

# 研究報告集 2

昭和56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 2

昭和 56 年 版

## 目 次

### 特 別 研 究

還元鉱の連続溶解還元技術に関する研究	1
--------------------	---

### 原 子 力 研 究

原子炉用バナジウム合金に関する研究（第 2 報）	23
ステンレス鋼強度に及ぼす中性子照射の影響に関する研究（中間報告）	51
核融合炉構造材料に関する基礎的研究（中間報告）	69

### 指 定 研 究

超電導材料に関する研究	90
強力材料に関する研究	112
超強力材料に関する研究 —2750 MPa 級マルエージ鋼の強靭化—	138

### 經 常 研 究

実験データの効率的処理とシステムに関する研究 —XY 記録計等でえられた図形データの処理システム—	158
析出型アルミニウム及びマグネシウム合金に関する研究	170
金属—ガス反応の物理化学的研究	185
金属材料の機器分析に関する研究	196
金属材料の酸素吸着と酸化に関する研究	210
疲れ破壊の応力解析による研究	224

### 受 託 調 査

クラフトグラフィーによる事故解析	238
------------------	-----

# 還元鉱の連続溶解還元技術に関する研究

特別研究

工業化研究部

中川龍一, 吉松史朗, 佐藤 彰, 福沢 章

尾崎 太, 笠原和男, 岩井良衛, 福沢安光

松本文明, 笠原 章, 荒金吾郎, 三井達郎

渡辺敏昭

昭和51年度～昭和53年度

## 要 約

溶鉱炉を用いないで鉄を生産する直接還元法は、高価な冶金用コークスを用いず、天然ガス、石油、一般石炭、原子力などの各種エネルギー源の使用が可能なため現在プラントの建設が増加している。しかしながら直接還元法は生産性の低さ、エネルギー原単位の高さなどの問題点のほか現行法では不純物の精錬ができず原料鉄鉱石の制約が厳しいなど、将来の発展を狹める要因を数多く抱えている。技術立国を目指す我国にとっては、これらのニーズに対して新しい技術開発をおこない、将来のグローバルな技術転移に備えることが急務であると考えられる。本研究は以上のような背景のもとで直接還元法を基点とした製鉄システムの生産性の向上と省エネルギー化をはかるためおこなわれているものである。研究は基礎的研究とこれに基づくベンチスケール、スケールアッププラントの操業実験の段階を追って進められている。

基礎研究においては、従来スクラップ溶解法に準じて還元鉄を溶解する方法が採られているため、還元鉄本来の物性に合った最適溶解法に関する研究が皆無であり、この観点から研究を進めている。この結果溶湯炭素量、スラグ塩基度、還元鉄に含まれる未還元鉄酸化物の含有量などの因子が還元鉄ペレットの溶解性に大きな影響を与えることが明らかとなり、純鉄ペレットとほとんど同等な溶解速度をもたらす最適条件の在存を示唆した新しい知見とその機構を提出した。この結果は本プロセスの基本的ノウハウとして採用され、予熱予備還元一溶解還元一製鋼の構成による連続化プロセスの中で活用されている。

ベンチスケール装置の実験においては、高還元率、低還元率還元鉄ペレットの連続装入を冷間、熱間装入により、供給量、金属化率、装入温度などの操業条件を変えて実験したが、金属化率が80%以下においても電力効率を損うことなく操業できることが確認された。特に20%近く脈石を含むダストペレットの溶解が順調におこなわれたことは溶解還元炉の高い溶解還元能を示したものと云える。

スケールアッププラントは、これらの結果に基づいて設計、試作され、現在定量的な実証試験操業に入っており、連続溶解還元法の確立を目指している。

## 1. 研究の背景

世界的なエネルギー・資源問題にもとづく経済変動が、技術先進国における鉄鋼生産の伸びを抑制しているが、一方良質の鉄資源とかエネルギー資源保有国においては、その多くの国が発展途上国という実情とあいまって、むしろ製鉄業への投資動向が強まってきており製鉄業界の一つの転機を迎えている感がある。

現行の製鉄体系の主流はもちろん高炉一転炉法であるが、この製鉄ルートは我国に象徴されるごとくスケールメリットを追求する方向で発展し、巨大投資を必要とすることや、良質原料炭不足への不安などの要因から、発展途上国で製鉄業を考慮する場合よほどの好条件がそろわぬ限り採用は困難になってきている。

これに対して直接還元法は、エネルギー資源立地の性格が強いプロセスとして発達し、事実天然ガスなど

を豊富に産出するメキシコ、ベネズエラなどでもっともその具体化が進んでいる製鉄法である。現在発展途上国ではその鉄鋼需要も比較的低く、且初期投資額も低いという理由から、この直接還元法を選択する情勢にあり、その生産量は1985年には5000万t/年台にも達すると云われている。<sup>1)</sup>

この製鉄システムの形態は、直接還元法—電気炉製鋼法が主体となり、<sup>2)</sup>その規模と経済性の関係からミニミル指向が一般的と考えられている。然しながら現在の直接還元法では一基最大2000t/日で、その多くは1000t/日程度の規模であることから、今後の発展を見るためにはその生産性の向上をはかることが急務であると考えられる。また現在最も開発が進んでいると考えられるシャフト炉法をはじめ流動層法などの製品は、還元温度の関係から製品の再酸化の問題があり、一般的には不活性化処理のための冷却工程が必要で、そのエネルギー損失はかなり大きなものとなっている。エネルギー多消費産業である製鉄業の省エネルギーは永久の命題であることを考慮すると、冷却工程を省略した溶解工程との一貫化もまた今後の発展の大きな要素として考えられよう。さらに還元鉄の溶解工程には現在既存のスクラップ溶解用電気炉が流用されているが、直接還元法では工程中での不純物の精錬がほとんど期待できないことや、電気炉溶解工程では生産性向上、電力原単位低減のため精錬期を省略する方向にあるので、原料鉄鉱石の品質に厳しい制約が課せられている。しかしながら直接還元法を基点とする製鉄システムが、原料を商品位鉱石のみ対象にしていては将来の発展は望めず、この観点からも精錬を含めた専用溶解炉もしくは溶解プロセスの開発が望まれている。<sup>2)</sup>

本研究は、以上の様な背景のもとで直接還元法を基点とする製鉄ルートの総合的な生産性の向上と省エネルギー化をはかり、将来のグローバルな技術転移に備えての新技術の開発を目的におこなわれているものである。

研究は従来主として製造者側にたって研究されてきた還元鉄の物性と溶解性について、使用者側すなわち電気炉溶解の立場から系統的に基礎研究をおこない、最も効率のよい溶解条件を把握するとともに、これらの結果に基づくプロセス構成について、ベンチスケール、スケールアッププラントの段階を追って操業実験によりこれを確立する方向で進められている。

## 2. 溶解還元法の基礎的研究

### 2. 1. 還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度

本研究では還元ペレットを使用する側から、ペレットを製造する側に情報を提供することを目的とし、溶鉄上に添加された還元鉄ペレットの溶解速度におよぼす溶鉄温度、溶鉄の炭素量、ペレットに含有する造渣剤成分の影響等について検討を行った。

#### 2. 1. 1. 実験方法

図1にタンマン炉を用いた実験装置の概略図を示す。黒鉛円筒を発熱体とするタンマン炉で、炭素飽和溶鉄を用いるときは黒鉛るつぼを、0.2~4% Cの炭素量の溶鉄を用いるときはアルミナるつぼを使用した。るつぼの寸法は内径55mm、高さ190mmである。還元鉄ペレットは還元鉄粉をダイスとポンチを用いて60t油圧プレスで圧縮成形して製造した。ペレットの重さは70g、断面積が7cm<sup>2</sup>の円筒形であった。用いた還元鉄粉は高純度で微細なヘガネス鉄粉と、低純度で粗大な流動還元鉄粉とである。添加剤には酸化第二鉄(特級試薬)、アルミナ(一級試薬)、生石灰粉(95.2%CaO)、シリカ粉(99.8%SiO<sub>2</sub>)、カーボン粉(固定炭素98%以上)、石灰粉(固定炭素50%、揮発分40%)を用いた。

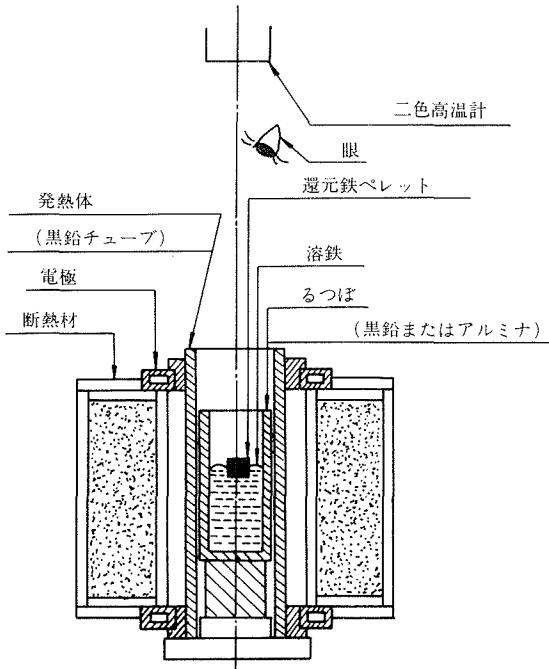


図1 実験装置の概略図

溶解速度を測定する実験は以下の手順で行った。圧縮成形後の還元鉄ペレットの重さを直視天秤で、高さをマイクロメーターで測定し、密度を求めた。るつぼに1.5kgの鉄を溶解し、所定の温度で30分間保持する。

温度の測定は消耗型熱電対を用いたが、同時に二色高温計でモニターした。溶鉄の温度上昇速度を2分間で5°Cに設定して電源タップを調整し、実験温度を確認してから内径5mmの石英管で溶鉄の分析試料を採取した。この後還元鉄ペレットを静かに溶鉄上に添加し、ペレットの溶鉄中への溶解速度を測定した。ペレットの溶解に要する時間を、ペレットが溶鉄上に添加されてから溶解して完全に消え去るまでを肉眼で観察し、ストップウォッチで測定した。再現性を確かめるため、各条件について最少2回の実験を行った。

予備実験の結果、還元鉄粉から製造した還元鉄ペレットは成形圧力が4t/cm<sup>2</sup>の場合に再現性が最も良好だったので、本実験では特に示す場合を除き、上記成形圧力を用いた。溶解速度におよばすペレットの密度の影響およびペレットを溶解するに必要な熱量の影響は小さい。

## 2. 1. 2. 実験結果および考察

図2はヘガネス鉄粉からのペレットの炭素飽和溶鉄中への溶解速度におよばす溶鉄の温度の影響を示す。溶解速度と溶鉄温度は1,400~1,600°Cの範囲ではほぼ直線関係にあり、1,400°C以下では急激に減少し、1,600°C以上ではほとんど一定になる。過熱温度が約100°Cの製鋼用の溶鉄を得ることを考えると、炭素含有量1.5~2%の場合、約1,520°Cとなること、さらに文献<sup>3)</sup>からも約1,520°Cが実際操業で用いられていることから以下の実験では溶鉄温度を1,520°Cとした。

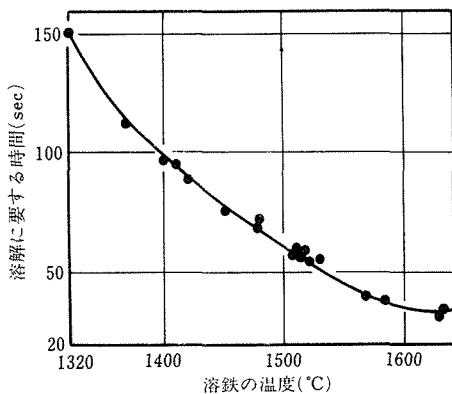


図2 ヘガネス鉄粉からのペレットの炭素飽和溶鉄中への溶解速度におよばす溶鉄の温度の影響

図3はヘガネス鉄粉からのペレットの1,520°C溶鉄中への溶解速度におよばす溶鉄の炭素量の影響を示す。溶解速度は炭素量が約1.5%以下になると急激に減少し、3~5%の範囲ではほぼ一定である。

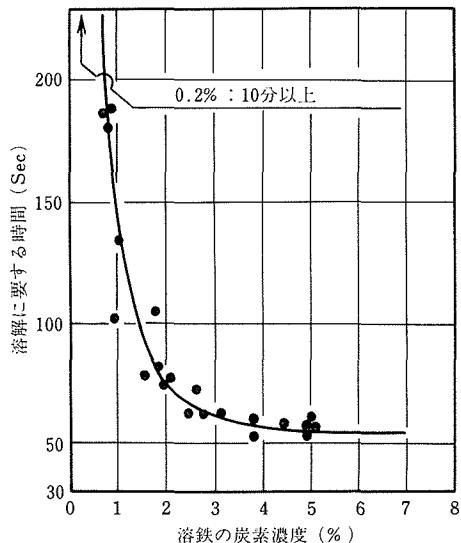


図3 ヘガネス鉄粉からのペレットの1,520°C溶鉄中への溶解速度におよばす溶鉄の炭素量の影響

図4はヘガネス鉄粉からのペレットの1,520°C炭素飽和溶鉄中への溶解速度におよばすペレット中のCaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCaO-SiO<sub>2</sub>(CaO/SiO<sub>2</sub>=1)量の

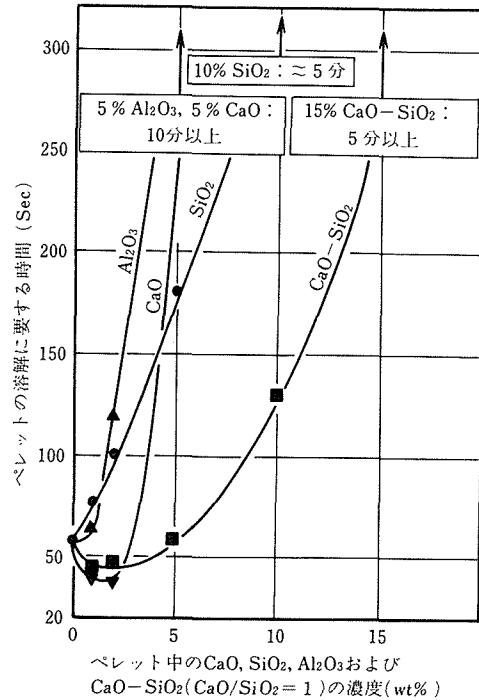


図4 ヘガネス鉄粉からのペレットの1,520°C炭素飽和溶鉄中への溶解速度におよばすペレット中のCaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCaO-SiO<sub>2</sub>(CaO/SiO<sub>2</sub>=1)量の影響

影響を示す。 $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は少量の添加でも溶解速度を著しく減少させる。特に、5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のペレットは溶鉄上に10分以上浮上した後でも円筒形のままであった。 $\text{CaO}$  を添加したペレットの溶解速度は1~2%  $\text{CaO}$  の場合は無添加の場合より大きいが、5%  $\text{CaO}$  の場合はきわめて小さい。低融点のスラグを形成する組成の  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  を添加したペレットの溶解速度は少量の場合増大するが、5%以上になると減少する。

1,520°C の炭素飽和溶鉄上に5分以上溶解せずに浮上していた還元鉄ペレットの溶解界面に形成されたスラグ層のミクロ組織を調査した結果、溶解界面にスラグ層が形成すると、ペレット中の鉄と溶鉄との接触が阻害されることになり、溶解速度が著しく減少するものと考えられる。5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1$ ) を含有する還元鉄ペレットの溶解界面に形成されたスラグ層をEPMAで面分析した結果、スラグ層中に多量の鉄が存在していた。このスラグ層はペレット中に含有された造渣剤成分が溶解の進行によって濃縮凝集され、鉄を一部含有したまま緻密な難溶性のスラグになつた結果形成されたものと考えられる。このような緻密で難溶性のスラグ層が溶解界面に形成されると、ペレット中の鉄が溶鉄と接触できなくなり、溶解速度が著しく減少すると言える。

### 2. 1. 3. 結論

還元鉄粉を圧縮成形したペレットを溶鉄上に添加して、ペレットの溶解速度におよぼす諸因子の影響を調べ、以下の結果を得た。

(1) 還元鉄ペレットの溶鉄上における溶解速度と炭素飽和溶鉄の温度とは1,400~1,600°Cの範囲でほぼ比例関係にあり、1,400°C以下では溶解速度が急激に減少し、1,600°C以上では溶解速度はほとんど増大しない。

(2) 還元鉄ペレットの溶鉄上における溶解速度は溶解温度が1,520°Cのとき、溶鉄の炭素量が1.5%以下になると急激に減少するが、3~5% Cの範囲ではほとんど変らない。

(3) 還元鉄ペレットに含有される造渣剤成分は少ないほど、また低融点のスラグを形成する組成ほどペレットの溶解速度が大きい。

(4) 還元鉄ペレットが溶鉄上で溶解する際に溶解面に難溶性スラグが形成されると溶解速度は著しく減少する。

### 2. 2. 低還元率還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度

本研究では溶解と同時に起こる還元反応が重要となる低還元率還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度を還元反応の結果発生するCOガス量を測定することによ

って求め、溶解速度におよぼす諸因子の影響について検討した。

#### 2. 2. 1. 実験方法

図5に3kg雰囲気タンマン炉を用いた実験装置の概要を示す。発生するCOガス量は積算型の湿式実験用ガスマーテーを用いて測定した。このメーターの測定範囲が5~3,100ℓ/hであったので、COガス発生の終了点を検出するため常時約60ℓ/hのN<sub>2</sub>ガスを流した。

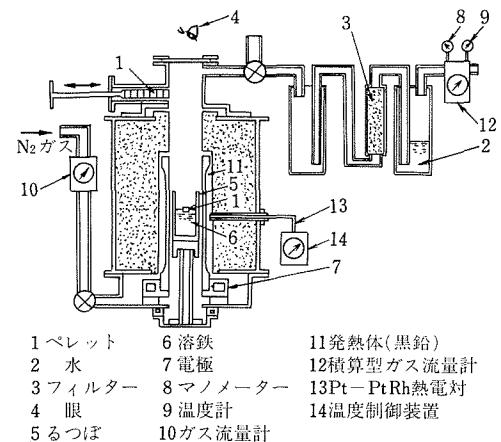


図5 実験装置の概略図

炉の加熱温度はPR-6/30熱電対とSCRにより±5°Cに制御され、溶鉄の温度はPt-PtRh熱電対で確認した。

溶解材はあらかじめ高周波溶解炉中の黒鉛るつぼで電解鉄と炭素から溶製したFe-C合金と電解鉄を用いた。炭素飽和溶鉄を用いる実験では黒鉛るつぼを、これ以外の炭素量の溶鉄を用いる場合はアルミナるつぼを使用した。るつぼの寸法は内径55mm、高さ190mmで、溶鉄の量はるつぼのほぼ半分となる約1.5kgとした。溶鉄の炭素量は石英管で採取した試料を分析して得た。

還元鉄ペレットはヘガネス鉄粉と特級Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試薬および添加剤粉末を混合し、断面積7cm<sup>2</sup>のダイスとポンチを用い、4t/cm<sup>2</sup>の圧力を円筒形に圧縮成形した。ペレットの重さは70gとした。添加剤粉末としてはCaO, CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C およびあらかじめ溶解後粉碎したスラグを用いた。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量はおもに10, 20, 40%、添加剤量としてはおもに2, 5, 10%とした。ヘガネス鉄粉, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C は前節の実験に用いたものと同じであり、CaCO<sub>3</sub>は一級試薬、スラグは組成が43%CaO, 48%SiO<sub>2</sub>, 9%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で粒径は0.5mm以下であった。圧縮成形後のペレットの重さを直視天秤で、高さをマイクロメーターで

測定して密度を求めた。

実験手順は以下の通りである。N<sub>2</sub> 雰囲気中で溶解された溶鉄の表面の黒鉛を N<sub>2</sub> ガスを流しながらかき取り、さらに少量の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加して溶鉄の表面を清浄にする。溶鉄を攪拌した後、分析試料を採取し、のぞき窓を密閉する。密閉 5 分後より 2 分間 N<sub>2</sub> ガス流量を 30 秒ごとに記録し、あらかじめ炉の上部に装入されていたペレットを溶鉄上に落下させる。ペレットが溶鉄上に落下した時を起点として 5 秒ごとにガスマーテーの目盛を記録する。この記録は肉眼でペレットの溶解が終了したことを確認後 2 分間続ける。実験の再現性を確認するため、各条件について最少 2 回実施した。

CO ガス発生量は測定された流量から N<sub>2</sub> ガス流量を減じ、圧力と温度の補正をして求めた。この CO ガス発生量を横軸とするグラフから溶解終了点を決定した。

## 2. 2. 2. 実験結果および考察

図 6 は 1,520°C の炭素飽和溶鉄上に添加された還元鉄ペレットの溶解速度におよぼす Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量の影響を示す。溶解速度は 2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 近傍で著しく大きくなり、15~60% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量が増加するにしたがって減少している。70% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以上では溶解速度は著しく減少する傾向にある。

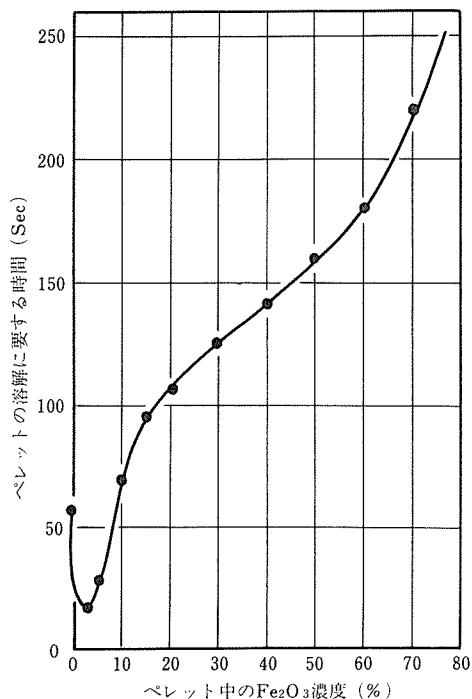


図 6 1,520°C の炭素飽和溶鉄上に添加された還元鉄ペレットの溶解速度におよぼす Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量の影響

図 7 は還元鉄ペレットの炭素飽和溶鉄中への溶解速度におよぼす溶鉄の温度とペレット中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量の影響を示す。溶解速度は高温ほど、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量が低いほど高いことが示されている。しかし、1,570°C と 1,620°C では溶解速度に大きい差はない。

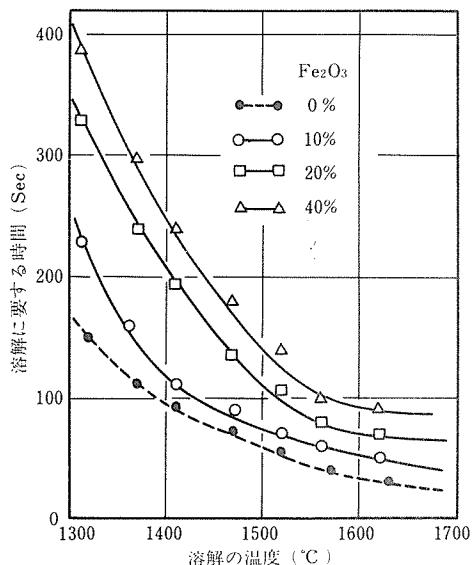


図 7 還元鉄ペレットの炭素飽和溶鉄中への溶解速度におよぼす溶鉄の温度とペレット中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量の影響

図 8 は還元鉄ペレットの 1,520°C 溶鉄中への溶解速度におよぼす溶鉄の炭素量とペレット中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量の影響を示す。0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のペレットの溶解速度は溶鉄中の炭素量が高いほど大きいのに対して、10, 20, 40% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のペレットの溶解速度はそれぞれ 3.3, 3.0, 2.5% C 近傍で最大値を示す。溶鉄中の炭素量が 1% 以下になると溶解速度は著しく減少している。また、黒鉛るつぼを用いた飽和炭素 (5.2%) の場合、10, 20, 40% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のペレットの溶解に要する時間はそれぞれ 70, 105, 140 秒であり、アルミナるつぼを用いた場合の高炭素量での溶解に要する時間より短いことがわかる。

低還元率還元鉄ペレットの溶鉄中へ溶解する過程はペレット中の残存酸化鉄の還元反応が重要な役割を果すものと考えられるが、本実験では 40% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のペレットでもほとんど固体のまま溶鉄中へ溶解することが観察されたので、反応界面々積を考慮しないみかけの活性化エネルギーを求めた。0, 10, 20, 40% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のペレットのみかけの活性化エネルギーはほぼ同じ 33kcal/mol が得られたが、酸化鉄を含有しないペレットの溶

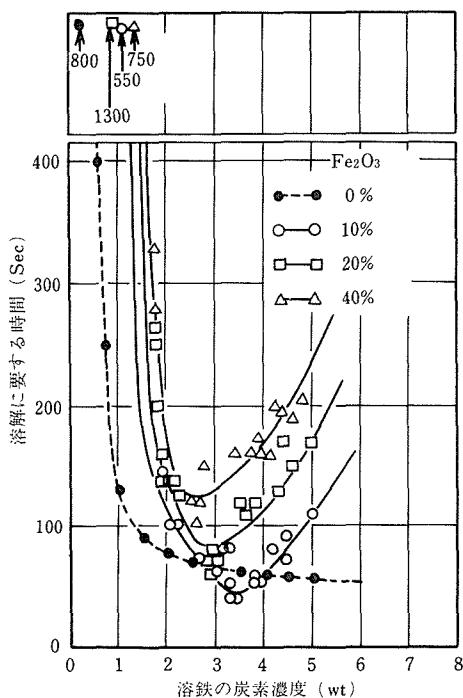


図8 還元鉄ペレットの1,520°C 溶鉄中への溶解速度における溶鉄の炭素量とペレット中の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 量の影響

解過程は熱移動によって律速されることが確認された。

### 2. 2. 3. 結論

溶解速度におけるペレットの組成および溶鉄の温度と炭素量などの影響について検討し、以下の結果を得た。

(1) 炭素飽和溶鉄中への溶解速度は15~60%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の範囲で  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量の $-0.5$ 乗に比例し、2~10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ではこれより増大し、70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  以上ではこれより減少する。

(2) 溶鉄上に溶融スラグがない場合、10, 20, 40%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含有するペレットの1,520°C 溶鉄中への溶解速度はそれぞれ3.3, 3.0, 2.5% C 近傍で最大値を示した。

### 2. 3. 還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度におけるペレット中酸化鉄の種類の影響

還元鉄、半還元鉱を原料とする連続製鉄プロセスの開発研究において、これらのペレットの溶鉄中への溶解挙動がきわめて重要であることを明らかにした。<sup>4)~7)</sup> これらの研究においては鉄粉、酸化鉄粉および各添加剤からペレットを円形筒に圧縮成形して実験に用いたが、実際の工業的に製造されたペレットでは含有される酸化鉄の種類が還元率によって相違すること、圧縮

成形したペレットが70あるいは50 g であるのに比べ約15 g と小さいことなどが溶解速度に影響すると考えられた。

#### 2. 3. 1. 実験方法

工業的に製造された還元鉄ペレット中の酸化鉄の種類を粉末試料のX線回折によって同定した。ペレットの製造に用いたヘガネス鉄粉、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉(特級試薬)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉(一級相当試薬)および $\text{FeO}$  粉(一級相当試薬の $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を還元したもの、93.8%  $\text{FeO}$ )を標準試薬として使用し、ASTMカードの補助とした。シャフト炉による脈石成分含有量の少ない96%金属化率のペレット、脈石成分の多い55%金属化率のペレットおよびロータリーキルンによる脈石成分の多い84%金属化率のペレットの大、中、小の粒度のものについてX線回折を行った。

還元鉄ペレットの溶解に要する時間の測定は前節と同じ3 kg 雰囲気タンク炉を主とする装置を用いて行った。還元鉄ペレットは鉄粉と酸化鉄粉4 t/cm<sup>2</sup>で円筒形に圧縮成形して製造し、酸化鉄含有量はペレット中の酸素含有量がおもに3.0, 6.0, 12.0 wt%とした。

#### 2. 3. 2. 実験結果および考察

表1は工業的に製造された還元鉄ペレットのX線回折の結果を示す。鉄および各酸化鉄の強度の順番はASTMカードおよび試薬の回折線強度から決定した。還元鉄ペレットの密度における酸化鉄の種類と量の影響を同一酸素含有量で比較すると、酸素量が5 wt%以上では $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の順に高い密度を示すことが明らかになった。

図9は還元鉄ペレットの1,520°C 炭素飽和溶鉄中への溶解に要する時間におけるペレット中の酸化鉄の種類と量の影響を示す。溶解に要する時間は0.5~1.5%の酸素量で最短となり、5%以上では酸素量の増加と共に増加している。溶解に要する時間における酸化鉄の種類の影響は小さいが、5%以上の酸素量では $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ の順に溶解に要する時間は短いことが示されている。

図10は(a)  $\text{FeO}$  および(b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を含有する還元鉄ペレットの炭素飽和溶鉄中への溶解に要する時間における溶鉄温度の影響を示す。 $\text{FeO}$  量が多く、温度が低いときに溶解に要する時間は著しく長い。13.5%  $\text{FeO}$  のペレットの溶解に要する時間は1,520~1,620°Cの範囲でほとんど同じであることが、ペレットの製造からの再実験によって確認された。また、21.8%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のペレットの溶解に要する時間が1,320と1,370°Cで43.5%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のものより長いことも再実験によって確

表1 工業的に製造された還元鉄ペレットのX線回折強度

20*	スタンダード**	ペレット***			
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
99.7	I-2	95	40	44	96
77.3	I-3	56	23	23	58
74.2	M-3	—	7	32	38
72.0	W-3	9	—	22	32
67.3	M-5	—	—	20	17
63.5	H-3	—	—	—	28
61.5	C-2	—	6	—	12
57.9	H-5	11	—	—	26
52.4	I-1	300	250	250	300
50.4	M-4	14	—	26	30
49.1	W-1	17	—	71	56
42.2	W-2	15	—	39	50
41.4	M-1, H-2	—	15	114	114
38.5	H-1	—	—	—	76
36.6	C-1	—	23	8	22
35.0	M-2	—	6	21	47
33.5	C-3	—	9	—	—
27.9	H-4	—	—	—	30

\*:  $\lambda = 1.79021\text{Å}$ 

\*\*: I: 純鉄, W: ウスタイト, H: ヘマタイト, M: マグネタイト, C: カルシウム, アルミニウム, シリケイト, 数字は強度の順序を示す。

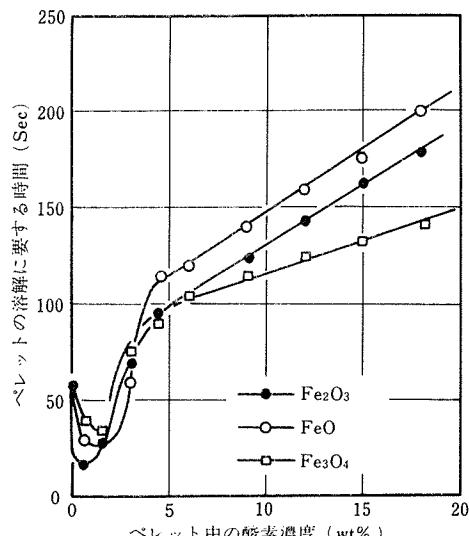
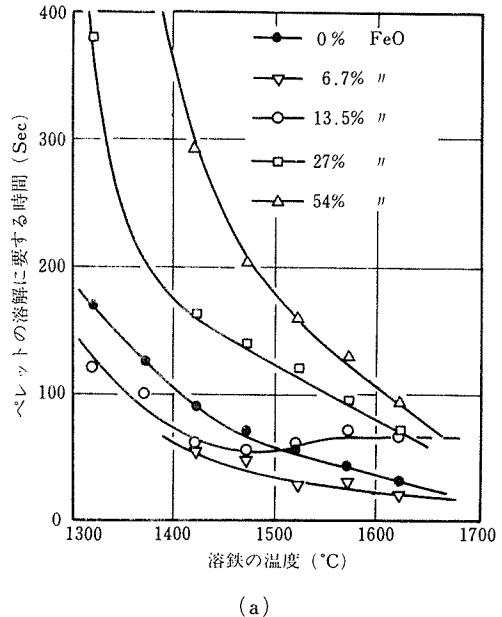
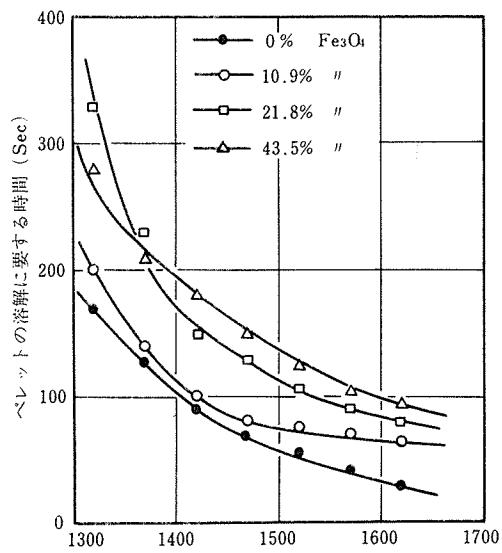
\*\*\*: No. 1: シャフト炉による金属化率96%のペレット, 5.7~9.5mm $\phi$ .  
No. 2: ロータリーキルンによる金属化率84%のペレット, 約14mm $\phi$ .  
No. 3, No. 4: シャフト炉による金属化率55%のペレット, 2.8mm $\phi$ 以下および5.7~9.5mm $\phi$ .

図9 還元鉄ペレットの1,520°C炭素飽和溶鉄中の溶解に要する時間におよぼすペレット中の酸化鉄の種類と量の影響。



(a)



(b)

図10 (a) FeO および (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を含有する還元鉄ペレットの炭素飽和溶鉄中への溶解に要する時間におよぼす溶鉄温度の影響

かめた。

図11は(a) FeO および (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を含有する還元鉄ペレットの1,520°C溶鉄中への溶解に要する時間におよぼす溶鉄の炭素量の影響を示す。ペレットの重量は50gであった。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するペレットの場合と同様に、FeOあるいはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を含有するペレットの

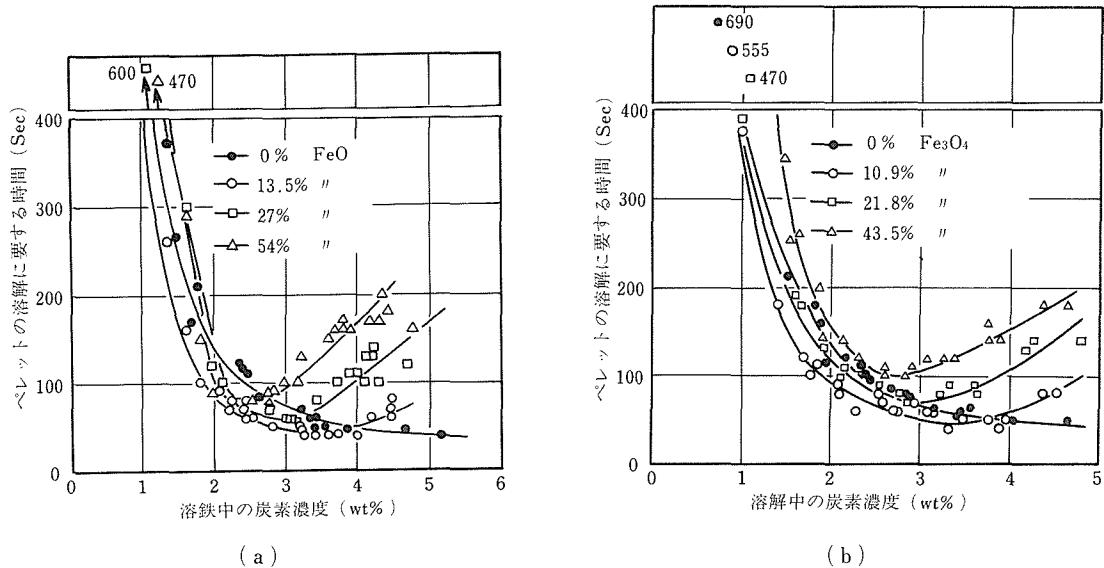


図11 (a) FeO および (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を含有する還元鉄ペレットの1,520 ℃溶鉄中への溶解に要する時間におよぶ溶鉄の炭素量の影響。

溶解に要する時間は2.5~3.5%Cにおいて最短となり、1.5%C以下では著しく長いことが示された。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するペレットの溶解速度の温度依存性は酸化鉄を含有しないペレットのものと同一で、みかけの活性化エネルギーは33kcal/molを得た。<sup>8)</sup> 13.5% FeOペレットの高温側と54% FeOペレットの低温側を除いて、FeOを含有するペレットの溶解速度の温度依存性は酸化鉄を含有しないペレットのものとほぼ同一で、みかけの活性化エネルギーも33kcal/molであることが示された。これに対して10.9% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ペレットの低温側での溶解速度の温度依存性は酸化鉄を含有しないペレットのものとほぼ同一であるが、21.8% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の高温側および43.5% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ペレットの溶解速度の温度依存性は酸化鉄を含有しないペレットのものより低く、みかけの活性化エネルギーは21kcal/molであった。

### 2. 3. 3. 結論

鉄粉と酸化鉄粉から還元鉄ペレットを円筒形に圧縮成形し、ペレットの溶鉄中への溶解速度におよぶ酸化鉄の種類とペレット重量の影響について調べ、以下の結果を得た。

(1) 工業的に製造された還元鉄ペレット中の未還元酸化鉄として、高還元率のものではFeO、低還元率のものではFeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が確認された。

(2) ペレット中の酸素量が同じとき、酸化鉄の種類による溶解速度の相違は小さく、溶滓のあるときはほとんど相違は認められない。

(3) FeOまたはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を含有する還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するものと同じく溶鉄中の炭素量が2.5~3.5%において最大となった。

(4) 最大溶解度を示す炭素量以下において、FeOを含有するペレットの溶解速度は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するものと同じく溶鉄の炭素量の約2.4乗に比例し、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を含有するペレットでは約1.9乗に比例した。

(5) FeOを含有するペレットの溶鉄中への溶解のみかけの活性化エネルギーは一部を除いてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するペレットと同じ33kcal/molであった。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を含有するペレットの10.9%の低温側では33kcal/mol、21.8%の高温側および43.5%では21kcal/molの値が得られた。

### 2. 4. 還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度におよぼす溶滓の影響

溶鉄上に溶滓がない場合の還元鉄ペレットの溶解速度におよぼす諸因子の影響については既に示したが、他方、実際に還元鉄ペレットを溶解するときには、ペレット中の脈石成分が溶滓になること、電弧炉ではアークの安定のために溶滓を必要とすることなどから溶鉄上には溶滓のある場合を考慮しなければならない。したがって、溶鉄上に溶滓があるときの還元鉄ペレットの溶解挙動が重要と考えられるので、溶解速度におよぼす溶滓の影響について検討した。

#### 2. 4. 1. 実験方法

実験に使用した装置は3kg雰囲気タンマン炉で、アルミなるつぼを用いると溶滓がるつぼに浸透し、組成

が大きく変化するため黒鉛るつぼのみを用いた。るつぼの寸法は内径55mm、高さ190mmであった。溶解材はあらかじめ高周波炉内の黒鉛るつぼで電解鉄と炭素から溶製した鉄-炭素合金を用い、飽和炭素溶鉄についてのみ実験を行った。

還元鉄ペレットはヘガネス鉄粉、 $Fe_2O_3$ 粉および添加剤粉を混合し、圧力4t/cm<sup>2</sup>で円筒形に圧縮成形した。添加剤粉としてはCaO(95.2%CaO)、 $CaCO_3$ (一級試薬)、 $SiO_2$ (99.8% $SiO_2$ )、 $Al_2O_3$ (一級試薬)、C(98%C以上)および下記の塩基度1のスラグを用いた。添加量はおもに2, 5, 10%とし、ペレットの重さは予備実験で70gとした場合、溶滓のスプラッキングが激しく、溶滓がるつぼの外に飛散したため50gにした。同様に40% $Fe_2O_3$ の場合にも溶滓のスプラッキングが激しく、正確なデータが得難いと考えられたので、 $Fe_2O_3$ の含有量はおもに5, 10, 20%とした。ペレットの密度は圧縮成形後、重さを直視天秤で、高さをマイクロメーターで求めた。0, 5, 10, 20% $Fe_2O_3$ のペレットの密度はそれぞれ6.5, 6.3, 6.1, 5.5g/cm<sup>3</sup>であった。

実験に用いたスラグはあらかじめ高周波炉内の黒鉛るつぼで溶製し、0.5mm以下に粉碎した。塩基度を0.5, 1, 2とするスラグの分析値はそれぞれ33.0%CaO-57.6% $SiO_2$ -9.4% $Al_2O_3$ 、43.5%CaO-44.1% $SiO_2$ -12.4% $Al_2O_3$ 、56.2%CaO-31.8% $SiO_2$ -12.0% $Al_2O_3$ であった。塩基度が2のスラグは溶製後の大気冷却中に自然崩壊した。溶滓量が100gのとき、溶滓の密度<sup>9)</sup>を約2.5g/cm<sup>3</sup>とすると、るつぼの内径が55mmであるから溶滓の厚さは約17mmである。

実験手順は以下のようである。 $N_2$ 雰囲気中で溶解された溶鉄表面の黒鉛をかきとり、さらに少量の $Fe_2O_3$ を添加して溶鉄表面を清浄にする。溶鉄を攪拌した後、石英管で分析試料を採取する。所定の重量のスラグを溶鉄上に添加し、のぞき窓を密閉してから10分間保持しスラグを溶解する。ただし、 $CaF_2$ (一級試薬)、 $MgO$ (一級試薬)の影響を検討するときはあらかじめ所定の量を秤量し、よく混合してから溶鉄上に添加後15分保持する。その後 $N_2$ ガス流量を30秒ごとに2分間記録し、あらかじめ炉の上部に装入されていたペレットを溶鉄上に落下させる。ペレットが溶鉄上に落下したときを起点として5秒ごとにガスマーティーの目盛を記録する。目盛の記録は肉眼で溶滓の表面がペレットの添加前と同様に静かになった後、2分間続ける。各条件について2回以上の実験を行って再現性を確認した。

#### 2. 4. 2. 実験結果および考察

図12は塩基度1で、100gの溶滓が1,520°Cの炭素飽

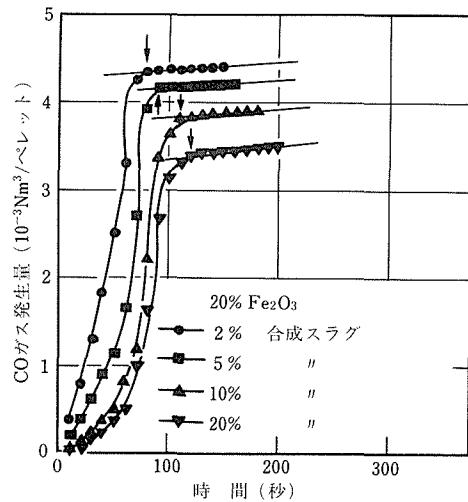


図12 COガス発生量におよぼすペレット中の合成スラグ量の影響。

和溶鉄上に添加された還元鉄ペレットのCOガス発生量におよぼす影響を示す。還元鉄ペレットは20% $Fe_2O_3$ 、2, 5, 10, 20%スラグを含有するものである。スラグを含有しない20% $Fe_2O_3$ のペレットのCOガス発生量は2%スラグのものとほぼ同じであった。溶鉄上に溶滓がある場合のCOガス発生量は反応の終段でほぼ一定の低い値を示した。ペレット中のスラグ量が増加するとCOガス発生量は減少した。ペレット中の $Fe_2O_3$ がすべて還元されると理論的に4.21NlのCOガスが発生するから、ペレット中のスラグ量が増加すると還元された $Fe_2O_3$ 量が減少したことがわかる。これらのことからペレット中の酸化鉄が溶滓中へも溶解することが予想されたので、ペレット添加後約5分のときにNiるつぼで溶滓を採取して分析した。この溶滓の塩基度は0.5あるいは1、量は100g、実験温度は1,520°Cであった。10%および20% $Fe_2O_3$ のペレットを溶解後、塩基度1の溶滓ではそれぞれ1.27% $FeO$ -0.45% $Fe_2O_3$ および1.68% $FeO$ -0.66% $Fe_2O_3$ であり、塩基度0.5の溶滓ではそれぞれ0.98% $FeO$ -0.08% $Fe_2O_3$ および2.84% $FeO$ -0.63% $Fe_2O_3$ であった。

文献<sup>10-17)</sup>によると溶滓中の酸化鉄が溶鉄中炭素によって還元される速度は酸化鉄濃度が低い場合は著しく遅く、30分以上もかかることが報告されている。反応の終段での還元は溶滓中の酸化鉄の還元であると考えられるため、本実験ではこれを除外した。この方法による誤差は5%以内であった。また、排滓後のスラグを粉碎し、未溶解のペレットがないことを確認した。

ペレットのスラグおよび  $\text{SiO}_2$  の含有量が多いときは溶鉄中へ溶解する酸化鉄量も多く、溶解に要する時間には溶滓中へ溶解した酸化鉄の還元に要する時間も含めるべきかも知れない。しかしながら、これ以外のペレットの場合には、溶滓中へ溶解する酸化鉄量はわずかであり、溶滓中へ溶解した酸化鉄の溶解中炭素による還元に要する時間が、ペレット中の酸化鉄が固体状態で溶鉄中炭素によって還元されるのに要する時間に比べて著しく長いので、これらを明確に区別して論ずるべきであると考えられる。本研究では溶滓中の酸化鉄の還元反応を無視したペレットの溶解に要する時間が重要であると考えられたので、以下の溶解に要する時間はすべて溶滓中へ溶解した酸化鉄の還元に要する時間を無視したものであり、溶解速度 (g/sec) としてはペレット重量を溶解に要する時間で除した値を用いた。

図13は還元鉄ペレットの溶解に要する時間におよぼす溶滓の塩基度の影響を示す。溶滓量は100g、実験温度は1,520°Cであった。塩基度1.5の溶滓は塩基度1のスラグとCaO粉から作製した。溶解に要する時間は塩基度1の近傍で最短となることが示された。塩基度2の溶滓では前記のように1,620°Cの実験温度でも非常に粘く、落下したペレットが沈み込みます、溶解に要する時間が著しく長いことが観察された。

溶滓が高  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量のペレットの溶解速度を減少させることは、ペレットの比重の減少、溶滓との濡れ性の変化、COガスの逃散速度の減少などが原因として考えられる。これらのなかでペレットの密度が溶解に要する時間におよぼす影響を成形圧力を変えて密度の異

なるペレットを作製して確認した結果を図14に示す。高  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量のペレットでは成形圧力を変化させてもペレットの密度の変化は小さいので大巾な実験条件の変更はできなかった。しかし、図14は溶滓がないとき<sup>9)</sup>と同様に、ペレットの密度は溶滓があるときでも溶解速度におよぼす影響は小さいことを示した。したがって、ペレットの溶滓との濡れ性の変化によるペレットと溶鉄との接触面積の減少、溶滓の付着および溶滓が多量に発生するCOガスの逃散速度を減少させることが原因と考えられる。

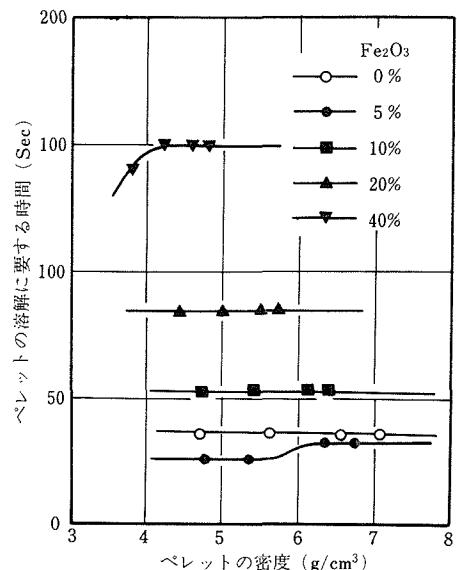


図14 ペレットの溶解に要する時間におよぼすペレットの密度の影響。

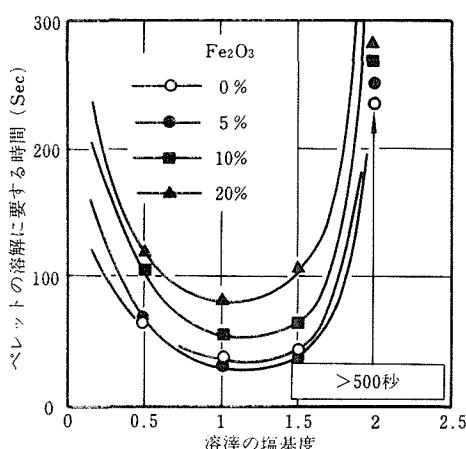


図13 還元鉄ペレットの溶解に要する時間におよぼす溶滓の塩基度の影響。

還元鉄ペレットの溶解に要する時間におよぼすペレット中の  $\text{CaO}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、C、Flux (CaOと  $\text{SiO}_2$  の1:1複合添加) 量の影響については溶滓があるときにわずか長くなることが示された。

還元鉄ペレットの溶解に要する時間におよぼすペレット中の Prefused Slag (塩基度1)、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  量の影響については溶解に要する時間は溶滓によって短縮されることが示された。これは前に述べたように、溶解の進行によって溶解界面に濃化蓄積されて形成される難溶性のスラグが低粘性の溶滓によって溶解除去されるためと考えられる。しかし、ペレットにこれらの添加物が多量になると溶滓中へ溶解する酸化鉄量が増加することが認められる。COガス発生量は添加剤の増加と共に減少している。ペレット中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  がすべて還元されると理論的には  $4.21\text{Nl}$  の COガスが発生

するが、添加剤がないときはほぼこの値に近いことが実験的に確認されている。したがって、溶滓のある場合が溶解速度の見地から有利であるとは速断できない。このためには溶滓中の酸化鉄の還元反応速度も測定し検討する必要がある。

#### 2. 4. 3. 結論

還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解に要する時間におよぼす溶鉄上の溶滓の影響について検討し、以下の結果を得た。

(1) ペレット中の $Fe_2O_3$ は溶滓中へわずか溶解することが確認された。溶滓中に溶解した酸化鉄の溶鉄中炭素による還元反応を無視したペレットの溶鉄中への溶解に要する時間を求めた。

(2) 溶解に要する時間は溶滓の塩基度が1近傍で最小値を示した。溶解に要する時間におよぼす溶滓の影響は溶滓の粘性と密度から説明され、低粘性、低密度の溶滓が望ましい。

(3) 塩基度1の溶滓はペレット中の $Fe_2O_3$ 量が20%以下では溶解に要する時間にはほとんど影響をおよぼさないが、 $Fe_2O_3$ 量が30%以上になると溶滓がないときに比べて溶解に要する時間を増加させた。

(4)  $CaO$ ,  $CaCO_3$ , C, Flux( $CaO$ と $SiO_2$ の1:1複合添加)を含有する還元鉄ペレットの溶解速度におよぼす塩基度1の溶滓の影響は小さい。Prefused Slag(塩基度1),  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ を含有するペレットの溶解速度は塩基度1の溶滓があるときに増大するが、溶滓中へ溶解する酸化鉄量が多くなった。

### 3. プロトタイプ装置によるプロセス開発研究

#### 3. 1. 連続溶解還元法の構成

本法は直接還元法-電気炉製鋼法の製鉄システムにおいて、連続溶解還元法の開発を基盤としてその生産性向上と省エネルギー化をはかるものであり、開発にあたって下記の項目が検討された。

##### 3. 1. 1. 連続法の採用

工程の連続化は生産性の向上、コストの低減、工程の制御性の向上など多くの利点を有し、製鉄プロセスにも盛んに導入されてきているが、本法の構成にあたっては更に下記の項目を溶解還元炉において実現する必要性から連続法が採用されている。

- i) スラグ層厚さの定常化
- ii) 還元鉄または還元鉱の熱間装入の効率化
- iii) 排ガス潜熱の定常的利用

前述の基礎研究において明らかなごとく還元鉄ペレットはスラグ中に滞留する時間が長くなると、表面に

緻密な難溶性スラグを形成し溶解性が極端に低下する。回分法においては操業中スラグ層厚さは還元鉄の持込むスラグ成分と、塩基性を保つため投入される石灰によって増加する一方であり、これが操業後期還元鉄の溶解性を低下せしめ電力原単位、鉄歩留などに悪影響をもたらしている。本法ではこれらの欠点を除くため連続法の採用によって連続排滓を可能にし操業中連装される還元鉄ペレットがスラグ層を貫通して溶湯に達するように常に一定のスラグ層厚さを保持している。また連続法の採用によって還元鉄ペレットの熱間装入が排ガスの潜熱を効率的に利用することにより定常化され、更に後述の溶湯炭素量の規定とあいまって熱間装入された還元鉄ペレットの再酸化が防止され良好な鉄歩留りが得られる。

#### 3. 1. 2. 炉床移動式溶解還元炉の開発

溶解還元炉の開発は本研究の最も重要な課題の一つである。従来法によればスクラップ溶解用電弧炉を流用して還元鉄ペレットを連続装入法により溶解しているが、常にオープンバスの状態で操業するためその熱効率は低い。更に還元鉄ペレットの炉内への投入場所が一定であり、その熱伝導性の低さとも関連して溶解性が低下し、炉内の温度、成分の不均一を招きやすい。このため還元鉄ペレット溶解専用炉の必要性が指摘されているが、<sup>2)</sup>本法においては連続プロセスに適合した炉床移動式溶解還元炉<sup>18)</sup>を開発してこれに当てている。

炉床移動によって下記の効果が得られる。

- i) 還元鉄ペレットの溶湯表面への均一な装入
- ii) アークスポットから溶湯への熱伝達の均一化
- iii) 溶湯中におけるボイリング効果の平均化による熱効率の向上
- iv) アークスポットの移動によって炉壁のホットスポットが軽減し、耐火物原単位が減少する。

#### 3. 1. 3. 溶湯炭素量の選定

従来法においては高炭素溶湯を一部回分溶製し、これに還元鉄ペレットを連続装入し全体としては半回分法によって目標の炭素量の溶湯を得ている。従って操業中溶湯炭素量は高炭素から低炭素まで変化する。還元鉄ペレットの溶解性は溶湯の炭素量に強く依存し、特に末還元鉄酸化物を含む場合は溶解速度の最大を示す炭素範囲が存在することは前述の基礎研究の結果から明らかである。従って本法においては約2.5%Cを中心に溶湯炭素量を設定し溶解効率の向上をはかっている。

上記溶湯炭素量の設定によって下記の効果が得られる。

- i) 還元鉄ペレットの溶解性の向上により、生産性、熱効率が向上する。
- ii) カーボンボイルに必要な炭素源をペレット中に内装する必要がなく還元鉄製造上の制約を緩和する。
- iii) 還元鉄ペレットの熱間装入に際して再酸化防止に有効である。
- iv) 設定された炭素含有量によって後続する連続製鋼工程の熱源が保証され、製鋼工程の附加により原鉱石の不純物に対する制約が緩和される。

### 3. 1. 4. 装入還元鉄ペレットの残留酸素量

還元鉄ペレット中に残留する未還元鉄酸化物は、一般にはその溶融還元に要する潜熱によってその量が増加すると溶解の際の電力原単位が増加するとされているが、<sup>19)</sup> 高還元率の範囲で残留酸素によるボイリング効果による溶解速度の上昇もしくは電力原単位の低下を指摘した報告も見られる。<sup>3,20)</sup>

本法においては2.5%前後の高炭素溶湯の採用によって、基礎研究の結果から明らかに還元鉄ペレット中に20%程度の酸化鉄を含有せしめても純鉄ペレットに比してその溶解性が低下しないことから、還元鉄ペレット中に高い残留酸素量をもたせることが特長であり、下記の利点が得られている。

- i) 爐床移動、高炭素溶湯、還元鉄中の高残留酸素量によって、炉内に均一にしかも従来法より強力なボイリング効果を突沸現象なしに誘起せしめ炉の熱効率の向上をはかる。
- ii) 装入される還元鉄ペレットの還元率が低くて済むため、予備還元工程の生産性向上と省エネルギー化がはかられる。

### 3. 1. 5. スラグ組成

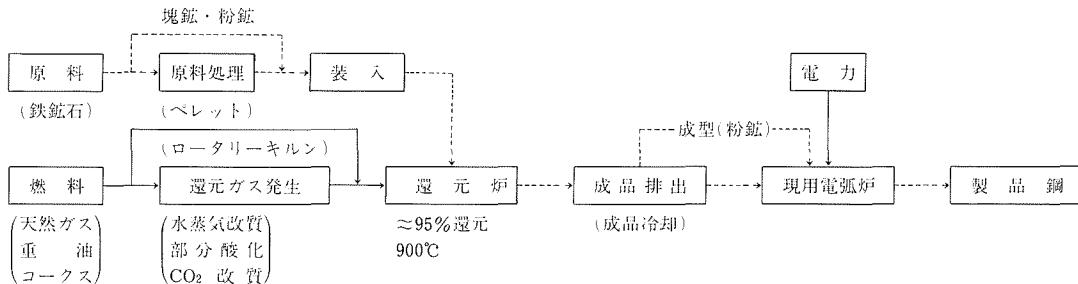
還元鉄ペレットに含有される脈石分は、通常3~8%でありその組成は  $\text{SiO}_2$  が主体である。従来法ではスラグ塩基度を2程度に保つため必要な石灰を投入し、スラグ生成量は200kg/t. Steel にも達している。<sup>20)</sup>

本法においては基礎研究の結果から塩基度1附近に還元鉄ペレットの溶解速度最大のポイントがあり、連続装入中塩基度1を維持するだけの石灰の添加によってスラグ量の大半を減少をはかっている。理論的には0.6kwh/kg Slag と云われているが、<sup>21)</sup> 実際には数倍の電力を消費し還元鉄溶解の一つの大きなエネルギー消費源であるスラグ量の減少は電力原単位の低減に大きく寄与する。

### 3. 1. 6. プロセスの構成

前記各項目を組込みプロセス構成をおこなうと図15に示す工程となる。すなわちプロセスを予熱予備還元

#### (直接還元-電気炉製鋼法)



#### (連続溶解還元法)

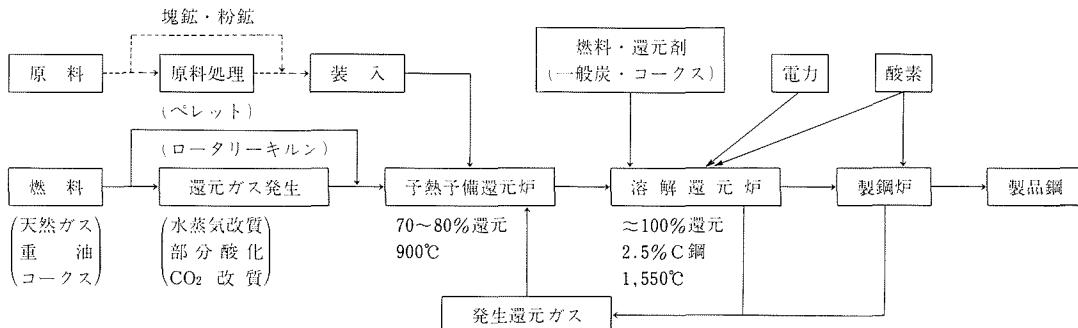


図15 現行プロセスと連続溶解還元法のプロセスフローシート

工程、溶解還元工程、製鋼工程により構成し、全工程を連続化して直接還元と溶解還元の最適還元率の配分、溶解還元炉の開発および溶解還元条件、工程内のエネルギーバランスの最適化などをはかることによって、直接還元一電気炉製鋼法に比して生産性、エネルギー消費のすぐれたプロセスを開発せんとするものである。

### 3. 2. 実験装置および実験方法

#### 3. 2. 1. 予熱予備還元炉

小型溶解還元炉に還元鉄または還元鉱を熱間装入する際、小型実験装置として原料の加熱と予備的還元を有効におこなわせるために、突出れんが付ロータリーキルンを試作して用いた。<sup>21)</sup> 図16はその炉体寸法を示す。

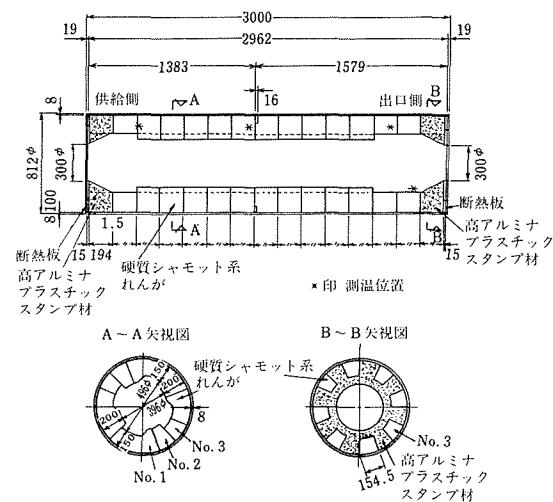


図16 小型予熱予備還元炉の炉体寸法

表2 使用した還元ダストペレットの粒度分布

粒径	重量 %
20mm 以上	7
20~15	50
15~10	37
10mm 以下	6

す。炉体の傾斜角は0~5°、回転速度は0.01~2.5r.p.mである。加熱は都市ガスを向流方式で用い最高加熱温度は1,100°C、炉内滞留量は炉体傾斜角、回転数によって異なるが100~160kgである。

本炉の動特性を調べる目的でトレーサーを用い表2、3に示す条件で実験をおこなった。炉内における還元ダストペレットの平均滞留時間は、炉体の傾斜角、回転数と良い相関を示し、図17に示す重相関式が得られた。更に通常の平滑ロータリーキルンの実験式<sup>22)</sup>

$$t_s = \frac{0.19 L}{ND \tan \theta_s} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

但し、 $t_s$ ：炉内通過時間 (min)

N：回転数 (r.p.m)

L：炉長 (m)

D：炉内径 (m)

$\theta_s$ ：傾斜角 (deg)

に炉内径=0.455(断面積を円に換算した場合の直径)、炉長=3と各実験の炉体の傾斜角、回転数を用いて、炉内通過時間を求めると炉内通過時間Z、傾斜角X、

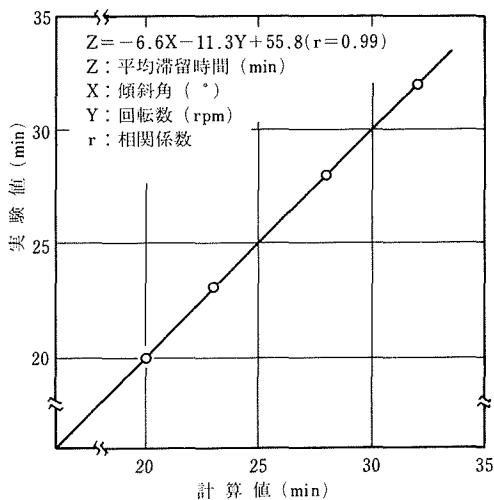


図17 ペレットの平均滞留時間と炉体傾斜角、回転数の関係

表3 動特性実験条件および結果

実験番号	ロータリーキルン条件		キルン内還元ペレットの粒径別平均滞留時間(min)							キルン内還元ペレット滞留量(kg)	キルン内の混合状態			キルン内還元ペレットの通過時間 <sup>a</sup> (mm)
	傾斜角(°)	回転数(r.p.m)	全ペレット	20mm以上	20~15	15~10	10mm以下	コータス5mm	$\sigma^2$	j	UL/2D			
1	2	1.25	27.54	25.18	28.18	32.18	32.18	—	139.50	0.118	8.43	7.90	28.47	
2	2	2	20.18	19.59	19.30	21.21	23.54	25.15	101.50	0.059	16.9	16.4	17.56	
3	1.5	1.25	32.07	31.34	31.18	32.50	37.57	39.04	160.6	0.073	13.5	13.1	38.15	
4	1.5	2	22.44	21.54	21.51	24.06	26.10	—	113.65	0.048	20.5	20.1	23.91	

※(1)式より算出

$\sigma$ ：分散

L：管長

j：直列完全混合槽数

D：たて方向分散係数

u：流動線速度

回転数Yの間に

$$Z = -15.4X - 16.8Y + 81 \dots \dots \dots \quad (2)$$

の関係があり、平滑ロータリーキルンの場合、炉内通過時間にたいして炉体の傾斜角と回転数はほぼ同程度の効果を有することがわかる。一方突出れんがを有する本炉では傾斜角の影響が著しく少いことが図17の結果から明らかで、炉内の還元ダストペレットの混合状態が著しく良好であることを示している。

### 3. 2. 2. 小型溶解還元炉

3. 1. 1, 3. 1. 2に述べた機能を有する電弧炉の設計をおこない、図18に示す仕様の炉が試作された。

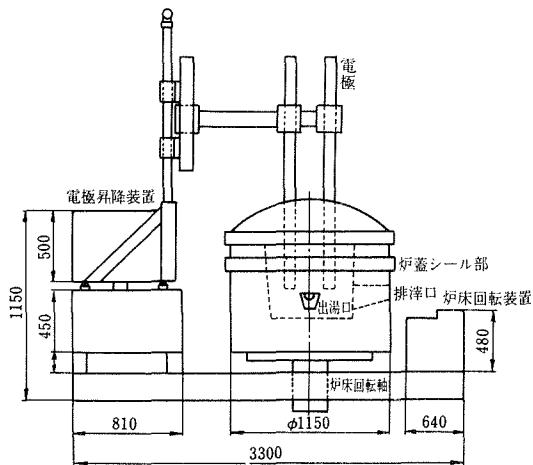


図18 小型溶解還元炉

本炉は単相300KVA、溶湯滞留量60~180kg(出湯口高さにより変更)、排湯口高さ=溶湯面上30~60mm、炉体反転速度0.1, 0.3r.p.m相当、炉体反転範囲=出湯孔中心に左右45°の仕様を有する電弧炉である。

### 3. 2. 3. 実験方法

予熱予備還元炉を用いる熱間装入実験においては、後述する小型溶解還元炉のバッチ溶解終了時に還元鉄ペレットの熱間装入が開始できる様に、予熱予備還元炉の操業条件の調整をおこなう。本実験においては、炉体の傾斜角2, 3°、回転数1.25r.p.m還元鉄ペレット供給速度5kg/minの条件で、出口側温度900, 950,

1050°Cを目標とし、炉内雰囲気は排気側でCO/(CO+CO<sub>2</sub>)=45~50%とした。また還元鉄ペレット内雰囲気調整用としてコークスを0.2kg/minの流量で供給した。

小型溶解還元炉の操業は、まず銑だらい粉を60~180kgバッチ溶解し、所定の組成の造漬剤4~12kgを添加して溶湯成分、温度を調整しておく。次に炉床移動をおこないながら還元鉄ペレットおよびコークスを所定の供給速度で天井に設置した供給孔より炉内へ連装する。この際供給される原料が溶湯上を移動するアーチスポットに有効に接するよう供給孔位置の選定がおこなわれた。連装開始後連続出湯がおこなわれ、生成したスラグはスキンマーを介して連続排漬され出湯孔より溶湯と共に炉外へ排出される。所定量の還元鉄ペレットの連装が終了した時点で炉内滞留分の溶湯を炉体傾動により排出造塊して実験を終了する。バッチ溶解終了時より連装期間中一定時間間隔で、消耗型熱電対による測温、炉内のメタル、スラグサンプリングをおこなった。消費電力は自記記録により後の解析に供した。

### 3. 3. 実験結果と考察

#### 3. 3. 1. 実験条件

表4~7に本実験に用いた原料の成分を示す。ダストペレット実験のうちロータリーキルンを用いてホットチャージを行った実験では、各操業ごとにキルン内での還元反応の進行程度が異ったため、表5にその各々の成分を示した。ダストペレットはその製法のためか、鉄鉱石を原料とする高還元率ペレットにくらべ成分に変動が見られた。表6の鉄鉱石はハマスレー産で、擬似還元ペレットの原料として高還元率ペレットと所定の割合で電炉内に装入した。各原料はそれぞれ独立した切出し装置により定量供給し、電気炉への装入孔の直前で合流するようにした。このため、各原料を精度よく定期的に供給することができ、また炉況に応じて個々の供給流量を調整することが可能であり、安定した操業が行えた。

高還元率ペレットの実験条件を表8に示す。第36~42回の4操業では連続出湯を行った。擬似ペレットの実験条件を表9に示す。第32回実験から萤石にかえてボーキサイトを使用し、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の低融

表4 使用ペレットの成分(%)

	T. Fe	M. Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	P	S	TiO <sub>2</sub>
高温率ペレット	93.54	87.25	4.28	4.22	1.63	1.62	0.86	1.64	0.14	0.36	0.028	0.004	0.32
ダストペレット*	72.56	57.35	3.77	17.55	3.85	6.74	2.12	3.11	—	0.77	0.096	0.29	—

\* 第48~50回実験に使用(コールドチャージ)

表5 ホットチャージダストペレットの成分(%)

実験番号	T. Fe	M. Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	S
51	75.07	57.37	6.43	18.19	4.06	6.64	2.64	3.32	0.82	0.14	0.31
52	74.13	64.36	10.32	2.47	3.49	6.83	2.58	3.57	0.88	0.14	0.31
53	75.28	67.06	8.90	2.59	2.41	7.25	3.40	5.17	1.21	0.14	0.29
54	78.95	63.82	11.80	8.47	3.29	6.78	2.35	5.52	1.01	0.13	0.32
55	79.15	74.86	5.26	0.27	1.44	7.16	2.36	5.17	1.02	0.12	0.32
56	72.74	57.37	13.93	6.45	3.20	6.72	2.17	4.33	1.07	0.12	0.32

表6 鉄鉱石の成分(%)

T. Fe	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S
66.99	0.30	0.06	3.31	0.04	1.67	0.037	0.014

表7 コークスの成分(%)

C	全S	灰分
86.8	0.65	11.2

表8 高還元率ペレット実験条件

実験番号	初期 装 入				連 続 装 入				コークス	
	銑 鉄	造 淚 剤			還 元 ペ レ ッ ト					
		供給量 (kg)	CaO (kg)	組 成 CaO : SiO <sub>2</sub> : CaF <sub>2</sub>	供給速度(kg/min)	供給量(kg)	供給速度(kg/min)			
8	80	12	40	43 17	2.87	95	0.11			
9	80	12	40	43 17	4.07	53	0.11			
11	80	12	40	43 17	3.44	86	0.10			
12	60	12	40	43 17	4.46	125	0.10			
13	60	12	40	43 17	5.67	125	0.05			
14	60	6	53	43 17	6.37	102	0.28			
15	60	12	53	43 17	5.23	73	0.19			
16	60	12	53	30 17	6.41	77	0.24			
17	60	12	33	30 17	3.36	54	0.41			
				CaO : SiO <sub>2</sub> : ボーキサイト						
36*	60	6	33	43 24	4.93	227	0.30			
38*	60	6	33	43 24	5.83	257	0.30			
40*	80	6	33	43 24	4.80	257	0.24			
42*	160	6	33	43 24	5.40	167	0.19			

\*連続出場

点スラグの生成を目的とした。見掛けの金属化率は還元ペレットと鉄鉱石中のT. Feの和に対する金属鉄の割合として求めた。ダストペレットの溶解条件を表10に示す。この一連の実験はすべての連続出場で行なった。第48~50回実験はコールドチャージで、第51回実験以降は表中に示した温度にロータリーキルンで予熱された原料を装入した。キルン内での予熱により還元反応が進行したため、ホットチャージ実験については各実験ごとの電炉装入ペレットの成分を表5に示した。またその時の金属化率を表10に示した。この実験ではペレットが持つて入るシリカ、アルミナなどの酸化物が多いいため、第49回を除きシリカの添加はひかえ、炉壁の損耗を軽減する目的でマグネシアを加えた。

### 3. 3. 2. 実験結果と考察

操業の一例を高還元率ペレット実験(第38回)につ

いて図19に示す。操業にあたっては、まず銑ダライ粉(十鋼屑)を所定量装入し、か況をみつぶ溶落ちまで

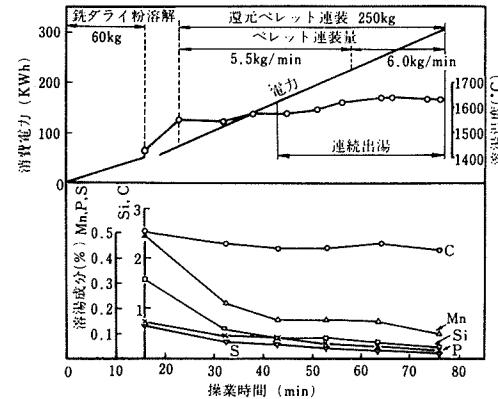


図19 連続出湯実験の成分・温度変化(第38回実験)

表9 擬似ペレット実験条件

実験番号	初期装入				連続装入			見掛けの金属化率(%)	
	銑鉄(kg)	造滓剤			供給速度(kg/min)				
		供給量(kg)	組成	還元ペレット	鉄鉱石	コークス			
25	80	4	40 : 43 : 17	3.35	0.18	0.23	89.9		
26	80	4	40 : 43 : 17	4.07	0.43	0.58	86.9		
27	80	4	40 : 43 : 17	3.10	0.75	0.56	79.8		
28	80	4	65 : 17.5 : 17.5	2.71	0.33	0.23	86.0		
29	80	8	65 : 17.5 : 17.5	2.30	0.22	0.15	87.5		
30	80	8	65 : 17.5 : 17.5	1.90	0.17	0.15	87.8		
31	80	6	65 : 17.5 : 17.5	3.00	0.26	0.26	88.0		
			CaO : SiO <sub>2</sub> : ボーキサイト						
32	60	6	33 : 43 : 24	3.35	0.38	0.29	86.5		
33	60	6	33 : 43 : 24	3.05	0.36	0.30	86.2		
34	60	6	33 : 43 : 24	2.99	0.58	0.43	82.2		
35	70	6	33 : 43 : 24	3.00	0.71	0.76	80.1		
37	60	6	33 : 43 : 24	2.17	0.55	0.32	79.3		
39	60	6	33 : 43 : 24	2.43	0.72	0.67	77.3		
41	60	6	33 : 43 : 24	2.24	0.71	0.18	76.4		
43*	160	6	33 : 43 : 24	4.25	0.34	0.21	88.4		

\*連続出場

表10 ダストペレット実験条件(連続出湯)

実験番号	初期装入				連続装入			金属化率(%)	
	銑鉄+鋼屑(kg)	造滓剤			供給速度(kg/min)		供給温度(℃)		
		供給量(kg)	組成	ダストペレット	コークス				
48	180	6.0	55 : 37 : 8	3.96	—	室温	79.0		
49	100	5.0	48 : 32 : 8 : 12	3.79	0.19	室温	79.0		
50	150	7.2	56 : 36 : 8	3.34	0.20	室温	79.0		
51	130	7.2	56 : 36 : 8	4.98	0.20	897	79.4		
52	130	7.2	56 : 36 : 8	5.32	0.24	981	86.8		
53	150	7.2	56 : 36 : 8	5.66	0.21	1,075	88.4		
54	145	7.2	56 : 36 : 8	5.69	—	948	80.8		
55	150	7.2	56 : 36 : 8	5.90	0.19	1,155	94.6		
56	150	7.2	56 : 36 : 8	5.41	0.15	799	78.9		

の間に造滓剤を適宜供給する。溶落ち後、溶湯温度がほぼ1,600℃に達してから連続装入を開始した。計測は5~10分間隔で行ない、中断時はその前後とも試料採取と測温を行なった。Cはコークスによる加炭効果と、各実験条件で決まる酸化鉄流入量の関係から操業中の増減がみられたが、SiとMnは図19にみられるように優先酸化され漸減の傾向がみられた。実験結果の検討にあたっては、定常操業時(20~40分)の平均値を用いることとした。

各実験のペレット供給速度と電力原単位の関係を図20に示す。擬似ペレットとダストペレットは金属化率が低く、酸化鉄の還元にも電力が消費されるが、図20

に示した供給速度は、この電力量を高還元率ペレットの溶解に用いたとして表9あるいは表10の供給速度に加えた値である。またホットチャージダストペレットの場合は、その予熱分を差し引いた値を供給速度とした。電力原単位は、この換算供給速度で毎分の電力を除して求めた。図中の直線は高還元率ペレットについて求めた回帰直線で次式で与えられる。E:電力原単位(kwh/kg), Q:供給速度(kg/min)

$$E = -0.225Q + 1.99 \quad (r = -0.955) \quad \dots \dots \dots (1)$$

各実験とも最大電力がかかるように制御したため、供給量がませば、電力原単位が下るという当然の帰結が

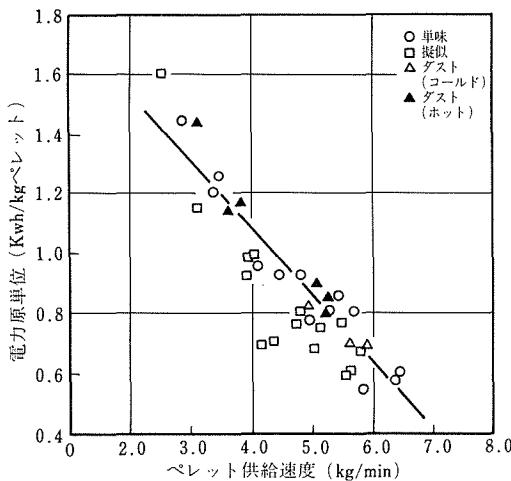


図20 ペレット供給速度と電力原単位との関係

得られたが、相関係数が-0.955と高い値を示したことは、高還元率ペレットの溶解実験ではいずれも安定した電力供給がなされていたといえる。ダストペレットの各点も回帰直線に沿って存在しており、高還元率ペレット操業と同等の電力供給が行われたといえる。しかし擬似ペレットではほとんどの点が回帰直線の下側に偏在する結果となった。これは前二者にくらべ電力がかかりにくかったためと思われる。この図から本実験での最大溶解能力は高還元率ペレット換算で6.5~7kg/minで、その時の電力原単位は0.5kwh/kgペレットといえる。ダストペレットのホットチャージの供給速度は5~6kg/minの範囲で行ったが、換算供給速度として7~8kg/minを目標とすべきだったといえる。ダストペレットは20%近い不純物を含有しているため、スラグ生成に電力が消費され、また多量の発泡スラグの存在による炉況への影響が考えられたが、図20によると高還元率ペレットと同程度に溶かすことができるといえる。さらに不純物（各種酸化物）の比熱は金属鉄より高いことを考慮すると、熱効率的には高還元率ペレット実験より高い操業を行ったといえる。

ペレットが持つて入る酸化鉄に結合している酸素の流入速度と電力原単位の関係を図21に示す。高還元率ペレットについては持つて入る酸素量が、ペレットの溶解の限界で決まる結果となったが、擬似およびダストペレットの場合は酸素供給速度が増すと電力原単位の低下がゆるやかになる傾向にある。このことから酸素供給速度の限界は0.3~0.4kg/min、 $Fe_2O_3$ 換算で1~1.3kg  $Fe_2O_3$ /minの範囲にあるといえる。

擬似ペレットおよびダストペレットの溶解に要した

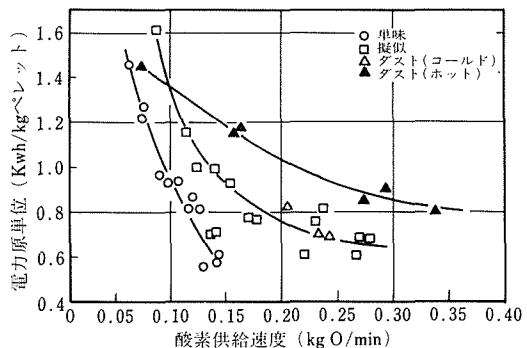


図21 酸素供給速度と電力原単位との関係

電力と酸化鉄の還元に要した電力の和を供給電力で割った値を電力効率と定義し、酸素供給速度との関係を図22に示す。この図は図21の縦軸を逆転したような傾向を示すが、電力効率の意味は供給電力の何%が有効利用されたかを判定するための指標といえる。擬似ペレットについてみると、図20で述べたように電力のかかりにくくい操業が多かったが、ペレット供給速度4kg/min以上の操業では45%以上の電力効率が得られており、電力の低いなりに効率的な操業が行われたといえる。図22から、ペレット供給速度との関連もあり一概にはいえぬが、酸素供給量が多い方が（0.2kg/min以上）電力効率としては良い結果が得られたといえる。このことは、酸素供給速度の増加により還元反応（COボイル）が盛んになり、溶湯の攪拌が強化されたことにより、アークからの熱が溶湯中に十分伝達されることによると考えられる。ホットチャージの場合はより多くの酸素供給が可能であることを図22は示唆しており、固体予備還元プロセスと電弧炉の直結システムでは、金属化率のより低いペレットあるいはより多くのペレットの電気炉への供給が可能になるといえる。

以上の検討から、本実験の範囲では低金属化率のペ

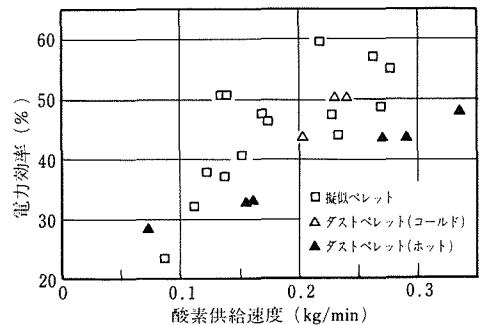


図22 酸素供給速度と電力効率の関係

レットを用いても電力効率が低下することではなく、むしろある程度の酸化鉄を含んだペレットの方が望ましいことが認められた。この未還元酸化鉄を含むペレットを溶解する上で問題となるのが、還元剤として投入するコークスの量である。多量のコークスを投入し、二次燃焼熱を利用する方法もあるが、本実験の範囲外であり、一義的には、コークスの多用は熱損の増加をもたらすこととなる。このため高還元率ペレットについてコークス比（投入コークス量/溶湯重量×100）と炭素効率（酸化鉄の還元と加炭に供されたコークス量/投入コークス量×100）の関係をプロットしたのが図23である。図から炭素効率は70%どまりで、コークス比は4%以内で十分であることがわかる。このコークス比はペレットの金属化率の減少に伴い増加する。

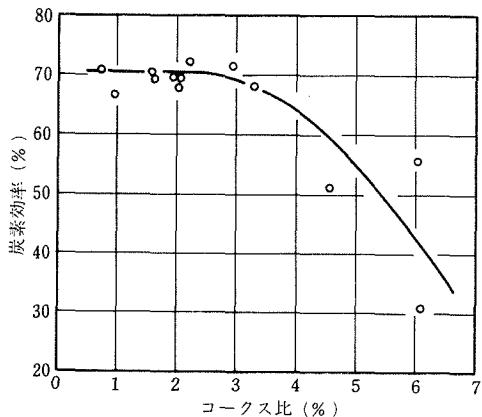


図23 炭素効率に対するコークス比の影響(高還元率ペレット)

擬似ペレット実験について、O/C比（供給酸素量/投入コークス量：重量比）と溶湯C%の変化量の関係を図24に示す。図から還元反応を行わせ、かつ溶湯中の炭素濃度を一定に保つには、供給酸素量の1.5倍（モル比で2倍）のコークスを投入する必要があるといえる。炉内の還元は良好でありO/C比0.7以下で90%以上の還元率が得られた。また鉄取支より求めた鉄歩留りは98%前後であった。

以上、滞留量100～150kgの熱的には非常に制約の多い炉にもかかわらず、各種ペレットを用いて広範な操業条件のもとで溶解実験を重ねた結果は、大型炉実験を行う上で、実験条件の設定あるいは炉況の解析に際しその基礎データとして重要な意味を持っている。また、従来スクラップ溶解を主体としてきた電弧炉が、本実験で試みたような低金属化率のペレットの溶解においても電力効率を落さずに操業しうることが明らかとなったことは、過去の電気製鉄炉に代る生産性の高

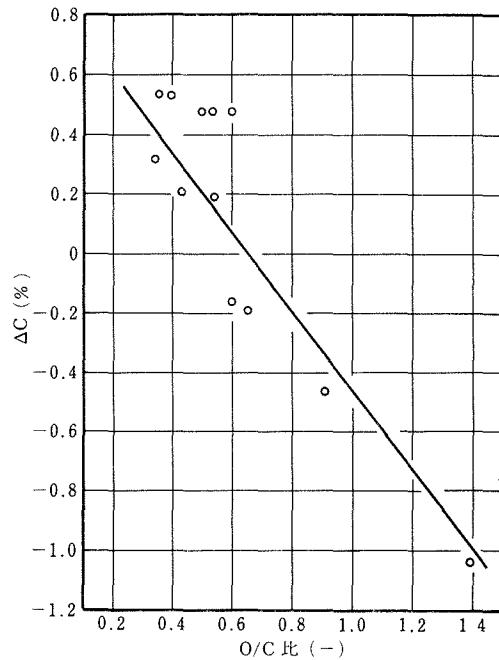


図24 溶湯炭素量変化におけるO/C比の影響(擬似ペレット)

い溶解還元炉の出現を示唆するものであり、電弧炉の適応性の広さを意味するものといえる。

#### 4. スケールアッププラントの建設

プロトタイプ炉の操業実績に基づき、5倍スケールのプラント設計がなされた。本プラントは、スケール効果の有無を把握するための炉内動特性、伝熱、物質移動等の各因子を調べることのほか、小規模装置では定量化の困難な電力、耐火物、電極等の諸原単位の把握を目的に建設されたものである。設置は昭和51年度から3年計画で連続溶解還元炉、排ガス制御装置、予熱予備還元炉の順におこなわれた。各装置の仕様は以下の通りである。

##### 4. 1. 原料供給装置

本装置は連続溶解還元炉または予熱予備還元炉へ原料を定量供給するための原料貯蔵ホッパー、定量切出装置、供給管からなる。

ホッパー内容積

還元鉄用  $3\text{ m}^3$

還元剤用  $1.2\text{ m}^3$

定量供給速度

還元鉄用 最大 $60\text{kg/min}$ (精度±5%以内)

還元剤用 最大 $15\text{kg/min}$ (精度±5%以内)

#### 4. 2. 予熱予備還元炉

本炉は還元鉄または還元鉱ペレットを所定温度に加熱し、連続溶解還元炉に熱間装入するため設計された特殊ロータリーキルンで、熱効率の向上を計るため内部原料充填率を最高70%まで高めているのが特長である。<sup>23)</sup> 図25は本炉の断面図を示す。

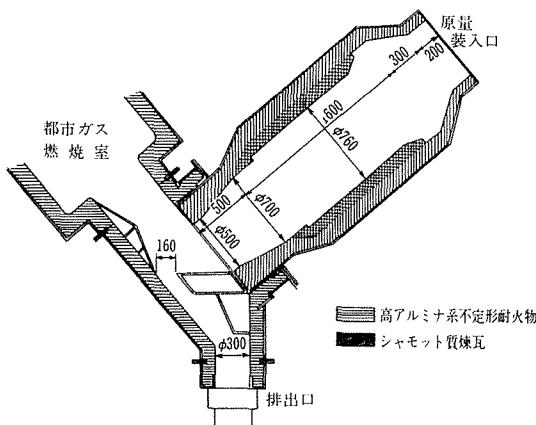


図25 予熱予備還元炉断面図

原料炉内滞留量	1,200~1,500kg
炉内充填率	60~70%
熱間原料切出量	最大 50kg/min
炉体回転数	0~2 r.p.m
炉体傾斜角度	30~50°
原料加熱温度	最高 900°C

#### 4. 3. 排ガス制御装置

連続溶解還元炉に未還元鉄酸化物を比較的多量に含む還元鉱ペレットを装入すると、その排ガス組成はCOガスを多量に含むものとなり、その潜熱の有効利用は系の省エネルギーに寄与する。本装置は排ガスの緩流器、炉内圧制御装置（高温プロアー、カーボンチャンバー）、燃焼室、ガス流量制御、燃焼制御機器などにより成立っており、連続溶解還元炉よりの排ガス流量の計測と制御および成分分析をおこなう。

排ガス処理量	最大 10Nm <sup>3</sup> /min
温度	最高 1,600°C
集塵効率	70~80%
炉内圧制御	-5~+5 mmAg
排ガス分析	CO, CO <sub>2</sub> 赤外線分析計 N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> ガスクロマトグラフ

#### 4. 4. 連続溶解還元炉

本炉はオープンバス方式で原料の連装と溶鉄、溶滓の連続排出をおこない、かつ炉の熱効率を最大限に高

める必要性から炉床移動式の特殊電弧炉が検討され、その結果試作開発されたものである。<sup>18)</sup>

炉殻形状は連続出湯を容易にし、かつアーチスポートを炉内に均一に分布せしめるため、図26に示すような大円弧と小円弧に囲まれた断面形状を有し、大円弧上で炉体回転軸に最も近い場所に出湯孔を設けた所が特長である。

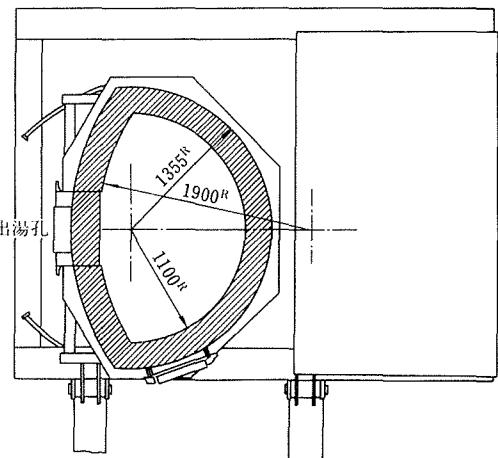


図26 連続溶解還元炉平面図

電気容量	三相 1,500KVA
溶湯滞留量	1,000~3,000kg
連続出湯能力	最大 50kg/min
炉体反転速度	0.08~0.5r.p.m相当
炉体反転範囲	出湯孔中心に左右45°
原料装入	固定天井装入口（電極孔間2ヶ所）より連続装入

#### 4. 5. プラントのレイアウトと操業

本プラントを構成する各装置のレイアウトを図27に示す。原料供給装置は、還元鉄ペレット、鉄鉱石、コークス等の原料を連続溶解還元炉へ冷間と熱間の両条件で供給する場合を考慮して、連続溶解還元炉と予熱予備還元炉の中間に設置されている。原料は各装置間をベルトコンベヤー、バケットエレベーター、回転式シーチャーで移送される。

本プラントの操業は、昭和51年度より現在まで23操業、すなわち還元鉄ペレットの冷間装入を高還元率還元鉄4操業、低還元率還元鉄7操業、熱間装入を高還元率還元鉄4操業、低還元率還元鉄8操業実施した。今後約20操業、主として低還元率還元鉄の熱間装入実験を計画しており、全ての資料が提出された所で諸原単位の把握と各影響因子を相関分析により解析、抽出

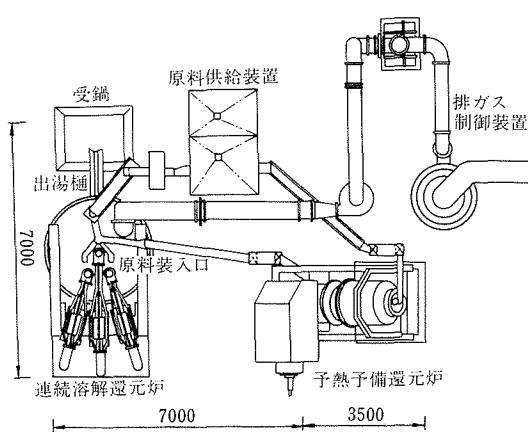


図27 スケールアッププラントのレイアウト

し本法の最終評価をおこなう予定である。従って現時点で最終的な判断はできないが、以下現在得られた結果の範囲でプロセスの熱経済に関与する問題について述べる。

オープンバス中へ還元鉄ペレットを連装して操業をおこなう方法は、一般的に輻射放熱が多いため熱効率が低いと考えられている。そこで溶湯の顕熱を基準にした場合の熱効率についての検討をおこなってみた。表11は還元鉄ペレットの冷間、熱間装入口における実験条件と熱効率の結果を示すものである。バッチ昇温

時の熱効率は、オープンバスの溶湯を昇温する際の熱効率を示すものであり、結果のばらつきはあるが低い水準（おおむね20%程度）であることがわかる。これにたいして高還元率還元鉄の冷間装入の場合は40%台の熱効率となり大巾な改善が見られ、本装置の規模から考慮すると良好な値を示している。また熱間装入（約500°C）の結果では更に熱効率の向上が認められ、この場合還元鉄ペレットが保有する顕熱は100%持込まれるとして計算された値であるので、メタルバス中での熱効率が確実に上昇していると考えられる。この原因は今後の検討を待たねばならないが、いずれにしても熱間装入の有利性が示されている。一方低還元率還元鉄の冷間装入は、熱効率が30%台と低くなる結果が示されているが、この場合還元鉄ペレット中の脈石量が高還元率還元鉄に比して10%程度多い原料であることが悪影響を与えている。図28は連装時における供給電力と鋼滓含熱量の関係を示すものであるが、脈石含有量の多少は鋼滓量と密接な関係を持ち、非常に電力消費を増大せしめることがわかる。また図29は、連装時における供給電力と溶湯含熱量、未還元鉄酸化物の還元に必要な吸熱反応熱との関係を示すが、吸熱反応熱はほぼ1対1で対応しており効率の良い反応をしていることが示唆されている。これに比して溶湯含熱量は電力消費が大きく効率的にはより改善の余地があると云えるが、本実験の範囲では前述の脈石含有量の影響が包含

表11 大型操業における実験条件と熱効率(溶湯顕熱基準)

装入	実験番号	連装速度 (kg/min)	ペレット 残留酸素 (%)	ペレット 脈石 (%)	バッチ昇温 熱効率 (%)	連装時			
						溶湯温度 (°C)	消費電力 (Kwh)	ペレット装 入量 (kg)	熱効率 (%)
高還元率	1	27.1	1.1	3.7	21.1	1,400	1,030	1,220	40.1
	2	27.6	1.1	3.7	25.5	1,485	1,640	2,000	43.8
	3	27.0	1.1	3.7	9.4	1,525	1,710	1,930	41.6
	4	27.5	1.1	3.7	28.9	1,555	1,740	1,980	42.7
冷間	5	18.5	5.2	15.5	18.1	1,550	1,700	1,500	33.0
	6	19.2	12.5	14.3	18.1	1,560	2,390	2,002	31.6
	7	20.5	12.0	14.1	—	1,500	1,900	1,640	31.3
	8	18.8	12.4	14.3	10.4	1,630	2,090	1,558	29.3
	9	20.2	5.7	8.3	21.5	1,610	2,090	1,805	33.6
	10	18.9	10.3	15.9	21.0	1,575	2,060	1,622	29.9
	11	19.1	10.5	14.2	—	1,465	1,680	1,466	30.8
熱間	12	30.3	1.1	3.4	25.3	1,590	1,490	2,034	47.9
	13	36.7	3.6	3.3	13.6	1,530	760	1,139	46.3
	14	37.2	4.3	3.4	18.6	1,500	860	1,342	43.7

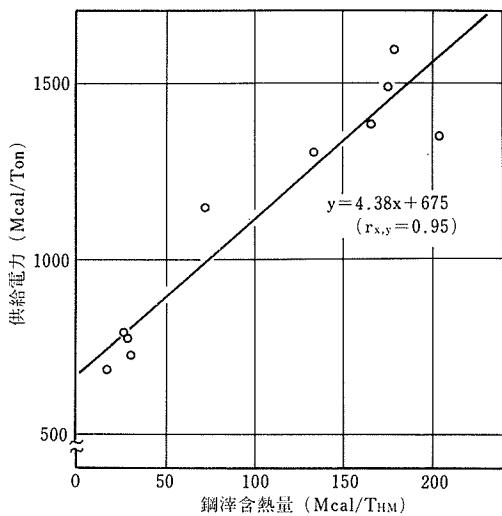


図28 連装時の供給電力における鋼滓含熱量の影響

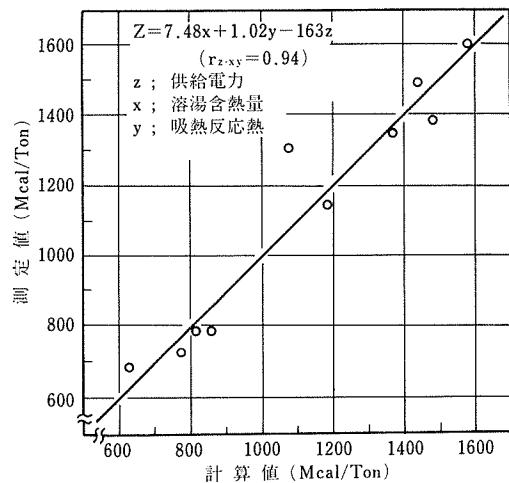


図29 連装時の供給電力と溶湯含熱量、吸熱反応熱の関係

されているため定量的な判断はできない。

これらの結果から鉱滓量の減少と溶湯含熱量を与える際の熱効率の向上が、一つの大きな省エネルギーのポイントであると考えられ、基礎実験で得られた成果を本プラントで実現し、これの最適化を推進することが今後の課題である。

## 5. 本研究のまとめ

直接還元法は、エネルギー資源立地の性格が強く主として開発途上国を中心に発達しつつあるが、将来の発展のためには生産性向上、省エネルギー、対象鉱石の拡大などが必須の条件となると考えられ、この観点から新しい技術開発が強く要望されている。本研究

は直接還元法を基点として新しい溶解還元法を開発してシステム化しこれに応えると共に、技術立国を見ざす我国の将来の技術転移に備えんとするものである。

基礎研究においては、従来法と異なり直接還元鉄の本質を究めて還元鉄本来の最適溶解条件を把握し、プロセス構成に必要な基礎資料の提出をおこなった。プロセス構成にあたっては、プロトタイプ装置の設計、試作および操業実験により基礎実験の実証をおこなうと共に、装置のスケールアップ資料を提出し製鉄システムとして、生産性、エネルギー消費の観点から優れたプロセスとなる可能性を示した。プロトタイプ装置の実績に基づくスケールアッププラントの設計、試作がなされ、現在本装置を用いた定量的な実証試験操業に入っている。

終りに本研究を遂行するにあたり、終始熱心に協力いただいた金属化学研究部分析室、管理部技術課、工業化研究部溶圧室の方々に厚くお礼を申上げます。

## 文 献

- 1) J. R. Miller : Seminar on the Utilization of Pre-Reduced Materials in Iron and Steelmaking Bucharest (1976) May.
- 2) 日本鉄鋼協会：還元鉄溶解技術の現状と展望(昭和54年1月)
- 3) H. A. Tucker et al : Blast Furn. Steel Plant, Dec. (1968) 1070.
- 4) 吉松 他：鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 445
- 5) 佐藤 他：鉄と鋼, 64 (1978) 3, 385
- 6) 吉松 他：鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 20
- 7) 福沢 他：鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 21
- 8) 佐藤 他：鉄と鋼, 65 (1979) 2, 195
- 9) 日本鉄鋼協会：溶鉄、溶鋼の物性値便覧 (1972) 9.
- 10) T. E. Dancy : JISI, 169 (1951) 9, 17
- 11) W. O. Philbrook et al : Trans. AIME, 206 (1956) 3, 351
- 12) A. A. Gavrilova et al : Masel, 3 (1958) 63
- 13) I. N. Zaharov et al : Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metally, Gor. Delo, (1964) 2, 31
- 14) G. S. Ershov et al : Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metally, Gor. Delo, (1964) 1, 32
- 15) S. V. Shavrin et al : Izv. VUZOV, Cher. Met., (1964) 5, 7
- 16) P. M. Shuruigin et al : Izv. VUZOV, Cher. Met., (1965) 2, 23
- 17) S. K. Tarby et al : Trans AIME 239 (1967) 7, 1005
- 18) 日本特許 第998074~998077号
- 19) D. Ameling et al : Seminar on the Utilization of Pre-Reduced Materials in Iron and Steelmaking Bucharest (1976) May
- 20) J. G. Sibakin et al : Blast Furn. Steel Plant Sept (1967) 816
- 21) 笠原 他：材技研報告 21 (1978) 39

22) Sullivan et al : U. S. Bur. Mines Techn. Paper (1927)

384

23) 日本特許出願 昭53-74704

## 研究発表

(口頭)

1) 小型溶解還元炉による高還元率還元鉄の溶解

吉松史朗, 中川龍一, 佐藤 彰, 福沢 章, 尾崎 太, 笠原和男, 福沢安光, 三井達郎, 日本鉄鋼協会第92回講演大会 昭和51年10月

2) 還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度

佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎 太, 笠原和男, 福沢安光, 三井達郎, 日本鉄鋼協会第93回講演大会 昭和52年4月

3) 小型溶解還元炉による予備還元鉱の溶解

吉松史朗, 中川龍一, 佐藤 彰, 福沢 章, 尾崎 太, 笠原和男, 福沢安光, 岩井良衛, 日本鉄鋼協会第93回講演大会 昭和52年4月

4) 小型溶解還元炉による還元ダストペレットの溶解

福沢 章, 笠原和男, 福沢安光, 岩井良衛, 中川龍一, 吉松史朗, 佐藤 彰, 尾崎 太, 日本鉄鋼協会第93回講演大会 昭和52年4月

5) 低還元率ペレットの溶鉄中への溶解速度

佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎 太, 笠原和男, 岩井良衛, 福沢安光, 日本鉄鋼協会第95回講演大会 昭和53年4月

6) 還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度における溶滓の影響

佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎 太, 笠原和男, 岩井良衛, 福沢安光, 三井達郎, 日本鉄鋼協会第97回講演大会 昭和54年4月

7) FeOおよびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度

佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎 太, 笠原和男, 岩井良衛, 福沢安光, 三井達郎, 日本鉄鋼協会第97回講演大会 昭和54年4月

(誌上)

1) 還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度

佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎 太, 笠原和男, 福沢安光, 三井達郎: 鉄と鋼 64卷, 3号 1978年 385頁

2) 突出れんが付ロータリーキルンの製作と操業結果について

笠原和男, 尾崎 太, 福沢 章, 福沢安光, 岩井良衛, 三井達郎: 材技研報告 21卷1号 1978年 39頁

3) 低還元率ペレットの溶鉄中への溶解速度

佐藤 彰, 笠原和男, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎 太, 岩井良衛, 福沢安光, 三井達郎: 鉄と鋼 65卷2号 1979年 195頁

4) 還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度における溶滓の影響

佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎 太: 鉄と鋼 65卷, 12号 1979年 23頁

## 特許

1) 還元鉱または還元鉄の連続溶解用電弧炉

中川龍一, 吉松史朗, 上田卓彌, 福沢 章, 尾崎 太, 佐藤 彰, 三井達郎

日本特許 第998074 昭50. 3. 17

日本特許 第998075 昭50. 3. 17

日本特許 第998076 昭50. 3. 17

日本特許 第998077 昭50. 3. 17

米国特許 第4071687 昭53. 1. 31

英國特許 第1497967 昭51. 3. 16

仏国特許 第7607450 昭51. 3. 16

2) 銑鉄または鋼の連続製造法

中川龍一, 吉松史朗, 佐藤 彰, 三井達郎, 岩井良衛, 渡辺敏昭

特願 昭52-116123 昭52. 10. 17

3) 溶銑または溶鋼の製造法

中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎 太, 笠原和男, 福沢安光

特願 昭52-116124 昭52. 10. 17

4) 精練原料の連続的予熱または還元方法

中川龍一, 吉松史朗, 藤川安生, 和気完治

特願 昭53-74704 昭53. 6. 20

独国特願 P 29246864 昭54. 6. 19

米国特願 第49056 昭54. 6. 15

5) 電弧炉における半還元鉄粉または還元鉄粉溶解用電極

笠原和男, 福沢安光, 岩井良衛, 本多均一, 中川龍一, 吉松史朗

特願 昭54-015515 昭54. 2. 15

6) 回転式直接還元炉の還元鉱の排出方法

松本文明, 笠原 章

特願 昭54-047217 昭54. 4. 19

# 原子炉用バナジウム合金に関する研究(第2報)

原子力研究

原子炉材料研究部

渡辺亮治,\* 鈴木正, 岩尾暢彦,\*\* 貝沼紀夫

野田哲二

昭和45年度～昭和53年度

## 要 約

この研究は、液体金属冷却高速増殖炉の燃料被覆管材料として高温特性および液体ナトリウム中の共存性がすぐれたバナジウム合金を開発することをおもな目標にして行った。第1報<sup>1)</sup>では、おもにVおよび固溶強化型V基二元合金の溶解および加工性、1000°Cまでの温度範囲における引張およびクリープ特性を求め、V-Nb, V-TaおよびV-Ti合金の加工性ならびにV-Nb, V-TaおよびV-Mo合金の高温における強さがすぐれていること、また液体Na中の共存性の熱力学的検討および酸素を飽和した液体Na中の共存性の検討を行い、V-Mo合金がすぐれていることを明らかにした。

この報告では、最初に第1報に示した結果をもとにしてV-20NbおよびV-10Ta(wt%)合金にそれぞれ第三元素を添加した固溶強化型三元合金の一次加工性および室温、700°Cにおける機械的性質を検討してV-20Nb-5Al, V-20Nb-5Cr, V-20Nb-10Mo, V-10Ta-10AlおよびV-25Cr-0.8Zr(wt%)合金が加工性、強さ、延性などの点ですぐれていることを述べ、一方析出強化型の二元合金については時効硬化性、機械的性質などの検討結果を述べた。ついで、Vは侵入型不純物、O, NおよびCとの親和性が極めて強く、これらの吸収によって機械的性質が著しく変化するため、VおよびV基二元合金にそれぞれO, NおよびCを吸収させ、これらの濃度と機械的性質との関係などを明らかにした。高純度Na中の共存性では、V基二元合金の酸素濃度約1.0ppm以下、温度700°Cの液体Na中の耐食性を検討し、腐食損および侵入型不純物の吸収の抑制のため添加元素としてMoが良好であるが、V-Mo合金の場合にもNa中に浸せきすると室温における延性が失われることを示した後、Na中の共存性が良好でしかも中性子照射により放射性核種をつくりにくいMoの薄膜をイオンプレーティング法により被覆したV-Mo合金をNa中に浸せきして、Moの被覆により共存性の確保に見通しが得られたことを明らかにした。選抜した5合金の諸特性では、引張およびクリープ特性ならびに溶接性を示し、これらの結果からさらにV-20Nb-5CrおよびV-20Nb-10Mo(wt%)の2合金、とくに後者、がすぐれていることまたMoの薄膜を被覆することによってNa中の共存性確保の見通しを得たこと、中性子照射の機械的性質に及ぼす影響に関する予備的実験について述べた。最後に、この研究の結果を総括した。

## 1. 緒 言

本研究は高温強さが大きくNa共存性の優れたV基合金の開発を主な目的として行った。2. では三元合金等の溶解と加工、3. では固溶型三元合金および析出硬化型合金の機械的性質、4. ではV及びV合金の脆化の主な原因である侵入型不純物の影響、5. では

二元合金およびこれにMoを被覆したものの高純度液体Na中の共存性、また6. では本研究の結果から選抜された5合金の諸特性の試験結果について述べる。

固溶型V基三元合金の選択は高温強さの大きかったV-Nb<sup>2)</sup>, V-Ta<sup>3)</sup>合金を基としこれにNa中の共存性を改善すると考えられたCr<sup>4)~6)</sup> Mo<sup>4)</sup>およびAl<sup>6)</sup>をそれぞれ添加した三元合金およびV-Cr合金の一次加工性をZr添加で改良したV-Cr-Zr合金の圧延材について機械的性質を検討した。V-Ti系合金は米国ANL<sup>7~9)</sup>において詳細な研究が行われたので本研究では除外す

\* 現在非鉄金属材料研究部

\*\* 現在材料強さ研究部

ることにした。Nb, Taは高速中性子吸収断面積が比較的大きい<sup>10)</sup>、Na中の共存性がさほど良好でないことを考慮して添加量をそれぞれ20および10wt%とした。

本研究に用いた合金の組成は第1報では原子%で示したが、本報告では重量%で示した。

## 2. 試料の溶解および加工

本研究に用いたV素材は第1報のものと同様である。用いた合金元素は高純度Al(99.998%)、スポンジTi(99.8%)、スポンジZr(99%)、スポンジHf(99%)、Nb粉(99.8%)、Ta粉(99.9%)、電解Cr(99.5%)、Mo粉(99.99%)、電解Fe(99.9%)、および電解Ni(99.95%)の10種であるが、このうちTi, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Niはあらかじめ電子ビーム溶解したものを用いた。

合金の溶製はタンクステン電極アルゴンアーク溶解法により、 $2.7 \times 10^{-3}$ Pa以下の真空圧まで十分予備排気した後、約50Paの超高純度Ar雰囲気中で行なった。

### 2. 1. 三元合金の一次加工性

**V-Nb, V-Ta基合金**：V-20NbおよびV-10Ta合金を基としそれぞれAl(5, 7.5, 10wt%), Cr(5, 10, 15wt%), Mo(5, 10, 15, 20wt%)を含むインゴットについて圧延による一次加工性を検討した。一次加工性の試験法は第1報と同様である。

図1にその結果を示した。本実験の組成範囲ではV-20Nbに15wt%Crあるいは20wt%Moを加えたものは熱間圧延によっても板状試料が得られなかつたが、

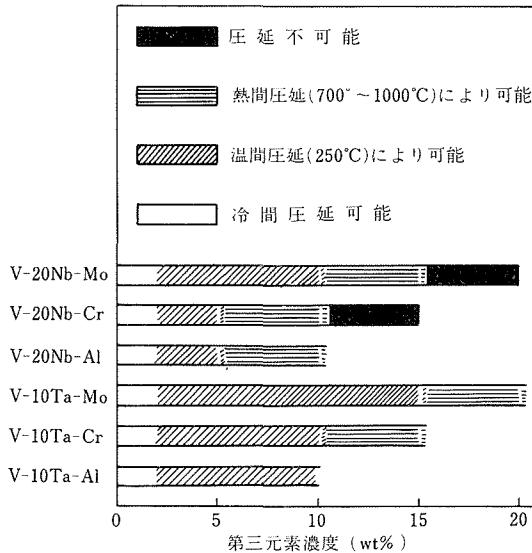


図1 V-20Nb, V-10Ta基固溶三元合金インゴットの圧延による一次加工性と第三元素濃度との関係

これらを除き他の組成の合金では板状試料が得られた。この結果からこれらの合金の一次加工性はMo添加合金で比較的良好、CrあるいはAlを添加した合金ではやや劣ることがわかる。

**V-Cr-Zr合金**：第1報でV-Cr合金に少量のZrを加えるとインゴットの一次加工性が改善されることを報告したが、この合金系の更にCr量の多いインゴットは熱間圧延で铸造組織を破壊した後、温間圧延、中間焼純および冷間圧延によってV-15Cr-0.5Zr, V-20Cr-0.5Zr, V-25Cr-0.8Zr合金の圧延材が得られた。

### 2. 2. 析出硬化型合金の溶解と加工

V-Ni(20wt%), V-Zr(0.5, 1, 2, 4, 8wt%), V-Hf(1, 2, 4, 8wt%)合金のインゴット(各々約30g)を三元合金と同様の方法で溶製および圧延を行なった。しかし、V-8Zrは熱間圧延で、またV-4Zrは温間圧延で破損して板状試料は得られなかつた。

## 3. V基三元合金および析出硬化型V基二元合金の機械的性質

従来研究されて来たV基の三元および多元合金は高温脆性改善のためV-Tiを基としたものが多いたる<sup>9)</sup>。しかし、最近Vの製造技術の進歩とともに純度も向上して合金製造時の汚染も極めて少なく、十分延性のある合金が得られる様になつた<sup>11)</sup>。V-Ti基合金に次いで多く研究されたものは高温強さの大きいV-Nb基合金であるが、それらは多量のNbを含むものが多く、Cr,

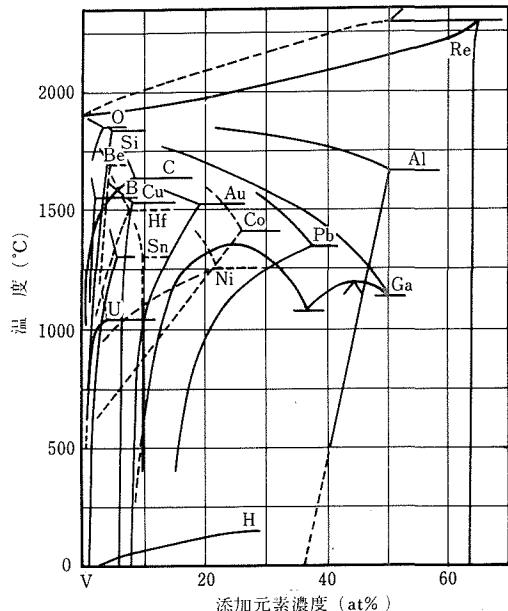


図2 析出硬化型V基二元合金の固溶曲線<sup>14)</sup>

Mo, Alを添加したものはほとんど無い。また高温強さの大きいV-Ta基合金の研究もほとんど見られない<sup>9)</sup>。

ここでは、第1報から得られた様に高温強さの大きいV-20Nb, V-10Ta合金を基にした固溶型三元合金およびV-Cr-Zr合金の圧延材について引張試験を行なった。

また、V基合金の場合にも中性子照射によるポイドスエーリングやHeバブルによる脆化の問題が考えられる。これらを防ぐ方法の一つとして第2相を細かく分散させた組織が有効な場合も考えられるので、この種の合金の析出硬化挙動を明らかにしようとした。析出硬化型V基合金の時効硬化に関する研究は少ない<sup>11)~13)</sup>。ここでは析出硬化型V基合金(図2)<sup>14)</sup>の中からV-Ni<sup>15)</sup>, V-Hf<sup>16)</sup>, V-Zr<sup>17)</sup>合金を選び時効硬化性、引張特性、組織などを検討した。

### 3. 1. 実験法

引張試験に用いた合金の組成および均一な結晶粒度(約40μm)を得るために焼鈍温度を表1に示した。

引張試験法は第1報と同様であり、用いた試験片は図3に示す形状のものである。

析出硬化型合金にはV-2Zr, V-8HfおよびV-20Ni合金を用いた。これらの試料の焼入温度は高真空熱処理炉(加熱時で $4 \times 10^{-4}$ Pa以下)中で1000~1500°Cに30分加熱し、アルゴンガスを吹付けて急冷した場合の硬さおよび組織から決定した。時効硬化は焼

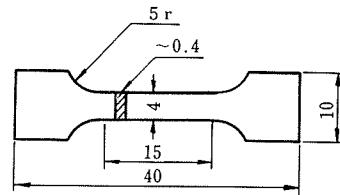


図3 引張試験片

入れた試料を600~1000°Cで0.5~100時間時効し、室温におけるビッカース硬さおよび一部の合金では引張試験によって検討した。また、顕微鏡組織、透過電子顕微鏡組織の観察も行なった。

### 3. 2. 結果と考察

#### 3. 2. 1. 固溶強化型三元合金

V-20NbおよびV-10Ta基三元合金の室温および700°Cにおける機械的性質と第三元素濃度との関係を図4および5に示す。いずれの合金系および試験温度においても第三元素の増加と共に強さは増加する。伸びは室温、700°C共に約5wt%の添加で基材より大きい値を示すものが多く、5wt%以上では第三元素量の増加と共に低下する。これらの合金の引張試験結果を表2にまとめて示す。この表から室温と高温で強さおよび伸びの大きい合金はV-20Nb-5Al, V-20Nb-5Cr, V-20Nb-10Mo, V-10Ta-10AlおよびV-25Cr-0.8Zrであることがわかる。

表1 V基三元合金の組成と焼鈍温度

合 金	配 合 値		分 析 値	焼鈍温 度
	wt %	at %		
V-20Nb-5Al	20Nb-5Al	11.5Nb-9.9Al	21.0Nb-4.7Al	1,300
V-20Nb-10Al	20Nb-10Al	11.0Nb-18.9Al	—	1,300
V-20Nb-5Cr	20Nb-5Cr	12.1Nb-5.4Cr	21.4Nb-5.7Cr	1,300
V-20Nb-10Cr	20Nb-10Cr	12.1Nb-10.8Cr	—	1,400
V-20Nb-5Mo	20Nb-5Mo	12.4Nb-3.0Mo	21.3Nb-5.3Mo	1,300
V-20Nb-10Mo	20Nb-10Mo	12.7Nb-6.2Mo	21.3Nb-10.7Mo	1,300
V-20Nb-15Mo	20Nb-15Mo	14.4Nb-10.5Mo	—	1,400
V-10Ta-5Al	10Ta-5Al	2.9Ta-9.7Al	10.3Ta-4.2Al	1,200
V-10Ta-7.5Al	10Ta-7.5Al	2.8Ta-14.2Al	11.0Ta-7.7Al	1,300
V-10Ta-10Al	10Ta-10Al	2.8Ta-18.6Al	—	1,300
V-10Ta-10Cr	10Ta-10Cr	3.0Ta-10.6Cr	9.4Ta-9.1Cr	1,300
V-10Ta-15Cr	10Ta-15Cr	3.0Ta-15.9Cr	—	1,300
V-10Ta-5Mo	10Ta-5Mo	3.0Ta-2.9Mo	12.0Ta-6.1Mo	1,300
V-10Ta-10Mo	10Ta-10Mo	3.2Ta-6.0Mo	11.3Ta-10.7Mo	1,300
V-10Ta-15Mo	10Ta-15Mo	3.3Ta-9.3Mo	—	1,400
V-10Ta-20Mo	10Ta-20Mo	3.4Ta-12.7Mo	—	1,400
V-15Cr-0.5Zr	15Cr-0.5Zr	14.8Cr-0.28Zr	15.3Cr-0.22Zr	1,100
V-20Cr-0.5Zr	20Cr-0.5Zr	19.7Cr-0.28Zr	—	1,200
V-25Cr-0.8Zr	25Cr-0.8Zr	24.7Cr-0.45Zr	—	1,200

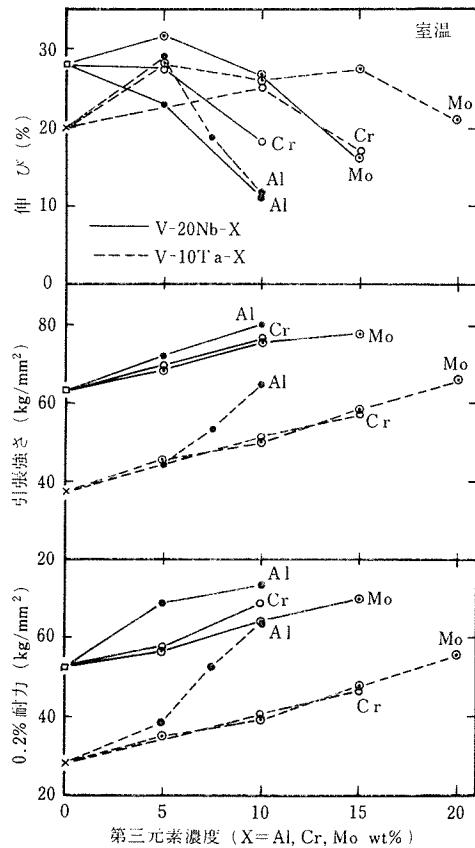


図4 V-20wt%Nb, V-10wt%Ta 基三元合金の室温における機械的性質に及ぼす第三元素添加の影響

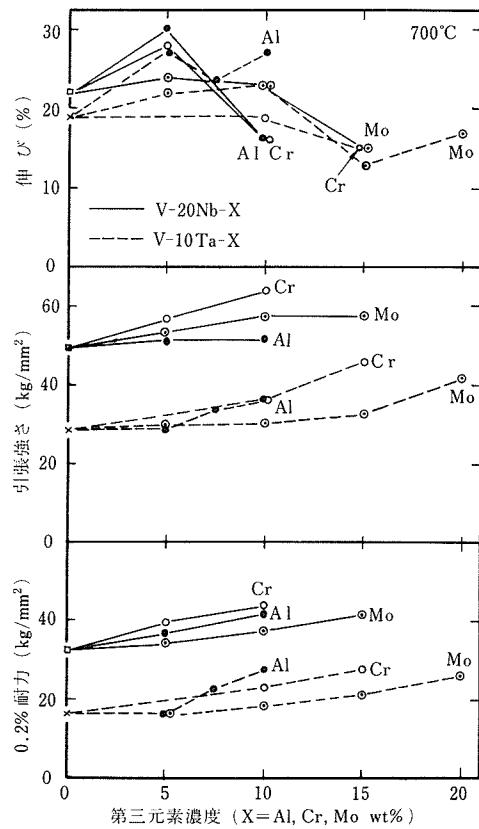


図5 V-20wt%Nb, V-10wt%Ta 基三元合金の700°Cにおける機械的性質に及ぼす第三元素添加の影響

表2 V基三元合金の室温および700°Cにおける機械的性質

合 金	0.2%耐力 (kg/mm²)		引張強さ (kg/mm²)		伸び(%)	
	室温	700°C	室温	700°C	室温	700°C
V-20Nb	52.8	32.3	63.1	49.6	28	22
V-20Nb-5Al	68.8	36.9	71.9	51.8	23	30
V-20Nb-10Al	73.9	41.9	80.0	51.9	11	16
V-20Nb-5Cr	57.6	39.5	69.7	57.0	28	28
V-20Nb-10Cr	68.8	43.7	76.6	64.2	18	16
V-20Nb-5Mo	57.0	34.1	68.8	53.7	32	24
V-20Nb-10Mo	64.0	37.4	75.4	57.7	26	23
V-20Nb-15Mo	69.9	41.7	77.8	57.8	16	15
V-10Ta	28.6	16.5	37.5	28.7	20	19
V-10Ta-5Al	38.9	16.5	44.4	29.1	29	27
V-10Ta-7.5Al	52.6	23.0	53.6	34.1	19	23
V-10Ta-10Al	64.0	27.6	64.6	36.9	11	27
V-10Ta-10Cr	40.3	23.1	51.3	36.9	25	19
V-10Ta-15Cr	46.8	27.9	57.4	46.2	17	15
V-10Ta-5Mo	35.0	16.6	45.6	29.7	28	22
V-10Ta-10Mo	39.6	18.4	50.1	30.4	26	23
V-10Ta-15Mo	47.3	21.9	58.1	33.0	27	13
V-10Ta-20Mo	55.6	26.5	65.9	42.1	21	17
V-15Cr-0.5Zr	32.9	18.9	45.6	31.8	29	16
V-20Cr-0.5Zr	35.8	21.3	51.2	35.2	30	22
V-25Cr-0.8Zr	46.0	24.9	58.5	40.6	24	19

### 3. 2. 2. 析出硬化型合金

V-20Ni, V-2Zr および V-8Hf 合金の 600~1000°C における時効硬化曲線をそれぞれ図6~8に示す。

V-20Ni 合金は顕著な時効硬化性を示すが、V-2Zr と V-8Hf 合金では 600 と 700°C 時効でわずかな硬化を示すのみで、800~1000°C 時効では軟化を示す。これらの合金の各時効段階での機械的性質を表3にまとめて示す。V-20Ni 合金の顕著な時効硬化段階では強度は大きいが脆化する。この脆化は粒内に均一に析出する多くの転位を伴なった粗大析出物 (V<sub>3</sub>Ni) に起因する

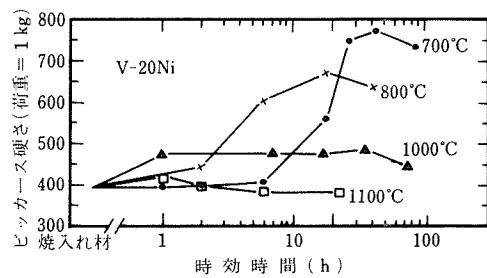


図6 V-20Ni 合金の時効硬化曲線

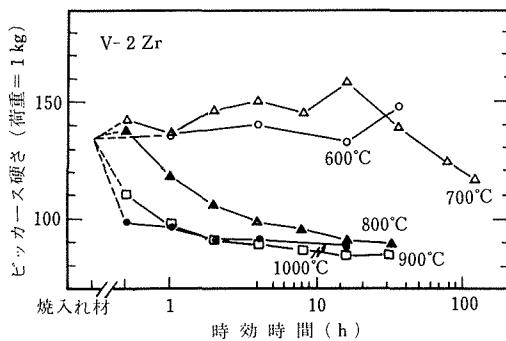


図7 V-2 Zr 合金の時効硬化曲線

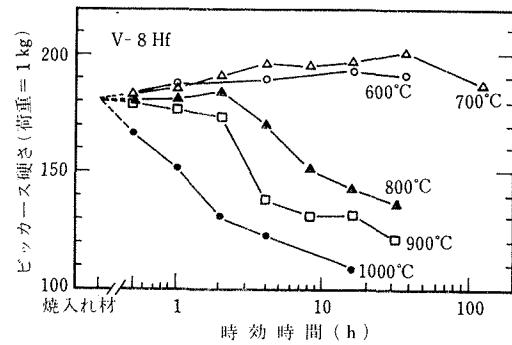


図8 V-8 Hf 合金の時効硬化曲線

表3 V-20Ni, V-2 Zr および V-8 Hf 合金の焼入れ材と時効処理材の室温と700°Cにおける引張性質

合 金	処理条件	室 温			700°C		
		0.2%耐力 (kg/mm²)	引張強さ (kg/mm²)	伸 び (%)	0.2%耐力 (kg/mm²)	引張強さ (kg/mm²)	伸 び (%)
V-20Ni	焼入れ材	62.6	91.4	21.3	55.1	55.6	23.3
	800°C 1 h	158.7	—	0	133.3	138.0	20.7
	800°C 4 h	107.8	—	0	—	—	—
	800°C 16 h	80.8	—	0	120.9	—	0
	1000°C 30min	101.1	—	0	107.8	124.0	3.5
	1000°C 4 h	100.0	—	0	—	—	—
V-2 Zr	焼入れ材	21.7	31.6	19.3	17.6	31.8	18.0
	700°C 16 h	22.9	33.0	11.3	23.4	25.9	4.7
	900°C 16 h	12.1	24.6	12.0	13.1	16.9	9.3
V-8 Hf	焼入れ材	38.1	50.1	18.0	30.7	47.1	15.3
	700°C 16 h	47.1	55.4	10.0	32.2	41.8	4.7
	900°C 16 h	17.2	44.0	16.0	16.0	24.1	18.7

ものである(写真1(a))。V-2 Zr と V-8 Hf 合金ではわずかな硬化のピークを示す段階の室温伸びは約10%, 700°C では約5%と小さい値を示す。両合金ともに硬化段階では粒内に微細な析出物(写真1(b), (c))が密に分布しており、軟化段階では粗大析出物が粗に分布している。

### 3. 3. まとめ

V-20Nb および V-10Ta を基とし、Al, Cr, Moを5~20wt%の範囲でそれぞれ添加した固溶硬化型三元合金およびV-Cr-Zr系合金の室温および高温の機械的性質を調べた結果、室温と700°Cにおいて強さと伸びがともに大きい合金はV-20Nb-5Al, V-20Nb-5Cr, V-20Nb-10Mo, V-10Ta-10Al および V-25Cr-0.8Zr であった。したがって、これらを本研究における選抜5合金と決めた。これらの諸性質は6. で述べる。

また、V-20Ni, V-2 Zr および V-8 Hf 合金の焼入試料の時効硬化性を調べた結果、V-20Ni 合金は著しい時効硬化を示すが、脆化も著しいこと、V-2 Zr

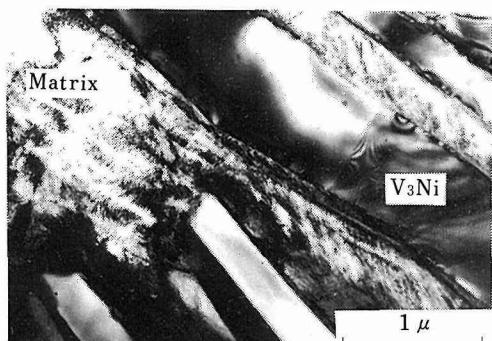
およびV-8 Hf 合金は600と700°Cの時効では僅かに硬化したが、800~1000°Cの時効では軟化することを明らかにした。

### 4. V および V 合金の脆化に及ぼす侵入型元素の影響\*

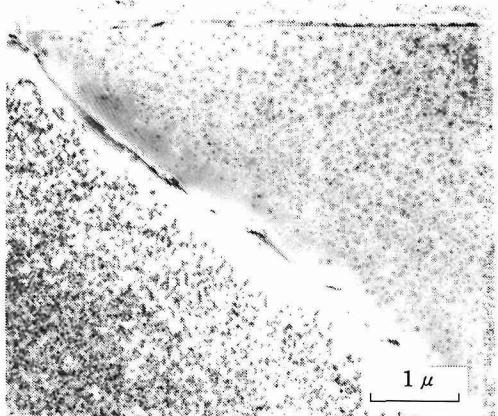
Vは侵入型不純物であるO, N およびCとの親和性が強いため、これらの元素を吸収して延性を失いやしいことが知られている<sup>18)~25)</sup>。したがって液体Na中に含有する微量のこれら元素を吸収して脆化しやすいので、脆化を起す侵入型不純物の濃度のしきい値を明らかにする必要がある。

ここでは、V および Mo を25at%まで含有するV-Mo合金の室温の機械的性質に及ぼすO, N およびCの添加の影響を調べ、その結果を後述する液体Na中

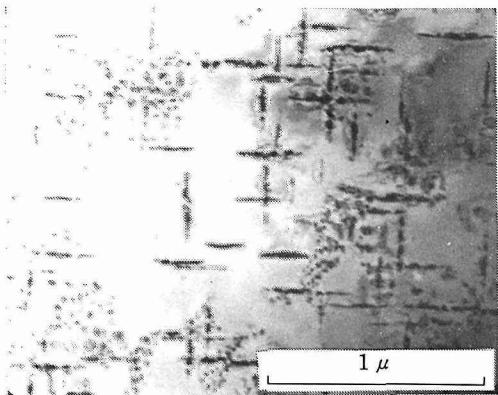
\* 内容の大部分は T. Kainuma, N. Iwao, T. Suzuki and R. Watanabe : J. Nucl. Mat., 80 (1979) 339. に発表した。



(a) V-20Ni, 700°C 43 h 時効



(b) V-2 Zr, 700°C 16 h 時効



(c) V-8 Hf, 700°C 16 h 時効

写真1 時効硬化段階における V-20Ni, V-2 Zr および V-8 Hf 合金の透過電子顕微鏡組織

の V-Mo 合金の腐食結果と比較した。また、15at% の添加元素を固溶する V-Nb, V-Cr, V-Fe および V-Mo 合金の室温の機械的性質に及ぼす O 添加の影響も検討した。

#### 4. 1. 実験法

V および V-15at%Nb, V-15at%Cr, V-15at%Fe および V-≤25at%Mo 合金の引張試験片を用いた。O, N および C の添加は内径 15mm の透明石英管にそれぞれ O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> およびプロパンガスを 0.5 気圧、試験片と共に封入し、O<sub>2</sub> の場合は 500°C、またその他の場合は 700°C で 1~40 h 加熱して行った。試験片の均質化および C を添加した試料の脱水素処理には 900° または 1100°C、1 時間の真空中熱処理を行い、室温で引張試験をした。

これら試験片中の O, N は酸素・窒素同時分析器 (Leco 社, TC-30型) を用い不活性ガス溶融法で、また C は炭素分析器 (Leco 社, IR-12型) を用いて燃焼法で求めた。

#### 4. 2. 結果と考察

##### 4. 2. 1. V

V の機械的性質に及ぼす O, N および C の影響を図

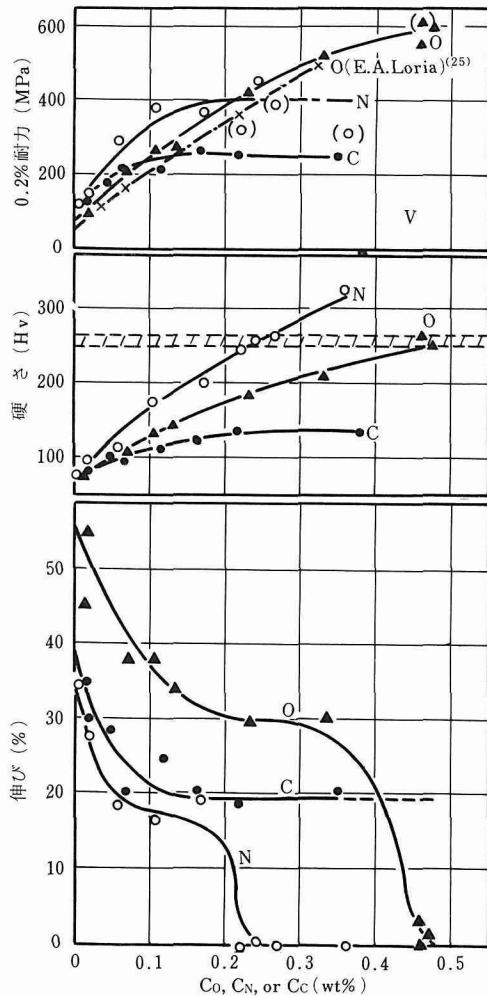
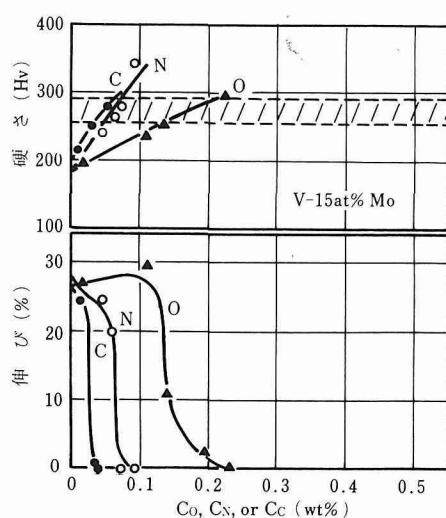
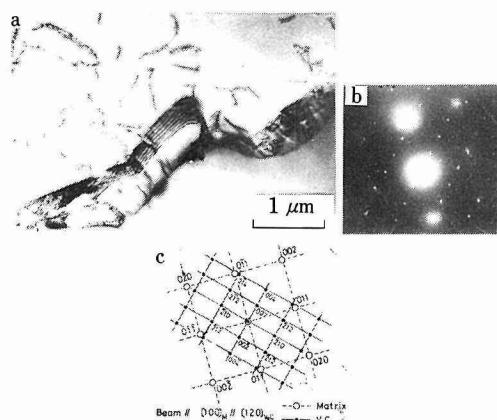


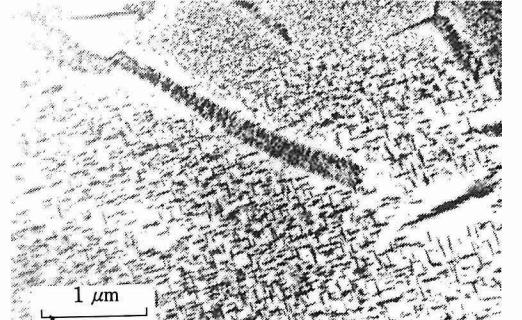
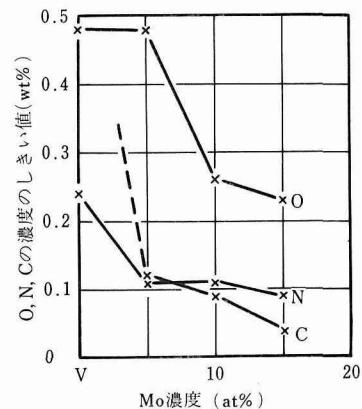
図 9 V の室温機械的性質に及ぼす O, N および C の濃度の影響

9に示す。OまたはNの増加と共に0.2%耐力および硬さが増加し、伸びも減少する。硬さが斜線で示す250～260(Hv)以上の場合には脆化することが明らかになり、脆化を起すOおよびNの濃度のしきい値はそれぞれ0.48および0.24wt%である。また、C添加の場合にはC量と共に硬さは上昇し、伸びは減少するが、C量が0.16wt%以上では硬さは斜線以下の一定値にはば飽和し、伸びも20%位の値を保持して脆化しない。C量が0.16wt%以下ではCの固溶強化により硬さは上昇するが、これ以上のC量では粒界に粗大なV<sub>2</sub>Cが認められ(写真2)，硬さが斜線以下で飽和するために脆化しない。



#### 4. 2. 2. V-Mo合金

Moを5, 10, 15at%含有するV-Mo合金の室温の機械的性質に及ぼすO, NおよびCの影響の代表的な結果を図10に示す。V-15%Mo合金では、O, NおよびCの増加により、いずれも硬さが上昇し、硬さが約250～265(斜線部)以上になると脆化が起こる。脆化を起こすO, NおよびCの量のしきい値とMo濃度との関係を図11に示す。これらのしきい値はMo濃度の増加と共に減少し、この傾向はCが最も顕著であり、次いでN, Oの順である。C量の増加と共に粒界には粗大な炭化物は認められず、粒内に均一に分布した微細な炭化物が析出するため強度を上昇させ、脆化が顕著になると考えられる(写真3)。



#### 4. 2. 3. V基2元合金の脆化とO濃度との関係

15at%のNb, Fe, Cr, Moを含有するV基2元合金の機械的性質に及ぼすO濃度の影響を図12に示す。O量の増加と共に硬さが増加し、伸びが減少する。伸びが認められなくなる硬さ及びO濃度のしきい値はそれぞれの合金系について異なる値になり、硬さのしきい

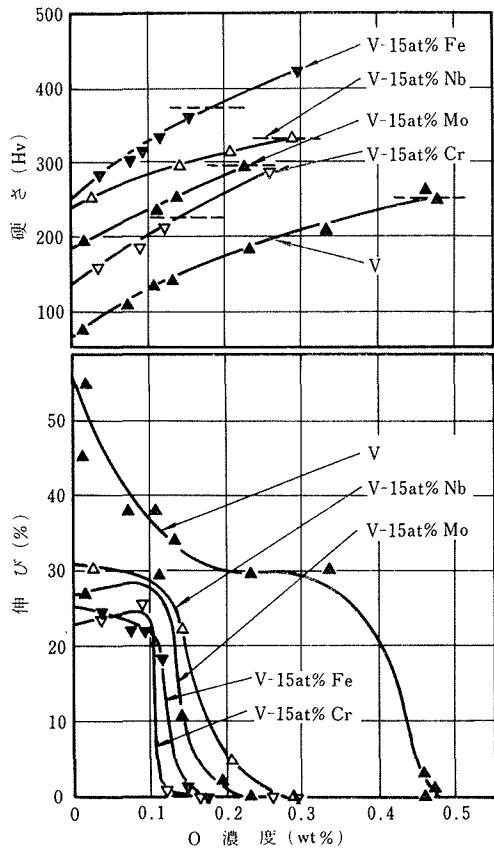


図12 V-15at%M (M : Nb, Cr, Mo, Fe) およびVの室温機械的性質に及ぼすO濃度の影響

い値は  $V-Fe > V-Nb > V-Mo > V > V-Cr$  の順に、またO濃度のしきい値は  $V > V-Nb > V-Mo > V-Fe > V-Cr$  の順である。それぞれの合金系について脆性破面を走査電子顕微鏡で観察すると  $V-15\text{at\%Cr}$  合金のみが粒界破壊を、他の合金系はすべて劈開破壊を示す。劈開破壊による脆化を示すV基合金系において、脆化のO濃度のしきい値は合金元素の原子半径の小さいものほど小さく、大きいものほど大きくなる。すなわち脆化を起こすO濃度のしきい値の順序は合金元素の原子半径効果によるものと考えられる。

#### 4. 2. 4. Naに浸せきしたV-Mo合金の脆化との比較

後述する高純度Na中に浸せきしたV-Mo合金の脆化と比較するため、V-Mo合金に侵入型元素を添加した系の全伸びー侵入型元素の濃度ーMo濃度の関係を立体的に図13～15に示す。これらの図にはNa中に浸せきしたV-Mo合金に関するデーターをも示す<sup>26)</sup>。図13においてNa中に浸せきした後のV-Mo合金の延性

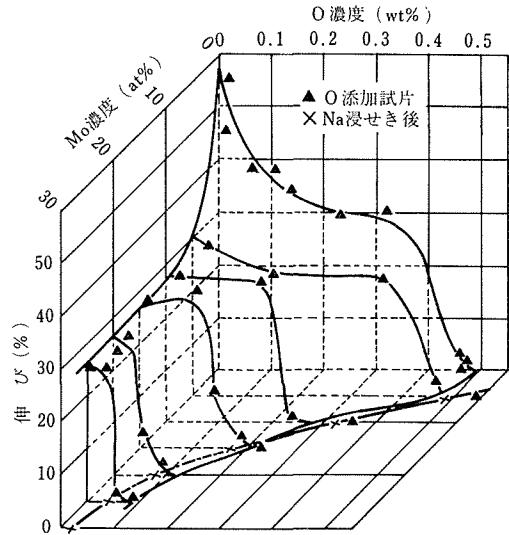


図13 Oを含むV-Mo合金系の伸びーO濃度ーMo濃度の関係

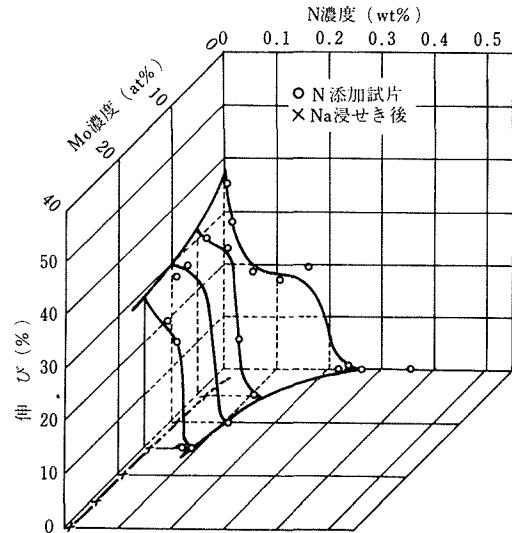


図14 Nを含むV-Mo合金系の伸びーN濃度ーMo濃度の関係

がO濃度のみにより説明できるならば、約15at%以上のMoを含有する合金は延性をもつことになる。また、図14と15において延性がNまたはCの濃度のみにより説明できるならば、全合金が延性をもつことになる。したがって、約15～30at%のMoを含むV-Mo合金をNa中に浸せきした後の室温における脆化は吸収したO、NおよびCの複合効果に起因すると考えられる。

#### 4. 3. まとめ

VおよびV基二元合金(V-Mo, V-Fe, V-Nb, V-Cr)の脆化に及ぼす侵入型元素の影響を調べ、固溶強化お

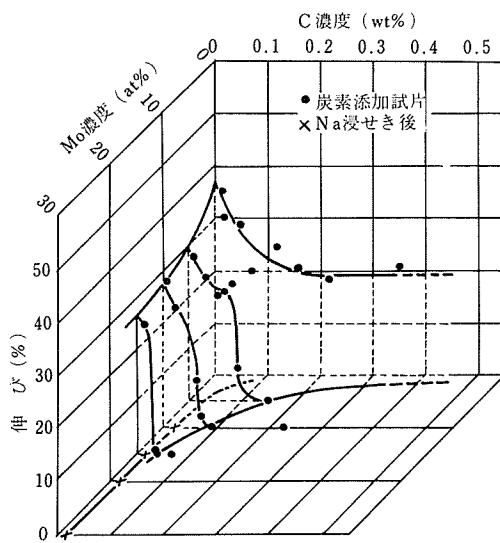


図15 Cを含むV-Mo合金系の伸び—C濃度—Mo濃度の関係

より析出強化により強度が上昇し、粒界破壊を示すV-Cr-Oを除いて劈開破壊を起こすこと、またV-Cのみが脆化を示さないのは粒界に粗大なV<sub>2</sub>Cが析出し、劈開破壊を起こす強度に達しないことを明らかにした。

### 5. V基二元合金の高純度液体Na中の腐食

Vは侵入型不純物、O、NおよびCとの親和性が強いため、液体Na中に浸せきしたV合金はこれらの元素を吸収し、同時にこれらと反応して腐生成物をつくりやすい。とくに、Na中のOを吸収し、さらにOと反応して表面に酸化物をつくり、酸化物は合金の表面から離れてNa中に移行するため重量が減少しやすい。<sup>27)~29)</sup>しかし、V合金ではステンレス鋼中のFe、NiおよびCoからそれぞれ生成する<sup>54</sup>Mn、<sup>58</sup>Coおよび<sup>60</sup>Coのような放射性核種がNa中に質量移行を起す恐れは少ない<sup>28)</sup>。

ここでは、高速増殖炉のNa一次系中の燃料被覆管の環境にできるだけ近い高純度Na中のV基二元合金およびこれにMoをイオンプレーティング法により被覆したものの共存性の検討の結果を述べる。

#### 5. 1. 実験法\*

##### 5. 1. 1. 用いたNa

Naは“ダウズ法”により食塩から電解製造して電解過程で混入するCaを除いた“特殊精製品”と呼ば

れるもので、現在動力炉・核燃料開発事業団の実験用高速炉“常陽”に用いられているNaと同種のものである。不純物の分析値は表4<sup>30)</sup>のようで、K、OおよびC以外の不純物は非常に少ない。

表4 用いたNa中の不純物の分析値<sup>30)</sup>

元素	C	H	O	N	Cl	B	K	Ca	Fe
含有量(ppm)	14	0.5	29.1	—	7	<5	170	<5	<5
	Mg	Mn	Al	Cu	Cr	Ni	Si	Na	
	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<10	—	99.95%

#### 5. 1. 2. Na中の不純物の分析

この研究では、Na中のOおよびCの定量を平衡法で調べた。Oの分析に採用した“V線平衡法”はSmithら<sup>31), 32)</sup>が開発したもので、VのNaに対するOの分配係数が大きいため、一定温度のNa中でOをVに分配させた後、V中のOを定量して換算表<sup>32)</sup>からNa中のO濃度を間接的に求める。700°CのNaおよび直径0.25mmのV線を用いる場合、Oの分配の99%平衡への到達時間は約8h、またNa中のO濃度の測定上限値は約5.7ppmである。\*

Na中のCの定量の平衡法には、絶対値を求めるようとするNatesanら<sup>35), 36)</sup>および304ステンレス鋼中の平衡時のC濃度を基準にするShielsら<sup>37)</sup>のものがあるが、後者を採用した。Shielsらは704°C(1300°F)のNaに浸せきした304ステンレス鋼管の平衡炭素濃度(ppm)を“Naの炭素ボテンシャル”と名付けて基準にするが、ここでは厚さ約50μmの市販の304ステンレス鋼管を脱浸炭速度が小さくなることをさけるため真空中、1050°Cにおいて焼鈍したものを700°CのNa中に浸せきした。<sup>38)</sup>

#### 5. 1. 3. NaループおよびNaカプセル

高純度Na中の試料の浸せきには図16に概要を示すNaループを用いた。このループのNaインベントリーは約5kg、また試料部のNaの温度は燃料被覆管のホット・スポットの温度、700°C、および試料部におけるNa流速は電磁ポンプおよび流量計に許容される温度とループの高温部の温度との釣合から約280ml/分(約1cm/秒)を基準にした。304ステンレス鋼網を詰

\*厳密には問題もある方法と思われるが<sup>33)</sup>実用的に優れた方法であり、アルゴンヌ研究所の実験用高速炉、EBR-II、に採用されてO濃度の測定の基準にされ、この方法によりNa一次系は通常1.1ppmで、また上限2.0ppmで運転されている。<sup>34)</sup>

\*おもに鈴木正、野田哲二：防食技術、24(1975)529, 593.を参考にした。

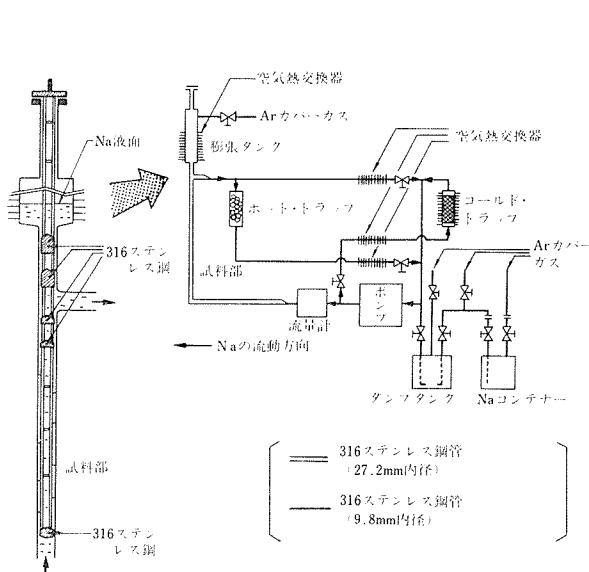


図16 Na ループの概要

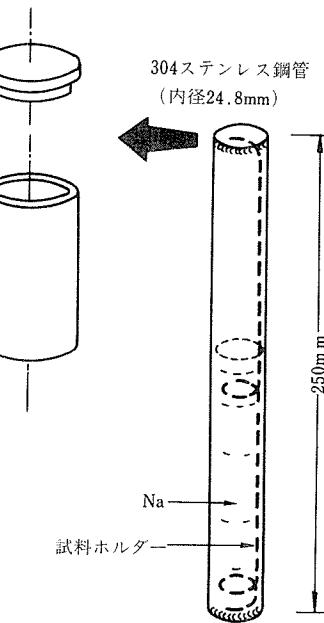


図17 Na カプセル

めたコールド・トラップにはNaの全量の約1/6を流し、温度を約115~120°Cに調節してNa中のO濃度を約1.0 ppmに保つのを通常とした。コールド・トラップによるよりもさらにO濃度を低くする場合はZr箔を詰めたホット・トラップを650°Cに加熱してこの中にNaを流した。

Naコンテナーはフランジ部から着脱可能な構造にし、Naを移す場合にはArカバーガスの圧を調節して押し入れる。また、試料は316ステンレス鋼の細線を用いてホルダーに固定し、Naの温度を300°C以下にしてArガスを流しながらホルダーをループに出し入れした。

Naカプセルを図17に示す。カプセル内の汚染を避けるため、Oおよび水分が少ないAr雰囲気のグローブボックス内で、Na、試料、V線および304ステンレス鋼箔を入れた後、端栓を溶接した。電気炉内で高温に加熱した後の開封もグローブボックス内で行なった。

## 5. 2. 共存性に及ぼす合金元素の影響

V基二元合金のNa中の共存性に及ぼす合金元素の影響をNb、Cr、Mo、Fe、Niをそれぞれ15at%添加した合金について調べた結果およびV-Mo合金(5~75at%Mo)とMoについて共存性を調べた結果を述べる。

### 5. 2. 1. 合金元素の影響\*

V-Nb、V-CrおよびV-Mo系はそれぞれ全域固溶型の合金を、またV-FeおよびV-Ni系はそれぞれ金属

間化合物をつくる系である。V-Nb、V-CrおよびV-Mo合金のNa中の腐食についてはすでに実験報告があるが、<sup>5~10)</sup> Na環境の違いのため結果の定量的な比較はむずかしい。

実験方法——引張試験片は第1報<sup>1)</sup>と同様の方法でつくった。

Naループの運転条件を表5に示す。Na中のO濃度、 $C_{O(Na)}$ はコールド・トラップを約115~120°Cで連続に働かせた場合に約1.0ppm、また約110~115°Cで働か

表5 Na ループの運転条件

Naインベントリー	約5kg
試料部における温度	700±5°C
700°Cにおける運転時間	約500h
試料部におけるNaの流速	約1cm/sec
コールド・トラップの温度	約115~120°C 約110~115°Cで20h、 連続 その後締め切り
$C_{O(Na)}$	約1.0ppm 約0.6→0.06ppm
Na中のC活量	304ステンレス鋼が700°Cにおいて 脱炭する条件(ステンレス鋼中のC 濃度が約440~460ppmになった)

\* おもに T. Suzuki, N. Iwao, T. Kainuma and R. Watanabe : "Proc. Second Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production", U. S. DOE Technical Information Center, P. O. Box 62, Oak Ridge, TN, (1980), 印刷中、を参考にした。

せ、試料を入れて高温にしてから20 h 後に縮め切った場合には初めに約0.6ppm、終りに約0.06ppmである。Na中のC活量は700°CのNa中に浸せきした304ステンレス鋼の脱炭性の条件である(ステンレス鋼中の平衡C濃度:約440~460ppm)。

**結果と考察**—図18にNa浸せき前後のV合金中のO NおよびCの濃度、 $C_O$ 、 $C_N$ および $C_C$ を示す。 $O$ 、 $N$ および $C$ の吸収はV-Nbで $O \gg N \gg C$ 、V-CrおよびV-Moで $O > N \approx C$ 、またV-FeおよびV-Niで $O \approx N \approx C$ である。また、O吸収は $C_{O(Na)}$ 値の減少によって減少し、合金の順はV-Nb $\gg$ V-Cr $\approx$ V-Mo $>$ V-Fe $\approx$ V-Niであるが、NおよびCの吸収は $C_{O(Na)}$ 値および合金元素にほとんど依存しない。

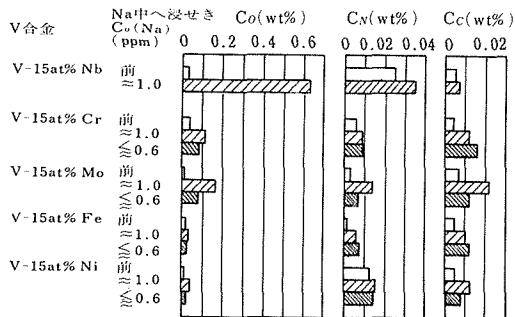


図18 Na浸せき前後の合金中のO, NおよびCの濃度、 $C_O$ 、 $C_N$ および $C_C$

**固体金属の腐食損**—図19に合金の重量変化、 $\Delta W$ および合金中の固体金属の腐食損、 $\Delta W - (\Delta W_O + \Delta W_N + \Delta W_C)$ を示す。ここで、 $\Delta W_O$ 、 $\Delta W_N$ および $\Delta W_C$ はそれぞれO、NおよびCの吸収に相当する重量増加量である。固体金属の腐食損の合金の順はV-Ni $>$ V-Fe $>$ V-Nb $>$ V-Cr $>$ V-Moになる。

V, Nb, Cr, Mo, FeおよびNiはいずれもNaを含む

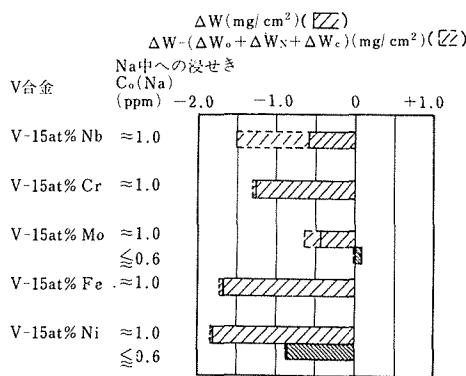


図19 合金の重量変化、 $\Delta W$ 、および合金中の固体金属の腐食損、 $\Delta W - (\Delta W_O + \Delta W_N + \Delta W_C)$

三成分酸化物を生成することが知られ(表6)<sup>40), 41)</sup>これらは標準生成自由エネルギーはそれぞれの二成分酸化物よりも卑な値をもつと考えられる。したがって、固体金属の腐食損は固体金属のNa中への溶解度、三成分酸化物の生成およびNa中へその離脱の傾向によって説明できると思われる。

表6 液体Na中で安定な二成分および三成分酸化物

$V^{40}$	$Nb^{40}$	$Cr^{40}$	$Mo^{40}$	$Fe^{40}$	$Ni^{41}$
VO	$Na_3NbO_4$	$NaCrO_2$	$NaMoO_2^*$	$Na_4FeO_3$	$NaNiO_2^*$
$NaVO_2$			$Na_2MoO_4^{**}$		
$Na_4VO_4$			$Na_4MoO_3^*$		

\* 不確実なもの、 \*\* 400°Cまで安定、600°Cで不安定

**顕微鏡組織**—試料断面の顕微鏡組織の観察から、V-NbおよびV-Feの表面近傍の粒界浸食、またV-Niでは金属間化合物の析出が認められた。

**引張試験**— $C_{O(Na)}$ 値が約1.0ppmのNaに浸せきした5合金および約0.06ppm以下のNaに浸せきしたV-MoおよびV-Niは室温においていずれも降伏点以下で破断した。また、V-Nb、V-Mo、V-Feでは粒界およびへき開破壊、V-Crでは粒界破壊のみが、またV-Niでは表面に劣化層が認められた。

V-15at%Nb、V-15at%MoおよびV-15at%Feの室温における延性の喪失のためのO濃度の“しきい値”はそれぞれ約0.28、0.23および0.17wt%である(4.3参照)。これらを図18の $C_O$ 値と比較すると、V合金のNa浸せきによる延性の喪失はO吸収のみならず、表面近傍の粒界に沿って起こる、いわゆる“Na腐食”、NおよびCの吸収などに起因するのではないかと考えられる。

### 5. 2. 2. V-Mo合金およびMo\*\*

CrおよびMoはNa中の溶解度が小さく、二成分酸化物の標準生成自由エネルギーも $Na_2O$ に比べて貴な値をもち、しかもO、NおよびCの溶解度も非常に小さいためNa中の耐食性の改善に優れた添加元素と考えられる。しかし、600°C以上のNa中でMoはNaを含む三成分酸化物が不安定であるが、Crは $NaCrO_2$ を生成し易いためMoがより優れていると考えられる。このため、V-Mo合金の全組成域およびMoについて調べた。

\* この値は固体金属の腐食損の近似値を示す。

\*\* おもに T. Suzuki, N. Iwao, T. Noda, K. Ohno and R.

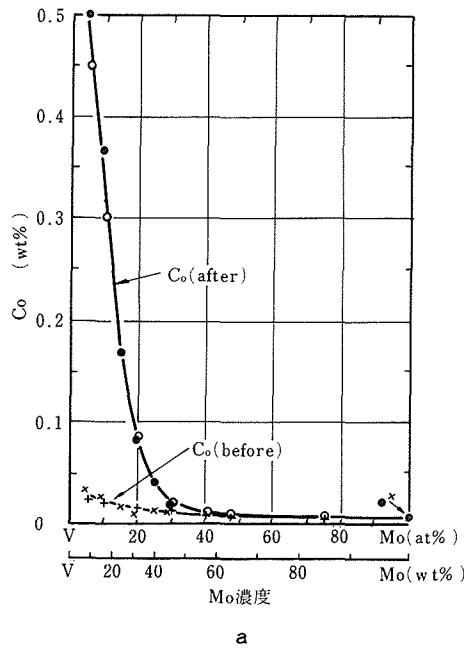
Watanabe: J. Nucl. Mat., 78 (1978) 257. を参考にした。

## 実験方法——アーク溶解したままのV-Moから試験片

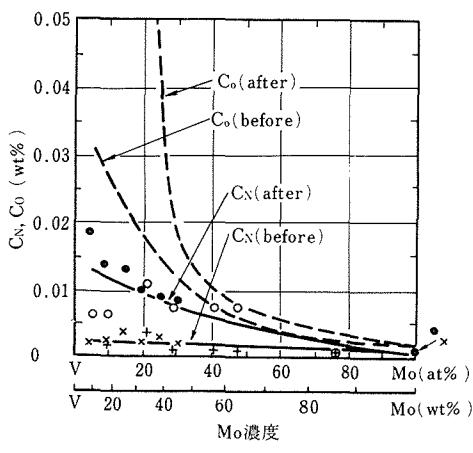
(約 $20 \times 10 \times 1$  mm) を切り出し、またアーク溶解後、  
5.2.1と同様に引張試験片をつくった。また、Moは  
市販の粉末冶金法で製造した板を冷間圧延して同様の  
引張試験片をつくった。

Na ループの運転条件は表5の  $C_{O(Na)}$  値を約1.0ppm  
にした場合と同様である。

結果と考察——図20にNa浸せき前後の合金中のO、  
NおよびCの濃度、 $C_O$ 、 $C_N$  および  $C_C$ 、とMo濃度と  
の関係を示す。O吸収はMo濃度が小さい場合に顕著  
であり、Mo濃度の増加とともに吸収量が減少する。



a



b

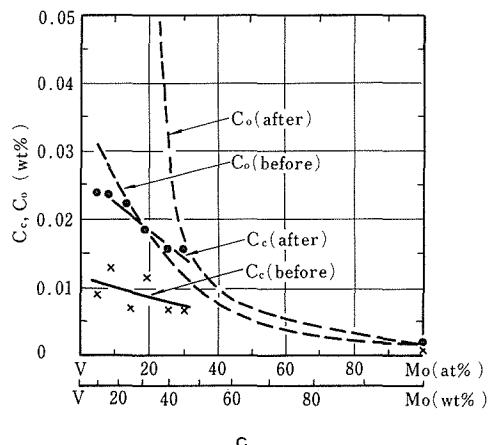


図20 Na浸せき前後の合金中のO濃度、a、OおよびNの濃度、  
b、ならびにOおよびCの濃度、c、とMo濃度との関係

一方、NおよびCの吸収はOに比べて少ないが、Mo濃度の増加により同様に吸収量が減少する。

固体金属の腐食損——5.2.1の場合と同様に固体金属の腐食損の近似値、 $\Delta W - (\Delta W_O + \Delta W_N + \Delta W_C)$ 、を求め、アーク溶解のままおよび圧延した試料についてMo濃度5、20、40および100at%でそれぞれ約-0.85、-0.4、-0.1および-0.01mg/cm<sup>2</sup>になることを確かめた。

## 蛍光X線分析による合金の表面近傍のMo濃度——Na

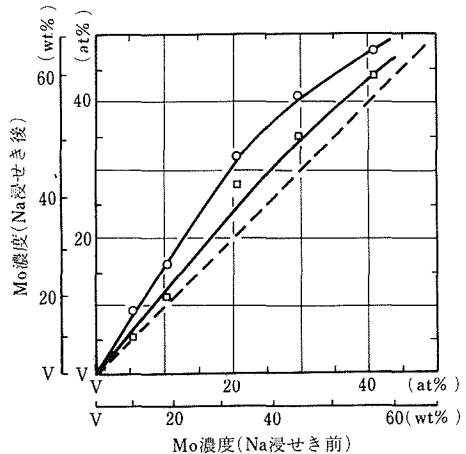


図21 Na浸せき前後のV-Mo合金の表面付近のMo濃度の関係  
(□:表面から約8 μmまでの平均値、○:表面から約3.5 μmまでの平均値)

浸せき前後の表面付近の Mo 濃度の平均値を、  $VK_{\alpha}$  および  $MoL_{\alpha}$  線を用い、 臨界深さがそれぞれ約 8.0 および  $3.5 \mu\text{m}$  までについて V と Mo との質量分率の和が 1 になると仮定して求めた。結果を図 21 に示す。Na 浸せき後の Mo 濃度の増加が顕著であり、 合金の表面で V が選択的に腐食して Na 中へ溶出することがわかる。

**機械的性質**—Na 浸せき後に  $700^{\circ}\text{C}$  において強さの増加および延性の低下が認められ、 また室温においては降伏点以下の応力で破断した。一方、 Mo では Na 浸せきの影響がほとんど認められず、 室温において浸せき後にも 40% 以上の伸びが認められた。

### 5. 3. Mo 被覆による Na 中の共存性の改善\*

Mo は、 5. 2 に述べたように Na 中の共存性が良好であり、 V と全組成域で固溶体をつくり、 しかも V と同様に核変換により放射性核種をつくりにくい利点がある。そこで、 Mo の被覆による Na 中の共存性の改善を検討した。

Mo の被覆法として化学蒸着、 プラズマ溶射、 真空蒸着、 イオンプレーティングなどが考えられるので、 これらの方針により V 板上に Mo の被覆を試みた。化学蒸着では密着性が良好な被膜が得られるが、 Mo 以外の元素の混入により V が脆化し、 プラズマ溶射では均一な被膜がつくりにくい、 また真空蒸着では被膜の密着性が悪いため、 イオンプレーティングを採用し、 V 合金には Na 中の共存性が比較的良好な V-Mo 合金を用いて実験した。

**実験方法**—用いた合金は V-5 at% Mo および V-15 at% Mo で 5. 2 で用いたものと同様である。図 3 に示した試験片に Mo 被覆を行った後、 Na 中に浸せきして重量、 機械的性質、 断面硬さ分布、 侵入型不純物量および組織を調べた。

Mo の被覆には電子ビーム加熱によって蒸発させた Mo 蒸気を高周波放電によってイオン化するイオンプレーティング法を用い、 合金基板の蒸着面を Mo 蒸発源に対して垂直方向に保持して行った。Mo の被覆は二通りの方法で行った。最初は Mo 蒸気の側面へのつきまわりを期待して試験片の両面延面のみに被覆した(両面被覆試料)が、 Na 中に浸せきした後に試験片端

部の被覆が不十分なことがわかった。そこで、 つぎの被覆では図 22 に示す様に試験片の角を削り丸みをつけると同時に、 合計 6 方向からの被覆により全面に Mo をつけた試験片(全面被覆試料)を用いた。

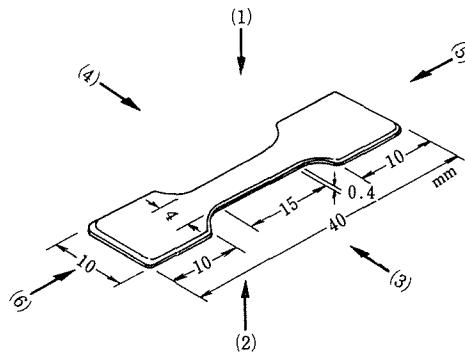


図 22 Mo のイオンプレーティングに用いた引張試片ならびにイオンプレーティングの方向と順序

表 7 イオンプレーティングの条件

	両面被覆試料	全面被覆試料	
プラ レ イ オ ン ブ レ イ ン ジ ン グ ス 前 バ ッ チ 理	高周波電力 (w) アルゴン圧 (torr) バイアス電圧 (kV) バイアス電流 (mA)	≈250 ≈ $6 \times 10^{-2}$ ≈-0.8 ≈300	≈150~200 ≈ $8 \sim 10 \times 10^{-3}$ ≈-0.6 ≈100~150
イ オ ン ブ レ イ ン ジ ン グ	電子ビーム電力 (kW) 高周波電力 (w) 被覆前圧力 (torr) 被覆中圧力 (torr) バイアス電圧 (kV) 被覆時間 (min)	≈4 ≈200 ≈ $4 \sim 8 \times 10^{-6}$ ≈ $6 \sim 9 \times 10^{-5}$ ≈-1.2 ≈1~2	≈2.5~3 ≈150~200 ≈ $4 \sim 8 \times 10^{-6}$ ≈ $2 \sim 5 \times 10^{-4}$ ≈-0.5 ≈4~7

表 8 Na カプセルの運転条件

Na インベントリー	約 0.1 kg
試験温度	$700 \pm 5^{\circ}\text{C}$
運転時間( $700^{\circ}\text{C}$ )	約 500 h
温度サイクル	$700 \rightarrow < 500 \rightarrow 700^{\circ}\text{C}$ 約 2 h/回、 50 回
Na 中の O 濃度、 $C_{O(Na)}$	約 3.3 ppm
Na 中の C 活量	$700^{\circ}\text{C}$ において 304 ステンレス 鋼の浸炭と脱炭の遷移状態 (ステンレス鋼中の C 濃度が約 680~700 ppm になった)

イオンプレーティングは表 7 に示す条件で行った。被覆した Mo 層の厚さは重量の測定によって求めたが、  $VK_{\alpha}$  線を用いる蛍光 X 線法からも確めた。

Na 浸せきの条件は Na ループの場合に表 5 の  $C_{O(Na)}$  値が約 1 ppm のさいと同様であり、 また Na カプセルの場合には表 8 に示すように  $C_{O(Na)}$  および  $C_{C(Na)}$  値を大きくし、 さらに熱サイクルを加えてその影響も調べた。

\* おもに N. Iwao, T. Suzuki, M. Fukutomi, M. Okada and R. Watanabe : J. Nucl. Mat., 73 (1978) 105. および N. Iwao, T. Suzuki, M. Fukutomi, T. Kainuma, M. Okada and R. Watanabe : "Proc. Second Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production", U. S. DOE Technical Information Center, P. O. Box 62, Oak Ridge, TN, (1980), 印刷中。を参考にした。

表 9 Mo被覆試験片およびMo試験片のNa浸せき前後の重量変化、酸素量、窒素量、炭素量および固体金属の腐食損

合 金	被膜厚さ ( $\mu\text{m}$ )	重量変化( $\Delta W$ ) ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	酸素量( $C_O$ ) (wt %)	窒素量( $C_N$ ) (wt %)	炭素量( $C_C$ ) (wt %)	固体金属の腐食損** ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
両面被覆試料						
V-5 at %Mo	0	—	(0.033)	(0.003)	—	—
	0	-0.34	0.500	0.013	—	-0.78
	$\approx 1.3, \approx 2.1$	—	(0.034)	(0.002)	—	—
	" "	+0.15	0.150	0.007	—	+0.02
	$\approx 2.6, \approx 2.8$	—	(0.034)	(0.002)	—	—
	" "	+0.11	0.120	0.009	—	+0.01
V-15 at %Mo	0	—	(0.017)	(0.001)	—	—
	0	-0.44	0.170	0.012	—	-0.62
	$\approx 1.7, \approx 1.7$	—	(0.020)	(0.001)	—	—
	" "	0.00	0.049	0.005	—	-0.05
	$\approx 3.3, \approx 4.1$	—	(0.020)	(0.001)	—	—
	" "	+0.01	0.046	0.005	—	-0.02
全面被覆試料						
V	$\approx 2.8$	—	(0.032)	(0.007)	(0.008)	—
	"	-0.02	0.033	0.007	0.016	-0.03
V-5 at %Mo	$\approx 3.3$	—	(0.024)	(0.004)	(0.010)	—
	"	+0.09	0.049	0.007	0.011	+0.04
	"	+0.05*	0.029*	0.007*	0.018*	+0.03*
Mo	0	—	(0.001)	(0.001)	(0.001)	—
	"	-0.02	0.001	0.001	0.002	-0.02
	"	-0.05*	0.002*	0.000*	0.000*	-0.05*

注 ( ) : Na 浸せき前の値

\* : Na カプセル試験

\*\* : 向面被覆試料の場合  $\Delta W - (\Delta W_O + \Delta W_N)$ 全面被覆試料の場合  $\Delta W - (\Delta W_O + \Delta W_N + \Delta W_C)$ 

結果と考察——イオンプレーティングによって Mo を被覆した試験片は Na 浸せきによる被覆のき裂や剥離など外観の変化は認められなかった。

これらの試験片の Na 浸せき前後の重量変化( $\Delta W$ )、 $C_O$ 、 $C_N$ 、 $C_C$  値および固体金属の腐食損、 $\Delta W - (\Delta W_O + \Delta W_N + \Delta W_C)$  または  $\Delta W - (\Delta W_O + \Delta W_N)$  を表 9 に、また Na 浸せき前後の機械的性質を表 10 に示した。表 9 および 10 から母材と Mo 被覆材の Na 浸せき前ににおける O 含有量がほぼ等しく、機械的性質にも大きい差が無いことから、Mo の被覆による O などの混入が少ないことがわかる。いずれの試験片においても Na 浸せきによって一般に  $C_O$ 、 $C_N$  および  $C_C$  値が増しているが、その増加量は  $C_O$  で大きく、 $C_N$  および  $C_C$  で少ない。従って Na 浸せきによる侵入型不純物の影響は  $C_O$  値の変化によってほぼ代表し得ると考えられる。

両面被覆試料では  $\Delta W$  および  $C_O$  値の増加が著しく減少しており、さらに被膜が厚い試験片でとくに小さい事から、Mo 被覆の効果は明らかである。しかし、引張試験の結果降伏点以下の応力で破断し、ほとんど

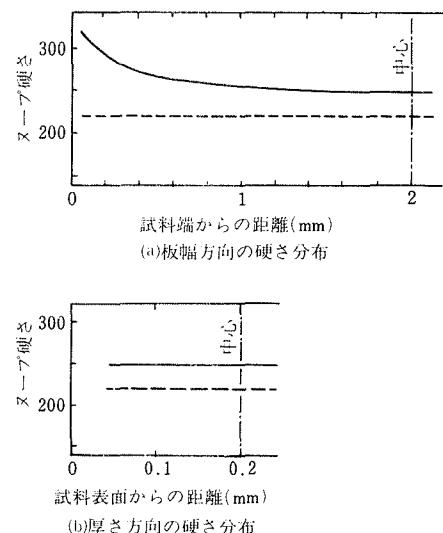


図23 両面を Mo で被覆後、Na (ループ) 中に浸せきした V-5 at %Mo 合金試験片断面のヌーブ硬さ分布  
--- Na 浸せき前、—— Na 浸せき後

表10 Mo被覆試験片およびMo試験片のNa浸せき前後の機械的性質

合 金	被膜厚さ ( $\mu\text{m}$ )	0.2%耐力 ( $\text{kg/mm}^2$ )	引張強さ ( $\text{kg/mm}^2$ )	伸 び (%)
両面被覆試料				
V-5at%Mo	—	(28)	(35)	(27)
	—	18*	—	0
	$\approx 1.3, \approx 2.1$	(24)	(31)	(23)
	〃 〃	46*	—	< 1
	$\approx 2.6, \approx 2.8$	(30)	(37)	(25)
	〃 〃	49	48*	1
V-15at%Mo	—	(50)	(61)	(22)
	—	28*	—	0
	$\approx 1.7, \approx 1.7$	(47)	(60)	(22)
	〃 〃	55*	—	< 1
	$\approx 3.7, \approx 4.1$	(52)	(60)	(26)
	〃 〃	60*	—	< 1
全面被覆試料				
V	$\approx 2.8$	(16)	(22)	(28)
	〃	19	25	25
V-5at%Mo	$\approx 3.3$	(37)	(43)	(23)
	〃	37	42	25
	〃	34**	43**	23**
Mo	—	(29)	(48)	(43)
	—	30	47	44
	—	28**	40**	44**

( ) : Na浸せき前の値

\* : 破断応力

\*\* : Naカプセル試験

伸びを示さなかったこと(表10)、Naに浸せきした試験片の切断面のヌープ硬さ分布(図23)から硬さは試験片の端部でやや大きく上昇し、かつ全体に幾分高い値を示しており、試験片端部の被覆が不十分であったことがわかる。

V, V-5at%Mo合金の全面被覆試料およびMoの結果も表9および10に示した。Mo被覆したV-5at%Mo合金の結果を両面被覆の場合の結果と比べると $C_O$ 値の増加がなく、機械的性質もNa浸せき前と顕著な変化が認められず、被覆が良好であったことが明らかである。しかし、Naに浸せきした試験片の断面のヌープ硬さ分布(図24)から試験片の端部にわずかな硬化が認められる。

V-5at%Mo全面被覆試験片のNaカプセル試験ではNaループ試験に比べて $C_O$ 値がわずか増加しているが、その他の値はほとんど変らず、またNaループの場合よりも $C_{O(Na)}$ および $C_{C(Na)}$ 値を大きくしたことによる影響、熱サイクルの影響がほとんど認められない。

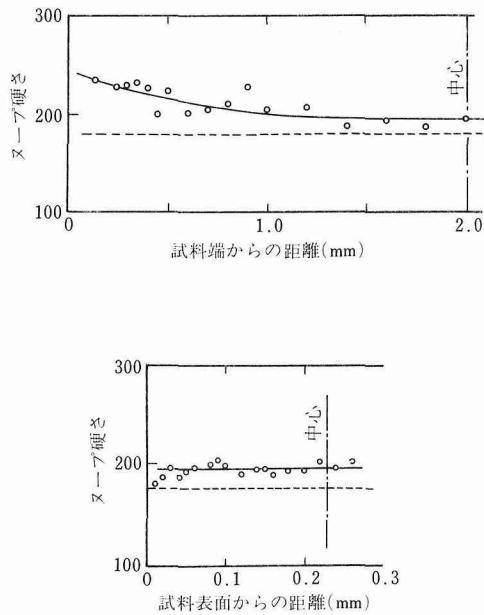


図24 全面をMo被覆後、Na浸せきしたV-5at%Mo合金試験片断面のヌープ硬さ分布  
----: Na浸せき前、——: Na浸せき後

写真4は全面にMoを被覆した後、Naループに浸せきしたV-5at%Mo合金で、(a)は表面のSEM像であり、イオンプレーティングしたMoは直径約1 $\mu\text{m}$ のドーム状になっていることがわかる。この表面状態はNa浸せきの前後ではほとんど変化しない。また、(b)はMo被膜破面のSEM像で、被膜はMo柱状晶の集合体になっていることがわかる。

写真5は写真4と同様の試験片の室温における引張破面のSEM像で、ディンプルを伴った延性破断が認められ、大きい塑性変形にもかかわらずMo膜の密着性が良好なことがわかる。

以上の結果からMoのイオンプレーティングによってV合金のNa中の共存性が著しく向上することがわかった。しかし、全面に被覆した場合にも、 $C_O$ 値、硬さなどの増加に見られる様にOの吸収の阻止は完全でな

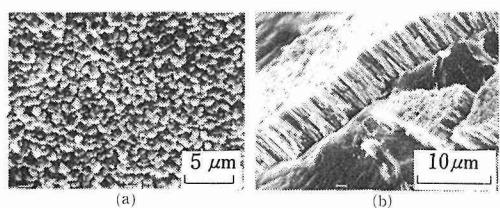


写真4 Moを全面被覆後、Naループ中に浸せきしたV-5at%Mo合金のSEM像、(a)表面、(b)被膜破面

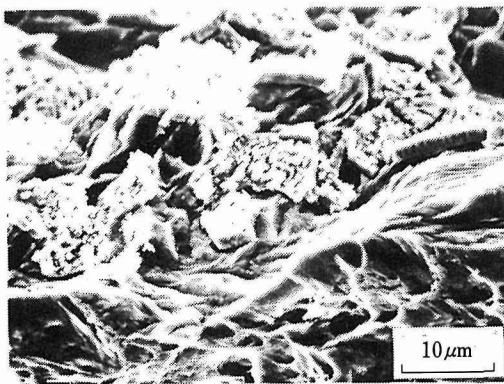


写真5 Moを全面被覆後、Naループ中に浸せきしたV-5at% Mo合金の室温における引張破面のSEM像

い。これはMo被膜の構造が柱状であるため結晶粒界を通したOの拡散が生じ易いことおよび柱状結晶の成長過程で貫通した欠陥を作り易いことに関連すると思われる。

一般に耐食性における蒸着膜の構造は柱状組織よりも等方晶組織の方が良いと云われているが、<sup>42)</sup> 等方晶組織は蒸着金属の $0.45 T_m$  以上に加熱した基板上で生成することが報告されている。<sup>42), 43)</sup> 本研究に用いたイオンプレーティングでは蒸着中に試験片温度を制御しなかったために柱状晶となつたが、何らかの方法により等方晶被膜を形成させる、被覆の中間で表面を研磨した後再被覆するなど欠陥の生成を少なくするための改良を加えることによって更にNa中の共存性が向上するであろう。また、イオンプレーティングではつきまわりが良いと云われているが、<sup>44)</sup> これはAr等のガスを入れてイオン化するために金属蒸気がガス分子と衝突して散乱するためと考えられる。本研究においてはArガス中の不純物による汚染を避けるために高真空中で金属蒸気を直接高周波放電によってイオン化したために金属蒸気が散乱せず直進して側面へのつきまわりが少なかったものと考えられる。

#### 5. 4. まとめ

V基合金は高速炉の燃料被覆管として数多くの利点をもつが、侵入型不純物のO、NおよびCとの親和性が強いため、液体Na中の共存性、酸化物燃料との共存性<sup>45)</sup>など、とくにNa中の共存性に問題があつて实用に至っていない。

この章では、Na一次系の燃料被覆管の環境に近い、温度700°C、またNa中のO濃度約1.0ppm以下の高純度Na中のV基二元合金の共存性をV-15at%M (M =

Nb, Cr, Mo, Fe およびNi) 合金について検討し、合金元素として燃料被覆管のホット・スポットの温度(700°C)においてNaを含む三成分酸化物をつくるために耐食性が良好であり、しかも侵入型不純物を吸収しにくいMoが最も優れていることを明らかにした。ついで、V-Mo合金の全組成域およびMoについて共存性を調べ、V-MoではVのみが表面で選択的に腐食されること、またMo濃度が大きいほど侵入型不純物の吸収も少ないと、しかしNa浸せき後に室温において延性が認められないことを明らかにし、Vの合金化のみではNa中の共存性の確保が期待できないことを示した。

MoはNa中の共存性が良好であるばかりでなく、Vと同様に高速中性子の照射により放射性の核種をつくりにくい利点がある。そこで、V-Mo合金にMoの薄膜を被覆することを試みた結果、イオンプレーティング法により成功したので、これをNa中に浸せきしてNa中の良好な共存性を確保できる見通しを得た。被覆を注意深く行えば、密着性の良好な被膜をほぼ均一につくりうること、これにより腐食損および侵入型不純物の吸収が十分に抑制しうることを明らかにし、さらに実用上問題になる、Na中の一時的な侵入型不純物濃度の増加及び熱サイクルも被膜の密着性に影響しないことも実験条件の範囲内で確かめた。なお、この方法は300系ステンレス鋼製の燃料被覆管の腐食抑制法として最近話題になっているMo被覆<sup>46)</sup>にも応用できるものである。

### 6. 選抜したV基三元合金の諸特性

本研究で実施したV基三元合金の加工性および引張試験結果から、700°Cにおける引張強さが約40kg/mm<sup>2</sup>以上で伸びが約20%以上を有することを基準\*としてV-20Nb-5Al, V-20Nb-5Cr, V-20Nb-10Mo, V-10Ta-10Al およびV-25Cr-0.8Zrの5合金を選抜して室温および700~1000°Cにおける引張、700°Cクリープ、溶接性の試験を行つた。また、これらの結果からとくにすぐれたV-20Nb-10MoとV-20Nb-5Crの2合金について高純度Na中の共存性および照射特性を検討した。

#### 6. 1. 実験方法

用いた試験片は引張とクリープの試験では3. と同一のロットのものを、また溶接性、Na中の共存性および照射試験には約150gのインゴットから新たに調製

\*表12に示すVanstar-9合金の値を参考にした。

表11 V基三元合金の分析値

合 金	合 金 配 合 量		分 析 値	
	wt%	at%	wt%	酸素量 wt%
V-20Nb-5Al	20Nb-5Al	11.5Nb-9.9Al	20.3Nb-4.4Al	0.023
V-20Nb-5Cr	20Nb-5Cr	12.1Nb-5.4Cr	19.9Nb-5.0Cr	0.026
V-20Nb-10Mo	20Nb-10Mo	12.7Nb-6.2Mo	19.9Nb-10.4Mo	0.026
V-10Ta-10Al	10Ta-10Al	2.8Ta-18.6Al	9.9Ta-15.6Al	—
V-25Cr-0.8Zr	25Cr-0.8Zr	24.7Cr-0.45Zr	—	—

したもの用いた。後者の組成および分析値を表11に示す。

引張試験は3.1と同様の方法で、試験温度を室温および700~1000°Cの範囲で、またクリープおよび溶接性試験は第1報と同様の方法で行った。クリープ試験片を図25に示す。

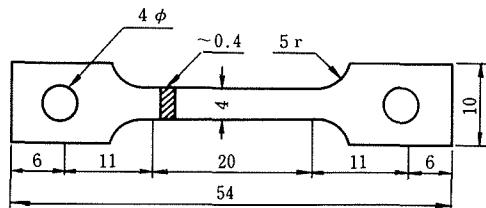


図25 クリープ試験片

Na中の共存性試験は5.と同様の方法で(Na中のO濃度約1.0ppm)、またMoを全面に被覆した試験片について5.3と同様の方法で行った。

## 6.2. 結果と考察

### 6.2.1. 引張試験

選抜された5合金の室温および700~1000°Cの温度範囲における機械的性質の温度依存性を図26に示す。

これらの結果からV-20Nb-10Mo,\* V-20Nb-5CrおよびV-20Nb-5Alの3合金が高温強さと延性にすぐれている。

各合金共に温度上昇に従って耐力、引張強さが低下しているが、900°Cまでは比較的大きい値を保っており、また伸びはV-NbおよびV-Ta基合金では温度上昇に伴って低下して900~1000°Cではかなり低い値となるが、V-25Cr-0.8Zr合金\*\*ではむしろ800~1000°Cで大きい値を示し、Zr添加による延性の改善が認められる。

\*: 貝沼紀夫、渡辺亮治、岩尾暢彦、永田徳雄:日本特許第956522号(昭和54年)。

\*\*: 岩尾暢彦、渡辺亮治、貝沼紀夫:日本特許第956513号(昭和54年)。

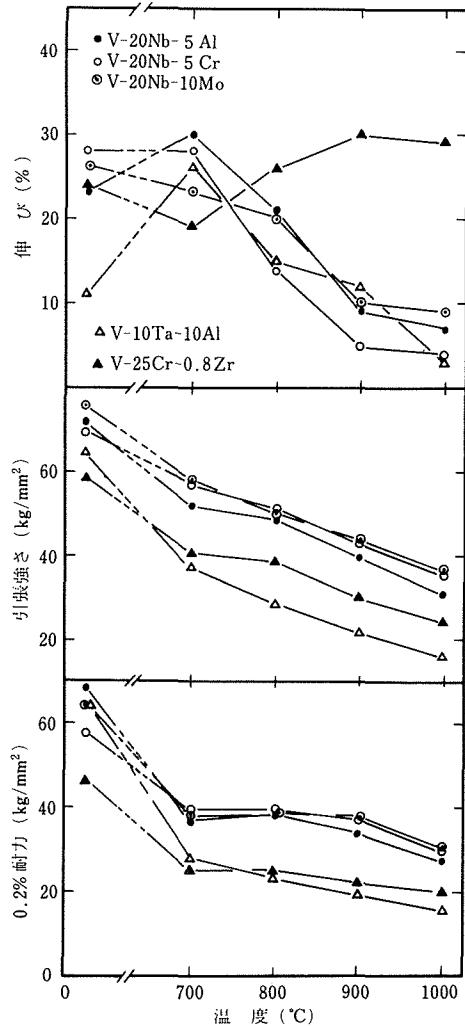


図26 V基三元合金の室温および700~1000°Cにおける機械的性質

表12は700°Cにおける選抜5合金の機械的性質および比較のために米国で研究されて来たV-20Ti, Vanstar-9, V-15Ti-7.5Cr合金および316型ステンレス鋼のデータ<sup>45)</sup>を示す。この表からV-20Nb-5Crおよ

び V-20Nb-10Mo 合金は V-Ti 系および Vanstar-9 合金を凌ぐ強度をもつことがわかる。

表12 V 基三元合金、その他のV合金<sup>45)</sup> および316ステンレス鋼<sup>45)</sup> の700°Cにおける機械的性質

合 金	0.2%耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)
V-20Nb- 5 Al	37	52	30
V-20Nb- 5 Cr	40	57	28
V-20Nb-10Mo	38	57	23
V-10Ta-10Al	28	37	27
V-25Cr-0.8Zr	25	41	19
V-20Ti	32	48	45
V-15Ti-7.5Cr	38	56	—
Vanstar- 9	32	53	24
316ステンレス鋼	13	35	42

### 6. 6. 2. クリープ特性

700°C クリープ——V 基三元合金の代表的な700°C クリープ曲線を図27に示す。低応力側のクリープ曲線には三段階の変化が認められる。このようなクリープ曲線を基に選抜した三元合金のクリープ結果を表13にまとめて示し、比較のため700°C 引張試験の結果も示す。

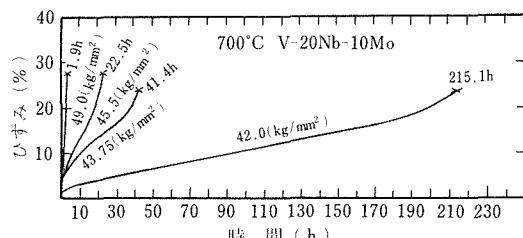


図27 V-20Nb-10Mo 合金の700°C クリープ曲線

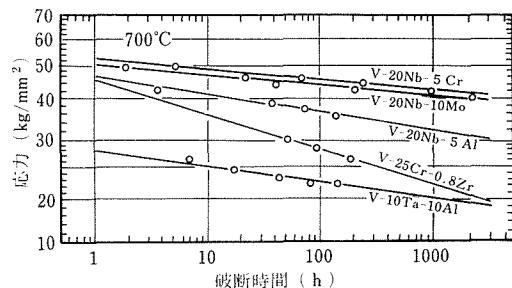


図28 V 基三元合金の700°C クリープにおける応力と破断時間との関係

まず選抜された5種のV基3元合金の700°Cのクリープ破断応力—破断時間、および最小クリープ速度—

表13 V 基三元合金の700°Cと1000°Cにおけるクリープおよび引張試験の結果

	700°C 引張試験			700°C クリープ試験				
	0.2%耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	応 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	破断時間 (h)	破断伸び (%)	最小クリープ速度 (%/h)	100時間クリープ破断応力 (kg/mm <sup>2</sup> )
V-20Nb-10Mo	37.4	57.7	23	49.0	1.9	28.0	7.2	43.0
				45.5	22.5	29.0	0.67	
				43.8	41.4	22.5	0.33	
				42.0	215.1	25.3	0.068	
V-20Nb- 5 Cr	39.5	57.0	28	49.0	5.3	14.0	1.35	45.1
				45.5	68.8	16.5	0.29	
				44.0	243.7	17.3	0.031	
V-20Nb- 5 Al	36.9	51.8	30	42.0	3.8	10.2	1.6	36.0
				38.5	38.3	8.5	0.071	
				36.8	74.4	7.5	0.029	
				35.0	138.8	10.0	0.025	
V-10Ta-10Al	27.6	36.9	27	24.5	17.2	9.5	1.15	22.0
				23.0	43.7	21.0	0.195	
				22.0	142.2	13.0	0.073	
V-25Cr-0.8Zr	24.9	40.6	19	30.0	51.6	16.0	0.17	27.8
				28.0	93.4	12.7	0.041	
				26.0	185.9	8.6	0.028	
1000°C 引張試験								
V-20Nb-10Mo	29.8	35.4	3.7	26.0	1.4	14.0	9.5	11.0
				16.0	17.5	35.4	1.6	
				13.0	33.4	40.1	0.40	

応力の関係を図28と29に示す。これらの合金のうちでクリープ破断応力が高く、直線の勾配が小さくかつ最小クリープ速度の小さい、すなわちクリープ特性のすぐれたものはV-20Nb-5CrとV-20Nb-10Mo合金である。

これらの2合金と他の機関で研究されたV基合金や316ステンレス鋼などとクリープ特性を比較したものを図30と31<sup>47)</sup>に示す。この比較から明らかなように、V-20Nb-5CrとV-20Nb-10Mo合金はV-20Ti, Vanstar-8, V-3Zr-15Nbおよび316ステンレス鋼よりも700°Cのクリープ破断応力が大きく、破断応力一

破断時間の直線関係の勾配がゆるやかで、また最小クリープ速度が小さく、クリープ特性がすぐれていることがわかる。ただしV-3Ti-10Nb-5Cr合金の短時間側のクリープ破断応力に劣るが、長時間側ではこの合金よりも良好である。

1000°Cクリープ——700°Cクリープ特性が最もすぐれているV-20Nb-10Mo合金のみについて1000°Cのクリープ特性をしらべた結果を表13の末尾にまとめて示す。1000°Cのクリープ曲線では700°Cの場合と比較して2次クリープが短かくて3次クリープが長く、また破断伸びが大きい。また、クリープ破断応力一破断時間、および最小クリープ速度一応力の関係を700°Cの結果と比較して図32に示す。1000°Cのクリープ特性は700°Cと比較してクリープ破断応力は低く、かつ勾配も大きい。また、最小クリープ速度は速くかつ勾配も大きいことがわかる。

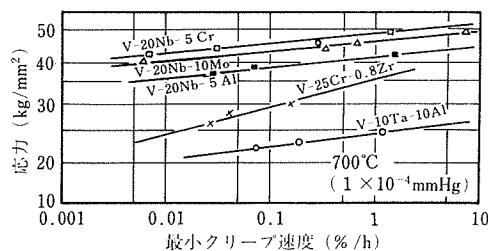


図29 V基三元合金の700°Cクリープにおける最小クリープ速度と応力との関係

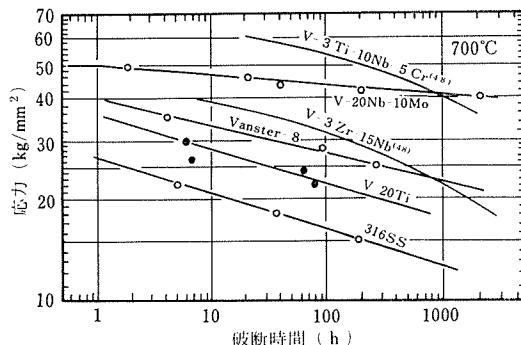


図30 V-20Nb-10Mo合金と他の機関で研究されたV合金の700°Cクリープ破断応力の比較

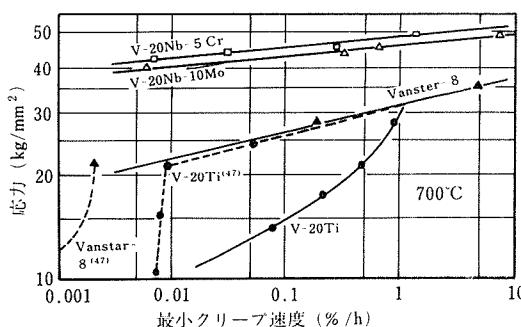


図31 V-20Nb-5CrおよびV-20Nb-10Mo合金と他の機関で研究されたV合金の700°Cクリープにおける最小クリープ速度の比較

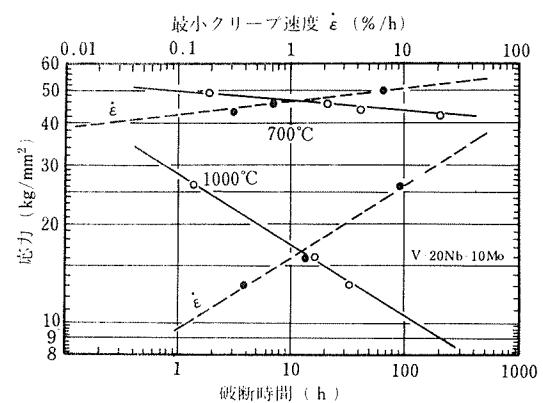


図32 700°Cおよび1000°CにおけるV-20Nb-10Mo合金のクリープ破断応力と最小クリープ速度( $\dot{\epsilon}$ )と破断時間

高温度および長時間におけるクリープ——V-20Nb-10Mo合金の700°Cと1000°Cのクリープ特性を知るためにLarson-Millerのパラメータ

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

を用いて長時間の破断応力を推定した。ここで、 $T$ は温度(K),  $t_B$ は破断時間(h), また $C$ は合金に特有な定数で約20になる場合が多い。図33<sup>48)</sup>に $C$ を20と仮定した場合のV-20Nb-10Mo合金と他の機関で開発されたV合金の破断応力とLarson-Millerのパラメータとの関係を示す。V-20Nb-10Mo合金は高温、長時間での破断応力は最も高く、他のV合金よりもはるかにすぐれていることが明らかである。

組織観察——V基3元合金の700°Cクリープ破断部附近の顕微鏡組織ではV-20Nb-5Al合金のみが結晶粒

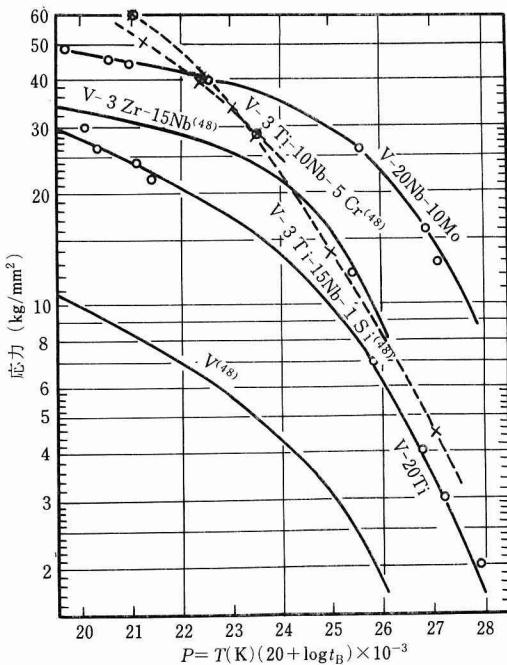


図33 V-20Nb-10Mo 合金と他の機関で研究されたV合金の破断応力とLarson-Millerのパラメータとの関係

界、とくに荷重と直角方向の結晶粒界に析出物が認められる、他のすべての合金では荷重方向に結晶粒が伸びた組織と結晶粒界の三重点にポイドが認められた。

1000°CのV-20Nb-10Mo合金では700°Cの場合と同様に結晶粒界の三重点にポイドが認められるほかに負荷方向に結晶粒の伸びた組織は得られず、再結晶粒とその内部に亜結晶粒が観察された。

一方走査型電子顕微鏡を用いたクリープ破断面観察

によると(写真6)、V-20Nb-5Cr合金のみが粒界破断であり、他のすべての合金では延性破断であった。

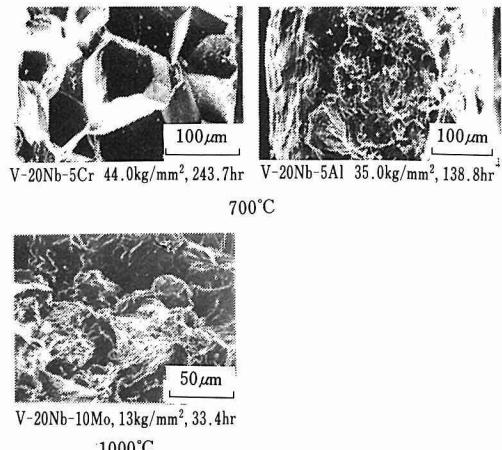


写真6 V基三元合金の700°Cと1000°Cにおけるクリープ破断面の走査電顕組織

### 6. 2. 3. 溶接性

電子ビーム溶接の溶融部を含む試験片の室温および700°Cにおける引張試験結果を母材の値と共に表14に示す。V-20Nb-5CrおよびV-20Nb-10Mo合金では母材部で破断が起っており、溶接部の脆化が無くて良好であるが、V-20Nb-5Al合金の室温での破断は熱影響部で起った。また、V-10Ta-10Al合金の破断は700°Cでは熱影響部で、室温では溶融部で起り溶接部の脆化が著しいことがわかる。

溶接部断面の硬さ分布測定結果を図34に示す。図からV-20Nb-10Moを除き溶融部が軟かく、またAlを含む合金では熱影響部で硬化している。

表14 V基三元合金の溶接材の室温および700°Cにおける機械的性質

合 金	室 温			700°C		
	0.2%耐力 (kg/mm²)	引張強さ (kg/mm²)	伸 び (%)	0.2%耐力 (kg/mm²)	引張強さ (kg/mm²)	伸 び (%)
V-20Nb-5Al	67* (69)	70* (72)	4* (23)	40	51 (52)	16 (30)
V-20Nb-5Cr	58 (63)	67 (75)	8 (29)	37 (40)	60 (59)	18 (28)
V-20Nb-10Mo	59 (66)	73 (78)	10 (30)	37 (38)	56 (57)	16 (31)
V-10Ta-10Al	51** (64)	57** (65)	2** (11)	28* (28)	38* (37)	12* (27)

( )母材の値、\*熱影響部で破断、\*\*溶接部で破断、  
その他は母材部で破断。

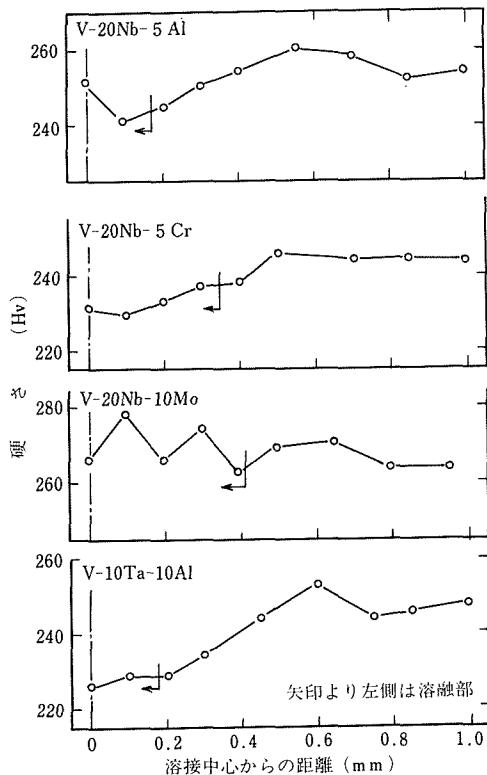


図34 V基三元合金溶接材断面の硬さ分布

組織観察の結果、いずれも溶接割れや気泡などの異常は認められなかった。

以上の結果から溶接性は V-20Nb-5Cr および V-20Nb-10Mo 合金は良好であるが、Al を含む合金では劣ることがわかる。

### 6. 3. 高純度 Na 中の共存性\*

V-20Nb-10Mo, V-20Nb-5Cr 合金、および比較のため、おもにアルゴンヌ研究所で開発された V-20wt% Ti 合金<sup>7)</sup>の高純度 Na 中の共存性を調べた。

**実験方法**——Na ループの運動条件は表 5 の Na 中の O 濃度約 1.0ppm の場合とほぼ同様である。

**結果と考察**——Na に浸せきした後の合金の外観は 2 合金では薄灰色の薄膜で表面が覆われる程度で比較的良好であったが、V-20Ti 合金は密着性が悪い黒色の膜で覆われ、試料にわずかな屈曲も認められた。

図35に Na 浸せき前後の合金および V 中の O 濃度、 $C_{O(Na)}$ を示す。いずれの試料も顕著な O 吸収を示すが、

V-Ti でとくに著しい。Na 浸せき後の各試料の  $C_{O(Na)}$  の順は合金元素の O 溶解度の大きさの順、Ti > V > Nb > Mo > Cr、によって説明が可能である。また、 $C_{O(Na)}$  の減少によって  $C_{O(Na)}$  値も著しく減少した。

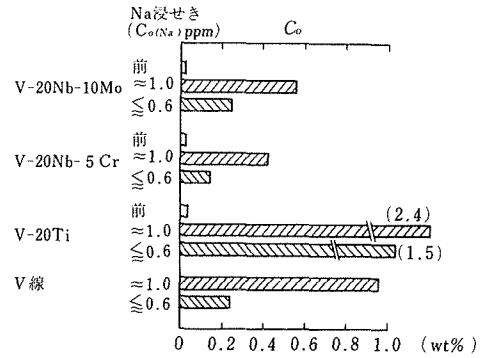
図35 Na 浸せき前後の試料中の O 濃度、 $C_{O(Na)}$ 

図36に Na 浸せきによる重量変化、 $\Delta W$ 、および固体金属の腐食損、 $\Delta W - \Delta W_0$ 、を示す。腐食損は V-Nb-Mo で最も小さく、V-Ti で最も大きいこと、また  $C_{O(Na)}$  値の減少により小さくなることがわかる。V、Nb、Cr および Mo は表 6 に示した酸化物を、また Ti は  $NaTiO_2$ <sup>40)</sup> を生成する。これらの酸化物の生成自由エネルギーは  $Ti > V > Nb > Cr > Mo$  になると考えられることから腐食損に関する合金の順、V-Ti > V-Nb-Cr > V-Nb-Mo、が理解できる。

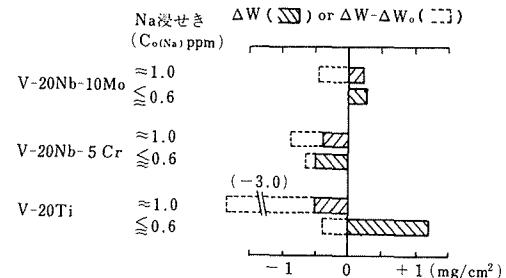
図36 Na 浸せきによる重量変化、 $\Delta W$ 、および固体金属の腐食損、 $\Delta W - \Delta W_0$ 

写真 7 に  $C_{O(Na)}$  値約 1.0ppm の Na に浸せきした試料断面の組織を示す。V-Nb-Mo では表面付近の粒界浸食が、また V-Ti では表面付近が 2 層に分かれ、表面層には割れが認められ、硬さが著しく大きかった。

Na 浸せき前後の合金の引張特性(表 15)から、2 合金では強さが増して延性が減り、 $C_{O(Na)}$  値約 0.6 ppm 以下の場合にも室温では伸びがほとんど認められないこと、また V-Ti では強さおよび延性がともに減り、表面付近に生成する内部酸化層は引張特性に寄与

\* おもに T. Suzuki, T. Noda, N. Iwao, T. Kainuma and R.

Watanabe : J. Nucl. Mat., 62 (1976) 205. を参考にした。

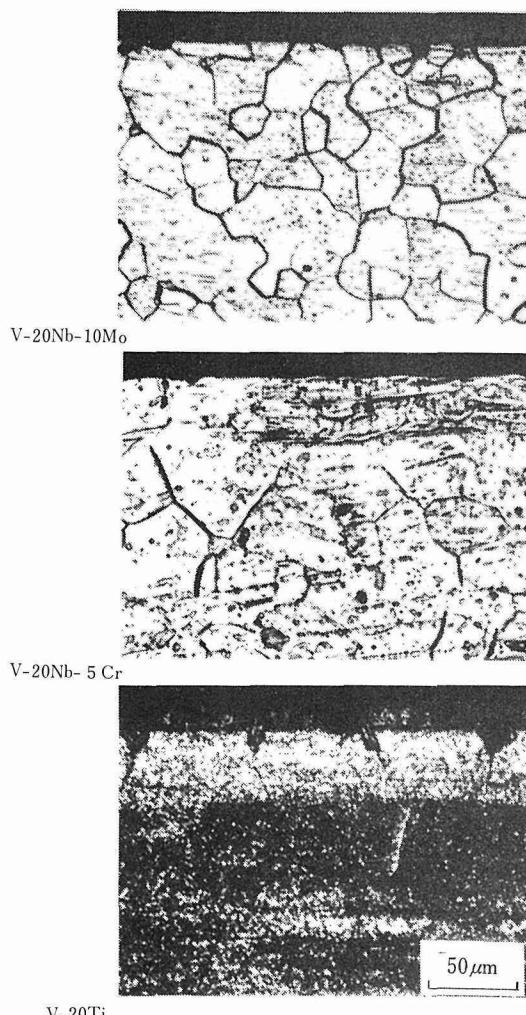


写真7  $C_{O(Na)}$  値約1.0ppmのNa中に浸せきしたV合金の断面の組織

表15 Na 浸せき前後の機械的性質(ひずみ速度:  $1.1 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ )  
700°Cの場合

合 金	Na 浸せき ( $C_{O(Na)}$ ppm)	0.2%耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)
V-20Nb-10Mo	前	38	57	31
	$\approx 1.0$	57	67	4
	$\leq 0.6$	55	76	17
V-20Nb- 5 Cr	前	40	59	28
	$\approx 1.0$	61	74	17
	$\leq 0.6$	45	64	29
V-20wt %Ti	前	48	58	12
	$\approx 1.0$	—	—	—
	$\leq 0.6$	44	48	5

室温の場合

合 金	Na 浸せき ( $C_{O(Na)}$ ppm)	0.2%耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)
V-20Nb-10Mo	前	66	78	30
	$\approx 1.0$	12(破断)	—	0
	$\leq 0.6$	41(破断)	—	0
V-20Nb- 5 Cr	前	63	75	29
	$\approx 1.0$	33(破断)	—	0
	$\leq 0.6$	79	79	0.5
V-20wt %Ti	前	75	78	13
	$\approx 1.0$	—	—	—
	$\leq 0.6$	53	54	0.3

しないことがわかる。

#### 6. 4. Mo被覆によるNa中の共存性の改善

イオンプレーティング法によりMoを全面に被覆したV-5 at%Mo合金が良好なNa中の共存性を有することを5.で述べた。ここでは高温強さとクリープ強さのすぐれたV-20Nb-10MoとV-20Nb-5Cr合金のNa中の共存性に対するMoの全面イオンプレーティング被覆の効果を調べた。

Moの全面被覆およびNaループ中への浸せきは5.3と同じ条件で行った。

表16 Moを全面被覆した2合金試験片のNa浸せき前後の重量変化、酸素量、窒素量、炭素量および固体金属の腐食損

合 金	皮 膜 厚 さ ( $\mu\text{m}$ )	重量変化( $\Delta W$ ) ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	酸素量( $C_O$ ) (wt %)	窒素量( $C_N$ ) (wt %)	炭素量( $C_C$ ) (wt %)	固体金属腐食損* ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
V-20Nb-10Mo	0	—	(0.030)	—	—	—
	"	+0.25	0.560	—	—	-0.45
	$\approx 4.2$	—	(0.031)	(0.005)	(0.006)	—
	"	+0.02	0.046	0.005	0.011	-0.01
V-20Nb- 5 Cr	0	—	(0.030)	—	—	—
	"	-0.40	0.420	—	—	-0.85
	$\approx 3.5$	—	(0.049)	(0.004)	(0.007)	—
	"	+0.04	0.063	0.00	0.011	+0.01

( ) Na 浸せき前の値を示す。

\* この値は  $\Delta W - (\Delta W_O + \Delta W_N + \Delta W_C)$  または  $\Delta W - \Delta W_O$  で固体金属の腐食損の近似値を示す。

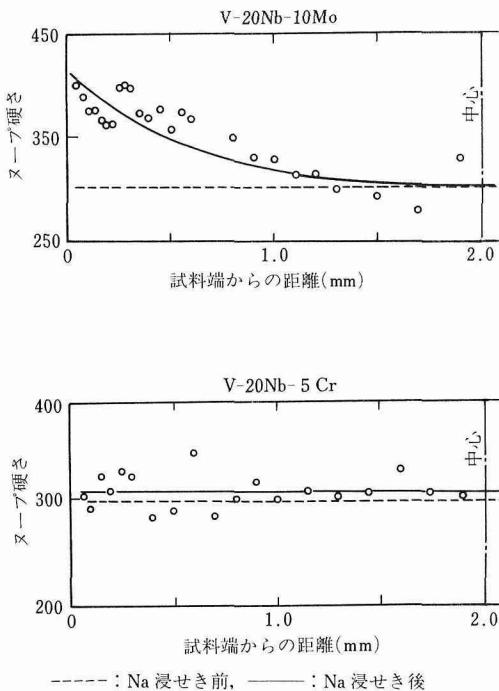


図37 全面Mo被覆後Na浸せきしたV-20Nb-10Mo, V-20Nb-5Cr合金試験片断面(板幅方向)のヌーベル硬さ分布

表17 Moを全面被覆した2合金試験片のNa浸せき前後の室温における機械的性質

合 金	被膜厚さ ( $\mu\text{m}$ )	0.2%耐力 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	引張強さ ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	伸 び (%)
V-20Nb-10Mo	0	(66)	(78)	(30)
	〃	12*	—	0
	~4.2	(66)	(74)	(23)
	〃	70	79	25
V-20Nb-5Cr	0	(63)	(75)	(29)
	〃	33*	—	0
	~3.5	(64)	(71)	(16)
	〃	81	82	7

( )Na浸せき前の値, \*破断応力

これらの試験片のNa浸せき前後の重量変化( $\Delta W$ ),  $C_0$ ,  $C_N$ ,  $C_C$ 値および固体金属の腐食損,  $\Delta W - (\Delta W_0 + \Delta W_N + \Delta W_C)$ , を表16に, またNa浸せき前後の機械的性質を表17に示した。これらの値は全面にMoを被覆したV-5 at%Mo合金の挙動と同様の傾向を示し, Moの全面被覆によって重量, O濃度などの増加は著しく減少し, 機械的性質では延性の低下が非常に少なくなっている。しかし, 応力では若干の増加が見られ, V-20Nb-5Crでは伸びも幾分減少している。これらの試験片のNa浸せき前後の断面硬さ分布を図37に示した。全体について硬さにわずかな上昇があり, またV-20Nb-10Mo合金は端部でも上昇が見られる。

Moの全面被覆後, Na浸せきした試験片の引張破面のSEM像では, 写真8(a), (b)に示す様にディンプルを伴なった延性を示しているが, V-20Nb-5Cr合金の破面の端部に(c)のような微小な劈開破面が認められた。これは5.3で述べたようなMo被膜の微細な欠陥に起因するものと思われる。

#### 6.5. 照射による機械的性質の変化

高速増殖炉の燃料被覆管の高速中性子( $E > 0.1\text{MeV}$ )照射量の目標値は $2.5 \times 10^{23}\text{n}/\text{cm}^2$ とされている。<sup>49)</sup> V合金における高速中性子の照射の影響に関する研究は照射後の焼鈍による硬化, ポイドの生成およびポイドによるスエーリング, 照射による機械的性質の変化などに分けられる。機械的性質の変化はV-Ti系合金などについて研究され,<sup>10)</sup> またV合金一般には脆化しにくいことが報告されている。<sup>45)</sup>

ここでは, V-20Nb-5Cr, V-20Nb-10Mo合金, およびVの板状引張試験片(12(ゲージ長さ)×4×1mm)をFe-Ni-C系合金の試験片とともに日本原子力研究所の材料試験炉(JMTR)を用いて550°Cにおいて熱中性子 $3.3 \times 10^{20}\text{n}/\text{cm}^2$ および高速中性子( $E \gtrsim 0.1\text{MeV}$ ) $3.8 \times 10^{20}\text{n}/\text{cm}^2$ の照射を行い, その影響を調べた

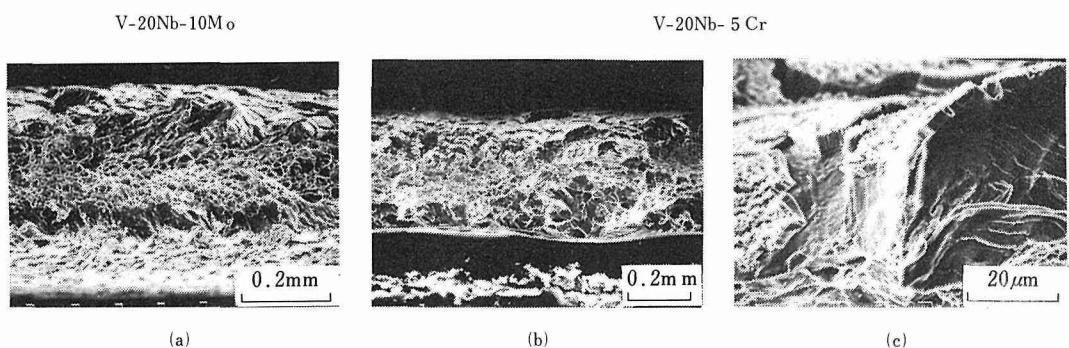


写真8 Moの全面被覆後, Naループ中に浸せきしたV-20Nb-10MoおよびV-20Nb-5Cr合金の引張破面のSEM像

結果を述べる。

照射は Fe-Ni-Cr 系合金の照射に用いた 304 ステンレス鋼製カプセルの空間の一部を利用して行った。試料はアルミナ製の容器に入れた後カプセルに入れ、排気した後 Ar ガスを入れて溶接により密封した。

照射後に V 合金は表面が金属光沢をもっていた。V 合金の照射前後の機械的性質を表18に示す。Na 中へ浸せきした場合と同様に高温においては強さが増して延性が減り、また室温では試験片の肩部につけたピン穴の部分で破断して延性をもたなかった。また、破面は粒内破断を示した。照射初期のカプセル中には O などの侵入型不純物が含まれ、V 合金に吸収されているのではないかと考えられる。したがって、表18の V 合金の照射後の結果は照射のみならず、侵入型不純物の吸収の影響も示していると思われる。

表18 照射前後の機械的性質(ひずみ速度:  $4.2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ )  
高温の場合(照射前: 700°C, 照射後: 650°C)

試料	照射	0.2%耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
V-20Nb-10Mo	前	38	57	31
	後	58	79	22
V-20Nb-5 Cr	前	40	57	28
	後	55	78	24
V	前	5	9	53
	後	10	12	46

#### 室温の場合

試料	照射	0.2%耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
V-20Nb-10Mo	前	66	78	30
	後*	—	—	—
V-20Nb-5 Cr	前	58	70	28
	後*	—	—	—
V	前	20	26	37
	後**	20	26	28

\* ピン穴で破断、\*\* JIS 規格の B 部で破断

#### 6. 6.まとめ

3. で選抜した固溶強化型 V 基三元合金、V-20Nb-5 Al, V-20Nb-5 Cr, V-20Nb-10Mo, V-10Ta-10Al および V-Cr 合金に Zr を少量添加した V-25Cr-0.8 Zr 合金について諸性質を調べた。

室温および 700°C ~ 1000°C における引張特性から、V-20Nb-5 Al, V-20Nb-5 Cr および V-20Nb-10Mo 合金が良好なこと、また 700°C におけるクリープ特性から V-20Nb-5 Cr および V-20Nb-10Mo 合金、とくに後者、

がすぐれていることを明らかにし、さらに V-20Nb-10Mo 合金については 1000°C においてもクリープ特性を調べて高温および長時間における特性が他の V 合金に比べてもっともすぐれていることを明らかにした。

溶接性の検討から V-20Nb-5 Cr および V-20Nb-10Mo 合金が良好であり、Al を含むものは好ましくないことを示した。

機械的性質の検討によって良好であった V-20Nb-5 Cr および V-20Nb-10Mo 合金について、高速炉の燃料被覆管の環境に近い高純度 Na 中の共存性を検討し、Na 中の O 濃度を約 1.0 ppm から約 0.06 ppm 以下にすると、O の吸収及び腐食損が少なくなるが、約 0.06 ppm 以下の場合にも室温における延性がほとんど失われることから合金化のみでは Na 中の共存性が確保されないこと、また 5. 3 と同様にイオンプレーティング法により Mo を全面に被覆した後、Na 中に浸せきし、これらの 2 合金についても V-Mo 合金の場合とほぼ同様に Na 中の良好な共存性を確保できる見通しを得た。

また、照射による機械的性質の変化は、V-20Nb-5 Cr, V-20Nb-10Mo 合金、および V について高速中性子 ( $E \geq 0.1 \text{ MeV}$ ) を  $3.8 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$  までの照射を行った後、引張試験によって検討したが、侵入型不純物の吸収が同時に起ったため十分な評価が行えなかった。

#### 7. 総括

V 合金の液体 Na 冷却高速増殖炉の燃料被覆管材料および核融合炉材料の第一壁およびブランケットの構造材料としての利点を挙げた後、この研究の結果をまとめる。

##### 7. 1. 高速増殖炉の燃料被覆管材料

実験炉、実証炉などに 316 ステンレス鋼が用いられてきたが、高温における強さ、熱伝達性、照射損傷(とくにスエリング)<sup>49)</sup> に関する耐性などが不十分なため、Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Ni などの合金が考えられてきた。Ti 合金は高速中性子の吸収断面積は小さいが、500°C 以上の温度における強さが劣り、Zr 合金はクリープ強さおよび熱伝達性が劣っている。Nb, Ta および Mo は高温における強さおよび熱伝導性が大きく、しかも熱膨張が小さい利点はあるが、高速中性子の吸収断面積が大きい欠点がある。

Horst ら<sup>50)</sup> は非ベント型の燃料被覆管は熱伝達が良い圧力容器としての特性が重要であると考えて、熱膨張係数、ヤング率、ポアソン比、熱伝導度および降伏応力をそれぞれ  $\alpha$ ,  $E$ ,  $\nu$ ,  $k$  および  $\sigma$  とした場合に  $\alpha E / (1 - \nu) k \sigma$  値が小さいことが望ましいとし、

この値を300系ステンレス鋼、Ni合金、V合金およびNb合金について求めて比較した結果、NbおよびV合金が好ましいとした。また、条件を一定にした高速増殖炉の燃料被覆管をこれらの合金で設計した場合の核的挙動を比較し、全増殖比が大きい、冷却材喪失時の反応度の温度変化、ドップラー効果による反応度の温度変化および過剰反応度が小さい、燃料交換期間が長いなどの点からステンレス鋼が好ましく、NiおよびV合金がこれにつき、Nb合金は好ましくないとした後、総合的に圧力容器材料としての利点が大きいV合金が良好であると結論した。

また、Edisonら<sup>45)</sup>は非ベント型燃料被覆管をVanstar-7 (V-9Cr-3Fe-1.3Zr-0.05C)、Vanstar-9 (V-8Cr-10Ta-1.3Zr-0.05C)合金および316ステンレス鋼にした場合の炉を設計して核的解析をHorstら<sup>50)</sup>とほぼ同様に行つた。彼らの計算はNa中の腐食減量をステンレス鋼で約25μm/年、またV合金でなしと仮定している点などに問題があるが、V合金が316ステンレス鋼よりもすぐれていることを明らかにしている。

最近では、ステンレス鋼被覆管から<sup>54</sup>Fe(*n, p*)および<sup>59</sup>Co(*n, γ*)反応によりそれぞれ生成する放射性の<sup>54</sup>Mnおよび<sup>60</sup>Coが腐食生成物となってNa一次系内で質量移行を起こしてNa一次系内の各部に沈着し、炉の保守および修繕の障害になることが重大な問題になっている。V合金を用いれば放射性核種の生成は著しく軽減され、この点からもV合金が注目されている。<sup>51)</sup>

### 7.2. 核融合炉の第一壁およびブランケット用材料

実用化が最も早いとされている核融合炉はトカマク型のものである。この炉の第一壁およびブランケット用構造材料として問題になる点は表面の侵食、照射損傷、ブランケットおよび冷却材との共存性、中性子照射による崩壊熱および残留放射能などである。V合金はすぐれた点が多いため有力な候補材料になっている。<sup>52)~54)</sup>

粒子による表面の侵食は、トカマク型の炉の場合第一壁に衝突する荷電粒子をダイバータに集める、第一壁表面の形状に工夫を加える、原子番号が小さい物質をプラズマと第一壁との間に置くまたは第一壁を被覆するなどの設計側の工夫により軽減されると思われる。

核融合炉の中性子は第一壁において約25%以上が10MeV以上のエネルギーをもち、核分裂炉の場合よりも大きいため、(*n, α*)および(*n, p*)反応の吸収断面積が大きくなつて材料内ではHeおよびH<sub>2</sub>ガスの生成が問題になる。この点から、V、NbおよびMoがステンレス鋼およびNi合金に比べて好ましい。Mattasら<sup>53)</sup>は中性子負荷、スエリング、伸びなどの条件を決めて

316ステンレス鋼およびV合金の予測寿命を求めてV合金が優れていることを示している(図38)。

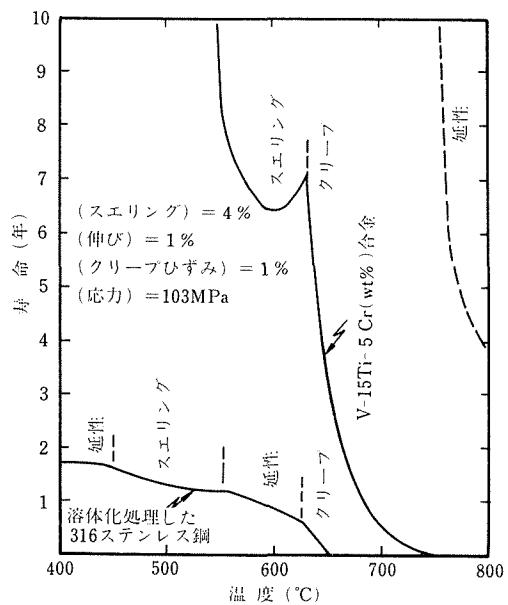


図38 中性子負荷を2MW/cm<sup>2</sup>に、またその他の条件を記入のように決めた場合の316ステンレス鋼およびV合金の予測寿命と温度との関係<sup>53)</sup>

トリチウムの増殖材、および冷却材を液体Liに限定した場合、液体Liとの共存性からオーステナイト系ステンレス鋼およびフェライト鋼の最高使用温度はそれぞれ約450および500°Cとされ、一方V合金およびNb合金では合金およびLi中の侵入型不純物、O、NおよびC<sub>6</sub>の濃度が小さいことを条件にして700°C以上とされている。<sup>55)</sup>

Steiner<sup>52)</sup>はステンレス鋼、Ni合金(P.E16)、VおよびNb合金(Nb-1wt%Zr)の第一壁をもつ核融合炉を考え、中性子負荷を1MW/m<sup>2</sup>にして炉を停止した時の崩壊熱密度、それを決める放射性核種、生物学的危険度などを求めた。崩壊熱の減衰は早いものからV、Fe合金およびNi合金、Nb合金の順になり、Vでは数週間程度で不純物によって決まるようになるが、一方Nb合金では半減期13.6年の<sup>93m</sup>Nbによって決まり、減衰が非常に遅いことを明らかにしている。また、生物学的危険度も小さいものからV、Fe合金およびNi合金、Nb合金の順になる。

このような利点から、アルゴンヌ研究所ではV-15Cr-5Ti(wt%)合金を第一壁およびブランケットの構造

材料としたD-T-Li系トカマク炉の設計を行い、構造が簡単で、しかも高温で使用可能なため効率が良いと報告している。<sup>54)</sup>

### 7. 3. この研究の総括

この研究は液体金属冷却高速増殖炉の燃料被覆管用のV合金を開発することを目的に昭和45年度から9年間行ってきたものである。

開始時期は、同じ目的で行われていたアメリカのアルゴンヌ研究所およびウェスチングハウス社、西ドイツのカールスルーエ研究所におけるV合金の開発研究がおもに液体Na中の共存性の点で行き詰まってきた頃であった。そこで、高温における強さが大きいことと同時に、液体Na中の良好な共存性の確保を重点にして研究を進めてきた。

溶融塩電解法により精製した高純度Vを原料とし、アーク溶解による合金の溶製、圧延による加工性、板状試験片による引張およびクリープ特性、液体Na中の共存性などをおもな検討項目として検討を進めた。合金は固溶強化型のものを中心にして二元合金、ついでこの結果をもとに三元合金へと発展させ、高強度の固溶強化型V基三元合金、V-20Nb-10MoおよびV-20Nb-5Cr、を開発した。高温および長時間におけるクリープ強さにはMoの添加が有効なため、これら2合金のうちでもV-20Nb-10Mo合金がよりすぐれている。高速増殖炉の燃料被覆管の環境に近い高純度Na中の共存性についてもMoの添加が有効であるが、Na中に含まれる微量の侵入型不純物などによる脆化を抑制できないことを明らかにした後、イオンプレーティング法によりMoの薄膜を被覆してNa中の良好な共存性を確保できることを明らかにした。また、VおよびV合金中の機械的性質と侵入型不純物の濃度との関係なども明らかにした。燃料との共存性にふれなかったが、V合金と酸素あるいは炭素との相互作用を考えれば、酸化物燃料に比べて炭化物燃料が共存性の点からより適していると考えられる。

### 謝 辞

この研究は科学技術庁の原子力平和利用研究として行われたものである。研究の遂行にあたって種々ご指導ご鞭撻をいただいた河田和美元所長および荒木透所長、また初期にご協力いただいた永田徳雄室長らの方々、Moの被覆にご協力いただいた岡田雅年室長および福富勝夫主任研究官、蛍光X線分析にご協力いただいた大野勝美主任研究官に深甚の謝意を表します。

### 参 考 文 献

- 渡辺亮治、鈴木正、岩尾暢彦、貝沼紀夫、野田哲二、永田徳雄、後藤勝、大竹博：研究報告集1(昭和55年版)、金属材料技術研究所、(1980)、p. 20.
- T. Shimomura, T. Kainuma and R. Watanabe : J. Less-Common Metals, 57 (1978) 147.
- N. Iwao, T. Kainuma, R. Watanabe and T. Shimomura : Trans. Japan Inst. Metals, 20 (1979) 172.
- R. L. Klueh and J. H. DeVan : J. Less-Common Metals, 30 (1973) 9.
- W. Pollack and K. C. Thomas : U. S. AEC Report WCAP-3487-15 (1966).
- S. Greenberg, W. E. Rutherford and H. A. Levin : "Alkali Metal Coolants, Proceedings of the Symposium" International Atomic Energy Agency, Vienna (1967), p. 63.
- W. R. Burt, Jr., W. C. Kramer, R. D. McGowan, F. J. Karasek and R. M. Mayfield : U. S. AEC Report, ANL-6928 (1965).
- W. C. Kramer, W. R. Burt, Jr., F. J. Karasek, J. E. Flinn and R. M. Mayfield : U. S. AEC Report ANL-7206 (1966).
- R. E. Gard, D. L. Harrod, R. L. Ammon, R. W. Buckman, Jr. and R. C. Svedberg : "Technical Assessment of Vanadium-Base Alloys for Fusion Reactor Applications", U. S. DOE COO-4540-1 (Vol. 2) (1978).
- M. D. Goldberg, S. F. Mughabghab, B. A. Maguro and V. M. May : "Neutron Cross Sections", U. S. AEC Report, BNL-325 (1966).
- R. M. Waterstart and B. Dickens : J. Appl. Phys., 45 (1974), 3726.
- H. Schatzl : EURFNR-1060 (KFK1680) (1972).
- R. Flukiger, Ch. Susz, F. Heiniger and J. Muller : J. Less-Common Metals, 40 (1975) 103.
- Yu. V. Efimov, V. V. Baron and E. M. Savitskii : "Vanadium and Its Alloys", Akademiya Nauk S. S. R., Institut Metallurgii im. A. A. Baikova, Izdatelstvo Nauka Moskva, (1969), p. 145.
- ASM "Metals Handbook" 8 (1973), Metallurgy, Structure and Phase Diagrams.
- M. Hansen : "Constitution of Binary Alloy" (1958).
- F. A. Shunk : "Constitution of Binary Alloy, Second Supplement" (1969).
- R. W. Thompson and O. N. Carlson : J. Less-Common Metals, 9 (1965) 354.
- D. R. Mathews and C. E. Price : J. Less-Common Metals, 11 (1966) 403.
- G. Hörz : Metall, 23 (1969) 554.
- G. Elssner and G. Hörz : Z. Metallkde., 62 (1971) 217.
- D. R. Diercks and C. A. Wert : Met. Trans., 3 (1972) 1699.
- H. Y. Chang and C. A. Wert : Met. Trans., 5 (1974) 1671.
- H. Y. Chang, R. K. Viswanadham and C. A. Wert : Met. Trans., 5 (1974) 1907.
- E. A. Loria : J. Nucl. Mat., 61 (1976) 158.
- T. Suzuki, N. Iwao, T. Nada, K. Ohno and R. Watanabe : J. Nucl. Mat., 78 (1978) 257.
- W. E. Rutherford : U. S. AEC Report ANL-7520, Part 1 (1968), p. 182.
- W. F. Brehm and R. P. Anantatmula : "Proc. Int. Conf. on

- Liquid Metal Technology in Energy Production", Ed. by M. H. Cooper, National Technical Information Service, U. S. Depart. of Commerce, Virginia, (1976), p. 738.
- 29) D. L. Smith and T. F. Kassner : "Corrosion by Liquid Metals", Ed. by J. E. Draley and J. R. Weeks, Plenum Press, New York, (1970), p. 137.
- 30) 日本曹達株式会社: 特殊精製品ナトリウムの出荷分析表 (1973).
- 31) D. L. Smith : Met. Trans., 2 (1971) 579.
- 32) D. L. Smith and R. H. Lee : U. S. AEC Report ANL-7891 (1972).
- 33) A. J. Hooper and E. A. Trevillion : J. Nucl. Mat., 48 (1973) 216, D. L. Smith : J. Nucl. Mat., 51 (1974) 280など.
- 34) J. J. Holmes, C. R. F. Smith and W. H. Olson : "Proc. Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production", Ed. by M. H. Cooper, National Technical Information Service, U. S. Depart. of Commerce, Virginia, (1976), p. 12.
- 35) K. Natesan and T. F. Kassner : Nucl. Technol., 19 (1973) 46.
- 36) K. Natesan, O. K. Chopra and T. F. Kassner : "Proc. Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production", Ed. by M. H. Cooper, National Technical Information Service, U. S. Depart. of Commerce, Virginia, (1976), p. 338.
- 37) S. A. Shiels, C. Bagnall and S. L. Schrock : Nucl. Technol., 23 (1974) 273.
- 38) S. L. Schrock, S. A. Shiels and C. Bagnall : "Proc. Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production", Ed. by M. H. Cooper, National Technical Information Service, U. S. Depart. of Commerce, Virginia, (1976), p. 809.
- 39) T. Noda and T. Suzuki : Corros. Sci., 16 (1976) 413.
- 40) M. G. Barker, G. A. Fairhall and S. A. Frankham : "Proc. Second Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production", U. S. DOE Technical Information Center, P. O. Box 62, Oak Ridge, TN, (1980), 印刷中.
- 41) P. C. S. Wu, P. Chiotti and J. T. Mason : "Proc. Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production", Ed. by M. H. Cooper, National Technical Information Service, U. S. Depart. of Commerce, Virginia (1976), p. 638.
- 42) R. F. Bunshah ; J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 633.
- 43) 高木俊宜『総論(新しい表面処理技術)、新しい表面処理技術(表面処理ジャーナル特集号)』、表面処理ジャーナル社、(1974), p. 3.
- 44) 山中久彦、日本金属学会報、14 (1975) 111.
- 45) G. Edison and G. A. Whitlow : Nucl. Applications and Technol., 7 (1969) 443.
- 46) M. H. Cooper and R. L. Miller : "Proc. Second Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production", U. S. DOE Technical Information Center, P. O. Box 62, Oak Ridge, TN, (1980), 印刷中.
- 47) W. Pollack, R. W. Buckman, R. T. Begley, K. C. Thomas and E. C. Bishop : U. S. AEC Report WCAP-3487-16 (1967).
- 48) M. Schirra : KFK 2440 (1977).
- 49) J. W. Bennett and K. E. Horton : Met. Trans., 9A (1978) 143.
- 50) K. M. Horst and B. A. Hutchins : U. S. AEC Report GEAP-3880 (1962).
- 51) W. F. Brehm and R. P. Anantatmula : "Proc. Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production", Ed. by M. H. Cooper, National Technical Information Service, U. S. Depart. of Commerce, Virginia, (1976), p. 738.
- 52) D. Steiner : Nucl. Sci. and Eng. 58 (1975) 107.
- 53) R. F. Mattas and D. L. Smith : Nucl. Technol., 39 (1978) 186.
- 54) R. E. Gold and D. L. Smith : "Proc. Second Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production", U. S. DOE Technical Information Center, P. O. Box 62, Oak Ridge, TN, (1980), 印刷中.
- 55) D. L. Smith and R. E. Gold : "Proc. Second Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production", U. S. DOE Technical Information Center, P. O. Box 62, Oak Ridge, TN, (1980), 印刷中.

## 研究発表

(口頭)

- V 基三元合金の高純度液体 Na 中の腐食  
鈴木正, 野田哲二, 岩尾暢彦, 貝沼紀夫, 渡辺亮治, 日本原子力学会第12回大会, 昭和49年10月
- V 合金の耐ナトリウム性に関する研究  
鈴木正, 野田哲二, 渡辺亮治, 日本金属学会宿題テーマ研究会, 昭和50年8月
- 高純度液体 Na 中での V 合金の諸性質における酸素濃度の影響  
鈴木正, 野田哲二, 渡辺亮治, 日本金属学会, 昭和50年秋期大会, 昭和50年10月
- V 基二元合金の脆性における酸素濃度の影響  
貝沼紀夫, 鈴木正, 岩尾暢彦, 渡辺亮治, 日本金属学会第79回大会, 昭和51年10月
- V-Mo 合金の高純度液体ナトリウム中の挙動  
鈴木正, 野田哲二, 岩尾暢彦, 貝沼紀夫, 渡辺亮治, 日本金属学会第79回大会, 昭和51年10月
- V の脆性に及ぼす侵入型不純物の影響  
貝沼紀夫, 鈴木正, 岩尾暢彦, 渡辺亮治, 日本金属学会第80回大会, 昭和52年4月
- V-Mo 合金の脆性における侵入型不純物の影響と液体 Na 浸没  
鈴木正, 岩尾暢彦, 貝沼紀夫, 渡辺亮治, 日本金属学会宿題テーマ研究会, 昭和52年5月
- Mo 被覆 V 合金の液体 Na 中の腐食  
岩尾暢彦, 鈴木正, 福富勝夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本原子力学会第16回大会, 昭和53年3月
- V-Mo 合金の脆性における侵入型不純物の影響  
貝沼紀夫, 鈴木正, 岩尾暢彦, 渡辺亮治, 日本金属学会高融点金属基礎研究会, 昭和53年6月
- Mo を被覆した V 合金の液体 Na 中の共存性  
岩尾暢彦, 鈴木正, 福富勝夫, 貝沼紀夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本原子力学会第17回大会, 昭和54年3月
- Effects of Alloying Elements on Compatibility of Vanadium-Base Binary Alloys in Liquid Sodium  
T. Suzuki, N. Iwao, T. Kainuma, R. Watanabe, Second Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production 1980年4月
- Effects of Ion-Plated Molybdenum on Compatibility of

Vanadium-Base Alloys in Sodium Environments.

N. Iwao, T. Suzuki, M. Fukutomi, T. Kainuma, M. Okada,  
R. Watanabe, *Second Int. Conf. on Liquid Metal  
Technology in Energy Production*. 1980年4月

○ V基合金のクリープ特性

貝沼紀夫, 岩尾暢彦, 渡辺亮治, 日本金属学会高融点金属  
基礎研究会, 昭和55年7月

(誌上)

○液体アルカリ金属中の金属材料の腐食(I), (II)

鈴木正, 野田哲二, 防食技術, 24 (1975) 529, 593.

○Effects of Oxygen on Corrosion of V-Nb-Mo, V-Nb-Cr,  
and V-Ti Alloys in Liquid Sodium.

T. Suzuki, T. Noda, N. Iwao, T. Kainuma and R. Watanabe,  
J. Nucl. Mat., 62 (1976) 205.

○Effects of Ion-Plated Molybdenum on Corrosion of V/Mo  
Alloys in Liquid Sodium.

N. Iwao, T. Suzuki, M. Fukutomi, M. Okada and R.  
Watanabe, J. Nucl. Mat., 73 (1978) 105.

○Corrosion of V/Mo Alloys and Molybdenum in Liquid  
Sodium.

T. Suzuki, N. Iwao, T. Noda, K. Ohno and R. Watanabe,  
J. Nucl. Mat., 78 (1978) 257.

○Effects of Oxygen, Nitrogen and Carbon Additions on the  
Mechanical Properties of Vanadium and V/Mo Alloys.

T. Kainuma, N. Iwao, T. Suzuki and R. Watanabe,  
J. Nucl. Mat., 80 (1979) 339.

○Effects of Alloying Elements on Compatibility of  
Vanadium-Base Binary Alloys in Liquid Sodium.

T. Suzuki, N. Iwao, T. Kainuma and R. Watanabe "Proc.

Second Int. Conf. on Liquid Metal Technology in  
Energy Production", U. S. DOE Technical Information  
Center, P. O. Box 62, Oak Ridge, TN, (1980),  
印刷中.

○Effects of Ion-Plated Molybdenum on Compatibility of  
Vanadium-Base Alloys in Sodium Environments.

N. Iwao, T. Suzuki, M. Fukutomi, T. Kainuma, M. Okada  
and R. Watanabe "Proc. Second Int. Conf. on Liquid  
Metal Technology in Energy Production",  
U. S. DOE Technical Information Center, P. O. Box  
62, Oak Ridge, TN, (1980), 印刷中.

(特許)

○高温高強度構造材用 V-Cr-Zr 合金

岩尾暢彦, 貝沼紀夫, 渡辺亮治  
日本特許 第956513号 (昭和54年6月)

○高温高強度構造材用 V-Nb-Mo 合金

貝沼紀夫, 渡辺亮治, 岩尾暢彦, 永田徳雄  
日本特許 第956522号 (昭和54年6月)

○バナジウムまたはバナジウム合金の高温耐食性材料

岡田雅年, 福富勝夫, 鈴木 正  
日本特許出願番号 昭49-106632  
公告 昭和55年3月

日特公昭55-009944

○モリブデン被覆高温耐食性材料の製造法

岩尾暢彦, 鈴木 正, 岡田雅年, 福富勝夫, 渡辺亮治  
日本特許出願番号 昭53-103920  
公告決定 昭和55年7月

# ステンレス鋼強度に及ぼす中性子照射等の影響に関する研究

原子力研究

原子炉材料研究部

白石春樹, 鈴木 正, 貝沼紀夫, 新野 仁

平野敏幸, 岸本直樹, 木本高義, 山本徳和

渡辺亮治

昭和47年～55年

## 1. 研究目的

石油危機にともなって代替エネルギーの開発が緊急に要請されている。原子力エネルギーは諸種の代替エネルギー源のなかでも最も実用化の確度が高く期待されているものである。現在、軽水炉に続く次代の原子炉として高速増殖炉や核融合炉の開発が世界各国で競って行われている。これらの炉の開発すべき課題の中で最重要なもの一つは炉心の構造材料に関する問題である。軽水炉においては中性子照射による材料の損傷は炉の実現を左右するほどの問題ではなかった。しかし、現在開発を進めている新型原子炉では材料問題が成否の鍵をなぎっている。これを軽水炉と高速増殖炉を比較しながら示すと、

- 1) 高速増殖炉では核分裂で発生する高エネルギーの中性子をそのまま利用するので、材料の原子がはじき出される損傷や、核反応によって材料原子が異種原子に変化する（ヘリウムの発生など）反応などの新しいタイプの損傷が生じる。さらに、材料への照射線量を比較すると 100 倍も高速炉のほうが大きい。
- 2) 軽水炉の運転温度は 300°C であるが、高速増殖炉では 600～700°C が予定されている。
- 3) 高速炉では冷却材として化学的に活性な液体金属ナトリウムを使用するので腐食が問題になる。

核融合炉は、現在、臨界プラズマ条件の達成に向って炉物理的な方面において研究が精力的に進められているが、臨界プラズマ条件の実現は最早確実視されるに到っている。しかし、核融合炉においては炉心構造材料の問題はさらに深刻である。核融合炉における中性子のエネルギーは高速増殖炉よりさらに一桁高く、材料中に多量のヘリウムを発生させ、材料特性を著しく劣化させる。しかも高速増殖炉では、中性子照射条件

の最も苛酷な燃料被覆管やラッパー管は 1～2 年で定期的に交換されるものであるのにくらべて、核融合炉の炉心を構成している第一壁材料やブランケット構造材料は炉の寿命と考えられる 20～30 年の使用に耐えなければならない。しかもこれらの構造部は放射化されるので、もし故障が発生してもその修理は容易なものでない。したがって、材料特性そのものに非常に高い信頼性が要求される。高速増殖炉の中性子照射損傷に関するこれまでの経験から、核融合炉に対して在来の材料を適用することは不可能であり、また、新材料の開発にしても一朝一夕に出来るものでないことが予想されている。

中性子照射によって材料が受ける損傷の主なものは次の 3 つである。

- 1) 照射脆化
- 2) スエリング
- 3) 照射クリープ

照射脆化は中性子照射を受けると材料が脆くなる現象で、極端な場合にはガラスのように全く塑性変形を示さなくなる。構造物が外部からの力に耐え得る能力は、狭い意味の力でなく、力と変形の積、即ち、破壊に必要なエネルギーによって表わされる。従って、実用材料としては、少なくとも 1～5% 程度の塑性変形し得ることが必要とされている。スエリングは材料中にボイドと呼ばれる孔や核反応の結果生成するヘリウムによる気泡が多数形成されることによって材料がいわば軽石状になって体積が膨張することである。照射クリープは、スエリングのように体積変化はともなわないが、応力下で変形が進む現象である。一般に、クリープ現象は高温、例えば、オーステナイト系のステンレス鋼の場合、500～550°C 以上の温度で生じるが、照射クリープはすでに 300°C においても生じることが知

られている。スエリングや照射クリープは、冷却材の流路断面積を減少させたり、燃料集合体を変形させて、燃料集合体や制御棒の挿入や引抜きを不可能にするなど炉の運転にとって大きな障害を引き起す。

高速増殖実験炉や原型炉においてはおもに20%冷間加工 316 ステンレス鋼が用いられてきた。しかし、照射データの蓄積につれて、316鋼は、ボイドスエリングが大きく、また、照射下で析出が生じ、相安定性に欠けるなどの欠陥が明らかになってきた。そこで、現在、世界各国で316鋼に代る材料の開発が積極的に進められている。開発の方向としては次の3つが考えられている。

1) 316鋼の改良、これは316鋼の化学成分を微調整することによって、とくにスエリング特性を改良しようとするものである。

2) 高NiのFe-Ni-Cr系合金の開発、この分野はすでに超合金 (Super alloys) として既存の商用合金が多数存在するが、Ni量の高い合金はボイドスエリング特性にすぐれていることが明らかにされている。しかし、高Ni合金は照射脆化しやすいのが欠点とされている。

3) フェライト系合金など新材料の開発

10年程度の比較的近い将来の開発目標としては、上記1)がおもにとり上げられている。さらに抜本的に性能向上をはかるために、やや長期的な計画の下に上記2)および3)の開発が進められている。当研究では、日本原子力研究所の材料試験炉を用いた中性子照射試験を中心にして、上記1)および2)項に関する実験的調査を行っている。研究内容から見て、3つの研究期間に分けられる。

I期 昭和47~49年度、316鋼の改良に関する研究

II期 昭和50~52年度、高Ni合金とくにA286およびIncoloy 800系の材料の照射脆化の評価

III期 昭和53~55年度、高Ni合金の照射脆化機構の解明に関する研究

II期における研究およびその時点における所外の研究成果などを参考にすると、中性子照射は極めて複雑な現象であることが明らかになった。そこで第III期では、1) Fe-Ni-Cr系において、最適なベース組成の決定 2) Fe-Ni-Cr系への添加元素効果

3) Fe-Ni-Cr系における析出強化と照射前の冷間加工や時効の効果などを系統的に調べることにした。さらに、中性子照射では実験が長期間にわたらざるを得ないので、短期間に照射特性の評価を行うためのイオン照射によるシミュレーション試験法の開発をIII期に

おいて始めた。また、III期では対象合金はおもに高Ni合金であるが、この合金はナトリウム耐食性が問題とされている。そこでそのための予備評価を行っている。III期の仕事は現在進行中であるので、この中間報告ではI期およびII期の結果についてのみ述べる。I期およびII期は内容的に異なるので、互いに分けたかたちでまとめてある。

現在まで中性子照射実験はおもに商用ステンレス鋼の確性試験ということで行われている。種々の冶金学的因子の影響を調べてステンレス鋼の耐照射性（とくに機械的性質）を改善しようとする研究は少ない。冷間加工、時効あるいは合金組成の手直しなどに関する研究が行われているが、未だ不十分である。そこで、当研究では、316鋼を基準にした場合、かなり大巾にパラメータを変化させて、316鋼改良の上限を探る目的の実験を行なった。調査項目は下記に4つになる。

- 1) 強加工と低温再結晶の組合せ。これによって、高密度の転位や結晶粒微細化の効果を調べる。
- 2) 低炭素量化。高温における照射脆化は粒界におけるHe気泡の形成にともなう粒界脆化であることが知られている。炭化物とくに粒界炭化物は粒界すべりの抑止など粒界脆化に深く関与していると考えられるので、逆に炭素を合金より除くことによってこの効果を調べる。
- 3) Tiの添加によって、炭化物安定化の効果を調べる。
- 4) 電子ビーム再溶解によって、おもに酸素などのガス不純物の低減の効果を調べる。

高NiのFe-Ni-Cr系合金の調査項目は下記の通りである。

- 1) 高Ni化の効果
- 2) Ti, Al添加の効果
- 3) 低炭素量化の効果
- 4) 50%冷間加工の効果

## 2. 研究方法

### 2. 1. 316鋼および316修正鋼

電解鉄、低コバルトニッケル、電解クロム等の素材を高周波誘導炉で真空溶解した。但し、No.2材は、No.1材を電子ビームによって再溶解して作製した。インゴットは、熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延によって最終的に厚み1mmの板材とした。引張試験片はこの板材より機械加工によって作製した。

表1に試料の化学組成を示す。電子ビーム溶解の結果、酸素が著しく低下している。但し、このとき、Mnも低下していることに注意が必要である。全ての試料

表 1 316および316改良鋼の化学組成(重量%)

試験片	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti	B	O	N	P	S
No. 1	0.043	16.1	13.9	1.42	0.44	2.50	—	0.0006	0.0058	0.0035	0.005	0.010
2	0.037	16.3	14.1	0.21	0.44	2.59	—	0.0006	0.0005	0.0035	0.003	0.006
3	0.001	15.9	13.4	1.40	0.44	2.49	—	0.0003	0.0052	0.0032	0.003	0.009
4~6	0.043	16.1	13.9	1.42	0.44	2.50	—	0.0006	0.0058	0.0035	0.005	0.010
7	0.045	15.7	14.1	1.41	0.44	2.49	0.25	0.0004	0.0018	0.0033	0.003	0.007

表 2 316およびその改良鋼の照射前処理とミクロ組織

試験片番号	調査目的	照射前処理	平均結晶粒径(μm)	σ相面積比
1	基準材	1323K, 1h	38	0
2	電子ビーム再溶解	1323K, 1h	46	0
3	低炭素量化	1323K, 1h	35	0
4	高密度転位	90%冷延+873K, 100h時効	未再結晶	0.158
5	超微細粒	90%冷延+973K, 100h	2~3	0.142
6	微細粒	90%冷延+1073K, 100h	5	0.072
7	超微細粒・Ti添加	90%冷延+973K, 100h	2~3	0.124

のB量は3~6 ppmである。

表2は最終冷間加工と熱処理条件を示す。引張試験片は板状でゲージ部の寸法は長さ14mm, 幅4mm, 厚み1mmである。引張試験はインストロンタイプの試験機を用い, 歪速度 $1.2 \times 10^{-4}/\text{S}$ で行った。照射材の試験は大気中で行ったが, 非照射材のそれは $10^{-6}\text{ Torr}$ の真空中で行った。非照射材については, 照射材と熱履歴をそろえるために, 823Kと923Kで時射時間と同一時間の焼純を行っている。当報告の中で述べる全伸びの値は破断試験片を実測することによって求めたものである。

試料は日本原子力研究所の材料試験炉(JMTR)によって中性子照射された。照射用キャップセルは外筒と内筒より構成されている。外筒と内筒の間の真空度を調節することによって照射温度を制御する。引張試験片と電子顕微鏡観察用試料はそれぞれ積み重ねて内筒中に装入し, 内部の空隙はHeで置換して封入する。試験片はγ加熱によって昇温される。8本のアルメル-クロメル熱電対を試験部に装入して照射中の温度を連続測定記録した。キャップセル中の試料の装入位置を図1に示す。熱電対は積み重ねられた試験片の表面に接触している。積み重ねられた試験片の表面と中心部の温度差は24Kと計算された。図1に示されている温度はこの中心部におけるものである。また, 図1には高速および熱中性子照射線量の分布も示している。当初計画した温度は低温照射キャップセル(72M-1G)が823

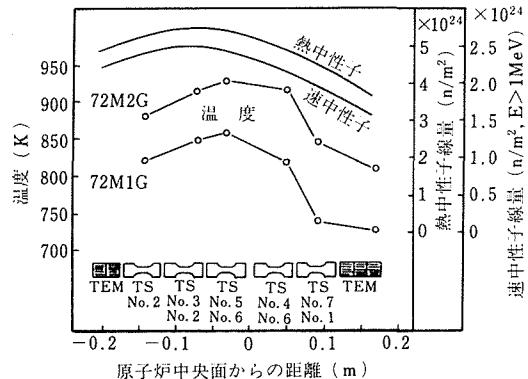


図1 照射カプセル中の試料位置と中性子照射線量と照射温度分布

K, 高温照射カプセルが923Kであった。しかし, それぞれのカプセルにおいて, 中心部と上および下端部の間では約100Kの温度差がついてしまった。しかし, それぞれの対応する試料の低温カプセルと高温カプセルの間には, 68~106Kの温度差があるので, 相対的な照射温度効果を調べることは可能であった。

引張試験後, 光学顕微鏡によって照射試験片の金相組織の観察を行った。また, 热履歴コントロール材については, 透過電子顕微鏡および走査型電子顕微鏡によって, 金属組織および破面の観察を行った。

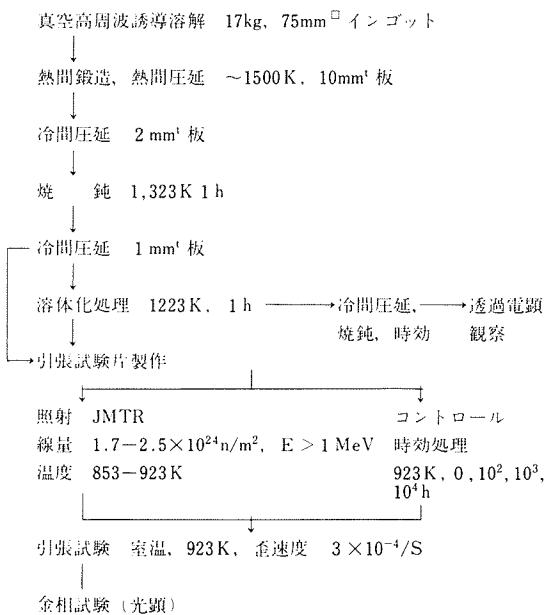
## 2.2. 高Niオーステナイト系合金

高Niオーステナイト系合金の化学組成を表3に示す。

表3 高Niオーステナイト系合金の化学組成(重量%)

試料番号	C	Ni	Cr	Si	Mn	Mo	Ti	Al	B
7501	0.058	25.0	14.8	0.47	1.40	1.66	—	—	<0.0002
7503	0.068	25.0	14.8	0.47	1.43	1.62	0.91	0.23	<0.0002
7506	0.057	35.1	14.7	0.45	1.41	1.59	—	—	<0.0002
7508	0.069	34.1	14.9	0.50	1.43	1.66	0.94	0.22	<0.0002
7509	0.007	35.4	15.0	0.51	1.00	1.74	0.92	0.24	<0.0002
7510	0.063	35.6	14.9	0.51	0.94	1.71	1.79	0.24	0.0002

表4 高Ni-オーステナイト系合金のJMTTR照射実験手順



引張試験片寸法 (mm)

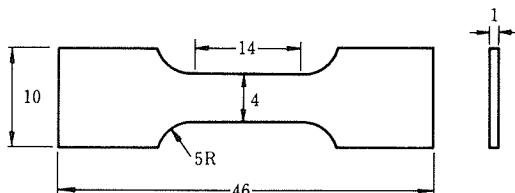
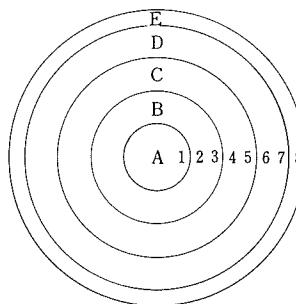


表4に試料作製の手順、照射条件、引張試験等の条件を示す。また、これらは前項の316鋼の場合とほぼ同じである。但し、316鋼の場合にはカプセル軸方向にかなり大きな温度差が認められたので、この点の改善を試みた。カプセル内の構造は表5に模式的に示すように内部から順に、試料、Fe熱媒体、内筒、Al熱媒体、外筒となっており、それぞれの間にはギャップが設けられている。原子炉内では上下端部ほど $\gamma$ -発熱量が

表5 74M-12Gカプセル内各部のギャップ

試料	1-2	3-4	5-6	7-8
電顕	mm 0.1±0.02	mm 0.08±0.05	mm 0.17±0.05	mm 0.17±0.05
"	"	"	0.17±0.05	0.17±0.05
引張	"	"	0.15±0.05	0.15±0.05
"	"	"	0.13±0.05	0.13±0.05
電顕	"	"	0.09±0.05	0.09±0.05
"	"	"	0.09±0.05	0.09±0.05
引張	"	"	0.08±0.05	0.08±0.05
"	"	"	0.08±0.05	0.08±0.05
電顕	"	"	0.09±0.05	0.09±0.05
"	"	"	0.13±0.05	0.13±0.05
			0.16±0.05	0.16±0.05



ノードは左記位置である。  
A: 試料  
B: Fe熱媒体  
C: 内筒  
D: Al熱媒体  
E: 外筒

キャップセル内構造模式図

小さくなる。従って、試料温度を中心部と上下端部で同一にするためには、上下端部ほど熱の逃げをふせがなければならない。このため、ギャップの大きさを上下端部ほど大きくとらなければならない。熱計算によって求めたギャップの値を表5中に示してある。実際の温度測定結果を図2に示す。カプセルの上端部においては、中心部とほぼ等しい温度にすることができた。下端部では、とくに電子顕微鏡試験片において大きな温度差が認められる。前回の316鋼の場合と同じであるが、電顕試験片の場合、0.2mm厚みの薄板試料を約20枚位積み重ねている。試料作製中の試験片のそりなども加わって、これら試験片相互間のギャップを正確に制御できない。従って、電顕試験片における温度のバラツキはやむを得ないものと考えられる。

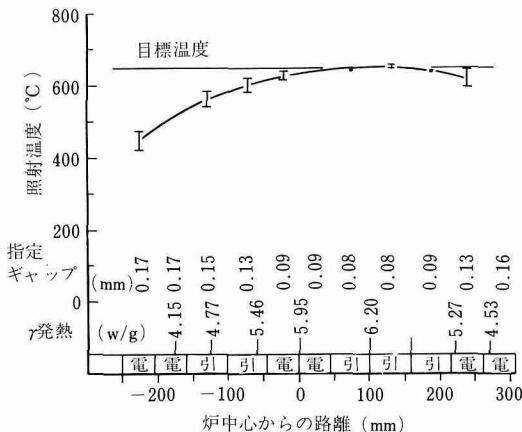


図 2 74M12G キャップセルの実測照射温度、指定ギャップおよび  $\gamma$  発熱との間の関係

### 3. 実験結果

照射の効果を正しく把握するためには非照射材について、比較の基準となるデータを十分精度良く求めておく必要がある。ここで非照射材について調査した項目は、再結晶挙動、硬度測定による時効挙動、光学顕微鏡や電子顕微鏡による析出の観察など広範囲にわたるが、紙数に限りもあるので、照射挙動を解釈するのに必要なデータおよび従来の文献等に未だ報告がなくとくに注目すべき点などに話を限ることにする。

#### 3. 1. 316鋼および316修正鋼に関する結果

##### 3. 1. 1. 热履歴コントロール材のミクロ組織と破壊様式

溶体化処理材の結果についてはとくに目新しいことがないので省略する。冷間加工および時効した試料 (No. 4 ~ 7) のミクロ組織の特徴は以下のようである。No. 4 試料では大部分の領域は未再結晶のままである。No. 5 試料では殆んど再結晶は終了しており、平均結晶粒径は  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  であった。写真 1 に示すように、炭化物が微細に分散しており、しかもこの分散状態は一様ではなかった。この分散の不均一性は再結晶組織と関係がないように見える。従って、炭化物析出は再結晶より先行して生じたもののように思われる。No. 6 試料では結晶粒の成長と、炭化物の粗大化が見られる。Ti 添加した試料 (No. 7) は、熱処理は No. 5 と同じであるが再結晶はかなり遅れており、一部分に未再結晶領域が認められた。

当実験の加工熱処理の特徴は冷間加工度が著しく高いことである。多分、このためと思われるが、全ての時効材において、結晶粒界や粒界三重点において多量の  $\sigma$  相の形成が認められた。これらの粒界析出物は透

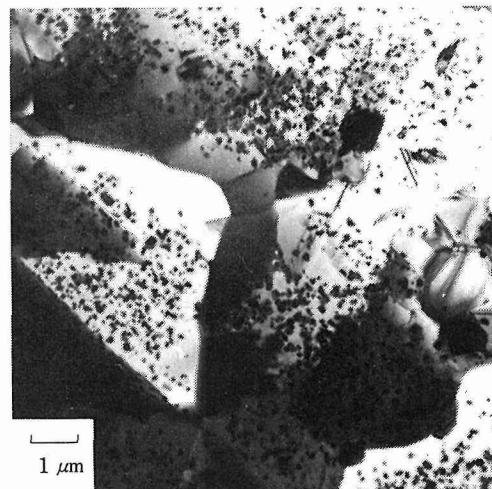


写真 1

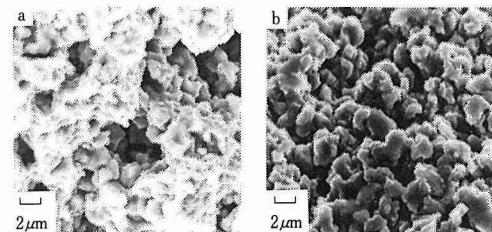


写真 2

過電顕観察によって  $\sigma$  相と同定されたものである。冷間加工によって  $\sigma$  相の形成が促進されるのはすでによく知られている。<sup>1)</sup> 平均結晶粒径と  $\sigma$  相面積率の測定データは表 2 に示してある。

写真 2 は引張試験後の破面と試験片表面の走査型電顕による観察結果を示す。この写真中の粒状の組織は光学および透過電子顕微鏡観察結果との対応から結晶粒であると判定される。この試料の試験温度は 1023 K であり、また、全伸びは 200 % を越えている。これは結晶粒が細かく、粒界すべりが生じやすいために引き起される超塑性のためである。このような大きな変形の後では非常に多くのギャップが粒間に形成されている。

##### 3. 1. 2. 代表的試料の機械的性質の照射による変化

当研究における試料は冶金学的観点から 2 つのグループに大別される。1) 容体化処理されたもの、2) 冷間加工、再結晶および時効されたもの。今後、前者を S T 試料、後者を C R A 試料と呼ぶことにする。C

表 6 823K (550°C) J M T R 照射材および熱履歴コントロール材の引張試験結果

試験 温度 試料	室温				823K (550°C)			
	0.2%耐力	引張強度	均一伸び	全伸び	0.2%耐力	引張強度	均一伸び	全伸び
No. 1	214 Mpa (184)	564 Mpa (549)	59.2 % (64.7)	65.3 % (71.6)	127 Mpa (94.1)	422 Mpa (414)	31.4 % (35.5)	34.0 % (38.0)
2	206 (194)	552 (549)	54.3 (56.6)	59.0 (62.3)	114 (111)	407 (429)	29.7 (34.5)	32.0 (36.8)
3	209 (158)	537 (516)	57.6 (66.0)	64.8 (74.1)	133 (73.6)	343 (345)	28.4 (30.1)	33.6 (34.2)
4	683 (713)	872 (934)	8.9 (7.6)	21.1 (18.8)	393 (461)	462 (521)	17.3 (14.8)	23.2 (28.4)
5	437 (436)	783 (755)	29.5 (30.7)	34.8 (35.3)	269 (283)	419 (424)	23.4 (26.3)	32.7 (37.8)
6	358 (380)	708 (709)	35.0 (37.4)	39.8 (43.3)	225 (254)	420 (422)	25.6 (26.7)	30.1 (34.6)
7	520 (479)	813 (768)	26.5 (29.4)	31.0 (34.2)	313 (325)	435 (445)	18.7 (21.7)	29.9 (36.2)
試験 温度 試料	923K (650°C)				1023K (750°C)			
	112 (84.3)	292 (306)	24.7 (31.5)	29.7 (61.5)	94.1 (106)	178 (184)	17.4 (20.7)	28.9 (87.4)
2	114 (104)	289 (314)	28.3 (27.7)	39.8 (60.0)	102 (97.1)	181 (182)	15.9 (19.6)	31.3 (86.7)
3	104 (79.4)	265 (281)	17.5 (31.8)	20.0 (48.2)	82.4 (77.5)	160 (171)	12.9 (25.8)	16.6 (87.4)
4	204 (296)	270 (330)	13.2 (8.8)	37.8 (76.3)	92.2 (116)	124 (141)	8.1 (4.2)	82.0 (211)
5	206 (211)	258 (265)	13.8 (19.7)	37.8 (103)	90.2 (110)	119 (127)	8.9 (7.6)	57.7 (200)
6	184 (215)	276 (282)	16.3 (22.1)	21.9 (92.0)	94.1 (125)	121 (138)	7.2 (7.4)	50.0 (171)
7	205 (232)	268 (286)	12.3 (15.8)	39.2 (94.2)	99.1 (118)	127 (146)	7.2 (5.9)	85.8 (200)

( ) 内: 热履歴コントロール材

表 7 923K (650°C) J M T R 照射材および热履歴コントロール材の弘張試験結果

試験 温度 試料	室温				823K (550 °C)			
	0.2%耐力	引張強度	均一伸び	全伸び	0.2%耐力	引張強度	均一伸び	全伸び
No. 1	211 Mpa (173)	585 Mpa (557)	49.9 % (60.1)	54.7 % (66.8)	124 Mpa (101)	403 Mpa (371)	26.8 % (29.2)	28.9 % (32.5)
2	218 (180)	599 (571)	45.2 (52.9)	50.3 (57.0)	143 (119)	412 (367)	25.4 (27.9)	27.4 (31.8)
3	201 (151)	536 (519)	58.0 (66.2)	63.8 (72.8)	109 (77.5)	342 (344)	29.6 (31.0)	32.7 (35.7)
4	455 (503)	768 (796)	26.8 (25.4)	30.9 (29.7)	298 (326)	453 (448)	17.3 (21.8)	22.5 (39.2)
5	445 (438)	772 (768)	28.2 (28.8)	32.8 (32.4)	295 (279)	438 (418)	18.3 (20.9)	23.3 (38.8)
6	385 (357)	716 (709)	33.6 (34.5)	38.8 (38.8)	269 (243)	428 (425)	21.4 (23.9)	27.3 (36.0)
7	438 (469)	801 (788)	24.2 (28.5)	27.5 (33.2)	312 (325)	475 (453)	18.7 (19.5)	24.1 (33.0)
試験 温度 試料	923K (650°C)				1023K (750°C)			
	106 (90.2)	301 (295)	26.6 (32.1)	39.1 (56.3)	85.3 (95.1)	185 (190)	16.7 (19.1)	34.7 (88.5)
2	127 (122)	305 (299)	23.0 (25.5)	41.2 (52.5)	127 (94.1)	191 (180)	13.8 (21.0)	33.3 (87.8)
3	70.6 (75.5)	275 (279)	16.5 (31.4)	23.8 (55.2)	80.4 (73.6)	160 (171)	12.5 (23.6)	16.3 (87.1)
4	211 (229)	267 (274)	10.8 (13.5)	24.5 (102)	69.6 (110)	123 (131)	8.2 (13.1)	68.8 (204)
5	202 (210)	270 (259)	11.1 (17.6)	23.7 (104)	66.7 (104)	119 (124)	12.0 (6.6)	69.6 (174)
6	206 (191)	265 (265)	11.4 (19.0)	22.6 (77.7)	79.4 (117)	122 (130)	9.7 (7.7)	56.0 (186)
7	223 (239)	300 (284)	13.1 (13.0)	46.3 (109)	102 (120)	134 (140)	8.8 (4.8)	85.8 (204)

( ) 内: 热履歴コントロール材

R A 試料では結晶粒内に炭化物が微細に分散していることが特徴である。

表 6 および 7 に J M T R 照射材および熱履歴コントロール材の機械的性質を示す。ここでは全ての試料についての結果を述べることはあまり意味がないと思われるが、上記 2 グループの中より一種類づつの試料をピックアップして、照射による機械的性質の変化の絶対値がどのくらいになるかについて述べる。図 3 は標準材 (No.1) の結果を示す。強度については殆んど変化がない。これは照射温度が高いためである。均一伸びも照射によって殆んど低下しない。全伸びは試験温度が高くなるほど照射による低下が大きくなる。しかし、中性子線量がこのレベルでは、30~40%の伸びは確保されている。超微細粒 Ti 添加 316 鋼の結果を図 4 に示す。強度および均一伸びの照射による変化は標準材と同じで小さい。超微細粒鋼 (C R A 鋼) の特徴は試験温度が高いほど全伸び値が大きく、1023 K の非照射材のそれは 200% を越している。この場合、照射材においても全伸び値は 80% に達している。C R A 鋼の他の特徴は、S T 鋼よりも低温 (823 K 以下) における強度とくに、0.2% 耐力が高く、十分高い均一伸び (20%) を有していることである。(表 6 および 7) しかし、試験温度が高くなるにつれ、C R A 鋼の強度は急激に低下し、S T 鋼よりも弱くなる。即ち、高温において全伸び値は C R A 処理によって改善されるが強度は低

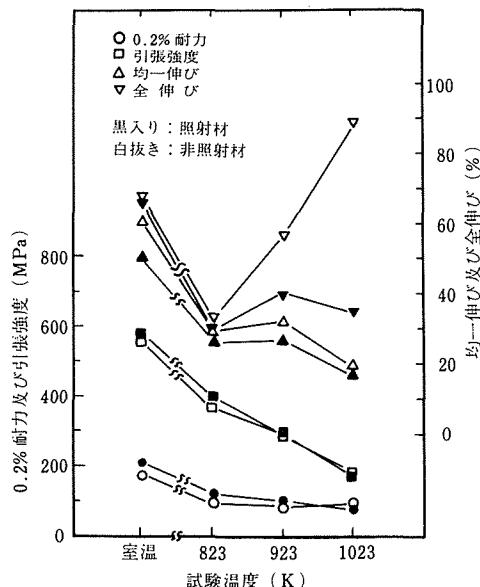


図 3 溶体化処理された 316 鋼の機械的性質の中性子照射による変化、照射温度 891~915 K、照射線量  $2.6 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ )

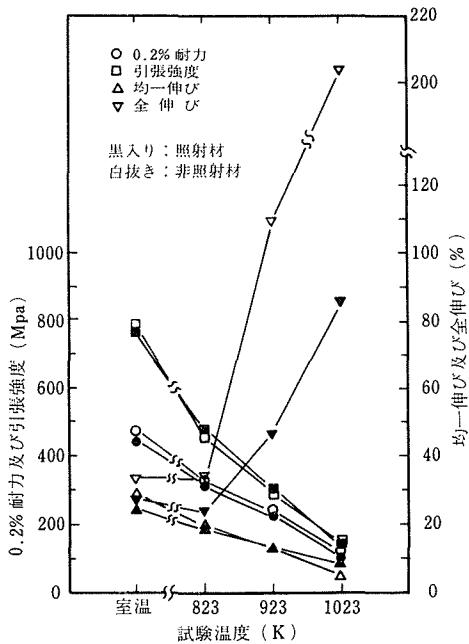


図 4 冷間加工、再結晶および時効された Ti 添加 316 鋼の機械的性質の中性子照射による変化、照射温度 823~843 K、照射線量  $2.0 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ )

下する。

### 3. 1. 3. 照射脆化に及ぼす前処理と成分微調整の効果

各種処理をほどこした諸種の材料間で照射脆化を比較するためには、以下に定義する延性残存率を用いるのが便利である。これは、照射前の伸び値は試料間で異なるために単純に伸び値の変化だけでは耐照射性の評価は出来ないと思われるからである。

$$\text{伸び残存率} = \frac{\text{照射材の伸び}}{\text{対応する熱履歴コントロール材の伸び}}$$

図 5 に示すように、S T 材の全伸び残存率は試験温度の上昇につれて低下する。これは He によって脆化した材料の特徴である。<sup>2,3)</sup> 電子ビーム再溶解の効果はほとんど認められない。低炭素量化は高温における延性を標準材より劣化させる。従って溶体化処理状態では 316 鋼においては、ボイドスエーリングの観点からと同様に、<sup>4)</sup> 延性の点からも炭素は有益な元素と云える。

図 6 に示すように C R A 材の照射脆化挙動は S T 材とまったく異なっている。S T 材の全伸び残存率は室温と 823 K の間ではほぼ一定で、さらに試験温度が高くなると単調に減少する。他方、C R A 材の場合、典型的には No.4 および No.5 試料において示されているように、試験温度の上昇とともに全伸び残存率は低下し、

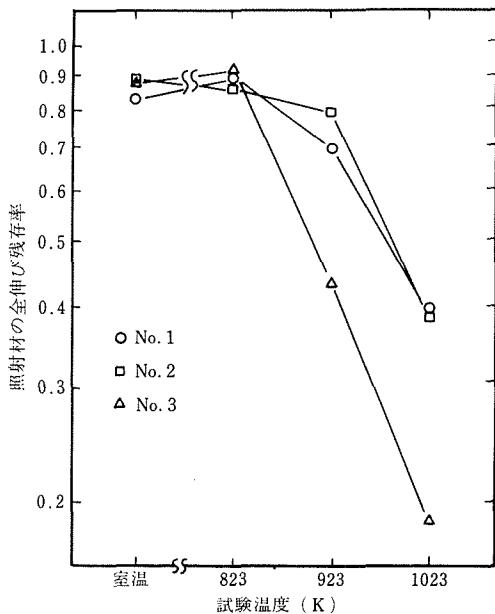


図 5 溶体化処理状態において諸種の前処理を受けた 316 鋼の照射時の延性残存率。照射温度: 823-915 K, 照射線量:  $2.6 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ , ( $E > 1 \text{ MeV}$ )

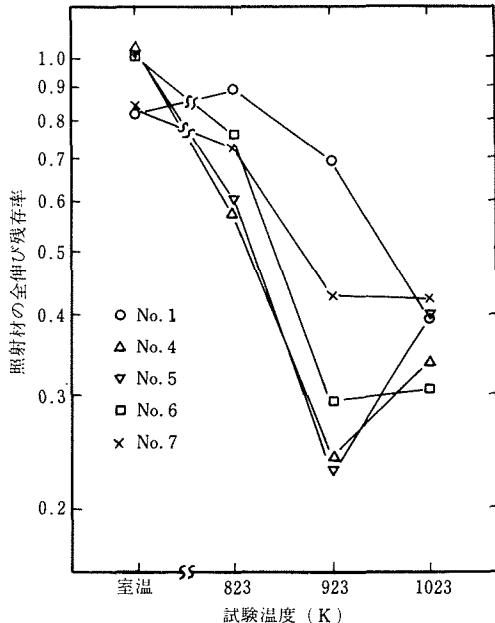


図 6 強加工, 低温再結晶および時効状態における諸種の前処理を受けた 316 鋼の照射による延性残存率。照射温度: 823-928 K, 照射線量:  $(2.0 \sim 2.6) \times 10^{20} \text{ n/m}^2$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ )

923 K で最低値をとった後に 1023 K ではほぼ ST 材のレベルまで回復する。この結果は、CRA 材においては照射温度と試験温度が一致するときに最も酷しい照射

脆化を生じることを示している。但し、全伸びの絶対値を考えると、非照射材において、CRA 材の全伸び値は ST 材のそれより高温においてはるかに大きいので、照射材においても、延性残存率でみると ST 材より小さいが、CRA 材でも十分大きな延性 (20% 以上) を有していることに言及しておきたい。Ti を添加すると、同じ CRA 状態で比較すると (No. 5 と No. 7), 全伸び残存率は改善されており、とくに Ti の効果は照射温度 = 試験温度で著しい。しかし、残念ながら、今回の CRA 処理によっては、全伸び残存率の観点からは ST 処理を上まわる結果を得ることはできなかった。

### 3. 1. 4. 照射脆化に及ぼす照射温度の効果

照射温度の効果を調べるために、923 K における全伸び残存率と 823 K における全伸び残存率の比をとつて、試験温度に対してプロットしたものが図 7 である。照射温度が変わっても同じような照射損傷機構が働いていれば、この比の値は 1 になる。逆に、この値が 1 より大きくはずれていることは、2 つの照射温度における照射損傷機構が異なっていることを示唆している。同じように考えて、引張強度についての比較も行った。

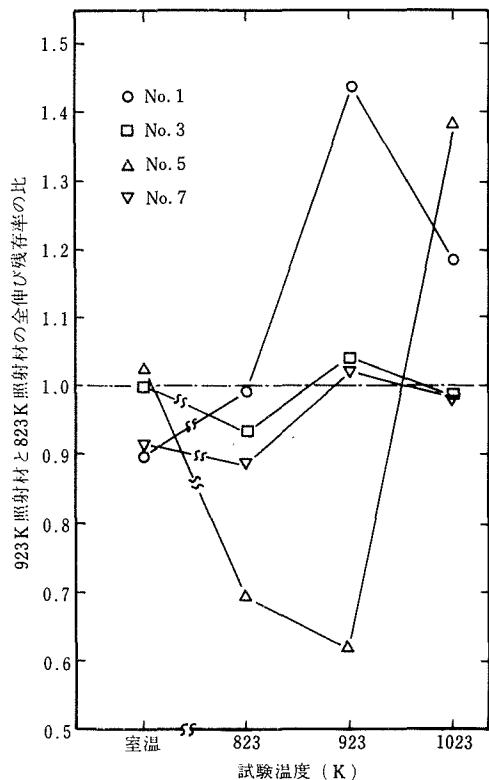


図 7 各種の処理を受けた 316 鋼の全伸び残存率に及ぼす照射温度の影響

即ち、引張強度照射感受性を下式のように定義する。

引張強度照射感受性＝

照射材の引張強度

対応する熱履歴コントロール材の引張強度

923 Kにおける引張強度照射感受性と823 Kにおけるそれとの比をとて試験温度に対してプロットすると図 8 が得られる。図 7 および 8 より下記の結論が得られる。

1) 低炭素量化材 (No. 3) は強度増加も延性低下も示さない。923 Kにおいて強度の上昇が見られたが、他の三つの温度では照射温度効果は認められなかつたので、923 Kの上昇は実験誤差と判断した。

2) 他の材料では、全て強度の増加が見られる。とくに Ti 添加材において最も著しい。

3) 室温試験では、延性および強度とも、照射温度の違いはほとんど表われない。

4) 標準材 (No. 1) は、照射温度が高いほど高温における脆化は表われにくい。即ち、低温で照射をして高温で試験した場合のほうが、高温照射、高温試験より脆化が表われやすい。

5) CRA 材 (No. 5) では上記標準材とは逆に照射温度が高いほど脆化が表われやすい。但し、試験温度が照射温度より高くなると、多分、照射による欠陥が消失するためと考えられるが、傾向は逆になる。

6) CRA 材に Ti を添加すると、照射脆化に関する照

射温度依存性がほとんどなくなる。

### 3. 1. 5. 照射材の破断組織の観察

標準材と Ti 添加316材の823 Kと1023 K引張試験後のミクロ組織を写真 3 および 4 に示す。ST 材の破壊様式は 823 K 以下では粒内破壊であり、1023 K では粒界破壊である。ST 材の場合、実際に試験片を破断にまでみちびいた主クラックの近傍にのみ副クラックが認められた。CRA 处理された試料は多数の  $\sigma$  相が生成している。やや見にくいか、写真 4 において、白い島状の組織が  $\sigma$  相である。また、同じ写真中で黒い点状のものがクラックである。クラックは  $\sigma$  相と地との界面に形成されており、引張試験温度が高くなるほどクラックの密度も増している。さらに CRA 材では ST 材と異なって破断試験片の全面にわたってクラックの形成が認められた。これは実際に試料が破断する前の状態においてすでにクラックが形成されていることを意味する。

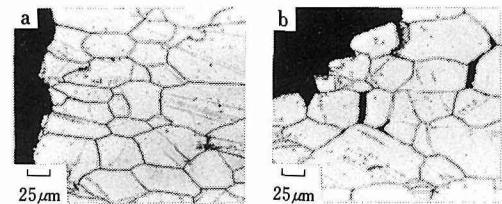


写真 3 中性子照射された溶体化処理 316 鋼の引張試験後の組織。試験温度:(a)823 K, (b)1023 K, 照射温度:891-915 K, 中性子照射線量:2.6×10<sup>24</sup> n/m<sup>2</sup> (E > 1 MeV)

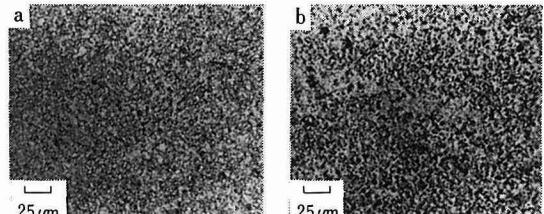


写真 4 中性子照射された、強加工、低温再結晶および時効された Ti 添加316鋼の引張試験後の組織。試験温度:(a)823 K, (b)1023 K, 照射温度:823-843 K, 中性子照射線量:2.0×10<sup>24</sup> n/m<sup>2</sup> (E > 1 MeV)

## 3. 2. 高 Ni オーステナイト系合金に関する結果

### 3. 2. 1. 热履歴コントロール材についての結果

溶体化処理状態において、Ni レベルによる機械的特性の差はほとんどない(7501と7506の比較)。50%冷間加工材の再結晶挙動をビッカース硬度の回復から調べた。Ti, Al を含まないベース材について、923 K における結果を図 9 に示す。Ni 量の高い7506材のほうが再

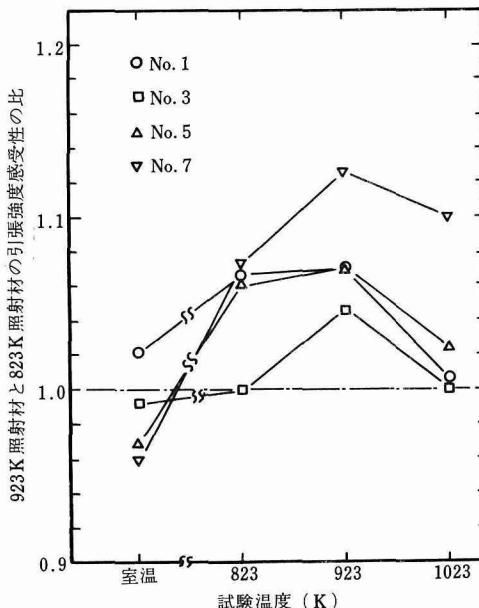


図 8 各種の処理を受けた 316 鋼の引張強度の照射感受性に及ぼす照射温度の効果

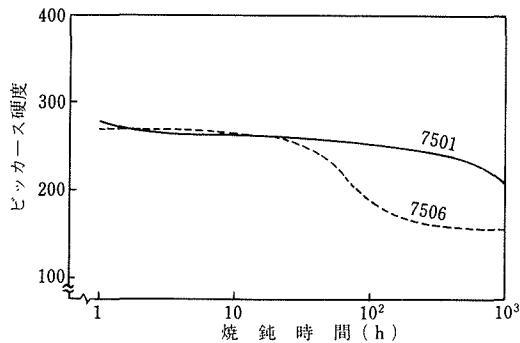


図9 高Niオーステナイト系合金ベース材の923Kにおける再結晶挙動

結晶を生じやすいこと、また、今回のJ M T R 照射は923Kで1000hという条件になっているので、7506材では照射中に再結晶が完了するが、7501材では再結晶率は約50%であることがわかる。

Ti, Alを含む材料では金属間化合物である $\gamma'$ 相が析出する。図10および11に溶体化処理された35Ni材の強度と延性に及ぼす添加Ti量と時効時間の影響を示す。Ti添加量が2%までの範囲では、Ti添加量の多いほど強度は大きく、全伸び値は低下する。さらに、最大強度を与える時効時間は $10^2\sim 10^3$ hの間にある。この場合、J M T R 照射条件は時効強度最大の条件に非常に近いことに注目しておく必要がある。つぎに、50

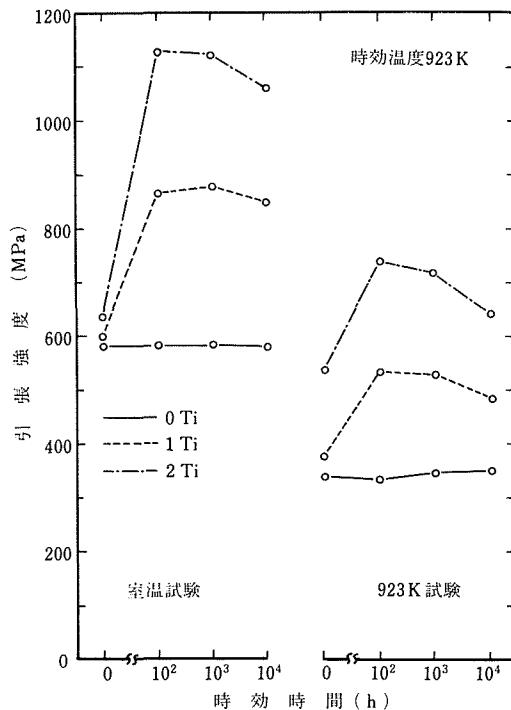


図10 溶体化処理された35Ni-15Cr-Ti-0.25Al系合金の引張強度に及ぼすTiレベルの影響

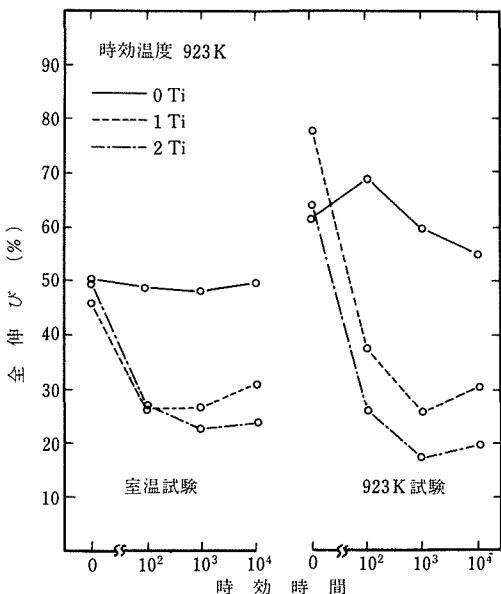


図11 溶体化処理された35Ni-15Cr-Ti-0.25Al系合金の全伸びに及ぼすTiレベルの影響

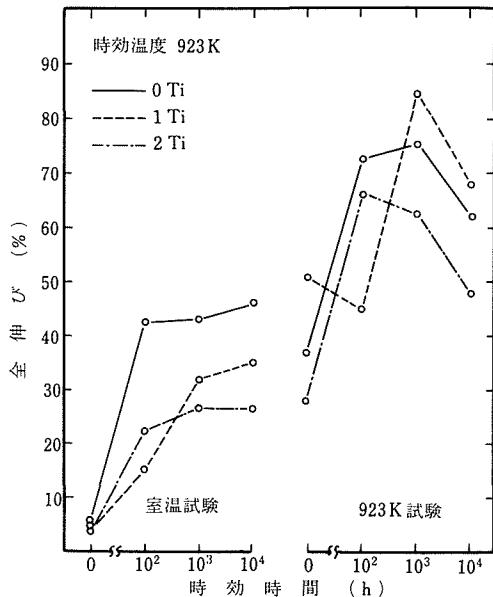


図12 50%冷間加工された35Ni-15Cr-Ti-0.25Al系合金の全伸びに及ぼすTiレベルの影響

%冷間加工材に関する試験結果を図12に示す。溶体化処理状態と50%冷間加工材とを比較すると、とくに923Kにおいて後者のほうが強度は低いが伸び値は大きい。この時の析出相を透過型電子顕微鏡を用いて調べると、写真5のように溶体化材では $\gamma'$ 相がほぼ均一に微細に分散している。これに対して冷間加工材では、針状の $\gamma$ 相が析出している。また、冷間加工による転位組織が消滅していることからすでに再結晶を生じている

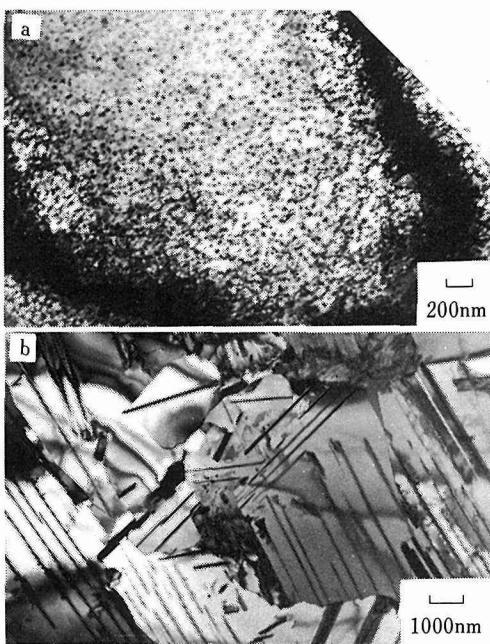


写真5 7510材の923Kにおける時効組織

a) 923K,  $10^3$ h+20%冷間加工  
b) 20%冷間加工+923K,  $10^3$ h

ことがわかる。以上、Ti, Al添加材の時効挙動を35Ni材を例として述べてきたが、35Ni材と25Ni材を比較

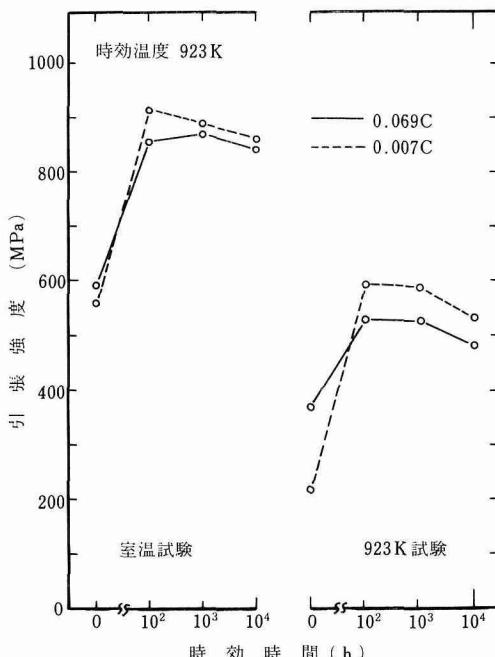


図13 35Ni-15Cr-1 Ti-0.25Al系合金の引張強度に及ぼすCレベルの影響

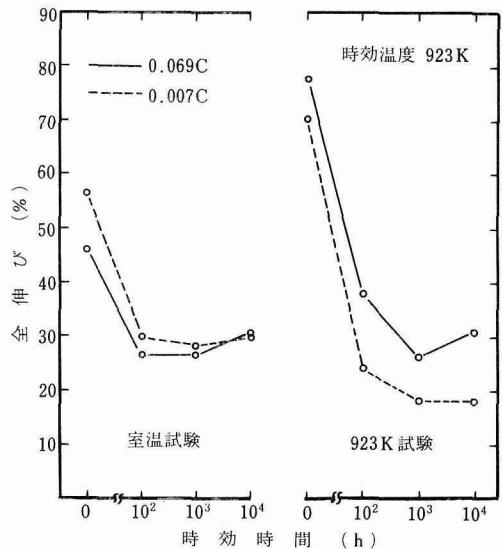


図14 35Ni-15Cr-1 Ti-0.25Al系合金の全伸びに及ぼす炭素レベルの影響

して、時効に及ぼすNiレベルの効果も調べたが、当実験の範囲では両者にはほとんど差は認められなかった。むしろ、図13および14に示すように、炭素レベルが顕著な影響を有している。即ち、炭素量の低い材料は、溶体化処理状態では確かに強度は低いが、これを時効すると炭素量の低い材料のほうが強度がより高くなり、伸びは逆に低下する。現時点では、析出状態を透過電顕で調べていないので、この原因は不明である。

### 3. 2. 2. 高Niオーステナイト系合金の機械的性質に及ぼす中性子照射の影響

J M T R 中性子照射材とこれに対応する熱履歴コントロール材の引張試験の結果を表8および9に示す。高NiのTi, Al添加 $\gamma'$ 析出強化型合金では、照射脆化が最大の問題点である。したがって、ここでは全伸び値に注目して結果を整理することにする。

図15に示すように溶体化処理状態で照射し、室温で試験を行った場合、照射脆化は全く認められない。むしろ照射材のほうが伸びが大きくなっているが、これは照射材の試験は日本原子力研究所大洗研究所のホットラボで実験し、熱履歴コントロール材の試験は当研究所内で実施したので場所による差を示していると考えられる。つぎに、923Kにおける試験結果を図16に示す。高温試験では全ての材料において全伸び値の減少が見られた。Ti, Alを含まない316, 7501および7506材でNiレベルの効果を調べると、Ni量が高いほど全伸び値の低下が大きい。つぎにTi, Al添加の効果を

表8 溶体化処理した高Niオーステナイト系合金の機械的性質に及ぼす中性子照射の影響

試験 温度	試料 番号	0.2%耐力 (MPa)	引張強度 (MPa)	均一伸び (%)	全伸び (%)
室温	7501	234(185)	594(528)	47.0(45.3)	54.0(49.0)
	7503	459(498)	862(824)	29.0(25.7)	33.5(30.4)
	7506	243(200)	598(566)	43.0(42.5)	49.5(47.7)
	7508	477(520)	834(854)	25.5(22.8)	29.0(26.4)
	7509	527(539)	910(863)	29.0(24.2)	32.0(25.7)
	7510	670(533)	1085(873)	23.5(24.1)	27.5(27.7)
923K	7501	131(125)	321(313)	31.0(31.2)	34.0(56.1)
	7503	354(408)	439(482)	3.8(11.6)	4.2(45.0)
	7506	146(143)	318(338)	18.5(29.9)	19.5(59.7)
	7508	378(443)	466(518)	3.9(12.8)	4.4(26.1)
	7509	431(494)	514(579)	1.4(13.3)	1.8(20.9)
	7510	480(464)	490(577)	0.15(10.9)	0.25(18.0)

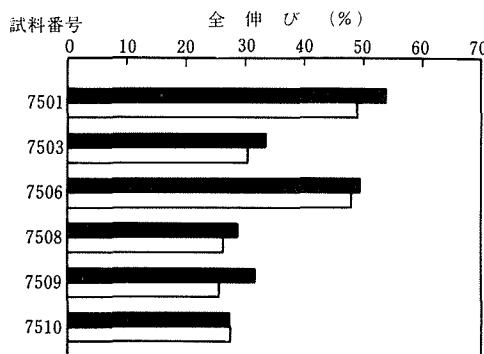
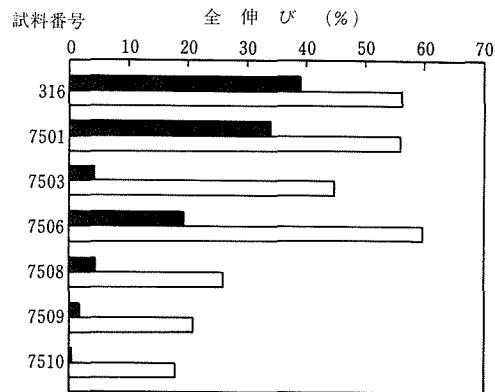
注1. 溶体化処理条件 950°C, 1h

2. ( ) 内：非照射材の値

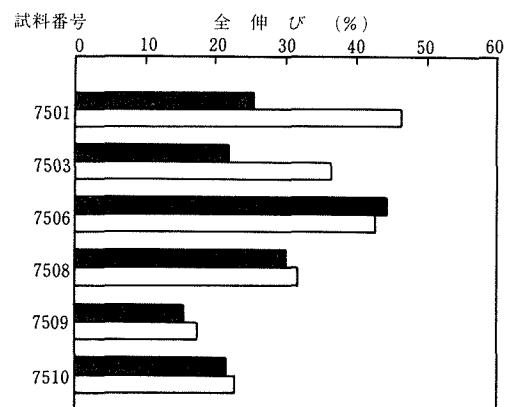
表9 50%冷間加工された高Niオーステナイト系合金の機械的性質に及ぼす中性子照射の影響

試験 温度	試料 番号	0.2%耐力 (MPa)	引張強度 (MPa)	均一伸び (%)	全伸び (%)
室温	7501	428(310)	672(595)	21.5(41.0)	25.5(46.5)
	7503	532(427)	806(691)	19.0(32.2)	22.0(36.4)
	7506	324(335)	629(615)	37.5(37.6)	44.5(42.7)
	7508	457(475)	731(732)	25.0(28.0)	30.0(31.8)
	7509	668(720)	905(913)	13.5(14.5)	15.5(17.5)
	7510	642(577)	948(817)	19.0(19.3)	21.5(22.8)
923K	7501	246(185)	326(287)	10.2(26.7)	11.0(80.1)
	7503	397(237)	452(288)	4.5(18.8)	7.8(84.7)
	7506	207(207)	296(293)	10.0(23.5)	11.0(75.2)
	7508	301(282)	364(326)	8.2(17.2)	9.7(84.1)
	7509	477(494)	559(538)	4.2(7.7)	5.8(37.1)
	7510	414(373)	508(440)	4.4(12.4)	4.9(51.5)

( ) 内：非照射材の値

図15 溶体化処理した高Niオーステナイト系合金の全伸びに及ぼす中性子照射の影響。照射線量： $2.5 \times 10^{24} \text{n}/\text{m}^2$ ,  $E > 1 \text{MeV}$ , 照射温度：923K, 引張試験温度：室温, 速度： $5 \times 10^{-4}/\text{s}$ 図16 溶体化処理した高Niオーステナイト系合金の全伸びに及ぼす中性子照射の影響。照射線量： $2.5 \times 10^{24} \text{n}/\text{m}^2$ ,  $E > 1 \text{MeV}$ , 照射温度：923K, 引張試験温度：923K, 速度： $5 \times 10^{-4}/\text{s}$ 

見ると、Ti量の多いほど脆化が著しく、とくに2%Ti添加材ではほとんど塑性変形が認められなかった。また、炭素レベルの効果を見ると、7508と7509との比較より、炭素量の低いほど脆化が著しいことがわかる。これは、もともと、熱履歴コントロール材において、すでに強度がより高く、伸びが少ないと起因していると思われる。以上、全伸び値について述べてきたが、照射による脆化の大きい材料ほど、引張強度もより大きく低下する傾向が認められる。応力一歪曲線を照射材と熱履歴コントロール材で比較すると、曲線の形そのものは両者で差がないが、照射材では加工硬化が十分生じない時点で破断が起き、また、ほとんど伸びしない。

図17 50%冷間加工された高Niオーステナイト系合金の全伸びに及ぼす中性子照射の影響。照射線量： $2.5 \times 10^{24} \text{n}/\text{m}^2$ ,  $E > 1 \text{MeV}$ , 照射温度：923K, 引張試験温度：室温, 速度： $5 \times 10^{-4}/\text{s}$

50%冷間加工材の室温試験の結果を図17に示す。35Ni材では溶体化処理材ではほとんど照射の効果は認められない。25Ni材では明らかに照射材のほうが伸びが小さく、強度は高い。溶体化処理材において示したように照射脆化は室温では生じないはずであるから、25Ni材のこの結果は照射が原因と考えられない。熱履歴コントロール材の熱処理温度と照射温度を比較すると、カプセル内の軸方向温度分布が均一でなかったために、照射温度が目標値より約50K低くなっている。このため、25Ni照射材については再結晶の進行状態が熱履歴コントロール材より遅れたために、このような結果が得られたと思われる。50%冷間加工材の923K試験における伸び値を図18に示す。溶体化処理状態との比較を行うと、Ti, Alを含まないベース材と、Ti, Al添加材では逆の結果が得られている。即ち、ベース材では50%冷間加工材のほうが溶体化処理材より伸びが小さいが、Ti, Al添加材では冷間加工によって伸びが改善され、もっとも伸びの小さい2%Ti添加材でも5%の伸びが確保されている。この原因については明確でないが、ベース材では再結晶による粒界移動にともなって、He気泡の粒界へのはき寄せ機構(Sweep-out機構)が働いて、粒界にHe気泡が集められ、粒界脆化を促進したと考えられる。他方、Ti, Al添加材では、析出形態が $\gamma'$ 相から $\gamma$ 相に変化することによって強度レベルが低下し、粒界脆化が緩和されたと考えられる。

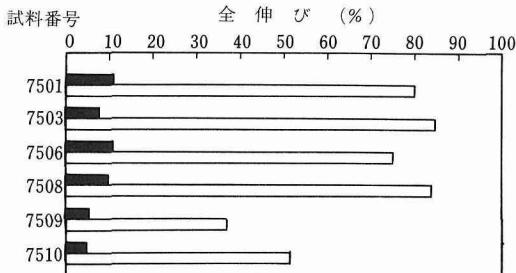


図18 50%冷間加工された高Niオーステナイト系合金の全伸びに及ぼす中性子照射の影響。照射線量： $2.5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ， $E > 1 \text{ MeV}$ ，照射温度：923K，引張試験温度：923K，歪速度： $5 \times 10^{-4}/\text{s}$

### 3. 2. 3. 中性子照射された高Niオーステナイト合金の引張試験後のミクロ組織

写真6に、溶体化処理材の主クラック近傍のミクロ組織を示す。主クラックは必ずしも粒界だけでなく、粒内をも貫通しているように思われる。しかし、主クラックより内部の領域においていずれの試料においても粒界割れが見られる。従って、破壊の起点は粒界に

存在するように思われる。低炭素材では結晶粒が著しく粗大化している。低炭素材で全伸びが小さい原因の一つはこの結晶粒径の差によっていると思われる。

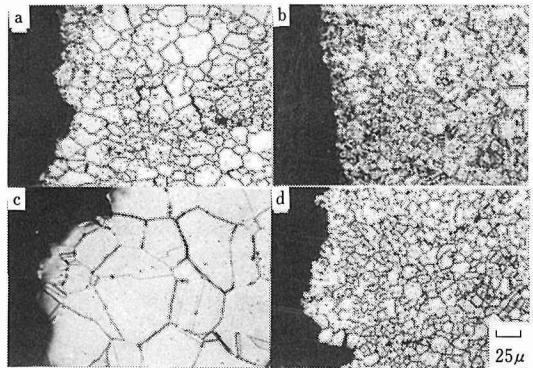


写真6 J M T R 中性子照射材の引張試験後の光学顕微鏡組織。  
照射前処理：溶体化処理(1223K, 1h), 照射条件：  
923K,  $2.5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ), 引張試験条件：  
923K, 歪速度： $3 \times 10^{-4}/\text{s}$   
a) 7506, b) 7508, c) 7509, d) 7510

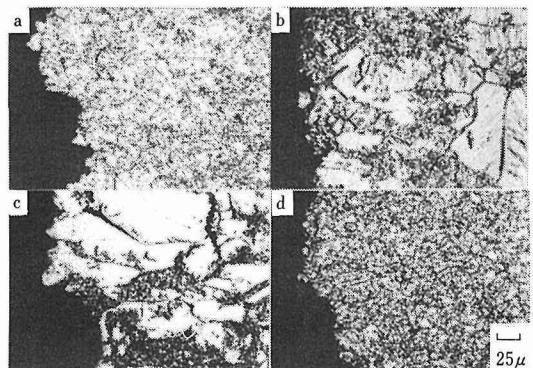


写真7 J M T R 中性子照射材の引張試験後の光学顕微鏡組織。  
照射前処理：50%冷間加工, 照射条件：923K,  $2.5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ), 引張試験条件：923K,  $3 \times 10^{-4}/\text{s}$   
a) 7506, b) 7508, c) 7509, d) 7510

写真7は、50%冷間加工材の同様の組織を示す。冷間加工材では、冷間加工の前の熱処理を1323Kで行っている。これは溶体化処理温度より100K高いので、冷間加工材の結晶粒度は溶体化処理材より大きい筈である。これは写真7bおよび7cに示されている。写真7aで結晶粒が細粒化して見える領域はすでに再結晶を生じた領域と考えられる。写真7bおよび7cでは析出の生じている領域と白い領域に分けられる。熱履歴コントロール材の組織、写真5bより考えると、析出物は針状の $\gamma$ 相であり、しかもこの領域は再結晶が完了していることがわかる。これに対して、白い領域

は未再結晶の部分と考えられる。従って、 $\alpha$ 相の析出と再結晶は同時に進行すると考えられる。2% Ti 添加材では全面析出が生じ、しかも組織が微細化して結晶粒組織が良くわからないが、引張試験、ビックアース硬度試験の結果より再結晶が生じていることは明らかである。また、溶体化処理材の場合と同様に、主クラックより内部に粒界クラックが認められる。また、粗大な針状晶が析出している7bや7cでは針状晶と地との界面に割れが発生しているように思われる。

以上の観察結果を316鋼の結果と比較すると、脆化はともに粒界割れが原因をなしている。従って、脆化の機構そのものは、これら2種類の材料において変わっていないと思われる。

#### 4. 考 察

##### 4. 1. 316および316修正鋼

高速増殖炉の炉心構造材料の照射脆化については2つの機構が働いていることが知られている。<sup>5)</sup>

(1) 照射欠陥によってマトリックスが硬化し、加工硬化指数が低下することによって、変形の初期に塑性不安定性が発生する。

(2) ヘリウム脆化、核反応の結果生成したヘリウムが結晶粒界に集まり、応力下ではこのヘリウムが気泡として粗大化し、粒界脆性をひきおこす。

当実験では、低温(室温-823K)において見られる脆化はマトリックス硬化機構によるものであり、高温(923K-1023K)に見られる脆化はヘリウムによるものと考えられる。勿論、中間の温度領域では2つの脆化機構が重なっている。当実験では、照射温度が高く、照射線量が低いことから、マトリックス硬化による脆化はあまり大きくない。

高速増殖炉の燃料被覆管やラッパー管におけるヘリウムの生成量は30ppmと見積もられている。<sup>6,7)</sup> 当実験では、ヘリウムは熱中性子と<sup>10</sup>Bおよび<sup>58</sup>Niとの核反応により生成される。当実験の熱中性子線量によって87%の<sup>10</sup>Bがヘリウムに変換されて、<sup>6)</sup>ヘリウム濃度は5.3ppmとなる。他方、<sup>58</sup>Niよりは0.44ppmのヘリウムが生成されると評価される。<sup>8)</sup>従って、ヘリウムの全濃度は5.7ppmとなる。

溶体化処理材(No.1~3)の脆化はいわゆるHe脆化と呼ばれているものに一致する。<sup>2,3)</sup>炭素を合金系より除くことはHe脆化を促進する。炭素は炭化物として粒界に析出し、粒界すべりを抑止することによって粒界におけるクラックの発生をおくらせているものと思われる。二段階炭化物粒界析出処理によってHe脆化が

軽減されることがすでに報告されているが、<sup>9)</sup>このような特殊な処理を行わなくても、溶体化状態の材料に関しては、炭素は粒界延性を改善していると結論される。

強加工、低温再結晶および時効された材料(CRA材)の脆化挙動は溶体化処理材と異なる。最大の脆化は照射温度と試験温度が一致したときに生じた(923K)。同様の結果はFishらによても得られている。<sup>10)</sup>低炭素材以外の全ての材料において照射による強度上昇が見られ、しかも923Kにおける強度上昇のほうが823Kにおけるそれよりも大きい。また、Ti添加材が最大の強度上昇を示した。これらの観察事実から、照射による強度増加は照射中における炭化物析出が関与した現象であると思われる。照射中の炭化物析出はすでにしばしば報告されている。<sup>11~13)</sup> CRA材とST材で脆化挙動が異なるのは一応以下のように考えられる。CRA材では結晶粒内に炭化物が微細に分散析出しており、このため結晶粒内の強度が大きくなっている。これは、結果として結晶粒界における応力集中を増しHeによる粒界脆化を促進する。試験温度が照射温度よりも高くなると、炭化物(M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>)の一部が溶解し、粒内強度を下げることによって、粒界脆化が緩和される。このような理由で、CRA材では923Kにおいて全伸び値の最低値が表われる。他方、ST材では炭素の大部分は粒界炭化物として析出している。ST材の場合にも粒界炭化物の再溶解は生じるが、1023Kでも粒界すべりをおさえるに足るだけの粒界炭化物は残っていると考えられる。従って、この場合には、炭化物挙動の影響は小さく、高温ほど脆化が大きくなるというHe脆化の特徴がそのまま表われたと考えられる。

現在、照射欠陥によって引き起こされる脆化は広く認識されている。しかし、炭化物析出と照射脆化との関係はあまり研究者の注意を惹きつけてこなかったように思われる。ヘリウム脆化が主体になるような高温においては、照射欠陥による強度上昇は小さくなる。従って、炭化物析出による強度上昇が相対的に重要なとなる。 $\gamma'$ 析出強化型高Niオーステナイト系合金がHe脆化しやすいという事実も、炭化物析出による場合と同様に、 $\gamma'$ 相析出による強度上昇がHe脆化を促進していると考えられる。

当実験の結果、炭化物は2つの効果を有していることが明らかになった。

- 1) 粒界析出の場合には粒界すべりを抑えることによって、ヘリウム脆化を軽減する。
- 2) 母地内に析出する場合には母地の強度をあげることによってヘリウム脆化を促進する。

したがって、高温脆化を防ぐためには炭素量と炭化物の分散状態を制御することが本質的に重要である。

結晶粒を微細化することは超塑性によって高温における全伸び値を著しく増加させることができ、この増加は照射後においても一定の比率で維持される。しかし、結晶粒微細化によって高温強度は低下する。また、炉の運転時において、炉心構造物の変形量は一定限度以内におさえなければならない。これらのことを考えると、結晶粒微細化による材質改善は、あまり高温強度を必要とせず、延性が重要になる部材、例えばラッパー管などへの適用が考えられる。この場合、ラッパー管のほうが燃料被覆管より温度が低いことも有利な条件である。また、ラッパー管では寸法安定性が最も要求される特性であるが、ボイドスエーリングや照射クリープに対しても結晶粒微細化は有利な方向に働くであろう。

Ti 添加は延性の観点から有利であることはすでに知られている。<sup>14-18)</sup> 当実験においても同じ結果が得られた。とくに、脆化の照射温度感受性を減少させることを明らかにした。

以上のような改良効果は認められたものの、例えば、ボイドスエーリングが合金元素添加によって数倍にもおよぶ減少を示し、实际上スエーリングを生じない材料が見い出されているのに比較すると、延性の場合には、照射材の延性残存率で比較した場合、3~4倍の向上が得られたにとどまっている。この結果は延性の改善ということは、スエーリングより、はるかに困難な問題であることを示している。

316 鋼は将来の核融合炉の第一壁材料やブランケット構造材料としても有力である。核融合炉の場合、生成ヘリウム量が高速増殖炉より桁違いに大きいため、使用限界温度は高速炉よりはるかに低い773~823K(500~550°C)以下と考えられている。<sup>19)</sup> さらに延性の観点から20%冷間加工材が最も有望視されている。<sup>20)</sup> 当実験では20%冷間加工材の試験は行っていないが、文献データと、当実験の超微細粒鋼の機械的性質を比較してみると、少なくとも非照射状態では延性の点で後者のほうがすぐれている。また、当実験の結果によると、照射線量は低いけれども、823K(550°C)以下では、超微細粒鋼の照射による延性の低下は小さい。従って、低温使用を前提とした超微細粒鋼の検討を、今後とも積極的に進める必要があると考える。

#### 4. 2. 高 Ni オーステナイト系合金

このタイプの合金の照射データは300系ステンレス鋼にくらべると極端に少ない。今回の実験によって次

の諸点が明らかにされたと考える。

- 1) ステンレス鋼のNi量を高めていくと、高温脆化しやすくなる。
- 2)  $\gamma'$ 相析出強化によって合金の強度レベルを上げることは、高温脆化を著しく促進する。
- 3) 冷間加工材で再結晶をともなうような場合には、 $\gamma'$ 相析出強化型合金の延性は冷間加工によって改善される。この原因は強度レベルが再結晶によって低下するためと考えられる。但し、今回は溶体化状態では $\gamma'$ 相、50%冷間加工材では $\gamma$ 相が析出している。 $\gamma$ 相の析出は、強度、延性の両方の観点から望ましくないと考えられるので、今後は $\gamma'$ 相の析出状態をコントロールすることによって、強度と延性の最適の状態を求めることが必要であろう。
- 4) Ti, Alを含まない材料の場合、冷間加工材は再結晶にともなって延性が低下した。

$\gamma'$ 相析出強化型合金のHe脆化感受性が大きいことは、強度レベルが高い点から理解される。しかし、このような強析出強化型合金でない合金における脆化の促進(上記1)および4)項)に関する機構は良くわかつておらず、今後に残された問題である。

#### 4. 3. 高温脆化改善のための方策

この小節では、当実験の結果から直接的な意味でははずれるが表記項目についていきざか論じたい。

これまで、高温脆化はヘリウムによって引きおこされるものであると、諸種の状況証拠から推定して検討を進めてきた。著者らは、核融合炉構造材料に関する基礎的研究において、J M T R 照射実験に用いた素材と同じ試料を用いて、理化学研究所との共同研究の下に、同所のサイクロトロンを用いて $\alpha$ 線照射実験を行ってきた。この実験では、 $\alpha$ 線照射によってHeを材料中に注入し、このHe注入材の引張試験を行うことによってHeのみによる脆化の大きさを評価できる。He注入材と中性子照射材の全伸び残存率を比較すると表10が得られる。高Niオーステナイト系合金においては、両者で前処理条件が異なるから、厳密な比較は困難であるけれども、両者はほぼ一致していると考えられる。この結果、中性子照射における高温脆化はほとんどHeによって引きおこされるものと結論してもまず間違いないであろう。つぎにこの観点からの脆化の改善について考える。

ヘリウム脆化は現象上は、表11に示すように、結晶粒内において生成されたHeが結晶粒界へ拡散し、そこにおいて成長して粗大化し、粒界クラックを発生させることによって引き起されると考えられる。したが

表10 中性子照射脆化とヘリウム脆化の比較

試料	前処理	引張試験 温 度 K	全伸び残存率	
			中性子照射	He注入
316	S T	1023	0.39	0.33
7506	S T	923	0.33	0.34
	5% P S 50% C R	923	0.15	0.36
7510	20% C R + A G E 50% C R	923	0.10	0.25

S T : 溶体化処理, P S : 引張試験機による予備変形,

C R : 冷間加工, A G E : 時効

表11 He脆化の諸因子と脆化軽減の対策・調査項目

脆化の因子	対策・調査項目
1) Heの粒界への拡散	Heの粒内トラップ 転位: 構造欠陥エネルギー, ピンニング 析出物: ミスマッチ 分散粒子: 密度, 大きさ, 体積含有率
2) 粒界ヘリウム気泡成長への原子空孔の供給	変形中の過剰空孔濃度 変形機構 歪速度
3) 強度レベル	析出強化型: 析出物分散形態の最適化 炭化物分散: 粒界すべりの抑制

って、ヘリウム脆化をふせぐためにはそれぞれの段階における過程を抑止することを考えれば良い。三つの過程の中では、ヘリウムが粒界へ拡散する過程が最も本質的である。ヘリウムの粒界への拡散をおさえるためには、結晶粒内にヘリウムを捕促する場所をつくってやらなければならない。このような場所としては、転位や析出物、分散粒子などの界面がある。転位がヘリウムを捕促することはすでに知られているが、Ni含有量によって、ヘリウム脆化挙動が変化する原因が転位によるものであるかどうかに興味がある。転位による捕促機構は短時間変形の場合には有効であるが、クリープ変形の場合、転位自身が上昇運動によって動き最終的にはヘリウムとくにヘリウム気泡を結晶粒界に運ぶことも考えられる。転位を捕促機構として実用上利用するためにはこの上昇運動をおさえることがポイントになる。析出物の場合には、炭化物のような非金属元素化合物と、 $\gamma'$ 相のような金属間化合物の場合がある。ヘリウム気泡の捕捉という観点からは、 $M_{23}C_6$ や $TiC$ のような炭化物が有用であるのに反して、 $\gamma'$ 相はほとんど捕捉効果がない。これらの挙動には界面の性質、とくに整合度(Coherency)が関係していると思われるが、系統的な研究は未だなされていない。炭化物の問題点は高温長時間で粗大化しやすいことでこの

点の改善をはかる必要がある。高温長時間における安定性という観点からは酸化物などの分散粒子型合金がすぐれていると思われるが、製造性の点からの検討が必要である。

粒界においてヘリウム気泡が成長するためには、原子空孔の供給が必要である。したがって、変形中の過剰の原子空孔濃度が大きな役割を演じていると考えられる。この意味で変形機構や歪速度、また照射下であれば、照射による格子間原子や原子空孔の生成速度、これらの点欠陥の再結合やシンクにおける消滅過程が問題になるが、これらの過程をどの程度制御できるかはつきりしない。

強度レベルは高いほうが望ましいが、粒界における引張応力は粒界における He 気泡が原子空孔を吸収する過程を助け、また、気泡が粒界クラックとなる過程を律速している。このため、強度が高いほどヘリウム脆化をおこしやすいので、強度はヘリウム脆化の改善因子というよりは、設計上の観点から、強度と延性の組合せの最適化ということより強度レベルをきめることができて、むやみに強度レベルをあげることにのみ努力を集中することは得策でないと思われる。ただ、巨視的な変形応力と、実際に結晶粒界に作用している局所的な応力は異なるので、適当な炭化物を結晶粒界に分散させて、粒界における応力集中をさけることは、ヘリウム脆化改善の点から有用であろう。

## 5. 結 論

316 鋼の高温照射脆化について、各種の冶金学的因素の効果を J M T R 中性子照射試験によって調べ、以下の結論を得た。

- 1) 加工熱処理によって結晶粒を微細化した材料 (C R A 材) と通常の溶体化処理材 (S T 材) を比較すると、全伸びの絶対値は C R A 材のほうがすぐれているが、全伸び残存率 (照射材と非照射材の伸びの比) の観点からは S T 材のほうがすぐれている。
- 2) S T 材の高温脆化は高温になるほど大きいといいう、いわゆるヘリウム脆化に一致する挙動を示した。これに対して C R A 材の照射脆化は照射温度と引張試験温度が一致するときに最も顕著であった。
- 3) 316 鋼の炭素量を下げるに高温脆化が促進される。
- 4) 電子ビーム再溶解の効果はほとんどない。
- 5) Ti の添加は延性改善の点から有用である。とくに、照射温度の変化に対して、延性の点で材料を安定化させることに役立っている。
- 6) 加工熱処理によって多量の  $\sigma$  相が形成されたので、

延性改善のためには $\sigma$ 相の形成をおさえるような化学成分の調整が必要であろう。

同様に、Fe-25Ni-15Cr及びFe-35Ni-15Crをベースとする材料について、J M T R中性子照射によって照射脆化を評価し、つぎの結論を得た。

1) Ni含有量が大きくなるにつれ、Ti, Alを含まないベース材においても照射脆化しやすくなる。とくにTi, Alを添加した合金では、強度の増加につれて照射脆化が一層促進される。このため、溶体化処理状態は好ましくなく、照射前に過時効に相当する熱処理を加えて強度レベルを調整することが必要である。

2) 50%冷間加工によって、 $\gamma'$ 相析出強化型合金の高温照射脆化は軽減できる。これは、再結晶とこれにともなって $\alpha$ 相の析出が生じたためである。実用上は、使用中に再結晶が生じることは好ましくないので、冷間加工度を下げ、10~20%にすることが適当と考えられる。

高温照射脆化(He脆化)を改善するためには、He気泡を結晶粒内に捕捉することが必要であり、今後はこの捕捉効率が高く、しかも高温長時間においても安定な分散粒子型の合金を開発することが有望であろう。

## 文 献

- 1) B. Weiss and R. Stickler, Met. Trans., 3 (1972) 851.
- 2) H. W. Hayden, S. Floreen and P. D. Goodell, Met. Trans., 3 (1972) 833.
- 3) D. Kramer, K. R. Garr, C. G. Rhodes and A. G. Pard, J. Iron Steel Inst., (London) 207 (1969) 1141.
- 4) E. E. Bloom and J. O. Stiegler, J. Nucl. Mater. 35 (1970) 244
- 5) J. J. Holmes, A. J. Lovell and R. L. Fish, ASTM STP 529 (1973) 383.
- 6) I. R. Birss, J. Nucl. Mater., 34 (1970) 241.
- 7) W. N. McElroy and H. Farrar, in 'Radiation-Induced Voids in Metals' Proc. 1971 Inter. Conf., Albany, NY, p. 187.
- 8) E. E. Bloom and F. W. Wiffen, J. Nucl. Mater., 58 (1975) 171.
- 9) S. Kawasaki, T. Furuta, R. Nagasaki and K. Uematsu, ASTM STP 570 (1976) 218.
- 10) R. L. Fish and J. J. Holmes, J. Nucl. Mater., 46 (1973) 113.
- 11) K. R. Garr and A. G. Pard, ASTM STP 611 (1976) 72.
- 12) W. K. Appleby and U. E. Wolff, ASTM STP 529 (1973) 122.
- 13) E. E. Bloom and J. O. Stiegler, ASTM STP 529 (1973) 360.
- 14) K. Anderko, L. Schaefer, C. Wassilew, K. Ehrlich and H. J. Bergmann, in 'Proc. Intern. Conf. on Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale, AZ, 1977, p. 65.
- 15) E. E. Bloom and J. O. Stiegler, Nucl. Technol., 17 (1973) 24.
- 16) E. E. Bloom, J. M. Leitnaker and J. O. Stiegler, Nucl. Technol., 31 (1976) 232.
- 17) W. R. Martin and J. R. Weir, ASTM STP 426 (1966) 440.
- 18) E. E. Bloom and J. R. Weir, Jr., ASTM STP 457 (1969) 261.
- 19) E. E. Bloom and F. W. Wiffen, ORNL-TM-4861.
- 20) E. E. Bloom, F. W. Wiffen, P. J. Mazias and J. O. Stiegler, Nucl. Technol., 31 (1976) 115.

## 研 究 発 表

### 口頭発表

- 1) オーステナイト系ステンレス鋼の中性子照射脆化に関する研究  
白石春樹, 永田徳雄, 渡辺亮治, 昭和50年日本原子力学会年会
- 2) オーステナイト系ステンレス鋼の中性子照射脆化に及ぼす前処理の影響  
白石春樹, 永田徳雄, 渡辺亮治, 日本原子力学会 秋の分科会, 昭和50年11月
- 3) SUS316ステンレス鋼のヘリウム脆化に及ぼす照射温度と予歪の影響  
新野仁, 白石春樹, 渡辺亮治, 上坪宏道\*, 河野功\*, 四方隆史\*, 日本金属学会, 昭和52年10月
- 4) SUS316鋼のHe脆化  
白石春樹, 渡辺亮治, 核融合連合講演会, 昭和53年2月
- 5) SUS316ステンレス鋼のヘリウム脆化に及ぼす照射後時効処理の影響  
新野仁, 白石春樹, 渡辺亮治, 上坪宏道\*, 河野功\*, 四方隆史\*, 日本金属学会, 昭和53年10月
- 6) 金属材料のHeイオン照射  
白石春樹, 新野仁, 木本高義, 渡辺亮治, 京都大学原子炉実験所「原子力材料と照射損傷」短期研究会
- 7) 高Niステンレス鋼の中性子照射脆化  
白石春樹, 新野仁, 渡辺亮治, 昭和53年 日本原子力学会年会
- 8) 316鋼のHe脆化  
白石春樹, 新野仁, 渡辺亮治, 日本原子力研究所材料照射研究会, 昭和53年4月
- 9) 高Niオーステナイト系合金のHe脆化  
白石春樹, 新野仁, 渡辺亮治, 上坪宏道\*, 河野功\*, 四方隆史\*, 昭和54年, 日本原子力学会年会
- 10) 長時間プロトン照射したSUS316ST材におけるボイドスエーリング  
木本高義, 白石春樹, 渡辺亮治, 日本原子力学会 秋の分科会, 昭和54年
- 11) プロトン照射したFe-Ni-Cr合金のボイドスエーリング  
木本高義, 白石春樹, 山本徳和, 渡辺亮治, 日本原子力学会年会, 昭和55年
- 12) 析出強化型Fe-Ni-Cr系合金のHe脆化に及ぼす時効処理の影響  
白石春樹, 新野仁, 山本徳和, 貝沼紀夫, 渡辺亮治, 上坪宏道\*, 河野功\*, 四方隆史\*, 日本原子力学会年会 昭和55年

\*理化学研究所

誌上発表

- 1) Helium Embrittlement of CTR Materials Simulated by  $\alpha$ -particle Bombardment.  
渡辺亮治, 白石春樹, 新野仁, 上坪宏道\*, 河野功\*, 四方隆史\*, The Institute of Physical and Chemical Research, Cyclotron Progeress Report, Vol. 10 (1976), p. 104
- 2) Effects of Irradiation Temperature, Prestrain, and Helium Concentration on The Helium Embrittlement of Type 316 Stainless Steel.  
新野仁, 白石春樹, 渡辺亮治, 上坪宏道\*, 河野功\*, 四方隆史\*, ibid., Vol. 11 (1977), p. 114
- 3) Helium Embrittlement of First Wall Materials of Fusion Reactor.  
白石春樹, 新野仁, 渡辺亮治, 上坪宏道\*, 河野功\*, 四方隆史\*, ibid., Vol. 12 (1978) p. 96
- 4) Effects of Strain Rate on High Temperature Mechanical Properties of Helium-Injected Fe-Ni-Cr Austenitic Alloys.  
白石春樹, 新野仁, 渡辺亮治, 上坪宏道\*, 河野功\*, 四方隆史\*, ibid., Vol. 13 (1979). p. 89
- 5) プロトン照射した S U S 316 S T 材におけるボイドスエーリング  
白石春樹, 木本高義, 昭和53年度科学的研究費, 総合研究(A)「高中速中性子による材料の照射損傷」に関する研究報告, p. 59, 1979年3月
- 6) Irradiation Embrittlement of High Nickel Precipitation-Hardened Austenitic Alloys.  
白石春樹, 新野仁, 渡辺亮治, International Conf. on "Irradiation Behavior of Metallic Materials for Fast Reactor Core Components" June 5-8, 1979, Ajaccio, Corse, France.
- 7) Effects of Pre-Irradiation Treatments and Minor Composition Modification on Neutron Irradiation Embrittlement of 316 Stainless Steel.  
白石春樹, 永田徳雄, 渡辺亮治, J. of Nuclear Materials 87, No. 1 (1979), 157

特許  
無し

---

\*理化学研究所

# 核融合炉構造材料に関する基礎的研究\*(中間報告)

原子力研究

原子炉材料研究部

永田徳雄, 白石春樹, 新野 仁, 古屋一夫

渡辺亮治

昭和48年度～昭和56年度

## 要 約

核融合炉開発において、材料開発はその成否を支配するほど重要であると考えられているが、核融合炉の構造材料の中で、最も厳しい条件に置かれるのは第一壁およびブランケットの構造材料であって、その材料開発が急務とされている。本研究は、これらの候補材料とされている316ステンレス鋼、Nb、V、Moの高融点金属およびその合金について、機械的性質、表面照射損傷、ヘリウム脆化の観点から基礎データの蓄積および材料開発の基礎的知見を得る目的で行ったものである。

まずNbについて、14MeVの中性子照射によって生じる核変換による合金化と真空中の酸化挙動が機械的性質に及ぼす影響を調べ、第一壁の累積壁面負荷がおよそ $150\text{ MW}\cdot\text{y}/\text{m}^2$ を超えると、材料の延性-脆性遷移温度が室温を超えるようになり、健全性を損うおそれのあること、低酸化雰囲気中では、酸素の過飽和固溶により内部酸化が加速され、脆化が顕著になることを明らかにした。次に核融合炉の環境を考慮して真空中の高温低サイクル疲労試験を行い、疲労特性の観点から材料の比較を行った。その結果、316鋼は室温～823Kの温度範囲で疲労寿命、疲労強度が高く疲労特性に優れていること、Nb、Nb-1Zrは高温の疲労強度が低く、高温構造材料には適さないこと、Moは、973～1273Kの高温の疲労特性に優れているが、室温付近で脆性破壊を生じ問題点の残ることを指摘した。

核融合反応によって発生したヘリウムなどが材料の表面を衝撃して起きたブリスターリング現象を、小型イオン加速器を用いて316鋼、V、Moについて検討した。 $1\times 10^{22}\sim 1\times 10^{23}\text{ Heイオン}/\text{m}^2$ の範囲の照射を行った結果、表面損傷の形態はいずれの材料も室温～523Kでは剥離現象を生じ、高温になるにつれて局所的剥離、ブリスターリングと変化し、1073Kでは多孔質表面を呈しブリスターリングを生じなくなること、剥離層数の最大値はMo、316鋼、Vの順に大きくなり、材料のヤング率および降伏応力に反比例する傾向があることがわかった。一方照射脆化の面では、ヘリウム脆化を調べるためサイクロトロンによりヘリウムを注入した316鋼の引張試験を行った。ヘリウムを10at.ppm注入した溶体化処理材は延性が大幅に低下し、その原因は結晶粒界にヘリウム気泡が集まるためであること、予ひずみを与えた材料は延性の低下が全く見られず、予ひずみがヘリウム脆性の抑制に有効であること、しかし時効によってその効力は消滅することなどが判明した。

## 1. 緒 言

石油枯渇に伴うエネルギー危機を克服し、人類のエネルギー不安解消の本命と期待されている核融合炉は、21世紀の実用化へ向けて先進各國ともその技術開発に

しのぎをけずる努力が傾注されている。我が国においても原子力委員会・核融合会議において、臨界プラズマ実験装置(JT-60)、核融合動力実験炉、原型炉の開発を経て21世紀初頭の実証炉運転開始を目標とし、核融合炉技術の組織的研究開発の推進が図られている。核融合炉開発においては、炉の最終設計に至るまでに材料開発と設計基準の確立がなされなければなら

\* 昭和48～49年度：核融合炉真空壁材料に関する研究

ないが、材料開発は長い準備期間を必要とするため、その早期着手の必要性が叫ばれている。

核融合炉の構造材料、とくに第一壁やブランケット構造材料の開発上の問題点<sup>1)</sup>は、従来の核分裂炉に比べて1桁もエネルギーが高い14MeVの中性子による放射線照射損傷、誘導放射能等の問題の他に、核分裂炉では経験しなかった第一壁の表面損傷、すなわち、ブリスターリング、スバターリング等の新しい問題が生じることである。さらに、トカマク型炉のような非定常運動の炉にあっては熱出力は間欠的に行われるため、第一壁などの高温構造材料は激しい熱サイクルを受け、熱疲労を生じる。また、核融合炉の冷却方式によってブランケット構造材料とHeなどの気体冷却材あるいはLiなどの液体冷却材との共存性が問題となる。以上のような核融合炉材料の問題は、従来の核分裂炉材料では経験しなかったものであり、核融合炉開発上の成否を支配する重要な因子と考えられている。したがって、材料開発ならびに材料選択に当っては、以上の問題点に関するデータの蓄積を図り、それらを総合的に検討する必要がある。

第一壁やブランケット構造材料の候補材料としては、これまで、高速炉の燃料被覆管材料として研究されてきたSUS 316オーステナイトステンレス鋼を中心に、耐熱性、耐スエーリング性に優れたNi基合金や、より高温使用を目的としたMo、V、Nbなどの高融点金属およびその合金が候補に挙げられている。これらのうち316鋼は、高速炉用材料として豊富なデータの蓄積を有するのに対し、Ni基合金や高融点金属についてはデータは非常に少ない。その上、上述の核融合炉条件のデータはいずれの候補材料においても材料選択や設計に耐えうるほど十分なものではなく、核融合炉材料としてのデータの蓄積が望まれている。また316鋼など既存の原子炉材料は、実験炉のような初期の核融合炉条件には使用できても、高温運転を目指す後期の核融合炉

には使用に耐え得ず、新材料の開発が強く望まれている。

以上のような理由から、本研究は316鋼、およびNb、Nb-1Zr、Mo、TZM、Vの高融点金属および合金を候補に選び、Nbの核変換による合金化の影響、Nbの酸化挙動と機械的性質、Heイオン照射によるブリスターリング現象、Heイオン注入した材料の脆化機構等の解明と耐He脆性材料の開発、熱サイクルを模擬した真空中高温疲労挙動の諸問題について、核融合炉第一壁およびブランケット構造材料に関する基礎データの蓄積、および材料開発の基礎的知見を得ることを目的として行ったものである。対象材料は本研究発足当初の選定であって、概念設計における候補材料はその後の変遷とともにステンレス鋼、Mo、Ti合金等大きくゆらいでおり、当面は316鋼に頼らざるを得ない<sup>2)</sup>という方向以上の明確な結論は見られない。

本報告は、昭和48年度から53年度まで実施した研究の成果の概要であるが、本研究はなお56年度まで継続中であり、候補材料間の総合評価は本研究テーマ終了時にゆずりたい。

## 2. 核融合炉構造材料の機械的性質

### 2. 1 Nbの機械的性質に及ぼす核変換効果および酸化挙動の影響

#### 2. 1. 1 核変換効果

Nbは14MeVの中性子との核反応により原子番号の近いZrやMoなどに変換する。このため、NbおよびNb基合金を第一壁に使用する場合に、使用時間中に生成する核変換生成物の合金化効果が問題になる。そこで、Blow<sup>3)</sup>の計算に基づいて、Nbの核変換を模擬したNb-Zr-Mo三元合金を溶製し、その機械的性質の変化を調べた。

実験方法—数種のNb-Zr-Mo三元合金を電子ビーム炉およびアーク炉で繰り返し溶解し、約200gの鉄塊

表1 Blow<sup>3)</sup>の計算による核変換生成量とNb-Zr-Mo三元合金鉄塊の分析値

合金 No	経年 (y)	累積面壁 負 (MW·y/m <sup>2</sup> )	計算 値				分析 値	
			Zr(at%)	Mo(at%)	Zr(wt%)	Mo(wt%)	Zr(wt%)	Mo(wt%)
Nb	0	0	0	0	0	0	—	—
1	2	26	1.51	0.32	1.48	0.33	1.51	0.59
2	4	52	2.98	0.82	2.92	0.85	2.92	1.00
3	6	78	4.43	1.51	4.34	1.56	4.34	1.69
4	8	104	5.90	2.60	5.78	2.69	6.38	3.14
5	10	130	7.31	3.79	7.16	3.91	8.33	3.86
6	14	182	9.95	6.06	9.74	6.26	9.79	6.12
7	20	260	13.50	9.50	13.21	9.80	15.45	9.81

を得た。表1はBlowが壁面負荷を13MW/m<sup>2</sup>として計算した核変換生成量と溶製合金の化学分析値を示す。溶製合金はNo.1を除き計算値とのずれがほぼ20%以内であった。まず鋳塊の状態から2.5mm×5mm×23mmの曲げ試験片を切り出した。次いで、No.7の合金を除いた圧延可能な鋳塊を973Kで圧延し、約0.5mm厚の薄板から平行部が巾4mm、長さ15mmの引張試験片を作成した。これを1173～1773Kで真空焼鈍し、結晶粒の調整を行った。平均粒径は約3.5×10<sup>-2</sup>mmである。

実験結果および考察—溶製したNb-Zr-Mo三元合金鋳塊の加工性の目安を得るために、曲げ試験片を用いて1T曲げ試験を行った。横軸に合金量をとって、その延性-脆性遷移温度(DBTT)の変化を見たのが図1である。No.4合金までは純Nbと同様にDBTTは77K以下であったが、合金量が増すとDBTTが急激に上昇し、No.6合金では約473Kに達し、No.7合金は1273Kの高温まで全く延性を示さなかった。この結果からNo.7合金を圧延加工から除外し、残りについて圧延したところ、全て0.5mm厚の薄板に加工できた。

1mm/minのクロスヘッド速度で引張試験を行った結果を、図1と同様に延性に注目して、合金量または累積壁面負荷との関係でまとめたものが図2である。10%以上の破断延性を示す領域をプロットすると、曲げ試験の結果とほぼ同様の傾向にあることがわかる。純Nbの77Kの延性が低いのは、局部的な絞りが生じて破断したために、見かけの破断伸びが低下したためで、脆性によるものではない。No.6合金、すなわち高累積壁面負荷になると、1173K以上の高温でも延性が低下したが、これは高温で粒界脆性が顕著になるためである。一方、高合金の低温域における脆化はへき開破壊が支配的であった。

第一壁の最低使用温度を室温と仮定すれば、図1および2から、累積壁面負荷がおよそ150MW·y/m<sup>2</sup>を超えるようになると、第一壁の健全性は核変換による合金化効果のために損なわれるおそれが生じると結論される。しかし、150MW·y/m<sup>2</sup>という累積壁面負荷は、低壁面負荷設計をとる最近の核融合炉の概念設計<sup>1)</sup>からすれば第一壁の使用寿命を十分に超えており、核変換だけで第一壁の健全性が損なわれるようになるとは考え難い。むしろ、14MeV中性子による照射損傷の方がはるかに支配的である。問題は純Nbの強度が低く、構造材料としては、通常、合金の形で用いられるため、有力な合金添加元素としてZrやMoが最初から含まれている場合があることである。たとえば、Nb-1ZrではZrを1%、Cb-752ではZrを2.5%、D-36で

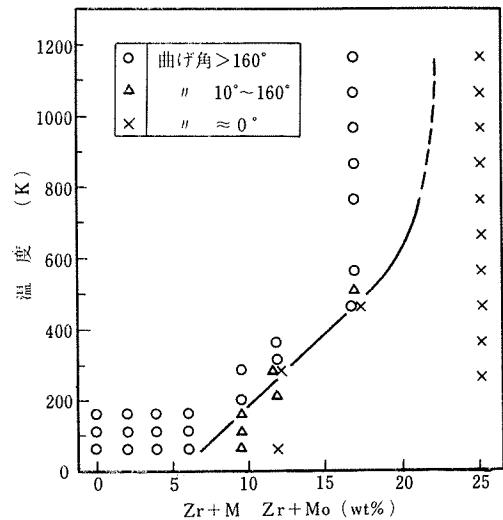


図1 Nb-Zr-Mo三元合金鋳塊の曲げ試験結果

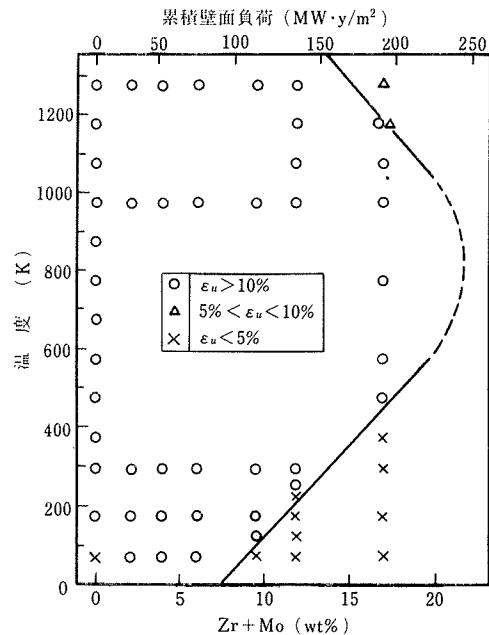


図2 Nb-Zr-Mo三元合金の合金量と引張延性の関係

は5%含み、Moを含む合金では一般に5%程度の合金添加量<sup>3)</sup>となっている。したがって、これらのNb基合金を使用した第一壁に許容される累積壁面負荷は純Nbに比べて小さいはずであり、核変換効果を必ずしも無視し得なくなってくるとみられる。また、高合金化による延性低下は照射脆化の評価にも当然重畳する

ことになり、出発合金による照射脆化の評価およびデータの応用に際して、核変換効果による非照射材の延性低下を十分考慮に入れておく必要があろう。

本研究では Blow の計算に従ったが、その後の報告によれば、壁面負荷を  $1 \text{ MW/m}^2$  程度と低く抑えているものの単位時間当たりの核変換生成量は Zr で  $0.118 \text{ at\% / MW\cdot y/m}^2$ <sup>6)</sup> および  $0.121 \text{ at\% / MW\cdot y/m}^2$ <sup>7)</sup> と、Blow の値  $0.048 \text{ at\% / MW\cdot y/m}^2$  より高い値が与えられている。すなわち、核変換による劣化速度は本研究の結果より 2 倍以上速いことになり、低壁面負荷により累積値が低いとしても無視できなくなる可能性がある。

## 2. 1. 2 真空下における Nb の酸化挙動

Nb および Nb 合金は核融合炉第 1 壁材料の候補材料の一つであるが、酸素などの侵入型不純物を環境中から吸収しやすく、このために生じる材料劣化、とくに脆化が大きな問題になっている。第 1 壁材料への酸素の侵入は、1) 真空中の残留ガス、2) 冷却材の 2 つの経路が考えられる。従来の Nb の酸化試験は、大気中乃至は  $10^2 \text{ Pa}$  のオーダーの減圧下のものが多い。一方、核融合炉での燃料ガスを除く残留ガスの分圧は  $10^{-6} \text{ Pa}$  以下と考えられている。このような高真空下での酸化挙動は、表面における酸化皮膜の形成挙動が異なるなど、大気中とは異なっていると予想される。そこで、本研究では、内部摩擦法など多くの方法を用いて、純 Nb の真空下での酸化挙動を調べた。ただし、加速試験のため(酸化時間: 最大  $100 \text{ h}$ )、真空度は  $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  とした。

実験方法—純 Nb の粉末を電子ビームで溶解し、その後スエージと線引で  $1 \text{ mm\phi}$  の線材を作製した。この線材を  $130 \text{ mm}$  の長さに切断し、 $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、 $998 \text{ K}$  の条件下で  $1-100 \text{ h}$  の酸化処理を行った。酸化処理の前後で、この線材の対数減衰率と相対剛性率を  $K_e$  タイプの逆吊り型ねじり振動方法によって求めた。

対数減衰率  $\delta$  は、下式で与えられる。

$$\delta = (1/n) \ln (A_0/A_n) \quad (1)$$

$A_0$ 、 $A_n$  は振動を自由減衰させたとき、最初と  $(n+1)$  番目の振巾である。 $\delta$  を温度の函数として測定すると、それぞれの侵入型固溶元素に固有な温度にピークが現れる。これによって、O、N、Cなどを分離して測定できる。このピーク高さ、 $\delta p$  は侵入型固溶元素量に比例している。酸素の場合には下式より固溶量を決定できる<sup>8)</sup>。

$$[\text{O wt.\%}] = 1.33 \delta p \quad (2)$$

固溶量は、電気抵抗、格子定数、硬さなどによっても求められるが、これらの量は、単に固溶量だけでな

く、析出現象によっても影響される。しかし、対数減衰率は固溶量のみの関数であるので、析出に關係なく固溶量を決定できることが大きな特徴である。他方、剛性率  $G$  は、固有振動数  $f$  の 2 乗に比例する関係にある<sup>9)</sup>。振動数の温度変化も同時に測定し、室温の剛性率を基準にして他の温度における剛性率を相対剛性率  $k$  として下式に従って求めた。

$$k = G_2/G_1 = f_2^2/f_1^2 \quad (3)$$

脚注) 添字は 2 つの異なる温度における値を意味する。

その他、酸化前後における重量増、格子定数、マイクロビックアース硬度、曲げ試験による延性などを求めた。また、酸化後に線材を切断し、光学顕微鏡により酸化物の成長を観察し、マトリクス内部への平均的な侵入深さを決定した。酸化物は X 線回折法によって同定を行った。最後に、曲げ試験の破面を走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した。

実験結果と考察—図 3 に酸化による重量増を示す。酸化時間  $50 \text{ h}$  まではほぼ直線的に増加しているが、 $100 \text{ h}$  では増加速度が小さくなっている。光学顕微鏡観察によるとすでに  $20 \text{ h}$  の酸化で酸化物が形成されている。(写真 1-a)。しかし重量増の曲線には、酸化物形成を示すような徵候は全く現れていない。

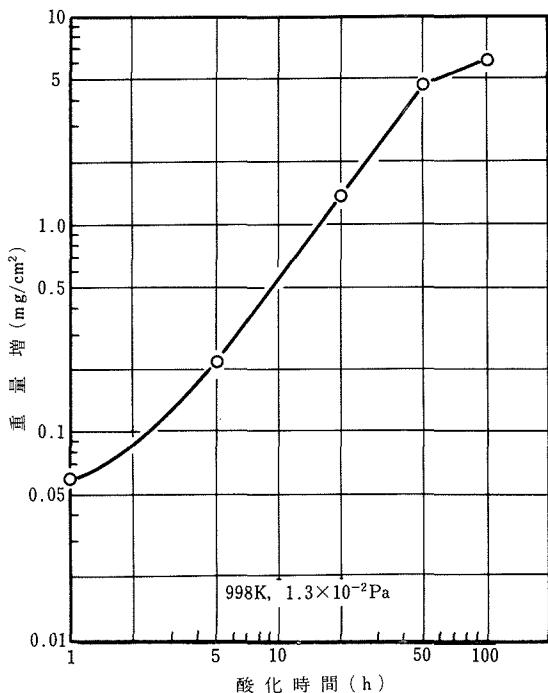


図 3 真空下の酸化による Nb 試験片の重量増

対数減衰率等の酸化時間による変化を図4に示す。

対数減衰率とピーク温度は固溶酸素量の変化に対応している。これらの結果から、酸化物が形成される前に酸素が過渡的に過飽和状態になっていることが結論される。相対剛性率の変化は酸化物の形成に対応している。なお、この図の対数減衰率から真の酸素固溶量を求めるには、酸化物形成に対して補正を行うことが必要である<sup>8)</sup>。酸化試験後、窒素の分析を行ったところ、酸化時間が100hにおいても窒素量は20ppmから40ppmに増す程度であった。したがって、重量増はほとんど酸素によるものと結論される。格子定数の変化は対数減衰率の変化に良く対応している。しかし、格子定数の変化の絶対値は固溶量から予想されるものより大きく、酸素の濃度勾配や酸化物形成による内部応力の発生をうかがわせる。

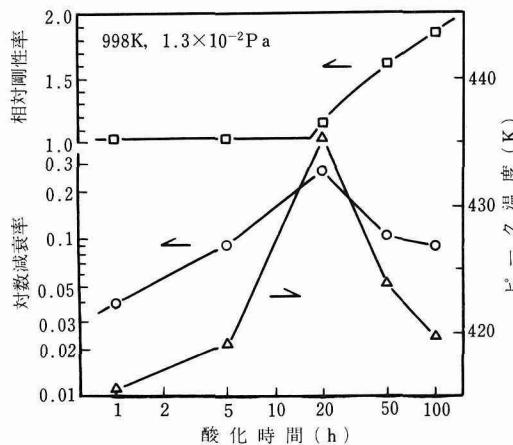


図4 真空下の酸化によるNb試験片の対数減衰率、相対剛性率およびピーク温度の変化

酸化時間が20h以後になると、写真1に示すように試験片表面に塊状の酸化物が発生し、内部に向って成長する。この酸化物はX線回折によって $(NbO + NbO_2)^{10)}$ と同定された。

図5に試料中心部におけるマイクロピッカース硬度の酸化による変化を示す。硬度は対数減衰率や格子定数と同様の変化を示している。また、同図中に曲げ試験による延性評価の結果を示す。わずか5hの酸化処理によって延性は著しく低下し、20h以後ではゼロになった。酸化時間が5hの場合、試料の酸素吸収量はこの温度における固溶限の約1/2にしか達していないことを強調したい。脆化したものは全て粒界で破壊し、粒界には析出物の存在が認められた(写真2)。5hお

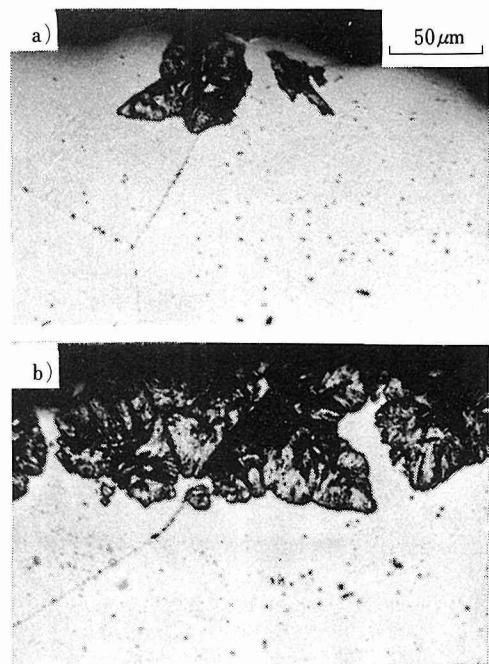


写真1 998K,  $1.3 \times 10^{-2}$  Paの真空下で酸化されたNb試験片の表面における酸化物の成長  
酸化時間 a) 20 h, b) 50 h

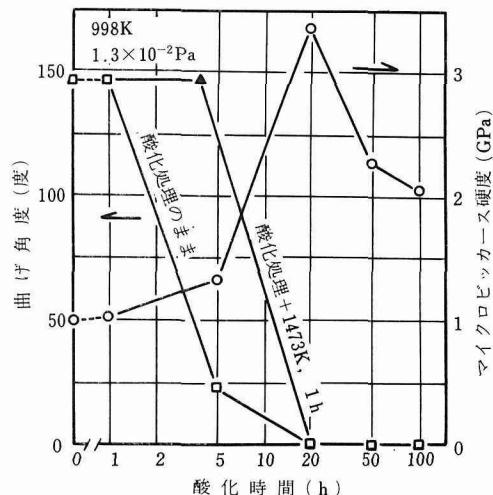


図5 真空下の酸化によるNb試験片のマイクロピッカース硬度と曲げ延性の変化

より20h酸化した試料について、酸化後に1473Kで1hの焼純を行って、曲げ試験を行ったところ、5hの酸化処理のものは完全に延性を回復したが、20hの酸化処理のものは、全く延性を示さなかった。以上の結

果を考えると酸化中に酸素が結晶粒界に沿って優先的に試料内部に侵入し、全体的に見た場合には固溶限以下の酸素吸収量でも粒界に酸化物を形成し粒界破壊が生じたものと考えられる。

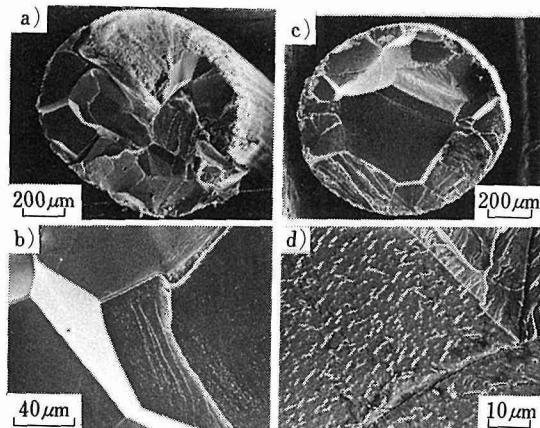


写真2 998K,  $1.3 \times 10^{-2}$  Paの真空中で酸化したNb試験片の曲げ試験後の破面のSEMによる観察  
酸化時間 a, b) 5 h c, d) 20 h

### 2. 1. 3 小括

純Nbについて、核変換による合金化と真空中の酸化挙動が機械的性質に及ぼす影響を調べ、次の結果を得た。

- (1) Nbの核変換を模擬したNb-Zr-Mo三元合金の延性-脆性遷移温度はZr+Mo量の増加とともに上昇し、合金量が23at%を超えると77k~1273kの温度範囲で全く延性を示さなかった。
- (2) 第一壁の累積壁面負荷がおよそ150MW·y/m<sup>2</sup>を超えると材料の延性-脆性遷移温度が室温を超えるようになり、健全性を損うおそれがある。
- (3) 998K,  $1.3 \times 10^{-2}$  Paの高温真空中で、Nbは酸素を固溶する形で吸収するが、20時間以上では試料表面に(NbO+NbO<sub>2</sub>)が形成され、酸化物は試料内部に向って成長する。
- (4) 酸化中に酸素の固溶量は固溶限を越えて上昇し、過飽和度は約50%に達した。この過飽和は酸化物

形成とともに急速に平衡値に回復した。

- (5) 酸化処理が5時間で延性が著しく低下し、20時間以後は全く延性を示さなかった。これは粒界に酸化物が形成され、粒界破壊を生じるようになつたためである。

### 2. 2 低サイクル疲労特性

核融合炉では炉の運転が間欠的に行われるため、燃焼サイクルに対応して第1壁に発生する繰り返し熱応力に基づく疲労損傷が大きな問題であると考えられている。第1壁は片側を真空を介して高温のプラズマ、他方を冷却材と接するため材料の疲労挙動に及ぼす環境効果が大きく、核融合炉を模擬した環境中の疲労データが必要である。そこで本研究では、おもにプラズマ側の環境条件に着目し、高温高真空中疲労試験装置を試作し、データの蓄積とそれに基づく候補材料間の疲労特性の比較を行った。

#### 2. 2. 1 実験方法

試験機は、油圧サーボ型を採用し、試験部に真空槽と加熱炉を装着した。これらの組み合せで最高1273Kの温度、 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa以下の真空中で0.001Hzから0.1Hzの繰り返し速度で疲労試験を行うことができた。試験は熱疲労を考慮に入れるため低サイクル領域で行うこととし、平均値が零の完全両振りの三角波を用い、ひずみ制御で行った。ひずみ速度は $5 \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup>を基準に、 $5 \times 10^{-4}$ 、 $5 \times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup>の試験も行った。試験温度は室温から1273Kの範囲である。

実験に使用した材料の種類は次の2点を考慮して選択した。(1)実験炉などの近い将来に実現する炉の構造材料。(2)実用炉で使用されるであろう材料。(1)としてはSUS316鋼を、(2)としてはNb、Nb-1Zr、Mo等の高融点金属およびその合金を取上げた。それぞれの素材の化学組成を表2に示す。316鋼は市販のものを購入後1373Kで1時間溶体化処理し、図6に示す試験片に加工した。さらに1173Kで真空焼純し加工による表面ひずみを除去した。高融点金属の素材は試験片に加工し、熱処理を行った後ただちに試験に供した。Nb、Nb-1Zrの熱処理は1573Kで再結晶組織とし、焼結Moは1573Kで再結晶組織としたもの(PM-Mo-AN)と

表2 素材の化学分析値 (wt%)

素材	C	N	O	Fe	Ni	Cr	Mo	Nb	Zr
316鋼	0.070	—	—	Bal.	10.78	16.24	2.48	—	—
Nb	0.003	0.003	0.010	0.005	—	—	—	Bal.	—
Nb-1Zr	0.004	0.002	0.010	0.005	—	—	—	Bal.	1.1
PM-Mo	0.002	0.001	0.002	0.003	0.002	—	Bal.	—	—

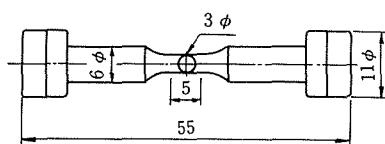
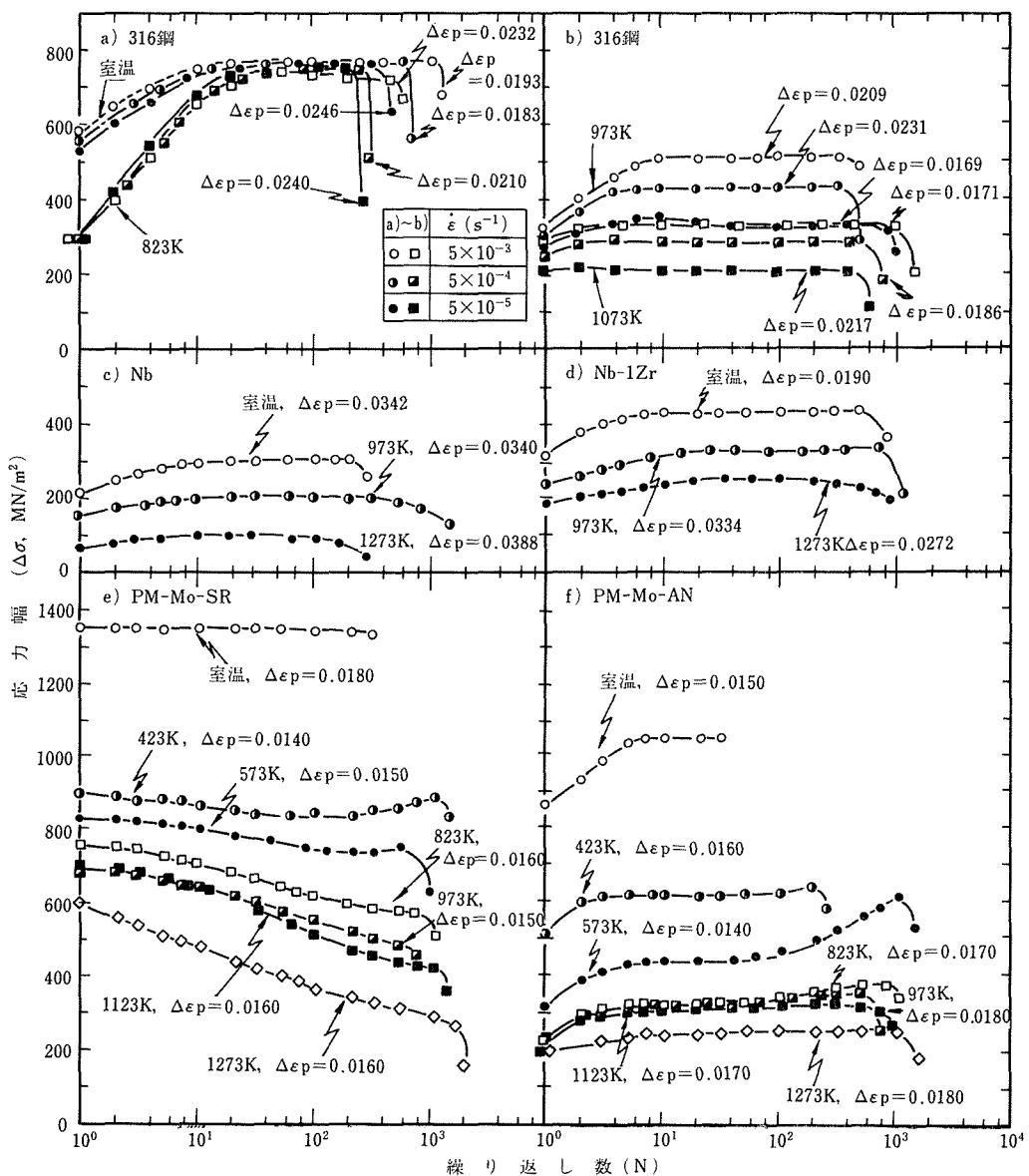


図 6 試験片の形状

1273Kで焼純し応力除去したもの(PM-Mo-SR)とした。MoでSR材を加えた理由は、Moの室温付近の脆性に対して応力除去材が再結晶材より有利であるとされているためである。

疲労試験後破断した試験片の破面をSEMで観察し、破壊の様式を調べた。さらに316鋼について繰り返

図 7 繰り返し数の増加に伴う応力幅の変化 ( $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )

a) 316鋼, 室温(丸印)および823K(角印)

b) 316鋼, 973K(丸印)および1073K(角印)

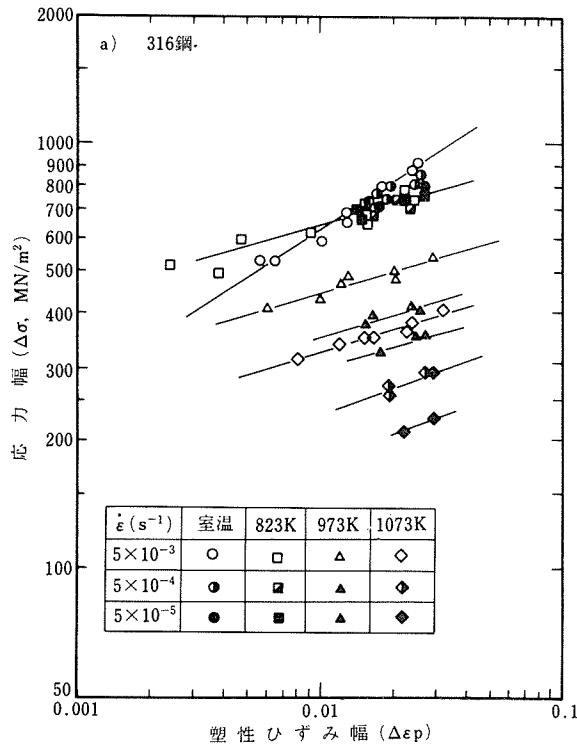
c) Nb d) Nb-1Zr e) PM-Mo-SR f) PM-Mo-AN

し引張荷重が約1/2に減少したところで試験を中断し、疲労き裂の伝わり方を光学顕微鏡で観察した。

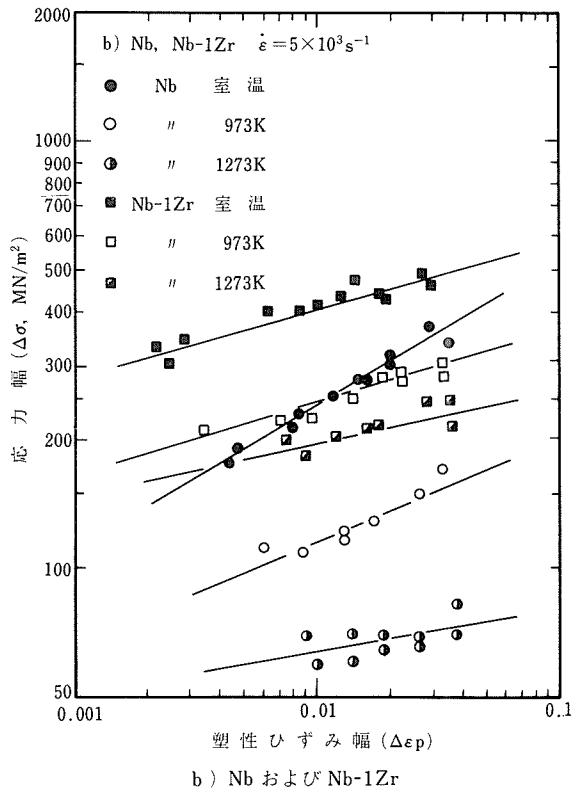
## 2.2.2 実験結果

一般に、一定ひずみ幅で材料の繰り返し変形を行うと、繰り返し数Nの増加に伴って応力幅 $\Delta\sigma$ は変化する。本実験で得られた $\Delta\sigma$ とNの関係を図7 a)~f)に示す。再結晶組織である316鋼、Nb、Nb-1Zr、PM-Mo-AN、の $\Delta\sigma$ は繰り返し数の初期において増加し、その後一定値をとる傾向にある。繰り返し硬化の割合は、316鋼の823Kを除いて、試験温度が低いほど大きい。316鋼でひずみ速度の効果を見ると室温と823Kではほとんど変化がなく、973と1073Kではひずみ速度の低下に伴って定常状態の $\Delta\sigma$ が低下していることがわかる。一方、PM-Mo-SRはいずれの温度でも繰り返し加工軟化し、軟化の割合は高温ほど大きかった。

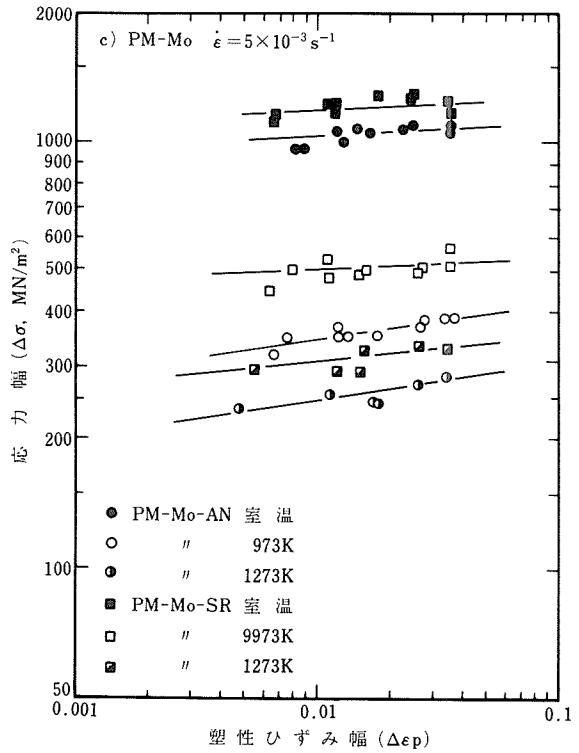
このように1回の試験中に応力-ひずみ関係は変化するので代表値として破断繰り返し数Nfの1/2の点における応力幅 $\Delta\sigma$ 、塑性ひずみ幅 $\Delta\epsilon_p$ を定め、それらの関係を求めた。それらの結果を図8 a)~c)と図9 a)~c)に示した。図からわかるように $\Delta\sigma$ - $\Delta\epsilon_p$ および $\Delta\epsilon_p$ -Nfの関係は両対数で直線関係が成り立ち、それぞれ次式で表わされる。



a) 316鋼



b) Nb および Nb-1Zr



c) PM-Mo

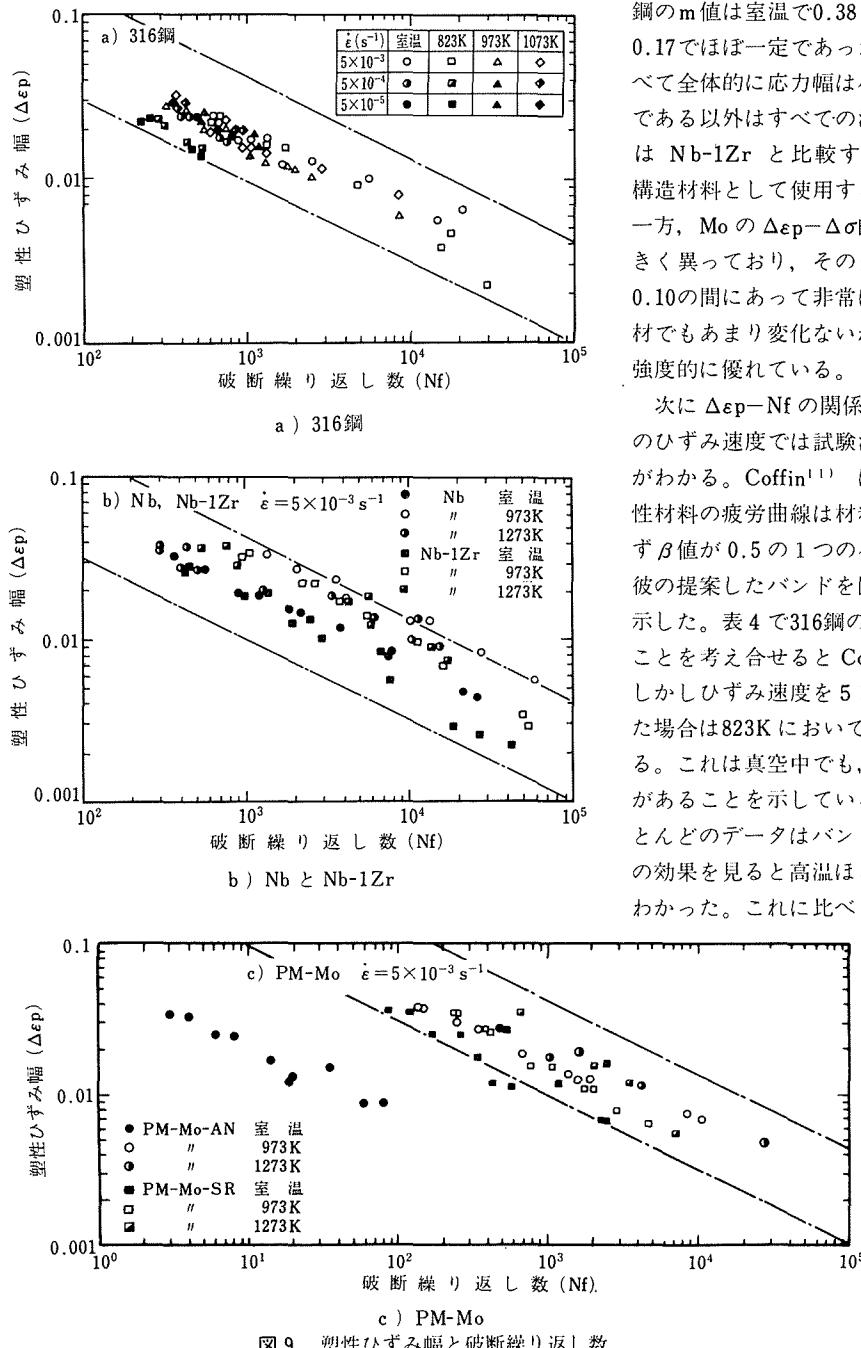


図9 塑性ひずみ幅と破断繰り返し数

$$\Delta\sigma = C_1 (\Delta\epsilon p)^m \quad (4)$$

$$\Delta\epsilon p (N_p)^\beta = C_2 \quad (5)$$

ここで  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $m$ ,  $\beta$  は定数であるが、とくに  $m$  と  $\beta$  はそれぞれ繰り返しひずみ硬化指数、Manson-Coffin の定数と呼ばれるものである。ひずみ速度が  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  におけるこれら定数の値を表3および4に示した。316

鋼の  $m$  値は室温で 0.38 と一番大きく、高温では 0.19 ~ 0.17 でほぼ一定であった。Nb と Nb-1Zr は 316 鋼に比べて全体的に応力幅は小さく、 $m$  値は Nb の室温で 0.35 である以外はすべての温度で 0.1 ~ 0.2 の間にある。Nb は Nb-1Zr と比較すると高温強度が極端に低く、構造材料として使用する際には大きな問題となろう。一方、Mo の  $\Delta\epsilon p$  -  $\Delta\sigma$  曲線は上記 3 材料と比べると大きく異っており、その  $m$  値はいずれの場合も、0.03 ~ 0.10 の間にあって非常に小さい。これは SR 材でも AN 材でもあまり変化ないが、 $C_1$  値は SR 材の方が大きく強度的に優れている。

次に  $\Delta\epsilon p$  -  $N_f$  の関係を見ると、316 鋼では  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  のひずみ速度では試験温度の効果がほとんどないことがわかる。Coffin<sup>11)</sup> は真空中や不活性ガス中では延性材料の疲労曲線は材料の種類や温度にあまり依存せず  $\beta$  値が 0.5 の 1 つのバンド内に入ると述べている。彼の提案したバンドを図 9 a) ~ c) のそれぞれの図中に示した。表 4 で 316 鋼の  $\beta$  値が 0.4 ~ 0.57 と 0.5 に近いことを考え合せると Coffin の示唆は正しいと思われる。しかしひずみ速度を  $5 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  と低下した場合は 823K において  $N_f$  の大きな減少が認められる。これは真空中でも、ひずみ速度や試験温度の効果があることを示している。一方、Nb と Nb-1Zr ではほとんどのデータはバンドの中に入っているが試験温度の効果を見ると高温ほど寿命が長い傾向にあることがわかった。これに比べ Mo では 973K と 1273K のデータはバンド内に入っているが、室温では一見して寿命が極端に低下していることがわかる。とくに、AN 材は Coffin のバンドから低寿命側に大きくはずれており、延性と正の相関を持つ  $C_2$  の値は 0.056 と非常に小さく、材料が脆的に破壊していることを示唆している。

このように材料の種類により低サイクル疲労挙動は大きく異なるが、一般的にはその原因は破壊の様式の違いによると考えられている。そこで SEM と光学顕微鏡によって破面および疲労き裂を観察した結果を次に示す。写真 3 は 316 鋼を  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  で疲労試験したときの疲労き裂の伝播の様子を示す。高温低サイクル疲労では  $1/2 T_m$  ( $T_m$  : 融点の絶対温度) を超える温度になると疲労損傷にクリ

一端損傷が加わり破壊はおもに粒界で起るようになる。図にみるよう 1073 K では 2 次き裂が粒界に発生し、破壊が粒界で起っているが他の温度ではすべて粒内き裂であった。

973K と 1073K でひずみ速度の異なる試料の破面観察を行い、その結果を写真 4 に示した。973K では  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  で初めて粒界破壊の形跡が観察されたが、その割合は小さかった。

1073K では  $5 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  で粒界割れが発生し、高温になるほど粒界割れの発生が高ひずみ速度側に移動することが確認された。Solomon ら<sup>12)</sup> は同様の結果を A 286 で報告し、さらに粒界割れによりき裂の伝播速度が速くなると述べている。

次に Nb と Nb-1Zr の場合の破面写真を写真 5 に示す。両者とも全温度領域で粒内破壊であり、とくに室温では疲労破壊特有なストライエーションが明瞭に観察された。また 1273K において Nb では非常に大きな絞りが観察され詳細な破壊形態を知ることはできなかった。

最後に Mo の破面写真を写真 6 および 7 に示す。試験温度が 573K 以上では SR 材と AN 材の破面はあまり変わらず粒内破壊を示している。しかし室温と 423K では AN 材がおもに粒界で破断しているのに対して、応力除去材は室温では 100% へき開破壊、423K ではへき開破面と延性破面の混在した破壊を示した。

このように Mo が室温付近で、脆性破面を示すことは Beardmore<sup>13)</sup>, Terent'yev<sup>14)</sup> らによっても報告されているが、いずれの場合も引張試験では十分な延性が認められた材料についての脆化であり、Mo の大きな問題のひとつである。

### 2. 1. 3 考 察

本実験で得られた結果から材料相互の比較を行うために塑性ひずみ幅が 0.015 のときの Nf と  $\Delta\sigma$  の温度依存性を求めて図 10 および 11 に示した。図に見るように Mo を除く材料の Nf は全ての温度で  $10^3$  以上の大きな値を

表 3  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  のひずみ速度における(4)式の定数の値

温 度 (K)	316鋼		Nb		Nb-1Zr		PM-Mo-SR		PM-Mo-AN	
	C <sub>1</sub>	m								
室温	3557	0.38	1159	0.35	834	0.17	1510	0.06	1227	0.05
823	1490	0.19	—	—	—	—	—	—	—	—
973	1010	0.17	305	0.20	566	0.18	549	0.03	535	0.10
1073	700	0.17	—	—	—	—	—	—	—	—
1273	—	—	105	0.11	322	0.12	401	0.06	369	0.09

C<sub>1</sub> : MN/m<sup>2</sup>

表 4  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  のひずみ速度における(5)式の定数の値

温 度 (K)	316鋼		Nb		Nb-1Zr		PM-Mo-SR		PM-Mo-AN	
	C <sub>2</sub>	$\beta$								
室温	0.31	0.40	0.56	0.48	1.06	0.59	0.33	0.50	0.056	0.43
823	0.94	0.57	—	—	—	—	—	—	—	—
973	0.38	0.46	0.95	0.47	2.46	0.61	0.84	0.58	0.28	0.41
1073	0.36	0.43	—	—	—	—	—	—	—	—
1273	—	—	0.22	0.32	0.92	0.49	1.08	0.55	0.48	0.45

示しているが、Mo の AN 材の Nf は 573K 付近から温度の低下とともに急激に低下し、室温では著しく小さい値を示している。これに対して SR 材ではこの低下の割合は小さい。この疲労寿命の低下は疲労試験において延性-脆性遷移現象に相当するものが現れるとみなすことができる。同一材料について、ひずみ速度が  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  の引張試験を行った結果、本実験の結果は板厚の減少率で表わした断面減少率から求めた延性-脆性遷移温度とよい対応が得られた。さらに高温では応力除去材、再結晶材とも Nf にあまり差は認められない。

一方、316鋼、Nb、Nb-1Zr の Nf は室温でも大きな値を示すが、温度依存性は両者の間でかなり異っている。316鋼の場合、試験温度の上昇は Nf にほとんど効果を持たないが、Nb, Nb-1Zr では Nf の大きな増加が認められた。さらに Nb ではこの増加は 973K で最大であり、1273K では減少に転じている。このような変化は Swindman ら<sup>15)</sup> によって Nb 合金 D-43 について報告されている。

一方、応力幅の温度依存性を見ると、寿命の最も長い Nb が全温度範囲で  $\Delta\sigma$  が最も小さく、次いで Nb-1Zr であった。Mo は室温付近で大きな  $\Delta\sigma$  を示しており、温度の上昇に伴ってほぼ単調に減少している。また SR 材は AN 材より  $\Delta\sigma$  は大きいが、その差は高温になるほど小さくなっている。SR 材は強度と延性の点から見て AN 材より好ましいとされているが、本実験の結果は、SR 材の強度は高温では AN 材のそれには近づくことを示している。一方 316 鋼は、室温では

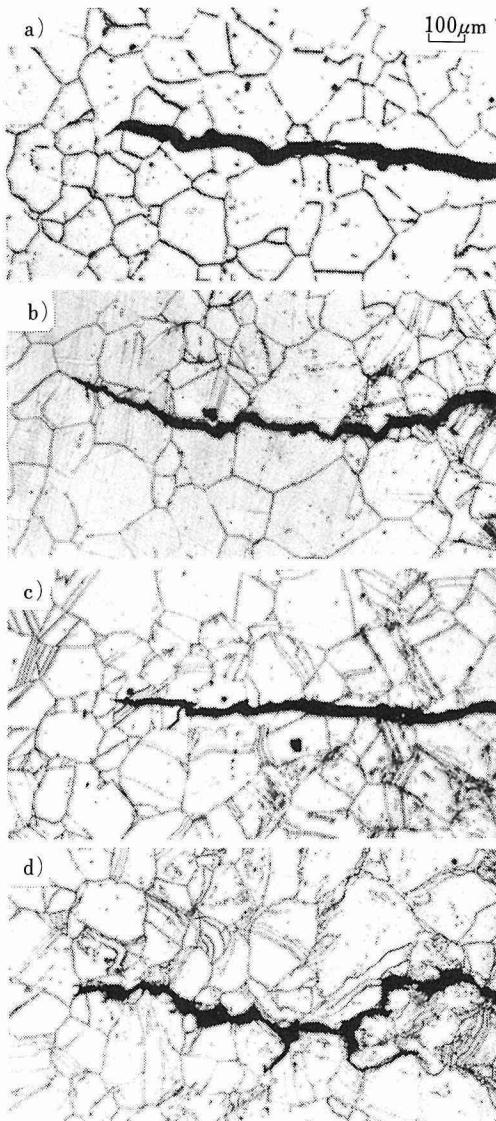


写真3 316鋼の疲労き裂の光学顕微鏡写真  
 $\varepsilon = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$   
 a) 室温, b) 823K, c) 973K, d) 1073K

あまり大きな  $\Delta\sigma$  を示さないが 823 K 近くまで減少せず、大きな値を維持していることが注目される。

核融合炉の第1壁やブランケット構造要素の応力水準に関する報告はまだ少ない。一般に一回の燃焼サイクルに対応して材料に起るひずみ幅は図10および11に示した 0.015 より小さい値に抑えられると予想される。しかし応力は、実験炉の第1壁の応力解析<sup>16)</sup>によれば一次応力と2次応力のピーク応力幅は約 196 MN/m<sup>2</sup> であることを考慮に入れるに、材料の疲労抵抗は

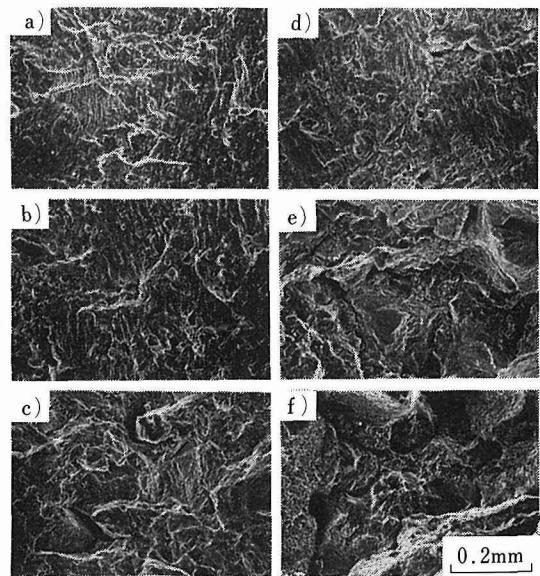


写真4 316鋼の973Kと1073Kにおける破面  
 a) 973K,  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  b) 973K,  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$   
 c) 973K,  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  d) 1073K,  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$   
 e) 1073K,  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  f) 1073K,  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

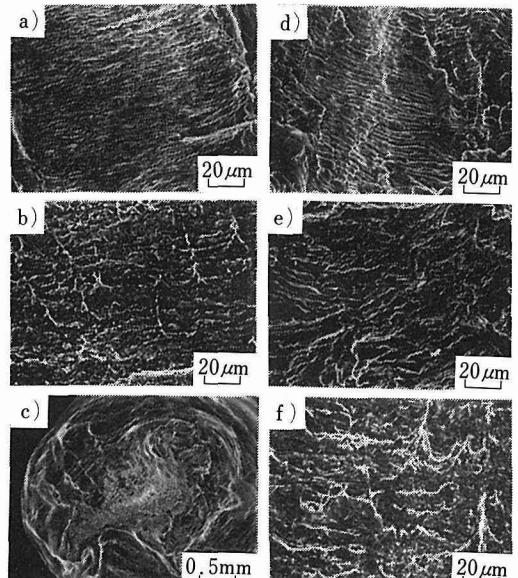


写真5 Nb, Nb-1Zrの破面  
 a) Nb 室温, b) Nb, 973K  
 c) Nb, 1273K, d) Nb-1Zr, 室温  
 e) Nb-1Zr, 973K, f) Nb-1Zr, 1273K

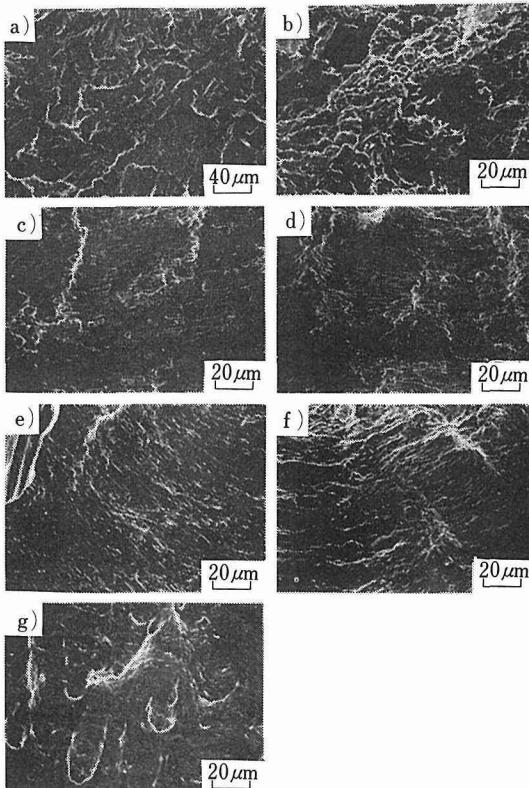


写真6 応力除去したMoの破面  
a) 室温, b) 423K, c) 573K  
d) 823K, e) 973K, f) 1123K  
g) 1273K

ある程度の大きさが必要であると考えられる。この点で、NbとNb-1Zrは適当ではないと思われる。そしてMoは室温付近の脆性破壊が問題ではあるが高温強度は優れている。結局疲労寿命、応力幅の温度依存性から、823Kまでは316鋼がそれ以上の温度ではMoが優れていると結論することができる。これは、Connら<sup>17)</sup>が第1壁材料を非照射材の降伏強さ、クリープ強さおよび熱応力の観点から比較した結果、316鋼は873K、Moは1273Kの温度までを使用可能温度と結論したのに対して、本研究は疲労特性の観点から同様の結論を与えたということができる。

#### 2. 1. 4 小括

核融合炉の第1壁やブランケット構造要素の候補材料と考えられているSUS316鋼、Nb、Nb-1Zr、Moについて高温高真空中の低サイクル疲労試験を行い、疲労特性の観点からこれらの材料の比較を行った。得られた結果は次の通りである。

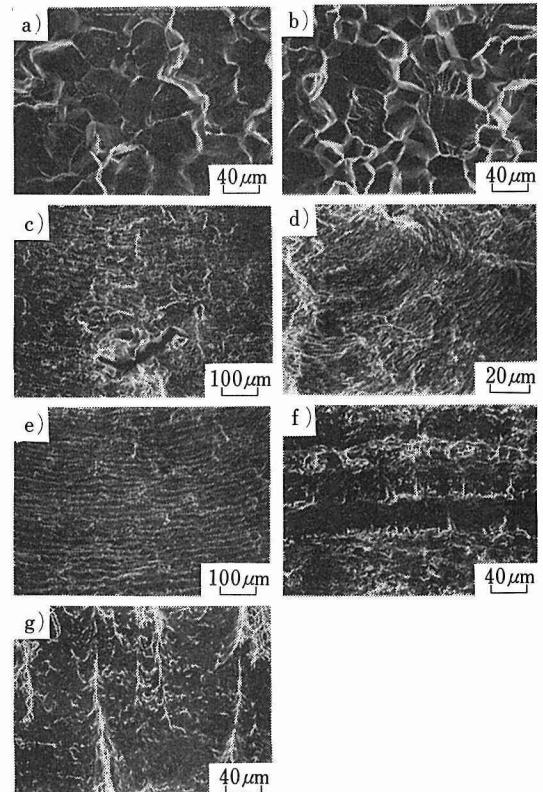


写真7 再結晶したMoの破面  
a) 室温, b) 423K, c) 573K  
d) 823K, e) 973K, f) 1123K  
g) 1273K

- (1) Moの応力除去材を除く全ての材料で繰り返しの初期に顕著な硬化が観察され、硬化の程度は高温ほど小さかった。Moの応力除去材は高温で大きな繰り返し軟化を示した。
- (2) 全ての材料の塑性ひずみ幅と破断繰り返し数の関係は Manson-Coffin の式を満足し、係数 $\beta$ の値は温度やひずみ速度にあまり依存せず約0.5であった。
- (3) 塑性ひずみ幅が0.015の時の応力幅、破断繰り返し数と温度の関係を各材料間で比較すると、NbとNb-1Zrは他の材料より応力幅が小さいが破断繰り返し数は大きかった。Moは室温から573Kにおいて破断繰り返し数が急激に低下する遷移現象が観察され、静的引張試験における延性-脆性遷移とよい対応を示した。
- (4) 以上を考慮に入れて核融合炉構造材料としての適応性を疲労挙動の点から検討すると、823Kまでは316鋼が、それ以上の温度ではMoが優れていると結論することができる。

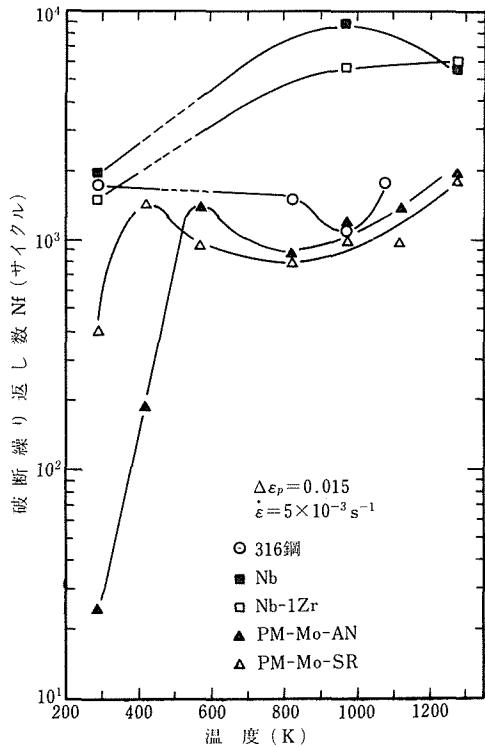


図10 塑性ひずみ幅0.015における破断繰り返し数の温度依存性

### 3. 核融合炉第一壁材料の照射損傷

#### 3.1 表面照射損傷

核融合炉第一壁はプラズマからの水素やヘリウムなどの高エネルギー粒子で衝撃され、スパッタリングやブリスタリング、フレーキング(剝離)などの表面損傷を生ずると予想される。これは第一壁の損耗およびプラズマへの不純物混入による放射エネルギー損失の増加の点で問題である。第一壁のヘリウム照射量は1年に $10^{23} \sim 10^{24}$ 個/ $\text{m}^2$ と考えられているが<sup>[18]</sup>、従来の多くの研究はブリスタリングの発生する臨界線量である $5 \times 10^{21} \sim 1 \times 10^{22}$ 個/ $\text{m}^2$ 付近で行われており、高線量でのデータはきわめて少ない。そこで本研究では核融合炉第一壁候補材料である316鋼、バナジウムおよびモリブデンをヘリウムイオンで $1 \times 10^{23}$ 個/ $\text{m}^2$ まで照射し、表面損傷を種々の照射条件で評価し、比較した。

##### 3.1.1 実験方法

用いた材料は市販の316鋼、電子ビーム溶解バナジウムおよびアーク溶解モリブデンである。試料の形状は直径3mm、厚さ0.2mmの円板状であり、母材より冷間圧延および打抜きにより作製した。試料の最終的

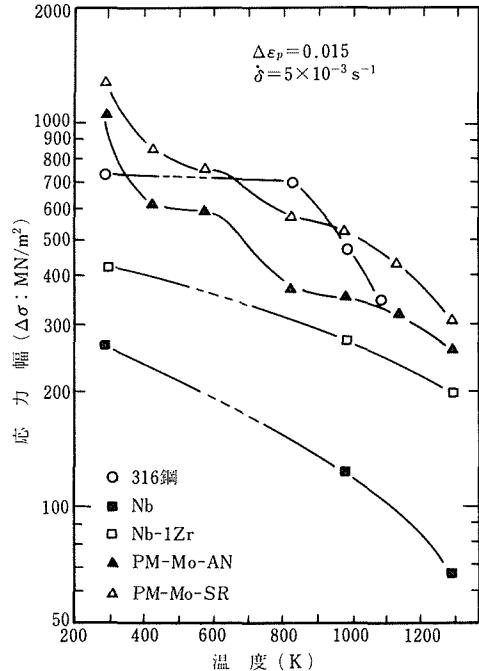


図11 塑性ひずみ幅0.015における応力幅の温度依存性

理条件は316鋼は1323K、30分の溶体化処理、バナジウムは1073K、1時間の焼純、モリブデンは1573K、1時間の焼純である。熱処理は約 $1 \times 10^{-4}$ Paの真空中で行った。また試料表面は電解研磨により鏡面にした。

照射に用いた加速器は500kVペレトロン(pelletron)型加速器である。加速されたヘリウムイオンは分析電磁石を通りターゲットチャンバー内の試料に照射された。ターゲットチャンバー内はターボモルキュラーポンプにより約 $2 \times 10^{-5}$ Paの真空に保った。試料は直径50mm、厚さ10mmのタンタルの基板上に図12に示すように3種類同時に取り付けた。これは3種類の試料を同一条件で照射して材料間の比較をするためである。

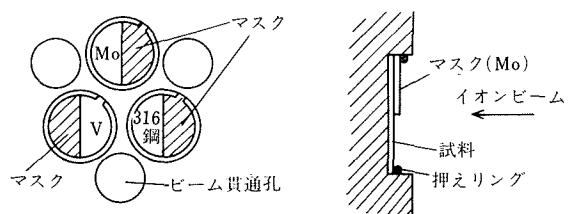


図12 照射中の試料の保持方法

タンタル基板は電子ビームにより加熱し、熱電対で測定した基板の温度が設定値になるように温度を制御した。照射中の試料表面の温度は放射温度計により測定した。照射量の測定のためにタンタル基板には図12に示すように試料に近接して直径2mmのビーム貫通孔を3個設け、通過したイオンビームを後方のファラデーカップでイオン電流として測定した。照射条件は、照射温度が室温～523K, 723～773K, 873～973K, 1073～1123Kおよび1273K、ヘリウムイオンのエネルギーが50, 100および150keV、照射量が $1 \times 10^{22}$ ,  $3 \times 10^{22}$ および $1 \times 10^{23} \text{He}^+/\text{m}^2$ である。照射後試料表面をSEMにより観察した。

### 3.1.2 実験結果

写真8に室温～523Kで100keVのヘリウムイオンで照射したモリブデンの表面損傷の照射量依存性を示す。 $1 \times 10^{22} \text{He}^+/\text{m}^2$ の照射では約20μmの大きさを単位とした剥離が見られ、 $3 \times 10^{22} \text{He}^+/\text{m}^2$ では剥離した下面がさらに剥離して最大3層剥離した。 $1 \times 10^{23} \text{He}^+/\text{m}^2$ 照射すると剥離を繰り返して最大8層剥離した。多数剥離する場所は局所的であり、底の平らな深い穴が散在したような表面形態になっている。

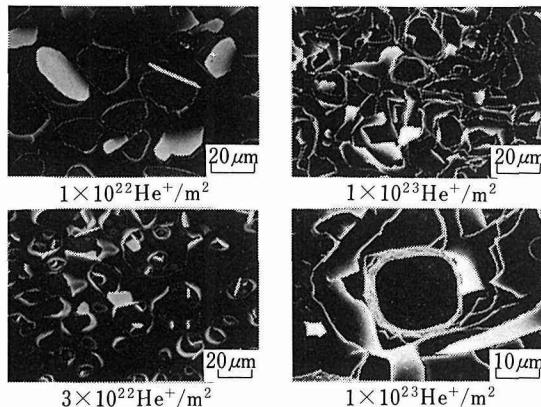


写真8 モリブデンの表面損傷の照射量依存性  
(室温～523 K)

写真9に同じ照射条件のバナジウムの表面損傷の照射量依存性を示す。 $1 \times 10^{22} \text{He}^+/\text{m}^2$ では不規則な形に1層剥離しており、 $3 \times 10^{22} \text{He}^+/\text{m}^2$ では最大6層剥離している。 $1 \times 10^{23} \text{He}^+/\text{m}^2$ では最大21層剥離し、深い穴が散在した表面形態になっている。

写真10に同じ照射条件の316鋼の表面損傷の照射量依存性を示す。 $1 \times 10^{22} \text{He}^+/\text{m}^2$ では照射面のほぼ全体が1層剥離しており、 $3 \times 10^{22} \text{He}^+/\text{m}^2$ では照射面の大

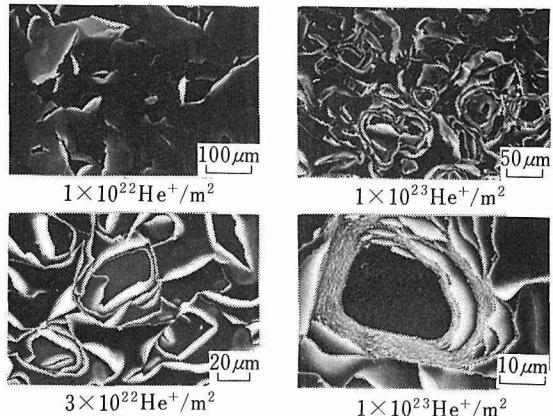


写真9 バナジウムの表面損傷の照射量依存性  
(室温～523 K)

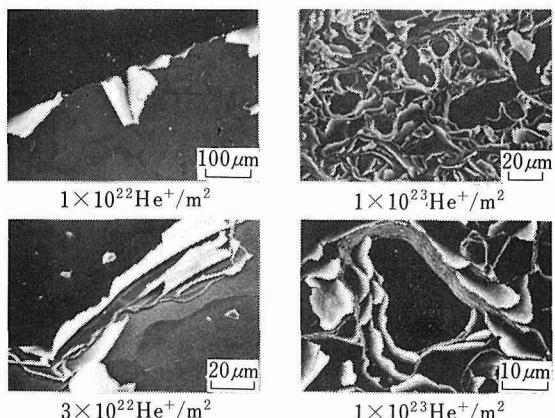


写真10 316鋼の表面損傷の照射量依存性  
(室温～523 K)

部分が5層剥離している。 $1 \times 10^{23} \text{He}^+/\text{m}^2$ では最大17層剥離している。深い穴の占める面積はモリブデンやバナジウムよりずっと広くなっている。したがって、全体の損耗量では316鋼が最も大きくなっている。

写真11には873～973Kおよび1073～1123Kで100keVのヘリウムイオンで照射した3種類の材料の表面損傷形態を示す。 $1 \times 10^{23} \text{He}^+/\text{m}^2$ 照射したモリブデンの場合、873～973Kではブリスタを生じブリスタの頂上に割れが認められるが、剥離は生じていない。1073～1123Kでは多孔質の表面になっている。 $3 \times 10^{22} \text{He}^+/\text{m}^2$ 照射したバナジウムの場合873～973Kでは1層剥離で、1073～1123Kでは多孔質表面になっている。また $3 \times 10^{22} \text{He}^+/\text{m}^2$ 照射した316鋼の場合、873～973Kではブリスタおよび1層剥離が見られ、1073～1123Kでは多孔質表面になっている。

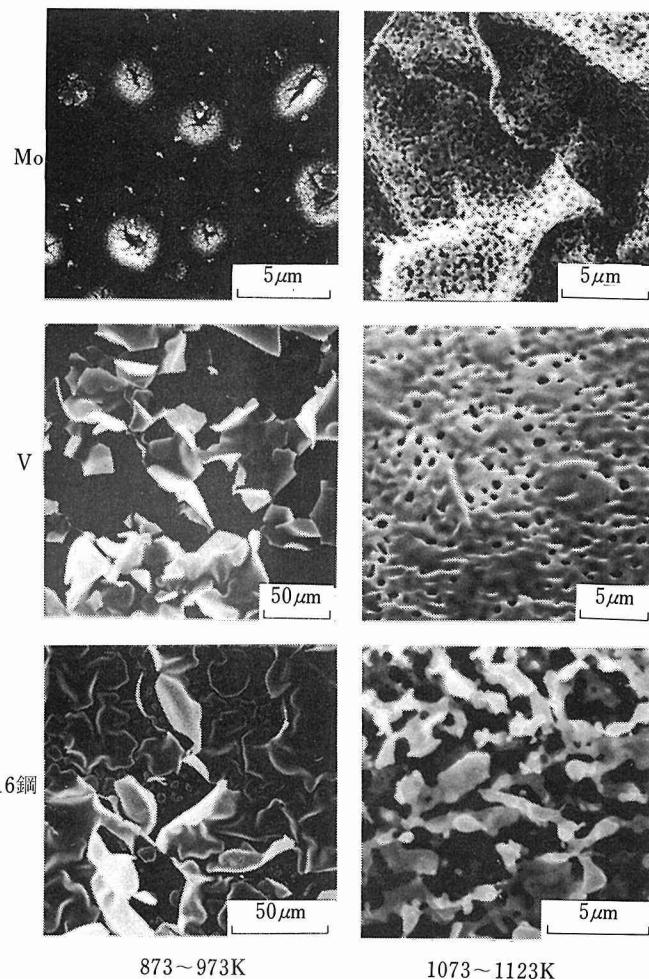


写真11 高温における表面損傷形態  
(Mo :  $1 \times 10^{23} \text{He}^+/\text{m}^2$ ,  
V, 316鋼 :  $3 \times 10^{22} \text{He}^+/\text{m}^2$ )

室温～523Kおよび723～773Kで照射した場合の最大剥離層数の照射量依存性を図13に示す。最大剥離層数は照射量に比例して増加し、材料間で比較すると、室温～523K, 723～773Kのどちらの場合もモリブデンが最も少なく次に316鋼、バナジウムの順であった。

次に損耗量を見積るために剥離層数ごとの照射面上の面積率を写真上で求めた。これには写真を切抜き天秤で重量測定する方法を用いた。これと表皮の厚さの測定値より計算により損耗量を求めた。図14に損耗量の照射量依存性を示す。損耗量は高線量では飽和する傾向がある。損耗量を材料間で比較すると室温～523Kではモリブデンが最も少なく次にバナジウム、316鋼の順であり、723～773Kでは316鋼が最も少なく次に

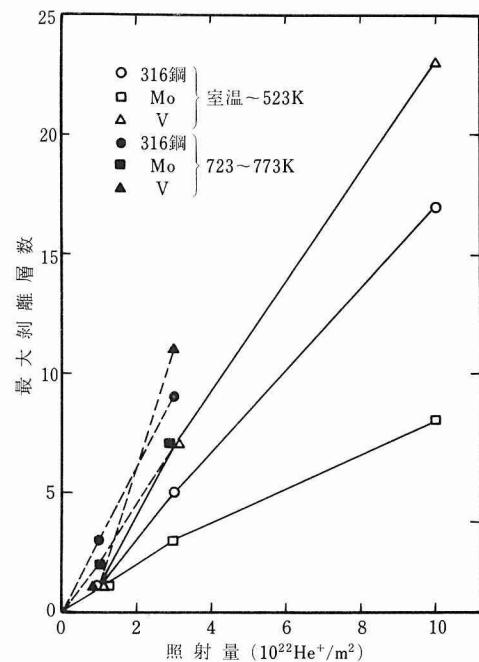


図13 最大剥離層数の照射量依存性

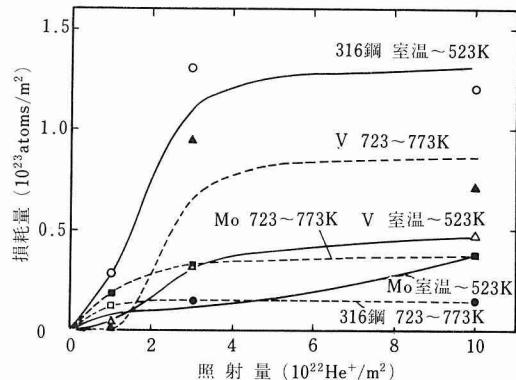


図14 損耗量の照射量依存性

モリブデン、バナジウムの順であった。

### 3. 1. 3 考 察

図13に示すように最大剥離数が照射線量に比例したことは  $1 \times 10^{23} \text{He}^+/\text{m}^2$  の照射量でも剥離は進行中であり、その進む速さは低下していないことを示す。一方、Kaminsky ら<sup>19)</sup> は316鋼を673Kで100 keVのヘリウムイオンで  $1.2 \times 10^{24} \text{He}^+/\text{m}^2$  照射したところ15層剥離し、剥離はまだ進行する傾向があることを認めている。他方 Gusev ら<sup>20)</sup> は照射量を増加しても剥離はある程度

以上進行せず、粗い表面が形成されて定常状態になるとしており、剥離数の上限値は室温でCr-Ni合金を100KeVのヘリウムイオンで照射した場合6層であるとしている。本実験結果は前者と定性的に一致している。但し剥離層数は本実験の方が多い。このように剥離がどこまで進行するかは材料や照射条件によって大きな違いがある。

最大剥離層数は材料の機械的性質と相関がある。図15に最大剥離数とヤング率、降伏応力および最大引張強度の関係を示す。最大剥離層数はヤング率および降伏応力の逆数に比例しているが、最大引張強度とは相関がない。表面下の層に割れを発生する臨界線量に関するEvans<sup>21)</sup>の理論では臨界線量は材料強度にあまり依存せず実験結果を説明できない。一方、表面下の層の割れが大きくなり、表皮が塑性変形して大きく持ち上がる条件は東田、鎌田<sup>22)</sup>の理論で与えられる。

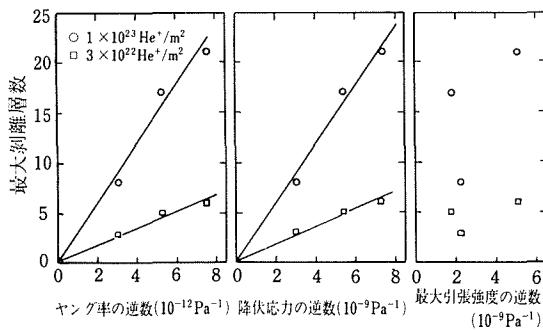


図15 最大剥離数と材料強度の関係

この条件と、表皮がはじめから弾性変形により少し持ち上がっていること、および割れの中のガスが理想気体の式に従うことを仮定すると、最大剥離層数nは近似的に次式で与えられる。

$$n = C \frac{4\phi k T E}{3(1-\nu^2) t \sigma_y^2} \quad (6)$$

ここでCは打込まれたガス量と表面下の割れの中のガス量の比、 $\phi$ は照射量、kはボルツマン定数、Tは絶対温度、Eはヤング率、 $\nu$ はポアソン比、tは表皮の厚さ、 $\sigma_y$ は降伏応力である。本実験に用いた材料の間でヤング率と降伏応力の比はほぼ一定だったので、他の因子の材料依存性が小さければ最大剥離層数はヤング率および降伏応力に反比例することになり実験結果と合う。しかし表皮の降伏応力は照射効果により増加していることを考慮する必要がある点が今後の問題である。

### 3. 1. 4 小括

316鋼、バナジウムおよびモリブデンのヘリウムイオン照射による表面損傷を調べた結果、次のようなことがわかった。

- (1) 繰り返し剥離する照射条件では最大剥離層数は照射量にはほぼ比例した。
- (2) 損耗量は照射量が少ない間は線量とともに急激に増加したが、高線量になると飽和する傾向があった。
- (3) 表面損傷形態の温度依存性は低温から高温へ、全面的剥離-局所的剥離-ブリスターリング-多孔質表面の順で変化した。全面的剥離は316鋼、バナジウムに見られ、モリブデンでは見られなかった。
- (4) 最大剥離層数はモリブデンが最も少なく以下316鋼、バナジウムの順であり、材料のヤング率および降伏応力に反比例した。
- (5) 損耗量は室温~523Kではモリブデンが最も少なく以下バナジウム、316鋼の順であり、723~773Kでは316鋼が最も少なく以下モリブデン、バナジウムの順であった。

### 3. 2 ヘリウム脆化

核融合炉第一壁材料は核分裂炉炉心材料より高いエネルギー(14MeV)の中性子の照射を受け、その結果核分裂炉材料に比べて材料中で核反応により生成するヘリウム量が多いという特徴がある。核分裂炉の場合でも高温での中性子照射脆化の主な原因是ヘリウムによると考えられているので、核融合炉材料の場合はこのヘリウム脆化がより重要な問題になると考えられる。従来のヘリウム脆化の研究では室温付近でサイクロotronによりヘリウムを注入していたが、本研究では、実際をより良く模擬するため核融合炉第一壁候補材料の1つである316鋼に使用条件である高温でヘリウムを注入し、高温引張試験によりヘリウム脆化を評価した。またヘリウム脆化に及ぼす照射温度、予ひずみおよびヘリウム注入後長時間時効処理の影響についても調べた。

#### 3. 2. 1 実験方法

用いた材料は市販の316鋼である。母材より冷間圧延および焼純を繰り返して厚さ0.2mmにし、打抜きにより引張試験片を作製した。平行部の長さは10mm、巾は4mmである。これを1323Kで30分溶体化処理し、その内一部は室温で引張試験機により5%の予ひずみを与えた。試料の結晶粒径は約50μmであった。

これらの試験片に理化学研究所のサイクロotronを用いて加速した $\alpha$ 粒子を照射することによりヘリウムを注入した。図16にヘリウム注入用ターゲットチャン

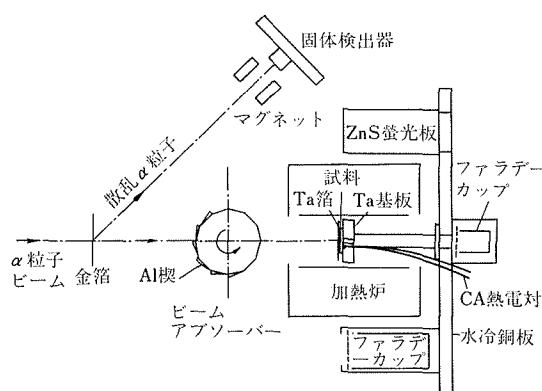


図16 ヘリウム注入用ターゲットチャンバー

バーの略図を示す。試料は高温で照射する場合はタングタルの基板に取り付け、室温から1273Kまで温度制御できる炉内で照射した。照射中の試料温度は試料と隣り合せに取り付けた試料と同じ材料および厚さの板にスポット溶接したCA熱電対で測定した。室温付近で照射する場合は水冷した銅板に取り付けたアルミニウムの基板に試料を取り付けて照射した。試料の前では楔形のアルミニウム板を側面の半分に取り付けた円筒形のビームアブソーバーを回転させ、通過する $\alpha$ 粒子

のエネルギーを0から37MeVまで均一に分散させ、試料の厚さ方向にヘリウムが均一に注入されるようにした。照射量の測定は、高温では熱電子の妨害のため直接ビーム電流の測定ができないため、厚さ10 $\mu$ mの金箔で散乱された $\alpha$ 粒子の数を固体検出器で測定することにより間接的に行なった。非照射材の試料をタングタル基板の裏側のビームの当らない所に取り付け、非照射材の熱履歴が照射材と同じになるようにした。

照射後一部の試料は石英管に真空封入して1123Kで1000時間の時効処理、または1023Kで3000時間の時効処理を行なった。ヘリウム脆化を評価するための引張試験はインストロン型引張試験機を用い、 $2.7 \times 10^{-4}$ Paの真空中で1023Kの温度でひずみ速度 $5 \times 10^{-4}$ s<sup>-1</sup>で行なった。引張試験前後の試料を薄膜にして透過電子顕微鏡で観察し、ヘリウム気泡と組織の観察を行なった。また引張試験後の破面をSEMで観察した。

### 3.2.2 実験結果

表5に引張試験の結果を示す。試験結果は2本の試験片についての平均である。表に示すように、ヘリウム濃度が3at.ppmの試料でヘリウム注入温度が573±50Kと1073±20Kの場合を比べると強度および伸びには有意差は認められなかった。均一伸びでは573±50Kでヘリウム注入した5%予ひずみ材が他に比べて

表5 ヘリウム注入した316鋼の処理条件と引張試験結果

ヘリウム濃度 (at.ppm)	ヘリウム注入 温度 (K)	前処理	ヘリウム注入後 時効処理条件	0.2%降伏応力 (MPa)	最大引張強度 (MPa)	均一伸び (%)	全伸び (%)
0	室温	溶体化処理		73	173	25.4	56.0
3	573±50			78	182	26.2	33.3
0	室温	5%予ひずみ		127	182	23.3	52.5
3	573±50			124	189	38.1	48.0
0	1023	溶体化処理		*	*	26.7	60.0
3	1073±20			85	188	23.4	32.2
0	1023	5%予ひずみ		133	192	22.9	50.8
3	1073±20			121	193	22.3	50.4
0	1023	溶体化処理		86	183	23.8	66.1
10	1073±20			86	169	15.9	18.5
0	1023	5%予ひずみ		133	188	19.9	55.2
10	1073±20			119	184	22.4	51.5
0	1023	溶体化処理	1123K 1000時間	104	207	19.4	48.2
6	1123±20			99	191	9.4	11.4
0	1023	5%予ひずみ		116	203	17.0	45.3
6	1123±20			128	199	10.9	14.2
0	1023	溶体化処理	1023K 3000時間	107	199	18.0	40.0
9.4	1073±20			111	191	11.3	13.6
0	1023	5%予ひずみ		126	200	15.5	50.2
9.4	1073±20			127	203	12.8	23.8

試験温度: 1023K, ひずみ速度:  $5 \times 10^{-4}$ s<sup>-1</sup>

\* データなし

非常に大きい値を示した。透過電子顕微鏡による観察ではヘリウム濃度が3at.ppmの試料ではヘリウム気泡は見出せなかった。

図17に溶体化処理材と5%予ひずみ材の伸び値のヘリウム濃度依存性を示す。溶体化処理材では伸びはヘリウム濃度の増加とともに急激に減少するが、5%予ひずみ材ではヘリウム濃度が10at.ppmでも伸びは減少しなかった。1073±20Kでヘリウムを10at.ppm注入した試料を透過電子顕微鏡で観察した結果、写真12に示すように溶体化処理材では粒界上に直径約70nmのヘリウム気泡が見られ、5%予ひずみ材では粒内の転位線上に直径約20nmのヘリウム気泡が見られ、粒界上には小さいヘリウム気泡がごくわずかしか見られなかった。

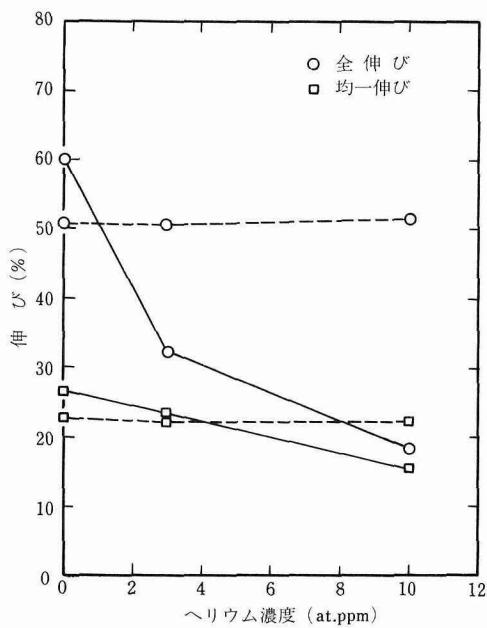


図17 伸び値のヘリウム濃度依存性  
実線：溶体化処理  
破線：5%予ひずみ材

写真13に同じ材料の引張後の破面のSEM写真を示す。溶体化処理材では粒界破面が見られ、5%予ひずみ材では延性破面が見られた。

表5に示すように、ヘリウム注入後、長時間時効処理した材料では5%予ひずみ材も脆化した。写真14にはヘリウム注入後長時間時効処理した試料のSEM写真を示す。時効中に $\sigma$ 相の粗大な析出を生じ、溶体化処理材では粒界上と $\sigma$ 相内部にヘリウム気泡が見られた。 $\sigma$ 相内部のヘリウム気泡は粒界の延長線上にあつた。

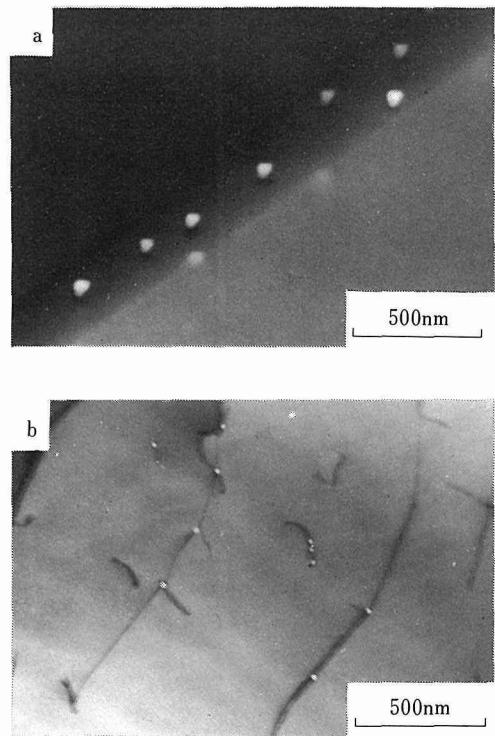


写真12 1073±20Kでヘリウムを10at.ppm注入した試料中のヘリウム気泡  
(a)溶体化処理材 (b)5%予ひずみ材

た。5%予ひずみ材では $\sigma$ 相の界面にヘリウム気泡が見られた。写真15には引張破面のSEM写真を示す。破面上に $\sigma$ 相粒子が見られ、ヘリウム注入していない試料では $\sigma$ 相表面は滑らかであるが、ヘリウムを注入した溶体化処理材では $\sigma$ 相表面に少しヘリウム気泡が見られ、ヘリウムを注入した5%予ひずみ材では $\sigma$ 相表面に多数のヘリウム気泡が密集していた。

### 3.2.3 考 察

従来の室温付近でヘリウム注入した実験の報告では、ヘリウム気泡は結晶粒内に均一に核生成し、成長している。これに対し、本実験で1073±20Kでヘリウム注入した結果ヘリウム気泡は粒界上や転位線上にのみ見られ、結晶粒内に均一に核生成しなかったように見える(写真12)。これは高温のためにヘリウムの拡散係数が大きいことと、低いヘリウム注入速度( $\sim 1\text{at.ppm/h}$ )のために粒内のヘリウム濃度が気泡の核生成に必要な大きさに達しなかったためと考えられる。

図17に示すように5%予ひずみ材ではヘリウム脆化が抑えられた。1073±20Kでヘリウム注入した5%予ひずみ材の場合、この原因は写真12-bに示すように予

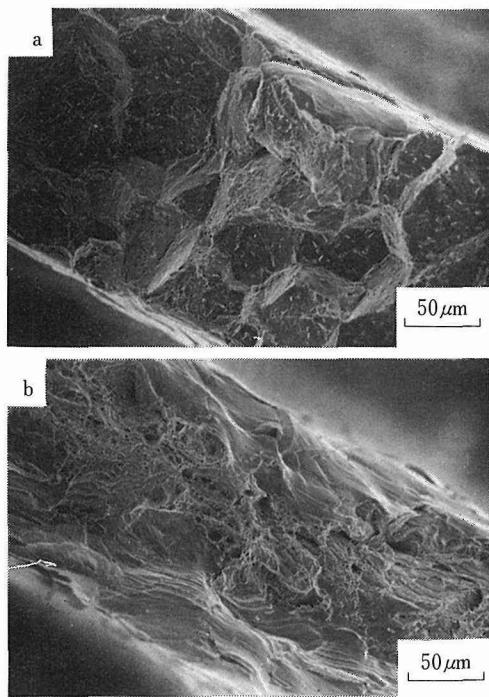


写真13 1073±20 Kでヘリウムを10at.ppm注入した試験片の引張破面  
(a)溶体化処理材 (b)5%予ひずみ材

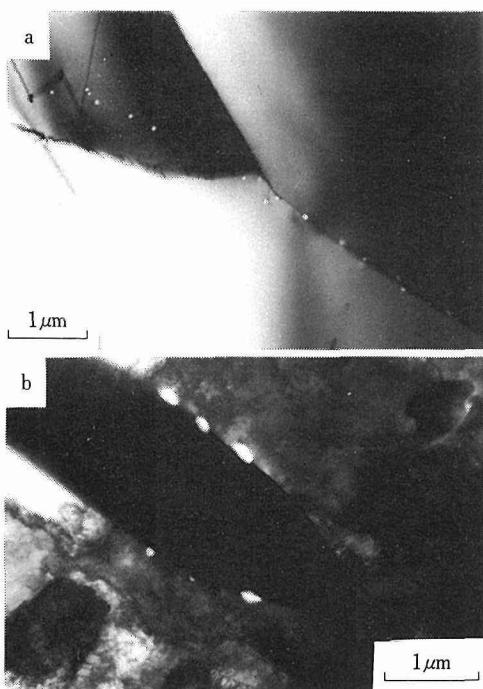
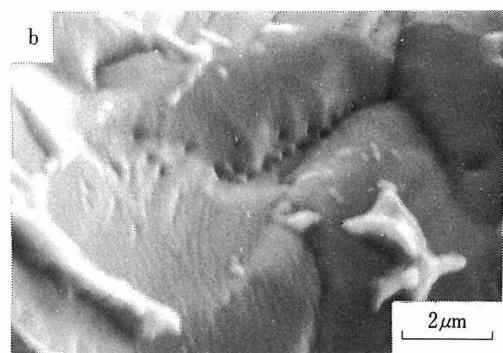
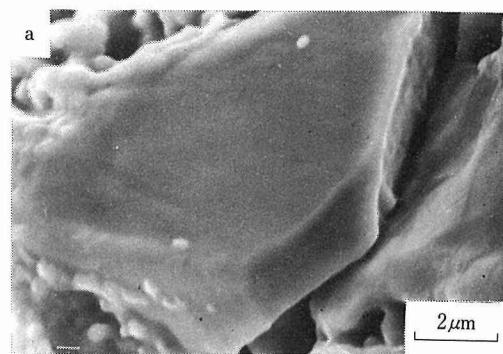


写真14 ヘリウム注入後長時間時効処理した試料中のヘリウム気泡  
(a)溶体化処理材 (b)5%予ひずみ材

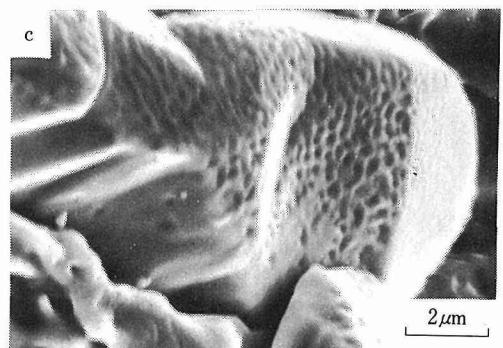


写真15 ヘリウム注入後長時間時効処理した試験片の引張破面上の $\sigma$ 相粒子  
(a)ヘリウム注入していない試験片  
(b)ヘリウム注入した溶体化処理材  
(c)ヘリウム注入した5%予ひずみ材

ひずみにより導入された転位がヘリウムを気泡の形でトラップして粒界へ集まるのを妨げたためと考えられる。このヘリウム気泡は引張試験中にも転位により引きずられて粒界へ集まることはないと示す。図18は、転位がヘリウム気泡を引きずる最大速度を、Gruber<sup>23)</sup>およびNichols<sup>24)</sup>の理論およびSmidt<sup>25)</sup>らの表面拡散係数の測定値を用いて計算したものであ

る。1073±20Kでヘリウム注入した5%予ひずみ材の場合、気泡の径は約20nmであった。図18より引張試験中の気泡の移動距離を求めるとき45nm以下となり気泡はほとんど動かないことがわかる。したがって、転位によって粒界へ集められることはないと考えられる。

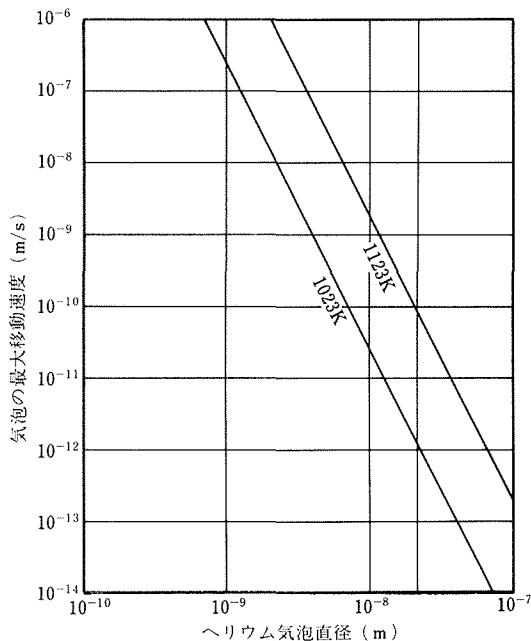


図18 転位によって引きずられるヘリウム気泡の最大速度

表5に示すようにヘリウム注入した5%予ひずみ材が長時間時効後に脆化したのは写真14・bおよび15・cに示すように時効中にヘリウムが $\sigma$ 相界面に集まつたためと考えられる。これは時効中にヘリウム気泡が転位により引きずられたとして説明できる。図18より時効中の気泡の最大移動距離を求めるとき1123Kで1000時間の時効の場合260μm、1023Kで3000時間の時効の場合10μmとなり、これと結晶粒の平均半径(25μm)を比べると気泡は転位に引きずられて $\sigma$ 相界面に集まることができると考えられる。

### 3. 2. 4 小括

316鋼のヘリウム脆化に及ぼす照射温度、5%予ひずみおよびヘリウム注入後の長時間時効処理の影響を調べ、次のようなことがわかった。

(1) 316鋼に1073±20Kでヘリウム注入した結果、溶体化処理材では粒界上に、5%予ひずみ材では転位線上にヘリウム気泡が生成し、粒内のヘリウム気泡の均一核生成は見られなかった。

(2) 溶体化処理材に573±50Kでヘリウムを3at.ppm注入した試料と1073±20Kで注入した試料のヘリウム脆化は同程度であった。

(3) 5%予ひずみによりヘリウム脆化が抑えられた。

(4) 1123Kで1000時間または1023Kで3000時間の時効処理により5%予ひずみのヘリウム脆化抑制効果は消失した。

(5) 長時間時効処理中に $\sigma$ 相の粗大な析出が生じ、5%予ひずみ材では $\sigma$ 相界面にヘリウムが集められて脆化を引き起した。

なお、本研究は理化学研究所サイクロトロン研究室との共同研究として行われた。

## 4. 結 言

本研究は、核融合炉の構造材料、とくに第一壁やブランケット等プラズマや冷却材に相対して厳しい環境にさらされる構造要素の候補材料と期待されているSUS 316ステンレス鋼および各種の高融点金属について、核融合炉環境を模擬した条件下における材料の機械的性質および照射特性に関する基礎データを蓄積し、材料開発に資することを目的として行われたものである。本研究はなお継続中であり、今後解明すべき問題点として機械的性質においては高温高サイクル疲労データの獲得、気体冷却材としてのヘリウム雰囲気の影響、照射損傷においてはブリスターリングが疲労のような表面敏感性の材料特性に及ぼす影響等を検討する予定である。なお、サイクロトロン照射によるヘリウム脆化の検討はFe-Ni-Cr系合金に有効であるが、高Ni合金については別途高速炉用燃料被覆管材料の開発研究の一環として実施の予定である。

## 文 献

- 1) 例え、「核融合研究の進歩と動力炉開発への展望」日本原子力学会、(1976)。
- 2) 長谷川正義、三島良継監修、「原子炉材料ハンドブック」日刊工業、(1977)など。
- 3) R. W. Conn : J. Nucl. Mat., 76&77 (1978) 3.
- 4) S. Blow : J. Brit. Nucl. Energy Soc., 11 (1972) 371.
- 5) R. G. Franck : "Refractory Metal Alloys" Ed. by I. Machlin et al. AIME, (1968) 325.
- 6) W. F. Vogelsang, G. L. Kulcinski, R. G. Lott and T. Y. Sung : Nucl. Tech., 22 (1974) 379.
- 7) D. S. Kopecki, K. M. Ralls and E. Linn Draper, Jr. : Nucl. Tech., 29 (1976) 98.

- 8) H. Shiraishi, K. Furuya and R. Watanabe : *J. Less-Common Metals*, **63** (1979) 147.
- 9) L. S. Jacobson and R. S. Ayre : "Engineering Vibrations with Applications to Structures and Machinery" McGraw-Hill, (1958).
- 10) P. P. Elliott : *Trans. ASM*, **52** (1960) 990.
- 11) L. F. Coffin : *Metall. Trans.*, **3** (1972) 1777.
- 12) H. D. Solomon and L. F. Coffin : "Fatigue at Elevated Temperature", *ASTM, STP 520* (1972) p.112.
- 13) P. Beardmore and P. H. Thornton : *Acta Met.*, **18** (1970) 109.
- 14) V. F. Terent'yev, I. S. Kogan and L. G. Orlov : *Fiz. Metal. Metalloved.*, **41** (1976) 601.
- 15) R. W. Swindeman : "Fatigue at High Temperature", *ASTM STP 459*, (1969) p.31.
- 16) 「核融合炉実験炉第一次予備設計」, 日本原子力研究所, JAERI-M 7300 (1977).
- 17) R. W. Conn and G. L. Kulcinski : *EPRI-ER-368*, vol 2 (1976)
- 18) G. L. Kulcinski and G. A. Emmert : *J. Nucl. Mat.*, **53** (1974) 31.
- 19) M. Kaminsky and S. K. Das : *J. Nucl. Mat.*, **76 & 77** (1978) 256.
- 20) V. M. Gusev, M. I. Guseva, Yu. V. Martynenko, A. N. Mansurova, V. N. Morozov and O. I. Chelnokov : *J. Nucl. Mat.*, **85 & 86** (1979) 1101.
- 21) J. E. Evans : *J. Nucl. Mat.*, **76 & 77** (1978) 228.
- 22) Y. Higashida and K. Kamada : JAERI-memo 7686, Tokai 1978.
- 23) E. E. Gruber : *J. Appl. Phys.*, **28** (1967) 243.
- 24) F. A. Nichols : *J. Nucl. Mat.*, **30** (1969) 143.
- 25) F. A. Smidt, Jr. and A. G. Pieper : *ASTM STP 570*, p.352.

## 研究発表\*

(口頭)

- Mo, Zr を含む Nb 合金の延性-脆性遷移温度と高温引張特性  
永田徳雄, 古屋一夫, 渡辺亮治, 日本金属学会第75回大会 昭和49年11月
- Nb, Nb-1Zr の室温および 700°C における低サイクル疲れ試験  
古屋一夫, 永田徳雄, 渡辺亮治, 日本金属学会第76回大会 昭和50年4月
- SUS 316 鋼の高真空中での低サイクル疲れ試験  
古屋一夫, 永田徳雄, 渡辺亮治, 日本金属学会第79回大会 昭和51年10月
- Nb の真空中残留ガスによる酸化挙動と諸物性の変化  
白石春樹, 古屋一夫, 渡辺亮治, 日本金属学会第79回大会 昭和51年10月
- 高真空中における SUS 316 の高温低サイクル疲れ特性とひずみ速度効果  
古屋一夫, 渡辺亮治, 永田徳雄, 日本鉄鋼協会第94回

- | 大会  | 昭和52年10月 |
|---|----------|
| ○ SUS 316 ステンレス鋼のヘリウム脆化に及ぼす照射温度と予ひずみの影響<br>新野 仁, 白石春樹, 渡辺亮治, 上坪宏道, <sup>†</sup> 河野 功, <sup>†</sup> 四方隆史, 日本金属学会第81回大会 | 昭和52年10月 |
| ○ 核融合炉第1壁材料の疲れ特性( I )<br>永田徳雄, 古屋一夫, 渡辺亮治, 日本原子力学会昭和53年年会   | 昭和53年3月  |
| ○ 焼結モリブデンの低サイクル疲労挙動<br>古屋一夫, 永田徳雄, 渡辺亮治, 日本金属学会第83回大会   | 昭和53年10月 |
| ○ SUS 316 ステンレス鋼のヘリウム脆化に及ぼす照射後時効処理の影響<br>新野 仁, 白石春樹, 渡辺亮治, 上坪宏道, <sup>†</sup> 河野 功, <sup>†</sup> 四方隆史, 日本金属学会第83回大会   | 昭和53年10月 |
| ○ 核融合炉ブランケット構造材料の低サイクル疲れ挙動<br>永田徳雄, 古屋一夫, 渡辺亮治, 第1回核融合炉材料会議 (マイアミ, 米国)  | 1979年1月  |
| ○ 核融合炉材料としてのモリブデンの低サイクル疲労挙動<br>古屋一夫, 永田徳雄, 渡辺亮治, TMS-AIME 年会 (ミルウォーキー, 米国)  | 1979年9月  |
| ○ 核融合炉第1壁材料の疲れ特性( II )<br>永田徳雄, 古屋一夫, 渡辺亮治, 日本原子力学会昭和54年分科会   | 昭和54年10月 |
| ○ 316 ステンレス鋼, V および Mo の He イオン照射による表面損傷の比較<br>新野 仁, 白石春樹, 渡辺亮治, 日本原子力学会昭和54年分科会                                      | 昭和54年10月 |

(誌上)

- Low Cycle Fatigue Behavior of Blanket Structural Materials  
N. Nagata, K. Furuya, R. Watanabe *J. Nucl. Mat.*, **85 & 86** (1979) 839.
- Solute Oxygen Level Change and Ductility Loss of Niobium during Oxydation Process under Vacuum  
H. Shiraishi, K. Furuya, R. Watanabe *J. Less-Common Metals*, **63** (1979) 147.
- Effects of Injection Temperature, 5% Prestrain, and Long Time Aging on the High Temperature mechanical Properties of He Injected 316 SS  
H. Shinno, H. Shiraishi, R. Watanabe *J. Nucl. Mat.*, (to be published)
- Low Cycle Fatigue Properties of Type 316 Stainless Steel in Vacuum  
K. Furuya, N. Nagata, R. Watanabe *J. Nucl. Mat.*, **89** (1980) 372.

\* 本報告に関係するものを掲載。

† 理化学研究所

# 超電導材料に関する研究\*

指定研究

電気磁気材料研究部

太刀川恭治, 田中吉秋, 戸叶一正, 井上廉

川村春樹, 和田仁, 吉田勇二, 伊藤喜久男

関根 久, 黒田恒生, 熊倉浩明, 竹内孝夫

浅野稔久, 飯島安男, 福田佐登志, 木村恵††

昭和43年～54年度

## 要 約

本研究では、省エネルギーや新エネルギー開発等に大きい貢献をする特性の優れた超電導材料の開発を目的として、材料の基礎から製造プロセスの開発、線材の実用化試験まで一貫した研究をおこなった。

まず、Nb-Zr, Nb-Ti など合金超電導材料の長尺線材の加工技術をわが国で最初に開発し、それらの最適処理条件を明らかにした。次いで、特性が優れているが、硬く脆いため塑性加工が不可能な A 15 型超電導化合物材料の線材化法の開発に着手し、まず Cu の触媒作用を利用した表面拡散法を発明し、V<sub>3</sub>Ga テープの線材化に成功した。この V<sub>3</sub>Ga テープは既存の Nb<sub>3</sub>Sn テープよりも 13 T 以上の強磁界で大きい臨界電流をもち、V<sub>3</sub>Ga テープを用いて世界最強の 17.5 T 超電導マグネットが完成され当研究所に設置された。次いで、Cu-Ga 合金と V との固体拡散を利用して V<sub>3</sub>Ga を線材化する複合加工法を発明した。この複合加工法の発明により速い磁界変化に対して安定な V<sub>3</sub>Ga や Nb<sub>3</sub>Sn 極細多芯線の製造が可能となり、安定度と均一度の良い強磁界マグネットが製作できるようになった。さらに複合加工法よりも製法が簡単でしかも機械的特性の改善された化合物線材が得られる in situ 法についても研究を進めた。このような新製造プロセスの開発と同時に、結晶粒度や方位など材料の組織と特性との相関を明らかにし、また第 3 元素添加が V<sub>3</sub>Ga や Nb<sub>3</sub>Sn 線材の特性改善に極めて有効であることを明らかにした。例えば Nb<sub>3</sub>Sn 複合線材では Nb 芯への Hf と Cu-Sn マトリックスへの Ga の同時添加によって臨界磁界が 26 T まで上昇し、強磁界中の臨界電流値の著しい改善が得られた。さらに本研究では V<sub>3</sub>Si, V<sub>3</sub>Ge, Nb<sub>3</sub>Ga など他の A 15 型化合物の拡散による生成についても研究をおこなった。

また、本研究では、V<sub>2</sub>Hf 基の C 15 型化合物が A 15 型実用線材をしのぐ高い臨界磁界をもち、しかも A 15 型ほど硬く脆くなく優れた機械的特性を兼ね備えていることを発見し、さらに V<sub>2</sub>(Hf, Zr) や V<sub>2</sub>(Hf, Nb) が複合加工法等により線材化できることを見出した。V<sub>2</sub>Hf は中性子照射による特性劣化のきわめて少ないことも明らかになっており、将来の核融合炉用マグネット材料として有望視されている。

本研究ではまた、20 K を超える高い臨界温度をもつ Nb<sub>3</sub>Ge 化合物を化学蒸着法により合成することに世界ではじめて成功し、次いでその短尺テープを試作した。また化学蒸着法や融体からの急冷法によって準安定な A 15 型 Nb<sub>3</sub>Si 化合物の生成にも成功した。さらに融体急冷法によって Zr-Rh 系非晶質超電導合金を作製し、その構造と超電導特性ならびに結晶化過程について研究し、非晶質相で高い臨界磁界のえられることを明らかにした。

## 1. 緒 言

† 現在電力中央研究所

†† 現在疲れ試験部

\* 昭和54年度指定研究

「高性能超電導線材の開発研究」を含む

1950 年代後半に臨界温度  $T_c$  や上部臨界磁界  $H_{c2}$  の高い種々の超電導材料が発見されて以来、電力消費なし

に大電流を流したり強磁界を発生出来る超電導線材の応用が注目され、1960年代からその開発に着手された。1960年代には主としてNb-Zr, Nb-Tiなどの合金線材が開発され、1970年代に入り合金材より  $T_c$  や  $H_{c2}$  の高い各種化合物材の開発が盛んになった。その結果まずテープ状の  $Nb_3Sn$  および  $V_3Ga$  化合物が表面拡散法によって開発され、1975年17.5T(テスラ)超電導マグネットが完成された。ついで、きわめて安定性のよい極細多芯形式の化合物線材が複合加工法により開発され、超電導の利用価値が一そう高められた。さらに液体水素中でも超電導性を示す  $Nb_3Ge$  化合物が合成され、高  $T_c$  材料開発のいとぐちが開かれた。

これら超電導材料の研究では、新材料の開発、機械的性質が硬く脆い化合物を細線に加工する新製造プロセスの開発および構造や組織の調整による超電導特性の改善等が課題となる。この研究分野は、金属、物理、電気、化学等の総合技術を必要とするが、とくに材料科学面からの研究で新たな突破口が開ける可能性が強い。

現在、超電導の応用は高効率大型発電機、エネルギー貯蔵、超電導送電などの省エネルギー分野、核融合、MHD発電などの新エネルギー開発分野および磁気浮上列車、超電導加速器、ジョセフソン素子等の新技術開発分野の三つの方向を目指している。1980年代には、これら種々の用途に適した超電導材料が開発されて超電導の本格利用への道が開かれるものと予想され、高性能超電導材料の開発と試験は先導的、基盤的技術として益々重要な役割りを果すであろう。

当研究所では超電導材料の研究の開始は昭和37年度にさかのばるが、本稿では昭和43~54年度の間に行われた研究のうち主要なものの概要を報告する。他の結

果は末尾の誌上発表等に記してある。なお、これまでに線材化された超電導材料の臨界電流密度  $J_c$  の磁界変化を図1に示した。強磁界の発生に実用するためにはなるべく高い磁界まで大きい  $J_c$  を保つことがのぞましい。

## 2. 超電導合金線材の研究

合金系超電導材料のなかでは Nb-Zr 合金は臨界温度、 $T_c$  および上部臨界磁界、 $H_{c2}$  が比較的高く、それぞれ11Kおよび10.5T(テスラ)の値を有しており、Nb-Ti 系合金に先んじて実用化の研究が始められた。本合金系については先に本研究部において Nb-30~60at%Zr の組成範囲の合金を用いて、加工性や超電導特性におよぼす溶解法および加工法などの影響が詳細に検討された。その結果、Nb-Zr 系合金は平衡状態図にある2相( $\beta$ Nb および  $\beta$ Zr)分離領域における変態を利用するとその加工性が向上し、同時に微細に分離した2相界面による磁束線の強いピン止め効果によって臨界電流密度、 $J_c$  が増大することが明らかにされた。

一般に Nb, V, Ta などの高融点金属をベースとする超電導合金線材は線引き加工時に線材とダイスが焼付き易く、通常の湿式線引法で細線に加工することが困難である。一方、超電導マグネット用の巻線材料としては長尺細線に加工でき、且つ長さ方向の欠陥がきわめて小さいことが必要な条件である。従って本研究においてはこのような観点から先に得られた金属組織学的知見を参考にして、この種合金線材の国産化をはかるため実用 Nb-Zr 長尺線材の製造法の確立を目的に研究を実施した。すなわち Nb-25~70at%Zr の範囲の各種合金の長尺線材の製造法および長尺線材の欠陥検査法の研究や製造条件、欠陥の種類と超電導特性の関連等について詳細な研究を行った。

本研究は始めに25, 50および70at%のZrを含む各種の棒状の Nb-Zr 合金試料をアーカ溶解と電子ビーム溶解によって作製し、それぞれの合金試料について一次加工のための処理条件の検討、伸線加工時の線材とダイス間の摩擦係数の測定や引抜力の測定から潤滑剤の選択、ダイス角の決定など加工条件の検討を行い、ついで、加工および熱処理による金属組織や機械的性質の変化と超電導特性の関連について研究し、良い特性を与えるための製造条件を明らかにした。その結果、Nb-Zr 合金線引用の潤滑剤としては黒鉛または  $MoS_2$  が最適であり、これらを線材表面に附着させる方法としては、黒鉛または  $MoS_2$  を水または揮発性溶剤に懸濁させた液中を通すか、懸濁液を線材表面に吹き付け

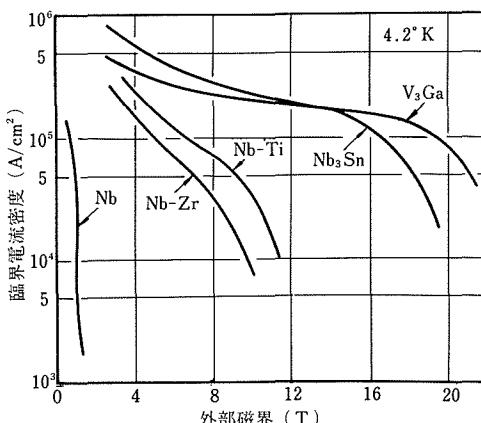


図1 各種実用超電導線材の  $J_c$ -H 特性

た後乾燥して密着被膜をつくるのが良い方法であること、また、引抜力を最小にし線引仕上り面を良好にする最適ダイス角は通常多く使用されている $12^\circ\sim16^\circ$ に比べてやや大きい $18^\circ\sim20^\circ$ であることが判明した。図2に割型ダイスを用いた摩擦係数の測定法の原理を、また、図3には引抜力のダイス角度依存性の結果をそれぞれ示した。一方、 $750^\circ\sim800^\circ\text{C}$ の中間熱処理と加工の繰返しにより2相化した合金は硬度が低下し、加工

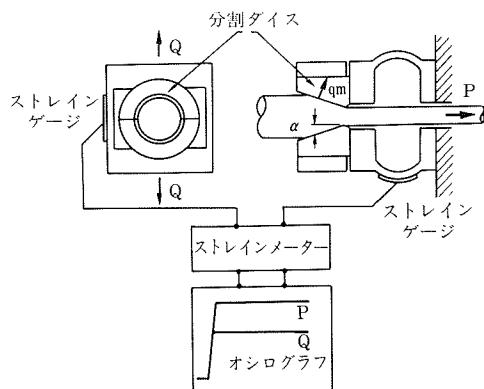


図2 割型ダイスを用いた摩擦係数測定方法

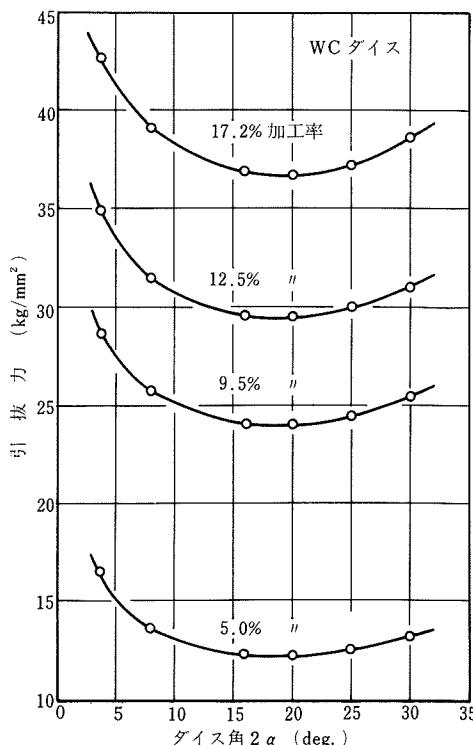


図3 黒鉛潤滑剤を用いた Nb-50 at % Zr 合金線の伸線加工時の引抜力のダイス角依存性

性が向上するとともに微細に分散した2相組織により高い $J_c$ 特性 ( $3.1\text{T}$ で $3\times10^5\text{A/cm}^2$ ) の得られることが確認された。<sup>2)\*</sup>

長尺線材の欠陥の連続的検査法に関しては、表面渦電流法を用いて、線材に人工的に導入した傷と自然傷の検出記号の比較研究やその超電導特性との関連を調べた。この研究の結果、表面渦電流法は Nb-Zr 合金線のクラック等の検出方法として有用であること、また、線材の自然傷による $J_c$ 低下は人工傷の場合よりも大きく、自然傷発生の素地となる金属組織的不均質が線材の $J_c$ 値により深く影響していることが明らかになった。<sup>4)</sup> 本研究の結果、直径 $0.25\text{mm}$ 、長さ $800\text{m}$ の健全な Nb-50 at % Zr 合金線の試作に成功した。さらに試作された Nb-Zr 合金線について加工および熱処理による組織変化と $H_{c2}$ の関連をパルス磁界（発生磁界 $20\text{T}$ 、立上り時間 $10\text{msec}$ ）を用いて研究した。<sup>3)</sup>

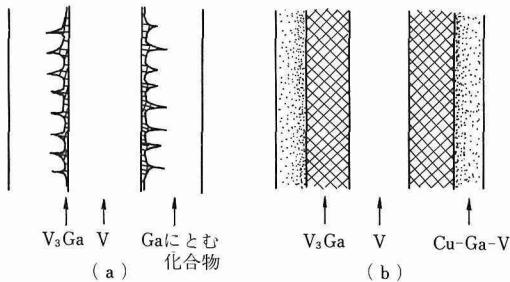
合金系超電導材料では Nb-Zr 合金と Nb-Ti 合金が実用化に成功したが、Nb-Ti 合金の方が $H_{c2}$ がやや高い ( $H_{c2}\simeq11.5\text{T}$ ) ほか、加工性が良いこと、また、軽量であるなどの長所をもっている。本研究においてはこれに第3元素を加えさらに $H_{c2}$ の高い改良合金を開発する目的で Nb-Ti 合金をベースに Hf を添加して $J_c$ および $H_{c2}$ の改良された合金の発明に成功した。（特許2）

### 3. 表面拡散法による $\text{V}_3\text{Ga}$ テープの開発

化合物系超電導材料の中では A15型結晶構造をもつ  $\text{V}_3\text{Ga}$  と  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  がそれぞれ実用化された。これらの化合物材料は  $T_c$ 、 $H_{c2}$  などの超電導特性が合金材より著しくすぐれているが、超電導特性が最良になる化学量論組成を持つと、きわめて硬く脆い材質となるため、合金系材料の場合のような塑性加工による線材化は不可能である。そのため、まず、機械的強度の大きい V や Nb の下地表面に連続した化合物層を生成させる方法が化合物線材の製法として研究開発された。

本方法（表面拡散法）では、はじめテープ状の V 下地表面に低融点 ( $29.7^\circ\text{C}$ ) の Ga を溶融メッキで一様な厚みの皮膜状に被覆し、適当な温度で加熱して V と Ga 間の直接の拡散反応により V 下地表面に  $\text{V}_3\text{Ga}$  層を生成させる方法が試みられた。しかし  $T_c$  の高い特性の良い  $\text{V}_3\text{Ga}$  化合物を得るために、 $800^\circ\text{C}$ 以下の温度域で加熱する必要がある。一方、このような低い温度域では  $\text{V}_3\text{Ga}$  よりも Ga に富む  $\text{V}_3\text{Ga}_2$  と  $\text{VGa}_2$  化合物がは

\*末尾に年代順に誌上発表文献を示した。



(a)V および Ga にとむ化合物間の拡散による  $V_3Ga$  生成  
(b)Cu 添加した場合のV および Ga にとむ化合物間の拡散による  $V_3Ga$  生成 (点は Cu 原子を示す)

図 4(a), (b)  $V_3Ga$  拡散生成に及ぼす Cu 添加の効果。

るかに生成しやすく、 $V_3Ga$  は図 4 a に示すように V 下地から  $V_3Ga_2$  化合物の粒界に侵入してごくわずかしか生成されないことが明らかになった。<sup>6)</sup> この場合に  $V_3Ga$  化合物の生成は実質的に  $V_3Ga_2$  化合物中の Ga の拡散に律速され、 $V_3Ga$  の生成しにくいことは  $V_3Ga_2$  化合物の融点が 1100°C 以上と高く、この化合物がきわめて安定なことと関係が深いと考えられる。ついで、この V と  $V_3Ga_2$  化合物間の拡散反応で  $V_3Ga$  を生成させる場合に Cu を添加すると拡散形態に顕著な変化が生ずることを見出した。すなわち、 $V_3Ga$  層の生成形態が図 4 a のような粒界拡散生成から図 4 b に示すようなバルク拡散生成に顕著に変化し、同時に  $V_3Ga$  層の生成速度が著しく増大する。<sup>7)16)</sup>(特許 4) このことは、Cu が  $V_3Ga_2$  や  $VGa_2$  化合物中にかなりの量固溶しこれらの融点を著しく低下させる実験事実から、Cu 添加による  $V_3Ga_2$  化合物の融点の低下や Cu 固溶に伴い導入される空格子点密度の増加などに起因して  $V_3Ga_2$  化合物層中の Ga の拡散係数が著しく増大したためと考えられる。<sup>7)</sup> 一方、 $V_3Ga$  層中に固溶しうる Cu 量は 0.2 原子% 以下のきわめて少量であるために、 $V_3Ga$  固有の超電導特性の低下は認められない。Cu は  $V_3Ga$  層の生成とともにその外側に押出され、相界面に集積して界面部での拡散反応を著しく促進する。このような Cu の触媒的作用によって 700°C 以下の低い熱処理温度でも  $V_3Ga$  化合物を多量に拡散生成させることができなり、高い  $T_c$  が得られるばかりでなく、低い熱処理温度での生成により微細な結晶粒組織の  $V_3Ga$  化合物層が生成できるため、従来よりも 10 倍以上大きな  $J_c$  値が得られることになり、 $V_3Ga$  化合物の実用化が可能になった。

実用的な長尺  $V_3Ga$  テープの製造は前述の Cu の触媒的効果を利用した表面拡散法により本研究部において

始めて成功した。 $V_3Ga$  テープの製造は次のような工程で行われた。まず、写真 1 に示す連続拡散装置を用いて厚さ約 50  $\mu m$  の V 下地テープを 500°C ~ 600°C に加熱した溶融 Ga 溶浴中を連続的に通しその表面に Ga を被覆し、引続いて約 800°C に加熱した中空管状電気炉中で加熱する。この過程を経た状態では V 下地表面に  $V_3Ga_2$  と  $VGa_2$  層が合計約 10  $\mu m$  の厚さに生成される。ついでこのテープ表面に約 5  $\mu m$  の厚さの Cu 層を連続的にメッキし、650°C ~ 675°C で熱処理を行い  $V_3Ga$  層を生成させる。この場合の  $V_3Ga$  生成反応過程は次のように考えられている。まず表面の Cu が急速に  $VGa_2$  や  $V_3Ga_2$  化合物中に拡散固溶すると同時に化合物中の Ga が Cu 層中に拡散し融点が 700°C ~ 800°C の Cu-Ga-V 3 元合金層に変化する。つづいて V 下地とこの低融点 3 元合金間の拡散反応によって  $V_3Ga$  層が生成される。Cu はテープ表面にメッキする代りに溶融 Ga 中に添加しても同様な効果が得られる。本製法でつくられた実用  $V_3Ga$  テープの写真を写真 2 に示す。このテープの断面は下地 V の周囲に約 10  $\mu m$  の均一な厚みの  $V_3Ga$  化合物層が生成されており、その外側に Cu-Ga

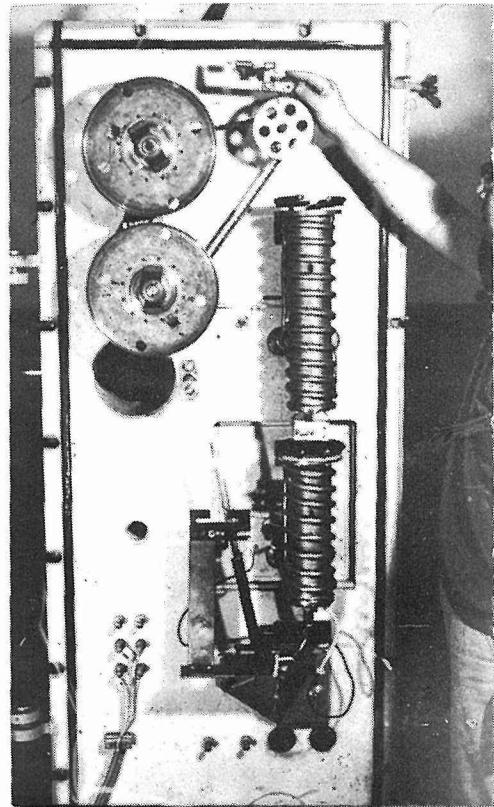


写真 1  $V_3Ga$  テープを製造するのに用いた連続拡散装置

写真2 V<sub>3</sub>Ga テープ (幅10mm, 厚さ0.13mm)

合金層、さらにその外側に超電導電流の安定化のための25μmの厚みのCu箔がハンダ付けされた構造になっており、全体の厚さは130μmである。実用的なV<sub>3</sub>Gaテープの超電導特性値としては、T<sub>c</sub>が15.2K、H<sub>c2</sub>が4.2Kの温度において約22T、J<sub>c</sub>は4.2K、18Tで約1×10<sup>5</sup>A/cm<sup>2</sup>である。<sup>5)</sup>

表面拡散法により本研究部において試作したV<sub>3</sub>Gaテープについては、始め短尺試料を用いて22Tまでの強磁界中のJ<sub>c</sub>特性の測定を行い、<sup>5)</sup>ついで長さ約100mのテープを卷いて試作したコイルを用いて、実用化のために必要な巻き試験<sup>10)</sup>や18.7Tまでの磁界中のJ<sub>c</sub>の測定試験を実施した。<sup>25)</sup>さらにこれらの中間的試験に加えて並行して進められた新技術開発事業団を介しての民間企業によるV<sub>3</sub>Gaテープの安定化の研究、小型マグネットの試作試験等の結果により、V<sub>3</sub>Gaテープの実用性が実証された。

V<sub>3</sub>GaテープとNb<sub>3</sub>SnテープのJ<sub>c</sub>—H(磁界)曲線(リニヤースケールで表した場合)を較べるとNb<sub>3</sub>SnではJ<sub>c</sub>は磁界増加に対して下に凸になるが、V<sub>3</sub>Gaでは逆に上に凸になる。このため両者のH<sub>c2</sub>は4.2Kで21—22Tとほとんど同じ値であるのに拘らずV<sub>3</sub>Gaの方が強磁界(約13T以上)中でNb<sub>3</sub>SnよりもJ<sub>c</sub>値がかなり高くなる。このことからV<sub>3</sub>GaテープはNb<sub>3</sub>Snテープよりもより強磁界用に適した線材といえる。

従来Nb<sub>3</sub>Snテープを用いた物性研究用の、有効内径25~50mm程度の超電導マグネットは世界各国で数10台作られており、それらの中心発生磁界は10~15Tのものが多かった。V<sub>3</sub>Gaテープのすぐれた強磁界特性が明らかにされた時点で、本V<sub>3</sub>Gaテープを用いた強磁界マグネットの製作が現実的になった。その後、本

研究所において17.5T超電導マグネットの建設計画が具体化され、昭和48年度から3ヶ年計画で製作が開始され昭和51年2月に完成し本研究所筑波支所に設置された。本マグネットは超電導マグネットによる磁界発生では世界最高の17.7Tを達成しており、その後今日まで順調に稼動し、超電導線材の強磁界特性の測定等に有効に使用されている。<sup>48)</sup>

本超電導マグネットの本体を写真3に示したが、外層マグネットおよび内層マグネットの2重構造になっており、外層マグネットはNb<sub>3</sub>Sn超電導テープをパンケーキ状に巻き60個つみ重ねて作られ、単独で使用すると直径160mmの空間に13.5Tの磁界を発生できる。内層マグネットは20個のV<sub>3</sub>Gaテープパンケーキをつみ重ねて作られ、外層マグネットの中に挿入されて、直径31mmの空間に外層と合せて17.5Tの磁界を発生できる。この時の励磁電流および蓄積エネルギーは外層マグネットについては337A、1.8MJ、また、内層マグネットについては163A、13KJで、蓄積エネルギーもこれまでに製作された13T以上の強磁界超電導マグネットの中で最大である。外層マグネットにNb<sub>3</sub>Snテープを使用したのは13T程度までの磁界発生にはV<sub>3</sub>Gaテープより経済的なためである。マグネットの保護

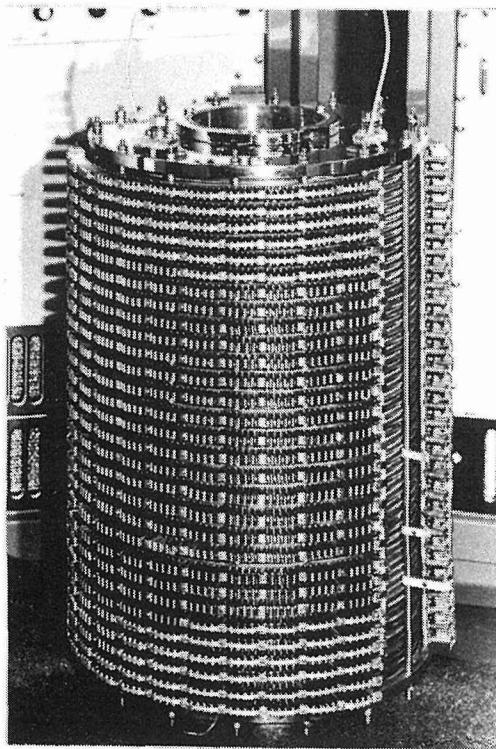


写真3 17.5 T 超電導強磁界マグネット本体

方式は、外層マグネットについては各ダブルパンケイキ毎にステンレス板のシャント抵抗を取付け、また、内層マグネットについてはその回路に直列に外部保護抵抗を接続し、それぞれクエンチ（常電導復帰現象）時の蓄積エネルギーの安全な吸収を計るように考えられている。最高磁界の発生に必要とする安全な初励磁時間は約100分間、再励磁所要時間は約80分間である。本超電導マグネットの冷却は、クライオスタット中のマグネット本体を液体窒素の間接冷却で約200Kに冷却後、クライオスタットと2台の冷凍機（20K運転で746Wの冷凍能力を有する）を冷凍管で接続し、約6時間の冷凍運転で約10Kまで冷却する。その後液体ヘリウムを移送しマグネット本体を液体ヘリウム中に浸漬冷却する。液体ヘリウム蒸発量は通電時および非通電時にそれぞれ4.5ℓ/hrおよび1.5ℓ/hrであり、蒸発したヘリウムガスは回収、精製、再使用される。17.5Tマグネット、2台のヘリウム冷凍液化機および500ℓ液化ヘリウムコンテナー等本超電導強磁界マグネットシステムの全景を写真4に示す。

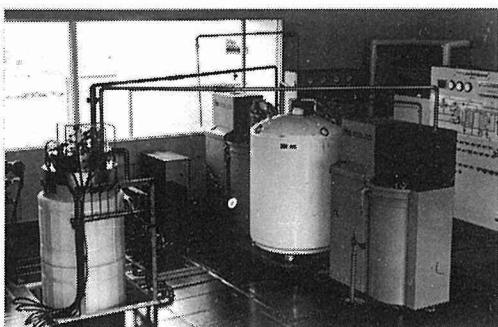


写真4 17.5T超電導強磁界マグネットシステムの全景

表面拡散法で製造したV<sub>3</sub>Gaテープについては超電導電ケーブルやその他の応用も考えられ、その基礎的研究の一部として種々の条件で作製したV<sub>3</sub>Gaテープの交流損失の測定も行われている。<sup>42)</sup>

#### 4. 複合加工法によるV<sub>3</sub>Ga線材の開発

機械的に硬く脆いA15化合物の超電導線材の製法としては、表面拡散法のつぎに複合加工法が開発された。<sup>9)</sup>（特許4）V<sub>3</sub>Gaの複合加工法は前章のCuの拡散促進効果を利用した表面拡散法の延長として発明されたものである。表面拡散法で製造したV<sub>3</sub>Gaテープの断面構造は、中央の下地Vと外層のCu-Ga合金（Ga濃度が約13原子%以下）との界面にV<sub>3</sub>Ga化合物層が生成した構造になっている。V<sub>3</sub>Gaの複合加工法はこの

外層のCu-Ga合金のGa濃度を高めるとVとの間にV<sub>3</sub>Gaが拡散生成されることを利用した製法である。

複合加工法を用いると従来の表面拡散法によってはむずかしい断面構造の長尺線材、たとえば極細多芯形式の線材や中空導体を製造できる。現在広く利用されているNb-Ti合金線材の大部分が細い多数のフィラメント状の超電導線をCuなどの良伝導金属に埋込んだいわゆる極細多芯線であるが、極細多芯線はテープよりも超電導状態がはるかに安定できわめて速い磁界変化が可能であり、実用的価値が高い。V<sub>3</sub>GaやNb<sub>3</sub>Sn化合物の極細多芯線はNb-Ti合金に較べて2倍程度高いT<sub>c</sub>、H<sub>c2</sub>およびJ<sub>c</sub>を持つので、これらを用いると超電導の利用を容易にするとともに各種超電導機器の性能を著しく高められる。実際に、化合物極細多芯線の開発は、核融合炉などの大型強磁界マグネットや大型超電導発電機など先端的な超電導応用の実現に道をひらき、最近の超電導線材開発の主流となっている。

V<sub>3</sub>Gaの複合加工法の概略は次の通りである。まず、15~20 at %のGa濃度のCu-Ga固溶合金体を溶製し、その中に多数のV芯を挿入してV芯とCu-Ga合金マトリックスの複合体を作製する。ついでこの複合体を押出しと線引き加工により細線に加工した後、600°C~650°Cで熱処理を行ってV芯の周囲にV<sub>3</sub>Ga層を生成させる。ここでCu-Ga合金はGa濃度が20 at %以下であれば常温でも容易に加工できる。この複合体の熱処理によって、図5のV<sub>3</sub>Gaテープ断面のXMA線走査分析図<sup>17)</sup>に示すように、Cu-Ga合金マトリックス中のGaのみがV芯と選択的に反応しV<sub>3</sub>Ga層が生成される。なお、Cu-Ga合金中のGa濃度が約40at %を越

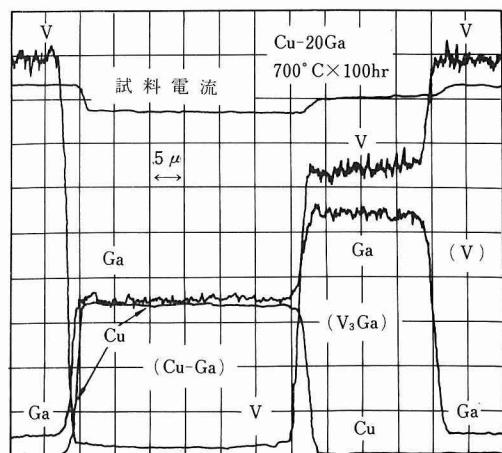


図5 複合加工法で作製されたV<sub>3</sub>Ga線材断面のXMA線走査分析図

えると  $V_3Ga$  以外の Ga に富む化合物も生成されるようになる。Cu は  $V_3Ga$  層中にはほとんど固溶しないので前述したように  $V_3Ga$  の超電導特性を劣化させず、Cu は Ga 供給のための加工容易な母金属として、また、 $V_3Ga$  化合物の生成促進金属として働く。

複合加工法で作製した  $V_3Ga$  の超電導特性 ( $T_c$ ,  $H_{c2}$ ,  $J_c$  等) および生成される  $V_3Ga$  層厚、結晶組織などは Cu-Ga 合金組成や熱処理条件等の製造条件に著しく依存する。<sup>44)~46)</sup>  $V_3Ga$  層の厚さは通常 Cu-Ga マトリックス中の Ga 濃度が高く、熱処理温度が高いほど厚く生成される。図 6 に種々の Ga 濃度のマトリックス合金を用いて生成される  $V_3Ga$  層厚の熱処理時間に対する依存性を示す。<sup>44)</sup>  $V_3Ga$  層厚は熱処理の短時間側では時間の  $1/2$  乗に比例して増加する。また、超電導特性については、 $T_c$  が  $15.1K$  で表面拡散テープで得られる値と同等であるが、 $H_{c2}$  は  $4.2K$  で最高  $20.8T$  で表面拡散テープの値より  $0.5\sim1.0T$  低い。<sup>45)</sup> 一方、 $J_c$  については  $V_3Ga$  の結晶粒度に敏感な特性で、複合加工法で生成した  $V_3Ga$  については結晶粒サイズの逆数に比例して増加するので、<sup>46)</sup>  $J_c$  を上げるために低い熱処理温度で短時間の熱処理を行い、微細な結晶粒を生成させると効果的である。得られている強磁界中の最高の  $J_c$  値は  $4.2K$ 、 $17T$  の磁界中で  $1.3\times10^5A/cm^2$  で表面拡散テープの値と同じである。複合加工法で  $V_3Ga$  線材を製造する場合、実用的には超電導特性と複合材の加工性を考慮して、 $18\sim20$  at % の Ga 濃度の Cu-Ga 合金マトリックスが用いられ、また、熱処理条件として  $600^\circ C\sim650^\circ C$  で約 100 時間が選択されている。なお、複合加工法で作製した  $V_3Ga$  テープでは外部磁界の増加に対して  $J_c$  値がある磁界値附近で極大を示すいわゆるピーク効果が現われる。<sup>18)</sup> ピーク効果は熱処理条件

に依存し、通常高温で長時間の熱処理を行った結晶粒の粗大化した試料で現われる。 $V_3Ga$  のピーク効果の原因は明らかではないが、低磁界で有効な結晶粒界以外に、高磁界で有効に働くある種のピン止め点、たとえば A 15 化合物の  $V_3Si$ ,  $Nb_3Sn$  や  $V_3Ga$  などで認められている低温でのマルテンサイト変態に伴うラメラ一面によるピン止め効果などに関係している可能性もある。<sup>8) 46)</sup>

複合加工法により製造される実用的な極細多芯線も新技術開発事業団を介して、すでに国内企業によって製造市販され、Nb-Ti 合金の極細多芯線マグネットと組合せた強磁界高安定度の超電導マグネットが作られている。写真 5 に  $V_3Ga$  極細多芯線の断面構造の例を示す。この線材は 55 本の超電導フィラメント (太さ約  $10\mu m$ ) が埋込まれた 6 本の  $V_3Ga$  多芯線 (外径  $0.12mm$ ) が中央の補強のためのタンゲステン線のまわりによじられており、さらに線同志の結合と安定化のためにインジウムを浸没させてある。<sup>28)</sup> この種の極細多芯線はきわめて速い磁界変化に対しても高い安定性を示す。この線材を巻いて作った小コイルについて  $I_c$  の安定性を研究した結果、図 7 に示すように Nb-Ti 極細多芯線よりもすぐれた安定性を示し、 $20T/sec$  の大きな磁界変化速度に対しても  $I_c$  の低下は認められない。<sup>32)</sup>

写真 5 に示す  $V_3Ga$  極細多芯線と Nb-Ti 極細多芯線を用いて昭和 50 年 3 月、 $10T$  の高安定度超電導マグネットが製作されている。このマグネットは高速の励磁が可能なほか、磁界変化時にフラックスジャンプ、磁気履歴等の現象が全く認められない。 $V_3Ga$  および Nb-Ti 極細多芯線の組み合せにより、昭和 55 年 3 月、 $13T$  高安定超電導マグネットが作られた。この超電導マグネットには太さ約  $6\mu m$  の  $V_3Ga$  フィラメント 2500

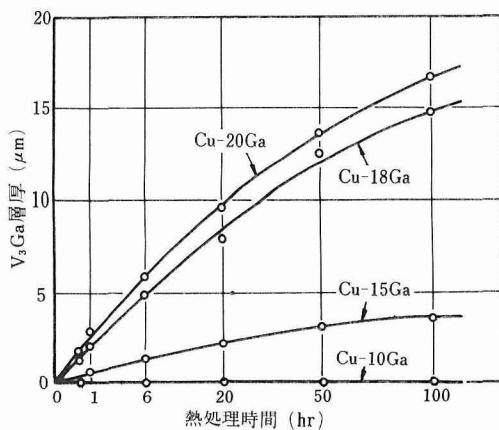


図 6 複合加工法で生成される  $V_3Ga$  の層厚の熱処理時間依存性

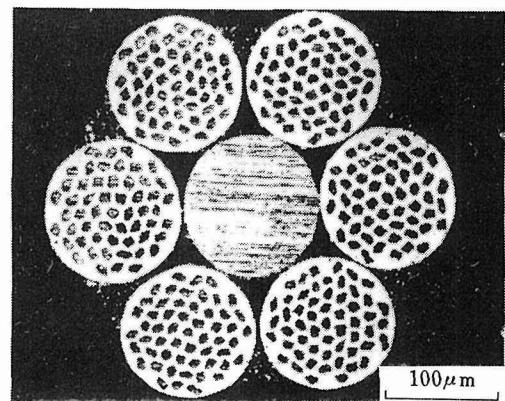


写真 5  $V_3Ga$  極細多芯線の断面写真  
(最外径  $0.36mm$ , 芯数  $55\times 6$ )

本余りを内蔵する断面寸法幅5.0mm厚さ0.16mmのV<sub>3</sub>Ga極細多芯テープが使われ、その電流容量は写真5に

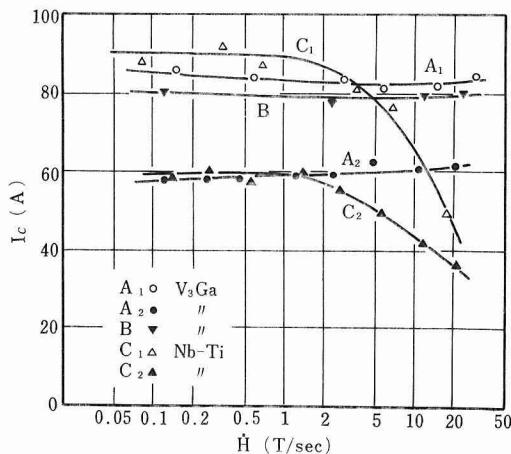


図7 V<sub>3</sub>Ga および Nb-Ti 極細多芯線の  $J_c$  の磁界変化速度依存性。

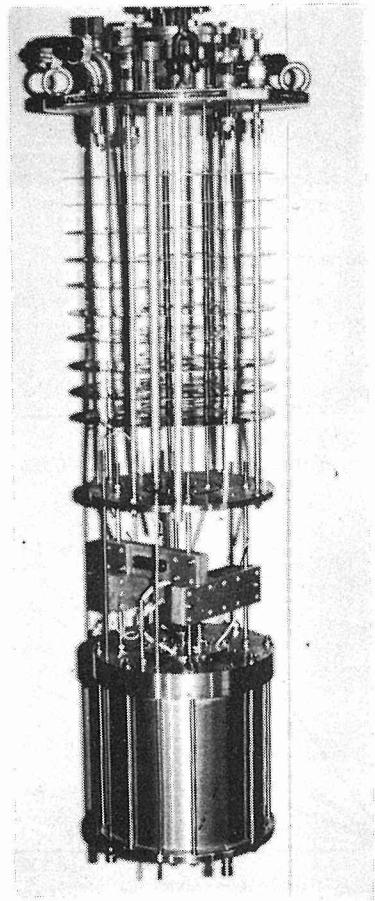


写真6 V<sub>3</sub>Ga 極細多芯線を用いた 13T 高安定度超電導マグネット

示したより線材の6倍程度大きい。この線材は一次加工の押出し及び伸線加工により適当な線径に加工したV/Cu-Ga合金多芯線を束ねて大口径のCuパイプにはめ込み、再押出し、伸線加工および平ロール加工を繰返して作られる。Cuパイプの内側には、Cuの純度を維持しつつ拡散によるCu-Ga合金中のGa濃度低下を防止する目的でNbの拡散障壁が挿入されている。写真6に13T高安定度超電導マグネットの外観を示した。このマグネットも急激な電磁気的変化に対してもきわめて安定で、13Tの励磁状態で電源入力を切ってもクエンチしないのできわめて安全に使用することが出来る。このように化合物極細多芯線は安定性がすぐれ速い磁界変化に耐えられ、また、均一度のよい磁界の発生も可能なので、今後各種の強磁界超電導マグネットに広く使用されるであろう。

## 5. 複合加工 A15型 V<sub>3</sub>Ga および Nb<sub>3</sub>Sn 化合物線材の特性改善

複合加工法によるV<sub>3</sub>GaあるいはNb<sub>3</sub>Sn線材の製造に関しては、 $H_{c2}$ の改善や強磁界中の $J_c$ 特性の向上を目指して芯材やマトリックス合金に少量の元素を添加する影響が研究された。例えばV<sub>3</sub>Gaについてみると、Cu-GaマトリックスへAlを添加するとV<sub>3</sub>Ga化合物層の生成を促進するとともに $J_c$ を向上させるので線材断面積あたりの電流密度を高めることができる。<sup>43)</sup> また、Al添加によりマトリックス中のGa濃度を低下し得る効果があり、高価なGaを減らせて線材コストを安くできる。また、Cu-Gaマトリックスへの0.3~0.5 at %のMg添加は低磁界から高磁界までにわたり $J_c$ 特性を大幅に向上させ同時に $H_{c2}$ を0.5~1T上昇させる。<sup>69)</sup> Mg添加はV<sub>3</sub>Ga層の生成促進に対しても有効である。これらのMgまたはAlの添加はV<sub>3</sub>Ga結晶粒を微細化する働きがあり、そのため $J_c$ が増大すると考えられる。一方V芯へ3~6 at %のGaを添加すると $H_{c2}$ が約2T上昇する。<sup>69)</sup> 次にV芯に3~6 at %のGaを、また、Cu-Gaマトリックスに0.3~0.5 at %のMgを同時に添加すると、前述のそれぞれの効果が合せて現われ $H_{c2}$ と $J_c$ の顕著な増大が達成される。図8にこの組み合せの添加を行ったテープ試料の代表的なH-I<sub>c</sub>およびH-J<sub>c</sub>曲線を示す。図から明らかかなように、V<sub>3</sub>Ga層が5~10μm生成された試料において4.2K、20Tの磁界中で $1 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>以上の大きな $J_c$ 値が得られている。<sup>69)</sup> この値は無添加のものに比べ1桁以上大きい。これらの結果からこの組み合せの添加によって製造したV<sub>3</sub>Ga極細多芯線は従来のものよりは

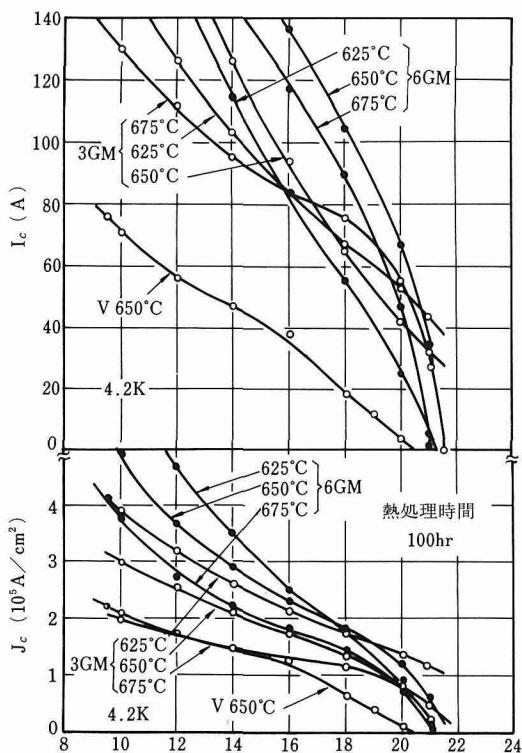


図 8 種々の温度で熱処理した V-3Ga/Cu-19Ga-0.5Mg (3GM) および V-6Ga/Cu-19Ga-0.5Mg (6GM) 複合加工線材の  $I_c$  および  $J_c$  の磁界依存性。なお、(V)は無添加の V/Cu-19Ga 線材。

るかにすぐれた強磁界特性が期待される。

$Nb_3Sn$  は  $V_3Ga$  とほぼ同じ  $H_{c2}$  を持っているが前述のように  $J_c$ -H 曲線が  $V_3Ga$  とは逆に磁界に対して下に凸となり、強磁界で  $J_c$  が急激に低下し 12T 以上の磁界発生が困難なことが欠点である。強磁界中の  $J_c$  を改良するためには  $H_{c2}$  と  $J_c$  を同時に高めることが必要であり、 $H_{c2}$  を高めるには  $T_c$  を高めるか、あるいは  $T_c$  や  $H_{c2}$  を下げるようにして常電導比抵抗 ( $\rho_n$ ) を高める処理を施すことが有効である。このような目的のために、 $Nb_3Sn$  の複合加工線材についても前述の  $V_3Ga$  の場合と同様の種々の元素添加の効果が研究された。 $Nb_3Sn$  は  $V_3Ga$  に比べて原料費が安いため  $Nb-Ti$  合金の次に使用される化合物線材の候補材料と考えられており、その強磁界特性の改良は実用上きわめて重要である。

$Nb_3Sn$  化合物は複合加工法では通常 Sn 濃度が約 7 at % の Cu-Sn 合金マトリックスと Nb 芯の複合材を用いて作られる。添加元素の効果例についてみると、まず、マトリックスに少量の Mg を添加すると  $V_3Ga$

の場合と同様、結晶粒の著しい微細化と化合物層生成速度の 2 倍近い促進効果が認められる。<sup>62)</sup> 写真 7 に Cu-6 at % Sn マトリックスに 0.5 at % の Mg を添加した試料の  $Nb_3Sn$  層破面の走査電顕写真を示すが、Mg 添加により著しい結晶粒の微細化がえられることがわかる。結晶粒の微細化は  $J_c$  の増大と粒界拡散の促進による  $Nb_3Sn$  層生成の促進をもたらすので  $J_c$  特性が大幅に改善される。<sup>62)</sup> 次に Nb 芯への Hf 添加および Nb 芯へ Hf を、また、マトリックスへ Ga を同時添加した時の効果について研究された。<sup>65)</sup> 図 9 に Nb 芯組成および Cu-Sn マトリックス組成の異なる種々の複合加工单芯テープの  $Nb_3Sn$  層厚の熱処理時間依存性を示す。図から Nb 芯への Hf 添加は  $Nb_3Sn$  生成を促進し、他方、Cu-Sn マトリックス中の Sn を Ga で置換すると  $Nb_3Sn$  生成は抑制されることがわかる。生成される  $Nb_3Sn$  結晶粒組織におよぼす添加の影響をみ

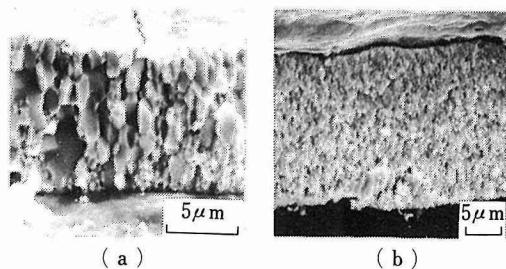


写真 7  $Nb_3Sn$  化合物破面の走査電顕写真

- (a) Cu-6 at % Sn マトリックスを用いた場合
- (b) 0.5 at % の Mg を Cu-6 Sn マトリックスに添加した場合

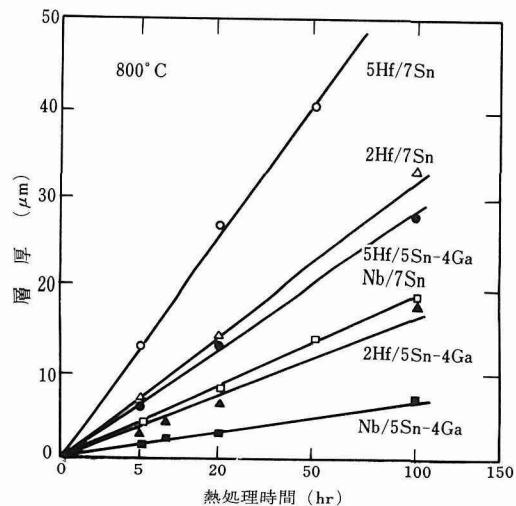


図 9 Hf および Ga を添加した複合加工  $Nb_3Sn$  線材の 800°C における  $Nb_3Sn$  層厚の時間変化。

ると、SEM による破面観察から Hf 添加試料では化合物層全体の結晶粒が一様に微細化され、他方、Ga 添加試料では結晶粒は逆に粗大化する傾向が明らかである。添加元素の分布状態を XMA で調べてみたところ 800 °C で 100 時間の熱処理を行った Nb-2 at % Hf/Cu-5 at % Sn-4 at % Ga 複合加工テープでは、Nb<sub>3</sub>Sn 層内に Hf が 0.6 at % と Ga が 1.5 at % 一様に分布した。つぎに、超電導特性に対する効果をみると、Hf および Ga の単独の添加ではともに  $T_c$  を 0.4~0.5 K,  $H_{c2}$  を 2~4 T 上昇させる効果がある。これらの元素をそれぞれ Nb 芯と Cu-Sn マトリックスに添加する同時添加の場合には  $T_c$  を 0.6~0.9 K,  $H_{c2}$  を 6~7 T と大幅に上昇させる効果が得られる。Nb-5 at % Hf/Cu-5 at % Sn-4 at % Ga および Nb-5 at % Hf/Cu-3 at % Sn-9 at % Ga の複合材を 800°C で 20 時間の熱処理を行って 4.2 K の  $H_{c2}$  値として 25~26 T が達成されている。図 10 には Nb 芯および Cu-Sn マトリックス組成の異なる試料の  $I_c$ -H 曲線を示すが、 $I_c$ -H 曲線は Hf または Ga 添加によってそれぞれ異なる変化を示す。すなわち、Nb 芯への Hf 添加は無添加試料の曲線をそのままの形で  $H_{c2}$  の上昇分だけ高磁界側へシフトする効果を持つ。一方、マトリックスに Ga を添加すると  $I_c$ -H 曲線の形が変わり、12 T 以上の磁界中では従来とは全く逆に V<sub>3</sub> Ga のように上に凸な形になる。Hf および Ga を同時に添加した試料の  $J_c$  値としては 4.2 K, 17 T の磁界中で  $1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  以上の値が得られた。Hf と Ga の同時

添加は Nb<sub>3</sub>Sn の強磁界中の  $J_c$  特性を大幅に改良し、Nb<sub>3</sub>Sn 複合加工線材の発生可能な磁界を 5 T 以上高める点で、現在までに試みられた中で最も効果的である。一方、このような効果をもたらす機構の解明は興味ある問題であるとともに、今後より効果的な特性改善の方法を探索する上からも重要である。なお、Hf および Ga 添加により Nb<sub>3</sub>Sn 線材の応力に対する  $I_c$  劣化が小さくなるいわゆる応力特性の改善も認められ、近く発表する予定である。

Nb<sub>3</sub>Sn および V<sub>3</sub>Ga 極細多芯線材は、従来、Nb-Ti 合金線材が使われている分野においても次第に多く使われる傾向にある。これら化合物線材の強磁界特性の改善は 20 T 級の高安定度小型強磁界マグネットの製作を可能にするとともに、核融合炉用等の大型超電導マグネットにおいて強磁界を十分な余裕をもって発生することが出来、機器の性能向上に役立つ所が大きい。

A 15 型複合加工化合物線材の特性改善の他の方向として、製造法の改良による線材の機械的特性の改善がある。この目的で本研究では化合物極細多芯線を作製する新たな方法として、複合加工法よりも製法が簡単で機械的特性の改善が得られる in situ 法は Cu-V-Ga あるいは Cu-Nb-Sn 三元合金を直接溶解したのち線あるいはテープ状に強加工して熱処理し、V<sub>3</sub>Ga あるいは Nb<sub>3</sub>Sn 超電導化合物の不連続な極細纖維を Cu 合金マトリックス中に多数分散生成させる方法である。このような不連続化合物纖維が超電導性を示す理由として超電導近接効果や纖維同志の部分的接触も考えられるが、纖維が十分細長く、また密に分布しているときは纖維間の常電導部を介して電流が流れても線材全体としての抵抗は実用上問題にならない程小さい。

本研究では強磁界特性の優れた in situ 線材の開発を目的として、Cu-V-Ga 三元合金の超電導特性について詳細な研究をおこなった。写真 8(a) はアーカ溶解で溶製した Cu-V-Ga (V+Ga < 30 at %) 合金インゴットの組織で、Cu-Ga 合金マトリックス中に V デンドライト粒子が細かく分散している。このインゴットを、圧延、線引きなどにより細線に加工すると、写真 8(b) のように V が纖維状に配列する。これを 400~600°C で熱処理すると複合加工法と同様な原理で V<sub>3</sub>Ga フィラメントが生成される。このようにして得た V<sub>3</sub>Ga in situ 線の  $T_c$  は 14.8 K、また、overall  $J_c$  は 12 T, 4.2 K で約  $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  であった。この in situ 線材に引張応力を加えた場合の  $I_c$  値の変化を測定した結果では、その  $I_c$  劣化は約 1 % 歪で開始し、この値は单芯の V<sub>3</sub>Ga 複合加工線材の約 0.5 % 歪と比較すると格段に大き

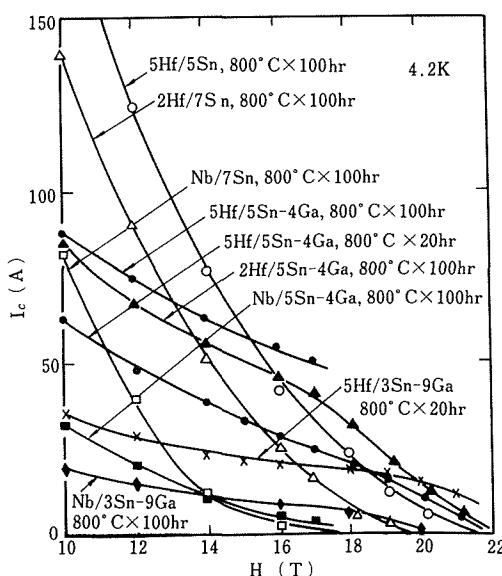


図 10 Hf および Ga を添加した Nb<sub>3</sub>Sn 複合加工線材の  $I_c$  の磁界依存性。

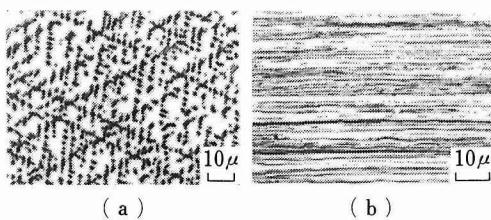


写真 8

- (a) Cu-V-Ga 三元合金の溶解後の組織 (黒い相が V, 白い相が Cu-Ga の合金)  
 (b) Cu-V-Ga 三元合金の加工後の断面組織

い。また, *in situ* 線材の  $I_c$  劣化はゆるやかで, 荷重を取り除いたときに可逆的に回復する特徴をもつ。このように *in situ* 線材は歪による特性劣化が極めて少ないことが実証され, 電気機械等の特殊形状のマグネット線材として有望であり, 今後さらにその特性改善, 長尺線試作などの研究を進める予定である。

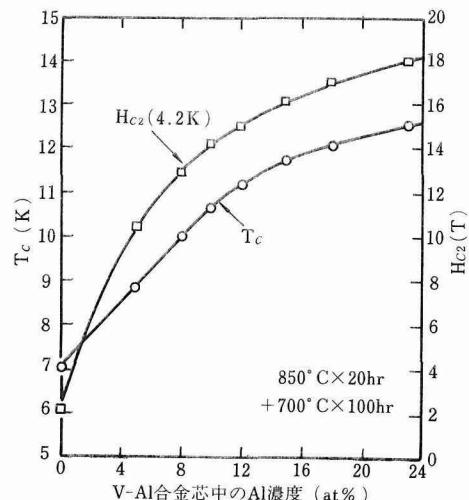
## 6. その他の A15型化合物の研究

前述したように, 表面拡散法および複合加工法などによって  $V_3Ga$  と  $Nb_3Sn$  の A15型化合物線材が作製され, すでに超電導強磁界マグネットの巻線材として実用されている。A15型化合物の中には  $V_3Ga$ ,  $Nb_3Sn$  以外にも超電導特性の優れた化合物が数多くあり, 実用化が望まれている。本研究では複合加工法, 拡散法, 蒸着法などによるこれら新しいA15型化合物線材の作製を試みた。

複合加工法を  $V_3Ga$ ,  $Nb_3Sn$  以外の種々のA15型化合物について試みた結果では,  $V_3Si$  と  $V_3Ge$  化合物がV芯とそれぞれ Cu-Si および Cu-Ge 合金マトリックスとの反応によって生じることを明らかにした。<sup>17, 19, 51)</sup> しかしこれら  $V/Cu-Si$ ,  $V/Cu-Ge$  の拡散反応では A15相のほかに  $V_5Si_3$ ,  $V_5Ge_3$  の  $\sigma$ 相が同時に生成される。 $V/Cu-Si$  で A15相と  $\sigma$ 相の占める割合は後者の方が大きく数倍の厚みをもつ。 $V/Cu-Ge$  では熱処理温度に依存し, 温度が高くなる程 A15相の割合が大きくなり, 850°C以上ではむしろ A15相の方が厚くなる。XMA分析によれば, Cu原子は A15相と  $\sigma$ 相のどちらにも固溶しない ( $V_5Ge_3$  にわずかに固溶するが最大3.5 at%と少量である。)  $V$  と Cu-Gaとの反応では Cu が  $V_3Ga_2$  と  $VGa_2$  化合物に多量に固溶して融点を著しく下げるため, 相対的に A15相が安定化され  $V_3Ga$  層のみが生成された。しかし,  $V$  と Cu-Si, および  $V$  と Cu-Ge では Cu が  $\sigma$ 相にほとんど固溶しないため, A15相と同時に  $\sigma$ 相も生成される。複合加工  $V_3Si$  テープの

$T_c$  は 950°C で熱処理したもので 16.2 K を示し, バルク試料とほぼ同じ値が得られた。 $V_3Si$  化合物層の  $J_c$  は 4.2 K, 6 T で約  $1 \times 10^5 A/cm^2$  である。複合加工  $V_3Ge$  の  $T_c$  は 7.1 K が最高で, この値はアーカ溶解で作製したバルク試料の 6.35 K よりもやや高い。

さらに本研究では  $V/Cu-Ge$  複合体の V芯に Alを固溶させた V-Al/Cu-Ge 複合体を拡散させると,  $T_c$  と  $H_{c2}$  が著しく上昇する興味ある結果を得た<sup>59, 70)</sup>。図11 は V芯中の Al濃度の関数として  $T_c$  および  $H_{c2}$  (4.2 K) をプロットしたものであるが, 純 V芯を用いた場合の 7 K と 2 T が,  $V-23$  at% Al 合金芯試料ではそれぞれ 12.5 K と 18 T まで上昇している。このような  $T_c$ ,  $H_{c2}$  の上昇は,  $V_3(Ge\cdot Al)$  三元化合物層の生成によるもので, 三元化による化合物の著しい特性改善の例として注目される。ただしこの試料の場合, 反応層の大部分は二元の  $V_3Ge$  A15相と  $\sigma$ 相で占められる。図11で  $T_c$  と  $H_{c2}$  の上昇を比較すると後者の方が急激に増加しているが, これは Al が  $V_3Ge$  に固溶したために常伝導状態での比抵抗  $\rho_n$  が増加したためと考えられる。

図11 V-Al/Cu-Ge 複合加工超電導線材の  $T_c$  と  $H_{c2}$  (4.2 K)

また  $V_3Si$  については下地バナジウムに有機化合物であるシリコーンを塗付したのち熱処理するきわめて簡便な製法についても研究をおこなった。<sup>21)</sup> シリコーン塗付後 800°C 以上の温度で熱処理をおこなうとシリコーンが分解し, 遊離した Si 原子が下地バナジウムと反応して  $V_3Si$  層が生成される。950°C で 7 時間の熱処理で, 約  $1.5 \mu m$  の  $V_3Si$  層が生成され,  $T_c$ ,  $H_{c2}$  (4.2 K) としてそれぞれ 17.0 K, 21 T が得られた。 $J_c$  は 6 T, 4.2 K で約  $10^5 A/cm^2$  を示し, 複合加工  $V_3Si$  テー

よりやや大きい値が得られた。

Nb 基の A 15 型化合物である  $\text{Nb}_3\text{Ga}$ ,  $\text{Nb}_3(\text{Al}\cdot\text{Ge})$ ,  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  などは 20 K を超える高い  $T_c$  をもちその実用化が切望されている。しかし通常の表面拡散法あるいは複合加工法でこれらの A 15 相を生成することはできない。

$\text{Nb}_3\text{Ga}$  については、次のようなラミネート法によつて高  $T_c$  のテープを試作した<sup>41)</sup>。すなわち、まず Nb テープを 700~800°C に加熱した Ga 溶浴中を、次いで約 900°C の加熱炉中を連続的に通過させて表面に Ga に富んだ化合物層を生成させる。この Nb-Ga 拡散テープを Nb 箔に重ねて密着性を良くするために圧延してラミネートテープを作製した。 $\text{Nb}_3\text{Ga}$  層は 1000~1900°C の温度範囲で拡散生成するが、熱処理温度が低いと Ga に富んだ化合物相が反応層の大部分を占める。図 12 に示した様に  $T_c$  は熱処理温度が高くなるとともに上昇し、1800°C で 18.3 K の最高値に達する。これを 700~800°C で 2 次熱処理すると原子配列の規則化により  $T_c$  はさらに向上し 20.5 K の超電導開始温度が得られた。 $J_c$  は 6.5 T, 4.2 K で  $3.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  で、 $\text{Nb}_3\text{Sn}$  や  $\text{V}_3\text{Ga}$  に比較して約 1 衍小さい。 $\text{Nb}_3\text{Ga}$  の  $J_c$  が小さい第 1 の原因是、その生成温度が  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  や  $\text{V}_3\text{Ga}$  に比べて著しく高く結晶粒が粗大化しているためと考えられる。 $\text{Nb}_3(\text{Al}\cdot\text{Ge})$  についても同様なラミネート法を試み、20.5 K の  $T_c$  と、 $J_c$  として  $2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  (4.2 K, 6.5 T) の値が得られた。

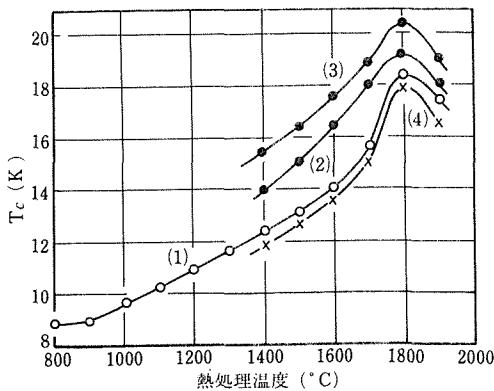


図 12 Nb-Ga ラミネートテープの  $T_c$  に対する熱処理温度の影響。

- (1) 各温度で 3 時間熱処理した(遷移の中点)。
- (2) 各温度で 3 時間熱処理後 800°C で 50 時間二次熱処理をえた。
- (3) 曲線 2 の超電導遷移開始点。
- (4) 純 Nb のかわりに Nb-1 at % Zr 合金を基板とした試料の  $T_c$ 。各温度で 3 時間熱処理した。

$\text{Nb}_3\text{Ge}$  は 23 K の最も高い  $T_c$  をもち、液体水素中でも超電導性を示す超電導材料であるため、その線材化法の開発が強く望まれている。本研究では、化学蒸着法により高  $T_c$   $\text{Nb}_3\text{Ge}$  化合物の合成に成功した。<sup>31)</sup> 図 13 は用いた  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  合成装置の概要である。 $\text{GeCl}_4$  を 0°C に保ち、 $\text{NbCl}_5$  を 150~200°C に加熱し、気化された  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{GeCl}_4$  蒸気を適当な比で混合して、水素で還元することにより  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  を直接通電で加熱したハスティロイ下地テープ上に蒸着させる。その反応式は  $3\text{NbCl}_5 + \text{GeCl}_4 + 19/2\text{H}_2 \rightarrow \text{Nb}_3\text{Ge} + 19\text{HCl}$  で示される。A 15 型  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  は 850~1000°C の下地温度で生成されるが、最適温度は約 900°C で、超電導開始点温度として 21.3 K の値が得られた。 $\text{Nb}_3\text{Ge}$  の蒸着速度は 5  $\mu\text{m}/\text{min}$  程度で、化学蒸着法は物理的な蒸着法に比較すると蒸着速度が早く、長尺線の作製にふさわしい方法である。ついで本研究では下地テープを移動させて連続的な化学蒸着をおこない、 $\text{Nb}_3\text{Ge}$  長尺テープを試作した。<sup>54)</sup> ハスティロイ基板テープを約 8 mm/sec の速度で水平に移動させこれに直角な方向から反応ガスを送給した。蒸着層の厚みは 5  $\mu\text{m}$  以上である。X 線回折および SEM 観察の結果から、蒸着層は  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  マトリックスに少量の  $\sigma\text{-Nb}_5\text{Ge}_3$  相が析出した二相組織をもつことが分った。 $\text{Nb}_3\text{Ge}$  の格子定数は 5.16~5.18 Å で、Ge 濃度が高くなる程格子定数は小さく、また  $T_c$  は高くなる傾向にある。 $H_{c2}$  の温度変化測定から求めた  $H_{c2}(0\text{K})$  は 32 T を越え、また 10 T, 4.2 K で測定した  $J_c$  は約 10<sup>5</sup>  $\text{A/cm}^2$  である。本装置ではガス流の攪拌が不充分なため、テープ面の巾方向で組成変動を生じたが、その後均一な  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  化合物層を生成させるためのガス吹き出し法の改良など連続的な制御技術の確立をはかっている。

$\text{Nb}_3\text{Ge}$  で 22 K 以上の高い  $T_c$  を得るためには、不純物などの微妙なコントロールが必要とされ、化学蒸着法よりスパッター法が有利であり、またスパッター蒸着の方が細かい結晶粒が得られる。しかしスパッター

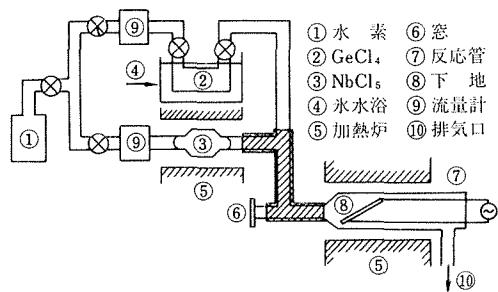


図 13 化学蒸着法による  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  の合成装置

法は蒸着速度の遅いのが大きな欠点であった。そこで本研究では、3極スパッターを用いた高速スパッター法による  $Nb_3Ge$  超電導テープの作製を試みた。3極スパッター法では、熱陰極放電を利用しておらず、さらに静電シールドによりプラズマを閉じ込めるなどの工夫をしているため、プラズマイオンの密度が高く生成速度が1桁程度高められる。<sup>47)</sup> 写真9は本研究で用いた高速スパッター装置により  $Nb_3Ge$  テープを作製しているところを示した。 $Nb_3Ge$  テープは  $T_c$  が高いため超電導送電ケーブル用材料として有望と考えられ、今後これらの蒸着法の改良により実用化されることが望まれる。

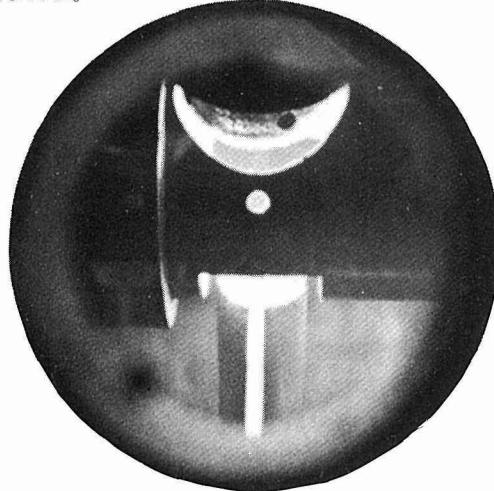


写真9  $Nb_3Ge$  テープなどを合成する高速スパッター装置。

上述のように、現在最も高い  $T_c$  を示す化合物は  $Nb_3Ge$  であるが、化学量論組成比の A15型  $Nb_3Si$  が合成されたなら  $Nb_3Ge$  よりも短い格子定数と高いデバイ温度をもつことが予想され、25 K 以上の高い  $T_c$  が実現されると考えられている。しかし、平衡状態では A15型の  $Nb_3Si$  は存在せず、正方晶の  $Ti_3P$  型構造をとる。本研究では化学蒸着法によってはじめて A15型  $Nb_3Si$  の合成に成功した。<sup>40)</sup> 出発物質は、 $NbCl_5$  と  $SiCl_4$  で、Heガスで反応部へ送り、 $Nb_3Ge$  の場合と同様に  $H_2$  ガスを導入して還元反応をおこさせながら  $Nb_3Si$  を一定温度に保たれた基板上に蒸着する。800~900°Cの温度領域で A15 単相が合成されたが、Si濃度は基板温度に依存し約10~22.5 at %で化学量論比より Si に乏しく、得られた  $T_c$  の最高値は開始点で 8.05 K であった。さらに本研究では液体急冷法により A15型  $Nb_3Si$  を生成する目的で、Nb-14~28 at % Si 合金をピストンアンビル法にて溶融状態から急冷する実験をおこなった。<sup>71)</sup>

その結果、22 at % Si組成付近で A15相と非晶質相の準安定相を生じ、しかも酸素などの不純元素を多く含んだ試料で A15相が生じ易い不純物効果の存在することがわかった。

## 7. その他の結晶型をもつ超電導化合物の研究

本研究では、 $V_2Hf$  の C15型結晶構造をもつラーベス相化合物が、A15型実用材料をしのぐ高い  $H_{c2}$  をもち、しかも A15型化合物ほど硬く脆くなく応力に対して強い優れた機械的特性を兼ね備えていることを発見した<sup>11, 12)</sup>。さらに  $V_2Hf$  は中性子照射による特性劣化のきわめて少いことも明らかとなった。したがって  $V_2Hf$  基ラーベス相化合物は、大型強磁界マグネットとくに核融合炉用マグネット材料として有望であり、本研究ではその線材化のための基礎的研究をおこなった。

$V_2Hf$  基ラーベス型化合物の超電導特性の特徴は、 $T_c$  に比べて  $H_{c2}$  の高いことである。例えば二元の  $V_2Hf$  化合物は  $T_c$  が 9.2 K 程度であるが、約 20 T の高い  $H_{c2}$  (4.2 K) をもつ。このような高い  $H_{c2}$  は、Hf 原子が重いために電子比熱係数と電子スピン軌道散乱効果が高められたためである。<sup>35)</sup> さらに Zr, Nb, Ta, Cr などを添加して三元化すると図14に示したように  $T_c$ ,  $H_{c2}$  ともにさらに上昇し、特に  $H_{c2}$  (4.2 K) は約 25 T に達し  $Nb_3Sn$  や  $V_3Ga$  よりも高くなる<sup>15)</sup>。種々の  $V_2Hf$  基ラーベス相化合物の中では  $V_2(Hf \cdot Zr)$  と  $V_2(Hf \cdot Nb)$  がそれぞれ複合加工法と直接加工法によって作製できるため、実用的には最も有望である。

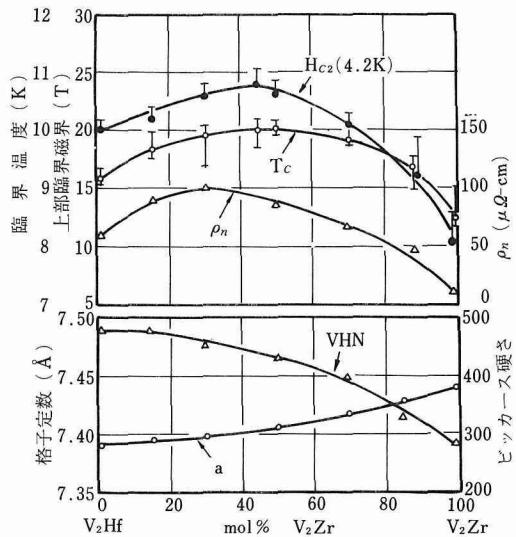


図14  $V_2Hf$ - $V_2Zr$  摂二元系ラーベス相化合物の臨界温度 ( $T_c$ )、上部臨界磁界 ( $H_{c2}$  (4.2 K))、格子定数、比抵抗 ( $\rho_n$ )、ビッカース硬さ。

複合加工法においてはVマトリックスに $Hf_xZr_{1-x}$ 合金芯をはめ込んだ複合体を最終的な線材の形まで加工した後, 900~1050°Cの温度で熱処理すると境界にラーベス相化合物層が拡散生成される。<sup>29, 36)</sup> V/Hf<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>複合体が最も高い $T_c$ と $H_{c2}$ (4.2K)を示し, それぞれ10.2K, 20.8Tである。V/Hf<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>のラーベス相化合物層の $J_c$ は10T以上の磁界でNb<sub>3</sub>Snをしのぐ高い値を示す。図15は4.2Kと1.7KにおけるV/Hf<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>テープの $J_c$ -H曲線で, また比較のためにNb<sub>3</sub>SnとNb-Ti線の値も示してある。<sup>49)</sup>  $H_{c2}$ ,  $J_c$ ともに温度の低下とともに著しく増加し,  $H_{c2}$ は1.7Kで25.4Tに達し, また15Tにおいて $2 \times 10^5 A/cm^2$ の $J_c$ を示す。V/Hf<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>テープで作製した超電導マグネットは1.7Kで20T以上の強磁界を発生しうる能力をもつ。

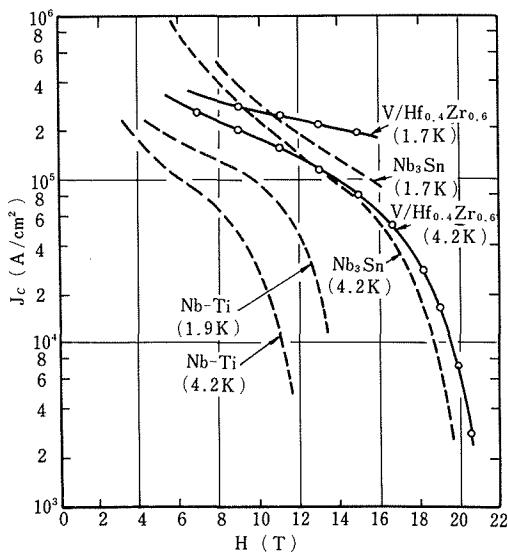


図15 V/Hf<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>複合加工超電導線材の $J_c$ -H曲線, 比較のためにNb<sub>3</sub>SnとNb-Ti線の特性も示してある。

一方, 図16に示したように $V_2(Hf \cdot Nb)$ の $T_c$ と $H_{c2}$ は27 at % Hfで最高となり,  $T_c=10.4K$ ,  $H_{c2}(4.2K)=24.5T$ に達する。しかも $V_2(Hf \cdot Nb)$ の場合は17 at % Hfまで室温で直接加工が可能である。直接加工法では, まずアーチ溶解で作製した $V_2(Hf \cdot Nb)$ インゴットを1450°Cの中間焼鈍を加えながら室温でテープ状に加工し, 次いで1000~1300°Cの温度で最終熱処理をおこなう。 $V_2(Hf \cdot Nb)$ に4~8 at %のTiを添加すると加工性は改善され, Hf濃度をさらに増加させることができ可能である。 $V$ -19 at % Hf-8.3 at % Nb-6 at % Tiテープは9.8Kの $T_c$ と22Tの $H_{c2}(4.2K)$ をもち, 13Tにおけるoverall  $J_c$ は $1 \times 10^4 A/cm^2$ である。Ti

の添加は, 中間焼鈍と最終熱処理温度を下げる効果もある。以上のように $V_2Hf$ 基ラーベス型化合物は核融合炉マグネット用材料として有望なため昭和52年度より原子力研究(担当井上廉)に移して開発に着手された。

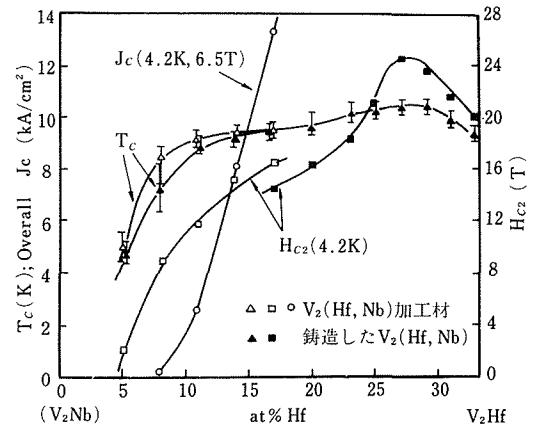


図16  $V_2Nb$ - $V_2Hf$ 擬二元系ラーベス相化合物の $T_c$ ,  $H_{c2}(4.2K)$ と線材全断面積当りの $J_c$ 。

NbN, NbC, NbNCなどのNaCl型化合物も高い $T_c$ をもつことが知られている。本研究では直接加工法と浸炭法により, NiをマトリックスとしてNbCを分散相とする超電導線材の作製を試みた。<sup>52)</sup> 直接加工法ではNi-Nb-C合金をアーチ溶解にて溶製したのち, 1100°C×1hr均質化焼鈍をおこない, ついで中間焼鈍を加えながら大気中で熱間加工, さらに冷間加工を加えてテープ状に成形した。また浸炭法ではNi-Nb, Ni-Nb-Cu合金を上記と同様に溶製, 加工してテープにしたのち, 木炭粉中に封入して900~1050°Cに加熱し浸炭をおこなった。直接加工法ではNbC粒子はNiマトリックス中に一様に粒状で分散し, 超電導近接効果により試料全体として超電導性を示す。また浸炭法ではNbCは粒界に沿って析出しネットワークを形成する。これらの新製法は大量生産に適することが注目され, 10~11Kの $T_c$ が得られた。

本研究ではまた $Zr_2Rh$ 化合物について超電導特性の研究をおこなった。<sup>24)</sup> 一般に $T_c$ の高い化合物はA<sub>15</sub>, NaCl, C<sub>15</sub>型のように立方晶系の結晶構造をもち, さらにNb, VなどのV<sub>a</sub>族元素を構成元素に含むものが多い。しかし,  $Zr_2Rh$ 化合物は正方晶型のCuAl<sub>2</sub>型の結晶構造(C16)を有し, しかもV<sub>a</sub>族元素を含まないのに10.8Kというかなり高い $T_c$ をもつために興味深い。本研究では, 従来報告のなかった $Zr_2Rh$ 化合物の $H_{c2}$ と $J_c$ の測定をおこない,  $H_{c2}$ に結晶異方性の存在

ることを明らかにした。試料としては3, 14, 33 at % Rh の Zr-Rh 合金をアーク溶解にて溶製し、とくに Zr-33 at % Rh 試料では [001] 単純纖維組織をもつ Zr<sub>2</sub>Rh 柱状晶組織のインゴットを作製した。H<sub>c2</sub> (4.2K) は柱状晶、すなわち [001] に平行と直角に磁界をかけた場合で異なり、それぞれ6.8Tと8Tであった。常電導状態に遷移したときの正常状態の比抵抗  $\rho_n$  は  $10\mu\Omega\text{-cm}$  で、他の化合物に比較して  $\rho_n$  が1桁程度小さいにもかかわらず H<sub>c2</sub> の高いことが注目される。

さらに本研究では格子振動を媒介としない新機構、すなわち励起子を媒介とする超電導体の可能性を探るため、低次元化合物の物性測定をおこなった。<sup>56, 61, 64)</sup> 対象として取り上げた物質は Nb のヨウ化物である。NbI<sub>4</sub> は Nb 原子が一次元配列をする一次元化合物である。常圧では鎖内の Nb 原子の距離が等しくないため、半導体的挙動を示す。この化合物に静水圧を加えると、電気伝導の活性化エネルギーが連続的に減少し、150K bar 付近で零となり、それ以上の圧力で金属的振舞いを示す。図17は Nb 鎖に平行と垂直方向の電気抵抗比 (R/R<sub>0</sub>) の圧力による変化を示している。またこの金属状態の NbI<sub>4</sub> を低温にすると、20K付近に比抵抗の極小を生じ、2.2Kまで超電導の出現は見られなかった。この比抵抗極小の出現は NbI<sub>4</sub> の Nb 鎖が不完全で、鎖の端に局在する不对電子による s-d 相互作用の影響と考えられ、これが超電導の出現を阻んだのであろうと考えられる。

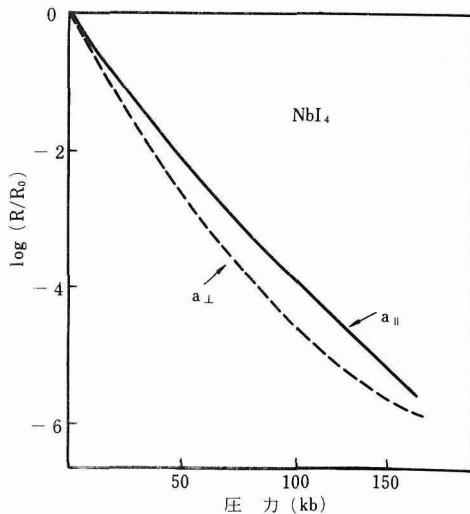


図17 NbI<sub>4</sub> の電気抵抗圧力変化、Nb 鎖に平行と直角方向について測定した。

## 8. 構造、組織の改善による超電導化合物の特性向上

超電導特性は材料の構造と組織によってきわめて敏感に影響される。したがって最終的に特性の優れた線材を得るためには、超電導材料の構造、組織と超電導特性との相関関係を十分把握し、その結果に基づき適切な製造条件を決定する必要がある。

超電導特性のうち、T<sub>c</sub>、H<sub>c2</sub> は合金組成、結晶構造など材料のミクロ的因子から決定されるが、試料の製造条件により著しく影響をうける場合もある。一方合金、化合物などの第二種超電導体のJ<sub>c</sub> は、材料のマクロな金属組織によって著しく変化する。第二種超電導体では磁界が H<sub>c1</sub> を越えると、量子化された磁束線が試料に浸入し、試料に電流を流すと Lorenz 力によりこの磁束線は磁界と電流に直角方向に移動しようとする。磁束線が動くと電圧を生じ電力を消費するが、一般に金属材料中の結晶粒界、析出物、転位などの欠陥が磁束線の動きを阻止するピン止め点の役目を果している。したがって J<sub>c</sub> はこのようにピン止め点として作用する格子欠陥の種類、大きさ、分布によって敏感に左右される。

本研究では、化合物超電導体におけるピン止め作用を明らかにする目的で、透過電顕、走査電顕などによる詳細な研究をおこなった。写真10は表面拡散法で作製した V<sub>3</sub>Ga 層の透過電顕写真である。<sup>1)</sup> これから V<sub>3</sub>Ga 結晶粒の中には析出や転位はほとんど存在せず、磁束線のピン止め役立つ欠陥は結晶粒界しかないとをはじめて明らかにした。また、熱処理温度が700°Cと比較的低い場合には写真10(a)のように平均粒径0.5μm以下のきわめて細かい結晶粒からなっておりこの状態での J<sub>c</sub> は高く、一方生成温度が高くなると写真10(b)に示したように結晶粒は粗大化し J<sub>c</sub> もきわめて低くなる。

さらに V<sub>3</sub>Ga の表面拡散テープと複合加工テープについて、走査電顕を用いた破面観察法により、結晶粒サイズと J<sub>c</sub> との定量的な相関関係を求めた。<sup>27, 46)</sup> なお

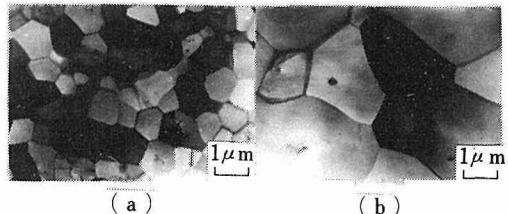


写真10 表面拡散法で作製した V<sub>3</sub>Ga 化合物層の透過電顕組織、(a) 700°C で生成 (b) 900°C で生成。

走査電顕を用いる破面観察法では透過電顕のように薄膜化する必要がなく、また結晶組織を立体的に観察できる利点がある。拡散反応で生成した  $V_3Ga$  結晶粒は一般に成長方向に細長い形状異方性を示し、異方性の程度は製造方法、熱処理条件、添加元素などによって左右される。表面拡散法では低温になる程異方性は大きく柱状に近くなるが、複合加工法の場合は逆に高温になる程異方性は大きくなる傾向にある。図18は複合加工テープについて4.2K, 6.5Tの磁界中で測定した  $J_c$  と結晶粒サイズ  $g$  の逆数との関係を示した。  $g$  は成長方向に平行な磁界の場合は平均粒長  $\ell$  を、また垂直な磁界に対しては平均粒径  $d$  を表わす。この結果から両者の間に若干の差違は認められるが、どちらの場合にも  $J_c$  は結晶粒サイズの逆数に対してほぼ比例するところがわかる。以上のように化合物超電導材料の  $J_c$  は、単位体積中の粒界面積の増大とともに単調に増加する傾向にあり、このことは磁束線のピン止め点として結晶粒界が最も支配的であることを示唆している。

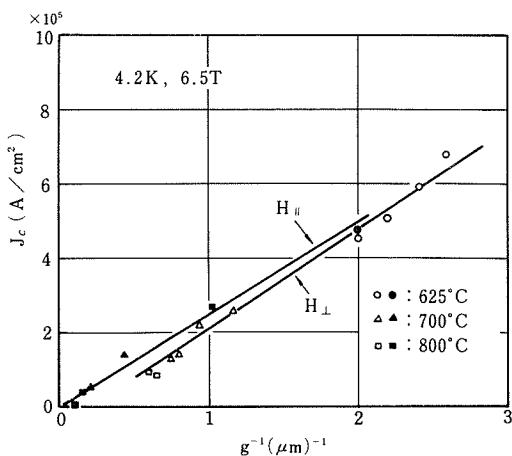


図18  $V_3Ga$  複合加工線材の4.2K, 6.5Tにおける  $J_c$  と  $V_3Ga$  結晶粒サイズ  $g$  の逆数との関係。

図19には625°Cで50時間の熱処理をおこなった複合テープ試料の  $J_c$  - H 曲線を、テープ面に平行に磁界をかけた場合と垂直にかけた場合について示してある。平行磁界の  $J_c$  - H 曲線は約17Tの磁界で  $J_c$  の顕著なピークを示すが、垂直磁界の  $J_c$  にはピーク効果は認められない。またピーク磁界より強磁界領域では両方の値はほとんど等しくなる。低磁界側での  $J_c$  値の差は前述したように結晶粒の形状異方性がその原因となっており、磁界方向によりピン止め点となる粒界密度が異なるためである。一方、高磁界でのピーク効果は、

磁束密度の高まりとともに結晶粒界よりも相互の間隔の狭い欠陥が有効に作用したものと考えられ、この場合考えられる欠陥としては低温で生じるマルテンサイト変態がある。<sup>8)</sup> マルテンサイト変態の方位を考慮すると平行磁界でも垂直磁界でもピン止め点の密度は同じで  $J_c$  値としては差はなくなり、平行磁界の場合は図19に示したようにピークとしてその効果があらわれる。

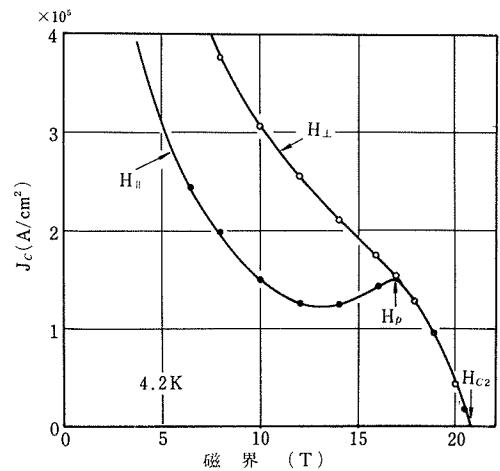


図19 625°C × 50hr で熱処理した  $V_3Ga$  複合加工テープの  $J_c$  - H 曲線、テープ面に平行と直角に磁界をかけた場合について測定した。

さらに本研究では複合加工法と表面拡散法で生成した  $Nb_3Sn$ ,  $V_3Ga$  層が結晶異方性(集合組織)をもつことを明らかにした。<sup>60, 63)</sup> その方位はマトリックスあるいは下地の Nb, V の加工集合組織と  $(001)_{bcc} // (001)_{A15}$ ,  $[120]_{bcc} // [110]_{A15}$  の方位関係をもって生成されたものとして説明できる。さらにこのような集合組織の存在はその材料の  $J_c$  値に影響をもつこと、すなわち集合組織の集積度が強い程結晶粒間の方位差が小さくなりピンニング力が弱くなることを明らかにした。

金属材料を溶融状態から高速度で急冷( $>10^5^{\circ}\text{C/sec}$ )すると、過飽和固溶体や平衡状態図にない新しい化合物、またさらに非晶質状態などの準安定相が得られる。本研究ではこのような高速急冷による組織変化が超電導特性に与える影響について研究をおこなった。

まず前章でのべた Zr-Rh 系合金が Zr, Rh 単体の融点に比較して非常に低い共晶温度をもつことに着目し、アーチ溶解を利用した急冷装置により 0 ~ 36 at % Rh を含む Zr-Rh 合金を溶融状態から高速急冷した。<sup>38)</sup> その結果、 $\beta$ -Zr の固溶域が最大平衡固溶限 8 at % Rh から 17 at % Rh まで拡張され、また 18 ~ 27 at % Rh の組成範囲で非晶質相が得られたので、それらの構造と

超電導特性を研究した。過飽和  $\beta$ -Zr 固溶体の  $T_c$  は約 6 K でほとんど濃度に依存せず、また非晶質相は中点 4.1 K の鋭い遷移を示した。これら準安定相の熱的安定性を電気抵抗と  $T_c$  の温度変化、X 線回折法、透過電顕観察などにより調べた。非晶質相は約 600 °C で一旦六方晶系の遷移相に結晶化し、さらに約 500 °C で最終的な平衡相である  $\alpha$ -Zr と Zr<sub>2</sub>Rh に分解する。写真11 は Zr-Rh 非晶質合金を透過電顕内の高温ステージで加熱しながら、結晶化を直接観察した写真である。結晶化後は Zr<sub>2</sub>Rh の約 11 K の  $T_c$  を示し、またこのようにして得た結晶粒は写真にみられるように非常に微細なためアーチ溶解試料より高い  $J_c$  をもつ。本研究ではさらに Zr<sub>77</sub>Rh<sub>23</sub> 非晶質合金について  $H_{c2}$  の温度変化を測定した。<sup>37)</sup> その結果、非晶質相の場合は  $H_{c2}$  (T) の勾配  $-dH_{c2}/dT$  が大きく、また比較的低温まで直線的に上昇するため、 $T_c$  のわりに高い  $H_{c2}$  を示すことがわかった。Zr<sub>77</sub>Rh<sub>23</sub> 非晶質合金の  $H_{c2}$  (0K) は 8.01 T に達する。このような非晶質状態での高い  $H_{c2}$  は  $\rho_n$  が大きいため  $H_{c2}$  の常磁性による抑止効果がスピン軌道散乱効果によって打ち消されるためである。非晶質相は一般に強度が高く、比較的大きい変形能をもつことが知られており、さらに大量の中性子照射に対しても超電導特性の劣化がまったくない。もし合金の多元化などにより  $T_c$  が 13 K を超えると  $H_{c2}$  は 20 T 以上となるので実用高臨界磁界超電導材料として有望になろう。また素子材料として超電導エレクトロニクス分野への応用も今後の課題である。本研究ではさらに液体急冷法によって、第 6 章で述べた Nb<sub>3</sub>Si などの非平衡相の生成について研究をおこなっている。

高い  $T_c$  の化合物の中には、低温になると弾性定数が

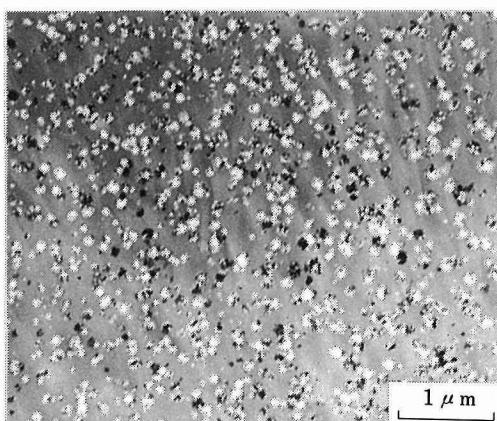


写真11 Zr-Rh 非晶質合金の結晶化過程。透過電顕内のホットステージにより加熱して直接観察した。

小さくなりある温度で変態を起すものがある。超電導状態は電子一格子振動相互作用によって生ずるので、このような格子不安定性と  $T_c$  との間に相関関係のあることが予想される。本研究では全率固溶する擬二元ラーベス相化合物 V<sub>2</sub>Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> の低温における格子変態について研究した。<sup>22)</sup> その結果、V<sub>2</sub>Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> は 90 ~ 160 K 以下の温度になると立方晶から斜方晶へと結晶格子変態を起すことが明らかになった。格子変態温度  $T_r$  は組成  $x$  に関し系統的に変化し  $x = 0$  と  $x = 1$  で高く、中間 ( $x = 0.5$ ) 付近で極小となる。一方、第 7 章で述べたように (図14) V<sub>2</sub>Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> ラーベス相の  $T_c$  は  $x = 0.5$  付近で極大を示すので、これらの結果は  $T_c$  と  $T_r$  との間に相関のあることを明瞭に示している。このように V<sub>2</sub>Hf 基ラーベス型化合物は比較的高い温度で低温変態をおこなうので、その過程の詳細な研究は興味深い研究となろう。

また、第 6 章でも述べたように A 15 型 Nb<sub>3</sub>Ge は現在最も高い  $T_c$  を示す化合物として知られているが、その高  $T_c$  の起源の解明に役立つ体積弾性率の測定を高圧装置を用いておこなった。<sup>68)</sup> 測定に用いた試料は CVD 法で合成された A 15 型単一相の Nb<sub>3</sub>Ge であり、試料の高圧下の X 線回折の測定から各圧力における A 15 型 Nb<sub>3</sub>Ge の格子定数を求め、それを体積変化の圧力依存性の形に直し体積弾性率 ( $K_0$ ) を決定した。得られた結果は  $K_0 = 1150 \text{ Kbar}$  であった。この値は同じ A 15 型 V<sub>3</sub>Si の 1800 Kbar と比べるとかなり小さいのが注目される。

本報告のおわりに本研究に対して絶大な御支援をいただいた他研究部および管理部の諸氏に対して心から深い謝意を表する。

## 記号の説明

- $T_c$  : 超電導臨界温度  
 $H_{c2}$  : 上部臨界磁界  
 $J_c$  : 臨界電流密度  
 $I_c$  : 臨界電流 ( $J_c \times \text{断面積}$ )  
 $\rho_n$  : 常電導状態に遷移したときの電気比抵抗

## 誌上発表

- 1) An Electron Microscope Investigations on the Flux Pinning Centers in Superconducting V<sub>3</sub>Ga.  
E. Nembach and K. Tachikawa, J. Less-Common Metals, 19 (1969) 359.
- 2) Nb-Zr 超電導合金線の加工法.  
信木稔、太刀川恭治、日本金属学会誌, 34 (1970) 88.
- 3) パルス磁界で測定した超電導線材の強磁界特性.

- 井上廉, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 34 (1970) 202.
- 4) Nb-Zr 超電導線における欠陥検査と欠陥部の臨界電流値について。  
伊藤秀之, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 34 (1970) 296.
- 5) Current Capacities of Superconducting V<sub>3</sub>Ga Tapes in High Magnetic Fields.  
Y. Iwasa and K. Tachikawa, Appl. Phys. Letters, 16 (1970) 230.
- 6) V-Ga 系中間相の拡散生成。  
田中吉秋, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 34 (1970) 597.
- 7) V<sub>3</sub>Ga 超電導化合物の拡散生成に対する Cu 添加の効果。  
田中吉秋, 住山一貞, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 34 (1970) 835.
- 8) Martensitic Transformation in V<sub>3</sub>Ga Foils at Low Temperatures.  
E. Nembach, Y. Takano and K. Tachikawa, Phil. Mag., 21 (1970) 869.
- 9) Studies on V<sub>3</sub>Ga Superconducting Tapes.  
K. Tachikawa, Proc. of ICEC-3, (1970) 339.
- 10) Superconducting Properties of V<sub>3</sub>Ga Tapes and Solenoids.  
S. Fukuda, Y. Tanaka, K. Tachikawa, Y. Iwasa and C. F. Park, Cryophysics and Cryoengineering, (1970) 181.
- 11) High Field Superconducting Properties of Laves Phase in V-Hf and V-Hf-Zr Alloys.  
K. Inoue and K. Tachikawa, Proc. of LT-12, (1970) 483.
- 12) A New High Field Superconductor, V<sub>2</sub>Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>.  
K. Inoue and K. Tachikawa, Appl. Phys. Letters, 18 (1971) 235.
- 13) Pulsed Field Measurements of Several High-Field Superconductors.  
K. Inoue and K. Tachikawa, Trans. of NRIM, 13 (1971).
- 14) Current-Carrying Capacities of V<sub>3</sub>Ga Superconducting Solenoids.  
S. Fukuda, Y. Tanaka, K. Tachikawa, and Y. Iwasa, IEEE Pub. No. 72 CHO 682-5-TABSC, (1972) 256.
- 15) Upper Critical Fields of Superconducting Laves Phase in V-Hf-X Ternary Alloys.  
K. Inoue and K. Tachikawa, IEEE Pub. No. 72 CHO 682-5-TABSC, (1972) 415.
- 16) V<sub>3</sub>Ga and Other High-Field Superconductors Being Developed in Japan.  
K. Tachikawa, IEEE Pub. No. 72 CHO 682-5-TABSC, (1972) 371.
- 17) Studies on the Formation of V<sub>3</sub>Ga and V<sub>3</sub>Si Superconducting Compound by a New Diffusion Process.  
K. Tachikawa, Y. Yoshida and L. Rinderer, J. Mat. Science, 7 (1972) 1154.
- 18) High-Field Superconducting Current-Carrying Capacities of Composite-Processed V<sub>3</sub>Ga Tapes.  
Y. Tanaka, Y. Iwasa and K. Tachikawa, J. Appl. Phys., 44 (1973) 898.
- 19) V<sub>3</sub>Si 超電導線材の研究。  
吉田勇二, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 37 (1973) 558.
- 20) 超電導材料の最近の進歩と応用。  
太刀川恭治, 日本金属学会会報, 12 (1973) 853.
- 21) Studies on Superconducting V<sub>3</sub>Si Tapes Made by a New Process.  
K. Tachikawa and Y. Yoshida, Japan. J. Appl. Phys., 12 (1973) 1107.
- 22) V 基 Laves 相化合物の超電導臨界温度と格子安定性。  
井上廉, 太刀川恭治, 金材技研報告, 16 (1973).
- 23) Superconducting Transition Temperatures and Lattice Instabilities in Vanadium Base Laves Phase Compounds.  
K. Inoue and K. Tachikawa, Japan. J. Appl. Phys., 12 (1973) 161.
- 24) Upper Critical Fields and Critical Currents of Superconducting Zr-Rh Alloys.  
K. Togano and K. Tachikawa, J. Less-Common Metals, 33 (1973) 275.
- 25) Current-Carrying Capacities of Small V<sub>3</sub>Ga Pancakes.  
S. Fukuda, K. Tachikawa and Y. Iwasa, Cryogenics, 13 (1973) 153.
- 26) 最近の超電導材料。  
太刀川恭治, 物性, 15 (1974) 40.
- 27) Anisotropies in Microstructures and Critical Current Densities in Superconducting V<sub>3</sub>Ga Tapes.  
Y. Tanaka and K. Tachikawa, J. Less-Common Metals, 37 (1974) 177.
- 28) Current-Carrying Capacities of Superconducting Multifilamentary V<sub>3</sub>Ga Cables.  
Y. Furuto, T. Suzuki, K. Tachikawa and Y. Iwasa, Appl. Phys. Letters, 24 (1974) 34.
- 29) Superconducting Current Capacities of Composite-Processed Laves Phase V/Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> Tapes.  
K. Inoue, H. Kawamura and K. Tachikawa, Proc. of ICEC-5, (1974) 336.
- 30) Superconducting Current Capacities of Composite-Processed Laves Phase Tapes, V/Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>.  
K. Inoue and K. Tachikawa, Appl. Phys. Letters, 25 (1974) 94.
- 31) Synthesis of the Superconducting Nb<sub>3</sub>Ge Film by the Chemical Vapour Deposition.  
H. Kawamura and K. Tachikawa, Phys. Letters, 50A (1974) 29.
- 32) Superconducting Critical Currents of Small Coils of Multifilamentary V<sub>3</sub>Ga Wire under Pulsed Current Excitation.  
K. Itoh and K. Tachikawa, Appl. Phys. Letters, 26 (1975) 67.
- 33) High-Field Superconductors with Large Current-Carrying Capacities.  
K. Tachikawa, Physique des Champs Magnétiques Intenses (CNRS), (1975) 401.
- 34) 化合物極細多芯線の開発。  
太刀川恭治, 低温工学, 10 (1975) 124.
- 35) 高磁界超電導材料としての V-Hf-Zr 系 Laves 相化合物の研究。  
井上廉, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 39 (1975) 1265.
- 36) Laves 相化合物複合テープ V/Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> の組織と超電導特性。  
吉田勇二, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 37 (1973) 558.

- 井上廉, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 39 (1975) 1275.
- 37) Upper Critical Fields of Noncrystalline  $Zr_{77}Rh_{23}$  Alloy and Intermetallic  $Zr_2Rh$  Compound.  
K. Togano and K. Tachikawa,  
Phys. Letters, 54A (1975) 205.
- 38) Structure and Superconductivity of Metastable Phases in Liquid Quenched Zr-Rh Alloys.  
K. Togano and K. Tachikawa,  
J. Appl. Phys, 46 (1975) 3609.
- 39) Studies on the Multifilamentary  $V_3Ga$  wires.  
K. Tachikawa, Y. Tanaka and K. Itoh,  
IEEE Trans on Magnetics, Mag-11 (1975) 240.
- 40) Synthesis of the A-15  $Nb_3Sn$  Film by the Chemical Vapour Deposition.  
H. Kawamura and K. Tachikawa,  
Phys. Letters, 55A (1975) 65.
- 41) Nb-Ga 系中間相の拡散生成とその超電導特性.  
福田佐登志, 太刀川恭治,  
日本金属学会誌, 39 (1975) 544.
- 42) AC Losses of  $V_3Ga$  Tapes.  
O. Horigami, J. Bussiere and Y. Tanaka,  
Cryogenics, 15 (1975) 660.
- 43) Improved Composite-processed  $V_3Ga$  through Partial Substitution of Aluminum for Gallium in the Matrix.  
Y. Yoshida, K. Tachikawa and Y. Iwasa,  
Appl. Phys. Letters, 27 (1975) 632.
- 44) 複合加工法による  $V_3Ga$  超電導線の作製.  
田中吉秋, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 40 (1976) 502.
- 45)  $V_3Ga$  複合加工テープの超電導特性.  
田中吉秋, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 40 (1976) 509.
- 46)  $V_3Ga$  複合加工テープの結晶組織と臨界電流特性.  
田中吉秋, 伊藤喜久男, 太刀川恭治, 日本金属学会誌,  
40 (1976) 515.
- 47) 高速スパッタ法により作成した Nb-Zr 合金膜の組織と超電導特性.  
井上廉, 関根久, 太刀川恭治, 日本金属学会誌,  
42 (1976) 425.
- 48) 17.5T 超電導マグネット.  
太刀川恭治, 田中吉秋, 井上廉, 伊藤喜久男, 浅野稔久,  
低温工学, 11 (1976) 252.
- 49) Temperature Dependence of Superconducting Critical Current Density and Upper Critical Field for  $V/Hf_{0.4}Zr_{0.6}$ .  
K. Inoue, and K. Tachikawa,  
Appl. Phys. Letters, 29 (1976) 386.
- 50) 超電導材料の研究.  
太刀川恭治, 日本金属学会誌, 16 (1977) 798.
- 51) Formation of Superconducting A-15  $V_3Ge$  Compound by a Composite Diffusion Process.  
K. Tachikawa, R. J. Burt and K. T. Hartwig,  
J. Appl. Phys., 48 (1977) 3623.
- 52) A Study on Niobium Carbide Dispersed Superconducting Tapes.  
H. Wada, K. Tachikawa and M. Oh'asa,  
J. Less-Common Metals, 56 (1977) 1.
- 53) On the Superconducting Properties of the  $V_2Hf$ -Base Laves Phase Compound Tapes.  
K. Inoue and K. Tachikawa,
- IEEE Trans on Magnetics, Mag-13 (1977) 840.
- 54) Preparation of the Superconducting  $Nb_3Ge$  Tapes by a Continuous CVD Process.  
H. Kawamura and K. Tachikawa,  
Japan. J. Appl. Phys., 16 (1977) 2037.
- 55) A 17.5 Tesla Superconducting Concentric  $Nb_3Sn$  and  $V_3Ga$  Magnet System.  
W. D. Markiewicz, E. F. Mains, R. M. Vankeuren,  
R. E. Wilcox, C. H. Rosner, H. Inoue, C. Hayashi, and  
K. Tachikawa,  
IEEE Trans on Magnetics, Mag-13 (1977) 35.
- 56) A Resistivity Anomaly of  $NbI_4$  in the Metallic State,  
H. Kawamura, I. Shirotani, O. Shimomura, S. Minomura  
and K. Tachikawa,  
Phys. Letters, 68A (1978) 357.
- 57) エネルギー革新における超電導の利用とその材料.  
太刀川恭治, 日本金属学会報, 17 (1978) 300.
- 58) Superconducting Properties of the Composite-Processed  $Nb_3Sn$  Superconductors with the Cu-Sn-Zn Matrix.  
H. Wada, M. Kimura and K. Tachikawa,  
J. Mat. Science, 13 (1978) 1943.
- 59) Transition Temperature and Upper Critical Field of Superconducting V-Al/Cu-Ge Composite Tapes.  
H. Sekine, K. Togano and K. Tachikawa,  
Appl. Phys. Letters, 32 (1978) 582.
- 60) Crystallographic Textures in Diffusion-Processed Superconducting Tapes.  
K. Togano, R. M. Rose and K. Tachikawa,  
J. Appl. Phys., 49 (1978) 5218.
- 61) Pressure Induced Insulator-Metal Transition in Quasi One-Dimensional Niobium Tetraiodide.  
H. Kawamura, I. Shirotani and K. Tachikawa,  
Phys. Letters, 65A (1978) 335.
- 62) Effects of Magnesium Addition to Cu-Sn Matrix in the Composite-Processed  $Nb_3Sn$  Superconductor.  
K. Togano, T. Asano and K. Tachikawa,  
J. Less-Common Metals, 68 (1979) 15.
- 63) Textures in Diffusion Processed Superconducting  $Nb_3Sn$  and  $V_3Ga$  Layers.  
K. Togano and K. Tachikawa,  
J. Appl. Phys., 50 (1979) 3495.
- 64) Electrical Conductivities of Niobium Iodide.  
H. Kawamura, I. Shirotani and K. Tachikawa,  
J. Solid State Chem., 27 (1979) 233.
- 65) Improvements in Current-Carrying Capacities of the Composite-Processed  $Nb_3Sn$  in High Magnetic Fields.  
H. Sekine and K. Tachikawa,  
Appl. Phys. Letters, 35 (1979) 472.
- 66) World Wide Cryogenics-Japan. Research and Development at the National Research Institute for Metals.  
K. Tachikawa, Cryogenics, 19 (1979) 307.
- 67) Recent Developments in High-Field Superconductors,  
K. Tachikawa,  
J. Magnetism and Magnetic Materials, 11 (1979) 169.
- 68) Bulk Modulus of A-15  $Nb_3Ge$ .  
H. Kawamura, K. Takemura, S. Minomura and

- K. Tachikawa,  
J. Phys. Soc. Japan, 47 (1979) 1365.
- 69) Composite-Processed V<sub>3</sub>Ga with Improved Current-Carrying Capacities in High Magnetic Fields.  
K. Tachikawa, Y. Tanaka, Y. Yoshida, T. Asano and Y. Iwasa,  
IEEE Trans. Magnetics Mag-15 (1979) 391.
- 70) Enhanced Transition Temperature and Upper Critical Field in V-Al/Cu-Ge Composite Superconductors.  
K. Tachikawa, H. Sekine and K. Togawa,  
IEEE Trans. Magnetics, Mag-15, (1979) 762.
- 71) Metastable A-15 Phase in Liquid-quenched Nb-Si Binary Alloys.  
K. Togano, H. Kumakura and K. Tachikawa,  
Phys. Letters, 76A (1980) 83.
- (口頭発表)
1. V<sub>3</sub>Ga テープの拡散生成に対する Cu の効果.  
太刀川恭治, 住山一貞, 日本金属学会, 昭和44年3月.
  2. V<sub>3</sub>Ga 超電導テープの研究 (第3報).  
田中吉秋, 福田佐登志, E. Nembach, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和44年3月.
  3. V に各種金属を添加した V<sub>3</sub>Ga テープの製法と超電導特性.  
井上廉, 吉田勇二, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和44年3月.
  4. V<sub>3</sub>Ga 超電導化合物の電顕組織.  
E. Nembach, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和44年10月.
  5. V<sub>3</sub>Ga 超電導線材の研究 (第4報).  
福田佐登志, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和45年4月.
  6. V<sub>3</sub>Ga 超電導線材の研究 (第5報).  
田中吉秋, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和45年4月.
  7. V<sub>3</sub>Si 超電導線材の研究 (第1報).  
吉田勇二, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和45年4月.
  8. V-Hf 系および V-Hf-Zr 系合金の超電導特性.  
井上廉, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和45年4月.
  9. Studies on V<sub>3</sub>Ga Superconducting Tapes.  
太刀川恭治, 低温工学国際会議, 昭和45年5月.
  10. 複合法(V/Cu-Ga 合金)による V<sub>3</sub>Ga 超電導線材の製造法.  
田中吉秋, 太刀川恭治, 低温工学協会, 昭和45年6月.
  11. High-Field Superconducting Properties of Laves Phase in V-Hf and V-Hf-Zr Alloys.  
井上廉, 太刀川恭治, 低温物理国際会議, 昭和45年9月.
  12. Superconducting Properties of V<sub>3</sub>Ga Tapes and Solenoids.  
太刀川恭治, 福田佐登志, 田中吉秋,  
冷凍協会国際会議, 昭和45年9月.
  13. V<sub>3</sub>Ga 超電導線材の研究 (第6報).  
田中吉秋, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和45年10月.
  14. V<sub>3</sub>Si 超電導線材の研究 (第2報).  
吉田勇二, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和45年10月.
  15. 複合法(V/Cu-Ga 合金)による V<sub>3</sub>Ga Multi-Wire の超電導特性.  
福田佐登志, 田中吉秋, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和45年10月.
  16. 複合加工した V<sub>3</sub>Ga 超電導線材の研究 (第3報).  
田中吉秋, 吉田勇二, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和46年4月.
  17. Laves 相を含む超電導合金の研究 (第2報).  
井上廉, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和46年4月.
  18. V<sub>3</sub>Ga 超電導線材の研究.  
井上廉, 福田佐登志, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和46年4月.
  19. 複合加工法による V<sub>3</sub>Ga 線材の製法と超電導特性.  
田中吉秋, 太刀川恭治,  
低温工学協会, 昭和46年5月.
  20. V-Hf 基 Laves 相化合物の超電導特性.  
井上廉, 太刀川恭治, 低温工学協会, 昭和46年5月.
  21. Mn を添加した V<sub>3</sub>Ga 複合線材の超電導特性.  
田中吉秋, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和46年10月.
  22. V 基 Laves 相合金の超電導特性 (第3報).  
井上廉, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和47年4月.
  23. V 基 Laves 相化合物の超電導特性.  
井上廉, 太刀川恭治, 低温工学協会, 昭和47年5月.
  24. 新製法による V<sub>3</sub>Si 超電導線材の研究 (第3報).  
吉田勇二, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和47年10月.
  25. Zr-Rh 超電導合金の研究 (第1報).  
戸田一正, 福田佐登志, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和47年10月.
  26. V 基 Laves 相化合物線材の超電導特性 (第4報).  
井上廉, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和48年4月.
  27. Nb<sub>3</sub>(Al, Ge) 超電導線材の研究.  
福田佐登志, 吉田勇二, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和48年4月.
  28. V-Hf-Zr 複合超電導線の研究.  
井上廉, 太刀川恭治, 低温工学協会, 昭和48年5月.
  29. V<sub>3</sub>Ga 超電導線材の研究 (第9報).  
田中吉秋, 伊藤喜久男, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和48年10月.
  30. Nb<sub>3</sub>(Al-Ge) 超電導線材の研究 (第2報).  
福田佐登志, 吉田勇二, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和49年4月.
  31. V<sub>3</sub>Ga 複合加工線材の超電導特性に対する添加元素の影響.  
田中吉秋, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和49年4月.
  32. Laves 相複合超電導線の研究.  
井上廉, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和49年4月.
  33. V<sub>3</sub>Ga 極細多芯超電導線材の臨界電流.  
伊藤喜久男, 古戸義男, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和49年4月.
  34. 融体からの高速急冷によって生ずる Zr-Rh 系合金の準安定相と超電導特性.  
戸田一正, 和田仁, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和49年11月.
  35. 気相還元法による Nb<sub>3</sub>Ge の作製とその超電導特性.  
川村春樹, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和49年11月.
  36. 気相還元法による Nb<sub>3</sub>Ge の作製とその超電導特性.  
川村春樹, 太刀川恭治, 低温工学協会, 昭和49年11月.
  37. 複合加工 V<sub>3</sub>Ga 超電導線材の研究—Al 添加の影響.  
吉田勇二, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和50年4月.
  38. 複合加工 Nb<sub>3</sub>Sn 超電導線材の研究—Al 添加の影響.  
和田仁, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和50年4月.
  39. Laves 相複合超電導線材 V/Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> の研究 (第2報).  
井上廉, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和50年10月.
  40. 複合加工 V<sub>3</sub>Ga 超電導線材の研究—純 Al 複合の影響—  
伊藤喜久男, 浅野稔久, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和50年10月.
  41. 気相還元法による A-15 型 Nb<sub>3</sub>Si の合成とその超電導特性.

- 川村春樹, 太刀川恭治, 低温工学協会, 昭和50年11月.
42. 175KG 超電導マグネット.  
太刀川恭治, 田中吉秋, 井上廉, 伊藤喜久男, 浅野稔久, 低温工学協会, 昭和51年5月.
43. 高速スッパー法により作製した超電導材料の特性と組織.  
関根久, 井上廉, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和51年4月.
44. 複合加工  $V_3Ga$  線材の超電導特性に対する添加元素の影響.  
吉田勇二, 田中吉秋, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和51年4月.
45. Cu-Sn-Zn マトリックスを使用した複合加工  $Nb_3Sn$  超電導線材の研究.  
和田仁, 木村恵, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和51年10月.
46. Nb 炭化物を含む超電導線材に関する研究.  
和田仁, 大麻正弘, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和51年10月.
47.  $V_3Ga$  複合加工テープの結晶組織と臨界電流特性.  
田中吉秋, 伊藤喜久男, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和51年10月.
48. 複合加工  $Nb_3Sn$  超電導線材における Mg 添加の効果.  
戸叶一正, 浅野稔久, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和52年4月.
49. 超電導  $V_3Ga$  および  $Nb_3Sn$  拡散生成層の集合組織.  
戸叶一正, R. M. Rose, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和52年10月.
50. 連続化学蒸着法による  $Nb_3Ge$  超電導テープの作製とその特性.  
川村春樹, 太刀川恭治, 低温工学協会, 昭和52年11月.
51. 改良された複合加工  $V_3Ga$  超電導線材.  
田中吉秋, 吉田勇二, 浅野稔久, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和53年4月.
52. 複合加工  $V_3Ga$  超電導線材の改良.  
浅野稔久, 田中吉秋, 吉田勇二, 太刀川恭治,  
低温工学協会, 昭和53年5月.
53. V-Al 合金芯を用いた複合加工  $V_3Ga$  超電導線材の研究.  
田中吉秋, 伊藤喜久男, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和53年10月.
54.  $V_3(Ge-Al)$  三元超電導体における遷移温度と臨界磁界の増加.  
戸叶一正, 熊倉浩明, 関根久, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和53年10月.
55. The Electrical Conductivity of the Quasi One-Dimensional Compound,  $NbI_4$ .  
川村春樹, 城谷一民, 太刀川恭治,  
ACS/CSJ Chemical Congress, 昭和54年4月.
56. Nb-Hf 合金芯を用いた  $Nb_3Sn$  複合加工超電導線材の研究.  
関根久, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和54年4月.
57. 複合加工  $Nb_3Sn$  超電導線材の改良.  
関根久, 太刀川恭治, 低温工学協会, 昭和54年6月.
58. In Situ Cu-V-Ga 合金線材の超電導特性.  
熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和54年10月.
59. 融体からの急冷法による超電導 A-15型  $Nb_3Si$  の生成.  
戸叶一正, 熊倉浩明, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和54年10月.
60. ダイヤモンドアンビル装置による A-15型  $Nb_3Ge$  の体積弹性率の測定.  
川村春樹, 竹村謙一, 箕村茂, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和54年10月.
61. Recent Developments in High-Field Superconductors.  
K. Tachikawa, International Symposium on Superconducting Energy Storage, (Osaka, October 1979).
62. ダイヤモンドアンビル装置による常伝導-超電導遷移の測定.  
川村春樹, 伊藤喜久男, 太刀川恭治  
高压討論会, 昭和54年11月.
63. Recent Developments in High-Field Superconductors at the National Research Institute for Metals.  
K. Tachikawa, Japan-USA Workshop on High-Field Superconducting Materials for Fusion, (Tokyo, March 1980).
64. Insitu Processed  $V_3Ga$  Superconductors.  
K. Togano, *ibid.*
65.  $V_3Ga$  複合加工多芯線の超電導特性.  
吉田勇二, 田中吉秋, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和55年4月.
66. 複合加工-外部拡散法により作製した  $Nb_3Sn$  超電導線材.  
竹内孝夫, 戸叶一正, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和55年4月.
67. 粉末冶金法による Nb 系超電導化合物線材の作製.  
熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治,  
日本金属学会, 昭和55年4月.
- (特許)
- ニオブ基およびバナジウム基の連続した金属間化合物相を内蔵する超電導線の製造法  
太刀川恭治  
登録第520712号: 43. 6. 7  
日本真空技術 K.K. および住友電気工業 K.K. で実施
  - 超電導マグネット用の合金線  
太刀川恭治  
登録第520713号: 43. 6. 7
  - $V_3Si$  超電導体の製造法  
太刀川恭治, 吉田勇二  
特願47-103222: 47. 10. 17
  - バナジウム基およびニオブ基の金属間化合物超電導体の製造法  
太刀川恭治, 田中吉秋, 福田佐登志  
登録第676019号: 47. 12. 25  
英國登録第1174498号: 45. 4. 15  
米国登録第3574573号: 46. 4. 13  
米国登録第3674553号: 47. 7. 4  
西独登録第1665250.9号: 49. 5. 2  
日本真空技術 K.K. および住友電気工業 K.K. で実施
  - 超電導  $V_3Ga$  線材の製造法  
太刀川恭治, 榎本政実  
特願49-72527: 49. 6. 24
  - カリウム合金を用いた  $V_3Ga$  超電導体の製造法  
太刀川恭治, 福田佐登志, 田中吉秋  
登録第737468号: 49. 8. 1  
日本真空技術 K.K. および住友電気工業 K.K. で実施
  - バナジウム合金を用いた  $V_3Ga$  超電導体の製造法  
太刀川恭治, 福田佐登志, 井上廉  
登録第737469号: 49. 8. 1
  - 改良された複合法による  $Nb_3Sn$  超電導体の製造法  
太刀川恭治, 和田仁  
特願49-109940: 49. 9. 26
  - 超電導マグネット用合金材  
太刀川恭治, 井上廉

- 登録第775864号：50. 7. 23  
米国登録第3761254号：48. 9. 25
10. 加工性および臨界電流値を向上させるための超電導マグネット材料の処理方法  
太刀川恭治  
登録第792735号：50. 10. 24
11. 複合法による Nb<sub>3</sub>Sn 超電導線材の製造法  
太刀川恭治, 和田仁, 伊藤喜久男  
特願51-043642 : 51. 4. 19
12. V<sub>3</sub>Ga 超電導体の製造法(B)  
太刀川恭治, 福田佐登志, 田中吉秋, 吉田勇二  
登録第829470号：51. 9. 22  
日本真空技術 K.K. および住友電気工業 K.K. および  
古河電気工業 K.K. で実施
13. 超電導材料  
和田仁, 太刀川恭治  
特願51-149852 : 51. 12. 15
14. 超電導材料の製造法  
和田仁, 太刀川恭治  
特願51-149853 : 51. 12. 15
15. 超電導体の製造法  
太刀川恭治, 吉田勇二  
登録第847251号：52. 3. 9
16. 超電導マグネット用合金材  
太刀川恭治, 井上廉  
登録第847253号：52. 3. 9
17. 高融点金属の細線製造法  
太刀川恭治, 戸叶一正  
特願52-031115 : 52. 3. 23
18. 複合加工法による超電導線材の製造法  
太刀川恭治, 井上廉, 戸叶一正  
特願52-049905 : 52. 5. 2  
英国特願09057/78 : 53. 3. 7  
米国特願884.815 : 53. 3. 9  
西獨特願P 2819242.9 : 53. 5. 2
19. 改良された V<sub>3</sub>Ga 超電導体  
太刀川恭治, 田中吉秋  
登録第858385号：52. 5. 16
20. 超電導マグネット用材料  
太刀川恭治, 井上廉  
登録第858386号：52. 5. 16  
米国登録第3792990号：49. 2. 19  
西獨登録第2253439号：50. 7. 24
21. 改良された Nb<sub>3</sub>Sn 超電導体  
太刀川恭治, 吉田勇二  
登録第858387号：52. 5. 16
22. 超電導体の製造法  
太刀川恭治, 吉田勇二  
登録第876262号：52. 8. 10  
英國登録第1335447号：49. 2. 27  
米国登録第3857173号：49. 12. 31  
真空冶金 K.K. および住友電気工業 K.K. および古河電氣  
工業 K.K. で実施
23. 改良された V<sub>3</sub>Ga 超電導線材の製造法  
太刀川恭治, 田中吉秋  
登録第876263号：52. 8. 10
24. 改良された V<sub>3</sub>Ga 超電導線材の製造法
- 太刀川恭治, 田中吉秋  
登録第876264号：52. 8. 10  
多層 V<sub>3</sub>Ga 超電導線材の製造法  
太刀川恭治  
登録第876265号：52. 8. 10
26. 良電導体を被覆した V<sub>3</sub>Ga 超電導体の製造法(A)  
太刀川恭治, 福田佐登志, 田中吉秋  
登録第886920号：52. 10. 28  
日本真空技術 K.K. および住友電気工業 K.K. および古河  
電気工業 K.K. で実施
27. V<sub>3</sub>Ga 複合超電導体の製造法  
太刀川恭治, 田中吉秋, 吉田勇二, 浅野稔久  
特願53-038154 : 53. 4. 3
28. V<sub>3</sub>Ga 複合超電導体の製造法  
田中吉秋, 伊藤喜久男, 太刀川恭治  
特願53-92490 : 53. 7. 31  
米国特願10123 : 54. 2. 7
29. Nb<sub>3</sub>Sn 複合超電導体の製造法  
太刀川恭治, 関根久  
特願53-112191 : 53. 9. 14  
米国特願16273 : 54. 2. 28  
古河電気工業 K.K. で実施
30. V<sub>3</sub>Ga 超電導体の製造法(C)  
太刀川恭治, 田中吉秋, 福田佐登志  
登録第930704号：53. 11. 7  
日本真空技術 K.K. および住友電気工業 K.K. および古  
河電気工業 K.K. で実施
31. Nb<sub>3</sub>Sn 挫散線材の製造法  
太刀川恭治, 関根久  
特願53-013407 : 54. 2. 9  
米国特願118994 : 55. 2. 6
32. イオンブレーティング法  
太刀川恭治, 井上廉  
登録第956467号：54. 6. 14
33. Nb<sub>3</sub>Sn 超電導体の製造法(イ)  
太刀川恭治, 戸叶一正, 竹内孝夫  
特願54-145458 : 54. 11. 12
34. Nb<sub>3</sub>Sn 超電導体の製造法(ロ)  
太刀川恭治, 戸叶一正, 竹内孝夫  
特願54-145459 : 54. 11. 12
35. V<sub>3</sub>Ga 超電導体および製造法  
太刀川恭治, 吉田勇二  
登録第984698号：55. 1. 22
36. 改良された V<sub>3</sub>Ga 超電導体の製造法  
太刀川恭治, 田中吉秋, 吉田勇二  
登録第984743号：55. 1. 29
37. 改良された複合法による V<sub>3</sub>Ga 超電導体の製造法  
太刀川恭治, 伊藤喜久男  
登録第990139号：55. 3. 18  
米国登録4094059号：53. 6. 13  
西獨特願P 2541689.1 : 50. 9. 18
38. V<sub>3</sub>Ga 超電導体の製造法  
太刀川恭治, 田中吉秋, 浅野稔久  
特願55-034147 : 55. 3. 19
39. Nb<sub>3</sub>Sn 複合超電導体の製造法  
太刀川恭治, 戸叶一正, 竹内孝夫  
特願55-034148 : 55. 3. 19

# 強力材料に関する研究

指定研究

強力材料研究部

津谷和男, 内山 郁, 角田方衛, 浜野隆一

斎藤鉄哉, 堀部 進, 河部義邦, 藤田充苗

古林英一, 中村森彦, 住友芳夫, 榎本正人

天王寺谷秀一郎, 丸山典夫

昭和48年度～昭和53年度

## 要 約

現在構造物に使われている高張力鋼の強さは  $784\text{MN/m}^2$  程度であり,  $980\text{MN/m}^2$  を超える強さの強力材料で実用されているのは極めて少なく、限られた分野でしかない。一方、近年、とくに注目されている海洋開発において、海洋構造物の大型化や海洋という苛酷な腐食性環境下での使用に対処するため、また宇宙開発あるいは原子力開発の分野においても材料の極限的条件下での使用に対処するために、より強度が高く、かつ靱性が高く、疲れ特性がすぐれ、信頼し得る強力材料の出現が要望されている。この要望に応えるため、本研究では、 $980\text{MN/m}^2$  級以上の強さをもつ鋼の強靱化を主なテーマとし、強靱性および疲れ特性と冶金学的諸因子との関係を調べることにより、強力鋼の性能改善への指針を得るとともに、その鋼の信頼性向上をはかり、また、従来の手法と異なる強靱化技術を探究することにより、さらにすぐれた強力材料を見出すための努力を行なった。研究の結果、鋼の溶製法の改善(介在物、不純物の低減)、熱処理法の工夫(金属組織の調整)、加工熱処理の利用(結晶粒微細化)、複合化手法の利用(よい金属組織の組み合せ)などにより、強靱性を向上させ得る可能性が認められた。また、強度、靱性、疲れ特性などと鋼の冶金学的諸因子(組織、析出物、介在物など)との関係の詳細な検討を行ない、鋼の破壊挙動の把握、信頼性向上をはかるための多くの資料を得た。

## 1. 緒 言

現在、構造物に使用されている高張力鋼の強さは  $784\text{MN/m}^2$  ( $80\text{kgf/mm}^2$ ) 程度であり、 $980\text{MN/m}^2$  ( $100\text{kgf/mm}^2$ ) を超える強さの強力材料で実用されているものは極めて少なく、その対象は限られている。航空機の脚用材料[Ni-Cr-Mo鋼、引張強さ約  $1,764\text{MN/m}^2$  ( $180\text{kgf/mm}^2$ )] や高張力ボルト [引張強さ  $1,274\text{ MN/m}^2$  ( $130\text{kgf/mm}^2$ )] などがその代表的なものである。しかし、近年とくに重要視されている宇宙開発や海洋開発などの先端技術分野では、高度の性能をもつ強力材料が要望されている。例えば、海洋開発では、深海潜水調査船の船殻の耐圧強度を確保し然かも浮力を増すために、 $10\text{Ni-8Co}$  鋼 [降伏強さ  $1,225\text{MN/m}^2$  ( $125\text{kgf/mm}^2$ )] などの一連の高降伏点鋼が研究されている。また海洋構造物の大型化、海洋という苛酷な腐食性環境

下での使用という観点から構造材料の信頼性の確保が急務となっている。宇宙開発分野においては、ロケットの軽量化を目指して、比強度の高いマルエージ鋼[引張強さ  $1,764\text{MN/m}^2$  ( $180\text{kgf/mm}^2$ )] が固体燃料ロケットのモーター・ケース用として開発され、それよりもさらに高強度のマルエージ鋼を原子力開発分野において利用、たとえばウラン濃縮遠心分離機の回転胴体材料として用いるために開発研究が進められている。

一方、上記のような要望に対処するための優れた強力材料の研究開発に際しては種々の難かしさが存在する。その一つは、一般に、鋼の強度を高めるとその靱性は低下する傾向にあることである。また、強度が上昇すると、材料中の欠陥の影響が大きくなり、さらに使用環境からくる種々の影響を受けやすく、いわゆる遅れ破壊感受性が増大する。従って構造物などとして使用する際の破壊防止の観点から、その信頼性を十分

表1 供試鋼の化学組成(重量%)

鋼種 No.	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	V	Nb	S	O	N
1	0.28	0.56	0.29	1.91	0.78	0.24	—	—	0.006	0.0030	0.0034
2	0.24	0.49	0.24	1.86	0.79	0.24	0.061	—	0.006	0.0024	0.0026
3	0.28	0.57	0.25	1.93	0.78	0.24	—	0.062	0.006	0.0021	0.0030
4	0.27	0.52	0.25	1.85	0.78	0.24	0.072	0.060	0.005	0.0023	0.0025

に確保しておくことが必須の条件となる。

本研究は、上記の観点から、従来の鋼よりも高い強度をもち、しかも靭性、疲労特性のすぐれた信頼し得る構造用強力材料を得るために、鋼の強靭化を主テーマとし、(1)強度水準980MN/m<sup>2</sup>(100kgf/mm<sup>2</sup>)級以上の強力鋼の強靭化、(2)強度水準2,450MN/m<sup>2</sup>(250kgf/mm<sup>2</sup>)級以上の超強力鋼の強靭化、(3)従来の手法と異なる新強靭化技術の探究を目標に開始された。また、特殊環境で用いられる強力材料として、液体ヘリウム温度(4K)条件で用いられる鋼、水素環境下で使用される鋼についても、その性能の向上および信頼性の確保を目的に基礎的な面から研究を進めた。

しかし、本研究遂行の過程において、強力材料に対する種々の要望が増大し、昭和52年度から超強力鋼については指定研究「超強力合金に関する研究」<sup>※</sup>が、極低温用強力鋼については昭和52年度より科学技術庁特別研究促進調整費による総合研究「極低温用構造材料に関する研究」<sup>※※</sup>が本研究より発展的に分離され、それぞれ強力な研究が開始された。

従って、本研究報告においては、上記以外、すなわち、(1)強力鋼の靭性および疲れ特性、(2)強靭化技術に関する研究について記述する。

## 2. 強力鋼の靭性および疲れ特性

本研究は、強度水準980~1,470MN/m<sup>2</sup>(100~150kgf/mm<sup>2</sup>)程度の強力鋼としてNi-Cr-Mo系低合金鋼と10%Ni-8%Co鋼で代表される高靭性鋼について、引張特性、靭性、破壊靭性、疲れ特性などの諸特性を調べ、冶金学的因子(組織、結晶粒径、析出物、介在物など)との関連を考察し、高強度鋼における靭性の改善および信頼性の向上に資することを目標にした。

### 2. 1. Ni-Cr-Mo系鋼の引張特性および破壊靭性

※「強力材料に関する研究」に当初参加していた河部義邦、中沢興三、宗木政一の3名で開始され、その成果については、別記(研究報告集IIに掲載)のとおりである。

※※「強力材料に関する研究」に当初参加していた津谷和男、石川圭介、古林英一の3名で開始され、その成果については、別記(研究報告集Iに掲載)のとおりである。

近年、焼入れのままのマルテンサイト組織を有する低合金鋼は比較的靭性がすぐれているという報告が見られ、また前オーステナイト結晶粒径が大きくなると靭性が向上することも示されているが、必ずしも明確にされていない。また、低合金強力鋼において、マルテンサイトと下部ベイナイトの混合組織をもつ場合の靭性は各相の靭性値から予想されるよりも良くなること、さらに10%Ni-8%Co鋼をその代表例とする高Ni含有鋼が炭化物の析出による2次硬化鋼にもかかわらず靭性が優れている点などに注目し、まず、低炭素Ni-Cr-Mo系鋼を用いて焼入状態、2相混合組織状態および2次硬化状態における破壊靭性など各種機械的特性を調べ、冶金学的因子との関連の観点から考察した。

#### 2. 1. 1. 焼入状態での引張特性および破壊靭性

表1に示した組成の鋼を高周波真空溶解炉で溶製し、その20kg鋼塊を1,473K(1,200°C)で鍛造、同温度で4h拡散焼純後、一部は同温度で圧延して20mmφの丸棒に、一部は同温度で25mm厚の板にして、図1に示す試験片を作製した。それら試験片は、焼入れる前の結晶粒の大きさ(前オーステナイト粒径)をかえるために、1,123K(850°C)~1,523K(1,250°C)の範囲で100K(100°C)間隔の5種類の温度でそれぞれ15min保持してオーステナイト化し、直ちに1,123K(850°C)に保った塩浴中に焼入れ、10min保持した後に油冷した。本熱処理により、各試験材は、金属組織的には前オーステナイト粒径が約15~300μmにわたり5段階にかえられ、焼入変態後は写真1に代表例として示されるようにマルテンサイトラス内に微細な析出物が見られる。すなわち、焼入後の油冷中に焼もどしされた、いわゆるオートテンパーード・マルテンサイト組織になっている。なお、オーステナイト化によっても残ることがある粗大な残留析出物および焼入れ後にも残ることがある残留オーステナイトは、本実験においては認められなかった。

上記の組織状態をもつ引張試験片により各種引張特性を測定、曲げ試験片に対しては予め約2~4.5mmの疲労き裂を入れて曲げ試験を行ない、荷重一開口変位(COD)曲線を求め、また図1(c)に示したC T試験

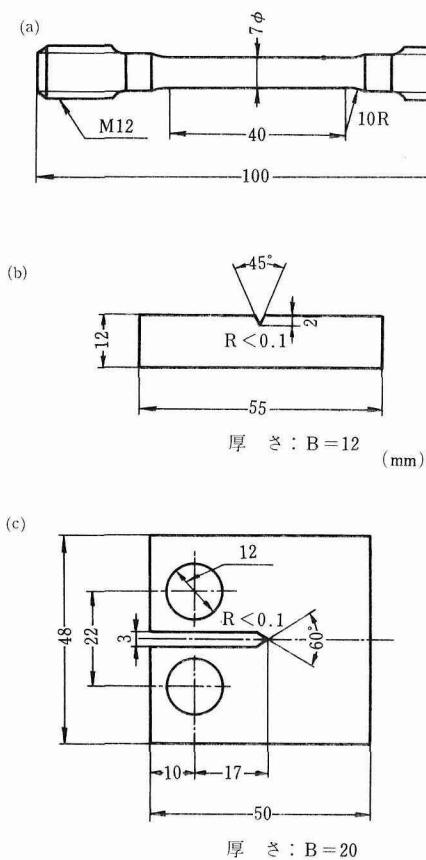


図1 試験片の形状

- (a) 引張試験片
- (b) 3点曲げ試験片
- (c) 小型引張(Compact tension)型破壊靶性測定用試験片(C T試験片と呼ぶ)

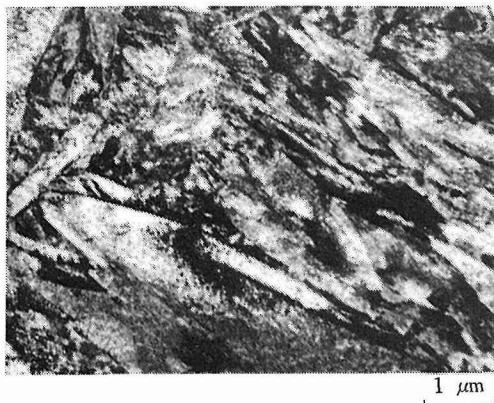


写真1 供試鋼の透過電子顕微鏡組織。

鋼 No. 2 1,123Kでオーステナイト化後、油焼入。

片については約3mmの疲労き裂を予め入れてクロスヘッド速度0.5mm/minで引張試験を行ない、規準\*にそった方法で平面ひずみ破壊靶性値( $K_{IC}$ )\*\*を求めた。しかし、本実験で用いた鋼の強度と靶性の水準の場合には、規準による試験法が適用される条件を満していないところから、Begleyらの提唱した臨界J値を曲げ試験における荷重一たわみ量曲線を用いて算出し、換算により $K_{IC}$ 値をもとめ、CT試験片で求めた値と対比する方法をとった。なお、本破壊靶性試験で得られた破面は、写真2に代表例を示すように、すべてインプレ(くぼみ状)からなり、その大きさは5~10μm程度、その内部には非金属介在物と思われる0.5μm程度の球状の第2相粒子が観察された。

得られた機械的特性とくに破壊靶性と冶金学的因素とくに金属組織とを関連させて考察し、次の結果を得た。

(1)実験的に小型曲げ試験片によって求めた臨界J値は実測 $K_{IC}$ 値と良い対応を示し、破壊靶性を直接測定することが困難な場合でも臨界J値をもとめることにより破壊靶性の定量的評価を行なうことが出来る。

(2)高温でオーステナイト化するに従い、前オーステナイト粒径は大きくなり(図2)、引張性質は劣化する

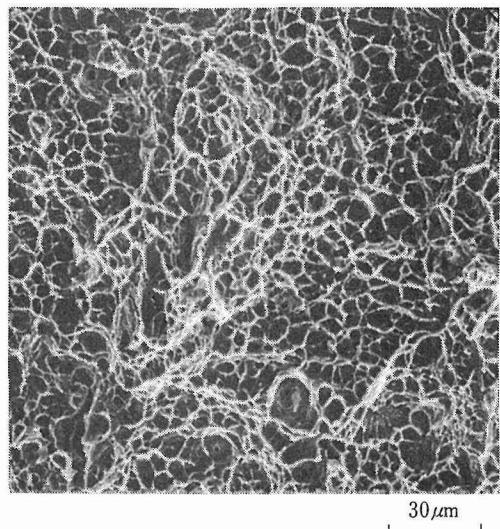


写真2 鋼No.2を曲げ試験して得られた破面の走査電子顕微鏡写真。

熱処理: 1,223Kでオーステナイト化、直ちに1,123Kに焼入、保持した後、油焼入。

\* ASTM E399-72として規準化されている。

\*\*その材料のもつ破壊に対する抵抗性を示し、き裂の先端の応力状態を示すパラメーター $K_c$ (応力拡大係数という)がこの値をこえると材料が破壊する。規準法では、予め入れたき裂長さ、試験片の厚さと幅、材料の降伏強さなどについて $K_c$ を求めるための必要条件が示されている。

(図3)。一方、破壊革性は前オーステナイト粒の粗大化とは無関係に一定であるが、オーステナイト化温度がより高温になると粒界破壊を生じ、革性は急激に低下する。

(3)破壊がデインブルによって生ずる場合には、非金属介在物と考えられる第2相粒子の分布間隔が破壊革性と密接に関係し、その間隔が変化しない場合オース

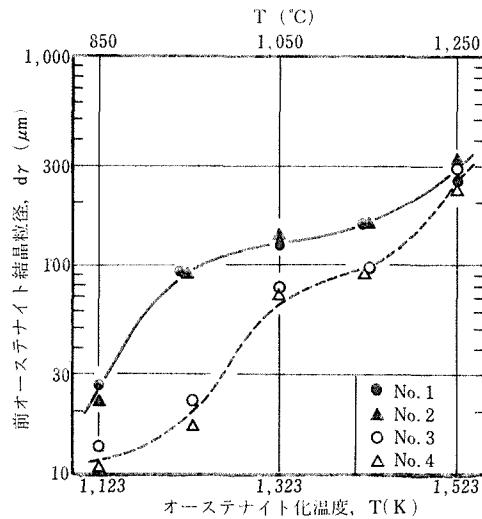


図2 オーステナイト化温度と前オーステナイト結晶粒径の関係。

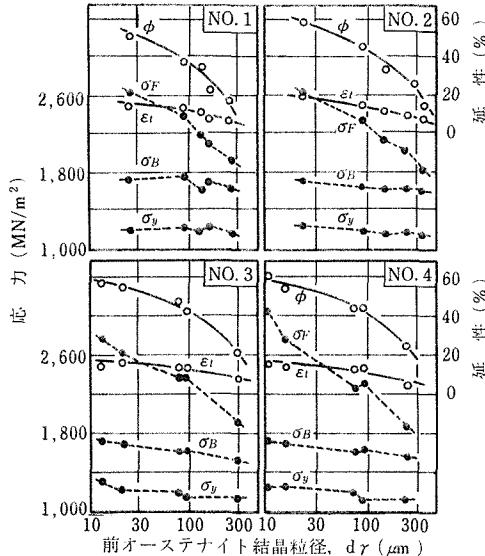


図3 引張性質と前オーステナイト結晶粒径の関係。

$\sigma_B$ ：引張強さ、 $\sigma_y$ ：降伏強さ、 $\sigma_F$ ：破断強さ、  
 $\phi$ ：絞り、 $\epsilon_t$ ：全伸び

表2 供試鋼の化学組成(重量%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N
0.20	0.25	0.51	0.009	0.012	1.72	0.46	0.15	0.032	0.0098

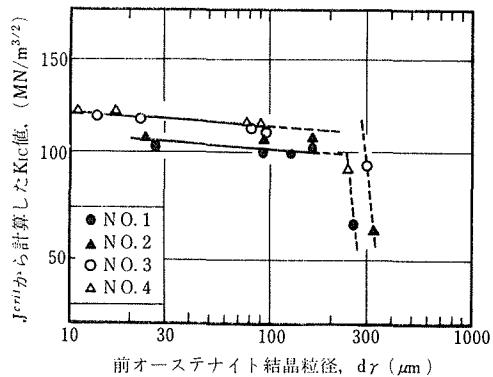


図4 前オーステナイト結晶粒径と破壊革性値の関係。

テナイト化温度をかえても破壊革性は変化しないが、さらに高温になると粒界が脆化し、より細かい第2相粒子が関与するようになり、前述(2)のように粒界破壊を生じて破壊革性が急減すると考えられる。

(4)前オーステナイト結晶粒径を同一として比較した場合、合金元素としてVあるいはNbを添加することにより(図4におけるNo.3鋼およびNo.4鋼)破壊革性は良くなる傾向が認められた。

## 2. 1. 2. 2相混合組織をもつ0.2%C-Ni-Cr-Mo鋼の引張特性および破壊革性

本実験に用いた鋼は市販のJIS SNCM23(100mmφ丸棒)で、その化学組成を表2に示した。この鋼材を1,473K(1,200°C)で鍛造および圧延後、図5に示すような各種熱処理を施した。すなわち、図5のI処理は、中間温度での熱処理のみにより、種々の体積率のフェライト+マルテンサイト2相混合組織を得るためにあり、II処理は熱間圧延直接焼入れによりフェライト+マルテンサイト2相混合組織を得るために行なった。こうして得られた2相混合組織の光学顕微鏡観察結果の代表例を写真3と写真4に示した。すなわち、熱処理のみで得た2相混合組織のフェライト粒径は10μm程度で、比較的微細に均一に分布しているのに対し、圧延直接焼入れによる場合には混合組織は圧延方向に伸延されている。透過電子顕微鏡観察によると、マルテンサイト1相の焼入れ組織はラス型であるが、2相混合組織におけるフェライト体積率( $V_f$ )が30%程度になると双晶型マルテンサイトが散見されるようになる。なお、フェライト粒内の転位密度は、圧延直接焼

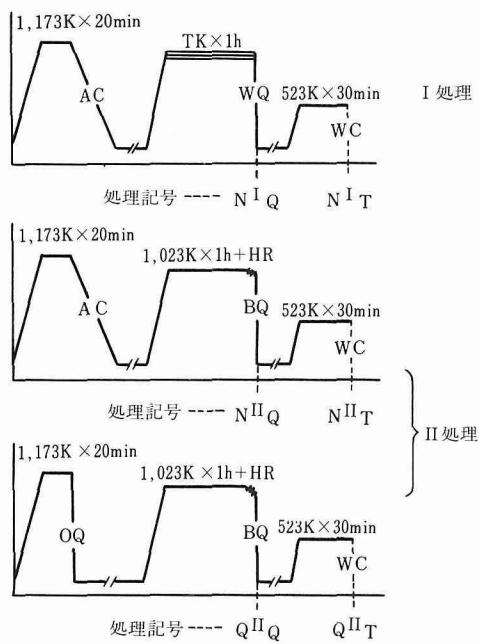


図 5 供試鋼の熱処理図

AC: 空冷, WQ: 水焼入, BQ: 食塩水中焼入, OQ: 油焼入  
 HR: 2パスの熱間圧延。見掛け上の合計圧延率で約48%。  
 T: 1,123K~983K (850~710°C) の適当な一定温度。

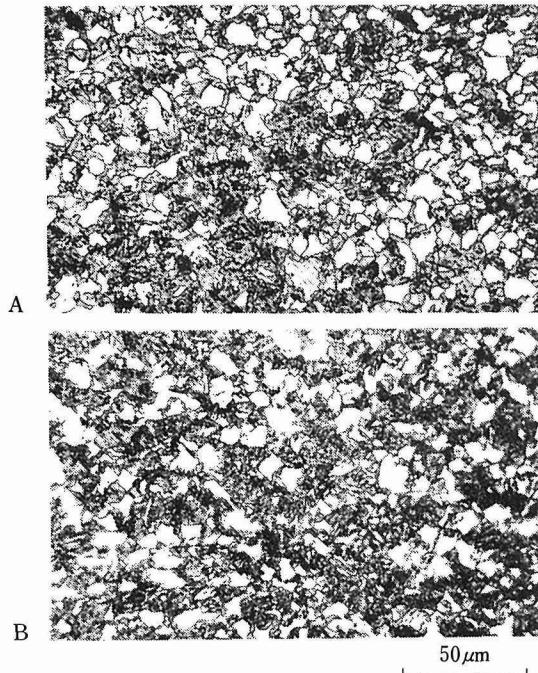
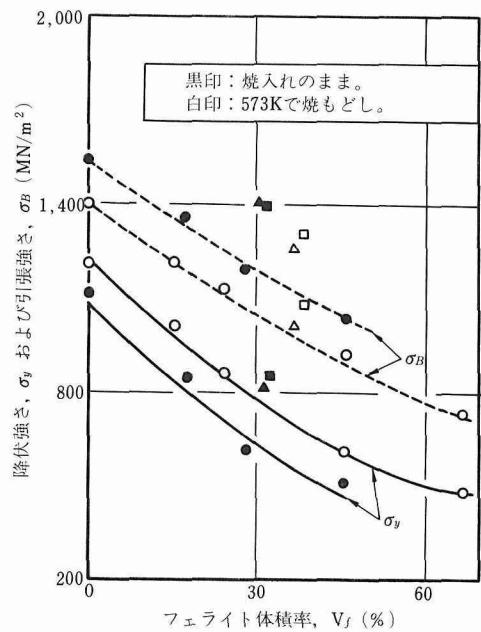


写真 3 热処理のみで得た2相混合組織。

(A) フェライト体積率( $V_f$ )=0.29, 焼入れのまま。(処理番号N<sub>I</sub>Q)  
 (B)  $V_f$ =0.25, 焼入れ後, 焼もどし。(処理番号N<sub>IT</sub>)

図 6 0.2%耐力( $\sigma_y$ )および引張強さ( $\sigma_B$ )とフェライト体積率の関係

● N<sub>I</sub>Q ○ N<sub>IT</sub>  
 ■ N<sub>II</sub>Q □ N<sub>II</sub>T  
 ▲ Q<sub>II</sub>Q △ Q<sub>II</sub>T

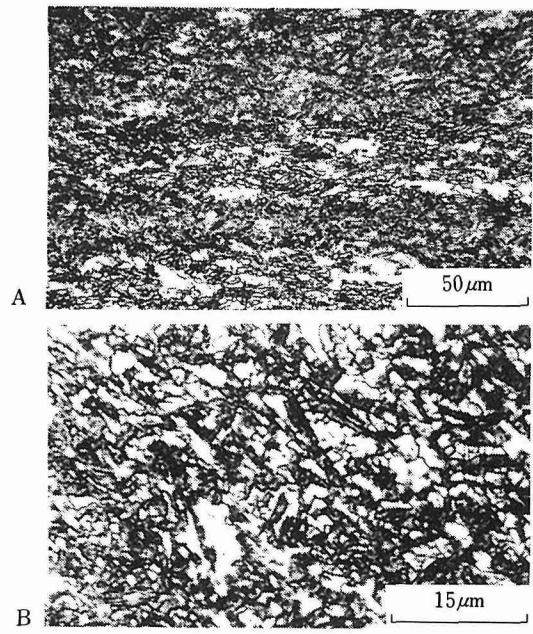


写真 4 圧延直接焼入により得た2相混合組織。

(A)  $V_f$ =0.32, 焼入れのまま。圧延方向に平行。(処理番号Q<sub>II</sub>Q)  
 (B)  $V_f$ =0.37, 焼入れ後焼もどし。圧延方向に直角。(処理番号Q<sub>II</sub>T)

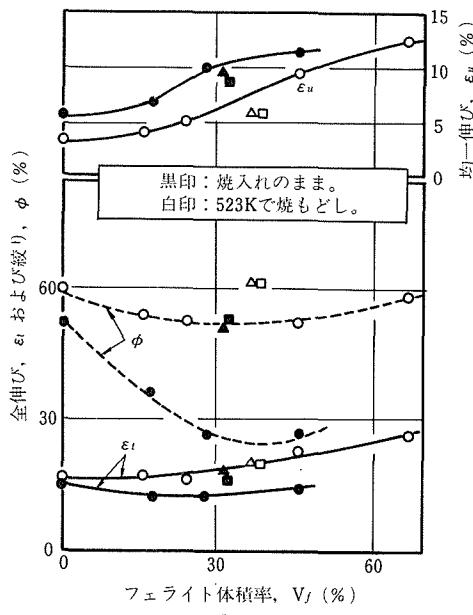


図 7 全伸び( $\epsilon_t$ )、均一伸び( $\epsilon_u$ )および絞り( $\phi$ )とフェライト体積率の関係  
記号は図 6 と同じ。

入れの場合の方が熱処理のみの場合よりも高い。また破面はディンプル破面であるが、フェライト相の混在により、平滑な (featureless) 脆性破面が混在するようになり、2相の界面で破壊が生じたことを示している。

上記のようにして得た2相混合組織をもつ鋼の諸機械的特性を冶金学的因子との関連という観点から考察し、次の結果を得た。

(1) 降伏強さ (0.2%耐力) および引張強さともフェライト体積率の増加につれて低下する (図 6) が、混合則から予想されるよりもその低下の程度は急激である。

(2) 均一伸びはフェライト体積率の増加とともに大きくなる。一方、絞りはフェライト体積率の増加により減少するが、さらにフェライト量が増すと大きく増加する (図 7)。これはフェライトーマルテンサイト界面にそった破壊の難易が関与しているためと考えられる。

(3) 平面ひずみ破壊非性は、フェライト体積率の増加に関係なくほぼ一定であるが、さらに体積率が増すと急速に大となる (図 8)。これも上記(2)と同様にフェラ

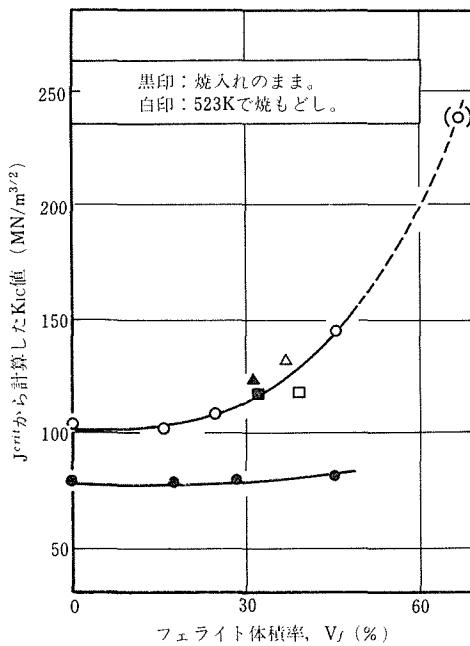


図 8 平面ひずみ破壊非性値とフェライト体積率の関係。  
記号は図 6 と同じ。

イトーマルテンサイト界面での破壊により説明出来る。

(4) 热間圧延直接焼入れ処理 (II処理) の場合と热処理のみの場合 (I処理) を同一フェライト量で比較すると、前者の方が強度および延性ともに向上することが認められる。

(5) 破壊非性値は、同一強度レベルで比較すると、热間圧延直接焼入れの場合に高い値を示す。その原因として、結晶粒径の微細化、フェライトーマルテンサイト2相の圧延による層状組織の形成と圧延方向への2次き裂の発生による伝播抵抗の増大などが考えられる。

## 2. 1. 3. 2次硬化型鋼の引張性質と破壊非性

本実験で用いた供試鋼の化学組成を表3に示した。

本化学組成の選択に際しては次の点に留意した。

(1) 低合金 Ni-Cr-Mo 鋼 (たとえば 43X 鋼) に炭化物形成元素の Mo あるいは V を增量添加し、2次硬化型鋼とする。

(2) Si および Cr の添加により、耐焼もどし性を大とする。

表 3 供試鋼の化学組成(重量%)

鋼記号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	N
7401	0.27	1.20	0.15	0.006	0.007	2.21	2.67	1.23	0.38	0.0025
7402	0.18	1.16	0.38	0.005	0.008	2.19	2.68	1.22	0.36	0.0022
7403	0.10	1.19	0.39	0.006	0.007	2.21	2.67	1.23	0.37	0.0024

- (i) Ni を多少増量し、靭性の向上をはかる。  
(ii) 炭素量の効果を調べるために、C 量を 0.10~0.30% にかえる。

上記組成の鋼を高周波真空溶解炉で溶製し、20kg インゴットとし、水素雰囲気中で 1,473K (1,200°C) × 8 h の均質化焼純後、同温度で圧延し、約 16.5mm 角の棒材とした。それらを 1,223K (950°C) で 25min オーステナイト化後、油冷、さらに 523~873K (250~600°C) の範囲の所定の温度で 100min 等時時効処理を行なった。

上記熱処理の結果、供試鋼の組織はいずれの鋼種でも同様な傾向を示し、下記のようであった。

- (i) オーステナイト化状態では、転位をその内部に多数もっている典型的なラス型マルテンサイト組織で、炭化物は完全に固溶してい、とくに炭素量の多い 7401 鋼においては粗大な残留炭化物が認められた。  
(ii) 最高時効強度を示す温度域付近で時効した場合、前オーステナイト粒界に析出を生じている形跡があり、温度上昇とともにラス境界にも析出が認められ、ラス内の微細析出物が粗大化し、やがて  $M_2C$  系の針状析出物が認められるようになる。  
(iii) 高温で時効してもラス内の転位は高密度で存在し、顕著な減少は認められない。

上記の組織をもつ供試鋼について、図 1 に示した各種試験片により前述と同様な方法で各種機械的特性を調べ、冶金学的因子と関連させて考察、下記の結果を得た。

(1) 強度は、すべての時効温度にわたって、炭素量の多い鋼ほど高く、鋼種間で差があるが引張延性は 2 次硬化領域を含めて時効温度の上昇とともに単調に増加している(図 9)。全般的に見て、これら 3 鋼種はその強度水準から考えて比較的良好な引張延性を示した。

(2) 平面ひずみ破壊靭性は、最高時効強度の得られる時効温度付近 773~823K (500~550°C) で極小値を示し炭素含有量の多い鋼ほどすべての時効温度で低い値となつた(図 10)。

(3) 強度水準を一定にして比較した場合、時効温度の上昇とともに引張延性は大きくなるのに対し、平面ひずみ破壊靭性は逆に低下する傾向にある(図 11)。これは、破壊様式の差異、すなわち、引張試験片ではデインプル破壊を生じているのに対し、一部の予き裂付きの試験片ではき裂先端での塑性拘束により破壊がへき開型になつてゐることが原因と考えられる。

## 2. 2 次硬化型高靭性強力鋼の靭性の改善

前述のように、強力鋼の延性、靭性には結晶粒径お

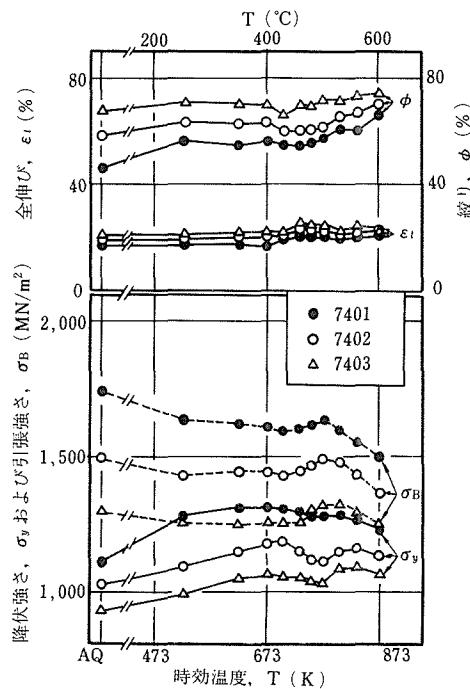


図 9 時効温度による引張強さ( $\sigma_B$ )、0.2%耐力( $\sigma_y$ )、全伸び( $\epsilon_t$ )および絞り( $\phi$ )の変化。  
時効時間はそれぞれ 100min.

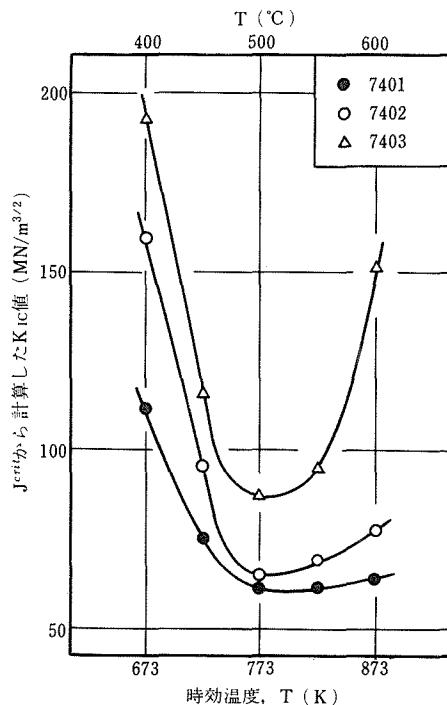


図10 時効温度による平面ひずみ破壊靭性値の変化。  
時効時間はそれぞれ 100min.

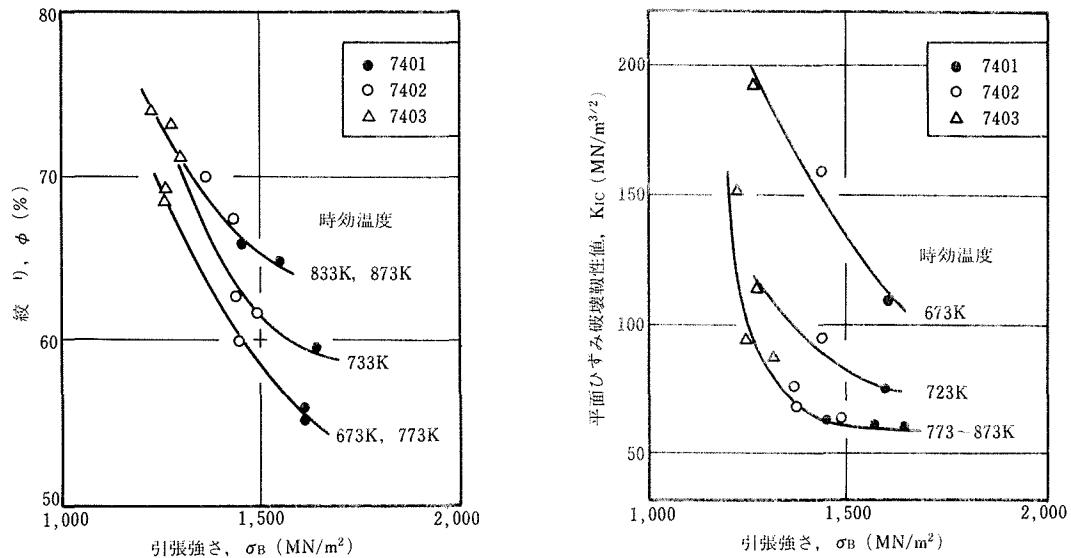


図11 強度と絞り(a)および平面ひずみ破壊非性値(b)との関係。

より第2相の存在などが密接に関係している。HY180の呼称で知られる 10%Ni-8%Co-2%Cr-1%Mo 鋼は、炭化物による二次硬化により強度を確保し、Ni 量を多くして非性を高め、1,176~1,274MN/m<sup>2</sup> (120~130kgf/mm<sup>2</sup>) の強度水準において最も非性の高い鋼とされている。その半面、この鋼が高い非性を發揮するには、酸素(O)や硫黄(S)など不純元素量を極力低減する必要性が指摘されており、その溶製にあたってはその点に注意がはらわれ、高価な鋼という印象がある。しかし、これらの不純元素を完全に除去することは困難であり、非性に対するそれらの役割を検討し、この鋼に比肩し得る非性をより容易な方法で得るための資料とすることが重要である。

## 2. 2. 1. 10%Ni-8%Co 鋼のシャルピー衝撃特性におよぼす介在物の役割

前述した不純元素は、鋼中には酸化物あるいは硫化物など介在物として存在することから、本研究では衝撃特性と介在物の関係を把握することに主眼がおかれた。

本研究で用いた供試鋼の化学組成は表4のとおりであり、(イ)高周波真空溶解において脱酸法をかえてO量を0.001~0.01%にかえた17kgインゴット、(ロ)工業的規模の20×10<sup>3</sup>kg(20ton)溶解用電気炉で溶解後、2回真空アーク再溶解してOおよびS量を最も低減させたもの(記号S-1)、(ウ)高周波真空溶解後、1回真空アーク再溶解して低O量、高S量としたもの(記号S-2)

表4 供試鋼の化学組成(重量%)

鋼 No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	O	sol. N	insol. N
O-1	0.11	0.20	0.13	0.0022	0.006	9.99	1.93	0.98	8.03	0.0008	0.0008	0.0008
O-2	0.092	0.19	0.10	0.0022	0.006	10.01	1.96	0.95	7.96	0.0008	0.0012	0.0011
O-3	0.12	0.17	0.18	0.003	0.006	9.90	1.93	0.94	7.67	0.0006	0.0012	0.0011
O-4	0.12	0.18	0.18	0.003	0.006	9.57	1.97	0.99	7.76	0.0006	0.0009	0.0007
O-5	0.10	0.17	0.12	0.0022	0.006	9.94	1.96	0.97	7.72	0.0014	0.0008	0.0012
O-6	0.13	0.095	0.17	0.002	0.005	9.97	1.94	0.99	8.09	0.0021	0.0019	nd
O-7	0.10	0.15	0.11	0.0022	0.005	9.99	1.92	0.95	7.76	0.0040	0.0008	0.0012
O-8	0.10	0.14	0.10	0.0022	0.006	9.91	1.94	0.98	8.00	0.0068	0.0008	0.0013
O-9	0.14	0.15	0.19	0.002	0.005	10.06	1.94	1.05	8.09	0.0076	0.0020	nd
O-10	0.13	0.15	0.20	0.002	0.006	10.00	1.93	1.03	8.09	0.0095	0.0025	nd
S-1	0.13	0.18	0.18	0.005	0.002	9.51	2.00	0.85	8.7	0.0005	0.0014	0.0007
S-2	0.11	0.11	0.19	0.010	0.015	10.1	2.20	1.01	8.3	0.0008	0.0011	0.0008

を用意し、圧延後、1,473K(1,200°C)×5h均質化、さらに圧延により16mm角棒とした。均質化処理後の圧延比は全鋼種とも約4と一定である。その後、本系鋼の標準熱処理とされている1,198K(925°C)×1h保持後水冷、1,103K(830°C)×1h保持後水冷の2段焼入れ後、783K(510°C)×10h保持の焼もどしを行ない試験に供した。

上記処理した鋼について、引張試験(試験片直径4.5mm、標点間距離25mm)および衝撃試験(JIS4号試験片使用)を室温で実施した。

本鋼に存在した介在物は極めて小さく、金属顕微鏡では正確な測定が困難なため、衝撃破面の走査型電子顕微鏡観察においてディンプルの底に見られた粒子(写真5)について大きさを測定した。すなわち、O量の多い試料では1~3μmの介在物が主体で、一部に5μm程度のものが見られ、O量の少ない試料では1μm前後で量的に若干少なくなっていた。種類については、小さいものについては正確につかめなかったが、形状、色などより、ほとんど酸化物と推定され、S量の最も多い試料(S-2)中にMnSと推定される1μm前後の硫化物が認められた以外は、硫化物は観察出来なかった。なお、大きな介在物はX線マイクロアナライザによる同定などによりMnOとSiO<sub>2</sub>の複合化合物と推定される。

上記の介在物の大きさと鋼中のO量やS量から計算

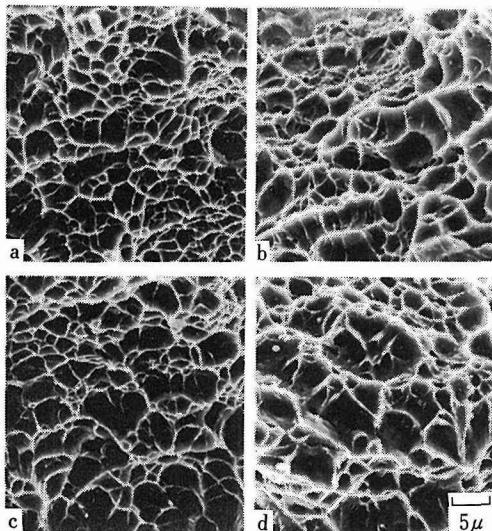


写真5 シャルピー衝撃破面に見られた小さなディンプルの走査型電子顕微鏡写真。

(a) 試料O-1 (b) 試料O-10  
(c) 試料S-1 (d) 試料S-2

でもとめた介在物量、介在物間距離などのデーターと引張あるいは衝撃試験で得た結果とくに衝撃破面の走査型電子顕微鏡観察で得たディンプルの大きさなどを関連させて考察した。得られた結果は次のとおりである。

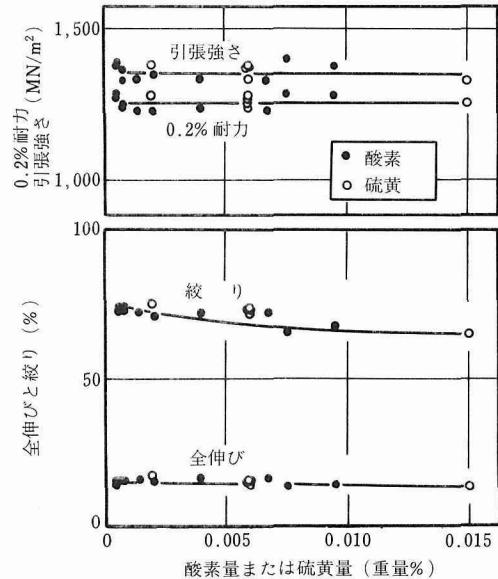


図12 引張性質に及ぼす鋼中の酸素量および硫黄量の影響

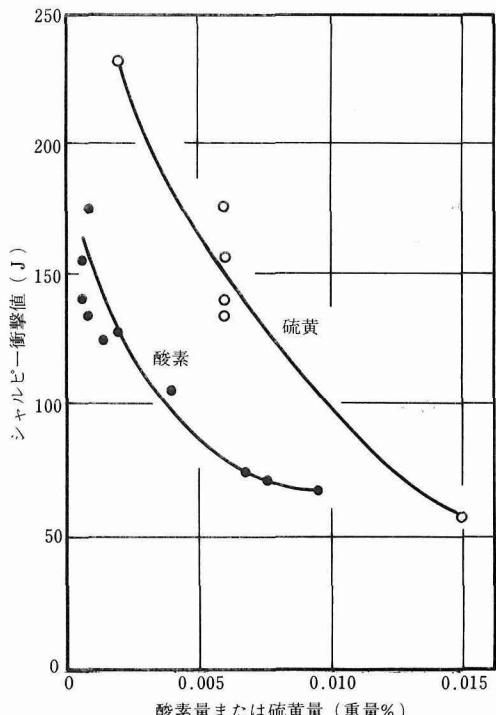


図13 シャルピー衝撃値と鋼中の酸素量および硫黄量の関係

(1)O量およびS量の変化によって強度は影響を受けないが、伸びおよび絞りはOおよびS量の低下により僅かに増加する(図12)。

(2)シャルピー衝撃値は、鋼中のOおよびS量の低下により著しく上昇する(図13)。そして、酸化物および硫化物の体積率( $V_p$ )と衝撃値( $E_v$ )の間は、

$E_v = C \cdot V_p^{-n}$ で整理でき、 $n$ は注目する介在物の種類と $V_p$ に応じて $1/3$ と $0.95$ の2つの値をとることが認められた(図14)。なお、 $n=1/3$ の場合には、ディンプルの大きさは注目する介在物の間隔より小さく、 $n=0.95$ の場合には介在物間隔と一致していた。このことは、注目する介在物がボイドの発生、成長、連結の各段階で関与する場合に $n$ が大きくなることを意味している。

(3)O量の多い試料では大きさの非常に異なるディン

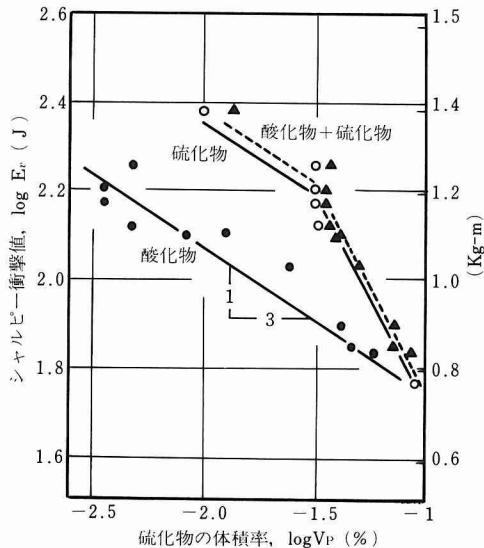


図14 シャルピー衝撃値と鋼中の酸素量および硫黄量の関係

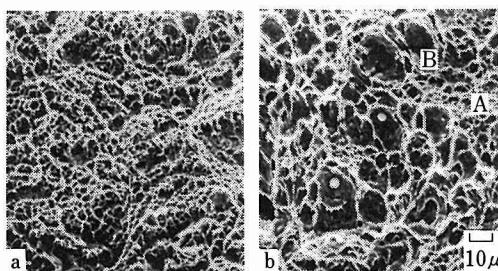


写真6 酸素量の異なる試料のシャルピー衝撃破面上にみられたディンプル。走査型電子顕微鏡写真。

(a)試料O-1(0.0008%O, 0.006%S)小さなディンプルのみからなる。

(b)試料O-10(0.0095%O, 0.006%S)小さなディンプル(A)と大きなディンプル(B)の混在。

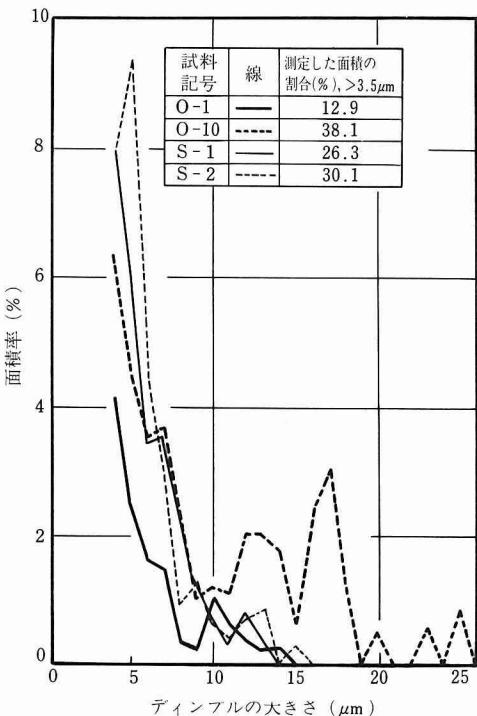


図15 シャルピー衝撃破面上に見られたディンプルの大きさ別分布。

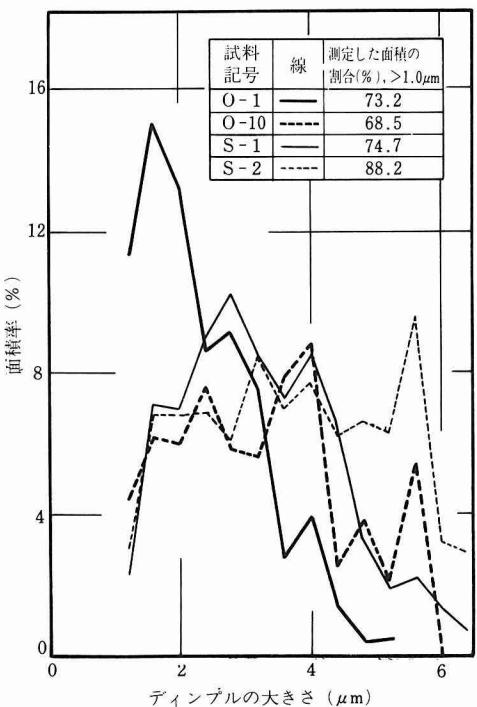


図16 シャルピー衝撃破面上で、ほとんど小さなディンプルだけがみられた領域における $1\mu\text{m}$ 以上のディンプルの大きさ別の分布。

ブルが混在しており、O量の少ない試料ではS量の多い場合でも大きなディンプルが非常に少なくなっている(写真6, 図15, 図16)。

(4)大きなディンプルは大きな酸化物を起点にし、小さなディンプルは小さな硫化物を起点に形成されていることから、大きな酸化物から発生したポイド間を小さな硫化物粒子によるポイドで連結しながら破壊が進行すると考えられ、これらポイドの発生源を減らす、すなわち介在物の低減、ひいては鋼中のO量およびS量を低減することが靭性向上に有効であることが理解される。

## 2. 2. 2. 10%Ni-8%Co鋼の高温オーステナイト化による衝撃値の改善

4340鋼(Ni-Cr-Mo系)などで、熱処理の際、通常のオーステナイト化温度より高い温度でオーステナイト化すると靭性が向上するという報告がなされている。本研究では10%Ni-8%Co鋼についてそれを適用し、前項に引き続き引張特性および特に靭性と介在物との関係を考察した。

供試鋼は表4に示したものを使用し、熱処理としてA処理(標準処理):  
1,198K(925°C)×1h水冷→

1,103K(830°C)×1h水冷→  
783K(510°C)×10h水冷

B処理:1,523K(1,250°C)×1h油冷→以後A処理と同じ。

C処理:1,523K(1,250°C)×1h水冷→783K(510°C)×10h水冷。

の3種類を行ない、引張試験およびシャルピ一衝撃試験の結果を介在物および破面状況と対比して考察、次の結果を得た。

(1)引張試験で得た0.2%耐力は、いずれの試料ともA処理とB処理で差異はなく1,245MN/m<sup>2</sup>(127kgf/mm<sup>2</sup>)程度で、C処理の場合には1,146MN/m<sup>2</sup>(117kgf/mm<sup>2</sup>)と若干低い。

(2)O量が異なる試料の衝撃値は、標準処理よりもB処理、C処理の順に上昇する(図17)。S量の異なる試料では、標準処理よりもC処理により10~20J(1~2kg·m)程度上昇するに過ぎない。

(3)高温でオーステナイト化すると衝撃破面でみられるディンプルの大きさが大きくなかった。これは高温に加熱することにより、硫化物(あるいは一部の小さい酸化物も)が凝集または固溶したために靭性の向上および破面上ディンプルの変化をもたらしたと考えられる。

(4)高温でオーステナイト化すると靭性向上の効果が

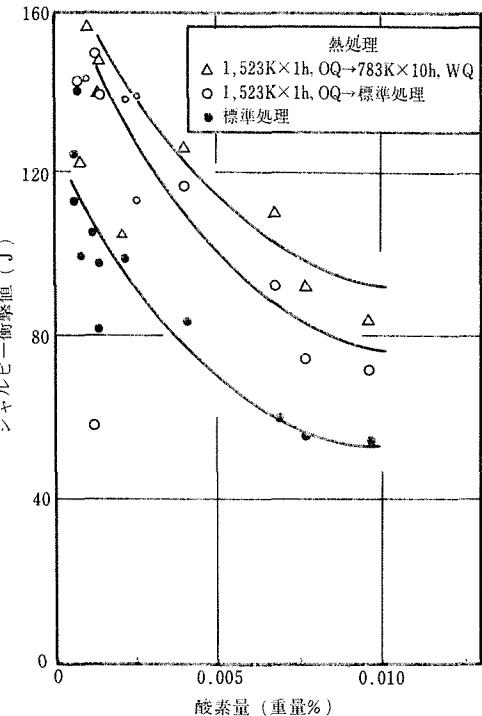


図17 高温オーステナイト化処理による衝撃値の変化。  
(標準処理:1,198K×1h, WQ→1,103K×1h, WQ→783K×10h, WQ)

ある反面、結晶粒が粗大化するため低温脆性遷移温度が高くなることがわかった。

## 2. 2. 3. 10%Ni-8%Co鋼の低温におけるシャルピ一衝撃特性

10%Ni-8%Co鋼は高Ni鋼であるため、低温でも高靭性を示すことが期待出来る。そのためには微量不純物を低減し、結晶粒径を微細にする必要がある。本研究は低温における衝撃特性の把握とその向上への指針を得るために実施された。

使用した鋼はすでに表4に示した。熱処理は、まず1,198K(925°C)×1h水冷した後、結晶粒径をかえるために、1,103K(830°C)~1,523K(1,250°C)の各温度で1h保持して水冷、783K(510°C)で10h焼もどしして水冷した。各試料とも、0.2%耐力および引張強さは、室温で1,225MN/m<sup>2</sup>(125kgf/mm<sup>2</sup>)および1,323MN/m<sup>2</sup>(135kgf/mm<sup>2</sup>)、77K(-196°C)で1,617MN/m<sup>2</sup>(165kgf/mm<sup>2</sup>)および1,715MN/m<sup>2</sup>(175kgf/mm<sup>2</sup>)程度であり、絞りと伸びは低温になつても低下は僅かであった。衝撃特性を調べた結果、次のことを得た。

(1)衝撃値は試験温度の低下とともに次第に低下する。O量の低減による衝撃値の上昇程度は、試験温度が下

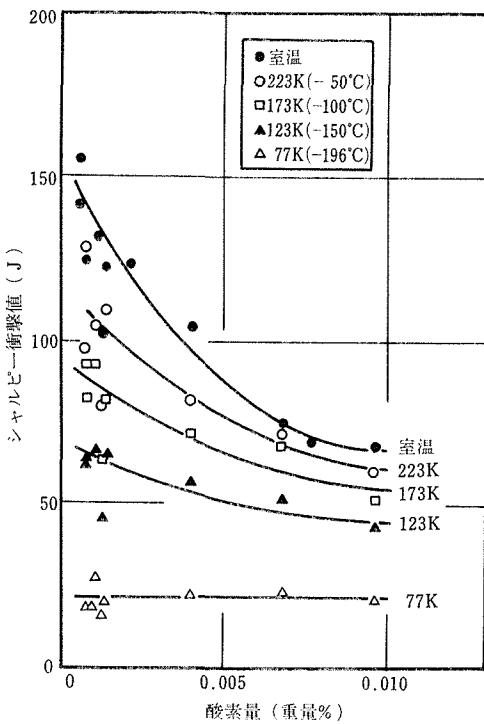


図18 低温におけるシャルピー衝撃値に及ぼす鋼中O量の影響。

るに従って小さくなり、77KではO量低減の影響は認められない(図18)。

(2)破面観察によると、室温ではディンプル破面であるが、173K(-100°C)では一部に凝へき開と思われる領域が認められ、温度の低下とともにこの領域が増加する。このような破壊様式の変化が低温においてO量の影響が少なくなる原因と考えられる。

(3)オーステナイト化温度が高くなるに従い結晶粒径は大きくなり、1,523Kの場合は200μm程度、この粒径の場合には198K(-75°C)でも凝へき開破面が多く

見られた。その際の衝撃値も10μm程度の粒径の鋼の77Kで得られた値と同程度であった。

以上をまとめると、次のようになる。すなわち、本鋼は高靶性鋼として知られているが、これは、その溶解にあたり、真空アーク再溶解を1回あるいは2回繰返すことにより、言いかえると介在物量を低減することによって得られたものである。本研究における酸素量と硫黄量の低減および高温オーステナイト化による靶性の向上はその1つのあらわれであるとともに、本研究で示された結晶粒の微細化も靶性向上にはかかせない手段と言える。

### 2.3. 強力鋼の疲れ特性

構造物の大型化、軽量化にともなって強力鋼の利用範囲が拡大される傾向にある。一方、鋼の強度が上昇するに従い、靶性や疲れ特性は機械的切欠や介在物のような内部切欠に敏感となり、前項までの研究で述べたように、靶性の確保が重要であるとともに、構造物などのほとんどにおいて問題になる疲れ特性を把握して強力鋼の性能向上と信頼性を確保しておくことが必要である。本研究では、上記の観点から、切欠からの疲れき裂の発生と伝播挙動、組織と疲れ性質との関連、疲れ破面の解析などを行なった。

#### 2.3.1. 強力鋼における切欠からの疲れき裂発生および初期伝播挙動

本研究では、表5に示した化学組成のHY140鋼(5.5%Ni-Cr-Mo-V鋼)およびHY180鋼(10%Ni-8%Co鋼)を用い、HY140鋼に対しては種々の熱処理を行なって、マルテンサイト+下部ペイナイトの2相混合組織としたもの(記号: HY140LBM)と2次硬化された焼もどしマルテンサイト組織としたもの(記号: HY140SH)を用意、またHY180鋼は2段焼入れ後焼もどししてペイナイト状組織にしたものを準備した。これらの鋼の機械的性質を表6に示した。なお、疲労試

表5 供試鋼の化学組成(重量%)

	C	Si	Mn	Ni	Co	Cr	Mo	Cu	S	P	Al	V
HY 140	0.13	0.24	1.03	5.70	—	0.40	0.76	0.95	0.006	0.006	0.045	0.10
HY 180	0.11	0.12	0.15	10.0	8.0	2.00	1.00	—	<0.002	<0.010	—	—

表6 供試鋼の機械的性質

	引張強さ MN/m <sup>2</sup> (kgf/mm <sup>2</sup> )	降伏強さ, MN/m <sup>2</sup> (kgf/mm <sup>2</sup> )		伸び %	絞り %	加工硬化指数	
		静的	動的			静的	動的
HY 140LBM	1,282(130.8)	1,022(104.3)	906(92.4)	17.6	66.8	0.045	0.18
HY 140SH	1,142(116.5)	1,099(112.1)	902(92.0)	17.3	70.8	0.038	0.19
HY 180	1,369(139.7)	1,264(129.0)	1,104(112.7)	13.8	72.6	0.030	0.15

験などは次の方法で行なった。

(イ) 疲れき裂伝播速度測定……片側切欠付板試験片(4 mm厚, 10mm幅, 切欠形状は $\rho=0.10\text{mm}$ ( $\rho$ :切欠半径)で深さ0.65mmおよび $\rho=0.10\text{mm}$ で深さ0.24mmの2種類)を使用。繰返し速度は20~45°C/min, 応力比 $R=0.59\sim-23$ 。

(ロ) 動的降伏強さ( $\sigma_{yc}$ )……平滑材による繰返し応力-ひずみ曲線より求めた。

なお、上記(イ)の伝播速度は光学顕微鏡的に測定した。そして、それから得た伝播速度に対する応力比の影響を主体に考察した。

本研究で得た結果は次のとおりである。

(1) HY180鋼およびHY140LBM鋼の動的(繰返し)降伏強さは、静的降伏強さに比べて約10%, HY140SH鋼では約20%低く、すべて繰返し軟化していた。(表6)

(2) 切欠先端からのき裂の長さ( $a_i$ )が切欠先端に生じている塑性域の大きさより短い場合(図19において約100 $\mu\text{m}$ 以下の場合)、き裂の初期伝播速度 $da/dN$ はき裂の長さ( $a_i$ )によってあまり変化しない。

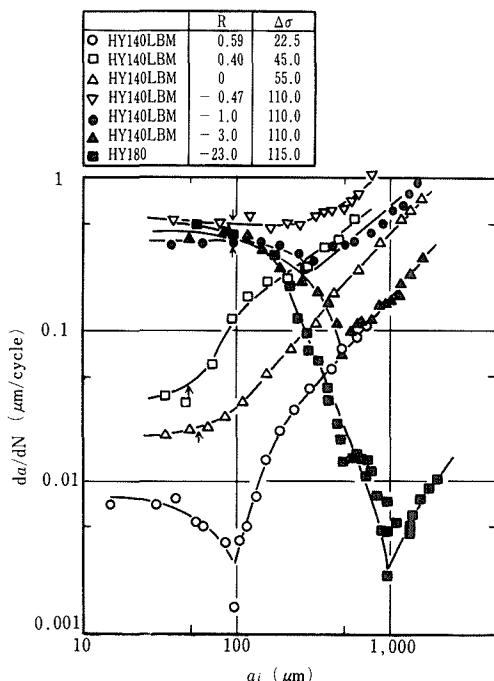


図19 HY140LBM鋼およびHY180鋼の切欠先端からのき裂長さ( $a_i$ )とき裂の初期成長における伝播速度( $da/dN$ )の関係。R:応力比,  $\Delta\sigma$ :応力範囲

(3) 応力比(負荷応力の最大値と最小値の比) $R$ が-1より大きい場合、上記(2)の段階を過ぎると(図19において $a_i > 100\mu\text{m}$ )と $da/dN$ はき裂長さ $a_i$ が長くなるに

従って急激に大きくなる(図20)。このことは、図20において曲線の垂直部としてもあらわれており、き裂先端の塑性変形域中に残された引張残留応力などが $da/dN$ の増大の原因ということで説明される。

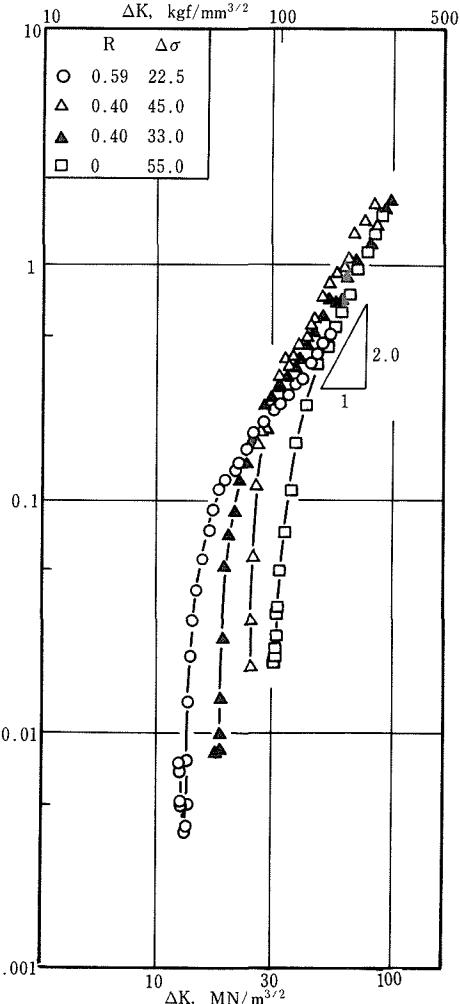


図20 HY140LBM鋼における疲れき裂伝播速度とそのき裂先端における応力状態を示すパラメータ( $\Delta K$ )との関係。応力比: R  $\geq 0$ ,  $\Delta\sigma$ : 応力範囲。

(4) 応力比 $R$ が-1より小さい場合は、上記(2)の段階を過ぎると、き裂長さの増加とともに、上記(3)とは逆に $da/dN$ は急激に小さくなる(図19における黒四角印)。この場合は、塑性変形域中に残された圧縮残留応力などの影響として説明される。

### 2. 3. 2. 強力鋼の組織と疲れ性質

本研究では、5.5%Ni-Cr-Mo-V鋼(HY140鋼)を用い、熱処理条件をかえることにより強度レベルをかえ、その際の組織と疲れ性質とくに疲れき裂伝播挙動との関係を追究した。HY140鋼は、真空溶解で17kg鋼塊をつくり、1,473K(1,200°C)で鍛造、圧延後、図21の各

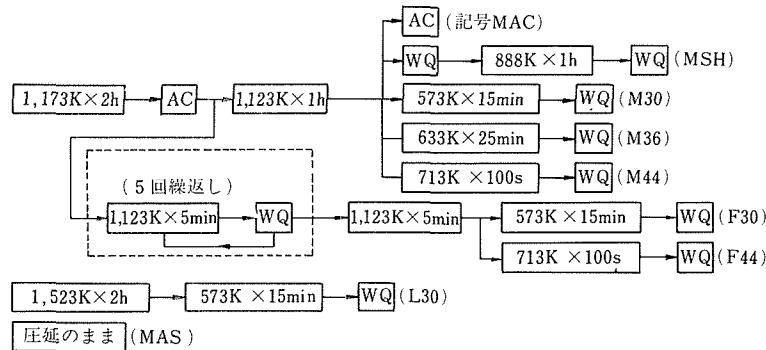


図21 供試鋼の熱処理条件と供試鋼の記号。(W Q : 水焼入, A C : 空冷)

表7 供試材の化学組成(重量%)

鋼種	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	V	P	S	Al	Cu
HY140	0.13	0.25	1.10	5.5	0.58	0.84	1.0	0.10	0.004	0.006	0.05	—
HY180	0.11	0.12	0.15	10.0	2.0	1.0	—	—	<0.01	<0.007	—	8
MAG*	0.03	0.08	0.08	11.9	4.56	2.89	—	—	0.004	0.006	0.25	—

※ M A G : 12%Ni マルエージ鋼

表8 供試材の前オーステナイト粒径と組織

鋼種	記号	前オーステナイト粒径, $\mu\text{m}$	組織
5.5Ni-Cr-Mo-V(HY 140)	F 30	<10	マルテンサイト+40%ペイナイト
	F 44	<10	マルテンサイト
	N 30	20~30	マルテンサイト+40%ペイナイト
	M 36	“	マルテンサイト+10%ペイナイト
	M 44	“	マルテンサイト
	M S H	“	焼もどしマルテンサイト
	M A C	“	マルテンサイト
10Ni-8Co-Cr-Mo(HY 180)	M A S	“	“
	L 30	200~300	マルテンサイト+40%ペイナイト
12Ni マルエージ鋼	H Y 180	20~30	焼もどしマルテンサイト
12Ni マルエージ鋼	M A G	<10	“

表9 供試材の機械的性質

	$\sigma_B$ kg/mm <sup>2</sup>	$\sigma_{y, m}$ kg/mm <sup>2</sup>	$\epsilon_t$ %	$\epsilon_u$ %	$\phi$ %	$\sigma_{y, c}$ kg/mm <sup>2</sup>	$n$	$n'$	$\sigma_{y, m}/\sigma_B$	$\sigma_{y, c}/\sigma_{y, m}$
F 30	136.2	108.3	14.4	7.0	67.3	97.8	0.077	0.18	0.80	0.90
F 44	140.2	117.9	14.3	5.9	68.5	113.1	0.062	0.18	0.84	0.96
M 30	130.8	104.3	17.6	8.4	66.8	92.4	0.073	0.18	0.80	0.89
M 36	131.5	111.3	12.9	4.7	67.6	105.5	0.058	0.18	0.85	0.95
M 44	136.3	114.3	14.5	6.1	66.8	111.7	0.058	0.16	0.84	0.97
M S H	116.5	112.1	17.3	8.5	70.8	92.0	0.038	0.19	0.96	0.82
M A C	134.0	101.9	14.9	7.6	67.7	93.0	0.089	0.22	0.76	0.91
M A S	129.3	96.9	15.7	8.0	68.9	86.5	0.093	0.20	0.75	0.89
L 30	125.2	102.4	14.9	7.7	58.0	90.5	0.069	0.12	0.82	0.88
HY180	139.7	129.0	13.8	5.1	72.6	112.7	0.032	0.15	0.92	0.87
M A G	117.7	112.8	14.0	1.5	68.6	97.8	0.12	0.96	0.96	0.87

 $\sigma_B$  : 極限引張強さ,  $\sigma_{y, m}$  : 0.2%耐力(単調),  $\epsilon_t$  : 全伸び,  $\epsilon_u$  : 均一伸び,  $\phi$  : 絞り, $\sigma_{y, c}$  : 0.2%耐力(繰返し),  $n$  : 加工硬化指数(単調),  $n'$  : 加工硬化指数(繰返し)

種熱処理を行なった。比較材として10%Ni-8%Co鋼(HY180鋼)および12%Niマルエージ鋼を用いたが、それらの化学組成を表7に、熱処理後に得た組織などを表8に、各種機械的性質を表9に示した。疲れ試験には、4mm厚×10mm幅の片側切欠付板試験片を用い、繰返し速度10~45°C/min、応力比-1の定荷重引張・圧縮試験を行なった。試験片の切欠形状はつぎのとおりである。

破断繰返し数測定用…切欠半径( $\rho$ )=3.4mm、応力集中係数( $K_t$ )=1.5

き裂伝播速度測定用… $\rho$ =0.2、 $K_t$ =3.0

本研究で得た結果の主なものは次のとおりである。

(1)疲れ強さは、前オーステナイト粒径が同じ場合には、繰返し降伏強さ( $\sigma_{y,c}$ )と相関性があり、 $\sigma_{y,c}$ が高いほど疲れ強さは上昇する(図22)。

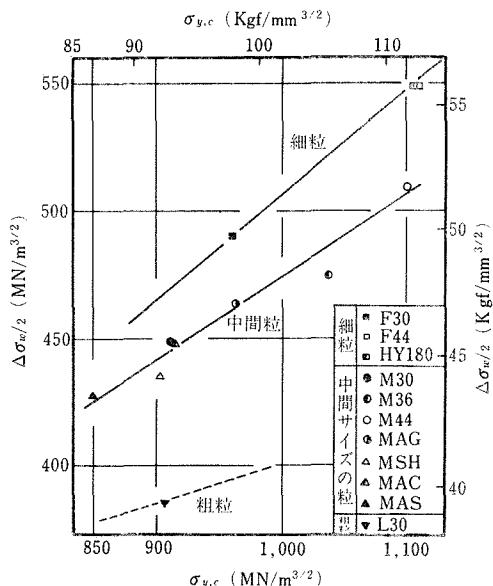


図22 繰返し数 $10^5$ 回における疲れ強さ( $\Delta\sigma_{00/2}$ )、繰返し降伏強さ( $\sigma_{y,c}$ )、前オーステナイト粒径の関係

(2)繰返し降伏強さが同じ場合、疲れ強さは前オーステナイト粒径が大きくなるほど低下する(図22)。

(3)析出物をほとんど含有しない高転位密度マルテンサイト組織の場合、ひずみ範囲( $\Delta\epsilon/2$ )の小さいところでは、ほとんど軟化しない(図23)。

### 2. 3. 3. 低応力拡大係数領域における種々の高張力鋼の疲れ破面の解析

疲れき裂伝播の速度は、破壊力学を用い、応力拡大係数K(き裂先端での応力状態を示すパラメーター)の関数であらわされ、通常 $\Delta K$ (繰返し荷重の最大と最

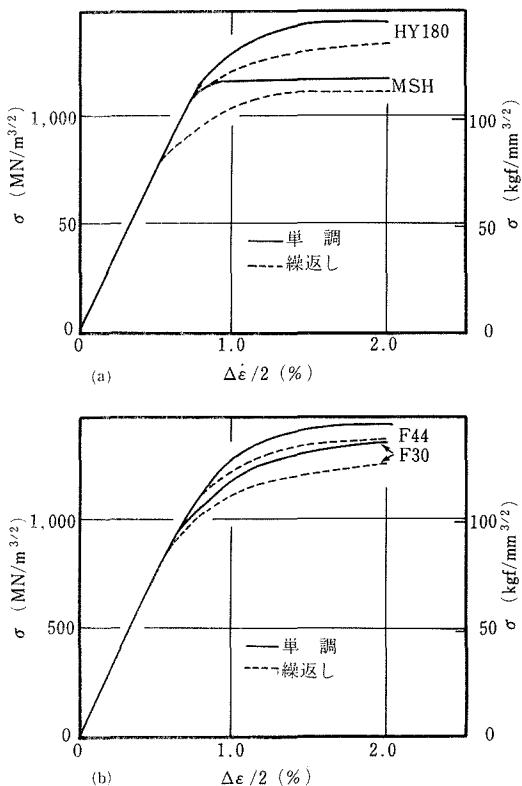


図23 単調な応力または繰返し応力-ひずみ( $\Delta\epsilon/2$ )曲線

(a) 材料: HY180, MSH

(b) 材料: F44, F30

小の値に対応する $K_{max}$ と $K_{min}$ の差、すなわち応力状態の変動幅に相当。“応力拡大係数範囲”と呼んでいる。)で整理され、ある限界値 $\Delta K_{th}$ 以下ではき裂は伝播しなくなる。このような限界値近傍における疲れき裂の伝播状況の把握は、構造物などの疲れ破壊の予測あるいは疲れ破壊防止のための資料として重要である。

本報告は、上記の点に着目し、資料の少ない低応力拡大係数範囲領域での疲れ破面特性を種々の高張力鋼(HY140鋼、HY240鋼、HP9-4-20鋼、マルエージ鋼など)について調べたものである。使用した鋼の化学組成ならびに試験材の各種機械的特性は表10と表11のとおりである。疲れ試験片は、切欠深さ0.7mm、切欠半径0.1mm、板幅15mm、板厚5mmの片側切欠付板( $\Delta K_{th}$ 測定用)および直径8mm、平行部15mmの丸棒(繰返し応力-ひずみ曲線測定用)を用いた。疲れ破面を走査型電子顕微鏡で調べ、金属組織的観点から考察し、次のような結果を得た。

(1)低 $\Delta K$ 領域での破面は、ラス状模様の束、結晶粒界のような平らな領域などの破面単位から構成されて

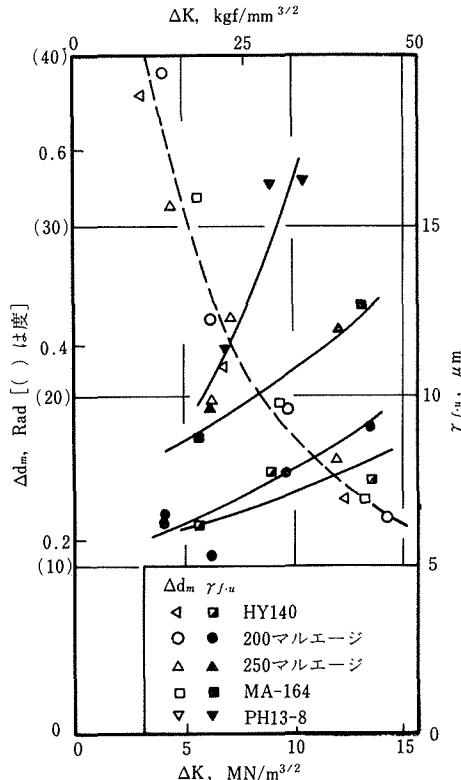
表10 供試鋼の化学組成(重量%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Cr	Mo	Ti	V	Cu
HY140	0.13	0.25	0.98	0.004	0.006	5.49	—	0.52	0.79	—	0.1	0.9
HY 240	0.17	0.06	0.18	0.005	0.006	9.66	13.8	1.92	1.19	—	—	—
HP9-4-20	0.23	0.21	0.34	0.005	0.006	9.29	4.6	0.78	1.25	—	0.1	—
200 マルエージ	0.00	0.01	0.00	0.002	0.004	17.1	6.9	—	4.48	0.24	—	—
250 マルエージ	0.00	0.01	0.00	0.007	0.004	17.8	7.9	—	5.49	0.44	—	—
MA-164	0.01	0.01	0.00	0.003	0.007	4.5	10.8	12.2	4.93	0.22	—	—
PH13-8	0.00	0.01	0.00	0.003	0.007	7.79	—	11.9	3.39	—	—	—

表11 供試鋼の機械的特性

鋼種	$\sigma_B$ MN/m <sup>2</sup>	$\sigma_{y.m}$ MN/m <sup>2</sup>	$\epsilon_t$ %	$\epsilon_u$ %	$\phi$ %	$n$	$\sigma_{y.c}$ MN/m <sup>2</sup>	$n'$	$\sigma_{y.c}/\sigma_{y.m}$	$\sigma_{y.m}/\sigma_B$
HY 140(M)	1,170	1,116	14.6	7.5	69.5	0.036	915	0.17	0.820	0.94
HY 140(L)	1,124	1,035	13.8	7.1	65.9	0.040	—	—	—	0.92
HY 240	1,660	1,503	9.3	3.6	62.2	0.041	1,463	0.10	0.974	0.91
HP 9-4-20	1,554	1,452	9.8	4.6	60.2	0.029	—	—	—	0.94
200 マルエージ	1,358	1,288	12.0	2.3	65.5	0.039	1,093	0.10	0.849	0.95
250 マルエージ	1,692	1,609	8.3	—	63.4	0.031	1,336	0.12	0.831	0.95
MA-164(S. Z.)	1,419	1,336	12.8	8.9	62.3	0.029	1,170	0.10	0.876	0.94
PH 13-8	865	809	18.0	10.4	66.9	0.051	731	0.08	0.903	0.94

$\sigma_B$  : 極限引張強さ,  $\sigma_{y.m}$  : 0.2%耐力(単調),  $\epsilon_t$  : 全伸び,  $\epsilon_u$  : 均一伸び,  $\phi$  : 絞り,  $n$  : 加工硬化指数,  $\sigma_{y.c}$  : 0.2%耐力(繰返し),  $n'$  : 加工硬化指数(繰返し)。

図24 破面単位の大きさ( $\gamma_{f.u}$ )と応力拡大係数範囲( $\Delta K$ )の関係。

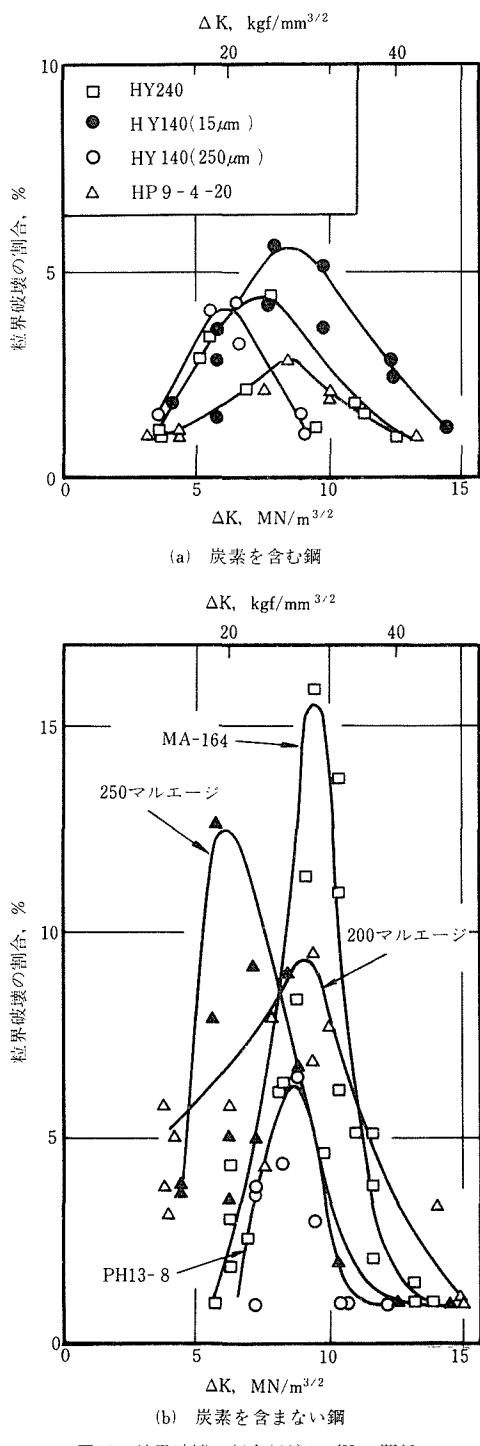
いる。

(2) 破面単位の大きさは  $\Delta K$  の増大とともに大きくなり,  $\Delta K_{th}$  近くでのそれは前オーステナイト粒の大きさの約 1/2 で, その時の破面単位はラスパケットあるいはブロックに対応すると考えられる(図24)。

(3)  $\Delta K = 9.4 \text{ MN/m}^{3/2} (30 \text{ kgf/mm}^{3/2})$  で粒界割れ破面率が最大になる(図25)が, この最大値は一般に炭素を含まない鋼において高く, 炭素を含む鋼の 2~3 倍に達する。

### 3. 強靭化技術

強度の高い材料を得ようとする, 破壊に対する抵抗, すなわち靭性が一般に低下する。本研究では, この隘路を開拓する新しい強靭化の方法を探るため, 三つの異なるアプローチを試みた。第一は, 韭性低下の原因が結晶粒を破壊の単位とした粒界割れや, へき開であることに着目し, 結晶粒を従来より微細化する方法と, 超微細化粒をもつ鉄合金の機械的性質を検討した。第二は, その材料の強化に利用した析出分散粒子の状態や, 基地を構成するフェライトやマルテンサイトの転位構造によって靭性がどのように左右されるかに注目した研究を行なった。第三は, 強度の高い相と延性靭性の高い相を組合せて, 総合的に優れた性質を得る複合材料の発展として, 従来の溶解法では不可能な,

図25 粒界破壊の割合(%)と  $\Delta K$  の関係。

たがいに溶け合う元素同志の不均質多相複合合金を、粉末冶金と強加工を応用した新しい方法で作製し、その性質を調査した。

### 3. 1. 超微細粒強力鉄合金

高強度材料では、強度上昇に伴なう靭性低下を抑制するため、結晶粒を強度レベルに応じて微細化しなければならないことが指摘されている。結晶粒を微細化するには、従来再結晶や変態が利用されているが、再結晶法では  $7 \sim 10 \mu\text{m}$  が微細化の限度であるため、高強度域の靭性確保に不十分である。変態を利用する方法では、とくに2相域に加熱すると、 $1 \mu\text{m}$  またはそれ以下の超微細粒が生成する。もし、この超微細粒が有効に作用すれば、極めて靭性の高い材料が得られるはずであるが、現実にはこのような効果は得られていない。その原因は変態の機構に根ざすもので、加熱した後冷却すると、変態が可逆的に進行して、見かけの超微細化にもかかわらず、結晶粒の構造（方位）が元にもどってしまうためと考えられた。

このような観点から、本研究では次の二種の実験を行なった。

(1)再結晶に到る前の回復またはポリゴン化組織は、サブグレインの大きさが再結晶粒の約10分の1である。これをを利用して置換型固溶強化 Fe-X フェライト合金の機械的性質に及ぼすポリゴン化組織の効果を調べる。

(2)正および逆変態における可逆反応などを目的として、時効強化型 Fe-Ni-X 合金を用い、 $\alpha + \gamma$  2相域に加熱する前にあらかじめ冷間加工（前加工）を行ない、機械的性質に及ぼすその効果を検討する。

#### 3. 1. 1. ポリゴン化した Fe-X フェライト合金

表12に示す組成の合金を高周波真空溶解炉で溶製した。10kg鋼塊を  $1,473\text{ K}$  ( $1,200^\circ\text{C}$ ) で鍛造、熱延により厚さ  $3.5\text{ mm}$  の板とし、酸洗後  $55 \sim 90\%$  の冷間圧延を行ない、室温から  $1,223\text{ K}$  ( $950^\circ\text{C}$ ) までの  $\alpha$  域で焼なますことによって、加工組織から再結晶までの中间段階（以下ポリゴン化という）および再結晶後の粒成長までを含む種々の組織を持つ試料を得た。すなわち、フェライト相の強度を、約 1 原子% の置換型原子による固溶強化と、ポリゴン化した最小  $1 \mu\text{m}$  の結晶粒の粒界強化、および残留転位などの加工ひずみによる強化によって高めた超微細粒の鉄合金である。

引張試験は平行部の幅  $4\text{ mm}$ 、長さ  $30\text{ mm}$  の板状試料を用い、インストロン型試験機により、室温、 $195\text{ K}$  ( $-78^\circ\text{C}$ )、 $77\text{ K}$  ( $-196^\circ\text{C}$ ) で行なった。その結果、室温と  $195\text{ K}$  では延性を示したが、 $77\text{ K}$  では再結晶粒径が  $40 \mu\text{m}$  より大きい粗粒の純鉄および合金試料はほとんど、へき開や粒界割れによる脆性破壊を起こした。しかし Ni を 2 % 含む合金では  $100 \mu\text{m}$  の粒径の試料でも脆性を示さなかった。すなわち結晶粒さえ微細であれば、

表12 供試材の化学組成(重量%)

合 金	C	Ni	Si	Al	Ti	Mn	Cr	Mo	Nb	S	N	O
Fe	0.010	0.005	0.009	0.005	0.002	0.004	—	—	—	0.008	0.002	0.0017
Fe-2Ni	0.010	2.05	0.01	0.005	0.002	0.003	—	—	—	0.008	0.002	0.0015
Fe-1Si	0.005	0.01	1.01	0.005	0.002	0.003	—	—	—	0.005	0.001	0.0002
Fe-1Al	0.007	0.01	0.01	1.06	0.002	0.003	—	—	—	0.005	0.002	0.0007
Fe-2Ti	0.009	0.01	0.01	0.005	1.96	0.003	—	—	—	0.005	0.002	0.0024
Fe-2Cr	0.005	—	0.002	0.003	—	0.015	1.99	—	—	0.005	0.005	0.0094
Fe-2Mn	0.005	—	0.002	0.003	—	1.95	—	—	—	0.005	0.005	0.0062
Fe-3.5Mo	0.002	—	0.002	0.003	—	0.015	—	3.49	—	0.005	0.005	0.0012
Fe-0.5Si	0.010	0.01	0.49	0.05	0.002	0.003	—	—	—	0.005	0.002	0.0040
Fe-2Si	0.007	0.01	2.00	0.05	0.002	0.003	—	—	—	0.005	0.002	0.0025
Fe-2Ni-1Si	0.009	1.98	0.95	0.05	0.002	0.003	—	—	—	0.005	0.002	0.0029
Fe-1Si-0.05C	0.048	0.01	1.00	0.005	0.002	0.003	—	—	—	0.005	0.002	0.0029
Fe-1Si-0.1C	0.095	0.01	1.03	0.005	0.002	0.003	—	—	—	0.006	0.002	0.0032
Fe-0.1Nb	0.014	—	0.002	0.003	—	0.015	—	—	—	0.14	0.005	0.0066
Fe-1Si-0.1Nb	0.009	—	1.03	0.003	—	0.015	—	—	—	0.12	0.005	0.0062

Ni の助けを借りずに脆性を回避できる。一方、結晶粒が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下の超微細粒域に入ると、塑性変形が局所に集中する傾向が増す（塑性不安定性という）ことにより、早期くびれを生ずるので延性が低下する欠点が認められた。この塑性不安定のあらわれ方は合金によって非常に異なり、図26に示すように Si および Ti を加えた合金では、高い強度をもつ超微細粒域でも塑性不安定性による延性低下が少なく好ましい。Si と Ti のほかに Mo でも同様の効果が多少みとめられたが、Al, Cr, Mn にはほとんどみとめられなかった。Nb を第3元素として 0.1% 添加すると、再結晶が抑制される結果、好ましいポリゴン化組織が広い焼なまし温度

範囲で得られる。また Si と Ni を複合添加すると、両元素の効果がたがいに補い合い、粗粒域の脆性と微細粒域の塑性不安定性がともに完全に抑制されることが判明した。

Si や Ti が塑性不安定性を改善する機構も調査した。図27は Fe-1%Si 合金の均一伸び  $\epsilon_u$  とリューダースひずみ  $\epsilon_L$  が結晶粒径によってどう変化するかを示す。粒径が減少すると、 $\epsilon_L$  は増すが  $\epsilon_u$  は一定不变である。 $\epsilon_L$  が  $\epsilon_u$  に等しくなると、降伏と同時にくびれが開始するようになるから、 $\epsilon_L = \epsilon_u$  となる臨界の結晶粒径  $d_c$  より細粒側では塑性不安定となる。表13は合金の種類と変形温度による  $d_c$  の変化を示している。低温になるほど  $d_c$  が増加すること、Si や Ti を含む合金ではその増加が少ないことがわかる。Si や Ti を加えると変形とともに転位の増す割合が増すので、それが加工硬化率の増加となって塑性不安定性の抑制に寄与しているものと推定される。しかし Si も Ti も、本来、転位と相

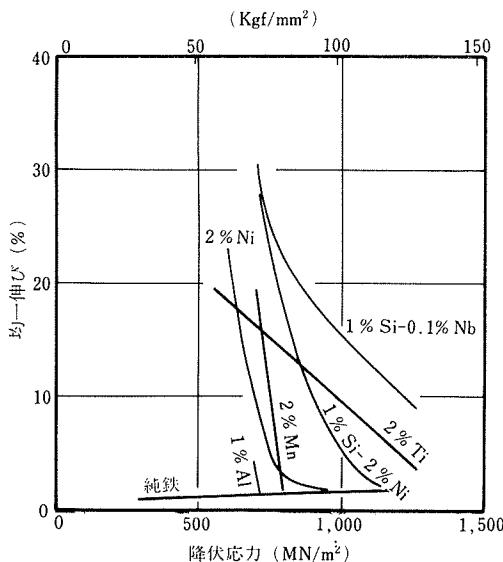


図26 90%冷間圧延後、ポリゴン化または再結晶させた置換型フェライト鉄合金の77K (-196°C) における強度と延性。

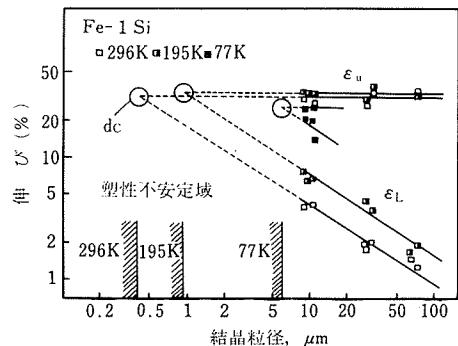


図27 均一伸び ( $\epsilon_u$ ) とリューダース伸び ( $\epsilon_L$ ) における結晶粒径 ( $d_c$ ) のもとめ方。

表13 合金と変形温度による  $d_c$  の変化(単位  $\mu\text{m}$ )

合 金	296K (23°C)	195K (-78°C)	77K (-196°C)
Fe	3	27	>100
Fe- 2 Ni	0.5	2	20
Fe- 1 Si	0.4	0.9	6
Fe- 1 Al	0.6	—	$\geq 30$
Fe- 2 Ti	0.0	—	2.5

互作用の大きいCやNの状態に影響を及ぼすので、塑性不安定性抑制の真の原因が、CやNをまき込んだ関接的なものである可能性もあり、今後に残された問題である。

### 3. 1. 2. 時効硬化型超微細粒2相 Fe-Ni-X合金

表14に示す組成の合金をFe-X系と同様の方法で溶製、熱延した。まず始めに $\alpha + \gamma$ 2相域焼なましで得られる結晶粒の大きさを、Fe-Ni2元系で調べた。熱延後40%または90%の冷間圧延を加えた試料を、平衡状態図の2相域で1~10h焼なました。こうして調べた大きさ約1 $\mu\text{m}$ の超微細粒組織の得られた範囲を状態図上に重ねて示したのが図28で、Niが10%以上で、しかも2相域の中でかなり高温側でしかこの組織を得られず、そのほかは大きさ10 $\mu\text{m}$ 以上の再結晶粒からなる組織であった。この理由は、2相域で $\gamma$ 相の析出を生ずる前に、冷延された $\alpha'$ 相の再結晶が生ずると超微細粒ができないためと考えられた。

この仮定を検証するため、再結晶を抑制する効果の大きいNbやTiを0.1~0.2%添加すると、図28に示すようにより広い組成-温度の領域で超微細粒が得られることが確認された。

Fe-Ni-X3元合金では、Xとして選択したCu、MnはNiとともに $\gamma$ 相に、またSiは $\alpha$ 相に濃縮されるが、

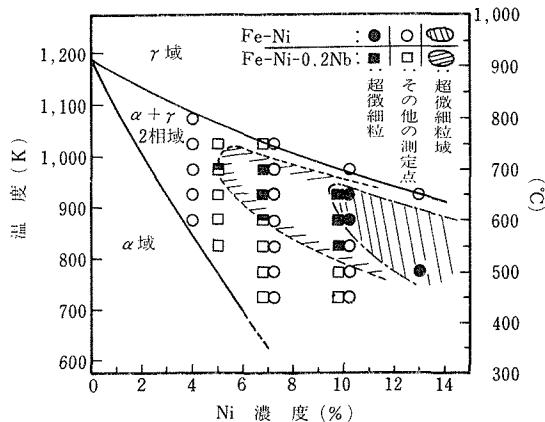


図28 Fe-Ni および Fe-Ni-0.2Nb 合金の超微細粒2相組織の得られる平衡状態図上の範囲。

いずれも他の相にも分配され含まれている。その結果 $\alpha$ 相はSiなどで固溶強化され、また $\gamma$ 相は2相域からの冷却中に $\alpha'$ に変態する場合には時効析出により強化される。こうした効果の著しいFe-16%Ni-4%Si合金の結果は次のようである。

2相域焼なましによって超微細粒組織を作つて、 $\gamma + \alpha$ と $\alpha' + \alpha$ の2種の2相組織を比較すると、強度では後者が、延性では前者が優れている。しかし、本研究の特徴である図29(a)の処理(R処理)によらずに、同図(b)のH処理によつた場合は、通常の $\gamma$ 域で溶体化してから直接時効する(超微細粒ではない)場合より機械的性質がむしろ劣ることがわかつた。超微細粒 $\alpha' + \alpha$ 2相の粒界は破壊の抑制には寄与せず、2相域に加熱以前の前 $\gamma$ 粗大粒が脆性破壊を引き起す。しかし

表14 供試材の化学組成(重量%)

合 金	C	Ni	Mn	Nb	S	N	O	Cu	Si	Ti
4 Ni	0.004	4.1	0.001	—	0.004	0.001	0.009	—	—	—
7 Ni	0.004	7.0	0.001	—	0.004	0.001	0.004	—	—	—
10Ni	0.003	10.1	0.001	0.0003	0.004	0.001	0.003	—	0.003	—
13Ni	0.003	12.9	0.001	—	0.004	0.001	0.002	—	—	—
16Ni	0.003	16.3	0.003	—	0.007	0.002	0.009	—	—	—
22Ni	0.003	22.2	0.003	—	0.007	0.002	0.010	—	—	—
30Ni	0.003	30.0	0.001	—	0.003	0.001	0.002	—	—	—
5 Ni-Nb	0.004	4.9	0.052	0.20	0.006	0.002	—	—	0.043	—
7 Ni-Nb	0.004	6.9	0.065	0.20	0.006	0.0024	—	—	0.043	—
10Ni-Nb	0.02	10.1	<0.001	0.18	0.005	0.0008	—	—	—	—
16Ni-Nb	0.002	16.0	—	0.17	—	0.0014	—	—	—	—
16Ni-Ti	0.002	16.0	—	—	—	0.0014	—	—	—	0.11
10Ni-3Cu	0.005	10.1	—	—	0.005	—	—	2.60	—	—
10Ni-5Cu	0.015	10.2	<0.001	—	0.005	—	—	4.33	—	—
10Ni-5Cu-Nb	0.022	10.3	—	0.20	—	—	—	4.08	—	—
16Ni-4Si	0.007	15.6	0.001	—	0.004	—	—	—	3.69	—

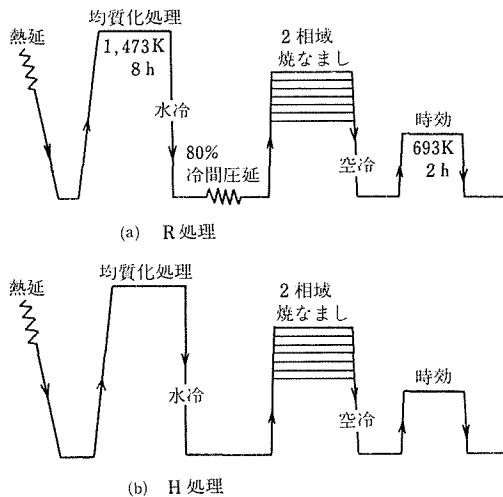
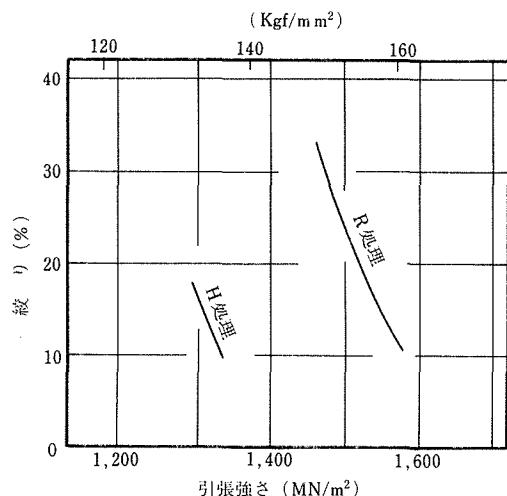


図29 热处理図

図30 Fe-16%Ni-4%Si の超微細粒 ( $\alpha' + \alpha$ ) 2相組織の強度と絞りの関係。

R処理した試料では、こうした脆性破壊は姿を消し、図30に示すように、超微細粒組織が本来の特性を發揮して、強度と絞りがともに著しく向上するという結果が得られた。

$\gamma + \alpha$ 相から成る超微細粒は、 $\alpha' + \alpha$ 相より低温の焼なましで形成されるが、この場合には $\gamma$ 相が準安定となる温度で焼なました時に、加工誘起変態による大きな延性が観察された。

R処理の特徴である $\alpha'$ 相の冷間加工は、加工後の焼なましを行わない場合でも強靭性に好ましい影響を与える。18Niマルエージ鋼にこの手法を適用すると、水素による遅れ破壊の寿命が10~50倍にも延びること

などの結果も得られている。

以上で述べたように、高強度化に伴なって、材料の靭性、延性が低下するのを防止する手段として、冷間圧延と焼なましを利用した結晶粒の超微細化法とその効果を検討した。Niが $\alpha$ 鉄の低温脆性を抑制することは從来から知られ、低温用鋼にNiは不可欠な元素といわれているが、ポリゴン化など別途結晶を微細化することができれば、高価なNiの助けを借りずに脆性を回避できる可能性が本研究の結果から示唆される。その場合、Siなど從来強靭性に有害とされた元素にも、超微細粒の延性保障と強化といった新しい役割が与えられることになる。

結晶粒の超微細化を考える場合、見かけの微細化だけでなく、その中味の作用に着目する必要がある。金属組織学的な微細化は、ただちに機械的性質を改善する作用を持つことを意味しないことを述べた。また冷間加工により結晶にひずみを与えると、超微細粒の効果が実を結ぶことを実験的に示したが、そのひずみの内容が、転位、変形帶、残留ひずみ、方位分散など、どの要素と関係したものかは今後の問題である。

### 3. 2. 析出強化型強力鉄合金

析出強化型強力鋼の靭性を改善することを目的として、強力鋼の微視組織と切欠先端での変形様式の関係を詳細に追究、強靭化手法の開発に努めた。

#### 3. 2. 1. 第2相粒子を含む合金の延性、靭性に対する予ひずみの効果

供試材として、Fe-1.83%Cu合金、Fe-1.1%Cu合金および内部窒化したFe-0.1%Ti合金を使用し、それらに種々の予ひずみを与え、77Kでの引張試験によって得た延性および衝撃試験あるいは3点曲げ試験によって得た靭性に対する予ひずみの効果を検討した。Fe-Cu合金中に種々の熱処理によりその分布や大きさを変化させた $\epsilon$ -Cuを第2相として析出させた。一方Fe-Ti合金では内部窒化および熱処理により第2相粒子として硬い第2相粒子TiNを析出させた。予ひずみは引張りにより40%まで与え、それにより各合金中の転位状態を種々に変えた。なお、引張試験には30mm長さ、4mm幅、1mm厚の板試験片、衝撃試験にはV切欠シャルピー標準試験片、曲げ試験には10mm角で長さ55mmのV切欠付試験片を用いた。

本研究の結果、予ひずみを与える温度および予ひずみ量を適当に選んで鋼中の転位分布が均一になるようになると、その後の負荷応力による塑性変形が局所的に集中せずに均一に進行し、延性および靭性がともに改善されることがわかった。以下に研究結果の主なも

のを記す。

図31は、Fe-1.83%Cu合金の時効材に室温で予ひずみを与える、ただちに77Kで試験して得た延性と予ひずみの関係を示したもので、ひずみ量約3%で低温延性は最大となることがわかる。一方、TiNを分散させたFe-Ti合金では上記同様の処理をしても77Kの延性には変化がなかった。

写真7は、Fe-1.83%Cu合金の時効材に室温で2.4%の予ひずみを与える、77Kで約5%変形させた場合の転位組織である。予ひずみを与えない場合（写真8）

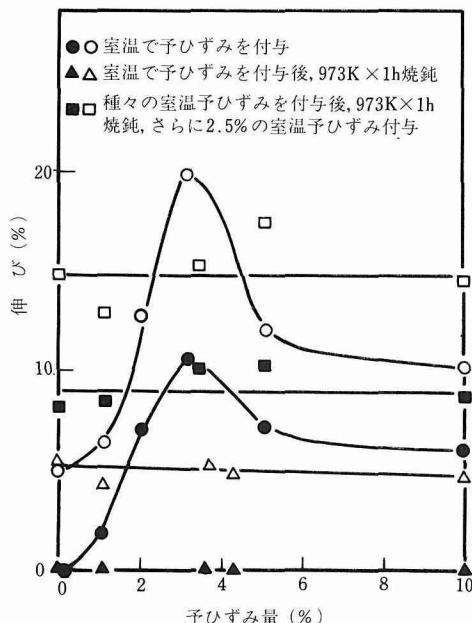


図31 Fe-1.83%Cu合金時効材の液体窒素温度における伸びと室温予ひずみ付与の関係。

時効：973K×96h

白印：全伸び、黒印：均一伸び

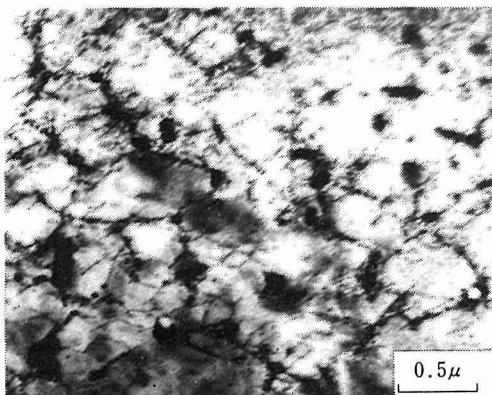


写真7 Fe-1.83%Cu合金時効材に予ひずみを与えた時の転位組織。時効：973K×96h

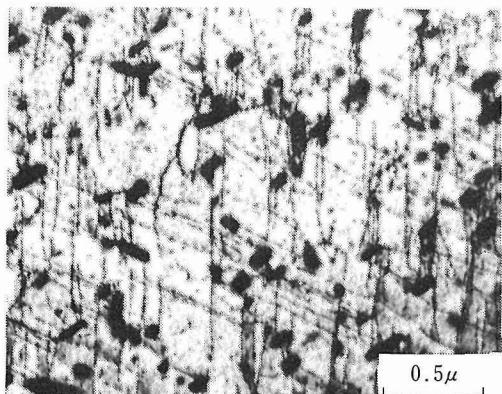


写真8 Fe-1.83%Cu合金時効材を5%引張変形した際の転位組織。時効：973K×96h

と異なり、転位は  $\epsilon$ -Cu粒子のまわりでからみ合い、 $\epsilon$ -Cuを結ぶようにセル状組織を形成している。これが延性改善に寄与している。

### 3. 2. 2. 炭化物析出および変態利用による強靭化

供試材として、5%Ni-(1~2%)Al-0.8%Mo-(~0.1%)Cを主体とする鋼を用いた。本鋼は、NiAlおよび炭化物の分散析出により、強度は約1,470MN/m<sup>2</sup>(150kgf/mm<sup>2</sup>)まで得られている。この鋼への転位の導入には、変態を利用した。すなわち、1,273~1,373K(1,000~1,100°C)で1h溶体化した後、氷塩水中に焼入れて、転位密度の高いマルテンサイト組織を得た。次に、この鋼を種々の温度で再加熱し、組織をかえた後、時効処理を行ない、破壊靭性を求めた。その結果の主な点は次のとおりである。

再加熱処理として中間熱処理（溶体化温度より低く、時効強化温度より高い温度での処理）を適当な時間行なえば破壊靭性値が著しく向上する。図32は、Fe-5.5%Ni-2.02%Al-0.82%Mo-0.10%C鋼の場合で、溶体化処理、急冷の後1,023K(750°C)で種々の時間再加熱

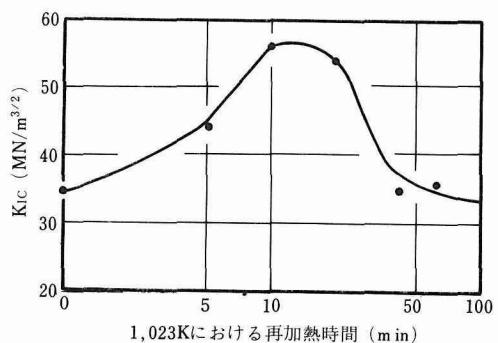


図32 破壊靭性値に及ぼす再加熱の影響。

し、鋼の組織調整を行なった時に破壊革性値が著しく向上することがわかる。

このように、強力鋼の強靱化には、時効処理前の組織調整（転位の再配列、逆変態挙動）と時効処理による分散粒子の寄与の組み合せが重要な因子として働いていることがわかった。

### 3.3. 不均質多相複合鉄合金

高強度の合金を得る方法の一つに複合材料がある。複合材料にはSAPに代表される分散強化型と、応力軸に沿って相が細長い形をした纖維強化型があり、強度や靱性は後者が優れているが、その製法がやや難しい。従来、加工による纖維複合合金は加工前にたがいに溶け合わない硬い相と軟らかい相を出して置く必要があり、合金の選定に当たって大きな制約がある。本研究では、通常の溶解法による合金作製のこうした欠点をさけるため、それぞれの金属粉末、すなわちたがいに固溶するFeとCo、FeとNiなどを粉末状態で混合、圧粉成形、焼結といった粉末冶金の手法によって、Fe-Co(-X)、およびFe-Ni(-C)2相合金を作った後、一方向に強加工を加え、さらに熱処理を行なって機械的性質と金属組織や破面の調査を行なった。

#### 3.3.1. Fe-Co系規則強化不均質合金

-100メッシュのアトマイズ鉄粉と、-100メッシュのコバルト粉（成分は表15）を用い、第3元素粉とともにボールミルで2h混合した。これを490MN/m<sup>2</sup>の圧力で100mm×15mm×15mmの大きさに圧粉成形した。混合比はCo粉を10~30体積%含むFe-Co2元系と、Coを一定とし、第3元素としてZr、Mo、Nb、Ti、Taのいずれかを2%含むFe-20Co-X3元系を用意した。これを純化水素雰囲気中で1,223K(950°C)で7.2ks(2h)焼結を行ない、900°Cで1.8mm厚の板に熱延し、その後0.5mm厚まで冷延した。CoをFeの相に拡散させるため、FeCoの規則不規則遷移温度である993K(720°C)より高温で、石英カプセルに真空封入して焼なましを行ない、氷水中に焼入れた。それを643K(370°C)~793K(520°C)の温度で3.6ks(1h)時効し、氷水中に焼入れて規則度の異なるFe-Co相を得た。引張試験片は圧延方向に平行に、ゲージ長16mm、断面0.5mm×4mmのものを切り出し、インストロン型試験機を用いてクロスヘッド速度3.3μm/s(0.2mm/m)で室温で変

形させた。

冷延後の拡散焼なましを行なった試料の光学顕微鏡観察およびX線マイクロアナライザによる調査では、Coを含まず圧延方向に伸長した纖維状のFe相と、Coを20~40%含むFe-Co相がみられたが、1,223K(950°C)の拡散温度ではFeを含まないCoのみの相は存在しない。図33と図34は時効温度による3種のFe-Co2元合金の強度と伸びの変化をそれぞれ示す。Co粉の含有量の多いほど増加度が大きくなっている。時効温度とともに降伏強さは変わらないが、引張強さは上昇し、伸びは減少しているが、これはFe-Co相の規則化が進むためである。

纖維強化型複合合金では、構成相の強度を体積比に按分した総合強度を持つという、いわゆる混合則が成り立つとされている。すなわち、Fe-Co相の変形応力を $\sigma_s$ 、占有体積比を $V_s$ とし、Fe相の変形応力を $\sigma_{Fe}$ とすれば、FeとFe-Coの2相複合合金の変形応力 $\sigma_c$ は、

$$\sigma_c = \sigma_s \cdot V_s + \sigma_{Fe} (1 - V_s)$$

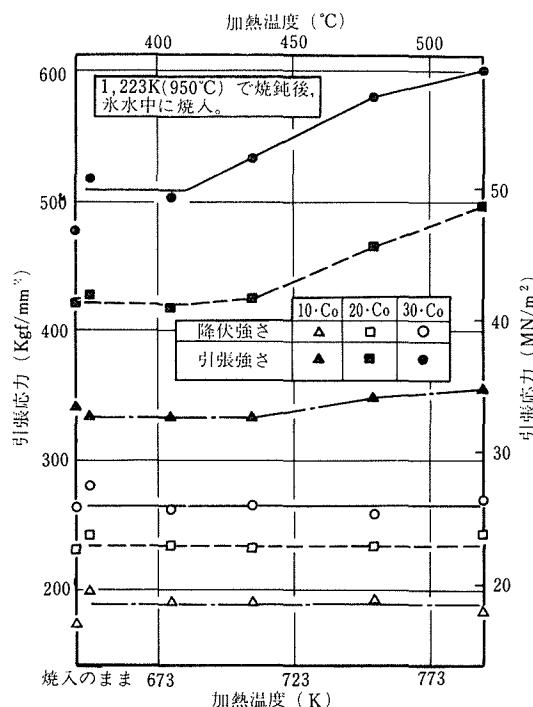


図33 Fe-Co不均質合金の引張強さに及ぼす時効温度の影響。

表15 粉末の組成(重量%)

	C	Si	Mn	Cu	S	Fe	Co	Ni	O
Fe粉	0.005	0.003	0.023	0.004	0.004	—	0.026	0.031	0.093
Co粉	0.033	0.024	0.009	0.029	0.014	0.43	—	0.14	—

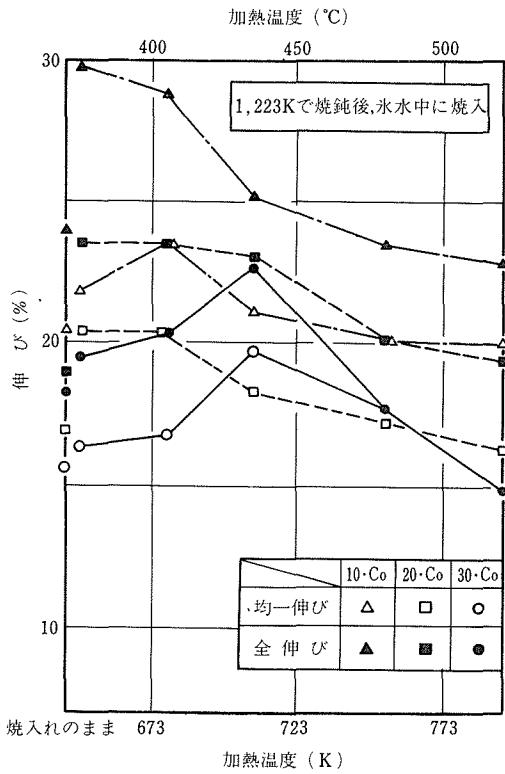


図34 Fe-Co不均質合金の延性に及ぼす時効温度の影響。

と表わされる。 $\sigma_s$  は Fe-Co 相中の Co 濃度に比例して増加し、Co 濃度は合金中の全 Co 量が Fe-Co 相中 (体積  $V_s$  中) に均一に分布しているとの仮定から計算すると、実測データは上記の式に良く従うことが確かめられた。すなわち、延性のよい Fe 相と、熱処理によって生じた強度の高い Fe-Co 相の複合効果が証明された。

表16は Fe-20Co-X 三元系の時効後の強度と伸びの値である。Fe-Co(50:50)合金の延性は、Vを添加すると向上することが知られているが、本研究の結果では、冷延状態か不規則状態(時効前)の引張強さは、

表16 Fe-20%Co合金の機械的性質に及ぼす第3元素の効果 (添加量 2% ; 時効温度 793K(520°C))

添加元素	降伏強さ (MN/m <sup>2</sup> )	引張強さ (MN/m <sup>2</sup> )	均一伸び (%)	全伸び (%)
Zr	312.6	518.4	—	12.8
Mo	275.4	527.2	12.8	13.6
Nb	217.6	422.4	—	12.4
Ti	226.4	384.2	9.0	10.8
Ta	266.4	425.3	—	13.9
(Fe-20%Co)	233.2	477.8	16.5	19.5

いずれの合金も Fe-20Co 2 元合金より高いが、時効状態では表16に示すように、Zr と Mo によって増加するが、Nb, Ti, Ta では逆に減少している。

### 3. 3. 2. Fe-Ni(-C)系マルテンサイト強化不均質合金

この系で形成される相には、強度の高いマルテンサイト ( $\alpha'$ ) と延性のあるオーステナイト ( $\gamma$ ) とフェライト ( $\alpha$ ) がある。—100 メッシュのアトマイズ鉄粉と電解 Ni 粉 (組成は表17) を用い、Fe-Co 系と同様の方法で 100mm × 15mm × 15mm の大きさに圧粉成形した。Ni 粉の体積比は各々 10, 20, 30% とした。また Ni を 20% とし、さらに C によるマルテンサイト相の強化を意図してグラファイト粉を加えた Fe-20%Ni-C 系合金を用意した。その合金の焼結、熱延、冷延の条件は前と同一であるが、拡散処理を 1,073K (800°C) ~ 1,373K (1,100°C) で 2 h 行なった後、氷水中へ焼入れたものから試験片を圧延方向に平行に切り出した。引張試験温度は室温から 77K までである。

Fe-Co 系と同様に、Fe-Ni 系でも圧延方向に伸長した Fe の多い相と Ni の多い相から成る。拡散温度が高くなるほど Ni は Fe 中に拡散し、 $\gamma$  相は太くなるが、Ni を固溶した  $\alpha + \alpha'$  相の幅はあまり変化しない。室温での強度が最も高かった拡散処理温度 1,223K (950°C) で測定された強度と延性の値を表18に示す。炉冷ではどの試料も低強度である。10% Ni では冷却速度を増すと強度が増すが、他の試料では冷却の仕方に左右されないのは、低 Ni 相では高温の  $\gamma$  相から  $\alpha$  相にならずに  $\alpha'$  相になる程度(焼入性)が低いためである。

表17 Ni 粉末の組成(重量%)

C	Si	Mn	S	Cu	Co	Fe	O
0.016	0.001	0.001	0.034	0.004	0.072	0.008	0.16

表18 1,223K (950°C)で焼なまし、種々の冷却モードを経た Fe-Ni 合金の室温での機械的性質

Ni含有量 (体積%)	冷却条件	降伏強さ (MN/m <sup>2</sup> )	引張強さ (MN/m <sup>2</sup> )	均一伸び (%)
10	炉冷	274	437	15.2
	水冷	445	556	4.5
	サブゼロ	428	519	5.6
20	炉冷	386	573	12.9
	水冷	462	576	5.7
	サブゼロ	461	560	5.3
30	炉冷	353	539	16.3
	水冷	368	546	15.1
	サブゼロ	426	551	10.4

高強度のものの延性が低いのは、 $\alpha'$ 相の性質を反映している。サブゼロ処理によって30% Ni 試料では目立った降伏強さの上昇があるのも、 $\alpha'$ 相の増加のためと考えられる。

$\alpha'$ 相の強度をさらに高めるため、0.04~0.21%のCを含む Fe-20%Ni-C 系について同様の実験を行なった。C量を増すと  $\gamma \rightarrow \alpha'$  変態点が低下する結果、 $\alpha'$ 相の体積比は減少し、延性も向上する。これらの効果が合成されて、不均質複合合金の強度と延性は共に改善されることが明らかとなった。その性質は、図35に通常の溶解法で作製した(均質)Fe-20%Ni-C 合金と比較して示すように、粉末から出発した不均質複合合金は、強度と延性の両面ですぐれたものであった。

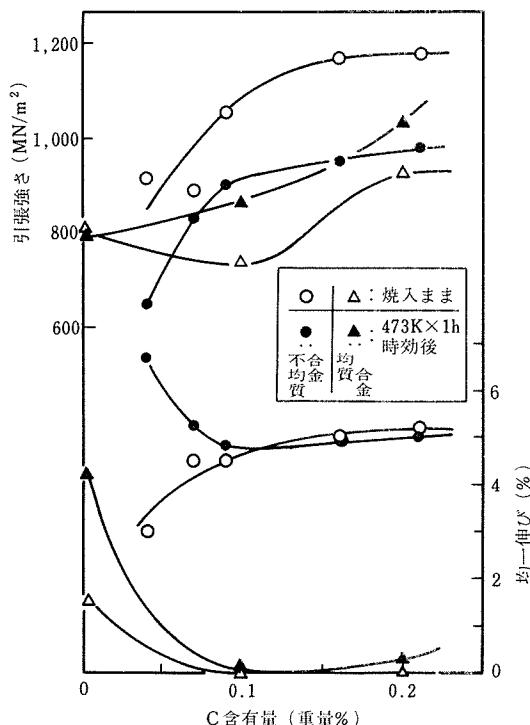


図35 Fe-20Ni-C 合金の引張強さと均一伸び。

このほか、分散強化2相合金の特殊な例として、Feと空孔の2相合金である焼結純鉄や、実用超硬材料でもあるWC-Coの強度、延性あるいは破壊靶性についても研究を行なった。

#### 4. まとめ

強度水準 980~1,470MN/m<sup>2</sup> (100~150kgf/mm<sup>2</sup>) の強力鋼として、Ni-Cr-Mo 鋼および 10%Ni-8%Co 鋼の各種機械的性質とくに引張特性、靶性、疲れ特性な

どを調べ、組織、析出物など種々の冶金学的因子との関係を考察して鋼の強靶化および鋼の信頼性の確保に資する目的で研究が行なわれた。また、新しい強靶化技術の探求を目的に、鋼の結晶粒超微細化による強靶化、析出分散粒子による強靶化、強度の高い相と延性および靶性の高い相の組合せによる強靶化についての研究を基礎的な面から実施した。その結果、高い強度とすぐれた靶性を兼ね備えた鋼を得ることは容易ではないが、鋼の溶製法の改善(非金属介在物や不純物の低減をはかる)、熱処理法の工夫(金属組織の調整を行なう)、加工熱処理の利用(結晶粒の微細化をはかる)、複合化手法の利用(よい金属組織相の組み合せをつくる)などにより、強靶性を高め得る可能性が認められた。また、各種機械的性質の調査およびそれと冶金学的因子との関連性を考察し、強力鋼の信頼性確保のためには、鋼の不純物や介在物などの低減、均質性の確保および強靶化の必要性が明らかにされた。

なお、本研究成果は、昭和54年度以降、特別研究「海洋開発用耐海水性強力鋼の開発に関する研究」および一般研究「強力材料の水素環境脆性に関する研究」に引き継がれて発展されつつあることを付記しておく。

#### 研究発表

##### 〔口頭発表〕

- 「 $\varepsilon$ -Cu 粒子を含む鉄の低温延性におよぼす歪の影響」浜野隆一、津谷和男：日本鉄鋼協会第87回講演大会、昭和49年4月
- 「不完全再結晶した Fe および Fe-2%Ni 壓延材の強度と延性」榎本正人、古林英一：日本金属学会第74回講演大会、昭和49年4月
- 「Ni-Cr-Mo 鋼の靶性について」斎藤鉄哉、内山郁：日本鉄鋼協会第88回講演大会、昭和49年11月
- 「加工した Fe-Cu-Al 2相合金の機械的性質」：中村森彦、津谷和男：日本金属学会第75回講演大会、昭和49年11月
- 「リューダース変形と塑性不安定性」榎本正人、古林英一：日本金属学会第75回講演大会、昭和49年11月
- 「10Ni-8Co 系鋼の強靶性におよぼすSの影響」藤田充苗、河部義邦：日本鉄鋼協会第89回講演大会、昭和50年4月
- 「高張力鋼における疲れ割れ初期伝播速度への切欠の影響」角田方衛、内山郁：日本鉄鋼協会第90回講演大会、昭和50年10月
- 「高張力鋼における低サイクル疲れ割れ発生および伝播について」角田方衛、内山郁：日本鉄鋼協会第90回講演大会、昭和50年10月
- 「二相混合組織をもつNi-Cr-Mo 鋼の強度と破壊靶性について」斎藤鉄哉、内山郁：日本鉄鋼協会第90回講演大会、昭和50年10月
- 「加工した Fe-Ni マルテンサイトの2相焼鈍組織」榎本正人、古林英一：日本金属学会第77回講演大会、昭和50年10月
- 「圧延した不均質 Fe-Co 合金の機械的性質」中村森彦、

津谷和男：日本金属学会第77回講演大会，昭和50年10月

- 12) 「10Ni-8Co系鋼の強靭性におよぼすOの影響」藤田充苗，河部義邦，内山郁：日本鉄鋼協会第91回講演大会，昭和51年4月
- 13) 「微細粒フェライト組織を有する鉄置換型固溶体合金の低温延性」榎本正人，古林英一：日本鉄鋼協会第91回講演大会，昭和51年4月
- 14) 「5.5Ni-Cr-Mo-V鋼の組織と疲れ性質」角田方衛，内山郁：日本鉄鋼協会第92回講演大会，昭和51年10月
- 15) 「10Ni-8Co鋼の高温オーステナイト化による衝撃値の改善」藤田充苗，河部義邦：日本鉄鋼協会第92回講演大会，昭和51年10月
- 16) 「強加工したFe-10Ni-0.2Nbマルテンサイト合金の( $\alpha+\gamma$ )域における再結晶」古林英一，榎本正人：日本鉄鋼協会第92回講演大会，昭和51年10月
- 17) 「粉末からつくったFe-Ni多相合金の機械的性質」中村森彦，津谷和男：日本鉄鋼協会第92回講演大会，昭和51年10月
- 18) 「Fe-Ni合金のAs点以下におけるオーステナイト相の形成機構」榎本正人，古林英一：日本金属学会第79回講演大会，昭和51年10月
- 19) 「時効したFe-10Mo合金の変形挙動に関する水素チャージの効果」住友芳夫，古林英一，津谷和男：日本金属学会第79回講演大会，昭和51年10月
- 20) 「高強度鋼の組織と強度および破壊靭性」斎藤鉄哉，津谷和男，内山郁：日本学術振興会第129委員会，昭和52年1月
- 21) 「10Ni-8Co鋼の低温におけるシャルピー衝撃特性」藤田充苗，河部義邦：日本鉄鋼協会第93回講演大会，昭和52年4月
- 22) 「10Ni-8Co鋼の2段焼入による脆化」藤田充苗，河部義邦：日本鉄鋼協会第93回講演大会，昭和52年4月
- 23) 「珪素鉄単結晶の冷延時潤滑条件による表面集合組織の変化」古林英一，菊池武丕児：日本鉄鋼協会第93回講演大会，昭和52年4月
- 24) 「時効したFe-10Mo合金の変形挙動に及ぼす水素チャージの効果」住友芳夫，古林英一，津谷和男：日本金属学会第80回講演大会，昭和52年4月
- 25) 「鋼の再結晶における経験則」古林英一：日本金属学会第80回講演大会，昭和52年4月
- 26) 「静的再結晶と動的再結晶」古林英一：鉄鋼基礎共同研究会高温変形部会，昭和52年8月
- 27) 「微細粒 $\alpha$ 鉄置換型固溶合金の強度と延性」榎本正人，古林英一：日本金属学会第81回講演大会，昭和52年10月
- 28) 「高張力鋼の低疲れき裂伝播速度領域での破面特性」角田方衛，内山郁：日本鉄鋼協会第95回講演大会，昭和53年4月
- 29) 「冷間圧延した18Niマルエージ鋼の水素脆性」住友芳夫，古林英一，遠藤直：日本金属学会第82回講演大会，昭和53年4月
- 30) 「静的再結晶挙動からみた動的再結晶の問題点」古林英一，鉄鋼基礎共同研究会高温変形部会第1回シンポジウム，昭和54年2月
- 31) 「5Ni-0.5Mo鋼溶接熱影響部の組織と靭性」堀部進，内山郁：日本鉄鋼協会第97回講演大会，昭和54年4月

〔誌上発表〕

- 「焼入状態のNi-Cr-Mo鋼の靭性について」斎藤鉄哉，内山郁：鉄と鋼，61 (1975) 2038.
- 「The Effect of Dispersed TiN Particles on the Low Temperature Ductility of Iron」R. Hamano and K. Tsuya : Trans. Iron Steel Inst. Japan, 15 (1975) 457.
- 「Recrystallized Grain Structures in Microduplex Iron Nickel Alloys doped with Niobium or Titanium」E. Furubayashi and M. Enomoto : Trans. Japan Inst. Metals, 17 (1976) 51.
- 「Microduplex Structures Originating from deformed Fe-Ni Martensite」M. Enomoto and E. Furubayashi : Mat. Sci. Eng., 24 (1976) 123.
- 「On the Toughness of Ni-Cr-Mo Steels in as quenched conditions」T. Saito and I. Uchiyama, Iron Steel Inst. Japan, 16 (1976) 324
- 「Improvement of Low Temperature Ductility of Ultrafine Grain  $\alpha$  Iron by Substitutional Solute Element」M. Enomoto and E. Furubayashi : Script. Met., 10 (1976) 717
- 「A Study of Grain Boundaries during Temper Embrittlement of a Low Carbon Ni-Cr Steel doped with Antimony」C. J. McMahon Jr., E. Furubayashi, H. Ohtani and H. C. Feng : Acta Met., 24 (1976) 695
- 「微細粒 $\alpha$ 鉄とその置換型固溶体合金の低温延性」榎本正人，古林英一：鉄と鋼，63 (1977) 469
- 「Acoustic Emission Investigation of Pop-in Crack Propagation」T. Saito and I. Uchiyama, Trans. Iron Steel Inst. Japan, 17 (1977) 121
- 「冷間圧延または再結晶した珪素鉄単結晶の表面集合組織」古林英一，菊池武丕児：鉄と鋼，63 (1977) 460
- 「二相混合組織をもつ0.2%C-Ni-Cr-Mo鋼の引張特性と破壊靭性について」斎藤鉄哉，内山郁：鉄と鋼，63 (1977) 478
- 「冷延したFe-10Niマルテンサイト合金の( $\alpha+\gamma$ )微細二相組織の形成に及ぼす再結晶とオーステナイト生成の役割」古林英一，榎本正人：鉄と鋼，63 (1977) 1305
- 「二次硬化型Ni-Cr-Mo鋼の引張性質と破壊靭性について」斎藤鉄哉，内山郁：鉄と鋼，63 (1977) 1539
- 「A Crystallographic Study of Austenite Formation from Fe-Ni Martensite during Heating in the ( $\alpha+\gamma$ ) Region」M. Enomoto and E. Furubayashi : Trans. Japan Inst. Metals, 18 (1977) 817
- 「5.5Ni-Cr-Mo-V鋼の組織と疲れ性質」角田方衛，内山郁：鉄と鋼，63 (1977) 1700
- 「10Ni-8Co鋼のシャルピー衝撃特性におよぼす酸化物および硫化物の役割」藤田充苗，河部義邦，西本直博：鉄と鋼，63 (1977) 1709
- 「HY140およびHY180鋼における切欠きからの疲労割れ発生および初期伝播挙動」角田方衛，内山郁：材料，26 (1977) 518
- 「The Mechanical Properties of Fe-Co heterogeneous Alloys fabricated by Powder Metallurgy Techniques」M. Nakamura and K. Tsuya : J. Mat. Sci., 12 (1977) 1463
- 「フェライト鋼の低温引張性質に及ぼす第2相粒子の影響」

- 浜野隆一、津谷和男：鉄と鋼, 64 (1978) 105
- 20) 「Fe-Cu合金の低温延性に及ぼす引張予ひずみの影響」浜野隆一、津谷和男：鉄と鋼, 64 (1978) 779
- 21) 「第2相粒子を含む $\alpha$ -鉄の低温延性と転位組織」浜野隆一、津谷和男：鉄と鋼, 64 (1978) 1723
- 22) 「Effects of Niobium on the Microduplex Structure in Cold-rolled Martensitic Fe-Ni Alloys」E. Furubayashi, M. Enomoto and K. Tsuya : Trans. Iron Steel Inst. Japan, 18 (1978) 618
- 23) 「低応力拡大係数領域における種々の高張力鋼の疲れ破面の解析」角田方衛、内山郁、丸山典夫：鉄と鋼, 65 (1979) 637
- 24) 「ポリゴン化した微細粒組織を有する置換型固溶合金の不安定変形挙動と機械的性質」榎本正人、古林英一：鉄と鋼, 65 (1979) 655
- 25) 「Fe-Cu合金の低温靱性と予ひずみ」浜野隆一、津谷和男：鉄と鋼, 65 (1979) 1242
- 26) 「A Model for Lüders Band Formation and Plastic Instability in Iron related with the Strain Softening due to the Johnston-Gilman-Hahn Theory」M. Enomoto and E. Furubayashi : Script. Met., 13 (1979) 113
- 27) 「Strength and Elongation of Sintered Iron」M. Nakamura and K. Tsuya : Powder Met., 22 (1979) 101
- 28) 「Effect of Phase Distribution on the Mechanical Properties of Fe-Ni Heterogeneous Alloys」M. Nakamura and K. Tsuya : Powder Met., 22 (1979) 179
- 29) 「時効硬化性Fe-16Ni-4Si合金の時効前組織と引張特性」古林英一、榎本正人：鉄と鋼, 66 (1980) 92
- 30) 「Mechanical Properties of Duplex Fe-Ni-C Alloys prepared by Powder Metallurgy Techniques」M. Nakamura and K. Tsuya : Powder Met., 23 (1980) 65.
- 〔特許〕
- 1) 「繊維強化型鉄基複合材料の製造法」津谷和男、中村森彦：特許 1005462号 (昭和55年7月24日)
- 2) 「強度と低温延性のすぐれたフェライト鋼」榎本正人、古林英一、特願昭51-062388 (昭和51年5月31日)
- 3) 「金属の冷間圧延法」古林英一：特願昭51-094761 (昭和51年8月11日)

# 超強力材料に関する研究

## —2750MPa級マルエージ鋼の強靭化—

指定研究

強力材料研究部

河部義邦, 中沢興三, 萩原益夫, 宗木政一

津谷和男

昭和50年度～昭和53年度

### 要 約

宇宙開発, 海洋開発, 原子力の利用のような先端的技術分野の研究開発の進捗に伴い, 高強度材料の開発が要望されている。例えば, 航空機, ロケットなどの高速飛翔体材料, ウラン濃縮遠心分離機, エネルギー貯蔵用フライホイールなどの高速回転体材料として, 比強度の高い超強力鋼の開発が強く要望されている。18Ni系マルエージ鋼は比強度が高く, しかも靭性, 加工性の優れた鋼種として注目され, 現在, 引張強さ2400MPaまでの鋼種が実用化されている。本研究は, 現用鋼より更に高強度な鋼種の開発を目標として, 1) 2750MPa級鋼の靭性を向上し, その実用化を目指す研究, および2) 2750MPa以上の極限的強度を追求する研究, を行ったものである。

2750MPa級鋼は, 13Ni-15Co-10Mo系の組成を用いて組織を調整して強靭化を図った。まず, 組織調整の指針を得るために, 組織と強度, 延性, 靭性との関係を調べた。その結果, 延性と靭性とでは組織の影響が異なること, 更に高強度下で靭性を向上させるには同時に延性も改善しなければならないことを見出し, “残留析出物がない状態で微細なマルテンサイト組織”に調整すべきことを明らかにした。そして, 延性と靭性に対する組織因子の影響が異なる点に着目し, 高強度下において延性と靭性を同時に改善できる三つの処理, 1) 加工熱処理, 2) 冷間加工-再結晶処理, 3) 繰返し熱処理, を考案した。

次に, これらの強靭化処理技術の最適化を図るために, 処理条件の影響を詳しく検討した。その結果, 加工熱処理または繰返し熱処理の適用により, 引張強さ2750MPa, 絞り(延性)40%, 破壊靭性28MPa· $\sqrt{\text{m}}$ という現在の超強力鋼の中では最高の組み合せ特性が得られた。

2750MPa以上の極限的強度の実現には, 硬化元素の添加量を増加するとともに低応力破壊の発生を阻止しなければならない。そこで, 合金組成と処理条件を広範囲に変えて, 低応力破壊発生の臨界条件の把握を試みた。その結果, 結晶粒の微細化と破壊靭性の向上, 特に前者が重要であることを明らかにした。現在, 16Ni-15Co-6Mo-2.5Ti鋼および10Ni-18Co-14Mo鋼に加工熱処理を適用して, 約5μmの粒径を得て, 引張強さ3300MPaが得られる段階に達している。

最後に, 2750MPa級鋼が強度特性上どういう立場にあるかを明確にするとともに, 実用化の可能性にふれ, また強靭化の限界に対する著者らの見解を示した。

### 1. 緒 言

宇宙, 海洋開発, 原子力の平和利用のような先端的技術分野の研究開発の進捗に伴い, その開発の基盤として材料の先行的研究の必要性が強く指摘され, その一つとして高強度材料の開発が要望されている。例えば, 航空機, ロケットなどの高速飛翔体材料, ウラン

濃縮遠心分離機, エネルギー貯蔵用フライホイールなどの高速回転体材料, 更に深海潜水船の船殻材料などとして, 強度を比重で割ったいわゆる比強度の高い材料の開発が強く要望されている<sup>1)</sup>。なかでも, ウラン濃縮遠心分離機の回転胴材料<sup>2)</sup>には, 超高速回転に耐えるため著しく高い比強度とともに, 優れた靭性と加工性が要求されている。

合金の比重はベース金属の種類によってほぼ決まるので、ベース金属が決まれば高強度化は高強度化に相当する。高強度鉄鋼材料としては、現在各種の“超強力鋼”<sup>3)</sup>が開発されているが、その中で18Ni系マルエージ鋼<sup>4)</sup>は最も強靭性が優れた鋼種として注目されている。しかも、この鋼種は炭素を添加していないので、溶体化処理後の軟かい状態で加工と溶接を行うことができ、その後低温の時効を施すのみで、金属間化合物の析出によって強化することができるという理想的な加工性能を有している。表1<sup>4)</sup>に示すように、この鋼種は主にMoとTiの硬化元素量を調整して、1350 MPa(140kgf/mm<sup>2</sup>)から2400 MPa(245kgf/mm<sup>2</sup>)級までの鋼種が開発され、すでに多くの使用実績をもっている。更に高強度の鋼種は、約15年前Mihalisinら<sup>5)</sup>により2750 MPa(280kgf/mm<sup>2</sup>)および3400 MPa(350kgf/mm<sup>2</sup>)級鋼の組成が提案され、現在各国で開発が進められている段階である。

表1 マルエージ鋼の化学組成(重量%)と強度(MPa)

名 称	Ni	Co	Mo	Al	Ti	0.2% 耐力
18Ni1350MPa級鋼	18	8	3.2	0.1	0.2	1350
〃 1700MPa級鋼	18	8	5.0	0.1	0.4	1700
〃 2050MPa級鋼	18	9	5.0	0.1	0.6	2050
〃 2400MPa級 INCO型鋼	17.5	12.5	3.8	0.1	1.7	2400
〃 2400MPa級 VASCO型鋼	18	12	4.5	0.1	1.4	2400
2750MPa級鋼	13	15	10.0	0.1	0.2	2750
3400MPa級鋼	8	18	14.0	0.1	0.2	3400

しかし、2750 MPa級鋼は18Ni系鋼とは成分系が大きく異なり、硬化元素としてTiに変わって多量のMoが添加されている。そのため、18Ni系鋼のような溶体化と時効の通常の熱処理では目標強度を達成できないことが指摘されている。また、このような高強度水準下では高強度であることだけでは不十分で、その強度を保証する靭性の裏付けがなければならない。

以上のような背景から、本研究は、図1に模式図として示す二つの目的に沿った一連の研究を行った。一つには、2750MPa級鋼の靭性の向上であり、本鋼種の実用化を目指すものである。二つには、2750MPa以上の極限的強度の追求であり、いわば夢への挑戦である。この両研究を総合して、超強力材料の強靭性の向上を図ろうと試みたものである。

本報告では、2章で各サブテーマに分けて研究の経過を説明し、4章以降に各サブテーマごとの主要な結

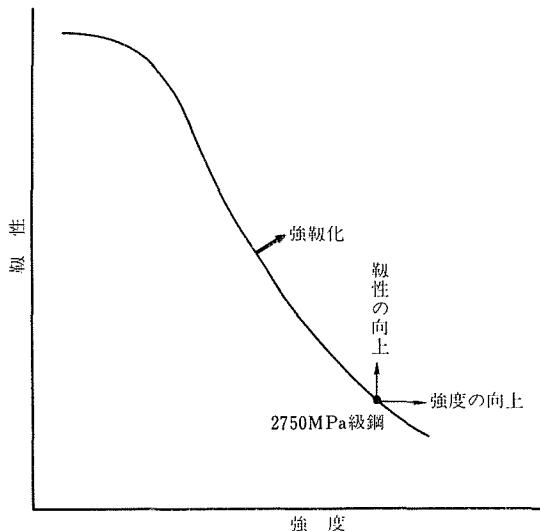


図1 本研究の目的

果、考察を記述した。

## 2. 研究の経過とその概要

### 1) 2750MPa級鋼の組成の検討

Mihalisinら<sup>5)</sup>が提案した13Ni-15Co-10Mo系鋼が、2750MPa級鋼として最良の組成であるか否かを検討するため、Fe-5~15Ni-5~30Co-5~15Mo系の成分範囲について、強度と破壊靭性におよぼす組成の影響を調べた。その結果、Fe-10~15Ni-15~25Co-7~10Moの成分領域で優れた強靭性が得られること、その内にMihalisinらの提案した組成が含まれていることがわかった。そこで、本研究では、(1) 13Ni-15Co-10Mo系鋼を主に用い、更に18Ni系2400MPa級鋼を高強度側に延長した組成の、(2) 17Ni-15Co-5Mo-Ti系鋼を比較のため用いて、強靭性の向上を検討することにした。

### 2) 組織と強度、延性、靭性との関係の検討

マルエージ鋼における強靭性向上のための組織調整は、マルテンサイト変態の前と後に行う場合に大別される。マルテンサイト変態前には高温での加熱または加工により、結晶粒径(前オーステナイト粒径)、残留析出物、転位組織を調整することができ、変態後には冷間加工により転位組織を、時効により析出組織を調整することができる。しかし、析出組織については、著者らの従来の研究<sup>6)</sup>において最高時効組織で最も優れた強度と靭性の組み合せが得られることが明らかに

されているので、本研究ではすべて最高硬さが得られる析出組織に時効した。

そこで、本研究はマルテンサイト変態前に調整できる組織因子と強度、延性、靭性との関係を検討し、組織調整の指針を得るのが目的である。その結果、延性と靭性とでは組織の影響が異なること、また高強度下での靭性の向上には同時に延性も改善しなければならないことを示し、そのために具備すべき組織条件を明らかにした。そして、延性と靭性に対する組織因子の影響が異なる点に着目し、高強度下において延性と靭性を同時に改善できる三つの処理方法、(1)加工熱処理、(2)冷間加工-再結晶処理、(3)繰返し熱処理、を提案した。

#### 3) 加工熱処理による強靭化

本研究は、加工熱処理を適用して延性と靭性の同時改善を図ったものである。加工を加える強靭化処理では、機械的性質の異方性が生じやすい欠点がある。マルエージ鋼は通常熱間加工後、冷間加工によって成型されて用いられる場合が多いので、熱間加工終了時点での異方性が生じていると、冷間加工によりその異方性が更に助長される懸念がある。

そこで、本研究は強靭性が優れ、しかもその異方性の少ない組織に調整する最適条件を確立するのが目的である。

#### 4) 繰返し熱処理による強靭化

本研究は、マルテンサイト→オーステナイト繰返し熱処理を適用して延性と靭性の同時改善を図ったものである。この処理技術は、相変態を利用した熱処理のみによる方法で加工を与える必要がないので形状制限が少なくて適用性が高く、また加工に伴う機械的性質の異方性が生じにくい利点がある。反面、相変態のみを利用しているのでその適用には限界がある。

そこで、本研究は組織と強靭性におよぼす組成と処理条件の影響を検討し、強靭性の優れた組織に調整する最適条件を確立するのが目的である。

#### 5) 冷間加工による強靭化

すでに述べたように、マルエージ鋼は熱間加工後、冷間加工を与えて利用する場合が多い。そこで、本研究は時効前の冷間圧延による強度と靭性の変化を詳細に検討し、冷間加工を強靭化処理として積極的に利用することを目的として行ったものである。

#### 6) 2750 MPa 以上の極限的強度の追求

今迄の研究は強度を2750 MPa とほぼ固定して延性、靭性の向上を図ったのに対し、本研究は強度の向上、すなわち極限的強度の追求を目的として行ったもので

ある。そのため、強度におよぼす合金組成と加工熱処理の影響を詳細に検討した。その結果、このような高強度下では延性、靭性の向上と無関係に強度のみを高めることはできないことがわかったので、本研究は必然的に延性、靭性の向上をも含めた研究である。

上記説明から明らかなように、本研究は、(1)適切な合金組成の選定、(2)組織調整（組織の微細化）処理技術の最適化により、2750 MPa およびそれ以上の非常な高強度水準下において、強靭性の改善を図った研究の結果である。

### 3. 実験方法

ここでは、以下各章の研究に共通する実験方法、すなわち試料の溶解、組織観察、材料試験を説明し、各章の研究に特有な実験方法はそれぞれの章で説明する。

#### 3.1 供試材の溶解

供試材はすべて電解鉄、電解ニッケル、金属コバルト、モリブデンブリケット、金属チタンの高純度原材料を用い、高周波真空溶解炉で7~17.5kgの鋼塊に溶製した。代表的鋼種の化学分析結果を表2に示した。このように、不純元素量は非常に低く、またいずれも目標成分どおりに溶解されているので、以下各鋼種の組成は目標成分で示すことにした。

鋼塊は水素雰囲気中1200°C、24 h 均質化処理を行った後、直ちに1250°Cの大気炉に移し、1 h 加熱して脱水素を行った。（この脱水素処理を行わない場合は、室温冷却後遅れ割れが生じた。）その後、所定寸法に熱間鍛造して、加工熱処理または繰返し熱処理の素材に供した。

#### 3.2 組織観察

金相顕微鏡により前オーステナイト( $\gamma$ )粒径を、電子顕微鏡により残留析出物とマルテンサイト下部組織を観察した。

前 $\gamma$ 粒径は、500°Cまたは550°Cで短時間時効を施し粒界での優先析出を促した後、10%クロム酸水溶液で電解腐食して前 $\gamma$ 粒界を現出させて、截片法で測定した。

#### 3.3 材料試験

引張試験には、直径3~3.5mm、平行部25mmの丸棒引張試験片を用いた。ただし、冷間圧延の影響を調べる場合は、厚さ1mm、幅5mm、平行部20mmの薄板平滑引張試験片と、幅5mm、切欠底部幅3.5mm、平行部20mm、応力集中係数( $K_I$ )3の薄板切欠引張試験片を用いた。平面歪破壊靭性試験は、厚さ5~10mm、幅10mm、長さ55mmの3点曲げ試験片を用いた。

表2 代表的鋼種の化学分析結果（重量%）

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Mo	Al	Ti
13Ni-15Co-10Mo鋼	0.004	0.010	0.008	0.002	0.005	12.89	14.86	10.02	0.052	0.24
16Ni-15Co-6Mo-2.5Ti鋼	0.005	0.007	0.010	0.003	0.005	15.76	14.64	6.05	0.087	2.22
10Ni-18Co-14Mo鋼	0.005	0.010	0.010	0.002	0.004	10.05	17.59	14.03	0.017	0.18

これらの試験片はすべて500°Cまたは525°Cで最高硬さが得られる状態に時効し、200°C、24h脱水素処理を行った後、各試験に供した。

引張試験は、インストロン型試験機を用い、0.5~2mm/minのクロスヘッド速度で試験した。破壊非性試験は、ASTM E-399規格に基づいて行った。ただ、本研究期間の初期に行った2750 MPa級鋼の試験と2750 MPa以上の鋼種の試験の際には、時効後に疲労予亀裂を挿入すると亀裂長さを制御できなかったので、疲労予亀裂を時効前に挿入した。しかし、時効の前と後に疲労予亀裂を挿入した場合の破壊非性は、図2に示す関係が確認されたので、すべて時効後に挿入した値に読み変えることができる。そのため、以下に示す破壊非性試験結果には、疲労予亀裂の挿入時期を明示した。

なお、これらの試験はすべて室温で行い、破面は走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

#### 4. 2750 MPa級マルエージ鋼の組織と強度、延性、非性との関係

##### 4. 1 研究目的

すでに述べたように、本研究は主に Mihalisinら<sup>5)</sup>が提案した13Ni-15Co-10Mo系鋼を用いて、延性、非性の向上を試みた。この鋼は18Ni系鋼と組成が大きく異なり、硬化元素としてTiに変わって多量のMoが添加されている。そのため、この鋼では18Ni系鋼に通常用いられている温度での溶体化処理を行うと多量の析出物が残留する。一方、析出物を固溶化するため溶体化処理温度を高めると結晶粒の粗大化が生じる。

このような溶体化処理に伴う組織変化が、強度、延性、非性に対してどのような影響をおよぼすかを検討し、延性、非性向上のための組織調整上の指針を得るのが、本研究の目的である。

そのため、13Ni-15Co-10Mo鋼のMo量のみを7, 10, 13%に変えた3鋼種を用い、850~1250°Cに溶体化処理温度を変化させて組織と時効後の強非性との関係を検討した。

##### 4. 2 溶体化処理に伴う組織と強非性との変化

まず、組織変化について述べる。7Mo鋼では、850°C

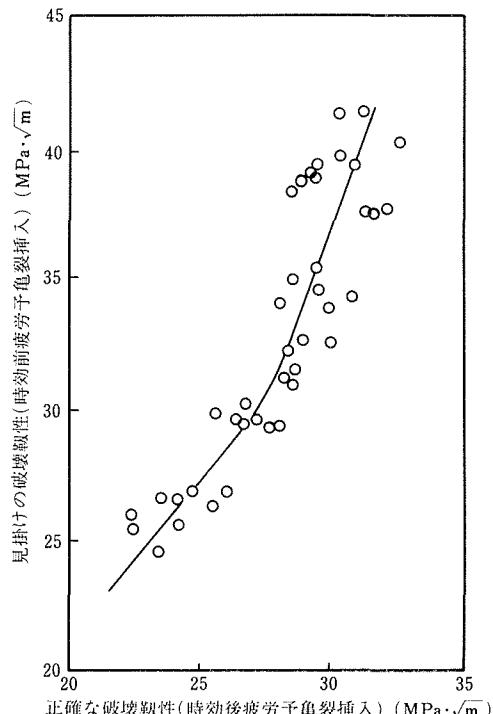


図2 破壊非性におよぼす疲労予亀裂挿入時期の影響

溶体化処理状態すでに析出物はほとんど固溶している。それに対し、10Mo鋼では950°C、13Mo鋼では1050°C溶体化処理状態まで多量の析出物が残留している。基質はいずれもラス状マルテンサイト組織で、溶体化処理温度の上昇に伴い前 $\gamma$ 粒径は大きくなり、特に析出物が固溶すると急激に粗粒化する。

写真1は、10Mo鋼における残留析出物の様相を示したものである。850°C溶体化の場合は、前 $\gamma$ 粒界およびラス境界に沿って析出したと推察される0.05~2 $\mu\text{m}$ の大きさの析出物が一面に認められ、950°Cでは析出物が粗大化するとともにその量も減少している。なお、これらの残留析出物は主に溶体化処理温度への加熱の際、マルテンサイト組織中で析出し、それが合体成長して残留したものであることが明らかにされた。

図3は、時効後の引張性質と溶体化処理温度との関

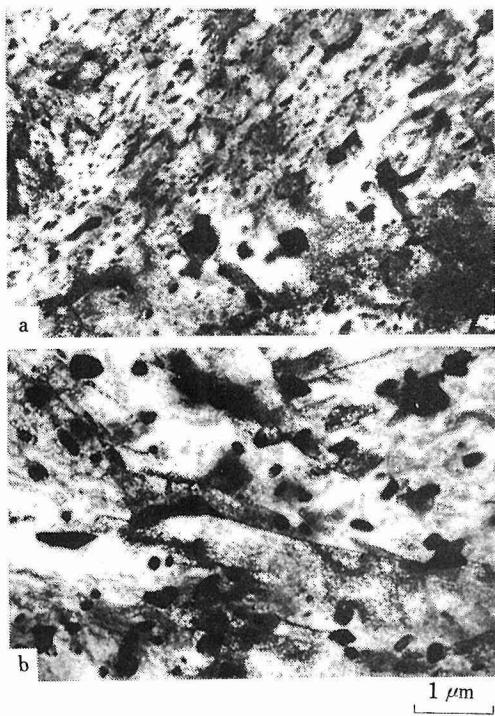


写真1 13Ni-15Co-10Mo鋼の残留析出物  
a) 850°C, b) 950°C溶体化処理

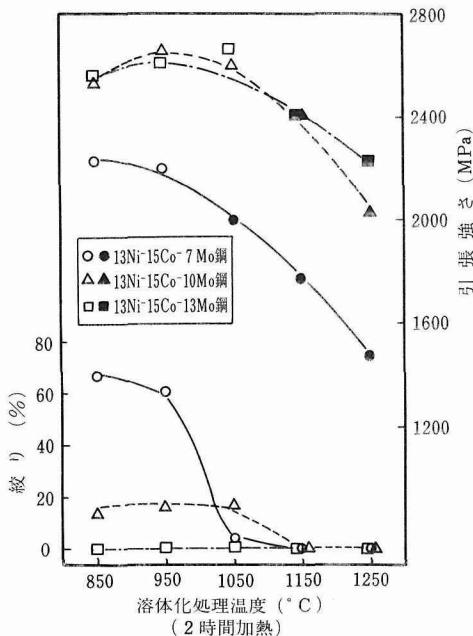


図3 溶体化処理温度による引張性質の変化  
(黒印は、低応力破壊の発生を示す)

係を示したものである。引張強さは、溶体化処理温度の上昇に伴いあまり変化しない部分と急激に低下する部分がある。後者は低応力破壊が生じ、時効硬さに見合った強度が得られなかったところである。絞りは、溶体化処理温度の上昇に伴い急激に減少する。したがって、平滑引張試験における絞りで表わされる延性は、前 $\gamma$ 粒の大きさに強く支配されることがわかった。

図4は、破壊靭性と溶体化処理温度との関係を示したものである。7Mo鋼の破壊靭性は溶体化処理温度に依存しないで、ほぼ一定値を示す。それに対し、10Moと13Mo鋼では、溶体化処理温度の上昇に伴い破壊靭性は著しく増加し、特に10Mo鋼では850°C溶体化の14.5 MPa $\cdot\sqrt{\text{m}}$ から1250°Cの31 MPa $\cdot\sqrt{\text{m}}$ に2倍も増加する。この変化は上記延性の変化と極めて対照的で、最も注目される点である。

溶体化処理温度の上昇に伴う組織変化は、7Mo鋼では前 $\gamma$ 粒の粗粒化のみであるが、10Moと13Mo鋼では残留析出物の固溶化が同時に生じている。この内、破壊靭性の変化は残留析出物の固溶化挙動と極めて良く対応している。したがって、破壊靭性は前 $\gamma$ 粒径には依存せず、残留析出物に強く支配されるといえよう。

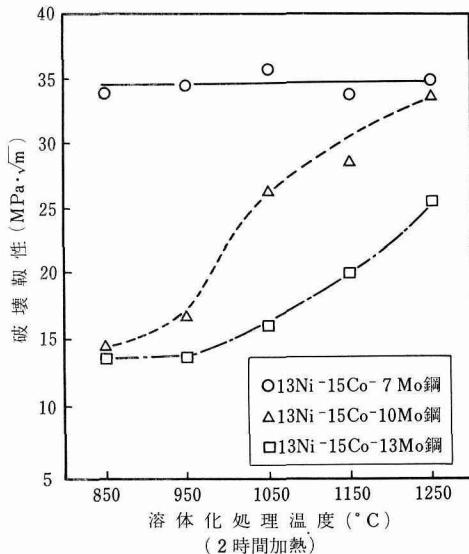


図4 溶体化処理温度による破壊靭性の変化  
(時効前疲労予亀裂挿入)

このことは、写真2の破壊靭性試験片の破面の様相によく示されている。7Mo鋼では、すべての溶体化処理温度において凝へき開破面を示すが、10Moと13Mo鋼では残留析出物のある溶体化処理温度では微細なデ

インプレ破面、次に混在型になり、残留析出物がなくなると擬へき開破面に変化する。しかも、微細なディンプレから擬へき開への破面遷移は破壊靭性の急激な増加に対応している。更に、そのディンプレ間隔は残留析出物間隔に対応し、ディンプレ底に認められる第二相（MoとFeの金属間化合物）の大きさは残留析出物の大きさに対応している。したがって、残留析出物が存在すると、ポイドの核発生が著しく促進され、靭性

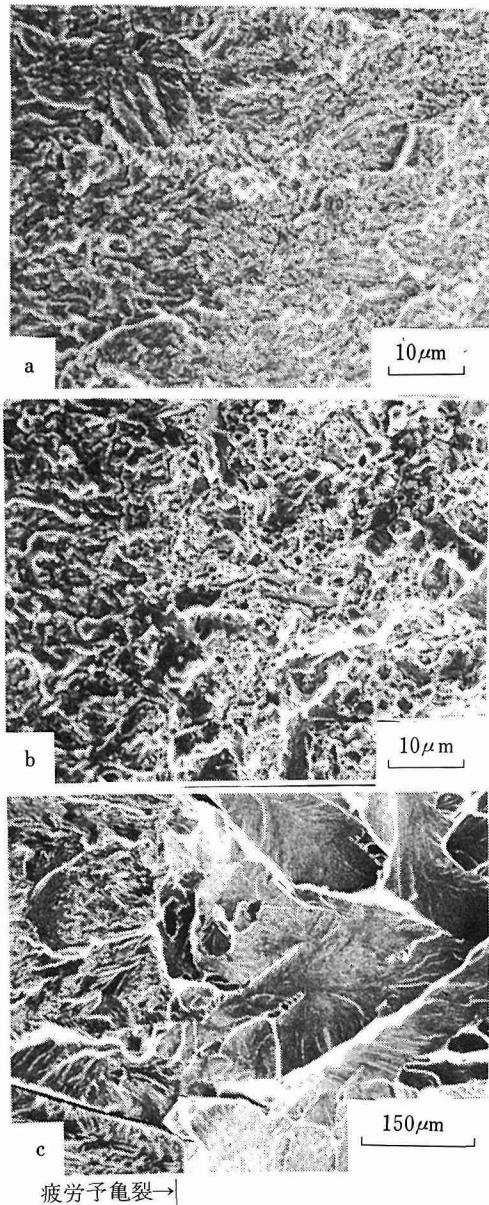


写真2 13Ni-15Co-13Mo鋼の破壊靭性試験片の破面  
a) 850°C, b) 1050°C, c) 1250°C 溶体化処理

の著しい低下が明らかにされた。

#### 4.3 低応力破壊と前 $\gamma$ 粒径との関係

平滑引張試験における低応力破壊は、前 $\gamma$ 粒径が大きい場合に生じやすい。絞りで表わされる延性と前 $\gamma$ 粒径との関係は、模式的には図5のように示されることが報告<sup>7)</sup>されている。このように、延性が零になる臨界粒径( $d^*$ )の存在が明らかにされているので、低応力破壊の発生を阻止して延性を向上させるには、結晶粒の微細化が重要な指針となる。

図5の関係は、一定組成で結晶粒径のみが変化した場合の結果であるが、次に我々が知りたいのは材料の強度と靭性が変化した際、臨界粒径がどのように変化するのかという点である。図5において、延性が零となる臨界粒径より材料の粒径のほうが大きい領域では、ミクロクラックの発生によって破壊応力 $\sigma_F$ が規制される。ミクロクラックを前 $\gamma$ 粒径 $d$ の大きさの円盤状クラックと仮定すると、 $\sigma_F$ は次式で表わされる<sup>8)</sup>。

$$\sigma_F = \{\pi\gamma_P E/d(1-\nu^2)\}^{1/2} \quad \dots \quad (1)$$

$\gamma_P$ ：有効表面エネルギー E：ヤング率

$\nu$ ：ポアソン比

ただ、ミクロクラックの発生応力はこの式と無関係で、必ずしも低応力ではないので、図5に示したように破壊応力の上限は0.2%耐力程度にまで達する場合がある。

臨界粒径 $d^*$ では、(1)式で表わされる破壊応力が0.2%耐力と一致している。また、

$$2\gamma_P = G_{IC} = (1-\nu^2)K_{IC}/E \quad \dots \quad (2)$$

の関係があるので、単純に両式を結びつけると臨界粒

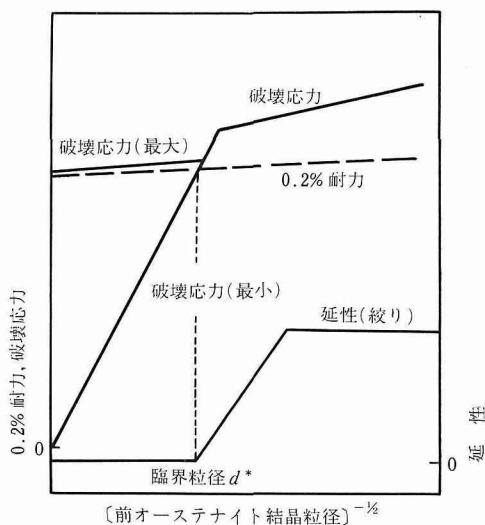


図5 前オーステナイト粒径と破壊応力、0.2%耐力、延性との関係を示す模式図

径は次のように示される。

$$d^* = k (K_{IC} / \sigma_{0.2})^2 \quad \dots \dots \quad (3)$$

すなわち、臨界粒径は材料の強度が高いほど、また破壊靭性が低いほど急激に小さくなる。この関係が、低応力破壊の発生を阻止するための組織調整上の重要な指針である。

次に、上記の関係を実験的に確かめた。図6は、合金組成の異なる5鋼種について前 $\gamma$ 粒径を変化させて、引張試験を行い、前 $\gamma$ 粒径と $(K_{IC} / \sigma_{0.2})^2$ との関係を図示したものである。図中、白印は絞れたもの、黒印は低応力破壊したものと示している。図の原点を通るある直線を境として、その直線より上方では低応力破壊したもの、下方では絞れるものと明りように区別される。この直線が上記の臨界粒径を表わすもので、(3)式のkの値は実験的に約0.2と求められた。

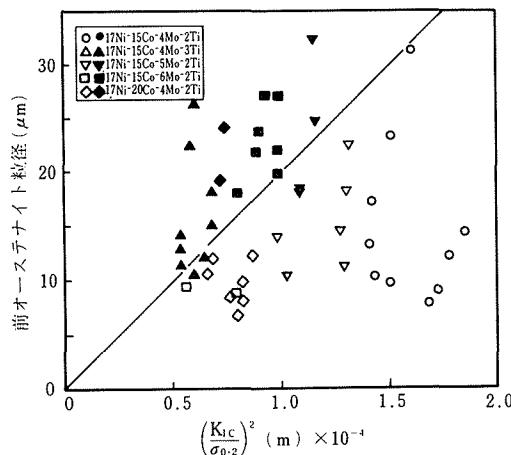


図6 前オーステナイト粒径と $(K_{IC} / \sigma_{0.2})^2$ との関係  
(黒印は低応力破壊の発生を示す)

#### 4.4 延性と靭性の同時改善処理の提案

すでに述べたように、高強度水準下では延性の低下は単にその特性が低下するという現象に留まらずに、低応力破壊を生じさせ、時効硬さに見合った強度が得られないという問題に発展する。したがって、延性を犠牲にして靭性を改善する方法は用いることができず、延性と靭性を同時に改善することが必要である。

そのためには、まず析出物を完全に固溶化し、同時に合金元素の均質化を十分に行って靭性の改善を図り、次に前 $\gamma$ 粒を細粒化して延性を改善する。その際、再析出などの組織変化により靭性の改善効果を低下させることはならない。すなわち、組織としては、“析出物が残留していない状態において、微細なマルテンサイト組織”にすることが必要である。

このような組織を得るため、図7に示す三つの方法を提案した。a)は高温で溶体化処理を行った後、冷却過程で加工を加え、細粒化する加工熱処理法である。b)は高温で溶体化処理を行った後、常温などで冷間加工を施し、その後低い温度への再溶体化処理により細粒化する冷間加工-再結晶法である。c)は高温で溶体化処理を行った後、マルテンサイト $\Rightarrow$ オーステナイト繰返し加熱-冷却の熱処理のみにより細粒化する繰返し熱処理法である。

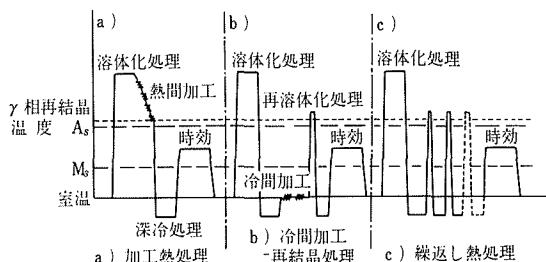


図7 延性と靭性を同時に改善する三つの処理

これらの強靭化処理による延性と靭性の同時改善について、次章以降で詳しく報告する。図8は、上記加工熱処理により予期した性質が得られるか否かを確かめるため、予備的に検討した結果である。加工熱処理を行った場合は、通常の熱処理のどの温度で溶体化を行った場合よりも強度と延性が優れ、しかも靭性は高温で溶体化処理を行った場合の値と同程度である。この三者の組み合せは現在の超強力鋼の中では最高の値であり、加工熱処理の適用により2750MPa級13Ni-15Co-10Mo系鋼において優れた延性と靭性が同時に付与できることが確かめられた。

#### 5. 2750MPa級鋼の加工熱処理による強靭化

##### 5.1 研究目的

前章の結果から、強度、延性、靭性の優れた組み合せを得るには、加工熱処理の適用が有効であることがわかった。しかし、加工熱処理の効果は加工の与えかたに強く支配される。例えば、どの程度の加工度が必要なのか、また加工は繰返し与えたほうがよいのか、または大加工を一度に与えたほうがよいのか、などである。そこで、まず各種の加工熱処理法の効果を検討した。

また、加工熱処理では機械的性質の異方性が生じやすい欠点がある。すでに述べたように、マルエージ鋼

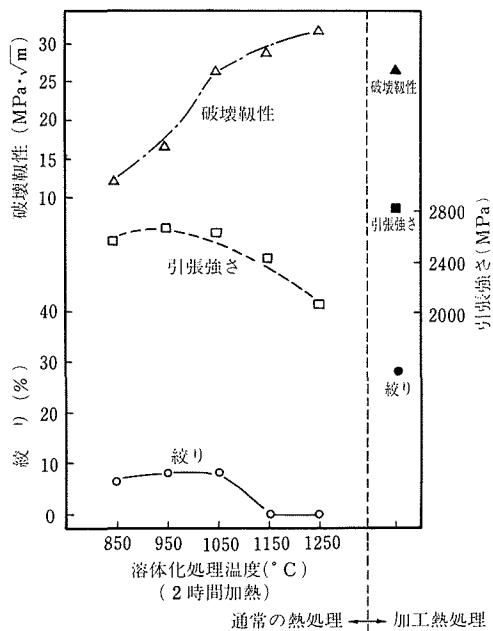


図 8 13Ni-15Co-10Mo 鋼の強革性に対する通常熱処理と加工熱処理の効果の比較

は熱間加工後、冷間加工を加えて用いられる場合が多いので、熱間加工終了時点ですでに異方性が生じていると、冷間加工により更に異方性が助長される懸念がある。

そのため、本研究は強革性が優れ、しかも異方性の低い板材製造の最適条件を把握することを目的とした。なお、本章の研究には、13Ni-15Co-10Mo 鋼のみを用いた。

## 5. 2 加工熱処理法

図 9 に、繰返し圧延による加工熱処理と、プレスによる一回大加工の加工熱処理の模式図を示した。二つの加工法を用いたのは、繰返し加工を加える場合と一回の大加工を加える場合とでは、いずれの処理のほうが優れているかを比較するためである。前者には、厚さ 30mm、幅 90mm の板材と、23mm 角の角棒材を用い、4 ~ 5 回のパスで圧延した後、直ちに水中に焼入れた。後者には 30mm 角、高さ 40mm の素材を用い、1050 ~ 825°C の温度に達するとプレスにより大加工を与え、直ちに水中に焼入れる場合と、引続き 975°C で加熱した後焼入れる処理を施した。

## 5. 3 加工熱処理条件と強革性

上記二つの加工熱処理における処理条件、すなわち圧延パス間隔、圧延終了温度、プレス加工温度、プレス後の加熱時間などを変化させて、強革性におよぼす

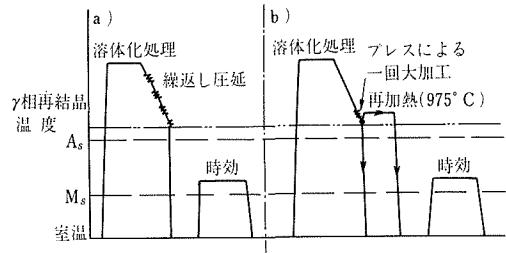


図 9 二つの加工熱処理法の模式図

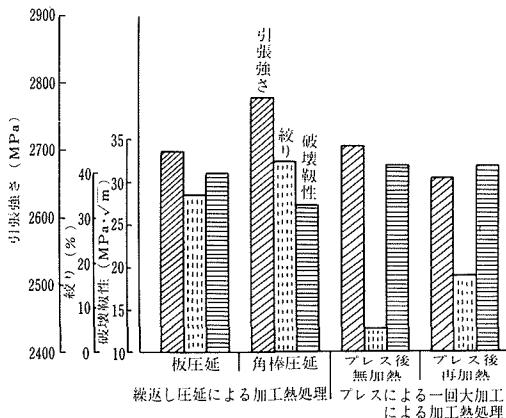


図 10 各加工熱処理材の最良の組み合せ特性の比較 (時効前疲労予亀裂挿入)

影響を検討した。図 10 は、各加工熱処理において得られた最高の組み合せの強度、延性、革性を比較したものである。この図から明らかのように、繰返し圧延による加工熱処理を行ったほうがプレスによる一回大加工熱処理の場合よりも、組み合せの特性、特に延性(絞り)が優れている。写真 3 は、各処理によって得られた金相組織を比較したものである。繰返し圧延では圧延パスごとに再結晶が生じ、 $\gamma$ 粒は順次細粒化し、整粒状態の組織が得られる。それに対し、一回大加工処理では局部的に粗大な $\gamma$ 粒の未再結晶部分が残っており、混粒状態の組織を呈している。この場合は、延性は大きなほうの粒径に規制される。この達成できる組織の差が、延性の違いとして表われている。

また、同じ繰返し圧延の場合でも、角棒圧延のほうが板圧延に比較して前 $\gamma$ 粒径は細かく、強度が高いにもかかわらず延性が優れている。これは、角棒圧延のほうが圧延パスごとの加工度が高いためである。

以上の結果から、圧延パスごとの加工度を大きくと

り、繰返し圧延を行うと、繰返しの再結晶が起こり、整粒状態の微細粒組織の得られることが明らかにされた。

#### 5.4 加工熱処理と機械的性質の異方性

上記研究では板圧延で優れた特性を得ることができなかったが、角棒圧延と同量の加工度を圧延パスごとに与えると、角棒圧延と同程度の特性の得られることが期待できる。そこで、板圧延において初期厚さを増加して、各パスごとの圧延率を高めた加工熱処理を実施した。

図11は、引張性質と破壊靭性における総圧延率の影響を示したものである。総圧延率の増加に伴い、引張強さと絞りは向上する。しかし、いずれもL、T方向で大きな異方性を示し、引張強さはT方向が高く、絞りはL方向が優れている。一方、破壊靭性は圧延率、L、T方向にかかわらず変化しない。図12は、引張強さおよび絞りと前 $\gamma$ 粒径との関係を示したものである。引張強さ、絞りとも前 $\gamma$ 粒径 $d$ の $-1/2$ 乗との間に直線関係がある。したがって、総圧延率の増加に伴う引張強さと絞りの向上は前 $\gamma$ 粒の細粒化によるものであり、また図12において絞りの異方性が生じているのは、強度の違いとL、T面内において前 $\gamma$ 粒の大きさが異なるためである。

次に、繰返し圧延のどの過程で異方性が生じるかを明らかにするため、圧延パスに伴う粒径と機械的性質の変化を調べた。図13に示すように、3パスまでは再結晶粒であるが、4パス後には延伸粒（未再結晶粒）になり、5パス後には更に延伸される。一方、引張性質は3パス後には20%以上の絞りが得られる状態になり、しかも引張強さ、絞りとも異方性は生じていない。更にパス回数が多くなるとT方向の引張強さは急に増加して強度の異方性が現われるとともに、T方向の絞りが減少して絞りの異方性も現わされてくる。破壊靭性はパス回数によってほとんど変わらず、また異方性も認められない。

このように、再結晶粒では強度、延性とも異方性は認められず、異方性の出現は延伸粒の生成と対応することがわかった。

最後に、微細な再結晶粒を得る条件を把握するため、圧延開始および終了温度の影響を調べた。その結果、従来用いてきた900°Cの圧延終了温度は再結晶粒を得る観点からは低過ぎることがわかり、圧延開始温度を1100~1200°C、圧延終了温度を1000~1050°Cとして、総圧延率を82%以上とすれば、微細な再結晶粒組織の得られることが明らかにされた。

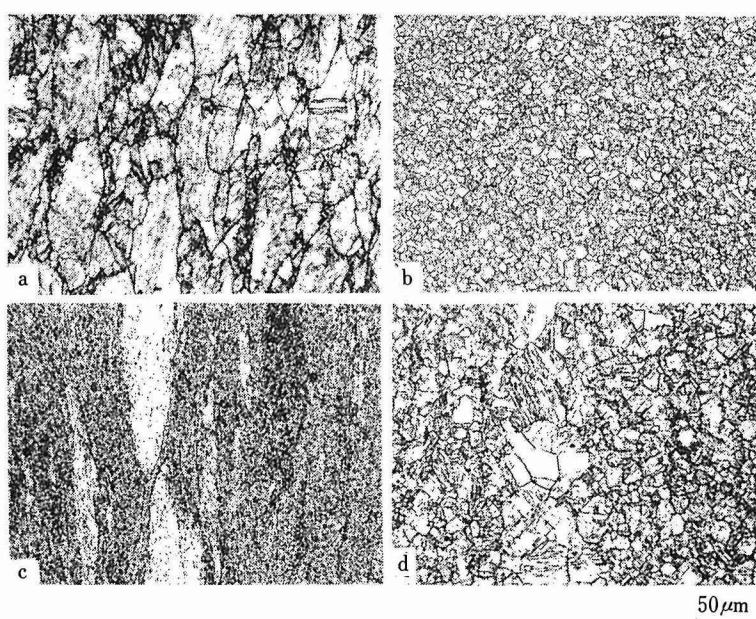


写真3 各加工熱処理材の組織の比較  
 a) 板材の繰返し圧延 c) プレスによる一回大加工 プレス後無加熱  
 b) 角棒材の繰返し圧延 d) プレスによる一回大加工 プレス後再加熱

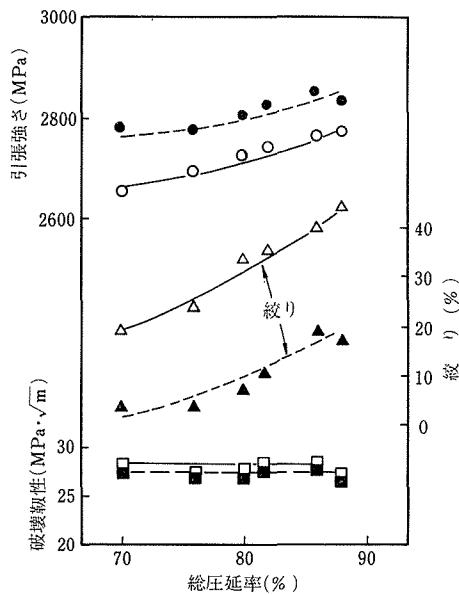


図11 13Ni-15Co-10Mo鋼の引張性質と破壊靶性におよぼす総圧延率の影響  
(白抜き: L方向, 黒印: T方向)  
(時効後疲労予亀裂挿入)

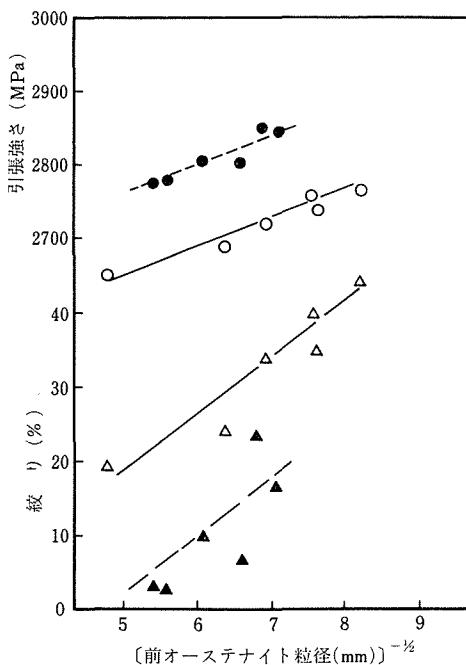


図12 13Ni-15Co-10Mo鋼の引張性質と前オーステナイト粒径との関係  
(白抜き: L方向, 黒印: T方向)

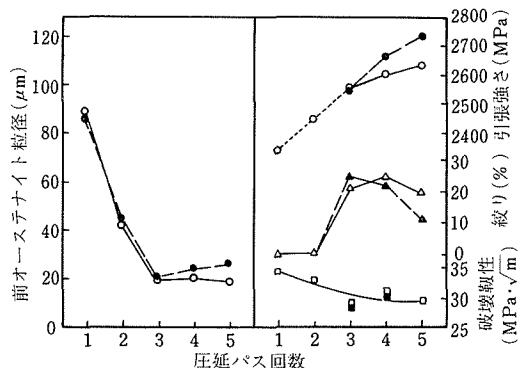


図13 13Ni-15Co-10Mo鋼における加工熱処理中の組織と機械的性質の変化  
(白抜き: L方向, 黒印: T方向)

## 6. 2750MPa級鋼の繰返し熱処理による強靶化

### 6. 1 研究目的

マルエージ鋼における繰返し熱処理は、マルテンサイトからオーステナイトへの逆マルテンサイト変態を利用して、再結晶を生じさせて<sup>9)</sup>結晶粒の微細化を図る処理技術である。この処理は熱処理のみによる方法なので、加工熱処理に比較して機械的性質の異方性が生じにくい利点がある。反面、この処理によって達成できる細粒化の程度は、合金組成と処理条件によって敏感に影響を受けることが予測される。

本研究は組織と強靶性におよぼす合金組成と処理条件の影響を検討し、最適条件の把握を目的とした。更に、この処理と他の処理の効果を比較し、繰返し熱処理の利点と特徴を明確にしようとした。

### 6. 2 繰返し熱処理法

この処理の模式図は、すでに図7で示した。

まず1250°C溶体化処理を行い、析出物を完全に固溶化して靶性を向上する。そして、次の繰返し熱処理過程において、再析出を阻止して結晶粒の微細化を行うのがこの処理の要点である。そのため、高周波式急速加熱冷却装置を用いて、20°C/sの急速加熱を行い、A<sub>1</sub>点以上の所定温度で2min保持後、圧縮空気を吹付けて室温まで冷却し、更に液体窒素温度に深冷した。これを1回の繰返しとして通常繰返し数は5回行った。

### 6. 3 組成と処理条件の影響

図14、15は、それぞれ13Ni-15Co-10Mo鋼と17Ni-12Co-4Mo-1.8Ti鋼に対して、繰返し熱処理におけるオーステナイト化温度と組織、機械的性質との関係を示したものである。

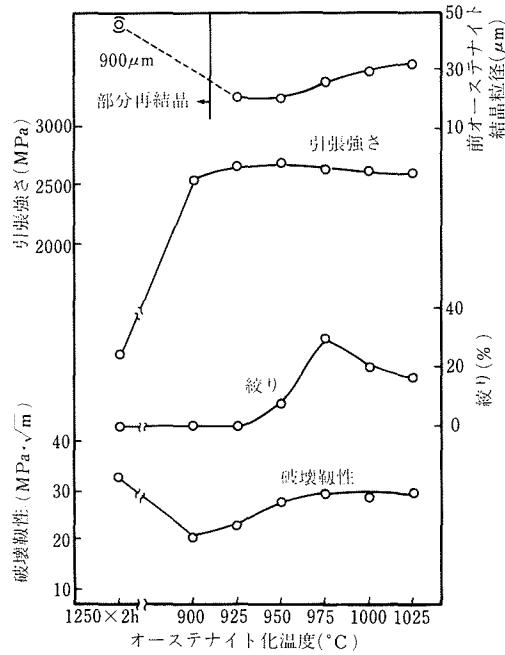


図14 13Ni-15Co-10Mo鋼の繰返し熱処理におけるオーステナイト化温度と組織、機械的性質との関係（時効前疲労予亀裂挿入）

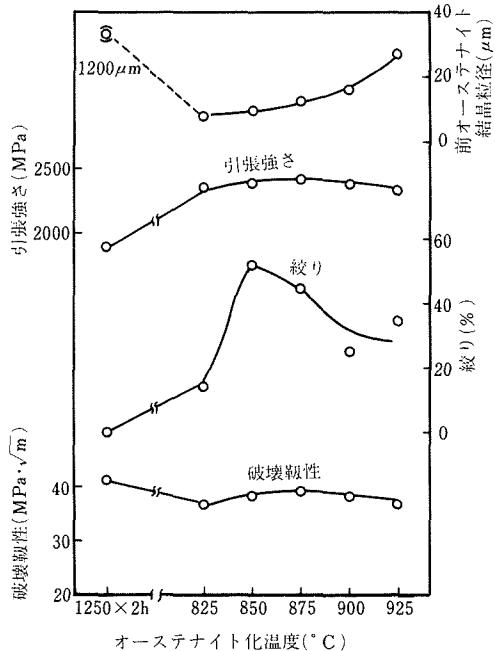


図15 17Ni-12Co-4Mo-1.8Ti鋼の繰返し熱処理におけるオーステナイト化温度と組織、機械的性質との関係（時効前疲労予亀裂挿入）

両図の最上部に示すように、13Ni-15Co-10Mo鋼は $20\text{ }\mu\text{m}$ 、17Ni-12Co-4Mo-1.8Ti鋼は $9\text{ }\mu\text{m}$ まで、最適オーステナイト化温度において細粒化される。一方、引張性質については、1250°C溶体化の粗粒状態のままでは、両鋼種とも低応力破壊が生じている。これに繰返し熱処理を与えると、延性が向上するため、時効硬さに見合った強度が得られるようになる。その延性（絞り）の向上はオーステナイト化温度に強く依存し、13Ni-15Co-10Mo鋼は975°Cで、17Ni-12Co-4Mo-1.8Ti鋼は850°Cで最高値が得られる。最適オーステナイト化温度以上での延性的低下は、前 $\gamma$ 粒の粗粒化によるものであり、また最適オーステナイト化温度以下の延性的低下は、平均粒径は細かいが局部的に粗大粒が残り、混粒組織を示すためである。

破壊革性は、17Ni-12Co-4Mo-1.8Ti鋼ではオーステナイト化温度にまったく依存しないのに対し、13Ni-15Co-10Mo鋼では950°C以下のオーステナイト化温度において低下している。これは繰返し熱処理中の再析出によるもので、高Mo鋼では再析出という点からも適用可能なオーステナイト化温度に制限をうけ、結晶粒の微細化に限界が生じている。

図16は、最高の延性が得られる温度において、繰返し数の影響を示したものである。3回の繰返しでは細

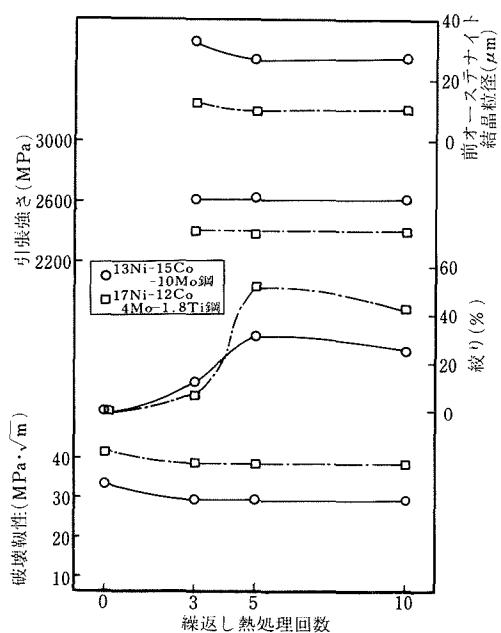


図16 組織と機械的性質における繰返し熱処理回数の影響

(13Ni-15Co-10Mo鋼: 975°C  
17Ni-12Co-4Mo-1.8Ti鋼: 850°C)

粒化が不十分で、また混粒組織を示すため延性は低いが、5回では大きく向上し、それ以上の回数では飽和している。この結果に基づき、繰返し数5回を標準とした。

上記結果から明らかなように、繰返し熱処理によって達成し得る細粒化の程度は合金組成によって大きく異なる。17Ni-12Co-4Mo-1.8Ti鋼のほうが13Ni-15Co-10Mo鋼に比較して明らかに細粒化は容易であるが、強度は低く2750MPaに達していない。そこで、17Ni-15Co-4Mo-2Ti鋼を基準に、更にCo, Mo, Tiを添加して強度の上昇を図った。

これらの鋼種において強度、延性および靭性の最良の組み合せの得られるオーステナイト化温度は、延性が最大となる875~900°Cである。図17は、その強度、延性、靭性の関係を示している。基準鋼にTi, Mo, Coを添加すると引張強さは増加する。破壊靭性はこの強度上昇に伴い単調に減少し、強度と靭性の関係におよぼす添加元素の優劣は認められない。一方、絞りは添加元素の種類によって著しく変化する。TiおよびMo添加は強度増加に伴って絞りを低下させるのに対して、Co添加は強度を上昇させるにもかかわらず絞りの低下はない。

Co添加鋼が優れた延性を示すのは、強度上昇と同時に細粒化が十分に達成されるためである。TiおよびMo添加したものは、強度が上昇したにもかかわらず細粒

化はかえって抑制されるため、延性の大きな低下を招いたのである。このように、繰返し熱処理による強靭化には、Co含有量の高い合金が有利で、2750MPaの強度で優れた延性、靭性の得られることがわかった。

これらの鋼種に通常の溶体化処理を施すと、強度と延性の関係は図18のようになる。Co添加鋼のみは繰返し熱処理材のほうが優れた延性を示すが、他の鋼種は通常溶体化処理材でも同程度の延性が得られる。また、同じ鋼種に加工熱処理を適用すると、より優れた強度、延性、および靭性の組み合せが得られる。

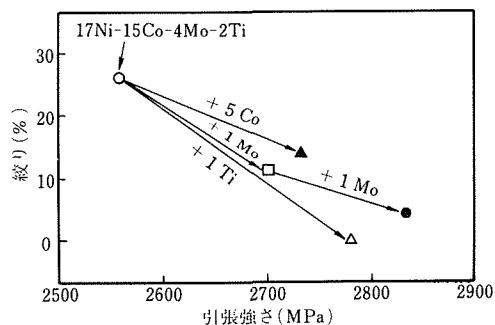


図18 通常溶体化処理材の強度と延性との関係

これらの点が繰返し熱処理の弱点である。今迄の説明から明らかなように、高温での溶体化処理が不可欠な高Mo系鋼では繰返し熱処理による細粒化が難かしく、一方繰返し熱処理により容易に細粒化される高Co低Mo系鋼では通常の溶体化処理でもほとんど遜色のない特性が得られる。ただ、通常溶体化処理では細粒材を出発点にしたのに対し、繰返し熱処理では粗大な初期粒径を出発点にしたことは評価しなければならない。

したがって、繰返し熱処理の場合は、例えば溶接熱影響部の粗粒化した組織を、熱処理のみで再び細粒組織として、延性を回復できる点に注目すべきであろう。このような用途に対して、繰返し熱処理の強靭化処理としての活路があると判断している。

## 7. 2750MPa級鋼の冷間加工による強靭化

### 7.1 研究目的

本研究は次のような狙いがある。マルエージ鋼は通常熱間加工または溶体化処理後、冷間加工を加えて用いられる。したがって、強度と靭性におよぼす冷間加工の影響を正しく把握しなければならないといふいく

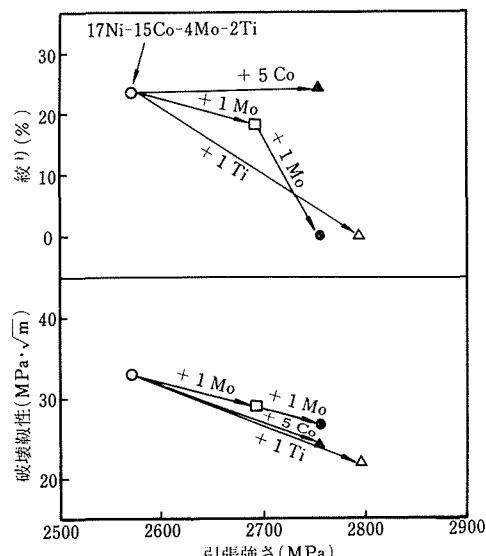


図17 繰返し熱処理材の強度、延性、靭性の関係  
(時効前疲労予亀裂挿入)

ぶん消極的な意味での狙いがある。いま一つは、冷間加工により、または冷間加工を他の処理と組み合せて下部組織、集合組織を制御して、強靭化処理として積極的に利用しようというものである。そのような例として、18Niマルエージ鋼の水素による遅れ破壊特性が時効前の冷間加工により著しく改善されることが、報告<sup>10)</sup>されている。

後者の狙いが本研究の目標であるが、そのためには冷間加工の影響が正確に、しかも定量的に把握されることが前提となる。本研究は、加工熱処理を適用して結晶粒を微細化した13Ni-15Co-10Mo鋼を用いて、強度と靭性におよぼす冷間圧延の影響を検討したものである。

## 7. 2 冷間圧延による強度と靭性の変化

図19は、冷間圧延のまま、および冷間圧延後時効を行ったときのL方向の引張強さを圧延率に対して示したものである。いずれの状態でも、圧延率の増加とともにほぼ同じ割合で引張強さは上昇し、冷間圧延の際の加工硬化量に相当した分が時効後の強度に上積みされている。また、いずれの状態でも前 $\gamma$ 粒径の細かいもののほうが引張強さは大きくなっている。

図20は、時効材の切欠引張強さ、切欠強度比を圧延率に対して示したものである。圧延率の増加に伴い切欠引張強さも切欠強度比も上昇していき、切欠靭性の向上が明りよう認められる。しかし、圧延率が60%を越えるとこれらの値は急激に低下し、切欠靭性は著しく劣化する。

薄板切欠引張試験片の破断面は、中央部に引張型の破断が、側面および切欠底にはせん断縁が認められる。せん断縁の面積率は圧延率60%までは圧延率の増加に伴い増していき、材料の靭性が冷間圧延によって向上していることを示す。しかし、圧延率が80%になると、特に切欠底のせん断縁の深さが、60%の場合に比較して明らかに小さくなる。すなわち、60%以上の圧延率では材料の靭性は劣化し、これが切欠引張強さの低下を招いているといえよう。

図21は、L, T方向の破壊靭性を圧延率に対して示したものである。L, T方向とも破壊靭性は圧延率の増加とともに急激に上昇している。特に、L方向では上昇の程度が著しく、圧延率70%のときの値は圧延率0%のときの2倍になる。

このように圧延率70%までの範囲では破壊靭性は圧延率の増加と共にほぼ単調に増加したが、更に圧延率を増加すると、今度は逆に低下することが予想される。なぜなら、圧延率が60%を越えると切欠引張強さで表

わされる切欠靭性は急激に低下したからである。そこで、高圧延率の試験片を新たに作製して破壊靭性試験を行った。その際、圧延機の能力の限界から試験片厚さを3mmとし、また疲労試験機の能力の関係から疲労

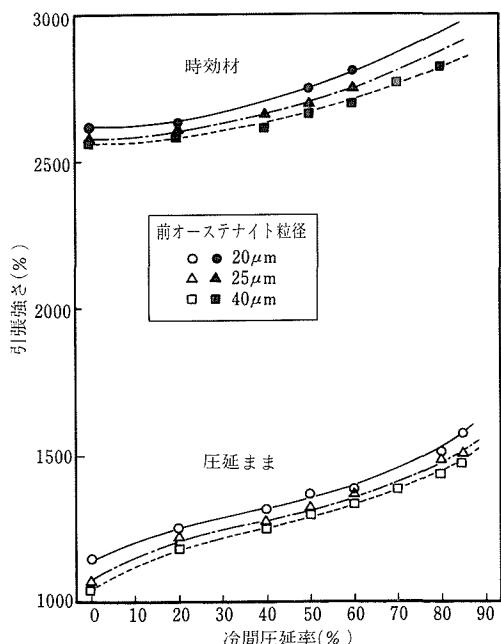


図19 13Ni-15Co-10Mo鋼の引張強さにおよぼす冷間圧延率の影響

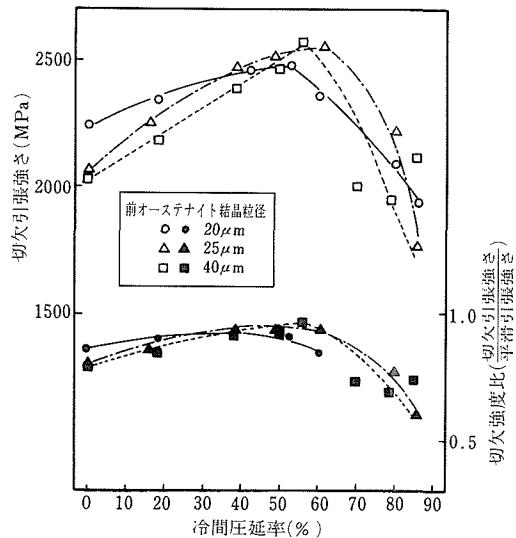


図20 13Ni-15Co-10Mo鋼の切欠引張強さにおよぼす冷間圧延率の影響

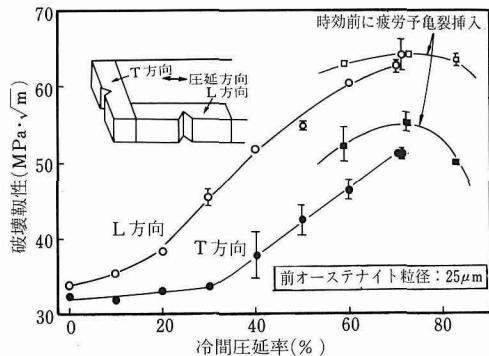


図21 13Ni-15Co-10Mo鋼の破壊靶性におよぼす  
冷間圧延率の影響  
(図中指示以外は、時効後疲労予亀裂挿入)

予亀裂は時効前に挿入した。しかし、このような方法でも、破壊靶性の変化の傾向を見るには十分であると考えられる。結果は、図21に合せて示したが、圧延率が更に増せば確かに破壊靶性は低下することが明らかにされた。

### 7.3 破壊靶性向上機構の考察

写真4は、圧延率0, 30, 70%のL方向試験片の疲労予亀裂先端部の破面を示したものである。圧延率0%の場合は、ディンプルと擬へき開が混在した破面であるが、圧延率30%ではディンプルがやや優勢となり、圧延率50%以上では全面ディンプル破面になる。また、圧延率70%の破面には、ディラミネーションが明りよう認められる。このディラミネーションは不安定破壊面上のみならず疲労予亀裂面上においても存在し、しかも両者は連続している。隣接する2本のディラミネーションで囲まれた領域を観察すると、中央部に引張型の、両縁にはせん断型の破壊形態が認められる。

以上の観察結果から、ディラミネーションの発生する試験片の破壊靶性試験は、隣接する2本のディラミネーションで囲まれた部分を一つの薄板とする薄板積層材の破壊靶性を求めていくことと等価であると考えられる。勿論、ディラミネーションは破面の垂直方向に奥深く達しているわけではないので、試験片を完全な積層材とみなすわけにはいかないが、ディラミネーションの存在は試験片を分割している作用を果たしており、この傾向は圧延率が高くなるほど、またT方向よりL方向の試験片のほうがより顕著になる。また、圧延率が増加するに伴い、試験片はより細かく分割されている。

試験片の厚さを薄くしていくにつれ、平面歪状態から平面応力状態へと変形様式が移行し、破壊靶性値は

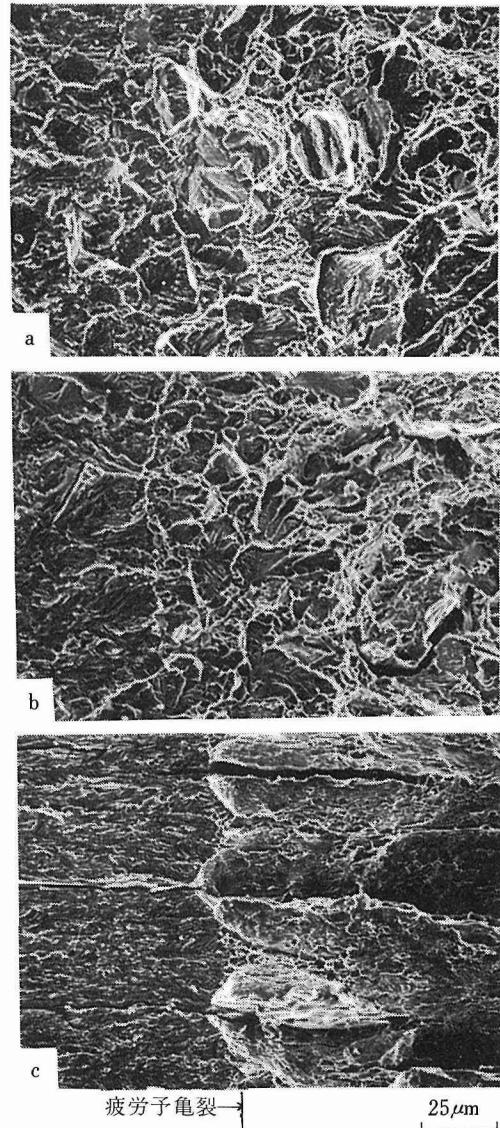


写真4 冷間圧延した13Ni-15Co-10Mo  
鋼の破壊靶性試験片の破面  
a) 0%, b) 30%, c) 70%圧延率

上昇する。ディラミネーションの発生した試験片の破壊靶性値は平面応力成分を有する破壊靶性値に対応するものと思われる。

すでに述べたように、圧延率60%までの範囲では冷間圧延により材料自身の靶性も向上するので、この変化分に変形様式の移行による見掛け上の破壊靶性値の増加分が上積みされて、破壊靶性は冷間圧延率の増加に伴い図21のように変化しているものと推察される。

## 8. 2750 MPa 以上のマルエージ鋼の高強度化

### 8. 1 研究目的

マルエージ鋼において、2750 MPa 以上の高強度化を図るには、1) 硬化元素の添加量を更に増加するとともに、2) 低応力破壊の発生を阻止しなければならない。析出硬化により高強度が得られるマルエージ鋼では、前者は高強度化のための必要条件であり、後者が達成されたとき初めて必要十分条件が満たされることになる。

4.3 で考察したように、低応力破壊の発生を阻止するには、 $d^* = 0.2 (K_{IC}/\sigma_{0.2})^2$  で表わされる臨界粒径よりも合金の結晶粒径のほうが細粒でなければならぬ。したがって、低応力破壊の発生を阻止して高強度化を図るには、1) 破壊靭性の向上と、2) 結晶粒の微細化の二つの手段をこうじなければならない。しかし、高強度化に伴い破壊靭性は急激に低下し<sup>3) 4)</sup>、組成および処理条件によって改善できる余地は少なくなるので、結晶粒の微細化が最も重要であろう。

今迄の説明から明らかなように、結晶粒の微細化には、加工熱処理の適用が最も有効である。そこで、本研究は、加工熱処理の適用を前提として、1) 16Ni-15Co-4Mo-1Ti 系鋼を基準に更に Mo, Ti, Al の硬化元素を添加して高強度化を図る、および、2) 10Ni-18Co-14Mo 鋼において加工熱処理条件を調整して高強度化を図る、二系列の研究を行った。

### 8. 2 16Ni-15Co-4Mo-1Ti 系鋼の高強度化

供試材の検討した組成範囲を、表 3 に示した。この組成の選択は次の考えに基づいた。Ni は強度と靭性に有効であるが、多量添加すると  $M_s$  点が低下するので、16~17% にした。Co は  $M_s$  点を高める効果を有する範囲で最大量添加する観点から、15% にした。Mo は、多量添加すると加工熱処理中の再析出が懸念されるので、10% 以下として、それによる強度低下は Ti, Al を多量添加して補った。これらの鋼は、角棒材について総加工度 68% と 91% の繰返し圧延型の加工熱処理を適用して、結晶粒の微細化を図った。

表 3 供試材の組成範囲 (重量 %)

合金系	Ni	Co	Mo	Ti	Al
Mo	16	15	5~7	2.5	0.1
Ti-(4% Mo)	17	15	4	1.5~4.5	0.05
Ti-(6% Mo)	16	15	6	2.5~4.0	0.05
Al	17	15	5	1.0	0.05~2.0

図22は、硬化元素量を  $Mo + 2Ti + 1.75Al$  で表示して、最高時効硬さとの関係を図示したものである。この硬化元素量に比例して最高時効硬さは上昇し、硬化元素の多い鋼種では、低応力破壊が発生しなければ、3500 MPa の引張強さが得られる組成である。

図23は、引張性質と破壊靭性におよぼす Ti, Al 量の影響を示したものである。68% 加工材は 91% 加工材よりも全般的に強度が低く、また低強度側から、すなわち Ti, Al の添加量の低い側から低応力破壊が発生する。絞りと破壊靭性は強度の上昇に伴い単調に減少するが、両加工度の効果を比較すると、絞りは 91% 加工材のほうが明らかに優れている。

次に、Mo, Ti, Al の硬化元素の効果を比較するため、強度、延性、靭性と硬化元素量 ( $Mo + 2Ti + 1.75Al$ ) との関係を検討した。

図24は、68% 加工材について、上記の関係を示したものである。いずれの合金系も硬化元素量の増加に伴い、ハッチ内の範囲で強度は上昇する。しかし、Al 系合金では硬化元素量が 9.5% を超えると、また Ti-(4% Mo) 系合金では 10% を超えると、低応力破壊が発生し、更に強度は Mo 系、Ti-(6% Mo) 系合金へと引継がれ、3150 MPa に達している。このように、Mo 量が少なく、多量の Al, Ti で硬化した合金系では、低強度側から低応力破壊が発生しやすい傾向にあり、Mo 量の多い合金系では比較的高強度まで低応力破壊の発生が抑制される。絞りも合金系によって異なり、Al 系と Ti-(4% Mo) 系合金では硬化元素量が 10% を超えると著しく低下するのに対し、Mo 系と Ti-(6% Mo) 系合金では硬化元素量 11% まで 10% 以上の絞りを有している。破壊靭性も Mo 量の多い合金系のほうがいくぶん高い値を示している。

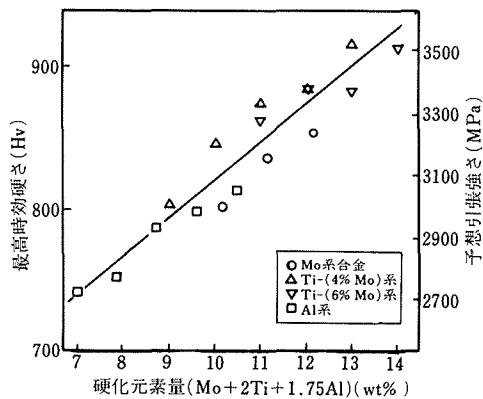


図22 硬化元素量と最高時効硬さとの関係

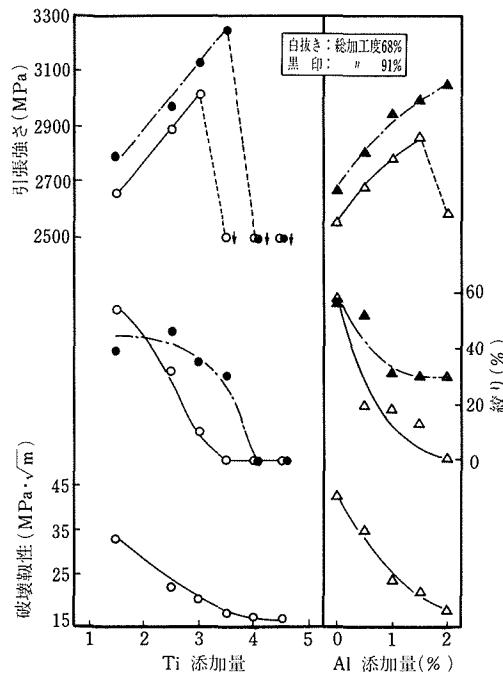


図23 17Ni-15Co-4~5Mo鋼の引張性質と破壊靶性におよぼすTi, Al量の影響  
(時効前疲労予亀裂挿入)

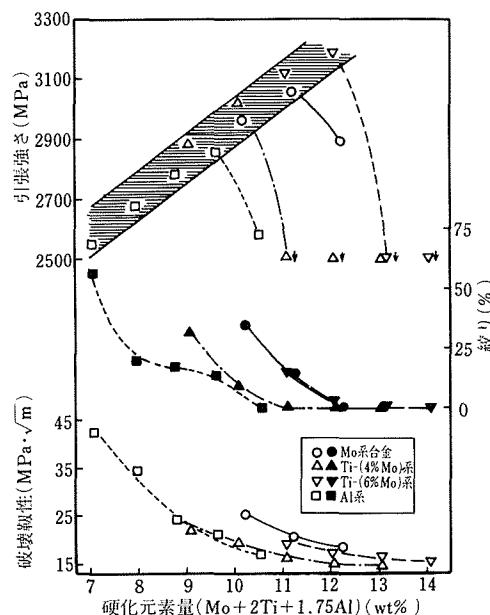


図24 68%加工材の硬化元素量と引張性質、破壊靶性との関係  
(時効前疲労予亀裂挿入)

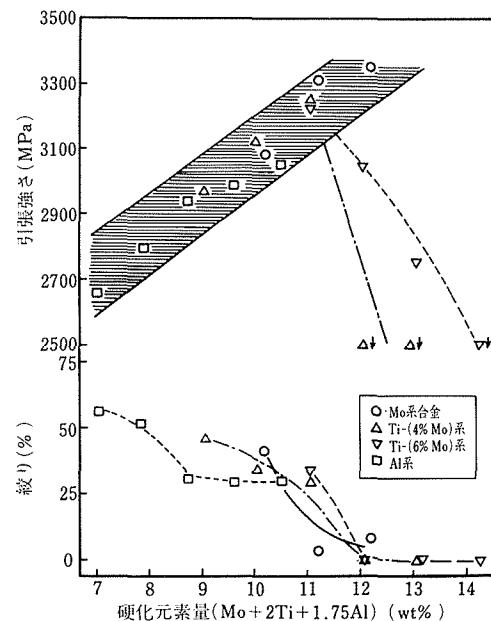


図25 91%加工材の硬化元素量と引張性質との関係

図25は、91%加工材の結果である。強度は全般的に、68%加工材よりも約100MPa上昇するが、ばらつきは若干大きくなる。また、91%加工材では、Al系、Mo系合金では低応力破壊が起こらなくなり、Ti-(4%Mo)系合金においても低応力破壊の発生が高強度側に移動している。絞りは、Al系合金においても硬化元素量11%まで30%以上の高い値を示し、Mo系合金では硬化元素量が12%を超えても約10%の絞りが得られている。

図23~25に示した低応力破壊の発生傾向は、図26の模式図から次のように説明できる。すでに述べたように、低応力破壊は、合金の結晶粒径が $d^* = 0.2 (K_{IC} / \sigma_{0.2})^2$ で表わされる臨界粒径より大きくなると発生する。実際に、どの強度水準から低応力破壊が発生するかは、臨界粒径の曲線に対して合金の結晶粒径が交差する位置で決められる。破壊靶性の低いAl系、Ti-(4%Mo)系合金では硬化元素量の少ない位置で両曲線が交差し、破壊靶性の高いMo系、Ti-(6%Mo)系合金では硬化元素の多い位置まで両曲線は交差しない。また、加工熱処理中の加工度が大きいと合金の細粒化が促進されるため、再曲線の交差位置が高強度側に移動する。

上記実験の結果、68%加工材では、16Ni-15Co-6Mo-2.5Ti鋼で引張強さ3100MPa、絞り14%、破壊靶性19MPa· $\sqrt{m}$ が得られ、91%加工材では、16Ni-15Co

— 7 Mo—2.5Ti 鋼で引張強さ 3300 MPa, 紋り 9%, および 16Ni—15Co—6 Mo—2.5Ti 鋼で引張強さ 3200 MPa, 紋り 34% という優れた特性の組み合せが得られた。

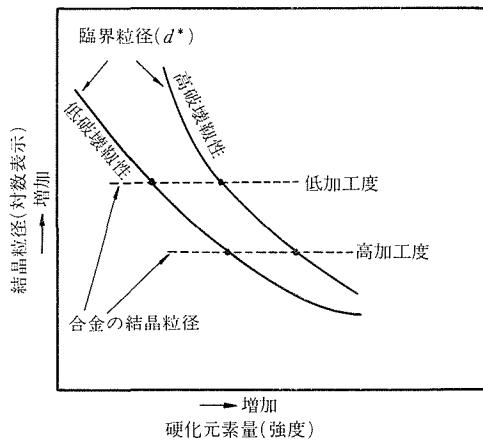


図26 低応力破壊の発生挙動説明のための模式図

### 8.3 10Ni—18Co—14Mo 系鋼の高強度化

本研究では、10Ni—18Co—14Mo 鋼と強度水準を若干下げた 10Ni—16.5Co—12.5Mo 鋼の 2 鋼種を用いた。この組成の選択は次の考えに基づいた。一つには、Mihalisin ら<sup>5)</sup>が提案した 3400 MPa 級鋼の組成が 8Ni—18Co—14Mo 系で、しかもかなりの特性が得られているからである。二つには、前項の研究において、多量の Al, Ti で硬化した合金系では低強度側から低応力破壊が発生したのに対し、Mo 量の多い合金系ではより高強度までその発生が抑制されたからである。

図27は、両鋼種の引張性質と破壊靭性におよぼす加熱処理における総加工度の影響を示したものである。総加工度の増加に伴い、引張強さは、10Ni—18Co—14Mo 鋼では 3200 MPa から 3350 MPa へ、また 10Ni—16.5Co—12.5Mo 鋼では 2900 MPa から 3100 MPa へと上昇する。一方、紋りは、10Ni—18Co—14Mo 鋼では 3% から 0% へ、10Ni—16.5Co—12.5Mo 鋼では 15% から 5% 以下へといずれも減少している。ただ、いずれも低応力破壊は発生せず、紋り値の零% は降伏とほとんど同時に破断したためである。破壊靭性は総加工度に依存せず、ほぼ一定値を示している。

図27の結果は、図11に示した 2750 MPa 級鋼の結果と大きく異なり、強度水準が上昇すると細粒化による延性の向上が非常に困難になる傾向が明りよううに示されている。

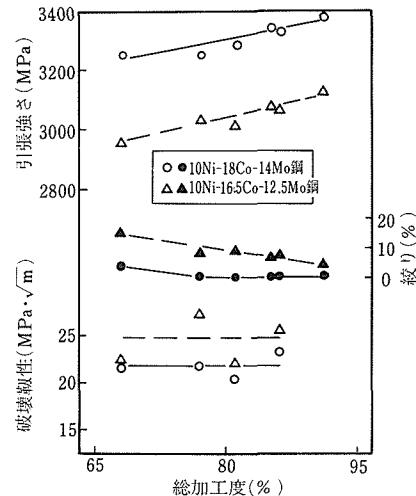


図27 引張性質と破壊靭性におよぼす総加工度の影響  
(時効前疲労予亀裂挿入)

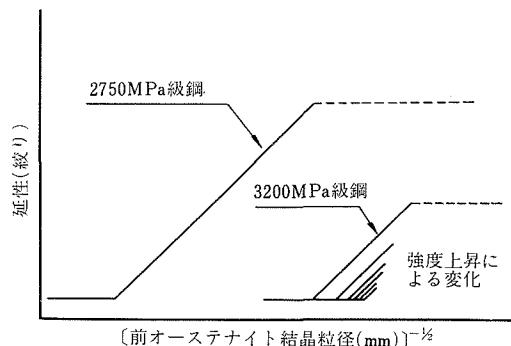


図28 2750 MPa 級鋼と 3200 MPa 級鋼における前オーステナイト粒径と延性との関係を示す模式図

図28は、この挙動を考察するための模式図である。2750 MPa 級鋼では、前  $\gamma$  粒径を  $90 \mu\text{m}$  から  $15 \mu\text{m}$  の範囲に調整し、低応力破壊の発生する臨界粒径が約  $40 \mu\text{m}$  であることを明らかにした。したがって、 $40 \mu\text{m}$  以下の範囲で前  $\gamma$  粒径を細かくすると、大幅な延性の向上が得られた。それに対し、本系合金では、加工熱処理条件に改善を加え、2750 MPa 級鋼より更に細粒な組織が得られているが、強度の上昇とともに破壊靭性が低下したため、臨界粒径は非常に細かくなり、 $10 \mu\text{m}$  以下になっている。しかも、前  $\gamma$  粒の微細化を促進するため加工度を増加すると、わずかではあるが強度が上昇する。このような高強度水準下では、わずかな強度上昇によっても臨界粒径は更に細粒側に移行するため、延性の向上は得られにくくなる。結局、高強度下において延性を高めるには、前  $\gamma$  粒径を少々細かくする程

度では不十分であることが実験的に確かめられた。そこで、どの程度まで細粒にすればよいかという点が問題になるが、これについては次章で考察する。

更に、本鋼種では加工熱処理中に多量の析出物が生じる。しかも、結晶粒の微細化を図るために加工度を増加すると、加工により誘起された析出物は非常に多くなる。そのため、最初に述べた組織調整の指針、“残留析出物のない状態で微細なマルテンサイト組織”に調整することは非常に困難なことがわかった。この粗大析出物の生成もまた、高強度化に対する一つの障害になっていると思われる。

本実験では、91%の総加工度を加えた 10Ni-18Co-14Mo 鋼において、粗大析出物の生成は避けられなかったが、5 μm の微細粒組織が得られ、引張強さ 3350 MPa が得られた。しかし、残念ながら、絞りは零% であった。

## 9. 強靭化の限界

前章までに、2750 MPa 級およびそれ以上のマルエージ鋼の強靭化について説明し、各章ごとに一応の結論を述べてきた。その繰返しを避けるため、ここでは本研究全体のまとめに変えて、2750 MPa 級鋼が強度特性上どういう立場に置かれているかを明確にするとともに、強靭化の限界に対する著者らの見解を述べる。

図29<sup>11)</sup>は、横軸に材料の強度、縦軸に設計に反映される強度を示し、両者の関係が対象強度特性によりどう変化するかを模式的に示したものである。

平滑強度は、材料強度の上昇に比例して増加する。この範囲では設計の安全率を 1 と仮定すれば、横軸と縦軸とは 1 対 1 の関係にある。材料強度がある限界を超えると低応力破壊が発生するため、設計に反映される強度は急激に低下する。この低下の始まる材料強度が平滑材に対して強度を高める意味がある限界強度である。この限界強度は、8 章で説明したように、現在 3300 MPa 程度の値が得られている。

切欠材では、材料強度の低い範囲では切欠強化が生じて、高強度になると切欠弱化に変わる。切欠のある部材では必ず平滑部分も存在するので、設計に反映される強度は低強度側では平滑強度、高強度側では切欠強度になる。(この強度は、図29 中太線で示した) そして、切欠強度が平滑強度と等しくなる、すなわち切欠強度比が 1 になる材料強度が切欠材の限界強度である。勿論、この強度は切欠の応力集中係数 ( $K_I$ ) によって変化する。 $K_I$  を 3 度と想定すると、7 章で示したように 2750 MPa 級鋼はすでに切欠弱化の状態にあり、この

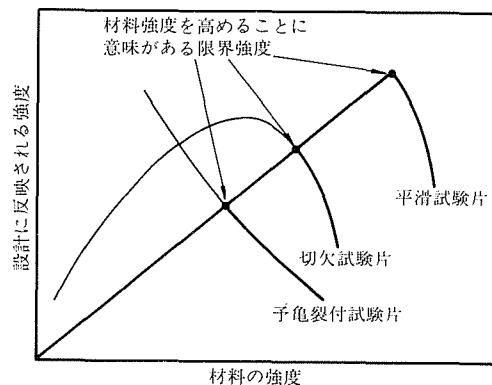


図29 材料強度と設計に反映される強度との関係を示す模式図

限界強度は現在 2600 MPa 程度の値が報告<sup>12)</sup>されている。

予亀裂材では、破壊応力 ( $\sigma_F$ )、破壊靭性 ( $K_C$ )、亀裂長さ ( $C$ ) の関係は  $K_C = A \sigma_F \sqrt{\pi C}$  で表わされる。材料強度の上昇に伴い破壊靭性は単調に減少する<sup>13)</sup>ので、亀裂長さを一定と仮定すれば、破壊応力は強度上昇に伴い単調に減少する。この破壊応力が図29に示した予亀裂材の縦軸強度で、しかもこの曲線は切欠材に比較して、より低い材料強度で平滑強度と等しくなる。この限界強度は、亀裂長さを 0.5 mm 程度と想定すると、現在 2200 MPa 程度の値であると報告<sup>13)</sup>されている。

以上の説明から明らかのように、2750 MPa 級鋼は平滑材としては十分使用に耐える段階まで強靭化されているが、切欠材としては使用がかなり困難な立場にある。そして、亀裂の存在を前提とする場合は、高強度であることがまったく無意味な領域に入っている。換言すると、2750 MPa 級鋼は亀裂伝播抵抗という観点からは使用不能で、亀裂発生抵抗の助力を得て初めて使用可能になる材料である。

次に、これらの限界強度がどの程度まで高められるか、すなわち強靭化の限界について考えてみよう。

平滑材の限界強度を高めるには、低応力破壊の発生を阻止しなければならない。繰返し述べたように、その発生を阻止するには、 $d^* = 0.2 (K_{Ic} / \sigma_{F,2})^2$  で表わされる臨界粒径より材料の結晶粒径のほうが細かくなければならない。マルエージ鋼の強度と破壊靭性との関係<sup>14)</sup>は、かなり広い強度範囲にわたって求められている。その関係を上記の式に代入すると、図30に示すような強度と臨界粒径との関係が求められる。この図から明らかのように、どこまで強度が高められるかは、

ひとえにどの程度まで結晶粒を微細化できるかにかかっている。著者らが現在試みている強靭化処理では、 $5 \mu\text{m}$  程度の粒径を得るのが限界である。したがって、 $3500 \text{ MPa}$  程度の強度が限界で、それ以上の高強度化は望みようがない。そして、 $4000 \text{ MPa}$  の強度を得るためにには $2 \mu\text{m}$ 、 $5000 \text{ MPa}$  には $0.3 \mu\text{m}$  まで結晶粒を微細化しなければならないと予測している。

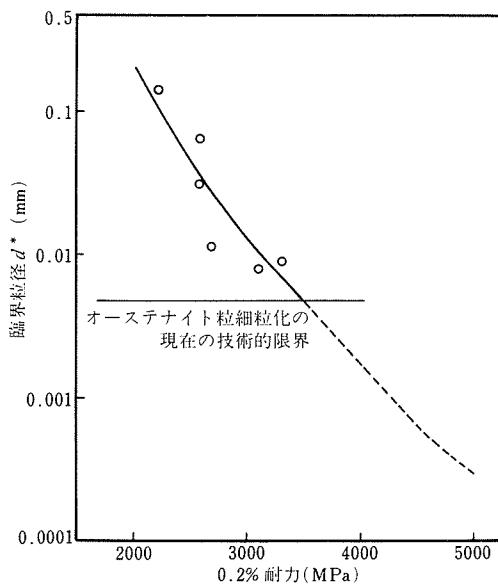


図30 マルエージ鋼において低応力破壊が発生する臨界粒径( $d^*$ )と強度との関係  
(○印: 実測点)

予亀裂材の限界強度を高めるには、破壊応力を高めなければならない。しかし、図29から理解されるように、両者の改善効果による破壊応力の増加がそのまま限界強度の向上に反映されるものではない。限界強度を高めるには、破壊応力を大幅に高めなければならない。現在、明確な根拠はないが、この限界強度を現在の値より $200\sim300 \text{ MPa}$  高めるのがせいぜいで、 $2750 \text{ MPa}$  まで高めることはできないであろうと判断している。

切欠材の限界強度を高めるには、切欠感受性を低減しなければならない。この観点からの組織調整の指針は、本研究では7章に示した冷間加工の効果しか得られていない。したがって、この改善は今後の課題であるが、限界強度を $2750 \text{ MPa}$  まで高められる可能性は十分あると判断している。むしろ、構造物、機械などにおいて切欠の存在は避けられないもので、逆に切欠感

受性を低減しない限り構造材料として用いることはできないといえよう。

しかし、このような材料の用いかたをするには、欠陥(亀裂など)を作らない製造技術と、欠陥の無いことを保証する検査技術の裏付けがなければならない。したがって、このような高強度鋼の実用化を図るには、材料の靭性を更に向上する努力とともに、設計の合理化、製造、施工工程の管理、非破壊検査技術の向上が不可欠であることを強調したい。

最後に、上記の考察はすべて環境の影響を受けない場合の数値に基づくもので、腐食性環境下または水素が侵入する環境下で用いられる場合は、いずれの限界強度も大幅に低下することに留意しなければならない。この点は高強度材料に共通する最大の課題であり、当研究所においても超強力材料の次期間の研究対象として取りあげ、現在研究が進められていることを報告しておく。

## 文 献

- 1) 河部: 熱処理, 15 (1975), 141
- 2) A.G.Haynes: "Maraging steels in the ultra-centrifuge for enrichment of uranium" May 1974 International Nickel Co.
- 3) 金尾, 河部: 日本金属学会会報, 12 (1973), 309
- 4) 河部: 同上, 14 (1975), 767
- 5) J.R.Mihalisin and C.G.Bieber: J. Metals, (1966) Sept., 1033
- 6) 河部, 金尾, 中沢, 宗木: 鉄と鋼, 60 (1974), 269
- 7) 安中, 荒木: 日本金属学会誌, 36 (1972), 1202, 38 (1974), 877
- 8) R.A.Sack: Proc. Phys. Soc., 58 (1946), 729
- 9) 牧, 森本, 田村: 鉄と鋼, 65 (1979), 1598
- 10) 古林: 「金属と水素」シンポジウム予稿, 1978, 11月 日本金属学会
- 11) 田中編: 「極限に挑む金属材料」, 27頁, 1979, 工業調査会
- 12) 大谷, 岡田: 鉄と鋼, 64 (1978), S 385
- 13) C.S.Carter: Met. Trans., 2 (1971), 1621

## 研 究 発 表

(口答)

280kg/mm<sup>2</sup> 級マルエージ鋼の特殊加工熱処理

河部義邦, 中沢興三, 宗木政一

日本鉄鋼協会 50年4月

315kg/mm<sup>2</sup> 級マルエージ鋼の研究

河部義邦, 宗木政一, 中沢興三

同	50年 4月	Aged Structure
マルエージ・ステレンス鋼の強靭化		Y. Kawabe, S. Muneki, and M. Hagiwara
河部義邦, 宗木政一, 中沢興三		JIMIS-2 金属と水素の国際シンポジウム 54年11月
同	51年 4月	Environmental Hydrogen Embrittlement of a Cold
マルエージ鋼の繰返し熱処理による強靭化		Rolled Ultrahigh Strength Maraging Steel
中沢興三, 河部義邦, 宗木政一		M. Hagiwara and Y. Kawabe
同	51年 4月	同 54年11月
350kg/mm <sup>2</sup> 級マルエージ鋼の研究	(誌上)	
宗木政一, 河部義邦, 中沢興三		280kg/mm <sup>2</sup> 級マルエージ鋼の組織制御による強靭化
同	51年 4月	河部義邦, 中沢興三, 宗木政一
280kg/mm <sup>2</sup> 級マルエージ鋼の加工熱処理による強靭化		鉄と鋼 62巻, 1976年, 1229頁
河部義邦, 宗木政一, 中沢興三		280kg/mm <sup>2</sup> 級マルエージ鋼の加工熱処理による強靭化
同	51年10月	河部義邦, 宗木政一, 中沢興三, 谷治治男
マルエージ鋼の逆変態挙動		同 63巻, 1977年, 1691頁
中沢興三, 河部義邦, 宗木政一		Grain Refinement of High-strength Maraging Steels
同	51年10月	through Cyclic Heat Treatment
高Ti系超強力マルエージ鋼の強靭化		K. Nakazawa, Y. Kawabe, and S. Muneki
宗木政一, 河部義邦, 中沢興三		Mater. Sci. Eng., 33 (1978) 49
同	51年10月	280kg/mm <sup>2</sup> 以上のマルエージ鋼の強靭化
280kg/mm <sup>2</sup> 級マルエージ鋼の強靭性におよぼすAlの影響		宗木政一, 河部義邦, 中沢興三, 谷治治男
宗木政一, 河部義邦, 中沢興三		鉄と鋼 64巻, 1978年, 605頁
同	52年 4月	280kg/mm <sup>2</sup> 級マルエージ鋼の加工熱処理条件と強靭化
超強力マルエージ鋼の開発		河部義邦, 宗木政一, 中沢興三
河部義邦, 宗木政一, 中沢興三		同 64巻, 1978年, 1063頁
日本材料学会	52年 5月	マルエージ鋼の $\alpha \rightarrow \gamma$ 繰返し熱処理による強靭化におよぼす合金成分の影響
2700N/mm <sup>2</sup> 級マルエージ鋼の強靭性の結晶粒度依存性		中沢興三, 河部義邦, 宗木政一
河部義邦, 宗木政一		同 65巻, 1979年, 542頁
日本金属学会	52年10月	Susceptibility of an Ultrahigh Strength Maraging Steel to Gaseous Hydrogen Embrittlement in Relation to Aged Structure
13Ni-15Co-10Mo系マルエージ鋼の破壊靭性の結晶粒度依存性		Y. Kawabe, S. Muneki, and M. Hagiwara
河部義邦, 宗木政一		Proceedings JIMIS-2, Hydrogen in Metals (1979) 453
日本鉄鋼協会	53年10月	Environmental Hydrogen Embrittlement of a Cold
13Ni-15Co-10Mo 系マルエージ鋼の時効組織と強靭性		Rolled Ultrahigh Strength Maraging Steel
河部義邦, 宗木政一, 河村和孝		M. Hagiwara and Y. Kawabe
日本金属学会	53年10月	同 (1979) 457
冷間圧延した13Ni-15Co-10Mo系マルエージ鋼の機械的性質		冷間圧延した13Ni-15Co-10Mo系マルエージ鋼の強度と靭性
萩原益夫, 河部義邦		萩原益夫, 河部義邦
同	53年10月	鉄と鋼 66巻, 1980年, 667頁
10Ni-18Co-14Mo系マルエージ鋼の強靭性と加工熱処理条件		加工熱処理した350kgf/mm <sup>2</sup> 級10Ni-18Co-14Mo 系マルエージ鋼の強靭性
宗木政一, 河部義邦		宗木政一, 河部義邦
日本鉄鋼協会	53年10月	同 66巻, 1980年, 1177頁
10Ni-18Co-14Mo 系超強力マルエージ鋼におけるオーステナイト中析出挙動		(特許)
宗木政一, 河部義邦		超強力鋼の製造方法 特願 50-106492 50年9月4日
同	54年10月	河部義邦, 中沢興三, 宗木政一
Susceptibility of an Ultrahigh Strength Maraging Steel to Gaseous Hydrogen Embrittlement in Relation to		

# 実験データの効率的処理システムに関する研究

## — X-Y記録計等でえられた図形データの処理システム —

一般研究

金属物理研究部

山本巖, 横川忠晴, 中田悦夫

昭和51年度～昭和53年度

### 要 約

近年, 科学技術の進歩はめざましいものがあるが, これに伴って, 計測データ情報はとみに複雑化, 量的増大化の傾向が著しい。本研究所においては, これに対処する方法として, さきに, 汎用電算機を用いたオフラインデータ処理システムを開発設置した。これは, 研究所内における, 電気信号を出力とする殆どあらゆる測定装置に適用できるものである。しかしながら, 測定装置によっては, その出力が直接電気量として与えられていないものもあり, また, そうでなくとも電気的出力に変換し難いものも少くない。このような装置では装置の出力情報がチャート紙, 印画紙等に画かれた曲線図形またはパターンとして与えられることが多い。研究所内で発生するこれらの出力情報を, 電算機を用いてデータ処理できるような汎用装置を開発すれば, 所内における各種の研究の質的向上に役立つと考え, 研究に着手した。ここでは, 処理すべきものが, X-Y記録計の出力データのような平面的に分布する図形として与えられた場合を対象として, 2種類の処理システムを試作した。その一つは磁気テープレコーダの編集機能を生かして, 特に多量のデータを一括して処理するのに適するように構成されたものである。全体は, 記録図形上の点をサンプルし, その点の直角座標( $x, y$ )とこれに対応して変動する数値( $z$ ) (パラメータ, 識別信号など)をアナログ電圧信号に変換する機構, これらのアナログ電圧信号を記憶し, これを高速再生して時間軸の異なる信号に変換するアナログ磁気テープ装置, その出力を電算機に入力しうる形式のデータに変換するディジタルデータ変換装置, および, これらのデータを予め用意されたプログラムで処理する電子計算機から成る。処理図形として最大  $320\text{mm} \times 420\text{mm}$  の記録紙を取扱うことが可能で, 図形変換機構の変換精度は  $200\text{mm} \times 200\text{mm}$  に対し, 約0.2%である。

他の一つは, 少数のデータを手軽に処理するのに便利なようにつくられたもので, 前記と同じ座標変換装置に3チャネルの並列アナログ→ディジタル変換器と低速紙テープ穿孔器を組合せたものである。前記のものと比べ, 処理速度は小であるが, 取扱いは容易で, 座標変換装置の出力電圧が高い。金属材料片の変形図形等を処理したものなど, 正規の使用法にもとづいた応用例の外, 図形の形状変換, 関数発生など, この処理システムの主部機構である座標変換装置の特徴を生かした特殊な利用法やその実例についても述べている。

### 1. 緒 言

測定装置からのデータを汎用電子計算機でオフライン処理しようとする場合, 通常, 測定装置の出力として生じるアナログ電気信号を電算機に適合した形式のデータ列に変換するための装置が必要となる。本研究

所においては, さきに所内に存在する各種の測定設備のこの種の出力データに対して広く適応できる処理システムを開発した<sup>1)2)</sup>。しかしながら測定装置によっては, その出力が直接電気量としてあたえられていないものもあり, またそうでなくとも電気的出力に変換しにくいものも少なくない。このような装置では通常,

装置の出力情報がチャート紙、印画紙等にえがかれた曲線図形またはパターンとして与えられることが多い。この見地から著者等は、各種の記録紙やフィルム上に記録された図形に対しても電算機によるデータ処理を行なうことが可能なシステムの開発に関する研究に着手した。手はじめとして、まず、処理すべきものが、たとえば、X Y 記録計の出力データのような、平面的に分布する図形として与えられた場合の処理システムを対象とした。従来、このような図形をオフライン処理する場合には、ロール状記録紙用として作られた装置<sup>3)4)</sup>を流用したものが用いられてきたが、最近になってこの種のデータ処理の要求が多くなるにつれ、超音波、磁歪波等を用いたエンコーダにより座標位置を直接 A/D 変換する専用の処理装置も出現してきた。前者では、記録紙の巻戻し動作を必要とする等、図形変換の操作が繁雑で処理プログラムも複雑となり易いのに対し、後者では、操作が容易で、処理速度も大であるが、かなり高価である事と、図形変換の精度が温度等の環境条件の変動を受け易いのが欠点となっている。本研究で試みた装置は、多チャネルの A/D 変換器に精密ポテンショメータを組合せて座標点の位置とその関連情報を処理する機構にもとづくもので、従来のロール記録紙用を応用する場合に較べて、取扱いと事後処理の容易さの点で優れ、また、専用型のものと比較すると、処理速度の点では劣るが、A/D 変換機構に特殊な物理現象を使用していないため周囲温度等の環境の変化の影響をうけ難いことと、低価格に製作できるのが特徴である。更に、この装置の特色として、単に処理すべき図形上の点の座標を変換するだけでなく、座標と併列にその点に付随または関連する情報（パラメータ、重み、分類記号等）を読みとることによって図形の多次元的処理を可能としている点があげられる。

一般に、研究機関内においては、研究の種類は極めて多いので、データ処理の要望内容も多様にわたることが想定される。これらにできるだけ対処できることを考えて、次の 2 種類の図形処理システムを製作した。

一つは、磁気テープ装置の編集機能を利用して、多量の図形データを一括して処理するのに特に適するよう構成されたものであり、相互に関連のある多数のデータブロックから統一した情報を求める場合に特に有効である。

他の一つは、少量のデータを精度よく処理することを目的として作られたもので、未経験の使用者であっても、ある程度、時間をかけければ精度の高いデータ変換処理が行ない得る。

以下、この両システムの構成、応用法、適用例を順次述べる、なお、便宜上、2 つのシステムを磁気テープ変換形図形処理システム、簡易形図形処理システムと呼んで区別することにする。

## 2. 磁気テープ変換形図形処理システム

この処理システムの構成は図 1 に示すものである。

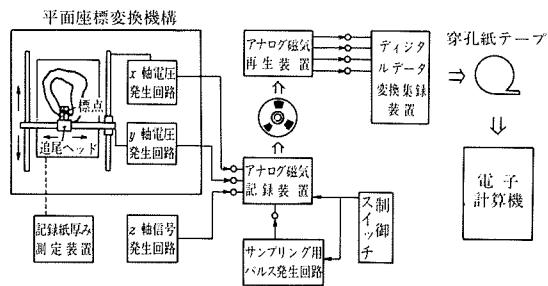


図 1 図形変換処理システムの構成

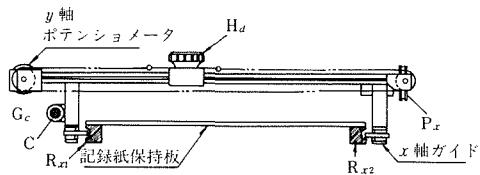
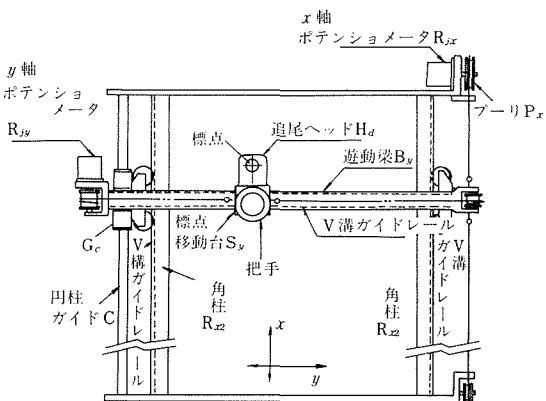
全体は記録図形上の点をサンプルし、その点の所望の基準点を原点とする直角座標 ( $x, y$ ) をアナログ電気信号に変換する部分と付属装置、サンプル点に対応する数値 ( $z$ ) に比例したアナログ電圧信号を発生する部分、これらのアナログ電圧信号を時間軸変換するアナログ磁気テープ変換装置、その出力を電算機に入力しうる紙テープデータに変換するデジタルデータ変換集録装置、サンプル指令信号発生回路、および電子計算機から成る。ここで、座標点に対応する数値 ( $z$ ) は、一般に、その点の座標 ( $x, y$ ) の関数として変化する量またはパラメータを表わすが、そのほか、データの識別、整理等に役立つような付加的な数値が想定されている。

まず、図形変換機構において、平面上を自由に移動できる追尾ヘッドの標点を、平面図形上の所要の点に合致させるとともに、その点に付随する情報に対応した信号を  $z$  軸信号発生器にセットする。これにより平面図形上の点に関する信号 ( $x_a, y_a, z_a$ ) が発生し、サンプル指令信号と併せてアナログ量として磁気テープ上に記憶される。ついで、これらは、デジタルデータ変換集録装置により穿孔紙テープに変換され、電子計算機により所要の解析処理が行なわれる。以下各部の構造について述べる。

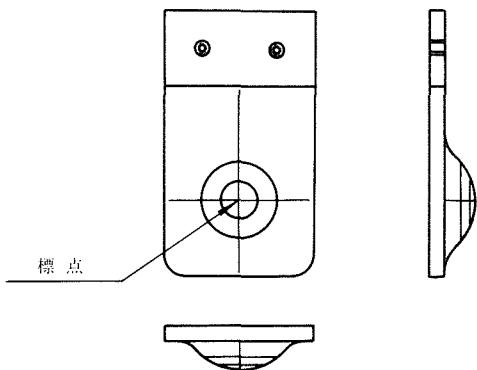
### 2.1 処理システムの構成

#### 2.1.1 平面座標変換機構

主要部分の構造は図 2 (a) のようで、記録紙保持板



(a) 主要部分の構造



(b) 追尾ヘッドの標点部分

図2 平面座標変換機構

標点移動機構、ポテンショメータおよび出力電圧発生回路から成る。記録紙保持板は表面が平滑に仕上げられた軽合金製の長方平板で、縦横に数本の基準線が引かれている。記録紙は、この上に直接置かれ、一辺が平板の端に貼付けられた厚さ 0.1mm のビニール膜で覆って密着させることにより保持板表面上に固定される。記録紙保持板の下側には、その長手方向（図の x 方向）の両端に沿って平行に、V 溝を有する長さ 520 mm、断面寸法 15mm × 15mm の 2 本の角柱が筐体に固定さ

れている。この角柱の V 溝には、扁平の梁  $B_y$  の両端に固定された 2 個づつの球状滑車がはめこまれていて、V 溝を案内レールとして滑車が移動することにより梁  $B_y$  が  $x$  方向に円滑に移動できるようになっている。梁  $B_y$  の一端には円筒  $G_c$  が固定されていて、これが角柱と平行に取付けられた精密円柱ガイド  $C$  と滑合している。この部分は、 $B_y$  が遊隙が少く、かつ円滑に直線移動できるように工夫されたものである。梁  $B_y$  は長手方向の両側面に V 溝をもつ。この溝にはまる 4 個の球状滑車をもつ移動台  $S_y$  が、梁  $B_y$  に跨って取付けられている。この移動台には特殊な形状の指標板と把手からなる追尾ヘッドが取付けられていて、全体が V 溝上を転位することにより梁  $B_y$  の長手方向に滑動できるようになっている。指標板は図 2 (b) のような球形切片状で、指標板とサンプル点との視差を最少にすると共に、記録紙の表面の凹凸によってその移動がさまたげられないよう工夫されている。なお、指標板の支持部は強さ可変のばねからできていて、記録紙の厚みに応じて指標板の押え力を調整できるようになっている。ここで、遊動梁の一端は精密ポテンショメータ ( $x$  軸用) の回転軸に、また、標点移動台  $S_y$  は、これと同型の精密ポテンショメータ ( $y$  軸用) の回転軸に、それぞれ可撓線を用いて連結されている。サンプル点の座標に比例する出力電圧を発生する回路は図 3 (a) に示さ

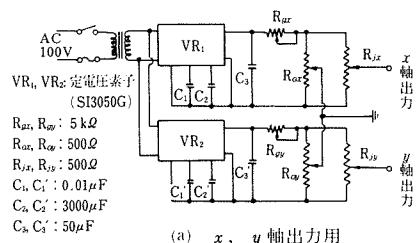
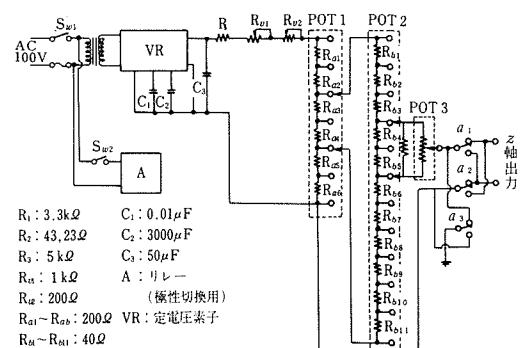
(a)  $x$ ,  $y$  軸出力用(b)  $z$  軸出力用

図3 座標信号発生回路

れるものである。ここで、トランジスタ  $T$  と 2 個の定電圧制御用 IC により端子  $A, B, A', B'$  間に  $+5V$  の定電圧が生じている。 $R_{jx}$  は遊動梁に連結されている精密ポテンショメータ抵抗器、 $R_{jy}$  は標点移動台に連結されている精密ポテンショメータ抵抗器で、それぞれの摺動子は遊動梁の  $x$  方向位置、標点移動台の  $y$  方向位置に比例して変位し、摺動子の位置とポテンショメータの固定端子間にかかる電圧に比例した出力を発生する。また、 $R_{ox}, R_{oy}$  は零点調整用の抵抗で、記録紙上の所望の点を零点に選ぶために用いられる。 $R_{gx}, R_{gy}$  は変換利得調整用抵抗で、これの調整により遊動梁ならびに標点移動台の最大移動距離に対し、 $0 \sim 5V$  の範囲の出力電圧の選択が可能である。つぎに、図 3 (b) は記録紙上のサンプル点  $(x_i, y_i)$  に付随する信号電圧（以後、 $z$  軸信号値と称するものとする）を発生する回路である。これは定電圧電源、スイッチ  $S_{w1}$  ならびに 3 個の抵抗セット  $POT1, POT2, POT3$  からなるポテンショメータ回路から成り、これらの調節により  $0 \sim \pm 1V$  の一定電圧を発生する。

### 2.1.2 記録紙厚み測定機構

図 2 の平面座標変換機構において、追尾ヘッドが滑らかに記録紙上を移動するためには、あらかじめ記録紙の厚みが計測され、これに応じて標点部分が調整される必要がある。図 4 はこのための測定装置である。

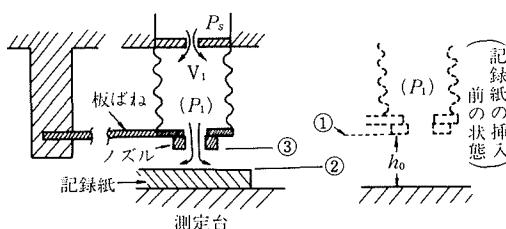


図 4 記録紙厚み測定機構

特に、試料の挿入のし易さと高感度を併せもつようになって工夫されていて、作動原理は電子回路の再生式增幅作用を空気圧センサーに応用したものである<sup>5)</sup>。図で測定ヘッドであるノズルはベローからなる弾性容器とばね板によって保持されている。空気は一定圧力  $P_s$  の室より小孔を通って室  $V_1$  に入り、測定ヘッドより外気へ流出する。はじめ、記録紙が挿入されていない状態（右側点線）では圧力  $P_1$  は低くて測定ヘッドはレベル①にある。記録紙が挿入され、その表面であ

る測定ヘッドの対向面は②に來るので圧力  $P_1$  は増大し、これに伴って測定ヘッドは③まで変位して平衡する。①—③の変位量はレベル②がレベル①に近づく程大きい。 $P_1$  は測定ヘッドとその対向面の間隔（③—②）にほぼ逆比例して大きくなるので、レベル②の変動は圧力  $P_1$  の大きな変化として計測されることになる。測定ヘッドははじめはレベル①にあって、測定台との間隔  $h_0$  は大きいので、記録紙の挿入は同感度の通常の形式のものより容易である。記録紙は測定ヘッドからの空気流で測定台に適当な強さで押しつけられるため、測定の際に記録紙の平面性が保たれ、安定な測定が可能である。

### 2.1.3 サンプル指令用電子回路

記録紙上の点に対し追尾ヘッドの標点の設定が行なわれた場合に、前記 3 つの座標軸信号を A/D 変換するのに必要なサンプル指令パルスを発生する回路である。原理的には直流電源とスイッチの組合せで良いが、特に交流電源ライン等を通じて混入する雑音パルスによる装置の誤動作を防ぐため、図 5 のような 3 個の論理

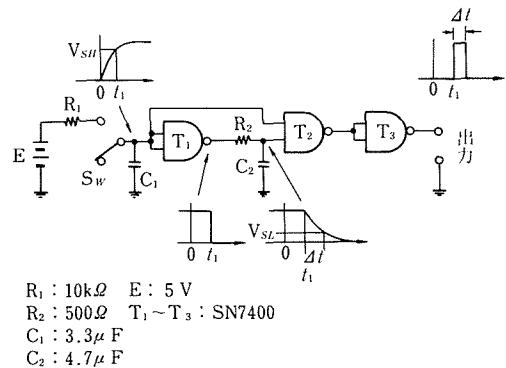


図 5 データサンプル指令パルス発生回路

素子からなるパルス発生回路を使用している。サンプル用キーイッチ  $S_w$  を動作させた場合の、回路の各部分における出力電圧の変化が図中に併記されているが、最終的に出力端子に指令時より  $t_1$  時間遅れて幅  $\Delta t$  のパルスが発生する。ここで、 $t_1, \Delta t$  はそれぞれ回路の時定数  $R_1 \cdot C_1, R_2 \cdot C_2$  ならびに駆動電圧によって決められる。この回路では、 $t_1 = 1.5ms, \Delta t = 75ms$  に選んだ。 $S_w$  の接点のチャタリングや外部よりの雑音は、上記 2 つの済波回路により除去されるため、出力端子には余分のパルスが表われることはない。

## 2.1.4 デジタルデータ変換集録装置

この装置は、最高32チャネルを走査可能なスキャナー、AD変換器、デジタル磁気テープ装置、紙テープ穿孔機および制御回路からなっている<sup>1)</sup>。入力端子からのアナログ信号は、サンプル指令パルスにより逐次サンプリングされ、AD変換器を経て所定の形式のデジタルコードに変換された後、デジタル磁気テープ装置上に記録される。ここで、デジタル磁気テープ装置は、あらかじめ設定されたデータ数を単位として外部からの指令によりその整数倍の記録を行なう。ついで、記録されたデータは再生動作指令により再生ヘッドを通して読み出され、紙テープ穿孔機を経て紙テープデータに変換される。

## 2.1.5 アナログ磁気テープ変換装置

磁気テープを使用したアナログデータ記録装置と再生装置からなり、図形変換装置から時間的に不規則な信号をデジタル集録装置へ効率よく入力するためのインターフェースとしての役割を持つ。すなわち、図形上の点へ標点を設定する速度は、図形の性質、操作者の能力により異なるが、一般に高速を期待し得ない。従って、図形変換機構の出力を直接デジタルデータ集録装置に接続するとすると、かなり長時間、データ集録装置を専有せざるを得ない。一方、データ集録装置は高速処理用として設計されていることと、他の計測器よりの電気信号入力を処理するため等に用いられるので図形処理用として使用する時間はなるべく少くする必要がある。従って、前記諸装置からの信号群に時間軸変換を施し高速化されたものとして（時間的に圧縮されたものとして）、データ集録装置に入力することが必要となる。装置の性能の概略を表1に示す。

表1 アナログ磁気データ変換システムの性能

	入力レベル(V)	出力レベル(V)	テープ速度(jps)	周波数特性(KHz)	S/N比(dB)	直線性(%)	記録方式
テープ記録装置	±1~20	±1	0.3	DC~0.1	35	1.5	F M
			3	DC~1	43		F M
テープ再生装置	±1~20	±1	30	DC~10	43	1	
			60	DC~20	43		

通常、記録時は0.3ipsのテープ速度を有する書き込み専用機を使用し、再生用として多段变速機能を有する装置を使用する。この組合せにより最大200倍の時間軸変換が可能で、図形サンプルに約30分位を要する場合でも、データ集録装置に入力するに必要な時間は数秒程度となる。

## 2.2 データ変換処理の過程

### 2.2.1 データ変換処理の過程

図形データが変換処理される過程を具体的に示すと以下のようになる。

- 1) 処理しようとする記録紙を記録紙保持板上におき、そのx軸、y軸が保持板上に画かれたx軸基線、y軸基線に合致するようにセットする。
- 2) 図形の性質と処理しようとする内容に応じてサンプル点の数N<sub>s</sub>を決定する。一般に、図形が大きい程、また、その空間的周波数（図形の単位面積当たりの変化率）が高い程N<sub>s</sub>は大きく選ぶ必要がある。
- 3) 記録紙上に基準点を選び、追尾ヘッドの標点をこれに一致させたときに座標信号発生機構の出力が基準値(0, 0)を示すように、図3における零点調整用抵抗器R<sub>ox</sub>, R<sub>oy</sub>を各々調整する。次に、記録図形のx軸およびy軸方向の最大振幅が、アナログ磁気テープ装置の最大入力電圧に適合するように図3における可変抵抗器R<sub>gx</sub>, R<sub>gy</sub>を調節する。更に、z軸信号値として使用される最大値を定めて、これをz軸信号発生器の最大出力値に対応させる。以上で準備が終り実際の操作に移る。
- 4) まず、制御スイッチを作動させることによってアナログ磁気テープ装置が始動し、その磁気テープ上にデジタルデータ集録装置を始動させるためのパルスが記録され、サンプリング指令装置が待機状態になる。
- 5) 追尾ヘッドを動かして記録図形上の第一の点に標点を合せ、z軸信号発生器の設定を行なった後、サンプリング指令ボタンを押す。ついで、第2、第3以下順次この動作を最終点まで繰返す。これらの操作によって、例えば図6(a)の曲線において、点1を基点として矢印の方向にトレースして行った場合の図形変換機構ならびにサンプル指令回路の出力波形は、同図(b)のようになり、これらが並列4個の時系列信号(x<sub>a</sub>, y<sub>a</sub>, z<sub>a</sub>, s<sub>a</sub>)として磁気テープ上に記録される。ここで、t=0における番号0のパルスはデジタル集録装置の起動用パルスを表わし、番号1以下のパルスがデータサンプル数を示している。
- 6) この磁気テープをアナログ磁気テープ装置によって高速再生し、得られた並列出力(図6(c))(x<sub>a</sub><sup>\*</sup>, y<sub>a</sub><sup>\*</sup>, z<sub>a</sub><sup>\*</sup>, s<sub>a</sub><sup>\*</sup>))をデジタルデータ変換集録装置へ入れる。この場合、座標信号出力(x<sub>a</sub><sup>\*</sup>, y<sub>a</sub><sup>\*</sup>, z<sub>a</sub><sup>\*</sup>)は装置の処理用の3つの入力端子に接続されるが、

パルス信号出力  $s_a^*$  は、サンプリング駆動入力端子に結ばれる。すなわち、並列アナログ信号  $(x_a^*, y_a^*, z_a^*)$  は、パルス列信号  $s_a^*$  によってサンプリングされた後、A/D 変換されて図 6 (d) に示されるような直列のデータブロック  $(x_a, y_a, z_a)$  の連続したものとしてデジタルデータ変換集録装置の磁気テープ装置に読みこまれる。

7) 出力指令により、デジタルデータ変換装置の磁気テープ上に読み込まれたデータが読み出され、紙テープ穿孔機をへて図 6 (e) のような紙テープデータとして取出され、データの変換が終了する。

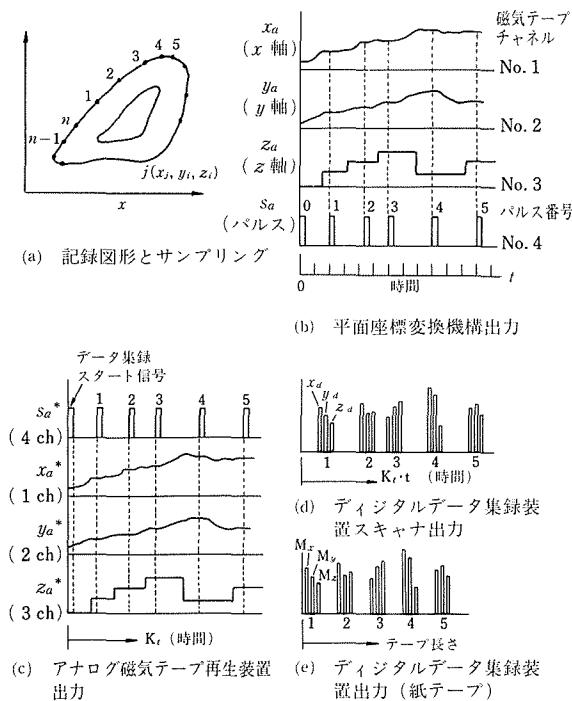


図 6 このシステムでのデータ変換の過程

## 2. 2. 2 スケールファクタ

前記の操作で、記録图形に関するデータが装置の最終出力である紙テープデータに変換されるわけであるが、これらのデータ間の対応について考慮する必要がある。記録图形のサンプリングによって得られたデータを  $x, y, z$  とし、これが最終的に紙テープ出力として  $M_x, M_y, M_z$  に各々変換されるとすると、これらの間はスケールファクタ  $K_x, K_y, K_z$  により次式で結ばれる。

$$x = K_x \cdot M_x$$

$$y = K_y \cdot M_y$$

$$z = K_z \cdot M_z \quad (1)$$

ここで、 $K_x = K_{cx} \cdot K_{ax} \cdot K_{dx}$ ,  $K_y = K_{cy} \cdot K_{ay} \cdot K_{dy}$ ,  $K_z = K_{cz} \cdot K_{az} \cdot K_{dz}$  で、 $(K_{cx}, K_{cy}, K_{cz})$ ,  $(K_{ax}, K_{ay}, K_{az})$  ( $K_{dx}, K_{dy}, K_{dz}$ ) は、それぞれ、图形変換機構、アナログ磁気テープ変換装置、デジタルデータ変換集録装置におけるデータの各成分の変換スケールファクタである。本システムでは  $K_d$  は一定値で、各々、 $x_a^*, y_a^*, z_a^*$  の最大振幅 ±1 V に対し  $M_x, M_y, M_z$  いづれも ±1000 (unit) であるので、 $K_d = 1/1000 (V/unit) = 1/1 (mV/unit)$  となる。なお、ここでは装置の入力  $x, y$  は記録图形の実寸法である。従って、これに対応すべき測定量との間のスケールファクタ  $K_{ax}, K_{ay}$  を別に考慮する必要がある。また、アナログ磁気テープ変換装置の時間軸変換機能によって图形変換における経過時間  $t$  は、次式のように変換される。

$$t' = t/K_t \quad (2)$$

すなわち、データ変換に要した時間は  $1/K_t$  に圧縮されて集録装置への読み込みが行われる。ここで、 $t'$  は磁気テープ再生時間、 $K_t$  は時間軸変換スケールファクタ ( $= v_{pl}/v_{rc}$ ;  $v_{rc}$ : 記録速度、 $v_{pl}$ : 再生速度) である。

## 2. 3 応用例と検討

この装置は、XY 記録計等の出力として得られる殆どすべての平面图形に対して適用できるが、そのうち、この装置を使用して特に効果的にデータ処理を行ない得る代表的なものとして、図 7 (a), (b) の图形を考えることができる。このうち、(a) は图形がいくつかの閉曲線からなり立っているもので、この形式にあてはまる例としては、往復荷重に対する応力一垂曲線、直流磁化特性曲線、金属組織の拡大図等が考えられる。つぎに、(b) は物質の物理的状態が、それに付随して変化するような補助的な模様、または曲線を用いることにより表現されている場合で、このような形式のものとしては、光弾性模様、光干渉縞や磁力線、流線等の可視化された图形があてはまる。以下、この 2 種類の图形に対し、この装置を適用した場合の图形変換とデータ解析を行なった結果を述べる。

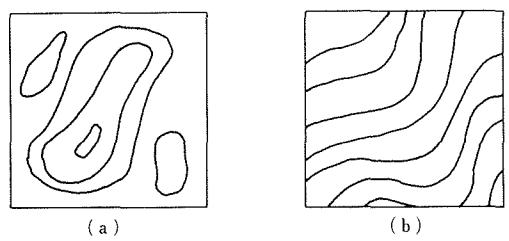


図 7

まず、図8はこのシステムの図形データ変換の精度測定もかねてXYプロッタを用いて人工的に求めた閉ループ曲線で、曲線I(円)と曲線II(正方形)の各々の面積に重み係数を乗じた場合の相対比を求めることが所望事項とした。图形データ変換に際しては、曲線Iに対する重み係数5、曲線IIに対する重み係数3を仮定し、 $x$ 軸および $y$ 軸スケールファクタをともに10mV/mm、サンプルデータ数を图形I、IIおのおのに対し50に選んだ。まず、 $z$ 軸信号発生器出力を500mVとして图形Iに対して50点、つぎに $z$ 軸信号発生器出力を300mVとして图形IIに対して50点、それぞれトレースを行ない、3.1に述べた過程を経て、3チャネル併列50個づつのデータを得た。これを目的に合致した電算機処理を行うため、図9のフローチャートに基づきプログラムを作製した。これは、1)データの分類と再配列、2)图形I、IIの面積を台形積分によって計算する、3)各面積に重みを付け、それらの間の相対比を求める等の内容からなる。表2に、このプログラムを用いてデータ処理を行って得た最終の出力結果を示す。ここで、

表2 図7の图形に対する処理結果

## AREA CALCULATION OF CLOSED CURVES (PROGRAM 1)

NUMBER OF SAMPLE N=100

SCALE FACTORS X=0.02  
Y=0.02  
Z=0.01

A 1 (EXPERIMENTAL) = 77.736

A 2 (EXPERIMENTAL) = 100.154

A 1 (ESTIMATED) = 78.333

A 2 (ESTIMATED) = 100.000

A 1 (THEORETICAL) = 78.540

A 2 (THEORETICAL) = 100.000

V 1 (EXPERIMENTAL) = 388.682

V 2 (EXPERIMENTAL) = 303.606

V 1 (ESTIMATED) = 391.665

V 2 (ESTIMATED) = 300.000

V 1 (THEORETICAL) = 392.699

V 2 (THEORETICAL) = 300.000

K = V 1 / V 2

K (EXPERIMENTAL) = 1.2802

K (ESTIMATED) = 1.3055

K (THEORETICAL) = 1.3090

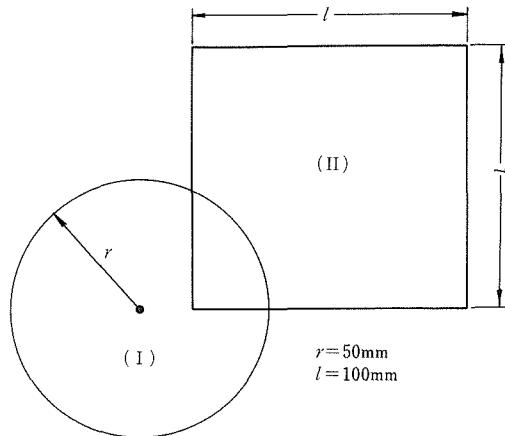


図8 試用用 図形 (1)

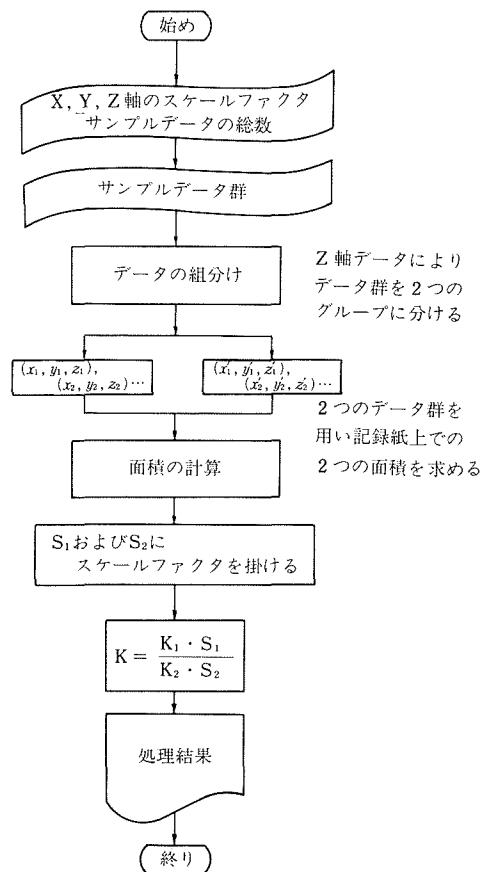


図9 フローチャート (1)

$V_1$  は図形面積  $A_1$  に重み係数  $K_1$  を乗じたもの,  $V_2$  は同じく  $A_2$  に重み係数  $K_2$  を乗じたものである。また,  $V_1, V_2$  (THEORETICAL) は, 理論式 ( $V_1 = k_1 \pi r^2$ ,  $V_2 = k_2 l^2$ ) より求めたもの,  $V_1, V_2$  (ESTIMATED) は理想的な円と方形に対し, 理想的な等間隔サンプリングが行われたとして計算された値である。この結果より, 実験結果はおおむね約 1% で推定値に近似していく, この種のデータ処理が実用上充分の精度で行い得ることが推定できる。

つぎに, 図10は図7(b)の形式に属する実例で, ある荷重試験後の金属試料片の変形状況を記録した図形である。図の縦軸 ( $y$  軸) が負荷方向で, あらかじめ  $x$  軸方向に等間隔に引かれた平行線の移動により金属片の変形が表現されている。ここで, データ処理の目的を, この試料平面内の  $y$  方向の歪の分布の表現とする。この図形は縦 19.3cm × 横 18cm の面積に記録されていて, その縞の数は 19 本である。 $x$  軸に沿ってのサンプル間隔は最大 30mm, 最小 5mm に採った。この図形に対する試料面の寸法は  $386\mu\text{m} \times 360\mu\text{m}$  であり, 画像間の倍率は 1 : 500 となる。従って, 各変換スケールファクタは, 磁気テープ装置の時間軸変換率を 1/10 として,

$$\begin{aligned} K_{ox} &= 1/500 \quad (\text{mm/mm}) \\ K_{oy} &= 1/500 \quad (\text{mm/mm}) \\ K_x &= 1/10 \quad (\text{mm/unit}) \\ K_y &= 1/10 \quad (\text{mm/unit}) \\ K_t &= 1/10 \end{aligned} \quad (3)$$

となる。上記のデータを処理するプログラムを図11にフローチャートとして示してある。これは, 1) 変換されたデータを, その識別信号  $i$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ) によって各縞ごとに整理する。2) 各座標の読み取り値にスケールファクタを乗じて試料上の寸法値に変換する。3)  $y$  方向の隣り合う 2 つの格子点 ( $i, j$ ), ( $i, j + 1$ ) の間隔 ( $y_{i,j} - y_{i,j+1}$ ) を各格子点 ( $i, j$ ) について求め, これより各格子の中間点における歪  $\epsilon = (y_{i,j} - y_{i,j+1}) / \Delta y_0$  を求める。4) 以上の操作により得られた結果をデジタルプロッタにより, サンプルされた各座標ごとに区別されたグラフに描く, 等の内容からなる。図12はこのフローチャートに従ってプログラムを作成し, これを用いて処理した結果である。

以上 2 つの適用例により, この装置の応用法を具体的に示した。この装置による图形-電気信号の変換精度は, 図形変換機構の製作精度ならびに座標信号発生回路の電圧安定性によって定まる。試作装置では, 前者に関して,  $x$  軸遊動梁ならびに  $y$  軸遊動子の滑合部分につき多くの実験を繰返した結果, 遊隙が少くかつ

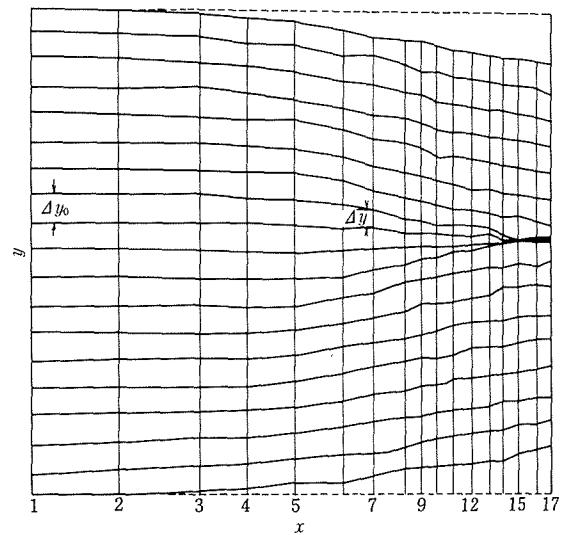


図10 試用图形 (2)

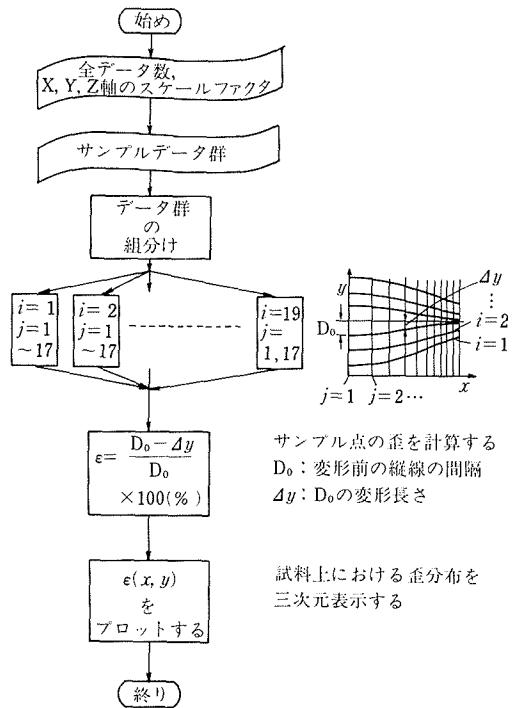


図11 フローチャート (2)

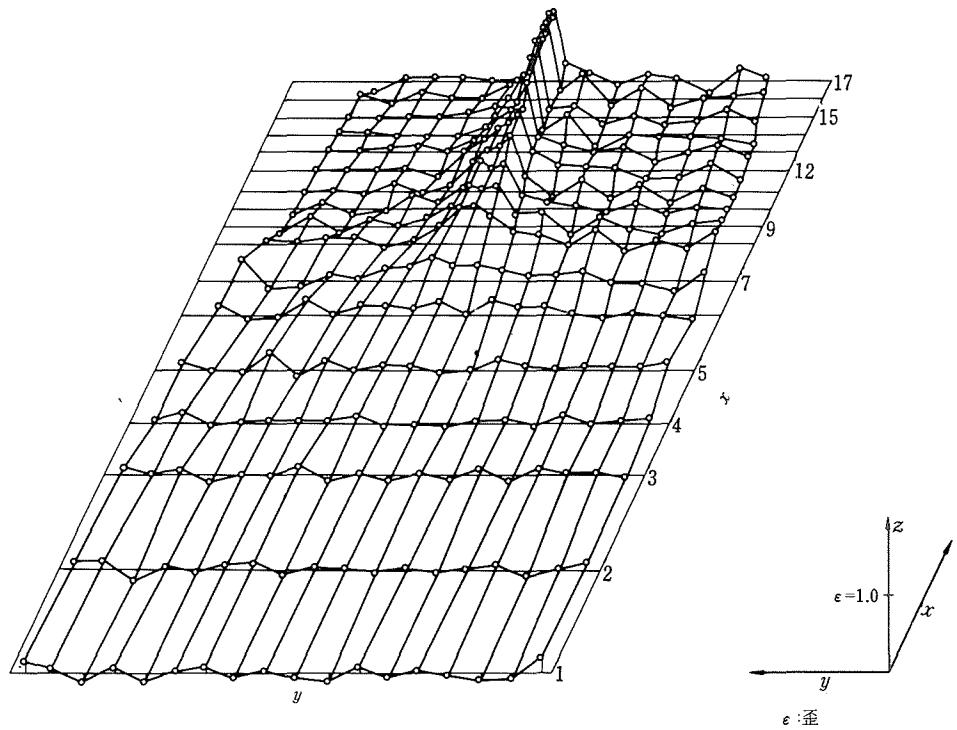


図12 出力処理結果

平滑にこれらの運動部分が滑動できるような機構を得、これを特に注意して調整することによって、ポテンショメータの設定精度も含めて、ほぼ0.2mmの座標設定精度を実現している。また、後者については、最近の温度補償された半導体素子を使用した定電圧電源の採用によって、0.1%以上の出力電圧安定度が得られている。これらを合せ総合的にみて、図形変換機構の精度として、20cm×20cmの図形に対し、ほぼ0.2%の精度で信号変換が行われることが確認されている。これは、この種の装置の対象として一般的に考えられるXY記録計等の出力図形の記録精度より良好である。処理システム全体としてみた場合の処理精度は、表2の実験結果にみられるごとく、この値よりやや劣るが、これは主としてアナログ磁気テープ装置の変換精度に起因している。

### 3. 簡易図形データ処理システム

図13にこの処理システムの構成を示す。全体として図1を簡略化した構造となっていて、記録されたチャート紙上のサンプル点のx, y, z座標を電気信号に変換する座標変換機構、アナログ電圧-デジタル符号変換器およびデジタル電子計算機で構成される。ここでは、図形情報が電気信号に変えられた後、直接紙

テープ上の符号に変換される。

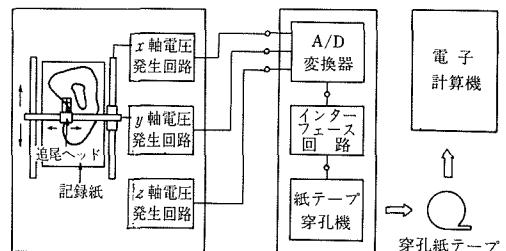


図13 簡易図形データ処理システムの構成

#### 3.1 各部の構造

##### 3.1.1 平面座標変換機構

機械的構造は図2のものと本質的に変わらないが、電圧変換用の2つのポテンショメータ抵抗器に、プラスチックフィルムと巻線を組み合せた新しい形式のものを使用したこと、ポテンショメータ供給電圧を約5倍に高めたこと、ならびに機械的摺動部分の組み上げと調整を精密に行ったことにより、出力電圧レベルが増大し変位-電圧変換の精度もやや向上している。その性能は表3に示す通りである。

表3 平面座標変換機構の性能

最大変換領域	変位に対する出力電圧範囲	Z軸信号出力電圧	分解能	直線性
325mm×420mm	x:6~30mV/mm y:8~40mV/mm	±1~±1000mV	0.1mm	±0.1%

### 3.1.2 アナログ電圧—ディジタル符号変換器

この部分は、3チャネルの12bit AD変換回路、比較的低速の紙テープ穿孔機とこれらの間のインターフェース回路からなっている。座標変換器からのx, y, z座標に対応する3つの並列のアナログ電圧は、それぞれ独立したAD変換回路により並列のディジタル信号に変換される。これをマルチプレクサで順次とりあげていって3個の直列の信号に変え、インターフェースを経て紙テープ穿孔機に送る。この部分の性能を表4に示す。

表4 アナログ電圧—ディジタル符号変換器の性能

アナログ電圧範囲	入力インピーダンス	A/D変換回路分解能	紙テープ穿孔速度
±1mV~±10V	200kΩ	4½桁 (19999)	30キャラクタ/秒 (0.3秒/チャネル)

この装置では、前のシステムの場合と異なり、入力機構である座標変換機構と、出力装置である紙テープ穿孔機の間に、磁気テープ装置のような緩衝用の記憶装置がない。したがって、図形上の逐次サンプリング速度が大きいとデータの欠落を生じることになる。許容できる最小のサンプリング間隔時間は紙テープ穿孔機の穿孔速度に依存し、この装置では約1sである。その代り、座標変換機構の出力のダイナミックレンジは高く、また、サンプルと同期して直接出力されるので操作は簡単である。このため、時間をかければ、データ処理に馴れていない者でも容易に精度の高いデータ処理を行うことができる。

### 3.2 データ変換の過程

図形データの変換の過程は次の通りである。

- 記録图形を、その縦軸および横軸が保持板上に刻まれたx, y軸線に各々一致するように保持具にセットする。
- ポテンショメータと電子回路が、変換機構の最大出力電圧がxおよびy方向の両方で追尾ヘッドの最大移動長さに対して発生されるように調節される。
- 記録紙上を円滑に動く追尾ヘッドが曲線に対し

て操作され、z軸信号発生器がセットされる。追尾点のx, y座標およびz軸値は3つのアナログ電気信号に変換される。

4) アナログ座標変換器からの並列アナログ電圧信号は、アナログ電圧—ディジタル符号変換器の入力端に導びかれてからA/D変換回路によって直列のディジタルデータ列に変換される。このデータ列は、インターフェース回路を通じ、紙テープ穿孔機によって穿孔された紙テープの形で出力される。

5) 紙テープ上のデータは、電子計算機に入力され、あらかじめ用意されたプログラムによって処理される。

### 3.3 平面座標変換機構のアナログ的応用

座標データ変換の操作法は前の場合より簡略化されており、出力装置との間にはバッファはなく、座標サンプルごとに順次紙テープデータが出力される形式を採っているが、適用対象や正規の応用法については、2.3に述べたものとあまり変わらないので省略することにする。しかしながら、この装置では、アナログ座標変換機構が特に、それ単独で使用できるように、出力電圧が高く、出力端子も使用しやすいように配列されている。したがって、この部分を切離して平面図形から電気信号への精密アナログ変換装置として役立つ。この特徴を考慮した特殊な応用法を次に述べる。

#### 3.3.1 曲線の変換

アナログ変換装置と普通のXYレコードを組み合せて図14のように使用すると、一つの入力曲線に対して所望のスケルファクタをもつ各種の曲線がXYレコードの出力チャート上に得られる。ここで、入力曲線とは、変換機構にセットされた記録紙上に画かれた曲線を意味する。上記の装置構成を用いることによって、同一または別個の記録紙に画かれた2つ以上の曲線をこれらの曲線間の関係がはっきりわかるような規格化

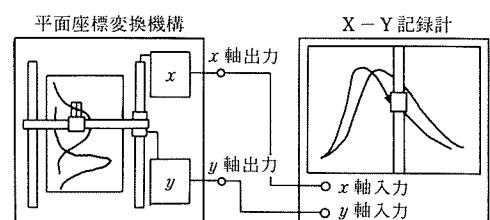
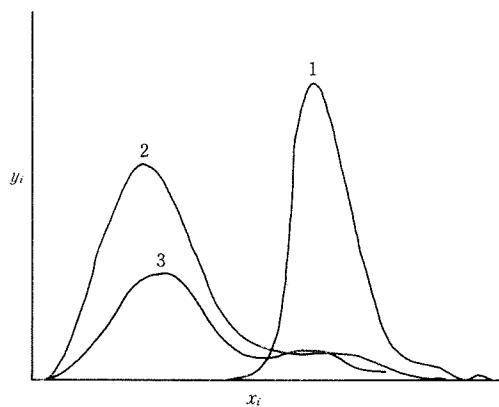
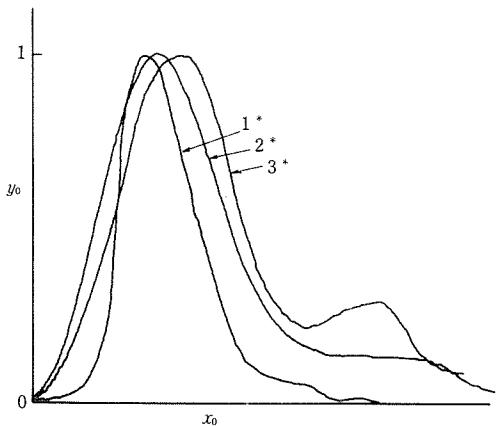


図14

された形に整えたものに変換することができる。図15および16はこのような応用の例を示している。図15で



(a) 入力データ

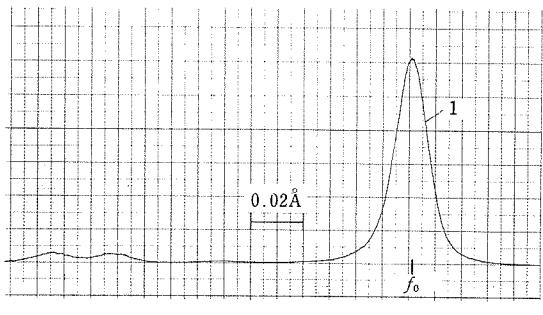


(b) 出力データ

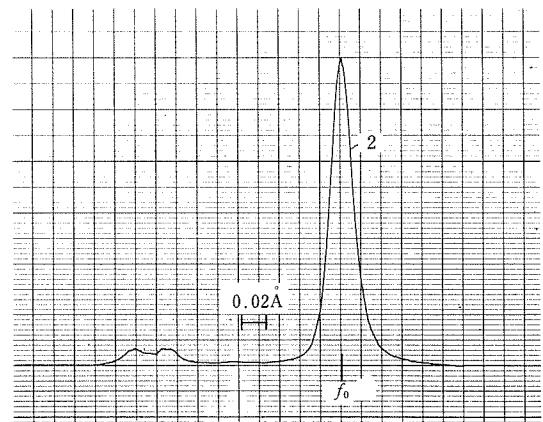
図15 応用例(1)

は、図の(a)で示される、一枚の記録紙上に画かれた3個の分布曲線(1), (2)および(3)の、それぞれの最大値を基準とした分布形状の直接的比較を行うことを所望事項とした。図の(b)はこれらの曲線を入力曲線として処理した結果で、曲線(1\*), (2\*), (3\*)が、それぞれ原曲線の(1), (2), (3)に対応する。各曲線とも僅かな細かい振動が見うけられるが、これは手動による曲線追跡の過程によって生ずるもので、追跡速度を下げるこ<sub>ト</sub>によって少くすることができる。このような処理が有効となる実用分野としては、炉の温度分布パターンの計測、試料の各種機器分析結果の検討などがあげられる。

図16は図の(a)で示されるような、別個に得られた2つスペクトル分布曲線(1), (2)に対し、横軸である周



(1)



(2)

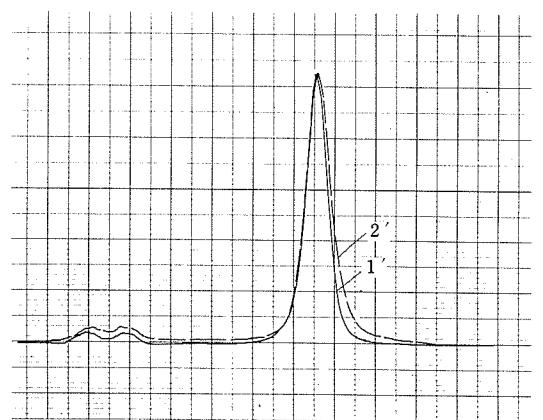


図16 応用例(2) (a) スペクトル分布曲線(1), (2)

(b) 処理出力

波数と縦軸の最大出力値を揃えて、図(b)の(1'),(2')として統一的に表現した場合である。これより、分布曲線(1), (2)が同一のものであることが推定できる。このような手法は、分析曲線の比較による試料の同定などに利用することができる。

ここでのべた応用法は、同様の結果を3.2に基づく正規の電子計算機を用いた方法で得る場合と比べると、出力結果の修正、変更が容易かつ迅速に行ないうるという点で勝っている。これは、入力曲線と出力曲線との間に介在する装置(図形変換機構と記録計)を直接研究者が操作・調節できることによる。すなわち、出力結果を図形のかたちでその研究者が見て検討し、直ちに必要な修正、変更を直接装置に指示できるからである。

### 3.3.2 関数の発生

あらかじめ、記録紙上に計算によって求めた曲線を書いておき、これを入力曲線として、その上に沿って追尾ヘッドを連続的に動かして行くと、1組のアナログ電圧信号がアナログ変換装置の出力信号として得られる。このような信号を利用して、研究実験用の計測・制御装置のチェックや試験を行うことができる。たとえば、実験装置などを組み立てた場合、それが所望の性能をもつか否かを知るには、この装置に適当な入力を加え、その出力をしらべて動作状況を知る必要がある。特に、実際にこの実験装置の入力となる現象が再現し難い場合や長時間にわたる場合などでは、試験用の入力信号として、実際の入力現象は用いられ難いので、この代りとなるような模擬的信号が必要となる。このような用途には、種々の関数形を発生できる装置が望ましいが、前記方式において、入力曲線として所望の関数形のものを用意することにより、この変換機構の出力として上記のような模擬的信号を得ることができる。

## 4. 結 言

以上のべたことを要約すると、次のようになる。

- 1) 平面上に置かれた指標を任意の方向に円滑に移動しうる機構と、精密ポテンショメータと多チャ

ネルA/D変換器を組み合せた回路を用いて、平面的に画かれた記録图形データをオフライン処理し得る装置を試作した。

- 2) この装置の各部の構造と特性、ならびにこの装置による基本的なデータ処理の方法を述べた。応用例を用いて具体的にこの処理システムの有効性について検討を加え、当研究所に設備する汎用装置として役立つことを確認できた。この装置は処理対象としてX-Y記録計の出力データを考えて試作したものであるが、光学的な投影機構を付加することによって、フィルム、乾板等に記録された画像に対しても適用が可能となる。この場合、適当な測光センサを併用することによってz軸信号をサンプル点のフィルム濃度に対応させることも比較的容易であり、そのような形式の、取扱いの容易な三次元画像処理装置の実現が期待できる。

## 参考文献

- 1) 山本 巍、横川忠晴：金材技研研究報告, 14(1971)255
- 2) 山本 巍、横川忠晴：金材技研研究報告, 15(1972)210
- 3) 中村一郎：「試験データの処理」産業図書 (1970)18
- 4) 山本 巍、横川忠晴：金材技研研究報告, 17(1974)182
- 5) 山本 巍：計測自動制御学会論文集, 15(1979)97

## 研究発表

(口頭)

1. ポジティブフィードバックを用いた流体増幅器、山本 巍、第12回フルディクスシンポジウム、神戸、52.10 (誌上)
1. 三次元的平面图形処理装置、山本 巍、横川忠晴、金材技研研究報告, 20, 1977
2. A Data Processing System for Curves Drawn by X-Y Recorders, I. Yamamoto, T. Yokokawa, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 20, 1978
3. ポジティブフィードバックを用いた空気マイクロメータ、計測自動制御学会論文集, 15, 1979
4. A Simple Data Processing System for Curves Drawn by X-Y Recorders, I. Yamamoto, T. Yokokawa, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, (印刷中)

# 析出型アルミニウム及びマグネシウム合金 に関する研究

一般研究

非鉄金属材料研究部

松尾 茂, 大森梧郎, 平田俊也, 林 雅士\*

昭和51年度～昭和53年度

## 要 約

アルミニウム及びマグネシウムは現在はもちろん将来においても軽量化を必要とする分野では常に考慮の対象となる候補材料である。実用 Al 合金材料では系列化も進んで現今広い範囲で使用されているが、より良い材質を得るために種々の方策による改良がつづけられており、同時に新材料への試み及び詳細な基礎資料の集積も望まれている。本研究はそのような一般的な要請に寄与することを目的としてなされた。

Al-Hf 合金に関しては、 $\alpha$ -Al 相と共存する 2 種類の構造をもつ  $\text{HfAl}_3$  について、それらの粉末 X 線回折图形のより信頼できる解析結果を示した。3 ~ 4 at% Hf 合金においては両者が同程度に共存しており、高温長時間の加熱によってもその状態はほとんど変化しない。低濃度合金における析出は Al-Zr 合金の場合と類似している。

蒸着 Al 膜を電子顕微鏡中で Al の融点より低い温度で焼鈍した場合の組織変化を調べた。蒸着したままの Al 膜は明瞭な回折リングを示す多結晶であるが、これを焼鈍するとある遅延時間後に 2 つのぼけたハローを示し、さらに焼鈍を続けるとスポット回折图形を示す結晶相となる。この過程の組織変化を調べ回折图形のぼけの原因を種々の観点より考察した。蒸着 Al-Cu 合金膜では溶融前に拡散の促進によって異常結晶粒成長が起り、固相線温度近くで焼鈍するとぼけた回折图形を示すラメラーグラムが形成される。この組織の特長は溶融時の溶質の分布によって説明できることを示した。

さらに Mg-Ce 合金についてその再結晶過程を調べた。圧縮変形帶領域ではそれ以外の領域におけるよりも低い温度で再結晶が起り、ある温度範囲で混粒組織を示す。再結晶温度は Ce 濃度の増加とともに高くなる。析出処理を行った材料の再結晶軟化曲線は 2 段階に変化し、溶体化処理材のそれより高温側に移行する。これらの現象に対しこれまでに得られた析出過程、高温の機械的性質などに関する知見に基づいて考察した。

## 1. Al-Hf 合金

### 1. 1 序

Al-Hf 系は評価のほど定着した Al-Zr 系との関連で興味を持たれる。Al-Zr 合金では適切な析出処理によって微細な析出粒子を分散させることにより、SAP を除く他のいずれの Al 合金よりも高い再結晶温度を

付与できることが確認されており、この系の合金に関する研究は極めて多い。しかし、それと類似の性質を示すと予測される Al-Hf 合金については、若干の報告はなされているがまだ基礎的事項についても不明の点が多い。こゝでは特にこの合金の Al 側で  $\alpha$ -Al 相と共存する 2 種類の金属間化合物について調べた。

### 1. 2 実験方法

高純度の Al 及びリアクター級純度の Hf を用い、小型ボタンアーク溶解炉によって 15 ~ 20 g のボタン状合金インゴットを作製した。Hf 含有量は 0.8, 1.6, 3.6,

\* 現在 千葉県立松戸東高等学校

6.1, 9.2, 13.4, 18.5, 24.8at%である。6at% Hf以上の濃度の合金は脆いが、低濃度合金は冷間での強加工が容易であった。これらの合金より粉末試料を作り、Cu-K $\alpha$ 線による粉末X線回折写真を撮影した。インゴットの一部は873Kで長時間焼鈍し、晶出化合物の高温加熱による構造変化の有無を調べた。別に0.2at% Hf合金を作り析出処理材の組織を観察した。

### 1.3 実験結果及び考察

写真1に一連のAl-Hf 2元合金から得られた粉末X

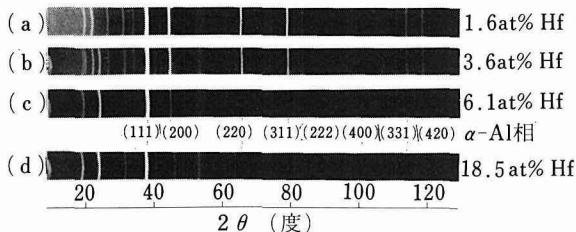


写真1 Al-Hf 2元合金の粉末X線回折写真

線回折写真を示す。1.6at% Hf合金(a)と18.5at% Hf合金(d)のパターンは明らかに異なっており、(b)及び(c)では両者が共存していることが判る。中間に $\alpha$ -Al相からの回折線の位置を示してあるが、それらは(a)～(d)に共通して認められる。もちろんそれらの回折強度は低濃度合金ほど強くなる。

したがって、この系の合金においては合金濃度の差違により、 $\alpha$ -Al相と共存する化合物が異なってくることになり、中間の合金濃度では2種類の構造をもつ化合物が同時に $\alpha$ -Al相と共存していることになる。その状態が極めて明瞭に認められるのはHf濃度が3～4at%の範囲においてである。通常の2元系Al合金においては析出の中間過程で準安定生成物が形成されることがあり、いくつかの合金系では析出過程の中途のある期間、それらが他種の生成物と共に存することがしばしば認められているが、長時間の熱処理を行えば準安定生成物はいずれは消失してしまう。そこで、写真(b)の合金を873Kで最長1000hまでの焼鈍を行った後X線回折写真を撮影したが、パターンには見るべき変化は認められなかった。2元系において2種類の構造をもつ化合物が同一 $\alpha$ 相と安定に共存できるという点で本系合金は他のAl合金と異なる。写真2は写真1(b)の合金の光顕組織であり、形態的には2種類の化合物を識

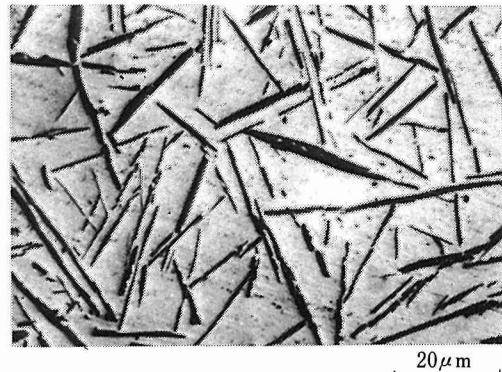


写真2 写真1(b)合金の組織

表1 粉末X線回折図形から得られた結果及び回折強度の計算値

DO <sub>22</sub> 型 HfAl <sub>3</sub>			DO <sub>23</sub> 型 HfAl <sub>3</sub>		
kkI	$\theta_{\text{obs}}^{(1)}$ (度)	I <sub>cal</sub> (%)	kkI	$\theta_{\text{obs}}^{(1)}$ (度)	I <sub>cal</sub> (%)
0 0 2	10.0	32.4	0 0 4	10.4	39.3
1 0 1	12.4	76.8	1 0 1	11.5	62.4
1 1 0	16.17	20.0	1 0 3	13.65	41.0
1 1 2 <sup>2)</sup>	19.1	100 <sup>3)</sup>	1 1 0	15.75	28.8
1 0 3 <sup>2)</sup>			1 0 5	17.28	22.5
0 0 4	20.3	15.7	1 1 4	19.27	100
2 0 0	23.17	22.0	0 0 8	21.15	19.2
2 0 2	25.5	11.3	1 0 7	21.75	12.2
1 1 4 <sup>2)</sup>	26.5	29.7 <sup>3)</sup>	2 0 0	22.8	31.1
2 1 1 <sup>2)</sup>			2 0 4	25.3	15.6
1 0 5	28.45	8.1	2 1 1	25.8	14.6
2 1 3	30.8	12.6	1 0 9 <sup>2)</sup>		
2 0 4	31.6	17.4	1 1 8 <sup>2)</sup>	26.96	25.5 <sup>3)</sup>
2 2 0	33.8	7.2	2 1 3 <sup>2)</sup>		
3 0 1 <sup>2)</sup>	35.63	7.8 <sup>3)</sup>	2 1 5	29.2	10.0
2 2 2 <sup>2)</sup>			2 0 8	31.95	22.3
1 1 6	36.25	11.2	1 0, 11 <sup>2)</sup>		
3 1 0 <sup>2)</sup>	38.3	10.0 <sup>3)</sup>	2 1 7 <sup>2)</sup>	32.15	11.3 <sup>3)</sup>
2 1 5 <sup>2)</sup>					
3 0 3 <sup>2)</sup>	40.2	19.7 <sup>3)</sup>	0 0, 1 2	32.65	1.8
3 1 2 <sup>2)</sup>			2 2 0	33.15	9.9
2 2 4	41.0	8.2	2 2 4	35.2	5.7
0 0 8	44.2	1.7	2 1 9	36.37	5.2
以下省略			以下省略		

1) 計算値は省略したが、実測値と極めてよく一致する。

2) 計算上当然現われる回折線であるが、極めて近い位置にあるため実測では分離できない。

3) それぞれの回折線の強度を単純合算して示す。

別することはできない。

これまで、この系の合金で  $\alpha$ -Al 相と平衡に存在する化合物に 2 種類の構造を認めているのは Boller ら<sup>1)</sup>のみであり、それによれば高濃度合金でみられるもの（写真 1(d)）は  $DO_{22}$  型の  $HfAl_3$ 、低濃度側合金でみられるもの（写真 1(a)）は  $DO_{23}$  型の  $HfAl_3$  である。 $DO_{23}$  型の  $HfAl_3$  については他に 2 例の報告がある<sup>2,3)</sup>。

$DO_{22}$  型  $HfAl_3$  に関する Boller らの唯一の報告は、回折線のミラー指数付けに明らかな間違いを指摘できる（回折図形は示されていない）。その結果は面心立方の結晶に特有のものであり、正方晶の  $DO_{22}$  型のものとは容認できない。また、回折強度の計算値と本実験で得られた回折線の強度との間にもかなり大きな差違がある。 $DO_{23}$  型  $HfAl_3$  についての結果はほぼ一致しているが、それでも例えば低角度側でかなりの強度を持って現われる（110）回折線が欠落しており、また、高角度側における回折強度の計算値が実測と合致してこない。

Boller らの結果を修正し、より信頼できる情報を探求する意味で、表 1 に本実験から得られた結果並びに改めて行なった回折強度の計算値を示す。ただし、高指数の回折線については省略した。本実験の結果を基にして得られたそれぞれの構造をもつ  $HfAl_3$  の格子常数は、

$$DO_{22} \text{ 型: } a = 3,913 \text{ Å}, \quad c = 8,908 \text{ Å}$$

$$DO_{23} \text{ 型: } a = 3,985 \text{ Å}, \quad c = 17,102 \text{ Å}$$

である。

溶体化焼入れした Al-Hf 合金では状態図<sup>4)</sup> からみて時効による析出が起る。別に作製した 0.2 at% Hf 合金にみられた時効材の組織を写真 3 に示す。試料は圧延材を 873K, 2h の溶体化後水焼入れし、723K, 10h の

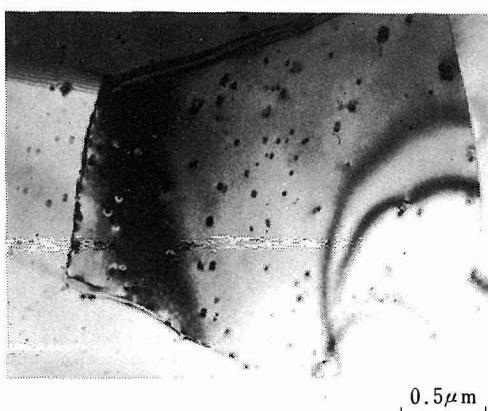


写真 3 低濃度合金時効材の組織例

処理を行ったものである。球状と考えられる微細析出物が形成されているのが判る。この種の組織は Al-Zr 合金にみられるものと類似している。この段階の生成物は  $Ll_2$  型の構造をもつと云われており<sup>5)</sup>、前述の化合物とは異なる。なお、Al-Hf 合金の強加工材においても Al-Zr 合金の場合と同様に適当な析出処理によって著しい再結晶温度の上昇がみられるかどうかはまだ明らかにされていない。

#### 1. 4 結 語

Al-Hf 合金においては、 $\alpha$ -Al 相と共存する化合物  $HfAl_3$  に  $DO_{23}$  型及び  $DO_{22}$  型の 2 種類の構造があり、2 at% Hf 以下の濃度の合金では前者、5 at% Hf 以上の濃度の合金では後者が優先的に存在する。3~4 at% Hf 合金では両者が同様に共存し、高温長時間の加熱によつてもその状態を保持する。それらの粉末 X 線回折図形についてより信頼すべき解析結果を示した。両者には形態上の区別は認められない。低濃度合金を析出処理して得られる組織は Al-Zr 合金にみられるものと類似している。

ボタンインゴットは工業化研究部 管広雄技官が作製した。付記して謝意を表す。

### 2. Al, Al-Cu 合金膜の焼鈍挙動

#### 2. 1 序

蒸着 Al 膜は鏡の被覆や集積回路に広く用いられている。しかしこれを焼鈍すると表面には起伏または内部には空洞が形成されるなどの形状変化、あるいは組織変化などを起こすため実用上問題となっている<sup>6,7)</sup>。それらの詳細な機構は十分に解明されていない。そこでこれまで蒸着 Al 膜、Al-Cu 合金膜、Al-Cu 二重膜の組織変化、析出現象および化合物形成を電子顕微鏡での加熱及び観察により調べてきた。

#### 2. 2 蒸着 Al 膜

##### 2. 2. 1 実験方法

Al 膜を  $133 \times 10^{-5}$  Pa の真空中で air-cleaved したマイカの上に 99.99 wt% Al を真空蒸着することによって作製した。蒸留水に浸せきすることによって下地からはく離した蒸着 Al 膜を銅のグリット上にすくい上げ、組織変化を加速電圧 150 kV でグリットを通して一定電流を通す試料加熱ステージのついた JEM150 電子顕微鏡によって観察した。照射した薄膜の正確な温度を測定することは大変難しいが平均温度を 2 つの銅グリット間にアルメル-クロメル熱電対をはさみ測定した。電子ビーム加熱による温度上昇は本研究の照射下条件では約 30°C 以下であった。実験温度は電子ビーム加熱

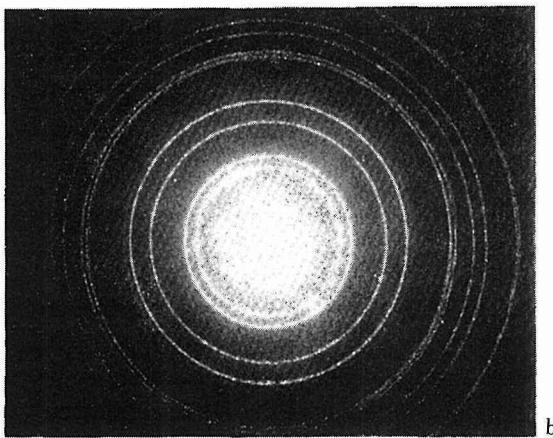
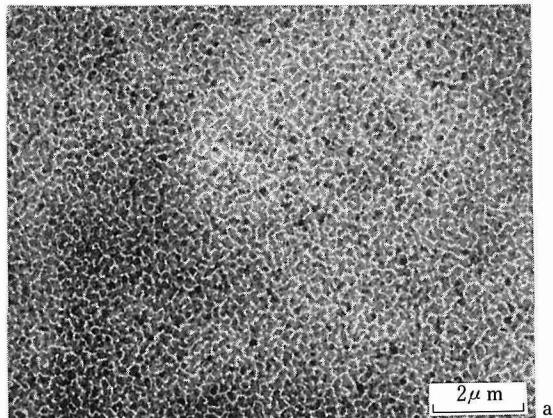


写真4 (a) マイカ上に蒸着した Al 薄膜の電子顕微鏡写真  
(b) (a)に対応する電子線回折パターン

による温度上昇を含むが、バルク Al の融点より低い。

## 2. 2. 2 結果

### 2. 2. 2. 1 蒸着したままの薄膜

写真4は蒸着したままのAl薄膜に対する電子顕微鏡写真(a)とその回折パターン(b)を示す。薄膜はチャンネル構造を示している。 $\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ のリング半径に対するプロットは原点を通る良い直線性を示し、勾配( $a_0/\lambda L$ )は約1.86でカメラ定数 $\lambda L=2.174 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ で、f.c.c Alに対する格子定数 $a_0=4.05 \text{ \AA}$ <sup>8)</sup>を与えた。蒸着したままの膜はランダム方位の結晶粒からなる多結晶膜である。

### 2. 2. 2. 2 焼 鈍

回折パターンの各反射強度は加熱とともに減少した。

ぼけた回折パターン(DDP's)が12~75分の遅延時間後に観察された。DDP'sは2つのぼけたハローから成り立っていた。最初のハローは(111)と(002)Al反射に対する $S=2.68$ ,  $S=3.10 \text{ \AA}^{-1}$ の間,  $S=2.85 \text{ \AA}^{-1}$ に最大強度をもっている。第2のハローは(022)と(113)または(222)Al反射に対する $S=4.38$ と $S=5.14$

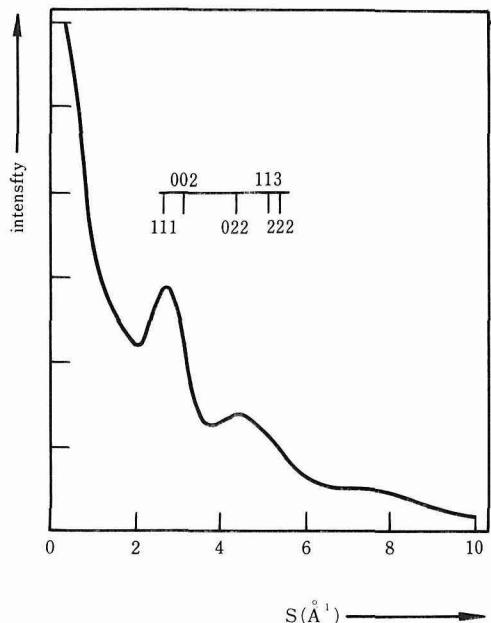


図1  $S=4\pi\sin\theta/\lambda$ で定義される散乱パラメータに対するぼけた回折パターンの強度(任意スケール)の曲線; 2つのぼけたハロー近くの結晶 Al ピークに対する S 値も図に示す。

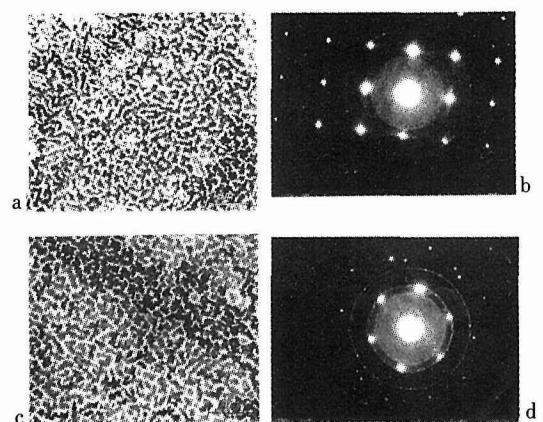


写真5 DDP'sを示す遷移の後で形成した結晶相の電子顕微鏡写真と回折パターン  
(a), (b) 688Kで2h焼鈍しそれから915Kで10min焼鈍した。(001) 方位。  
(c), (d) 785Kで1h45min焼鈍した。(110) 方位。

または  $S=5.37 \text{ \AA}^{-1}$  の間,  $S=4.75 \text{ \AA}^{-1}$  附近に存在する。 $S=4\pi\sin\theta/\lambda$  によって定義される散乱パラメータに対する曲線を図1に示す。 $2\theta$  は散乱角で  $\lambda$  は電子の波長である。図1で観察された強度から通常の方法に従って動径分布函数を決定すると, 原子-原子間距離を示す2つのピーク位置はそれぞれ2.95と5.00 Åであった。また動径分布極数は Gingrich<sup>4)</sup> による液体Alに対するそれに近似的に一致していた。これは明らかに DDP'S を示す遷移は液体構造に関係していることを暗示している。

さらに等温焼純するとスポット回折パターンを示す結晶が形成した。2つの方位(100)もしくは(110)を示す結晶相が形成した。写真5は回折パターンとともに形成した結晶相の電子顕微鏡写真を示す。ある結晶粒が結晶相形成のために核として働き同じ方位をもつ結晶領域が形成されるように思われた。

### 2. 2. 3 考察

一般に動径分布函数における第2のピークの第1のピークに対する位置  $\gamma$  の比は多くの液体について2である。この値は本実験では~1.7である。さらに Lindemann の溶融式によれば “root mean-square displacement” は溶融点  $T_m$  である値  $x_m$  を与える。この値は本実験の 785K で~0.92  $x_m$  である。さらに液体は多くの格子欠陥を含む固体と考えられ空孔濃度が  $T_m$  近くで急激に増加してしまい  $T_m$  より低い温度でも薄膜は溶融してしまったと考えられる。

サイズ効果による溶融点の減少  $\Delta\theta = T_m - T$  は次式で与えられる<sup>10)</sup>。

$$\Delta\theta = 2\sigma T_m / dL_r$$

ここで  $\sigma$  は固-液相界面エネルギー,  $r$  は結晶の半径,  $L_r$  は溶解の潜熱である。Alについて密度をバルクのそれに等しいと仮定し妥当な値を代入すると  $\Delta\theta = 209.8 \times 10^{-7} / r$  となる。したがって, 実験温度で薄膜の溶解が起るためには大変小さい  $r$  を想定しなければならない。

熱力学的に DDP'S によって特長づけられる遷移が起るためには蒸着したままの薄膜の自由エネルギーは

図2

表2 自由エネルギー  $G_{\text{cryst}}$  と  $G_{\text{trans}}$  の値。 $T/T_m$ ,  $T_m - T$ , 溶融のための結晶の臨界半径  $r^*$  も示した。

$T$ (K)	$T_r = T/T_m$	$T_m - T$ (K)	$r^*$ (Å)	$-G_{\text{cryst}}$ (kJ/mol)	$-G_{\text{trans}}$ (kJ/mol)
785	0.84	147	14	7.09	5.37
793	0.85	139	15	7.28	5.66
857	0.92	75	28	9.04	8.15
888	0.95	44	47	9.95	9.42
915	0.98	17	123	10.78	10.56
$T_m = 933$	1.00	0	$\infty$	11.34	11.34

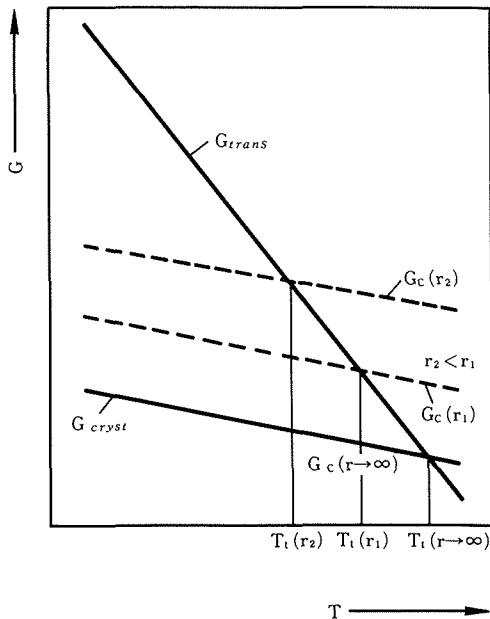


図2 バルク結晶試料と遷移の自由エネルギーの温度に対するプロット。

結晶試料が半径  $r$  の結晶であると平衡温度は  $T_t(r)$  に減少する。

図2に示されるように  $T_m$  以下で遷移のそれに比較して高いことが必要である。図2はバルクの結晶試料と遷移の自由エネルギーを温度に対してプロットしたものである。もし結晶試料が半径  $r$  の結晶であるならば、自由エネルギーは  $2\sigma/r$  だけ増加する。ここで  $\sigma$  は結晶と遷移構造間の界面エネルギーである。表2は計算した自由エネルギー  $G_{\text{cryst}}$  と  $G_{\text{trans}}$  を示す。バルク結晶試料の自由エネルギー  $G_c(r \rightarrow \infty)$  は固体Alの比熱から求めた。遷移の自由エネルギーは遷移が液体に対応するとして、溶解熱と溶解のエントロピーが温度によらないと仮定して求めた。 $T_t(r \rightarrow \infty) = T_m$  である。表には  $T/T_m$ ,  $T_m - T$ , 溶融のための臨界半径  $r^*$  を示した。 $r < r^*$  の結晶は  $T_m - T$  の過冷度で溶融する。 $T_m$  より低い温度で  $G_{\text{cryst}} > G_{\text{trans}}$  を期待するためには~10 Å

の結晶サイズを仮定しなければならない。蒸したままの膜は少なくとも  $10\text{ \AA}$  の微結晶粒ではない。なぜならばもし微結晶粒であるならば DDP's と良く識別できない微細構造が観察されるはずである。したがって、微細結晶粒化すなわち薄膜の溶解に導く構造単位への分割が焼鈍中に起こったものと思われる。Scherrer の式より DDP's のプロードより計算した結晶サイズは  $\sim 10\text{ \AA}$  で、これは溶融に必要な結晶サイズである。

DDP's は微細結晶粒化による溶融ではなくて薄膜の汚染による可能性も考えられる。Auger Spectroscopy によって蒸着膜は表面不純物として C、表面および内部に O を含有していたことがわかった。しかし非晶質 C が DDP's の原因ではない。なぜならば非晶質 C の動径分布函数におけるピーク位置は本実験におけるそれに一致しないからである。また、非常に細かく分散した酸化物相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が非晶質である可能性がある。しかし、非晶質  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の回折ピーク位置は観察された DDP's のそれにやはり一致しないからこの可能性は考えられない。観察された 2 つのぼけた回折ピーク位置  $S (=4\pi\sin\theta/\lambda)$  とその比  $S_2/S_1$  を研磨した Al 表面、<sup>11)</sup> 非晶質  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、<sup>12)</sup> 非晶質 Al-17.7at% Cu<sup>13)</sup> についての結果とともに表 3 に示す。研磨した Al 表面でのぼけたハローは非晶質層によるものと説明されている。実験温度は蒸発熱を  $h\nu$  として  $\tau (=kT/h\nu)$  で表わすと

表 3 観察された 2 つのぼけた回折線の位置  $S (=4\pi\sin\theta/\lambda, \text{ \AA}^{-1})$  とその比  $S_2/S_1$

	$S_1$	$S_2$	$S_2/S_1$
本 実 験	2.85	4.75	1.66
研磨した Al 表面	2.66	5.06	1.90
非晶質アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	2.14	4.65	2.17
非晶質 Al-17.3at% Cu	2.70	4.93	1.82

$\tau=0.022\sim0.025$  の範囲にある。この値が分子性物質のガラス遷移温度  $\tau_q=0.023$  に近いことは興味ある。しかし純金属のガラス遷移温度  $\tau_q$  は  $0.2\sim0.3\text{Tm}$  (実験温度は  $0.84\sim0.93\text{Tm}$ ) であるので、遷移を非晶質 Al とみなすことはできないであろう。また、グリットからの銅が純 Al より低い液相温度をもつ合金を作ることが考えられるが、計算した拡散距離はグリットバアから実験時間内では余り大きくないし観察視野はグリットより離れている。このように  $\text{Tm}$  以下の薄膜の溶解は汚染によるものではないだろう。薄膜の純度、厚さ、結晶粒サイズ、真空度の条件を変えることによってさらに詳しく調べることが今後の課題となろう。

低指数の面が低い表面エネルギーをもっているので、電子ビームに垂直な低指数の Bragg 反射面の結晶が薄膜の溶融潜熱の除去後に再形成されるものと考えられる。

## 2. 3 蒸着 Al-Cu 合金膜

### 2. 3. 1 実験方法

Al-Cu 合金蒸着膜は Al-4wt% Cu 合金を  $1.6\times10^{-3}\text{ Pa}$  の真空中でマイカ上に蒸着することによって作製した。膜の厚さは  $50\text{ nm}$  である。Al-Cu 合金系では成分の蒸発速度を査定すると母合金からの組成のずれは小さい<sup>14)</sup>。固相温度  $T_s$  は一般に液相温度に比べて正確に決定できないが Van't Hoff の関係式によって決めた  $T_s$  の値は Al-Cu 合金の平衡状態図のそれにかなり良く一致している。ここでも焼鈍温度  $T$  は電子ビームによる加熱を含むが  $T < T_s$  である。

### 2. 3. 2 結果と考察

蒸着合金膜はランダムな方位の結晶粒 (平均結晶粒  $\sim 50\text{ nm}$ ) からなる多結晶である。写真 6 はその電子顕微鏡写真(a)、高倍率写真(c)とその回折パターン(b)を示す。回折パターンの各リングは均一強度を示し、異常強度のリングは認められない。加熱すると回折パターンの各リングはだんだんぼけて、結晶粒の成長を意味する回折リングのスポット化が起こる。写真 7 は  $629\text{ K}$  で  $75\text{ min}$  焼鈍した蒸着合金膜の結晶粒成長を示す電子顕微鏡写真である。結晶粒内で析出した平衡相  $\theta$  の粒子がしばしば観察された (写真 7)。これは蒸着したままの合金膜は均一な固溶体である証拠である。低い

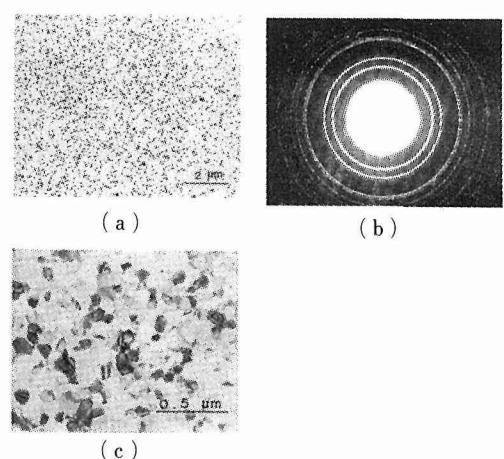


写真 6 (a) Al-Cu 合金蒸着膜の電子顕微鏡写真  
(b) (a)に相当する回折パターン  
(c) 高倍率写真

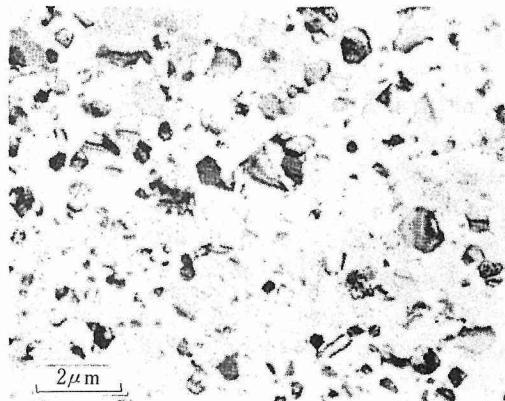


写真7 629Kで75min焼純したAl-Cu合金膜で結晶粒成長を示す電子顕微鏡写真：結晶粒内に析出した平衡相 $\theta$ が観察される。

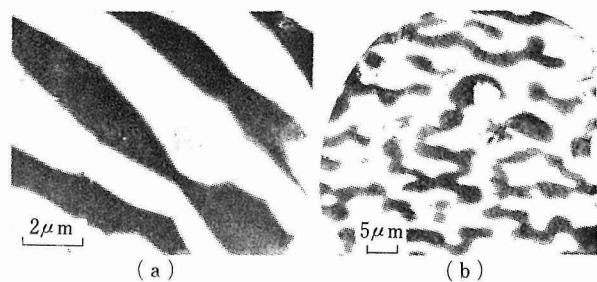


写真9 689Kで30min焼純後785Kでさらに加熱したときに観察された組織(a)、低倍率(b)。

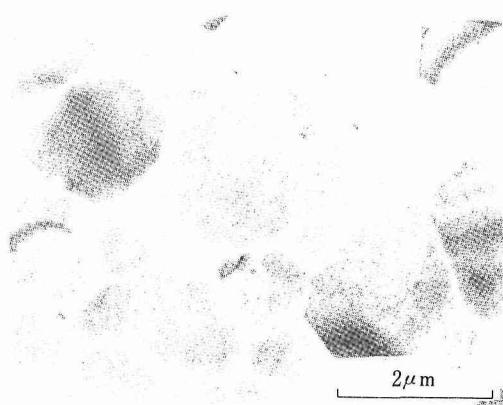


写真8 689Kで35min焼純した合金膜で異常結晶粒成長を示す電子顕微鏡写真。

温度の焼純においてもG.P.帯や中間相は観察されなかった。小さい結晶粒のAl-Cu合金蒸着膜で平衡相 $\theta$ が直接形成されることが報告されている<sup>15)</sup>。これは結晶粒微細化のために析出前駆段階に有効な空孔濃度が著しく減少しているためと思われる。結晶粒成長指數とか結晶粒成長のための活性化エネルギー等を求める試みはここではしなかった。

高温度での等温焼純は写真8に示すような異常に結晶粒を成長させた。写真8は689Kで35min焼純した合金膜における異常結晶粒成長を示す電子顕微鏡写真で

ある。結晶粒は蒸着したままの膜に比べて約30倍あるいはそれ以上に大きくなっている。写真8に相当する回折パターンはぼけたハロータイプのものでなかったが、ぼけた回折パターンを示すラメラーグラムに似た微細構造が写真9に示すように異常結晶粒成長後の加熱で観察された。合金膜は689Kで30min焼純しさらに785Kで加熱した。写真9の均一な黒いコントラストの部分は成長した結晶粒の結合によって形成した。2つのぼけたハローは(111)と(002)、(022)と(113)結晶Al反射の間に観察された。ぼけた回折パターンの回折ピークの位置は蒸着Al膜で観察されたものにはほぼ等しかった。このように、写真9はT<Tsにもかからず合金膜の溶融を表わしていると思われる。ここで観察された溶融前の異常結晶粒成長はAlのpre-melting中に結晶粒成長速度に異常があるという観察に対応している<sup>16)17)</sup>。そしてこれは溶融前の促進された拡散による理解されている。写真9のラメラーグラム組織はSn-26at%Pb共晶合金において固-液相界面近傍で観察された微細組織<sup>18)</sup>に非常に似ている。しかも蒸着Al膜では観察されなかった。このように、ラメラーグラム組織は溶融したときのsoluteの分布によると思われる。均一な黒い部分はsoluteの多いもしくは少ない領域と思われる。この点はたとえば透過電子顕微鏡によるエネルギー分析によってさらに詳細に調べる必要がある。その結果はAl-Cu合金膜の溶融現象について興味ある情報を提供してくれるであろう。

## 2.4 結語

蒸着Al膜を電子顕微鏡中 $1.33 \times 10^{-4}$ Paの真空中でAlの融点(T<sub>m</sub>=933K)より低い温度で焼純した場合の組織変化を調べた。蒸着したままのAl膜は明瞭な回折パターンを示す多結晶であるが、これを焼純する

とある遅延時間後に2つのぼけたハローパターンを示し、さらに焼鈍を続けるとスポット回折パターンを示す結晶相となる。この過程の組織変化を調べ、回折パターンのぼけの原因を種々の観点より考察した。

さらに、合金化の影響に関する情報を得るために、蒸着Al-Cu合金膜について観察した。その結果蒸着Al-Cu合金膜では溶融前に拡散の促進によって異常結晶粒成長が起こり、固相線温度近くで焼鈍するとぼけた回折パターンを示すラメラーグラムが形成された。この組織の特長は溶融時のsoluteの分布によって説明できることを示した。

### 3. マグネシウム-希土類元素合金

#### 3. 1 序

希土類元素を含むMg合金は耐熱材として注目されている。しかし、希土類元素として通常その混合物であるミッシュメタル(Ce48~55, La22~27, Nd14~17, Pr5~10, Sm2~3, Fe0.2~0.5wt%),あるいはジジム(Nd72.1, Pr27.2, La0.85, Ce0.20wt%)が用いられており、Mgの高温機械的性質に及ぼす個々の元素の影響の詳細については十分な検討がなされていない。著者らはこれまで上記混合物の主要成分とMgとの2元合金を用いて、それらの時効過程や機械的性質などに関する一連の研究を行ってきた。<sup>19~22)</sup> その結果共通した幾つかの現象が見出されたので、ここではMg-Ce合金を主体に、その高温機械的性質に及ぼすCeの影響を再結晶過程をとおして検討してみる。

#### 3. 2 実験方法

実験に用いた試料の化学組成を表4に示す。素材には99.9%以上のMgと99.9%のCeを用い、通常の溶解

とある遅延時間後に2つのぼけたハローパターンを示し、さらに焼鈍を続けるとスポット回折パターンを示す結晶相となる。この過程の組織変化を調べ、回折パターンのぼけの原因を種々の観点より考察した。

さらに、合金化の影響に関する情報を得るために、蒸着Al-Cu合金膜について観察した。その結果蒸着Al-Cu合金膜では溶融前に拡散の促進によって異常結晶粒成長が起こり、固相線温度近くで焼鈍するとぼけた回折パターンを示すラメラーグラムが形成された。この組織の特長は溶融時のsoluteの分布によって説明できることを示した。

各試料の溶体化処理材及び時効処理材は、室温で1パス1%の圧延率で一方向圧延を繰返し、加工材として試料に供した。

焼なましは300°Cまでシリコーン油浴、それ以上の温度の場合にはAr雰囲気炉で行った。硬さはビッカース微小硬さ計を用い荷重500gで測定した。光学顕微鏡観察には腐食液として6%ピクリン酸アルコール溶液100ml、冰酢酸5ml、水10mlの混合液を用いた。電顕観察用薄膜試片は窓枠法により作製した。再結晶開始温度測定の補助的手段としてX線ピンホール法を併用した。

#### 3. 3 実験結果

##### 3. 3. 1 純Mg及び溶体化処理したMg-Ce系合金の再結晶挙動

###### 3. 3. 1. 1 加工硬化曲線

純Mg及び溶体化処理したMg-Ce系合金を室温で1パス1%の圧延率で一方向圧延を繰返した場合の硬さと加工度の関係を図3に示す。図中の矢印は試料側面に肉眼的に割れが認められた点である。いずれの試料も加工初期に急激な硬化を示すが、それ以後は加工度が増すにつれて加工硬化の割合は次第に小さくなり、

表4 試料の化学組成

試 料	添 加 量 Ce (wt%)	分 析 結 果 (wt%)		
		Ce	Al	Fe
純 Mg	—	—	0.01	0.004
Mg-0.04Ce	0.05	0.04	0.01	0.002
Mg-0.09Ce	0.10	0.09	0.01	0.003
Mg-0.14Ce	0.15	0.14	0.01	0.004
Mg-0.20Ce	0.20	0.20	0.01	0.003
Mg-0.29Ce	0.30	0.29	0.01	0.003
Mg-1.30Ce	1.60	1.30	0.029	0.014
Mg-2.65Ce	3.00	2.65	0.017	0.010

法で作製した。鋳造ビレットは熱間押出しにより丸棒とした後、さらに熱間及び冷間圧延によって板材とし

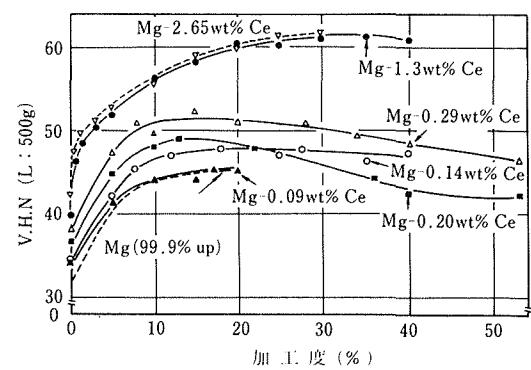


図3 純Mg及びMg-Ce系合金の加工硬化曲線；室温、圧延率1パス1%，一方向圧延、↑：割れ発生点。

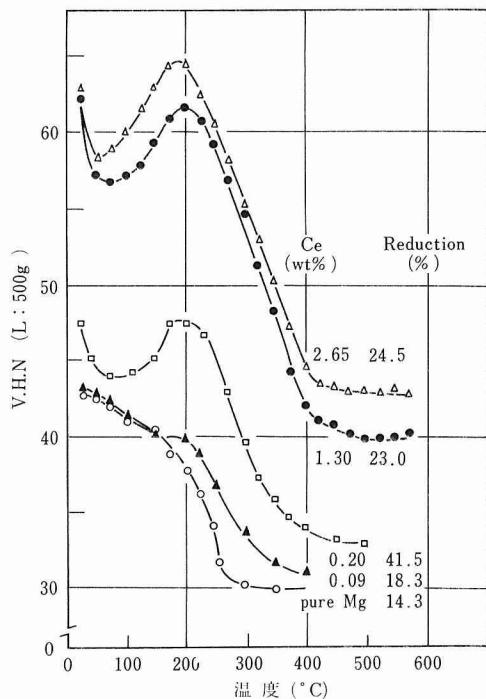


図4 加工した純Mg及びMg-Ce合金の等時加熱（各温度で1h）にともなう硬さ変化。

試料によっては負の値を示すものもある。一般の供試材は割れ発生の手前まで強加工した。

### 3.3.1.2 等時加熱

上記の条件で強圧延加工した各試料を、各試験温度で1hの等時加熱を行った。図4に等時加熱の際の硬さ変化を示す。市販の純Mgでは温度の上昇にともない硬さは単純に減少していくが、Mg-Ce系合金においては、いずれの試料も低温度側から高温度側にかけて軟化、硬化ついで急激な軟化の傾向を示す。この傾向はCe濃度が高いほど顕著に現われる。この低温度側の軟化は回復、その後の硬化は析出によるものであり、さらに高温度側の急激な軟化は後述のように1次再結晶に相当する。

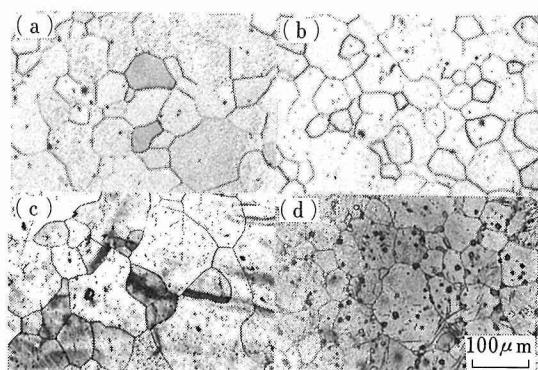


写真10 焼入材の光学顕微鏡組織

(a) 純Mg (b) Mg-0.20% Ce  
(c) Mg-1.3% Ce (d) Mg-2.65% Ce

3.3.1.3 組織変化と再結晶温度

写真10に市販純Mg及び溶体化処理したMg-Ce系合金の光学顕微鏡組織を示す。この合金系の結晶粒度はCe濃度にほとんど依存しない。Mgに対するCeの最大固溶度は590°Cで1.6wt%とされている<sup>24)</sup>。写真10(d)に示すMg-2.65wt%Ce合金の粒界及び粒内にみられる白い粒状物は過剰のCeによる平衡相 $\beta$ である。

写真11はMg-0.09wt%Ce合金の加工状態から再結晶温度

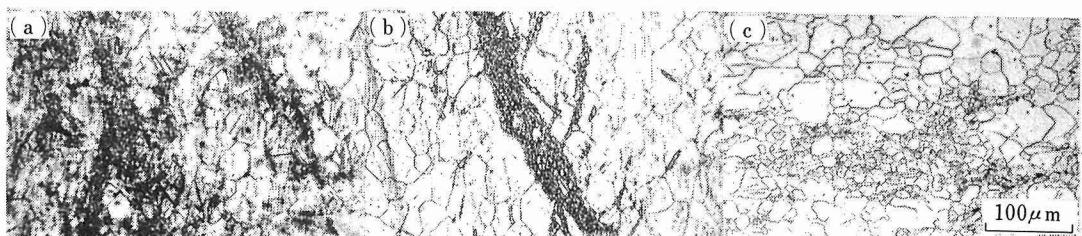


写真11 加工したMg-0.09wt%Ce合金の等時加熱（各温度で1h）にともなう組織変化。

(a) 溶体化処理後、室温で18.5%の圧延  
(b) 160°Cで焼なまし  
(c) 250°Cで焼なまし

晶への過程における組織変化の一例を示すものである。加工組織にはレンズ状の変形双晶、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶、と黒く帶状に伸びている圧縮変形帶(compression band)<sup>25)</sup>、が認められる。破断寸前まで強圧延加工をした試料の圧縮変形帶はCe濃度0.2wt%まで濃度の増加とともにその領域を増大するが、濃度が0.2wt%を越えると逆に減小する傾向を示す。

再結晶粒が観察され始めるのはいずれの試料も双晶あるいは圧縮変形帶の領域である。温度の上昇とともに圧縮変形帶の部分は、例えば写真2(b)に示すように微細な再結晶粒で占められるようになるが、圧縮変形帶以外の領域では加工組織をとどめ一種の混粒組織を呈する。このような状態は、組成あるいは加工履歴などによって多少の差異はあるが、ある温度範囲にわたっており、例えばCe濃度0.2wt%以下の試料では、後程述べる再結晶開始温度から300°C近くにまでおよんでいる。圧縮変形帶以外の領域の再結晶粒は、圧縮変形帶内部の再結晶粒のそれに比較して粗い。その後、いずれの試料も、わずかの温度上昇によって、試料全体がほぼ均一な結晶粒で占められるようになる。

同一組成でも内部の状態には局部的な違いがあり再結晶粒の現われる温度が異なるので、再結晶温度は比較の意味しかもないが、組織観察とX線ビンホール法の併用によって求めた再結晶温度は、純Mgで約75°C、Ceを0.04, 0.09, 0.14, 0.20, 0.29, 1.30及び2.65wt%含む合金でそれぞれ100, 150, 175, 200, 225, 300及び300°Cであった。圧縮変形帶の部分がはつきりと区別できる低濃度合金におけるその部分の再

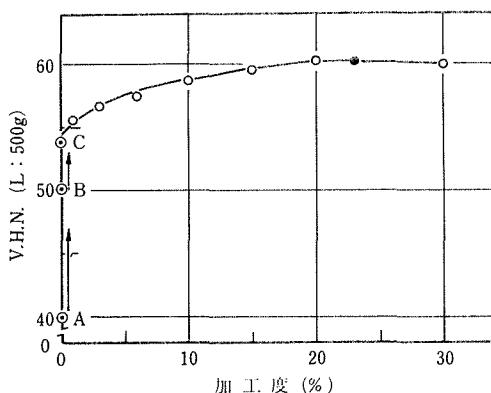


図5 析出処理したMg-1.3wt% Ce合金の加工硬化曲線：室温、圧延率1パス1%，一方向圧延、A：溶体化処理後→B：3%冷間圧延後→C：250°Cで1h時効処理後、●割れ発生点。

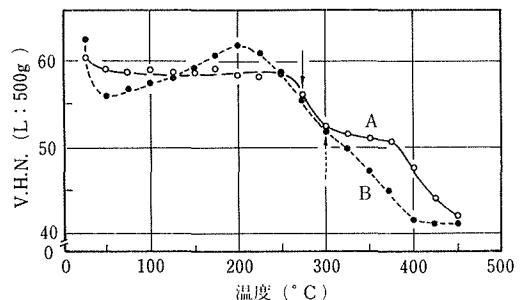


図6 加工したMg-1.3wt% Ce合金の等時加熱(各温度で1h)にともなう硬さ変化。

曲線A：析出処理後20%冷間圧延した試料について  
曲線B：溶体化処理後23%冷間圧延した試料について

結晶温度は、0.04wt% Ce合金で75°C、0.09wt% Ce合金で100°Cであった。本系合金の再結晶温度は最大固溶限内の範囲でCe濃度の増加とともに高くなっていることがわかる。

なお、再結晶途中の段階での一種の混晶組織を呈するような熱処理を与えた場合には、その後の加工などの際種々の欠陥導入の原因となりうると考えられるから、実際操業上注意を要する。

### 3.3.2 析出処理したMg-1.3wt%Ce合金の再結晶挙動

#### 3.3.2.1 加工硬化曲線

図5は、最大硬さが得られるような状態に時効処理したMg-1.3wt% Ce合金の加工硬化曲線を示したものである。

析出処理後の硬化量は、加工初期の段階で、わずかに増大し、ほぼ20%以上で、硬さの変化はほとんどなくなり、加工度23%程度で、試料側面に肉眼的な割れが認められた。

#### 3.3.2.2 等時加熱

図6は、析出処理したMg-1.3wt% Ce合金を20%冷間圧延した後、各温度で1hの等時加熱を行った場合の硬さ変化曲線を示したものである。なお、比較のため、図4より、同一組成であるMg-1.3wt% Ce合金の結果も付記した。

析出処理材の等時加熱にともなう低温側のわずかな軟化は、回復に相当するものと思われる。急激な軟化を始める温度は、溶体化処理材のそれより高温側であるが、再結晶開始温度は溶体化処理材の300°Cに対し、析出処理材のそれは、ほぼ275°Cで若干低く測定されたが、わずかな温度差であり、この点に関して厳密な論議は出来ない。



写真12 析出処理後加工したMg-1.3wt% Ce合金の等時加熱（各温度で1h）にともなう組織変化。  
(a) 20%冷間圧延, (b)300°Cで焼なまし, (c) 450°Cで焼なまし。

急激な軟化の過程において、ほぼ300~375°Cにかけて、硬さの減少率が小さくなる領域があり、2段階の変化を示している。析出処理材の第1段目の硬さの減少曲線は、溶体化処理材のそれとほとんど変わらないが、第2段目は溶体化処理材の場合より高温側であり、前時効の効果が明瞭に現われている。

### 3.3.2.3 等時加熱にともなう組織変化

写真12(a), (b)および(c)は、析出処理したMg-1.3wt% Ce合金をそれぞれ、室温で20%圧延加工したもの、300°Cで1h焼なましをしたものおよび450°Cで1h焼なましをした各試料の光学顕微鏡組織を示したものである。

写真12(a)には、レンズ状の変形双晶の他に、黒い帯状の圧縮変形帯が認められる。(b)は図6の第1段目で硬さが停滯し始める箇所に相当し、双晶あるいは圧縮変形帯の部分に再結晶粒が認められるが、なお加工組

織をとどめている。また、粒内の黒い点状に見られる微細な析出物は前時効によって析出したものである。(c)は、図6の第2段目の終了点近くに相当する組織であり、基地は再結晶粒で占められている。析出物は(b)の微細な析出物に比較して著しく成長している。

### 3.3.2.4 等温焼なまし

図7は析出処理したMg-1.3wt% Ce合金を20%冷間圧延した後、200, 230及び245°Cの各温度で等温焼なましを行った場合の硬さ変化を示す。図7の終点近傍の硬さは図6の第1段目の終了点のそれに近く、この段階での組織は写真12(b)のそれで代表される。図7は1次再結晶の過程とみなしうる。各焼なまし温度で終点における状態は同じになっているものとし、また、

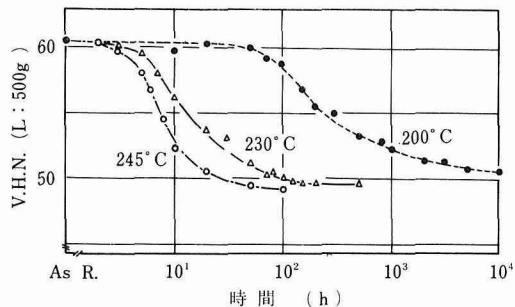


図7 析出処理後加工したMg-1.3wt% Ce合金の等温焼なましにともなう硬さ変化。  
供試料は溶体化処理後3%冷間圧延し、250°Cで1hの時効をした後20%の冷間圧延を施したものである。

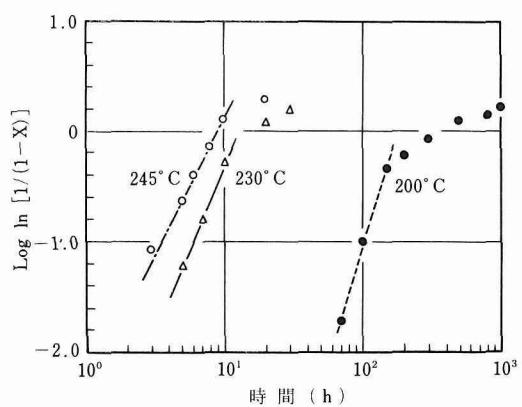


図8 図7に示した等温焼なまし曲線を $\log \ln[1/(1-X)] - \log t$ の関係に整理したもの。  
再結晶初期の段階における時間指数、K, はいずれもほぼ3と見なされる。

硬さ変化の割合が1次再結晶粒の占める割合に比例していると仮定すると、等温焼なましの時間  $t$  における再結晶体積率  $X$  は一般に次式によって示される。<sup>26)</sup>

$$X = 1 - \exp [-Bt^K] \quad (1)$$

ここで、  $B$  および  $K$  は定数であり、  $K$  は時間指数 (time exponent) と呼ばれる。

上述の仮定より、再結晶体積率、  $X$ 、は次式にもとづくものとする。

$$X = (H_0 - H_t) / (H_0 - H_f) \quad (2)$$

ここで、  $H_0$ 、  $H_t$  および  $H_f$  はそれぞれ、加工後、  $t$  hr 焼なまし後および焼なまし温度における当該反応の終了状態における硬さである。

式(1)および(2)より、  $\log \ln [1/(1-X)]$  と  $\log t$  との関係に図7の変化曲線を整理してプロットすることにより、図8に示す結果が得られた。

図8より等温焼なまし曲線は、すべて折線で示され、再結晶初期の段階において、その勾配より求めた時間指數、  $K$ 、の値は、ほぼ3であった。

### 3.4 考察

#### 3.4.1 加工組織

加工組織は再結晶過程を支配する要因の1つである。最密六方晶に属するMg 及びその合金の低温における変形機構として、まず底面すべり  $(0001) <11\bar{2}0>$ 、<sup>27)</sup> あるいは変形双晶、  $\{10\bar{1}2\} <10\bar{1}1>$ 、があげられる。加工度が増してくると、内部応力の増加にともなって非底面すべり  $\{10\bar{1}0\} <11\bar{2}0>$ 、<sup>28)</sup>  $\{10\bar{1}1\} <11\bar{2}0>$ 、屈曲<sup>29)</sup> あるいは圧縮変形帯を生じ、やがて破断する。本系合金の強圧延加工材については、光学顕微鏡による組織観察の結果にも示したように、試料全体が一様な変形をしているのではなく、局部的には不均一な変形をしている。ことに、圧縮変形帯は強圧加工した場合に現われやすいものであるが、これは加工性を支配する重要な変形機構の1つでもあり<sup>23)</sup>、その生成機構については、Mg 単結晶のc軸圧縮に関連させて検討されている<sup>25,30)</sup>。現象的には双晶あるいは圧縮変形帯の生成は、加工による局部的な内部応力の緩和機構として発生するものと考えられる。薄膜透過電顕観察により、双晶あるいは圧縮変形帯の領域とその周辺の転位密度は、他の領域に比較して高いことを見い出している。

#### 3.4.2 再結晶過程

再結晶過程の追跡は、薄膜透過電顕観察によって、おもに、溶体化処理したMg-1.3wt%Ce合金を用いて行った。

写真13(a) および(b)は、30%程度室温で圧延した後、250°C および350°C でそれぞれ、1 h の焼なましを行つ

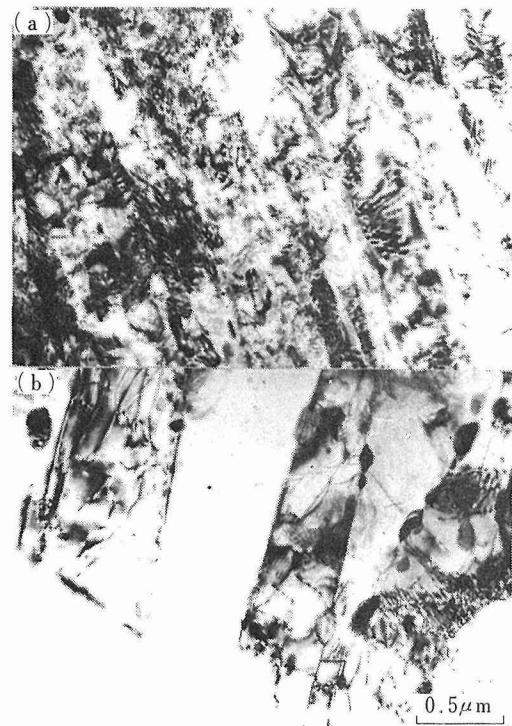


写真13 Mg-1.3wt%Ce合金の溶体化処理材を室温で30%圧延した後、250°C (a)および350°C (b)でそれぞれ1h焼なましを行った後の薄膜透過電顕観察組織。  
(a) 圧縮変形帯の領域における転位の回復の状態。  
(b) (1012)双晶内の転位網と再結晶粒が一部観察される状態。

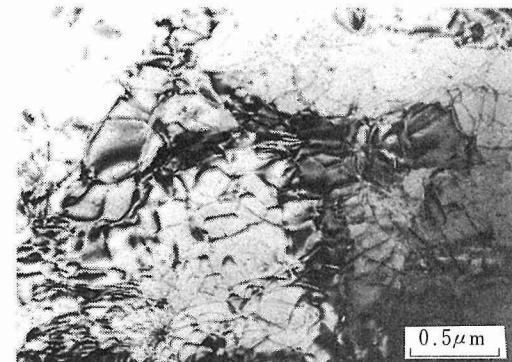
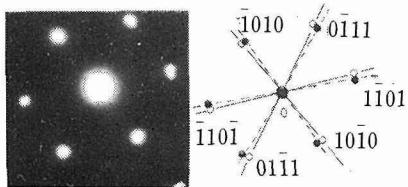
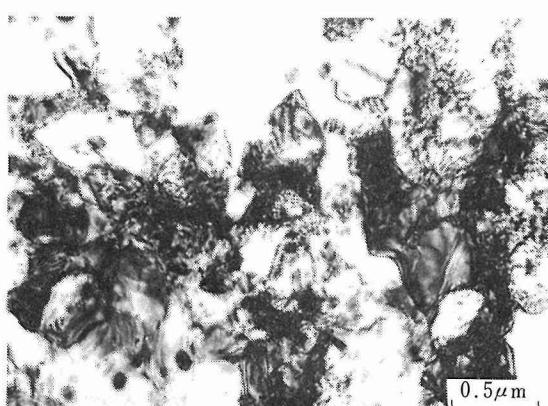


写真14 Mg-1.3wt%Ce合金の溶体化処理材を室温で30%圧延した後、325°Cで30min焼なましを行った後の薄膜透過電顕観察組織。ポリゴン化の状態を示す。



Foil normal:  $[\bar{1}2\bar{1}3]$ , Matrix: —  
Subgrain: -----

写真15 Mg-1.3wt% Ce合金の溶体化処理材を室温で30%圧延した後、350°Cで1h焼なましを行った後の薄膜透過電顕観察組織。

組織中央部における回折像を示したが、基地とサブグレインとは数度の回転をしている。

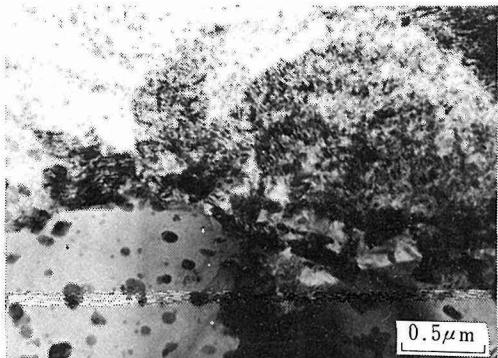


写真16 Mg-1.3wt% Ce合金の溶体化処理材を室温で30%圧延した後、475°Cで30min焼なましを行った後の薄膜透過電顕観察組織。再結晶粒が加工ひずみを残す粒を食って成長している。再結晶粒内には成長した安定相、 $\beta$ が認められる。

た組織である。(a)は圧縮変形帶の部分における転位の回復が始まっている状態、(b)は(1012)双晶内部に転位網と、一部再結晶粒が認められる状態を示したものである。

写真14、15および16は、30%程度室温で圧延した後、それぞれ、325°Cで30min、350°Cで1hおよび475°Cで30min焼なましをした基地の部分の状態を示したものである。

写真14には、比較的大きな転位網が観察され、その一部が亜結晶粒となることを示唆している。写真15には、亜結晶粒が認められるが、その内部は転位網で占められている。やがてこの転位網も亜粒界に吸収されて再結晶粒になるものと思われる。また、写真中央部の亜結晶粒と基地との領域にまたがる回折像も示したが、亜結晶粒の方向は、電子線回折の精度内で、基地の方位に対して、数度の回転をしていると解釈したが、この場合、小傾角の亜粒界で囲われていると見なしてよい。写真16は一部再結晶した粒の粒界が、その曲率の中心から遠ざかる方向に、加工ひずみを残した結晶粒を食って成長する状態を示しており、Orowan<sup>31)</sup>の提案した転位の張力あるいは粒界の界面エネルギーによって成長する過程に相当しているものと考えられる。また、再結晶粒内には粒状の粗大な析出物が認められる。これは転位線上に析出した微細な析出物が、再結晶の段階で凝集し粗大化したものと思われる。この析出物は安定相、 $\beta$ である。

再結晶核の生成機構には、加熱の際核が新たに生まれると考える熱のゆらぎ説と、再結晶となるべき局部的な箇所が潜在すると考える2つの流れがある。本系合金の場合、上述のいずれが支配的であるか、明らかではないが、マグネシウムおよびその合金の多くで、再結晶集合組織をもつという報告<sup>32)</sup>があり、また組織観察の結果から、熱のゆらぎによるとは考えにくく、むしろ再結晶核となるべき潜在的な箇所が存在すると考えた方が妥当であろう。

回復の過程には、核形成の過程も含まれるが、加工によって導入された異符号転位の合体消滅あるいは上昇運動、再配列による転位網の形成およびポリゴン化、亜粒界の形成など、そして1次再結晶の過程においては、亜粒界の消滅あるいは大傾角化、亜結晶粒への発達とその合体成長など<sup>33)~35)</sup>がそれに相当すると考えられる。本系合金については、回復と1次再結晶が連続した過程で生じているように見うけられた。

析出処理したMg-1.3wt% Ce合金の等温焼なまし曲線は図6の第1段目に相当し、それをJohnson-Mehl

の式にもとづいて解析した結果を図8に示したが、求められた時間指数、 $K$ 、の値は、その初期の段階で、ほぼ3であった。多結晶体で、再結晶核の形成される場所として、結晶粒内、結晶界面、結晶粒の稜あるいは角隅があげられ、それぞれの場合で再結晶の進行過程が異なるとされている<sup>36)</sup>。Avrami<sup>37)</sup>によると、 $3 \leq K \leq 4$ では3次元成長に相当するといわれ、組織観察の結果ともよく対応する。再結晶の反応の進行とともに、 $K$ の値は小さくなるが、Vandermeer等<sup>38)</sup>はアルミニウムについて同様の傾向を見出し、再結晶核の成長速度が、時間の函数として変るとしている。本系合金の場合も焼なましの長時間側で、変形した基地の回復などにともなってひずみエネルギーが減少するための減速効果と思われるが、その詳細は明らかではない。

図6に示した析出処理材の1次再結晶の過程が2段階に変化する。その第1段目は、溶体化処理材のもつ析出による硬化がないだけで、再結晶温度など、見掛上、再結晶の過程は変わらないようである。その第2段目が溶体化処理材の軟化曲線より高温側に移行する原因として、基地中に存在する析出物が、溶体化処理材の焼なましにともなって析出するそれより熱的に安定であるため、析出物による硬化と、それによって加工ひずみを高温までとどめる結果ではないかと思われる。このような見地からすれば、第2段目の急激な軟化の開始点は、その析出物の凝集粗大化が始まる温度に相当しているように思われる。

最大固溶限度以下のCeを含む合金ではCe添加量の増加とともに再結晶温度が高くなることを前述した。Ceが回復及び再結晶を阻止し耐熱性を向上させる原因の一つとして、転位線、亜粒界あるいは粒界などに優先析出して、転位の易動度、亜粒界の移動などを妨げる効果があげられよう。一方、基地中には熱平衡に存在しうるCe原子が固溶している。本系合金の場合、転位とCe原子との弾性的相互作用は強いから<sup>21)</sup>、転位線上への溶質原子の偏析が考えられる。Mg中のCeの拡散速度<sup>39)</sup>は550°C以下でMgの自己拡散<sup>40)</sup>のそれより遅いから、固着したCeの雰囲気を引きずって移動する転位の易動度を低下させることになり、再結晶温度を高め耐熱性を向上させる一因となっているものと考えられる。

### 3.5 結語

多結晶Mgの高温機械的性質に及ぼす希土類元素の影響を調べた。特に再結晶過程を調べることによりMgの高温機械的性質に及ぼすCeの役割を検討し、下

記の点を明らかにした。

1) 再結晶開始温度は最大固溶限以内でCe濃度の増加とともに高くなる。

2) 圧縮変形領域ではそれ以外の領域におけるよりも低い温度で再結晶粒が現われる。基地の領域に生じた再結晶粒の大きさは、圧縮変形領域に現われるそれより大きい。試料全体がほぼ均一な再結晶粒で占められるようになるのはさらに高温側においてである。

3) 最終加工前に析出処理したMg-1.3wt%Ce合金の等時加熱にともなう硬さ変化曲線は、一次再結晶の段階で2段の変化を示す。溶体化処理材は1段の変化を示す。析出処理材での1段目の変化は溶体化処理材の軟化曲線に沿っているが、2段目の変化は高温側で起る。等温焼なましの際の軟化曲線は上述の1段目の変化に対応するものである。この軟化曲線をJohnson-Mehlの式に基づいて解析し、再結晶の初期段階で時間指数Kの値として3を得た。

4) CeがMgの再結晶温度を高め高温機械的性質を向上させる主な原因として、転位線、亜粒界、粒界などに析出した析出物によるピンニング効果、固溶Ce原子の転位線上の偏析による転位の易動度の低下などが考えられる。

### 参考文献

- 1) H. Boller, H. Nowotny und A. Wittmann: Monatshefte für Chemie, 91 (1960) 1174.
- 2) A. E. Dwight, J. W. Downey and R. A. Conner: Acta Cryst., 14 (1961) 75.
- 3) K. Schubert, T. R. Anantharaman, H. O. K. Ata, H. G. Meissner, M. Pötzschke, W. Rossteutscher und E. Stoltz: Naturwissenschaften, 47 (1960) 512.
- 4) B. B. Rath, G. P. Mohanty and L. F. Mondolfo: J. Inst. Metals, 89 (1960-61) 248.
- 5) N. Ryum: J. Mat. Sci., 10 (1975) 2075.
- 6) W. B. Pennenbaker: J. Appl. Phys., 40 (1969) 394.
- 7) F. M. D'Heurle, L. Berenbaum and R. Rosenberg: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968) 502.
- 8) M. F. Straumanis and T. Fujima: Act. Met., 8 (1960) 56.
- 9) N. S. Gingrich: Rev. Mod. Phys., 15 (1943) 90.
- 10) M. Takagi: J. Phys. Soc. Japan, 9 (1954) 359.
- 11) S. Dobinsky: Phil. Mag., 23 (1937) 397.
- 12) G. D. Preston and L. L. Bircumshaw: Phil. Mag., 22 (1936) 655.

- 13) H. A. Davies and J. B. Hull: *J. Mater. Sci.*, 9 (1974) 707.
- 14) L. Holland: *Vacuum Deposition of Thin Films*, Wiley, New York (1956)
- 15) B. Cantor and R. W. Cahn: *J. Mater. Sci.*, 11 (1976) 1066.
- 16) J. K. Kristensen and R. M. J. Cotterill: *Phil. Mag.*, 36 (1977) 437.
- 17) R. M. J. Cotterill and J. K. Kristensen: *ibid.*, 36 (1977) 453.
- 18) H. E. Cline: *Trans. AIME*, 239 (1967) 1489.
- 19) 大森悟郎, 松尾 茂, 麻田 宏: *軽金属*, 20 (1970) 490.
- 20) 大森悟郎, 松尾 茂, 麻田 宏: *金属学会誌*, 36 (1972) 1002.
- 21) 大森悟郎, 松尾 茂, 麻田 宏: *金属学会誌*, 37 (1973) 677.
- 22) 大森悟郎, 松尾 茂: *金属学会誌*, 39 (1975) 444.
- 23) 大森悟郎, 松尾 茂, 麻田 宏: *軽金属*, 17 (1967) 34.
- 24) J. L. Haughton and T. H. Schofield: *J. Inst. Metals*, 60 (1937) 339.
- 25) H. Yoshinaga, T. Obara and S. Morozumi: *Material Science and Eng.*, 12 (1973) 255.
- 26) W. A. Johnson and R. F. Mehl: *Trans. AIME*, 135 (1939) 416.
- 27) E. Schmid and W. Boas: "Plasticity of Crystals", Hughes and Co., London, (1950) 148.
- 28) R. E. Reed-Hill and W. D. Robertson: *Trans. AIME*, 209 (1957) 496.
- 29) H. Yoshinaga and R. Horiuchi: *Trans. Japan Inst. Metals*, 3 (1962) 220.
- 30) 大森悟郎: *軽金属*, 26 (1976) 336.
- 31) E. Orowan: *Dislocation in Metals*, 3 (1954) 69.
- 32) C. S. Roberts: "Magnesium and Its Alloys," John Wiley and Sons Inc., (1960) 182.
- 33) H. Hu: *Trans. Met. Soc. AIME*, 224 (1962) 72.
- 34) H. Fujita: *J. Phys. Soc. Japan*, 16 (1961) 397.
- 35) J. C. M. Li: *J. Appl. Phys.*, 33 (1962) 2958.
- 36) J. W. Chan: *Acta Met.*, 4 (1956) 449.
- 37) M. Avrami: *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1103; 8 (1940) 212; 9 (1941) 177.
- 38) P. A. Vandermeer and P. Gordon: "Recovery and Recrystallization of Metals," Interscience Publishers, (1963) 211.
- 39) K. Lal: *Commis. Energ. At. Report*, (1966), Rep. No. CEA-R3136.
- 40) P. G. Shewmon and F. N. Rhines: *Trans. AIME*, 200 (1954) 1021.

## 研究発表

(口頭)

融点近傍の焼純中における蒸着Al膜の構造不安定  
平田俊也

金属学会、昭和52年10月

加工熱処理した7NO1合金の機械的性質と破壊挙動  
金子純一, 青木頭一郎, 林 雅士, 松尾 茂  
軽金属学会, 昭和52年11月  
(誌上)多結晶マグネシウムの冷間加工性に及ぼすランタンおよび  
セリウム添加の影響  
大森悟郎

軽金属, 26 (1976) 336.

"AZ31マグネシウム合金押出し材の性質測定"  
諸住正太郎, 大森悟郎  
マグネシウム, 6 (1977) 1."Structural Changes during Annealing Vacuum-Evaporated Thin Aluminium Films at Temperatures near the Thermodynamic Melting Point"  
T. Hirata

phys. stat. sol. (a), 48 (1978) 451.

"Mechanical Properties of Extruded and welded Magnesium Alloy AZ31"  
G. Omori and S. Morozumi

Trans. NRIM, 20 (1978) 150.

"Mg-Zn-Zr合金押出し材の機械的性質測定"  
諸住正太郎, 大森悟郎他マグネシウム委員  
軽金属, 28 (1978) 150."Abnormal Grain Growth before the Melting Transition and Subsequent Structural Change of Vacuum-Deposited Al-Cu Alloy Thin Films"  
T. Hirata

Trans. NRIM, 21 (1979) 40.

"航空機用Mg-Zn-Zr合金製鍛造車輢の実体試験報告"  
諸住正太郎, 大森悟郎 他マグネシウム委員  
マグネシウム, 8 (1979) 1."A Fundamental study on Magnesium-Rare Earth Alloys (mainly on those with lanthanum and cerium)"  
G. Omori

Trans. NRIM, 21 (1979) 192.

# 金属－ガス反応の物理化学的研究

一般研究

金属化学研究部

宇田雅広, 中村恵吉, 大野 悟, 檀 武弘

昭和51年度～昭和53年度

## 要 約

金属材料中のガス成分（水素、窒素、酸素など）は金属中の存在状態によって、金属の性質に大きな影響を与え、材質の性能向上に寄与したり、反対に材質劣化の原因となったりもする。したがって金属に対するガスの溶解、放出挙動を正確に把握することは極めて重要である。本研究では「金属－ガス」反応を二つの系、すなわち、(i)「溶融金属－ガス」、(ii)「固体金属－ガス」反応に分けて研究した。

### (1) 「溶融金属－ガス」反応

溶融ニッケルに対する窒素溶解量をレビューション溶解法とアーク溶解法によって求めた。その結果アーク溶解法が約41倍も大きい窒素溶解量となることが判明した。

これはアーク中で窒素ガスが解離し、原子状となつたため、金属に対して活性となつたことによる。ニッケル溶接金属の窒素による気孔生成をガス溶解量の観点より解析した。また窒素に対してニッケルと似た反応をする鉄について、とくに減圧状態における溶鉄からの窒素放出による気孔生成について解明した。窒素を含む溶鉄の凝固過程で発生する気孔は溶鉄中の窒素濃度と雰囲気圧力との間に密接な関係があることを見出した。すなわち、気孔生成に必要な溶鉄中の窒素濃度は、凝固時の雰囲気圧力の低下とともに、その圧力の平方根に比例して減少するが、雰囲気圧10torr以下では圧力に無関係となり、一定値（約40ppmN）となった。

### (2) 「固体金属－ガス」反応

Va族金属（Nb, Ta）の水素反応速度を改善するため、PdまたはNiをイオンプレーティングする方法を採用しプレーティングの最適条件を求めた。また、プレーティングの際のアルゴン圧、投入電圧等の条件を変えた場合の皮膜の構造と水素吸収放出に関連した活性の低下などの問題についても検討を加えた。さらに、金属皮膜のある場合の水素吸収速度についても理論的に検討を加え、皮膜、基板の水素溶解度、水素拡散係数によって吸収速度がどのように影響されるか明らかにした。また実験結果との比較も行ない、計算結果とよい一致を示すことを明らかにした。

## 1. 緒 言

金属材料中のガス成分（水素H<sub>2</sub>、窒素N<sub>2</sub>、酸素O<sub>2</sub>など）はたとえ、微量であっても、材質に極めて大きな影響を与えるものであり、金属中のガスの存在状態および「金属－ガス」の組合によっては有益であったり有害であったりする。例えば鋼中の水素は白点、水素ぜい化、遅れ破壊、窒素は焼入時効、歪み時効、酸素は低温ぜい性などの機械的性質の劣化現象と密接

な関係がある。

一方鋼中に窒素との親和力の大きい元素(Al, Nb, Ti, B, など)を添加することによって、窒素を窒化物(AlN, NbN, TiN, BN...)として析出させ、鋼の靭性改善に利用されたり、またオーステナイトフォマーである窒素をステンレス鋼に多量に固溶させることによって耐蝕性を高めたり、高価なNiを節減する経済的効果をも有している。

窒化処理などで金属表面を硬化させ、耐摩耗、耐疲

労強度の向上が行われている。

金属中に  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  などの二原子分子ガスが溶解するとき、これらガスは金属表面で解離し原子状となって侵入するため、金属のガス溶解量（一定温度）はガス分圧の平方根に比例する（Sievert の法則）。さらにガス溶解量は、吸熱反応であれば温度上昇とともに増大し、発熱反応であれば温度上昇とともに減少する、融点ではいづれの場合も固相よりも液相の方が多量のガスを溶解する。水素ガスと金属の溶解反応を例にとると、発熱反応にあづかる系としては周期律表の  $I_a$ ～ $V_a$  族に属する元素で  $K$ ,  $Ca$ ,  $La$ ,  $Ti$ ,  $Nb$  …などがあり水素との親和力が極めて強く、水素溶解度が大きく、水素化合物を作る。

吸熱反応にあづかる系としては  $VI_a$ ,  $VII_a$ ,  $VIII$ ,  $I_b$  族に属する元素で  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Cu$  …などがあり、水素との親和力は弱く、したがって水素溶解度も小さく、水素化合物を生成することはない。

上述のように「金属一ガス」の組合せによって、金属へのガス溶解、放出および金属・ガス化合物の生成などの平衡論的および速度論的状態がそれぞれ異ったものとなる。このような観点から発熱反応にあづかる系の場合には金属に対するガス溶解量が大で、温度低下とともにガス溶解量が増大することから、「固体金属一ガス」反応を、反対に吸熱反応にあづかる系の場合には「溶融金属一ガス」反応をそれぞれの研究対象とした。本研究の特色は以下の通りである。

#### (i) 溶融金属におけるガス反応について

溶融鉄合金と水素、窒素、酸素などの分子状ガスとの平衡論的研究は極めて多いが速度論的研究は少ない。またこれらガスがアークプラズマなどで原子状に解離し活性化された場合の取扱いは極めて少なく、従来の平衡論的取扱いが出来なくなるにもかかわらず、現状では平衡論的見方をするものが多い。本研究では周期律表の  $V_a$  族（鉄、ニッケル…）金属と窒素との反応を平衡論的研究と対比しながら、非活性および活性化された窒素ガスと溶融金属との溶解、放出反応に伴う現象の解析を行った。

#### (ii) 固体金属におけるガス反応について

従来の研究は平衡論的研究に主眼がおされていた。例えば本研究テーマの対象となっている「 $V_a$  族金属一水素」についても平衡論的見地からの研究が圧倒的に多く、反面速度論的見地からの研究は少なく、問題も多い。これらの問題は主として表面反応の役割につい

てはっきりした認識を持っていないことから来るものと思われる。

## 2. 溶融金属一ガス反応

### 2. 1 Ni-N系

純ニッケルの窒素溶解度はきわめて小さく<sup>1)</sup>、温度上昇とともにわずか増加する。温度係数は 1.8～ $2.0 \times 10^{-6}$  wt% N/°C で、1600°C～2000°C における溶融ニッケルの窒素溶解度<sup>2), 3)</sup>は 13～20 ppm ときわめて小さい。しかしながら雰囲気の窒素をアーク熱で解離させ、原子状窒素にした場合には溶融ニッケルに対する窒素溶解挙動は一変してしまう。

純ニッケル板 (Ni: >99.5, C: 0.010, O: 0.0026, N: 0.0005) に各種窒素濃度の  $N_2$ -Ar 混合ガスをシールドガスとする TIG ビードオンプレート溶接を行った。図 1 にニッケル溶接金属窒素含量とシールドガス中の窒素分圧との関係（実線）を示す。なお図中的一点鎖線は 2000°C における平衡論的窒素溶解量<sup>3)</sup>である。図 1 に見られるように、アーク溶接時におけるニッケル溶接金属の窒素含量は、同一雰囲気窒素分圧の平衡論的窒素溶解量よりも約 41 倍も大きい値となった。アークを用いて窒素ガスを活性化した場合には、0.01%  $N_2$  アーク雰囲気と 100%  $N_2$  の非アーク雰囲気とが同じ窒素溶解量 (18.8 ppm N) を与えることになる。すなわちアークによって、雰囲気窒素ガスの溶解能力が 1 万倍に増加したとも云える。また、雰囲気の窒素濃度が約 0.06% 以上の領域では、雰囲気窒素濃度に関係なく溶接金属の窒素含量はほぼ一定の値 (約 45 ppm N) となる。これと類似の現象が Fe-N 系のアーク溶解のときにもみられ<sup>4)</sup>、両者とも同一の窒素溶解機構で説明さ

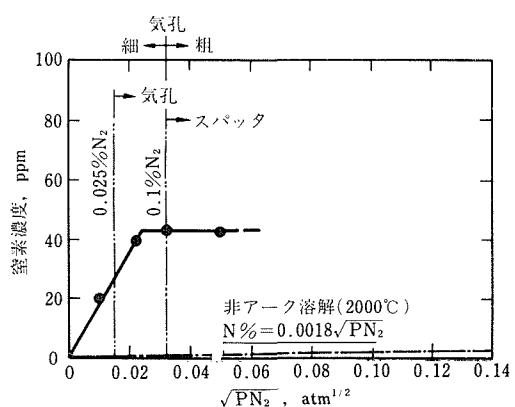


図 1 アーク溶解およびリビテーション溶解した場合の、溶融ニッケル中の窒素溶解量。

れる。すなわちアーク直下では雰囲気中の原子状窒素は溶融ニッケルへ激しく溶解し、溶融ニッケルの窒素濃度を増加させる。しかし逃散速度は溶解窒素の濃度が増加するにつれて増大するから、ある濃度で溶解と逃散の均合が達成された一種の定常状態濃度となる。しかし一気圧の窒素分圧に相当する濃度以上になると窒素の逃散機構が変化し、溶融ニッケル表面で沸騰に似た現象がおこり、ニッケル中の窒素濃度が窒素分圧と関係なく一定となるものと考えられる。

写真1に種々の窒素雰囲気濃度のもとで純ニッケル板(板厚6mm)をアーク溶接(アーク電流:180A、電圧:13~24V、溶接速度:25cm/min)した場合の気孔発生状態のX線透過写真を示す。写真にみられるように、ニッケル溶接金属の気孔生成におよぼす窒素の影響は極めて顕著であり、シールドガス中にわずか0.025%程度の窒素が存在してもその溶接金属中に球状の気孔が多数発生している。気孔の発生傾向はシールドガス中の窒素濃度の増加とともに増大するが、約0.25%N<sub>2</sub>-Ar以上の雰囲気ではほぼ同様の発生状況を示した。また0.1%N<sub>2</sub>-Ar以上の雰囲気から、溶接時に溶融ニッケルからニッケル微粒子の放出(スパッタ発生)現象が観察され、雰囲気窒素濃度の増加とともにスパッタ発生数は増大する傾向を示した。

一方、気相窒素を活性化させないような一般の方法(高周波溶解、レビテーション溶解法など)で、純ニッケルを各種窒素雰囲気中で溶融した場合には、上記の現象は全くみられない。例えば100%N<sub>2</sub>雰囲気中で純ニッケルをレビテーション溶解(2000°C)し、銅モールドに鋳込んだ凝固試料中には、気孔の発生は認められなかった。Ni-N系の平衡論的なガス溶解度曲線が示すように、分子状窒素ガスと溶融ニッケルの反応はきわめて不活性であり、窒素による気孔生成を生じない系と云えよう。このように、雰囲気ガスの活性化の有無は溶融金属へのガス溶解、放出挙動にきわめて大きな影響を与えるものである。

アーク溶接における窒素の著しい気孔生成傾向は、図1に示すように、溶融ニッケルの平衡論的窒素溶解量が極めて小さい(2000°C, P<sub>N2</sub>=1atmにおいて18.8ppm N)ために、アーク気相から溶融池へ急速に溶解した窒素が容易に過飽和溶解量に達するためと考えられる。

## 2. 2 Fe-N系

純鉄に対する窒素溶解度はニッケル程小さくはないが、比較的小さい系である。溶融鉄(1600~2000°C)の窒素溶解度は430~500ppm程度である。Fe-N系の平

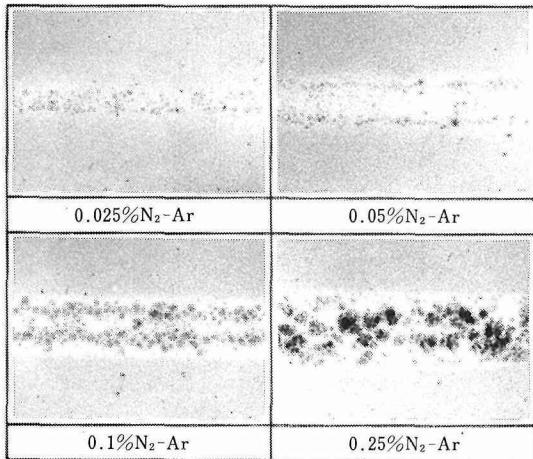


写真1 各種窒素雰囲気中で溶接したニッケル溶接金属の気孔

衡論的測定値は極めて多く<sup>5~11)</sup>、確立された系と云えよう。このように純鉄はニッケルよりも25~30倍もの窒素溶解量を有することができ、溶鉄の冷却過程で窒素が放出され、気孔を生じる可能性があると考えられるが、系統的研究は見当らない。一方、雰囲気窒素ガスがアークプラズマなどで活性化されると、Ni-N系の場合と同じように平衡論的ガス溶解挙動を示さなくなる。窒素溶解量は溶鉄の素面状態の影響を強く受けることなどが著者ら<sup>4)</sup>によって明らかにされた。

以上のように溶融鉄には、溶解方法(アーク溶解、非アーク溶解)によって異った窒素溶解量が与えられるが、金属凝固時には溶解窒素が放出されて気孔を発生することがある。本研究ではとくに、種々の減圧下で窒素含有溶鉄を鋳込んだときの気孔発生状態を溶鉄中の窒素濃度と関連づけてみようとするものである。

## Fe-N系の減圧下における気孔生成

本実験に使用した純鉄は、電解鉄(昭和電工製アミトロン)を真空溶解し、熱間圧延により10mmφの丸棒に圧延したもので、この純鉄丸棒を約3g(9mmφ×6mm)の大きさにし、溶解用試料とした。図2に、レビテーション溶解反応装置の概略図を示す。本装置は1気圧以下の任意の雰囲気圧力下において試料を浮揚溶解することができるとともに、その凝固時の雰囲気圧力を独立に調節できるように構成されている。系内に純窒素を導入して、ガス溜めならびに反応管内の圧力をそれぞれ所定の圧力としたのち、試料を浮揚溶解し、反応管内の窒素と反応させ、十分な窒素溶解の

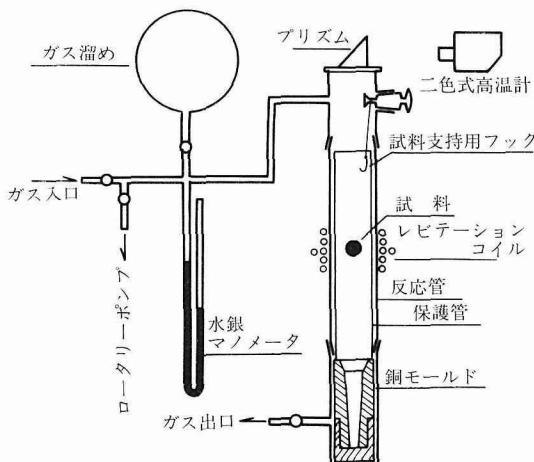


図2 レビテーション溶解装置

平衡が達せられた(約2 min)後、試料を下部の銅モールド(内径約6 mm)に落下させて急冷凝固させる。試料の溶解温度は2000°C±20°Cであり、測温には2色高温計を使用した。なお、この溶解条件における平衡窒素溶解量は、 $P_{N2}=1 \text{ atm}$ において $525 \pm 5 \text{ ppm}$ であった。凝固試料の気孔検査は、X線検査ならびに断面検査により行った。また凝固試料の窒素分析には、L E C O社の酸素、窒素同時分析装置を使用した。

各種条件下でレビテーション溶解した純鉄を銅モールド中に铸込み、急冷凝固させた。この試料のX線透過写真の一例を写真2に示す。試料の窒素含量がほぼ同一であっても、凝固時雰囲気圧力の増大とともに気孔発生量は減少し、ある圧力以上になると気孔の発生は全く認められなくなる。図3には、気孔生成の有無と凝固試料の窒素含量ならびに凝固時雰囲気圧力との関係を示す。図中、黒丸は凝固試料中に気孔の生成が認められたもの、白丸は気孔の発生が認められなかったものであり、実線はその境界領域、すなわち気孔生成の臨界窒素含量と凝固時雰囲気圧力の関係を示したものである。また、一点鎖線および二点鎖線は、融点における純鉄の液相および固相の平衡窒素溶解量<sup>5)</sup>と雰囲気圧力の関係を示したものである。同図にみられるように、凝固時雰囲気圧が約10 Torr以上の場合の気孔生成の臨界窒素含量は、凝固時雰囲気圧の $\frac{1}{2}$ 乗に比例して増加する。一方凝固時雰囲気圧が約10 Torr以下の領域では、気孔生成の臨界窒素含量は凝固時雰囲気圧力に関係なく約40 ppm Nとほぼ一定値を示す。

このように、減圧下における気孔生成の臨界窒素含量がある圧力以下で、一定となる原因は気孔の生成条件

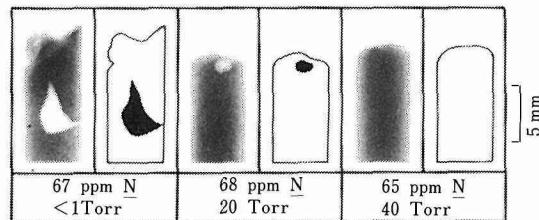


写真2 窒素濃度一定(65~68 ppm N)純鉄を各種減圧下で凝固させた試料の気孔のX線写真。(X線写真的右側はそのスケッチ図を示す)。

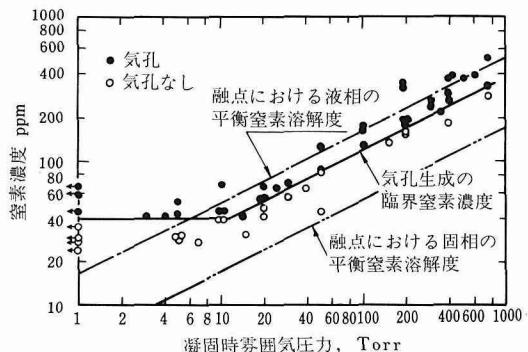


図3 気孔生成の臨界窒素濃度と铸込時の外圧との関係。

件、すなわち、溶鉄中における窒素ガス気泡の形成条件が単に凝固時雰囲気圧力だけではなく、他の物理化学的因子の影響をも受けていることを示すものである。そこで、溶鉄中における気泡の安定在存条件の面より、気泡形成に影響をおよぼす物理化学的因子について考えることとする。曲率半径  $r$  (cm) の気泡が、外圧  $P_A$  (atm) のもとで、溶鉄表面から  $h$  (cm) の深さにある場合の安定存在条件、すなわちその気泡の内圧  $P_B$  (atm) は、次式に示すように、外圧(右辺第1項)、溶鉄の静圧(第2項)および溶鉄の表面張力に起因する圧力(第3項)の和を超なければならない。

$$P_B \geq P_A + \rho h / 1013.25 + 1.974 \times 10^{-6} \times \sigma / r \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $\rho$  および  $\sigma$  はそれぞれ溶鉄の密度 (g/cm<sup>3</sup>) および表面張力 (dyn/cm) である。

溶鉄中における気泡の存在状態を、球気泡と球冠状気泡の二つに分けて、それらの生成の容易さについて考察を進める。図4に曲率半径  $r$  の球および球冠状気泡の溶鉄中の存在状態を示す。図4に示すように、これら気泡内の窒素量  $V_B$  (cc) は、すべてそれら気泡の周囲の有限の厚さ  $\delta$  (cm) 内に存在する体積  $V_D$  (cc) の溶鉄から供給されたわけであるから、(1)式を満足するための気泡生成に必要な溶鉄の窒素濃度  $C_I$  (cc/100

gr Fe)は、これら気泡内の窒素量を与え、かつその内圧と平衡する濃度以上でなければならないことになる。すなわち、気泡形成に必要な溶質量の観点より見た気泡の安定存在条件は次式で表わされる。

$$C_I \geq 100 (K_N \sqrt{P_B} \cdot V_D \cdot \rho / 100 + P_B V_B T_0 / T_m) / V_D \rho \quad \dots \dots \dots (2)$$

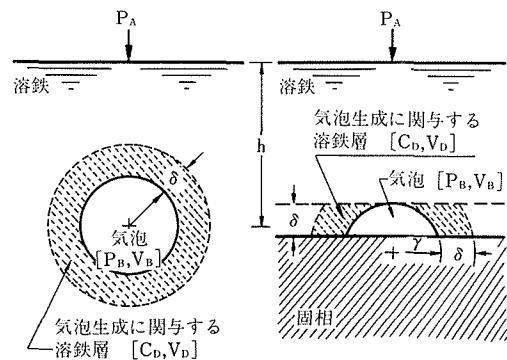


図4 溶鉄の凝固過程中に発生した気泡のモデル

- (a) 球 気泡  
(b) 球冠状気泡

ここで  $T_0$  は標準状態の絶対温度 (273.15K),  $T_m$  は気泡内のガス温度 (K),  $K_N$  は温度  $T_m$  における窒素溶解の平衡定数 ( $\text{cc}/100\text{gr Fe} \cdot \text{atm}^{-\frac{1}{2}}$ ) である。

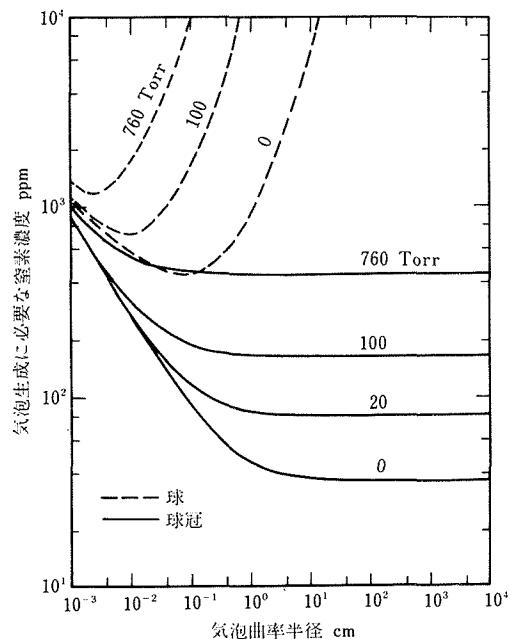


図5 各種圧力下における気泡成生に必要な溶鉄の窒素濃度と気泡曲率半径の関係 —計算曲線—

図中-----は球モデルの計算結果  
———は球冠モデルの “

図5に図4で示した球および球冠の2つのモデルに対する気泡曲率半径とその気泡の形成に必要な窒素濃度との関係を、各外圧について計算した結果を示す。なお、計算にあたっては、 $h = 1 \text{ cm}$ ,  $\delta = 10^{-4} \text{ cm}$ ,  $T_m = 1808.15 \text{ K}$ ,  $\rho = 7.02 \text{ g/cm}^3$ , <sup>12)</sup>  $\sigma = 1700 \text{ dyn/cm}$ , <sup>13)</sup>  $K_N = 35.6 \text{ cc}/100\text{gr Fe} \cdot \text{atm}^{-\frac{1}{2}}$  の値をそれぞれ使用した。図5にみられるように球気泡モデルにおける気泡形成に必要な溶鉄の窒素濃度は、気泡の曲率半径の増大とともに減少するが、ある曲率半径において極小値を示したのち再び増加している。これに対し、球冠気泡モデルの気泡形成に必要な溶鉄の窒素濃度は、気泡半径の増大とともに減少し、ある曲率半径以上ではほぼ一定値（以下極小値）となっている。

ここで、この気泡形成に必要な窒素濃度の極小値についてみると、球気泡モデルの極小値は同圧力下の球冠気泡モデルの極小値よりも著しく大きい。溶鉄中における窒素気泡の形成が、この極小値近傍の窒素濃度、曲率半径で生ずるものとすれば、球冠気泡は球気泡より容易に形成されることになり、実験結果と良い一致をみる。

図6に、気泡形成に必要な窒素濃度の極小値と外圧の関係を示す（図中実線）。図中の破線は本実験で得られた気孔生成の臨界窒素含量と凝固時開気圧力の関係（図3）を示したものである。同図より、球気泡モデルの極小窒素濃度は、実験で得られた気孔生成の臨界窒素含量よりも著しく大きく、その外圧に対する挙動も異っており、このモデルでは実際の気孔生成現象を説明できないことがわかる。一方球冠気泡モデルの極小窒素濃度は、気孔生成の臨界窒素含量よりも約1.6倍程大きい値（約10Torr以上）であるが、その外圧に対する挙動は良好な対応を示しており、このモデルで実際の気孔生成現象を説明できるものと考えられる。なお、ここで実際の気孔生成が上記球冠気泡モデルの形

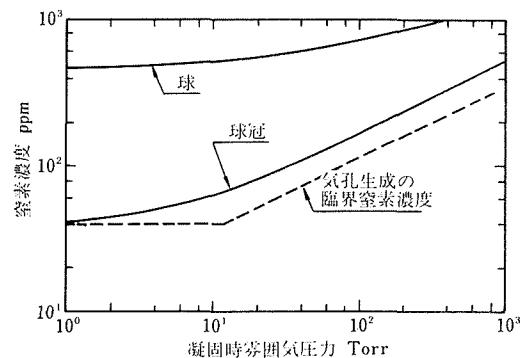


図6 気孔生成の臨界窒素濃度と外圧の関係の実験値と計算値の比較。

成条件よりも低い窒素濃度で達成される原因是、溶鉄の凝固時に溶質である窒素が、液相側に濃化されるために、その濃化した窒素の量および濃度が気泡形成条件を満足したためと考えられる。

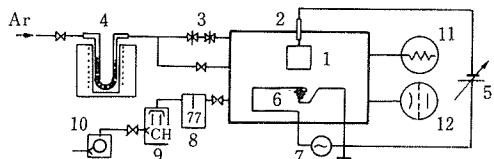
### 3. 固体金属一ガス反応

#### 3. 1 イオン・プレーティング法による Va 金属上への Pd, Ni 被膜の作製<sup>14)</sup>

Va 族金属の水素吸収速度は、通常の取扱い下\*では O, C 等の吸着あるいは表面偏析等が障害となり表面反応で律速される。それを防ぐ手段として、目的とする金属の表面を Pd, Ni, Cu 等で被覆して酸素等による汚染を防ぐことが考えられる。被覆法として、電解メッキ、真空蒸着、スパッタリングなどの方法があるが、本研究においては付着強度が強いと云われるイオンプレーティング法を<sup>15)</sup>を採用し問題点に検討を加えた。

##### 3. 1. 1. 実験および方法

装置は当研究室で試作したもので、直流電界二極、蒸発源抵抗加熱方式で大略は図 7 に示すとおりである。方法としては試料を蒸発源上、約 5 cm になるように陰極に吊るし、1.3 mPa まで系の排気をおこなった後精製 Ar ガスを 1.3 Pa 程度になるようバリアブル・リーアル・バルブで導入し、陰極に -3 kV の電圧を印加、グロー放電によるスパッタエッティングをおこなう。つづいて W バスケットの抵抗加熱により Pd, Ni 等を蒸着させる。



- |            |             |
|------------|-------------|
| 1. 基板      | 7. 蒸着電源     |
| 2. 陰極      | 8. コールドトラップ |
| 3. 可変ガス導入弁 | 9. 油拡散ポンプ   |
| 4. アルゴン精製炉 | 10. 回転ポンプ   |
| 5. 高圧電源    | 11. ピラニゲージ  |
| 6. 蒸着源     | 12. イオン・ゲージ |

図 7 イオンプレーティング装置の略図 (模式図)

##### 3. 1. 2. Nb および Ta のスパッタ・エッティング

本研究では上に述べたように、Ar スパッタ・エッティングした後プレーティングをおこなっているので、その

\* 超高真空 ( $10^{-8}$  Pa >) 下で 2200 K 以上で脱ガス処理するような場合をのぞいて。

場合の表面状態の変化をあらかじめ知る必要がある。図 8 はオージェでみた Nb の表面状態で (a) は 1473 K で 1.8 KS 真空焼純した場合 C と O の吸着により Nb の強度はわずか清浄面の 4 % である。これを 120 S エッティング (約 2 nm) をおこなうと (b) に示すように C と O が大幅に減少し、中断により (c) に示すように再び C と O が吸着する。さらに (d) に示すように 480 S 後には Nb の強度は (b) に比較して 58 % まで低下する。以上のことはイオン・プレーティングとスパッタ・エッティングは同時に進行させなければならないことを示唆している。

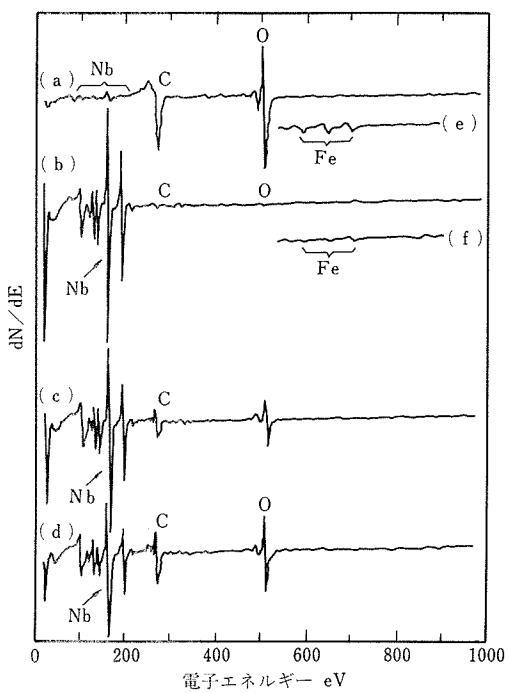


図 8 焼純 [(a)～(d)] および冷間圧延 [(e), (f)] した Nb のオージェスペクトル

我々の装置においてグロー放電によりスパッタ・エッティングをおこなうので、その場合の投入電力、印加電圧とスパッタ量との関係を調べたのが図 9 に示してある。印加電圧の増大にともなってスパッタ量も増加するが、スパッタ量がゼロになるしきい値が存在することがわかる。このしきい値は Nb の場合 600～900 V,

Ta の場合 400~500V である。Nb 1 原子をスパッタするのに要する  $Ar^+$  のエネルギーは 25eV であるから、このしきい値は高すぎるものと思われる。これを解明する手がかりとして、我々は未精製 Ar ( $O_2$  : 10ppm) を使って同様な実験をおこなったところ、スパッタ量は  $\frac{1}{4}$  に、またしきい値は 1.8kV と大巾に増加した。このことから (1)アルゴン中の  $O_2$ ,  $H_2O$  などの不純物が Nb 基板に打ちこまれ重量増加をもたらす。(2)印加電圧の低下にともない、同電力のグロー放電状態を維持するためアルゴン圧を上昇させる。このため  $O_2$  などの分圧も高くなり、スパッタされた Nb などが再び基板に打ちこまれスパッタ効率が低下する等が考えられる。

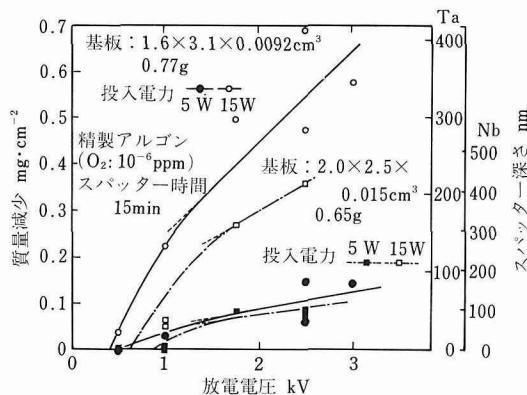
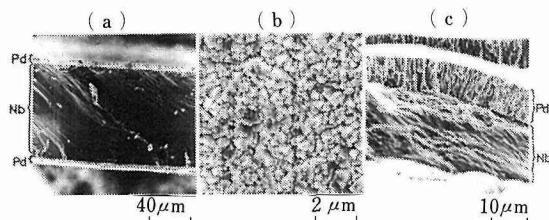


図 9 グロー放電スパッターによる Nb および Ta の重量減と印加電圧との関係[精製 Ar ( $O_2$  :  $10^{-6}$  ppm)]

### 3. 1. 3. イオンプレーティングの条件と皮膜の構造

本研究においては印加電圧 1.0~3.8kV, Ar 壓は 1.3~8.0Pa, 投入電力は 3~30W の範囲内で変化させて皮膜の構造におよぼす影響を調べた。写真 3 に Nb 基板上にイオンプレーティングした Pd 皮膜の構造を SEM 像によって示す。(a) は印加電圧 3 kV, Ar 壓 4.2Pa, 投入電力 9W で作製した試料を 573K 以下の水素吸放



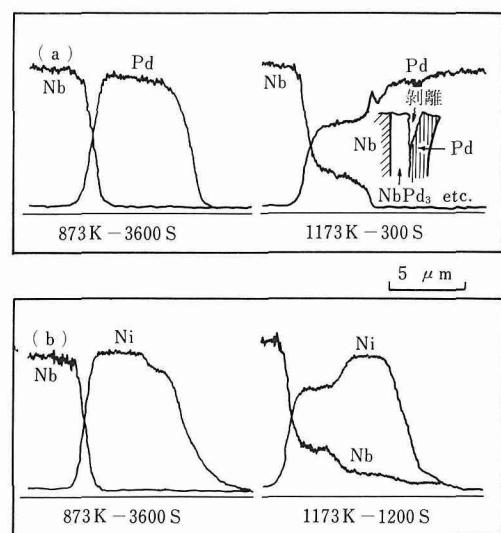
(a) 水素誘起割れの破断面  
(b) Pd 膜の表面像  
(c) 引張り破断面  
写真 3 Pd を被覆した Nb の SEM 像

出サイクルにより脆性破断した破面である。基板画面に均等に皮膜の形成がみられ、つきまわりの良さを示している。また膜厚は重量変化により  $6 \mu m$  と推測されたが、SEM 像から約  $9.2 \mu m$  となり、約 36% の気孔率を持つとすれば矛盾なく説明できる。

写真 (b) は印加電圧 2 kV, Ar 壓 0.5Pa, 投入電力 0.8W で作製した Pd 膜の表面を (c) はその引張り破断面を示す。(b) からは柱状組織の先端の角形組織の集合した様子がみられ、(c) より破断にもかかわらず Pd 膜が密着した様子がよく観察される。

### 3. 1. 4. Pd および Ni 皮膜の熱処理および水素の吸収および放出サイクルの影響

図 10 は EPMA で測定した Pd 皮膜-Nb 基板界面近傍の濃度プロファイルである。イオンプレーティング皮膜の強固な密着性は大きなエネルギーを持つ原子が基板内に侵入することに起因するとされているが、本研究では、このような拡散層の存在は確認できなかった。これを 873K で 3.6KS の熱処理を行なった場合の濃度プロファイルは未処理の試料と変わらない。しかし、1173K で熱処理したものは、300S の保持すでに相互拡散が生じていることを示している。また拡散層内にみられる Nb のプラトーは、ある特定組成の金属間化合物の存在を示しており、その原子比 Nb/Pd は  $\frac{1}{3}$  であり、Maldonado 等<sup>16)</sup> によって確かめられた NbPd<sub>3</sub> と一致している。なお 1173K で 300S の熱処理すでに



(a) Pd 皮膜-Nb 基板  
(b) Ni 皮膜-Nb 基板  
図 10 皮膜-基板界面近傍の Pd, Ni, Nb の EPMA プロファイル

Pd皮膜は剥離しており、剥離はNbPd<sub>3</sub>とPdの界面のところで起っている。またNi皮膜-Nb基板の試料についても同様な結果を観測しており、1173K, 1.2KSの熱処理でNi<sub>3</sub>Nbが生成している。しかし、この場合剥離は生じなかった。

1173Kの熱処理、あるいは873~1073K間の水素の吸放出サイクルにより水素の吸収、放出速度は大巾に低下したが、その場合、基板のNbないしTaがPd膜の表面に拡散し、CおよびOの吸着が生じた。このことを示したのが図11である。図11の(a)は熱処理、水素の吸放出サイクルを加えてないPd膜の表面で、Oの吸着はほとんど認められず水素との反応に活性を示す。(b)は水素吸放出サイクル(873~1073K)後の表面のスペクトルで、OとCの吸着が認められ、これが吸収速度劣化の原因であることがわかる。これをスパッタエッティングしたものが(c)であり、OとCがほとんど認められず、NbとPdがおよそ1:3の強度比を持ってNbPd<sub>3</sub>の存在を示唆している。このことは、Pd皮膜の表面に拡散したNbへのCとOの吸着が活性の低下の原因であることを強く示唆している。

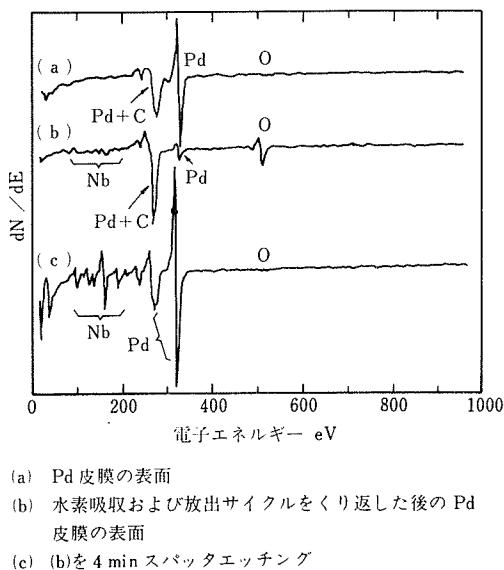


図11 Pd皮膜-Nb基板のオージェスペクトル

### 3. 2 Va族金属の水素吸収速度におよぼすPd, Ni等の皮膜の影響<sup>17)</sup>

気体(一般に2原子分子)が金属に吸収(あるいは透過)する反応過程は、

- (1) 金属表面での物理吸着
- (2) " 化学吸着
- (3) 化学吸着より内部への移行

#### (4) 金属内部での濃度勾配に従った拡散

である。このうち、(1)~(3)は金属表面で起る表面反応過程、(4)が拡散過程である。従来の金属-ガス反応の速度論的な扱いは、いずれかの過程が律速している場合について解決されているが、両方の反応が同時に寄与している場合の扱いは確立されていなかった。

(1)~(3)の表面反応過程は金属の表面状態に強く影響される。このことは図8にみられるように、Va族金属の場合常にCおよびOの吸着の存在を考慮しなければならず再現性あるデータを得ることは困難である。一つの対策として前章で述べたようにPd, Ni等の皮膜を目的とする金属上に作製することであり、この章ではその効果を速度論的に検討し、実験値と比較する。

#### 3. 2. 1. 表面に金属皮膜のある場合の速度論

この問題は試料の形状が板、球、円柱いずれの場合も取扱いが可能であるが、ここでは代表例として半径aの無限円柱{有限の場合文献(17)参照}の表面に厚さfの金属膜がある場合の水素吸収速度を考える。その場合初期条件

$$C = C_f = 0, \quad a + f \geq r > 0, \quad t = 0, \\ C_f = C_{f,\infty}, \quad r = a + f, \quad t > 0 \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

ここで、CおよびC<sub>f</sub>は基板および皮膜の水素濃度、C<sub>f,\infty</sub>は皮膜における気相と平衡した水素濃度である。この問題は皮膜を透過する水素量Jが皮膜-基板界面における基板側の水素量、J = D  $(\partial c / \partial x)$ 、に等しいとの条件下で解くことができる<sup>17, 18)</sup>。

$$\frac{C}{C_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L \cdot J_0 (\alpha_n r / a)}{(\alpha_n^2 + L^2) J_0 (\alpha_n)} \exp(-\alpha_n^2 D t / a^2) \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

および

$$\frac{\bar{C}}{C_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 L^2}{(\alpha_n^2 + L^2) \alpha_n^2} \exp(-\alpha_n^2 D t / a^2) \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

ここでC<sub>∞</sub>、 $\bar{C}$ はそれぞれ気相と平衡した水素濃度、および平均水素濃度である。また $\alpha_n$ は、

$$\alpha_n J_1 (\alpha_n) - L \cdot J_0 (\alpha_n) = 0 \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

の根である。Lは相対膜厚および水素透過係数より得られ

$$L = \frac{a}{f} \cdot \frac{D_f \cdot S_f}{D \cdot S} = \frac{P_f / f}{P / a} \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

ここで添字fは皮膜をあらわし、D、SおよびPはそれぞれ水素の拡散係数、溶解度および透過係数である。

(7)式より  $L$  は厚さ  $f$  の膜と  $a$  の基板を通過する水素量の比を表わしており、皮膜と基板の全反応過程に対する寄与の程度を示している。寄与の程度により次の三つの領域に分けて考察することができる。

領域 I :  $L < 1$  で  $\alpha_1^2 = 2 L$  と近似できる。この場合式(3)は、

と近似できる。この場合Dは全く反応速度に影響せず皮膜透過が律速する。

領域II:  $L > 1$  で  $\alpha_n$  は  $J_0(\alpha_n) = 0$  の根として ( $\alpha_1 = 2.408$ ) で表わされる。この場合表面の影響のない拡散律速の式と同等になる。この取扱いについては既に多くの報文がある。

領域III:  $L \simeq 1$ , すなわち領域I, IIの中間の場合  
 I, IIで用いた近似が成立せず, 式(6)に従って  $\alpha_n$  を  
 厳密に計算しなければならない。代表的な例としてPd  
 を被覆したTaがあげられる。S,  $S_f$ , D,  $D_f$  を文献  
 値より採用し,

$$L_{\text{Pd-Ta}} = 16.4(a/f) \exp(-33.6 \text{KJ/RT}) \dots \dots \dots (9)$$

で計算した  $L$  および  $\alpha_n$  を用い、式(4)に従って計算された Pd 皮膜-Ta 円柱中の 473~773 K の濃度プロファイルを図 12 に示す。

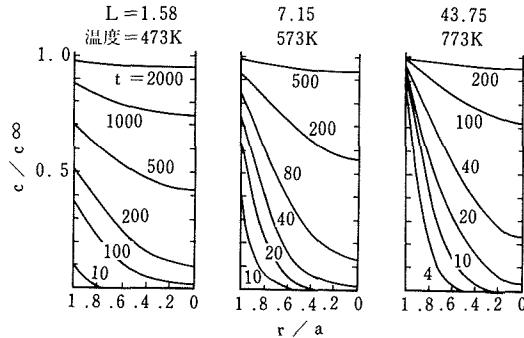


図12 Ta 丸棒(半径  $a$ )に厚さ  $f$  のPdを被覆( $a/f=500$ )した試料の一定水素圧下での水素吸収プロファイル( $t=0$ ,  $C=C_f=0$ )

### 3. 2. 2. 反応の速度定数と温度の関係

ある時間経過後、式(4)は第1項でもってほぼ近似でき、次式のように変換できる。

ここに、 $K = \alpha_1^2 D$  は反応の速度定数であり、拡散係数

の温度依存性を持つから、

となる。式(12)のアレニウスプロットは領域IIをのぞいて拡散の活性化エネルギーEと一致せず、 $\alpha_1$ が温度依存性を持つため領域IIIでは曲線的となる。また領域Iで得られる $\ell_n K$ の勾配からは $(S_f D_f)/S$ の勾配、すなわち皮膜の水素透過のアレニウス・エネルギーより基板の水素溶解の $\Delta H$ を差し引いた値が得られることになる。

### 3. 2. 3. 実測値との比較

前章の方法でPdおよびNiをTaおよびNb上に被覆し理論計算と比較した。実験はFormaster型膨張計を使用し詳細は文献19)を参照されたい。結果の一部として  $\phi 3\text{ mm} \times 15\text{ mm}$  のNbの丸棒に Pd 被覆した結果を図13に、厚さ0.15mmのNb板に  $0.4\mu\text{m}$  のNi皮膜をついた場合について図14に示す。

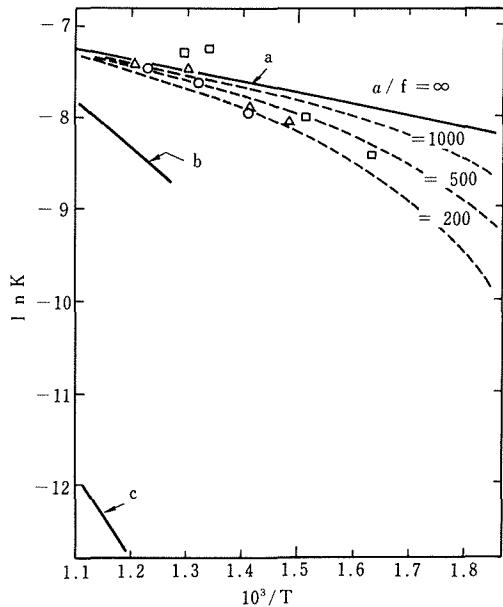


図13  $\phi 3\text{ mm} \times 15\text{ mm}$  のNb円柱にPdを被膜した場合の実測値(□, △, ○)および計算値。<sup>20)</sup>

a : ゴルスキイ効果(Schaumann等)より求めたDから算出したK, ( $a/f=00, 1000, 500, 200$ ) b, c, 吸収法より求めたK<sup>21, 22)</sup>

図13の a は表面反応を含まない水素拡散係数  $5 \cdot 10^{-4}$   $\exp(-10.5/RT)$  より計算した  $a/f=\infty$  の計算値 (実

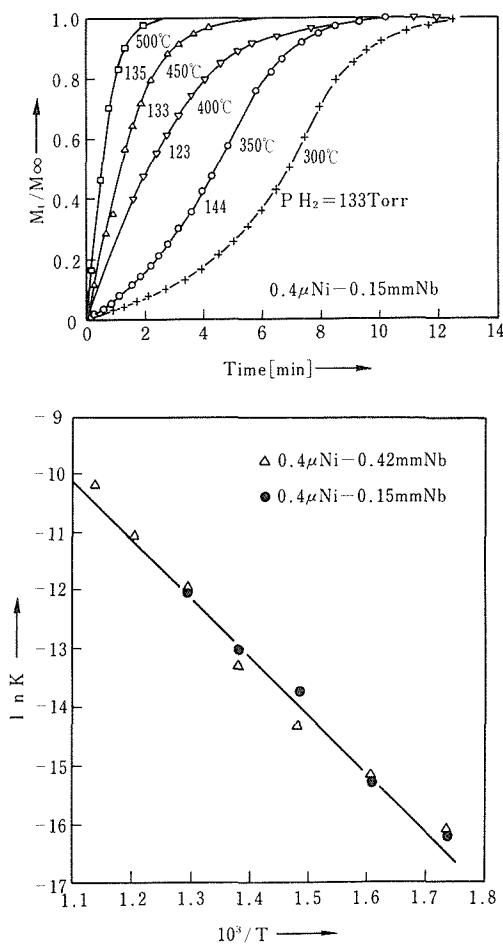


図14 Niを被膜したNbについてのアレニウスプロット

線), および  $a/f=1000, 500, 200$  の計算値(点線)である。実測値は  $a/f=1000 \sim 200$  の間にはいっており, いっぽう実測の膜厚から  $a/f=400 \sim 800$  であり, かなり良い一致を示しており。これを従来の未処理(○)のNbについての実測値  $b$ ,  $c$  と比較すれば Pd 处理の効果が如何に大きいか理解できる。また図14の勾配から求めた  $\Delta E$  は  $84.5 \text{ KJ}$  で Ni の水素透過の文献値から算出した値  $92 \text{ KJ}$  と比較的よい一致を示した。

## 文 献

- 1) Elliott: "Constitution of Binary Alloys, First Supplement," p. 639.
- 2) R. G. Blossey and R. D. Pehlke: Trans. Met. Soc. AIME 32 (1966) 556.
- 3) 和田, 郡司, 和田: 金属学会誌 32 (1968).
- 4) 宇田, 大野: 溶接学会誌 38 (1969) 382.

- 5) 学振製鋼19委員会: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968) 「日刊工業新聞社」
- 6) H. Schenck, M. G. Fronberg and H. Graf: Arch. Eisenhüttenwissenschaften 29 (1958) 673.
- 7) 前川, 中川: 鉄と鋼 46 (1960) 1438.
- 8) J. C. Humbert and J. F. Elliott: Trans. Met. Soc. AIME 218 (1960) 1076.
- 9) R. D. Pehlke and J. F. Elliott: Trans. Met. Soc. AIME 218 (1960) 1088.
- 10) D. W. Gomersall, A. McLean and R. G. Ward: Trans. Met. Soc. AIME 242 (1968) 1309.
- 11) M. Uda and R. D. Pehlke: AFS Cast Metals Res. J. March (1974) 30.
- 12) L. D. Lucas: Compt. Rend. 250 (1960) 1850.
- 13) B. G. Allen and W. D. Kingery: Trans. Met. Soc. AIME 215 (1969) 30.
- 14) 中村, 檜: 日本金属学会誌, 44 (1980), 892.
- 15) D. M. Mattox and J. E. McDonald: J. Appl. Phys., 34 (1963) 619.
- 16) A. Maldonado and K. Schubert: Z. Metallkd., 55 (1964) 619.
- 17) K. Nakamura: Z. Phys. Chem., (N. F.) Bd 116 (1979) 163.
- 18) J. Crank, in The Mathematics of Diffusion, Oxford Press, 1967.
- 19) 中村, 檜: 日本金属学会誌, 投稿中
- 20) G. Schaumann, J. Völkl and G. Alfeld: Physica Status Solidi 42 (1970) 401.
- 21) W. M. Albrecht, W. D. Goode and M. W. Mallet: J. electrochem. Soc. 106 (1959) 481.
- 22) M. W. Mallet and B. G. Koehl: ibid, 109 (1962) 611.

## 研究発表

(口頭)

1. ニッケル凝固における気孔生成について -Ni-H<sub>2</sub>O-系 檜武弘, 宇田雅広, 日本金属学会第79回大会 51.10.
2. TiCl<sub>4</sub>のプラズマ還元 大野悟, 明石和夫, 石塚隆一, 同上
3. 電子ビーム溶接金属の気孔生成 -Fe-N-系 宇田雅広, 大野悟, 入江宏定, 溶接学会全国大会 51.11.
4. 水素吸収速度改善を目的としたPd, Niをイオンプレーティングしたニオブの性質 中村恵吉, 檜武弘, 日本金属学会第80回大会 52.4.
5. Pd, Niをイオンプレーティングしたニオブの水素吸収速度 中村恵吉, 檜武弘, 同上
6. 減圧下における気孔生成 -Fe-N-系 大野悟, 宇田雅広, 日本鉄鋼協会第94回大会, 52.10.
7. 鉄鋼溶接金属の気孔生成条件に関する一考察 大野悟, 宇田雅広, 溶接学会, 溶接冶金研究委員会, WM-686-78. 52.11.
8. An Examination of collecting mediums for determinative of diffusible Hydrogen in Welded metal. 宇田雅広, 大野悟: 国際溶接会議 (IIW) IIW. Doc. II-869-78. 53.7.
9. 鉄鋼電子ビーム溶接金属の気孔生成に及ぼす窒素の影響 大野悟, 宇田雅広, 溶接学会全国大会, 53.10.

10. 減圧下における金属凝固時の気孔生成について  
大野悟, 宇田雅広: 溶接学会電子ビーム研究委員会  
EBW-207-78. 53.10.
11. ニオブおよびタンタルの水素吸収速度における金属皮膜の効果  
中村恵吉, 金属と水素の国際会議, ミュンスター, 西独,  
54.3.  
(誌上)
1. 拡散性水素の測定に関する検討—捕集液と測定器具—  
大野悟, 宇田雅広: 溶接学会誌 46 (1977) 415.
  2. ニッケル溶接金属の気孔生成における水素, 窒素の影響  
大野悟, 宇田雅広: 溶接学会誌 48 (1979) 223.
  3. Fe-N 系の減圧下における気孔生成  
大野悟, 宇田雅広: 鉄と鋼 65 (1979) 1561.
  4. Spattering Phenomenon for Iron-Nitrogen System during Arc Melting.  
M. Uda and S. Ohno: Trans. NRIM 20 (1978) 358.
  5. Effect of Hydrogen on Blowhole Formation in Pure Iron during Solidification.  
M. Uda, T. Dan and S. Ohno Trans. ISIJ 16 (1976) 664.
  6. Atomic Displacement of Tantalum in  $Ta_2D_{1+x}$  as Determined by Deuteron Magnetic Resonance,  
K. Nakamura: Trans. JIM, 20 (1979) 61.
  7. Phase Relation in  $Ta_2D_{1+x}$  as Described in Terms of a Long-Range Order Parameter.  
K. Nakamura: Trans. JIM, 20 (1979) 70.
  8. Effect of Metallic Films on the Hydrogen Absorption Rate of Nb & Ta.  
K. Nakamura: Z. Phys. Chem., (N. F.) 116 (1979) 163.
  9. Pd-Ni をイオンプレーティングした Nb の作製とその水素吸収および放出に関する二、三の問題  
中村恵吉, 槙武弘: 日本金属学会誌 44 (1980) 892.

# 金属材料の機器分析に関する研究

一般研究

金属化学部

須藤恵美子, 大河内春乃, 斎藤守正

鯨井 優, 高橋旦征, 佐藤幸一, 鈴木俊一

小林 剛

昭和51年度～昭和53年度

## 要 約

発光分光分析法, けい光X線分析法, 質量分析法, または原子吸光分析法など多くの機器分析が金属材料の分析に用いられている。

しかしこれらの機器分析法は種々の問題をかかえている。我れ我れは次の3つのサブテーマについて検討し, 金属材料の分析への適用性の拡大をはかり, 分析法の確立などの成果を得た。

### (1) 機器分析における試料調製に関する研究

発光分光分析及びけい光X線分析は非破壊分析法として金属分析に不可欠な方法である。しかし一般に一定形状の試料を必要とし、線材や切削片などは不適当である。また一般に同様な履歴を有する標準試料を必要とするが、適切な標準試料の入手困難なことなどの問題がある。そこで、高周波溶解遠心铸造法によれば溶湯を高温より急冷するため炭化物を形成することなく、均一な試料を作成することができることに着目し、機器分析用試料調製の検討を行った。その結果、電解鉄希釈再溶解法、検量線作成用試料調製法及び高合金鋼機器分析用試料調製法の成果を得た。

### (2) 質量分析法による微小部及び微量元素の定量

スパークイオン源質量分析法は水素からウランまで全元素を極微量範囲まで多元素同時定量可能な点で極めて優れた方法である。金線を対極とする金プローブ法によれば微小部の分析が可能なことに着目し、低合金鋼、ステンレス鋼、高純度アルミニウム、高純度銅について、各元素の相対感度係数を求め従来法との比較検討した。この方法によれば微小部を従来の分析法より数%精度よく定量できた。

また微量元素の定量として、近年脱硫技術の進歩により、硫黄の低減化による材質特性の研究が推進され、極微量硫黄分析法の要求がきわめて高くなってきた。一般に分析法としては標準試料を必要とし、その基準分析には重量法やメチレンブルー法が採用されているが、操作の繁雑性、または定量下限に問題がある。そこで絶対定量法としての同位体希釈・スパークイオン源質量分析法により ppm レベルの硫黄を精度よく定量する方法を確立した。

### (3) 黒鉛炉原子吸光法による耐熱合金中の微量不純物の定量

耐熱合金中に含まれる微量の Pb, Bi, Ag などの不純物は耐熱合金の機械的性質を劣化させ、ひいては破壊の原因となるので、このような有害微量不純物を正確に精度よく、しかも迅速に定量する方法の確立が強く要望されている。高感度で微量不純物の定量に適する、黒鉛炉原子吸光法の利用を試みた。その結果複雑な組成の Ni 基、Co 基耐熱合金を硝酸とふつ化水素酸で加熱溶解するだけで、分離操作を行わず直ちに黒鉛炉原子吸光法を適用できる検量線法を確立した。この方法によればきわめて簡単で、広範囲な組成の耐熱合金の分析に応用でき、定量下限は Pb 0.05 ppm, Bi 0.1 ppm, Ag 0.005 ppm である。

## (1) 機器分析における試料調製に関する研究

## 1. 緒 言

光電測光発光分光分析法やけい光X線分析法は金属分析において不可欠な方法であり、迅速性、能率性、作業性などの面で優れているが、試料は一般に一定形状を必要とし、線材、切削片、小片ブロックなどは不適である。

これらの問題点解決のために、従来、溶液法、成型加圧法、再溶解法などが研究されている。再溶解法としてはアーカ溶解法や高周波溶解法などが研究されているが、近年、試料を高周波溶解後、直ちに遠心铸造する装置が実用化された。本装置は溶湯を迅速に冷却できるため、発光分析に適する白銅化された鉄試料の調製も可能である。また均一性にすぐれるなど種々の利点がある。高温で急冷するため炭化物を形成することなく、より良好な試料が作成されることに着目し、機器分析に不可欠な標準試料の調製などの研究を行った。その結果、電解鉄希釈再溶解法、検量線作成用試料調製法、および高合金鋼機器分析用試料調製法の成果を得た。

## 2. 装 置

実験に用いた再溶解装置はフィリップス社製高周波誘導溶解遠心铸造機PV-8910形である。発光分光分析装置は島津製作所製真空型カントレコーダー GV-200形及びGVM-100形(励起起源 High Speed Source Unit SG-400 II, 記録計 RE-7)でけい光X線分析装置はフィリップス社製 PW1210型及びPW1410型である。

## 3. 電解鉄希釈再溶解法の検討

既報<sup>1)</sup>で開発した電解鉄希釈再溶解法の応用面の広いことに着目し研究を行った。即ち、高濃度成分を含む適切な標準試料がない場合とか、一定形状に満たない少ない試料の場合に、電解鉄などで希釈溶解して試料調製ができれば好都合である。そこで各種高合金鋼を対象として検討を行った。また、ニッケル基铸造合金を電解鉄で希釈し、鉄基として分析する方法も試み良好な結果を得た。高速度鋼 (JSS 602-2)を電解鉄で希釈溶解して、発光分光分析を行った結果を図1と図2に示す。前者においては、理論<sup>2)</sup>通りの直線関係を示し、希釈率1への外挿も、標準値と良い一致を示した。一方、図2に示すタンクスチ、バナジウム、モリブデンは希釈率の増加と共にだんだん低値を示し

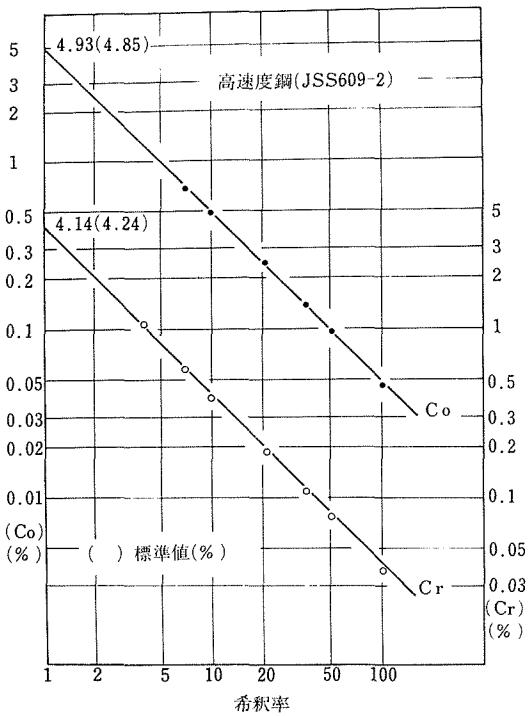


図1 高速度鋼電解鉄希釈試料中コバルトとクロムの発光分光分析

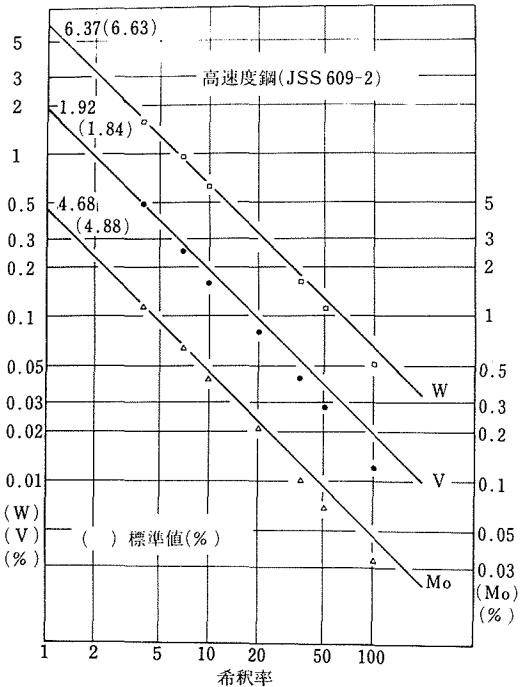


図2 通常の発光分光分析による高速度鋼電解鉄希釈試料中タンクスチ、バナジウム、モリブデンの定量

た。ニッケル基鉄造合金を電解鉄で希釈した試料の分析結果も、ニッケルとクロムは良好な直線関係を示したが、ニオブは希釈率の増加と共にかなり低値を示した。これらの低値を示した元素のうち、バナジウム、モリブデン、ニオブをけい光X線で測定したところ、満足すべき値を示した。

この問題点解明のためにNBSとBCSの標準試料と溶解試料の組織を観察したが、組織の差が大きな原因とは考えられなかった。

つぎに、発光分光分析における近接線の影響について検討した。日本鉄鋼標準試料の2元系合金試料(JSS FXS 301~385)を用いて測定波長における他元素の影響の補正式を求めた。その結果を表1に示す。これは田中ら<sup>2)</sup>の補正式と異なり、何ら近接線の影響のない検量線を使用して定量する際の補正式を意味する。影響をおよぼす元素は、測定波長の±0.06nm以内に近接線を持つ<sup>3)</sup>ものがほとんどである。ニオブ(319.50nm)とコバルト(258.03nm)の測定の際にクロムが影

響しているが、これは波長表<sup>3)</sup>には近接線が見られない。検討の結果、クロム257.98, 257.99, 319.45nmに弱い線を持つことを見出した。またクロム(267.72nm)の定量にニッケルが影響しているが、同様に267.81nmに弱い線を見出した。しかし、タンゲステン定量(209.86nm)におけるニオブ、モリブデン、クロム、チタンの影響に関しては、短波長領域のため写真撮影ができず近接線を確認することはできなかった。

この補正式を基にして標準試料の標準値に対して補正値を求め、それを用いて検量線を作成し、問題となつた元素のデータの再処理を行つた所、勾配-1の直線によくのることが判明した。

電解鉄希釈再溶解法を用いて、高速度鋼、ステンレス鋼、耐熱超合金、ニッケル基鉄造合金および研究用鋼の10Ni-8Co-2Cr-Mo鋼と13Ni-3Mo鋼を分析した。ステンレス鋼とニッケル基鉄造合金の結果を表2と表3に示す。後者においては、電解鉄で希釈することなしに通常の再溶解法に従つて試料を作製した分析結果

表1 発光分光分析における妨害元素の補正式

Nb (II 319.50nm)	V (II 311.07nm)	Mo (277.54nm)	W (209.86nm)
△Nb=0.016 Ti (%)	△V=0.020 Ti (%)	△Mo=0.021 Mn (%)	△W=0.057 Cu (%)
△Nb=0.0036 Mo (%)	△V=0.0035 Mo (%)	△Mo=0.0083 V (%)	△W=0.045 Al (%)
△Nb=0.0017 V (%)	△V=0.0035 Mn (%)	△Mo=0.0031 Cr (%)	△W=0.017 Nb (%)
△Nb=0.0024 Mn (%)	△V=0.0015 Nb (%)	△Mo=0.0022 Ni (%)	△W=0.011 Co (%)
△Nb=0.0011 W (%)	△V=0.0014 Cr (%)	△Mo=0.0024 Co (%)	△W=0.011 Mo (%)
△Nb=0.0011 Cr (%)	△V=0.00063 W (%)	△Mo=0.0012 W (%)	△W=0.011 V (%)
△Nb=0.00072 Ni (%)	△V=0.00028 Co (%)		△W=0.0090 Mn (%)
			△W=0.0079 Cr (%)
			△W=0.0058 Ni (%)
			△W=0.0043 Ti (%)
Mn (II 293.31nm)	Cr (II 267.72nm)	Co (II 258.03nm)	Ni (II 231.60nm)
△Mn=0.0052 Cr (%)	△Cr=0.0046 Mn (%)	△Co=0.021 Nb (%)	△Ni=0.0075 Co (%)
△Mn=0.0039 V (%)	△Cr=0.0021 W (%)	△Co=0.011 W (%)	△Ni=0.00084 Mn (%)
△Mn=0.0018 Mo (%)	△Cr=0.0016 Mo (%)	△Co=0.010 Mn (%)	
△Mn=0.0012 W (%)	△Cr=0.0012 V (%)	△Co=0.0024 Cr (%)	
	△Cr=0.00080Ni (%)	△Co=0.0018 Mo (%)	

表2 ステンレス鋼電解鉄希釈溶解試料の分析結果

試料	元 素 (表示値, %)	分析結果	
		1:2	1:3
JSS651-1	Mn ( 1.78)	1.78	1.72
	Ni ( 8.86)	8.90	8.89
	Cr (18.65)	18.6	18.6
	Co ( 0.23)	0.22	0.22
JSS652-1	Mn ( 1.94)	1.95	1.93
	Ni (11.81)	11.9	11.9
	Cr (17.41)	17.9	17.7
	Mo ( 2.46)	2.42	2.45

表3 ニッケル基鉄造合金の分析結果

元 素 (%)	電解鉄 希釀 法		再溶解試料	ブロック 試 料
	1:10	1:20		
Ni (68.1)		68.9, 68.6		
W (12.79)	12.6, 12.8	12.5, 12.3		
Cr (8.62)	8.43, 8.41	8.42, 8.44		
Nb	1.81, 1.85	1.84, 1.84	1.82, 1.79	1.89
C (0.15)	0.14, 0.12		0.14, 0.14	0.16
Al			4.67, 4.81	4.90
Zr			0.043, 0.045	0.053
Ti (2.19)			2.07, 2.00	2.08

電解鉄:粒状

も示した。アルミニウム、チタン、ジルコニウムなどもかなり良い結果を示していることは興味深い。

#### 4. 検量線作成用試料調製の検討

光電測光発光分光分析において、しばしば適当な金属標準試料が得られず、湿式化学分析に頼らざるを得ない場合がある。そこで、前項で確立された電解鉄希釈再溶解法により検量線作成用試料調製の検討を行った。本法はかなりの元素に対して、計算量の金属を再現性良く再溶解铸造されること、および均一性の点でもすぐれていることを考え合わせると、本法が自家製標準試料の作製に適しているものと判断される。金属の標準試料作製に関する研究は、主として大量に均一試料を調製することに関するものであり、身近な研究用鋼などの分析には要求が間に合わない場合が多い、少量の標準試料作製の報告としては、チタンおよびチタン合金をアーカボタン溶解で作製<sup>4)</sup>したものが見られるが、高周波溶解遠心铸造法による研究は発表されていない。

始めに单一微量元素の分析を目的として、鉄基微量元素用検量線作成試料の調製を試み、次に、多元素同時定量を目的として、1種類の高合金鋼標準試料を種々の希釈率で電解鉄希釈再溶解して検量線試料を作製し、類似の組成の高合金鋼電解鉄希釈試料を分析する可能性について検討した。

評価の方法は次のように行った。前者においては、同時に発光分光分析したNBS標準試料より検量線を多項式近似<sup>5)</sup>で電算機を用いて求めた。多項式の次数はF検定により決定した<sup>6)</sup>。それに関して、標準試料と作製試料の不偏分散の比を求めF検定<sup>7), 8)</sup>を行った。

表4に示す母材より、Fe-W, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-

Mo系の鉄基微量元素用試料を作製し、NBS標準試料と共に発光分光分析した。前項で求めた近接線の影響の補正式を用いて補正值を求め検量線を作成する。この検量線を基準として標準試料と再溶解試料の読みの不偏分散(V)を計算し、両者の分散の比(F<sub>o</sub>)を求めF検定を行った結果を表4に示す。いずれもF表より求めたF<sub>α/2</sub><sup>9)</sup>(2.5%)のF値より小さく、有意水準5%において両者の分散に差がないと結論された。

一方、ニオブ、クロム、バナジウム系試料の場合は、表4に示すように危険率5%で差があるという結果が得られた。種々の検討の結果、ニオブ、バナジウムは炭素0.35%の添加、クロムは炭素1%の添加で良好な結果が得られた。この理由はイオン化電位の高い炭素の添加によるプラズマ温度の上昇および炭素の脱酸作用によるものと考えられる。

表5に高合金鋼電解鉄希釈検量線用試料の一例としてステンレス鋼を希釈率(1:2)~(1:180)程度に再溶解した試料の分析結果の数値解析を示す。検量線は表中試料(a)より求めた。いずれの場合も有意水準5%において分散に差がないことが確認された。更に、高速度鋼(W, Co, Mo, Cr, Mn)の同様な検討においても満足すべき結果が得られた。

#### 5. 工具鋼と高速度鋼の機器分析用試料の検討

高周波溶解遠心铸造法が均一性の点ですぐれていることより、炭化物形成元素を多量に含有する工具鋼や高速度鋼の試料調製にすぐれていることが予想され検討を行った。これらの試料は冶金履歴の違いにより発光分光分析<sup>9)</sup>やけい光X線分析<sup>10)</sup>に影響を与える。炭化物形成元素が析出物を形成すると、発光分析では選択放電<sup>11), 12)</sup>が行われたり、けい光X線分析法では

表4 標準試料と作製試料の不偏分散の違いに関するF検定

試 料	原 料 (J S S)	検 量 線	V				F <sub>o</sub>	F <sub>α/2</sub> <sup>9)</sup> (2.5%)
			標準試料	φ	作製試料	φ		
Fe-W	600-1	y=240x+6.5	1.45	6	1.89	6	1.30	5.82
Fe-Co	610-2	y=265x+7.1	1.79	6	0.73	6	2.46	5.82
Fe-Ni	654-1	y=20.7x <sup>3</sup> -81.0x <sup>2</sup> +156x+4.0	0.09	4	0.79	2	8.94	10.6
Fe-Mo	153-1	y=237x-1.0	0.62	6	1.69	6	2.73	5.82
Fe-Nb	655-1 & Fe-Nb-C	y=262x+3.5	0.11	5	1.74 0.74	4	15.4 6.60	7.39
Fe-Cr	155-2	y=-262x <sup>2</sup> +336x+9.3	0.64	4	8.08 3.01	4	12.7 4.72	9.60
Fe-V	611-1	y=110x <sup>3</sup> -232x <sup>2</sup> +318x+3.8	0.48	4	6.36 1.14	6	13.1 2.35	9.20

x : 含有量(%)、y : 発光強度の読み、V : yの不偏分散

表5 ステンレス鋼の分析における不偏分散の違いに関するF検定

	試 料 (a) / (b)	検 量 線	V				Fo	F <sub>α/2</sub> <sup>1</sup> (2.5%)
			標準(a)		(b)			
Cr	654 / 651	$y = 0.299x^3 - 5.65x^2 + 48.2x + 3.0$	3.83	4	9.31	3	2.43	9.98
	654 / 652		"	"	5.93	"	1.55	"
	651 / 652	$y = 0.639x^3 - 9.12x^2 + 57.6x - 3.1$	2.15	"	4.87	4	2.27	9.60
Ni	654 / 651	$y = 0.581x^3 - 8.72x^2 + 59.8x - 1.1$	3.75	4	5.77	3	1.54	9.98
	654 / 652		"	"	4.03	"	1.07	"
	652 / 651	$y = 1.98x^3 - 18.6x^2 + 79.8x - 10.9$	1.70	"	1.59	4	1.06	9.60
Mn	652 / 651	$y = 107x + 0.7$	0.70	6	0.72	6	1.03	5.82
	652 / 654		"	"	0.54	"	1.30	"
	651 / 654	$y = 107x + 0.1$	0.44	"	"	"	1.23	"
Mo	651 / 654	$y = 126x + 3.1$	0.06	6	0.10	6	1.62	5.82

x : 含有量(%) , y : 発光強度の読み, v : y の不偏分散

組織間に質量吸収係数の大きな差を生じ<sup>13</sup>、異常を与える場合が生じる。本法による工具鋼および高速度鋼の機器分析用試料作製に関する研究は報告されておらず、遠心铸造を用いない高周波溶解法でわずかなデータが与えられているに過ぎない<sup>14</sup>。再溶解試料の原料としては、日本鉄鋼標準試料の化学分析用の工具鋼(JSS 600~605)と高速度鋼(JSS 606~611)を用い、同じく機器分析用の標準試料と比較検討した(以後、前者を再溶解試料、後者を単に標準試料という)。評価の方法は前項と同様にF検定を行った。

工具鋼再溶解試料とJSS600, 601-2, 602~605-1をそれぞれ1個ずつ再溶解し、6個の標準試料(JSS 600~605-1)と共に発光分光分析(Cu, Ni, Cr, Mo, V, W)およびけい光X線分析(Ni, Cu, Mo, V, W)した解析結果は、タンゲステンを除き、両者の分散は良好な一致を示した。タンゲステンの場合は異常値を与える標準試料が見られたので、光学顕微鏡とX線マイクロアナライザーで組織観察を行った。その結果、異常値の原因は、比較的大きな炭化物(多分、M<sub>6</sub>C)が不均一に析出しているためと推察された。

炭化物形成元素を更に多量に含有する高速度鋼について検討を行った。JSS606-1, 607~611-2をそれぞ

れ2個ずつ再溶解し、12個の標準試料と比較検討した。そのけい光X線分析結果の数値解析を表6に示す。いずれもF表より求めたF<sub>α/2</sub><sup>1</sup>(10%)のF値より小さく、有意水準20%において両者の分散に差がないと結論された。バナジウムの定量においては含有量の一番多いJSS610に於て一致が見られなかったので、標準試料のJSS610を除いて解析した。表中V-1は標準試料で検量線を求め、再溶解試料のJSS610も除いて数値解析した。V-2は再溶解試料で検量線を作成した場合である。いずれもかなり良好な結果を与えたことより標準試料JSS610-3.5自身に問題があることが予想された。タンゲステンの場合は一致する結果が得られなかった。

バナジウムとタンゲステンの分析値に異常が認められたので、原因解明のため、光学顕微鏡とX線マイクロアナライザーで組織観察を行った。その結果、一例として写真1に示すように、粗大な未溶解の炭化物が存在し、WL<sub>α</sub>線像が明らかにそれらに対応してタンゲステンの偏在を現わしていることが解明された。同様にバナジウムが濃化している比較的大きな析出物も観察された。高速度鋼(V: 1.75%)のEPMA観察でバナジウム富化(50%)のMC型炭化物の存在が認められている<sup>15</sup>。一方、再溶解試料は写真1に見られるよ

表6 高速度鋼のけい光X線分析結果のF検定

	含有量 (%)	検量線の 式の次数	V*				Fe	F <sub>α/2</sub> <sup>1</sup> (10%)
			標準試料	φ	再溶解試料	φ		
Co	0.21~10.15	1	0.0024	8	0.0031	8	1.29	2.59
Cr	3.89~4.36	1	0.0003 <sub>5</sub>	12	0.0008 <sub>0</sub>	10	2.25	2.28
Mo	0.51~5.21	2	0.0021	9	0.0028	9	1.36	2.44
V-1	0.84~3.31	1	0.0001 <sub>3</sub>	8	0.0002 <sub>1</sub>	7	1.78	2.75
V-2	"	1	0.0004 <sub>7</sub>	8	0.0002 <sub>8</sub>	9	1.67	2.56

\* 定量値の不偏分散

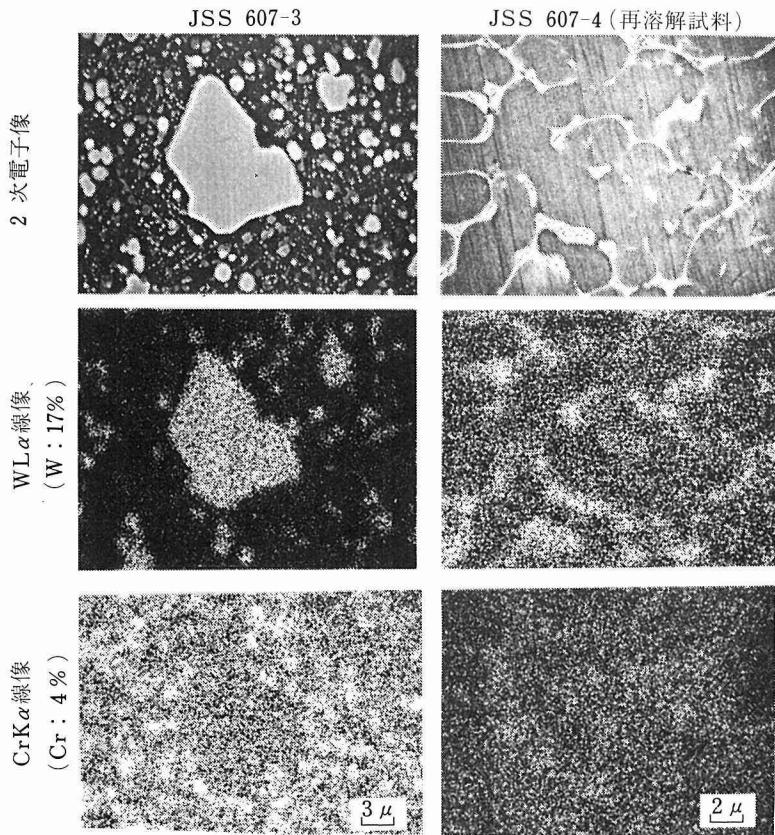


写真1 高速度鋼標準試料と再溶解試料のEPMA写真

うに均一性が良好である。以上異常値の原因が金属組織であることが判明した。

## (2) 質量分析法による微小部および微量元素の定量

### 1. 緒 言

スパークイオン源質量分析法による微小部の分析の可能性の検討および微量硫黄定量法の検討を行った。

金属材料の微小部の分析にはEPMAやIMAなどが一般に用いられているが、感度が低く、また定量性がよくないなどの問題がある。高感度であり、水素からウランまでのすべての元素をppm以下の微量成分の定量ができ、定量の信頼性の高いスパークイオン源質量分析法<sup>16) 17)</sup>によって微小部(10μ~100μ)の分析の可能性について検討した。対極に高純度金線(<0.3mmφ)を用いる法(金プローブ法と呼ぶ)によれば微小部の定量が可能になることに着目し、同法により鉄鋼、アルミニウム、銅の標準試料について相対感度係数を

詳細に検討し、定量値を求めた。本法によれば相対感度係数が従来法(試料2本を電極として用いる法)と異なる値が得られること、精度が数%よくなることを見出した。

また、最近鉄鋼中の硫黄は製鋼技術の進歩によりppmオーダーのものが出鋼されている。そこで微量硫黄の正確な定量法の確立が重要な課題になっている<sup>18)</sup>。

一般に金属中硫黄定量は燃焼-電量法または燃焼-赤外線吸収法などが用いられている。燃焼法は硫酸カリウムを基準に用いられているが、燃焼による完全抽出の問題があり、同種の標準試料を必要とする。標準試料の硫黄の標準値が、JSS、NBS、BCSなど各国の標準試料間に差があることがわかり問題となっている<sup>19)</sup>。硫黄の基準分析法としては重量法が用いられているが、操作が繁雑なばかりでなく微量硫黄定量は困難である。最近、メチレンブルー吸光光度法がJISに採用された<sup>20)</sup>。この方法は精度、正確さにすぐれているが0.0005%以下の微量が定量できず、また原理の異

なる他の分析法による値との比較検討が要望されている。

そこで著者らはこれらの問題を解決するため、高感度でppm以下の超微量硫黄の定量が可能であるスパークイオン源質量分析法と正確さの高い絶対定量である同位体希釈法とを組み合せた方法について硫黄定量の検討を試みた。先ず硫黄定量の基礎条件を詳しく検討し、さらに実際試料すなわち鉄、鉄鋼、銑鉄に応用し、精度、正確さの高い値が得られ、良好な結果を得た。次に結果および考察を説明する。

## 2. 実験

### 2.1 装置及び試薬

実験には AEI MS7 二重収束型質量分析器、イオン検出には Ilford Q<sub>2</sub> (2" × 10") 乾板を用いた。スペクトル線黒度測定には理学電機(株) CM-AI型ミクロホトメータを用いた。用いた塩酸、硝酸、塩素酸カリウム、塩化バリウム及び亜鉛は小宗化学(株)の特級試薬である。

### 2.2 金プローブ法

試料は 2 mm 角で長さ 15 mm のものを 2 本切り出す。従来法は試料 2 本を電極として用いる(A 法)。これに対して試料と対極に金線を溶接したものを使用(B 法)。試料及び金線のとりつけの概略を図 3 に示す。用いた金線(0.3 mm φ 以下)は Johnson Matthey 製である。

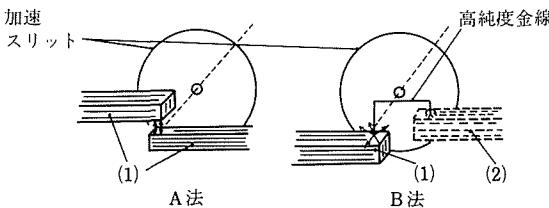


図 3 スパークイオン源の電極構成図  
A 法(従来法), B 法(金プローブ法)  
(1) 試料, (2) 対極(銅)

質量分析器の測定条件は加速電圧: 20kV, 磁場電流: 235mA, スパーク電圧: 40kV, パルス巾: 25 μsec, 現像: 1 D-19, 1 D-13, 20°C, 3 分, 定着: フジフィックス 5 分である。

相対感度計算には Waldron の式<sup>21)</sup> にイオン質量 M による乾板乳剤感度の補正項( $M^{-\frac{1}{2}}$ )を入れて行った。

### 2.3 同位体希釈法

スパイク用濃縮<sup>34</sup>S は Oak Ridge National Laboratory 製で濃縮度 85% である。市販<sup>34</sup>S は単体であるから溶解が困難であるので種々検討した結果、硝酸 50ml

と塩素酸カリウム 1 g に<sup>34</sup>S 3 ~ 7 mg を溶解するのが最も良かったのでこの方法によってスパイク溶液を作成した。<sup>32</sup>S/<sup>34</sup>S の比を測定すると 0.1695 (n = 6) の値が得られた。このスパイク溶液は作成後 1 ヶ月以内に使用する。

試料前処理は JIS 重量法<sup>20)</sup> に準じた。即ち、試料 5 g をはかりとり、スパイク溶液(<sup>32</sup>S と <sup>34</sup>S との強度比が約 1 になる量)を加え、塩素酸カリウム 1 g と硝酸と塩酸との混酸(1 + 1) 40ml で溶解する。必要があれば加熱する。蒸発乾固して硝酸イオンを取り除く、塩酸と水を加え塩を溶解、ろ紙 A を用いてろ過し、塩酸を加えた後、Zn を加え第 1 鉄に還元する。ろ紙 C を用いてろ過し、70°C の温度にして塩化バリウム溶液(10%)をかくはんしながら 10ml 添加、2 時間保つ、さらに夜間放置する。ろ別し熱水で 1 回洗浄した後、白金るつぼに移し強熱灰化する。灰化後、S 0.0005% 以上含有する試料に対しては高純度黒鉛粉末、0.0005% 以下の試料に対しては J. M. の金粉末を用いて混合する。AEI のサンプルモールドにて電極を作成する。乾板の乳剤特性曲線は Pt を用い<sup>196</sup>Pt と <sup>194</sup>Pt の 2 つの同位体を用いる Churchill 2 線法<sup>22)</sup> によった。これにより<sup>32</sup>S と <sup>34</sup>S の相対強度を、(1)式により定量計算した。

$$Cs(\%) = [Y \cdot K \cdot T \cdot (R_0 - R_2/R_2 - R_1) - B] \cdot 100/M \quad (1)$$

Y は添加したスパイクの硫黄の量(g), K は試料及びスパイク溶液との硫黄の原子量比, T は試料及びスパイク溶液との<sup>34</sup>S の存在比, R<sub>0</sub> はスパイク溶液の<sup>32</sup>S と <sup>34</sup>S の存在比, R<sub>1</sub> は試料中の<sup>32</sup>S と <sup>34</sup>S の存在比, R<sub>2</sub> は測定される<sup>32</sup>S と <sup>34</sup>S の存在比, B はブランク値, M は試料重量である。R<sub>1</sub> は種々の試料について検討した結果 2.26% であったのでこの値を用いた。

## 3. 結果及び考察

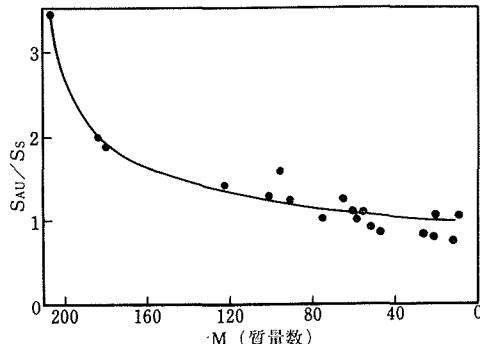
### 3.1 金プローブ法

使用した標準試料は NBS 462, 466, 467, の低合金鋼、NBS442, ステンレス鋼、J. M. の AA 15 の高純度アルミニウムと J. M. CBZ. 3 の高純度銅である。

Fe に対する B, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Zr, Nb, Mo, Sn, Ta, W, Pb に対する相対感度係数(S<sub>AU</sub>) を求めると従来法(A 法)によって得られた値(S<sub>s</sub>) に異なる相対感度係数が得られた。そして本法と従来法との関係は質量数 M の平方根で、比例関係があることがわかった(図 4)。この原因是、金プローブを用いたため、スパークプラズマ内でイオン化過程が従来法の場合と異なるためと考えられる。本法による精度は従来法と比較して S, Cr, Mn, Co,

表7 鉄、鉄鋼中の硫黄定量

試 料	標準値 (%)	平均値 (%)	変動係数 (%)	他の方法(%)	
				メチレン ブルー法	ケイ光 X線法
JSS240-4(硫黄専用鋼)	0.009	0.0074 <sub>7</sub> (n=6)	4.7		0.0069
JSS241-4( " )	0.023	0.020 <sub>9</sub> (n=6)	4.8	0.021 <sub>0</sub>	
JSS242-2( " )	0.031	0.028 <sub>2</sub> (n=6)	3.2		
NBS12f (炭素鋼)	0.024	0.022 <sub>7</sub> (n=6)	2.0		
JSS450-1( " )	0.006	0.0046 <sub>2</sub> (n=6)	3.0		
BCS320 (普通鋼)		0.0072 <sub>1</sub> (n=6)	5.5		
電解鉄 (A)	<0.005	0.0041 <sub>2</sub> (n=9)	8.9		
" (B)		0.0018 <sub>2</sub> (n=8)	7.6		
JSS158-2(高純度鉄)	0.007	0.0056 <sub>9</sub> (n=5)	4.6		
S-46 ( " )		0.0002 <sub>9</sub> (n=4)	4.9	0.0003	
S-47 ( " )		0.0021 <sub>9</sub> (n=5)	5.6	0.0021	
NBS360 (低合金鉄)	0.009	0.0084 <sub>2</sub> (n=8)	6.0		
JSS650-2(ステンレス鋼)	0.005	0.0044 <sub>2</sub> (n=6)	4.8		
JSS611-3(高速度鋼)	0.005	0.0048 <sub>4</sub> (n=6)	4.2		
NBS153a (工具鋼)	0.007	0.0059 <sub>2</sub> (n=6)	5.1		

図4 鉄マトリックスにおける従来法( $S_S$ ) 金プローブ法( $S_{AU}$ )とによって得られた相対感度係数と質量数との関係

Ni, Cu, Pbなどの元素は数%でよい値が得られたが、Ti, Vは試料によって大きくばらついた。これは偏析のためと思われる。本法が精度がよいのは、スパークの安定性に効果があるためと考えられる。

アルミニウム試料の場合と鉄鋼の場合と同じ傾向がみられたが銅試料の場合、両者と異なる値が得られた。これはマトリックスの影響と思われるが詳しいことは検討中である。アルミニウム、銅試料とも定量精度はよかったです。

### 3.2 同位体希釈法

鉄、鉄鋼及び銅中の硫黄定量の結果を表7、表8に示す。JSS, NBS, BCSの標準試料について検討したが、本法により得られた値は標準値とかなりよい一致を示したが幾分低値を示す傾向があった。これは他の分析法、けい光X線分析法<sup>23)24)</sup>や、最近JISに

表8 銅中の硫黄定量

試 料	標準値 (%)	平均 値 (%)	変動係数 (%)	メチレン ブルー法(%)
JSS110-4	0.041	0.043 <sub>2</sub> (n=6)	6.0	
JSS112-3	0.022	0.020 <sub>9</sub> (n=6)	6.5	
JSS110-6	0.033	0.034 <sub>5</sub> (n=6)	3.5	
JSS102-3		0.025 <sub>1</sub> (n=6)	4.1	0.024 <sub>6</sub>
S-31		0.011 <sub>2</sub> (n=6)	6.0	0.010 <sub>9</sub>
NBS 7g	0.060	0.063 <sub>2</sub> (n=6)	5.4	
NBS 82a	0.102	0.108 (n=6)	4.2	
NBS 3	0.090	0.087 <sub>6</sub> (n=6)	3.4	
NBS 341	0.007	0.007 <sub>2</sub> (n=6)	4.7	

採用されたメチレンブルー吸光光度法<sup>20)</sup>などによる値とよい一致を示した。このことは標準試料の硫黄の標準値の正確さに対して、検討の必要があることを意味し、さらに多くの他の方法による値と比較検討の必要がある。精度は電解鉄をのぞいてほぼ6%以内であった。電解鉄はブロック状試料をハンマーで碎いて供試料としたため、偏析によるばらつきと思われる。本法を0.0005%以下の超微量硫黄の定量について詳しく検討した結果、試料採取量10g、スパイク溶液の添加量を多くすること、金粉末を電極支持体に用いること、試薬類からのブランク値を正確にとめることなどにより定量下限は0.4ppmまで可能である。

銅試料については本法による値は標準値とよい一致を示す試料もあったが、鉄鋼の場合とことなり本法による値は標準値より幾分高い値を示す傾向があった。これは重量法におけるカーボンの影響<sup>23)</sup>、燃焼法における燃焼が完全におこなわれていないため<sup>25)</sup>と考えられるが、これらの点については更に検討の必要があ

る。本法による精度は 6% 以内であった。

### (3) 黒鉛炉原子吸光法による耐熱合金中の微量不純物の定量

#### 1. 緒 言

ジェットエンジンや産業用のガスタービンに使われる耐熱合金の機械的性質は耐熱合金中に含まれているある種の微量不純物の存在によって著しく劣化し事故や破壊の原因となる。例えば Ni 基耐熱合金のクリープ破断寿命は ppm レベルの Pb や Bi の存在によって 2 衍低下し、ストレス破断寿命は 1 衍低下する<sup>26)</sup>。Ag も Pb, Bi と同様に耐熱合金の機械的強度を低下させる不純物と考えられている。従って耐熱合金の使用にあたってはこれらの不純物が機械的性質に重大な影響を及ぼすことのないように最大許容濃度が定められている。例えば米国の SAE AMS 2280 基準によると鋳造ニッケル基耐熱合金中の Pb と Bi の最大許容濃度はそれぞれ 5 ppm, 0.5 ppm, また Ag は G. E. 社の基準では最大許容濃度が 5 ppm となっている<sup>26)</sup>。

耐熱合金はその性質上、Cr, Mo, W, Nb 等の高融点金属を多量に含んでおり、組成が極めて複雑な耐熱合金中の ppm 前後の濃度の微量不純物を正確に精度良くかつ迅速に定量する方法の確立が強く望まれてきたが、これまでの分析法では、目的元素の分離濃縮<sup>27)</sup> を必要とし、時間がかかったり、標準試料の作成<sup>28)</sup> に問題があったりして上記の要望に応えられることはできなかった。

近年発展の著しい黒鉛炉原子吸光法はこのような問題を解決する有望な方法として期待された。黒鉛炉原子吸光法は極少量の試料溶液を黒鉛炉に注入した後、電流を流して黒鉛炉を段階的に加熱し目的元素の原子吸光を測定する分析法である。この黒鉛炉原子吸光法は感度が高いために従来の分析法で必要だった分離濃縮という繁雑な操作が不要になり、分離操作を行わずにさらに 2 ~ 3 衍下の濃度まで溶液を直接分析できる可能性があり分析時間も大幅に短縮できる。黒鉛炉原子吸光法による報告<sup>29)</sup> は入手困難な耐熱合金標準試料を用いたり、標準溶液組成を各耐熱合金試料と一致させる方法を用いており実用的でなかった。ここでは標準試料や標準溶液の調整が大きな問題となるが、予め目的元素に対する共存元素（マトリックス）の影響を調べ、その影響を防ぐ方法を見い出し、種々の組成の耐熱合金中の目的元素をただ一種類の標準溶液で定量でき、適用範囲の広い迅速簡便な優れた分析法を確

立した。

本研究では Ni 基、Co 基耐熱合金の機械的性質に悪影響を及ぼす微量不純物である Pb, Bi, Ag の黒鉛炉原子吸光法による定量について検討を行い、日常分析に応用しうる簡便で精度の良い方法を確立した。次にこれらについて報告する。

#### 2. 実 験

##### 2. 1 装 置

原子吸光装置は Perkin-Elmer 社製 403 型を用い、これに同社製 HGA-2100 型黒鉛炉アトマイザーをセットした。バックグラウンド吸収は重水素放電管による補正装置により吸光度から自動的に差し引かれた。吸光度は日立製 056 型記録計で記録した。Pb, Bi, Ag, の光源には浜松 T V 製中空陰極管を使用した。黒鉛炉のバージガスとしては Ar を使用した。黒鉛炉内の温度測定には熱電対または二色式高温計を用いた。

##### 2. 2 金属と溶液

実験には試薬特級の硝酸やふつ化水素酸を用いた。1000 μg/ml の Pb, Bi, Ag の標準溶液は Johnson Matthey Chemicals 社製のそれぞれの高純度金属を硝酸に溶解し蒸留水で希釈して調製した。実験の都度この溶液を希硝酸で希釈して使用した。他の金属 (Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ta, W) の標準溶液は主に Johnson Matthey Chemicals 社製のそれぞれの高純度金属を適当な酸に溶解して調製した。

表 9 には実験に用いた耐熱合金の化学組成を示す。微量の Pb, Bi, Ag の量が既知の耐熱合金標準試料は用いることができなかつたので正確さの判断は困難である。しかし、NBS SRM のような標準試料は他の分析法や他の研究者の分析結果との比較を行うには現在最もよい試料の一つである。

##### 2. 3 確立した方法

分析法の概略：試料を硝酸とふつ化水素酸で分解し定容とする。そのうちから一定量を原子吸光の黒鉛炉に注入し乾燥（乾燥段階）して続いて生成した塩を熱分解（灰化段階）しさらに高温で目的元素を原子化（原子化段階）して原子吸光を測定する。

操作：耐熱合金のチップ状試料 0.5 g を白金ビーカにはかりとり硝酸とふつ化水素酸と水の 1 : 1 : 1 混合溶液 9 ~ 12 ml を用いて加熱溶解する。溶解後、溶液は冷却して 50 ml ポリプロピレンメスフラスコに移し定容にする (10 mg/ml)。この試料溶液は Pb, Bi, Ag, の直接定量に用いることができる。検量用の標準溶液は Pb と Bi の場合には、Ni または Co をマトリックス

とした溶液に Pb と Bi の希臘標準溶液を添加し酸の種類や濃度を調整して合成する (マトリックス濃度: 10 mg/ml)。Ag の場合は Ag の希臘標準溶液を酸の種類や濃度を調整して検量用の標準溶液とする。なお、一種類の検量溶液で Pb, Bi, Ag を定量するには Ni や Co をマトリックスとする溶液に Pb, Bi, Ag の希臘標準溶液を添加した溶液を用いればよい。プラスチックチップの Eppendorf 製マイクロビペットを用いて溶液 20  $\mu$ l を黒鉛炉に注入する。表 10 に示した条件下で原子吸光を測定する。感度を上げるために原子化中は Ar の流れを中断する。原子化後は Ar を流して炉を高温(表示温度: 2600°C)でクリーニングし試料残渣を揮散させる。検量線を作成し目的元素濃度を算出する。

### 3. 実験結果及び考察

#### i) 黒鉛炉の温度測定

HGA コントローラー上のメーターに表示される温度と黒鉛炉内で試料が揮散する位置での温度には差があった。図 5 と図 6 はそれぞれ灰化温度と原子化温度範囲における表示温度と測定温度の関係を示したものである。図 5 から明らかなように表示温度が一定でも炉の実際の灰化温度はチューブ使用回数とともに高温側にシフトし、これは使用に伴って黒鉛が酸化消耗するためと考えられる。一方、図 6 の原子化温度は表示温度と測定温度に差はあるものの約 130 回使用まではあまり温度変化がないがそれ以上では急速に高温側へシフトする。従って実験は黒鉛がの原子化温度の変化がほとんどない回数以内で行うのがよい。以下論文中に示した温度はこの結果をもとにして補正した測定温度である。

#### ii) 最適実験条件の選択

図 7 と図 8 はそれぞれニッケル溶液やニッケル基合金を溶解した溶液での Pb の灰化温度や原子化温度と吸光度の関係を示したものである。この関係から灰化や原子化に最適な温度としてそれぞれ 600°C と 2400°C

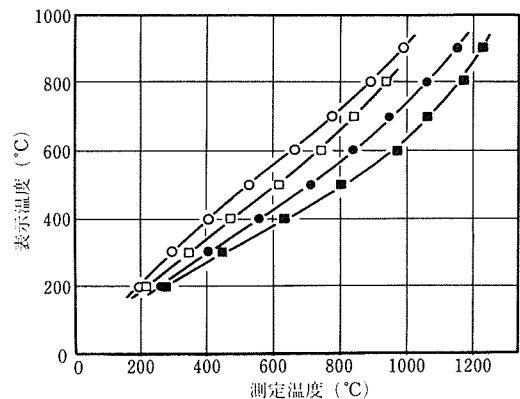


図 5 灰化温度範囲における黒鉛がの表示温度と測定温度の関係  
 (○)新しいチューブ  
 (□)72回使用チューブ  
 (●)130回使用チューブ  
 (■)230回使用チューブ

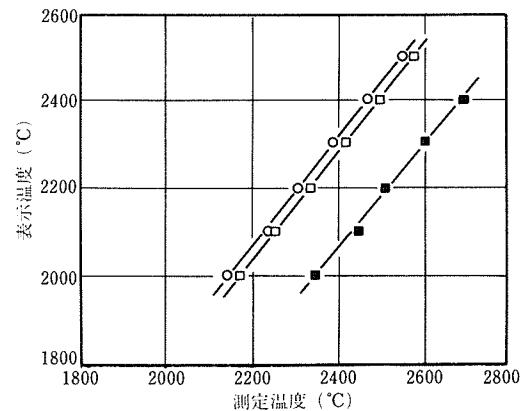


図 6 原子化温度範囲における黒鉛がの表示温度と測定温度の関係  
 (○)新しいチューブ  
 (□)76回使用チューブ  
 (●)130回使用チューブ  
 (■)230回使用チューブ

表 9 用いた耐熱合金の化学組成 (重量%)

耐 热 合 金	Ni	Cr	Co	Al	Ti	Mn	Fe	Nb	Mo	Ta	W
NBS SRM349 (Waspaloy)	57.2	19.5	14.0	1.2	3.1				4.0		
Inconel 738 LC	61.6	15.8	8.3	3.4	3.4				1.8	1.7	2.6
MAR-M246	57.7	10.1	9.9	5.5	1.5				2.6	1.5	10.9
Udimet CO263	50.9	20.1	19.9		2.2				5.8		
NBS SRM168 (S-816)	20.3	20.3	41.2			1.5	3.4	3.0	4.0	1.0	4.0
WI-52			21.2	62.5			2.0	1.8			10.4
Modified S-816	20.0	20.2	45.6					4.0	4.1		3.7

表10 操作条件

目的元素	Pb	Bi	Ag
波長 (nm)	283.3	223.1	328.07
スペクトルバンド幅 (nm)	0.7	0.7	0.7
ランプ電流 (mA)	10	10	12
乾燥温度 (°C)	80	80	80
乾燥時間 (秒)	30	30	30
灰化温度 (°C)	600	600	500
灰化時間 (秒)	60	60	60
原子化温度 (°C)	2400	2300	2400
原子化時間 (秒)	7	7	7

を選んだ。コバルト溶液やコバルト基合金を溶解した溶液での Pb の最適の灰化温度や原子化温度も同じであった。同様に Bi の最適灰化温度と最適原子化温度をニッケル溶液、ニッケル基合金溶液、コバルト溶液、コバルト基合金溶液で調べたところ、それぞれ 600°C と 2300°C であった。また Ag の最適灰化温度と最適原子化温度も同様にして調べたところ、それぞれ 500°C と 2400°C であった。乾燥条件はいずれの場合もあまり影響しないので 80°C - 30 秒とした。灰化時間と原子化時間はそれぞれ 60 秒と 7 秒で十分だった。

### iii) 酸の影響

耐熱合金は硝酸とふつ化水素酸を用いて加熱すると溶解しやすいので、これらの酸を用いることにした。

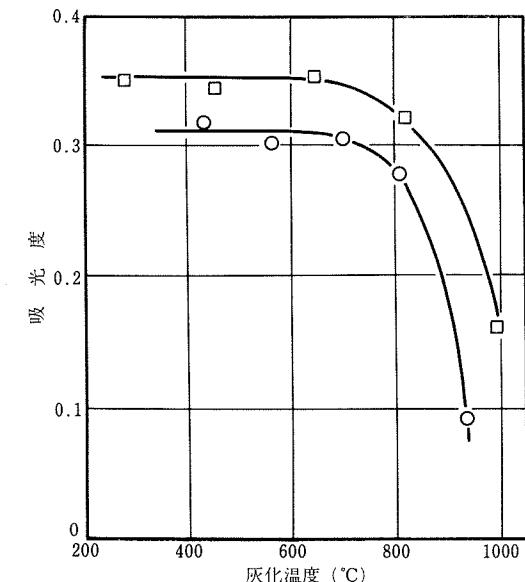


図 7 Pb の吸光度と灰化温度の関係  
(Pb の添加濃度 : 0.05 μg/ml)  
(□) Ni 溶液  
(○) ニッケル基合金溶液

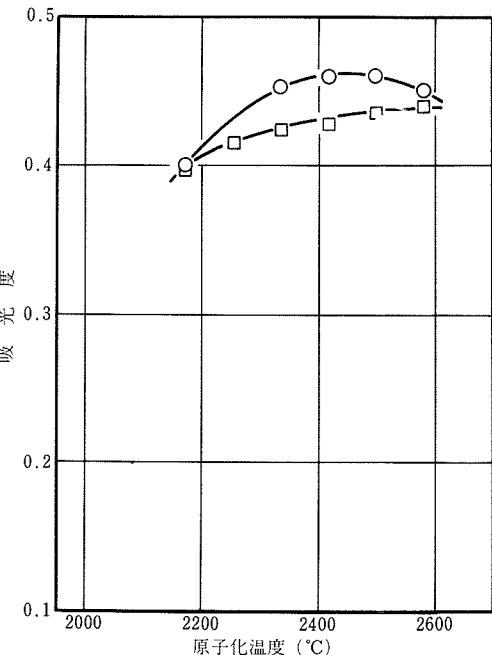


図 8 Pb の吸光度と原子化温度の関係  
(Pb の添加濃度 : 0.10 μg/ml)  
(□) Ni 溶液  
(○) ニッケル基合金溶液

Pb, Bi, Ag の吸光度に対する硝酸とふつ化水素酸の影響を酸溶液やニッケル溶液、ニッケル基合金溶液、コバルト溶液、コバルト基合金溶液で調べたところ、溶液 50 ml 中に 2 ~ 4 ml 含まれていると吸光度は一定の値を示すことがわかった。従って、チップ状耐熱合金試料 0.5 g の溶解には硝酸とふつ化水素酸と水の 1 : 1 : 1 の混合溶液 9 ~ 12 ml を用いることにした。

### iv) 種々の元素の影響

耐熱合金の組成は試料ごとに大きく変化するので検量溶液の組成を各試料溶液の組成に細かく合わせるのは実際的ではない。より簡単に検量溶液を調製できるのが望ましい。そこで一般に耐熱合金に含まれている種々の元素の目的元素に対する影響を合金における含有量を考慮して調べた。表 11 は耐熱合金の主要元素である Ni や Co が Pb, Bi, Ag の吸光度に与える影響を調べたものである。Pb や Bi の場合、Ni と Co は増感効果を示すので検量用の溶液には Ni や Co をマトリックスとして含む必要がある。Ag の場合には Ni や Co のマトリックス効果はみられない。表 12 は Ni や Co を主成分とする溶液中では Cr が全マトリックス量の 20 ~ 30 wt % まで含まれていても Pb, Bi, Ag の吸光度に影響しないことを示す。また表 13 は Ni や Co を主成

表11 Pb, Bi, Ag の相対吸光度に対する Ni と Co の影響

マトリックス	目的元素	相対吸光度		
		Pb**	Bi**	Ag***
なし		1.00	1.00	1.00
Ni*		1.11	1.08	0.99
Co*		1.16	1.10	1.00

\*\* マトリックス濃度: 10mg/ml

\*\* 添加濃度: 0.1μg/ml

\*\*\* 添加濃度: 0.01μg/ml

表12 Ni または Co を主成分とする溶液中の Pb, Bi, Ag の相対吸光度に対する Cr\* の影響

Cr (重量%)	相対吸光度					
	Pb**		Bi**		Ag***	
	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
10	0.98	0.98	1.01	1.02	1.02	0.99
20	0.97	0.99	1.04	1.00	1.03	0.99
30	—	—	—	—	0.98	0.95

\* Ni または Co と Cr の濃度の和: 10mg/ml

\*\* 添加濃度: 0.1μg/ml

\*\*\* 添加濃度: 0.01μg/ml

表13 Ni または Co を主成分とする溶液中の Pb, Bi, Ag の相対吸光度に対する共存元素\* の影響

共存元素 とその重量%	相対吸光度					
	Pb**		Bi**		Ag***	
	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co
なし	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Al 5					1.02	0.99
	1.00	1.02	0.95	1.02	1.01	0.94
Ti 5					1.01	0.92
	1.00	1.02	0.95	1.02	0.99	0.85
Mn 5					1.00	1.02
	1.00	1.02	0.95	1.02	1.01	0.99
Fe 5					1.00	0.97
	1.00	1.02	0.95	1.02	1.00	0.97
Zr 5					1.01	1.01
	1.00	1.02	0.95	1.02	1.02	0.96
Nb 5					0.99	1.04
	1.00	1.02	0.95	1.02	0.98	0.99
Mo 5					1.01	1.03
	1.00	1.02	0.95	1.02	1.04	0.99
Ta 5					1.01	1.04
	1.00	1.02	0.95	1.02	1.02	1.03
W 5					1.02	1.01
	1.00	1.02	0.95	1.02	1.01	0.98
10	1.03	1.01	1.01	1.00	1.01	0.98

\* Ni または Co と共存元素の濃度の和: 10mg/ml

\*\* 添加濃度: 0.1μg/ml

\*\*\* 添加濃度: 0.01μg/ml

分とする溶液に種々の元素を 10 wt % まで添加したときの影響を示したものである。相対吸光度の実験誤差は ± 5 % 以内である。この表から、Pb と Bi の場合、種々の元素の影響がないことから検量溶液は Ni や Co をマトリックスとし、その濃度を試料溶液の全金属濃度と合わせ Pb や Bi の希釈標準溶液を添加して調製すればよいことがわかる。Ag の場合はコバルト溶液中に多量の Al や Ti が含まれると負の干渉をうけるが、このような耐熱合金は極めて少ないので実際上、Ag の希釈標準溶液を検量溶液に用いれば広範な組成のニッケル基、コバルト基耐熱合金中の微量の Ag を定量できることがわかる。なお上記の結果から、Ni や Co をマトリックスとする溶液に Pb, Bi, Ag の希釈標準溶液を添加して検量用の標準溶液とすれば、一種類の検量溶液で耐熱合金中の微量の Pb, Bi, Ag を定量できることがわかった。

## v) 実際の耐熱合金への応用

Pb と Bi の場合、この方法が適用できる最大サンプリング濃度は 30mg/ml である。定量下限をベースラインのふらつきの 2 倍の吸光度を生じる目的元素濃度で定義すると、Pb で 0.05ppm、Bi で 0.1ppm であった。表14は上記の検量線法を用いてニッケル基、コバルト基耐熱合金に微量の Pb と Bi を添加した場合とそうでない場合についての定量結果をまとめたものである。この結果は同一試料溶液の吸光度を 10 回繰り返して測定して得られたものである。Inconel738LC 中の Pb と Bi の参考値はそれぞれ 1.0ppm と 0.2ppm である。用いたコバルト基合金中の Pb は濃度が高すぎたので定量しなかった。

Ag の場合、適用できる溶液の最大濃度は 20mg/ml であり、これにより濃度が高くなると沈殿を生じ Ag

表14 ニッケル基、コバルト基耐熱合金中の Pb と Bi の定量

目的元素	耐熱合金	濃度 (ppm)		C.V. (%)
		添加* 検出 (x)	σ	
Pb	NBS SRM349	0	1.5 <sub>6</sub>	0.052 3.3
	NBS SRM349	5.0	6.0 <sub>8</sub>	0.16 2.6
	Inconel 738LC	0	0.9 <sub>7</sub>	0.048 5.0
	Inconel 738 LC	5.0	5.4 <sub>5</sub>	0.14 2.6
Bi	NBS SRM349**	0	<0.1	— —
	NBS SRM349	5.0	4.8 <sub>2</sub>	0.11 2.4
	Inconel 738LC**	0	<0.1	— —
	Inconel 738LC	5.0	4.7 <sub>3</sub>	0.23 4.8
	WI-52**	0	<0.1	— —
	WI-52	5.0	5.2 <sub>7</sub>	0.15 2.8

\* 5 ppm は 2.5 μg の Pb や Bi に相当

\*\* サンプル濃度: 30mg/ml

の吸光度は大幅に増加した。試料中の Ag の定量下限は 0.005ppm であった。Ag の希釈標準溶液を検量線溶液としてニッケル基、コバルト基耐熱合金中の微量の Ag を定量した結果を表15に示す。この表には標準添加法および Burke の方法による結果<sup>30)</sup>も一緒に示してある。

確立した方法は Ni や高ニッケル合金、Co や高コバルト合金中の微量の Pb, Bi, Ag の定量にも応用できる。

表15 ニッケル基、コバルト基耐熱合金中の Ag の定量結果の比較

耐熱合金	Ag の濃度 (ppm)		
	検量線法	標準添加法	溶媒抽出-フレーム原子吸光法 <sup>(30)</sup>
NBS SRM349	0.14	0.15	0.2
Inconel 738LC	0.17	0.17	
MAR-M 246	0.04	0.04	
Udimet C0263	0.09	0.09	
NBS SRM168	0.89	0.91	0.9
WI-52	0.53	0.53	
Modified S-816	0.23	0.22	

## 文 献

- 1) 大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 須藤恵美子: 金属学会誌, 40 (1976), 638
- 2) 田中 勇, 佐藤公隆, 松本龍太郎: 分析化学, 24 (1975), 423
- 3) A. N. Zaidel' et al: Table of Spectral Lines, IFI/PLenum, (1970)
- 4) 松村哲夫, 小谷直美, 工藤 豊, 長谷川信弘, 山下孝: 分析化学, 20 (1971), 91
- 5) 鈴木孝範, 渋川孝夫, 西山昇三: 鉄と鋼, 62 (1976), 1560
- 6) 芳賀敏郎: 品質管理, 16 (1965), 50
- 7) 石川 韶, 中里博明, 松本 洋, 伊東静男: 初等実験計画法テキスト, 日本科学技術連盟, (1964), 22
- 8) N. R. Draper, H. Smith (中村慶一訳): 応用回帰分析, 森北出版, (1967), 60
- 9) 宮原和男, 二岡良一: 日立評論, 49 (1967), 81
- 10) J. Bruch, D. Thierig: Rev. Metall., 72 (1975), 601
- 11) H. Mayer: Arch. Eisenhiittenw., 40 (1969), 811
- 12) 鈴木孝範: 分析化学, 16 (1967), 1224
- 13) 広川吉之助: 「ぶんせき」, (1977), 20
- 14) J. Bruch and A. Wutschel: Arch. Eisenhiittenw., 41 (1970), 433
- 15) B. Clayton: Metallurgia, 71 (1965), 247

- 16) G. M. Morrison and J. R. "Trace Analysis by Mass Spectrometry" A. T. Ahearn, (1972) p. 297
- 17) 山口, 鈴木, 神森: 分析化学, 18 (1969), 370
- 18) 佐藤公隆: 「ぶんせき」, 10 (1979), 702
- 19) 池野輝夫, 大槻 孝: 鉄と鋼, 60 (1974), 760
- 20) JIS G 1215 (1980)
- 21) R. D. Craig, G. A. Errock and J. D. Waldron: "Advances in Mass Spectrometry Vol. J. D. Waldron, (1959) p. 136
- 22) J. R. Churchill: Ind., Eng. Chem. Anal. Ed., 16 (1949) p. 653
- 23) 成田貴一, 谷口政行, 太田法明, 小谷直美, 正勝 武: 鉄と鋼, 64 (1978) p. 631
- 24) K. Watanabe: Anal. Chim. Acta, 80 (1975) p. 117
- 25) 広内門勉 他: 福岡県金属工業試験場研究報告, 1977 (1979) p. 110
- 26) R. T. Holt, W. Wallace: International Metals Reviews, 21 (1976), 1
- 27) K. E. Burke: Analyst, 97 (1972), 19
- 28) M. G. Atwell and G. S. Golden: Appl. Spectrosc., 27 (1973), 464
- 29) G. G. Welcher, O. H. Krieger and J. Y. Marks: Anal. Chem., 46 (1974), 1227
- 30) K. E. Burke: Talanta, 21 (1974), 417

## 研究発表

(口頭)

1. 高周波溶解遠心铸造法による高合金鋼の機器分析用試料調製  
大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 須藤幸一, 須藤恵美子, 日本分析化学会(第25年会) 51. 10
2. 高周波溶解遠心铸造による検量線作成用試料調製法の検討  
大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 須藤恵美子, 日本金属学会秋期(第81回)大会, 52. 10
3. 高周波溶解遠心铸造法による工具鋼と高速度鋼の機器分析用試料の検討  
大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 佐藤幸一, 須藤恵美子, 日本分析化学会(第27年会) 53. 10
4. 金プローブ法を用いたスパークイオン源質量分析法による金属中の不純物の定量  
斎藤守正, 須藤恵美子, 日本分析化学会, (第25年会) 51. 10
5. 同位体希釈・スパークイオン源質量分析法による鉄鋼中の硫黄定量  
斎藤守正, 須藤恵美子, 日本金属学会春期(第80回) 52. 4

6. 同位体希釈・スパークイオン源質量分析法による鉄及び鉄鋼中の微量硫黄定量  
斎藤守正, 須藤恵美子, 日本分析学会(第26年会)  
52. 10
7. 同位体希釈・スパークイオン源質量分析による鍛鉄中の硫黄定量  
斎藤守正, 須藤恵美子, 日本分析学会(第27年会)  
53. 10
8. HGA原子吸光法による耐熱合金中の微量不純物の定量(Ⅰ)鉛及びビスマスの定量  
鯨井 脩, 小林 剛, 須藤恵美子, 日本金属学会秋期(第80回)大会, 51. 10
9. HGA原子吸光法による耐熱合金中の不純物の定量(Ⅱ)極微量銀の定量  
小林 剛, 鯨井 脩, 須藤恵美子, 日本金属学会秋期(第81回)大会, 52. 10
10. HGA原子吸光法による耐熱合金中の微量タリウムの定量  
小林 剛, 鯨井 脩, 須藤恵美子, 日本金属学会秋期(第82回)大会, 53. 10
- (誌上)
1. 高周波溶解遠心铸造による高合金鋼およびニッケル基合金の機器分析用試料調製法  
大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 佐藤幸一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, 41 (1977), 492-498
2. 高周波溶解遠心铸造による検量線作成用試料調製の検討  
大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, 42 (1978), 409
3. 高周波溶解遠心铸造法による工具鋼と高速度鋼の機器分析用試料の検討  
大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 佐藤幸一, 須藤恵美子: 同上, 43 (1979), 146
4. 同位体希釈・スパークイオン源質量分析法による鉄鋼中の硫黄の定量  
斎藤守正, 須藤恵美子, 日本分析学会誌投稿中
5. 同位体希釈・スパークイオン源質量分析法による鉄および鉄鋼中の微量硫黄の定量  
斎藤守正, 須藤恵美子, 日本分析学会誌投稿中
6. 金プローブ法を用いたスパークイオン源質量分析法による金属中の不純物の定量  
斎藤守正, 須藤恵美子, 日本分析学会誌投稿中
7. Determination of Trace Quantities of Lead and Bismuth in Heat-resisting Alloys by Atomic Absorption Spectrometry with Heated Graphite Atomizer.  
O. Kujirai, T. Kobayashi, E. Sudo  
Trans. Japan Inst. Metals, 18 (1977), 775
8. Determination of Sub-ppm Levels of Silver in Heat-resisting Alloys by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.  
O. Kujirai, T. Kobayashi, E. Sudo  
Trans. Japan Inst. Metals, 19 (1978), 159-161

# 金属材料の酸素吸着と酸化に関する研究

一般研究

腐食防食研究部

新居和嘉, 武井 厚, 池田雄二

吉原一紘, 倉橋正保

昭和51年度～昭和53年度

## 要 約

実際の高温腐食環境においては Wagner 理論の適用できない場合、すなわち均一でち密な酸化スケールの生成しないような化学的環境、また、たとえち密なスケールが生成しても、化学的、熱的、応力的因素により破壊される場合が非常に多い。したがって金属材料の高温酸化特性を評価するためには酸化スケールの生成または破壊に関与する因子を正しく把握しておく必要がある。本研究においては、まずヘリウム冷却高温ガス炉などで問題になる低酸素分圧雰囲気中の Ni-Cr, Fe-Cr 合金の高温酸化挙動を調べ、この雰囲気中ではマイクロ・チャネルが酸化スケール中に残留し、健全な保護性のよいスケールが成長しない機構を明らかにした。次に引張り荷重をかけ、生成した酸化スケール中に割れのいる条件での酸化挙動を調べ、合金の酸化スケール再生能が高温酸化特性を評価する場合の非常に大きな因子であることを明らかにした。

金属を高温に加熱すると金属中に含まれている微量元素が表面に偏析し、表面は内部とは著しく異なる組成のものとなる。そしてこのような組成の異なる表面相の存在は表面が関与する材料の性質に大きな影響を与える。たとえば水素貯蔵用合金における水素の溶解、放出挙動、また真空容器壁からのガス放出挙動などは金属表面での偏析状態や析出、酸化状態などに大きく依存し、これらの制御は材料開発上の重要な課題である。本研究においては、鉄の表面偏析挙動をオージェ電子分光(AES)および低速電子線回折(LEED)を用いて調べ、その結果を熱力学的な平衡という観点から整理した。その結果、Fe(100)面において表面活性の順序はイオウ>酸素>リンの順であること、イオウの平衡偏析は単層の2次元化合物の析出と解釈されること、イオウの平衡偏析構造は  $c(2 \times 2)$  であり、低温では表面空孔が規則的に並んだ、 $c(\sqrt{2} \times 9\sqrt{2}) R \pm 45^\circ$  となることなどを明らかにした。これらの結果をまとめて Fe-S 系の表面相を含めた模式的な状態図を提案した。

## 1. まえがき

金属材料の表面に関連のある問題としては、まず高温酸化や溶液中での腐食、またそれを防ぐための表面処理の問題などがあり、これらは実用上重要であるのでこれまで多くの研究がなされてきた。高温酸化についていえば、その現象の理論的解釈の基礎は Wagner の理論によっているが、この理論では説明のつかない実用上の高温酸化現象は数多くある。そこで我々は酸化スケールの割れ、またはマイクロ・チャネルを通しての酸素ガスの内部への侵入を考慮した酸化機構を考え、それに基づいた高温酸化の研究を行い、耐熱金属

材料を開発する際の基礎的資料を得ようとした。

金属材料の表面はこのほかにも多くの重要な問題に関連をもっている。たとえば摩擦、摩耗、潤滑の問題、ぬれ、接着の問題、雰囲気による機械的性質の変化の問題などがあり、これらには共通して他元素の表面への吸着、偏析という現象が大きな役割を果している。そこで我々はオージェ電子分光装置(AES)、低速電子線回折装置(LEED)を用いて、表面に関連ある現象を考察する場合の共通的基盤である他元素の表面への偏析現象を明らかにし、表面状態の評価を可能にするよう試みた。

## 2. Ni-Cr系, Fe-CrおよびFe-Ni-Cr系合金の高温酸化挙動

### 2.1 緒 言

金属材料が高温で実際に使用される環境は、多くの場合非常に複雑な環境である。たとえばガス・タービンやボイラなどの高温機器は各種の燃焼ガス中で、しかも低融点の燃焼灰の付着した環境で腐食される。しかも機器内の各部で温度の場所的、時間的変動があり、さらに振動や回転による遠心力などの外部応力も作用し、これらは腐食を促進する効果をもつ。したがって金属材料の高温酸化特性は化学的環境、熱的環境、応力的環境のすべてを考慮して評価しなければならない。しかし研究としては乾燥した酸素中または空気中で無負荷、連続酸化というような単純な系で行われることが多く、このような環境中での酸化機構や速度が理論的にまた実験的に詳細に検討されている。このような基礎的な研究は実環境を考察する場合の基礎として重要であるが、その結果をただちに実環境での高温酸化特性の評価に適用することはできない。そこで本研究においては金属材料の高温酸化特性を評価するのに必要な各種環境因子の影響について検討した。

まず化学的な環境として、燃焼ガスとならんで最近大きな問題となっている低酸素分圧霧囲気をとりあげた。ヘリウム冷却高温ガス炉の熱交換器用材料の開発に関連して、低酸素分圧霧囲気は高酸素分圧霧囲気より激しい腐食環境であることがわかり、この中の耐熱金属材料の高温酸化挙動を把握することが必要となってきた。そこで本研究では、Ni-CrおよびFe-Cr合金をAr-O<sub>2</sub>中またはH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O中で酸化し、低酸素分圧霧囲気中における酸化速度、生成した酸化スケールの形態と保護性、剥離挙動との相関について検討した。Fe-Cr合金についてはさらにイオウデコレーション法により、スケール中の割れまたはマイクロ・チャネルの検出を行った。これは酸化試験の最後に60s程度H<sub>2</sub>Sを流して硫化する方法である。もしスケールに割れがあればスケール内部まで硫化されるので試料を研磨後スケール断面の硫化物の分布を調べれば割れの分布を知ることができる。この方法は当研究室で開発されたもので、Fe-Cr合金のスケールの割れまたはマイクロ・チャネルを検出するのに非常に有効な方法である。

次に、高温酸化における応力因子について検討した。これまでの高温酸化の研究は無応力状態におけるものが多かったし、応力を考慮したとしてもスケール成長過程で発生する内部応力とか、繰り返し酸化の際の熱

応力の影響を検討したものが多く<sup>1)</sup>、試料に外部から応力をかけたとき、酸化挙動がどうなるかを研究した例は極めて少なかった<sup>2~4)</sup>。しかし前にも述べたように実用上は外部応力を受けながら使用される例は多く、高温酸化における応力因子の大きさを評価しておくことは必要である。そこで本研究では、Ni-Cr-Al、およびFe-Cr、Fe-Ni-Cr合金の針金状試料を作り、一定の引張り荷重のもとで酸化を行い、酸化に対する引張り荷重の影響を調べた。本実験で用いた試料はいずれも荷重をかけずに酸化すれば、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>または $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スケールを生成し、非常に良好な耐酸化性を示す合金組成になっている。しかし荷重をかけると、試料が伸びるとともに保護性のよいCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層などが割れて、耐酸化性を劣化させることが予想される。

### 2.2 低酸素分圧霧囲気中におけるNi-Cr系、Fe-Cr系合金の高温酸化挙動

#### 2.2.1 Ni-Cr合金のAr-O<sub>2</sub>中における酸化 (1) 実験方法

電解Niと電解CrをNi-20mass%Crの組成になるよう秤量し、それを真空溶解、鍛造、熱間・冷間圧延によって約0.5mmの板とした。最終的に焼なましをして、エメリー研磨、脱脂洗浄後、酸化実験に供した。

酸化霧囲気はAr-O<sub>2</sub>系で、P<sub>O<sub>2</sub></sub>が1×10<sup>-7</sup>Pa(10<sup>-12</sup>atm)から1×10<sup>4</sup>Pa(10<sup>-1</sup>atm)の範囲に調整した。各霧囲気の酸素分圧は、ZrO<sub>2</sub>固体電解質を用いて測定した。酸化温度は1373Kとした。

酸化試料は酸化增量および剥離スケール量を秤量後、表面および断面の形態、酸化層の組成や構造をSEMやEPMAで観察した。

#### (2) 実験結果および考察

6段階の酸素分圧霧囲気で、1373Kで18ks酸化させたNi-20Cr合金の酸化增量とそのうちの剥離分を、図1に示す。酸化增量は酸素分圧が高くなるにつれて増加の傾向が見られるが、その効果はあまり大きくはない。しかし酸化層の密着性は、1Pa(10<sup>-5</sup>atm)以下では非常によく、1×10<sup>2</sup>Pa(10<sup>-3</sup>atm)以上になると、酸素分圧が高くなるにしたがって悪くなる。

このような酸化挙動をとる原因を調べるために、1×10<sup>4</sup>Pa(10<sup>-1</sup>atm)と1Pa(10<sup>-5</sup>atm)の霧囲気で酸化速度を測定した。図2は対数目盛で示してあるが、低P<sub>O<sub>2</sub></sub>での酸化量は、酸化初期では高P<sub>O<sub>2</sub></sub>よりも非常に少ないが、後期では逆になっている。直線の傾きは、高P<sub>O<sub>2</sub></sub>ではほぼ1/2で酸化速度が放物線則に従っていると見ることができるが、低P<sub>O<sub>2</sub></sub>では傾きが大きくなり、酸化層の保護性が失われていることを示している。

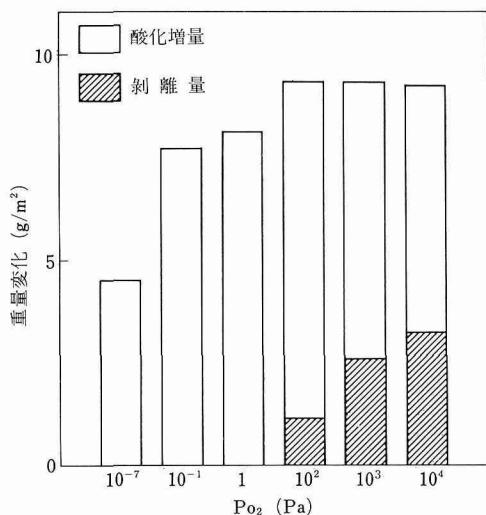


図1  $Po_2$ を変えた雰囲気で1373K, 18ks酸化したNi-20Cr合金の酸化重量とスケール剥離量

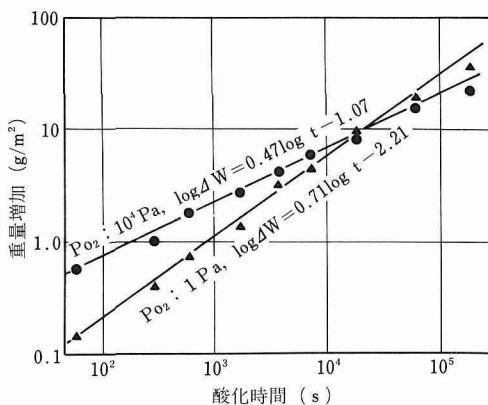


図2 1373Kで $Po_2 = 10^4$ Paと1Pa中のNi-20Cr合金の酸化速度

両雰囲気で1373K, 18ks酸化した試料の形態を写真1に示す。上段の低 $Po_2$ での酸化層は多孔質であり、下段の高 $Po_2$ の酸化層はち密である。酸化層-合金界面は、低 $Po_2$ のものは比較的孔が小さく酸化スケールと合金が接觸、結合している面積が大きいが、高 $Po_2$ のものは孔が大きく接觸面積が小さくなっている。

以上の実験結果から、次のような考察を行った。酸素分圧によって、酸化層の形態が異なるのは、低 $Po_2$ では酸素がスケールの表面近傍で消費されるのに対して、高 $Po_2$ では内部まで侵入し得るからであると考えられる。すなわち前者ではスケールの生長途中でスケール中に残された孔が、酸素が侵入しないため埋められることなく残されスケールは多孔質となる。一方、後者ではスケール中の孔に酸素が侵入し、孔の壁で酸化物が成長するため孔は埋められち密な、しかもスケール中で酸化物が成長するため応力を内蔵した酸化層となる。このような酸化層の形態の差は酸化速度に影響する。高 $Po_2$ 中では、酸化速度はち密な酸化層を通しての $Cr^{3+}$ イオンの拡散が支配しているため、放物線則に従う。一方低 $Po_2$ 中では、酸化層が多孔質であるため、実効の厚さは薄く、酸化速度は大きくなるものと考えられる。

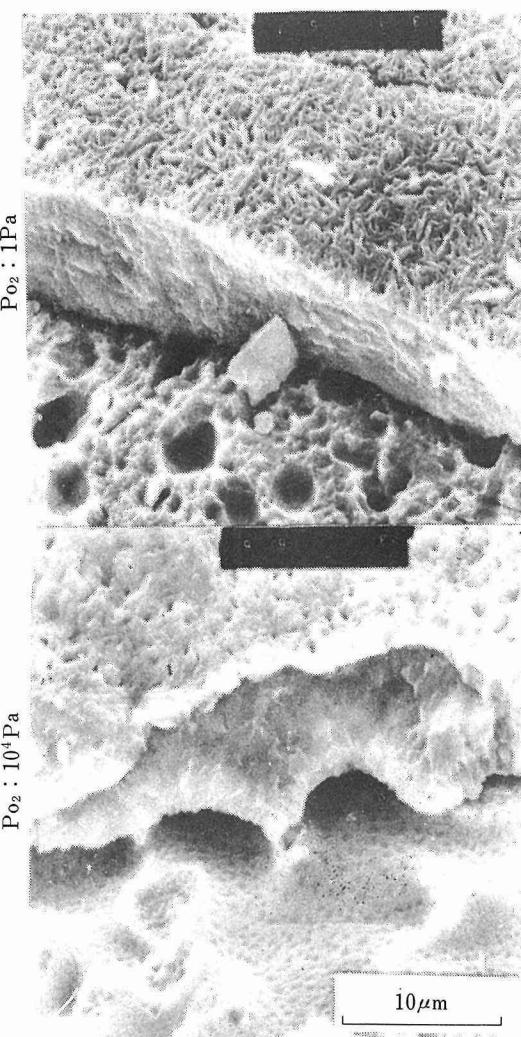


写真1 1373Kで18ks酸化した試料の走査型電子顕微鏡写真

酸化後の冷却過程で生じる熱応力に対して、低 $Po_2$ での酸化層は多孔質であるため緩和することができ、

かつ酸化層一合金の接触面積が大きいため密着性を保持する。しかし高  $P_{O_2}$  中での酸化層は、すでに酸化過程で応力を発生しており、そこに冷却過程での熱応力が加わる。この酸化層はち密であるため、応力を緩和する場所を持たず、また酸化層一合金界面の接触面積が小さいため、酸化層は剥離するものと考えられる。

### 2. 2. 2 Fe-Cr 合金の低酸素分圧雰囲気における高温酸化挙動

#### (1) 実験方法

Fe-Cr合金 (10~30 mass% Cr) をAr ( $P_{O_2} \sim 10\text{Pa}$  ( $10^{-4}\text{atm}$ )) または  $H_2$  (露点258K;  $P_{O_2} = 10^{-17}\text{Pa}$  ( $10^{-22}\text{atm}$ )) 中で酸化し、イオウデコレーション法<sup>5)</sup>で、ガスがスケール内部へ侵入するか否かを調べた。

#### (2) 実験結果

Fe-10CrおよびFe-15Crの場合は  $O_2$  中より Ar 中の方が酸化增量が大きかった。そしてスケール内にガスが激しく侵入し得ることは写真2のS分布からよく分る。一方、Fe-20Cr, Fe-30Crの場合は、重量増加は  $O_2$ , Ar,  $H_2$  中とも大差ないが、決して低  $P_{O_2}$  中の方が小さいわけではない。また、スケール内へのガス侵入も、低Cr合金の場合ほど著しくはないが、ある程度認められる(写真3)。

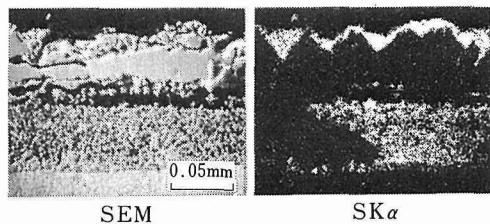


写真2 Fe-10Cr, Ar ( $P_{O_2} = 10\text{Pa}$ ) 中で酸化後、約60s  $H_2S$  にさらす。Sがスケール内部まで侵入していることは酸化実験中ガスがスケール内部まで侵入したことを示す。

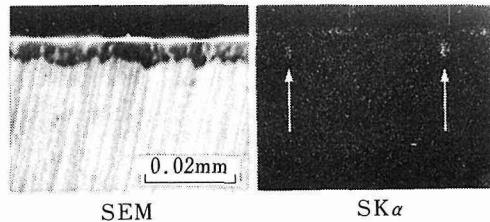


写真3 Fe-30Cr,  $H_2$  (露点258K;  $P_{O_2} = 10^{-17}\text{Pa}$ ) 中で酸化後、約15s  $H_2S$  にさらす

Wagner理論によれば低酸素分圧下における方が、酸化速度が小さくなるはずであるが、実際にはそうならなかった。その原因の一つは、低酸素分圧下では、ガスが通り得る様な保護性の悪いスケールが生成することによると考えられるが、これはイオウデコレーション法により明らかに証明された。

### 2. 2. 3 まとめ

以上の実験結果より、Crが15mass%程度で、保護性のよい  $Cr_2O_3$  スケールを生成するには多少足りない程度の合金の場合には、低酸素分圧下で非常に激しい酸化がおこることがわかる。この原因としては、低酸素分圧下ではマイクロ・チャンネルを多く含む保護性の悪い酸化スケールが生成するためで、これはイオウデコレーション法により証明された。また低酸素分圧下で酸化スケールの成長中に、マイクロ・チャンネルが多く残されるのは、この中の酸素分圧が低く、そこでの酸化物の生成がないため、マイクロ・チャンネルが埋められないためと考えられる。

### 2. 3 Ni-Cr-Al合金およびFe-Cr, Fe-Ni-Cr合金の荷重下における高温酸化挙動

#### 2. 3. 1 Ni-Cr-Al合金の荷重下酸化挙動

##### (1) 実験方法

実験試料は、電解NiとCr、高純度Alを真空溶解、鍛造、引き抜き加工によって、最終的に直径1.2mmの線材とした。酸化実験には、直荷重式高温用クリープ試験機をチャックの部分を改良して用いた。

酸化条件は、初期応力を0から14.7MPaの範囲で5条件とし、1273K, 180ks、大気中とした。

酸化試料は、重量変化を測定し、 $Al_2O_3$ の付着量を目測した後、表面および断面を光学顕微鏡、SEM、EPMAなどで観察した。

合金試料中のAlの拡散速度は、Alの拡散浸透被覆を行った試料を応力下で加熱し、Alの拡散深さをEPMAで測定した。

##### (2) 実験結果と考察

上記酸化条件で、応力を変えて酸化した試料の $Al_2O_3$ の付着率を図3に示すが、7.4MPaで最高の付着率を示している。このことからある程度の引張り応力を負荷して酸化した場合に、 $Al_2O_3$ が表面に保護皮膜として、密着していることがわかる。

同じ酸化条件下で酸化した試料の重量増加の測定結果、および酸化層の厚さを光学顕微鏡で測定した結果は $Al_2O_3$ の付着率と逆の傾向を示した。すなわち、酸化量、膜厚ともに無応力から応力が増加するにつれて減少し、7.4MPaで最小値を示し、それ以上の応力に

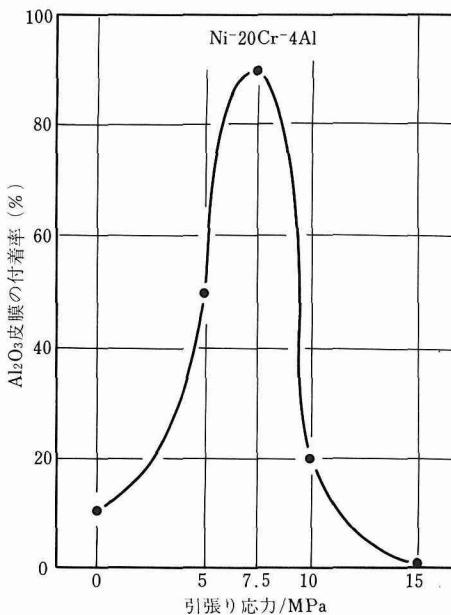


図3 引張り応力下で1273K、180ks酸化したNi-20Cr-4Al合金表面のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の付着率

なると再び増加して、14.7MPaでは非常に大きくなっている。

各応力下で酸化した試料の断面観察の一部を写真4に示す。左が低倍率で試料全体を、右が高倍率で酸化層の部分を観察している。EPMAによる分析結果と組み合わせてみると、無応力下での酸化層はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の外部酸化層とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の内部酸化物からなっており、7.4MPaでの酸化層は薄いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみの外部酸化層からなっている。14.7MPaの応力になると合金の内部まで激しく酸化されていることがわかる。

以上の実験結果から、Ni-20Cr-4Al合金を1273Kの大気中で酸化した場合、無応力状態よりもある程度の引張り応力(7.4MPa)を負荷した場合に、安定なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の保護皮膜を形成し、最も低い酸化速度を示すことがわかる。その原因としては、引張り応力による酸化層中に発生する内部圧縮応力の緩和と、合金中のAlの拡散速度の変化を考えた。この引張り応力によるAlの拡散速度の変化は、Ni-20Cr合金にAlを拡散浸透被覆した線材試料によって、実験的に確かめられた。

### 2. 3. 2 Fe-Cr, Fe-Ni-Cr合金の荷重下酸化挙動

#### (1) 実験方法

電解Fe, 電解Cr, 電解NiおよびAlより、1.5mmφの針金状試料を作った。

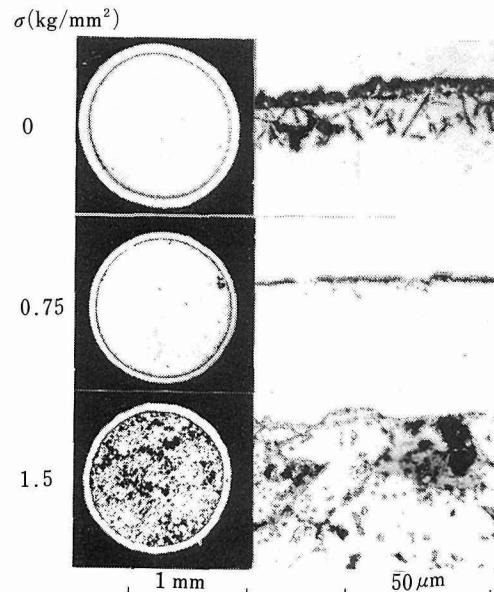


写真4 酸化試料断面の光学顕微鏡写真

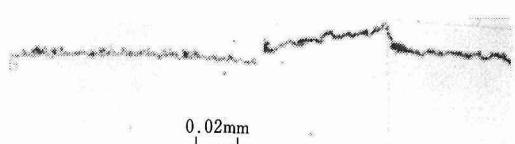
この様な試料を2本、石英反応管にセットし、あらかじめ1173Kに加熱しておいた縦型炉に入れて酸化した。その際1本の試料には所定の重量をもった錘りを吊るした。雰囲気は主として市販のO<sub>2</sub>を200cm<sup>3</sup>/minで流したものであるが、一部空気中あるいはO<sub>2</sub>-2%H<sub>2</sub>O中で行ったものもある。酸化温度はすべて1173Kである。荷重は最高19.6MPaまで、いろいろに変えた。

#### (2) 実験結果

荷重をかけることによって酸化速度が変化するか否かは、荷重の大きさよりは試料の変形速度に依存するであろう。なぜならば、試料が急速に変形すれば、スケールはそれだけ激しく割れたり、剥離したりすると考えられるからである。そこで、実験結果は試料の伸び速度にしたがって整理した。ただし各時点での正確な伸び速度は分らないので、酸化前・後での試料の長さの変化から求めた平均の伸び速度である。

#### (a) Fe-20Cr

写真5はFe-20Cr合金の断面である。各写真ともスケールの下側が合金で、上側はスケールを保護するためのメッキまたは樹脂である。一般にスケールの厚さは不均一で、必ずしも保護性が完全であるとは思われないが、無荷重の場合はもとより、荷重下で酸化したものでも、ブレイクアウェイを起したものは一つもない。写真5右の試料は平均の伸び速度0.8%/hという



(a) 無荷重

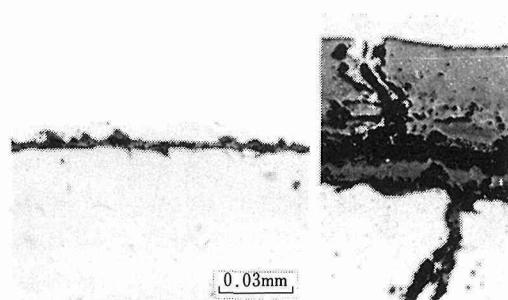
(b) 荷重3.9MPa, 伸び20.9%, 伸び速度0.8%/h

写真5 Fe-20Cr, 空気中で99ks酸化

速いもので、写真中央では合金が変形している。ここでは当然スケールも割れたであろうと思われるが、ノデュールも発生していない。他の種々の伸び速度でも同様であった。この様にFe-20Cr合金の酸化速度は、荷重をかけて試料を伸ばすことによっては、全く影響を受けなかった。この様な傾向はFe-18Crでも全く同様である。

## (b) Fe-17Cr-6Ni

先に明らかにした様に<sup>6)</sup>、フェライト系合金はヒーリングが速いので耐酸化性が良い。しかし、オーステナイト系合金ならば、スケールが割れた時ヒーリングが起きにくく、荷重をかけた試料の酸化が速くなるのではないかと考えられた。そこで、Fe-20CrおよびFe-17CrにNiを加えてオーステナイト化した合金について、前と同様の荷重下酸化実験を行った。Fe-17Cr-6Ni合金をO<sub>2</sub>で酸化した場合、伸び速度0.6%/hでは加速は見られなかった。しかし、次の写真6の様に、伸び速度が1.0%/hという大きなものだと、酸化は激しく加速された。この傾向は、伸び速度が2.0%/hになるとますます顕著である。



(a) 無荷重

(b) 荷重12.7MPa, 伸び20%, 伸び速度1.0%/h

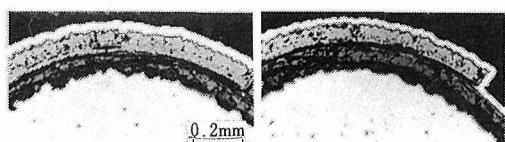
写真6 Fe-17Cr-6Ni, O<sub>2</sub>中で72ks酸化

## (c) 水蒸気の影響

雰囲気中に水蒸気が含まれていると、酸化が著しく

加速されることが多い。したがって、水蒸気を含むO<sub>2</sub>中で荷重下酸化を行えば、荷重と水蒸気の相乗効果で、酸化が非常に激しくなるのではないかと考えられた。

写真7はFe-17Cr-6NiをO<sub>2</sub>-2%H<sub>2</sub>O中で72ks酸化した結果である。荷重をかけた試料の伸び速度は0.5%/hであった。写真から明らかに、水蒸気の存在は激しい加速酸化を起す。しかし、荷重の有無は影響しなかった。同様の傾向はFe-20Cr-12Niでも認められた。



(a) 無荷重

(b) 荷重11.8MPa, 伸び9.4%, 伸び速度0.5%/h

写真7 Fe-17Cr-6Ni, O<sub>2</sub>-2 vol% H<sub>2</sub>O中で72ks酸化

## (3) 考察

## (a) ヒーリングの重要性

上述の結果から、一般に荷重による試料の伸びは、あまり酸化速度に影響しないことが分る。特にフェライト系の場合は全く影響を受けなかった。

耐酸化性の良い合金においては、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの保護スケールが割れないか、割れてもすぐヒーリングが起きるかのいずれかであると考えられる<sup>9)</sup>。ところが本研究においては、写真5に見られる様に、合金表面に段差のつく様な変形がしばしば発生しているから、この様な部分でスケールが全く割れなかったとは考えられない。それにもかかわらず、ノデュールなどは発生していない。したがって、これらフェライト系合金では、ヒーリングが速かったのである。一方、写真6の様にオーステナイト系では、酸化が激しくなることもある。それはヒーリングが起きにくいためである。図4はFe-20CrとFe-17Cr-6Niとも、いずれも無荷重で酸化した時の濃度プロファイルである。Fe-20Crの場合には、スケールとの界面にCr欠乏層がないから、スケールが割れても容易にヒーリングが起きるであろう。一方、Fe-17Cr-6Niの場合は、界面に顕著なCr欠乏層が生じているから、ヒーリング能は荷重下酸化速度を支配する大きな因子である。

## (b) 伸び速度のしきい値

Fe-20Cr-12Niの場合は、伸び速度0.7%/hの時、ノデュール発生の兆候が僅かに現われる程度であるが、

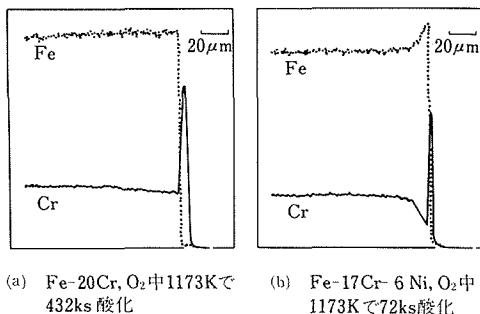


図4 無荷重で酸化した試料の濃度プロファイル

1.0% /hの時は明らかに発生した。また、Fe-17Cr-6Niの場合にも、伸び速度0.6% /h以下だと荷重の影響がなく、1.0% /h以上だと酸化速度が非常に大きくなつた(写真6)。すなわち、伸び速度0.6~1.0% /hの間にしきい値があり、それより伸び速度が大きいとスケールの割れが非常に激しくなり、ヒーリングが間に合わなくなるのではないかと考えられる。この様なしきい値の存在は、繰返し応力の場合にも認められてゐる<sup>3, 4)</sup>。

#### (c) 水蒸気の影響

前述の様に、機械的な変形は、非常に大きな変形速度でないと酸化に影響を及ぼさないが、雰囲気に水蒸気が含まれていると、その量は2%程度でも酸化は著しく加速される。実際に金属材料が使われる時の変形速度は小さなものであるが、雰囲気は様々であるから、実用上は雰囲気の影響をより重視すべきであろう。

#### 2. 3. 3 まとめ

以上の実験結果から、Ni-Cr合金およびFe-Cr, Fe-Ni-Cr合金の荷重下酸化挙動について、次のようなことが結論される。

- (1) 合金中のCrの拡散が速く、ヒーリング能の大きい合金ほど荷重の影響を受けにくい。
- (2) また荷重による伸び速度にあるしきい値があり、それ以上の伸び速度では酸化は加速されるが、それ以下では酸化は加速されない。
- (3) 伸び速度が、成長している酸化スケール中に発生する内部応力をちょうど緩和する程度である時には、酸化スケールの密着性がよく、酸化速度は著しく小さくなる。
- (4) 一般には引張り荷重の影響はそれほど大きくなく、むしろ水蒸気の存在など化学的環境の効果の方が大きい。

### 3. 鉄中の微量元素の表面偏析

#### 3. 1 緒 言

金属を高温に加熱すると金属中に含まれている微量元素が表面や粒界などの界面に偏析し、界面は内部とは著しく異なる組成のものとなる。そしてこのような組成の異なる界面相の存在は表面や粒界が関与する材料の性質に大きな影響を与える。たとえば鉄鋼材料の焼戻し脆性や、高温脆化の現象はそれぞれ粒界へのリンおよびイオウの偏析が原因だとされている<sup>7, 8)</sup>。また気体分子の金属表面への吸脱着現象や、金属中への溶解速度<sup>9)</sup>は、金属表面の偏析状態または析出、酸化状態などに大きく依存し、これらは浸炭・窒化、ガス溶解、真空容器壁からのガス放出挙動などと関連して材料の重要な特性の一つである。

このように界面への偏析は多くの領域で重要な現象であるので、理論的な立場からも実用的な立場からも多くの研究がなされてきた。しかしこれまでのところ、金属中の微量元素の界面偏析については情報が混乱している。これは偏析現象のうち、平衡偏析として熱力学的に論すべきものと、まだ平衡に達しておらず、速度論的に論すべきものとをはっきり区別せず、考察をすすめているところに最大の原因があると考えられる。したがつてこの混乱を解決するためにはまず平衡論的な考察を確立する必要がある。

そこで本研究においては、純鉄の表面偏析挙動を、AESおよびLEEDを用いて調べ、これらの結果を熱力学的な平衡という観点から整理することを試みた。

#### 3. 2 実験方法

試料は歪焼純法により作製した鉄単結晶板\*(表面が(100)結晶面と一致する)を10mm×10mm×1mmの大きさに切断したものを使用した。主な不純物は次の通りである。C: 20, Si: 10, Mn: 10, P: 20, S: 45, Cu: 10, Al: 10, O: 70, N: 30(単位mass ppm)。この試料を1163K、水素気流中で焼純、またはイオウ粉末と共に真空中で加熱することにより試料中のイオウ含有量を調整した。イオウ含有量を調整した単結晶をエメリー紙、ダイヤモンドペーストで研磨し、洗净後Pt/Pt-Rh熱電対を表面にスポット溶接し、加熱用ホルダーに取り付け、AES-LEED装置内に入れて約10<sup>-7</sup>Paまで真空に引いた。用いた装置および加熱用試料ホルダーを図5に示す。この装置はPHI社製のもので、

\* 鉄単結晶は当研究所非鉄金属材料研究部第1研究室長武内朋之博士よりご提供いただいた。ここに付記して感謝する。

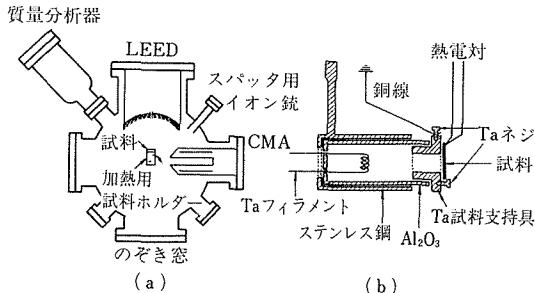


図5 (a) AES-LEED装置および(b) 加熱用試料ホルダー

CMA型AESおよび後段加速型LEEDを備え、試料の加熱は裏面からの電子衝撃により行う。加熱用電子銃のフィラメント電流を調節することにより試料温度の変動を測定中±3 K程度にすることができた。

試料中の微量元素の偏析挙動を次のような手順により測定した。まず、試料表面をアルゴンイオン（加速電圧：2 kV、電流密度：0.04 A/m<sup>2</sup>）で240 sスパッタリングを行いAESで表面が清浄になっていることを確認した後スパッタリングを中止する。このときを測定開始時とし以後AESで表面にイオウ、酸素、リンが偏析していく様子を連続的に観察した。加熱によるオージェピークの強度、形状の変化は100 eV以下の部分については認められたがここで測定したP(120 eV), S(152 eV), O(510 eV), Fe(703 eV)については見られなかった。なお一次電子の加速電圧は3 kV、モジュレーション電圧は6 Vの条件で測定を行った。従来AESでは結果をdN/dE曲線のピーク高さの相対比で表示することが多かったが、この表示法では偏析の半定量的な考察には不十分である。ここでは最も簡便な定量方法として既に発表されている純元素に対する相対感度表<sup>10)</sup>を用い、かつ偏析元素はごく表面近傍に存在しているとして表面の濃度を求めた<sup>11)</sup>。

さらに清浄なFe(100)面およびイオウの偏析したFe(100)面の構造をLEEDにより調べた。各試料の熱処理条件およびLEED像をとるときの条件については各実験結果の項に記述する。LEED像は試料を冷却後撮影し、LEED強度はスポット・フォトメータを用いて測定した。

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 微量元素の偏析挙動

図6に試料中のイオウ含有量および偏析実験を行った温度をまとめて示す。図中の曲線は $\alpha$ -鉄中のイオウの固溶限でAinslieらの値<sup>12)</sup>を使用した。

イオウを45 mass ppm含む試料を1023 Kで加熱した

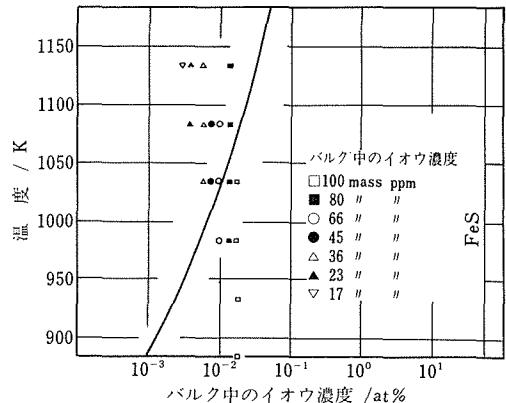


図6 実験条件とFe-S系状態図

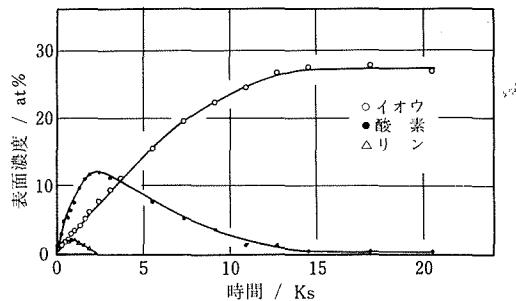


図7 45 mass ppmイオウを含む鉄単結晶(100)面への偏析挙動(1023 K)

場合に不純物が偏析する様子を図7に示す。初期には酸素、リン、イオウが偏析するがイオウの偏析量が増すにつれ、まずリンが次に酸素が表面からなくなり、最終的にはイオウのみが偏析し一定の値になる。またイオウ、酸素のバルク濃度の小さい試料ではイオウ、酸素の偏析速度が小さくリンの偏析が観測される時間が長くなる。

イオウの偏析量は初期には時間に比例して増大するが最終的には一定の値に到達する。図8に各種の実験条件における表面の最終イオウ濃度を示す。バルクのイオウ濃度がおよそバルクの固溶限以下ではイオウの表面濃度は約30 at%で、この値は温度、バルクのイオウ濃度に依存しない。一方イオウの固溶限以上の領域では表面濃度は高く約40 at%に達することもある。

#### 3.3.2 LEEDによる表面構造の観察

##### (a) Fe(100)の清浄表面

Fe(100)の清浄表面は870~970 KにてArイオン衝撃を行った後、770~820 Kにて約1.8 Ks間焼鈍すること

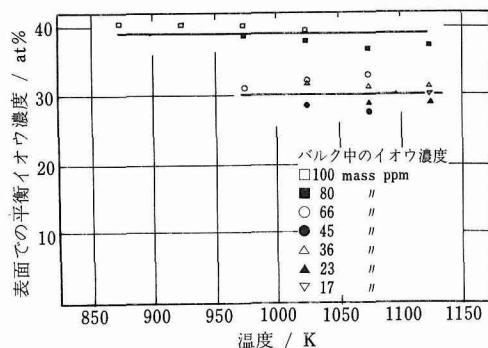


図8 Fe(100)面上のイオウの平衡濃度

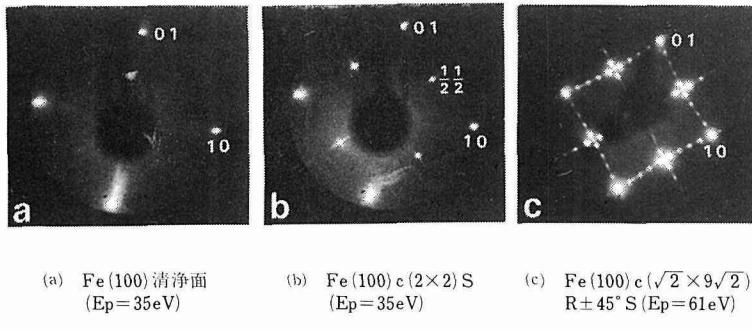


写真8 Fe(100)面のLEED像

によって得られた。このときのLEED像を写真8(a)に示す。この回折像はFe(100)面がバルク結晶の(100)断面と一致していることを示している。

## (b) Fe(100)c(2×2)S

45mass ppmのイオウを含む試料を1023Kにて数時間加熱するとFe(100)上のイオウの濃度は飽和値に達する。この試料の冷却後のLEED像を写真8(b)に示す。この格子は通常c(2×2)あるいはp( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )R45°と記述される。同様のLEED像はFe(100)の清浄表面にSを吸着させた場合にも観察されており<sup>13)</sup>、偏析法ならびに吸着法によって得られたc(2×2)構造の強度スペクトルはよい一致を示す。

イオウの偏析量を制御して被覆率が飽和値の1/2, 1/4という状態をつくり、LEED像を観察した結果、飽和時の場合と同様c(2×2)構造が出現した。このことはp(2×2)などの表面密度の小さい格子を形成するよりも、c(2×2)構造からなる島構造を形成した方が安定であることを示す。

(c) Fe(100)c( $\sqrt{2} \times 9\sqrt{2}$ )R±45°S

1023Kに数時間加熱することによって得られたFe

(100)c(2×2)Sを873Kで3日間焼純した後冷却すると写真8(c)に示すようなLEED像が得られる。この構造は、Woodの記述法でFe(100)c( $\sqrt{2} \times 9\sqrt{2}$ )R±45°Sと表わされる。これを再び1023Kに加熱するとc(2×2)構造にもどる。このように現象は可逆的であり、表面超格子の規則-不規則変態と考えられたので、次のような実験を行った。まず、規則-不規則変態の変態点を求めるため、1023Kにてつくったc(2×2)構造をそれぞれ973K, 923K, 873K, 823Kにて237.6ks焼純した。冷却後のLEED像を写真9(a)~(d)に示す。973Kでは長時間焼純してもc(2×2)のままであるが873Kではc( $\sqrt{2} \times 9\sqrt{2}$ )R±45°の規則格子ができ上ること、また823Kでは温度が低いため規則格子が十分成長していないことがわかる。さらに詳しい実験から変態温度が920K付近にあることを見い出した。一方、規則格子の成長過程を観察するため、焼純温度を873Kに保ち焼純時間を0, 64.8, 151.2, 237.6ksと変化させた。焼純時間が増すにつれて(1/2, 1/2)スポットが分裂し、分数次反射も次第に鮮明になっていく様子が観察された。

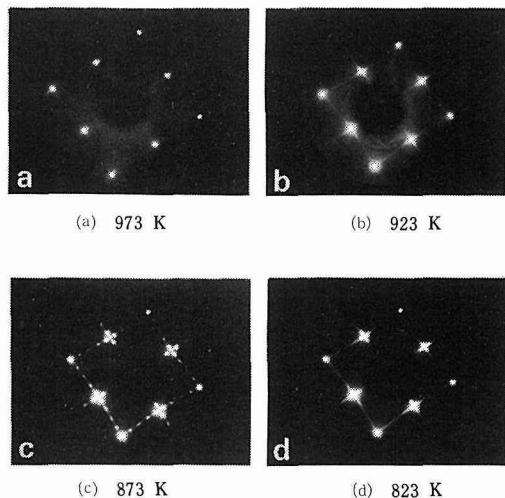


写真9 237.6ks焼純後のLEED像 (Ep=61eV)

## 3.4 考察

## 3.4.1 微量元素の偏析挙動

## (a) 偏析元素の表面活性

いずれの試料においても初期には酸素、リン、イオウが共に偏析するがイオウの偏析量が増すにつれ、まずリンが次に酸素が表面からなくなり最終的にはイオウのみが偏析する。すなわち初期には同じ表面のサイトを酸素、リン、イオウが占めていくが表面活性、すなわち表面自由エネルギーを下げる効果の大きさの順序がイオウ、酸素、リンの順であるのでイオウの偏析量が増すにつれ、最初酸素とリンが占めていたところがイオウと置き換わり、まずリンが、次に酸素が表面からなくなり、最終的にはイオウのみが表面のサイトを占めると考えられる。

### (b) 速度論的考察

イオウの偏析量は初期には時間に比例して増大し、その速度はバルク濃度が大きいほど大きい。初期のイオウの偏析速度を  $1/T$  に対しプロットしたのが図9である。活性化エネルギーはバルクのイオウ量が小さいほど大きくなる。試料中にはイオウと親和力の強いマンガンやマグネシウムが微量含まれているためこれら不純物によりイオウがトラップされ動きうるイオウの量が減少する。そしてこの効果はイオウのバルク濃度が小さくなるほど大きくなる。

### (c) 2次元化合物の析出

試料は高真空中で高温に加熱されているため偏析イオウの蒸発の可能性があり図8に示されるイオウの最終

表面濃度が平衡濃度であるという保証はないが、後述する表面の2次元化合物はバルクのFeSよりも安定化されていると考えられるので偏析イオウの表面からの脱離は無視できるであろう。

バルクのイオウ含有量が固溶限より小さい領域では平衡の表面濃度は約30at%であり、これはバルクのイオウ濃度および温度に依存せずしかも高温まで規則的な構造が保たれている。このような挙動は表面に単層の2次元化合物が析出した結果と解釈することができる。すなわちこの場合にはバルクのイオウ濃度は固溶限以下であるので3次元の化合物は析出しえないが表面にのみ2次元の化合物が析出し、それがバルク相と平衡にあると考えられる。この2次元化合物の組成はAESによる分析およびLEEDによる構造解析の結果から鉄原子2個に対してイオウ原子1個すなわち  $Fe_2S$  に対応すると考えられる。イオウの固溶限以上の領域では3次元のFeSの析出があり、表面がこの析出サイトになりうるとすれば表面には2次元析出物と3次元析出物が共存することになる。

Gibbsのdividing surfaceモデルにより定義されたイオウの表面過剰量がすべて第1層にあるとし、それを2次元的な表面相と仮定した。表面相とバルク相が熱力学的平衡にあるためには各成分の化学ポテンシャルが等しくなければならないということから自由エネルギーダイヤグラムを描き、その結果図10のような表面の相平衡図を作成した。この相平衡図は3次元のFe-S系状態図に重ねて書いてある。ここではバルク相を実線、表面相を点線で示している。最初バルク相中のイオウ濃度が増加するにつれて表面相のイオウ濃度も増加する。そしてバルク相中のイオウ濃度が線I (1 mass ppm以下)に達したとき、表面相のイオウ濃度は線III (位置不明)となる。バルク相中のイオウ濃度がこれを越すと2次元化合物  $Fe_2S$  (線IV: ある程度の幅を持つ) が析出し、さらにバルク相中のイオウ濃度が線IIに達すると3次元のFeSを析出しあらわす。さらにイオウ濃度が増加すると表面でのFeSの析出が多くなり表面のイオウ濃度は増加する。

### 3.4.2 LEEDによる表面構造の観察

#### (a) $Fe(100)c(\sqrt{2} \times 9\sqrt{2})R \pm 45^\circ S$ の構造解析

写真8(c)のLEED像は  $c(\sqrt{2} \times 9\sqrt{2})R \pm 45^\circ$  と表わされるように、互いに  $90^\circ$  傾いた2通りの格子からの回折像が重なったものである。このことは2つの格子が時折異なる重率で存在するため、LEED像における回折点の4回対称が破れることから確認することができる。

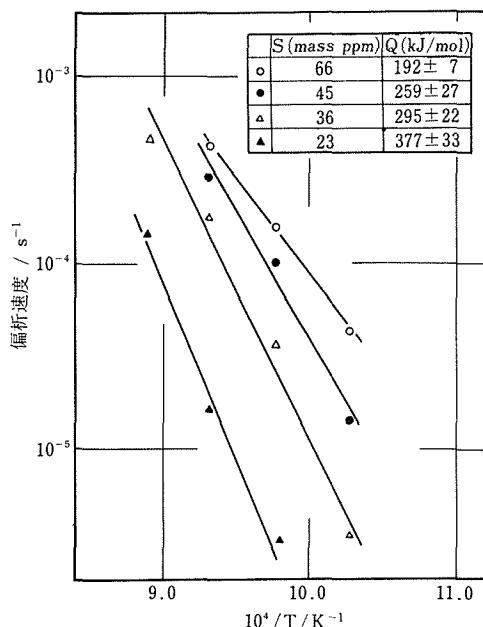


図9 偏析の初期速度の温度依存性

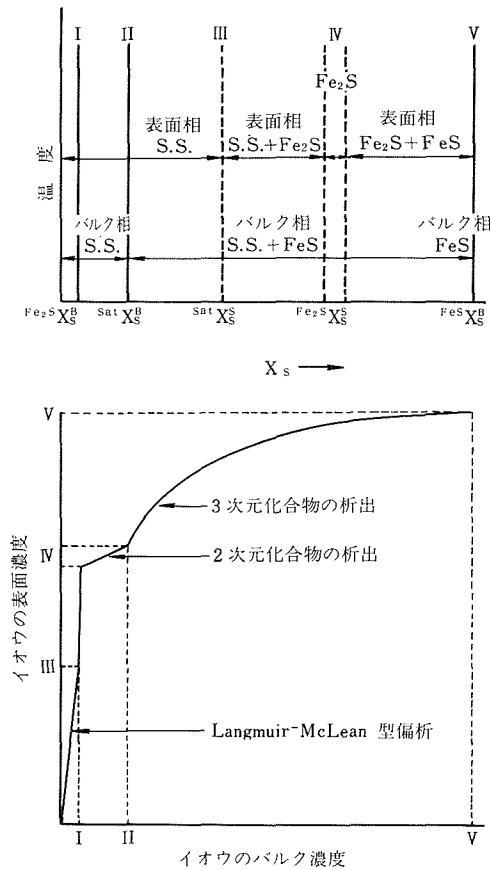


図10 バルクの状態図と重ね合せて描いた表面の状態図の模式的表示  
実線：バルク相、点線：表面相、s.s.：固溶体

$c(\sqrt{2} \times 9\sqrt{2})R \pm 45^\circ$  構造の強度スペクトルを  $c(2 \times 2)$  構造のものと比較すると、両者のスペクトルは非常によく似ており、したがって両者の原子配列も類似点があるものと思われる。またAESにより、 $c(\sqrt{2} \times 9\sqrt{2})R \pm 45^\circ$  上のイオウの表面濃度は飽和値の場合の  $c(2 \times 2)$  の表面濃度と大差がないということがわかった。これらの条件を満足し、かつ面心格子で軸長が  $\sqrt{2}a$  と  $9\sqrt{2}a$  (但し軸方向は下地に対して  $45^\circ$  傾いている) となる様な構造モデルを考え、これに対して運動学的理論による構造因子計算を行い、実測された回折強度と比較したところ、強度分布の特徴が最もよく説明できるものは図11に示すモデルであった。この構造は基本的には  $c(2 \times 2)$  構造そのものであるが、周期的に反位相境界が入っている。したがって  $c(\sqrt{2} \times 9\sqrt{2})R \pm 45^\circ$  と  $c(2 \times 2)$  構造のLEEDスペクトルが似ていることも説明できるし、次に述べるように表

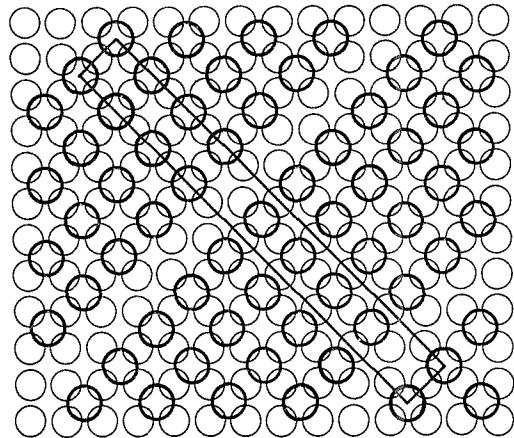


図11 Fe(100)  $c(\sqrt{2} \times 9\sqrt{2})R \pm 45^\circ$  の原子配列  
反位相境界が周期的に入っている

面格子の規則-不規則変態という現象をもうまく説明することができる。

#### (b) 規則-不規則変態

図11からもわかるように、 $c(\sqrt{2} \times 9\sqrt{2})R \pm 45^\circ$  構造の表面におけるイオウ濃度は完全な  $c(2 \times 2)$  構造の場合の  $8/9$  である。すなわちこの場合の反位相境界は空孔が集まって出来上ったものと見なせるから、低温相の格子は  $1/9$  ものの空孔を含むことになる。一方、表面におけるイオウ濃度は  $c(\sqrt{2} \times 9\sqrt{2})R \pm 45^\circ$  構造の場合も  $c(2 \times 2)$  構造の場合も誤差の範囲内で一致したので、高温相に対応する  $c(2 \times 2)$  構造の中にも約  $1/9$  の空孔が存在せねばならない。したがって表面格子の規則-不規則変態をこの空孔の規則-不規則配列によるものと考えることができる。すなわち高温では空孔あるいは反位相境界が不規則に分布するのに対し、変態点以下では反位相境界が規則的に配列し周期の長い格子が形成される訳である。事実、高温に加熱して得られる  $c(2 \times 2)$  のLEED像は〔11〕方向にのびたストリークを引くことが多く、不規則な周期を持つ反位相境界の存在を示している。高温相に対応する構造の一例を図12に示す。また、表面にイオウが吸着していない空の格子点が10%近くも存在することは奇異に感じられるが、バルク空孔の生成エネルギーに比べ表面空孔の生成エネルギーは数倍小さいことを考えると十分起こり得ることであることがわかる<sup>11)</sup>。

なお、Oudarらは吸着法により  $Fe(100)c(\sqrt{2} \times n\sqrt{2})R \pm 45^\circ$  ( $n=5, 7, 9, 11$ ) 構造を観察しているが<sup>15)</sup>、提出されたモデルは構造化学的に受け入れられない部分があり、また規則-不規則変態の現象を説明するこ

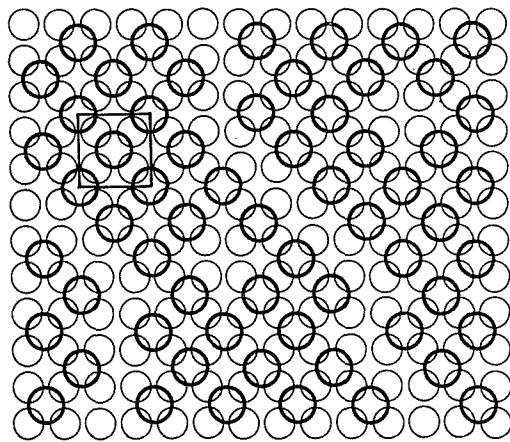


図12 Fe(100)c(2×2)Sの原子配列の一例  
空孔や反位相境界が不規則に分している

ともできない。

### 3.5 まとめ

バルクのイオウ量を調節した $\alpha$ -Feの単結晶(100)面へ不純物が偏析する挙動および、イオウの偏析した(100)表面の構造をAES, LEEDにより調べた。

- (1) 初期にはイオウ、酸素、リンが偏析してくるがイオウの表面濃度が増加するにつれまずリンが次に酸素がイオウに置換され、最終的には表面にはイオウのみが偏析する。
- (2) Fe(100)面での表面活性の順序はイオウ、酸素、リンの順である。
- (3) イオウの偏析速度はバルク濃度が大きいほど大きく、また試料中に微量含まれているイオウと親和力の強いマンガンやマグネシウムに影響される。
- (4) バルクのイオウ濃度が固溶限以下の領域では表面のイオウ濃度は約30at%に達し、この値は温度、バルク相のイオウ濃度に依存しない。また表面の偏析構造はc(2×2)で高温(900K以上)まで保たれる。これらの結果から鉄の(100)面には2次元化合物 $\text{Fe}_2\text{S}$ が析出すると考えた。
- (5) 固溶限以上の領域では表面でのイオウ濃度は最高40at%に達するものもあるが試料によるバラツキが大きい。これらは表面での3次元化合物 $\text{FeS}$ の析出、および面による析出の容易さの違いにより説明された。
- (6) 2次元相を熱力学的に解釈する際の問題点、および2次元相を含めた状態図を作図する際の手順について考察した。また本実験の結果にもとづき

Fe(100)-S系の状態図を定性的に作図することを試みた。

- (7) Fe(100)面にイオウが平衡偏析したときの表面構造は約920Kに変態点をもち、可逆的な相変態を起こす。相変態の前後でイオウの表面濃度に変化はない。
- (8) 高温相の構造はc(2×2)と表記されるが、イオウの偏析していない空孔サイトが約10%存在し、これら空孔サイトは不規則に配列している。
- (9) 低温相は空孔サイトが規則的に配列し、反位相境界を形成する。このときの構造は $c(\sqrt{2} \times 9\sqrt{2})R \pm 45^\circ$ と書かれる。
- (10) イオウの偏析したFe(100)面の表面構造の変態は、表面空孔の規則-不規則変態と考えることができる。

### 4. 総 括

これまで高温酸化の理論的解釈は、ほとんどすべてWagnerの理論によっていた。すなわち金属表面に均一に生成した酸化スケール中を金属イオンまたは酸素イオンが拡散し反応界面に達する速度が全体の酸化速度を律速するという考え方である。しかしこのような考え方では低酸素分圧雰囲気の方が高酸素分圧雰囲気中より酸化速度が大きいという結果を説明することはできない。我々はこれらの結果を、酸化スケールの成長途中にスケール内部に残されたマイクロ・チャンネルを通しての酸素ガスの輸送により説明されるということを示した。そして低酸素分圧雰囲気中ではスケール中にマイクロ・チャンネルが残され、それが埋められない機構について提案した。さらにイオウデコレーション法により、実際にFe-Cr合金上のスケール中にマイクロ・チャンネルが存在することを明確に示した。これらの結果は、不純ヘリウム中など低酸素分圧環境下における酸化現象を正しく理解し、その対策を講ずるための基礎データとなる。

次に引張り応力をかけ、酸化スケールに割れの発生する条件下で酸化実験を行った。試料のある伸び速度の範囲で、酸化スケール中に発生する内部応力をちょうど緩和するときがあり、その場合には酸化スケールの密着性はよく、酸化速度は小さい。しかしそれ以上の伸び速度では酸化スケールには割れが発生し、酸化は加速される。しかしフェライト系Fe-Cr合金のように拡散係数が大きく、しかもある程度以上(約20%)のCrを含んでいる場合には、保護性の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ スケールの再生能が非常に大きいため、応力負荷の影響はほ

とんど認められない。すなわち、外部応力の高温酸化挙動に及ぼす影響は、合金の保護スケールの再生能に依存しこれの良い合金ほど耐酸化性がよい。

金属材料の表面状態は重要な材料特性の一つであり、たとえばガスの吸脱着現象、金属中への溶解速度、表面処理における塗料の付着性などに大きな影響を与える。しかしこれまで表面の状態を規定することがむずかしく、表面状態を評価することはできなかった。近年、AES、LEED、ESCAなどの表面分析機器の発達により、高真空中で、清浄な金属表面を用いて表面を研究することが可能になってきた。当研究室では、表面に関連ある問題を考察する場合の共通的基盤である微量元素の表面への偏析現象を明らかにし、表面状態の評価を可能にすることを目的として研究してきた。ここでは Fe(100) 面への偏析について研究したが、この表面での微量元素の表面活性の順序はイオウ>酸素>リンであること、イオウの平衡偏析相は組成を  $Fe_2S$  と書かれる単相の 2 次元化合物の析出と解釈されうこと、イオウの平衡偏析構造は  $c(2 \times 2)$  を基本とした構造であり、低温では表面空孔が規則的に並んだ  $c(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R \pm 45^\circ$  となることなどを明らかにした。またこれらの結果をまとめて Fe-S 系の表面相を含めた模式的な状態図を提案した。これらの結果は金属を高温に加熱したときの表面状態の変化を予測するための基礎的データとして重要である。

## 文 献

- 1) 本間禎一：防食技術, 25 (1976) 251
- 2) F. W. Cole, J. B. Padden and A. R. Spencer : NASA-CR-1184
- 3) G. Ward, B. S. Hockenhull and P. Hancock : Metall. Trans. 5 (1974) 1451
- 4) R. P. Skelton and J. I. Bucklow : Metal Sci., 12 (1978) 64.
- 5) Y. Ikeda and K. Nii : Trans. Japan Inst. Metals, 17 (1976) 680
- 6) Y. Ikeda and K. Nii : Trans. Japan Inst. Metals, 18 (1977) 471.
- 7) M. P. Seah : Acta Met., 25 (1977) 345.
- 8) 「粒界の偏析と鋼の諸性質」、日本鉄鋼協会、日本金属学会、日本学術振興会 (昭和54年)
- 9) H. J. Grabke, E. M. Petersen and S. R. Srinivasan : Surface Sci., 67 (1977) 501.
- 10) P. W. Palmberg, G. D. Riach, R. E. Weber and N. E. MacDonald : Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries, Edina, Minn., (1972) 11.
- 11) 鈴木洋夫 : 日本金属学会会報, 14 (1975) 173.
- 12) N. G. Ainslie and A. U. Seybolt : J. Iron Steel Inst., 194 (1960) 341.
- 13) K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen and P. M. Marcus : Surface Sci., 66 (1977) 25.
- 14) R. L. Schwoebel : J. Appl. Phys., 38 (1967) 3154.
- 15) E. Margot, J. Oudar and J. Bérnard, Compt. Rend., Série C, 270 (1970) 1261.
- 16) Physical Electronics Industries Inc., Data Sheet No. 7315 (1973)
- 17) S. R. Shatynski : Oxid. Metals, 13 (1979) 105.
- 18) 矢野 嶽、有賀慶二、荒瀬健一、西條謹二 : 金属表面技術, 25 (1974) 131.
- 19) 大平五郎、谷村 熙 : 鋳鉄, 日本金属学会, (1963) 27.

## 研究発表

### (口頭)

- (1) LEED, AES による Fe(100) 面上の S の偏析の観察  
倉橋正保, 吉原一紘, 新居和嘉  
日本金属学会第79回大会 1976年10月
- (2) Ni-20Cr 合金の酸化速度とスケール形態におよぼす酸素分圧の影響  
武井 厚, 新居和嘉  
日本金属学会第79回大会 1976年10月
- (3) Fe(100) 面上の S, P, O の偏析挙動  
吉倉一紘, 倉橋正保, 新居和嘉  
日本金属学会第80回大会 1977年4月
- (4) 低酸素ポテンシャル下で Fe-Cr 合金上に生じた保護性の悪いスケール  
池田雄二, 新居和嘉  
日本金属学会第80回大会 1977年4月
- (5) Fe-Cr-Al 合金の荷重下酸化とスケールの割れ  
池田雄二, 新居和嘉  
日本金属学会第81回大会 1977年10月
- (6) 応力下における Ni-Cr-(Al) 合金の高温酸化  
武井 厚, 新居和嘉, 古屋宣明  
日本金属学会第81回大会 1977年10月
- (7) 純鉄(100) 面への S, O, P の偏析挙動  
吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉  
日本鉄鋼協会第96回講演大会 1978年10月
- (8) 低酸素ポテンシャル下で Ni-Cr と Fe-Cr 合金上に形成される酸化スケールの形態  
武井 厚, 池田雄二, 新居和嘉  
日本鉄鋼協会第96回講演大会 1978年10月
- (9) Ni-Cr-Al 合金の高温酸化における  $Al_2O_3$  層の形成と外部応力との関係

武井 厚, 新居和嘉

日本金属学会第83回大会 1978年10月

- (10) Characteristics of Oxide Scale Formed on Fe-Cr and Ni-Cr Alloys in Low Oxygen Potentials  
K. Nii, Y. Ikeda and A. Takei  
7th Intern. Congress on Metallic Corrosion, 1978年10月
- (11) 引張り応力のもとにおける Fe-Cr, Fe-Ni-Cr 合金の高温酸化  
池田雄二, 新居和嘉  
第25回腐食防食討論会 1978年11月
- (12) モリブデン表面上の炭素の偏析  
吉原一紘, 新居和嘉  
日本原子力学会昭和54年年会 1979年3月
- (13) The Oxygen Transport as Gas Species through Oxide Scale in High-Temperature Oxidation of Fe-Cr Alloys  
K. Nii and Y. Ikeda  
U.S.-Japan Joint Seminar on "Transport in Nonstoichiometric Compounds", 1979年10月
- (14) Ni-20Cr-4Al 合金の高温酸化における外部応力の影響  
武井 厚, 新居和嘉  
日本金属学会第85回大会 1979年10月
- (15) LEEDによる表面超格子の規則一不規則変態の観察  
—Fe(001)上のSについて—  
倉橋正保, 新居和嘉  
日本金属学会第85回大会 1979年10月
- (16) Fe(100)-S系におけるイオウの表面偏析の状態図的表示  
新居和嘉, 吉原一紘  
日本金属学会第85回大会 1979年10月
- (17) 表面超格子 Fe(001)-c( $\sqrt{2} \times 9\sqrt{2}$ )R±45°の構造解析  
倉橋正保, 新居和嘉  
日本結晶学会年会 1979年11月

(誌上)

- (1) Ni-20Cr 合金の高温酸化における酸素分圧の影響  
武井 厚, 新居和嘉  
日本金属学会誌 41 (1977) 1186
- (2) Microcrack Generation and Its Healing in the Oxide Scale Formed on Fe-Cr Alloys  
Y. Ikeda and K. Nii  
Oxid. Metals, 12 (1978) 487
- (3) Characteristics of Oxide Scales Formed on Fe-Cr and Ni-Cr Alloys in Low Oxygen Potentials  
K. Nii, Y. Ikeda and A. Takei  
Proc. 7th Intern. Cong. Metallic Corrosion, (1979) 1049
- (4) Fe(100)面上のイオウ, 酸素, リンの偏析挙動  
吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉  
日本金属学会誌 43 (1979) 409, Trans. JIM. 21 (1980) 425
- (5) 表面偏析の速度論と Fe(100)面上のイオウ偏析への適用  
吉原一紘, 新居和嘉  
日本金属学会誌 43 (1979) 414
- (6) Fe(100)面上へのイオウの偏析と2次元化合物の析出  
新居和嘉, 吉原一紘  
日本金属学会誌 44 (1980) 100
- (7) 応力下における Ni-20Cr-4Al 合金の高温酸化  
武井 厚, 新居和嘉  
日本金属学会誌 44 (1980) 603

# 疲れ破壊の応力解析による研究

一般研究

疲れ試験部

佐々木悦男, 太田昭彦, 小菅通雄

西島 敏, 増田千利

昭和49年度～昭和53年度

## 要 約

材料の破壊は、荷重を単一に増加させてゆくと生ずる静的破壊の他に、負荷と除荷が何回も繰返されることによって生ずる疲れ破壊がある。疲れ破壊の強度は静的破壊強度より著しく弱い。従って、実際に使用されている構造物の破壊原因の多くに疲れ破壊が関与している。そこで、疲れ破壊に対する材料の強度を評価することが重要であるが、疲れ破壊と云う現象は破壊に至るまでの過程を注意深く検討すると、疲れき裂が発生するまでの過程と、発生したき裂が荷重の繰返しに伴なって成長してゆく過程の2つに大別できる。本研究は、上記の2つの過程を工業的見地から各々を分離して扱い、材料の強度を評価するためにどのように各々のデータを求め、それを利用すべきかについて検討したものである。

まず第1の過程であるが、疲れき裂の発生は、構造物の形状が変化する部分、切欠部に生ずる。これは、切欠部では応力の流れが乱され、切欠底に応力集中を生ずるためである。そこで、帯板試験片中央部に形状の異なる切欠孔を開け、応力集中を系統的に変えた試験片を疲れ試験し、繰返し荷重の大きさと疲れき裂が発生するまでの繰返し数との関係を調べた。同時に、切欠底に生ずるひずみの大きさを測定し、疲れき裂が発生するまでの繰返し数が、切欠底に生ずる繰返塑性ひずみで決ることを明らかにした。この結果をふまえて、任意の切欠形状を有する部材に疲れき裂が発生するまでの繰返し数を少数の小形試験片を用いて予測する手順を示した。

疲れき裂の伝播過程についてのデータの求め方は、荷重繰返し1回当たりに疲れき裂がどれほど長さを増すかと云う疲れき裂伝播速度と疲れき裂先端の応力場の強さを表す応力拡大係数の関係を求めることが常道となっている。本研究では、平均の荷重が加わった状態に繰返しの荷重が重畳した場合に、平均荷重が疲れき裂伝播速度にどのように影響を与えるかを系統的に調べた。まず、データを効率良く求めるために応力拡大係数制御が可能な疲れ試験機を開発し、これを用いて前述のデータを求めた。その結果、5種類の工業用金属材料の疲れき裂伝播速度のデータがいずれも同一実験式で表わされることを見出した。この実験式を用いれば、施工上欠陥を避け得ない構造物の疲れ寿命を計算でき、また定期検査を行うような重要製品で欠陥が発見された場合、それを補修すべきか継続使用するかについて判定を下すことができる。

なお、疲れき裂の伝播がどうして起るかについての研究も行っている。

## 1. 緒 言

疲れ破壊は、破壊に至るまでの過程を考慮すると、2つの大きな領域に分けられる。即ち、疲れき裂が発生するまでにたどる疲れき裂発生過程と、発生したき裂が荷重の繰返しに伴なって成長して行く疲れき裂の伝播過程がそれである。本研究は、上記の2つの疲れ過程を工業的な見地から各々分離して扱うことにより、

疲れ破壊事故を未然に防止するために必要とされるデータをどのようにして求め、それをどのように利用すべきかについて研究したものである。

疲れき裂発生に関する研究としては、帯板試験片中央部に形状の異なる切欠孔を開け、切欠底に生ずるひずみを測定し、この測定値と疲れき裂発生寿命の関連を明らかにし、任意の切欠形状を有する部材の疲れき裂発生寿命を少数の小形試験片を用いて予測する方法を

示す。

疲れき裂伝播に関する研究としては、き裂先端の応力場の強さを表すパラメータである応力拡大係数の範囲と疲れき裂伝播速度の関係を種々の材料について応力比を広い範囲に亘って調べ、これらの関係を関数表示することによって、任意の応力比、任意の応力拡大係数の範囲に於ける疲れき裂伝播速度を算出可能とし、これをもってき裂が成長して破壊に至るまでの疲れき裂伝播寿命を推定し、破壊を防止するための検査に役立てる手法を示す。なお、疲れき裂伝播速度の測定は、従来非常に辛苦をする測定を行っていたものであるが、これを解決するために応力拡大係数制御の自動測定装置を開発して研究を進めたので、この装置についても紹介する。さらに、疲れき裂伝播の機構等に関する得られた結果についても言及する。

## 2. 疲れき裂に関する研究

実際に使用されている構造物に疲れき裂が発生する場合、疲れき裂が発生する部位は何らかの応力集中が誘起されている部位である。応力集中が誘起されるところは、切欠等の形状的変化域であり、切欠半径が小さいほど応力集中が大きく疲れき裂も発生しやすい。そこで、帯板試験片中央に切欠半径の異なる孔を開けることによって応力集中係数  $K_t$  の異なる数種類の試験片を用意し、これらを疲れ試験することによって応力集中係数の異なる数種の試験片の疲れき裂発生寿命  $N_c$  が  $K_t$  の変化についてどのように変化するかを調べ、材料の切欠に対する感受性を明らかにすることによって構造物の設計を行う場合に参考となる資料を提供する研究を行った。

その結果、切欠材の疲れき裂発生寿命は、切欠底に生ずる塑性ひずみ振幅によって支配されることが明らかとなった。

### 2. 1 実験方法

#### (1)供試材および試験片

実験に用いた材料は、溶接構造用圧延鋼材 SM50A である。この材料の化学成分および機械的性質を表 1 及び表 2 に示す。疲れ試験片は、図 1 に示す形状のものであり、12mm の素材板から製作した。なお、切欠孔の加工及び平滑試験片の側面の加工は放電加工によって行った。切欠試験片の応力集中係数  $K_t$  は A, B, C 試験片でそれぞれ 1.33, 2.58, 3.83 である。

#### (2) 疲れ試験

疲れ試験は、試験周波数 10 Hz の完全両振の引張圧縮定荷重制御で室温空気中にて行った。用いた疲れ試

表 1 SM50A 鋼の化学成分 (%)

C	Si	S	Mn	P
0.14	0.28	0.013	1.28	0.015

表 2 SM50A 鋼の機械的性質

降伏応力 $\sigma_y$	引張強さ $\sigma_u$	伸び $\delta$	硬さ HRB
37.9	52.9	31.5	77.7

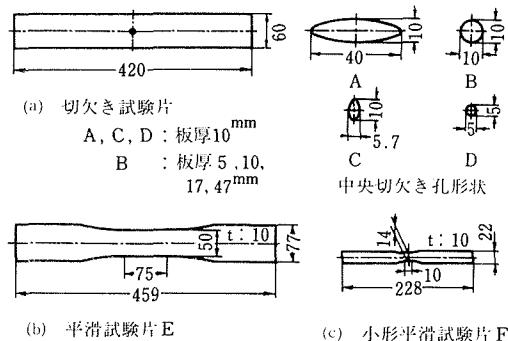


図 1 疲れ試験片形状

験機は±50トン及び±40トンの油圧式の疲れ試験機である。 $N_c$  としては、試験片表面を25倍の読取顕微鏡で観察し、孔縁から 2.5mm だけき裂が成長した繰返し数を採用した。2.5mm というき裂長さは、伝播初期に板幅中心部でき裂が先行する現象によって表面で観察したき裂伝播挙動に特異な挙動が見られなくなるよう寸法であり、これ以上のき裂長さでは疲れき裂伝播速度が応力拡大係数のべき関数に従うような寸法である。なお、繰返し応力-ひずみ関係を求めるために、切欠孔の内面にゲージ長 0.3mm のひずみゲージを貼り、小形平滑試験片の平行部には位相周波数特性が 30 Hz まで平坦な伸び計を取付け、図 2 に示すように基本周波数 10 Hz の正弦波の振幅をその包絡線が周波数 0.02 Hz の三角波で漸増漸減するようなピーク制御によって増加段階試験を行った。この方法を用いて繰返し応力-ひずみ関係を求ることにより、高応力域での試験片の発熱による温度上昇を防ぐことが可能となり、一定応力試験で行った場合には加熱により試験が行えなくなるような高応力域の試験を実行することができた。なお、繰返し応力-ひずみ曲線は、荷重およびひずみの出力を、各々ピーク検出器を通して X-Y レコーダーに入力させることにより、荷重とひずみの包絡線を直

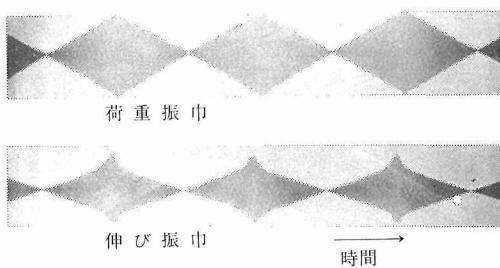


図2 増加段階試験での荷重及び伸び波形

接描かせ、後の解析を容易にすることことができた。

## 2.2 実験結果及び検討

得られたS-N<sub>c</sub>線図を図3に示す。この図上に示されている母材の結果はN<sub>c</sub>=N<sub>f</sub>としてプロットしてある。この理由は、平滑試験片ではN<sub>c</sub>がN<sub>f</sub>の0.95～0.98となつたため、数パーセントの誤差は無視しても対数線図上では大差ないためである。この図から、母材に比して切欠試験片が弱くなる傾向及び応力集中係数の増大に伴ない疲れ強さが減ずる傾向が明らかである。切欠によってこのように疲れ強さが減ずる原因を検討するために、切欠底に貼ったひずみゲージによって繰返し応力-ひずみ関係を求めた結果が図4に示されている。細い直線は応力振幅σ<sub>a</sub>と弾性係数E及び応力集中係数K<sub>t</sub>によって定まるそれぞれの切欠に対する完全弾性挙動を表わしている。太い曲線はX-Yレコードに直接記録された繰返し応力-ひずみ関係である。この図から、細い直線と太い曲線の間の水平方向に測った距離として与えられる塑性ひずみ振幅ε<sub>pa</sub>を読み取り、切欠底の塑性ひずみ振幅と公称応力振幅の

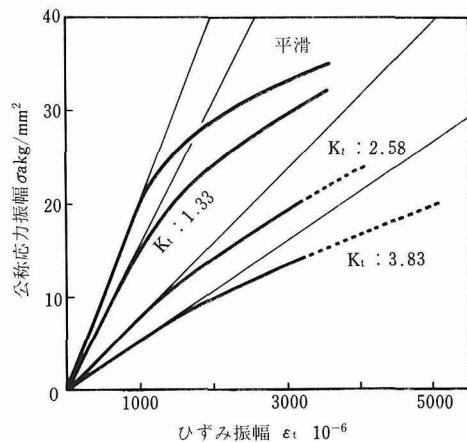


図4 繰返し応力-ひずみ関係

関係をプロットしたものを図5に示す。この図からひずみが比較的小さい領域でのε<sub>pa</sub>とσ<sub>a</sub>の関係が対数線図上で直線として表わされること、しかもK<sub>t</sub>の違いによらず直線の勾配が等しくなっていることが読み取れる。平滑試験片に対する直線と切欠試験片に対する直線の間のσ<sub>a</sub>軸に平行に測る距離、すなわちε<sub>pa</sub>=(A<sub>o</sub>σ<sub>a</sub>)<sup>b</sup>として各直線を表し、平滑試験片に対するA<sub>o</sub>と切欠試験片に対するA<sub>n</sub>の比A<sub>n</sub>/A<sub>o</sub>を求めてK<sub>t</sub>及び疲労限に於ける疲れ強さ減少係数K<sub>f</sub>（平滑試験片の疲れ強さに対する切欠試験片の疲れ強さの比）の関係を図6に示すようにプロットした。この図から明らかなるように、対数型性ひずみ振幅の移動量A<sub>n</sub>/A<sub>o</sub>と疲れ強さ

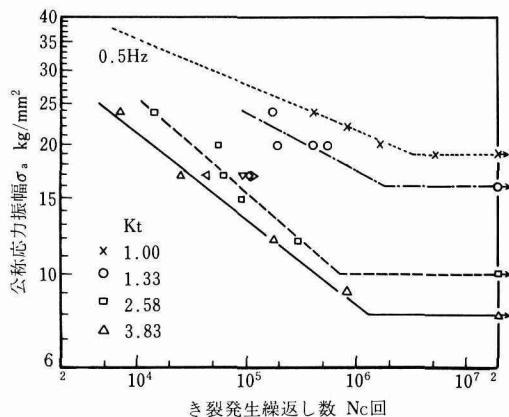


図3 SM50A鋼のS-Nc線図

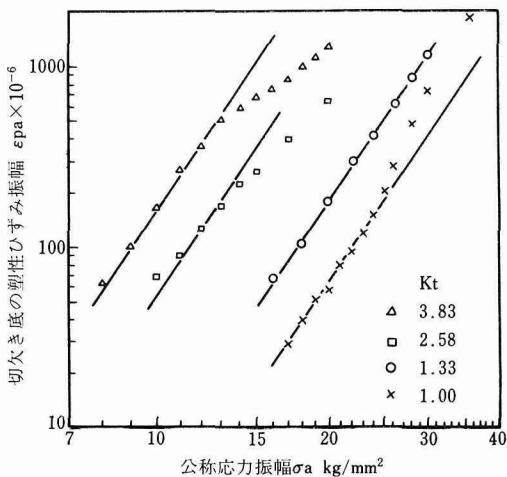


図5 切欠底の塑性ひずみ振幅と公称応力振幅の関係

減少係数はほぼ同一の値となった。従って、 $A_n/A_o$  と  $K_t$  の関係は、一般に描かれる  $K_t$  と  $K_t$  の関係と同様に  $K_t$  が増すに従って  $45^\circ$  の直線から離れる傾向を示している。

図 7 は塑性ひずみ振幅と疲れき裂発生寿命の関係を示したものであるが、応力集中係数に拘わらず実線の周りに散在している。

以上の結果を総合すると、図 8 に従って述べるような手法に従って少数の実験によって任意の切欠形状に対する応力振幅と疲れき裂発生寿命の関係を予測できることが導かれる。

手順 1 数種類の切欠試験片について繰返し応力-ひずみ関係を測定し、図(a)のように  $\epsilon_{pa}$  と  $\sigma_a$  の関係を描く。

手順 2 図(b)のように  $A_n/A_o$  と切欠形状から計算で求まる  $K_t$  の関係を描く。

手順 3 小形の平滑試験片で疲れ試験を行い、破断寿命及び疲労限を求め、図(c)のような  $\epsilon_{pa}$ - $N$  関係を描く。

手順 4 任意の  $K_t$  を選び図(b)の曲線との交点の縦座標  $A_n/A_o$  を読み取る。

手順 5 図(a)の平滑試験片に対する直線からの距離が読み取った  $A_n/A_o$  だけ離った位置に一点鎖線のような平線を描く。

手順 6 図(a)上で適当な  $\sigma_a$  を取り、これと一点鎖線の交点として得られる  $\epsilon_{pa}$  を読み取る。

手順 7 図(c)上に読み取った  $\epsilon_{pa}$  を移し、 $\epsilon_{pa}$ - $N$  直線との交点の  $N$  を読み取る。

手順 8 手順 6 で用いた  $\sigma_a$  と手順 7 で求めた  $N$  を図(d)の  $\sigma_a$ - $N$  線図上にプロットする。

手順 9 手順 6-8 を数回繰返して  $\sigma_a$ - $N$  直線を描く。

手順 10 平滑試験片の疲労限を与える  $\epsilon_{pa}$  と、図(a)の一点鎖線の交点から  $\sigma_a$  を求め図(d)の疲労限の水平線を描く。

以上のようにして任意の切欠形状に対する疲れき裂発生寿命を予測することができる。

### 3. 疲れき裂伝播に関する研究

前章で疲れき裂発生寿命について有用な知見が得られたので、本章では疲れ破壊と云う問題にとってき裂発生と云う問題と並んで重要である疲れき裂伝播の問題について研究する。疲れき裂伝播の問題が疲れ破壊にとって重要である理由は次のようにある。すなわち、構造物によっては、例えば不溶着部などの欠陥が製作工程上、始めから存在することを避け得ないことがあ

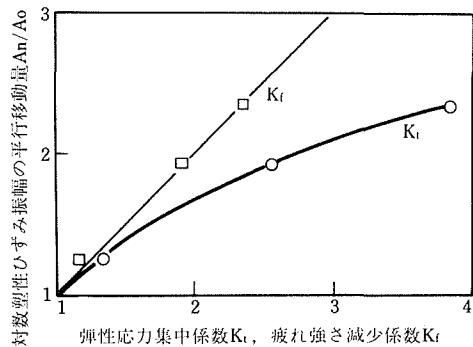


図 6 対数塑性ひずみ振幅の平行移動量と応力集中係数、疲れ強さ減少係数の関係

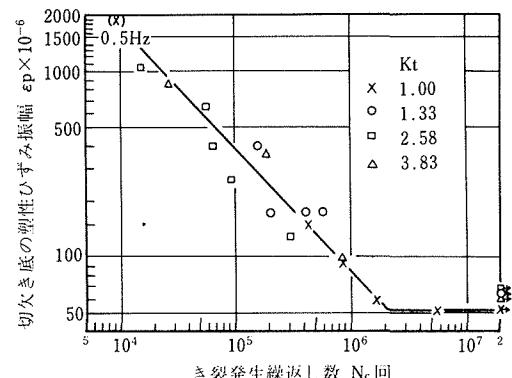


図 7 切欠底の塑性ひずみ振幅とき裂発生寿命の関係

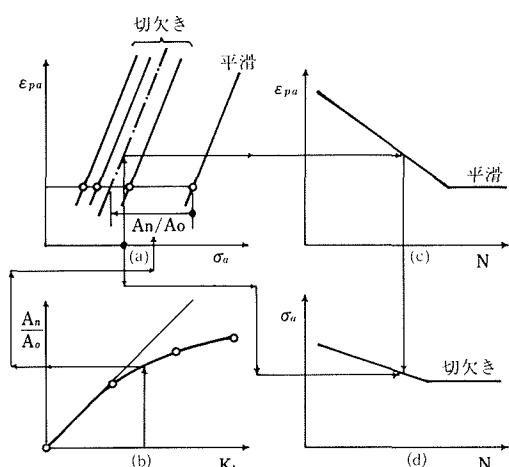


図 8 任意の切欠形状に対する疲れき裂発生寿命を予測する手順

り、このような欠陥が疲れき裂として成長し、破壊に至ると云うことがしばしば見受けられることである。

疲れき裂伝播の問題は、荷重の繰返しに伴なって荷重繰返しの1回当たりに疲れき裂がどれだけ成長するかと云う疲れき裂伝播速度  $da/dn$  によって評価することが一般に行われており、 $da/dn$  はき裂先端の応力場の強さを表すパラメータである応力拡大係数の範囲  $\Delta K$  のべき関数になっていると云うことが近時知られるようになっている。そこで、 $da/dn$  と  $\Delta K$  の関係を種々の工業用金属材料について求めることが望まれている。しかし、 $da/dn - \Delta K$  関係には  $\Delta K$  が小さくなるとある値以下では疲れき裂が全く伝播しなくなると云う限界の値  $\Delta K_{th}$  が存在し、この値を求めるには  $da/dn$  が、 $10^{-8} \text{ mm/回}$  と云う極めて遅い領域の測定を行わねばならない。この疲れき裂伝播に対する応力拡大係数の下限界値  $\Delta K_{th}$  を得るために、 $da/dn$  が早い領域の試験から実験を開始し、次第に荷重振幅を減少させながら測定を繰返すと云う手順を必要とするが、荷重振幅を一度に大幅に減ずると材料特性である  $\Delta K_{th}$  より大きな  $\Delta K$  に於て見かけ上  $\Delta K_{th}$  が得られたと同じ現象が現われることがあり、荷重履歴の影響を生じないようにして  $\Delta K_{th}$  を求めるには荷重減少率の充分小さい階段を除々に下りることにより  $da/dn$  と  $\Delta K$  が平衡状態を保つようにして実験を行うことが必要である。十分小さい階段は窮屈的には勾配を有する直線になるが、これを実現するためにはき裂長さを連続的に測定する技術が不可欠であり、き裂長さの自動測定が実現すれば、応力拡大係数を制御できる疲れ試験機が製作できることになる。そこで、これを実現するために、渦電流による欠陥検査技術を応用した疲れき裂自動追尾装置を試作し、さらにこれを用いて応力拡大係数制御の疲れ試験を実現したので、これについて次に記述する。

### 3.1 応力拡大係数制御疲れ試験機の開発

#### (1) 渦電流き裂追尾装置

渦電流き裂追尾装置は、非破壊検査法の1つである渦電流法を応用したもので、渦電流プローブがき裂先端に対する相対位置を常に一定に保つように渦電流プローブの出力信号を渦電流プローブの移動信号を用いたサーボ機構によってき裂先端を追尾する装置であり、渦電流プローブは図9(a)に示すように4個のプローブを固定配列したものである。各プローブは板状コアーにコイルを巻いたものである。渦電流プローブを試験片に接触させ、渦電流プローブを動かすと、き裂との相対位置変化によって出力が変る。そこで、渦電流プローブがXY方向に移動できるように、図10の左上に

見られるようなねじ棒およびサーボモータ等を組み合せた駆動装置に取付けた。渦電流プローブをY方向に移動させると、Y追尾用のA、Bプローブの差出力  $e$  は図9(b)に見られるように変化する。同様にX方向の移動により、X追尾用のC、Dプローブの差出力  $e$  は、

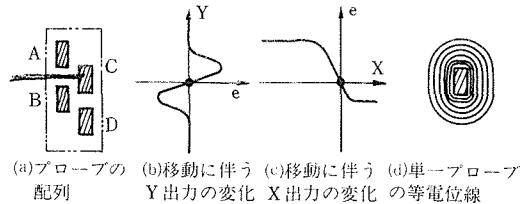


図9 疲れき裂追尾用渦電流プローブ

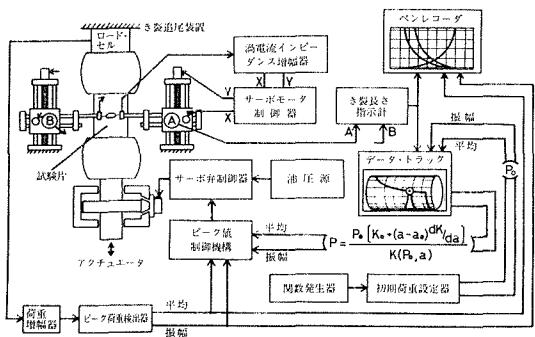


図10 応力拡大係数一定減少率試験の制御系の概念図

図9(b)に見られるように変化する。従って、XY各々の出力をサーボモータにフィードバックすれば、図9(b)(c)の黒丸印の位置に渦電流プローブが位置することになる。すなわち、渦電流プローブとき裂先端の相対位置は常に同一になる。従って、き裂の成長に伴なって移動する渦電流プローブのX方向位置を、X位置制御用サーボモータに運動させたポテンショメータの分圧点での電圧として取出すことにより、き裂長さの自動測定が可能となった。なお、單一プローブの等電位線は図9(d)のようになっている。これは、き裂が傾くなどによってき裂先端がCプローブに対して上下方向にずれるため(Y方向追尾位置はき裂先端よりわずか後方であるため、き裂が傾くとき裂先端はCプローブの中心線より上下方向に偏ることになる)、X方向の追尾位置が等電位線にそって移動し、図11に示すようなき裂長さの見掛け上の変化が生ずる場合でも、板状コアーを用いたためにY方向の追尾位置が若干ずれても、き裂長さの誤差が無視し得る範囲が存在すること

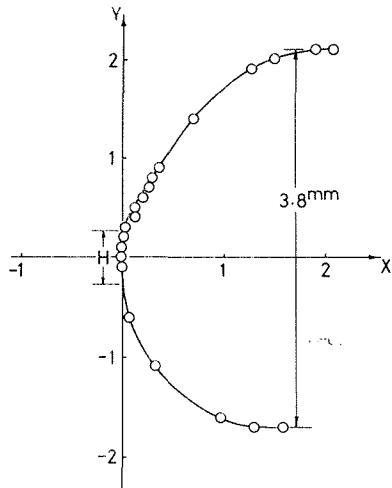


図11 溝電流プローブがき裂に対してY方向に偏ったときのき裂先端出力の変化  
—H: Y方向の追尾位置が偏っても  
X出力がほとんど変化しない範囲—

を示している。なお、この装置のき裂長さ指示の直線性は0.2mm、再現性は0.02mm以下であった。但し、荷重を急変させたり、 $\Delta K$  があまり大きいと、き裂先端に磁わいによる影響が甚しくなり、き裂追尾性能は上記の数値より著しく大きくなる。また、板縁や孔付近でも溝電流が乱されるため、使用できる分野は非常に限定されている。

## (2) 応力拡大係数制御による疲れ試験

疲れき裂伝播に対する応力拡大係数の下限界値 $\Delta K_{th}$ を自動測定するために、図10に示したような制御系を用いて $\Delta K$ をき裂長さ $a$ に比例して減じさせた。まず、 $a$ と $K$ の関係について考えると、荷重振幅 $P_0$ を一定に保って試験を行えば、 $K$ は $a$ の増加につれて図12の破線 $K(P_0, a) = P_0 \sqrt{\pi a} \phi(a)$ で示すように増大する。 $\phi(a)$ は、試験片が有限寸法であるための無限板に対する補正係数である。一方、目的とする $K$ の変化は図12に細線 $[K = K_0 - (a - a_0) d(\Delta K) / da = P \sqrt{\pi a} \phi(a)]$ で示したものである。そこで、任意の $a$ で要求される荷重 $P$ と初期荷重 $P_0$ の比は、図12の実線 $[P/P_0 = (K_0 - (a - a_0) d(\Delta K) / da) / K(P_0, a)]$ で与えられる。与め $a_0$ 、 $K_0$ および $d(\Delta K) / da$ を決めて $a$ と $P/P_0$ の関係を計算し、リサーチ社のデータトラックのチャート紙に描いておく、疲れ試験の進行に伴なって $a$ が増加すると、き裂長さ指示計の信号がデータトラックのドラムを回転させる(図10参照)。すると、データトラックのプローブはドラムに巻付けたチャート紙の曲線をたどり、横軸上の $P/P_0$ を示し、これに運動したポテンショメ

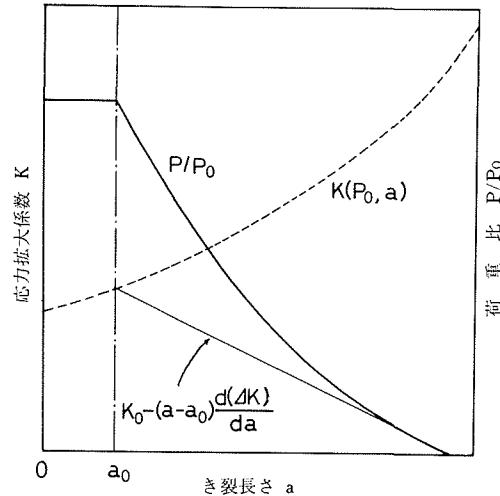


図12 応力拡大係数一定減少率試験の概念図

ータの分圧点の電圧は、初期荷重設定器に設定した平均値 $P_{0M}$ および振幅値 $P_{0A}$ に $P/P_0$ を乗じた値となる。一方、荷重信号はピーク荷重検出器を通り、平均値 $P_M$ および振幅値 $P_A$ となっている。そこで、ピーク値制御機構では、これらの値に差がなくなるような制御を行う。ここで、応力比 $R$ は一定に保たれており、 $P/P_0 = (P_M + P_A \sin \omega t) / (P_{0M} + P_{0A} \sin \omega t) = P_M / P_{0M} = P_A / P_{0A}$ となっている。上述のようにして行われた疲れ試験の間、図10に示したペンレコーダには荷重振幅、平均荷重、き裂長さが記録された。図13に記録の1例を示す。繰返し数 $n$ は、カウンタに連動させて一定繰返し数毎に生ずるパルス信号を平均荷重信号に加算したものと記録することによって目盛線を描かせたものを用いた。 $da/dn$ はき裂長さ $\Delta a$ が増すに要する繰返し数 $\Delta n$ を読み取って $\Delta a / \Delta n$ として計算した。 $\Delta a$ として、0.25, 0.1, 0.05mmを用いた。また、 $\Delta K$ は $\Delta a / 2$ での $P_A$ を用いて次式によって計算した。

$$\Delta K = 2 P_A \sqrt{a} \{ 1.77 + 0.227 (2a/w) - 0.51 (2a/w)^2 + 2.7 (2a/w)^3 \} / BW \quad (1)$$

ここで、 $B$ は板厚、 $W$ は板幅である。

図14は、得られた結果の1例であり、目的とする制御が充分実現されたことを表わしている。なお、用いた試験片は図15に示すように板幅200mmである。

図16は、SM58Q鋼について $d(\Delta K) / da$ が試験結果に影響を及ぼすか否かを検討した結果である。 $d(\Delta K) / da$ は結果に影響を与えていない。しかし、実験を行った条件がどのような範囲のものであったかを検討しておくことも必要と思われる所以、き裂先端に形成され

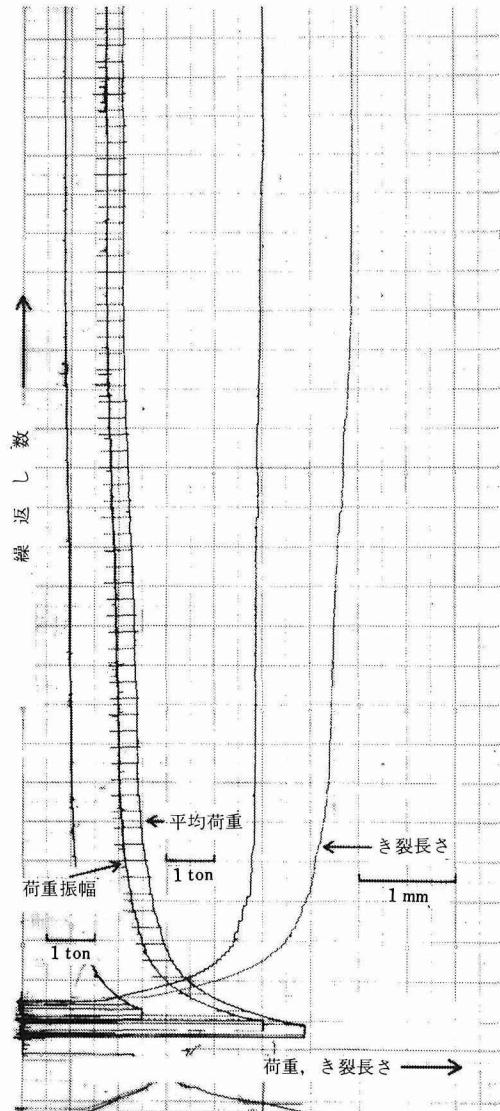


図13 き裂伝播試験結果を示す記録紙の一部

る塑性域寸法とき裂増分との関係を調べてみた。静荷重によってき裂先端に形成される塑性域  $2r_{p0}$  は

$$2r_{p0} = (1/3\pi) (K_0, \max / \sigma_y)^2$$

繰返し荷重による繰返し塑性域の大きさ  $2r_{pc}$  は

$$2r_{pc} = (1/3\pi) (\Delta K / 2\sigma_y)^2$$

で与えられる。ここで  $\sigma_y$  は降伏応力である。

SM58Q の場合、 $\sigma_y = 60 \text{ kg/mm}^2$  であり、応力拡大係数減少試験を開始した時の応力拡大係数の最大値、 $K_0, \max$  は  $R=0.8$ 、試験開始時の最大荷重、 $P_0, \max = 40$  トン、試験開始時のき裂長さ、 $2a_0 = 40 \text{ mm}$  のとき最も大きく、 $2r_{p0} \approx 0.8 \text{ mm}$  であった。この値は、伝播する

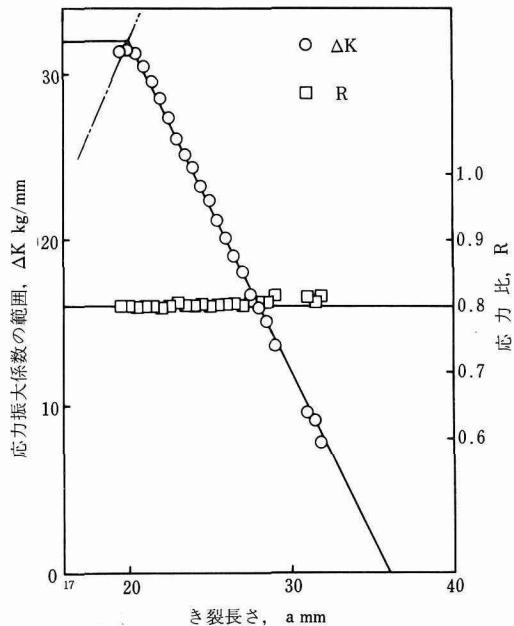
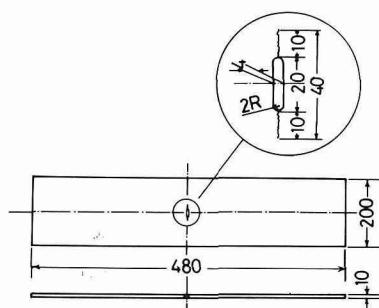
図14 実現された  $\Delta K$ ,  $R$  の制御結果

図15 疲れき裂伝播試験片形状

き裂長さが最も小さい場合に対する伝播したき裂長さ  $2.4 \text{ mm}$  に比べ十分小さい。また、 $\Delta K_{th}$  に於ける繰返し塑性域の大きさは、 $R = -1$  の場合が最も大きく、 $2r_{pc, th} = 0.01 \text{ mm}$  であった。従って、 $2r_{pc, th}$  の長さだけき裂先端からき裂の根本の方に戻った位置での  $\Delta K$  は  $\Delta K_{th}$  よりわずかに  $0.02\%$  だけしか大きくない。 $\Delta K$  の減少による影響域は塑性域の寸法程度と考えられており、実験を行った条件範囲ではいずれのデータも  $da/dn$  と  $\Delta K$  の関係が応力履歴の影響がなく、平衡状態での材料特性としてのものであったため、 $d(\Delta K) / da$  の影響が現われなかったものと云えよう。

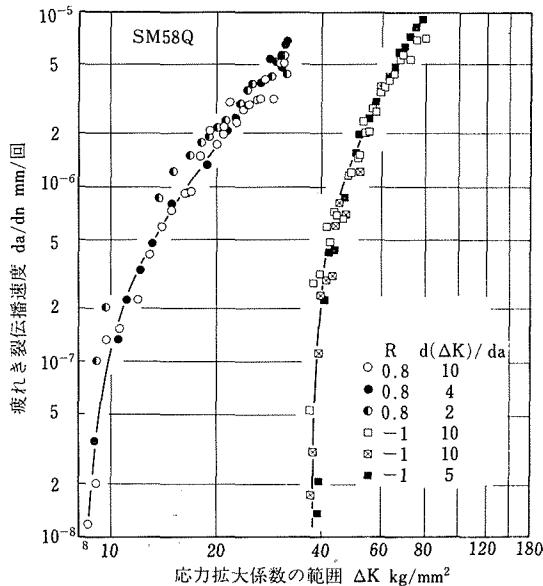


図16 da/dnに及ぼすd(ΔK)/daの影響

### 3.2 疲れき裂伝播速度に及ぼす平均応力の影響

上述のように、開発した応力拡大係数制御疲れ試験機により  $da/dn$ - $\Delta K$  関係を  $\Delta K_{th}$  に至るまで迅速に自動測定できることが判ったので、数種類の工業用金属材料について、応力比  $R$  ( $= P_{min} / P_{max}$ ) を系統的に調べた。

#### (1) 供試材、試験片及び試験条件

実験に用いた材料の諸性質を表3及び表4に示す。試験片は図15に示したものである。すべての試験は、室温空気中で行い、試験周波数は20~50 Hzである。

#### (2) 実験結果及び検討

図17は結果の1例で、HT 80についてのものである。この図から、 $R$  が大きくなるに従い  $\Delta K_{th}$  が減すること、及び  $da/dn$  が大きくなることが分かる。 $\Delta K_{th}$  と同一  $da/dn$  を与える  $\Delta K$  が  $(1-R)$  に従ってどのように変化するかを調べるために図18を描いた。この図から、 $da/dn$  が大きくなると、同一  $da/dn$  を与える  $\Delta K$  は、ある限界の応力比  $R_c$  以上では  $R$  に拘わらず同一値となり応力

表4 供試材の機械的性質

Material	Yield stress kgf/mm <sup>2</sup>	Tensile strength kgf/mm <sup>2</sup>	Elongation percent
JIS SM50A	38	58	27
JIS SM58Q	60	68	27
HT80	81	84	25
ASTM A553 A	74	79	25
JIS SUS304	27	63	60
JIS A5083-O	17	32	36

比効果が消失するが、 $da/dn$  が  $\Delta K_{th}$  に対する値に近づくに従ってすべての  $R$  に亘って応力比効果が存在するようになっており、任意の応力比に於ける疲れき裂伝播に対する応力拡大係数の下限界値  $\Delta K_{th, R}$  は

$$\Delta K_{th, R} = (1-R)^\gamma \Delta K_{th, R=0} \quad (2)$$

によって表わすことができる。ここで  $\gamma$  は図18に示した直線の勾配であって、疲れき裂伝播速度に及ぼす応力比効果を表すパラメータである。 $\Delta K_{th, R=0}$  は応力比  $R=0$  である場合の疲れき裂伝播に対する応力拡大係数の下限値を示す。

再び図17に戻って見る。 $da/dn$  と  $\Delta K$  の関係は、 $\Delta K_{th}$  近傍で  $da/dn$  が零となることを考慮し、 $\Delta K_{th}$  から充分離れたところで Paris の直線関係が成立すること及び  $da/dn$  の応力比依存性が  $R_c$  を境にして変化することを勘案すると次の式が導かれる。

$$da/dn = A(1-R_c)^\gamma [(\Delta K - (1-R)^\gamma \Delta K_{th, R=0})^\gamma] \quad (3)$$

$$R_c \leq R \text{ の場合 } R_c = R_c$$

$$R_c > R \text{ の場合 } R_c = R$$

このようにして得られた式が実験点に対してどれほど適合しているかを確認するため  $\Delta K$  と(3)式を変形させた  $da/dn(1-R)^\gamma / A + (1-R)^\gamma \Delta K_{th, R=0}$  の関係をプロットして見た例が図19である。実験結果がうまく1本の直線で整理されていることが分かる。同様の検討を表3及び表4に掲げた材料について行ったところ、いずれに対しても(3)式が良く当嵌ることが確認された。表5は(3)式を実験結果に当嵌した時に用いた材料定数を

表3 供試材の化学成分

Material	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	V	Cu	B	Fe
JIS SM50A	0.17	0.27	1.42	0.016	0.016							Balance
JIS SM58Q	0.14	0.32	1.30	0.006	0.022	0.024	0.020	0.023	0.038			Balance
HT 80	0.13	0.19	0.94	0.007	0.014	0.025	0.46	0.14	0.027	0.051	0.0006	Balance
ASTM A553 A	0.067	0.22	0.60	0.005	0.004	9.05						Balance
JIS SUS304	0.063	0.68	1.17	0.011	0.035	8.46	20.16					Balance
	C	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	Al				
JIS A5083-O	0.024	0.14	0.24	0.81	4.50	0.10	0.0011	Balance				

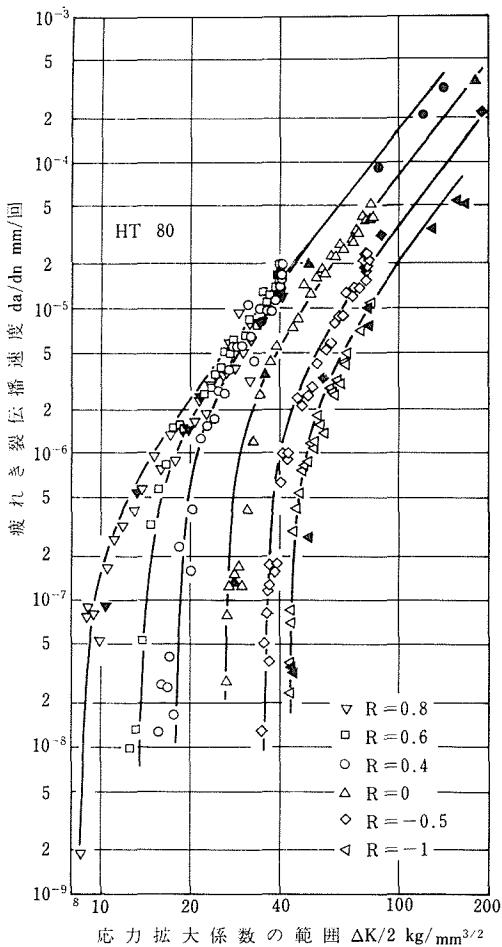
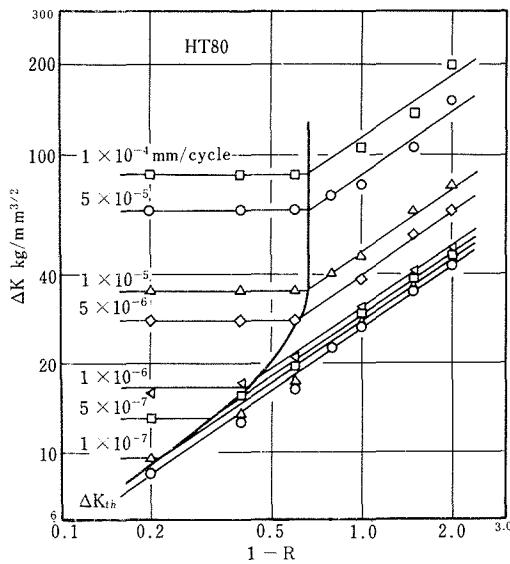
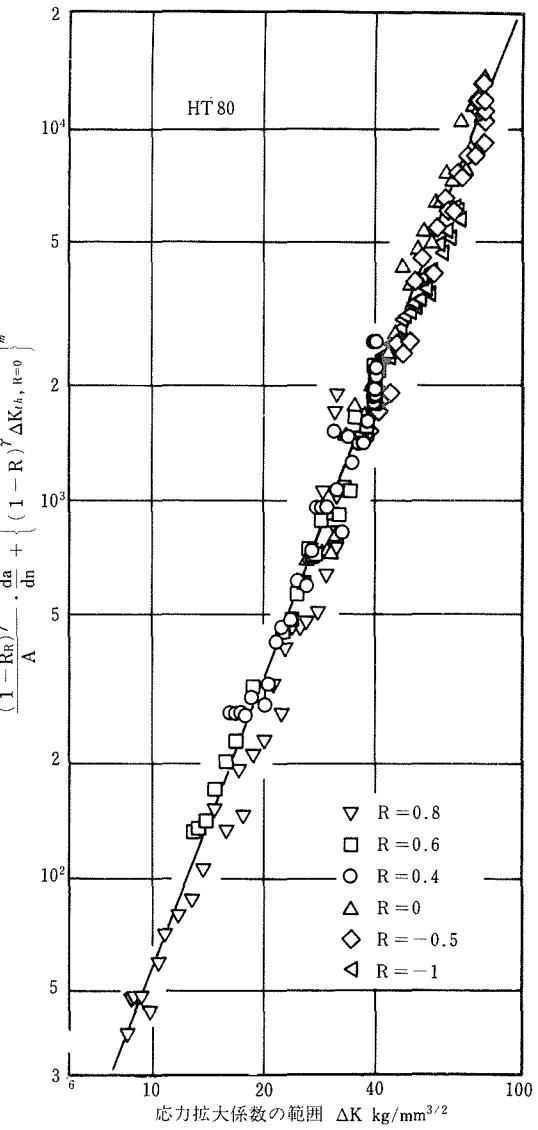
図17  $da/dn - \Delta K$ に関係を及ぼす平均応力の影響図18 一定伝播速度を与える  $\Delta K$  に及ぼす  $(1-R)$  の影響図19 (3)式による  $da/dn$  と  $\Delta K$  の関係の検討

表5 実験式(3)を当嵌する場合の材料定数の値

Material	A	m	$\gamma$	$R_c$	$\Delta K_{th}, R=0$
SM50A	$7.12 \times 10^{-14}$	4.62	0.74	0.48	35.0
SM58Q	$1.78 \times 10^{-10}$	2.80	0.71	0.33	24.2
HT80	$6.91 \times 10^{-10}$	2.54	0.71	0.33	26.4
ASTM A553A	$1.38 \times 10^{-10}$	2.95	0.61	0.33	21.0
JIS SUS304			*		10.0
A5083-O	$2.44 \times 10^{-11}$	4.43	0.55	0.53	10.4

\* 実験式(3)はこの材料には当嵌らなかった。  
但し、 $\Delta K_{th}$ に於る  $\gamma$  は 0 であった。

まとめたものである。これらの材料定数を用い(3)式を計算すれば、任意のR、任意の $\Delta K$ に於ける $da/dn$ を得ることができる。実際に計算を行った1例を図20に示した。

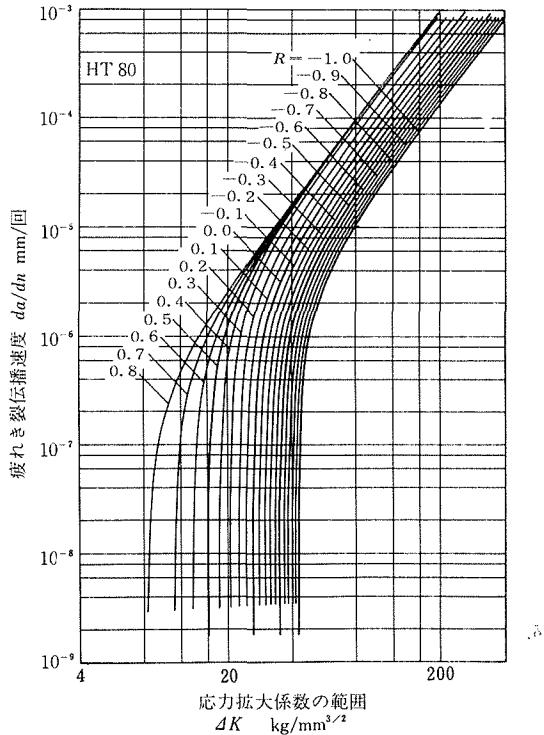


図20 (3)式を計算して得たHT80の $da/dn$ と $\Delta K$ の関係

以上に述べたように、材料毎に表5に示すような材料定数を求めておけば、(3)式によって任意のR、任意の $\Delta K$ に対する $da/dn$ を算出することができる。

さて、このようにして $da/dn$ を $\Delta K$ の関数として表示したが、これをどのように利用すれば良いかを述べる。 $da/dn$ の有用性は、繰返しに伴なって疲れき裂がどのように成長するかを明らかにし得ることであり、ある寸法 $a_0$ のき裂が別の寸法 $a_f$ に成長するまでに何回の荷重繰返しを要するかを示し得ることにある。疲れき裂の伝播速度 $da/dn$ は(3)式のように応力拡大係数の範囲 $\Delta K$ の関数で表示される。

(3)式を一般的な式に書直すと、

$$da/dn = f(\Delta K) \quad (4)$$

一方、応力拡大係数の範囲は

$$\Delta K = \Delta \sigma \sqrt{\pi a} \phi(a) \quad (5)$$

となっており、 $a$ の関数である。従って

$$\int_a^{\infty} da = \int_{a_0}^{a_f} \frac{1}{f(\Delta K)} da \quad (6)$$

$$N = \int_{a_0}^{a_f} \frac{1}{f(\Delta K)} da \quad (7)$$

として、き裂長さが $a_0$ から $a_f$ に達するまでに用する繰返し数Nを算出することができる。従って、初期欠陥 $a_0$ を仮定することにより、S-N曲線を描くことや、重要製品の定期検査時に $a_0$ と云う大きさのき裂が発見された時に、次の定期検査までの間にこのき裂が構造物の破壊を引起すか否か、従って補修を行う必要があるか否かを予測することができる。

以上述べたように、疲れき裂伝播速度のデータを用いることによって、構造物の破壊を未然に防ぐことが可能である。

### 3.3 き裂開閉挙動の観察による平均応力効果の検討

前節では、数種類の工業用金属材料について、疲れき裂伝播速度に及ぼす応力比効果のデータを求め、経験則として(3)式を導いた。しかし、 $da/dn$ に対してRが影響を及ぼす原因については何等検討を行っていない。本節ではこの点を明らかにするため、疲れき裂先端に損傷を与えると考えられる疲れき裂先端が開口している範囲が、試験した応力拡大係数の範囲に対してどれほどの割合を占めるかを測定した。そして、疲れき裂先端が開口している範囲を有効応力拡大係数範囲 $\Delta K_{eff}$ とし、これと $da/dn$ の関係をプロットすることにより両者の関係がRに拘わらずほぼ1本の直線に乗ることを明らかにした。

#### (1) 供試材、試験片及び実験方法

供試材は表3及び表4に諸性質を示したHT80であり、試験片形状も図15と同一のものである。疲れき裂が開口しているか否かを測定するためには、図21に示すような伸び計を試験片中央部の切欠孔に取付け、この出力と荷重出力の関係に現われる非直線性を利用し、有効応力拡大係数の範囲 $\Delta K_{eff}$ を求めた。なお、直線関係から外れ始める点すなわちき裂が口を閉じ始める点を精度良く測るために、荷重信号に比例する弾性伸びを伸び信号から減することにより、除荷弾性線をX-Yレコーダ上に垂直になるように調整して実験を行った。

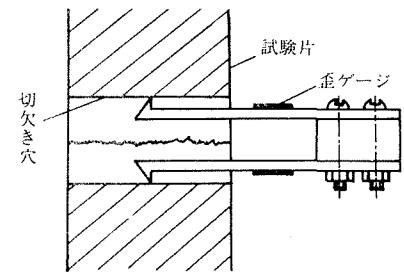


図21 き裂開閉挙動測定用の伸び計断面図

## (2) 実験結果

図22は、き裂開閉挙動を示す荷重・伸び線図の1例である。R = -1の条件で垂線が右へ曲がっているが、垂直部分はき裂が完全に開口している状態のコンプライアンスを、右へ曲っているのはき裂が閉口したことによりコンプライアンスが漸増していることを示す。疲れき裂が口を閉じてしまえば、き裂先端には何らのひずみ集中も生じないので、き裂先端には損傷が与えられなくなる。従って、き裂を伝播させると云うことにはき裂が閉口している荷重範囲は何等有効に作用しない。き裂を伝播させるために有効な荷重範囲に対応する応力拡大係数の範囲  $\Delta K_{eff}$  を横軸に、da/dn を縦軸にとって図17を描きなおしたもののが図23である。この図ではすべての応力比のデータがほぼ同一直線に乗り、da/dn に及ぼすR効果は、き裂閉口と云うことに起因して起ったことが明らかにされた。

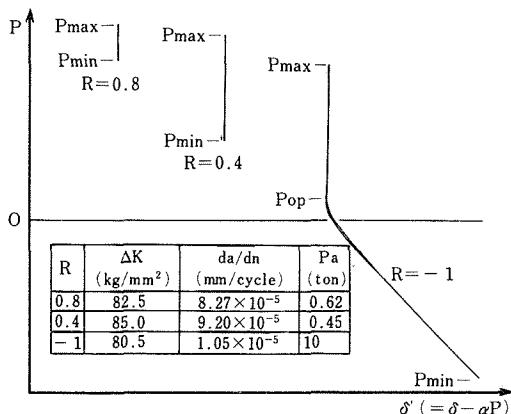


図22 種々の応力比における疲れき裂開閉挙動を示す荷重-伸び線図

## 3.4 疲れき裂先端のひずみ分布測定による疲れき裂伝播モデルの検討

前節までは、疲れき裂が伝播する機構については何等検討を加えなかった。そこで、本節では疲れき裂先端のひずみ分布を高感度に測定することにより、疲れき裂の伝播がき裂先端に仮想する微小試験片の破壊によって起ると云うことを明らかにする。

## (1) 供試材、試験片及び実験方法

供試材は表3及び表4に諸性質を示したHT80であり、試験片形状も図15と同一のものである。疲れき裂先端部のひずみ分布の測定は、図24に示すようなものを用いて行った。この方法の原理は、試験片格子として写真乾板を利用して製作した約1000本/mmの位相

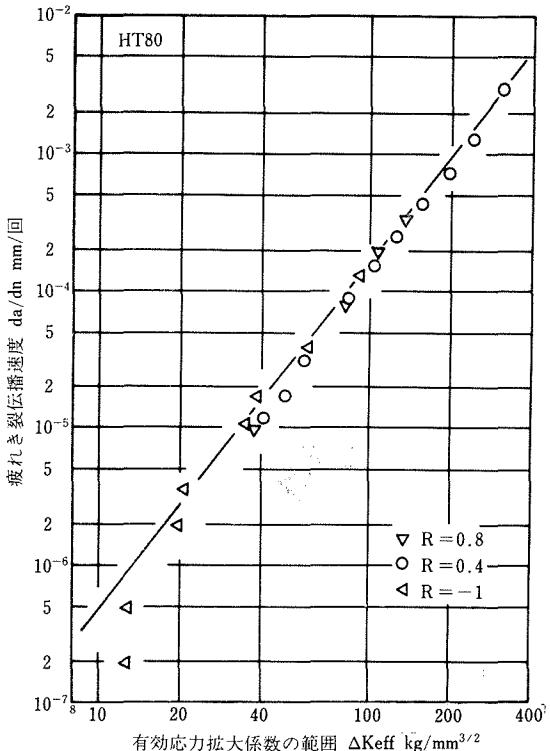


図23 疲れき裂伝播速度と有効応力拡大係数の範囲の関係

回折格子を用い、これに同一光源からの光を2方向から照射した後、それぞれの1次の回折光による像を同一スクリーン上に結像させることによって干渉縞を生じさせるものである。この方法によって、約2000本/mmの格子線を試料として用いたと同等の感度のモアレ縞ひずみ測定を実現することができた。なお、実際の測定では、モアレ縞の間隔が試験片表面上に換算して3~10 μm とすることができた。

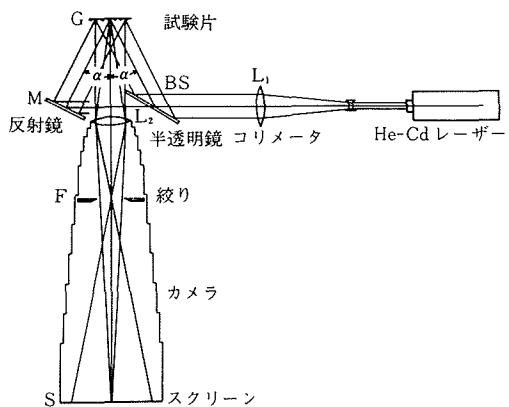


図24 モアレ増感法に用いた光学系

## (2) 実験結果及び検討

図25はモアレ縞写真の1例である。このような写真を解析し、荷重繰返しに伴なうひずみ範囲の分布を計算した結果を図26に示す。この図及び、ひずみ範囲と破断繰返し数の関係図( $\Delta\varepsilon$ - $N_f$ 線図)を用い、疲れき裂先端に微小試験片を考え、この微小試験片が一定速度で裂先端に近づいて来ると仮定し、微小試験片が各位置でそのひずみ範囲の分布に従って繰返しによる損傷を累積すると考えると図27が得られる。疲れに対する累積損傷仮説(累積損傷量が1になった時材料が破断するという仮説)をこの微小試験片に適用すると図27のハッチングを施した部分の面積が疲れき裂伝播速度となる。実際にこの面積を求めたところ、疲れき裂伝播速度として実測された値と一致し、疲れき裂が伝播するのは、疲れき裂先端に生ずるひずみの繰返しによって引起される損傷の累積によると云うことが明らかになった。

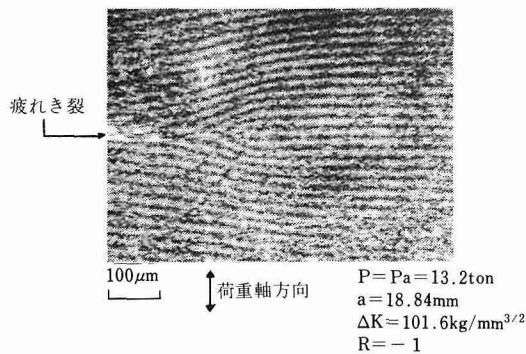


図25 最大引張荷重でのモアレ縞写真

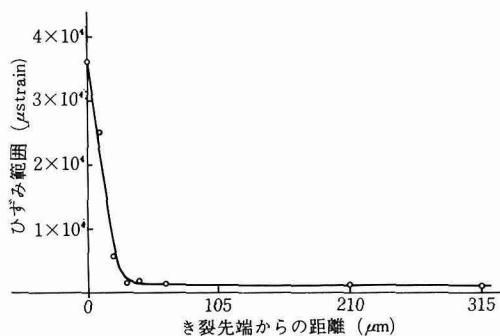
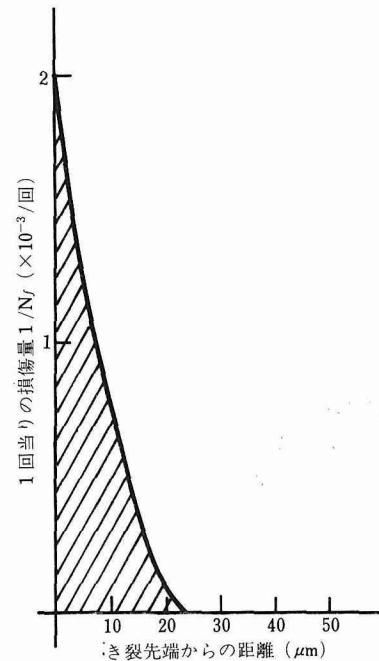


図26 疲れき裂先端前方のひずみ範囲の変化

図27 1回の荷重繰返しで受ける疲れ損傷量  $1/N_f(x) \times 10^{-3}$  とき裂先端からの距離の関係

## 4. 結 言

疲れ破壊の過程を、疲れき裂の発生と疲れき裂の伝播に分離して扱うことにより、それぞれに対応してどのようにしてデータを求めれば工業的に利用するのに便利になるかを研究し、次の結果を得た。

(1) 数種の応力集中係数を有する切欠孔付平板試験片の疲れき裂発生寿命が、切欠底に生ずる塑性ひずみ振幅によって支配されていることを明らかにした。そして、上記の結果を利用して、任意の応力集中係数を有する部材の疲れき裂発生寿命を少數の試験片によって得た結果から予測する手法を示した。

(2) 潜電流による欠陥検査法を応用した疲れき裂長さの自動測定装置を試作し、これによって応力拡大係数一定減少率試験を行うことのできる疲れ試験機を開発した。そして、この試験機によって、数種類の工業用金属材料の疲れき裂伝播特性のデータを能率良く求めた。得られたデータは、疲れき裂伝播速度に及ぼす応力比効果が、いずれの材料についても同様に生ずることを示した。そこで、5つの材料定数によって任意の応力拡大係数、応力比に対する疲れき裂伝播速度が、疲れき裂伝播に対する応力拡大係数の下限界値に至るまで算出し得るような実験式(3)を求め、実験した5種

の材料についてこれらの定数を与えた。これらを用いることにより、施工上欠陥が初めから存在することを避け得ない構造物の疲れ寿命を算出することができ、また、定期検査を行うような重要製品で欠陥が発見された場合、それを補修すべきか継続使用するかについて判定を下すことが可能である。

(3) 疲れき裂伝播速度に応力比効果が生ずる原因は、疲れき裂先端がある荷重範囲では口を閉じているため、き裂先端に損傷を引起さないためであることを示した。また、疲れき裂先端部のひずみを高感度に測定することにより、疲れき裂先端に生ずるひずみの繰返しによって引起される損傷の累積によって疲れき裂が伝播することを明らかにした。

### 謝 詞

本研究に用いた疲れき裂伝播速度を自動測定することによって応力拡大係数制御を行う試験機を製作した島津製作所、並びに高感度モアレ縞ひずみ測定装置を製作した東京電機特器に謝意を表します。

### 研 究 発 表

(口頭)

#### 1. 切欠き形状と疲れき裂の伝播

佐々木悦男, 太田昭彦: 日本機械学会第52期通常総会講演会, 昭和49年11月

#### 2. 切欠き形状と疲れ強さ

佐々木悦男, 太田昭彦: 日本機械学会第52期全国大会講演会, 昭和49年11月

#### 3. SM58Q材の $\Delta K_{th}$ について

佐々木悦男, 太田昭彦: 日本機械学会第52期通常総会講演会, 昭和50年4月

#### 4. $\Delta K_{th}$ に至る疲れき裂伝播とき裂開閉挙動

佐々木悦男, 太田昭彦: 日本機械学会第53期全国大会講演会, 昭和50年10月

#### 5. 疲れき裂伝播におよぼす平均応力の影響

太田昭彦, 佐々木悦男: 日本機械学会第53期通常総会講演会, 昭和51年4月

#### 6. 疲れき裂先端のひずみ分布

太田昭彦, 佐々木悦男: 日本機械学会第53期通常総会講演会, 昭和51年4月

#### 7. 疲れき裂先端部のひずみ履歴とき裂開閉挙動

太田昭彦, 佐々木悦男: 日本機械学会第10回シンポジウム, 昭和51年7月

#### 8. 疲れき裂伝播速度におよぼす平均応力の影響

太田昭彦, 佐々木悦男, 小菅通雄: 日本機械学会第54期全国大会講演会, 昭和51年10月

#### 9. $\Delta K_{th}$ に至る疲れき裂伝播とき裂開閉挙動

太田昭彦, 佐々木悦男, 小菅通雄: 日本機械学会第54期全国大会講演会, 昭和51年10月

#### 10. 高張力鋼の $\Delta K_{th/2}$ におよぼす平均応力の影響

佐々木悦男, 太田昭彦: 日本鉄鋼協会第93回講演大会, 昭和51年10月

#### 11. Elberによる有効応力拡大係数の振幅の適用限界について

太田昭彦, 佐々木悦男, 小菅通雄: 日本機械学会第54期通常総会講演会, 昭和52年4月

#### 12. 疲れき裂伝播挙動観察に関連した二、三の問題点

太田昭彦, 増田千利: 日本機械学会第54期通常総会講演会, 昭和52年4月

#### 13. 回析光の干渉を用いたモアレ法による疲れき裂先端部のひずみ分布の測定

太田昭彦, 小菅通雄, 佐々木悦男: 日本非破壊検査協会第4分科会, 昭和52年5月

#### 14. 各種の応力比の下での疲れき裂伝播速度の表示式の信頼域

太田昭彦, 小菅通雄, 佐々木悦男: 日本機械学会創立80周年記念学術講演会, 昭和52年10月

#### 15. 伸び計取付位置によるき裂開口荷重の違いについて

太田昭彦, 小菅通雄, 佐々木悦男: 日本機械学会創立80周年記念学術講演会, 昭和52年10月

#### 16. 疲れき裂伝播が急速破壊に移行する条件について

太田昭彦, 小菅通雄, 佐々木悦男: 日本機械学会第55期通常総会講演会, 昭和53年4月

#### 17. 疲れき裂伝播が急速破壊に移行する条件について

太田昭彦, 小菅通雄, 佐々木悦男: 昭和53年度日本材料強度学会総会講演会, 昭和53年6月

#### 18. 有効応力拡大係数比と応力比効果を含んだ疲れき裂伝播速度表示式の関連

太田昭彦, 小菅通雄, 佐々木悦男: 日本機械学会第56期全国大会講演会, 昭和53年10月

#### 19. 疲れき裂伝播が急速破壊に移行する条件について

太田昭彦, 小菅通雄, 佐々木悦男: 日本機械学会第56期通常総会講演会, 昭和54年4月

#### 20. 数種の国産金属材料の疲れき裂伝播特性

太田昭彦, 佐々木悦男: 日本機械学会材料強度及び破壊機構の評価とその工学的応用に関する研究分科会, 昭和54年7月

(誌上)

#### 1. Fatigue Crack Closure at Stress Intensity Threshold Level

A. OHTA, E. SASAKI

Int. J. Fracture 11 (1975), 1049.

#### 2. 平板切欠き材の疲れ強さ

太田昭彦, 佐々木悦男

日本機械学会論文集 42 (1976), 3320.

3. An Electric Power Saving Hydraulic Fatigue Testing Machine  
A. OHTA, E. SASAKI  
Experimental Mechanics 17 (1976), 37.
4. Influence of Stress Ratio on the Threshold Level for Fatigue Crack Propagation in High Strength Steels. A. OHTA, E. SASAKI  
Engineering Fracture Mechanics 9 (1977), 307.
5. Discussion on the Expression of Fatigue Crack Propagation Rate after Suddenly Decreasing Stress Condition by Klesnil and Lukás  
A. OHTA, E. SASAKI  
Engineering Fracture Mechanics 9 (1977), 521.
6. Difference in Fatigue Striation Spacing for Surface and Interior of Material  
C. MASUDA, S. NISHIJIMA, A. OHTA, and E. SASAKI Int. J. Fracture 13 (1977), 236.
7. Fatigue Strength of Notched Plates  
A. OHTA, E. SASAKI  
Bulletin of the Japan Society of Mechanical Engineers 20 (1977), 759.
8. Fatigue Crack Propagation Rate and Stress Intensity Threshold Level of Several Structural Materials at Varying Stress Ratios (-1~0.8)  
E. SASAKI, A. OHTA, and M. KOSUGE  
Trans. Nat. Res. Inst. Metals 19 (1977), 183.
9. 疲れき裂伝ば速度に及ぼす平均応力の影響  
太田昭彦, 佐々木悦男, 小菅通雄  
日本機械学会論文集 43 (1977), 3179.
10. A Method for Determining the Stress Intensity Threshold Level for Fatigue Crack Propagation  
A. OHTA, E. SASAKI  
Engineering Fracture Mechanics 9 (1977), 625.
11. Measurement of Strain Distribution by the Moiré Fringe Multiplication Method at a Tip of Propagating Fatigue Crack  
A. OHTA, M. KOSUGE, and E. SASAKI  
Int. J. Fracture 13 (1977), 289.
12. Fatigue Crack Closure over the Range of Stress Ratios from -1 to 0.8 down to Stress Intensity Threshold Level in HT80 and SUS304 Stainless Steel  
A. OHTA, M. KOSUGE, and E. SASAKI  
Int. J. Fracture 14 (1978), 251.
13. Elber による有効応力拡大係数振幅の適用限界について  
太田昭彦, 小菅通雄, 佐々木悦男  
日本機械学会論文集 144 (1978), 3354.
14. Notch Sensitivity in Fatigue of Several Structural Materials  
E. SASAKI, A. OHTA, and M. KOSUGE  
Trans. Nat. Res. Inst. Metals 20 (1978), 128.
15. Change of Fatigue Crack Closure Level with Gauge Location along Crack Line  
A. OHTA, M. KOSUGE, and E. SASAKI  
Int. J. Fracture 15 (1979), R53.  
(特許)
1. 高速応答型伸び計  
太田昭彦  
実用新案登録願番号 昭50-030175  
登録 第1268617号 昭和54年1月30日
2. 写真画像の明暗に対応した凹凸金属膜画像を得る方法  
太田昭彦  
特願 昭51-088208 昭和51年7月26日

# フラクトグラフィによる重要破壊事故の原因調査

疲れ試験部

西島 敏, 下平益夫, 増田千利

昭和49年度～昭和54年度

## 要　　旨

大型化学装置、圧力容器、航空機、原子炉といった重要な機械や構造物は設定した使用期間中、安全確実に機能することを前提として、種々の複雑な形状の部材が現実の複雑な環境条件下で複雑な荷重を受けるとき、どのような強度特性をもつかが克明に検討される。それにも拘らずこれらの重要な機械や構造物においても、部材の破壊に基づく事故が起きている。そしてその中には同種の事故を既に経験していて原因や対策が判っていながらその周知徹底が不十分であったものや、また機械などの大型高性能化や使用環境の苛酷化などにより従来予測し得なかった新しい問題が含まれる。この意味で重要破壊事故は原因調査を行い、結果を公開することが特に重要とされている。

本報告では著者らがフラクトグラフィを中心とした疲れ破壊の研究を行う過程で、公的要請を受けて行った幾つかの重要破壊事故の原因調査例に基づき、フラクトグラフィが破壊原因の追求に対しいかに有力な手段となり得るか、その限界はどこにあるのかを検討した。ここでフラクトグラフィとは材料の破断面の様相を詳細に分析、検討して、材料特性や破壊形態との関連を研究する手法であるが、特に最近では走査型電子顕微鏡などを用いて破面の微視的特徴の寸法やその特徴が占める面積比率を求めるなどにより定量的に評価することが行われるようになっている。

本文においては特に航空機関係の破壊事故を中心として、表2に示した各例につきその概要を許される範囲で説明し、それぞれ調査結果とそれに基づくその後の対策処置等について述べ、次いで研究的立場から特に興味がもたれたいいくつかの例をとり上げて掘り下げる検討を行い、フラクトグラフィによる破壊事故調査の問題点を明らかにする。

## 1. 緒　　言

機械や構造物はその設計、製造時には設定した使用期間中、確実に機能し、かつ安全に使用できることを前提として、種々の複雑な形状の部材が現実の複雑な荷重条件と複雑な環境条件の下で、どのような強度特性をもつかが克明に検討される。このような努力は対象となる機械や構造物が重要であるほど大きいのは当然であるが、それでも、重要な機械や構造物においても、部材の破損に基づく事故が起きている。

この原因には機械などの大型化、高性能化、使用環境の苛酷化とか新材料や新技術の導入などにより、従来技術では十分予測し得なかった新しい問題が生じたことによるものもあるが、中にはすでに同種の事故を経験しており、対策がわかっていないながら、その周知徹底が不十分であったために繰返された事故もある。

この意味で事故の原因究明は重要であるが、それにも増して、調査結果やその後の対策の公表が積極的になされるべきであり、それらの収集整理と情報の提供が重要であることが指摘されている<sup>1)</sup>。

著者らは昭和49年度よりフラクトグラフィを中心として疲れ破壊の研究を行ってきた<sup>2)</sup>が、その過程である程度、破壊事故調査の一端を分担する機会があった。フラクトグラフィとは材料の破断面の様相を詳細に分析、検討して、材料の特性や破壊形態などの関連を研究する手法であるが、特に走査型電子顕微鏡の普及と相まって、材料研究や破壊事故調査など各方面に広く応用されている。特に最近では破面上のミクロ的な種

\*「疲れ損傷のフラクトグラフィによる研究」(昭和49～52年度)、「疲れ破壊のフラクトグラフィによる研究」(昭和53年度～)。

種の特徴を、その寸法や、その特徴をもつ部分の面積比率などを測定することにより定量的に評価して、応力拡大係数などの力学的パラメータとの関係を研究することも行われるようになった<sup>2)~4)</sup>。

現実の事故破面の解析においてはしかしながら、このような定量的取扱いは、データ不足のため行い得ないことが多く、通常は各破壊機構による特徴と類似する特徴が認められるかどうかから、破壊原因を定性的に推定するのみに終ることが多い。破壊が疲れによる場合は、荷重繰返しごとに割れが拡大した痕跡として、細かな条痕（ストライエーション）が残されることが多いが、その間隔が0.1~1 μm程度ならばこれが巨視的にみたき裂伝ばと一致するとして、実験データと比較して作用応力などを推定する手法が一般的である。しかしこの方法も材料の表面近くの破面については別の注意が必要である<sup>5)</sup>、大型構造物では100 μm程度の条痕にまで適用できる<sup>6)</sup>、条痕が現れる範囲は材料と応力条件により定まっていて、それ以外の範囲では別の特徴が現れる<sup>7)</sup>、など、種々の専門的な知識をもたずには有効に利用できない。

以上述べたように、フラクトグラフィによる事故破面の解析は、それ自身、多くの研究的要素を含むということができ、その意味で著者らがそのような機会を得ることができたのは幸いであったと考えている。本報告においては冒頭に述べた主旨から、著者らの関係した事故調査に関し可能な範囲で概要を記し、次いでフラクトグラフィによる疲れの研究の立場から、特に興味のもたれた問題点につき若干の考察を行う。それに先立ち、まずフラクトグラフィによる事故破面の解析についての考え方を簡単に述べておきたい。

## 2. フラクトグラフィによる事故破面の解析

フラクトグラフィにより事故破面を解析する場合の出発点は、破面上の種々の特徴に基づく破壊様式の同定と、それに基づく現象の推定である。比較的頻繁に合う特徴について整理してみると表1のようになる。通常の調査においては破壊のマクロ的様相や、その部材に作用し得る荷重条件など他のバックデータも総合して破壊原因を推定することになる。

一方、フラクトグラフィによる事故調査の流れをまとめてみると図1の点線枠のようになる。当然のことながら、真の事故原因を見つけるには枠内に留まらず、現場の状況や装置の使用経歴などのバックデータや情報等も収集し、場合により実機での応力計測など他の調査を提案する等、積極的な姿勢が必要である。

なお、破面観察には走査型電子顕微鏡を用いた。観察用の試料の準備方法、破面の特徴の解釈等については解説や論文<sup>8)~12)</sup>、破面の実例や解析例<sup>12)~16)</sup>などを参考にした。また標準的な材料の疲れ強さなど諸特性値については、当所の疲れデータシートを常に参照した。

## 3. 事故調査の概要

本研究の範囲で関係した主な事故調査をまとめると表2のようになる。これによれば航空機関係の事故が圧倒的に多いが、それは航空機の事故は直接人命に係ることが多い重大事故となりやすく、場合により直ちに国際問題となるなどの理由で、世界的に国\*が直接調査を行い、結果はその都度公表されるようになっているということによる。表以外にも警視庁など司直の関係や、民間からの要請も決して少くはない。また当所の技術相談として、電話、面談その他の方法で処理されているものも、件数としては相当にある。

以下、幾つかの事例について概要を述べる。

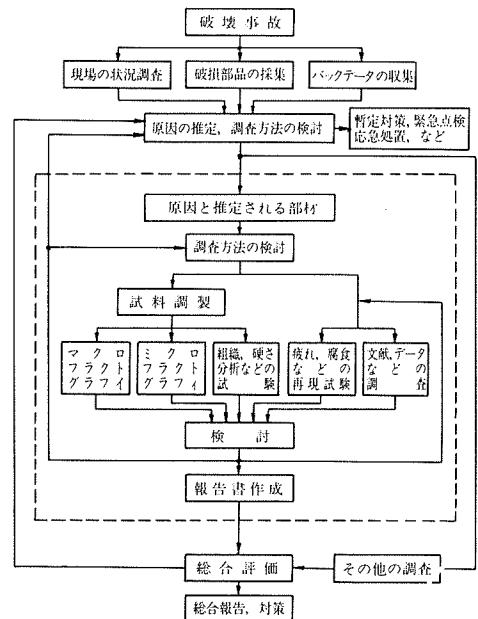


図1 フラクトグラフィによる事故調査の流れ  
(点線枠内)

\* わが国では運輸省に航空事故調査委員会があり、その任に当っている。当所はその要請により協力を行っている。

表1 ミクロフラットグラフィ的特徴の分類

破壊の区分	特 徴	形 成 機 構	現 象 例
延性破壊	ディンブル リップル・パターン ストレッチ・ゾーン	微小空洞の合体 辺り分離 〃	引張り、せん断、引き裂き 純金属等の延性破壊 不安定破壊の開始
脆性破壊	リバー・パターン (リバー・パターンとタンク) 粒界ファセット ウォルナーライン	粒界等によるへき開 き裂面の変化 (双晶のあるとき) 粒界分離 き裂先端と弹性衝撃波の 干渉	低温せい性破壊、低強度鋼 の破壊 焼もどし脆性割れ、 メッキ等による水素割れ 脆性材料の急速破壊
疲れ破壊	無特徴ファセット 粒界ファセット 結晶学的特徴 組織依存型 ストライエーション リバー・パターン ディンブル	辺り面分離 粒界辺り分離 結晶面の辺り分離 組織境界の辺り分離 き裂先端の塑性鈍化 粒界等によるへき開 き裂面の変化 微小空洞の合体	疲れき裂発生段階 〃 高温低サイクル疲れ 低 $\Delta K$ の疲れ 〃 中 $\Delta K$ の疲れ 低強度鋼の疲れ 高 $\Delta K$ の疲れ
環境破壊	粒界ファセット リバー・パターン 流れ模様 ディンブル 脆性ストライエーション	粒界分離 粒界等によるへき開 き裂面の変化 活性経路のアノード溶解 微小空洞の合体 き裂先端の塑性鈍化	応力腐食割れ、 水素脆化割れ 水素脆化割れ 応力腐食割れ 高 $\Delta K$ の応力腐食割れ、 水素脆化割れ 腐食疲れ
クリープ破壊	粒界ファセット 粒界ディンブル	粒界辺り分離 粒界上の微小空洞の 合体	クリープ クリープ、クリープ疲れ
その他	ラブ・マーク タイヤ・トラック 泥われ模様 人為模様	相手破面のこすれ 介在物など粒子の圧痕 腐食沈殿物の乾燥割れ 不忠実なレプリカによる 虚偽模様	疲れ 〃 腐食環境 —

表2 本研究テーマの範囲で行った主な事故調査

実施期間	事 故 件 名	主な調査対象	文献番号
49.8~49.9	空気分離装置の配管破断による爆発	アルミ管溶接部の疲れ破壊	43
49.11~49.12	航空機の前輪軸折損	アクスルボルトの破面	17, 44
50.4~51.2	航空機のプロペラハブ破断による不時着	ハブの疲れ破壊過程	18, 45
51.1~51.2	航空機の主脚倒壊	リンク装置の破面	19, 46
51.6~51.7	航空機のプロペラブレードの破断	ブレードの破面	20, 47
52.6~52.11	航空機の昇降舵破損による離陸失敗	リンク、ロッド装置の破面	21, 48
52.9~52.12	ヘリコプタの操縦系統損傷による墜落	油圧制御用レバーの破面	22, 23
52.9~53.1	ヘリコプタの後部回転翼破断による墜落	ロータハブの破面	24, 49
52.12~53.4	ヘリコプタの主回転翼破断による墜落	カップリングの破面	25, 50
53.6~53.8	航空機のエンジン停止による不時着	油圧配管のき裂面	26, 51
53.12~54.2	航空機の主翼フラップの脱落	ヒューズボルトの破面	27, 52
54.4~54.5	航空機の主翼操縦系統破断による墜落	ボルトの破面	28, 53
54.5~54.6	衛星分離装置の動作不良	スエージボルトのき裂	29, 54
54.7~54.8	航空機の主脚格納機構不良	ロッドフックの破面	55
54.9~54.10	航空機のエンジン損傷による不時着	ブッシュロッドの破面	30, 56

### 3.1 空気分離装置の配管破断による爆発事故

設置後数年を経た大型の液化空気分離装置が、運転停止後暫くしたとき爆発した。原因は外板で囲い保温材を充填した装置内の配管の一部が破損したため、装置内に液体窒素が流出し、これが気化して外板を破裂させ、付属した機器類を吹き飛ばしたものと認定された。第1次破壊はMIG手溶接によるアルミニウム合金管の突合せ継手部に生じたと推定され、その部分の金属学的調査などが行われたが、第1次破壊の原因については明らかにできず、今後の対策のため更に詳細な研究を行うことが要請された。

配管は両端固定でスパン約2.2mの変形クランク型に折れ曲った外径28mm、肉厚2mmのA5083-Oアルミニウム合金製継目無し管で、クランク型の腕の長さは80及び120mmであった。溶接は現場施工であったため溶接不良などの溶接欠陥が多く(写真1)、第1次破壊と認定されたのは固定端付近のこのような溶接部であった。事故機から採取した配管継手、及びバックシールドガスを用いる改良溶接法で作成された同種継手について室温及び液体窒素温度での引張り及び低サイクル疲れ試験を行い、結果を別途行われた配管に作用し得る熱応力の計算結果と比較して力学的検討を行った。また各破面をミクロフラクトグラフィ的に詳細に検討した結果から、第1次破壊は低温で大荷重を受けたことによる引張破壊の可能性が高く、操業の発停に伴う各部の温度変化を検討する必要があると結論された。

これにより同装置は改良溶接法を用い熱応力を低減した施工法により修復され、その後の調査により装置内で空気の液化点以下に低温となる箇所があり、操業中に周囲の空気がそこに液化して溜ったものが、装置停止後に気化して内圧を高めるなどの現象が明らかと

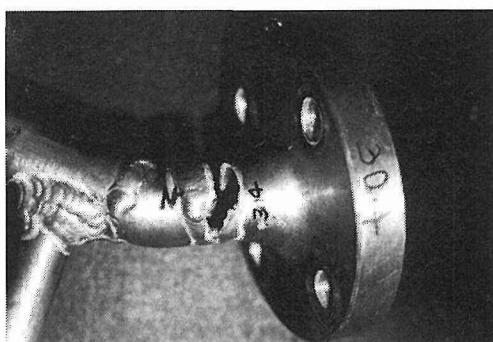


写真1 空気分離装置配管溶接部の破損状況

なり、必要な対策が施されるに至った。

### 3.2 航空機の前輪軸折損事故

セスナ式150J型の小型飛行機が、飛行場に着陸しようとして接地した際に前脚が破損して滑走路に停止し、機体を大破すると共に一部に火災を生じた。原因は前輪軸(アクスル・スタッドボルト)が破断し、車輪が脱れたためと認定された<sup>17)</sup>。

ボルトは直径約8mm、Hv190程度のフェライト・パラライト組織の鋼製で、巨視的にはせん断破壊をしていた。別途行われた当該事故ボルト及び比較用の新品ボルトのせん断試験結果では強度的に問題がなく、これらの破断片と事故による破断部の変形状態及びミクロフラクトグラフィ的検討結果の比較から、事故品には材質上の問題点は無かったものと判断された。

これにより同事故はいわゆるハードランディングによる過荷重によるものと結論された<sup>17)</sup>。

### 3.3 航空機のプロペラハブ破断による不時着事故

富士重工式FA200-180型の小型飛行機が飛行場から離陸上昇中、プロペラ・ブレードが飛散して推力を失ない、不時着して機体を中破し、3名が重軽傷を負った。原因是プロペラ軸部分にあるハブが破断したため、プロペラ・ブレードが脱落したことによると認定された<sup>18)</sup>。

ハブは外径約160mm、長さ180mm、肉厚12mm程度の2014-T61アルミニウム合金製、たる型の鍛造品で、両端にブレードを取付けるためのねじ孔を有する。破壊はこのねじの第1条目ねじ底から始まり、破面には明らかに疲れによると考えられる貝がら状の模様が認められた(写真2)。この部分にはプロペラの回転中、主としてブレードの遠心力による引張荷重が作用するが、同時に推力による曲げ、ブレードの振動による重複荷重の影響も考えられ、これがブレードを保持するおねじ(リテンションナット)を介してハブに伝えられるところと考えられた。また、ハブにはショットピーニングが施されており、疲れき裂は、ねじ底部分のピーニングによるしわに沿って、複数箇所から発生していた。

このため、事故ハブのマクロ及びミクロフラクトグラフィ的測定と、同種材料による母材とショットピーニング材の平滑及び切欠き試験片の疲れ試験、並びに疲れき裂伝ば試験、硬さ及び金属組織試験を行い、別途行われた化学分析、引張試験、実機での応力測定、事故品リテンションナットのねじの精度測定などの結果を合せ、総合的に検討した。

事故品のハブは材質、強度ともに規格に適合するものであり、また疲れ試験結果から得られた疲れ強さは

通常の使用条件で推定される作用応力に対し十分大きいと判断された。事故破面を詳細に解析した結果から、本部品の場合、疲れき裂は何らかの原因により、ねじに過大な荷重が加わったために発生し、その後の使用中の応力によって伝ばして最終破壊に至ったものと推定された。この場合、ねじによる応力集中、飛行に伴うハブの応力変化、破面に残されたき裂伝ばの痕跡の解析により、き裂発生に必要な応力条件、発生したき裂が伝ばして最終破壊に至るまでの平均所要飛行回数などを数値的に推定することができた。

これにより関連部品の使用時間制限を含む安全対策が実施されるに至った<sup>18)</sup>。

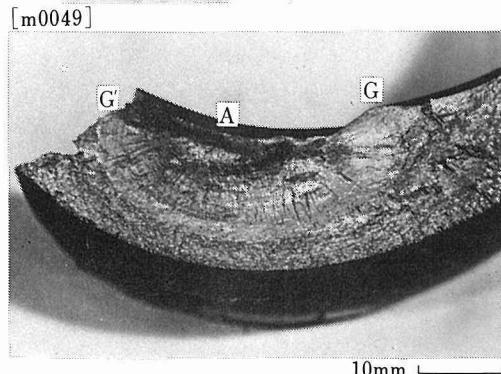
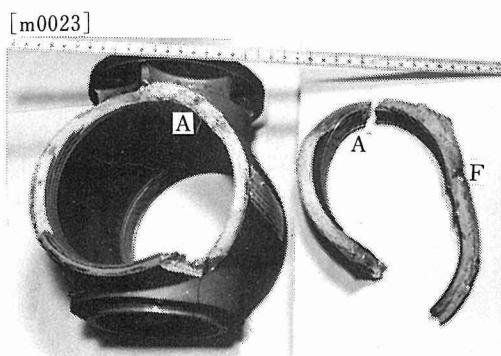


写真2 破損したプロペラハブ

A: 疲れき裂の発生起点 F: 破片分離後、もう一方のブレードと衝突してできた凹み。  
G G': 貝がら模様の範囲

### 3.4 航空機の主脚倒壊事故

セスナ式 402 A型小型飛行機が飛行場に着陸後、地上滑走中に左主脚が倒れ、プロペラや機体等を接地させ、大破した。原因是脚の上げ下げ機構のリンク系統における破断によると認定された<sup>19)</sup>。

リンク系統のうち、下げる脚を固定するためのリンクの胴体側取付部（サイドリンクサポート取付部リブ、

2024アルミニウム合金製）及び脚の上下駆動用の回転軸に連なる連結ボルト（トルクチューブとプッシュプルチューブの連結フォークボルト、4130 Cr-Mo 調質鋼製）の破断面は肉眼的に疲れ破壊の疑いがもたれる様相を呈していたため、ミクロフラクトグラフィ的に調査を行った。その結果、リブは両振り曲げ荷重が相当長期間、多数回繰返されたための疲れにより、ボルトはリブが最終的に破断したために強い曲げ荷重を受けて破断したもの（写真3）であると判断された。またこの場合の同機の使用履歴と破面に残された疲れき裂伝ばの痕跡の解析結果から、疲れき裂の発生及び伝ば過程について検討した。

これにより、同系列の同型式の飛行機については飛行時間及び着陸回数を考慮して適切な安全対策を行う必要がある旨の勧告が出されるに至った<sup>19)</sup>。

写真3 フォークボルト ( $\phi 12.7\text{mm}$ )の破断

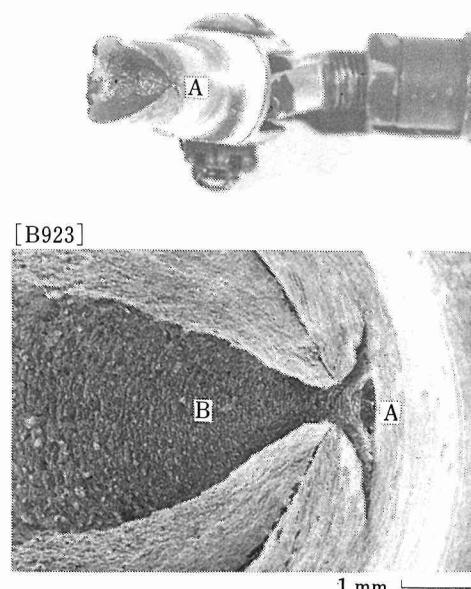


写真3 フォークボルト ( $\phi 12.7\text{mm}$ )の破断  
A: 破壊の起点 B: 縞状模様

### 3.5 航空機のプロペラブレードの破断事故

富士重工式 FA 200-160型の小型飛行機が飛行中、突然ドーンという大きな音と共に機体に激しい異常振動を生じ、正常な飛行を続けられなくなると共に自機の位置も一時見失なったが、約3時間後に目的地とは異なる別の飛行場に着陸することができた。着陸停止後、プロペラの片翼先端が約140mm 破断しているのが

わかった<sup>20)</sup>。

破断プロペラ翼（ブレード）は2025-T6アルミニウム合金製（写真4）で、正規の全長は約2m弱である。破面のミクロフラクトグラフィ的調査、金属組織検査、ブレード表面の損傷状況調査、及び力学的な検討などを行った結果、ブレード先端附近に異物の衝突した多数の傷あとに雨水、潮風等の環境の作用下で局部的な粒界割れを生じ、これを起点として推定10N/mm<sup>2</sup>オーダーの振動荷重により、少くとも初期には環境の影響下でき裂が伝ばして破断に至ったものと判断された。

これによりプロペラブレードに傷がつき、下地金属が環境の作用を受ける場合の疲れを考慮して、保守点検を十分に行う必要がある旨の勧告が出されるに至った<sup>20)</sup>。

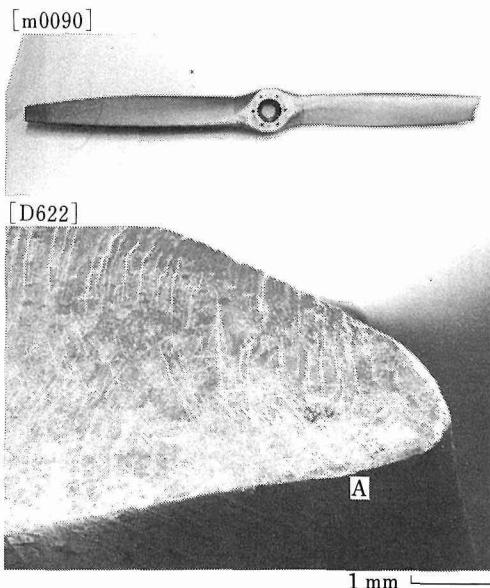


写真4 先端の折れたプロペラ  
A：破面のブレード前縁部に  
認められたき裂発生起点

### 3.6 航空機の昇降舵破損による離陸失敗事故

ダグラス式DC-8-53型の大型旅客機が離陸の際、異常に早期に機首が上り、浮揚後も左へ流されたため、離陸を緊急に中止したが結局は滑走路を逸脱し、右主脚が折損分離、4基のエンジンがすべて脱落、機体を大破した。幸いにして乗員、乗客149名には被害はなく、脱出時に1名が軽傷を負ったのみであった。原因は尾翼に設けられている昇降舵の操縦系統の部品（ギヤドタブ・ドライブクランク）、及び駐機中に昇降舵を

固定する部品（ガストロッククランク）が破断していたことに関連すると考えられた<sup>21)</sup>。

タブクランクはA2024-T4 ( $H_{RB} \approx 77$ )、ガストロッククランクはA7075-T6 ( $H_{RB} \approx 89$ )のアルミニウム合金製で、後者の破断状況を写真5に示す。これら破断片の金属組織、硬さ、マクロ及びミクロのフラクトグラフィ的詳細調査を行った。その結果、ガストロッククランクはセレーションのかみ合い部のみぞの一つが起点となって、比較的大きなねじり荷重により低サイクル疲れ破壊を生じたものであり、タブクランクは集中荷重により曲げ破断したものと、鋭い打痕を起点にして引張破断したものとがあると判断された。

これにより同部品にそのような力を作用させる状態が、どのようにして起り得るか検討され、フライデーターレコーダの解析やシミュレーション試験が行われた結果、本事故はガストロック機構の調整が不完全であったため、駐機中に強風にあおられてガストロッククランク及びタブクランクが破断したことにあると結論された。またこれに基づく安全点検並びに破損防止の対策が講じられ、製造国から各國に徹底されるに至った<sup>21)</sup>。

[m0232]

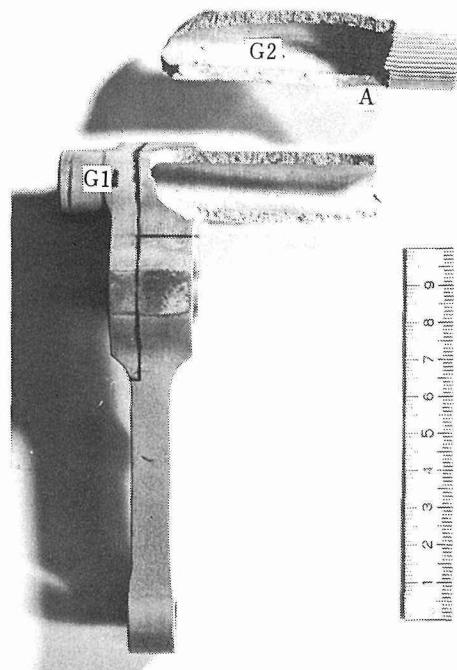


写真5 ガストロッククランクの破断状況

## 3.7 ヘリコプタの操縦系統損傷による墜落事故

ベル式47G3B1型ヘリコプタが試験飛行中、きりもみ状態となって墜落大破し、3名が死亡した。同機はオーバホール後、分解梱包により輸入されたものである。原因には前後及び左右への操縦を行う系統に含まれる油圧シリンダ（フォアアンドアフト用パワーシリンダ、及びラテラル用パワーシリンダ）の不具合が考えられ、前後方向のシリンダの油圧を制御するレバーが折損していたことから、まずこの点の調査が必要とされた<sup>22)</sup>。

レバーは17-4 PH鋼の鋳造品で材質的には規格を満すものであり、また折損破面の観察から、破面の中心部に存在した鋳造時の収縮孔が起点となり、主として引張りの大荷重により破断したものと判断され<sup>23)</sup>、部品の損傷状況から墜落に伴う二次破壊であると推定された。

これにより左右方向の操縦を行うパワーシリンダの機能状態に問題があることが明らかとなり、調査の結果、機体輸入前のこのパワーシリンダのオーバホールが不適切であったことが判明したため、製造国への報告を含む必要な措置がとられるに至った<sup>22)</sup>。

## 3.8 ヘリコプタ後部回転翼破断による墜落事故

川崎ヒューズ式369HS型ヘリコプタが飛行中、旋回しようとした時に異常音と共に後部回転翼が飛散し、操縦困難となって墜落大破し、3名が重軽傷を負ったほか、周囲に損害を与えた。原因は翼を保持して回転させるハブ（テールロータハブ）が破断したためと認定された<sup>24)</sup>。

ハブは外径28.5mm、肉厚約1.5mm、全長約254mmの円筒状で、Hv470~500程度のマルエージ鋼製であり、破面に近接した外表面部分に腐食痕が観察された。破断したハブの金属組織、硬さ、腐食状況及びミクロフラクトグラフィ的観察結果から、同ハブの破断部附近には局部的な腐食孔が生じており、これを起点とした比較的低応力の曲げ荷重による高サイクル疲れ破壊であると判断された（写真6）。材質的には製造時に生じた組織むらを除けば特に異常は認められなかった。

これにより事故の原因是ハブの局部腐食孔を起点とした疲れ破壊にあると結論され、当該部品の限界使用時間内における適切な整備の間隔及び方法について検討する必要性が勧告されるに至った<sup>24)</sup>。

## 3.9 ヘリコプタの主回転翼軸破断による墜落事故

シェド式SA316BアルエットIII型ヘリコプタが資材輸送中、異常音を生じて墜落、機体を大破した。原因は回転翼主軸上に設けられた連結部品（カップリング

[m0297]

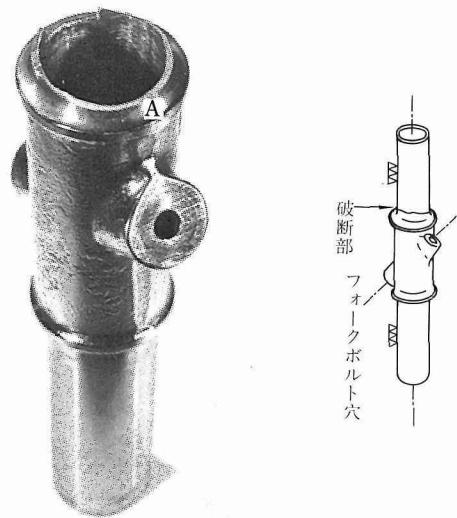


写真6 テールロータハブの破損状況  
A：疲れ破壊の起点

グフランジ）の破損にあると認定された<sup>25)</sup>。

カップリングは外径82mm、内径40mm、フランジ厚さ4mmのNi-Cr-Mo調質鋼製（Hv340程度）で、フランジがボスからリング状に外れていた。金属組織検査、硬さ測定、破断片のミクロフラクトグラフィ的詳細観察を行った結果、フランジの破壊は大小の変動する低荷重レベルの回転曲げによる疲れ破壊と判定され、材質的欠陥等は見出されなかった。また最終破断時にも過大なトルクを受けた根痕は認められなかった。回転曲げ荷重の加わった原因については、破面の摩耗が著しいほか、機体の損傷がはなはだしく、各部の計測等も行い得なかったため、要因の想定に留まった。

これにより事故の原因是カップリングフランジの回転曲げ疲れによることが結論された<sup>25)</sup>。

## 3.10 航空機のエンジン停止による不時着事故

パイパー式PA-28R-180型小型飛行機が飛行中、エンジンに異音が発生し、機体に振動が現われ始め、それが激しくなって遂にエンジンが停止したため海浜近くの海上に不時着した。機体は大破すると共に3名が重軽傷を負った。原因是エンジンの故障によるものが明らかであるため分解調査の結果、内部に焼付きを生じて各部を破損しており、またエンジン潤滑油の圧力を導いてプロペラのピッチを調節する系統の配管（プロペラガバナ・オイルライン）にき裂を生じているこ

がわかった<sup>26)</sup>。

配管はおよそ外径 9.5 mm, 内径 8.0 mm, 全長 1 m 弱のもので複雑な角度に折り曲げられており、両端はつば出し加工を施されてニップルに固定されていたが、き裂は一端のつば出し部の首もとに生じていた。管の金属組織、硬さ、磁性等の調査、及びミクロフラクトグラフィ的測定、並びに力学的検討を行った結果、材質はオーステナイトステンレス鋼であって特に異常は認められず、き裂は比較的低応力の繰返しにより長期にわたる疲れにより生じたと判定され、き裂の部位、方向とこれに要する応力の検討結果から、配管の支持方法に問題があったと判断された。

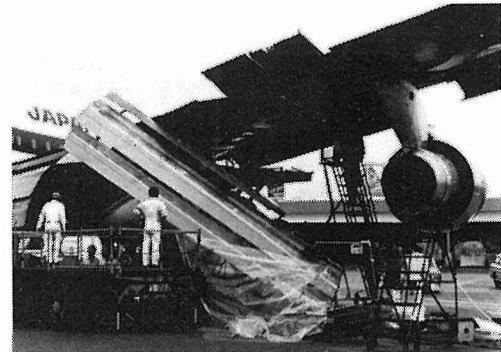
これにより同事故は不適切な配管の支持方法のために配管に疲れ破壊を生じ、エンジンオイルを漏出したために油量が不足となり、エンジン焼付きを生じて各部を損傷したことがエンジン停止の原因となったものと結論された。また同種事故防止のため、プロペラガバナ・オイルラインの点検を含む必要な措置がとられるに至った<sup>26)</sup>。

### 3.11 航空機の主翼フラップの脱落事故

ボーイング式 747 R-100型ジャンボジェット旅客機が空港に着陸進入中、着地寸前に右主翼のフラップの一部が脱れて垂れ下る事故を生じたが、幸い総員 515 名に異常はなく、機体を中破したに留まった(写真 7)。原因はフラップを翼に取付けている桁材(フラップトラック)が外れたことにあり、同桁材を翼面に固定すべき 3 本のボルトが何れも破断していた<sup>27)</sup>。

3 本のボルトのうち 2 本は桁材の後方を固定する通常のボルトであるが、1 本は桁材の前端にあって、たとえば胴体着陸などの異常事態を生じたとき、桁材が主翼を損傷し、翼内の燃料タンクの破損から火災という一連の被害の拡大を防ぐため、一定の想定された過大荷重が桁材に作用したとき、効果的にせん断分離するように設計されたヒューズボルトとなっている<sup>27)</sup>。

ヒューズボルトは直径約 22 mm、全長 74 mm 程度の 4340 調質鋼製とされ、せん断荷重を受ける部分は中ぐりにより肉厚 3.2 mm の管状になっている。ボルトの破断状況は写真 7 に見られるところである。金属組織検査、硬さ試験(Hv 280 程度)、マクロ及びミクロフラクトグラフィ的調査、き裂形状の観察、並びに力学的検討を行った結果、材質的な問題点は認められなかった。A 部の破断は長期にわたるせん断荷重の繰返しによりボルト内面から疲れき裂を生じ、やがて外面からも疲れき裂を生じてこれらが除々に伝ばし、最終的にねじれを伴ってせん断破壊したものであり、B 部は A 側の破



[m0365]

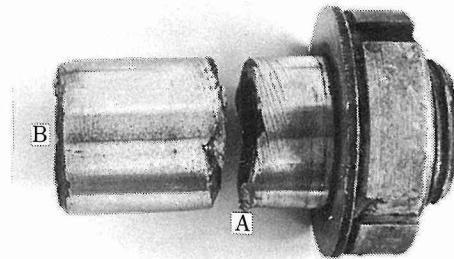


写真 7 フラップの脱れかかったジャンボジェット旅客機  
A: 原因となったヒューズボルトの疲れ破断部  
B: ボルト頭部側は未回収

断による過負荷のためにせん断破壊したものと判断され、当該ボルトの破壊過程を明らかにすることができた。

これにより本事故は同ヒューズボルトの設計疲れ強さが十分でなかったことによると結論され、これを改善するために必要な措置がとられるに至った。なお本事故発生直前に航空機メーカーからヒューズボルトの検査、交換を含む処置に関する通知があったが、航空会社は事故後にこれを受領し、直ちに所要の作業を実施した<sup>27)</sup>。

### 3.12 航空機の主翼操縦系統破断による墜落事故

セスナ 172 C 型の小型飛行機が撮影のため飛行中、山腹に墜落大破し、2 名死亡、1 名が重傷を負った。原因として、左主翼の可動小翼(エルロン)を操作するケーブルの端部取付ボルト(アタッチフォークボルト)が折断していた<sup>28)</sup> ことから、まずこの点の調査が必要とされた。

ボルトは長さ約 26 mm、直径 4.8 mm、Hv 300 程度の含 Ni 鋼で、肉眼的にはせん断破壊により、頭部約 10 mm 程度が脱落しており、ナット側の破片が現場から回収さ

れた。破断ボルトの損傷状況、ミクロフラクトグラフィ的調査、同型のボルト、ケーブルエンド及びこれを取付ける相手部品の硬さ試験などから、同ボルトはほぼケーブルの引張強さに近い大荷重によりせん断されたものであり、しかもボルトはその組立上必要な部品であるブッシング等が装着されていない状態であったと判断された。

これにより回収されたフィルムや目撃者の証言から、撮影のため低高度を低速で施回中、操作に適切を欠いたため失速墜落し、その衝撃により前記ボルトがせん断されたと推定された<sup>28)</sup>。

### 3.13 衛星分離装置の動作不良事故

実験用静止通信衛星(ECS)を3段式のNロケットにより打上げ、予定通り第3段ロケットと衛星の切離し後静止軌道に移行中、電波が途絶して行方不明となった。原因是第3段ロケットと衛星の分離を助ける装置(ヨーウエイト)の機能不良にあったと認定された。ヨーウエイトは約730gの重りで、太さ1.6mm、長さ1.8mのステンレス製ワイヤロープの先端に取付けられており、作動時に強くふり廻され遠心力を生じてロケットの軌道を変える構造となっている。本事故の場合、ワイヤロープの端部またはその取付部が破損していた可能性が指摘された<sup>29)</sup>。

ワイヤロープ端部には直径約5mmのステンレス鋼製ボールをかしめ付けてあったが、同種試料による化学分析、硬さ試験、引張試験、金属組織、及び断面に見られる傷の観察結果を総合して、通常の使用における材質的な問題は特にないが、かしめ後のボール内面には微小なき裂を多数生じており、材料中の欠陥や残留応力の程度並びに特殊な環境など条件によっては時間と共にき裂が成長する可能性も考えられると判断された。

これにより同部品を製作、使用するに際して留意すべき点が明らかとなり、信頼性の向上に寄与した。

### 3.14 航空機のエンジン損傷による不時着事故

パイパー式PA-28-140型の小型飛行機が飛行中、エンジンが不調となり不時着し、機体を中破した。原因是エンジン排気弁を開閉する部品(プッシュロッド)の1つが折損しており、かつこれに連なるすきま補正機構(ハイドロリックタペットアセンブリ)の中に少量の金くずが見出された<sup>30)</sup>ことから、この点の調査が必要とされた。

ロッドは外径11.2mm、肉厚1.5mm、長さ約300mm、Hv300程度の中空軸で、長さのほぼ1/3のところで約30°の曲がりを生じ、管軸にほぼ直角に破断していた。破

断片の金属組織、硬さ分布及びミクロフラクトグラフィ的特徴の調査、並びにその結果に基づく力学的検討の結果、ロッドは何らかの原因により多少の曲りを生じたのち、エンジンの稼動に伴い圧縮力を受けるために繰返し曲げ疲れを生じ、長期間にわたり徐々に疲れき裂が進展して破断に至ったものと判断された。曲りの原因についてはすきま補正機構の動作不良による繰返し衝撃荷重の効果も考えられたが、同種ロッドによる試験ができなかつたため推測に留まった。

これにより当該補正機構の機能に問題のあったことが推定された<sup>30)</sup>。

## 4. 検 討

前章に主な事故について簡単に紹介し、それぞれ調査の結果得られた結論と、とられた処置について述べた。本章では主としてフラクトグラフィによる疲れの研究の立場から、特に興味のもたれた問題点につき検討する。

### 4.1 規則的ビーチマークのある破面

疲れき裂の最も典型的な伝ば機構はいまでもなくストライエーション形成機構である。しかしストライエーションはき裂伝ば速度がある程度以上大きい範囲にしか観察されず、低伝ば速度領域では結晶組織依存形などの別の様相を呈する。また高応力に続く低応力の繰返し中には特に伝ば速度の遅延現象がある<sup>31)</sup>、などが知られている。変動荷重下の疲れ破面にはこの結果異なる様相が交互に現われることとなり、ビーチマークが形成される。

写真3は3.3写真2で示した2014アルミニウム合金製プロペラハブにみられたビーチマークである<sup>32)</sup>。(a)はき裂発生部のねじ底部分で、たとえばき裂は局部的起点Aから生じ、ビーチマークBを形成しつつ伝ばしている。この場合ねじ底Cはショットピーニングを施されているが、写真2のように内面のねじであるためショットの衝突角が小さく、表面には多くのしづがでできている。疲れき裂はそのしづに沿って、ねじ底の複数箇所から生じ合体しつつ伝ばしていることがわかる。

ビーチマークの一部を高倍率で調べると(b)のように内部に細かい条痕が含まれており、変動荷重疲れの特徴を備えている。この部分はねじによる応力集中の影響が大きい領域であるが、ねじ底から6.2mm離れ、そのような影響が小さいと考えられる領域にも(c)のように類似のビーチマークが認められ、その内部には(d)のように類似の構造のあることがわかる。この場合、写真(d)でA部分はこの領域内で比較的高い応力を受けき

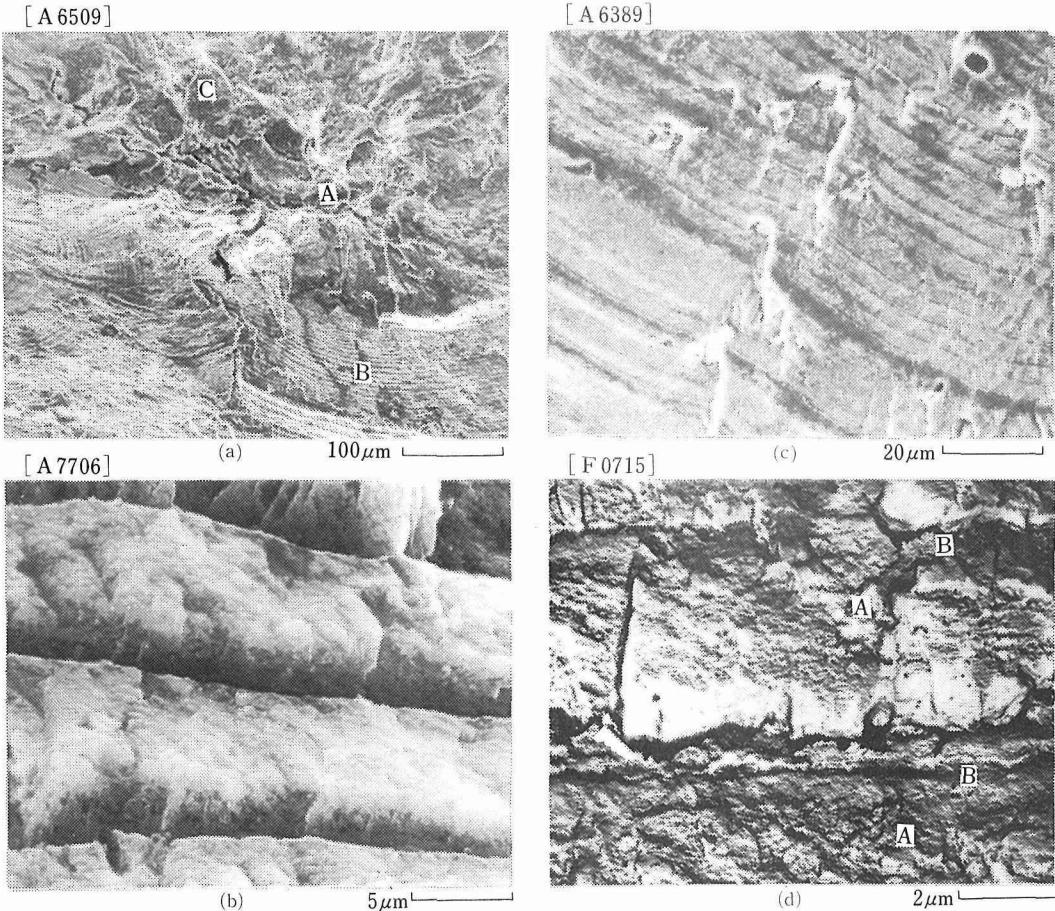


写真8 プロペラハブにみられたビーチマーク、き裂伝ば方向はいずれも上から下向き

(a)起点のねじ底部分 (b)ねじ底から0.5mmの部分

(c)ねじ底から6.2mmの部分 (d)ねじ底から6mmの部分(反対破面のレプリカ像)

裂が進展し、B部分は低い応力でき裂はあまり進展しなかったところに相当するものと考えられる。

ビーチマークの間隔は多数の視野について見ると、不揃いではあるが、全体としてき裂起点から遠ざかるにつれて大きくなっている。本例の場合、前出写真2からわかるように、き裂は半だ円状に伝ばしており、深さ  $a$  と半長軸  $c$  の比はほぼ  $2/3$  程度であった。破面状況から観察に都合の良かったG方向について、 $c = 9.0, 12.5, 15.3\text{mm}$  の3位置において約20視野についてビーチマーク間隔を調べた結果、図2のように対数正規分布をなしていたので、これから作用応力の推定を試みた。

本飛行機の場合、飛行記録や同型機による応力計測結果を総合すると、通常の一飛行当たりにハブが受ける平均的公称応力のパターンは図3のように考えられた。応力の繰返し成分は主としてブレードの回転に伴う曲げ振動により、平均成分はブレードの遠心力や推力に

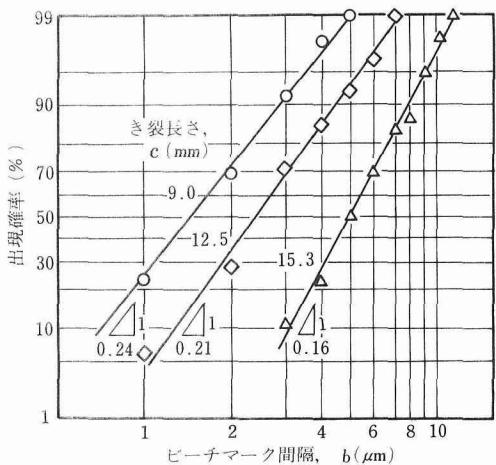


図2 事故プロペラハブにみられたビーチマーク間隔の分布

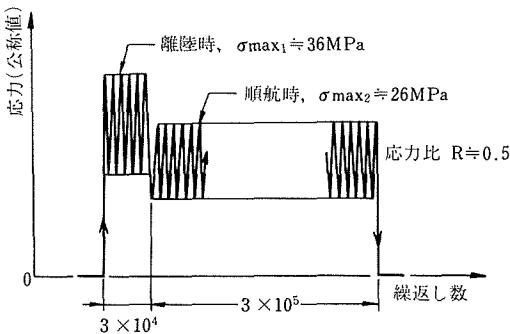


図3 事故プロペラハブの受けける1飛行当りの応力変動モデル  
(応力値は平均的なものに過ぎない)

より生ずると考えられ、マクロ破面形態はこれらの条件と良く符合するものであった。なおマクロ破面はブレード軸に垂直な面に対し飛行機の進行方向に約27°、これと直交する方向に23°傾いており、破壊時の主応力はブレード軸方向の公称応力値より約1.2倍大きかったと考えられる。

図4は同種材料による再現試験結果である。試験には幅35mm、厚さ10mmの中央切欠き試験片を用い、実験はバイプロフォアにより、図3に準じた応力パターンで行った。図4でこの領域のデータに直線をあてはめることは多少問題であるが、計算の便宜上直線とする、ほぼ

$$\frac{dc}{dn} = 1.1 \times 10^{-13} \Delta K^6 \text{ (m/cycle)} \quad (1)$$

で表わされる。そこで上述のビーチマーク間隔bが1飛行ごとに図3の応力パターンにより形成されたとし、このとき $\Delta K$ の高い値 $\Delta K_1$ が $n_1$ 回、低い値 $\Delta K_2$ が $n_2$ 回作用したとすると、最も単純には、

$$b = 1.1 \times 10^{-13} (\Delta K_1^6 n_1 + \Delta K_2^6 n_2) \\ = 1.1 \times 10^{-13} \Delta K_1^6 \left\{ n_1 + \left( \frac{\Delta \sigma_2}{\Delta \sigma_1} \right)^6 n_2 \right\} \quad (2)$$

と考えられる。したがって $n_1$ 、 $n_2$ 、及び低高応力比 $\Delta \sigma_2 / \Delta \sigma_1$ について図3の値を採用すれば、実測したbに対応する $\Delta K_1$ を計算でき、モデルに示した応力値と比較できる可能性がある。なお遅延現象などのため、 $\Delta \sigma_2$ では殆どき裂伝ばが無かったとすると式(2)で $n_2$ にかかる項を除けばよい。また応力拡大係数は文献<sup>34)</sup>から

$$\Delta K = \frac{1}{\Phi} \cdot \Delta \sigma \sqrt{\pi a} \left( \frac{a^2}{c^2} \cos^2 \phi + \sin^2 \phi \right)^{1/4} \quad (3)$$

で与えられ、この場合 $a/c = 2/3$ 、だ円積分 $\Phi = 1.32$ 、 $\phi = 30^\circ$ を入れ、図2から各観察位置における50%点のビーチマーク間隔について計算してみると表3のようになる。

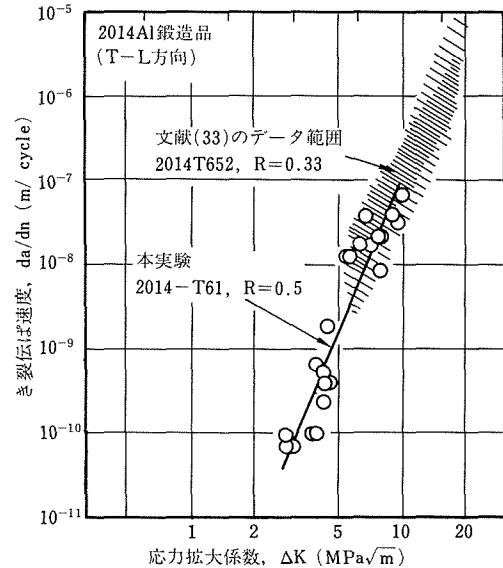


図4 き裂伝ば試験結果

表3 破損プロペラハブの作用応力推定結果

き裂長さ c (mm)	9.0	12.5	15.3
ビーチマーク間隔の中央値 b (μm)	1.4	2.4	4.9
高応力のみの計算			
$\Delta K_1$ (MPa $\sqrt{m}$ )	2.7	3.0	3.4
$\Delta \sigma_1$ (MPa)	29	27	28
低応力も含めた計算			
$\Delta K_1$ (MPa $\sqrt{m}$ )	2.3	2.5	2.8
$\Delta \sigma_1$ (MPa)	24	23	23

ここで前述したマクロ破面の傾きを考えれば、得られた応力の1/1.2が公称値に相当するので、結局この検討から離陸時の最大公称応力が平均39~47 MPa程度であったと推定できたことになる。ビーチマーク間隔は図2のように大きなばらつきを示しており、実際の飛行パターンが図3のとおりでなかったことは明らかであって、以上の検討からは事故ハブに何らかの異常応力が作用した可能性を考えなくとも破壊が起り得たと考えられる。太田ら<sup>35)</sup>は類似材料で $R=0.5$ のとき $\Delta K_{th} \approx 2.0 \text{ MPa}\sqrt{m}$ としており、表3の値はこれより大きいので、この条件下でき裂伝ばが起り得たことは明らかである。

この種の周期的変動荷重によるビーチマークは本研究の範囲では3.4の事故など、いくつかの場合に見られた。一般の機器においても稼動に伴う負荷のパターンがほぼ定まっている場合が多いと思われるが、以上のような解析からき裂伝ば過程を推定することは十分

可能性があろう。本事例の場合は上の解析結果から定期点検の方法及び間隔についてその後、見直しが行われることとなった。

#### 4.2 腐食性環境の破面

腐食性環境の作用があると、フラクトグラフィにより事故破面を定量的に解析することは一般に困難である。通常は破面上の腐食生成物をできるだけ除去して定量観察に耐える視野を探す努力をするが常に成功するとは限らない。写真9に例を示す。

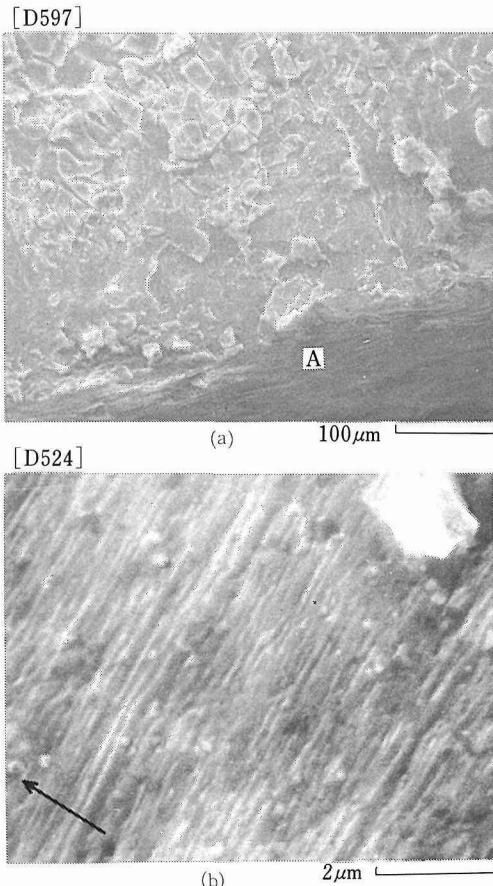


写真9 プロペラブレードの破面  
(a)プロペラブレードのき裂起点部の破面  
(b)起点から遠い部分(矢印はき裂伝ば方向)

写真(a)は3.5写真4に示した2025アルミニウム合金製プロペラブレードの、き裂起点部の破面を示している<sup>32)</sup>。ブレードのこの部分は最大厚さ約7mm、幅96mmの板状で、使用中、主に推力による曲げ及び遠心力による引張りと、これに重畠した振動による曲げ荷重の繰返しを受けると考えられ、マクロ破面の特徴はこれと一致していた。破壊の起点はブレード裏側、前縁端

から1mm附近であり、写真9(a)に見られるように著しい泥割れ模様で覆われていて、部分的には粒界割れ状の特徴(A部)も認められる。泥割れ模様は水酸化アルミニウムなどの沈澱が乾燥してひび割れた場合の特徴と一致しており、この部分に水分などの侵入があったと推定された。

前縁から離れるにつれて泥割れ模様は少くなり、(b)のように明瞭な規則的ストライエーションを観察できる部分がところどころに残されていた。前縁から40mmの位置では約0.1μm間隔のストライエーションが観察された。文献<sup>33)</sup>によれば、類似材料2014, 2024の片振り張応力による疲れき裂伝ば速度は図5のようであり、空気中においては  $da/dn = 0.1 \mu\text{m}/\text{cycle}$  のとき、 $\Delta K = 7 \sim 10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  程度である。そこでこれから作用応力の程度を検討した。

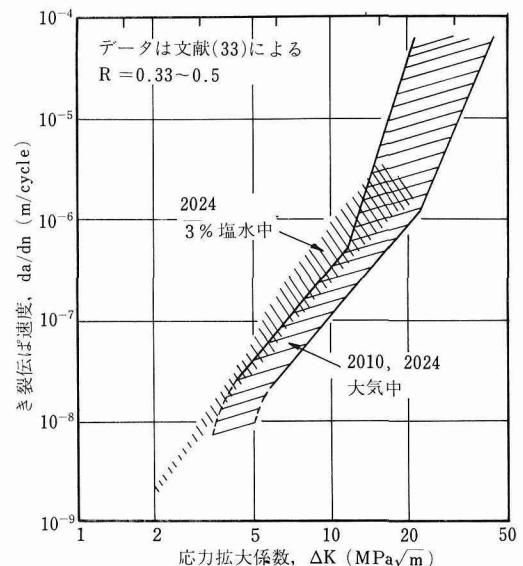


図5 疲れき裂伝ば速度データの範囲

ブレードの応力繰返し条件は複雑で詳細は不明であるが、大胆な近似として長さ  $2a$  の中央切欠きを有する幅  $W$  の板の片振り張り状態を考えると、応力拡大係数は

$$\Delta K = \Delta \sigma \sqrt{\pi a} \sqrt{\sec \left( \frac{\pi a}{W} \right)} \quad (4)$$

で与えられる。中央切欠きの場合に合わせるため  $W$  としてはブレード実幅96mmの2倍をとり、 $a = 40\text{mm}$  とすれば  $\Delta \sigma \approx 17 \sim 25 \text{ MPa}$  程度となる。また空気中のき裂伝ば下限界は少くとも  $\Delta K_{th} \approx 3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  であるから、この場合は少くとも 5mm程度のき裂がなければ伝ばが

起らなかつたことになる。しかし腐食環境下では $\Delta K_{th}$ は更に低いようであり、本ブレードの場合もき裂の発生及び伝ばの初期段階は潮風、雨水等の環境の影響があつたと考えるのが妥当である。

写真10は参考のため2014-T 6アルミニウム合金試料の磨いた表面に硬度計の圧痕をつけ、2%食塩水中に室温で50時間浸漬したもので、圧痕から少し離れた、局部的には引張残留応力状態にあると考えられる部分に選択的に局部腐食を生じている。前述のプロペラブレードは陽極処理と塗装による表面保護があったが、一般にブレードの前線付近は異物の衝突により保護皮膜が破れたり打傷を生じやすいことが知られている。

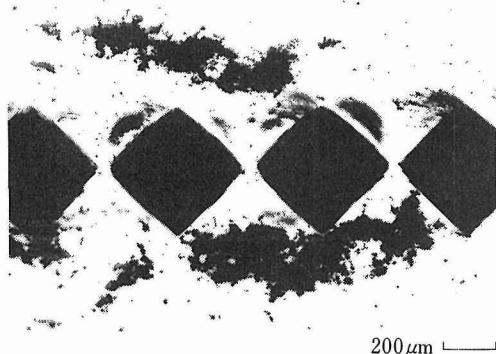


写真10 腐食実験により表面傷(圧痕)近傍に生じた局部腐食

本ブレードの場合、断面を光学顕微鏡により調べたところ、幾つかの局部腐食があり、写真9(a)にみられたと同程度の寸法の網目状の割れが確認され、本事故はこの種の局部腐食を起点とする腐食環境下の疲れ破壊によるものであったことが判った。

写真11は前出テールロータハブのき裂起点部にみられた腐食ピットを示している。ピットの生成過程は明らかでないが、この場合は4.3の検討において作用応力がある程度推定されている。写真でAのピットは深さ約70 μmあり、推定作用応力下でピット底の応力拡大係数は6.5 MPa $\sqrt{m}$ に達する。B部の疲れ破面には腐食等の痕跡は認められないので、この部分は大気中の疲れと考えられるが、角田ら<sup>36)</sup>によれば類似のマルエージ鋼の $\Delta K_{th}$ は3.4 MPa $\sqrt{m}$ なので、ピットを起点とした疲れ破壊が十分に起り得たと考えられる。

以上2例は何れも腐食そのものによる損傷過程の検討を避けたため、一応事故原因の推定が行えたものである。フラクトグラフィ的には現状ではこの程度が

限界になっているが、場合により腐食生成物の同定など他の手段を導入することが有効であろう。

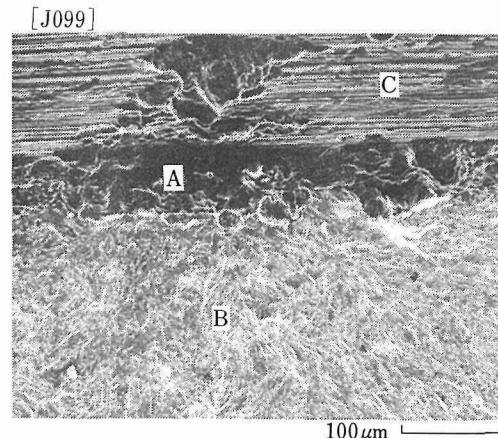


写真11 テールロータハブのき裂起点部  
A: 腐食ピット B: 疲れ破面 C: ハブの表面

#### 4. 3 アルミニウム合金溶接部の低温における破面

アルミニウム合金A 5083-O材は溶接性が良く、非熱処理系では最も強い耐食性材料のため、低温装置などの構造材料として多く用いられているが、フラクトグラフィ的特徴についてはあまり報告がない。本節では3.1写真1で示した空気分離装置の事故に関連して行った実験から得られた結果を検討する。

写真12は室温と-196°Cにおける引張りまたは疲れ破面を示したもので、何れも溶接金属内の破壊の場合である。この場合、溶接はA 5183ワイヤを用いArガス中で行われている。

室温における引張りでは写真(a)のように、この場合100μm程度の気孔が含まれる部分があって、これは組織との関連を検討した結果、溶接時の水素の気泡<sup>37)</sup>と考えられた。気孔のない部分では20 μm程度以上の比較的大きなディンプルが優勢を占めた。

室温における疲れでは(b)のように低伝ば速度領域で、伝ば方向に平行に配列した細かい凹凸のある破面が認められた。この詳細をステレオマッチング法などにより検討すると、極めて小範囲の一定の傾きの面をもち、上下破面ですき間なく噛み合う構造をもつことがわかり、巨視的き裂面に対し傾いた多くの面で生じた、すべり面分離機構による特徴と考えられた<sup>38)</sup>。これは母材でも同様であり、なお $\Delta K$ が増せばストライエーションに替る。

-196°Cにおける引張りでは(c)のように帶状に並ん

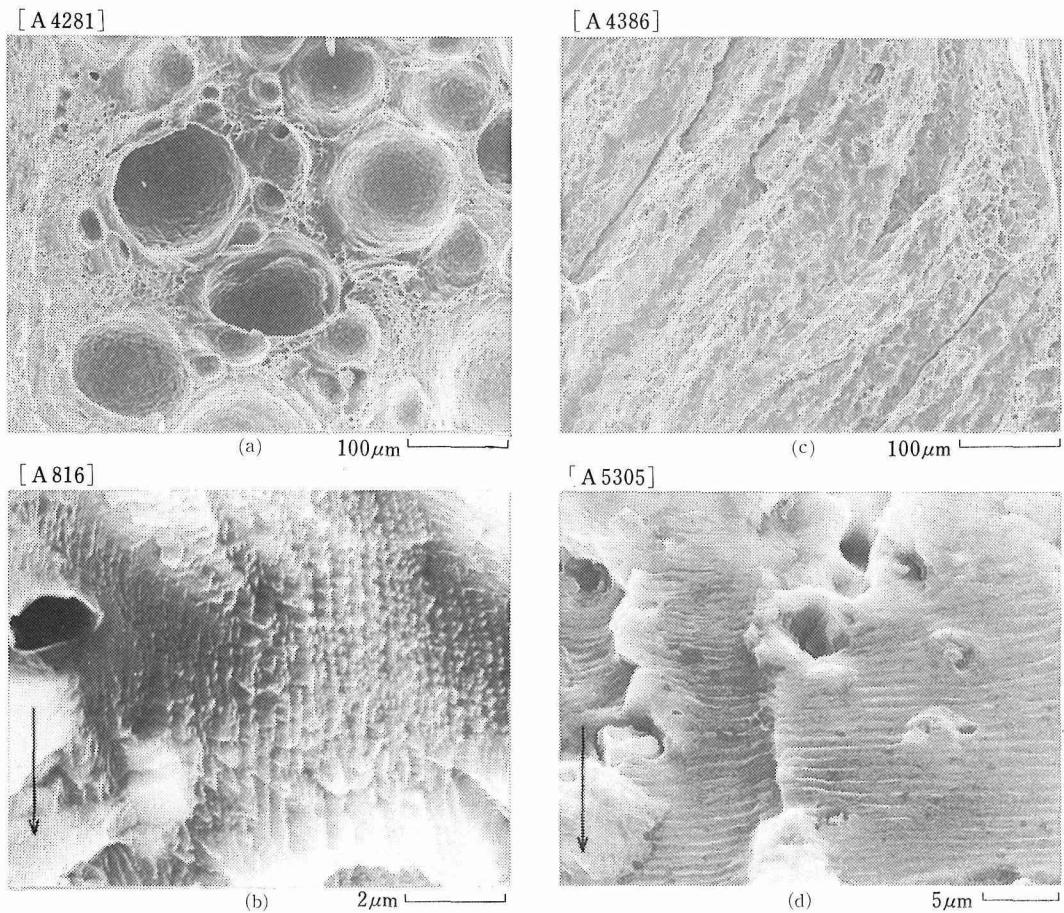


写真12 A 5083-O 材溶接部の破面(矢印はき裂伝ば方向)

(a)引張り破面、室温 (b)低  $\Delta K$  疲れ破面、室温  
(c)引張り破面、-196°C (d)中  $\Delta K$  疲れ破面、-196°C

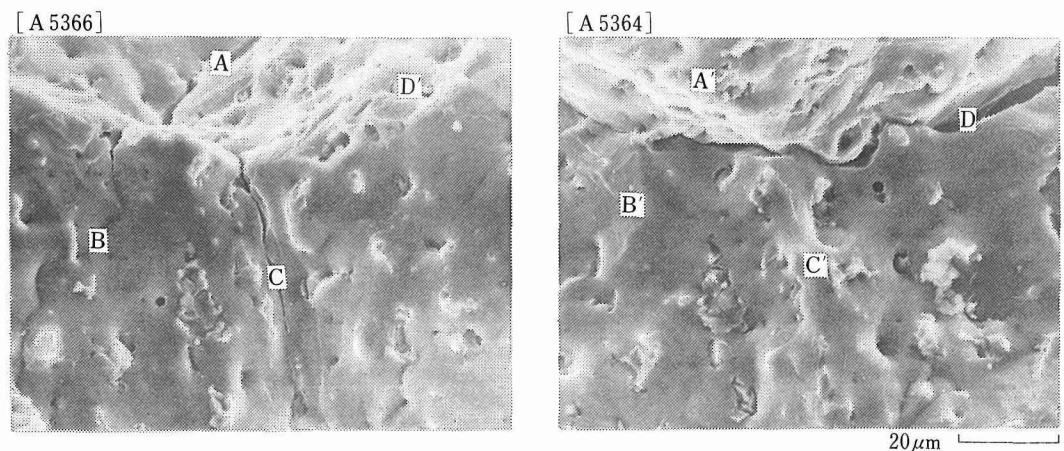


写真13 共晶融解割れと考えられる破面のマッチング観察  
(左側写真は裏焼き)

だディンプル領域と、比較的滑らかなうねりを伴った領域とが交互に現れた。これは溶接金属内の特徴である。

−196°C における疲れでは(d)のように明瞭な延性ストライエーションの現れる範囲がある。これより伝ば速度の遅い領域では(b)のようにはならず、伝ば方向に平行に並んだうね状模様<sup>39)</sup>を呈する。

写真13は前出写真12(c)の滑らかな部分の詳細を相対する破面の同一箇所について示したもので、A～Dの部分は割れているが、相対するA'～D'は割れてなく、わずかに痕跡が見られる<sup>38)</sup>。すなわちこれははじめ或程度の割れが存在したと考えられる部分であり、断面の顕微鏡観察から多層盛り溶接の際に生じた共晶融解

割れ<sup>40)</sup>と考えられた。すなわちこの場合、溶接金属の結晶粒界などにMg等の偏析による共晶を生じやすく、これが後続パスからの入熱のため局部的に融解し熱ひずみのため割れに至るとされるものである。

共晶融解割れ破面は室温より低温の方が多く認められること、写真12(b)のような低ΔK領域の疲れ破面が低温では現れないことなど、温度によるフラクトグラフィ的特徴の差についてはまだ系統的データの蓄積が極めて不十分と思われる。

#### 4.4 周期的起伏のあるディンプル破面

写真14の(a)、(b)は前出3.4写真3のフォークボルトの、(c)、(d)は3.6写真5のガストロッククランクA部の、それぞれ詳細である。これら2つの破面は、マク

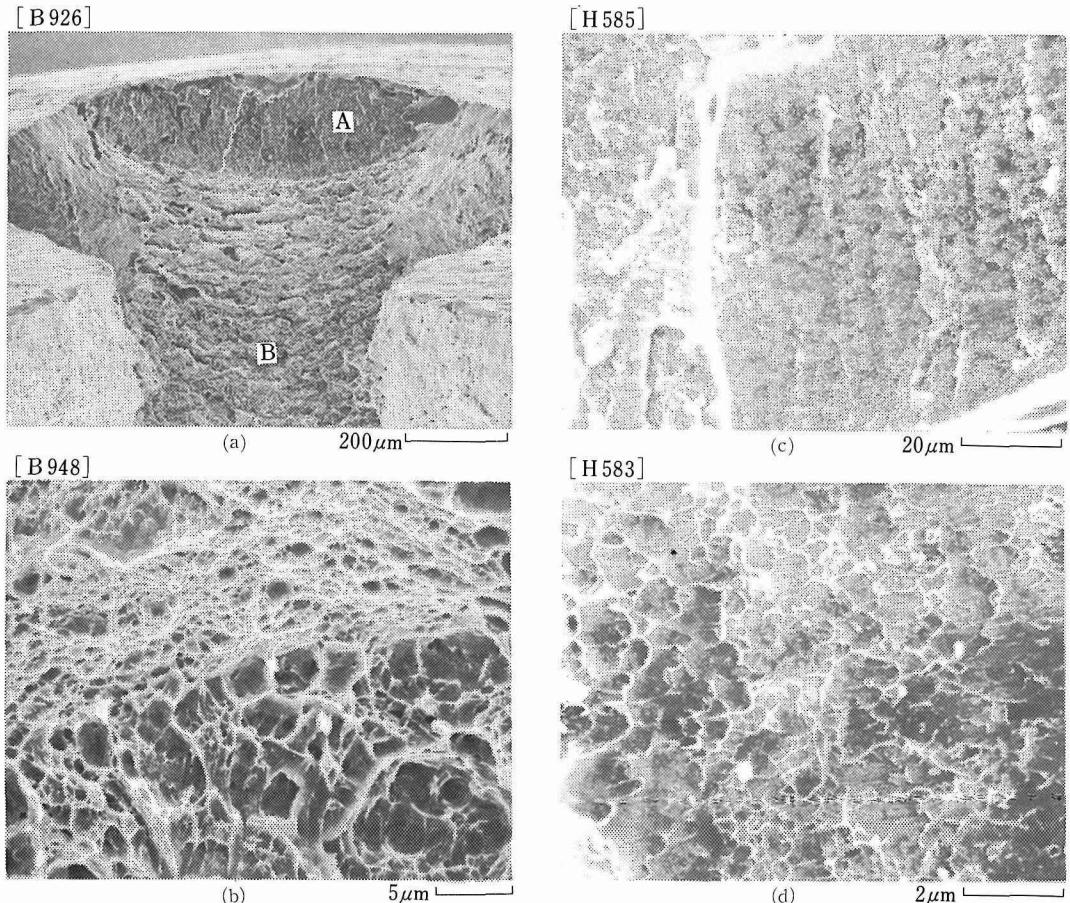


写真14 周期的起伏のあるディンプル破面

(a) フォークボルトの破面

A : 低  $\Delta K$  の疲れ破面

B : 起伏のあるディンプル面

(b) 同上 B 部の拡大

(c) ガストロッククランク A 部の破面

(d) 同上の拡大

口的にはどちらもある程度の周期的模様を含んでいるが、いわゆるビーチマークとは異なっており、検討の結果前者は急速引裂きにより、後者は低サイクルせん断疲れにより生じたものであると考えられた。

まずフォークボルトは、通常A側が引張りとなる曲げ荷重を受けると考えられる構造であったが、この部分ははめ合になっていて、フレッチング磨耗を生じていた。写真14(a)でA部は極めて微細なストライエーション状の特徴も認められ、低 $\Delta K$ 域の疲れ破面であると考えられたが、その深さは0.2mm程度である。B部は写真(b)のように破面の起伏に対応して形状の異なるディンプルで構成され、起伏の斜面では細かく、底部では大きく引伸ばされたディンプルが多い。この種の破面は延性領域におけるシャルピー試験片の破面などにも認められ、その形成機構は Beachem ら<sup>41)</sup>により図6のように説明されている。

すなわち(a)でき裂先端の材料に上下方向の引張応力が作用するとき、延性材料では最大すべり面の方向にせん断応力 $\tau$ を生じ、図のようにディンプルを生じつつ破壊するが、 $\tau$ の水平成分として $\sigma_2$ を生ずる結果、

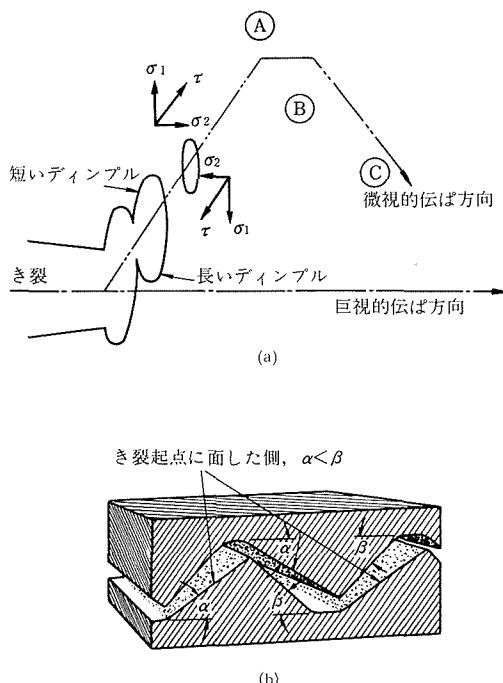


図6 起伏のあるディンプル破面の説明図<sup>41)</sup>

Ⓐ側部分は圧縮を受けるのに対し、Ⓑ側は引張りを受けるようになるため、微視的なき裂伝ば方向は2点鎖

線のように方向を転じると考える。このとき起伏の頂点では、Ⓐ部の圧縮力が解放される結果、Ⓑ側には特に引伸されたせん断ディンプルを生ずるが、Ⓑ側はそのような事情がないため、全体として図(b)のようになる。前出写真14(b)では巨視的破面にはほぼ垂直に観察しているので、細かいディンプルはモデルの斜面部に、大きいディンプルは起伏の底部に対応すると考えられ、先の観察結果と一致する。

次にガストロッククランクの場合であるが、ステレオマッチング観察によれば起伏の状況は図6に似ているけれども、起伏の程度は小さく、写真14(d)からもうかがえるように、顕著なせん断ディンプルから成っている。また起伏の頂、底部において明瞭にディンプルの形態が変化するということもない。このため類似材料である7075-T6アルミニウム合金管の低サイクルねじり疲れ試験を行い破面を検討したところ、写真(c), (d)と同様の特徴が見出され、モードII型の低サイクル破面と判定できた。

以上の2例は何れもある種の周期性をもつ特徴があるから、定量的に解析して事故調査に役立て得る可能性があると思われる。特に引裂き型ディンプルの例は、起伏の周期が材料の破壊じん性と対応する<sup>42)</sup>との指摘もあるが、き裂先端の弾塑性ひずみエネルギーの振動現象であるから、かなり複雑であろう。またモードII型の疲れ破面のフラクトグラフィ的特徴は、その実験的な制約のためデータの蓄積が困難である。

#### 4.5 フラクトグラフィ・マップ

写真15は3.8写真6に示したマルエージ鋼製テールロータハブの破面を示したものである。この部品が表面に生じた腐食ピットを起点として疲れ破壊したものであることは写真11にも示した。写真15で(a)はマルテンサイトラス状模様の束からなり低 $\Delta K$ 領域の鋼の疲れに固有の破面特徴、(c)は細かいストライエーション、(b)はその中間の遷移領域の特徴である。説明図に示したように、この場合各特徴の分布には一定の傾向があり、明らかに作用応力状態にはあまり大きな変動がなく、き裂成長に伴う応力拡大係数の増加が破面の特徴の変化に対し主要因であったと考えられる。

マルエージ鋼などの低 $\Delta K$ 領域におけるミクロフラクトグラフィ的特徴の詳細は角田ら<sup>36)</sup>の研究があるが、マルテンサイト状模様の束と巨視的き裂伝ば方向の間の角度は作用 $\Delta K$ により異なるとされる。これは低 $\Delta K$ 側ではランダムに配向されたマルテンサイトラスに沿った辺りが起るが、やや $\Delta K$ が大きくなると、巨視的伝ば方向から大きく離れた向きには辺りを生じ

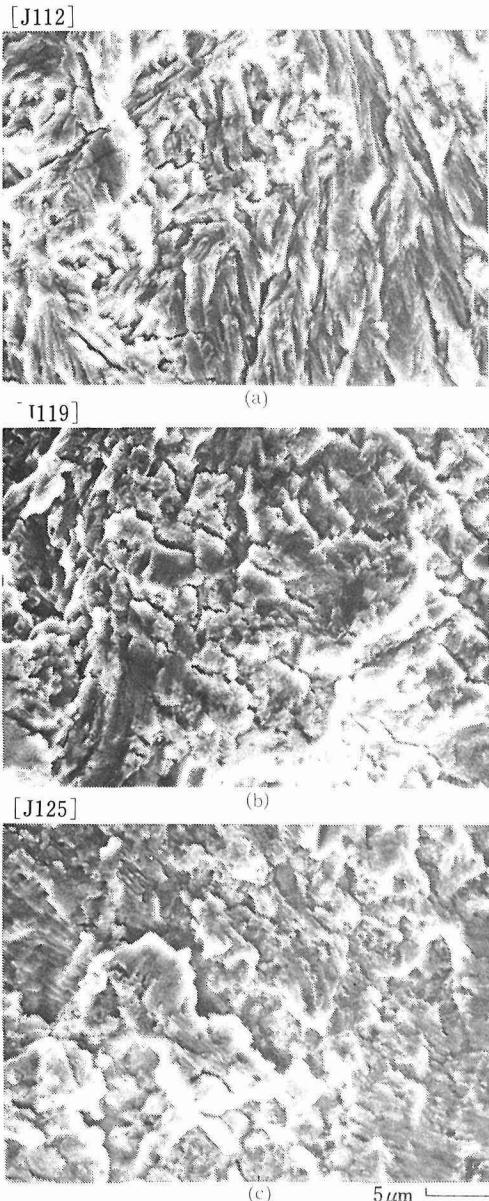
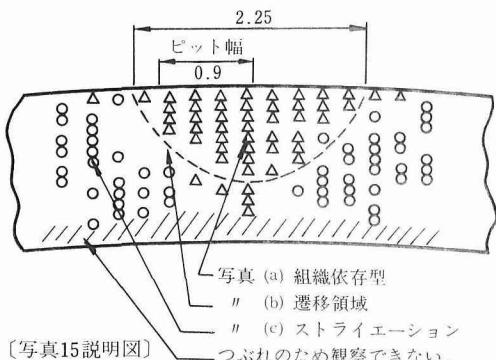


写真15 テールロータハブ(マルエージ鋼)の疲れ破面

〔写真15説明図〕 (a) 組織依存型  
 (b) 遷移領域  
 (c) ストライエーション  
 つぶれのため観察できない。

にくくなることによると思われる。写真15(a)の平均角度は約12°であり、角田ら<sup>3,6)</sup>によればこれは、 $K = 16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 程度に相当するよう、測定位置(深さ0.5mm)を考慮すると約390 MPaの応力に相当することになる。

さらに多くの鋼について疲れき裂伝ば速度とミクロフラクトグラフィの関係を、文献に報告されたデータから抽出整理し、フラクトグラフィマップとしてまとめた結果の一部を図7に示す<sup>7)</sup>。図はフェライト・パーライト鋼(F/P)及び400°C以上の比較的高温で焼もどしされたマルテンサイト鋼(HTTM)についてまとめたもので、マルエージ鋼など高合金鋼も含めてある。図中○は各鋼のき裂伝ば曲線が交さる点の統計的中心を表わす。マルエージ鋼の場合は図示の幅のほぼ平均的な性質をもつて、たとえば組織依存型の破面の特徴は図から約21 MPa $\sqrt{\text{m}}$ 以下にしか見られないことがわかる。先の写真15の説明図に示したように、事故破面上でこの特徴の認められる限界が深さ0.9mmまでであるから、これから作用応力は約390 MPaとなり、上の試算と一致する。図7ではこのほかストライエーションやディンプルの現れる領域も示されており、事故解析の上で応用範囲が広いものと考えられる。残念なことに図7は一貫した実験から得られたものでないために、データのはらつき幅が極めて大きく、あいまいな点も多いので、今後この種の定量評価に役立つ系統的データの確立が望まれる。

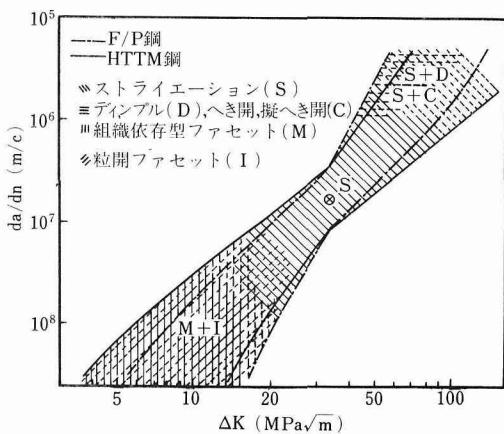


図7 フラクトグラフィ・マップの提案

## 5. 結 言

破壊事故の原因調査はそれ自身広汎な知識と高度の

技能を必要とする一つの技術分野である。この分野では少し以前から事故解析のシステム化や、事例の収集解析、それに基づく事故予防システムなどの確立が必要と言われている。本報告はこのような意味での原因調査とは異なるが、主にフラクトグラフィを手段として金属材料の疲れに関する研究を進めている立場の者として、事故原因調査に対する協力の実例について述べた。実際のところ破壊事故の原因は推理されるに過ぎないので、実験を行って結果を知ることができる性質のものではない。したがって、推理から得られる結論にすべての合理的な疑いの余地がないようにするためには、種々の面からの傍証を必要とする。フラクトグラフィは通常、この意味での一般的な手段となっており、これを定量的に行うことができたとき、極めて有力な手段となる。

本報告では著者らが研究過程でふれる機会のあった各種の破壊事故のうち、重要事故14件について許される範囲で概要を述べ、次いでフラクトグラフィによる疲れの研究の立場から特に興味がもたれた数例をとり上げ、以下の諸点について検討し、問題点を明らかにした。

- (1) 周期的変動荷重による規則性のあるビーチマークは、その間隔を測定することにより破壊過程に関する定量的情報を得ることができる。本例では航空機の離陸から着陸に至る一飛行間にプロペラハブが受ける応力パターンがある規則性をもつと考えられたことに基づく解析例を示した。
- (2) 腐食性環境下の疲れ破壊については、腐食損傷自体の定量的評価は現状では著るしく困難であるため、腐食に関しては定性的評価に留め、腐食損傷の著しくない部分について定量的評価をするほかない。本例では2025アルミニウム合金製プロペラブレードの表面に打傷を生じたとき、傷の近傍の局部的に引張残留応力下にあると考えられる部分に潮風、雨水による局部的な粒界割れを生じ、これが疲れき裂の起点となり得たと考えられる事例を指摘した。
- (3) アルミニウム合金の溶接部や液体窒素温度における破壊のフラクトグラフィ的特徴に関する報告は従来あまり知られていないかったが、本例では液化空気分離装置の配管破壊事故に関連して調査した結果を示した。この場合、液体窒素温度での疲れストライエーションの存在、溶接部の共晶融解割れ、その他の特徴が明らかにされたが、破壊時の温度による各特徴の差について系統的データの不備が問題であるとした。

(4) 急速大負荷による引裂き破壊などにおいて、周期的起伏のあるディンプル破面を生ずる例が報告されているが、本調査の範囲で遭遇した事例として、航空機の主脚リンクのフォークボルトの例を示した。関連して低サイクルねじり疲れによるせん断破面に現われる類似の模様について述べ、両者の差を示した。

(5) 疲れ破面に認められる種々の特徴を、多くの鋼について文献に報告されたデータから抽出整理することにより、巨視的なき裂伝ば特性と関連付けたフラクトグラフィマップ<sup>7)</sup>の提案がある。これに関しヘリコプタのテールロータハブの破断面を例として、マップの有用性を示した。

最後に著者らがこのような重要破壊事故の原因調査の一端に参加することができたことは研究面においても大きな利点があったと考えていることを述べ、それぞれの調査において連絡、調整等に努力を惜しまれなかった各担当の方々に謝意を表したい。なお本研究テーマにおいては昭和53年度に運輸省より研究生1名を受入れ、フラクトグラフィを中心とした事故調査の手法について研究を行ったことを付記する。

## 文 献

- (1) 白鳥：日本機械学会誌, 83-739 (1980) 697.
- (2) R. J. Cooke, P. E. Irving, G. S. Booth, C. J. Beavers : Engng. Fract. Mech., 7 (1975) 69.
- (3) 村上、小林、小峰、中沢：日本機械学会論文集, 43-367 (1977) 799.
- (4) 増田、西島：材料, 27-292 (1978) 59.
- (5) C. Masuda, S. Nishijima, E. Sasaki, A. Ohta : Int. J. Fracture, 13 (1977) 236.
- (6) C. Masuda, A. Ohta, S. Nishijima, E. Sasaki : J. Mat. Science, 15 (1980) 1663.
- (7) 増田、田中、西島：日本機械学会論文集, A 46-403 (昭和55. 3) 247.
- (8) 北川、小寺沢：「フラクトグラフィ」、破壊力学と材料力学講座, 15 (1977) p.220. 培風館.
- (9) 小寺沢：材料, 23 (1974) 412, 479, 593, 666, 803.
- (10) C. D. Beachem, R. M. N. Pelloux : ASTM STP 381 (1965) 210.
- (11) "Electron Fractography", ASTM STP 436, (1968) p.230.
- (12) "Fractography and Atlas of Fractographs", Metals Handbook, 9, 8th Ed. (1974) p. 499, ASM.
- (13) "Failure Analysis and Prevention", Metals Hand-

book, 10, 8 th Ed. (1975) p.604, ASM.

- (14) G. Pomey, P. Rabbe : "Ruptures de fatigue de pièces de machines. Classification et analyse", Dunod. (1968) p.243.
- (15) "SEM/TEM Fractography Handbook", Metals and Ceramics Information Center, MCICHB-06, (1975) p.692.
- (16) 吉田 : "金属破断面の見方", 日刊工業新聞, (1970) p.150.
- (17) 航空事故調査委員会, 航空事故報告書, 50-5(昭50.9) 31.
- (18) 同上, 51-9(昭51.12), 10.
- (19) 同上, 51-3(昭51.7), 17.
- (20) 同上, 51-9(昭51.12), 34.
- (21) 同上, 53-2(昭53.3), 28p.
- (22) 同上, 53-5(昭53.7), 35.
- (23) 津谷, 河部, 中沢, 宗木 : 「ペル式47G 3B1型JA 7592のパイロットバルブコントロールレバー調査報告書」, NRIM-C-52-3(昭52.12) 9p.
- (24) 航空事故調査委員会, 航空事故報告書, 53-3(昭53.2), 29.
- (25) 同上, 54-1(昭54.1), 21.
- (26) 同上, 54-2(昭54.3), 39.
- (27) 同上, 54-3(昭54.6), 25.
- (28) 同上, 55-1(昭55.1), 49.
- (29) 宇宙開発委員会第4部会, 「実験用静止衛星(ECS)の打上げ結果の評価について」, (昭54.4) 38p.
- (30) 航空事故調査委員会, 航空事故報告書, 55-2(昭55.3), 1.
- (31) S. Matsuoka, K. Tanaka : J. Materials Science, 13 (1978) 1335.
- (32) 西島, 増田, 下平 : 材料, 27-292(昭53.1) 9.
- (33) "Damage Tolerant Design Handbook", 1, (1975), MCIC, Battel.
- (34) W. F. Brown, Jr., J. E. Srawley : STP410 (1967), 114, ASTM.
- (35) E. Sasaki, A. Ohta, M. Kosuge : Trans. NRIM, 19 (1977) 183.
- (36) 角田, 丸山, 内山 : 鉄と鋼, 65-6(1979) 637.
- (37) 宇田, 大野 : 溶接学会誌, 42(昭48) 225.
- (38) 増田, 西島, 下平 : 日本材料学会第27期総会学術講演会講演論文集, (昭53) 101. 材料(印刷中).
- (39) 小寺沢, 志茂 : 材料, 25-273(昭51) 535.
- (40) 福井 : 住友軽金属技報, 11-2(昭45) 139.
- (41) C. D. Beachem, G. R. Yoder : Metallurg. Trans., 4 (1973) 1145.
- (42) G. R. Yoder : Metallurg. Trans., 3 (1972) 1851.

## 調査報告書

- (43) 西島 敏, 増田千利, 阿部孝行, 「アルミニウム合金管溶接部の疲れ破壊様相」, NRIM 受託研究49-5(昭49.9), 30p.
- (44) 西島 敏, 阿部孝行, 「アクスルスタッフボルト破断面の観察」, NRIM 受託調査(昭49.12), 9p.
- (45) 西島 敏, 増田千利, 下平益夫, 「プロペラハブの破壊に関する調査」, NRIM 受託調査(昭51.2), 37p. 西島 敏:「プロペラハブの破壊事故調査報告補遺」(昭51.11), 9p.
- (46) 西島 敏, 下平益夫, 「セスナ 402 A型航空機脚部破断面の調査」, NRIM-C-50-3(昭51.2), 14p.
- (47) 西島 敏, 下平益夫, 「航空機プロペラブレードの事故破面調査」, NRIM-C-51-1(昭51.7), 12p.
- (48) 西島 敏, 下平益夫, 「ガストロック・クランク等の破面調査」, NRIM-C-52-1(昭52.11), 12p.
- (49) 鈴木正敏, 福島敏郎, 西島 敏, 河部義邦, 「テールロータハブの破断部の調査」, NRIM-C-52-2(昭53.1), 11p.
- (50) 西島 敏, 下平益夫, 「カップリングフランジの破面調査」, NRIM-C-52-4(昭53.4), 13p.
- (51) 西島 敏, 下平益夫, 「プロペラガバナ・オイルライニング裂部の調査」, NRIM-C-53-1(昭53.8), 11p.
- (52) 西島 敏, 下平益夫, 「フラップトラック取付けボルト破断部の破面調査」, NRIM-C-53-2(昭54.2) 12p.
- (53) 西島 敏, 下平益夫, 「エルロンコントロールケーブル取付けボルトの破面調査」, NRIM-C-54-1(昭54.3), 8p.
- (54) 青木孝夫, 須藤恵美子, 石原只雄, 岩尾暢彦, 西島 敏, 「N-Iロケットの衛星分離用ランヤード, ワイヤー及びスエージボールに関する材料分析調査」, NRIM-C-54-2(昭54.6), 14p.
- (55) 西島 敏, 下平益夫, 「主脚アップロックフックの破面調査」, NRIM-C-54-3(昭54.8), 11p.
- (56) 西島 敏, 下平益夫, 「排気弁プッシュロッドの破面調査」, NRIM-C-54-4(昭54.10), 9p.

## 研究発表

(口頭)

1. 「アルミニウム合金溶接継手の片振り引張り疲れ挙動」, 西島 敏, 増田千利, 日本機械学会第52期全国大会学術講演会, 講演論文集740-10(昭49.11), 277.
2. 「アルミニウム合金A5083-0材溶接継手の室温および低温における破面の様相」, 増田千利, 西島 敏, 日本機械学会第52期総会学術講演会, 講演論文集750-1(昭50.4), 111.

3. 「航空機部品の事故破面の観察例」西島 敏, 増田千利, 下平益夫, 日本材料学会第1回フラクトグラフィシンポジウム, 講演論文集, (昭52. 5), 132.
4. 「アルミニウム合金A5083-O材溶接継手の室温および低温における破面の様相」増田千利, 西島 敏, 下平益夫, 日本材料学会第27期総会学術講演会, 講演論文集, (昭52. 5), 101.
5. 「航空機部品の疲労破面の解析例」, 下平益夫, 増田千利, 西島 敏, 日本高圧力技術協会第2回フラクトグラフィと事故解析に関するシンポジウム, 講演論文集, (昭53. 5), 155.
6. 「種々の強さレベルに熱処理した鋼の疲れ破面の様相」増田千利, 西島 敏, 吉田 進, 第19回材料研究連合講演会前刷集 (昭50. 10), 27.
7. 「高硬度材の疲れ破面のフラクトグラフィ」増田千利, 西島 敏, 日本材料学会第25期学術講演会, 講演論文集 (昭51. 5), 139.
8. 「種々の熱処理鋼の低da/dn領域における疲れ破面の様相」日本機械学会第54回全国大会学術講演会, 講演論文集, No. 770-2 (昭52. 4), 131 および日本材料学会第1回フラクトグラフィシンポジウム, 講演論文集, (昭52. 5), 76.
9. 「疲れ破面におけるミクロフラクトグラフィの定量化」増田千利, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第94回講演大会, 講演前刷集, (昭52. 10), S749.
10. 「SM58Q調質鋼の巨視的および微視的疲れき裂伝ば速度」増田千利, 西島 敏, 太田昭彦, 佐々木悦男, 日本鉄鋼協会第95回講演大会, 講演前刷集, (昭53. 4), S404 および日本高圧力技術協会, 第2回フラクトグラフィと事故解析に関するシンポジウム, 講演論文集, (昭53. 5), 47.
11. 「SB49鋼のき裂伝ば特性に及ぼす異方性の影響」増田千利, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第96回講演大会, 講演前刷集, (昭53. 10), S494.
12. 「疲労破壊機構図, 第1報—鋼の疲れき裂伝ば式的一般的な傾向」田中紘一, 日本機械学会第56回全国大会学術講演会, 講演論文集, No. 780-13 (昭53. 10), 143.
13. 「疲労破壊機構図作製の試み, 第2報—破面と指指数mとの関係」増田千利, 田中紘一, 西島 敏, ibid, No. 780-13 (昭53. 10), 146.
14. 「鋼の疲れき裂伝ば特性の破壊機構と冶金学的組織による分類」増田千利, 田中紘一, 西島 敏, 日本機械学会第57回全国大会学術講演会, 講演論文集, No. 790-2 (昭54. 4), 15.
15. 「疲労破壊機構図作製の試み, 第4報—軸点Pdに対する検討」増田千利, 田中紘一, 西島 敏, ibid, No. 790-2 (昭54. 4), 23.
16. 「疲労破壊機構図作製の試み, 第5報—応力比の影響」増田千利, 田中紘一, 西島 敏, 日本機械学会第58回全国大会学術講演会, 講演論文集, No. 790-13 (昭54. 10), 72.
17. 「疲れき裂伝ば線図における軸点の意味, 第1報—鋼の疲れき裂伝ば特性と破壊機構との関連」田中紘一, 増田千利, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第97回講演大会, 講演前刷集 (昭54. 4), S436.
18. 「疲れき裂伝ば特性に及ぼす冶金学的組織の影響, 第2報—鋼の疲れき裂伝ば特性と破壊機構との関連」増田千利, 田中紘一, 西島 敏, ibid, (昭54. 4), S437.
19. 「疲れき裂伝ば特性に及ぼす応力比の影響, 第3報—鋼の疲れき裂伝ば特性と破壊機構との関連」増田千利, 田中紘一, 西島 敏, ibid, (昭54. 4), 438.
- (誌上)
1. 「航空機部品の事故破面の解析例」, 西島 敏, 増田千利, 下平益夫, 材料27-292 (1978), 9.
2. 「Difference in fatigue striation spacing for surface and interior of the material」C. Masuda, S. Nishijima, E. Sasaki, A. Ohta, Int. J. Fract., 13 (1977) 236.
3. 「低da/dn領域における熱処理鋼の疲れフラクトグラフ」増田千利, 西島 敏, 材料, 27 (1978) 59.
4. 「熱処理鋼における疲れフラクトグラフの定量的検討」増田千利, 西島 敏, 材料, 27 (1978) 569.
5. 「鋼の疲労破壊機構の冶金学的組織による分類」増田千利, 田中紘一, 西島 敏, 日本機械学会論文集, 46-403 (1980) 247.
6. 「Fatigue striation in a wide range of crack propagation rates up to 70 $\mu\text{m}$  in a ductile structural steel」C. Masuda, A. Ohta, S. Nishijima, E. Sasaki, J. Mat. Sci., 15 (1980) 1663.
7. 「アルミニウム合金A5083溶接継手の疲れフラクトグラフ」増田千利, 西島 敏, 下平益夫, 材料 [印刷中].

---

---

## 研 究 報 告 集 2

### (昭和56年版)

昭和56年2月20日 印刷

昭和56年2月28日 発行

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

本 所 〒153 東京都目黒区中目黒2丁目3番12号  
TEL (03) 719-2271(代)

筑波支所 〒305 茨城県新治郡桜村千現1丁目2番1号  
TEL (0298)51-6311(代)

印刷所 株式会社 三興印刷

〒160 東京都新宿区信濃町12  
TEL (03)359-3811

---

---