</sup>による幅4mmの帯状反射源の寸法推定にこの集束斜角探触子と通常の斜角探触子を用い, それぞれの探触子で得られる精度の比較を前後走査グラフのパターンで示したものである。図に見られるように, 通常の探触子の場合には5mmと寸法推定されたが, 集束探触子の場合には4mmと精度良く寸法推定された。また, 集束探触子の場合には前後走査グ

ラフにおいて反射源の上端部と下端部付近のエコーの立ち上がり, 立ち下がりが急であり, 位置の推定精度が高いことがわかる。

図18は6dBドロップ法による推定寸法の精度に及

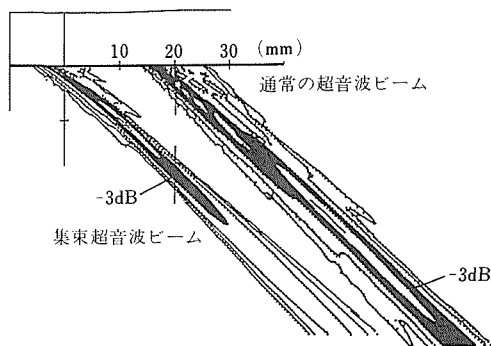


図16 超音波音場シミュレーション結果

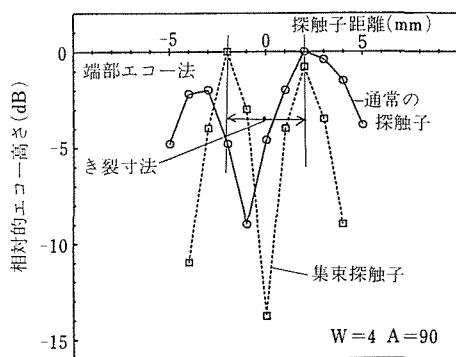


図17 端部エコー法を用いた4mmの表面に垂直な内部き裂の寸法推定に及ぼすビーム集束の効果

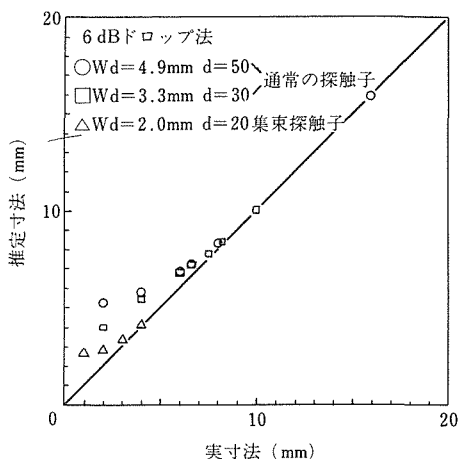


図18 6dBドロップ法を用いた欠陥寸法推定精度に及ぼすビーム集束の効果

ばす反射源寸法の影響について、通常の探触子の場合と集束探触子の場合を比較したものであり、後者の方がより小さい反射源まで有効に寸法推定できることを示している。

### 3.1.8 小括

高精度超音波斜角探傷技術の確立を目指し、精密斜角探傷に影響を及ぼす各種因子の理論的裏付けが可能な斜角探傷数値実験法を提案した。この一つの適用例として、ビームの集束の効果を端部エコー法と6dBドロップ法について示した。本数値実験法は更に種々の問題への適用が可能で、斜角探触子の入射点、屈折角、通過の際の音束変位、欠陥によるエコーパルス波形の変化など精密斜角探傷に影響を及ぼす各種因子の理論的検討への適用等があげられる。

## 3.2 漏洩磁束探傷におけるセンサの寸法効果について

### 3.2.1 はじめに

漏洩磁束探傷において、磁気センサの寸法は欠陥の検出力や漏洩磁束量の評価に影響し<sup>(7)~(9)</sup>、その影響は欠陥が微小であるほど大となる。しかしこれまでにセンサ寸法と漏洩磁束の関係について定量的に調べられた例はない。ここでは磁気センサとしてホール素子を用い、寸法の異なる人工欠陥を探傷して、センサ寸法と漏洩磁束の関係について実験的に検討を行った。

### 3.2.2 測定法

ホール素子は市販のGaAs (0.18lx0.18w mm, 0.4lx0.4w mm, いずれも十字形)とInAs(2.0lx0.75w mm, 2.2lx1.0w mm, 6.0lx1.8w mm, いずれも長方形)で5種の寸法のものを用いた。人工欠陥は溝状のもので、SM50A鋼(220lx50wx10t mm)の表面中央部にワイヤカットによる放電加工で作製した。それらの寸法は深さ $d = 0.2 \sim 4.0\text{mm}$ 、幅 $2a = 0.29 \sim 2.43\text{mm}$ の範囲であり、長さはいずれも試験片幅全長を横切るものである。

漏洩磁束の測定は、磁化された試験片の表面上を、素子が欠陥幅を直交するように走査を行い、DC磁化による漏洩磁束の垂直成分 $B_z$ を測定した。

漏洩磁束は試験片の幅方向における端部近傍を除き、欠陥の長さ方向に沿っておよそ均一に分布していると考えられる。このとき欠陥の中央部を走査するものとする、欠陥長さに沿った方向の素子長さの影響はヘルムホルツコイルによる平行磁場で校正することにより無視することができる。したがって、ここではセンサ寸法として欠陥幅方向に沿った素子長さ $W_h$ のみを問題としている(図19参照)。

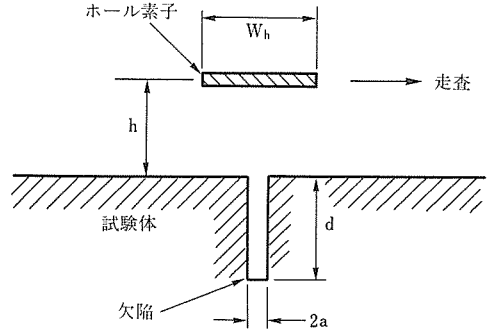


図19 欠陥とホール素子

### 3.2.3 測定結果及び考察

図20はセンサ長さ $W_h$ と欠陥深さ $d$ との比と漏洩磁束 $B_z$ の関係を示す。欠陥深さが大であるほど $B_z$ は大きく示され、同一深さの欠陥を探傷したときの各センサによる $B_z$ は両対数軸上で $W_h/d$ とほぼ直線関係で示される(実線)。各深さの欠陥において、センサ長さが小であるほど $B_z$ は大きい。またこれらの直線の勾配は欠陥深さが小であるほど大きくなり、センサ間の $B_z$ の変化率が大きくなることを示す。

図21はセンサ長さ $W_h$ と欠陥幅 $2a$ との比と漏洩磁束 $B_z$ の関係を示す。欠陥深さをそれぞれ一定( $d = 0.3, 1.0, 3.0\text{mm}$ )とした3グループについて示す。図中のパラメータ( $2a$ および $W_h$ )は各グループとも $d = 3\text{mm}$ と同じである。 $d = 3\text{mm}$ のグループにおいて、センサ長さを一定とし、欠陥幅 $2a$ の異なる欠陥を探傷したときの $B_z$ は、センサ長さが小である場合( $W_h = 0.18\text{mm}$ )に変化が大きく、センサ長さが

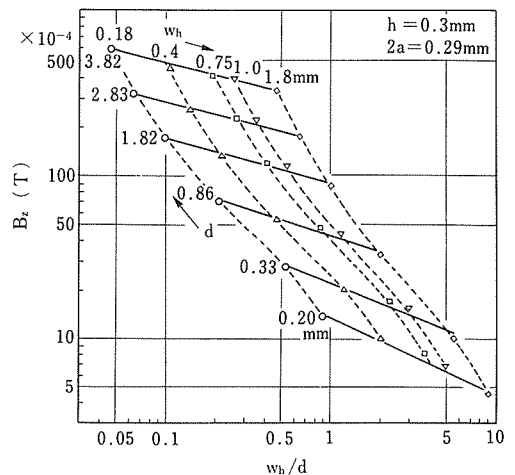


図20 センサ長さ欠陥深さの比に対する漏洩磁束



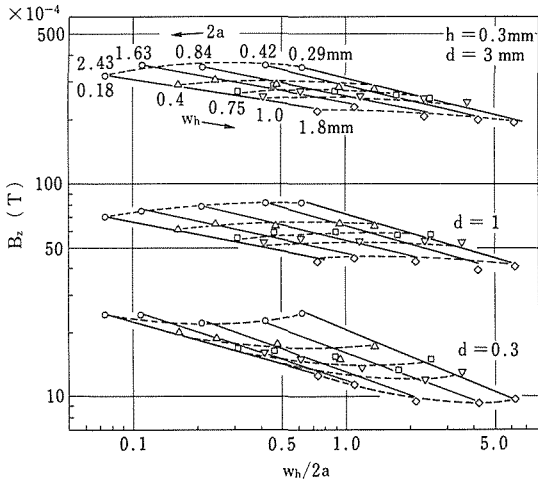


図21 センサ長さ欠陥幅の比に対する漏洩磁束

大となると  $2a$  による  $B_z$  の差はほとんどなくなる。 $d = 1\text{mm}$  のグループにおいても同様のことがいえる。 $d = 0.3\text{mm}$  のグループにおいては、いずれのセンサにおいても  $2a$  が小から大に移るにしたがって  $B_z$  は減少し、途中から増加に変わる。これらの3グループにおいて  $2a$  を一定とした場合、各センサ長さによる  $B_z$  は両対数軸上で  $W_h/2a$  とほぼ直線関係で示される。この直線の勾配は  $d$ 、 $2a$  ともに小さい欠陥ほど大となり、 $W_h$  による影響が小欠陥で大きいことを表わしている。

図20および21における  $B_z$  の実験式を求めると次式のようなになる。

$$B_z = A(W_h/k)^n \quad (T)$$

ここでA:係数, n:指数であり, kは図20の場合は  $d$  であり, 図21の場合は  $2a$  である。係数Aは正で, 図20においては欠陥深さ  $d$  とともに大となり, 図21においては  $2a$  とともに小となる。また, 指数nは直線の勾配を表し, ここでは負で示される。リフトオフが大になるとAおよびnの絶対値は小となる。nの絶対値の減少はセンサ長さの影響が小さくなることを表す。

図22はリフトオフ距離  $h$  と欠陥深さ  $d$  との比に対する最小長さのセンサによって測定される漏洩磁束  $B_{zmax}$  で規準化した各センサによる漏洩磁束との関係を示す。センサ長さが小のときには  $B_z$  が大であるが, その場合リフトオフによる  $B_z$  の減少割合も大きい。またリフトオフが小 ( $h = 0.3\text{mm}$ ) のときほど各センサ長さにおける  $B_z$  の差が大きい, リフトオフが大となるとともにその差は小さくなり,  $h > 2\text{mm}$  になる

と各センサによる  $B_z$  にはほとんど差がなくなる。

センサ出力は入力信号とセンサのインパルス応答とのコンボリューションで表すことができる<sup>(10)</sup>。センサ寸法の変化はインパルス応答の形が変わることに等しい。このことからセンサ長さ測定される漏洩磁束の変化の関係を, 実測と計算で比較した。

図23はセンサ長さ  $W_h$  と最小のセンサ長さ  $W_{hmin}$  との比を横軸にとり, 縦軸は各センサにおける  $B_z$  と最小センサによって測定される漏洩磁束  $B_{zmax}$  との比をとって, センサの寸法比に対する漏洩磁束の減少割合の関係を示したものである。実線は双極子モデル<sup>(11)</sup>より得られる漏洩磁束と重み関数<sup>(10)</sup>とをコンボリ

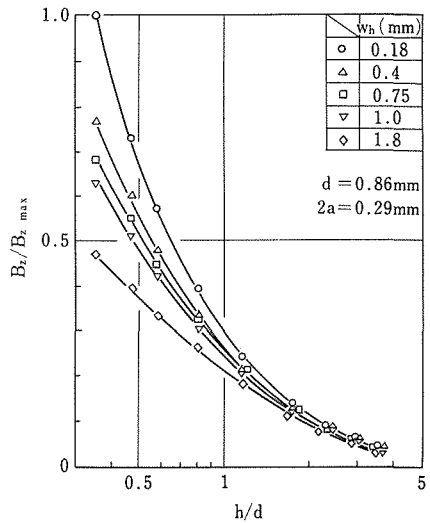


図22 リフトオフと漏洩磁束

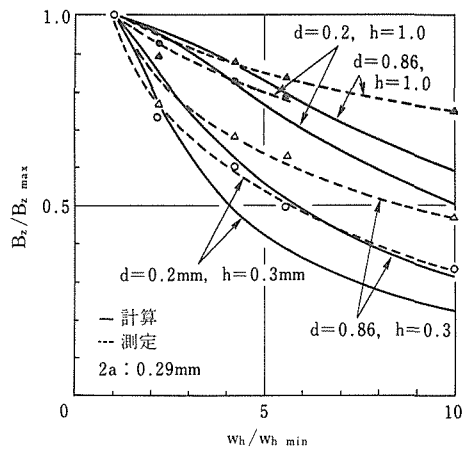


図23 センサ長さの比に対する漏洩磁束の減少割合

ューション演算して求めた結果である。実測と計算による結果はあまり良い一致を示さないが定性的な傾向は一致しており、センサ寸法の効果を計算から推測することができる。これより  $d = 0.2\text{mm}$  において、2つのセンサ間の寸法比がおおよそ5倍になると検出される漏洩磁束は約50%に減少するが、寸法比が5倍以上になっても減少の割合は余り増加せず、寸法比が10倍で漏洩磁束は約30%に減少する。これは比較的小さな欠陥の場合であり、 $d$ が大きくなるとともにこの曲線の勾配は緩やかになる。またリフトオフが大となる場合も曲線の勾配は小さくなる傾向を示す。このように  $h$  と  $d$  の増加はセンサ長さによる  $B_z$  の減少割合を小さくし、センサ長さの影響が小となることを表している。

### 3. 2. 4 小 括

センサ（ホール素子）寸法と測定される漏洩磁束の大きさとの関係は次のようになる。

- 1) 同一の欠陥を探傷したとき、センサ長さが小であるほど漏洩磁束の大きさは大きな値で得られる。
- 2) センサ長さの影響は小さい欠陥ほど大きい。
- 3) リフトオフが小であるとセンサ長さの影響が大きく、リフトオフ大となるとともに影響が小さくなる。
- 4) 検出される漏洩磁束  $B_z$  とセンサ長さ  $W_h$  の関係の実験式は次のように表せる。

$$B_z = A(W_h/k)^n \quad (T)$$

ここで  $A$  : 正の係数,  $n$  : 負の指数,  $k$  は  $d$  または  $2a$  である。

- 5) 小欠陥 ( $d = 0.2\text{mm}$ ) に対し二つのセンサ間の寸法比がおおよそ5倍になると、検出される漏洩磁束の大きさは約50%に減少する。

## 4 結 論

(i) 微視組織・材質評価については使用済み核燃料輸送容器（キヤスク）用材料として期待されている厚肉球状黒鉛鋳鉄と同等の化学組成を持つ模擬材や工業的規模で生産した大型のキヤスク材を用いて、球状黒鉛粒形状、母地などと超音波特性、特に音速及び減衰、との関係を系統的に検討し、超音波により特に低球状化率の黒鉛鋳鉄の評価が可能であることを示した。しかし、実用に近い球状化率の高い領域においては問題を残した。

そこで、特に球状化率の高い領域に注目して更に実用的な材料評価法の確立を目的に、磁気的な手法による基礎的な検討を行った。磁気履歴曲線から磁束密度、

透磁率及び保磁力を、更にマイナーループ磁化曲線から磁束密度変化等を求め、球状化率との関係を調べた。その結果これらの特性値が球状化率の高い領域で黒鉛球状化率と強い相関を持つことを明らかにし、非破壊的材料評価法の有力な手がかりを得た。

### (ii) 高精度探傷法

超音波探傷においては高精度超音波斜角探傷技術の確立を目指し、精密斜角探傷に影響を及ぼす各種因子の理論的裏付けが可能な斜角探傷を模擬した数値実験法を提案した。この一つの適用例としてビームの集束の効果を端部エコー法と6dBドロップ法において示した。次への展開としては超音波の通過の際の音束変位、欠陥によるエコーパルス波形の変化など精密斜角探傷に影響を及ぼす各種因子の理論的検討を行う。漏洩磁束探傷法においてはセンサ寸法が小さいほど微小領域の漏洩磁束が測定できることが予想される。そこで、センサ寸法の影響を定量的に把握し欠陥検出の高精度化に資することを目的に、様々な大きさのホール素子を用いてセンサ寸法の効果について検討した。それによりセンサ寸法が小さいほど欠陥開口端の漏洩磁束をより正確に測定でき、大きい漏洩磁束の値が得られることを実験により定量的に明らかにした。またセンサ寸法による近接欠陥の検出分解能への影響を調べるために、線状電流モデルを用いた検討を開始した。

## 参 考 文 献

- 1) 原子力安全研究協会：放射性物質の輸送に関する諸外国の研究調査報告書(VI), (1986) 74
- 2) JIS G 5502-(1986) : 球状黒鉛鋳鉄の黒鉛球状化率測定法
- 3) 間野浩太郎：鉄道技術研究所報告, 第276号(1962) 89
- 4) 木村勝美：超音波探傷の理論と基礎に関する研究報告書（基礎問題小委員会報告（その1））, 日本学術振興会, (1974) 95-131
- 5) 井元鑑二：電気試験所研究報告, 第542号(1954) 14
- 6) 小倉幸夫, 宮島猛：非破壊検査, 32-2 (1983) 110-111
- 7) Dobmann, G., Walle, G.: Proc. 10th World Conf. on Nondestructive Testing, Moscow, 1c-5 (1982), 148.
- 8) Dobmann, G., Walle, G., and Höller, P.: NDT Int., 20 (1987), 101.
- 9) 植竹一蔵, 伊藤秀之, 斎藤鉄哉：非破壊検査, 38 (1989), 195.
- 10) 南 茂夫：科学計測のための波形データ処理, CQ出版社, (1988), 84.
- 11) Zatspepin, N. N. and Shcherbinin, V. E.: Defect-scopiya, 5 (1966), 50.

## 研究発表

(口頭)

- 1) 鋳鉄の黒鉛球状化率と超音波特性との関係, 松本庄次郎, 齋

- 藤鉄哉, 生井 亨, 大沢嘉昭, 日本非破壊検査協会, 61. 9
- 2) 傾斜欠陥の寸法推定, 植竹一蔵, 伊藤秀之, 日本非破壊検査協会秋期大会, 61. 10.
  - 3) 鑄鉄の黒鉛球状化率と超音波特性との関係 (その2), 松本庄次郎, 齋藤鉄哉, 生井 亨, 大沢嘉昭, 日本非破壊検査協会, 62. 2
  - 4) 極間法における磁場と磁束の振幅および位相について, 植竹一蔵, 伊藤秀之, 日本非破壊検査協会第3分科会, 63. 1.
  - 5) 斜角探触子の入射点に及ぼす振動子寸法の影響に関する数値実験的検討, 福原照明, 日本非破壊検査協会, 1. 1
  - 6) 鑄鉄の黒鉛球状化率と磁気特性及びその判別, 伊藤秀之, 植竹一蔵, 松本庄次郎, 齋藤鉄哉, 日本非破壊検査協会春期大会 (講III-4), 1. 3
  - 7) 漏洩磁束探傷におけるセンサ寸法の効果について, 植竹一蔵, 伊藤秀之, 齋藤鉄哉, 日本非破壊検査協会春期大会, 1. 3. (誌上)
- 1) 斜角探傷におけるコーナー反射の実験的研究, 福原照明, 非破壊検査, **35** (1986) 855
  - 2) 二つの異なった弾性媒質中における円筒面波の通過率, 福原照明, 非破壊検査, **36** (1987) 206
  - 3) 傾斜した円形平面反射源の反射指向性, 福原照明, 非破壊検査, **36** (1987) 468
  - 4) 伊藤秀之: 非破壊検査における目視検出-視覚とあいまい的手法): LP ガスプラント 24 (3), 3 (1987).
  - 5) 傾斜割れによる漏洩磁束の測定と傾斜角度の評価方法, 植竹一蔵, 伊藤秀之, 非破壊検査, **37** (1988), 381.

# 疲労破壊における新生表面の挙動に関する研究

経常研究

疲れ試験部

松岡三郎\*<sup>1</sup>, 升田博之\*<sup>2</sup>, 竹内悦男\*<sup>1</sup>,

蛭川 寿\*<sup>1</sup>, 長島伸夫\*<sup>1</sup>, 西島 敏\*<sup>2</sup>

昭和 61 年度～昭和 63 年度

## 要 約

本研究は金属疲労を材料、力学、環境の境界領域における問題として取扱い、そのメカニズムを解明することを目的としている。そのため、低合金鋼、ステンレス鋼、アルミニウム合金を用い、室温大気、高温大気、3%NaCl 水溶液中において疲労特性を調べた。これと並行して、試験片表面と破面上の形状変化を走査型トンネル顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察するとともに、新生面上の吸着・酸化挙動を腐食電流測定、エキソ電子測定、AES と EPMA の化学分析技術により調べた。

## 1 緒 言

金属疲労メカニズムの解明は、機械や構造物の信頼性を向上させる上で重要である。

疲労過程においては、図 1 に示すように荷重負荷時に転位の動きに基づくすべり変形が起り、試験片表面には新生面が露出する。同時に、新生面には回りの酸素分子や水分子が吸着し、これに続いて酸化が進む。一方、除荷過程では逆すべりが生じるが、新生面の吸着・酸化のために変形の不可逆性が生じる。荷重負荷を繰り返すと、不可逆性が累積し、疲労き裂が発生する。

したがって、疲労メカニズムの解明においてはすべり変形などの形状変化の観察と同時に、新生面の吸着・酸化の評価が重要となる。換言すると、疲労破壊は材料、力学、環境の境界問題として取扱うことが必要である。

本研究は上述の考えに基づいて行ってきたが、ここでは最初に疲労破壊における吸着・酸化の重要性についてまとめ、次に今後の研究方向として走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope : STM) の応用について述べる。STM は真空のみならず大気、純水、液体ヘリウムなどの多くの環境下において原子・分子レベルで表面の凹凸の観察と吸着・酸化の分析を同時に行うことができ、従来の装置に比べると、

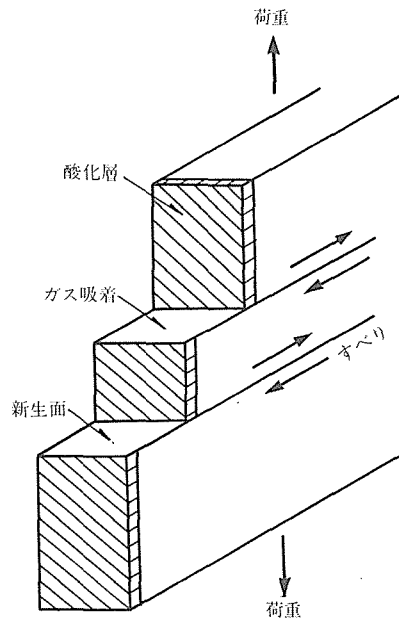


図 1 疲労過程におけるすべり変形と吸着・酸化の模型図。

極めて優れた特徴を有している。

## 2 疲労特性と新生面の吸着・酸化特性

### 2.1 疲労特性

図 2 は高張力鋼 HT80 と低合金鋼 Cr-Mo-V を用い、室温大気、高温大気、3%NaCl 水溶液中において求め

\*<sup>1</sup>現在：環境性能研究部

\*<sup>2</sup>現在：損傷機構研究部

た疲労き裂伝ば特性である。試験はき裂閉口を防ぐため、図中に示す  $P_{max}$  一定  $\Delta K$  減少法を採用して行った。また、高温でのヤング率  $E$  の低下の影響を考慮して図の横軸は  $\Delta K/E$  とした。ここで、 $\Delta K$  は応力拡大係数範囲であり、き裂閉口を避けているため、有効応力拡大係数範囲  $\Delta K_{eff}$  に等しい。

室温大気中においては、HT80 と Cr-Mo-V 鋼のき裂伝ば特性は一致した。NaCl 水溶液中の HT80 鋼の結果は高  $\Delta K$  側では室温大気中の結果と一致したが、下限界値  $\Delta K_{th}$  は約 1/3 に低下した。高温大気中の Cr-Mo-V 鋼の結果を室温大気中の結果と比べると、き裂伝ば速度  $da/dN$  は加速し、 $\Delta K_{th}$  は高くなった。これらの高張力鋼と低合金鋼に比べると、ステンレス鋼 SUS304 と SUS403 では酸化が抑制されるので、NaCl 水溶液と高温大気中のき裂伝ば特性は室温大気中の結果に近くなった<sup>1),2)</sup>。

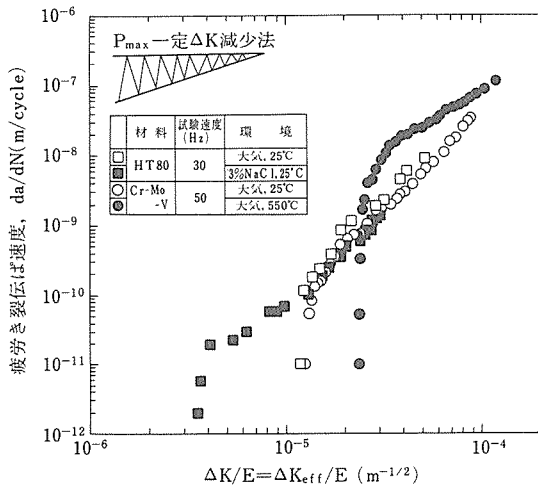


図2 高張力鋼 HT80 と低合金鋼 Cr-Mo-V の室温大気、高温大気、3%NaCl 水溶液中における疲労き裂伝ば特性。

図3は5083-Oアルミニウム合金の疲労寿命特性を80%RH(相対湿度)と0.0003%RHの室温大気中で調べた結果である。室温大気中においても疲労特性は湿度に依存し、平滑と切欠き丸棒試験片ともに疲労寿命は80%RHの場合のほうが短くなった。同様な依存性は疲労き裂伝ばにおいても得られ、80%RHの場合のほうが  $da/dN$  は加速した<sup>3)</sup>。

上述したように、疲労特性は材料と環境に依存する。したがって、疲労メカニズムを解明するためには、図1で述べたように新生面の吸着・酸化挙動を把握することが重要である。

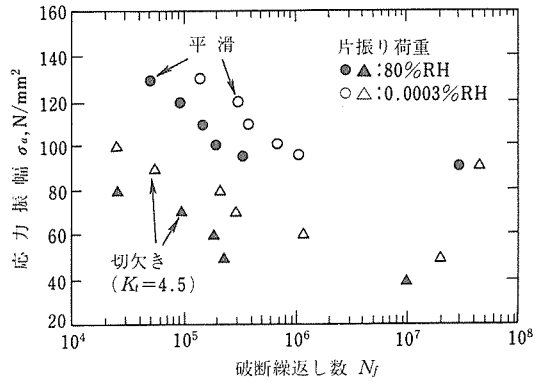


図3 5083-Oアルミニウム合金の室温大気中における疲労寿命特性。

## 2.2 新生面の吸着・酸化特性

水溶液中における新生面の吸着・酸化過程すなわち腐食過程は引き電極法で調べることができる。この方法では、水溶液中で回転している試料にダイヤモンドチップを押しあて、新生面を作り、その後の腐食電流の変化を調べる<sup>4)</sup>。

図4は3%NaCl水溶液中において引き電極法で求めたHT80鋼の腐食電流  $I$  と時間  $t$  の関係である。引き開始直後から新生面の増加につれて  $I$  は上昇する。引き停止後は新生面への水分子の吸着により  $I$  は下降し、定常面の状態に戻る。

大気中における新生面の吸着・酸化はエキソ電子放射を測定することによって評価することができる。新

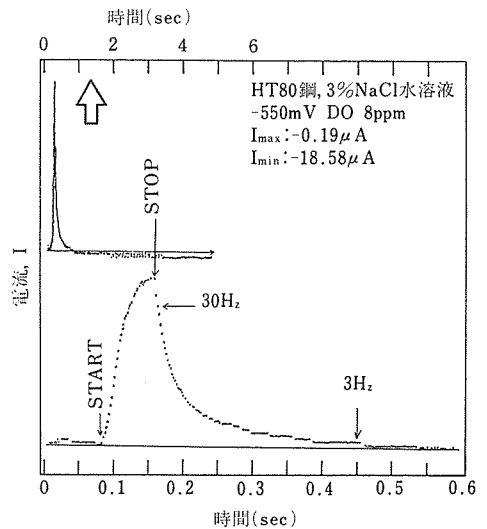


図4 HT80鋼の3%NaCl水溶液中における新生面の腐食電流変化。

生面は引かき電極法と同様にダイヤモンドチップで引かいて作るが、本研究では引かき速度を極めて高速にした。

図5は0.0003と80%RHの室温大気中における5083-Oアルミニウム合金のエキソ電子放射挙動である。引かき後のエキソ電子増加過程は酸素分子や水分子の吸着，最大値に達したのちの減少過程は酸化膜の成長と対応している<sup>5)</sup>。したがって，80%RHの湿潤大気中のほうが吸着が強く起り，また酸化層の成長が速いことがわかる。

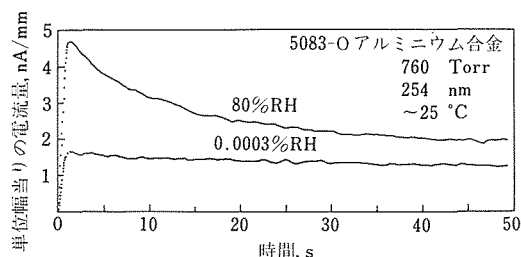


図5 5083-O アルミニウム合金の室温大気中における新生面からのエキソ電子放射挙動。

図4と5の結果は新生面の吸着を含めた初期酸化挙動を表している。一方，疲労試験後に試験片表面と破面上に残されている酸化層は後期酸化挙動の目安の一つとなる。

図6は低合金鋼 Cr-Mo-V とステンレス鋼 SUS403 の室温と高温大気中の疲労き裂伝ば試験において， $\Delta K_{Ih}$  近傍の破面上に形成されていた酸化層厚さの測定結果である。測定は厚い酸化層では試験片縦断面で EPMA と SEM を用いて行い，薄い酸化層では Ar スパッタリングを行いながら AES で求めた。試験温度が高く，繰返し速度が遅いほど，酸化層は厚くなったが，同一条件で比べると，Cr-Mo-V 鋼のほうがはるかに厚くなった。

このように，新生面の酸化過程は腐食電流，エキソ電子，酸化層厚さを測定することによって評価することができる。次節では，疲労と酸化の関係について検討する。

## 2.3 検討

### 2.3.1 疲労に及ぼす初期酸化の影響

図2と3で $\Delta K_{Ih}$ 又は疲労限以上の領域では荷重繰返しごとにすべり変形が起り，新生面が形成されるので，初期酸化が重要となる。図1で述べたように，新生面の吸着・酸化が進むほど不可逆変形が大きくな

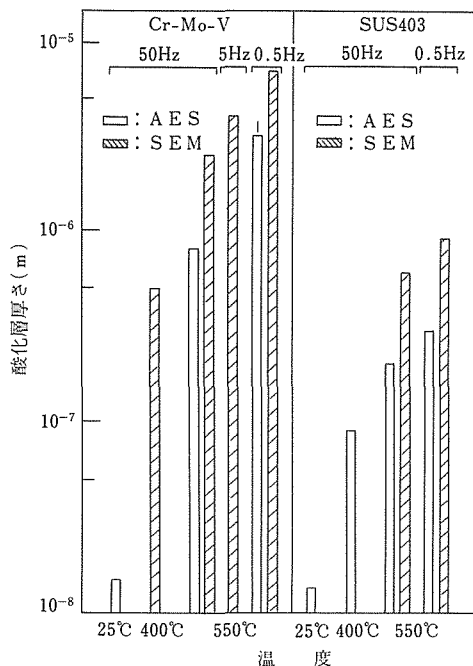


図6 室温と高温大気中における $\Delta K_{Ih}$  近傍の破面上の酸化層厚さ。

るため，き裂は容易に発生し，かつき裂伝ば速度は速くなる。この考えに従うと，図5の5083アルミニウム合金のエキソ電子放射挙動は図3の疲労寿命の湿度依存性を説明する。

同一環境下では試験速度 $f$ を変えることによって新生面の酸化量は変る。図7は3%NaCl水溶液中で $\Delta K = 5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ における速度比 $[da/dN]/[da/dN]_{air}$ と $f$ の関係である。ここで， $[da/dN]_{air}$ は大気中のき裂伝ば速度である。この図から，3%NaCl水溶液中では伝

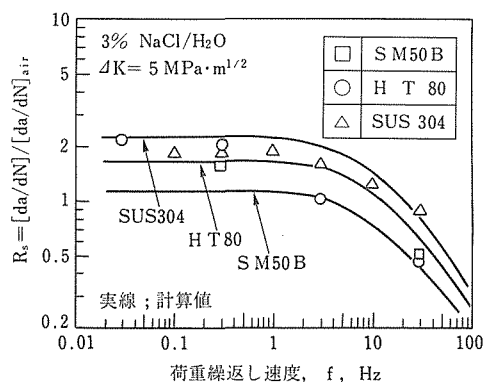


図7 3%NaCl水溶液中における速度比 $[da/dN]/[da/dN]_{air}$ と繰返し速度の関係。 $[da/dN]_{air}$ は大気中の伝ば速度である。

ば速度は  $f$  の低下につれて加速するが、その加速は 1Hz 以下で飽和することがわかる。き裂先端ではすべり変形量が破壊力学で決められており、またすべり面すなわち新生面の酸化挙動は図4の引き電極法で評価できる。これを基に3%NaCl水溶液中のき裂伝ば加速を予測した結果を図7中に実線で示すが、それは実験結果とよく一致した。

### 2. 3. 2 疲労に及ぼす酸化層の影響

図2と3で $\Delta K_{th}$ 又は疲労限以下の領域では荷重を負荷してもすべり変形が生じないと考えられる。破壊力学によると、き裂先端から1つの転位が射出される限界として、 $\Delta K_{th}$ が定義され、それは次式で表される。

$$\Delta K_{th}/E = (0.39 \sim 0.59) \times 10^{-5} \sqrt{m} \quad (1)$$

図2によると、3%NaCl水溶液中の $\Delta K_{th}$ は上式で与えられる理論値とよく一致しているが、室温と高温大気中の $\Delta K_{th}$ は理論値よりも大きくなっている。式(1)はき裂先端に酸化層がない場合に導き出されたものである。3%NaCl水溶液中では、図4の引き電極法の結果から、き裂先端には単層の水分子吸着層が形成され、それは転位射出に対して抵抗とならないが、室温と高温大気中では図6に示すように単層以上の酸化層が形成され、転位射出の抵抗となり、 $\Delta K_{th}$ が上昇したと考えられる。図8は $\Delta K_{th}/E$ と酸化層厚さの関係であ

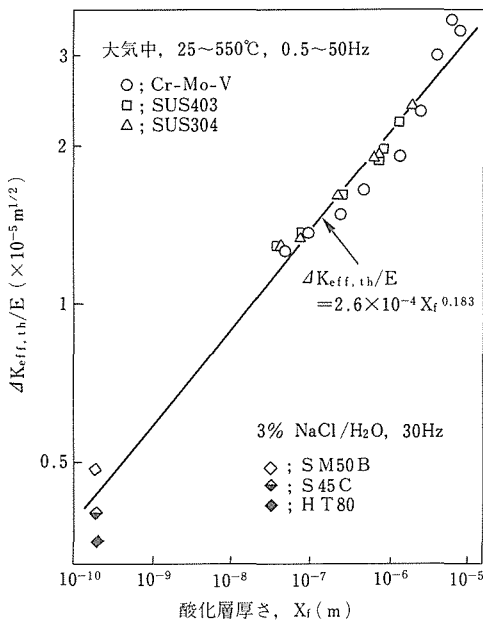


図8  $\Delta K_{th}/E$ と酸化層厚さの関係。

る。環境と材料に関係なく、両者の間には良い相関があり、酸化層は $\Delta K_{th}$ に強い影響を及ぼすことがわかる。

### 2. 4 小 括

上述したように、疲労メカニズムを解明するためには、従来からの力学による研究に加え、新生面の吸着・酸化を考慮する必要がある。特に、疲労メカニズムの根本的解明にはき裂先端からの1つの転位の射出あるいは単相の水分子吸着層の影響のように原子・分子レベルに立脚した研究も今後重要になると考えられる。この点、次章で述べる走査型トンネル顕微鏡は有力な武器となる。

## 3 走査型トンネル顕微鏡の疲労研究への応用

### 3. 1 原理

走査型トンネル顕微鏡 (STM) では、図9に示すように探針と試料の間に流れるトンネル電流を測定することを基本とする<sup>6)</sup>。トンネル電流一定のもとで探針をXとY方向に走査し、Z方向の変位を測定すると、表面の凹凸が原子レベルの分解能で観察できる。一方、トンネルギャップ一定のもとで、電流-電圧特性を求めると、表面の吸着や酸化の分析が可能となる。更に、トンネルギャップは絶縁体であればよいことから、真空にかぎらず、大気、純水、液体ヘリウムなどの多くの環境下で測定できる。したがって、上述した

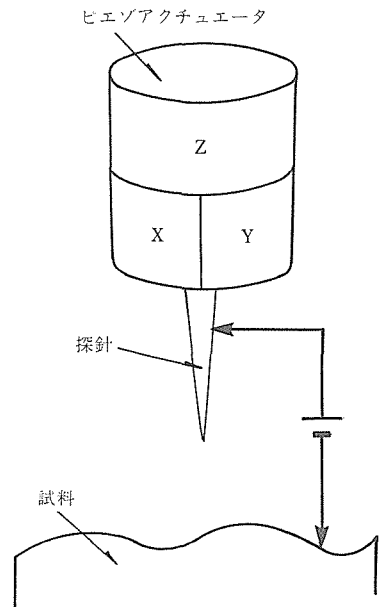


図9 走査型トンネル顕微鏡の原理図。

ような疲労研究を進めるためには、STMは極めて有益であると考えられる。以下では、STMを疲労研究へ応用する第一歩として、研磨面、すべり面、破面を観察した結果を示す。

### 3.2 STM 観察結果

#### 3.2.1 研磨面

図10は鉄のバフ研磨面のSTM像である。観察はトンネル電流 1nA、バイアス電圧 15mV の条件で大気中で行った。以後の観察でも条件は同じである。

通常、疲労過程の観察のためにはバフ研磨面あるいは電解研磨面が準備される。研磨面には酸化層が存在するが、図10の鉄の場合には約  $0.05 \mu\text{m}$  周期の凹凸を有する安定なSTM像が得られた。この凹凸の周期は最後バフ仕上げに使用したアルミナの粒径  $0.05 \mu\text{m}$  に対応していた。

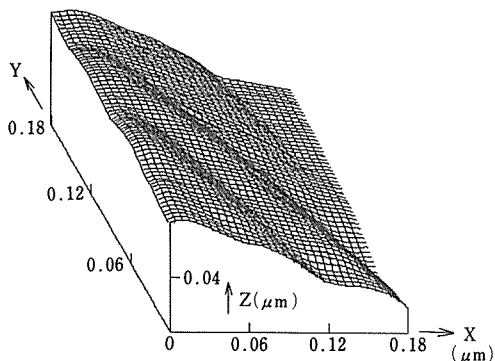


図10 鉄のバフ研磨面のSTM像。

表1にバフと電解研磨面のSTM観察のまとめを示す。白丸印が観察可能、黒丸印が観察不可能であることを示している。鉛、アルミニウム、Ti-6Al-4Vチタン合金ではバフ研磨中に酸化層が厚くなったため、安定な像が得られなかった。しかし、他の8種類の金属ではSTM観察が可能であった。

表1. STM観察のまとめ (観察条件: 大気中, トンネル電流 1 nA, バイアス 15 mV)

	純 金 属								実 用 金 属		
	Au	Cu	Pb	Ni	Fe	Cr	Zn	Al	SUS304鋼	S B 42鋼	Ti-6Al-4V
バフ研磨面	○	○	●	○	○	○	○	●	○	○	●
電解研磨面	—	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—
すべり面	○	○	—	○	○	—	○	○	○	○	—
破 面	—	—	—	—	—	○B	—	—	○F	—	○F

○: 観察可能 ●: 観察不可能 B: 脆性 F: 疲労

#### 3.2.2 すべり面

図11と図12に金と銅のすべり面のSTM像を示す。斜めの部分がすべり面であるが、ステップ量は約  $0.2 \mu\text{m}$ 、すべり間隔は約  $2 \mu\text{m}$  となり、これらは従来の研究結果<sup>7)</sup>と一致する。表1に示すように、他の金属においてもすべり面のSTM像を得ることができ、観察不可能であった場合はなかった。

#### 3.3.3 破 面

図13と図14にTi-6Al-4Vチタン合金の疲労破面と

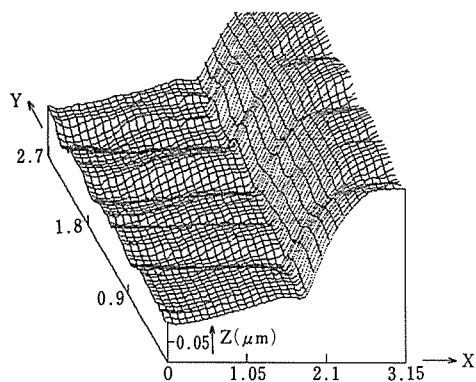


図11 金の単一すべりのSTM像。

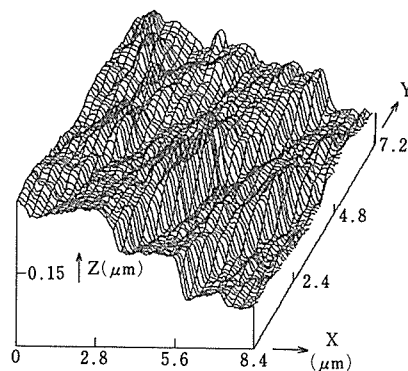


図12 銅の多重すべりのSTM像。



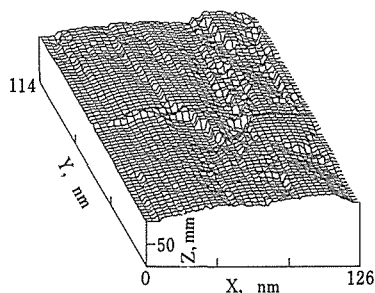


図13 Ti-6Al-4V チタン合金の疲労破面のSTM像。

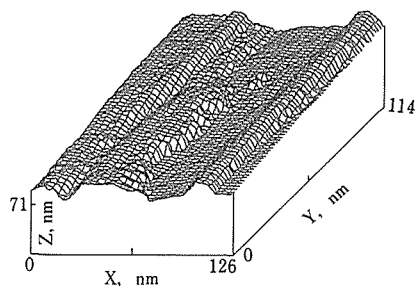


図14 クロムのぜい性破面のSTM像。

クロムのぜい性破面のSTM像を示す。通常、破面観察はSEMにより行われているが、これに比べると、図13と図14の倍率は約2桁高い。このようなミクロ領域においても疲労とぜい性破面上には特徴ある様相を観察することができた。

### 3.4 小 括

金属は活性であるにもかかわらず、多くの金属の研磨面、すべり面、破面のSTM観察が可能であった。特に、すべり変形と破面は疲労を含めた金属破壊に直接関係するものであることを考えると、STMを破壊研究に応用する可能性は大きいと結論できる。

## 4 結 言

従来、金属疲労の研究は、力学を中心に進められてきたが、本研究では、腐食電流測定、エキソ電子測定、EPMAとAESの分析技術を導入し、新生面の吸着・酸化の評価が重要であることを明らかにした。更に、今後の研究においてはSTMの活用が有益であることを示した。これらの成果を踏まえ、現在水溶液中で稼動するSTMの開発、自己相似性を取扱うフラクタル幾何学の導入を進めているが、将来は原子・分子レベルまで踏込んだ破壊研究の実現を目指している。

## 参 考 文 献

- 1) 松岡三郎, 下平益夫, 升田博之, 竹内悦男, 西島 敏: 鉄と鋼, **73** (1987), 707.
- 2) Matsuoka S., Takeuchi E., Nishijima S. and McEvily A.: Metall. Trans. **20A** (1989), 741.
- 3) Matsuoka S., Nishijima S. and Hirukawa H.: Proceedings of 4th International Conference on Aluminium Weldments, Tokyo, Japan (1988) 3-15.
- 4) 升田博之, 松岡三郎, 西島 敏, 下平益夫: 防食技術, **35** (1986) 27.
- 5) 重川修実, 兵藤申一: IONICS, **7** (1983) 41.
- 6) Binnig G. and Rohrer H.: Physical Review Letter, **49** (1982), 57.
- 7) Jaoul B.: 金属の塑性 (1969) [丸善].

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 1Cr-1Mo-0.25V 及び 13Cr 鋼の中高温疲労き裂伝ばと酸化層厚さの関係, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会, 62. 8.
- 2) 光電子放射と疲労き裂伝ばの関係, 松岡三郎, 升田博之, 長島伸夫, 西島 敏, 日本鉄鋼協会, 63. 4.
- 3) SUS304 鋼の疲労き裂先端のすべりに及ぼす荷重履歴の影響, 升田博之, 松岡三郎, 下平益夫, 西島 敏, 日本鉄鋼協会, 62. 4.
- 4) 5083-O アルミニウム合金における疲労き裂伝ばの環境効果, 松岡三郎, 蛭川 寿, 西島 敏, 日本機械学会, 62. 4.
- 5) 低荷重繰返し速度下での高温疲労き裂伝ば特性, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会, 63. 11.
- 6) 破壊現象への走査型トンネル顕微鏡の応用, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 日本機械学会, 63. 11.
- 7) 人工海水中における構造用鋼の腐食疲労特性, 升田博之, 松岡三郎, 西島 敏, 日本鉄鋼協会, 61. 4.
- 8) HT80 鋼の人工海水中の腐食疲労寿命予測に及ぼす繰返し速度の効果, 升田博之, 松岡三郎, 西島 敏, 下平益夫, 61. 10.
- 9) 二相ステンレス鋼の疲労き裂伝ばに及ぼす環境の効果, 升田博之, 松岡三郎, 西島 敏, 下平益夫, 62. 4.

(誌上)

- 1) 3%NaCl 水溶液中の低 $\Delta K$ 領域におけるS45CとHT80鋼の疲労き裂伝ば曲線, 松岡三郎, 西島 敏, 下平益夫, 升田博之, 竹内悦男, 鉄と鋼, **72** (1986), 55.
- 2) 中高温大気中におけるSB42鋼とSUS304鋼の下限界領域疲労き裂伝ば特性, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会論文集, **52A** (1986), 2155.
- 3) 中高温大気中におけるCr-Mo-V鋼の下限界領域疲労き裂伝ば特性と荷重繰返し速度の影響, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会論文集, **53A** (1987), 459.
- 4) 1Cr-1Mo-0.25V および 13Cr 鋼の中高温疲労き裂伝ば特性と酸化層厚さの関係, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会論文集, **53A** (1987), 2223.
- 5) Near-Threshold Fatigue Crack Growth Properties for SB42 and SUS304 Steels at Elevated Temperatures, Takeuchi E., Matsuoka S. and Nishijima S., JSME International Journal, **30** (1987), 22.

- 6) 各種高張力鋼ステンレス鋼の3%NaCl水溶液中、低 $\Delta K$ 領域における疲労き裂伝ば特性、松岡三郎、下平益夫、升田博之、竹内悦男、西島 敏、鉄と鋼, **73** (1987), 707.
- 7) 高張力鋼の人工海水中の腐食疲労寿命予測に及ぼす繰返し速度効果、防食技術, **37** (1988), 25.
- 8) The Role of Corrosion in Fatigue Crack Propagation for Structural Alloys in 3% NaCl Solution, Masuda H., Matsuoka S., Nishijima S. and Shimodaira M., Corrosion Science, **28** (1988), 433.
- 9) Study for Mechanism of Fatigue Crack Propagation by Measuring Slip Amount at The Crack Tip, Masuda H., Matsuoka S. and Nishijima S., Proceedings of ICF 7, Huston, USA, **2** (1989), 1249.
- 10) 3%NaCl水溶液中、各種鋼の下限界近傍疲労き裂伝ば特性とフラクトグラフィ、下平益夫、松岡三郎、升田博之、西島敏、材料, **37** (1988), 1097.
- 11) 低荷重繰返し速度下での高温疲労き裂伝ば特性、竹内悦男、松岡三郎、西島 敏、日本機械学会論文集, **55** (昭 64), 718.
- 12) 変動荷重 $\Delta K$ 減少法による疲労き裂伝ば機構の解明、升田博之、松岡三郎、材料, **38** (1989), 410.
- 13) Near-Threshold Fatigue Crack Growth Properties at Elevated Temperature for 1Cr-1Mo-0.25V steel and 12Cr Stainless Steel. Matsuoka S., Takeuchi, E., Nishijima S. and McEvily A. Metall. Trans., **20A** (1989) 741.
- 14) 変動荷重 $\Delta K$ 減少法によるHT80鋼の低 $\Delta K$ 域腐食疲労き裂伝ば機構の研究、升田博之、松岡三郎、防食技術, **38** (1989) 378.
- 15) 走査型トンネル顕微鏡の疲労研究への応用、松岡三郎、鉄と鋼, **75** (1989), 1943.

# 応力腐食環境における構造用鋼の強度限界の評価法に関する研究

経常研究  
環境性能研究部  
青木孝夫, 中野恵司  
昭和 61 年度～昭和 63 年度

## 要 約

構造物の環境強度を評価する技術の開発に資することを目的とし、高強度鋼の応力腐食割れき裂の進展に及ぼす荷重変動の効果並びに圧力容器鋼の水素脆化割れ下限界応力拡大係数  $K_{IH}$  の測定法とその評価について研究した。定荷重下で進展している応力腐食割れき裂に、低速の繰返し荷重を重畳させた場合、き裂進展速度は荷重の変動速度、範囲並びに位置により複雑な変化を示した。圧力容器鋼の  $K_{IH}$  には、負荷の形式によって、塑性ひずみ誘起水素脆化割れと、応力誘起の水素拡散に律速される水素脆化割れに対する 2 つの  $K_{IH}$  の値があり、その強度依存性が異っていた。

## 1 緒 言

原子力、海洋、新エネルギーシステム、あるいは各種の化学工業など、厳しい環境中で運転される各種装置の安全性と信頼性を確保するためには、それらの装置を構成する材料の、各種環境中における使用可能限界強度を的確に求めることが 1 つの基本的段階となる。しかしながら、これらの限界強度を求めるための試験方法について、これまで系統的な整理とか、各試験法の特質、限界、相互関連等に関して必ずしも十分に考察されているとはいえなかった。例えば、環境劣化の代表的現象の 1 つである応力腐食割れ (SCC) に関し現在広く用いられている試験法の多くは、ある特定の比較的厳しい試験環境を用いて、各材料間の SCC 感受性を相対的に比較して序列づけを行うものであり、実装置との対応という点において種々の問題があることが指摘されている。

近年、各種の新材料が開発され、装置自体も複雑で大型化し、使用環境も多様化してきたので、安全性、信頼性、経済性の面から装置材料の使用可能限界をより明確に求める必要性が高くなり、目的とする使用環境中で与えられた材料が長期間安全に使用できるかどうかを保証するための絶対評価が要求されるようになってきた。更に、現在使用中の装置があと何年安全に使用できるかどうかを推定する余寿命評価の要求が近

年とみに高くなり、構造材料の使用環境中における適応性を定量的に把握するための試験方法の開発が強く求められている。

本研究は、応力腐食環境下で使用される構造物の安全性と余寿命を評価する技術の開発に資することを目的として、高強度鋼の応力腐食割れと圧力容器鋼の水素脆化に関する試験方法とその評価について検討したものである。

## 2 強靱鋼の応力腐食割れに及ぼす低速繰返し荷重の影響

### 2.1 まえがき

低合金高強度鋼は、湿潤大気程度の比較のおだやかな環境中でも応力腐食割れ (SCC) の感受性が高く、その使用可能応力レベルが制限される。SCC の感受性は一般に 3% 食塩水中などで定荷重又は定ひずみ条件下で試験されるが、高強度鋼を実際に使用する場合は考慮すれば、静的荷重のみならず荷重が変動するときの挙動も把握しておく必要がある。本研究は、代表的な機械構造用鋼である JIS SNCM439 鋼 (Ni-Cr-Mo 鋼) の、SCC き裂進展特性に及ぼす低速変動荷重重畳効果について検討したものである。

### 2.2 実験方法

SNCM439 鋼を熱処理により引張強度が 1250MN/m<sup>2</sup> (120G) と 1320MN/m<sup>2</sup> (130G) にな

るように調整した。SCC 試験は、学振 129 委員会基準<sup>1)</sup>に基づき 3.5% 食塩水中でボルト負荷 1T-WOL 試験片を用いて行った。荷重変動効果の測定は、き裂進展速度測定精度を上げるため、図 1 に示すような板厚 13mm のテーパ付き 2 重片持ち試験片 (TDCB) を用いて行った。この形式の試験片は、応力拡大係数  $K$  が荷重のみに依存してき裂長さによらないという特長を有している。予備実験で、き裂長さが 35~48mm の範囲では、コンプライアンスの変化率  $dC/da$  が一定であり、疲労き裂進展速度も定荷重振動条件下で一定値を示すことを確認した。試験片の両側面には、半径 1.5mm の半円形のサイドグループを付け、循環式腐食槽を両面に装着し、3.5% 食塩水を循環させた。試験はすべて室温 (20~25°C) で行い、き裂長さは 60 倍の移動顕微鏡によって測定した。また、低速の変動荷重は、SSRT 試験機を用い三角波として負荷した。

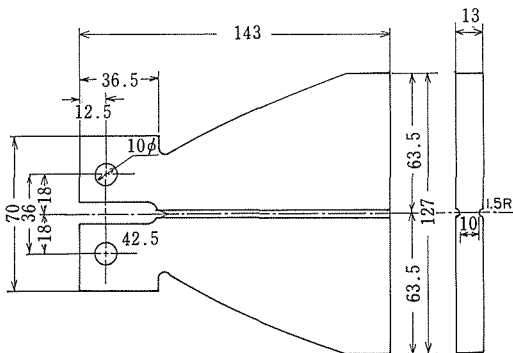


図 1 テーパ付き 2 重片持ち試験片

### 2. 3 実験結果と考察

図 2 に、ボルト負荷 1T-WOL 試験片によって求めた時間対 SCC き裂進展長さの関係を示す。また、図 3 には、図 2 の結果から計算したき裂進展速度と応力拡大係数の関係を示す。130G 鋼の場合、 $K$  が約  $30\text{MN}/\text{m}^{3/2}$  以上で、き裂進展速度が  $K$  に依存せず一定になるプラトー領域の存在が明らかに認められ、 $0.1\text{mm}/\text{h}$  の一定値を示した。これに対し、120G 鋼ではプラトー領域の存在は明らかでなかった。また、SCC き裂進展の下限界応力拡大係数  $K_{ISCC}$  値は、130G 鋼で  $13\text{MN}/\text{m}^{3/2}$  であったが、120G 鋼では  $35\text{MN}/\text{m}^{3/2}$  とかなり高く、 $K_{ISCC}$  値の強度レベル依存性が大きかった。

次いで、定荷重下で定常速度で進展しつつある

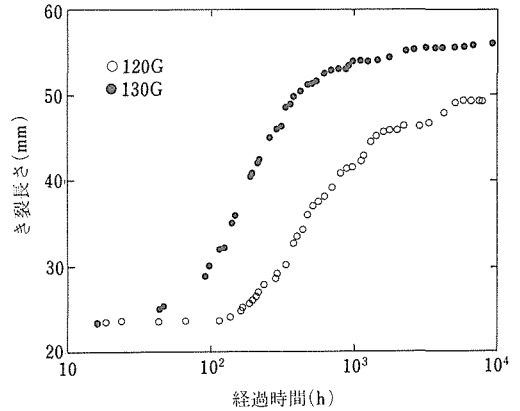


図 2 時間対 SCC き裂進展長さの関係

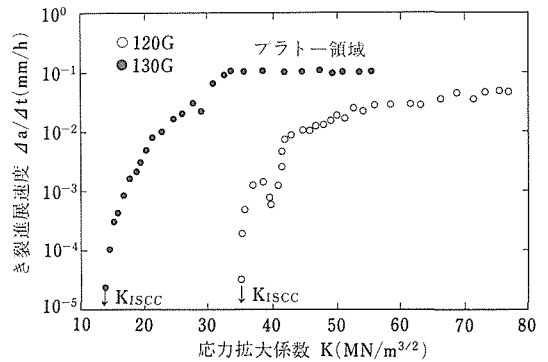


図 3 応力拡大係数対き裂進展速度の関係

SCC き裂の進展が、荷重が変動した場合にどのような影響を受けるかを調べるため、低速の繰返し変動荷重下のき裂進展速度を測定した。

図 4 に、130G 鋼の SCC き裂進展のプラトー領域において、最大応力拡大係数  $K_{max}$  が  $62\text{MN}/\text{m}^{3/2}$  の一定値とし、順次荷重変動幅を小さくした場合のき裂進展速度に及ぼす繰返し荷重速度の影響を示す。データにややばらつきがあるが、荷重変動の幅と速度の影響はほとんど認められなかった。しかし、平均のき裂進展速度は約  $0.5\text{mm}/\text{h}$  であり、図 3 の WOL 試験片のプラトー領域のき裂進展速度の半分であった。

このような荷重変動によってき裂進展速度が低下する原因については、既に著者らの一人が明らかにしているような<sup>2)</sup>、定常的速度で進展しつつある SCC き裂が部分除荷によってそれが  $K_{ISCC}$  値よりも十分高い  $K$  値であってもき裂の進展はいったん停止し、ある潜伏時間を経たのち再び進展するという実験結果から説明される。すなわち、き裂先端における  $K$  と  $K$  に逆

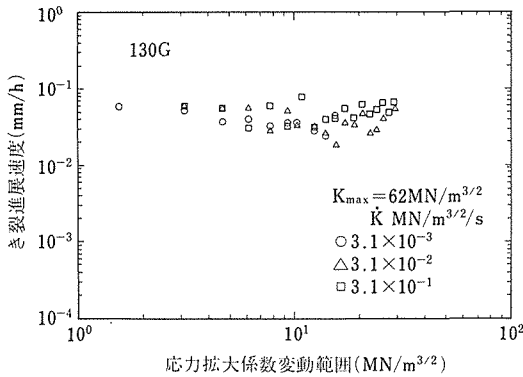


図4 き裂進展速度に及ぼす荷重速度と変動範囲の影響

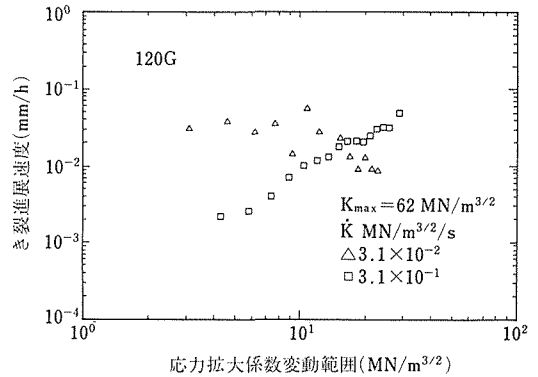


図6 き裂進展速度に及ぼす荷重速度と変動範囲の影響

比例する臨界水素濃度がバランスを保った状態でき裂が定常的に進展する機構のもとでは、 $K$ の減少期にはき裂進展は停止または遅滞し、平均き裂進展速度は繰返し変動荷重のもとでは静的荷重の場合よりも低くなると考えられる。

図5に、荷重変動速度を $\dot{K} = 3.1 \times 10^{-1} \text{MN/m}^{3/2}/\text{s}$ になるように一定とし、最大荷重を低くした場合、すなわち、荷重変動位置を低くしたときのき裂進展挙動を示す。この場合、 $K_{\max}$ が低く、かつ変動範囲が小さいほど顕著なき裂進展速度の低下が認められた。これは、 $K_{\text{ISCC}}$ に近い低応力レベルでわずかな荷重変動が重畳したときき裂進展速度が大きく遅滞することを意味し、実用的に重要な1つの特性と考えられる。

図6は、明らかなプラトー領域が認められなかった120G鋼について、き裂進展速度に対する繰返し荷重速度と変動範囲の影響を調べたものである。 $\dot{K}$ が $3.1 \text{MN/m}^{3/2}/\text{s}$ の場合は、荷重変動の影響はほとんど認められなかったが、比較的荷重変動速度が速い $\dot{K}$

が $3.1 \times 10^{-1} \text{MN/m}^{3/2}/\text{s}$ の場合は、変動範囲が小さくなるに従ってき裂進展速度が明らかに低下する傾向が認められた。

以上のように、低速の繰返し変動荷重が重畳された条件下で、SCCき裂の進展速度は荷重速度と変動範囲によって複雑な影響を受ける。これらの挙動を定量的に説明するためには、き裂先端部分における $K$ と臨界水素濃度のバランスに及ぼす部分除荷の効果について更に詳細な実験と解析が必要である。

## 2.4 小括

定荷重下で定常的に進展しつつあるSCCき裂に、低速の繰返し荷重が重畳されたときのき裂進展挙動について実験した。変動荷重が重畳されたとき、一般にき裂進展速度は部分除荷効果によって低下したが、変動の速度、範囲およびその位置によって複雑な影響を受けることがわかった。

## 3 圧力容器鋼の水素脆化感受性の評価

### 3.1 まえがき

石油精製や各種の化学プラントにおいては、高温高圧の水素や流化水素を含む雰囲気で使用される圧力容器が多く、水素による経年損傷が懸念されている。高温の使用中に起きる水素侵食のほかに、運転停止時にも圧力容器壁に多量の水素が残留し水素脆化割れが問題となる。圧力容器の大型化や運転条件の高温高圧化に伴って、使用される鋼材が高強度化される傾向にあり、水素脆化割れ下限界応力拡大係数 $K_{IH}$ と鋼の強度レベルの関係を定量的に明らかにすることが求められている。しかし、圧力容器鋼のような低又は中強度鋼の $K_{IH}$ の測定にはまだ問題が多く、各種の方法で測定されている $K_{IH}$ の値はばらつきが多く、信頼性に欠け、その工学的評価に対しても明確な基準がないのが

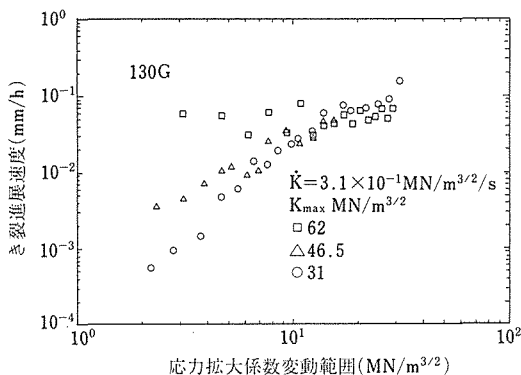


図5 き裂進展速度に及ぼす最大荷重と変動範囲の影響

現状である。そこで、本研究においては、熱処理によって強度を調整した2¼Cr-1Mo鋼について、 $K_{IH}$ の評価に対する荷重方式の影響と、鋼の強度レベルと $K_{IH}$ の関係について検討し、 $K_{IH}$ の工学的評価について考察した。

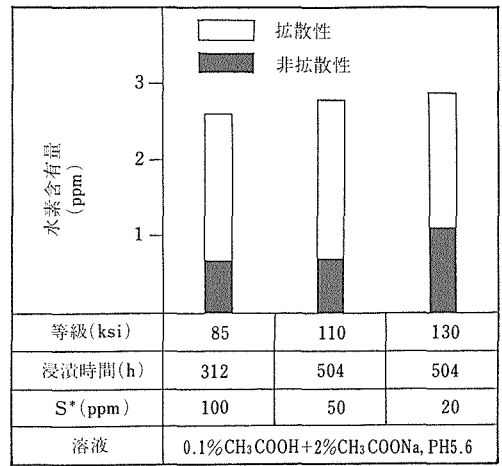
3.2 実験方法

実験に用いた供試材は、表1に示すような化学組成を有する、板厚150mmの商用の2¼Cr-1Mo鋼で、熱処理によって3つのレベルに強度を調整した。¼Tの位置から圧延方向と平行に採取した試験片による機械的性質を表2に示す。 $K_{IH}$ の測定は、供試材の¼Tの位置からL-T方向に採取した図7に示すようなサイドグループ付きの疲労予き裂1T-CT試験片を用いて行った。試験片の水素のチャージは、0.1%酢酸+2%酢酸ナトリウム水溶液(PH5.6)に、鋼の強度レベルに応じて微量の硫化ナトリウムを添加した水溶液に浸漬することによって行った。図8に水素チャージ条件と水素分析値を示す。3つの強度レベルの鋼に対

し、全水素量が約2.5~3ppmのほぼ一定値が得られた。

所定の水素量をチャージした試験片に対し、常温大気中で図9に示すような2つの方式で $K_{IH}$ を測定した。

1) ラジングロード法： $\dot{K}=0.2\text{MN}/\text{m}^{3/2}/\text{min}$ で負荷し、その荷重-荷重点開口変位を、前もって求めておいた水素無添加試験片のマスターカーブと比較し、そのデビエーションポイントの荷重から $K_{IH}$ を計算した。ここで、測定されたデビエーションポイントにおいて、



\*Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>Oで添加

図8 水素チャージ条件と水素分析値

表2 供試鋼の機械的性質

等級(ksi)	降伏強度(MN/m <sup>2</sup> )	引張強度(MN/m <sup>2</sup> )	伸び(%)	絞り(%)	焼もどし(°C×h)
85	451	606	25.4	82.6	700×4
110	618	734	20.5	81.2	650×2
130	823	935	18.5	76.5	600×2

受入材 930°C水冷, 580°C×1.5h空冷+600°C×1.5h空冷

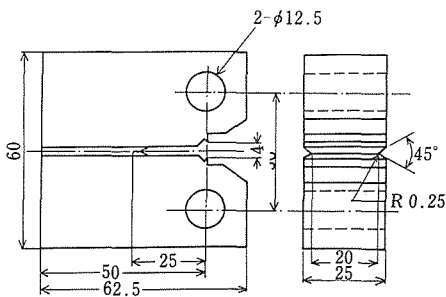


図7  $K_{IH}$ 測定用試験片

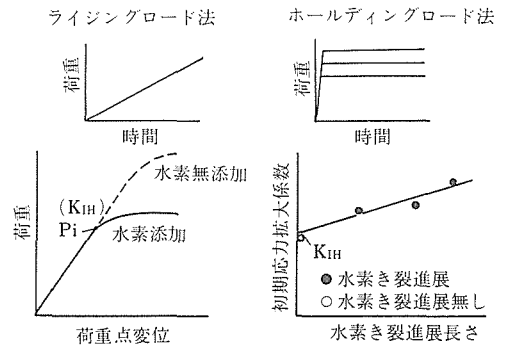


図9  $K_{IH}$ の試験方法

表1 供試鋼の化学組成(重量%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
0.13	0.15	0.45	0.003	0.002	0.02	0.02	2.29	1.05
sol, Al	B	N	Sb	Sn	As		$\bar{X}$	J factor
0.031	0.0004	0.0039	0.001	0.002	0.001		4.4	30



$K_{IH}$ の値は測定法によらず同じ値にならなければならない。しかし、本研究の結果にみられるように、負荷形式あるいは水素チャージ法などによって系統的な相違が生ずる。そこで、それらの原因を明らかにし、 $K_{IH}$ の評価をより明確にするため2、3の補足実験を行って考察した。

1)  $K_{IH}$ に及ぼす水素添加時の熱履歴の影響

試験片に水素をチャージする場合、サーマルチャージとケミカルチャージの相違点の1つに、疲労予き裂導入後の熱履歴の影響が考えられる。疲労により予き裂を導入した場合、疲労き裂先端部には繰返し負荷による塑性域が形成され、加工硬化あるいは加工軟化が生じる。これに対しサーマルチャージに相当する加熱サイクルが加えられたとき、き裂先端部の加工域の物性や残留応力分布がどのように変化し、更にその変化が $K_{IH}$ の評価にどの程度影響を与えるかは現在不明確である。 $K_{IH}$ の測定法のうち、ライジングロード法やホールディングロード法のようなき裂進展開始特性から $K_{IH}$ を評価する試験法において特に敏感に影響を与えるのではないかと懸念される。

そこで、疲労予き裂導入後、アルゴン雰囲気中でサーマルチャージに相当する450°C×48hの加熱処理を加えた試験片に水素をケミカルチャージし、ライジングロード法とホールディングロード法によって $K_{IH}$ を測定して熱処理を加えない試験片の測定値と比較し図12に示した。85級鋼で多少の影響が認められたが、本質的な影響はほとんどなかった。

2) 水素脆化割れ進展に及ぼす荷重方式の影響

荷重方式の影響を更に明確にするため、85級鋼の

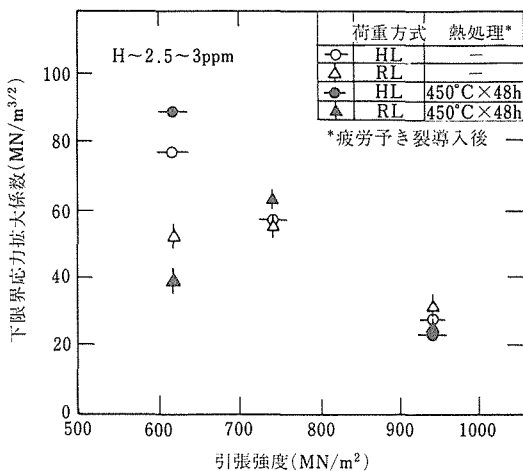


図12  $K_{IH}$ に及ぼす加熱処理の影響

ライジングロード試験途中でホールディングロード試験に切換えて定荷重保持した場合のき裂進展挙動を図13に示す。 $K_{IH}(h)$ に相当する荷重以上の高いレベルを保持した場合、引続いてき裂の進展が認められたが、 $K_{IH}(r)$ と $K_{IH}(h)$ の中間のレベルに保持した場合はき裂進展が停止した。また、サーマルチャージライジングロード試験において、 $K_{IH}(r)$ 以上の各 $K_{IH}$ 点において発生した水素脆化割れの長さを走査顕微鏡で実測した結果<sup>3)</sup>によれば、85級鋼では $K_{IH}(r)$ と $K_{IH}(h)$ の中間において、いずれも該当する $K_{IH}$ によって形成される塑性変形領域の寸法以下であった。

以上のような実験結果から、 $K_{IH}(r)$ と $K_{IH}(h)$ の中間で形成された水素脆化割れは、連続的に増加する塑性変形によってのみ引き起こされたと考えられる。

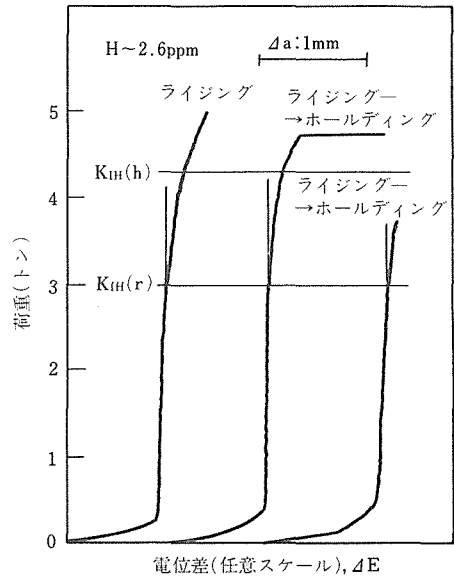


図13 水素脆化割れ進展に及ぼす荷重方式の影響

3) 対水素脆化安全性評価に対する考え方

$K_{IH}$ を、数百マイクロオーダーを超え定荷重または定荷重条件下で持続的な成長性を有する巨視的水素脆化割れの進展限界としてとらえるか、停留する可能性のある漸増荷重下の微視的き裂の発生限界としてとらえるかにより測定された $K_{IH}$ の鋼の強度に対する依存性が大きく異なることが見出された。これらの関係を模式的に図14に示した。巨視的サイズへの進展性という尺度で評価した $K_{IH}(h)$ は、き裂先端への水素の応力誘起拡散に支配された定荷重下のいわゆる遅れ破壊型の水素脆化割れに対する下限界応力拡大係数であり、



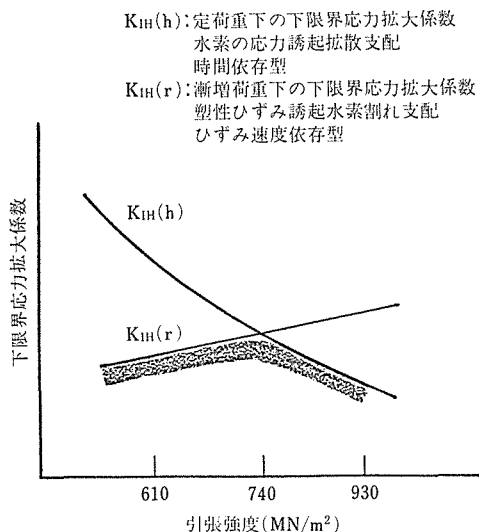


図14  $K_{IH}(r)$  と  $K_{IH}(h)$  の強度依存性を示す模式図

引張強度が高くなると一義的にその値は低くなる。この傾向は、従来から一般に信じられてきたように、水素脆化の感受性は高強度鋼ほど高くなるという傾向と一致する。これに対し、ライジングロード法によって評価された  $K_{IH}(r)$  は、塑性ひずみによって誘起されるひずみ支配型の水素脆化割れに対する下限界応力拡大係数であり、比較的強度依存性が小さく、やや右上りの線として表わされる。したがって、低速度でライジングロード試験を行った場合、低強度材においては、まず  $K_{IH}(r)$  以上でひずみ誘起型の水素脆化割れが発生し、高強度鋼では  $K_{IH}(h)$  において応力誘起型の水素脆化割れが発生するので、結果的に図中の太線で示されるような強度依存性を示すと考えられる。これは、図11のライジングロード法の  $K_{IH}$  の強度依存性を説明するものである。

これらのひずみ誘起型の水素脆化割れは、主としてすべり面分離による粒内破壊であることを著者らはすでに明らかにしている<sup>7)</sup>。これに対し、応力誘起型の水素脆化割れは主として前にオーステナイト粒界割れであり、機構的にいって前者は転位にトラップされた非拡散性水素、後者は拡散性水素が主要な役割りを演ずると考えられるが、詳細については今後の研究に待ちたい。

本研究により測定された  $K_{IH}$  は、压力容器の安全性評価という工業的観点からみれば、破壊安全性上無視できるオーダーの微視的き裂が内在欠陥の先端部に生成する限界、又はき裂の進展が極めて小さい状態での

限界応力拡大係数に相当するものである。压力容器の破壊安全性解析という観点からみれば、解析の対象とする先在欠陥が容器の破壊と結びつく可能性のある巨視的サイズまで進展するかどうかを判断することが重要である。ライジングロード法で求められた低強度鋼における低い  $K_{IH}$  の値は、水素脆化割れの進展性を推定する尺度かどうか必ずしも明確でなく、それぞれの荷重履歴に応じき裂の進展性をベースにした  $K_{IH}$  と強度の関係について更にデータの蓄積が必要であろう。

### 3. 4 小 括

压力容器鋼の水素脆化割れ下限界応力拡大係数  $K_{IH}$  には、負荷方法によって2つの限界値が存在した。ライジングロード法によって測定された  $K_{IH}(r)$  は、塑性ひずみ誘起型の水素脆化割れに対する下限界値であり、ホールディングロード法によって測定された  $K_{IH}(h)$  は、水素の応力誘起拡散によって律速される定荷重下の水素脆化割れに対する下限界値であり、鋼の強度レベル依存性がそれぞれ異っていた。

## 4 結 言

構造用鋼の実際の使用環境中の適応性をより定量的に把握する試験方法を開発することを目的とし、強高度鋼の SCC き裂進展に及ぼす荷重変動の効果と、压力容器鋼の水素脆化割れ下限界応力拡大係数  $K_{IH}$  の測定方法とその評価について実験し考察した。環境強度試験においては、実験手法のわずかの相違が大きく異なった結果を導くことがあり、実験室試験と実装置の運転条件の相関を常に念頭において得られた結果を解析し評価しなければならない。

## 参 考 文 献

- 1) 横堀武夫編：応力腐食割れ標準試験法，日本材料強度学会，(1985)
- 2) 青木孝夫，金尾正雄，荒木 透：鉄と鋼 64 (1977)，1737.
- 3) 青木孝夫：第3回压力容器の信頼性シンポジウムテキスト，日本高圧力技術協会，(1987)，1.
- 4) JSME S 001-1981，弾塑性破壊靱性  $J_{IC}$  試験方法，日本機械学会，(1981).
- 5) J. D. Landes and D. E. McCabe：Hydrogen Effects in Metals, TMS-AIME, (1981)，933.
- 6) 青木孝夫，中野恵司：日本材料強度学会学術講演会講演論文集，(1988)，49.
- 7) 中野恵司，金尾正雄，青木孝夫：鉄と鋼，71 (1985)，258.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 2%Cr-1Mo 鋼の  $K_{IH}$  の評価，青木孝夫，中野恵司，日本鉄鋼協会第 114 回講演大会，62，10.

- 2) 強力鋼の応力腐食割れに及ぼす環境と低速繰返し荷重の影響, 中野恵司, 青木孝夫, 日本材料強度学会 63 年度学術講演大会, 63. 10.
  - 3) 圧力容器鋼の水素脆化感受性評価における諸問題, 日本材料強度学会 63 年度学術講演大会, 62. 10.
  - 4) 圧力容器鋼の  $K_{IH}$  の測定法とその問題点, 第 3 回圧力容器の信頼性シンポジウム, 元. 10.
- (誌上)
- 1) Evaluation of the  $K_{ISCC}$  Testing Procedure by Round Robin Tests on Steels, T. Yokobori, J. Watanabe, T. Aoki and T. Iwade, ASTM STP 945, (1988), 843.
  - 2) 2½Cr-1Mo 鋼の水素脆化割れ下限界応力拡大係数  $K_{IH}$  の測定とその評価, 青木孝夫ほか, 日本圧力容器研究会議水素脆化専門委員会, Task Group V 報告書, 日本鉄鋼協会, 元. 10.

# 電子機器用及び構造用金属材料の耐食性評価に関する研究

経営研究

腐食防食研究部

福島敏郎, 福田豊, 福田芳雄,

黒沢勝登志, 小玉俊明

昭和 61 年度～63 年度

## 要 約

各種表面被覆により、電子材料及び構造材料の室内及び屋外耐食性の向上及び機能的応用を計ることを目的として研究を行った。

東京、バンドン、シンガポール、バンコクの屋内 23 箇所において Cu 及び Ag の暴露試験を行った。これと同時に採取デバイス上への  $H_2S$ 、 $SO_2$ 、 $NO_2$ 、 $HCl$  及び  $NaCl$  粒子の蓄積速度を測定した。腐食表面の分析を EPMA、AES、XPS、IRS 及び X 線回折法によって行い、腐食速度の測定を電解還元法を用いて行った。Cu の表面に酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩、硫化物、硝酸塩及びカルボン酸塩が生成した。Cu の腐食速度は  $HCl$  の蓄積速度と相関があった。Ag の表面には、 $H_2S$  汚染の少ない環境では硫化物、硫酸塩、塩化物、硝酸塩が生成したが、 $H_2S$  汚染の著しい環境では  $Ag_2S$  しか生成しなかった。Ag の腐食速度は  $H_2S$  の蓄積速度と相関があった。

インド製共通試験片を使用し、日本及びインド国内 4 ケ所（温帯及び熱帯）において、金属材料及び防食被覆鋼の屋外暴露試験を行った。その結果(1)構造用鋼及び耐候性鋼の腐食速度は 3 年間の暴露試験によってそれぞれ 2.40～5.83 及び 0.37～3.82mdd であった。腐食速度は熱帯と比して温帯の方がむしろ大きく、海岸、工業、田園、都市のような因子に依存することが認められた。(2)ステンレス鋼及び防食被覆鋼のうち、溶融亜鉛被覆鋼の耐食性が最も優れており、SUS430 鋼が最も劣った。(3)都市、工業、海岸における炭素鋼の腐食速度の回帰式が得られた。

濃厚 (13M) 硫酸溶液中で生成するアルミニウムのアノード酸化皮膜の構造及び特性と、細孔内への Ni 等の電析について調べた。13M 皮膜の場合、バリアー層を介して素地金属に達する微細な空隙が存在することが証明された。この空隙を利用して種々の金属を充てんすることができ、アノード皮膜上に均質な金属皮膜を形成することができた。

## 1 緒 言

従来、大気環境にちおける材料の信頼性評価は、構造材料の屋外腐食に関心が注がれてきた。エレクトロニクスや情報機器類が社会生活及び産業の基盤として不可欠な存在となりつつある現在、電子機器の信頼性評価は構造材料の大気腐食と比肩する重要性を持ちつつある。電子機器の場合、屋内のように穏和な環境で、わずかな腐食が生じて、電氣的・磁氣的に致命的な損傷となり、故障の原因となる可能性がある。事実、航空機の電子機器の故障のうち約 20% が腐食に起因するという調査結果が報告されている。本研究は電子機器における微小腐食及び構造材料における大気腐食

をアジア諸国の協力のもと調査研究を行うとともに、種々の表面被覆により防食を計ることを目的として、下記研究を行った。

屋内腐食試験に関する課題においては、まず屋内環境における分析手法が不十分である状況に鑑み、最適の汚染因子分析法の確立から出発した。さらに電子機器用材料として重要な銀と銅を東京、バンドン、シンガポール、及びバンコクの屋内 23 ケ所で暴露し、腐食量と環境因子の関係を求めた。さらに屋内腐食生成物を種々の表面分析手法を用いて解析した。

次に屋外の耐食性評価を目的として、日本及びインドの国内において、共通の金属材料及び防食被覆鋼を用いた暴露試験を行った。その結果、構造用鋼及び耐

候性鋼の腐食速度は、温帯、亜熱帯、熱帯における違いがほとんどなかったが、海岸、工業、都市、田園など環境による影響が明瞭に見られた。また溶融亜鉛被覆鋼の耐食性が優れていることが判明した。都市、工業、海岸における炭素鋼の腐食速度の回帰式を得た。

従来、濃厚硫酸溶液 (13M) において生成したアルミニウムのアノード酸化皮膜に注目し、諸特性を測定してきたが、今回はその微細構造を詳細に調べた。その結果、バリアー層を介して素地金属に達する空隙が存在することを確認した。この空隙を利用してアノード酸化皮膜上に Ni 等磁性金属めっきが可能であることを見出した。めっきにより細孔を充てんでくれば、種々の機能を付与することができると予想される。

## 2 日本とアセアン諸国での屋内腐食試験と屋内汚染因子の測定<sup>1,2,3)</sup>

### 2.1 実験方法

99.9%Cu 及び99.9%Ag の板 (30×30×0.3mm) を試験片として用い、アクリル樹脂板 (100×100×3mm) に接着剤で張り付けた。試験片は各暴露地においてアルミナペーストをつけたガーゼで研磨し、蒸留水で洗浄、エタノールに浸漬後、乾燥してから暴露した。暴露場所にはバンドン、シンガポール、バンコク及び東京の屋内 23 カ所を選び、各場所において、試験片と空気汚染物質採取用デバイスを 1~6 カ月間垂直につるした。測定した汚染の種類は H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, ガス状 Cl<sup>-</sup> (HCl, Cl<sub>2</sub>), ソリッド状 Cl<sup>-</sup> (海塩粒子) であり、最適な分析方法の検討を行った<sup>1)</sup>。

暴露試験終了後、試験片をアクリル樹脂板からはがし、腐食状態を光学顕微鏡観察、EPMA (Shimadzu, Type EMX-SM, 15kV, 0.01 μA), AES (Physical Electronics Industries Inc. (PHI), Type 545, Ep = 3kV) . XPS (PHI, Type 155-255G, Ep = 3KV), IRS (JASCO, Type DS-401G, KBr disk) 及び X 線回折法 (Rigaku Denki, Type RAD II -B, Target Cu, 35kV, 20mA) によって調べ、腐食生成物量を電解還元法 (0.1mol/L KCl, 脱気, 25°C, anode : Pt) により推定した。

### 3.2 実験結果

#### 2.2.1 環境因子

室内汚染因子の分析法を種々検討した結果、次の方法が最適であることが判明した。

すなわち、H<sub>2</sub>S は酢酸亜鉛ろ紙による吸収とメチレンブルー吸光光度法による定量、SO<sub>2</sub> は PbO<sub>2</sub> 円筒による吸収とクロム酸バリウム-ジフェニルカルバジド

吸光光度法又はイオンクロマトグラフィーによる定量、NO<sub>2</sub> はアルカリろ紙による吸収とナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (ザルツマン法) による定量、ガス状 Cl<sup>-</sup> (以下 Cl(g) と記す) はアルカリろ紙による吸収とチオシアン酸水銀 (Ⅱ) 吸光光度法による定量、ソリッド状 Cl<sup>-</sup> (以下 Cl(s) と記す) はドライガーゼによる捕集とチオシアン酸水銀 (Ⅱ) 法による定量である。汚染は 1 カ月間集積して分析し、1 日あたり 1dm<sup>2</sup> 当たりの蓄積量 (蓄積速度, μg/dm<sup>2</sup>d) として表示した。

最高最低温度の中間値の平均をとると、バンドンで約 25°C, シンガポールで約 27°C, バンコクで約 30°C, そして東京では約 26°C であった。平均温度はほとんどの場合、60~70% の範囲にあり、地域による相違はみられなかった。空気汚染の蓄積速度に関しては、H<sub>2</sub>S の値がバンコクで他の都市よりも全体的に大きいという特徴以外に地域による違いはみられず、汚染は暴露場所の局所性に依存した。

#### 2.3.2 表面観察・EPMA

暴露試験によって Cu は変色するとともに、ピットが生成した。ピット部では周囲よりも高濃度の C, S, Cl 及び O が観察されたが、Na は検出されなかった (図 1)。

Ag も変色した。一般にピットは極めて少なく、表面における C, N, S, Cl 及び O の分布は均一であった。ただし、Cl(g) の蓄積速度が高いバンドンの湿式精練室とシンガポールの化学実験室においてはピットがみられ、Cl の局部的蓄積が観察された。

#### 2.2.3 AES

研磨した Cu (デシケータ中に 1 日保存) の表面には、O がかなり存在し、ごく表面に C, Cl, N, S が検出された (図 2a)。暴露試験を行った Cu では多くの場合 O, C, Cl, N 及び S が検出され、少なくとも S 以外の四つの元素が常に検出された。そして O が最も奥まで存在し、概して C がこれに次いだ (図 2b)。Cl が C よりも奥に見出された場合には腐食が著しかった (図 2c)。何れの試験片からも Na は検出されなかった。

研磨した Ag (デシケータ中に 1 日保存) の場合、O がかなり存在し、ごく表面に S と Cl が検出された (図 3a)。暴露した Ag の場合には H<sub>2</sub>S 汚染の少ない環境 (≦0.24 μg/dm<sup>2</sup>d, バンコク以外) では何れの場合も O, S, C が見られ、他に N や Cl の検出されることがあった。そして C と N は表面側にしか見られないが、Cl と S の順に奥まで分布し、O はさらに奥

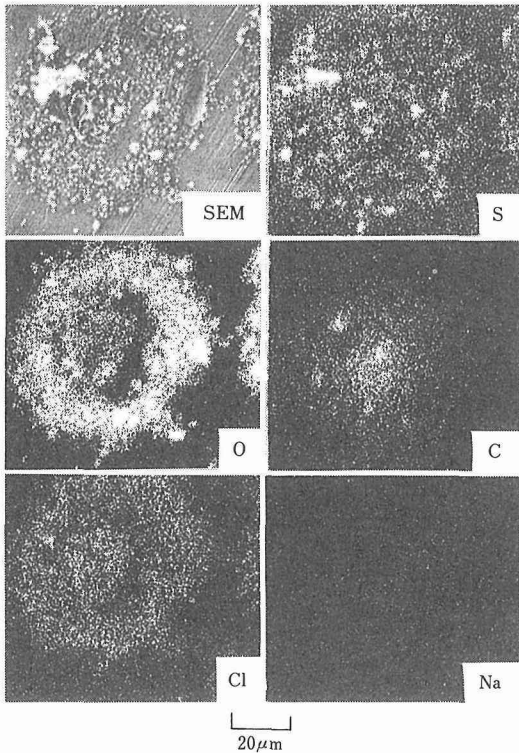


図1 銅の室内腐食における二次電子及び特性X線像(バンコク, 3月)

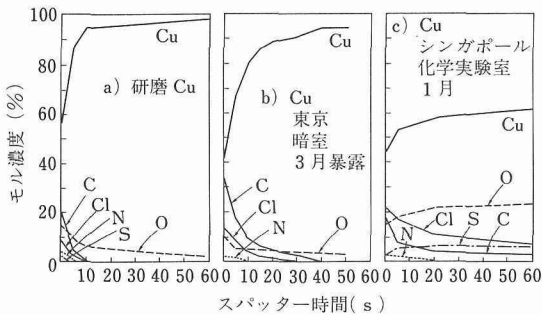


図2 銅室内腐食試験片の表面からの深さ方向分布(AES)

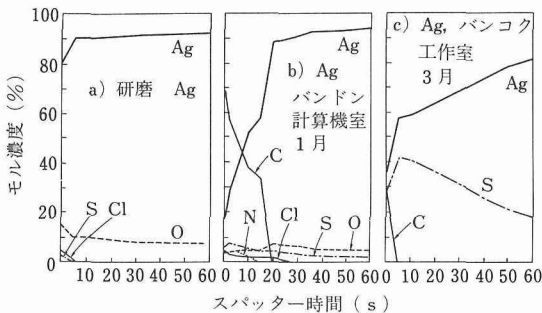


図3 銀室内腐食試験片の表面からの深さ方向分布(AES)

まで検出された(図3b)。これに対し、 $H_2S$  汚染の著しい環境(バンコク)では腐食生成物のほとんどがAgとSから成り、他にはCがごく表面にあるに過ぎなかった(図3c)。Naは何れの試験片からも検出されなかった。つぎに、検出された元素の存在状態を種々の方法で調べた。

### 2.2.4 XPS

Cuの腐食生成物をXPSにより分析し、光電子ピークの結合エネルギーの値を基にして各元素の存在状態を推定した。シンガポールで暴露したCuの表面を測定した結果、Cuは多くの場合Cuとして存在したが、 $Cu^{2+}$  (Shake-up lines) が検出される場合もあった。アニオンとして、 $OH^-$ 、 $O^{2-}$ 、 $S^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ が見出され、他には有機性のCが検出された。

Agの場合は、 $Ag^+$ 、 $OH^-$ 、 $O^{2-}$ 、 $S^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $Cl^-$ 及び有機性Cが検出された。

### 2.2.5 IRS

バンドンの湿式精練室で3か月間暴露したCuの腐食生成物をナイフでかき集めてKBr錠剤法により赤外スペクトルを求めた(図4)。1580及び1450 $cm^{-1}$ の吸収は $COO^-$ イオンの逆対称伸縮及び対称伸縮振動、1380及び1100 $cm^{-1}$ 付近の吸収はそれぞれ $NO_3^-$ 及び $SO_4^{2-}$ の振動によるものとみなされる。このほか、腐食量の比較的多いCuとAgについて測定した。ほとんどの場合に、 $OH^-$ と $SO_4^{2-}$ が検出されたが、バンコクで暴露したAgの表面から $SO_4^{2-}$ は検出されなかった。

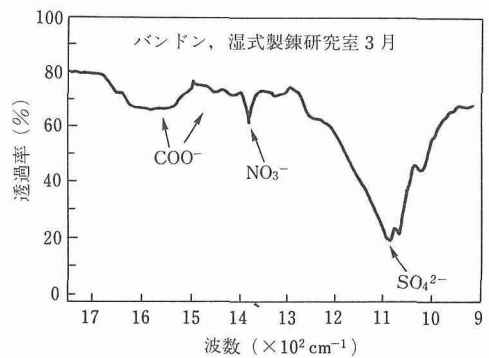


図4 銅の屋内腐食(バンドン)による生成物の赤外分光

### 2.2.6 X線回折

厚い腐食皮膜についてX線回折測定を行った結果、Cuの腐食生成物から結晶性物質は見出せなかった。これに対して、Agの表面からは結晶性物質が見出され、その回折図形(図5)は、 $AgNO_3$ と $H_2S$ との反

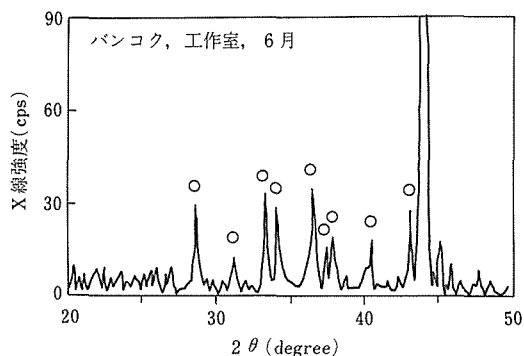


図5 銀の屋内腐食(バンコク)による腐食生成物のX線回折結果OはAg<sub>2</sub>Sに対応

応によって沈澱するAg<sub>2</sub>S(単斜晶系)のものとはほぼ一致した。

### 2. 2. 7 電解還元

図6に腐食生成物を電解還元する際の電位-時間関係を示す。シンガポールで1カ月間暴露したCuの場合は、電位-時間曲線に二つのプラトーがみられ、それ以外の都市に暴露した試験片の場合には三つのプラトーがみられたが(図6a)、これらの電位から腐食生成物を同定することはできなかった。これは、高温酸化で生成するものと異なり複雑な組成の化合物が生成したためと考えられる。そこで、全皮膜の還元(図6aの矢印の間)に要する電気量を求めてmC/cm<sup>2</sup>hにより腐食速度を表した。

Agの場合には、0Vと-0.75V(SCE)付近にプラトーがみられた。ここで、0V付近の電位はAgCl, Ag<sub>2</sub>O及びAg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の還元電位といわれており、従ってこの電位が何れの腐食生成物によるものかは同定できない。-0.75V付近の電位はAg<sub>2</sub>Sの還元電位とみなされる。なお、還元終了後しばらく液中に放置した試験片を再び電解還元すると0V付近に再びプラトーが現れた。これは、KCl溶液中でAgClが生成することを意味する(この場合はPtがカソード)。このように、空气中で生成した皮膜以外に測定溶液中で生成するAgClもありうる。つまり、0Vでの還元で相当した分の腐食量には空气中だけでなく測定溶液中で腐食した分も含まれる。しかしAES測定の結果ではAgの腐食生成物の主成分は硫化物であった。-0.75Vの還元電位の保持時間(図6bの矢印の間)から次によりAg<sub>2</sub>Sの厚さだけを求め、硫化速度(nm/month)として表1に示した。

$$T = 10^4 \text{Mit} / \rho nF$$

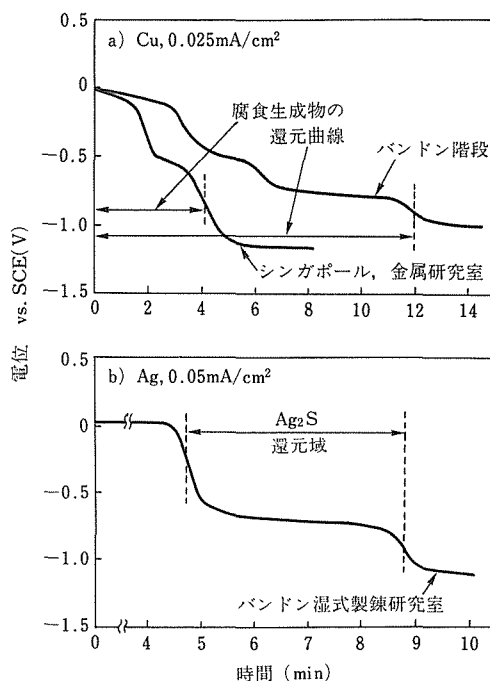


図6 銅及び銀の屋内腐食後の電解還元曲線(0.1mol/dm<sup>3</sup>KCl, 脱気, 25°C)

ここで、T:皮膜厚さ(nm), M:分子量(Ag<sub>2</sub>S:247.8), i:電流密度(mA/cm<sup>2</sup>), t:還元時間(s), ρ:皮膜密度(g/cm<sup>3</sup>, Ag<sub>2</sub>S:7.32), n:荷電数(Ag<sub>2</sub>S:2), F:Faraday定数である。

### 2. 3 考察

#### 2. 3. 1 Cuの腐食

Cuの表面からCu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>のほか、Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, COO<sup>-</sup>が検出されたが、Naは検出されなかった。Cl<sup>-</sup>はHCl, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はSO<sub>2</sub>, S<sup>2-</sup>はH<sub>2</sub>S, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>はNO<sub>2</sub>, COO<sup>-</sup>はカルボン酸からのものと考えられる。従来、腐食生成物中のCは炭酸イオンや炭化水素によるものと報告されているが、本研究ではカルボキシイオンが検出された。屋外における腐食生成物から硝酸イオンや酢酸イオンが検出されているとの報告もある。

AESの結果によると、皮膜の最も奥にOとCuのみの層があり、その外側に汚染物質の元素が観察された。スパッタリングによって消失した元素の順序は概してN, S, Cl, C, Oであった。換言すれば、元素はこれと逆の序列で、より奥まで分布した。最内層のOは、O<sup>2-</sup>又はOH<sup>-</sup>が腐食皮膜の中を奥に向かって移動したのではなく、試験片調製の間に生成した酸化膜

Cu<sub>2</sub>Oによるものと考えられる。皮膜成長反応の詳細な機構は不明であるが、この酸化膜の外側に酸化物、水酸化物及び種々の銅塩の混合物が生成していくと考えられる。ピットは酸化膜の弱点に生ずるのであろう。カソード反応は酸素消費の過程と考えられる。

Cuの腐食速度 $r$ と汚染物質の蓄積速度との関係を詳細に検討した結果、 $r$ はCl(g)の蓄積速度と相関関係があり(図7, 相関係数0.80), 回帰式 $r=4.44$  [Cl(g)] が得られた。これと合わせて、ピットの中心部(アノード部)にClが濃化したこと(図1)及びClが皮膜の奥まで分布する場合に腐食が著しかったこと(図2c)から、Cuの腐食に対してHClが大きな影響を及ぼすことは明らかである。これは、五つの汚染の中でHClが最も酸性が強いため、Cu<sub>2</sub>O表面に対して著しい影響を示したのと考えられる。

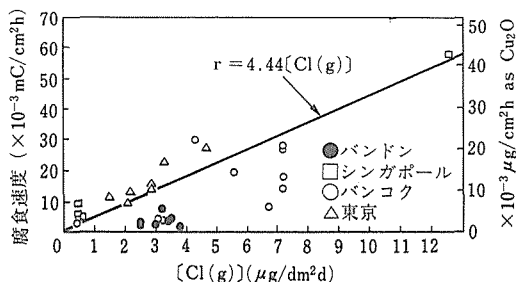


図7 銅の屋内腐食速度と環境中の塩素量との関係(相関係数=0.80)

### 2.3.2 Agの腐食

H<sub>2</sub>S汚染の少ない(≤0.24 μg/dm<sup>2</sup>d)環境では、Ag<sup>+</sup>, O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>のほか、S<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 及びCl<sup>-</sup>が見いだされた。また、NとCも検出された。しかし、Naは検出されなかった。S<sup>2-</sup>はH<sub>2</sub>S, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はSO<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>はHCl, NとCはNO<sub>2</sub>及び有機物からのものと考えられる。これらの場合、皮膜の最も奥にOとAgから成る層が観察された。スパッタリングによって消失した元素の順序は概してC, N, Cl, S, Oであったので、元素はこれと逆の順序で、より奥まで分布した。Agの酸化物は室温で成長しない。最内層のOは試験片調製の段階で生成した酸化膜Ag<sub>2</sub>Oによるものであろう。その外側にAg<sub>2</sub>S, AgCl, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>が生成していくと考えられる。このほか、有機物が表面に吸着した。

H<sub>2</sub>S汚染の著しい環境の場合、AES, IRS及びX線回折の結果から腐食生成物の組成はAg<sub>2</sub>Sであることが判明した。この事実、高濃度のH<sub>2</sub>Sによって酸

化膜が完全にAg<sub>2</sub>Sへと変化し、その後の腐食もH<sub>2</sub>Sとの反応だけに限られたことを示唆する。

Agの硫化速度 $r$ はH<sub>2</sub>Sの蓄積速度と相関があり(図8, 相関係数0.87),  $r=18.5$  [H<sub>2</sub>S]<sup>0.63</sup>なる回帰式が得られた。H<sub>2</sub>S汚染の少ない環境では種々のAg塩の混合物が生成したが、主成分はAESの結果からAg<sub>2</sub>Sとみなせるので、硫化速度をAgの腐食速度とみなすことができる。Agの腐食速度は、汚染の酸性度よりもAgとH<sub>2</sub>Sとの反応の容易さに支配されるといえる。

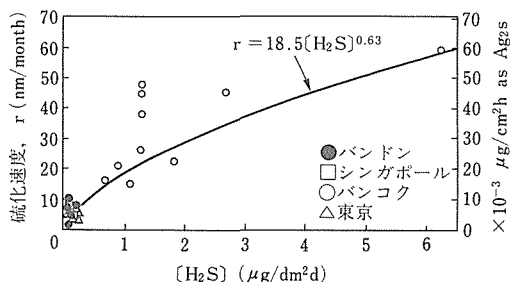


図8 銀の屋内腐食速度と環境中H<sub>2</sub>S量との関係(相関係数0.87)

## 2.4 小括

- 1) 汚染物質の蓄積速度は暴露場所の局所的環境に依存し、Cu及びAgの腐食速度は暴露環境の汚染に依存した。
- 2) Cuは変色するとともに点状に腐食された。CuはHCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>及びカルボン酸の複合的作用を受け、酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩、硫化物、硝酸塩及びカルボン酸塩が生成した。Cuの腐食速度はHClの蓄積速度に依存した。
- 3) Agは概して均一に腐食された。H<sub>2</sub>Sの汚染の少ない環境では、H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, HCl, SO<sub>2</sub>との反応によりAg<sub>2</sub>S, AgNO<sub>3</sub>, AgCl, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が生成したが、H<sub>2</sub>Sが著しい環境ではH<sub>2</sub>Sとの反応に限られAg<sub>2</sub>Sしか生成しなかった。Agの腐食速度はH<sub>2</sub>Sの蓄積速度に依存した。

## 3 日本及びインドにおける大気腐食

### 3.1 実験方法

インド製共通試験片として、大きさ10×15cm, 厚さ1~2mmの板状の構造用鋼, 耐食性鋼及びステンレス鋼を用いた。その化学組成を表1に示す。ほかに、金属被覆鋼及び無機塗装鋼を供試した。試験片は日本国内では東京(都市)と筑波(田園)の2ヶ所、インド国内ではジャムシェドプール(内陸部, 工業地

表1 試験片の鋼種と化学組成(%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
構造用鋼	0.23-0.25	—	—	0.55	0.05	—	—	—	—
耐候性鋼	0.12	0.25	0.2	0.1	—	0.5	2.0	—	0.25
SUS 430	0.1	1.0	1.0	0.04	0.03	0.5	16-18	—	—
SUS 304	0.12	1.0	2.0	0.45	0.03	8-10	17-19	—	—
SUS 316	0.03	1.0	2.0	0.04	0.03	10-14	16-18	2-3	—

帯)とディガ(東岸部, 海岸)の2ヶ所とし, 合計4ヶ所に南面, 30度の傾斜で暴露した。

一方, 気象因子が腐食に及ぼす影響について, 炭素鋼をインドのジャムシェドプール及びディガにおいて約1年間にわたり1ヶ月ずつ暴露し, 月毎に求めた腐食量と環境因子の相関性を調べた。なお, 日本国内の場合はすでに報告した<sup>4)</sup>。

3. 2 実験結果及び考察

3. 2. 1 腐食速度

表2には, インド製試験片の構造用鋼と耐候性鋼の腐食速度を示す。1年間暴露した場合, 日本とインドにおける腐食速度は, 構造用鋼で9.10~17.71mdd (=mg/dm<sup>2</sup>/day), 耐候性鋼で3.06~8.79mddの範囲であった。3年間暴露では, それぞれ2.40~5.83mdd, 0.37~3.82mddであった。

1年後には, 海岸で腐食速度が最も大きく, 他の地域ではほぼ同程度の腐食速度であった。しかし, 3年後には, 海岸における耐候性鋼の腐食速度が非常に小さくなり, 田園と比較して1/10以下, 日本製試験片と比較しても1/3となった<sup>5)</sup>。

温帯気候に位置する関東地方での腐食速度は, 亜熱帯気候である沖縄及び熱帯気候であるインドとほぼ同程度であった<sup>5)</sup>。このことから, 鋼の腐食速度に及ぼす気象因子は温度だけでなく, 湿度, 雨量, ぬれ時間,

大気中の汚染因子などが関与すると考えられる。

3. 2. 2 ステンレス鋼及び防食被覆鋼のさび発生程度

次に, ステンレス鋼, 金属被覆及び無機塗装鋼の耐食性を検討した。表3には, インド製試験片を日本国内に3年間屋外暴露した結果を示す。溶融亜鉛被覆鋼の耐食性が最も優れ, SUS430が最も劣っていた。表面(暴露時に空を向いた面)と裏面(地上を向いた面)のさび発生程度はほぼ同じであり, 暴露場所の差もほとんど認められなかった。

ステンレス鋼に発生した局部腐食部の元素分析を行ったところ, Fe, Ni, O, S, Clが検出され, 通常の表面と比較してSとClが濃縮していることが判明した。

3. 2. 3 炭素鋼の腐食速度と環境因子の相関性

炭素鋼の腐食速度と環境因子との相関性を検討し, 腐食速度の回帰式を求めた。その結果, それぞれの暴露地において, 次の式が得られた。

東京(都市):

表3 インド製試験片の屋外暴露1年後の赤さび, 白さび, しみのレイティングナンバー

鋼種 評価箇所	東京(都市)		筑波(田園)	
	表	裏	表	裏
SUS 430	5 (1)	2 (1)	6 (1)	8 (1)
SUS 304	9 (3)	10 (7)	10 (7)	9 (3)
SUS 316	8 (4)	10 (7)	10 (7)	10 (3)
無機塗装鋼*	8 (7)	9 (3)	6 (4)	4 (2)
溶融亜鉛被覆鋼*	10 (3)	10 (10)	10 (7)	10 (10)

数字: 赤さびのレイティングナンバー

( ): 赤さび+しみのレイティングナンバー

\* ( ): 赤さび+白さびの "

RN=10;欠陥面積0%, RN=9;~0.1%, RN=8;0.1~0.25%, RN=7;0.25~0.5%, RN=6;0.5~1.0%, RN=5;1.0~2.5%, RN=4;2.5~5%, RN=3;5~10%, RN=2;10~25%, RN=1;25~50%, RN=0;>50%

表2 インド製構造用鋼と耐候性鋼の腐食速度

(単位: mg/dm<sup>2</sup>/day)

鋼種	期間(年)	東京	筑波	ディガ	ジャムシェドプール
		都市	田園	海岸	工業
構造用鋼	1	9.10	10.94	17.71	9.12
	2	7.43	7.23	16.32	5.61
	3	5.26	5.83	2.40	4.22
耐候性鋼	1	6.73	6.26	8.79	3.06
	2	5.05	4.23	3.97	2.85
	3	3.51	3.82	0.37	2.37



$$Y = 9.115 \times 10^{-3} X_1 + 0.389 X_2 + 6.879 \times 10^{-3} - 5.048 \quad (1)$$

ジャムシェドプール (内陸部, 工業) :

$$Y = 10 + [0.11(X_2 + X_3 + X_4)R] / R_1 \quad (2)$$

ディガ (東海岸, 海岸) :

$$Y = 10 [(S \times R / R_1) - 1.4] \quad (3)$$

ここで, Y=腐食速度 (mdd),  $X_1$ =ぬれ時間 (h),  $X_2$ =温度 (°C),  $X_3$ =相対湿度 (%),  $X_4$ =平均雨量 (mm), R=雨日数 (日),  $R_1$ =総雨量 (mm), S=海塩粒子 (NaClg/dm<sup>2</sup>/day)。

図9及び図10に示されるように, 上記(2)と(3)式により計算した月間の腐食速度と実測値がよく一致するこ

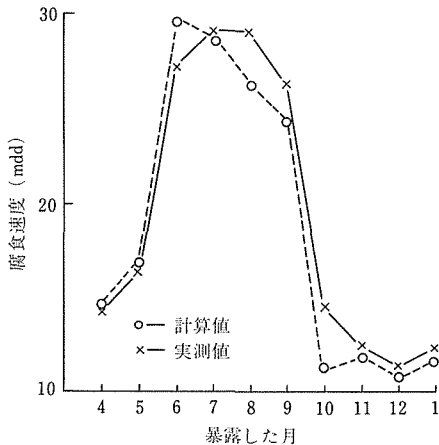


図9 腐食速度の実測値と計算値の比較 (インド, ジャムシェドプール市, 内陸部, 工業地域)

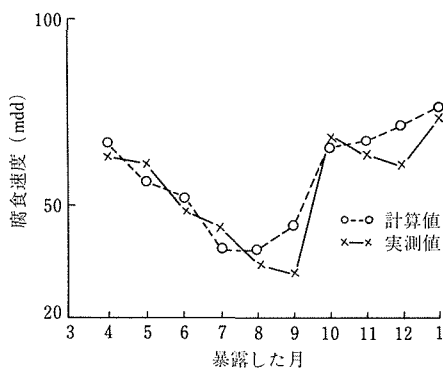


図10 腐食速度の実測値と計算値の比較 (インド, ディガ町, 東海岸, 海岸地域)

とが確認された。そして, ジャムシェドプールでは雨期 (6~9月) において腐食速度が大きく, 乾期 (10~4月) では試験片の表面がぬれている時間が短いため腐食速度が小さかった。これとは反対に, 海岸であるディガにおいては海から飛来する海塩粒子の影響が大きく, 雨季である6~9月には試験片表面の海塩粒子を雨が洗い流すため, 腐食速度が小さいという特徴が認められた。

東京においては, すでに報告したとおり<sup>4)</sup> 冬季には気温が低くてぬれ時間が短いために腐食速度が小さく, 反対に夏季には腐食速度が大きいことが明らかとなった。

### 3.3 小括

組成と性状の同じインド製共通試験片を使用し, 日本及びインド国内4ヶ所 (温帯及び熱帯) において, 金属材料及び防食被覆鋼の屋外暴露試験を行った。その結果, 次のことが判明した。

(1) 構造用鋼及び耐候性鋼の腐食速度は, 3年間の暴露試験によってそれぞれ2.40~5.83, 0.37~3.82mddであった。腐食速度は熱帯と比較して温帯の方がむしろ大きく, 海岸, 工業, 田園, 都市のような地域差に依存することが認められた。

(2) ステンレス鋼及び防食被覆鋼のうち, 溶融亜鉛被覆鋼の耐食性が最も優れており, SUS430が最も劣った。

(3) 都市, 工業, 海岸における炭素鋼の腐食速度の回帰式が得られた。

## 4 13M硫酸溶液中で生成したアノード酸化皮膜の細孔中への金属電析<sup>6,7)</sup>

### 4.1 はじめに

13M硫酸溶液中において生成したアルミニウムのアノード酸化皮膜 (13M皮膜) は, 従来知られている1.5M皮膜に比べて生成速度, 多孔質構造 (以下構造) および性質が異なっており<sup>8)</sup>, バリヤー層を介して素地金属に達する空隙が存在していることを確認した。この空隙を利用し何らの前処理なしにNiめっきが可能であることを見出した。めっきによって細孔を充てんできれば皮膜の硬化に役立つばかりでなく皮膜に種々の機能を付与することができるかと予想される。すなわち, バリヤー層の空隙を利用して磁性金属を皮膜の細孔へ電所させ磁気ディスクの基板にすること, 細孔の表面は多量の硫酸根を含むため活性であることを利用してガス湿度センサーおよび薄層クロマトグラフへ応用すること, 同様の原理から固体解媒に

使用すること、皮膜の多孔性と表面の親水性を利用して新しい印刷基板への応用などがある。

#### 4. 2 13M 皮膜の構造と特性

種々の条件で化成した 13M 皮膜および 1.5M 皮膜のインピーダンスの抵抗成分と周波数との関係(図 11)はいずれの曲線も低周波数側で抵抗値が大きく、周波数が高くなるほど小さくなる。13M 皮膜は 1.5M 皮膜に比べ、いずれの周波数においても抵抗成分は小さい。13M 皮膜と前処理だけの Al 素地とではほぼ同じ値を示した。このようにインピーダンスの抵抗成分の測定結果によると、種々の条件で化成した 13M 皮膜はほぼ同じ値を示し、かつ水酸化ナトリウムでエッチングしたままの試料と同様に電気抵抗値が小さいことが判明した。これは 13M 皮膜のバリアー層には細孔の底から素地金属に達する微細な空隙が存在するためと考えられた。

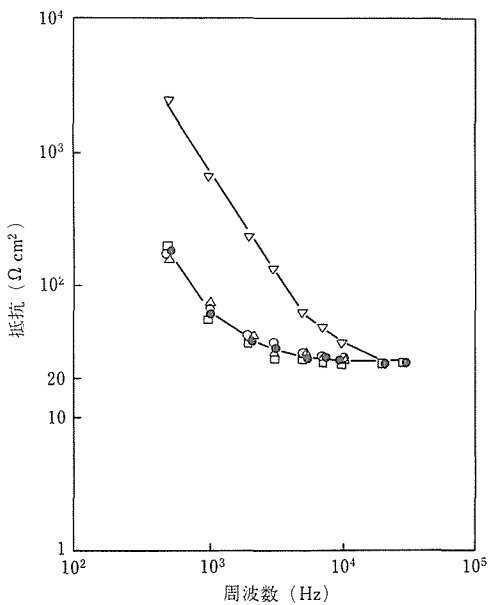


図11 アルミニウム、アノード酸化皮膜のインピーダンスの周波数特性

- (a) 13M 硫酸中で△: 30V, 38分間, □: 40V, 18分間及び○: 1Adm<sup>-2</sup>, 20分間の酸化処理
- (b) 1.5M 硫酸中で▽: 1Adm<sup>-2</sup>, 20分間の酸化処理
- (d) ●: 特にアノード酸化処理しないもの

アノード酸化した Al をホウ酸塩溶液 (0.5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.05M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 溶液 (PH7.4, 20°C) 中、0.1Adm<sup>-2</sup>で定電流アノード再酸化したとき、溶電圧は初期に直線的に上昇した後、飽和に達する。初期の

溶電圧上昇率はもとの皮膜中の空隙が多いほど緩やかとなり、13M 皮膜が 1.5M 皮膜に比して空隙が多いことを示した。図12は 13M 皮膜の再酸化極線を最初の化成電圧の関数として示したものである。いずれの場合にも初期に電圧の立ち上がり (約 1.5V) があり、その後電圧は電解時間 t とともに増加するが、その勾配 dv/dt は皮膜の化成電圧が低いほど大きいことがわかる。化成電圧が 30, 35, 38, 40, 43 および 45V の場合、V-t 曲線にそれぞれ 7.5, 10.5, 15.0, 17.7, 26.3, 30.3 および 39.8 秒に屈曲点が認められる。この屈曲点は、それぞれの時点での新しい酸化物による空隙の充てんが終了したことを示す。屈曲点に到達するまでの V-t 曲線の傾きはバリアー層の空隙の密度に反比例している。13M 皮膜の化成電圧が高いほど曲線の傾きがゆるく空隙密度が高いことがわかる。これは化成電圧が高いほど SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有量が大きく、バリアー層に空隙ができやすいことを示している。

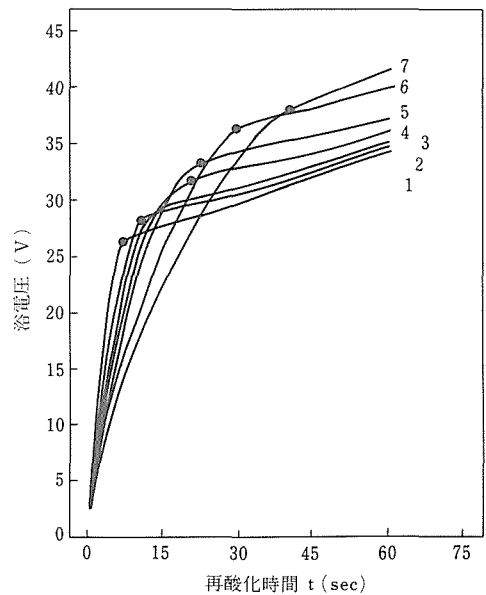


図12 13M 皮膜の再酸化極線。13M 硫酸溶液中、種々の溶電圧条件下、一次アノード酸化を行った後、ホウ酸塩溶液中、0.1Adm<sup>-2</sup>で再酸化。一次アノード酸化時の溶電圧 1:30V, 2:33V, 3:35V, 4:38V, 5:40V, 6:43V, 7:45V。

表 4 はアノード酸化皮膜の組成と構造についてまとめたものである。いずれの項目においても 13M 皮膜は従来の 1.5M 皮膜と異っている。

#### 4. 3 アノード酸化皮膜への金属電析

従来、通常濃度の硫酸溶液 (たとえば 1.5M 溶液)

表4 アノード酸化皮膜の特性

	13M皮膜	1.5M皮膜
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 含有率(%)	40	15
バリア層の厚さ(A·V <sup>-1</sup> )	9.0	11
細孔直径(Å)	200	120
細孔密度(個cm <sup>-2</sup> )	2.0×10 <sup>10</sup>	7.2×10 <sup>10</sup>
電気抵抗(Ωcm <sup>-2</sup> )	6.5×10	6.5×10 <sup>2</sup>
バリア層中の空隙率(%)	5	0

各濃度硫酸中1 Adm<sup>-2</sup>でアノード酸化

で生成した皮膜に対して直流電源を用いてNiめっきをする場合、皮膜を薄くするが、あるいは前処理によってバリア層を溶解除去または十分に薄くする必要があった。

13M皮膜の場合には表5に示すようにカソード電流密度を1段2段と組合せた方法で行うことが大きな特長である。カソード電流密度  $i_c=0.05\text{Adm}^{-2}$  の1段電解のみでは電解時間12min後に試料表面が均一に黒色となるが、60minまで電解を継続しても試料面から水素ガスが発生してスポーリングが起った。そのため、1段電解を長くとして12-15minとし、2段解を45min以上行ったところ試料表面がうすい灰色になった。このとき試料表面とAl素地の間をテスターで調べると導通したので、細孔がNiによって充てんされていることが確認できた。

1段電解を0.05Adm<sup>-2</sup>、15minとし、2段電解

表5 2段階電解によるNi電析の結果

Ni電析時間 (min)		表面状況
第1段 0.05Adm <sup>-2</sup>	第2段 1.45Adm <sup>-2</sup>	
60		□
5	10	×
10	10	×
12	48	⊙
13	47	⊙
15	5	○
15	10	○
15	15	○
15	25	○
15	35	○
15	45	⊙

⊙均質電析(淡灰色膜)

○不均質電析(淡灰色及び黒色混合膜)

×スポーリング

アノード酸化条件, 13MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 Adm<sup>-2</sup>, 20分

の電流を2.89A·dm<sup>-2</sup>および3.86A·dm<sup>-2</sup>にすると25minで試料表面を均一に電着することもできる。

図13は種々の化成電圧で皮膜厚さの異なる試料を調製したのち、Ni電析(1段0.05A·dm<sup>-2</sup>で15min, 2段1.45Adm<sup>-2</sup>で45min)により均一にNiを充てんできるような皮膜限界厚さを調べたもので、化成電圧30, 35, 40および45Vの場合、それぞれ9, 9.7, 12.5および15.5μmである。このように化成電圧が高いほど皮膜が厚くても均一に電析させることができる。

これに対しスポーリングの発生する皮膜厚さの限界は、化成電圧30, 35, 40および45Vでは、それぞれ10, 11.5, 14.5および20.5μmである。そしてスポーリングが発生する条件と均一な電析により灰色の表面が得られる条件との間に、灰色の表面に黒の斑点を生じる領域がある。

#### 4.4 Ni電析時のV-t曲線と電析状態について

図14に、電流密度1Adm<sup>-2</sup>、20minで化成した皮膜のNi電析のV-t曲線を示した。いずれも1段電解の初期には電圧は2.9Vに達し、3min後には2Vまで減

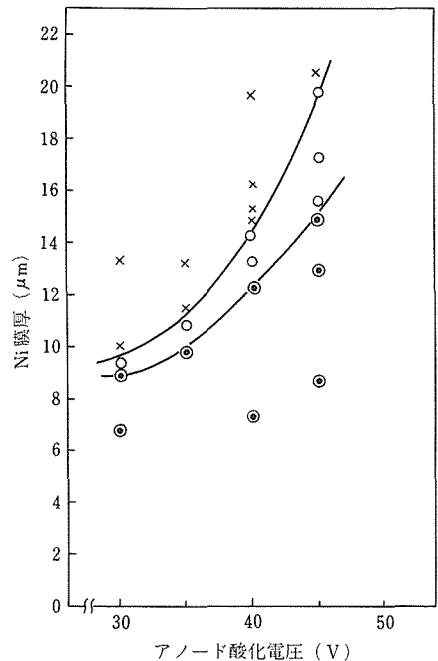


図13 Ni電析膜の膜厚限界のAlアノード酸化電圧の依存性。電析条件：第1段0.05Adm<sup>-2</sup>、15min及び第2段1.45Adm<sup>-2</sup>、45min  
 ⊙均質電析(淡灰色膜)  
 ○不均質電析(淡灰色及び黒色混合膜)  
 ×スポーリング

少している。そして(a)の1段電解時間 60min の場合には 2V で定常状態となった。(b)および(c)のように1段電解を 10min および 15min 行い、引き続き2段解に移ると(b)では電圧が増大してスポーリングが発生するが、(c)では 4.9V で定常状態となり均一電着が進行していることを示している。

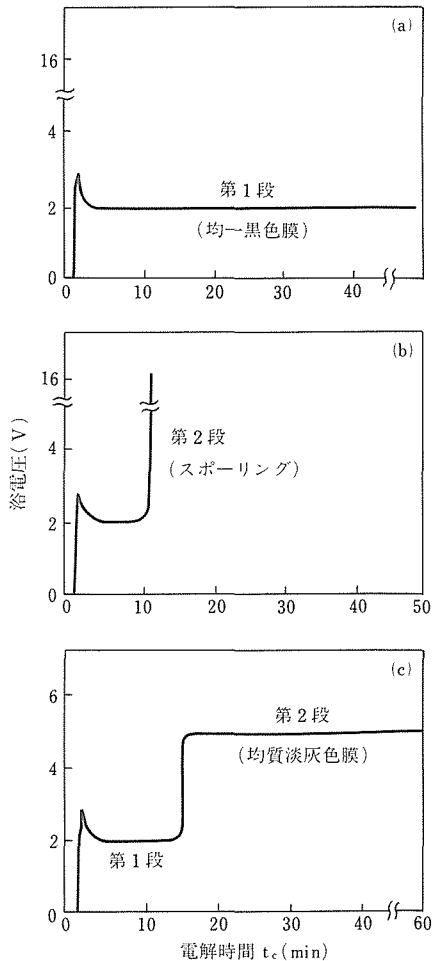


図14 2段電析における浴電圧の経時変化における3例  
 (a)第1段 (0.05Adm<sup>-2</sup>, 60min)  
 (b)第1段 (0.05Adm<sup>-2</sup>, 12min)  
 第2段 (1.45Adm<sup>-2</sup>, スポーリング)  
 (c)第1段 (0.05Adm<sup>-2</sup>, 15min)  
 第2段 (1.45Adm<sup>-2</sup>, 45min)

#### 4.5 スポーリング

電析時の電流密度を大きくすると、Niの析出およびH<sub>2</sub>発生速度が増加する。このときに消費されたNi<sup>2+</sup>は細孔およびバリアー層の空隙を通して拡散に

より補給されるが、それにはある程度の遅れが避けられない。これに対しH<sub>2</sub>発生に使われるH<sub>2</sub>Oの分子の量はほとんど変わらない。その結果、電流密度の高いときはH<sub>2</sub>発生分担電流が大きいかつ、その逃げ道(細孔、バリアー層の空隙または析出Niの空隙)が狭い場合には、バリアー層の空隙を通して皮膜をはく離するように物用すると推察される。スポーリングを起こす電流密度の値はNi電析の段階および時期によって当然左右される。また、元の皮膜が厚くなるほどH<sub>2</sub>発生電流分担割合が増大し(Ni<sup>2+</sup>が補給しにくい)、しかも発生したH<sub>2</sub>ガスが逸散しにくいのでスポーリングは起こりやすいことが容易に理解できる。

スポーリングはあくまでも局所的な現象である。その個所では水酸化ニッケルの生成が認められるが、これはH<sub>2</sub>ガスの発生により生じたOH<sup>-</sup>がNi<sup>2+</sup>と反応して生成したものである。また当然のことながらバリアー層の空隙が多いほどスポーリングは起こりにくい。13M硫酸溶液中で生成したアノード酸化皮膜は、通常濃度の薄い硫酸溶液で生成した皮膜に比べて空隙が多くNiめっきしやすいことがわかった。

#### 4.6 小括

13M硫酸溶液中で生成したアルミニウムのアノード酸化皮膜の構造、性質と細孔へのNiの電析について調べた。

13M皮膜の場合、バリアー層に存在する空隙を利用して各種金属層を細孔中に充てんすることができる。たとえば、磁性金属の充てんによる磁気ディスク基板への応用など、それぞれの目的に応じた金属を充てんすることが可能である。

今後、このような充てん法を利用したアノード酸化皮膜の機能性材料の開発が期待される。

### 5 結 言

電子機器及び構造材料の室内及び屋外大気腐食特性を評価するとともに、各種表面処理による大気腐食特性の改善、及び機能的価値の付加に関する研究を行った。室内における微小腐食は電子機器及び情報機器の信頼性とも関連し、今後その重要性は増すものと考えられるが、今回の先駆的研究においても大気中汚染因子の腐食に及ぼす影響としての重要性が示された。これらの研究はアジアの諸国の協力のもと実施されたが、全地球的環境保全に対する関心が高まっている折、今後とも全地球的環境の視点からみた材料保全に関する研究が期待されている。

## 参 考 文 献

- 1) 福田芳雄, 福島敏郎, Tan Chong Ming, 吉原一紘, 藤原純 : 表面技術, 41 (1990), 9
- 2) 福田芳雄, 福島敏郎他, J. Electrochem. Soc. に投稿中
- 3) 福田芳雄, 福島敏郎他 : 第 35 回腐食防食討論会講演集, 腐食防食協会, (1988), 187. 米国電気化学協会, Oct., (1988)
- 4) 鈴木正敏, 福島敏郎, 黒沢勝登志 : 金属材料技術研究所報告集, 4, (1983), 15.
- 5) 福島敏郎, 福田豊, 福田芳雄, 黒沢勝登志 : 金属材料技術研究所報告集, 9 (1988), 267.
- 6) 福田豊, 福島敏郎, 永山政一 : 金属表面技術, 39 (1988), 688.
- 7) 福田豊 : 防錆管理, 32(1988), 207.
- 8) 福田豊, 福島敏郎, 永山政一 : 金属表面技術, 35, (1984), 189 及び 513.
- 3) 13M 硫酸溶液中で生成したアノード酸化皮膜の細孔中へのニッケル電析, 福田豊, 福島敏郎, 永山政一, 金属表面技術, 62. 3.
- 4) 日本とアセアン諸国で暴露した Cu 及び Ag の屋内腐食, 福田芳雄, 福島敏郎他, 腐食防食協会, 63. 10.
- 5) 日本とアセアン諸国で暴露した Cu 及び Ag の屋内腐食, 福田芳雄, 福島敏郎他, 米国電気化学協会, 63. 10.
- 6) 13M 硫酸溶液中のアルミニウムダイカストのアノード酸化挙動, 金属表面技術協会, 63. 10.

(誌上)

- 1) 定電流分極による塗装鋼の腐食挙動の研究, 黒沢勝登志, 福島敏郎, 防食技術, 35 (1986), 212.
- 2) 分極測定による塗装鋼の耐食性予測, 黒沢勝登志, 福島敏郎, 防食技術, 35 (1986), 616.
- 3) 13M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中で生成した多孔質酸化皮膜の Pore-filling, 福田豊, 福島敏郎, 金属表面技術, 37 (1986), 200.
- 4) モリブデン酸塩水溶液による鉄鋼の化成処理, 黒沢勝登志, 福島敏郎, 日本化学会誌, 1987 (1987), 1822.
- 5) 13M 硫酸溶液中で生成した Al のアノード酸化皮膜について, 福田豊, 近畿アルミニウム表面処理研究会会誌, (1987), 1
- 6) 13M 硫酸溶液中で生成したアノード酸化皮膜中への Ni 電析について, 福田豊, 福島敏郎, 永山政一, 金属表面技術, 39 (1988), 688.
- 7) Al アノード酸化皮膜 (アルマイト) の細孔へ金属を電析した機能性皮膜について, 福田豊, 防錆管理, 32 (1988), 207.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 屋内大気汚染の測定法, 福田芳雄, 福島敏郎, 金属技術, 61. 3.
- 2) 13M 硫酸溶液中で生成したアノード酸化皮膜への磁性金属の電析, 福田豊, 土方政行, 福島敏郎, 金属表面技術, 61. 3.

# 生体用金属材料に関する調査研究

調査研究  
機能特性研究部  
佐々木靖男, 星野明彦  
昭和 63 年度

## 要 約

生体用金属材料の in vitro 試験による安全性評価法の確立を図るため、生体シミュレーション装置の設計基準の調査を実施するとともに、医用金属材料の損傷原因である擦過励起型すきま腐食感受性について 316L ステンレス鋼を用いて研究した。

(1) 生体内における金属材料の腐食損傷は腐食性化学種と繰返し応力に起因し、擦過作用下での腐食試験が必要である。既存の生体シミュレーション試験装置について調査し、シミュレーション用擦過腐食試験装置に装備すべき機能等を明確にした。

(2) ASTM F138 の医用ステンレス鋼規格に該当する 316L 鋼の擦過励起型すきま腐食感受性を調べるため、簡便法であるすきま腐食の再不働態化電位測定法を用いて生理食塩水中での 316L 鋼の再不働態化特性に及ぼす金属工学的因子の効果を検討した。316L 鋼の再不働態化特性は不十分であり、生体環境での安全性を図るため高 Mo 化ステンレス鋼の有効性を示唆した。

(3) 生体用金属材料の生体との両立性をチェックする in vitro 試験における生体擬似環境についての調査を行ない人工無血清培養液の使用が、再現性の良い試験結果が期待できると判断した。

(4) 多孔質材料の製造法の研究においてチタン粉末から多孔質体を焼結法で作ることは容易であったが、素材の人骨形態への加工法が今後に残された問題点であることを指摘した。

生体用金属材料の in vitro 試験による安全性評価法の確立を図るため、生体シミュレーション装置に関する調査を実施するとともに、ASTM F138 及び ISO 5832/1 規格に該当する 316L ステンレス鋼の生体模擬環境でのすきま腐食感受性に関する研究を実施した。

## 1 生体シミュレーション装置に関する調査

### 1.1 生体用金属材料の研究における擦過腐食

金属材料の生体内劣化が腐食性化学種 (Cl<sup>-</sup>イオン) と繰返し応力に起因することは明白である。図 1 は生体の機械的作用と化学的作用がインプラント材料の腐食損傷に及ぼす相互作用を示した模式図である。<sup>1)</sup>

生体内での腐食作用は不可避な条件であり、また整形外科用のボーンプレートやネイルプレートのようなデバイスの場合、繰返し擦過作用もまた不可避である。

これまで生体用金属材料の in vitro 試験として、模擬環境である生理食塩水中でのアノード分極曲線の測

定により、孔食発生電位またはすきま腐食発生電位を決定し、生体内環境での材料の耐食性評価を実施した。しかしこの評価法は応力負荷のない部位に適用するインプラント材の評価には有効であるが、繰返し応力負荷が大きく、擦過作用により不働態皮膜が破壊されがちな部位でのインプラント材の評価には、これら発生電位の測定結果はもはや無意味となった。

一方金属材料の生体組織適合性及び生体力学適合性

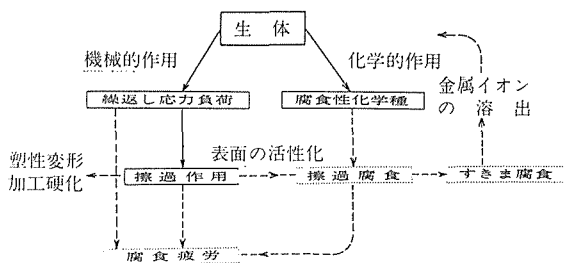


図 1 腐食損傷に及ぼす機械的作用と電気化学的作用の競合<sup>1)</sup>

を評価するため、イヌやウサギ等の小動物への埋植（インプラント）法も適用されてきた。しかし生体力学適合性については、体重差でも明らかなように応力負荷条件が著しく異なる。従って繰返し応力負荷に起因した溶出金属イオン量、局部腐食の発生感受性及び摩擦摩耗量等は動物実験では十分にシミュレーションできず、腐食損傷の評価に際して貴重な *in vivo* の動物実験は金属材料の有効な評価試験法とはならない。

*in vivo* 試験法により満足すべき成果を期待できない現状では、生体内での金属材料の安全性を保証する手段として、繰返し擦過作用と生体内腐食作用をシミュレーションした *in vitro* 試験の重要性が増大した。この *in vitro* の擦過腐食試験法による溶出金属イオン量の電気化学的モニタリング結果の解析が材料学的改善への的確な指針になると考えられる。<sup>1)</sup>

### 1. 2 擦過腐食に関する試験法

#### (1) ASTM 規格における擦過腐食試験装置

機械的擦過作用による金属材料表面の損傷量を測定するため、Brownら<sup>2)</sup>は図2のような2孔プレート及びカム回転駆動方式を用いた装置を設計し、これが ASTM F-897 規格として採用されている。F-897 試験法ではボーンプレートと対応ネジの擦過腐食損傷の評価を目的として、荷重 400±50N、周期 1Hz の条件で1日16時間の試験を14日間繰返し、これら試験片の損耗減量を測定するように規定している。生体用材料の選択には有用であり、場合によってはピーカ内の0.9%生理食塩水中に溶出した特定金属イオンの定量分析が行える。しかしネジ頭部とプレートのネジ孔部の球面状仕上精度の問題と電気化学的制御等が不可能なことが難点である。

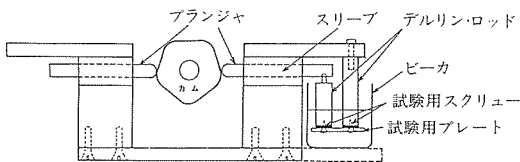


図2 ASTM F-897 規格における擦過腐食試験装置<sup>2)</sup>

#### (2) Waterhouse 型擦過腐食試験装置

図3に示した装置は擦過腐食機構を解明するために設計され、球-平面接触部において振動により生じる擦過腐食に関する電気化学的研究を目的としている。<sup>3)</sup>

Waterhouse の試験装置は Syrett の装置と同様に電

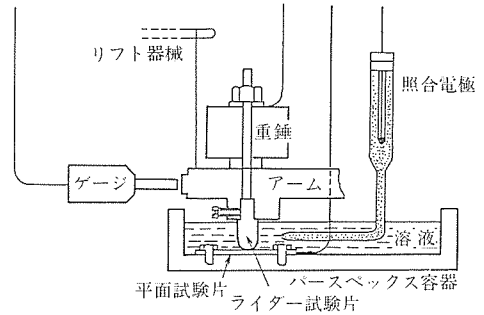


図3 Waterhouse の擦過腐食試験装置<sup>3)</sup>

磁振動発生方式を適用し、材料の損耗量評価においては重量減測定に限らず、電気化学的な溶出量測定法を適用できるのが特長である。

#### (3) ASTM 規格における摩擦摩耗試験装置

図4は ASTM F-732 規格における関節シミュレーション試験装置であり、前述の擦過腐食試験装置との顕著な相異はストロークにある。F-732 規格は人工股関節を対象とするため、金属材料と高分子材料(UHMWPE)との摩擦摩耗現象を接触軸荷重 223N、周期 1Hz 等の条件下で試験を行う。この試験法では生理食塩水または血清を潤滑液として利用し、材料の重量減測定により摩擦摩耗特性の評価が行なわれる。

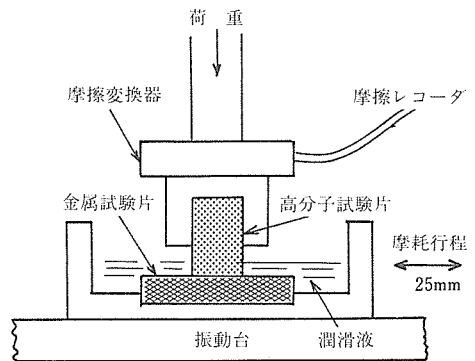


図4 ASTM F-732 規格における摩擦摩耗試験装置

上述の諸試験法等を詳細に検討し、生体力学シミュレーション装置において装備すべき基本条件は、標準周期 1Hz、面接触を維持した微小振動、生理学的シミュレーション及び電気化学的制御と計測であると結論し、擦過腐食試験装置の設計に活用した。

## 2 生体模擬環境での316L ステンレス鋼のすきま腐食感受性に関する研究

### 2.1 316L ステンレス鋼のすきま腐食感受性

現在 ASTM F-138 または ISO 5832/1 のインプラント（生体内埋植）用ステンレス鋼規格に該当するのは 316 系ステンレス鋼であり、インプラント材での腐食損傷事例を解析した結果、腐食損傷は擦過励起型すきま腐食に起因することが明白となった。<sup>4)</sup>

(1, 1)で既述のように、従来の孔食及びすきま腐食の発生電位による材料評価法は無意味であり、すきま腐食の停止（再不働態化）電位の測定は簡便法として適用できる。

生体用金属材料に要求される特性は、(1)機械的強度、(2)耐食性、(3)生体適合性であり、ステンレス鋼の場合には 800~1,000MPa の耐力を得るため冷間加工強化法が適用される。

0~80%冷間加工した 316L ステンレス鋼を 37°C の生理食塩水中において腐食試験した結果を図 5 に示した。

電極電位の掃引によりすきま腐食が発生し、アノード電流が 100  $\mu$ A に到達した点から逆掃引した時のアノード分極挙動を表す。1100°C 溶体化材(0%CW)のすきま腐食発生電位に比べて、80%加工材では発生電位は低下する。しかし、生体内電位(-50~+100mV,SCE)よりもかなり高いことから電気化学的作用に起因したすきま腐食の発生確率は皆無に近いことを示唆している。一方再不働態化電位は-100mV で生体内電位域の卑側にあるため、機械的作用による

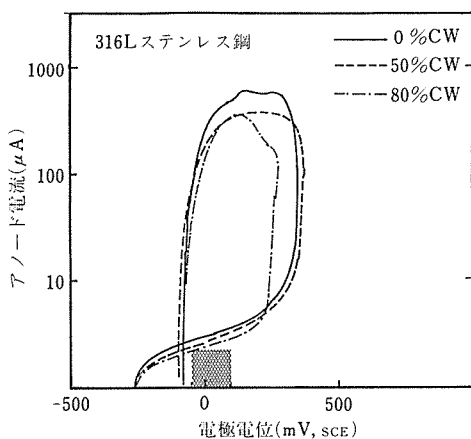


図5 生理食塩水中における 316L ステンレス鋼のすきま腐食挙動

不働態皮膜の破壊はすきま腐食の成長を助長する可能性を示唆している。開放環境の孔食試験の場合、加工度 25% 以下の材料の再不働態化特性は 400~500°C での応力除去焼なまし (SR) 処理により溶体化材レベルまで回復するという結果が得られたが、閉塞環境のすきま腐食試験では再不働態化特性に及ぼす SR 処理の影響は認められない。<sup>5)</sup>

### 2.2 すきま腐食感受性に及ぼす高 Mo 化の影響

生体内での過酷な擦過作用に対して 316 ステンレス鋼では安全性の保証が困難と考えられるので、高 Mo 含有量の 317L ステンレス鋼を供試材料とし、316L ステンレス鋼のすきま腐食及び孔食感受性を比較検討した。

図 6 は 37°C、生理食塩水中でのアノード分極挙動を示すが、すきま腐食試験では高 Mo 化した 317L 鋼は発生電位が若干高くなる以外に、再不働態化電位は 316L 鋼よりも 50mV 上昇し、Mo 含有量の増加が再不働態化特性の向上に有効であることが明らかである。孔食試験においても 317L 鋼の優位性は認められるが、316L 鋼の孔食後の再不働態化電位は冷間加工により低下するといえども +100mV (SCE) 以上の電位を示し、実質上問題にはならない。結果として整形外科用インプラント材では擦過作用に起因したすきま腐食の進展が課題であり、材料学的改善による腐食損傷の抑制が必要である。

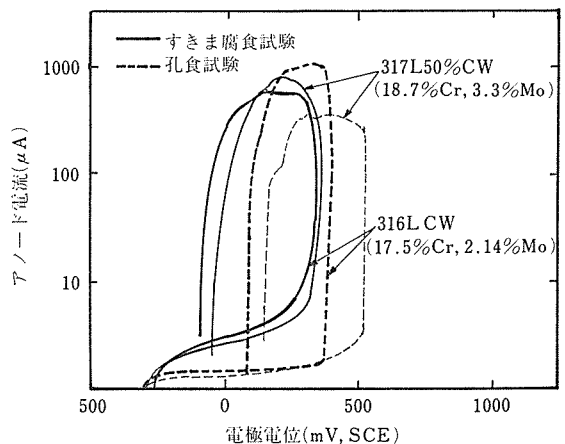


図6 316L、317L ステンレス鋼における孔食及びすきま腐食感受性

## 3 細胞培養法に関する調査

生体材料のうち金属は主として強度が大きいのので、



骨や歯の修復や代替材料として用いられる。

その主な金属はステンレス鋼, Co合金やTi合金などである。これら合金の耐食性の良さは、これら合金と生体環境との相互作用の結果生じた不動態皮膜によるものである。

合金の良否は最終的には *in vivo* 試験によって決定されるが、生体内を擬似した環境下における *in vitro* 試験によって迅速且つ低コストで合金の生体材料としての良否の目安をつけることは、これら材料の開発推進において必須の条件となることは自明である。

生体用金属材料の *in vitro* 試験に用いられた擬似環境としては、生理的食塩水もしくはそれに数種の添加物を混合した水溶液が多い。しかしながらより生体環境に近づけるため細胞培養池における *in vitro* 試験の可否を検討した。

元来、動物細胞培養技術は病理学研究的解析手段の一つとして発達し、細胞生物学、遺伝学、免疫学などの基礎技術であった。これらの研究の一部は近年培養細胞の生産した生理活性物質の量産化の可能性によって、医薬品の生産手段として脚光を浴びてきた。

本調査研究においては、生体用金属材料を培養池に長時間浸漬することによって、培養細胞の増殖率、細胞の形態変化などを観察して生体と材料との共存性を知ることを目的とするものである。

したがって上記の目的を満足する細胞培養法の有無を調査することになる。

細胞または組織体の一片を生体から切り取り、ガラス皿などの内でその増殖を研究することは今世紀始めから行われたが、本来細胞がおかれていた環境に近い状態で培養するという考え方から、培養液は、血液、体液や組織からの抽出液などの天然物が用いられた。しかしながらこれら天然培養液は原因不明の個性差があり、もっとも一般的である血清を用いた試験においては、良好な試験結果の再現性が期待できない現状である。また天然培養液として本邦で市販されている胎児牛血清は7~9万円/lと高価である。

したがって上述の血清を用いた試験法の代替として無血清培養試験法の研究が1980年代から強力に推進され、数種の無血清培養液<sup>6)</sup>が提案されている。これらのうちから本研究に適切な培養液を選択して生体材料の両立性試験を行うべきであると判断した。

#### 4 多孔質材料の製造法の研究

生体用金属材料によって作られた人工骨表面が平滑であれば、人工骨と残存骨との接合はかなり困難で、長時間の使用中にしばしば剥離を起こすことが知られている。これに反し人工骨表面を多孔質とし新生骨がその中に入り込んで形成されるならば理想的であり、150~250 $\mu$ mの孔径が理想的である<sup>7)</sup>といわれている。

本研究ではチタン粉末を回転電極式超急冷凝固装置によって製造し、得られたチタン粒子に適切な前処理を行った後高真空中700°C近傍で焼結した。多孔質チタン材の製造方法には特に問題はないが、表面部分のみ多孔質体とする素材を人骨形態に加工製造するには多くの問題点が残されている。

チタン粉末製造に分担協力された筑波支所力学特性研究部の高橋順次技官に厚く感謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) 星野明彦: Boundary, 4 (1988) No. 9, P. 12
- 2) S. A. Brown, K. Merritt: Corrosion and Degradation of Implant Materials. ASTM STP 859 (1985), 105.
- 3) R. B. Waterhouse, M. Lamb: Wear, 100 (1980), 357.
- 4) S. A. Brown, J. P. Simpson: J. Biomed. Mater. Res., 15 (1981), 867.
- 5) 星野明彦, 松島志延, 佐々木靖男: 第35腐食防食討論会講演集 (1988), 377.
- 6) 日本組織培養学会編「細胞成長因子」, 朝倉書店 (1984)  
日本組織培養学会編「細胞成長因子 Part II」, 朝倉書店 (1987)
- 7) 浜中人士: 日本金属学会会報, 23 (1984), 238.

#### 研 究 発 表

- 1) 生理食塩水中における生体用ステンレス鋼のすきま腐食感受性, 星野明彦, 松島志延, 佐々木靖男, 腐食防食討論会, 63. 10.

# 溶融塩を圧力媒体とした高温バルジ加工\*

組織制御研究部

小島重信, 城田 透, 田頭 扶

## 要 約

通常の管材バルジ成形では、加工材に内圧を伝える圧力媒体として油が用いられるのが一般的である。しかしその方法では、圧力媒体の耐熱性の制約や、内圧のシールの問題などがあり、高温での加工は実用的には困難である。本研究では、簡易なバルジ加工法を提案している。この方法では、溶融塩を圧力媒体、及び熱媒体として用いている。圧力は、ポンチにより管の開口部を通じて、直接塩に加えられ、圧力シールはポンチのベアリング近傍に形成される塩の凝固層によっている。本報は、この方式の特徴について述べるとともに、その可能性を実験的に確かめたものである。シールの条件、変形挙動、負荷特性を調べた結果、塩の凝固状態がそれらを大きく支配していることが理解できた。

## 1 緒 言

円管のバルジ加工では、圧力媒体に油などの液体を用いるのが最も一般的であり、この方法については多くの解析的研究<sup>1)</sup>や実験的研究<sup>2)</sup>が行なわれている。また、この他に、ゴム膜を介して液圧を加える新しい方法<sup>3)</sup>や、あるいはゴムを圧力媒体とした方法<sup>4)</sup>などがある。しかし、いずれの方法も高温での加工は実用的に困難であると思われる。

著者等は溶融塩を圧力媒体として用いると同時に、素材加熱の熱媒体としても作用されるような簡易な高温バルジ加工を提案し、実験を進めてきた。この加工方式は著者等がすでに提案しているキャストバルジング<sup>5)</sup>から派生的に考案されたものであり、キャストバルジングが溶融金属を圧力媒体としつつ、加圧凝固により複合被覆体の製造を目的としたのに対し、管材のバルジ成形のみを目的としたものである。

本報では、提案している高温バルジ加工方法の特徴を紹介するとともに、この方法における基本的な条件因子とその影響効果を明らかにし、その技術的な可能性と問題点について検討を加えた。

## 2 高温バルジ加工について

本加工の基本的な方法は図1に示すようなもので、

開口部のある素材（管又は容器状の中空金属体）を金型にセットし、上端から凝固塩を注入する。開口部の溶融塩が凝固しつつあるときにポンチにより加圧を行ない、その内圧により素材を金型に充填させる方式である。ポンチと管材間のシールはポンチ先端部近傍に形成される塩の凝固層によっている。一方、素材は塩の凝固点近くまで加熱される。したがって、加工温度により塩の種類を選択することとなる。成形後、加工材の内部には塩が残るが、これは水により溶出することができる。

この方法によって期待できる利点は、高温域での加工が出来ることから、(1)材料と温度の組合せによる成形性の向上、(2)変形抵抗の減少による加工負荷の低減、型なじみ性の向上、(3)難加工材の成形が可能、などが

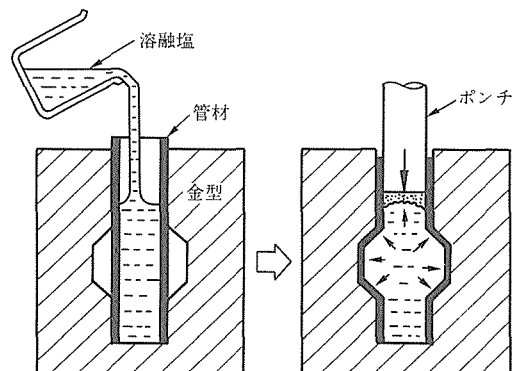


図1 高温バルジ加工法の概念図

\*経常研究「異相混合状態を利用した組織制御に関する研究」  
(昭和61年度～昭和63年度)にかかわる技術報告

考えられ、また、加工装置の面からは、(4)耐圧シールが不要で、金型が簡易、(5)汎用プレスの利用が可能、などが挙げられる。

### 3 実験方法

実験には、図2に示すような計装金型を用いた。上下のネック部にはさまれた中間リング部はロードセルを構成し、金型に加わる軸方向の荷重を測定した。また、加工部中心からはシリコン油を充たした細管を圧力変換器に導き、内部の圧力を測定した。ただしこの測定は、シリコン油の耐熱性により400°C以下でしか行ない得ない。このほか、ポンチの荷重も測定し、上記の荷重とともにストロークに対してX-Yレコーダで記録した。

加工材としては、表1に示すような材料を取り上げ、外径30mm、肉厚1mmの市販の引抜きパイプを長さ115mmに切断し、熱処理後実験に供した。圧力媒体としての塩は、熱処理用として用いられているものを流用し、凝固温度144°C～658°Cの範囲で5種類を選択した。それらの主成分と凝固温度を表2に示す。比較のためこれ以外に、常温近傍の圧力媒体としてパラフィン（凝固点55°C）を加えた。

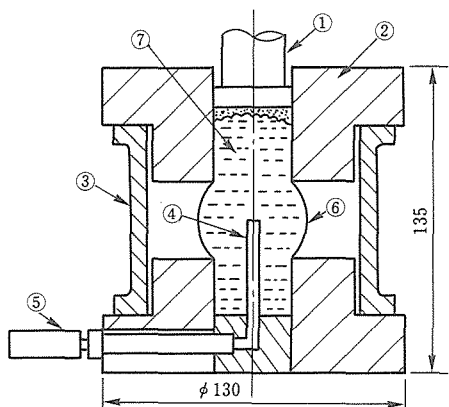


図2 実験に用いた計装金型の構成図 (①ロードセル付きポンチ、②金型、③リング荷重セル、④圧力伝達パイプ、⑤圧力変換器、⑥管材、⑦溶融塩)

表1 管材の規格および熱処理条件

管 材	J I S 規格	焼鈍条件
軟 鋼	STKM-11A	700°C × 1h
黄 銅	C-2700	500°C × 0.5h
銅	C-1220	600°C × 1h
アルミニウム	A-1050	400°C × 1h

表2 塩の化学組成および凝固点

Salt (%)	NaNO <sub>3</sub>	K NO <sub>3</sub>	LiNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	凝固点 / °C
N-1		50-60		40-50				144
N-2	65	35						218
N-3	80-90	5-15	5-7					307
C-1					50-60	10-20	25-30	461
C-2					65-75	25-35		658

実験の基本的な手順は前節2、に示したとおりであるが、本実験では、ポンチの加圧により管材を破裂に至るまで自由バルジ変形させた。このとき、塩の種類によっては金型を予熱した。また、潤滑としては窒化ボロンの固体潤滑剤を管の外面と金型の内面に塗布した。

### 4 実験結果及び考察

#### 4.1 塩及び加工材の温度変化

本加工法を行なうにあたって、溶融塩注湯後の温度変化と、それにとまなう塩の状態変化、及び材料の温度変化は重要な問題点である。すなわち、圧力媒体の内圧保持は、それ自身が形成するポンチ近傍の凝固層に依存しており、他方、静水圧的なバルジ変形を行なわずには、加工材内部に液相の存在が不可欠である。また、溶融塩は熱媒体としても作用し、材料を加熱する。

注湯後の塩および管の温度変化を図3に示す。金型の中央中心部における温度は注湯後速やかに凝固点まで下降し、その温度で相当時間の停留があり、この間は少なくとも固液2相状態である。一方、開口部の塩は、ほぼ一様に下降しており、凝固点での停留もほ

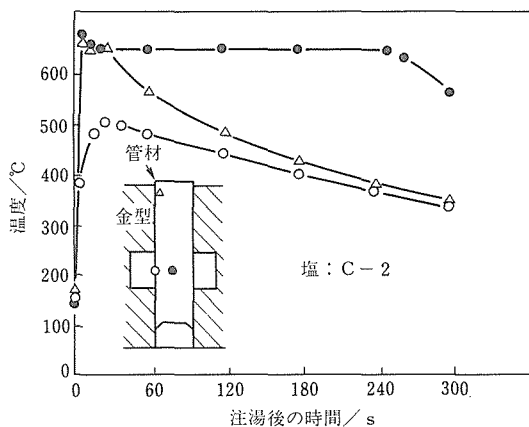


図3 注湯後の塩および管材の温度変化

んのわずかである。管材の温度は、注湯後急激に上昇し、最高温度に達した後はゆるやかに下降する。これらの温度変化の様相は塩の種類、注湯温度、および金型温度によって異なる。そして、これらが後述するシール条件や材料の加工温度を支配する。

#### 4.2 加圧時のシール条件について

加圧時において、内圧を保持するためのシールが得られるか否かは、張出し部のない金型に管材をセットし、ポンチ荷重 15tf (内圧 244MPa) に設定して加圧したときのポンチ荷重-ストローク線図により判別した。例えば、図 4 に示すように、完全にシールした場合は、プレスの設定荷重に至るまで荷重は急増し、ポンチは停止する。逆にまったくシールしない場合は、最初から荷重はほとんど上昇せず、低い荷重で湯漏れを伴って下死点に達する。また、この中間に、ある程度まで加圧されるが、途中でシールが破れ、溶湯が漏れる不完全シールの状態がある。このシールの条件は、ポンチ-管材間の幾何学的条件と、塩の凝固状態に依存する。

まずポンチ先端の幾何学的条件がシール性に及ぼす影響であるが、シールと管のクリアランスを  $c$ 、ポンチのベアリング長さを  $l$  とすると、当然のことながら図 5 に示すように  $c$  が小さく、 $l$  が長いほうがシール性は良くなる。

次に、凝固状態は、注湯から加圧までの時間（以下、加圧タイミングという）に強く依存し、表 3 に示すように、加圧タイミングを遅くすることで、完全シールが得られる。

この加圧時におけるシール条件は、塩の種類によって異なるので、塩ごとに同様の実験をしておく必要がある。一般的な傾向は、凝固点の低い塩ほど、加圧タイミングを遅らして加圧しなければ、完全シールが得られない。本加工様式においては、シールに必要な条

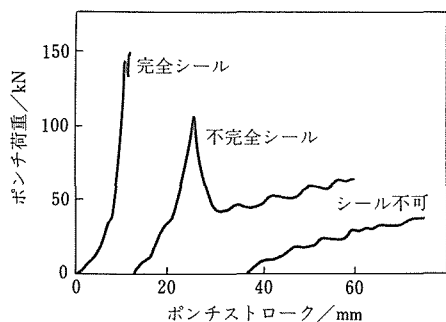


図 4 シール条件とポンチ荷重との対応

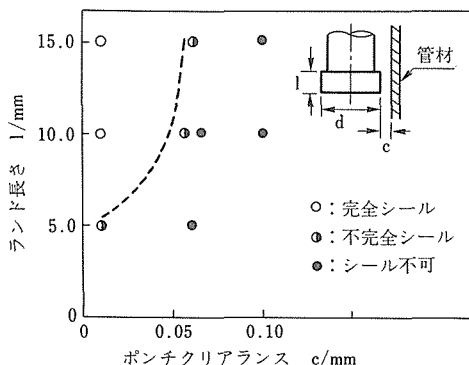


図 5 シール条件におよぼすポンチと管材間の幾何学的条件の影響

表 3 シール条件におよぼす加圧タイミングの影響

加圧タイミング /s	110	130	140
シール条件	シール不可	不完全シール	完全シール

塩：N-2, ポンチクリアランス：0.04mm,  
ラム速度：11mm/s

件を満たしつつ、かつ内部に液相が保たれているような加工条件を見出していかねばならない。

#### 4.3 加工材の変形挙動

前節までの予備的な実験を参考にして、各塩についての標準的な加工条件を表 4 のように定めた。表中には、その条件での加工温度もあわせて示してあり、加工温度ごとに塩の種類が異なっている。そして、この条件で各材料について破断に至るまでの自由バルジ変形の実験を行なった。

図 6 は、各材料について、加工温度に対する破裂時の張出し量（限界張り出し量： $d/d_0$ ）の変化をみたものである。材料によっては常温に比べ大きな限界張り

表 4 各塩に対する実験条件

条件	塩	パラフィン	N-1	N-2	N-3	C-1	C-2
凝固点/℃		55	144	218	307	461	658
金型温度/℃		R.T.	R.T.	R.T.	50	200	250
注湯温度/℃		80	250	300	400	550	700
加圧タイミング/s		360	250	140	120	60	30
加工温度/℃		37	110	155	255	383	500

ポンチクリアランス：0.04mm, ラム速度：11mm/s

出し量を示すものもある。しかし、いずれの材料においても、加工温度に対して、一定の傾向は見い出せず、これらが、そのまま材料の成形性の温度依存性を示しているとはいえない。そして N-1 (110°C), N-3 (255°C), C-2 (500°C) の塩では、材料によって張出し量が増大する傾向が見られ、塩の性質も成形限に対し影響を及ぼしていることが予想される。N-3 (255°C) の場合の変形材の外観を、各材料について示したのが写真1である。軟鋼では、比較的標準的な樽型の変形をしており、黄銅では、ポンチストロークが下死点になっても破裂に至らず、きわめて大きな張出し量を得られている。銅では、幾分座屈ぎみの徴候が現れ、アルミニウムではネック部が変形域に押し込まれるような座屈が見られた。加工後の管の長さをみると、いずれもネック部が軸方向に縮んでおり、張出し量が大きいほど縮み量も大きい傾向が見られた。

#### 4. 4 負荷特性

(1) 最大ポンチ荷重：表4に示す条件において、アルミニウム、銅、軟鋼のパイプの破断時における最大ポンチ荷重の各加工温度に対する関係を見てみると、図7の如くなる。ただし、圧力センサに測定した温度限界

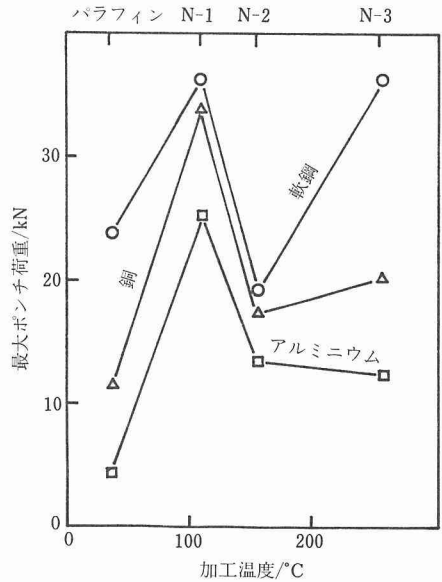


図7 最大ポンチ荷重と加工温度との関係

があり、以下の実験においては、N-3以下の低温域の溶融塩に限られている。ここでは、破断時の張出し量がそれぞれ異なるため、厳密なことはいえないが、変形抵抗の低い材料が低いポンチ荷重を示しているのは当然としても、加工温度に対しては、予想される変形抵抗の温度依存性がほとんど反映していないように見える。そしてむしろ、温度に対する荷重変化の様相が塩の種類(温度)によって平行的に推移していることから、塩の性質が加工負荷を大きく支配しているように見える。これは、本加工様式が前述の如く自己シール性をもたらす塩の凝固層を介してポンチ荷重が与えられるためと考えられる。

(2) ポンチに作用する力：本方式において、ポンチに作用する力を吟味してみると、図8のような諸力が考えられる。ここでポンチ荷重： $F_p$ 、内圧： $P$ 、塩の凝固層を介したポンチと管材間の剪断力： $F_s$ 、管材と金型間の摩擦力： $F_d$ 、管への軸力： $F_a$ 、ポンチの断面積： $A$ とすると

$$F_p = A \cdot P + F_s \quad (1)$$

$F_s$ と $F_d$ の差が管への軸力 $F_a$ となるから、

$$F_a = F_s - F_d \quad (2)$$

となり、(1)、(2)より

$$F_p = A \cdot P + F_a + F_d$$

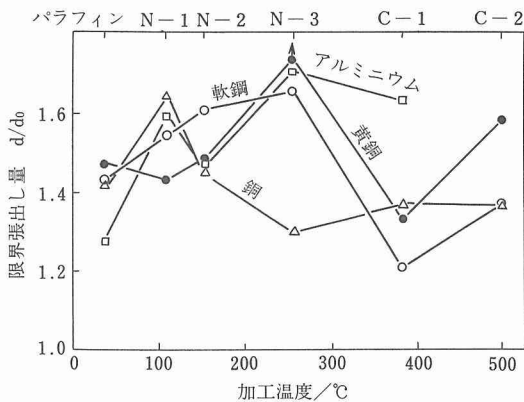


図6 限界張出し量と加工温度との関係

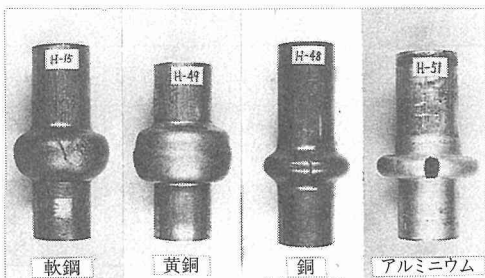


写真1 変形後の管材の外観

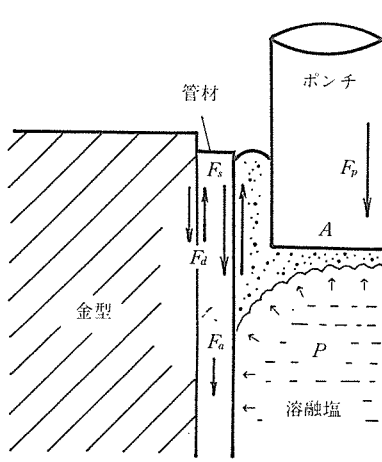


図8 ポンチに働く諸力 ( $F_p$ : ポンチ荷重,  $F_s$ : ポンチと管材間のせん断力,  $F_a$ : 管材に働く軸力,  $F_d$ : 管材と金型間のせん断力,  $P$ : 内圧,  $A$ : ポンチの断面積)

すなわちポンチ荷重 $F_p$ は、変形に要する内圧への力(内圧荷重)  $A \cdot P$  以外に、管への軸力(管軸力)  $F_a$  及び管材金型間のせん断力  $F_d$  に分配される。そして図2に示した計装金型により  $F_p$ ,  $F_d$ ,  $P$  が実測されるから上式から他の  $F_s$ ,  $F_a$  も算出することが出来る。

これ等の諸荷重のポンチストロークに対する測定例を図9に示す。これより、ストロークの初期では内圧  $P$  は上昇せずにシール層を形成する段階があり、その後破断に至るまで内圧の上昇とともにポンチ荷重  $F_p$  も上昇する。この例では、凝固塩が介在するポンチ-管材間の剪断力(シール部剪断力)  $F_s$  が大きいため、ポンチ荷重は内圧荷重  $A \cdot P$  に比べかなり大きくなっている。また管材金型間のせん断力  $F_d$  は、ほぼ一定であるため管軸力  $F_a$  は  $F_s$  の変化に対応して変化している。

(3) 塩の種類による影響: 軟鋼管について(図7中の軟鋼に対応), 張り出し量40mmのときの諸荷重の加工温度(異なる塩)に対する変化を調べてみると図10のようになる。これにより、内圧荷重  $A \cdot P$  は加工温度の上昇とともに低下し、変形抵抗の温度依存性に対応した変化を示している。これに対し  $F_s$  は加工温度に対してというよりは、むしろ塩の種類により大きく異なり、N-1 (110°C) と N-3 (255°C) がきわめて大きい剪断力  $F_s$  を示している。そして、この  $F_s$  の変化は  $F_a$ ,  $F_d$  にも波及して、同様の変化を示している。シール部剪断力  $F_s$  は第一義的には塩の種類と凝固時における物性に係わるもので、図7で最大ポンチ荷重に変形抵抗の温度依存性が反映していないように見え

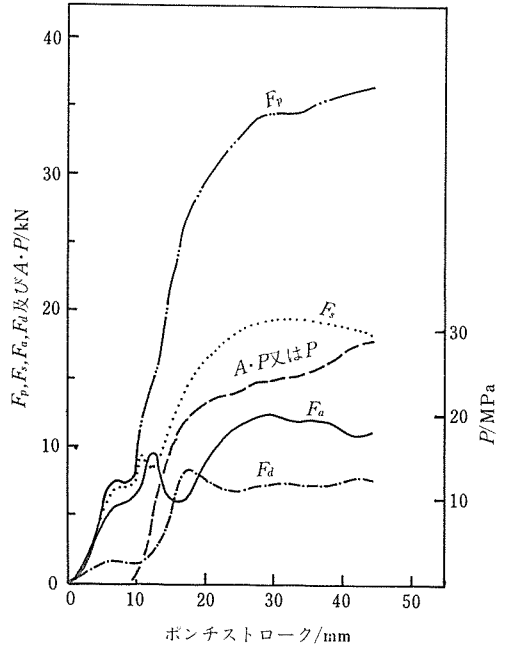


図9 ポンチストロークに対する  $F_p$ ,  $F_s$ ,  $F_a$ ,  $F_d$ ,  $A \cdot P$  または  $P$  の測定例

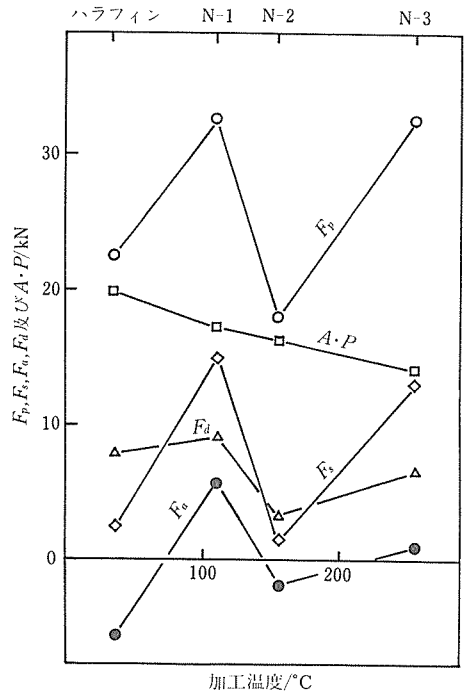


図10  $F_p$ ,  $F_s$ ,  $F_a$ ,  $F_d$ , ならびに  $A \cdot P$  におよぼす加工温度(塩の相違)の影響

るのは、内圧荷重  $A \cdot P$  に  $F_s$  が重畳しているためである。

(4) 他の条件因子の影響：負荷特性は、同一塩を用いた場合でも、ポンチ近傍の凝固状態に影響する因子の条件を変えることで変化する。N-1の塩について、ポンチのクリアランス、加圧タイミング、パイプ-金型間の潤滑条件を変化させて見ると図11(a)~(c)のようになる。

図11(a)からポンチクリアランスの影響をみると、クリアランスを大きくするとシール部剪断力  $F_s$  は低下し、ほぼその分だけポンチ荷重  $F_p$  が下がり、さらに  $F_a$ ,  $F_d$  も小さくなる。クリアランスが大きくなると、ポンチ-管材間の凝固層が厚くなり、そこでの剪断力  $F_s$  が緩和されるためと考えられる。

図11(b)から加圧タイミングの影響は、加圧タイミングが遅いと  $F_s$  が増大し、 $F_p$  を増加させ、また  $F_a$ ,  $F_d$  も高くなる。タイミングを遅くすることは、ポンチ近傍の塩の凝固がより進んだ時点で加圧を行なうことであり、凝固層からの剪断力  $F_s$  は大きくなる。図11(c)は管材-金型間の潤滑条件の影響を見たもので、無潤滑状態と比較している。これは管材-金型間の摩擦力  $F_d$  に直接寄与する因子であり、潤滑条件が良いと  $F_d$  だけが低下して、 $F_s$  は変化しないため、管軸力  $F_a$  のみが増加している。そしてポンチ荷重  $F_p$  には、ほとんど影響を与えない。つまり、潤滑条件は軸力のみ大きく影響する因子だといえる。

以上に示した3つの条件因子の影響において共通している点は、いずれの因子を変化させても、加工材の変形抵抗が支配的である内圧荷重  $A \cdot P$  はほとんど変化しない。ただし、管軸力  $F_a$  の増大にともない、内圧がわずかに低下する傾向がみとめられた。

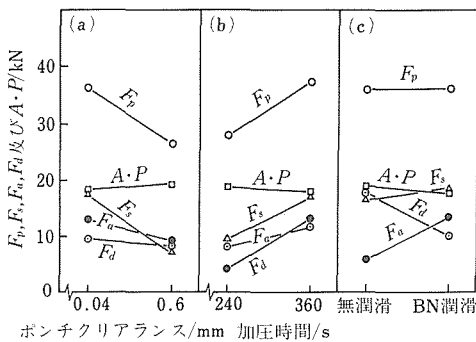


図11  $F_p$ ,  $F_s$ ,  $F_a$ ,  $F_d$ ならびに  $A \cdot P$  におよぼす(a)ポンチクリアランス(b)加圧タイミングならびに(c)潤滑条件の影響

#### 4. 5 負荷特性とシール条件及び変形挙動との関連

(1) 負荷特性とシール条件：本方式が、ポンチと管材間に形成される塩の凝固層によって形成されていることから、バルジ加工に必要な内圧を保持するに足る強固な層が心要となる。これは、4. 2で述べたように、ポンチ-管材間のクリアランスを小さくするか、加圧タイミングを遅らして凝固を進行させることで達成させる。しかし、このことは図11(a)~(b)に見られるように、シール部せん断力  $F_s$  を増加させる結果となり、しかもこれが内圧荷重に匹敵する程の大きさになって、ポンチ荷重の著しい増加をまねく場合もある。

しかし一方では、この  $F_s$  の一部が管軸力  $F_a$  を発生させており、これが後述するように限界張り出し量の向上に寄与するという側面もある。ただし本実験では、シール条件を調べる際に、内圧  $P=244\text{MPa}$  一定とかなり高圧の条件で判定したため、シールにとって安全側ではあるが、結果的に  $F_s$  を過大にしたきらいがあり、内圧に応じてさらに小さい範囲に制御し得る。

(2) 負荷特性と変形挙動：一般に、バルジ加工での変形挙動は、材料に対する負荷状態に依存する<sup>2)</sup>。本方式では、管のネック部の拘束条件がいまいで、材料に対する負荷状態は定まっていないが、前述のように、管材には内圧と軸力が作用している。いま得られた試料について、破断後の変形部頂点の円周ひずみ  $\epsilon_\theta$  及び子午線ひずみ  $\epsilon_\phi$  から、それらのひずみ状態をみると図12のようになり、各点は  $\epsilon_\phi / \epsilon_\theta = -0.5$  の近辺に散在している。これより、負荷状態は制御されていないものの、円周方向に一軸引張りに近い条件で変形したと推測できる。森らによると<sup>6)</sup>、単純負荷経路では、円周方向が一軸引張りの応力状態のとき限界

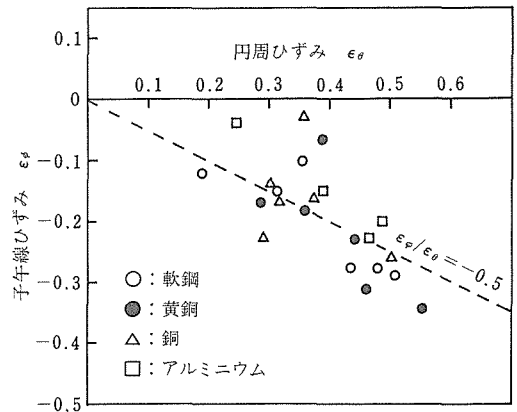


図12 変形部頂点におけるひずみ状態

張出し量が最も大きいとされ、最終的なひずみ状態だけからみると、本実験は結果的にそれに近い条件であったといえる。このことは、変形中の材料にパイプ軸力  $F_a$  が圧縮力として作用した結果である。しかし、この条件は張出しから座屈へ移行する境界でもあり<sup>6)</sup>、現に図7に示したように、一部の材料に座屈が見られ、本来は負荷状態の精密な制御が要求される。本方式で、管軸力  $F_a$  を制御する条件因子には、ポンチクリアランス、加圧タイミング、潤滑条件がある。ただし前二者はシール条件の制約を受け、加工負荷にも大きく関与する。同一材、同一塩でこれ等の条件を変えて軸力を変えた場合の縮み量、および限界張り出し量への影響をみみると、それぞれ図13、図14のようになり、両者とも平均軸力 ( $F_a$  のストロークに対する平均値) に対し正の相関が見られる。すなわち、軸力の増大は

変形部への材料の流入をうながし、かつ限界張り出し量の向上をもたらしている。図6で限界張出し量に塩の性質が反映しているように見えたのは、塩の種類により管軸力が異なっており、この効果が重畳しているためと思われる。

### 5 結 言

溶融塩を圧力媒体とした、簡易な高温バルジ加工法を提案し、この加工様式における主な条件因子の影響効果をつかむとともに、その技術的な可能性と問題点を検討した。その結果、材料と加工条件によっては、大きな成形限界を示すことを確かめた。そして、シール条件、変形挙動、負荷特性を支配する主な条件因子とその効果を明らかにしたが、それらは互いに独立に制御することが難しいことも理解できた。しかし本実験により、この加工方式に期待できる利点を実現するための基本的な指針は得られた。今後は、本方式にふさわしい加工対象を見だし、圧力媒体の選択、制御条件などについて、より詳細な研究を進めるべきと考える。

### 参 考 文 献

- 1) たとえば、瀧沢定克・亀井匡二・奈良崎道治：塑性と加工，**23** (1982), 351.
- 2) たとえば、朴 載鏗・宮川松男：機械学会論文集，**32** (1966), 447.
- 3) 鈴木秀雄・横内康人・村田 真：塑性と加工，**29** (1988), 88.
- 4) 蒲原秀明・吉富雄二・島口 崇・野村 浩：同上，**23** (1982), 315.
- 5) 城田 透・小島重信・田頭 扶：同上，**28** (1987), 1170.
- 6) 森 茂樹・真鍋健一・西村 尚：同上，**29** (1988), 131.

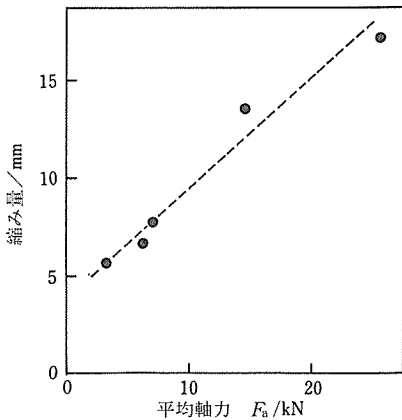


図13 縮み量と平均軸力との関係

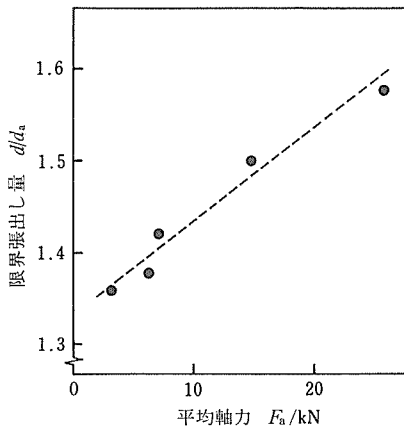


図14 限界張出し量と平均軸力との関係



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	大野		悟
委員	深町	正	利
"	平岡	和	雄
"	石田		章
"	山口	弘	二
"	中澤	興	三
"	羽多野		毅
"	林	武次郎	
事務局	管理部企画課普及係		

---

---

## 研究報告集 12

(平成3年版)

平成3年1月23日 印刷

平成3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丁目3番12号  
TEL (03)3719-2271(代)

筑波支所 〒305 茨城県つくば市千現1丁目2番1号  
TEL (0298)51-6311(代)

印刷所 株式会社 三興印刷  
〒162 東京都新宿区西早稲田2丁目1番18号  
TEL (03)3205-5991