

# 研究報告集 11

平成 2 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11(平成2年版)の発行にあたって

平成2年版の研究報告集をお届け致します。本報告集は昭和62年度に終了した研究課題（プロジェクト研究19テーマ、経常研究23テーマ（内2件については昭和61年度終了）、調査研究2テーマ、共同研究1テーマ、その他技術報告1テーマ、計46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（隨時発行）
  - 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をお願い申し上げます。

平成2年2月

金属材料技術研究所

所長 新居和嘉

# 研究報告集 11

平成 2 年版

## 目 次

### 原 子 力 研 究

金属材料の中性子照射損傷のシミュレーション試験研究 ..... 1

### 科学技術振興調整費研究

(総 合 研 究)

構造材料の信頼性評価技術の開発に関する研究( I , II ) ..... 29

(重点基礎研究)

価数変動化合物の電子物性に関する基礎研究 ..... 55

薄膜間反応を利用した金属間化合物の合成に関する研究 ..... 61

3 次元制御物質合成法の基礎技術に関する研究 ..... 71

超微粉多孔質結合体の機能特性に関する基礎研究 ..... 79

固体反応におけるバリエントの人為的選択に関する研究 ..... 89

プラズマジェット中の粒子の挙動及び高速溶融粒子の衝突現象に関する研究 ..... 97

(個別重要国際共同研究)

超高压力下における希土類化合物の超伝導特性に関する研究 ..... 107

高温酸化物超電導材料の線材化技術に関する国際共同研究 ..... 111

ガリウム新抽出技術に関する研究 ..... 117

(緊急受託研究)

原子炉の炉心に使用する新合金の耐久性に関する研究 ..... 121

### 指 定 研 究

金属表面上のセラミック薄膜の構造制御に関する研究 ..... 129

金属間化合物熱電素子の開発に関する研究 ..... 145

海洋構造物用強力材料の疲れ特性向上に関する研究 ..... 155

強力チタン合金の性能向上に関する研究 ..... 171

超耐熱高熱伝導性材料に関する研究 ..... 191

レアメタルの高純度化に関する基礎的研究 ..... 209

### 他省庁経費研究

各種炭化水素汚染気体計測システムの高度化に関する研究 ..... 215

### 經 常 研 究

(一 般 研 究)

効率的材料研究推進のためのコンピュータ利用に関する調査研究	231
金属材料及びプロセス開発に伴う分析法の確立に関する研究	237
イオン注入に伴う微視的構造変化に関する基礎的研究	251
機能性スパッタ膜の基礎物性に関する研究	263
偏晶型合金材料の製造に関する研究	271
高性能水素分離膜用合金の開発に関する研究	277
高温耐食性表面処理に関する研究	289
特殊金属抽出技術に関する基礎的研究	299
遠心噴霧法による粉末製造に関する研究	315
金属超微粒子及びその結合体の性質に関する研究	325
融体よりの素形材製造技術に関する基礎的研究	333
高Ni耐食合金溶接金属及び制御圧延鋼板溶接熱影響部の性能評価に関する研究	345
界面接合における局部未接合の防止に関する研究	359
酸化物系セラミックスのプラズマ溶射に関する研究	371
深地層における金属材料の耐食性評価に関する研究	381
複合荷重下における耐熱鋼のクリープ疲労相互作用に関する研究	383
高温超電導材料の合成に関する研究	397
マンガン基合金に関する研究	399
ラーベス相化合物の加工性に関する研究	409
(総合研究)	
新超電導材料の創製に関する基礎的研究	417
金属材料強度データベース構築のためのデータ評価法の開発	419
クリープ損傷の生成と制御に関する研究	431
突合わせ溶接継手のクリープ変形挙動に関する研究	445
<b>調査研究</b>	
磁性流体の利用に関する調査	459
極限的耐熱・耐食材料の動向と将来についての調査	465
<b>共同研究</b>	
超電導導体用シース材の極低温特性の研究	467
<b>技術報告</b>	
各種極低温構造材料の極低温特性評価	475

# 金属材料の中性子照射損傷のシミュレーション試験研究

原子力研究

原子炉材料研究部

白石春樹<sup>\*1</sup>, (故) 内山 郁, 岡田雅年<sup>\*2</sup>,

渡辺亮治<sup>\*3</sup>, 吉田平太郎<sup>\*4</sup>, 貝沼紀夫<sup>\*5</sup>,

岸本直樹<sup>\*1</sup>, 永川城正<sup>\*1</sup>, 古屋一夫<sup>\*1</sup>,

木本高義<sup>\*1</sup>, 山本徳和<sup>\*1</sup>, 長谷川 晃<sup>\*1</sup>,

荒木 弘<sup>\*1</sup>, 山本 孝<sup>\*6</sup>

昭和56年度～昭和62年度

## 要 約

昭和56年度から60年度にわたって、サイクロトロンを中核とする軽イオン照射下クリープ試験装置を製作し、その試験技術について検討を加え、昭和61年度より本格的な照射下クリープ試験を開始した。ターゲット試験部として、負荷方式が、引張式とねじり式の異なる2方式がある。引張式は破断までの試験が可能であり、一方、ねじり式はひずみ感度が高く、クリープ速度の測定に適している。316鋼について、応力依存性、温度依存性等を調べ、この結果を照射クリープモデルからの計算値と比較し、大体のよい一致を得た。

サイクロトロンよりの $\alpha$ 線を利用したヘリウム注入技術を使って、316鋼、JPCA合金等のヘリウム脆化の評価を行った。JPCAにおいて、地中に微細に分散させたTiC炭化物の界面にヘリウム気泡を捕捉することによって、ヘリウム気泡の粒界析出を防ぎ、粒界脆化を著しく軽減させ得ることを見出した。酸化物分散型合金であるMA956は、更に優れた耐ヘリウム脆化性をもつことを見出した。

低エネルギーのプロトンビームを用いて各種合金のスエリング特性を評価した。JPCAにおいて、地中に微細に分散したTiCはスエリング低下にも効果がある。ただし、TiCは照射線量が高くなると再固溶し、その効果が失われる。TiCの安定性を増すために、各種のMC炭化物あるいは第3元素添加の効果を調べTiC系にSiを添加するのが最も効果が大きいことを見出した。金材技研で開発したターピンブレード用TMS-12合金では、地の $\gamma$ 相中のみボイドが形成され $\gamma'$ 相中にはボイドが形成されず、耐スエリング性は良好であった。MA956においては、ボイドが全く形成されず、この観点からもこの合金は非常に有望であることが示された。

## 1 緒 言

昭和40年代の後半にエネルギー危機が起こって、エネルギー源の開発、その多角化、また国としてのエネルギーセキュリティの確保等が強く意識された。これらの問題を解決していく上で原子力発電は有力な位置を与えられている。当研究テーマがスタートした時

点では、次代の原子炉としては、高速増殖炉が最も有望視されていた。技術的には、高速増殖炉の開発は順調に進んでいるものと思われるが、その後のエネルギーの伸び悩み、軽水炉発電炉の改良、高性能化などのために、その実用化の時期は先送りされ、現在では、2030年頃と考えられるに至っている。軽水炉の高性能化に対抗するためには、高速増殖炉の側においても、一層の技術開発が必要であり、炉心運転温度の上昇、炉心材料の長寿命化等を目指した材料開発が行われ、その他の技術開発と併せて、発電コストを軽水炉並に下げる努力が払われている。

\*<sup>1</sup>現在：第2研究グループ

\*<sup>2</sup>現在：筑波支所長

\*<sup>3</sup>現在：東洋大学

\*<sup>4</sup>現在：池谷科学技術振興財團

\*<sup>5</sup>現在：力学特性研究部

\*<sup>6</sup>現在：日本総合研究所

しかし、最近、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 等のガスによる地球温暖化、 $\text{SO}_2$ ガスによる酸性雨等の環境問題が強く認識されるに至り、これらのガスを排出しない、原子力発電が再び脚光を浴びようとしている。しかしながら、原子力発電自身にも、スリーマイル島、 Chernobyl における事故で明らかになった安全性上の問題がある。原子炉の安全性、信頼性を向上させるためには、耐照射性に優れた材料開発が必要となる。

一方、エネルギー問題を究極的に解決できるものとして、核融合炉の実現に夢がかけられている。もし、(D, D) 反応による核融合炉が実現すれば、重水は海水中に事実上無限といってよい量が含まれているので、量としてのエネルギー問題は解決される。また、核分裂炉と異なり、臨界による炉心の暴走事故の問題がなく、死の灰も生じないので、安全上も核分裂炉より優れていると考えられる。現在、核融合炉の開発は、JT-60 をはじめ、世界の 3 大トカマク炉といわれているもので、プラズマ臨界条件が達成され、自己点火条件を目指した次の段階に進もうとしている。しかし、核融合炉において真に問題になるのは、(D, T) 反応の結果生じる 14MeV の高エネルギー中性子による材料劣化の問題であり、核融合炉が実現に近づくほど、この問題が前途に大きく立ちはだかることになる。

中性子照射環境下における材料挙動を把握し、耐照射性に優れた材料を開発するためには、中性子照射試験が必要であるが、商用炉レベルでの照射試験には原子炉が必要となる。しかし、原子炉照射試験は、年オーダーの長期間を要し、予算的にも多額の費用を要する。また、試料が放射化されるなど、実験技術上も困難をともなう。核融合炉を対象とした照射試験では、現在、世界で最強と言われている 14MeV 中性子源 RTNS-II ですから、 $10^{18} \sim 10^{19} \text{n/cm}^2$  の照射が可能であるに過ぎない。これに対して、実用炉レベルでは、 $10^{22} \sim 10^{24} \text{n/cm}^2$  の照射量が必要とされている。したがって、材料開発を行っていく上で、なんらかのシミュレーション照射手段を開発し、中性子照射下での材料挙動を推定できる実験手段を開発していくことが必要である。このための方法として、超高圧電顕による電子線照射、加速器を利用したイオン照射、核分裂炉を利用した中性子照射などが行われてきた。これらの各方法にはそれぞれ長短があるが、イオン照射は有力な方法であり、盛んに利用されている。イオン照射は、重イオン照射と軽イオン照射の二つの分野がある。重イオン照射はボイドスエーリングを始めとするミクロ組

織の発達過程の研究には極めて有力な方法である。一方、軽イオン照射は比較的珍しい方法であるが、イオンビーム照射下での機械強度試験が可能であるという特徴を有している。特に、実用炉レベルでの構造設計を考えた場合、機械強度データは必要不可欠のものであり、それに関する有力な情報を得ることができるという意味で、軽イオン照射試験は高い意義を有している。

本研究プロジェクトでは、小型サイクロトロンを利用した軽イオン照射下クリープ試験装置を導入設置し、照射クリープ試験技術の開発、これを用いた照射下クリープに関するデータ獲得、クリープ機構の解明を第 1 の目的とした。軽イオン照射下クリープ試験装置の製作は、昭和 56 年度にターゲット部分の試験装置を試作し、これを日本製鋼所室蘭工場の小型サイクロトロンに接続し、試験技術を実証することから始まった。続いて、昭和 57 年度にターゲット部クリープ試験装置、昭和 58-59 年度にサイクロトロン本体を製作した。昭和 60 年度には、ターゲット試験部とサイクロトロンを接続するビームトランスポート系を製作し、全系を完成させ、昭和 61 年度より本格的な試験研究を始めた。当サイクロトロンは  $p$ 、 $d$ 、 $^3\text{He}$ 、 $^4\text{He}$  の各ビームが加速できる。照射下クリープ試験には  $p$ 、 $d$  の両ビームを主として用いている。ヘリウムビームを利用したヘリウム脆化試験も平行的に実施している。

サイクロトロン照射試験に加えて、前テーマで実施してきた、300keV の小型加速器を用いた  $p$  照射試験を引続いて実施している。小型加速器照射試験では主としてボイドスエーリングの評価を行い、サイクロトロンによる機械強度試験と併せて、材料の照射下における挙動を総合的に評価することを目指している。

研究の対象とした材料は表 1 に示すが、これらは 3 種に大別される。316 鋼は、ここで新たに開発した実験手段の検証のために、他機関の照射結果と比較する際の標準材として用いた。316 鋼自身はスエーリングも大きく、ヘリウム脆化も受けやすいとされており、実用炉への適用は無理との評価になっている。316A は市販材である。第 2 世代の材料としては、これを改良することが考えられている。この方向として、一つは MC 炭化物微細分散による方法と、他は Ni 濃度を高める方法が研究されている。最近、フェライト系耐熱鋼がスエーリングが小さいということで有力視されるに至っている。第 3 世代としては、MA 酸化物分散型合金、単結晶合金、金属間化合物など全く新しい材料を原子炉材料へ適用していこうとする試みがある。

表1 実験に用いた試料の化学組成(重量%)

合金名	C	Ni	Cr	Si	Mn	Mo	Ti	Zr	V	Nb	B	N	O	Fe	その他	行った実験
316A	0.052	11.48	17.48	0.70	1.55	2.23	0.008				0.025	0.0068	bal.	0.028P		
316B	0.043	13.93	16.09	0.44	1.42	2.50					0.0006	0.0035	0.0058	bal.	0.005P	A, C
JPCA	0.06	16.22	14.57	0.53	1.79	2.52	0.24				0.0035		bal.	0.027P	A, B, C	
7801	0.021	25.19	15.06								0.0007	0.011	bal.		B, C	
7807	0.066	25.7	15.1									bal.	bal.		A, B, C	
7810	0.023	25.82	15.10				0.25				0.0016	0.005	bal.		A, B, C	
7811	0.023	25.18	14.76				0.95				0.0015	0.005	bal.		C	
7817	0.021	40.2	14.6	0.47	0.19	3.19	2.01				0.0049		bal.	0.87Al	B	
7818	0.024	39.8	14.7	0.48	0.19	3.03	0.31			2.96	0.0048		bal.		B	
8201	0.064	24.98	14.32				0.24					bal.	bal.		C	
8202	0.072	24.70	14.49				0.41					bal.	bal.		C	
8203	0.109	24.52	15.02						0.47			bal.	bal.		C	
8204	0.010	24.52	15.06						0.40			bal.	bal.		C	
8205	0.070	24.68	14.79	0.97			0.23					bal.	bal.		C	
8206	0.076	24.58	14.32				0.19			0.10		bal.	bal.		B, C	
8207	0.114	24.54	15.05				0.09		0.47			bal.	bal.		C	
8208	0.115	14.87	15.30		9.43				0.48			bal.	bal.		C	
TMS-12		bal.	6											4Al, 16W, 5Ta	C	
MA754	0.05	78	20				0.5						1.0	0.3Al, 0.6Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	
MA956			20										74	4.5Al, 0.5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B, C	

A: 航天クリープ, B: ヘリウム脆化, C: ポイドスエリング

## 2 軽イオン照射下クリープ試験

### 2.1 実験方法に関する検討

中性子照射をシミュレーションする観点からは、軽イオンと中性子による照射素過程を比較検討する必要がある。着目点は二つある。一つは高エネルギー粒子によるはじき出し損傷である。図1は1次ノックオン原子のエネルギースペクトルを示したものであるが、核融合炉に特徴的な14MeV中性子によるカスケード損傷の生じる領域では、適当なエネルギーレベルのp照射によって、この高エネルギーによる照射効果が再現されていることがわかる<sup>1)</sup>。この図では、はっきりしないが、イオン照射の場合には、原子との間に電気的相互作用が働くために、低エネルギー部分のスペクトルに大きな違いが生じる。この点は照射損傷組織の発達に大きな影響を与えるとされており、シミュレーションという観点からは理論的に補正していくことを考えなければならない。

次に問題になるのは核変換効果である。特に水素、ヘリウム等のガス原子の生成が重要であり、中でもヘリウムが材料劣化の観点からは最も大きな影響を及ぼす。この点を比較したのが図2であるが、10-20MeVのp, d粒子照射によって、中性子照射とほぼ同じ

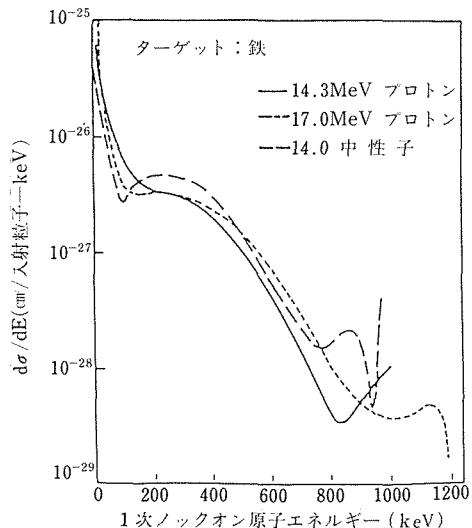


図1 核融合中性子(14MeV)とプロトン(14.3MeV, 17.0MeV)に対する1次ノックオン原子のエネルギースペクトル

He/dpa比が得られることがわかる<sup>2)</sup>。

表2に金材技研サイクロトロンの性能を示す。ビームエネルギーは上記の二つの観点からの要請を満たしている。得られるエネルギー値は固定であるが、プ

表2 金材技研サイクロトロンの基本性能

照射粒子 加速エネルギー	鉄中の イオン飛程 ( $\mu\text{m}$ )	サイクロトロン 出口ビーム電流 値 ( $\mu\text{A}$ )	ターゲット ビーム電流値 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	はじき出し損傷 速度 ( $10^{-6}$ dpa/s)	ヘリウム注入 速 (ppm/h)
17MeV p	560	50	50	1.3	0.04
4MeV p	50	50	50	4	
10MeV d	140	50	50	4	0.07
20MeV $\alpha$	90	20	5		40
26MeV He-3	140	20	5		40

表3 軽イオン照射下クリープ試験実施に対する技術的要件

イオンビームの満たすべき条件	主要関連事項	ビームトランスポート	ターゲット試験部
1. 安定性	熱的衝撃 過渡効果 長時間照射(クリープ)		高速温度制御
2. 均一性	温度分布 損傷勾配	ビームスキャニング ビーム分布均一化	低ドリフト装置 温度分布制御
3. 高ビーム電流密度	損傷速度	輸送効率	高冷却速度

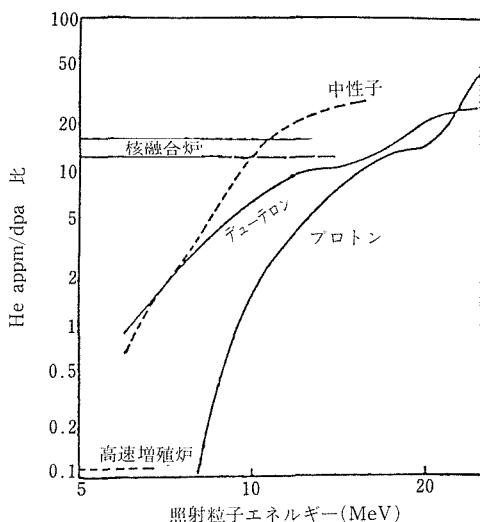


図2 316鋼における核融合炉及び高速増殖炉中性子、中性子、プロトン、デュートロンのHe/dpa比のエネルギー依存性

ロトンビームに関しては4, 17MeVの2つのレベルが利用できる。低エネルギービームは試料の放射化を避けたい場合に使うことができる。はじき出し損傷速度は実用炉レベルの原子炉におけるものとほぼ等しい値が得られている。しかし、実用炉では、100dpa程度の照射量が必要とされているので、高照射量に関する

る試験は別の方針に頼らざるを得ない。ヘリウムビームは、ヘリウム脆化をシミュレートするためにヘリウム注入実験を行うために用いる。ヘリウム注入速度は十分速く、実用炉レベルである  $10^3$ - $10^4$  appm のヘリウム注入は可能である。

実際の実験実施にあたっては多くの要請が満たされなければならない。表3はこれをまとめたものである。最も本質的なことは試験片内部において損傷速度が均一なことである。損傷速度は照射粒子のエネルギーの関数であり、図3のようにエネルギーの低いほど損傷速度は高くなる。この図は10MeVd粒子の場合である。照射室はヘリウム雰囲気であり、加速器側は真空雰囲気なので隔壁が必要であり、ここでは  $100\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウムフォイルを用いており、これによるエネルギー減少分が0.4MeVだけである。損傷分布の均一性を考えると試料の厚みは  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下が望ましい。17MeVpビームの場合はイオンの飛程が  $550\text{ }\mu\text{m}$  あるので、 $200\text{ }\mu\text{m}$  程度の厚みまで可能である。

クリープ試験片は長さ10-20mm、幅2-4mm程度のゲージ部を要するので、この程度の大きさの空間的均一性がビームプロファイルに必要である。ビームは図4に示すように通常、ガウス分布的な形状をしている。均一な分布を得るために、垂直(長さ)方向には5kHzで、水平(幅)方向には~100Hzでビームを走査している。これによって試験部では10%以内の

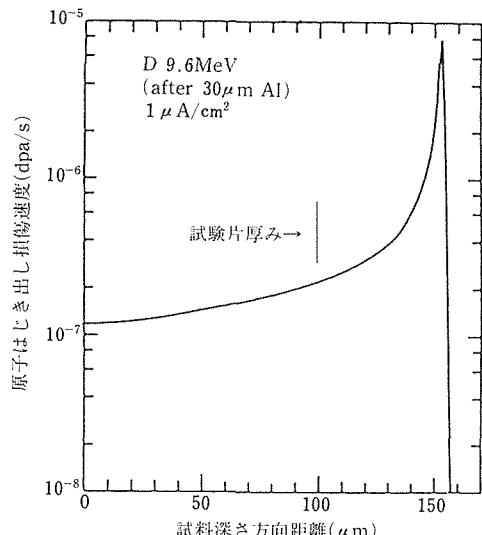


図3 9.6MeV デューテロンの試験片深さ方向に沿ってのはじき出し損傷分布。図中のマークは試験片の厚みを示す。

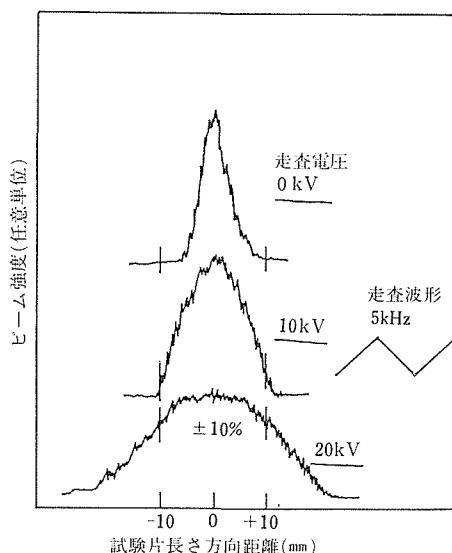


図4 試験片長さ方向に沿ってのビーム分布のビーム走査による平坦化

均一度を実現している。

イオンビームクリープ試験で最も重要で困難なのは温度制御である。ビームのエネルギー損失は試験片中の熱の発生となり、これは数十  $W/cm^2$  に達するので、強力な冷却機構が必要である。この冷却は  $100m/s$  に及ぶヘリウムジェットを吹付けることによって行っている。ビーム強度自身が時間的に変動するので、これ

を補償するための加熱機構が必要であり、ここで直接通電加熱を用いている。引張式のクリープ試験機では、温度変動が熱膨張によってクリープひずみの測定を阻害するので、 $\pm 0.1K$  の温度制御が望ましい。このような高い加熱速度、高い冷却速度、試験片が小さくしたがって熱容量も小さい条件下では、時常数の小さい高速応答のできる制御系が必要である。今回の装置においては、図5に示すように  $160ms$  の時常数が実測されたが、この速度は十分ではなく、温度制御は数  $K$   $\sim 10K$  程度にとどまっている。図6に非照射時のビーム長さ方向の試験片表面の温度分布を示す。ヘリウムを流さないときには、対流の影響によって、試験片上部側の温度が高くなるが、ヘリウムジェットを用いた強制冷却下では温度分布はほぼ均一になっている。図7に非照射時と照射時の温度分布を比較して示す。図中、温度指示が波打っている原因はよくわからない。

当照射下クリープ試験装置の特徴としては、性能の異なる引張式の試験機とねじり式の試験機との両者を備えていることである。両者の模式図を図8に性能の比較を表4に示す。引張式では荷重を重錘によっ

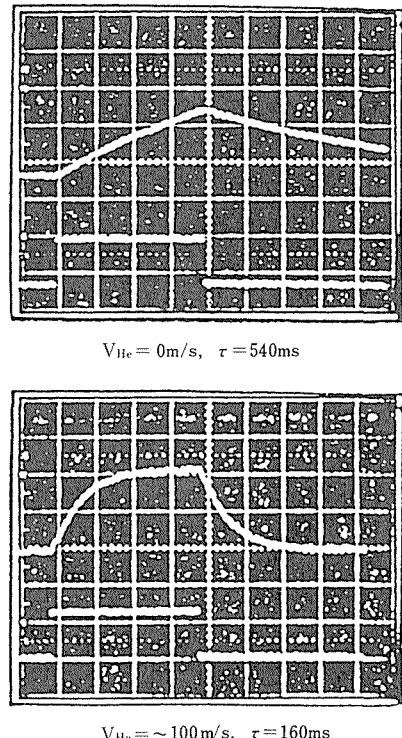


図5 自由及び強制対流時の  $800ms$  の階段状熱入力に対する熱的応答

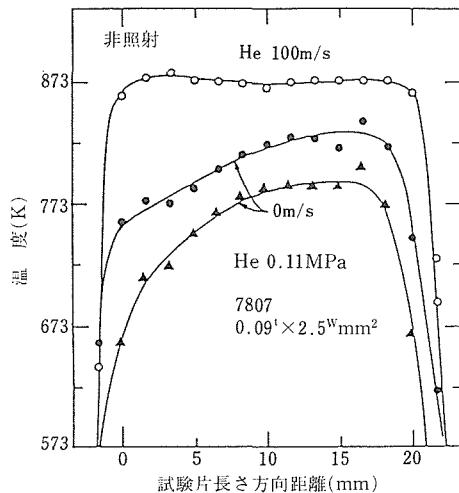


図6 自由対流(0m/s)と強制対流(100m/s)時の試験片長さ方向の温度分布

て加えている。一方、ねじり式では直流電流計と同じ原理を用い、磁場中にコイルをおきこれに電流を流すことによってトルクを発生させ、試験片にトルクを加えている。ひずみの測定には、引張式では差動トランジスタ、ねじり式では光でこの原理を用いている。引張式の特徴は、ひずみの分解能は低いが破断までの試験が可能である。また、電顕試験片の採取が可能があるので、クリープ試験後のミクロ組織観察ができる。また、設計コード上のデータベースでは引張式が標準になっている。ねじり式の特徴は、熱膨張の影響を受けない

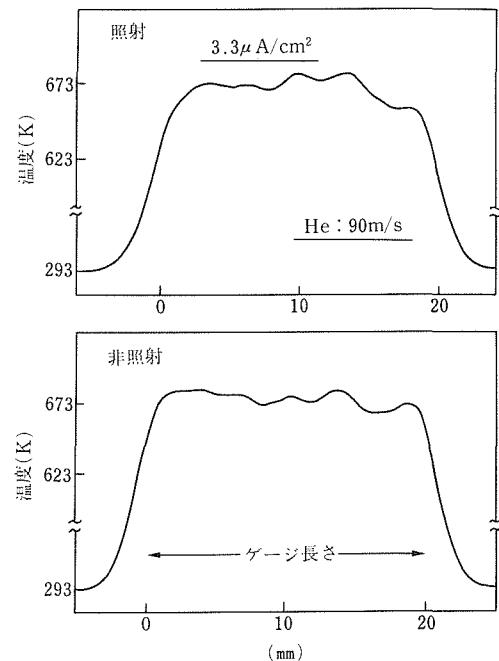


図7 ビーム照射時と非照射時の試験片長さ方向の温度分布

のでひずみの検出感度が引張式より2桁近く高くとされることである。更に、ねじり応力には膨張場が存在しないので、スエリングの効果を分離した純粹の照射クリープ機構の研究に適している。一方、ねじり応力は線材中では一定でないので、ひずみ速度が応力に比例しない高応力時にはデータの解析が困難となる。両方式はそれぞれ長短があり、相互に補完し合う能力を

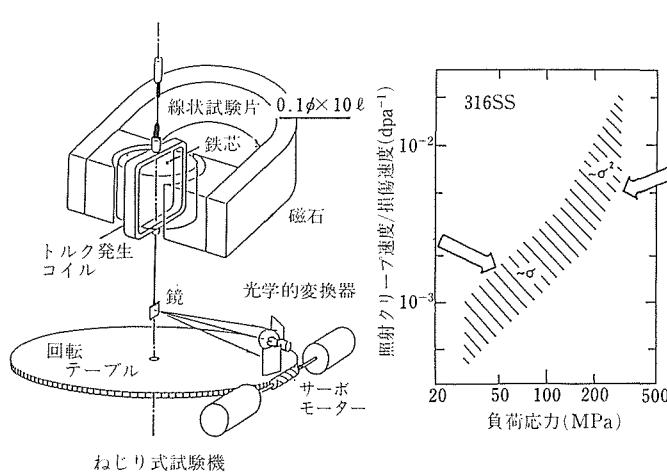


図8 引張式とねじり式照射下クリープ試験装置の模式図と機能の比較

表4 照射クリープ試験装置試作機(引張式)と本番機(ねじり式)の比較

比較項目	型	引 張 式	ね じ り 式
大 ビ ー ム 電 流(高照射線量)		可	可
高 流 速 ヘ リ ュ ム 冷 却(100m/s)		可	可
ひ ず み 测 定 精 度	$10^{-5} \sim 10^{-6}$ ( $10^{-8} \sim 10^{-9}$ /s)	$(1 \sim 5) \times 10^{-7}$ ( $\sim 10^{-10}$ /s)	
温 度 変 动 に よ る ひ ず み 测 定 誤 差		$10^{-5}$ /deg	$10^{-6} \sim 10^{-7}$ /deg
試 料 の 小 型 化(残留放射能対策)	困難( $20^{\circ} \times 2^{\circ} \times 0.1^{\circ}$ mm <sup>3</sup> )		可( $0.13^{\circ} \times 10^{\circ}$ mm <sup>3</sup> )
ひ ず み 测 定 法	L V D T		光学式回転歪計
静水圧応力(スエリングとクリープ)	有		無
高 速 応 答 温 度 制 御	必要(~30msec)		不必要
周 期 的 応 力 下 で の 照 射 ク リ ー プ 疲 れ	不 可		可(ファンクション・ジュネレータ付)
透 過 型 電 顯 試 片 作 製	可		困 難
クリ ー プ 破 断 試 験	可		不 可
設 計 デ 一 タ 獲 得	可		困 難

もっている。

## 2. 2 引張応力下での照射クリープ試験

### 2. 2. 1 実験方法

実験試料は表1に示す7807と7811合金である。7807はFe-25Ni-15Cr系のベース材で、7811はTi添加効果を調べるものである。前者は1223K、後者は1273Kで1.8ks間焼純し、平均結晶粒径20μmに調整した。ゲージ部寸法は0.09mm×2.5mm×20mmであり、試験片厚み方向に数個の結晶粒を含んでいる。イオンビームとしては、10MeVdビームを用いた。ビームの空間分布を均一にするために5kHzの速度でスキャンニングを行った(図4)。このときの試験片内の損傷分布はTRIMコード<sup>3)</sup>を用いて計算を行い、結果は図3に示されている。試験片上のビーム電流密度は3.3μA/cm<sup>2</sup>であり、これは $5 \times 10^{-7}$ dpa/sに相当する。試験片の温度測定には、赤外温度計を用いた。その他、基本的な実験方法については前項で述べたとおりである。

### 2. 2. 2 実験結果

図9に673Kにおける測定例を示す。照射を開始する前に、約1日間の熱的クリープ試験を行い、定常クリープ領域に到達せしめた。当試験の範囲では、定常クリープ速度は装置の検出限界以下であった。dビームを照射すると、最初、遷移クリープをへたのち、定常クリープ状態が実現した。遷移クリープの期間は数時間程度であり、応力の大きさにはあまり依存しなかった。試験片は20%冷間加工材であり、遷移クリープは冷間加工組織の回復による擬弾性効果によるも

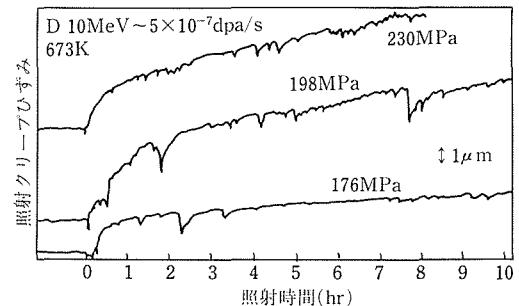


図9 Fe-25Ni-15Cr合金のデューテロン照射下クリープ曲線の一例

のと思われる。

得られた定常クリープ速度を負荷応力の関数として図10に示す。縦軸の照射クリープ速度は、損傷速度(dpa/s)で規格化して示してある。図中に比較のため、KFA-Jülichのデータも示す。HPSはC, Si, Mo等を除いた高純度316鋼である。

KFAのデータと我々のデータでは、試験温度が異なるので厳密な比較はできないが、いくつかの意味のある傾向は読み取れる。7807とHPSの比較より、Ni量を10~15%から25%に高めた効果は認められなかった。Niを高めるとボイドスエリングが低下することはよく知られているので、これは意外な結果であった。Ti添加は照射クリープ速度の低下に有効である。照射クリープ速度は応力の関数として、 $\dot{\epsilon} = k\sigma^n$  ( $k$ :定数)で表される。当試験では低応力側では $n=1$ 、高応力側で $n=2$ が得られた。この結果は低応力

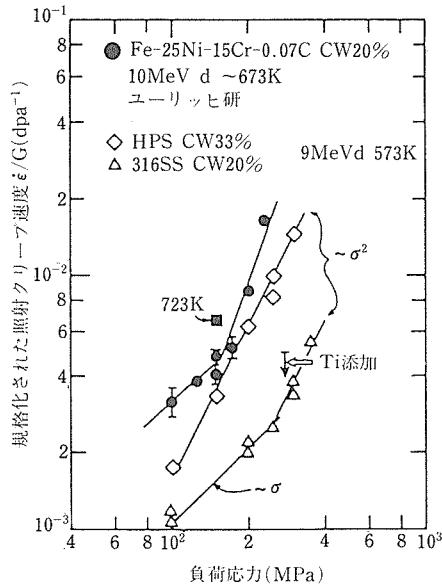


図10 Fe-25Ni-15Cr 合金の照射クリープ速度の応力依存性。照射クリープ速度ははじき出し損傷速度で規格化されている。

側ではSIPA (stress induced preferred absorption) モデル、高応力側ではPAG (preferred absorption glide) モデルを用いて解釈される。SIPA モデルでは、転位が点欠陥を吸収するときの上昇速度がクリープ速度を律速しており、PAG では転位のすべり過程が関与している。

理論的な検討を Mansur に従って行った<sup>4)</sup>。結果は図 11 に示す。用いた基本常数の値に不確かさがあるので決定的なことは言えないが、理論値は実験値に比べるとかなり小さい。図中には SIPA から PAG に移る臨界の応力値も示されている。照射クリープ速度は、転位密度の関数であるが、照射クリープ速度を実験値に近づけようすると、応力の臨界値が実験値からはずれてしまう関係にある。

## 2. 3 ねじり応力下での照射クリープ試験

### 2. 3. 1 実験方法

今回用いたねじり式照射クリープ試験装置を模式的に図 12 に示す。針状の細い試験片に直流電流計と同じ原理を用いてトルクを加える。コイル枠には細い石英ガラス棒が接続されており、先端に鏡がとりつけられている。試験片にねじりひずみが生じるとこの鏡が回転する。光学的な検出装置がこの回転を追跡する。オンラインのコンピューター処理によって、数秒間に数百点のデータの平均処理を行い、グラフ化した結果をモニターテレビ画面に出力する。また、コイルに加

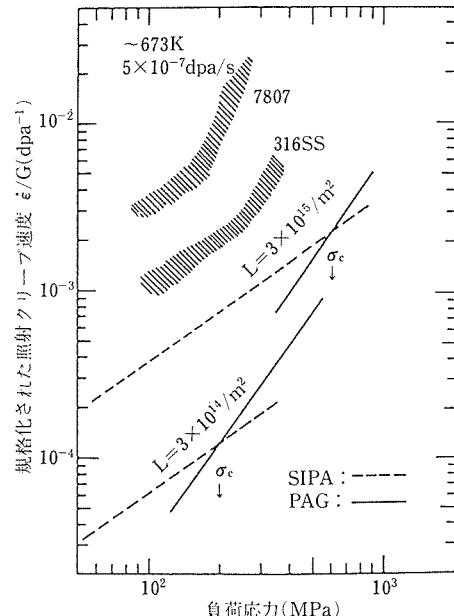


図11 照射下クリープ速度応力依存性の理論値と実験値の比較。斜線の部分が 7807 合金と 316 鋼の実験データを示す。破線と実線は SIPA と PAG モデルによる計算値、 $\sigma_c$  はモデル間の遷移を与える応力値

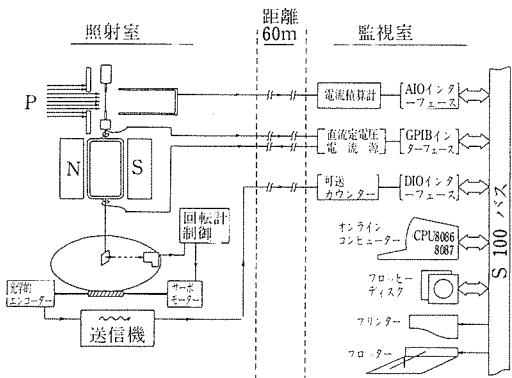


図12 ねじり式照射クリープ装置の模式図。監視室のオンラインコンピューターによって、荷重が制御され、データが処理される。

れる電圧をコンピューター処理することによってあらゆる波形の荷重を試験片に負荷することができる。これによってサイクリッククリープ等の研究が可能になる。

図 13 はヘリウムガス循環系を模式的に示している。試験片の温度は、目的温度に予熱した風速 100m/s のヘリウムジェットを試験片の軸に垂直に吹付けること

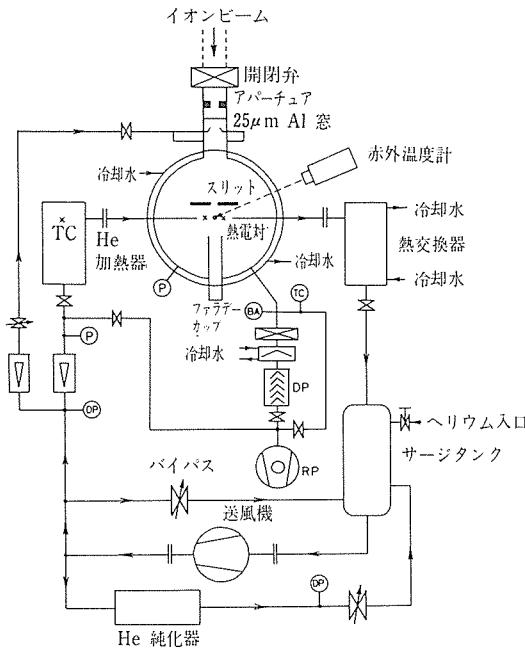


図13 循環ヘリウム及び真空系の模式図。照射室内の試験片に対して、ヘリウムは直角方向に流れる。

によって制御する。補助加熱装置として、直接通電加熱機構がつけられている。温度の測定は、試験片の電気抵抗測定及び赤外温度計によって行われる。実験主要パラメータを表5に示す。

316鋼試料の作製法は以下のとおりである。真空中 1323K, 3.6ks の焼純とスエージングを繰返して、直径 0.81mm の線材を作製した。この後、最終的に 1223K, 600s の焼純を行い (平均結晶粒径:  $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ )、これに 20% 冷間加工を加えて直径 0.725mm の

表5 ねじり式照射下クリープ試験装置の主要特性表

項目	特性値・内容
ひずみ感度	$\sim 1 \times 10^{-7} (1 \times 10^{-3}\text{deg})$
ひずみ分解能	$\sim 1 \times 10^{-11}\text{s}^{-1}$ (試験時間: 500分)
負荷応力範囲	$\pm 600\text{MPa}$ ( $\sim 3\text{ g cm torque}$ )
応力周波数	最大 1 Hz
温度範囲	473-1073 K
温度制御	303-873 K (ガス加熱のみの場合)
オンラインコンピューター	最大 $\pm 1\text{ K}$ ディジタルデータスマージング 実時間グラフ表示 プログラム化(サイクリック)荷重負荷

素材とした。この素材を電解研磨することによって、直径 0.12mm、長さ 8mm のゲージを有する照射クリープ試験片を作製した。この場合、直径方向に少なくとも  $\sim 10$  個程度の結晶粒が含まれている。このようにして作製された試験片のゲージ直径は一定でなく、テープがついている。そこでここでは等価直径を定義し、ねじり応力、ねじりひずみはその表面における値で表示した。

実験の初期には理化学研究所の 160cm エネルギー可変型サイクロトロンよりの 16MeVp ビームを用いた。ビームラインは  $26\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウムフォイルによってヘリウム雰囲気から隔離されている。試験片への入射エネルギーはフォイルと 50cm のヘリウム層によるエネルギー損失を考えると、15.5MeV と推定される。試験片表面における p ビーム電流密度は  $\sim 1\text{ }\mu\text{A/cm}^2$  で、原子はじき出し損傷速度としては  $2.5 \times 10^{-8}\text{dpa/s}$  となる。実験の後期においては、金材技研サイクロトロンよりの 17MeVp ビームが用いられた。この場合の損傷速度は  $2.5 \times 10^{-7}\text{dpa/s}$  であり、理研サイクロトロン実験に比べて 1 術高い。

### 2. 3. 2 実験結果

図14 は金材技研サイクロトロンを用いて得られた照射クリープ曲線の一例である。当実験の条件: 50MPa, 573K では、いわゆる熱クリープは観察されない。右上の図中に照射クリープ曲線が示されている。通常の熱クリープと同じく、遷移クリープをへた後、定常クリープが実現されている。図中の挿入図は拡大図である。照射クリープ速度は、照射時間 (照射線量) の増加とともに減少し、約 90ks 後にはほぼ一定と

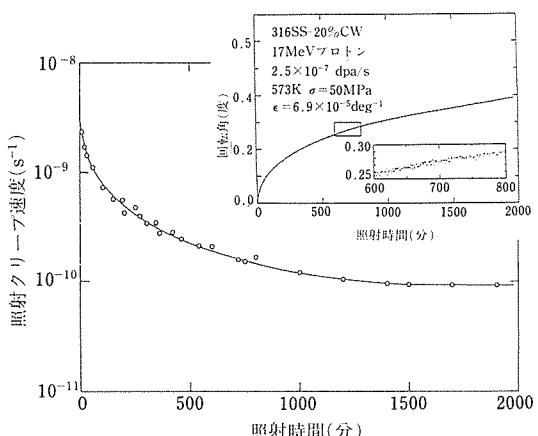


図14 20% 冷間加工 316 鋼の照射クリープ曲線と照射クリープ速度の照射時間依存性

なっている。

図15に照射クリープ速度の応力依存性を対数軸表示で示す。ひずみ及び応力とも引張値に換算されて示されている。実験は一本の試験片において応力及び温度を順次変えて行い、図中の数字はこのときの順序を示している。当実験の温度、応力範囲では照射クリープ速度は応力に比例することが示されている。最初の測定値はその後の一連の値に比べてやや高くなっている。また、各測定値はそれぞれの条件で12ksの照射を行った後の値である。図15のデータを温度の関数として再プロットしたのが図16である。20%冷間加工316鋼の熱クリープの結果は点線で示されている。熱クリープに比較して、温度依存性が小さいことは明らかである。

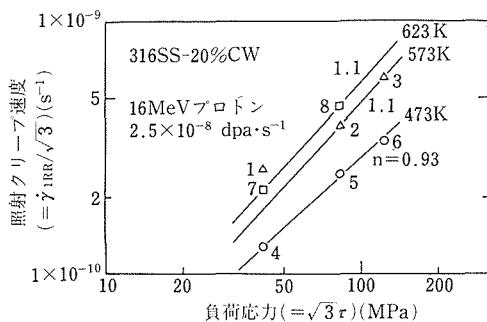


図15 20%冷間加工316鋼の照射クリープ速度の応力依存性。クリープ速度及び応力は引張値に換算されている。データ点に付されている数字は測定順序を示す。

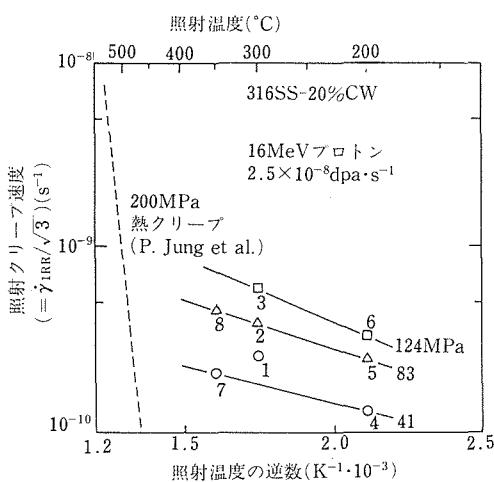


図16 20%冷間加工316鋼の照射クリープ速度の温度依存性。破線は200MPaの応力に対する熱クリープのデータを示す(P. Jungほか)。

図15に示すように照射クリープ速度は応力に比例する。これはSIPAモデルに有利な結果である。そこで、化学反応速度論によって定常状態における点欠陥濃度を推定し、SIPAモデルを用いて照射クリープ速度を計算し、実験値と比較した。結果は図17に示す。計算では、原子空孔と格子間原子の再結合を考慮した場合と考慮しない場合に分けて検討した。転位密度についても二つのレベルを考慮した。今回の実験は、再結合を考慮し、転位密度の高い場合に相当すると考えられる。計算値と実験値を比較すると、実験値が約1桁高い。この原因の一つは次のように考えられる。図15の実験値は理研サイクロトロンを用いて得られたものであるが、照射線量の極めて小さいときの値であり、図14において原点は近いところでのデータに相当する。したがって、理論値との比較を定常クリープ速度で比較すれば、差はもっと縮まることになる。ただし、これだけで十分な説明であるかどうかは明らかでない。今回の実験条件である試験温度573Kはちょうど再結合律速からシンク律速への過渡期にあたり、複雑な挙動が予想される領域なので、理論と実験の比較を更に進めるためには、温度依存性、転位依存性に関するより詳細な実験データが必要である。

表6は今回のデータと他機関の他照射粒子による結果とを比較したものである。金材技研データでHで示されているデータは定常クリープ速度、Lで示されているのは照射初期の遷移クリープ域におけるクリープ速度である。定常クリープ速度でp, d,  $\alpha$ 粒子

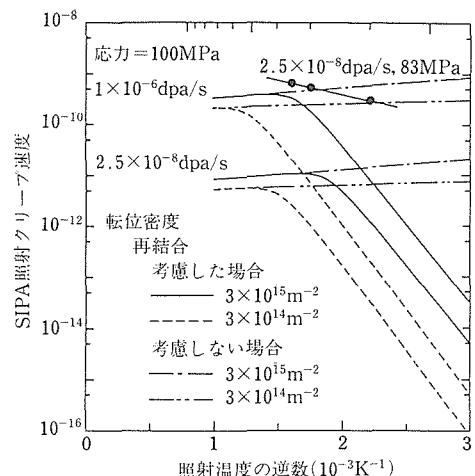


図17 原子空孔と格子間原子の再結合を考慮した場合と考慮しない場合のSIPA照射クリープ速度の計算値の温度依存性。比較のため、83 MPa,  $2.5 \times 10^{-8}$  dpa/sに対する実験値も示している。

表6 各照射粒子による冷間加工316鋼の照射下クリープコンプライアンスの比較

照射粒子／エネルギー (MeV)	機 関	温 度 (K)	クリープ コンプライアンス ( $10^{-6}$ MPa $^{-1}$ dpa $^{-1}$ )
p/17	NRIM (H)	573	7
p/16	NRIM (L)	573	160
p/5.3	KFA	573	11
d/9.0	KFA	573	11
$\alpha$ /57	ORNL	703	14
p/13	HEDL	673	10
n/DMTR	UKAEA	373	3
n/DFR	UKAEA	520～633	2.9
n/EBR-II	HEDL	700	3.7
SIPA	計算値	573	2.4/4.8

照射のイオン照射間だけで比較するとほぼ同一の値が得られている。しかし、中性子照射下でのクリープ速度はイオン照射のそれの1/3程度となっている。一般にイオン照射の場合は、照射線量が1dpa以下であり、中性子照射の場合よりはるかに低いので、ミクロ組織が両者の場合では全く異なっていると考えられる。また、1次ノックオン原子のエネルギースペクトルの低エネルギー部分がイオン照射では異なっているので、照射クリープを引き起こす原因となる自由な点欠陥の生成速度が両者間で異なることによるとも考えられる。実験と理論との差は縮まってきており、理論そのものにも進展が見られるのでこの点の解明は今後急速に進むと思われる。

### 3 ヘリウム脆化試験

#### 3.1 高温引張試験

##### 3.1.1 実験方法

316ステンレス鋼のNi濃度は12%程度であるが、このNi濃度を高めていくと、ボイドスエーリングが低下すると言われている。また、この種の合金では $\gamma'$ や $\gamma''$ 金属間化合物の析出によって強度を高め得る長所もある。一方、この種の合金はヘリウム脆化感受性が高いとも言われている。そこで、サイクロトロンによるヘリウム注入法とJMTR炉による中性子照射試験によってヘリウム脆化挙動を調べた。

78シリーズの試料は金材技研の真空溶解炉を用いて17kgのインゴットを溶製した。それらの化学成分を表1に示す。316鋼は比較のための標準材である。7817と7818合金が金属間化合物析出強化合金であ

る。インゴットは最初1470Kで熱間鍛造した後、冷間加工と焼鉄を繰り返して、最終的に0.2mm厚みの板とした。引張試験片はこの板をポンチで打抜いて作製した。ゲージ部の寸法は長さ10mm、幅4mm、厚み0.2mmであった。金属間化合物析出強化型合金では冷間加工、時効処理条件を広範囲に変えて、ヘリウム脆化と強度レベルの関係を調べた。これらの冷間加工及び時効条件の詳細は図19に示されている。5-10appmの濃度のヘリウムを理化学研究所のサイクロトロンよりの $\alpha$ ビームを用いて注入した。注入温度と引張試験温度は原則として等しくとり、例外を除いて析出強化型合金の場合は923K、それ以外の場合は1023Kとした。引張試験は $3 \times 10^{-4}$ Paの真空中で行い、引張速度は $5 \times 10^{-4}$ /sであった。

中性子の照射は日本原子力研究所大洗研究所のJMTR炉を用いて行った。照射はカプセル78M-32Gに試料を挿入し、M-10の位置で照射サイクルNo.52～53にわたって行われた。中性子照射量は高速中性子量 $1.7 \times 10^{24}$ n/m<sup>2</sup>(E $\geq 1$ MeV)、熱中性子量 $5.9 \times 10^{24}$ n/m<sup>2</sup>であった。照射温度及び引張温度は923Kであり、引張試験は大洗研究所のホットセル中で実施された。なお、この場合試験片の厚みは1mmであった。ひずみ速度は $3.6 \times 10^{-4}$ /s、真空中度は $1.3 \times 10^{-4}$ Paであった。

最近フェライト系耐熱鋼のスエーリング特性が非常に優れていることが知られてきた。このタイプの材料の弱点の一つは高温強度が低いことである。そこでこの点を改良したMA956合金の脆化特性を評価した。素材は大同インコ社から購入したもので、熱間鍛造状態のままのものを実験に用いた。ヘリウムの注入は金材技研サイクロトロンを用いて行った。注入濃度は670appm、注入温度及び引張試験温度は873Kであった。引張試験は $2.7 \times 10^{-3}$ Paの真空中で行い、引張速度は $10^{-5} \sim 10^{-3}$ /sの範囲で変化させた。引張試験片の形状は、サイクロトロンでヘリウム注入した78系合金の場合と同じである。

##### 3.1.2 実験結果

図18はサイクロトロンで注入したヘリウムが延性に及ぼす影響を示す。この図では全伸びと引張強度との関係として示してある。析出強化型合金とそれ以外の合金では挙動を異にする。非析出強化型の合金では強度が低いにもかかわらず、ヘリウム注入によって伸びは、40%から10%へと減少した。ヘリウム注入前に5%冷間加工や1073K、3.6Ms(100時間)の時効処理を加えたがその影響はあまり認められなかった。

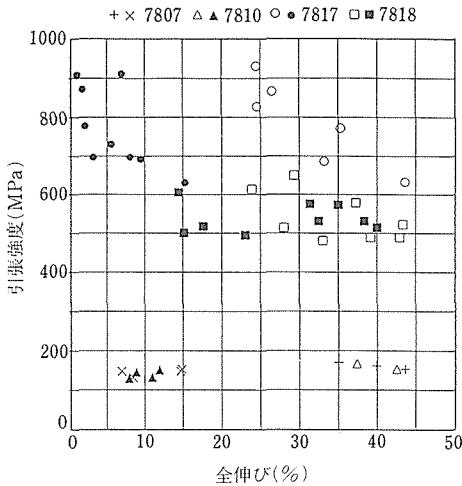


図18 鉄基オーステナイト系合金の強度一伸び関係に及ぼすヘリウム注入の影響  
 He注入濃度: 5-10 at. ppm  
 He注入温度: 1073K (7807,7810), 923K (7817,7818)  
 試験温度: 1023K (7807,7810), 923K (7817,7818)  
 +△□○: 非ヘリウム注入材  
 ×▲●■: ヘリウム注入材

7817合金は $\gamma'Ni_3$ (Al, Ti)析出によって強化されている。時効処理によって最大強度から、過時効による強度の低いレベルのところまでの範囲で、強度レベルが変えられている。この合金の特徴は強度が高いほどヘリウム脆化の影響を受けやすいことで、ピーク強度の場合には塑性伸びがほとんどゼロで破断した。一方、7818合金は $\gamma''Ni_3Nb$ の析出によって強化されている合金である。今回の時効処理ではあまり広範囲に強度レベルを変えることはできなかった。したがって、強度レベルは7817合金と比較するとかなり低くなっている。ヘリウム注入によって、全伸びは非注入材のそれの1/2から1/3程度に低下するが、それでもまだ10%以上の伸び値を保持している。図19はヘリウム注入前後の熱処理がヘリウム脆化に及ぼす効果を詳細にみたものである。同一の強度レベルにおいて伸びのばらつきは約3である。このばらつきは以下に述べるように無作為の結果生じたものではない。時効していないもの、すなわち、図中の白抜きの4点はバンドの下側にある。すなわち熱処理を加えることによって、ヘリウム脆化が軽減されていることが読み取れる。この材料に関しては、電顕組織観察を行っていないので、断定的なことは言えないが、次に述べるJPCA合金では微細に分散析出させたTiC炭化物の界面にヘリウム気泡が捕捉されて、ヘリウム脆化が軽減

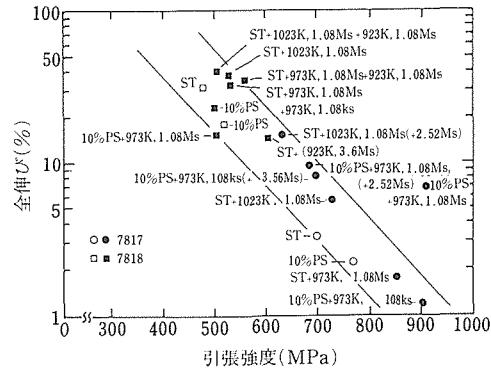


図19 ヘリウム注入した7817及び7818合金の強度一伸び関係に及ぼすヘリウム注入前後の熱処理の影響。ヘリウム注入後の熱処理は( )内に示す。

されることが明らかにされており、同様な機構がここでも働いていることが推定される。

オーステナイトを地とするFe-Ni-Cr系金属間化合物析出強化合金における中性子照射脆化はよく知られているところであるが、中性子照射下では、転位ループ、ポイド、析出・偏析、それにヘリウム気泡等複雑なミクロ組織の変化を生じるので、脆化の原因は明らかでなかった。そこで、同一合金について、中性子照射とサイクロotronによるヘリウム注入の比較を行った。図20は7817と7818合金に関する結果を示す。両合金について、中性子照射とヘリウム注入が全伸びと引張強度の関係に与える影響はほぼ同じである。両合金中には、約50ppmのBが含まれている。このボロンは熱中性子照射によってヘリウムを生じる。当実験の熱中性子照射量ではその90%は $(n, \alpha)$ 反応によってヘリウムに変換され、生じるヘリウムの濃度は~45appmと推定される。この値はヘリウム注入によるレベル5-10appmに比べてかなり高い。すなわち、ヘリウム注入の場合は、より少ないヘリウム濃度で中性子照射の場合に匹敵する脆化が引き起されたことを示している。この結果は、中性子照射脆化の主原因はヘリウム脆化であるが、なんらかの他の原因によって中性子照射の場合のヘリウム脆化がヘリウム注入の場合のそれに比べて軽減されているものというふうに解釈される。

ヘリウム気泡は結晶粒界に形成されやすく、この気泡がクラック形成の核となると考えられる。この気泡をクラックと考えるとその先端における応力拡大係数の最大値 $K_{I\max}$ は次式で与えられる<sup>5)</sup>。

$$K_{I\max} = 0.5 \sigma (\pi A^{1/2})^{1/2}$$

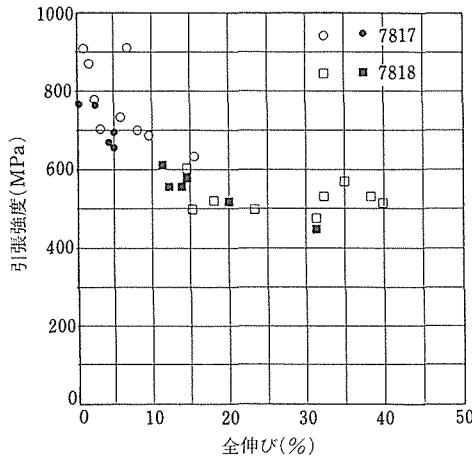


図20 中性子照射材とヘリウム注入材における 7817 及び 7818 合金の強度一伸び関係の比較

中性子照射

照射線量:  $1.7 \times 10^{24} \text{n}/\text{m}^2$ ,  $E > 1 \text{MeV}$

照射温度: 923K

ヘリウム注入

ヘリウム注入濃度: 5-10 at. ppm, 注入温度: 923K

○□: ヘリウム注入材

●■: 中性子照射材

ここで  $\sigma$  はタラックより十分遠方における応力値,  $A$  は欠陥を引張軸に直角な面に投影した場合の面積である。この  $K_{I_{max}}$  値が材料の固有な物性値である  $K_{IC}$  値を越えるとき破壊が起こることが考えられる。オーステナイト合金では合金種によらず、また熱処理等によってこの  $K_{Ic}$  値が大きく変わらないとすると図 18-20 の結果は定性的に説明され得る。すなわち、応力  $\sigma$  が高いほど脆化を引起こすヘリウム気泡は小さくてよく、容易にその臨界値に達すると考えられる。このように考えると  $K_{Ic}$  値を上げない限り、高い強度レベルで材料を使うことはヘリウム脆化の観点からは得策でないことになる。

図 21 に MA956 合金の引張強度に及ぼすヘリウム注入の影響を示す。引張速度が増すにつれて、強度は増し、伸び値は低下する。ヘリウム注入による伸びの低下はわずかである。これはさきに述べたオーステナイト系 Fe-Ni-Cr 合金の結果と比較すると際だった特徴である。しかもこの場合、ヘリウム注入量は 1 術以上多いことに注目する必要がある。この結果はまだ予備的なものであるが、フェライト系合金の耐ヘリウム脆化特性が極めて優れていることを示唆する重要な結果である。

### 3. 2 クリープ破断試験

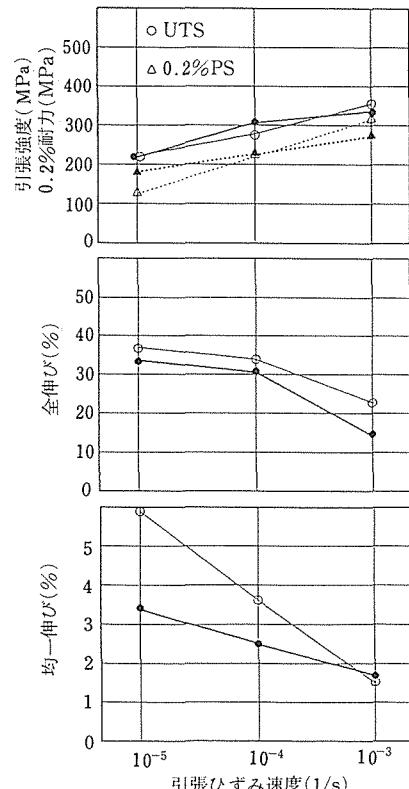


図21 MA956 合金の引張特性に及ぼすヘリウム注入と歪速度の影響

白抜き: 非 He 注入材, 黒入り: 670 appm He 注入材

#### 3. 2. 1 実験方法

ここで調べた材料は 316 鋼に Ti を添加した改良鋼である JPCA である。その組成は表 1 に与えられている。素材は、1363K, 3.6ks の焼鈍状態の 4mm 厚みの板として日本原子力研究所より与えられた。この状態では 0.2 体積 % の Ti (C,N), Ti<sub>2</sub>S, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> が認められた。1573K, 3.6ks の均一化焼鈍を行ったところ、これらの相の量は 0.1 体積 % へ減少した。この処理の後、冷間圧延と中間焼鈍 (1573K, 1.8ks) を繰り返して、0.2mm 厚みの板を作製した。特に高い焼鈍温度を採用したのは TiC の析出を避けるためである。TiC 析出状態の効果を調べるために、ヘリウム注入前処理として以下の 3 種の処理を行った。

A: 溶体化焼鈍; 1323K, 3.6ks

B: A+時効; 1073K, 36ks

C: A+10% 冷間加工+時効; 1023K, 3.6ks

時効処理以外の熱処理はすべて  $2 \times 10^{-4} \text{Pa}$  の真空中で行い、Ar ガス中に焼入れした。時効は石英管中に真空中封入して行い、焼入れは管を破って氷水中に行っ

た。クリープ試験片は各最終の冷間加工後に打抜きによって作製した。試験片のゲージ部寸法は長さ10mm, 幅4mm, 厚み0.08mmであった。各処理材における結晶粒度, TiC析出物の大きさ, 密度は表7に与えられている。冷間加工後の時効処理によってTiCの析出は著しく促進される。

ヘリウム注入は理化学研究所のサイクロトロンよりの $\alpha$ ビームを用いて行われた。試料内部にヘリウムを均一に注入するためにエネルギーディグレーダーを用いた。注入温度は923Kであり, これはクリープ破断試験温度と合わせてある。注入ヘリウム濃度は50appmであった。注入に要した時間は57.6~126ksであった。ヘリウム注入時の熱的履歴効果を模擬するために, ヘリウム注入時の温度履歴と同一の熱処理を行った試験片を用意し, 比較のための基準材とした。クリープ破断試験は純度99.998%の流動Ar雰囲気中で行った。クリープ破断試験後, 試験材のSEM及びTEM観察を行った。TEM観察時の試験片厚みの測定には等厚干渉縞を利用した。

表7 ヘリウム注入前処理のミクロ組織データ

ヘリウム注入前熱処理	TiC(地中)		結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )
	平均サイズ (nm)	数密度 ( $\text{m}^{-3}$ )	
A	50~100	$10^{18}$	10.2
B	37	$3 \times 10^{20}$	—
C	5	$1 \times 10^{22}$	—

### 3. 2. 2 実験結果

図22にA~Cの熱処理をした試験片のクリープ曲線に及ぼすヘリウム注入の影響を示す。ヘリウムの注入によって, 热処理B, Cではクリープ曲線の形そのものは変わらず, 破断が3次クリープの早期に起こされるようになる。热処理Aでは, クリープ曲線全体が加速され, 破断寿命の低下が著しい。図23はクリープ破断強度と破断時間との関係で全データをまとめたものである。ヘリウム注入しない場合の強度はC処理材が最大, A処理材が最低である。ヘリウム注入による破断強度の低下を見ると, B, C処理材では強度の低下はほとんど見られなかったが, A材では大きな低下が見られた。図24に示すように, ヘリウム注入によって, 热処理, 破断時間の長短にかかわらず, 破断伸びは非ヘリウム注入材のそれの約半分に低下する。図23の破断時間では明らかではないが, この結

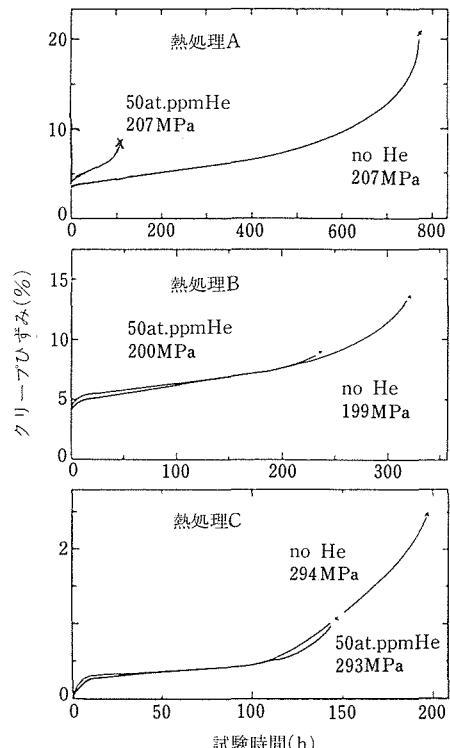


図22 923KにおけるJPCA合金のクリープ曲線に及ぼすヘリウム注入と熱処理の効果

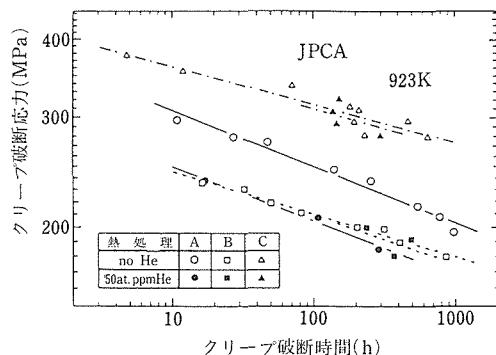


図23 923KにおけるJPCA合金のクリープ破断強度一破断時間関係に及ぼすヘリウム注入と熱処理の効果

果よりB, C処理材でも破断伸びの観点から見ると, 約1/2程度の減少が生じているといえる。

クリープ破断試験片の破面のSEM観察によると, 非ヘリウム注入材では, 十分大きな絞りをともなった粒内破壊であった。ヘリウム注入材では, ほとんど絞りを示さず, 破断面の大部分は粒界破面が占めるようになる。一方, 粒内, 粒界にはTiCが析出し, その

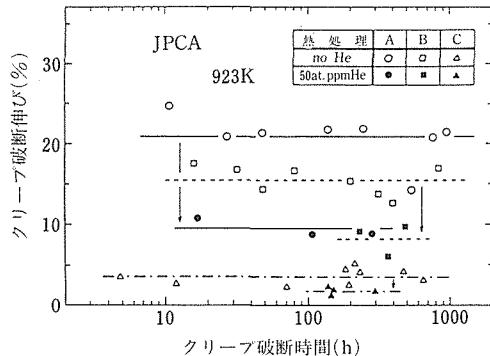


図24 923KにおけるJPCA合金のクリープ破断伸びー破断時間関係に及ぼすヘリウム注入と熱処理の効果

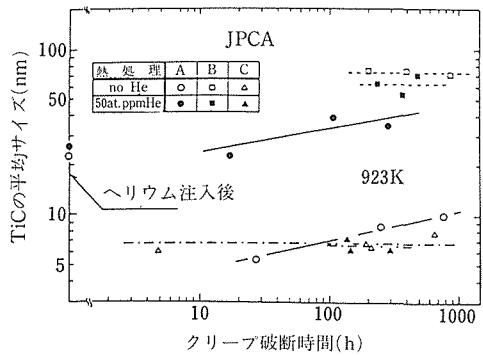


図25 923Kにおけるクリープ破断試験中のJPCA合金中のTiC成長に及ぼすヘリウム注入の影響

界面にヘリウム気泡が捕捉されているのが見られた。表8はこれらのTEM観察の結果をまとめたものである。地内のTiC析出密度は処理C材が最も高く、処理A、Bの順であった。処理Aの場合は、表7の結果と比較すればわかるように、クリープ試験中にTiCが析出したものである。熱処理Cの場合、高密度の微細なTiCが粒内に分散しているのが特徴である。処理B材では粒内のTiCは数が少ないが、粒界には多くの析出が認められた。結晶粒内、粒界のヘリウム気泡の分散状態はクリープ破断強度から予想されるような大きな相違はA～Cの熱処理間に認められなかった。

処理C、A間で比較すると、処理C材のほうが粒内気泡の密度が処理A材のそれより2倍程度高く、大きさは処理A材が処理C材より、約2倍大きい。結晶粒界については逆の傾向が認められた。いま、粒内

のヘリウム気泡数の全気泡数（粒内+粒界）との比をヘリウム気泡粒内捕捉率とすると、処理C材ではこの値が90%を越しているが、A材では80%弱であった。すなわち、TiCを粒内に微細に分散させ、その界面にヘリウムを捕捉し、結晶粒界に集まるヘリウム量を減らすことによって、ヘリウム脆化を軽減できることが明らかとなった。

処理B、C材ではTiCの析出処理はヘリウム注入前に行われており、このTiCはクリープ試験中も図25に示すように大きさ、密度とも変わらず安定である。密度のデータは省略した。一方、処理A材ではクリープ試験中にTiCの析出成長が生じる。ここで注目すべきは、ヘリウムを注入すると、成長速度が著しく加速され、数密度も1桁以上低くなることである。写真1はこの例を示す。TiCは最初、1次析出TiC

表8 923Kで試験されたヘリウム注入クリープ破断材のミクロ組織データ

ヘリウム 注入前 熱処理	クリープデータ		ヘリウム気泡				TiC(地中)		
	応力 (MPa)	破断時間 (h)	地中		粒界		粒内ヘリ ウム気泡 捕捉率	平均サイズ (nm)	数密度 (m <sup>-3</sup> )
			平均サイズ (nm)	数密度 (m <sup>-3</sup> )	平均サイズ (nm)	数密度 (m <sup>-2</sup> )			
A	予注入後		18.7	$6.7 \times 10^{19}$	12.8	$1.3 \times 10^{14}$	64(79)	25.8	$1.6 \times 10^{20}$
	237	17.2	15.2	$1.2 \times 10^{20}$	18.4	$1.1 \times 10^{14}$	79(71)	22.8	$3.7 \times 10^{20}$
	207	106.7	21.3	$1.4 \times 10^{20}$	14.5	$1.4 \times 10^{14}$	77(88)	38.9	$2.1 \times 10^{20}$
	185	286.5	22.0	$1.2 \times 10^{20}$	17.7	$1.0 \times 10^{14}$	80(86)	34.5	$1.7 \times 10^{20}$
B	200	234.9	22.0	$1.7 \times 10^{20}$	17.6	$1.7 \times 10^{14}$	77(84)	63.0	$4.3 \times 10^{19}$
	180	369.4	15.9	$1.5 \times 10^{20}$	12.2	$2.1 \times 10^{14}$	71(80)	52.7	$8.0 \times 10^{19}$
	191	491.3	13.3	$2.9 \times 10^{20}$	11.1	$2.1 \times 10^{14}$	82(87)	71.2	$5.1 \times 10^{19}$
C	306	137.1	10.6	$1.6 \times 10^{20}$	12.3	$4.9 \times 10^{13}$	92(89)	7.3	$1.1 \times 10^{22}$
	293	146.8	10.3	$2.1 \times 10^{20}$	10.3	$6.2 \times 10^{13}$	92(92)	6.1	$9.7 \times 10^{21}$
	279	298.8	11.1	$2.7 \times 10^{20}$	12.1	$4.2 \times 10^{13}$	92(95)	6.2	$1.6 \times 10^{22}$

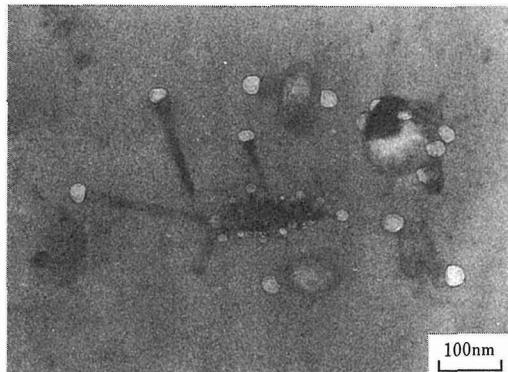


写真1 ヘリウム注入したJPCA合金における1次析出  
TiC界面よりのヘリウム気泡を媒介としたTiC  
析出物の針状成長

(クリープ試験前から存在しているTiC)の界面に析出する。いったん、ヘリウム気泡が界面に析出すると、その後のTiC析出はヘリウム気泡とTiC界面の接触部において優先的に生じ、この結果TiCはヘリウム気泡をその先端につけた形で針状に成長する。TiCの格子常数は地のそれより大きいので、TiCがヘリウム気泡界面に析出することによって、析出によって生じる過大な応力が解放され、このような現象が引き起こされるものと思われる。いずれにしても、TiCの分散は粗くなり、このため強度が低下し、変形が加速されて、図22に示すように早期に破断を生じるものと考えられる。

### 3.3 疲労試験

#### 3.3.1 実験方法

316鋼にTiを加えた改良鋼であるJPCAと8206合金の疲労特性について調べた。組成は表1に与えられている。JPCAについてはTiC分散の効果を、8206合金についてはヘリウム注入の影響を調べた。

JPCAの試験にはサブサイズ砂時計型試験片を用いた。その形状、寸法を図26に示す。試験の条件は温度703K、周波数30Hz、真空度 $1 \times 10^{-4}$ Pa、圧縮引張りの荷重制御の下で行った。疲労限は $10^7$ サイクルで破壊を生じない応力値として定義した。TiCの分散状態を変えるために、表9の熱処理を行った。

8206合金のヘリウム注入材の疲労試験は西ドイツのユーリッヒ研究所との共同研究の下で行った。素材は冷間加工と中間焼鈍を繰返して0.11mm厚みの板とした。その後、1323Kで溶体化熱処理を行い、10%の冷間加工を加えて、最終的に1023Kで3.6ksの時効処理をしてMC(TiC)を析出させた。このMCの

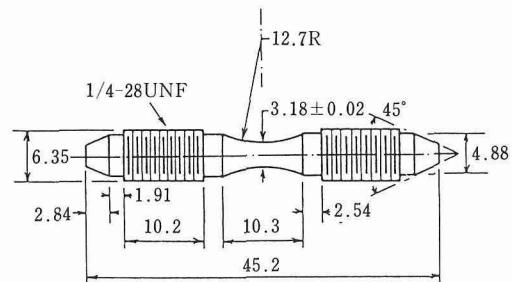


図26 疲労試験片の形状及び寸法

表9 JPCA合金の加工熱処理条件とピッカース硬度

記号	ミクロ組織	加工熱処理	ピッカース硬度
JPCA-FD	溶体化焼鈍	1 h at 1373K	208
JPCA-FDA	溶体化焼鈍 + MC析出	1 h at 1073 K + 1 h at	174
JPCA-FE	冷間加工	15%冷間加工	268
JPCA-FEA	冷間加工 + MC析出	15%冷間加工 + 1 h at 1073 K	234

平均サイズは6.6nm、数密度は $8.4 \times 10^{21}/\text{m}^3$ であった。この後、図27の疲労試験片をスパークカットによって作製した。ヘリウムの注入には28MeVの $\alpha$ ビームを用いた。873Kにおいて400appmのヘリウムを注入した。試験片に一様にヘリウムを注入するためにアルミニウムフォイルのエネルギーディグレーダーを用いた。疲労試験は曲げモードで、 $6 \times 10^{-4}$ Paの真空中で行った。

#### 3.3.2 実験結果

JPCA合金の応力—ひずみサイクルにおいて、焼鈍

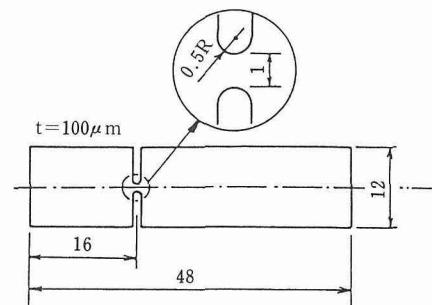


図27 ヘリウム注入疲労試験片の形状及び寸法

材の場合繰返し数の増加とともに硬化が見られた。図28に、4つの処理について、応力範囲と破断までの繰返し数との関係を示す。冷間加工材と焼純材では挙動が全く異なる。すなわち、冷間加工材は高応力側では寿命が長いが、疲労限は焼純材のほうが高い。時効は焼純材にはほとんど影響を与えないが、冷間加工材の疲労限を更に低下させる。SEM観察によると、焼純材の破面には、延性状のストリエーションとディンプルが見られた。一方、冷間加工材では脆性ファセットとせん断変形による波状のパターンが認められた。

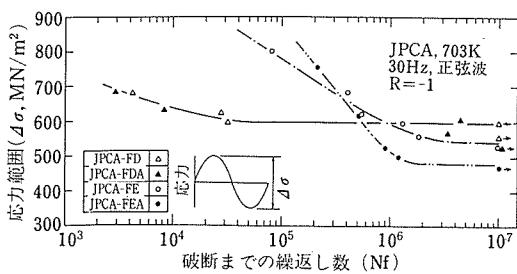


図28 JPCA合金の疲労寿命に及ぼす冷間加工及び熱処理の影響

図29は8206合金の疲労破断寿命に及ぼす試験周波数とヘリウム注入の影響を示す。比較のためにBatraらの316鋼に関する結果も示してある<sup>6)</sup>。まず指摘されることは、ヘリウム非注入材では、316鋼と8206合金では試験周波数依存性が異なることである。これは環境中の不純物効果と焼純材と冷間加工材の差によると思われる。ヘリウム注入の影響に関しては、

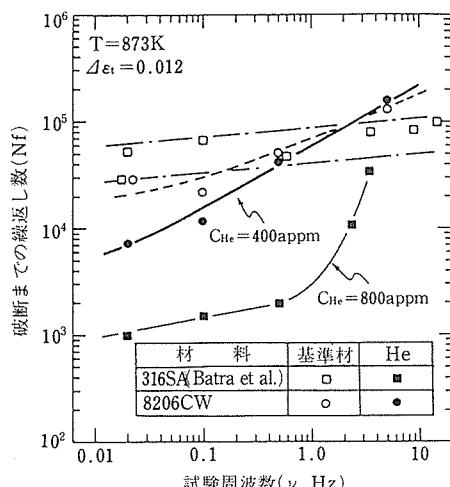


図29 8206合金の疲労寿命に及ぼすヘリウム注入と試験周波数の効果。比較のため316鋼のデータも示す。

両鋼種の間で大きな差が見られた。316鋼の場合、周波数が3Hz以下のところで、ヘリウム注入による大きな疲労寿命の低下が見られた。これに対して、8206合金ではヘリウムの影響は認められたもののその低下の程度はわずかであった。この疲労寿命の改善は、前項のJPCA合金のクリープ破断試験の場合と同じく、MC炭化物のヘリウム捕捉効果によってもたらされたものと考えられる。SEM観察によると8206合金の場合でも試験周波数の低い0.1Hzの時には粒界破面が見られた。

#### 4 ボイドスエリング試験

##### 4.1 実験方法

ボイドスエリング試験の目的は下記の3つに分けられる。

- 1) 中性子照射とプロトン照射の比較
- 2) 照射損傷速度、時効処理など照射条件、照射前処理条件の影響の把握
- 3) 耐スエリング性に優れた材料の開発

ボイドスエリングの評価には、中性子線、重イオン線、電子線等が主として用いられてきた。中性子線(原子炉照射)の場合、損傷速度は $10^{-7} \sim 10^{-6}$ dpa/s、これに対して、重イオンや電子線の場合、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ dpa/sであり、後者が $10^4$ 倍程度速い。この意味で、イオン照射は加速試験としての利点を有しているが、一方、中性子照射損傷組織を再現しているかどうかについては疑問を生じる。プロトンのような軽イオン照射の場合、照射損傷速度は $10^{-5} \sim 10^{-4}$ dpa/sでちょうど両者の中間であり、損傷速度の効果を見るのに適している。しかし、一方、プロトンは照射後水素原子となるわけであるから、ガス不純物として、ボイドスエリング挙動に影響する可能性がある。また、最初に述べたように、1次ノックオン原子のエネルギースペクトルの違いによる影響も考えられる。そこで、最初の実験として、中性子照射データが最も多い316鋼を用いて、プロトン照射と中性子照射との関連について調べた。表1の316Aを1323K、1.8ks、 $2.0 \times 10^{-4}$ Paの真空中で焼純したものを試料とした。以下のすべての実験を通して、試験片には、直径3mm、厚み~0.2mmのディスクを用いた。

次に、損傷速度の影響について調べた。照射中に析出を生じる合金系において、その影響が大きく現れることが予想されるので、実験試料としてJPCAを選び、基準材として316鋼についても並行的に実験を行い、両者を比較した。照射前の処理としては、1323Kで

3.6ks 焼鈍したものと、これに 10% の冷間加工を与えたものについて調べた。また、実際の中性子照射の場合、照射時間は年の程度に達するので、このような長時間照射の場合生じる時効析出の影響について調べるために、照射前に時効処理を行って、時効組織がボイドスエーリングに及ぼす影響について調べた。この目的には 7801, 7810, 7811 の 3 合金を用いた。まず、直径 3mm のディスクを作製した後、これらを  $2 \times 10^{-4}$ Pa の真空中で 1.8ks の溶体化熱処理を行い、Ar 中に焼入れした。溶体化処理温度は、7801 が 1223K, 7810 と 7811 が 1273K であった。時効処理は温度 873~973K で時間 360ks~28.8Ms であった。

実用材料としては、耐照射性が優れていることが必要であり、そのためにはまず耐スエーリング性を向上させる必要がある。JPCA の照射試験の結果、TiC の微細析出が耐スエーリング、耐ヘリウム脆化の両観点から有効であることがわかったが、残念ながら、TiC は照射量が高い領域では固溶してしまい、その効果が失われてしまうことが明らかになった。そこで、8201~8208 合金を用いて、MC 型炭化物析出合金の照射下挙動を系統的に調べた。単独の MC 析出の影響としては、TiC (8201), ZrC (8202), VC (8203) の効果を調べることを試みたが、VC の析出は生じなかった。複合炭化物としては、(Ti, Nb)C (8206), (Ti, V)C (8207) の効果を調べた。そのほか、Si がボイドスエーリング低下に有効であることが知られているので、Si, Ti の複合添加の影響を調べた (8205)。炭化物のほかに窒素添加の効果を調べた (8204)。また、最近低放射化合金として、Ni を Mn で置き換えることが行われているので、この種合金についても評価した (8208)。これらの合金は、具体的には合金種によって異なるが、1223K~1373K, 3.6ks の溶体化焼鈍を行い、10% 冷間圧延を行った後、973~1073K で 3.6~360ks の時効処理を行って、MC 炭化物を析出せしめた。

最後に、これまであまり照射試験の行われていない、この分野ではニューフェースの合金について、スエーリングの評価を行った。TMS-12 は金材技研で開発したタービンブレード用の単結晶合金である。成分的には、核融合炉用に最適化されたものではないが、ヘリウム脆化を根本的に解決できる方法として、単結晶化は魅力的な方法であるので、その可能性を調べてみることとした。一方、メカニカルアロイングによる酸化物分散合金 (MA754, MA956) は高温における組織の安定性が抜群で高温強度も非常に優れている。特にフェ

ライト系合金はボイドがほとんど形成されず、スエーリングの観点から非常に有望視されているが、高温強度に難点があるとされているので、このタイプの合金が使えば、高温強度の問題が解決され、かつ耐照射性に優れた材料開発への道が開かれるものと期待される。そこでこれら両合金の照射試験を行って既存材料と比較した。

ヘリウムの予注入とプロトン照射は金材技研の小型加速器を用いて行った。中性子照射の場合、(n,  $\alpha$ ) 反応によってヘリウムが生成する。この効果をシミュレートするために、表面からの深さ、100~450nm の範囲で、ヘリウム濃度が一様になるように、25, 50, 100, 150keV に加速したヘリウムを試料に室温で注入した。試料内部のヘリウムの分布は図 30 のように評価された。ヘリウム注入後、試験片は 150~200keV のプロトンビームによって、 $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$ dpa/s の損傷速度で照射された。照射温度は 673~973K、照射室はターボ分子ポンプで真空に引き、その真空度は、 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa であった。照射ターゲット部を模式的に図 31 に示す。直径 3mm の電顕試験片の複数個 (図の場合 3 個) が厚み 10mm の Ta 板の上に銀ペーストで接着され、この Ta 板が試験片のついていない裏側から電子ビーム加熱された。温度は、Ta 板中に挿入されたシーズ熱電対によって測定し、温度制御系によって制御した。照射中はビーム加熱によって試験片の温度が高くなる可能性があるので、試料の表面を赤外温度計で計測した。実際には、この温度上昇は 10K 以下であった。Ta 板には直径 2mm の貫通孔が設けられており、ビームの一部を Ta 板の後ろに導き、そこにファラデーカップをおいて、

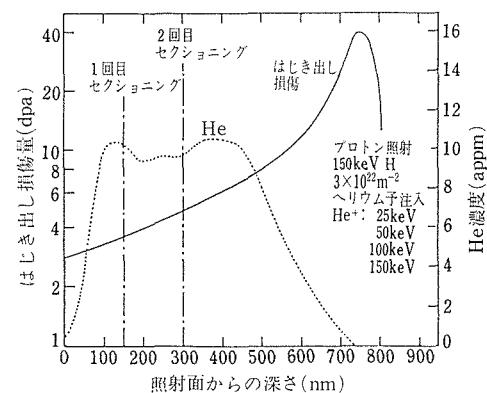


図30 316ステンレス鋼のはじき出し損傷と注入ヘリウム濃度の深さ方向分布

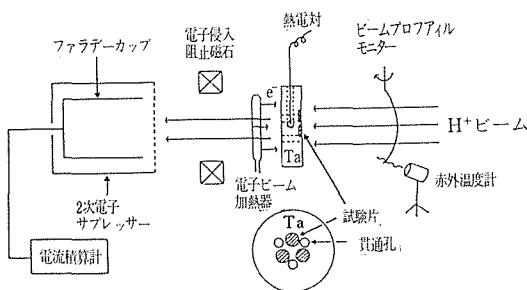


図31 ポイドスエーリング測定のためのプロトン照射用ターゲットの模式図

ビーム電流値を測定した。照射後、照射面側を 150 または 300nm の深さまで、エネルギー 5~7keV の Ar イオンスパッタリングによって削り取り、この後、エナメルで照射面側を被覆した後、反対側から電解研磨し、孔あけを行った。したがって、図 30 に示すように電顕観察した領域は、照射表面より 0, 150, 300nm 内部に入った位置から、更に深さ 100~200nm の範囲の領域である。観察に使った電顕は日立 H-5001 及び日本電子 JEOL200CX であった。スエリングの測定のためにはボイドの大きさ及び密度の測定が必要である。密度の測定には試験片の厚みの測定が必要であるが、これはステレオ観察法によって、試料の表裏面にあるボイド間の距離を測定することによって求めた。はじき出し損傷速度の計算は Keefer らの方法によって求めた<sup>7)</sup>。

## 4. 2 実験結果

表10 溶体化処理316鋼のボイドスエーリングの各照射粒子間データ比較

図32に示すように、溶体化処理316鋼のボイドスエーリングの温度依存性は単純ではなく、823Kと923Kに二つのピークが存在した。ボイドの生成、成長にはヘリウムの存在が重要な影響を与える。すなわち、ヘリウムが存在しない場合、773K照射では、わずかにスエーリングが見られたが、873K以上ではスエーリングは全く見られなかった。923K及び973K照射では、結晶粒内に  $M_{23}C_6$  の析出が見られた。平均サイズは前者が0.2、後者が $0.6\mu\text{m}$ であった。数密度は測定できないほど低かった。結晶粒界には更に低温照射においても  $M_{23}C_6$  の析出が見られた。照射は炭化物析出を促進するように思われる。表10は中性子をはじめとする他の粒子による照射結果と今回のプロトン照射とを比較したものである。1dpaあたりのスエーリング量で定義されるスエーリング速度でみると、ブ

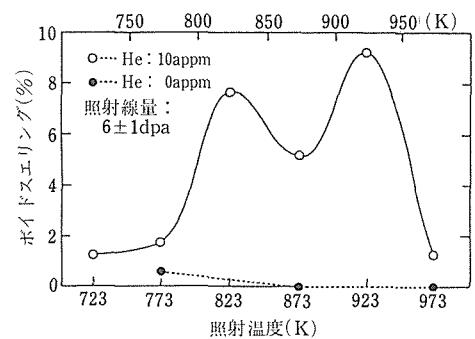


図32 溶体化処理 316 鋼のボイドスエーリングに及ぼす照射温度と予注入ヘリウムの影響

照射粒子	損傷速度 (dpa/s)	予注入 He濃度 (appm)	温度範囲 (K)	照射線量 (dpa)	照射 時間 (h)	スエリングピーク			はじき出 ししきい 値エネル ギー E <sub>d</sub> (eV)	備 考
						ピーク数	ピーク スエリング (K)	スエリング 速度 (%/dpa)		
中性子	$\sim 10^{-6}$	—	673~973	25	$\sim 7 \times 10^3$	Double	$\begin{cases} 673-3.0 \\ 873-3.3 \end{cases}$	0.12 0.13	?	
中性子	$\sim 10^{-6}$	—	703~103	37~42	$\sim 1 \times 10^4$	Double	$\begin{cases} 743-7.5 \\ 893-4.8 \end{cases}$	0.19 0.12	40	
46.5MeV Ni <sup>6+</sup>	$1 \sim 3 \times 10^{-3}$	10	723~1023	40	3.7~11	Single	923-6.0	0.15	40	
5MeV Ni <sup>+</sup>	$1 \sim 2 \times 10^{-2}$	20	773~973	40	0.1~0.6	Single	923-2.0	0.05	?	
4.2MeV Fe <sup>+</sup>	$\sim 10^{-3}$	10	723~973	35	$\sim 9.7$	Single	873-3.5	0.10	?	
0.2MeV C <sup>+</sup>	?	24	798~973	48	?	Single	973-17	0.35	?	
1.0MeV H <sup>+</sup>	$5 \times 10^{-3}$	5	673~873	15~16	0.9	Single	873-20	1.29	25	
1.0MeV e <sup>-</sup>	$5 \times 10^{-3}$	0	773~923	30	1.6	Single	923-27.5	0.92	?	
0.15MeV H <sup>+</sup>	$7 \times 10^{-5}$	10	723~973	5~7	25	Double	$\begin{cases} 823-7.7 \\ 923-9.3 \end{cases}$	1.54 1.33	18	当実験

ロトン照射は中性子照射及び重イオン照射に比較して、10倍以上スエリング速度が速い。dpaを計算するとき、はじき出しの敷居エネルギー値を使うが、dpa値はこの値に逆比例するので、実際にはこの差は更に大きいと考えられる。プロトン照射においてスエリング速度が大きい原因として、不純物としての水素原子の影響が考えられる。実際、Hと原子空孔の間には相互作用が認められているが、当実験の温度範囲、723K以上ではH-V結合体は解離するので、直接の影響はないと考えている。中性子照射では、温度依存性に二つのピークが見られる。プロトン照射では、この挙動が再現されているが、重イオン照射では単一ピークである。したがって、中性子照射のシミュレーションという観点からは、スエリング速度については問題があるものの、重イオン照射に比較すると有利な点が認められる。

図33は316鋼AとJPCAのスエリングの温度依存性を比較している。照射前処理が溶体化処理と冷間加工処理で異なるので厳密な比較はできないが、JPCAは低温側では316鋼と変わらないが、高温側で耐スエリング性が優れていることがわかる。図34はJPCAのスエリングの873Kにおける照射線量依存性を示す。照射の初期ではスエリングは小さいが、照射線量の増加とともにスエリングも急激に増加する。これらの照射温度依存性、照射線量依存性を解析するために、シンク組織との関連を調べた。シンクとしては、ここでは、転位、ボイド、析出物の3種を取り上げた。それぞれの原子空孔に対するシンク強度は下式で定義される。

転位：

$$S_d^U = Z_d L$$

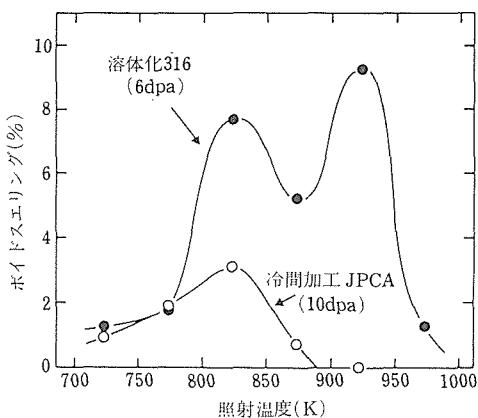


図33 316鋼とJPCA合金のスエリング温度依存性の比較

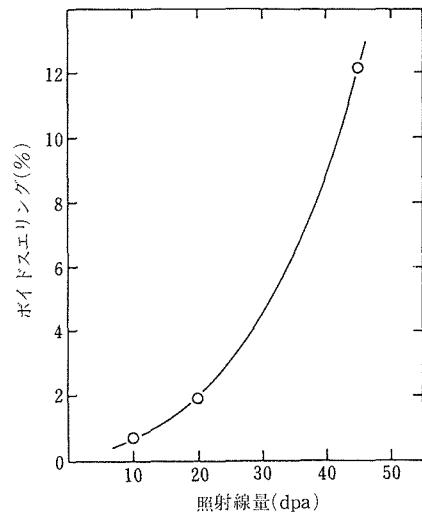


図34 873KにおけるJPCA合金のボイドスエリングの照射線量依存性

ボイド：

$$S_c^U = 4\pi r_c Z_c N_c$$

析出物：

$$S_p^U = 4\pi r_p Z_p N_p$$

ここで、 $Z_d$ ：転位のバイアス因子、 $L$ ：転位密度、 $r_c$ ：ボイド平均半径、 $Z_c$ ：ボイドのバイアス因子、 $N_c$ ：ボイド数密度、 $r_p$ ：析出物平均半径、 $Z_p$ ：析出物バイアス因子、 $N_p$ ：析出物数密度である。ボイドスエリングが大きくなるのは、転位のシンク強度がある程度大きく、かつボイドのそれに近いときといわれている。図35、図36にこれらのシンク強度の温度依存性、線量依存性を示す。注目すべきはTiCの挙動である。温度依存性では873Kでシンク強度は最大値をとる。一方、873K照射では、照射初期ではTiCの析出が生じるが、図36より線量の増加とともにこのTiCの再固溶が生じることがわかる。図33、34の結果と図35、36の結果を比較してみると、TiCのシンク強度が大きく、転位のそれに近いときスエリングが小さくなると結論される。

JPCAのような析出物分散合金では、析出挙動が照射特性に大きな影響を与えると考えられる。析出は高温における保持時間によって変わるので、はじき出し照射線量を一定にして、損傷速度がスエリングに与える影響を316鋼とJPCAについて調べた。結果を図37に示す。この図は照射温度823K、線量20dpaではじき出し速度を $10^{-4} \sim 10^{-5}$ dpa/sと約一桁変えていいる。316鋼ではスエリング量は損傷速度の影響を

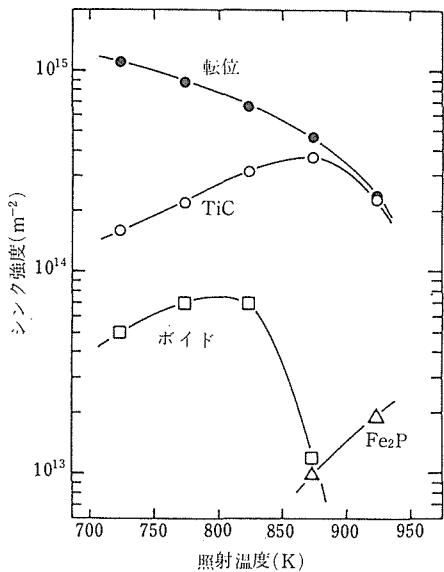


図35 10dpaにおけるJPCA合金の転位, ポイド, TiC及びFe<sub>2</sub>P相のシンク強度の温度依存性

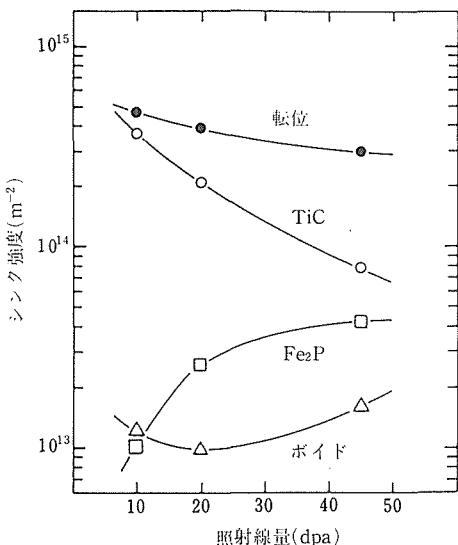


図36 873KにおけるJPCA合金の転位, ポイド, TiC及びFe<sub>2</sub>P相のシンク強度の照射線量依存性

受けないが、JPCAでは損傷速度の遅いほうが、スエーリングも小さくなっている。この原因はポイドの数密度の減少にある。注目すべきは316鋼の場合にもスエーリング量は変わらないが、ポイドの分散形態には差が見られることである。損傷速度の遅いほうが、数密度は減少するが、ポイドの平均サイズが増加し、両方

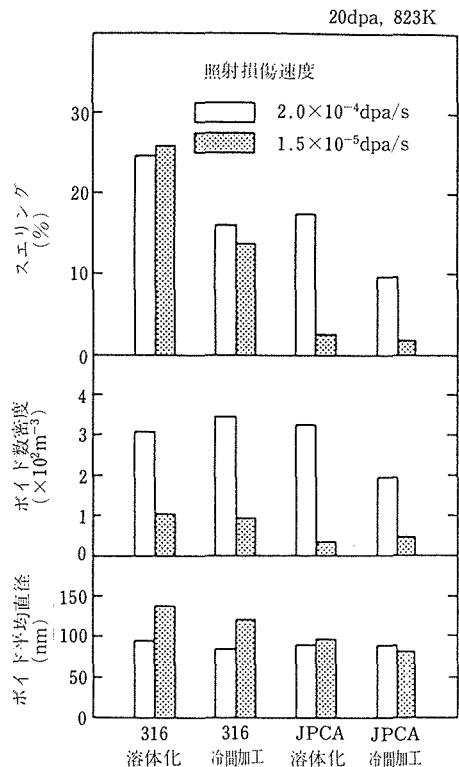


図37 316鋼とJPCA合金のポイド特性に及ぼす照射損傷速度の影響

の傾向が打消しあってスエーリングが変わらない結果になっている。図38はこのときのTiCの析出挙動を示す。TiCがポイド抑制にきくのは、TiCと地との界面が、原子空孔と格子間原子の再結合を媒介する場所として働くためと考えられている。この意味で単位体積中のTiC界面の総面積が本質的な値である。そこで図38でこの値を見ると、照射によってこの値が増加すること、冷間加工を加え、損傷速度を低くした場合にこの値が最大になっている。これは図37のスエーリング挙動とよく対応している。

金属間化合物析出強化型Fe-Ni-Cr系合金では析出物組織がスエーリング挙動に更に大きな影響を与えることが考えられる。実際にイオン照射によって、長時間の照射を行うことはできないので、照射前に時効を行って析出を生じさせた後にイオン照射を行ってスエーリング挙動を調べた。図39にFe-25Ni-15Crベース合金とこれにTiを加えた合金について、スエーリングの温度依存性に及ぼす時効の影響を示す。873Kでは時効の影響は見られないが、923K以上の温度では時効によってスエーリングは増す。時効による組織変化を写

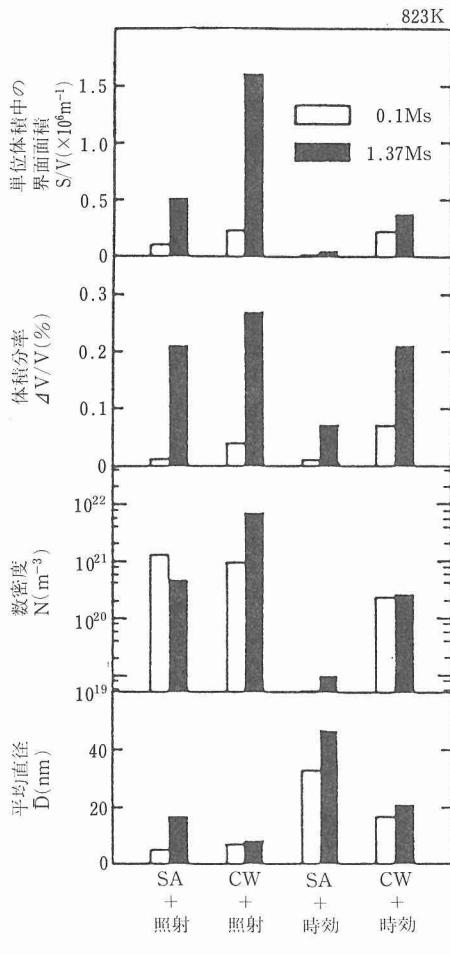


図38 JPCA合金中のTiC析出に及ぼす照射と時効の影響。照射：823K, 20dpa. 時効：823K, 0.1及び1.37Ms

写真2に示す。溶体化焼純直後には、組織は均一であり析出は全く見られない。923K, 10.8Ms後では、結晶粒内には $\gamma'$ 相 $\text{Ni}_3\text{Ti}$ が均一に析出する。結晶粒界上にはTiCと $\text{Ni}_3\text{Ti}$ が析出する。このため、結晶粒界からある距離以内の領域に非析出帯が形成され、この幅は時効時間の増大とともに広くなる。このような組織を照射すると、写真3に示すようにこの非析出帯上にポイドが優先的に形成された。そこで分析電顕によって、結晶粒界からの距離の関数として、Ti濃度とスエリングの関係を調べた。図40に示すように、非照射材においても、Ti濃度は粒界に近づくと減少するが、照射によってこの傾向は顕著になる。固溶Tiがポイドスエリングを抑えることは知られているので、粒界近傍におけるこのようなスエリングの特異な挙動は、一つにはこの固溶Tiの挙動に関連づけられ。

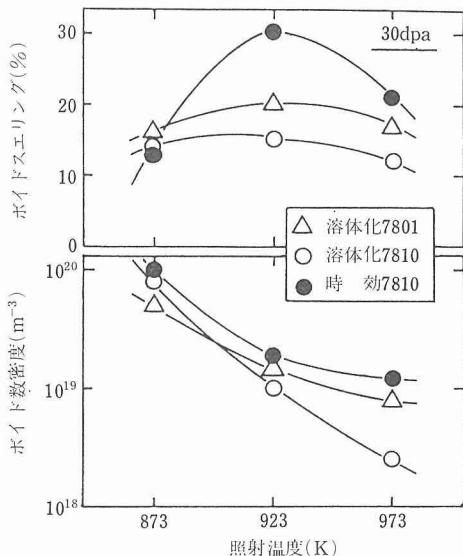


図39 7801及び7810合金のポイド特性に及ぼす照射前時効の有無の影響。照射温度と時効温度は等しく、時効時間は28.8Msである。

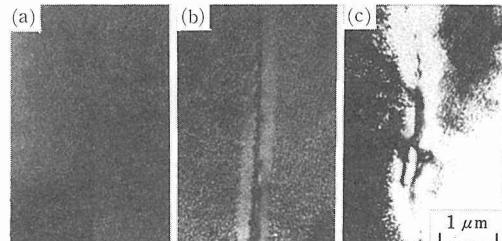


写真2 7811合金における時効による粒界非析出帯の発達  
(a)：溶体化処理、(b)、(c)：923Kにおいて10.8Ms及び28.8Ms時効処理

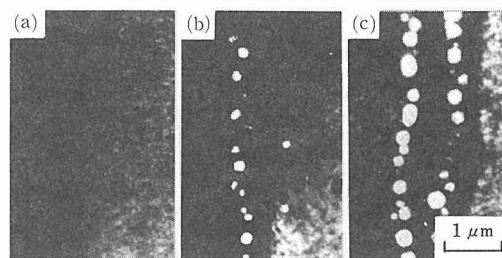


写真3 写真2の時効処理材の粒界近傍における923K, 30dpa照射時のポイドの優先形成

れる。

JPCA合金に関して、微細に分散したTiC析出はスエリングの低下に効果があることを明らかにしたが、

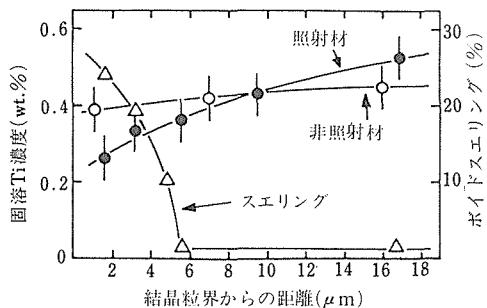


図40 スエリングと Ti 濃度の結晶粒界からの距離による変化  
照射条件: 923K, 30dpa  
時効条件: 923K, 28.8MS

同時に析出 TiC は高照射線量域では再固溶し、その効果が失われる。そこでこの点を改良することを目指して、Fe-25Ni-15Cr をベースとした合金に各種の MC 炭化物を析出させ、あるいは別の添加元素を加えて MC 炭化物を安定化させ、それらがボイドスエリングに及ぼす影響を調べた。図 41 にその結果を示す。最も効果が大きかったのは、Ti, Si 複合添加材であった。その次に効果があったのは、V, C 及び V, N 複合添加材であった。ただし、この場合、VC あるいは  $V_3N_4$  は固溶限が高く微細な析出は見られなかったので、低スエリングの原因はほかにある。Ti, V 及び

Ti, Nb 複合添加による TiC の安定化の効果はほとんど認められなかった。一方、ZrC の効果は全く認められなかったが、これは ZrC の固溶限が小さく、ZrC の固溶が事実上不可能であり、したがって ZrC の析出組織がほとんど得られなかつたためである。Ni を Mn で一部置き換えても、スエリング挙動にはほとんど影響しなかつた。これらの合金の内、4 種について MC 炭化物シンク強度について調べた結果を図 42 に示す。スエリングとの関連は明らかであるが、Si を添加することによって TiC の再固溶を抑え、スエリング特性が改善されている。Si そのものについては、Si が粒界や転位に偏析し、好ましくないとされているので、Ti, Si 複合添加の実用炉における有効性については、今後慎重に検討しなければならないが、第 3 元素による MC 炭化物の安定化という考え方自身は有力な方法であると思われる。

最後に新しいタイプの合金についての結果を示す。図 43 は単結晶合金 TMS-12 の結果であるが、図 32 と比較すればわるよう 316 鋼とはスエリングの温度依存性が全く異なり、この温度範囲では高温ほどスエリングが大きい。しかし、スエリングの絶対レベルはかなり低く、316 鋼よりは耐スエリング性に優れていると思われる。更にこの合金について特徴的なことは、スエリングが均一でないことがあった。もともと

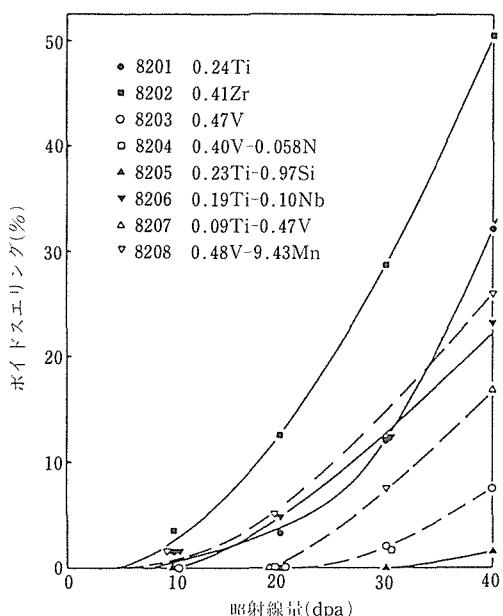


図41 10%冷間加工+時効した Fe-25Ni-15Cr-0.05C 系合金のスエリングの照射線量依存性

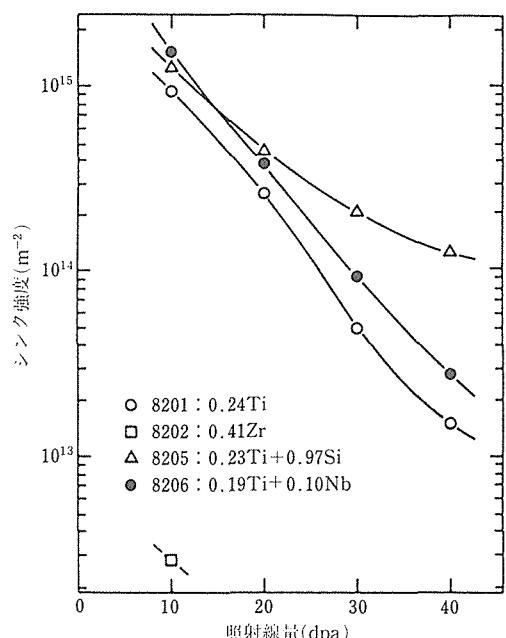


図42 10%冷間加工+時効した Fe-25Ni-15Cr-0.05C 系合金の MC 炭化物シンク強度の照射線量依存性

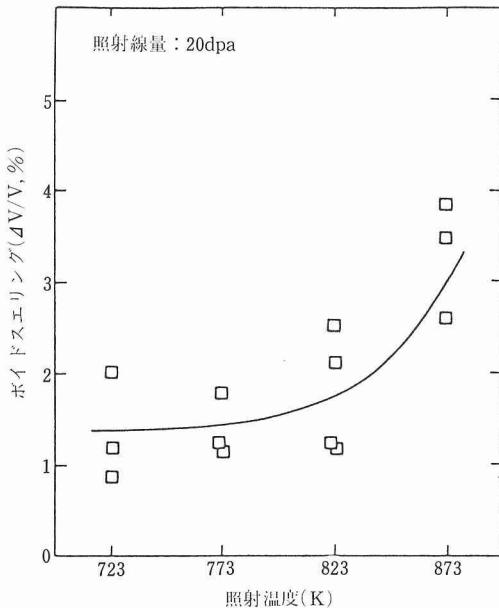


図43 TMS-12 合金のスエーリングの温度依存性

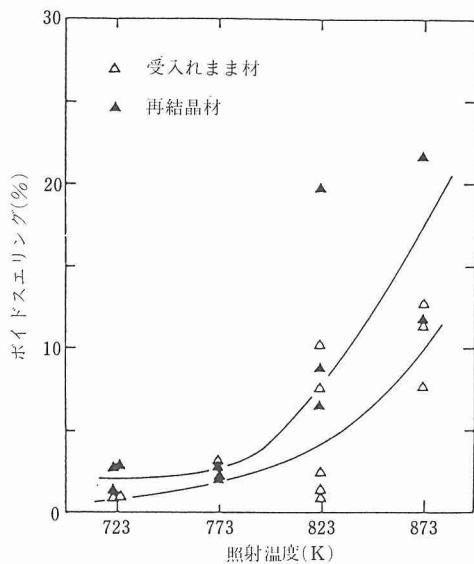
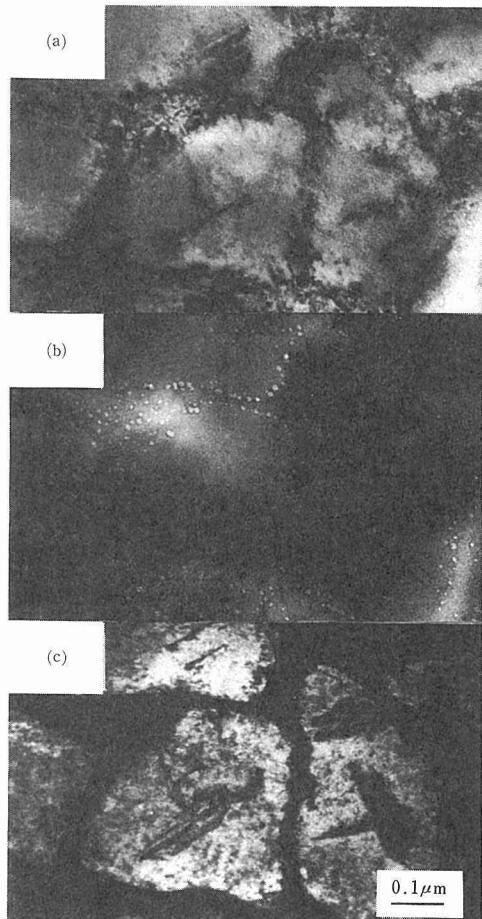


図44 受入れ状態及び再結晶状態 MA754 合金の 20dpa におけるボイドスエーリングの温度依存性

この合金は  $\gamma'$  の体積百分率が~65%程度あり、立方体形の  $\gamma'$  相が3次元的に規則的に並び、その  $\gamma'$  相の間を地の  $\gamma$  相が占めている。このような組織を照射すると、写真4に示すようにボイドは  $\gamma$  相中のみに見られ、 $\gamma'$  相中にはボイドの形成はほとんど見られなかつた。すなわち、金属間化合物である  $\gamma'$  相は耐ス

写真4 TMS-12 合金の 723K, 20dpa 照射組織  
(a) : 転位組織, (b) : ボイド組織, (c) :  $\gamma'$  相暗視野像

エーリング性に優れていると考えられる。この原因はこの相中では Ni, Ti が規則的に並んでいたために点欠陥を生じにくいか、生じても再結合を起こしやすいためと思われる。先にも述べたように、この合金の組成及び熱処理は最適化されているわけではないので、この点について改良を加えれば更に低スエーリングの合金を得ることができると思われる。

オーステナイト系酸化物分散合金である MA754 の結果を図44に示す。残念ながらこの結果はこの種の合金のスエーリング特性は良くないことを示している。一方、フェライト系の MA956 合金では図44に対応する条件ではボイドの形成はほとんど認められず、スエーリング特性は極めて優秀であることが結論された。

## 5 結 論

照射クリープ、ヘリウム脆化、ボイドスエーリングに

ついて、プロトン及びヘリウマイオンを用いた実験によってそのいくつかの特徴を明らかにすることができます。シミュレーションという観点からみると、当研究の結果及び他機関でこの期間になされた研究によって、イオン照射による中性子照射のシミュレーションは、1次ノックオン原子のエネルギースペクトルや損傷速度の違い、ガス原子、自己格子間原子、損傷領域内における強い損傷勾配、表面シンク等の効果を考慮すると、直接的には困難であるとの認識が強まった。しかし、イオン照射では、比較的実験条件の制御が正確にできるので、要素過程の研究には適していると考えられる。すなわち、イオン照射は要素過程のモデリング化を通じて、照射損傷の基本的パラメーターを決めていく方法として大きな力を發揮していくものと思われる。イオン照射はこれらのモデリングを武器として、中性子照射損傷を解析し、また、それを通して今後の耐照射性材料の開発に寄与していくことができるであろう。今後、構造材料としては、フェライト系耐熱鋼及びMA酸化物分散合金、単結晶合金、金属間化合物などがおもしろい。機能材料としては、セラミックス、グラファイト系材料、半導体等に関する照射研究が進むであろう。

## 参考文献

- Thompson, D. A. et al.: Int. Conf. on Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors, Gatlinburg, USA (1975) p. 1-382.
- Jung, P. et al.: Nucl. Instr. and Meth. **154** (1978), 207.
- Biersack, J. P. and Haggmark, L. G.: Nucl. Instr. and Meth., **174** (1980), 257.
- Mansur, L. K.: Philos. Mag., **A39** (1979), 497.
- 村上, 遠藤: 日本機械学会誌, **49-438**, A (1983), 130.
- Batra, I. S. et al.: J. Nucl. Mater., **116** (1983), 136.
- Keefer, D. W. et al.: AI-AEC-13012, p. 1 (1971).
- 新野 仁, 木本高義, 岸本直樹, 岡田雅年, 北島昌弘, 核融合日米セミナー, 57. 2.
- 照射クリープ試験装置によるプロトン照射下での予備的試験, 岸本直樹, 白石春樹, 吉田平太郎, 吉田兵吾, 田中照明, 山田輝雄, 若狭秀一郎, 日本金属学会, 57. 9.
- 核融合炉第一壁用改良 316 ステンレス鋼の微細組織に及ぼす加工熱処理の効果, 山本徳和, 荒木 弘, 白石春樹, 吉田平太郎, 日本金属学会, 57. 9.
- Pre-irradiation aging effects on void swelling in Ti-added Fe-25Ni-15Cr-0.02C alloys, Kimoto, T., Shiraishi, H., Uchiyama, I., Third Topical Meeting on Fusion Reactor Materials, 58. 9.
- Ti 添加改良 316 ステンレス鋼のプロトン照射によるボイドスエーリング, 木本高義, 白石春樹, 内山 郁, 白石健介, 日本金属学会, 58. 10.
- Ti 添加改良ステンレス鋼のクリープ特性に及ぼす He 注入の効果, 山本徳和, 白石春樹, 上坪宏道, 河野 功, 四方隆史, 内山 郁, 白石健介, 日本金属学会, 58. 10.
- プロトン照射による低スエーリング Fe-Ni-Cr 系オーステナイト合金の研究, 木本高義, 白石春樹, 内山 郁, 小山真弘, 池永慶章, 日本金属学会, 58. 10.
- トーション式クリープ試験装置による 316 ステンレス鋼の 16MeV プロトン照射下クリープ実験, 永川城正, 白石春樹, 上坪宏道, 河野 功, 四方隆史, 内山 郁, 日本金属学会, 58. 10.
- イオンシミュレーション照射による PCA 合金のスエリグと He 脆化に関する研究, 白石春樹, 木本高義, 山本徳和, Japan-US workshop (A-39) on Radiation, 58. 12.
- 316 ステンレス鋼の照射下クリープと初期組織の影響, 永川城正, 白石春樹, 上坪宏道, 河野 功, 四方隆史, 岡田雅年, 日本金属学会, 59. 4.
- オーステナイトステンレス鋼のボイドスエーリング及び析出挙動に及ぼす照射速度の影響, 木本高義, 白石春樹, 菱沼章道, 日本金属学会, 59. 10.
- Irradiation creep simulation at low proton flux, 永川城正, 白石春樹, 上坪宏道, 河野 功, 四方隆史, 岡田雅年, 第 1 回核融合炉材料国際会議, 59. 12.
- The endurance limit of JPCA alloys at 703 K in Vacuum, 古屋一夫, 白石春樹, 第 1 回核融合炉材料国際会議, 59. 12.
- ヘリウムを注入した JPCA のクリープ特性に及ぼす TiC 分布状態の効果, 山本徳和, 白石春樹, 上坪宏道, 河野 功, 四方隆史, 菱沼章道, 第 1 回核融合炉材料国際会議, 59. 12.
- Effects of dose rate on void formation and precipitation in proton irradiated austenitic stainless steel, 木本高義, 白石春樹, 菱沼章道, 第 1 回核融合炉材料国際会議, 59. 12.
- 照射下クリープモデル「SIPA」の評価, 永川城正, 白石春樹, 日本金属学会, 60. 4.
- $\alpha$  粒子照射した 316 鋼のクリープ挙動, 山本徳和, 日本金属学会シンポジウム「高エネルギー粒子照射効果」, 60. 7.
- 転位ループの成長と SIPA クリープ, 永川城正, 白石春樹, 日本金属学会, 60. 10.
- He 注入後クリープ破壊した JPCA における微細組織観察, 山本徳和, 白石春樹, 上坪宏道, 河野 功, 四方隆史, 菱沼章道, 日本金属学会, 60. 10.
- 核融合炉構造材料における He 脆化と照射下クリープ, 山本

- 徳和, 白石春樹, 上坪宏道, 河野 功, 四方隆史, 永川城正, 理化学研究所研究発表会, 61. 3.
- 24) MC 微細分散型ステンレス鋼のスエリング挙動, 長谷川晃, 白石春樹, 日本金属学会, 61. 4.
- 25) He 注入後クリープ破断した JPCA における微細組織観察, 山本徳和, 白石春樹, 上坪宏道, 河野 功, 四方隆史, 菊沼章道, 第 2 回核融合炉材料国際会議, 61. 4.
- 26) MC 型炭化物で安定化した Fe-25%Ni-15%Cr 合金の疲労寿命に及ぼす He 予注入の効果, 古屋一夫, 山本徳和, 白石春樹, Robrock, K. H., Leeser, A., Ullmaier, H., 第 2 回核融合炉材料国際会議, 61. 4.
- 27) Dose dependence of void swelling and precipitation behavior in MC carbide dispersed austenitic Fe-Ni-Cr alloys, 木本高義, 白石春樹, 第 2 回核融合炉材料国際会議, 61. 4.
- 28) Compositional redistribution in Fe-Ni-Cr alloys under proton irradiation, Kimoto, T., Shiraishi, H., Thirteen Inter. Sympo. on Effects of Radiation, 61. 6.
- 29) 金材技研小型サイクロトロンによる照射下クリープ試験, 永川城正, 白石春樹, 日本金属学会, 61. 10.
- 30) オーステナイト系ステンレス鋼のヘリウムバブル形成に及ぼす析出物の効果, 長谷川晃, 白石春樹, 日本金属学会, 61. 10.
- 31) Fe-25Ni-15Cr 合金の 10MeV 重陽子による照射クリープ, 岸本直樹, 白石春樹, 山本徳和, プラズマ核融合学会, 61. 10.
- 32) 核融合材料開発のための照射損傷研究に対するサイクロトロンの応用, 白石春樹, 長谷川晃, 岸本直樹, 永川城正, 山本徳和, 第 11 回サイクロトロンとその応用国際会議, 61. 10.
- Proc. 11th Inter. Conf. on Cyclotrons and their Applications, p. 571.
- 33) ヘリウム予注入した酸化物分散合金のボイドスエリング, 長谷川晃, 白石春樹, 日本金属学会, 62. 4.
- 34) Ni 基単結晶耐熱合金におけるボイドスエリング, 長谷川晃, 白石春樹, 日本金属学会, 62. 4.
- 35) Fe-25Ni-15Cr 合金の 10 MeV 重陽子による照射クリープ, 岸本直樹, 白石春樹, 山本徳和, 第 3 回核融合炉材料国際会議, 62. 10.
- 36) 鉄基及びニッケル基開発合金へのヘリウム効果, 白石春樹, 長谷川晃, 第 3 回核融合炉材料国際会議, 62. 10.
- 37) 冷間加工された DIN 1・4970 及び AISI 316L の 873K におけるインピーム破断特性, 山本徳和, Schroeder, H., 第 3 回核融合炉材料国際会議, 62. 10.
- 38) ヘリウムイオンを高温注入した酸化物分散型合金の高温引張挙動, 長谷川晃, 白石春樹, 日本金属学会, 62. 10.
- 39) Fe-25Ni-15Cr 鋼及びその Ti 添加材の 10MeV 重陽子による照射クリープ, 岸本直樹, 白石春樹, 日本金属学会, 62. 10.
- 40) 薄板試験片における亀裂長さ測定, 長谷川晃, 白石春樹, 微小試験片を用いた試験研究に関する日米ワークショップ, 63. 2.
- 41) 核融合炉構造材料, 白石春樹, プラズマ・核融合学会, 63. 3.
- 42) 核融合炉用オーステナイトステンレス鋼の耐ヘリウム脆化特性の比較, 山本徳和, Schroeder, H., プラズマ・核融合学会, 63. 3.
- (誌上)
- 1) Creep properties in helium injected SUS316 and  $\gamma'$  precipitation strengthened alloys, Yamamoto, N., Shiraishi, H., Kamitsubo, H., Kohno, I., Shikata, T., Yoshida, H., RIKEN Accelerator Prog. Rep., 15 (1981), 95.
- 2) プロトン照射した Fe-Ni-Cr 合金のボイドスエリング, 木本高義, 白石春樹, 文部省科研費補助金エネルギー特別研究(核融合第 1 班)報告書, 1981 年, p. 25.
- 3) ステンレス鋼の照射脆化と照射クリープ, 白石春樹, 吉田平太郎, 山本徳和, 岸本直樹, 文部省科研費補助金エネルギー特別研究(核融合第 1 班)報告書, 1982 年, p. 33.
- 4) Void swelling of solution-annealed type 316 stainless steel under long time proton irradiation, Kimoto, T., Shiraishi, H., Watanabe, R., J. Nucl. Sci. Technol., 19 (1982), 202.
- 5) Effect of injected helium layer near surface on the tensile properties of Fe-Ni-Cr alloys, Yamamoto, N., Shiraishi, H., Kamitsubo, H., Kohno, I., Shikata, T., Yoshida, H., RIKEN Accelerator Prog. Rep., 16 (1982), 115.
- 6) 高速炉燃料被覆管用材料のプロトン照射によるスエリング評価に関する研究(第 2 報), 内山 郁, 白石春樹, 木本高義, PNC SJ 255 83-01, 1983 年 3 月.
- 7) サイクロトロンによる照射下クリープ研究, 岸本直樹, 白石春樹, 文部省科研費補助金エネルギー特別研究(核融合第 1 班)報告書, 1983 年, p. 33.
- 8) Effect of pre-injection thermo-mechanical treatment on helium embrittlement of Fe-(25-40)Ni-15Cr austenitic alloys, Shiraishi, H., Shinno, H., Yamamoto, N., Yoshida, H., Kamitsubo, H., Kohno, I., Shikata, T., J. Nucl. Mater., 118 (1983), 179.
- 9) オーステナイト系ステンレス鋼の機械的性質に及ぼす中性子照射効果, 白石春樹, 鉄と鋼, 69 (1983), 1540.
- 10) Irradiation creep experiments under 16MeV proton bombardment in a torsional creep apparatus, Nagakawa, J., Shiraishi, H., Kamitsubo, H., Kohno, I., Shikata, T., Uchiyama, I., RIKEN Accelerator Prog. Rep., 17 (1983), 91.
- 11) Pre-irradiation aging effects on void swelling in Ti-modified Fe-25Ni-15Cr-0.02C alloys, Kimoto, T., Shiraishi, H., Uchiyama, I., J. Nucl. Mater., 122 (1984), 289.
- 12) 照射下クリープ過程の研究, 永川城正, 白石春樹, 文部省科研費特別研究エネルギー特別研究(核融合)第 1 班報告, 1984 年, 8 月.
- 13) 核融合炉第一壁材料に関する試験研究, 白石春樹, 木本高義, 山本徳和, JAERI-M 84-189 (1984), 184.
- 14) Creep property improvement of helium injected JPCA by thermo-mechanical treatment, Yamamoto, N., Shiraishi, H., Kamitsubo, H., Kohno, I., Shikata, T., RIKEN Accelerator Prog. Rep., 18 (1984), 113.
- 15) Irradiation creep of 316 stainless steel, Nagakawa, J., Shiraishi, H., Kamitsubo, H., Kohno, I., Shikata, T., RIKEN Accelerator Prog. Rep., 18 (1984), 115.
- 16) Void swelling and precipitation in a Ti-modified austenitic stainless steel under proton irradiation, Kimoto, T., Shiraishi, H., J. Nucl. Mater., 132 (1985), 266.
- 17) Effects of TiC distribution on the creep properties of helium injected JPCA, Yamamoto, N., Shiraishi, H., Kamitsubo, H., Kohno, I., Shikata, T., Hishinuma, A., J. Nucl. Mater., 133-134

- (1985), 493.
- 18) Irradiation creep simulation at low proton flux, Nagakawa, J., Shiraishi, H., Kamitsubo, H., Kohno, I., Shikata, T., Okada, M., J. Nucl. Mater., **133-134** (1985), 497.
- 19) Effects of Dose rate on void formation in proton irradiated austenitic stainless steel, Kimoto, T., Shiraishi, H., Hishinuma, A., J. Nucl. Mater., **133-134** (1985), 540.
- 20) The endurance limit of JPCA alloy at 703 K in Vacuum, Furuya, K., Shiraishi, H., Tanaka, M., J. Nucl. Mater., **133-134** (1985), 853.
- 21) Irradiation creep of 20% cold worked 316 stainless steel under low proton flux, Nagakawa, J., Shiraishi, H., Kamitsubo, H., Kohno, I., Shikata, T., J. Nucl. Mater., **136** (1985), 238.
- 22) 照射下クリープ過程の研究, 永川城正, 白石春樹, 文部省科研費特別研究報告書, 核融合炉材料及びプラズマー壁相互作用の研究, 1985年, p. 83.
- 23) Effects of implanted He on the fatigue life of MC stabilized Fe-25%Ni-15%Cr alloy, Furuya, K., Yamamoto, N., Shiraishi, H., Leeser, A., Robrock, K. H., Ullmaier, H., J. Nucl. Mater., **141-143** (1986), 482.
- 24) Microstructural observation on helium injected and creep ruptured JPCA, Yamamoto, N., Shiraishi, H., Kamitsubo, H., Kohno, I., Shikata, T., Hishinuma, A., J. Nucl. Mater., **141-143** (1986), 486.
- 25) Dose dependence of void swelling and precipitation behavior in MC carbide dispersed austenitic Fe-Ni-Cr alloy, Kimoto, T., Shiraishi, H., J. Nucl. Mater., **141-143** (1986), 754.
- 26) Void swelling and precipitation in Ti-modified austenitic Fe-Ni-Cr alloys, Kimoto, T., Shiraishi, H., Koyama, M., Ikenaga, Y., J. Nucl. Sci. & Technol., **23** (1986), 802.
- 27) Compositional redistribution in Fe-Ni-Cr alloys under proton irradiation, Kimoto, T., Shiraishi, H., ASTM STP 955 (1987), 748.
- 28) 金材技研における軽イオン照射試験, 岸本直樹, 永川城正, 白石春樹, JAERI-M 87-134 (1987), 161.
- 29) Irradiation creep of Fe-25Ni-15Cr during 10MeV deuteron bombardment, Kishimoto, N., Shiraishi, H., Yamamoto, N., J. Nucl. Mater., **155-157** (1988), 1014.
- 30) Helium effects in iron- and nickel-base developmental alloys, Shiraishi, H., Hasegawa, A., J. Nucl. Mater., **155-157** (1988), 1049.
- 31) In-beam creep rupture properties of cold worked DIN 1 · 4970 and 316L at 873K, Yamamoto, N., Schroeder, H., J. Nucl. Mater., **155-157** (1988), 1043.
- 32) Effects of helium injection mode on void formation in Fe-Ni-Cr alloys, Kimoto, T., Lee, E. H., Mansur, L. K., J. Nucl. Mater., **158** (1988), 166.
- 33) Helium embrittlement in Fe-Ni-Cr austenitic alloys and ferritic MA956 alloy, Shiraishi, H., Yamamoto, N., Hasegawa, A., J. Nucl. Mater., **169** (1989), 198.

# 構造材料の信頼性評価技術の開発に関する研究(I, II)

## 科学技術振興調整費研究

### 材料強さ研究部

横井 信<sup>\*1</sup>, 新谷紀雄<sup>\*2</sup>, 池田清一<sup>\*2</sup>,  
京野純郎<sup>\*2</sup>, 岸本 哲<sup>\*2</sup>, 福原熙明<sup>\*2</sup>,  
松本庄次郎<sup>\*3</sup>, 増田千利<sup>\*4</sup>, 斎藤鉄哉<sup>\*5</sup>

### クリープ試験部

田中千秋<sup>\*6</sup>, 八木晃一<sup>\*6</sup>, 田中秀雄<sup>\*6</sup>,  
久保 清<sup>\*6</sup>, 金丸 修<sup>\*6</sup>, 今井義雄<sup>\*7</sup>,  
村田正治<sup>\*6</sup>, 貝瀬正次<sup>\*8</sup>, 江頭 満<sup>\*2</sup>,  
大場敏夫<sup>\*6</sup>, 九島秀昭<sup>\*6</sup>, 田淵正明<sup>\*6</sup>,  
門馬義雄<sup>\*9</sup>

### 疲れ試験部

西島 敏<sup>\*2</sup>, 金澤健二<sup>\*6</sup>, 山口弘二<sup>\*2</sup>,  
二瓶正俊<sup>\*9</sup>, 阿部孝行<sup>\*6</sup>, 松岡三郎<sup>\*6</sup>,  
升田博之<sup>\*6</sup>, 下平益夫<sup>\*2</sup>, 佐藤守夫<sup>\*6</sup>,  
小林一夫<sup>\*2</sup>, 竹内悦男<sup>\*6</sup>, 鈴木直之<sup>\*6</sup>,  
住吉英志<sup>\*9</sup>, 井島 清<sup>\*2</sup>, 蝶川 寿<sup>\*6</sup>,  
今野武志<sup>\*9</sup>

### 構造制御研究部

吉原一絃<sup>\*8</sup>

### 科学研究官

金尾正雄<sup>\*10</sup>, 新居和嘉<sup>\*11</sup>

昭和58年度～昭和60年度（第I期）

昭和61年度～昭和62年度（第II期）

## 要 約

科学技術の進歩発展に伴い、機械、構造物は高温、高応力、腐食環境など極めて厳しい過酷な条件で使用されている。そのためこれら構造物が大きく損傷し、破壊に至らないよう、用いられている材料の信頼性及び安全性に関する評価手法の確立が早急に必要とされている。そこで、科学技術庁では科学技術振興調整費研究として「構造材料の信頼性評価技術の開発に関する研究」を策定し、産・官・学の協力の基に研究を推進することになった。

金属材料技術研究所では、いくつかある課題のうち、損傷・破壊機構の解明、損傷則及び寿命・余寿命予測法の開発に関連し、具体的には以下の3項目のテーマについて研究に取り組み、多くの成果を得た。

### (1) クリープ損傷の定量的評価と余寿命予測技術の確立

主要なクリープ損傷であるクリープポイドを、新たに開発した高精度密度測定装置を用い、また微細組織変化に対しては光顕、電顕、X線回折及び電解抽出残渣の分析により定量的に把握した。クリープ変形については、θプロジェクション改良法を用いて解析した。これらの結果を総合化して、クリープ損傷線図を作成し、クリープに関する余寿命予測の具体的な方法を提案した。

## (2) クリープ疲労損傷の定量的評価と寿命予測技術の確立

比較的短時間のクリープ疲労荷重条件下における破壊形態や粒界破面率の測定などの結果から、クリープ破断延性を取り入れたクリープ疲労寿命予測法を提案し、長周期クリープ疲労試験にも適用して、その有効性を検証した。扱った限られた材料の範囲では提案した寿命予測法の妥当性は確認できたが、種々の材料に対して適用するには、それなりの基礎データの蓄積と、材料に依存した特異な挙動が起こらないかどうかの確認の必要性を指摘した。

## (3) 腐食疲労損傷の定量的評価と寿命予測技術の確立

鋼橋梁など各種構造物の代表的と考えられる中性塩化物水溶液中で、各種構造物用材料について低応力長時間の実験室試験を行い、腐食疲労における損傷・き裂の発生・伝ば過程の基礎的解析を行うとともに、材料・環境の組合せの電気化学的評価結果を用いて腐食疲労の繰返し速度効果を理論的に予測できるようにした。また、実腐食環境として海洋環境を取り上げ、波浪力をを利用して疲労試験を行う実環境実荷重腐食疲労試験機を試作して実験を行い、母材及び溶接継手について損傷機構が実験室試験によるものと差異がないことを確認するとともに、定常ランダム過程と考えられる実荷重実環境腐食疲労寿命は、実験室データから十分予測可能であることを実証した。

## 1 まえがき

構造用金属材料は、基幹産業分野を支える材料として、火力発電プラント、化学プラント、鉄道、橋梁などの公共構造物に広く使用されている。特に最近、科学技術の進歩発展に伴い、構造物がより多様化、大型化、高性能化し、これら構造物は、高温、高応力、腐食環境など極めて厳しい過酷な条件下で使用されている。そのためこれら構造物が大きく損傷し破壊に至らないよう、用いられている材料の信頼性及び安全性に関する評価が早急に必要となっている。特に、大型化、高熱効率化や、変動出力運転を余儀なくされ、厳しい環境で使用されている火力発電プラントなどの構造用金属材料について、信頼性・安全性評価の観点からの寿命・余寿命予測技術の確立を図ることが強く望まれている。

このため科学技術庁は、昭和57年度に実施したファイジリティスタディの結論に基づき、昭和58年度から60年度の3年間に「構造材料の信頼性評価技術の開発に関する研究(第I期)」を産・学・官の協力のもとを行い、主として材料損傷の定量的評価法の開発を行った。次いで昭和61年度、62年度の2年間に第II期研究を実施し、評価法の高度化と具体化を図った。具体的には、本プロジェクトでは第I期研究

及び第II期研究を通じ、次の3つの課題に取組んだ。

- (1) 損傷・破壊機構の解明、損傷則及び寿命・余寿命予測法の開発
- (2) 材料劣化及び損傷と欠陥に対する計測技術の開発
- (3) 寿命・余寿命予測のためのシステムに関する技術開発

当研究所は、産・学・官によるこの研究プロジェクトに中核研究機関として参加し、主として上記(1)に関する研究を分担し、主導的な活動を行った。研究テーマは次の3つに分けられる。

- ① クリープ損傷の定量的評価と余寿命予測技術の確立

第I期研究：クリープ損傷・破壊寿命の定量的評価法の開発

第II期研究：実環境クリープ損傷寿命予測技術の確立

- ② クリープ疲労損傷の定量的評価と寿命予測技術の確立

第I期研究：クリープ疲労損傷の定量的評価法の開発

第II期研究：長周期、実環境クリープ疲労損傷寿命予測技術の確立

- ③ 腐食疲労損傷の定量的評価と寿命予測技術の確立

第I期研究：腐食疲労損傷の定量的評価法の開発

第I期研究：実環境実荷重腐食疲労寿命評価技術の確立

以上の当研究所が分担した研究課題においては、高温環境下及び腐食環境下における構造用金属材料の高温損傷評価技術及び環境強度評価技術の確立に関する

\*<sup>1</sup>現在：東海大学

\*<sup>2</sup>現在：損傷機構研究部

\*<sup>3</sup>退官

\*<sup>4</sup>現在：計測解析研究部

\*<sup>5</sup>現在：第4研究グループ

\*<sup>6</sup>現在：環境性能研究部

\*<sup>7</sup>現在：機能特性研究部

\*<sup>8</sup>現在：表面界面制御研究部

\*<sup>9</sup>現在：第5研究グループ

\*<sup>10</sup>現在：三菱製鋼㈱

\*<sup>11</sup>現在：所長

技術開発において多くの成果を得た。さらに本研究プロジェクト全体としては、上記に加え、損傷モニタリング技術の確立、寿命・余寿命予測のためのシステムに関する技術開発などにおいて多大な成果をおさめ、貴重なデータを蓄積することができ、近い将来より優れた（完全な）構造材料に関する寿命・余寿命予測技術の確立を達成するための基盤を得たと確信する。

以下に当研究所で行った研究の内容及び成果について述べる。

## 2 クリープ損傷の定量的評価と余寿命予測技術の確立

### 2.1 研究目的

高温機器材料の余寿命予測を合理的かつ実用的な技術として確立し、また信頼性の高いものにするため、その重要な要素となるクリープ損傷の計測・評価法とクリープ損傷を基礎とした余寿命予測法を開発することを本研究は目的とした。提案した損傷計測・評価法及び余寿命予測法の具体的な応用として、火力発電機器を想定し、使用材料が実際に使われている温度・応力条件及び環境に適用でき、十分機能するために必要なデータの整備と解析を行う。

### 2.2 研究方法

高温機器材料として、ボイラ管材の 2.25Cr-1Mo 鋼、SUS304 鋼、SUS316 鋼、SUS321 鋼及びタービンロータ材の Cr-Mo-V 鋼の 5 鋼種を選んだ。これらの材料については、金材技研において、クリープデータシート作成の一環として既に 10 万時間までのクリープ破断試験データが得られており、これに加え、新たに系統的なクリープ損傷試験を実施し、これらの結果をクリープ損傷の計測・評価の検討に供した。主要なクリープ損傷であるクリープポイド生成量は、開発した高精度密度測定装置を用いた計測により定量化した。また、高温・高応力環境において生ずる材料の微細組織変化は、光顯、電顯、X 線回折及び電解抽出残渣の分析により定量的に把握した。クリープ変形については、東北大学丸山公一氏の協力により、同氏の開発した  $\theta$  プロジェクション改良法<sup>1)</sup>を用い、評価のための解析を行った。このようにして得られた知見、解析結果を総合化させ、余寿命予測を行うためのクリープ損傷線図を作成した。

### 2.3 結 果

高温機器の余寿命予測等の目的には、従来対象としてきた巨視的き裂挙動だけでなく、よりミクロなレベルの損傷について、その生成挙動を明らかにし、計

測・評価する必要がある。このような認識のもとに系統的な研究を進めてきた。本研究項目において取組んだ研究細目、得られた研究成果と、これらの相互関連を図 1 に示す。以下にその概要を述べる。

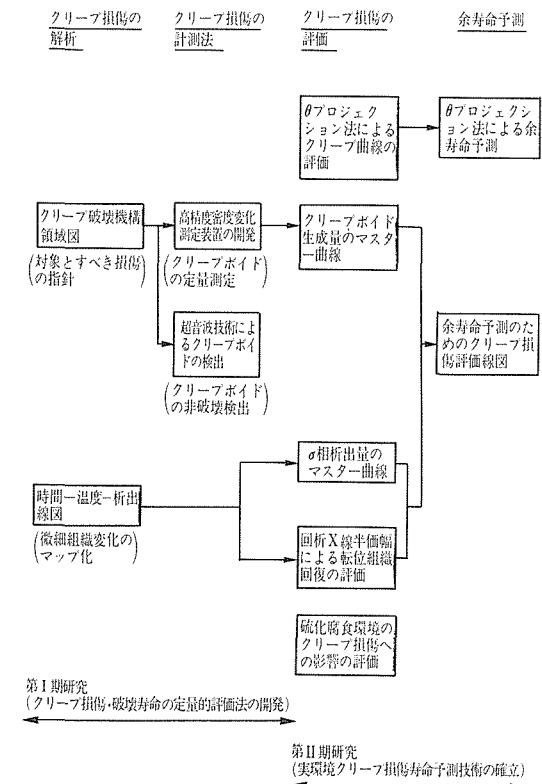


図1 研究の流れと主要な成果

### 2.3.1 クリープポイドの計測・評価

#### (1) クリープ破壊機構領域図

2.25Cr-1Mo 鋼、Cr-Mo-V 鋼、SUS304 鋼、SUS316 鋼及びSUS321 鋼の 5 鋼種についてクリープ破壊機構領域図を作成した。一例として Cr-Mo-V 鋼とSUS304 についての領域図を図 2 に示す。同領域図より、それぞれの鋼種が使用される主要な温度域における 10 万時間を超す長時間破壊は、2.25Cr-1Mo 鋼はクリープ延性破壊、Cr-Mo-V 鋼はクリープポイドの連結による破壊、オーステナイトステンレス 3 鋼種は粒界  $\sigma$  相界面に生じたクリープポイドのき裂への成長による破壊であることが示される。写真 1 に Cr-Mo-V 鋼のクリープポイド及びオーステナイトステンレス鋼の  $\sigma$  相界面き裂を示す。

#### (2) クリープポイドの計測・評価

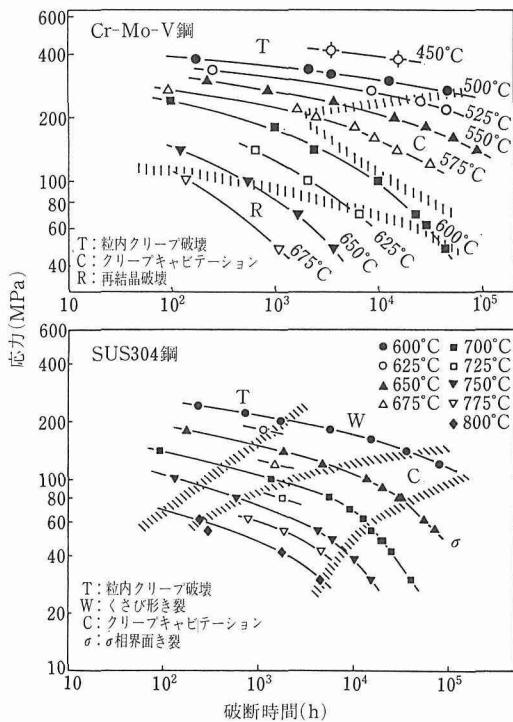


図2 クリープ破壊機構領域図 (Cr-Mo-V鋼及びSUS304鋼)

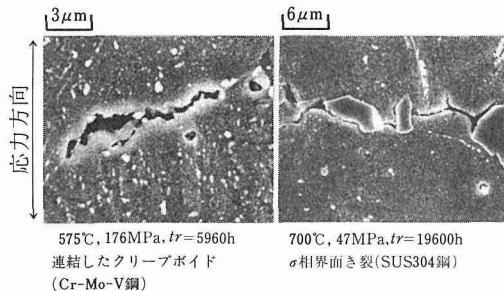


写真1 破壊の素過程としてのクリープポイドとその成長

## a. 計測

10<sup>-5</sup>オーダーの密度変化の計測が可能な高精度密度測定装置を開発したことにより、クリープポイド生成量を精度よく（ポイドの体積率で約0.001%）、かつ簡便に定量計測できるようになり、本研究では密度変化計測によりポイド生成量を定量化した。また、クリープポイドは超音波の伝ば速度に敏感に影響することを明らかにした。そして、ポイドは応力方向に対して垂直な粒界に主に生成されるため、横波を使用した場合には偏波方向により伝ば速度は異なり、応力に対して平行及び垂直な方向の偏波をもつ横波の伝ば速

度比を求ることにより、試料厚さを計測することなくポイドの生成量の検知が可能であることを示した（図3）。

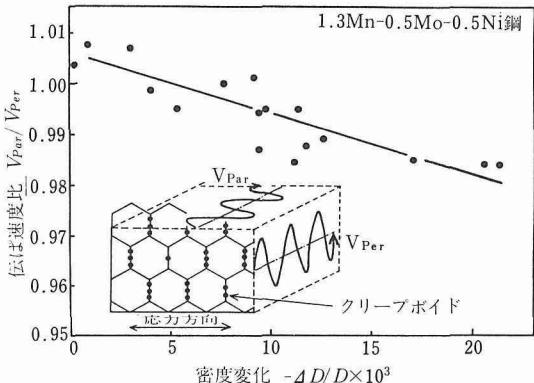


図3 偏波方向の異なる横波の音速比に対するクリープポイド生成量の影響

## b. 評価

クリープ損傷試験片のクリープポイド生成量を密度変化計測により定量化し、密度変化測定データを解析した。その結果、Cr-Mo-V鋼は温度(*T*)、時間(*t*)、ひずみ(*ε*)、及び応力(*σ*)を含むパラメータで、また、オーステナイトステンレス鋼3鋼種は、*σ*相界面のき裂により破壊する長時間破壊領域に対象を絞れば*t/t<sub>r</sub>*(*t<sub>r</sub>*は破断時間)で整理できることが示された。このようにして整理した上記4鋼種のクリープポイド生成量のパラメータ線図をCr-Mo-V鋼及びSUS304鋼について図4及び5に示す。クリープポイド生成

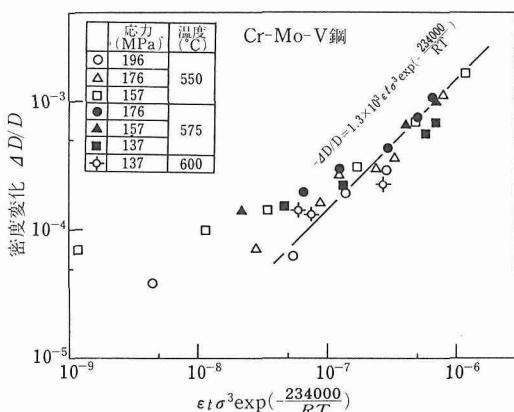


図4 Cr-Mo-V鋼のクリープポイド生成量のパラメータ整理

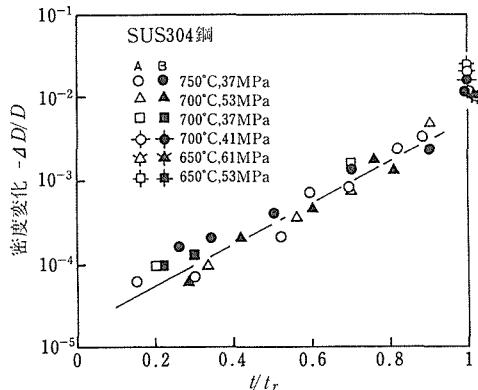


図5 SUS304 鋼のクリープポイド生成量の整理

のヒート間の違いは、Cr-Mo-V鋼では少ないがSUS304鋼及びSUS316鋼では大きい。しかし、図5に示すように、ヒート間のポイド生成量の違いは  $t/t_r$  で整理すると同一曲線で示される。

### 2.3.2 クリープ変形評価

2.25Cr-1Mo鋼の使用温度領域の長時間破壊は、破壊機構領域図よりクリープ延性破壊であると推定される。2.25Cr-1Mo鋼にもクリープポイドがかなり生成するが、破壊の直接原因とならないので余寿命推定の主対象とはならない。そこでクリープ変形を評価するため、θプロジェクション改良法を用いた。

θプロジェクション改良法のクリープ構成式(式(1))を2.25Cr-1Mo鋼の長時間クリープ伸びデータに用いた。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + A \{ 1 - \exp(-\alpha t) \} + B \{ \exp(\alpha t) - 1 \} \quad (1)$$

ここで  $\varepsilon_0$  は瞬間ひずみ、A、 $\alpha$  及びBは定数である。2.25Cr-1Mo鋼の実用上必要な低応力側のデータに適合する  $\varepsilon_0$ 、A、B及び $\alpha$ は表1に示す式で表せた。

表1 2.25Cr-1Mo鋼のθプロジェクション改良法のパラメータ値

$\varepsilon_0$ (無次元)	$\varepsilon_0 = 3.60(\sigma/E)$
A (無次元)	$\log A = 1.746 - 4.965 \times 10^3(\sigma/E) + 1.0056 \times 10^7(\sigma/E)^2$
B (無次元)	$\log B = 5.286 + 2.763 \log(10^3\sigma/E) - 6.268(10^3/T)$
$\alpha$ ( $s^{-1}$ )	$\log \alpha = 16.199 + 3.447 \log(10^3\sigma/E) - 18.874(10^3/T)$
ヤング率 E (GPa)	$E = 445.2 - 899.6 \times 10^{-3}T + 1098.8 \times 10^{-6}T^2 - 494.5 \times 10^{-9}T^3$

### 2.3.3 微細組織変化

クリープ中の微細組織変化はクリープ抵抗の低下や材質の劣化を招くが、破壊の直接原因とはならないの

で、組織変化の計測・評価から直接クリープ破壊の余寿命推定はできないが、どのような条件(温度、応力)でどのくらいの期間使われたかを推定するのには有効である。

組織変化の大きいSUS316鋼及びSUS321鋼について約10万時間までの時間-温度-析出線図を作成した。両鋼は析出物の種類が温度及び時間により大きく変わり、またヒート間の違いが少ないので、使用材の析出物を調べ、同線図と比較することにより、どのような温度及び時間の使用域にあるのかの位置同定ができる。さらに位置同定を精密にするには、析出量が多く、かつ一様な増加傾向を示す $\sigma$ 相の析出量を対象とするのが有効である。

オーステナイトステンレス鋼3鋼種については粒界 $\sigma$ 相の析出量をパラメータ表示した線図を、Cr-Mo-V鋼については転位組織の回復の程度を回折X線半価幅で示した線図を、そして2.25Cr-1Mo鋼については析出物変化を $M_6C$ と $M_{23}C_6$ の析出量との比としてラーソンミラーパラメータで表示した線図をそれぞれ作成した。

### 2.3.4 余寿命予測

クリープポイド、クリープ変形及び微細組織変化に関して、その計測・評価について述べてきた。そこで、これらの知見、評価結果をもとにしたクリープ余寿命予測法の提案を行う。余寿命予測法は対象とする材料によって大きく2種類に分けられる。すなわち、粒界にクリープポイドが生成し、低延性の粒界破壊を生じる「クリープポイド支配型の破壊」の場合とクリープ伸びが大きく、粒内で破断する「クリープ変形支配型の破壊」の場合である。これら両種の破壊に対する余寿命予測法を次に述べる。

#### (1) クリープポイド支配型の破壊

この型の破壊を示すのは、ここで対象とした5鋼種の中では、Cr-Mo-V鋼、SUS304鋼、SUS316鋼及びSUS321鋼である。これらの鋼種について2.3.1項で述べたクリープポイド生成量の評価、すなわち破壊に対してどの段階にあるのかという評価と2.3.3項の微細組織変化の評価、すなわちどのような温度でどのくらいの期間使用されたかの評価とを複合化させた余寿命予測のためのクリープ損傷線図を作成した。図6に一例としてCr-Mo-V鋼とSUS304鋼の線図を示す。使用材のクリープポイド生成量を計測し、さらに転位組織の回復の程度を計測し、図6より破壊に対してどの程度の余裕度があるかを位置同定することにより余寿命の予測が行える。

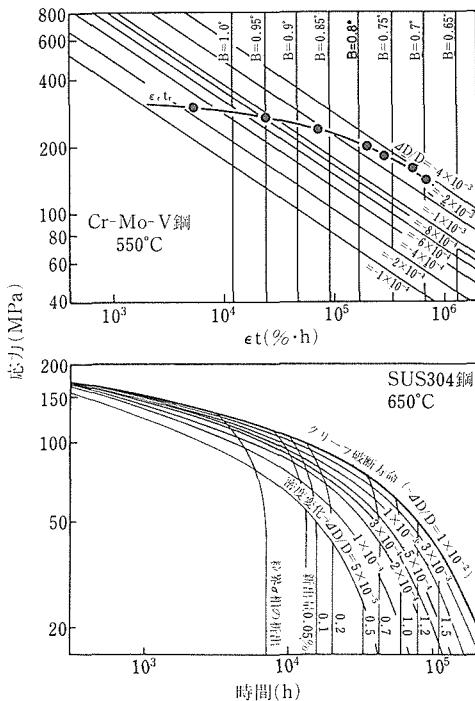


図6 余寿命予測のためのクリープ損傷線図 (Cr-Mo-V 鋼及びSUS304 鋼)

## (2) クリープ変形支配型の破壊

この型の破壊を示すのは 2.25Cr-1Mo 鋼であり、クリープ変形量を基礎とした余寿命予測が有効である。表 1 に 2.25Cr-1Mo 鋼についての  $\theta$  プロジェクション改良法の各定数を示してある。この定数のうち、 $\epsilon_0$  及び  $A$  はヒート間のはらつきは小さく、また  $\alpha$  も実際の使用条件の降伏応力以下の低応力領域でははらつきが小さく、表 1 の値は 2.25Cr-1Mo 鋼の各ヒートに対して共通に適用できる。それに対し、定数  $B$  はヒート間に大きな差異があるため、ヒートごとに求める必要がある。しかし、他の 3 つのパラメータが既知であるので、使用材料の  $\dot{\epsilon}_{min}$  (最小クリープ速度) のみ測定することにより、 $\dot{\epsilon}_{min} = 2\alpha\sqrt{AB}$  の関係から  $B$  を推定できる。またある時点での時間及び伸び測定値を式(1)に代入して  $B$  が推定できる。このようにして  $B$  が決まれば全クリープ曲線が推定でき、余寿命の予測が可能となる。

## 2.4 考 察

材料の傷みの程度の把握や余寿命の予測に必要なクリープ損傷の中味は、材料により、また使用条件により異なり、その評価方法も異なる。ここで取り上げた

5 鋼種の実際の使用条件、例えばボイラ管については ASME のボイラコード最大許容応力等を考慮した損傷評価対象、実用的な損傷計測、評価方法及び余寿命予測法を整理して表 2 に示す。表 2 は本研究の結果の概要を示すことになるが、クリープに関する余寿命予測の具体的な方法の提案であり、当初の目標を達成できた。しかしながら、実用的な観点からはレプリカによる計測技術の確立化、伸び計測の精度向上などの課題が、また、予測精度の向上という観点からは異なったヒート間のはらつき評価が課題として残るであろう。

## 2.5 小 括

クリープ損傷の実体把握、クリープ損傷の計測・評価法の開発、そしてクリープに関する余寿命予測法の提案に至る一連の研究を実施し、次の結論を得た。

(1) 火力発電機器用の主要 5 鋼種について、クリープ破壊機構が短時間破壊から長時間破壊になるに従って変化する様子を示すクリープ破壊機構領域図を作成した。

(2) クリープ破壊機構領域図より、Cr-Mo-V 鋼及びオーステナイトステンレス鋼の実用の温度領域での長時間破壊は、いずれも粒界の炭化物または  $\alpha$  相を起點に発生し、粒界に沿って成長するクリープポイドによる。このようなクリープポイドを定量的に計測する方法として密度変化測定法が適していることを示し、さらに測定精度を上げるため、高精度密度測定装置 ( $1/10^5$  の密度変化の測定可能) を開発した。

(3) クリープポイドによる低延性粒界破壊を示す材料については、余寿命予測の具体的な指標となるクリープポイド生成量と寿命比との関係を求めた。

(4) 破断延性の大きい粒内クリープ破壊を示す 2.25Cr-1Mo 鋼の余寿命予測法としてはクリープ曲線全体とクリープ曲線上のどの位置にあるかを予測する方法が適しており、このような方法として  $\theta$  プロジェクション改良法を応用することを提案するとともに同法により予測するに必要な定数等を整備した。

## 3 クリープ疲労損傷の定量的評価と寿命予測技術の確立

### 3.1 研究目的

本研究は、高温クリープ疲労環境下における材料の損傷、破壊機構を解明して、それらを踏まえた損傷則や寿命予測法を開発するとともに、高温機器の長周期荷重負荷条件など実環境へ適用してその評価技術の検証を行い、寿命予測技術の確立を図ることを目的としている。

表2 各鋼種に対するクリープ損傷計測・評価と余寿命予測

鋼種	損傷因子と計測		評価	余寿命予測
2.25Cr-1Mo鋼	クリープ変形	外径肉厚計測 標点間距離測定	$\theta$ プロジェクション法 $\varepsilon = \varepsilon_0 + A \{1 - \exp(-\alpha t)\} + B \{\exp(\alpha t - 1)\}$	$\theta$ プロジェクション法によるクリープ曲線の予測 ( $\varepsilon_0$ , $A$ 及び $\alpha$ は共通値使用, $B$ は計算値より算出)
Cr-Mo-V鋼	クリープポイド 転位組織の回復	レプリカにより計測 回折X線半価幅測定	ポイドとパラメータ $\{\varepsilon \cdot t \cdot \sigma^n \exp(-Q/RT)\}$ のマスター曲線 半価幅とパラメータ $\{\varepsilon \cdot t \cdot \exp(-Q/PT)\}$ のマスター曲線	ポイドと半価幅評価を複合させたクリープ損傷線図より予測
オーステナイト ステンレス鋼 (SUS304, SUS316) (SUS321)	クリープポイド $\sigma$ 相	レプリカ, 密度測定により計測 レプリカによる析出量の計測	ポイドと $t/t_r$ のマスター曲線 粒界 $\sigma$ 相析出量とパラメータ $t \cdot \exp(-Q/RT)$ のマスター曲線	ポイドと $\sigma$ 相量評価を複合させたクリープ損傷線図より予測

そこで、先ず第I期においては、一定高温下でかつ比較的短時間のクリープ疲労荷重条件のもとでの破断寿命に関して破壊形態や粒界破面率の観点から検討を行い、それらの結果を基にクリープ疲労損傷則及びクリープ疲労寿命予測法を提案した。そして第II期においては、タービンロータ材 1Cr-1Mo-V鋼を供試材とし、高温機器の実環境を模擬した一定高温下の長周期繰返し条件、温度-ひずみ変動条件、及びクリープ疲労複合荷重条件の実環境クリープ疲労試験を実施し、第I期で提案した予測法を適用してその検証を行い、寿命予測技術の確立を図ることとした。

### 3.2 研究方法

#### 3.2.1 供試材

第I期では、各種産業プラントの高温機器用材料としてオーステナイトステンレス鋼、超合金、低合金鋼など種々な材料について基本的なクリープ疲労試験を行い、クリープ疲労損傷、破壊形態等を調べた。第II期では、火力、原子力発電プラントの主要高温機器の一つである蒸気タービンロータに広く用いられている 1Cr-1Mo-V鋼を長周期、実環境下クリープ疲労試験の供試材とした。その化学成分を表3に示す<sup>2,3)</sup>。

#### 3.2.2 試験条件及び試験装置

発電プラントの蒸気タービンロータにおいて、装置の起動・停止あるいは出力変動に伴って受ける温度変

表3 1Cr-1Mo-V鋼の化学成分(とりべ分析値, mass%)

ヒート	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V
AC	0.27	0.32	0.78	0.008	0.002	0.39	1.14	1.13	0.03	0.24
VAC	0.29	0.20	0.75	0.010	0.009	0.34	1.00	1.25	0.14	0.26
VAE	0.30	0.26	0.79	0.016	0.015	0.32	1.03	1.13	0.19	0.23

化は図7(a)のように考えられる。その際、表面部には内部との温度差と内部からの熱ひずみの拘束で図7(b)のような熱応力が発生し、その繰返しによって、クリープ疲労損傷が生じる。

発生する熱応力は温度変動幅や拘束条件によって変化するが、図8のようなケースが考えられている<sup>4)</sup>。

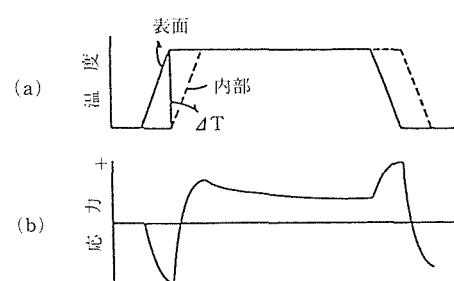


図7 高温機器の温度及び熱応力履歴

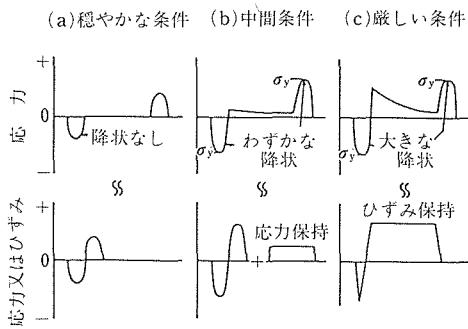


図8 実験室試験のための荷重変動の模擬の仕方

クリープ疲労損傷が重畠される条件を実験室的に模擬する方法としては、図8 (b) に示すようにクリープと疲労とに分離して両者を交互に繰返す波形 (クリープ疲労複合荷重試験波形) と、図8 (c) のような全ひずみ幅  $\Delta \epsilon_i$  の引張側ひずみ保持台形波を最高温度一定下で繰返し与える試験がある。

#### (1) 引張ひずみ保持クリープ疲労試験

クリープ温度域における材料の疲労寿命は図8 (c) のように引張側にひずみ保持が導入されることによって著しく低下する。実機稼働条件から考えられる熱応力の1サイクル当たりの時間は、火力発電プラントで半日、原子力発電プラントで約1週間と言われている<sup>5)</sup>。そのため、実用上は例えば10hあるいは100h周期で数千サイクルに及ぶ長周期長時間クリープ疲労寿命評価が重要となる。

先ず、クリープ疲労基本特性を求めるため、0.1h, 1h ひずみ保持台形波による短時間試験をサーボ油圧式試験機で実施した。立上がりのひずみ速度は  $5 \times 10^{-3}/s$  とした。また、10h 及び 100h ひずみ保持台形波による長周期の試験は、第I期において㈱東京衡機製造所と金材技研が協議のもとに設計、試作した試験機<sup>6)</sup>と、著者らが別途試作したヒートアクチュエータによる新形式の試験装置<sup>6)</sup>を用いて行った。これらの試験機の概要を付録に示す。

#### (2) 温度-ひずみ変動試験

図7に示した実機の熱応力履歴をより忠実に模擬するためには、図9 (a), (b) のように温度とひずみを両方変動させれば、図9 (c) のように図7 (b) と類似の実環境熱応力履歴を発生させることができる。この試験には、ヒートアクチュエータ式長時間クリープ疲労試験機を用いた。1Cr-1Mo-V鋼 ACヒートについて 250°C と 550°C の間で温度変動幅を固定し、かひずみを台形波で与える試験を行った。周期は 5h

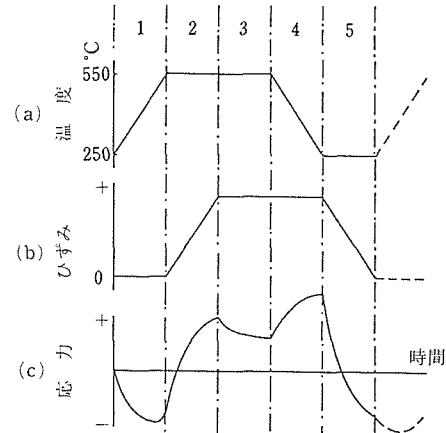


図9 温度-ひずみ変動試験

とした。立上がりのひずみ速度は約  $10^{-5}/s$ 、保持時間は 1h、加熱冷却時間も 1h である。

#### (3) クリープ疲労複合荷重試験

本研究に用いたクリープ疲労複合荷重試験の波形を図10に示す。この試験方法では、応力制御のクリープ荷重とひずみ制御の疲労荷重とが交互に繰返される。本試験は、クリープ荷重部分のクリープ応力 ( $\sigma_c$ ) とクリープ時間 ( $t_c$ ) 及び疲労荷重部分の全ひずみ幅 ( $\Delta \epsilon_i$ ) と繰返し数 ( $N$ ) の4試験因子を有している。本研究では、1Cr-1Mo-V鋼 ACヒートについて 550°C,  $\sigma_c = 265\text{MPa}$  で、VACヒートについて 525°C,  $\sigma_c = 274\text{MPa}$  と 575°C,  $\sigma_c = 196\text{MPa}$  で、 $t_c = 10\text{ h}$ ,  $\Delta \epsilon_i = 1\%$  として、 $N = 4 \sim 35$  回の種々の組合せで試験を実施した。

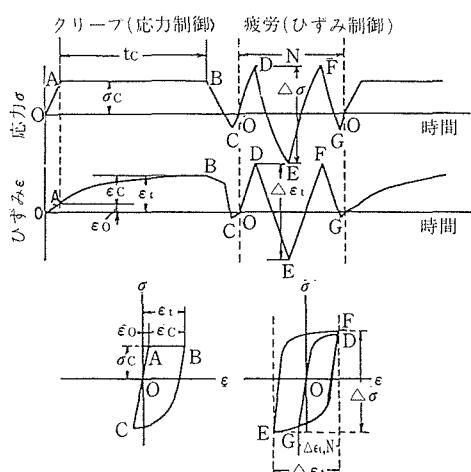


図10 クリープ疲労複合荷重試験方法

クリープ疲労複合荷重試験の結果は線形寿命損傷則<sup>7)</sup>を使って評価した。破断までに蓄積されるクリープ損傷量 ( $\phi_c$ ) 及び疲労損傷量 ( $\phi_f$ ) は次式を用いて計算した。

$$\phi_c = N_c \cdot \frac{t_c}{t_R} \quad (2)$$

$$\phi_f = N_c \cdot \left( \frac{N-1}{N_f} + \frac{1}{N_{ff}} \right) \quad (3)$$

ここで、 $N_c$  は破断までの複合荷重波形のブロック数、 $t_R$  は  $\sigma_c$  の値でクリープ試験した場合の破断時間、 $N_f$  は  $\Delta \epsilon_c$  の値で疲労試験した場合の破断繰返し数、 $N_{ff}$  は疲労荷重部分での第  $N$  サイクルのひずみ幅 (図 10 の  $\Delta \epsilon_{1,N}$ ) に対応する破断繰返し数である。

### 3. 3 研究成果

#### 3. 3. 1 引張ひずみ保持クリープ疲労試験結果とその評価法の検討

先ず初めに、短時間データを基に、以下のような新たなクリープ疲労寿命予測法<sup>8)</sup>の提案を行った。1h ひずみ保持程度までの短時間試験においても、クリープ疲労寿命の低下の度合いは鋼種、ヒート、試験温度及び保持時間に強く依存した。しかし、三角波試験 (ひずみ保持なし) の疲労寿命  $N_0$  に対するひずみ保持台形波のクリープ疲労寿命  $N_h$  の比とクリープ疲労の粒界破面率の関係は図 11 のように、鋼種、ヒート、

試験温度、保持時間にほとんど依存せず、1 対 1 の関係が認められた。また、この粒界破面率は、クリープ疲労寿命時間に相当するその材料のクリープ破断延性値  $D_c$  とも、図 12 のように良い相関があった。したがって、図 11、図 12 からクリープ疲労寿命は、粒界破面率を介してクリープ破断延性値と相関があると考えられた。

鋼種及び試験温度条件ごとにクリープ破断延性値で基準化した非弾性ひずみ幅  $\Delta \epsilon_c/D_c$  とクリープ疲労寿命  $N_h$  の関係をとると、

$$\frac{\Delta \epsilon_c}{D_c} \cdot N_h = C \quad (4)$$

なる実験式が得られた。定数は、オーステナイトステンレス鋼、NCF800 鋼の場合に 600°C で  $\alpha = 0.62$ 、 $C = 0.50$ 、700°C で  $\alpha = 0.74$ 、 $C = 0.59$ 、1.25Cr-0.5Mo 鋼の場合に 600°C で  $\alpha = 0.69$ 、 $C = 0.49$  であった。 $D_c$  にクリープ疲労寿命時間と同じ時間のクリープ破断延性を用いれば式(4)より、クリープ疲労寿命を推定することができる。 $D_c$  の値が不明であったり、長時間側のデータがない場合は、金材技研クリープデータシートが参考となる。このデータシートには、38 鋼種にのぼる耐熱材料の多数ヒートについて約 10 万時間までの  $D_c$  の値が記載されている<sup>9)</sup>。

次いで、このような寿命予測法の長時間試験への適

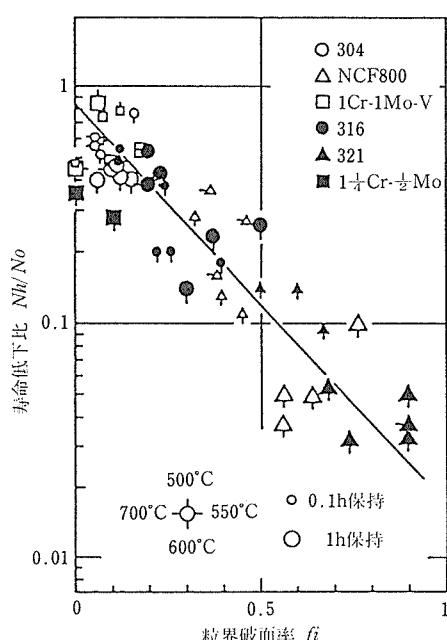


図11 寿命比と粒界破面率の関係

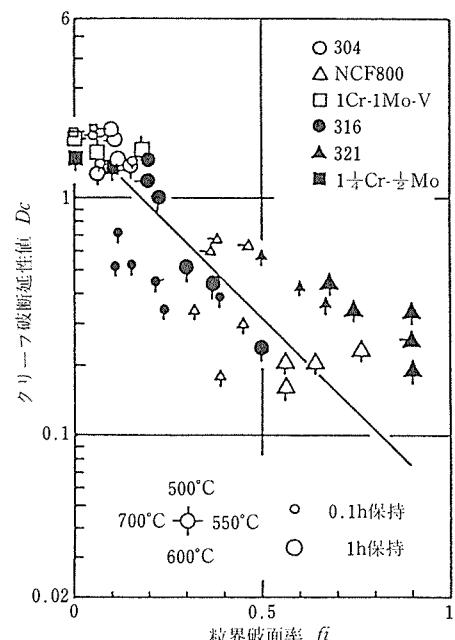


図12 クリープ破断延性値と粒界破面率の関係

用を検証するために、表3に示した1Cr-1Mo-V鋼3ヒートに対して試験した。先ず、0.1h, 1hひずみ保持台形波試験の結果から、式(4)を求めた。その結果を図13に示す。これらの供試材は、図14に示すようなクリープ破断特性を有している。このようなクリープ破断延性値の時間依存性等から長時間クリープ疲労寿命の予測曲線を求めるとともに、実際の長時間データを求めた。その結果が図15である。

図15の長時間クリープ疲労寿命予測曲線(点線)を得るに必要な関係式は、次のとおりである。

$$\frac{\Delta \epsilon_i}{D_c} \cdot N_h^{0.92} = 1.44 \quad (5)$$

ACヒート:

$$\log D_c = 0.2219 + 0.0212(\log t_r) + 0.00232(\log t_r)^2 - 0.00154(\log t_r)^3 \quad (6)$$

VACヒート:

$$\log D_c = 0.1997 + 0.00928(\log t_r) + 0.01316(\log t_r)^2$$

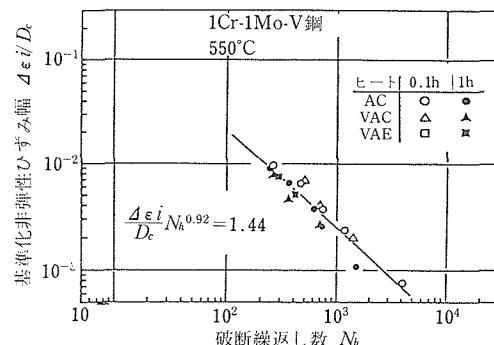


図13 クリープ破断延性値を基準化した非弾性ひずみ幅と寿命との関係

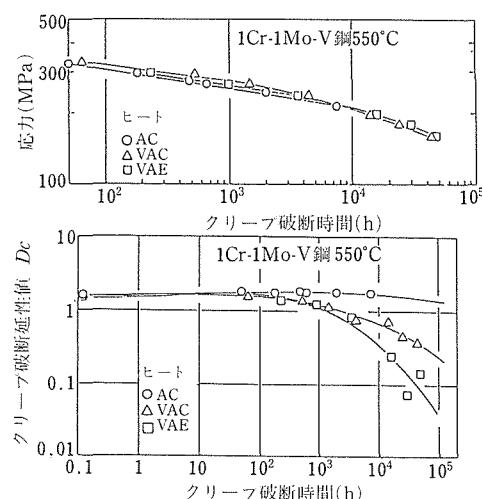


図14 1Cr-1Mo-V鋼のクリープ破断特性

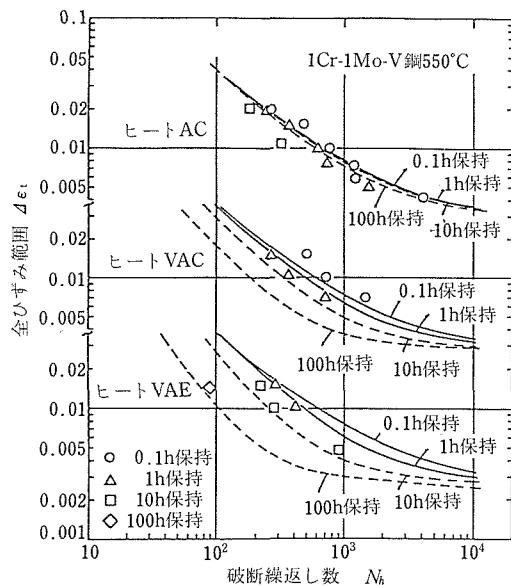


図15 長時間クリープ疲労寿命予測曲線とその検証

$$-0.00957(\log t_r)^3 \quad (7)$$

VAEヒート:

$$\log D_c = 0.1627 + 0.0446(\log t_r) + 0.0396(\log t_r)^2 - 0.0224(\log t_r)^3 \quad (8)$$

$$\epsilon_i = \Delta \epsilon_i + 3.91 \times 10^{-3} \Delta \epsilon_i^{0.031} \quad (9)$$

たとえば、VAEヒートの100hひずみ保持試験の $N_h$ を推定するには、式(8)のクリープ破断時間 $t_r$ の代りに $100N_h$  ( $t_r = 100N_h$ )に置きかえた $\log D_c$ を式(5)に代入し、 $\Delta \epsilon_i$ と $N_h$ との関係、さらに式(9)を用いて $\Delta \epsilon_i$ と $N_h$ との関係を求めればよい。

図15の□、◇印が実際の10h、100hのひずみ保持台形波試験のデータであり、予測曲線(点線)と良く一致した。このことから、提案したクリープ疲労寿命予測法は、1Cr-1Mo-V鋼についても適用できるとともに、長時間側においても十分な精度で予測できるものと考えられる。

なお、本供試材のうち、1983年に製造されたACヒートのリン(P)、硫黄(S)などの不純物は、1966年に製造されたVAC、VAEヒートに比べ低い値になっている。タービンロータ用1Cr-1Mo-V鋼のP及びSの含有量は製造技術の進歩に伴って近年著しく低く抑えられるようになってきている<sup>10)</sup>。1Cr-1Mo-V鋼(ケーシング材)では、不純物量の多少とクリープ破断強度の間には直接的な相関関係はみられないが、クリープ破断延性値との間には強い相関関係があると言われている<sup>11)</sup>。本供試材の場合も破断延性値は、P、

S成分の多いヒートのほうが、長時間側で低下している。

### 3. 3. 2 温度-ひずみ変動試験結果とその評価法の検討

温度-ひずみ変動試験は、図9のように1から5の要素に分けられる。そして、1, 4はひずみが拘束された状態で温度が上昇、低下するいわゆるひずみ拘束熱疲労試験とみなすことができる。同様に2, 5は温度一定で引張り、圧縮ひずみが与えられるいわゆる一定高温下のslow-fast波試験、3が一定高温下でひずみ保持されるいわゆる台形波試験とみなした。

ひずみ拘束熱疲労は、温度上昇時に圧縮応力、温度低下時に引張応力が発生し、逆位相の熱疲労と呼ばれる。しかし、ひずみを完全に拘束した状態では、温度変動による膨張あるいは収縮のひずみ範囲は1Cr-1Mo-V鋼の場合に250°C~550°C間で約0.4%程度であるので、破壊まで達する試験を実施するには長時間を要する。そのため、加速試験として温度変動とひずみを逆位相で与えるthermo-mechanical試験を行った。その結果が図16の×印であり、熱膨張ひずみ分(0.4%)を上のせしたもののが●印である。●印は図15の550°C一定のひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 10^{-3}/\text{s}$ の三角波試験結果(○印)とほぼ一致する。したがって、完全拘束熱疲労試験データは、この三角波試験データで代用することができると考えられる。この場合、250°C~550°Cの間の完全拘束熱疲労の寿命は約30,000回であった。

また、一定高温下のslow-fast波、及びひずみ保持台形波のデータは、それぞれ $10^{-5}/\text{s} \sim 3 \times 10^{-3}/\text{s}$ のslow-fast波、1hひずみ保持台形波の結果を用いた。それらのデータは図17に示す。図17の◇印は、温度-ひずみ変動試験の結果である。温度-ひずみ変動試験の寿命 $N_4$ を、3つに分割したそれぞれの試験の寿

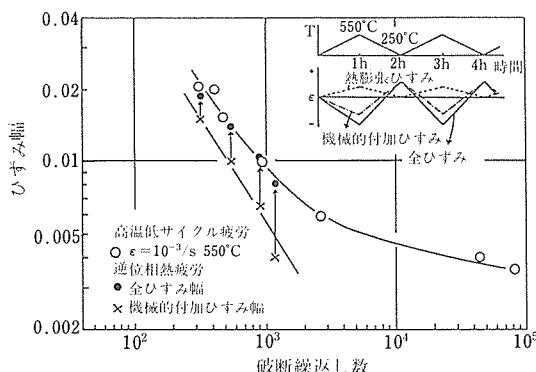


図16 逆位相熱疲労試験と温度一定三角波試験の結果

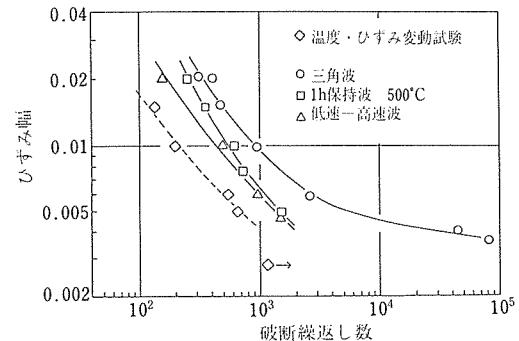


図17 温度-ひずみ変動試験の寿命予測とその検証

命 $N_1, N_2, N_3$ からマイナー則

$$\frac{1}{N_4} = \frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} + \frac{1}{N_3} \quad (10)$$

により予測してみた。すなわち、式(10)を用いて求めた温度-ひずみ変動試験の寿命は図17の点線のようになり、実データ(◇印)と良く一致した。ただし、各波形の寿命は、同一ひずみレベルの値を用いた。

以上のように、実環境を模擬した温度-ひずみ変動試験の寿命は、試験の容易な一定温度下の各ひずみ波形データを用いることによって評価することができた。ひずみ保持が長時間になる場合は、前節のクリープ破断延性値を用いた寿命予測法を応用すれば良いと考えられる。

### 3. 3. 3 クリープ疲労複合荷重試験結果とその評価法の検討

VACヒートのクリープ疲労複合荷重試験結果を図18に示す。図は、クリープ疲労複合荷重試験における、破断までのクリープ時間の総和( $\Sigma t_c$ )とクリープ試験における破断時間との比較を示す。クリープ疲労複合荷重試験の破断寿命は $N$ の増加に従って短くなっている。なお、クリープ破壊機構は材料、温度及

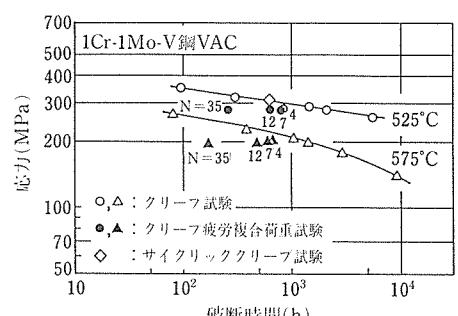


図18 クリープ疲労複合荷重試験結果

び応力条件によって変わる<sup>12)</sup>。VACヒートのクリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件(温度及び $\sigma_c$ )は、クリープ試験での粒内破壊様式領域に対応していた。

クリープ疲労複合荷重試験結果について、破断までに蓄積されたクリープ損傷量( $\phi_c$ )及び疲労損傷量( $\phi_f$ )を式(2)及び(3)を使って計算した。結果を図19に示す。図にはACヒート及びVACヒートの結果を示す。また、米国金属性質評議会(Metal Properties Council)で行われたInterspersion試験の結果<sup>13)</sup>も示す。1Cr-1Mo-V鋼の $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係は、供試材のヒート及び試験温度に関係なく、 $\phi_c=0.5$ と $\phi_f=0.6\sim0.8$ とを上側に凸に結ぶ関係であった。

ACヒート及びVACヒートのクリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件は、クリープ試験での破壊様式が粒内破壊となる荷重条件に対応していた。これと同じクリープ破壊様式、すなわちクリープ損傷様式に対応するクリープ荷重条件で試験を行ったSUS304及び316鋼の $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係<sup>14~16)</sup>との比較を試みた。比較結果を図20に示す。SUS304及び316鋼と1Cr-1Mo-V鋼の $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係は上側に凸の関係であり、形は似ている。しかし、両鋼種の $\phi_c$ 軸と交わる $\phi_c$ 値は異なっていた。以上の結果から、クリープ疲労複合荷重試験のクリープ荷重条件がクリープ破壊様式図上で粒内破壊様式領域に対応する場合には、上側に凸の関係になることが確かめられたが、 $\phi_c$ 値は鋼種によって、特に材料の繰返し軟化や硬化特性に依存することがわかった<sup>17)</sup>。

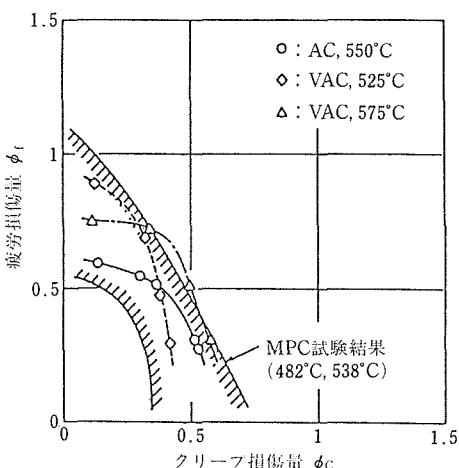


図19 1Cr-1Mo-V鋼についてのクリープ疲労複合荷重試験から得られた $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係

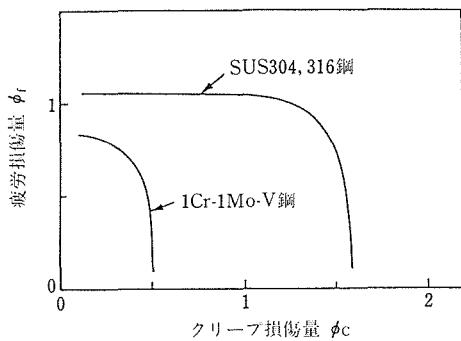


図20 1Cr-1Mo-V鋼とSUS304及び316鋼との $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係の比較

第Ⅰ期ではSUS316鋼について種々のクリープ損傷様式条件でクリープ疲労複合荷重試験を行い、クリープ損傷様式と $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係との関連を明らかにし、クリープ損傷様式を考慮した寿命予測法を提案した<sup>18)</sup>。そこで、1Cr-1Mo-V鋼についても同様の検討を行うため、ACヒートについて引張ひずみ保持台形波疲労試験を行い、引張ひずみ保持台形波疲労試験から得られる $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係とクリープ疲労複合荷重試験から得られた $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係との比較を試みた。図21は両試験方法による $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係の比較結果を示す。試験方法により $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係は異なっており、引張ひずみ保持台形波疲労試験の場合 $\phi_c$ 値の蓄積はほとんどない。2.25Cr-1Mo鋼も同じ傾向を示した<sup>17)</sup>。一方、SUS316鋼では、両試験方法から得られた $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係は等しく、 $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係に及ぼす

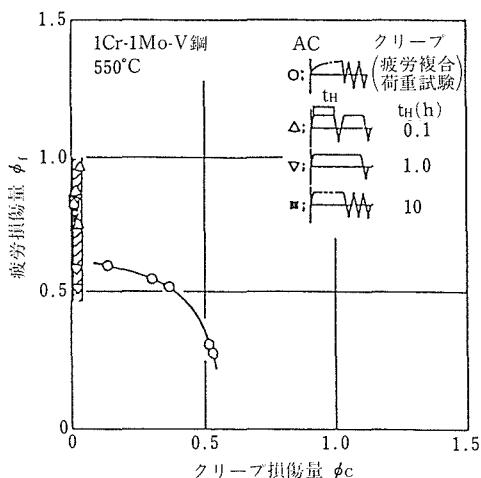
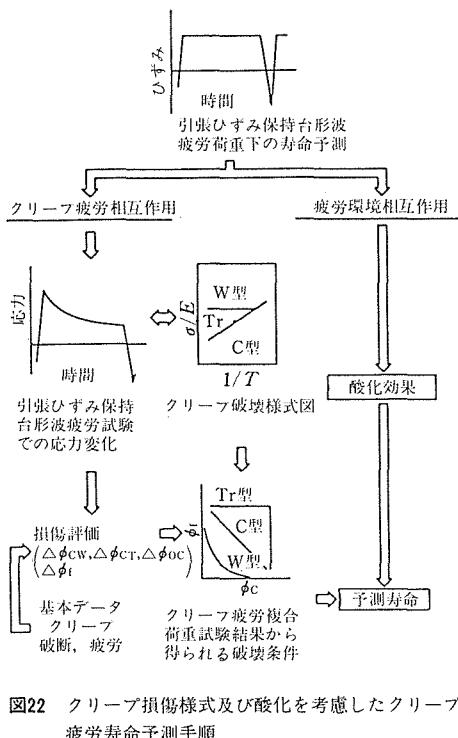


図21 クリープ疲労複合荷重試験と引張ひずみ保持台形波疲労試験から得られた $\phi_c$  vs.  $\phi_f$ 関係の比較

荷重波形効果はみられなかった<sup>19)</sup>。1Cr-1Mo-V 鋼及び 2.25Cr-1Mo 鋼は SUS316 鋼に比べて高温酸化の影響を受けやすい材料である。このことから、 $\phi_c$  vs.  $\phi_f$  関係が荷重波形により異なるのは材料の酸化に対する感受性が関係しているように思われる。そして、1Cr-1Mo-V 鋼については引張ひずみ保持台形波疲労試験の場合、破断寿命に対して酸化の影響を無視できないと思われた。そこで、第 I 期で提案した寿命予測手順<sup>18)</sup>に加えて、酸化の影響も考慮する寿命予測法を提案する。この寿命予測手順を図 22 に示す。この手順での酸化効果についてはまだ不明の点も多い。この点については今後の課題としたい。



### 3. 4 小 括

第 I 期におけるクリープ疲労損傷の定量的評価法の開発に関する金属学的検討に引き続き、第 II 期では実環境クリープ疲労損傷寿命予測技術の確立を目指し研究を行った。これらの研究をとおして、以下の 3 通りのクリープ損傷と疲労損傷が重畠する条件下の寿命評価法を検討し、一部試験法の提案も行った。

(1) 長周期台形波の繰返しひずみ波形条件下の寿命評価法（延性基準化疲労寿命則）

- (2) 一定応力によるクリープと繰返しひずみによる疲労とが交互に作用する（クリープ疲労複合荷重）条件下の寿命評価法（修正線形累積損傷則）
  - (3) 温度とひずみが変動する条件を模擬する試験法の提案とその寿命評価法（ひずみ波形分割法）
- 個々の手法の内容及びその有効性などは、前節までに述べたとおりである。

このように本研究では試験法及び寿命評価法が多様となったが、これはクリープ損傷と疲労損傷の重畠の仕方が種々多様にあることによるものである。ここで扱った 3 通りの負荷形態は、実機が受ける負荷形態を模擬する代表的なものであり、実機部材のクリープ疲労寿命を評価する際には、対応した寿命予測法を適用することにより十分対応できるものと思われる。なお、本研究では限られた材料の範囲で、提案した寿命予測法の妥当性を検討した。種々の材料に対して適用するには、それなりの基礎データの蓄積と、材料に依存した特異な挙動が起らぬかどうかの確認が必要である。また、このようなデータと知見の蓄積は、提案した寿命予測技術の高度化を図る上でも重要なことである。

## 4 腐食疲労損傷の定量的評価と寿命予測技術の確立

### 4. 1 研究目的

本研究は、公共構造物の腐食疲労寿命予測技術の基礎を確立する目的で、科学技術庁振興調整費研究として昭和 58 年度～60 年度の第 I 期、昭和 61 年度～62 年度の第 II 期の 5 年間にわたって行われた。

第 I 期においては、中性塩化物環境としての人工海水と 3% NaCl 水溶液中での実験室内腐食疲労試験を行い、代表的な構造用鋼として SM50B, HT80, SUS403 及び SUS304 鋼について腐食疲労における表面損傷の形態並びに材料、環境などの電気化学的特性に注目してき裂発生寿命を評価するとともに、き裂伝ば速度に対する加減則因子の作用を力学的、及び電気化学的に評価し、腐食疲労寿命予測の考え方を示した。

第 II 期においては、この第 I 期で開発した寿命予測フローの実機への応用・改良を計ることを目的に、より実機に近い環境として変動荷重下、実際の変動環境、さらに溶接構造物を想定し、我国で最も普遍的な腐食性環境と考えられる海洋環境下で実環境実荷重腐食疲労試験（以下フィールド試験と呼ぶ）を実施した。

### 4. 2 腐食疲労破壊のメカニズム

腐食疲労における破壊過程は、一般に環境中における

る材料表面での腐食ピットの発生・成長過程、さらに成長したピット底からのマクロな疲労き裂の伝ばで表されると考えられる。図23には腐食疲労中、試験片表面に形成される腐食ピットの成長特性を示した。

腐食ピット深さは、繰返し速度に依存せず、腐食環境にある間に依存していることがわかる。また、全面腐食による減肉は図中の曲線Bのようになり、これら腐食減肉、ピット成長速度、ピット底の応力集中部からの疲労き裂伝ばの相互作用により腐食環境下の見掛けのき裂伝ば特性が定まっていると考えられる。

一般に、疲労き裂伝ばは図24(a)～(e)に示すように外的負荷によりき裂先端にすべり新生面が作られ、そこでの環境との反応過程で生じた皮膜形成により除荷時の逆すべりが阻止されることにより生じると考えられる。この新生面における環境との反応速度が環境中の疲労き裂伝ばの加減則を支配しているものと考えられ、本研究においてはこれを電気化学的に調べるために引っかき電極法を開発した。

図中には、この引っかき電極法による新生面の反応過程も合わせて示している。新生面の環境との反応が極めて短時間で終了しているのがわかる。図25には、この引っかき電極法により求めた皮膜形成率  $R_c$  と、き裂伝ば試験から求めた環境による加速の割合の実測値  $R_s$  との関係を示した。材料によらず両者の間に良い相関があり、金属新生面の電気化学的特性から腐食疲労き裂伝ば特性の繰返し速度効果が予測可能なこと

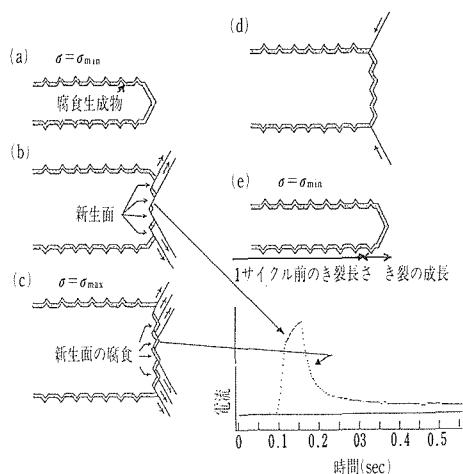
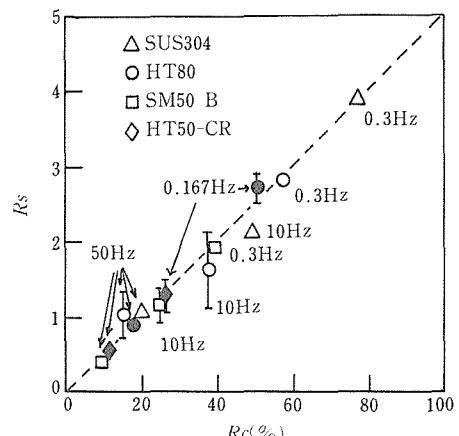


図24 新生金属面の皮膜形成とき裂伝ばモデル

図25 き裂伝ばの加速率  $R_s$  とすべり面の腐食率  $R_c$  との関係

がわかり、これらの成果をもとに行なった腐食疲労寿命予測は実測値と良い一致を示した。

この腐食環境におけるき裂伝ば機構に基づく腐食疲労寿命予測の考え方を図26にフローとして示した。このなかで、き裂伝ば速度がピット成長速度より大きくなる条件をどのように決定するかが問題であるが、第1近似としては、ピットを鋭いき裂とみなしたときの応力拡大係数範囲が、腐食疲労き裂伝ばの下限界条件を超えるかどうかで判定されるものと考えられる。なお、各論の詳細については、本稿末尾の発表論文を参照されたい。

#### 4. 3 フィールド試験方法

以上のように、実験室条件で行なう腐食疲労試験に関しては、引っかき電極法による電気化学的評価とき裂

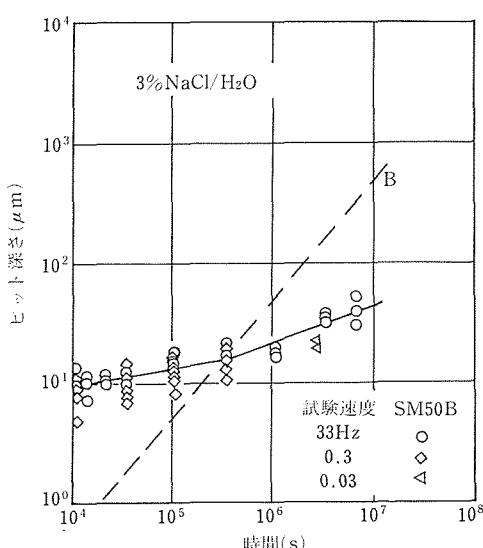


図23 腐食ピット成長特性(3%食塩水中、SM50B鋼)

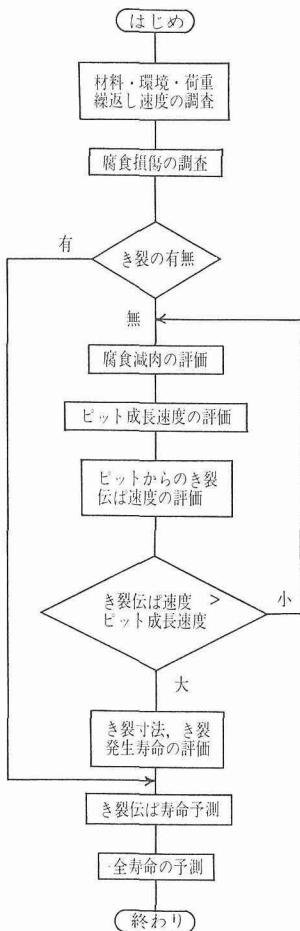


図26 腐食疲労寿命予測のフロー

伝は特性に基づく基本的特性から寿命予測を行う方法が提案された。そこで、次に作用荷重が時間とともに変動する実環境中での検討を行った。

#### 4. 3. 1 試験装置

写真2のようなフィールド試験装置を試作した。これは図27に示したように、主フロートに取付けられた16本の試験片が、それぞれの先に取付けてある容量20リットルの浮きの浮力による変動片持ち曲げ荷重を受けるようにしたもので、箱型主フロート自身は、2本の支柱により、ペアリングを介して前後、左右の動きを拘束されて海面に浮かび、潮位変化（装置を設置した室蘭港では1.5~2m）に対応して、上下方向にのみ滑らかに動くようにしてある。また、試験片は水面下ほぼ30cmの所で、常に海水に浸漬している状態とした。

#### 4. 3. 2 供試材

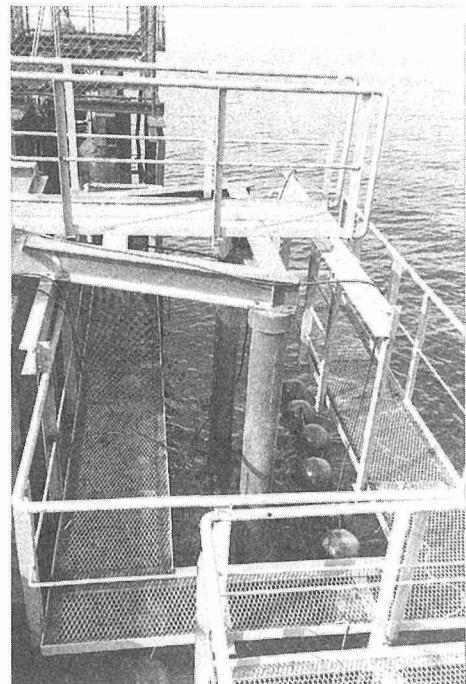


写真2 フィールド試験装置

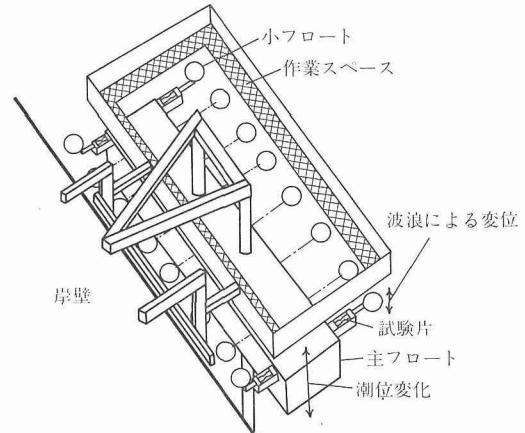


図27 フィールド試験装置の模式図

供試材としては、板厚9mmのSM50B圧延鋼板及び板厚25mmに鍛造された3.5%Ni鋼を用いた。それぞれの供試材の化学成分及び機械的性質については、表4に一括して示した。

#### 4. 3. 3 試験片

用いた試験片形状は板厚9mmの片持ち曲げ試験片である。フィールド試験片として、SM50B鋼については母材試験片と横突合せ溶接継手試験片の2種類

表4 供試材の化学成分と機械的性質

鋼種	化学成分(mass%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
SM50B	0.15	0.36	1.38	0.023	0.006	—	—	—	0.004
3.5%Ni-Cr-Mo-V	0.25	0.05	0.22	0.005	0.004	3.73	1.72	0.41	0.12
機械的性質(MPa, %)									
鋼種	$\sigma_y$	$\sigma_B$	$\delta$	Hv					
SM50B	461	559	24	150					
3.5%Ni-Cr-Mo-V	852	952	24	270					

とし、母材試験片については、黒皮付きのままと表面を研磨したものの2種類を用いた。溶接施工は、角変形ができるだけ小さくなるようにX開先とし、低水素系溶接棒を使用した被覆アーク溶接を行った。溶接継手試験片としては、余盛付きのまま用いた。また、大きな溶接板から試験片を切り出しているため溶接施工による残留応力はほぼ解放されていると思われる。3.5%Ni鋼については表面研磨試験片のみを用いた。実験室試験では母材及び溶接継手から削り出した直径10mmの小型丸棒試験片を用いた。溶接継手からのサンプリングは、試験部が溶接部に一致するようにした。

#### 4.3.4 試験条件

フィールド試験は、装置を室蘭港日本製鋼所岸壁に設置し、実海洋環境で行った。試験は昭和62年2月から開始し、年間を通じたフィールド試験を行った。個々の試験片に加わる曲げ応力は、浮きと試験片との間のレバーの長さを5段階に変え、曲げモーメントの大きさを変えることにより5レベルを設定した。今回の試験の場合、最大曲げ応力の値(公称値)は190MPaから330MPaまでの範囲に設定した。比較のために行った同一チャージの材料を用いた実験室試験はASTM人工海水中における回転曲げ腐食疲労試験を行い、試験速度を0.03, 0.3, 3.0, 30Hzの4段階に設定して実施した。

#### 4.3.5 フィールド試験に用いた計測系

試験片には、ひずみゲージを貼付し、試験中の実荷重(試験片表面のひずみ)の頻度分布を連続計測することにした。実荷重計測には16ビットのパソコンを用い、テレメータひずみ計及び通常の動ひずみ計の両者を用い、それからの信号をA/D変換した後、最大値と最小値検出とレインフロー計数処理を行って、最大、最小値の実荷重頻度分布マトリックスを生成し、

あらかじめ設定した時間ごと、及び設定した繰返し数ごとに、それまでの実荷重累積頻度分布マトリックスを記録した。このマトリックスは荷重振幅成分と平均荷重成分の両方について32×32の大きさを持っている。したがって本フィールド試験の場合、信号波形の解析の際の分解能はひずみ換算で約 $160 \times 10^{-6}$ 、弹性曲げ応力換算で約32MPaとなっている。

#### 4.4 フィールド試験環境

##### 4.4.1 実荷重波形

図28には、フィールド試験中モニターしたひずみ信号波形の例と、その高速フーリエ解析(FFT解析)の結果を示した。この場合の測定環境は、波高が20~30cm程度と比較的穏やかであったが、FFT解析結果からもわかるように0.1~0.7Hzの波の上に、3~7Hzの小さな波が重畠しているランダム波形となっていた。この傾向は、年間を通して変わらなかった。このひずみ信号波形の最大・最小値を検出する際は、フィルタリング処理をし、ひずみ換算で $20 \times 10^{-6}$ 以下の信号は除いた。

##### 4.4.2 季節による実荷重頻度分布の変化

図29にフィールド試験で計測された実荷重振幅の頻度分布の季節による差異を示した。図中、(a)は昭和62年3月の累積頻度分布、(b)は62年6月の累積頻度分布である。年間を通してみれば、4月~6月、8月~10月が比較的穏やかで、冬期間、特に2月頃は大振幅が加わる非常に厳しい環境になっていることがわかった。フィールド試験に用いた試験装置は波高の変化を利用しているため、特に風力と風向により負荷される荷重が大きく変動する。実際に、試験期間中の気象条件として平均風速が10m以上の日数を調べてみると、季節ごとの荷重振幅の頻度分布の変化とよ

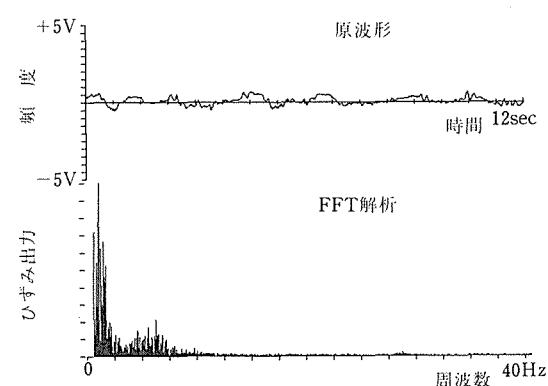


図28 ひずみ波形例と高速フーリエ解析結果

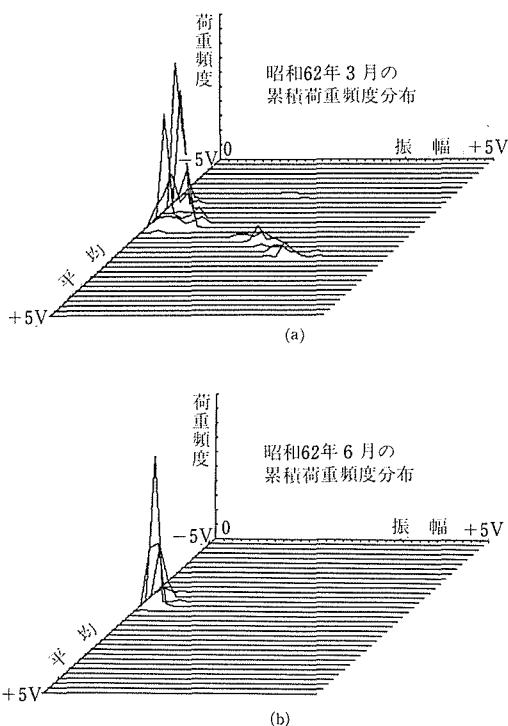


図29 実荷重の累積荷重頻度分布

く対応していた。

#### 4.5 試験結果

##### 4.5.1 実験室試験の腐食疲労 S-N 曲線

図30に、ASTM人工海水中で行ったSM50B鋼の回転曲げ腐食疲労試験結果をS-N線図として示した。図中の○印は母材からの削り出し試験片の場合、●印は溶接継手からの削り出し試験片の場合である。溶接継手の場合、高寿命領域で試験速度の高いほうが長寿

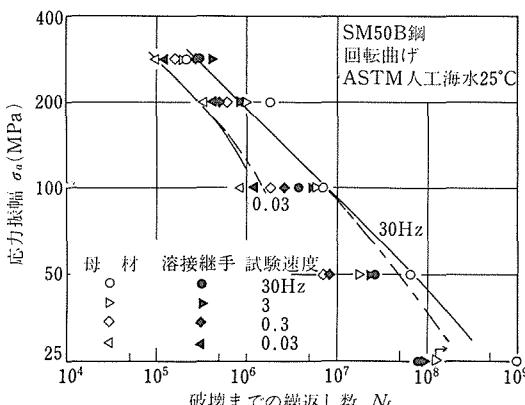


図30 回転曲げ腐食疲労試験結果(人工海水中, SM50B鋼)

命側になる傾向にあるが、全体として母材と継手との間で腐食疲労特性に顕著な差はみられなかった。図31には3.5%Ni鋼母材のASTM人工海水中の腐食疲労試験結果を示した。SM50B鋼に比べると全体に長寿命側になっていた。図30には、著者ら、本研究の第I期で開発したSM50B鋼についての回帰式を実線で、 $K_{max}$ 一定の疲労き裂伝ば特性から推定した予測曲線を一点鎖線で示した。これから、これらの回帰式や予測曲線が実験結果とよく一致していることがわかり、実験室環境での腐食疲労寿命の予測は第I期で開発した手法により十分な精度で行えることがわかった。

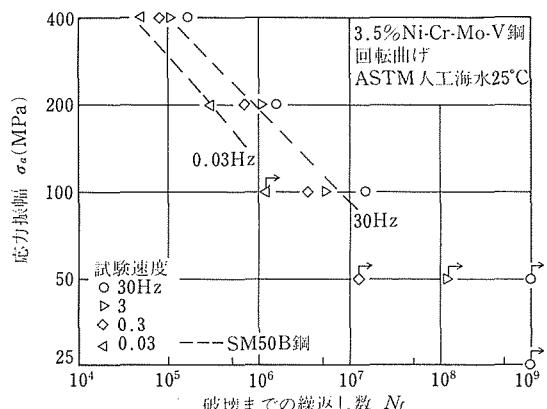


図31 回転曲げ腐食疲労試験結果(人工海水中, 3.5%Ni鋼)

##### 4.5.2 フィールド試験の実荷重振幅の頻度分布

フィールド試験において、破断までに累積された荷重振幅頻度分布の例を図32に示した。これは、黒皮付母材試験片で設定応力が330MPaの場合である。縦軸はひずみ振幅であり、32目盛りがひずみ振幅 $5000 \times 10^{-6}$ に相当している。また、解析の際の分解能の問題からひずみ振幅が $160 \times 10^{-6}$ 以下、弾性曲げ応力換算で32MPa以下については解析から除いた。さらに、フィールド試験の荷重振幅の頻度分布を代表するパラメータとしてrms値(2乗平均平方根)を用い、図中に示した。また、図からもわかるように、回数は少ないものの、非常に大きなひずみ振幅が加わっており、破断した試験片が、程度に差はあっても多かれ少なかれ塑性変形しているのは、このような大振幅ひずみによるものと思われる。また図中の破断までの繰返し数は、計測しているひずみ波形のうち完全にループを描いたものの数だけ計算して求めた。つまり、本研究では最大値、最小値のレインフロー計数を行っているため、信号波形をMIN→MAXとMAX→MIN

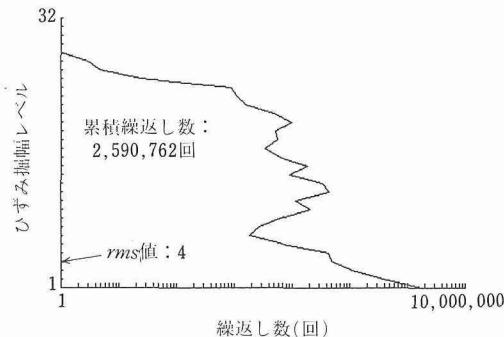


図32 破断までに累積された実荷重振幅頻度分布の例  
(SM50B鋼, 黒皮付母材)

に分け別個に計数しており、解析にはこの両者の値の積集合として求めた。

#### 4. 5. 3 破面観察の結果

実験室試験及びフィールド試験で得られた破断試験片について、試験片表面及び破面の観察を行った。

写真3には、フィールド試験の例として黒皮付母

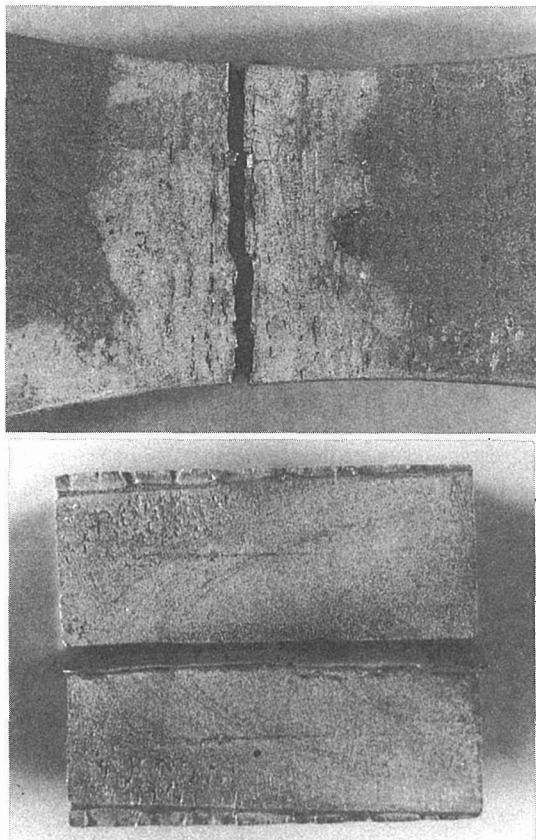


写真3 フィールド試験の試験片破断状況

材の例を示した。母材試験片の場合、試験片表面には微細なき裂が多数見られ、破面にはビーチマークも認められた。溶接継手の場合は余盛付試験片を用いたため、破断はすべて余盛止端部からの破断となっていた。しかし、母材試験片と同様、止端部からの主き裂のはかに、周辺に多数のき裂が存在していた。破面にも母材試験片の場合と同様にビーチマークが認められた。

写真4には、フィールド試験の場合の試験片表面のSEM観察結果を示した。実験室試験の場合と同様に、腐食ピットが疲労き裂発生の起点になっており、実環境下での腐食疲労き裂発生の機構は、実験室環境での観察結果と基本的差異はないと考えられる。

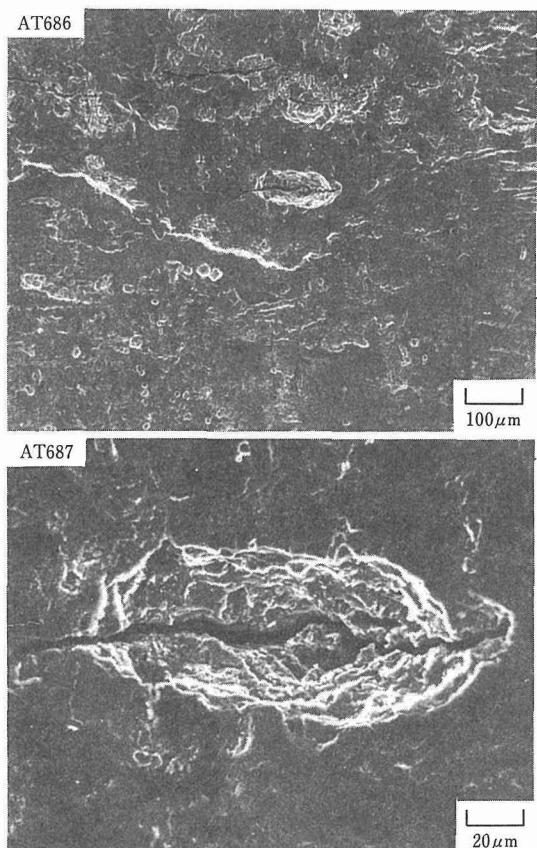


写真4 フィールド試験片のSEM観察結果

#### 4. 6 考 察

##### 4. 6. 1 フィールド試験のき裂伝ば特性

前述したように、破断試験片でのマクロ観察及びSEMを用いたミクロ観察結果から、実環境下での腐食疲労き裂発生の機構に実験室環境と大きな差異がな

いことがわかった。図 33 には、フィールド試験の破断試験片について、その破面上に残ったビーチマークから、フィールド試験中のマクロな疲労き裂伝ば特性を示した。この場合、 $\Delta K$  の計算に際しては、慣例に従い実荷重振幅の  $rms$  値を用いた  $\Delta K_{rms}$  の値を用いている。図中の実線及び破線はそれぞれ SM50B 鋼、3.5%Ni 鋼についての高  $R$  (応力) 比での実験室環境の結果である。破面のビーチマークから求めたマクロな疲労き裂伝ば特性は、母材と溶接継手との間で特に差異はみられず、全体に実験室環境の結果から外れる傾向にあるが、低  $\Delta K$  領域ではほぼ一致している。これは外力としての波浪応力が変動応力であるため、リターデーションによるき裂伝ば速度の減速が生じていることと、写真 3 からもわかるように、疲労き裂発生点近傍でのビーチマークが破面の腐食損傷のため得られず、き裂が板厚方向に相当進展した状態で得られたものを解析しており、塑性変形が生じているための 2 つの原因が考えられる。しかしながら、図 33 の傾向から、き裂が小さい領域では実験室環境のデータとほぼ一致するものと推測され、き裂伝ば特性については荷重振幅の頻度分布の  $rms$  値で評価すれば、実験室環境のデータが実際のフィールド環境にもある程度適用可能と思われる。

#### 4. 6. 2 フィールド試験の寿命特性評価

図 34 に、フィールド試験結果を横軸に、破断までの時間を縦軸にひずみから換算した弾性曲げ応力振幅

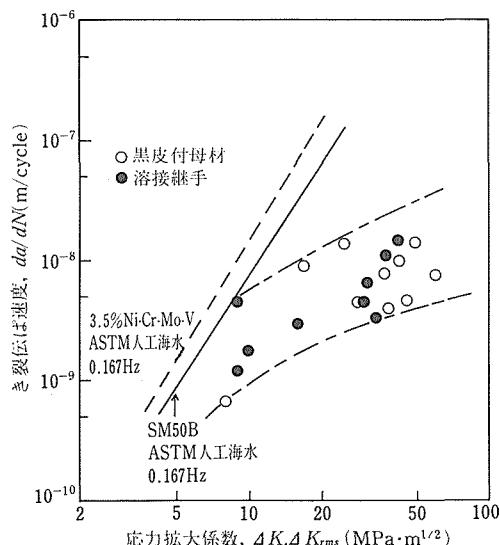


図33 破面のビーチマークから求めた実荷重下疲労き裂伝ば特性

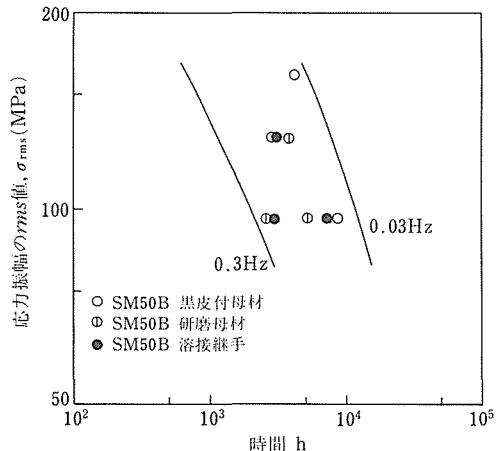


図34 実応力振幅の  $rms$  値で評価した S-T 線図

頻度分布の  $rms$  値をとって示した。図中には、第 1 期の成果を基に求めた試験速度が 0.03Hz と 0.3Hz の場合の寿命予測曲線を実線で示した。フィールド試験結果は母材や溶接継手によらずほぼこれら実験室環境で得られた 2 つの曲線の間にあることがわかる。この際、台風により一斉に破断した試験片についてはプロットから除いた。なお、横軸に前述したレインフロー計数により求めた累積繰返し数をとって表すと、定性的には同様であるが、実環境下のデータを S-N 線として表すことができる。この場合もほぼ同様な傾向がみられ、試験速度が 0.3Hz の場合の予測寿命曲線が、フィールド試験結果のほぼ下限に一致していた。この 0.3Hz の値は図 28 に示したように、モニターした実荷重波形のほぼ中心周波数に相当する。したがって、フィールド試験結果の解析で用いた次の仮定、(a) 応力振幅が 32MPa 以下のデータは計数しない、(b) 応力振幅の頻度分布の  $rms$  値を用いる、を基にして次の結果が得られる。

- 本フィールド試験の環境では 1000h はほぼ  $10^6$  回の繰返し数に相当する。
- 第 1 期で開発した腐食疲労寿命予測フローに従って求めた 0.3 Hz の場合の寿命予測曲線は、実際のフィールド試験結果の下限となる。
- 母材と溶接継手との間で、フィールド試験結果に差はみられない。

#### 4. 6. 3 フィールド試験の損傷量評価

先ず、フィールド試験の損傷量として、試験期間中に受けた応力振幅の頻度分布に基づき、0.3Hz の予測寿命曲線を用いた線形累積損傷則による解析を行って

みると累積損傷量は1.0を中心にはほぼ0.5~2.0程度になっていた。ただし、台風時の荒天による大振幅負荷を受けたデータは除外した。

一方、各試験片ごとに、レインフロー法により分類計数した各応力振幅ごとの累積疲労損傷量の相対頻度分布を求め、正規確率紙上にプロットして例示したのが図35である。これから、累積疲労損傷量の実荷重の変動にともなう頻度分布は、ほぼ正規分布とみなすことができる。ここで、実際の疲労損傷に有効に働いた荷重波形の数としてその応力振幅が平均値-2sd (sd:標準偏差) 以上の場合だけを計数し、それを有効な疲労損傷を与える繰返し数  $N_{eff}$  と考えた。この  $N_{eff}$  を横軸に、図35から得られる平均値  $\sigma_{D,mean}$  を縦軸にとって図34を再整理したのを図36に示した。図中には、疲労損傷量算定に用いた回転曲げ試験で試験速度が0.3Hzの場合の予測寿命曲線を実線で、それとは別にき裂伝ば特性から初期き裂長さを3μmと仮定して求めた予測寿命曲線を破線で示した。両者とも、図中の各プロット点とほぼ一致しており、このような  $N_{eff}$  を用いた整理が妥当なことを示している。また、このような整理を行っても、図34などから得られる結果と一致し、台風時のような極端な環境を除いた定常的な実環境下では、臨界損傷量の値としては1を用いれば安全側になると考えられる。

#### 4.6.4 実環境下の腐食疲労寿命予測

これまで考察したことから、定常状態での腐食疲労

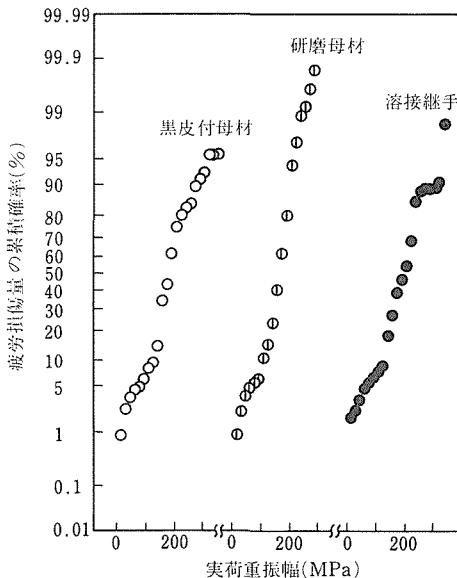


図35 疲労損傷量の正規確率紙上へのプロット例

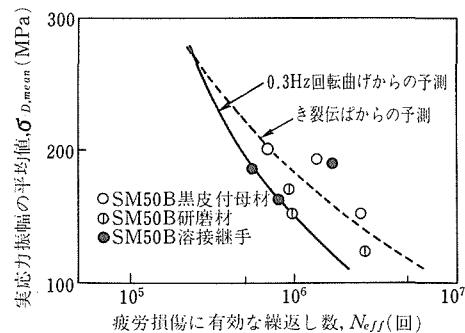


図36 フィールド試験結果の新しい表示法(平均値)

寿命予測の手順を簡便法としてまとめると図37のようになる。図中には、rms値を用いる場合のほか、前述の有効な疲労損傷を与える繰返し数  $N_{eff}$  と累積疲労損傷量の平均値の関係を用いる場合も示した。ただし、本研究に類似した環境下で、しかも台風時などの極端な環境下は別途評価するという前提の基に、この手順が実機に対しても適用可能と考えられる。

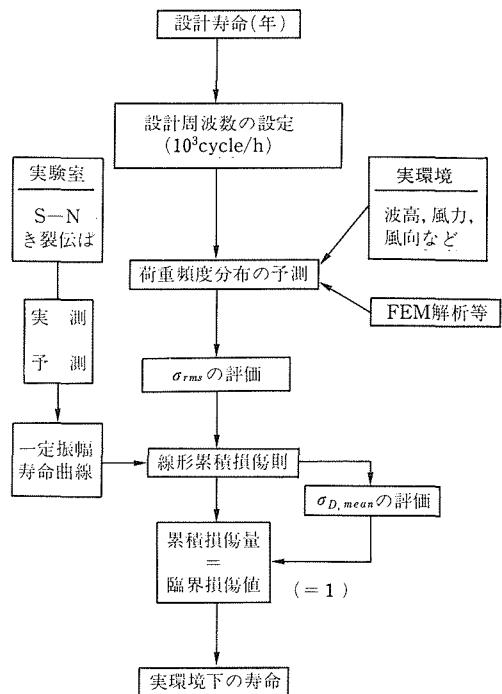


図37 実環境実荷重下の腐食疲労寿命予測フロー

#### 4.7 小括

腐食環境中の疲労特性について総合的に研究した。

第Ⅰ期では実験室試験を中心として、腐食環境中の疲労破壊のメカニズムについて検討し、環境中における材料表面での腐食ピットの発生・成長過程、更に成長したピット底からのマクロな疲労き裂の伝ばで腐食環境中の疲労過程が表されることを示した。また、第Ⅱ期では、より実機に近い環境として変動荷重下、実際の変動環境、更に溶接構造物を想定し、我が国で最も普遍的な腐食性環境と考えられる海洋環境下で実環境実荷重腐食疲労試験を実施し、次のような結果が得られた。

- (1) 本フィールド試験の環境では  $1000h$  はほぼ  $10^6$  回の繰返し数に相当する。
- (2) 第Ⅰ期で開発した腐食疲労寿命予測フローに従って求めた  $0.3Hz$  の場合の予測寿命曲線は、実際のフィールド試験結果の下限となる。
- (3) 母材と溶接継手との間で、フィールド試験結果に差はみられない。
- (4) フィールド試験で破断までに受けた累積損傷量は  $1.0$  を中心にほぼ  $0.5 \sim 2.0$  程度になっていた。
- (5) 有効な疲労損傷を与える繰返し数  $N_{eff}$  を用いてフィールド試験結果を整理する新しい表示法を開発した。
- (6) 定常状態での腐食疲労寿命予測の手順を簡便法として提案した。この際、従来からの実応力頻度分布の  $rms$  値を用いる方法のほか、有効な疲労損傷を与える繰返し数  $N_{eff}$  と累積疲労損傷量の平均値との関係を用いる方法も新たに提案した。

## 5 あとがき

科学技術振興調整費研究「構造材料の信頼性評価技術の開発に関する研究」のいくつかある課題のうち、当研究所では、損傷・破壊機構の解明、損傷則及び寿命・余寿命予測法の開発に関連し、以下の 3 項目のテーマについて研究に取組み、多くの成果を得た。

- (1) クリープ損傷の定量的評価と余寿命予測技術の確立

主要なクリープ損傷であるクリープポイドを新たに開発した高精度密度測定装置を用い、また微細組織変化に対しては光顕、電顕、X 線回析及び電解抽出残渣の分析により定量的に把握した。クリープ変形については、 $\theta$  プロジェクション改良法を用いて解析した。これらの結果を総合化して、クリープ損傷線図を作成し、クリープに関する余寿命予測の具体的な方法を提案した。

- (2) クリープ疲労損傷の定量的評価と余寿命予測技術

## の確立

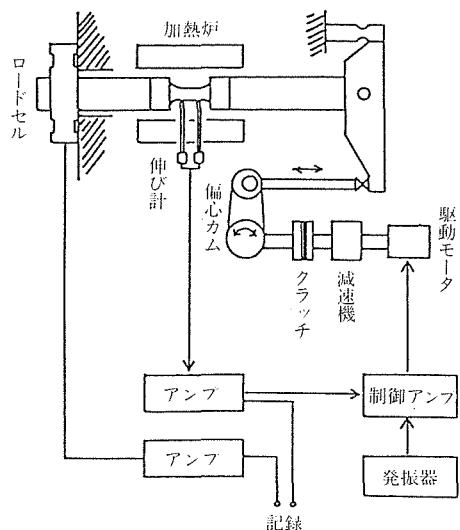
比較的短時間のクリープ疲労荷重条件下における破壊形態や粒界破面率の測定などの結果から、クリープ破断延性を取り入れたクリープ疲労寿命予測法を提案し、長周期クリープ疲労試験にも適用して、その有効性を検証した。扱った限られた材料の範囲では提案した寿命予測法の妥当性は確認できたが、種々の材料に対して適用するには、それなりの基礎データの蓄積と、材料に依存した特異な挙動が起こらないかどうかの確認の必要性を指摘した。

- (3) 腐食疲労損傷の定量的評価と寿命予測技術の確立

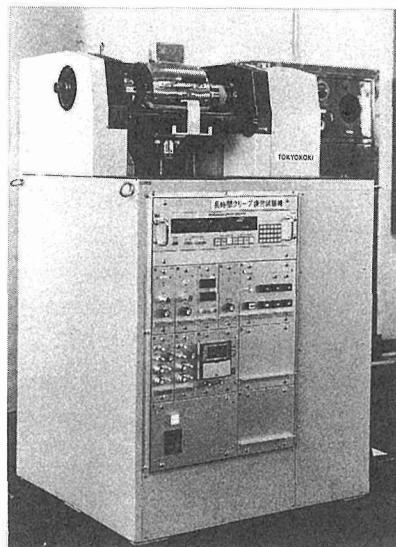
鋼橋梁など各種構造物の代表的と考えられる中性塩化物水溶液中で各種構造用材料について低応力長時間の実験室試験を行い、腐食疲労における損傷・き裂の発生・伝ば過程の基礎的解析を行うとともに、材料・環境の組合せの電気化学的評価結果を用いて腐食疲労の繰返し速度効果を理論的に予測できるようにした。また、実腐食環境として海洋環境を取り上げ、波浪力をを利用して疲労試験を行う実環境実荷重腐食疲労試験機を試作して実験を行い、母材及び溶接継手について損傷機構が実験室試験によるものと差異がないことを確認するとともに、定常ランダム過程と考えられる実荷重実環境腐食疲労寿命は、実験室データから十分予測可能であることを実証した。

## 付 錄

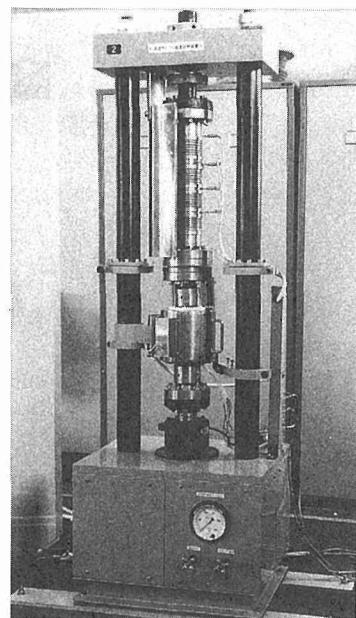
金材技研との協議のもとに、(株)東京衡機製造所が開発したカム・レバー式長時間クリープ疲労試験機の概念図を付図 1 に、外観写真を付写真 1 に示す<sup>8)</sup>。負荷



付図 1 カム・レバー式長時間クリープ疲労試験機



付写真1 カム・レバー式長時間クリープ疲労試験機の外観写真



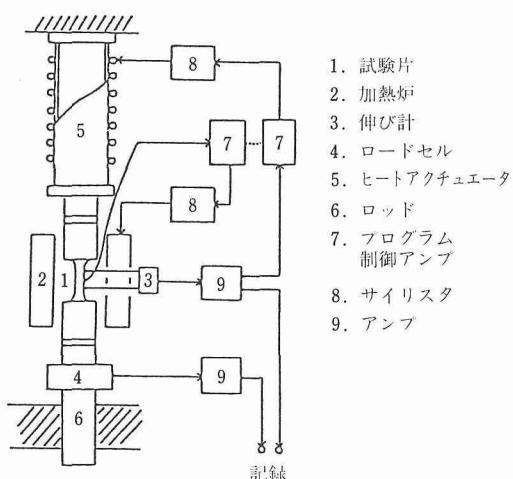
付写真2 ヒートアクチュエータ式クリープ疲労試験機の外観写真

形式はサーボモータ駆動によるカム・レバー式で、伸び計制御が可能である。停電時には、電磁クラッチが作動し、偏心カムが自由に回転して荷重を開放し、試験片を守る安全装置が備わっている。立上がりのひずみ速度は  $10^{-4}/s$  程度とした。一方、著者らが開発したヒートアクチュエータ式長時間クリープ疲労試験機の概念図を付図2、外観写真を付写真2に示す<sup>8)</sup>。負荷形式は、金属パイプ5の熱変形を利用して直結した試験片1に適切なひずみを与えるもので、伸び計制御が可能である。停電時には、下部荷重ロッド6

の側圧ロック機構の油圧（ポンプは手動）を電磁弁により開放して荷重を0にすることができる。立上がりのひずみ速度は  $10^{-5}/s$  程度とした。

## 参考文献

- 1) 丸山, 及川: 鉄と鋼, 73 (1987), 26.
- 2) NRIM Fatigue Data Sheets, No. 58, (1986).
- 3) NRIM Creep Data Sheets, No. 9A, (1979).
- 4) Timo, D. P.: Thermal Stresses and Thermal Fatigue, Butterworths, (1971), 453.
- 5) Gangaharan, A. C., Pai, D. H. and Berman, I.: Creep and Fatigue in Elevated Temperature Applications, Inst. Mech. Eng., (1973), 215.
- 6) 山口, 西島, 井島, 金澤: 鉄と鋼, 72 (1986), 1952.
- 7) Taira, S.: "Creep in Structure", ed. by Hoff, N. J., p. 96 (1962) Springer-Verlag.
- 8) 山口, 鈴木, 井島, 金澤: 鉄と鋼, 71 (1985), 1526.
- 9) NRIM Creep Data Sheets, No. 0~No. 38, (1972~1986).
- 10) EPRI Reports, RP1314-1 (1981), p. 3-3.
- 11) 新谷, 京野, 今井, 九島, 横井: 学振123委員会研究報告, 24 (1983), 235.
- 12) Fields, R. M., Weersooriya, T. and Ashby, M. F.: Metall. Trans., 11A (1980), 333.
- 13) Curran, R. M. and Wundt, B. M.: "Reports of Current Work on Behaviour of Materials at Elevated Temperatures", ed. by Schaefer, A. O., p. 1 (1984) ASME.
- 14) 八木, 田中, 久保: 材料, 33 (1984), 1078.
- 15) 八木, 田中, 久保: 材料, 33 (1984), 1533.



付図2 ヒートアクチュエータ式長時間クリープ疲労試験機

- 16) 八木, 久保, 金丸, 田中: 材料, **34** (1985), 1333.
- 17) 久保, 八木, 金子, 梅澤: 材料, **37** (1988), 1429.
- 18) Yagi, K., Kanemaru, O., Kubo, K. and Tanaka, C.: Fatigue & Fracture Eng. Mat. Stru., **9** (1987), 395.
- 19) Yagi, K., Kubo, K., Kanemaru, O., Ohba, T. and Tanaka, C.: "Low Cycle Fatigue and Elastic Behaviour of Materials", ed. by Rie, K. T., p. 234 (1987) Elsevier Applied Science.

## 研究発表

(口頭)

- 1) クリープ破断延性からのクリープ疲労寿命予測, 山口弘二, 鈴木直之, 井島 清, 金澤健二, 日本鉄鋼協会第 106 回講演大会, 58. 10.
- 2) S45C, SCM435 鋼の回転曲げ腐食疲労破壊機構, 増田千利, 西島 敏, 阿部孝行, 住吉英志, 日本機械学会第 923 回材料力学講演会, 58. 11.
- 3) クリープ疲れ寿命とクリープ破断延性値の関係, 山口弘二, 鈴木直之, 井島 清, 小林一夫, 佐藤守夫, 金澤健二, 日本材料学会第 21 回高温強度シンポジウム, 58. 12.
- 4) Cr-Mo-V 鋼のクリープ損傷とクリープ破断性質, 新谷紀雄, 京野純郎, 今井義雄, 貝瀬正次, 九島秀昭, 日本鉄鋼協会第 107 回講演大会, 59. 4.
- 5) SUS304 鋼のクリープ損傷の生成及び成長過程, 田中秀雄, 新谷紀雄, 村田正治, 日本鉄鋼協会第 107 回講演大会, 59. 4.
- 6) クリープ疲れ寿命と粒界破面率の関係, 山口弘二, 鈴木直之, 日本鉄鋼協会第 107 回講演大会, 59. 4.
- 7) 低合金鋼の腐食疲れにおける繰返し速度効果, 西島 敏, 増田千利, 阿部孝行, 日本鉄鋼協会第 107 回講演大会, 59. 4.
- 8) クリープ余寿命予測のためのクリープ破壊機構領域図と損傷評価, 新谷紀雄, 田中秀雄, 京野純郎, 横井 信, 日本鉄鋼協会第 108 回講演大会, 59. 10.
- 9) SUS304 鋼のクリープ損傷の定量的評価, 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄, 江頭 満, 日本鉄鋼協会第 108 回講演大会, 59. 10.
- 10) Cr-Mo-V 鋼のクリープ中に生じる微細組織変化の定量的評価, 京野純郎, 新谷紀雄, 今井義雄, 九島秀昭, 日本鉄鋼協会第 108 回講演大会, 59. 10.
- 11) SM50B 鋼の純水中における腐食疲れ表面損傷, 増田千利, 西島 敏, 阿部孝行, 蛭川 寿, 日本鉄鋼協会第 108 回講演大会, 59. 10.
- 12) 食塩水環境における低合金鋼の回転曲げ腐食疲労特性と繰返し速度効果, 西島 敏, 阿部孝行, 増田千利, 蛭川 寿, 日本機械学会第 929 材料力学講演会, 59. 11.
- 13) SUS316 鋼のクリープ疲労複合荷重下における表面き裂と内部き裂の成長, 八木晃一, 久保 清, 金丸 修, 田中千秋, 日本材料学会第 22 回高温強度シンポジウム, 59. 11.
- 14) 長期使用ボイラ過熱器のクリープ破断特性, 八木晃一, 金丸 修, 金子隆一, 大場敏夫, 田中千秋, 日本材料学会第 22 回高温強度シンポジウム, 59. 11.
- 15) クリープ損傷の超音波による検出, 松本庄次郎, 福原熙明, 新谷紀雄, 田中秀雄, 日本非破壊検査協会 60 年度春期大会, 60. 2.
- 16) ボイラ管用 2.25Cr-1Mo 鋼の長時間クリープ破断とクリープ損傷評価, 京野純郎, 今井義雄, 九島秀昭, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会第 109 回講演大会, 60. 4.
- 17) 密度測定法によるクリープ損傷の評価, 貝瀬正次, 江頭 満, 岸本 哲, 新谷紀雄, 田中秀雄, 日本鉄鋼協会第 109 回講演大会, 60. 4.
- 18) 18-8 系ステンレス鋼のクリープ損傷の生成と微細組織, 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会第 109 回講演大会, 60. 4.
- 19) 長時間クリープ疲れ試験機の開発, 山口弘二, 井島 清, 田中義久, 佐藤守夫, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第 109 回講演大会, 60. 4.
- 20) オーステナイトステンレス鋼のクリープ疲れ余寿命予測, 山口弘二, 鈴木直之, 小林一夫, 金澤健二, 日本鉄鋼協会第 109 回講演大会, 60. 4.
- 21) 複合荷重下の 1Cr-Mo-V 鋼のクリープ疲労相互作用, 八木晃一, 久保 清, 金丸 修, 田中千秋, 日本鉄鋼協会第 109 回講演大会, 60. 4.
- 22) 腐食疲労寿命予測式の検討, 増田千利, 阿部孝行, 西島 敏, 蛭川 寿, 日本鉄鋼協会第 109 回講演大会, 60. 4.
- 23) SUS304 ステンレス鋼のクリープ中の硫黄の粒界偏析, 池田清一, 吉原一紘, 新居和嘉, 金子隆一, 日本金属学会第 96 回講演大会, 60. 4.
- 24) クリープ損傷の定量的評価と余寿命予測への応用, 新谷紀雄, 田中秀雄, 京野純郎, 日本機械学会第 13 回技術講演会, 60. 6.
- 25) 長時間クリープ疲れ寿命予測と評価, 山口弘二, 鈴木直之, 井島 清, 西島 敏, 学振 123 委員会研究発表会, 60. 7.
- 26) Cr-Mo-V 鋼及び鉄鋼の長時間クリープ破断延性, 京野純郎, 九島秀昭, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会第 110 回講演大会, 60. 10.
- 27) 304 及び 316 ステンレス鋼の粒界キャビティ及びσ相界面クラックによるクリープ破壊, 田中秀雄, 貝瀬正次, 村田正治, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会第 110 回講演大会, 60. 10.
- 28) 定ひずみ温度サイクル試験装置の試作, 山口弘二, 井島 清, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第 110 回講演大会, 60. 10.
- 29) 低濃度食塩水における SM50B 鋼の腐食疲れ損傷, 増田千利, 西島 敏, 阿部孝行, 蛭川 寿, 日本鉄鋼協会第 110 回講演大会, 60. 10.
- 30) SUS304 鋼の食塩水中腐食疲労特性における繰返し速度効果, 増田千利, 西島 敏, 阿部孝行, 蛭川 寿, 日本鉄鋼協会第 110 回講演大会, 60. 10.
- 31) SUS321 ステンレス鋼のクリープ試験中の硫黄の粒界偏析, 池田清一, 吉原一紘, 今井義雄, 日本金属学会第 97 回講演大会, 60. 10.
- 32) クリープ疲れ寿命の予測と評価, 山口弘二, 鈴木直之, 井島 清, 西島 敏, 日本材料学会第 23 回高温強度シンポジウム, 60. 11.
- 33) 金属のクリープ寿命予測, 新谷紀雄, 日本能率協会第 16 回工業材料利用シンポジウム「劣化診断と寿命予測」, 60. 11.
- 34) 長期使用 SUS347 鋼ボイラ過熱器管の内圧クリープ破断特性, 八木晃一, 金丸 修, 金子隆一, 大場敏夫, 田中千秋, 堀 松成, 学振 123 委員会研究発表会, 61. 3.
- 35) 321 ステンレス鋼におけるクリープ中の表面クラックの生成挙動, 田中秀雄, 岸本 哲, 今井義雄, 貝瀬正次, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会第 111 回講演大会, 61. 4.
- 36) 粒界キャビティ表面への溶質元素の偏析とその影響, 池田清一, 今井義雄, 新谷紀雄, 吉原一紘, 日本鉄鋼協会第

- 111回講演大会, 61. 4.
- 37) 低合金鋼の腐食疲労寿命予測, 増田千利, 阿部孝行, 西島 敏, 蛭川 寿, 住吉英志, 日本鉄鋼協会第111回講演大会, 61. 4.
- 38) SM50B, HT80 鋼の3%食塩水中における腐食疲労寿命予測, 阿部孝行, 増田千利, 西島 敏, 蛭川 寿, 日本機械学会第60回講演大会, 61. 4.
- 39) Prediction and Evaluation of Long-Term Creep-fatigue Life, Yamaguchi, K., Nishijima, S. and Kanazawa, K., Int. Conf. of Creep at Tokyo, 61. 4.
- 40) 炭素鋼及びステンレス鋼における腐食疲労き裂伝ばの下限界特性に及ぼすカソード防食の影響, 下平益夫, 松岡三郎, 升田博之, 西島 敏, 日本材料学会第35期学術講演会, 61. 5.
- 41) HT50-CR 鋼の腐食疲労破壊と寿命予測, 増田千利, 阿部孝行, 西島 敏, 蛭川 寿, 住吉英志, 日本材料学会第6回フラクトグラフィシンポジウム, 61. 6.
- 42) 316ステンレス鋼のクリープ余寿命予測のためのクリープ損傷線図, 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会第112回講演大会, 61. 10.
- 43) 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, 下平益夫, 日本鉄鋼協会第112回講演大会, 61. 10.
- 44) SUS403 鋼の食塩水中における腐食寿命予測, 増田千利, 阿部孝行, 西島 敏, 蛭川 寿, 日本機械学会第61回講演大会, 61. 10.
- 45) 局部腐食研究のための高速高精度走査電極システムの開発, 升田博之, 西島 敏, 第33回腐食防食討論会, 61. 10.
- 46) HT80とSUS304鋼のカソード防食下の疲労き裂伝ば特性に及ぼす繰返し速度の影響, 下平益夫, 松岡三郎, 升田博之, 西島 敏, 日本材料学会第18回疲労シンポジウム, 61. 11.
- 47) 321ステンレス鋼のクリープ中の粒界すべりと表面き裂の生成, 岸本 哲, 新谷紀雄, 田中秀雄, 日本材料学会第24回高温強度シンポジウム, 61. 12.
- 48) 1Cr-Mo-V 鋼のクリープ疲労荷重下の破断寿命, 八木晃一, 金丸 修, 久保 清, 大場敏夫, 日本材料学会第24回高温強度シンポジウム, 61. 12.
- 49) 長期使用 Type347 鋼ボイラ過熱器管の内圧クリープ破断強度, 金丸 修, 八木晃一, 大場敏夫, 堀 松成, 日本材料学会第24回高温強度シンポジウム, 61. 12.
- 50) Degradation of Heat Resisting Steels and Alloys in Long-Time Creep and Creep-Fatigue Tests, Tanaka, C., Monma, Y., Shinya, N., Yagi, K. and Yamaguchi, K., 日本鉄鋼協会第5回日本・チェコスロバキア合同シンポジウム, 62. 3.
- 51) オーステナイト系ステンレス鋼のクリープ破断特性に及ぼす高温硫化腐食の影響, 池田清一, 新谷紀雄, 吉原一絃, 日本鉄鋼協会第113回講演大会, 62. 4.
- 52) 長期使用 STBA23 鋼管の内圧クリープ破断特性, 金丸 修, 八木晃一, 大場敏夫, 久保 清, 本郷宏通, 堀 松成, 日本鉄鋼協会第113回講演大会, 62. 4.
- 53) 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, 日本鉄鋼協会第113回講演大会, 62. 4.
- 54) 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, 日本鉄鋼協会第113回講演大会, 62. 4.
- 55) 人工海水中における疲労き裂伝ばの下限界特性, 松岡三郎, 下平益夫, 升田博之, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第113回講演大会, 62. 4.
- 56) Life Prediction under Creep-Fatigue Condition for 1Cr-Mo-V Steel, Yagi, K., Kubo, K., Kanemaru, O., Ohba, T. and Tanaka, C., 2nd. Int. Conf. on Low Cycle Fatigue & Elasto-Plastic Behaviour of Materials, 62. 9.
- 57) 腐食特性に対する電気化学的検討, 升田博之, 西島 敏, 日本鉄鋼協会環境強度部会, 62. 10.
- 58) HT80とSUS304の腐食疲労き裂伝ば速度の加速条件, 下平益夫, 松岡三郎, 升田博之, 西島 敏, 日本材料学会第36期学術講演会, 62. 10.
- 59) 高温疲労及びクリープ疲労相互作用, 山口弘二, 学振123委員会研究発表会, 62. 11.
- 60) オーステナイトステンレス鋼のクリープ余寿命予測のための損傷評価, 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会第115回講演大会, 63. 4.
- 61) 実機環境下のクリープ疲労寿命評価, 山口弘二, 井島 清, 鈴木直之, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第115回講演大会, 63. 4.
- 62) Long-term Creep Curve Prediction Based on the Modified  $\theta$  Projection Concept, Maruyama, K., Tanaka, C., and Oikawa, H., ASME Pressure Vessels and Piping Conference, Pittsburgh, 63. 6.
- (誌上)
- 1) SUS304ステンレス鋼の長時間クリープ破断性質とクリープ破壊機構領域図, 新谷紀雄, 京野純郎, 田中秀雄, 村田正治, 横井 信, 鉄と鋼, 69 (1983), 1668.
- 2) 密度変化測定によるCr-Mo-V鋼のクリープ損傷評価, 新谷紀雄, 京野純郎, 横井 信, 鉄と鋼, 70 (1984), 573.
- 3) S45C, SCM435鋼回転曲げ腐食疲労破壊機構, 増田千利, 西島 敏, 阿部孝行, 住吉英志, 日本機械学会論文集, 50A (1984), 1019.
- 4) 1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni鋼のクリープ破壊機構と破断寿命, 新谷紀雄, 京野純郎, 九島秀昭, 横井 信, 材料, 33 (1984), 441.
- 5) Creep Fracture of Types 304 and 316 Stainless Steels, Shinya, N., Tanaka, H. and Yokoi, S., Second International Conference on Engineering Materials and Structures (Swansea in U. K.), Part II (1984), 739.
- 6) Long Term Creep Fracture of Types 304 and 316 Stainless Steels, Shinya, N., Tanaka, H., Yokoi, S. and Uchiyama, I., 日仏科学協力事業セミナー, (1984), 79.
- 7) SUS316ステンレス鋼の10万時間破断試験に基づくクリープ破壊機構領域図, 新谷紀雄, 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 横井 信, 鉄と鋼, 71 (1985), 114.
- 8) クリープ破断延性値を用いたクリープ疲労寿命予測法, 山口弘二, 鈴木直之, 井島 清, 金澤健二, 鉄と鋼, 71 (1985), 1526.
- 9) 食塩水環境における低合金鋼の回転曲げ腐食疲労特性と繰返し速度効果, 西島 敏, 阿部孝行, 増田千利, 蛭川 寿, 日本機械学会論文集, 51A (1985), 156.
- 10) Cr-Mo-V鋼の疲労寿命に及ぼすクリープ損傷の影響, 新谷紀雄, 京野純郎, 九島秀昭, 横井 信, 材料, 34 (1985), 436.
- 11) SUS316鋼のクリープ疲労複合荷重下における損傷過程の

- 金属学的検討, 八木晃一, 久保清, 金丸修, 田中千秋, 材料, **34** (1985), 1082.
- 12) クリープ損傷評価のための密度変化精密測定技術, 貝瀬正次, 江頭満, 岸本哲, 新谷紀雄, 学振123委員会研究報告, **26** (1985), 11.
- 13) 304ステンレス鋼のクリープ損傷の生成とクリープ挙動, 田中秀雄, 村田正治, 江頭満, 貝瀬正次, 新谷紀雄, 学振第123委員会研究報告, **26** (1985), 21.
- 14) 長時間クリープ疲労寿命予測と評価, 山口弘二, 鈴木直之, 井島清, 西島敏, 学振123委員会研究報告, **26** (1985), 223.
- 15) 3%食塩水中の低 $\Delta K$ 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.
- 16) 長時間クリープ疲労試験機の開発, 山口弘二, 西島敏, 井島清, 金澤健二, 鉄と鋼, **72** (1986), 1952.
- 17) 3%食塩水中におけるSUS403鋼の腐食疲労寿命予測, 増田千利, 阿部孝行, 西島敏, 蝶川寿, 日本機械学会論文集, **52A** (1986), 1764.
- 18) 複合荷重下の1Cr-Mo-V鋼のクリープ疲労相互作用, 八木晃一, 久保清, 金丸修, 田中千秋, 材料, **35** (1986), 434.
- 19) Prediction and Evaluation of Long-Term Creep-Fatigue Life, Yamaguchi, K. and Nishijima, S., Fatigue of Eng. Mat. Stru., **8** (1986), 95.
- 20) Prediction and Evaluation of Long-Term Creep-Fatigue Life, Yamaguchi, K., Nishijima, S. and Kanazawa, K., Proc. Int. Conf. of Creep at Tokyo, (1986), 47.
- 21) 各種高張力鋼とステンレス鋼の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.
- 22) 高速高精度走査電顕システムの開発とその局部腐食への応用, 升田博之, 西島敏, 防食技術, **36** (1987), 710.
- 23) 高温疲労及びクリープ疲労相互作用, 山口弘二, 学振123委員会研究報告, **28** (1987), 301.
- 24) Life Prediction of 316 Stainless Steel under Creep-Fatigue Loading, Yagi, K., Kanemaru, O., Kubo, K. and Tanaka, C., Fatigue & Fracture Eng. Mat. Stru., **9** (1987), 395.
- 25) Life Prediction under Creep-Fatigue Condition for 1Cr-Mo-V Steel, Yagi, K., Kubo, K., Kanemaru, O., Ohba, T. and Tanaka, C., Proc. 2nd. Int. Conf. on Low Cycle Fatigue & Elasto-Plastic Behaviour of Materials, ed. by Rie, K. T., (1987), 234, Elsevier Applied Science.
- 26) Quantitative Metallographical Assessment of Damage Processes under Combined Creep-Fatigue Loading for SUS316 Stainless Steel, Yagi, K., Kubo, K., Kanemaru, O. and Tanaka, C., Trans. NRIM, **29** (1987), 212.
- 27) SUS304における粒界損傷とクリープ特性, 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 新谷紀雄, 鉄と鋼, **74** (1988), 2009.
- 28) 321ステンレス鋼のクリープ中の粒界すべりと表面き裂の生成, 岸本哲, 新谷紀雄, 田中秀雄, 材料, **37** (1988), 289.
- 29) 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.
- 30) 高張力鋼(HT80)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, 升田博之, 松岡三郎, 西島敏, 下平益夫, 防食技術, **37** (1988), 25.
- 31) 長期使用Type347鋼ボイラ過熱器管の内圧クリープ破断強度, 金丸修, 八木晃一, 金子隆一, 田中千秋, 伏見富和, 堺松成, 火力原子力発電, **39** (1988), 41.
- 32) 高速走査電顕システムによる局部腐食の画像解析, 升田博之, 表面科学, **9** (1988), 75.
- 33) 極低繰返し速度下におけるHT80鋼とSUS304鋼の腐食疲労き裂伝ばの加速現象, 下平益夫, 松岡三郎, 升田博之, 西島敏, 材料, **39** (1990), 162.
- 34) Long-Term Creep Curve Prediction Based on the Modified  $\theta$  Projection Concept, Maruyama, K., Tanaka, C. and Oikawa, H., Trans. ASME, J. Pressure Vessel Technology, **112** (1990), 92.

## 特許

- 1) 材料の疲れ試験機, 西島敏, 山口弘二, 特願昭58-213232, 特公昭62-51414.
- 2) 液中秤量装置, 新谷紀雄, 岸本哲, 貝瀬正次, 江頭満, 田中秀雄, 特願昭60-124267.

# 価数変動化合物の電子物性に関する基礎研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究

材料物性研究部

松下明行\*, 松本武彦\*

昭和62年度

## 要 約

$\text{CeCu}_{4.8}$  の合成と物性測定を行い、高圧下電子比熱測定装置を試作した。 $\text{CeCu}_{4.8}$  の電気抵抗は、約 100K に近藤効果に起因すると思われるピークを示す。比熱測定の結果得られた電子比熱係数は  $71 \text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  で、ヘビーフェルミオンとしては小さいが、通常の物質よりははるかに大きく、価数変動化合物と考えられた。また 3K に磁気秩序の発生と思われる比熱のピークが観察された。これらのことから、 $\text{CeCu}_{4.8}$  は磁気秩序と近藤効果が競合する系であると思われる。

## 1 緒 言

近年、ある一群の希土類化合物において、化合物中の希土類元素が整数でない価数もしくはそれに近い状態にあり、ヘビーフェルミオン、高密度近藤効果などと呼ばれる非常に特異な物性挙動を示すことがわかり注目を集めている。本研究の目的は、このような価数変動化合物の探索を、分解溶融を起こす希土類化合物に的を絞って行い、その物性を調べること、及び、このような価数変動化合物の常圧下及び超高压下の電子比熱測定を目的とした装置の作製を行うことである。新しい価数変動化合物の探索としては、 $\text{CeCu}_5$ について行った結果を示す。 $\text{CeCu}_5$ の物性については、これまでのところほとんど報告されていない。

## 2 $\text{CeCu}_5$ の合成

$\text{CeCu}_5$  は図 1 に示すような六方晶の化合物で、格子定数は  $a=0.5146\text{nm}$ ,  $c=0.4108\text{nm}$  で、もっとも短い Ce-Ce 間距離は  $0.4108\text{nm}$  である。これはハイブリダイゼイションを考えなければ  $f$  電子の波動関数の重なりがなくなるという Hill の条件  $0.325 \sim 0.350\text{nm}$  よりかなり大きく、価数変動化合物になり得る可能性は大きいと考えられる。

$\text{CeCu}_5$  は分解溶融を示す化合物で、液相まで安定に存在しない。図 2 は  $\text{CeCu}_5$  付近の Ce-Cu2 元状態図

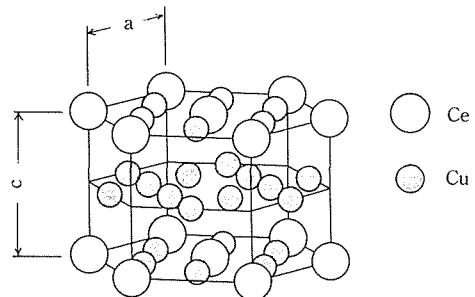
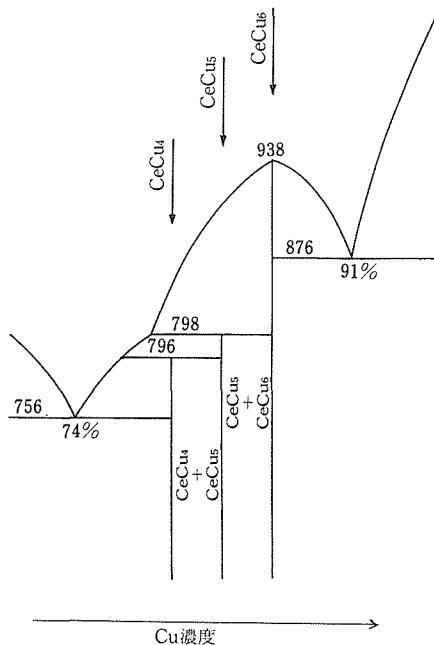


図1  $\text{CeCu}_5$  の構造。 $a=0.5146\text{nm}$ ,  $c=0.4108\text{nm}$

であるが、 $\text{CeCu}_4$ ,  $\text{CeCu}_6$  が合成過程において生じる可能性があり、熱処理温度等がその合成において重要なとなる。特に  $\text{CeCu}_6$  と包晶型の反応を行うので、 $\text{CeCu}_6$  は残留しやすいと予想される。 $\text{CeCu}_6$  は典型的な高密度近藤化合物であり、少量でも残留していると物性測定上問題となる。図 3 (a) は  $\text{Ce} : \text{Cu} = 1 : 5$  の組成に、純度 99.9% の Ce と純度 99.99% の Cu を秤量し、アルゴン雰囲気中でアーケ溶解後、 $765^\circ\text{C}$  で 2 週間焼純を行った試料の粉末 X 線回折結果である。高温・長時間の焼純にもかかわらず残留  $\text{CeCu}_6$  に起因すると考えられる回折ピークが幾つか見られる。この残留  $\text{CeCu}_6$  は、熱処理条件を様々に工夫しても依然として存在した。そこで、原材料の配合比を化学量論組成からずらし、 $\text{CeCu}_{5-x}$  の組成の化合物を同様な熱処理で合成することを試みた。様々な  $x$  について試みた結果、 $x=0.2$  まで Cu の比率を小さくして初めて

\*現在：基礎物性研究部

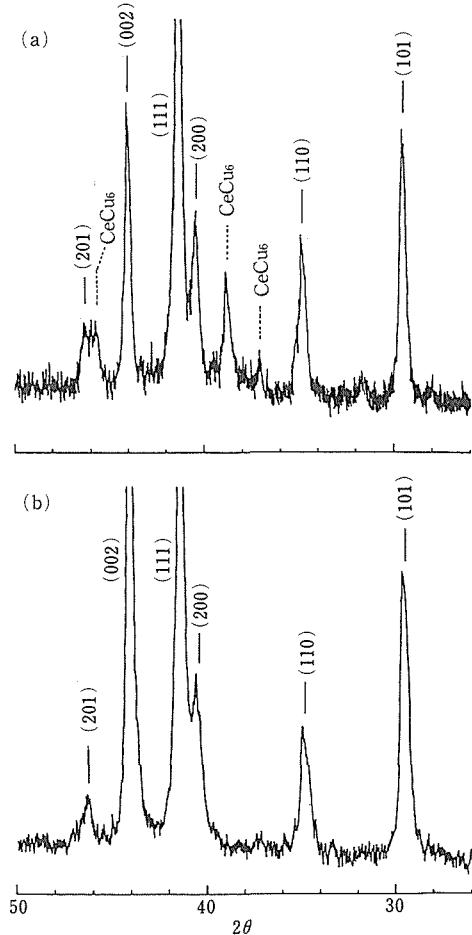
図2 CeCu<sub>5</sub>付近のCe-Cu二元状態図

残留 CeCu<sub>6</sub> がなくなることがわかった。図3 (b) はこのようにして得られた CeCu<sub>4.8</sub> の X 線回折結果である。格子定数は  $a=0.515\text{nm}$ ,  $c=0.411\text{nm}$  で、CeCu<sub>5</sub> の文献値とほぼ同じである。

### 3 超高圧下電子比熱測定装置の試作

価数変動化合物は、多体効果に起因した大きな電子比熱係数を持つことが顕著な特徴であることから、電子比熱の測定がこの系の研究において不可欠である。また、磁性元素を大きな割合で含むこの系では、RKKY 相互作用による磁気秩序の発生と近藤効果の競合が常にあり、RKKY 相互作用が勝ると磁気秩序が低温で発生し、そうでなければ近藤効果が出現すると考えられる。RKKY 相互作用は、磁性元素の原子間距離に強く依存する。このことから、超高圧を利用することによって、磁性元素の原子間距離を短くし、RKKY 相互作用の大きさを変化させることにより、その競合の様子を見ることができ、価数変動現象について興味深い知見が得られることが期待できる。そこで、本研究では、超高圧下の電子比熱の測定を目的とした装置の試作を行った。

超高圧下で比熱を測定する場合、試料を小型の圧力セルに入れ、全体の比熱を測定し、その後圧力セルの比熱分を差し引くという方法で行う。この場合の最大

図3 765°C × 2 週間焼鈍後の (a) CeCu<sub>5</sub>, (b) CeCu<sub>4.8</sub> の粉末 X 線回折結果

の問題は、試料の重さが圧力セルの重さに比べて圧倒的に小さいことにある。数 MPa の圧力をかける場合、数百グラムの圧力セルに数百ミリグラムの試料を入れる。したがって、通常の物質の測定では最低 4 桁以上の精度が必要となる。圧力による微妙な変化を見るためには更に精度が必要である。価数変動化合物の場合その比熱が通常の物質の数百倍から数千倍あるので、比較的測定しやすいと考えられるが、いずれにしても、高精度な測定が必要となる。比熱の測定方法には、断熱法、熱緩和法、光交流法等があるが、測定対象が高压セルと試料という、寸法が大きく不均質なものであるため、熱緩和法や光交流法には適さないこと、及び絶対値が測定できるということから断熱法を用いることとした。断熱法の測定原理は、高真空に保つことにより熱の流入出をできるだけ小さくした(断熱状態)試

料に、ヒーターにより既知の熱量  $Q$  を加え、そのときの温度上昇  $\Delta T$  を測定し、熱容量  $C$  を  $C = Q / \Delta T$  から求める方法である。

### 3. 1 全体の構造

図4(a), (b) に比熱測定装置の主要部分と圧力セ

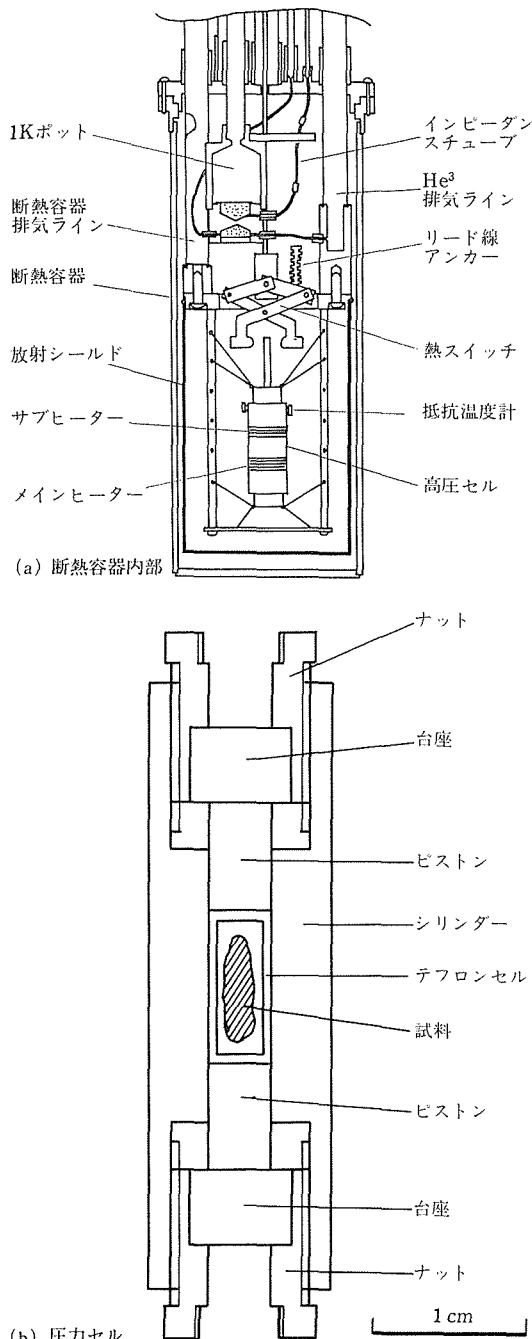


図4 比熱測定装置の主要部分の構造

ルの構造を示す。比熱測定装置は、断熱容器、1Kポット、He<sup>3</sup>排気ライン、インピーダンスチューブ、熱スイッチ、高圧容器又は試料ステージ、メインヒーター、サブヒーター、抵抗温度計2個から構成されている。断熱容器内を真空に排気することにより、外部との断熱をとる。このとき、接合部の気密はインジウムシールを用いる。He<sup>3</sup>排気による冷却は、今回は行わなかった。

### 3. 2 1Kポットによる冷却

1Kポットは、減圧による冷却とジュールトムソン効果による冷却を利用したもので、インピーダンスチューブを通して外部から流入させた液体ヘリウムを、油回転ポンプによって排気することによって約1Kまで冷却される。インピーダンスチューブは内径0.2mmのキューブロニッケルのチューブに直径約0.2mmのステンレス線を挿入したものである。このチューブのインピーダンスは、室温において一定圧力差の下での流量を計ることによって求める。インピーダンスは挿入するステンレス線の直径を微妙に変えることによって変化させることができる。1Kポットが到達できる温度は、油回転ポンプの排気量とインピーダンスの釣合で決まり、最適な組合せがある。図5は今回使用した排気量360L/minのポンプにおけるインピーダンスと到達温度の関係である。約5cm<sup>-1</sup>が最適なインピーダンスであることがわかる。ただし、この測定の時点ではコールドリークがあったため低温での真空度が悪く、到達温度は1.6Kであるが、のちに1.1Kまで下がることが確認された。

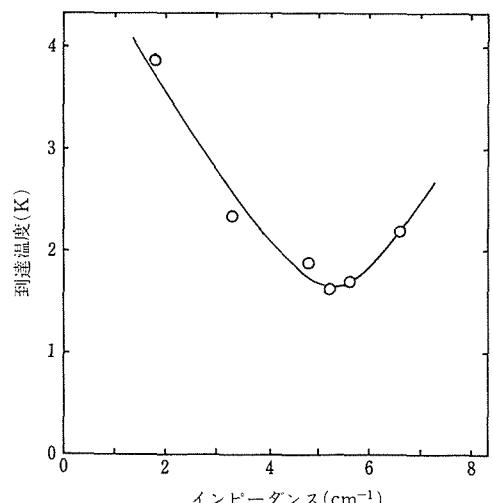


図5 インピーダンスチューブのインピーダンスと到達温度

### 3.3 热スイッチとヒーターの動作

热スイッチは試料冷却時には閉じられ（オン状態）、試料と1Kポットの間が熱的に連結される。試料が所定の温度まで冷却された時点で、热スイッチは開かれ（オフ状態）、試料は外部に対して断熱状態となる。実際は、リード線と固定用糸からの熱リードや輻射による熱伝導があるため、断熱は完全ではない。特にリード線からの熱リードが大きいため、リード線はすべて直径0.05mmのマンガニン線を用い、热のコンダクタンスを小さくする必要があった。図6は、热スイッチオフの断熱状態でヒーターに通電したときの挙動である。断熱状態では热の流入出がないためほとんど温度変化がなく、ヒーターに通電している間だけ昇温していることがわかる。このとき試料に入力された熱量 $Q$ は、電流を $I$ 、通電時間を $t$ 、ヒーターの抵抗を $R$ とすると、 $Q=I^2Rt$ で表される。したがって試料の温度上昇 $\Delta T$ は、熱容量を $C$ とすると、 $\Delta T=Q/C=I^2Rt/C$ したがって、 $C$ 及び $R$ が一定とみなせる温度範囲では $\Delta T$ は電流の2乗に比例するはずである。図7は、入力した電流値を変化させた場合の $\Delta T$ の変化である。極めて精度良く上式の関係を満たしており、ヒーターの熱量がまちがいなく試料に入力されていることがわかる。

### 3.4 温度計と測定精度及び問題点

温度計にはゲルマニウム抵抗温度計及びカーボン抵抗温度計を使用した。抵抗温度計の抵抗測定には、温度計自身の発熱を防ぐために測定時の電流値をできるだけ小さくし、かつ精度良く測る必要があり、交流ブリッジを用いた。温度の読みは、温度変化に対する抵抗値の変化度、 $\Delta R/\Delta T$ が大きいほど細かく読めるが、実際にはこの値が大きいところでは抵抗値も大きいためノイズが大きくなる。このため抵抗温度計の特性によって最適な測定温度範囲があり、幾つかの抵抗

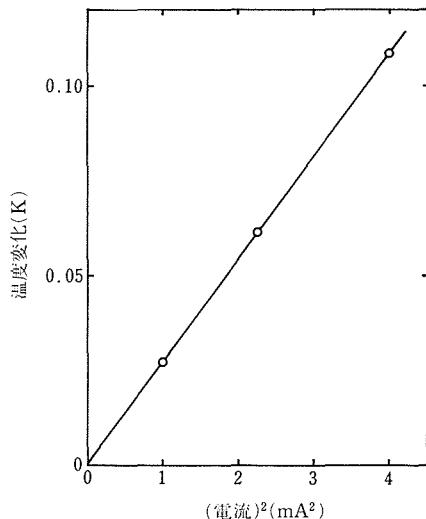


図7 ヒーター電流と温度変化の関係

温度計を温度によって使い分ける必要があった。また本装置では熱の流入流出を最小限に抑えるために、温度計と測定装置の間の全ラインを熱伝導の悪いマンガニン線にしたが、これではラインの抵抗値が大きくなり、温度計の抵抗が小さいところでは測定が難しくなること及びノイズを拾いやすくなるという問題点があることがわかった。

### 3.5 高圧セルの設計

基本的な構造はピストン・シリンダー型であり、材質は銅ベリリウム合金である。試料は圧媒体とともにテフロンセルに封入され、ピストンと台座を通して圧力を加え、ナットで固定することにより、圧力を保持する。このようにして、圧力を保持したまま圧力セルを装置にセットし、測定を行う。圧力は2MPaまでかけることが可能である。

## 4 物性測定

### 4.1 電気抵抗測定

試料を $1 \times 1 \times 7\text{mm}$ の大きさにマルチワイヤーソーで切出し、交流4端子法で電気抵抗の温度依存性を測定した。図8にその結果を示す。100K付近でやや上に凸な温度依存性を示し、近藤効果と考えられる。この点についてはっきりさせるために、以下のようなデータ処理を行った。価数変動化合物で見られる電気抵抗の異常は、磁性元素の持つスピンによって伝導電子が散乱される近藤効果によって生じる。このため、価数変動化合物の電気抵抗 $\rho$ を近藤効果による寄与 $\rho_K$ と格子振動等のそれ以外の散乱による寄与 $\rho_N$ に

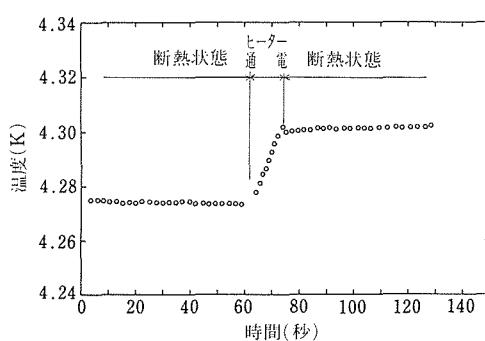
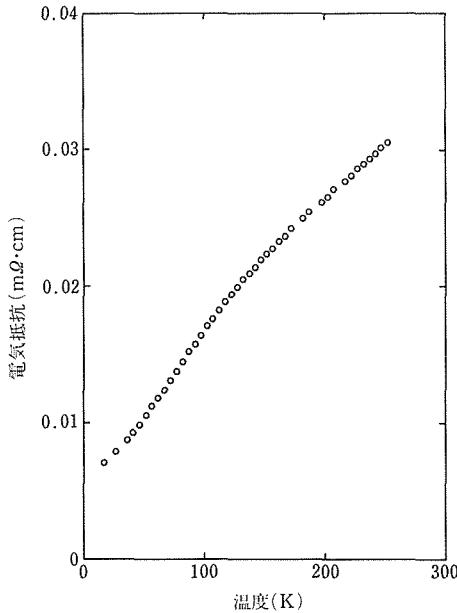
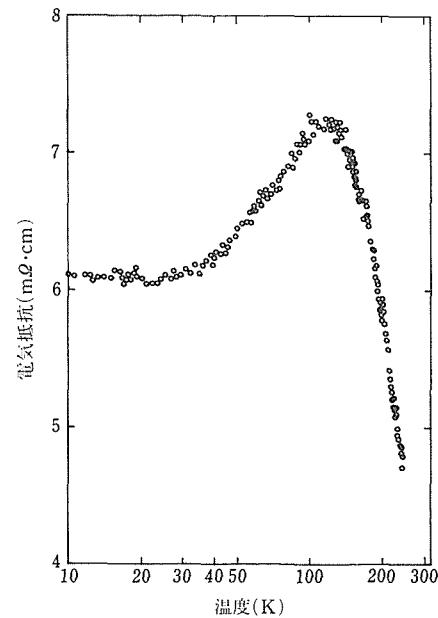


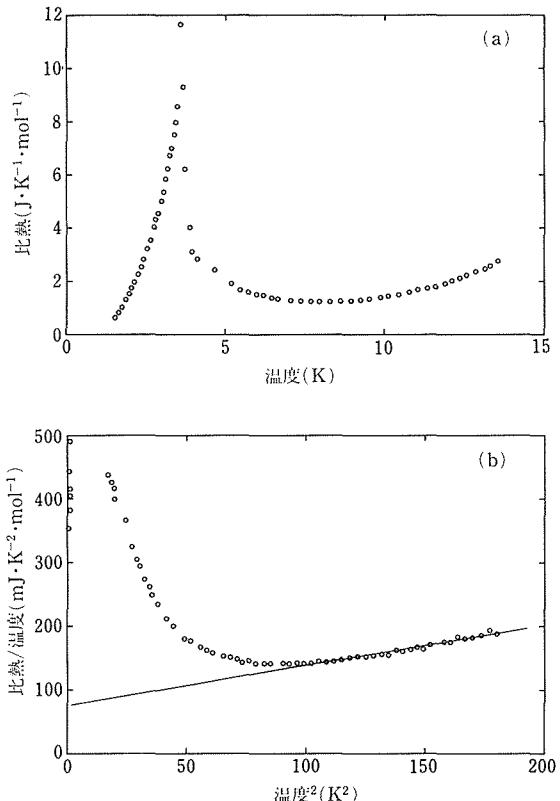
図6 断熱状態におけるヒーター通電時の温度変化

図8 CeCu<sub>4.8</sub>の電気抵抗の温度依存性図9 格子の寄与を引いた CeCu<sub>4.8</sub>の電気抵抗の温度依存性

分けることが可能である。すなわち、 $\rho = \rho_K + \rho_N$  ここで  $\rho_K$ だけを取り出すために  $\rho_N$ を見積もる必要がある。ここでは  $\rho_N$ として CeCu<sub>5</sub>と同じ構造を持ち、磁性元素を含まない LaCu<sub>5</sub>の電気抵抗を用いた。LaCu<sub>5</sub>も分解溶融を示す化合物で、CeCu<sub>5</sub>と同様な熱処理で合成した。この場合も LaCu<sub>6</sub>がわずかに残留するが、電気抵抗の挙動にはほとんど影響しないと考えられるので、この組成の試料を用いた。図9は図8の CeCu<sub>4.8</sub>の電気抵抗から LaCu<sub>5</sub>の電気抵抗を引いたもの、すなわち  $\rho_K$ を  $\log(T)$ に対してプロットしたものである。温度を下げてゆくにつれて、 $\rho_K$ はほぼ  $\log(T)$ に比例して大きくなり、約 100K で最大値をとった後減少している。CeCu<sub>6</sub>は 10K 付近に抵抗のピークを持つので、図9のピークは残留 CeCu<sub>6</sub>に起因するものでないことは明らかである。

#### 4. 2 低温比熱測定

CeCu<sub>4.8</sub>の20K以下における比熱  $C$ の温度依存性を図10 (a) に、同じデータを  $C/T$  vs.  $T^2$ プロットしたもの図10 (b) に示す。いま比熱の温度依存性を伝導電子による項  $\gamma T$ と、格子振動による項  $\beta T^3$ の和で表すと、 $C = \gamma T + \beta T^3$ したがって、 $C/T$  vs.  $T^2$ プロットを行うと、電子比熱係数  $\gamma$ を縦軸の切片とする直線が得られる。したがって、図10 (a), (b)から次のことがわかる。すなわち、(i) 3K付近に最大値を持つ大きなピークが10K以下に観察される。

図10 CeCu<sub>4.8</sub>の (a) 比熱の温度依存性、(b) (a) のデータの比熱／温度 vs. 温度<sup>2</sup>プロット

(ii) 低温側が3K付近のピークによって隠されているので、正確な電子比熱係数を見積ることは難しいが、10K以上の部分を外挿すると、電子比熱係数 $\gamma$ として $71\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ が得られる。この値は通常の物質に比べると数十倍大きいが、ヘビーフェルミオンとしては比較的小さい値である。

## 5 考察と結言

電気抵抗の温度依存性は100K付近にピークを持っているが、これをそのまま近藤温度 $T_K$ と考えるのには高すぎる値である。CeAl<sub>2</sub>, CeAl<sub>3</sub>, CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>等では、強い結晶場によって真の $T_K$ より高温側にも大きなピークが観察される。CeCu<sub>5</sub>の結晶場については全く知られていないが、これらからの類推から、CeCu<sub>5</sub>も結晶場の影響により100K付近にピークをつくるものと考えられる。したがって、真の近藤温度に相当するピークが低温側に見られるはずであるが、図9にはは

っきりとは見られない。これは、今回の測定温度範囲よりも低温側にもう一つのピークがあるか、あるいは、一般に低温側のピークは小さいので、見にくくなっているという可能性がある。いずれにしても、CeCu<sub>4.8</sub>の近藤温度 $T_K$ は数K以下と考えられ、 $\rho_N$ を引かなくとも明瞭なピークが見られるCeCu<sub>6</sub>のような典型的な高密度近藤化合物ではないようである。

このことは、電子比熱係数が $71\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ とヘビーフェルミオンとしては小さいほうであることからも推測される。また3K付近に見られる比熱のピークはその大きさから磁気秩序によるものと考えられるが、これはRKKY相互作用の大きさが近藤効果のそれと同程度になっていることを示している。結局CeCu<sub>5</sub>は磁気秩序を示す価数変動物質と言うことができ、磁気秩序と近藤効果の競合した興味深い系と考えられる。

# 薄膜間反応を利用した金属間化合物の合成に関する研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究  
構造制御研究部  
吉原一紘\*, 土佐正弘\*, 吉武道子\*  
昭和62年度

## 要 約

近年、金属間化合物は従来の金属材料にはない新しい性質を持つ素材として注目を集めている。本研究では、薄膜中の物質移動がバルクに比べ容易であることに着目し金属膜同士の反応を積極的に利用して従来の方法では得られない新しい金属間化合物を開発するための基礎的研究として、(1)Ti膜挿入による膜と基板の密着性の向上についてNb膜/Cu基板の系で、(2)薄膜間の物質移動についてNb膜/Ti膜系で、(3)薄膜と基板との間の物質移動によりどのような金属間化合物が生成するかをTi膜/Cu基板の系で調べた。

これらの研究に関するおもな結論は以下のとおりである。

- (1) NbとCuとは化合物を形成せず、Cu中へはNbがほとんど固溶しないため、Cu基板上に直接Nb膜を蒸着した場合には密着性が悪い。中間反応層としてCu基板とNb膜との間にTi膜をはさむと、Nb膜の密着性は向上する。
- (2) TiはNb膜中をバルクNb中の約60%という小さな活性化エネルギーで拡散し、Nb膜表面に濃縮する。
- (3) Ti膜とCu基板との間の物質移動には大きく分けて2つの異なる過程がある。まずはCuがTi膜中を低温で非常に速く拡散して表面にほんのわずか現れる過程である。この過程では金属間化合物はほとんど形成されていない。次に、元のTi膜/Cu基板界面で相互拡散が起り  $\gamma$ -TiCu,  $Ti_3Cu_4$ ,  $TiCu_3$  という3種類の金属間化合物が層状に形成される。この金属間化合物が層状に形成される速度は、バルク中での速度とほぼ同じである。

## 1 緒 言

近年、金属間化合物は従来の金属材料にはない新しい性質を持つ素材として注目を集めている。本研究では薄膜中の物質移動がバルク中に比べ容易であることに着目して金属薄膜同士の反応を積極的に利用して従来の方法では得られない金属間化合物を合成するための基礎的研究を行った。

## 2 薄膜の密着性に関する研究

トリスタン計画などの高エネルギー物理学の推進には、高いエネルギー利得の粒子加速を行うことのできる高周波加速器が不可欠である。現在、加速器の加速空洞については、電力損失が少なく、高い加速電界が得られる超電導空洞が主流になりつつある。この超電

導加速空洞用の材料として、純金属の中で最も高い超電導遷移温度と臨界磁場を持ち、しかも、低温脆性に優れているニオブ(Nb)が用いられている。しかしながら、Nbは熱電導率が低いために、表面に小さな欠陥や不純物が存在すると、そこに高周波損失が集中し温度が上昇してしまう。このため、その付近の表面が常電導に転移し、常電導に転移した領域が広がり続けるか、安定に存在するかによって空洞の最大加速電界が決まってしまうという問題点がある<sup>1)</sup>。

鋼(Cu)は熱電導率が高いため、Cu表面にNb膜を蒸着することにより、このような温度上昇の広がりを抑えることができる。しかしながら、Cu基板上のNb膜は密着性が悪く剥離などが生じやすいという問題点がある<sup>2)</sup>。そこで、Nb/Cu空洞開発の基礎として、極低温のヒートサイクルでも密着性の高いNb膜をCu表面に作製することが重要となる。

本研究では、前処理の異なるCu基板上にNb膜を

\* 現在：表面界面制御研究部

蒸着し, Cu 基板の前処理, 及び中間層の挿入がどのような界面反応により密着性に影響を及ぼしているかを調べるとともに, その高周波超電導特性についても検討した。

## 2. 1 実験方法

### 2. 1. 1 基板

本実験に用いる試料は, 密着性試験用, 直流超電導特性測定用, 及び高周波超電導特性測定用の 3 種類とし, それぞれ前処理条件を変えたものを準備した。

密着性試験用の基板は純度 99.94% の銅板で, その形状は厚さ 1mm の 10mm 平方である。この基板について機械研磨, 化学研磨, 電解研磨の 3 種類の表面処理を施した。まず, 機械研磨については, エメリーペーパー紙と粒径 0.25  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドペーストで研磨した後, アセトン中で超音波洗浄を行い脱脂した。更に, 機械研磨後約 30  $\mu\text{m}$  化学研磨したものと機械研磨後電界研磨したものを作成した。化学研磨液としては 46% HF と HNO<sub>3</sub> と H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を同量ずつ混合した液を用いた。電解研磨は, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> を 724ml, CrO<sub>3</sub> 115g, 及び純水 232ml を混合して溶液中で鉛陰極を用いて電流密度 5.88A/cm<sup>2</sup> で行った。

直流超電導特性測定用基板としては表面を HF で化学研磨したガラス板を用いた。基板形状は厚さ 2mm, 幅 5mm, 長さ 50mm とした。また, 一部の基板は, 10<sup>-8</sup>Torr 以下の真空中で 1 時間 700K で焼純することにより熱的な構造変化の有無を調べた。蒸着した Nb 膜との特性を比較するために, 同形状の Nb 板を用意した。Nb 板の表面は密着性試験用基板と同じ化学研磨処理を施した。

高周波超電導特性測定用基板としては, 純度 99.9% の Cu 円板を用い, その形状は, 厚さ 3mm, 直径 85mm  $\phi$  とした。更にこの基板について密着性試験用に基板と同様に機械研磨したものと電解研磨したもの 2 種類を作成した。蒸着した Nb 膜との特性を比較するために, 同形状の Nb 円板を用意した。Nb 円板の表面は密着性試験用基板と同じ化学研磨処理を施した。

### 2. 1. 2 蒸着及び密着性試験

Nb 膜の Cu 基板上への蒸着は高周波マグネトロンスパッタ法で行った。蒸着条件を表 1 に示す。Nb 膜の厚さは, Cu 板上では 5.8  $\mu\text{m}$ , Cu 円板上では 2.1  $\mu\text{m}$ , ガラス板上では 5.8  $\mu\text{m}$  とした。

金属／セラミック接合のように異種材料の接合の際には Ti が接合助剤としてしばしば用いられる<sup>3)</sup>。本研究では, Cu と Nb との接合力を増すために, Ti 膜

表 1 蒸着条件

方法	高周波マグネトロンスパッタ法
ターゲット	Nb 及び Ti (99.9%)
スパッタガス	アルゴン (99.999%)
	4 × 10 <sup>-3</sup> Torr
基板温度	室温(特に加熱せず)
高周波電力密度	5.1 W/cm <sup>2</sup>
膜厚	Nb: 2.1 ~ 5.8 $\mu\text{m}$ Ti: 1.0 ~ 3.2 $\mu\text{m}$

を中間層として Cu 基板上に蒸着し, その上に Nb 膜を蒸着する方法をとった。ただし, Ti の蒸着は機械研磨した Cu 板, Cu 円板, 及びガラス板についてのみ表 1 に示す条件で高周波マグネトロンスパッタ法により行った。Ti 膜の厚さは, Cu 板上で 3.2  $\mu\text{m}$ , Cu 円板上では 2.5  $\mu\text{m}$ , ガラス板上では 1.0  $\mu\text{m}$  とした。

蒸着膜の密着性については, 蒸着した基板を液体窒素中に 3 分間浸した後, 引き上げ, 室温で 2 分間放置する熱サイクルを 5 回繰返すことにより, 蒸着膜内に熱応力を発生させ, これにより生じた膜の形状変化を走査電子顕微鏡 (SEM) などで観察することで評価した。

基板, 及び蒸着膜の表面組成分析には, ビーム径 3  $\mu\text{m}$  の電子銃を持つオージェ電子分光器 (AES) と Mg の K $\alpha$  線の X 線源を持つ X 線光電子分光分析器 (XPS) を用いた。また, 蒸着膜の結晶構造の測定は X 線回折法により行った。

### 2. 1. 3 超電導特性の測定

直流の超電導遷移温度 ( $T_c$ ) の測定については, 液体ヘリウム中に試料を浸し, 四端子法により, 試料の温度に対する電気抵抗の変化を測定することにより求めた。同時に残留抵抗比 (RRR) も測定した。温度は金鉄クロメル熱電対により測定した。

高周波超電導特性は  $Q$  値 (quality factor) により評価した。 $Q$  値は高周波表面抵抗の逆数に比例するものである。 $Q$  値の測定として自由振動の減衰から求める decrement 法を用いた<sup>4)</sup>。この測定は高周波超電導特性測定用小型空洞を作成し, これにマイクロ波をパルス変調して導入し, 空洞から戻ってきた反射波を観察することにより行った。測定量は, 空導の共振周波数  $F_0$ , 入射電力  $P_i$ , 反射電力  $P_r$ , 及び  $P_r$  の半減期  $\tau_{1/2}$  である。

空洞本体の  $Q$  値 ( $Q_0$ ) は

$Q_0 = (1+b) Q_l$  によって求められる。ここで、 $b$  は結合定数で、

$b = (1 \pm \sqrt{(P_r/P_i)}) / (1 \mp \sqrt{(P_r/P_i)})$  で与えられ、 $Q_l$  は空洞以外の負荷も含んだ測定装置全体の  $Q$  値で  $Q_l = 2\pi f_0 \tau_{1/2} / \log 2$

で与えられる。

測定に用いた空洞は、内径 70mm、高さ 38mm の Nb 製の円筒の両端を同型の円板で密閉したもので、円板の 1 枚は測定用の試料を設置し、もう 1 枚の円板には Nb 製で、偏心した位置に排気用、及び上下可動式励振用プローブ挿入用の兼用ポートを設置してある。このように製作した空洞をクライオスタット内に入れ、空洞内を  $10^{-7}$  Torr 以下まで真空排気した後、プローブよりマイクロ波を導入した。共振周波数は、6.546GHz であった。クライオスタット内は液体ヘリウムで満たして減圧することにより、2.5K まで降温した。温度はマノメーターで蒸気圧を測定することにより求めた。

## 2.2 実験結果

### 2.2.1 蒸着膜

写真 1 (a) に各種条件で表面処理した Cu 上に Nb を蒸着した試料のマクロ写真を示す。機械研磨した Cu 上の Nb 膜は全面が剥離し、化学研磨した Cu 上の Nb 膜には隆起が生じている。電解研磨した Cu 上の Nb 膜と Ti を中間層とした Cu 上の Nb 膜には剥離や隆起という欠陥は生じていないことがわかる。

電解研磨した Cu 上に蒸着した Nb 膜の AES スペクトルには Nb 以外のピークはほとんど観察されず、吸着によると考えられる C と O のピークがわずかに観察されるのみである。この Nb 膜について行った XPS の測定結果、Nb の  $3d_{5/2}$  の結合エネルギーの値は 202.0eV で、金属 Nb の値<sup>5)</sup> (202.2eV) と一致している。したがって、蒸着により作製した Nb 膜は、金

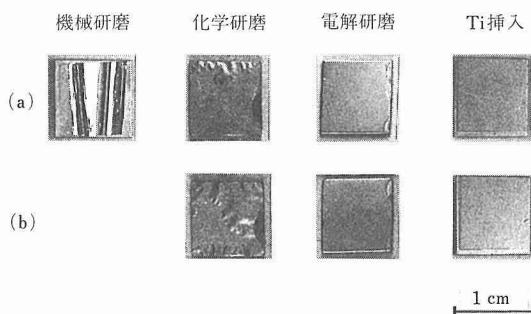


写真 1 種々の基板に蒸着した Nb 膜の写真 (a) 蒸着時、(b) 热サイクル試験後

属 Nb であることがわかる。また、Nb 膜の結晶構造を X 線回折により調べたところ、(110) が配向していることがわかった。更に、Ti を中間層とした Cu 上の Nb 膜の断面の SEM 像から Nb/Ti 膜が柱状構造をしていることがわかった。

### 2.2.2 密着性

機械研磨した Cu 上の Nb 膜は剥離したのでこれ以外の表面処理を施した Cu に Nb を蒸着したものについて、液体窒素中と室温との間で熱サイクル試験を行った。その結果を写真 1 (b) に示す。化学研磨した Cu 上の Nb 膜は、写真 1 (a) に示される隆起箇所が広がっている。一方、Ti を中間層とした Cu 上の Nb 膜と電解研磨した Cu 上の Nb 膜には、隆起や剥離等の損傷は観察されない。

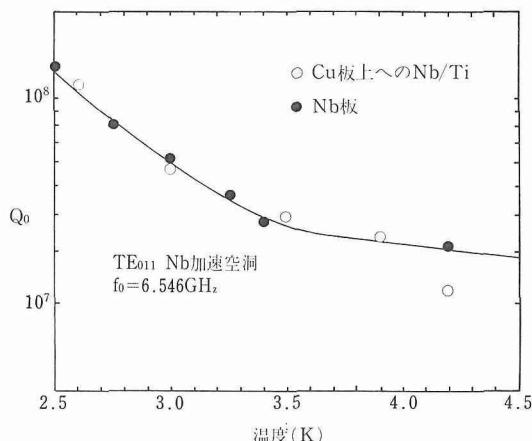
### 2.2.3 超電導特性

ガラス板上の Nb 膜とこれを焼鈍したもの、Ti を中間層としたガラス板の Nb 膜とこれを焼鈍したもの、及び Nb 板について測定した  $T_c$  と RRR を表 2 に示す。各  $T_c$  の値には  $\pm 1\text{K}$  程度の差がみられるが、この差は測定誤差であると考えられ、Nb 膜の  $T_c$  は、Ti の中間層の有無や焼鈍の有無にかかわらず、Nb 板の  $T_c$  とほぼ等しいことがわかる。Nb 膜の RRR については、いずれも同じ値であり、Ti の中間層の存在や焼鈍による RRR への影響はないことがわかる。また、得られた値は CERN の報告値<sup>6)</sup>よりも高く、不純物や欠陥の少ない優れた Nb 膜が得られていると考えられる。この値は超電導高周波表面抵抗の BCS 理論抵抗にも影響するため重要である。

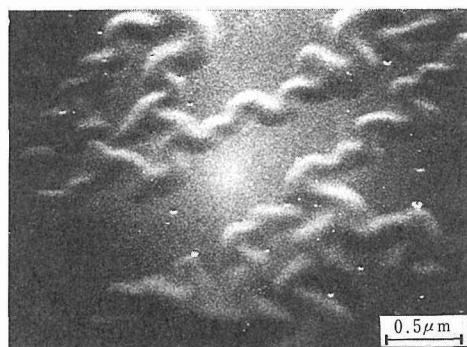
表 2  $T_c$  と RRR の値

	$T_c$ (K)	RRR
Nb/ガラス板	9.0	20
Nb/ガラス板(焼鈍)	8.9	22
Nb/Ti/ガラス板	9.0	18
Nb/Ti/ガラス板(焼鈍)	9.1	18
Nb/Cu(CERN) <sup>6)</sup>	9.2	4~17

次に高周波超電導特性について、化学研磨した Nb の円板、電解研磨した Cu 円板上の Nb 膜、及び Ti を中間層とした Cu 円板上の Nb 膜について  $Q_0$  を測定した。その結果を図 1 に示す。縦軸は  $Q_0$  値で、横軸は測定時の液体ヘリウムの温度である。Ti を中間層とした Cu 円板上の Nb 膜の  $Q_0$  値の温度変化曲線は、Nb 円板の温度変化曲線とよく一致していることがわ

図1 Nb板とCu板上にNb/Ti膜を蒸着したものの $Q_0$ 値の変化

かる。したがって、Tiを中間層としたCu板上のNb膜はNb板材と同程度の高周波超電導特性を持つと言える。なお、本測定では、空洞内に挿入するプローブの位置により $Q_0$ 値が変動したので、 $Q_0$ 値の最大となるものを採用した。また、電解研磨したCu円板上のNb膜は $Q_0$ が測定できなかった。この原因を調べるために測定に使用した円板を装置から取り出してSEMを用いてその表面を観察した。その結果を写真2に示す。Nb膜が波打つように隆起していることがわかる。

写真2 電解研磨したCu上のNb膜の $Q_0$ 値測定後のSEM写真

## 2. 2. 4 各種研磨したCu板表面の分析

化学研磨したCu板と電解研磨したCu板の表面についてAES分析とXPS分析を行った。図2にAESによる深さ方向の分析結果を示す。縦軸はオージェピーク高さで、横軸はスパッタリング時間である。化学研磨したCu表面ではOがかなり試料内部にまで存在しているが、電解研磨したCu表面にはOの濃縮層

の厚さは薄い。更に、XPSによりスパッタリング時間2分の深さのところに存在する各元素についてその化学状態を調べた。その結果を表3に示す。化学研磨したCu板表面の $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ と $\text{O}1\text{s}$ の結合エネルギーの値は、それぞれ、 $\text{Cu}_2\text{O}$ の $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ と $\text{O}1\text{s}$ の値と一致しており、化学研磨したCu表面には $\text{Cu}_2\text{O}$ が形成されていることがわかる。電解研磨したCu板表面の $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 、 $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$ 、及び $\text{O}1\text{s}$ の結合エネルギーの値は、それぞれ、 $\text{Cu}_2\text{O}$ の $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$ 、及び $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の両方の $\text{O}1\text{s}$ の値と一致しており、

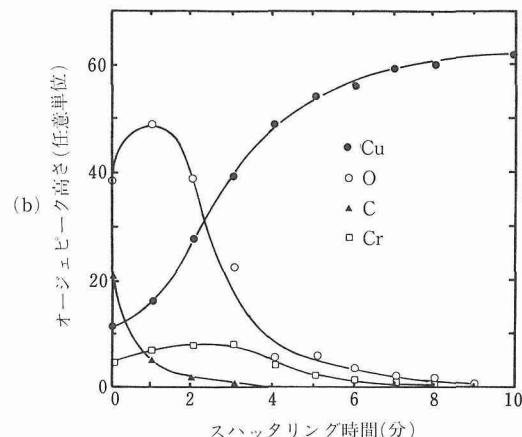
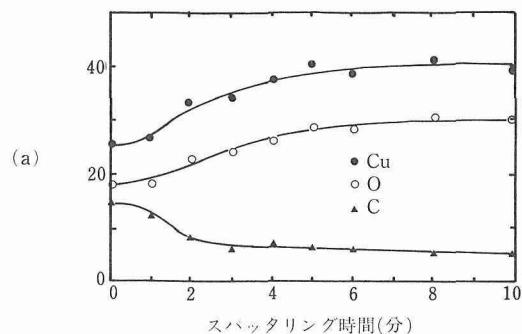


図2 (a)化学研磨したCuのデプスプロファイル(b)電解研磨したCuのデプスプロファイル

表3 XPSによるCu, Cr, Oの結合エネルギー(単位はeV)

	$\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$	$\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$	$\text{O}1\text{s}$
化学研磨 Cu	932.3		530.0
電解研磨 Cu	931.8	576.3	530.8
$\text{Cu}_2\text{O}^{5)}$	932.2		530.4
$\text{Cr}_2\text{O}_3^{5)}$		576.6	530.3

電解研磨した Cu 板表面には、 $\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の混合酸化物層が形成されていることがわかる。

## 2. 3 考察

化学研磨などの研磨処理をした Cu 表面上の Nb 皮膜にはすべて剥離や隆起が生じ、空洞用の処理法としては不適当であることがわかった。Nb/Ti 積層膜のみが密着性が良く、かつ、Nb バルク材と同程度の高周波超電導特性を得ることができた。

Cu 表面上に Nb を直接スッタ蒸着する場合には密着性が悪いが、この原因は以下のように考えられる。①Cu と Nb とは化合物を形成しない。②Cu 中へは Nb がほとんど固溶しない。③Cu 表面には、化学研磨では  $Cu_2O$  が、電解研磨では  $Cu_2O$  と  $Cr_2O_3$  の混合酸化物層という安定層が形成される。これらにより、Nb 膜と Cu との反応が生ぜず、Nb 膜の密着性が良くなかった。

Ti を中間層にいれた Cu 板上の Nb 膜は密着性が優れていた。これは、Cu と Ti が化合物を形成しやすく、また、Nb 中への Ti の固溶度が大きいために、Ti と Cu、及び Nb と Ti の接合性が良くなり、したがって、Nb/Ti 積層膜のみが密着性が優れたものになったと考えられる。

## 2. 4 小括

機械研磨, 化学研磨, 電解研磨の3種類の研磨処理をそれぞれ行ったCu板上, 及びTiを中間層としたCu板上にNb膜を作製し, そのNb膜の密着性と超電導特性について調べた。その結果, 以下のことが明らかになった。

- (1) 機械研磨した Cu 板上の Nb 膜は全面剥離した。化学研磨した Cu 板上の Nb 膜は液体窒素の熱サイクルにより隆起面積が広がった。電解研磨した Cu 板上の Nb 膜は、液体窒素の熱サイクルでは隆起や剥離が生じなかったが、液体ヘリウム冷却後、高周波電力を印加した後では隆起が観察された。しかし、Ti を中間層とした Cu 板上の Nb 膜では 2.5K までの高周波測定後でも全く剥離や隆起などの欠陥が生じなかった。
  - (2) Ti を中間層とした Cu 板上の Nb 膜は、4.2K から 2.5K まで、化学研磨した Nb 板と同程度の良好な高周波超電導特性を示した。
  - (3) Ti は、Cu、及び Nb の両方に接合性がよいために密着性に優れた Nb 膜が得られることがわかった。

以上により、Tiを中間層に入れることにより、Cu板上に密着性の高いNb膜を作製することに成功した。しかも、良好な高周波超電導特性を示したことにより、今後、全く新しいNb/Cu超電導加速空洞の開発への

大きな試金石となるであろう。

### 3 薄膜間の物質移動に関する研究

2章に述べた薄膜の密着性に関する研究で、Ti膜をNb膜とCu基板の間にはさむと密着性に優れた超電導皮膜が得られることがわかった。そこで、Nb膜の密着性に及ぼすTiの効果についての基礎的な知見を得るために、Nb膜中のTiの拡散現象について調べた。

### 3.1 実験方法

基板には純度 99.9% の Cu をダイヤモンドペーストで研磨した後、アセトンで脱脂洗浄したものを用いた。Nb 及び Ti の基板への蒸着は高周波マグネットロンスパッタ法で行い、まず、Cu 上に Ti を  $1.5 \mu\text{m}$  蒸着した後、Nb を  $1.9 \mu\text{m}$  蒸着した。その試料を AES 装置内にセットし、真空中で加熱しながら表面組成の変化を AES により測定した。

### 3. 2 実験結果

蒸着膜の断面の SEM 像を観察したところ、膜は柱状組織からできていた。

試料を真空中で約 750K 以上に加熱した場合、ある時間が経過すると、表面に Ti のオージェピークが観測される。図 3 に 770K での加熱時間による表面組成の変化をオージェピーク高さで表したものを見た。Ti が表面に現れるのは、Ti が Nb 膜中を拡散により表面まで移動してくると考えられる。表面に Ti が観測されるまでの時間  $t$  は、Nb の膜厚を  $x$ 、拡散係数を  $D$  とすると、簡単には(1)式のように表わされる。

$$x = (2Dt)^{1/2} \dots \dots \quad (1)$$

したがって、Tiが表面で観察されるまでの加熱時間を測定することにより、Nb膜中のTiの拡散係数を求めることができる。

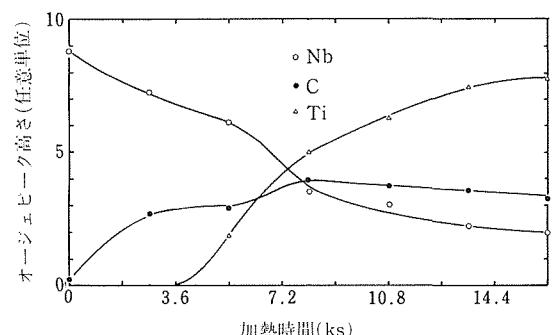


図3 Nb/Tiを蒸着したCuの770Kにおけるオージェピーク高さの時間変化

図4にはこのようにして求めた拡散係数の温度依存性を示す。これから、拡散係数は748K~873Kの範囲で(2)式のように表される。

$$D = 1.31 \cdot \exp(-231/RT) \dots \dots \quad (2)$$

(拡散係数の単位は  $\text{m}^2/\text{s}$ , 活性化エネルギーの単位は  $\text{kJ/mol}$ , 温度の単位は  $\text{K}$ )

また、770Kで18ks加熱した試料の深さ方向の組成変化を図5に示した。この図からわかるようにTiはNb膜表面に濃縮している。

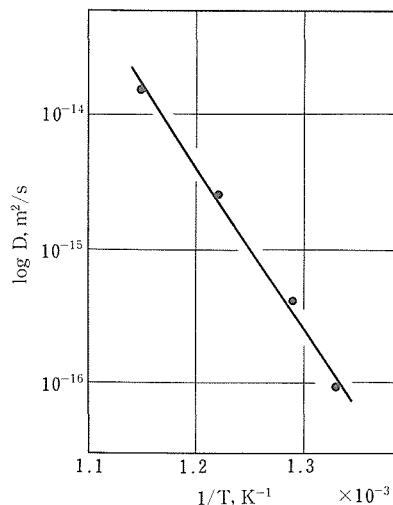


図4 Nb膜中のTiの拡散係数の温度依存性

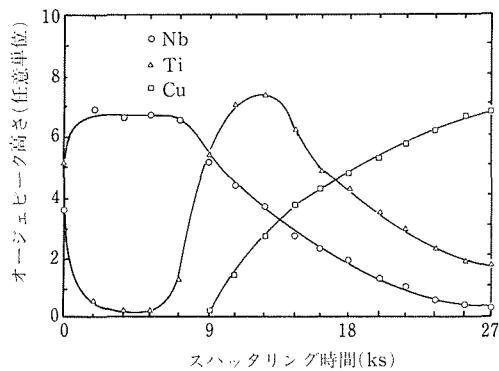


図5 Nb/Tiを蒸着したCuの770Kにおける18ks後のデプスプロファイル

### 3.3 考察

Nb膜金属中のTiの拡散係数  $D$ に関しては、1898K~2348Kの間で、温度を  $T$  とすると(3)式のように表されるという報告がある<sup>7)</sup>。

$$D = 4 \times 10^{-5} \cdot \exp(-370/RT) \dots \dots \quad (3)$$

(単位は(2)式と同じ)

温度範囲が異なるため完全な比較はできないが、近似的には、本試験では測定されたNb膜中のTiの拡散係数の値はバルク中の拡散係数に比べて、およそ60%であることがわかる。このような値は、金属の表面拡散係数の値<sup>8)</sup>に近いものである。

スパッタで蒸着した膜の構造は、蒸着温度や雰囲気の圧力によっても異なるが、本実験の場合、膜は多くの柱状組織からできている。したがって、蒸着膜はバルクの材料に比べて隙間が多く、Tiは膜中の隙間の表面を拡散し表面に到達するものと思われる。そのため、蒸着膜中の拡散係数はバルクの材料の場合に比べて非常に大きくなると考えられる。

### 3.4 小括

Cu基板上にマグネットロンスパッタ法により蒸着したNb膜の密着性に及ぼすTiの効果についての基礎的な知見を得るために、Cu基板にあらかじめTiを蒸着し、更にその上にNbを蒸着した試料について、真空中で加熱しながら表面組成の変化をAESにより調べた。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) TiはNb膜を通して、Nb膜表面に濃縮する。
- (2) TiのNb膜中の拡散係数の活性化エネルギーは約231kJ/molであり、これは表面拡散の場合に対応する値である。
- (3) Tiは膜の中の柱状組織の表面を表面拡散により拡散し、表面に到達するものと思われる。

## 4 薄膜と基板間の物質移動による金属間化合物生成に関する研究

2章の薄膜の密着性向上の研究で、TiをNb膜とCu基板の間にはさむと良いことがわかり、3章の薄膜間の物質移動に関する研究で、Nb膜とTi膜との間の接合機構にはTiのNb膜中の非常に速い拡散が関与していることが推定された。そこで、本研究ではCu基板とTi膜との間の接合機構について調べた。

### 4.1 実験方法

純度99.9%のCu板を1mm×10mm×10mmに切り出し、エメリーピー、粒径0.25μmのダイヤモンドペーストで研磨した。このCu基板上にTiを高周波マグネットロンスパッタ法により約1μm蒸着した。Tiを蒸着したCu板を真空中で690K~1000Kの間の一一定温度で加熱しながら表面組成の変化をAESで観察し、Cuが現れるまでの時間を測定した。また、加熱後の試料のX線回折パターンより生成した化合物層

を調べた。更にその試料の深さ方向の Ti と Cu の濃度変化をアルゴンイオンスパッタをしながら AES を取ることにより調べた。

#### 4. 2 実験結果

800K~1000K では、昇温時に Cu が濃度約 5%だけ表面に現れ、設定温度に到達後しばらく Cu 濃度は約 5% に保たれる。その後 Cu 濃度は増加する。設定温度に到達してから Cu 濃度が増加するまでの時間を  $t_1$  とする。図 6 には 720K と 850K での加熱時間による Cu の表面濃度の変化を示した。720K での挙動と  $t_0$  については後ほど述べる。

$t_1$  より長時間加熱した試料の X 線回折により同定された化合物相は  $\gamma$ -TiCu,  $Ti_3Cu_4$ ,  $TiCu_3$  であった。各温度で一時間加熱した試料の X 線回折パターンを加熱前のパターンと併せて図 7 に示した。高温になるにつれて  $\gamma$ -TiCu は減少し、 $TiCu_3$  がおもな相になる。また、850K でも 28 時間加熱したものは  $TiCu_3$  と基板の Cu のみであった。

図 8 には 880K で 1 時間加熱した試料の深さ方向分析結果を示す。 $Ti_3Cu_4$ ,  $TiCu_3$  が層状に生成していることがわかる。また、深さ方向析後の試料のエッティング深さを測定することにより、生成した金属間化合物の厚さは約  $10 \mu m$  であることがわかり、蒸着した Ti 膜の厚さの数倍であった。

各温度における  $t_1$  を測定して、これから(1)式により拡散係数を求めその温度変化を示したのが図 9 である。これより、振動数項 ( $D_0$ )、活性化エネルギー ( $E$ ) の値を求める  $D_0 = 4.3 \times 10^{-5} m^2/s$ ,  $E = 190 kJ/mol$  となった。

一方、昇温時に Cu が現れる挙動を調べるため、690K~720K で Cu が約 5%だけ表面に現れるのに要する時間  $t_0$  を測定した。 $t_0$  の温度変化から拡散係数

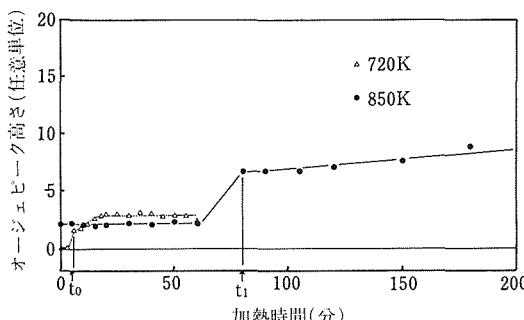


図6 Cu 板上に蒸着した Ti の 720K 及び 850K での Cu の表面濃度の変化

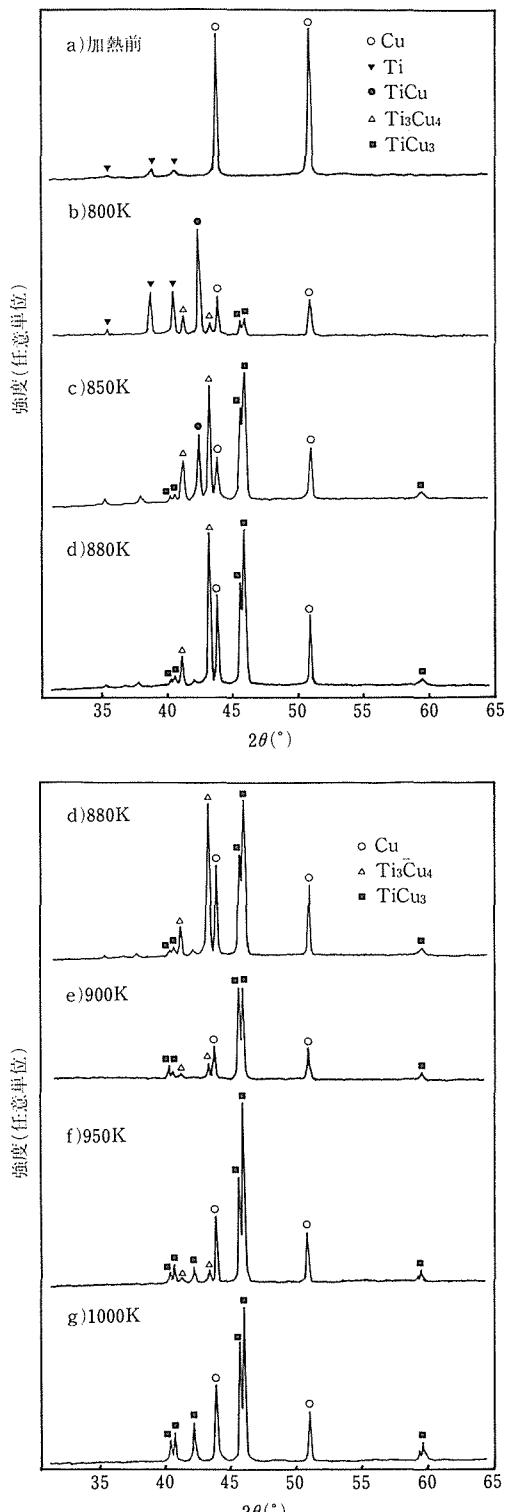


図7 Cu 基板上に Ti を蒸着した試料を各温度で 1 時間加熱したときの X 線回折

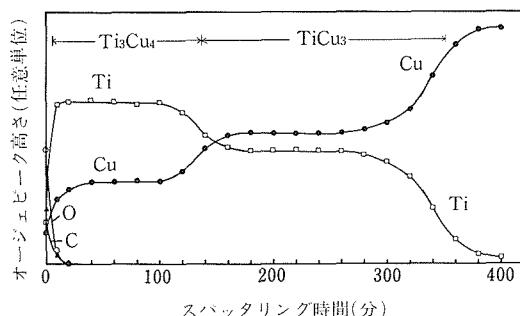


図8 Cu基板上にTiを蒸着した試料を880Kで1時間加熱したものでのデプスプロファイル

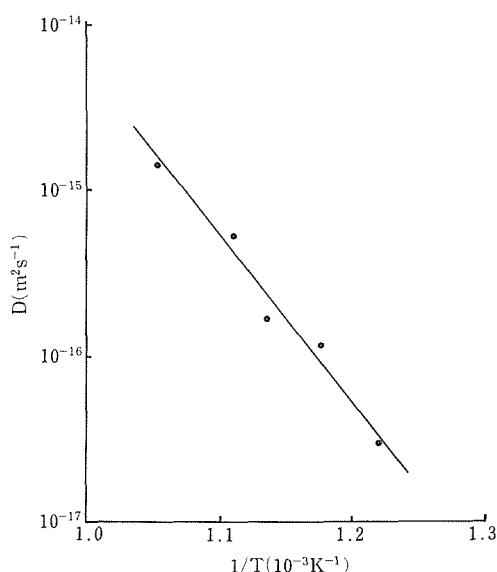


図9 Ti膜/Cu系の拡散係数の温度変化

の温度変化を求める試みたところ、720Kのとき6分、700Kのとき25分でCuは表面に現れたが、690Kでは6時間経ってもCuは表面に現れなかった。

また、この状態の試料のX線回折を測定したところ、金属間化合物の存在は観測されなかった。

#### 4.3 考察

金属間化合物が層状に生成していることから、表面でのCu濃度が増加するまでの時間 $t_1$ では、表面には $\gamma$ -TiCuが生成していると考えられる。このときには既に他の金属間化合物が生成しているので $t_1$ から求めた拡散係数は、それらの層を通しての拡散中の律速段階のものに対応すると考えられる。

バルクにおける種々の相での相互拡散の活性化エネルギーの文献値<sup>9)10)</sup>を表4に示した。これより、実

表4 Cu-Ti系での相互拡散の活性化エネルギー(単位はkJ/mol)

Ti中のCu(固溶範囲内) <sup>9)</sup>	183kJ/mol
$\gamma$ -TiCu <sup>10)</sup>	166kJ/mol
Ti <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> <sup>10)</sup>	142kJ/mol
Ti <sub>2</sub> Cu <sub>7</sub> <sup>10)</sup>	92kJ/mol
Cu中のTi(固溶範囲内) <sup>10)</sup>	196kJ/mol
本実験	190kJ/mol

験で得られた拡散の活性化エネルギーは、バルクCu中のTi不純物拡散、あるいはバルクTi中のCuの拡散、もしくは $\gamma$ -TiCu中の相互拡散の活性化エネルギーと同程度であることがわかった。

また、生成した金属間化合物は、 $\gamma$ -TiCu及びTi<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>とTiCu<sub>3</sub>であり<sup>11)</sup>、そのうちTi<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>とTiCu<sub>3</sub>は、バルクのTiとCuから生成するTi<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>、TiCu<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>Cu<sub>7</sub><sup>7)</sup>とは異なる生成物であった。

Cuがわずかだけ表面に現れる挙動は、拡散時間の測定できる温度範囲が非常に狭く、690K以下ではCuが表面に現れないことから、Cuが表面に現れるのは拡散ではなく膜にき裂があり基板のCuが見えていいのではないかと考え、二次電子像を観察したが表面はスムーズでき裂はみられなかった。したがって、膜のき裂によりCuが観測されるのではなく、Nb膜中のTiの拡散と同様に、Cuが非常に速くTi膜中を拡散するためにCuが観測されるのだと考えられる。この拡散の測定できる温度範囲が非常に限られているのは、この拡散には表面不純物などのほかの要因も影響を与えていたためと考えられる。

#### 4.4 小括

Cu基板上にTiを蒸着した試料を、真空中で加熱しながら表面組成をAESにより調べ、Cuが表面に現れた試料についてX線回折により金属間化合物相の生成について調べた。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 700K以上で少量のCuのTi膜表面への非常に速い拡散がみられた。この拡散では金属間化合物は観測されるほどは生成しない。
- (2) 800K~1000Kでは上の非常に速い拡散のほかにCuの表面への拡散がみられたが、この拡散係数はほぼバルク中の値と同じであった。また、加熱後の試料には金属間化合物、 $\gamma$ -TiCu、Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>、TiCu<sub>3</sub>が生成した。

#### 5 結言

本研究では、薄膜中の物質移動がバルクに比べ容易であることに着目し金属膜同士の反応を積極的に利用して従来の方法では得られない新しい金属間化合物を開発するための基礎的研究として、(1)Ti膜挿入による膜と基板の密着性の向上についてNb膜/Cu基板の系で、(2)薄膜間の物質移動についてNb膜/Ti膜系で、(3)薄膜と基板との間の物質移動によりどのような金属間化合物が生成するかをTi膜/Cu基板の系で調べた。

これらの研究に関するおもな結論は以下の通りである。

- (1) NbとCuとは化合物を生成せず、Cu中へNbがほとんど固溶しないため、Cu基板上に直接Nb膜を蒸着した場合には密着性が悪い。中間層としてCu基板とNb膜との間にTi膜をはさむと、Nb膜の密着性は向上する。
- (2) TiはNb膜中をバルクNb中の約60%という小さな活性化エネルギーで拡散し、Nb膜表面に濃縮する。
- (3) Ti膜とCu基板との間の物質移動には大きく分けて2つの異なる過程がある。まずはCuがTi膜中を低温で非常に速く拡散して表面にほんのわずか現れる過程である。この過程では金属間化合物の生成は観測されなかった。次に、元のTi膜/Cu基板界面で相互拡散が起こり $\gamma$ -TiCu、 $Ti_3Cu_4$ 、 $TiCu_3$ という3種類の金属間化合物が層状に形成される。 $Ti_3Cu_4$ と $TiCu_3$ はバルクからは生成しない相である。この金属間化合物が層状に形成される速度はバルク中での速度とほぼ同じである。

## 参考文献

- 1) 野口修一、光延信二：月刊フィジクス、5(1984)、775.
- 2) Benvenuti, C., Circelli, N., Hauer, M. and Weingarten, W.: IEEE Trans. Mag., 21(1985), 153.
- 3) 高塙治男：表面科学、4(1983), 2.
- 4) Lowe, G. A.: SLAC TN-6825, 25 (1985)

- 5) Physical Electronic Industries Inc., Data Sheet No. 7315 (1973).
- 6) Arnolds-Mayer, G. and Weingarten, W.: CERN/EF 86-20 (1986).
- 7) 金属データブック：日本金属学会編、(1984).
- 8) Bonzel, H. P.: Structure and Properties of Metal Surfaces, Maruzen, (1973), 248.
- 9) Iijima, Y., Hoshino, K. and Hirano, K.: Met. Trans. A, 8A (1977), 997.
- 10) Schatt, W., Ullrich, H., Kleinsuck, K., Dabritz, S., Herenz, A., Bergner, D. and Luck, H.: Krist. Techn., 13 (1978), 185.
- 11) Joint Committee on Powder Diffraction Standards: Powder Diffraction File.

## 研究発表

(口頭)

- 1) Cu上に蒸着したNb膜の密着性と高周波超電導特性、土佐正弘、吉原一紘、斎藤健治\*、浅野清光\*、光延信二\*、小島融三\*(\*高エネ研)、日本金属学会、62.10.
- 2) Nb表面への不導体酸化物皮膜の形成と超伝導高周波特性、浅野清光\*、光延信二\*、小島融三\*(高エネ研)、土佐正弘、吉原一紘、日本表面科学会、62.12.
- 3) Nb蒸着膜の密着性に及ぼすTiの影響、土佐正弘、吉原一紘、日本金属学会、63.4.
- 4) 超伝導加速器用Nb表面からの二次電子放出、浅野清光\*、小島融三\*(高エネ研)、藤原純、吉原一紘、日本表面科学会、63.12.
- 5) Ti膜中へのCuの拡散と化合物生成、吉武道子、吉原一紘、日本金属学会、元.4.

(誌上)

- 1) XPS, AESによるNb酸化膜の評価、浅野清光\*、斎藤健治\*、光延信二\*、小島融三\*(高エネ研)、土佐正弘、吉原一紘、表面科学、8(1987), 216.
- 2) Cu板上のNb—その密着性と高周波超伝導特性—、土佐正弘、吉原一紘、浅野清光\*、小島融三\*、光延信二\*、斎藤健治\*、向山晋一\*(高エネ研)、表面科学、9(1988), 51.
- 3) XPS and AES studies of thin oxide layers on niobium for superconducting RF cavities. Asano, K.\*, Furuya, T.\* Kojima, Y.\* , Mitsunobu, S.\* , Nakai, H.\* , Noguchi, S.\* , Saito, K.\* , Tajima, T.\* (\*National Laboratory for High Energy Physics), Tosa, M. and Yoshihara, K., KEK Report 88-2(1988).

# 3次元制御物質合成法の基礎技術に関する研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究

原子炉材料研究部

山内 泰\*, 藤塚正和\*, 新野 仁\*

昭和62年度

## 要 約

集束イオンビームによる微細加工を行う小規模システムを3次元制御物質合成の基礎技術の一つとして開発した。まず高輝度の液体金属イオン源を用いた10keV以下の低エネルギーの小型集束イオン銃を試作し、次いでこの銃を搭載したデジタル制御の走査型イオン顕微鏡を構築した。集束性能は、除震対策が不十分ながら、ガリウムイオン源を用いて、ビーム電流100pAの2次電子像で $\mu\text{m}$ 程度の像分解が得られた。コンピューター制御による加工で、文字パターンをシリコンスケール上に描くことができ、今後の更に微細なバーム加工の可能性を確認できた。

## 1 緒 言

新しい性質や機能を持った今までにない物質を合成しようとするとき、任意の分子・原子を任意の位置に配置し結合させる微視的なアプローチが材料科学者の目標であろう。例えば、最近の走査型トンネル顕微鏡の出現以来トンネリングプローブの微視的スケールでの走査機能を利用して原子あるいはそのクラスターを任意の場所に運んで積み上げる手法が考えられている。

古くからの微観的な手法として、真空蒸着やラングミュアーブロシェット膜等が挙げられ、現在では真空蒸着法から発展してきた分子線エピタキシーや気相反応法を基にしたプラズマCVD法が半導体工業や磁性材料、機械工業等で広く用いられるようになった。しかし、その場合でもほとんどが平面上に一様な層を作る手法であり、深さ方向一元次のみの制御を行なっているだけである。微視的に任意の配置制御を行うには3次元的な配置制御即ち3次元制御物質合成を行わなければならない。残る2次元の配置制御を行う方法として、先に述べた走査トンネル顕微鏡のトンネリングプローブを用いる方法のほかに有力なものとして半導体工業で発達してきたビームを用いた超微細加工技術を活用することが考えられる。

まず、電子ビームによる微細加工技術は集積回路とともに進展し $1\mu\text{m}$ 以下の空間分解能を持つに至っているが、その方法はレジスト膜を一部電子線で露光し潜像を作りその後化学的にエッチングする間接的なりソグラフィー法であり、直接加工ではない。また対象もおもにシリコンやガリウムヒ素に限られている。リソグラフィーを用いない電子ビームによる直接加工も特殊な物質に対しては報告例もあるがデモストレーションの域を出でていない<sup>1)</sup>。

一方、イオンビームはその大きな運動量からスピッタリングによる直接加工に適しており、イオンミリング法として応用されている。また最近、集束イオンビームによる $\mu\text{m}$ 以下の加工が行なわれるようになっている<sup>2)</sup>。100nm以下の加工も成功例が報告されているが、これも対象は半導体又はそのレジスト膜であり、それ以外の一般的な物質の加工はほとんど試みられていない。今後、より微細な10nm以下を目指した研究が広範囲な物質を対象にして進められるものと期待される。

この集束イオンビーム生成技術の進歩は液体金属イオン源の実用化によってもたらされたものである。液体金属イオン源はランタンヘキサボライド電子源並の輝度を持ち、収差の大きい静電レンズを用いた光学系で受容角度を小さく制限することにより微細に集束させたときでも、実用的なビーム強度を得ることができ

\*現在：第2研究グループ

るようになった。現在では、200keV, 50nmの性能を有するイオンビーム微細加工機も発表されており、マスクレスイオン注入、イオンビーム露光、マスク修復など半導体集積回路開発に不可欠なものとなっている。しかし、これ程高い性能を目指すのでなければ、従来の高輝度ガスイオン源よりも容易にコンパクトで集束性能の良い集束イオンビームを得ることができ、サブミクロン SIMS (2次イオン質量分析法) の1次ビーム等に用い始められている。

以上のことから、本研究では3次元制御物質合成を行う上で、1次元深さ方向は分子線エピタキシー等蒸着堆積法で可能であることと集束イオンビーム加工技術の可能性に注目し、残る2次元平面内の極微細構造を作成する集束イオンビーム加工法の開発に資するための基礎研究を行った。すなわち、まず加工用集束イオンビームとして液体金属イオン源を用いた比較的低エネルギーの小型集束イオン銃を試作・開発した。次いでこのイオン銃を基に微細加工を行える小規模の超高真空走査型イオン顕微鏡システムを構築し、その性能評価を試みた。

## 2 小型集束イオン銃

### 2.1 液体金属イオン源

針状に尖った状態にある液体に正の高電圧を印加すると、先端部から粒子が飛び出しが知られている。この現象を理解する前提である、電界の掛かった液面のとり得る形状については、ティラーにより解の一つとして、ある特定の角度の円錐が安定に形成され得ることが理論的・実験的に示されている<sup>3)</sup>。この放出が大気中で誘電性の液体に対して生じた場合には液滴となるが、高真空中でイオン化ポテンシャルの小さい液体金属の場合にはイオンとなる。イオン化の機構はミューラー<sup>4)</sup>の電界イオン顕微鏡の針の先端で生じる電解蒸発と同じものだと考えられている。

イオン源の構造にはいくつものタイプが提案され用いられているが、径100 μm程度以下の細管の中に液体金属を入れ一端に電界を掛けて液体のみで円錐を形成させるキャピラリー型と、先端を尖がらせた針の回

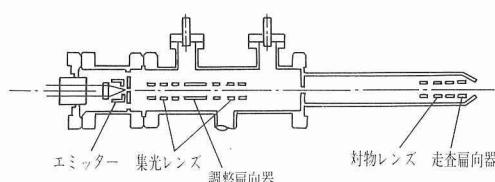


図1 開発した小型集束イオン銃の模式図

りに液体金属を付着させて針の先端の形状に沿って円錐を形成させるニードル型の二つに大別できる。

本研究では、この二つを折衷した図1及び写真1に示すフィラメント直熱式のリザーバー付キャピラリーニードル型イオン源を採用した。このイオン源は、リザーバー付の細管の中に針を仕込んだもので、ニードル型の短寿命ではあるが安定したエミッション特性と、キャピラリー型の長寿命とを生かして、長寿命かつ安定したエミッションが得られる。また、液体金属を使い尽くした場合、液体金属を再充填することにより繰返し使用できる。液体金属にはガリウムを使用した。

### 2.2 試作したイオン銃の光学系

図1のイオン銃の模式図に示されているとおり、光学系はアーチャーを境に集光系と対物系から成っている。集光系は2段の単光レンズとその間に挟まれた2対の調整用偏向器より成り、イオン源から引き出されたイオンをアーチャー上に集束あるいは平行ビーム化等を行うのに用いる。調整用偏向器は調整だけでなく、ビームブランкиング変調やパルスビーム

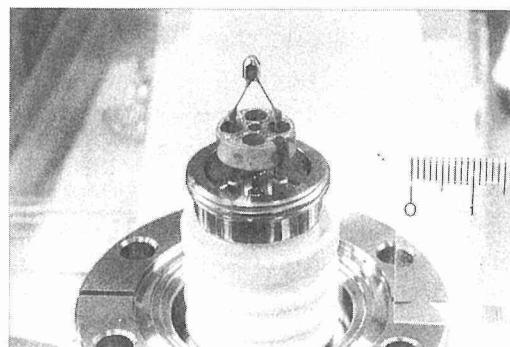


写真1 リザーバー付キャピラリーニードル型液体金属イオン源

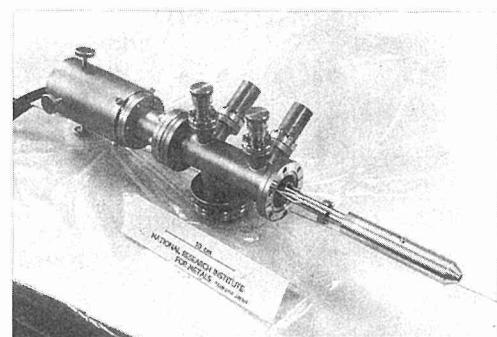


写真2 試作した小型集束イオン銃の概観

化にも使用できる。ビーム強度の向上や集束性能向上のための光学軸調整は、図1中の偏向器及び写真2に示すイオン源を覆うように設置されている機械的微動機構を用いて行う。対物系は一段の単孔レンズと2対の走査用偏向器より成り、アパーチャーで角度制限されて通過したイオンビームを微細なスポットに集束し、かつX-Y方向の走査を行う。

### 2.3 真空排気

このイオン銃は既に開発済みの超高真空対応の希ガスイオン銃を基に改造を加えたもので、図1に示すとおり真空系もアパーチャーで仕切られることになり、それぞれ独立に排気される差動排気システムを構成している。液体金属イオン源はガスイオン源と異なり、動作時のガス放出量が小さく、またエミッション安定性確保のためにはイオン源部をより高真空に保つことが望ましいので、図1にあるとおりイオン源と集光系の間のコンダクタンスを充分採りイオン源からの排気性能を高めるよう配慮している。しかし、写真2に示すとおりすべて超高真空対応となっているため、イオン源のガス放出量が小さいことを考慮すれば、アパーチャーが極端に小さくなく照射試料室の真空度を問題にしない場合には、集光系の独立排気はなくてもよいであろう。

## 3 走査型イオン顕微鏡システム

### 3.1 システムの構成

試作したイオン銃を基に写真3に示す走査型イオン顕微鏡システムを構築した。当研究所既設の高温熱安定性評価装置（高温前処理室付オージェ電子分光装置）の主真空槽①に、イオン銃②、試料保持機構③、信号検出装置④、イオン銃駆動電流⑤、パーソナルコンピューターベースの信号処理系⑥、真空ポンプ等を新設あるいは改造したものである。

写真4に覗き窓から見た試料台近傍の各機器の配置を示す。試料台を真上からイオン銃①が見込み、左右に2次電子検出器②とフラッド型希ガスイオン銃③が設置されている。試料台の向こう側に円筒鏡型エネルギー分析器④がある。

### 3.2 試料保持機構

試料操作台にはXYZの平行微動を行える超高真空仕様の標準的3軸マニピュレーターに磁気結合型の回転導入機構を組み合わせた4軸マニピュレーターである。軸を水平方向に配置することから、通常のφ6mm程度の回転棒では顕微鏡用の試料台として剛性が不足し振動が問題になる恐れがある。そのため、φ

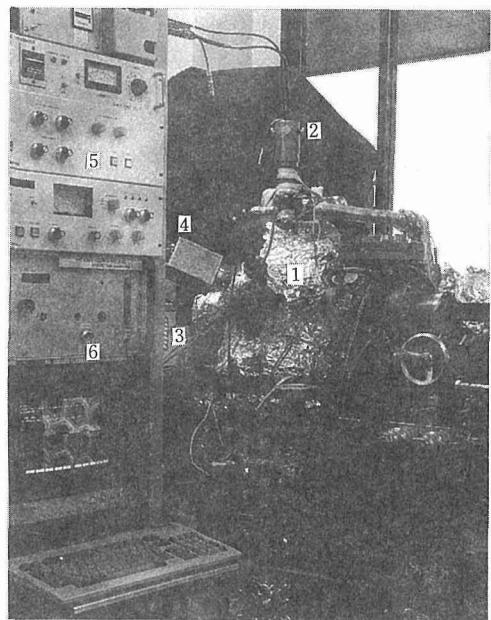


写真3 開発した走査型イオン顕微鏡の概観

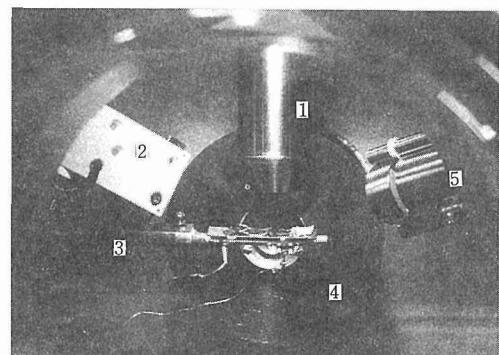


写真4 走査型イオン顕微鏡の試料室

18mmのパイプを回転軸の同心円となるようにフランジ上に直接溶接し、パイプ先端部にペアリングを付けて回転棒を支え、剛性を確保している。

本システムの母体となった高温熱安定性評価装置には、試料搬入機構を兼ねた試料台が付いている。これを利用すれば、試料取り付け部分を受渡し可能な構造にすることにより、ロードロック機能を持たせることが可能である。

### 3.3 真空排気及びガス導入システム

主真空槽はイオンポンプ及び液体窒素シュラウド付チタンサブリメーションポンプで排気され、イオン銃の集光系は独立したイオンポンプによって排気されている。高温前処理室の排気はソープションポンプから

ターボ分子ポンプに取り替えられ、高真真空域までの排気が強力になるとともに主真真空槽に導入したガスの排気能力を補えるようになった。イオン銃の荒引きはベローズで接続されている前処理室を経由して行う。主排気室及び前処理室へは2種のガスを導入でき、これとは別にアルゴンガスを主排気室へ導入できる。

### 3.4 信号検出器

イオンビーム照射によって発生した2次粒子の全強度は、写真4に示すチャンネル型2次電子増倍管②によって検出される。スッパッターパーティクルの付着による増倍管の感度劣化を防ぐため、入射窓の軸はずれを大きく採って試料から増倍管の有感面が見込めない構造にしている。

2次粒子のエネルギースペクトルは、同じく図4に示す円筒鏡形エネルギー分析器④によって測定が可能である。この場合、エネルギー分析器とイオン銃の軸が一致しかつ試料がその交点上になければならない。そこで分析器を固定し、イオン銃と試料を可動とする方式を採用した。

### 3.5 走査制御と像信号処理

SEM等の走査型顕微鏡にはプローブを走査するための走査信号の発生とこれに同期して顕微鏡像を構成する信号処理システムが必要であるが、多くの場合アナログ方式が用いられてきた。しかし、本研究の場合のようにビーム加工を指向するならば、ソフトウェアの開発により容易に種々の加工パターンを作り出せる、コンピューターを基にしたデジタル方式が適する。そこで本研究では、図2に示すパーソナルコンピューターベースの走査制御及び像信号処理システムを開発した。

本制御・処理システムは図中PCと示したパーソナル

ルコンピューターにデジタル/アナログ変換ボード(DAC), アナログ/デジタル変換ボード(ADC), スーパーインポーズ型画像メモリーボードの3枚のボードを増設したものである。DACを経由して画像の各画素に対応したX-Yの走査信号を送出しこれを増幅して走査用偏向電極に加えてビームを偏向する。その点での検出器からの信号をADCで数値化し画像メモリーに格納するとともにコンピューターのブラウン管上に表示される。TVレートの表示方式であるため、SEMの長残光ブラウン管システムのように残光像を暗室で見る必要がなく、明るい部屋でちらつきのない安定した像を見ることができる。メモリー上の画像データーは磁気ディスクに格納・保存できる。

本制御・処理システムの駆動ソフトウェアは図3(a)に示すメニュー画面からわかるとおり、走査モードごとに独立したモジュールを選択して走らせる構成をとっており随時追加可能である。上から6つのモードはラスタースキャンにより走査像を得るもので、そのほか直線を引くものや文字パターンを描くものが用意されている。走査像モードでは特に調整時に用いる高速掃引が実用上重要な性能となるため主要な部分は図3(b)のように機械語でプログラムされており、最も速いモジュールは400×400画素を約2秒で掃引できる。高い信号/雑音比の画像を得る場合には、図3(b)に示すとおり各画素で信号の積算平均をとりながら低速掃引する。

## 4 性能評価及び考察

### 4.1 加速電圧の可変範囲

液体金属イオン源ではその動作原理から明らかのように、ある敷居電圧以上ではエミッションが生じ、ま

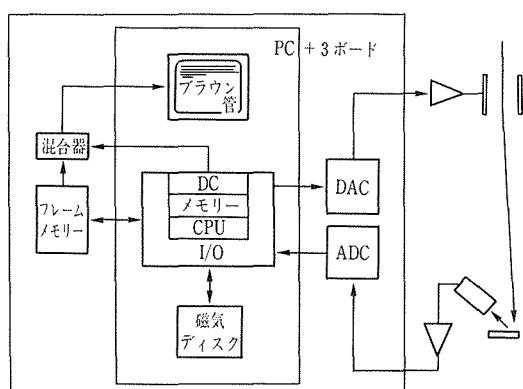


図2 走査型イオン顕微鏡制御信号処理システムの模式図

```
<< SCANNING MICROSCOPE CONTROL           VERSION 0.1  1989  NRIM >>
FASTEST 200x200 multi      (+scan0)
FASTER 400x400 multi      (+scan1)
FAST 400x400 multi      8sec/frame (+scan2)
SLOW 400x400 single 30sec/frame (+scan3)
SLOWER 400x400 single 120sec/frame (+scan4)
SLOWEST 400x400 single 500sec/frame (+scan5)
SPOT(0,0) center      (+spot0)
LINE(0,+max) single 100sec (+line0)
LINE(+max,0) single 100sec (+line1)
LINE(+max,+max) multi 8sec   (+line2)
CHARACTER multi      NRIM   (+draw0)
                                         (      )
                                         (      )
                                         (      )
                                         (+stop0)

... SELECT BY CURSOR THEN HIT RETURN TO START ...
```

図3(a) 制御信号処理ソフトウェアのメニュー表示

```

*SCANS:*****
CONSOLE 0,25,0,0 :CLS 3
COLOR 2
LOCATE 1,20 :PRINT "SCANS WORKING"
COLOR 0
LOCATE 1,21 :PRINT "HIT ESC KEY"
LOCATE 1,22 :PRINT "TO ABANDON"
COLOR 0
CALL INITSF: CALL CLRSF: CALL BOTH
;SF Initialization
;SF normal mode
OUT &HDE,&H1
;ADC normal freq=0.1M
OUT &H2D2,&H1
;ADC channel=0
OUT &H2D6,0
;ADC normal freq=0.1M
;ADC channel=0
RESTORE +DSCANDATAS
FOR I=&H000 TO &H999
READ A$: A=VAL("&H"+A$): POKE I,A
NEXT I
B=&H000
BEEP
CALL B
BEEP
OUT &HDE,&H1
CLS: LOCATE 1,20: PRINT "HIT RETURN": LOCATE 1,21: INPUT "TO MENU",DUMMY
GOTO :START
;-----+
*DSCANDATAS
DATA 50,52,51,52,9c :push ax,bx,cx,dx
DATA 33,db :xor bx,bx (bx = 0) SF Yreg initial
DATA b9,90,01 :mov cx,0190 (400) Y pixel total
DATA ba,d4,01 :mov dx,01d4 DAC beam on
DATA 33,c0 :xor ax,ax (ax = 0)
DATA ef :out dx,ax
;-----+
;loop b
DATA 89,d0 :mov ax,bx SF Yreg write
DATA e7,d6 :out d6,ax
DATA d1,e0,d1,e0,d1,e0 :shl ax,1; i = (ax = ax*8) DAC Y write
DATA a1,c0,c0,01 :add ax,01c0 (448)
DATA ba,d2,01 :out dx,d1d2
DATA ef :out dx,ax
DATA b8,40,0e :mov ax,0e40 (3648) DAC X initial
DATA ba,d0,01 :mov dx,01d0
DATA ef :out dx,ax
DATA 50,52,53,51 :push ax,dx,bx,cx
DATA b9,90,01 :mov cx,0190 (400) X pixel total
;-----+
;loop c
DATA 51 :push cx
DATA b9,00,01 :mov cx,0100 accumulation cycle
DATA 33,db :xor bx,bx pixel value initial
;-----+
;loop d
DATA b8,04,00 :mov ax,0004 ADC start
DATA ba,d0,02 :mov dx,02d0
DATA ef :out dx,ax
;-----+
DATA ed :in dx,ax wait complete ADC
DATA a8,80 :test al,80
DATA 74,fb :jz fb :jmp c
DATA ba,d2,02 :mov dx,02d2 ADCed datum read

```

図 3 (b) 走査像構成プログラム例

た印加電圧に応じてビーム電流が増加する。このままでは加速電圧を任意に設定できないので、イオン源から一定の電圧で引出した後に加速する後段加速法が一般に採られる。本研究では後段加速法に代えてより単純な抑止電極を用いた方法を試みた。

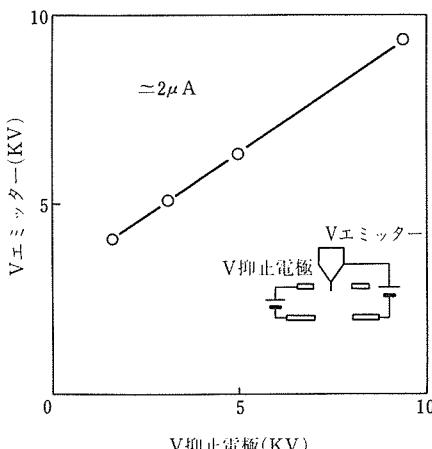


図 4 エミッション電圧の抑止電圧依存性

図 4 にこの方法の概念図と結果を示す。通常の引出し電極の位置よりずっとエミッター先端の近くに抑止電極を置きこれに正の電圧を加えることにより先端に掛かる電界強度を下げ実行的に引出し電圧を引き上げができると考えられる。

図から明らかなように阻止電位を先端と同じにしたとき、もとの敷居電圧の約 2 倍の引出電圧で安定したエミッションが得られた。それ以下の電圧でも連続的に変化させることができており、この手法が有効であることがわかる。

#### 4.2 集束性能

開発したイオン銃の光学系の集束モードには図 5 に示す 4 通りが可能である。コンピュータシミュレーションの結果では、集光レンズも対物レンズも加速モードで用いる D のモードが最も収差が小さく、同じスポット径でも最大のビーム電流が得られることがわかっている。しかし、加速モードでのレンズパワーは小さいので必然的にレンズ電圧を高くしなければならず、レンズ電極の耐圧が問題となる。そこで加圧電圧に応じモード C と D とについて集束性能を調べた。

透過電子顕微鏡用の銅製マイクログリッド (300

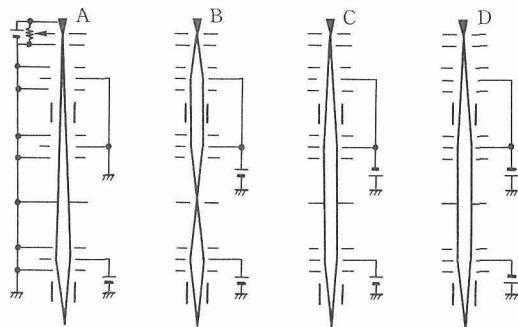


図5 試作したイオン銃の動作モードの模式図

メッシュ／インチ)の2次電子像を撮影した結果を写真5に示す。グリッドの穴径は、ほぼ $45\mu\text{m}$ である。イオン種はガリウム、ビーム電流は $100\text{pA}$ 程度である。(a)のみ加速電圧が高いためモードCであるが、ほかはモードDである。加速電圧の高いほど細部まで分解できている傾向が明らかに認められる。これは液体金属イオン源はその高輝度と引き換えにエネルギー広がりが $10\text{eV}$ 程度とほかの電子衝撃型ガスイオン源の $1\text{eV}$ より遙かに大きいことが原因で色収差が大きいためと考えられる。(a), (b)では $\mu\text{m}$ 程度近くのものまで識別できている。ただ本装置は面分析オージェ分光用の装置を母体としており除震対策を行っていないため、測定の際には床の振動によると思われる像のぶれが観測された。コンピュータシミュレーションでは加速電圧 $10\text{kV}$ のときアーチャー径に依存して0.5ないし $0.2\mu\text{m}$ のスポット径が得られると予想されており、除震対策を施せばさらによい集束性が得られると考えられる。(d)では、動作が安定せずこのようなビームが途切れることがあったが、エミッ

ション電流は零にはならなかった。これは、エミッター先端と抑止電極の間の電圧が高いため、先端での有効電解強度が大きくなり、寄生エミッションが発生して本来のエミッションと干渉するためだと考えられる。このことから、抑止電極法が高加速電圧域で有効ではあるが低加速電圧域には適さないことがわかる。

#### 4.3 ビーム加工

本システムでスケール用シリコンチップ上に文字パターンを刻むことを試み、写真6に示すとおり加工できた。図10は90分間①・5分間②・1分間③加工した後、同じイオンビームによって撮影した2次電子像である。図中に2つある十字のマーク間の距離が $1\text{mm}$ である。短時間で表面の酸化シリコン層が削られて下地のシリコンが現れ、コントラストが付いている。長時間になるとスパッタされたシリコンが付近に堆積するか、またはビームの広がった裾の微弱な部分によって削られるために線幅が広くなっていくものと考えられる。

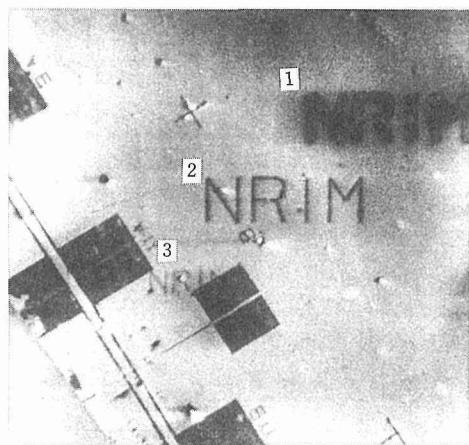


写真6 文字パターン加工したシリコンチップの2次電子像

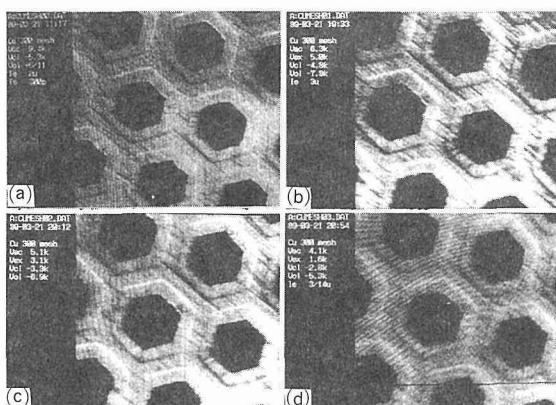


写真5 300メッシュ/インチ銅グリッドの2次電子像

## 5 結 言

本研究では、3次元制御物質合成手法の開発に資することを目的に、集束イオンビーム加工を行い得る小型集束イオン銃を開発し、さらに同イオン銃を基にした加工機能を有する走査型イオン顕微鏡システムを構築して性能評価を行った。

その結果次の成果を得た。すなわち、集束イオンビームの加速電圧範囲を拡大する抑止電極法の有効性を確認した。開発したイオン銃は、ガリウムイオン源を用いて数keVの加速エネルギーで $100\text{pA}$ 程度のビーム

ム電流が微細集束モードで得られ、超高真空表面分析装置等にアタッチメントして使用できる可能性を持つ。これを用いた顕微鏡システムは、コンピューター制御により  $\mu\text{m}$  程度のビーム加工を行う能力があることがわかった。

今後、除震対策を施すことによりサブミクロンの集束性能が得られると期待される。更にビーム加工以外に、2次粒子の分析機能を活用した高空間分解能の分析装置としての利用が考えられ、物質合成の微視的モニター法の開発につながっていくと期待される。

## 参考文献

- 1) Issacson, M. and Murry, A. : J. Vac. Sci. Technol., **19** (1981), 1117.
- 2) Proc. Japan-US Seminar Focused Ion Beam Tech. Appl. : J. Vac. Sci.-Technol., **B6** (1988), 893.
- 3) Taylor, G. : Proc. R. Soc. London Ser. A., **280** (1964), 383.
- 4) Muller, et al. : Rev. Sci. Instrum., **39** (1968), 83.

## 研究発表

(口頭)

- 1) 小型超高真空集束イオンビーム装置, 山内泰, 藤塚正和, 新野仁, 日本金属学会, 元・4.

# 超微粉多孔質結合体の機能特性に関する基礎研究

科学技術振興調費による重点基礎研究

粉体技術研究部

目 義雄\*, 打越哲郎\*, 原田幸明\*,

大野 悟\*

昭和62年度

## 要 約

経常研究「金属超微粒子及びその結合体の性質に関する研究」で得た、金属超微粉の低温焼結についての知見を基に加圧下での焼結を試みた。雰囲気や圧力などの条件を変化させることによって、特定半径に細孔分布のピークをもつ超微粉多孔質結合体の作製が可能であることを示した。また酸化物の焼結においては、温度、雰囲気のほかに、電荷の異なるドーパントを添加することにより、焼結挙動が著しく影響される。本研究では、酸化物超微粉としてZnO粉末を液相法により合成し、Znへの電荷の異なるCu, Y, Baをドーパントとして添加し、その焼結挙動及び細孔分布を調べ、Cu, Ba, Yの順で焼結密度は減少し、細孔分布も異なることを示した。

多孔質体の機能特性、ここでは雰囲気ガスとの相互作用による変化を考えているが、それを検討する上で粉のままの性質、特にそのガス吸脱着特性を調べる必要がある。そこで超微粉表面へのガス吸脱着についての多目的な研究を行える実験装置を試作した。この装置を用い徐酸化処理した金属超微粉の脱ガス挙動を調べ、金、銀、鉄、銅超微粉のガス吸脱着に関する知見を得た。更に徐酸化処理した鉄及び銅超微粉の還元挙動を明らかにした。そして還元後の鉄超微粉の利用法として、ガス純化剤への適用を検討し、すぐれた性質を持つことを明らかにした。

## 1 緒 言

超微粉は比表面積が極めて大きく表面活性な性質をもつた材料である。このような特徴を保持したままバルク化した超微粉多孔質結合体は、超微粉の利用形態の一つとして最も有効であると考えられる。緻密化を起こさせずに超微粉を焼結すれば、比表面積が極めて大きい超微粉多孔質結合体が得られる。そのためには超微粉の初期焼結過程を明らかにしなければならない。超微粉のように比表面積が大きく表面活性な材料では表面に多量のガスを吸着しており、また大気中で安定に取扱うために行う徐酸化処理<sup>1)</sup>により生成する表面酸化物の存在は、吸着ガスとともに焼結過程に大きな影響を及ぼす。実際に超微粉多孔質体の利用法として

考えられるセンサーや触媒等も、ガス吸脱着という表面反応を利用した応用例であり、ガス吸脱着という問題は、超微粉のいかなる利用法を考える上においても、明らかにする必要がある重要な問題である<sup>2)</sup>。

本研究では、金属超微粉については雰囲気や圧力などの条件を変化させることによって、超微粉多孔質結合体の作製を試みた。酸化物超微粉については粉末の合成とドーパント添加の焼結性におよぼす影響を調べた。さらに超微粉表面へのガス吸着に関する基礎的な研究を行うことを目的に、ガス吸脱着実験装置を試作し、ついでこの装置を用い徐酸化処理した金属超微粉の昇温脱離実験を行って、ガス吸脱着に関する知見を得た。

## 2 超微粉多孔質結合体の作製と評価

### 2. 1 鉄超微粉多孔質体の作製

\*現在：第4研究グループ

### 2. 1. 1 試料及び実験方法

試料には真空冶金(株)製の鉄超微粉(比表面積32.6m<sup>2</sup>/g, 不純物酸素量15.0mass%)を用いた。

多孔質体作製の装置は種々の雰囲気で加圧焼結が可能なように、真空排気可能なチャンバーの中に油圧プレスシリンダーと加熱部が取り付けられた構造になっている。加熱はカートリッジヒーターにより行った。試料をBNダイスに充填し加熱部にセットしたのち、チャンバー内を真空排気し、そのままで、又は所定のガス雰囲気に置換し、圧力、温度を変化させて、多孔質体の作製を行った。プレス後の試料は室温、Ar雰囲気下で取出し、重量及び寸法を測定した後、細孔分布を測定した。細孔分布は、液体N<sub>2</sub>温度でのN<sub>2</sub>ガスの吸着等温線からCranston-Inkley法<sup>3)</sup>により求めた。

### 2. 1. 2 結果

焼結温度、圧力及び雰囲気を変化させることにより、種々の密度を有する多孔質体が得られた。同様な結果は、小沢によりFeCo超微粉について報告されているので、ここでは、焼結体の細孔分布について検討した。一例として、試料を室温でプレス(2t/cm<sup>2</sup>)しただけの場合、プレス後H<sub>2</sub>中で553K、2h焼結した場合、及びプレスせずに真空中で623Kに加熱した場合の、3種類の細孔分布測定結果を図1に示す。加圧焼結により作製した多孔質体は特定半径にピークを持つ細孔

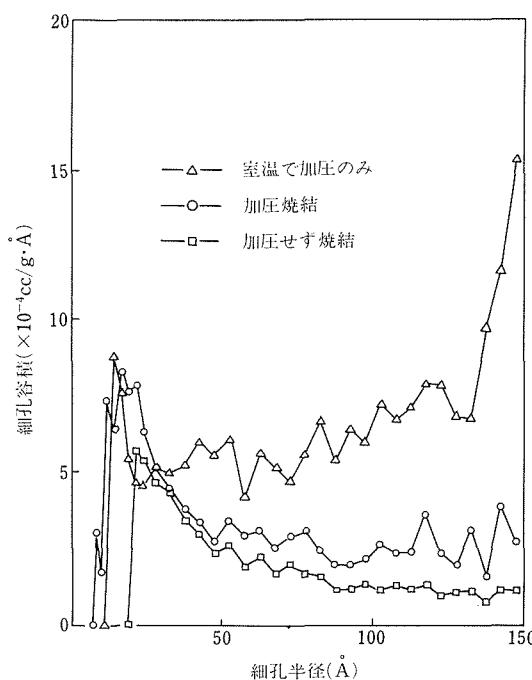


図1 Fe超微粉多孔質結合体の細孔分布

分布を取り、焼結条件を変えることによって異なる細孔分布を持つ多孔質体の製造が可能であることがわかる。この原因として、後述するように、Fe超微粉の酸化、還元挙動が大きく関与していると考えられる。

### 2. 2 酸化物超微粉の合成と焼結

n型半導体のZnOの機能特性を十分発揮させるために必要なことは、1)制御された微粉末の作製、2)添加物による特性の制御が挙げられる。1)については、経常研究で均一沈殿法による合成を試み、粉末の形態、粒径を制御できることを明らかにした<sup>4)</sup>。しかし、2)のための添加物を加えた微粉末の作製は上記方法では難しい。そこで、微粉末が得られることが知られている蔴酸塩による共沈法<sup>5)</sup>により合成を試み、その焼結性と得られた多孔質体の細孔分布を測定した。

### 2. 2. 1 実験

Zn、Y、Ba、Cu硝酸水溶液に沈殿剤として蔴酸アンモニウムを加え、蔴酸塩を得るための最適の条件を決定した。そして、ZnへのY、Ba、Cuの添加量を0.1から2.0mol%と変化させた蔴酸塩を合成し、熱分解挙動を熱分析により調べた。大気中で熱分解した後、0.5t/cm<sup>2</sup>で加圧成型し、焼結収縮の様子をデイラトメーターで観察した。得られた焼結体の密度、粒径、細孔分布を測定し、微量添加の影響を検討した。

### 2. 2. 2 結果及び考察

熱分析の結果、673Kで亜鉛蔴酸塩の熱分解が終了することがわかったので、673K、7.2ks大気中で熱分解させることにより、粉末を得た。図2に熱分解後の比表面積の結果を示す。加えた元素は焼結後それぞれ、

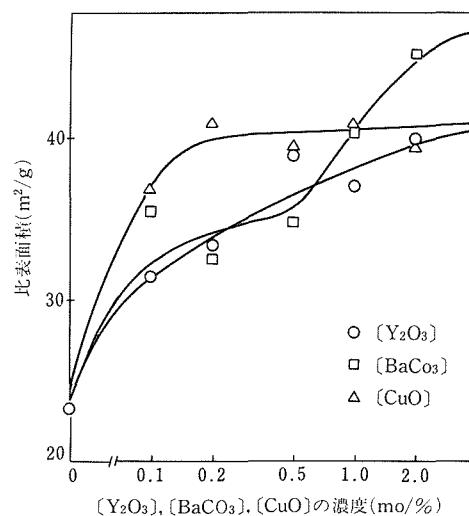


図2 Y、Ba、Cuの添加量と比表面積の関係

$\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  として存在することが確認されたので、横軸は、その mol% で示してある。いずれの場合も無添加に比べて比表面積は大きくなっている。図 3 は、無添加の  $\text{ZnO}$  と  $\text{Y}$ ,  $\text{Ba}$  及び  $\text{Cu}$  を添加した  $\text{ZnO}$  の大気中での焼結収縮曲線である。図の左側は、5K/min で 1273K まで昇温する際の寸法変化、右側は 1273K, 7.2ks 等温保持における寸法変化を示す。Cu 添加の場合、焼結収縮は著しく増加するが、Y あるいは Ba を添加した場合、焼結は阻害されることがわかる。 $\text{ZnO}$  の場合、このように焼結温度、雰囲気の酸素分圧のほかに、Ba, Cu, Y の添加そしてその量を変えることにより、焼結を制御できる。図 4 は、Cu を 0.2mol% 添加した試料を 873K 及び 973K で 7.2ks 間酸素雰囲気で焼結した試料の細孔分布を示している。また、図 5 は、973K で 7.2ks 酸素雰囲気で焼結した試料の細孔分布を示したもので、無添加に比べて、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  を添加するにつれて、細孔の多い焼結体を得ることができる。このような、添加物の種類、その量による焼結挙動の違いは、 $\text{ZnO}$  への添加物の固溶、そして、その際に形成される格子欠陥の状況により、説明された<sup>6)</sup>。

こうした多孔質体の機能特性に関する研究は、現在指定研究「特殊な粉体の創製とその性質の解明に関する研究」に引き継がれ推進されている。

### 3 超微粉のガス吸脱着特性

#### 3. 1 ガス吸脱着実験装置の試作

##### 3. 1. 1 装置の構成

装置を試作する上では、(1)さまざまな温度でガスの

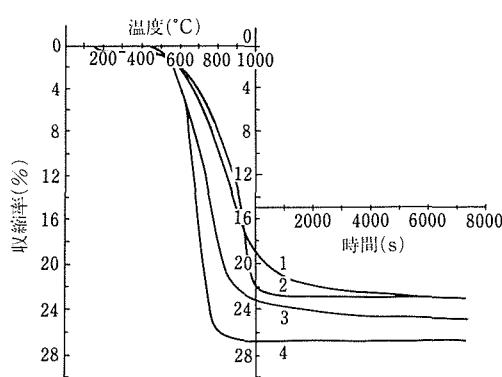


図 3  $\text{ZnO}$  および  $\text{Y}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Cu}$  を添加した  $\text{ZnO}$  の焼結収縮曲線  
1 は  $[\text{Y}_2\text{O}_3]$  を 0.5mol%, 2 は  $[\text{BaCO}_3]$  を 0.5mol%,  
3 は無添加, 4 は  $[\text{CuO}]$  を 0.5mol% 添加した  $\text{ZnO}$  を示す。

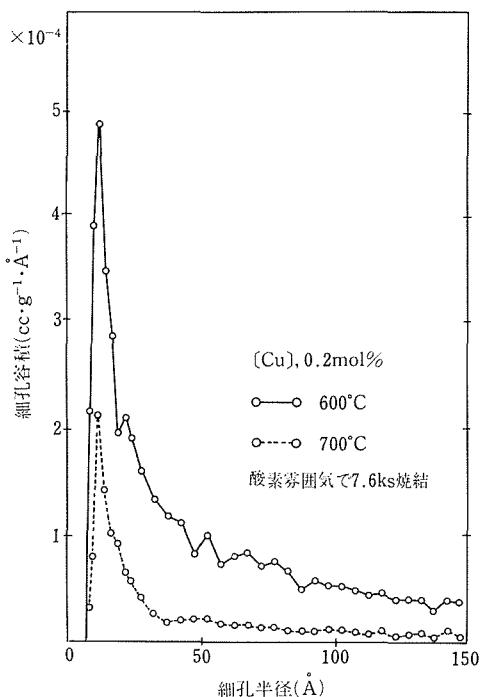


図 4 焼結温度の違いと細孔分布の関係

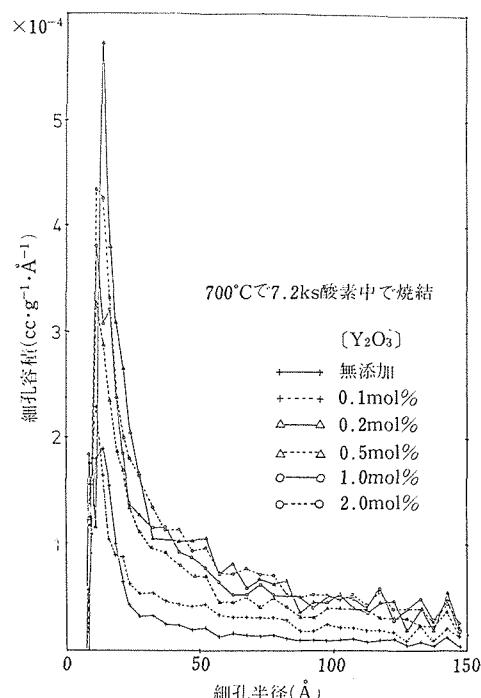


図 5  $[\text{Y}]$  の添加量と細孔分布の関係

物理及び化学吸着量の測定が可能なこと、(2)試料の比表面積の測定が可能なこと、(3)吸着ガスの昇温脱離スペクトルの測定及び脱離ガスの同定が可能なこと、などの点に留意した。図6に試作した実験装置の基本構成図を示す。本装置では定容法によるガス吸着量の測定が可能な構成とし、さらに昇温脱離スペクトルの測定が可能なように四重極型質量分析計を取り付けた。部品は試料セル、ガス溜めなど一部にガラスを用いたが、その他は全てステンレス製超高真空部品を用い焼き出し可能とした。各パーツ接続部は全て銅ガスケットを用いた法兰接続とし、バルブ類を含めグリースは一切用いていない。また真空排気系には磁気浮上式ターボ分子ポンプを用い完全にオイルフリーな真空が得られるようにした。

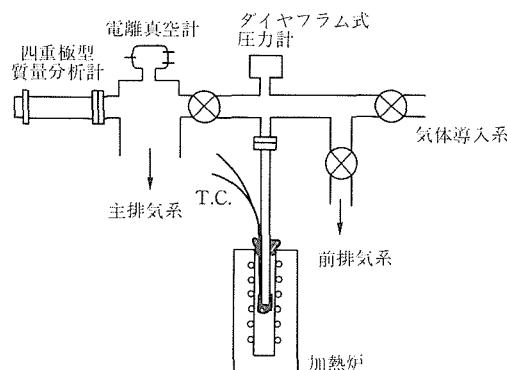


図6 ガス吸脱着実験装置図

### 3.1.2 質量分析計の感度測定

質量分析計によりガスの同定と定量を行うには、得られたマススペクトルのピーク解析が必要である。そのためにはガスごとの感度とそのフラグメントイオンのパタン係数を知る必要がある。本研究では、ガスの脱離を調べた予備実験の結果、おもに無機ガスの吸脱着が問題だったので、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>及びCO<sub>2</sub>の感度とパタン係数の測定を行った。これらの結果を表1に示す。なお表中にはN<sub>2</sub>の感度を1としたときの他のガスの感度の比(比感度係数)を示した。本実験におけるピーク解析にはすべてこれらの値を用いた。しかしこれら以外のガスがわずかに認められた場合については、文献値<sup>7)</sup>を参考にした。

### 3.2 ガス吸脱着実験

#### 3.2.1 試料及び実験方法

ガス吸脱着実験に用いた試料は真空冶金(株)でHeガス中蒸発法で作製された金、銀、銅、鉄超微粉、及

表1 標準ガスの比感度係数およびパタン係数

m/e	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
2	100	4.0				
12			2.4			4.1
14			0.2	5.1		
16		1.2	0.3		6.6	8.6
17		23.0				
18		100				
19		1.9				
22						1.0
28			100	100		9.4
29				1.0	0.7	
32					100	
44						100
45						1.0
比感度係数	1.98	0.88	0.97	1	0.49	0.64

び当研究所で水素プラズマ金属反応法で作製した銀及び鉄超微粉である。表2にこれらの試料の作成法、比表面積、不純物炭素量及び酸素量をまとめて示した。SEMあるいはTEM観察の結果、試料の形状はほぼ球形であった。

表2 試料の比表面積と不純物量

試料名	作成法*	比表面積(m <sup>2</sup> /g)	炭素量(mass%)	酸素量(mass%)
Au	V	4.28	0.15	0.08
v-Ag	V	2.7	0.008	0.20
p-Ag	P	1.5	0.026	0.062
Oxidized Cu	V	6.7	0.10	9.9
Fresh Cu	V	5.1	0.19~0.25	1.7
Fe 1	V	54.0	0.190	27.4
Fe 2	V	32.6	0.083	15.0
Fe 3	V	31.8	0.065	10.6
Fe 4	P	8.8	0.086	3.93

\* v: 蒸発法, p: 水素プラズマ金属反応法

実験は以下の手順で行った。試料を透明石英製セルに入れ装置に取付けた後、まず室温で十分真空排気を行って物理吸着ガスを除去した。次に系内の圧力がバックグラウンド圧(<10<sup>-6</sup>Pa)まで下がりほぼ安定したのを確認した後に、外部からの炉による加熱で5K/minで昇温した。昇温により脱離したガスは約10KおきにQ-massで分析し、ピーク解析を行って、ガスの種類と強度を求めて記録した。このとき試料セルの影響を考慮し、試料をいれずに昇温した時のスペクトルをバックグラウンドとして補正した。

## 3. 2. 2 結果及び考察

## (1) 金超微粉の脱ガス挙動

試料表面のXPS分析を行った結果、Cl<sub>3</sub>スペクトルからグラファイトの存在が、またO<sub>1s</sub>スペクトルから吸着酸素又は水酸基の存在が認められた。しかしながら酸化物の存在は認められなかった。

この試料の昇温脱離スペクトルを図7に示す。脱離ガスはH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO及びCO<sub>2</sub>がほとんどであり、H<sub>2</sub>O、CO及びCO<sub>2</sub>は420及び600K付近にピークを示したが、H<sub>2</sub>は790Kまで脱離が続いた。従来の研究では、このような高温まで金の表面にこれらのガスが吸着していることは報告されていないことから<sup>8)</sup>、図7の脱ガス挙動は、吸着酸素又は水酸基の次のような反応によるものと解釈された<sup>9)</sup>。まず試料の昇温に伴い金の表面に吸着していた酸素か水酸基が原因で酸化物Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成する。このAu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分解する過程でH<sub>2</sub>Oを放出し、この時生じた酸素は試料表面付近の不純物炭素と反応してCOやCO<sub>2</sub>を生成する。

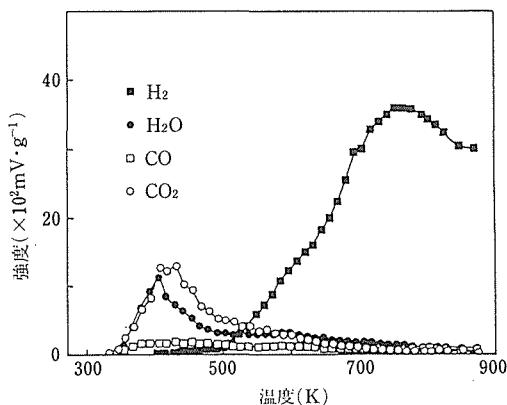


図7 金超微粉の昇温脱離曲線

## (2) 銀超微粉の脱ガス挙動

実験に用いた試料は表2に示したv-Ag及びp-Agの2種類である。試料の粉末X線回折の結果からは銀による回折ピークしか得られなかったが、v-Agについては試料表面のXPS分析を行った結果、Cl<sub>3</sub>スペクトルからはグラファイトの存在が、またO<sub>1s</sub>スペクトルからは吸着酸素又はsub-surface (or surface) のC-O化合物及びCO<sub>3</sub> (ad) の存在が認められた。またAg3d<sub>5/2</sub>スペクトルからは酸化物の存在も示唆された<sup>10)</sup>。

これらの試料の昇温脱離スペクトルを図8に示す。脱離ガスはH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO及びCO<sub>2</sub>がほとんどであつ

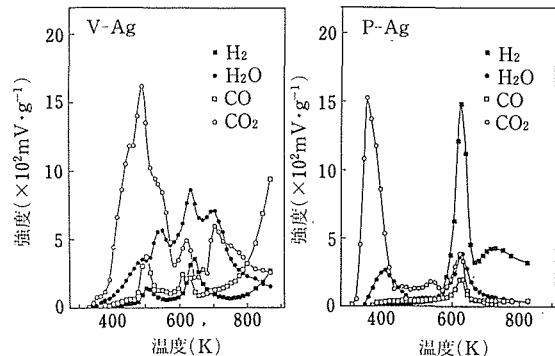


図8 銀超微粉の昇温脱離曲線

たが、このほかにCH<sub>4</sub>が、またv-Agの場合ではO<sub>2</sub>の脱離も認められた。更にほかの炭化水素らしきピークも検出されたが、脱離量としてはさきに述べたガスのピーク解析にほとんど影響を及ぼさないほどごくわずかであった。ガスの脱離挙動は金の場合に比べ複雑であるが、このうちH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO及びCO<sub>2</sub>については、表3に示すように5つのグループに分けられることがわかる。図9には一度873Kまで昇温し、十分脱離したv-Ag試料を室温で酸素に曝し再び昇温したときの昇温脱離スペクトルを示す。酸素の脱離は見られないのに対し、表3に示したピークI, II, Vに相当する温度で不純物炭素と導入した酸素との反応によるCO及びCO<sub>2</sub>の脱離が見られるのがわかる。またこの操作を何度も繰返すと、試料中の不純物炭素量の減少に伴い、こうしたCOやCO<sub>2</sub>の脱離はみられなくなったが、その試料を大気に曝すと、図10に示すように再びもとのようなガスの脱離が再現された。試料中の不純物炭素がほとんどないので、図9に示したピークI, II, VでのCOやCO<sub>2</sub>の脱離は少ないが、ピークIVだけは顕著に現れている。吸着分子種や酸化物及び水酸化物などに関する従来の研究報告<sup>11)</sup>を総

表3 2種類のAg超微粉からの脱離ガスのピーク温度と強度

ピーク温度	v-Ag	p-Ag
I : 370K	W	S
II : 480K	S	W
III : 530K	S	W
IV : 620K	S	S
V : 710K	S	n

(S:強い、W:弱い、n:ピークなし)

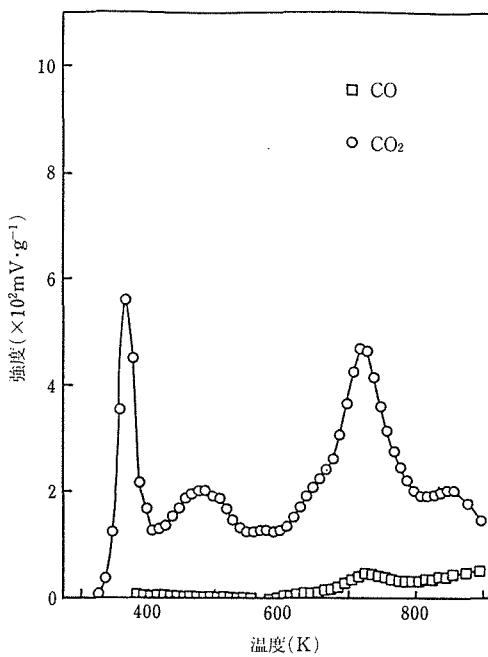


図9 873Kで脱ガスし、室温で酸素にさらした後の昇温脱離曲線

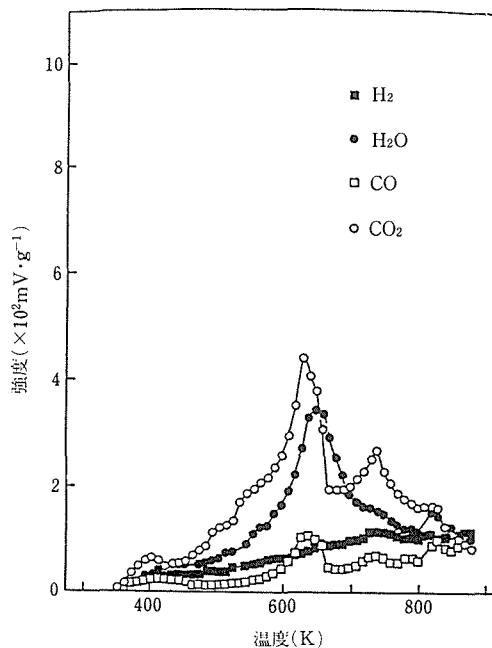


図10 48時間大気曝露後の昇温脱離曲線

合して考察すると、さきに述べた5つのピークグループのうちI, II, IV, Vについての次に説明さ

れた。ピークI: 吸着酸素と不純物炭素との反応により生成したCO及びCO<sub>2</sub>、ピークII: ピークIのCO<sub>2</sub>が更に長時間吸着酸素と反応することによってできたCO<sub>3</sub>(ad)の熱分解によるCO<sub>2</sub>、ピークIV: 表面酸化物Ag<sub>2</sub>Oの熱分解に伴うH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>などの表面吸着種の脱離と、分解によって生じた酸素と不純物炭素との反応で生成したCOとCO<sub>2</sub>、ピークV: 吸着酸素のうち昇温に伴って表面のsub-surfaceサイトに存在していたものが<sup>12)</sup>、更に温度を上げることによって再び脱離する際に不純物炭素と反応し生成したCO及びCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>はH<sub>2</sub>Oの分解で生じたもの、また、CH<sub>4</sub>は吸着していたとは考えられないことから、昇温過程で水素と炭素から生成したものと解釈される。更にv-AgでみられたO<sub>2</sub>はAgOの熱分解によるものと考えられた。蒸発法と水素プラズマ金属反応法で作製した銀超微粉の脱ガス挙動は基本的には同じであったが、前者は酸素及び炭素不純物が、また後者は水素不純物が多いためガスの脱離量が異なる結果になると解釈された。

### (3) 鉄超微粉の脱ガス挙動

実験に用いた鉄超微粉は表2のFel-Fe4の計4試料である。試料の粉末X線回折の結果、すべての試料で酸化物Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及び $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在が、またFelでは $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在もわずかに認められた。

Fel-Fe4の昇温脱離スペクトルを図11に示す。脱離ガスがおもにH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO及びCO<sub>2</sub>であることは貴金属超微粉の場合と同様であるが、H<sub>2</sub>の脱離がかなり多いことが特徴的であった。更に表面酸化物が存在するときの脱ガス挙動、及び清浄表面での脱ガス挙動を調べるために、一度試料を真空脱ガスした後、及び水素還元した後にH<sub>2</sub>O又はH<sub>2</sub>OとO<sub>2</sub>を吸着させて昇温した場合の結果を図12に示した。更に鉄超微粉では酸化物が安定でかつこれらの存在が、脱ガス挙動に大きく影響すると考えられるため、市販の試料Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(純度>95%、比表面積6.3m<sup>2</sup>/g)、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(>99%、2.83m<sup>2</sup>/g)、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(>99%、19.92m<sup>2</sup>/g)及び $\gamma$ -FeOOH(>99%、15.44m<sup>2</sup>/g)の脱ガス挙動及び試料還元後の脱ガス挙動も調べた。これらの昇温脱離スペクトル測定結果を調べると、H<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Oのピークは次のように分けられることがわかった。H<sub>2</sub>: (α) 460K, (β) 520-540K, (γ) 600-630K, H<sub>2</sub>O: (A) 400-460K, (B) 500-530K, (C) 600-640K。以上の結果をまとめると表4のようになる。更に試料加熱時の酸化物量のX線回折による測定結果と清浄表面での従来の研究報告<sup>13)</sup>を総合

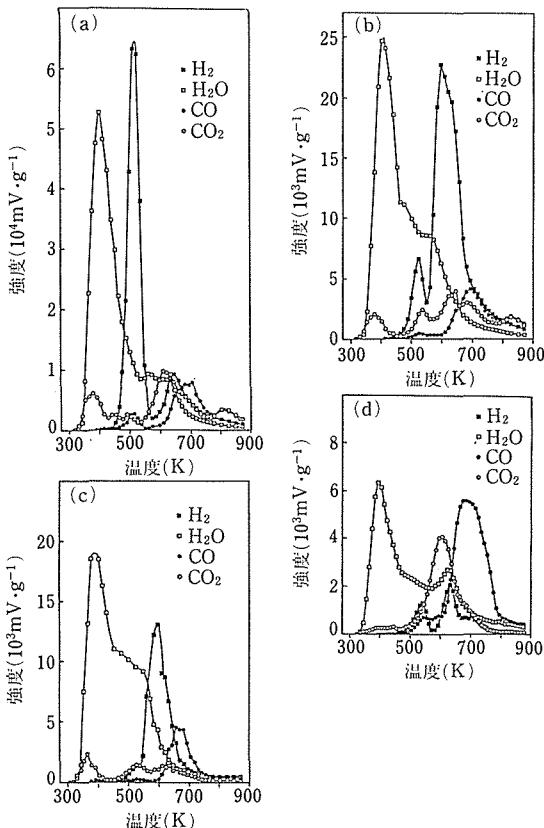


図11 鉄超微粉の昇温脱離曲線  
(a)Fe1, (b)Fe2, (c)Fe3, (d)Fe4

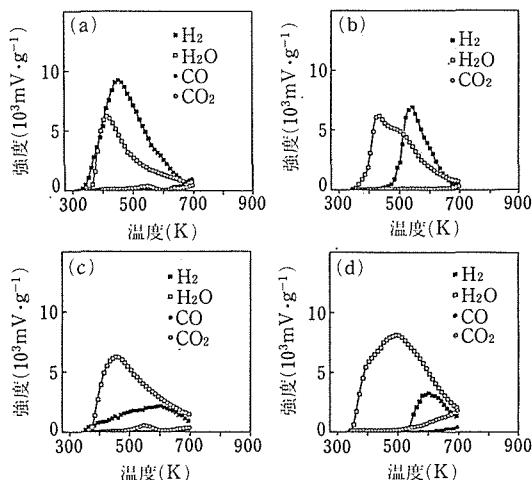


図12 Fe2の昇温脱離曲線  
(a)693Kで真空脱気後, 室温で $\text{H}_2\text{O}$ 吸着  
(b)693Kで真空脱気後, 室温で $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ 吸着  
(c)603Kで水素還元后, 室温で $\text{H}_2\text{O}$ 吸着  
(d)603Kで水素還元后, 室温で $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ 吸着

表4 各試料での $\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{H}_2$ ピーク

試料名	ピーク*			前処理**	吸着ガス
	$\text{H}_2\text{O}$		$\text{H}_2$		
	A	B	C		
Fe1	v	s	v s	A	—
Fe2	v	s	s v	A	—
Fe3	v	s	v	A	—
Fe4	v	w	s	A	—
Fe2	s		s	H	$\text{H}_2\text{O}$
Fe2	s	s	s	H	$\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$
Fe2	s	s	s	H	$\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$
Fe1	s		w w	R	$\text{H}_2\text{O}$
Fe1	s	s	w	R	$\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	w			H	$\text{H}_2\text{O}$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	s		w w	R	$\text{H}_2\text{O}$
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	w			H	$\text{H}_2\text{O}$
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	s		A	—
$\gamma$ -FeOOH	v			A	—

\* ピーク強度: v > s > w

\*\* A: 未処理

H: 693 Kで真空脱気

R: 603 Kで水素還元

して考察するとこれらのピークは次のように説明できた。ピーク  $\alpha$  : 鉄の清浄表面で水の解離吸着により生じた H (ad) の脱離, ピーク A : 鉄の清浄表面で水の解離吸着により生じた OH (ad) の脱離又は表面酸化物  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に吸着した水の脱離, ピーク B : おもに試料表面に存在していたオキシ水酸化鉄の分解による水の脱離, ピーク C : 表面酸化物  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に吸着した水の脱離, ピーク  $\beta$  : ピーク B の水が脱離する際におもに  $3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$  の反応により生じた H<sub>2</sub>の脱離, ピーク  $\gamma$  : ピーク C の水が脱離する際にピーク  $\beta$  と同様な反応により生じた H<sub>2</sub>の脱離。

#### (4) 銅超微粉の脱ガス挙動

実験に用いた銅超微粉は表2に示したOxidized CuとFresh Cuの2試料である。試料の粉末X線回折の結果どちらの試料でも酸化物 Cu<sub>2</sub>O 及び CuO の存在が認められた。

図13に得られた昇温脱離曲線を示す。脱離ガスは H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub>がほとんどで, H<sub>2</sub>O は 380K 及び 480K 付近の2つのピークが存在していた。鉄の場合と同様に市販の試薬を用いた昇温脱離の結果と図13に示した結果を比較すると, 徐酸化処理した試料の脱ガス挙動は図14に示すように Cu(OH)<sub>2</sub> (関東化学(株)製, 比表面積  $22.11 \text{ m}^2/\text{g}$ , 純度 > 95%) のそれとよく一致した。このことから徐酸化処理した試料表面は,

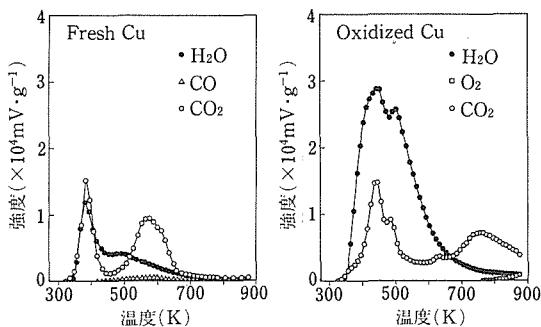
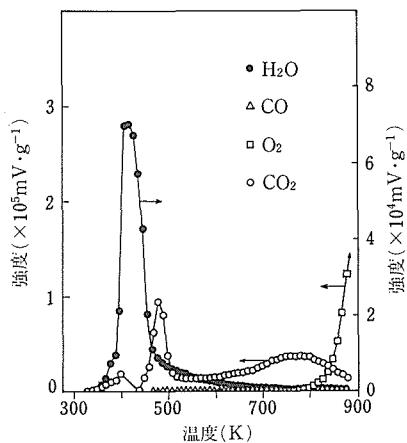


図13 銅超微粉の昇温脱離曲線

図14  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  の昇温脱離曲線

$\text{Cu}(\text{OH})_2$  に覆われていると解釈された。この  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  の分解による  $\text{H}_2\text{O}$  のピークはさきに示したピークのうち、380K付近のピークに相当するものと考えられる。また480K付近の  $\text{H}_2\text{O}$  のピークは酸化物  $\text{Cu}_2\text{O}$  上に吸着した水によるものと考えられる。また徐酸化処理した銅超微粉を水素還元し表面酸化物を除去したのち、 $\text{H}_2\text{O}$  又は  $\text{O}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  に 1h さらしたのち昇温してみたがほとんどガスの放出は認められなかつたが、この試料を再び大気に 2 週間さらし昇温したところ、徐酸化処理していない銅超微粉の脱ガス挙動とよく似たピークが得られた。このとき  $\text{H}_2\text{O}$  のピークは400K付近にのみ現れた。この  $\text{H}_2\text{O}$  のピークは  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  の分解によるものと思われることから、徐酸化処理していない試料の場合もわずかに表面に水酸化物が生成してしまつたものと解釈される。また試料加熱時の X 線回折の結果から水酸化物分解の過程で生じた酸素は試料中の不純物炭素と化合して  $\text{CO}_2$  を生成するが銅と化合し酸化物を作るが、酸化物は更

に昇温することにより、再び分解して  $\text{CO}_2$  を生成するか又は  $\text{O}_2$  として放出されることもわかつた<sup>14)</sup>。

以上のように、金、銀、鉄、銅超微粉について脱ガス挙動を詳細に検討したが、超微粒子性に起因すると思われる挙動は観察されなかつた。熱的に考えていわゆる久保効果が現れるのは、nm オーダーの試料で液体 He 温度程度であるから、当然といえるかもしれない。しかしながら徐酸化処理あるいは大気や特定ガス暴露によって吸着した種々のガスの影響や、試料中の不純物の影響が、顕著に現れ、従来清浄表面での限られた雰囲気でしか取扱えなかつた問題を、超微粉を用いたモデル系で取扱うことができるという新たな方向を示唆していると思われる。

#### 4 徐酸化処理した金属超微粉の還元とガス純化剤としての利用の検討

通常大気中で安定に取扱っている超微粉は、すべて徐酸化処理を施してあるため、使用においては再び活性を取り戻すための還元処理を施す必要がある。しかしながら徐酸化処理における安定化の研究はすでにかなり行われているのに対し、一度安定化した超微粉の還元について研究した例はほとんど報告されていない。そこで本研究では徐酸化処理した超微粉の還元過程を調べることを目的に、鉄及び銅超微粉の水素による還元過程を調べた。ついで活性を取り戻した超微粉の利用法の 1 つと考えられるガス純化剤として可能性の検討を行つた。

##### 4. 1 試料及び実験方法

試料には表 2 に示した Fe3-Fe3 と Oxidized Cu を用いた。

還元過程は水素雰囲気中での熱重量変化測定により調べた。ガス純化剤としての検討は、試作したガス吸脱着実験装置を用いて次のような実験を行つた。まず高純度ガス (99.9999%) を用いて圧力比から  $\text{O}_2$  500 ppm, Ar 150 ppm を含む He-O<sub>2</sub>-Ar 混合ガスをつくつた。このガスをあらかじめ水素還元した試料に導入し試料を 5K/min で昇温したときのガスの組成を、約 25K おきに可変リーキバルブからわずかずつ真空ラインに導き質量分析計で決定した。

##### 4. 2 結果及び考察

図 15 に水素中で鉄試料を 5K/min で昇温したときの熱重量変化の結果を示す。Fe3, Fe2, Fe1 の順に還元速度が速く、還元開始温度が低くなっているのがわかる。この順は試料中の酸素量の少ない順でもあり、別に行ったメスバウラーの結果においても試料中の酸

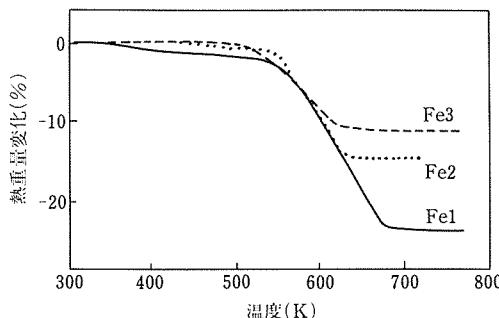


図15 鉄超微粉の水素中での熱重量変化

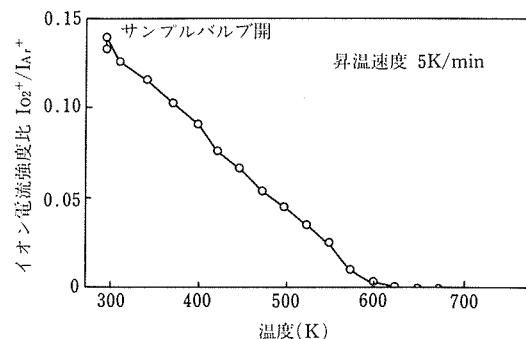


図17 鉄超微粉の酸素吸収曲線

化物量の少ない順であった。所定の温度で保持したときの熱重量変化の解析から、このときの還元反応は界面反応律速であることがわかった。また酸化物は緻密に表面を覆っているのではなく、多数の小さな粒からなるものと推定された<sup>15)</sup>。また還元温度及び時間の違いは、この小さな酸化物の粒径と密度の違いによるものと考えられた。

図16に水素中で銅試料を5K/minで昇温したときの熱重量変化の結果を示す。図中には昇温時の示差熱分析結果も併せて示した。銅の場合、還元開始温度は約420Kであり鉄に比べ低いが、このとき発熱を伴うことがわかった<sup>16)</sup>。

高温かつ長時間の還元は、超微粉の粒成長による比表面積の減少を招くので、還元は必要にして最少限の温度と時間で行わなければならない。このように熱重量変化の測定から、超微粉の最適な還元温度及び時間を決定することができた。たとえばFe2試料におけるこの値は553K、2時間であった。

図17に還元を行ったFe2試料にさらした混合ガス中のO<sub>2</sub>とArのピーク強度比を示した。試料の加熱によってこの値が減少していく様子がわかる。この図

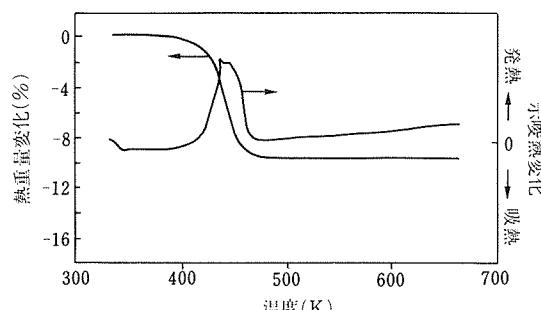


図16 Oxidized Cu の水素中での熱重量変化

から試料の加熱にともないHe中の酸素を試料が吸収していき、623Kにおいては完全に酸素を吸収してしまう様子がわかる。すなわち活性を取り戻した鉄超微粉は、すぐれたガス純化剤として利用できることがわかった。

最後に、本実験を進めるに当たり、小沢英一前室長(現エールリキードラボラトリーズ)と小口醇部長(現科学研究所)には大変お世話になった。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 大野 悟, 宇田雅広:日本化学会誌, (1984), 924.
- 2) 例えば:超微粒子, 林主税, 上田良二, 田崎明編, 三田出版会, 1988.
- 3) Cranston, R. W. and Inkley, F. A.: Advances in Catalysis, **9** (1988), 143.
- 4) Sakka, Y., Halada, K. and Ozawa, E.: Ceramic Transactions, **1** (1988), 31.
- 5) Dollimore, D. and Nicholson, D.: J. Chem. Soc., (1962), 960.
- 6) Sakka, Y. et al., (submitted to J. Mater. Sci.)
- 7) 実験化学講座 総14 質量スペクトル, 日本化学会編, 丸善, 1966.
- 8) Sault, A. G., Madix, R. J. and Campbell, C. T.: Surface Sci., **169** (1986), 347.
- 9) Sakka, Y., Uchikoshi, T. and Ozawa, E.: J. Less-Common Metals, **147** (1989), 89.
- 10) 打越哲郎, 目 義雄, 小沢英一:日本金属学会誌, **53** (1989), 614.
- 11) Sakka, Y., Uchikoshi, T. and Bhno, S.: Proceedings of the 32nd Japan Congress on Materials Research, (1989), 104. The Society of Materials Science, Japan.
- 12) Backx, C., de Groot, C. P. M. and Biloen, P.: Surface Sci., **104** (1981), 300.
- 13) Uchikoshi, T., Sakka, Y. and Ohno, S.: Proceedings of 1st Japan International SAMPE Symposium & Exhibition, (1989), 25.
- 14) Sakka, Y., Uchikoshi, T. and Ozawa, E., Mater. Trans. JIM (投稿中).

- 15) 目 義雄, 打越哲郎: 日本金属学会誌, (投稿中).  
16) Sakka, Y.: J. Material Sci. Letters, 8 (1989), 273.

## 研究発表

(口頭)

- 1) シュウ酸塩からの酸化物の合成 (I), 目 義雄, 大野 悟, 小沢英一, 日本化学会, 62. 10.
- 2) Synthesis of ZnO powders by the homogeneous precipitation method, Sakka, Y., Halada, K., Ozawa, E., 1st Int. Conf. Ceramic Powder Processing Science, 62. 11.
- 3) Effect of the Slow Oxidation Treatment on the Characteristics of the Ultrafine Metal Powders, Sakka, Y., Uchikoshi, T., Ozawa, E., MRS International Meeting on Advanced Materials, 63. 6.
- 4) 徐酸化処理した金属超微粉のガス脱離挙動, 打越哲郎, 目 義雄, 大野 悟, 日本金属学会, 63. 4.

(誌上)

- 1) LOW-TEMPERATURE SINTERING AND GAS DESORPTION OF GOLD ULTRAFINE POWDERS, Sakka, Y., Uchikoshi, T. and Ozawa, E., J. Less-Common Metals, 147 (1989), 89.
- 2) 銀超微粉の焼結とガスの放出, 打越哲郎, 目 義雄, 小沢英一, 日本金属学会誌, 53 (1989), 614.
- 3) Gas Desorption Characteristic of Ag Ultrafine Powders Synthesized by Different Methods, Sakka, Y., Uchikoshi, T. and Ohno, S., Proceedings of the 32nd Japan Congress on Materials Research, (1989)104, The Society of Materials Science, Japan.
- 4) Gas Desorption and Oxidation of Fe Ultrafine Powders, Uchikoshi, T., Sakka, Y. and Ohno, S., Proceedings of 1st Japan International SAMPE Symposium & Exhibition, (1989), 25.

# 固体反応におけるバリアントの人为的選択に関する研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究

金属加工研究部

古林英一<sup>\*1</sup>, 宮地博文<sup>\*1</sup>, 信木 稔<sup>\*2</sup>,

中島宏興<sup>\*1</sup>

昭和62年度

## 要 約

マルテンサイト変態によって生ずる相にバリアントの選択性が存在することは古くから注目されていた。しかしその選択性を支配する法則は十分解明されないままになっていた。著者の一人は最近新しい選択則モデルを提案した。また集合組織を測定することにより選択則を解析する方法を提案した。この方法によれば計算機シミュレーションと実験で求めた極点図を比較するだけで、選択則モデルを検証できる。この方法によって、応力如何によっては、これまでとは全く異なる新しい集合組織が得られることが予想される。

## 1 緒 言

マルテンサイト変態は一種のせん断変形とみなしうる。その変形は等方的でないため、バリアントごとに応力下で有利なものと不利なものに分かれ、バリアントが選択される。この事実はかなり以前から知られていたが、一般には24個ものバリアントが存在するため、バリアント選択の法則を解明するのは容易でない。HigoらはFe-Cr-Ni系の合金を用い、応力下で生成したマルテンサイトのバリアントを透過電顕を用いて一つずつ解析し、選択則を提案した<sup>1)</sup>。しかしこうした研究は博士の学位取得研究に相当するほどのボリュームになる。そこで著者の一人は極点図を測定するだけでバリアント選択を解析する方法を最近提案した<sup>2,3)</sup>。以下においてはその方法の概略を述べ、次いでこれをもとに計算機シミュレーションを行い、実験データと比較してモデルの妥当性を評価したので、その結果を述べる。

## 2 マルテンサイト変態のバリアント選択モデル

これまでに提案されているマルテンサイトのバリアントが応力の作用下(又は変形状態)でどのように選択されるかの考え方を分類すると次のようになる。

### (a) 形状変形モデル

応力(又は変形)によって影響を受け、バリアント選択の原因になる支配因子(これを以下では応力支配因子と呼ぶ)として、よく知られているのは変態で生じる試料の外形変化(形状変形)である。すなわち、形状変形に対して(外部)応力がなす仕事が最も大きいバリアントが生成しやすいというモデルである<sup>4)</sup>。Patelら<sup>4)</sup>は形状変形の内容として、晶へき面に平行なせん断変形と垂直な体積膨脹を提案している。しかし、このモデルは前述の Higoらの実験<sup>1)</sup>と全く合わない。その理由を推察すると、形状変形による因子が有効に働くのは変形生成物がある一定の大きさに達した後であるためであろう。バリアント選択はおもに核生成段階で行われると考えられる証拠が多い<sup>5)</sup>。

### (b) 晶へき面モデル

Bokrosら<sup>6)</sup>はマルテンサイトの晶へき面の法線が、変態前のオーステナントの塑性変形において、あまり活動していないと思われるすべり系のすべり方向の近くに存在するということを電顕観察から結論した。活性な系の転位では下部組織が発達し、これがバリアントの成長を抑制するという説明がなされている。この結果をもとに Borikらはバリアント選択にオーステナイト(γ)のすべり系と晶へき面の対応を考えるモデルを提案し、実験と比較してよく合うと結論している<sup>7)</sup>。晶へき面とバリアントは一義的関係にあるので、このモデルは成立するが、Borikらの計算には致命的欠陥があり、その点を考慮して再計算すると実験と全く合わない<sup>2)</sup>。

\*1 現在: 計測解析研究部 \*2 現在: 第3研究グループ

## (c) 活動すべり系モデル

応力支配因子として、 $\gamma$  相の活動すべり（せん断変形）を考えるモデルは、主として我が国非常に多くの研究者が解析に応用している<sup>8~12)</sup>。K-S の方位関係にある  $\{111\}_{\gamma}$  と  $\langle 01\bar{1} \rangle_{\alpha}$  は、ちょうど  $\gamma$  のすべり面とすべり方向に相当する。外力に対して分解せん断応力が大きく活動しやすいすべり系を方位関係にもつ K-S バリアントが選ばれるというモデルである。しかしこのモデルの物理的根拠は極めて薄弱であると言わねばならない。また実際にこのモデルを用いて計算してみると、実測の集合組織で消失している成分が説明されない<sup>2)</sup>。その理由はすべり系の数 (12) だけの互いに双晶関係にある対をなしたバリアントが残るために、このモデルの欠陥といえる。

## (d) 双晶せん断モデル

活動すべり系モデルに似ているが、応力支配因子として  $\gamma$  相の活動しやすい双晶せん断変形を考えるものである<sup>1,13)</sup>。このモデルは先の場合と異なり、Bogers らのマルテンサイト変態のミクロな形成機構（二重せん断機構<sup>13)</sup>）において、応力がその第一せん断を助ける度合の大きいバリアントが選ばれるという意味付けができる。このモデルでは互いに双晶関係にあるバリアントが残る問題はない。双晶せん断には向き（方向性）がある点がすべりせん断とは異なる点であり、これが両モデルの相異の源である。

## (e) 格子変形モデル

著者の一人が提案したものであるが<sup>3,14)</sup>、その考え方は以前よりある<sup>15,16)</sup>。マルテンサイト変態の現象論<sup>17)</sup>において、格子変形（Bain 変形）そのものが応力支配因子であると考えるモデルである。図 1 に格子変形の説明図を示した。この図で  $\gamma$  から  $\alpha$  への格子変形は、 $\gamma$  相の Z 軸方向への約 20% の収縮と、それに直角な（X 及び Y）方向への約 12% の膨張に相当するもので、Z 軸方向への圧縮力がこの格子変形を最も有効に助ける単純応力である。なおこの Z 軸方向の圧縮力は、双晶せん断系への分解せん断応力が非常に大きいので、双晶せん断モデルと格子変形モデルは類似の結果を導くことが期待される。

## 3 シミュレーションの方法

バリアント選択則解明のため集合組織を解析する立場から行われた従来の研究では、次のような共通した問題点を指摘することができる。まず第一に、バリアントの方位を 24 個すべて計算するには手続きが繁雑なため、変態前の  $\gamma$  相の集合組織をわずか 1~4 個の

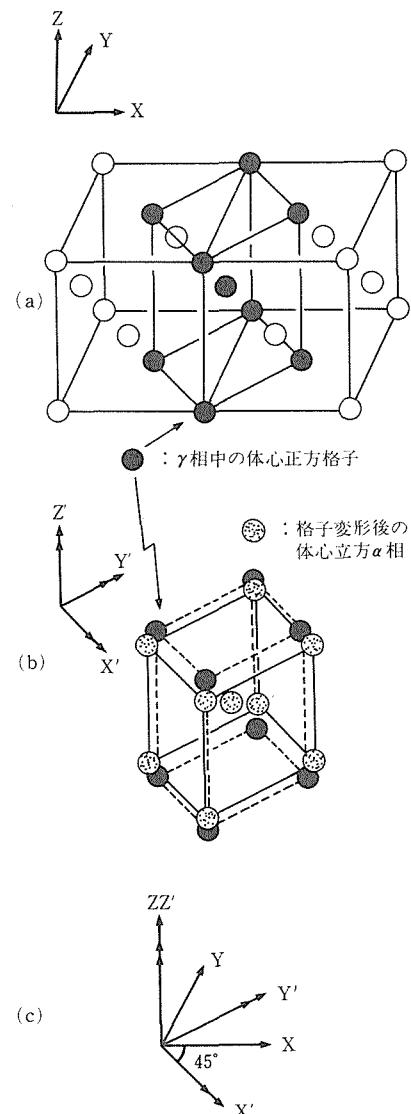


図1 銅の  $\gamma$  から  $\alpha$  へのマルテンサイト変態における格子変形と Bain の方位関係の関係。(a)  $\gamma$  相中の体心正方格子、(b) 格子変形により体心立方  $\alpha$  相の形成、(c) 格子変形前後の (Bain) の方位関係

少数の方位のみで代表してしまっていることがある。この点がわざわざしてモデルの検証を誤った例は非常に多いことがわかった<sup>2)</sup>。第二には、モデルによる計算結果と実験結果の比較が安易であり、合わない方位が多少あっても目をつぶり、おおむね合致するといった結論を導いている。またこれらと関連するが、第三にはそうした結論が正しいのかどうかの直観的判断材料が欠けている。これらの問題点は、計算機によるシミュレーション手法の導外によってかなり解決でき

るほか、Bain の方位関係を用いて直観的判断を可能とするような工夫が必要である。そこで以下では、そのような立場に立って計算機シミュレーションを行った方法を述べる。

### 3. 1 計算手順

まず(1)変態前の $\gamma$ 方位(初方位)を純銅型の圧延集合組織と立方方位の再結晶集合組織に含まれる多数(360個以上)の結晶方位の集まりとみなし、個々の初方位に対して変態後の方位をモンテカルロ法により算出するというやり方で変態集合組織をシミュレートする。次いで(2)バリアント選択則として格子変形モデルを計算に取り入れ、その結果を従来の実験データと比較した。

計算には BASIC 言語を内蔵した 8 ビット方式のいわゆるパーソナルコンピュータ (PASOPIA-7 型) を用いた。計算の手続きは次の三段階より成る。すなわち、

- (1) オイラー角を用いた初方位の発生
- (2) 個々の初方位に対する変態方位の算出
- (3) 極点図上への変態後(または前)の方位の打(輝)点による表示、である。

まず(1)については、初方位を与える方法として、圧延面法線方向 (ND), 圧延方向 (RD), 圧延直角方向 (TD) のそれぞれを Z, Y, X 軸として測ったオイラー角  $\psi$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  の組合せを用いた。例えば純銅型圧延集合組織の場合、実測されている  $\gamma$  の集合組織(図 5(a))を包含するように ODF 空間内の特定体積を図 2 に示すように設定した。すなわち、I, II, …, IX で示される 9 個の菱面体の集まりが特定体積である。この 9 個のそれを枝と呼ぶと、IX の枝については  $\varphi$ - $\theta$  断面、それ以外の枝については  $\psi$ - $\theta$  断面が一辺  $10^\circ$  の正方形を成している。

まず乱数を用いて全体で 360 個(特記したものは

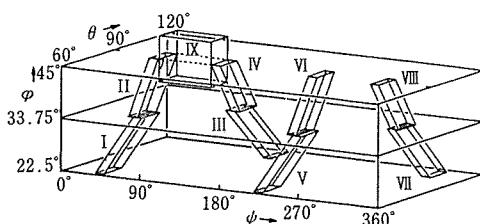


図2 3つのオイラー角で表示される3次元空間(オイラー空間)内にとった9個の菱面体の集まりからなる特定体積の模式図。同体積内に乱数を用いて全体で360個の点をとると、図5(a)に示したオーステナイトの純銅型圧延集合組織を得る(図5(c))。

720個)の初方位を得る。次に(2)については、オイラー角表示による初方位を ND, RD, TD をそれぞれ Z, Y, X 軸とする立方晶の  $\langle 001 \rangle$  方向を方向余弦によって表わした「 $\langle 001 \rangle$  ベクトル表示」に変換する。以下の計算はすべてベクトルを解析的方法で処理する。表1に示された変態の方位関係の  $\gamma$  と  $\alpha$  の方位の平行関係をたどり、ベクトル和によってベクトルの成分を計算する。例えば K-S 関係を用いる場合には、 $\gamma$  相の  $\{111\}$  面 4 面と、その各面内の  $\langle 01\bar{1} \rangle$  方向 3 個の合計  $4 \times 3 = 12$  通りの組合せがあり、さらにこの面と方向に平行な  $\alpha$  相の  $\{011\}$  面の  $\langle 111 \rangle$  方向の選び方には、互いに双晶関係にある 2 個の方位が存在するので、全体で 24 個のバリアントとなる。このように 3 段階に分けてバリアントを決める。バリアント選択の方法は後述する。同様な考え方で N 関係では 2 段階、B 関係では 1 段階の選択によってバリアントが決定される(表1参照)。

最後に(3)については、選ばれたバリアントの方位が  $\langle 001 \rangle$  ベクトル表示で示されているので、表示すべき極点の種類(例えば  $\{011\}$  や  $\{111\}$  など)に応じてそれらをベクトル和により求めた。

表1 鋼の変態における  $\gamma$  と  $\alpha$  の結晶方位関係<sup>2)</sup>

方位関係	方位関係	バリアントの数	Bain バリアントとの方位差
Kurdjumov-Sachs (K-S)	$\{111\}_\gamma // \{011\}_\alpha$ $\langle 01\bar{1} \rangle_\gamma // \langle 11\bar{1} \rangle_\alpha$	24	$11.1^\circ$
Nishiyama (N)	$\{111\}_\gamma // \{011\}_\alpha$ $\langle 11\bar{2} \rangle_\gamma // \langle 01\bar{1} \rangle_\alpha$	12	$9.7^\circ$
Bain	$\{001\}_\gamma // \{001\}_\alpha$ $\langle 100 \rangle_\gamma // \langle 110 \rangle_\alpha$	3	0

### 3. 2 バリアント選択の方法

次にバリアント選択の方法について述べる。選択則として著者の一人が提案した格子変形モデルを用いた。また変態の方位関係には Bain の関係を用いた。格子変形モデルはこの方位関係と組合せたとき、以下に述べるように直観的判断が可能となるなど最大のメリットが生まれる。

#### 3. 2. 1 K-S, N, Bain の各関係における変態バリアント間の相互関係

図3に立方体方位をもつオーステナイト単結晶を Bain 関係または K-S 関係で変態させた場合の全バリアントの方位を  $\{001\}$  極点図で示す。バリアントの

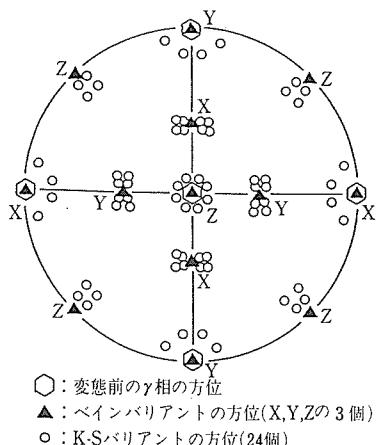


図3 立方方位の $\gamma$ 単結晶から変態で生じうる $\alpha$ 相の方位を示す{001}極点図(原図は古林による<sup>2)</sup>)

数(表1参照)はBainが3個, K-Sが24個であるが, K-Sバリアントのうちの8個は互いに近接方位を持ち, しかもその極点はBainバリアントの3個中の1個の極点を中心として, そのまわりに集まっていることが図3からわかる。図4は更にN関係のバリアントを加え, ステレオ三角内について表示したもので, Nバリアント12個のうちの4個は, Bainバリアントの1個と近接した方位を持ち, 更にNバリアントの両側にそれをはさむようにK-Sバリアント2個が存在することがわかる。これらのバリアント間の方位差は, Bain-N間では $9.7^\circ$ , Bain-K-S間で $11.1^\circ$ である(表2)。このように1個のBainバリアントのまわりに存在する一群のN及びK-Sのバリアントを含めて近接バリアントと呼ぶこととする\*。一方, 近接

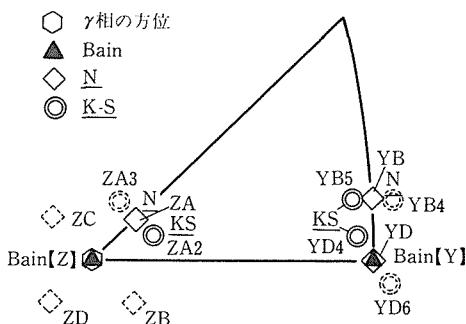


図4 立方方位の $\gamma$ 単結晶からベイン, 西山及びK-Sの各方位関係に従って変態したとき生じうる $\alpha$ 相の方位を示す{001}極点図

\* Nの近接バリアント間の方位差は $5.3^\circ \sim 20.1^\circ$ , K-Sでは $10.5^\circ \sim 21.1^\circ$ の間にある。

バリアント以外の間の方位差は, Bainバリアント間で $62.8^\circ$ , N間で $50.0^\circ$ 以上, K-S間で $47.1^\circ$ 以上であるため, 変態集合組織を考える上で近接バリアントとそれ以外を区別することが特に重要であると言える。すなわちバリアントをすべて区別することよりも, それらのバリアントがBainバリアントのいずれに近い方位を持つかを知ることが肝心である。Bain関係は実際の変態を記述するには不適当であっても, 極点図の測定精度を考えれば, Bain関係を用いることによる方位誤差は大きいとは言えない。このように近接バリアントを区別せずにBainバリアントで代表させる方法が, Bain関係を用いた解析の意味である。

なお, このようなバリアント間の相互関係を明示するため, BainバリアントをもとにNやK-Sのバリアントを系列化する試みを行った結果を表2に示す。ここでバリアントを区別する記号は次のように定めた。すなわちThompsonの四面体の記号に準じて,  $\gamma$ 相の{111}面法線をA~D, <011>方向を1~6, <001>方向をX, Y, Zで表わし, それらを組合せる。Bainバリアントを表示するには, 表1の方位回転軸に平

表2 ベインバリアントへの近接の度合いに応じて分類した西山及びK-Sバリアント。

ただし, A~D:  $\gamma$ 相の{111}面法線

1~6: <011>方向

X, Y, Z: <001>方向

をそれぞれ表わす。

Bain	Nishiyama	Kurdjumov-Sachs
X	----- 9.7° -----	11.1° -----
62.8°	X A -----  ----- X A 2  ----- X C -----  ----- X C 1  ----- X B -----  ----- X B 2  ----- X D -----  ----- X D 1  ----- X D 6	X A -----  ----- X A 2  ----- X C -----  ----- X C 1  ----- X B -----  ----- X B 2  ----- X D -----  ----- X D 1  ----- X D 6
Y	-----	Y A -----  ----- Y A 3  ----- Y A 6  ----- Y C -----  ----- Y C 3  ----- Y C 5  ----- Y B -----  ----- Y B 4  ----- Y B 5  ----- Y D -----  ----- Y D 4  ----- Y D 6
Z	-----	Z A -----  ----- Z A 3  ----- Z A 2  ----- Z C -----  ----- Z C 3  ----- Z C 1  ----- Z B -----  ----- Z B 2  ----- Z D -----  ----- Z D 1  ----- Z D 4

行な  $X-Z$  の一字を用いる。N バリアントにはその近接方位をもつ Bnln バリアントの記号に続けて、方位関係に現れる  $\{111\}_{\gamma}$  の極の記号 A~D を記す。K-S バリアントについては、近接 N バリアントの記号に続けて方位関係の  $\langle 011 \rangle_{\gamma}$  の記号（数字 1~6）を追加する。

### 3. 2. 2 格子変形モデル

格子変形（Bain ひずみ）モデルは、マルテンサイト変態の現象論に現れる格子変形<sup>18)</sup>が応力によって助長されるようなバリアントが選ばれるという説である。

Bain ひずみとしては、Fe-31% Ni 合金の場合の値<sup>19)</sup>から、 $\gamma$  相の  $\langle 001 \rangle$  方向への 20% の圧縮と、それに直角な  $\langle 100 \rangle$  及び  $\langle 010 \rangle$  などの方向への 13% の膨脹から成ると仮定した。この格子変換を  $\gamma$  から  $\alpha$  への単純な方位回転とみれば、 $\langle 001 \rangle$  軸まわりの 45° の回転となるが、表 1 に示したようにこれが Bain 関係にはかならず、さらに Bain ひずみの圧縮軸が Bain 関係の方位回転軸となる。すなわち Bain 関係を用いると格子変形モデルで応力と相互作用すべき Bain ひずみとバリアントが直接関係づけられるという大きな利点がある。

圧延における応力として、2 軸応力すなわち圧延面法線方向 (ND) への単純圧縮力と、圧延方向 (RD) への単純引張力の和を考え、これを「圧延応力」と呼ぶ。計算ではこれと全く逆向きの応力をも考え、これを「圧延逆応力」とした。これらの応力と Bain ひずみの相互作用の強さの尺度には、圧延（逆）応力が Bain ひずみに対してなす仕事に比例する量として、次式で表わす  $W_B$  を用いた。

$$W_B = (\cos \theta_N - \alpha \sin \theta_N) - \beta (\cos \theta_R - \alpha \sin \theta_R)$$

ここで  $\theta_N$  と  $\theta_R$  は変態前の  $\gamma$  相の  $\langle 001 \rangle$  軸とそれぞれ ND 及び RD とのなす角、 $\alpha$  は Bain ひずみの軸比で 0.65、 $\beta$  は 2 軸応力の応力比で 1 を用いた。 $\gamma$  相の 3 本の  $\langle 001 \rangle$  軸それぞれに対する  $W_B$  の値を求め、その最大の値をもつ軸を回転軸とする Bain バリアントを選択した。この方法を強い選択と呼ぶ。ここでは全体の 33% のバリアントが選択により残る。選択をこれより弱める方策として、 $W_B$  が最小の値をもつ  $\langle 001 \rangle$  軸を除外し、残りの 2 軸の一方をランダムに回転軸に選ぶ方法（弱い選択と呼ぶ）や、パラメータ  $MW_B$  をあらかじめ定め、 $W_B > MW_B$  となるすべての  $\langle 001 \rangle$  軸の中から一つをランダムに選択する方法を用いた。

### 4 シミュレーション結果

まず阿部らが実測した変態集合組織<sup>10, 20)</sup>を格子変形モデルによりシミュレートした結果について述べる。彼らは Fe-25.7% Ni 合金を  $\gamma$  安定域で強圧延して、図 5 (a) に示すように、典型的な純銅型圧延集合組織が発生した  $\gamma$  相を引き続き空冷して  $\alpha$  相に変態させた。変態相  $\alpha$  の集合組織を図 5 (b) に示す。次にこれらに対する計算機シミュレーションの結果を図 5 (c) 及び図 5 (d) に示す。図 5 (c) は計算の出発点となる  $\gamma$  の集合組織図 5 (a) を模したものである。圧延後の冷却中の変態については、図 5 (d) に示すように、応力として「圧延逆応力」が変態時に作用すると仮定すると、実際の極点図とよく一致することがわかる（弱い選択を適用）。この原因として、阿部らの実験においては変態が圧延が終了してから生ずることと関連があると考えられる。この点を検証するには、圧延のパス中に変態するような条件で得られた集合組織と比較すればよい。そこで次にこのようなデータと

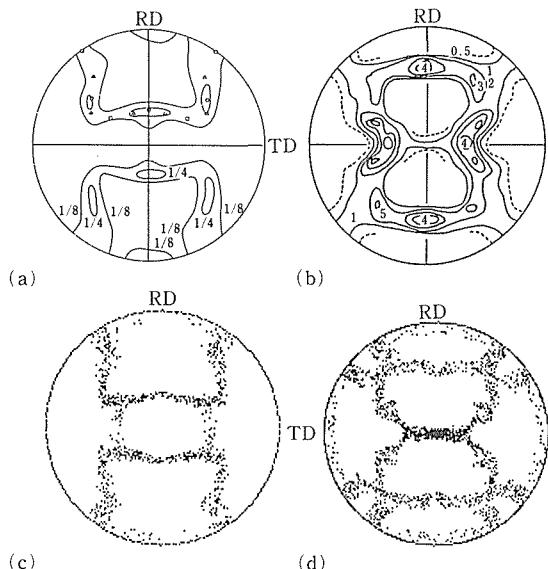


図5 圧延後変態した Fe-25.7% Ni 合金の（残留） $\gamma$  相と  $\alpha$  变態相の実測極点図<sup>10, 20)</sup>と格子変形モデルをとり入れた計算機シミュレーションによる極点図。

- (a) 400°C の  $\gamma$  域で 90% 圧延した  $\gamma$  相の  $\langle 001 \rangle$  極点図
- (b) (a) の処理をうけた  $\gamma$  相を引き続き空冷したとき変態で生じた  $\alpha$  相の  $\langle 001 \rangle$  極点図
- (c) (a) の処理をうけた  $\gamma$  相の集合組織を計算機により模した  $\langle 001 \rangle$  極点図
- (d) ベイン関係を用い圧延逆応力によりバリアントを選択させた計算機シミュレーションによる  $\langle 001 \rangle$  極点図

して、加工誘起変態の条件で圧延された Grewen らの結果<sup>21)</sup>をシミュレートする。

立方体方位再結晶集合組織をもつ  $\gamma$  相の Fe-30.3%Ni 合金を、圧延によって変態させたときの集合組織を図 6 に示す。図 6 (a) は室温で 87% 圧延した時の(残留)  $\gamma$  相の  $\{111\}$  極点図である。圧延により  $\gamma$  の鮮鋭な立方体方位はくずれ、方位分散が生ずるが、平均方位は立方方位を保っている。圧延によって誘起された変態相( $\alpha$ )の  $\{011\}$  極点図が図 6 (b) である。この合金では圧延温度(室温)は  $M_S$  点( $\sim -30^{\circ}\text{C}$ )<sup>22)</sup>と  $M_d$  点の間にあり、図 6 (b) の  $\alpha$  相は加工誘起変態によるもののみである。次に図 6 (a), (b) に対する計算機シミュレーションの結果を述べる。図 6 (c), (d) にそれを示す。加工誘起変態では変態相の量は加工ひずみとともに増大する<sup>23)</sup>が、 $\gamma$  相の方位分散も圧延とともに拡がるので条件は単純ではない。しかし図 6 (b) の変態相の方位分散の大きさをきめているものは、圧延率が 87% に近づいてから変態したものであろう。したがって計算の出発点となる変態前の  $\gamma$  の集合組織として図 6 (a) を考えればよい。これを模したのが図 6 (c) で

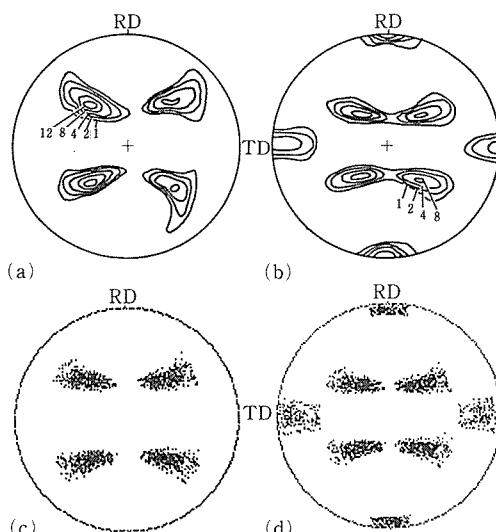


図6 圧延中変態した Fe-30.3%Ni 合金の(残留)  $\gamma$  相及び加工誘起変態相( $\alpha$  相)の実測極点図<sup>21)</sup>と格子変形モデルをとり入れた計算機シミュレーションによる極点図。  
 (a) 室温で 87% 圧延された  $\gamma$  相の  $\{111\}$  極点図  
 (b) (a) の処理により加工誘起変態した  $\alpha$  相の  $\{011\}$  極点図  
 (c) (a) の処理をうけた  $\gamma$  相の集合組織を計算機により模した  $\{111\}$  極点図  
 (d) ベイン関係を用い圧延応力によりバリアントを選択させた計算機シミュレーションによる  $\{011\}$  極点図

ある。圧延中に生ずる変態について「圧延応力」を仮定した場合の計算結果を図 6 (d) に示す(強い選択を適用)。図 6 (d) は図 6 (b) に非常に類似した極点分布をもち、上記仮定が実際の変態をよくシミュレートしていることが示唆される。すなわち、圧延により誘起された変態のバリアントは、「圧延応力」によって Bain ひずみが最も助けられるものであると考えられる。

## 5 結 言

- (1) 鋼の  $\gamma$  から  $\alpha$  への変態における方位関係で結晶学的に等価な関係にある変態晶のうち、いずれが生ずるかというバリアント選択の問題を、極点図の計算機シミュレーションにより解析する方法を開発した。
- (2) マルテンサイト変態の現象論における格子変形(ベインひずみ)を、圧延などに基づく応力が助ける度合いの大きいバリアントが選ばれるとする格子変形モデルを提案した。
- (3) 変態集合組織の解析にはベインの方位関係を用い、これと格子変形モデルを組み合わせると直観的理理解が可能になるなど多くのメリットがある。
- (4) 上記(3)によるシミュレーション結果を従来実験データと比較した。特にベインひずみと相互作用すべき応力として、圧延中の加工誘起変態では圧延応力を、また圧延終了後の変態ではこれと符号が反対の圧延逆応力を考えたシミュレーションが実測極点図とよく対応することがわかった。

## 参 考 文 献

- 1) Higo, Y. et al.: Acta Met., 22 (1974), 313.
- 2) 古林英一: 鉄と鋼, 71 (1985), 1155.
- 3) 古林英一: 鉄と鋼, 71 (1985), 1359.
- 4) Patel, J. R. and Cohen, M.: Acta Met., 1 (1953), 531.
- 5) 佐藤彰一, 加藤雅治: 鉄と鋼, 69 (1983), 1531.
- 6) Bokros, J. C. and Parker, E. R.: Acta Met., 11 (1963), 1291.
- 7) Borik, F. and Richman, R. H.: Trans. TMS AIME, 239 (1967), 675.
- 8) 渡辺 敏, 荒木 透, 宮地博文: 鉄と鋼, 55 (1967), 797.
- 9) 久保寺治朗他: 鉄と鋼, 52 (1966), 1171.
- 10) 阿部秀夫, 伊藤邦夫: 日本金属学会誌, 31 (1967), 1300.
- 11) Stone, G. and Thomas, G.: Met Trans., 5 (1974), 2095.
- 12) 柚島登明, 小川陸郎: 鉄と鋼, 65 (1979), 1747.
- 13) Bogers, A. J. and Burgers, W. G.: Acta Met., 12 (1964), 255.
- 14) Furubayashi, E. et al.: Trans. ISIJ, 27 (1987), 513.
- 15) Olsen, G. H. and Jesser, W. A.: Acta Met., 19 (1971), 1299.
- 16) Kato, M. and Mori, T.: Acta Met., 25 (1977), 951.
- 17) 長嶋晋一編著: 集合組織 (1984), p.117, p.253 [丸善].
- 18) 西山善次: マルテンサイト変態, 基本編 (1971), p. 5 [丸善].

- 19) 文献 18, p. 245.  
20) 阿部秀夫ほか: 日本国金属学会誌, 31 (1967), 37.  
21) Grewen, J. and Wassermann, G.: Texture, 2 (1975), 45.  
22) Enomoto, M. and Furubayashi, E.: Mat. Sci. Eng., 24 (1976), 123.  
23) Bhandarkar, D., Zackay, V. F. and Parker, E. R.: Metall. Trans., 3 (1972), 2619.
- 鉄と鋼, 71 (1985), 1155.  
2) Bain の関係による変態集合組織の解析, 古林英一, 鉄と鋼, 71 (1985), 1359.  
3) A Simple Model of Predicting Transformation Textures in Thermomechanically Processed Steels, Furubayashi, E., Miyaji, H. and Nobuki, M., Trans. JSIJ, 27 (1987), 513.  
4) モンテカルロシミュレーションによる鋼の変態集合組織, 古林英一, 金属 (1985-4), 28 [アグネ].  
5) バリエント選択と加工熱処理, 古林英一, 塑性と加工, 27 (1986-12), 1318.

研究発表

(誌上)

- 1) 鋼の変態集合組織の計算機シミュレーション, 古林英一,

# プラズマジェット中の粒子の挙動及び高速溶融粒子の衝突現象に関する研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究

溶接研究部

黒田聖治<sup>\*1</sup>, 藤森秀木<sup>\*2</sup>, 福島 孟<sup>\*1</sup>,

北原 繁<sup>\*1</sup>,

昭和62年度

## 要 約

プラズマジェットはアーク放電によって発生した熱プラズマをノズルから噴出させ高温・高速のジェットとするもので、近年プラズマ溶射を始めとする材料プロセスへの応用が考えられている。このようなプロセスではプラズマジェットに吹き込まれた粉末粒子の温度や速度を知ることが重要であるが、従来適切な方法がなかった。そこで高温・高速粒子の表面温度と飛行速度を非接触で計測する技術を開発し、大気中でプラズマ溶射された Mo, Ni-Cr 合金, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末に適用した。測定法の原理とおもな測定結果は以下のとおりである。

温度測定では円筒状の測定体積中の粒子が放射する光を集光して分光し、そのスペクトルを黒体放射スペクトルと比較して温度を決定した。速度測定では 4 本の平行スリットを通して放射光を集光して光電変換し光強度変化に現れる四つのピークの時間間隔から速度を求めた。高密度の粒子流に対しては光強度信号をフーリエ変換しそのパワースペクトルから粒子流の平均速度を求めた。

測定の結果、プラズマジェットによって加熱・加速された粒子はその後雰囲気ガスとの摩擦によって冷却・減速され、その度合いは粉末粒子の密度や、粒度に大きく影響されることが明らかとなった。

## 1 緒 言

プラズマジェットとはアーク放電によって Ar などのガスに電気エネルギーを付与して熱プラズマを発生させ、狭いノズルから 2 万 K 以上の高温、1000 m/s 以上の高速のジェットとして吹き出させたものである。プラズマジェットの材料分野への応用の一つとしてプラズマ溶射があり、多種類の材料の表面皮膜を比較的容易に形成できるプロセスとして近年各方面で応用が進められている。このプロセスではジェット中に皮膜の材料が粉末の状態で吹き込まれ高速の溶融粒子となって素材に吹き付けられる。

プラズマ溶射によって形成される表面皮膜の特性と数多い溶射パラメータの間には、密接な関係があることが経験的によく知られている。このおもな原因とし

て、溶射粒子の状態、すなわち温度、速度、酸化度や、それらの空間分布が溶射パラメータによって変化することが考えられる。溶射粒子の状態に影響を与えると考えられるパラメータを表 1 に整理したが、あるパラメータ、例えばアーク電流、を変化させた場合、溶

表 1 プラズマ溶射で粒子の状態に影響を与える主なパラメータ

トーチの構造	電極形状、粉末送給口の位置、角度 径
作動条件	アーク電流 作動ガスの組成、流量 粉末送給量 粉末送給ガスの組成、流量
その他	粉末の特性(粒度、密度、形狀など) トーチからの距離(溶射距離) 雰囲気

\*1 現在：組織制御研究部 \*2 現在：三菱電機(株)

射粒子の温度や速度がどう変化するかについて、系統的なデータは極めて乏しい。数値モデルによる解析もかなり試みられている<sup>1,2)</sup>が、その基礎となる熱プラズマと粒子間の運動量や熱伝達の素過程が十分明らかでない点に問題がある<sup>3)</sup>。したがって、プラズマ溶射された高温・高速粒子の状態を直接的に計測する技術が溶射プロセスの基礎的研究を行うためにも、溶射皮膜の品質管理、信頼性向上のためにも望まれる。また、この技術はプラズマジェットによる粉末の球状化、合金化、表面改質や、アトマイゼーションのような同様の粒子を扱う他のプロセスの研究にも役立つものと期待される。

レーザを始めとする近年のオプトエレクトロニクス技術の進歩によって、溶射粒子の状態を非接触でかなり精密に測定できるようになってきた。例えば、その速度は、レーザドップラー法(LDA)<sup>1,2)</sup>やレーザ2フォーカス法<sup>2,4)</sup>によってプラズマ輝部内でも1mm程度の高い空間分解能で測定できる。しかし、これらの方法には光学系の精密な調整が心要であったり、溶射で用いられるような高密度粒子流に適用しにくいなどの問題がある。また、従来からよく用いられている写真による各種の計測法は、その場測定ができない欠点がある。

粒子温度の測定法としては、熱量計によるもの<sup>5)</sup>、粒子表面からの熱放射によるもの<sup>2,6,7)</sup>があるが、現在のところプラズマ輝部内の粒子温度を測定する方法はない。前者は、多数の粒子の質量平均した温度が求まるもので、原理的な信頼性は高い。熱放射を利用した測定では粒子の表面温度が測定されるが、二色温度計の原理によるものがほとんどである。通常の二色温度計と同様に、使用する波長での物体表面の分光放射率が明らかでないと測定される温度の絶対値の信頼性は低い。また、溶射の場合、測定対象の近くにプラズマジェットのような高温、高輝度の光源があるので、迷光について十分留意する必要がある<sup>8)</sup>。

最近、粒子の熱放射を利用して、単一粒子の温度、速度<sup>6)</sup>、あるいは粒径まで<sup>9)</sup>同時に測定する方法が報告されているが、光学系の調整に精密さを要する点や、高密度粒子流に適用できない、統計的に十分な数の粒子についてのデータを得るのに時間がかかるといった問題がある。

本研究では高温粒子の熱放射を利用して、溶射を始めとする材料プロセスに適した実用性の高い温度、速度計測法を開発することを目的とした。ここで報告する方法は、多数の高温粒子の流れを一つの粒子束と見

なし、測定体積中に含まれる複数粒子からの放射光を同時に取り込み、平均的な温度と速度を迅速に求めようとするものである。

## 2 実験条件

実験は、モリブデン(Mo)、ニッケルクロム(80Ni-20Cr)合金、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)粉末を表2に示すような条件で大気中でプラズマ溶射して行った。Moについては、粉末粒度の影響を調べる目的で三種類の粒度の粉末を用意したが、通常の実験では10-53μmのものを用いた。

表2 実験条件と用いた粉末の粒度

作動ガス	Ar(45ℓ/min)
粉末送給ガス	Ar(4ℓ/min)
アーク電流	750A
アーク電圧	30V
粉 末	粒径(μm)
モリブデン	粗粒 76-100
	中粒 10-53
	細粒 1-10
ニッケルクロム合金	10-44
アルミナ	10-44

## 3 温度測定

図1にプラズマジェット及び溶射粒子の放射光の強度分布とスペクトルを測定する装置の概略を示す。集光用の光学系は、直径12mmの開口a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>を250mmの間隔で配し、その後方に焦点距離30mmの凸レンズl<sub>1</sub>を置いたもので、集光された光は光ファイバによって分光系に導かれる。実験では本光学系をプラズマジェットの軸より150mmの距離に置き、測定体積はプラズマジェットの軸付近で直径約14mmの円筒となっている。また、本光学系の前方には、プラズマジェットの放射光が装置の周囲で散乱された迷光として混入しないように、くさび形の黒色吸収体を置いた。光ファイバから出射した光は、凸レンズl<sub>2</sub>とハーフミラーh.m.によって二分され、一方は光電子増倍管1(PMT1)に、他方は分光された後、光電子増倍管2(PMT2)によって電流信号に変換される。分光器は、焦点距離250mmのクロスツェルニー型のもので、回折格子は600本/mmのものを用いた。

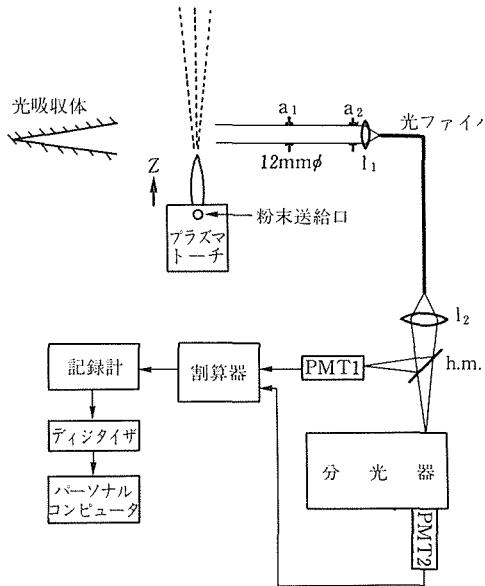


図1 プラズマジェット及び溶射粒子の放射光の強度分布とスペクトルの測定装置

この分光器は回折格子をモータで回転する方式で300nmから900nmの波長範囲を走査するのに約2分間を要する。したがって、溶射粒子の放射光を分光する場合、円筒状の測定体積中の粒子の数が変動すると、入射光のスペクトルは一定でもその強度変化が雑音としてスペクトル上に現れてしまう。この粒子数変動による雑音を軽減するために割り算器を用い、分光器側の出力PMT2をPMT1によって検出される波長範囲185~850nmの光強度で逐次規格化した。割り算器の出力は、ペンレコーダで記録し、デジタイザによってコンピュータに取り込み処理した。また、光学系を移動テーブルによってプラズマジェットの軸に沿ったz方向、あるいは上下y方向に移動させて、各点での光度やスペクトルの測定を行った。なお測定系全体の分光感度は分光照度標準電球（分布温度3111K）を用いて校正した。

図2 (a) に Mo を溶射した際の PMT1 によって測定される放射光の強度分布を示す。粉末をトーチ上方から送給しているために、溶射粒子がやや下方に広がりながら飛行する様子がわかる。図2 (b) にはy方向の光強度分布の最大値とトーチ出口からの距離zの関係を、プラズマジェット及び三種類の粉末を投入した場合について示す。トーチ出入口から約20mmの距離までは、粉末を投入しても、プラズマジェットだけのときとほとんど変化はない。プラズマジェットだけ

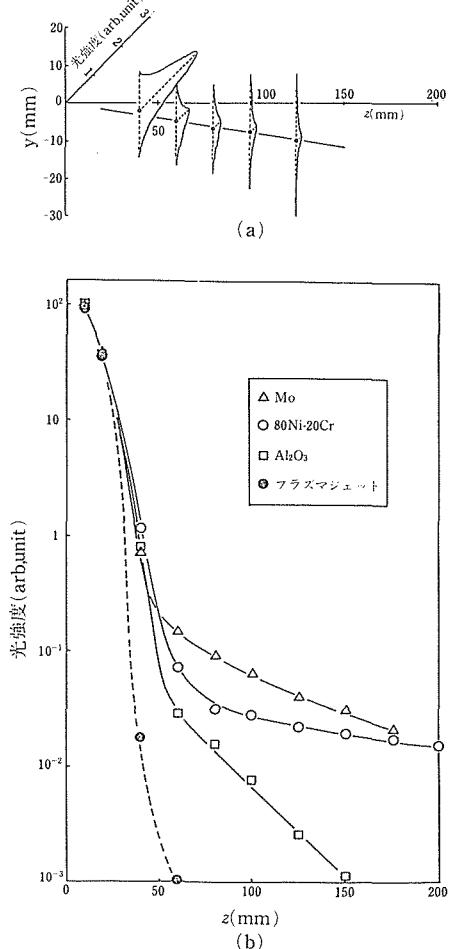


図2 (a) Mo をプラズマ溶射した際の放射光の強度分布、(b) 強度分布の最大値のジェット軸方向の変化

の場合、 $z=40\text{mm}$  で光強度はトーチ出口の約  $10^{-4}$  にまで減少するが、粉末がある場合は、 $10^{-2}$  程度である。 $z>60\text{mm}$  では、粉末の放射光に比べてプラズマジェットの放射光は十分小さくなってしまっており、溶射粒子が“よく見える”状態であることがわかる。しかし、アルミナ粒子の放射光は、Mo, 80Ni-20Cr に比べて急速に減少し、肉眼で観察しても薄いオレンジ色の発光の認められる領域の長さは 10cm 程度である。

実際の粒子放射光のスペクトルを測定する際の測定体積中の粒子密度の変動の影響と、割り算器による補償効果を図3に示す。粉末は 80Ni-20Cr 合金で、 $z=100\text{mm}$  での測定結果である。(a) はモノクロメータの出力であり、横軸は波長とそれを走査するに要する時間を併記した。出力に細かい変動と周期的な大きな変動が重畠されている。(b) は、モノクロメータを

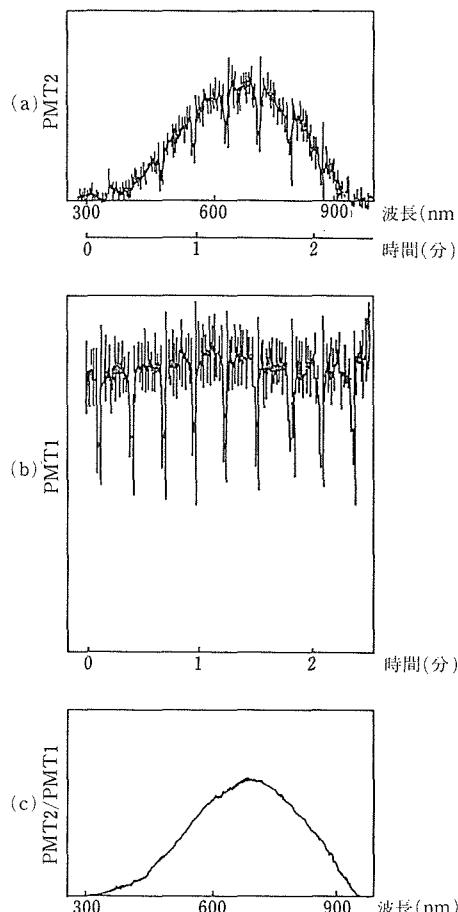


図3 スペクトル測定における割り算器による光強度変動の複数効果:(a) 分光器の出力, (b) 光強度変動, (c) 補償されたスペクトル

通さない光電子増倍管 PMT1 の出力であり, 同様の変動が現れている。この変動のおもな原因は, 粉末送給装置の粉末送給量の変動であるが, PMT2 の出力を PMT1 の出力で割ることによって, その影響をほとんど取り除くことができ (c) 示すようなスペクトルが得られる。

図4に, トーチ出口近傍 ( $z=10\text{mm}$ ) でのプラズマジェット放射光のスペクトル (a) と, Mo 粒子を投入した場合の各位置でのスペクトル (b), (c) を  $z$  にしたがって示す。 $z=10\text{mm}$  でのスペクトルの概形は, Mo 粒子を入れても変化しないが, 金属蒸気によると思われる線スペクトルが短波長側に数多く現れている。 $z=40\text{mm}$  でもまだこれらの線スペクトルの強度は高いが,  $z$  が  $60\text{mm}$  以上ではほとんど粒子の熱放射による連続スペクトルが観測される。波長  $600\text{nm}$

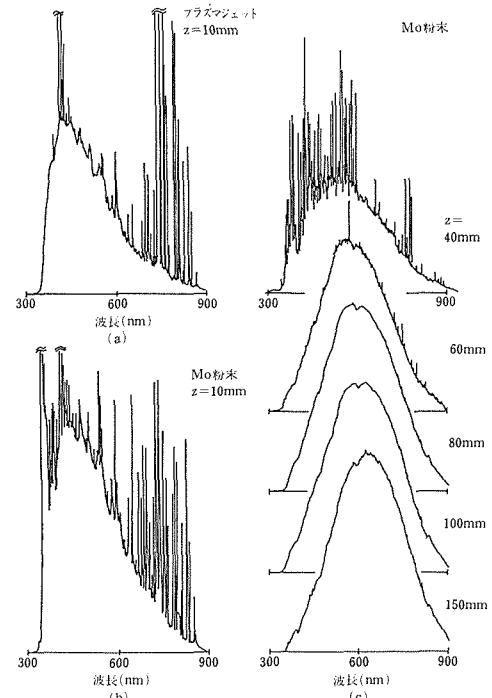


図4 (a) プラズマジェット放射光のスペクトル, (b) 及び (c) Mo 粒子を投入した場合の各位置でのスペクトル

付近のスペクトルのくぼみは, モノクロメータの回折効率と光電子増倍管の分光感度の関係で生じているものである。このようにして測定された粒子放射光のスペクトルの一本 (Mo 粉末,  $z=200\text{mm}$ ) を測定系の分光感度によって補正し, 黒体放射のスペクトルと比較したものを図5に示す。ただし, どのスペクトルも  $600\text{nm}$  での強度を 1 として規格化してあるが, 測定されたスペクトルの形は  $2450\text{K}$  の黒体放射スペクトルに近いことがわかる。最も形が近い黒体放射スペクトルを求めるために, 最小二乗法を  $400\text{nm}$  から  $800\text{nm}$  の波長域について  $10\text{nm}$  刻みのデータ 41 個について適用し, (1)式に示される残差の二乗和  $\Delta \epsilon$  が最小となるような温度  $T$  を, 本方法によって計測される溶射粒子束の平均温度と定義した。

$$\Delta \epsilon = \sum_{\lambda_i=400\text{nm}}^{800\text{nm}} |I_{ex}(\lambda_i) - I_b(T, \lambda_i)|^2 \quad (1)$$

ここで  $I_{ex}(\lambda_i)$  は測定されたスペクトルを,  $I_b(T, \lambda_i)$  は黒体放射のスペクトルを示す。

こうして決定した温度  $T$  とトーチ出口からの距離  $z$  の関係を三種類の粉末について図6 (a) に, また温度を決定した際の残差の  $r.m.s.$  (平均二乗値の平方根) を  $600\text{nm}$  でのスペクトル強度を 1 として図6

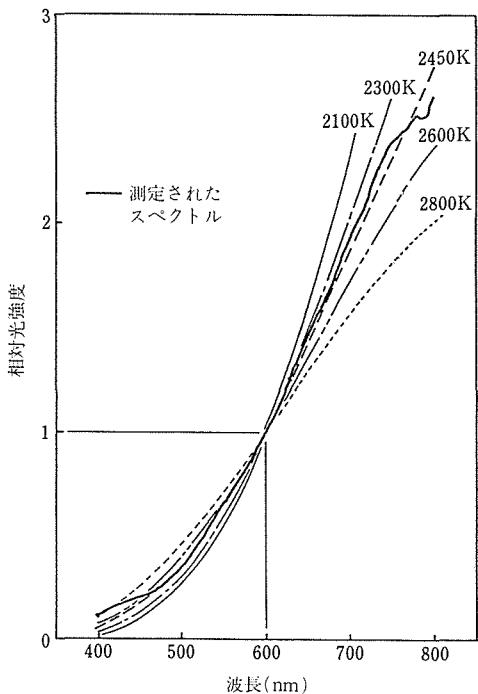


図5 測定されたMo粒子の放射光と黒体放射スペクトルとの比較

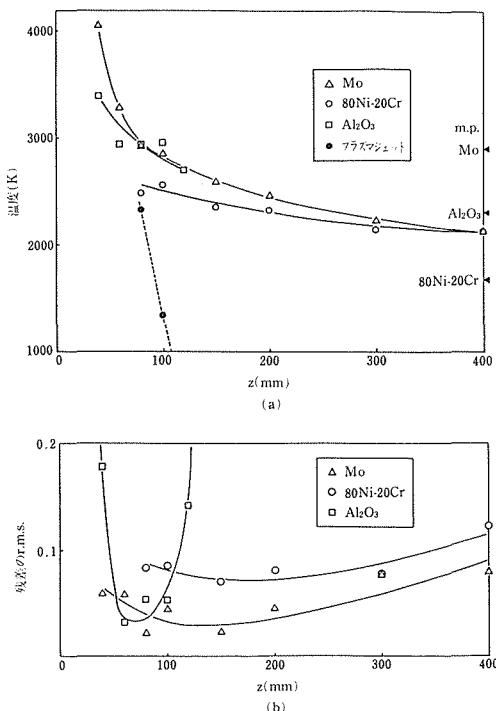


図6 (a) トーチ出口からの距離zに対する粒子温度の変化, (b) 温度決定の際の残差のr.m.s.の分布

(b) に示す。点線は粉末を投入しない状態のジェットの中心軸上の温度で熱電対を用いて測定した<sup>10)</sup>。スペクトルのフィッティングの残差は、材料による違いはあるが、トーチ出口に近過ぎても、離れ過ぎても大きくなる傾向がある。トーチ出口に近いと図4で示したように、プラズマジェットや金属蒸気の発光が混入してくるため残差が大きくなる。また $z$ が大きくなると、測定体積中の粒子数密度が小さくなって、測定される放射光強度が小さくなることが原因と考えられる。とくにアルミナ粒子の場合、 $z=100\text{mm}$ 以上で急速に残差が増大するが、図2(b)に示したようにアルミナ粒子の放射光強度が金属系粒子と比べて急速に小さくなっていることが原因であり、その結果として温度を推定できる区間は短い。赤外域での測定も考えられるが、アルミナの分光放射率は赤外域に複雑な構造を持っており<sup>11)</sup>、本方式による温度測定の目的には利用しにくい。Moと80Ni-20Crについては図6(a)に見られるように、冷却過程に対応と考えられる曲線が得られた。測定された温度と各材料の融点を右端に記した。Moの場合、 $z>100\text{mm}$ では、温度が融点より低くなっているが、 $z=200\text{mm}$ 付近で粒子をガラス板に受け止めて観察すると、大部分の粒子は偏平になって円周方向に飛散しており大部分が溶融していたと推測される。本測定は粒子の冷却が最も早い粒子表面の温度を測定しており、表面が凝固していても内部が溶融していることは十分にあり得る。また、こうした材料の高温、溶融状態、あるいは表面が酸化膜で覆われた状態での分光放射率の値がほとんど不明なため<sup>12)</sup>、温度の絶対値や、粒子の溶融状態との対応については更に検討する必要がある。しかし、溶射粒子の状態を一定に制御したり、同一材料について溶射パラメータを変化させた場合の相対的な評価などには適用が可能であろう。

#### 4 速度測定

溶射粒子の速度測定の原理を図7に示す。装置の光学系は、シリンドレンズ $L_1$ 、5枚の黒色平板、集光レンズ $L_2$ を直線上に配して構成した一種の空間フィルタ<sup>13)</sup>とその出力光を伝送する光ファイバと集光レンズ $L_3$ 、光電子増倍管(PMT)よりなる。PMTの出力は、データレコーダで一度記録したのち再生され、パーソナルコンピュータによって時間領域で、FFTアナライザによって周波数領域で解析される。今、図に示すように、一個の発光粒子が空間フィルタの前方を横切ると、PMTに入射する光量は、粒子が黒色平

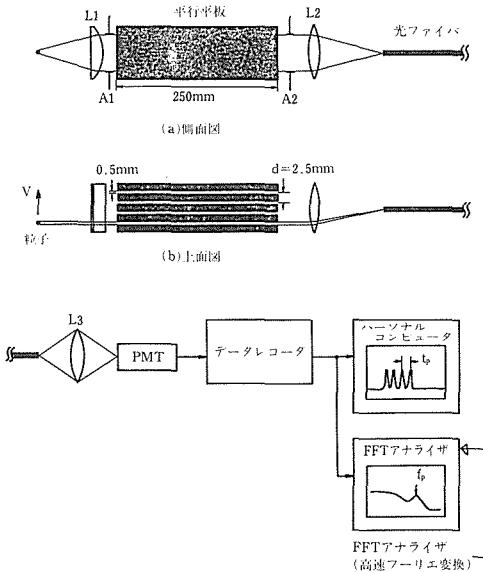


図7 発光粒子の速度測定の原理

板間の隙間の延長線上にあるときは大きくそうでないときは小さくなる。したがって、一個の発光粒子の通過ごとに、4つのピークを持つ波形が記録され、そのピーク間の時間間隔を  $t_p$ 、黒色平板間のすきまのピッチを  $d$ 、粒子の速度を  $v$  とすると、

$$v = d/t_p \quad (2)$$

という関係が成り立つ。粒子の放射光を集光する効率は、粒子がシンランレンズの焦点上にあるときに最大となるが、(2)の関係自体は粒子と光学系の距離によらず保たれる。したがって、精密な調査を要さず、しかも溶射粒子束のような測定器に対して奥行き方向に空間的な広がりを持った粒子束に対しても正確な測定が可能である。

また、この波長のパワースペクトルには、周波数  $f_p = 1/t_p$  に顕著なピークが現れ、

$$v = f_p \cdot d \quad (3)$$

という関係が成り立つ。

実際に、プラズマ溶射した Mo 粒子 1 個から観測された波形を図 8 (a) に、そのパワースペクトルを (b) に示す。データレコーダの入力部が AC カップリングのため、信号のベースラインにうねりが現れているが、明瞭に 4 つのピークが認められる。この波形をパーソナルコンピュータに取り込み、プログラムによって各ピークを検出して 3 つのピーク間隔  $t_{p1}$ 、 $t_{p2}$ 、

$t_{p3}$  から

$$t_p = \frac{1}{3} (t_{p1} + t_{p2} + t_{p3}) \quad (4)$$

として、各粒子の速度を(2)式より計算した。(b) に示すパワースペクトル上には、 $f_p = 1/t_p$  の位置に顕著なピークが現れているが、そのほかにもかなり細かい構造のピークが存在している。

図 9 には、Mo 粒子を約 30mg/s の送給量で溶射した場合の測定結果を溶射トーチ出口からの距離  $z$  に従って示す。(a) は各位置での時間軸波形、(b) は (a) の波形を粒子 100 個分処理して得られた速度分布、

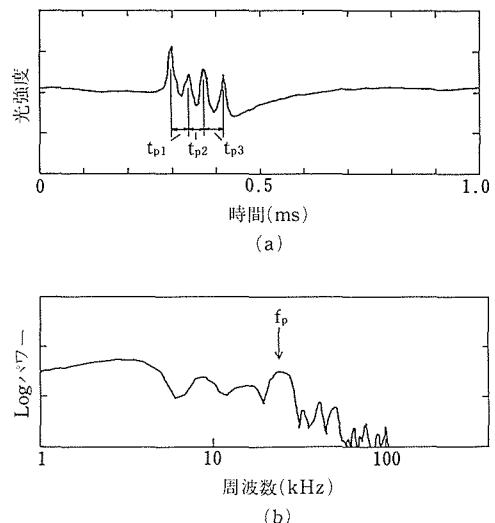
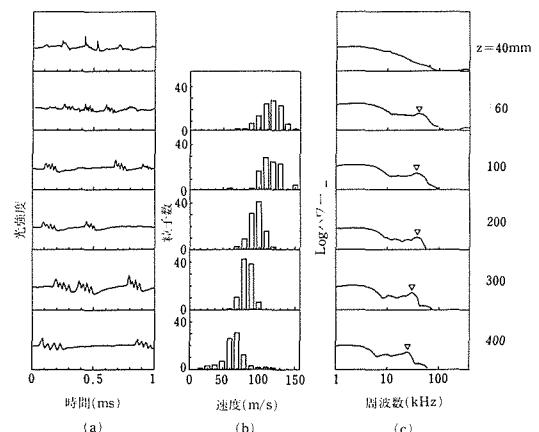


図8 (a) Mo 粒子 1 個から観測された速度波形、(b) そのパワースペクトル

図9 トーチ出口からの距離  $z$  に対する速度測定結果：(a) 時間軸上の波形、(b) 速度分布、(c) パワースペクトル

(c) は (a) の波形のパワースペクトルを約 2 分間加算平均したものである。 $z=40\text{mm}$  では、プラズマジェットの発光が強く 4 つピークを持つ波形は測定されず、パワースペクトル上にも対応するピークは無い。60mm 以上離れると、明瞭に 4 つのピークが検出されるようになり、パワースペクトル上にも対応する位置にピークが生じる。(b) の粒子の速度分布を見ると、 $z=60\text{mm}$  では、120m/s に速度分布の中心があり、それより  $\pm 10\text{m/s}$  の範囲内に全粒子の約 7 割が入っていることがわかる。トーチから離れるに従って粒子速度は低下していき、平均速度は  $z=400\text{mm}$  で約 70m/s となる。パワースペクトル上の顕著なピークの周波数  $f_p$  も  $z$  が増すと低周波数側に移動している。

図 9 (b) の速度分布から、平均速度と標準偏差を計算し、それがトーチ出口からの距離  $z$  によって変化する様子を三種類粉末について図 10 (a) に示す。点線は、ジェット中心軸上のガス流速で、粉末を投入しない状態でピトー管を用いて測定した<sup>10)</sup>。Mo と 80Ni-20Cr 合金は、類似の速度分布を示しており、トーチ出口から約 120mm で、粒子より周囲のガスの方が低速な減速領域に入っている。一方アルミナ粒子の場合、測定可能な最小距離  $z=80\text{mm}$  での速度が約 270m/s と、金属系の粉末に比べて 2 倍以上高く、またその  $z$  に対する減速の割合も著しく大きい。このおもな原因は、アルミナの密度が Mo や 80Ni-20Cr 合金の半分以下であるためと考えられる。つぎに、図 9 (c) のパワースペクトル中のピークの周波数  $f_p$  から(3)式によって速度を計算し、図 10 (b) に示す。各点で図 10 (a) の速度分布の平均値と同様の値をとっており、両者の差は最大でも分布の標準偏差程度である。このことからパワースペクトル中のピーク周波数から粒子束の平均速度を推定でき、その誤差は速度分布の標準偏差程度であることがわかる。更に、この方法の最大の利点として粉末送給量を増して、測定体積中の粒子数密度が高くなても測定ができることがある。すなわち、図 11 に示すように粉末送給量が約 60mg/s 以上になると時間軸上では複数粒子からの波形が重なり合ってピーク間隔の決定が困難になるが、パワースペクトルの形はほぼ一定に保たれており、送給量を 620mg/s まで上げても平均速度はほとんど変化しないことがわかる。

## 5 粉末粒度の影響

同一材料について溶射パラメータを変化させた場合の影響の一例として、粉末粒度を取り上げる。表 2

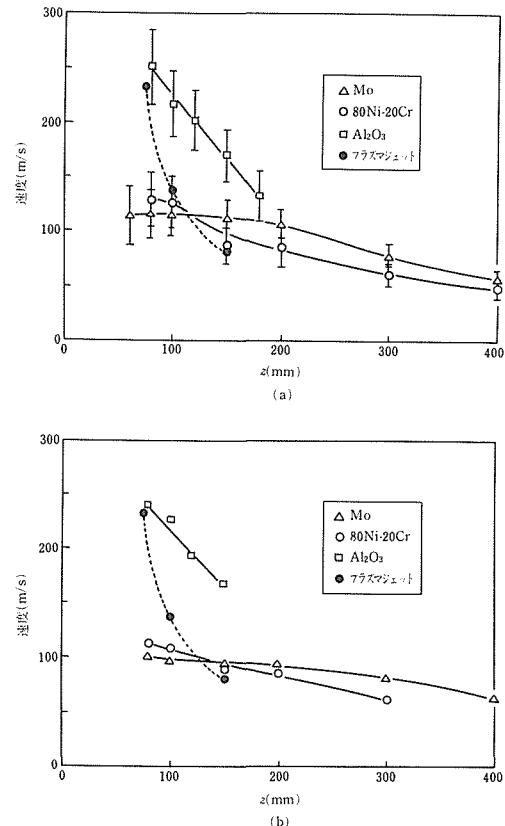


図10 プラズマ溶射粒子速度のトーチ出口からの距離に対する変化：(a) ピーク間隔に基づく計算結果、(b) パワースペクトルに基づく計算結果

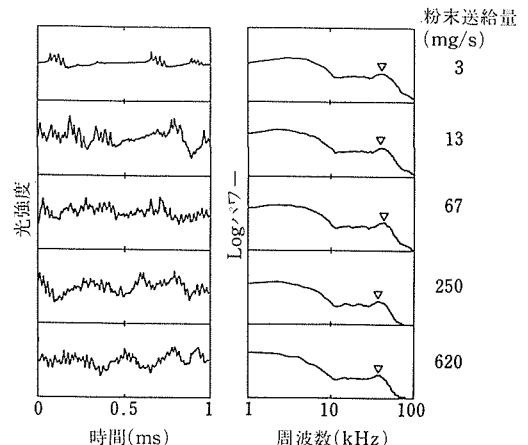


図11 粉末送給量の時間軸波形とパワースペクトルに与える影響

に示した三種類の粒度の Mo 粉末を溶射し、 $z$  方向の温度と速度分布を測定した結果を図 12 (a), (b) に

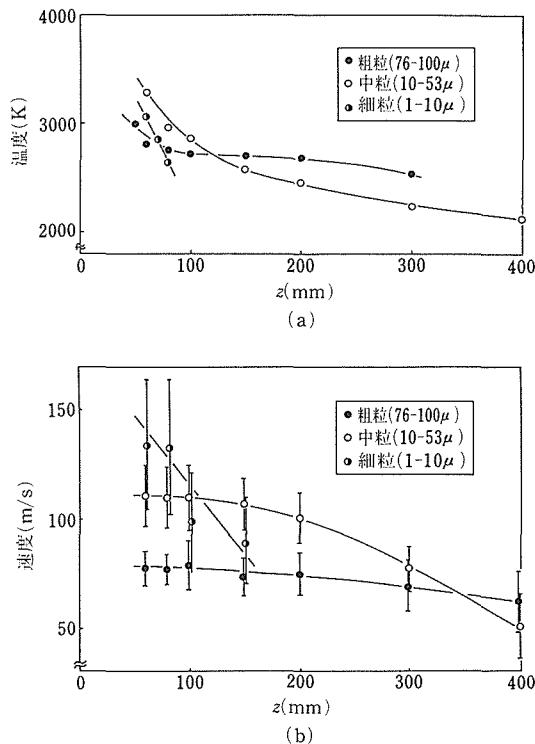


図12 粉末粒度の影響:(a) 温度変化, (b) 速度変化

示す。温度、速度ともに粒径が小さいほど溶射距離  $z$  に対する変化の割合が大きいことが明らかである。Vardelle はレーザドップラー法によって大気中でプラズマ溶射されたアルミナ粒子について溶射トーチ出口直近からの速度分布を測定した<sup>1)</sup>。その結果によると粒径の小さい粒子ほど高速まで加速されるが、その後の減速域での減速割合は大きく、本実験で測定された Mo 粒子の減速過程と同じ傾向を示している。したがって、この様な溶射粒子束を用いて皮膜形成を行う場合、微粒であるほど皮膜の性質は溶射距離の変化に敏感になると推測される。

## 6 結 論

プラズマジェットに吹き込まれた粒子の表面温度と飛行速度を放射光を用いて非接触で測定する方法を開発した。本方法は、以下のような特徴を持つ。

- 1) 実際の皮膜形成に用いられるような高密度の粒子流に対しても、その平均速度や温度を求めることができる。
- 2) 光学系の構造が単純で、精密な調整を必要としない。
- 3) プラズマ輝部内の粒子の測定はできないが、通

常の溶射距離での測定は可能である。

- 4) 温度測定では、放射スペクトルを約 500nm の波長域にわたって測定しているので、プラズマジェットからの迷光や、蒸気の発光の影響を受けにくい。この方法によって大気中でプラズマ溶射された Mo, 80Ni-20Cr 合金、アルミナ粒子の温度と速度の分布を測定し、冷却及び減速の過程をほぼとらえることができた。また、粉末の粒径が小さいほど溶射距離の変化に対して温度と速度は大きな割合で変化することが確認された。

今後、本法を温度と速度の同時測定へと発展させ、プラズマジェットの状態とその中へ吹き込まれた粒子の状態、及び粒子の状態とそれらがたい積されてできる皮膜の特性との関係について更に系統的に調べることが必要である。

## 参 考 文 献

- 1) Vardelle, M., Vardelle, A., Fauchais, P., Boulos, M.: A. I. Ch. E. J. **29** (1983), 236.
- 2) Vaessen, P. H. M.: Thesis, Eindhoven Univ. Technol., 1984.
- 3) Chen, X.: Proc. 8th Int. Conf. on Plasma Chemistry, Tokyo, 1987, Vol. 1, p. 4.
- 4) Steffens, H., Busse, K., Schneider, M.: Proc. 11th Int. Thermal Spraying Conf., Monteal, 1986, p. 49.
- 5) 蓬井淳: 溶射工学, 養賢堂(1969), p. 116.
- 6) Lyagushkin, V., Solonenko, O.: Proc. 7th Int. Conf. on Plasma Chemistry, Eindhoven, 1985, Vol. 2, p. 730.
- 7) Mihsin, J., Vardelle, M., Lesinski, J., Fauchais, P.: Proc. 7th Int. Symp. Plasma Chem., Eindhoven, 1985, p. 724.
- 8) 真島正一, 磐部孝: 計測法通論, 東京大学出版会, (1974), P. 364.
- 9) Sakuta, T., Boulos, M.: Proc. 8th Int. Symp. Plasma Chem., Tokyo, 1987, Vol. 1, P. 371
- 10) 福島孟, 黒田聖治, 北原繁: 溶接学会講演概要, **41** (1987), 228.
- 11) Touloukian, Y., Dewitt, D.: Thermal Radiative Properties. Nonmetallic Solids. **8** (1972), 157.
- 12) 小野 晃: 計量管理, **134** (1985), 9.
- 13) 小林彬: 計測と制御, **19** (1987), 409.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 溶射粒子速度のモニタリング, 黒田聖治, 藤森秀木(慶應大学院), 福島孟, 北原繁, 溶接学会, 63. 4.
  - 2) 溶射粒子温度のモニタリング, 黒田聖治, 藤森秀木(慶應大学院), 福島孟, 北原繁, 溶接学会, 元. 4.
- (誌上)
- 1) 热放射を用いた溶射粒子のモニタリング, 黒田聖治, 福島孟, 北原繁, 藤森秀木(慶應大学院), 溶接学会論文集, 掲載予定。
  - 2) Monitoring of Thermally Sprayed Particles using Thermal Radiation, Kuroda, S., Fukushima, T., Kitahara, S., Fujimori,

プラズマジェット中の粒子の挙動及び高速溶融粒子の衝突現象に関する研究

H.\*, Tomita, Y.\* Horiuchi, T.\* (\*Keio Univ.), Proc. of 12th  
Int. Thermal Spraying Conf., 1989, 6, London.

藤森秀木, 特願昭 63-34137, 63. 3. 17.

2) 飛行粒子の速度測定装置, 黒田聖治, 北原繁, 藤森秀木,  
特願昭 63-34138, 63. 3. 17.

特許

1) 飛行粒子の速度と温度の同時測定装置, 黒田聖治, 北原繁,

# 超高圧力下における希土類化合物の超電導特性に関する研究

科学技術振興調整費による個別重要国際共同研究

材料物性研究部

吉川明静<sup>\*1</sup>, 松本武彦<sup>\*1</sup>, 松下明行<sup>\*1</sup>,  
小口多美夫<sup>\*1</sup>, 毛利信男<sup>\*2</sup>

アメリカアイオア州立大学エイムス研究所  
W.R.McCallum  
昭和62年度

## 要 約

本研究では、高圧下の物性測定と希土類化合物の物性研究で国際的に評価の高い米国アイオア州立大学エイムス研究所との共同研究によって、(1)本研究所が合成した酸化物超電導体を含む希土類化合物の物性探索と、(2)高圧下での物性測定技術、特に、高圧下の交流帯磁率測定技術をエイムス研究所から本研究所への導入を目的とした。

対象物質として、酸化物超電導物質  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  と同じ  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  構造で良質の単結晶が作製できた  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  を選び、その精密磁気測定と加圧下の電気抵抗測定の調査及び予備実験を行った。また、物性解明を進めるうえで不可欠なバンド構造の計算を行い、その特徴を明らかにした。これと並行して、高圧下交流帯磁率の測定に用いる試料加圧セルの設計、製作を進めた。

## 1 $\text{La}_2\text{NiO}_4$ の物性

### 1. 1 $\text{La}_2\text{NiO}_4$ の磁気的性質

超高压下での測定に先立って、 $\text{La}_2\text{NiO}_4$  単結晶について精密な帯磁率の温度依存性の測定を行った。その結果以下のことが明らかとなった。(1)a 軸方向に磁場をかけたほうが c 軸の場合よりも磁化が大きく、異方性がある。(2)多結晶試料でみられた  $1/x$  vs.  $T$  プロットでの 150K 付近の明瞭な折れ曲がりが、今回の単結晶試料の場合は図 1 に示されるように不明瞭となった。(3)10K 前後になんらかの磁気転移と思われる挙動が見られた。この転移点以下の温度における磁化の磁場依存性 (MH カーブ) は、a 軸方向に磁場を加えた場合は MH カーブが直線ではなく、帯磁率に磁場依存性があるのに対し、c 軸方向に磁場を加えた場合には MH カーブは直線となるという興味深い性質を示した(図 2)。図 3 にこの試料の比熱の温度依存性

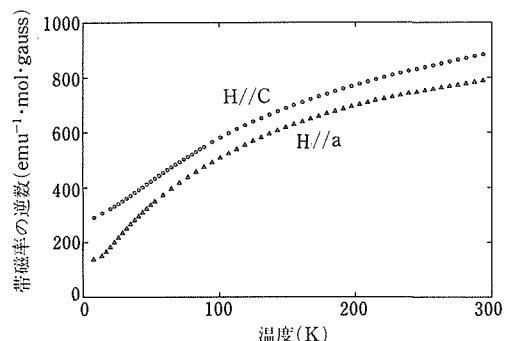
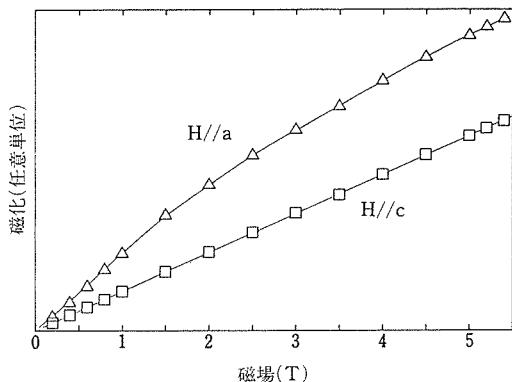
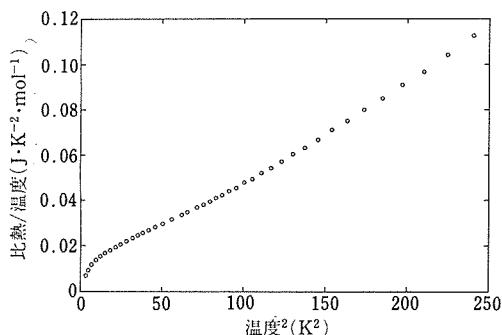


図1  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  単結晶の逆帯磁率と温度との関係

を示す。この磁気転移に相当するような比熱の異常は 10K 付近には見られず、この転移が 3 次元的な通常の磁気オーダーではないことを示している。同じ構造を持つ半導体  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  において、a 軸に見られるような帯磁率の磁場依存性に似通った挙動が観察されるが、この場合はネール点以下の温度でのキャント磁性に起因しており、自発磁化を示す。一方  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  の場合は図 2 に見るよう自発磁化を示さず、キャント

\*1現在：基礎物性研究部

\*2客員研究官(東京大学物性研究所)

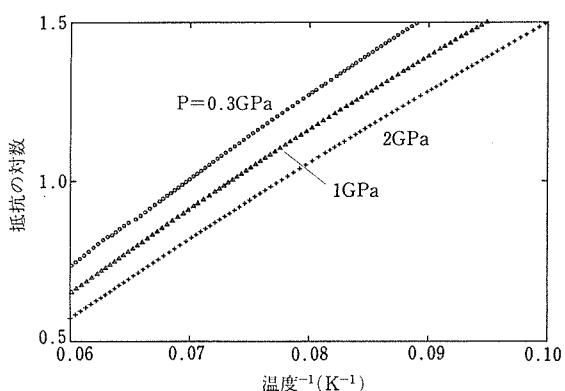
図2  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  単結晶の5Kでの帯磁率の磁場依存性図3  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  単結晶の比熱の温度依存性

ト磁性に起因したものとは考えられない。また、帯磁率の温度依存性を見ると低温で発散する傾向にあることから、この試料のネール点が室温以上にあるとは考えにくい。したがって、この10K付近にある転移点は、長距離の磁気秩序が発生する前の現象と考えられる。2次元性の強い磁性体  $\text{K}_2\text{CuF}_4$  では、ネール点より高温側でこのような短距離秩序の発生があることが知られている。この試料も構造的に2次元的であることから、長距離秩序の前駆的な現象としての短距離秩序が10K付近で発生した可能性が高い。 $\text{La}_2\text{NiO}_4$  の磁気モーメントはc軸に垂直に向いていることが中性子回折によりわかっているので、結局10K以下の帯磁率の磁場依存性については以下のように推測される。c面内にある磁気モーメントは10K以下になると互いに相関を持つようになるが、c面間には相関はなく2次元的である。この低次元性のために、すぐには長距離秩序を持つには到らず、c面内で短距離秩序を形成する。この状態でc面に平行に磁場をかけると、磁気モーメントの反転を伴った短距離秩序の再

配列が引き起こされ、帯磁率が磁場に依存した変化を示す。一方、c軸に平行に磁場をかけた場合は、磁気モーメントの回転によってc軸方向に磁場に比例する磁気モーメントの有効成分が生じ、帯磁率は磁場に依存しない。これらの考察はより広い温度範囲の測定により確かめる必要があるが、超高压をかけることにより、これらの低次元性がどのように変化し、どのような新しい物性が出現するかは興味のあるところである。

### 1. 2 $\text{La}_2\text{NiO}_4$ の電気抵抗の圧力依存性

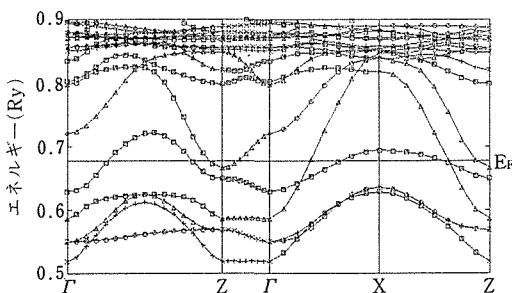
$\text{La}_2\text{NiO}_4$  単結晶の電気抵抗は約100K以上では、ほぼ1つのエネルギーギャップで説明できる半導体の温度依存性を示すが、低温では酸素欠陥等とともに小さなエネルギーギャップをもった準位が電気伝導に寄与し始めるので、高温での温度依存性とはかなり違ってくる。今回は100K以上での電気抵抗が圧力をかけることにより、どのように変化するかを調べた。図4は圧力を0.3, 1.0, 2.0 GPaとかけたときの電気抵抗の温度依存性を  $\log(\rho)$  vs.  $1/T$  プロットしたものである。圧力は室温での値である。いま、抵抗  $\rho$  を  $\rho = \rho_0 \exp(E_g/2kT)$  と近似すると、図4の勾配からエネルギーギャップ  $E_g$  が求められる。得られた  $E_g$  は、0.106, 0.098, 0.094 eVで、圧力が増すにつれて小さくなる。1.0GPa当たりのギャップエネルギーの減少率、 $dE_g/dP$  は約  $-6 \times 10^{-3}$  eV/GPa程度である。今後、これらの結果を電子構造模型等と突き合わせることにより、この化合物の電子状態について詳細な情報が得られることが期待される。

図4  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  単結晶の電気抵抗の圧力依存性

### 2 $\text{La}_2\text{NiO}_4$ のバンド構造

$\text{La}_2\text{NiO}_4$  の電子状態を明らかにするために、Full-

potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 法によるバンド計算を実行した。FLAPW 法はポテンシャルの関数形に関して何も近似・制限を仮定しておらず、酸化物系のなかでもここで対象としている充填度の低い結晶構造をもつ物質のバンド構造を精度よく計算することが可能である。図 5 に非磁性状態に対して計算された  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  のバンド構造を示す。 $\text{K}_2\text{NiF}_4$  構造で特有な結晶構造の 2 次元性を強く反映して、バンド構造にも強い 2 次元性が現れており、特に Ni3d 軌道と O2p 軌道の 2 次元面内での強い混成が見受けられる。この強い混成の特徴は、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  に見受けられたものと同じだが、バンド構造において本質的に違う点は、Ni 酸化物では 3d 準位が O2p よりもエネルギー的にかなり高く、結果としてフェルミ準位近傍の状態は Ni3d 状態が支配的であり、Cu 酸化物より d 状態の局在性は高くなっていると考えられる。この Ni3d と O2p、もしくは Cu3d と O2p とのエネルギー準位の差における違いは、銅酸化物が高温超電導を示していることと深くかかわっており、更に詳しい解析が必要である。

図5  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  のバンド構造

### 3 高圧交流帯磁率測定用セルの設計、製作

加圧下の物性測定、特に静的な磁気特性の測定では用いる高圧セルの材質、サイズ、重量などによって物理的に制約されることが少なくない。例えば、高圧セルの材料として Cu/Be 合金を用いると、わずかに含まれる Co との化合物形成によって図 6 に示すように磁化の強い温度依存性が測定される。そのため、低温では静的な帯磁率の微少な変化を検出することは難しい。ところが、交流法の場合には高圧セルの材料に強磁性成分が含まれても検出コイルを高圧溶器の内部に装填すると溶器の影響を受けずに感度良い測定が可能であるという利点がある。

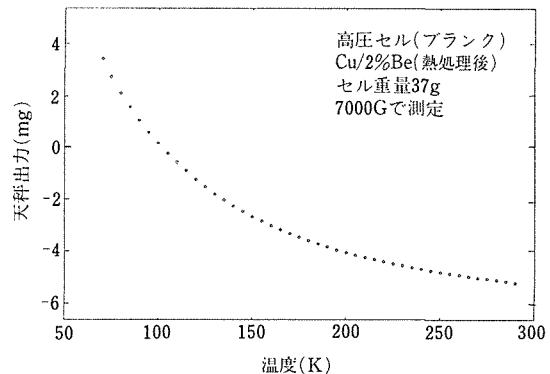


図6 銅ベリリウム製高圧セルの磁化の温度依存性

通常、希土類化合物を特徴づける 4f 電子は原子に局在している。それに圧力を加えると原子間距離が減少し、電子の波動関数の重なりの増加によってその局在性が弱くなる。したがって、4f 電子は加圧によって結晶全体へ広がるために電磁気的性質の顕著変化が予測される。電子状態の研究にとって、加圧にともなう状態密度の変化や磁気的相互作用の変化などを調べる高圧下の磁性の測定は極めて有効な手段である。そ

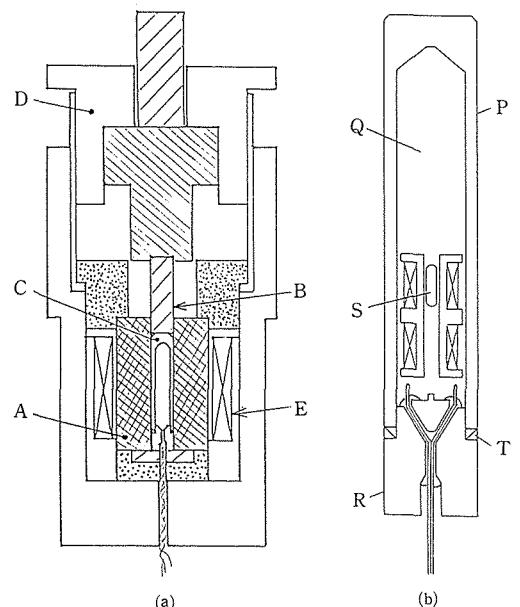


図7(a) 交流帯磁率測定用高圧装置（概観図）

A : シリンダー, B : ピストン, C : テフロンセル, D : クランプ用ねじ, E : 磁場発生用コイル

(b) テフロンセル詳細図

P : テフロンセル, Q : 圧力媒体,

R : プラグ, S : 試料, T : シール用リング

ここで、高圧下の磁気測定の第一段階として、材質、サイズ等の制約がより少ない交流帯磁率用高圧セルの設計、製作を行った。

基本的な構造は図7 (a) から理解されるようにピストン、シリンドー形式であり、ピストンには超硬合金（タンゲステンカーバイド）、シリンドーにはCu/Be合金を用いた。高圧セルの外観は約  $60\text{mm} \phi \times$

100mm であり、シリンドーの内径は  $6\text{mm} \phi$  であるが、図7 (b) に示す試料を装填するテフロンセルのスペースは  $4\text{mm} \phi \times 15\text{mm}$  程度である。そのなかに検出コイルをセットする。実効的な試料サイズは  $1\text{mm} \phi \times 1\text{mm}$  程度である。このようにセットアップされた装置で最大 3GPa の圧力下で 4K から室温までの測定ができる。

# 高温酸化物超電導材料の線材化技術に関する 国際共同研究

科学技術振興調整費による個別重要国際共  
同研究

極低温機器材料研究グループ

前田 弘\*, 戸叶一正\*, 熊倉浩明\*,  
和田 仁\*, 伊藤喜久男\*

西独カールスルーエ原子核研究センター

R. Flukiger, P. Komarek

昭和62年度

## 要 約

高い遷移温度を持つ酸化物超電導体の実用化には、各方面から大きな期待が寄せられているが、実用的な観点から、極めて重要な特性である臨界電流密度 $J_c$ が、非常に小さい点が問題となっている。当研究所では、実用化のための基礎研究の一環として、昭和62年度、西独カールスルーエ原子核研究センターと、酸化物超電導材料の線材化に関する基礎研究を行った。その結果、酸化物超電導材料の多結晶体で $J_c$ が低いのは、結晶粒界に問題のあることがわかり、結晶粒の方位を揃えたテープ線材では、各結晶粒の結合状態が改善されて $J_c$ 値が飛躍的に上昇することがわかった。また、最近問題視されている磁束線のクリープ現象についても調べた。

## 1 緒 言

液体窒素温度以上に遷移温度を持つ酸化物超電導体は、基礎応用の両方面から大きな注目を集めている。応用面からは、臨界電流密度 $J_c$ が十分に高いことが必要不可欠であるが、いわゆる粉末焼結法などで作製したバルク多結晶試料では、この $J_c$ が $100 \sim 1000 \text{ A/cm}^2$ 程度と、実用レベルの $10^5 \text{ A/cm}^2$ と比較して非常に低いことが多くの研究者によって明らかにされた<sup>1-4)</sup>。しかしながら、このように低い $J_c$ は、必ずしも酸化物超電導体本来の性質ではないと考えられる。本研究では、まず最初にこの点を明らかにするために、通常の抵抗法による $J_c$ 測定のほかに、A.C. 帯磁率やD.C. 磁化の測定を行い、バルクの焼結体の $J_c$ が著しく低い原因を究明した。次に、そこで得られた知見をもとに、 $J_c$ 特性の向上したBi-Sr-Ca-Cu-O酸化物超電導テープの作製を試み、このテープの超電導特性を詳細に調べた。

## 2 実験方法

Y-Ba-Cu-O 及び Bi-Sr-Ca-Cu-O 系のバルク焼結体を、通常の粉末法で作製した<sup>5, 6)</sup>。一方、テープ試料は二種類用意した。一つは銀管を用いた粉末法で作製したテープであり<sup>7)</sup>、もう一方は、ドクターブレード法により作製したテープである<sup>8)</sup>。抵抗法による $J_c$ 測定は、77K 及び 4.2K において磁界中で行った。A.C. 帯磁率は、700Hz, 0~20e の振幅のもとで温度を変化させながら測定し、D.C. 磁化は試料振動型磁力計により、77K 及び 4.2K において測定した。また、フラックスクリープについて調べるために D.C. 磁化の時間依存性を測定した。ゼロ磁界において試料を室温から測定温度まで冷却し、その後磁界をある一定値にまで上昇させてから D.C. 磁化の時間変化を測定した。A.C. 帯磁率及び D.C. 磁化とともに、磁界はテープ面に平行及び垂直にかけて測定した。

## 3 結果と考察

バルク試料、及びこれを粉碎した粉末試料の A.C.

\*現在：第1研究グループ

帶磁率及びD.C. 磁化の測定結果から、酸化物超電導体の各結晶粒内には、 $10^4 \sim 10^5 \text{ A/cm}^2$  程度の実用レベルに匹敵する大きな $J_c$ が流れ得ることがわかった。また、各結晶粒を通りぬけて流れる $J_c$ は、この結晶粒内に流れる $J_c$ よりもはるかに小さく、ほぼ、四端子抵抗法によって得られる $J_c$ 値に等しいこともわかった。以上のことから、バルク焼結体の $J_c$ が低いのは、粒界における結晶粒同士の結合が十分強固でないために、大きな超電導電流が流れるのを妨害していることが原因であることがわかり、この結晶粒界を改善することにより、より大きな $J_c$ を流すことが可能になると期待される。

結晶粒界を改善する方法としてまず考えられるのは、各結晶粒の方位を揃えることである。焼結体では、この結晶粒の方位はランダムであるが、方位を揃えると粒界での原子の乱れ（ミスマッチング）が減少し、結晶粒の結合が改善されて高い $J_c$ が期待できる。方位を揃える方法としては、金属や合金の場合と同様に、加工と熱処理を加えることが有効であることがわかった。

銀管を用いたテープ、及びドクターブレード法によるテープともに、この冷間加工と焼結を組み合わせることにより、各結晶粒の $c$ 軸がテープ面にほぼ垂直に配向した組織となっている。冷間加工と焼結の回数 $n$ は、1~10とした。図1に $n=1$ 及び10の場合の、テープ表面のX線回折パターンを示す。これからわかるように、冷間加工及び焼結の回数が多くなるに従って $c$ 軸配向性が向上し、かつ試料中のBi系低 $T_c$ 相の割合も低下して高 $T_c$ 相の割合が上昇することがわかる。

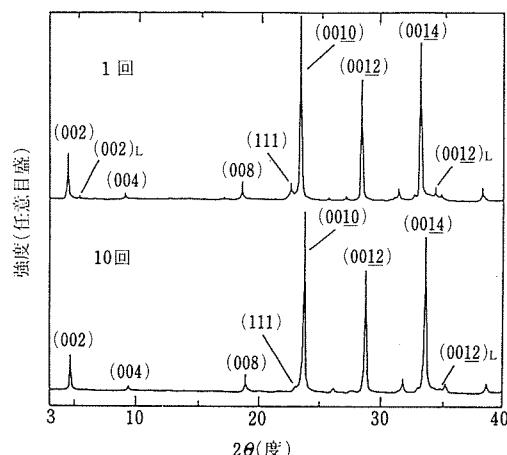


図1 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-Oテープ表面のX線回折パターン。加工及び熱処理の回数が増えるに従って $c$ -軸配向性が向上する。

このような配向した組織が得られたことにより、抵抗法による $J_c$ も大幅に上昇し、77K、ゼロ磁界でドクターブレード法によるテープでは $\sim 2000 \text{ A/cm}^2$ 、銀シース法によるテープでは $\sim 7000 \text{ A/cm}^2$ であった。また4.2K、12Tでは、銀シースステープで $\sim 10^4 \text{ A/cm}^2$ であった。これらの値は、いずれも上述した通常のバルク焼結体と比較してはるかに高い値である。また、 $J_c$ の磁界依存性もテープのほうがバルクよりも小さい。

このような結晶粒間の結合の強さは、A.C. 複素帶磁率( $x''-ix''$ )から評価することができる。 $x''-T$  (温度)曲線には、ヒステリシスロスによる二つのピークが表れるが、低温側のピークが、結晶粒間に流れる電流に起因したロスによる。ビーンモデル<sup>9)</sup>を仮定すると、交流磁界振幅 $H_0$ 及び試料の寸法から、 $x''-T$ 曲線のピーク位置の温度における結晶粒間に流れる $J_c$ を、次式を使って求めることができる。

$$J_c = \frac{H_0 C}{2 \pi d} \quad (H \parallel c \text{ 軸}) \quad (1)$$

$$J_c = \frac{3H_0 C}{8 \pi t} \quad (H \perp c \text{ 軸}) \quad (1)'$$

ここで $d$ 及び $t$ はテープの幅及び厚さであり、 $C$ は光速度で得られた結果を図2に示す。これからわかるように $c$ 軸配向したテープでは、バルク焼結体と比較してはるかに高い電流が結晶粒内に流れていることが

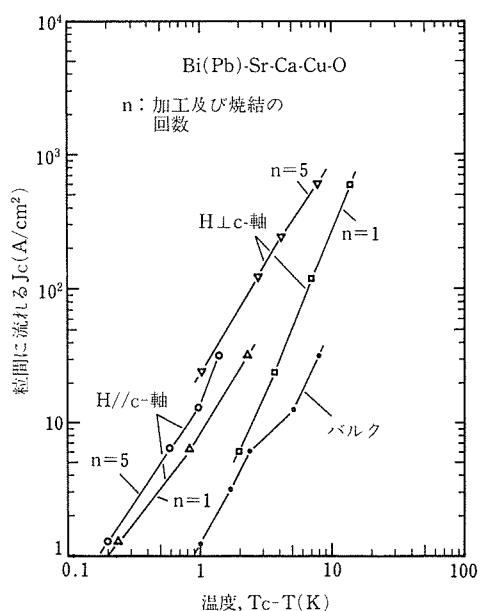


図2 A.C. 帯磁率から求めた結晶粒間に流れる臨界電流密度 $J_c$ 。

わかる。また、冷間加工と焼結の回数が多くなるに従って  $J_c$  が高くなることがわかるが、これは結晶粒の配向性が向上したためと考えられる。テープにおいては、外挿から求めた 77K ( $T_c - T = 33K$ ) における  $J_c$  が  $10^4 A/cm^2$  に達し、この値は抵抗法による  $J_c$  にはほぼ一致している。

図 3 には、77K における D.C. 磁化曲線の磁界異方性を示す。どちらも磁界が大きくなると、ヒステリシスは急激に減少するが、磁界をテープ面に平行 (c 軸に垂直) にかけた場合のほうが、垂直 (c 軸に平行) にかけた場合よりもヒステリシスの磁界依存性が小さい。同様な傾向は 4.2K においても見られ、配向した組織のために磁界方向によって有効に働く磁束線のピン止めサイトに違いがあるためと考えられる。例えば、磁界を c 軸に垂直にかけた場合では、高  $T_c$  相と低  $T_c$  相の界面などがピン止め点として働くと考えられる。ここで、ヒステリシスの大きさから粒内の  $J_c$  を見積ると、磁界を c 軸に垂直にかけた場合では、77K, 5kOe で  $10^5 A/cm^2$  程度と、かなり大きな  $J_c$  が得られる。この値は、抵抗法による  $J_c$  値 (粒間に流れている  $J_c$ ) よりも大きく、今回得られた配向組織を持つテープにおいても、依然として結晶粒界が大電流の流れるのを妨げており、配向性の向上など、改善の余地のあることを示している。

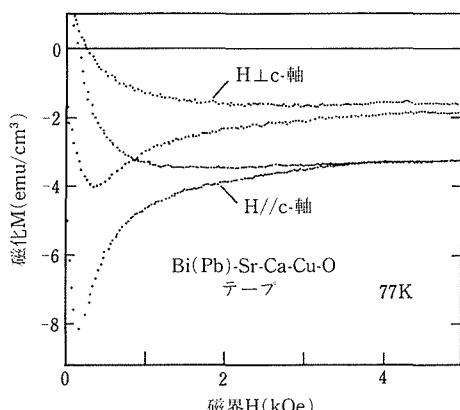


図 3 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O テープの 77K における磁化-磁界曲線の異方性

テープ、バルク、及びバルクを粉碎して得られた単結晶粉末試料の 77K, 500 Oe における磁化の時間変化を図 4 に示す。テープ及びバルク試料は、長時間側で直線的な減衰からはずれてくる。この傾向は特にバルク試料で著しい。このように直線からはずれるのは、異なる活性化エネルギーを持った二種類のピン止

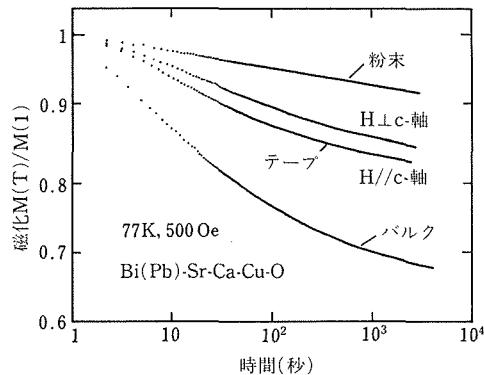


図 4 テープ、バルク及び粉末試料の 77K, 500 Oe における磁化の時間変化

めサイトがあることを示唆している。単結晶粉末試料では比較的ゆるやかに、かつ直線的に減衰することを考慮に入れると、テープ及びバルクの短時間側の減衰は、粒界などの弱結合部でのフラックスクリープ、長時間側のゆるやかな減衰は、粒内でのフラックスクリープによるものと考えられる。テープ試料では減衰の仕方に異方性が見られるが、これは上述したピン止め力の異方性のためであると考えられる。図 4 に示した磁化の減衰率、及び磁化曲線のヒステリシス  $\Delta M$  から、次式を使ってピン止めの活性化エネルギー  $U_0$  を求めることができる。

$$\frac{2}{\Delta M} \times \frac{dM}{d\ln t} = \frac{k_B T}{U_0} \quad (2)$$

短時間側の大きな減衰率から  $U_0$  を求めると、テープ試料では磁界が c 軸に平行な場合が 0.078eV、垂直の場合が 0.093eV であった。これらの値はバルク試料の  $U_0 = 0.03eV$  と比較してかなり大きく、結晶粒の c 軸配向によって粒界における磁束線のピン止めがかなり改善されていることがわかる。しかしながら、結晶粒内のピン止めに対応すると考えられる粉末試料の  $U_0 = 0.13eV$  と比較するとまだ小さい値である。

実用的には、さらに高い磁界におけるフラックスクリープに注意する必要があるが、図 3 からわかるように 77K では、磁界が高くなると磁化曲線のヒステリシスがほとんどゼロとなって(2)式から  $U_0$  を求めることが不可能となる。そこで高磁界における磁化の減衰を、大きなヒステリシスの得られる 4.2K において測定し、これより  $U_0$  を求めた。テープ試料の結果を図 5 に示す。これからわかるように、1 テスラ以上の磁界では、温度が 4.2K と低いにもかかわらず、 $U_0$  は  $0.01 \sim 0.02eV$  と非常に小さい。また、 $U_0$  は磁界が高くなるとともに小さくなっていく。

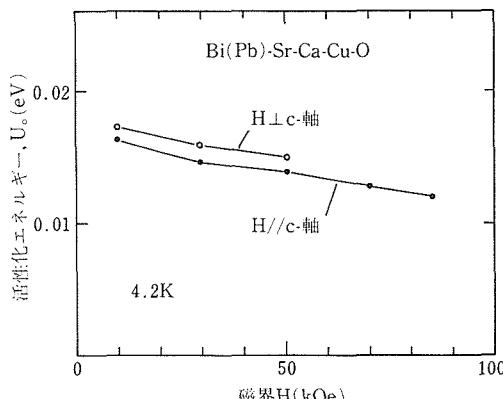


図5 4.2Kにおけるピン止めの活性化エネルギー $U_p$ の磁界依存性

#### 4 結 言

以上のように焼結法によるバルク多結晶体の $J_c$ が非常に小さいのは、酸化物超電導体本来の性質ではなく、結晶粒界に問題のあることが明らかとなった。この結晶粒界の問題点を解決すべく、冷間加工と焼結を繰り返すことにより、c軸配向した組織を持つBi系酸化物超電導テープを作製したところ、結晶粒間の結合が改善された結果、通常のバルク焼結体と比較してはるかに高い $J_c$ が得られるようになった。しかしながら、結晶粒内の磁束線ピンニングのエネルギーは依然として小さく、実用レベルからはほど遠い現状にある。今後はさらに微細組織の制御によって結晶粒間の結合をより高めるとともに、磁束線ピンニングの問題について詳細な研究を行い、強いピン止め点を導入する方策について検討する必要があろう。

#### 参 考 文 献

- 1) Cava, R. J., Batlogg, B., van Dover, R. B., Murphy, D. W., Sunshine, S., Siegrist, T., Remeika, J. P., Rietman, E. A., Zahurak, S. and Espinosa, G. P.: Phys. Rev. Lett. **58** (1987), 1676.
- 2) Ekin, J. W., Braginski, A. I., Panson, A. J., Janocko, M. A., Capone II, D. W., Zaluzec, N. J., Flandermeyer, B., de Lima, O. F., Hong, M., Kwo, J. and Liou, H.: J. Appl. Phys., **62** (1987), 4821.
- 3) Yamada, Y., Fukushima, N., Nakayama, S., Yoshino, H. and Murase, S.: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L865.
- 4) Kumakura, H., Togano, K., Fukutomi, M., Uehara, M. and Tachikawa, K.: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L655.
- 5) Togano, K., Kumakura, H., Fukutomi, M. and Tachikawa, K.: Appl. Phys. Lett., **51** (1987) 136.
- 6) Yanagisawa, E., Dietderich, D. R., Kumakura, H., Togano, K., Maeda, H. and Takahashi, K.: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988), L1460.

- 7) Mimura, M., Kumakura, H., Togano, K. and Maeda, H.: Appl. Phys. Lett. **54** (1989), 1582.
- 8) Togano, K., Kumakura, H., Maeda, H., Yanagisawa, E., Irisawa, N., Shimoyama, J. and Morimoto, T.: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989), L95.
- 9) Bean, C. P.: Phys. Rev. Lett., **8** (1962), 250.

#### 研 究 発 表

##### (口頭)

- 1) Ba-Y-Cu-O 超電導体の臨界電流密度, 熊倉浩明, 上原 満, 戸叶一正, 低温工学協会, 62. 11.
- 2) Evaluation of Critical Current Density in Ba<sub>2</sub>Y<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Compound, 熊倉浩明, 上原 満, 戸叶一正, 米国材料学会(ボストン), 62. 12.
- 3) 溶融法により作製した Ba<sub>2</sub>Y<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 超電導体の組織と特性, 熊倉浩明, ダニエル・ディートリック, 高橋和彦, 戸叶一正, 日本金属学会, 63. 4.
- 4) Bi-Sr-Ca-Cu-O 酸化物超電導体の製法と超電導特性, 清水 仁司, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 低温工学協会, 63. 5.
- 5) 酸化物超電導体の組織と磁気特性, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 高橋和彦, 中尾昌夫, 清水仁司, 低温工学協会, 63. 5.
- 6) Critical Currents and Magnetic Properties of Bi- and Ti-based New High-T<sub>c</sub> superconductors, 戸叶一正, 熊倉浩明, ダニエル・ディートリック, 高温超電導体の臨界電流密度に関する国際会議(スノーマスピレッジ), 63. 8.
- 7) Magnetic Properties and Microstructure of Sintered High T<sub>c</sub> Bi-Ca-Sr-Cu-O and Ti-Ca-Ba-Cu-O Oxides, 熊倉浩明, 戸叶一正, 上原 満, 前田 弘, 応用超電導国際会議(サンフランシスコ), 63. 8.
- 8) Ti-系およびBi-系酸化物超電導体の実用特性, 熊倉浩明, ダニエル・ディートリック, 戸叶一正, 高橋和彦, 柳沢栄治, 三村正直, 日本金属学会, 63. 11.
- 9) Bi-系およびTi-系超電導体の電磁特性, 熊倉浩明, 戸叶一正, ダニエル・ディートリック, 前田 弘, 低温工学協会, 63. 11.
- 10) Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O テープの臨界電流密度, 戸叶一正, 熊倉浩明, 前田 弘, ISTEC 超電導ワークショップ(大磯), 元. 2.
- 11) ドクターブレード法により作製した Bi 系超伝導テープの組織と電磁特性, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 柳沢栄治, 応用物理学学会, 元. 4.
- 12) 配向組織を持つ高 T<sub>c</sub> Bi 系酸化物テープの超電導特性, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 柳沢栄治, 森本 剛, 日本金属学会, 元. 4.
- 13) Intergrain Coupling and Flux Creep in Textured Bi-based Oxide Superconductor, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 柳沢栄治, 森本 剛, 超伝導物質とそのメカニズムに関する国際会議(スタンフォード), 元. 7.

##### (誌上)

- 1) Critical Field and Current of the High-T<sub>c</sub> Superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, Apfelstedt, L., Flukiger, R., Kupfer, H., Meier-Hirmer, R., Obst, B., Politis, C., Schauer, W., Weiss, F. and Wuhl, H.: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), Supplement 26-3, 1181.

- 2) Magnetic Properties of Pb-Doped Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors, Kumakura, H., Togano, K., Uehara, M., Maeda, H., Takahashi, K. and Yanagisawa, E., Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988), L1514.
- 3) Investigation of Inter- and Intragrain Critical Currents in High T<sub>c</sub> Ceramic Superconductors, Kupfer, H., Apfelstedt, I., Flukiger, R., Keller, C., Meier-Hirmer, R., Runtsch, B., Turowski, A., Wiech, U. and Wolf, T., Cryogenics, **28** (1988), 650.
- 4) Metallurgy and Critical Currents in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Wires, Flukiger, R., Muller, T., Goldacker, W., Wolf, T., Seibt, E., Apfelstedt, I., Kupfer, H. and Schauer, Physica C **153-155** (1988), 1574.
- 5) Magnetic Relaxation in High-T<sub>c</sub> Oxide Superconductor, Kumakura, H., Togano, K., Yanagisawa, E., Takahashi, K., Nakao, M. and Maeda, H., Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989), L24.
- 6) Critical Current Density and Coupling Nature of Grains in Textured Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductors, Kumakura, H., Togano, K., Maeda, H., Yanagisawa, E. and Morimoto, T., Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989), L176.
- 7) Critical Currents and Magnetic Properties of Bi- and Tl-based New High T<sub>c</sub> Superconductors Togano, K., Kumakura, H. and Dietderich, D. R., Cryogenics, **29** (1989), 286.
- 8) Magnetization and Flux Creep in Textured Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O Oxide Superconductors, Kumakura, H., Togano, K., Yanagisawa, E. and Maeda, H., Appl. Phys. Lett., **55** (1989), 185.

# ガリウム新抽出技術に関する研究

科学技術振興調整費による個別重要国際共

同研究

製錬研究部

吉松史朗<sup>\*1</sup>, 福沢 章<sup>\*2</sup>, 千葉 実<sup>\*2</sup>,

尾崎 太<sup>\*2</sup>, 松本文明<sup>\*2</sup>

昭和62年度

## 要 約

中国四川省攀枝花に産する鉄鉱石には 50ppm 程度の Ga が含有されており、この Ga を製鉄工程の副産物として回収することの可能性に関し基礎的検討を行った。攀枝花製鉄所で溶銑から副産物として取出されているバナジウムスラグ中の Ga 濃度が高いことに着目し、Ga を酸性スラグあるいは塩基性スラグ中に酸化回収する実験を試みた結果、塩基性スラグを用いたほうが鉄損を低く抑えつつ Ga を回収できることが認められた。また、気体酸素のみの吹精実験でも Ga の減少が認められた。なお、本研究は日中共同研究「レアメタル含有複雑鉱の総合利用に関する研究」にかかわるものである。

## 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鋼鉄学院の共同研究「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用いている原料鉄鉱石は V, Ti を含む複雑鉄鉱石であるが、最近の調査の結果 Ga が含まれていることが明らかとなった。その品位は今日 Ga の主原料の一つであるボーキサイト中の Ga の濃度と同じレベルの 50ppm 程度である。Ga は地殻中に普遍的に存在する元素の典型であり、Al, Zn あるいは Sn 製錬の副産物として抽出されている。そのため Ga の生産量と価格はこれら主製品の市場動向に大きく影響されるというのが現状である。

これに対し攀枝花製鉄所では年産 200 万 t の鉄を作り、この生産ラインから 50% の回収率で Ga を抽出できたら年 50t の Ga が得られることになる。この量は世界の Ga 消費量の 6 割に相当するほどの量であり、世界の Ga 市場の安定化と発展に大きく寄与するものと期待される。これが上記日中共同研究を始めるにあたっての重要な背景となっている。

Ga はその酸化物生成の標準自由エネルギー変化が鉄に近く、製鉄工程で Ga を抽出分離するのは、低濃度ということも手伝って困難が予想される元素である。事実、鉄の高純度化に関する研究で最後まで除去できなかった元素の一つが Ga であったという報告もある<sup>1)</sup>。

このように Ga は抽出の難かしい金属元素であるが、攀枝花製鉄所で副産物として生産しているバナジウムスラグには濃度として原料溶銑の 1.5~2 倍の Ga が含まれていることがわかった。しかしながら、溶銑からバナジウムスラグへの移行率は 10% 程度である。本研究はこのような Ga の挙動をもとに、酸化物として Ga をスラグ中に回収する可能性について検討したものである。

## 2 ガリウムの酸化回収実験

### 2. 1 塩基度からみたガリウム酸化物

製銑、製鋼反応の温度及び酸素分圧下で存在するガリウム酸化物は  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  であり、この酸化物の塩基度をイオン-酸素間静電引力の指標<sup>(2)</sup>で表せば 1.47 となり、一般に中性酸化物と言われている  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1.66),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1.50),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1.44) と同等の数値である。Al のような安定な酸化物を作る場合を除き、中性酸化物生成元素を強酸性あるいは強塩基性酸化物と結合

\*1 現在：株式会社神戸製鋼所

\*2 現在：反応制御研究部

して回収することは、鉄中に共存する他の塩基性酸化物生成元素あるいは酸性酸化物生成元素が酸化除去された後になり、その結合力も弱いという難かしさを有している。

ここでなぜ溶銑を酸化精錬して得られたバナジウムスラグにGaが移行したかについて検討してみる。表1、表2は中国から送られてきた攀枝花製鉄所の銑鉄及びバナジウムスラグの分折結果の1例であるが、表1を見て特徴的なことはV等のレアメタルを含むことに加えてSi、Mn濃度が日本の高炉鉄の1/4程度と低いことである。この結果得られたスラグの塩基度はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (イオン-酸素間静電引力指標2.53), SiO<sub>2</sub> (2.44)という酸性酸化物が支配する酸性スラグと考えられる。通常酸性スラグの存在下では溶銑中の塩基性酸化物生成元素であるMnの酸化が進むが、上述のようにその絶対量が少ないため、供給された酸素の約半分は鉄の酸化に消費されていることが表2から言える。表1のGa濃度が130ppmと高いのは例外的であり、通常60~80ppmのGaが存在するが、この溶銑が大量の酸素により酸化された結果、Mnが低いことも手伝ってGaも酸化されバナジウムスラグに移行したと考えられる。尚MnOの上記指標は0.83である。

以上の検討からGaは酸性酸化物による回収の可能性もあると考えられ、以下の実験では酸性酸化物およびその生成元素とGaの酸化特性を中心に調べた。

## 2. 2 実験方法

原料としては電解鉄、フェロバナジウム、フェロボロン、メタリックシリコン、メタリックガリウム及び黒鉛を用い、Fe-C-GaにV、B、Siの酸性酸化物生成元素の1つを加えた溶銑に酸化剤として気体酸素を吹込んだ。溶湯重量1kg、溶湯温度1350°C、酸素流量1l/minが標準的な実験条件である。溶湯が所定の温度に達した後送酸を開始し、2~3min間隔で溶湯の試料採取を行い、スラグの分折試料は実験終了時採取した。なお、溶解炉は10kHzの10kg高周波炉を用い、黒鉛スリーブを介して加熱、溶解した。

## 2. 3 実験結果と考察

### 2. 3. 1 バナジウム共存実験

Fe-C-GaにVを共存させO<sub>2</sub>1l/minの供給条件下でVとGaを併行して酸化させた結果の1例を図1に示す。この実験ではるつぼの底を黒鉛としたためCは減少していないが、Vは時間経過とともに下っており、Gaも変動はあるが多少減少している。各実験のGa初期濃度、Ga除去率(=(初期Ga濃度-終期Ga濃度)×100/初期Ga濃度(%))及びスラグ分折結果を表3に示したが、この表から本実験ではV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が高くまたT.Feも高く表2のバナジウムスラグと類似した結果が得られたことがわかる。しかし、表2では中性酸化物のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が酸化鉄の大半を占めるのに対し本実験では塩基性酸化物であるFeO(指標0.87)が多く、スラグ全体としては中性と見なせる点で攀枝

表1 攀枝花銑鉄分析値(%)

C	Si	Mn	P	S	V	Ti	Cr	Co	Ni	Ga
4.46	0.087	0.14	0.039	0.074	0.33	0.10	0.024	0.034	0.025	0.013

表2 攀枝花バナジウムスラグ分析値(%)

T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
33.69	7.44	37.12	11.56	6.51	5.78	7.44	18.86	1.34	0.67	0.71	0.09	0.015	0.013

表3 Ga初期濃度、Ga除去率及びスラグ分析値(%)

実験の種類	初期 Ga 濃度	Ga 除去率	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CaF <sub>2</sub>	
V共存	0.063	7.9	0.069	42.00	41.20	14.10	4.74	36.56	1.69				
Si共存	0.18	0	0.26	37.54	47.01	1.24			43.82				
B共存	0.16	0	0.012	10.34	9.71	3.43	10.19			52.74			
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加	0.20	10	0.029	22.30	18.92	10.78	9.66	33.81		23.07			
CaO+CaF <sub>2</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加	0.19	21	0.36	10.88	3.36	11.81	16.76				46.52	19.56	
O <sub>2</sub> 吹込(2ℓ/min)	0.22	18											

花のバナジウムスラグと異なるといえる。しかし Ga 除去率 7.9% は攀枝花の操業と同程度である。

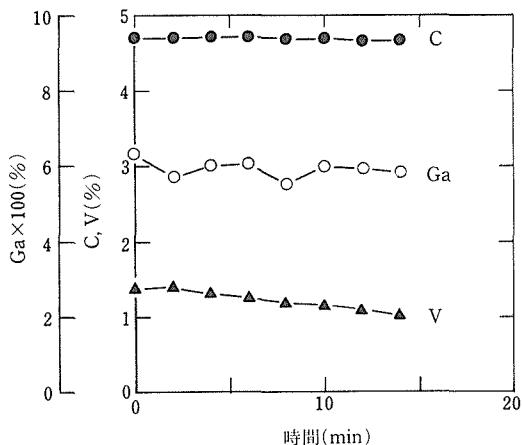


図1 バナジウム共存実験

### 2. 3. 2 シリコン共存実験

代表的酸性酸化物生成元素である Si を V に代えて実験した結果を図 2 に示す。O<sub>2</sub> 流量は 1l/min であり、V を共存させたときと同じである。

図から Si は減少するものの溶湯中の Ga は変わらないという結果とみなせるが、Ga の酸化が全くなければ溶湯中の Ga 濃度は Si の減量に伴い相対的に増加するはずであり、変わらないのは Ga も多少酸化されているとみなせる。事実、表 3 に見られる通りスラグ中には 0.26% の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在している。この結果は初期 Ga 濃度に差があるものの V 共存実験の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 初期 Ga 濃度に比べ高い値であり、SiO<sub>2</sub> の指標は 2.44 と V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に比べ若干低いが Ga のスラグ化には効果がある可能性がある。

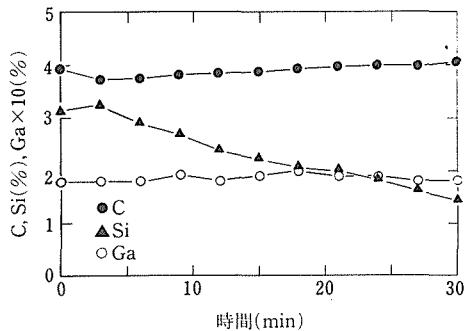


図2 シリコン共存実験

### 2. 3. 3 ボロン共存実験

Ga と同じ III<sub>B</sub> 族の B は Al, Ga と異なりその酸化物は酸性（指標 2.34）のため、V, Si 同様の実験を行った。結果を図 3 に示す。本実験では Ga は減少せず、B の酸化も V と同程度で Si ほどの酸化は進まなかつたといえる。さらに表 3 のスラグ分折値から酸化鉄の濃度が前 2 者に比べ 1/4 しか存在していないことからも明らかのように、スラグの酸素ポテンシャルの低さが初期 Ga 濃度レベルより 1 桁低い Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度という結果になって現れたといえる。

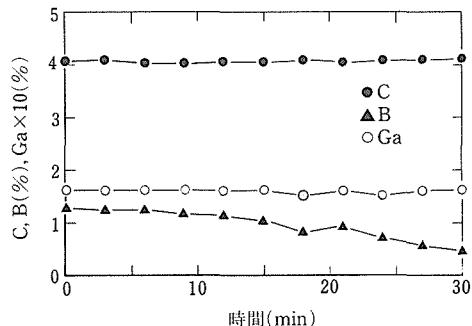
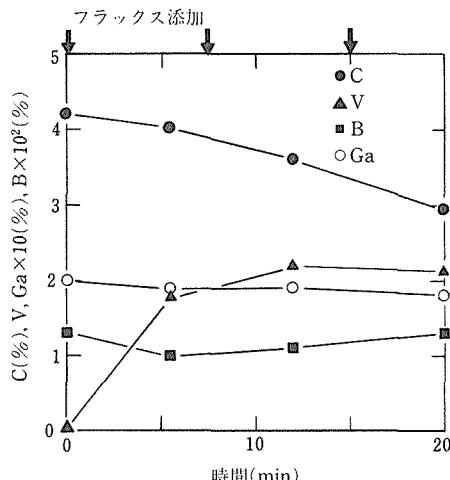


図3 ボロン共存実験

### 2. 3. 4 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フラックス添加実験

V 及び B 共存実験に代えて、それらの酸化物の混合フラックスを溶湯に添加した結果を図 4 に示す。添加時間は 0, 7.5, 15min である。酸素は 1l/min でこれまでと同じであるが、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の還元による溶湯への移行と C の酸化が認められる。Ga は計算上 10% 除去されているが、スラグ中の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は B 共存実験同様初期 Ga 濃度より 1 桁低い。

図4 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フラックス添加実験

以上、酸性酸化物生成元素による Ga 回収実験を通して、スラグ中の酸化鉄濃度が Ga の酸化に大きく影響を与えることが明らかといえる。攀枝花製鉄所の操業あるいは V 共存実験で高酸化鉄スラグが生成されたのは  $V_2O_5$  と FeO が高温で非常に安定なスピネルを作りやすいことに起因する<sup>3)</sup>と考えられ、その結果  $Ga_2O_3$  の生成が可能になったといえる。

### 2. 3. 5 $CaO-CaF_2-Fe_2O_3$ フラックス添加実験

現在、製鋼の脱りん工程で標準的に用いられている  $CaO-CaF_2-Fe_2O_3$  系塩基性フラックスを Fe-C-Ga 溶湯に分割添加した結果を図 5 に示す。フラックスは 2min 間隔で 5 回添加し、1 回当たりのフラックス量は  $CaO$  10g,  $CaF_2$  10g,  $Fe_2O_3$  20g の計 40g である。酸素源としては気体酸素をこれまで同様 11/min 吹込んでいるため、系に供給された酸素量は 2. 3. 1~2. 3. 4 実験に比べ多いにもかかわらず表 3 に明らかなように T. Fe は 10.88% と低く、Ga 除去率 21%,  $Ga_2O_3$  0.36% と良好な結果が得られた。

製鉄の本筋から見て鉄損の少いプロセスが望ましいとすれば、攀枝花製鉄所での Ga 回収は V 回収の後、塩基性フラックスを用いるルートが好ましいといえる。また V 回収においては鉄損の少いプロセスの開発が待たれる。

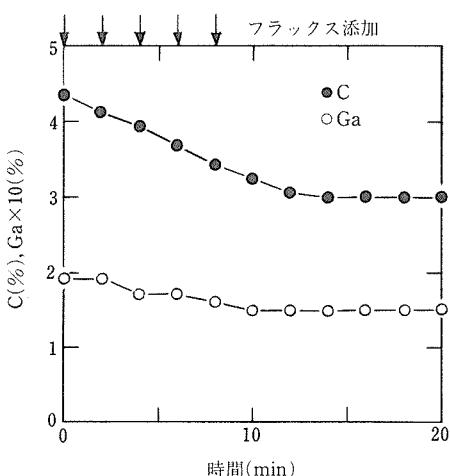


図5  $CaO-CaF_2-Fe_2O_3$  フラックス添加実験

### 2. 3. 6 気体酸素のみの実験

全く試験的に気体酸素流量 2l/min で Fe-C-Ga 溶湯

に吹込んだ結果を図 6 に示す。C の酸化が激しく実用的とはいえないが、Ga も着実に減少しており、フラックスによらない Ga の回収方法の可能性を示唆するものといえる。なお、分析に供しうるほどのスラグが生成せず、スラグ組成は不明である。

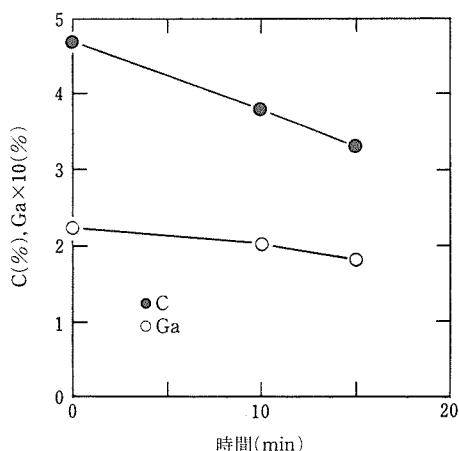


図6 気体酸素のみの実験

## 3 結 言

鉄から Ga をとり出すのは世界で初めての試みであり、熱化学的データから推して抽出はなかなか難かしいと予想されたが、以上の実験からも明らかのように Ga は鉄と異なる挙動をとりうることが示されたことは今後の研究に指針を与えるものである。すなわち、塩基性酸化物による Ga 回収の研究、酸素を用いた気液反応による脱ガリウムの可能性、スピネルを作らない V の回収方法等である。

これらの研究を進める上で多くの解決すべき問題があるが、日中両国の研究者の努力と協力により何らかのルートが開かれるものと確信している。

## 参 考 文 献

- 1) 井垣謙三: 鉄と鋼, 68 (1982), 393.
- 2) Ward, R. G.: An Introduction to the Physical Chemistry of Iron and Steel Making, London, Edward Arnold Ltd. (1962), 11.
- 3) Smirnov, L. A.: Canadian Met. J., 23 (1983), 305.

# 原子炉の炉心に使用する新合金の耐久性に関する研究

科学技術振興調整費による緊急受託研究

原子炉材料研究部

白石春樹<sup>\*1</sup>, 田辺龍彦<sup>\*1</sup>, 森藤文雄<sup>\*3</sup>,  
坂井義和<sup>\*2</sup>

極低温機器材料研究グループ

平賀啓二郎<sup>\*1</sup>

昭和62年度

## 要 約

高温ガス炉の制御棒支持材として使用が予定されているインコロイ 800H 合金について、ヘリウム雰囲気中 750°C~900°C の試験温度でクリープ破断試験を行った。試料として溶体化処理材、700°C 530h 時効材及び 1050°C 3h 時効材の 3 種類であり、後二者は制御棒の温度履歴の代表例としてそれらの条件を設定したものである。

本合金はクリープ破断延性が高く、クリープ破断寿命も既知のデータのばらつきの範囲内に入ることから信頼性の高い合金ということができる。時効処理の影響は試験温度が低いときには低温時効のほうが長寿命、低クリープ速度をもたらし有利であるが、試験温度が 900°C では時効による影響は認められなかった。

また本合金は 900°C では著しく浸炭したが、それによる延性の低下は認められなかった。クリープ中に析出するものは  $M_{23}C_6$  のみで、TiC は Ti (CN) として未固溶介在物の形で存在していた。 $\gamma'$  は析出していなかった。クリープ破断試料の表面酸化膜は上部の  $MnCr_2O_4$ 、下部の  $Cr_2O_3$  から構成され、更に、Ti, Al, Si が表面層に集まっていた。

## 1 緒 言

日本原子力研究所が建設を予定している高温工学試験研究炉の炉心用構造材料（制御棒支持材）にはインコロイ 800H 合金が使用されることになっている。制御棒は通常、炉の上部（温度 500°C~700°C）に位置しているが制御時には最下端が炉底（温度 1050°C）にまで下げる所以支持材の耐久性が問題となる。

そこで本研究では高温工学試験研究炉の冷却材をシミュレートした雰囲気（ヘリウム雰囲気）の中でのインコロイ 800H 合金のクリープ破断試験（温度 750°C~900°C）を行い、同合金のクリープ破断特性に及ぼす温度の効果について検討を加えるとともに、非制御時の温度履歴及び制御時の温度履歴の代表例として 700°C 530h 及び 1050°C 3h を想定し、それらの熱処理をあらかじめ施した材料についても同様のクリープ

破断試験を行い、前時効のクリープ破断特性に及ぼす影響について調べたのでその結果について報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試料及び試験方法

供試材は表 1 に示す化学組成を有するインコロイ 800H 合金であり、クリープ破断試験片（平行部 6mm<sup>4</sup> × 30mm<sup>1</sup>）の形で日本原子力研究所より提供された。本合金は通常溶体化処理状態で使用されるが、緒言で述べたような~700°C から~1050°C の温度の影響も考慮して、溶体化処理材（ST 材）、ST 材を 700°C、530h 時効したもの（700°C 時効材）及び ST 材を 1050°C、3h 時効したもの（1050°C 時効材）の

表 1 インコロイ 800H 合金の化学組成 (wt%)

C	Mn	Si	S	Cr	Fe	Cu	Ni	Al	Ti
0.06	0.8	0.4	0.004	21.22	41.8	0.13	33.18	0.24	0.36

\*<sup>1</sup>現在：第 2 研究グループ \*<sup>2</sup>現在：第 1 研究グループ

\*<sup>3</sup>現在：力学特性研究部

3種を準備した。結晶粒径はASTM5であった。

これらの試料について表2に示すヘリウム雰囲気(He-2')中、750°C, 800°C, 850°C, 900°Cで、最長2500時間目標のクリープ破断試験を行った。その際の応力レベルを最大3レベル、くり返し数を最大2とした。He-2'は試験機からの戻りガスを精製し、所定の不純ガスを添加して表2の不純ガス濃度に保つヘリウム雰囲気調整装置から試験機に供給された。ヘリウム流量は試験機内の試験片平行部近傍で53cc/minとした。また試験機レトルト内圧は0.4気圧(ゲージ圧)であった。

表2 不純ヘリウムガス組成(v. p. m.)

H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	He
3	300	15	100	1	Bal.

クリープ曲線を得るために変位の測定はブルロッドに取り付けたダイアルゲージで行った。

## 2.2 組織観察、分析

クリープ破断材について光学顕微鏡、走査型及び透過電子顕微鏡による組織観察、X線マイクロアナライザによる元素分析、LECO社IR12型炭素分析計による炭素分析、電解抽出残渣のX線回析による析出物の同定を行った。

光顕、走査電顕及びX線マイクロアナライザ用試料は試験片を縦割りしたものを使用した。一方透過電顕用試料は応力軸に垂直に0.3mm厚さに切断したディスクをtwin jet法(電解研磨液:酢酸+6.5%過塩素酸)で薄膜としたものを使用した。また破断材から0.2g程度のディスクを採取して炭素分析用試料とした。

クリープ破断試料をメタノール-10%塩酸溶液中で電解した際に生じた残渣を0.1μmのメッシュフィルターで回収し、CuKα線30KV 20mAの条件でX線回折を行って、試料表面の酸化物や試料内部の析出物の同定を試みた。

## 3 結 果

### 3.1 クリープ破断試験結果

図1はHe-2'中、750°C, 800°C, 850°C, 900°Cにおいてインコロイ800Hについてクリープ破断試験を実施して得られた負荷応力と破断時間の関係を示している。この図から本合金の熱処理(ST材、700°C時効材、1050°C時効材)によるクリープ破断強さの差

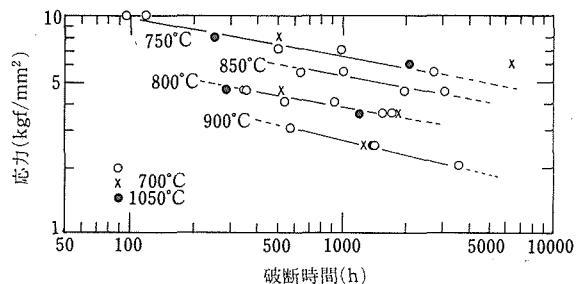


図1 応力-破断時間の曲線

は試験温度が低いほど大きい傾向にあり、又時効温度が低いほうが長寿命になっていることがわかる。ST材と時効材の破断寿命を同温度同応力で比較すると700°C時効材はST材と同程度か、それより優れており、1050°C時効材はST材よりも破断寿命が短い傾向が見られる。この傾向は試験温度が900°Cに上昇するとなくなるようであり、一応力レベルのデータしかないが、ST材、時効材とも同じ破断寿命を示した。

ST材及び時効材の破断伸び、破断絞りのデータをまとめて表3に示す。いずれの試料においても破断伸び、破断絞りとも良好であり、特に絞りは50%を越えていた。破断伸びは25%前後のものもあるが、これらは破断部がすべて試験片肩部に近いところであった。時効材とST材の破断延性の差は認められず、また試験温度による差もないと考えられる。

図2はインコロイ800H合金のHe-2'中850°Cにおいて負荷応力3.5kgf/mm²の場合のクリープ曲線である。熱処理により破断伸びがあまり変わらないにもかかわらず破断寿命に大きな差が出たのは低温時効材のほう

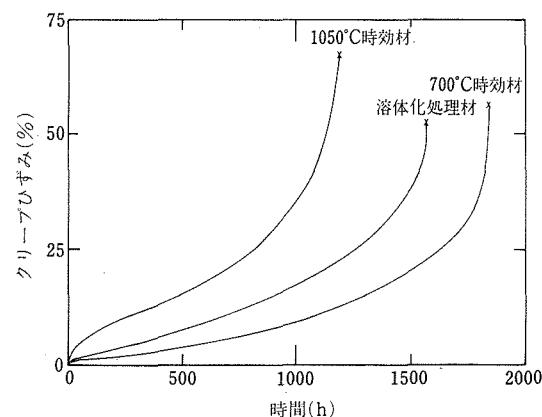


図2 インコロイ800H合金の850°C 3.5kgf/mm²におけるクリープ曲線

表3 He-2' 中におけるインコロイ 800H 合金のクリープ破断データ

試験温度 (°C)	応力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	寿命 (h)	伸び (%)	絞り (%)
溶体化処理				
750	10.0	119	56	73
	10.0	96	69	76
	7.0	500	26	58
	7.0	1022	46	59
	5.5	2679	50	39
800	5.5	636	36	64
	5.5	1014	45	55
	4.5	3031	52	59
	4.5	1920	70	34
850	4.5	338	56	83
	4.5	361	49	61
	4.0	541	48	85
	4.0	936	46	86
	3.5	1571	52	91
	3.5	1739	25	80
900	3.0	574	84	74
	2.5	1384	53	72
	2.5	1318	24	63
	2.0	3552	53	50
700°C 時効				
750	8.0	504	65	63
	6.0	6471	50	50
850	4.5	523	64	88
	3.5	1851	56	79
900	2.5	1303	69	69
1050°C 時効				
750	8.0	248	67	88
	6.0	2168	76	74
850	4.5	287	60	88
	3.5	1199	67	97
900	2.5	1380	93	84

が溶体化処理材及び高温時効材よりも定常クリープ段階が長く、またクリープ速度も小さいからである。定常クリープ段階の長さはまた試験温度にも依存し、図3に示すように、ほぼ1000時間の破断寿命を有するST材のクリープ曲線から試験温度が上昇するとその長さは低下し、750°Cでは破断寿命の50~60%の時間から加速クリープが開始するのに対し、900°Cでは破断寿命の20%程度の時間から加速クリープが開始する。

図4に同合金の定常クリープ速度の負荷応力依存性を示す。直線はST材について引かれたものであるが各試験温度でのデータはほぼ平行になっている。また

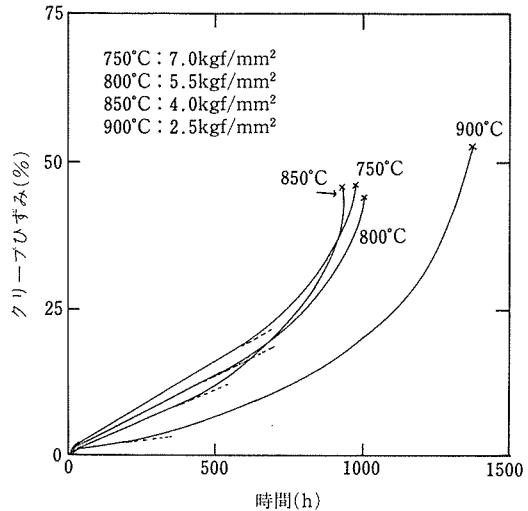


図3 溶体化処理材のクリープ曲線の試験温度依存性

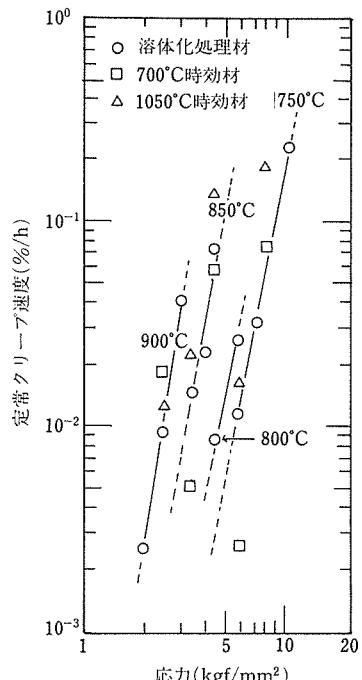


図4 定常クリープ速度の負荷応力依存性

低温時効材の定常クリープ速度は850°Cまでは溶体化処理材や高温時効材のそれよりも著しく小さい。しかし、900°Cではそれらの熱処理による差はないと考えられる。

図5はインコロイ 800H 合金の温度・応力と破断時間の関係を一つにまとめたラーソン・ミラーパラメ

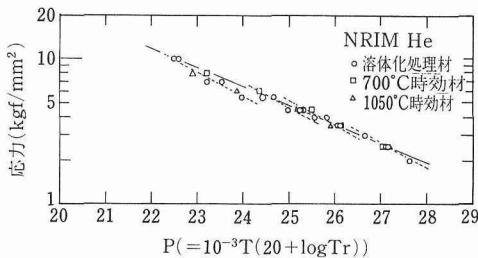


図5 インコロイ800H合金のラーソン・ミラー表示

タによる表示を示している。応力と  $P (=10^{-3}T(20+\log t_r))$ ,  $T$  : 試験温度 K,  $t_r$  : 破断時間 h) はほぼ一つの直線上にのっているが、細かくみると試験温度 750°C のデータは特に低応力側で直線からはずれが大きいようである。

### 3. 2 電解抽出残渣のX線分析

図6はインコロイ800Hのクリープ破断材の電解抽出残渣のX線回折を行った際に得られた回折图形の典型例である。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及びCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の3種類が同定された。これらのうち、酸化物は試料表面の酸化膜であり、炭化物は試料内部の析出物である。これらはすべての試料で認められ、試験温度、破断時間、熱処理の相違に無関係であった。

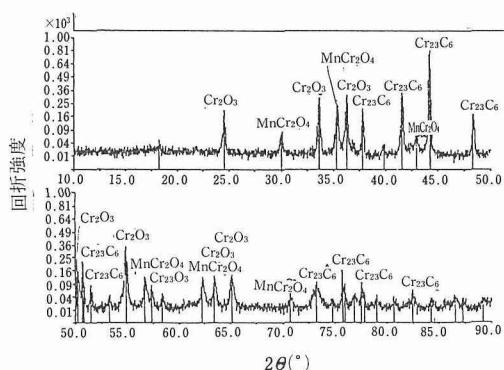


図6 インコロイ800H合金クリープ破断材電解抽出残渣のX線回折パターン

### 3. 3 X線マイクロアナライザーによる元素分析

写真1はインコロイ800Hクリープ破断材のX線マイクロアナライザーによる元素の面分析結果を示している。表面に偏析している元素はCr, Mn, Si, Ti, Al, Oであり、最表面は特にMnとCrが偏析していることから、X線回折結果と合わせるとMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が最表面にあり、その下にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成しているものと思わ

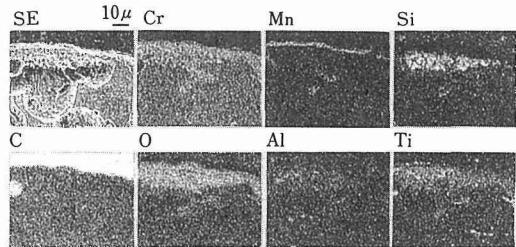


写真1 インコロイ800H合金クリープ破断材(900°C 1384h破断材)のEPMA面分析例

れる。Ti, Si, AlがCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に入っているのか、それとも別のものができているかについては更に検討する必要がある。表面に形成された酸化膜は高温長時間破断材ほど厚くなっていた。

一方試料内部では、粒界、粒内の析出物はCrとCが富化していたものとTiとCが富化したもの2種類が認められた。TiとCが富化したものについて更にNを分析した結果、Nも同様に富化していた。したがってTi(CN)と同定される。Ti(CN)はX線回折結果では認められなかったことから、量的には少ないものと考えられる。CrとCの富化している析出物はX線回折結果と合わせて考えるとCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>と同定される。

### 3. 4 金属組織

写真2, 写真3, 写真4はクリープ破断材の光顕組織を示している。本合金は非常に破断延性が高いことに対応して破断部近傍は非常によく変形しており、750°C, 800°Cの試験温度では一部再結晶が認められる。試験温度が850°C, 900°Cになると試験片平行部にも再結晶が認められるようになり、特に900°Cでは全面再結晶粒となる(写真3)。粒界、粒内には析出物が存在するが、それらは試験温度とともに粗大化

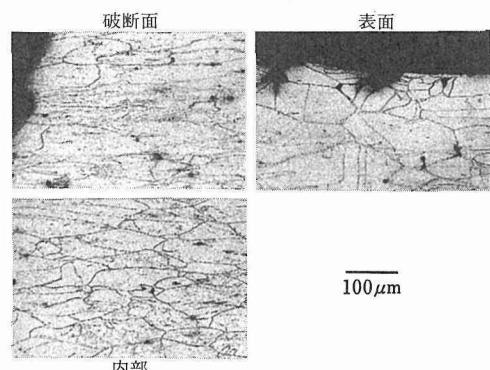


写真2 750°C 96h 破断材の光顕組織

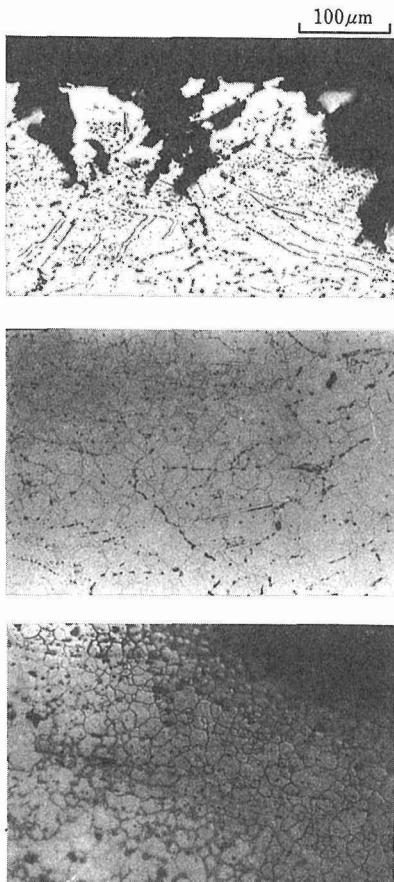


写真3 900°C 1303h 破断材の光顯組織

する傾向にある。又 750°C で 96h で破断した材料に認められる粗大析出物（介在物）は試験温度によりその形状、大きさを変えないことから溶体化処理状態で既に存在していたものと思われる。この介在物は X 線マイクロアナライザーによる面分析結果から Ti (CN) と結論した。

表面から入っている割れは粒界に沿って入っているが、試料内部に進展しにくいようであり、これが本合金の高延性の原因であろう。

試験温度が高くなると表面近傍に浸炭によると思われる粗大な炭化物が認められた。しかしこのような状況でも破断延性は低下しないことは表 3 からも明らかである。

### 3.5 破断後試料の炭素分析結果

表 4 はクリープ破断材の炭素分析結果を示している。一般的な傾向としては、試験温度の上昇、破断寿命の増大とともに浸炭量が増大するが (As received : 600 ppm) 特に 900°C での浸炭が著しい。試験温度が

表 4 インコロイ 800H 合金クリープ破断材の炭素含有量 (ppm)

試験温度 (°C)	寿 命 (h)	炭 素 量 (ppm)	熱 处 理
750	119	738	溶体化処理
	500	704	
	1022	767	
	2679	797	
	504	784	700°C 時効
	6471	789	
	248	749	1050°C 時効
	2168	726	
	800	636	溶体化処理
	1014	770	
800	1920	858	
	3031	1337	
	850	361	溶体化処理
	936	850	
	1739	904	
	523	951	700°C 時効
	1851	794	
	287	829	1050°C 時効
	1199	768	
	900	574	溶体化処理
900	1384	1304	
	3552	1451	
	1303	1205	
	1380	1085	700°C 時効
		1225	1050°C 時効

750°C では浸炭量は破断時間が数千時間のものでも 200 ppm 以下であるが、800°C では 2000 時間以上で、また、850°C では 1000 時間近辺から浸炭量が増加する傾向にあり、900°C では破断時間が短時間でも 400 ppm 以上の浸炭量となっている。しかし 900°C でこのような浸炭を受けても本合金は前述のごとく、クリープ破断延性の低下は認められない。また熱処理の相違による浸炭量の差はないと思われる。

### 3.6 破断試料の透過電顕観察

写真 4 はインコロイ 800H クリープ破断材の TEM 観察結果の典型例を示している。細かい析出物が粗に分布しており、サブグレインの形成が認められる。サブグレインの形成は本合金が高延性であることと密接に対応しており、試験温度が低いときはサブバウンダーで転位の合体、消滅が生じて延性を上昇させ、高試験温度では、再結晶にまで進んでしまうものと考えられる。

細かい析出物は制限視野回折パターンから  $M_{23}C_6$  で

あることが確認された。この  $M_{23}C_6$  は場所によっては多数析出しているところがあるが、そのような場合は転位と反応するようである。(写真5) しかしそうな場合は極くまれにしか見られなかったことから、炭化物による分散強化は本合金では期待できないと思われる。

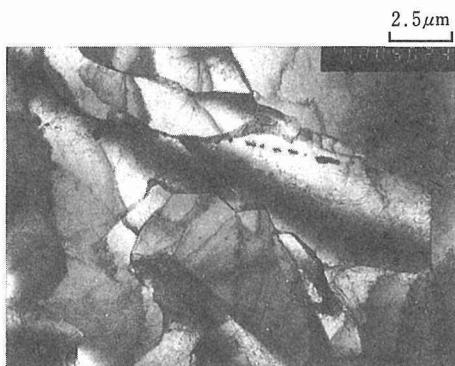


写真4 インコロイ 800H 合金クリープ破断材の TEM 写真  
(850°C 541h 破断材)

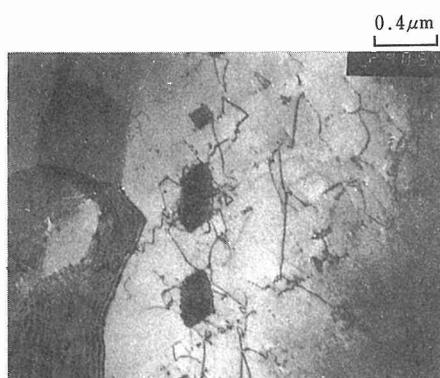


写真5 インコロイ 800H 合金クリープ破断材の TEM 写真  
(850°C 541h 破断材)

#### 4 考 察

インコロイ 800H 合金の高温ガス炉近似ヘリウム雰囲気中クリープ破断データについては、西独<sup>1)</sup>や米国<sup>2)</sup>においても蓄積されている。本研究で得られたデータを Schubert らのデータ<sup>1)</sup>と比較したものが図7であるが、彼らのデータのばらつきの範囲内にあり、若干標準データよりも高くなっている。Schubert らは更に 900°C 及び 950°C で大気中、高温ガス炉近似ヘリウム中及び、メタン改質ガス中でのクリープ破断試験を行い、環境のクリープ破断寿命に及ぼす環境を調べたが、2万時間までは環境の影響が認められないと報告している。本研究のデータを彼らのグラフにプロ

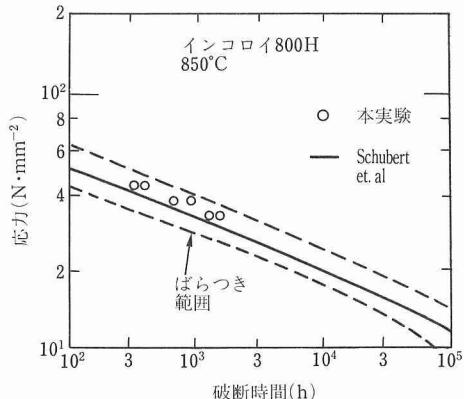


図7 本実験データと西独で得られたデータの比較

ットすると、ばらつきの範囲にやはり入った。これらの結果は本合金が製造メーカーの相違、試験雰囲気の相違に影響されないクリープ破断強度を有していることを示しており、信頼性の高い合金ということができよう。

前時効材のデータも Schubert らのグラフにおいてばらつきの範囲内にあった。したがって温度履歴として採用した前時効の条件は重大な強度劣化をひきおこすものではないと結論される。制御棒の実際の使用状態を考えると、定常(非制御、~700°C)→制御(~1050°C)→定常というサイクルになるのでこのような熱サイクルを前時効条件として考えていくことが今後必要と思われる。

本合金はクリープ破断延性が非常に高く、全伸びが概ね、50%以上になっており、試験温度、前時効の影響は認められなかった。Lee ら<sup>2)</sup>は高水分ヘリウム( $H_2O$ : 0.25 vol%) 中 645°C (1200°F) 及び 760°C (1400°F) でのインコロイ 800H 合金のクリープ破断試験結果から 760°C では寿命が長くなると延性が落ちると報告している。しかし数千時間の破断寿命では、本実験結果と同様、40~50%であり、1万時間前後の破断寿命でも 20%前後あり、問題はないと思われる。更に長時間の寿命で延性が極端に落ちるかどうか検討する必要があろう。

インコロイ 800H の析出物に関する温度、時間、析出物線図(TTP 線図)は Orr<sup>3)</sup>により作られている。それによると 900°C では TiC が最も安定であるが 600°C では  $M_{23}C_6$  が主で、 $\gamma'$ ( $Ni_3(Ai, Ti)$ ) は  $Ti + Ai > 0.6$  wt% でできる可能性があるとしている。また 700°C~900°C では、 $M_{23}C_6$  よりも TiC が安定であるにもかかわらず、 $M_{23}C_6$  が存在しており、その結果、

TiC と  $M_{23}C_6$  が通常存在している。

また Degischer ら<sup>4)</sup> はもっと現実に則した TTP 線図を提案している。それによると  $900^{\circ}\text{C}$  では  $100\text{h}$  以上で Ti (CN) が主たる析出物であり、 $800^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$  では  $M_{23}C_6$  と Ti (CN) の共存領域がかなり長時間まである。これらのデータと比較すると本実験では主たる析出物が  $750^{\circ}\text{C}$  の短時間寿命材から  $900^{\circ}\text{C}$  の長時間寿命材まで一貫して  $M_{23}C_6$  であり、Ti (CN) は X 線回折では認められなかったものの、X 線マイクロアナライザーではその存在が確認されたことから、提案されている前述の TTP 線図からの予測とはかなり異なっていると思われる。これが単純時効と応力時効 (クリープ試験) の差のためであるかどうかについては更に検討することが必要である。なお本合金の Ti + Al 量は 0.6wt% であり、 $\gamma'$  が出るか出ないかの境界であるが、透過電顕観察及び X 線回折図上ではその存在が認められなかった。X 線マイクロアナライザーによる元素の面分析から Ti 及び Al が試料表面で富化していることも  $\gamma'$  が析出しない原因となっているであろう。

試料表面に形成された酸化物が二重の構造を持っている例は Lee らも報告している。彼らの場合も Cr 酸化層の上に Mn が富化した Cr 酸化層があり、Al, Ti, Si の酸化が Cr 酸化層の下で起こっていると述べておらず、酸化状況は大気中と本質的に変わっていないと指摘している。本実験結果は  $\text{H}_2\text{O}$  3ppm であることを考えると、水分の数千 ppm の存在も本合金の酸化挙動に大きな影響を与えていないと思われる。(酸素は両雰囲気とも添加していない)。

## 5 結 言

高温工学試験研究炉の制御棒用支持材に使用されるインコロイ 800H 合金の溶体化処理材、 $700^{\circ}\text{C}$ , 530h 時効材及び  $1050^{\circ}\text{C}$ , 3h 時効材の 3 種類について、 $750^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $850^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$  において高温ガス炉近似ヘリウム雰囲気中でクリープ破断試験を実施

した結果をまとめると以下のとくになる。

1. 溶体化処理材のクリープ破断寿命が合金製造メーカーの相違、試験雰囲気の相違に影響されず、ばらつきの範囲内に入っていることから本合金は信頼性の高い合金ということができる。また前時効材もそのばらつきの範囲内の寿命を有していた。したがって温度履歴として採用した前時効の条件は重大な強度劣化を引きおこすものではないと結論された。
2. 本合金はクリープ破断延性が非常に良好であったが、これは回復、再結晶がクリープ中に生じているためである。
3. クリープ中に生ずる析出物は主として  $M_{23}C_6$  であり、Ti (CN) は未固溶介在物として溶体化処理状態で既に存在していたと思われる。 $\gamma'$  は析出物として存在していなかった。
4. 本合金は  $900^{\circ}\text{C}$  では著しく浸炭したがクリープ破断延性はそれにより低下することはなかった。
5. クリープ破断材の試料表面に形成された酸化層は二重の構造を持ち、上部に  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  が、下部に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が存在していた。また Ti, Al, Si, も表面層で富化していた。この現象は試験温度によらず認められた。
6. 前時効のクリープ破断特性に及ぼす影響としては、以下のことが挙げられる。試験温度が低い場合、低温時効材のほうが、溶体化処理材や高温時効材よりも長寿命であり、定常クリープ速度も小さかった。しかし試験温度が  $900^{\circ}\text{C}$  になるとそれらの差はなくなった。

## 参 考 文 献

- 1) Schubert, F. et. al : Nucl. Tech, **66** (1984), 227.
- 2) Lee, K. S. : Nucl. Tech, **66** (1984), 241.
- 3) Orr, J. : Proc. Petten Int. cof. Alloy 800, Petten, The Netherlands, March 14-16, 1978 EUR-6106, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1978), p.25.
- 4) Degischer, H. P. and Aigner, H. : Proc. Int. Colloquium on Stainless Steels, Saint-Etienne, France, April 27-28, 1982, p.16.

# 金属表面上のセラミック薄膜の構造制御に関する研究

指定研究

構造制御研究部

吉原一紘\*, 池田雄二\*, 土佐正弘\*,

藤原 純\*, 小川恵一\*

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

高温機器用材料は、より過酷な高温腐食環境に耐えうることが要求されているが、この要求を満たすものとして、セラミックスを被覆・接合した金属・セラミックス複合化材料が注目されている。この複合化材料は、セラミックスの欠点である脆さを韌性のある金属で補うとともに金属の欠点である高温腐食性を高温耐食性に優れたセラミックスで補う高性能耐熱材料となることができる。

本研究では、金属材料とセラミックスという異種材料同士を接合するという技術的な問題点を解決する方法として、当研究所で見出された表面析出現象による界面構造の制御法に着目し、この方法を用いて高性能耐熱複合化材料の開発を試みた。

まず、FeにTiとCを添加した鉄基合金を作製し、TiとCの添加量の比によって、合金表面に析出するTiCの量が異なることを見出し、更にこの析出量によって、合金表面に被覆したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の耐酸化性が決まることを示した。この結果、TiCの表面析出を利用してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜との接合性を上げるための基本法則が確立された。超高真空下という制御された空間を利用することによって、接合の詳細なメカニズムを説明することができた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を蒸着した鉄基合金を真空中で加熱すると、TiCが析出する合金の場合には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜と合金の界面にTiCが濃縮し、更に膜中へ侵入することにより、膜の密着性が強化されるが、TiCが析出しない合金の場合には、析出したグラファイトが膜を押し上げたり、偏析するイオウがAl-O-Fe結合を破壊するために膜が剥離することがわかった。ステンレス鋼上に作製したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の密着性をTiCの析出を利用することが強化することに成功したことで、表面析出による接合性強化法をセラミックス膜一般に拡張できることを示した。

## 1 緒 言

タービンブレードに代表される高温機器用材料には、現在、おもに金属系材料が使われているが、エネルギー効率を高めるために作動温度を最高限界まで高めることが要請され、作動温度はほとんどの金属材料の使用限界温度まで達している。このような過酷な高温腐食環境に対する対応策として、セラミックスを被覆・接合した金属・セラミックス複合化材料の開発が注目されている。この複合化材料は、セラミックスの欠点である脆さを韌性のある金属で補うとともに金属の欠

点である高温腐食性を高温耐食性に優れたセラミックスで補う高性能耐熱材料となることが期待できる。

しかしながら、金属材料とセラミックスは、原子結合状態、機械的強度などの材料物性がそれぞれ異なるために両者を物理的、化学的に接合することは難しく、この接合を可能にするキテクノロジーとして、材料表面及び界面の制御技術が重要となる。

表面析出現象は、金属を真空中で加熱すると金属中に含まれている微量の化合物が表面に析出する現象であり、この表面析出によって、表面組成はバルク層とは著しく異なるものとなる。例えば、鋼中に化合物が析出している低炭素鋼やステンレス鋼のような合金を真空中で加熱すると、合金表面に炭化物<sup>1)</sup>や窒化物

\*現在：表面界面制御研究部

<sup>2)</sup>等のセラミックスが析出し、数原子層から数百Åの被覆層を2次元的に均一に形成する。このように表面析出現象は表面の構造や状態を大きく改変するとのできる技術として用いることができる。当研究所ではこれまでTiCの表面析出を利用して、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の焼結体とステンレス鋼との固相接合体の作製に成功したり<sup>3)</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸着膜の密着性を改善したりすることを可能にした<sup>4)</sup>。

そこで本研究では、TiC表面析出現象を利用したセラミックス膜との密着性を上げるために基本原理を解明するとともに、この現象をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外のセラミックスに応用することを試み、本現象を利用する技術が、金属・セラミックス複合化材料開発の有力な普遍的技術であると実証することをめざした。

本研究は、3つのサブテーマからなっており、その目的は以下のとおりである。

- (I) TiCの表面析出を利用してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜との接合性を上げるための基本法則を見出すこと。
- (II) 超高真空下という制御された空間を利用することによって(I)で示された接合のメカニズムを究明すること。
- (III) TiCによる接合性強化法をセラミックス膜一般に拡張すること。

## 2 表面析出した炭化物による耐酸化性コーティングの強化

### 2.1 緒 言

これまでの研究により、SUS321の表面にはTiCが析出しセラミックスとの接合を著しく強化することがわかった<sup>1)~4)</sup>。しかしTiCが表面に析出するのはSUS321だけに起こるならばどのような条件のときに起こるのか、他の合金系でもTiCは常に接合に寄与するのか、TiCが表面に析出するメカニズムは何か、TiC以外の炭化物でも接合に寄与するのか、など未知の問題が数多く存在した。そこで炭化物表面析出によって金属/セラミックス間の接合を強化するための基本的な法則を確立するために、3元合金を用いて析出、接合などを調べた。

まず状態図を参考にしながら6種類のFe-C-Ti合金を溶製し、バルクの組成とTiCを表面に析出させるための条件との関係を調べた。次にこれらの合金にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティングを施して繰返し酸化実験を行い、コーティング層の割れやすさによって接合力を調べた。またFe-C-Zr合金について同様に実験を行い、ZrCの効果を調べた。更にTiCの表面析出速度などを調

べることにより、析出メカニズムを考察した。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 試料調整

図1はFe-C-0.7Ti合金の状態図<sup>5)</sup>の低炭素領域を拡大し、そこへ後に述べるTiC表面析出実験の結果を書き込んだものである。選んだ合金バルク組成は次のようにある。

- 炭素を添加しなかったもの (0.01C)。
- $\alpha$  単相のもの (0.02C)。(実際は $\alpha + \text{TiC}$ であった)
- $\alpha + \text{TiC}$ のもの (0.14C)。
- $[\text{Ti}] = [\text{C}]$  (at%) のもの (0.19C)。
- TiCのほかFe<sub>3</sub>Cの析出があるもの (0.47C)。
- Fe<sub>3</sub>Cの析出しかしないもの (0.26C-0.1Ti)。

これらの合金をArアーケ溶解により調整し、約15mm×15mmの角材に鍛造した。それから厚さ約1mmにスライスし、周縁部を切りとて約10×10mmの試片とした。表面はエメリー及びダイヤモンド研磨し、アセトンで洗浄した。

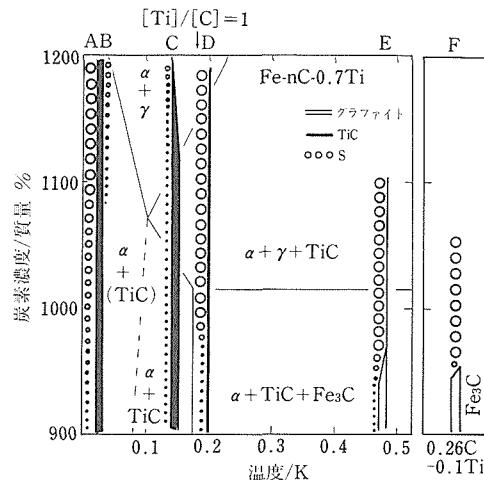


図1 Fe-C-Ti系状態図<sup>1)</sup>で低炭素領域を拡大したもの。用いた合金の表面偏析・表面析出をAESにより測定した結果を書き込んである。

Fe-C-Zr合金については状態図がなかったので、Fe-C-Ti系に近い組成とし、同様に調整した。分析結果は表1に示すとおりである。

#### 2.2.2 表面析出測定

試料は加熱ホルダーに装着し、熱電対をスポット溶接してからAES装置内に挿入した。10<sup>-7</sup>Paオーダーの真空中にした後、試料裏側をエレクトロンボンバードすることにより加熱した。所定温度に達してからAr

表1 Fe-C-Ti 及び Fe-C-Zr 合金の化学組成(mass%)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ti	Zr	Fe	A/C*
A) 0.01C-0.6Ti	0.01	0.006	0.008	0.003	0.003	0.06	—	bal.	14.4
B) 0.02C-0.7Ti	0.021	0.006	0.001	<0.002	<0.001	0.695	—	bal.	8.00
C) 0.14C-0.7Ti	0.143	0.008	0.017	0.002	0.0004	0.74	—	bal.	1.29
D) 0.19C-0.7Ti	0.185	0.007	0.001	<0.002	0.001	0.701	—	bal.	0.95
E) 0.47C-0.7Ti	0.472	0.015	0.017	0.002	0.0010	0.71	—	bal.	0.38
F) 0.26C-0.1Ti	0.256	0.013	0.018	0.002	0.0006	0.11	—	bal.	0.11
G) 0.02C-0.7Zr	0.019	0.004	0.001	0.0004	0.005	—	0.66	bal.	4.55
H) 0.14C-0.8Zr	0.14	0.005	0.002	0.0004	0.004	—	0.78	bal.	0.74
I) 0.35C-0.7Zr	0.347	0.013	0.016	0.002	0.0009	—	0.72	bal.	0.28
J) 0.46C-0.8Zr	0.46	0.004	0.001	0.0004	0.004	—	0.84	bal.	0.24

\* 添加金属(Ti 及び Zr)と C の濃度比(at%)

イオンスパッタによって試料表面を清浄にした後、その温度に 86.4ks (24h) 保持し、AES 分析を行った。それから試料温度を 50~100K 間隔で段階的に上げたが、各温度ごとに 86.4ks 保持して AES 分析を行った。このようにして得られた AES スペクトルから、相対感度<sup>6)</sup>を用いて表面濃度を求めた。

### 2. 2. 3 繰り返し酸化

上記のような試片に直径 1mm の孔をあけ、表2のような条件でマグネットロンスパッタ法により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を約  $0.7 \mu\text{m}$  の厚さにコーティングし、縦型炉内に吊して酸化した。雰囲気は流速約  $1.7\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  の乾燥  $\text{O}_2$ 、温度は 900K 及び 1050K である。1 サイクルは 10ks (2.8h) の酸化と 2ks (33min) の空冷からなる。6 サイクルごとに光学顕微鏡による表面観察を行った。また酸化後 SEM による表面観察と、EPMA による断面の元素分布測定を行った。

表2 マグネットロンスパッタ法による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティング条件

ターゲット	焼結 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (99.9%)
スパッタガス	Ar (99.999%)
高周波出力	5.1W/cm <sup>2</sup>
Ar圧	$5.3 \times 10^{-2}\text{Pa}$
試料温度	約300K
コーティング速度	0.2nm/s
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 層厚	約 $0.7 \mu\text{m}$

## 2. 3 結 果

### 2. 3. 1 表面偏析・析出

図2は Fe-0.01C-0.6Ti の結果である。表面をスパ

ッタした後 900K に 86.4ks 保つと、Ti と O のピークが大きく、Ti が酸化されたものと思われる。温度とともに O が減少し S のピークは大きくなるが TiC の表面析出はみられない。

図3は Fe-0.02C-0.7Ti の結果である。表面をスパッタした後 800K に 86.4ks 保持しても Ti や C の濃度はあまり大きくならないが、保持温度を高くするとともに Ti および C の表面濃度は著しく増加する。この Ti と C の AES ピークの形<sup>7)</sup>から、表面には TiC が

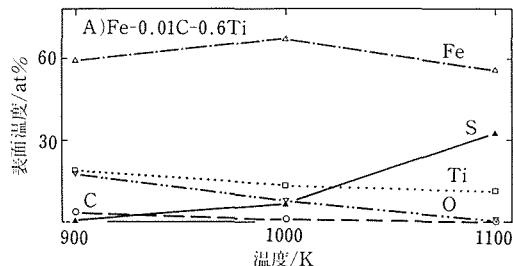


図2 AES によって測定した表面温度。900K から始め、各温度に 86.4ks(24h) 保った後の値

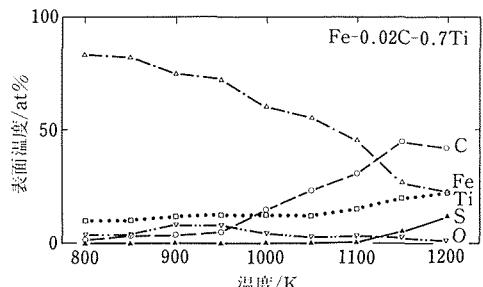


図3 AES によって測定した表面濃度。800K から始め、各温度に 86.4ks 保った後の値

杭出したことは間違いないと思われる。図1によれば、この合金は図3の温度領域において $\alpha$ 単相のはずであるが、実際には後述のようにバルク相中にTiCの析出があることがEPMAで確かめられた。また、900Kにより長時間保持すればTiとCの濃度は次第に大きくなる。すなわち、この合金はバルク相にTiCの析出があり、真空中で加熱すると表面にTiCが析出する。そしてこのTiC層はArイオンで數十分以上スパッタしないと消失しないので、モノレーヤーの偏析ではなくかなりの厚さを持った析出層であることがわかる。また1100Kを越えるとSの表面偏析も多少起こるようになる。

図4は0.14C-0.7Tiの結果である。900Kである程度TiCの表面析出がみられ、1000K以上で非常に顕著である。この合金もバルクは $\alpha$ +TiC又は $\alpha$ + $\gamma$ +TiCであり、内部にTiCが析出している。図1によると高温ではTiCの内部析出はなさそうであるが、実際には後述のように析出が認められた。

図5は0.19C-0.7Tiの結果である。図1によれば、事実上全温度領域でバルク相にTiCが存在するが、表面に析出したTiCの量はわずかである。高温ではSの偏析が多くなる。

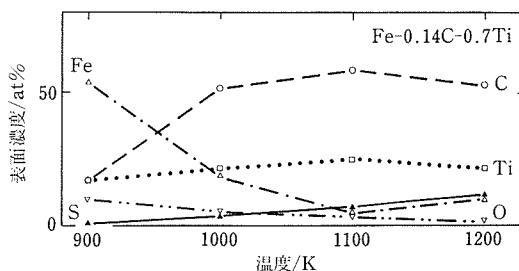


図4 AESによって測定した表面濃度。900Kから始め、各温度に86.4ks保った後の値

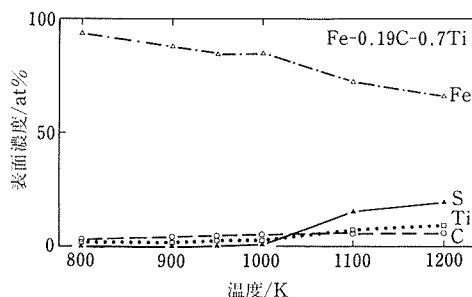


図5 AESによって測定した表面濃度。900Kから始め、各温度に86.4ks保った後の値

図6は0.47-0.7Tiの結果である。図1によれば全温度領域でバルク相にTiCが存在するが、1000K以下ではFe<sub>3</sub>Cも存在する。一方、表面においては、約950Kを境に、それ以下の温度ではグラファイトの析出、それ以上の温度ではSの偏析が多く、TiCの表面析出は事実上起こらない。また0.26C-0.1Tiはバルク相にTiCではなくFe<sub>3</sub>Cの析出だけであるが、表面にもTiCの析出はなく、低温でグラファイトの析出、高温でSの偏析が起こる。

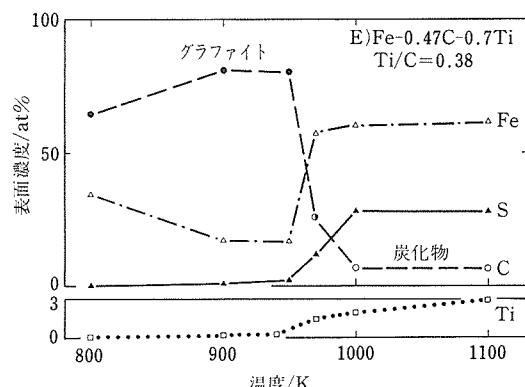


図6 AESによって測定した表面濃度。900Kから始め、各温度に86.4ks保った後の値

これらの結果を状態図の上にまとめると図1のようになる。黒棒はTiC析出、白棒はグラファイト析出、丸はS偏析を示し、太さや丸の大きさは表面析出・表面偏析しやすさの目安を示す。この図と表1のTi/C比(at%)の値から、TiCを表面析出させるにはTi/C>1でなければならないことがわかる。なお後述するようにTiCがバルク相中に析出していることも必要である。

このTiCもSUS321上のTiCと同様の効果を有するならば、0.02C-0.7Tiと0.14C-0.7Tiは他の4合金よりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との接合力が強いであろう。

### 2.3.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティング材の酸化

上述の6合金にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティングを施し、900Kで繰り返し酸化したときの表面状態を写真1に示す。真空加熱したとき表面にTiCが析出する0.02C-0.7Tiと0.14C-0.7Tiでは120回酸化後もコーティング膜はほぼ健全であった。一方、この温度ではグラファイトが表面析出する0.47C-0.7Tiと0.26C-0.1Tiにおいては6回の酸化で既にコーティング層が割れて酸化物ノデュールが発生し、回を追ってノデュールは増し、表面は波打つようになる。0.01C-0.6Tiと

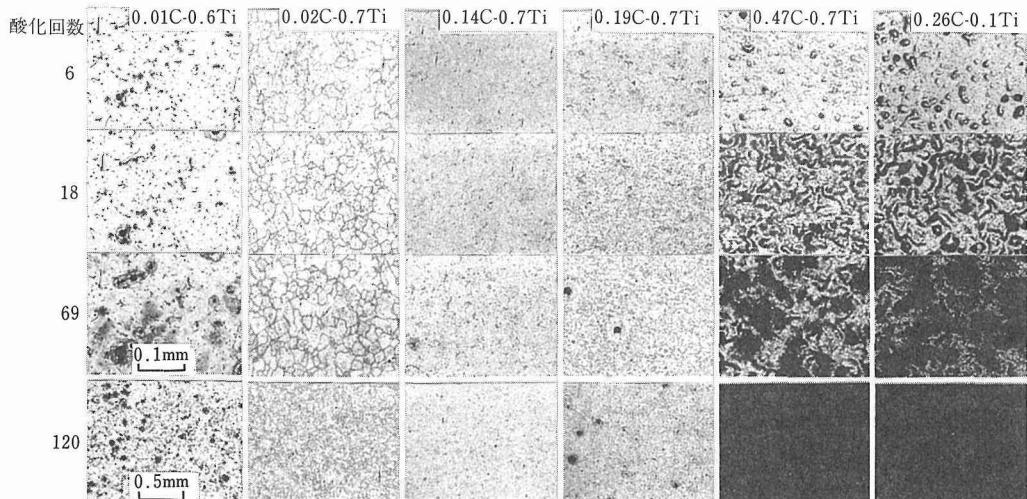


写真1 Fe-C-Ti合金に $\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティングした後、 $\text{O}_2$ 中900Kで120回繰返し酸化したときの表面状態 (光学顕微鏡写真)  
[(900Kで10ks酸化) + (室温で2ks冷却)]  $\times 120$

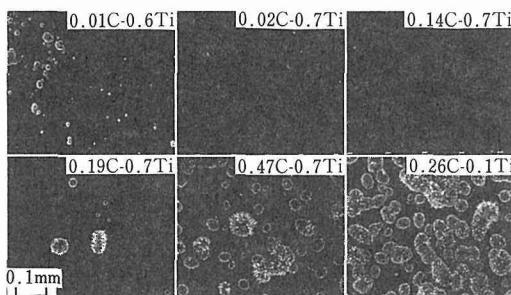


写真2 写真1と同じ試料。120回酸化後のSEM像

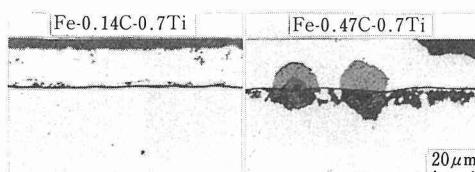


写真3 繰返し酸化した試料断面の代表例  
900Kで10ks + 室温で2ks

0.19C-0.7Tiは中間である。この結果はFe-C-Ti合金においても、 $\text{TiC}$ を表面析出させることによって $\text{Al}_2\text{O}_3$ との接着力を強化できることを示している。

写真2は120回酸化後の表面のSEM像であるが、ノデュールの発生状況などは更に明らかである。

写真3は120回酸化後の試料断面である。表面の厚い金属層は $\text{Al}_2\text{O}_3$ などを保護するためのNiメッキ

である。0.14C-0.7Ti合金表面はフラットな $\text{Al}_2\text{O}_3$ に覆われているが、0.47C-0.7Ti上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ は割れて酸化物ノデュールが発生し、また多量のグラファイトが析出して $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層自体も波打っている。

図7は酸化後の試料断面についてEPMAによる線分析を行った際の代表的な結果である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティング層が健全であった0.02C-0.7Tiの場合は $\text{Al}_2\text{O}_3$ ／合金界面にTiの濃縮がみられるのに対して、ノデュールが多量に発生した0.47C-0.7TiではTiの濃縮はなく、マトリックス中に炭素の析出が顕著である。この結果は界面においてTiが接合に寄与することを示している。ただし、0.02C-0.7Tiの場合界面にCの濃縮があまりないので、Tiは炭化物よりはむしろ酸化物になっているのではないかと考えられる。

写真4は $\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティング後1050Kで6回繰返し酸化した試料の表面である。この温度では0.14C-0.7Tiでも6回目で既にノデュールが発生した

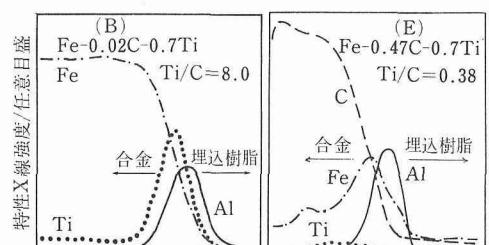


図7 繰返し酸化した試料断面のEPMAによる線分析結果

が、高炭素材ほど酸化が激しい。すなわち TiC が表面析出する程度と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層の接合性との関係は 900K の場合と同じである。

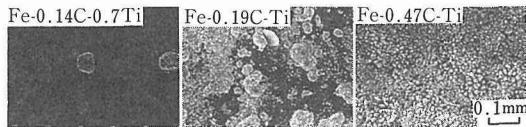


写真 4  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティング後  $\text{O}_2$  中 1050K で 10ks ずつ 6 回繰返し酸化したときの表面状態  
1050K で 10ks + 室温で 2ks

### 2. 3. 3 Fe-C-Zr 合金の結果

0.02C-0.7Zr を AES 装置内で加熱したときには  $\text{ZrC}$  の表面析出が認められた。しかし析出量は  $\text{TiC}$  に比べると少ない。また他の 3 種類の合金については、約 950K を境に高温側では S の表面偏析、低温側ではグラファイトの表面析出が顕著であった。この結果は本質的に Fe-C-Ti 系と同じであると言える。

次にこれらの合金に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティングを施して 900K で繰返し酸化を行ったときの表面状態を写真 5 に示す。0.02C-0.7Zr 上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が最も健全であり、全体として Fe-C-Ti 系の結果（写真 1）とよく似ている。このことは Zr も Ti と同じ効果を持つことを示している。

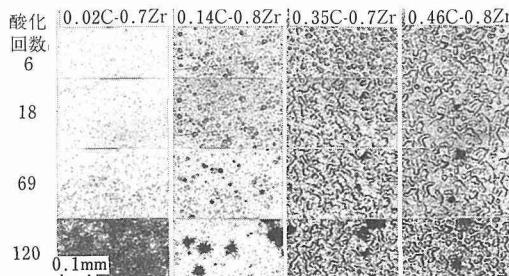


写真 5 Fe-C-Zr 合金に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティングした後、 $\text{O}_2$  中 900K で 10ks ずつ 120 回繰返し酸化したときの表面状態

### 2. 4 考 察

#### 2. 4. 1 TiC の表面析出メカニズム

さきに述べたように 0.02C-0.7Ti と 0.14C-0.7Ti 表面には TiC が析出する。そしてこの TiC はかなりの厚さを有するから、単分子層の偏析による表面自由エネルギーの減少だけでは TiC 表面析出の駆動力にはならない。考えられる駆動力の一つは TiC が合金中に微粒子として析出していることによる格子のひずみエネルギーである。もし合金中の TiC が（多分 Ti と C に分解して）表面まで拡散すればひずみエネルギーは解放され系は定安化する。もう一つは合金中に析出している TiC が微粒子であるため、TiC/合金界面の曲率が大きく、したがって界面エネルギーが大きいことである。この TiC が表面に平滑な層として析出すれば曲率が小さくなり系は定安化する。

このメカニズムが成り立つためには 0.02C-0.7Ti 中に TiC が析出していないなければならないが、図 1 によるとこの合金は  $\alpha$  単相である。そこで 900K で延べ 1200ks (333h) 酸化した試料の断面について EPMA による分析を行ったが、写真 6 に示すように TiC の析出が検出された。つまり TiC の表面偏析が起こる合金は二つとも内部に TiC の析出物を有することがわかった。なお  $[\text{Ti}] / [\text{C}] > 1$  (at%) でありながら TiC の表面析出が起こらなかった 0.01C-0.6Ti では内部に TiC が検出できなかった。すなわち合金内部に TiC の析出物を有することが TiC を表面析出させるための必要条件であると考えられ、そのための  $[\text{Ti}] / [\text{C}]$  比の上限は 10 程度であろう。一方内部に TiC の析出がありながら表面析出は起こらなかった 0.19C-0.7Ti と 0.47C-0.7Ti については、非常に表面活性な S や  $\text{Fe}_3\text{C}$  の分解で生じた多量のグラファイトによる妨害などが考えられる。そしてこれらの妨害を抑えるための条件が  $[\text{Ti}] / [\text{C}] > (\text{at}\%)$  である。

次に Ti と C が表面へ拡散していって析出するならば、合金中の拡散速度が表面偏析速度に反映するはずであるが、実際  $\alpha + \gamma$  領域では  $\alpha$  領域より表面析出速度が小さかった。

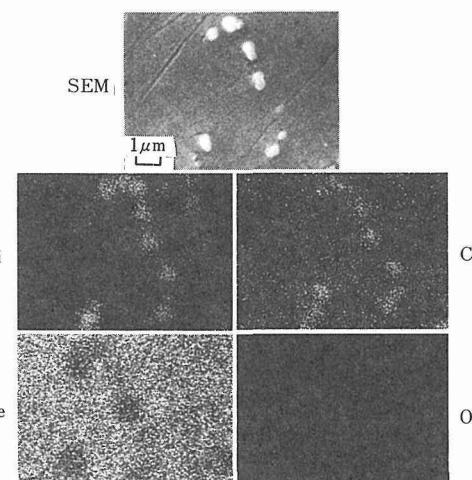


写真 6 0.02C-0.7Ti 合金を 900K で 120 回酸化した後、合金内部の析出物を EPMA で分析したところ Ti と C が検出された。

## 2. 4. 2 接着剤効果

図 7 に示したように TiC が表面析出する合金では  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ／合金界面に Ti の濃縮がある。これが炭化物か酸化物かは明らかではないが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ／合金の接合に寄与しているのである。TiC はセラミックであるから  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と接合しやすく、またかなり電気伝導性も良いので金属ともなじみやすく、両者の間で接着剤の役を果たすものと考えられる。更に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の内部へ拡散していることも接着剤効果の一つであろう。また後述のように、最近 Ti が S による  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ／合金間結合の切断を抑えることもわかった<sup>8)</sup>。

## 2. 4. 3 グラファイト析出抑制効果

写真 3、図 7 からわかるように、0.47C-0.7Ti の場合は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティング層の下にグラファイトの析出がある。これは  $\text{Fe}_3\text{C}$  が分解して生じたものであるが、その際体積膨張を起こすので  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層が波打つようになり、割れて酸化物ノデュールが生ずるのである。一方 0.02C-0.7Ti と 0.14C-0.7Ti は  $[\text{Ti}] / [\text{C}] > 1$  (at%) であって、C は全部 TiC になっておりグラファイトの析出が起らないうことも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が健全である一つの理由である。さらに 1050K において 0.19C-0.7Ti と 0.47C-0.7Ti が激しく酸化されたが(写真 4)、この温度では S 偏析が多いので、S の影響を受けた可能性も大きい<sup>9)</sup>。

## 2. 4. 4 Fe-C-Zr

この合金系においても  $[\text{Zr}] / [\text{C}] > 1$  (at%) であれば  $\text{ZrC}$  が表面析出するし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティングして酸化した時の挙動も Fe-C-Ti 合金によく似ている。 $\text{ZrC}$  は TiC に比べると表面析出速度が小さく、耐酸化性もやや劣るが、本質的には TiC と同じ効果を持つと考えられる。したがって炭化物の表面析出及びその接合強化作用は『炭化物効果』とでも呼ぶべき一般的な現象であると考えられる。

## 2. 5 小 括

- 1) Fe-C-Ti 合金においても TiC を表面析出させることができ。そのための条件は合金内部に TiC が析出していることと、 $\text{Fe}_3\text{C}$  が存在しないことである。そのためには、約  $10 > [\text{Ti}] / [\text{C}] > 1$  (at%) でなければならない。
- 2) これらの合金に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティングを施して酸化したとき、TiC が表面析出しやすいものほどコーティング層が割れにくかった。
- 3) TiC を表面析出させる駆動力は、合金内部に TiC の微粒子が析出していることによる格子のひずみエネルギーと TiC／合金界面の界面自由エネルギーである。

う。

- 4) Fe-C-Zr 合金においても Fe-C-Ti 系とよく似た結果が得られたので、このような『炭化物効果』はかなり一般的な現象であると考えられる。

## 3 Fe-C-Ti 合金表面に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性

### 3. 1 緒 言

第 2 章では、Fe-C-Ti 合金の表面に TiC を析出させる条件を明らかにし、更に、合金表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を作製した場合には、TiC が析出しやすい合金ほど高温酸化試験で膜に割れが生じにくいことがわかった。そこで本章では、表面析出現象による Fe-C-Ti 合金上に作製した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の密着性に及ぼすメカニズムを究明することをめざした。

### 3. 2 実験方法

基板は Fe に Ti を 0.70%，C を 0.14%，あるいは、0.47% 添加した鉄基合金の 2 種類とした。便宜上 C を 0.14%，あるいは、0.47% 添加した基板をそれぞれ 14C, 47C とする。その組成を表 1 に示す。基板の形状は  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ 、前処理には  $1/4 \mu\text{m}$  のダイヤモンドペースト研磨とアセトン洗浄を行った。真空中高温でのこの 2 種類の基板の表面組成の変化は異っており、900K では、47C の表面にはグラファイトが、14C の表面には TiC がそれぞれ析出し、更に、1100K では、S が 47C 表面に偏析するが、14C の表面には TiC が析出する<sup>1)</sup>。基板表面上への  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の作製法とその条件を表 2 に示す。膜の密着性を評価するのには、加熱試験と引張試験を用いた。加熱試験については、加熱温度が 900K (86.4ks)，及び、1100K (3.6ks) の各 2 種類で、また、昇温速度は 1K/s、冷却速度は 2K/s とした。また、引張試験については、サファイヤ製の針 ( $50 \mu\text{m} \phi$ ) を用い、荷重は 200gf とし、14C 上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の加熱前と加熱後のものについて行った。表面分析には AES と XPS を用いた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の膜厚については、密着性試験には  $2.1 \mu\text{m}$ 、AES と XPS 用には  $12 \text{ nm}$  とした。また、47C については  $360 \text{ nm}$  厚の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を作製したものも用意した。

### 3. 3 実験結果

#### 3. 3. 1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性の評価

基板鉄基合金表面に厚さ  $2.1 \mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を作製し、1100K で 3.6ks 烧純した後、急冷した。これによって生じた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の形状変化を SEM を用いて観察した。その結果を写真 7 に示す。47C 上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜

は一部分隆起したり、剥離し、また、割れの入っている個所があるが、14C上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜にはそのような欠陥は全く存在せず、健全である。写真8には基板表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を作製した後、900Kで86.4ks焼鈍し、これによって生じたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の表面のSEM像を示す。

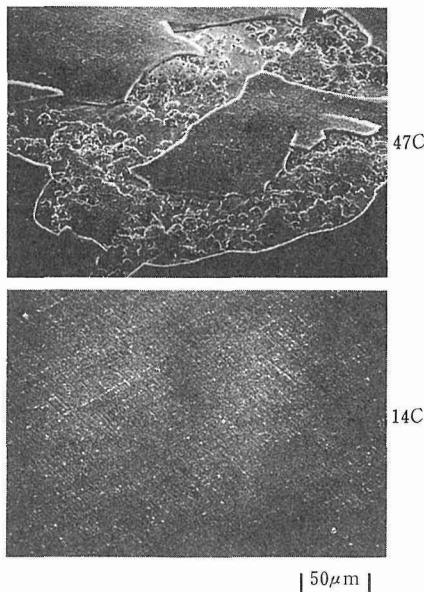


写真7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を蒸着した鉄基合金を1100Kで焼鈍した後のSEM像

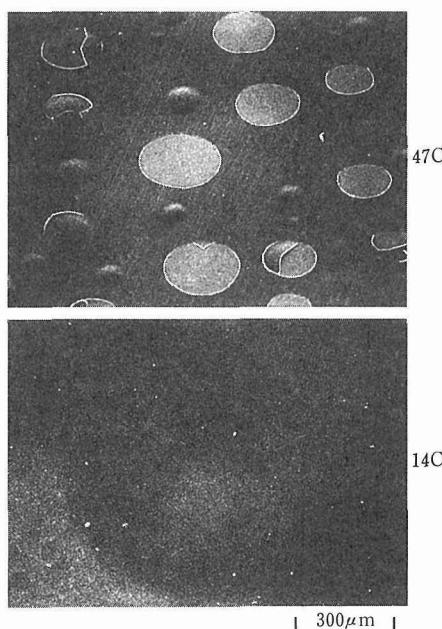


写真8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を蒸着した鉄基合金を900Kで焼鈍した後のSEM像

47C上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は一部分剥離し、また、割れの入っている個所があるが、14C上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜にはそのような欠陥は全く生じていない。したがって、900K、及び、1100Kのいずれの温度においても、14C上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜のほうが47C上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜よりも密着性が優れていることがわかる。

写真9に引掻き試験の結果を示す。加熱前の14C上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は引掻きによって生じた溝に沿って亀裂が入ったり、隆起したりしているが、加熱後の膜にはそのような欠陥は生じていない。したがって、14C上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は、加熱によって、密着性が向上することがわかった。

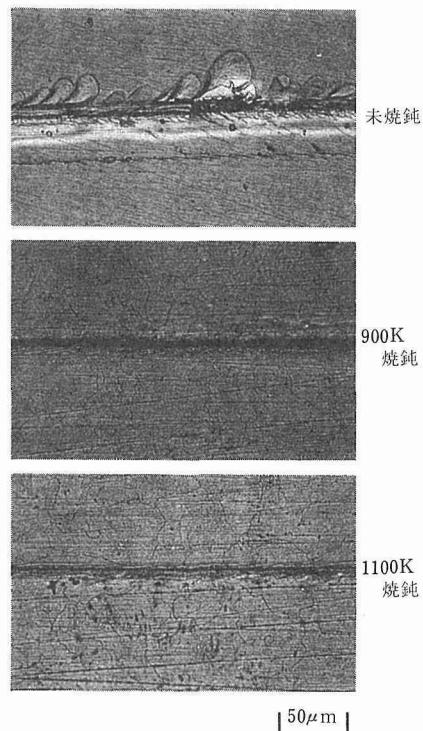
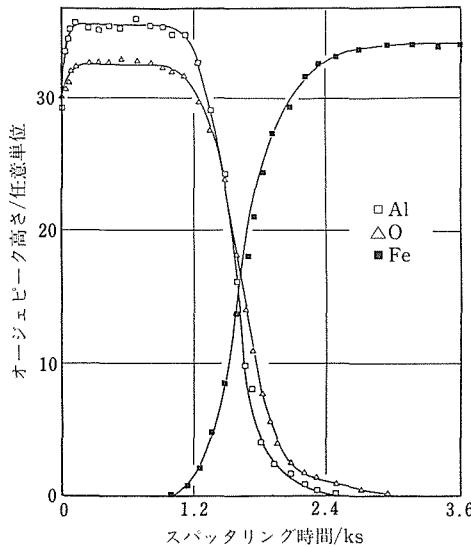


写真9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を蒸着した14C基板の引掻き試験後の光学顕微鏡写真

### 3.3.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜と14C基板の界面

14C基板上に作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜が、47C上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜よりも密着性が優れている原因と加熱処理によって密着性が向上する原因を調べるために、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を12nm蒸着した14Cと、これを1100Kで3.6ks焼鈍したものと900Kで86.4ks焼鈍したもの3種類について、アルゴンイオンでスパッタリングしながら(加速電圧:3kV)、AESとXPSを用いて深さ方向の化学分析を行った。図8にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を作製した14C

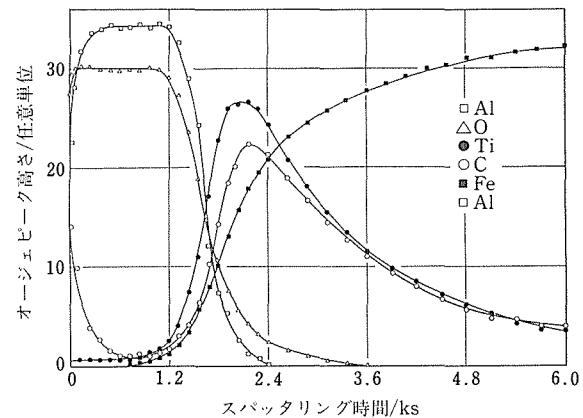
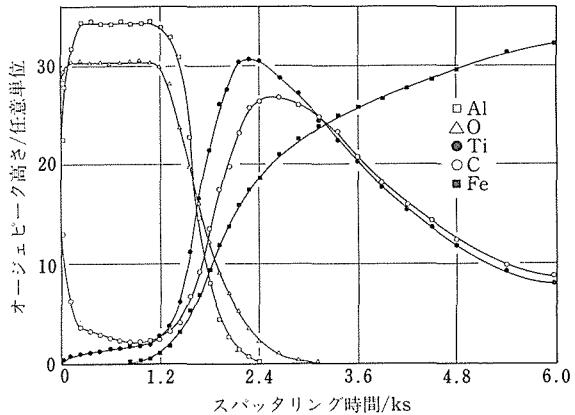
図8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着した14C基板の深さ方向の組成分布

の焼純前の試料の深さ方向の組成分布を示す。縦軸はオージェーピーク高さで横軸はアルゴンイオンスパッタリング時間である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜中ではAlとOのピーク高さはほぼ一定の値をとるが、スパッタリング時間が約3.0ksの付近、すなわち、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と14C基板の界面付近で急激に減少する。一方、ステンレス鋼の代表的成分としてのFeのピーク高さは、その界面付近から急激に増加し、その後、一定の値になる。このことから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の深さ方向の組成は界面まで均一であり、かつ、界面における拡散や反応が生じていないために、界面近傍の組成変化が急峻であることがわかる。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着した14Cを1100Kで3.6ks焼純した試料の深さ方向の組成分布を図9に示す。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着した14Cを900Kで86.4ks焼純した試料の深さ方向の組成分布を図10に示す。いづれの焼純においても、加熱前には検出されなかったTiとCが界面や界面の近傍、更に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜内に存在している。また、TiとCのピーク高さは界面で最大となっており、界面近傍から基板内部に向かって緩やかに減少している。また、以上の結果から、14C内部から拡散してきたTiとCは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と14C基板との界面に濃縮するとともに、一部、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜中を拡散し、膜表面にまで到達することがわかった。

このように分布している各元素の化学結合状態の深さ方向の変化をXPSを用いて調べた。表3にTiの $2p_{3/2}$ とCの1sの各結合エネルギー値の変化を示す。測定は、TiとCが濃縮している深さ、すなわち、ス

パッタリング時間の2.4ksに対応する深さについてそれぞれ行った。また、比較試料として、市販のTiC焼結体（純度99.9%）のTiとCの各エネルギー値もあわせて記載した。濃縮したTiの $2p_{3/2}$ の結合エネルギー値についてはTiCのTiの $2p_{3/2}$ の値と一致しており、また、Cの1sの値もTiCのCの値と一致していることから、TiとCは結合して、TiCとして存在していることがわかる。したがって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と14C基板の界面に移動したTiとCは結合してTiCとして析出し一部膜内へも侵入していることがわかった。

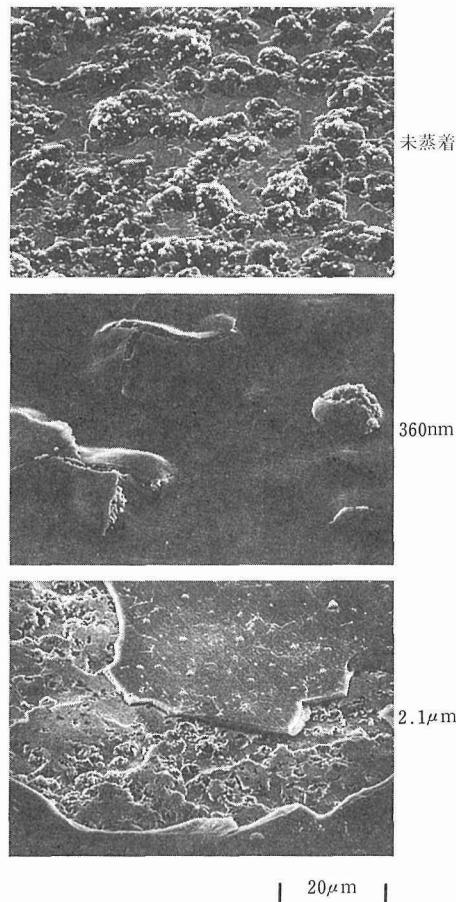
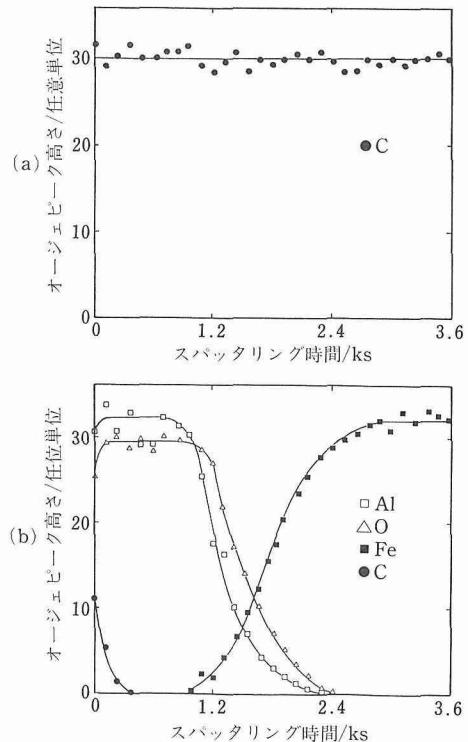
図9  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着した14C基板の1100K焼純後の深さ方向の組成分布図10  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着した14C基板の900K焼純後の深さ方向の組成分布表3 焼純後の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と14Cの界面におけるTi $2p_{3/2}$ とC1sの結合エネルギー値(eV)

	Ti $2p_{3/2}$	C1s
TiC	455.9	282.8
900 K	455.6	282.9
1100 K	455.7	282.9

3. 3. 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と47Cの界面

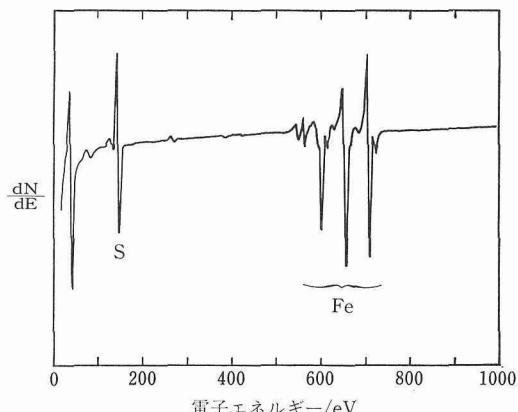
47C基板と47C基板上に360nm、及び、 $2.1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製したものを900Kで3.6ks焼純した。その結果を写真10に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着しなかった47C表面は析出物に覆われて凸凹状になっている。360nmの厚さの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製したものについては膜が押し上げられており、膜に亀裂が生じ、析出物が亀裂の隙間から観察される。更に、 $2.1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製したものについては膜に剥離が生じ、更に、膜の剥離した領域、すなわち、膜と基板の界面に析出物が扁平に広がっていることが観察される。したがって、析出物が界面に堆積し、膜を押し上げることにより膜の剥離や割れが生じたことがわかった。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ を12nm蒸着した47Cを900Kで3.6ks焼純後急冷した試料の深さ方向の組成分布を図11に示す。図11(a)に示されるようにグラファイトが析出した

写真10  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着した47C基板の900K焼純後のSEM像図11  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着した47C基板の900K焼純後の深さ方向の組成分布

領域では、C以外のAl、O、及び、Feの各スペクトルは観測されない。一方、グラファイトが析出しない領域では、図11(b)に示されるように、深さ方向の分布は、焼純前の分布と同じである。したがって、膜と基板の界面に析出したグラファイトの分布は均一ではないことがわかった。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を47C上に作製した場合には1100Kで3.6ks焼純すると、図12に示されるように $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜

図12  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着した47C基板の1100K焼純後のAESスペクトル

が消失し、表面偏析した S のみが観察される。著者はステンレス鋼上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を作製すると膜と基板の界面で Fe-O-Al が形成され、これが S の偏析によって、Fe-S と Al-O に分解されることを明らかにした<sup>5)</sup>。このことから 47C の場合でも膜と基板の界面に偏析した S が Fe-O-Al を破壊するために、膜が基板から離脱することがわかる。

したがって、47C 上に作製した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜は 900K と 1100K の両温度において密着性が良くなかったことがわかった。

### 3.4 考 察

#### 3.4.1 TiC の析出による密着性改善

$\text{Al}_2\text{O}_3$  を蒸着した 14C を加熱すると、TiC が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と 14C 基板の界面に析出してくれるが、この機構は TiC が SUS321 ステンレス鋼表面に析出する場合の機構<sup>1)</sup>と同じであると考えられる。TiC が 14C 内部に存在するよりも膜と基板との界面に析出するほうが、ひずみエネルギーが一層緩和するとともに界面エネルギーが低下するからである。

図 9 や 10 に示したように界面に析出した TiC の濃度は、14C 基板内部に向かって緩やかに減少している。これは界面近傍に存在する欠陥やスパッタ蒸着時に基板表面層に導入された点欠陥中に TiC が析出していくためであると考えられる<sup>11)</sup>。更に、TiC は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中に存在する柱状の微細な気孔中<sup>12)</sup>に成長し、この気孔を充填していく。

14C 上に作製した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が、47C 上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜よりも密着性が優れている原因と加熱処理によって密着性が向上する原因は、加熱により TiC が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と 14C 基板との界面とその近傍に析出し  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜内へ成長していくためであると考えられる。TiC の析出による密着性改善の機構としては、図 13 の (a) に模式的に示す以下の機構が考えられる。

(1) 本実験の場合、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と析出した TiC との間に XPS では反応の有無や状態変化が観察できなかった。しかしながら、著者は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜をイオンビーム蒸着

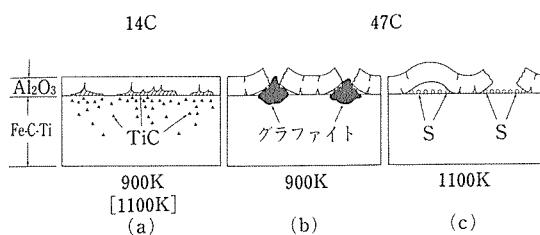


図13 密着性に及ぼす表面析出の影響を示す模式図

法により SUS321 ステンレス鋼表面に作製し、1100K で 1 時間焼鈍し、in-situ でその界面での化学結合状態変化を XPS で観察したところ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と析出した TiC との間には Ti-O-Al の結合が形成されることを見出した<sup>5)</sup>。したがって、本実験の場合にも 14C と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜との界面に析出した TiC が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と接触し、この接触面で Al-O-Ti 結合が形成されることが 14C と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜との密着性向上に寄与すると考えられる。本実験では作製した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の膜厚が厚く、また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を蒸着した試料を一旦大気にさらした後に XPS 分析を行ったためにこのような界面での微妙な化学結合の状態変化を検出ができないものと考えられる。

(2) 界面に析出した TiC は、さらに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜内の柱状気孔中に成長して、この気孔を充填していく。この TiC の成長の形態が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜に対する投錆作用が生じるものと考えられる。

(3) 界面近傍から 14C 内部に向かって、緩やかに TiC の濃度が減少していく傾斜組成域が形成されている。この傾斜組成域は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と 14C 基板の界面の急峻性を和らげ、熱膨脹率の差によって生じる熱応力の界面への集中を緩和することができる<sup>13)</sup>。

以上の 3 点の機構により、14C 上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜は加熱冷却作用を受けても、剝離や亀裂などの欠陥が生じず健全であったものと考えられる。

#### 3.4.2 グラファイトの析出による密着性劣化

グラファイトの析出現象は 14C 表面への TiC の析出と同様であるが、グラファイトの析出は体積膨脹を伴うとともにその 2 次元分布が不均一である。更に析出するグラファイトは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中へ侵入していない。このために界面に析出したグラファイトは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を局所的に押し上げ、膜を破壊した。この機構を模式的に図 13 (b) に示す。

#### 3.4.3 イオウの偏析による密着性劣化

$\text{Al}_2\text{O}_3$  をステンレス鋼表面に蒸着するとステンレス鋼成分の Fe と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の O とが結合して、Fe-O-Al 結合が形成されるが、S が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と鋼との界面に偏析すると、この結合が破壊されることを著者は見出した<sup>5)</sup>。したがって、47C 表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を蒸着すると Fe-O-Al 結合が形成されるが、加熱により S が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と 47C との界面に偏析することによってこの結合が破壊され、図 13 (c) に模式的に示されるように膜が隆起したり剝離したりする。

### 3.5 小 括

2 種類の鉄基合金 (14C と 47C) 上に高周波マグネ

トロンパッタ法により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を作製し、これらを真空中で 900K、ないし、1100K で焼鈍することで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の密着性を調べた。更に、AES と XPS を用いて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と合金の界面組織を分析し、密着性に及ぼす因子を検討した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 焼鈍の結果、17C 上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜は剥離したが、14C 上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜は健全であった。このことから 14C 上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜は、47C 上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜よりも密着性が優れていることがわかった。
- (2) TiC が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と 14C の界面、14C 側の界面近傍に析出し、更に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜内にも成長していることがわかった。
- (3) 14C 上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の密着性向上の機構は、析出した TiC によって生じる、Al-O-Ti 結合、投錨効果、及び、傾斜組成層による応力緩和の 3 点である。
- (4) 17C と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の界面に析出するグラファイトは体積膨脹を伴うので、膜が破壊される。
- (5) 47C と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の界面に偏析する S は Al-O-Fe 結合を破壊するので、膜が熱応力に敏感になる。

#### 4 ステンレス鋼表面に作製した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性

窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) は高温でも機械的熱的特性に優れたセラミックスである。当研究所では、表面析出現象を利用することにより、炭化物系セラミックスの TiC<sup>13)</sup>、及び、酸化物系セラミックスの  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>4)</sup> の各蒸着膜をステンレス鋼上に作製し、その密着性をいずれのセラミックス膜についても、改善することに成功した。そこで、本章では、窒化物系セラミックスの  $\text{Si}_3\text{N}_4$  について、その蒸着膜をステンレス鋼表面に作製し、その膜の密着性を表面析出現象により改善することを試み、表面析出現象がセラミックス膜一般の密着性改善に適応できることを実証することをめざした。

##### 4.1 実験方法

基板は市販のステンレス鋼の SUS304 と SUS321 である。この 2 種類の鋼の組成を表 4 に示す。また、その形状、表面処理法は第 3 章に記述してある。蒸着法は高周波マグネットロンスパッタ法を用いた。おもな蒸着条件を表 5 に示す。基板表面に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜を作製後ただちに、蒸着室に連結している加熱室へ移した。この加熱室内において、加熱による膜の密着性の評価試験 (1100K で 3.6ks) を行った。表面組成の分析には SAM を、表面に存在する元素の結合状態の分析には XPS を、それぞれ用いた。なお、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の膜厚に

表 4 SUS304 と SUS321 ステンレス鋼の化学組成(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti
SUS304	0.07	0.51	0.99	0.033	0.008	8.60	18.12	0.003
SUS321	0.04	0.81	0.93	0.033	0.006	9.81	17.29	0.420

表 5  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の蒸着条件

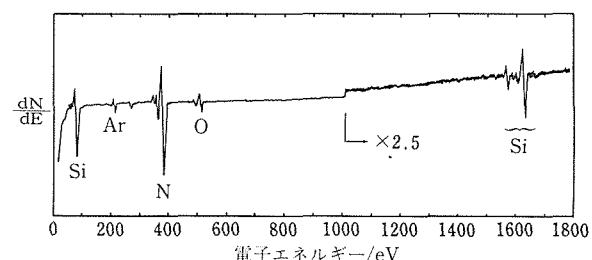
プロセス	高周波マグネットロンスパッタ法
ターゲット	$\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体(純度 99.9%)
スパッタガス	アルゴン(純度 99.9%)
スパッタガス圧	$5.3 \times 10^{-2}$ Pa
基板温度	600K
電力密度	5.1W/cm <sup>2</sup>
蒸着速度	17nm/min
膜厚	17nm, 1.0 $\mu$ m

については、密着性試験には 1.0 $\mu$ m、AES と XPS 分析用には 17nm とした。

##### 4.2 実験結果

###### 4.2.1 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のキャラクタリゼーション

表 2 の条件で基板上に作製した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜について AES による表面分析を行った結果を図 14 に示す。Ar を除いて、Si と N 以外の元素のスペクトルは観察されないことがわかる。更に、XPS を用いてターゲットの  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体(純度 99.9%)の Si の 2p と N の 1s のエネルギー値がそれぞれよく一致しており、蒸着により作製した膜は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  であることが確認された。

図 14  $\text{Si}_3\text{N}_4$  蒸着膜のオージェスペクトル表 6  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体と作製した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  蒸着膜の Si 2p と N 1s の結合エネルギー値(eV)

	Si 2p	N 1s
焼結体	101.6	397.2
蒸着膜	101.6	397.5

#### 4. 2. 2 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性の評価

ステンレス鋼表面に厚さ  $1.0 \mu\text{m}$  の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜を作製し、 $1100\text{K}$  で  $3.6\text{ks}$  保持した後、急冷した。これによって生じた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の形状変化を SEM を用いて観察した。その結果を写真 11 に示す。SUS304 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜は一部分剥離したり、また、割れの入っている個所もみられるが、SUS321 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜にはそのような欠陥は全く存在せず、健全である。このことから、SUS321 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜のほうが、SUS304 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜よりも密着性が優れていることがわかる。

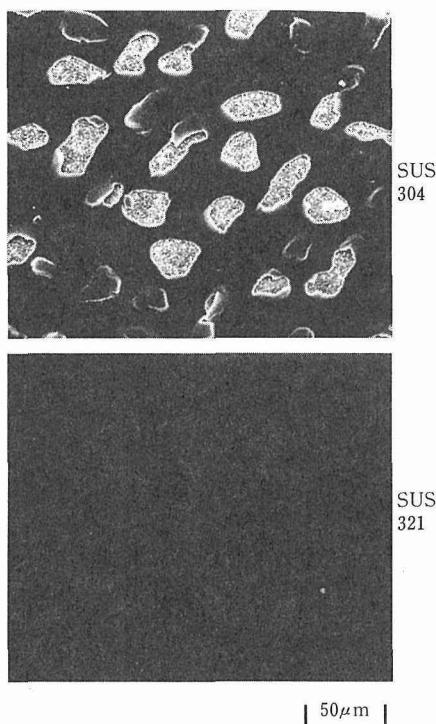


写真11  $\text{Si}_3\text{N}_4$ を蒸着したステンレス鋼を $1100\text{K}$ で焼鈍した後のSEM像

#### 4. 2. 3 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜とSUS321基板の界面

SUS321 上に作製した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の密着性が SUS304 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜よりも優れている原因を調べるために、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜を  $17\text{nm}$  蒸着した SUS321 と、これを  $1100\text{K}$  で  $3.6\text{ks}$  焼鈍したものについて、アルゴンイオンでスパッタリングしながら（加速電圧： $3\text{kV}$ ），AES と XPS を用いて深さ方向の化学分析を行った。図 15 に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜を作製した SUS321 の焼鈍前の試料の深さ方向の組成分布を示す。縦軸はオージェピーク高さで横軸はアルゴンイオンスパッタリング時間である。

$\text{Si}_3\text{N}_4$  膜中では Si と N のピーク高さはほぼ一定の値を

とるが、スパッタリング時間が約  $2.4\text{ks}$  の付近、すなわち、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜と SUS321 基板の界面付近で急激に減少する。一方、ステンレス鋼の代表的成分としての Fe のピーク高さは、その界面付近から急激に増加し、その後、一定の値になる。このことから、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の深さ方向の組成は界面まで均一であり、かつ、界面における拡散や反応が生じていないために、界面近傍の組成変化が急峻であることがわかる。

$\text{Si}_3\text{N}_4$ を蒸着した SUS321 を  $1100\text{K}$  で  $3.6\text{ks}$  焼鈍した試料の深さ方向の組成分布を図 16 に示す。加熱前の分布と比べ、異なった分布が形成されていることがわかる。加熱前には検出されなかった Ti が鋼内部か

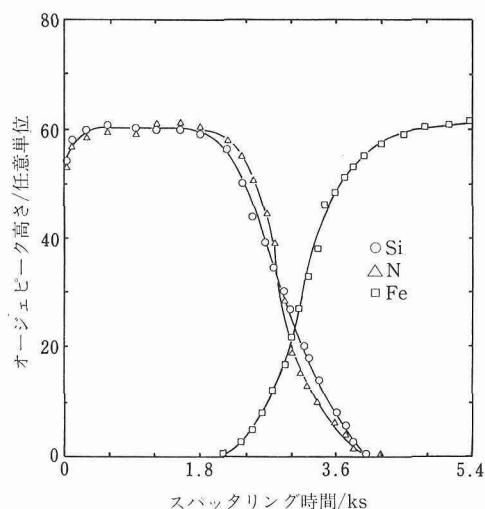


図15  $\text{Si}_3\text{N}_4$ を蒸着したSUS321の深さ方向の組成分布

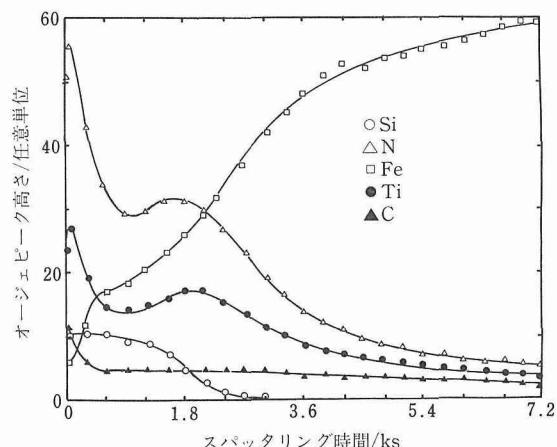


図16  $\text{Si}_3\text{N}_4$ を蒸着したSUS321の焼鈍後の深さ方向の組成分布

ら界面、更に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜表面にわたって分布しているが、特に、膜表面と界面とに濃縮していることがわかる。また、N の組成変化も Ti と同じ傾向を示していることがわかる。C は表面で濃縮しており、界面近傍からステンレス鋼内部に向かって緩やかに減少している。また、Fe も鋼内部から膜の表面にわたって存在している。

このように分布している各元素の化学結合状態の深さ方向の変化を XPS で調べた。表 7 には Si の 2p, C の 1s, N の 1s, Fe の 2p<sub>3/2</sub>, 及び、Ti の 2p<sub>3/2</sub> の各結合エネルギー値の変化を示す。測定は、図 16においてスパッタリング時間の 1.8ks, 及び、3.6ks の各時間の対応する深さについてそれぞれ行った。また、比較のために TiC と TiN の値も記載した<sup>14)</sup>。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜中である 1.8ks の深さでは Si の結合エネルギー値は、表 6 に示すステンレス鋼上に作製した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の Si の値とよく一致しており、N は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と TiN の N の値に、C は TiC の値に、Fe は純鉄の Fe に、Ti は TiC, 及び、TiN の Ti と一致している。したがって、この深さでは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の他に TiC が存在するとともに、TiN の存在の可能性もあることがわかる。更に、Si が検出されない 3.6ks の深さでは、N は TiN の N の値に、C は TiC の値に、Fe は純鉄の Fe に、Ti は TiC, 及び、TiN の Ti と一致している。したがって、この深さでは TiC と TiN が混在することがわかる。

表 7 各元素の結合エネルギー変化(eV)

	Si2p	N1s	Ti2p <sub>3/2</sub>	C1s	Fe2p <sub>3/2</sub>
1.8ks	101.6	397.6	455.2	283.0	706.9
3.6ks	-----	397.7	454.9	283.0	706.8
TiC	-----	-----	455.9	282.8	-----
TiN	-----	396.9	455.8	-----	-----
Iron	-----	-----	-----	-----	706.8

以上の結果から、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  を蒸着した SUS321 を加熱すると、界面に基板内部から Ti と C が拡散してきて、一部結合して TiC として析出し、更に、TiN も生成されることがわかった。

#### 4. 3 考 察

$\text{Si}_3\text{N}_4$  を蒸着したステンレス鋼基板を加熱すると、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜とステンレス鋼の熱膨張率  $\kappa$  の差 ( $\text{Si}_3\text{N}_4 \sim 2.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ <sup>15)</sup>、SUS304, SUS321 ステンレス鋼  $\sim 2 \times 10^{-5}$ <sup>16)</sup> によって膜と基板との界面に応力が発生する。SUS321 と SUS304 とでは熱膨張率が同じ

にもかかわらず、SUS321 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜は剥離した。このことは TiC の表面析出の起こる SUS321 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜のほうが、TiC の表面析出が起こらない SUS304 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜よりも、密着性が優れていることを示している。そこで、この密着性強化機構を調べるために  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を蒸着した SUS321 を加熱したものについて、Ti, C, N の組成と化学結合状態の深さ方向の変化をそれぞれ AES と XPS を用いて調べた。その結果、TiC が SUS321 内部から  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜内にわたって分布し、更に、一部の Ti が TiN となっていることがわかった。この TiN 生成の理由は、TiN の生成自由エネルギー ( $= -58.1 \text{kcal}/\text{窒素 } 1\text{g 原子}$ ) のほうが、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の生成自由エネルギー ( $= -24.5 \text{kcal}/\text{窒素 } 1\text{g 原子}$ ) よりも大きい<sup>17)</sup> ために鋼内部から C とともに拡散してきた Ti の一部が  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と反応したためであると考えられる。

$\text{Si}_3\text{N}_4$  を蒸着した SUS321 を加熱すると、TiC が  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜と SUS321 基板の界面に析出してくるが、この機構は TiC が SUS321 表面に析出する場合の機構<sup>6)</sup> と同じであると考えられる。TiC が SUS321 内部に存在するよりも  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜と SUS321 基板との界面に析出するほうが、ひずみエネルギーが一層緩和するとともに界面エネルギーが低下するからである<sup>18)</sup>。

$\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の密着性が SUS321 上のほうが SUS304 上よりも優れている原因は、加熱により鋼内部から拡散してきた Ti が  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜と SUS321 基板との界面とその近傍に C と反応して TiC として析出していく過程で、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と反応して TiN が生成するためであると考えられる。また、界面近傍から SUS321 内部に向かって、緩やかに Ti 化合物の濃度が減少していく傾斜組成域が形成されている。この傾斜組成域は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜と SUS321 基板の界面の急峻性を和らげ、熱膨脹率の差によって生じる熱応力の界面への集中を緩和することができる<sup>13)</sup>。以上の 2 点の機構により、SUS321 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜は加熱冷却作用を受けても、剥離や亀裂などの欠陥が生じず健全であった。一方、SUS304 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜は、その界面に TiC の析出によって形成される反応層と応力緩和層がないために、界面やその近傍の構造が熱応力にたいして不安定であり  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜が割れたり剥離した。

#### 4. 4 小 括

市販のステンレス鋼 (SUS321 と SUS04) 上に高周波マグネットロンスパッタ法により  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜を作製し、これらを真空中で加熱冷却することで  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の密着性を調べた。更に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜とステンレス鋼の界面組

成を分析し、密着性に及ぼす因子を検討した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を蒸着したステンレス鋼を真空中で加熱後、室温まで急冷した結果、SUS304 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は剥離したが、SUS321 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は健全であった。このことから SUS321 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は、SUS304 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜よりも密着性が優れていることがわかった。
- (2)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を蒸着した SUS321 を加熱後、深さ方向の組成分析と化学結合状態分析を AES と XPS を用いてそれぞれ分析した。その結果、鋼内部から拡散してきた Ti と C が、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜と SUS321 基板との界面とその近傍に TiC として析出し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜内へ成長した過程で、一部の Ti が  $\text{Si}_3\text{N}_4$ と反応して TiN が生成された。
- (3) このような TiC 析出が  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜に対して、結合継ぎ手となる TiN の反応層と熱応力を緩和する傾斜組成層の形成により、SUS321 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性が向上した。

## 5 結 言

本研究では、TiC 表面析出現象を利用したセラミックス膜との密着性を上げるために基本原理を解明するとともに、この現象を  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外のセラミックスに応用することを試み、本現象を利用する技術が、金属・セラミックス複合化材料開発の有力な普遍的技術であると実証することができた。

本研究に関する主な結論は以下の通りである。

- (I) Fe-Ti-C 合金を作製し、その表面に TiC を析出させるための条件を見出し、TiC の表面析出を利用して  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜との接合性を上げるための基本法則を示すことができた。
- (II) 超高真空下という制御された空間を利用することによって表面析出物の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性に及ぼす因子を調べ、そのメカニズムを究明することができた。
- (III) TiC の表面析出を利用して  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性が改善できることにより、TiC による接合性強化法をセラミックス膜一般に拡張できることを示せた。

## 参 考 文 献

- 1) 吉原一紘、新居和嘉：日本金属学会誌、46 (1982), 963.
- 2) 吉原一紘、新居和嘉：日本金属学会誌、47 (1986), 941.
- 3) 土佐正弘、吉原一紘、新居和嘉：日本金属学会誌、50 (1986), 915.
- 4) 池田雄二、土佐正弘、木村隆、吉原一紘、新居和嘉：日本金属学会誌、51 (1987), 839.
- 5) YoShitake, M., Tosa, M. and Yoshihara, K.: Thin Solid Films, 172 (1989), 35.
- 6) Mantyla, T. A., Vuoristo, P. J. M., Telama, A. K. and Ket-tunen, P. O.: Thin Solid Films, 126 (1985), 43.
- 7) Chopra, K. L.: J. Appl. Physics, 37 (1966), 3405.
- 8) 土佐正弘、武井厚、吉原一紘、新居和嘉：表面科学、5 (1984), 136.
- 9) 土佐正弘、斎藤一男、武井厚、吉原一紘、新居和嘉、岩木正哉：日本金属学会誌、49 (1985), 988.
- 10) 浜野健也：ファインセラミックスハンドブック、(1984), 554
- 11) 長谷川正義：ステンレス鋼便覧、日刊工業新聞社、(1976), 211
- 12) 新居和嘉：防食技術、31 (1982), 664.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) ステンレス鋼にスパッタ蒸着した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の熱的定安性、土佐正弘、吉原一紘、新居和嘉、日本金属学会、60.10.
- 2) TiC 表面析出層を用いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ／ステンレス接合、土佐正弘、吉原一紘、新居和嘉、表面科学会、60.12.
- 3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティングによる耐酸化性向上に及ぼす TiC 表面析出の影響、池田雄二、土佐正弘、吉原一紘、新居和嘉、日本金属学会、61.4.
- 4) ステンレス鋼にコーティングした  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜の密着性向上に及ぼす TiC 表面析出の影響、土佐正弘、吉原一紘、新居和嘉、日本金属学会、61.4.
- 5) Fe-C-Ti 合金にコーティングした  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜の密着性向上に及ぼす TiC と C の表面析出の影響、土佐正弘、吉原一紘、新居和嘉、日本金属学会、61.10.
- 6) 炭化物形成元素添加による  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 被覆合金の耐酸化性向上、池田雄二、土佐正弘、吉原一紘、新居和嘉、日本金属学会、61.10.
- 7) 表面析出現象を利用した  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 被覆鉄基合金の密着性向上、土佐正弘、池田雄二、吉原一紘、新居和嘉、日本表面科学会、61.12.
- 8) 炭化物表面析出を利用したアルミナ被覆合金の耐酸化性向上、池田雄二、土佐正弘、吉原一紘、新居和嘉、日本表面科学会、61.12.
- 9) 表面析出現象を利用した  $\text{Al}_2\text{O}_3$ と SUS321 の固相接合、土佐正弘、吉原一紘、新居和嘉、日本金属学会、62.4.
- 10) TiC の表面析出機構、池田雄二、吉原一紘、新居和嘉、日本金属学会、62.10.
- 11) SUS304、SUS321 ステンレス鋼に蒸着した  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性、土佐正弘、吉原一紘、日本金属学会、62.10.
- 12) スパッタ蒸着した  $\text{Al}_2\text{O}_3$ とステンレス鋼との界面反応、吉武道子、土佐正弘、吉原一紘、日本金属学会、62.10.
- 13) スパッタ蒸着した  $\text{Al}_2\text{O}_3$ とステンレス鋼との界面反応、吉武道子、土佐正弘、吉原一紘、日本表面科学会、62.12.
- 14)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ コーティング膜の密着性改善、土佐正弘、吉原一紘、日本表面科学会、62.12.
- 15) 表面析出現象を利用した  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ／SUS321 ステンレス鋼の固相接合、土佐正弘、吉原一紘、'88MRS 先端材料国際会議、63.6.
- 16) TiC または ZrC の界面析出による保護性コーティング、池田雄二、土佐正弘、吉原一紘、新居和嘉、'88MRS 先端材料

- 国際会議, 63. 6.
- 17) セラミックコーティング膜の密着性改善, 土佐正弘, 吉原一紘, 第3回表面工学国際会議, 63. 10.
  - 18) 耐酸化性  $Al_2O_3$ 被覆に対するSの有害作用, 池田雄二, 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会, 63. 11.
  - 19) アルミナコーティング膜の密着性に及ぼす膜/基板界面の物質移動の影響, 土佐正弘, 池田雄二, 吉原一紘, 日本金属学会, 63. 11.
  - 20) 希土類金属添加によるコーティング層/金属間接合力の強化, 池田雄二, 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本表面科学会, 63. 12.
- (誌上)
- 1) Gas Permeation through Oxide Scale Formed at Low Oxygen Potentials, Ikeda, Y., Nii, K. and Hirose, F., Boushoku Gijutsu, 35 (1986), 139.
  - 2) 界面の物理学とその周辺 (I), 吉原一紘, 溶接学会誌, 55 (1986), 92.
  - 3) 界面の物理学とその周辺 (II), 吉原一紘, 溶接学会誌, 55 (1986), 160.
  - 4) 炭化チタンの界面析出によるアルミナ被覆鋼の耐酸性向上, 池田雄二, 土佐正弘, 木村隆, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会誌, 51 (1987), 839.
  - 5) Improvement of adhesion of ceramic films, Tosa, M. and Yoshihara, K., Proc. Surface Eng. Int. Conf., (1988), 379.
  - 6) Protective Coating Reinforced by Interfaial Precipitation of TiC and ZrC, Ikeda, Y., Tosa, M., Yoshihara, K. and Nii, K., Mat. Res. Soc. Int. Symp. Proc., 4 (1989).
  - 7) Solid State Bonding of  $Al_2O_3$  and SUS321 Stainless Steel Using the Surface Precipitation Behavior of TiC, Tosa, M. and Yoshihara, K., Mat. Res. Soc. Int. Symp. Proc., 8 (1989), 171.
  - 8) TiCの表面析出機構, 池田雄二, 吉原一紘, 新居和嘉, 表面科学, 8 (1988), 7.
  - 9) Interface Reaction Between Sputter-deposited  $Al_2O_3$  and Stainless Steels, Yoshitake, M., Tosa and Yoshihard, K., Thin Solid Films 172 (1989), 35.
  - 10) Effect of Surface Precipitation of Titanium Carbide on Adherence of Alumina Film on steels, Tosa, M., Ikeda, Y. and Yoshihard, K., Thin Solid Films, 178 (1989).
  - 11) 金属の表面処理, 吉原一紘, 表面科学, 投稿中.

## 特許

- 1) 金属又は合金とアルミナの複合材料の製造法, 新居和嘉, 吉原一紘, 池田雄二, 土佐正弘, 特開昭 62-151556.

# 金属間化合物熱電素子の開発に関する研究

指定研究

機能材料研究部

西田熟夫<sup>\*1</sup>, 岡本昌明<sup>\*1</sup>

材料物性研究部

大越恒雄<sup>\*2</sup>, 磯田幸宏<sup>\*2</sup>

昭和61年度～昭和62年度

## 要 約

熱電材料は、熱を電気に直接変換したり、電力供給によって直接冷却、加熱することができる。これらの変換は物質中のキャリアの移動によって生じるために可動部を必要としない最も単純な熱電エネルギー変換システムを作ることができる。本研究は高温領域において優れた熱電性能を持つ金属間化合物及びケイ化物を開発するとともに、低温領域で大きな熱電性能を示すカルコゲン化物の新しい製造法を確立することを目的とした。本報告は、中間経過として、耐熱・耐酸化性に優れた  $\text{FeSi}_2$  の Si 組成と熱電特性について報告する。

Si 組成の変化量  $-0.032 \leq x \leq 0.064$  における p 型  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$  及び n 型  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.30}\text{Si}_{2+x}$  焼結体をセラミック技術によって作製し、Si 固溶領域を X 線解析によって調べた。熱起電力及び有効な最大出力は試料の低温端温度を 300K 一定として温度差 0 から 800K の領域で測定し、また比抵抗  $\rho$  の測定はアルゴン雰囲気中で 77 から 1250K の領域で行った。その結果は以下に示すとおりである。

p 型及び n 型試料の Si 固溶限は無添加  $\text{FeSi}_2$  より非常に狭く、 $-0.032 < x < 0.015$  であった。 $x < 0$  の試料は、 $\epsilon$ - $\text{FeSi}$  相の析出によって室温における熱電能の絶対値 IQI と出力因子  $Q^2/\rho$  ともに  $x=0$  のものより小さくなるが、 $x > 0$  の Si 遊離試料のそれらは  $x$  にはほとんど依存しない。温度差 800K における熱起電力の絶対値 IEI は p 型及び n 型試料とともに  $x=0.03$  で最大値を示し、それらの値は 225.0mV と 195.6mV であった。 $Q^2/\rho$  の温度変化は p 型及び n 型試料に対して 900 及び 750K において極大値を示し、これらの温度における  $Q^2/\rho$  の最大値は p 型では  $x=0$  の  $1.04 \times 10^{-3} \text{W}/(\text{K}^2\text{m})$ 、n 型試料では  $x=0.03$  の  $1.01 \times 10^{-3} \text{W}/(\text{K}^2\text{m})$  であった。 $x=0$  の比抵抗温度依存性は小ポーラロン伝導によって説明でき、p 型及び n 型試料のホッピング・エネルギーはそれぞれ 0.034 及び 0.033eV であった。

## 1 緒 言

鉄けい化物  $\text{FeSi}_2$  は、耐熱材料として開発されてきた化合物で<sup>1), 2)</sup>、耐酸化性にも優れ、大気中で利用できる高温用熱電材料として興味がもたれている。Piton と Fay の部分状態図<sup>3)</sup>によると、 $\text{FeSi}_2$ 組成を持つ合金は共晶点と包析点が存在し、包析温度 1259K において高温の金属相から低温の半導体相に変わる金

属-半導体遷移を示す<sup>4), 5)</sup>。この包析温度から共晶温度 1485K の温度領域では、金属的伝導を示す  $\text{FeSi}$  ( $\epsilon$  相)<sup>6)</sup> と  $\text{Fe}_2\text{Si}_5$  ( $\alpha$  相)<sup>7)</sup> の共晶合金であるが、この温度以下では、高温の金属相が包析反応を通して低温の半導体相である化学量論組成の  $\text{FeSi}_2$  ( $\beta$  相) になる<sup>2), 7)-11)</sup>。 $\epsilon$  相の Si 固溶領域は、1 at% であるが<sup>6)</sup>、 $\alpha$  相は包析温度以上において広い固溶領域を持つ<sup>7)</sup>。しかし、 $\beta$  相では Si 固溶領域が非常に狭い<sup>12), 13)</sup>。

化学量論組成の  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  は、真性半導体なので、適性不純物、たとえば、Mn<sup>5)</sup>あるいは Al<sup>14)-16)</sup>を添

\*<sup>1</sup>現在：第3研究グループ

\*<sup>2</sup>現在：計測解析研究部

加すると p 型に、  $\text{Co}^{14)-16)}$  を添加すると n 型にすることができる。また、 Mn 添加の p 型と Co 添加の n 型  $\text{FeSi}_2$  は、 p-n 接合部を簡単に直接接合することができ、 耐熱・耐酸化性に優れているという長所を持つ<sup>17), 18)</sup>。この p 型と n 型を組合せた熱発電素子(半導体熱電対)は、 热電能が大きく、 しかも比抵抗が小さいので、 既に民生用ガス・石油燃焼機器の温度センサー、 自動温度制御や電子デバイスの小電源、 温風ファンヒータの電源などとしての応用開発もなされている<sup>17)-19)</sup>。一方、  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  の溶製材料は多孔質で亀裂が多く脆いため、 热発電素子の製造法としては粉末冶金法<sup>14)-19)</sup>が最も適している。しかし、 粉末冶金法でこの素子を製造する上で、 製造工程の違いによって熱電性能が異なっている。

本研究では、 Mn 及び Co をそれぞれ一定量添加した  $\text{FeSi}_2$  焼結体の Si 組成と熱電特性の関係を明らかにする目的で、 Si 組成の変化量  $-0.032 \leq x \leq 0.064$  の領域における  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$  及び  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2+x}$  の比抵抗、 热電能、 热起電力の温度変化の測定を行った。

## 2 実験方法

### 2. 1 試料作製

$\beta$ - $\text{FeSi}_2$  は、 構造敏感性でないため原料として低純度の元素を用いても十分な熱電性能が得られる<sup>14)-19)</sup>。この実験では実用性を考慮し、 原料として安価な工業用の金属シリコン(純度 98% 以上)、 電解鉄(純度 99.3% 以上)、 マンガン(純度 99.3% 以上)及びコバルト(純度 99.3% 以上)を使用した。マンガン及びコバルトの添加量は、 热発電素子の熱起電力と有効な最大出力が大きい p 型と n 型の組合せとなるように、 それぞれ 3.0at% Mn 及び 1.0at% Co とした<sup>19), 20)</sup>。

p 型及び n 型  $\text{FeSi}_{2+x}$  溶製材は、  $-0.032 \leq x \leq 0.064$  の希望組成になるように原料を秤量し、 高周波溶解炉で真空溶解することによって得た。これらの溶製材料をスタンプミルで 32 メッシュ以下に粉碎し、 更に鉄製のボールミルを用いて平均粒径 1.2~1.5  $\mu\text{m}$  の粉末にした。この粉末に結合剤として 4mass% ポリビニールアルコール(PVA) 水溶液を加えて、 約 0.5mm の団粒に造粒し、 脱気したのち、 水分量を 8wt% になるまで自然乾燥してから  $\text{Al}_2\text{O}_3$  乳鉢で碎き、 32 メッシュ以下の造粒粉体にした。このようにして得た造粒粉体を 60ton 油圧プレス機を用いて  $2.94 \times 10^2 \text{ MPa}$  の圧力で成形し、  $6.0 \times 10.0 \times 35.0 \text{ mm}^3$  の圧

粉体を得た。これらの圧粉体を大気中において 663K まで予備加熱して結合剤を完全に除去したのち、  $1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  の真空中で 1428K で  $1.08 \times 10^4 \text{ s}$  (3h) の真空焼結を行い、 焼結体を得た。この焼結体は高温の金属相なので低温の半導体相にするための熱処理を 1063K で  $7.2 \times 10^5 \text{ s}$  (200h) 大気中で行った。浮力法(JIS, Z-2505)で測定した熱処理試料の密度は、  $4.598 \sim 4.710 \text{ Mgm}^{-3}$  で、 密度比(見かけと理論密度<sup>16), 20)</sup>の比)は 94~96% であった。熱処理試料の組成及び第 2 相の存在は、 化学分析、 X 線回折及び X 線マイクロアナライザーで調べた。

### 2. 2 热電特性の測定

室温における比抵抗は、 デジタルボルトメータ(アドバンテスト TR-6515D 型)の低抵抗測定ユニットを用いて 4 端子法で測定した。室温における热電能は、 試料の両端子間に 2K 以内の温度差を与える、 試料の両端にスポット溶接した 2 対の銅-コンスタン熱電対を用いて数点の熱起電力を測定し、 温度差-熱起電力特性の傾斜から求め、 絶対热電能として表した<sup>21)</sup>。

比抵抗の温度変化は、 西田と坂田<sup>21)</sup>と同様な方法を用いて、 室温から 1100K までの温度領域にわたってアルゴン雰囲気中で測定した。この測定において、 ペルチ効果による影響を避けるため、 試料を熱伝導性の高い IC 用アルミナ基板でサンドウィッチ状に挟み、 通電後 2 秒以内に計測を完了した。各測定用リード線は  $50 \mu\text{m} \phi$  の白金線を使用した。試料温度は石英支持棒とアルミナ板の間に白金-13% ロジウム熱電対を挟み、 試料の中心部で測定した。試料に流す電流値は、 デジタル直流電流発生器(アドバンテスト TR-6141 型)を用いて、 試料と直列に標準抵抗器を接続し、 その抵抗器の降下電圧から決定した。温度上昇及び降下は、 比抵抗測定用端子間に生ずる熱起電力を測定し、 試料の温度が充分一様になるような速度で行った。

温度差と熱起電力及び内部抵抗との関係の測定において、 試料の温度差は一端を小型ヒータによって加熱し、 他端を銅管にハンダ付けして水冷することによって与えた。低温端の温度は高温端の温度上昇に伴って高くなるので、 冷却水の流量を変化させて  $300 \pm 5 \text{ K}$  になるように調節した。p 型又は n 型試料を測定する場合には、 高温端に直径 0.5mm の白金線を巻付けて電流リード線とした。高温端と低温端の温度は各々の部分に直径  $50 \mu\text{m}$  の白金-13% ロジウム熱電対をスポット溶接して測定した。これら 2 対の白金線側を利用して熱起電力及び電流リード線と冷却管とに通電

したときの電圧降下を測定した。これらの測定はデジタル電圧計、安定化電源、自作のスキャナー（端子間熱起電力 60nV 以下）及び NEC の PC-8000 シリーズを組合せた自動測定装置によって行った。

### 3 実験結果及び考察

#### 3.1 化学分析及び X 線回折

p 型  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$  及び n 型  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2+x}$  の化学分析及び X 線回折積分強度の測定結果を表 1 に示す。この表には各試料における Si 組成  $2+x$  の秤量値、JIS 規格による化学分析値及び X 線回折から得られた Si の (111) と  $\epsilon$  相の (210) 回折線の積分強度（バックグラウンドに対する比）を示す。p 型及び n 型試料とも化学分析値は精度が低く、n 型試料（No.6～9）においては Si 組成の変化量  $x$  の差は明らかでない。しかし、X 線回折の積分強度は試料 No.6 から 9 になるにつれて Si の強度  $I_{\text{Si}}$  は小さくなり、試料 No.1 から 3 及び試料 No.6 から 8 は秤量値の Si 組成  $2+x$  に依存している。これらのことから、以後に示す Si 組成の変化量  $x$  の値は秤量値として表す。

表 1 p 型  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$  と n 型  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2+x}$  の化学分析と X 線回折の結果

試料番号	伝導型	Si 量 $2+x$		X 線回折		X 線積分強度比	
		秤量	化学分析量	同定相	$I_{\text{Si}}$	$I_{\epsilon}$	
1	p	2.064	$2.05 \pm 0.05$	$\beta + \text{Si}$	0.333	ND	
2	p	2.032	$2.03 \pm 0.05$	$\beta + \text{Si}$	0.186	ND	
3	p	2.016	$2.01 \pm 0.05$	$\beta + \text{Si}$	0.140	ND	
4	p	2.000	$2.01 \pm 0.05$	$\beta$	ND	ND	
5	p	1.968	$1.97 \pm 0.05$	$\beta + \epsilon$	ND	0.605	
6	n	2.060	$2.02 \pm 0.05$	$\beta + \text{Si}$	0.278	ND	
7	n	2.030	$2.01 \pm 0.05$	$\beta + \text{Si}$	0.192	ND	
8	n	2.015	$2.02 \pm 0.05$	$\beta + \text{Si}$	0.132	ND	
9	n	2.000	$1.98 \pm 0.05$	$\beta$	ND	ND	
10	n	1.970	$1.96 \pm 0.05$	$\beta + \epsilon$	ND	0.558	

$I_{\text{Si}}$  と  $I_{\epsilon}$  は X 線回折から得られた Si 相及び  $\epsilon$  相の回折線とバックグラウンドとの X 線積分強度比。 $\beta$  は  $\text{FeSi}_2$  相で、 $\epsilon$  は  $\text{FeSi}$  相である。

X 線回折による各相の同定結果は、p 型及び n 型試料とも、 $x \leq 0.015$  以上の試料（No.1～3, No.6～8）では  $\beta$  相 ( $\text{FeSi}_2$ ) と遊離 Si の回折線が検出され、 $\beta$  相と Si の 2 相となっている。また、 $x < 0$  の試料（No.5 と 10）は p 型と n 型とともに  $\beta$  相と  $\epsilon$  相 ( $\text{FeSi}$ ) の 2 相となっているが、 $x=0$  の試料（No.4 と 9）では  $\beta$  相の回折線のみが検出され、 $\beta$  相の単相であるこ

とを確認した（表 1）

これらの結果は、Mn 及び Co 添加  $\text{FeSi}_{2+x}$  における Si の固溶領域は、 $-0.03 < x < 0.015$  であることを示し、無添加  $\text{FeSi}_{2+x}$  の  $-0.05 \leq x \leq 0.10$  より<sup>22)</sup> 非常に狭いことを示す。このことは  $\text{FeSi}_2$  中の Mn 及び Co はそれぞれアクセプタ及びドナーとして働くのみでなく、 $\text{FeSi}_2$  中の Si 固溶限界を減少させる作用もあると考えられる。

#### 3.2 室温における熱電特性

図 1 と図 2 は、p 型  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$  及び n 型  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2+x}$  焼結試料の室温における比抵抗  $\rho$ 、熱電能  $Q$ 、出力因子  $Q^2/\rho$  と Si 組成の変化量  $x$  との関係をそれぞれ示す。図 1 に見られるように室温における p 型試料の  $\rho$ 、 $Q$  及び  $Q^2/\rho$  は  $x$  に対して似たような変化を示し、 $x \leq 0$  の領域において  $\rho$  及び  $Q$  は  $x$  の増加にともなって、わずかに大きくなる傾向を示す。最も Si の過剰な  $x=0.064$  の  $\rho$  及び  $Q$  は  $x=0$  の試料のそれより、それぞれ 6.2 及び 2.5% 大きくな

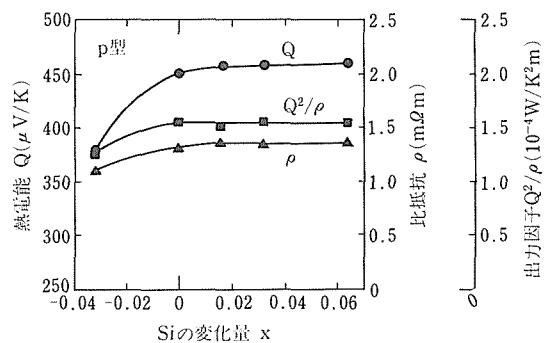


図 1 p 型  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$  の室温における比抵抗、熱電能、出力因子と Si 組成の変化量との関係

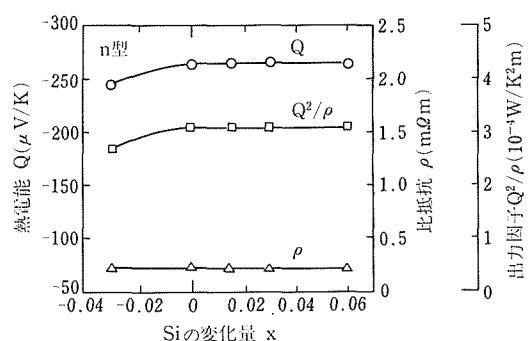


図 2 n 型  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2+x}$  の室温における比抵抗、熱電能、出力因子と Si 組成の変化量との関係

る程度である。また,  $x=0$  における  $\rho$ ,  $Q$  及び  $Q^2/\rho$  は, それぞれ  $1.29 \text{ m}\Omega\text{m}$ ,  $448.5 \mu\text{V/K}$  及び  $1.56 \times 10^{-4} \text{ W/(K}^2\text{m)}$  である。一方,  $x=-0.032$  における  $\rho$ ,  $Q$  及び  $Q^2/\rho$  は小さく, それらの値は  $1.11 \text{ m}\Omega\text{m}$ ,  $377.0 \mu\text{V/K}$  及び  $1.28 \times 10^{-4} \text{ W/(K}^2\text{m)}$  である。

図2に示すようにn型試料の  $\rho$  はすべての  $x$  の領域で一定となり,  $0.213 \pm 0.005 \text{ m}\Omega\text{m}$  であるが, IQI 及び  $Q^2/\rho$  はp型試料と同じような変化を示す。 $x=-0.03$  における  $Q$  及び  $Q^2/\rho$  はそれぞれ  $-247.2 \mu\text{V/K}$  及び  $2.87 \times 10^{-4} \text{ W/(K}^2\text{m)}$  と小さな値であるが,  $x$  の増加に伴って, それらは大きくなり,  $x \leq 0$  では  $Q = -263.5 \mu\text{V/K}$  及び  $Q^2/\rho = 3.24 \times 10^{-4} \text{ W/(K}^2\text{m)}$  の一定な値を示す。

$x < 0$  の領域 (p型は  $x = -0.032$ , n型では  $x = -0.03$ ) において, p型とn型試料とともに  $\rho$ ,  $Q$  及び  $Q^2/\rho$  が  $x \leq 0$  より小さいのは, 表1に示す高温の金属相である  $\epsilon$ 相<sup>2), 6), 23), 24)</sup> が存在することで定性的に理解できる。ここで試料中の  $\epsilon$ 相の体積比を  $f$ ,  $\epsilon$  及び  $\beta$ 相の比抵抗をそれぞれ  $\rho_\epsilon$  及び  $\rho_\beta$  とすると,  $\epsilon$ 相が存在する試料 (No.5と10) の電導率  $\sigma = 1/\rho$  は

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1-f}{\rho_\beta} + \frac{f}{\rho_\epsilon} \quad (1)$$

で与えられる。 $\epsilon$ 相の比抵抗は  $\rho_\epsilon = 2.2 \sim 2.5 \times 10^{-6} \text{ }\Omega\text{m}$  であるから<sup>23), 24)</sup>, この平均値をとり  $\rho_\epsilon = 2.35 \times 10^{-6} \text{ }\Omega\text{m}$ , p型試料の  $x=0$  の比抵抗  $\rho_\beta = 1.29 \times 10^{-3} \text{ }\Omega\text{m}$  及び  $x=-0.032$  の  $\rho = 1.11 \times 10^{-3} \text{ }\Omega\text{m}$  を用いると, (1)式から試料No.5の  $f$  は  $3.77 \times 10^{-4}$  となる。この値と  $x=0$  のn型試料の  $\rho_\beta = 0.213 \times 10^{-3} \text{ }\Omega\text{m}$  から  $\epsilon$ 相が存在する試料No.10の比抵抗  $\rho$  は  $0.207 \times 10^{-3} \text{ }\Omega\text{m}$  が得られる。このことは  $\epsilon$ 相の存在によって  $\rho$  が2.8%減少すると見積られるが, この減少率は実験誤差範囲内にあり, n型の  $\rho$  の測定値は  $\epsilon$ 相がわずかに存在しても変化を示さないことが理解できる。

一方,  $\epsilon$ 相が存在する試料 (No.5と10) の  $Q$  は  $\epsilon$ 相と  $\beta$ 相の熱電能  $Q_\epsilon$ ,  $Q_\beta$  が電気的並列回路であると仮定すると,

$$Q = Q_\beta + \left[ \frac{\rho_\beta (Q_\epsilon - Q_\beta)}{\rho_\beta + \left( \frac{1+f}{f} \right) \rho_\epsilon} \right] \quad (2)$$

で与えられる<sup>25), 26)</sup>。ここで  $Q_\epsilon = 1.6 \sim 3.6 \mu\text{V/K}$  の平均値を  $2.6 \mu\text{V/K}$  とすると<sup>23), 24)</sup>, 試料No.4及び9 ( $x=0$ ) の  $Q$ ,  $\rho$  を用いて, 試料No.5及び10の熱電能はそれぞれ  $382$  及び  $-256 \mu\text{V/K}$  となる。これらの絶対値はp型 (No.5) では1.3%, n型 (No.10)

においては3.6%測定値より大きくなるが, これらの値は  $\pm 3.7\%$  の実験誤差範囲内で一致している。

これらの結果から,  $\epsilon$ 相が存在するSi不足試料の  $\rho$ ,  $Q$  は電気的並列回路によって説明できる。しかし,  $\epsilon$ 相の密度<sup>24)</sup>を  $6.164 \text{ Mg/m}^3$  として  $f = 3.77 \times 10^{-4}$  から評価したSi組成の変化量は  $x = -1.6 \times 10^{-4}$  で, Si不足試料の  $x$  (Table 1のNo.5と10) より著しく少ないと示すが, Si不足試料の固溶限界については現在明らかでない。しかし,  $x=0$  及び  $x > 0$  ではそれぞれ  $\beta$ 相のみの単相及び  $\beta$ 相と遊離Siの2相であるが,  $\rho$ ,  $Q$  及び  $Q^2/\rho$  は測定精度の範囲内にあることから, Siの存在は室温における熱電特性にあまり影響を及ぼさないと考えられる。

### 3.3 温度差800Kにおける熱起電力と有効な最大出力

p型及びn型焼結試料に800Kの温度差を与えたときの熱起電力 (開放電圧)  $E$  及び有効な最大出力  $P = E^2/(4r)$  ( $r$  は平均比抵抗\*) とSi組成の変化量  $x$  との関係を図3に示す。温度差800Kにおけるp型試料の熱起電力  $E_p$  は  $x = -0.032$  の  $225.0 \text{ mV}$  から  $x$  の増加に伴って大きくなり,  $x = 0.032$  で最大値  $245.7 \text{ mV}$  を示したのち, わずかに減少する。この試料の有効な最大出力  $P_p$  は  $x = -0.032$  でわずかに小さく,  $48.0 \text{ Wm/m}^2$  であるが,  $x$  の増加に伴い大きくな

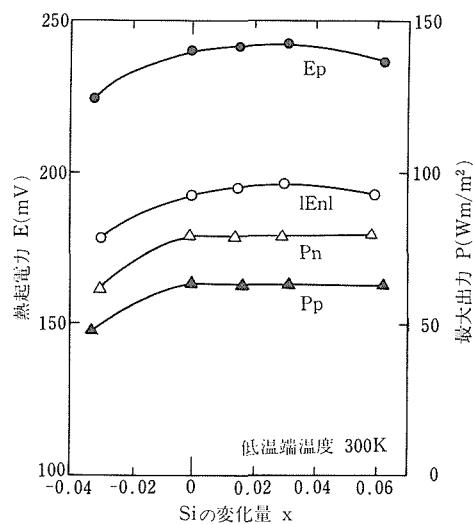


図3 p型  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$  及びn型  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2+x}$  試料に800Kの温度差を与えたときの熱起電力, 最大出力とSi組成の変化量との関係

\*平均比抵抗  $r$  は試料の長さを  $l$ , 断面積を  $S$ , 温度差が与えられている試料の内部抵抗を  $r_i$  とすると,  $r = r_i (S/l)$  で表される。

り、 $x \geq 0$  の領域ではほぼ一定の  $62.0 \pm 2 \text{ Wm/m}^2$  である。

n 型試料の熱起電力  $E_n$  も p 型試料と同じ傾向を示すが、その絶対値は  $x = 0.03$  において最大値  $195.6 \text{ mV}$  となり、p 型試料より約 20% 小さい。しかし、n 型試料の有効な最大出力  $P_n$  はすべての  $x$  の領域において p 型試料より約 28% 大きく、 $x \geq 0$  では測定精度の範囲内 ( $\pm 3\%$ ) で  $79.6 \text{ Wm/m}^2$  と一定であった。

これらの結果から、Mn 及び Co を添加した  $\text{FeSi}_{2+x}$  の  $x \geq 0$  では金属的な  $\epsilon$  相の存在によって  $E$ 、 $P$  とともに小さくなる。また、Si 組成の変化量  $x$  が 0 より大きい領域において、 $E_p$  は  $x = 0.032$ 、 $E_n$  は  $x = 0.030$  で最大となり、 $P_p$  及び  $P_n$  は  $x \geq 0$  において大きな値を示すことがわかった。そこで比抵抗及び熱電能の温度変化の測定は  $x \geq 0$  の試料について行った。

#### 4 熱電特性の温度変化

##### 4. 1 比抵抗

p 型  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$  及び n 型  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2+x}$  焼結試料の典型的な比抵抗の温度変化を絶対温度の逆数として図 4 に示す。化学量論組成  $x = 0$  の比抵抗  $\rho$  は液体窒素温度まで測定した。この図に見られるように最も Si 過剰な  $x = 0.064$  の p 型試料の  $\rho$  ( $\blacktriangle$ ) は、測定温度領域において  $x = 0$  の  $\rho$  ( $\bullet$ ) より数% 大きい(表 2)。また、複雑化を避けるため、図 4 中には示さなかった他の p 型試料 ( $x = 0.016$  と 0.032) も  $x = 0.064$  と同様な温度変化を示した。一方、Si 過剰な n 型試料の  $\rho$  は室温から 850K の温度領域において  $x =$

0 の試料に一致しているが、この温度以上では p 型試料と同様に  $x = 0$  の  $\rho$  より約 10% 大きな値を示す(表 2)。

$x = 0$  の試料の  $\rho$  は p 型と n 型ともに温度上昇に伴って減少し、約 130K 及び 850K を境にして変化率が変わる。特に 850K 以上では  $\rho$  の減少は著しく、

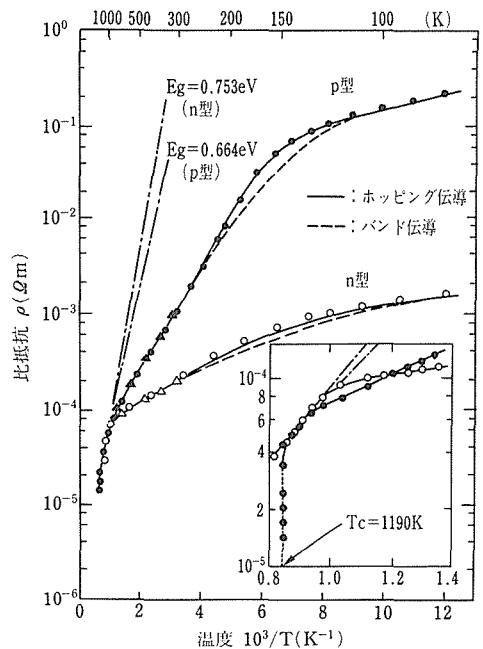


図 4 p 型  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$  及び n 型  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2+x}$  試料の典型的な比抵抗の温度変化

表 2 300K、出力因子が最大となる温度及び固有伝導領域における p 型  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$  及び n 型  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2+x}$  の比抵抗  $\rho$  と熱電能  $Q$  および出力因子  $Q^2/\rho$

p 型 $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$					n 型 $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2+x}$				
	$x$	300K	900K	1073K		$x$	300K	750K	1073K
$\rho$ ( $\text{m}\Omega \text{m}$ )	0.000	1.288	0.079	0.054	$\rho$ ( $\text{m}\Omega \text{m}$ )	0.000	0.213	0.098	0.057
	0.016	1.403	0.085	0.058		0.015	0.217	0.102	0.063
	0.032	1.344	0.083	0.058		0.030	0.214	0.095	0.063
	0.064	1.368	0.084	0.058		0.060	0.213	0.084	0.063
$Q$ ( $\mu \text{V/K}$ )	0.000	448.5	286.7	209.6	$Q$ ( $\mu \text{V/K}$ )	0.000	-262.0	-301.9	-165.2
	0.016	458.3	296.6	213.4		0.015	-265.0	-308.0	-168.7
	0.032	458.5	290.9	208.7		0.030	-265.2	-310.0	-167.6
	0.064	459.5	278.4	194.4		0.060	-261.8	-293.0	-159.3
$Q^2/\rho$ ( $\text{mW/K}^2\text{m}$ )	0.000	1.56	10.40	8.14	$Q^2/\rho$ ( $\text{mW/K}^2\text{m}$ )	0.000	3.23	9.30	4.77
	0.016	1.50	10.35	7.85		0.015	3.23	9.30	4.52
	0.032	1.56	10.19	7.51		0.030	3.29	10.11	4.46
	0.064	1.54	9.22	6.52		0.060	3.23	8.94	4.03

1000K以上では、p型とn型とともに $\log \rho$ は $1/T$ と直線関係を満たしているが、その傾斜はn型試料のほうが大きい。この領域は固有伝導領域で<sup>5), 14), 15), 19)</sup>、 $\log \rho - 1/T$ プロットの傾斜から得られたp型及びn型試料のエネルギー・ギャップ $E_g$ は、それぞれ0.664及び0.753eVで、p型の $E_g$ はn型より0.089eV小さい。また、1190Kにおいてp型試料は急激に変化し、半導体から金属に変化する遷移温度 $T_c$ を示すが、n型では、1240Kでも急激な $\rho$ の変化は認められず、n型の $T_c$ はp型より温度が高いことがわかる(図4中の拡大図)。

FeSi<sub>2</sub>の固有伝導領域における $E_g$ は一般の半導体と異なり、キャリア濃度の増加に伴ってかなり大きな減少を示す<sup>5), 19)</sup>。この領域における $E_g$ と $T_c$ の変化は、Jahn-Teller効果と $T_c$ におけるキャリア濃度の関係として表されるモデルによって説明できる<sup>5), 19), 23), 27)</sup>。このモデルによると、キャリア濃度の増加に伴って $E_g$ は減少し<sup>23)</sup>、FeSi<sub>2</sub>中のMn又はCo原子は $E_g$ 及び $T_c$ を低下させる<sup>5), 19)</sup>。このことから、n型の $E_g$ がp型より大きいのはn型の $T_c$ がp型より高いということによって定性的であるが理解することができる。

130から850Kの中間温度領域における $\log \rho$ と $1/T$ の関係はS字曲線的な変化を示し、この傾向はp型試料において顕著に表れている。しかし、350から700Kでは、p型とn型とも $\log \rho - 1/T$ プロットは直線関係を満足し、この傾斜から得られたp型及びn型の活性化エネルギーはそれぞれ $E_a = 0.103$ 及び $E_d = 0.038$ eVである。この温度領域における $\rho$ の変化は、p型においてはMn原子がおもにアクセプタとして働き<sup>5), 19)</sup>、n型ではCo原子がドナーとして働いている<sup>19)</sup>不純物伝導領域である。

この中間温度領域における $\rho$ の変化を説明するため、温度上昇に伴ってキャリアの移動度が増加する小ポーラロンモデル<sup>28), 29)</sup>を適応すると、ポーラロン移動度は

$$\mu_{pol} = \mu_0 \exp \left( -\frac{E_h}{kT} \right) = \frac{M}{T} \exp \left( -\frac{E_h}{kT} \right) \quad (3)$$

で与えられる。ここで $M$ はキャリアの局存濃度と温度無依存因子とから決定される定数で、 $E_h$ 及び $k$ はそれぞれホッピング・エネルギー及びボルツマン定数である。一方、Mn及びCo添加FeSi<sub>2</sub>のホール係数は温度依存性をもっているので<sup>19)</sup>、これらの原子の一部はアクセプタ又はドナー準位も形成しているとする、ポーラロン伝導を伴う比抵抗は

$$\rho_{pol} = \rho_{oh} T \exp \left( \frac{E_{act} + E_h}{kT} \right) \quad (4)$$

として表すことができる<sup>29)</sup>。ここで $\rho_{oh}$ は温度に依存しない比抵抗で、 $E_{act}$ はアクセプタ又はドナーの活性化エネルギーである。

図5は $x=0$ のp型とn型の比抵抗を $\log(\rho/T)$ と $1/T$ の関係としてプロットしたもので、p型は180~590K、n型では250~700Kの温度領域において直線関係をもち、比抵抗の温度変化は(4)式で表されることがわかる。これらの直線の傾斜から得られる( $E_{act} + E_h$ )はp型では0.137eV、n型は0.071eVであり、350~700Kにおける $\log(\rho/T) - 1/T$ の関係から求めた $E_a = 0.103$ eVと $E_d = 0.038$ eVからp型及びn型のホッピング・エネルギーはそれぞれ0.034eV及び0.033eVであることがわかる。

130K以下の低温領域における $\rho$ の変化はp型とn型ともに約110K以下で $\log \rho - 1/T$ の関係を満たし、出発原料に含有する未知不純物が比較的浅い不純物準位を形成している。この準位はp型において0.016eVで、n型ではp型より浅い0.011eVである。

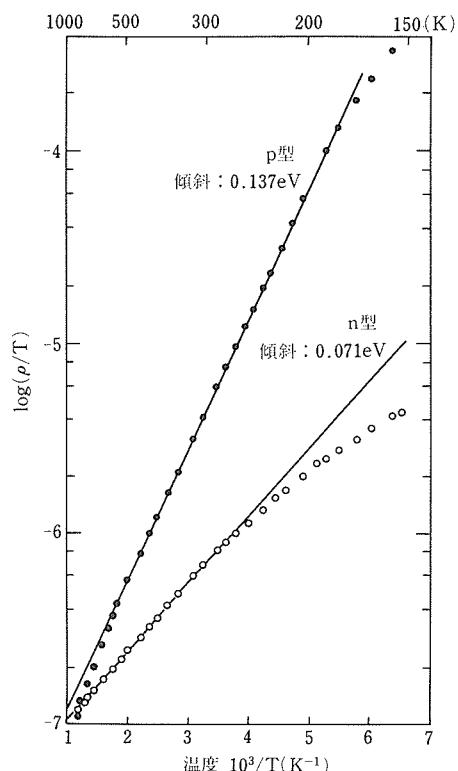


図5 p型Fe<sub>0.91</sub>Mn<sub>0.09</sub>Si<sub>2</sub>及びn型Fe<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>Si<sub>2</sub>試料の $\log(\rho/T)$ と $1/T$ の関係

以上のエネルギー値を用いて、 $x=0$  の p 型及び n 型試料の比抵抗の温度依存性は、それぞれ

$$\begin{aligned}\rho_p(T) &= 2.00 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{7706}{T}\right) \\ &+ 2.35 \times 10^{-8} T \exp\left(\frac{1590}{T}\right) \\ &+ 2.45 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{185}{T}\right)\end{aligned}\quad (5)$$

及び

$$\begin{aligned}\rho_n(T) &= 1.65 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{8738}{T}\right) \\ &+ 6.5 \times 10^{-8} T \exp\left(\frac{824}{T}\right) \\ &+ 3.6 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{128}{T}\right)\end{aligned}\quad (6)$$

で与えられる。図 4 に実線として示した(5)及び(6)式の計算値は、それぞれ p 型及び n 型の  $\rho$  の測定値によく一致している。また破線で示した計算値はバンド伝導であるとしたもので、これらの値は p 型では 330 ～ 110K、n 型においては 320 ～ 95K の温度領域で測定値より小さく、これらの温度領域においてポーラロン伝導が支配的であることがわかる。

#### 4. 2 熱電能

図 6 は、p 型  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$  及び n 型  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2+x}$  の典型的な熱電能の温度依存性を示す。この図に見られるように、p 型試料の熱電能  $Q$  は温度の上昇に伴って S 字曲線的に減少するが、n 型試料の熱電能の絶対値 IQI は温度上昇に伴って緩やかに増加し、約 700K において極大値を示したのち急激に減少する。

図 6 の p 型及び n 型試料中に、それぞれ▲印及び□印で示した試料は室温において最も大きな IQI をもつ Si 過剰なもので（表 2）、p 型では  $x=0.064$ 、n 型に

おいては  $x=0.03$  である。他の Si 過剰な試料の IQI は 1000K 以下の温度領域において p 型では  $x=0$  と 0.064、n 型では  $x=0$  と 0.03 間の値をもつ。しかし、1000K 以上では、全試料とも ±5% の測定誤差内で一致し、この温度以上では固有伝導領域であることを示す。

図 6 の p 型試料に見られるように、1000K 以下の不純物伝導領域における  $Q$  の変化は、600 ～ 800K の温度領域では緩やかであるが、600K 以下では温度の減少に伴って急激に増加する傾向を示す。前節の比抵抗の温度依存性述べたように、中間温度領域（150 ～ 850K）はポーラロン伝導によって説明できる。この温度領域における低温測（400K 以下）ではポーラロン伝導が支配的であることから、600K 以下における  $Q$  の急激な増加はポーラロンによる寄与であると考えられる。しかし、この  $Q$  の変化は比抵抗より約 200K 高い温度から現れることや、ポーラロンとバンド伝導が共存する温度領域における  $Q$  の温度変化についての詳細はまだ明らかでない。

#### 4. 3 出力因子

比抵抗及び熱電能の温度依存性から見積った p 型  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$  及び n 型  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2+x}$  の出力因子の温度変化を図 7 に示す。この図に見られるように出力因子  $Q^2/\rho$  は p 型と n 型温度ともに温度上昇に伴って大きくなり、極大値を示したのち減少する。p 型と n 型試料の  $Q^2/\rho$  が極大値に達する温度は、それぞれ 900K 及び 750K で、p 型のほうが約 150K 高温側で極大値をもち、p 型温度は高温で出力特性が優れていることを示す。この極大値を示す温度における  $Q^2/\rho$  と Si 組成の変化量の関係を  $\rho$  及び  $Q$  とともに表 2

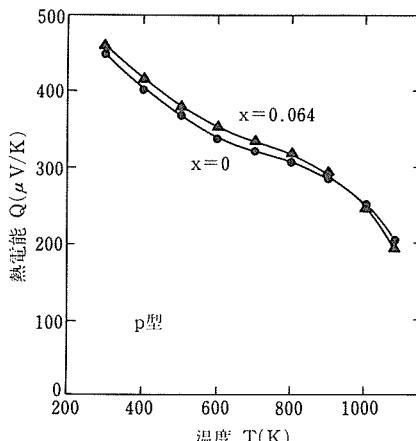
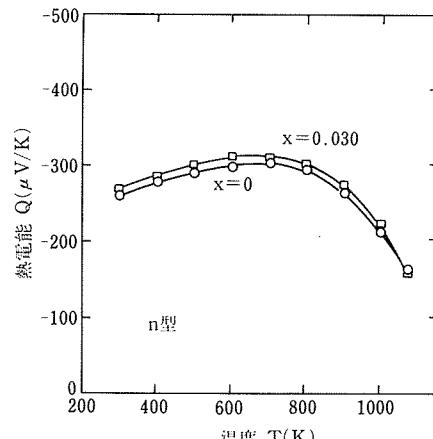
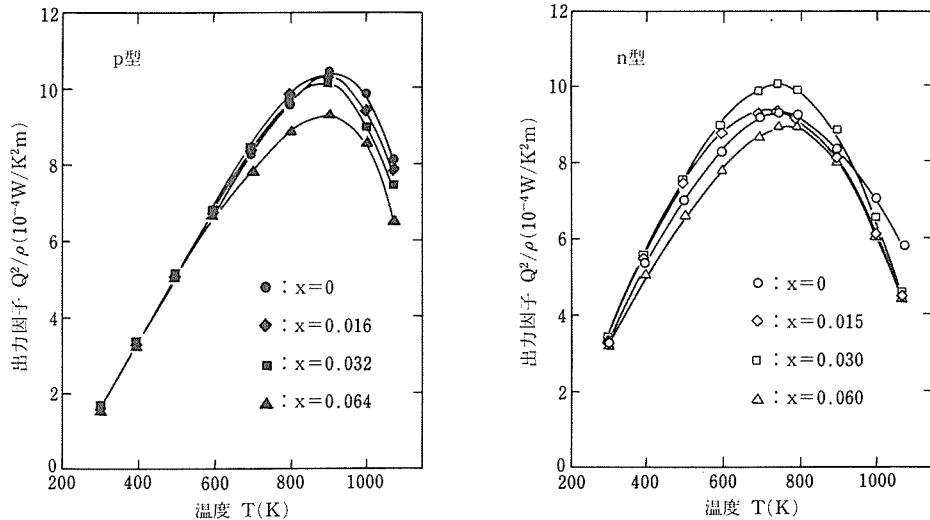


図 6 p 型  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2+x}$  及び n 型  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2+x}$  試料の典型的な熱電能の温度変化



図7 p型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ 及びn型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ 試料の出力因子の温度変化

に示す。この表には、室温と固有伝導領域における各値も表記した。

図7と表2に示されているように、p型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ の $Q^2/\rho$ は約600K以下の領域において各試料とも一致し、 $x$ には無関係である。しかし、この温度以上では $x$ の増加に伴って $Q^2/\rho$ は減少する。また、 $Q^2/\rho$ の極大値は $x=0$ の試料が最も大きく $1.04 \times 10^{-3} W/(K^2 m)$ で、 $x \leq 0.032$ では2%以下の減少であるが、 $x=0.064$ においては11%の減少になる。この傾向は高温になるほど著しく、1073Kにおける $x=0.064$ の $Q^2/\rho$ は $x=0$ より約20%小さくなり、図3の有効な最大出力 $P_p$ は $x \leq 0$ の領域でほぼ一定であることと矛盾する。

$Q^2/\rho$ と $P_p$ とは単位系が異なるので直接比較してもわかりにくいが、 $Q^2/\rho$ の測定温度領域における積分値 $(Q^2/\rho)_{int}$ の大きさは $P_p$ の大きさに対応する。図7のp型試料から得られる $x=0$ と0.064の $(Q^2/\rho)_{int}$ は、それぞれ $5.36 \times 10^{-1}$ と $4.95 \times 10^{-1} W/Km$ で、Si過剰による $(Q^2/\rho)_{int}$ は7.6%小さくなる。この低下率は $P_p$ の測定精度3.2%( $P_p=62.0 \pm 2 W/m$ )より大きいので、 $P_p$ の測定においてもSi過剰による低下が認められなければならない。しかしながら、p型試料の1073Kにおける比抵抗 $\rho$ は300Kにおける値より約2桁も小さく(図4)、 $P_p$ を求めるに必要な平均比抵抗 $r$ の測定値はおもに低温端近傍の抵抗値に左右され、Si組成の変化量による $P_p$ の差が表れなかったと考えられる。

n型試料の $Q^2/\rho$ の極大値は、図7及び表2に示

されているように、Si過剰な $x=0.03$ において最も大きくなり、これよりSi過剰になると減少する。またn型試料の $x=0$ と0.03の $(Q^2/\rho)_{int}$ は、それぞれ $5.59 \times 10^{-1}$ と $5.74 \times 10^{-1} W/Km$ で、後者は前者より約2.6%大きい。この $(Q^2/\rho)_{int}$ の増加率は $P_p$ の測定精度内にあり、図3の $P_p$ は $x \leq 0$ の領域でほぼ一定であることに対応する。これらのことから、図3の有効な最大出力 $P_p$ は、 $x \leq 0$ の領域でp型とn型試料とも一定な値を示し、Si組成の変化量による差は認められなかったが、p型及びn型試料の出力因子の積分値(実際の出力特性に対応)はそれぞれ $x=0$ 及び $x=0.03$ が優れていることがわかる。

## 5 結論

p型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ 及びn型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ のSi固溶領域は無添加 $FeSi_2$ より非常に狭く、アクセプタ又はドナーとして添加したMn又はCo原子はSi固溶限界を抑制する作用がある。Si不足によって生じる金属的な $\epsilon$ - $FeSi$ 相は室温における熱電能の絶対値IQI及びp型の比抵抗 $\rho$ を減少させるが、n型の $\rho$ は無関係である。温度差800Kにおける熱起電力の絶対値IEIはp型とn型試料ともに $x=0.03$ において最大値を示し、それらの値は225.0mVと195.6mVである。しかし、有効な最大出力はp型及びn型試料とともに $x \leq 0$ の領域で一定な値を示し、それぞれ $62.0 \pm 2 W/m^2$ 及び $79.6 \pm 0.4 W/m^2$ である。出力因子 $Q^2/\rho$ の温度依存性は、p型試料では900K、n型試料では750Kにおいて極大値をもつ。これらの温度において、

p型試料は  $x = 0$  が最も大きく、  $1.04 \times 10^{-3} \text{W}/(\text{K}^2\text{m})$  であるが、 n型試料は Si 過剰な  $x = 0.03$  において最も大きくなり  $1.01 \times 10^{-3} \text{W}/(\text{K}^2\text{m})$  である。これらの結果から、熱起電力が大きく、出力特性の優れた熱発電素子を構成する組合せは、p型  $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_{2.0}$  と n型  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2.03}$  であり、比抵抗  $\rho$  の温度依存性は小ポーラロン伝導によって説明でき、ホッピング・エネルギーは p型試料では  $0.034 \text{eV}$ 、n型試料においては  $0.033 \text{eV}$  であることがわかった。

現在、 $\text{FeSi}_2$  のほかに  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系化合物の電流磁気効果及び熱電特性の異方性の解析、それらの焼結体の異方性と熱電特性について調べている。後者においては性能指数  $Z = 3.75 \times 10^{-3}$  (240Kにおいて) のチャンピオン・データが得られ、この再現性について検討している。

なお、本研究は昭和 63 年度以降、指定研究「機能性金属間化合物の創製と特性評価に対する研究」における「金属間化合物熱電材料の開発に関する研究」として引継がれている。

## 参考文献

- 1) Kieffer, R., Benesovsky, F., and Konopicky, C.: *Ber. Deunt. Keram. Ges.*, **31** (1954), 223.
- 2) Samsonove, G.V.: *Refractory Transition Metal Compound*, translated by G. E. Gurr and D. J. Parker (Academic Press, New York and London, 1955) p. 178.
- 3) Piton, and J.P. Fay, M. F.: *C. R. Acad. Sci.*, **C266** (1968) 154.
- 4) Brikschol, U. and Schel, J.: *Phys. Status Solidi*, **34** (1969) K177.
- 5) Nishida, I.: *Phys. Rev. B*, **7** (1973), 2710.
- 6) Pauling, L. and Soldate, A. M.: *Acta Cryst.*, **1** (1948), 212.
- 7) Sidorenko, F. A. Gel'd P. V. and Dubrovskaya, L. B.: *Fiz. Metal. Metalloved.*, **8** (1959), 735.
- 8) Sidorenko, F. A. Gel'd P. V. and Shumilov, M. A.: *Fiz. Metal. Metalloved.*, **9** (1960), 861.
- 9) Dusausay, P. Y. Protas, J. Wandji, R. and Roques B.: *Acta Cryst.*, **B27** (1971), 1209.
- 10) Sakata, T., Sakai, Y., Yoshino, H., Fujii, H., and Nishida, I.: *J. Less-Comm. Met.*, **61** (1978) 301.
- 11) 小島勉、増本剛、西田勉夫: 日本金属学会誌, **48**(1984), 843.
- 12) Sidorenko, F. A. Gel'd P. V. and Dubrovskaya, L. B.: *Fiz. Metal. Metalloved.*, **8** (1959), 465.
- 13) Wefers, K.: *Metallwiss Technik*, **17** (1963), 446.
- 14) Ware, R. M. and McNeill D. J.: *Proc. Inst. Electr. Eng.*, **111**(1964), 178.
- 15) Birkholz, U. and Schel, J.: *Phys. Status Solidi*, **2727** (1968), 413.
- 16) Hess, J. and Bucksch, R.: *J. Mater. Sci.*, **5** (1970), 272.
- 17) 西田勉夫: 材料科学, **15** (1978) 72.
- 18) 小島勉、西田勉夫: 物理教育, **30** (1982), 138.
- 19) Kojima, T., Okamoto, M., and Nishida, I.: *Proc. 5th Int'l. Conf. Thermoelectric Energy Conv.*, March 1984, Arlington, p. 56.
- 20) 小島勉、広山信朗: 育英工専研究紀要, **12** (1986), 15.
- 21) 西田勉夫、坂田民雄: 金材技研報告, **8** (1965), 35.
- 22) 鎌田浩三、西田勉夫、増本剛: 日本金属学会講演概要集, 10月 (1975), p. 196.
- 23) 坂田民雄、西田勉夫: 日本金属学会報, **15** (1976), 11.
- 24) Gevd, P. V. and Sidorenko, F. A.: *Silisid Perekhodnikh Metallov Chetvertogo Perioda* (第4周期の遷移金属けい化物), Metallurgiya, Moskow, 1971.
- 25) Levinson, L. M.: *G. E. Report No. 72CRD11*, March 1972 p. 1
- 26) Kawasumi, I., Sakata, M., Nishida, I., and Masumoto, K.: *J. Mater. Sci.*, **16** (1981), 355.
- 27) Adler, D. and Brooks, H.: *Phys. Rev.*, **155** (1967), 826.
- 28) Heikes, R. R. and Johnston, W. D.: *J. Chem. Phys.*, **26** (1957), 582.
- 29) Adler, D. and Appel, F.: *Solid State Physics*, vol. 21 (Academic press, New York, 1968) p. 58, ed. Seitz, F. Turnbull, D. and Ehrenreich, H.

## 研究発表

(口頭)

- 1)  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  単結晶における熱電特性の異方性、田中義幸、海部宏昌、坂田亮、太田英二、西田勉夫、日本金属学会第 102 回大会, 63. 4.
- 2) n型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  焼結体の熱電特性に及ぼす熱処理効果、海部宏昌、田中義幸、坂田亮、太田英二、磯田幸宏、西田勉夫、日本金属学会第 102 回大会, 63. 4.
- 3) p型と n型  $\text{FeSi}_2$  の Si 組成と電気的性能指数の関係、磯田幸宏、大越恒雄、海部宏昌、西田勉夫、日本金属学会第 102 回大会, 63. 4.
- 4) n型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  焼結体の熱電特性の異方性について、海部宏昌、田中義幸、坂田亮、太田英二、磯田幸宏、西田勉夫、日本材料科学会昭和 63 年度学術講演会, 63. 5.
- 5) Thermoelectric Properties of n-Type  $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$  by Hot-Preressing, Imaizumi, H. Yamaguchi, H. Kaibe, H. and Nishida, I. Proc. 7th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, 1988, 3, Texas, Arlington.
- 6)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  焼結体の熱電特性の異方性の解析、大杉功、小島勉、海部宏昌、西田勉夫、日本金属学会第 103 回大会, 63. 11.
- 7) n型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  焼結熱電材料の熱伝導率温度依存性、海部宏昌、坂田亮、太田英二、大杉功、西田勉夫、日本金属学会第 103 回大会, 63. 11.
- 8) p型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  単結晶の熱電特性異方性、海部宏昌、坂田亮、太田英二、日野徹、西田勉夫、日本金属学会第 103 回大会, 63. 11.
- 9) B 添加した n型  $\text{FeSi}_2$  における熱電特性の温度変化、磯田幸宏、大越恒雄、海部宏昌、西田勉夫、日本金属学会第 103 回大会, 63. 11.
- 10)  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$  焼結体の格子定数の精密測定、鶴田滋樹、小島勉、西田勉夫、日本金属学会第 103 回大会, 63. 11.
- 11) 高純度と低純度の n型  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$  焼結体の熱電特性、木村重夫、本田宣昭、海部宏昌、西田勉夫、日本金属学会第 103 回大会, 63. 11.
- 12) n型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  粉末焼結体の格子熱伝導率の温度依存性、

- 海部宏昌, 坂田亮, 西田勲夫, 日本金属学会第 104 大会, 元. 4.
- 13) p 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  単結晶の熱電および電流磁気効果の異方性, 海部宏昌, 坂田亮, 大越恒雄, 西田勲夫, 日本金属学会第 104 回大会, 元. 4.
- 14)  $\text{FeSi}_2$  热発電素子の熱電特性と n 型分枝の電子伝導機構, 木村重夫, 海部宏昌, 磯田幸宏, 西田勲夫, 日本材料科学会平成元年度学術講演会, 元. 4.
- 15) p 型及び n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  単結晶の熱電特性, 田中薰, 海部宏昌, 坂田亮, 西田勲夫, 日本材料科学会平成元年度学術講演会, 元. 5.
- 16) Anisotropy in The Galvanomagnetism and Thermoelectricity of p- and n- type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  Single Crystals, Kaibe, H., Sakata, M., Ohsuge, I. J., and Nishida, I., Proc. 2th European Conference Thermoelectrics, 1988. 7. Nancy, France.
- 17) Analysis of the Anisotropic Resistivities and Hall Coefficients of Sintered n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Ohsuge, I. J., Kojima, T., Kaibe, H., and Nishida, I., Proc. 2th European Conference Thermoelectrics, 1988. 7, Nancy, France.
- 18) Candle-type Portable Power Source Employing Iron Disilicide Thermoelements. Uemura, K., Mori, Y., Imai, T., Nishida, I., Horie, S., and Kawaguchi, M., Proc. 2th European Conference Thermoelectrics, 1988. 7, Nancy, France.
- (誌上)
- 1) Thermoelectric Properties of n-type  $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$  by Hot-Preessing, Imaizumi, H., Yamaguchi, H., Kaibe, H., and Nishida, I., 7th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, 1988. March, Texas, Arlington.
- 2) Slip Casting and Thermoelectric Property of  $\text{CrSi}_2$ , Ohkoshi, T., Isoda, Y., Kaibe, H., Ichida, S., Masumoto, K., and Nishida, I., Trans. JIM, 29 (1988) 756.
- 3) Mn および Co 添加  $\text{FeSi}_2$  烧結体の相変態, 海部宏昌, 坂田亮, 太田英二, 磯田幸宏, 西田勲夫, 材料科学, 25 (1988), 149.
- 4) Mn および Co 添加  $\text{FeSi}_2$  の Si 組成と熱電特性, 磯田幸宏, 大越恒雄, 海部宏昌, 西田勲夫, 材料科学, 25 (1988), 311.
- 5) Anisotropic Galvanomagnetic and Thermoelectric Properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Single Crystal with a composition of Utilized Thermoelectric Cooling, Kaibe, H., Tanaka, Y., and Nishida, I., J. Phys. Chem. Solids, 50 (1989), 945.
- 6) n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  烧結体の熱電特性, 海部宏昌, 坂田亮, 磯田幸宏, 西田勲夫, 金属学会誌, 53 (1989), 958.
- 7) Studies on The Halls of p-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  Single Crystal, Kaibe, H., Sakata, M., and Nishida, I. J. Phys. Chem. Solids, 印刷中.
- 8) Formation of  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  from Sintered Eutectic Alloy of  $\text{FeSi}-\text{Fe}_2\text{Si}_5$  Doped with Co, Kojima, T., Okamoto, M. A., Masumoto, K., and Nishida, I., J. Less-Com. Metals, 印刷中.
- 9) Formation of  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  Sintered Eutectic Alloy of  $\text{FeSi}-\text{Fe}_2\text{Si}_5$  Doped with Mn, Kojima, T., Okamoto, M. A., Masumoto, K., and Nishida, I., J. Less-Com. Metals, 印刷中.

# 海洋構造物用強力材料の疲れ特性向上に関する研究

指定研究

強力材料研究部

角田方衛<sup>\*1</sup>, 中沢興三<sup>\*1</sup>, 浜野隆一<sup>\*1</sup>,  
堀部 進<sup>\*1</sup>, 丸山典夫<sup>\*1</sup>, 河部義邦<sup>\*1</sup>

疲れ試験部

西島 敏<sup>\*2</sup>

腐食防食研究部

藤井哲雄<sup>\*2</sup>

溶接研究部

入江宏定<sup>\*3</sup>

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

材料設計, 材料選択, 構造物設計, 事故原因解析などに寄与できる強力材料の海水中疲れ強度特性を把握する研究を行った。おもな結果は次のとおりである。

- (1) Ti-6Al-4V の海水中疲れき裂は大気中の有効応力拡大係数下限界値以下の  $\Delta K$  では進展することはない。
- (2) 海水中陰極防食下及び大気中において 2 段多重変動応力下の応力振幅トランジェントの疲れき裂発生に対する影響と伝播に対する影響とは対立する。
- (3) 海水中自然腐食下で高張力鋼のフレッティング損傷被害の飽和を生じる限界繰返し数は鋼種及び繰返し速度に依存する。
- (4) 大気から海水中陰極防食に急変する環境下の高張力鋼の疲れき裂伝播速度は通常の陰極防食下のき裂伝播速度に比べて著しく加速する。
- (5) 高張力鋼の切欠付試験片の疲れ寿命に対する陰極防食の効果は平滑試験片に対する陰極防食の効果に比べて著しく劣る。
- (6) 高張力鋼の疲れき裂の破壊モード遷移は大気中に比べて海水中において遅れる。

## 1 緒 言

海洋開発は原子力開発, 宇宙開発などと並んでナショナルプロジェクトとして位置づけられている。その重要度は多分パラダイムの影響をうけている。ローマクラブが高度成長の破局を警告して「成長の限界」が報告された 1972 年, そして第 1 次オイルショックの 1973 年頃, 海洋開発といえば海底石油などのエネルギー資源開発, マンガン団塊などの海底鉱物資源開発, そして海洋牧場あるいは海洋農場の開発であった。し

かし重厚長大から軽薄短小への産業構造の転換期, すなわち工業化社会から高度情報化社会への過渡期である現在, 都市ウォーターフロント開発及び海洋リゾート開発が海洋開発の中核を占めるようになってきた。

これら以外にも, 海上空港, 廃棄物処理場としての海洋空間の有効利用も考えられている。更に将来においては海象を制御して気候を改善するための構造物, 地球規模の気象変化, 環境汚染を予測するための観測用プラットフォームシステムなどが開発されていく。

海洋構造物には波浪, 潮流の変化, 台風などによる繰返し荷重が加わるので, 通常の構造材料に要求される力学特性以外に海洋環境下の疲れ特性を把握し, その強度向上を計ることは重要である。

\*<sup>1</sup>現在: 力学特性研究部 \*<sup>2</sup>現在: 損傷機構研究部

\*<sup>3</sup>現在: 組織制御研究部

昭和 54 年度から 3 年間「海洋開発用耐海水性強力鋼の開発に関する研究」というテーマで特別研究を行い、強力鋼においては合金元素の種類や量を変えて海水環境下での疲れ強度特性の大幅の改善は期待できず、耐海水性強力鋼の開発は極めて困難であること、そして防食技術面からのアプローチが重要であることを明らかにした<sup>1)</sup>。また、強力鋼は沖合係留設備、海底資源採集装置などの構造材料として期待されているが、海洋環境下での疲れ特性に関する基礎データの積重ねが不十分のために信頼性に乏しいことを明らかにした<sup>1)</sup>。

更に昭和 57 年度から 3 年間「海洋開発用強力鋼の開発に関する研究」というテーマで指定研究を行った。そして海洋環境下における強力鋼の疲れ強度に対しては電気防食の有無に関係なく水素の影響が大きいこと、安定な不働態皮膜の形成がピット形成を阻止し、その皮膜が疲れ寿命の延命に重要な役割を演じていることを明らかにした。

以上のような背景から「海洋構造物用強力材料の疲れ特性向上に関する研究」というテーマで基礎的観点から材料設計、材料選択、構造物設計、事故原因解析などに寄与できる強力材料の海水中疲れ強度特性を把握する研究を昭和 60 年 4 月から 3 年間指定研究として行った。

なお、昭和 57 年 4 月から 5 年間科学技術庁振興調整費研究「海洋構造物による海洋空間等の有効利用に関する研究」にも参画し、「腐食疲労、摩耗を考慮した係留用材料及び防食技術」に関する研究を分担した<sup>2)</sup>。また同時期、日本鉄鋼協会・鉄鋼の基礎共同研究会・鉄鋼の環境強度部会における海水中・腐食疲れに関するラウンド・ロビン・テストにも参加した<sup>3)</sup>。

## 2 耐腐食疲れ特性に対する最適治金学的因子

### 2.1 Ti-6Al-4V の低 $\Delta K$ 域における人工海水中疲れき裂伝播特性解析

#### 2.1.1 はじめに

微視組織の異なる 3 種類の Ti-6Al-4V を用いて低  $\Delta K$  域における海水中腐食疲れ特性を有効応力拡大係数範囲（以下  $\Delta K_{eff}$  と記す）を介して把握すると同時に、海水中の  $da/dN$  を大気中の  $da/dN$  比較することにより、 $da/dN$  を支配する因子について検討することを目的とする。

#### 2.1.2 実験方法

##### (1) 対象材料

化学組成は 6.54% Al-4.32% V-0.004% N-0.18%

O-0.004% H-0.28% Fe-0.011% C である。熱処理条件及び機械的性質を表 1 に示す。試料 SL の組織は溶体化処理により球状化した初析  $\alpha$  相、それと微細な  $\alpha$  が析出した  $\beta$  相から成る。試料 APL の組織は初析  $\alpha$  相と  $\alpha$  界面に存在するフィルム状  $\beta$  相から構成されており、他の試料に比べて  $\beta$  相の割合が低い。試料 AL の組織は球状化した初析  $\alpha$  相と溶体化温度から空冷する際に針状に成長した  $\alpha$  を有する  $\beta$  相から構成される。試料 SL, APL, AL の初析  $\alpha$  相の面積率はそれぞれ 40%, 82%, 58% である。

表 1 热処理条件と機械的性質

	熱処理	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_B$ (MPa)	$\delta$ (%)
SL	933°C × 50min 545°C × 6h	1170	1240	7
APL	720°C × 2h	950	1000	27
AL	950°C × 1h 720°C × 2h	960	1020	14

#### (2) 実験方法

(a) 試験片形状◆ 40 mm 幅、5mm 厚片側切欠付板。試験片長さ方向は圧延方向。(b) 応力比( $R$ )◆ 0.1, 0.5, 0.7, 0.84, 0.90 及び 0.93。(c) 応力繰返し速度◆ 23 Hz 及び 0.5 Hz。(d) 応力波型◆ 正弦波。(e) 環境◆ 30°C ASTM 人工海水。

#### 2.1.3 結果及び考察

試料 SL の海水中の  $da/dN$  と  $\Delta K$  との関係を図 1

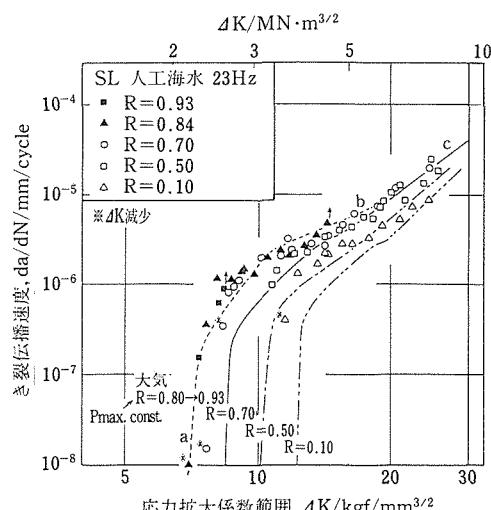
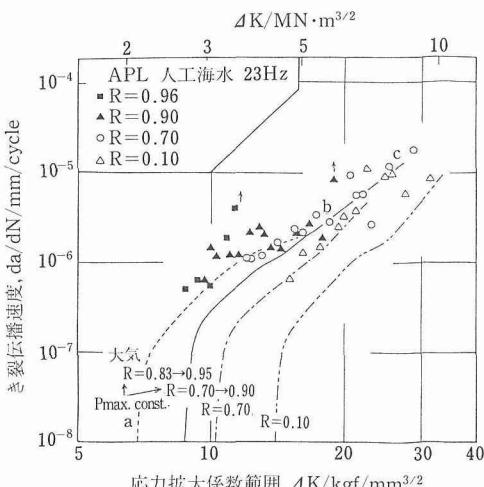
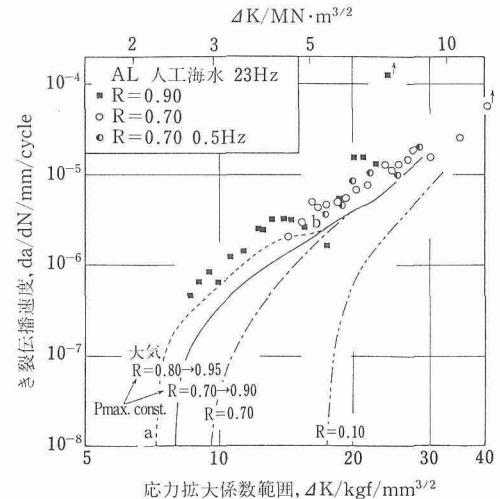
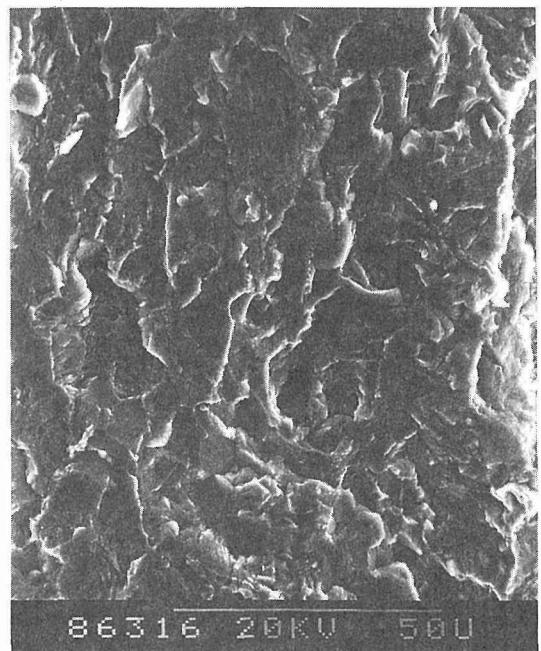


図 1 試料 SL の海水中における  $da/dN$  と  $\Delta K$  との関係

に示す。大気中の  $da/dN$ - $\Delta K$  曲線を併記する。大気中の  $da/dN$ - $\Delta K$  曲線において  $R=0.80 \rightarrow 0.93$  の曲線は  $da/dN$ - $\Delta K_{eff}$  曲線である<sup>4)</sup>。また  $R=0.80 \rightarrow 0.93$  と  $R=0.7$  の  $da/dN$  がほぼ同じになる  $\Delta K$ 、すなわち  $30 > \Delta K > 20 \text{ kgf/mm}^{3/2}$  の  $da/dN$  は  $\Delta K_{eff}$  によって表示されている。したがって図中の a, b, c を結ぶ大気中の  $da/dN$ - $\Delta K$  曲線は  $da/dN$ - $\Delta K_{eff}$  である。試料 APL 及び AL の  $da/dN$  と  $\Delta K$  との関係を図 2 及び図 3 に示す。以上の 3 図から次のことがわかる。

(i) 海水中のき裂は大気中の有効応力拡大係数下限値 ( $\Delta K_{th, eff}$ ) 以下の  $\Delta K$  では進展しない。大気中の低  $\Delta K$  域の破面は熱処理条件の異なる 3 種類の Ti-6Al-4V すべてにおいてべき開状を呈していたが、 $\Delta K$  のごく近くではべき開割れはほとんど存在しなくなり、これにかわって  $\alpha$  粒界割れと  $\beta$  相内割れが支配的である<sup>4)</sup>。この傾向は海水中の疲れ破面においても同様である。例を写真 1 に示す。 $\Delta K_{th}$  のごく近くでは海水中と大気中の破壊様式は同じである。そのために両環境間で  $\Delta K_{th, eff}$  はほぼ等しくなったものと思われる。

(ii) 低  $R$  では大気中の  $da/dN$  と海水中の  $da/dN$  には大きな相違があるが、 $da/dN$  が  $\Delta K_{eff}$  で表されていれば両環境下の  $da/dN$  はほぼ等しい。すなわち、き裂閉口の  $da/dN$  への影響をとり除いた海水の  $da/dN$  への影響はごく軽微であると言える。これは大気中の  $da/dN$  の  $R$  依存性が  $R=0.95$  まで存在する<sup>4)</sup>のに対して、海水中では  $da/dN$  の  $R$  依存性が  $R>0.5$  では存在しないことと関係している。海水中では破面の腐食溶解のためにき裂閉口効果が低減したことによる。

図2 試料 APL の海水中における  $da/dN$  と  $\Delta K$  との関係図3 試料 AL の海水中における  $da/dN$  と  $\Delta K$  との関係写真1 試料 SL の破面写真。 $\Delta K=9 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ ,  $R=0.77$ 

ると考えられる。

本実験におけるような人工海水中の疲れき裂伝播過程においては、き裂が存在するだけでき裂先端で酸素濃淡電池形成により pH が低下するとは考えられない<sup>5)</sup>。しかし、疲れにおいては荷重が繰返されるごとにき裂先端で新生面が形成されるから、それが活性化したアノードになり、その他の不動態表面がカソードとなり、溶存酸素還元による Passive-active cell を形

成、アノード溶解が進行すると考えられる。写真2に海水中疲れ破面写真を示す。

(iii) 試料SLの $da/dN$ は他の試料の $da/dN$ に比べて海水中、大気中ともに速い。試料SLの引張強さは他の試料の引張強さに比べて200MPa以上高く、1240MPaであるために疲れき伝播に対する水素感受性が高くなっている、大気中の水蒸気による水素脆化は海水中の水素脆化と同程度になっていると考えられる。

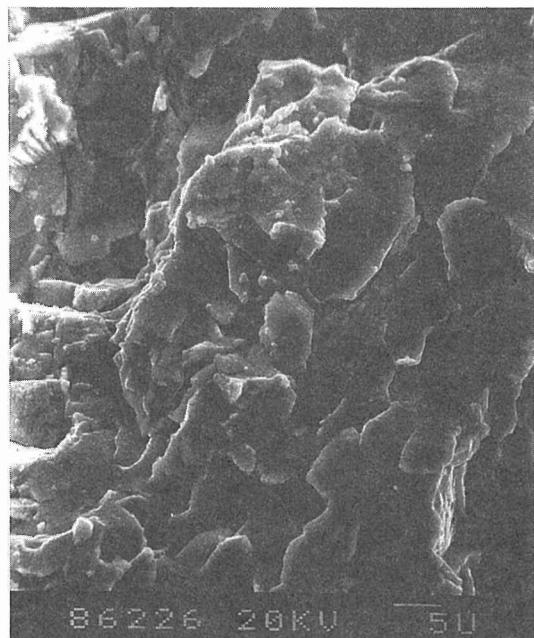


写真2 試料 APL の海水中疲れ破面写真。 $\Delta K=10\text{MPam}^{1/2}$

## 2.1.4 小括

(1) 応力比が0.1~0.7において海水中の $da/dN$ は大気中の $da/dN$ より速い。その傾向は応力比が低いほどそして $\Delta K$ が低いほど著しい。これは海水中では新生面の腐食溶解が生じるために、両環境下のき裂閉口挙動が異なるためである。

(2) 海水中の疲れき裂は大気中の有効応力拡大係数の下限値以下の $\Delta K$ で進展することはない。両環境下の $\Delta K_{th}$ 近くの破壊様式は同じである。き裂は $\alpha$ 粒界と $\beta$ 相内を伝播する。

## 3 非定常条件下の腐食疲れ

### 3.1 環境変化により生ずる過渡的疲れき裂成長

#### 3.1.1 はじめに

強力鋼においては、過陰極防食状態の場合、水素脆

性により $\Delta K$ の中間領域でき裂進展の加速が著しい。しかし、き裂進展の下限界 $K$ 値は大気中及び自然電位の海水中よりも陰極防食条件下の海水中において高い値をとる。海水中陰極防食下の疲れき裂に関する大半の実験データは定常状態（カルシウムスケールが十分き裂面に沈着する状態）で測定されたものである。

本報告は上記のことを考慮して、環境条件の変化後の陰極防食条件下の過渡的疲れき裂成長挙動を調べることを目的とする。

### 3.1.2 実験方法

#### (1) 対象材料

化学成分は0.11%C, 0.24%Si, 0.85%Mn, 0.28%Cu, 0.02%Ni, 0.81%Cr, 0.45%Moである。機械的性質は引張強さ857MPaである。

#### (2) 実験方法

- (a) 試験片形状◆片側切欠付50mm幅, 5mm厚板。
- (b) 応力比◆0.1, 引張り-引張り。
- (c) 波形◆正弦波。
- (d) 繰返し速度◆20Hz及び1Hz。
- (e) 環境◆大気及び25°C人工海水中陰極防食(Zn犠牲陽極)

### 3.1.3 結果及び考察

大気中及び海水中陰極防食下のき裂進展の下限界値( $\Delta K_{th, air}$ 及び $\Delta K_{th, Zn}$ )ならびに下限界値近傍のき裂伝播速度をASTM推奨の方法で求めた。下限界値は大気中で $5.9\text{MPam}^{1/2}$ 、陰極防食下で $14.4\text{MPam}^{1/2}$ であった。

環境変化に伴う過渡的き裂進展挙動を明らかにするためにセル中にセットされたZn板と接続した試験片をまず大気中で繰返し試験し、 $\Delta K_{th, air}$ と $\Delta K_{th, Zn}$ の間の $K$ 値に対応するき裂長さ $a_i$ に到達した時点でセル内に海水を導入した。海水導入がある場合とない場合(大気中)のき裂進展挙動を図4に示す。この「大気→海水」実験は定荷重振幅下で行っている。 $\Delta K_{th, Zn}$ に対応するき裂長さは12.1mmであり、これ

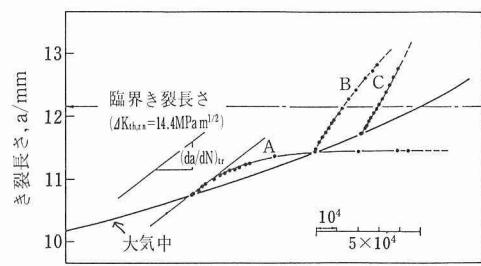


図4 海水導入後の過渡的疲れき裂進展曲線( $R=0.1, 1\text{Hz}$ , 陰極防食)

を臨界き裂長さ  $a_c$  と定義する。異なる  $a_i$  に対するデータ（曲線 A, B, C）が示されている。定常状態の疲れき裂成長の基礎データからすれば海水導入後き裂は速やかに停止するはずであるが、実際にはき裂は停止せず次のような過渡的なき裂成長現象が観察される。

(a) 環境が大気から海水（陰極防食）に急変後、 $\Delta K_{th, Zn}$  以下の条件下でもき裂は進展する。

(b) この過渡的き裂成長速度と同一応力拡大係数下の大気中のき裂成長速度の比の最大値は 4 である。

(c)  $a_i$  が  $a_c$  よりかなり小さければき裂は速やかに停留する傾向にある（曲線 A）が、 $a_i$  が  $a_c$  よりさほど小さくなければ加速されたき裂は成長して  $a_c$  を越え、このき裂はもはや停留しない（曲線 B, C）。

これらの挙動は水素脆化とカルシウムスケール折出により合理的に説明できる。環境が大気から海水（陰極防食）へ急変直後においては、水素脆化のほうがカルシウムスケールのき裂への沈着による有効応力拡大係数の低下より優位にあり、き裂成長の加速がいずれの曲線にも観察される。時間経過（繰返しの進行）に伴い、水素が材料中に拡散しき裂先端領域はより脆化する。一方カルシウムスケールによるくさび効果も増大する。両者の活発化の程度はき裂成長速度に依存する。すなわち、曲線 A ではき裂進展速度が低いため後者がより顕著であり、き裂はやがて停止する。曲線 B 及び C では前者が優先し、加速されたき裂は停止しない。

上記の結果は、環境変化後常に過渡的き裂進展が認められ、この過渡現象は疲れき裂成長の加速を導くため重要であることを示唆している。図 4 の曲線から過渡的成長速度の最大値  $(da/dN)_{tr}$  を測定し、これを用いて非定常状態の曲線  $da/dN - \Delta K$  曲線を求める。この曲線を定常状態の曲線とともに図 5 に示す。本実験条件下ではこの非定常状態き裂進展曲線は定常状態の両曲線よりも上に位置しており、この曲線は  $\Delta K$  の増加にともない、海水中の曲線に近づきまた  $\Delta K$  の減少にともない大気中の曲線に近づく。

### 3.1.4 小括

定常状態と非定常状態とでは低  $\Delta K$  領域における疲れき裂進展速度にかなりの差が存在する。したがって定常状態のデータだけから材料の疲労寿命を評価す

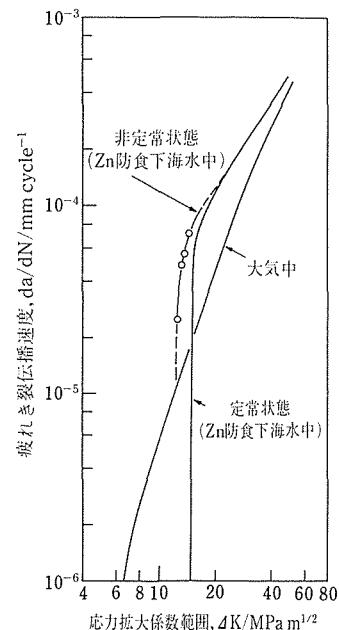


図5 図4の過渡的き裂進展曲線から求めたZn犠牲陽極下海水中における非定常疲れき裂伝播速度( $R=0.1, 1\text{Hz}$ )

ることは、特に実海洋環境でその環境条件が絶えず変動するような場合には非常に危険である。

### 3.2 高張力鋼の大気中及び海水中における2段多重変動荷重下の疲れ挙動

#### 3.2.1 はじめに

海洋構造物に加わる動的荷重の原因として波浪、台風、潮流などが考えられるが、これらはいずれも一定振幅ではなく変動振幅である。海洋構造物には応力集中係数 3.5 程度の応力集中部が多数存在する。

本研究は上記のことを考慮して、海水中及び大気中 2段多重変動応力下の疲れき裂発生及び伝播挙動を明らかにすることを目的とする。

#### 3.2.2 実験方法

##### (1) 対象材料

化学成分及び機械的性質を表2に示す。

##### (2) 実験方法

- (a) 試験片形状◆(i)き裂伝播速度測定用：CT 試験片。
- (ii)疲れ寿命測定用： $K_t = 3.5$  環状切欠付き丸棒。
- (b) 応力比◆0.1 (引張り一引張り)。
- (c) 繰返し速度◆

表2 化学成分(重量%)及び機械的性質

	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_B$ (MPa)	$\delta$ (%)
H T 80	0.105	0.24	0.82	0.25	0.96	0.45	0.41	796	848	27

20Hz (大気中), 5Hz (海水中)。(d) 波形◆正弦波。(e) 2段多重変動応力条件◆(i)応力振幅:  $\Delta\sigma_2$  (2次応力振幅)/ $\Delta\sigma_1$  (1次応力振幅) = 1.5。(ii)変動応力プロック: ( $\Delta\sigma_1 \times 9$ 回 +  $\Delta\sigma_2 \times 1$ 回) 及び ( $\Delta\sigma_1 \times 900$ 回 +  $\Delta\sigma_2 \times 100$ 回)。以後前者を (9/1) そして後者を (900/100) と記す。(f) 環境◆(i)人工海水 (ASTM-D1141-52) 中自然腐食 (-685mV vs SHE), 30°C。(ii)人工海水中Zn犠牲陽極(-1070mV vs SHE)。(iii)大気中。

### (3) 変動応力試験結果の整理法

累積損傷仮説である Miner 則を適用し、等価応力振幅  $\Delta\sigma_{eq}$  及び等価繰返し数  $N_{eq}$  で整理した<sup>7)</sup>。

## 3. 2. 3 結果及び考察

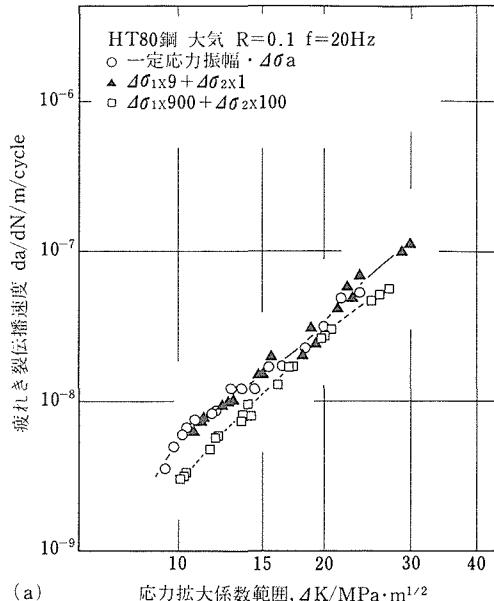
### (1) き裂伝播曲線

き裂伝播過程では理論的に Miner 則が成立する。き裂伝播過程では過大荷重が加わると応力上昇時に加速が、そして応力下降時に遅延が作用する。環境がき裂伝播に影響しない場合、き裂伝播寿命の Miner 則からのずれは上記の加速あるいは遅延により説明ができるが、経験的には遅延効果のほうが大きい<sup>8)</sup>。

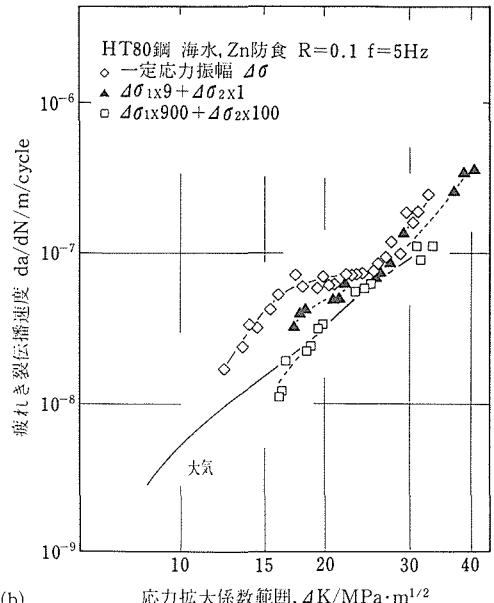
大気中及び海水中陰極防食下の  $da/dN$ - $\Delta K$  曲線を図 6 (a) 及び (b) に示す。大気中では  $da/dN$  は一定応力振幅下と (9/1) ではほとんど差がないが、(900/100) の  $da/dN$  には遅延現象がみられる。(9/1) の場合  $\Delta\sigma_1$  下のき裂進展過程においては  $\Delta\sigma_2$  で生じたき裂先端塑性域の圧縮残留応力の影響をうけて遅延を生じる。一方  $\Delta\sigma_1$  から  $\Delta\sigma_2$  へ応力が上昇する際、1回前のプロック  $\Delta\sigma_1$  時に生じたき裂先端塑性域内を 9 回の  $\Delta\sigma_1$  の繰返しによりき裂進展時に解放された圧縮残留応力の分だけ加速を生じる。この遅延の大きさと加速の大きさが偶然に一致したものと思われる。

(900/100) の場合、 $\Delta\sigma_1$  から  $\Delta\sigma_2$  へ応力が上昇する際の加速効果に比べて  $\Delta\sigma_2$  から  $\Delta\sigma_1$  への応力下降後に生じる遅延効果のほうが大きい。それは  $\Delta\sigma_2$  は連続 100 回繰返されているが加速効果は最初の 1 回だけに見られ、それに続く 99 回はトランジェントがないので加速に寄与しないのに対して、100 回の  $\Delta\sigma_2$  のうち最後の  $\Delta\sigma_2$  から  $\Delta\sigma_1$  へのトランジェントの際に生じたき裂先端の塑性変形域をき裂が一定  $\Delta\sigma_1$  で 900 回かけて通過する際遅延が生じるためと思われる。すなわち、等価応力振幅下では (900/100) の  $da/dN$  は (900/1) の  $da/dN$  とほぼ同じと考えられる。

海水中陰極防食下のき裂伝播挙動は、図 6 (b) に



(a) 応力拡大係数範囲,  $\Delta K/MPa \cdot m^{1/2}$



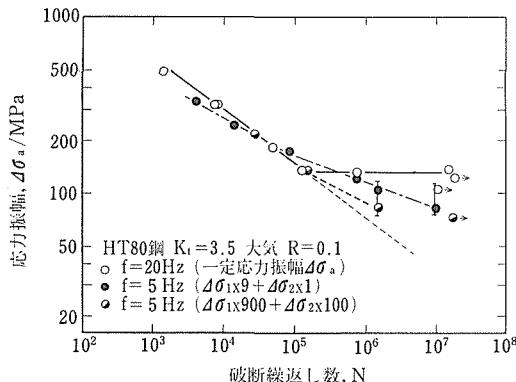
(b) 応力拡大係数範囲,  $\Delta K/MPa \cdot m^{1/2}$

図6  $da/dN$ - $\Delta K$  曲線。(a) 大気 (b) 海水中陰極防食

示したように、大気中の挙動と類似している。相違点は (9/1) においても遅延が見られることである。なお、陰極防食下の  $da/dN$  は大気中  $da/dN$  に比べて一定応力振幅下及び変動応力振幅下ともに 1.5~2 倍速い。

### (2) 疲れ寿命曲線

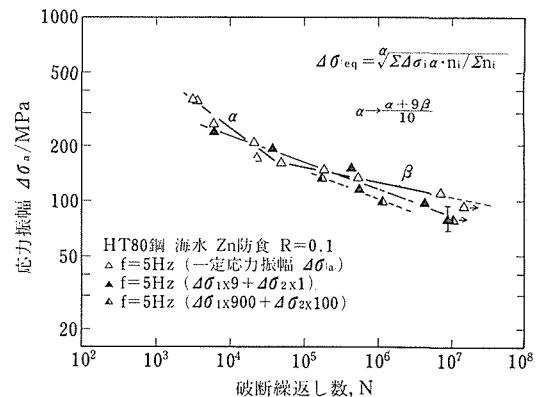
大気中における  $K_t = 3.5$  切欠付試験片の S-N 曲線を図 7 に示す。高応力振幅において (9/1) の寿命は一定応力振幅の寿命より多少短かい。中応力振幅域に

図7 大気中のS-N曲線。 $K_t = 3.5$ 

おいては両者の寿命はほぼ等しい。低応力振幅域においては前者は修正Miner則により求められたS-N曲線より長寿命側で破断する。(900/100)の寿命は中応力振幅域では(9/1)の寿命とほぼ同じであるが、低応力振幅域では短かく、応力振幅が80MPa近くでは寿命の相違は1桁近くになる。低応力振幅域では(9/1)及び(900/100)において大きいほうの応力振幅が一定応力振幅より低くても破断する。図中に変動応力振幅範囲が棒線で示されている。

海水中自然腐食下のS-N曲線を図8に示す。一定応力振幅では $10^8$ 回までに耐久限は存在しない。自然腐食下では寿命の大部分はき裂伝播によって費やされる。変動応力振幅下の寿命はMiner則により整理できる。

海水中陰極防食下のS-N曲線を図9に示す。 $10^7$ 回までに耐久限は存在せず、そして傾斜部の勾配は約 $5 \times 10^4$ 回を境にして変化する。変動応力振幅下のS-N曲線は一定応力振幅下のS-N曲線とは異った挙

図9 海水中Zn犠牲陽極防食下のS-N曲線。 $K_t = 3.5, 5\text{Hz}$ 

動を示す。長寿命域において(900/100)の寿命は(9/1)の寿命より短かく、そして両者ともMiner則あるいは修正マイナー則までの全寿命より短かい。

疲れ破断までの全寿命、 $N_t$ 、はき裂発生寿命、 $N_i$ 、とき裂伝播寿命、 $N_p$ 、の和である。大気中では $K_t = 3.5$ の場合 $N_i/N_t \approx 0.7$ である<sup>9)</sup>。この比の値は高応力振幅域では小さく、そして低応力振幅域では大きくなる。したがって $K_t = 3.5$ の場合、大気中及び陰極防食下では、低応力振幅下の $N_t$ は $N_i$ の影響を強く受けていると考えられる。

$$N_p(9/1) < N_p(900/100) \quad (1)$$

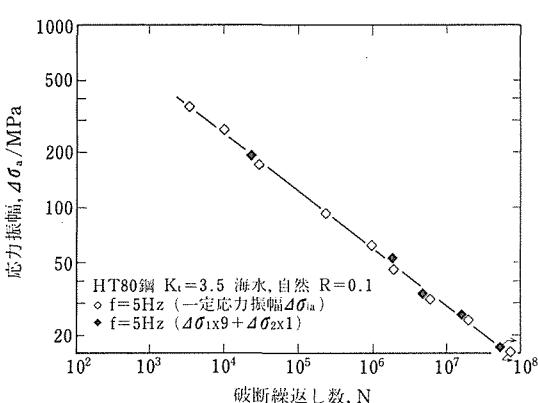
一方、図7及び9のS-N曲線より、低応力振幅域において大気中及び海水中陰極防食下では、

$$N_t(9/1) > N_t(900/100) \quad (2)$$

(1)及び(2)式は応力振幅トランジェントのき裂発生への影響とき裂伝播への影響は対立することを示している。すなわち、低応力振幅域では $N_i$ は次式のようになっている。

$$N_i(9/1) > N_i(900/100) \quad (3)$$

(3)式は一つのブロックの中で繰返す $\Delta\sigma_2$ と $\Delta\sigma_1$ の数が一定でもその組合せを変えることにより $N_i$ が異なることを意味している。(3)式は大気中及び陰極防食下で成立するので、これは力学特性に関する問題に限定できる。変動応力下のき裂伝播挙動がき裂先端の残留応力で説明できるのに対して、き裂発生挙動は切欠先端の繰返し硬化あるいは軟化挙動に関係していると考えられる。1ブロック内の順序や組合せにより繰返し過程で生じるヒステリシスループはどのように変化するのか、そして硬化あるいは軟化飽和繰返し数は影響されるのかどうかを調べる心要がある。

図8 海水中自然腐食下のS-N曲線。 $K_t = 3.5, 5\text{Hz}$

- (1)  $K_t=3.5$  の切欠付試験片の2段多重変動応力下の疲れ寿命において海水中自然腐食下ではMiner則が成立する。しかし大気中及び陰極防食下ではMiner則は成立しない。この場合変動応力振幅のうち大きいほうの応力振幅が一定応力振幅の破断応力より低い場合でも破断する。
- (2) 応力振幅のトランジェントは疲れき裂発生及び伝播に対して相対立する影響を及ぼす。

#### 4 極限的環境下での腐食疲れ

##### 4.1 高強力鋼の海水中疲れに及ぼすフレッティング損傷の影響

###### 4.1.1 はじめに

繰返し応力や振動によって微小な相対すべりを伴う構造部材の接合部あるいは接触部ではフレッティング損傷によって疲れ強度は著しく低下する。疲れ寿命を支配するフレッティング損傷の飽和する時期は環境の影響を著しく受ける<sup>2)</sup>。本研究はこのフレッティング損傷の飽和時期への鋼種及び繰返し速度の影響を明らかにすることを目的とする。

###### 4.1.2 実験方法

###### (1) 対象材料

化学成分及び機械的性質を表3に示す。

###### (2) 実験方法

- (a) 試験片形状◆図10に試験片形状を示す。(b) 応力比◆0.1, 引張り-引張り。(c) 波形◆正弦波。(d) 繰返し速度◆20及び1Hz。(e) 環境◆25°C 人工

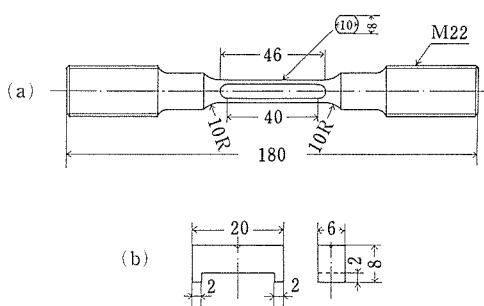


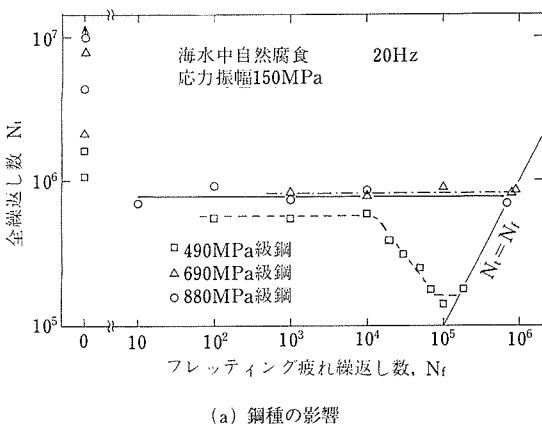
図10 (a) フレッティング疲れ試験片 (b) パッド試験片形状

海水 (ASTM D1141-75)。

疲れ寿命に及ぼすフレッティング損傷の影響及び繰返し数に伴う損傷飽和挙動を調べるために、ある繰返しだけフレッティング疲れ試験を行った後、パッドを取りはずし、引き続き同一応力振幅で通常の疲れ試験に移行する寿命試験（以後、中断フレッティング疲れ試験とよぶ）を行った。

##### 4.1.3 実験結果及び考察

中断フレッティング疲れ試験結果を図11(a)に示す。 $N_t = N_f$ 線上の実験点は純フレッティング疲れ寿命を、そして $N_f = 0$ における実験点はフレッティング



(a) 鋼種の影響

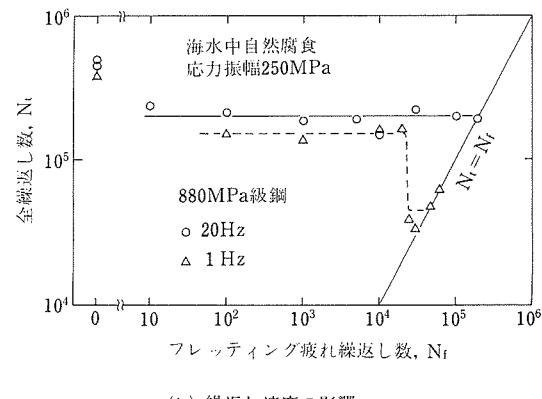


図11 疲れ寿命に及ぼすフレッティング疲れ繰返し数の影響

表3 化学成分(重量%)及び機械的性質

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_B$ (MPa)	$\delta$ (%)
490MPa 級鋼	0.25	0.29	1.20	—	—	—	—	364	540	29
690MPa 級鋼	0.32	0.38	1.40	—	—	—	—	682	808	17
880MPa 級鋼	0.18	0.32	1.26	1.04	0.60	0.49	0.26	917	1010	15

の関与しない純疲れ寿命を示す。690 及び 880 MPa 級鋼の  $N_t$  は  $10 \sim 10^3$  程度の  $N_f$  によって通常の疲れ寿命より低下して純フレッティング疲れ寿命 ( $8 \times 10^5$ ) に一致し、それ以上に  $N_f$  が増加しても  $N_t$  は変化しない。すなわちフレッティング損傷被害が飽和する限界繰返し数は全繰返し数の 0.1% 以下で、飽和は 1 段で起こる。

一方、490 MPa 級鋼の  $N_t$  は  $10^2$  以下の  $N_f$  で通常の疲れ寿命より低下し、 $N_f$  が  $10^3 \sim 10^4$  に増加してもその寿命のままで変化しない。しかし  $N_f$  が  $2 \times 10^4$  以上になると  $N_t$  は  $N_f$  の増加とともに更に低下し、 $7 \times 10^4$  以上の  $N_f$  で  $N_t$  は再び一定となり、その値は純フレッティング疲れ寿命 (約  $1.6 \times 10^5$ ) に一致する。すなわち、純フレッティング損傷の飽和は 2 段で起こり、限界繰返し数は全繰返し数の約 40% である。

1 及び 20 Hz における中断フレッティング疲れ試験の結果を図 11 (b) に示す。20 Hz では損傷飽和は 1 段で起こり限界繰返し数は全繰返し数の 0.005% 以下であるのに対し、1 Hz では  $N_f$  が  $2 \times 10^4$  までは 1 段目の損傷飽和が、 $3 \times 10^4$  以上で 2 段目の飽和が起こり、限界繰返し数は全繰返し数の約 60% である。

以上のように、損傷飽和が 1 段で起こり、飽和を生ずる限界繰返し数が全繰返し数の 0.1% 以下の場合 (I) と、損傷飽和が 2 段で起こり、限界が全繰返し数の 40~60% の場合 (II) に大別できる。グループ I の損傷飽和及びグループ II の 1 段目の飽和が大気中の結果にはみられない海水中特有の現象がある。

一般にフレッティング作用下の疲れき裂はその伝播初期段階でフレッティングの影響を受け、き裂伝播速度は加速され<sup>10)</sup>、またき裂伝播方向は応力振幅、接触面圧、摩擦応力振幅からなる組合せ応力状態に依存する。摩擦応力振幅は接触面圧と摩擦係数の積である。摩擦係数は海水中自然腐食下では鋼種や繰返し速度に依存せず、0.3~0.4 であった。このようにフレッティング作用下の力学的条件がほぼ同じであるにもかかわらずき裂伝播はグループ I ではフレッティングの影響を受けず、グループ II ではその影響を受ける。

グループ I においては、飽和下限界繰返し数に相当するフレッティング損傷によってピットの生成は加速され、 $10^4$  を超える繰返し数でそのピットにき裂が発生する。下限界繰返し数以上のフレッティング損傷付与は全繰返し数に影響を及ぼさないので、グループ I においては通常疲れ寿命に比べて初期のピット形成加速分だけ寿命が短くなったと考えられる。したがってき裂伝播方向は、写真 3 (a) 及び (b) に示すよう

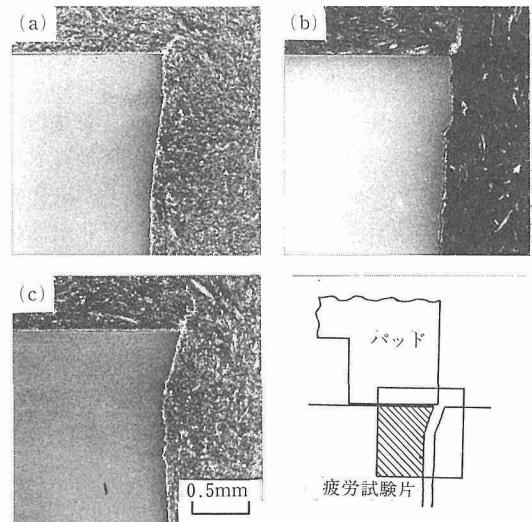


写真3 破断試験片のき裂伝播状況

- (a) 880 MPa 級鋼, 応力振幅 250 MPa, 20 Hz  
 (b) 690 MPa 級鋼, 応力振幅 150 MPa, 20 Hz  
 (c) 490 MPa 級鋼, 応力振幅 150 MPa, 20 Hz

に、フレッティングの影響を受けず、繰返し応力軸に対して  $90^\circ$  の方向である。

一方、グループ II においては 1 段目の損傷飽和によってピット生成が加速されるのはグループ I と同様であるが、き裂伝播初期段階のき裂伝播方向は写真 3 (c) に示すように応力軸に対して  $75 \sim 80^\circ$  である。それ故 2 段目の飽和が生じた  $10^4 \sim 10^5$  の繰返し数でフレッティングによりき裂が発生伝播して寿命が低下したと考えられる。き裂伝播方向が応力軸に対して  $90^\circ$  より小さいき裂長さ (写真 3 (c) では約 0.5 mm) まではフレッティングによる伝播の加速を受ける。いずれの損傷飽和挙動を示すかは、フレッティングによりピット生成の加速のみを受けた場合のき裂伝播挙動とフレッティングによるき裂発生・伝播挙動との競合関係に依存すると考えられる。

#### 4. 1. 4 小括

- (1) 海水中自然腐食下でフレッティング損傷被害の飽和を生じる限界繰返し数は鋼種及び繰返し速度に依存し、全寿命の 0.1% 以下の場合 (I) と 40~60% の場合 (II) に大別される。
- (2) き裂伝播初期段階のき裂は、I では繰返し応力軸に対して直角に、II では直角より小さな角度で進展する。
- (3) I ではフレッティングによるピット形成加速分だけ通常疲れ寿命より低下するが、II ではフレッティングによるき裂の発生・伝播により低下すると考えられると損傷飽和とき裂伝播の関係はよく説明できる。

## 4.2 切欠付高張力鋼の人工海水中陰極防食下の疲れ強さ

### 4.2.1 はじめに

800MPa 級高張力鋼を用いて、実際の海洋構造物にとって重要な応力集中の人工海水中陰極防食下の疲れ強さへの影響を大気中あるいは海水中自然腐食下の疲れ強さと比較することにより、海洋構造物用材料の疲れ強さに対する水素脆性の影響を明らかにすることを目的とする。

### 4.2.2 実験方法

#### (1) 対象材料

化学成分及び機械的性質を表 4 に示す。

#### (2) 実験方法

(a) 試験片形状◆  $K_t = 3.5$  の環状切欠付試験片。比較材として  $K_t = 1.04$  の砂時計形試験片を使用。(b) 応力比◆ 0.10 及び 0.50 (引張り-引張り)。(c) 波形◆ 正弦波。(d) 繰返し速度◆ 20Hz (大気中), 0.5Hz (海水中)。(e) 環境◆ 人工海水中自然腐食下 (-685mV, Ag/AgCl) 及び Zn 犠牲陽極 (-1070mV, Ag/AgCl)。30°C, 空気飽和。

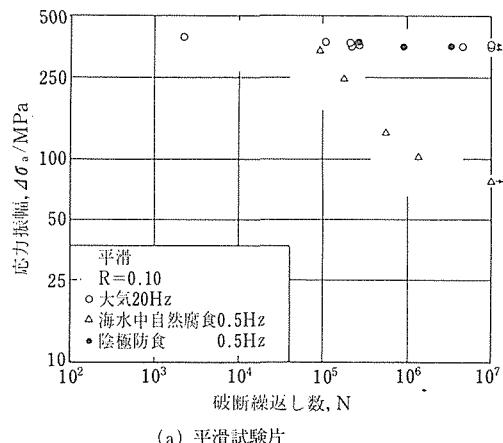
### 4.2.3 結果及び考察

平滑試験片及び  $K_t = 3.5$  の切欠付試験片の応力振幅  $\Delta \sigma_a$  と破断寿命  $N$  との関係を図 12 (a) 及び (b) に示す。平滑試験片において大気中の  $\Delta \sigma_a$ - $N$  曲線と陰極防食下の  $\Delta \sigma_a$ - $N$  曲線は等しい。

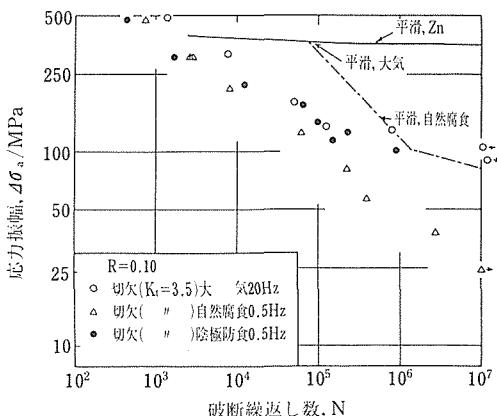
$K_t = 3.5$  の切欠付試験片の場合、大気中では耐久限が存在し、それは 130MPa である。自然腐食下の  $N$  は大気中の  $N$  の 4 割程度である。海水中自然腐食下の  $10^7$  強度は平滑試験片の場合と同様に大気中のそれの約 1/5 である。

陰極防食下の  $N$  は、 $\Delta \sigma_a$  が 300~500MPa の場合、自然腐食下の約 1/2 である、陰極防食の効果は全く認められない。むしろ寿命は陰極防食により大幅に短くなる。この原因として不十分な陰極防食とカソード分極による水素の存在が考えられる。しかしながら、き裂発生個所には自然腐食下でみられるようなピットは観察されないし、また水素が関与する場合に見られる粒界割れあるいはへき開割れも存在しない。

$\Delta \sigma_a$  が 120~130MPa になると陰極防食下の  $N$  と大気中の  $N$  はほぼ同じ水準になる。この場合き裂発



(a) 平滑試験片



(b)  $K_t = 3.5$  の切欠付試験片

図12 各種環境下の  $\Delta \sigma_a$ - $N$  曲線。R=0.10

生個所付近には粒界割れが観察されるようになる。

陰極防食下では切欠付試験片は大気中の耐久限より低い 100MPa の  $\Delta \sigma_a$  でも破断する。この場合、写真 4 に示すように粒界割れはき裂発生点から約 2mm 内側に至るまでの広い領域にわたって観察される。

陰極防食下ではカソード分極による水素のために切欠感度が上昇するので、高張力鋼においてはき裂発生寿命は、高応力振幅の場合、自然腐食下の発生寿命よりも短くなることが図 12 (b) より予想される。

一方、切欠きから発生したき裂の応力拡大係数はき裂長さの関数であり、そして初期の  $da/dN$  は切欠きに起因する残留応力の影響を受ける。本疲れ試験の応

表4 化学成分(重量%)及び機械的性質

	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_B$ (MPa)	$\delta$ (%)
H T 80	0.10	0.23	0.76	0.27	0.02	0.79	0.45	815	862	23



写真4 き裂発生点から 2mm 内側の破面写真

力比は 0.10 であるので、切欠先端の塑性変形域中には圧縮残留応力が生じる<sup>11)</sup>。したがって切欠きから発生直後のき裂の有効応力拡大係数は極めて小さく、 $da/dN$  は切欠きの影響を受けないき裂の  $da/dN$  に比べて著しく遅い。しかし、残留応力はき裂長さの増大とともに減少するので、有効応力拡大係数はき裂長さとともに増大する。これが海水中陰極防食下になると、水素による  $da/dN$  の加速と電解生成物のき裂面への付着に伴うき裂閉口あるいはすべり阻止による  $da/dN$  の遅延という相反する因子がき裂伝播の初期に作用する。

水素の  $da/dN$  への影響が大きいのは、き裂先端の塑性変形域大きさと前オーステナイト粒大きさが同じ大きさになる応力拡大係数範囲においてである<sup>12)</sup>。

電解生成物は、き裂伝播速度が遅いほど破面に付着しやすい。したがって切欠きから発生したき裂長さが短いほど、そして応力振幅が低いほど  $da/dN$  への電解生成物によるき裂閉口の影響は大きい。

粒界破面率とき裂発生点からの相対き裂長さとの関係を図13に示す。陰極防食下で粒界割れの現れるき裂長さには限界があり、それは  $\Delta\sigma_a$  に依存している。自然腐食では陰極防食下の場合と異なり  $\Delta\sigma_a$  の高低に関係なく、き裂伝播初期では粒界割れは観察されない。自然腐食下の場合陰極防食下の場合に比べて粒界割れの現れる領域は狭く、き裂伝播に対する水素の影響は比較的少ない。

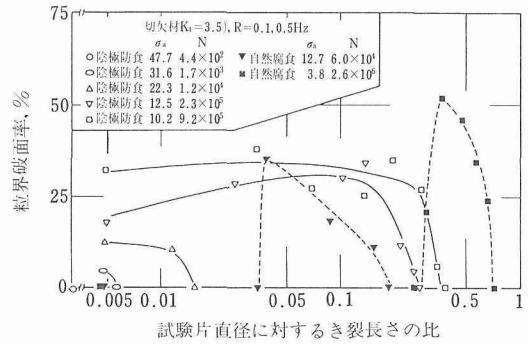
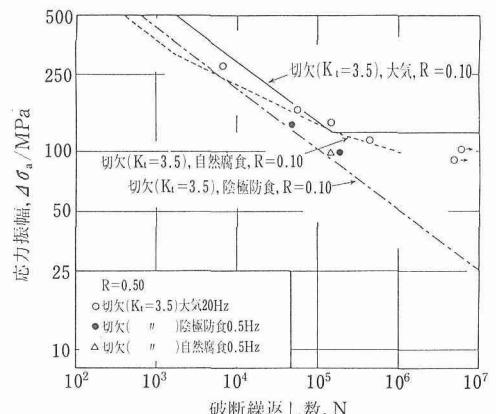


図13 粒界面率と相対き裂長さとの関係

$R=0.5$  の場合の  $\Delta\sigma_a$  と  $N$  との関係を図14に示す。大気中及び海水中自然腐食下の破断寿命は  $R=0.1$  における破断寿命とほぼ同じである。しかし、陰極防食下では破断寿命は  $R=0.1$  の場合に比べて著しく短くなる。これは  $R$  が高くなることにより電解生成物によるき裂閉口が少なくなるためである。

図14  $\Delta\sigma_a$ - $N$  曲線。 $R=0.40$ 

#### 4. 2. 4 小括

- (1) 切欠付試験片の疲れ寿命に対する陰極防食の効果は平滑試験片に対する陰極防食の効果に比べて著しく劣る。陰極防食下では大気中の耐久限より低い応力振幅でも破断する。陰極防食下の効果は応力比が高くなるとともに低下する。
- (2) (1)は水素による切欠きからのき裂発生寿命の減少とその度合の応力振幅依存性、及びき裂伝播初期段階における電解生成物によるき裂閉口に基づくき裂伝播寿命の増大により説明できる。

#### 4. 3 環境効果による破壊モード遷移の消失

##### 4. 3. 1 はじめに

通常疲れき裂は初期には試料面に対して  $90^\circ$  を成す面(引張軸に垂直な面)で成長し、その後き裂面は  $45^\circ$  を成す面の方向へ回転していく。この破壊モードの遷移はき裂先端近くでの応力状態が平面ひずみから平面応力に変化していくことにより説明されている。本研究は2種類の高張力鋼について大気中と海水中の疲れ過程における破壊モード遷移現象を調べることを目的とする。

#### 4. 3. 2 実験方法

##### (1) 対象材料

化学成分及び機械的性質を表5に示す。

##### (2) 実験方法

- (a) 試験片形状◆片側切欠付50mm幅, 5mm厚板。
- (b) 応力比◆0.10。(c) 波形◆正弦波。(d) 繰返し速度◆1Hz。(e) 環境◆大気及び人工海水。

#### 4. 3. 3 結果及び考察

写真5に大気中及び海水中で疲れ破壊したA鋼のマクロ写真を示す。試料表面上でのき裂進展状況を図15に示す。A鋼においては、大気中のき裂は表面と  $90^\circ$  を成す面を成長し、13.2mmの遷移き裂長さからき裂径路は次第に  $45^\circ$  を成す面へと回転移行する。しかしながら海水中では、剪断モードの擬静的破壊が生ずる最終破壊段階を除いて、き裂はそのほぼ全域で  $90^\circ$  の面を進展する。同様の傾向はB鋼でも認められるが、A鋼ほど顕著ではない。それは高  $\Delta K$  域でA鋼のほうがB鋼より高伝播速度を示すことと関連していると思われる。

実際の応力状態は大気中と海水中において差はない

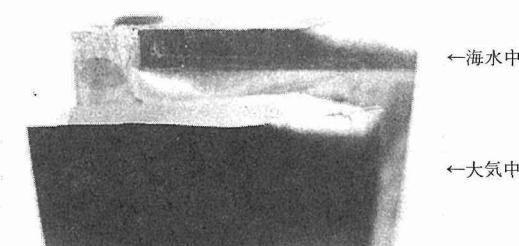


写真5 大気中及び海水中におけるA鋼の疲れ破壊マクロ写真

はずであるにもかかわらず、この陰極防食下で破壊モード遷移が消失することは興味深い現象である。この遷移消失に対して以下の3つの機構が関与していると考えられる。

##### 機構1

破壊モードの遷移は有効応力拡大係数のある固有値で生ずる<sup>13)</sup>。しかし今回使用した両環境下の有効応力拡大係数比の差は高々10%程度であるので、この説は適用できない。

##### 機構2

疲れき裂は環境に依存する応力拡大係数下限界値  $\Delta K_{th}$  以上で進展する。高応力繰返しを受けた材料の見かけの下限界値  $\Delta K'_{th}$  は残留応力のために  $\Delta K_{th}$  より通常高い。したがって図16に模式的に示すように定荷重疲れの場合、 $\Delta K'_{th}$  はき裂成長に伴い増加する。もし  $K$  がある値に達したときに破壊モード遷移が生じ、そして海水中の  $\Delta K'_{th}$  が大気中の  $\Delta K'_{th}$  より低いと仮定すると、破壊モードの大気中と海水中の違いは以下に述べるように第Nサイクル時に生ずる。

海水中ではP点で  $90^\circ$  を成す面での破壊が進行す

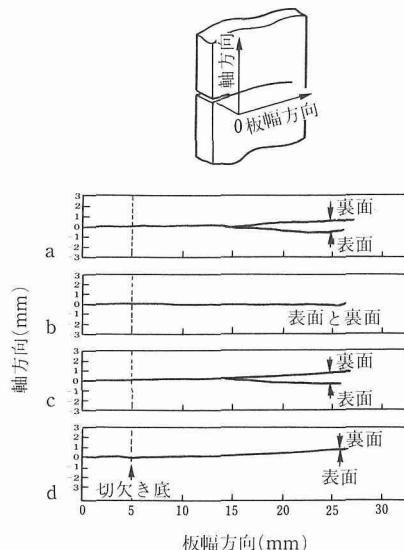


図15 試料表面上でのき裂進展のprofile。(a) A鋼: 大気中, (b) A鋼: 海水中 (c) B鋼: 大気中, (d) B鋼: 海水中

表5 化学成分(重量%)及び機械的性質

	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	V	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_B$ (MPa)	$\delta$ (%)
A	0.17	0.44	1.31	0.012	0.02	0.026	0.002	0.034	388	559	29
B	0.12	0.24	0.85	0.29	0.02	0.81	0.45	—	812	857	22

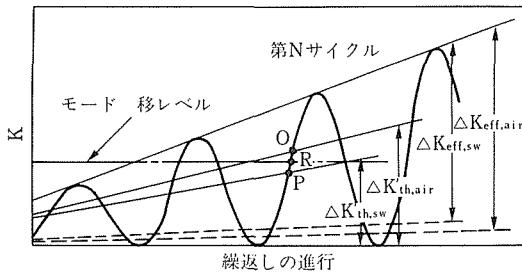


図16 大気中及び海水中での繰返しの進行に伴って生ずる  $\Delta K'_{th}$  と  $\Delta K_{eff}$  の変化

る。これは遷移が生ずる  $K$  (R点) がP点よりも高いからである。したがって、1サイクルの過程で、すべりは平面ひずみ状態で起こり、その後平面応力状態で生ずると考えられる。しかしながら、いったんき裂先端が平面ひずみ状態で変形し始めると  $K$  が遷移点を越えても前の応力状態で変形し続けるであろう。一方、大気中ではき裂先端の変形はQ点以上で生ずる。Q点の  $K$  値はR点の  $K$  値よりも高いので、この変形は剪断モードである。この機構により海水中の破壊モード消失は合理的に説明できるが、 $\Delta K'_{th}$  値が大気中と海水中とで大きく異なることを示す実証データではなく、現在この機構を強く支持できる段階にはない。

### 機構3

両鋼とも疲れ破壊は大気中に比較して海水中ではより脆的に生ずる。とくに海水中でのA鋼の破面は脆性破面が支配的である。この海水中での脆性破壊は、「き裂先端の鈍化と再鋭化」で特徴づけられる延性破壊と競合している。脆性破壊で生ずるき裂進展は90°でflatなモードになるとされる。この機構は六方晶型の材料に観察されるflatモード破壊<sup>14)</sup>と本質的に同一のものと思われ、この機構は最も現実的で実際に生じている可能性が高いと考えられる。

### 4.3.4 小括

大気中及び海水中で中強度鋼と高強度鋼の疲れき裂進展過程における破壊モードを調べ、90°から45°への破壊モードの遷移は環境によって影響されることを明らかにした。

## 5 表面処理による耐腐食疲れ特性向上に関する研究

### 5.1 電子ビームによる高強度鋼の表面改質

#### 5.1.1 はじめに

高強度鋼は真空中や比較的穏やかな環境下では強度と韌性を兼ね備え、すぐれた機械的性質を示す。しか

しこの材料は腐食性環境下では脆化しやすいので、何らかの表面改質によりその特性劣化を軽減することができれば、信頼性が向上すると同時に使用可能な環境が拡大する。高エネルギー密度源による表面改質の特徴は母材の性質を保持しながら表面のごく近傍のみを改質できる点にある。局所的な急速加熱冷却によって表面を急冷凝固相、微細均一組織、合金相などで覆うことができる<sup>15,16)</sup>。

本研究は高強度鋼に電子ビームを照射することにより材料の表面を改質することを目的とする。

#### 5.1.2 実験方法

##### (1) 対象材料

市販のHT50鋼(0.15C, 1.4Mn, 0.4Si, 0.27Ni, 0.19Cu)及び4340鋼(0.4C, 0.3Si, 0.7Mn, 1.85Ni, 0.8Cr, 0.2Mo),それに高周波真空溶解した純鉄である。4340鋼には845°C×1h後油冷, 540°C×2h焼戻し, 純鉄には700°C×30minの熱処理を施して組織調整を行った。

##### (2) 実験方法

(a) 電子ビーム照射 ◆ 5×25×70 (mm) の試料を水冷鋼板上で冷却しながら電子ビームを照射した。急冷凝固相の厚さは数百μmであった。

(b) 分極測定 ◆ 自然腐食電位に保持後 1mV/s の走査速度でアノード分極した。腐食電流密度はカソード分極曲線のターフェル線を外挿して自然腐食電位との交点から求めた。

#### 5.1.3 結果及び考察

HT50鋼の電子ビームによる表面溶融前及び後の微視組織写真を写真6(a)及び(b)に示す。表面溶融前はフェライト・パーライトの多層組織、そして表面溶融後は焼入れマルテンサイト組織である。アノード分極曲線の例を図17(a)及び(b)に示す。表面溶融処理前に認められる電流密度・電位曲線の振動現象が電子ビームによる表面溶融処理によって消失することがわかる。また不動態保持電流密度も表面溶融処理によって低下する。この表面溶融処理したHT50鋼の不動態保持電流密度は純鉄の値に近い。腐食電流密度は表面溶融前は $1.4 \times 10^3 \mu A/cm^2$ 、そして表面溶融後は $7.3 \times 10^2 \mu A/cm^2$ である。

以上の結果からフェライト・パーライト組織の分極曲線の特徴は炭化物相の存在を反映していると考えられ、この組織に高エネルギー密度源による表面溶融処理を施すことによりこれらの炭化物は基地に固溶し耐食性は向上する。

#### 5.1.4 小括

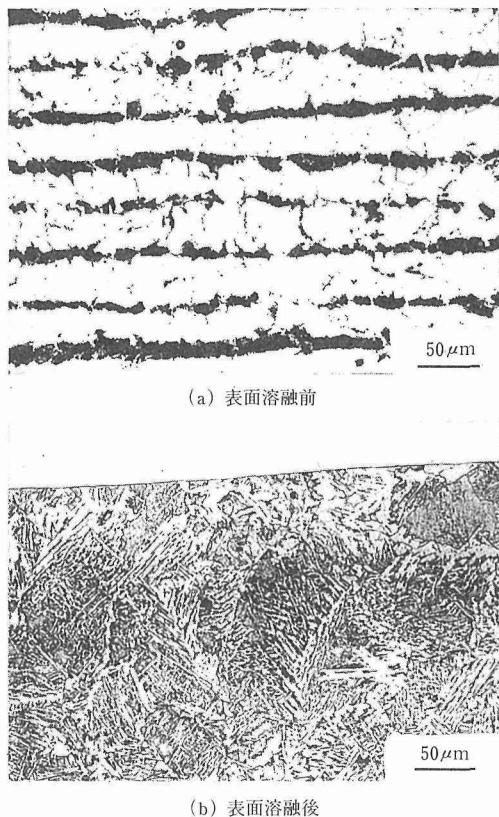


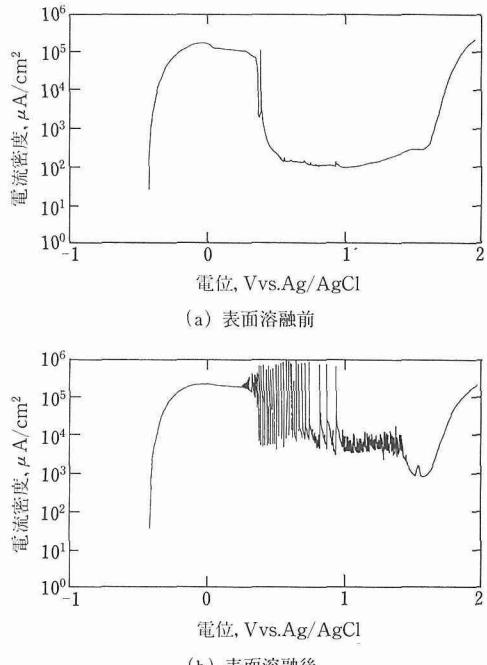
写真6 HT50 鋼の微視組織写真

電子ビームのような高エネルギー密度源による表面改質は高強度鋼に対して耐食性向上のための有力な手段として期待できる。

## 6 結 言

基礎的観点から材料設計、材料選択、構造物設計、事故原因解析などに寄与できる強力材料の海水中疲れ強度特性を把握する研究を行った結果、

- (1) 高張力鋼においては溶接個所程度の応力集中部を有する試験片の疲れ寿命に対する海水中陰極防食の効果は、平滑試験片に対する陰極防食の効果に比べて著しく劣る；
- (2) 大気から海水中陰極防食へ急変する環境（非定常状態）下の疲れき裂伝播速度には、常時海水中陰極防食（定常状態）下の疲れき裂伝播速度に比べて、大きな加速現象が見られる；
- (3) 高張力鋼の海水中の疲れ寿命はフレッティングによって著しく低下するが、その際フレッティングの影響は疲れ破断までの繰返し数の0.1%以内の最初の10~100回の繰返し数で飽和し、残りのほとんどのフレッティング繰返し数は寿命低下に寄与しない場合

図17 HT-50 鋼の 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中のアノード分極曲線

がある。このことは通常フレッティングの存在が予測されない場合でもフレッティング疲れによる破壊が生じる可能性がある；などを明らかにした。

以上の結果は海洋構造物用材料の疲れ特性に関する信頼性を確保するためには、平滑試験片を用いて海水中で通常の疲れ試験を行っただけでは不十分であり、種々の極限的条件を想定した基礎的研究を行うと同時にそれに対応するデータを積重ねることが重要であることを示唆している。

## 参 考 文 献

- 1) 内山郁ら：金属材料技術研究所研究報告集, 5 (1984), 1.
- 2) 中沢興三, 角田方衛, 河部義邦, 丸山典夫：鉄と鋼, 74 (1988), 725.
- 3) 鉄鋼材料の海水中腐食疲労・応力腐食割れデータ集 (Vol. 1 数値データ, Vol. 2 プロット線図)：鉄鋼基礎共同研究会, 鉄鋼の環境強度部会 (部会長駒井謙治郎), (1986).
- 4) 角田方衛, 丸山典夫, 中沢興三：鉄と鋼, 74 (1988), 365.
- 5) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史郎：防食技術, 29 (1980), 558.
- 6) ASTM E-24 "Fatigue Crack Growth Measurement and Data Analysis", ASTM STP 738 (1981), 340.
- 7) 中村宏, 岡崎章三：日本材料強度学会誌, 12 (1977), 57.
- 8) 小寺沢良一：日本機械学会論文集 A, 49 (1983), 884.
- 9) Pearson, S. : "Royal Aircraft Establishment", Technical Report

71109, (1971).

- 10) Alic, J. A. and Hawley, A. L. : Wear, **56** (1979), 377.
- 11) 角田方衛, 内山郁 : 材料, **26** (1977), 518.
- 12) 角田方衛, 丸山典夫, 内山郁 : 鉄と鋼, **69** (1938), 428.
- 13) Hertzberg, R. W. and von Euw, E. F. J. : Int. J. Fracture Mech., **7** (1971), 349.
- 14) Frost, N. E. : Metallurgia, **70** (1964), 113.
- 15) Moore, P. G. and McCafferty, E. : J. Electrochemical Soc., **128** (1981), 1391.
- 16) Whng, R. and Merz, D. : Crrosion-NACE, **40** (1984), 272.

## 研究発表

(口頭)

- 1) 高強度鋼の海水中疲労き裂進展挙動に及ぼす過大荷重の影響, 堀部 進, 角田方衛, 日本金属学会, 60. 4.
- 2) 時効硬化鋼の腐食疲労き裂進展, 浜野隆一, 日本金属学会, 60.4.
- 3) 800MPa 級高張力鋼の各種海水環境下における疲れ挙動, 角田方衛, 丸山典夫, 堀部 進, (社)腐食防食協会, 60. 5.
- 4) 非定常海水環境下における高強度鋼の疲労き裂伝播特性, 堀部進, 角田方衛, 日本金属学会, 60. 10.
- 5) 保留用高張力鋼の海水中フレッティング疲労, 中沢興三, 角田方衛, 丸山典夫, 河部義邦, 日本鉄鋼協会, 60. 10.
- 6) 800MPa 級高張力鋼切欠材の海水中電気防食下の疲れ強さ, 角田方衛, 丸山典夫, 日本鉄鋼協会, 60. 10.
- 7) 2相ステンレス鋼の海水環境下における疲れ破面解析, 丸山典夫, 中沢興三, 角田方衛, 日本鉄鋼協会, 60. 10.
- 8) 時効硬化鋼の腐食疲れき裂進展に及ぼす繰返し周波数の影響, 浜野隆一, 角田方衛, 日本鉄鋼協会, 61. 4.
- 9) Ti-6Al-4V の大気中低応力拡大係数域における疲れき裂伝播特性の解析, 角田方衛, 丸山典夫, 中沢興三, 日本鉄鋼協会, 61. 10.
- 10) Ti-6Al-4V の低応力拡大係数域における人工海水中疲れき裂伝播特性の解析, 角田方衛, 丸山典夫, 日本鉄鋼協会, 61. 10.
- 11) 変動荷重疲労下における転位／析出物相互作用の解析, 堀部 進, 日本金属協会, 61. 10.
- 12) 海水環境における高張力鋼の腐食挙動, 丸山典夫, 角田方衛, 日本鉄鋼協会, 62. 4.
- 13) 電子ビーム照射による腐食特性の改善, 浜野隆一, 入江宏

- 定, 野田哲二, (社)腐食防食協会, 62. 5.
- 14) 二相ステンレス鋼と高張力鋼の海水中フレッティング疲労, 中沢興三, 角田方衛, 河部義邦, 日本鉄鋼協会, 62. 10.
- 15) 切欠付 80kgf/mm<sup>2</sup> 級高張力鋼の海水中電気防食下における変動応力下の疲労強度, 丸山典夫, 角田方衛, 日本鉄鋼協会, 62. 10.
- 16) Factors Controlling the Cyclic Deformation of Aged Alloys, Horibe, S. and Laird, C., 金属疲労の基本メカニズムに関する国際会議(チェコスロバキア), 63. 4.
- (誌上)
- 1) Transient Fatigue Crack Growth Caused by Change in Environmental Condition, Horibe, S. and Sumita, M., J. Mat. Sci. Lett., **4** (1985), 1498.
- 2) 切欠付 80kgf/mm<sup>2</sup> 級高張力鋼の人工海水中電気防食下の疲れ強さ, 角田方衛, 丸山典夫, 鉄と鋼, **73** (1987), 349.
- 3) 高強度鋼の海水環境各種条件下における疲労強度, 丸山典夫, 角田方衛, 堀部 進, 鉄と鋼, **73** (1987), 358.
- 4) Crrosion Fatigue in Simulated Aggressive marine Environment, Maruyama, N., Horibe, S. and Sumita, M., J. of Mat. Sci. Letter., **5** (1986), 953.
- 5) The Effect of Microstructures on the Fatigue Crack Growth Behavior of Precipitation Hardened Steels in Corrosive Environment, Hamano, R., Metall. Trans., **19A** (1988), 1461.
- 6) Ti-6Al-4V の低応力拡大係数域における大気中疲れき裂伝播特性の解析, 角田方衛, 丸山典夫, 中沢興三, 鉄と鋼, **74** (1988), 365.
- 7) Ti-6Al-4V の低応力拡大係数域における人工海水中疲れき裂伝播特性の解析, 角田方衛, 丸山典夫, 鉄と鋼, **74** (1988), 1854.
- 8) The Effect of Seawater on Fracture Mode Transition in Fatigue, Horibe, S., Nakamura, M. and Sumita, M., Int. J. Fatigue, **7** (1985), 224.
- 9) 高張力鋼の大気中および海水中陰極防食下における2段多重変動荷重下の疲労挙動, 丸山典夫, 角田方衛, 鉄と鋼, 投稿中.
- 10) On Crack of Precipitation Hardened Steels in Aqueous Solution, Hamano, R., Metall. Trans., **20A** (1989), 1055.
- 11) Roles of Precipitates on Corrosion Fatigue Crack Growth of High Strength Steels in Corrosive Environments, Hamano, R., J. Mater. Sci., **24** (1989), 693.

# 強力チタン合金の性能向上に関する研究

指定研究

強力材料研究部

河部義邦<sup>\*1</sup>, 貝沼紀夫<sup>\*1</sup>, 藤田充苗<sup>\*1</sup>,  
萩原益夫<sup>\*1</sup>, 宗木政一<sup>\*1</sup>, 高橋順次<sup>\*1</sup>

粉体技術研究部

海江田義也<sup>\*2</sup>

溶接研究部

入江宏定<sup>\*3</sup>

昭和60年度～昭和62年度

## 要 約

航空・宇宙、原子力、海洋開発など先端科学技術の分野では、軽くて強い、すなわち比強度の高い金属材料の開発が強く要望されている。本研究は、航空機の機体材料をおもな対象として比強度と韌性、更に加工性能の優れたチタン合金を、化学組成の調整と各種加工技術の組合せにより開発することを目的とした。その研究内容は、1)  $\beta$ 型チタン合金の高性能化、2) 溶接継手性能の向上、3) 素粉末混合法によるチタン合金の高性能化、の3つに分けられる。

$\beta$ 型チタン合金の高性能化については、 $\beta$ 安定度の異なる2つの合金を対象として組織と強韌性との関係を明らかにする研究を行った。1つは、Ti-10V-2Fe-3Al合金の強韌性に及ぼす溶体化と時効処理の影響を検討し、強度、延性、韌性と組織との関連性を明確にした。他の1つは、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の結晶粒微細化と粒成長挙動に及ぼすEr、Y、Bなどの微量元素添加の影響を検討し、結晶粒径と諸特性との関係を明らかにした。

次に、溶接継手性能の向上に関する研究は、まず $\beta$ 型チタン合金の中ではTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金は継手性能の劣化度合が小さく、しかも溶接金属における合金元素の偏析が少ないことを明らかにして、その合金の電子ビーム溶接継手の性能を詳細に検討した。その結果、継手の引張特性は良好であるが、疲労特性が母材より大きく低下することを見出した。そして、その低下は溶接金属における気孔生成に起因することを探究して、継手性能向上の指針を明らかにした。

粉末冶金合金の高性能化については、素粉末混合法チタン合金の高性能化を目的として、疲労特性に及ぼす不純物元素と組織の影響、高温特性に及ぼす組成と組織との影響を検討した。その結果、優れた疲労特性を得るには、合金中の塩素含有量の低減と組織制御の両者が重要であること、そして組織制御には当研究所が開発した新素粉末混合法が極めて効果的であることを明らかにした。更に、この組織制御技術により粉末合金も溶解法合金と同等の高温特性を付与できることも示した。

## 1 緒 言

有する金属材料の開発が強く要望されている。

当研究所は超強力合金の比強度の向上を目指して、

航空・宇宙、原子力、海洋開発など先端科学技術の分野では、軽くて強く変形しにくい、すなわち比強度と比弾性率の高い材料が必要不可欠で、優れた特性を

<sup>\*1</sup>現在：力学特性研究部

<sup>\*2</sup>現在：第3研究グループ

<sup>\*3</sup>現在：組織制御研究部

長年にわたり系統的な研究を進めてきた。昭和45年から57年までは超強力鋼の研究を行い、新しい加工熱処理法を開発して種々の組成の超強力鋼の強靭性を大幅に改善するとともに、高強度化の可能性と限界について明確な指針を提示した。

そして、昭和58年からはチタン合金の研究に取り組んできた。チタン合金の現時点での比強度は、超強力鋼に比べると若干低いが、その優れた耐環境性と疲労特性や溶接性を考慮すると、高強度化の潜在能力はかなり高い材料である。その反面、チタン合金は超強力鋼に比べて加工性能が大きく劣る欠点があるので、単に比強度の向上を目指すだけではなく、同時に加工性能の改善を図ることを研究の基本指針とした。そこで、加工性の優れた $\beta$ 型チタン合金の高強度高靭化化、及び粉末冶金合金の高性能化を図る研究を行うことにした。そして、58年から2年間はチタン合金研究の基盤を構築するため、溶解、粉末冶金、溶接などの製造技術の確立を図る研究を進めた。その結果、プラズマ電子ビーム炉による溶製技術を確立し、また従来の素粉末混合法の欠点を改善する新製造技術を開発した。

以上のような背景から、本研究は航空機の機体材料をおもな対象として、比強度と靭性、更に加工性能の優れたチタン合金を、化学組成の調整と各種加工技術の組合せにより開発することを目的として行ったものである。具体的には、1)  $\beta$ 型チタン合金の高性能化、2) 溶接性の向上、3) 素粉末混合法によるチタン合金の高性能化、の3つの内容の研究を行った。

## 2 $\beta$ 型チタン合金の高性能化

チタン合金は大別すると $\alpha$ 型、 $\alpha + \beta$ 型及び $\beta$ 型の3種に分けることができる。 $\beta$ 型チタン合金は結晶構造が体心立方晶であることから、冷間加工性に優れていることや高強度・高靭性に富んでいることなどから、最近注目されている。ここでは $\beta$ 型チタン合金の高性能化のための基本的な性質を得るために、2つの研究を行った。1つは $\beta$ 相の安定度の低いTi-10V-2Fe-3Al合金の強度と靭性に及ぼす溶体化処理と時効処理の影響であり、他はTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の機械的性質に及ぼす微量添加元素の影響である。

### 2. 1 Ti-10V-2Fe-3Al合金の強度と靭性に及ぼす溶体化処理と時効処理の影響

本研究では、 $\beta$ 相の安定度がやや低いTi-10V-2Fe-3Al合金を取り上げ、強度と靭性に及ぼす溶体化と時効処理の影響を検討した。

#### 2. 1. 1 溶体化材の機械的性質

図1は、溶体化材の引張性質に及ぼす溶体化処理温度の影響を示したものである。引張強さは、二相域内でやや高く、温度の上昇にともない低下するが、更に温度が上昇し、 $\beta$ 単相域ではほとんど変化しない。それに対して0.2%耐力は、特異な挙動を示す。すなわち、973及び1023Kでは引張強さとほぼ同様の傾向を示すが、1043Kにおいて急激に低下し、約560MPaとなる。更に温度が上昇すると、ばらつきが多少あるが、引張強さと比べて著しく低い値を示す。

延性については、伸びと絞りでその挙動が異なる。絞りは、溶体化処理温度が上昇してもほぼ一定の35~40%を示す。これに対して伸びは、973Kと1023Kでは20~10%の低い値であるが、1043Kで40%まで上昇し、更に温度が上昇するとゆるやかに低下する。

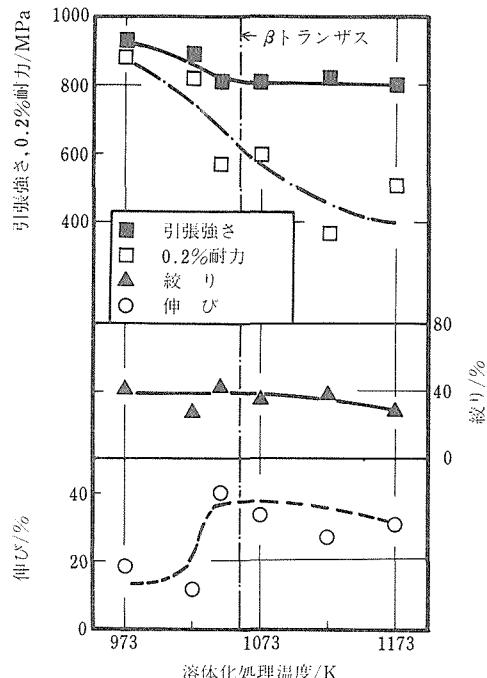


図1 Ti-10V-2Fe-3Al合金の機械的性質に及ぼす溶体化処理温度の影響

このように、溶体化材では0.2%耐力と伸びにおいて、溶体化処理温度の影響が顕著に認められる。

図2は、各温度で溶体化処理後、783Kで28.8ksの時効処理を施した試料についての引張及び切欠引張強さを示したものである。引張強さと0.2%耐力が同様の傾向を示し、溶体化材のような0.2%耐力の急激

な低下はない。しかも、973K から 1073K にかけて、強度は逆に上昇し、1073K から 1173K にかけてやや低下する。また、伸びと絞りは同様の傾向を示すが、特に変化の大きい絞りでは、973K から 1073K にかけて急激に低下し、1073K 以上でほぼ一定となり、更に 1173K でわずかに低下する。切欠引張強さは、1600MPa 以上の高い値を示し、溶体化処理温度による変化も少ない。

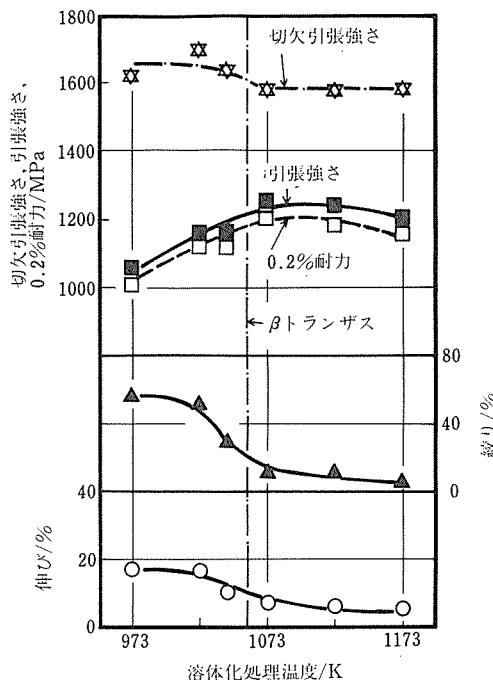


図2 Ti-10V-2Fe-3Al合金の783K, 28.8ks時効後の引張、切欠引張性質に及ぼす溶体化処理温度の影響

図3は、 $K_{IC}$ に及ぼす溶体化処理温度の影響を示したものである。 $K_{IC}$ は、 $\beta$ 変態点以下では溶体化処理温度の上昇にともなって低下し、 $\beta$ 単相域ではほぼ一定となる。

結局、 $\beta$ 変態点直下の温度の溶体化処理で強度、伸び、切欠引張強さと $K_{IC}$ の優れた組合せが得られた。また、絞りは溶体化処理温度に極めて敏感で、 $\beta$ 変態点直下の温度のなかでも 1043K よりも 1023K で高い値が得られた。

## 2. 1. 2 組織と機械的性質に及ぼす時効処理の影響

本章における時効材は、初析 $\alpha$ 相の影響を除外し、時効析出物の影響を明確にするため、 $\beta$ 変態点直上の

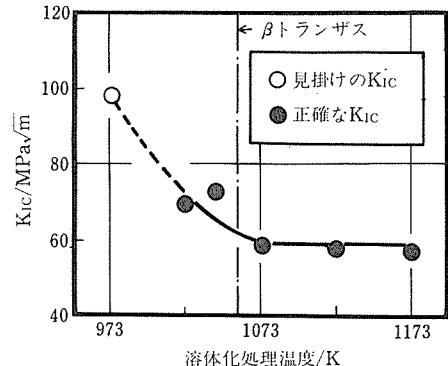


図3 Ti-10V-2Fe-3Al合金の783K, 28.8ks時効後の破壊靶性に及ぼす溶体化処理温度の影響

1073K で 3.6ks 溶体化処理が施されている。

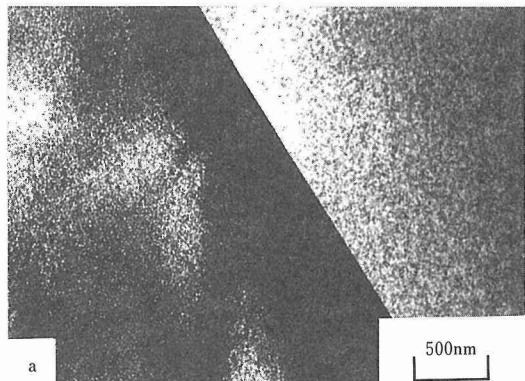
写真1は、623K, 28.8ks 時効材の透過電顕組織と電子線回折パターンである。a)の明視野像から明らかなように、粒内に微細な析出物が分布している。この析出物は、b)の回折パターンから $\omega$ 相と同定した。さらに拡大してこの析出物の大きさをc)の暗視野像から測定すると、直径約 10nm の球状の析出物であることがわかった。

写真2は、723K, 773K と 823K 時効材の透過電顕組織である。723K では、写真1の球状と異なり、長さ約 100nm、幅 10nm の針状析出物となる。この析出物は、回折パターンにより $\alpha$ 相であることを確認している。そして、773K になると長さが約 5 倍に成長する。また、823K では更に大きく成長し、棒状になる。

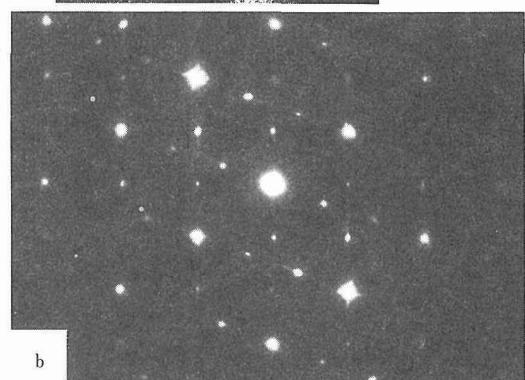
このように、 $\omega$ 相と $\alpha$ 相では大きさと形が大きく異なる。

図4は、各温度で 28.8ks 時効した試料の引張及び切欠引張性質を示したものである。引張強さは、723K で 1570MPa の最高値を示し、温度の上昇にともない単調に低下する。時効硬さの結果によると、723K 時効材の硬さは、573~673K 時効材よりも低い値を示す。ここで、723K 時効材の引張強さが 573~673K 時効材の引張強さを上回る値を示したのは、673K 以下の低温時効材では、伸びと絞りが 0% を示していることからも明らかなように、低応力下で不安定破壊が生じたためである。

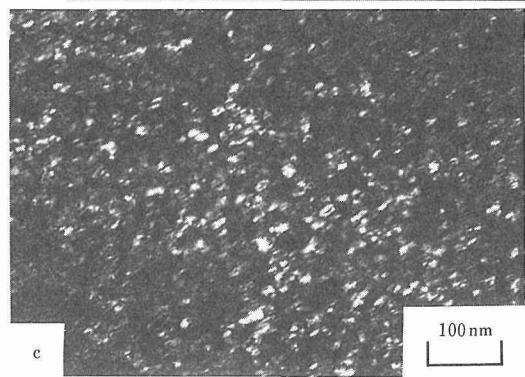
写真3は、623K, 673K, 723K と 773K 時効材の引張試験片の破面である。623K の低温時効では、シヤーリップ部がなく、全体にへき開状の破面を呈する。破壊は、円周部の一ヶ所を起点として放射状に進行す



a



b

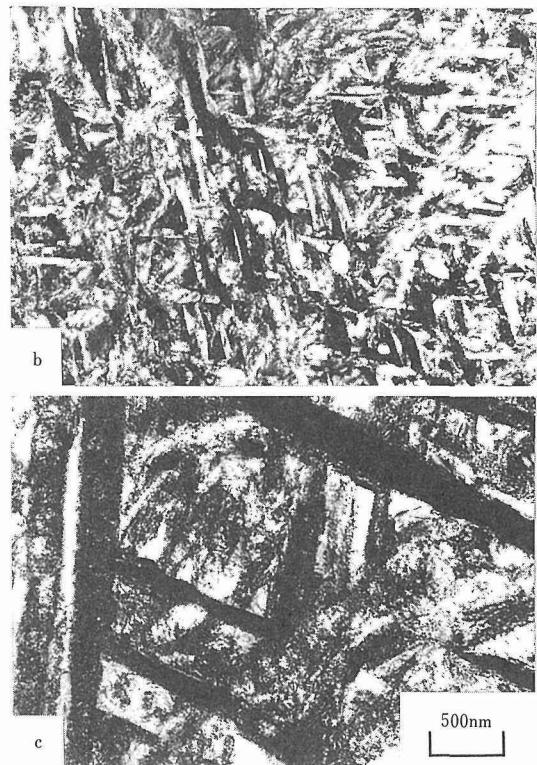


c

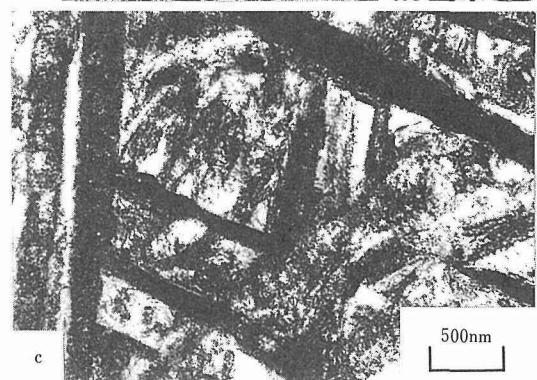
写真1 Ti-10V-2Fe-3Al合金の623K, 28.8ks 時効後の透過電顕組織：a) 明視野, b) 電子線回折パターン, c) 暗視野



a



b



c

写真2 Ti-10V-2Fe-3Al合金の各温度, 28.8ks 時効後の透過電顕組織：a) 723K, b) 773K, c) 823K

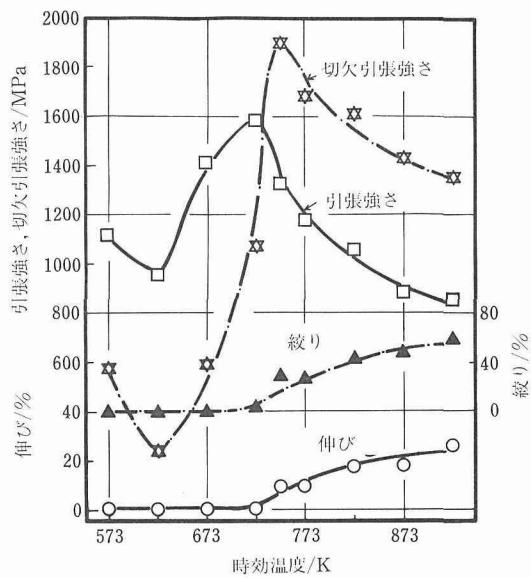


図4 Ti-10V-2Fe-3Al合金の引張強さ, 切欠引張強さ, 絞りと伸びに及ぼす時効温度の影響

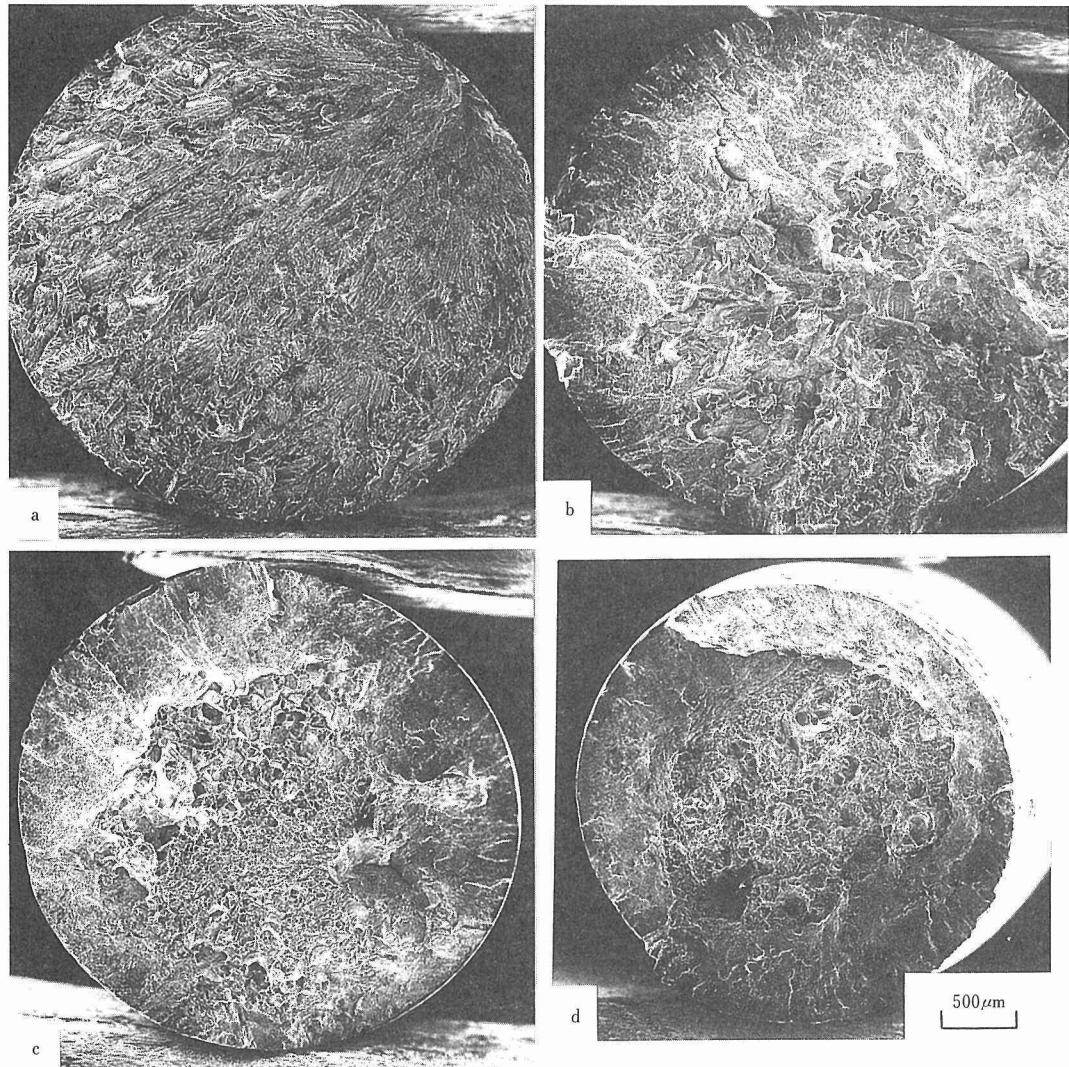


写真3 各温度時効材の引張試験片の破面：a) 623K, b) 673K, c) 723K, d) 773K

る。673Kでは、若干シヤーリップ部が現れるが、全體として粒界ディンプルを主体とした破壊様式を呈する。723Kになると、全周にシヤーリップが現れ、中央部が粒内ディンプルと粒界ディンプルの混在した破面となる。そして、773Kでは粒界ディンプルを含まない粒内ディンプル破面を呈する。

このように、破面と時効組織は対応することが明らかとなった。すなわち、 $(\beta + \omega + \alpha)$ から $(\beta + \alpha + \omega)$ 、そして $(\beta + \alpha)$ へと組織が変化すると、へき界から粒界ディンプル、粒界ディンプル+粒内ディンプルの混在、そして粒内ディンプルへと破面が遷移する。切欠引張強さは、時効温度が723Kまで極端に

低く、引張強さを下回るが、748Kで約1900MPaに上昇し、更に温度の上昇にともない引張強さよりもやや高目の値を維持しつつ低下する。

### 2. 1. 3 小括

$(\alpha + \beta)$ 二相域から $\beta$ 単相域の種々の温度で溶体化処理を施したTi-10V-2Fe-3Al合金の組織と機械的性質の関係を検討した。その結果、 $(\alpha + \beta)$ 二相域から $\beta$ 単相域にかけての溶体化材で0.2%耐力が急激に低下し、伸びが上昇した。これは、 $\beta$ 相の安定度の低下に基づく応力誘起マルテンサイト変態の発生によるものである。溶体化処理後、783K、28.8ks時効材の0.2%耐力は、引張強さと同様の傾向を示し、溶

体化材のような ( $\alpha + \beta$ ) 二相域から  $\beta$  単相域にかけての温度での急激な低下を示さない。しかしながら、延性はこの温度範囲で急激に低下する。また、切欠引張強さは強度が上昇してもほぼ一定であるのに対し、 $K_{IC}$  は強度の上昇にともない低下する。これら二つの靭性の特性値は、上記組織変化の影響を受けない。その結果、強度、延性及び靭性の優れた組合せは、 $\beta$  変態点直下の溶体化処理で得られることが明らかとなった。

次に、1073K、3.6ks 溶体化処理材について、時効処理の影響を検討した。その結果、573~673K で時効処理すると  $\omega$  相が析出し、748K 以上の温度では  $\alpha$  相が析出する。各温度で 28.8ks 時効処理すると、 $\omega$  相析出温度範囲で硬さが著しく上昇するが、低応力破壊が発生し、時効硬さに見合う強度が達成されない。また、 $\alpha$  相析出温度範囲では、時効温度の上昇にともない強度は低下し、伸びと絞りが上昇する。 $\omega$  相から  $\alpha$  相への遷移段階にあたる 723K 時効では、引張強さは 1570MPa に達するが、伸びと絞りは 0% で、切欠引張強さも 1200MPa の切欠弱化状態を示す。 $\omega$  相が析出する低温時効では、延性及び靭性が著しく低下し、低応力破壊が発生する。したがって、強度、延性及び靭性のバランスのとれた時効処理条件は、 $\alpha$  相析出温度範囲の中でも 748~773K 付近の温度であることが明らかにされた。

## 2. 2 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金の機械的性質に及ぼす微量元素添加の影響

本研究は代表的な  $\beta$  型チタン合金の 1 つである Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金を基合金として、微量元素添加による結晶粒の微細化と機械的性質の向上を目指した。

### 2. 2. 1 結晶粒径に及ぼす微量元素添加の影響

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金とこれに Y を 0.2 と 0.4%，Er を 0.2 と 0.4% 及び B を 0.1 と 0.2% をそれぞれ添加した 7 種の合金を約 100g 非消耗電極式アーク溶解炉を用い、ボタン状に溶製した。その後熱間圧延と冷間圧延を繰返し、最終的に 75% 冷間圧延した 0.5mm 板にした。これらから  $4 \times 10 \times 0.5$  mm の引張試験片と組織観察用試片を作製し、1073~1173K、1.8ks 溶体化処理後、773K で時効硬化処理を行い、組織観察及び室温引張試験をした。熱処理後のすべての合金の含有酸素と窒素量はそれぞれ 0.06~0.11% と 0.001~0.003% の範囲内であった。室温引張試験はひずみ速度  $1.5 \times 10^{-3}$  で行った。

図 5 に結晶粒径の焼鈍温度依存性を示す。無添加

材では焼鈍温度の上昇とともに粒径が急激に増大するが、0.2% の Y, Er 及び B を独立に添加した材料では、いずれも結晶粒が微細化し、焼鈍温度の上昇による結晶粒の成長が抑制されたことが明らかになった。

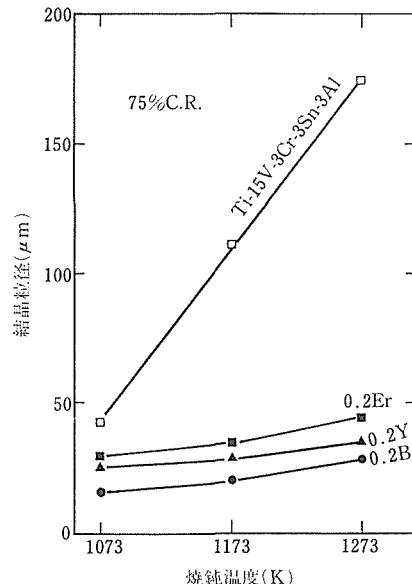


図5 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金と Er, Y, B を添加した合金を 75% 冷間加工後の焼鈍温度と結晶粒径の関係

### 2. 2. 2 時効硬化挙動に及ぼす添加元素の影響

図 6 に 1073K 1.8ks 溶体化処理後 773K での時効硬化曲線を示す。無添加材では 8 時間時効で最大硬さに達するが、0.2% B, 0.4% Er 及び 0.4% Y 添加材ではいずれも時効硬化を促進することがわかった。この

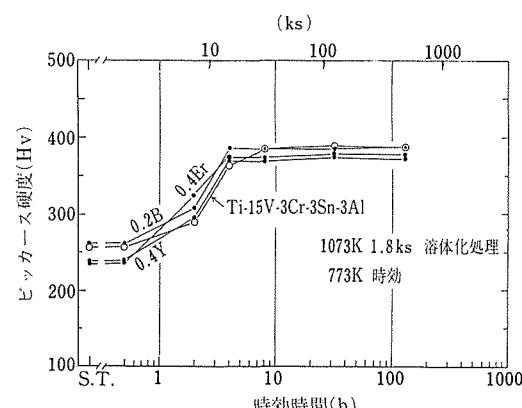


図6 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金と Er, Y, B を添加した合金の 1073K 溶体化処理後、773K での時効硬化曲線

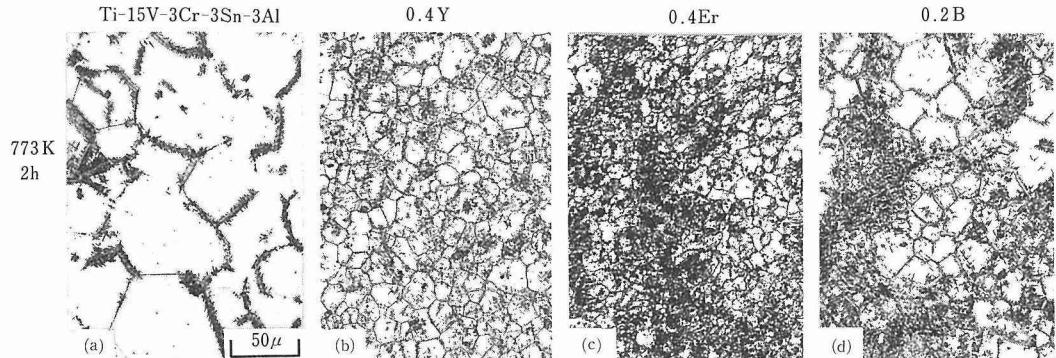


写真4 1073Kで1.8ks溶体化処理後, 773K 7.2ks 時効した各合金の光学顕微鏡組織

ことは写真4に示す光学顕微鏡組織観察でも認められている。 $\alpha$ 相の析出は結晶粒界及び粗大分散粒子から優先析出している。したがって微量元素添加材のほうが結晶粒が微細であることと、粗大分散粒子が存在することにより $\alpha$ 相が優先析出するために時効析出が促進すると考えられる。Y, Er及びB添加材で認められる分散粒子は透過電顕の制限視野電子回折像の解析の結果、それぞれ $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 及び $\text{TiB}_2$ であることが判明した。

### 2. 2. 3 機械的性質の粒径依存性

1073Kと1273K 1.8ks溶体化処理材と773Kでの最大時効硬化材について、室温での引張強さと伸びの粒径依存性をまとめて図7と図8に示す。溶体化処

理材の引張強さは結晶粒径の微細化とともに直線的に増大するが、最大時効材では引張強さの粒径依存性は示さずほぼ一定強度を保つ。両処理材ともに強度がわずかに異なる2本の直線関係が得られる。強度の高い直線は無添加材とB添加材であり、強度の低い直線はYとEr添加材であった。このようにYとErを添加した合金で軟化挙動が認められたが、これは分散粒子である $\text{Y}_2\text{O}_3$ や $\text{Er}_2\text{O}_3$ を形成することによるマトリックス中の固溶酸素の減少による、いわゆるスカベンジング効果に起因するものと考えている。一方伸びの粒径依存性は溶体化処理材及び時効硬化処理材ともに認められ、粒径の微細化とともに伸びは大きくなり、粒径約 $50\text{ }\mu\text{m}$ より微細になると最大伸びを保持する。この傾向は両処理材で類似しているが、伸びの絶対値は溶体化材のほうが時効硬化材に比べて高い。

### 2. 2. 4 $\text{Y}_2\text{O}_3$ と $\text{Er}_2\text{O}_3$ の固溶度

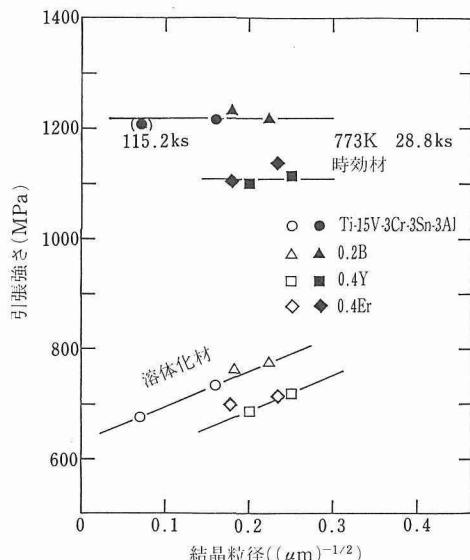


図7 0.4Er, 0.4Y, 0.2B 添加材と無添加材の室温引張強さの結晶粒径依存性

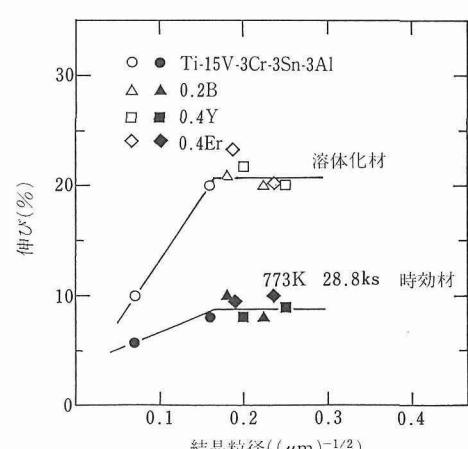


図8 0.4Er, 0.4Y, 0.2B 添加材と無添加材の室温での伸びの結晶粒径依存性

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金にYやErを添加すると $Y_2O_3$ や $Er_2O_3$ の分散粒子として存在し、結晶粒の微細化や時効硬化挙動に大きく影響することがわかった。しかし、これら酸化物分散粒子は高温での溶体化処理によってマトリックス中に固溶することがわかったので、これら酸化物の固溶曲線を求めて図9に示す。Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金中のErとYの固溶度は温度の上昇とともに増大し、1473Kでそれぞれ0.23wt.%Erと0.08wt.%Yであり、本合金のErの固溶度のほうがYの固溶度よりも大きかった。このように $Er_2O_3$ や $Y_2O_3$ の固溶度の存在は、熱処理や加工熱処理によって、これら酸化物の粒子の大きさや分布を制御する可能性を示唆するものであり、機械的性質の向上が期待される。

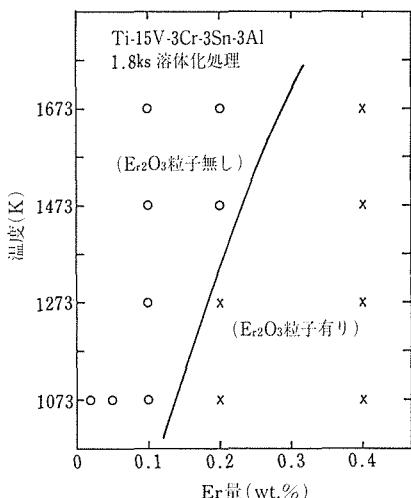


図9 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の $Er_2O_3$ の固溶曲線

## 2. 2. 5 小括

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金に微量のY, Er及びBを添加すると結晶粒の微細化、粒成長抑制効果及び時効硬化の促進が認められた。溶体化処理材の引張強さは粒径の微細化とともに直線的に上昇するが、最大時効硬化処理材での引張強さは粒径依存性を示さず一定強度を保持する。またYとErを添加した合金で軟化挙動が認められた。これは固溶酸素のスカベンジング効果に起因するものと考えられる。最後に、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の $Er_2O_3$ や $Y_2O_3$ の固溶度が存在し、 $Er_2O_3$ の固溶度のほうが $Y_2O_3$ のそれよりも大きいことが判明した。したがってTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金のこれら酸化物の粒子の大きさや分布を制御

する可能性を示唆するものである。今後は機械的性質の向上を期待しつつ、分散粒子の制御の研究を行う。

## 3 繼手性能の向上

チタン合金は塑性加工が困難なので、切削加工で成形されるため、チタン製品はコスト高となる。そこで、冷間加工性の良好な $\beta$ 型チタン合金が開発された。この合金を用い、製品の組立に溶接を採用すると、材料歩留りの向上と組立工程の簡略化が図れ、コスト低減が可能となる。しかし、他のチタン合金と比較して、継手性能に難点がある。その原因に、合金元素濃度が高く、溶接金属で偏析しやすいので、溶接後の時効処理で充分な継手強度が得られないことが挙げられている<sup>1)</sup>。

本研究の目的は、 $\beta$ 型チタン合金の中で継手性能が優れている合金を見出すこと、その合金の継手性能を詳細に調べ性能改善への手法を検討することにある。

### 3. 1 $\beta$ 型チタン合金の継手性能

継手性能の優れた $\beta$ 型チタン合金を見出すために、継手の引張特性の溶接金属での合金元素の偏析状態を調べた。

#### 3. 1. 1 継手の引張特性

Ti-8V-8Mo-2Fe-3Al(8823), Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al(15-3), Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn( $\beta$  III)の3種類の合金に電子ビーム溶接を施し、引張特性を検討した。各合金をプラズマ電子ビーム炉で溶製し、熱間鍛造後90%の冷間圧延で1.3mm厚さの板材にし、電子ビーム溶接を施し、時効処理(773K×28.8ks)後引張試験を行った。なお、母材に冷間加工材を用い、溶接部の強度を母材強度より低下させ、常に溶接部で破断が生じるようにし、特性比較を容易にした。

冷間加工材に溶接を施したので、溶接後の溶接部の組織は溶接金属の凝固組織、熱影響部の粗大 $\beta$ 粒、微細 $\beta$ 粒、未再結晶、時効組織と母材の加工組織で構成されていた。凝固組織の硬さが各合金とも最も低い。引張試験結果を表1に示す。各合金とも冷間加工材の強度より継手強度は300MPa程度低い。冷間加工による強度上昇を除いた溶体化材と比べて、8823, 15-3合金の継手強度は同等であるが、 $\beta$  III合金の継手強度は低い。また、破断位置はいずれも溶接金属であった。継手の伸びは15-3合金が高く、8823と $\beta$  III合金とが低い。これらの結果から、 $\beta$ 型チタン合金の継手性能は、強度延性の観点から15-3合金が継手性能に優れた合金である。

#### 3. 1. 2 溶接金属における偏析状態

表1  $\beta$ 型チタン合金継手の引張特性

合金	試験片	0.2%耐力 MPa	引張強さ MPa	伸び %	破断位置
8823	冷間加工材	1653	1694	1.1	溶接金属
	溶体化材	1327	1388	6.4	
	継手	1327	1367	1.3	
15-3	冷間加工材	1582	1612	4.7	溶接金属
	溶体化材	1204	1296	8.8	
	継手	1265	1306	3.0	
$\beta$ III	冷間加工材	1530	1602	1.2	溶接金属
	溶体化材	1296	1347	6.3	
	継手	1235	1365	1.6	

溶接金属における偏析状態を検討した。3種類の合金に入熱量の多い660J/cmの条件で電子ビーム溶接を施し、溶接金属の偏析状態をEPMAの線分析によって測定した。その結果を表2に示す。なお、偏析比は母材との濃度比で示した。樹枝状晶にはMo, Alが偏析し、その度合はMoが強く、Alは強くない。樹枝状晶境界にはFe, Cr, Zr, Vが偏析し、その度合はFe, Cr, Zrが同程度に強く、Vは強くない。Snは15-3合金では樹枝状晶に、 $\beta$  III合金では樹枝状晶境界に偏析し、合金によって偏析場所が異なっている。しかし、両合金ともSnの偏析の度合は強くない。これらの偏析傾向は、Al, Sn以外の合金元素は2元素Ti合金状態図における合金元素の分配係数から予想される傾向と一致している。Al, Snは他の合金元素に偏析傾向が影響されるが、偏析の度合はそれほど強くない。これらの結果から、15-3合金は他の合金に比べ、偏析し難い元素で構成されていることがわかる。

3種類の合金中、継手の引張特性、偏析状態の観点から最も継手性能が良好なのは15-3合金であることが明らかになった。

### 3.2 15-3合金の継手性能

3種類の $\beta$ 型チタン合金の中で15-3合金の継手性能が最も優れていたが、この合金は最近航空宇宙の分

表2 溶接金属における合金元素の偏析状態

合金	合金元素	偏析比		分配係数
		樹枝状晶	樹枝状晶境界	
8823	V	0.85	1.10	0.77
	Mo	1.33	0.68	1.95
	Fe	0.71	1.27	0.56
	Al	1.09	0.78	1.60
15-3	V	0.98	1.05	0.93
	Cr	0.85	1.19	0.71
	Sn	1.09	0.92	1.18
	Al	1.05	0.84	1.25
$\beta$ III	Mo	1.18	0.88	1.34
	Zr	0.79	1.20	0.66
	Sn	0.95	1.09	0.78

野でも注目されている。そこで、この合金の継手性能を詳細に検討することにした。まず、電子ビーム溶接を施した継手の組織、時効特性、機械的性質を調べた。次に、チタン合金の溶接継手は、疲労特性の劣化がしばしば問題になる<sup>2)</sup>ので、疲労特性には特に注目した。更に、チタン合金の中で最も使用量の多いTi-6Al-4V合金(6-4)溶接継手の疲労特性とも比較検討した。

表3に、実験に用いた15-3と6-4合金の化学組成を示す。15-3(A)は不純物が少なく、15-3(B)は侵入型元素等の不純物が多い合金である。6-4は商用合金である。15-3合金は、厚さ12mmまで熱間圧延し、1073K×3.6ksWQの溶体化処理を施し、電子ビームでビードオンプレートの溶接を行った。溶接後773K×28.8ksの時効処理を施し、硬さ、引張り、破壊靱性、疲労試験を行った。6-4合金は市販の厚さ14mmの板を溶体化時効のSTA(1228K×5.4ks→813K×21.6ksAC)の熱処理後、15-3合金と同様な条件で溶接を施し、機械的試験を行った。

#### 3.2.1 溶接部の組織と硬さ分布

写真5に、15-3(B)の溶接部横断面のマクロ組織を示す。溶接部の識別が容易なように溶接後773K×1.2ksの時効処理を施した。通常より高入熱量である

表3 実験に使用した合金の化学組成(wt%)

合金	Al	Sn	V	Cr	Fe	O	C	N	H	B
15-3(A)	3.16	3.11	15.28	2.64	0.02	0.074	0.007	0.0078	0.0093	—
15-3(B)	3.45	3.02	15.2	2.22	0.19	0.144	0.01	0.007	0.013	0.007
6-4	6.55	—	4.2	—	0.28	0.13	0.005	0.007	0.0022	—

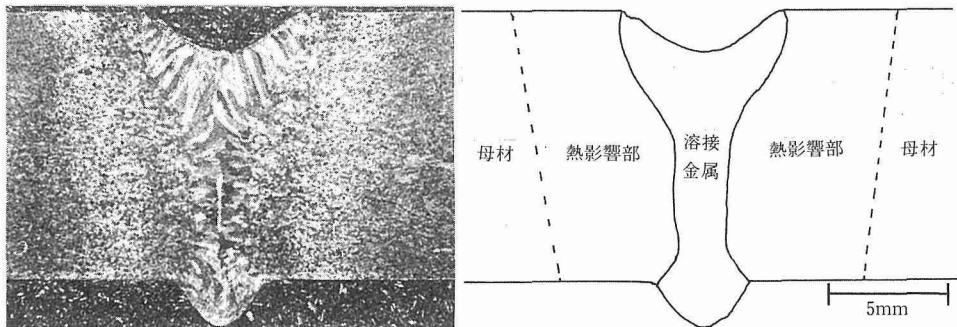


写真5 溶接後 773K×1.2ks 時効処理した15-3 (B) の溶接部横断面のマクロ組織

ため、ビードの溶け落ちが顕著であるが、巨視的には欠陥のないワインカップ状の溶接金属と HAZ が認められる。一方、6-4 合金の溶接部の組織はこれまでの報告<sup>3)</sup>で示したように、溶接部は針状  $\alpha$  組織を呈していた。

母材と溶接部の強度の違いを知るため、溶接部の硬さ分布を調べた。15-3 (B) の結果を図 10 に示す。溶接までは、溶接部と母材の硬さは全く変わらない。しかし、溶接後 28.8ks 時効処理した溶接部の硬さは、母材の硬さよりわずかに高い値を示している。6-4 (STA) では、溶接部の硬さは母材より低い。15-3 合金では母材より溶接部の強度が高く、6-4 (STA) 合金は溶接部の強度が低い継手である。

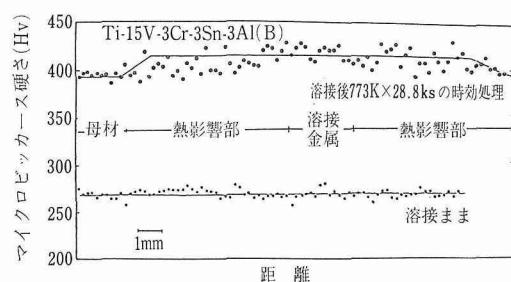


図10 15-3 (B) の溶接部の硬度分布

### 3. 2. 2 溶接部の時効挙動

15-3 合金の溶接部が母材より硬さが高い原因を時効硬化挙動の測定によって調べた。その結果を図 11 に示す。溶接部は母材より時効硬化が加速されることがわかる。次に、溶接後加熱して、溶接部が母材と同等の時効硬化能となるには、すなわち溶接の影響を取り除くには、どの程度の温度に加熱すべきかを調べた。その結果、溶接の影響が 1373K でも溶接金属で認め

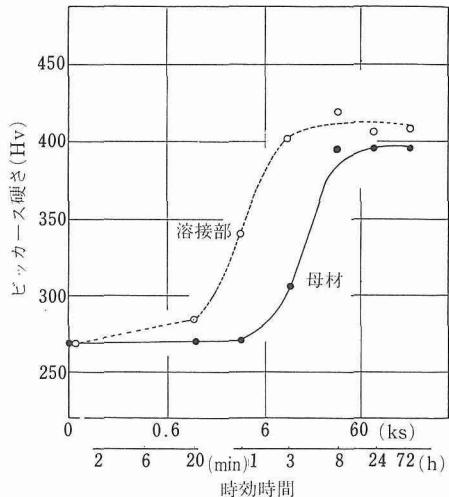


図11 15-3 (B) の溶接部と母材の 773K における時効硬化曲線

られ、それを除くには 1523K の高温加熱が必要であった。このことから、溶接部は高転位密度であり、その消滅には高温での加熱が必要である。しかし、この現象の原因はここでは明らかにできなかった。

### 3. 2. 3 継手の引張特性と破壊靭性

表 4 に、引張試験と破壊靭性試験結果を示す。15-3 (A) の継手は母材と同等の強度を示すが、15-3 (B) の継手は母材より高強度である。両合金とも継手の引張破断位置は母材であった。15-3 (A) の伸びは母材とほぼ同等である。15-3 (B) の伸びが 15-3 (A) より低いのは、溶接部の強度が母材強度より高いため、引張りによる塑性変形が母材に集中したことによる。靭性は溶接金属でわずかに低下するが、母材とほぼ同等である。したがって、15-3 合金の溶接性は、強度・靭性の点では良好であると言えよう。6-4 合金は、溶接部の硬さが母材より低い。このため、

表4 引張試験と破壊革性試験結果

試 料	引 張 試 験					破壊革性試験		
	0.2%耐力 MPa	引張強さ MPa	伸び %	絞り %	継手効率 %	測定位置	K <sub>IC</sub> MPa·m <sup>1/2</sup>	
15-3(A)	母材	1177	1276	7.6	20.0	100.0	母材	61.4
	溶接継手	1176	1274	6.7	23.6		溶接金属	57.7
							熱影響部	63.5
15-3(B)	母材	1276	1386	8.1	25.8	>100.0	母材	42.1
	溶接継手	1344	1437	4.0	26.7		溶接金属	32.6
							熱影響部	39.2
6-4 STA	母材	1102	1163	7.0	21.0	94.9	母材	44.6
	溶接継手	1008	1098	4.3	34.4		溶接金属	62.0
							熱影響部	60.5

継手強度は低く、継手効率は95%と低い。溶接部の破壊革性は、いずれの位置でも母材の革性値より高い。これは、溶接部が針状の $\alpha$ 組織を呈することによる<sup>3)</sup>。

### 3. 2. 4 継手の疲労特性

図12に15-3(A), 15-3(B)の母材と継手の疲労試験結果を示す。両合金とも、継手の疲労強度は母材より著しく低下し、その値のばらつきも大きい。合金間で比較すると、15-3(A)のほうが15-3(B)

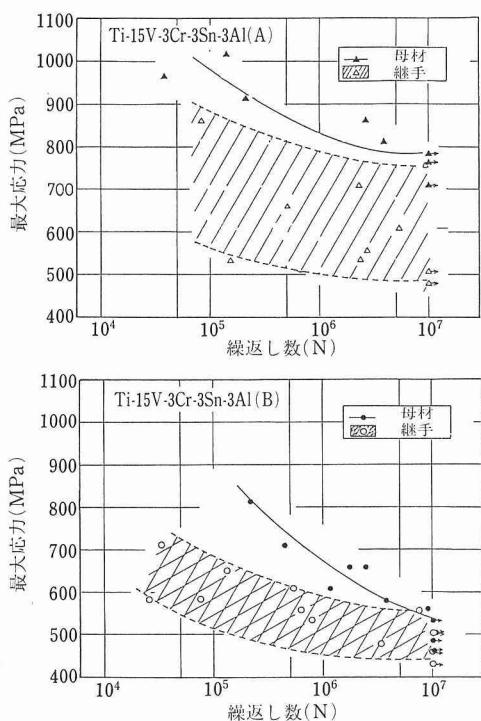


図12 15-3(A)と(B)の母材と溶接継手の疲労試験結果

より母材と溶接継手ともに良好な特性を示している。

継手の著しい疲労強度低下の原因を調べるために、疲労破壊の起点部を詳細に観察した。その破面を写真6に示す。(a)の15-3(A)の母材の起点部は、試験片内部にあり、無特徴な破面で、き裂伝播方向に平行なすべりによると思われる条痕が見られる。(b)の15-3(B)の母材起点部には、棒状の介在物が見られる。15-3(B)が15-3(A)より疲労強度が低いのは、介在物によってき裂発生が容易であったことが推察される。(c)の15-3(A)と(d)の15-3(B)の継手の起点部には、気孔とともに認められる。したがって、継手では、疲労き裂は気孔で発生することがわかる。気孔の大きさは、15-3(A)のほうが15-3(B)より小さい。継手の疲労強度低下の度合と気孔径との関係を調べるために、疲労破壊した全試験片の起点部の気孔径を測定した。その結果を図13に示す。図12の両合金のデータに気孔径を記入し、縦軸は引張強さで除してある。気孔径が小さいほど疲労強度が高い。したがって、継手の疲労強度低下の度合は気孔の大きさに依存することがわかる。

### 3. 2. 5 15-3と6-4合金の継手性能の比較

図14に、15-3合金と6-4合金の疲労特性を比較して示す。両合金とも継手の疲労強度は母材より低い。特に、15-3(A)の低下の度合（継手の疲労強度/母材の疲労強度）とばらつきが大きい。しかし、

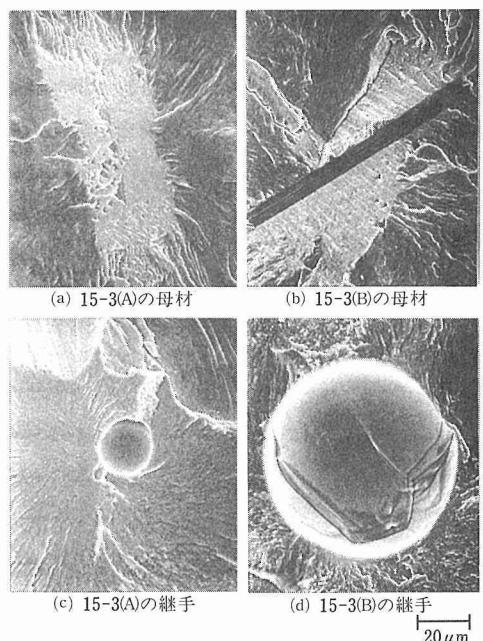


写真6 15-3(A)と(B)合金の疲労破壊起点部破面

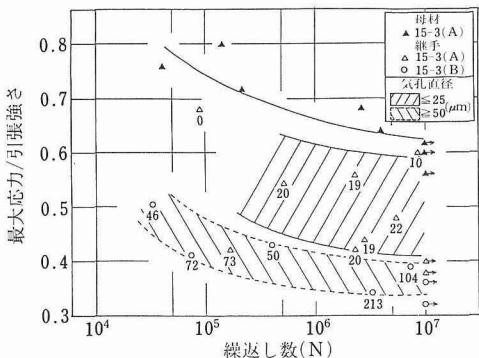


図13 気孔の大きさと疲労強度の関係

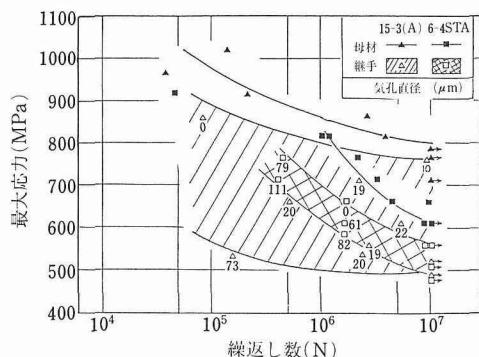


図14 15-3(A)と6-4(STA)の母材と溶接継手の疲労試験結果

15-3 (A) は 6-4 (STA) に比べて気孔径は小さい。このことは、15-3 合金のほうが 6-4 合金よりも気孔の影響を受けやすいと考えられる。写真 7 に、6-4 (STA) の母材と溶接継手の疲労破壊面を示す。母材の疲労破壊起点部の様相は、6-4 (STA) では、15-3 合金とは異なり、いくつかの平らな破面とそれを取り囲むこまかに凹凸のある破面とで構成されている。平

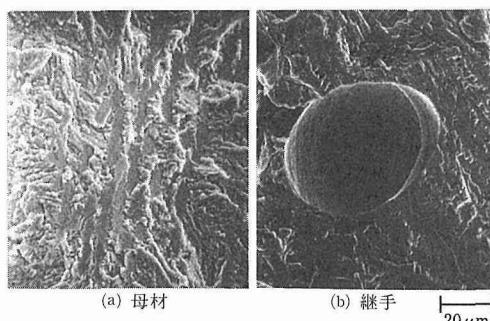


写真7 6-4 (STA)の疲労破壊起点部破面

らな破面は  $\alpha$  相の破面であり、他の破面は時効  $\beta$  相に相当する。両合金で継手の疲労特性が異なるのは、疲労き裂の発生と伝播挙動が合金で異なるためと考えられる。すなわち、15-3 合金は 6-4 合金よりき裂発生が疲労特性に強く影響すると推察される。しかし、両合金の疲労き裂の発生と伝播挙動の相違は、金属組織などの違いによるもので、その究明は今後の課題である。

### 3.3 小括

$\beta$  型チタン合金の中で継手性能が優れている合金を見出し、その合金の継手性能を詳細に調べ性能改善への指針を検討した。

その結果、8823, 15-3,  $\beta$  III 合金の中で、引張特性と溶接金属における偏析の観点から 15-3 合金が優れていることを明らかにした。

また、15-3 合金の溶接部は母材より時効硬化が加速され、到達硬さも高い。そのため溶接部の強度が母材強度より高い。15-3 合金の継手の強度・靭性は母材とほぼ同等であり、強度・靭性の点では、溶接性は良好である。しかし、疲労強度は母材に比べて著しく低下する。この低下は、溶接金属に生成した気孔が疲労き裂の発生を容易にすることに起因し、気孔径が大きいほど疲労強度低下が著しいことを明確にした。

更に、15-3 合金の継手の疲労強度低下は、6-4 合金の継手より大きく、そのため継手の疲労特性向上には、6-4 合金の場合より気孔生成を避ける配慮が必要であることを明らかにした。

## 4 素粉末混合法によるチタン合金の高性能化

素粉末混合法は、純チタン粉末と母合金粉末の混合、圧粉、真空焼結、熱間静水圧プレス (HIP) の工程を用いて、チタン製品を製造する粉末冶金技術<sup>4)</sup>である。本研究では、素粉末混合法によるチタン合金の高性能化を目的として、機械的性質に対する合金中の不純物元素（特に、塩素及び酸素）及び組織制御の効果、各種微細組織と疲労特性の関係、種々なチタン合金の疲労特性、near  $\alpha$  型合金の高温特性、等を詳細に検討した。

### 4.1 Ti-6Al-4V 合金の疲労特性に及ぼす原料チタン粉末中の塩素含有量の影響

チタン粉末は、製造法の違いにより、(1)スポンジファイン (Cl~1000ppm, O~1000ppm) (2)低塩素水素化脱水素 (HDH) 粉末 (Cl~200ppm, O~1800ppm) (3)極低塩素 HDH 粉末 (Cl<10ppm, O~1800ppm) の 3 種類に大別できる。これらの粉末を原料として従来の手法で Ti-6Al-4V 合金を製造した場合の疲労

特性を図15に示す。なお合金中の塩素量は、それぞれ、630ppm, 70ppm, 10ppm以下であった。疲労強度は、原料チタン粉末の種類に大きく依存して変化し、極低塩素粉末を使用した場合にのみ、特に10<sup>6</sup>回以下のサイクル域で良好な値を示す。チタン粉末中に塩素が含まれている場合には、これら塩素分は真空焼結後にも塩化物の形で合金中に残留し、疲労き裂の起点となる気孔を多数形成するからである。しかしながら、極低塩素粉末を使用して気孔の形成を阻止しても10<sup>7</sup>回付近の高サイクル疲労強度は他の2合金とほぼ同じであり、特性の改善は認められない。この低疲労強度は、真空焼結時に形成された粗い金属組織（写真8, 1）に起因するものであり、このような組織では、せん断型の疲労き裂の発生が容易に起こるからである。したがって、優れた疲労特性を得るために、極低塩素粉末を使用するとともに、粗い金属組織を消去する

ような組織制御法を適用することも必要である。

#### 4.2 種々な微細組織を有する極低塩素Ti-6Al-4V合金の疲労特性

各種の組織制御法を適用して、種々な微細組織を出現させ、極低塩素Ti-6Al-4V合金の疲労特性の改善を試みた。各組織制御法及び機械試験結果を表5に、また各金属組織を写真8にまとめて示す。条件1は、従来の製造法であり、基準材として用いた。条件2は、当研究所が開発した新素粉末混合法であり、その製造工程は、真空焼結合金を $\beta$ 単相域から焼入れてマルテンサイト組織とし、最後にHIP処理を行うもので、 $\beta$ 粒径が比較的小さい、アスペクト比の小さい $\alpha$ 相よりもなる微細な2相混合組織である、という特徴を持つ。条件3は、等軸化した $\alpha$ 相の形成を意図したもので、条件2のマルテンサイト組織化工程のあとに、15%の冷間圧延工程を付け加えた。条件4は、HIP処理材を再度 $\beta$ 相単域から焼入れてマルテンサイト組織とし、また条件2と同一条件で再度HIP処理したもので、疲労強度に及ぼす前 $\beta$ 粒径の大きさを、条件2の結果と対比させて検討した。本組織では、針状 $\alpha$ 相の幅は条件2と同じであるが、長軸方向にに関しては、 $\beta$ 粒径の粗大化に対応して大幅に長くなっている。条件5は、後熱処理だけで組織の微細化を図った。条件4と同じく、HIP処理材を再度 $\beta$ 相単域に保持するのでアスペクト比の大きい針状 $\alpha$ 相が形成されるが、次の熱処理は1088Kと低い温度で行われるので、粒界 $\alpha$ 相及び針状 $\alpha$ 相の幅は、条件2及び4と比較して細めとなっている。条件6は、溶解法合金に条件4と同一の後熱処理を行ったもので、材料中に含まれる酸素量の影響を調べた。なお、溶解法合

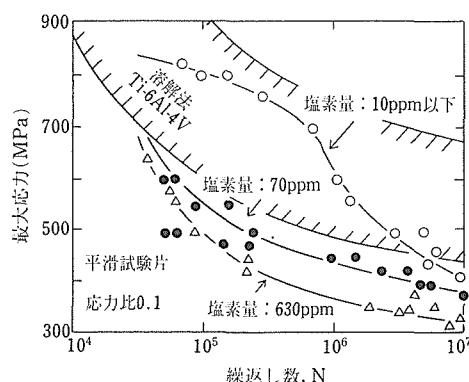


図15 従来法で製造した素粉末混合法Ti-6Al-4V合金の疲労特性に及ぼす塩素量の影響

表5 極低塩素粉末を用い、各種の組織制御を行った素粉末混合法Ti-6Al-4V合金の室温における機械的特性

製造条件	製造工程	HIP処理後の熱処理	降伏強さ MPa	引張強さ MPa	伸び %	絞り %	破壊靱性値 MPa·m <sup>1/2</sup>	10 <sup>7</sup> 回における疲労強度, MPa
1	真空焼結+HIP	無し	833	921	14	36	56	411
2	真空焼結+熱処理+HIP	無し	862	951	15	42	57	588
3	真空焼結+熱処理+冷間圧延+HIP	無し	911	990	16	47		549
4	真空焼結+HIP	熱処理+HIP	872	960	11	27		588
5	真空焼結+HIP	熱処理+1088K/86.4ks/AC	921	1000	9	25		647
6	溶解法合金	熱処理+HIP	862	970	13	24	62	598

真空焼結: 1573K/14.4ks/AC, HIP処理: 1203K/10.8ks/98MPa, 热処理: 1323K/0.9ks/WQ, 冷間圧延: 15%

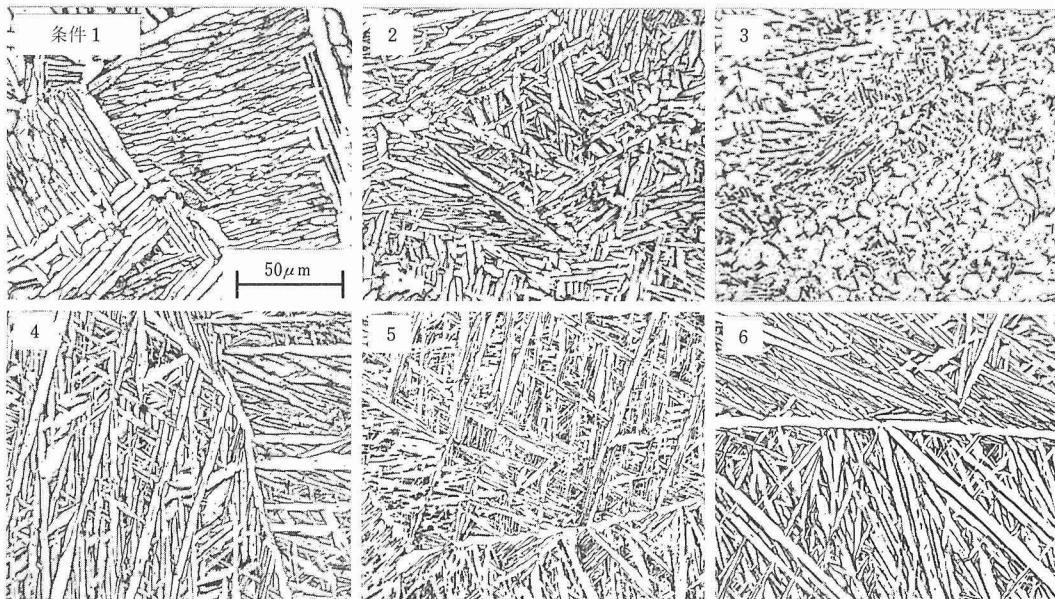


写真8 各種の組織制御を行った素粉末混合法 Ti-6Al-4V 合金の金属組織

金及び本素粉末混合法合金の酸素量は、それぞれ、1300ppm, 2500ppm, であった。各組織制御法合金の疲労曲線を図16に示す。

いずれの組織制御法も疲労特性の改善に効果的であり、特に条件4が全サイクル域において顕著な強度上昇をもたらす。条件3では、 $10^6$ 回付近を境にして特性改善効果に顕著な差があり、高サイクル側では疲労強度の改善は最も低く、一方、低サイクル側では逆に最も高い疲労強度を示す。最も優れた疲労強度と延性の組合せは、条件2によって得られた。条件4は条件6(溶解法合金)と全く同一の引張り及び疲労強度を示しており、酸素量が多いことによる機械的特

性の劣化は認められない。

どの疲労曲線も $10^6$ 回付近に変曲点を有しており、この点を境にして低サイクル側と高サイクル側では疲労の機構が異なる。低サイクル側では、材料の延性値が高いほど、疲労強度も高い傾向にあり、これより、材料の巨視的な規模でのすべり変形能が疲労強度を決定していると理解できる。一方、高サイクル側では、疲労強度は $\alpha$ 相の形状に強く依存しており、 $\alpha$ 相の幅あるいは直径が小さいほど、高い値を示している。

#### 4.3 新素粉末混合法による各種チタン合金の製造と室温及び高温における機械的性質

チタン合金には、最も使用実績のあるTi-6Al-4Vのほかにも、例えば、高温強度に優れている、破壊靭性値が高い、人体に為害作用はない、というように、ある特定の性質に優れた高強度合金が幾つかある。このような合金を当研究所が開発した新素粉末混合法を用いて製造すれば、特定の性質のみならず、疲労特性と延性にも優れた高性能合金が新たに創製されよう。このような観点から表6に示したようなnear $\alpha$ からnear $\beta$ までの種々なチタン合金をこの新製造法を用いて製造し、機械的特性の評価を試みた。

①から④まではnear $\alpha$ 型の合金である。①は耐熱チタン合金の中では使用上限温度が約873K(600°C)と最も高い。②は特にヨーロッパで使用実績のある合金である。③④は上限温度は723K(450°C)ぐらいであるが、現在最も広範囲に使用されている耐熱合金

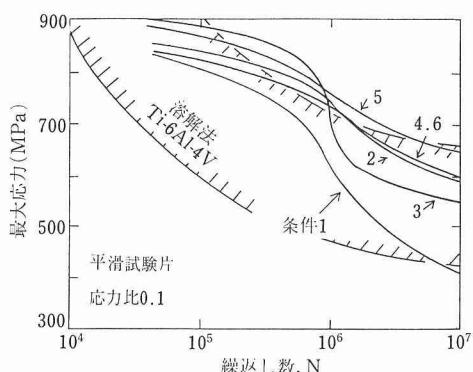


図16 極低塩素粉末を用い、各種の組織制御を行った素粉末混合法 Ti-6Al-4V 合金の疲労特性

表 6 極低塩素粉末を用いて製造した各種チタン合金の室温における機械的特性

合 金 名	製造法	降伏強さ MPa	引張強さ MPa	伸び %	絞り %	10 <sup>7</sup> 回における疲労強度, MPa
① Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-0.3Mo-1Nb-0.3Si(IMI829)	従来法	941	1024	4	8	
	新製造法	960	1039	9	23	
② Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si (IMI685)	従来法	911	1000	14	24	
	新製造法	970	1058	12	25	
③ Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	従来法	892	980	15	31	412
	新製造法	990	1088	15	26	647
④ Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	従来法	970	1058	18	27	
	新製造法	1019	1117	13	18	
⑤ Ti-6Al-4V	従来法	833	921	14	36	411
	新製造法	862	951	15	42	588
⑥ Ti-5Al-2Cr-1Fe	新製造法 (HIP: 1203 K)	951	1029	19	42	550
⑦ Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr	新製造法 (HIP: 1203 K)	931	1019	19	45	549
⑧ Ti-5Al-2.5Fe	従来法	882	970	18	35	450
	新製造法 (HIP: 1123 K)	1009	1068	17	36	600

である。⑤は基準材とした。⑥はFeを多く含むことによる特徴がある高強度合金である。⑦は高靱性を目的として開発された。⑧は人体に害を及ぼす元素が含まれていないことから生体用材料として注目されている。

本研究では、まず、⑥⑦⑧のベータ相の安定化度の高い高強度合金及び③の合金について、室温における疲労特性を評価した。また、得られた結果から、新製造法合金の金属組織及び疲労特性に及ぼす合金元素の役割を検討した。次に、①から⑤までのnear  $\alpha$ 及び $\alpha$ - $\beta$ 合金について、高温引張試験を、また一部の合金についてクリープ試験を行い、結果を溶解法合金と対比して、素粉末混合法チタン合金の高温特性を評価した。

#### 4. 3. 1 各種高強度チタン合金の疲労特性

機械試験結果を表6にまとめて示す。また、代表例として⑧のTi-5Al-2.5Feの金属組織を写真9に示す。従来法で製造した場合には非常に粗い組織である。一方、新製造法を適用しても、HIP温度が1203Kと高い場合には、grossな粒界 $\alpha$ 相と太めの粒内 $\alpha$ 相が形成されてしまう。1123KでHIP処理した場合には、粒界及び粒内の $\alpha$ 相は大幅に微細化し、疲労強度も高い値となる。なお、⑥⑦の新製造法合金においても粒界 $\alpha$ 相の形成は、明瞭に認められた。

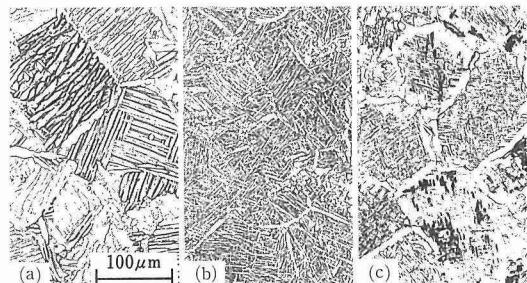


写真9 素粉末混合法 Ti-5Al-2.5Fe合金の金属組織

(a) 従来法: 1088K HIP, (b) 新製造法: 1123K HIP, (c) 新製造法: 1203K HIP

図17は、得られたものをまとめたもので、10<sup>7</sup>回における疲労強度比（疲労強度をその合金の最大引張強さで除した値）を各合金のベータ相安定度（Mo当量）で整理してみた。従来法で製造した場合には、合金系に関係なく、疲労強度比は0.44とほぼ一定の値をとる。新製造法の適用により、疲労強度比は増加することが一目瞭然に理解できるが、⑥⑦⑧のようにベータ相安定度が高い合金では、増加分はわずかである。ベータ相安定度が高くなると粒界 $\alpha$ 相が連続的な輪のように形成され、このような形態の $\alpha$ 相では、疲労き裂の発生が容易に起こるのであろう。すなわち、

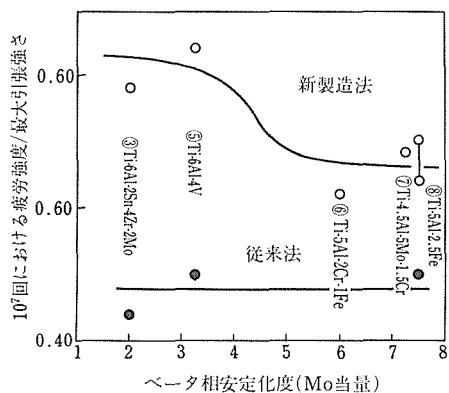


図17 ベータ相安定化度（Mo当量）で整理した各素粉末混合法チタン合金の $10^7$ 回における疲労強度比

新製造法が最も効果的に適用できる合金系は、ベータ相安定度が低いnear  $\alpha$ 型の合金系であると理解できよう。

#### 4. 3. 2 各種near $\alpha$ 型チタン合金の高温特性

①②③④の合金とも新製造法を適用した場合には、金属組織は著しく微細化した。新製造法合金の高温強度を図18に示す。温度上昇に伴う強度変化の傾向は各合金とも同じであり、室温における強度の大小関係が高温においても維持されている。また各合金とも573-773Kの温度域で強度の低下はいったん停滞するという興味深い現象を示す。図19は、製造法の違いが機械的性質に及ぼす影響を調べたもので、①のIMI829合金についての結果である。最大引張強さに関しては、強度低下の傾向はほぼ同じである。伸びについては、特に573-773Kの温度域で従来法合金のほうが高い値を示した。この傾向はほかの合金でも全

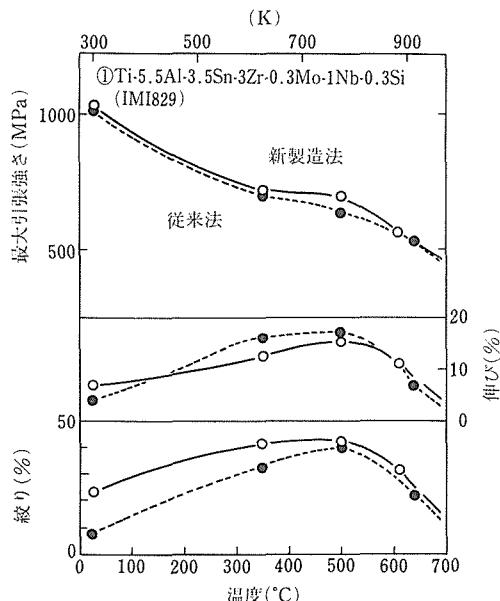


図19 新製造法及び従来法で製造した素粉末混合法Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-0.3Mo-1Nb-0.3Si (IMI829) 合金の高温特性

く同じであった。従来法合金ではこの温度域においては、変形は試験片全面にゆき渡り、これが均一伸びを増加させ試験片全体の伸びを押上げたのである。また引張りチャート上には最大荷重に至るまでセレーションが明瞭に観察された。絞りに関しては、全温度域で新製造法合金のほうが優れた値を示す傾向にあった。

図20に、⑤の新製造法Ti-6Al-4Vの高温引張特性を溶解法合金のそれと比較して示す。最大引張強さに関しては、変化の傾向に差はないが、伸び、絞りの延性に関しては、明瞭な差が現れる。すなわち、溶解法合金では、温度の上昇に伴いこれらの値は増加していくが、素粉末混合法合金では、623Kを越えると逆に低下し、脆化現象を示すようになる。脆化の原因としては、引張試験の最中に $Ti_3Al$ が析出した、あるいは、素粉末混合法合金では、酸素含有量が約2500ppmと溶解法合金よりも高いため粒界脆化が生じた、などの理由が考えられるが、詳細は不明である。

図21に、⑤のTi-6Al-4Vの773Kにおけるクリープ試験結果を溶解法合金のそれと比較して示す。クリープ破断時間は、新製造法合金のほうが従来法合金よりも長時間側にあり、金属組織の効果が明瞭に認められる。また、その差はわずかではあるが、溶解法合金のほうが新製造法合金より長い破断寿命を示している。これら3合金のクリープ破断寿命の大小は、3合金の773Kにおける延性値の順序とも対応している。以上

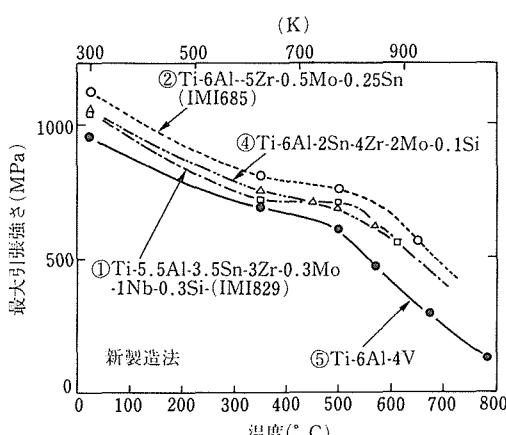


図18 新製造法で製造した各種素粉末混合法合金の高温強度

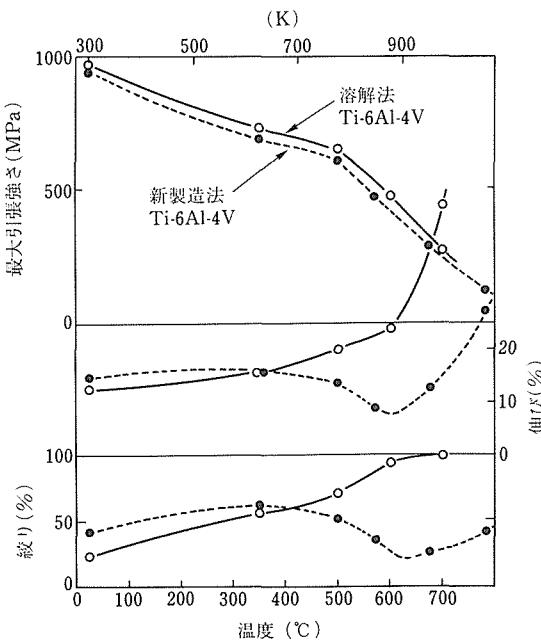


図20 新製造法で製造した素粉末混合法 Ti-6Al-4V 合金と溶解法合金との高温特性の比較

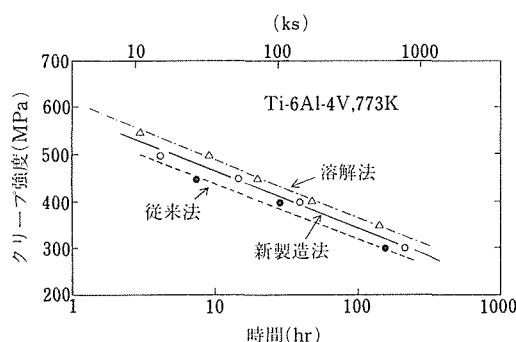


図21 従来法、新製造法及び溶解法 Ti-6Al-4V 合金の 773K におけるクリープ強度

のような結果から、粉末冶金法チタン合金のクリープ特性に対しては、材料自身の金属組織のみならず、材料自身の強度、延性、合金元素の種類、不純物元素量、等が影響を及ぼしていると考えられ、今後、これらの因子の果たす役割を詳細に検討していく必要がある。

#### 4.4 小括

本研究では、チタン粉末冶金法の一手法である素粉末混合法を用いて、高性能チタン合金の創製を試みた。優れた機械的特性を得るために、合金中の塩素含有量の低減と、金属組織制御の両者が重要である。種々

な組織制御法を適用して微細組織を出現させ素粉末混合法チタン合金の疲労特性の改善を試みた。その結果、最も優れた疲労強度と延性の組合せは、真空焼結合金をマルテンサイト組織化したのち HIP 处理を行うという、当研究所が開発した新素粉末混合法によって得られた。また、near  $\alpha$  型のようなベータ相安定化度の低い合金系のほうが、この新製造法は最も効果的に適用できる。高温特性に関しては、引張強さの変化の傾向は溶解法合金と同じであるが、延性値は 773K 以上の温度域で急激に低下した。Ti-6Al-4V 合金の 773K におけるクリープ破断時間は従来法、新製造法、溶解法の順で長くなるが、新製造法と溶解法との差はわずかである。

以上調べたように、特に新素粉末混合法チタン合金は、高温延性に多少の難はあるものの、溶解法合金と同等な優れた機械的特性を有しており、今後、航空機部品、自動車部品として、広範囲に使用されていくものと期待される。

## 5 結 言

本研究は、航空機の機体材料をおもな対象として、比強度と韌性、更に加工性能の優れたチタン合金を、化学組成の調整と各種加工技術の組合せにより開発することを目的として行ったものである。その研究内容は、1)  $\beta$  型チタン合金の高性能化、2) 溶接継手性能の向上、3) 素粉末混合法によるチタン合金の高性能化、の 3 つに分けられる。

$\beta$  型チタン合金の高性能化については、次の 2 つの研究を行った。1 つは、Ti-10V-2Fe-3Al 合金の強韌性に及ぼす溶体化と時効処理の影響を詳細に検討し、強度、延性、韌性と組織との対応関係を明確にした。他の 1 つは、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金の結晶粒微細化や粒成長挙動に及ぼす Er, Y, B など微量元素添加の影響を検討し、強韌性向上の基本となる結晶粒径と諸特性との関係を明らかにした。

次に、溶接継手性能の向上については、まず  $\beta$  型チタン合金の中では Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金は溶接継手性能劣化の度合が小さく、しかも溶接金属における合金元素の偏析が少ないことを明らかにし、その合金の電子ビーム溶接継手の性能を詳細に検討した。その結果、継手の引張特性は極めて良好であるが、疲労強度が母材より大きく低下することを見出した。そして、その低下は溶接金属における気孔の生成に起因することを明らかにして、継手性能向上の指針を確立した。

また、粉末冶金合金の高性能化については、素粉末混合法チタン合金の高性能化を目的として、疲労特性に及ぼす不純物元素と組織の影響、高温特性に及ぼす組成と組織との影響を検討を検討した。その結果、優れた疲労特性を得るには、合金中の塩素含有量の低減と組織制御の両者が重要であること、そして組織制御には当研究所が開発した新素粉末混合法が極めて効果的であることを明らかにした。また、この組織制御により粉末合金も溶解法合金と同等の高温特性を付与できることを示した。

最後に、本研究成果は、昭和63年度以降、「チタン合金の強靭化機構と特性向上に関する研究」に引継がれて発展されつつあることを付記しておく。

## 参考文献

- 1) Greenfield, M. A. and Piece, C. M.: Welding J., **52** (1973), 524S.
- 2) Baeslack III, W. A., Becker, D. W. and Froes, F. H.: J. Met., **36** (1984), 46.
- 3) 藤田充苗, 河部義邦, 入江宏定: 鉄と鋼, **71** (1985), 274.
- 4) Froes, F. H. and Eylon, D.: Titanium Net Shape Technology, TMS-AIME Publications, Warrendale, PA, (1984).

## 研究発表

(口頭)

- 1) Ti-10V-2Fe-3Al系合金の相定安性と機械的性質, 宗木政一, 河部義邦, 高橋順次, 日本鉄鋼協会, 62. 10.
- 2) Ti-24V合金の組織と硬さにおよぼすAl, Zr, Srの影響, 宗木政一, 河部義邦, 高橋順次, 日本金属学会, 63. 11.
- 3) The Effects of Beta Grain Size on Strength, Ductility and Toughness of the Beta-Type Titanium Alloys, Muneki, S., Kawabe, Y., Kainuma, T. and Takahashi, J., First Japan International SAMPE Symposium, 1989. 12.
- 4) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の結晶粒度に及ぼすY, La, Ce, B添加の影響, 貝沼紀夫, 河部義邦, 日本金属学会, 60. 10.
- 5) Ti-15Mo-2Fe-3Alの結晶粒度に及ぼすYとB添加の影響, 貝沼紀夫, 河部義邦, 日本金属学会, 61. 4.
- 6) YとB添加で粒微細化したTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の機械的性質, 貝沼紀夫, 河部義邦, 日本金属学会, 61. 10.
- 7) Ti-15Mo-2Fe-3Al合金の機械的性質に及ぼすYとB添加の影響, 貝沼紀夫, 河部義邦, 日本金属学会, 62. 4.
- 8) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の機械的性質に及ぼすErとSi添加の影響, 貝沼紀夫, 河部義邦, 日本金属学会, 62. 10.
- 9) The effect of yttrium, erbium and boron additions on the microstructure and mechanical properties of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy, Kainuma, T. and Kawabe, Y., 1988, 6th World Conference on Titanium, Cannes. 63. 6.
- 10)  $\beta$ 型チタン合金の電子ビーム溶接継手強度, 藤田充苗, 河部義邦, 入江宏定, 日本鉄鋼協会, 61. 4.
- 11)  $\beta$ 型チタン合金の溶接金属における偏析状態, 藤田充苗, 河部義邦, 入江宏定, 日本鉄鋼協会, 61. 4.
- 12) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の電子ビーム溶接継手の機械的

性質, 藤田充苗, 河部義邦, 入江宏定, 日本鉄鋼協会, 62.

- 4.
- 13) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の電子ビーム溶接継手の疲労特性, 藤田充苗, 河部義邦, 入江宏定, 日本鉄鋼協会, 63. 4.
- 14) Mechanical Properties and Age Hardening Behavior of Electron Beam Welded Zone in Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Alloys, Fujita M., Kawabe Y., Kainuma T. and Irie H., 1988 Sixth World Conference on Titanium, Cannes. 63. 6.
- 15) 高塩素チタニウムスピンファインを用いた素粉末混合法 Ti-6Al-4V合金の疲労特性, 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 日本鉄鋼協会, 62. 4.
- 16) 極低塩素チタン粉末を用いて製造した素粉末混合法 Ti-6Al-4V合金の疲労特性, 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 日本鉄鋼協会, 62. 10.
- 17) 素粉末チタン合金における金属組織, 塩素含有量と疲労特性の関係, 萩原益夫, 海江田義也, 三浦伸, 日本鉄鋼協会, 63. 4.
- 18) 素粉末混合法によるTi-5Al-2.5Fe合金の製造とその機械的性質, 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 三浦伸, 日本鉄鋼協会, 63. 11.
- 19) 新素粉末混合法による各種チタン合金の製造と高温特性, 萩原益夫, 三浦伸, 高橋順次, 海江田義也, 河部義邦, 日本金属学会, 元. 10.
- 20) Fatigue Properties of Blended Elemental Alpha-Beta Titanium Alloys Produced by New Technique Using Extra Low Chlorine Powder, Hagiwara, M., Kaieda, Y., Kawabe, Y., 1987 PM Aerospace Materials Conference, Luzern, 62. 11.
- 21) The Relationship of Chlorine Level/Microstructure/Mechanical Properties for Blended Elemental P/M Ti-6Al-4V Compacts, Hagiwara, M., Kaieda, Y., Kawabe, Y., Sixth World Conference on Titanium, Cannes. 63. 6.

(誌上)

- 1) Ti-10V-2Fe-3Al合金の強度と靭性におよぼす溶体化処理の影響, 宗木政一, 河部義邦, 高橋順次, 日本金属学会誌, 51 (1987), 916.
- 2) Ti-10V-2Fe-3Al合金の強度と靭性におよぼす時効処理の影響, 宗木政一, 河部義邦, 高橋順次, 日本金属学会誌, 51 (1987), 923.
- 3) Mechanical Properties of Electron Beam Welded Joint in Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al and Ti-6Al-4V Alloys, Fujita, M., Kawabe, Y. and Irie, H., 4th International Colloquium on Welding and Melting by Electrons and Laser Beams, (1988), Tome 1, 234, Cannes.
- 4) Strength of Electron Beam Welded Joint in 250kgf/mm<sup>2</sup> Grade Maraging Steel, Fujita, M., Kawabe, Y., Irie, H. and Tsukamoto, S., Trans. NRIM **29** (1987), 189.
- 5)  $\beta$ 型チタン合金のプラズマ電子ビーム溶解, 高橋順次, 藤田充苗, 河部義邦, 鉄と鋼, **74** (1988), 278.
- 6) 素粉末混合法によるチタン粉末冶金合金の製造とその特性, 萩原益夫, 河部義邦, 鉄と鋼, **75** (1989), 221.
- 7) Improvement of Mechanical Properties of Blended Elemental  $\alpha$ - $\beta$  Titanium Alloys by Microstructural Modification, Hagiwara, M., Kaieda, Y., Kawabe, Y., Titanium Products and Applications, (1987), 850.
- 8) Fatigue Properties of Blended Elemental Alpha-Beta Titanium Alloys Produced by New Technique Using Extra Low

強力チタン合金の性能向上に関する研究

- Chloride Powder, Hagiwara, M., Kaieda, Y., Kawabe, Y., PM  
Aerospace Materials 87, (1988), 20, 1.
- 63-329978, 63. 12.
- 9) The Relationship of Chlorine Level/Microstructure/Mechanical Properties for Blended Elemental P/M Ti-6Al-4V Compacts, Hagiwara, M., Kaieda, Y., Kawabe, Y., Proceedings of the Sixth World Conference on Titanium, (1989), 673.
- 2) Al-Ti 系焼結用母合金, 萩原益夫, 三浦 伸, 特願昭  
63-329979, 63. 12.
- 3) Ti-Al-V 系焼結合金用母合金, 萩原益夫, 三浦 伸, 特願  
昭 63-329980, 63. 12.
- 4) Ti-Al-Fe 系焼結合金用母合金, 萩原益夫, 三浦 伸, 特願  
昭 63-329981, 63. 12.

特 許

- 1) Ti 焼結合金用母合金, 萩原益夫, 三浦 伸, 特願昭

# 超耐熱高熱伝導性材料に関する研究

指定研究

原子炉材料研究部

四竈樹男<sup>\*1</sup>, 田辺龍彦<sup>\*2</sup>, 新野 仁<sup>\*2</sup>,  
藤塚正和<sup>\*2</sup>, 坂井義和<sup>\*3</sup>, 山内 泰<sup>\*2</sup>,  
森藤文雄<sup>\*4</sup>

昭和62年度

## 要 約

超耐熱高熱伝導性材料の開発を目的とし, 必要な基礎的データを得るために真空アーク蒸着法, マグネットロン放電法, 粉末焼結法等を利用して炭素系材料を合成し, X線回折等によりキャラクタリゼーションを行った。その結果, モリブデン基板上に形成した炭素系材料皮膜は密着性が良く耐熱コーティングとして有望であること, 皮膜の構造は黒鉛状と非晶質状及びそれの中間的なものがあること, 粉末焼結による炭素系バルク材料はホウ素添加により焼結性が向上すること, 炭素繊維を複合化することにより強度が増加することが明らかになった。

またホローカソード電子銃からの電子ビームを材料に照射して耐熱衝撃性を評価する熱衝撃試験装置の開発及び高出力短パルス電子ビームでの試験を行うためのGTOサイリスタースイッチの開発を行った。この装置を用いて各種の等方性黒鉛, C/Cコンポジット等の熱衝撃試験を行った。その結果等方性黒鉛では耐熱衝撃性は熱衝撃パラメーターとの相関性がなく, 密度及び強度と負の相関があること, ポアサイズと正の相関があることが明らかになった。また表面損傷は熱応力により表面が細かく破碎して飛び散ることにより生ずるため, 表面温度から推定される蒸発量よりも大きな損耗を生ずることが明らかになった。

熱衝撃試験結果の解析のため及び広いパラメーター範囲で熱衝撃損傷をサーベイするためには計算機シミュレーションを行った。その結果, 热衝撃破壊に関しては接合材に高エネルギーの逃走電子が入射した場合, 接合界面付近に熱負荷が集中し界面剥離を助長すること, 等方性黒鉛の破壊機構は完全弾性体とは全く異なることが明らかになった。また溶融・蒸発挙動に関してはSOASTコードを改良し, より詳細な温度計算を可能とした。

また, 超耐熱高熱伝導性材料の熱的特性に及ぼす照射効果を調べるため, 等方性黒鉛をJMTRで中性子照射し, 照射後試験のために必要なデータとしての誘導放射能の測定を行った。

## 1 研究の背景

エネルギー, 航空・宇宙, ピーム利用, 素材創製プロセス等の先端技術分野において, 耐熱性に優れ高い熱伝導性を有する材料の必要性がますます高まっている。中でも核融合開発の分野では超高温のプラズマに向い合う第一壁材料として超耐熱高熱伝導性材料の開発が極めて重要とされている。既存材料としては

炭素系材料(グラファイト, C/Cコンポジット)や高融点金属(モリブデン合金, タングステン合金), セラミックス(TiC, SiC)等があるが, プラズマディスラプション時のように極めて大きい熱負荷が加わった場合に昇華, 溶融, 热応力破壊等の損傷を生じる問題がある。これらの問題を克服するためには熱伝導率が大きく, 高融点, 低蒸気圧, 高温での機械的性質が優れているなどの特性を備えた新しい超耐熱高熱伝導性材料の開発とともに, 表面被覆, 接合, 繊維複合化等により各要素材料のみでは達成されない高性能を有する

\*<sup>1</sup> 現在: 東北大学大洗研究所

\*<sup>2</sup> 現在: 第2研究グループ

\*<sup>3</sup> 現在: 第1研究グループ

\*<sup>4</sup> 現在: 力学特性研究部

超耐熱高熱伝導性複合材料を開発する必要がある。

また原子炉材料研究部では昭和55年度から昭和61年度まで原子力研究「核融合炉第一壁の低Z物質被覆に関する研究」において表面被覆材について新材料開発、熱的・機械的性質評価、プラズマとの相互作用の研究を行ってきており、その成果と経験は本研究に生かされている。

このような背景をふまえ、本研究では超耐熱高熱伝導性を有する新しい金属セラミックス系複合材料合成のための基礎的知見を得るとともに、それら材料の高熱流束下での蒸発、昇華等の熱安定性、セラミックス／金属界面での熱化学的及び熱機械的相互作用を解析評価することを目的とした。また核融合炉用材料としての観点から熱的特性に及ぼす照射効果を調べることとした。

## 2 超耐熱高熱伝導性材料の合成

### 2.1 緒 言

超耐熱高熱伝導性材料を合成するために、その組成と合成方法について検討を行った結果、組成については高融点であること、低原子番号であること、耐熱衝撃性に優れているなどの点からまず炭素系の材料について試験的に合成を行うこと、また合成方法については、真空～常圧、3000°C以下の通常の熱平衡状態におけるプロセスでは合成し得ない結晶構造の物質が合成できる可能性の大きいプラズマを利用した気相合成法及びバルク材の合成に適し、材料の熱的機械的性質等、多くの種類の評価試験が可能な固相焼結法について試みることとした。

炭素系の材料については、代表的な結晶構造としてはダイヤモンド、グラファイト、アモルファスがあるが一般的には複雑な中間的な結晶構造をとり、しかも複雑な高次構造をとる。熱伝導率等はこの結晶構造に大きく依存することが知られている。プラズマを利用した気相合成法で炭素系材料を合成する場合、入射するイオン、中性原子、クラスター等のフラックス、エネルギー、入射方向等を制御することにより堆積皮膜の性質を制御することが可能である。マグネットロン放電法ではこの観点からプラズマ中のイオン等を分光学的手法により分析し、またイオン銃を用いて、皮膜堆積中の基板をイオン衝撃することにより皮膜堆積条件を制御することとした。

また組成を変化させることは新しい超耐熱高熱伝導性材料探索の有力な手段であるが、このためにはまず炭素・ホウ素系材料の試験的合成を試みることとした。

ホウ素は黒鉛化（結晶化）を促進する効果のあることが知られているのでホウ素添加は結晶化度を上げることにより熱伝導率を向上させる効果が期待される。また核融合実験装置（TEXTOR）では炭素・ホウ素コーティングを第一壁内面に施すことによりプラズマ中の不純物（特に酸素）を大幅に減らすことができ、プラズマ加熱性能が向上した。この点でもホウ素添加は有益な効果をもたらす。

固相合成法では高融点材料のバルク材合成法として一般的な粉末焼結法を用いることとした。またこの方法で機械的強度、靭性、耐熱衝撃性等の向上を目的として炭素繊維を加えた繊維強化複合材料も作製することとした。

### 2.2 真空アーク蒸着法による超耐熱高熱伝導性材料皮膜の合成

真空アーク蒸着法は真空中のアーク放電の際に陰極表面に形成される陰極輝点から放出される陰極材料のイオン、中性原子、クラスター等を利用して皮膜蒸着を行う方法である。特長としては蒸着速度が速い、イオン化率が高いため反応性が高い、蒸発源が小型で移動が容易なため真空容器内面のその場コーティングに適するなどがある。この方法で炭素及び炭素・ホウ素材料の気相合成を試み、X線回折等によりキャラクタリゼーションを行った。

#### 2.2.1 炭素皮膜の作製<sup>1)</sup>

真空アーク蒸着を利用すると比較的厚い炭素皮膜を短時間で作製することができる（数  $\mu\text{m}/\text{min}$ ）。

図1に用いた真空アーク蒸発源の模式図を示す。陰極は径30mm、長さ100mmのグラファイト棒で、陽極は中空円筒状のモリブデン板である。陰極は水冷ジャケットにより周囲から冷却した。アーク放電により陰極のグラファイトの表面に陰極輝点が発生し電極表面上を不規則に移動しながらグラファイトを蒸発、イオン化させる。発生した炭素のイオン、中性原子及

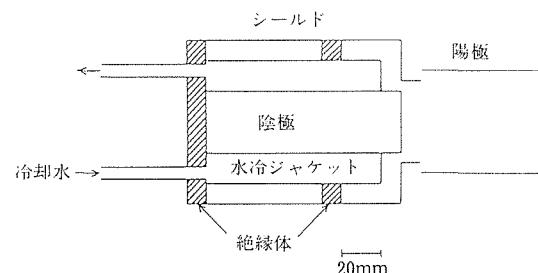


図1 炭素被覆用真空アーク蒸発源

びクラスターはモリブデン基板上に炭素皮膜として堆積する。放電中の雰囲気はアルゴン又は水素で圧力は約1Pa, アーク電流は約100Aである。200-800°Cの基板温度で蒸着した結果、600°C以上で基板との密着性の良い炭素皮膜が形成された。

表1に作製した炭素皮膜の蒸着条件、膜厚、堆積速度を示す。皮膜の堆積速度は雰囲気ガスがアルゴンか水素かによって異なる。図2に皮膜の厚さと蒸着時間との関係を示す。図2からわかるようにアルゴン雰囲気中では皮膜の堆積速度は約3μm/sであるのに対し、水素雰囲気中では約1μm/sであった。

表1 炭素皮膜の蒸着条件と皮膜堆積速度

雰囲気	イオン銃、 基板間距離 (mm)	蒸着時間 (min)	皮膜厚さ (μm)	堆積速度 (μm/min)
水素	40	3	4	1.3
	40	10	10	1.0
アルゴン	40	3	10	3.3
	50	120	260	2.16
〃	50	180	310	1.72
	100	30	10	0.33
〃	100	60	30	0.50

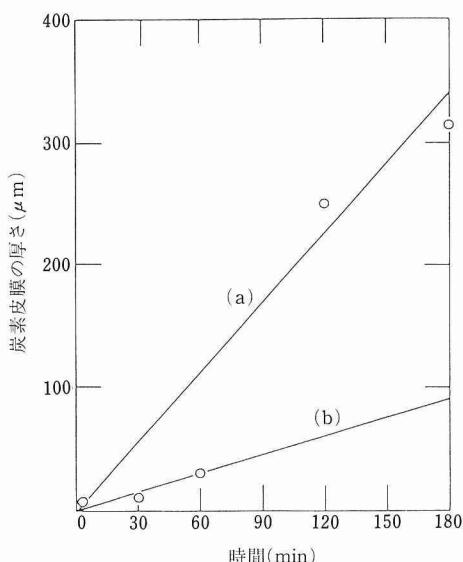


図2 アルゴン雰囲気中で真空アーク蒸着した炭素皮膜の厚さと蒸着時間の関係。  
(a) イオン銃、基板間距離 50mm.  
(b) イオン銃、基板間距離 100mm.

## 2.2.2 炭素皮膜のキャラクタリゼーション

図3にモリブデンに炭素皮膜を真空アーク蒸着した試料のX線回折パターンを示す。基板のモリブデンからの回折ピークのほかにMo<sub>2</sub>Cに対応するピークが見られる。これは基板温度800°Cで蒸着中に基板のモリブデンと炭素皮膜の界面で反応が起りMo<sub>2</sub>Cが形成されたもので、X線マイクロアナライザーによる断面の組成分析からも確かめられた。

炭素皮膜からの回折ピークとしては2θで22-23°に半値幅約12°のプロードなバンド、26.6°にシャープなピーク、43.5°に半値幅2°のピークが見られた。26.6°のピークはグラファイトの(002)回折線に一致し、43.5°のピークは(100)または(101)回折線に一致する。22-23°のプロードなバンドについては対応付けはまだなされていない。

写真1に皮膜の断面及び表面の走査電顕写真を示す。断面は柱状組織を示し、表面はカリフラワー状である。この組織は真空蒸着法、スパッター法、イオンプレーティング法のような物理的蒸着法で一般的に見

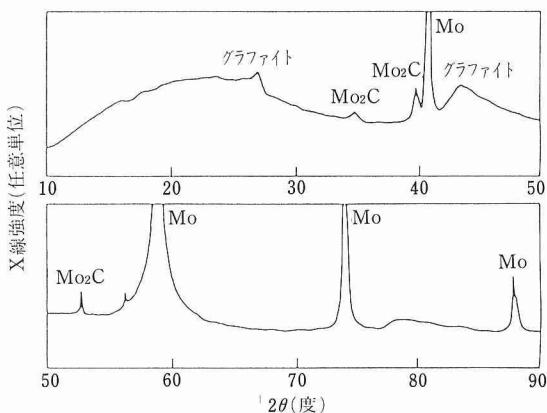


図3 アルゴン雰囲気中でモリブデン基板上に真空蒸着した炭素コーティングのX線回折パターン、皮膜厚さ：260 μm.

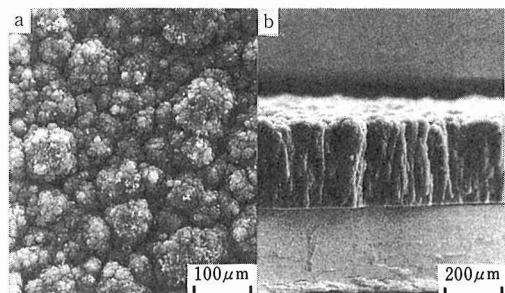


写真1 炭素皮膜のSEM写真、a:表面、b:断面。

られる Zone I 型<sup>2)</sup>の組織と似ており、柱状組織間の隙間が多く密度が低いと考えられる。

### 2. 2. 3 炭素・ホウ素皮膜の合成<sup>3,4)</sup>

図4に炭素・ホウ素皮膜の合成に用いた真空アーク蒸発源の模式図を示す。陰極は径30mm、長さ20-30mmの炭素・ホウ素粉末焼結体で、陽極はグラファイト板である。陰極の周囲は絶縁性セラミックスでシールドし、陰極輝点が常に陰極の一方の面に生じるようにした。ホウ素は絶縁体のため、陰極のホウ素濃度が高くなるに従い陰極の電気抵抗が増加しアーク放電が発生しにくくなる。このため、陰極中のホウ素濃度は最大60wt%までとした。アーク電流は70-90Aで、雰囲気は10-20Paのアルゴンまたは水素である。基板はモリブデンで、蒸着中の基板温度は530-800°Cである。

アルゴン中では基板温度が600°C以上のとき、密着性のよい皮膜ができた。また水素中では基板温度が530-800°Cの間のどの温度でも密着性のよい皮膜ができた。

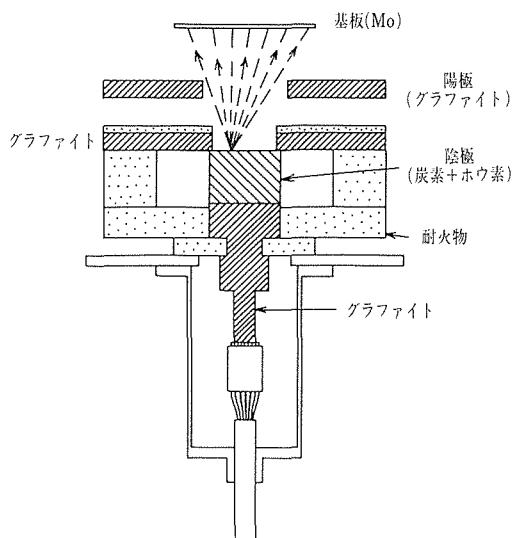


図4 炭素・ホウ素被覆用真空アーク蒸発源

### 2. 2. 4 炭素・ホウ素皮膜のキャラクタリゼーション

合成した炭素・ホウ素皮膜の組成分析をX線マイクロアナライザーにより行った。図5に皮膜中のホウ素濃度と陰極に用いた炭素・ホウ素焼結体中のホウ素濃度の関係を示す。皮膜中のホウ素濃度の陰極中のホウ素濃度に対する割合は50%以下であり、その割

合はホウ素濃度が増加するほど大きくなつた。

図6にアルゴン雰囲気中で真空アーク蒸着した炭素・ホウ素皮膜のラマン分光スペクトルを示す。1575cm<sup>-1</sup>のピークはグラファイト構造に対応し、1360cm<sup>-1</sup>のピークはグラファイト中の欠陥に対応する。したがつてこのスペクトルは、皮膜の構造が基本的にグラファイトに似ているが、多量の欠陥を含んでいることを示している。また下側のスペクトルに見られる1550cm<sup>-1</sup>の肩は非晶質に対応し、この試料が非晶質炭素を含んでいることを示している。

図7にモリブデン上に真空アーク蒸着した炭素・ホウ素皮膜のX線回折パターンのホウ素濃度依存性を示す。皮膜中のホウ素濃度が18%以上ではB<sub>4</sub>C又はB<sub>8</sub>Cに対応する回折線が見いだされた。また2θが約26°のブロードなピークはグラファイトの(002)回折線に対応するが、図8にこのピーク位置

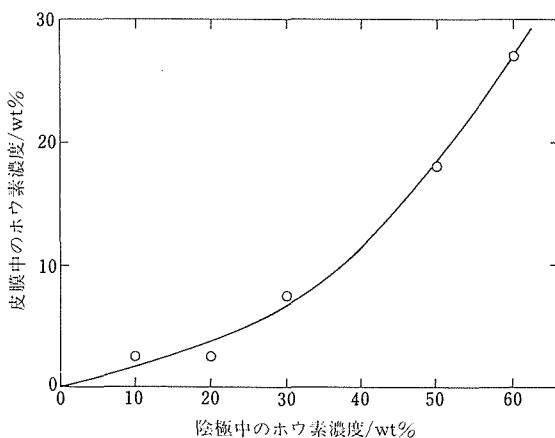


図5 皮膜中のホウ素濃度と陰極中のホウ素濃度の関係

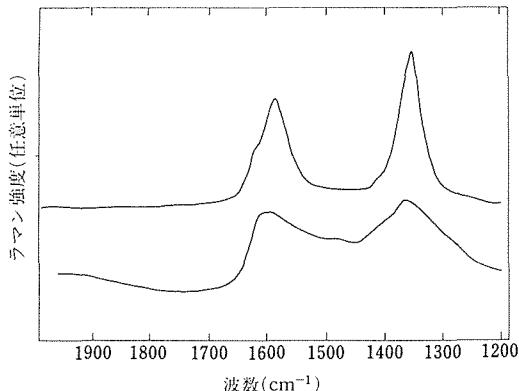


図6 炭素・ホウ素皮膜のラマン分光スペクトル

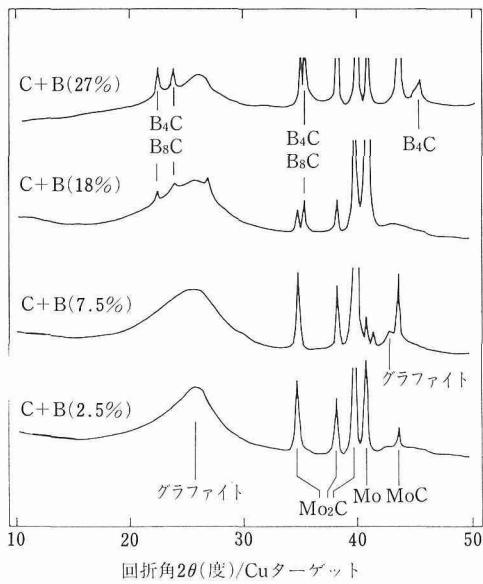


図7 モリブデン上の炭素・ホウ素皮膜のX線回折スペクトルのホウ素濃度依存性

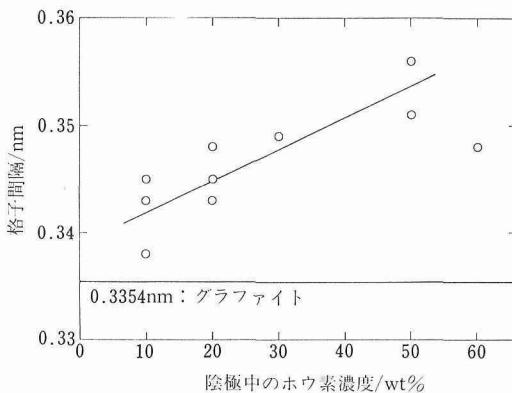


図8 格子間隔  $d_{002}$  とホウ素濃度の関係

から計算した格子間隔と陰極材料中のホウ素濃度との関係を示す。ホウ素濃度が 50% 以下では格子間隔はホウ素濃度が高いほど大きくなり、ホウ素濃度 0% への外挿値はグラファイトの格子間隔と一致する。また陰極材料中のホウ素濃度が 50% 以上では格子間隔は縮まる傾向が見られる。これは  $B_4C$  または  $B_8C$  が析出するためマトリックス中のホウ素濃度が飽和するためと考えられる。

写真2は炭素・ホウ素皮膜の断面を示す。皮膜の断面には縞状の模様が見られるが、これはアーケ放電が不安定なため中断・再起動を繰返したのにに対応して

いると考えられる。図9にはX線マイクロアナライザによる断面の組成分析結果を示す。皮膜中の炭素・ホウ素組成比は深さ方向に変化しているが、これはアーケ放電の中断・再起動の繰返しにより組成比も変化することを示す。組成の均一な皮膜を作るためにはアーケ放電を安定化することが必要である。

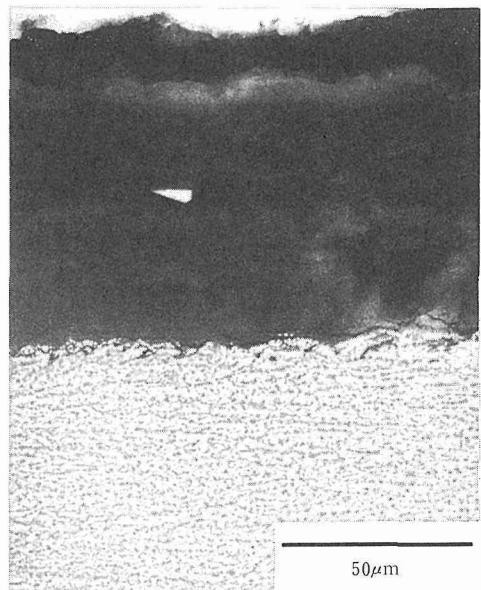


写真2 炭素・ホウ素皮膜の断面の光顕写真

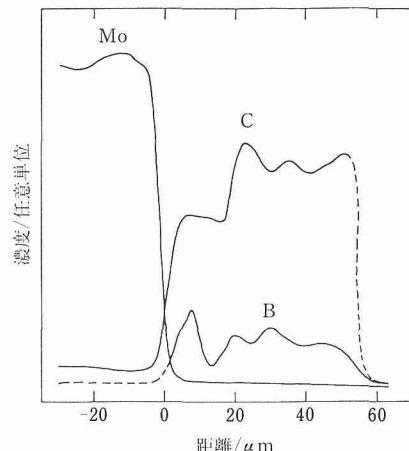


図9 炭素・ホウ素コーティングの断面組成

## 2.2.5 小括

真空アーケ蒸着法により炭素及び炭素・ホウ素皮膜を作製しX線回折等によりキャラクタリゼーション

を行った結果、次のようなことが明らかになった。

- (1) 炭素皮膜の堆積速度は雰囲気ガスがアルゴンの場合のほうが水素の場合よりも速い。
- (2) 炭素皮膜は柱状組織を示し、X線回折からはグラファイト構造に対応するピーク及び非晶質的な構造に由来すると考えられるブロードなバンドが見られた。
- (3) 炭素・ホウ素皮膜中のホウ素濃度は原料の陰極中のホウ素濃度の50%以下であった。
- (4) X線回折及びラマン分光から皮膜の構造はグラファイト構造を基本とするが、欠陥を多量に含んでいることがわかった。
- (5) 皮膜中のホウ素濃度が18%以上では $B_4C$ 又は $B_8C$ が生成した。

## 2.3 マグネットロン放電法による超耐熱高熱伝導性材料皮膜の合成

### 2.3.1 マグネットロン放電法による非晶質炭素皮膜の合成

次世代の炉壁材候補の一つであるタンゲステンを高熱伝導性が期待される非晶質炭素皮膜で被覆することをマグネットロン放電を利用して試みた。通常のマグネットロンスパッター装置の陰極に人造炭素(東洋炭素・IG-11)のブロックを置き、炭素析出用放電ガスにはアセチレン又はアセトンを用い、適宜水素ガスも導入して放電させた。放電室内には高速中性原子ビーム源を設置しており、基盤の被覆前のスパッタ洗浄を行うことができる。スパッタ洗浄には1.5kVアルゴンイオンビームを用いた。基盤は焼結タンゲステンを機械研磨で鏡面に仕上げたもの(5×10mm)である。

皮膜の析出速度はガス圧や放電電力等に大きく依存するが、例えば、アセチレン $5 \times 10^{-3}$ Torr、放電電力60Wで10分当たりミクロン程度、アセトンではその数分の一であった。

合成した皮膜の特性はラマンスペクトルを測定して調べた。図10と図11にその典型例を示す。試料No.31はアセトンを水素で希釈して用いた場合で、基盤の加熱も行い800°Cに保持した。1580cm<sup>-1</sup>のピークは、天然黒鉛にも見られる六角環網平面のただ1つの光学活性振動に対応するものである。1360cm<sup>-1</sup>のピークは、人造黒鉛や、ガラス状黒鉛等に見られる不完全な黒鉛様構造によるものである。これより試料No.31は非晶質ではなく黒鉛化が進んでいることがわかった。試料No.5はアセチレンを用いて厚さ7μmの皮膜を析出させたものである。1500cm<sup>-1</sup>付近にブロードなピークのみが見られ、i-カーボンと呼ばれる非晶質炭素であることがわかった。

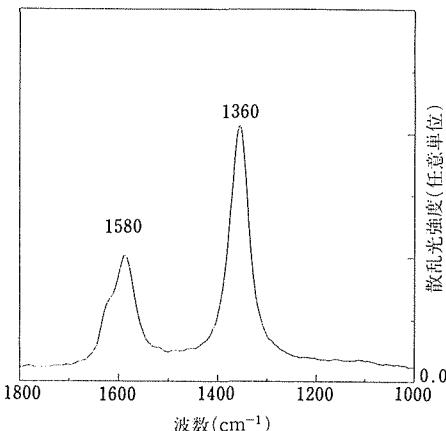


図10 試料No.31のラマンスペクトル

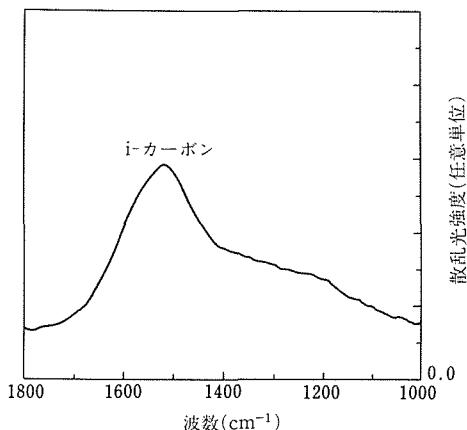


図11 試料No.5のラマンスペクトル

た。<sup>5)</sup>

### 2.3.2 マグネットロン放電プラズマの分析

プラズマ蒸着法を改善する余地の一つとして再現性の向上があげられる。そのために、導入ガスの流量調節を自動制御にするなど、外部パラメーターを精度よく再現するための対策が行われている。その場合でも高度な安定化がしにくい放電用高周波電源の揺らぎや、放電室の汚れの履歴等によりプラズマの状態を一定に保つことが難しい場合がある。これに対して、プラズマパラメーターに近いものを計測して制御するほうがより高度な再現性を確保できると考えられる。本研究ではこの手法の前提となるパラメーターの計測をガスの質量分析と発光分析について試みた。

質量分析には4重極形質量分析器を用いた。放電室のガス圧を $10^{-2}$ Torrにまで上げた状態で分析室を

高真空の領域に保つため放電室の基盤ホルダーにφ1mmのオリフィスを設け、分析室と分離したアーバ分子ポンプにより差動排気した。分析器のイオン化室はオリフィスから直接見込める位置に置き、基盤ホルダーに向って飛び込んでくる分子等を壁と衝突する前に検出することをねらった。図12と図13にその質量分析スペクトルの例を示す。放電開始前の図12では試料ガスのアセチレン26のピークが大きく、イオン化のための電子衝撃で分断されたフラッゲメントイオンが小さく現れている。放電中の図13には質量数2の水素分子のピークが非常に大きくなり、また50のところにフラッゲメントが重合したと見られるピークが現われている。

発光分析は $\lambda_B = 300\text{nm}$ の回折格子を用い、可視から近紫外にかけて行った。空間分布は強度が変化するのみであることから温度は比較的均一だと推測されるが、スペクトルは複雑で詳細な同定はできていない。

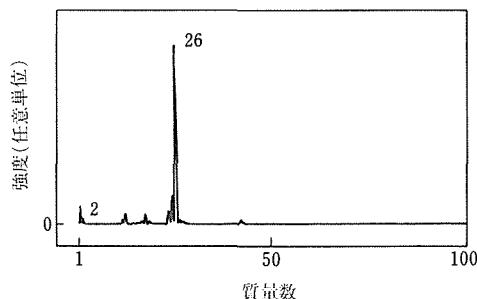


図12 バッチ No.5 の放電開始の質量分析

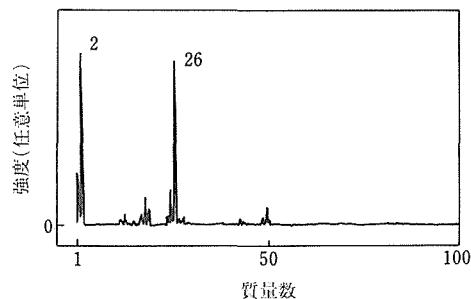


図13 バッチ No.5 の放電中の質量分析スペクトル

### 2. 3. 3 小括

マグネットロン放電法による超耐熱高熱伝導性材料皮膜の合成とキャラクタリゼーション及びマグネットロン放電プラズマの分析を行い以下の結果が得られた。

(1) ラマンスペクトルにより皮膜の構造を調べた結果、

放電ガスに水素で希釈したアセトンを用いた場合は黒鉛化の進んだ皮膜が得られ、アセチレンを用いた場合はi-カーボンと呼ばれる非晶質炭素皮膜が得られた。

- (2) プラズマ中の活性種を直接質量分析器により分析した結果、放電ガスの分解・重合反応による種々の活性種が見いだされた。
- (3) プラズマの発光分析の予備的な結果からプラズマ温度の空間分布は比較的均一であることがわかった。

## 3 高熱流束下での材料挙動解析

### 3. 1 緒 言

超耐熱高熱伝導性材料の耐高熱流束性を評価するために材料に大電流の電子ビームを照射し、溶融、蒸発、熱応力破壊等の挙動を解析した。電子ビームはホローカソード電子銃からの低電圧・大電流電子ビームを用い、材料は核融合装置の第一壁に使用されているグラファイト、C/Cコンポジットのほか、熱分解黒鉛を被覆したグラファイト等を用い、既存材料の評価及び試験方法の確立を行った。本研究で合成した材料については今後試験を行う予定である。

照射後試験片については表面段差計、走査電顕、ラマン分光等を用い損耗量の測定、表面状態の変化、破面観察等を行った。また熱応力破壊及び蒸発の計算機シミュレーションを行い、実験との比較検討を行った。

### 3. 2 ホローカソード電子銃による超耐熱高熱伝導性材料の高熱流束試験<sup>6,7,8)</sup>

ホローカソード電子銃はタンタルの中空熱陰極を用い、直流放電により陰極内部に発生するアルゴンプラズマから電子を引出し、磁場により集束して電子ビームとするタイプの電子銃である。放電電圧が低く(40-50V)電流が大きい(100-200A)ため低エネルギー・大電流の電子ビームを得ることができる。低エネルギーの電子ビームは物質中への侵入深さが浅いため、極く表面が集中して加熱される特徴がある。したがって核融合装置内のプラズマによる極表面熱負荷の良いシミュレーションとなる。

図14に熱衝撃試験装置を示す。ホローカソードからの電子ビームはソレノイド磁場により集束し、更にモリブデン製チョッパーに開けた径18mmのアパチャーアによりビーム中心部の強度分布が均一の部分のみを通過させ試料に照射した。試料に入射した熱流束強度は試料に流れる電流と加速電圧及び照射面積から計算により求めた。試料は水冷した銅ブロック上に置き、一端を軽く押さえた状態で照射した。試料の温度測定は光高温計を用いて行った。

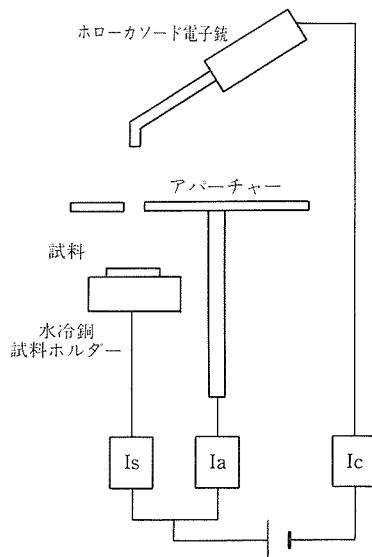


図14 热衝撃試験装置の模式図

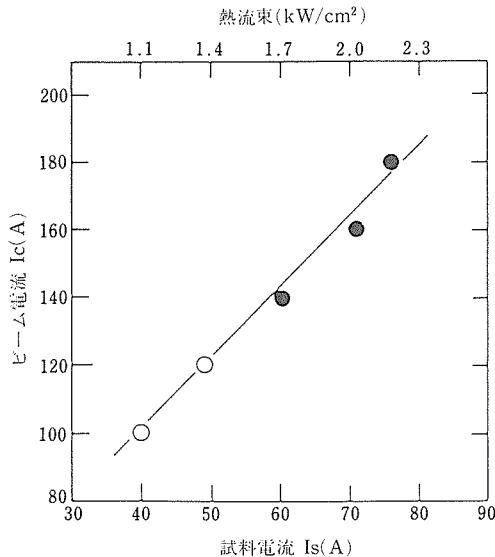


図15 ビーム電流と試料電流の関係

### 3. 2. 1 各種等方性黒鉛材料の高熱流束下における熱応力破壊試験

等方性黒鉛は核融合装置にも使われている耐熱衝撃性に優れた材料であるが、製造方法により物理的性質の様々に異なる材料が製造されている。表 2 に本研究で用いた各種等方性黒鉛材の物理的性質を示す。

熱衝撃試験片は  $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times 1.0\text{mm}$  の板状でその中心部の径  $18\text{mm}$  の部分に電子ビームを照射した。

このとき、図15に示すようにビーム電流を20A間隔で変えて照射を行った。図で○は試験片が1s以内では破壊しなかった場合、●は1s以内で破壊した場合を示す。1s以内で破壊した場合のうち最もビーム電流の小さい場合について試験結果を表3に示す。熱流束密度と破壊時間の両方が試料により異なっているため、試料間の耐熱衝撃性を比較できない。しかし、図16に示すようにこの試験の行われた熱流束密度と

表2 各種等方性黒鉛の物理的性質

試 料	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	異方性比	熱伝導率 (kcal/mhK)	熱膨張係数 (10 <sup>-6</sup> /K)	ヤング率 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	ポアサイズ (μm)
A-1	1.90	1.02	73	6.5	1300	700	0.4
A-2	1.82	1.05	50	5.5	1400	580	1.1
A-3	1.77	1.05	100	4.6	1000	250	3
B-1	1.91	1.03	50	6.5	1500	500	0.5
B-2	1.78	1.02	80	4.7	1050	300	1
B-3	1.75	<1.10	90	3.8	1100	350	2
C-1	1.88		60	4.6			
C-2	1.60		100	5.0			
C-1(//)	1.95	1.6	90	4.5	1225	300	<0.5
(⊥)			50	5.6	850		
D-2	1.80	1.05	100	5.4	1075	350	4
F-1	1.82	<1.07	90	4.8	1180	310	2
F-2	1.80	<1.08	80	6.0	1400	450	1.4
F-3	1.77	<1.07	100	4.8	980	270	3
F-4(//)	2.0	4.0	220	1-2	1450		0.7
(⊥)			60	12-13	470		
G-1	1.75	1.04	100	4.2	1000		2.5

表3 グラファイトの熱衝撃試験結果

試料	全電流( $I_c$ ) (A)	試料電流( $I_s$ ) (A)	熱流束 (kW/cm <sup>2</sup> )	破壊時間 (s)	$W_1$ (kW/cm <sup>2</sup> )	破壊形態
A-1	140	59	1.31	0.6	1.10	I
A-2	120	47	1.12	0.88	1.07	I
A-3	140	59	1.31	1.0	1.31	I
B-1	140	53	1.24	0.92	1.21	II
B-2	140	53	1.24	0.85	1.17	I
B-3	160	64	1.42	0.65	1.23	I
C-1	100	39	1.08	1.00	1.08	II
C-2	120	47	1.12	1.00	1.12	I
D-1	160	67	1.49	0.75	1.35	II
D-2	140	53	1.24	0.98	1.23	II
F-1	140	53	1.24	1.00	1.24	II
F-2	140	55	1.28	0.65	1.11	II
F-3	140	56	1.33	0.80	1.23	I
F-4	180	75	2.10	1.00	2.10	II
G-1	120	45	1.10	0.75	1.00	I

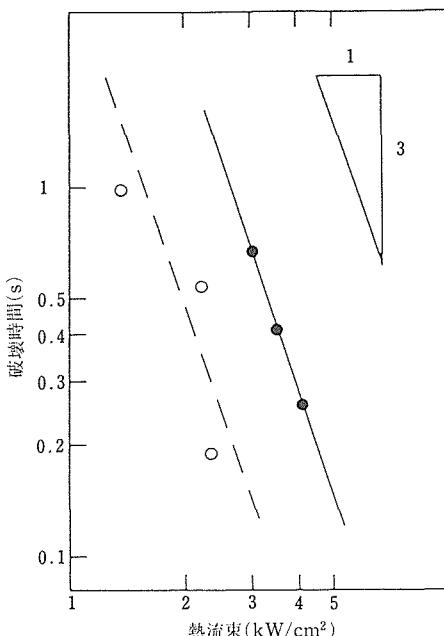
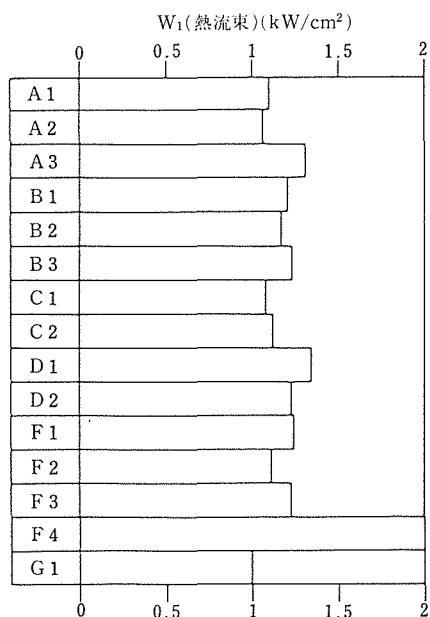


図16 破壊時間と熱流束の関係。  
白丸：実験結果、黒丸：計算機シミュレーション

破壊時間の範囲では実験的にも計算機シミュレーションからも破壊時間と熱流束密度の間に次の関係が成り立つことが確かめられた。

$$t_f = CH_f^{-3} \quad (1)$$

ここで  $t_f$  は破壊時間、 $H_f$  は熱流束密度、 $C$  は試験片や試験条件によって決まる比例定数である。したがって次式により破壊時間が 1s のときの熱流束密度  $W_1$

図17 各種等方性黒鉛の  $W_1$  値

が求められる。

$$W_1 = H_{cr} t_{cr}^{-1/3} \quad (2)$$

ここで  $t_{cr}$  は実際の破壊時間、 $H_{cr}$  は実際の熱流束密度である。表3に上式により求めた  $W_1$  の値を示す。また図17に各試料の  $W_1$  値を比較して示す。 $W_1$  値の最も大きいのは F-4 である。その他の試料の間では大きな差は見られない。F-4 は表2に示すように例外的に異方性の大きい試料で、横方向の熱伝導率が特

に大きいことが影響している可能性がある。

試料片の破壊形態は1本のき裂により2個の破片に割れる場合(I)と中心から放射状に伸びる3本のき裂により3個の破片に割れる場合(II)の2つの場合に分けられる。表3にそれぞれの試験片の破壊形態を示す。熱応力分布を単純化して考えると中心部は圧縮応力、周辺部は引張応力となるため、き裂は周辺部から発生すると考えられる。Iの場合は矛盾はないが、IIの場合は中心部からき裂が発生していると考えられるのでこのような単純な解釈はできない。たわみを考慮すること、圧縮力による破壊の可能性の検討などが必要であろう。

表3及び図17に示す $W_1$ 値と材料の物理的性質との関係を調べるために異方性の大きなF-4とD-1を除く他の試料について $W_1$ 値と物理的性質との相関を調べた。

セラミックスの場合、熱衝撃パラメーターは

$$K = k (1 - \gamma) \sigma / (\alpha E) \quad (3)$$

ただし $k$ は熱伝導率、 $\gamma$ はポアソン比、 $\sigma$ は強度、 $\alpha$ は熱膨張係数、 $E$ はヤング率で表されるが、図18

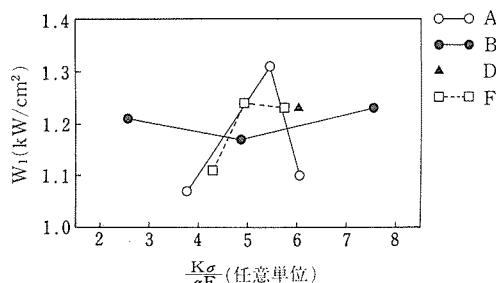


図18  $W_1$ 値と熱衝撃パラメーターとの相関

に示すように今回の実験の $W_1$ と熱衝撃パラメーターとの相関はほとんどない。また $W_1$ は図19に示すように強度と負の相関を示す。表4に相関係数を示す。この表から密度が小さくポアサイズの大きい材料は、強度やヤング率が小さいが、熱伝導率が大きく、熱膨張係数が小さく、 $W_1$ 値が大きい傾向が見られる。

この原因をき裂発生段階とき裂伝ば段階に分けて考える。き裂発生に関しては、黒鉛材料の応力・ひずみ曲線が直線からかなりはずれる非線形性を示すため弾性変形を仮定した熱衝撃パラメーターは適用できないことが考えられる。これを確かめるためには、それぞれの材料の応力・ひずみ曲線の非線形性の大きさのデータが必要である。またき裂伝ばに関しては、黒鉛材料のき裂伝ば抵抗性がセラミックスと比較してかなり大きいことを考えるとき裂伝ばに要する時間がき裂発生に要する時間と同程度又はより長くなる可能性があり、その場合には材料強度が大きいほどき裂伝ば速度が速く、したがって $W_1$ 値が小さくなると考えられる。

### 3.2.2 各種炭素系材料の高熱流束による表面損傷

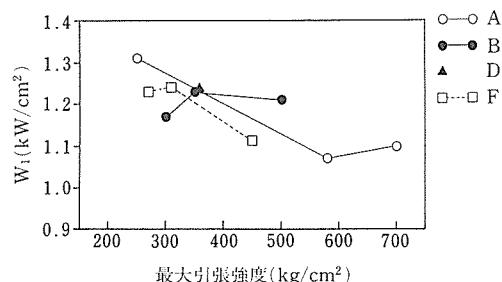


図19  $W_1$ 値と強度との相関

表4  $W_1$ 値及び物理的性質相互間の相関係数

	$W_1$	密度	熱伝導率	熱膨張係数	ヤング率	引張強度	破壊靭性値	ポアサイズ	熱衝撃パラメーター
$W_1$	+1.00								
密度	-0.39	+1.00							
熱伝導率	+0.65	-0.70	+1.00						
熱膨張係数	-0.58	+0.88	-0.67	+1.00					
ヤング率	-0.63	+0.74	-0.86	+0.81	+1.00				
引張強度	-0.79	+0.76	-0.74	+0.78	+0.77	+1.00			
破壊靭性値	-0.66	+0.49	-0.56	+0.36	+0.34	+0.76	+1.00		
ポアサイズ	+0.71	-0.76	+0.82	-0.71	-0.79	-0.79	-0.54	+1.00	
熱衝撃パラメーター	+0.27	-0.54	+0.70	-0.63	-0.26	-0.26	-0.01	+0.44	+1.00

高熱流束下における蒸発等による表面損傷を、各種等方性黒鉛、C/Cコンポジット、熱分解炭素を被覆した等方性黒鉛について、ホローカソード電子銃を用いた低エネルギー大電流電子ビーム照射試験により調べた。

試験片の大きさは  $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times 3\text{-}10\text{mm}$  であり、中心部の径  $8\text{mm}$  の範囲に熱流束密度  $2\text{-}5\text{kW/cm}^2$  の電子ビームを 5 秒間照射した。図 20 に試料電流の時間変化を示す。照射開始後試料電流は一定となるが、表面の損傷が始まると試料電流が急に変化する。この時間を測定して損傷開始時間とした。

表面損傷のメカニズムについてはまだよくわかっていらないが一つの説として次のようなことが考えられる。表面が高温になると熱応力により表面が細かく破碎して微粒子となる。母材との熱接触を絶たれた微粒子は急激に温度が上がり火花状に飛散する。また微粒子表面から蒸発が盛んに起こり炭素蒸気を発生し更に電子との衝突により炭素イオンを生じる。このため試料周囲にプラズマ状の発光を生じる。このメカニズムによれば蒸発は母材の表面温度が昇華点よりずっと低くても生じ得る。試料電流の急変は炭素イオンの発生により電子ビームの集束性が変化したためと考えられる。

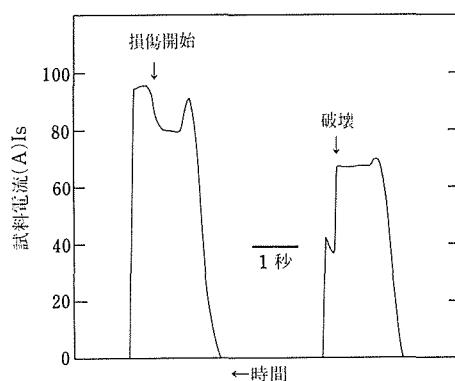


図20 試料電流の時間変化

図 21 に損傷開始時間と試料の厚さの関係を示す。損傷開始時間は試料厚さが厚いほど長くなり、等方性黒鉛 (IG-110U) の場合、約  $8\text{mm}$  以上では厚さに依存せずほぼ一定となった。また C/C コンポジット材 (CX-2002U) では、厚さ  $10\text{mm}$  でも損傷開始時間は増加し続けた。この結果から、表面損傷は表面温度がある温度以上になったとき始まること、C/C コンポジット材 (CX-2002U) の熱伝導率は等方性黒鉛 (IG-110U) よりも大きいため、表面温度上昇に時間

がかかる、損傷開始時間が長くなることなどがわかった。

図 22 に皮膜厚さを  $5\text{-}30\mu\text{m}$  の間で変えて熱分解黒鉛を被覆した等方性黒鉛の電子ビーム衝撃により生

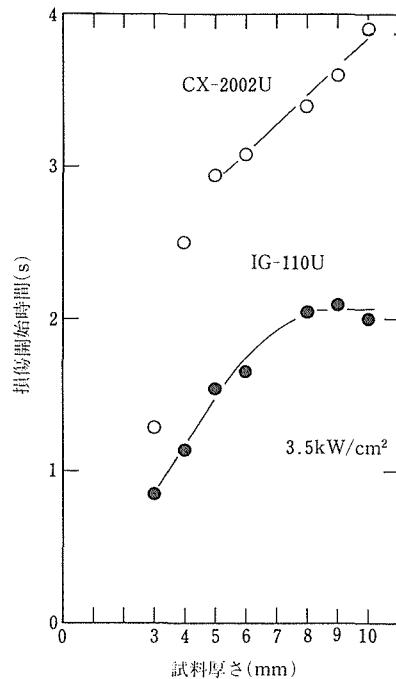


図21 損傷開始時間と試料厚さの関係

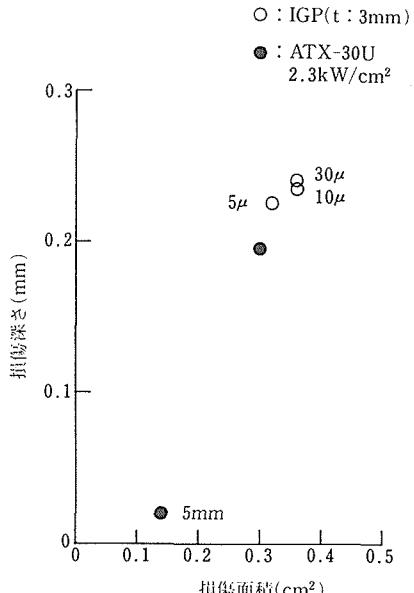


図22 热分解黒鉛を被覆した等方性黒鉛の表面損傷

じた表面損傷部の面積及び深さを示す。●は被覆していない等方性黒鉛、○は被覆した等方性黒鉛の結果を示す。熱分解黒鉛を被覆した材料は被覆していない材料に比較して表面損傷部の直径及び深さが大きく、皮膜厚さが増加するにしたがって表面損傷部の大きさは増加した。また図23は皮膜厚さと損傷開始時間の関係を示す。損傷開始時間は皮膜厚さが厚いほど短くなっている。これらの結果は皮膜と基板の熱膨張係数の違いによる界面応力が皮膜厚さが厚いほど大きくなり剥離を生じやすくなることが一つの原因と考えられる。

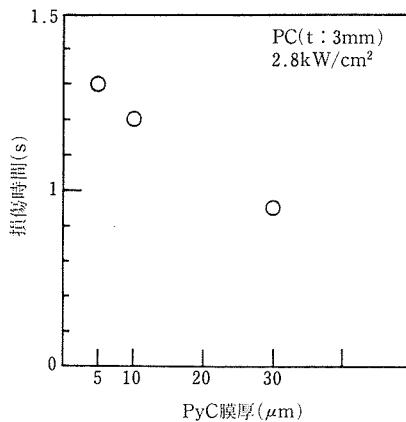


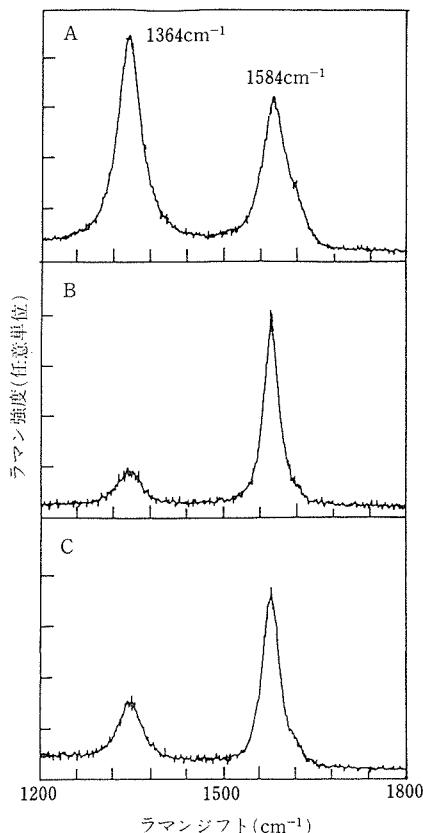
図23 热分解黒鉛皮膜厚さと損傷開始時間の関係

図24は表面損傷を受けた試料の表面各部のラマン分光スペクトルを示す。1584cm<sup>-1</sup>のピークはグラファイト結晶のE<sub>2g</sub>振動モードに対応し1364cm<sup>-1</sup>のピークはグラファイト結晶中の欠陥に対応する。1364cm<sup>-1</sup>のピークの強度が相対的に大きいほど結晶子の大きさが小さいと言える。図からわかるように損傷を受けた部分は受けなかった部分に較べて結晶子の大きさが大きくなっている。これは損傷部の結晶が高温で結晶成長を起こしたためと考えられる。

また走査電顕によりC/Cコンポジット材(CX-2002U)の損傷部の観察を行った。C/Cコンポジット材は炭素繊維とその隙間をうめているマトリックスから成るが、表面形態からは、マトリックスが先に損耗し、繊維が後に残っているように見える。また繊維が中空状になっていることが観察された。

### 3. 2. 3 ホローカソード電子銃高出力化のためのGTOサイリスタースイッチの開発

プラズマ対向部品に対する高熱流束負荷には定常運転時の数秒・数百W/cm<sup>2</sup>レベルの長時間低エネルギー

図24 グラファイトの表面損傷部のラマン分光スペクトル  
A: 健全部, B: 損傷部中心, C: 損傷部周辺。

密度のものとデイスラッシュ等非定常運転時の数ミリ・数十kW/cm<sup>2</sup>の短時間高エネルギー密度のものがある。通常のホローカソード・プラズマビーム電子銃は10cm<sup>2</sup>の照射面積をkW/cm<sup>2</sup>程度以下のエネルギー密度で定常運転を行う能力を持ち、定常負荷を模擬するに適しているが、非定常負荷を模擬する場合にはエネルギー密度が足りない。そこで非定常負荷の場合照射時間が短いことに着目すれば、コンデンサーバンクをもちいた図25に示す電子銃の高出力化をすることが可能だと考えられる。コンデンサーバン

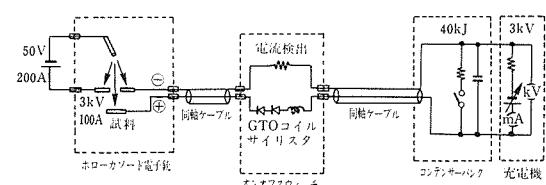


図25 高出力化ホローカソード電子銃の構成

クと充電機はパルス磁界発生コイル駆動用の遊休設備を活用できるため、残るのはオンオフスイッチの開発だけである。本研究ではこのスイッチをGTOサイリスターの直列多段接続により試作開発した。

本スイッチに求められる機能・性能は、最大3kV・100Aの高圧大電流を100μs程度の過渡時間で任意の時間オンオフできること、電子銃の異常放電による負荷短絡状態を検出して損傷を生ずる前にスイッチオフできることである。図26にスイッチ全体の回路図を示す。リアクトルコイルの解放逆電圧を含めた遮断耐圧(3kV×1.5)を確保するため耐圧1200VのGTOサイリスターを5段直列接続した構成である。

図27に各GTOサイリスターの回路図を示す。Gate Turn Offサイリスターを用いることにより微妙な転流回路を用いずに済み、また数μsという高速のスイッチオフ性能を得ることができる。各アセンブリーには比較的深いスナバー回路、漏れ電流に対するDC安定用の分割抵抗、耐圧保護のバリスターを設け直列動作の問題である過渡時や定常時の各段の不均衡を補償している。タイミングのばらつきは単安定マルチバイブレーターで構成したタイミング回路で補償し、0.2μs程度に揃えることができた。

各段へのドライブ信号は遅延時間数十nsの超高速フォトカプラーで絶縁伝送している。ただし定格耐圧が2.5kVであるため、スイッチ両端電圧の中間電位のところで中断して耐圧を確保している。

サイリスター導通開始時のホットスポット発生による破壊を防ぐため、リアクトルコイルを挿入して電流増加率を抑えている。コイルは特注ではなく、市販のノイズフィルター用コイルの最大級のものを8個直並列接続したもの用いた。

過電流保護回路を図26左上に示す。10mΩの抵抗で電流を検出し、コンパレーターで設定値と比較して設定値を越えたときドライブ信号に割り込みをし、全サイリスターをオフにするとともに警報信号を出力する。信号処理及び伝達には300ns以下の時間しか要しないが、最後の駆動トランジスターで数μs程度の遅延を生ずる。

動作試験は電源に500V・250μFの高速電解コンデンサーを用い、数Ωの抵抗をダミー負荷として行った。図28に初期電圧500V、負荷抵抗5Ω、ドライブパルス幅1.5msの場合の電流とサイリスター各段の電圧の時間経過を示す。電圧分割のバランスはよく、リアクトルにより立ち上がりが100μsに抑えられ、

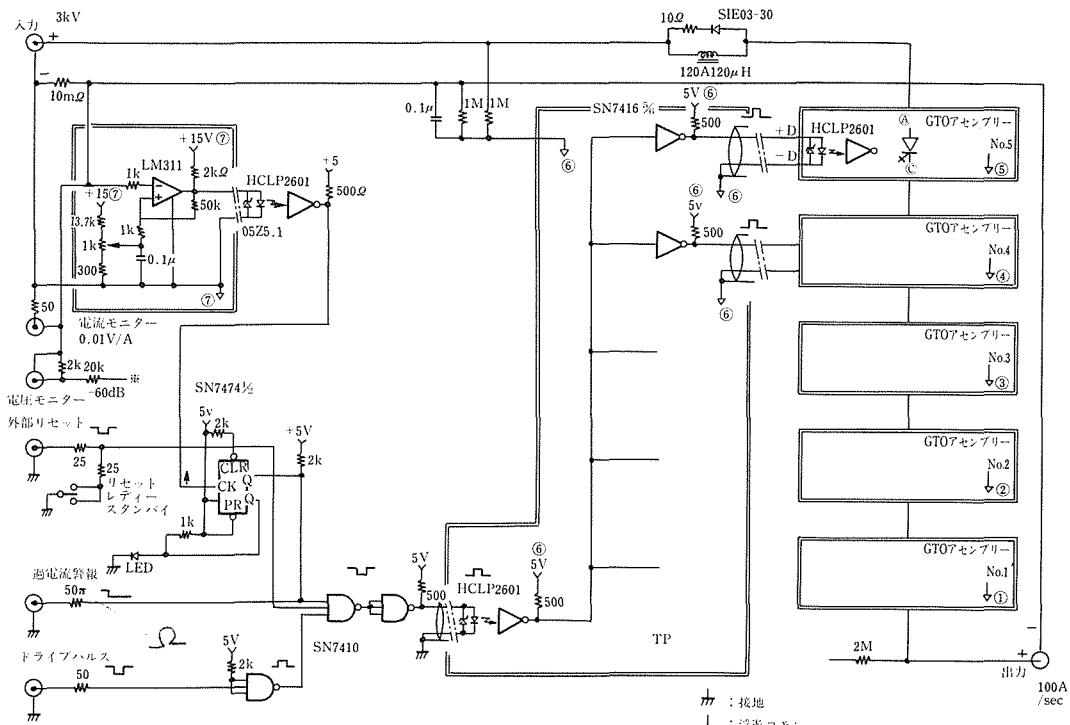


図26 GTOサイリスター回路

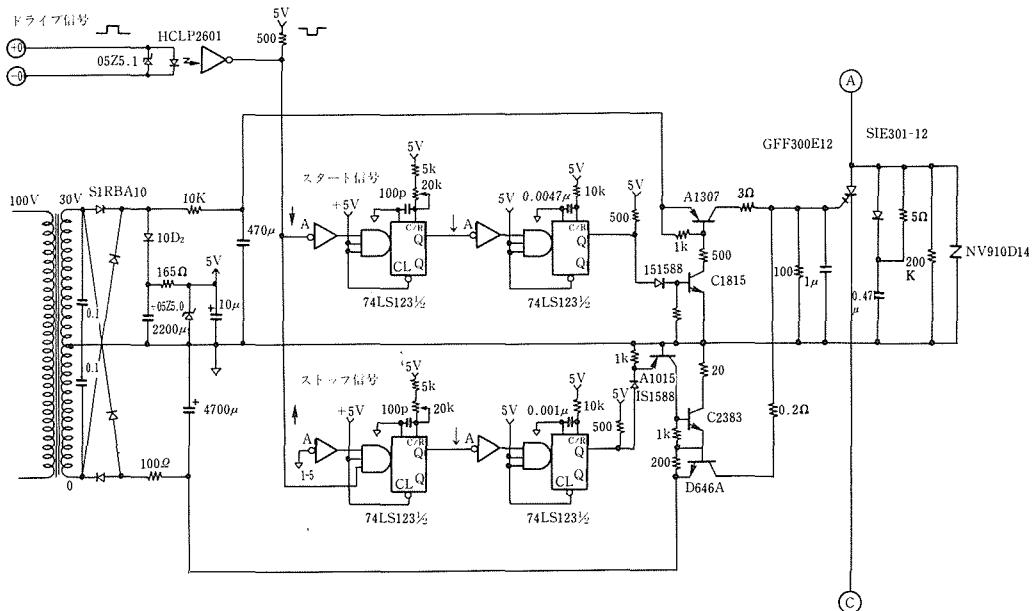


図27 GTO サイリスター・アセンブリー

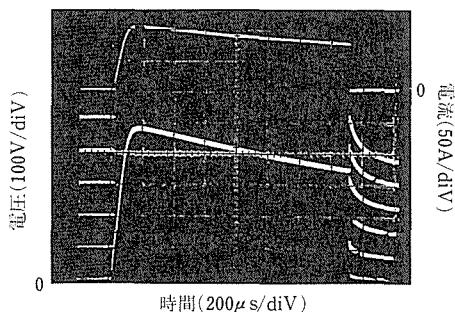


図28 オンオフ時のサイリスタ各段の電圧と電流の挙動

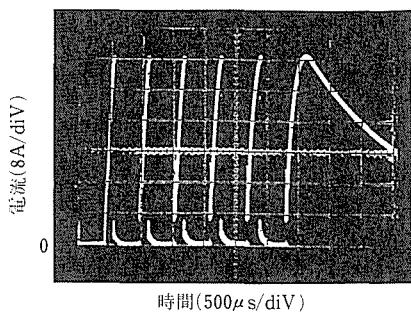


図29 過電流保護回路の動作試験

オフ時の電圧スパイクも50%以下に納まっている。

図 29 に保護回路の動作を示す。この場合最大値を

50Aに設定し、遮断から400μs後に再びドライブ信号を出力する回路を接続している。再現性良く正確に遮断しており、6回目のオンでピークが設定値以下になっている。

### 3. 2. 4 小括

高熱流束下での材料挙動を明らかにするためホローカソード電子銃による超耐熱高熱伝導性材料の高熱流束試験を行い、次のような結果が得られた。

- (1) 各種等方性黒鉛の熱衝撃破壊試験を行った結果、異方性の大きい試料が等方性試料より耐熱衝撃性が大きく、また密度が小さくポアサイズの大きい材料が耐熱衝撃性が大きい傾向があることが明らかになった。
  - (2) 電子ビーム照射を始めてから表面損傷が発生するまでの時間は試料厚さが厚いほど長くなり、また熱伝導率の大きい材料のほうが長い。このことから表面損傷は表面温度が一定温度以上になったとき始まると考えられる。
  - (3) 熱分解黒鉛を被覆した等方性黒鉛では、皮膜厚さが厚いほど大きく損傷開始時間は短い。
  - (4) ラマン分光の結果から、熱衝撃部では黒鉛の結晶子が成長していることが推定される。
  - (5) 核融合装置ではディスラプションのような短時間高エネルギー密度の高熱流束下の材料挙動が問題になるが、そのような条件での熱衝撃試験はホローカソード電子銃とコンデンサーバンク及び高速大電流スイッ

チを組合せることで行える。このため GTO サイリスターを用いた高速大電流スイッチの開発を行った。

### 3. 3 高熱流束下での材料挙動の計算機シミュレーション

高熱流束下の材料挙動を理解するために計算機シミュレーションは有用な手段である。例えば一定のモデルに基づいた計算結果を実験と比較することによりモデルと実際の現象との違いをより明確に知ることができ、未知のファクターの抽出に役立つ。また計算機シミュレーションは実験上の制約を受けないので広いパラメータ範囲のサーベイに適している。そこで本研究では有限要素法及び有限差分法を用い高熱流束下の熱応力破壊及び蒸発挙動の計算機シミュレーションを行い、実験との比較を行った。

#### 3. 3. 1 热応力破壊の計算機シミュレーション<sup>9)</sup>

熱応力破壊の計算機シミュレーションは図 30 に示す流れ図にしたがって行った。試料形状は円板とし底面の中心に高熱流束ビームが入射するとした。回転対称のため計算は  $r$  軸（半径方向）と  $z$  軸（軸方向）の張る平面内で行えば十分である。この平面内で 4 辺形アイソパラメトリック要素により有限要素分割を行い、温度の時間変化は Crank-Nicolson 法により、応力の時間変化は増分法（接線係数法）を用いた弾塑性計算により計算した。また材料の物性値には温度依存性を取り入れた。

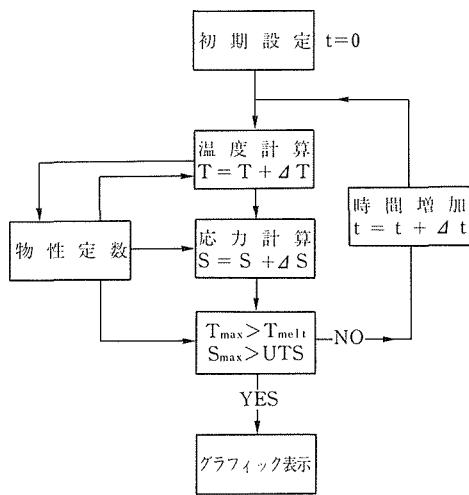


図30 流れ図

入射熱流束としてはイオンや低エネルギー電子に対する表面熱負荷の場合と逃走電子のような高エネルギー電子に対する内部熱負荷の場合を考慮した。内

部熱負荷の場合、物質中の深さの関数としての電子のエネルギー損失の大きさは多幡らのコード<sup>10)</sup>を用いて計算した。破壊の条件は最大引張応力が材料の引張強度に達したときとした。

計算はグラファイト及びモリブデンの接合材について行い、材料厚さ、ビーム径、ビーム形状及び熱流束を種々に変化させて行い、破壊までの時間及び溶融までの時間を求めた。接合材については熱膨張係数の差から生じる熱応力及び図 31 に示すように内部熱負荷の場合界面付近に熱負荷が集中することが問題になることが明らかになった。

また本研究で行った等方性黒鉛の高熱流束試験の条件での計算機シミュレーションを行った。その結果破壊までの時間と強度との関係に関して実験とは逆の傾向が得られた。これは等方性黒鉛の破壊機構が完全弾塑性体とは異なっているのに対し、計算機シミュレーションでは完全弾塑性体を仮定したためと考えられる。

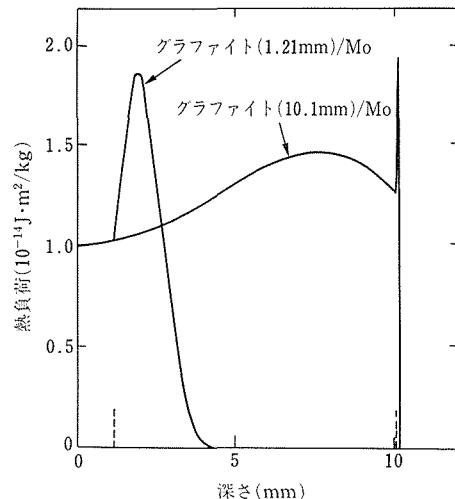


図31 グラファイト／モリブデン接合材に 6MeV の電子ビームが入射したときの内部熱負荷

#### 3. 3. 2 SOAST コードによる 2 層材料の溶融・蒸発挙動のシミュレーション<sup>11)</sup>

トカマク型核融合炉のプラズマディスラップションは負帰還制御によりそのほとんどが取除かれると期待されているがなお炉の健全性の観点から将来とも重要な問題となるとされ、第一壁の溶融・蒸発挙動もその一つとして研究されている<sup>12)</sup>。この挙動をシミュレートする計算機コード SOAST の改良を 2 層構造の材料を対象として行い、更に W/Cu コンポジットに適用して溶融・蒸発挙動の観点から検討を加えた。

モデルは1次元で2層構造の炉壁に高熱流束が入射し、第1層、第2層を通じた熱伝導をクランク・ニコルソン法で取扱い、背面での除熱又は断熱、各層の溶融・再凝固とそれにともなう潜熱、表面での蒸発それにともなう蒸発熱・入射熱流束の蒸気遮蔽効果、放射冷却等を考慮している。改良を行ったのは次の3点である。

- 第1層が蒸発するのに伴い層の厚さが減少することを取入れた。
- 有限要素のサイズを滑らかに変化させるなどにより、詳細な温度分布が得られるようになり、挙動の整合性を監視できるようになった。
- 非常に大きな熱負荷の場合に計算が不安定になることを見出しこれを監視、除去するための対策を施した。

W/Cuコンポジットについて行った計算結果を図32、図33に示す。図32よりディスラプション時の蒸発挙動からはWの第1層が比較的薄いほうがよい。一方、炉壁の健全性即ち第2層の溶融挙動からは図33に示される程度の厚さが要求される。

### 3.3.3 小括

高熱流束下での材料挙動のメカニズムを明らかにするため電子計算機シミュレーションによる解析を行い次のような結果が得られた。

(1) 有限要素法による高熱流束下の温度分布、応力分布の計算を行い、モリブデン、グラファイト及びモリブデンとグラファイトの接合材について破壊、溶融の条件を求めた。また高エネルギーの逃走電子による内

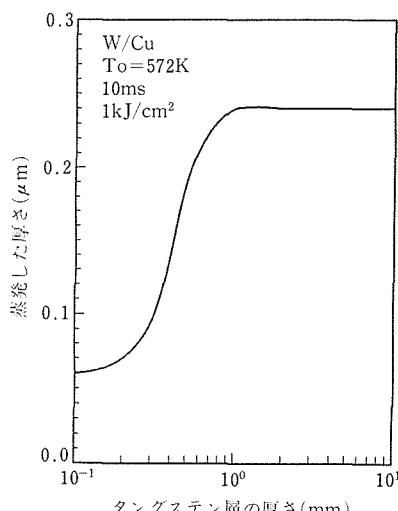


図32 蒸発量のタンゲステン厚さ依存性

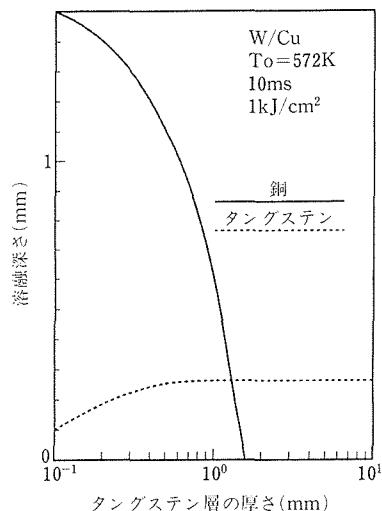


図33 溶融深さのタンゲステン厚さ依存性

部熱負荷の場合、接合界面付近に熱負荷が集中し界面剥離を助長することが明らかになった。

- 等方性黒鉛の熱衝撃試験の計算機シミュレーションと実験との比較の結果、等方性黒鉛の破壊機構が完全弾性体と全く異なることが明らかになった。
- SOASTコードをより詳細な温度分布が得られかつ計算中に生ずる不安定性を監視できるよう改良し、これを用いてW/Cuコンポジットの溶融・蒸発挙動のシミュレーションを行った。

## 4 超耐熱高熱伝導性材料の熱的性質に及ぼす照射効果

### 4.1 緒 言

将来、核融合炉で超耐熱高熱伝導性材料が使用される場合、中性子照射による材料の熱的性質等の変化が問題になるが、そのデータはほとんどないのが現状である。そこで原子炉で照射した材料の熱的性質の変化を測定する必要があるが、その際、基本的な性質として材料の誘導放射能を知っておく必要があり、まずその測定を行った。

### 4.2 等方性黒鉛の誘導放射能<sup>13)</sup>

グラファイトはその誘導放射能が小さいことが中性子照射環境下で使用するにあたっての大きな利点となっている。通常の核分裂中性子では計算上、グラファイトは誘導放射能を持たない。しかしながら、不純物に起因した誘導放射能があることは既知の事実である。今後、プラズマ対向材料として、グラファイト系材料の照射挙動の系統的評価を進めるにあたっては、照射

材料の持つ誘導放射能の評価は重要である。そこでまず、コマーシャルベースの等方性グラファイトを原研大洗研のJMTRにおいて、約500Kで1MeV以上の中性子照射量で $4.3 \times 10^{18} \sim 7.6 \times 10^{20}$ の範囲で照射を行い、照射後3~4ヶ月の冷却期間をおいた後、誘導放射能の測定を $\gamma$ 線測定用半導体検出器で分析評価した。用いたシステムの分解能は0.5keVであり、0~2MeVの領域での測定を行った。定性定量のために用いた標準線源は約 $5 \mu\text{Ci}$ の $^{152}\text{Eu}$ であった。その結果、対象のグラファイト中に見出された誘導放射能としては、 $^{60}\text{Co}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{160}\text{Tb}$ ,  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{181}\text{Hf}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ などが挙げられる。これらのうち、黒鉛の不純物除去法として用いられるハロゲン化処理によって、希土類、及び $^{46}\text{Sc}$ は大幅に除去されることがわかった。

## 5 結 言

真空アーク蒸着法、マグネットロン放電法、粉末焼結法等を利用して炭素系材料の合成を行い、超耐熱高熱伝導性材料の開発に必要な基礎的データを得た。またホローカソード電子銃を用いて熱衝撃試験を行い、等方性黒鉛、C/Cコンポジット等の耐熱衝撃性の評価を行った。更に、熱衝撃破壊、溶融・蒸発挙動の計算機シミュレーションを行い、実験との比較を行った。また更に、中性子照射による影響を調べる予備実験としての等方性黒鉛の誘導放射能の測定を行った。

今後、本研究で合成した材料の熱衝撃試験を行い、耐熱衝撃性の評価を行う予定である。また新材料合成に関しては、他の添加元素（例えばTi, Si等）の効果を調べること及び他の製造法（例えばホットプレス等）を試みることも予定している。

なお、本研究は昭和63年度以降、指定研究「核融合炉第一壁材料の耐プラズマ・耐照射特性に関する研究」における「超耐熱高熱伝導性材料に関する研究」として引継がれている。

## 参 考 文 献

- 研究発表（誌上） 5)
- Thornton, J. A. : J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974), 666.
- 研究発表（誌上） 11)
- 同 上 17)
- 加茂陸和、佐藤洋一郎、瀬高信雄：日本化学会誌, 10 (1984), 1642.
- 研究発表（誌上） 9)
- 同 上 12)
- 同 上 18)
- 同 上 7)
- Tabata, T. and Ito, R. : Nucl. Sci. Eng., 53 (1974), 226.
- 研究発表（誌上） 16)
- Panel on Steady State Issues, DOE, *Magnetic Fusion Energy Plasma Interactive and High Heat Flux Components* (1988) Vol. 5, UCLA/PPG-1125.
- 研究発表（誌上） 20)

## 研究発表

（口頭）

- Ni基超耐熱合金の浸炭による引張延性の低下挙動、田辺龍彦、森藤文雄、坂井義和、中沢静夫、日本鉄鋼協会第11回大会、62.10.
- Development of a technique for thick carbon coatings with high deposition rate, Sakai, Y., Shinno, H., Yamauchi, Y., Fujitsuka, M., Sikama, T., Okada, M. and Abe, H., 3rd international conference on fusion reactor materials, Karlsruhe, Germany, 1987. 10.
- Thermal stress analysis of high heat flux materials, Shinno, H., Kitajima, M., Okada, M., Shiraishi, H. and Abe, H., 3rd international conference on fusion reactor materials, Karlsruhe, Germany, 1987. 10.
- Development of a reactive vacuum arc deposition technique for in situ ceramic coating, Shinno, H., Fukutomi, M., Sakai, Y., Fujitsuka, M., Yamauchi, Y., Sikama, T., Okada, M. and Kuroda, S., 7th international conference on thin films, New Delhi, India, 1987. 12.
- Characterization of  $\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x$  films deposited by co-sputtering method, Sakai, Y., Sikama, T., Fujitsuka, M., Shinno, H., Yamauchi, Y., Okada, M. and Kuroda, S., 7th international conference on thin films, New Delhi, India, 1987. 12.
- 熱応力計算及び電子ビーム衝撃試験による高熱負荷下の材料挙動シミュレーション、新野 仁、田辺龍彦、藤塚正和、坂井義和、山内 泰、四竜樹男、岡田雅年、プラズマ・核融合学会第5回年会、筑波大、63. 3.
- Properties of thick coatings of carbon and carbon-boron prepared by vacuum arc deposition, Shinno, H., Sakai, Y., Tanabe, T., Fujitsuka, M., Yamauchi, Y., Shikama, T. and Okada, M., International symposium on fusion nuclear technology, Tokyo, 1988. 4.
- High heat flux test by high current and low energy electron beam, Yamauchi, Y., Fujitsuka, M., Shinno, H., Tanabe, T., Shikama, T. and Okada, M., International symposium on fusion nuclear technology, Tokyo, 1988. 4.
- High heat flux damage of guard limiter in Heliotron E, Fujitsuka, M., Shinno, H., Tanabe, T. and Noda, N., 8th international conference on plasma surface interactions in controlled fusion devices, Jülich, Germany, 1988. 5.
- 電子ビームによるグラファイト系材料の熱衝撃特性評価、新野 仁、藤塚正和、田辺龍彦、坂井義和、山内泰、短期研究会「核融合炉材料及びプラズマ壁相互作用」東大原子力研究総合センター、東海、63. 8.
- モリブデン上に真空アーク蒸着した炭素・硼素混合皮膜の特性、新野仁、田辺龍彦、藤塚正和、坂井義和、日本金属学会、阪大、63. 11.
- 真空アーク蒸着による炭素・硼素混合皮膜のその場コーティング、新野仁、田辺龍彦、藤塚正和、坂井義和、第3回

- 核融合連合講演会, 学士会館, 63. 11.
- 13) ヘリオトロン E 防護リミターの高熱流束損傷, 藤塚正和, 新野仁, 田辺龍彦, 四竜樹男, 野田信明, 日本原子力学会, 元. 4.
- 14) 電子ビームによるグラファイトと C/C 複合材の熱衝撃試験, 藤塚正和, 新野 仁, 北島正弘, 田辺龍彦, 日本原子力学会, 元. 4.
- 15) 大電流密度電子ビーム照射グラファイトのラマンスペクトルについて, 北島正弘, 藤塚正和, 新野 仁, 日本原子力学会, 元. 4.
- 16) Heat load experiments for graphites, Shinno, H., Fujitsuka, M., Yamauchi, Y., Tanabe, T. and Sakai, Y., US-Japan workshop on evaluation of graphite as first wall material and development of first wall engineering for next large fusion devices, Hokkaido university, 元. 2.
- 17) SOAST コードによる 2 層材料の溶融・蒸発挙動のシミュレーション, 山内 泰, Croessmann, C. D., Kulcinski, G. L., プラズマ・核融合学会第 6 回年会, 元. 4.
- 18) 小型超高真空集束イオンビーム装置, 山内 泰, 藤塚正和, 新野 仁, 日本金属学会, 元. 4.
- 19) 中空陰極電子銃による炭素系材料の熱衝撃実験, 新野仁, 藤塚正和, 田辺龍彦, 山内 泰, 白石春樹, 短期研究会「核融合炉材料及びプラズマ壁相互作用」東大原子力工学研究施設, 東海, 元. 8.
- 20) Thermal shock experiments for carbon materials by electron beam, Fujitsuka, M., Shinno, H., Tanabe, T. and Shiraishi, H., 4th international conference on fusion reactor materials, Kyoto, 1989. 12.
- 21) Structural change of deposited  $Ti_{1-x}B_x$  films and sintered  $B_{1-x}C_x$  due to neutron irradiation, Shikama, T., Fujitsuka, M., Tanabe, T. and Kayano, H., 4th international conference on fusion reactor materials, Kyoto, 1989. 12.
- 22) Induced radioactivity of commercial isotropic graphites for high heat flux tiles, Shikama, T., Kayano, H., Fujitsuka, M. and Tanabe, T., 4th international conference on fusion reactor materials, Kyoto, 1989. 12.
- 23) プラズマ対向材料としての等方性黒鉛の誘導放射能と中性子照射挙動, 四竜樹男, 茅野秀夫, 藤塚正和, 田辺龍彦, 第 27 回日本原子力学会年会, 阪大, 元. 4.  
(誌上)
- 1) Deposition of  $TiB_2$  films by co-sputtering method, Shikama, T., Sakai, Y., Fukutomi, M. and Okada, M., Thin Solid Films, 156 (1988), 287.
  - 2) Sputtering yield of  $Ti_{1-x}B_x$  films by 2keV deuterium bombardment, Shikama, T., Sakai, Y. and Okada, M., J. Nucl. Mater., 150 (1987), 302.
  - 3) 講座 広がるプラズマの新しい応用-プラズマ・プロセス6, 9. 炭化チタン等セラミックス・コーティングへの応用, 四竜樹男, 岡田雅年, プラズマ・核融合学会誌, 57, 6 (1987), 420.
  - 4) 高温原子炉用耐熱合金のヘリウム雰囲気におけるクリープ及び疲労挙動の研究; Ni-Cr-W 系超合金について, 田辺龍彦, 阿部富士雄, 坂井義和, 岡田雅年, 近藤達男, 中島甫, 小川豊, 辻宏和, 倉田有司, JAERI-M, 87-193, 1987. 11. 日本原子力研究所.
  - 5) Development of a technique for thick carbon coatings with high deposition rates, Sakai, Y., Shinno, H., Yamauchi, Y., Fujitsuka, M., Shikama, T. and Okada, M., J. Nucl. Mater., 155-157 (1988), 225.
  - 6) Sputtering yield of vapor-deposited TiC films by low energy deuterium ions, Shikama, T. and Bohdansky, J., J. Nucl. Mater., 152 (1988), 328.
  - 7) Thermal stress analysis of high heat flux materials, Shinno, H., Kitajima, M. and Okada, M., J. Nucl. Mater., 155-157 (1988), 290.
  - 8) Characterization of  $Ti_{1-x}B_x$  films deposited by a co-sputtering method, Shikama, T., Sakai, Y., Fujitsuka, M., Yamauchi, Y., Shinno, H. and Okada, M., Thin Solid Films, 164 (1988), 95.
  - 9) High heat flux test of commercial graphite tiles by high current and low energy electron beam, Fujitsuka, M., Shikama, T., Yamauchi, Y., Shinno, H. and Okada, M., J. Nucl. Mater., 152 (1988), 163.
  - 10) 高温ガス炉近似ヘリウム雰囲気におけるハステロイ XR の腐食及びクリープ挙動, 小川豊, 田辺龍彦, 近藤達男, JAERI-M, 63-121, 1988. 3. 日本原子力研究所.
  - 11) Properties of thick coatings of carbon and carbon-boron prepared by vacuum arc deposition, Shinno, H., Sakai, Y., Tanabe, T., Fujitsuka, M., Yamauchi, Y., Shikama, T. and Okada, M., Nuclear Engineering and Design/Fusion, 9 (1989), 139.
  - 12) High heat flux test by high current and low energy electron beam, Yamauchi, Y., Fujitsuka, M., Shinno, H., Tanabe, T., Shikama, T. and Okada, M., Nuclear Engineering and Design/Fusion, 9 (1989), 265.
  - 13) タングステン中間層を用いた TiC 被覆モリブデン材料の高熱流束照射試験, 藤塚正和, 福富勝夫, 岡田雅年, 日本金属学会誌, 52, 10 (1988), 954.
  - 14) 原子炉の炉心に使用する新合金の耐久性に関する研究, 田辺龍彦, 坂井義和, 森藤文雄, 白石春樹, 原研受託研究報告書, 63. 3.
  - 15) High heat flux damage of the guard limiter in Heliotron E, Fujitsuka, M., Shikama, T., Noda, N., Shinno, H., Tanabe, T., Mutoh, T. and Iiyoshi, A., J. Nucl. Mater., 162-164 (1989), 976.
  - 16) Improvements in the SOAST code, Yamauchi, Y., Kulcinski, G. L., Croessmann, C. D., Fusion Technology Institute Report UWFD-767, university of Wisconsin, Madison, Wisconsin, 1988. 8.
  - 17) Characterization of carbon-boron coatings on molybdenum by a vacuum arc deposition method, Shinno, H., Tanabe, T., Fujitsuka, M. and Sakai, Y., to be published.
  - 18) Thermal shock experiments for carbon materials by electron beam, Fujitsuka, M., Shinno, H., Tanabe, T. and Shiraishi, H., to be published.
  - 19) Structural change of deposited  $Ti_{1-x}B_x$  films and sintered  $B_{1-x}C_x$  due to neutron irradiation, Shikama, T., Fujitsuka, M., Tanabe, T. and Kayano, H., to be published.
  - 20) Induced radioactivity of commercial isotropic graphites for high heat flux tiles, Shikama, T., Kayano, H., Fujitsuka, M., Tanabe, T., to be published.

# レアメタルの高純度化に関する基礎的研究

指定研究

製錬研究部

長谷川良佑\*，砂金宏明\*，尾崎 太\*，  
千葉 実\*，後藤建次郎\*，小川洋一\*，  
上平一茂\*，加賀屋 豊\*

昭和62年度

## 要 約

レアメタルの高純度化に必要な各種の精製要素技術の中から(1)類似元素の分離精製，(2)高融点金属の揮発分解精製，及び(3)未来技術である光励起精製について取り上げ，それについて二三の検討を行った。

(1)については，溶媒抽出における抽出剤とイオン交換における溶離剤を単分子化したEDTPO試薬を取り上げ，有機相中の希土類元素イオン( $Pr^{3+}$ )の抽出挙動を調べた。各種の有機相の中ではMIBKの場合が最も抽出率がよく， $NH_4^+$ の共存下で約20%であった。

(2)については，溶解精製の際の妨げとなるヨウ化物中のオキシヨウ化物について知見を得る目的で， $TiO_2$ ， $NbO_2$ ， $NbO_3$ を合成しその性状について調べた。いずれの場合もヨウ化物蒸気とともにオキシ沃化物が揮発して生成金属を汚染する可能性が示唆された。

(3)については，希土類金属の高純度化，特にNd中に共存する微量同族元素を分離することを目的に，希土類原子の分光学的データの取得並びに分離回収実験のための光励起反応装置の設計・試作を行った。

## 1 はじめに

レアメタルは新機能材料の構成元素として不可欠であり，研究分野においても材料開発においても原料素材の高純度化が望まれている。しかし，レアメタルには化学的活性が高い元素が多いので，多段階にわたる精製が一般に必要であり，精製要素技術の開発が重要である。そこで，本指定研究では，同族元素の分離精製技術である液相精製，侵入型不純物元素の除去技術である揮発分解及び未来精製技術である光励起の三つをとりあげ，それぞれが抱える問題点を解決するための知見を得ることを目的とした。すなわち，液相精製では原子番号が隣接する二元素間の分離性能の向上が重要であり，揮発分解ではオキシヨウ化物の振舞いが問題である。更に，光励起精製では原理的には明らかであってもそれを実現するための装置設計が問題である。なお，本指定研究は昭和62年度より3ヶ年計画で進められる予定であったが，振興調整費研究「レア

メタルの高純度化による新機能創製のための基盤技術に関する研究」が実行段階に移行したため，昭和62年度の単年度で発展的に解消した。

## 2 液相精製

希土類金属イオンは，隣り合う元素間のイオン半径が互いに近接していることに加え，いずれも3価が安定であるため，化学的性質が互いに類似している。したがって隣り合う元素間の相互分離，特にPrとNdの分離は難しいとされている。本研究では，イオン半径の差が錯形成に鋭敏に反映されるEDTA型キレート配位子EDTPO(エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)，図1)及びクラウンエーテル誘導体を分離試薬として選び，希土類元素の相互分離について検討している。

EDTPOに関しては溶媒抽出法によるPrとNdの分離について検討している。ここでは分離に先立ち，希土類元素-EDTPO錯体の有機溶媒相への抽出の可能性を検討した。図2にPrの分配比( $D$ ;  $D$ =有機相中の $Pr^{3+}$ 濃度／水相中の $Pr^{3+}$ 濃度<sup>1)</sup>)に及ぼす

\*現在：反応制御研究部

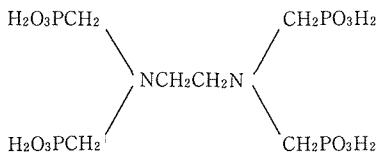


図1 抽出試薬：EDTPO  
エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）

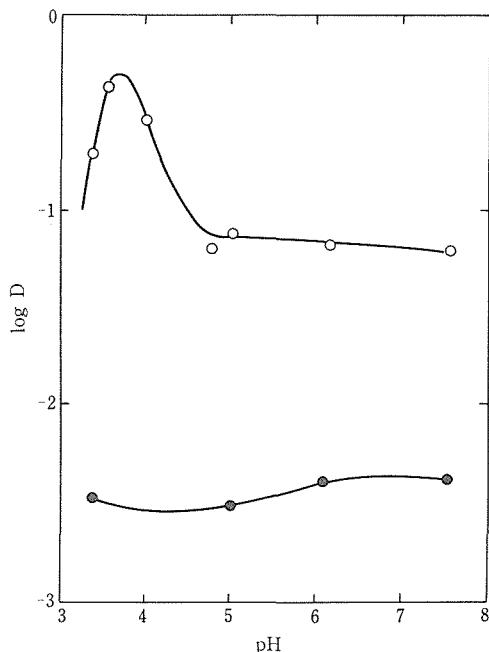


図2 Pr の分配比に及ぼす EDTPO 添加の影響

水相:  $[\text{Pr}^{3+}] = 7.50 \times 10^{-5} \text{M}$ , イオン強度  $I = 1.0$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )  
 $(\text{EDTPO}) = \bigcirc : 7.50 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  $\bullet : 0.0 \text{M}$ ,  
 $(1 \text{M} \equiv 1 \text{mol dm}^{-3})$   
 有機相: MIBK

EDTPO 添加の影響を示した。EDTPO の存在下では、存在しない場合に比べて  $D$  の約 40 倍の増加が認められた。この結果から EDTPO が Pr の抽出に関与していることがわかった。図 3 に  $D$  に及ぼす共存する陽イオンの影響を示した。アンモニウムイオンが存在しない（イオン強度 1.0 ( $\text{NaCl}$ )) の場合には Pr の抽出は起こらないが、イオン強度を一定に保ちながら、 $\text{NH}_4^+$  の濃度を増加していくとともに、 $D$  もまた増大することがわかった。したがって、水相中で生成した Pr-EDTPO 錯体（陰イオン）がアンモニウムイオンと無電荷のイオン対を形成することにより抽出が起るものと考えられる<sup>\*2)</sup>。また、Pr の  $D$  は水相の pH に依存し、pH3.8 附近に極大値を持つ（図 2）ことか

ら、抽出機構には抽出化学種（Pr-EDTPO 錯体）のプロトン化及び酸解離平衡が関与することが予想される。

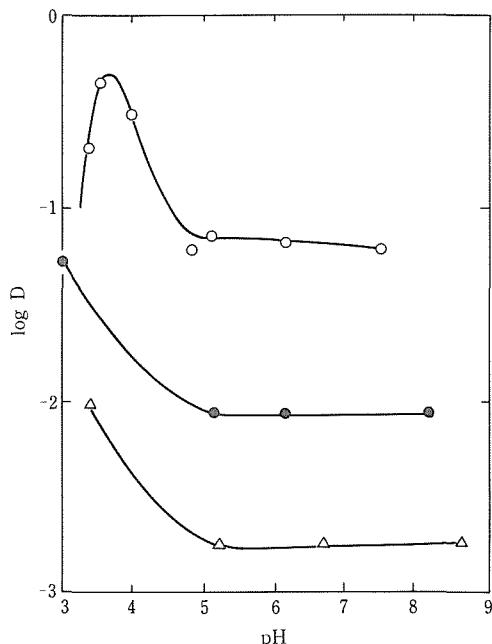


図3 Pr の分配比に及ぼすアンモニウムイオン濃度の影響

水相:  $[\text{Pr}^{3+}] = 7.50 \times 10^{-5} \text{M}$ ,  $(\text{EDTPO}) = 7.50 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  
 イオン強度  $I = 1.0$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  または  $\text{NaCl}$ );  $[\text{NH}_4^+] = 1.0 \text{M}$   
 $(\text{NH}_4^+) = \bigcirc : 1.0 \text{M}$ ,  $\bullet : 0.1 \text{M}$  および  $\triangle : 0.0 \text{M}$   
 $(1 \text{M} \equiv 1.0 \text{mol dm}^{-3})$   
 有機相: MIBK

また、表 1 に示すように抽出に用いる有機相の種類により異なる  $D_{max}$  が得られ、4-メチル-2-ペンタノン（メチルイソブチルケトン: MIBK）では  $\log D_{max} = -0.63$ （抽出率 約 20%）が得られることを見いだした。

以上の結果より Pr-EDTPO 錯体が有機相中に抽出されることが判明した。しかし、実用的な観点からは、その分配比は十分なものとは言えない。現在、対イオンとしてのトリオクチルメチルアンモニウムなどの高分子量アンモニウム塩、及びほかの類似錯化剤を用い、分配比の向上について検討している。

脚注: \*1) 水相中の  $\text{Pr}^{3+}$  濃度はアルセナゾⅢ発色法を用いて定量した<sup>1)</sup>。また有機相中の  $\text{Pr}^{3+}$  濃度は水相中の  $\text{Pr}^{3+}$  の初期濃度と、平衡後  $\text{Pr}^{3+}$  の濃度との差から求めた。

\*2) この条件では、 $\text{Pr}^{3+}$  はほとんど定量的に EDTPO と錯形成している<sup>2)</sup>。

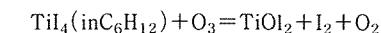
表1 各種有機溶媒相の最高分配比(pH:3.8)

有機溶媒相	log D <sub>max</sub>
ベンゼン	-0.92
モノクロロベンゼン	-0.81
トリクロロベンゼン	-0.84
トルエン	-0.85
四塩化炭素	-0.78
クロロホルム	-0.69
ジクロロメタン	-0.63
酢酸エチル	-0.58
酢酸n-ブチル	-0.88
酢酸イソアミル	-0.76
安息香酸エチル	-0.68
n-ブチルエーテル	-0.74
4-メチル-2-ペンタノン	-0.63
ヘキサン	-0.77

### 3 振発分解

高融点金属や4f金属の高純度化では粗精製(化合物段階の精製), 中精製(粗金属段階での精製), 高精製(超高純度化)が必要である。揮発分解, 特にヨウ化物の熱分解はチタン, ニオブなどの中精製に適しており, 千数百 ppm の不純物酸素を 200 ppm 以下に低減することができる。しかし, ヨウ化物中に含まれる微量のオキシヨウ化物の振舞いについては不明の点が多い。そこで, 本研究ではそれらのオキシヨウ化物を単独に合成することを試みた。ちなみに, 原料金属から合成した四ヨウ化チタン(TiI<sub>4</sub>)に蒸留精製を施さず, そのまま熱分解に供すると, 反応管の石英壁にオキシヨウ化物が分解したと推察される白色の沈着物(TiO<sub>2</sub>)が認められる<sup>3)</sup>。また, 真空封じをしたガラス製反応管内での五ヨウ化ニオブ(NbI<sub>5</sub>)の合成では, しんちゅう色のほかにオキシヨウ化物と見られる黒色針状晶の物質が少量ではあるが析出する<sup>4)</sup>。

チタンオキシヨウ化物の合成は, それ自体が高温で不安定なことが予想されるため, 次の反応に基づく液相合成を試みた。



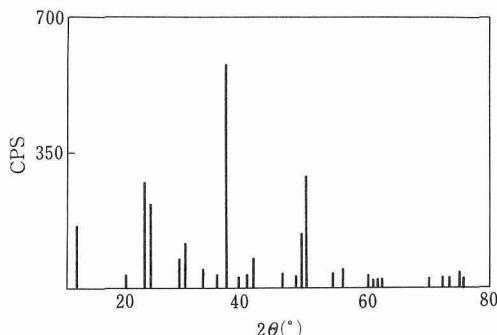
すなわち, シクロヘキサン(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)に四ヨウ化チタンを溶解し, オゾン(O<sub>3</sub>)吹込みによる液相酸化を行った。

その際, シクロヘキサンに対する四ヨウ化チタンの飽和溶解度が未知のため, 過剰の TiI<sub>4</sub>を含む C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>溶液をかくはんしつつ一定温度で溶解平衡に達するまで

反応させ, その際の液相中の Ti<sup>4+</sup>濃度を吸光度法により測定した。なお, 反応容器にはガラス製三口フラスコ(容量 1000 ml)を用い, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>の使用量は 500 g とし, TiI<sub>4</sub>の装入はグローブボックス内にてアルゴン雰囲気下で行った。その結果, 30°C における TiI<sub>4</sub>の飽和溶解度は 1.5 g/1, 60°C における値はほぼその倍であった。

シクロヘキサンに対する四ヨウ化チタンの飽和溶解度がこのように小さいことが判明したので, オゾンによる液相酸化は C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>中に TiI<sub>4</sub>の小塊を入れたかごを挿入し, スターラーで液をかくはんしつつ行った。反応は極めてゆるやかであり, ガラス製スパーテルで採取しうる程度のオキシヨウ化物の沈殿を得るまでには, 数日間のオゾン連続吹込みを要した。生成物の白色沈殿は大気中不安定であり, 放置すると分解が進行し褐色を帯びた。化学分析の結果に基づくとこの白色物質の組成は TiOI<sub>x</sub> (1 < x < 2) であり, また X 線回折の結果は無定形であった。気相におけるヨウ素の蒸気色から, 真空中では約 100°C でヨウ素の一部が離脱することが推定された。高温での分解生成物が TiO<sub>2</sub>であるとすると, 2TiOI<sub>2</sub> (s) = TiO<sub>2</sub> (s) + TiI<sub>4</sub> (g) の分解反応も考えられるが, 通常のオキシヨウ化物とは異なって最終分解生成物は TiOI (s) であるという説もある。いずれにしろ, 実際の熱分解では原料ヨウ化物のたまりとはかなり離れた位置でも分解折出物が認められるので, TiI<sub>4</sub> (g) の共存下ではオキシヨウ化物の蒸気が揮発していることが示唆される。これらのオキシヨウ化物の振舞いについては更に検討が必要である。

ニオブオキシヨウ化物について, 五酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)と五ヨウ化物(NbI<sub>5</sub>)を乾式合成により調製した。実験には室温から反応温度にいたる温度勾配を段階的に設けたガラス製封管を用いた。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NbI<sub>5</sub>の量比が 1 より若干大きい試料を 450°C に加熱したところ 250°C ゾーンに長さ数 mm の針状結晶が大量に生成した。X 線回折の結果では, この針状結晶は NbOI<sub>3</sub> (s) であった。この結果から揮発性ヨウ化物の生成反応として, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (s) + 3NbI<sub>5</sub> (g) = 5NbOI<sub>3</sub> (g) が想定される。Nb/I 比を若干さげた場合, すなわち Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NbI<sub>5</sub>系に金属 Nb を加えた場合についても検討した。この場合は試料部を 500°C に加熱し 48 時間保持したところ, 試料部のすぐ隣の領域に緻密な青黒色の結晶が析出した。X 線回折の結果では, この針状結晶は NbOI<sub>2</sub> (s) であった(図 4)。この反応は, 3Nb + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5I<sub>2</sub> = 5NbOI<sub>2</sub> (g) による

図4 NbOI<sub>2</sub>のX線回折パターン例

ものと考えられる。また、析出部が出発原料の試料位置に隣接しているところから、NbOI<sub>2</sub> (g) の蒸気圧は比較的小さいと考えられる。NbOI<sub>2</sub> (s) は大気中に放置しても数日間は安定であった。X線回折線をリートフェルト法で検討した結果では、選択配向性の強い正方晶ないし斜方晶であることが示唆された。更に、熱分析の結果では約 300°C から I<sub>2</sub> の放出が認められた。これらの結果から NbI<sub>5</sub> の合成時に原料金属ニオブの表面酸化物の除去が不完全であると、揮発性の NbOI<sub>3</sub> (g) が形成され NbI<sub>5</sub> の蒸気とともに分解系に移送される可能性が示唆された。

#### 4 光励起精製

最近、先端技術をささえる材料としてレアメタルが注目されつつあり、その特性を十分に発揮させるためにより高度の高純度化が要求されている。これらの要求に応えるためには従来の精製法による高純度化をますます発展させるとともに、従来法とは原理的に異なる全く新しい精製法を生み育てることが必要とされる。本研究は、将来基盤的な精製技術に発展する可能性のある方法として、レアメタルの高純度化のための新しい精製法として波長制御されたレーザー光に着目し、レーザー光を利用した光励起反応による気相精製法の開発を目標とした試みである。

光励起精製法の原理は、気相状態での原子のディスクリートな励起準位を利用し、不純物原子の励起準位に応じた波長のレーザー光と原子を相互作用させることにより励起し、最終的にはイオン化状態にし、この不純物イオンを電磁場などにより分離回収するものである。ある程度希薄な気相状態の場を設定し、そこで各孤立原子の秩序だった選択励起・イオン化を生じさせることにより、不純物の分離能の飛躍的な向上が期待できる。なお、励起状態の原子の高反応性を利用して、

特定の他の原子や分子を反応系に導入して光励起反応を生ぜしめ適當な手段によりその生成物を分離回収する方法もこの方法に含まれる。

本法は、原理的にはあらゆる金属の精製に適用可能であるが、ここでは精製対象元素として、相互分離が難しいレアアースを取上げ、金属ネオジム中のプラセオジム、サマリウム等の不純物元素の分離除去、ネオジム回収による高純度化の達成を目的とした研究を開始した。はじめに、光励起精製法の基礎データであるレアアース原子の分光学的データ取得及び分離回収実験の両者に用いるための光励起反応装置を設計・試作した。試作した装置を写真1に示す。本装置は、前者の目的のためには必要十分な原子密度（レーザー照射部で  $10^{10} \sim 10^{13}$  個/cm<sup>3</sup>）と観測側から見て均一な速度ベクトルを持つ原子ビームを発生させ、ドップラー幅、衝突幅を極力押さえた測定が必要であり、また後者の目的のためには励起原子を選択イオン化により分離回収するためのイオン回収電極、分離係数測定装置（四重極質量分析計）などを具備する必要がある。試作された装置はこれらの要件を備えたもので、全体は蒸気原子発生時でも  $10^{-5}$  Pa を維持できる高真空反応容器と高真空排気系（ターボ分子ポンプ、油回転ポンプ）からなり、レーザー光導入用及び蛍光測定用の窓を備えた真空反応容器内は蒸気発生部（電子銃、るつば、コリメーター等）、レーザー照射部（イオン回収電極、四重極質量分析計）、蒸気原子回収部（水晶式膜厚計、回収用基板）に分けられる。蒸気発生部で

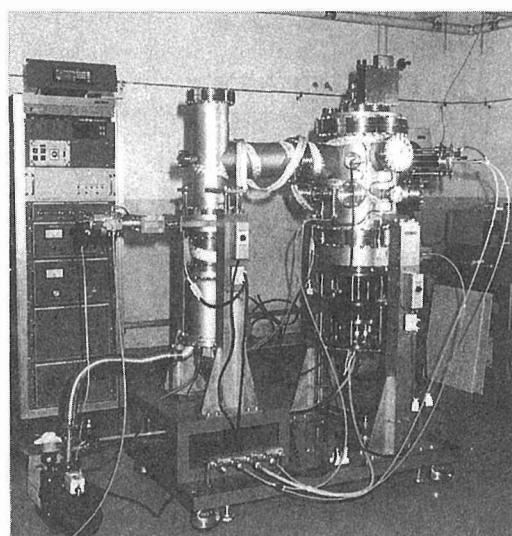


写真1 光励起反応装置

は、6kW の磁場偏向型電子銃で試料を溶解して蒸気を発生させ、その上部のスリットを数枚重ねたコリメーターにより原子ビームを調整する。

以上のように光励起精製法の開発のために、対象元素としてネオジムを取り上げ、波長可変レーザー光照射による不純物原子の選択イオン化、イオンの分離回収によるネオジムの高純度化プロセスの研究を開始し、基本装置である光励起反応装置の設計試作<sup>\*3)</sup>を行った。

### 参考文献

- 1) Onishi, H. and Sekine, K.: *Talanta*, **19**, (1972)473.

脚注: \* 3 ) 装置試作は振興調整費による。

- 2) Tananaev, I. V., Beresnev, E. N., Tereshin, G. S., Kuznetsova, O. B., and Goeva, L. V.: *Russ. J. Inorg. Chem.*, **26**, (1981) 151.
- 3) 長谷川良佑, 亀谷 博: "Extraction Metallurgy 85" Inst. Min. Met., 1985, p. 905~919.
- 4) 長谷川良佑, 小川洋一, 上平一茂, 吉松史朗: *Chem. Express*, **3** (1986), No. 2.

### 研究発表

(口頭)

- 1) エチレンジアミンテトラトラキス(メチレンホスホン酸)によるプラセオジム(III)イオンの有機溶媒相への抽出の試み, 砂金宏明, 加賀屋豊, 千葉実, 長谷川良佑, 第6回希土類討論会, 63.3.
- 2) チタン, ニオブのオキシ沃化物の合成と物性, 長谷川良佑, 後藤建次郎, 上平一茂, 小川修(客員研究官), 日本鉱業会(現, 資源・素材学会), 63.4.

# 各種炭化水素汚染気体計測システムの高度化に関する研究

他省庁経費研究

金属物理研究部

増本 剛<sup>\*1</sup>, 小口信行<sup>\*2</sup>, 清沢昭雄<sup>\*2</sup>,

高橋 聰<sup>\*2</sup>, 秋葉重幸<sup>\*3</sup>

構造制御研究部

新居和嘉<sup>\*4</sup>, 橋本伸哉<sup>\*7</sup>

製鍊研究部

中村博昭<sup>\*5</sup>

金属化学研究部

斎藤守正<sup>\*6</sup>

昭和58年度～昭和62年度

## 要 約

大気中には多くの種類の炭化水素気体が存在するが、これらは  $\text{NO}_x$  との共存下で光化学的に反応し、光化学スモッグを生成すると考えられている。

本研究では、これらの炭化水素気体の濃度を高精度にそして迅速に計測するため、波長 3 ～ 4  $\mu\text{m}$  で波長可変になる高性能半導体レーザ素子を開発し、これを光源とする赤外吸収分光法を利用した小型の炭化水素汚染気体計測システムを試作し、その性能を評価した。

本研究において開発された波長可変半導体レーザ素子は 4 元系の鉛カルコゲナイト固溶半導体  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  と  $\text{PbS}$  のダブルヘテロ接合より成っている。従来の波長可変半導体レーザ素子は液体窒素温度 (77K) 以下の低温にしないと光らなかったのに対し、この素子は液体窒素温度においても動作する。

試作した炭化水素汚染気体計測システムの大きさは 30cm × 90cm × 20cm、重量約 10kg であり、波長可変半導体レーザ素子を用いた従来の赤外吸収分光システムに比較し、占有面積及び重量とも 1/10 以下である。

この計測システムによりメタン濃度の時間変化を測定した結果、2 秒ごとに測定が行われ、このシステムは実時間計測システムとして機能することがわかった。

## 1 緒 言

大気中には多くの種類の炭化水素気体が存在するが、これらは  $\text{NO}_x$  との共存下で光化学的に反応し、光化学スモッグを生成すると考えられている<sup>1)</sup>。したがって、光化学スモッグの発生状況を詳細に調べ、更にその発生を予知するためには、大気中に存在する各種炭化水素汚染気体の種類と濃度を実時間で計測する必要

がある。

従来、これらの炭化水素汚染気体は、ガスクロマトグラフィ、質量分析法、通常の回折格子を用いた赤外吸収分光法、水素炎イオン化検出法、あるいは化学発光法などにより、その種類と濃度が計測されてきた<sup>2)</sup>。しかし、これらの方針はいずれも大気サンプリング試料についての研究室的な方法であり、野外現場における実時間計測法としては適していない。

波長 3 ～ 4  $\mu\text{m}$  の赤外領域には多くの種類の炭化水素気体の共鳴吸収線が存在するため、従来この波長帯で波長可変になる半導体レーザを光源とした赤外吸収分光法により、これらの気体分子の伸縮、回転運動など

\*1 現在：電気磁気材料研究所 \*2 現在：表面界面制御研究部

\*3 客員研究官 (KDD 目黒研究所) \*4 現在：所長

\*5 現在：反応制御研究部 \*6 現在：計測解析研究部

\*7 現在：東京水産大学

の様子が調べられてきた。レーザの単色性、高輝度性を利用したこの分光法は、これらの気体の高精度分光法として知られている。しかし、波長  $3\sim4\text{ }\mu\text{m}$  で発振する従来の半導体レーザは、液体窒素温度 (77K) 以下でしか動作しなかったため、この分光システムは、レーザを冷却するヘリウム冷凍機が必要であり、また気体を密閉する長光路セルが必要であったため、システム全体は大型になり可搬型の実時間計測システムとしては適さない。

本研究は、波長可変半導体レーザ素子が赤外吸収分光法における小型高性能光源として適していることに着目し、波長  $3\sim4\text{ }\mu\text{m}$  において 77K 以上で発振する高性能波長可変半導体レーザ素子を開発し、これを組込んだ炭化水素汚染気体小型迅速計測システムを確立することを目的とし、昭和 58 年度から 5 年間にわたり実施した。

## 2 波長可変半導体レーザ用材料に関する研究<sup>3), 4)</sup>

### 2. 1 はじめに

波長  $3\sim4\text{ }\mu\text{m}$  において温度の変化に伴いレーザの発振波長が大きく変化する可能性のある材料として、4 元系の鉛カルコゲナイト固溶半導体  $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  (ただし M は Cd, Mn あるいは Ge) 及びクロームカルコゲン化合物半導体  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  をとりあげ、これらのレーザ材料としての適性を検討した。

鉛カルコゲナイト化合物半導体については、従来 p-n 同質接合あるいは格子不整合状態の 3 元系ヘテロ接合によりレーザが作製されているが、いずれも動作温度は 77K 以下である。本研究においては、新たに 4 元系固溶半導体を合成し、これらの材料の格子定数、エネルギーギャップ及び屈折率の組成依存性を調べることにより、レーザの動作温度を上昇させるために必要な格子整合型ヘテロ接合の作製条件を求める目的とした。

クロームカルコゲン化合物半導体  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  については、そのエネルギーギャップが温度の低下に伴い大きな赤外移動現象を示すため、波長可変半導体レーザ用材料として有望視されているが、この材料ではレーザに必要な薄膜作製技術がまだ確立されていない。本研究においては、分子線蒸着法により  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  薄膜の作製を試みた。

### 2. 2 実験方法

4 元系の鉛カルコゲナイト固溶半導体の粉末は、各構成元素を総量 2g になるように化学量論比に秤量し、

石英管中に真空封入し、弱い水酸素炎で加熱し合成反応を予備的に進行させた後 900°C の炉に入れ、約 1100°C まで昇温し 2~3 時間保持し、溶融している状態を確認して水焼入れを行うことにより合成した。

次に得られたインゴット状の合成各試料を乳鉢で粉碎し、再び石英容器に真空封入し、種々の温度で熱処理した後水焼入れし、粉末 X 線回折図形を調べることにより格子定数及び固溶限を調べた。

各種組成の単結晶は、上記粉末を原料とする横型昇華法、あるいはブリッジマン法により作製した。またこれらの単結晶に雰囲気処理を施すことにより p-n 接合レーザを作製した。

これらの p-n 接合レーザを 15K まで冷却し、その発振波長を測定することにより、各組成のエネルギーギャップの値を求めた。

また前述のようにして得られた種々の組成の単結晶の一面を鏡面研磨し、それらの垂直反射率の測定から、波長  $3.08\text{ }\mu\text{m}$  におけるそれぞれの単結晶の室温における屈折率を求めた。

クロームカルコゲン化合物半導体  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  に関しては、分子線エピタキシャル結晶成長装置を用いて薄膜作製実験を行った。

基板としては  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  と同じスピネル型の結晶構造をもち、 $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  の光学的吸収端近傍において十分透明である絶縁体  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  単結晶を (100) 面に平行に鏡面研磨したものを用いた。

$\text{Hg}$ ,  $\text{Cr}$  及び  $\text{Se}$  の各分子線源として、それぞれ、 $\text{HgSe}$ ,  $\text{Cr}$  及び  $\text{Se}$  を用いた。ここで  $\text{HgSe}$  及び  $\text{Se}$  にはクヌッゼンセル、また  $\text{Cr}$  には電子線加熱るつぼを用いた。薄膜堆積中、基板へ入射する各分子線の強度は四重極型質量分析計により監視し、 $\text{Hg}$  の分子線強度は  $2\times10^{21}\text{ m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  とし  $\text{Cr}$  及び  $\text{Se}$  の各入射分子線強度はそれぞれ  $5\times10^{17}\sim3\times10^{18}$  及び  $1\times10^{19}\sim1.6\times10^{20}\text{ m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  の間の種々の値に保持した。また基板温度は 292~473K の間の種々の値に保持した。堆積した膜の厚さは多重反射干渉顕微鏡で測定した。

次にこれらの薄膜の結晶性を良くするため、堆積させたままの薄膜と、薄膜からの  $\text{Hg}$  又は  $\text{HgSe}$  の蒸発を防ぐための  $\text{HgSe}$  粉末を石英容器中に互いに接触させずに置いて真空封入し、この石英容器を 373~1073K の間の種々の温度に保持して熱処理を行った。

これらの薄膜の結晶性については X 線粉末回折及び加速電圧 50kV の反射電子線回折により調べ、薄膜の組成については X 線マイクロアナライザ (EPMA) 及びスパッタリング・オージェ電子分光法により調べ

た。

### 2. 3 結果と考察

#### 2. 3. 1 $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$

4 元系の鉛カルコゲナイト系固溶半導体  $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$  の  $y=0, 0.5$  及び  $1.0$  における固溶限の温度依存性を図 1 に示す。この固溶体は  $PbS$  と同じ  $NaCl$  型の結晶構造をもつ。Se は全率固溶するが  $Cd$  の固溶限は温度の低下に伴い減少する。

この固溶体の等格子定数線及び種々の温度における固溶限を図 2 に示す。この図で縦軸は Se 含有量  $y$  を、また横軸は  $Cd$  含有量  $x$  を表わす。実験的に求めた等格子定数線は  $a(x, y) = 5.936 - 0.418x + 0.191y$  (Å) となる。

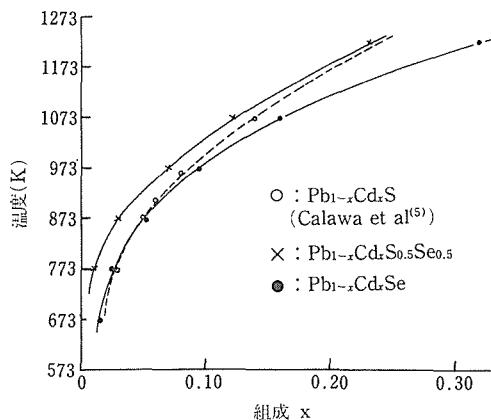


図1  $y=0$ ,  $(Pb_{1-x}Cd_xS)$ ,  $y=0.5$   $(Pb_{1-x}Cd_xS_{0.5}Se_{0.50})$  および  $y=1.0$   $(Pb_{1-x}Cd_xSe)$  における固溶限 $x'$ の温度依存性

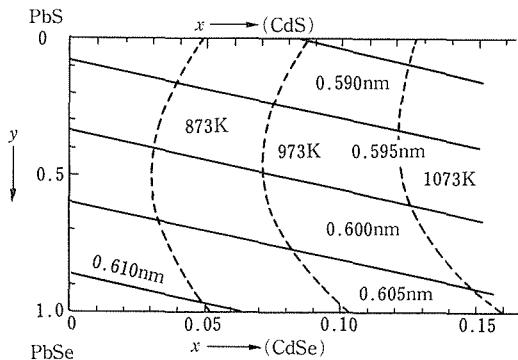


図2  $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$  系の等格子定数線および固溶体領域

次に、この固溶体について求めた 15K における等エネルギーギャップ曲線を図 3 に示す。また、40K 以上までレーザ発振した固溶体について、そのエネル

ギーギャップの温度依存性を図 4 に示す。これらの結果から  $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$  のエネルギーギャップの組成及び温度依存性は、

$$E_g(x, y, T) = 4.05x - 0.141y - 7.37x^2 - 0.00904y^2 + 0.115xy + 0.264 + (4 \times 10^{-4} + 2.65 \times 10^{-7}T^2)^{1/2} \text{ (eV)}$$

と表されることがわかる。この式から求まるエネルギー

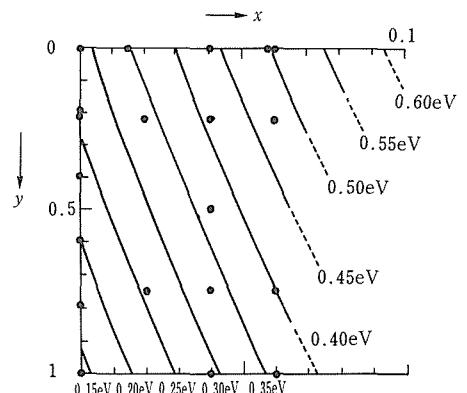


図3  $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$  の 15K における等エネルギーギャップ曲線、●印は測定点

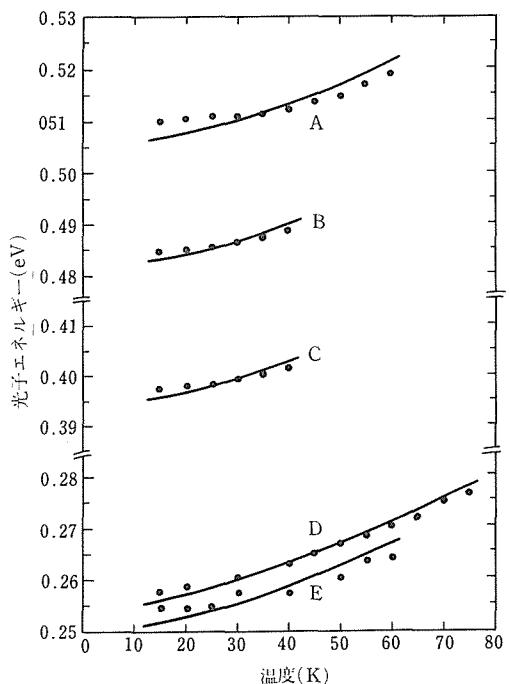


図4  $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$  のエネルギーギャップの温度依存性  
A:  $x=0.06, y=0$ , B:  $x=0.06, y=0.02$ , C:  $x=0.06, y=0.75$ , D:  $x=0.02, y=0.75$ , E:  $x=0, y=0.22$

一ギャップの値は、各測定値と  $\pm 0.004\text{eV}$  の精度で一致する。

波長  $3.08\text{ }\mu\text{m}$  で室温において求めた  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  の等屈折率曲線を図 5 に示す。この等屈折率曲線は、

$$n(x, y) = 4.20 - 6.20x + 0.483y + 9.89x^2 + 0.106y^2 + 1.98xy$$

となるが、これから求まる値は各測定値と  $\pm 0.04$  の精度で一致する。

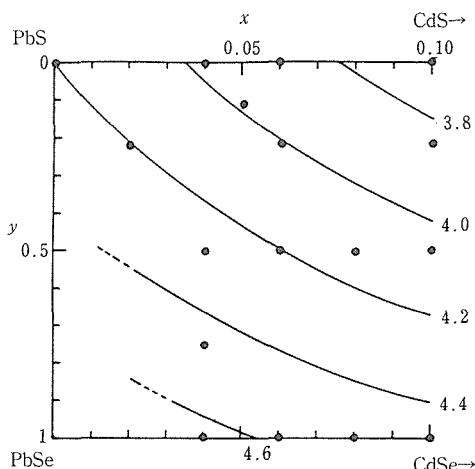


図5  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  の波長  $3.08\text{ }\mu\text{m}$  における等屈折率曲線、  
●印は測定点

これらの結果より、波長  $3\sim 4\text{ }\mu\text{m}$  すなわち対応するエネルギーギャップの値が  $0.4\sim 0.3\text{eV}$  の範囲で発振し、しかも高温動作が期待できる格子整合型ヘテロ接合レーザをこの物質により作ることができることがわかる。しかし、この固溶体はすべての組成にわたって安定に存在するわけではなく、図 1 に示す固溶限が存在する。したがって格子整合型ヘテロ接合レーザ素子を熱平衡状態における薄膜作製技術により作る場合はこの制限を考慮する必要がある。

### 2. 3. 2 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$

$\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  固溶体単結晶は、成分元素である Mn の蒸気圧が低いため、昇華法では作製できない。ここでは、各種組成の単結晶を融液からの凝固を利用するブリッジマン法により作製した。この作製に先立ち、均質な液相を得るために必要な温度、偏析の度合等に関する知見を得るために本固溶体系の状態図を調べた。

図 6 及び図 7 に各々 PbS-MnS 系及び PbSe-MnSe 系

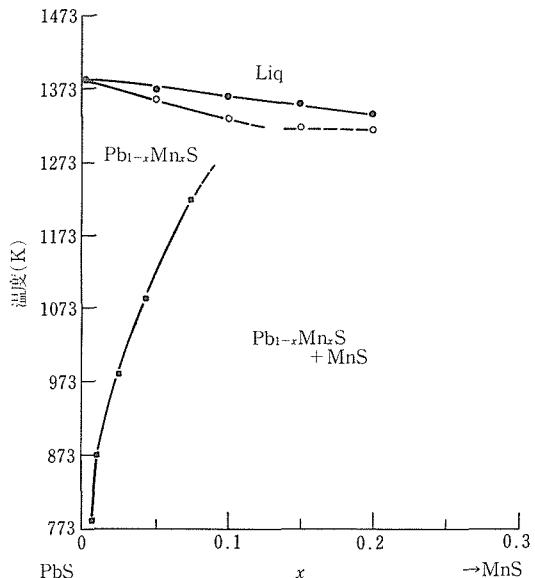


図6 PbS-MnS 摂二元系状態図

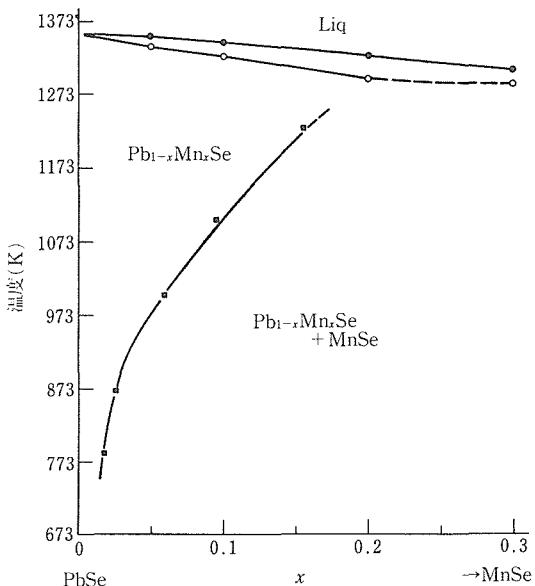


図7 PbSe-MnSe 摂二元系状態図

の温度組成状態図を示す。これらの図で ● 及び ○ は示差熱分析の結果であり、おのおの液相線及び固相線を表している。また PbS-MnS 系での  $x \gtrsim 0.15$ , PbSe-MnSe 系での  $x \gtrsim 0.20$  の ○ 印は共晶温度を表している。図 8 には、NaCl 型の結晶構造をもつ固溶体の  $1098\text{K}$  及び  $996\text{K}$  における存在領域を示す。この

領域は図1と比較してわかるように、同じ温度では  $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$  よりも狭い。

図9にこの固溶体の等格子定数曲線及び15Kにおける等エネルギーギャップ曲線を示す。また  $Pb_{1-x}Mn_xS$  及び  $Pb_{1-x}Mn_xSe$  について求めた室温における屈折率の組成依存性を図10に示す。

これらの結果より、この物質では格子整合状態で、エネルギーギャップの増加に伴い屈折率は減少し、したがって、レーザの高温動作が期待できる格子整合型ヘテロ接合を  $Pb_{1-x}Mn_xS_{1-y}Se_y$  により作製できることがわかる。

### 2. 3. 3 $Pb_{1-x}Ge_xS_{1-y}Se_y$

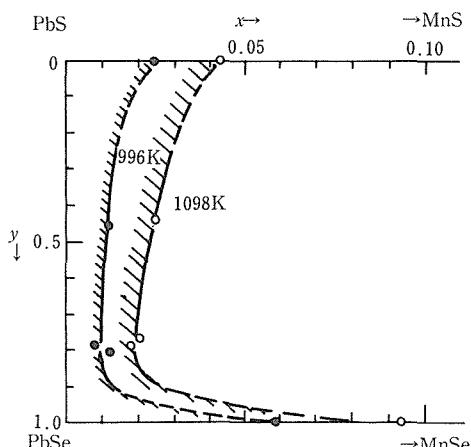


図8  $Pb_{1-x}Mn_xS_{1-y}Se_y$  の1098及び996Kにおける固溶体領域

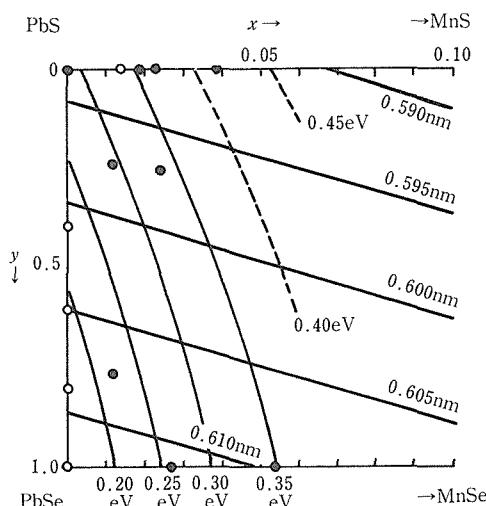


図9  $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$  の室温における等格子定数及び15Kにおける等エネルギーギャップ曲線

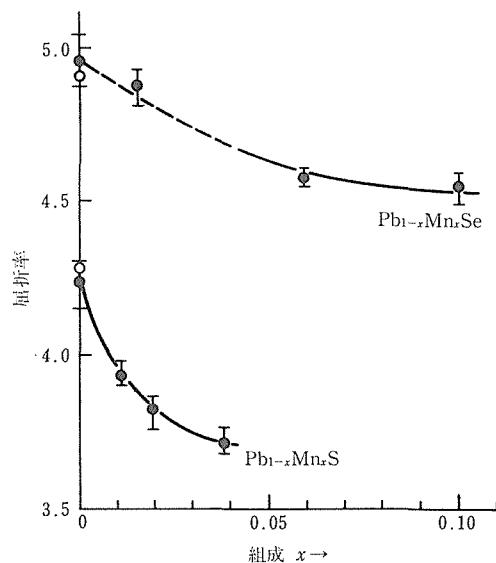


図10  $Pb_{1-x}Mn_xS$  及び  $Pb_{1-x}Mn_xSe$  の室温における屈折率、  
波長:  $3.08\mu m$

この物質については、等格子定数曲線及び固溶限を調べるための熱処理を1223Kで行ったところ、 $y=0$  ( $Pb_{1-x}Ge_xS$ )において、 $x=0.05$ の場合は溶融しないが $x=0.10$ の場合では溶融することが確認され、液相線がGe含有量の増加とともに下降し、その度合は前述のCd又はMnを含む固溶体の場合より大きいことが推定される。

この固溶体の等格子定数曲線及び1123Kにおける固溶限を図11に示す。この図より  $Pb_{1-x}Ge_xS_{1-y}Se_y$  固溶体が安定に存在する領域は前述の  $Pb_{1-x}Mn_xS_{1-y}Se_y$  よりさらに狭いことがわかる。

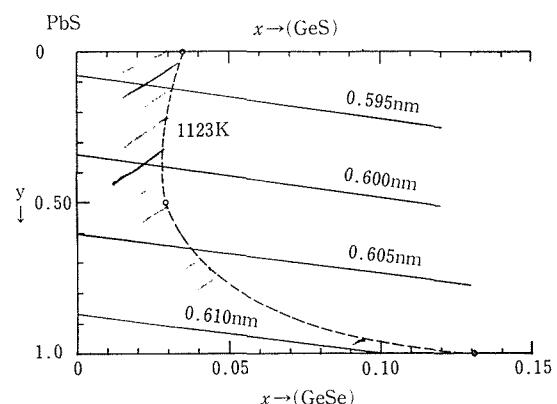


図11  $Pb_{1-x}Ge_xS_{1-y}Se_y$  系の等格子定数曲線及び1123Kでの固溶体領域

エネルギーギャップをp-n接合レーザの発振波長より求めるため、 $Pb_{1-x}Ge_xS_{1-y}Se_y$ の単結晶を昇華法により作製することを試みたが、前述したようにGe含有量に伴う液相線の低下の割合が $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ あるいは $Pb_{1-x}Mn_xS_{1-y}Se_y$ よりも急激なため、 $x$ が0.01以上の単結晶を作製することができず、エネルギーギャップの組成依存性を求めることができなかった。したがって、この物質により波長3~4μmにおいて発振する格子整合型ヘテロ接合レーザを作れるかどうかは明らかにできなかった。

### 2. 3. 4 HgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>

いずれの条件で作製した薄膜も非晶質状態になっておりその組成は作製条件により変化する。特に、Hgの付着係数は基板温度に強く依存する。これは基板温度292~343Kの間ではほぼ一定で $4 \times 10^{-4}$ であるが、これ以上の温度では温度の上昇に伴い急激に減少し、473Kでは $1 \times 10^{-6}$ になる。

HgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>と同じ化学量論的組成をもつ薄膜を得るために、基板温度を292~343Kの間に保持し、Hg、Cr及びSeの各入射分子線強度をそれぞれ $2 \times 10^{21}$ 、 $1.5 \times 10^{18}$ 及び $1.5 \times 10^{19} m^{-2} \cdot s^{-1}$ に保持する必要がある。なおこの条件における薄膜の堆積速度は約1μm/hであった。

この条件で作製した薄膜とHgSe粉末を共存させて373~1073Kの間の種々の温度で1時間熱処理を行った結果を表1に示す。熱処理温度が573K以下では、薄膜は堆積したままの状態と同じく非晶質であるが、623~873KではHgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>の単相多結晶になる。この多結晶は熱処理温度によらずいずれも優先配向を

示さない。また923K以上の熱処理温度では、HgまたはHgSeが再蒸発してCr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>化合物のみになる。

また堆積したままの薄膜及びHgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>相の得られた薄膜の296Kにおける導電率、ホール移動度、ホール係数も表1に同時に示す。これらの試料はいずれもn型の電気伝導性を示す。熱処理を行うことにより、ホール移動度及びホール係数はいずれの場合も堆積したままの薄膜における値よりも大きくなり、また熱処理温度を高くすることにより、ホール移動度には変化は認められないが、ホール係数は大きくなることがわかる。HgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>においてアクセプター及びドナーとなる欠陥は、それぞれHg及びSe空孔とされているが、本実験で得られた結果は、熱処理温度の増加にともない、Hg空孔が増加するかあるいはSe空孔が減少するものと解釈される。

図12は熱処理により結晶化させたHgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>薄膜について厚さ方向の組成をスペッタリング・オージェ電子分光法により調べた結果の一例を示す。薄膜と基板の界面付近でSeとOの相互置換層が観測されるのに對し、CrとAlあるいはHgとMgのそれはほとんど認められなかった。このHgCr<sub>2</sub>(Se<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>( $x=2/3$ )固溶体層の深さは、熱処理を673Kで1h、20h及び262h行った場合、界面より薄膜側へ、それぞれ4nm、 $2 \times 10$ nm及び $1.7 \times 10^2$ nmであり、熱処理時間とともに増加することがわかった。したがって、このHgCr<sub>2</sub>(Se<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>固溶体層の成因は、熱処理により基板と薄膜との間でOとSeの相互拡散が起こるためと思われる。

本実験においては、エピタキシャル薄膜を得ること

表1 堆積したままの薄膜をHgSe粉末と共存させて熱処理した結果

熱処理温度(K)	電気抵抗率 $\sigma(\Omega \cdot m)^{-1}$	ホール移動数 $\mu(m^2/V \cdot s)$	ホール係数 $R_H(m^3/c)$	観測される相
(堆積したままの薄膜)	$2.23 \times 10^3$	$2.3 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-8}$	非晶質
373	—	—	—	非晶質
473	—	—	—	非晶質
523	—	—	—	非晶質
573	—	—	—	非晶質
623	$2.18 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-8}$	HgCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
673	$1.67 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$7.2 \times 10^{-8}$	HgCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
773	$3.37 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-7}$	HgCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
873	$1.78 \times 10$	$1.3 \times 10^{-4}$	$7.3 \times 10^{-6}$	HgCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
973	—	—	—	Cr <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
1023	—	—	—	Cr <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
1073	—	—	—	Cr <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>

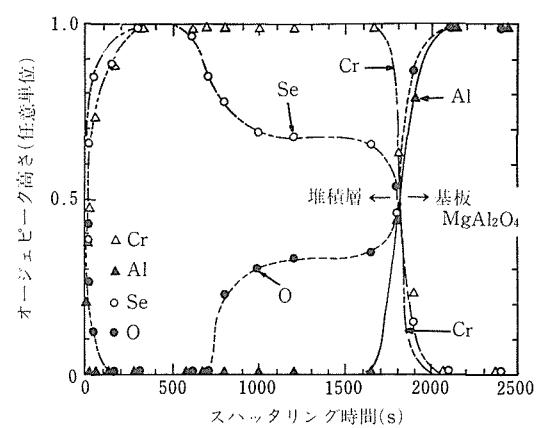


図12 HgSe中で673K、20h熱処理を行ったHgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>薄膜の膜厚方向におけるスペッタリングオージェ電子分光の測定結果

はできなかったが、これらの結果は将来クロームカルコゲン化合物半導体レーザ実現に必要なヘテロエピタキシャル薄膜を作製する際の基礎データとなるであろう。

## 2.4 小括

以上の結果より、波長  $3\sim4\text{ }\mu\text{m}$  帯において波長可変になり、しかも高温動作が期待できる材料として当所が独自に提案した4種類の材料のうち、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ については、波長  $3\sim4\text{ }\mu\text{m}$  帯でレーザ発振させるために必要な固溶体の組成領域を明らかにできなかった。また  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ については、エピタキシャル薄膜の作製には成功しなかった。残る2種類の材料、すなわち  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  及び  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  については、波長  $3\sim4\text{ }\mu\text{m}$  帯でレーザ発振させるために必要な組成領域も求まり、またレーザを高温で動作させるために必要なエピタキシャル薄膜によるヘテロ接合の作製も可能と考えられる。しかし、この2種類の材料を比較した場合、熱平衡状態において固溶体が安定に存在する組成領域は、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  のほうが  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  よりも広い。したがって、格子整合型ヘテロ接合レーザを作製するためには  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  より  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  のほうが有望な材料と考えられる。

## 3 ヘテロ接合レーザ素子の開発に関する研究<sup>6),7)</sup>

### 3.1 はじめに

種々の波長可変半導体レーザ用材料を探索した結果、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  が小型計測システム光源用レーザ素子を作製するために適している材料であることが明らかになった。

次に、この材料を用いた  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y/\text{PbS}$  格子整合型ヘテロ接合を分子線エピタキシャル結晶成長法により PbS 単結晶基板上に作製し、そのレーザの特性を測定した。

更に、レーザ素子の電極面積、断面形状等を正確に制御した実用的な素子を作製するためには、これらの材料に対する微細加工技術を確立する必要がある。

本研究においては PbS 単結晶に対するフォトリソグラフィとドライプロセスを組合せた微細加工を試みた。

### 3.2 実験方法

分子線エピタキシャル結晶成長法は、 $10^{-7}\text{Pa}$  以下の超高真空中で、物質を分子線の形で単結晶基板上へ照射し、これを堆積させることにより、基板と方位の

そろったエピタキシャル単結晶薄膜を作製する方法である。この方法は原理的には真空蒸着法であるが、通常の真空蒸着法と異なり、結晶の成長する環境が超高真空であるため、残留不純物分子が極めて少なく、そのため良質の単結晶薄膜が低い基板温度でも得られやすく、熱平衡状態からずれた化合物あるいは固溶体薄膜を作製しやすいという特徴をもつ。この方法の原理を図 13 に示す。クヌッゼンセルとよばれる複数個のるつぼにそれぞれ異なる元素を入れ、これらをそれぞれ独立にヒーターで加熱して分子線を発生させ、質量分析計でこれらの強度を監視しながら所定の組成をもつ化合物あるいは固溶体薄膜を単結晶基板上へ堆積させる。この際各セルの出口付近に取付けられているシャッターを開閉することにより、半導体レーザ素子に必要なヘテロ接合を作製することができる。

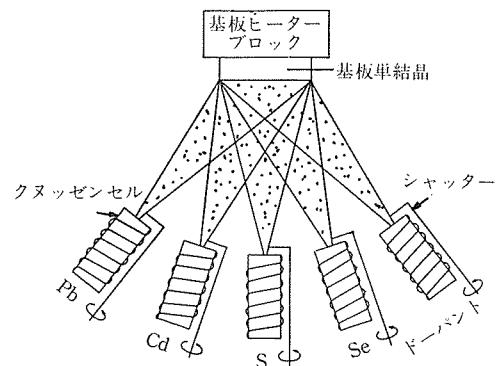


図13 分子線エピタキシャル結晶成長法の原理図

本研究においては、Pb, Cd, S, Se の各構成元素及び添加物として Tl を各クヌッゼンセルに入れ分子線源とした。

次に、PbS 単結晶に対する微細加工技術を確立するため、エッチングパターン用のマスクとして耐薬品性に優れた  $\text{SiO}_2$  膜をプラズマ CVD により PbS 単結晶基板上に作製し、この試料に対して  $\text{CCl}_4$  を用いた反応性イオンエッチングを施した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y/\text{PbS}$ ヘテロ接合レーザ素子の作製と発振特性

ヘテロ接合レーザ素子を作製するためには、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  の薄膜を基板と方位のそろった単結晶いわゆるエピタキシャル状態に成長させる必要がある。このときの成長条件を求めるため、Pb 分子の基板への入射密度を  $1.7 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  とし、 $\Sigma S$  の分

压を  $8 \times 10^{-5}$  Pa とし、また基板として PbS と格子整合する  $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{0.89}\text{Se}_{0.11}$  単結晶の (100) 面を用い、これを種々の温度に保持して PbS を堆積させた場合の薄膜の結晶性を反射高速電子線回折により調べた。結果を写真 1 に示す。これより、基板温度 290K

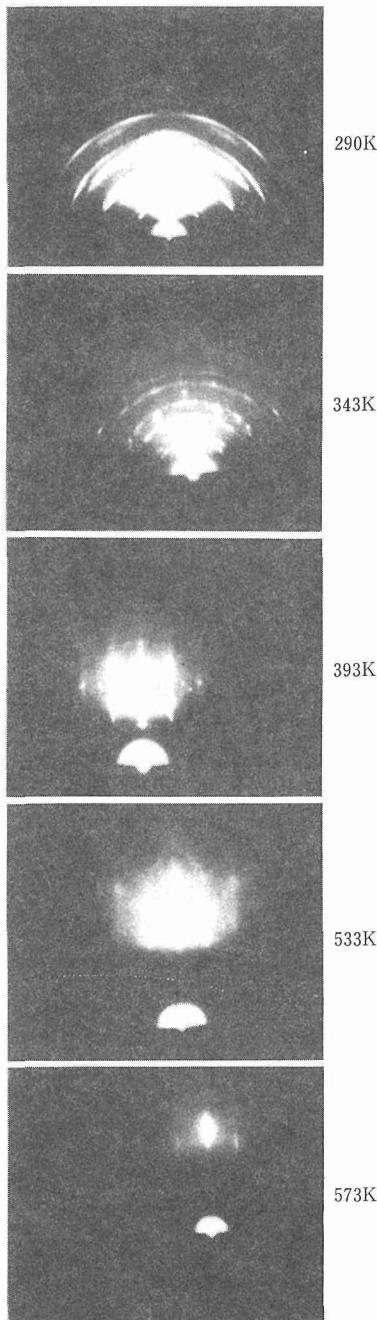


写真1 PbS 薄膜の反射高速電子線回折図形。  
右側の数字は基板温度を表す。

の場合は <100> 方向に優先的に配向した纖維状多結晶が得られるが、323K 以上では膜の面内でも方位配列を始め、473~573K ではほぼエピタキシャル状態になるがまだ双晶が含まれ、573K 以上で完全なエピタキシャル状態になることが明らかになった。

次に、n 型 PbS 単結晶を (100) 面でへき開して基板とし、これを 643K に保ち、Pb の分子線強度を  $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、また  $\Sigma S$  の分圧を  $8 \times 10^{-5}$  Pa とした場合に PbS と格子整合する  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  のエピタキシャル薄膜を作製するために必要な Cd 及び Se の各分子線強度を求めた。

まず Se を入れたクヌッゼンセルのシャッターを開じ、Pb, Cd 及び S の分子線のみを基板に照射して、このとき堆積される薄膜中における Cd の量を、得られた薄膜の格子定数を測定することにより求めた。結果を図 14 に示す。これにより  $x=0.05$  とするためには、Cd の入射分子線強度を  $7.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  とする必要のあることが明らかになった。次に、Pb, Cd 及び S の各入射分子線強度を上述の値に固定し、Se を入れてあるクヌッゼンセルのシャッタを開き、 $\Sigma Se$  の入射分子線強度を種々の値に保持した場合に得られる薄膜の格子定数を測定した。結果を図 15 に示す。これより、PbS と格子整合する 4 元固溶半導体  $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{0.89}\text{Se}_{0.11}$  のエピタキシャル薄膜を作製するためには、 $\Sigma Se$  の入射分子線強度を  $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  とする必要のあることがわかった。

次に、643K に保持した PbS 単結晶の (100) 面を基板とし、Pb, Cd 及び  $\Sigma Se$  の各入射分子線強度をそれぞれ  $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $7.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  及び  $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  とし、また  $\Sigma S$  の分圧を  $8 \times 10^{-5}$  Pa とした場合に得られる  $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{0.89}\text{Se}_{0.11}$

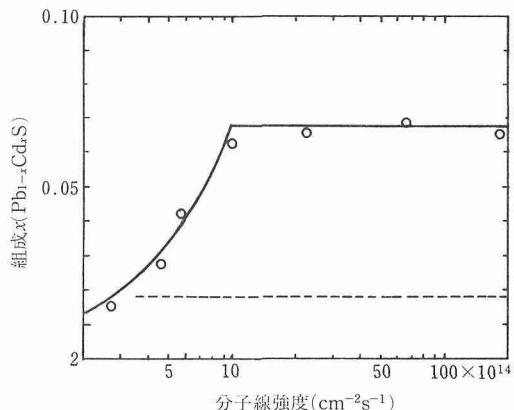
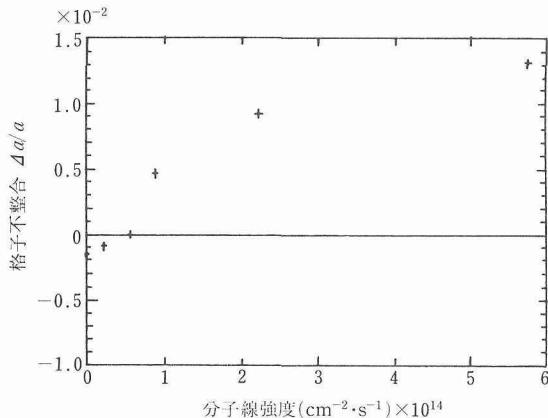
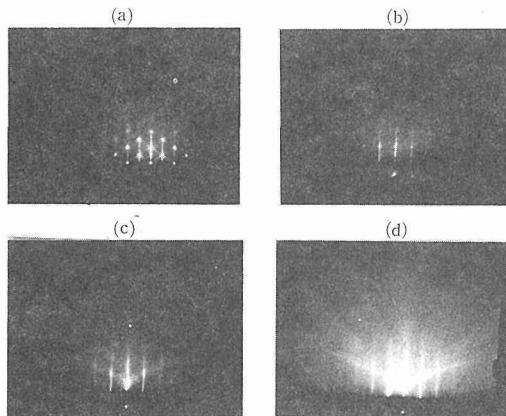


図14  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  の薄膜組成の Cd 入射分子線強度依存性

図15  $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  薄膜組成の  $\Sigma\text{Se}$  入射分子線強度依存性

エピタキシャル薄膜の表面状態を、反射高速電子線回折装置により成長の時間を追ってその場観察を行った。結果を写真2に示す。これより、熱処理を行う前の基板表面からは透過型の回折斑点が現れ、表面の凹凸が激しいことがわかる。しかし、これを 673K で 30 分間熱処理すると、このときの回折図形には点状の回折斑点のほかに線状の回折図形が現れ、表面の平坦化が進んでいることがわかる。この状態で  $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{0.89}\text{Se}_{0.11}$  エピタキシャル薄膜の成長をはじめると、成長の時間を追うにつれ点状の回折斑点が消え線状の回折図形のみが現れ、表面が原子的規模で平坦化されてくることがわかる。更に薄膜の成長後、試料を 308K 以下まで冷却すると、(2×10) と考えられる表面超構造が出現する。このときの試料表面の反射電子線回折図形を写真3に示す。この回折図形

写真2 PbS基板および  $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{0.89}\text{Se}_{0.11}$  エピタキシャル膜表面の反射電子線回折図形。

(a) 热処理前の基板 (b) 热処理後の基板  
(c) 成長開始3分後の薄膜 (d) 成長開始30分後の薄膜

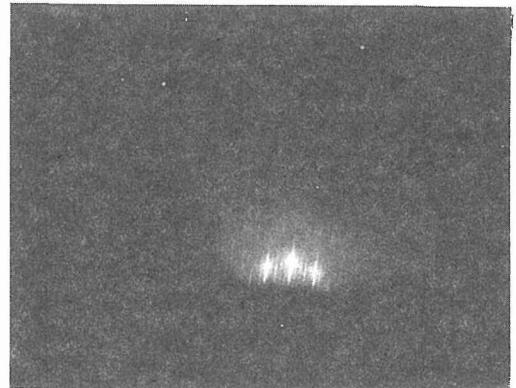


写真3 薄膜成長表面の超構造を示す電子線回折図形

は、試料温度が 308K 以上では現れないことにより、薄膜成長後も分子線エピタキシャル結晶成長装置内に残留している S の気体原子が、試料表面に規則的な配置をとって吸着したためと考えられる。この表面超構造が現れることからも、薄膜の成長表面は原子的規模で平坦になっていることがわかる。

以上の結果に基づき n 型 PbS 単結晶 (100) 面を基板とし、 $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{0.89}\text{Se}_{0.11}$  を閉じ込め層、また PbS を活性層とするシングルヘテロ接合及びダブルヘテロ接合レーザ素子を作製した。

まず、 $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{0.89}\text{Se}_{0.11}$  及び PbS の堆積速度をそれぞれ  $0.1\text{ nm/s}$  として作製したシングルヘテロ接合型レーザ素子の断面を写真4に示す。このとき  $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{0.89}\text{Se}_{0.11}$  及び PbS の薄膜を堆積させる場合、T1 の入っているクヌッペンセルシャッタを閉じた状態にしておくと、成長した薄膜はいずれの場合も n 型の電気伝導型を示す。一方クヌッゼンセルに入れた T1 を  $543\sim 623\text{ K}$  に熱して T1 分子線も同時に入射させた場合これは p 型の電気伝導性を示す。この T1 の分子線シャッタを開閉することにより、写真4に示したシングルヘテロ接合型レーザ素子の各層の伝導型を制御した。すなわち、n 型 PbS 基板上にまず n 型の  $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{0.89}\text{Se}_{0.11}$  を厚さ  $1.12\text{ }\mu\text{m}$  堆積させ、ついで n 型の PbS を厚さ  $1.76\text{ }\mu\text{m}$ 、最後に p 型の PbS を

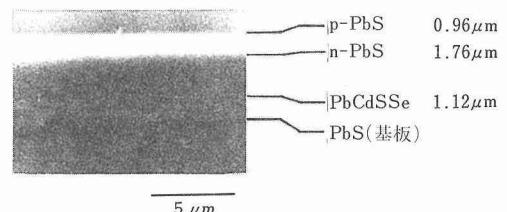


写真4 シングルヘテロ接合型レーザー素子の断面 SEM 写真

厚さ  $0.96\ \mu\text{m}$  堆積させてレーザ素子を作製した。

このレーザ素子に幅  $1\ \mu\text{s}$  のパルス電流を流したときに得られる光の強度の電流密度依存性を図16に示す。これより各温度において電流密度が低いときは通常の発光ダイオードと同じ弱い光しか出ないが、あるしきい値電流密度以上ではレーザ発振することがわかる。また、このレーザー光の強度は素子の温度を上昇させるにともない低下するが、145Kまでは発振することがわかる。なお、このレーザ素子の15Kにおける発振スペクトルを図17に示す。発振波長はPbSのエネルギーギャップに対応しており、発振はPbS層から生じていることがわかる。

次に、同様にして、 $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{0.89}\text{Se}_{0.11}$ を閉込め層とし、PbSを活性層及びキャップ層とするダブルヘテロ接合型レーザ素子を作製した。このレーザ素子の構造を図18また断面を写真5に示す。この素子は前述のシングルヘテロ接合型レーザ素子の場合と同様に、Tlの分子線源のシャッタを開閉することにより伝導型を制御して作製した。すなわち、n型PbS基板上に、閉込め層としてn型の $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{0.89}\text{Se}_{0.11}$ を $3.6\ \mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。ついでこの上に活性層として、n型のPbSを厚さ $0.7\ \mu\text{m}$ 堆積させ、更にこの上に、第2の閉込め層として厚さ $2.4\ \mu\text{m}$ のp型 $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{0.89}\text{Se}_{0.11}$ 及び厚さ $0.6\ \mu\text{m}$ のp型PbSをキャップ層として堆積させた。

このレーザ素子に幅  $1\ \mu\text{s}$  のパルス電流を流したときに観測される光の強度の電流密度依存性を図19に

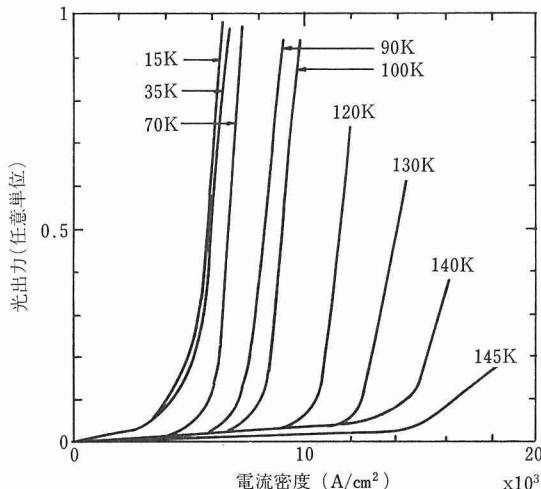


図16 シングルヘテロ接合型レーザー素子の光強度の電流密度依存性

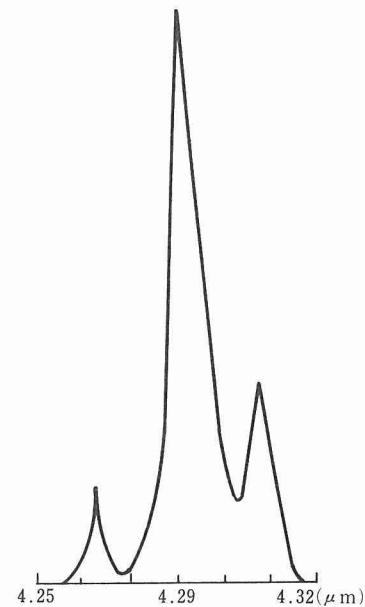


図17 シングルヘテロ接合型レーザー素子の15Kにおける発振スペクトル

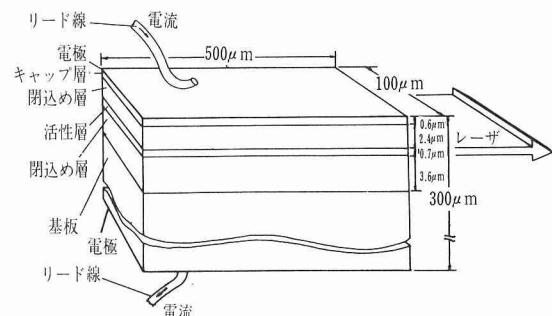


図18 ダブルヘテロ接合型レーザー素子の構造

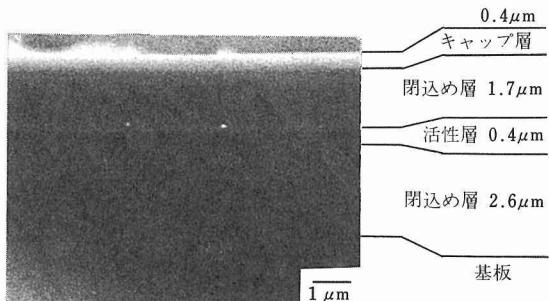


写真5 ダブルヘテロ接合型レーザー素子の断面SEM写真

示す。この場合も、前述のシングルヘテロ接合型素子と同様、各温度において電流密度が低いときは通常の

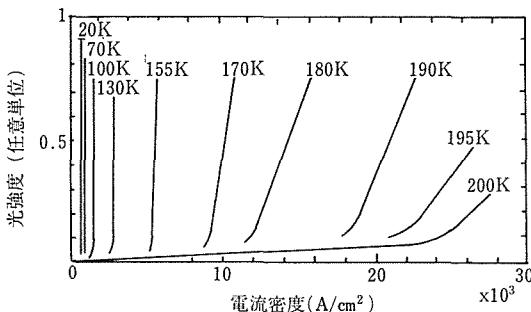


図19 ダブルヘテロ接合型レーザー素子の光強度の電流密度依存性

発光ダイオードと同じ弱い光しか出ないが、あるしきい値電流密度以上ではレーザ発振することがわかる。また、レーザ光の強度は素子の温度を上昇させるにともない低下するが、200Kまでは発振することがわかる。この素子も前述のシングルヘテロ接合型レーザ素子の場合と同様、単一波長における発振ではなく、いくつかの波長で同時に発振する。最も強度の強い発振線の波長の温度依存性を図20に示す。この図で実線あるいは点線は、他の研究者が光吸収特性等から求め

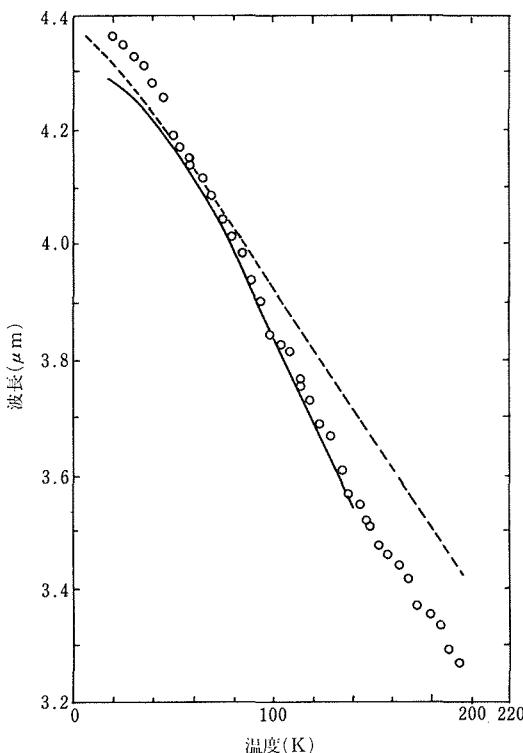


図20 ダブルヘテロ接合型レーザー素子の発振波長の温度依存性

たPbSのエネルギーギャップの温度依存性であるが、これと本研究において観測されたダブルヘテロ接合型レーザ素子の発振波長の温度依存性はよく一致しており、このレーザ光は、活性層であるPbS層からの発振光であることがわかる。また、このレーザの発振しきい値電流密度の温度依存性を図21に示す。この図より、しきい値電流密度は、65及び145Kに折れ曲がりをもつことがわかる。この折れ曲がりを境にしてレーザ素子における電流の損失機構が異なると考えられるが、詳細はまだ明らかではない。

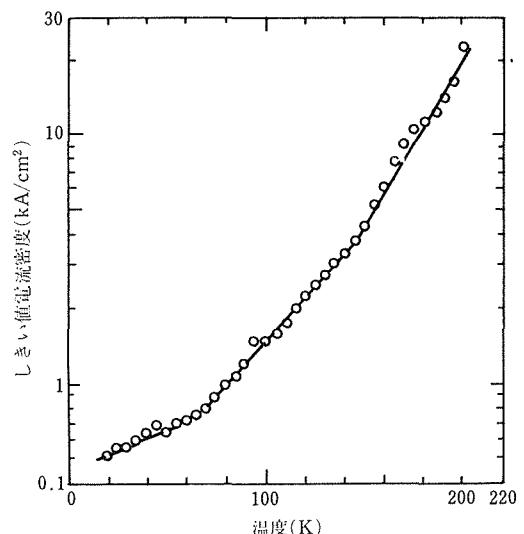


図21 ダブルヘテロ接合型レーザ素子の発振しきい値電流密度の温度依存性

### 3.3.2 微細加工技術の確立

フォトレジストMP1350をPbS単結晶(100)面基板上に約0.2 μmの厚さに塗布し写真6に示す最小線幅3 μmのパターンをマスクアライナーにより形成した。

エッチングパターンをフォトレジストのみで作製した試料について、2.7PaのCCl<sub>4</sub>を用いた反応性イオンエッチングを1分間施した場合の試料表面の走査電子顕微鏡写真を写真7に示す。この場合はPbSはエッチングされるが、フォトレジストも同時にエッチングされており、最初に描いたパターン通りのエッチングは行われていない。

次にプラズマCVD法によりPbS単結晶(100)面基板上にSiO<sub>2</sub>を約0.5 μm堆積させ、写真6と同じパターンを作製し、SiO<sub>2</sub>膜をフッ酸によりエッチングした後、フォトレジストを除去しSiO<sub>2</sub>膜によるエッチ

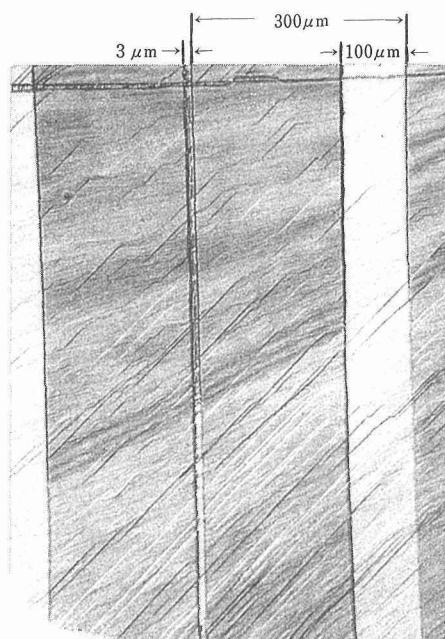


写真6 フォトレジストパターン

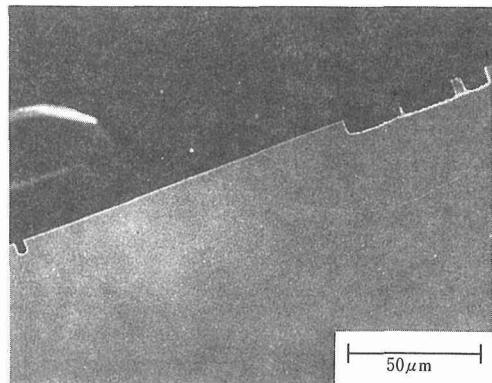


写真8 反応性イオンエッティングにより得られた試料断面のSEM写真

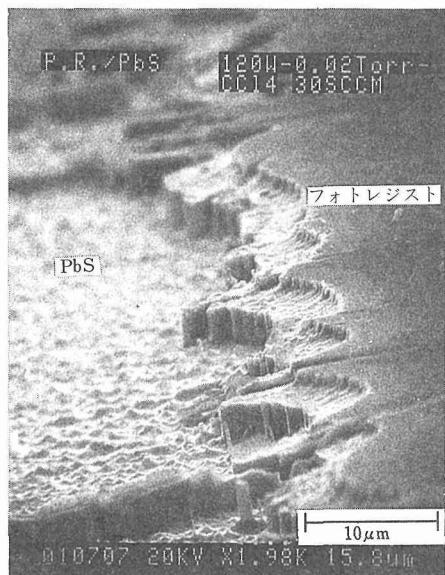


写真7 反応性イオンエッティングにより得られた試料断面のSEM写真

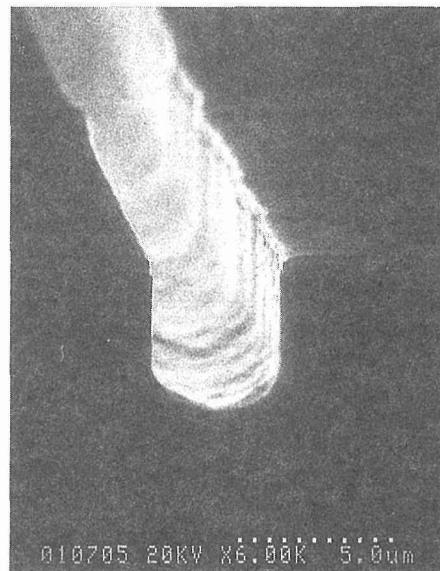


写真9 写真8の3 μm 線幅部分の拡大写真

れており、しかも溝の壁の部分は試料表面に対して垂直であり、サイドエッチもなく溝も5 μmと深い。

### 3.4 小括

各種炭化水素汚染気体小型迅速計測システム光源用レーザ素子として波長3~4 μm帯で波長可変になる高温動作型半導体レーザ素子を、4元固溶半導体 $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ を材料として分子線エピタキシャル結晶成長法により作製した。

得られたレーザ素子の最高動作温度は200Kであった。この値は、この波長領域における従来の波長可変半導体レーザ素子の最高動作温度60Kを大幅に上回っており、小型計測システムを確立するために必要な

ングパターンを作製した。この試料に対し、2.7Paの $CCl_4$ を用いた反応性イオンエッティングを5分間施した場合の試料断面の走査電子顕微鏡写真を写真8に、また3 μm 線幅のパターン部分の拡大写真を写真9に示す。この場合は、パターン通りのエッティングが行わ

液体窒素温度 (77K) 以上で発振する波長可変半導体レーザ素子を開発するという目的は達成された。

より実用的なレーザ素子の開発を目指して, PbS 単結晶に対する微細加工を試み,  $CCl_4$ を用いた反応性イオンエッチングにより幅  $3\ \mu m$  深さ  $5\ \mu m$  の垂直エッチングを行う技術を確立した。

#### 4 小型計測システムの開発と性能評価<sup>7,8)</sup>

##### 4. 1 はじめに

波長  $3\sim 4\ \mu m$  で発振する波長可変半導体レーザを用いた従来の赤外吸収分光システムは, レーザを動作させるために大型のヘリウム冷凍機が必要であり, また大気中の炭化水素気体を測定対象とはしていなかったため, 大型の密閉型長光路セルを使用しており, 分光システム全体は大きさ約  $100cm \times 300cm \times 100cm$ , 重量約 180kg と大型であり, 可搬型の計測システムとしては適さない。

本研究の結果開発された波長可変半導体レーザは液体窒素温度以上でも動作するため, このレーザを計測システムの光源として使うことにより大型のヘリウム冷凍機が必要ではなくなる。また, 大気中の炭化水素気体を測定対象とするためには, 大気開放型の長光路セルが新たに必要になる。

本章においては, 小型光源部の開発, この光源と大気開放型長光路セルから成る小型計測システムの開発及び小型計測システムの性能評価について述べる。

##### 4. 2 小型光源部の開発

前述したように  $PbCdSSe/PbS$  ダブルヘテロ接合レーザは液体窒素温度 (77K) 以上でも動作することが明らかになったので, 本研究においては次に, 計測システムの光源としてこのレーザを搭載できる小型の液体窒素クライオスタットを試作した。

クライオスタットの設計図を図 22 に示す。このクライオスタットは, レーザ素子を 2 個搭載でき, 波長  $3\sim 4\ \mu m$  帯で十分透明なサファイヤの窓をもち, 大きさは高さ 23cm, 直径 7.5cm の円筒状であり, 重量は液体窒素を充填した状態で 1.5kg である。このクライオスタットには液体窒素が約  $50cm^3$  充填できるが, これによりレーザの温度を連続 6 時間 77K に保持することができる。

波長  $3\sim 4\ \mu m$  帯で発振する従来の波長可変半導体レーザは, 最高 60K の温度でしか動作しなかつたため, このレーザ素子を冷却する大型のヘリウム冷凍機が必要であり, これが小型計測システムの確立に対し大きな障害となっていた。写真 10 に従来のヘリウム

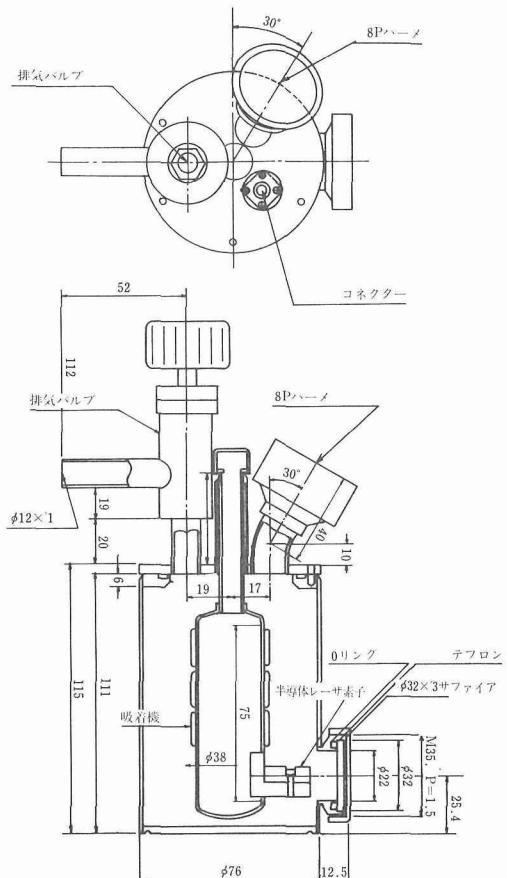


図22 小型光源部用クライオスタット

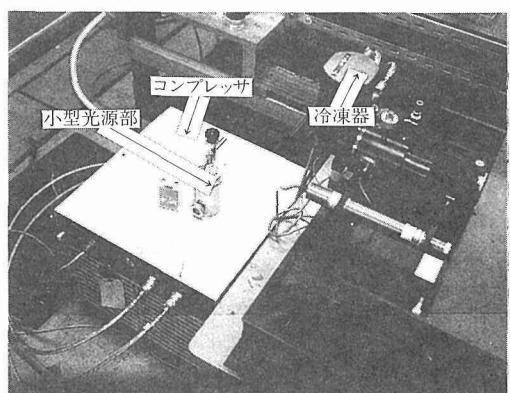


写真10 従来の分光システム光源部と本研究により開発された小型光源部

ム冷凍機による光源部と, 本研究において開発された小型の液体窒素クライオスタットによる光源部を同時に示す。従来のヘリウム冷凍機による光源部は大きさ

60cm×60cm×60cm のコンプレッサと約 30cm×30cm×20cm の冷凍機部分より構成されており、総重量は約 90kg である。これより、本研究において開発された小型光源部は、従来の光源部に比較し大幅に小型化されたことがわかる。

#### 4. 3 小型計測システムの開発

長光路セルの部分を大気開放型にし、前述の小型液体窒素クライオスタットに搭載した半導体レーザを光源とした炭化水素汚染気体計測システムを新たに試作した。計測システムの平面図を図 23 に、またその写真を写真 11 に示す。この計測システムは幅 30cm、長さ 90cm、重量約 10kg であり、波長可変半導体を用いた従来の赤外吸収分光システムに比較し、占有面積及び重量ともに 1/10 以下になっている。

この計測システムにおいては、半導体レーザから放

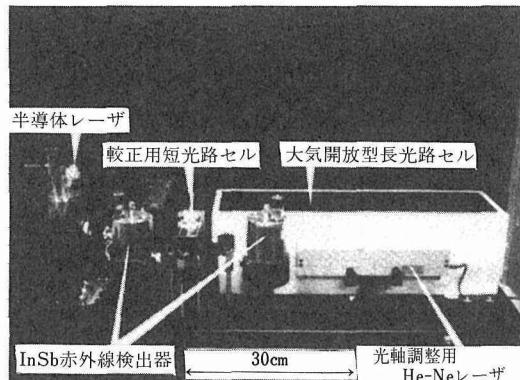


写真11 炭化水素汚染気体小型迅速計測システム

射される光はレンズにより集光され大気開放型の長光路セルに導入される。本研究において新たに試作した大気開放型長光路セルは、長さ 50cm の多重反射長光路セルであり、光路長は 2~50m の間で変えることができる。この長光路セルを通過した光は、液体窒素冷却の InSb 赤外線検出器により受光される。また長光路セルに入射する前のレーザ光は一部ビームスプリッターにより分離し、長さ 10cm の較正用短光路セルを通過し、液体窒素冷却の InSb 赤外線検出器により受光される。この 2 つの赤外線検出器の出力を電気的に処理することにより大気中の炭化水素汚染気体の濃度が計測される。

この信号処理法としては 2 次導関数分光法を採用した。2 次導関数分光法又は 2 次高調波法と呼ばれる方法は、微弱ではあるが鋭い形状のスペクトルを測定する方法として古くから用いられている。周波数  $f$  でレーザ光を FM 変調し、測定気体あるいは較正用気体を透過してきた光を赤外線検出器で受光し、その中の 2 次高調波成分のみをロックイン増幅器で增幅する。光源の FM 振幅が十分小さいとき、この 2 次高調波スペクトルは、吸収スペクトルの 2 次導関数に近づく。この 2 次導関数の最大振幅は吸収スペクトルの吸収量に比例するため、測定気体と較正用気体の 2 次導関数を比較することにより測定気体の濃度が計算できる。この時吸収スペクトルの極大吸収量を示す波長での 2 次導関数を測定するため、較正用気体の吸収スペクトルの 1 次導関数が 0 になる波長にレーザの波長をあわせる。この手順を、数種類の気体の吸収線に

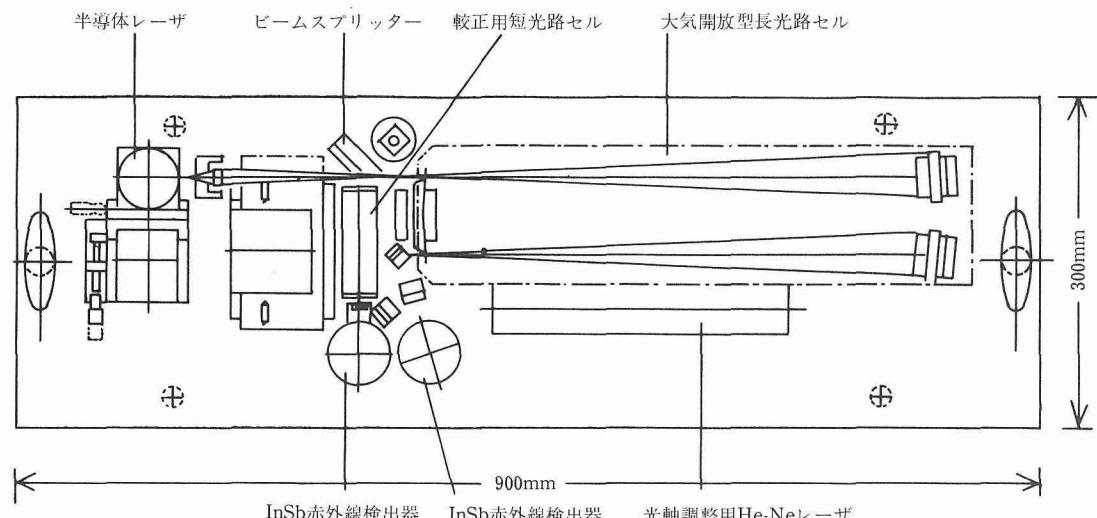


図23 炭化水素汚染気体小型迅速計測システム

対して短時間のうちに繰返すことにより、数種類の気体の濃度を迅速に計測することが可能になる。本研究においては、この2次導関数分光法により5種類までの気体濃度を計測できるスペクトラフィジックス社製のプログラムMTGAを8ビットCPUで駆動させることにより炭化水素汚染気体濃度の計測を試みた。

#### 4.4 小型計測システムの性能評価

本研究において試作した炭化水素汚染気体計測システムの性能を評価するため、大気中に存在する各種炭化水素汚染気体のうち最も存在量が多いと予想されるメタンを対象として、その量の時間変化を測定した。

較正用短光路セルに560Paのメタンを充填した場合の1次導関数スペクトルと2次導関数スペクトルを、波長4 $\mu\text{m}$ 付近で発振するPbCdSSe/PbSダブルヘテロ接合レーザに0.4212Aから0.4292Aの間でゆっくり変化する直流電流を流し、更に周波数1kHz振幅5mAの三角波を重畳することにより測定した。

メタンの最も強い共鳴吸収線は波長約3.3 $\mu\text{m}$ 付近に存在するが、波長3~4 $\mu\text{m}$ 帯においてはこれ以外の波長においても数多くの微細な共鳴吸収線が存在し、本測定においてはこれらの微細な吸収線を利用して測定結果を図24に示す。横軸の電流値の変化は、レーザ発振波長のわずかの変化に対応している。1次導関数が0になる付近で2次導関数が最大振幅をもつことがわかる。

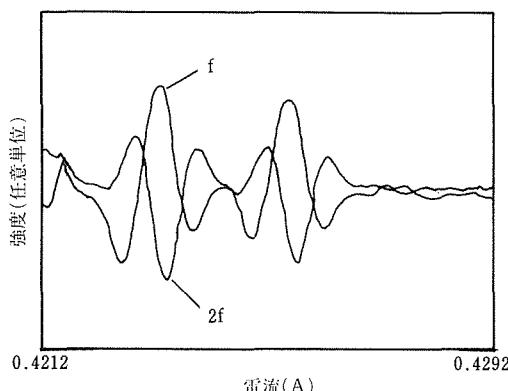


図24 メタンの吸収スペクトルの1次導関数fと2次導関数2f

更に較正用の短光路セルに560Paのメタンを充填した状態で、大気開放型長光路セルの光路長を2mに調節し、この長光路セルに窒素ガスで希釈した濃度1000ppmのメタンを導入排出する操作を行った場合のメタン濃度の時間変化を図25に示す。同図で、A

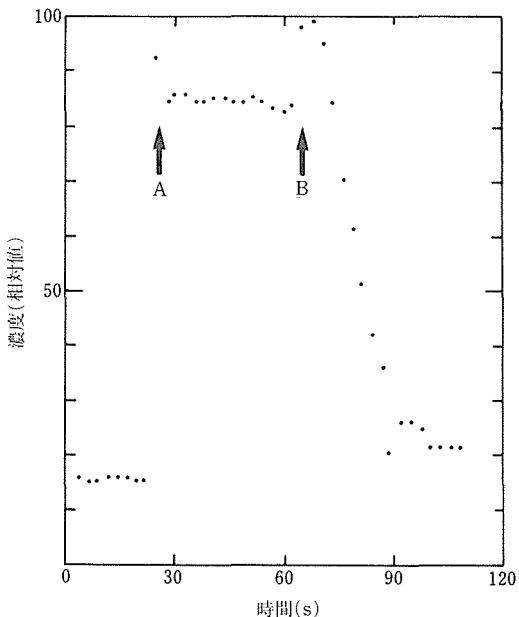


図25 炭化水素汚染気体計測システムで測定したメタン濃度の時間変化

においてメタンを導入し、Bでメタンを排出した。この図より、メタンの濃度は約2秒ごとに計測され、その導入排出に対応して濃度変化が実時間に近い形で測定できることが明らかになった。標準的大気中に存在するメタンの濃度は3~4ppmであるが、これは長光路セルの光路長を50mまで伸ばすことにより本計測システムにより測定できると考えられる。

#### 4.5 小括

液体窒素温度で動作する小型光源部及び大気開放型長光路セルを開発し、これらを搭載した炭化水素汚染気体小型迅速計測システムを試作し、その性能を評価した。

この小型計測システムは、波長可変半導体レーザを用いた従来の赤外吸収分光システムに比較し、占有面積及び重量とも1/10以下になっている。

このシステムによりメタン濃度の時間変化を測定した結果、2秒毎に測定が行われ、このシステムは実時間計測システムとして機能することがわかった。

#### 5 結言

本研究においては、まず波長3~4 $\mu\text{m}$ で波長可変になる可能性のある材料として4元系の鉛カルコゲナイト固溶半導体 $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ （ただしMはCd、MnあるいはGe）及びクロームカルコゲン化合物半導

体  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  をとりあげ、これらのレーザ材料としての適性を検討した。この結果  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  がこの材料として適していることを見出した。

つぎにこの  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  と  $\text{PbS}$  のダブルヘテロ接合型レーザを分子線エピタキシャル法により作製した。波長  $3\sim4\text{ }\mu\text{m}$  の間で波長可変になる従来のレーザは液体窒素温度 (77K) 以下でしか動作しなかったのに対し、このレーザは 200K という高温でも動作する。したがって波長可変半導体レーザを光源とする赤外吸収分光法により炭化水素汚染気体の濃度を計測する場合、従来レーザを動作させるために必要だった大型のヘリウム冷凍機が必要なくなり液体窒素冷却の小型光源が使えるようになった。

最後に液体窒素温度で動作する小型光源部及び大気開放型光路セルを開発し、これらを搭載した炭化水素汚染気体計測システムを試作しその性能を評価した。この結果、この計測システムは波長可変半導体レーザを用いた従来の赤外吸収分光システムに比較し、占有面積及び重量とも  $1/10$  以下になり、また実時間計測システムとして機能することが明らかになった。

## 参考文献

- 1) Pitts, J. N. : *Science*, **192** (1976), 111.
- 2) 田村光久, 松沢貞夫, 坂部 牧: 環境保全研究成果集, 昭和 55 年度版(1981), 50.
- 3) 増本 剛, 小口信行, 清沢昭雄, 高橋 聰: 環境保全研究成果集, 昭和 58 年度版(1984), 3-1.
- 4) 増本 剛, 小口信行, 清沢昭雄, 高橋 聰: 環境保全研究成果集, 昭和 59 年度版(1985), 3-1.
- 5) Calawa, A. R., Mroczkowski, J. A. and Harman, T. C. : *J. Electron. Mat.*, **1** (1972), 191.
- 6) 新居和嘉, 小口信行, 清沢昭雄, 高橋 聰: 環境保全研究成果集, 昭和 60 年度版(1986), 4-1.
- 7) 小口信行, 清沢昭雄, 高橋 聰, 橋本伸哉: 環境保全研究成果集, 昭和 61 年度版(1987), 3-1.
- 8) 小口信行, 清沢昭雄, 高橋 聰, 橋本伸哉: 環境保全研究成果集, 昭和 62 年度版(1988), 3-1.

## 研究発表

(口頭)

- 1)  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  系固溶半導体レーザ, 小口信行, 清沢昭雄, 高橋 聰, 増本 剛, 第 45 回応用物理学会学術講演会, 59, 10.
- 2)  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  系固溶半導体レーザ, 高橋 聰, 清沢昭雄, 小口信行, 増本 剛, 第 45 回応用物理学会学術講演会, 59, 10.
- 3)  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  固溶半導体の状態図および基礎的性質, 清沢昭雄, 小口信行, 高橋 聰, 増本 剛, 日本金属学会第 95 回大会, 59, 10.
- 4)  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  固溶半導体の状態図および基礎, 増本 剛, 高橋 聰, 小口信行, 清沢昭雄, 日本金属学会第 95 回大

会, 59, 10.

- 5) MBE による  $\text{PbS-PbCdSSe}$   $3\sim4\text{ }\mu\text{m}$  帯レーザの作製と発振特性, 小口信行, 清沢昭雄, 高橋 聰, 第 33 回応用物理学関係連合講演会, 61, 4.
- 6) Double-heterostructure  
 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y/\text{PbS}/\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  Lasers Grown by Molecular Beam Epitaxy. 小口信行, 清沢昭雄, 高橋 聰, 第 4 回分子線エピタキシ国際会議, 1986, 9.
- 7)  $\text{PbS}$  の MBE 成長時における RHEED 振動, 小口信行, 清沢昭雄, 高橋 聰, 橋本伸哉, 日本金属学会第 99 回大会, 61, 10.
- 8)  $\text{PbS}$  の MBE 成長時における RHEED 振動の観察, 小口信行, 清沢昭雄, 高橋 聰, 橋本伸哉, 第 34 回応用物理学関係連合講演会, 62, 3.
- 9)  $\text{PbS}$  強度振動を利用した  $\text{PbS}$  量子井戸の作製, 橋本伸哉, 小口信行, 秋葉重幸, 第 48 回応用物理学会学術講演会, 62, 10.
- 10) 中赤外光レーザダイオード用材料, 小口信行, 日本電子材料技術協会セミナー, 63, 1.

(誌上)

- 1) Preparation of Ferromagnetic Semiconducting  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  Thin Films by Molecular-Beam Deposition, Masumoto, K., Koguchi, N. and Takahashi, S., *Il Nuovo Cimento* **2D** (1983), 1798.
- 2) Optical-Absorption Spectra of Ferromagnetic Semiconducting  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  Thin Films, Koguchi, N., Masumoto, K. and Takahashi, S., *Il Nuovo Cimento* **2D** (1983) 1944.
- 3) 分子線蒸着法による強磁性半導体  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  薄膜の作製およびその光吸収特性, 高橋 聰, 小口信行, 増本 剛, 日本金属学会誌, **47** (1983), 970.
- 4) Double Heterostructure  
 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y/\text{PbS}/\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  Lasers Grown by Molecular Beam Epitaxy. Koguchi, N., Kiyosawa, T. and Takahashi, S., *J. Crystal Growth*, **81** (1987), 400.
- 5) New Quaternary Semiconductor Material  
 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  for Mid-IR Lasers. Koguchi, N., Takahashi, S. and Kiyosawa, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L2376.
- 6) New Quaternary Semiconductor Material  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  for Lattice-Matched Heterostructure Lasers with Emission Wavelength around  $3\text{ }\mu\text{m}$ . Koguchi, N., Kiyosawa, T. and Takahashi, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989), 1170.
- 7) Molecular Beam Epitaxial Growth and Photoluminescence of  $\text{PbS-PbCdSSe}$  Single Quantum Wells, Hashimoto, S., Koguchi, N., Takahashi, S. and Akiba, S., *J. Crystal Growth* **95** (1989), 599.
- 8) Lattice Parameter and Solid Solubility Range of Semiconducting  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  Alloy, Kiyosawa, T., Takahashi, S. and Koguchi, N., *Physica Status Solidi (a)*, **111** (1989), K21.
- 9) Phase Diagram of  $\text{PbS-PbSe-MnSe-MnS}$  System, Kiyosawa, T., Takahashi, S. and Koguchi, N., *Physica Status Solidi*, 投稿中.

## 特許

- 1) 固溶半導体レーザ用材料 (イ) 増本剛, 小口信行, 清沢昭雄, 高橋 聰, 特願昭 60-014406, 60, 1, 30.
- 2) 固溶半導体レーザ用材料 (ロ) 増本剛, 小口信行, 清沢昭雄, 高橋 聰, 特願昭 60-014407, 60, 1, 30.
- 3) 大気汚染測定装置, 小口信行, 高橋 聰, 清沢昭雄, 橋本伸哉, 特願昭 62-126000, 62, 5, 25.